

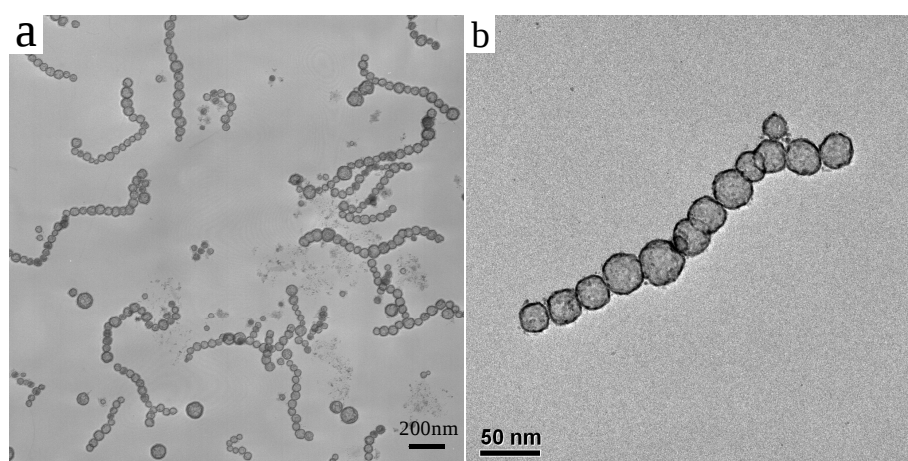


Fig. 3-6 (a) Low, and (b) high magnification TEM images of CoPt-b nanomaterials under different conditions

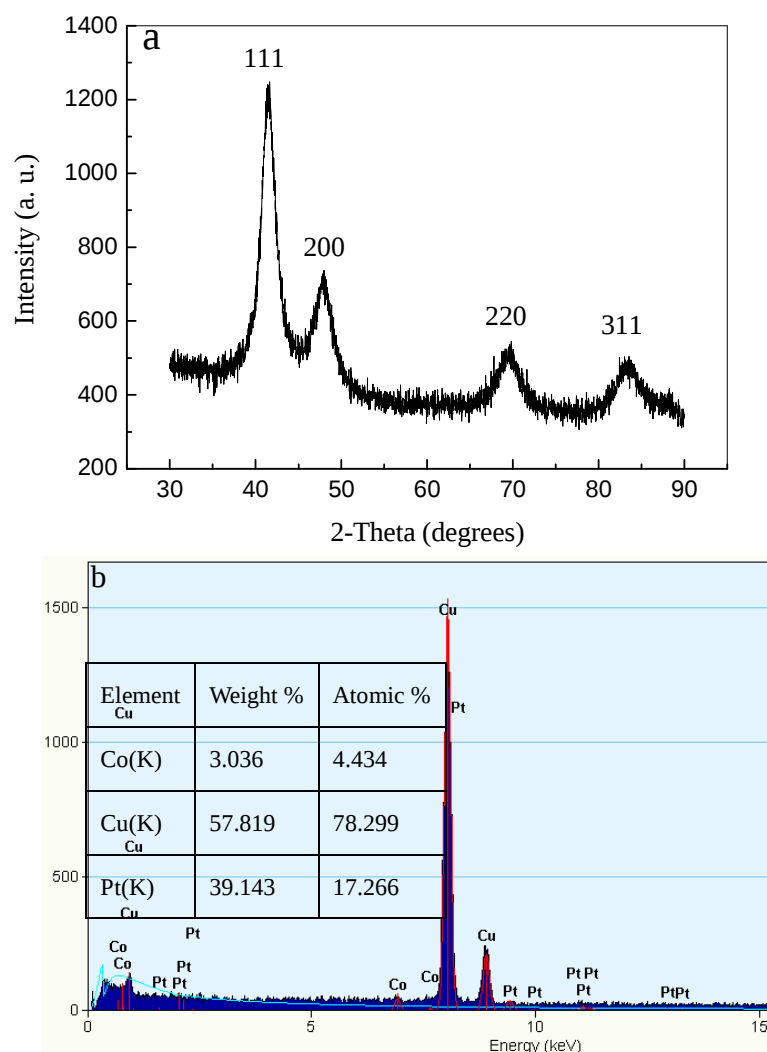


Fig. 3-7 (a) XRD and (b) EDX patterns of hollow chainlike CoPt-b nanomaterials. The table in (b) lists detail compositions of the nanomaterials

通过比较原料比和能谱分析的结果,我们发现得到的 CoPt-a 纳米粒子中 Co 元素的含量明显偏低,可能是由于在共还原过程中, NaBH_4 优先还原 PtCl_6^{2-} , 而 NaBH_4 的总量是一定的,从而导致 Co 的含量偏低。因此,我们把还原剂 NaBH_4 的量增加 10 倍,得到产物的 TEM 图如图 3-6 所示。可以明显看出纳米粒子中间部分比周围部分要亮,意味着产物是一种空心结构 [18], 纳米粒子是由一个一个的空心纳米小球连接而成,也还存在一些单分散的球形纳米粒子。XRD 结果表明(如图 3-7a 所示), (111)晶面峰位位于 41.2° , 与纯 Pt(39.7°)相比, (111)晶面峰位朝高角度方向移动了 0.8° , 意味着 CoPt 合金的形成 [12, 21], 与上面得到的 CoPt-a 纳米粒子有所区别。能谱分析(如图 3-7b 所示)指出产物中 Co 的含量明显提高, 组成为 $\text{Co}_{20}\text{Pt}_{80}$ 。同时纳米粒子的直径也变小, 这种空心结构 CoPt 纳米粒子的平均直径在 30 nm 左右, 远远小于上面得到的实心结构 CoPt 纳米粒子的直径。这种空心结构的 CoPt 纳米粒子记为 CoPt-b, 由它在玻碳基底或金基底上制成的电极分别记为 CoPt-b/GC 或 CoPt-b/Au。

3.2.3 一维链状 CoPt 纳米粒子生长机理研究

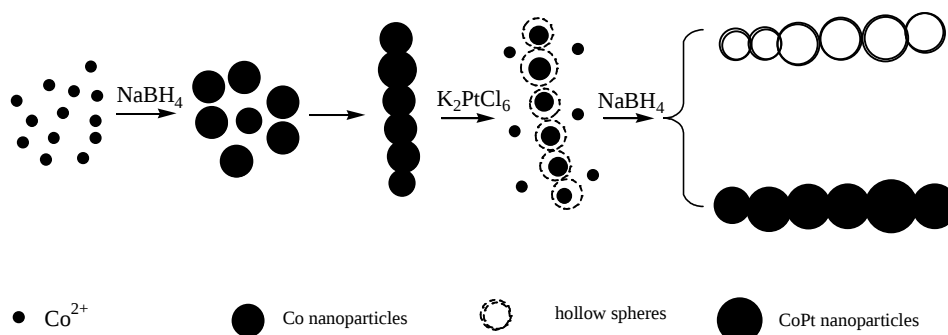


Fig. 3-8 Synthetic route of CoPt nanomaterials via galvanic displacement reaction

有关这种电位置换法方法的基本原理已有文献报道。图 3-8 简要说明这种一维纳米材料的合成过程。首先, 在 PVP 作保护剂的情况下, CoCl_2 被 NaBH_4 还原生成 Co 纳米粒子; Co 纳米粒子是铁磁性的, 由于磁性的相互作用, Co 纳米粒子自发地形成一维链状结构 [22-23]; 由于 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ 氧化还原电对的电位为 0.735 V (vs SHE) , 而 Co^{2+}/Co 氧化还原电对的电位为 $-0.277 \text{ V (vs SHE)}$, Co 纳米粒子会自发地和 PtCl_6^{2-} 发生置换反应,

自身被氧化成 Co^{2+} ；最后，氧化得到的 Co^{2+} 离子和过量的 PtCl_6^{2-} 离子在 PVP 的络合下被剩余的 NaBH_4 共还原得到 CoPt 纳米粒子。

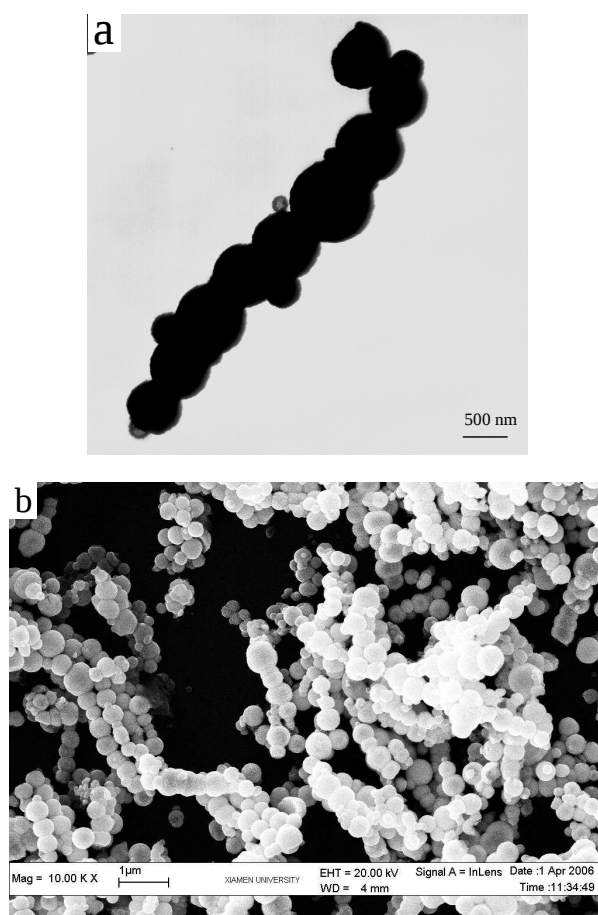


Fig. 3-9 (a) TEM, and (b) SEM images of solid 1D chainlike CoPt nanoparticles

通过以上的分析可以得到，最终产物直径的大小是由 Co 纳米粒子的大小决定的。当还原剂的量增加时，反应速度加快，得到的 Co 纳米粒子粒径就小，最终产物的直径就小，所以得到的 CoPt-b 纳米粒子的直径要小于 CoPt-a 纳米粒子；同时，Co 纳米之间的磁性相互吸引力和 PVP 保护剂的相互排斥力的相对大小决定了组成产物的纳米小球的形状，CoPt-a 纳米粒子中的纳米小球不是很规则，原因在于 PVP 保护剂的相互排斥力大于磁性的相互吸引力，从而使纳米小球发生形变，当还原剂的量增加时，得到的 Co 纳米粒子就多，而 PVP 总量是一定的，因此，单位 Co 纳米粒子周围的保护剂 PVP 的量就少，这样磁性的相互吸引力就与 PVP 保护剂的相互排斥力相当，得到的产物是由完整的规则的空心纳米圆球连接而成(如图 3-6 所示)。在其它实验条件不变的情况下，

适当减少 PVP 的量, 我们还可以制得由规则纳米圆球组成的一维实心链状 CoPt 纳米粒子, 如图 3-9 所示, 验证了前面提到的生长机理。

3.3 一维链状 CoPt 纳米粒子的性质研究

3.3.1 磁学性质

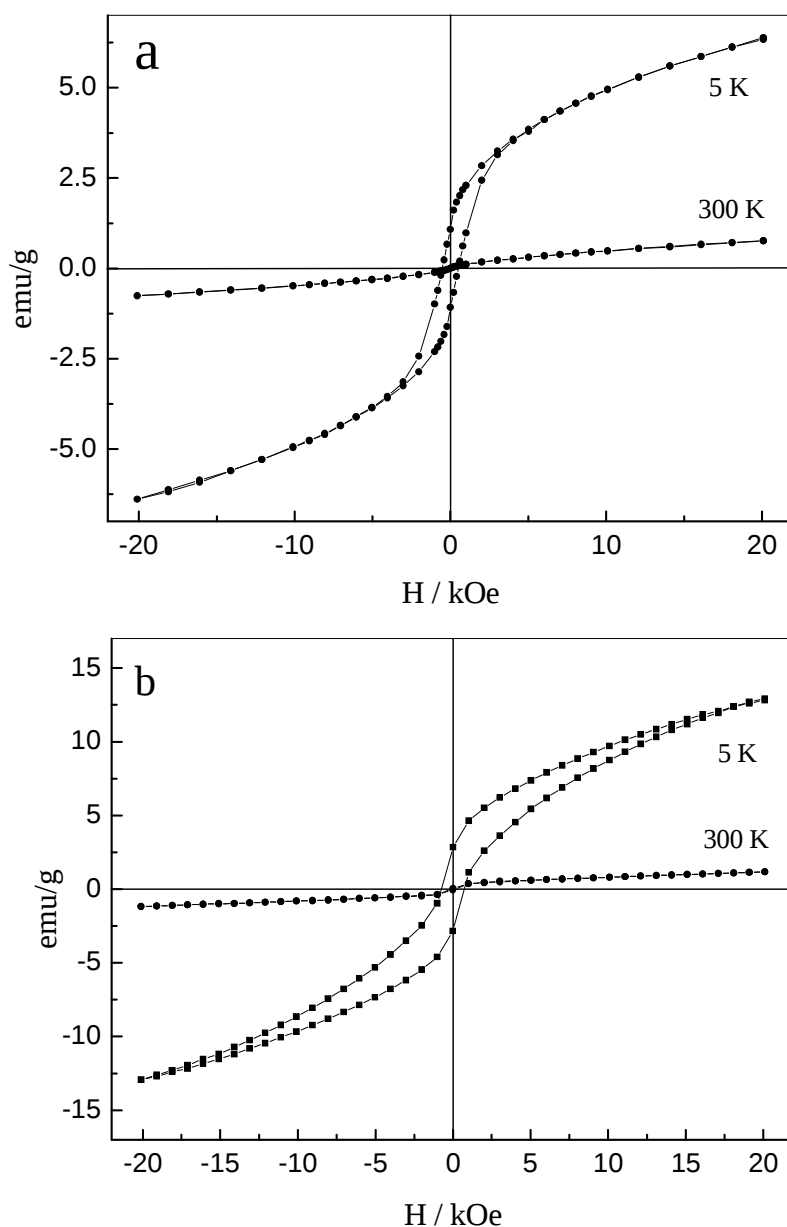


Fig. 3-10 Magnetic hysteresis cycles of (a) CoPt-a, and (b) CoPt-b nanomaterials obtained at 5 K and 300 K, respectively

图 3-10 给出 CoPt-a 和 CoPt-b 两种纳米粒子在 5 K 和 300 K 下的磁滞曲线, 磁场范围为 -20 kOe ~ 20 kOe。T = 5 K 时, 两种材料均表现出磁滞现象, 给出一定大小的矫顽力, CoPt-a 给出的矫顽力为 520 Oe, CoPt-b 矫顽力大小为 740 Oe; 当温度升至 300 K 时, 两种材料的磁滞现象消失, 矫顽力减小为 0 Oe。表 3-1 列出 CoPt-a 和 CoPt-b 两种纳米粒子在 T = 5 K 时的详细实验数据。CoPt-a 的矫顽力、饱和磁化强度和剩余磁化强度均要小于 CoPt-b, 最主要的原因可能在于 CoPt-a 中铁磁性 Co 的含量要低于 CoPt-b 纳米粒子。

纳米材料的磁学性质与纳米粒子的形状和大小密切相关。对于一维纳米材料, 纳米材料的排列方向与测量外加磁场方向也影响其性能。当外加磁场垂直于纳米材料时, 矫顽力较大; 当外加磁场平行于纳米材料时, 矫顽力较小 [14-15]。这里, 我们是采用粉末样品来测试的, 无法控制纳米材料和磁场的相对位置, 因此得到的矫顽力等数据应该是磁场方向和纳米材料平行和垂直的平均值。如果我们能够控制外加磁场垂直于纳米材料, 得到的矫顽力应该比目前得到的平均值要大。

Table 3-1 List of magnetic parameters of the two kinds CoPt nanoparticles

	矫顽力 (Oe)	饱和磁化强度 (emu/g)	剩余磁化强度 (emu/g)	阻塞温度 T_B (K)
CoPt-a	520	6.3	1.1	10.0
CoPt-b	740	12.9	2.9	9.0

FC (Field Cooling)是在外加磁场后降温测试磁化强度随温度的变化; ZFC (Zero Field Cooling)是先将样品的温度降至样品的临界温度, 再外加磁场, 测量样品在升温过程中磁化强度随温度的变化。一般而言, ZFC 曲线的最大值对应于材料的平均阻塞温度 T_B (Blocking Temperature), 对于超顺磁体而言, 当温度高于 T_B 时, 材料表现出超顺磁性行为, 矫顽力大小为零; 当温度低于 T_B 时, 材料表现出铁磁性行为, 表现出一定大小的矫顽力 [24]。

图 3-11 给出 CoPt-a 和 CoPt-b 两种纳米粒子的 FC 和 ZFC 曲线, 外加磁场为 1000 Oe, 温度范围为 2 K ~ 400 K。从图 3-11 中可以明显观察到两种结构的 CoPt 纳米粒子表现出超顺磁性行为, 与文献 [20]得到空心结构 CoPt 纳米球的结果一致。CoPt-a 和 CoPt-b 纳

米粒子的 T_B 分别为 10.0 K 和 9.0 K。CoPt-a 和 CoPt-b 的组成、大小和形状等均有所不同，这可能是引起其磁学性能有较大差异的原因。

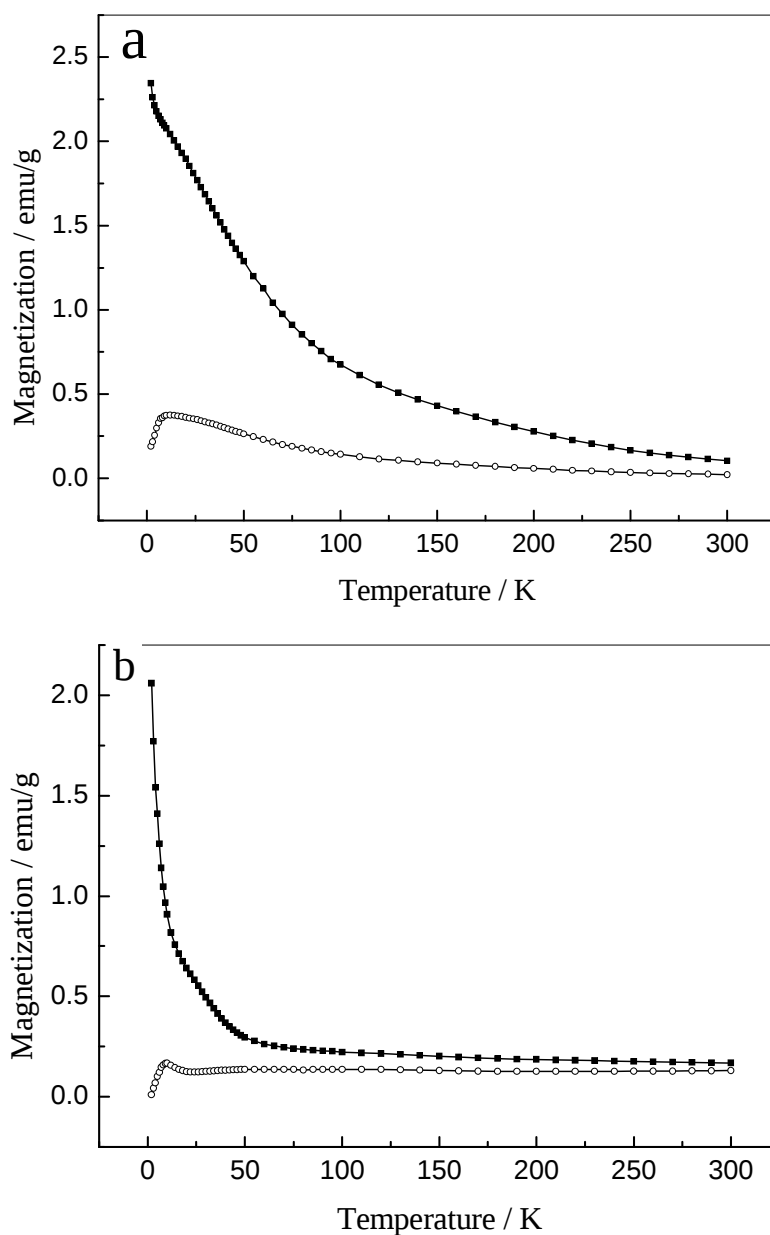


Fig. 3-11 ZFC/FC specific magnetization of (a) CoPt-a and (b) CoPt-b nanoparticles in a field of 1000 Oe. Open circle: ZFC, solid circle: FC

3.3.2 电催化性能

3.3.2.1 电化学循环伏安及对 CO 氧化的电催化性能

图 3-12 给出 CoPt-a/GC 和 CoPt-b/GC 电极在 0.1 M H₂SO₄ 中的循环伏安曲线, 扫描速度 100 mV·s⁻¹。CoPt-a/GC 和 CoPt-b/GC 电极上, CoPt 纳米粒子的质量基本一致。这里我们假设 Co 元素的存在并不影响 Pt 上氢的吸脱附电量 [12]。因此, 电化学活性面积可以通过对氢区进行积分得到氢的吸脱附电量来计算 [25]。

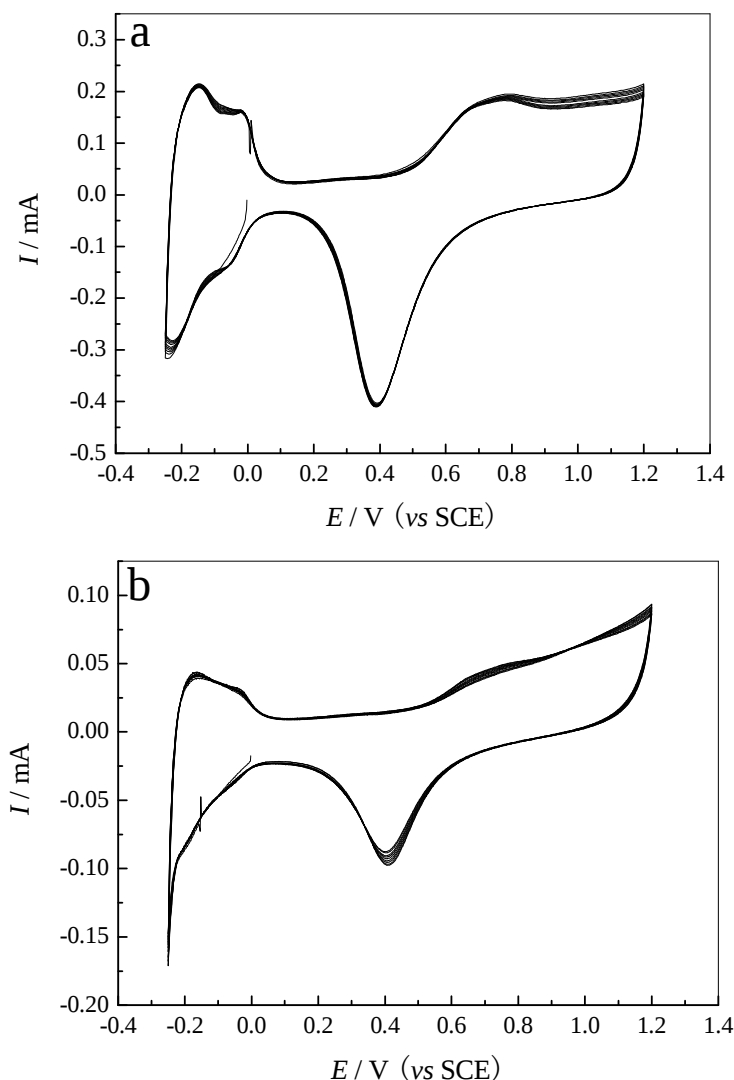


Fig. 3-12 Cyclic voltammograms of (a) CoPt-a/GC and (b) CoPt-b/GC electrodes in 0.1 M H₂SO₄, sweep rate 100 mV·s⁻¹

图 3-12a 为 CoPt-a/GC 电极的循环伏安曲线。可以看出, 得到的 CV 曲线与本体 Pt 的 CV 曲线基本一致。-0.25 ~ 0.2 V 之间有两对可逆的氧化还原峰, 对应于 Pt 电极上氢的吸脱附。一般来说, -0.18 V 附近的电流峰对应于氢在 Pt 电极(111)或(110)表面位的吸脱附, -0.06 V 附近的电流峰对应于氢在 Pt 电极(100)表面位的吸脱附 [26]; 在 0.40 ~ 1.0

V 之间有一对准可逆氧化还原峰, 对应于 Pt 表面氧化物的生成与还原反应。与 CoPt-a/GC 电极的 CV 曲线相比, CoPt-b/GC 电极同样给出类似的 CV 曲线 (图 3-12b)。在 -0.25 V 有少量的 H_2 析出。同时, -0.25 ~ 0.2 V 之间氢的吸脱附峰没有 CoPt-a/GC 上明显, 原因在于 Co 元素的掺入占据了部分 Pt 的表面位, 使得氢的吸脱附峰减小。需要指出的是, 由于 Co 在酸性介质中可发生一定的溶解。因此, 随着扫描周数的增加, 氢的吸脱附峰会逐渐显现。我们同时观察到, CoPt-a/GC 在扫描过程中 CV 曲线变化不大, 进一步说明 CoPt-a 纳米粒子表面主要是由 Pt 纳米粒子组成; 而 CoPt-b/GC 的 CV 曲线则有较明显的变化, 原因是 CoPt-b 中 Co 含量较高并在扫描过程中逐渐流失引起的。

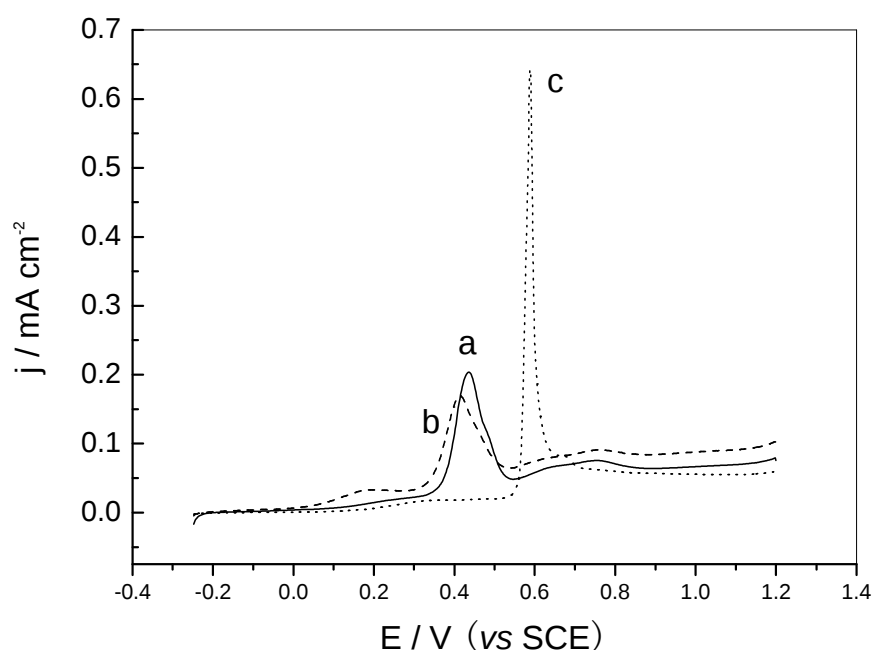


Fig. 3-13 Cyclic voltammograms of adsorbed CO oxidation on (a) CoPt-a/GC, (b) CoPt-b/GC, and (c) bulk Pt electrodes in 0.1 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

CoPt-a/GC, CoPt-b/GC 和本体 Pt 电极在 0.1 M H_2SO_4 中吸附态 CO 氧化的循环伏安曲线如图 3-13 所示。从图中可以观察到, 当 CO 吸附在电极表面时, 三种电极表面上氢的吸脱附都被完全抑制。正向电位扫描中, 在 0.1 ~ 0.3 V 之间都给出一个较小的电流峰。CoPt-a/GC, CoPt-b/GC 电极对 CO 氧化的起始氧化电位分别在 0.15 V 和 0.05 V 左右, CO_{ad} 氧化峰电位分别在 0.44 V 和 0.42 V。同时可以看到, 本体 Pt 电极上, CO_{ad} 起始氧化电位和氧化峰电位分别为 0.20V 和 0.58 V。与本体 Pt 电极相比, CoPt-a 和 CoPt-b

纳米粒子电极上 CO_{ad} 氧化峰电位负移了 140 mV 和 160 mV, 说明吸附在电极上的 CO 可以在较低的电位下发生氧化, 表明 CoPt-a 和 CoPt-b 纳米粒子对 CO 氧化有较好的催化性能。同 CoPt-a 纳米粒子相比, CoPt-b 对 CO 氧化有更好的催化性能, 可能原因在于两者的表面组成不同, CoPt-b 表面除了 Pt 纳米粒子外还存在一些 Co 元素, Co 元素的存在对 Pt 的电催化性能有一定的促进作用 [12, 27]。

3.3.2.2 CoPt 纳米粒子对甲醇氧化的电催化性能

已有文献报道, 空心结构 Pt、CoPt 纳米粒子对甲醇氧化有较好的电催化性能。这里我们研究了两种不同结构的 CoPt 纳米粒子对甲醇氧化的电催化性能, 并同英国 Johnson-Matthey 公司生产的商业 Pt/C 催化剂(20 wt % Pt)做了比较分析。电解液为 0.1 M H_2SO_4 + 0.1 M CH_3OH , 商业催化剂的配置参照文献 [28], 制得的商业催化剂电极记为 Pt/C/GC。

首先将制得的电极在 0.1 M H_2SO_4 溶液中在 -0.25 ~ 1.2 V 区间进行循环伏安扫描以活化电极, 并记录 CV 曲线, 然后将电极转入到 0.1 M H_2SO_4 + 0.1 M CH_3OH 溶液中进行电催化活性测量, 完成测量之后, 再将电极移回到 0.1 M H_2SO_4 中进行 CV 扫描, 并记录 CV 曲线, 通过对氢区进行积分得到电化学活性面积。

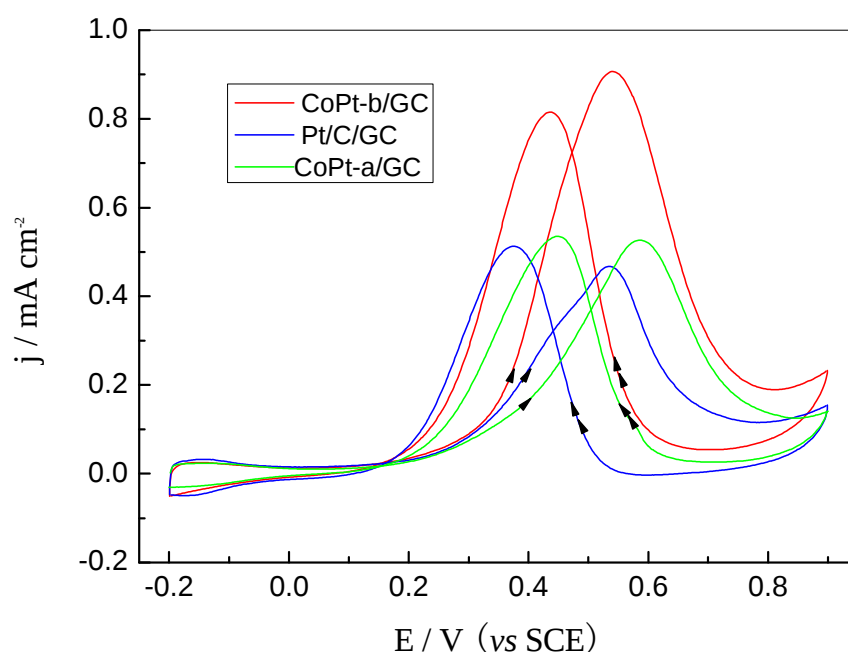


Fig. 3-14 Cyclic voltammograms of CoPt-a/GC, CoPt-b/GC, and Pt/C/GC electrodes in 0.1 M H_2SO_4 + 0.1 M CH_3OH , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 3-14 给出 CoPt-a/GC, CoPt-b/GC 和 Pt/C/GC 电极在 0.1 M H₂SO₄ + 0.1 M CH₃OH 中以 50 mV·s⁻¹ 的速度扫至基本稳定的 CV 曲线, 扫描区间为 -0.2 V ~ 0.9 V。可以看到, CoPt 纳米粒子和商业催化剂得到的甲醇氧化 CV 曲线基本相似。在 -0.20 ~ 0.00 V 之间, CV 曲线中没有观察到氢的吸脱附电流, 归因于甲醇解离产生的吸附物 CO 在低电位覆盖了 Pt 表面位, 从而阻碍了氢在电极表面的吸脱附过程。正向电位扫描中, 在 0.00 ~ 0.15 V 之间, 电流也基本接近于零, 这是由于 CO 能稳定地吸附在电极表面。当电位高于 0.15 V 时, 三种电极上电流逐渐增大, 这是由于在高电位下, 电极表面吸附物开始氧化, 从而释放出 Pt 表面位, 使甲醇的氧化电流迅速增加, 并给出氧化峰电流, 然后下降。文献报道 [29-30], 在较低电位下, Pt 表面生成低价态氧化物(如 PtOH, PtO, Pt(OH)₂ 等), 这些低价态 Pt 的氧化物是甲醇氧化的活性中间体, 能促进甲醇的氧化, 从而导致甲醇氧化电流增大; 当电位进一步升高时, 生成高价态的 Pt 氧化物(如 Pt(OH)₃, PtO₂ 等), 这些 Pt 氧化物是甲醇氧化的毒性物种, 因此在电位高于 0.6 V 之后, 甲醇氧化电流降低。

负向电位扫描时, 在 0.6 V ~ 0.4 V 之间, 随着电位降低甲醇氧化电流增加, 对应由于高价态 Pt 氧化物的还原导致 Pt 表面活性位重新被释放, 然后随着电位降低而减小, 这是因为电极电位下降导致体系的能量降低和毒性中间体 CO_{ad} 不能被完全氧化等引起的。为了便于比较两种结构的 CoPt 纳米粒子和商业催化剂对甲醇的电催化活性, 表 3-2 列出了三种电极上甲醇氧化正向扫描时的峰电位(E_P)、峰电流密度(j_P)和负向扫描时的峰电位(E_N)、峰电流密度(j_N)。

Table 3-2 List of E_P , j_P , E_N and j_N measured from CVs of CoPt-a/GC, CoPt-b/GC, and Pt/C/GC electrodes in 0.1 M H₂SO₄ + 0.1 M CH₃OH

	E_P / V	$j_P / \text{mA cm}^{-2}$	E_N / V	$j_N / \text{mA cm}^{-2}$
CoPt-a/GC	0.586	0.527	0.448	0.535
CoPt-b/GC	0.541	0.906	0.437	0.815
Pt/C/GC	0.535	0.467	0.448	0.535

从图 3-14 中可以得到, CoPt-a 纳米粒子、CoPt-b 纳米粒子和商业 Pt/C 催化剂对甲醇氧化的起始氧化电位基本一致, 均在 0.15 V 左右。正向电位扫描时, CoPt-b 纳米粒子对甲醇氧化的氧化峰电位和商业 Pt/C 催化剂仅相差 6 mV 左右, 而 CoPt-a 纳米粒子则

相差 51 mV 左右。就而峰电流密度而言, CoPt-a 纳米粒子和商业化 Pt/C 催化剂相当, CoPt-b 纳米粒子的峰电流密度则要高很多, 说明 CoPt-b 纳米粒子对甲醇的电催化活性要优于商业 Pt/C 催化剂和 CoPt-a 纳米粒子。图 3-15 为 CoPt-a/GC 和 CoPt-b/GC 电极在甲醇氧化前后的 CV 图。CoPt-a 纳米粒子在甲醇氧化前后的 CV 曲线变化不大, 而 CoPt-b 纳米粒子的 CV 曲线则发生较大变化, -0.25 ~ 0.2 V 区间氢的吸脱附峰和 Pt 氧化物的还原峰明显增大, 说明 Co 元素逐渐溶出, 露出更多的 Pt 的活性位。由于 CV 曲线变化较大, 我们通过记录甲醇氧化后的 CV 曲线来计算电化学活性面积。

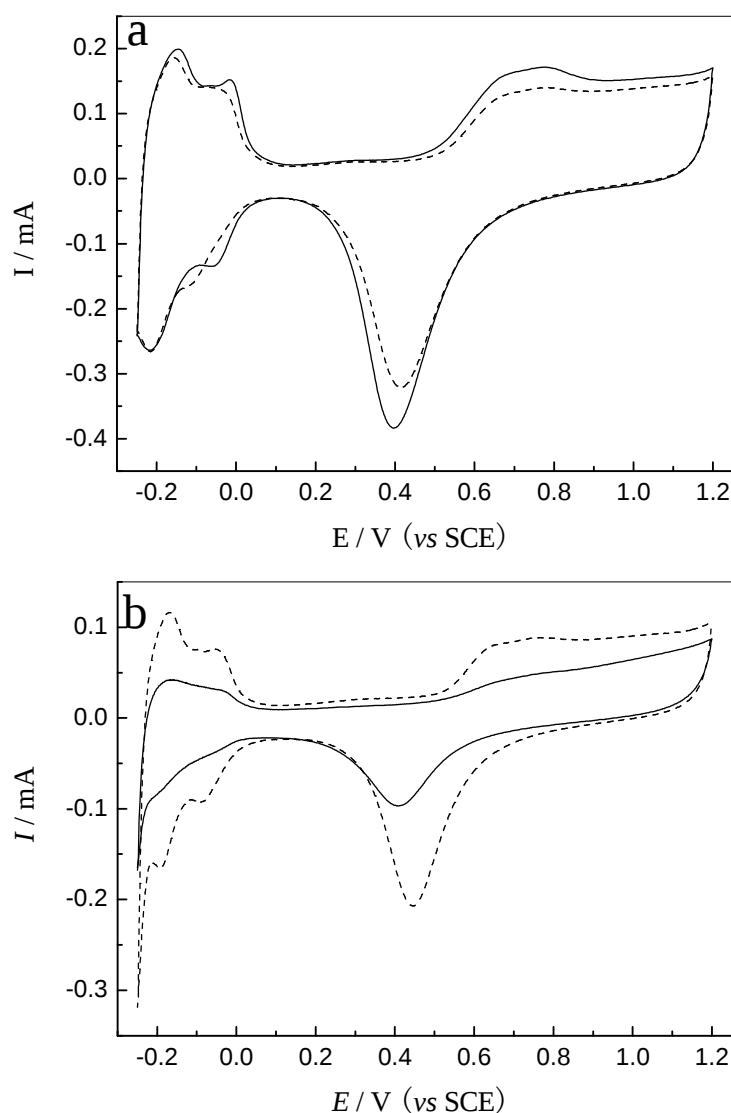


Fig. 3-15 Cyclic voltammograms of (a) CoPt-a/GC and (b) CoPt-b/GC electrodes in 0.1 M H₂SO₄ before (solid line) and after (dash line) of CH₃OH oxidation, sweep rate 100 mV·s⁻¹

通过上面的分析我们知道, CoPt-b 纳米粒子在 CH_3OH 氧化前后 CV 曲线发生较明显的变化, 说明 Co 元素在 $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中会逐渐溶解。那么, Co 元素的溶解会不会破坏 CoPt-b 纳米粒子特殊的空心结构呢? 这里我们收集了电化学测试之后的 CoPt-b 纳米粒子样品并对它们做了进一步表征。图 3-16 为甲醇氧化实验之后的 CoPt-b 纳米粒子的 TEM 和 EDX 图。可以看出, 电化学实验之后的 CoPt-b 纳米粒子保持一维链状空心结构, 表明 Co 元素的溶解并没有破坏其结构, 也没有发生明显团聚。EDX 结果指出, 电化学实验之后 CoPt-b 纳米粒子的平均组成由开始的 $\text{Co}_{20}\text{Pt}_{80}$ 变为 $\text{Co}_{13}\text{Pt}_{87}$, 说明表层的 Co 元素的确发生了溶解, 与前面的分析结果一致。

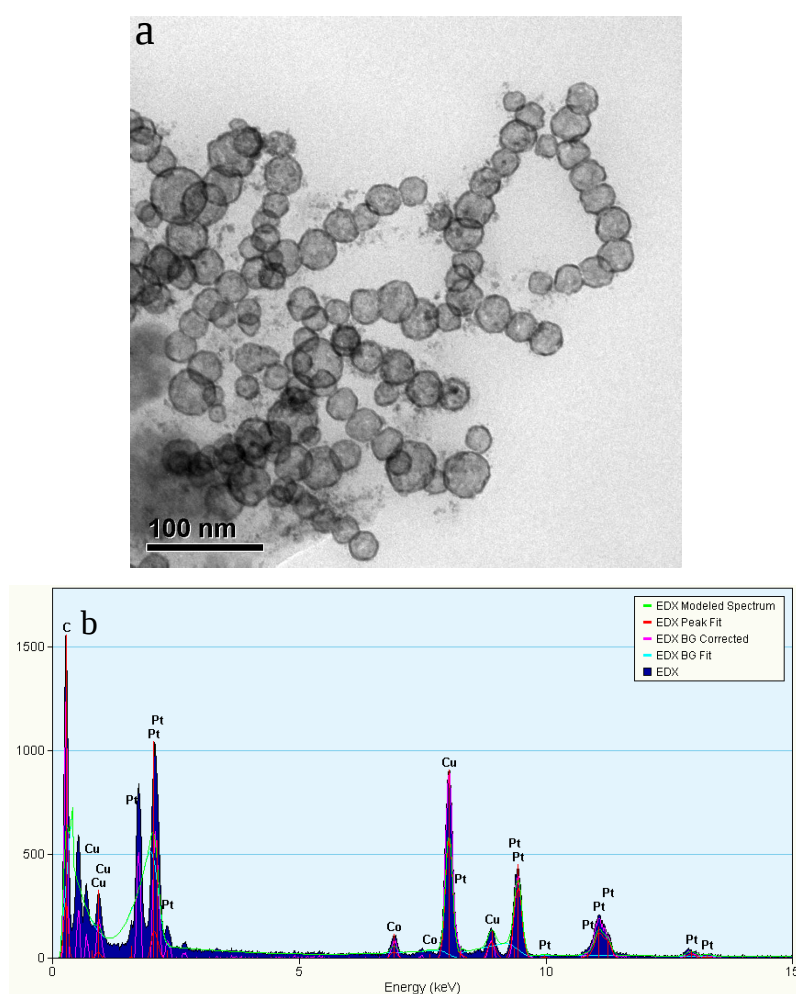


Fig. 3-16 (a) TEM and (b) EDX patterns of CoPt-b nanomaterials obtained after the CH_3OH oxidation

除了电化学活性, 催化剂的稳定性同样很重要。我们采用电位阶跃法测试了催化剂

的稳定性 [31]。首先在 0.75 V 处停留 2 s 以氧化电极表面的吸附物种，得到一个洁净的电极表面；然后将电位阶跃至 -0.20 V 停留 10 s 使电极附近的溶液分布达到平衡，使 CH₃OH 分子在电极表面充分吸附；最后将电位阶跃至 0.45 V 同时记录 CH₃OH 氧化的暂态电流曲线。图 3-17 给出 0.45 V 时甲醇在 CoPt-a 纳米粒子、CoPt-b 纳米粒子和商业 Pt/C 催化剂上氧化的 $j \sim t$ 曲线，扫描时间为 1800 s。就电流密度而言，CoPt-b 纳米粒子同样表现出比商业 Pt/C 催化剂更好的催化活性，其稳定性也与商业 Pt/C 催化剂相当。

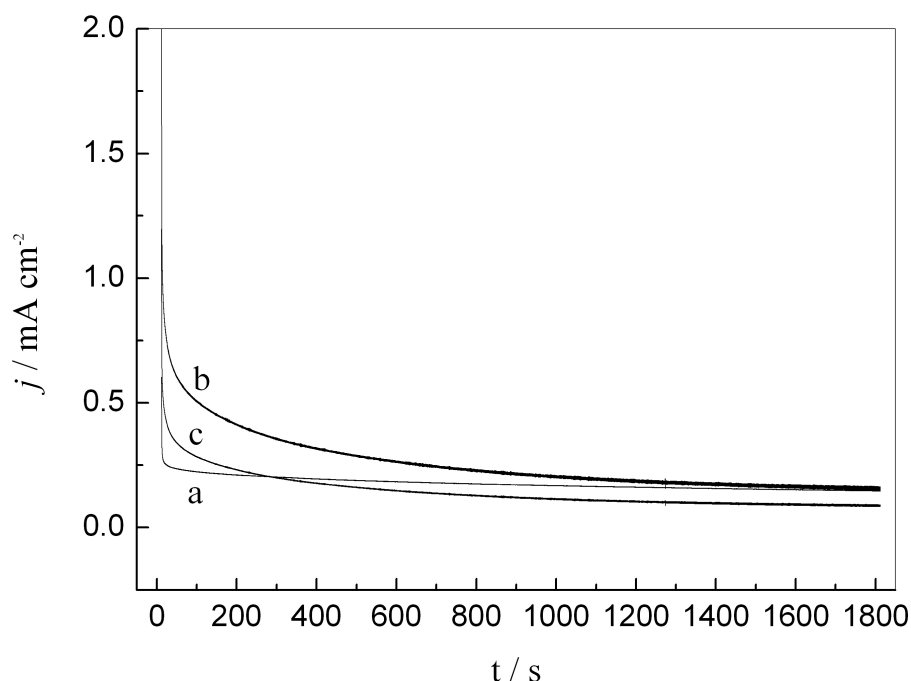


Fig. 3-17 j - t curves of (a) CoPt-a/GC, (b) CoPt-b/GC, and (c) Pt/C/GC electrodes in 0.1 M H₂SO₄ + 0.1 M CH₃OH obtained at 0.45 V with a scan rate of 50 mV·s⁻¹

通过前面的分析我们知道，CoPt-a 纳米粒子的组成为 Co₇Pt₉₃，而 CoPt-b 纳米粒子的组成为 Co₂₀Pt₈₀。相反，CoPt-b 纳米粒子对甲醇的电催化性能要强于 CoPt-a 纳米粒子。Co 元素的存在对甲醇氧化具有促进作用，这种促进作用不能用双功能机理来解释，因为 Co 元素提供活性氧并解离水的能力比铂元素还要弱。但 Co 元素的加入改变了 Pt 的晶体结构(XRD 对应峰位发生移动)，减弱了 Pt 和表面吸附中间产物(如毒性 CO)的化学键，该观点可以从后面的原位红外光谱中得到证实。同本体 Pt 电极相比，吸附态 CO 在 CoPt 纳米粒子上的红外吸收谱峰峰位发生蓝移(如图 3-20 和 3-25 所示)，在 CoPt-b 纳米粒子上的蓝移现象尤为明显(如图 3-26 所示)。同时，CoPt 纳米粒子在酸性介质中进行循

环伏安扫描时会发生去合金化过程, 表面的 Co 元素会逐渐发生溶解, Co 溶出后留下了更多新鲜的 Pt 活性位, 为甲醇氧化增加了更多的空间反应点 [32-35]。文献表明道 [12, 18], 空心结构也是导致 CoPt-b 纳米粒子具有较高催化活性的原因。同时, CoPt-b 纳米粒子的平均粒径要比 CoPt-a 纳米粒子小, 这也是 CoPt-b 纳米粒子对甲醇氧化表现出较好催化性能的原因之一。

3.3.3 红外光学性能

在本节中, 以 CO 为探针分子, 运用电化学原位红外光谱研究了 CoPt 纳米粒子电极在固/液、固/气界面的反射红外光学性能, 并在相同条件下与本体 Pt 电极进行对比分析, 同时研究了不同反射率的基底(中等反射率的 GC 和高反射率的 Au 电极)和不同反射模式对其红外光学性能的影响。

3.3.3.1 固/液界面反射红外光学性能

在进行红外实验之前, 先将电极表面处理干净, 特别是本体 Pt 电极, 由于吸附在本体 Pt 电极上的 CO 红外信号很小, 因此必须把吸附于表面的其它杂质尽可能完全除去, 这样才能得到比较好的红外信号。本体 Pt 电极首先经过 $5 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 研磨, 超声清洗后在 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中进行充分的电化学扫描, 可以往溶液中通入 CO 使之在电极表面不断地进行吸附、氧化从而使电极表面洁净。将处理好的电极转移至红外电解池中进行实验。首先往红外电解池中通入 CO, 控制电位在 $-0.25 \text{ V} \sim 0.0 \text{ V}$ 区间循环扫描, 直至 CO 在电极表面饱和吸附, 然后通入 N_2 除去溶液相中的 CO, 最后调节电极与红外窗片之间的距离使红外反射强度最大, 最后运用不同程序来采集光谱。

1 SPAFTIRs 研究结果

在 SPAFTIRs 实验中, 我们选取 CO 能够稳定吸附在电极上的两个电位下进行。在本实验中, 研究电位(E_s)选在 0.0 V , 参考电位(E_R)为 -0.2 V 。由于 CO 吸附在铂族金属上有电化学 Stark 效应 [36], 在不同电位下, CO 的振动频率会有不同程度的位移。因此, 经过差谱后得到的 SPAFTIRs 谱图一般为一双极峰。

CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 和本体 Pt 电极在相同条件下得到的 SPAFTIRs 谱图如图 3-18 所示。在本体 Pt 电极的 SPAFTIRs 谱图中, 吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{ad}})$ 给出左低右高的双极峰,

其中负向峰位于 2079 cm^{-1} ，正向峰位于 2070 cm^{-1} 附近。当 CO 吸附在 CoPt-a/GC 电极上时，得到的也是一个双极谱峰，其正向峰位于 2078 cm^{-1} ，负向峰位于 2063 cm^{-1} ，谱峰位置有一定的移动。但更为显著的变化在于双极峰的方向与本体 Pt 电极完全相反，即 SPAFTIRs 中吸附态 CO 的双极谱峰方向由本体 Pt 上的左低右高转变为 CoPt-a/GC 电极上的左高右低。

不同反射率的基底可能会影响红外谱峰的特征。为了确认上述异常红外特征源于纳米材料本身，而不是由于基底造成的。我们选取高反射率 Au 基底和中等反射率的 GC 基底进行比较。在同样的条件下，我们获得 CoPt-a/Au 电极上 CO 吸附的 SPAFTIRs 谱图如图 3-17 所示。可以看出，得到的仍然一个左高右低的双极谱峰，正向峰位于 2085 cm^{-1} ，负向峰位于 2070 cm^{-1} ，与 CoPt-a/GC 上的结果相比，谱峰方向一致，谱峰位置均向高波数方向移动。必须指出，在 GC 电极和 Au 电极上，CoPt 纳米粒子的量是基本相同的，说明基底对谱峰的位置有一定的影响，但并不影响 SPAFTIRs 谱峰的方向。同时注意到，CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 和本体 Pt 电极的 SPAFTIRs 谱图除了谱峰形状有所不同之外，CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 电极上谱峰强度与本体 Pt 相比均有一定增强。

结合实验室前期的工作 [3-5]，我们从 SPAFTIRs 实验中可以得出结论，CO 在 CoPt-a 纳米粒子电极上给出异常红外效应，这种效应与基底材料无关，是纳米材料自身特殊的红外光学性能。

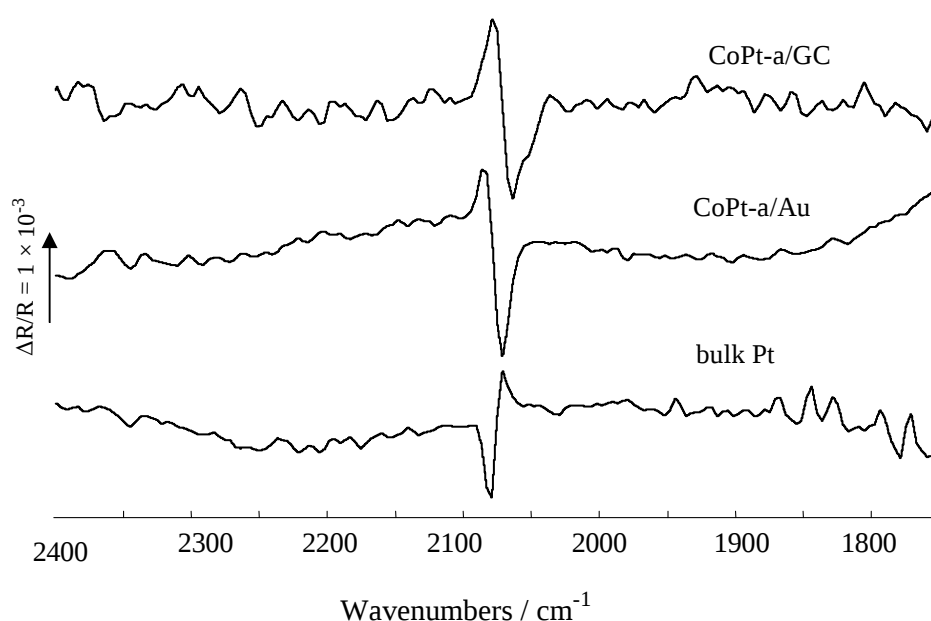


Fig. 3-18 In situ SPAFTIR spectra of CO adsorbed on CoPt-a/GC, CoPt-a/Au, and bulk Pt electrodes in 0.1 M H₂SO₄, $E_R = -0.2\text{ V}$, $E_S = 0.0\text{ V}$

2 MS-FTIRs 研究结果

在 SPAFTIRs 研究中, 研究电位 E_S 和参考电位 E_R 下, CO 都吸附在电极表面, 经过差减得到的谱峰会有一定程度的重叠, 从而会消除部分 CO_{ad} 的红外信息, 导致 SPAFTIRs 谱图中 CO 谱峰的位置和强度都不易确定。为了得到更多 CO_{ad} 的红外信息, 我们采用多步电位阶跃傅立叶变换红外反射光谱(MS-FTIRs)方法进一步研究了 CO 吸附在 CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 和本体 Pt 电极上的红外光学性能。

在 MS-FTIR 实验中, 首先在 CO_{ad} 稳定的电位区间逐渐改变研究电位 E_S , 采集一系列单光束光谱 $R(E_S)$, 最后将电位升高到 1.0 V, 使 CO 完全氧化为 CO_2 , 并取这个电位为参考电位 E_R , 采集单光束 $R(E_R)$, 根据式 2-1 差减归一化可以分别得到三个电极的 MS-FTIR 谱图。由于仅在研究电位下发生 CO 的红外吸收, 而在参考电位下为电极/窗片溶液薄层中 CO_2 的红外吸收, 两条光谱差减后应该给出负向的 CO 单极谱峰和正向的 CO_2 单极谱峰, 此时负向单极谱峰强度和位置代表了 CO_{ad} 在该电位下红外吸收的真实信息。

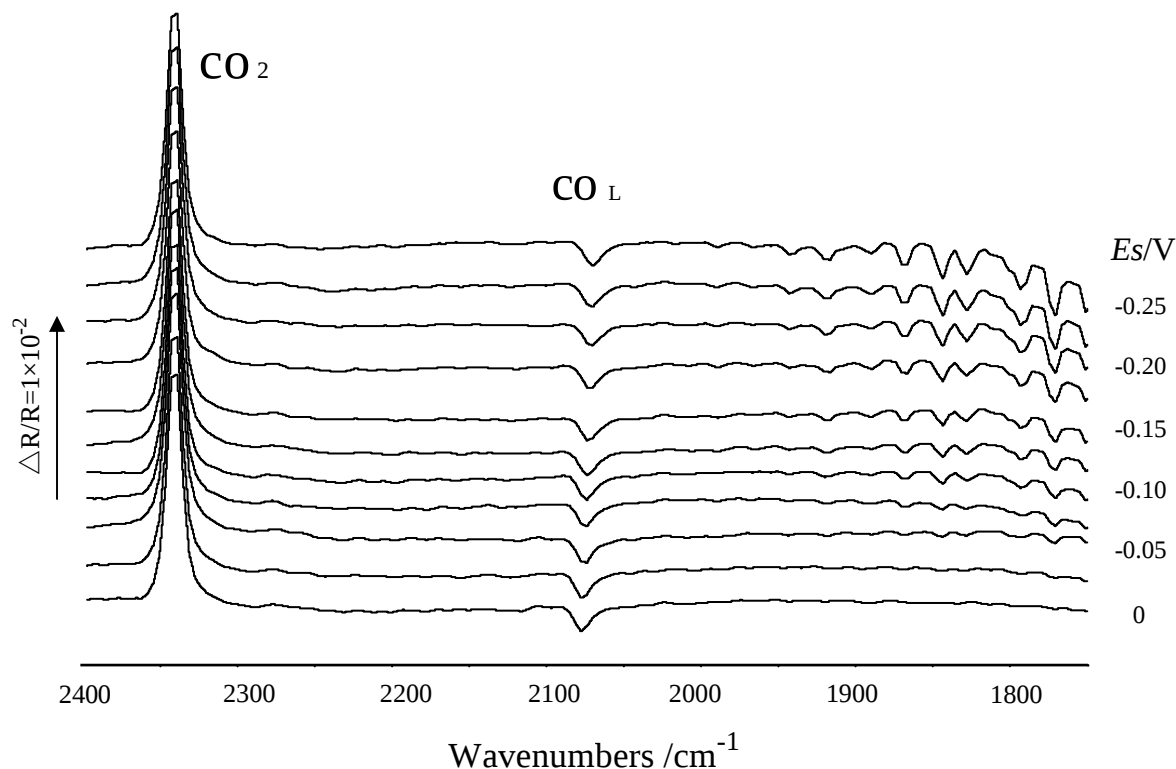


Fig. 3-19 *In situ* MSFTIR spectra of CO adsorbed on bulk Pt electrodes in 0.1 M H_2SO_4 , $E_R = 1.0$ V, E_S is indicated for each spectrum

图 3-19 为 CO 吸附在本体 Pt 电极上的 MS-FTIR 谱图, 研究电位从 -0.25 V 到 0.0 V, 参考电位为 1.0 V。2343 cm^{-1} 处的正向谱峰为电极/窗片溶液薄层中 CO_2 的不对称伸缩振动红外吸收, 它是由吸附态 CO 在参考电位下氧化而生成的。2070 cm^{-1} 附近的负向吸收谱峰, 对应于研究电位从 -0.25 V $\sim$ 0.0 V 的阶跃过程中线式吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_L)$ 的红外吸收, 其峰位随电位升高而线性地向高波数方向移动, 表现出正的 Stark 效应, 给出的 Stark 系数为 29.2 $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$ (图 3-23a), 与文献值大小相近 [37]。Stark 系数的大小与电解液浓度、溶剂分子等密切相关 [38-39]。同时可以观察到, 在 -0.25 V $\sim$ 0.0 V 之间 CO_L 的谱峰强度并没有发生变化(如图 3-24 所示), 基本保持一致, 说明 CO_L 在该电位区间能稳定存在, 这可以从前面吸附态 CO 的氧化实验中(图 3-13)得到证实。1800 cm^{-1} 附近的谱峰归属为 H_2O 的吸收峰。

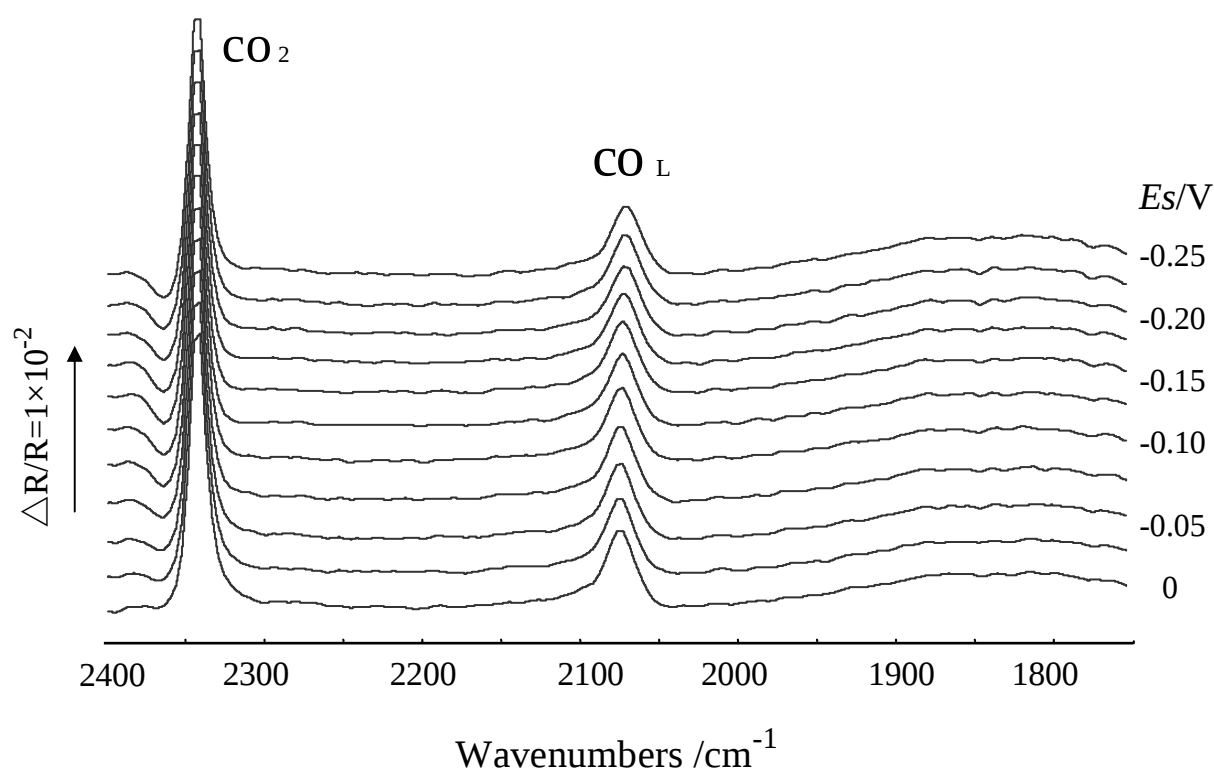


Fig. 3-20 In situ MSFTIR spectra of CO adsorbed on CoPt/GC electrodes in 0.1 M H_2SO_4 , $E_R = 1.0 \text{ V}$, E_S is indicated for each spectrum

由于 CO 为吸附态物种, 其谱峰的积分强度受到吸附物种的红外吸收是否增强等因素的影响, 因此与真实吸附态 CO 的量不一定成正比关系。而 CO_2 属于溶液相物种, 其吸收峰的积分强度与其量呈正比。由于在实验初期的薄层溶液中不存在 CO_2 , 由红外光

谱检测到的 CO_2 全部由 CO_{ad} 氧化而来。另一方面, 由于电极/窗片之间薄层溶液厚度很小, 物种在这一薄层和本体溶液之间的传质扩散存在较大的阻力, 在参考电位下由吸附态 CO 氧化生成的 CO_2 在采集光谱的较短时间内基本保持在薄层溶液中 [40, 41]。因此我们可以用 CO_2 的强度来标定吸附态 CO 的强度。同时为了定量得计算 CoPt 纳米粒子电极上吸附 CO 的红外增强效应, 吸附在 CoPt 纳米粒子电极上 CO_{L} 的红外吸收相对于本体 Pt 电极的红外增强因子可以定义为:

$$\Delta_{\text{IR}} = \frac{(A_{\text{CoPt}}^{\text{CO}_{\text{L}}} / A_{\text{CoPt}}^{\text{CO}_2})_{\text{CoPt/GC}}}{(A_{\text{Pt}}^{\text{CO}_{\text{L}}} / A_{\text{Pt}}^{\text{CO}_2})_{\text{Bulk Pt}}} \quad (3-1)$$

其中, $A_{\text{CoPt}}^{\text{CO}_{\text{L}}}$ 和 $A_{\text{CoPt}}^{\text{CO}_2}$ 分别为 CoPt/GC 电极上 CO_{ad} 和 CO_2 谱峰的积分强度, $A_{\text{Pt}}^{\text{CO}_{\text{L}}}$ 和 $A_{\text{Pt}}^{\text{CO}_2}$ 分别为本体 Pt 电极上 CO_{ad} 和 CO_2 谱峰的积分强度。显然, 按照式(3-1)计算得到的增强因子 Δ_{IR} 已经扣除表面 CO_{ad} 浓度的影响, 即表示等量的 CO_{ad} 在 CoPt-a/GC 电极上相对于其在本体 Pt 电极上红外吸收被增强的程度。

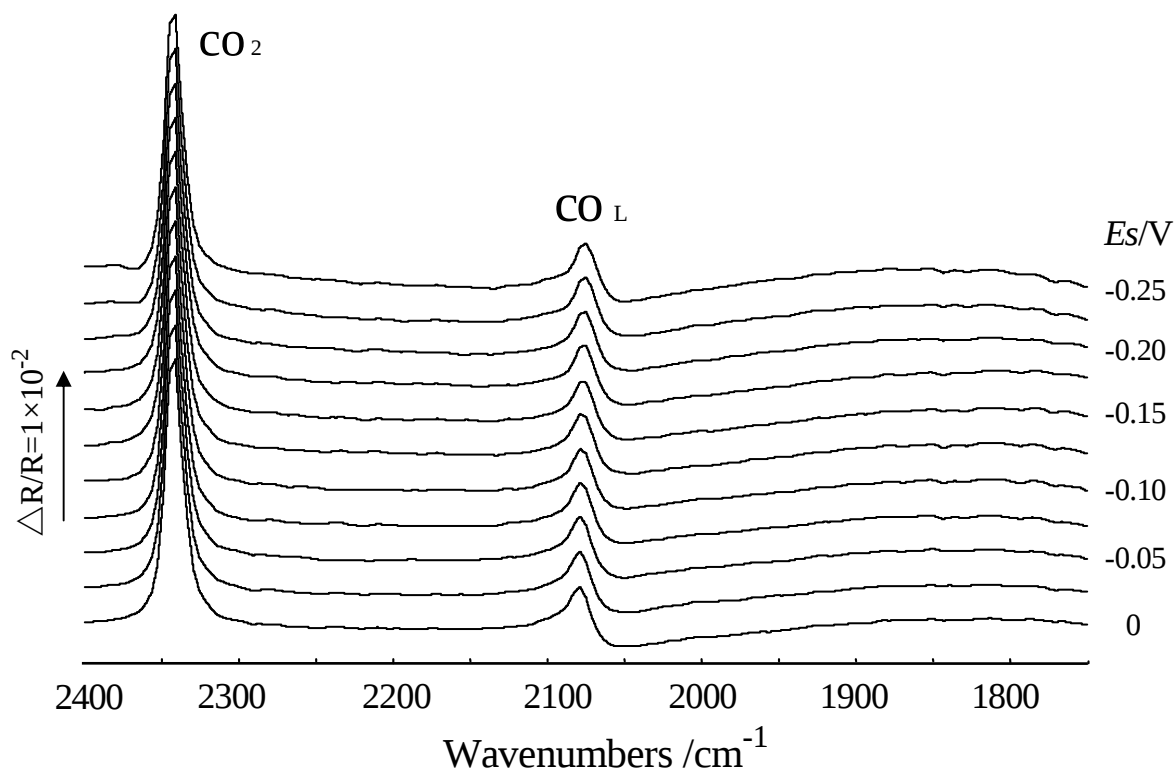


Fig. 3-21 *In situ* MSFTIR spectra of CO adsorbed on CoPt/Au electrodes in 0.1 M H_2SO_4 , $E_R = 1.0$ V, E_S is indicated for each spectrum

图 3-20 为相同条件下 CO 吸附在 CoPt-a/GC 电极上的 MS-FTIRs 谱图。图中主要观察到两个谱峰, 2343 cm^{-1} 处的正向谱峰为 CO_2 的红外吸收; 2070 cm^{-1} 附近的负向吸收谱峰对应于 CO_L 的红外吸收, 给出的 Stark 系数为 $17.1\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ (图 3-23b)。与本体 Pt 电极上吸附态 CO 的 MS-FTIRs 谱图相比, CO 在 CoPt-a/GC 电极上的红外特征明显不同, 主要表现在:

(1) CO_L 谱峰方向发生了倒反, 与 CO_2 的红外吸收方向相同, 即从负向的吸收方向变为正向的吸收方向。

(2) CO_L 的谱峰强度有一定程度的增强。按照公式 3-1 计算, 得到增强因子 $\Delta_{\text{IR}} = 4.2$, 即 CoPt-a/GC 电极上吸附态 CO 的红外吸收增强了 4.2 倍。同时我们发现在 $-0.25\text{ V} \sim 0.0\text{ V}$ 之间 CO_L 的谱峰强度并没有发生变化(如图 3-24), 说明 CO_L 在该电位区间能稳定存在, 在本体 Pt 电极上也同样如此。

(3) CO_L 谱峰的半峰宽也有所增强。从本体 Pt 电极上的 12 cm^{-1} 增加到 20 cm^{-1} , 半峰宽代表了 CO 振动状态的离散程度, CO_L 在 CoPt-a/GC 电极上半峰宽更大, 表明其吸附状态的分布更离散。以上三个特征表现出了以前在铂族和铁族金属薄膜上观察到的异常红外效应光谱特征。

以上的一些异常红外光学特征特征可能会受到基底的影响 [42-43]。GC 属于中等反射率的基底, 而 Au 属于高反射率基底。因此, 我们选用高反射率的 Au 电极作为基底, 进一步研究了 CoPt-a 纳米粒子的红外光学性能。图 3-21 为相同条件下 CO 吸附在 CoPt-a/Au 电极上的 MS-FTIRs 谱图。我们可以观察到吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{ad}})$ 给出的红外谱峰方向同 CoPt-a/GC 上得到一致, 同样表现出异常红外效应的三个基本特征。说明基底对 CoPt-a 纳米粒子的红外光学特征没有影响。

为了方便比较 CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 和本体 Pt 电极上 CO_{ad} 谱峰的性质, 图 3-22 给出了 CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 和本体 Pt 电极上 CO_{ad} 在 $E_R = 1.0\text{ V}$, $E_S = -0.25\text{ V}$ 时的 MS-FTIR 谱图。可以看出, 无论是在中等反射率的 GC 电极上, 还是在高反射率的 Au 电极上, 都可以很明显地观察到上述三个特征, 由于 CoPt 纳米粒子在 GC 电极上和 Au 电极上的量是相同的, 不同反射率的基底对 CO_L 半峰宽、增强因子 Δ_{IR} 和 Stark 系数的大小有一定的影响, 但不会改变其最基本的红外特征。表 3-3 列出 CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 和本体 Pt 电极上 CO_{ad} 的红外参数。以上分析表明, 在一维 CoPt 纳米粒子上得到的这种异常红外光学性能与基底无关, 是纳米材料本身的一种特殊红外光学性能。