

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: B200325025

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金属纳米电极上硫酸阴离子吸附和门冬氨酸电催化过程的原位红外光谱研究  
In situ FTIR Spectroscopic Studies of (Bi)sulfate Adsorption  
and Electrocatalytic Reaction of Aspartic Acid on  
Nanostructured Metal Electrodes

曾 冬 梅

指导教师姓名: 孙世刚教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2009年8月

论文答辩时间: 2009年8月

学位授予日期: 2009年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2009年8月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**In situ FTIR Spectroscopic Studies of (Bi)sulfate Adsorption  
and Electrocatalytic Reaction of Aspartic Acid on  
Nanostructured Metal Electrodes**



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen

University for the Degree of

**Doctor of Science**

By

**Dong-Mei Zeng**

This work was carried out under the supervision of

**Prof. Shi-Gang Sun**

At

Department of Chemistry, Xiamen University

August 2009

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## 目录

摘要 .....	I
Abstract.....	II
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
§1-1 电化学表面科学概述.....	1
§1-2 谱学电化学.....	1
§1-2-1 谱学电化学简介 .....	1
§1-2-2 谱学电化学技术.....	3
§1-2-3 电化学原位红外反射光谱.....	5
§1-3 纳米结构表面的特殊红外性能 .....	7
§1-3-1 表面增强红外光谱.....	8
§1-3-2 类Fano红外光谱.....	8
§1-3-3 异常红外效应.....	9
§1-4 二维相关红外光谱.....	10
§1-4-1 二维相关光谱的发展历史.....	10
§1-4-2 二维相关光谱的性质.....	12
§1-4-3 二维相关红外光谱的应用与进展.....	14
§1-5 硫酸阴离子吸附的研究进展 .....	17
§1-5-1 硫酸阴离子的基本红外性质.....	17
§1-5-2 硫酸阴离子的吸附模式.....	17
§1-5-3 硫酸阴离子吸附的研究进展.....	19
§1-6 氨基酸的基本性质和研究进展 .....	22
§1-6-1 氨基酸的基本性质.....	22
§1-6-2 简单氨基酸分子的电化学吸附和氧化研究.....	24
§1-7 本论文研究目的与设想.....	28
参考文献.....	31

<b>第二章 实验与仪器 .....</b>	<b>48</b>
§2-1 试剂与溶液.....	48
§2-2 电化学体系.....	48
§2-2-1 电极.....	48
§2-2-2 电解池.....	49
§2-2-3 电化学仪器.....	50
§2-3 电化学原位FTIR反射光谱实验.....	50
§2-3-1 红外电解池.....	50
§2-3-2 红外光谱仪器.....	50
§2-3-3 原位FTIR反射光谱.....	51
§2-3-4 FTIR透射光谱.....	53
§2-4 扫描电子显微镜(SEM).....	53
§2-5 二维相关光谱(Two-dimensional correlation IR spectroscopy, 2DCOS)的 数学处理.....	54
§2-5-1 基本原理.....	54
§2-5-2 数学处理.....	55
§2-5-3 二维相关红外光谱.....	56
参考文献.....	57
<b>第三章 非金属基底(GC)纳米Pt电极对硫酸阴离子吸附的异常红外 性能研究 .....</b>	<b>58</b>
§3-1 电极的制备与表征.....	59
§3-1-1 电极的制备.....	59
§3-1-2 电极的CV表征.....	60
§3-1-3 电极的SEM表征.....	62
§3-2 研究体系的选择及实验条件的确定.....	64
§3-2-1 研究体系的选择.....	64
§3-2-2 实验条件的确定.....	67
§3-3 硫酸阴离子吸附的原位红外光谱研究.....	71

§3-3-1 nm-Pt/GC( <i>n</i> )与本体Pt电极对硫酸阴离子吸附的原位红外光谱特征研究.....	71
§3-3-2 不同沉积周数纳米Pt电极对硫酸阴离子吸附的原位红外光谱研究... 73	73
§3-3-3 CO、氧物种与硫酸阴离子的竞争吸附 .....	78
§3-3-4 吸附态硫酸阴离子红外谱峰的指认 .....	79
§3-3-5 纳米结构Pt电极上吸附态硫酸阴离子的增强红外吸收定量分析.....	81
§3-3-6 不同pH溶液中硫酸阴离子吸附行为的比较.....	82
<b>本章小结 .....</b>	<b>84</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>86</b>
<b>第四章 金属基底(Pt、Au)纳米Pt电极对硫酸阴离子吸附的异常红外性能研究 .....</b>	<b>91</b>
§4-1 电极的制备与表征.....	91
§4-1-1 电极的制备 .....	91
§4-1-2 电极的CV表征 .....	92
§4-1-3 电极的SEM表征.....	93
§4-2 硫酸阴离子吸附的原位红外研究 .....	94
§4-2-1 不同基底的纳米Pt电极上硫酸阴离子吸附的红外光谱研究.....	94
§4-2-2 不同沉积周数纳米Pt电极上硫酸阴离子吸附的红外光谱研究.....	95
§4-2-3 纳米结构Pt电极对吸附态硫酸阴离子的红外吸收的增强效应.....	105
§4-2-4 氧物种与硫酸阴离子的竞争吸附 .....	106
§4-2-5 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 与 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液中硫酸阴离子吸附行为的比较 ...	108
§4-3 nm-Pt/S( <i>n</i> )电极对硫酸阴离子吸附的异常红外效应成因的探讨 .....	109
§4-3-1 GC对硫酸阴离子的吸附活性 .....	109
§4-3-2 nm-Pt/S( <i>n</i> )电极的宏观结构及其相对红外反射率 .....	111
<b>本章小结 .....</b>	<b>115</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>117</b>

<b>第五章 门冬氨酸(Asp)在中性和酸性溶液中的解离吸附和氧化过程研究.....</b>	<b>119</b>
§5-1 电极的制备与表征.....	121
§5-2 研究体系的选择及实验条件的确定 .....	121
§5-2-1 研究体系的选择.....	121
§5-2-2 采谱方式的选择.....	123
§5-3 酸性及中性介质中门冬氨酸在 <b>本体Au</b> 和 <b>nm-Au/GC(30)</b> 电极上的循环伏安研究.....	124
§5-4 门冬氨酸在pH = 1.88、2.87 和 5.05 溶液中的透射红外光谱研究.....	127
§5-5 门冬氨酸在pH = 1.88 溶液中的电化学原位红外光谱研究.....	128
§5-5-1 门冬氨酸在 <b>本体Au</b> 电极上的原位FTIR研究 .....	128
§5-5-2 门冬氨酸在 <b>本体Au</b> 电极上的二维相关红外研究.....	130
§5-5-3 门冬氨酸在 <b>nm-Au/GC(30)</b> 电极上的原位FTIR研究.....	132
§5-5-4 门冬氨酸初始氧化阶段时产物的分析.....	134
§5-5-5 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后的原位红外研究.....	138
§5-5-6 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后的二维相关红外研究.....	139
§5-5-7 门冬氨酸在pH = 1.88 的溶液中电化学反应机理初探.....	142
§5-6 门冬氨酸在pH = 2.87 溶液中的电化学原位红外光谱研究.....	144
§5-6-1 门冬氨酸在 <b>本体Au</b> 电极上的原位FTIR研究 .....	144
§5-6-2 门冬氨酸在 <b>本体Au</b> 电极上的二维相关红外研究.....	147
§5-6-3 门冬氨酸在 <b>nm-Au/GC(30)</b> 电极上的原位FTIR研究.....	149
§5-6-4 门冬氨酸初始氧化阶段时产物的分析.....	152
§5-6-5 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后的原位红外研究.....	154
§5-6-6 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后的二维相关红外研究.....	156
§5-6-7 门冬氨酸在pH = 2.87 的溶液中电化学反应机理初探.....	159
§5-7 门冬氨酸在pH = 5.05 溶液中的电化学原位红外光谱研究.....	160
§5-7-1 门冬氨酸在 <b>本体Au</b> 电极上的原位FTIR研究 .....	160
§5-7-2 门冬氨酸在 <b>本体Au</b> 电极上的二维相关红外研究.....	163
§5-7-3 门冬氨酸在 <b>nm-Au/GC(30)</b> 电极上的原位FTIR研究.....	165

§5-7-4 门冬氨酸初始氧化阶段时产物的分析.....	168
§5-7-5 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后在本体Au电极上的原位红外研究 .....	170
§5-7-6 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后在nm-Au/GC(30)电极上的原位红外 研究.....	173
§5-7-7 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后在nm-Au/GC(30)电极上的二维相关 红外研究.....	175
§5-7-8 门冬氨酸在pH = 5.05 的溶液中电化学反应机理初探.....	178
<b>本章小结</b> .....	<b>180</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>181</b>
<b>第六章 门冬氨酸(Asp)在碱性溶液中的解离吸附和氧化过程研究</b>	<b>185</b>
§6-1 碱性介质中门冬氨酸在本体Au和nm-Au/GC(30)电极上的循环伏安研究 .....	185
§6-2 门冬氨酸在pH = 10.37 溶液中的透射红外光谱研究.....	187
§6-3 门冬氨酸在pH = 10.37 溶液中的电化学原位红外光谱研究.....	188
§6-3-1 门冬氨酸在本体Au电极上的原位FTIR研究 .....	188
§6-3-2 门冬氨酸在本体Au电极上的二维相关红外研究.....	190
§6-3-3 门冬氨酸在nm-Au/GC(30)电极上的原位FTIR研究.....	193
§6-3-4 门冬氨酸在初始氧化阶段时产物的分析.....	195
§6-3-5 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后在本体Au电极上的原位红外研究 .....	197
§6-3-6 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后在nm-Au/GC(30)电极上的原位红外 光谱研究.....	200
§6-3-7 门冬氨酸经初始氧化阶段氧化后在nm-Au/GC(30)电极上的的二维相 关红外光谱研究.....	202
§6-3-8 门冬氨酸在pH = 10.37 的溶液中电化学反应机理初探.....	205
§6-4 门冬氨酸在各pH值溶液中的电化学原位红外光谱比较.....	206
§6-4-1 不同pH值溶液中生成CN <sup>-</sup> 的比较.....	206

§6-4-2 不同pH值溶液中生成-CH(OH)基团的比较.....	208
<b>本章小结</b> .....	<b>212</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>213</b>
<b>结 论</b> .....	<b>215</b>
<b>作者攻读博士期间发表与交流的论文</b> .....	<b>217</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>221</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

---

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>§1-1 Preface of electrochemical surface science.....</b>	<b>1</b>
<b>§1-2 Spectroelectrochemistry .....</b>	<b>1</b>
§1-2-1 Summary of spectroelectrochemistry .....	1
§1-2-2 Spectroelectrochemical techniques .....	3
§1-2-3 Electrochemical <i>in situ</i> IR reflection spectroscopy.....	5
<b>§1-3 Particular IR properties on nanostructured surfaces .....</b>	<b>7</b>
§1-3-1 Surface enhanced IR Absorption.....	8
§1-3-2 Fano-like IR features.....	8
§1-3-3 Abnormal IR effects.....	9
<b>§1-4 Two-dimensional correlation infrared spectroscopy .....</b>	<b>10</b>
§1-4-1 History of 2DCOS.....	10
§1-4-2 Properties of 2DCOS.....	12
§1-4-3 Application and progress of 2D correlation IR spectroscopy .....	14
<b>§1-5 Progress studies of (bi)sulfate adsorption.....</b>	<b>17</b>
§1-5-1 IR features of (bi)sulfate .....	17
§1-5-2 Adsorptive models of (bi)sulfate.....	17
§1-5-3 Progress studies of (bi)sulfate adsorption .....	19
<b>§1-6 Properties and progress studies of amino acids.....</b>	<b>22</b>
§1-6-1 Properties of amino acids .....	22
§1-6-2 Electrochemical adsorption and oxidation of simple amino acids.....	24
<b>§1-7 Objectives and plans of this thesis .....</b>	<b>28</b>
<b>References .....</b>	<b>31</b>

---

<b>第二章 Experimental and apparatus .....</b>	<b>48</b>
<b>§2-1 Reagents .....</b>	<b>48</b>
<b>§2-2 Electrochemical systems .....</b>	<b>48</b>
§2-2-1 Electrodes .....	48
§2-2-2 Electrochemical cell .....	49
§2-2-3 Electrochemical apparatus.....	50
<b>§2-3 Electrochemical <i>in situ</i> FTIR spectroscopy .....</b>	<b>50</b>
§2-3-1 <i>In situ</i> FTIRS cell .....	50
§2-3-2 <i>In situ</i> FTIRS apparatus.....	50
§2-3-3 <i>In situ</i> FTIRS .....	51
§2-3-4 Transmission FTIRS.....	53
<b>§2-4 Scanning electron microscopy (SEM) .....</b>	<b>53</b>
<b>§2-5 Mathematical process of 2DCOS .....</b>	<b>54</b>
§2-5-1 Principle of 2DCOS .....	54
§2-5-2 Mathematical treatment.....	55
§2-5-3 2D correlation IR spectroscopy.....	56
<b>References .....</b>	<b>57</b>
<b>Chapter 3 Anomalous IR features studies of (bi)sulfate adsorption on nanostructured Pt substrated on nonmetal electrode .....</b>	<b>58</b>
<b>§3-1 Preparation and characterization of electrodes .....</b>	<b>59</b>
§3-1-1 Preparation of electrodes .....	59
§3-1-2 CV characterization of electrodes .....	60
§3-1-3 SEM characterization of electrodes.....	62
<b>§3-2 Selection of research system and determination of experimental conditions .....</b>	<b>64</b>
§3-2-1 Selection of the research system .....	64
§3-2-2 Determination of experimental conditions.....	67
<b>§3-3 <i>In situ</i> FTIRS studies of (bi)sulfate adsorption .....</b>	<b>71</b>



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.

厦门大学博硕士论文摘要库