

- sign, 1997 (11): 209
- 2 Morris M G, Goodes I S D, Huey Ruth, et al. Distributed automated docking of flexible ligands to proteins: Parallel applications of Autodock2. 4. J Comput-Aided Mol Design, 1996 (10): 293
 - 3 Clark E D, Westhead R D. Evolutionary algorithms in computer-aided molecular design. J Comput-Aided Mol Design, 1996 (10): 337
 - 4 Makino S, Kuntz L. Automated flexible ligand docking method and its application for database search. J Comput Chem, 1997, 18(14): 1812
 - 5 康立山, 谢云, 尤矢勇, 等. 模拟退火算法. 北京: 科学出版社, 1995
 - 6 刘勇, 康立山, 陈毓屏. 遗传算法. 北京: 科学出版社, 1995

(1998-07-28 收稿, 1998-10-09 收修改稿)

纳米薄层 Pt-Ru 及 Pt-Pd 表面合金电极上 CO 吸附的原位 FTIR 研究

卢国强^① 蔡丽蓉^① 孙世刚^{①*} 何俊翔^②

(^①厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005; ^②温州师范学院化学系, 温州 325003. *联系人)

摘要 以玻碳为基底, 通过电化学共沉积的方法制备纳米级厚度的表面合金电极, 运用电化学原位红外反射光谱研究 CO 的吸附. 结果表明, 所制备的 Pt-Ru 和 Pt-Pd 纳米级厚度的表面合金电极均具有异常红外效应, 即吸附在不同表面位上的 CO 给出的红外谱峰强度增强, 其方向与相应金属电极表面获得的谱峰方向相反. 研究还显示 Pt-Ru 和 Pt-Pd 表面合金在电催化和表面研究中的重要意义.

关键词 表面合金 纳米薄层 红外反射光谱 电催化

由于人类社会对清洁能源和绿色合成的需求, 电化学催化一直是活跃的研究领域. 特别是各种高性能电催化剂的研制, 包括使用金属单晶面作为模型电催化剂研究表面活性位结构与性能^[1,2], 以及在导电载体上沉积催化材料制备实用型电催化剂等得到了广泛的关注^[3-5]. 电化学原位红外光谱可在上述研究中提供分子水平信息, 促进了研究的深入开展. 我们在近期的研究中首先发现了纳米级厚度的 Pt 及 Pd 等薄层表面具有异常红外效应^[6,7], 即 CO 等分子吸附在这种电极表面的红外光谱中, 不仅红外谱峰的强度增强了 20~30 倍, 而且谱峰的方向与在相同金属电极表面得到的谱峰相反, 显示出纳米厚度材料表面的特殊性能. 本文的工作在玻碳基底上用电化学方法制备了纳米级厚度的 Pt-Ru 及 Pt-Pd 等合金表面, 除了用于电化学催化研究的目的外, 还以 CO 吸附为探针反应, 进一步运用原位红外反射光谱研究纳米薄层表面特殊的红外光学性能.

1 实验

玻碳基底($\phi=6\text{ mm}$)用 5, 1, 0.3 μm 的 Al_2O_3 粉抛光并用超声波水浴清洗. 纳米级厚度的 Pt-Ru 及 Pt-Pd 表面合金通过电化学共沉积方法制备. 即在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 支持电解质中加入 $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pt}^{4+}+2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pd}^{2+}$, 或 $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pt}^{4+}+5\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ru}^{3+}$, 在 $-0.25\sim-0.40\text{ V (SCE)}$ 区间以 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 电位扫描速率沉积. 表面合金膜的厚度由扫

描圈数决定. 红外实验在配备液氮冷却的 MCT-B 型检测器的 Nicolet 730 FTIR 光谱仪上进行, 每张谱图由 400 次干涉图累加得到, 谱图分辨率 16 cm^{-1} . 电化学原位 FTIR 反射光谱为电位差谱, 即在研究电位 E_S 和参考电位 E_R 分别采集单光束反射光谱 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$, 结果谱图表示为电极反射率的相对变化, $\Delta R/R = (R(E_S) - R(E_R))/R(E_R)$. 本文主要采用单次电位改变 FTIRS (SPAFTIRS)^[8] 和多步阶跃 FTIRS (MSFTIRS)^[9] 方式录谱. 所有溶液均用 Milipore 超纯水配制. 实验前通高纯 N_2 除去溶液中的氧, 测量过程在氮气氛围下进行, 防止大气中的杂质向电解池内部扩散. CO 的吸附通过向溶液通入 CO 气体至饱和实现. 文中电位参考饱和甘汞电极(SCE). 所有的实验都在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 纳米薄层 Pt-Ru/GC 表面合金电极

图 1 中曲线 1 为 CO 在 Pt-Ru/GC 表面合金电极上吸附的 SPAFTIR 谱图. 从电化学循环伏安研究得知, CO 在研究电位 (-0.1 V) 下稳定吸附于电极表面 (CO_{ad}), 而在参考电位 (0.7 V) 下全部被氧化为 CO_2 . 在图 1 曲线 1 中观察到 4 个谱峰, 2345 cm^{-1} 附近的正向峰显然归属于电极/窗片薄层中 CO_2 的不对称伸缩振动, 它全部由 CO_{ad} 的氧化产生; 2043 和 1849 cm^{-1} 附近的正向峰分别来自 Pt 表面位上线型 (CO_L) 及桥式 (CO_B) 吸附的 CO; 此外, 1966 cm^{-1} 附近的正向峰可指认为 Ru 表面位上线型吸附的 CO. 显然, 这种电极表面同时具有 Pt 和 Ru 表面位, 并且都可吸附 CO. 值得指出的是, 上述 CO_{ad} 的谱峰均为正向峰, 而在光滑 Pt 电极上相应吸附物种却给出负向峰(图 1 中曲线 3), 说明这种合金表面与我们已报道的纳米薄层 Pt 或 $\text{Pd}^{[6,7]}$ 等表面一样, 具有异常红外光学行为, 即红外谱峰反向, 强度显著增强.

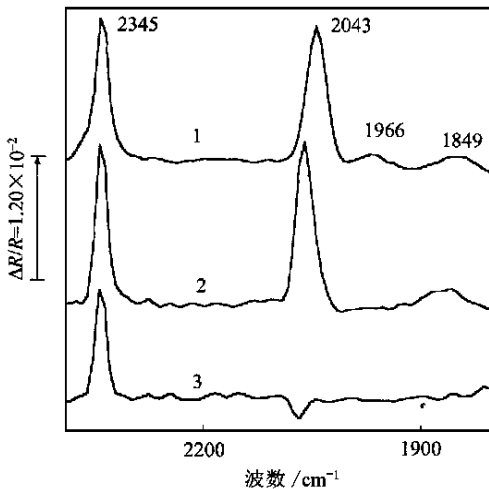


图 1 CO 吸附的原位 SPAFTIR 反射光谱
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}$ (饱和) 溶液, $E_S = -0.1 \text{ V}$,
 $E_R = 0.7 \text{ V}$. 1—Pt-Ru/GC; 2—Pt-Ru/GC 在 -0.25
 $\sim 1.25 \text{ V}$ 电位区间连续扫描 20 圈; 3—Pt 电极

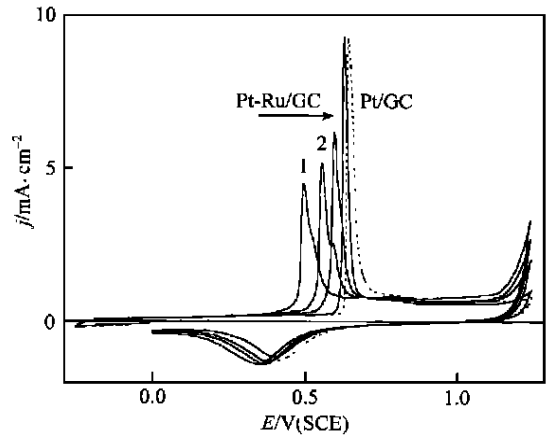


图 2 Pt-Ru/GC (实线) 及 Pt/GC (虚线) 电极上 CO
 电催化氧化的循环伏安曲线
 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}$ (饱和) 溶液, 电位扫描速率为 100
 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 每次扫描前均在 0.0 V 停留 30 s 吸附 CO

在图2中可观察到 CO_{ad} 在实验条件下新制备的Pt-Ru/GC电极上的氧化(实线1)在0.5 V附近给出一个电流尖峰和拖尾肩峰,说明Pt及Ru表面位上吸附的CO几乎同时被氧化,而且氧化电位比在Pt/GC表面观察到的对称的电流尖峰(0.65 V附近)负移了150 mV左右,表现出较低过电位,即Pt-Ru/GC表面合金电极对 CO_{ad} 氧化具有较好的电催化活性.从图中还观察到,每当电位在-0.25~1.25 V区间扫描1圈后, CO_{ad} 氧化电流峰便向高电位移动,并且拖尾肩峰减小,如实线2所示.随着电位扫描圈数的增加, CO_{ad} 氧化电流峰逐渐按图中箭头的方向逼近在Pt/GC电极上获得的曲线.

上述结果说明,在-0.25~1.25 V区间进行电位扫描,表面Ru可在高电位溶出,使Pt-Ru/GC合金表面由于Ru表面位逐渐减少而趋近Pt/GC表面.当电位在-0.25~1.25 V区间扫描20圈后记录的CO吸附的光谱(图1中曲线2)中,位于 1966 cm^{-1} 附近的正向峰完全消失,进一步证实了 1966 cm^{-1} 附近的谱峰源于吸附在纳米薄层Pt-Ru合金的Ru表面位上CO的红外吸收,并且也说明可通过循环伏安的方法完全除去Pt-Ru合金表面的Ru.

2.2 纳米薄层Pt-Pd/GC表面合金电极

图3给出了CO在Pt-Pd/GC电极上吸附的MSFTIR光谱,可观察到两个红外谱峰,其中 2057 cm^{-1} 附近的谱峰对应线型吸附的 CO_L ,而 1935 cm^{-1} 附近的谱峰源于桥式吸附的 CO_B .两者均为正向峰,与纳米薄层Pt-Ru/GC电极一样,表现出纳米薄层表面典型的异常红外光学特征.

由于Pt和Pd在实验条件下的电沉积行为非常接近,而且两者能以任意比例形成合金,因此在Pt-Pd/GC合金电极上,Pt和Pd两种表面位的含量应该比较接近^[10].但图3与在纳米薄层Pt/GC和Pd/GC电极上分别得到的谱图的平均结果差别很大,平均结果中 CO_L 与 CO_B 谱峰强度接近,而图3中积分强度之比(CO_L/CO_B)为2.2.此外,两个谱峰都随着电极电位的升高线性地向高波数移动,给出的Stark效应分别为 34 和 $33\text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$,与Pt/GC电极上的 CO_L ($32\text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$)和Pd/GC电极上的 CO_B ($38\text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$)分别给出^[6,7]的Stark效应有一定差别.

上述结果表明,虽然CO吸附物种在Pt/GC表面几乎全部为 CO_L ,在Pd/GC表面主要为 CO_B ^[6,7],但在纳米薄层Pt-Pd/GC表面合金电极上,不能简单地将 CO_L 及 CO_B 分别归属于CO在Pt和Pd表面位的吸附.可能的原因是在Pt-Pd/GC表面合金电极上Pt及Pd两种表面位比较均匀分布,Pd-Pd二重位减少,使得在Pd表面位上 CO_L 增加,而 CO_B 减少.从而在图3

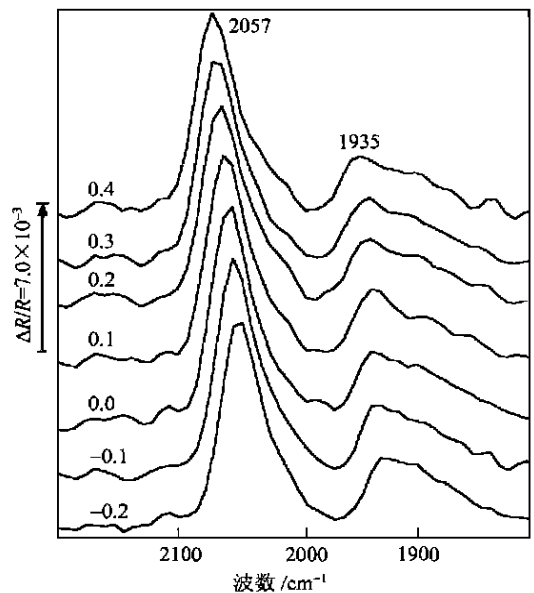


图3 Pt-Pd/GC电极上CO吸附的原位MSFTIR反射光谱

$0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}$ (饱和)溶液,

$E_{\text{R}} = 0.7\text{ V}$, E_{S} 数据标注在图中

中给出 CO_L 谱峰的强度比 CO_B 谱峰显著增大.

3 结论

本文的结果清楚地指出, 纳米薄层 Pt-Ru 及 Pt-Pd 合金表面具有与我们先期报道的纳米薄层 Pt 和 Pd 表面同样的异常红外效应, 即 CO_{ad} 谱峰方向与在相应金属电极表面获得的 CO_{ad} 谱峰方向相反, 强度显著增强. 进一步证实了纳米级厚度薄层电极表面上这种异常红外光学性能的普遍性. 由于通过电化学沉积的方法可灵活简便地制备合金表面, 从而极大地拓宽研究对象, 使纳米薄层表面具有更大的潜在应用前景. 通过 CO 作为探针反应的分子探针红外反射光谱探测电极上不同组分的表面位及其振动光谱特征, 所取得的结果对于丰富表面反射光谱理论, 深入开展电化学催化的基础和应用研究具有重要意义.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 29833060)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Parsons R, Vander N T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research. *J Electroanal Chem*, 1988, 257: 9~45
- 2 Sun S G, Chen A C, Huang T S, et al. Electrocatalytic properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt(100) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions. *J Electroanal Chem*, 1992, 340: 213~226
- 3 Friedrich K A, Geyzers K B, Stimming U, et al. CO adsorption and oxidation on nanostructured electrode surfaces studied by STM and IR spectroscopy. In: Wieckowski A, Itaya K, eds. *Electrode Processes VI*. Pennington; Publisher of the Electrochemical Society Inc, 1996. 119~135
- 4 Yang H, Lu T H, Xue K H, et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on polypyrrole film modified with platinum microparticles. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(7): 2302~2306
- 5 Chen Shengpei, Sun Shigang, Huang Taishan. The structure and the electrocatalytic activity of electrode of platinumized platinum supported on glassy carbon. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(5): 377~381
- 6 Lu G Q, Sun S G, Chen S P, et al. Novel properties of dispersed Pt and Pd thin layer supported on GC for CO adsorption studied using in situ MS-FTIR spectroscopy. *J Electroanal Chem*, 1997, 421: 19~23
- 7 卢国强, 孙世刚, 陈声培, 等. CO 和 SCN^- 在 Pt/GC 电极上吸附的电化学现场 FTIR 反射光谱研究. *高等学校化学学报*, 1997, 18(9): 1491~1495
- 8 Comigan D S, Leung L W H, Weaver M J. Single potential-alteration surface infrared spectroscopy: Examination of adsorbed species involved in irreversible electrode reactions. *Anal Chem*, 1987, 59: 2252~2256
- 9 Lin W F, Sun S G. In situ FTIRS investigations of surface processes of Rh electrode——novel observation of twin adsorbates of carbon monoxide on rhodium electrode in acid solution. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(6): 803~809
- 10 Kadirgan F, Beden B, Lamy C, et al. Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+palladium alloy electrodes. *J Electroanal Chem*, 1981, 125: 89~103

(1998-03-30 收稿, 1998-11-19 收修改稿)