

CoPt 纳米棒异常红外光学性能研究

周新文^{1*}, 张荣华¹, 姜艳霞², 孙世刚^{2*}

1. 三峡大学化学与生命科学学院化学系, 湖北 宜昌 443002

2. 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 采用原位模板结合化学还原法制备了一维 CoPt 纳米棒, 扫描电子显微镜 (SEM) 结果表明 CoPt 纳米棒平均直径为 166.3 nm, 长度在 1.0~5.0 μm 之间。以 CO 为探针分子, 在固/气界面研究了 CoPt 纳米棒的红外光学性质, 并同本体 Pt 电极进行对比分析。原位固/气红外光谱结果表明, 吸附态 CO(CO_{ad}) 在本体 Pt 上为正常红外吸收, 而 CoPt 纳米棒在 GC 基底上表现出异常红外效应 (AIREs), 当 CoPt 纳米棒负载到高反射率的金基底上可以得到相同的结论, 说明 CoPt 纳米棒表现出异常红外效应是有材料本身的性质, 与反射基底无关。论文从固/气界面进一步验证了一维纳米材料的异常红外效应, 有助于加深对低维纳米材料异常红外光学性能的理解。

关键词 CoPt 纳米棒; 原位红外光谱; 固/气界面; 异常红外效应

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2606-05

引言

纳米材料在光、电、磁、催化等方面表现出不同于本体材料的独特性能, 这些独特性能与纳米材料的形貌、粒子大小和组成等密切相关。因此, 纳米材料的控制合成是纳米科学中一个很重要的研究方向^[1,2]。表面增强红外吸收 (SEIRA)^[3,4]、异常红外效应 (AIREs)^[5-7] 和类 Fano 红外效应^[8,9] 等光学性质是低维纳米材料表现出的主要的特殊红外光学性能。其中异常红外效应 (AIREs) 主要是在 Pt 族 (Pt, Pd 等)、币族 (Au, Ag 等) 和 Fe 族 (Fe, Co, Ni 等) 二维金属纳米薄膜及其合金上发现的, 在零维的 Pt 和 Pd 等纳米粒子上也能观察到异常红外效应^[10,11]。一维棒状纳米材料是低维纳米材料的一种, 但它的红外光学性质的报道却很少。因此, 研究一维纳米材料的异常红外光学性质不仅对低维纳米材料特殊红外光学性质具有重要价值, 而且对于深入研究纳米材料的结构、组成与其特殊性能之间的关系同样具有重要意义。

前期工作表明, 一维 CoPt 纳米棒在固/液界面上表现出异常红外光学特征^[12]。但是在电化学固/液界面中, 电极电位的大小、双电层厚度和固/液界面其他物种的共吸附等因素可能会影响 CO 分子在电极上的吸附特征。在固/气界面上则不存在这些影响因素。本论文以 CO 为分子探针, 系统

研究了在固/气界面下一维 CoPt 纳米棒的红外光学性能。

1 实验部分

1.1 CoPt 纳米棒的合成及电极的制备

采用原位模板法合成一维 CoPt 纳米棒^[12]。详细实验步骤如下: 8.5 mg 氯化钴和 200 mg 聚乙烯吡咯烷酮加入到 60 mL 超纯水中, 超声 15 min, 磁力搅拌, 温度控制在 30 $^{\circ}\text{C}$ 。为了防止 Co 纳米粒子的氧化, 整个实验过程中通入高纯氮气保护。20 mg NaBH₄ 溶于 25 mL 超纯水得到新鲜的硼氢化钠溶液, 将得到的硼氢化钠溶液逐滴加入到上述体系中, 可以观察到溶液逐渐变成浅黑色, 意味着生成了 Co 纳米粒子。滴加完硼氢化钠溶液后, 迅速加入氯铂酸钾溶液 (32.8 mg 溶于 40 mL 超纯水), 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温 2 h。产物经洗涤离心分离后重新分散于超纯水中备用。得到的产物滴加到玻碳电极 (GC) 和金电极 (Au) 上, 制得的工作电极分别记为 CoPt/GC 和 CoPt/Au。

1.2 试剂及测试仪器

电化学实验在三电极体系电解池中进行, 辅助电极为铂黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 电解质为 0.1 mol \cdot L⁻¹ H₂SO₄ 溶液。电化学实验前通高纯氮气 15 min 以除去溶液中氧。电化学原位红外光谱主要包括自制红外反射

收稿日期: 2010-08-11, 修订日期: 2011-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20833005, 21021002) 和三峡大学人才启动基金项目 (KJ2009B003) 资助

作者简介: 周新文, 1980 年生, 三峡大学化学与生命科学学院化学系讲师 e-mail: xwzhou@ctgu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: sgsun@xmu.edu.cn

电解池、Nexus 870 FTIR 光谱仪 (Nicolet)、配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 PARC-263 型恒电位仪 (美国 EG&G 公司)。所有电化学和红外光谱实验均在室温下进行。

1.3 固/气界面红外反射光谱

固/气界面红外反射光谱体系中没有电解液存在, 因此不能对工作电极施加电位, 为了排除水的红外吸收的影响, 要求电解池和电极必须干燥。采用如下实验程序来采集固/气界面红外反射数据: (1) 电极的活化。将工作电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中, 在 $-0.25 \sim 1.20 \text{ V}$ (电位均是相对于饱和甘汞电极) 之间进行循环伏安扫描, 得到基本稳定的曲线后将电极吹干备用; (2) 组装电解池和电极。将活化后的电极放入电解池, 密封; (3) 背景光谱 (R_b) 的采集。往电解池中通入高纯 N_2 , 同时采集单光束反射背景光谱; (4) 探针分子的吸附。调节电极与窗片的距离使红外光的反射强度最大, 停止通氮气, 通入 CO 约 15 min 左右使 CO 分子能够在电极表面达到饱和和吸附; (5) 研究光谱 (R_s) 的采集。15 min 后, 关闭 CO 阀门, 然后打开 N_2 阀门, 缓慢通入 N_2 , 通 N_2 的同时采集单光束反射光谱。按式 (1) 计算得到最终的结果光谱, 即样品的吸收光谱。按照式 (1) 计算得到的结果光谱中, 吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{ad}})$ 和电极与窗片之间的的气态 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{g}})$ 的红外吸收均应给出正向谱峰, 表现出正常的红外吸收。

$$A = -\log(R_s/R_b) \quad (1)$$

2 实验结果与讨论

图 1 是 CoPt 纳米棒在玻碳电极 (GC) 上不同放大比例的 SEM 图。图 1(a) 表明得到了大量纳米材料, 从放大的 SEM 图 [图 1(b)] 中可以清楚看出, 纳米粒子是单分散的, 呈一维链状结构, 纳米链之间并没有发生团聚, 只是简单的堆积。

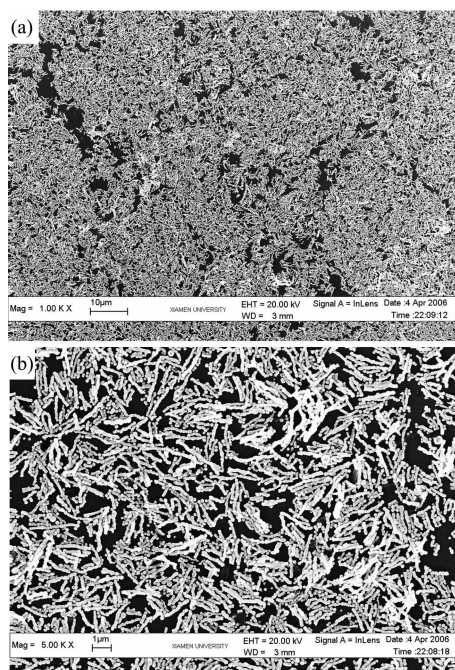


Fig. 1 SEM images of CoPt nanorods on GC electrode

CoPt 纳米棒平均直径为 166.3 nm, 长度在 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 之间。图 1 中还能观察到少量球形纳米粒子的存在, CoPt 纳米棒的产率在 95% 以上。

图 2 为 CoPt/GC 电极在固/气界面得到的一系列结果光谱, 其中图 2(a) 光谱分辨率为 2 cm^{-1} , 图 2(b) 光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。图 2(a) 中 2119 和 2172 cm^{-1} 处的正向吸收峰, 归属于 CoPt/GC 电极与红外窗片之间气相 CO 的 P 和 R 线

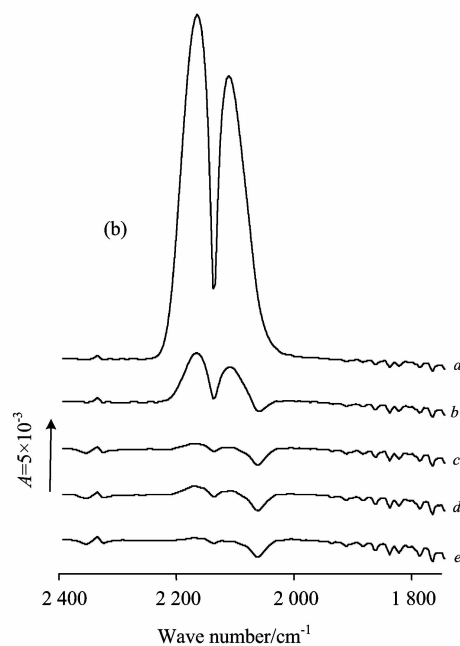
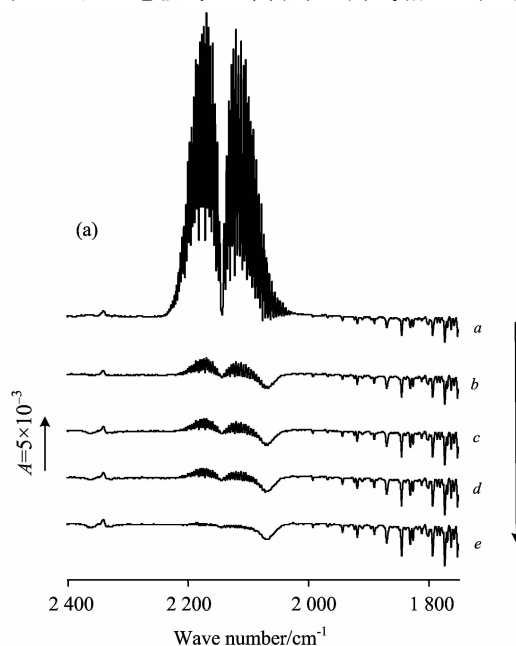


Fig. 2 Absorption FTIR spectra at solid/gas interfaces and at different purging time of N_2 recorded on CoPt/GC electrode

Spectral resolution: (a); 2 cm^{-1} ; (b); 8 cm^{-1}

Purging time of N_2 a; 1 min; b; 5 min;

c; 10 min; d; 20 min; e; 30 min

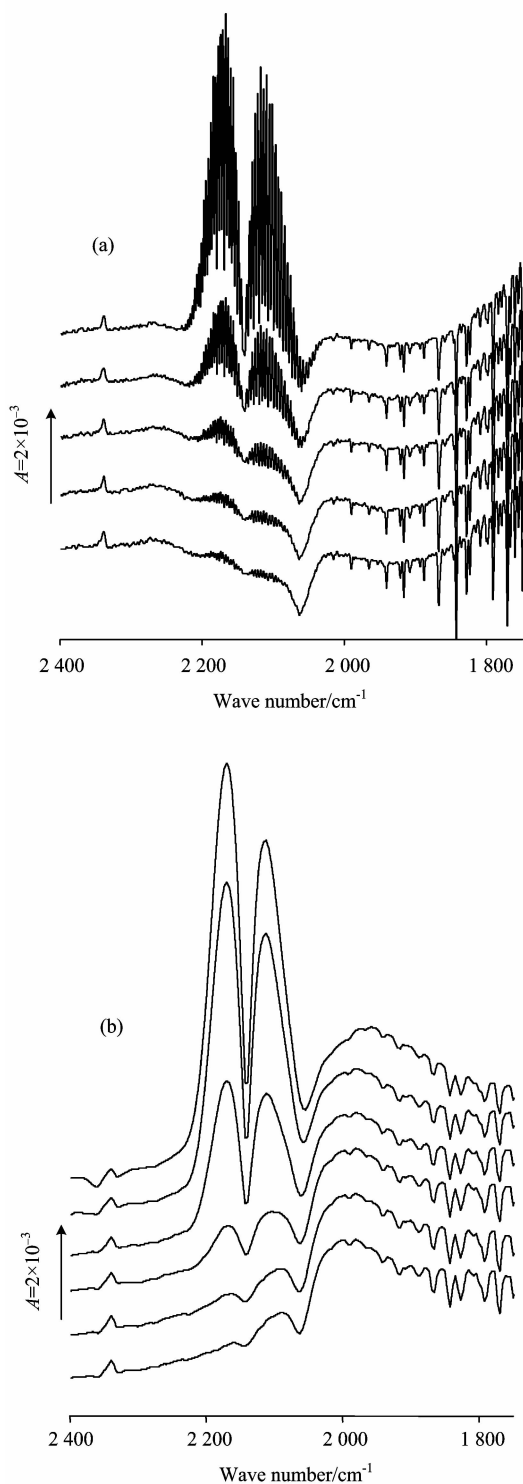


Fig. 3 Absorption spectra recorded on CoPt/Au electrode at solid/gas interfaces under the same conditions
Spectral resolution: (a): 2 cm^{-1} ; (b): 8 cm^{-1}

吸收峰(CO_g)。图 2(a)中光谱 *a* 到光谱 *e*, N_2 气通入时间逐渐增加, 明显可以观察到 $2\ 119$ 和 $2\ 172\text{ cm}^{-1}$ 处气相 CO 吸收峰的强度逐渐减小。同时, 在 $2\ 092\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个负向吸收峰, 该吸收峰归属于吸附在 CoPt 纳米棒表面吸附态 CO

(CO_L)吸收峰。从光谱 *a* 到光谱 *e* 随着 N_2 气通入时间逐渐增加, CO_g 吸收峰强度逐渐减弱, 而 CO_L 吸收峰强度基本保持不变。更为明显的差别在于, 气相 CO_g 是正向的谱峰, 而吸附态 CO_L 是负向的谱峰, 即表现出异常红外效应。如图 2 (b)所示, 当光谱分辨率为 8 cm^{-1} , 可以得到同样的结果。另外, 图 2 中 $1\ 850\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰是水的吸收峰, $2\ 350\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰是气相 CO_2 的吸收峰。

玻碳电极(GC)的反射率属于中等, 而金电极(Au)属于高反射率基底。低维纳米材料异常红外光学特征可能会受到基底的影响^[13,14]。为了排除基底对结果的影响, 研究了一维 CoPt 纳米棒在 Au 电极上的红外光学性质。相同条件下 CO 分子吸附在 CoPt/Au 电极上的结果光谱如图 3 所示, 其中图 3(a)分辨率为 2 cm^{-1} , 图 3(b)分辨率为 8 cm^{-1} 。结果表明, CO 吸附在 CoPt/Au 电极上和 CoPt/GC 电极上得到的结果完全一致, 同样表现出异常红外效应。说明一维 CoPt 纳米棒表现出异常红外光学性质是材料本身的性质, 与反射基底无关。

图 4 是 CoPt/GC 电极、CoPt/Au 电极和本体 Pt 电极上在固/气界面上得到的结果光谱, 光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。由于 CO 在本体 Pt 电极上的红外吸收谱峰强度很弱, 为了方便比较, 图 4c 中本体 Pt 电极上的结果光谱强度放大了一倍。可以看出吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_{ad})$ 在本体 Pt 电极上给出正向红外吸收峰, 表现出正常红外吸收特征。而在 CoPt/GC 和 CoPt/Au 电极上均给出负向吸收峰, 表现出异常红外效应。除了吸附态 CO_L 吸收峰方向发生倒反之外, CO_L 在一维 CoPt 纳米棒上的吸收峰强度明显要比在本体 Pt 上强。

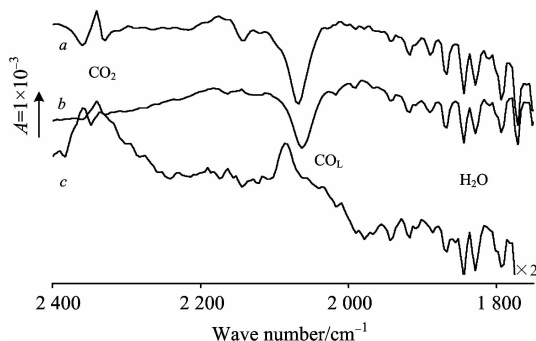


Fig. 4 Absorption spectra recorded on a CoPt/GC, b CoPt/Au and c bulk Pt at solid/gas interface
Spectral resolution: 8 cm^{-1}

由于固/气界面和在固/液界面结果光谱的计算公式不同, 在固/液界面上, 吸附态 CO_L 给出正向谱峰, 在固/气界面上给出负向谱峰^[12]。通过比较一维 CoPt 纳米棒在固/液和固/气界面上的红外光学性质可以发现, 在固/气界面上 CO 的振动频率在 $2\ 092\text{ cm}^{-1}$ 处, 比在固/液界面上 ($2\ 077\text{ cm}^{-1}$) 要高^[12]。除了振动频率的差异外, 无论是在在固/液界面还是在在固/气界面, 吸附态 CO_L 在一维 CoPt 纳米棒上均表现出异常红外效应, 并且与基底无关。说明异常红外效应是一维 CoPt 纳米棒自身具有的特殊的红外光学性质。

在零维单分散的 Pt 纳米粒子和 Pd 纳米粒子上, 吸附态

CO₂ 表现出正常的红外吸收, 当 Pd 纳米粒子被限域在分子筛孔道内时则表现出增强红外吸收, 而当 Pt 和 Pd 纳米粒子发生团聚时则表现出异常红外效应^[10, 15]。纳米结构薄膜一般是由大量纳米粒子紧密堆积而成, 铂族金属、钌族金属和铁族金属及其合金纳米结构薄膜上均表现出异常红外效应。团聚态的纳米粒子同样是由很多小的纳米颗粒组成, 在结构上与纳米薄膜类似, 因此也表现出异常红外效应。分散态的纳米粒子之间的作用力相对较弱, 一般可以忽略, 当纳米粒子发生团聚, 由分散态变成团聚态时, 粒子之间的作用力会增强很多。这种增强的作用力会导致物质的电子结构和物理性质发生改变, 产生表面等离子体共振等共振现象, 进而可能会引起它们红外光学性能的改变^[16]。一维 CoPt 纳米棒在固/液界面和固/气界面、在高反射率的金基底和低反射率的玻碳基底上均表现出异常红外效应, 说明一维 CoPt 纳米棒这种异常红外效应是材料本身具有的性质。CoPt 纳米棒是通过 Co 纳米颗粒的磁性连在一起, 这种结构类似于团聚态的纳米材料, CoPt 纳米棒中的小颗粒之间相互作用力很强。

另外, 吸附态 CO 分子与 CoPt 纳米棒及其小颗粒之间同样也有较强的相互作用。这些相互作用可能是 CoPt 纳米棒表现出异常红外效应的主要原因。当然, 要弄清楚低维纳米材料特殊红外光学性质的原因, 还需要做大量的实验和理论工作。

3 结 论

本文运用原位模板法和化学还原法制备了 CoPt 纳米棒, 平均直径为 166.3 nm, 长度在 1.0~5.0 μm 之间。以 CO 分子为分子探针, 在固/气界面研究了其红外光学性质。结果表明, 在低反射率的玻碳基底和高反射率的金基底上, CoPt 纳米棒均表现出异常红外效应(AIREs), 进一步论证了前期在固/液界面得到的结论。本文的研究结果有助于深入认识低维纳米材料特殊红外光学性能, 同时对解释异常红外效应的本质具有重要意义。

References

- [1] Wang Y G, Wang Y Q, Ren J W, et al. J. Solid State Chem., 2010, 183: 277.
- [2] Lee W R, Piao L H, Park C H, et al. J. Colloid Interface Sci., 2010, 342: 198.
- [3] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 201.
- [4] Osawa M. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1997, 70: 2861.
- [5] Lu G Q, Sun, S G, Cai L R, et al. Langmuir, 2000, 16(2): 778.
- [6] Orozco G, Gutierrez C. J. Electroanal. Chem., 2000, 484(1): 64.
- [7] Bjerke A E, Griffiths P R, Theiss W. Anal. Chem., 1999, 71: 1359.
- [8] Zhou Y, Uchida H, Watanabe M. Langmuir, 1999, 15: 8757.
- [9] Kroner M, Govorov A O, Remi S, et al. Nature, 2008, 451(17): 311.
- [10] Chen W, Sun S G, Zhou Z Y, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 9808.
- [11] JIANG Yan-xia, CHEN Wei, LIAO Hong-gang, et al(姜艳霞, 陈卫, 廖宏刚, 等). Chin. Sci. Bull. (科学通报), 2004, 49(14): 1363.
- [12] Zhou X W, Zhang R H, Zeng D M, et al. J. Solid State Chem., 2010, 183: 1340.
- [13] Ortiz R, Cuesta A, Márquez O P, et al. J. Electroanal. Chem., 1999, 465: 234.
- [14] Pecharrmán C, Cuesta A, Gutierrez C. J. Electroanal. Chem., 2004, 563: 91.
- [15] Jiang Y X, Weng W Z, Si D, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 7637.
- [16] Su Z F, Sun S G, Wu C X, et al. J. Chem. Phys., 2008, 129: 44707.

Studies on the Anomalous IR Properties of CoPt Nanorods

ZHOU Xin-wen^{1*}, ZHANG Rong-hua¹, JIANG Yan-xia², SUN Shi-gang^{2*}

1. Department of Chemistry, College of Chemistry and Life Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, China
2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract One-dimensional CoPt nanorods were obtained through the galvanic displacement reaction and chemical reduction. The average diameter of the nanorods was measured to be about 166.3 nm and the length was mostly between 1.0 and 5.0 μm obtained from the scanning electron microscopy (SEM) measurement. The IR optical properties of the CoPt nanorods and bulk Pt were investigated by *in situ* FTIR reflection spectroscopy employing CO adsorption as probe reaction at the solid/gas interface. The results of *in situ* FTIR indicated that bulk Pt shows a normal IR optical property and the CoPt nanorods display abnor-

mal infrared effects (AIREs). The authors can obtain the same results whether the CoPt nanorods were loaded on glassy carbon (GC) or Au substrates. These results demonstrated that the AIREs were generated mainly by CoPt nanorods and the influence of the substrate materials can be neglected. The study confirmed that one-dimensional CoPt nanorods show AIREs, and throw a new sense to comprehend the anomalous IR properties observed on low-dimensional nanomaterials.

Keywords CoPt nanorods; *In situ* FTIR; Solid/gas interface; Abnormal infrared effects

(Received Oct. 13, 2010; accepted Feb. 28, 2011)

* Corresponding author

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2012年征订启事

国内邮发代码: 82-68

国外发行代码: M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊,国内统一刊号: CN 11-2200/O4,国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYGFED,国内外公开发行人,大16开本,292页,月刊;是中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版,每期售价40.00元,全年480元。刊登主要内容:激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊,中国科协优秀科技期刊,中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊,中国科技论文统计源刊,“中国科学引文数据库”,“中国物理文摘”,“中国学术期刊文摘”,同时被国内外的CSCD,SCI,AA,CA,Ei,PJK,MEDLINE等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息,中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可证:京海工商广字第8094号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅,若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址:北京市海淀区学院南路76号南院,光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码:100081

联系电话:010-62181070,62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygpfx.com>