

[研究简报]

固/液界面电化学体系与超高真空电子能谱双向转移及其研究系统的建立和对 Pt/Bi_{ad} 电极表面化学状态的研究*

孙世刚 陈声培 陈宝珠[†] 徐富春^{††} 薛国庆^{**} 林文锋 葛福云^{††}

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室、化学系、物理化学研究所、科学仪器系[†], 分析测试中心^{††}, 厦门, 361005)

关键词 电化学, 电子能谱, Pt/Bi_{ad}电极, 表面化学状态

应用超高真空(UHV)电子能谱表征电化学表面的研究虽已有报道^[1], 但大都局限于对大气环境杂质不太敏感的表面成膜等惰性和较稳定的体系. 随后的研究将电化学操作室作为UHV系统附属装置的一部分, 通过机械手操作将电化学表面转移到UHV中, 用俄歇电子能谱(AES)和低能电子衍射(LEED)等进行研究^[2~5]. 由于电化学操作室直接与UHV室相连, 增加了抽真空的难度, 也使转移时间增加. 迄今为止, 主要是应用电子能谱对电化学表面进行表征, 较少涉及固/液与固/气界面结构与反应性能关联的研究.

事实上通过电化学方法制备的一些高性能表面, 不仅具有较高的电化学催化活性, 也是较好的异相催化剂表面, 同时在UHV中应用X射线光电子能谱(XPS)等表征的具有明确化学微环境的表面往往有特殊的电化学性能. 为了能在表面化学环境、电子结构等微观层次上关联固/液和固/气界面的结构和性能, 就必须首先实现两种界面环境之间的双向、无污染快速转移.

本文报道我们在国内首次建立的电化学系统(EC)与UHV电子能谱双向转移及其研究系统和对Pt/Bi_{ad}电催化表面化学状态进行研究的初步结果.

1 EC-UHV双向转移及其研究系统

如图1所示, 在VG ESCA LAB MK-Ⅰ型能谱仪预处理室(P)的进样门上, 直接联上由不锈钢板(4 mm)经氩弧焊接而成的电化学操作转移室(EC室). 在EC室上置有观察窗(W)、操作手套(g)、真空计接口(a)、电源及电化学引线陶瓷接头(b)、真空泵接口(c)、高纯氮进气阀(d)、出气阀(e)、进样门等. 为了实现电化学表面在EC室(1.0×10^5 Pa)和UHV室(1.3×10^{-8} Pa)之间无污染、快速转移, 实验前首先通过真空泵将EC室抽到 $1.3 \sim 0.13$ Pa后充入高纯氮气, 反复上述操作至少3次以上, 然后在EC室充满 1.0×10^5 Pa高纯N₂进行实验和转移.

收稿日期: 1994-10-25. 修改稿收到日期: 1995-04-14. 联系人及第一作者: 孙世刚, 男, 40岁, 法国国家理学博士, 教授.

* 国家自然科学基金资助课题.

** 现在甘肃张掖师范专科学校生物化学系工作.

由于 EC 室要预先抽真空, 对电化学体系提出了较高的要求, 我们采用三电极玻璃电解池, 以铂黑片为辅助电极, 充氢钨片为参比电极, 将工作电极固定在 VG 标准样品托上. 用密封玻璃容器储存电解液, 电极表面首先在纯电解液中经反复循环伏安(CV)扫描“清洁”, 直至获得稳定的 CV 曲线. 实验中将电位固定在某一研究电位后将电极从电解液中“干浮出”, 打开进样门转入预处理室中, 快速抽真空后转入 UHV 室中. 与国外同类型研究装置^[2,6]相比, 由于电极离开电解池后不需要将 EC 室

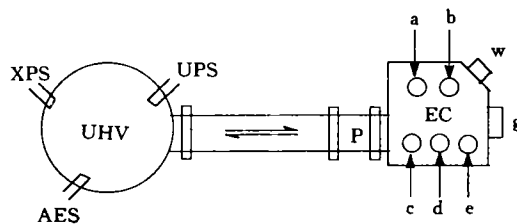


Fig. 1 Sketch of EC-UHV system

a: Vacuum gauge; b: Inlet for electric wires; c: Vacuum pump; d: N₂ gas inlet; e: Gas outlet; g: Gloves; w: Windows; EC: Electrochemical chamber; P: Pre treatment chamber; UPS: Ultra violet photoelectron spectroscopy; UHV: Ultra high vacuum chamber; AES: Auger electron spectroscopy; XPS: X-ray photoelectron spectroscopy.

抽真空(否则由于在进行电化学实验过程中 EC 室中含有一定量的电解液气体, 使抽真空过程极慢), 显著提高了转移速率, 而且降低了样品表面被污染的可能性.

2 Pt 电极表面 Bi 吸附原子化学状态的研究

已知 Pt 电极上以欠电位沉积(UPD)或不可逆(IRD)方式修饰亚单层 Bi 以后, 其催化性能显著增强^[7,8], 以往的研究中将 Bi_{ad}的助催化作用机理主要归结于表面几何结构效应, 即 Bi_{ad}的存在阻碍了电催化毒物的生成^[7], 缺乏对其更深层次作用认识的实验数据. 我们运用 EC-UHV 系统研究了 Bi_{ad}在不同电位的化学状态, 发现 Bi_{ad}的氧化态是助催化作用的主要原因之一.

0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中, Pt 电极上 Bi 吸附前后循环伏安(CV)曲线的比较如图 2 所示. 注意到 Bi 的吸附抑制 -0.05 至 0.30 V 区间氢的吸脱附电流, 由此可标定 Bi 吸附原子(Bi_{ad})的覆盖度(θ_{Bi}). 图 2 中的数据给出 $\theta_{Bi} = 0.905$ (以氢吸脱附表面位标定). 将 Pt/Bi_{ad}电极在不同电位取出后快速转入 UHV 室, 可得到图 3 所示的 XPS 谱图.

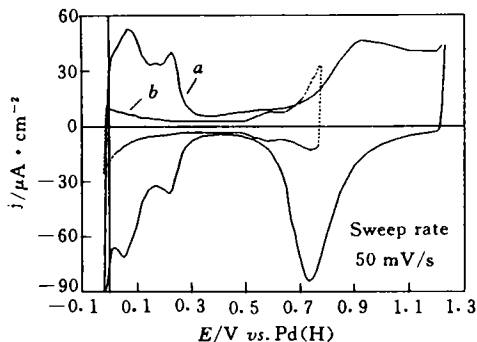


Fig. 2 Cyclic voltammogram for 1-Pt, 2-Pt/Bi_{ad} in 0.1 mol/L H₂SO₄ solution

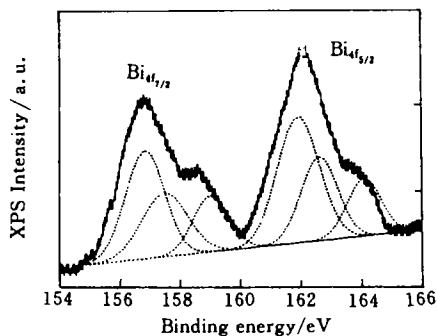


Fig. 3 XPS spectrum for Bi_{ad} on Pt surface transferred at 0.6 V

将 Bi 的 Bi_{4f_{7/2}}和 Bi_{4f_{5/2}}谱图解叠后可知 Bi_{ad}存在 3 种化学状态, 即由 Bi_{4f_{7/2}}谱峰中的 156.8 eV 峰指示的原子态和由 157.45 eV 与由 159.00 eV 峰指示的两种氧化态. 在图 3 的转移电位(0.6 V)下, 原子态 Bi 占 27%. 通过 EC-UHV 操作转移装置, 可改变样品转移电位, 从而得到一系列电位下表面化学状态的变化规律. 实验结果指出, 3 种化学状态的百分比(由分峰

的积分面积与总面积之比得到)随电位变化而不同,但即使是电极转移电位在 -0.1 V ,原子态 Bi 也仅为约 60%。上述结果说明在 Pt 电极表面,部分 Bi 主要以氧化态的形式存在。我们还对照了 Pt 电极经大气转移和在 EC-UHV 系统中一系列电位下转移的 XPS 结果,并以表面 Pt 和表面氧的百分比(γ)来判定环境氧的影响,发现大气中的 $\gamma=1.1\%$; EC-UHV 中 -1.0 V 时, $\gamma=125\%$; $+1.0\text{ V}$ 时, $\gamma=45\%$ 。显然, EC-UHV 中环境氧的影响是很小的,此时表面氧主要取决于电化学条件下的表面状态。

以上结果证明我们建立的 EC-UHV 双向转移及研究系统是成功的,并首次发现 Pt 电极表面部分 Bi 吸附原子始终以氧化态存在,由此可解释其助催化作用机理深层次的原因。

参 考 文 献

- 1 Kim K. S., Winograd N., Davis R. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**: 6296
- 2 Ross P. N., Wagner F. T.; Chapter in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Gerischer H., Tobias C. (Eds.), Wiley, 1984, **18**: 70
- 3 Gui J. Y., Kahn B. E., Lin C. H. *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **252**: 169.
- 4 Sun S. G., Noel J., Lipkowski J. *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **278**: 205
- 5 Sun S. G., Yang D. F., Wu S. J. *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **349**: 211
- 6 Borup R. L., Sauer D. E., Stuve E. M.; *Surface Sci.*, 1993, **293**: 10
- 7 Motoo S., Shibata M.; *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **139**: 119
- 8 Herrero E., Fernandez-Vega A., Feliu J. M. *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **350**: 73

Establishment of New Research System to Combine Electrochemistry and Electron Spectroscopy and the Investigations of Surface Chemical States of Pt/Bi_{ad} Electrode

SUN Shi-Gang*, CHEN Sheng-Pei, CHEN Bao-Zhu[†],

XU Fu-Chun^{††}, XUE Guo-Qing, LIN Wen-Feng, GE Fu-Yun^{††}

(*State Key Laboratory for Phys. Chem. of the Solid Surface, Dept. of Chem. Institute of Phys. Chem., Dept. of Sci. Instruments[†]; Analytical Centre^{††}, Xiamen University, Xiamen, 361005*)

Abstract A new research system, which allows samples to be transferred rapidly and without contamination between electrochemical environment and ultra-high-vacuum chamber, has been set up recently. This system is of interest to combine investigations on structure and properties of solid surface at both solid/liquid and solid/gas interfaces. The preliminary study of Pt/Bi_{ad} electrode at levels of chemical environment and electronic structure demonstrated the success of the system established. The XPS data indicate that two oxidation states of Bi adatom exist on Pt/Bi_{ad} electrode surface. The present results give new interpretation of the promoting mechanism of Bi adatom in electrocatalysis.

Keywords Electrochemistry, Electron spectroscopy, Pt/Bi_{ad} electrode, Surface chemical states

(Ed.: U, S)