

DOI: 10.13208/j.electrochem.131163

Artical ID:1006-3471(2014)05-0410-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(5): 410-415

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钴铂合金薄膜的循环伏安电沉积及其异常红外性能研究

陈青松^{1,2}, 郭国聪², 孙世刚^{1*}

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

2. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002)

摘要: 运用循环伏安电沉积在玻碳基底上制得纳米结构钴铂合金薄膜, 扫描电子显微镜和 X-射线能量散射谱研究表明, 钴铂薄膜主要由平均粒径为 139 nm 的纳米粒子组成, 钴和铂的原子比为 3:5. 以 CO 为探针分子, 电化学原位 FTIR 反射光谱研究发现钴铂薄膜具有异常红外效应. 吸附态 CO 发生异常红外吸收, 谱峰比本体钴和铂分别增强了 34 和 43 倍.

关键词: 钴铂合金; 薄膜; 异常红外效应; 原位红外光谱

中图分类号: O646

文献标识码: A

钴铂合金具有良好的抗腐蚀性、高催化活性、高矫顽力和超高存储密度^[1-5], 纳米钴铂合金亦因其众多的特殊性质和潜在的应用而引起广泛的研究兴趣.

作者课题组在研究铂金属薄膜电催化剂表面反应的过程中, 首次发现了异常红外效应(AIREs), 与相应本体金属电极相比, CO 吸附的纳米薄膜电极给出 3 个明显的红外光谱特征, 即谱峰方向发生倒反、谱峰强度显著增强以及谱峰半峰宽增加^[6]. 随后大量的研究发现, 贵金属 Pd^[7]、Rh^[8]、Ru^[9], 非贵金属 Ni^[10]、Co^[11]及合金 PtPd^[12]、CoNi^[13]等也都有异常红外效应. 该异常红外效应与纳米薄膜材料的尺度、结构以及纳米粒子的聚集状态等密切相关. 显然, 研究纳米材料的异常红外效应, 将有助于认识纳米材料特殊光学性能的本质, 拓宽其在电催化、表面分析及传感等领域的应用. 为研究铁系元素与铂族金属纳米合金薄膜的特殊红外光学性能, 本文运用循环伏安电沉积(CV)制得 CoPt 合金纳米薄膜, 以 CO 为探针分子, 结合电化学原位傅里叶变换红外反射光谱(*In situ* FTIR), 获得了纳米 CoPt 合金薄膜异常红外效应的新数据.

1 实验

1.1 试剂与仪器

溶液由优级纯 NaOH, 分析纯 Na₂SO₄、K₂PtCl₆、CoSO₄ 等试剂和超纯水(18.2 MΩ·cm)配制. 电化学实验仪器为 263A 型恒电位仪(EG&G), 原位傅立叶变换红外反射光谱用配有液氮冷却 MCT-A 型检测器的 Nexus870-FTIR 光谱仪(Nicolet)测试, 用 LEO1530 型扫描电子显微镜(SEM, LEO Electron Microscopy Ltd, England)观察薄膜形貌. 玻璃电解池电化学三电极体系由饱和甘汞参比电极(SCE)、镀铂黑铂片(1 cm × 1 cm)对电极、工作电极及电解液组成.

1.2 电极与测试

玻碳基底(GC, $\phi = 6$ mm)依次经 6# 金相砂纸和 5、1、0.3、0.05 μm Al₂O₃ 粉抛光, 超声波清洗, 并于 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液经电化学循环伏安扫描(-0.24 ~ 1.20 V, 50 mV·s⁻¹), 除去表面可能残留的杂质. 而后, 该基底在 10 mmol·L⁻¹ CoSO₄ + 2 mmol·L⁻¹ K₂PtCl₆ + 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中, 于 -1.00 ~ -0.60 V 区间循环伏安电沉积(扫描速率为 50 mV·s⁻¹), 循环 4 周期可得纳米 CoPt 合金薄膜

收稿日期: 2013-12-12, 修订日期: 2014-03-12 * 通讯作者, Tel: (86-592)2181081, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

国家 973 计划项目 (No. 2012CB215500, No. 2013CB933200)、国家自然科学基金项目 (No. 21021002, No. 21203200, No. 21303202)及福建省自然科学基金项目 (No. 2012J05032, No. 2013J05034)资助

电极(标记为 CoPt/GC). 实验前溶液先通入高纯氮气吹扫 10 min, 以除去溶解氧等气体杂质. 新制备的 CoPt/GC 在无水乙醇密封保护下转移, 用扫描电子显微镜观察其表面结构, X-射线能量散射谱(EDS)分析其组成.

将 CoPt/GC 电极置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液的红外电解池, 通入 CO 并控制电位在 $-1.00 \sim -0.90 \text{ V}$ 区间循环扫描. 当 CO 在 CoPt/GC 电极上吸附达到饱和时, 调整 CoPt/GC 电极, 使之与 CaF_2 红外窗片之间形成薄层. 运用 Multistep FTIR Spectroscopy (MSFTIRS) 程序采谱^[14]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_s) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (1)$$

式中, $R(E_s)$ 和 $R(E_R)$ 分别为在研究电位 E_s 和参考电位 E_R 采集的单光束光谱, 光谱分辨率为 8 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 CoPt/GC 电极与结构表征

图 1A 为 GC 基底在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoSO}_4 + 2$

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的循环伏安电沉积曲线. 由图可见, 第 1 周期电位负向扫描过程中, 经历 1 个充电平台后, CoPt 在电位低于 -0.67 V 时开始被还原, 其阴极还原电流迅速增大, 受扩散因素的影响, 在 -0.82 V 处电流出现极大值. 第 2 周期起 CoPt 可在更高电位被还原, 其阴极电流峰正移至 -0.77 V , 说明玻碳基底上 CoPt 共沉积的初始阶段需有较大的过电位. CoPt 积分电沉积电量 23.7 mC . 图 1B 为 CoPt/GC 电极的 SEM 照片, 从中可以清楚地观察到在 GC 基底表面形成纳米粒子 CoPt 薄膜, 其表面不光滑, 尺寸分布也不甚均匀, 平均粒径约 139 nm (图 1C). X-射线能量散射能谱分析得到 CoPt/GC 薄膜电极的 Co:Pt 比为 3:5 (图 1D).

2.2 CoPt/GC 电极的循环伏安曲线

CoPt/GC 电极先在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 $-1.05 \sim -0.90 \text{ V}$ 区间电位循环扫描 10 min, 以还原 CoPt 薄膜表面的少量氧化物种. 与此同时, 通入氮气除去溶液的溶解氧等气体杂质. 而后在 -1.00 V

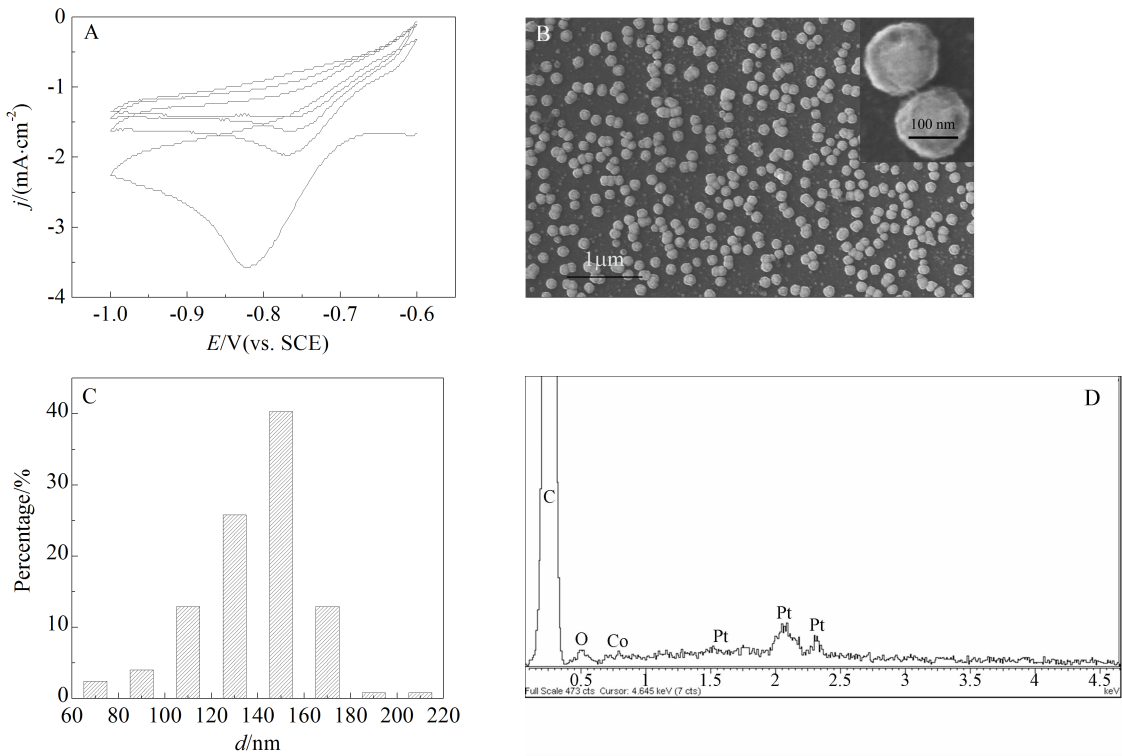


图 1 A. CoPt/GC 循环伏安电沉积曲线, 沉积液 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoSO}_4 + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, 扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B. CoPt/GC 电极的 SEM 照片; C. CoPt 纳米粒子的尺寸分布图; D. CoPt/GC 的 EDS 能谱图

Fig. 1 A. CVs of CoPt deposition on GC in $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoSO}_4 + 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B. SEM image of CoPt/GC; C. Size distribution of CoPt nanoparticles; D. EDS data of CoPt/GC

~-0.30 V 电位区间循环扫描, 记录其第 1 周期循环伏安曲线如图 2 曲线 a 所示. 正向扫描时, 电位低于 -0.86 V 产生的阳极电流对应于吸附氢的氧化. 在 -0.86 V ~ -0.05 V 较宽的电位区间内产生 1 个氧化峰 P_1 , 归属于 CoPt 薄膜表面生成钴氢氧化物或氧化物的钝化峰^[11]. P_2 和 P_3 即归属于 Co(II)和 Co(III)的不可逆氧化还原. 曲线 b 则为 CoPt/GC 电极表面饱和吸附 CO 的循环伏安曲线, 与曲线 a 比较, 发生明显变化: 正向电位扫描起始氧化电位从 -0.86 V 正移至 -0.66 V, 说明 CO 吸附对 Co 的氧化有明显的抑制作用^[15], 此时产生的 Co(II)物种大量减少, 导致产生 Co(III)物种峰 P_3' 、 P_4' 明显减小; -0.56 V 和 -0.51 V 出现的氧化峰 P_1' 、 P_2' 分别对应于 CO 在 Co、Pt 不同活性位的氧化, 其电流密度远大于图 2 曲线 a 中的 P_1 .

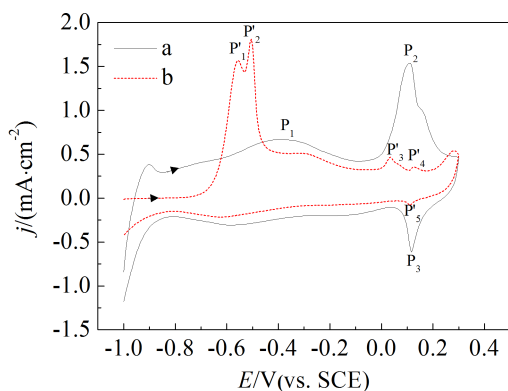


图 2 CoPt/GC 电极饱和和吸附 CO 前(a)、后(b)0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率: 50 mV·s⁻¹

Fig. 2 Cyclic voltammograms of CoPt/GC electrode before (a) and after (b) saturated with CO in 0.1 mol·L⁻¹ NaOH solution, scan rate: 50 mV·s⁻¹

2.3 CoPt/GC 电极的特殊红外性能研究

由图 2 中曲线 b 可知 CO 在 -0.80 V 以下能够稳定地吸附在电极表面, 因此可将研究电位 E_s 设在 -1.05 V ~ -0.80 V, 逐步改变电位, 每个电位采集 400 张干涉图, 将 400 张干涉图相加平均, 经傅里叶变换后得到一系列单光束光谱 $R(E_s)$. 而后在参考电位 $E_R = -0.500$ V 极化 15 s, 使电极表面吸附态 CO(CO_{ad})完全氧化后采集参考单光束光谱 $R(E_R)$, 最后按(1)式将 $R(E_s)$ 和 $R(E_R)$ 差减归一化计算得到 MSFTIRS 光谱. 因在 $R(E_s)$ 和 $R(E_R)$ 中分别只含有 CO_{ad} 及其氧化产物 CO_3^{2-} 的红外吸收, 故按(1)式

计算的光谱将出现负向 CO_{ad} 和正向 CO_3^{2-} 的红外吸收谱峰.

图 3 给出研究电位在 -0.850 V 时本体 Co、Pt 和 CoPt/GC 电极的谱图, 为便于观察, 本体 Co、Pt 的光谱强度分别提高 5 倍. 从图中可以看出, 本体 Co、Pt 都给出 1 个负向吸收峰, 分别位于 1974 cm⁻¹、2024 cm⁻¹, 对应于两电极上吸附的线性 CO(CO_L)的红外吸收^[11,16]; 位于 1400 cm⁻¹ 的正向吸收峰则对应于吸附的 CO 氧化产生的 CO_3^{2-} 的红外吸收, 各谱峰方向与按(1)式计算预期的方向一致. 而 CoPt/GC 电极的 CO_L 的红外谱峰为单极正向谱峰, 位于 1972 cm⁻¹, 与其在 Co 上的峰位接近, 这可能是 CoPt 合金的表面原子排列更接近 Co 的缘故^[13]. 值得注意的是, 对比本体 Co、Pt 电极, 纳米 CoPt 薄膜电极的 CO_L 红外吸收明显增强、谱峰方向倒反、红外吸收谱带明显变宽(FWHM 半峰宽 46 cm⁻¹, 较本体 Co、Pt 的分别增加了 11 cm⁻¹、14 cm⁻¹)^[11,16]. 参照文献^[11]按式(2)计算红外吸收增强因子 Δ_{IR} .

$$\Delta_{IR} = \frac{(A_{CO}/A_{CO_3^{2-}})_{CoPt/GC}}{(A_{CO}/A_{CO_3^{2-}})_{Bulk-Co\ or\ Pt}} \quad (2)$$

式中, A_{CO} 和 $A_{CO_3^{2-}}$ 分别为图 3 中 CO 和 CO_3^{2-} 谱峰的积分强度. 以本体 Co、Pt 为参照, 计算 Δ_{IR} 分别为 34 和 43. CoPt 金属的红外特性与 Pt 族金属薄膜的异常红外光谱特征相似, 这表明纳米

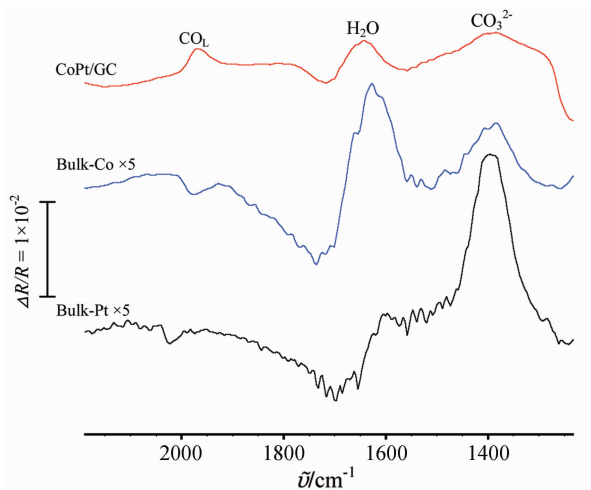


图 3 CoPt/GC 和本体 Co、Pt 电极饱和吸附 CO 的 MS-FTIR 光谱, $E_s = -0.850$ V, $E_R = -0.500$ V, 0.1 mol·L⁻¹ NaOH

Fig. 3 Comparison of MSFTIR spectra for CO saturation adsorbed on CoPt/GC and bulk Co, Pt electrodes, $E_s = -0.850$ V, $E_R = -0.500$ V, 0.1 mol·L⁻¹ NaOH

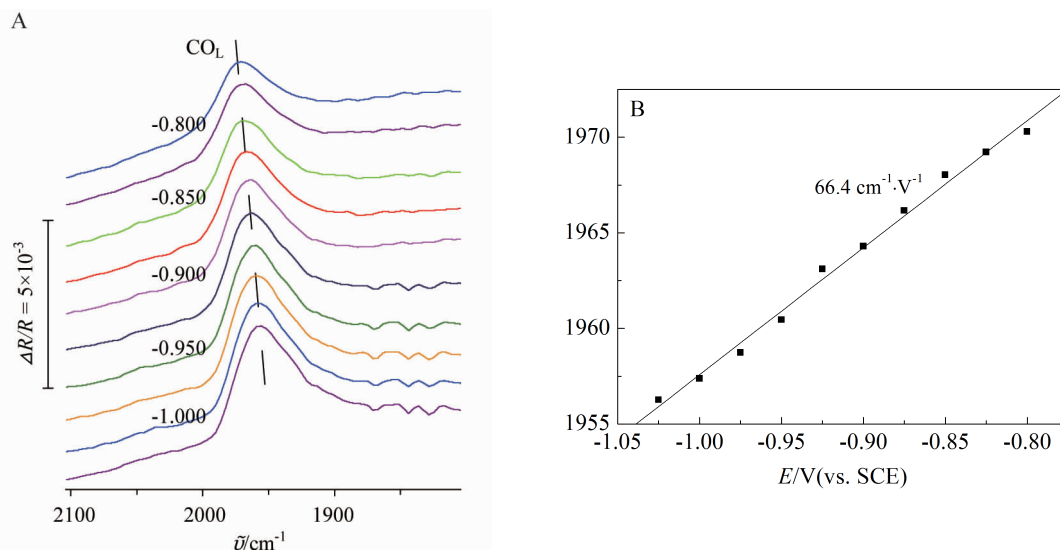


图 4 A. 不同电位下 CoPt/GC 电极吸附 CO 的 MSFTIR 光谱, $E_s = -1.025 \sim -0.800$ V, $E_R = -0.500$ V, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH; B. 谱峰 $\tilde{\nu}$ 随研究电位 E_s 变化曲线

Fig. 4 A. MSFTIR spectra of CO saturation adsorbed on surface of CoPt/GC, $E_s = -1.025 \sim -0.800$ V, $E_R = -0.500$ V, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH; B. variation of $\tilde{\nu}$ with E_s

CoPt 合金薄膜同样具有异常红外效应^[6-7].

图 4A 给出不同研究电位下 CoPt/GC 电极 CO 吸附的 MSFTIRS 光谱. 其 CO_L 均给出单极正向吸收谱峰, 因 Stark 效应^[21]其峰位随 E_s 升高发生蓝移. 从图 4B 可以看到, CO_L 的峰位 $\tilde{\nu}$ 随 E_s 的升高线性增加, 其斜率给出 Stark 系数为 $66.4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, 略小于相同条件下本体 Co 电极 CO_L 谱峰的 Stark 系数 ($72.5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)^[11], 而明显大于相同条件下本体 Pt 电极 CO_L 谱峰的 Stark 系数 ($32.4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)^[16].

作者课题组大量的研究结果表明, 异常红外效应是纳米材料的特殊性能^[6-11, 17-18], 深入研究异常红外效应的本质将有助于认识纳米材料特殊的物理和化学性质, 揭示纳米材料特性规律及发展相关的基础研究. Wu 等^[19]用偶极子模型综合考虑粒子间相互作用和电子-空穴衰减机理, 成功模拟了 AIREs. Su 等^[20]应用有效介质理论 (EMT) 结合三层反射模型模拟了 Pt 纳米材料表面吸附物种的红外反射光谱, 其结果表明 Pt 体积分数 (f) 决定了红外谱峰峰形, 而薄膜有效厚度 (d_{eff}) 即决定谱峰强度. 进一步研究发现, 纳米粒子之间、纳米粒子与吸附分子间的相互作用是导致异常红外性能的主要原因. 这些理论模拟结果基本上与实验结果一致, 对认识纳米材料异常红外性能产生的机制有着积极意义. 但是这些模拟只从物理方面考虑了 Pt 纳米粒子与吸附分子间的相互作用, 而化学本质考

虑很少, 且使用的模型只为简单球形 Pt 纳米粒子. 因异常红外效应与纳米材料的组成、结构、尺寸、粒子间及粒子与分子间相互作用、表面等离子体共振等具有紧密的联系, 故深刻地认识异常红外效应的本质尚需更多的实验和理论研究.

3 结 论

玻碳基底循环伏安电沉积纳米结构 CoPt 合金薄膜, 其主要由平均粒径 139 nm 纳米粒子组成, Co 和 Pt 原子比 3:5. CO 探针反应表明 CO 极大抑制 Co 的氧化. CoPt 薄膜有异常红外效应, 吸附态的 CO 发生异常红外吸收, 其谱峰比本体 Co 和 Pt 分别增强了 34 和 43 倍. CO_L Stark 系数为 $66.4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. 本研究将异常红外性能的研究拓展至铂族金属和铁系金属合金薄膜, 为异常红外效应的研究提供了新依据, 对深入认识纳米薄膜材料的特殊光学性能及其本质规律有重要意义.

参考文献 (References):

- [1] Travitsky N, Rippenbein T, Golodnitsky D, et al. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 782-789.
- [2] Shevchenko E V, Talapin D V, Schnablegger H, et al. Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate

- in size control of CoPt₃ nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(30): 9090-9101.
- [3] Aguilera-Granja F, Longo R C, Gallego L J, et al. Structural and magnetic properties of X₁₂Y (X, Y = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, and Pt) nanoalloys[J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 132(18): 184507.
- [4] Hwang S J, Kim S K, Lee J G, et al. Role of electronic perturbation in stability and activity of Pt-based alloy nanocatalysts for oxygen reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(48): 19508-19511.
- [5] Xu C, Sun F, Gao H, et al. Nanoporous platinum-cobalt alloy for electrochemical sensing for ethanol, hydrogen peroxide, and glucose[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 780: 20-27.
- [6] Lu G Q, Sun S G, Chen S P, et al. Electrode processes VII [C]. Wieckowski A, Itaya K, eds., The Electrochemical Society, Inc., 1996: Proceedings PV 96, 136.
- [7] Lu G Q, Sun S G, Chen S P, et al. Novel properties of dispersed Pt and Pd thin layers supported on GC for CO adsorption studied using *in situ* MS-FTIR reflection spectroscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 421(1/2): 19-23.
- [8] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, et al. *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: Abnormal infrared effects (AIREs) [J]. Langmuir, 2000, 16(2): 778-786.
- [9] Zheng M S, Sun S G. *In situ* FTIR spectroscopic studies of CO adsorption on electrodes with nanometer-scale thin films of ruthenium in sulfuric acid solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 500(1/2): 223-232.
- [10] Wang H C, Sun S G, Yan J W, et al. *In situ* STM studies of electrochemical growth of nanostructured Ni films and their anomalous IR properties[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(10): 4309-4316.
- [11] Chen Q S, Sun S G, Yan J W, et al. Electrochemical preparation and structural characterization of Co thin films and their anomalous IR properties[J]. Langmuir, 2006, 22(25): 10575-10583.
- [12] Chen Z, Sun S G, Ding N, et al. Abnormal infrared effects of nanometer scale thin film material of PtPd alloy in CO adsorption[J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46(17): 1439-1442.
- [13] Chen Q S, Zhou Z Y, Guo G C, et al. Electrodeposition of nanostructured CoNi thin films and their anomalous infrared properties[J]. Electrochimica Acta, 2013, 113: 694-705.
- [14] Lin W F, Sun S G. *In situ* FTIRS investigations of surface processes of Rh electrode-novel observation of geminal adsorbates of carbon monoxide on Rh electrode in acid solution[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(6): 803-809.
- [15] Cuesta A, Gutierrez C. Study by Fourier transform infrared spectroscopy of the adsorption of carbon monoxide on a cobalt electrode at pH 3-14[J]. Langmuir, 1998, 14(12): 3390-3396.
- [16] Chen Q S, Sun S G, Zhou Z Y, et al. CoPt nanoparticles and their catalytic properties in electrooxidation of CO and CH₃OH studied by *in situ* FTIRS[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(25): 3645-3654.
- [17] Zheng M S, Sun S G, Chen S P. Abnormal infrared effects and electrocatalytic properties of nanometer scale thin film of PtRu alloys for CO adsorption and oxidation [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(7): 749-757.
- [18] Chen W, Sun S G, Zhou Z Y, et al. IR optical properties of Pt nanoparticles and their agglomerates investigated by *In situ* FTIRS using CO as the probe molecule[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(36): 9808-9812.
- [19] Wu C X, Lin H, Chen Y J, et al. Abnormal IR effects of Pt nanostructured surfaces upon CO chemisorption due to interaction and electron-hole damping [J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 121(3): 1553-1556.
- [20] Su Z F, Sun S G, Wu C X, et al. Study of anomalous infrared properties of nanomaterials through effective medium theory[J]. Journal of Chemical Physics, 2008, 129(4): 044707.
- [21] Lambert D K. Vibrational Stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(5): 623-630.

Electrochemical Deposition of CoPt Alloy Thin Film and Its Abnormal Infrared Effects

CHEN Qing-song^{1,2}, GUO Guo-cong², SUN Shi-gang^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;*

2. *State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China*)

Abstract: Nanostructured CoPt alloy thin film was deposited on glassy carbon substrate (denoted as CoPt/GC) under cyclic voltammetric conditions. SEM studies demonstrated that the CoPt/GC was composed of nonuniform nanoparticles with an average size of 139 nm. The composition of the CoPt/GC was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), which depicts a Co:Pt ratio of ca. 3:5. *In situ* FTIR spectroscopy employing CO adsorption as a probe reaction revealed that the CoPt/GC exhibits abnormal infrared effects (AIREs). The unique anomalous IR features of CO adsorbed (CO_{ad}) on CoPt/GC consist in the complete inversion of the CO_{ad} IR bands, the significant enhancement of IR absorption of CO_{ad} , and the broadening of the CO_{ad} IR bands. The current investigation has extended the study of AIREs to nanomaterials of alloy of iron family and Pt group, which is of great importance to reveal the relationship among peculiar optical properties and surface composition, structure of nanomaterials, and shed valuable insights into understanding the nature of anomalous IR properties.

Key words: CoPt alloy; thin film; abnormal infrared effects; *in situ* FTIRS