

Pt 纳米微粒自组装体系的电化学和原位 FTIR 反射光谱研究

陈 卫, 孙世刚*

厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘 要 用化学还原法制备了铂金属纳米微粒, 透射电子显微镜(TEM)表征纳米 Pt 微粒的平均直径为 2.5 nm。通过二硫醇将 Pt 纳米微粒组装到多晶金电极表面。以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 的氧化还原作为探针反应的电化学研究表明, Au 表面组装二硫醇后抑制了电极/溶液界面的电子传递过程, 而在二硫醇上再组装铂纳米微粒后, 电子传递又可进行。运用电化学 FTIR 反射光谱研究了 Pt 纳米微粒组装电极在酸性介质中 CO 的吸附, 检测到 CO 的线型、桥式吸附态, 分别在 2030 和 1845 cm^{-1} 附近给出红外吸收谱峰, 并且有增强红外效应。此外, 还观察到 Pt 纳米微粒上的 CO 孪生吸附态。红外吸收峰位于 2100 cm^{-1} 附近。

主题词 Pt 纳米微粒; 自组装; 原位 FTIR 反射光谱

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2004)07-0817-03

近年来, 纳米科技迅速发展, 纳米微粒作为纳米材料家族中的重要一员, 备受关注^[1-3]。纳米粒子在光、电、磁、催化等方面具有既不同于大块材料也不同于原子的独特性能。纳米电子学、纳米生物学等领域的发展要求各种电子器件及生物器件的尺寸微小化, 集成度也越来越高, 元件的尺寸将最终发展到纳米尺度。而纳米微粒是构筑纳米结构体系的重要物质单元。因此纳米微粒将在纳米器件发展中占有重要的地位。金属、半导体、生物分子等纳米团簇的自组装是近来纳米科技领域研究的热点之一^[4-6]。本文用化学还原方法合成了金属 Pt 纳米微粒, 利用二硫醇作为连接载体把 Pt 纳米微粒自组装到金基底上, 用电化学和原位红外光谱方法对自组装体系的电化学和红外光谱性质进行了研究。

1 实验

称取适量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于甲醇和水的混合溶液中, 用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作稳定剂, 在剧烈搅拌下逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 得到 Pt 金属纳米微粒。圆盘多晶金电极表面经过研磨、超声及电化学扫描处理后, 首先在 $1, 10$ 癸二硫醇的甲苯溶液中组装一定时间, 然后把修饰有二硫醇的金电极在 Pt 胶体溶液中进行组装。由此可得到铂纳米微粒自组装电极。电化学试验在 XHD 型恒电位仪上(厦门大学化学系)进行, 扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验开始前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧气。红外实验在 Nexus 870 FTIR 光谱仪(Nicolet)上进行, 配备有液氮冷却的 MTE-A 型检测器和 EverGlo™ 红外光源。实验装置参见文献[7]。实

验方法采用多步电位阶跃(MSFTIRS)^[8]。溶液均用 Millipore 超纯水配制。电化学和红外实验的电解质溶液均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 铂纳米微粒的透射电子显微镜及其自组装过程的电化学循环伏安表征

透射电子显微镜(TEM)结果显示制备的 Pt 金属纳米微粒为球形, 微粒的平均直径为 2.5 nm。电子衍射图表明样品为 Pt 多晶微粒。用电化学循环伏安法研究了二硫醇(SS)及 Pt 纳米微粒(Pt_n)自组装膜在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 中的电化学行为。图1分别示出裸金、Au/SS 及 Au/SS/ Pt_n 在

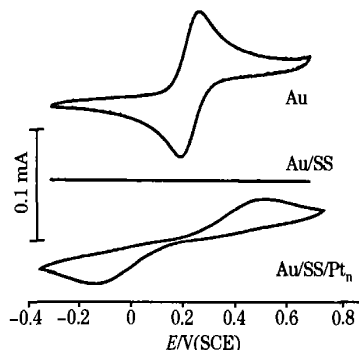


Fig 1 CV curves of Au, Au/SS and Au/SS/ Pt_n electrodes in $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ solution, supporting electrolyte: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

收稿日期: 2002-08-20, 修订日期: 2002-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(20021002, 29833060, 20023001)和教育科学研究基金资助项目

作者简介: 陈 卫, 1973 年生, 厦门大学化学系博士研究生 * 通讯联系人

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 mmol·L⁻¹ Fe(CN)₆^{4-/3-} 的 CV 曲线。可以看到, 金表面组装一层二硫醇后, 氧化还原峰几乎消失, 表明组装的二硫醇抑制了电极/溶液界面的电子传递过程。当二硫醇上再组装 Pt_n 后 Fe(CN)₆^{4-/3-} 的氧化还原峰又出现, 但和裸金的 CV 相比, 峰电位差 $\Delta E_p(E_{pa} - E_{pc})$ 变大, 由 70 mV 变为 660 mV。

2.2 自组装电极的电化学原位红外反射光谱研究

图 2 为 CO 吸附在 Au/SS-Pt_n 电极表面的原位红外反射光谱。可观察到 3 个负向谱峰, 分别位于 2 100, 2 030 及 1 845 cm⁻¹ 附近。通常 CO 在本体 Pt 电极表面吸附主要生成线型吸附态(CO_L) 和少量的桥式吸附态(CO_B) 物种, 分别在 2 070 和 1 860 cm⁻¹ 附近给出红外吸收峰。与此对照, 图 2 光谱中的 2 030 和 1 845 cm⁻¹ 附近的谱峰可分别指认为 CO_L 和 CO_B 的红外吸收, 与吸附在本体 Pt 电极上的光谱特征相比,

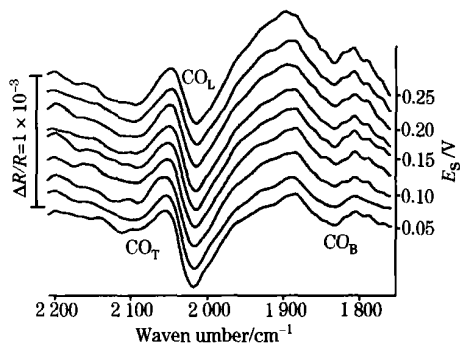


Fig 2 MSFTIR spectra of CO adsorbed on Au/SS-Pt_n electrode, $E_R = 0.9$ V (SCE), E_S is indicated for each spectrum

吸附在 Au/SS-Pt_n 电极上的 CO_L 和 CO_B 红外吸收显著增强。而位于 2 100 cm⁻¹ 附近的谱峰可初步指认为纳米 Pt 粒子上孪生吸附态(CO(CO_T)) 的红外吸收。由以上实验结果给出 Pt 纳米微粒自组装电极及其吸附 CO 的结构模型如图 3 所示。

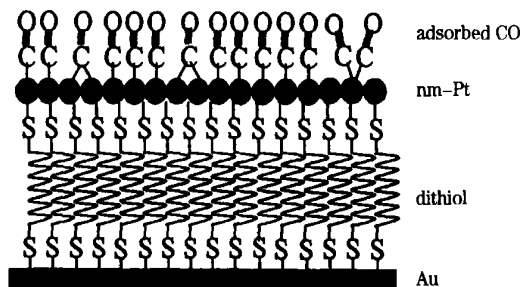


Fig 3 Structural model of self-assembled Pt nanoparticulate electrode

3 结 论

本文用化学还原法制备了 Pt 金属纳米微粒, 平均粒径为 2.5 nm。以二硫醇为连接载体, 用自组装方法把 Pt 纳米微粒组装到 Au 电极上。电化学循环伏安结果表明 Au 表面组装二硫醇后抑制了电极/溶液界面的电子传递过程。从 Pt 纳米微粒自组装电极的原位 FTIR 光谱中不仅观察到 CO 的线型和桥式吸附态, 还观察到了 CO 的孪生吸附态。实验结果表明, 吸附在 Pt 纳米微粒上的 CO 的红外吸收显著增强。由于 Pt 是一种重要的催化材料, 因此本文的研究工作不仅在揭示纳米粒子组装体系的性质上取得了新的结果, 而且对其在催化和电催化中的应用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Kralik M, Biffis A. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, 177: 113.
- [2] Belapurkar A D, Kapoor S, Kulshreshtha S K et al. Mater. Res. Bull., 2001, 36: 145.
- [3] Bonet F, Delmas V, Grugeon S et al. Nanostruct. Mater., 1999, 11: 1277.
- [4] Horswell S L, O'Neil I A, Schiffrin D J. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 941.
- [5] Ohgi T, Sheng H Y, Nejo H. Appl. Surf. Sci., 1998, 130-132: 919.
- [6] Nakanishi T, Ohtani B, Uosaki K. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 1571.
- [7] Sun S G, Yang D F, Tian Z W. J. Electroanal. Chem., 1990, 289: 177.
- [8] Lu G Q, Sun S G, Cai L R et al. Langmuir., 2000, 16: 778.

Self-Assembly and Characterization of Pt Nanoparticles by Electrochemistry and *In-Situ* FTIR Reflection Spectroscopy

CHEN Wei, SUN Shi-gang*

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Pt nanoparticles (Pt_n) were prepared by chemical reduction method. The average dimension of Pt_n is about 2.5 nm in diameter determined from TEM studies. The Pt nanoparticles were then self-assembled on massive Au substrate. The process of self-assembly was investigated

ed with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ for redox probe reaction. The result showed that the dithiol assembled on Au surface is inactive for electron transfer. However after assembly of Pt nanoparticles on the dithiol, the Au/SS-Pt_n electrode becomes conductive again for electron transfer. The adsorption of CO on the Pt nanoparticles self assembled on Au substrate in 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ was studied by using *in situ* FTIR reflection spectroscopy. IR absorption of linear and bridge bonded CO species was observed around 2 030 and 1 845 cm⁻¹ respectively. IR absorption of twin bounded CO adsorbed on the Pt nanoparticles was also observed about 2 100 cm⁻¹. The results illustrated that the IR absorption of CO adsorbed on the Pt nanoparticles has been significantly enhanced. The present study is devoted to revealing the intrinsic properties of self-assembly system of nanoparticles, and is of importance in applications of electrocatalysis as well.

Keywords Pt nanoparticles; Self assembly; *In situ* FTIR reflection spectroscopy

(Received Aug. 20, 2002; accepted Dec. 18, 2002)

(上接 802 页)

名誉主席: 王大珩

大会主席: 毋国光

国际顾问委员会主席: **Arthur H. Guenther**

国际程序委员会主席: 金国藩

国际组织委员会主席: 曹健林

国际顾问委员会

A. H. Guenther, Chair(美国)

毋国光(中国)

Joseph Goodman(美国)

J. Wyant(美国)

Emil Wolf(美国)

Takeshi Namioka(日本)

Eugene G. Arthurs(美国)

T. Y. Lee(美国)

Yuan Rang Shen(美国)

Alex. Vinogradov(俄罗斯)

Yoshiki Ichioka(日本)

Ann Consortini(意大利)

H. J. Tiziani(德国)

Gert von Bally(德国)

Gallieno Denardo(意大利)

Arthru E. Chiou(中国台北)

Emmett Leith(美国)

翁志成(中国)

国际程序委员会

金国藩, Chair(中国)

Zhores I. Alferov(俄罗斯)

曹健林(中国)

Min Gu(澳大利亚)

P. Chavel(法国)

庄松林(中国)

张学军(中国)

Hiroo Kinoshita(日本)

F. T. S. Yu(美国)

D. A. B. Miller(美国)

B. E. A. Saleh(美国)

Nils Abramson(瑞典)

张以谟(中国)

王启明(中国)

龚会兴(中国)

Martin Bastiaans(芬兰)

Christian Dainty(爱尔兰)

Peter Baker(美国)

Ajoy Ghatak(印度)

Maria Garavaglia(阿根廷)

Toyohiko Yatagai(日本)

Maria J. Yzuel(西班牙)

Colin Sheppard(澳大利亚)

Roger A. Lessard(加拿大)

ICO 理事会(2002~2005)

Rene Dandliker, President(瑞士)

Arthur H. Guenther, Past President(美国)

Maria L. Calvo, Secretary(西班牙)

Ari T. Friberg, Associate Secretary(瑞典)

Glenn T. Sincerbox, Treasurer(美国)

Vice presidents

Henri H. Arsenault(SPIE 代表)

Asher A. Friesem(以色列)

Nestor G. Gaggioli(阿根廷)

金国藩(中国)

B. Y. Kim(工业代表)

Malgorzata Kujawinska(波兰)

Giancarlo Righini(意大利)

A. A. Sawchuk(OSA 代表)

Theo Tschudi(EOS 代表)

Gert Von Bally(OWLS 代表)

Ahmadu Wague(LAM Network 代表)

Lingli Wang(荷兰)

Andrew M. Weiner(IEEE/LEOS 代表)

Ichirou Yamaguchi(日本)

Senior Adviser: Pierre Chavel(法国)

IUPAP 执行委员会代表: Y. Petroff(法国)

(下转 836 页)