

# Sb 在 Au 单晶电极上结构敏感吸附行为的比较

颜佳伟\*, 商旺火, 吴琼, 毛秉伟

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

**摘要:** 本文研究比较 Sb(III) 在 Au(111) 和 Au(100) 电极上的不可逆吸附与还原和 Sb 的欠电位沉积行为及其相互影响。现场扫描隧道显微镜和循环伏安法测试结果表明, 基底表面结构不仅影响阴离子的吸附行为和 Sb 的吸附结构, 而且还影响其自身结构的稳定性。在 Au(111) 表面, 致密无序膜的  $\text{SbO}^+$  不可逆吸附层还原后基本保持原有的无序结构; 而在 Au(100) 表面, 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  的共吸附, 不可逆吸附物种还原后形成 (2 × 2) 有序结构。在 Au(111) 表面上, Sb 的欠电位沉积伴随显著的合金化, 且因表面有序结构的破坏而形成沟道状二维结构; 但对 Au(100) 表面, 由于其晶格和尺寸与稳定的  $\text{AuSb}_2$  合金之 (100) 面有较好的匹配性, 使 Au 与 Sb 得以形成有序的表面化合物, 从而避免了欠电位沉积过程中的表面合金化问题, 进一步体现基底结构的敏感性和重要性。

**关键词:** Sb; Au(111); Au(100); 不可逆吸附; 欠电位沉积; 扫描隧道显微镜

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

金属欠电位沉积 (underpotential deposition, UPD) 和不可逆吸附 (irreversible adsorption, IRA) 是用异种金属原子修饰金属表面的两种电化学方法, 都已有广泛深入的研究<sup>[1~3]</sup>。金属欠电位沉积可使金属离子在其平衡电势以正的条件下于异种金属基底表面还原形成 (亚) 单原子层, 但在水溶液中某些金属离子能在电极表面发生强吸附 (不可逆吸附) 并随电位负移而发生还原。由于这两种过程会随电位先后相继发生, 因此, 研究它们的相互影响, 特别是由此而伴随的吸附结构乃至基底表面结构的变化具有理论和实际意义。但此类研究目前仍较少报道。

Sb 原子的修饰能显著改变金属表面的物理和化学性质, 是一种具有很强应用背景的金属。例如, 吸附在 Pt 单晶上的 Sb 能增强电极对一些有机小分子的电催化活性<sup>[4]</sup>; 少量 Sb 的吸附可以改变 Co 在 Cu(111) 表面沉积的成核机制<sup>[5]</sup>; 在超高真空条件下, 存在于 Ag(111) 表面的 Sb 能使 Ag 的沉积由三维生长转变成外延生长<sup>[6]</sup>。Sb 可随电位在 Au、Pt 等金属电极表面发生不可逆吸附及还

原<sup>[7~9]</sup>和/或欠电位沉积, 是一个较为复杂的体系。研究和比较 Sb 在不同晶面指数的单晶电极上的电化学反应行为, 可以关联基底表面结构与 Sb 吸附物种的相互作用, 以利于深入理解欠电位沉积与不可逆吸附的本质和相互影响。

本文运用电化学扫描隧道显微镜<sup>[10,11]</sup>和循环伏安法研究 Sb 在 Au(111) 和 Au(100) 晶面上的电化学反应行为, 包括 Sb( ) 在 Au 表面的不可逆吸附和还原, 以及 Sb 在 Au 表面的欠电位沉积, 并比较 Sb 在 Au(111) 和 Au(100) 晶面上的电化学反应行为。

## 1 实验

电化学测量和现场 STM 实验分别使用 CH 631A 电化学测试系统 (上海辰华仪器公司) 和 Nanoscope IIIa SPM (美国 DI 公司)。Au 单晶电极按 Clavilier<sup>[12]</sup>的方法制备而得: 先用一根 Au 丝在氢氧焰中熔融后重结晶形成单晶球, STM 实验所用的单晶面为单晶球上的一个 (111) 或 (100) 自然面; 而电化学实验使用的则为单晶球经定向、研磨、具有足够大单晶面的单晶电极。实验前, Au 单晶电极先经过电化学抛光和退火处理, 于高纯氮保护下

收稿日期: 2005-01-09, \*通讯联系人, Tel: (86-592) 2181906, E-mail: jwyan@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (20303013, 20021002) 和国家科技部 973 项目 (2002CB211800) 资助

冷却,再迅速转移至电解池中.现场 STM所用的 W 针尖系用 W 丝在 1 mol/L KOH 溶液中由交流电腐蚀而得,经绝缘包封以有效抑制法拉第电流.电化学测量和现场 STM 实验分别以饱和甘汞电极 (SCE)和 Pt 丝作为参比电极,对电极分别为 Pt 片和 Pt 丝.但文中所指电极电位均相对于饱和甘汞电极. Sb (III)溶液由 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末溶解于热的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液而制得,所用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为优级纯,溶液均由 MillQ 超纯水配制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Sb 在 Au(111)和 Au(100)表面 电化学行为循环伏安研究

在 Au 电极表面, Sb 将先后发生不可逆吸附及 还原和欠电位沉积两个电化学过程<sup>[7,8,13]</sup>,作者首

先研究了 Sb 在 Au 单晶电极表面的不可逆吸附行 为.为了避免欠电位过程的发生,将处理好的 Au 单晶电极在 1 mmol/L Sb (III) + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 2 min,经超纯水冲洗干净,转移至不含 Sb (III)的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中测量循环伏安 曲线.由图 1 可见,对 Au(111)和 Au(100)电极,其 于较正的电位区间 (0.0 ~ 0.2 V) 皆出现一对氧化 ~还原峰,阴极峰对应于不可逆吸附的 Sb (III)在 Au 表面的还原,阳极峰对应于还原产物被重新氧 化的.通常认为,在酸性溶液 (pH = 0 ~ 1) 中, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要以 Sb (III)的含氧物种 (SbO<sup>+</sup>) 形式存 在<sup>[14]</sup>,并以此不可逆吸附在 Au 电极表面<sup>[13]</sup>.据图 1a,在 Au(111)上, SbO<sup>+</sup>的阳极峰 A 较为尖锐,而 在 Au(100)上,峰 A 出现之前先有一缓慢的氧化

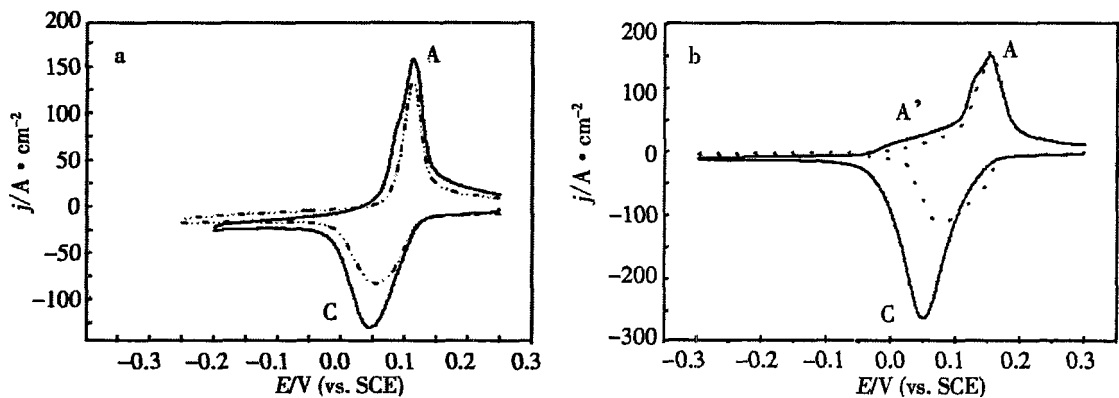


图 1 表面修饰有不可逆吸附的 Sb (III)的 Au 电极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of Au electrodes covered with irreversibly adsorbed Sb (III) in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> free of Sb (III) sweep rate: 50 mV/s, solid line: 1st cycle, dashed lines: 2nd cycle a) Au (111), b) Au (100)

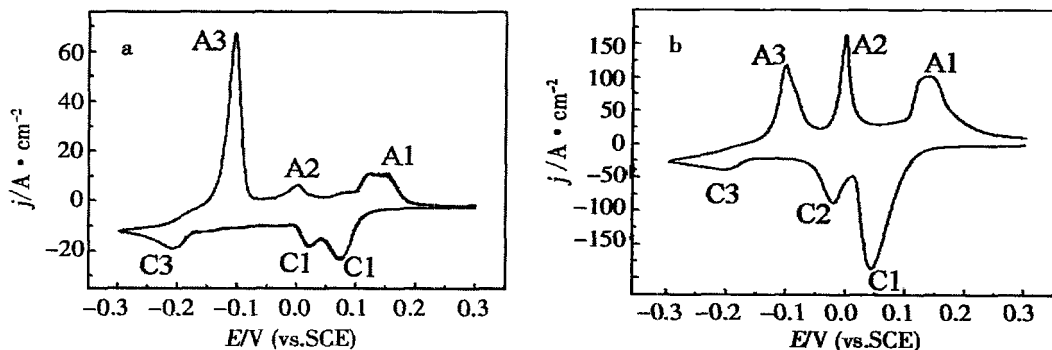


图 2 Au 电极在含有饱和 Sb (III)的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of Au electrodes in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing saturated (~ 0.5 mmol/L) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) Au (111), 5 mV/s, b) Au (100), 50 mV/s

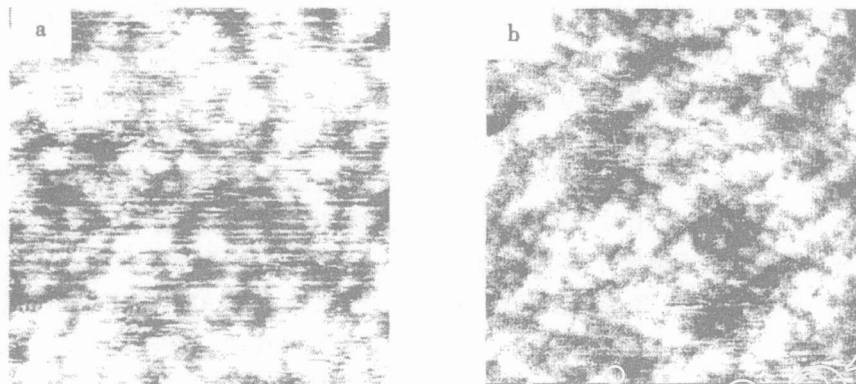


图 3 Au(111)表面 Sb吸附物种的 STM图像

Fig 3 STM images of Sb adspecies on Au(111) in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

a) 0.3 V, 15 nm × 15 nm, b) 0.03 V, scan size: 34.5 nm × 34.5 nm

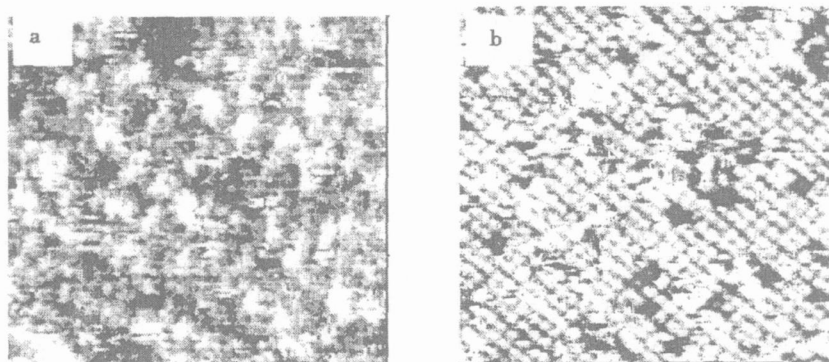


图 4 Au(100)表面 Sb吸附物种的 STM图像

Fig 4 STM images of Sb adspecies on Au(100) in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

a) 0.3 V, b) 0.05 V, scan size: 15 nm × 15 nm

过程 A' (见图 1b). 第二周扫描, 两者的氧化—还原电量明显变小, 结合 ECSTM 实验, 表明在氧化—还原过程中部分 Sb 从 Au 表面脱离, 但在 Au(111) 表面, SbO<sup>+</sup> 的吸附略比在 Au(100) 面上稳定.

在含有 Sb(III) 的溶液中, 随着电位的负移, Sb 可进一步发生欠电位沉积, 对应的循环伏安曲线如图 2 所示. C1、C2、C3 分别表征 SbO<sup>+</sup> 不可逆吸附的还原、Sb 的欠电位沉积和本体沉积, A3、A2、A1 分别为本体 Sb 的溶出、欠电位 Sb 的溶出和 SbO<sup>+</sup> 不可逆吸附物种还原后的再氧化. 如图可见, 不可逆吸附 SbO<sup>+</sup> 在两种金单晶面上还原峰的电位与溶液中不含 Sb(III) 时的情况基本接近; 在 Au(111) 上, Sb 的欠电位沉积于 SbO<sup>+</sup> 还原尚未结束时便已开始, 并且随电位负移有持续少量的沉积, 直至本体沉积开始; 在 Au(100) 上, Sb 的欠电位沉

积电位略负, 故其还原峰与 SbO<sup>+</sup> 的尚能较好的分离.

### 2.2 Sb 在 Au(111) 和 Au(100) 表面电化学行为的扫描隧道显微镜研究

不可逆吸附的 Sb 被还原后, 其结构表现出与基底结构的密切相关性. 由图 3 可见, SbO<sup>+</sup> 在 Au(111) 上不可逆吸附层为致密粗糙的无序结构 (a), 如将电位负移至 0.03 V 后 (b), 则原来的致密结构变得较为松散, 但仍然是无序结构, 这是因为不可逆吸附的 SbO<sup>+</sup> 在 Au(111) 表面发生了还原反应, 还原过程中氧离开了电极表面, 而 Sb 则以原子的形式吸附在 Au 表面. 图 4 示出, 在 Au(100) 上, SbO<sup>+</sup> 的无序不可逆吸附 (a) 于电位负移至 +0.05 V 时被还原后发生明显的结构突变, 表面平滑, 出现原子间距约为 0.57 ± 0.01 nm 的有序排列 (b), 形成 Au(100) - (2 × 2) 结构. 在 Au

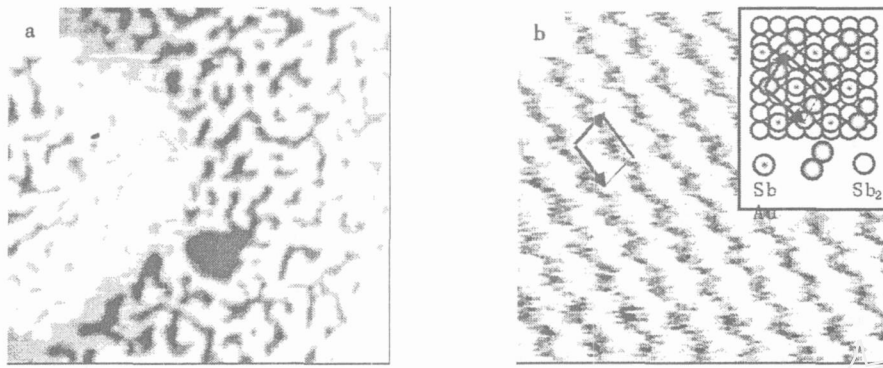


图 5 欠电位沉积 Sb 后的 Au 电极表面 STM 图像

Fig 5 STM images of Au electrodes after the completion of Sb UPD in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  containing saturated  $Sb_2O_3$  a) Au(111) at -0.04 V, b) Au(100) at -0.1 V, scan size: 100 nm  $\times$  100 nm (a), 5 nm  $\times$  5 nm (b)

(100)表面  $SbO^+$  的还原也伴有大量荷负电的氧从表面的膜结构中释放,导致原先的共吸附膜结构的破坏.此外,根据文献<sup>[15]</sup>报道,在 0.2 ~ 0.35 V 电位区间,  $SO_4^{2-}$  (和或  $HSO_4^-$ ) 在 Au(100)表面存在短程有序乃至无序的吸附,还原后的 Sb 形成的 (2  $\times$  2) 结构是阴离子共同作用的结果.与此相比, Sb(III) 在 Au(111) 上的还原并没有形成有序的结构,这是因为在该表面,  $SO_4^{2-}$  必须通过  $SbO^+$  的诱导方可发生共吸附,而当电位负移至  $SbO^+$  被还原时,表面共吸附的  $SO_4^{2-}$  又轻易地被水取代,此时还原后的 Sb 仍保持原来不可逆吸附状态下  $SbO^+$  膜的无序结构,直到欠电位沉积发生.由此可见,在不同单晶面上发生的 Sb(III) 不可逆吸附,它的还原行为因阴离子吸附状态的差异而有明显不同的表现.

与此相关, Sb 的欠电位沉积, 其于 Au(111) 和 Au(100) 上的行为也表现出显著的不同. 如图 5a 所示, 在 Au(111) 表面吸附的  $SbO^+$  于电位负移至 -0.04 V 下发生欠电位沉积后, 其表面形貌出现了如下显著的变化: Au 表面的台阶边缘向内收缩, 台面上形成沟道状结构, 沟道 z 方向深度约为  $0.22 \pm 0.1$  nm, 与 Au 的原子高度相当; 此时若将电位正移使沉积的 Sb 溶出, 则表面上将出现一些小洞. 以上现象证实此欠电位沉积伴随着表面的合金化. 与 Au(111) 相比, Au(100) 表面在结构上更具开放性. 虽然 Au(100) 的表面合金化应当具有较低的活化能, 但图 5b 示出, 在 Au(100) 表面, 于 -0.1 V 下发生的 Sb 欠电位沉积却由原先不可逆

吸附  $SbO^+$  还原得到的 (2  $\times$  2) 结构转变为另一种有序结构. 而且若再将电位正移, 使沉积的 Sb 溶出, 结果表面并不出现孔洞, 足见这一过程未形成表面合金.

这一实验结果可从 Sb 欠电位沉积后形成的有序结构与 Au(100) 表面结构的几何对应关系解释如下: Au 和 Sb 原子半径分别为 0.144 nm 和 0.145 nm, 大小相近, 相差不到 0.5%, 因此对在 Au 表面沉积的 Sb, 其应力可以忽略, 有利于形成有序性好的吸附结构. 但 Sb-Au 是本体互溶的, 两者易形成合金, 而合金的形成又可能破坏有序结构. 这就是在 Au(111) 上出现的情况. 而在 Au(100) 表面, 由于其  $\sqrt{2}$  方向最邻近的两个原子的间距为 0.407 nm, 与  $AuSb_2$  合金的 (100) 面的二维晶格常数 0.470 nm 较为接近, 欠电位沉积的 Sb 在 Au(100) 表面可借助其最外层原子的轻微膨胀, 与 Sb 形成一种稳定的表面化合物, 这一稳定的结构阻止了 Sb 与 Au 发生位置交换, 从而避免了表面合金的形成<sup>[16]</sup>.

### 3 结 论

1) 无论是不可逆吸附物种  $SbO^+$  的还原, 还是在欠电位沉积, Sb 在 Au(100) 表面都能形成有序的二维结构, 而在 Au(111) 表面, 以上两过程皆未形成 Sb 的有序吸附结构, 并且在欠电位沉积后还因为 Sb 的覆盖度增大而促使表面合金的形成.

2) 基底表面结构不仅影响溶液中阴离子的吸附行为和 Sb 的吸附结构, 而且还影响其自身结构的稳定性. 而表面合金化过程发生与否则进一步体

现了基底结构的敏感性和重要性.

## 参考文献 (References):

- [1] Kolb D M. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol 11 [M]. in Gerischer H and Tobias Ch W (Eds). New York: Wiley, 1978. 125.
- [2] Jansen M M P, Moolhuysen J. Platinum-tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying[J]. *Electrochim. Acta*, 1976, 21: 861; Jansen M M P, Moolhuysen J. Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells [J]. *Electrochim. Acta*, 1976, 21: 869.
- [3] Herreno E, Buller L J, Abruna H D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials[J]. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 1 897.
- [4] Chen GL (陈国良), Chen S P (陈声培), Lin H (林珩), et al Adsorption and oxidation of methanol on Pt and Sb, S modified Pt electrodes using cyclic voltammetry and EQCM [J]. *Electrochemistry (in Chinese)* 2001, 7(4): 452
- [5] Camarero J, Graf T, Miguel J J de, et al Surfactant-mediated modification of the magnetic properties of Co / Cu(111) thin films and superlattices[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(23): 4 428
- [6] Van der Vegt H A, Vrijmoeth J, Behm R J, et al Sb-enhanced nucleation in the homoepitaxial growth of Ag (111) [J]. *Phys Rev B*, 1998, 57: 4 127.
- [7] Wu Q, Shang W H, Yan J W, et al An in situ STM study on Sb electrodeposition on Au(111): irreversible adsorption and reduction, underpotential deposition and mutual influences [J]. *J. Mol. Cat. A-Chemical*, 2003, 199 (1~2): 49.
- [8] Wu Q, Shang W H, Yan J W, et al Metal adlayer-induced relaxation of Au(111) reconstruction under electrochemical control[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (17): 4 065.
- [9] Yang Y Y (杨毅芸), Zhou Z Y (周志有), Wu Q H (吴启辉), et al Electrochemical characteristics of Sb irreversibly adsorbed on Pt(100), Pt(111) and Pt(320) [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2000, 6 (3): 272
- [10] Kolb D M. Electrochemical surface science [J]. *Angew. Chem. Int*, Ed 2001, 40: 1 162
- [11] Itaya K. In-situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions [J]. *Prog Surf Sci*, 1998, 58 (3): 121.
- [12] Clavilier J, Faure R, Guinet G, et al Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 107: 205.
- [13] Jung G, Rhee C K. Two electrochemical processes for the deposition of Sb on Au(100) and Au(111): irreversible adsorption and underpotential deposition. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 436: 277; Park G J H, Rhee C K. Contrasting electrochemical behavior of irreversibly adsorbed Sb monolayer on Pt(100) and Pt(111) single crystal electrode surfaces [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 453: 243.
- [14] Cotton F A. *Advanced Inorganic Chemistry* [M]. New York: Wiley, 1972
- [15] Cuesta A, Kleinert M, Kolb D M. The adsorption of sulfate and phosphate on Au(111) and Au(100) electrodes: an in situ STM study [J]. *Phys Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2: 5 684.
- [16] Yan J W, Wu Q, Shang W H, et al Electrodeposition of Sb on Au(100) at underpotentials: structural transition involving expansion of the substrate surface [J]. *Electrochem. Comm.*, 2004, 6: 843.

## A Comparison on Structural Sensitive Adsorption of Sb on Au Single Crystalline Electrodes

YANG Jia-wei<sup>\*</sup>, SHANG Wang-huo, WU Qiong, MAO Bing-wei

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** We compare the behaviors of irreversible adsorption of Sb(III) and its reduction, underpotential deposition of Sb on Au(111) and Au(100) as well as mutual interactions of the processes. Based on in-situ scanning tunneling microscopic and cyclic voltammetric results, the substrate structure not only influence anion adsorption behavior and thus the Sb adsorption structure, but also the stability of its own structure. On Au(111) surface, the irreversibly adsorbed dense and disordered  $\text{SbO}^+$  film structure remains after reduction of the film; while on Au(100) surface, due to the coadsorption of  $\text{SO}_4^{2-}$ , an ordered  $(2 \times 2)$  structure is formed after reduction. UPD of Sb on Au(111) is accompanied by significant surface alloying, which destroys the ordered structure of the Au(111) surface; while on Au(100) surface, the lattice type and lattice constant are in good match with that of the (100) plane of the stable AuSb<sub>2</sub> alloy. Therefore the interaction between Au and Sb appears in the form of ordered surface compound, and surface alloying can be avoided during the process of UPD. The results further reflect the sensitivity as well as importance of the substrate structure.

**Key words:** Sb, Au(111), Au(100), Irreversible adsorption, Underpotential deposition, In-situ STM