

## 讲 座

固体催化剂的研究方法  
第十八章 催化材料的电化学表征研究

姜艳霞, 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, 福建 厦门 361005)

电化学方法主要以电信号作为激励和检测手段,通过电信号(波形)发生器、恒电位仪、记录仪(微型计算机)、锁相检测装置等常规设备,获得固液界面的各种平均信息,从而实现表征电极表面和固液界面结构,研究各种电化学反应和过程以及定量解析反应动力学数据。在电信号以外引入不同能量的光子原位探测固液界面,可获得进一步的分子水平上的信息,构成了当今的各种电化学原位谱学方法(红外光谱、拉曼光谱、紫外可见光谱、X 光谱、二次谐波、合频谱等)<sup>[1,2]</sup>。不同的(电)催化材料组成的固液界面具有不同的双电层结构和不同的反应能垒,应用电化学方法可以方便、快速地进行表征和研究。选取合适的探针反应,电化学方法不仅可以原位表征(电)催化剂的结构,跟踪其变化,而且还能评价其(电)催化反应性能,获得表面的有关物理性能参数,从而在高性能(电)催化剂的设计、制备和应用等方面发挥关键作用。本文综述了运用电化学方法对各种(电)催化材料进行表征和研究的进展。

## 1 金属单晶模型催化剂的电化学表征和研究

金属单晶面具有明确的原子排列结构,在原子、分子等微观层次研究表面位和反应位的结构,反应分子吸附和成键模式,特别是在认识(电)催化剂表面结构与性能之间的内在

联系和规律等方面具有十分重要的意义。研制各种金属单晶的基础晶面和高指数阶梯晶面作为催化剂,研究各种电催化反应,构成了模型电催化的主要内容。Somorjai<sup>[3]</sup>早在 20 世纪 80 年代初就对固气界面基于金属单晶面的模型催化剂研究进行了系统的总结。由于固液界面的特殊性和复杂性,直到 20 世纪 80 年代初 Clavilier 等<sup>[4]</sup>发明了简便的金属单晶面火焰处理和无污染转移方法,才开始了晶面结构明确的金属单晶表面电化学研究。

## 1.1 电化学循环伏安法研究

铂族金属是性能优良的催化材料,但极易吸附大气和溶液中的硫及有机物等而被中毒。在固液界面环境中,最方便是以氢或氧的吸附作为探针反应,用电化学循环伏安法原位表征单晶电极表面的结构,跟踪其变化。在电化学循环伏安法的研究中,电极电位随时间以恒定的变化速率( )在设定的上限(  $E_U$  )和下限(  $E_L$  ) 电位之间循环扫描,同时记录电流随电极电位的变化曲线(即循环伏安曲线,亦记为 CV 曲线)。由于电流正比于电极反应的速率,电极电位代表固液界面电化学反应体系的能量,因此电化学循环伏安曲线实际上给出了电极反应速率随固液界面反应体系能量连续反复变化的规律。

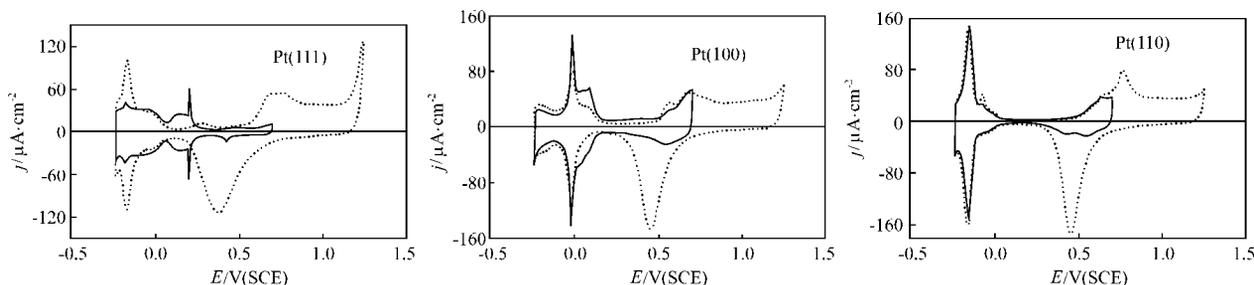
图 1 Pt(111)、Pt(100)和 Pt(110)在 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安图Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt(111), Pt(100) and Pt(110) in 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with  $E_U$ .

图 1 给出 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 Pt(111)、Pt(100)和 Pt(110) 3 个基础晶面电极的 CV 曲线<sup>[5]</sup>。其中实线对应的电位扫描范围为 -0.25 ~ 0.75 V(饱和甘汞电极(SCE)为参比电极),电位扫描速率 50 mV·s<sup>-1</sup>,上限分别为 0.75 V(实线)和 1.25 V(虚线)。在  $E_U = 0.75$  V 电位区间主要发生氢的吸脱附反应,即:



由图1可以看到,氢的吸脱附在这3个晶面显示出完全不同



[作者简介] 姜艳霞(1964 - ),女,吉林省长春市人,博士,副研究员。主要研究领域:电分析化学,表面电化学与电催化。侧重纳米材料的合成、表征和性能以及分子层次电催化反应机理的研究,已在国内外学术刊物上发表论文 50 篇。电话 0592 - 2180181,电邮 yxjiang@xmu.edu.cn。联系人:孙世刚,电话 0592 - 2180181,电邮 sgsun@xmu.edu.cn。

的特征电流峰: 在 Pt(111) 上主要为低于 0.06 V 的平台电流和高于 0.06 V 的蝴蝶型峰, 后者归因于溶液中阴离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ ) 参与了吸脱附过程; 在 Pt(100) 上可观察到位于 -0.02 V 的对应氢在短程有序 (100) 位上吸附的电流尖峰和在 0.01 V 附近对应的氢在长程有序 (100) 位上吸附的电流宽峰; 在 Pt(110) 上仅出现位于 -0.15 V 附近的电流尖峰。上述 CV 特征反映了氢在原子排列结构明确 (well-defined) 的 3 个基础晶面上吸脱附行为, 已成为在固液界面原位检测 3 个晶面结构的判断依据<sup>[6]</sup>。进一步对 CV 曲线中氢吸脱附电流进行积分可得到氢的吸脱附电量:

$$Q(E) = \int_{E_i}^E [j(u) - j_a] du \quad (2)$$

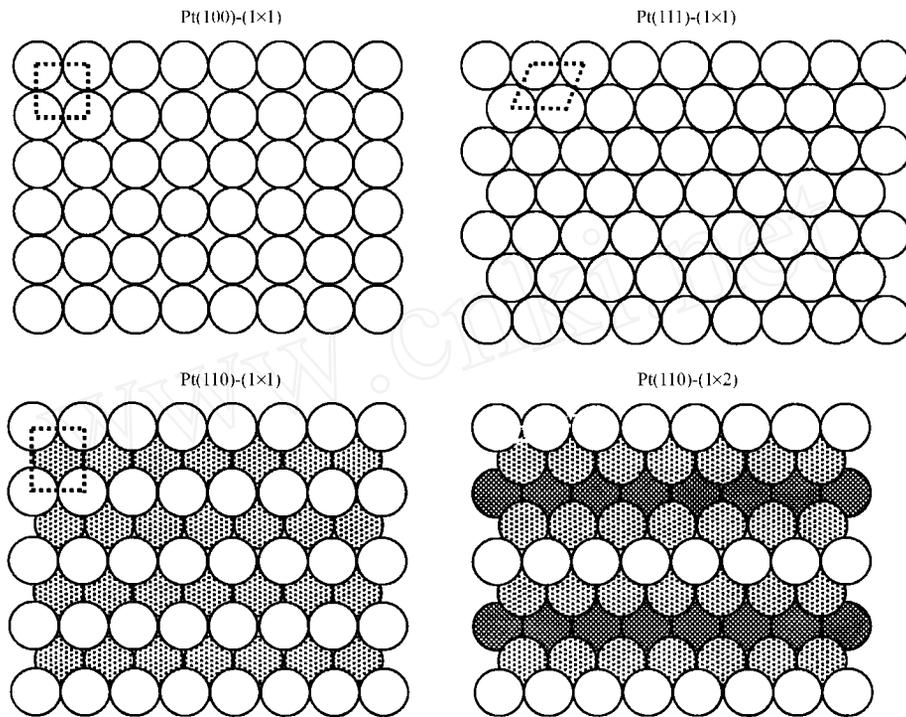


图 2 Pt(111) - (1 × 1), Pt(100) - (1 × 1), Pt(110) - (1 × 1) 和 Pt(110) - (1 × 2) 的原子排列模型

Fig. 2 Models of atomic arrangement of Pt(111) - (1 × 1), Pt(100) - (1 × 1), Pt(110) - (1 × 1), and Pt(110) - (1 × 2).

在 Pt(100) 和 Pt(110) 上还出现了氧的吸附电流, 在此  $E_U$  下通常为 OH 物种, 其吸脱附不会引起 3 个晶面结构进一步重组, 即在此区间电位循环扫描的 CV 特征如图 1 中的稳定曲线所示。但是, 如果进一步升高  $E_U$ , 3 个晶面的氢吸脱附特征都发生了变化,  $E_U = 1.25$  V 的稳定 CV 曲线由图 1 中虚线给出。可看到 Pt(111) 的蝴蝶峰完全消失, 在 -0.18 V 附近出现电流尖峰; Pt(100) 上对应短程和长程有序的峰电流减小, 但在低于 -0.1 V 电位区间的对应氢在缺陷位上吸附的电流增大; 在 Pt(110) 主要表现为 -0.08 V 附近出现十分明显的小尖峰。说明氧的吸附导致了 3 个晶面不同程度重组<sup>[5~7]</sup>。值得进一步指出的是, 氢的吸脱附不仅对晶面原子排列对称结构十分敏感, 而且还可用来探测单晶电极表面对称结构的有序范围 (二维晶畴)。我们最近的研究工作<sup>[8]</sup>指出, 从短程有序 Pt(100) - (1 × 1) 结构出发, 通过循环快速电位扫描处理可获得长程和短程有序结构任意比例的表面, 从

式(2)中  $E$  为氢吸脱附区间上限,  $j_a$  为双电层充电电流 (设为固定值)。在 Pt(111)、Pt(100) 和 Pt(110) 3 个基础晶面上  $Q$  分别为 240, 205, 220  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。在 Pt(111) 和 Pt(100) 上  $Q$  的数值与一个氢原子吸附在一个表面 Pt 位的理论值相近, 说明这两个晶面在当前条件下保持了 (1 × 1) 的原子排列结构。但 Pt(110) 的数值比理论值 (147  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 大了约 1.5 倍, 对应 (1 × 2) 的重组结构。Pt 单晶的 3 个基础晶面 (1 × 1) 原子排列结构模型和 Pt(110) - (1 × 2) 缺陷重组结构模型如图 2 所示<sup>[7]</sup>。Pt(111) 晶面为六角形对称结构, Pt(100) 为正方形对称结构, Pt(110) 晶面为矩形对称结构。正是各个晶面不同的原子排列对称结构, 导致氢吸脱附行为的差异。

从图 1 中实线还可观察到, 当电极电位高于 0.46 V 后

而实现对不同尺度二维 (100) 晶畴催化活性的研究。

迄今为止, 在铂族金属中铂单晶电极得到了最广泛的研究。以氢的吸脱附为探针反应得到的铂单晶基础晶面和各种高指数阶梯晶面 (其结构表示为  $\text{Pt}(hkl) = m(hkl) - n(hkl)$ , 即由  $m$  行原子宽具有  $(hkl)$  对称结构平台和  $n$  行原子高具有  $(hkl)$  对称结构台阶组成) 在不同条件下的电化学循环伏安曲线具有各种精细结构和指纹特征, 因此公认是一种原位鉴定固液界面环境中铂单晶催化材料的表面结构及其变化的 CV 图谱<sup>[9,10]</sup>。图 3 给出了一系列铂单晶不同晶面电极的 CV 谱图, 可以看到随晶面结构 (平台宽度, 在平台和台阶上的原子排列结构) 变化, 其 CV 特征发生了相应的变化, 其中 RHE 为可逆氢电极。氢的吸脱附反应还可用于检测其它铂族金属单晶电极的结构及其变化, 如 Ir<sup>[11,12]</sup>、Rh<sup>[13~15]</sup>、Ru<sup>[16]</sup> 等可以吸附氢的金属。但是, 钯金属可以大量吸收氢, 钯电极的 CV 曲线中主要为氢的还原吸

收和氧化脱出电流,表面吸脱附电流被掩埋。因此常以氧的吸脱附反应为探针来检测固液界面 Pd 单晶电极的结构<sup>[17,18]</sup>。

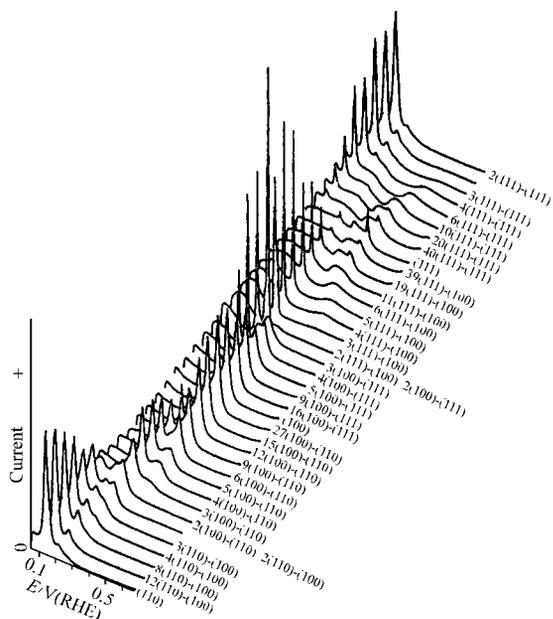
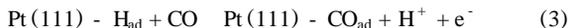


图3 位于(001)和(011)带的铂单晶 Pt(hkl)的循环伏安图  
0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液

Fig.3 Cyclic voltammograms of Pt(hkl) lying in zones (001) and (011), 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

### 1.2 电荷置换法研究

在固液界面环境中,溶液中的离子十分容易在铂族金属单晶表面吸附。为了深入研究吸附过程,进一步认识单晶催化材料的性能,Feliiu等<sup>[19,20]</sup>提出了电荷置换法,即在给定电极电位用CO置换预先吸附在电极表面的物种,同时记录流过电路的电流随时间的变化,进一步积分电流-时间曲线获得吸附层被CO完全置换所需的电量。CO是中性分子,能与铂族金属形成很强的化学键,因此能置换任何预先吸附的物种。以Pt(111)电极为例<sup>[20]</sup>,在0.08V(RHE为参比电极)吸附CO给出氧化电流,即



但在0.50V吸附CO却得到还原电流,这是因为在0.50V Pt(111)表面的吸附物为溶液中的阴离子。



因此,电荷置换实验中电流的符号可为鉴别单晶电极表面吸附物种提供依据。同时,置换电量的测量还有助于从CO<sub>ad</sub>的氧化电量准确计算其覆盖度<sup>[21]</sup>。电荷置换法一个更重要的应用是可以用来测量铂族金属单晶电极的零全电荷电位(Potential of Zero Total Charge, PZTC)。按照Frumkin等<sup>[22]</sup>的定义,电极的全电荷包含金属表面的过剩电荷和可逆化学吸附中传递的电荷。理想可极化电极(如滴汞,一定电位区间的Au、Ag、Cu等)只有过剩电荷,但对于铂族金属来说,在给定电位下,金属表面过剩电荷和可逆化学吸附中传递的电荷通常是不等同的。由于铂族金属的活泼性,长期以来一直未能找到合适的方法测量PZTC。根据电荷置换法,电极的全电荷Q可写为

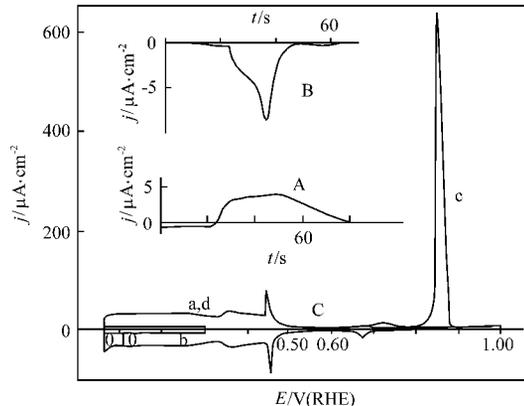


图4 在0.08V(A)和0.50V(B)(RHE)吸附CO后的j-t曲线和(C):CO吸附前(a)和溶出后(d)的循环伏安图,CO吸附后(b)和氧化(c)的循环伏安图

Fig.4 (A) and (B): j-t curves recorded during the potentiostatic adsorption of CO at 0.08 V (A) and 0.50 V (B) (RHE); (C): curves a and d are voltammograms before CO adsorption and after stripping CO<sub>ad</sub>, curve b is the voltammogram after adsorption of CO, curve c shows the profile of CO oxidation current.

$$Q(E) = \frac{1}{E} \int_{E^*}^E j(u) du - Q_{\text{dis}}(E^*) \quad (5)$$

式(5)中为电位扫描速率,j(E)为CV图谱中的电流曲线,Q<sub>dis</sub>(E\*)为在电位E\*下CO吸附置换的电量。根据式(5),PZTC即为Q=0时的E,即E<sub>Q=0</sub>。已测定的铂和铑单晶3个基础晶面在各种电解质溶液中的PZTC见表1<sup>[20]</sup>。值得指出的是,零全电荷电位在深入认识电催化和电子传递现象等方面具有十分重要的意义。

表1 铂和铑单晶3个基础晶面在各种电解质溶液中的零全电荷电位

Table 1 List of PZTC of basal planes of Pt and Rh single crystal in contact with different electrolyte solution

| Metal | Electrolyte  | PZTC/V(RHE)                              |       |       |      |
|-------|--|--|-------|-------|------|
|       |  | (111)                                    | (100) | (110) |      |
| Pt    | 0.1 mol/L HClO <sub>4</sub>  | 0.34                                     | 0.43  | 0.23  |      |
|       | 0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 0.32                                     | 0.38  | 0.15  |      |
|       | 1 mol/L HClO <sub>4</sub> +<br>0.1 mol/L NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>  | 0.32                                     | 0.36  | —     |      |
|       | 0.1 mol/L HClO <sub>4</sub> +<br>0.01 mol/L H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 0.31                                     | 0.34  | —     |      |
|       | 0.1 mol/L HClO <sub>4</sub> +<br>0.01 mol/L NaCl   | 0.28                                     | 0.28  | —     |      |
|       | 0.1 mol/L HClO <sub>4</sub> +<br>0.01 mol/L KBr  | 0.18                                     | 0.21  | —     |      |
|       | Rh   | 0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.14  | 0.14  | 0.10 |

### 1.3 电化学阻抗谱研究

基于交流电压信号微扰的电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)<sup>[23]</sup>可提供电极过程反应动力学的信息,常应用于电化学腐蚀等体系的研究。Pajkossy等<sup>[24]</sup>最近运用EIS研究了Pt(111)单晶电极的双层电容。Conway等<sup>[25-28]</sup>通过发展电化学吸附过程交流阻抗谱的方法,研究氢在铂单晶电极上欠电位吸附(Underpotential Depo-

sition, UPD) 和氢析出反应 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 的动力学。他们提出对氢的 UPD 过程或 HER 中的过电位吸附 (Overpotential Deposition, OPD) 过程:



H<sub>2</sub> 的扩散方程:

$$H_2(x=0) \xrightarrow{k_3} H_2(\text{bulk}) \quad (7)$$

其法拉第导纳  $Y_f$  可以通过调制电流  $I(I = F, F$  为法拉第常数, 为吸附速率) 对调制电位  $E$  微分获得, 同时引入调制覆盖度<sup>[25]</sup>。

$$Y_f = -F \left( \frac{\partial}{\partial t} \right) - \frac{F \left( \frac{\partial}{\partial E} \right) (F/q) \left( \frac{\partial}{\partial t} \right)}{j\omega - (F/q) \left( \frac{\partial}{\partial E} \right)} = A - \frac{AB}{j\omega + B} \quad (8)$$

式(8)中  $q$  为满单层吸附氢(UPD 或 OPD)的电量,  $\omega$  为交流电的角频率  $A = -F \left( \frac{\partial}{\partial E} \right) = \frac{1}{R_{ct}}$ , ( $R_{ct}$  为电化学反应电阻);  $B = - \left( \frac{F}{q} \right) \left( \frac{\partial}{\partial E} \right)$ 。

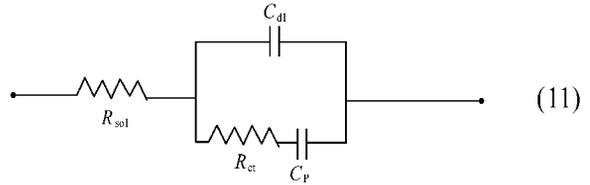
氢的伪电容 (Pseudocapacitance)  $C_p$  为

$$C_p = q \frac{\partial}{\partial E} = q \left( \frac{\partial}{\partial t} \right) \left( \frac{\partial}{\partial E} \right) = \frac{A}{B} \quad (9)$$

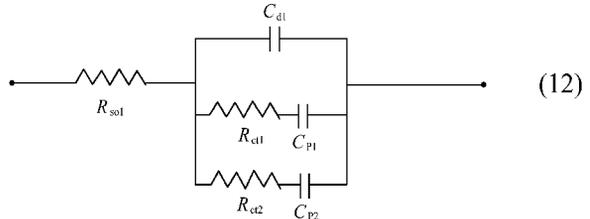
因此法拉第阻抗  $Z_f$  为

$$Z_f = \frac{1}{Y_f} = \frac{1}{A} + \frac{1}{j\omega(A/B)} = R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_p} \quad (10)$$

对于氢在 Pt(100)、Pt(111) 及 Pt(311)、Pt(511) 和 Pt(1911) 等阶梯晶面吸附的等效电路建议为



但是在 Pt(111) 电极上当电位正于零电荷电位 (PZC) 时, 发生硫酸根等阴离子的平行吸附, 其等效电路修正为



电路(11)、(12)中的  $R_{sol}$  为溶液电阻,  $C_{dl}$  为双层电容。

铂单晶不同晶面电极具有各自特征的电化学阻抗谱。作为一个典型的例子, 图 5 给出了 Pt(100)、Pt(111) 和 Pt(110) 在 0.5 mol/L NaOH 溶液中, 极化电位为 -0.04 V (RHE) 的阻抗复平面谱图<sup>[28]</sup>, 3 者具有不同的特征(频率范围 10<sup>5</sup> ~ 0.1 Hz, 电极转速 3000 r/min)。通过对铂单晶电极电化学阻抗谱进行解析, 不仅可定量得到  $R_{ct}$ 、 $C_{dl}$  和  $C_p$  等值, 还可进一步获得 UPD 和 HER 的动力学参数。表 2 列出用电化学阻抗谱研究铂单晶 5 个晶面电极上氢吸附和析出反应获得的动力学参数的值<sup>[26]</sup>。表 2 中 Pt(100) S<sub>1</sub> 为火焰处理后在空气/H<sub>2</sub> 中冷却, Pt(100) S<sub>2</sub> 在空气中冷却; 除 Pt

表 2 Pt(hkl) 电极上氢吸附和析出反应获得的动力学参数

Table 2 List of rate constants and  $q$  of Pt(hkl)

| Orientation            | $k_1 / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | $k_{-1} / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | $k_3 / \text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | $q(\text{OPD}) / \text{C cm}^{-2}$ | $q(\text{UPD}) / \text{C cm}^{-2}$ |
|------------------------|--|---|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Pt(100) S <sub>1</sub> | $8.7 \times 10^{-7} \pm 0.2$             | $7.7 \times 10^{-6} \pm 0.4$                | $3.1 \times 10^{-6} \pm 0.2$             | $5.2 \times 10^{-5} \pm 0.1$       | $1.97 \times 10^{-4}$              |
| Pt(100) S <sub>2</sub> | $1.3 \times 10^{-5} \pm 0.3$             | $8.8 \times 10^{-5} \pm 0.1$                | $1.1 \times 10^{-5} \pm 0.3$             | $7.4 \times 10^{-5} \pm 0.4$       | $1.81 \times 10^{-4}$              |
| Pt(1911)               | $2.6 \times 10^{-6} \pm 0.1$             | $2.4 \times 10^{-5} \pm 0.3$                | $1.9 \times 10^{-5} \pm 0.4$             | $1.15 \times 10^{-4} \pm 0.04$     | —                                  |
| Pt(511)                | $3.2 \times 10^{-6} \pm 0.4$             | $5.1 \times 10^{-5} \pm 1$                  | $7.9 \times 10^{-5} \pm 4$               | $1.25 \times 10^{-4} \pm 0.44$     | —                                  |
| Pt(111)                | $4.6 \times 10^{-5} \pm 1$               | $1.4 \times 10^{-4} \pm 1$                  | $3.9 \times 10^{-6} \pm 2$               | $1.5 \times 10^{-4} \pm 0.5$       | $1.61 \times 10^{-4}$              |
| Pt(110)                | $6 \times 10^{-5}$                       | $1 \times 10^{-4}$                          | $9 \times 10^{-5}$                       | —                                  | $1.43 \times 10^{-4}$              |

(110) 的数据在 0.5 mol/L NaOH 中获得, 其余数据均在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中获得。

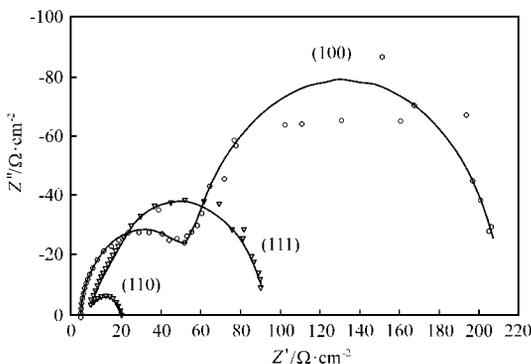


图 5 铂单晶 3 个基础晶面在 0.5 mol/L NaOH 溶液中阻抗复平面谱图

Fig. 5 A complex - plane plot comparing the EIS results for the three low - index planes of Pt single crystal.

### 1.4 电化学微分电容法研究

铂族金属包括金、银、铜, 它们不如铂族金属活泼, 在其表面不发生氢的吸脱附过程。但在一定条件下, 也具有良好的电催化性能, 如在碱性介质中 Au 对有机小分子的电催化<sup>[29]</sup>。对于铂族金属, 在较低电位区间通常可以认为是理想极化电极(即无法拉第电流, 仅产生双电层电流), 可将电极|溶液界面当作电容性元件处理。

当有很小的电量  $dq$  引到电极上, 则溶液一侧必然出现电量绝对值相等的异号电量 ( $-dq$ ), 设由此引起的电极电位变化为  $dE$ , 则定义界面双电层的微分电容为<sup>[30]</sup>

$$C_d = \frac{dq}{dE} \quad (13)$$

$C_d$  随电极电位  $E$  的变化可通过交流电极化锁相检测得到。一个重要的物理量是零电荷电位, 即金属电极表面过剩电量为零时的电极电位,  $E = 0$ 。  $E = 0$  通常位于  $C_d \sim E$  曲线的最低点, 测定了  $E = 0$  以后就可以方便地从微分电容曲线积分得到任何电位下金属电极表面的过剩电量, 即

$$q(E) = \int_{E=0}^E C_d(u) du \quad (14)$$

由上可知,微分电容实际上表征固液界面双电层的结构,对于金属单晶来说,不同原子排列结构的晶面与相同溶液组成的固液界面,其结构将不相同。因此,亦可用微分电容曲线来表征晶面结构。

图6给出0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,TBA<sup>+</sup>在铜单晶3个基础晶面 Cu(100)、Cu(111)和 Cu(110)吸附的微分电容曲线<sup>[31]</sup>。由图6可见,3个晶面电极组成的固液界面有着完全不同的微分电容结构。Hamelin<sup>[32]</sup>系统地综述了铂族金属单晶不同晶面的电化学微分电容研究结果。与氢吸脱附过程的CV曲线取决于铂族金属(除Pd和Os)单晶面结构一样,电化学微分电容曲线是铂族金属电极/电解质溶液界面结构的特征。从电化学微分电容曲线上测定的各个晶面的零电荷电位直接表征了相应原子排列结构的表面自由能<sup>[33]</sup>。

如图7<sup>[34]</sup>,0.01 mol/L NaF溶液中 Au单晶电极的零电荷电位随晶面取向(以晶面指数表示)的变化与以 Au(210)晶面为参照的相对表面自由能((hkl)/(210))的变化规律一致。可以看到对于3个基础晶面来说,Au(111)最高,

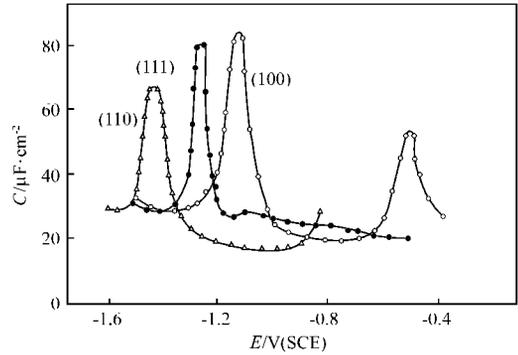


图6 Cu(111)、Cu(100)和Cu(110)在0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.005 mol/L TBAI溶液中的微分电容曲线  
Fig.6 C(E) curves for Cu(111), Cu(100), and Cu(110) in 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.005 mol/L TBAI.

Au(100)次之,Au(110)最低。位于3个基础晶面之间的高指数阶梯晶面的 E<sub>0</sub>或(hkl)/(210)也位于相邻两个基础晶面数值之间或低于相邻两个基础晶面的数值。值得指出的是 Au(210)晶面,因为它具有开放的表面原子排列结构,其 E<sub>0</sub>和表面自由能都最低。而对于表面紧密排列的 Au(111)则具有最高的 E<sub>0</sub>和(hkl)/(210)。

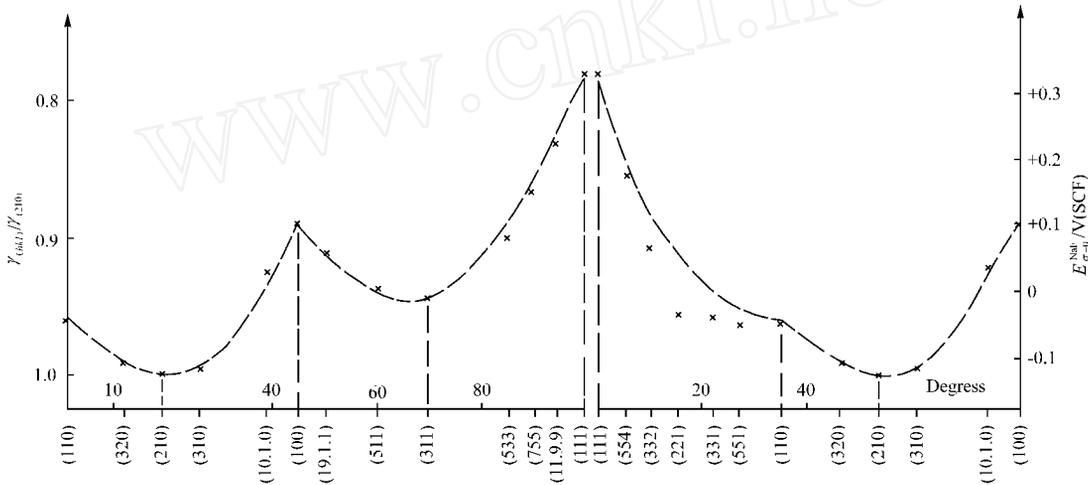


图7 室温下,在0.01 mol/L NaF溶液中金单晶表面相对表面自由能和PZC

Fig.7 Variation in relative surface energy and PZC of gold single crystal faces in 0.01 mol/L NaF at room temperatures.

## 2 其它催化材料的电化学表征和研究

### 2.1 沸石分子筛薄膜电极

微孔及中孔分子筛具有规则的分子尺寸的笼和孔道,自20世纪40年代人工合成沸石分子筛以来,已被广泛用于吸附、异相催化、气体分离以及离子交换等领域<sup>[35]</sup>。1965年,Freeman<sup>[36]</sup>首次把沸石分子筛引入电化学领域,作为离子交换的主体用在固态电池上。由于固液界面的复杂性,沸石分子筛在电化学领域中的研究和应用发展很慢,直到1988年Shaw等<sup>[37]</sup>提出分子筛修饰电极的电子传输机理以后,分子筛修饰电极的研究才引起了电分析化学家的广泛兴趣。Rilison等<sup>[38]</sup>和 Walcarius<sup>[39]</sup>对1990年前后的分子筛修饰电极在电分析化学中的应用作了总结。迄今为止,沸石分子筛在电催化领域中的应用还很少。

最近,我们以沸石分子筛的超笼为微型反应器,通过“瓶

中造船”技术在分子筛超笼中合成了钯纳米粒子<sup>[40]</sup>。图8给出本体钯电极、在玻碳基底上通过电沉积制备的纳米尺寸的钯膜电极(nm-Pd/GC)<sup>[41]</sup>和通过“瓶中造船”技术制备的负载在沸石分子筛(NaY和NaA)上的钯纳米粒子薄膜电极(Pd<sup>0</sup>-NaY/GC和Pd<sup>0</sup>-NaA/GC)的CV曲线。由图8可以看出,氢的吸脱附行为在本体钯电极和纳米钯电极上给出完全不同的特征电流峰:在本体钯电极上氢吸附电位区的CV曲线主要为氢的还原吸收电流,氢在表面的吸脱附电流被掩埋;在nm-Pd/GC上-0.22V附近观察到一对归属于氢吸脱附的电流峰;在Pd<sup>0</sup>-NaY/GC和Pd<sup>0</sup>-NaA/GC上,也观察到位于-0.22V附近的对应氢吸脱附的电流峰。氢在Pd<sup>0</sup>-NaY/GC、Pd<sup>0</sup>-NaA/GC和nm-Pd/GC两类纳米尺度的钯电极上氢区的行为表现了氢在纳米尺度Pd材料表面的“趋肤效应”<sup>[42]</sup>。图9为CO吸附在本体钯电极、nm-Pd/GC

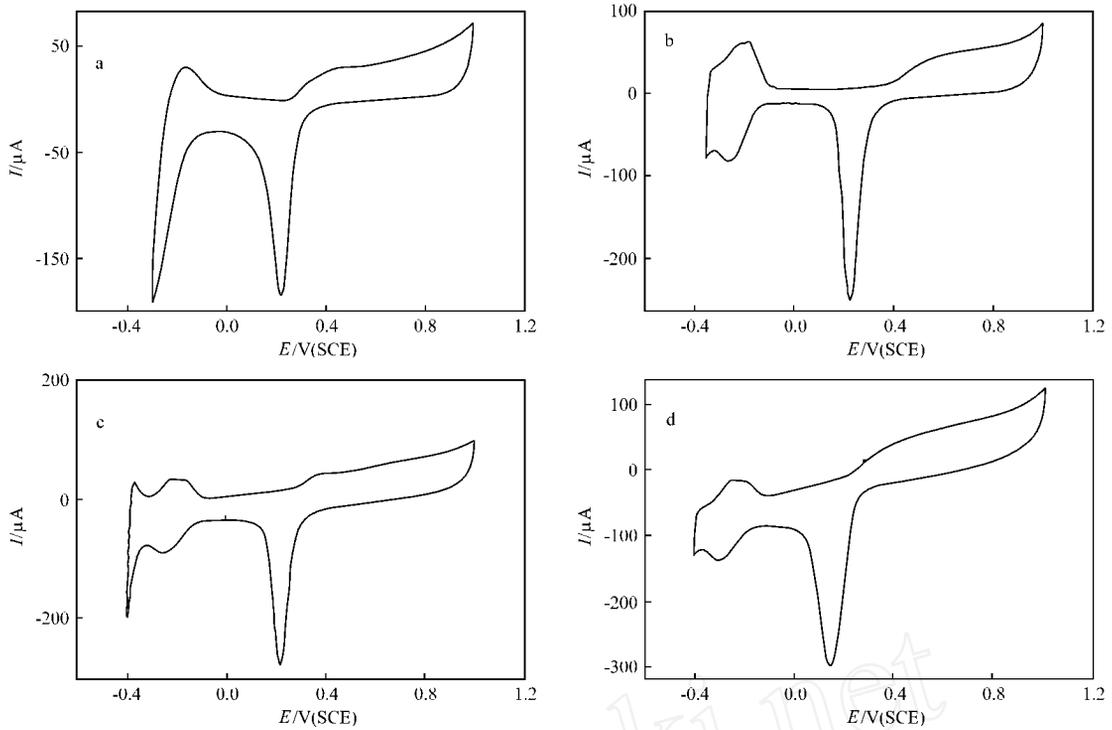


图 8 循环伏安图(a) 本体 Pd 电极, (b) nm - Pd/ GC, (c) Pd<sup>0</sup>-NaY/ GC, (d) Pd<sup>0</sup>- NaA/ Pt  
0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH = 3.3), 扫描速率 50 mV · s<sup>-1</sup>[40~42]

Fig. 8 Cyclic voltammograms of (a) Pd massive electrode, (b) nanoscale thin film Pd electrode prepared by directly electrodeposited Pd on GC substrate, (c) Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC, and (d) Pd<sup>0</sup>- NaA/ Pt, in 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH = 3.3), sweep rate 50 mV · s<sup>-1</sup>[40~42].

电极和 Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC 电极上的电化学原位傅里叶变换红外光谱。由图 9 可以看出, CO 吸附在这 3 种电极上给出完全不同的红外特征: 在本体钯电极上, 给出负向的桥式吸附态 CO(CO<sub>B</sub>) 谱峰和由 CO<sub>B</sub> 氧化生成的 CO<sub>2</sub> 正向谱峰(图 9a); 在 nm - Pd/ GC 上出现正向的 CO<sub>B</sub> 和线性吸附态 CO(CO<sub>L</sub>)

谱峰, CO<sub>ad</sub>(CO<sub>B</sub> + CO<sub>L</sub>) 氧化生成的 CO<sub>2</sub> 谱峰仍为正向(图 9b)。可看到 CO<sub>B</sub> 谱峰强度显著增强。在 nm - Pd/ GC 上 CO<sub>ad</sub> 谱峰方向倒反, 强度显著增强和半峰宽增加这一现象被归结为纳米薄膜材料的异常红外效应<sup>[43]</sup>; 在 Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC 上, 观察到显著增强的负向的 CO<sub>B</sub> 和 CO<sub>L</sub> 谱峰及正向的 CO<sub>2</sub>

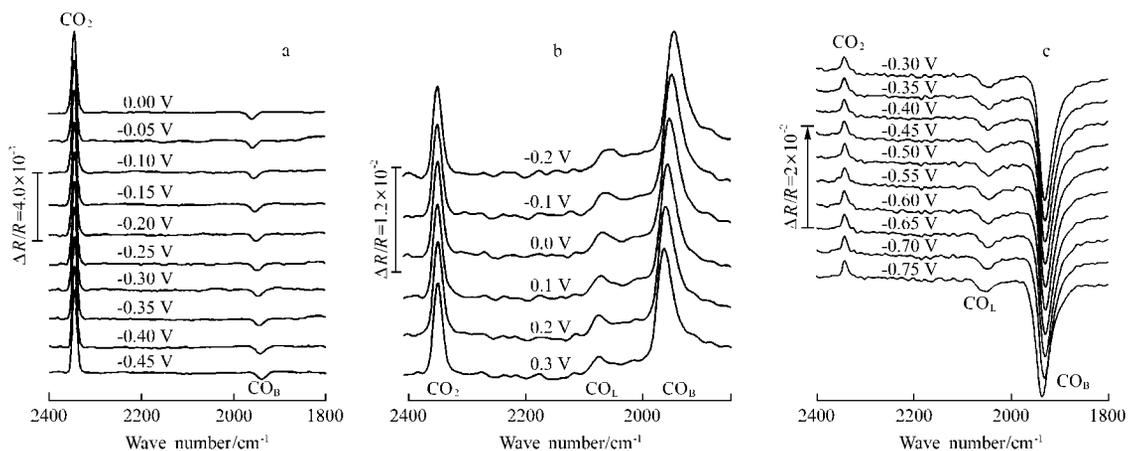


图 9 CO 吸附的多步电位阶跃傅里叶变换红外光谱

Fig. 9 MSFTIR spectra for CO adsorbed on electrodes of (a) massive Pd, (b) nm - Pd/ GC, and (c) Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC.

谱峰(图 9c)。与本体钯相比, CO 吸附在 nm - Pd/ GC 和 Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC 上谱峰强度分别增加了 42.6<sup>[42]</sup> 和 51.3 倍<sup>[40]</sup>。值得注意的是在 nm - Pd/ GC 和 Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC 上纳米钯粒子的光学行为差异很大。在 nm - Pd/ GC 上, 钯具有层状晶体的结构, 每个层状晶体均由直径约为 6 nm 的 Pd 纳米微晶

聚集而成<sup>[41]</sup>; 而在 Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC 上, Pd 粒子被限定在沸石分子筛超笼内, 每个钯粒子由直径为 0.82 nm 的钯核组成<sup>[44]</sup>。此外, nm - Pd/ GC 和 Pd<sup>0</sup>- NaY/ GC 上均存在 CO 半峰宽加宽的现象, 表明在纳米材料电极上, 其振动能级的离散性增加。

## 2.2 金属催化剂

铂族金属性能稳定,催化活性高,是  $C_1$  分子 ( $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CH_3OH$ 、 $HCHO$  和  $HCOOH$ ) 氧化的最佳催化剂。 $C_1$  分子的氧化不仅可作为直接燃料电池的阳极过程,也是电催化研究的基础课题。

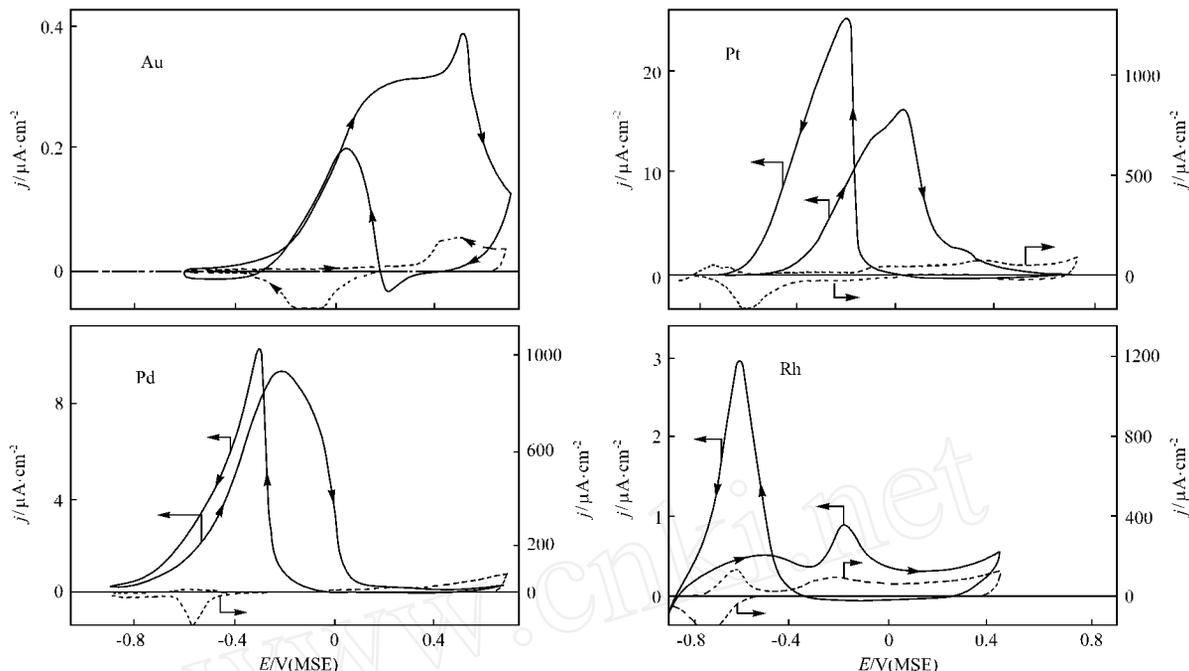


图 10 0.25 mol/L  $K_2SO_4$  溶液中 0.1 mol/L  $HCOONa$  在不同贵金属电极上氧化的循环伏安图  
虚线为只有支持电解质时的 CV 曲线

Fig. 10 Voltammograms showing the electrocatalytic activity of different noble metal electrodes toward the electrooxidation of formic acid in neutral medium (0.25 mol/L  $K_2SO_4$  + 0.1 mol/L  $HCOONa$ , 25 °C, 50  $mV \cdot s^{-1}$ ). The dashed line in each voltammogram represents the noble metal in the supporting electrolyte.

剂表面对甲酸氧化的能量不同,引起甲酸氧化电位和电流强度的不同,导致在不同催化剂表面上甲酸氧化催化活性的差异。

微分电化学质谱 (DEMS) 是联接电化学检测和离子检测之间的桥梁<sup>[46]</sup>,可以快速跟踪对应于测量电流的质量变化。某些情况下,DEMS 也和椭圆偏振仪以及二次谐波发生器 (SHG) 联合使用<sup>[47]</sup>。DEMS 可原位检测电解质溶液中反应产物和中间体的浓度随电位的变化。Willsau 等<sup>[48]</sup>用 DEMS 和同位素标记研究了有机小分子 ( $HCOOH$ 、 $CH_3OH$  和  $CH_3CH_2OH$ ) 解离吸附的中间体,提出  $HCO_{ad}$  是  $HCOOH$  和  $CH_3OH$  氧化及  $CO_2$  还原的中间体,而  $CH_3CH_2OH$  氧化的中间体是  $CH_3CO_{ad}$ 。

由于纳米尺度的材料具有特殊的边界效应及小尺度效应,表现出一些特殊的、本体金属不具备的物理化学性质。因此,对纳米尺度催化剂的研究受到了广泛的重视。但到目前为止,粒子尺度对甲醇电催化氧化影响还存在一些矛盾的结论。Takasu 等<sup>[49]</sup>通过真空蒸镀法将铂沉积在玻碳上,然后在高氯酸溶液中于 0 ~ 1.4 V (标准氢电极 SHE 为参比电极) 循环扫描 10 min 以稳定真空沉积的铂粒子。从高分辨率的电子显微镜图中得知,随着沉积量的增加,铂的平均粒子

电化学方法能方便地研究有机分子的反应性能,电极材料的催化活性以及电化学反应的机理。图 10 给出中性溶液中甲酸在不同贵金属电极 (Pt、Rh、Pd 和 Au) 上氧化的 CV 曲线<sup>[45]</sup>。由图 10 可以看出,在 4 种不同金属电极上甲酸氧化给出完全不同的 CV 特征和最大电流密度,表明不同金属催

尺寸增加。而从超细铂及铂丝上甲醇氧化的半稳态电流密度和铂粒子尺度的关系看,在铂丝上甲醇氧化的电流密度最高,随着粒子尺度的减小,甲醇氧化的电流密度降低,说明在小的铂粒子上  $CO_{ad}$  的氧化需要更高的能量。而 McNicol 等<sup>[50]</sup>用高分散的铂催化剂 (Pt/C) 研究铂在载体上的分散程度对甲醇氧化活性的作用时发现 Pt/C 的催化活性随铂粒子尺度的减小而增加,当铂分散度超过 80  $m^2/g$  (铂粒子直径为 4 nm) 时催化活性开始降低。当铂粒子尺度大于 4 nm 时,McNicol 和 Takasu 的研究结果相矛盾。Takasu 等把这种差别归因于载体材料多孔性。

## 2.3 合金催化剂

在酸性条件下,铂是有机小分子脱氢反应最有效的催化剂, $CO$  是有机小分子氧化的惰性中间体。为提高催化剂的催化效率,常在铂中加入其它金属形成双组分或多组分催化剂。因此, $CO$  可以作为探针分子研究 Pt - Ru 合金的电催化活性。图 11 (0.1 mol/L  $HClO_4$  溶液,电位扫描速率 50  $mV/s$ ) 给出纳米薄膜 nm - Pt/GC、nm - Ru/GC 和不同组成的 nm - Pt - Ru/GC 上吸附态  $CO$  氧化的 CV 曲线<sup>[51]</sup>。由图 11 可以看到在 nm - Pt - Ru/GC 和 nm - Ru/GC 上, $CO$  氧化峰负移,表明这两类电极催化了吸附态  $CO$  的氧化。当合金薄膜中的 Pt - Ru 摩尔比达到 2/3 时, $CO$  氧化所需能量最低。这与

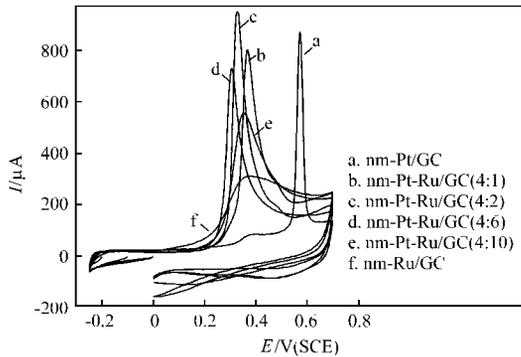
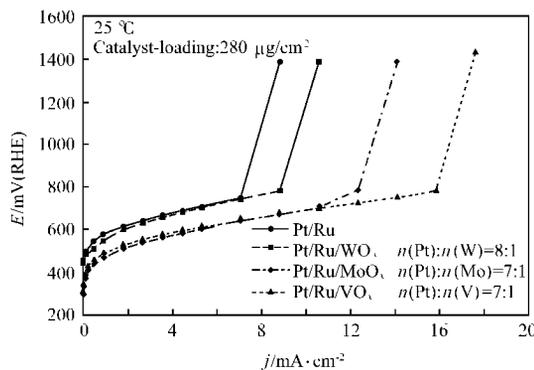


图 11 不同纳米薄膜电极上吸附态 CO 氧化的  $I-E$  曲线  
Fig. 11  $I-E$  curves for  $\text{CO}_{\text{ad}}$  oxidation on different nanometer thin film electrodes.

Gasteiger 等<sup>[52]</sup>报道的最佳摩尔比 1/1 Pt - Ru 合金相近。

CO 和甲醇的氧化都与 Pt - Ru 催化剂的组成有关。Dinh 等<sup>[53]</sup>在 Pt - Ru 合金及纯 Ru 电极上用阳极氧化剥离伏安法研究吸附态 CO 的氧化,表明 Pt 或 Ru 的含量过高,都在高电位出现 CO 氧化的宽峰。而 Ru 的摩尔分数在 46% 时,在低电位下能观察到 CO 氧化的尖峰。即 Pt - Ru 金属合金的表面原子摩尔比接近 1/1 时,对 CO 氧化的催化活性最高。与 CO 相似,  $\text{HCOOH}$  在 Pt - Ru 上的氧化, Pt 和 Ru 表面的吸附是等量的,因此最恰当的摩尔分数也是 Ru 占 50%。甲醇在 Pt 表面上的氧化是伴随着甲醇的连续脱氢过程进行的,因此比 CO 和甲酸的氧化要复杂一些,由于生成了 CO、甲醛、甲酸等含氧中间体, Ru 在 Pt - Ru 催化剂中的最佳的



摩尔分数是 10% ~ 15%<sup>[54,55]</sup>。

电化学石英晶体微天平 (EQCN) 是研究电极表面过程的一种有效方法,它能同时测量电极表面质量、电流和电量随电位的变化情况。与法拉第定律结合,可定量计算每一法拉第电量所引起的电极表面质量变化,为判断电极反应机理提供丰富的信息。Luo 等<sup>[56]</sup>用电化学石英晶体微天平方法研究了“核-壳”型 Au - Pt 纳米结构催化剂对甲醇氧化的促进作用,研究发现在含甲醇的碱性电解质溶液中,当电位正向扫描到 0.8 V, Au 表面氧化物物种的量是不含甲醇时的 4 倍,即甲醇加速了 Au 氧化物物种的形成。而 Au 上表面氧化物物种加速了甲醇脱氢氧化反应中间体的进一步氧化。

多组分催化剂  $\text{PtWO}_{3x}$ 、PtRuSnW、PtRuSnW/C、PtRuOs 和 PtRe 等是比 Pt - Ru 和 Pt - Sn 更好的甲醇氧化催化剂<sup>[57]</sup>。在图 12 中, a 是不同的 3 组过渡金属氧化物催化剂对甲醇氧化的稳态伏安曲线。在 3 组分催化剂上,观察到甲醇在较低的电位下开始氧化,当电位超过 0.75 V (RHE) 时, 3 组分催化剂严重失活,是由于表面形成非可逆的惰性氧化物物种所致。高电位下 Pt - Ru 合金催化剂也存在严重失活现象(图 12 b)。在 Pt - Ru -  $\text{VO}_x$  3 组分催化剂上,甲醇的氧化电位在 0.36 V (RHE), 与 Pt - Ru 的氧化电位 0.38 V (RHE) 相当。但当电位增加至 0.5 V (RHE) 时电流密度明显增加,电位超过 1.2 V (RHE) 时也无催化剂中毒现象(图 12 b)。在这类多组分催化剂上,由于过渡金属的氧化还原,使其氧化态快速变化,为 CO 进一步氧化提供了活性氧物种,因此增加了甲醇氧化反应的催化活性。此外, Pt - Ru 负载在过渡金属氧化物上形成的微小尺寸效应也是增加其催化活性的因素。

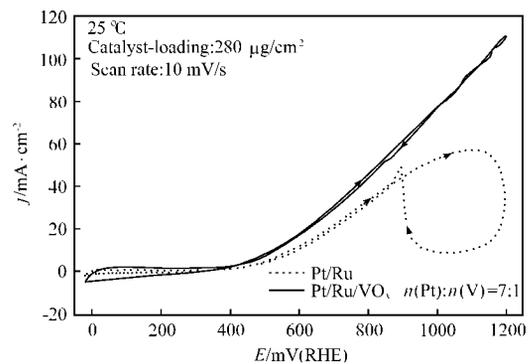


图 12 (a) 不同的 3 组分过渡金属氧化物催化剂对甲醇氧化的稳态伏安曲线, (b) Pt - Ru -  $\text{VO}_x$  电极的 CV 曲线<sup>[57]</sup>  
Fig. 12 (a) Current - voltage characteristics of different catalysts; (b) Cyclic voltammetry of Pt - Ru -  $\text{VO}_x$  electrode<sup>[57]</sup>.

除电化学方法外,许多现代化的表征手段已用于电催化剂的研究,如程序控制电位和电流的方法,原位电化学傅里叶变换红外光谱法 (in - situ FTIR)、电化学交流阻抗法 (EIS)、椭圆偏振法 (ellipsometry) 和微分电化学质谱 (DEMS) 等方法。原位电化学傅里叶变换红外光谱用来表征催化剂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<sup>[55]</sup>,可在分子水平上深入认识电催化机理,它还能给出碳载体表面官能团的性质及贵金属催化剂上吸附物种的结构信息。此外广延 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS)<sup>[58]</sup>、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM)<sup>[59,60]</sup>也是表征电催化剂表面状态、形貌必不可少的研究方法。除上述所提

到的方法外,在表征电催化剂时,一些非原位的方法,如多晶 X 射线粉末衍射 (XRD)、X 光电子能谱 (XPS) 都是最有价值的表征技术<sup>[61-63]</sup>。XPS 能提供催化剂元素状态变化以及物种的配位环境信息,能很好地观察到催化剂的晶相变化,除氢和氦外,每个元素都有 1 或 2 个最强的 XPS 峰,而且不同元素的特征峰一般都不互相重叠,因而可利用主峰位置进行元素的定性分析。将它们单独使用或其它方法,如伏安法、电化学吸附等方法相结合,可以获得直接甲醇燃料电池催化剂的重要信息,如催化剂的晶态、晶体大小、组成、物种的氧化态以及催化剂同载体间可能的相互作用等。Arico 等<sup>[64]</sup>用 XPS 研究 PtRu/C、PtSn/C 中 Ru 和 Sn 的作用。表 3

是 Pt - Ru/C 和 Pt - Sn/C 中 Ru 3p 和 Sn 3d 的 XPS 数据<sup>[64]</sup>。在 Pt - Ru/C 上存在两种物态,分别归属于金属态的 Ru 和 RuO<sub>2</sub>。在 Pt - Sn/C 上仍存在两种物态,分别归属于金属态的 Sn 和 SnO<sub>2</sub>。与 Pt - Ru/C 相比,Pt - Sn/C 中 Sn 的氧化态相对强度高。Pt、Ru 和 Sn 的电负性分别是 2.2、2.1

和 1.8。在 Pt - Ru 合金化过程中,由于 Pt 与 Ru 的电负性相似,在合金内 Ru 和 Pt 间的电子转移效应小,而在 Pt - Sn 合金化过程中 Sn 向 Pt 馈赠电子发生了 Pt 5d 轨道的部分填充,增加了 Pt - Pt 键的距离。Pt - Ru 和 Pt - Sn 合金电子效应的差异导致其催化机理各不相同。

表3 Pt - Ru/C、Pt - Sn/C 中 Ru 3p 和 Sn 3d 的 XPS 数据

Table 3 The binding energies and relative intensities of different Ru and Sn species as observed from the respective Ru 3p spectrum of various Pt - Ru/C, and Sn 3d spectrum of various Pt - Sn/C catalysts

| Catalyst mass fraction and metal mass rate | Species | Binding energy of Ru 3p/eV | Relative intensity/% | Binding energy of Sn 3d/eV | Relative intensity/% |
|--|---------|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|
| 20 %                                       | 1       | 462.42                     | 83                   | —                          | —                    |
| Pt - Ru/C(1/1)                             | 2       | 466.74                     | 17                   | —                          | —                    |
| 40 %                                       | 1       | 462.32                     | 81                   | —                          | —                    |
| Pt - Ru/C(1/1)                             | 2       | 465.53                     | 19                   | —                          | —                    |
| 20 %                                       | 1       | 461.61                     | 79                   | —                          | —                    |
| Pt - Ru/C(3/1)                             | 2       | 465.63                     | 21                   | —                          | —                    |
| 20 %                                       | 1       | 461.62                     | 76                   | —                          | —                    |
| Pt - Ru/C(7/3)                             | 2       | 465.92                     | 24                   | —                          | —                    |
| 20 %                                       | 1       | —                          | —                    | 485.32                     | 61                   |
| Pt - Sn/C(9/1)                             | 2       | —                          | —                    | 487.10                     | 39                   |
| 20 %                                       | 1       | —                          | —                    | 485.65                     | 47                   |
| Pt - Sn/C(3/1)                             | 2       | —                          | —                    | 486.95                     | 53                   |
| 30 %                                       | 1       | —                          | —                    | 485.26                     | 48                   |
| Pt - Sn/C(3/1)                             | 2       | —                          | —                    | 486.87                     | 52                   |

### 3 结论

本文综述了催化材料的电化学研究方法表征和研究进展。电化学研究方法简便、快速、有效,结合适当的探针反应可原位表征电催化剂的结构及其变化。本文综述的工作显示,无论是表面原子排列结构明确的金属单晶模型催化剂还是燃料电池实用型催化剂,电化学方法都可提供丰富的、独到的信息。特别是对于直接甲醇燃料电池,简单的电流 - 电压极化曲线既是燃料电池性能的描述,又是各种催化剂(合金、纳米材料等)特性的表征。电化学方法还可测定各种催化剂材料特定的物理性能,如电化学微分电容法测量零电荷电位( $E_{=0}$ )和电荷置换法检测零全电荷电位,以及通过程序电位阶跃法定量获得电催化反应动力学数据(速率常数  $k_f$ , 电荷传递系数)和反应体系的活化能<sup>[65、66]</sup>等,从而可进一步深入认识催化材料的组成、结构与性能。将电化学方法与光学光谱(IR、Raman、UV/Vis、XRD、SEM等)、电子能谱(XPS、UPS、AES等)、质谱(DEMS、EQCM)和表面显微方法(SPM、SEM、TEM等)结合起来形成各种原位和非原位方法,极大地丰富了电化学研究方法的内容和能力,从而为从原子和分子水平认识固液界面催化材料的性能提供了可能。值得指出的是,将电化学方法从原有的研究对象拓展到新的体系(如将EIS应用于金属单晶电极)正显示出新的前景。  
致谢 本章的撰写工作得到国家自然科学基金委员会和国家教育部科学研究基金的支持。

### 符号说明

$C_d$  双层电容

$C_p$  氢的伪电容  
 $E_L$  电位扫描下限  
 $E_U$  电位扫描上限  
 $E$  覆盖度为  $\theta$  时的调制电位  
 $E_{=0}$  零电荷电位  
 $F$  法拉第常数  
 $(hkl)$  单晶面的指数  
 $I$  调制电流  
 $j_{dl}$  双电层充电电流  
 $k$  速率常数  
 $m(h'k'l')$   $m$  原子宽的  $(h'k'l')$  对称结构平台  
 $n(h''k''l'')$   $n$  原子高的对称结构台阶  
 $Q_{dis}(E^*)$  电位  $E^*$  下 CO 吸附置换的电量  
 $q$  满单层吸附的电量  
 $R_{ct}$  电化学反应电阻  
 $R_{sol}$  溶液电阻  
 $\Gamma$  表面自由能  
 $x$  电极表面距本体溶液的距离  
 $u$  电位  $E$  的积分变量  
 $v$  吸附速率  
 $w$  交流电的角频率  
 $Y_f$  法拉第导纳  
 $Z_f$  法拉第阻抗  
 $\theta$  覆盖度  
 $\nu$  电位扫描速率

## 参 考 文 献

- [1] 孙世刚. [J]. 大学化学, 1993, **8**(6): 1~4.
- [2] 田中群, 孙世刚, 罗瑾, 等. [J]. 物理化学学报, 1994, **10**(9): 860~866.
- [3] Somorjai G A, Chemistry in Two Dimensions: Surface [M]. New York: Ithaca, Cornell University Press, 1981.
- [4] Clavilier J, Duraud R, Guinet G, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1981, **127**(1/3): 281~287.
- [5] 卢国强. C<sub>1</sub> 分子电化学吸附和反应的表面过程研究[D]. 厦门: 厦门大学博士学位论文, 1997.
- [6] Wieckowski A. Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment, and Applications [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1999. Chapter 14.
- [7] 杨毅芸. Pt 单晶电极表面 Sb 的不可逆吸附及性能与甲酸电催化氧化反应动力学[D]. 厦门: 厦门大学博士学位论文, 2000.
- [8] Sun S G, Zhou Z Y. [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, (3): 3277~3283.
- [9] Mooto S, Furuya N. [J]. *Ber Bewsenges Phys Chem*, 1987, **91**(4): 457~461.
- [10] Clavilier J, Achi K E, Rodes A. [J]. *Chem Phys*, 1990, **141**(1/3): 1~14.
- [11] Furuya N, Koide S. [J]. *Surf Sci*, 1990, **226**(3): 221~225.
- [12] Gomez R, Weaver M J. [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, **435**(1/2): 205~215.
- [13] Clavilier J, Wasberg M, Petit M, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1994, **374**(1/2): 123~131.
- [14] Wasberg M, Hourani M, Wieckowski A. [J]. *J Electroanal Chem*, 1990, **278**(1/2): 425~432.
- [15] Hoshi N, Uchida T, Mizumura T, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1995, **381**(1/2): 261~264.
- [16] Lin W F, Zei M S, Kim Y D, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(25): 6040~6048.
- [17] Sashikata K, Matsui Y, Itaya K, et al. [J]. *J Phys Chem*, 1996, **100**(51): 20 027~20 034.
- [18] Soto J E, Kim Y G, Soriaga M P. [J]. *Electrochem Communications*, 1999, **1**(3/4): 135~138.
- [19] Feliu J M, Orts J M, Gomez R, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1994, **372**(1/2): 265~268.
- [20] Wieckowski A. Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment, and Applications [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1999. Chapter 26.
- [21] Gomez R, Feliu J M, Aldaz A, et al. [J]. *Surf Sci*, 1998, **410**(1): 48~61.
- [22] Frumkin A N, Petrii O A. [J]. *Electrochim Acta*, 1975, **20**(5): 347~359.
- [23] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1980. Chapter 9.
- [24] Pajkossy T, Kolb D M. [J]. *Electrochim Acta*, 2001, **46**(20/21): 3063~3071.
- [25] Morin S, Dumont H, Conway B E. [J]. *J Electroanal Chem*, 1996, **412**(1/2): 39~52.
- [26] Conway B E, Barber J, Morin S. [J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**(6/7): 1109~1125.
- [27] Barber J, Morin S, Conway B E. [J]. *J Electroanal Chem*, 1998, **446**(1/2): 125~138.
- [28] Barber J, Conway B E. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **461**(1/2): 80~89.
- [29] Bockris J O 'M, et al. Modern Aspects of Electrochemistry [M]. Vol 22, New York: Plenum Press, 1992. Chapter 2.
- [30] 查全性. 电极过程动力学导论 [M]. 第二版, 北京: 科学出版社, 1987. 33.
- [31] Batrakov V V, Hennig H. [J]. *Electrokhimiya*, 1977, **13**(2): 259~263.
- [32] Hamelin A. In Conway B E, White R E, Bockris J O 'M Eds. Modern Aspects of Electrochemistry [M]. Vol 16, New York: Plenum Press, 1985. Chapter 10.
- [33] Mackenzie J K, Moore A J W, Nicholas J F. [J]. *J Phys Chem Solids*, 1962, **23**(2): 185~196.
- [34] Lecoq J, Ardroy J, Parsons R. [J]. *Surf Sci*, 1982, **114**(1): 320~330.
- [35] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗, 等. 沸石分子筛的结构与合成 [M]. 长春: 吉林大学出版社, 1987.
- [36] Freeman D C. Solid - State Battery [P]. US 3186875, 1965 - 06 - 01.
- [37] Shaw B R, Creasy K E, Lanczcki C J, et al. [J]. *J Electrochem Soc*, 1988, **135**(4): 869~876.
- [38] Rilison D R, Nowak R J, Welsh T, et al. [J]. *Talanta*, 1991, **38**(1): 27~35.
- [39] Walcarius A. [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **384**(1): 1~16.
- [40] Jiang Y X, Sun S G, Ding N. [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, **344**(5/6): 463~470.
- [41] 蔡丽蓉, 孙世刚, 夏盛清, 等. [J]. 物理化学学报, 1999, **15**(1): 1023~1029.
- [42] 蔡丽蓉. 纳米钨膜材料的电化学制备、结构表征与特殊性能的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 1999.
- [43] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, et al. [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(2): 778~786.
- [44] Zhang Z C, Chen H Y, Sachiler W M H. [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991, **87**(9): 1413~1418.
- [45] Beden B, Lamy C, Leger J M. [J]. *J Electroanal Chem*, 1979, **101**(1): 127~131.
- [46] Wang J T, Wasmus S, Savinell R. [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, **143**(4): 1233~1239.
- [47] Jusys Z, Baltruschat H. Simultaneous DEMS/ EQCM: Electrooxidation of Adsorbed CO on Pt - Ru. In: The 1997 Joint Meeting of the Electrochemical Society and the International Society of Electrochemistry [C]. Paris, 1997. 1045.
- [48] Willsau J. [J]. *J Electrochim Acta*, 1986, **31**(8): 943~948.
- [49] Takasu Y, Iwazaki T, Sugimoto W, et al. [J]. *Electrochem Communication*, 2000, **2**(9): 671~674.
- [50] McNicol B D, Attwood P A, Short R T. [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1981, **77**(9): 2017~2028.
- [51] Zheng M S, Sun S G, Chen S P. [J]. *J Appl Electrochem*, 2001, **31**(7): 749~757.
- [52] Gasteiger H A, Markovic N, Ross Jr P N, et al. [J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**(2): 617~625.
- [53] Dinh H N, Ren X M, Garzon F H, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 2000, **491**(1/2): 222~233.
- [54] Wasmus S, Kuver A. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **461**(1/2): 14~31.
- [55] Kabbabi A, Faure R, Durand R, et al. [J]. *J Electroanal Chem*,

- 1998, **444**(1/2):41~53.
- [56] Luo J, Lou Y B, Maye M M, et al. [J]. *Electrochem Communications*, 2001, **3**(4):172~176.
- [57] Lasch K, Jorissen L, Garche J J. [J]. *Power Sources*, 1999, **84**(2):225~230.
- [58] Page T, Johnson R, Hormes J, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 2000, **485**(1):34~41.
- [59] Uchida M, Aoyama Y, Tanabe N, et al. [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, **142**:2572~2576.
- [60] Roy S C, Christensen P A, Hamnett A, et al. [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, **143**(10):3073~3079.
- [61] Arico A S, Monforte G, Modica E, et al. [J]. *Electrochem Communication*, 2000, **2**(7):466~470.
- [62] Cattaneo C, Sanchez de Pinto M I, Mishima H, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **461**(1/2):32~39.
- [63] Arico A S, Shukla A K, Kim H, et al. [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **172**(1):33~40.
- [64] Shukla A K, Arico A S, El Khatib K M, et al. [J]. *Appl Surf Sci*, 1999, **137**(1):20~39.
- [65] 孙世刚, 杨毅芸. [J]. *物理化学学报*, 1997, **13**(8):676~679.
- [66] Sun S G, Yang Y Y. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **467**(1/2):121~131.

## 结 束 语

### 辛 勤

(中国科学院 大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

历时两年零十个月, 合计介绍了 18 种比较常用的催化剂表征方法的“固体催化剂的研究方法”讲座终于结束了。作为这次讲座的结束语, 我想首先应该指出的是, 在这些方法中有的给出宏观层次信息、有的给出微观层次的信息、有的是正在不断探索发展中的方法, 它们从更精确的测定活性位的结构、数量着手并向原子-分子层次发展, 从时间、空间两个方面提高了人们对催化剂表面所发生的过程的分辨能力。但是, 在催化剂表征研究中, 原位、实时永远是人们追求的目标。其次应当注意到, 催化是一门复杂的跨学科的科学和技术。它的发展是同相关学科的发展密不可分的, 同样对催化剂的表征往往也不是单一方法所能胜任的。它需要熟

练地联合使用几种方法才能给出确切的结论。由于各方面的原因还有一些行之有效的方法在这次讲座中未能刊出。根据计划在这次讲座的基础上, 我们将其编辑成专著, 由科学出版社出版, 书名为“固体催化剂研究方法”。届时, 上述不足将在一定程度上予以克服。

最后, 对涉足催化领域的科技人员、研究生以及同事, 希望这次讲座和将要出版的“固体催化剂研究方法”能够成为入门参考书并对其进行研究有所裨益。在此也对为这次讲座做出重要贡献的《石油化工》编辑部的编辑们、各位作者以及审稿人致以衷心的感谢!

(编辑 李明辉)

## 最新专利文摘

### 化合物的分解

化合物的分解包括:(1)反应器上装有进出口以保持反应器内化合物的流量;(2)一个构件安装在反应器内的下部, 物流落到构件上;(3)一个能源产生能量加热该构件;(4)导管连接反应器的进口, 引导化合物流到构件上以便化合物从构件上吸收热量, 在构件上化合物发生分解。可用于分解有机卤化物或易挥发的有机化合物。分解效率至少能达到 80%。工艺设备在原位清洗而不必移出反应器。

/ US 6384292 - B1, 2002 - 05 - 07

### 一种可作为相容剂的功能聚丙烯

该功能聚丙烯包括一种以羧酸或酸酐不饱和单体作为

功能基团的聚丙烯, 其黄色指数至少 77。

该专利还介绍了该功能聚丙烯的生产工艺: 将熔融聚丙烯加入挤出机, 加入质量分数 0.01%~99.99% 的自由基引发剂, 其用量为加入引发剂总和的 5%~50%。加入含羧酸或酸酐等不饱和单体的功能剂和自由基引发剂及聚丙烯形成混合物。该混合物通过质量分数 0.01%~99.99% 的自由基引发剂发生作用, 形成功能聚丙烯。

该功能聚丙烯可作为相容剂使其它物质与木质及聚丙烯掺混。

它可使极性材料如玻璃纤维、滑石粉、云母和硅灰石与非极性的聚烯烃, 尤其是聚丙烯共混。

/ EP 1155052 - A1, 2001 - 11 - 21