

讲 座

固体催化剂的研究方法

第十一章 电化学催化中的原位红外反射光谱法

孙世刚, 贡 辉

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

电催化反应发生在固体电极/电解质溶液界面。通过控制固/液界面电场的强度和方向,可方便地改变电催化体系的能量,从而实现对电催化反应的速率和方向的控制。与固/气界面发生的异相催化反应类似,固体电催化剂的组成、表面结构、与反应分子的相互作用等因素决定了电催化剂的效率(改变反应途径、降低反应活化能等),但由于固/液界面的溶剂分子的作用与影响,使电催化作用机理比较复杂。在电催化反应进行的同时,将红外光引入固/液界面原位探测界面结构,检测表面吸附物种及成键取向情况,监测反应分子和产物的实时变化等,在分子水平上深入认识电催化机理有十分重要的意义。虽然其它谱学方法如紫外可见反射光谱^[1]、表面增强拉曼散射光谱^[2]早在20世纪60或70年代就被用于固/液界面电化学过程的原位研究,但由于红外光谱的特点,直到80年代初才由Bewick等人^[3]成功地引入电化学原位反射光谱的行列。

1 电化学原位红外反射光谱的原理

要实现固/液界面的红外反射光谱研究,需要克服以下3个障碍:(1)溶剂分子(通常为水分子)对红外能量的大量吸收;(2)固体电催化剂表面反射红外光导致部分能量损失;(3)表面吸附分子量少,满单层情况下仅 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右。这3个障碍的实质导致固/液界面的红外反射信号十分微弱,以致无法检测。因此采用薄层电解池,电位差谱和各种微弱信号检测技术来获得具有足够高信噪比的电化学原位红外反射光谱。一种常用的电化学原位红外池如图1所示^[4]。在试验中调节电极使其表面与红外窗片紧密接触,形成很薄的液体薄层电解池,从而尽量减少红外光路中溶剂分子的量,达到减少红外能量损失的目的。Vess和Wertz^[5]曾详细研究了液层厚度 l 对红外反射信号的影响,发现当 $l > 300 \mu\text{m}$ 时不能获得任何吸附分子的红外吸收信息,与本体溶液相当;只有当 $l < 130 \mu\text{m}$ 时才能得到较高信噪比的红外光谱。电位差谱即是在保持其它试验条件不变的情况下,仅改变电极电位,采集单光束光谱,然后进行差减归一化运算得到结果光谱,即

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

式(1)中 $R(E_S)$ 为研究电位 E_S 下采集的单光束光谱; $R(E_R)$ 为参考电位 E_R 下的单光束光谱。由于 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ 中所含的背景红外吸收(如红外光路中的 CO_2 、 H_2O

等)相同,互相抵消,因此只有在 E_S 和 E_R 两个电位下红外吸收之差(如由于反应分子转化为产物分子,吸附物种脱附,吸附分子因电位改变而增强或减弱与电极表面的相互作用等)出现在结果光谱中。按式(1)的定义,研究电位下的红外吸收将给出负向谱峰;而参考电位下的红外吸收则给出正向谱峰。电化学红外反射光谱中常用的微弱信号检测技术有锁相检测、偏振调制等,将在下节结合电化学原位红外反射光谱方法中介绍。

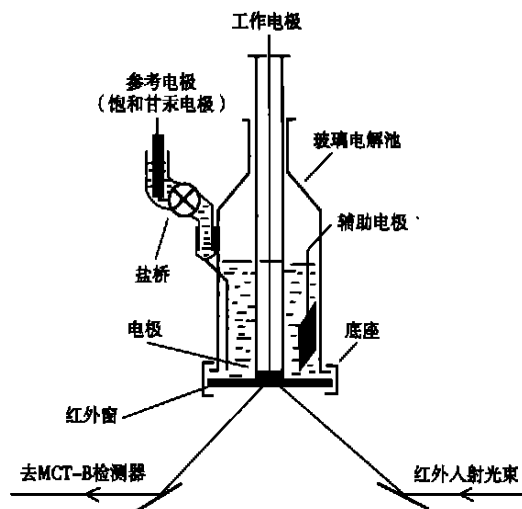


图1 电化学原位红外电解池设计

应该指出,式(1)中假定红外窗片对红外光的反射可忽略不计(例如 CaF_2 窗片),除了电化学原位红外池的设计外,红外窗片的选择也十分重要,通常有圆片、菱形和半球形三种红外窗片。对于圆片状的红外窗片,当红外光透过率较低时(如 ZnSe 、 Si 、 KRS5 等),红外窗片对红外能量的反射不容忽视,因此结果光谱的计算公式应为



【作者简介】孙世刚(1954-),男,重庆市人,教授,博士生导师。主要研究领域:表面电化学与电化学催化,侧重表面微观结构与性质和分子水平层次电催反应机理与动力学,已在国内外学术期刊发表论文130篇。电话0592-2180181,电邮sgsun@xmu.edu.cn。

$$\frac{R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R) - R_W} \quad (2)$$

式中 R_W 为电极远离红外窗片时记录的反射单光束光谱。在 CaF_2 圆片状红外窗片的情况下, R_W 通常可忽略。菱形和半球形红外窗片可优化薄层电解池中金属/液体界面的光子场强, 因此可获得更好的信噪比^[6,7]。

红外光在金属表面反射时不同电磁场分量的相对幅度随入射角的变化如图 2 所示^[8]。可以看到垂直于入射平面的分量 E_S (S-分量) 在从 0 到 90 的整个变化范围都趋近于零。这是因为 S 分量在金属表面(反射平面)反射时发生了 180 相位变化, 其入射矢量和反射矢量互相抵消。对于平行于入射平面的分量 E_P (P-分量), 在反射平面由入射矢量和反射矢量加合形成, 又可分解为垂直于金属表面的分量 $E_{P\perp}$ 和平行于金属表面的分量 $E_{P\parallel}$ 。从图 2 可看到, $E_{P\perp}$ 始终接近于零, 而 $E_{P\parallel}$ 随增加而增大, 至 $\theta = 88^\circ$ 时达到最大值, 然后迅速减小至零。由于 $E_{P\perp}$ 不为零, 因此可被吸附在电极表面的并在垂直于表面的方向上偶极矩不为零的分子或基团吸收, 在红外谱图中给出吸收谱峰, 而平行吸附于电极表面的分子不能给出红外吸收峰。这一规律构成了红外反射光谱中的表面选择律, 常用来检测分子或基团是否吸附在电极表面以及取向情况。从图 2 可知, 选择合适的红外光入射角对于保证电极表面有足够大的 $E_{P\parallel}$ 从而获得高信噪比的光谱是十分重要的。综合考虑在如图 1 所示的红外电解池情况下, 红外光要先经过红外窗片, 穿过溶液薄层才能到达电极表面反射, 因此实际上根据窗片材料一般取入射角为 $50^\circ \sim 70^\circ$ 。除了外反射模式, 内反射或全反射(ATR)模式^[9]也常被用于电化学原位检测。

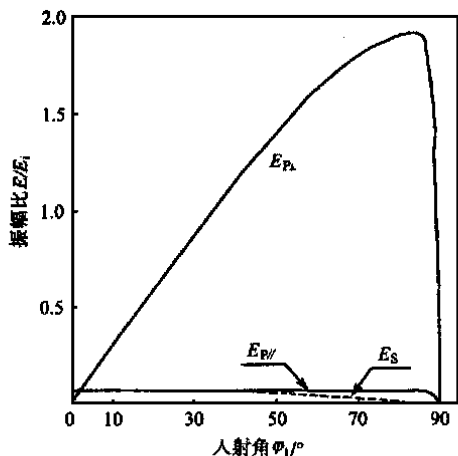


图 2 红外光在电极表面反射作用机理示意图

2 电化学原位红外反射光谱的方法及进展

根据使用的红外仪器和实验程序, 电化学原位红外反射光谱的方法可分为如下几种。

2.1 电化学调制红外反射光谱^[10] (EMIRS: Electromodulated Infrared Spectroscopy)

利用色散型红外谱仪检测红外信号。测量时给电极施加一低频方波 (8.5 ~ 22.5 Hz), 两个电位 E_S 和 E_R 可根据研究需要设定。通过锁相放大器检出的交流信号正比于 R , 电极

表面的总反射率 R 则由分离的实验(由机械斩波器调制)检出。由于色散型光谱仪器需进行波数扫描, 记录一个完整光谱的时间较长, 通常只记录某一感兴趣波段的光谱。

2.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIRS: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

利用傅里叶变换红外谱仪可快速扫描, 具有在动镜一次扫描中获得完整波段光谱的优点, 可实现不同的实验程序: (1) 单次电位改变法^[11] (SPAFTIRS: Single Potential Alteration FTIRS)。测量中先在参考电位 E_R 再将电位阶跃到研究电位 E_S 采集单光束光谱 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$, 然后按式(1)和式(2)处理得到结果光谱。这种方法适合研究电极表面进行的不可逆反应; (2) 界面差减归一化法^[12] (SNIFTIRS: Subtractively Normalized Interfacial FTIRS)。反复依次在 E_S 和 E_R 采集单光束光谱, 然后将 E_S 和 E_R 的单光束光谱分别相加, 即 $R(E_S) = R_i(E_S)$, $R(E_R) = R_i(E_R)$, 按式(1)或式(2)处理给出结果光谱。这种方式适于研究稳定的反应体系(如吸附物种在 E_S 和 E_R 都稳定存在等), 并且由于每次在 E_S 或 E_R 停留的时间较短, 对电极/窗片间液层扰动较小, 故可获得较好信噪比的谱图; (3) 电位多步阶跃法^[13] (MSFTIRS: Multi-Potential Step FTIRS)。首先在电极表面吸附物种稳定存在的电位区间采集多个研究电位 $E_{S,i}$ 的单光束光谱, 然后设置吸附物种氧化或脱附的电位 E_R 采集单光束光谱。其优点是结果光谱中的谱峰是单极峰, 便于研究其峰位随 E_S 变化的 Stark 效应和峰形及半峰宽等红外特征。在 FTIRS 中光谱的信噪比正比于累加平均的干涉图张数 n 的平方根即 $S/N \propto \sqrt{n}$, 通常通过积累一定的 n 来获取较好质量的结果光谱。

2.3 偏振调制红外反射吸收光谱^[14] (PMIRRAS: Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)

在色散型或傅里叶变换红外光谱仪上加装一光弹性调制器 (PEM), 调制 S 和 P 光。根据表面选择律, S 光不能给出表面信号, 仅给出溶液中物种的红外吸收, 而 p 光可同时给出表面和溶液中物种的红外信号。因此测量的 $I_P - I_S$ 含有电极表面吸附物种的信息, 而 $I_P + I_S$ 表征电极表面的总反射率, 其结果光谱表示为

$$\frac{R}{R} = \frac{I_P - I_S}{I_P + I_S} \quad (3)$$

这种方法的优点是可在单个电位下获得原位红外谱, 简化了谱峰的指认。

2.4 电化学原位分子探针红外反射光谱^[13,15] (Molecule-Probe Infrared Spectroscopy)

吸附原子或分子与电极表面成键的振动频率通常在远红外区, 用一般的红外仪检测十分困难。为了研究吸附原子或分子与电极表面的相互作用情况, 常选择 CO 、 NO 等作为红外探针分子。这些分子不仅在中红外区具有很强的红外吸收谱带, 而且与电极表面有很强的相互作用。通过研究它们的红外吸收谱带的特征及其变化, 就可以获得它们与电极表面或其它吸附原子与电极表面的成键情况、吸附原子之间和与探针分子的相互作用情况等。例如在文献^[15]中运用分子探针红外光谱结合量子化学理论计算, 获得了 Pt 电极表

面与吸附原子 Bi 和 S 的不同相互作用和所引起的不同的电子结构的改变。应用分子探针红外光谱还可以研究电极表面结构并跟踪其变化^[13,16]。

2.5 电化学原位时间分辨红外反射光谱 (Time - Resolved Infrared Spectroscopy)

时间分辨红外光谱可用于研究分子水平上的反应动力学,但由于电化学原位池薄层中极大的传质阻力和固/液界面双层充电时间的影响,限制了红外检测的时间分辨率。目前仅有少量文献报道了电化学反应体系的原位时间分辨红外反射光谱检测^[17~19],Sun 等利用傅里叶变换红外光谱仪的快速扫描功能研究了铂多晶^[20]和单晶^[21]电极上异丙醇氧化反应的动力学。最近,Osawa^[22]小组在带有步进扫描的 FTIRS 上结合锁相检测成功地实现电位调制快速时间分辨原位检测,其时间分辨率达到 50 μs 。

2.6 电化学原位显微红外反射光谱^[23~25] (Microscope Infrared Spectroscopy)

在常规红外仪上实现的电化学原位红外反射光谱检测到的是电极表面的平均信号,因此利用红外显微镜实现二维空间分辨红外光谱原位检测,是研究电极表面微区化学反应性能的重要进展。如图 3 所示,将设计原位显微红外电解池固定在扫描平台上,不仅可获得电极表面微区的红外光谱特征,还可以获得电极表面不同微区红外特征的分布,进而实现对电极表面反应性能的红外成像。值得指出的是,由于红外显微是远场检测,而红外波长较长(中红外区为 2.5 ~ 25 μm),故使用红外显微镜获得的二维空间分辨率理论上应大于 25 μm ,实际检测到在固/液界面当入射红外光斑直径大于 50 μm 时才能获得较好信噪比的显微红外光谱。

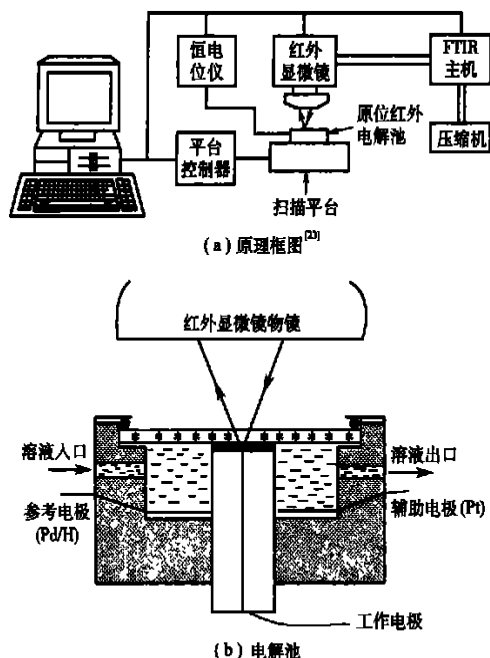


图 3 电化学原位扫描显微红外反射光谱

3 电化学原位红外反射光谱在电化学催化研究中的应用和进展

电化学原位红外反射光谱可以在金属材料(包括单晶)、

碳材料、膜材料等任何固体电极表面获得,因此得到了广泛深入的应用。具体表现在深入认识氧化还原反应的历程、无机物与有机物在电极表面的成键与取向、电位对双电层结构的影响、导电聚合物在电极表面的聚合过程及组成分析等方面。尤其在电催化研究中被用于探测反应机理、表征表面结构与性能、在推动电催化研究从唯象进入分子水平过程中发挥了重要作用。Beden 及合作者^[26]和 Sun^[27]分别对 1990 年以前和 20 世纪 90 年代中期的研究进展进行了综述,本文将主要涉及 20 世纪 90 年代后期电化学原位红外反射光谱在电催化研究中的应用的最新进展。

3.1 以 CO、NO 为分子探针研究电催化剂的表面结构

为寻找性能更好的聚合物膜电解质燃料电池 (PEM-FCS) 的阳极材料,深入认识 CO 在电极表面上吸附和电氧化的过程就显得十分重要^[28]。由于 CO 对红外光通常表现出较强的吸收特性,所以将 CO 作为探针分子,进行电化学红外反射光谱的研究是一个非常活跃的领域^[29~35]。Lin 等^[13,16]报道了在经过一定电化学处理的多晶 Rh 电极上首次检测到两种 CO 孪生吸附态的情况。试验结果表明,用较快的电位扫描速度 1.5 V s^{-1} 在 -0.275 ~ 2.40 V 电位区间处理 Rh 电极,可在其表面上形成一层 Rh 原子簇氧化物膜,吸附在氧化物膜上的孪生态 CO 给出一对宽的 IR 吸收峰 (2166 cm^{-1} 和 2112 cm^{-1});负电位下,虽然电极表面金属氧化物被还原,但 CO 仍以孪生态形式吸附在电极表面的 Rh 原子簇上,此时可在相对低的振动频率 2102 cm^{-1} 和 2032 cm^{-1} 处观察到一对尖锐的 IR 吸收峰;随着电位正移,Rh 电极表面趋于平滑,这时的 CO 主要以线型 (CO_L) 和桥型 (CO_B) 两种形式吸附在平滑的 Rh 电极表面,其红外吸收峰分别位于 2048 cm^{-1} 和 1919 cm^{-1} 。上述过程的红外谱峰特征如图 4 所示。

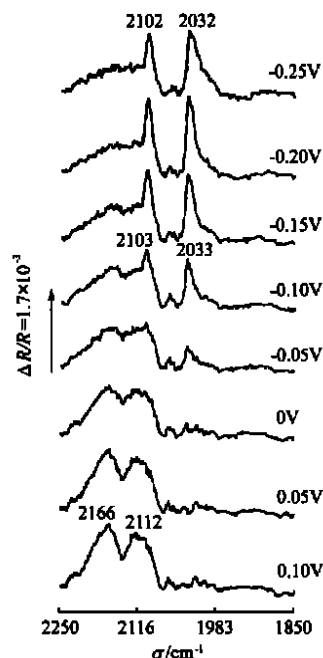


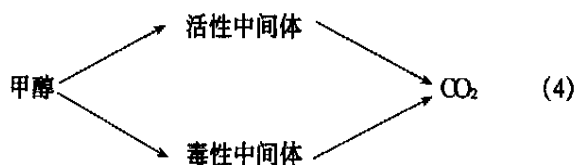
图 4 CO 吸附在 Rh 电极上的电化学原位红外光谱图
金属 Au 具有特殊的外层电子排布 ($5d^{10}6s^1$),与 CO

的键合能力比较差。由于 Au 电极的表面活性位受 CO 分子毒化作用小, 因此不论在酸性或是碱性水溶液中, Au 电极都对 CO 的氧化表现出很强的催化活性。Sun 等^[36]用真空蒸镀法将 Au 淀积在 Si 单晶基底上制成 Au 金属薄层电极。在水溶液中, 研究 CO 在这种薄层电极上吸附的红外光谱得出如下结论: 电极表面岛状的金颗粒结构使金表面等离子态能量更易被激发, 从而导致出现表面物种的增强红外吸收 (SEIRA)。Au 薄层电极经火焰处理可以产生短程有序的 Au(111) 晶面, 进一步的红外试验检测到位于 1925 ~ 1975 cm^{-1} 归属于桥式吸附态 CO 的吸收峰。

NO 常被用作探针分子进行固/气界面上的研究, 而在以固/液为主的电催化研究领域却很少采用。Rodes^[37]使用 Pt 和 Rh 单晶面电极对 NO 的吸附过程做了较系统的探讨。电化学原位红外反射光谱研究发现, 如果从分子与电极表面成键强弱的角度考虑, CO 与电极表面的结合力小于 NO 分子, 那么选用 NO 作为分子探针显然要优于 CO。通常情况下 NO 可在电极表面上发生较强的吸附作用, 甚至允许已吸附 NO 的电极短暂地暴露在空气 (氧气氛) 中并进行迅速转移或诸如此类的特殊的试验操作, 而且电极表面上的 NO 吸附分子在这样的试验操作前后并不发生改变。另外, 吸附的 NO 分子在氢的吸脱附电位区间内可以很容易地被还原脱附。这种脱附方式不扰乱电极表面原子排列结构, 对于电化学红外反射光谱研究来说特别重要。NO 在 Pt(111) 和 Rh(111) 上的 Stark 效应分别为 65 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 和 20 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。Stark 效应的差异可归因于 Pt 原子的 *d* 轨道电子个数比 Rh 多, *d*- π 反馈受电极电位影响的程度比 Rh 大的缘故。NO 具有几种与 CO 十分类似的吸附形态, 如两类分子都有线型和桥式吸附态。因此, 作者在解释 NO 的某些红外特征时, 合理地借用了一些成功的 CO 吸附理论对其进行解释。采用多种探针分子来研究同一电极表面, 无疑会为深入认识电催化表面结构提供更丰富的信息^[38, 39]。

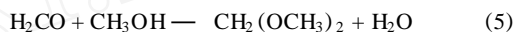
3.2 有机分子电催化氧化机理研究

具有简单结构的有机小分子电催化氧化机理的研究一直是倍受关注的课题。甲醛^[40, 41]、甲酸^[28, 42]、乙醇^[43, 44]、乙二醇^[45, 46]在单晶电极和各类修饰电极上的电氧化过程都有详细报道。随着人们对开发直接甲醇燃料电池 (DMFC) 的重视程度不断加深, 采用各种新方法、新手段从多重角度研究和认识甲醇电催化氧化反应的机理显得更为重要。大量的研究指出, 甲醇存在的电催化氧化反应经历了如式 (4) 所示的双途径反应机理^[47~52]。电化学原位红外反射光谱



研究发现, 在单晶电极 Pt(100) 和 Pt(111) 上甲醇催化氧化可产生两类毒性中间体: 红外吸收位于 2050 cm^{-1} 左右的线型吸附物种 CO_L 和位于 1800 cm^{-1} 附近的 CO 多重态吸附物种 CO_m 。然而相同条件下在 Pt(110) 电极的红外谱图上仅能观察到 CO_L 物种。对红外光谱的进一步解析可知, 毒

性中间体的氧化难易程度与铂单晶电极表面的原子排列结构有关, 在这三种晶面电极上甲醇的起始氧化电位顺序为 Pt(111) < Pt(110) < Pt(100)。上述结果证明, 甲醇的电催化氧化是表面结构敏感反应。Xia^[50]用原位红外反射光谱方法检测到甲醇的解离吸附过程不仅产生了羰基物种, 而且还会产生某些活性吸附物种如 H_2CHO 、 HCHO 、 CHO 等, 它们是甲醇逐步脱氢的产物。作者还首次观察到位于 1230 cm^{-1} 附近归属于甲酸甲酯的 C—O—C 伸缩振动吸收峰。甲酸甲酯这种氧化产物以前只在粗糙 Pt 电极表面用微分电化学质谱法检出过。关于活性中间产物 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $=\text{CHOH}$ 在整个甲醇电催化氧化历程中所起的作用这一问题, Munk^[51]认为: 在水或 OH $^-$ 的进攻下, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $=\text{CHOH}$ 分别被氧化成甲醛和甲酸, 接着再经亲核加成取代与酯化反应, 便得到除主产物 CO_2 以外的甲醇次要氧化产物甲醛缩二甲醇和甲酸甲酯, 即



电化学原位 FTIR 反射光谱方法在研究多碳醇电催化氧化方面发挥着重要作用。Li^[53, 54]通过比较 1-丁醇和 1,3-丁二醇的电催化氧化历程发现, 多碳醇不同的分子结构不仅会导致反应活性大小不等, 而且还导致电催化氧化反应机理有较大差异。1-丁醇和 1,3-丁二醇的电氧化机理如图 5 所示。

由图 5 可知, 多羟基醇的电氧化历程比单羟基醇复杂得多。与文献^[21, 55]中给出的异丙醇氧化机理比较后也能得到相同的结果。研究如此复杂的反应过程用常规的原位红外反射光谱方法很难分析透彻。作者在试验中灵活地运用了原位时间分辨傅里叶变换红外光谱法 (TRFTIRS) 和氘水溶剂法解析各个电位区间的中间物种及反应物浓度随时间、电位的变化情况, 完整地勾勒出具有不同结构的四碳醇的电催化氧化过程。

深入认识贵金属电极电催化氧化多羟基多碳醇的过程在基础理论研究和实际应用中都都很重要。*D*-山梨醇的电氧化是一类对电极表面结构非常敏感的反应, 其电化学过程遵循着双途径反应机理^[56]。Lamy 小组^[57~59]对此进行过详细的研究。试验中他们采用 EMIRS、SNIFTIRS、SPAIRS 等红外技术, 结合高效液相色谱 (HPLC)、气相色谱 (GC)、程序电位伏安法 (PPV) 对多羟基多碳醇的电化学催化氧化作了仔细探讨。研究结果表明, *D*-山梨醇可在 Pt(110) 和 Pt(111) 晶面上发生解离吸附, 产生不同形态的中间毒化产物。这是造成这两种晶面电极电化学行为差异的主要原因。Pt 电极上 *D*-山梨醇氧化过程红外反射光谱随电位的变化情况如图 6 所示, 作者对各红外吸收峰的指认见表 1。

Lamy 认为分子不发生碳骨架断裂的电氧化过程经历了以下步骤。首先, *D*-山梨醇在 Pt 电极表面上发生电催化吸附, 此过程需要三个表面活性位; 接着吸附分子被氧化生成 *D*-葡萄糖进入电解溶液; *D*-葡萄糖半缩醛 H 吸附在电极表面, 然后被氧化成 *D*-葡萄糖酸- α -内酯; 在高电位区 0.6 V (RHE) 至 1.36 V, *D*-葡萄糖酸- α -内酯缓慢地脱离电极表面水解生成 *D*-葡萄糖酸, 部分 *D*-葡萄糖酸

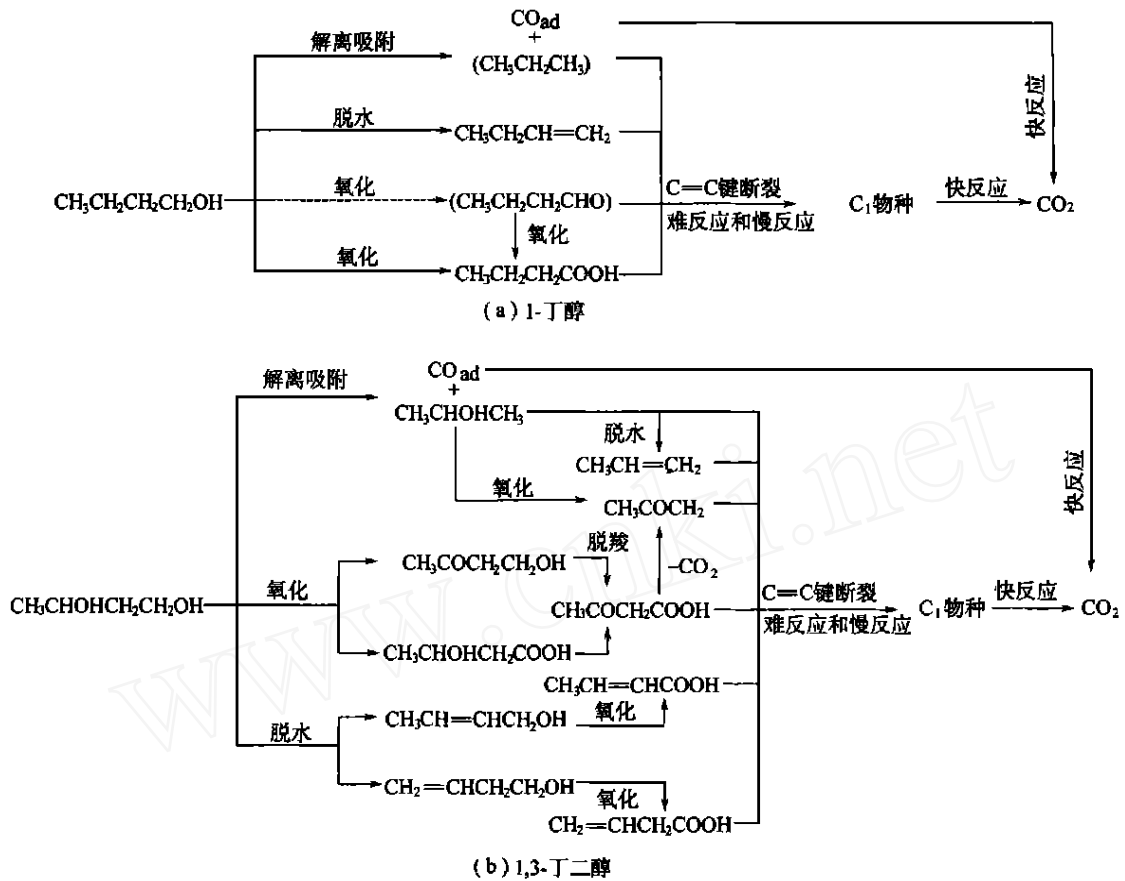


图5 1-丁醇与1,3-丁二醇的电氧化机理

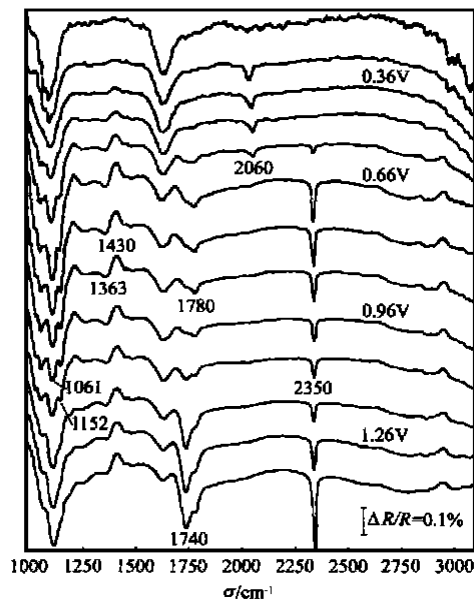


图6 D-山梨醇电氧化红外光谱图

在水溶液中环化成 D-葡糖酸-β-内酯,最终 D-葡糖酸, D-葡糖酸-β-内酯、D-葡糖酸-β-内酯三种形态在液相中达到平衡。

Lamy 还对分子结构更复杂的双糖的电氧化过程进行了

表1 电氧化 D-山梨醇红外谱峰的指认

ν/cm^{-1}	1780	1740	1430, 1363, 1152, 1061	2060 2350
峰的归属	- 内酯, C=O	- 内酯, C=O	D-葡糖酸除羰基外的特征吸收	CO CO ₂

研究^[60],试验发现对于乳糖电催化氧化制备乳糖酸的反应,碱性介质中使用 Au 电催化剂可得到相当高的氧化选择性,反应后几乎可以 100% 选择性得到目标产物。红外结果表明,在 Au 电极表面发生解离吸附的乳糖分子非常少,电氧化的整个过程中两单糖间桥键 O—C—O 没有发生断裂,而且双糖分子中的碳骨架构型也保持不变。

电化学原位红外反射光谱对含 N 有机小分子的电氧化研究报道近年来也很多^[61-67]。

3.3 电催化剂/溶液界面结构的研究

对双电层结构的深入认识有助于深刻理解固/液界面电化学反应的实质。采用衰减全反射试验技术可以优化入射红外光的能量,从而达到提高检测灵敏度的目的^[68,69],同时还证明,电极表面吸附溶剂分子的取向与电极表面分布的电场强度有关。正电位时,有机溶剂 N,N-二甲基乙酰胺(DMA)以羰基上的氧原子与金电极表面成键,此时的羰基—C=O 在 1605 cm^{-1} 较低波数下给出红外吸收,且红外吸收峰强度相对较弱;然而在负电位下,DMA 分子偶极矩的取向发生改变,偶极矩方向发生倒反的 DMA 分子在高波数

1637 cm^{-1} 附近给出较强的 $\text{C}=\text{O}$ 红外吸收峰。不同电位下, DMA 分子在金电极上的吸附取向如图 7。

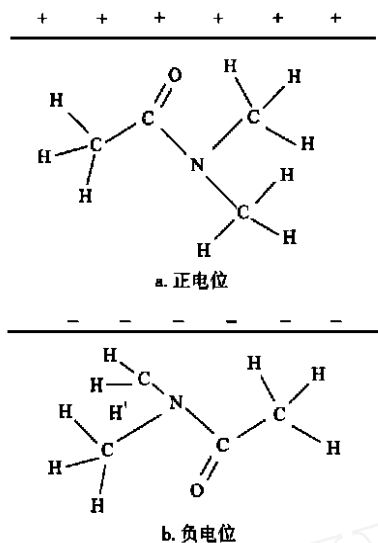


图 7 金电极表面 DMA 分子的吸附构型

Osawa 等^[70]使用表面增强红外吸收 (SEIRA) 技术研究了水在双电层中分子取向与电位的关系认为,在低于零电荷电势 ($pzc = 0.6 \text{ V}$) 电位下,水分子中的氢原子比氧更易接近 Au 电极表面,造成界面中水分子之间生成的氢键数目减少,谱图上可观察到 1612 cm^{-1} 附近弱的氢键红外吸收,吸附水分子的构型可用图 8 中的 A 表示; B 代表电位在 pzc 附近水分子取向发生倒反前的过渡状态; 当电位高于 pzc 时,水在 Au 表面的吸附形式类似于冰状结构,红外特征吸收峰位于 1642 cm^{-1} ,其构型可用 C 和 H 表示; 随着电位的进一步升高,电极上发生电解质阴离子与水的共吸附,水分子与共吸附离子之间作用产生高能量的氢键,氢键的红外吸收波数移至 1648 cm^{-1} ,此时的吸附构型由 D 表示。试验还观察到在各电位区间水分子的红外吸收频率并不随电位变化,受电位影响的因素主要包括吸附在电极表面上水分子的偶极方向,以及各电位区间不同吸附态的水分子的相对数量。

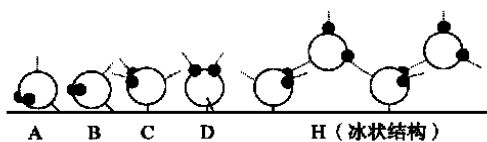


图 8 水分子的吸附模型

电化学原位红外反射光谱在研究无机离子吸附^[71-75]和有机溶质分子吸附^[76-83]中也有诸多应用。通常,对 CN^- 在电极上吸附的研究范围仅限于碱性体系, Huerta 等^[84]在 HClO_4 和 H_2SO_4 为介质的酸性溶液中,利用 Pt (111) 单晶电极研究了 CN^- 的不可逆吸附过程。试验表明, CN^- 与 Pt (111) 表面原子的成键方式在 0.5 V (RHE) 电位前后差别很大。低电位下, $\text{Pt}-\text{NC}^-$ 占绝对优势,红外谱图给出较大的 Stark 效应; 高电位下, 氰根则以 C 原子与 Pt 表面成键,这种键合形式具有较小的 Stark 效应。红外反射光谱技术还可以用来研究金属阳极的氧化溶解过程^[85]。例如硫脲常被用作镀 Cu 溶液中的添加剂,运用红外光谱可以说明硫脲和氰

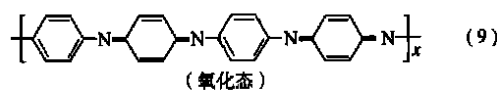
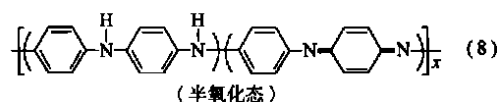
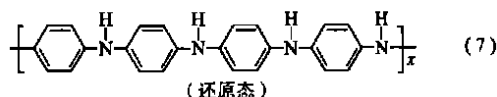
基硫脲都与 Cu 生成络合物,区别在于前者生成的是可溶性络合物,而后者生成的是不溶性薄膜状 Cu(I) 络合物。

3.4 导电聚合物的结构与表征

导电聚合物膜可作为实用型电催化剂的载体, Lamy 等^[86]发现,将 Pt、Pt-Ru 等催化材料分散到 PANi 膜上可获得性能较好的直接甲醇燃料电池催化剂。因此,运用电化学原位红外反射光谱研究导电聚合物的结构和性能有十分重要的意义。

聚苯胺是一种具有特殊物理性质的聚合物。在电位由低到高变化的过程中,可依次生成 Leucoemeraldine (还原态)、Emeraldine (半氧化态)、Pernigianiline (氧化态) 三种聚合态 (式 (7)、式 (8)、式 (9))。从物质的导电性强弱划分,三种聚合态分别属于绝缘体 导体 绝缘体^[87-89]。其中,半氧化态的电导率大小可以很容易地通过改变溶液的 pH 达到。例如,若将该聚合物的碱形式转化为盐酸盐形式,其电导率可增加十一个数量级。 $\text{NaReO}_4/\text{HReO}_4$ 是一种新的掺杂体系,此体系的几个主要红外吸收峰与聚苯胺谱峰不重叠,从而可以避免 $\text{KCl}/\text{HCl}/\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4/\text{LiBF}_4/\text{HBF}_4$ 等作为掺杂电解质干扰谱图解析的缺点。

衰减全反射傅里叶变换红外光谱方法 (ATR-FTIRS) 是一种内反射技术,它可以有效地克服采用外反射中界面电阻大而阻碍反应正常进行的不利影响。因此以 $\text{NaReO}_4/\text{HReO}_4$ 体系作为掺杂电解质,采用 ATR-FTIRS 方法研究聚苯胺导电膜聚合过程,不仅能够探明嵌入聚合物膜中的掺杂阴离子的数量随电位的变化情况,而且还可以获得聚苯胺结构与电子性质方面的信息。这在深入理解聚苯胺的电化学反应的机理上可提供有益的帮助。



导电聚合物的聚合过程也可采用电化学原位 FTIR 光谱研究^[90-92]。聚 2,2'-噻吩吡咯在氧化态时表现出优良的导电性能^[93]。对于用乙腈作溶剂的 2,2'-噻吩吡咯电聚合反应,通过比较 LiClO_4 、 Bu_4NClO_4 、 Bu_4NPF_6 、 Bu_4NPF_6 四种电解质提高反应速度能力的大小后可以得出,单体的聚合速度与电解质本身的氧化能力有关。一般情况下,电解质氧化能力越强就越有利于加速聚合反应的进行。总体上看,2,2'-噻吩吡咯电聚合过程可划分为三个主要步骤: (1) 单体和电解质向电极/溶液界面扩散与聚集; (2) 单体被电解质氧化成阳离子自由基,随后形成的二聚和低聚物为合成相对分子质量更大的高聚物提供活性中心; (3) 更高电位下,聚合过程得到加速并在电极表面上生长出一层导电聚合物薄膜。

关于导电聚合物膜失活机理的解释,已有人通过运用电化学原位反射光谱研究的方法,提出水和某些有机溶剂能加

速这一过程的想法^[94]。

3.5 铂族金属和合金纳米薄膜电催化材料的异常红外效应

孙世刚研究小组用电沉积法将铂沉积在玻碳表面制成纳米级厚度的薄膜电催化材料(nm-Pt/GC),采用电化学原位 FTIRS 反射光谱的方法,对 CO 在这种电极表面上的吸附过程进行了研究,结果首次发现了异常的红外增强吸收现象,并命名为异常红外效应(Abnormal IR Effects,简称 AIREs)^[95]。如图 9 所示,与本体铂金属电极相比,nm-Pt/GC 电极上 CO 吸附的红外光谱特征主要表现出三个方面的不同:(1)红外谱峰方向倒反;(2)红外吸收显著增强,增强因子达到 20;(3)谱峰半峰宽变宽。

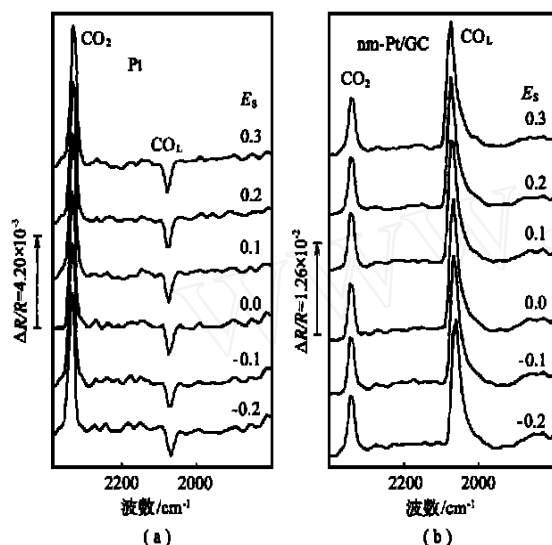


图 9 异常红外效应

(0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液, E_R = 0.70 V)

除 Pt 金属外,在 Pd^[96]、Ru^[97]、Rh^[98]、Os^[99]、Ir^[100]等铂族金属和 Pt-Pd^[101]、Pt-Ru^[101]等合金纳米薄膜材料电极上都可观察到上述三个异常红外特征,证明 AIREs 是纳米膜材料的普遍性质。由于铂族金属及合金是极好的电催化材料,上述研究还具有直接的电催化应用前景。与前面提到的表面增强红外吸收^[9](SEIRA)相比较,AIREs 和 SEIRA 都有显著的红外增强,可以提高红外检测灵敏度。但 SEIRA 仅在岛状 Ag、Au 膜电极上出现,并主要针对对硝基苯甲酸及类似结构分子的吸附过程,其应用受到限制。此外,AIREs 中的谱峰方向倒反预示 CO 等吸附分子与铂族金属和合金纳米薄膜表面有十分强烈的相互作用,因此对 AIREs 进行深入研究有重要的理论意义。

最近,贡辉等^[102]将电化学原位扫描显微 FTIR 反射光谱应用于微电极阵列的研究,发现当直径只有 200 μm Pt 微电极(μ-Pt)经过快速电位循环扫描处理后形成了特殊的纳米结构薄层,以 CO 为分子探针进行红外试验,也同样观察到异常红外效应。进一步研究显示,异常红外效应中增强红外吸收与纳米薄膜的结构和厚度密切相关,其红外增强吸收因子随膜厚的增加呈现火山形变化的规律^[103]。

4 结语

电化学原位红外反射光谱方法是一种普遍适用的研究

电催化剂和电催化反应机理的方法。不仅能够用于研究电催化剂表面和附近物种的结构信息,而且还可获得物质在电化学反应前后的变化情况,有助于在分子水平上揭示电催化过程的机理和动力学,从而推动电化学理论取得进一步的发展。近年来,电化学原位红外反射光谱方法又有了新的突破,具有时间和空间分辨的原位光谱方法应运而生,促进了对快速电化学反应和电催化剂表面微区的结构和性能的研究,进一步拓宽了电化学的研究对象和领域。电催化剂表面过程是一个相当复杂的过程,联用电化学原位红外光谱与其它研究方法(如 STM^[9,104]、EQCM^[105]等)将提供更丰富全面的信息。

[参考文献]

- [1] Feinleib J. [J]. *Phys Rev Lett*, 1966, **16**:1200 - 1202.
- [2] Fleischmann P, Hendra P J, McQuillan A J. [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, **26**:163.
- [3] Bewick A, Kunimatsu K, Pons B S. [J]. *Electrochim Acta*, 1980, **25**(4):465 - 468.
- [4] Sun S G, Yang D F, Tian Z W. [J]. *J Electroanal Chem*, 1990, **289**:177 - 189.
- [5] Vess T M, Wertz D W. [J]. *J Electroanal Chem*, 1991, **313**:81 - 94.
- [6] Faguy P W, Fawcett W R. [J]. *Appl Spectrosc*, 1990, **44**:1309 - 1316.
- [7] Chen A, Rider J, Roscoe S G, et al. [J]. *Langmuir*, 1997, **13**:4737 - 4747.
- [8] Greenler R G. [J]. *J Phys Chem B*, 1966, **44**:310 - 315.
- [9] Suétaka W, Yates Jr, John T. *Surface Infrared and Raman Spectroscopy—Methods and Applications*[M]. New York and London: Plenum Press, 1995. 117 - 161.
- [10] Bewick A, Kunimatsu K, Pons B S, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1984, **160**:47 - 61.
- [11] Corrigan D S, Leung L W H, Weaver M J. [J]. *Anal Chem*, 1987, **59**:2252 - 2256.
- [12] Pons S, Davidson T, Bewick A. [J]. *J Electroanal Chem*, 1984, **160**:63 - 71.
- [13] Lin W F, Sun S G. [J]. *Electrochim Acta*, 1996, **41**:803 - 809.
- [14] Russell J W, Overend J, Bewick A, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 1982, **86**:3066 - 3070.
- [15] Lin W F, Sun S G, Tian Z W. [J]. *J Electroanal Chem*, 1994, **364**:1 - 7.
- [16] Lin W F, Sun S G. [J]. *Electrochemistry*, 1996, **2**:20 - 23.
- [17] Yaniger S I, Vidrine D W. [J]. *Appl Spectrosc*, 1986, **40**:174 - 180.
- [18] Budevskaya B O, Griffiths P R. [J]. *Anal Chem*, 1993, **65**:2963 - 2971.
- [19] Matsuda S, Kitamura F, Takahashi M, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1989, **274**:305 - 312.
- [20] Sun S G, Lin Y. [J]. *J Electroanal Chem*, 1994, **375**:401 - 404.
- [21] Sun S G, Lin Y. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:1153 - 1162.
- [22] Ataka K, Hara Y, Osawa M. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **473**:34 - 42.
- [23] 孙世刚, 洪双进, 陈声培, 等. [J]. *中国科学*, 1999, **29**:348 - 354.

- [24] 孙世刚,洪双进,陈声培,等. [J]. 光谱学与光谱分析, 1998, **18**:23 - 24.
- [25] Sun S G, Hong S J, Chen S P, et al. Abstracts of 1997 Joint Meeting of ISE and ECS[C]. Paris, 1997. 963 - 964.
- [26] Beden B, Lamy C. Chapter 5, in Spectroelectrochemistry Theory and Practice[M]. Edited by Gale R J. New York: Plenum Press, 1988. 189 - 261.
- [27] Sun S G. Chapter 6, in Electrocatalysis[M]. Edited by Lipkowski J, Ross P N. New York: Wiley - VCH. Inc, 1998. 243 - 290.
- [28] Jiang X D, Villegas I, Weaver M J. [J]. *Electrochim Acta*, 1995, **40**:91 - 98.
- [29] Friedrich K A, Geysers K P, Linke U, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1996, **402**:123 - 128.
- [30] Severson M W, Weaver M J. [J]. *Langmuir*, 1998, **14**:5603 - 5611.
- [31] Rodes A, G3nez R, Feliu J M. [J]. *Langmuir*, 2000, **16**:811 - 816.
- [32] Zou S, G3nez R, Weaver M J. [J]. *Langmuir*, 1999, **15**:2931 - 2939.
- [33] Orozco G, P3ez M C, Rinc3n A, et al. [J]. *Langmuir*, 1998, **14**:6297 - 6306.
- [34] Hori Y, Koga O, Watanabe Y, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:1389 - 1395.
- [35] G3nez R, Feliu J M, Weaver M J, et al. [J]. *Surf Sci*, 1998, **410**:48 - 61.
- [36] Sun S G, Wan L J, Osawa M, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 1999, **103**:2460 - 2466.
- [37] Rodes A, Feliu J M, Aldaz A, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1996, **41**:729 - 745.
- [38] Tang C, Zou S, Weaver M J. [J]. *Surf Sci*, 1998, **412**:344 - 357.
- [39] Tang C, Zou S, Weaver M J. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **467**:92 - 104.
- [40] Yang H, Lu T H, Sun S G, et al. [J]. *J Mol Catal*, 1999, **144**:315 - 321.
- [41] Olivi P, Beden B, Lamy C, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1996, **41**:927 - 932.
- [42] Sun S G, Chen S P, Li N H, et al. [J]. *Colloids Surf*, 1998, **134**:207 - 220.
- [43] Souza J P I, Rabelo F I B, Nart F C. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **420**:17 - 20.
- [44] Xia X H, Liess H D, Iwasita T. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **437**:233 - 240.
- [45] Wieland B, Lancaster J P, Hoaglund C S, et al. [J]. *Langmuir*, 1996, **12**:2594.
- [46] Dailey A, Shin J, Korzeniewski C. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:1147 - 1152.
- [47] Love J G, Brooksby P A, Mcquillan A J. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **464**:93 - 100.
- [48] Iwasita T, Hoster H, Lin W F, et al. [J]. *Langmuir*, 2000, **16**:522 - 529.
- [49] Kabbabi A, Faure R, Durand R, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1998, **444**:41 - 53.
- [50] Xia X H, Iwasita T, Vielstich W. [J]. *Electrochim Acta*, 1996, **41**:711 - 718.
- [51] Munk J, Christensen P A, Skou E, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1996, **401**:215 - 222.
- [52] Morall3n E, Rodes A, P3ez J M, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1995, **391**:149 - 157.
- [53] Li N H, Sun S G. [J]. *J Electroanal Chem*, 1998, **448**:5 - 15.
- [54] Li N H, Sun S G. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **436**:65 - 72.
- [55] Pastor E, Gonz3lez S, Arv3a A J. [J]. *J Electroanal Chem*, 1995, **395**:233 - 242.
- [56] Proenca L, Lopes M I S, Aldaz A, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:735 - 743.
- [57] Proenca L, Lopes M I S, Lamy C, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:1423 - 1430.
- [58] Proenca L, Lopes M I S, Lamy C, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **432**:237 - 242.
- [59] Proenca L, Lopes M I S, Lamy C, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **432**:193 - 198.
- [60] Druliolle H, Lamy C, Beden B, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **426**:103 - 115.
- [61] Huerta F, Morall3n E, Aldaz A, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **475**:38 - 45.
- [62] Ogura K, Kobayashi M, Nakayama M, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **463**:218 - 223.
- [63] Bezerra 3C S, S3a E L, Nart F C. [J]. *J Phys Chem B*, 1997, **101**:6443 - 6449.
- [64] Climent V, Rodes A, Aldaz A, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **467**:20 - 29.
- [65] Climent V, Rodes A, Aldaz A, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **436**:245 - 255.
- [66] Huerta F, Oujada C, Aldaz A, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **467**:105 - 111.
- [67] Huerta F, Morall3n E, Aldaz A, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **469**:159 - 169.
- [68] Marinkovic N, Hecht M, Fawcett W R, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1996, **41**:641 - 651.
- [69] Fawcett W R, Kloss A A, Marinkovic N, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:881 - 887.
- [70] Ataka K I, Yotsuyanagi T, Osawa M. [J]. *J Phys Chem B*, 1996, **100**:10664 - 10672.
- [71] Moraes I R, Nart F C. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **461**:110 - 120.
- [72] Ataka K, Osawa M. [J]. *Langmuir*, 1998, **14**:951 - 959.
- [73] Shingaya Y, Ito M. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **467**:299 - 306.
- [74] Weber M, Nart F C. [J]. *Electrochim Acta*, 1996, **41**:653 - 659.
- [75] Huerta F, Morall3n E, V3quez J L. [J]. *J Electroanal Chem*, 2000, **480**:101 - 105.
- [76] Chen A C, Yang D F, Lipkowski J. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **475**:130 - 138.
- [77] Nanbu N, Kitamura F, Ohsaka T, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **470**:136 - 143.
- [78] Fawcett W R, Chen A C, Lipkowski J, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1999, **45**:611 - 621.
- [79] Li H Q, Roscoe S G, Lipkowski J. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **478**:67 - 75.
- [80] Ikezawa Y, Sekiguchi R, Kitazume T. [J]. *Electrochim Acta*, 1999, **45**:1089 - 1093.

- [81] Noda H, Minoha T, Osawa M et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 2000, **481**:62 - 68.
- [82] Ataka K, Osawa M. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **460**:188 - 196.
- [83] Li W F, Haiss W, Floate S, et al. [J]. *Langmuir*, 1999, **15**:4875 - 4883.
- [84] Huerta F, Morallón E, Aldaz A, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:943 - 948.
- [85] Port S N, Cerés S, Schiffrin D J. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **432**:215 - 221.
- [86] Kelaidopoulou A, Leger J M, Lamy C, et al. [J]. *J Appl Electrochem*, 1999, **29**:101 - 107.
- [87] Ping Z, Nauer G E, Neckel A, et al. [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1997, **93**(1):121 - 129.
- [88] Ping Z. [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1996, **92**(17):3063 - 3067.
- [89] Ping Z, Neugebauer H, Neckel A. [J]. *Electrochim Acta*, 1996, **41**:767 - 772.
- [90] Pham M C, Piro B, Haas O, et al. [J]. *Synthetic Metals*, 1998, **92**:197 - 205.
- [91] Lankinen E, Sundholm G, Talonen P, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **460**:176 - 187.
- [92] Martinez M C, Hahn F, Beden B, et al. [J]. *Synthetic Metals*, 1997, **88**:187 - 196.
- [93] Ping Z, Nauer G E. [J]. *J Electroanal Chem*, 1996, **416**:157 - 166.
- [94] Wang J. [J]. *Electrochim Acta*, 1997, **42**:2545 - 2554.
- [95] Lu G Q, Sun S G, Chen S P, et al. Chapter 36, in *Electrode Processes*[M]. Edited by Wieckowski A and Itaya K. The Electrochemical Society Inc. Pennington, 1996. 436 - 445.
- [96] 蔡丽蓉, 孙世刚, 夏盛清, 等. [J]. *物理化学学报*, 1999, **15**:1023 - 1029.
- [97] 孙世刚, 郑明森, 卢国强, 等. [J]. *电化学*, 2000, **6**:25 - 30.
- [98] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, et al. [J]. *Langmuir*, 2000, **16**:778 - 786.
- [99] Drozco G, Gutierrez C. [J]. *J Electroanal Chem*, 2000, **487**:64 - 72.
- [100] Ortiz J A, Cuesta A, Gutiérrez C, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **465**:234 - 238.
- [101] 卢国强, 蔡丽蓉, 孙世刚, 等. [J]. *光谱学与光谱分析*, 1998, **18**:19 - 20.
- [102] 贡辉, 陈声培, 孙世刚, 等. [J]. *科学通报* (待发表).
- [103] Zheng M S, Sun S G. [J]. *J Electroanal Chem*, (in press).
- [104] Cai W B, Wan L J, Noda H, et al. [J]. *Langmuir*, 1998, **14**:6992 - 6998.
- [105] Ogura K, Nakayama M, Nakaoka K, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 2000, **482**:32 - 39.

(编辑 李树国)

北京化工研究院 2002 年攻读硕士学位研究生招生简章

北京化工研究院创建于 1958 年 6 月,是中石化集团公司直属科研机构。现有在职职工 1 155 人,其中各类专业技术人员 757 人,中国工程院院士 1 人,享受政府特殊津贴 54 人。

我院以石油化工为主要专业方向,形成了乙烯工艺及催化剂和有机化工、聚烯烃催化剂和工艺研究、塑料改性和加工应用、化工环境保护等优势科技领域,注重石油化工应用技术的研究开发和高新技术的探索研究,在多种石油化工催化剂的研究和工业放大方面达到国际先进水平。

我院设有 5 个主要的研究部门以及信息中心、测试中心、自动化仪表部、机械工程部等 6 个配套部门,拥有从事研究开发工作所需的配套设备和现代化分析测试仪器。

我院是聚烯烃国家工程研究中心的依托单位,设有国家化学建材测试中心、国家基本有机原料质量监督检验中心等全国性技术中心,负责编辑出版的学术刊物有《石油化工》、《石油化工快报》和《化工环保》。

我院是国务院批准的首批硕士学位授予单位之一,有材料学、化学工艺、工业催化等硕士学位授予点。

欢迎有志青年报考我院 2002 年硕士研究生!

联系电话:010 - 64228662 地址:北京 1442 信箱 研究生办公室

邮编:100013 院网址:www.brici.ac.cn e-mail:sunfuhua@brici.ac.cn