

化学沉积法制备具有表面增强红外效应的铜纳米粒子

张小俊,姚 杰,牛玉芳

(南京师范大学分析测试中心,江苏 南京 210023)

[摘要] 利用化学沉积法在锗基底上制备金属铜纳米粒子,探讨了表面活性剂的种类、浓度、沉积时间等因素对铜纳米粒子形貌的影响.以二巯基丁二酸为探针分子,用红外衰减全反射方法(ATR)和红外透射法(TR)考察了所制备的活性基底的红外表面增强效果.用SEM对制备的基底进行了表征.结果显示:(1) 1×10^{-3} mol/L的硫酸铜溶液中加入1 mL三乙醇胺表面活性剂,沉积时间为8 h所制备的活性基底在ATR测量时红外增强效果最好,但在红外TR测量时则没有增强信号,其粒径在100 nm左右.(2) 1×10^{-3} mol/L的硫酸铜溶液中加入1 mL聚乙二醇400表面活性剂,沉积时间为8 h所制备的活性基底在TR测量时红外增强信号远远大于用ATR测量时的增强信号,其粒径在500 nm左右.该材料在生物样品的检测方面有一定的应用价值.同时考察了所制备的铜纳米粒子的稳定性,结果表明该基底材料具有较好的稳定性.

[关键词] 化学沉积,表面增强红外,Cu纳米粒子,Ge,表面活性剂

[中图分类号] O657.33 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2014)02-0068-07

Preparation of Surface Enhanced IR Active Cu Nanoparticles by Wet-Chemical Deposition

Zhang Xiaojun, Yao Jie, Niu Yufang

(Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The copper nanoparticles were prepared on Ge disks by wet-chemical deposition. The influence factors on the morphology of the prepared nanoparticles, such as the type of surfactant, concentration, deposition time, were studied. The surface enhanced infrared absorption (SEIRA) effect of the Cu nanoparticles were measured in attenuated total reflection spectroscopy (ATR-FTIR) and transmittance spectroscopy (TR-FTIR) using dimercaptosuccinic acid as the probe. The nanostructure of the copper surface was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results show that copper nanoparticles prepared by adding surfactant triethanolamine, a mean particle size of 100 nm, exhibit strong surface enhanced infrared absorption (SEIRA) effect in ATR but no SEIRA in TR. In contrast with this, the as-deposited Cu nanoparticles (500 nm) adding surfactant polyethylene glycol 400 show less SEIRA in ATR and strong SEIRA in TR. These active Cu nanoparticles can be used in biochemistry analysis. The optimized conditions for preparing copper nanoparticles are as follows: (1) 1×10^{-3} mol/L CuSO_4 solution adding 1 mL triethanolamine, depositing on Ge with 8 h for ATR SEIRA material; (2) 1×10^{-3} mol/L CuSO_4 solution adding 1 mL polyethylene glycol 400, depositing on Ge with 8 h for TR SEIRA material. Meanwhile the stability of the copper nanoparticles SEIRA has been studied, it showed that the active Cu nanoparticles have good stability.

Key words: chemical deposition, SEIRA, copper nanoparticles, Ge, surfactant

1980年, Harestein等人研究发现对硝基苯甲酸等分子吸附在Si基底的岛状Au、Ag薄膜上红外信号是没有金属存在时的 $10 \sim 1\,000$ 倍,这种现象因为与表面增强拉曼(SERS)相似而被称为表面增强红外(SEIRA)^[1].随后,研究发现越来越多的金属如Cu^[2]、Fe^[3]、Sn^[4]、Pb^[5]、Ni^[6]、Pt^[7]、Pd^[8]、Rh^[9]、Ir^[10]、Pt-Ru^[11]、Pt-Fe^[12]合金等都具有表面增强红外效应. Au、Ag由于其稳定性和潜在的应用价值而被研究最多,而Cu由于价格便宜,可用来替代Au、Ag的使用,引起了人们的兴趣.制备表面增强红外活性基底的主要

收稿日期:2013-05-08.

通讯联系人:姚杰,副教授,研究方向:光谱分析. E-mail:07111@njnu.edu.cn

方法分为干法制备和湿法制备,干法制备主要采取真空蒸镀,湿法制备主要是化学沉积法和电镀沉积法。由于干法制备价格昂贵,重复性差,现阶段人们主要致力于用较为经济的湿法制备。其中化学沉积由于操作简单、经济实用引起了人们的关注。化学沉积法是将基底浸入合适的金属镀液中进行化学镀,它分为两种形式:一种不需要加入还原剂,以基底的反应溶解作为还原剂将金属沉积在基底表面,例如 Griffiths 小组在 Ge 基底上化学镀 Cu^[13];另一种通过敏化活化等方式在基底上形成活化中心,再在化学镀液中外加还原剂的方式促进金属还原进而生长成膜。在用化学沉积法制备金属纳米粒子时,不仅所沉积金属盐的浓度、体系的 pH 值影响着金属粒子的沉积效果,而且添加表面活性剂对金属粒子的形貌也有很大的影响。本文采用化学沉积法的第一种方式将 Ge 浸泡在添加了不同表面活性剂的硫酸铜溶液中制备铜纳米粒子。以二巯基丁二酸为探针分子,观察所制备 Cu 基底的红外表面增强效果。探讨了表面活性剂的种类、浓度以及制备时间对活性基底红外表面增强效果的影响,摸索了最佳制备条件。同时分别考察了不同条件所制备的 Cu 活性基底在红外透过方式和衰减全反射方式测量中的增强效果,并考察了所制备表面增强材料的耐用性。

1 实验

1.1 试剂与仪器

硫酸铜(上海新宝精细化工公司)、三乙醇胺(上海凌峰化学试剂公司)、聚乙二醇 400(苏州正兴化工研究所)和二巯基丁二酸(Alfa)均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

NEXUS 670 型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力公司),采样器为 Omni Sampler,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,扫描范围为 $4\ 000\sim 650\text{ cm}^{-1}$,JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本电子光学公司)。

1.2 实验方法

准确称取一定量的二巯基丁二酸,用乙醇溶解后配制成 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的溶液。将直径为 1.2 cm ,厚度为 4 mm 的 Ge(99%)晶片先用金属抛光剂抛光,再依次用丙酮、乙醇、蒸馏水超声清洗 10 min 。配制 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的硫酸铜溶液,加入不同表面活性剂,将抛光好的锗片浸泡在配好的溶液中,待反应结束后取出,再浸入蒸馏水中 5 min 以停止反应及去除多余的硫酸铜溶液,然后将锗片取出自然风干放入干燥器。随后将其浸泡在配制好的二巯基丁二酸溶液中 12 h ,取出待乙醇挥发后测其红外光谱图。

2 结果与讨论

2.1 化学沉积法制备的铜纳米粒子的表面增强红外效果评估

为了考察化学沉积法所制备的活性基底的增强效果,配制不同浓度的二巯基丁二酸作为探针分子,将制备的活性基底浸泡在探针分子溶液中 12 h 后取出,用乙醇将表面过量的分子清洗掉,然后测其 ATR 红外光谱图(如图 1)。图中 1a 是 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在空白锗基底上的红外图,图 1b,1c,1d 分别是 10^{-5} mol/L 、 10^{-4} mol/L 、 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在以 1 mL 三乙醇胺为表面活性剂,沉积时间为 8 h 所制备的铜纳米粒子上的红外光谱图,从图中可以看出当浓度低至 10^{-3} mol/L 时在空白 Ge 晶片上已经不能检测到探针分子的红外光谱信号,而在活性基底上却可以观察到探针分子的红外信号,检测浓度可低至 10^{-4} mol/L 。图 2 是二巯基丁二酸的 KBr 压片红外光谱图,图中 $1\ 701.07\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, $1\ 422.52\text{ cm}^{-1}$ 是 OH 的面内弯曲振动, $1\ 291.87\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 180.65\text{ cm}^{-1}$ 归属于 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动。比较图 1 与图 2,可见 $1\ 701.07\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 422.52\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 291.87\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰消失,在 $1\ 553.43\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 361.73\text{ cm}^{-1}$ 出现两个新峰,这归属为探针分子与金属铜所形成的羧酸盐^[14],由此推断二巯基丁二酸分子在铜纳米粒子上的吸附方式是化学吸附。为了证明这一推论用无水乙醇冲洗吸附了探针分子的活性基底,然后测其红外光谱,结果显示,探针分子的红外信号依然存在,仅略有减小,说明探针分子与活性基底之间存在着化学相互作用。

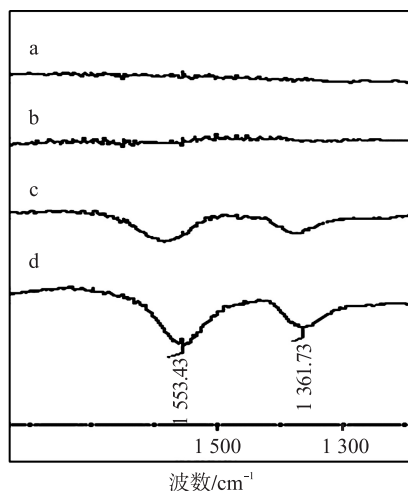


图 1 二巯基丁二酸的红外光谱图(a) 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在空白锗基底上,(b)、(c)、(d)分别是 10^{-5} mol/L、 10^{-4} mol/L、 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在以三乙醇胺为表面活性剂制备的活性基底上的红外光谱图

Fig. 1 The infrared spectrum of (a) 10^{-3} mol/L dimercaptosuccinic acid adsorbed on blank Ge substrate, (b), (c), (d) respectively is 10^{-5} mol/L, 10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L dimercaptosuccinic acid adsorbed on copper nanoparticles prepared by triethanolamine as surfactant

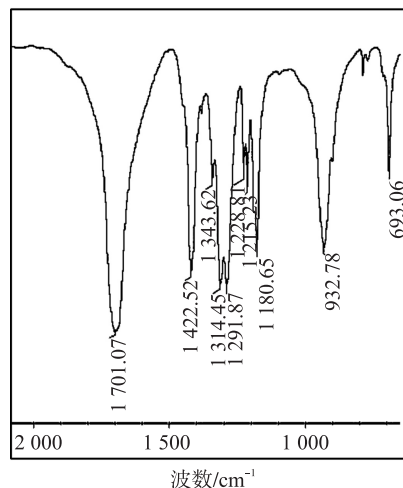


图 2 二巯基丁二酸的 KBr 压片红外光谱图

Fig. 2 The infrared spectra of dimercaptosuccinic acid in KBr pellet

2.2 化学沉积法制备铜纳米粒子条件的探讨

2.2.1 表面活性剂种类对所制备基底的表面增强红外效果的影响

表面活性剂在纳米粒子的制备中起着极其重要的作用,纳米材料的大小、结构、形态、性质都可以通过表面活性剂的结构、相对分子质量、极性等参数来调控. 为了获得具有表面增强效果的铜纳米粒子,探讨了三乙醇胺、二乙醇胺、聚乙二醇 400 三种表面活性剂对所制备 Cu 纳米粒子的影响. 图 3 是探针分子吸附在沉积时间为 8 h, 分别以三乙醇胺、二乙醇胺、聚乙二醇 400 为表面活性剂所制备的铜纳米粒子上的红外光谱图. 图中可见:三乙醇胺比其他两种表面活性剂制备的活性基底具有更强的增强效果,聚乙二醇 400 制备的基底的增强效果最差. 再利用透射方式对聚乙二醇 400 和三乙醇胺为表面活性剂制备的基底进行检测,三乙醇胺制备的铜纳米粒子以透射方式测量时红外光不能很好地透过,检测不到探针分子的信号,而聚乙二醇 400 所制备的活性基底以透射方式测量的信号强度要比 ATR 的大很多(如图 4 所示).

2.2.2 表面活性剂浓度对基底的表面增强红外效果的影响

为了考察表面活性剂浓度对活性基底的增强效果的影响,分别以不同浓度的三乙醇胺和二乙醇胺为表面活性剂,在相同沉积时间(8 h)的条件下制备活性基底,以二巯基丁二酸(1×10^{-3} mol/L)为探针分子检测其增强效果,如图 5、图 6 所示. 由图 5 可见,随着三乙醇胺用量的增加,探针分子的信号在 1 mL 时最大,增强效果最好,继续加大三乙醇胺的用量,其增强效果反而减弱. 图 6(a)、6(b)、6(c)分别是以 400 μ L、1 mL、2 mL 二乙醇胺为表面活性剂制备的基底吸附探针分子的红外光谱图,从图中也可以看出与三乙醇胺类似的规律.

2.2.3 制备时间对基底的表面增强红外效果的影响

除了表面活性剂的种类和浓度影响着所制备铜纳米粒子的大小和形貌外,化学沉积时间对其也有很大影响. 金属粒子的大小和形貌直接影响着 SEIRA 的增强效果,为了考察沉积时间对铜纳米粒子形貌及 SEIRA 的影响,本实验制备了不同沉积时间的铜膜,利用二巯基丁二酸作为探针分子考察了其增强效果. 图 7 是二巯基丁二酸吸附在 1 mL 三乙醇胺作为表面活性剂,沉积时间分别 80 min(7a)、140 min(7b)、4 h(7c)、6 h(7d)、8 h(7e)、12 h(7f)所制备的铜纳米粒子上的红外光谱图,由图可知随着沉积时间增加,其增强效果逐渐增大,在 8 h 时其增强效果最好. 图 8 是二巯基丁二酸吸附在以 1 mL 聚乙二醇 400 为表面活性剂,沉积时间分别为 140 min(8a)、5 h(8b)、8 h(8c)所制备的铜纳米粒子上的红外光谱图,从图中可以看出,沉积时间为 5 h 所制备的铜纳米粒子的增强效果最好,随着时间增加,其增强效果反而减弱.

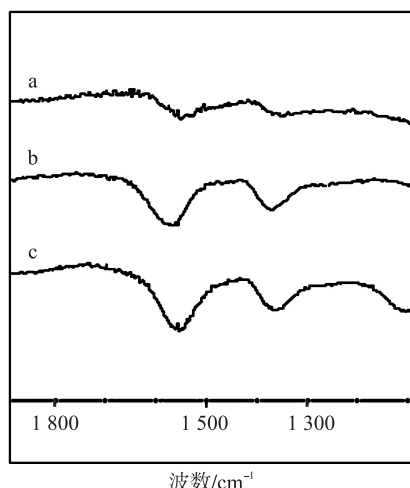


图3 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在用不同表面活性剂, 沉积时间为 8 h 所制备的铜纳米粒子上的红外光谱图 (a) 聚乙二醇 400, (b) 二乙醇胺, (c) 三乙醇胺

Fig.3 SEIRA spectra of dimercapto-succinic acid adsorbed on substrate prepared with different surfactants for 8h (a) PEG400, (b) diethanolamine, (c) triethanolamine

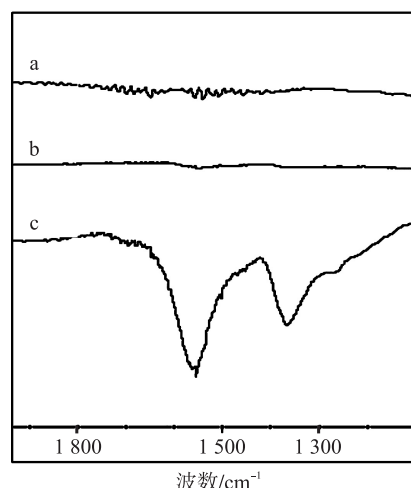


图4 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸的红外光谱图 (a) 空白锗基底 TR 图, (b) 用聚乙二醇制备的铜纳米的 ATR 图 (c) 用聚乙二醇制备的铜纳米的 TR 图

Fig.4 The infrared spectra of 10^{-3} mol/L dimercaptosuccinic acid absorbed on (a) blank germanium substrate in TR, (b) copper nanoparticles in ATR, (c) copper nanoparticles in TR

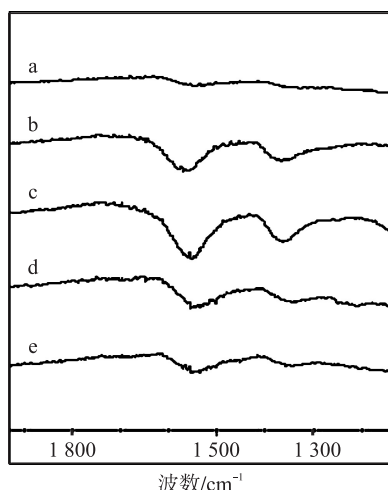


图5 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在不同量三乙醇胺制备的基底上的红外图

(a)0, (b)400 μ L, (c)1 mL, (d)2 mL, (e)3 mL
Fig.5 SEIRA spectra of dimercapto-succinic acid adsorbed on substrate prepared with different concentrations of triethanolamine as surfactant (a)0, (b)400 μ L, (c)1 mL, (d)2 mL, (e)3 mL

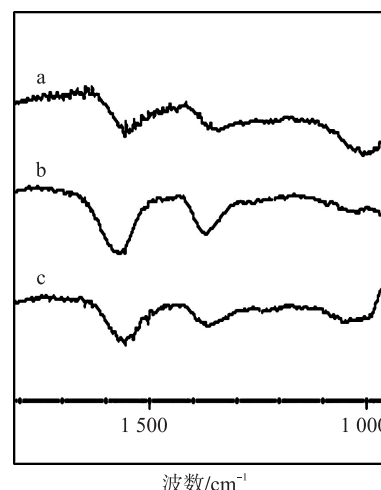


图6 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在不同量二乙醇胺制备的基底上的红外图

(a)400 μ L, (b)1 mL, (c)2 mL
Fig.6 SEIRA spectra of dimercapto-succinic acid adsorbed on substrate prepared with different concentrations of diethanolamine as surfactant (a)400 μ L, (b)1 mL, (c)2 mL

2.3 铜纳米粒子形貌的扫描电子显微镜表征

利用场发射扫描电镜对化学沉积法制备的铜纳米粒子进行了表征(如图9). 图9(a)、9(b)、9(c)分别是三乙醇胺、二乙醇胺、聚乙二醇 400 为表面活性剂, 沉积时间为 8 h 时制备的铜纳米粒子的扫描电镜图. 从图9(a)可以看出以三乙醇胺为表面活性剂所制备的铜纳米粒子大小在 100 nm 左右, 但粒子间间距很小, 分布均匀, 紧密, 粒子形状为球形, 其增强效果最好; 二乙醇胺做表面活性剂时粒子则无法判断形状只能看到其表面有凸起, 粒子粘结在一起, 有一定的增强效果(如图9(b)); 图9(c)是聚乙二醇制备的铜纳米粒子, 大小约 500 纳米左右, 粒子间间距较大, 形状不规则, 当时间加大后, 所制备的基底的粒子间间距依然较大, 这可能与聚乙二醇产生的空间位阻有关.

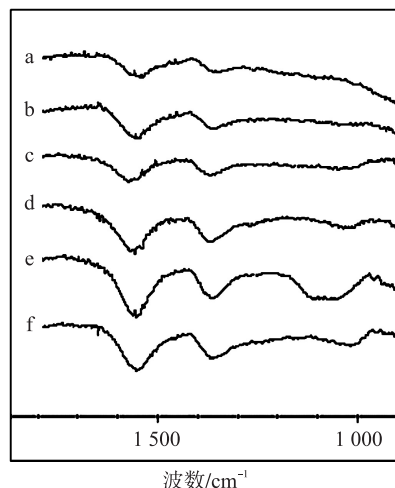


图 7 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在三乙醇胺为表面活性剂,不同沉积时间所制备的活性基底上的红外光谱图

(a)80 min, (b)140 min, (c)4 h, (d)6 h, (e)8 h, (f)12 h

Fig.7 SEIRA spectra of dimercapto-succinic acid adsorbed on the different deposition time of substrate prepared with triethanolamine as surfactant

(a)80 min, (b)140 min, (c)4 h, (d)6 h, (e)8 h, (f)12 h

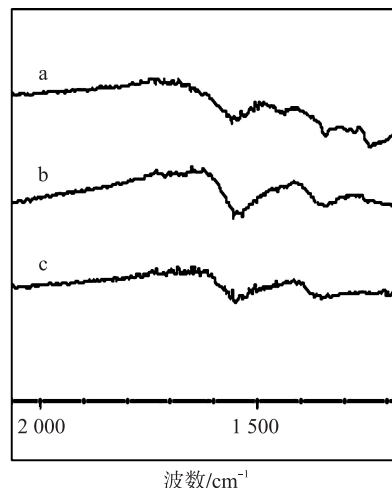


图 8 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸吸附在聚乙二醇 400 为表面活性剂,不同沉积时间所制备的活性基底上的红外光谱

(a)140 min, (b)5 h, (c)8 h

Fig.8 SEIRA spectra of dimercapto-succinic acid adsorbed on the different deposition time of substrate prepared with PEG400 as surfactant

(a)140 min, (b)5 h, (c)8 h

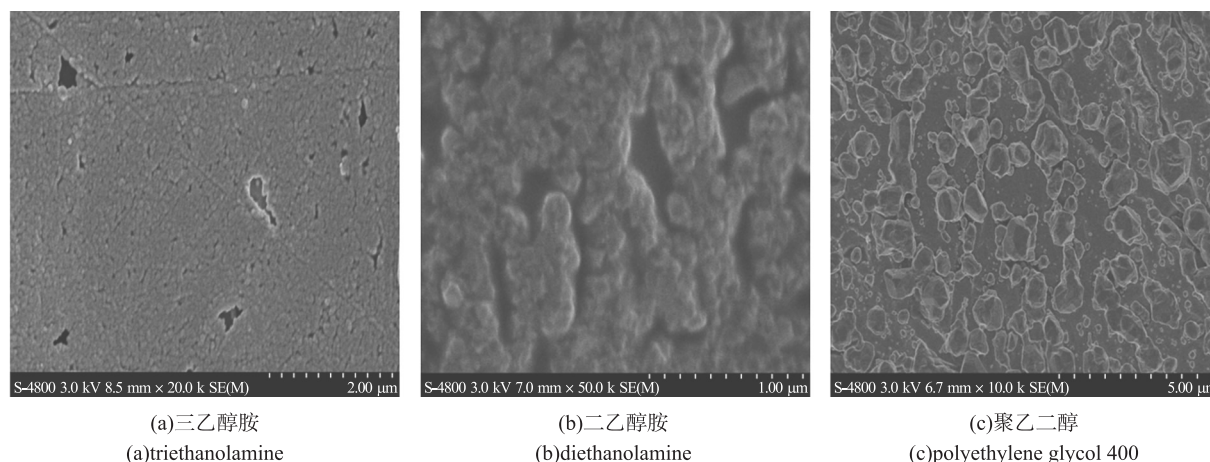
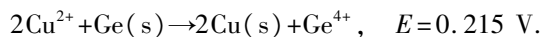


图 9 不同表面活性剂制备的铜纳米粒子的扫描电镜图

Fig.9 The SEM of copper nanoparticles prepared by different surfactants

由上述实验和扫描电镜表征结果可见:表面活性剂的种类、浓度以及化学沉积的时间均对所制铜纳米粒子的形貌和 SEIRA 效果有影响.本文利用铜与锗的标准电极电势差,采用置换法使铜沉积在锗基底表面.反应方程式如下^[13]:



在化学沉积铜的过程中,表面活性剂与溶液中的金属离子,锗衬底以及镀层都存在相应的作用,它们主要通过金属离子形成配合物或吸附于衬底和镀层表面从而影响着所沉积铜纳米粒子的形貌.本文所选取的表面活性剂三乙醇胺、二乙醇胺和聚乙二醇均含有一OH,它们易与金属离子形成配合物或吸附于金属表面,从而控制金属粒子的成核与生长,进而影响了铜纳米粒子的形貌.与 Anuba Fasasi 等未加表面活性剂在锗基底上所制备的铜纳米粒子形貌相比,二者差异很大^[13].由扫描电镜图可见:分子中羟基个数越多,如三乙醇胺,其形成的铜纳米粒子粒径越小.同时,表面活性剂的浓度也影响着所制铜纳米膜的 SEIRA 效果.浓度过小不能起到控制铜纳米粒子形貌的作用,浓度过大会过多的表面活性剂吸附于镀层表面,不易被乙醇冲洗掉,反而会影响探针分子的吸附.化学沉积时间过长,其 SEIRA 效应有所减弱,这可能是由于锗衬底表面已沉积了铜纳米粒子,铜离子已不易置换锗金属,且镀层表面吸附了表面活性剂,故沉积时间

延长,铜纳米粒子的 SEIRA 效果也有所下降.

根据扫描电子显微镜的表征结果,还可对三乙醇胺和聚乙二醇 400 所制备的活性基底适用于不同的测量方式给予一定的解释:透射测量时光直接穿过样品然后检测其信号的强弱,而 ATR 测量时入射光则是以一定角度照射在样品表面,其信号强弱受光的入射波长和入射角的影响. SEIRA 信号与金属纳米粒子的形貌、排布方式以及金属膜的厚度有关. 三乙醇胺制备的铜金属纳米粒子呈紧密排列,形成一层致密的薄膜,光不能透过(图 9(a)),因此在使用红外透射测量时没有 SEIRA 信号,但它的纳米粒子及金属膜的形貌在做红外 ATR 测量时具有 SEIRA 效果. 聚乙二醇制备的铜纳米粒子较为分散,厚度较薄(图 9(c)),光可以很好地透过,因此它在 TR 测量时,具有红外增强效果. 但它的纳米粒子的空间分布不能满足在做 ATR 测量时的红外表面增强要求,故没有 SEIRA 效果. 至于金属粒子以何种形貌及排布方式能满足 SEIRA 的要求还有待于进一步地摸索规律和给予理论解释.

2.4 活性基底表面增强红外效果的寿命评估

虽然所制备的铜膜具有一定的表面增强红外效应,然而有研究发现化学沉积制备的铜纳米粒子在空气中被缓慢氧化,为了考察其耐用性,我们将用最佳制备条件(即 1×10^{-3} mol/L 的硫酸铜溶液中加入 1 mL 三乙醇胺为表面活性剂,沉积时间为 8 h)所制备的铜膜分别放置于空气、干燥器中 10 d,再利用探针分子检测其红外光谱图(如图 10). 图 10(a)、10(b)、10(c)分别是 10^{-3} mol/L 探针分子吸附在新鲜制备的铜膜,在空气和干燥器中放置 10 d 的铜膜的红外光谱图,由图可知放置后的铜活性基底与新鲜制备的铜膜具有相似的增强效果,但是信号略有减小,这是由于表面有被氧化的铜纳米粒子的覆盖,影响了增强效果. 至于在实际应用中,这些氧化层可以通过氢气还原与予以去除,但是否影响其 SEIRA 效果还有待进一步研究.

3 结论

用化学沉积法在锗晶体上制备铜纳米粒子,研究了表面活性剂的种类、浓度以及制备时间对活性基底形貌的影响,摸索了最佳制备条件. 同时以二巯基丁二酸为探针分子,用红外衰减全反射方法(ATR)和红外透射法(TR)考察了所制备的活性基底的红外表面增强效果. 结果显示: 1×10^{-3} mol/L 的硫酸铜溶液中加入 1 mL 三乙醇胺表面活性剂,沉积时间为 8 h 所制备的活性基底在 ATR 测量时红外增强效果最好,其粒径在 100 nm 左右; 1×10^{-3} mol/L 的硫酸铜溶液中加入 1 mL 聚乙二醇 400 表面活性剂,沉积时间为 8 h 所制备的活性基底在 TR 测量时红外增强效果最好,其粒径在 500 nm 左右. 金属膜的表面增强红外效应的强度受入射光的波长及角度、金属粒子的形貌、金属膜的厚度以及金属介电常数的影响,三乙醇胺制备的活性基底材料可以很好地应用于 ATR 方式,但其薄膜致密且较厚不利于透射测量,而聚乙二醇 400 所制备的铜纳米粒子用红外透射方式测量的增强信号远远大于用 ATR 测量的增强信号,因此它在生物样品的检测领域具有一定的应用价值. 探针分子以化学方式吸附在活性基底表面,其增强机理可能是电磁场机制和化学机制共同作用的结果. 同时考察了所制备的活性基底的耐用性,结果表明所制备的铜纳米薄膜具有较好的稳定性.

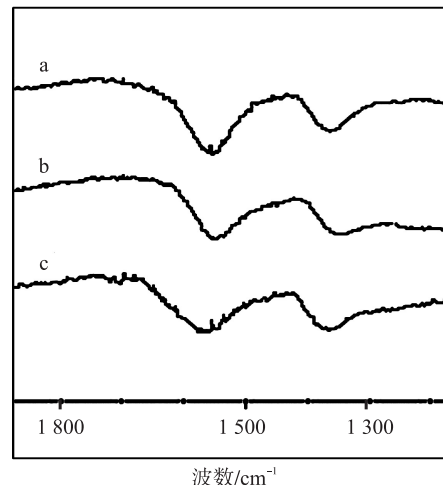


图 10 10^{-3} mol/L 二巯基丁二酸的表面增强红外图
(a) 新鲜, (b) 空气中放置 10 d, (c) 干燥器中放置 10 d
Fig. 10 SEIRA spectra of dimercaptosuccinic acid on
(a) freshly prepared copper, (b) copper exposed to air
for 10 days, (c) in a desiccator for 10 days

[参考文献]

- [1] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Enhancement of the infrared-absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers[J]. Phys Rev Lett, 1980, 45(3): 201-204.

- [2] Merklin G T, Griffith P R. Influence of chemical interactions on the surface enhanced infrared absorption spectrometry of nitrophenols on copper and silver films[J]. *Langmuir*, 1997, 13: 6 159–6 163.
- [3] Priebe A, Fahsold G, Pucci A. Surface enhanced infrared absorption of CO on smooth iron ultrathin films[J]. *Surf Sci*, 2001, 482: 90–95.
- [4] Aroca R, Bujalski R. Surface enhanced vibrational spectra of thymine[J]. *Vib Spectrosc*, 1999, 19(1): 11–21.
- [5] Yoshidome T, Kamata S. Surface enhanced infrared spectra with the use of the Pb film and its application to the microanalyses[J]. *Anal Sci*, 1997, 13: 351–354.
- [6] Nakao Y, Yamada H. Enhanced infrared ATR spectra of surface layers using metal films[J]. *Surf Sci*, 1986, 176: 578–592.
- [7] Kunimatus K, Senzaki T, Tsushima M, et al. A combined surface enhanced infrared and electrochemical kinetics study of hydrogen adsorption and evolution on a Pt electrode[J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 401: 451–454.
- [8] Miyake H, Hosono E, Osawa M. Surface enhanced infrared absorption spectroscopy using chemically deposited Pd thin film electrodes[J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 428(4/5/6): 451–456.
- [9] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, et al. In situ FTIR spectroscopic studies of absorption 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: 778–786.
- [10] Zou S, Gomez R, Weaver M J. Nitric oxide and carbon monoxide adsorption on polycrystalline iridium electrodes: a combined Raman and infrared spectroscopic study[J]. *Langmuir*, 1997, 13: 6 713–6 721.
- [11] Zheng M S, Sun S G, Chen S P. Abnormal infrared effects and electrocatalytic properties of nanometer scale thin film Pt-Ru alloys for CO adsorption and oxidation[J]. *Appl Electrochem*, 2001, 31: 749–757.
- [12] Watanabe M, Zhu Y, Uchida H. Oxidation of CO on a Pt-Fe alloy electrode studied by surface enhanced infrared reflection-absorption spectroscopy[J]. *J Phys Chem*, 2000, 104(8): 1 762–1 768.
- [13] Fasasi A, Griffiths P R, Scudier L. Surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) of adsorbates on copper nanoparticles synthesized by galvanic displacement[J]. *Appl Spect*, 2011, 65: 750–755.
- [14] Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* [M]. 3rd Edition. London: John Wiley and Sons, Inc, 1977.

[责任编辑: 顾晓天]