

学校编码: 10384      分类号\_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: B941903      UDC \_\_\_\_\_

## 学 位 论 文

# C<sub>1</sub>分子电化学吸附和反应的表面过程研究

——从铂单晶表面到纳米薄层过渡金属表面

卢 国 强

指 导 教 师      田昭武 教授 (厦门大学化学系)

孙世刚 教授 (厦门大学化学系)

申请学位级别      博 士      专业名称      物 理 化 学

论文提交日期      1997.12      论文答辩日期      1997.12

学位授予单位和日期      厦门大学

答辩委员会主席      周绍民 教 授

评阅人      江志裕 教

授

林 仲 华

教 授

苏 方 腾

研究员

1997年12月

**Studies of Surface Processes of Electrochemical Adsorption and  
Reaction of C<sub>1</sub> Molecules**

**<sup>3</sup>/<sub>4</sub> <sup>3</sup>/<sub>4</sub> From Well-Defined Platinum Single Crystal Planes to  
Surfaces of Nanometer-Thin Layer of Transition Metals**

A Dissertation Presented

By

*Lu Guo-Qiang*

Supervisors: Prof. **Tian Zhao-Wu**

Prof. **Sun Shi-Gang**

**Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the**

**Degree of**

**DOCTOR OF PHILOSOPHY**

**December, 1997**

**Department of Chemistry, Xiamen University**

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# C<sub>1</sub>分子电化学吸附和反应的表面过程研究

## ——从铂单晶表面到纳米薄层过渡金属表面

### 摘 要

C<sub>1</sub>分子(CH<sub>3</sub>OH, HCHO, HCOOH及CO)的吸附和反应,是一个涉及基础理论研究与应用研究并重的体系。对其开展分子水平上的研究是电催化这个前沿领域的重要课题,长期以来一直吸引着广泛的研究兴趣。近十几年来,现场谱学技术(特别是红外反射光谱)的发展和模型电催化剂(原子排列结构明确的单晶面电极)的广泛应用,推动了对C<sub>1</sub>分子吸附和反应研究的深入,获得了大量分子水平上的信息。与此同时,旨在提高电催化剂性能的各种探索也正在不断取得突破。

然而,迄今为止,离对C<sub>1</sub>分子吸附和反应机理细节的深入认识和C<sub>1</sub>分子氧化在直接燃料电池中的成功应用仍有相当遥远的距离。虽然C<sub>1</sub>分子在电催化剂表面发生解离吸附引起的自毒化效应这一关键问题得到了广泛的关注,但大量的研究主要致力于鉴别吸附在电极表面的毒化物种,较少涉及其动力学。另一方面,金属单晶面电极是研究这种对电极结构敏感的表面过程最强有力的工具,但能够使用除三个基础晶面之外的高指数晶面电极的实验室为数甚少,从而难以获得更深入的认识。

针对上述情况,又鉴于我们实验室能够根据需要自行制备各种金属单晶面,本论文工作一方面使用铂单晶的三个基础晶面和多个高指数晶面电极,以解离吸附物种(CO<sub>ad</sub>)的氧化为探针反应,仔细考察并分析了HCOOH在上述电极表面解离吸附的电极表面结构效应和三种C<sub>1</sub>分子(CH<sub>3</sub>OH, HCHO和HCOOH)在Pt(111)晶面上解离吸附的分子结构效应。

另一方面,以金属单晶面为模型电催化剂进行基础研究的最重要目的之一,是为了指导和推进高性能实用型电催化剂的设计和研制。其中通过改变条件制备不同结构的载体表面层电催化剂是一个重要的方向。本论文在这方面的努力和尝试导致了一种新的发现,即首次发现纳米薄层过渡金属(Pt, Pd, Rh)及合金(Pt-Pd)表面具有异常的红外光学特性。论文工作进而集中精力以CO为红外探针,较系统深入地研究了这一新现象。

本论文工作获得的主要研究结果如下:

## 1. Pt 多晶和单晶电极上 $C_1$ 分子的解离吸附

结合循环伏安方法, 程序电位阶跃暂态方法和时间分辨 FTIR 反射光谱研究了  $C_1$  分子在 Pt 多晶和单晶电极上的解离吸附过程, 获得的主要结果有:

(1) 在 Pt 多晶电极上 HCOOH 解离吸附反应的平均速率  $\bar{v}$  随电极电位  $E_{ad}$  的变化呈火山形分布, 其极大值  $\bar{v}^{max}$  位于  $-0.06V$  附近 ( $E_{ad}^{max}$ )。以  $E_{ad}=E_{ad}^{max}$  为界, 无论  $E_{ad}$  增大或减小,  $\bar{v}$  均下降, 并且当  $E_{ad}<-0.24V$  或  $>0.20V$  时趋近于零。在干净 Pt 多晶表面(即除  $H_{ad}$  外无其它吸附物种)这一解离吸附反应的初始速率  $v_i$  为  $10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  数量级, 表征了一个较慢的表面过程。

(2) 使用 Pt 单晶的三个基础晶面和多个高指数晶面电极进行研究发现: 氢吸脱附是对 Pt 电极表面原子排列结构非常敏感的过程。不同晶面结构的 Pt 单晶(三个基础晶面和分属于  $[01\bar{1}]$ ,  $[001]$  及  $[1\bar{1}0]$  三个主要晶带的九个阶梯晶面)电极上, 氢的吸脱附特征有着显著的差异, 而不同晶面上结构相近的表面位上氢吸脱附的 CV 特征也较相似。

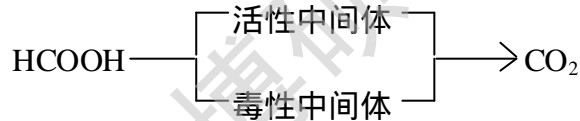
运用循环伏安研究 HCOOH 解离吸附中发现, 在所有 Pt 单晶面上于开路电位停留 2min 后扫描第一圈得到明显的电流峰主要源于 DA 的氧化, 晶面结构不同, DA 氧化的电流峰及 CV 曲线的特征也就不一样: (a) 以  $(100)$  及  $(110)$  对称结构为主的晶面上给出的峰电流较大, 而以  $(111)$  对称结构为主的晶面上给出较小的峰电流; (b) 以  $(100)$  对称结构为主的晶面上 DA 氧化峰的峰电位较高, 峰形窄而尖锐, 而以  $(111)$  及  $(110)$  对称结构为主的晶面上 DA 的起始氧化电位较低, 其氧化过程中伴随着溶液中 HCOOH 的氧化, 峰形较宽。

程序电位阶跃暂态动力学研究指出, HCOOH 的解离吸附在八个单晶面(三个基础晶面和五个分属于  $[01\bar{1}]$  及  $[001]$  晶带的阶梯晶面)上都给出火山形  $\bar{v} \sim E_{ad}$  曲线, 表征了 HCOOH 在不同原子排列结构的 Pt 电极表面解离吸附反应的普遍规律。但不同原子排列结构的晶面上, 火山形曲线的特征不一样, 说明 HCOOH 在 Pt 电极上的解离吸附也是一种对电极结构敏感的表面过程, 研究结果非常清晰地体现出电极表面结构效应: (a) 以  $(111)$  及  $(110)$  对称结构为主的晶面上  $\bar{v} \sim E_{ad}$  曲线火山形比较对称,  $E_{ad}^{max}$  处于较低的电位; (b) 以  $(100)$  对称结构为主的晶面上  $\bar{v} \sim E_{ad}$  曲线火山形不对称, 高电位侧较陡, 而且  $E_{ad}^{max}$  处于较高的电位; (c) 以  $(110)$  及  $(100)$  对称结构为主的晶面上  $\bar{v}^{max}$  比较大; (d) 在  $(111)$  平台较宽的晶面上  $\bar{v}^{max}$  较小, Pt  $(111)$  上得到最小的  $\bar{v}^{max}$  值。在 Pt 基础晶面上这一解离吸附反应的初始速率  $v_i$  的大小顺序为

(110)>(100)>(111)。

(3) 三种  $C_1$  分子( $CH_3OH$ ,  $HCHO$  和  $HCOOH$ )在 Pt(111)电极上的解离吸附体现出分子结构效应: 循环伏安曲线中给出的 DA 氧化峰虽然峰电位接近, 但峰电流大小顺序为  $HCHO \gg HCOOH > CH_3OH$ 。暂态研究中得到的  $\bar{v} \sim E_{ad}$  曲线都呈火山形, 但具体特征(形状、位置、大小等)明显不同。 $\bar{v}^{max}$  的大小次序为  $HCHO \gg HCOOH > CH_3OH$ ; 半峰宽  $HCHO \gg HCOOH \approx CH_3OH$ ;  $HCHO$  和  $HCOOH$  给出的  $E_{ad}^{max}$  都约为 -0.06V, 而  $CH_3OH$  的  $E_{ad}^{max}$  在 0.24V 附近;  $HCHO$  给出的  $\bar{v} \sim E_{ad}$  曲线不对称, 而  $HCOOH$  及  $CH_3OH$  的比较对称。三种分子在相应  $E_{ad}^{max}$  下解离吸附反应的初始速率  $v_i$  次序为  $HCHO > HCOOH \approx CH_3OH$ 。

(4) Pt 电极上  $HCOOH$  解离吸附的时间分辨 FTIRS 研究发现: 在电位  $E = -0.05V$ , 即  $\bar{v} \sim E_{ad}$  火山形曲线的极大值附近, 甲酸的直接氧化已是其解离吸附的竞争反应; 随着电位升高, 氧化反应逐渐成为主要反应, 当电位升高到一定程度( $E = 0.25V$ )时, 到达干净电极表面的  $HCOOH$  可全部被氧化为  $CO_2$ , 从而解释了当  $E_{ad} > E_{ad}^{max}$  后  $\bar{v} \sim E_{ad}$  曲线中  $\bar{v}$  下降直至趋于零的主要原因。上述结果还清晰地验证了 Pt 电极上  $HCOOH$  氧化反应的双途径机理, 即



红外检测到的毒性中间体为  $CO_{ad}$ (主要为  $CO_L$ , 有少量  $CO_B$ ), 而活性中间体为  $-COOH$  物种。

(5) 在上述结果的基础上, 提出了  $HCOOH$  在 Pt 电极上解离吸附反应的机理。

## 2. 纳米薄层 Pt 表面的结构及特殊红外光学行为的研究

利用循环伏安法制备纳米薄层 Pt 电极, 结合 STM 和分子探针 FTIR 反射光谱研究其表面的结构和特殊红外光学行为, 主要结果如下:

(1) Pt/GC 电极的 Pt 层厚度在纳米数量级(本论文主要使用的 Pt/GC 电极的 Pt 层厚度约为 6.3nm), 其氢的吸脱附过程表现出 Pt 多晶(或多定向单晶)的特征。利用 STM 观察到 Pt/GC 电极表面为层状结构, 并且基本上保持着基底 GC 抛光面的宏观形貌, 层面结构大多比较平整, 可以观察到局部的清晰的 Pt 原子排列图像, 因此从形貌上看 Pt/GC 表面与 Pt 抛光面相

似，只是原子排列的短程有序性更高，说明这种表面可在一定程度上表现出光滑 Pt 表面的性质，其表面过程应具有普遍性。

(2) 在以 CO 为探针分子的 FTIRS 研究中，首次发现纳米薄层 Pt 表面的异常红外光学行为，即与光滑 Pt 表面相比，在 Pt/GC 表面获得的 FTIR 反射光谱表现出异常特征：(a)  $\text{CO}_{\text{ad}}$  谱峰方向倒反，即在光滑 Pt 表面  $\text{CO}_{\text{ad}}$  为负向峰，而相同条件下在 Pt/GC 表面  $\text{CO}_{\text{ad}}$  为正向峰；(b)  $\text{CO}_{\text{ad}}$  谱峰显著增强，Pt/GC 电极上以吸附  $\text{CO}_{\text{L}}$  的活性位为衡量的相对于光滑 Pt 电极的粗糙度仅为 1.6，而等量  $\text{CO}_{\text{L}}$  (即已扣除了表面  $\text{CO}_{\text{L}}$  浓度因素) 在 Pt/GC 电极上相对于在光滑 Pt 电极上红外吸收的增强因子达到 20，从而首次在电化学现场 FTIR 反射光谱的单光束光谱中观察到明显的属于表面单层(亚单层)吸附物种( $\text{CO}_{\text{ad}}$ )的谱峰；(c)  $\text{CO}_{\text{ad}}$  谱峰半峰宽增大，在光滑 Pt 电极上为  $18\text{cm}^{-1}$ ，而在 Pt/GC 电极上达到  $26\text{cm}^{-1}$ ；(d) 入射光为 S-偏振( $90^\circ$ 偏振)时，在 Pt/GC 电极上仍观察到较明显的  $\text{CO}_{\text{ad}}$  谱峰，而在光滑 Pt 电极上检测不到 CO 信号。吸附在 Pt/GC 表面的 SCN 也给出方向倒反的谱峰。

(3) 利用 Pt/GC 对  $\text{CO}_{\text{ad}}$  谱峰的显著增强，可以进行一些无法在光滑 Pt 电极上实现的研究，结果表明：

在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中，吸附在 Pt/GC 电极上的 CO 主要为  $\text{CO}_{\text{L}}$ ， $\text{CO}_{\text{B}}$  非常少，但当 CO 的覆盖度降低时， $\text{CO}_{\text{B}}$  在  $\text{CO}_{\text{ad}}$  中所占的比例增大。

在  $0.1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$  中，CO 可以线型和桥式两种方式吸附在 Pt/GC 电极表面， $\text{CO}_{\text{L}}$  和  $\text{CO}_{\text{B}}$  之间的比值与电极电位有关：电极电位降低，部分  $\text{CO}_{\text{L}}$  转变为  $\text{CO}_{\text{B}}$ ，反之，电极电位升高，则部分  $\text{CO}_{\text{B}}$  转变为  $\text{CO}_{\text{L}}$ ，即两种吸附方式之间存在电位诱导的转化过程，运用时间分辨 FTIRS 研究发现，电位诱导的  $\text{CO}_{\text{B}}$  与  $\text{CO}_{\text{L}}$  之间的相互转化的可逆性非常好，同时又是一个较快的表面过程(毫秒级到秒级)，这就意味着，当 CO 在电极上吸附之后， $\text{CO}_{\text{B}}$  与  $\text{CO}_{\text{L}}$  的比例是电极电位的函数，电位升高，比例减小，反之，电位降低则比例增大。

(4) 当改变 Pt/GC 电极的 Pt 层厚度时发现，随着 Pt 层厚度的增加，电极表面的反射率逐渐增大，吸附  $\text{CO}_{\text{ad}}$  的表面位增加，而等量  $\text{CO}_{\text{ad}}$  在这些电极上相对于在光滑 Pt 电极上红外吸收的增强因子先增大再减小甚至被削弱。而改变基底时发现，在 Au, Pt, C, 以及高聚物等基底上也都能制备出具有特殊红外光学行为的纳米薄层 Pt 电极，但采用不同的基底，必须控制不同的 Pt 沉积条件，而且给出的  $\text{CO}_{\text{ad}}$  谱峰的强度不一样。

(5) 在上述结果的基础上，主要从电极表面反射率变化的角度，初步探讨了纳米薄层 Pt 电极上  $\text{CO}_{\text{ad}}$  谱峰方向倒反的机理。

### 3. 纳米薄层铂族其它金属表面性能研究

通过循环伏安法以 GC 为基底制备纳米薄层的 Pd, Rh 及 Pt-Pd 电极, 并以 CO 为探针利用 FTIR 反射光谱研究这些表面, 主要结果如下:

(1) 在 Pd/GC 电极上, 观察到铂表面的氢吸脱附过程; Pt-Pd/GC 电极上氢的吸脱附特征介于 Pt/GC 与 Pd/GC 之间。

(2) 不同金属的纳米薄层表面, CO 吸附时形成的表面物种( $\text{CO}_B$ ,  $\text{CO}_L$ )及其分布不同, 取决于金属的性质, 即与相应的光滑金属电极相对应。

(3) 不同金属的纳米薄层表面,  $\text{CO}_{ad}$  谱峰均表现出异常特征: 谱峰方向与光滑金属表面获得的谱峰方向相反; 谱峰强度明显增大。以光滑 Pd 电极对照, Pd/GC 电极上以吸附  $\text{CO}_B$  的活性位为衡量的相对粗糙度仅为 1.2, 而等量  $\text{CO}_B$  在 Pd/GC 电极上相对于在光滑 Pd 电极上红外吸收的增强因子达到 26。

(4) Pt-Pd/GC 这种合金薄层表面上,  $\text{CO}_{ad}$  物种中  $\text{CO}_L$  所占的比例较  $\text{CO}_B$  大得多,  $\text{CO}_L/\text{CO}_B$  的值为 2.2, 这种分布明显不同于 Pt/GC 与 Pd/GC 相应谱图的简单迭加。

本论文首次较系统地研究了  $\text{C}_1$  分子在 Pt 多晶和一系列具有代表性的单晶电极表面的解离吸附过程, 特别是深入考察了其动力学特征, 揭示了这一重要的表面过程的电极表面结构效应和分子结构效应, 为从原子排列结构的层次进行深入认识提供了丰富的新信息。上述研究进一步揭示了单晶电极在研究这种对电极结构敏感的表面过程中的重要价值。研究结果还表明, 程序电位阶跃暂态技术得到的虽然是电极/溶液界面各种信息的总和, 但在选择合适的探针反应的情况下能够给出精确的定量数据, 而电化学现场 FTIR 反射光谱能够直接给出分子水平的信息, 两种已经手段的结合能够获得更深刻的信息。

纳米薄层过渡金属表面的异常红外光学行为是一全新的发现, (a) 这一新现象具有普遍性, 表现在不同金属薄层(Pt, Pd, Rh, Pt-Pd 等), 不同基底(GC, Pt, Au, C, 高聚物等)及不同吸附物种体系( $\text{CO}_L$ ,  $\text{CO}_B$ ,  $\text{SCN}^-$ )都可观察到; (b) 最典型的电极如 Pt/GC, Pd/GC 等, 其表面形貌接近常规光滑金属表面, 从而其表面过程具有代表性, 便于与其它实验结果进行关联; (c) 电极制备方便, 重现性好。基于以上诸因素, 这一发现的意义和价值在与: (a) 对这一现象的深入研究必将丰富和发展表面反射光谱的理论; (b) 由于显著提高了红外检测灵敏度, 并且电极制备方便, 在电化学表面过程研究中的应用有重要的意义。



本论文共分五章，各章的主要内容如下：

第一章绪论，在参考大量文献的基础上，较系统地评述了  $C_1$  分子电化学吸附与反应的谱学电化学研究，以及金属单晶电极和接近真实催化剂表面  $C_1$  分子研究的背景和进展，并在此基础上阐述了本论文研究的目的和设想。

第二章实验部分，介绍了本论文工作的实验条件，电极制备与处理，循环伏安法、程序电位阶跃暂态技术及电化学现场 FTIR 反射光谱等主要的实验方法。

第三章铂多晶和单晶电极上  $C_1$  分子的解离吸附，结合循环伏安法、电化学暂态技术和时间分辨 FTIR 反射光谱研究了  $C_1$  分子在 Pt 多晶和一系列单晶电极上的解离吸附过程。

第四章纳米薄层铂表面的结构及特殊红外光学行为，利用循环伏安法制备纳米薄层 Pt 电极，结合 STM 和分子探针 FTIR 反射光谱研究其表面结构和特殊红外光学行为。

第五章纳米薄层铂族其它金属表面性能研究，以 GC 为基底通过循环伏安法制备了纳米薄层的 Pd, Rh 及 Pt-Pd 电极，并主要以 CO 为分子探针利用 FTIR 反射光谱研究这些表面。

论文题目:  $C_1$  分子电化学吸附和反应的表面过程研究 — 从铂单晶表面到纳米薄层过渡金属表面

作者简介: 卢国强, 男, 1970 年生, 1994 年师从于孙世刚教授, 于 1997 年 12 月毕业于厦门大学物理化学专业并获理学博士学位

## 谨以此文献给我的父母

本论文主要在两个方面进行了较系统的深入研究并取得了创新:

一、首次较系统地研究了  $C_1$  分子在 Pt 多晶和一系列具有代表性的单晶电极表面的解离吸附过程, 特别是深入考察了其动力学特征, 揭示了这一重要的表面过程的电极表面结构效应和分子结构效应, 为从原子排列结构的层次进行深入认识提供了丰富的新信息。上述研究进一步揭示了单晶电极在研究对电极结构敏感的表面过程中的重要价值, 而且表明了通过程序电位阶跃暂态技术与电化学现场 FTIR 反射光谱两种研究手段相结合能够获得更深刻的认识。

二、首次发现了纳米薄层过渡金属表面的异常红外效应, 即吸附物种谱峰方向倒反、谱峰强度显著增加。研究结果表明这一新现象具有普遍性, 在不同金属薄层、不同基底及不同吸附物种体系都可观察到; 而且电极制备方便, 重现性好, 表面形貌接近常规光滑金属表面, 从而其表面过程具有代表性, 便于与已有的实验结果进行关联。由于异常红外效应所表现的优异性质, 以及过渡金属在表面科学中的重要地位, 这一新发现的意义和价值是多方面的, 对于丰富和发展表面反射光谱理论, 以及研究电化学表面过程等均具有重要意义, 它将开辟一个全新的研究领域。

# 第一章 绪 论

电化学是研究两凝聚相荷电界面行为的科学,其起源可追溯至 1791 年 Galvani 的“动物电”现象的发现,目前已发展成为物理化学的一个重要分支。它的长足发展开始于本世纪 70 年代,这一时期,许多边缘学科,如半导体光电化学,电催化,表面电化学,生物电化学,导电高聚物等开始迅速发展,使电化学这门古老的科学出现激动人心的广阔前景。

电催化由于在能源转化,电有机合成等方面的重要应用,一直是最活跃的研究领域之一。其中,  $C_1$  分子( $CH_3OH$ ,  $HCHO$ ,  $HCOOH$  及  $CO$ )吸附和反应的研究,长期以来吸引着广泛的兴趣,在不同的阶段已有多篇文献对此进行了综述[1-8]。

(1) 50 年代末氢-氧燃料电池成功应用于载人宇宙计划,激发了燃料电池的研究热潮。燃料电池具有极高能效,理论上不受卡诺循环的限制,可以把燃料分子的化学能直接转化为电能,并且对环境没有污染。由于上述无与伦比的优点,许多国家投入大量资金和研究力量进行研制。显然,燃料电池取代热机是个必然趋势。

$CH_3OH$ ,  $HCHO$  及  $HCOOH$  作为燃料有许多优点: 无毒,便于储存和运输,具有很高的能量密度( $>1kW h kg^{-1}$ ),而且来源丰富。

然而,上述燃料分子氧化中都会产生毒性中间体使催化剂失活,即发生自毒化现象,这是目前以这类分子为燃料的燃料电池技术中的瓶颈问题,实际上,毒性中间体正是  $CO$ ,由燃料分子在电极上解离吸附形成。

(2)  $C_1$  分子结构相对比较简单,这些分子的电催化氧化,是表面结构敏感型的反应,常被作为检验电催化剂活性的探针反应。

此外,对这些分子与电极表面相互作用规律及反应途径的深刻认识,有助于揭示涉及较大分子的电合成,电聚合等过程的反应机理。

## § 1-1 $C_1$ 分子吸附与反应的谱学电化学研究

### § 1-1-1 谱学电化学简介

传统电化学研究中,主要以电信号作为激励和检测手段[9-11],其优点是具

有较高的灵敏度和能够较精确地定量,也因此推动了50年代至70年代初电化学研究方法的蓬勃发展。但同时,传统电化学方法得到的只是电极/溶液界面的各种信息的总和,从而只能宏观和唯象地描述各种电化学过程。显然,传统电化学方法获得的信息是间接的,不具备分子的特征,即无法鉴别电极上的各种反应物、中间体和产物,从而也就难以令人信服地解释电化学反应机理。这表明,单纯运用传统电化学方法已经无法适应研究对象的不断扩大和研究内容的不断深入。因此,迫切需要新的方法特别是对结构敏感的技术用于电化学过程的现场研究。为此,电化学家作了大量的尝试和努力。

Feinleib于1966年首次观察到NaCl溶液中金和银电极表面的电反射效应[12],奠定了电化学现场紫外可见反射光谱的发展基础。现场振动光谱技术的第一个真正突破是表面增强拉曼散射现象的发现,Fleischman及其合作者于1974年发现经过电化学氧化还原过程(ORC)粗糙的银电极表面,吸附态吡啶的拉曼散射信号增强了5~6个数量级[13],开辟了表面增强拉曼散射光谱(SERS)研究新领域。进一步的发展则是Bewick等人于1980年成功地把红外光谱用于固/液界面现场研究[14,15]。由于电极表面吸附物种的量往往很少(单层吸附仅约为 $10^{-8}$  mol cm<sup>2</sup>)。信号非常微弱,再加上溶剂分子对红外入射光大量吸收等因素,上述光谱方法用于固/液界面的现场检测,显然离不开其他领域技术上的阶段性进步和贡献,特别是以调制为手段的微弱信号检测技术的发展,激光的问世,超大规模集成电路的实现及计算机的普及等。此外,扫描隧道显微技术,非线性光学技术,质谱,核磁共振谱等技术也先后被用于固/液界面电化学过程的表征和检测,取得了大量分子水平上的新数据,推动了电化学科学实现从宏观到微观,从唯象到理论,从统计平均水平到分子水平的突破[16-19],并形成了一个重要的边缘学科—谱学电化学。它与传统的电化学研究方法相结合,大大深化了对电化学界面和过程的认识。

表1-1列出了一些常用的谱学电化学方法,根据其能否被直接用于研究电极/溶液界面而分为现场(in-situ)和非现场(ex-situ)方法。

现场谱学电化学方法以光学光谱为核心,以光子为探针,直接在反应条件下探测和显示微观状态及变化,从而在分子水平上现场了解电化学过程。

非现场谱学电化学方法以电子能谱为核心,主要用来观察电化学过程前后电

极状态和结构的变化以及表面组成和价态的鉴别。这些测量一般在超高真空 ( $<10^{-8}$  torr) 中进行, 因此必须借助电化学—超高真空转移技术[20-22]。尽管如此, 电极表面结构仍可能发生变化, 界面溶液一侧的信息仍大部分失去。因此非现场方法在电化学研究中的应用远不如现场方法广泛, 却也是重要的补充, 值得注意的是, 目前利用超高真空电子能谱研究电化学表面又成为一个新的热点, 称为电化学表面超高真空模拟。

不容置疑, 对于  $C_1$  分子吸附、反应表面过程研究, 现场红外反射光谱是最有效的手段, 后面将单独介绍。而其他技术在这方面的进展同样令人鼓舞: Weaver 及其合作者利用 STM 观察了在不同覆盖度下 CO 在单晶表面的吸附图象; 非线性光学技术弥补了红外光谱在析氢电位研究的困难; 另一种振动光谱方法拉曼技术, 由于过渡金属缺乏足够的 SERS 效应而在这一领域长期难有作为, 在金基底上沉积超薄 ( $<5$  atomic layers) 过渡金属并获得 SERS 效应是一种尝试[23], 随着 CCD 检测器和共焦显微拉曼谱仪的出现, 拉曼光谱被成功地拓展到具有一定粗糙度的过渡金属[24,25], 也许, 在光滑过渡金属表面实现拉曼检测在不久的将来能成为现实。

表 1-1 一些常用谱学电化学方法

in-situ
Infrared reflectance spectroscopy
Raman spectroscopy
Ultraviolet visible reflectance spectroscopy
Ellipsometry
Surface plasmon spectroscopy
Scanning probe microscopy
Electron spin resonance
Laser scanning local photocurrent spectroscopy
Photoacoustic and photothermal spectroscopy
Secondal (Third) harmonic generation
Sum frequency generation

X-ray diffraction

Extended X-ray absorption fine structure

Positron annihilation spectroscopy

Mossbauer spectroscopy

Mass spectroscopy

---

ex-situ

---

X-ray photoelectron spectroscopy

Auger spectroscopy

Ultraviolet photoelectron spectroscopy

Low energy electron diffraction

Reflection high energy electron diffraction

Electron energy loss spectroscopy

Ion scattering spectroscopy

Scanning electron microscopy

Transmission electron microscopy

---

### § 1-1-2 电化学现场红外反射光谱

红外光谱作为一种常规技术早已用于有机物的分析，但用于固/液界面电化学过程的现场检测直到 80 年代初才由 Bewick 等人首先取得成功[14,15]。它与另一种振动光谱方法——拉曼光谱法一起，对于提供固液界面分子水平上的信息起着特殊重要的作用，因此两者都得到非常迅速的发展，特别是现场红外反射光谱，具有更大的潜力和通用性，因此尽管出现时间不长，其实验技术就得到了相当全面和成熟的发展。

#### 1. 实验技术

红外光谱用于固/液界面电化学过程的现场检测必须克服三个主要困难：

- (1) 溶剂及电解质物种对红外光的吸收；
- (2) 红外反射时的能量损失；
- (3) 待检测的物种往往量很少(如电极表面单层或亚单层吸附物种)，信号非常微弱。

正是上述困难，大大推迟了这一现场研究方法的实现。

针对电解质溶液对红外光的大量吸收, 必须采用薄层电解池, 电极表面必须是平面, 与红外窗片( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{KRS-5}$  等)尽可能平行靠近, 两者之间的液层尽量薄而且均匀。这种设计允许红外光两次通过电解质溶液后有足够的能量。

红外窗片主要采用两种形式, 其一是平板形窗片, 这种窗片在电解池装配上比较简单, 而且便于改变红外光的入射角, 同时在大多数情况下能给出足够的信噪比, 因此一直被广泛采用。其不足之处是红外光在窗片上直接反射造成的能量损失。另一种是采用棱镜形或半球形窗片, 这种情况下由于窗片反射造成的能量损失显著减少, 因此使用第二种窗片能够得到信噪比更好的谱图。Faguy 和 Fawcett 综合讨论了平板形、棱镜形及半球形窗片的性能[26]。此外, 还必须根据所用的窗片形式和材料选择合适的入射角以获得最佳的条件。

对于微弱信号的检测, 可通过电化学和光谱方法密切结合来解决, 并由此形成三种主要的电化学现场红外光谱方法, 即电化学调制红外光谱法(EMIRS), 差示归一化傅立叶变化红外光谱法(SNIFTIRS)和红外反射吸收光谱法(IRRAS)。

EMIRS 采用电位调制和相敏感检测在色散型光谱仪上实现[27]。

SNIFTIR 在 FTIR 光谱仪上采用电位差谱而实现, 与 EMIRS 的电位快速调制不同, 这里在每一个电位下允许维持充裕的时间[28]。

IRRAS 在色散型光谱仪上通过红外光的偏振调制而实现[29]。

## 2. 电化学现场红外反射光谱对 $\text{C}_1$ 分子的研究

$\text{C}_1$  分子如  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$  及  $\text{HCOOH}$  由于在燃料电池中潜在的应用前景, 一直吸引着广泛的研究兴趣, 其中由于自毒化效应引起铂电催化剂活性显著降低, 这一问题倍受关注。对于毒性中间体的指认, 直到 80 年代初还存在着分歧和争论。Bagotsky 和 Vassiliev[30]根据 § 传统电化学测量结果(如每个吸附物氧化所需的电子数等)指出毒性中间体为  $\text{COH}$ , 而基于同类的实验, 别的研究小组[31,32]则认为毒性中间体应为  $\text{CO}$  物种。上述分歧主要归因于缺乏准确的测量, 包括电极表面结构和实验条件等的控制。同时, 缺乏用于过渡金属表面吸附物种现场指认的实验技术, 这一缺憾也在这里显得尤为突出。

随着现场红外反射光谱中 EMIRS 技术的率先实现, 研究者们很快以不容置疑的证据表明[33-36], 不管  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$  还是  $\text{HCOOH}$ , 引起 Pt 电极毒化的吸附物种都是  $\text{CO}$ 。随后实现的 SNIFTIRS 及 IRRAS 技术, 同样证实了上述结论

[37-39]。实际上, 在 80 年代初期, 现场红外反射光谱在  $C_1$  分子电催化中的研究, 主要是指认解离吸附物种。随后, 特别是由于红外技术的发展, 则开始致力于揭示吸附及氧化的反应机理。

对于 HCOOH 在 Pt 电极上的氧化, Sun 及其合作者[40,46]结合循环伏安和现场红外光谱方法, 跟踪反应过程的不同阶段, 检测到毒性中间体和活性中间体, 并提出了其氧化机理。

HCHO 分子由于比较不稳定, 对其研究相对少得多, 主要集中在检测解离吸附物种[41-43]及电氧化机理[42,44,45]。Sun 及其合作者[42]在现场 FTIR 光谱中检测到 HCHO 在 Pt(111)电极上解离吸附物种包括线性和桥式吸附的 CO, 而在不含 HCHO 的溶液中通 CO 气体则只观察到线型吸附的 CO。Olivi 等人[45]研究了 HClO<sub>4</sub> 溶液中 HCHO 在 Pt 电极上的电氧化, 发现水合一去水合平衡对形成强吸附物种起了重要作用, 并且指出, 表面吸附物种中除了线型、桥式及多重位吸附的 CO 之外, 还有含羰基物种。

CH<sub>3</sub>OH 氧化至最终产物 CO<sub>2</sub> 显然要经过一系列中间体, 但通过现场红外光谱仅观察到少量活性中间体。Sun 及其合作者[46]在 SNIFTIR 光谱检测到 -CH<sub>2</sub>OH, CHOH, -CHO 及 COH 等活性中间体。Vielstich 等人[47]联用电化学微分质谱 (DEMS)和 SNIFTIRS, 指出 COH 是强吸附中间体。Beden 等人[48]利用 EMIRS 发现吸附物种与 CH<sub>3</sub>OH 的浓度有关, 在较低浓度下 CO<sub>ad</sub> 与 CHO<sub>ad</sub> 共存于电极表面。Nichols 及其合作者[49]利用薄层流动电解池进行 SNIFTIRS 研究, 提出了 Pt 电极上 CH<sub>3</sub>OH 电催化氧化机理。

CO 分子结构特别简单, 其化学及电子结构已得到清楚的认识。CO 与过渡金属表面作用非常强(强吸附), 并且对表面的物理和化学环境极其敏感, 因此它是表面科学中被研究得最多的分子之一, 积累的丰富数据使之成为一种用来研究表面的典型的探针分子。红外光谱经常被用于研究 CO 的吸附, 主要在于 C-O 伸缩振动有很强的红外吸收[50], 以及振动频率 $\nu_{CO}$  强烈依赖于成键情况和吸附状态[51]。

表面吸附模式显著影响 C-O 振动频率 $\nu_{CO}$ [51], 从线型吸附, 桥式吸附到三重位吸附,  $\nu_{CO}$  递次减小。对电极电位的依赖关系, 即电化学 Stark 效应( $d\nu_{CO}/dE$ ), 也得到大量的研究[52-56], 发现不同表面给出的 Stark 效应值不一样; 不同的表面



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库