

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: B200125019

UDC _____

厦 门 大 学
博 士 学 位 论 文

乙二醇解离吸附反应动力学和电催化
氧化中的表面结构效应研究

Surface Structure Effects in Dissociative Adsorption Kinetics and Electrocatalytic
Oxidation of Ethylene Glycol

樊 友 军

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: 2005年1月

论文答辩日期: 2005年1月

学位授予日期: 2005年 月

答辩委员会主席: 林仲华 教授

评阅人: 李景虹、夏兴华、陈胜利、林仲华、毛秉伟

2005年1月

摘要

本文选题研究乙二醇（EG）分子在铂单晶电极上吸附和氧化的表面过程和反应动力学，涉及电催化、表面科学、能源科学（直接燃料电池）等学科前沿。金属单晶面具有明确的表面原子排列结构，对于深入认识表面结构与性能的内在联系和规律，在微观层次发展电催化理论等方面具有重要意义。

我们研制了(100), (110), (111), (311), (511), (711), (911)和 (751)等 8 个 Pt 单晶面，运用电化学循环伏安、程序电位阶跃技术和原位 FTIR 反射光谱等方法，研究了 EG 在这 8 个 Pt 单晶电极上的解离吸附和氧化反应动力学，取得的主要原创性结果如下：(1) 发现 EG 的解离吸附反应是表面结构敏感的过程，不同表面原子排列结构的 Pt 单晶电极具有不同的催化活性。以(100)及(110)对称结构为主的晶面对 EG 解离吸附的催化活性较大，而以(111)对称结构为主的晶面其催化活性较小，Pt(111)的催化活性最低；(2) EG 在 Pt 单晶电极上解离吸附反应的平均速率(\bar{v})随电极电位变化，在所研究的 8 个单晶面上都呈火山形分布，但其变化规律取决于晶面的原子排列结构；(3) EG 在 Pt 单晶面上的解离吸附需要邻近 Pt 表面位的参与，并且其解离吸附产物 DA 在电极表面均匀分布；(4) 检测到较低电位下 EG 在 Pt 单晶电极上解离吸附产生的稳定吸附态产物为 CO 物种，主要以线型和桥式两种方式吸附在电极表面上。在以上研究结果的基础上，提出了 EG 在 Pt 单晶电极上解离吸附反应的机理；(5) 通过改变对同一单晶电极的处理条件获得不同表面结构，它们以及 SO_4^{2-} (HSO_4^-) 阴离子的特性吸附均对 EG 解离吸附动力学产生较大影响；(6) 发现含有(110)表面位的 Pt(751)和 Pt(110)晶面均对 EG 氧化具有较高的电催化活性，而具有台阶和扭结位的手性 Pt(751)晶面活性最高。由此推论，具有良好电催化活性的催化剂表面与缺陷（台阶和扭结）位密切相关。

本论文研究结果对在表面原子排列结构层次揭示电催化剂的表面结

构与反应性能之间的内在联系,以及在微观层次上设计和构建高性能的电
催化剂具有重要的理论和实践意义。

关键词: Pt 单晶电极; 乙二醇; 反应动力学

厦门大学博硕士论文摘要库

ABSTRACT

Surface Structure Effects in Dissociative Adsorption Kinetics and Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol

Electrocatalytic oxidation of small organic molecules is of fundamental importance in electrocatalysis. This thesis put emphasis upon studies of surface process and reaction kinetics of ethylene glycol (EG) adsorption and oxidation on Pt single crystal electrodes. The subject presents a frontier of multidiscipline covering electrocatalysis, surface science and energy science (direct fuel cell). Single crystal planes can provide well-defined atomic arrangement, and has been used as model electrocatalysts to reveal the intrinsic relationship between surface structure of electrodes and their properties, as well as to develop electrocatalysis theory at a microscopic level.

Three basal planes Pt(100), Pt(110), Pt(111), four stepped surfaces Pt[$n(100)\times(111)$] ($n = 2, 3, 4, 5$) and a chiral Pt(751) surface were prepared in this study. The reaction kinetics of EG dissociative adsorption and oxidation on these surfaces was investigated by using cyclic voltammetry, programmed potential step technique and *in situ* FTIR spectroscopy. The main results and conclusions are summarized as follows: (1) The dissociative adsorption reaction of EG depend strongly on Pt surface structure. The Pt single crystal electrodes with different structure show different reactivity. It has demonstrated that the surface structure dominated with (100) and (110) symmetry has high catalytic activity for EG dissociative adsorption, but the surface structure consisted of mainly (111) symmetry exhibits low activity, and the reactivity of Pt(111) is the lowest; (2) The average rate \bar{v} of EG

dissociative adsorption reaction on Pt single crystal electrodes varies with electrode potential E_{ad} , yielding a volcano-type distribution for all these surfaces, but the features of the volcano-type distribution differ from each other along with the variation of surface atomic arrangement; (3) The dissociative adsorption of EG on Pt single crystal surfaces requires the participation of adjacent Pt surface sites, and the dissociative adsorbates (DA) are distributed uniformly on electrode surfaces; (4) The stable adsorbates derived from EG dissociative adsorption on Pt single crystal electrodes at low potentials were determined by *in situ* FTIR spectroscopy as linear- and bridge-bonded CO. Based on these results, a mechanism of EG dissociative adsorption on Pt single crystal electrodes was proposed; (5) Different surface structure of one Pt single crystal electrode can be obtained by applying different pre-treatment conditions. Both the surface structure of Pt single crystal electrodes and the specific adsorption of (bi)sulfate anions exert significantly influence on the kinetics of EG dissociative adsorption; (6) The electrocatalytic activity of Pt(751) and Pt(110) surfaces, which consist of mainly (110) surface sites, is higher than other Pt single crystal planes for EG oxidation, and the chiral Pt(751) surface that is composed of steps and kinks exhibits the highest activity among Pt single crystal electrodes studied. It can be concluded that high electrocatalytic activity is closely associated with the defect (step and kink) sites on catalyst surfaces.

Keywords: Pt single crystal electrode; Ethylene glycol; Reaction kinetics

目录

中文摘要

英文摘要

第一章 绪论	1
§ 1.1 电化学和电化学表面科学.....	1
§ 1.2 金属单晶表面电化学和电催化研究.....	3
§ 1.2.1 金属单晶表面电化学—电化学吸脱附、分子成键和取向.....	4
§ 1.2.2 金属单晶及其修饰表面上有机小分子的电化学催化研究.....	6
§ 1.2.2.1 有机小分子解离吸附反应动力学.....	6
§ 1.2.2.2 有机小分子直接氧化反应动力学.....	8
§ 1.2.2.3 电极表面结构与其催化活性的关系.....	11
§ 1.3 乙二醇吸附和电催化氧化的研究进展.....	13
§ 1.4 手性金属表面的研究进展.....	16
§ 1.4.1 手性材料和表面的制备方法.....	16
§ 1.4.2 手性金属单晶表面的电化学研究.....	19
§ 1.5 本论文的研究目的与设想.....	21
参考文献.....	22
第二章 实验	42
§ 2.1 试剂和溶液.....	42
§ 2.2 电化学体系.....	42
§ 2.2.1 电极.....	42
§ 2.2.2 电化学实验.....	42
§ 2.3 铂单晶电极的制备.....	43
§ 2.3.1 基本步骤.....	43
§ 2.3.2 手性 Pt (751) 单晶表面的确定.....	44
§ 2.4 单晶电极的表面处理.....	46
§ 2.5 实验方法.....	47
§ 2.6 电化学原位 FTIR 反射光谱实验.....	48
§ 2.6.1 红外电解池.....	49
§ 2.6.2 红外光谱仪器.....	49
§ 2.6.3 原位 FTIR 反射光谱.....	49
参考文献.....	53

第三章 铂单晶电极的循环伏安特性及结构表征	56
§ 3.1 铂单晶电极的表面结构与模型.....	56
§ 3.2 铂单晶电极的表征.....	61
§ 3.2.1 铂单晶电极在 0.5M H ₂ SO ₄ 溶液中的循环伏安特征.....	61
§ 3.2.2 含(110)表面位的铂单晶电极的循环伏安特征的进一步研究... ..	70
§ 3.3 本章小结.....	79
参考文献.....	81
第四章 乙二醇在铂单晶电极表面的解离吸附动力学	83
§ 4.1 乙二醇在铂单晶电极表面解离吸附的循环伏安特征.....	83
§ 4.2 乙二醇在铂单晶电极表面解离吸附反应动力学.....	90
§ 4.2.1 乙二醇在 Pt(100) 电极上的解离吸附.....	90
§ 4.2.2 乙二醇解离吸附反应的电极表面结构效应.....	96
§ 4.3 乙二醇在铂单晶电极表面解离吸附和氧化的原位 FTIR 反射光谱研究.....	103
§ 4.3.1 乙二醇在铂单晶电极上解离吸附和氧化的原位 SPAFTIRS 研... ..	103
§ 4.3.2 乙二醇在 Pt(100) 电极上解离吸附和氧化的原位时间分辨 FTIRS 研究.....	108
§ 4.4 本章小结.....	115
参考文献.....	118
第五章 电极表面结构和阴离子特性吸附对铂单晶电极上乙二醇解离吸附动力学的影响研究	121
§ 5.1 表面结构和阴离子特性吸附对 Pt(100) 电极上乙二醇解离吸附动力学的影响.....	121
§ 5.2 其它 Pt 单晶电极的不同表面结构和阴离子特性吸附对乙二醇解离吸附动力学的影响.....	125
§ 5.3 本章小结.....	140
参考文献.....	143
第六章 乙二醇在铂单晶电极上吸附和氧化的循环伏安研究	145
§ 6.1 硫酸介质中乙二醇吸附和氧化的循环伏安特征.....	146

§ 6.1.1 经火焰处理后在空气中冷却的 Pt 单晶电极的性能.....	146
§ 6.1.2 火焰处理后在 Ar+H ₂ 气氛中冷却的 Pt 单晶电极的特性.....	157
§ 6.2 高氯酸介质中乙二醇吸附和氧化的循环伏安特征.....	168
§ 6.3 电位扫描上限对乙二醇吸附和氧化循环伏安特征的影响.....	178
§ 6.4 本章小结.....	188
参考文献.....	192

删除的内容: 6

结论.....	194
作者攻读博士学位期间发表与交流的论文.....	198
致谢.....	201

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Electrochemistry and electrochemical surface science	1
§ 1.2 Electrochemistry and electrocatalysis of metal single crystal surfaces	3
§ 1.2.1 Electrochemistry of metal single crystal surfaces---electrochemical adsorption and desorption, molecular bonding and orientation	4
§ 1.2.2 Electrocatalysis of small organic molecules on metallic single crystal and modified surfaces	6
§ 1.2.2.1 Kinetics of dissociative adsorption reaction of small organic molecules	6
§ 1.2.2.2 Kinetics of direct oxidation reaction of small organic molecules	8
§ 1.2.2.3 Relationship between surface structure of electrodes and their properties	11
§ 1.3 Overview on adsorption and electrocatalytic oxidation of ethylene glycol	13
§ 1.4 Studies of the metallic chiral surfaces	16
§ 1.4.1 Preparation methods of chiral materials and surfaces	16
§ 1.4.2 Electrochemical study of chiral metal single crystal surfaces	19
§ 1.5 The objectives and plans of this dissertation	21
References	22
Chapter 2 Experimental	42
§ 2.1 Reagents and solutions	42
§ 2.2 Electrochemical system	42
§ 2.2.1 Electrodes	42
§ 2.2.2 Electrochemical experiment	42
§ 2.3 Preparation of Pt single crystal electrodes	43
§ 2.3.1 Basic steps	43
§ 2.3.2 Confirmation of the chiral Pt(751) surface	44

§ 2.4 Surface treatment of single crystal electrodes.....	46
§ 2.5 Experimental methods.....	47
§ 2.6 Electrochemical in situ FTIR reflection spectroscopy.....	48
§ 2.6.1 IR cell.....	49
§ 2.6.2 IR spectroscopy apparatus.....	49
§ 2.6.3 In situ FTIR reflection spectroscopy.....	49
References.....	53

Chapter 3 Cyclic voltammetric (CV) features and structural

characterization of Pt single crystal electrodes.....	56
§ 3.1 Surface structure and models of Pt single crystal electrodes.....	56
§ 3.2 Characterization of Pt single crystal electrodes.....	61
§ 3.2.1 CV features of Pt single crystal electrodes in 0.5M H ₂ SO ₄ solutions.....	61
§ 3.2.2 Further studies on CV features of Pt single crystal electrodes consisting of mainly (110) surface sites.....	70
§ 3.3 Summary.....	79
References.....	81

Chapter 4 Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol

(EG) on Pt single crystal surfaces.....	83
§ 4.1 CV features of EG dissociative adsorption on Pt single crystal electrodes.....	83
§ 4.2 Kinetics of EG dissociative adsorption reaction on Pt single crystal electrodes.....	90
§ 4.2.1 The dissociative adsorption of EG on Pt(100) surface.....	90
§ 4.2.2 Surface structural effects of EG dissociative adsorption reaction...	96
§ 4.3 <i>In situ</i> FTIRS studies of dissociative adsorption and oxidation of EG on Pt single crystal electrodes.....	103
§ 4.3.1 <i>In situ</i> SPAFTIRS studies of dissociative adsorption and oxidation of EG on Pt single crystal electrodes.....	103
§ 4.3.2 <i>In situ</i> time-resolved FTIRS studies of dissociative adsorption and oxidation of EG on the Pt(100) electrode.....	108
§ 4.4 Summary.....	115
References.....	118

Chapter 5 Influence of electrodes surface structure and specific adsorption of anions on kinetics of EG dissociative adsorption

on Pt single crystal surfaces.....121

§ 5.1 Influence of surface structure and specific adsorption of anions on kinetics of EG dissociative adsorption on Pt(100) electrode.....121

§ 5.2 Influence of surface structure of other Pt single crystal electrodes and specific adsorption of anions on kinetics of EG dissociative adsorption.....125

§ 5.3 Summary.....140

References.....143

Chapter 6 Cyclic voltammetric studies of adsorption and

oxidation of EG on Pt single crystal electrodes.....145

§ 6.1 CV features of adsorption and oxidation of EG in H₂SO₄ media...146

§6.1.1 Features of Pt single crystal electrodes cooled in air after flame annealing.....146

§6.1.2 Features of Pt single crystal electrodes cooled in Ar+H₂ stream after flame annealing.....157

§ 6.2 CV features of adsorption and oxidation of EG in HClO₄ media..168

§ 6.3 Influence of the upper limit of potential scanning on CV features of adsorption and oxidation of EG.....178

§ 6.4 Summary.....188

References.....192

Conclusion.....194

Publications list during Ph. D. study.....198

Acknowledgements.....201

第一章 绪论

§ 1.1 电化学和电化学表面科学

电化学作为物理化学的一个重要分支，主要是研究化学能与电能、电能与物质相互转化以及有关过程的一门学科。它广泛地应用于化工、能源、材料、环境等重要领域，并对于生命科学、信息科学的发展具有重要的作用^[1-3]。电化学的历史如果追溯到 1791 年伽伐尼 (Galvani) 发现“动物电”的现象，已经经历了 210 多年，这个学科的基础是在十九世纪及二十世纪初逐步建立起来的。电极过程动力学是电化学的核心内容之一。早在 1905 年 Tafel 就从实验结果中总结出半对数极化曲线公式，阐明了电流密度与该电流密度下的电极电位和无电流通过时的电极电位差值之间的关系；其后 Butler 和 Erdey-Gruz, Volmer 等人在 20 世纪 30 年代初期根据电极电势对电极反应活化能的影响提出了电极反应动力学的基本公式；但直到 40 年代中期电极过程和电极过程动力学才开始形成为独具特色的学科。其中苏联 A.N. Frumkin 学派抓住了电极和溶液的净化对电极反应动力学数据重现性有重大影响这一关键问题，首先从实验技术上开辟了新局面，他们在分析和总结大量实验数据的基础上提出了迟缓放电理论，并着重研究了双电层结构和各类吸附现象对电极反应速度的影响。稍后，当时在英国的 Rocki, Parsons, Conway 等人也在同一领域做出了奠基性的工作。同一时期，Grahame 开创了用滴汞电极研究“电极|溶液”界面的系统工作。至 20 世纪 50 年代电极过程动力学的发展趋于成熟，这一时期也是电化学传统研究方法（电化学稳态和暂态方法）的蓬勃发展时期，P. Delahay, H. Gerischer 和 A.N. Frumkin 为此作出了系统性、开拓性的工作^[2,4]。然而，这些传统电化学方法主要以电流、电压等电信号作为激励和检测手段，得到电极|溶液界面和电极表面的各种平均信息，因为缺乏分子和原子水平的微观实验事实，从而只能宏观和唯象地描述各种电化学过程^[5]。

二十世纪的最后二三十年是电化学发展的辉煌时期,这首先得益于各种物理和光谱技术的飞速发展并被应用于固|液界面的原位检测,从而使该领域的研究进入到原子或分子水平层次^[6]。最早的工作来自于 60 年代 J. Feinleib 首次观察到 NaCl 溶液中金和银电极表面的电反射效应^[7],奠定了电化学原位紫外可见反射光谱的发展基础; 70 年代 M. Fleischman 等人的发现开创了表面增强拉曼散射 (SERS) 研究的新领域^[8]; 80 年代初期, A. Bewick 等人又成功地将红外光谱技术应用于电化学固|液界面的原位研究^[9,10]。1982 年由 G. Binnig 等人发明并于 1988 年实现对固|液界面原位研究的扫描隧道显微技术 (STM) ^[11-13], 提供了在实空间观察电极表面上各种反应形成的表面结构及其变化的可能性。此外,其它的谱学方法如: 微分电化学质谱 (DEMS)、电子磁共振 (ESR) 等也相继被运用到固|液界面原位研究, 取得了相当丰富的分子水平上的实验数据, 深化了对电化学表面及其反应过程的认识。所有这些构成了今天谱学电化学领域的主要方法。

二十世纪六十年代中期,表面科学开始尝试在原子分子水平上提供固体表面的信息^[14], 70 年代以来,金属单晶面首先被用于固|气界面的研究,低能电子衍射 (LEED) 的图像在倒易空间给出了金属单晶面上各种物理吸附,化学吸附形成的表面结构^[15,16]。由于当时缺乏用于原位研究的表面结构敏感技术,电化学家只能采用超高真空 (UHV) 技术,如: 低能电子衍射 (LEED)^[17-19], 俄歇电子能谱 (AES)^[18,19], 电子能量损失谱 (EELS)^[19], X 射线光电子能谱 (XPS)^[20]等非原位电子能谱方法,来观察电化学过程前后电极状态和结构的变化以及对表面组成和价态进行检测。这些测量一般在超高真空 ($< 10^{-8}$ torr) 环境中进行,因此必须借助于电化学—超高真空双向转移技术^[21,22]才能实现。随着 80 年代扫描隧道显微镜、原子力显微镜发明并被用于电化学界面原位研究^[12,13,23], 以及其它各种非传统原位技术,如: 电化学石英晶体微天平 (EQCM)^[24], 中子散射^[25], 核磁共振谱 (NMR)^[26], 扩展 X 射线吸收谱精细结构 (EXAFS)^[27-29],

掠射 X 射线散射(GIXS)^[27,30]和非线性光学光谱如二次谐波发射谱(SHG)^[31-33], 合频发生谱(SFG)^[34,35]等的相继出现, 为获得有关固|液界面更完整的信息提供了可能。在电化学表面过程的研究中, 获得干净的, 表面结构确定的单晶电极是非常重要的, 然而, 在一定时期内, 金属单晶电极用于表面电化学的研究遇到了一个主要困难, 即如何在固|液界面获得洁净的单晶面电极和明确的原子排列结构, 由于这一关键问题未能很好解决^[36], 致使金属单晶在固|液界面的研究滞后固|气界面。法国科学家 J Clavilier 等^[37,38]于 80 年代初发明了用氢氧焰处理金属单晶表面、氧化脱附表面的杂质并使表面恢复其明确的原子排列结构, 然后在一滴超纯水保护下转入电解液中。这一简单的方法成功地解决了金属单晶表面的清洁、结构确定和无污染转移的关键问题, 开拓了表面原子排列结构层次的电化学研究。二十多年来, 金属单晶电极已在电化学研究的各个领域得到了广泛应用, 对电化学表面科学的形成和发展起了极大的推动作用^[39]。

§ 1.2 金属单晶表面电化学和电催化研究

金属单晶面具有明确的原子排列结构, 是表面科学和相关学科(异相催化, 电催化等)基础研究中理想的模型表面, 因此得到了广泛深入的研究^[40,41]。运用金属单晶面开展研究, 可在原子排列结构层次认识表面结构重建、吸附成键和配位等表面物理和化学过程的基本规律。事实上, 金属单晶面不仅用于表面物理和化学过程中结构及其变化规律的研究, 更重要的还在于通过对各种原子排列结构单晶面上化学反应, 特别是催化反应的研究, 获得表面结构与反应活性的内在联系规律, 认识表面反应活性位的结构和本质, 为在微观层次设计和研制高性能催化剂提供指导。这些研究构成了模型催化的主要内容^[40]。目前, 已有较多的专著^[41-44]和文献^[14,39,45-49]综述了金属单晶表面电化学与电催化在各个阶段的发展和成就。下面结合本论文研究的内容主要从两个方面来阐述其研究进展。

§ 1.2.1 金属单晶表面电化学—电化学吸脱附、分子成键和取向

电极|电解质溶液界面结构及其电荷传递和吸脱附等表面过程是电化学研究的核心内容，绝大多数电化学反应都是在固|液界面上进行的，其实质是一个异相电催化过程。在该过程中常常会发生电解质溶液中溶剂分子，电解质离子以及反应物或产物的分子在界面上的吸脱附。因此对吸附物和表面吸附物种的成键方式、取向及其随电极电位的变化情况进行研究有助于我们深入认识界面上反应过程的机理。各种谱学电化学技术在这方面的研究中提供了强有力的手段，根据它们能否被直接用于研究电极|溶液界面，可分为原位 (in situ) 和非原位 (ex situ) 方法。非原位谱学电化学方法以电子能谱为核心，例如：化学分析电子能谱 (ESCA，也称 X 光电子能谱，XPS)、低能电子衍射 (LEED) 和 Auger 能谱 (AES) 等，如前所述，这些测量均需要在超高真空条件 (UHV) 下才能实现，因此电化学家们大力发展了真空转移技术^[21,22]。虽然真空转移技术已经成熟，但是在从电化学体系到真空环境的转移过程中，电极表面结构仍可能发生变化，非原位技术所分析的界面与电解池中电极|溶液界面之间仍存在着一定差别。原位光谱电化学技术的建立和发展，很好地解决了这一问题。原位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，从而在分子水平上原位研究电化学过程。在原位谱学电化学方法中，分子振动光谱技术是十分重要的一种，其中应用较多的通常是原位红外光谱 (IR)、拉曼光谱 (Raman) 以及近年来发展迅速的和频发生 (SFG) 和二次谐波发射 (SHG) 等非线性光谱。非线性光学技术克服了红外光谱在析氢电位研究的困难。

在固|液界面电化学研究中引入原位红外光谱方法使得在电化学过程中检测表面吸附物种及成键取向、跟踪反应的历程等成为可能。近年来，运用原位红外反射光谱深入研究电化学表面过程及电催化问题是十分活跃的研究领域，已经对结构较为简单的 CO^[50-52]，CH₃OH^[53,54]，HCHO^[55]，HCOOH^[54,56-58]，乙醇^[59]，乙二醇^[60]等 C₁，C₂ 分子和其他一些相关有机

化合物^[61-72]在 Pt, Au, Rh, Ir 等单晶电极上的吸附和电氧化, 以及电化学双电层组分如 H_2O ^[73,74], 阴离子^[74-87]在单晶电极上的吸附行为等方面取得了大量分子水平上的研究结果。其中 SO_4^{2-} (HSO_4^-)在大多数电化学体系中常被用作支持电解质, 原位 FTIRS 研究结果表明, SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 在 Pt 和 Au 单晶电极上的吸附与晶面取向和溶液的 pH 值有关, 无论在弱酸性还是强酸性介质中, SO_4^{2-} 物种在 Pt(111)和 Au(111)上的吸附表现为同样的光谱特征, 即在 1190 cm^{-1} 和 958 cm^{-1} 附近给出两个红外吸收谱带, 表明在(111)表面上只有 SO_4^{2-} 吸附。然而在(110)和(100)表面上吸附 SO_4^{2-} 物种的谱学特征则受到溶液 pH 值的影响, 在弱酸性溶液中, Au(100)表面上的吸附物种为 SO_4^{2-} , 而 Au(110), Pt(100)和 Pt(110)表面上则在 1100 cm^{-1} 处产生一个额外的红外吸收谱带, 与吸附的 SO_4^{2-} 有关。在强酸性溶液中, 存在的主要物种为 HSO_4^- , Au(100)和 Pt(100)上也在 1100 cm^{-1} 附近出现同样的红外吸收谱带, 由于该吸收峰在弱酸性溶液中的 Au(100)表面不存在, 因此在强酸性溶液中, 1100 cm^{-1} 谱带被认为与吸附的 HSO_4^- 有关^[74]。Ines R. de Moraes 等^[75]也报道了 SO_4^{2-} 在 Au 的三个基础晶面上吸附的原位 FTIR 研究结果。发现 Au(111)电极似乎可以避免 HSO_4^- 的吸附, 即使在 pH 值很低(pH = 0.23)的强酸性溶液中表面上也只有极少量的 HSO_4^- 存在, 而对 Au(100)表面则可以检测到比 Au(111)更大量的 HSO_4^- 与 SO_4^{2-} 共吸附, 这表明当 HSO_4^- 吸附在 Au(111)表面上时会发生解离而极大地减弱了其在表面上红外吸收的基本特征, 对此行为的原因目前尚不清楚。同时, 离子在晶面上的吸附与电极电位也有很大关系, 在强酸性溶液中, Au(100)表面上存在大量共吸附的 HSO_4^- , 但随着电位的增加, 吸附 HSO_4^- 的量降低。

人们除了通过原位 FTIRS 对 SO_4^{2-} (HSO_4^-)进行研究外, 还广泛使用其他各种手段如 LEED^[88], 原位 STM^[13,87,89-101]和同位素 (^{35}S) 标记^[102-105]等方法来研究其在电极表面的吸附行为。结果发现, HSO_4^- 在 Pt(100)上是弱吸附, 在 Pt(111)上是强吸附; 在 Pt(111)^[90,92,93], Rh(111)^[91], Ir(111)^[98],

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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库