

铂基 Pb-Sb 表面合金电催化剂的制备与结构表征*

夏盛清 陈声培 孙世刚

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

摘要 通过电化学方法, 在玻碳载体表面制备以 Pt、Pb、Sb 为主要成分的铂基 Pb-Sb 表面合金电催化剂. 运用电化学循环伏安、石英晶体微天平 (EQCM) 和扫描隧道显微镜 (STM) 技术对催化剂电极进行表征. 结果表明: 酸性溶液中在所制备的表面合金电极上, 析氢起始电位负移至 -0.45 V , 表面合金的起始氧化电位为 0.15 V , 其稳定性明显高于电催化还原中常用的铅、锑等金属电极. 通过 EQCM 研究表面合金电极的形成过程, 结合 STM 观察和 XPS 深度剖析, 确定电催化剂表面是由粒度均匀的纳米颗粒构成的表面合金层.

关键词: 表面合金, Sb-Pb-Pt/GC, EQCM, STM, XPS

电化学反应包含了电极表面进行的一系列复杂的传质与传荷过程, 因此电极的表面性能是决定电化学反应的关键因素. 在电化学研究的众多领域中, 电极表面性能的研究一直是普遍受重视的活跃领域. 近年来, 开发和研制高性能的电催化剂表面材料已成为电化学合成工业的重要课题, 其中, 铂系金属以其高稳定性和高催化活性在研究中倍受青睐, 在此基础上系列铂系贵金属的载体电极研究已经展开^[1, 2]. 然而, 在现有的铂系贵金属铂、钯的催化活性研究中, 主要以催化氧化性能研究为主. 以铂为例, 有大量的文献报导, Pt 电极对大多数醇、醛类小分子均表现出较好的催化氧化性能^[3-5], 而对于 Pt 在电催化还原方面研究的相关文献则很少. 这是因为 Pt 析氢过电位低, 而大多数有机分子的催化还原电位都远低于 Pt 的析氢电位. 我们的研究发现, 控制电化学条件在载体玻碳基底的纳米 Pt 膜 (Pt/GC) 表面共沉积 Pb、Sb 金属, 可以形成一种由粒度均匀的纳米颗粒构成的表面合金层, 它不仅使析氢起始电位负移至 -0.45 V , 也使表面合金层中 Pb、Sb 组分发生氧化的起始电位正移至 0.15 V , 其稳定性远高于金属 Pb、Sb 电极. 本文研制玻碳载体表面合金电极, 对其进行电化学表征, 采用电化学石英晶体微天平技术 (EQCM) 和 X 射线光电子

能谱 (XPS) 研究电极的稳定性以及测定表面合金层中 Pt、Pb、Sb 组分的含量, 同时用扫描隧道显微镜 (STM) 对表面形貌变化进行跟踪, 获得表面微观结构的认识.

1 实验部分

铂基表面合金催化剂电极采用电化学沉积方法制备. 玻碳基底经 $5\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$, $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 粉研磨抛光, 在超纯水中经超声波清洗, 用电化学循环伏安方法首先在表面沉积一层纳米级厚度的 Pt 薄膜 (Pt/GC), 然后将电极置于含有 Pb^{2+} 和 Sb^{3+} 两种混合离子的高氯酸溶液中进行共沉积. 控制电位在 -0.7 V 至 0.4 V 区间循环扫描, 形成表面合金电极. 根据所含组分的差异分别以 Sb-Pt/GC、Pb-Pt/GC 和 Sb-Pb-Pt/GC 表示. 辅助电极为铂黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 本文中所有电位均相对于该电极标度.

主要实验仪器为 PARC-263A 型恒电位仪 (美国 EG&G 公司), P4-18-SPM 型扫描探针显微镜 (NT-MDT, Russia), QCA-917 型电化学石英晶体微天平 (SEIKO EG&G), VG ESCA LAB MK-II 型电子能谱仪以及自行研制的电化学体系与超高真空电子能谱双向转移及其研究系统^[6].

电化学实验在三电极玻璃电解池中进行, 电极的参比电极室通过双通活塞及毛细管液桥与电解池主体连接. 实验前先通高纯氮气 10 min 除氧, 测量过程液面始终处于氮气气氛保护. 所有实验均在室温下进行. 使用的化学药品中高氯酸介质为优级纯, 其余药品均为分析纯试剂.

2 结果与讨论

2.1 电化学循环伏安结果

图 1 给出 GC 和 GC 上沉积不同金属的各种电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 中的循环伏安曲线. 从图中可以看出:

(1) Pb/GC 电极 (Fig. 1b) 在 -0.62 V 和 -0.45 V 给出一对还原和氧化的电流峰, 分别代表 Pb 的还原沉积和氧化溶出. Sb/GC 电极 (Fig. 1c) 上也可观察到 Sb 的还原和氧化, 对应的电位位于 -0.52 V 和 0.08 V 附近. 当 Pb 和 Sb 共沉积到 GC 表面形成 Sb-Pb/GC 电极 (Fig. 1a) 后, 其循环伏安曲线则给出 Sb、Pb 各自的还原和氧化峰.

(2) 如果在 GC 电极表面先沉积上一层纳米级厚度的 Pt 膜后, 制备的 Sb-Pb-Pt/GC、Pb-Pt/GC、Sb-Pt/GC 电极则表现出相同的电化学特征 (Fig. 1d-f). 首先, 在 0.28 V 附近出现一氧化峰, 相应地在 -0.08 V 左右出现还原峰; 其次, 析氢起始电位推迟到 -0.40 V 以后. 比较 Pt/GC 电极的循环伏安曲线 (Fig. 1g), 在 $0.1 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$ 电位区间为双电层区, 没有氧化还原电流峰出现. 进一步对照

GC 电极的循环伏安曲线 (Fig. 1h), 在 $-0.3 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$ 区间仅给出较小的双层充电电流, 只有当电位低于 -0.3 V 后, 才出现可见的析氢电流. 因此可以将 0.28 V 与 -0.08 V 附近的氧化与还原电流峰归因为合金化的 Sb、Pb 的氧化和还原.

(3) Pt/GC 电极上在 -0.28 V 已明显出现析氢反应, 但从图 1 中分别测得 Pb-Sb-Pt/GC、Pb-Pt/GC 和 Sb-Pt/GC 电极上析氢起始电位分别为 -0.48 V 、 -0.43 V 和 -0.40 V .

综合上述结果可知: 当 Sb、Pb 独立沉积或共沉积到 GC 表面后, 其氧化和还原的电化学行为仍表现出 Sb、Pb 各自的电化学特征. 根据电化学数据手册^[7], 金属 Pb 的标准电极电位为 -0.47 V , 而 Sb 则为 -0.05 V , 两个过程的可逆性均较好. 由于沉积过程中表面沉积过电位的影响, 因此 Pb/GC、Sb/GC、Sb-Pb/GC 电极上 Pb、Sb 的还原电位比标准电极电位低, 氧化电位则与标准极化电位相近. 由此说明, Sb、Pb 沉积到 GC 表面后, Sb、Pb 的电化学性质并没有发生较大的变化, 因而其氧化电位仍与 Sb、Pb 金属电极相近. 但是如果 Sb、Pb 沉积到 Pt/GC 电极表面后, 则产生了截然不同于金属 Pb、Sb 电极的电化学行为, 表现为 Pb、Sb 具有更高的氧化电位和还原电位 (0.28 V 和 -0.08 V), 且在 Sb、Pb 独立沉积或共沉积到 Pt/GC 上的电极中均能观察到这一对氧化还原峰. 其次, Pt 的电化学行为也发生了较大的变化, 氢吸脱附峰消失, 析氢电位大幅度负移. 在 Pb、Sb 沉积到纳米 Pt 膜表面的过

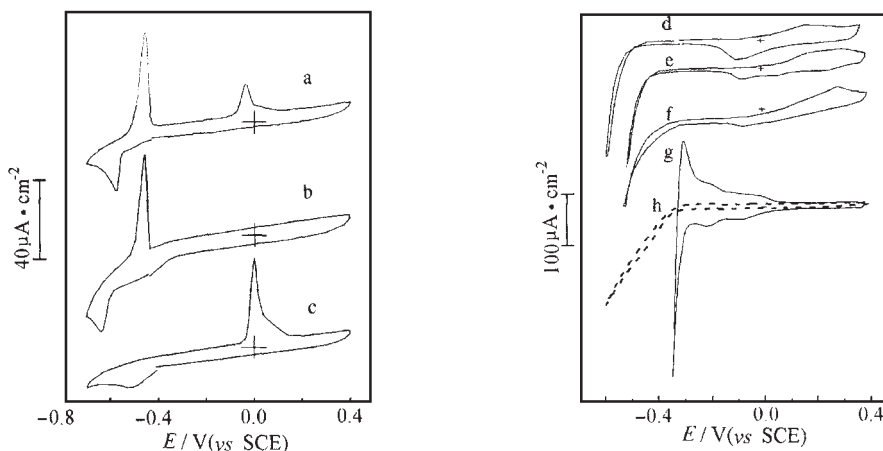


图 1 各种电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of different electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ solution., sweep rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(a)Sb-Pb/GC, (b)Pb/GC, (c)Sb/GC, (d)Sb-Pb-Pt/GC, (e)Pb-Pt/GC, (f)Sb-Pt/GC, (g)Pt/GC, (h)GC

程中,伴有析氢,Sb、Pb和Pt三者的氧化和还原,因此可能在几纳米厚的表面层(从后面的XPS分析可知)出现合金化现象,表现出不同于金属Sb、Pb、Pt的新的电化学特征,因此将这种电极称为表面合金电极.

2.2 表面合金电极的EQCM研究

采用同样的制备条件,在石英晶振Pt电极表面共沉积Pb、Sb形成表面合金层,并对其稳定性和表面组成进行研究.

2.2.1 稳定性分析

图2所示为逐渐增加电位扫描上限 E_0 记录的频率响应曲线和循环伏安曲线.当 E_0 低于0.15V时,CV曲线和频率曲线都近似为一条水平直线,既没有氧化电流,也没有质量变化,因此电极是稳定的. E_0 高于0.15V,出现氧化电流,对应的频率开始下降,即表面质量开始增加.但是从负向电位扫描中频率不能回到起点,而是高于起始频率,表明经过电位循环扫描后,电极表面的总质量减少,即有一部分组分因氧化而脱离表面.由于Pt在此电位区间稳定,因此氧化脱离的组分应是Pb和Sb.对于正向扫描中的质量增加,可解释为表面Pb、Sb合Pt氧化过程中首先与氧结合,导致电极表面质量增加.然而进一步升高 E_0 ,Pb、Sb氧化物从表面剥离,使电极表面质量减少.从CV曲线的还原峰电流起初增大,而后减小的结果也说明表面的Pb、Sb组分在氧化后,由于脱附使电极表面Pb、Sb氧化物物种的量减少,因此在还原过程中峰电流随扫描圈

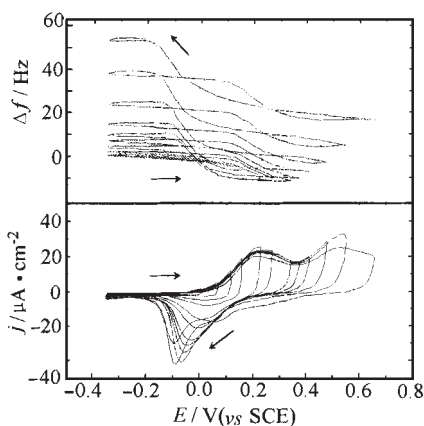


图2 表面合金电极氧化的循环伏安曲线和频率响应曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms and frequency responses of surface alloy electrode(Sb-Pb-Pt/GC) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ solution

数增加,数值逐渐减小,峰电位逐渐正移.

2.2.2 表面合金形成过程及表面Pb、Sb组分含量的研究

图3为表面合金制备过程的循环伏安曲线和频率响应曲线.从循环伏安曲线中可以看到两对清晰的氧化~还原峰分别位于-0.45、-0.52V和-0.18、0.05V.参照Pb、Sb氧化的标准电极电位,可知这两对峰分别对应于Pb和Sb的氧化和还原.结合频率响应曲线的变化可看出,在合金的形成过程中,表面反复进行了Pb、Sb的沉积和溶出,但是经过每周电位扫描后,有部分Pb、Sb组分留在表面,与Pt形成了合金.由于形成合金后的Pb、Sb组分稳定性增加(如上所述),因此在电位循环扫描过程中形成了表面合金层.

从频率响应变化可以测出与Pt表面形成合金的Pb、Sb组分质量.沉积开始时,电位负扫至-0.12V,此时出现铈离子的还原电流,并达到峰值.然而从对应的频率响应变化来看,频率略微上升,即表面的总质量反而有少量减少.由于铈离子在溶液中以 Sb^+O 形式存在,因此在电位开始扫描时, Sb^+O 离子吸附在电极表面发生还原后氧脱离表面,质量减少,至电位-0.12V还原电流出现峰值后,溶液中的 Sb^+O 离子继续被还原沉积到表面,频率下降,电极质量增加.当电位负扫至-0.45V, Pb^{2+} 开始还原并沉积到表面,频率下降,电极质量增加.当电位达到扫描下限后再正向扫描, Pb^{2+} 离子继续沉积到表面,频率仍下降.正向电位扫描至

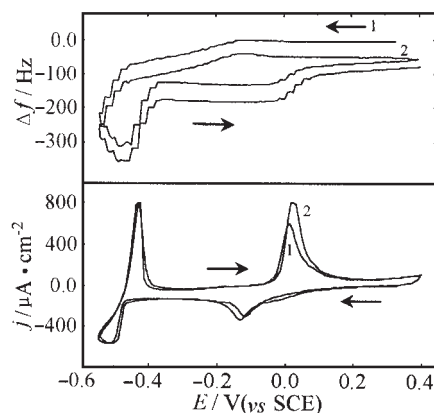


图3 表面合金电极制备过程循环伏安曲线及频率响应

Fig. 3 Cyclic voltammograms and frequency responses of the preparation process of surface alloy(Sb-Pb-Pt/GC)

表 1 EQCM 研究 Pt 上电沉积 Pb、Sb 前 2 周的不同电位区间内频率和表面质量变化

Table 1 The frequency and surface mass change of Pt electrode during Pb, Sb codeposition

Potential E/V	The first cycle		The second cycle	
	$\Delta f/Hz$	$\Delta m/ng \cdot cm^{-2}$	$\Delta f/Hz$	$\Delta m/ng \cdot cm^{-2}$
0.32 ~ -0.12	4.79	-26	13.11	-73
-0.12 ~ -0.45	-71.33	399	-83.43	467
-0.45 ~ -0.46	-233.92	1310	-232.67	1303
-0.45 ~ -0.37	179.48	-1006	176.7	-990
-0.37 ~ -0.03	-3.02	17	-2.27	13
-0.03 ~ 0.33	74.78	-419	96.04	-537

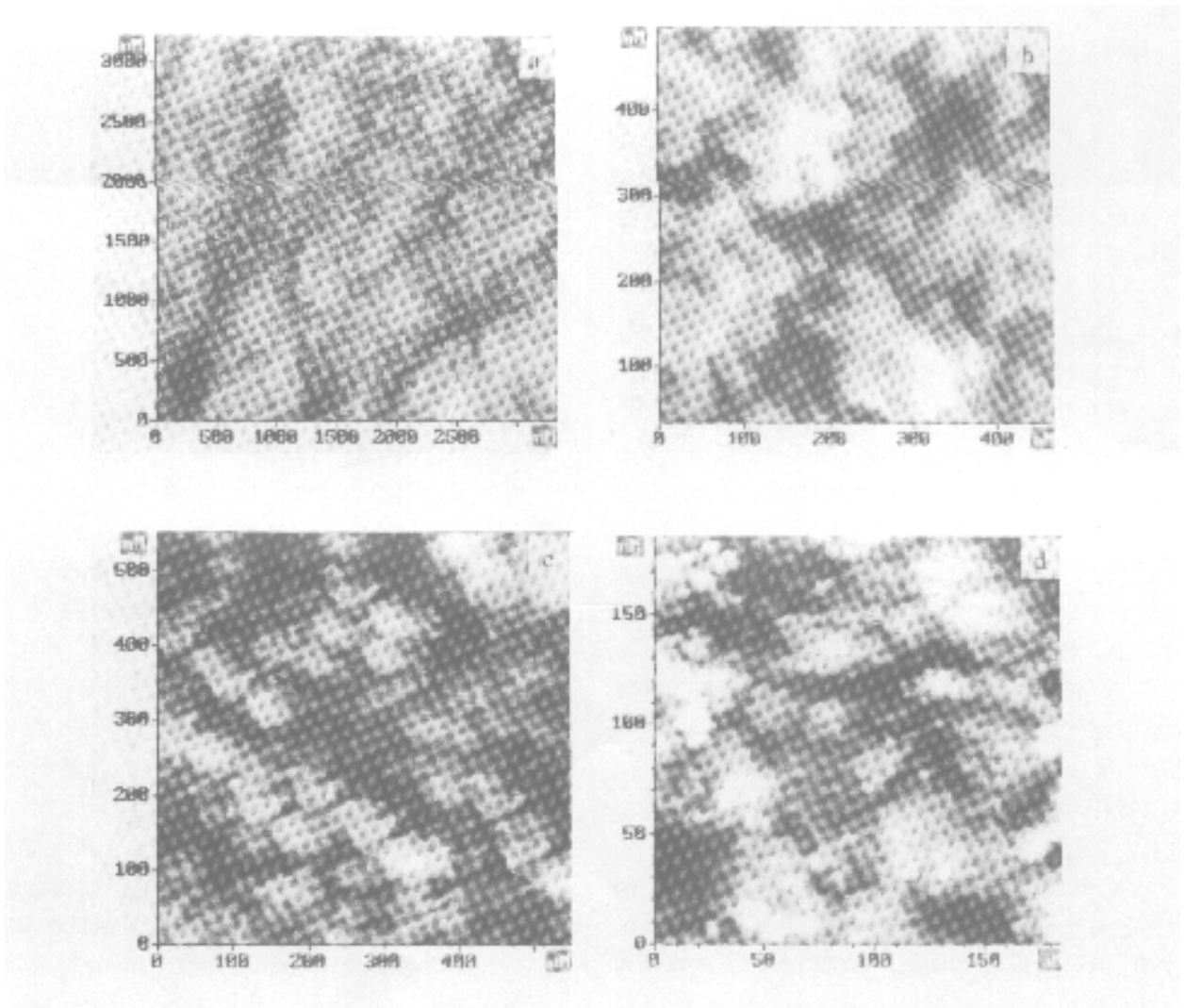


图 4 Sb-Pb-Pt/GC 表面合金电极制备过程不同阶段的 STM 图像

Fig. 4 STM images of Sb-Pb-Pt/GC surface alloy in different stages of preparation

a)GC , b)Pt/GC , c) and d)Sb-Pb-Pt/GC

-0.46 V, 开始出现氧化电流, 沉积的 Pb 开始发生氧化, 对应频率上升, 电极表面的质量减少. 当正向扫描电位正于 -0.37 V 的氧化电位后, 电流趋于零, 频率基本保持不变, 即表面没有发生明显的质量变化. 进一步升高电位达到 -0.03 V, 沉积在表面的 Sb 发生氧化脱离表面, 频率上升, 电极总质量减少. 第二周电位扫描的结果与第一周类似. 经过电位循环扫描后, Pb 与 Sb 沉积到表面, 一部分与 Pt 形成合金, 另一部分氧化脱离表面, 因此总的的质量增加, 对应频率曲线上经过电位扫描后的频率不能回到起点, 而是低于起始频率. 各周及各阶段频率和质量相应变化见表 1, 从表中数据可以看出:

(1) Sb 的沉积电位低于 -0.12 V, 且与 Pb 在电位 -0.45 V 之后发生了共沉积. 因为在 -0.12 V ~ -0.45 V, 只有锑沉积到电极表面的电位区间内, 其质量增加小于电位正扫时 -0.03 V ~ 0.33 V 区间的发生氧化后减少的质量, 因此 Sb 在电位 -0.45 V 后必然也发生了电沉积.

(2) 在发生还原沉积后, 只有少量的铅、锑留在电极表面, 形成合金, 而大部分在电位正扫时氧化溶出. 经过上述两周电沉积后, 表面所增加的铅、锑总质量仅为 $458 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$, 假定表面为紧密堆积, 则该薄层的厚度在 $0.4 \text{ nm} \sim 0.68 \text{ nm}$ 范围之内. 因此, 合金表面为一具有纳米尺寸厚度的薄层. 在实验过程中, 如果增加沉积的电位扫描周数, 则在电极表面的 Pb、Sb 质量会有所增加, 但是电极的催化活性会降低. 这可能是由于沉积的 Pb、Sb 量增多后, 覆盖了部分形成的合金表面, 这就进一步证实了, 起催化作用的是 Pt、Pb、Sb 三者形成的表面合金层.

2.3 表面合金电极的 STM 观察

运用 STM 非原位跟踪 Sb-Pb-Pt/GC 表面合金电极制备过程的表面形貌变化, 所得结果如下:

GC 基底如图 4a, 从大范围看, 为相对平坦的表面, 由于采用研磨剂抛光, 表面产生几十纳米的划痕. 但是从小范围观察, 表面仍存在许多形状不规则的颗粒. 在 GC 电极表面沉积一层纳米 Pt 薄膜后, 其 STM 形貌如图 4b 所示, 可观察到平坦有规则的层状结构. 将此纳米 Pt 表面置于含有铅、锑离子的混合溶液中, 进行循环伏安沉积, 使表面形成 Sb-Pb-Pt 表面合金层后, STM 形貌如图 4c 和 d 所

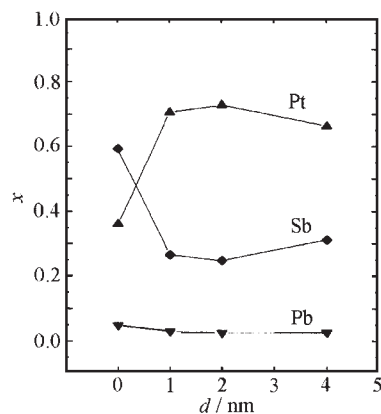


图 5 Sb-Pb-Pt/GC 电极的 XPS 深度剖析
Fig. 5 Depth profiling of Sb-Pb-Pt/GC by XPS

示. 比较图 4b 可看出, 在原先纳米 Pt 膜的层状表面, 均匀地长出约为 10 nm 大小的合金颗粒.

STM 结果说明, 形成的 Sb-Pb-Pt 表面合金是具有纳米粒度的薄层, 表面仍保留 Pt 纳米薄膜的层状结构.

2.4 表面合金电极的 XPS 分析

通过自行研制的电化学-超高真空电子能谱双向转移和研究系统, 在电化学操作室里制备好 Sb-Pb-Pt/GC 表面合金电极后, 快速无污染地转移到超高真空室中, 通过 XPS 和 Ar 离子溅射相结合进行深度剖析. 表面合金中各组份的摩尔含量 (x) 随刻蚀深度的变化如图 5 所示. 实验中选用的氩离子枪电压为 5 kV, 刻蚀电流为 $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在此条件下, 刻蚀的深度与刻蚀时间的关系为 $3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

从图中可以看出: 在表面 4 nm 深度范围内, Sb、Pb、Pt 三种元素均表现出一定的浓度分布, 随着深度增加, 三种元素的含量有各自的变化趋势. 未刻蚀前, Pt 在表面的相对含量为 36%, 当刻蚀深度为 1 nm 时, 表面的浓度增加至 70%, 但是随着刻蚀深度的增加, 表面的 Pt 的量达到最大值 72% 后趋于稳定并略有减少. Sb 主要分布在电极的表面, 刻蚀深度增加后, 表面浓度明显减小, 如刻蚀至 1 nm 深度后, Sb 的含量由未刻蚀前的 59% 降至 21%, 而后趋于稳定值 30% 左右. Pb 的相对含量随深度变化影响不大, 但仍以表面的含量最高, 约为 4.8%. 刻蚀至 1 nm 后, 含量稳定于 25% 左右.

以上结果说明, Sb、Pb、Pt 三种元素共同分布在电极表面一定深度范围内, 三者电极表面数纳米深度内形成合金层.

3 结论

本文运用电化学循环伏安、电化学石英晶体微天平 (EQCM) 扫描隧道显微镜 (STM) 和 X 光电子能谱 (XPS) 技术, 对所制备的 Sb-Pb-Pt/GC 表面合金电极进行了表征和研究, 得到以下结论:

(1) 控制电化学制备条件 Pb、Sb 可以与 Pt 表面形成一种纳米颗粒构成的表面合金层。

(2) 各种表面合金体系, Pb-Pt/GC、Sb-Pt/GC 和 Sb-Pb-Pt/GC 的电化学行为极为相似, 将其归因于 Pt 为表面合金中的主导因素。

(3) EQCM 分析和 XPS 深度剖析指出所制备的电极仅在几纳米深度范围内形成合金层。

References

- 1 Cai LR, Sun SG, Xia SQ, *et al.*, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**(11): 1023 [蔡丽容, 孙世刚, 夏盛清等, 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(11): 1023]
- 2 Chen SP, Sun SG, Huang TS. *Chinese Science Bulletin*, **1995**, **40**(5): 377 [陈声培, 孙世刚, 黄泰山, 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **1995**, **40**(5): 377]
- 3 Sun S G, Lu G Q, Tian Z W. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, **393**: 97
- 4 Sun SG. *Electrochemistry*, **1998**, **4**: 88 [孙世刚, 电化学 (*Dianhuaxue*), **1998**, **4**: 88]
- 5 Chang S C, Ho Y H, Michael J W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**: 9506
- 6 Sun SG, Chen SP, Chen BZ, *et al.*, *Chem. J. Chinese U.*, **1995**, **16**(6): 952 [孙世刚, 陈声培, 陈宝珠等, 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1995**, **16**(6): 952]
- 7 Zhu YB, Shen ZC, Zhang CF. *Handbook of Electrochemical Data*, P198 [朱元保, 沈子琛, 张传福等, 电化学数据手册, 长沙: 湖南科技出版社, 198]
- 8 Xia SQ, Chen SP, Sun SG. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(2): 140 [夏盛清, 陈声培, 孙世刚, 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(2): 140]

The Preparation and Characterization of Platinum Based Pb-Sb Surface Alloy Electrode*

Xia Sheng-Qing Chen Sheng-Pei Sun Shi-Gang

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry of Xiamen University, Institute of Physical Chemistry, Xiamen 361005)

Abstract The electrocatalysts of platinum based Pb-Sb surface alloy were prepared by electrochemical codeposition under cyclic voltammetric conditions. The structure and properties of these electrocatalysts were studied by techniques of cyclic voltammetry, electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), scanning tunneling microscopy (STM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results demonstrated that the hydrogen evolution on the prepared electrocatalyst was postponed to -0.45 V. i. e., 200 mV has been shifted negatively in comparison with hydrogen evolution at a platinum electrode. In addition, the oxidization of Pb and Sb components in surface alloy was positively shifted to above 0.15 V, which is much higher than the oxidization potential of Pb and Sb metal electrodes. The stability of surface alloy electrode is confirmed to be higher than Pb and Sb metal electrodes that were employed often in organic electrosynthesis. The process of formation of surface alloy was studied *in situ* by using an EQCM and *ex situ* by using a STM. The results have converged to illustrate that the surface alloy is constructed of nanoparticles with regular size of about 10 nanometers. The EQCM analysis and XPS depth profiling indicated that the surface alloy is formed on the top layer of a few nanometers in thickness of the Sb-Pb-Pt/GC electrode.

Keywords: Surface alloy, Sb-Pb-Pt/GC, STM, EQCM, XPS