

文章编号: 1006-3471(2000)01-0025-06

酸性溶液中过渡金属及合金纳米薄膜电极 的异常红外效应研究

孙世刚*, 郑明森, 卢国强, 蔡丽蓉, 陈声培, 肖晓银

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

摘要: 以循环伏安方法在玻碳载体上制备纳米级厚度的过渡金属(Pt, Pd, Rh, Ru)和合金(PtPd, PtRu)薄膜电极, 并运用原位 FTIR 反射光谱研究了 CO 的吸附过程. 发现所制备的纳米薄膜电极均具有异常红外效应, 即与本体金属电极相比较, 吸附在纳米薄膜电极上的 CO 分子的红外吸收被显著增强, 并且红外谱峰方向倒反. 本文的结果进一步证明异常红外效应是一种新的、普遍的现象, 主要取决于过渡金属或合金膜的结构和厚度. 对异常红外效应的深入认识, 不仅将推动红外反射光谱及界面电化学理论的发展, 而且将在表面和界面分析中得到广泛应用.

关键词: 纳米薄膜电极, CO 吸附, 异常红外效应, 原位红外反射光谱

中图分类号: O 646

文献标识码: A

纳米科技是当前的前沿研究领域. 以各种方法制备的纳米材料表现出许多不同于通常材料的独特性能, 具有一系列新的效应(小尺寸效应, 界面效应, 量子效应, 量子隧道效应等). 近年来, 在导电载体上沉积纳米催化材料制备高性能实用型电催化剂引起了广泛关注^[1]. 应用原位红外反射光谱研究纳米材料电极的性能不仅将在分子水平上认识材料的纳米尺度效应, 而且也将获得电催化原理的有关信息. 我们通过电化学循环伏安方法在玻碳基底上沉积过渡金属或共沉积合金, 获得具有的较高活性的电催化材料^[2], 发现当沉积层厚度在纳米数量级时所制备的电极表现出一系列特殊的性能, 特别是纳米级厚度的铂金属薄膜电极的异常红外效应^[3]. 本文运用电化学原位红外反射光谱研究酸性溶液中 CO 在过渡金属及合金纳米薄膜电极上的吸附行为, 以期进一步揭示异常红外效应的普遍性.

1 实 验

在含有相应金属离子的溶液中通过电化学循环伏安方法在玻碳基底(0.28 cm^{-2})上沉积或共沉积制备过渡金属或合金纳米薄膜电极, 通过调节溶液中离子的浓度、组分的比例以及电位扫描圈数可控制沉积层的组成和厚度. 本研究中所制备的电极均为纳米数量级厚度薄膜, 并

收稿日期: 1999-11-05

* 通讯联系人, Email: sgsun@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目; 第十届全国电化学会议(1999年10月, 杭州)推荐论文

以 nm-M/ GC 或 nm-M₁M₂/ GC 表示之. 溶液由超纯水和超纯硫酸试剂配制. 实验前通高纯氮气除氧. 一氧化碳在纳米薄膜电极上的吸附通过向硫酸溶液中通入高纯 CO 实现. 电化学原位红外光谱实验前, 再通入高纯氮气除尽溶液中溶解的 CO, 以达到仅研究吸附态 CO 红外特性的目的. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 所有实验均在室温下完成.

电化学原位红外光谱实验在 NICOLET 730 红外仪上进行, 配备液氮冷却的 MCT-B 型检测器和 Gopher 红外光源. 实验装置参见文献[4]. 研究电位选定吸附态 CO 稳定的 0.0 V, 参考电位则为 0.7 V, 在此电位下吸附态 CO 被完全氧化至 CO₂. 红外实验中首先在研究电位采集反射单光束光谱 $R(E_S)$, 然后电位阶跃至参考电位采集反射单光束光谱 $R(E_R)$, 结果光谱表示为 $R/R = (R(E_S) - R(E_R)) / R(E_R)$. 按此定义, 在结果光谱中将出现负向的 CO 谱峰和正向的 CO₂ 谱峰.

2 结果与讨论

2.1 CO 在纳米 Pt 膜(nm-Pt/ GC)电极上的吸附

如图 1 所示, 在本体 Pt 电极上获得的光谱(a)中, 线型吸附态 CO(CO_L) 于研究电位 0.0 V 给出 2 070 cm⁻¹ 的负向谱峰, 于参考电位 0.7 V 被全部氧化成 CO₂, 给出 2 345 cm⁻¹ 附近的正向谱峰. 在相同实验条件下从 nm-Pt/ GC 电极的光谱(b)可观察到, 吸附在 nm-Pt/ GC 电极上的 CO_L 的谱峰同样位于 2 070 cm⁻¹ 附近, 但其方向与光谱 a 中 CO_L 的谱峰方向相反, 且强度显著增强, 半峰宽增大. 注意到光谱 b 中 CO₂ 的红外吸收仍然是位于 2 345 cm⁻¹ 附近的正向谱峰. 此外还可观察到一个位于 1 860 cm⁻¹ 附近的正向谱峰, 对应于桥式吸附态 CO(CO_B) 的红外吸收. 以上结果说明, 对 nm-Pt/ GC 电极, 表面吸附态物种(CO_L 和 CO_B) 的红外吸收是“异常”的, 即谱峰方向倒反, 强度显著增强和半峰宽增大. 然而, 溶液相物种(CO₂) 的红外吸收仍然是“正常”的, 即与使用本体 Pt 电极获得的光谱特征一致. nm-Pt/ GC 电极表面吸附态物种的“异常”红外吸收现象被定义为“异常红外效应”^[5], 一个典型的光谱特征是表面吸附态物种的谱峰与溶液相物种谱峰方向相同, 而在本体 Pt 电极上的正常红外吸收给出的谱峰则两者方向相反. 由于溶液相 CO₂ 完全是由吸附态 CO 在 E_R 氧化而成, 因此, CO₂ 谱峰积分强度与吸附态 CO 的量成正比, 并可作为电极表面粗糙度的量度. CO 谱峰的积分强度与 CO₂ 谱峰积分强度之比 ($R = A_{CO}/A_{CO_2}$) 可作为归一化的 CO 红外吸收强度. 在 nm-Pt/ GC 电极上吸附态 CO 红外吸收增强因子可定义为 $\Delta R/R = (R(E_S) - R(E_R)) / R(E_R)$, 从图 1 中计算得到 $\Delta R/R = 1.16 \times 10^{-2}$, 即吸附在 nm-Pt/ GC 上的 CO 的红外吸

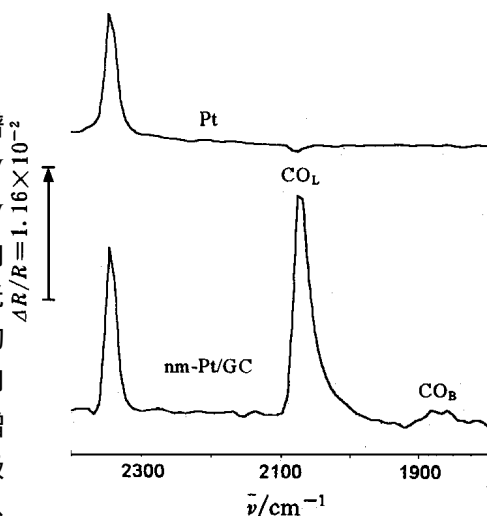


图 1 CO 吸附在 Pt 和 nm-Pt/ GC 上的原位红外光谱

Fig. 1 In situ FTIR spectra of CO adsorbed on Pt and nm-Pt/ GC electrodes, 0.1 mol/L H₂SO₄, $E_S = 0.0$ V, $E_R = 0.7$ V

收被增强了 20 倍。

2.2 CO 在其它过渡金属纳米薄膜 (nm-Pd/ GC, nm-Rh/ GC, nm-Ru/ GC) 电极上的吸附

图 2 给出 CO 吸附在纳米 Pd、Rh 和 Ru 电极上的原位 FTIR 反射光谱。可观察到在 3 个电极上吸附态 CO 的红外谱峰都与 CO_2 谱峰方向相同, 其半峰宽较大。但对不同的电极材料, 其吸附态 CO 的红外谱峰特征有明显的差异。

(a) 对 nm-Pd/ GC 电极, 吸附态 CO 的红外吸收给出两个正向谱峰, 即位于 $1\,949\text{ cm}^{-1}$ 附近的强峰和位于 $2\,050\text{ cm}^{-1}$ 附近的较弱峰, 分别对应于桥式 CO 和线型 CO 的红外吸收。说明在 nm-Pd/ GC 上, 吸附态 CO 主要以桥式方式与电极表面成键。若以图 1 中 R_{Pt} 数据为参照, 可得到图 2 中 nm-Pd/ GC 电极的红外增强因子为 22。

(b) 对 nm-Rh/ GC 电极可观察到位于 $2\,029$ 和 $1\,902\text{ cm}^{-1}$ 附近两个强度相近的正向谱峰, 表明在 nm-Rh/ GC 表面 CO 线型和桥式两种吸附物种的量相当。经计算, 图 2 中吸附在 nm-Rh/ GC 电极上的 CO 的红外吸收被增强了 14 倍。

(c) CO 吸附在 nm-Ru/ GC 电极上的光谱中也出现两个正向谱峰。较强的峰位于 $2\,012\text{ cm}^{-1}$ 附近, 较弱的峰在 $1\,835\text{ cm}^{-1}$ 左右, 分别对应于线型和桥式 CO 的红外吸收。与 nm-Pd/ GC 电极的情况相反, 在 nm-Ru/ GC 电极上, CO 主要以线型方式成键。图 2 中 nm-Ru/ GC 电极的红外增强因子计算值为 11。

上述结果说明, 虽然 CO 在不同过渡金属薄膜表面成键方式有所区别, 但所研究的过渡金属纳米膜电极都具有异常红外效应, 其增强因子随金属材料变化, 大小次序为: $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru}$ 。

2.3 CO 在表面合金纳米薄膜 (nm-PtPd/ GC, nm-PtRu/ GC) 电极上的吸附

合金电催化剂因其较好的性能得到了广泛的研究。以玻碳为基底通过电化学沉积方法制备表面合金电催化剂不仅可降低成本, 而且易于改变组成和控制合金晶粒尺寸及合金薄膜厚度。当合金晶粒尺寸及合金薄膜厚度减小到纳米尺度时表现出一些新的物理化学性能。图 3 中给出吸附在 nm-PtPd/ GC 和 nm-PtRu/ GC 电极上的原位红外光谱。我们在 nm-PtRu/ GC 电极的光谱中, 可观察到位于 $2\,010$ 和 $1\,830\text{ cm}^{-1}$ 附近两个正向的峰包, 显然对应于 nm-PtRu/ GC 表面 Pt 位和 Ru 位上线型和桥式吸附态 CO 红外吸收的有机组合。虽然, 从图 1 和图 2 中看到

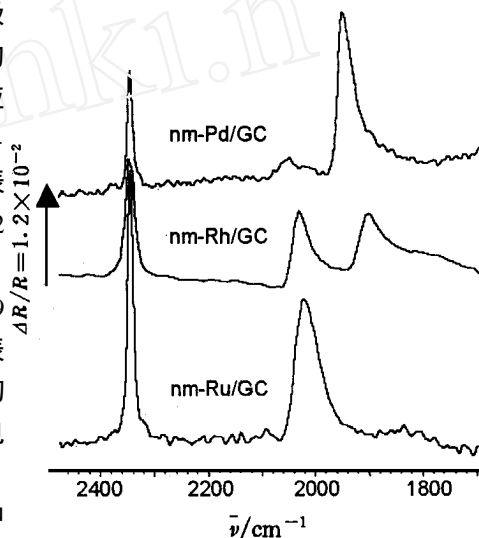


图 2 CO 吸附在不同过渡金属纳米薄膜上的原位红外光谱

Fig. 2 In situ FTIR spectra of CO adsorbed on nm-Pd/ GC, nm-Rh/ GC and nm-Ru/ GC electrodes, $0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, $E_s = 0.0\text{ V}$, $E_R = 0.7\text{ V}$

CO 在 nm-Pt/GC 和 nm-Ru/GC 表面都主要以线型方式成键,但在 nm-PtRu/GC 表面并不是一种简单的加和.首先,在 nm-PtRu/GC 电极的光谱中,CO_L 和 CO_B 谱峰的积分强度接近相当,说明在 PtRu/GC 表面有较多的 CO 以桥式方式成键;其次,吸附态 CO 的峰位发生了位移,特别是吸附在表面 Pt 位的 CO_L 峰发生了明显的红移.如果同样以图 1 中 R_{Pt} 数据为参照,可得到图 3 中 nm-PtRu/GC 电极的红外增强因子计算值为 18.

在 nm-PtPd/GC 电极的红外光谱中出现两个很宽的位于 2060 和 1939 cm⁻¹ 附近的正向谱峰,可分别指认为 nm-PtPd/GC 表面 Pt 和 Pd 位上 CO_L 和 CO_B 红外吸收.由图 1 和图 2 中所看到的 nm-Pt/GC 表面是以 CO_L 为主,nm-Pd/GC 表面以 CO_B 为主,这些特征都体现在图 3 的 nm-PtRu/GC 的光谱中.但在图 3 中 CO_L 和 CO_B 谱峰的半峰宽都进一步增大,峰位也有一定的位移.通过计算我们得到图 3 中吸附在 nm-PtPd/GC 电极上的 CO 的红外吸收被增强了 8 倍.

从图 3 光谱中吸附态 CO 的红外谱峰特征,以及 CO 谱峰与 CO₂ 谱峰同向,我们看到表面合金纳米薄膜电极同样具有异常红外效应.值得指出的是,纳米薄膜电极的异常红外效应的谱峰倒向的特征并不随电极变化,但红外增强因子、半峰宽、峰位却取决于纳米薄膜的组成、结构和厚度.详细研究结果将另文报道.

2.4 异常红外效应与表面增强红外吸收的比较

如上面的结果看到,异常红外效应的一个显著特征是红外增强吸收.这一点与表面增强红外吸收现象类似,有必要作一比较.80 年代初,Hartstein 等发现吸附在真空蒸镀形成的金或银岛状沉积层表面的某些特殊分子如对硝基苯甲酸(PNBA)的红外吸收可增强两到三个数量级^[6].最近也发现负载在 Si 上的 Au 膜电极表面吸附态 CO 的红外增强吸收^[7].Osawa 等^[8]还提出了与表面增强拉曼散射类似的基于电磁效应和化学效应的增强机理.显然,与表面增强红外吸收相比较,异常红外效应有两个显著的不同点:(1)吸附物种的红外谱峰反向;(2)薄膜电极材料为铂族金属及合金.

3 结 论

本文的结果指出,异常红外效应具有一定的普遍性,是一种不同于表面增强红外吸收的新

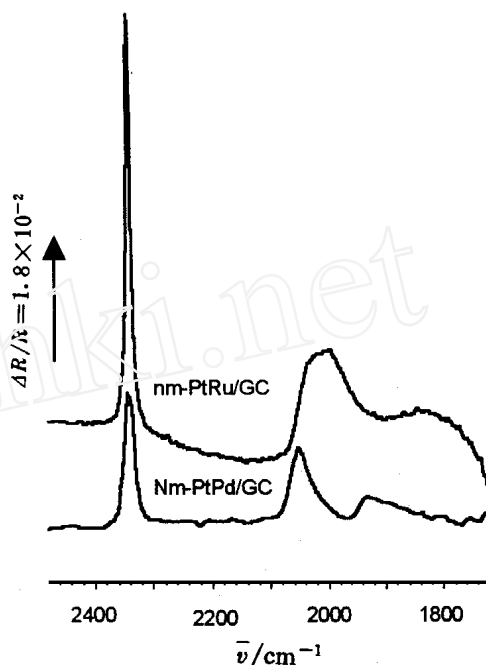


图 3 CO 吸附在不同表面合金纳米薄膜上的原位红外光谱

Fig. 3 In situ FTIR spectra of CO adsorbed on nm-PtPd/GC and nm-PtRu/GC electrodes, 0.1 mol/L H₂SO₄, $E_s = 0.0$ V, $E_R = 0.7$ V

现象,可归结为一种纳米效应,主要取决于纳米膜的组成、结构和厚度.由于过渡金属及其合金电极在电催化等领域广泛应用,异常红外效应较之仅在金、银等贵金属电极上存在的表面红外增强吸收有着更重要的应用价值.此外,异常红外效应在鉴别电极表面吸附物种和溶液相物种有独到之处,并可显著提高电化学原位反射光谱的检测灵敏度.

Studies of Abnormal Infrared Effects of Nanometer Thin Films of Transition Metals and Alloys in Acid Solutions

SUN Shi-gang^{*}, ZHENG Ming-sen, LU Guo-qiang,

CAI Li-rong, CEHN Sheng-pei, XIAO Xiao-yin

(State key Lab. For Phys. Chem. of Solid Surfaces, Dept. of Chem.,

Institute of Phys. Chem., Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The adsorption of CO on electrodes of nanometer thin films of transition metals (Pt, Pd, Rh, Ru) and alloys (PtPd, PtRu) prepared under cyclic voltammetric conditions has been studied by in situ FTIR spectroscopy. The abnormal infrared effects (AIREs) have been explored as a novel and general phenomenon. The AIREs consist mainly in the inversion of the direction of IR band and the significant enhancement of IR absorption by adsorbed CO species. It was revealed that the enhanced IR absorption of adsorbed species in AIREs depends strongly on the nature of metal or alloy, and on the structure and the thickness of the thin film. The investigation of AIREs will contribute not only to develop the theory of reflectance IR spectroscopy as well as interfacial electrochemistry, but also to increase the determining sensitivity in applications of interfacial and surface analysis.

Key words: Electrodes of nanometer thin film, Adsorption of CO, Abnormal infrared effects, in situ FTIRS

References :

- [1] Jacobs P W , Wind S J , et al. Nanometer size platinum particle array : catalytic and surface chemical properties[J]. Surf. Sci. , 1997 ,372 :249.
- [2] Chen Shengpei , Sun Shigang , Huang Taisan. The Structure and the Electroanalytic Activity of Electrode of Platinized Platinum Supported on Glassy Carbon[J]. Chinese Science Bulletin. 1995 , 40(5) : 377.
- [3] 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]. J. Electroanal Chem , 1997 , 421 : 19.
- [4] 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]. J. Electroanal Chem , 1990 , 289 : 177.
- [5] Lu G Q , Sun S G , et al. In situ FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO , SCN⁻ and Poly (o-phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin films of Pt , Pd and Rh——The abnormal infrared effects (AIREs). Langmuir , 1999 , inpress .
- [6] Hartstein A , Kirtly J R , et al. Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers[J]. Phys. Rev. Lett. 1980 ,45 :201.
- [7] Osawa M. Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn. , 1997 , 70 :2 861.
- [8] Sun Shi-Gang , Cai Wen-Bin , et al. Effects of surface structure of Au film on IR absorption enhancement for CO adsorption ——A combined study of cyclic voltammetry , scanning tunneling microscopy and surface enhanced IR spectroscopy[J]. J. Phys. Chem. B. 1999 , 103 :2 460.