

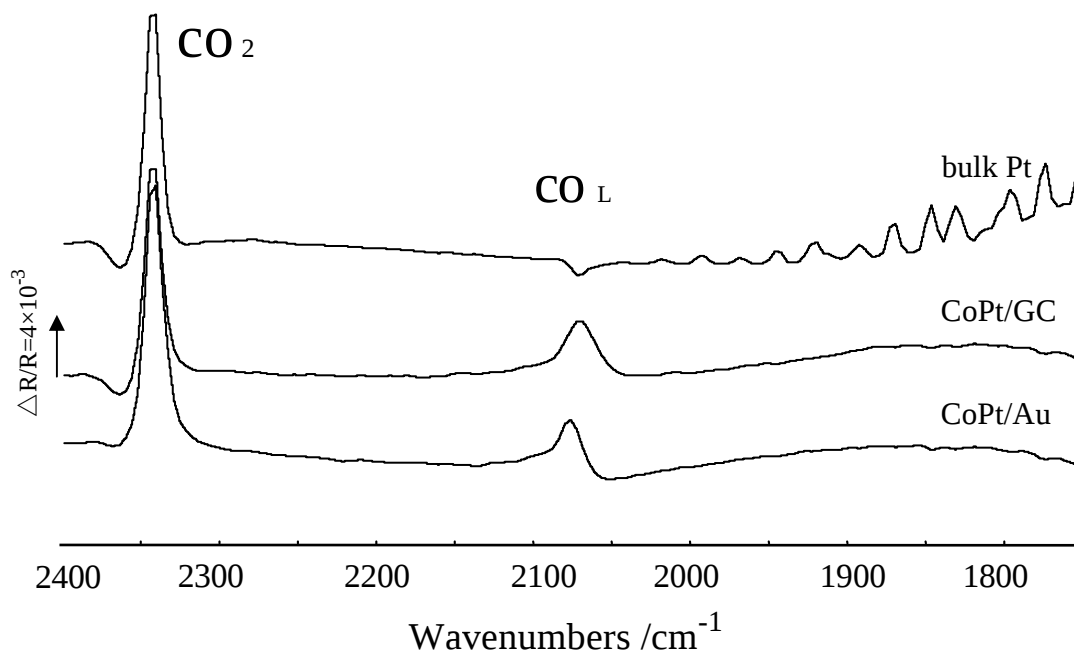


Fig. 3-22 Comparison of *in situ* MSFTIR spectra of CO adsorbed on bulk Pt, CoPt/GC, and CoPt/Au electrodes in 0.1 M H₂SO₄, $E_R = 1.0$ V, $E_S = -0.25$ V

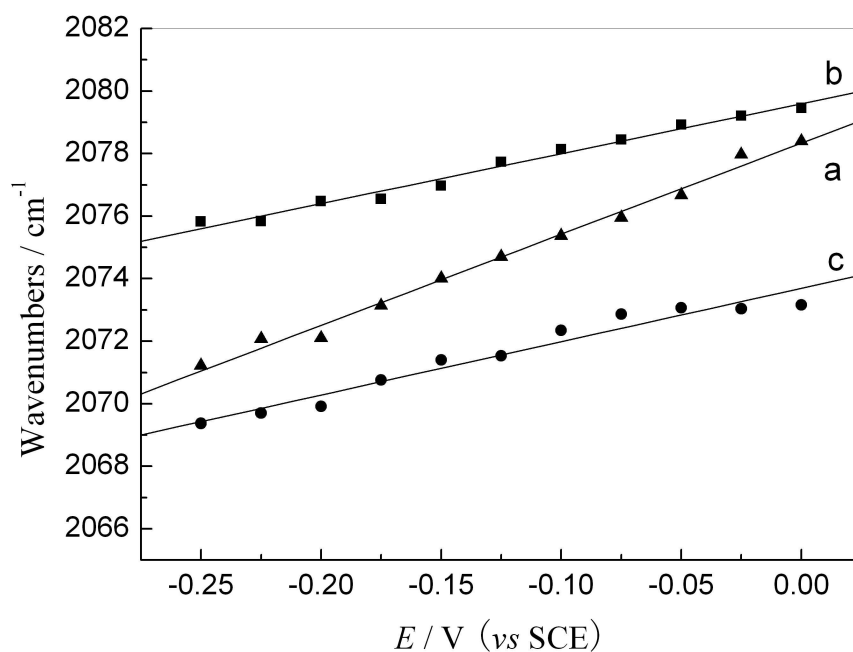


Fig. 3-23 Plots of CO_L band centre versus E for CO adsorbed on (a) bulk Pt, (b) CoPt/GC, and (c) CoPt/Au electrodes

Table 3-3 List of parameters of the CO_L band on different electrodes

	CoPt/GC	CoPt/Au	Bulk Pt
FWHM (cm ⁻¹)	20	15	12
Stark tuning rate (cm ⁻¹ V ⁻¹)	17.1	16.0	29.2
Δ_{IR}	4.2	3.1	1

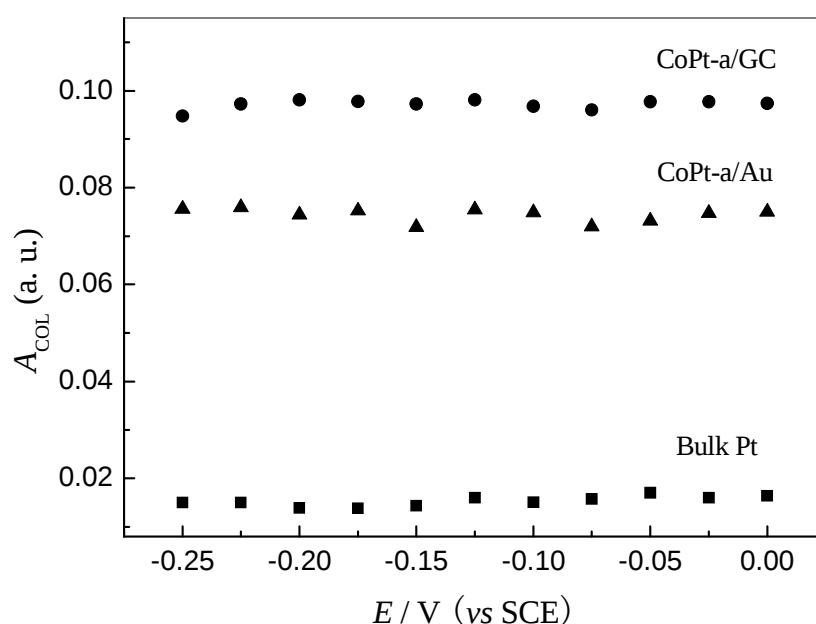


Fig. 3-24 Plots of intergrated band intensity of linearly adsorbed CO on bulk Pt, CoPt-a/GC and CoPt-a/Au electrodes

采用相同的方法，我们研究了 CoPt-b 纳米粒子的红外光学性能。图 3-25 给出了 CoPt-b/GC 电极和本体 Pt 电极的 SPAFTIRs 谱图。可以得到，CoPt-b/GC 纳米粒子电极同样给出左高右低的异常双极谱峰，但其强度要明显大于 CoPt-a/GC 上得到的结果。图 3-26 给出在 CoPt-b/GC 电极和本体 Pt 电极在相同条件下得到的 MSFTIR 图。吸附态 CO 和 CO₂ 谱峰方向一致，与本体 Pt 电极相比，CO_{ad} 的红外吸收峰峰位发生明显蓝移，其谱峰位置随电位发生移动，给出 Stark 系数为 28.1 cm⁻¹ V⁻¹ (图 3-27a)，与本体 Pt 电极上得到的值(29.2 cm⁻¹ V⁻¹)相近，但高于 CoPt-a 纳米粒子电极上得到的值 (17.1 cm⁻¹ V⁻¹)。同时观察到，当电位高于 0.1 V 时，CO_L 谱峰位置随电位的关系偏离了线性关系，这是

由于吸附在 CoPt-b/GC 电极上的 CO 在高于 0.1 V 时发生部分氧化所致,这可以从图 3-13 中 CoPt-b/GC 电极上吸附态 CO 氧化的 CV 曲线可以得到证实。在 -0.20 V ~ 0.30 V 之间 CO_L 的谱峰强度也发生一定的变化,从图 3-27b 中可以看到,当电位高于 0.1 V 时, CO_L 的谱峰强度逐渐减小,验证了 CoPt-b/GC 电极上吸附态 CO 确实发生了部分氧化。

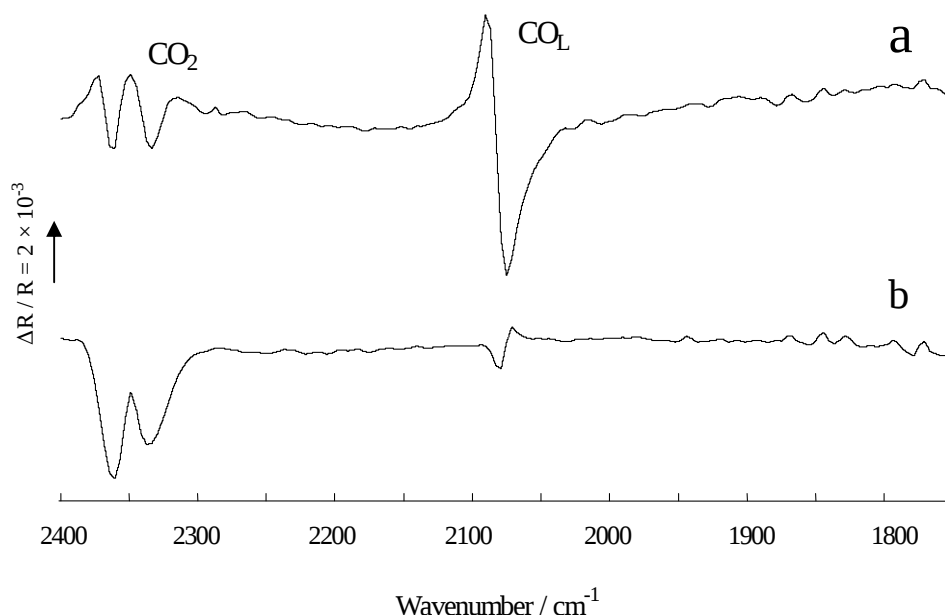


Fig. 3-25 *In situ* SPAFTIR spectra of CO adsorbed on (a) CoPt-b/GC and (b) bulk Pt electrodes in 0.1 M H_2SO_4 , $E_R = -0.2$ V, $E_S = 0.0$ V

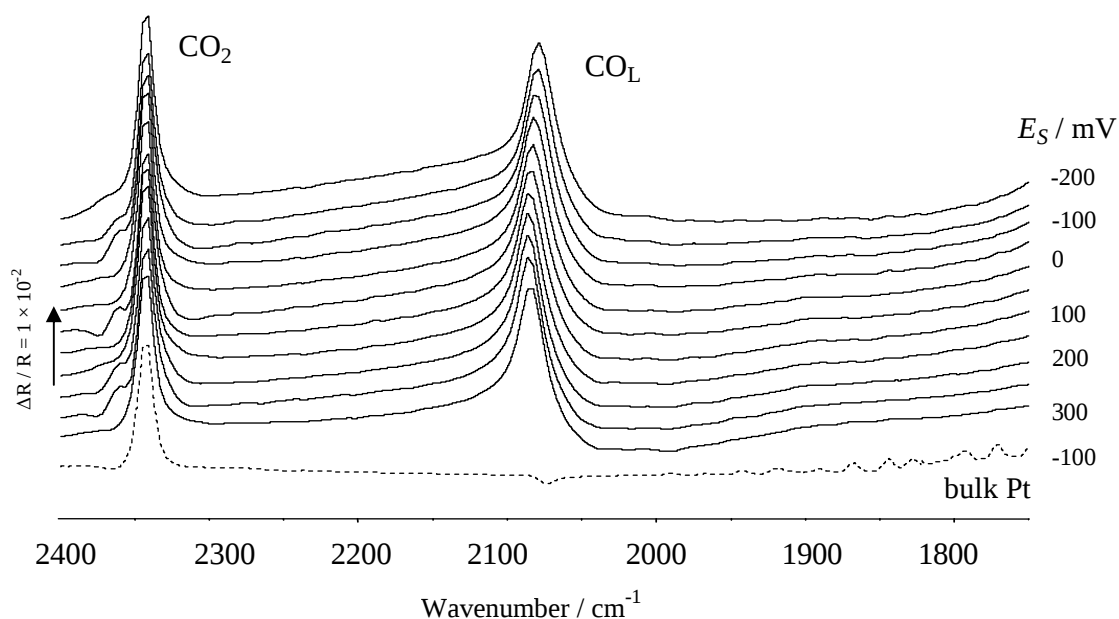


Fig. 3-26 *In situ* FTIR spectra of CO adsorbed on CoPt-b/GC and bulk Pt (dash line) electrodes in 0.1 M H_2SO_4 , $E_R = 1.0$ V, E_S is indicated for each spectrum

从上面的分析可以知道, CoPt-b/GC 纳米粒子电极同样表现出异常红外效应的特征: (1) 吸附态 CO 谱峰方向倒反; (2) 谱峰强度增加, 按照(3-1)式计算得到的增强因子 $\Delta_{IR}=37$, 远大于 CoPt-a 纳米粒子上得到的值; (3) 谱峰半峰宽由本体 Pt 电极上的 12 cm^{-1} 增加到 22 cm^{-1} 。

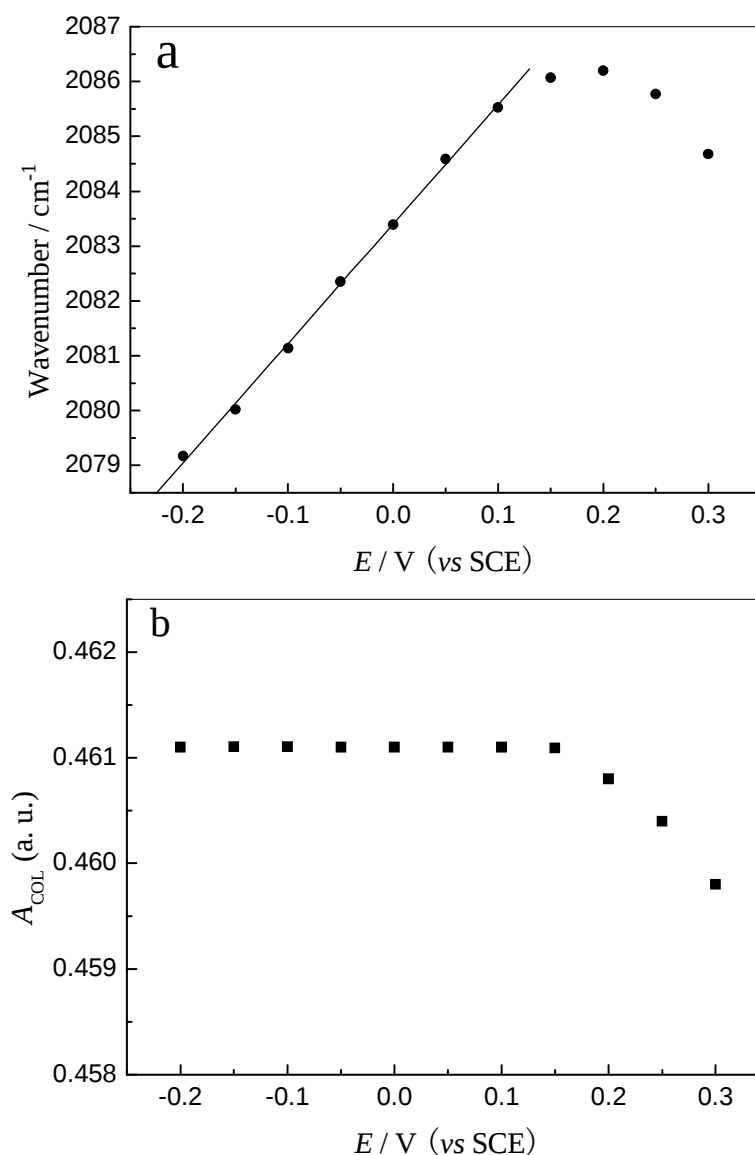


Fig. 3-27 (a) Plots of IR band centre versus E and (b) Plots of intergrated band intensity of linearly adsorbed CO on CoPt-b/GC electrode

CoPt-a/GC 和 CoPt-b/GC 纳米粒子电极都给出异常的红外光学特征, 只是一些红外参数如 Stark 系数、增强因子和半峰宽发生一定的变化, 这些参数与纳米材料的结构、

组成和形态密切相关。从上面对 CO 和 CH₃OH 电催化氧化实验中我们知道, CoPt-b 纳米粒子表现出的催化活性均要高于 CoPt-a 纳米粒子, 最主要的原因在于 CoPt-b 中表面 Co 的含量更多, 结构效应更强。同时在酸性介质中, Co 的逐渐流失会增加更多新鲜的 Pt 表面, 从而增强其活性。这些也是引起其红外光学参数差异的主要原因, 但并不会影响其基本的红外特征-异常红外效应。

3.3.3.2 固/气界面反射红外光学性能

与固/液界面原位反射红外试验不同之处在于固/气界面下不能对电极施加电位, 要求电解池和电极要干燥。固/气界面红外反射光谱采取以下实验程序: (1)将制备好的电极在 0.1 M H₂SO₄ 中, 于 -0.25 ~ 1.20 V 之间循环伏安扫描清洁电极表面, 之后将电极吹干备用; (2) 组装电解池和电极, 由于要通 CO 气体, 因此要求体系密闭; (3) 往密闭的电解池中通入 N₂, 同时采集样品的单光束反射背景光谱 (R_b); (4) 停止通氮气, 通入 CO 约 15 min 左右, 使得 CO 能够充分在电极表面吸附, 调节电极于窗片的位置使得红外光的反射强度最大; (5) 缓慢通入 N₂ 以除去绝大部分气相 CO, 同时采集样品的单光束反射研究光谱 (R_s)。结果光谱按公式 3-2 计算, 即为吸收光谱。在正常情况下, 吸附于金属 Pt 表面的 CO 与电极窗片之间的气态 CO 红外吸收都应给出正向谱峰。

$$A = -\log (R_s/R_b) \quad (3-2)$$

上面在固/液界面上得到的反射红外光谱结果表明, 一维 CoPt 纳米粒子给出异常红外光学特征。虽然在电化学固/液界面可以用吸附物种作为探针, 通过改变界面电场等方式能较深入地原位研究各种固体表面结构的物理和化学性质, 但是在电化学环境中, 双电层、电极电位以及固/液界面其它物种的共吸附等因素会影响 CO 在电极表面的吸附, 可能会影响到 CO_{ad} 谱峰的形状、峰位等。为了消除固/液界面的影响, 进一步验证异常红外光学特征是一维 CoPt 纳米粒子的特殊性能, 本节在固/液界面的基础上, 以 CO 为分子探针, 研究了固/气界面条件下本体 Pt 和一维 CoPt 纳米粒子的反射红外光学性能。

图 3-28A 为 CO 饱和吸附在 CoPt-a/GC 电极后, 在固/气界面得到的一系列结果光谱, 光谱分辨率为 2 cm⁻¹。从图 3-28 中可以观察到 2119 cm⁻¹ 和 2172 cm⁻¹ 左右出现的正向 P、R 线的吸收峰, 归属于 CoPt-a/GC 电极与红外窗片之间的气相 CO 吸收峰。随着 N₂ 气通入时间的增加, 气相 CO 吸收峰的强度逐渐减小, 原先被气相 CO 所掩盖的另一个负向吸收峰逐渐显现。此谱峰位于 2092 cm⁻¹, 归属于吸附于 CoPt-a 表面的 CO_L 吸收峰, 可

以看到, 气相 CO 吸收峰强度逐渐减弱时, CO_L 吸收峰强度基本保持不变, 还可以观察到气相 CO 吸收峰与 CO_L 吸收峰的方向正好相反, 即表现出异常红外效应。当光谱分辨率变为 8 cm^{-1} , 我们可以得到同样的结果(如图 3-28B 所示), 只是光谱的分辨率有一定的变化。图 3-28 中 1800 cm^{-1} 附近的杂峰归属于水的吸收峰, 2350 cm^{-1} 附近的谱峰为气相 CO_2 的吸收峰。

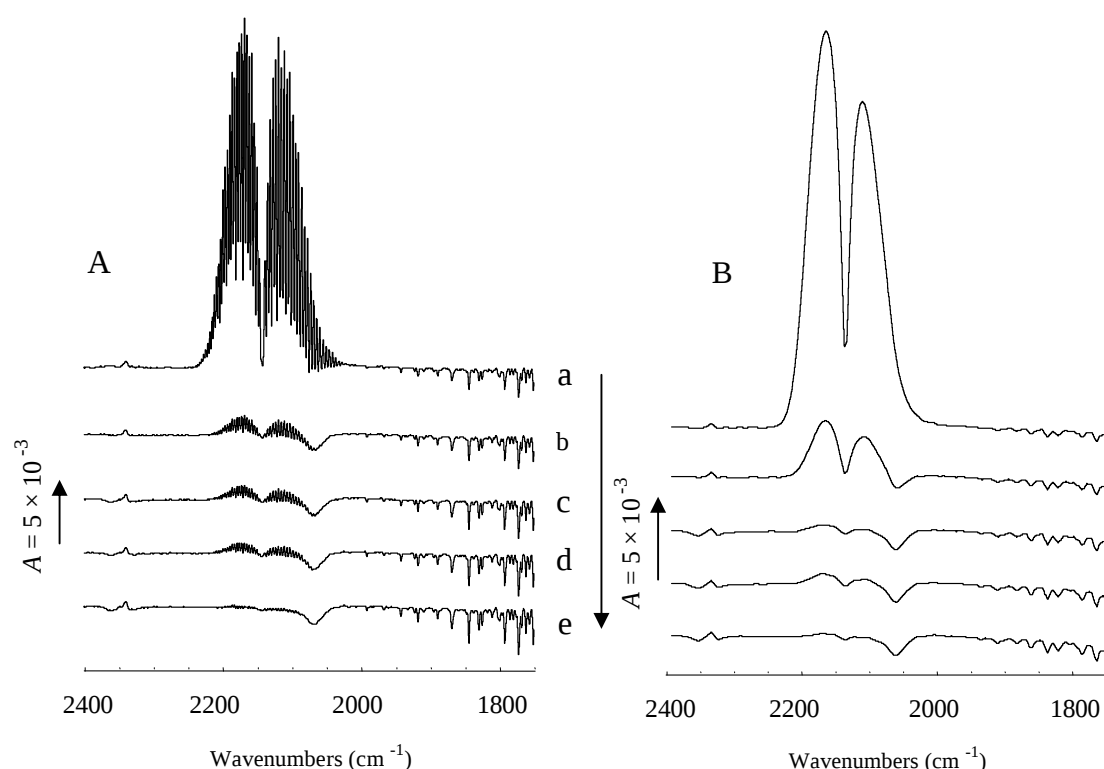


Fig. 3-28 Absorption FTIR spectra recorded on CoPt-a/GC electrode at solid/gas interfaces and at different time during N_2 purging to remove parts of gaseous CO existing in IR cell. spectral resolution: (A) 2 cm^{-1} , (B) 8 cm^{-1} , purging time of N_2 (a) 1 min; (b) 5min; (c) 10 min (d) 20 min and (e) 30 min

图 3-29 是在同样的条件下 CO 吸附在 CoPt-a/Au 电极表面得到的固/气界面结果光谱, 光谱分辨率分别为 2 cm^{-1} 和 8 cm^{-1} 。可以观察到, 得到的结果光谱与在 CoPt-a/GC 上得到的结果一致, 气相 CO 吸收峰(方向朝上)与 CO_L 吸收峰(方向朝下)的方向正好相反, 同样表现出异常红外效应。

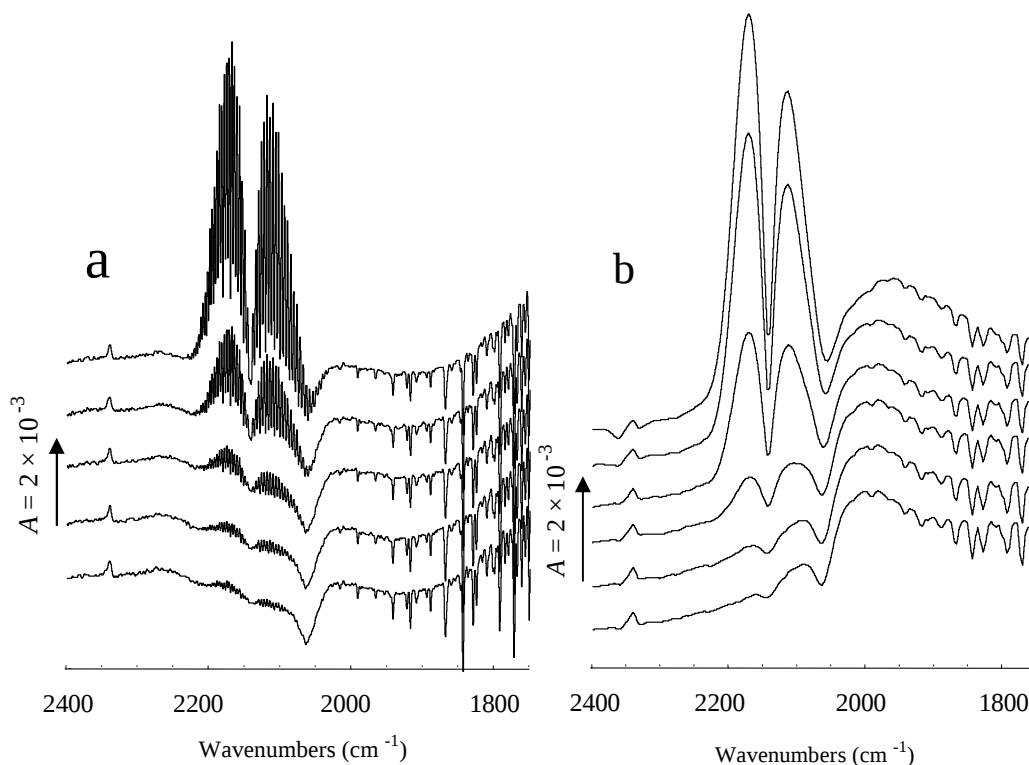


Fig. 3-29 Absorption spectra recorded on CoPt-a/Au electrode at solid/gas interfaces and at different N_2 purging time to remove parts of gaseous CO existing in IR cell, spectral resolution: (a) 2 cm^{-1} , (b) 8 cm^{-1}

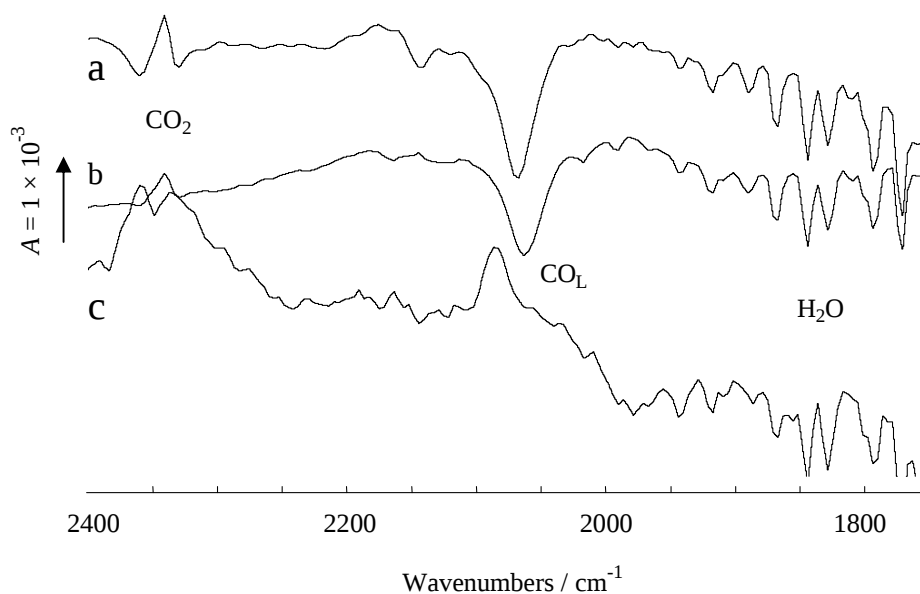


Fig. 3-30 Absorption spectra of reflection recorded on (a) CoPt-a/GC, (b) CoPt-a/Au and (c) bulk Pt at solid/gas interface with a spectral resolution of 8 cm^{-1}

为了更清楚的比较固/气界面上 CO_{ad} 在 CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 和本体 Pt 电极表面红外吸收光谱的不同特征, 图 3-30 给出光谱分辨率为 8 cm^{-1} 时三种电极表面上得到的固/气界面结果光谱。为了便于比较, 本体 Pt 电极上得到的光谱强度放大了一倍。可以得到以下结论, (1) 气相 CO 吸收谱峰的峰位与方向在三种电极表面上是相同的, 说明与研究的固体表面状态没有关系, 均为正常的红外吸收; (2) 吸附态 CO 在本体 Pt 电极上给出正常的红外吸收; (3) 吸附态 CO 在 CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 电极上均给出异常红外效应。除了气相 CO 吸收峰与 CO_{L} 吸收峰的方向发生变化之外, CO_{L} 在 CoPt-a/GC、CoPt-a/Au 上的强度均有较明显的增强。

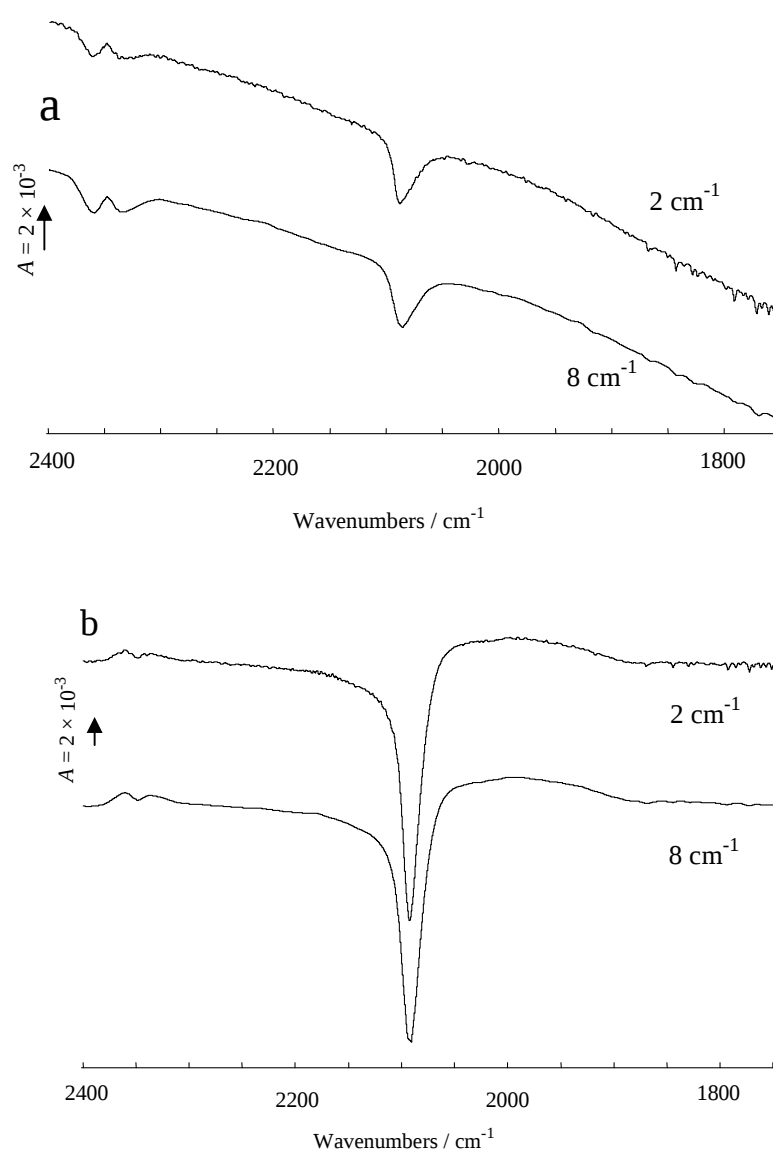


Fig. 3-33 Absorption spectra of reflection recorded on (a) CoPt-b/GC and (b) CoPt-b/Au electrodes at solid/gas interfaces with different spectral resolutions

采用同样的方法我们可以得到 CoPt-b 纳米粒子电极在固/气界面的红外谱图。图 3-31 为 CO 饱和吸附在 CoPt-b/GC 和 CoPt-b/Au 电极后,在固/液界面得到的一系列结果光谱,光谱分辨率为 2 cm^{-1} 和 8 cm^{-1} 。得到的结果与 CoPt-a 一致,吸附态 CO 与气相 CO 方向相反,同样表现出异常红外效应。由于这里得到的 CO 吸收峰的信号很强,因此,相对而言,气相 CO 吸收峰和 1800 cm^{-1} 左右水的吸收峰都很小。同 CoPt-a 纳米粒子上得到的结果相比,我们发现,CoPt-b 纳米粒子上吸附态 CO 的谱峰强度明显要强很多,这与两者在固/液界面得到的反射红外结果一致。

需要指出的是,我们在固/液界面得到的结果光谱是正向的谱峰,而在固/气界面得到结果光谱的是负向的谱峰。其实两者是一致的,差别在于,在固/气界面我们是采用(3-2)式来进行差减,结果光谱表示为吸收光谱。如果我们采用(2-3)式来差减在固/气界面上得到的光谱,结果光谱也是和在固/液界面一样的正向谱峰。

比较固/液和固/气界面上 CO 在一维 CoPt 纳米粒子上的红外吸收谱可以知道,吸附态 CO 在固/液和固/气界面上的振动频率有一定的差别,这在以前的实验体系曾观察到。在固/气界面上 CO 的振动频率比在固/液界面上要高。除了振动频率有差异之外,在固/液和固/气界面,吸附态 CO 在一维 CoPt 纳米粒子上的红外吸收表现出相同的规律,均表现出异常红外效应,并且都与基底无关。说明这种异常红外效应是一维 CoPt 纳米粒子本身的性质。

前期的研究表明,在单分散的 Pt、Pd 纳米粒子上给出正常增强红外吸收,同时限域在分子筛孔道内的 Pd 纳米粒子给出增强红外吸收 [44],而团聚态的 Pt、Pd 纳米粒子给出异常红外效应 [8-9]。以前发现的异常红外效应都是在通过电化学方法制备的铂族金属、铁族金属及其合金纳米结构薄膜上得到的。STM 及 SEM 表征结果指出,这些纳米结构薄膜都是由大量纳米粒子紧密堆积形成的,团聚态的 Pt 或 Pd 纳米粒子在结构上与这些纳米薄膜相似,因此也给出异常红外效应。一般认为,分散态的纳米粒子是相互独立的,它们之间的作用力很弱,可以忽略不计,当它们发生团聚时,纳米粒子之间就有很强的相互作用,它们的电子结构会发生变化从而产生共振现象,如表面等离子体共振,这些电子结构和物理性质的变化可能会最终导致它们红外光学性能的变化 [45]。

在本章中,我们得到的一维链状 CoPt 纳米粒子类似于团聚态的结构,一维链状结构是通过 Co 纳米粒子的磁性将小的纳米粒子连在一起的,这些小的纳米粒子之间存在较强的相互作用。同时,小的纳米粒子与吸附态 CO 之间同样有较强的相互作用,与团

聚态的纳米粒子类似, 因此给出异常红外效应。本章首次将异常红外效应的研究由最初的二维纳米结构薄膜和三维纳米粒子拓展到一维结构纳米粒子, 这些研究有助于对纳米材料特殊光学性质有更深入的认识, 同时对解释异常红外效应的本质具有重要意义。

3.4 本章小结

本章采用化学还原结合电位置换法制备了两种一维链状结构的 CoPt 纳米粒子, 一种为实心结构, 另一种为空心结构。采用 TEM、SEM、EDX、XRD 等手段对它们的结构和组成进行了分析, 对比研究了它们的磁学性能、电催化性能和红外光学性能, 首次在这种一维链状结构纳米粒子上发现异常红外效应, 并对这种特殊红外光学性能进行了探讨。主要结论如下:

(1) 用 NaBH_4 为还原剂, PVP 做保护剂, 先合成出 Co 纳米粒子, 再利用电位置换法得到一维链状结构的 CoPt-a 纳米粒子。TEM、XRD、EDX 等分析表明, 产物为 fcc 面心立方结构, 其表面主要由 Pt 纳米颗粒组成, 组成为 $\text{Pt}_7\text{Co}_{93}$ 。增加还原剂 NaBH_4 的量, 可以得到另外一种空心结构的 CoPt-b 纳米粒子, 通过对反应机理的分析, 能很好地解释两种不同结构纳米粒子产生的原因。

(2) 磁性测试结果表明, CoPt-a 和 CoPt-b 均表现出超顺磁性行为, 即在 5 K 时表现出铁磁性, 在 300 K 时表现出超顺磁性。两种纳米材料的阻塞温度分别为 10.0 K 和 9.0 K。5 K 时得到的矫顽力分别为 520 Oe 和 740 Oe。CoPt-a 和 CoPt-b 纳米粒子的组成、尺寸和结构的差异是引起他们磁学性能差异的主要原因。

(3) 在 0.1 M H_2SO_4 溶液中, 用 CV 对本体 Pt 电极、CoPt-a/GC 和 CoPt-b/GC 电极以及 CO 在其表面的电化学氧化特征进行了研究。结果表明, CoPt-a/GC 和 CoPt-b/GC 电极上均表现出金属 Pt 的电化学特征, 与本体 Pt 电极相比, CO 在 CoPt-a/GC 和 CoPt-b/GC 电极上的氧化电位降低, 表现出更好的电催化活性, 而且 CoPt-b 对 CO 氧化的活性比 CoPt-a 更高。

(4) 采用 CV 法研究了两种不同结构的 CoPt 纳米粒子和商业化 Pt/C 催化剂对甲醇的电催化氧化性能。结果表明, 三种催化剂对甲醇的起始氧化电位基本相同, 虽然 CoPt 纳米粒子对甲醇氧化的氧化峰电位略正于商业 Pt/C 催化剂, 但 CoPt-b 纳米粒子对甲醇氧化的峰电流密度明显要高于 CoPt-a 纳米粒子和商业 Pt/C 催化剂, 是商业 Pt/C 催化剂的 1.9 倍, 是 CoPt-a 纳米粒子的 1.7 倍, 循环稳定性与商业 Pt/C 催化剂相当。结合文献

和实验结果, 将 CoPt-b 纳米粒子对甲醇氧化具有较好催化活性的原因在于 Co 元素的加入改变了 Pt 的晶体结构。同时, CoPt 纳米粒子在循环伏安过程中发生去合金化过程, Co 溶出后生成更多的 Pt 的活性位, 为甲醇氧化增加了更多的空间反应位点。而且空心结构的 CoPt 纳米粒子具有更大的比表面积, 同样能促进甲醇氧化。

(5) 以 CO 为探针分子, 在固/液界面用 SPAFTIRs 和 MSFTIRs 方法对一维 CoPt 纳米粒子电极进行了原位红外光谱研究。结果指出, CO 吸附在 CoPt-a 和 CoPt-b 纳米粒子上时, 吸附态 CO 谱峰方向发生了倒反, 谱峰强度增强, 半峰宽变宽, 明显表现出异常红外效应。CoPt-a 和 CoPt-b 纳米粒子在组成和结构上的差异是造成其红外谱峰特征参数差异的主要原因。我们在中等反射率的基底(GC 电极)和高反射率基底(Au 电极)上均获得同样的结果, 证明反射基底对纳米粒子的光学性能没有影响, 只是改变了一些红外谱峰特征参数的大小。这是首次将异常红外效应的研究从二维 Pt 族金属纳米薄膜拓展到一维纳米材料, 进一步验证了异常红外效应是低维纳米材料的一种特殊红外光学性能。

(6) 在固/气界面对一维 CoPt 纳米粒子的性质进行了红外反射光谱研究。结果表明, 在一维 CoPt 纳米粒子上得到的吸附态 CO 和气相 CO 的谱峰方向一致, 同样表现出异常红外效应, 与在固/液界面上得到的结果一致。

参考文献

- [1] A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang, Enhancement of the infrared-absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45: 201-204.
- [2] M. Osawa, Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy [J], *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, 70: 2861-2880.
- [3] G. Q. Lu, S. G. Sun, L. R. Cai, S. P. Chen, Z. W. Tian, K. K. Shiu, In situ FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO, SCN⁻ and Poly(o-phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin films of Pt, Pd and Rh: The abnormal infrared effects (AIREs) [J]. *Langmuir*, 2000, 16(2): 778-786.
- [4] G. Orozco, C. Gutierrez, Adsorption and electro-oxidation of carbon monoxide, methanol, ethanol and formic acid on osmium electrodeposited on glassy carbon [J], *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 484(1): 64-72.
- [5] A. E. Bjerke, P. R. Griffiths, W. Theiss, Surface-enhanced infrared absorption of CO on platinized platinum [J], *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1359-1368.
- [6] Y. Zhou, H. Uchida, M. Watanabe, Oxidation of carbon monoxide at a platinum film electrode studied by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated reflection technique [J], *Langmuir*, 1999, 15: 8757-8764.
- [7] M. Kroner, A. O. Govorov, S. Remi, B. Biedermann, S. Seidl, A. Badolato, P. M. Petroff, W. Zhang, R. Barbour, B. D. Gerardot, R. J. Warburton, K. Karrai, The nonlinear Fano effect [J], *Nature*, 2008, 451(17): 311-314.
- [8] W. Chen, S. G. Sun, Z. Y. Zhou, S. P. Chen, IR optical properties of Pt nanoparticles and their agglomerates investigated by in situ FTIRS using CO as the probe molecule [J], *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 9808-9812.
- [9] 姜艳霞, 陈卫, 廖宏刚, 金兰英, 孙世刚, 钯纳米粒子及其团聚体特殊红外性能的 CO 分子探针红外光谱, *科学通报*, 2004, 49(14): 1363-1367.
- [10] 韩庆艳, 顾正飞, 成钢, 赵家成, 黄治峰, 高宝杰, Co-Pt 永磁合金薄膜的研究进展 [J], *电工材料*, 2007, 3: 30-35.
- [11] M. Yamada, M. Maesaka, M. Kurihara, M. Sakamoto, M. Miyake, Novel synthetic approach to creating PtCo alloy nanoparticles by reduction of metal coordination nano-polymers [J], *Chem. Commun.*, 2005: 4851-4853.
- [12] G. Chen, D. Xia, Z. Nie, Z. Wang, L. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Facile synthesis of CoPt hollow

sphere electrocatalyst [J], *Chem. Mater.*, 2007, 19: 1840-1844.

[13] J. I. Park, J. Cheon, Synthesis of “solid solution” and “core-shell” type cobalt-platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reaction [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5743-5746.

[14] J. Choi, S. J. Oh, H. Ju, J. Cheon, Massive Fabrication of free-standing one-dimensional Co/Pt nanostructures and modulation of ferromagnetism via a programmable barcode layer effect [J], *Nano Lett.*, 2005, 5(11): 2179-2183.

[15] Y. Peng, T. Cullis, G. Moebus, X. Xu, B. Inkson, Nanoscale characterization of CoPt/Pt multilayer nanowires [J], *Nanotechnology*, 2007, 18(48): 485704-485711.

[16] Z. Zhang, D. A. Blom, Z. Gal, J. R. Thompson, J. Shen, S. Dai, High-yield solvothermal formation of magnetic CoPt alloy nanowires [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 7528-7529.

[17] Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Metal nanostructures with hollow interiors [J], *Adv. Mater.*, 2003, 15(7-8): 641-646.

[18] H. P. Liang, H. M. Zhang, J. S. Hu, Y. G. Guo, L. J. Wan, C. L. Bai, Pt hollow nanoparticles: facile synthesis and enhanced electrocatalysts [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 1540-1543.

[20] Y. Vasquez, A. K. Sra, R. E. Schaak, One-pot synthesis of hollow superparamagnetic CoPt nanospheres [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12504-12505.

[21] J. N. Soderberg, A. H. C. Sirk, S. A. Campbell, V. I. Biris, Oxygen reduction by sol-derived Pt/Co-based alloys for PEM fuel cells [J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(10): A2017-2022.

[22] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt [J], *Science*, 2001, 291, 2115-2117.

[23] S. L. Tripp, S. V. Pusztay, A. E. Ribbe, A. Wei, Self-assembly of cobalt nanoparticle rings [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 7914-7915.

[24] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 1222-1224.

[25] T. Biegler, R. W. Woods, Limiting oxygen coverage on platinized platinum: Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 29: 269-277.

[26] J. Clavilier, D. Armand, Electrochemical induction of changes in the distribution of the hydrogen adsorption states on Pt(100) and Pt(111) surfaces in contact with sulfuric acid solution [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199(1): 187-200.

[27] L. Xiong, A. M. Kannan, A. Manthiram, Pt-M(M=Fe, Co, Ni, and Cu) electrocatalysts synthesized by

- an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells [J], *Electrochem. Commun.*, 2002, 4: 898-903.
- [28] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, Synthesis of tetrahexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J], *Science*, 2007, 316: 762-735.
- [29] N. H. Li, S. G. Sun, S. P. Chen, Studies on the role of oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 430: 57-67.
- [30] N. H. Li, S. G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of the electrooxidation of C-4 alcohols on platinum electrodes in acid solutions- Part I. Reaction mechanism of 1, 3-butanediol oxidation [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 436: 65-72.
- [31] S. G. Sun, Y. Y. Yang, Studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(100), Pt(110), Pt(111), Pt(510) and Pt(911) single crystal electrode [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467(1-2): 121-131.
- [32] K. Shirlaine, S. Peter. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: Modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 12646-12625.
- [33] P. H. Nathan, S. Peter. Efficient oxygen reduction fuel cell electrocatalysis on voltammetrically dealloyed Pt-Cu-Co nanoparticles [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 8988-8991.
- [34] M. Prasanna, S. Ratndee, S. Peter. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes [J], *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(7): 2770-2778.
- [35] S. Peter, K. Shirlaine, G. Jeff. Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles: an experimental and DFT computational analysis [J], *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10(25): 3670-3683.
- [36] A. Bewick, In situ infrared spectroscopy of the electrode/electrolyte solution interphase [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150: 481-493.
- [37] J. G. Love, A. J. Mcquillan, Potential dependent FTIR spectra of carbon monoxide adsorbed at the platinum electrode/absolute methanol solution interface [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 274: 263-270.
- [38] J. W. Russel, J. Overend, K. Scanlon. M. Severson, A. Bewick, Infrared spectrum of carbon monoxide adsorbed on a platinum electrode [J], *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 293-297.
- [39] K. Kunitatsu, H. Seki, W. G. Golden. J. G. Golden. M. R. Philpott, Electrode/electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy [J], *Surf. Sci.*, 1985, 158, 596-608.
- [40] S. G. Sun, A. C. Chen, In situ FTIRS features during oxygen adsorption and carbon monoxide oxidation at a platinum electrode in alkaline solution [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 323: 319-328.
- [41] S. G. Sun, Y. Lin, Kinetics aspects of oxidation of isopropanol on Pt electrode investigated by in situ

time-resolved FTIR spectroscopy [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 375: 401-404.

[42] R. Ortiz, A. Cuesta, O. P. Márquez, J. Márquez, J. A. Méndez, C. Gutiérrez, Origin of the infrared reflectance increase produced by the adsorption of CO on particulate metals deposited on moderately reflecting substrates [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 465: 234-238.

[43] C. Pecharromán, A. Cuesta, C. Gutiérrez, Calculation of adsorption-induced differential external reflectance infrared spectra of particulate metals deposited on a substrate [J], *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 563: 91-109.

[44] Y. X. Jiang, W. Z. Weng, D. Si, S. G. Sun, FTIR studies of zeolite matrix effects on the properties of palladium clusters confined in the supercages of NaX and NaY [J], *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 7637-7342.

[45] 陈卫, 厦门大学博士学位论文 [D], 2003.

第四章 单分散 NiPt 纳米粒子的合成及其红外光学性能

4.1 引言

NiPt 纳米粒子是一种具有多用途的材料。由于 Ni 纳米粒子的铁磁性, NiPt 纳米粒子表现出特殊的磁学性能, 是一种潜在的信息储存材料 [1]; 在燃料电池中, NiPt 纳米粒子被广泛应用作阳极催化剂氧化甲醇等有机小分子 [2-5], 或者作为阴极氧还原催化剂 [6-10], 均表现出比单金属 Pt 更好的催化性能。同时, NiPt 纳米粒子也是催化制氢的一种重要催化剂 [11]。但 NiPt 纳米粒子的合成, 尤其是单分散 NiPt 纳米粒子的合成却很少报道 [12-13], 很重要的一个原因在于单分散 Ni 纳米粒子很难通过常用的还原剂还原其金属盐来得到 [14]。已有的 NiPt 纳米粒子的合成中均发现, 在合成过程中生成的 Pt 纳米粒子对 Ni 盐的还原具有较明显的催化作用 [12-13]。

类 Fano 红外效应是纳米材料特殊红外光学性能中的一种 [15], 我们组 [16-18] 及其它研究小组 [19-21] 在特定的纳米结构体系上均有发现类 Fano 红外效应, 其特征表现在吸附在特定纳米结构的金属薄膜上的 CO 在红外光谱中给出双极形状谱峰, 是处于正常红外吸收到异常红外效应的过渡阶段。在 Pt、Ru、Pd、Rh、Ni、Co 等金属薄膜以及 NiPt 合金纳米薄膜上 [22] 均能观察到类 Fano 红外效应, 而且在不同反射率基底上也能观察到类 Fano 红外效应, 说明类 Fano 红外效应同 SEIRA、AIREs 一样, 是低维纳米材料一种特殊红外光学性能, 具有普遍性。同时我们注意到, 前面得到的类 Fano 红外效应基本都是在二维金属纳米薄膜上得到的, 而这些金属纳米薄膜是由一定大小和形状的纳米粒子组成的。因此, 在这些纳米粒子上也应该能观察到类 Fano 红外效应。

本章首次将电位置换法应用到 NiPt 纳米粒子的合成, 制备了单分散的 NiPt 纳米粒子。改变温度得到实心 and 空心两种不同结构的纳米粒子, 其粒径和组成亦可以通过温度和反应物比例来调控。采用 TEM、XRD、EDX、XPS 等手段对它们的结构和组成进行了表征。在实验的基础上, 提出了其合成机理。磁性测试结果指出, 制得的 NiPt 纳米粒子表现出超顺磁性。以 CO 为探针分子, 采用电化学原位红外光谱研究了 NiPt 纳米粒子的红外光学性质。结果表明, 单分散的 NiPt 纳米粒子在中等反射率的玻碳基底和高反射率的金基底上均给出类 Fano 红外效应。

4.2 NiPt 纳米粒子的合成与表征

4.2.1 NiPt 纳米粒子的制备

NiPt 纳米粒子通过电位置换法制备。9.5 mg 氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 200 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于 40 mL 水, 磁力搅拌, 温度控制在 60 °C, 超声 25 分钟, 同时通入高纯氮气 15 分钟。然后逐滴加入新制的硼氢化钠(NaBH_4)溶液 (20 mg 溶于 30 mL 水), 溶液由淡红色变为浅黑色, 表明有 Ni 纳米粒子生成。当 NaBH_4 溶液滴加完后, 迅速滴加新制的氯铂酸钾 ($\text{K}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液 (38.9 mg 溶于 30 mL 水), 滴加完后, 继续反应 1 ~ 2 小时。离心分离, 反复洗涤多次, 得到的产物重新分散于超纯水中。通过改变反应物的比例、反应体系的温度和反应前驱体的滴加顺序, 我们可以得到其它不同结构的 NiPt 纳米粒子。

4.2.2 NiPt 纳米粒子的表征

图 4-1 为 NiPt 纳米粒子在不同放大比例的 TEM 图。图 4-1a 指出, 得到的 NiPt 纳米粒子是球形结构, 呈单分散分布, 粒径统计给出产物的平均粒径约为 52.2 nm (图 4-1a 中的插图), 但大小分布不是很均匀。图 4-1b 是纳米粒子放大的 TEM 图, 可以观察到, 纳米粒子是一种实心结构, 表面比较光滑, 周围不存在其它小的纳米粒子, 说明产物很单一, 主要为 NiPt 纳米粒子, 并没有发生其它的反应。NiPt 纳米粒子的选区电子衍射图如图 4-1(b)中的插图所示, 可以观察到, 这种纳米粒子是一种面心立方多晶结构, 从里往外的衍射环分别对应于 Pt 的 {111}, {200}, {220}, {311} 和 {222} 晶面, 将在下面的 XRD 表征中得到证实。

图 4-2a 为 NiPt 纳米粒子的 XRD 图。在 40.1°, 46.3°, 67.7° 和 81.9° 的衍射峰分别对应于 Pt 的 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面。图 4-2a 中并没有观察到单质 Ni 对应的 XRD 衍射峰, 说明产物不含 Ni 单质物种, 为 NiPt 合金纳米粒子。同时, 与标准 Pt(JCPDS NO. 04-0802)的 XRD 谱图相比, (111), (200), (220) 和 (311) 晶面的位置 (39.7°, 46.2°, 67.5°, 81.6°) 均向高衍射角方向有一定的移动, 这是因为 Ni 原子部分取代 Pt 原子的位置, 从而导致晶格收缩, 表现在对应晶面位置朝高衍射角方向移动, 进一步证明产物为 NiPt 合金纳米粒子 [12, 23]。图 4-2b 的 EDX 结果给出, NiPt 纳米粒子的平均组成为 $\text{Ni}_{32}\text{Pt}_{68}$, 与起始原料中 Ni: Pt 原料比 1 : 2 基本保持一致。在 EDX 图中观察到的铜元素和碳元

素归因于喷碳的 TEM 铜网，同样观察到部分氧元素，说明有 NiPt 纳米粒子表面被氧化，这在后面的 XPS 表征中将进一步证实。

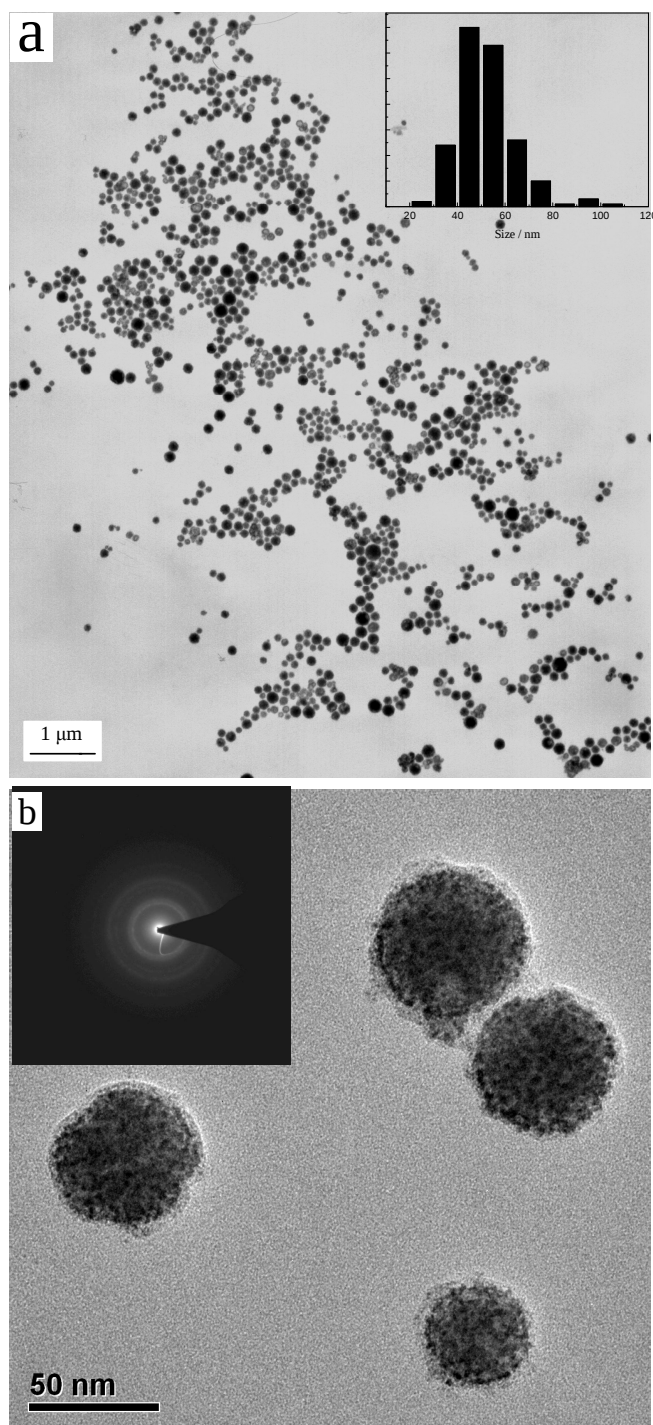


Fig. 4-1 (a) TEM, and (b) high-magnification TEM images of NiPt nanoparticles. The inset to (a) shows size histogram of the nanoparticles. The inset (b) illustrates an electron diffraction pattern

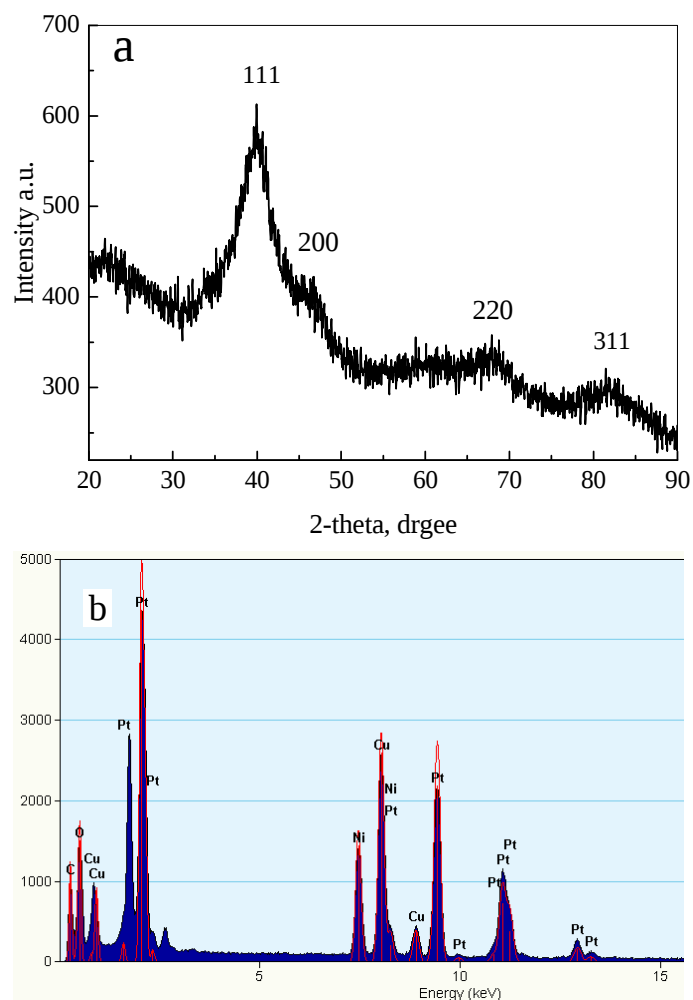


Fig. 4-2 (a) XRD, and (b) EDX patterns of NiPt nanoparticles

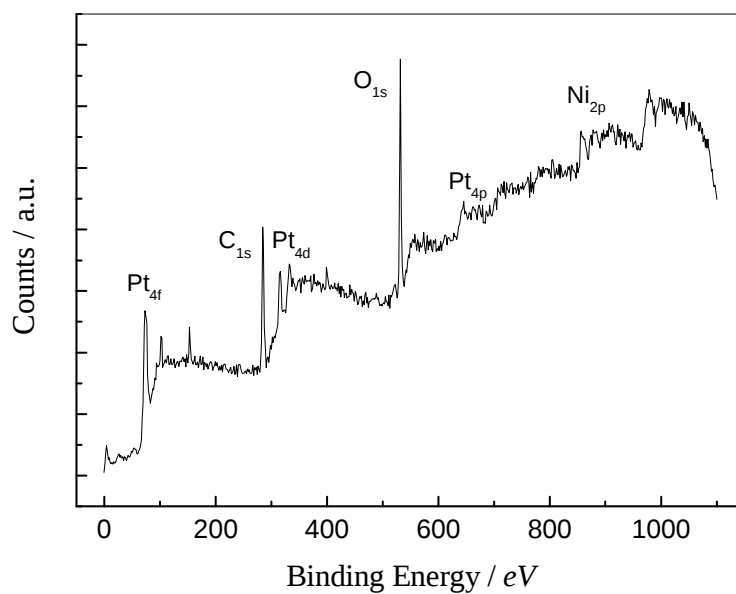


Fig. 4-3 Wide-scan X-ray photoelectron spectrum of NiPt nanoparticles

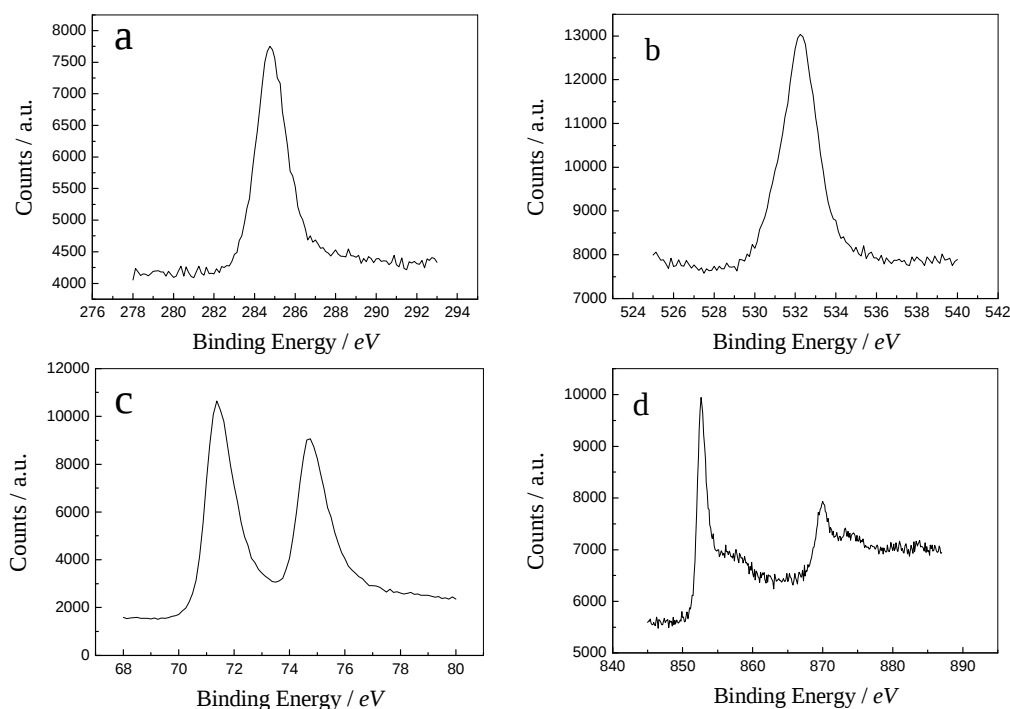


Fig. 4-4 Narrow-scan X-ray photoelectron spectra of (a) C_{1s} , (b) O_{1s} , (c) Pt_{4f} , and (d) Ni_{2p} regions of NiPt nanoparticles

从图 4-3a 中的 XPS 全谱可以看出,除了产物 Pt_{4p} 、 Pt_{4f} 、 Pt_{4d} 和 Ni_{2p} 的电子结合能谱峰外,还有 C_{1s} 和 O_{1s} 的电子结合能谱峰,并没有检测到其它杂质峰存在。图 4-4(a-d) 给出 C_{1s} 、 O_{1s} 、 Pt_{4f} 和 Ni_{2p} 局部的 XPS 谱图。测得 C_{1s} 的电子结合能谱峰位于 284.7 eV, 与 C_{1s} 的标准 XPS 电子结合能 284.5 eV 差 0.2 eV, 因此得到的 XPS 数据均需要进行校正才能做进一步拟合。

图 4-5 给出经过拟合之后得到的 Pt_{4f} 和 Ni_{2p} 的 XPS 谱图。图 4-5a 为 Pt_{4f} 的 XPS 拟合谱图。71.1 eV 处(峰 1) 和 74.4 eV 处(峰 3)的谱峰归属于零价的 Pt, 与纯 Pt 相比, 电子结合能谱峰朝低电子能方向有一定的移动, 意味着 Ni 的加入改变了 Pt 的电子结构, 形成了 NiPt 合金 [2]。72.6 eV 处(峰 2)和 75.8 eV 处(峰 4)的谱峰分别归属于二价的 Pt 物种 PtO 和 $Pt(OH)_2$ 。XPS 谱图中谱峰面积对应该物种的含量, 表 4-1 列出了拟合后得到的峰位和峰面积的详细数据。可以得到, 在 NiPt 纳米粒子中, Pt 主要是零价, 同时存在少量二价的 Pt 氧化物 [2, 24]。图 4-4b 为拟合后的 Ni_{2p} 的 XPS 谱图。参照文献, 我们主要分析了 $Ni_{2p_{3/2}}$ 区域的 XPS 谱峰, 852.6 eV、853.7 eV, 855.9、857.5 eV 处的 XPS 谱峰分别对应于 Ni^0 , NiO , $Ni(OH)_2$ 和 $NiOOH$ 物种 [2, 3, 25], 但在 XRD 实验中我们并

没有观察到这些 Ni 的氧化物对应的谱峰, 说明它们是以无定形态存在的 [3]。同样, 零价的 Ni 还是占多数, 但氧化物占有相当的比例, 除了上面这些 Ni 物种的 XPS 峰外, 同时还存在两个卫星峰, 这在 NiPt 纳米粒子中是比较常见的 [26]。

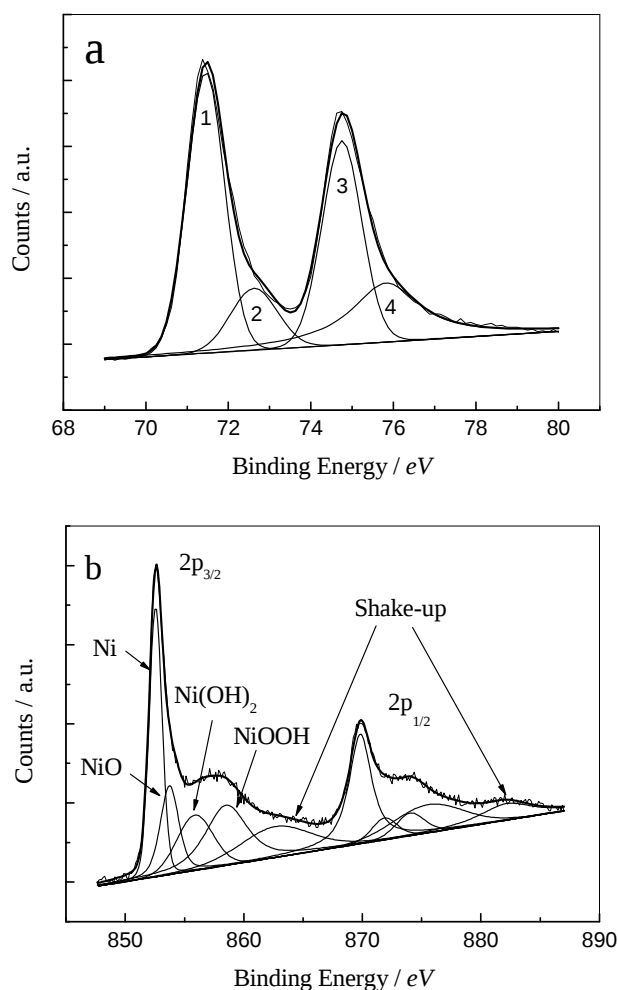


Fig. 4-5 XPS spectra (a) Pt_{4f}, and (b) Ni_{2p} regions of NiPt nanoparticles

Table 4-1 List of XPS parameters of Ni_{2p3/2} and Pt_{4f} obtained from Fig. 4-5

	Position (eV)	Area		Position (eV)	Area
Ni _{2p3/2}	852.6	9758.9	Pt _{4f}	71.1	9738.5
	853.7	5126.0		74.4	7570.5
	855.9	5423.0		72.6	2664.3
	857.5	8573.8		75.8	5615.9