

碱性介质中纳米薄膜 Ru 电极上 CO 吸附的异常红外效应*

郑明森 陈声培 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, 361005 厦门

摘要 研制纳米级厚度的 Ru 薄膜电极, 并运用电化学原位 FTIR 反射光谱研究碱性介质中 CO 的吸附。检测到 CO 以线型吸附态为主, 但也存在少量桥式吸附态, 分别在 1960 和 1780 cm^{-1} 附近给出红外吸收谱峰。发现纳米 Ru 膜电极具有异常红外效应, 即 CO 谱峰方向倒反, 强度增强和半峰宽增加。测得在碱性溶液中吸附态 CO 的红外吸收被增强了 33 倍, 其增强因子是酸性溶液中的两倍左右。

主题词 nmr-Ru/GC, CO, FTIRS, 增强因子

我们于 96 年首先发现了纳米级厚度的过渡金属薄膜材料具有异常红外光学特征, 即 CO 等分子吸附在这种电极表面得到的红外谱图中谱峰方向相反, 谱峰强度增加 10 到 30 倍^[1]。这一发现对于深入认识纳米材料的性质, 特别是材料的纳米尺度效应的本质具有重要意义。在本文中, 我们利用这一异常红外效应对碱性介质中 Ru 纳米薄膜电极上 CO 吸附进行研究, 首次证实了碱性介质中在 1965 cm^{-1} 附近的谱峰为 Ru 电极上线型吸附态 CO 的红外吸收, 并在 1780 cm^{-1} 附近观察到桥式吸附态 CO 的红外吸收谱峰。

1 实验部分

以玻碳为基底的纳米级厚度 Ru 电极通过在玻碳基底上循环伏安电沉积制备, 记为 nmr-Ru/GC。红外实验在配备液氮冷却的 MCT-B 型检测器的 Nicolet 730 FTIR 光谱仪上进行, 采用电化学原位多步阶跃 FTIRS 方法 (MSFTIRS)^[2], 即首先采集多个研究电位 E_S 的单光束谱图, 然后采集参考电位 E_R 下的单光束光谱, 结果谱图表示为 $R/R = (R_{E_S} - R_{E_R})/R_{E_R}$ 。溶液用 Milipore 超纯水 ($=18\text{ M}\cdot\text{cm}$) 配置。所有电化学实验均在 Parc 263A 恒电位仪 (EG & G) 上完成。实验在室温下进行, 电位参考饱和甘汞电极 (SCE)。

2 结果与讨论

图 1a、b 和 d、c 分别为酸性和碱性介质中 nmr-Ru/GC 电极和 Pt 电极上 CO 吸附的红外谱图的比较。CO 的吸附在含饱和 CO 的溶液中进行, 吸附饱和后保持电极在 CO_{ad} 稳定存在的电极电位, 同时通 N_2 气体除去溶液中的 CO。在图 1b 中可观察到 3 个红外吸收谱峰: 1400 cm^{-1} 附近的正向峰

归属为电极/窗片中 CO_3^{2-} 的红外吸收, 它全部由 CO_{ad} 在 E_R (-0.2 V) 下的氧化产物 CO_2 在碱性溶液中转化而来; 1960 cm^{-1} 及 1780 cm^{-1} 附近的正向峰应分别对应 Ru 上 CO 线型 (CO_L) 及桥式 (CO_B) 吸附态的红外谱峰。在文献 [3] 中 Guti érez 等人获得的碱性溶液中 CO 吸附在金属 Ru 电极上的红外光谱中仅给出一个位于 1970 cm^{-1} 附近的十分微弱的谱峰, 他们指认为桥式吸附态 CO 的红外吸收, 并认为线性吸附态不存在。显然, 这是由于在金属 Ru 电极上没有红外增强吸收, CO_{ad} 的红外吸收信号太弱所致。在酸性介质中 nmr-Ru/GC 电极上获得的谱图中也可观察到三个红外吸收谱峰, 2345 cm^{-1} 附近 CO_2 的不对称伸缩振动, 2015 cm^{-1} 附近与 1840 cm^{-1} 附近的线型及桥式吸附峰。比较图 1a 和 b, 我们发现在碱性介质中 CO 在 nmr-Ru/GC 上的线型和桥式吸附谱峰分别红移了 50 cm^{-1} 和 60 cm^{-1} 。酸性介质中 CO_L 峰的半峰宽为 53 cm^{-1} 而在碱性介质中增加为 67 cm^{-1} 。值得说明的是, 图 1a、b 中 CO_{ad} 的谱峰均为正向峰, 而在 Pt 电极上相同条件下获得的谱图 (图 1c、d) 中 CO_{ad} 的红外吸收给出负向谱峰, 并且其谱峰十分微弱。若以每个光谱中 CO_{ad} 谱峰积分强度与 CO_2 (酸性) 或 CO_3^{2-} (碱性) 谱峰的积分强度之比作为 CO_{ad} 峰的归一化强度, 则在 nmr-Ru/GC 电极上 CO_{ad} 红外吸收的增强因子可定义为相同条件下 nmr-Ru/GC 上 CO_{ad} 的归一化红外吸收强度与 Pt 上的 CO_{ad} 归一化红外吸收强度的比值。由此得到在酸性介质 CO 吸附在 nmr-Ru/GC 上的红外吸收增强因子为 15, 在碱性介质中为 33, 增大了一倍左右。

图 2 给出碱性溶液中 CO 吸附在 nmr-Ru/GC 电极上在一系列 E_S 下的 MSFTIRS 谱图。 CO_{ad} (CO_L 和 CO_B) 谱峰伴随着电位的升高向高波数移动。其中 CO_L 峰值随着 E_S 的变化如图 3 所示, 从直线斜率可得到 Stark 系数为 $34\text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ 。

2000-01-30 收, 2000-05-09 接受; 郑明森, 1975 年生, 厦门大学化学系硕士研究生

*国家自然科学基金 (29833060) 和教育部科学技术重点研究项目 (99177) 资助。**通信联系人。

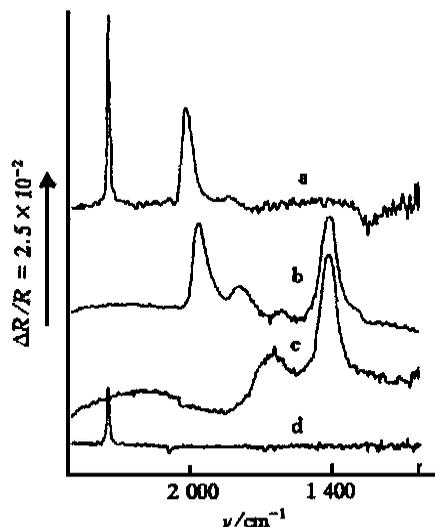


Fig. 1 In Situ FTIR spectra. nmr Ru/ GC (a) and Pt (d) in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $E_S = 0.0 \text{ V}$, $E_R = 0.5 \text{ V}$; nmr Ru/ GC (b) and Pt (c) in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, $E_S = -0.6$, $E_R = -0.2 \text{ V}$

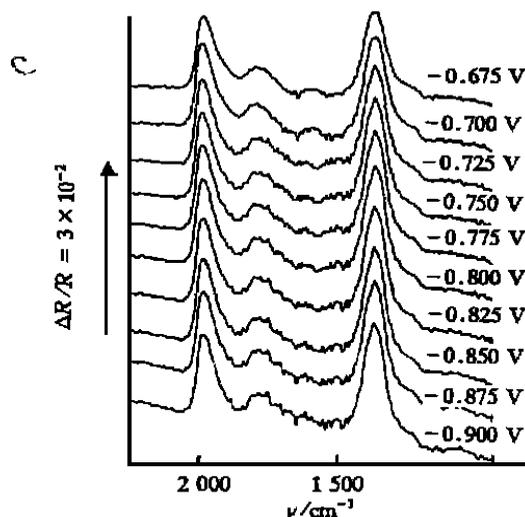


Fig. 2 In Situ FTIR spectra for nmr Ru/ GC in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$. The E_S is indicated on each spectrum, $E_R = 0.2 \text{ V}$

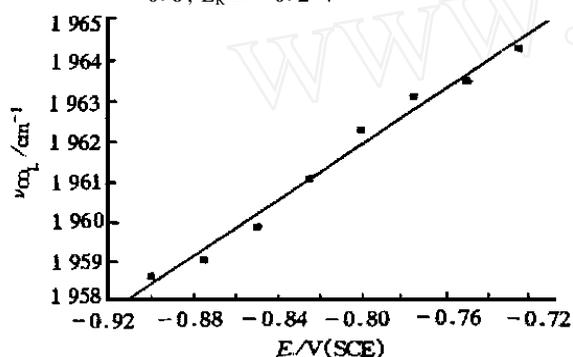


Fig. 3 Plot of IR band center of CO_L versus E_S

3 结 论

本文的研究结果指出在碱性介质中 CO 在 nmr Ru/ GC 电极上的吸附以线性物种为主, 其谱峰位于 1960 cm^{-1} 附近, 存在少量桥式吸附态 CO, 在 1780 cm^{-1} 附近给出谱峰, 比在酸性溶液中分别负移了 50 和 60 cm^{-1} 。吸附在纳米薄膜 Ru 电极上的 CO 在碱性溶液中的增强红外吸收因子达到 33 , 为酸性介质中的两倍左右。

参 考 文 献

- 1 G Q LU, S G SUN, S P CHEN and L R Cai. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **421**: 19
- 2 W F LIN and S G SUN. *Electrochimical Acta*, 1996, **41**(6): 803
- 3 C Guti érez, J A Caram and B Beden. *J Electroanal Chem.*, 1991, **305**: 289

Abnormal Infrared Effects (AIREs) of nmr Ru/ GC Electrode Towards CO Adsorption in Alkaline Solutions

Mingsen ZHENG, Shengpei CHEN and Shigang SUN*

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

Abstract The adsorption of CO on electrode of nanometer thin film of Ru in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution was studied by using in-situ FTIR spectroscopy. The results revealed that the adsorbed CO in alkaline solutions is mainly in linear bonded form that yields IR absorption at around 1960 cm^{-1} , and a small portion of bridge bonded CO was also determined near 1780 cm^{-1} . The band centers of CO_L and CO_B have been red-shifted respectively about 50 and 60 cm^{-1} in comparison with the values measured in acid medium. The

enhancement factor of IR absorption of CO on nmr-Ru/GC electrode has been measured at 33 in 0.1 mol L⁻¹ NaOH solution, which is more than 2 times larger than the value determined in a 0.1 M H₂SO₄ solution.

Keywords nmr-Ru/GC, CO, In situ FTIR, AIREs

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

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院承办的专业学术期刊。国内外公开发行, 双月刊, 大16开128页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果, 及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态; 发现并培育人才; 推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国和实现四个现代化服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果, 一般文章以6000字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要, 下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果, 一般不超过4000字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态, 一般不超过8000字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用, 一般不超过5000字。
5. 来稿摘登 要求介绍测试手段及方法有改进并有应用交流价值, 一般以2000字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委一人或本专业知名专家推荐, 并附单位保密审查意见及作者署名顺序, 主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者, 请说明, 同时注明国家自然科学基金或省部级基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须字迹清晰(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体; 希腊字母、拉丁字母; 上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以300字为宜, 英文摘要以1500字符为宜; 另附主题词。要求来稿应达到“齐、清、定”, 中文、英文文字通顺, 方可接受送审。
3. 来稿务请用16开稿纸誊写清楚、工整, 一式两份。最好用计算机打印并附3寸软盘, 请在盘上注明文章文件名(软盘上的文件最好转换成TXT文件)。软盘不退, 请勿一稿两投, 一经发现一稿两投, 作者要付本刊审校排费。
4. 文中插图请用墨笔精绘, 插图黑白反差要大。坐标用铅笔准确标明, 图幅大小: 单栏图7.5cm(长)×6cm(高); 双栏图: 14cm(长)×6cm(高); 图中数字, 图题、表题全部用中文、英文对照, 图中数字、中文、英文全用6号字。在文中留出该图大小一致的空白(另请备一份合格的图附在文章的后边)。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关GB标准规定缮写。物理量符号一律用斜体, 单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语, 请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献, 采用顺序编码制, 只列主要文献; 内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献, 请用英文表述; 中文文献采用中英文对照表述, 文献缮写格式请参照本刊。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起, 三个月内作者会收到编辑部的录用通知。请根据录用通知中所提出的要求认真修改, 希望修改稿在40天内寄回编辑部, 若二个月内编辑部没收到修改稿; 将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表; 不录用的稿件编辑部将尽快通知作者同时退还稿件。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样书。
4. 遵照“中华人民共和国著作权法”, 投稿作者须明确表示, 该文版权(含各种媒体的版权)授权给编辑部。国内外各大文献检索系统免费摘录本刊刊出的论文; 凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者, 请在投稿时事先声明, 否则, 本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 来稿请寄 100081 北京海淀区魏公村学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社

电话: 010 62182998, 62181070

传真: 010 62181070

E-mail chngpxygpfx@sina.com