

碱性溶液中纳米钯膜电极表面 CO、CN⁻ 吸附的红外反射光谱研究

孙世刚 蔡丽蓉 周志有 陈声培

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

摘要 以原位 FTIR 反射光谱研究碱性介质中 CO 和 CN⁻ 在纳米 Pd 膜电极上的吸附和共吸附, 进一步揭示了纳米薄膜材料的异常红外效应和 CO 与 CN⁻ 共吸附时的相互作用规律。

关键词 原位 FTIRS, 异常红外效应, CO, CN⁻, nm-Pd/GC

CO 分子结构简单, 与过渡金属表面具有很强的相互作用, 并且对表面的物理和化学环境极其敏感, 因此常被作为探针分子, 结合有关光谱、特别是红外光谱方法研究各种表面过程^[1]。CO 亦是有机小分子直接燃料电池的毒性中间体, 在电催化研究中受到了广泛关注。正是结合 CO 吸附的研究, 我们发现了过渡金属纳米薄膜材料的异常红外效应^[2,3], 即吸附在这些纳米薄膜材料电极上的 CO 的红外吸收增强、谱峰倒向、半峰宽增大。CN⁻ 与 CO 是等电子体, 但带有一个负电荷, 对 CN⁻ 的研究有助于认识荷电物种的吸附及其分子振动光谱特征。虽然与 CO 一样, CN⁻ 在 Pt 电极上的吸附过程得到了较广泛的研究^[4,5], 但迄今仅有少量的工作涉及运用原位红外反射光谱研究 CN⁻ 在金属钯电极上的吸附^[5,6]。本文运用电化学原位红外反射光谱研究 CO、CN⁻ 在纳米钯膜电极上的吸附和共吸附过程, 以期揭示碱性溶液中纳米薄膜材料的异常红外效应和光谱特征。

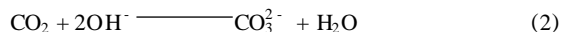
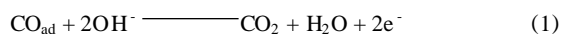
1 实验部分

用电化学循环伏安方法在玻碳基底上沉积厚度为 20 nm 的钯膜作为研究电极(记为 nm-Pd/GC), 电位参比饱和甘汞电极(SCE)。原位红外反射光谱在 Nicolet 730 红外仪上进行, 实验细节见文献[1,2]。电位差谱定义为 $R/R = (R(E_S) - R(E_R))/R(E_R)$, $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ 分别为在样品电位和参考电位采集的单光束光谱。实验中, CO 和 CN⁻ 均预先吸附在电极表面并在 E_S 稳定存在, 在 E_R 氧化为 CO₂ 或脱附。按照定义, 在结果光谱中将出现负向的 CO 和 CN⁻ 谱峰以及正向的 CO₂ 峰。

2 结果与讨论

图 1a 为在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中 CO 吸附在 nm-Pd/GC 电极上在一系列 E_S 下的原位红外光谱。与预期的负

向谱峰方向相反, 在 1915 cm⁻¹ 附近出现正向的谱峰, 对应桥式吸附态 CO 的红外吸收。随 E_S 正移, 该峰发生蓝移, 给出 Stark 效应为 59 cm⁻¹·V⁻¹。碱性溶液中吸附在金属钯电极上的 CO_B 给出谱峰强度与噪音相当, 由此可知吸附在 nm-Pd/GC 电极上的 CO_B 的红外吸收被显著增强。同时其半峰宽(FWHM, 28 cm⁻¹) 也比酸性溶液中的 CO_B 谱峰的 FWHM (23 cm⁻¹) 增大。以上结果说明, 在碱性溶液中 nm-Pd/GC 同样具有异常红外效应。在谱图中我们还观察到位于 1390 cm⁻¹ 附近的正向峰, 其峰位不随 E_S 正移变化, 指认为溶液中碳酸盐物种的红外吸收。由于 E_R 设在 0.0 V, 在此电位下 CO_B 被完全氧化至 CO₂, 在碱性溶液中迅速转化为碳酸盐, 故在谱图中仅观察到碳酸盐的红外峰。其反应式为,



从电化学循环伏安研究中得知, CN⁻ 在低于 0.0 V 的电位区间可稳定吸附在 nm-Pd/GC 电极表面, 在高电位下则氧化脱附。在图 1b 中可观察到位于 1970 cm⁻¹ 附近的正向峰, 半峰宽 67 cm⁻¹, Stark 效应 24 cm⁻¹·V⁻¹, 归属桥式吸附态 CN⁻ 的红外吸收。显然, nm-Pd/GC 电极对 CN⁻ 吸附也表现出异常红外效应, 不仅谱峰方向与预期相反, 而且强度显著增加(吸附在主体 Pd 电极上的 CN⁻ 的红外吸收太弱以至无法检测)。

当 CO 与 CN⁻ 共吸附在 nm-Pd/GC 上时, 其红外光谱特征(图 1c) 与图 1a 中相似。但是, CO 与 CN⁻ 的相互作用给出如下结果: (1) 每个 E_S 的谱图中 CO_B 谱峰都红移 6 cm⁻¹; (2) CO_B 谱峰的半峰宽增加到 35 cm⁻¹, 增加了 25%; (3) Stark 效应也有所增加, 达到 67 cm⁻¹·V⁻¹; (4) 虽然观察不到明显的 CN⁻ 峰(被淹没在 CO_B 谱峰中), 但在 2025 cm⁻¹ 附近出现一个对应线型吸附态 CO 的小峰; (5) CO_{ad} 的红外吸收被进一步增强了 60%。以上结果说明共吸附在 nm-Pd/GC 表面的 CO 与 CN⁻ 有较强的相互作用。虽然没有观察到明显的 CN⁻ 红外吸收峰, 但 CN⁻ 的作用却通过上述 5 个方面表现出来。

2000-01-30 收, 2000-05-09 接受;

孙世刚, 1954 年生, 厦门大学化学系教授 *国家自然科学基金(29833060) 和教育部博士点基金(1999038403) 资助。

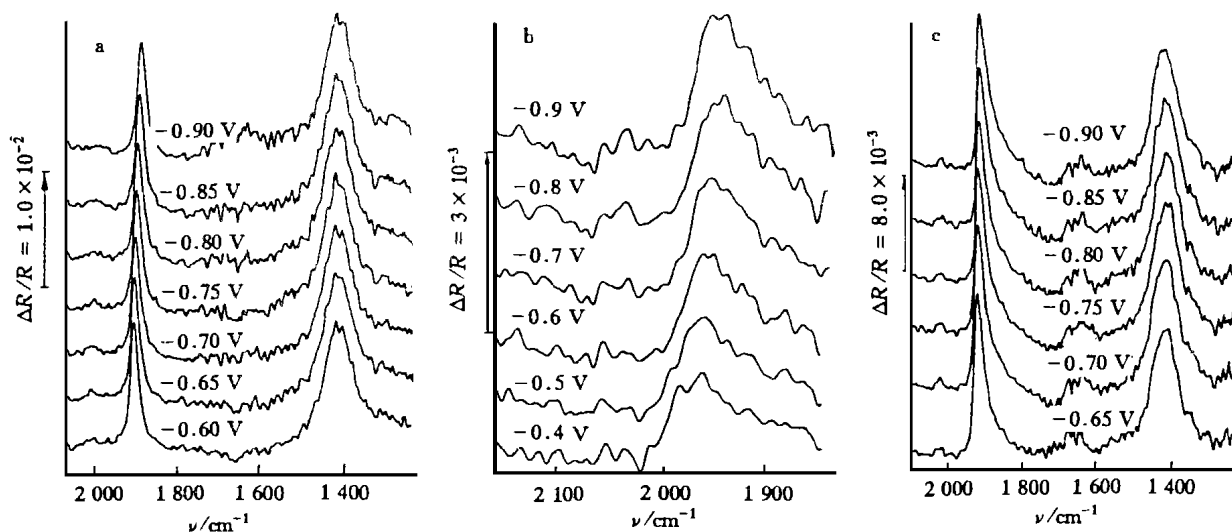


Fig. 1 MSFTIR spectra of (a) CO adsorbed on nmr-Pd/GC, (b) CN^- adsorbed on nmr-Pd/GC, and (c) CO and CN^- coadsorbed on nmr-Pd/GC electrode, $E_R = 0.0 \text{ V}$, E_S is indicated for each spectrum, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$

3 结 论

本文的结果指出,纳米 Pd 膜在碱性溶液中对 CO 和 CN^-

的吸附与在酸性溶液中一样表现出异常红外效应。电化学原位红外光谱研究在分子水平上为深入认识 CO 和 CN^- 吸附和共吸附的表面过程以及两者的相互作用提供了新的数据。

参 考 文 献

- 1 W F Lin and S G Sun, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**:803
- 2 G Q LU, S G SUN, S P CHEN and L R CAI. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **421**:19
- 3 G Q LU, S G SUN, L R CAI, S P CHEN, Z W TIAN and K K SHIU. *Langmuir*, 2000, **16**:778
- 4 H Kawashima, Y Ikezawa and T Takamura. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **317**:257
- 5 K Ashley, M Lazaga, M G Samant, H Seki and M R Philpott. *Surf. Sci.*, 1989, **219**:L590
- 6 K Ashley, F Weinert, M G Samant, H Seki and M Philpott. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**:7409

In Situ FTIR Spectroscopic Studies of CO and CN^- Adsorbed on Electrode of Nanometer Thin Film of Palladium in Alkaline Solutions

Shigang SUN*, Lirong CAI, Zhiyou ZHOU and Shengpei CHEN

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

Abstract The adsorption and coadsorption of CO and CN^- on electrode of nanometer thin film of palladium (nmr-Pd/GC) was studied by using in situ FTIR spectroscopy. The results demonstrated that the nmr-Pd/GC electrode exhibited abnormal infrared effects (AIREs) in alkaline solutions as in acid solutions. The characters of AIREs, i.e., the inversion of the direction of IR band, the augmentation of FWHM and the significant enhancement of IR absorption by adsorbed species were observed in all cases of adsorption and coadsorption of CO and CN^- . It has been illustrated that strong interaction is existed between adsorbed CO and CN^- on nmr-Pd/GC surface. The study has contributed towards understanding the surface processes of chemisorption as well as to reveal the origin of nanometer size-effects of thin film materials.

Keywords nmr-Pd/GC, CO, CN^- , In situ FTIRS, AIREs

(Received Jan. 30 2000; accepted May 9, 2000)