

电化学原位扫描显微红外反射光谱及其对铂表面 CO 吸附的红外成象*

孙世刚 洪双进 陈声培 卢国强 戴鸿平 肖晓银

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 利用 Fourier 变换红外光谱仪, 红外显微镜和 X-Y 扫描平台, 通过设计和研制原位红外显微池和计算机接口及控制软件, 建立了电化学原位扫描显微红外反射光谱. 研究工作显示, 这一新的空间分辨原位红外反射光谱技术不仅可以获得固/液界面环境中表面微区振动光谱的信息, 还可以用于电极表面红外成象. 获得的 CO 在 Pt 多晶电极表面吸附性能的化学图象在 10^{-2}cm 尺度上给出电极表面微区反应性能的不均一性及其分布.

关键词 原位显微红外 反射光谱 红外成象 CO 吸附 Pt 电极

红外光谱于 80 年代初由 Beden 等人^[1]成功地用于固/液界面电化学过程原位检测, 十多年来在电化学各个领域的基础理论和应用研究中发挥了重要作用, 取得了大量分子水平上的新数据, 为推动电化学科学从统计平均的唯象研究进入到分子水平作出了重要贡献^[2,3]. 电化学原位红外反射光谱的发展迄今经历了两个阶段: (1) 利用红外光谱的指纹特征和反射光谱的表面选择律检测电极表面吸附物种及其取向和成键情况, 同时探测电极/红外窗片薄层的组成及其变化, 在分子水平上研究电化学反应机理^[4]; (2) 在 80 年代后期开始发展的时间分辨反射光谱, 实现检测短寿命中间体、跟踪反应历程, 揭示分子水平上电极过程反应动力学的规律^[5]. 随着原子排列结构明确的金属单晶电极的广泛使用^[6]和扫描探针显微镜(SPM)等表面技术的发展^[7], 对电极表面微区原子排列结构及其变化的研究成为可能, 带动了对固/液界面微区化学反应性能的研究. 显然, 利用各种显微谱学技术可获得电极表面微区反应性能的信息, 但其空间分辨率却受到各种限制. 值得指出的是利用 SPM 技术实现的扫描近场光学显微镜(SNOM)虽然突破了光学衍射限制, 使显微空间分辨率可达入射光波长的几百分之一^[8], 但获得的仍然是表面微区的结构信息. 本文利用红外显微镜建立了电化学原位扫描显微红外反射光谱, 实现了在固/液界面的环境中对电极表面反应性能的微区红外成象.

1 原位扫描显微红外反射光谱原理、方法及实验

1.1 原理与方法

固/液界面电化学原位扫描显微红外反射光谱的原理框图如图 1 所示, 包含 1 个 730 FTIR

1998 02 23 收稿, 1998 10 30 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金资助项目(批准号: 29525307)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

光学平台(Nicolet)、1 架配备液氮冷却的 MCF-A 型检测器的红外显微镜(IR-plan advantage microscope, Spectra-Tech Inc.)。自行研制的电化学红外显微池(图 2)固定在扫描平台上,池中充入经高纯 N_2 除氧的研究溶液。辅助电极为铂丝,参比电极为充氢的钯丝,工作电极固定在聚四氟乙烯支撑上,测量时调整电极使之与红外窗片形成一极薄的液层。电极电位由 XHD-II 型恒电位仪控制。红外仪器(光学平台和显微镜)的控制和光谱信号的检测由 OMNIC 软件包实现。X-Y 扫描平台的控制及其与电极电位控制和红外光谱信号检测之间的同步由自行研制的软件通过 PC 微机实现。对于固/液界面红外反射光谱,只有取电位差谱的方式才能从谱图中得到因电位变化引起吸附物种或反应物和产物红外吸收的信息^[9]。因此,在原位显微红外成象中,在设定扫描区间的每一个点阵元(x, y)都在参考电位 E_1 和研究电位 E_2 采集表面反射单光束光谱 $R(E_1)$ 和 $R(E_2)$,经 Fourier 变换后再由下式转换成该点阵元(x, y)的电位差谱,

$$\frac{\Delta R}{R}(x, y) = \frac{R(E_2) - R(E_1)}{R(E_1)} \quad (1)$$

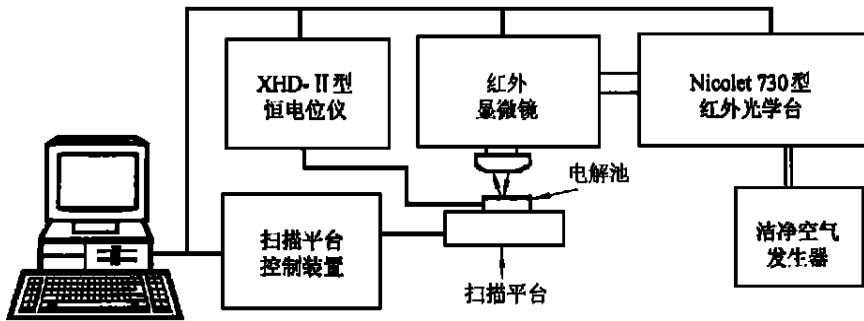


图 1 电化学原位扫描显微红外反射光谱原理框图

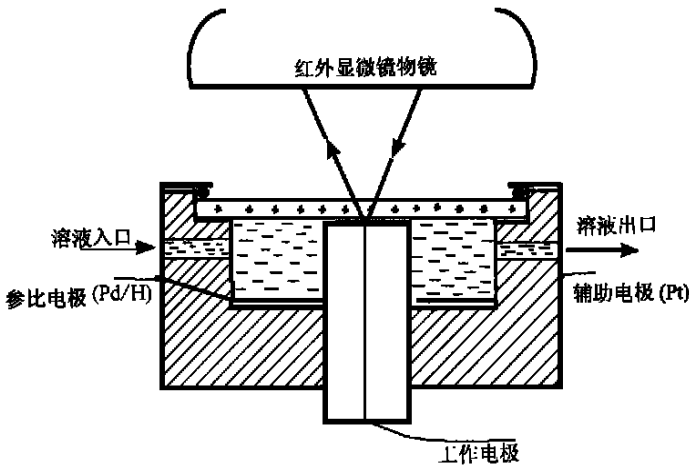


图 2 电化学原位显微红外电解池设计

显微红外成象的空间分辨率主要取决于显微红外光束截面的最小尺寸和扫描平台在 X 和 Y 方向上移动的精度。中红外区间红外光波长为 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)。由于红外显微是远场检测,因此当入射光束的直径小于 $25 \mu\text{m}$ 时会发生衍射,不能得到全波段的光谱。在本装置中扫

描平台在 X 和 Y 方向上的移动精度为 $1 \mu\text{m}$. 因此, 显微红外成象的空间分辨率主要取决于入射红外光的波长, 也即大于 $25 \mu\text{m}$.

1.2 实验

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液由优级纯硫酸试剂和超纯水配制, 超纯水经 Milli-Q Labo 小型超纯水装置(日本 Millipore Ltd.) 产生. 工作铂电极依次经 6# 金相砂纸, 5, 1, 0.3, $0.05 \mu\text{m} \text{Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉研磨, 经超声波水浴清洗后, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中于 $0.0 \sim 1.5 \text{ V}$ 区间进行电位循环扫描, 直至获得稳定的曲线. 然后, 将电解池中的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液更换为含饱和 CO 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 控制电位在 $0.0 \sim 0.3 \text{ V}$ 区间循环扫描吸附 CO , 直至达到饱和吸附(即 CV 曲线上氢的吸脱附电流完全被吸附在 Pt 电极表面的 CO 抑制). 所有的实验都在室温($\sim 22^\circ\text{C}$) 下进行.

2 结果与讨论

对 CO 饱和和吸附在 Pt 电极表面体系的研究, 原位红外显微的扫描区间选定为 $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$, 如图 3(a) 所示. 为了能获得整个扫描区间的红外信息, 调整红外显微镜的入射光阑, 将入射红外光

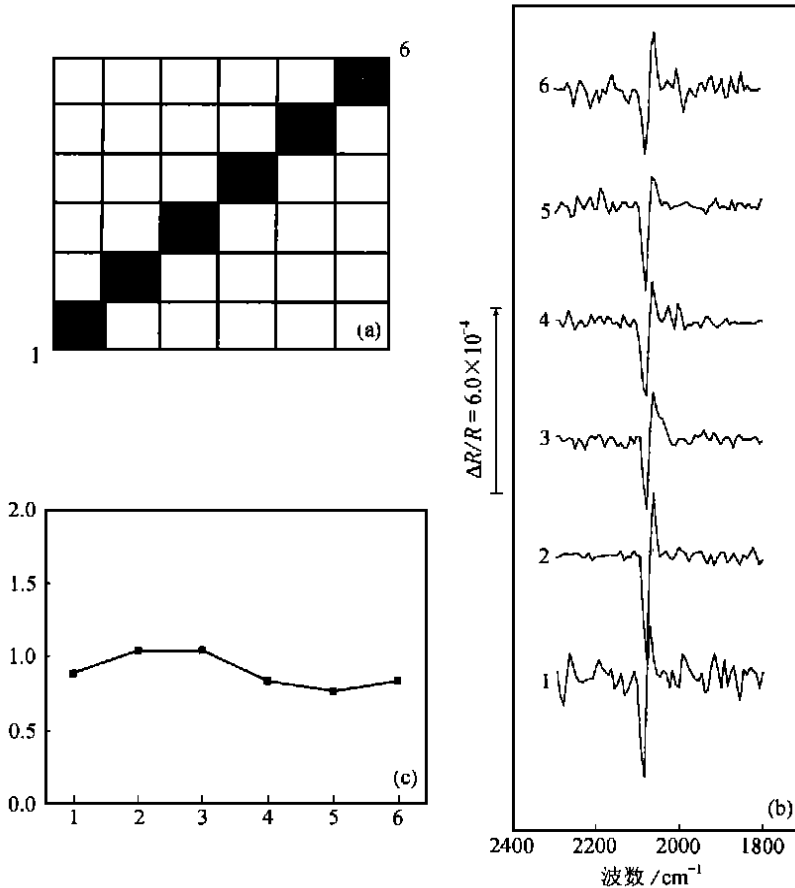


图 3 电化学原位红外显微扫描区域(a)、对角线上各点阵元上获得的电位差谱(b)和各个谱图中双峰积分强度随点阵元位置的变化(c)

R 电极, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}$ (饱和) 溶液, $E_1 = 0.0 \text{ V}$, $E_2 = 0.25 \text{ V}$

截面调成 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, 如图 3(a) 中的阴影方形所示. 图 3(b) 给出扫描区间对角线上各点的红外差谱. 可以观察到, 在扫描区间对角线上每个点阵元位置都得到一双极谱峰, 其中正向峰位于 2068 cm^{-1} , 负向峰在 2084 cm^{-1} 附近, 分别对应 Pt 电极表面线型吸附态 CO 在 $E_1(0.0 \text{ V})$ 和 $E_2(0.25 \text{ V})$ 的红外吸收. 虽然在每个谱图中都观察到类似的双极谱峰, 但谱峰的强度却随扫描位置变化. 为了便于比较, 将双极谱峰中的正向和负向峰的积分强度之和 I_{sum} 对扫描位置作图, 如图 3(c). 可以看到, 随扫描位置不同, I_{sum} 发生了显著变化.

在扫描区间的 X 方向和 Y 方向进行原位红外显微扫描, 获得的红外谱图及 I_{sum} 随扫描位置变化如图 4 和图 5 所示. 图 4(b) 和图 5(b) 中的红外电位差谱都给出位于 2070 cm^{-1} 附近的双极峰, 对应线型吸附态 CO 在 E_1 和 E_2 的红外吸收. 另一个红外特征是, 在所有的红外谱图中(包括图 3(b)) 都没有观察到位于 1850 cm^{-1} 附近的桥式吸附态 CO 的红外吸收峰^[10], 说明在当前 CO 饱和吸附的实验条件下, 吸附在 Pt 电极表面的 CO 以线型吸附为主. 这一结果也

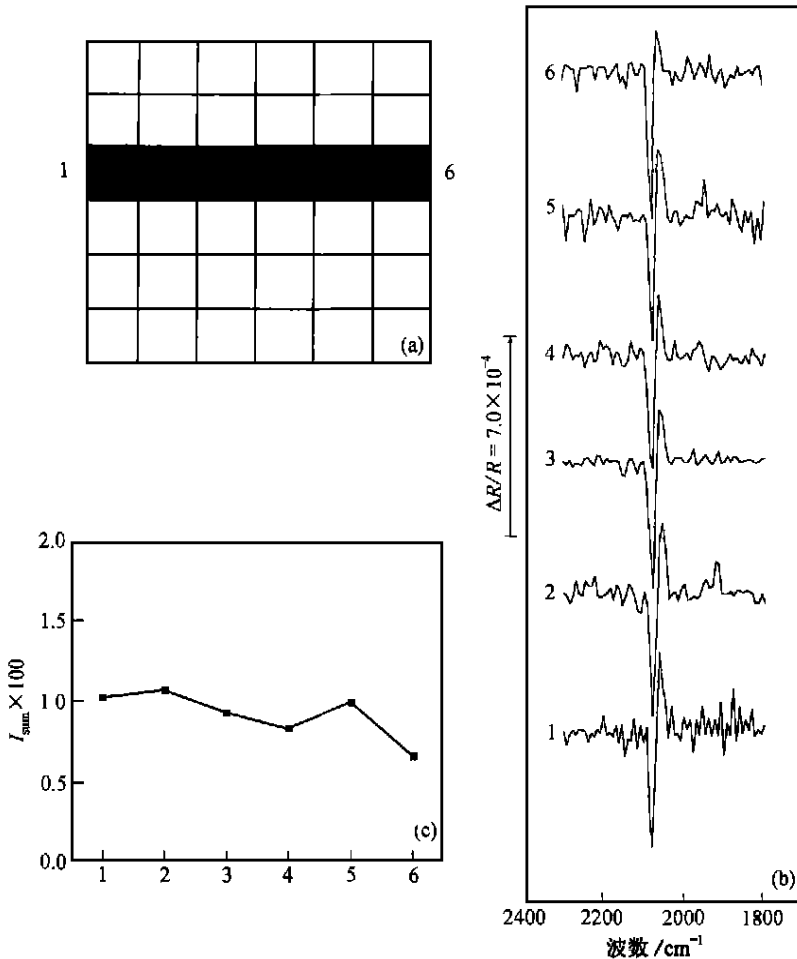


图 4 电化学原位红外显微扫描区域(a)、水平线上各点阵元上获得的电位差谱(b)和各个谱图中双极谱峰积分强度随点阵元位置的变化(c)

其余条件同图 3

指出 Pt 电极表面 CO 的覆盖度趋近于满单层吸附. 同样, 从图 4(c) 和图 5(c) 中可以观察到, I_{sum} 随扫描区间点阵元的位置不同而变化.

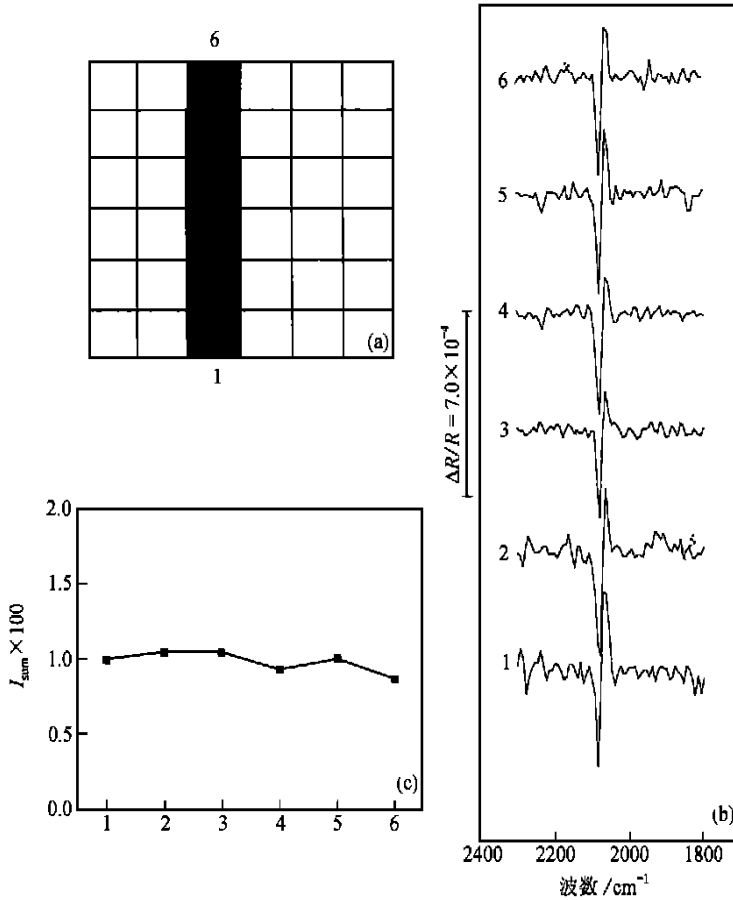


图 5 电化学原位红外显微扫描区域(a)、垂直线上各点阵元上获得的电位差谱(b)和各个谱图中
双极谱峰积分强度随点阵元位置的变化(c)

其余条件同图 3

在当前实验条件下, 在所有的扫描点阵元上采集显微红外差谱时 E_1 和 E_2 都固定为 0.0 和 0.25 V, 而且 CO 的吸附都达到饱和. I_{sum} 的变化反映了 Pt 电极表面不同微区 ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) 对 CO 吸附的化学反应性能的变化. 因为, 红外吸收谱峰的强度取决于跃迁几率, 状态粒子数和吸附物种的表面浓度^[11]. 对于经抛光和电化学循环伏安扫描处理的多晶 Pt 表面, 其表面微区结构是不均匀的. 例如可能存在晶界, 各种表面缺陷, 等等. 显然, 正是这些不同的微区结构导致了不同的化学反应性能, 而原位扫描显微红外光谱研究中得到的 I_{sum} 随扫描区间点阵元位置的变化反映了 Pt 电极表面微区对 CO 吸附的化学性能的变化. 将扫描区间所有点阵元上获得的原位显微红外差谱中的 I_{sum} 对位置 (X, Y) 作图, 得到如图 6 的三维立体图和等高图. 可以观察到在扫描区间的 X - Y 平面上, I_{sum} 的变化呈现一定分布, 一些位置上 I_{sum} 明显比邻近区域大. 由前面讨论, I_{sum} 较大的位置说明该表面微区对 CO 吸附具有较高的化学反

应性能. 从图 6 中可看到, 这些 I_{sum} 较大的区域形成了一些中心. 虽然本研究中的空间分辨率仅为 10^{-2} cm 数量级, 但仍然可以初步将这些中心与 Pt 电极表面反应活性中心相关联. 显然, 图 6 中的 I_{sum} 在 X - Y 平面的分布为由原位红外显微扫描获得的 Pt 电极表面对 CO 吸附性能的化学图象, 给出了 Pt 电极表面微区反应性能的不均一性及其分布.

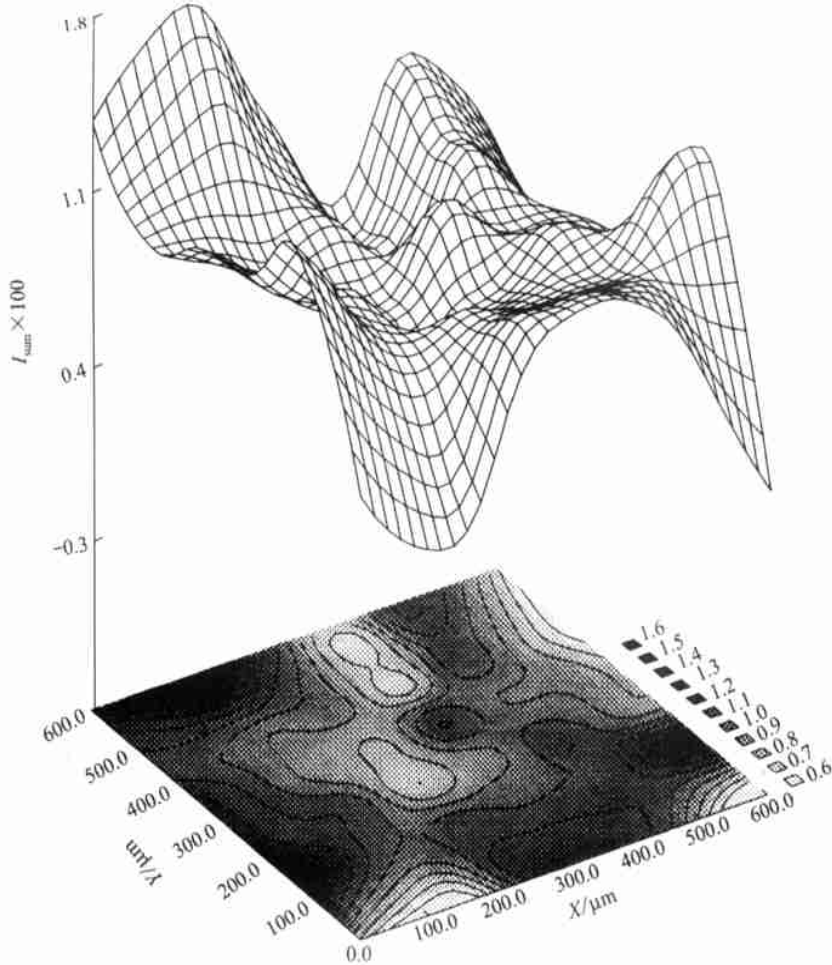


图 6 I_{sum} 随 XY 变化的三维图和等高图

3 结论

本文的工作建立了电化学原位扫描显微红外反射光谱, 并成功地用于 Pt 电极表面对 CO 吸附反应性能的红外成象研究. 结果表明, 所建立的电化学原位空间分辨红外反射光谱, 不仅可以用于获得固/液界面环境中表面微区红外吸收信息, 而且还可以对电极表面进行红外成象. 所获得的 CO 在 Pt 电极表面饱和吸附的化学图象清晰地指出在 Pt 电极表面存在一些反应性能较高的微区, 对 CO 吸附的活性明显高于邻近区域. 显然, 具有较高反应性能的微区与电极表面反应活性中心相关联. Pt 电极表面 CO 吸附的化学图象还在 10^{-2} cm 尺度上给出电极表面微区反应性能的不均一性及其分布. 本文的工作不仅在于建立了一种新的电化学原位

空间分辨显微红外反射光谱, 而且还发展了在分子水平上开展电极表面微区反应性能的研究.

参 考 文 献

- 1 Beden B, Lamy C, Bewick A, et al. Electro sorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species. *J Electroanal Chem*, 1981, 121: 343~ 347
- 2 Beden B, Lamy C. Infrared reflection spectroscopy, Chap5. In: Gale R J, ed. *Spectroelectrochemistry ——Theory and Practice*. New York, London: Plenum Press, 1988. 189~ 261
- 3 Sun S G. Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules with *in situ* infrared spectroscopy, Chap 6. In: Lipkowski J, Ross P N, eds. *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH, Inc, 1998. 243~ 290
- 4 Sun S G, Clavilier J, Bewick A. The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt(100) and Pt(111) in sulphuric acid solution, an EMIRS study. *J Electroanal Chem*, 1988, 240: 147~ 159
- 5 Daschbach J, Heisler D, Pons S. Time-resolved infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 1986, 40: 489~ 491
- 6 Ross P N. Surface crystallography at the metal-solution interface. Chap 2. In: Lipkowski J, Ross P N, eds. *Structure of Electrified Interfaces*. New York: VHC Publishers, Inc, 1993. 35~ 63
- 7 Stroscio J A, Kaiser W J, eds. *Scanning Tunneling Microscopy*. San Diego: Academic Press, Inc, 1993. 1~ 55
- 8 Lahrech A, Bachelot R, Gleyzes P, et al. Infrared reflection-mode nearfield microscopy using an apertureless probe with a resolution of $\lambda/600$. *Optics Letters*, 1996, 21: 1 315~ 1 317
- 9 Sun S G, Yang D F, Tian Z W. *In situ* FTIR studies on the adsorption and oxidation of n-propanol and isopropanol at a platinum electrode. *J Electroanal Chem*, 1990, 289: 177~ 189
- 10 Beden B, Bewick A, Kunimatsu K, et al. Infrared study of adsorbed species on electrodes: Adsorption of carbon monoxide on Pt, Rh and Au. *J Electroanal Chem*, 1982, 142: 345~ 356
- 11 Barwell C N. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 3rd ed. London: McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, 1983. 24~ 25