

载钯分子筛修饰电极上 CO 吸附的原位红外反射光谱研究*

姜艳霞 丁楠 郑明森 陈声培 杨毅芸 孙世刚

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

陈国良

漳州师范大学化学系, 363000 漳州

摘要 制备载 Pd 的分子筛电极, 以 CO 吸附为探针结合电化学原位 FTIR 反射光谱, 首次发现限定在分子筛超笼中的纳米 Pd 微粒对 CO 的吸附具有增强红外吸收效应。

关键词 电化学原位 FTIRs, 载 Pd 分子筛, CO

沸石分子筛具有规则的孔道和空腔, 较强的离子交换能力以及固有的催化特性使其成为具有极大应用价值和发展前途的催化剂和催化剂载体。近年来在沸石分子筛孔道内封装具有特定功能的纳米客体物质构成一类新型的主客体纳米复合材料引起了广泛的关注^[1]。人们不断地发现这类材料具有独特的新性质和新的潜在应用价值。本研究工作首次把电化学原位红外反射光谱应用于分子筛修饰电极的研究, 并以 CO 为探针, 在载钯的分子筛修饰电极上首次发现了 CO 的红外增强吸收行为。

1 实验部分

1 g NaY 沸石分子筛与 250 mL 1.0×10^{-3} mol·L⁻¹ 氯化四氨合钯溶液通过常温下离子交换制得承载四氨合钯的分子筛样品。将该样品放入反应炉, 首先在 O₂ 气流中, 程序升温从 20 到 500 °C 并保持在 500 °C 2 h, 然后在 500 °C 下通 N₂ 20 min, 并在 N₂ 气流下冷却样品, 最后通氢气并升温到 200 °C, 保持 20 min, 在该温度下通 N₂ 20 min, 在 N₂ 气流下冷却样品, 制得承载钯粒子的 Y 型分子筛, 简称为 Pd/Y。按 3 mg 聚氯乙烯, 0.3 mL 二氯乙烷, 20 mg Pd/Y 的比例制成悬浊液, 取 1~2 滴上述悬浊液滴于铂或玻碳电极表面, 得到膜厚为 10~30 μm 的载钯粒子的分子筛修饰电极, 简称为 Pd/Y/Pt 或 Pd/Y/GC。电化学原位红外光谱实验在 Nicolet 730 FTIR 光谱仪上进行, 采用多步阶跃傅里叶变换红外光谱法 (MSTRIR) 录谱, 即多个研究电位 E_s 的单光束谱图 $R(E_s)$ 取同一个参考电位下 E_r 的单光束谱图 $R(E_r)$, 结果谱图表示为 $\Delta R/R = (R(E_s) - R(E_r))/R(E_r)$ 。电位参比饱和甘汞电极 (SCE)。

2 结果与讨论

采用 MSFTIR 方法, 当 CO 吸附在电极表面后逐步改变研究电位, 采集一系列单光束光谱后, 立即将电位升高到 1.00 V 使之氧化成 CO₂, 并取这个电位为参考电位采集单光束光谱, 两者的差谱如图 1 所示。在图 1 中 1 936~1 960 cm⁻¹ 附近的峰归属于 CO 的桥式吸附 (CO_B), 2 068 cm⁻¹ 附近的峰归属于 CO 的线式吸附 (CO_L), 2 345 cm⁻¹ 正向峰归属于电极/窗片薄层中 CO₂ 的不对称伸缩振动。由于初始溶液中不存在 CO₂, 所检测的 CO₂ 均来自 CO_{ad} 的氧化。若以 -0.40 V 采集的单光束光谱为研究光谱, 分别在 1.00 V 极化 0, 13, 18, 22, 27 和 45 min 后采集的单光束光谱为参考光谱, 获得的电位差谱如图 2 所示, 其 CO_L、CO_B 和 CO₂ 的积分强度随极化时间的关系如图 3 所示。从图 2 和图 3 可以看到 CO_B 的谱峰强度随极化时间的增加而增加, CO_L 的谱峰强度不随极化时间而变, CO₂ 的谱峰强度随极化时间的增加而减少。说明直接通过 MSFTIR 方法录谱时, 即使在 1.00 V 的参考电位 CO_B 也不能很快完全氧化, 该物种随着极化时间的增加而逐渐减少。由于在 1.00 V 的单光束光谱中残存的 CO_B 的红外吸收随极化时间增加而减弱, 故在电位差谱中 CO_B 的谱峰强度随极化时间的增加而增加。而直接通过 MSFTIR 方法录谱时, 在参考电位的单光束光谱中就没有 CO_L 的物种, 说明 CO_L 很快被完全氧化。由于长时间的氧化过程导致薄层中的 CO₂ 扩散, 使 CO₂ 谱峰强度逐渐减少。这一方面说明 CO_B 的氧化是一个极慢的过程, 另一方面也说明 Y 型分子筛超笼的微环境适合于生成桥式吸附的 Pd₂CO。把图 1 和图 2 与同样条件下光滑钯电极上 CO_{ad}

氧化的原位红外光谱^[2]比较看出在载钯的分子筛修饰电极上 CO_{ad}的谱峰强度显著增加, 说明在载钯的分子筛修饰电极上出现红外增强效应, 这是不同于我们研究小组曾经发现

的异常红外效应^[2]和通常的表面增强红外吸收^[3]的另一种新的增强的红外吸收现象。

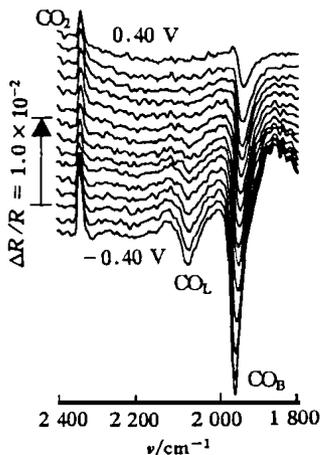


Fig 1 In Situ MSFTIR spectra for CO adsorbed on Pd⁰/Y/Pt in 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ (pH=3.3), E_S : varied from 0.40 to -0.40 V, $E_R=1.00$ V

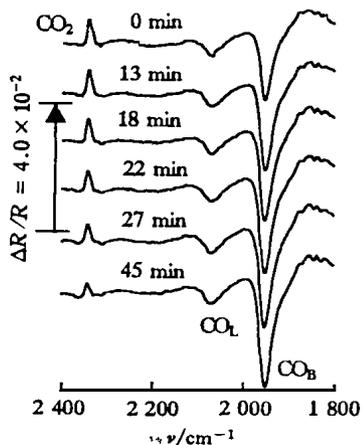


Fig 2 $E_S = -0.40$ V, $E_R = 1.00$ V, different polarization time

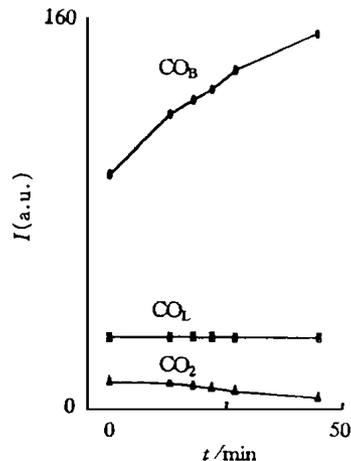


Fig 3 Relationship of the integrated IR band intensity against polarization time at E_R

参 考 文 献

- 1 Y X JIANG, M Z ZOU, K YUAN, H D XU et al. *Electroanalysis*, 1999, **11**: 254
- 2 G Q LU, S G SUN, S P CHEN and L R CAI. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **421**: 19
- 3 Y Nishikawa, K Fjiawra, K Ataka and M Osawa. *Anal. Chem.*, 1993, **65**: 556

In Situ FTIR Studies of CO Adsorption on Palladium Loading Zeolite Electrode

Yanxia JIANG, Nan DING, Mingsen ZHENG, Shengpei CHEN, Yiyun YANG and Shigang SUN

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

Guoliang CHEN

Department of Chemistry, Zhangzhou Normal College, 363000 Zhangzhou

Abstract Adsorption of CO on palladium loading zeolite electrode supported on Pt or GC substrate was studied by in situ MSFTIR spectroscopy. The results demonstrated that the geometry of faujasite supercages favors the formation of bridge bonded CO species. The enhanced IR adsorption of CO adsorbed on Pd clusters located in the supercages of zeolite has been observed for the first time, which is a new phenomenon and differs from the abnormal infrared effects discovered by our group and the surface enhanced infrared absorption phenomenon reported in the literature.

Keywords Pd loading zeolite, CO, In Situ FTIR

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