

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：B200025031

UDC _____

厦门大学
博 士 学 位 论 文

原位快速时间分辨显微 FTIRS 的建立及其
对 Pt 微电极表面动态过程的研究

Electrochemical in situ fast time-resolved microscope FTIR
reflection spectroscopy and its applications in the studies of
surface dynamic processes on nanostructured Pt electrodes

周志有

指导教师姓名：孙世刚 教授

专 业 名 称：物 理 化 学

论文提交日期：2004 年 6 月

论文答辩时间：2004 年 7 月

学位授予日期：2004 年 月

答辩委员会主席：陆天虹 教授

评 阅 人：陆天虹、蔡文斌、夏兴

华林仲华、杨勇

2004 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目录

中文摘要

英文摘要

第一章 绪论	1
§ 1-1 概述	1
§ 1-2 传统电化学的动力学研究方法	1
§ 1-3 原位光谱电化学的动力学研究方法	3
§ 1-3-1 紫外—可见光谱	5
§ 1-3-2 拉曼光谱	5
§ 1-3-3 非线性光学技术	7
§ 1-3-4 红外光谱	8
§ 1-3-4-1 红外光谱仪	8
§ 1-3-4-2 电化学原位红外反射光谱	10
§ 1-3-4-3 电化学原位时间分辨红外光谱技术	12
§ 1-3-5 微分电化学质谱	20
§ 1-4 吸附态 CO 的表面动态过程	21
§ 1-4-1 吸附态 CO 的成键特征	21
§ 1-4-2 吸附态 CO 之间的相互作用	22
§ 1-4-3 吸附态 CO 的氧化过程	25
§ 1-5 电极表面 SCN ⁻ 的吸附与转化过程	26
§ 1-6 本论文的研究目的与设想	29
参考文献	31
第二章 实 验	51
§ 2.1 试剂、溶液	51
§ 2.2 电化学体系	51
§ 2.2.1 电极体系	51
§ 2.2.2 电化学仪器	52
§ 2.3 电化学原位 FTIR 反射光谱	52
§ 2.3.1 红外光谱仪	52
§ 2.3.2 自行设计的仪器接口	53
§ 2.3.3 原位 FTIR 反射光谱实验技术	53
参考文献	56

第三章 电化学原位步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱的建立

与表征.....	57
§ 3-1 SSTR-FTIR 光谱的原理及特点.....	58
§ 3-2 信号同步仪的设计与制作.....	62
§ 3-3 常规尺寸电极的电化学原位 SSTR-FTIR 光谱.....	67
§ 3-3-1 原位光谱体系.....	67
§ 3-3-2 光谱体系的表征.....	67
§ 3-3-2-1 nm-Pt/GC 表面吸附态 CO 的 MSFTIR 光谱研究.....	69
§ 3-3-2-2 nm-Pt/GC 表面吸附态 CO 的 SSTR-FTIR 光谱研究.....	71
§ 3-3-2-3 薄层溶液欧姆降补偿.....	74
§ 3-3-3 薄层溶液中常规尺寸电极暂态响应的模拟.....	76
§ 3-4 电化学原位步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱.....	79
§ 3-4-1 步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱体系的建立.....	80
§ 3-4-2 微电极制作与表征.....	81
§ 3-4-2-1 Pt 微电极的制作.....	81
§ 3-4-2-2 Pt 微电极电位响应速度的交流阻抗表征.....	83
§ 3-4-2-3 Pt 微电极扩散传质速度的表征.....	85
§ 3-4-3 MCT 检测器直流耦合放大器的设计与制作.....	87
§ 3-4-4 光谱实验体系的表征.....	88
§ 3-4-4-1 CV 表征.....	88
§ 3-4-4-2 吸附态 CO 的 MSFTIRS 研究.....	89
§ 3-4-4-3 溶液流动对电极暂态响应长期稳定性的影响.....	90
§ 3-4-4-4 吸附态 CO 的 SSTR-MFTIRS 研究.....	93
§ 3-4-4-5 电化学与红外响应的对比.....	95
§ 3-4-4-6 薄层电解池中电极时间常数的测量.....	97
本章小结.....	101
参考文献.....	101

第四章 电极表面 CO 吸附态转化过程及动力学的 SSTR-MFTIRS 研

究.....	104
§ 4-1 实验条件的确定.....	105
§ 4-1-1 Pt 微电极表面纳米结构制备.....	105
§ 4-1-2 溶液 pH 的确定.....	106
§ 4-1-3 循环伏安表征.....	107
§ 4-1-4 交流阻抗表征.....	108

§ 4-2 表面 CO 吸附态之间转化过程的 MSFTIRS 研究.....	109
§ 4-2-1 MSFTIRS 光谱及其特征.....	109
§ 4-2-2 吸附态 CO 之间转化的可逆性的研究.....	112
§ 4-3 表面 CO 吸附态之间转化的 SSTR-MFTIRS 研究.....	115
§ 4-3-1 SSTR-MFTIRS 光谱.....	115
§ 4-3-2 表面 CO 吸附态之间的转化动力学研究.....	119
§ 4-3-2-1 界面电场建立速度.....	119
§ 4-3-2-2 表面 CO 吸附态之间转化过程中 CO_L 的峰位变化规律.....	121
§ 4-3-2-3 CO_B 与 CO_L 之间的转化动力学研究.....	122
§ 4-3-2-4 $\text{CO}_\text{L}^{\text{i}}$ 向 $\text{CO}_\text{L}^{\text{*}}$ 的转化动力学研究.....	124
§ 4-4 表面 CO 吸附态之间转化过程的讨论.....	125
§ 4-4-1 表面 CO 吸附态之间转化过程.....	125
§ 4-4-2 表面 CO 吸附态之间转化过程的初步模型.....	126
本章小结.....	129
参考文献.....	130

第五章 不可逆反应的 SSTR-MFTIRS 研究—CO 氧化动力学135

§ 5-1 用于研究不可逆反应的 SSTR-MFTIRS 测量体系的建立	137
§ 5-1-1 原位红外光谱体系.....	137
§ 5-1-2 电解池的设计.....	137
§ 5-1-3 微电极的设计.....	139
§ 5-2 SSTR-MFTIRS 研究 CO 氧化的实验条件的确定.....	140
§ 5-2-1 电极的预处理.....	141
§ 5-2-2 流动体系的必要性.....	143
§ 5-2-2 nm-MEPt(tw)上吸附态 CO 的 MSFTIRS 研究.....	145
§ 5-2-3 CO 吸附电位的确定.....	147
§ 5-2-4 合适薄层厚度的确定.....	147
§ 5-2-5 CO 吸附时间的确定.....	150
§ 5-2-6 CO 吸附的重现性.....	152
§ 5-3 CO 氧化动力学的 SSTR-MFTIRS 的研究.....	155
§ 5-3-1 SSTR-MFTIRS 光谱.....	155
§ 5-3-2 CO_L 氧化的动力学研究.....	157
本章小节.....	161
参考文献.....	162

第六章 SCN^- 吸附取向转化动力学的 SSTR-MFTIRS 研究.....164

§ 6-1 循环伏安 (CV) 表征.....	164
§ 6-2 SCN^- 吸附取向转化的 MSFTIRS 研究.....	166

§6-3 SCN ⁻ 吸附取向转化过程的 SSTR-MFTIRS 研究.....	169
§6-3-1 研究电位的确定.....	169
§6-3-2 SSTR-MFTIRS 光谱.....	170
§6-3-3 SCN ⁻ 取向转化动力学.....	172
本章小结.....	177
参考文献.....	177

第七章 碱性介质中甲醇氧化动态过程的快速扫描时间分辨

FTIR 光谱研究.....	179
§ 7-1 RSTR-FTIR 光谱的原理.....	180
§ 7-2 RSTR-FTIR 光谱与 CV 联用体系的建立.....	181
§ 7-2-1 电极池体系.....	181
§ 7-2-2 恒定位仪和光谱仪的同步控制.....	182
§ 7-3 nm-MEPt(sw)上甲醇氧化的 RSTR-FTIR 光谱和 CV 联用研究.....	184
§ 7-3-1 光谱采集和数据处理方法.....	184
§ 7-3-2 甲醇氧化的可重复性研究.....	186
§ 7-3-3 甲醇氧化的 CV 特征.....	188
§ 7-3-4 甲醇氧化的 RSTR-FTIR 光谱.....	189
§ 7-3-5 甲醇氧化过程的 RSTR-FTIR 光谱分析.....	192
§ 7-3-5-1 甲醇氧化产物的动态过程.....	192
§ 7-3-5-2 CO 红外峰位与电位的关系.....	196
§ 7-3-6 碱性介质甲醇氧化的双途径机理.....	197
本章小节.....	198
参考文献.....	198

结论.....	201
---------	-----

附录.....	204
---------	-----

作者攻读博士学位期间发表与交流的论文.....	206
-------------------------	-----

致谢.....	209
---------	-----

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
§ 1-1 Summary.....	1
§ 1-2 Traditional electrochemical dynamic methods.....	1
§ 1-3 in situ spectroelectrochemical dynamic methods.....	3
§ 1-3-1 UV-Vis spectroscopy.....	5
§ 1-3-2 Raman spectroscopy.....	5
§ 1-3-3 Nonlinear optical spectroscopy.....	7
§ 1-3-4 IR spectroscopy.....	8
§ 1-3-4-1 IR spectrometer.....	8
§ 1-3-4-2 Electrochemical in situ infrared reflection spectroscopy.....	10
§ 1-3-4-3 Electrochemical in situ time-resolved infrared spectroscopic techniques.....	12
§ 1-3-5 Differential electrochemical mass spectrometry.....	20
§ 1-4 Dynamic process of adsorbed CO.....	21
§ 1-4-1 Bonding character of adsorbed CO.....	21
§ 1-4-2 Interaction between adsorbed CO.....	22
§ 1-4-3 Oxidation process of adsorbed CO.....	25
§ 1-5 Adsorption and conversion processes of SCN⁻ on electrode surface....	26
§ 1-6 The objectives and plans of this dissertation.....	29
References.....	31
 Chapter 2 Experimental.....	 51
§ 2.1 Reagents and solutions.....	51
§ 2.2 Electrochemical system.....	51
§ 2.2.1 Electrodes.....	51
§ 2.2.2 Electrochemical apparatus.....	52
§ 2.3 Electrochemical in situ FTIR reflection spectroscopy.....	52
§ 2.3.1 IR apparatus.....	52
§ 2.3.2 Home-made instrument interface.....	53

§ 2.3.3 In situ FTIR spectroscopy.....	53
References.....	56

Chapter 3 Establishment and characterization of electrochemical in situ step-scan time-resolved microscope FTIR reflection spectroscopy.....	57
---	-----------

§ 3-1 Principle and characteristic of SSTR-FTIR spectroscopy.....	58
§ 3-2 Design and fabrication of signal synthesizer.....	62
§ 3-3 Establishment of SSTR-FTIR spectroscopy for normal electrodes.....	67
§ 3-3-1 In situ spectrometry system.....	67
§ 3-3-2 Characterization of spectrometry.....	67
§ 3-3-2-1 MSFTIRS study of CO adsorbed on nm-Pt/GC.....	69
§ 3-3-2-2 SSTR-FTIRS study of CO adsorbed on nm-Pt/GC.....	71
§ 3-3-2-3 Ohmic drop compensation in the thin-layer cell.....	74
§ 3-3-3 Transient response simulation of normal electrodes in thin-layer solution.. ..	76
§ 3-4 Electrochemical <i>in situ</i> step-scan time-resolved microscope FTIR reflection spectroscopy.....	79
§ 3-4-1 Establishment of SSTR-MFTIRS system.....	80
§ 3-4-2 Fabrication and characterization of microelectrodes.....	81
§ 3-4-2-1 Fabrication of Pt microelectrode.....	81
§ 3-4-2-2 AC impedance characterization of Pt microelectrode.....	83
§ 3-4-2-3 Diffusion-mass transfer of Pt microelectrode.....	85
§ 3-4-3 Design and fabrication of DC-coupled amplifier MCT detector.....	87
§ 3-4-4 Characterization of SSTR-MFTIRS.....	88
§ 3-4-4-1 Cyclic voltammetric characterization.....	88
§ 3-4-4-2 MSFTIRS study of CO adsorbed on MEPt(CV).....	89
§ 3-4-4-3 Effect of flow rate on stability of microelectrode transient response.....	90
§ 3-4-4-4 SSTR-MFTIRS study of CO adsorbed on MEPt(CV).....	93
§ 3-4-4-5 Comparison of transient response between electrochemistry and infrared spectroscopy.....	95
§ 3-4-4-6 Characterization of electrode time constant in thin-layer cell.....	97
Summary.....	101

References.....	101
------------------------	------------

Chapter 4 SSTR-MFTIRS study of surface dynamic processes and

kinetics of site conversion of adsorbed CO.....104

§ 4-1 Optimization of experimental conditions.....	105
§ 4-1-1 Preparation of nanostructured Pt microelectrode.....	105
§ 4-1-2 Optimization of solution pH.....	106
§ 4-1-3 Cyclic voltammetric characterization.....	107
§ 4-1-4 AC impedance characterization.....	108
§ 4-2 MSFTIRS study of site conversion of adsorbed CO.....	109
§ 4-2-1 MSFTIRS results.....	109
§ 4-2-2 Reversibility study of CO site conversion.....	112
§ 4-3 SSTR-MFTIRS study of CO site conversion.....	115
§ 4-3-1 SSTR-MFTIRS results.....	115
§ 4-3-2 Dynamics of site conversion of adsorbed CO.....	119
§ 4-3-2-1 Setting rate of interface electric field.....	119
§ 4-3-2-2 Variation principle of band center of CO _L	121
§ 4-3-2-3 Dynamics of the conversion between CO _B and CO _L	122
§ 4-3-2-4 Dynamics of the conversion between CO _L ⁱ and CO _L [*]	124
§ 4-4 Further discussion of site conversion of adsorbed CO.....	125
§ 4-4-1 surface processes site conversion of adsorbed CO.....	125
§ 4-4-2 A coarse model for site conversion of adsorbed CO.....	126
Summary.....	129
References.....	130

Chapter 5 SSTR-MFTIRS studies of irreversible electrochemical

reaction: oxidation of adsorbed CO135

§ 5-1 SSTR-MFTIRS system for irreversible reaction.....	137
§ 5-1-1 In situ spectrometry system.....	137
§ 5-1-2 Fabrication of flow cell.....	137
§ 5-1-3 Fabrication of Pt microelectrode.....	139
5-2 Experimental conditions optimization for CO oxidation studied by	
SSTR-MFTIRS.....	139
§ 5-2-1 Pretreatment of Pt microelectrode.....	141
§ 5-2-2 Necessity of flow cell.....	143

§ 5-2-2 MSFTIRS study of CO adsorbed on nm-MEPt(tw).....	145
§ 5-2-3 Optimization of adsorption potential.....	147
§ 5-2-4 Optimization of thickness of thin-layer.....	147
§ 5-2-5 Optimization of adsorption time.....	150
§ 5-2-6 Repeatability of CO re-adsorption.....	152
§ 5-3 SSTR-MFTIRS study of the dynamics of CO oxidation.....	155
§ 5-3-1 SSTR-MFTIRS results.....	155
§ 5-3-2 Dynamics of CO oxidation.....	157
Summary.....	161
References.....	162

Chapter 6 SSTR-MFTIRS studies of dynamics of adsorbed SCN⁻

orientation conversion.....	164
§ 6-1 Cyclic voltammetric characterization.....	164
§ 6-2 MSFTIRS study of adsorbed SCN⁻ orientation conversion.....	166
§6-3 SSTR-MFTIRS study of adsorbed SCN⁻ orientation conversion.....	169
§6-3-1 Design of sample potential sequence.....	169
§6-3-2 SSTR-MFTIRS results.....	170
§6-3-3 Dynamics of adsorbed SCN ⁻ orientation conversion.....	172
Summary.....	177
References.....	177

Chapter 7 Establishment of electrochemical in situ rapid-scan time-resolved FTIR spectroscopic: dynamic processes of methanol

oxidation in alkaline solution.....	179
§ 7-1 RSTR-FTIRS principle.....	180
§ 7-2 Establishment of RSTR-FTIRS combined with CV.....	181
§ 7-2-1 cell.....	181
§ 7-2-2 synchronization between potentiostat and IR spectrometer.....	182
§ 7-3 RSTR-FTIRS study of methanol oxidation on nm-MEPt(sw).....	183
§ 7-3-1 Spectral collection procedures and data treatment.....	184
§ 7-3-2 Repeatability characterization of methanol oxidation.....	186
§ 7-3-3 Cyclic voltammetric characterization of methanol oxidation.....	188

§ 7-3-4 RSTR-FTIRS study of methanol oxidation.....	189
§ 7-3-5 Spectral analysis for RSTR-FTIRS of methanol oxidation.....	192
§ 7-3-5-1 Dynamic processes of products from methanol oxidation.....	192
§ 7-3-5-2 Relationship between bands center of CO and potential.....	196
§ 7-3-6 Dual path mechanism of methanol oxidation in alkaline solution.....	197
Summary.....	198
References.....	198
Conclusion.....	201
Appendix.....	204
Publications list during Ph. D. study.....	206
Acknowledgements.....	209

摘要

固液界面电化学原位红外反射光谱利用指纹特征和表面选律,检测电极表面吸附物种及其成键和取向,在分子水平上研究反应机理。时间分辨和空间分辨是原位红外光谱两个重要的发展方向。其中时间分辨光谱,在检测短寿命中间体,跟踪反应历程,获取分子水平层次的动力学规律等方面可提供独到的信息。

本论文自行设计并研制信号同步仪,采用微电极并与红外显微镜相结合,建立了外反射型电化学原位步进扫描时间分辨显微 FTIR 光谱 (*in situ* SSTR-MFTIRS),光谱的时间分辨率最快可达 $10\mu\text{s}$ 。利用纳米结构电极的异常红外效应,显著提高光谱检测灵敏度,克服了通常薄层电解池中电极对电位变化响应慢的不足,拓宽了快速时间分辨红外光谱的应用范围,为研究电化学快速反应动力学和表面动态过程奠定了基础,开展了以下研究:(1)运用 SSTR-MFTIRS 研究了纳米结构 Pt 微电极上桥式吸附态 CO 向线型吸附态 CO 转化的动态过程,观察到转化中间态 CO,初步提出转化过程的模型并获得定量的转化动力学数据。(2)设计并研制具有快速传质能力的流动电解池和微电极,实现了将 SSTR-MFTIRS 应用于不可逆电化学反应过程中的研究,发现纳米结构 Pt 微电极上吸附态 CO 的不可逆氧化经历“成核—成长”机理。(3)运用 SSTR-MFTIRS 研究了纳米结构 Pt 微电极上吸附态 SCN^- 的电位诱导取向转化动力学,发现 SCN^- 从 S 端吸附转为 N 端吸附的速度明显低于其逆过程。

此外还通过编制 EG&G263 型恒电位仪与红外光谱仪的同步控制软件,建立了电化学原位快速扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱(RSTR-FTIRS),实现循环伏安和红外光谱同时快速采集,在 200mVs^{-1} 电位扫描下,光谱的电位分辨率仍可达 2.6mV ,获得碱性介质中甲醇电催化氧化动态过程的新信息。

本论文建立的两种原位快速时间分辨显微 FTIR 反射光谱,实质性地发展了外反射型电化学原位红外光谱技术,所获得的纳米结构微电极表面动态过程和反应动力学研究结果对于深入认识分子水平上的电极过程动力学规律、发展电催化及相关理论具有重要意义。

关键词：原位 FTIRS；时间分辨；反应动力学

Abstract

Electrochemical *in situ* infrared reflection spectroscopy, on the basis of its fingerprint and surface selection rules, can identify the nature of adsorbates and their surface bonding and orientation in electrode/electrolyte interfaces. The time-resolved and space-resolved spectroscopy have become currently two main directions of the development of electrochemical *in situ* IR spectroscopy. The former is unique in probing short lifetime intermediates, tracking reaction processes and providing dynamic information at molecule level in electrochemistry.

In this thesis, we have established an electrochemical *in situ* step-scan time-resolved microscope FTIR external reflection spectroscopy (*in situ* SSTR-MFTIRS). The setup consists of an infrared microscope working with microelectrodes, and a home-designed and fabricated signal synchronizer. The time resolution of *in situ* spectra can reach up to 10 μ s. Abnormal infrared effects (AIREs) of the nanostructured Pt microelectrode was used to improve significantly the IR determination sensitivity. The fast time-resolved FTIRS carried out in a thin-layer IR cell extended the possibility of using *in situ* SSTR-MFTIRS to study a wide variety of electrochemical reactions. It has been demonstrated that the SSTR-MFTIRS is a promising tool to be used in studies of kinetics and surface processes of fast reactions.

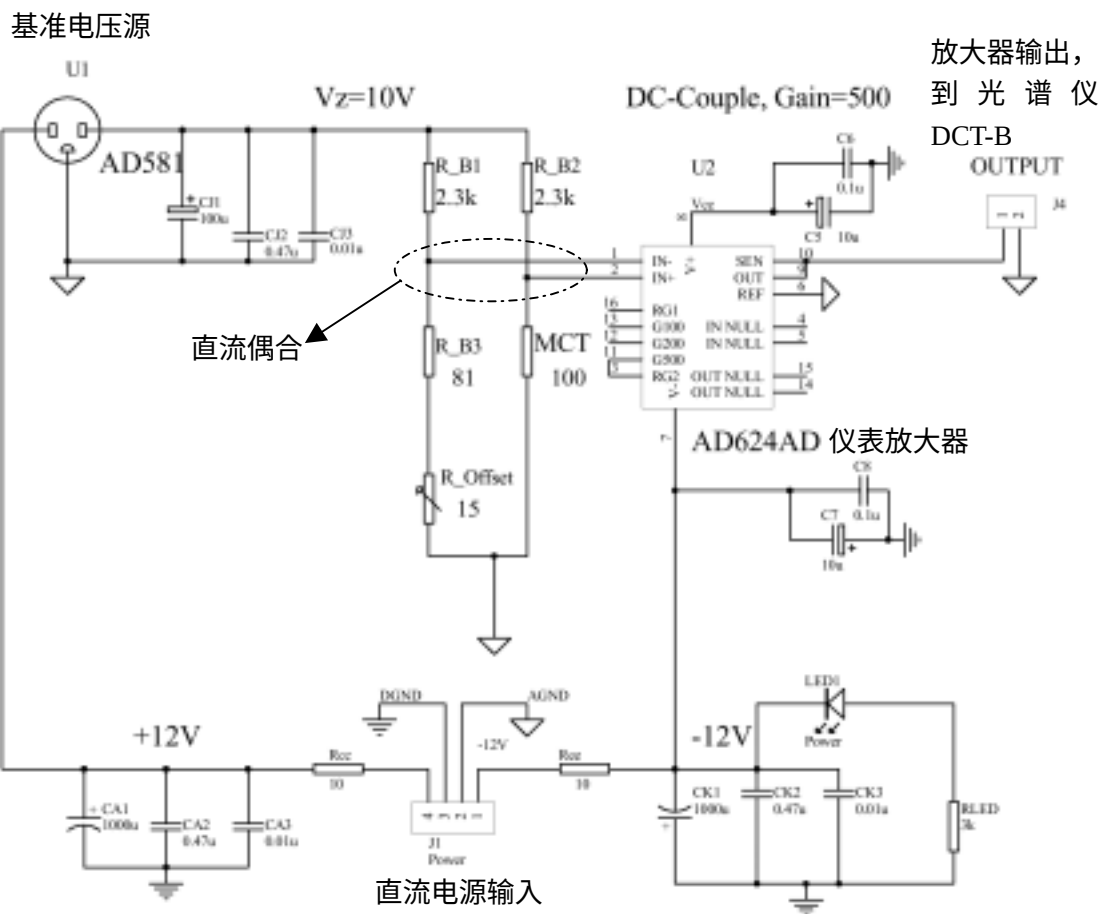
The studies include: (1) the dynamic processes of site conversion between bridge bonded CO (CO_B) and linear bonded CO (CO_L) on a nanostructured Pt microelectrode. Based on the determination of intermediate CO species in the site conversion processes and the acquisition of quantitative data of concerning the kinetics, a model of site conversion of adsorbed CO was suggested; (2) A novel spectroelectrochemical flow cell and a microelectrode possessing fast

mass transfer were specially designed and fabricated, which allow irreversible electrochemical reactions to be studied by SSTR-MFTIRS. It has illustrated that the irreversible oxidation of CO adsorbed on nanostructured Pt microelectrode occurred according a nucleation and growth mechanism; (3) The potential induced orientation conversion of SCN^- adsorbed on nanostructured Pt microelectrode was also investigated by using the SSTR-MFTIRS. It was found that the conversion rate from S-bonded SCN^- to N-bonded SCN^- is considerably slower than that of the reverse reaction.

Through a home-developed software to realize the synchronization between 263A potentiostat (EG&G) and FTIR spectrometer, we have developed an electrochemical *in situ* rapid-scan time-resolved microscope FTIR reflection spectroscopy (RSTR-FTIRS), by which the collection of infrared spectra with an interval 2.6mV and the acquisition of cyclic voltammograms at a scan rate as large as 200mVs^{-1} can be done simultaneously. By using the RSTR-FTIRS, new information on the kinetics of methanol electrocatalytic oxidation in alkaline media was obtained.

The establishment of the two types of electrochemical *in situ* fast time-resolved microscope FTIR reflection spectroscopy have progressed substantially the technique of electrochemical *in situ* external reflection infrared spectroscopy. The results concerning surface dynamic processes and kinetics obtaining in the present study have thrown a light in understanding at the molecular level the principle of electrode kinetics, and to develop the theory of electrocatalysis and relevant disciplines.

Key Words: *in situ* FTIRS; time-resolved; reaction kinetics



Appendix 2. Circuit of DC-coupled MCT amplifier

第一章 绪论

§ 1-1 概述

电化学作为物理化学的一个分支，主要研究两相之间的界面结构和电荷传递过程^[1]，广泛应用于化工（如氯碱工业，电有机合成^[2]）、电化学能源，材料，环境等领域。电化学动力学研究主要是从 20 世纪四十年代开始，A. N. Frumkin 学派抓住电极和溶液净化对电极反应动力学数据重现性有重大影响这一关键性问题，从实验技术上开辟了新局面，提出迟缓放电理论，使得电极过程动力学逐渐成为电化学科学的主要发展方向。研究电极过程动力学的主要目的在于探索影响电极反应速度的基本因素，从而可能有效地按照我们的主观愿望去影响电极反应进行的方向与程度。传统电化学研究方法主要通过电信号作为激励和检测手段，通过电流、电压和电荷的测量获得电极|电解质溶液界面结构、电化学反应机理和动力学性质等信息。虽然这些方法具有高灵敏度的优点，如可以检测千分之一的单层吸附，但都存在着一个明显局限性：不具有分子表征能力，对于复杂反应，仅能提供各种微观信息的平均总和，难以准确鉴别电化学反应过程中的各种反应物，中间物和产物，并提出可靠的反应机理。20 世纪 60 年初开始发展的原位光谱电化学技术，将光谱技术与电化学方法相结合，能在电化学反应进行的同时对电极|电解质溶液界面过程进行原位光谱检测，从而提供分子水平上的信息，使得电化学研究从宏观深入到微观，从唯象，统计平均提升到分子水平^[3-8]。随着仪器性能的提高，原位光谱测量也逐渐地从稳态测量向暂态（时间分辨）测量发展。快速时间分辨光谱能够检测双电层动态过程，短寿命中间体，直接测量复杂电极反应的基元反应动力学，揭示电化学反应机理，从而实现在分子水平上研究电极反应动力学^[4, 6, 9]。

§ 1-2 传统电化学的动力学研究方法

电化学反应一般由反应物液相传质、前置表面转化、电荷转移、后置表

面转化，产物脱附扩散等串连步骤组成。总反应速率由其中最慢的一步（速率决定步骤）决定。传统电化学暂态方法主要以电位、电流为激励信号，通过检测相应的电流、电压，电量等暂态响应信号而获得电极反应的动力学参数^[10, 11]。虽然这些方法是基于体系驰豫响应宏观平均信号的分析，解释是唯象的，但是它们具有很高的精度和灵敏度，在研究电化学过程的机理和反应动力学中发挥了重大作用，现代各种谱学电化学暂态技术都是这些传统暂态方法与光谱技术的结合。传统电极反应动力学参数测量方法主要包括塔菲尔（Tafel）曲线，电位/电流阶跃、循环伏安、电化学阻抗谱(EIS)等。

Tafel 曲线是求解电极反应动力学参数的经典方法，它适合于传荷步骤是速率决定步骤（电化学控制）的电化学反应。Tafel 经验公式为：

$$\eta = a + b \lg j \quad 1-(1)$$

$$\text{其中 } a = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg j^0, \quad b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}。$$

通过测量 Tafel 图（稳态极化曲线）的截距和斜率(a, b)，可以求得交换电流密度 j^0 和传递系数 α ，从而求得电极反应速率常数 K。由于浓差极化影响，该方法只能测量慢速反应，K 一般小于 $10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。若使用旋转圆盘电极，提高传质速度，再利用直线外推到转速无穷大 ($\omega^{-1/2} \rightarrow 0$)，K 的上限可达 $0.1 \sim 1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

电位阶跃(计时电流)法是最常见的电化学动力学研究方法。对于无表面转化步骤的反应，电位阶跃后，极化电流随时间的变化有如下一般形式：

$$I_t = I_\eta^* \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2}) \quad 1-(2)$$

$$\lambda = \frac{K_k^*}{D_O^{1/2}} + \frac{K_a^*}{D_R^{1/2}} ; I_\eta^* \text{ 为无浓差极化, 过电位为 } \eta \text{ 时电流。当 } t \rightarrow 0 \text{ 时, 上}$$

式简化为 $I_t = I_\eta^* (1 - \frac{2\lambda}{\pi^{1/2}} t^{1/2})$ ，即通过外推方法，克服浓差极化，求得 I_η^* ，再通过改变过电位可求得动力学参数，K 的上限也约为 $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。显然该方法主要利用初始阶段数据（电化学控制区），它很容易受到双层电容充放电的影

响。孙世刚等^[12-15]提出一种积分变换方法，并编制了相应的数据解析计算机程序，可利用电化学和扩散混合控制区的数据，求解动力学参数，成功地研究了甲酸在 Pt 单晶电极上氧化的动力学。

EIS 是在平衡电位附近，以小振幅的正弦波电位为扰动信号的电化学频域测量方法。不同反应速度的子过程的阻抗谱出现在不同频率域，所以从 EIS 图上很容易判断总的电化学过程包含几个子过程，并依据相应于各子过程的阻抗谱的特征，进行等效电路分析，得到子过程的动力学参数^[16]。EIS 广泛应用于金属腐蚀^[17-19]，电池电极材料^[20-22]等研究。

中间物的检测对反应机理的确定至关重要。传统电化学一般使用旋转盘环电极 (RRDE)，快速扫描循环伏安^[23]，程序电位阶跃^[24]等方法。

在电化学体系中，未补偿溶液电阻欧姆降、双层电容充放电（二者综合结果体现为电极时间常数 $\tau = R_u \cdot C_d$ ， R_u 为溶液未补偿电阻， C_d 为双层电容）对循环伏安、电位阶跃等暂态测量方法造成不利的影响，限制了电极反应速率常数的测量上限。采用微电极能够非常有效地减小这些不利因素的影响。实际测量中，工作电极的面积一般远小于辅助电极面积，溶液电阻集中在工作电极附近溶液中，它约与电极直径 d 成反比， $R_u \approx \frac{\rho}{2d}$ ^[25, 26]，而电流、 C_d 正比于 d^2 ，因此欧姆降($i \cdot R_u$)、时间常数 τ 正比于 d ^[23, 25]，采用微电极能够显著减小电极时间常数，提高速率常数的测量上限。另外一些途径是采用电流正反馈（循环伏安）^[27]或者双脉冲电位阶跃，本质上都是提高信号电压，对欧姆降进行补偿，加快双层电容充放电速度。

§ 1-3 原位光谱电化学的动力学研究方法

紫外—可见 (UV-Vis)，红外(IR)，拉曼(Raman)，和频发生(SFG)和二次谐波(SHG)等是光谱电化学中常见几种光谱技术。前四种光谱的跃迁机制图如图 1-1 所示，其中 IR，Raman，SFG 都是研究分子振动光谱。由于 Raman，SFG 和 SHG 信号强度较弱，需要使用激光作为入射光源。

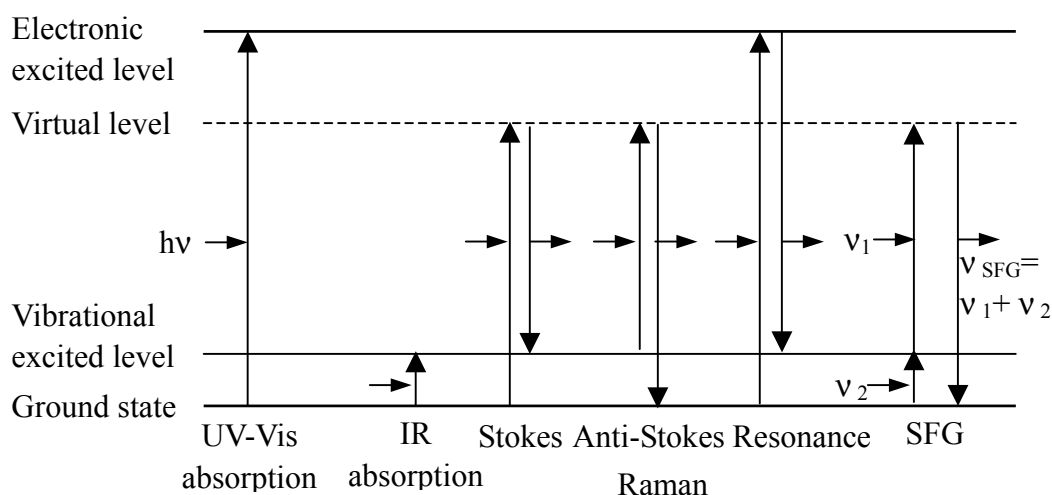


Fig. 1-1 Transition processes of UV-Vis, IR, Raman and SFG.

电化学时间分辨光谱测量通常是先给研究体系一个激励信号，然后快速采集光谱信号随时间的变化过程，获得各物种的暂态信息。激励信号主要分两类^[28, 29]：一类是脉冲激光辐射，即泵浦—探测（Pump-Probe）方式，它要求电位恒定，先用一束窄脉冲激光激励研究体系，延迟一定时间，再用另一束激光进行探测，这种方法的时间分辨率只由脉冲激光宽度和延迟时间精度决定，不受检测器响应限制，一般可达 $\text{ps} \sim \text{fs}$ ^[30]。得到的信息主要反映了光、热诱导电子传递，振动态弛豫、以及各种活化态和激发态的暂态弛豫等过程^[31]。Pump-Probe 方式是超快速时间分辨光谱的通用技术，可用于紫外-可见光谱^[32, 33]、红外^[34]、拉曼^[35]和非线性光学^[30]等光谱；另一类是采用电化学手段触发，最常见的方式是电位阶跃和电位扫描，它们的区别在于：电位阶跃所反映的暂态信息完全是由时间变化引起的，很容易求得动力学参数，而电位扫描方式，光谱采集过程中，电极电位和时间同时变化，光谱反映的是二者信息之和，求解动力学参数复杂。在电化学时间分辨光谱研究中，人们更倾向于采用电化学方式触发，与 Pump-Probe 方式相比，虽然时间分辨率较低，但它更能提供更多的电化学固|液界面动态信息。

对于电化学触发方式，最高有效光谱时间分辨率除了受光谱仪限制外，

还受电化学体系自身响应速度的影响。暂态实验必然涉及电极界面结构的弛豫,表现为界面双电层的充放电过程,在这段时间内,电位是逐渐接近设定值,因此它限制了电化学暂态光谱时间分辨率的上限。当使用微米尺度的超微电极时,该上限可达纳秒级^[4, 23]。另外一点值得注意的是恒电位仪的暂态响应,上升时间一般在 μs 级,如 EG&G 公司的 263A 恒电位仪,上升时间 $\sim 1.25\mu\text{s}$ (负载 $10\text{k}\Omega$, 电流灵敏度 $100\mu\text{A}$)。

§ 1-3-1 紫外—可见光谱

UV-Vis 光谱分为吸收光谱、发射光谱和荧光光谱。吸收光谱是指光子与分子(离子)作用后,电子选择性吸收某些频率的能量,从基态跃迁至激发态所给出的光谱,反映的是电子能级信息。J. Feinleib 于 1966 年首次观察到 NaCl 溶液中金和银电极表面的电反射效应^[36],奠定了电化学原位 UV-Vis 反射光谱的基础。

电化学原位 UV-Vis 光谱的时间分辨率主要受光学多道分析仪 (OMA) 采集一条完整谱线所需要的最小时间的限制,它包括各像元的读数和复位时间,现有研究光谱的时间分辨率一般在 $5\sim 25\text{ms}$ ^[37-39]。对于可逆电化学体系,林仲华研究组^[29, 40]提出一种连续双电位阶跃时间分辨 UV-Vis 光谱法:每次电位阶跃触发反应后,仅采集某个时刻的光谱,反应重复进行,采样点位置逐渐往后推移。OMA 处于门控方式,由于时间分辨率不受各像元读数和复位时间的影响而得到显著提高。主要受到恒电位仪响应时间限制,最高时间分辨率可达 $3\mu\text{s}$ 。另外一种时间分辨测量方法是固定波长,测量吸光度暂态过程,如 Robinson 等^[41, 42]率先使用微电极,时间分辨率可达微秒级,研究了 O-联茴香胺的氧化动力学。

当前 UV-Vis 时间分辨光谱主要用于导电聚合物^[43-45],生物分子氧化还原^[46-49],界面电子传输^[37, 50, 51]等暂态过程。

§ 1-3-2 拉曼光谱

拉曼光谱 (Raman) 是双光子过程,采用激光把电子激发到一个

虚态，再辐射出一个光子后返回基态，散射光与入射光的频移反映了振动能级信息，拉曼光谱的选率是振动引起极化率变化。拉曼光谱技术的主要缺点是检测灵敏度很低，一般需要较长的积分时间，这对研究时间分辨光谱非常不利。正常Raman信号太微弱，无法使用常规谱仪检测，电化学研究中一般都要利用表面增强拉曼散射（SERS）^[52]或者共振拉曼散射（RRS）才能得到原位Raman光谱。

研究时间分辨Raman光谱一般需要配备电耦合器件（CCD）或者自扫描光敏二极管阵列（SPDA）为探测器的光多道分析仪。非门控CCD时间分辨率较低，一般为秒级^[53, 54]；若采用价格高昂的门控ICCD检测器，最高分辨率可达ns级^[55]。采用电位阶跃激励和时间分辨SERS相结合的办法，不同实验室，时间分辨率一般在100 μ s~10ms^[56-59]。如Birke等利用门控光敏二极管阵列，得到100 μ s时间分辨的SERS光谱，研究了4-吡啶基甲醛，2-羟甲基吡啶的吸附和电化学还原过程^[58]。陈捷光等利用分区间录谱方法，使用非门控CCD，得到5ms时间分辨率的SERS光谱，研究了Ag电极上吸附态SCN⁻的Raman峰位变化过程^[56]。Birke研究组^[55, 60]还使用Pump-Probe方法和门控ICCD检测器，得到了75ns时间分辨率SERS谱，研究了黄素单核苷酸在Ag电极上的光诱导电荷传输过程。快速时间分辨Raman光谱，由于谱图积分时间很短，信噪比很差，一般需要重复测量，利用叠加谱图来提高信噪比，这限制它只能研究可逆体系^[60, 61]。

Tian 等^[62, 63]开展了电位平均 Raman 光谱，基本原理是对电极施加一个连续的方波电位调制，谱图包含两个电位下的所有平均信息，通过解析可分别得到两个电位下的谱图，时间分辨值不依赖谱仪 CCD 检测器的响应时间，仅与电化学自身响应有关。选择合适的调制电位和一系列调制频率，则可以获得时间分辨光谱。利用该方法，可以使用非门控的，时间分辨率仅为 0.5s 的 CCD 检测器得到微秒级分辨率的 SERS 谱^[64, 65]。

当前时间分辨 Raman 光谱主要应用于短寿命中间体检测^[57]，吸附取向^{[66,}

^{67]}, 异相电子传输^[68, 69], 氧化膜结构^[53, 70], 电池电极材料^[71, 72]等电化学领域中界面动力学的研究。

§ 1-3-3 非线性光学技术

近年来非线性光学方法如二次谐波发生(Second Harmonic Generation, SHG)^[73], 和频 (Sum Frequency Generation, SFG)^[74]、差频(Difference Frequency Generation, DFG)^[75]等, 逐渐应用于电化学动力学研究。这些技术的最显著特征是特殊的表面选择性: 由于非线性光谱在具有中心对称的介质中是禁阻的, 而两相界面不存在对称中心, 因此它们在研究电化学界面时可以避免溶液物种和电极基底的干扰, 不需要电位调制技术, 就可以直接获得单个电位下的界面信息^[75]。非线性光学技术还弥补了红外光谱在析氢电位研究的困难。这些方法的缺点是都需要使用价格昂贵的高亮度脉冲激光器或同步辐射光源。

SFG 反映分子振动信息, 通过改变红外激光的频率可以得到振动光谱。由于要使用红外激光, 与红外光谱相似, 电化学原位 SFG 也需要使用薄层电解池^[76], 同样具有表面选率。另外还可以通过改变入射可见激光偏振态(s, p)与和频光偏振检测方式(s, p), 研究吸附态物种的取向。SFG 信号较弱, 需要平均多个激光脉冲, 另外还要逐点采集光谱数据, 因此采谱需要较长的时间(如几十秒^[76]), 当前 SFG 在电化学中主要应用于稳态测量^[74]。Tadjeddine 研究组^[77, 78]等使用 Pump-Probe 时间分辨 SFG 研究了 Pt(100)和 Pt(111)电极表面吸附态 CO 的伸缩振动弛豫, 发现其半衰期约 1.5ps, 与电极电位关系不大。

SHG 是电化学中运用得最广泛的非线性光学方法^[4], 它的旋转各向异性可以测定分子在表面的吸附结构^[79]。Scherson 研究组^[80]建立了时间分辨率可达亚微秒级的电化学原位 SHG, 但由于信噪比很差, 电极反应重复触发测量了 50 万次。利用该测量技术他们研究了酸性介质中 CO 在 Pt(111)电极上 $(2 \times 2)\sqrt{19} \times \sqrt{19} R23.4^\circ$ -13CO 的吸附结构相变的动力学^[81], 时间分

分辨率为 $40\mu\text{s}$ ，正反应较慢，时间常数为 0.19s ；逆反应很快，先是一个快速过程 ($<40\mu\text{s}$)，然后伴随一个缓慢过程 ($\tau=0.1\text{s}$)，正、逆反应的速率差别归因于 CO 的氧化和再吸附过程。此外他们还研究了不同过电位下 CO 的氧化过程^[73]，发现符合成核—成长动力学。另外时间分辨 SHG 还被广泛地应用到有机小分子氧化^[82]、表面原子重构^[83]、氧化膜形成^[83]、欠电位沉积^[84]、共吸附^[85]、金属溶解^[86]、半导体电极^[87-89]等暂态过程研究。

§ 1-3-4 红外光谱

红外光可分为近红外 ($0.75\sim 2.5\mu\text{m}$)、中红外 ($2.5\sim 25\mu\text{m}$) 和远红外 ($25\sim 1000\mu\text{m}$) 三个区。绝大多数分子的振动频率落在中红外区，而气相分子的转动频率、吸附分子与基底的表面成键的振动频率 (如 $\nu_{\text{Pt-C}}$) 则处于远红外区。红外振动光谱的选率是动态偶极矩 ($\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_k}$) 不为零的振动才有红外

活性。

§ 1-3-4-1 红外光谱仪

依据光源和检测方法，红外光谱仪可分为以下几个类型的：色散型、激光红外和 FTIR 光谱仪。色散型光谱仪利用棱镜或者光栅对复色红外光进行分光。激光红外光谱仪一般使用可调谐的红外激光二极管或者染料红外激光作为光源，它可以覆盖中红外区^[90-92]。红外激光的优点是强度大，方向性好，分辨率高，若使用脉冲宽度只有几 ns 红外激光，很适合作为超快速时间分辨 (Pump-Probe) 光谱研究^[90, 93]。色散型和激光红外光谱仪都是通过逐步改变红外光波长测量光谱的。傅立叶变换红外(FTIR)光谱仪，是随着计算机技术进步和快速变换傅立叶算法 (FFT) 的发展才得以实现^[94]。它采用迈克尔逊干涉仪 (有时也用 Mach-Zehnder 型干涉仪)，根据定镜和动镜的光程差对所有频率的红外光进行调制，调制后的干涉光经过样品吸收后进入检测器，经过电子线路放大采样后，得到干涉图，最后再经计算机傅立叶变换后得到单光束红外光谱。它的优点非常明显：光通量大 (不用分光而损失能量)，

所有频率同时测量,光谱范围宽,分辨率高,采谱速度快(常规扫描采集 1scan 只需几百 ms),信噪比也很好。

在测量快速时间分辨红外光谱时,检测器的响应(包括探头材料和放大电路)和模数转换器(ADC)的转换速度对光谱时间分辨率的影响很大,有时成为限制时间分辨率的决定因素。热释电型检测器,如 TGS(triglycine sulfate),响应很慢,噪音也较大,一般不适于快速时间分辨测量;光伏或者光导型检测器,如 InSb、MCT (mercury cadmium telluride) 响应很快,噪音也低,很适合用于时间分辨检测。尤其是光伏型 MCT 检测器,时间响应可达 100MHz,如 Kolmar Technologies 公司 KV104 系列的 MCT 检测器;量子阱红外光电检测材料(QWIPs, quantum-well infrared photodetectors),如 GaAs/AlGaAs-QWIPs^[95],响应更快,带宽能够达到 82GHz^[96, 97],可望用于超快速时间分辨红外检测。除了探头材料,检测器的最终响应还受到前置放大器电子线路上升时间的影响,它一般只能达到 1~10ns。另外高速 MCT 检测器一般同时设有直流(DC)和交流(AC)两种耦合输出,DC 耦合响应从直流到约 20MHz,AC 耦合响应会更快一些(50~100MHz),但它的低频截止频率较高,一般约 1kHz。当采集变化速度较慢(~ms)的光谱时,只能使用 DC 耦合输出。

ADC 的转换速度决定了光谱时间分辨率的上限。对于 FTIR 光谱仪,光程差为零时的信号强度(中心猝发)为边带信号的几百~上千倍,虽然光谱仪对它进行处理(如降低中心猝发时的增益),但仍然会牺牲 ADC 大部分动态范围,因此它对 ADC 的转化精度要求很高。而 ADC 的分辨率与转换速率是相互矛盾,分辨率越高,转换速度就越慢。因此对于慢速采样,ADC 精度常在 16bit 以上,但在快速时间分辨光谱采样中基本都在 16bit 以下。如 Nexus870 (Nicolet) FTIR 光谱仪,常规扫描采用 20bit 的 ADC,快速扫描和步进扫描则使用转化速率 100k 的 16bit 的 ADC (内置数据采集系统)。更高的时间分辨率可以使用高速数字存储示波器,它可以达到 ns、亚 ns 级的

分辨率。如 Letendre 等^[98]使用 8bit, 2GHz 的数字存储示波器, 采集激光泵浦 NO₂ 的步进扫描时间分辨红外光谱。理论最高时间分辨率为 500ps, 但受到检测器上升时间影响, 实际分辨率为 3.5ns。

由于红外光波长较大 (2.5~25μm), 再考虑到衍射效应, 很难聚焦成很小的光斑 (如几μm)。若非使用近场红外检测, 电极直径一般要在几十μm 以上, 否则信噪比会很差。此时双层电容充放电会显著延缓界面电场的建立速度, 尤其是使用薄层电解池, 这使得电化学原位时间分辨红外光谱的有效时间分辨率大为降低, 一般只能达到几十μs^[99], 亚微秒级时间分辨率的光谱还未见报道。通常检测器的响应 (如 MCT) 和 ADC 转化速率对光谱时间分辨率影响不是太大, 噪音和检测灵敏度是更值得考虑的因素。

§ 1-3-4-2 电化学原位红外反射光谱

由于绝大部分固体电极 (如金属) 不透红外光, 必须采用反射方式。对于金属电极来说, s 偏振光的表面电场强度始终为零, p 偏振光的表面电场在垂直表面方向上不为零, 这导致红外反射光谱特有的表面选律^[100]: 即仅当吸附分子振动偶极矩变化在电极表面法线方向上的分量不为零时, 才能发生红外吸收。表面选律在判断吸附物种的取向时具有重要价值。

电化学原位红外反射光谱在 20 世纪 80 年代初由 Bewick 等人^[101, 102]发明, 利用红外光谱的指纹特征和反射光谱特有的表面选律, 可以检测电极表面吸附物种性质及其取向和成键方式。二十多年来在电化学各个领域的基础理论和应用研究中发挥了重要作用, 为电化学科学从统计平均的唯象研究到分子水平作出了重要贡献^[9, 103]。

红外光谱用于固/液界面电化学过程的原位检测主要有三个障碍:

- (1) 固/液界面的溶剂分子 (如水) 对红外光的大量吸收, 使其能量严重衰减;
- (2) 表面吸附物种量少, 满单层吸附仅为 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, 红外信号很微弱;
- (3) 由于固体电极经常不透红外光, 必须采用反射方式, 从而导致红外能量进一步损失。

为了克服这些不利因素，主要采取了三种措施：

(1) 采用薄层电解池，减少溶剂分子对红外光的吸收。

(2) 采用微弱信号检测技术(如锁定放大器)或者谱图叠加平均方法来提高检测灵敏度和谱图信噪比。

(3) 使用电位调制或者偏振调制，结果光谱采用差谱方式，消除电极/窗片薄层中溶剂分子和环境气氛等背景红外吸收的影响。电位调制主要分为电化学调制红外光谱(EMIRS)^[104]，差示归一化界面傅立叶变化红外光谱(SNIFTIRS)^[105, 106]和单次电位改变红外光谱(SPAFTIRS)^[107]。EMIRS 方式，使用色散型红外光谱仪，红外光频率缓慢改变，同时给工作电极加一低频方波电位 ($E_1 \sim E_2$)，再利用锁相放大器检测红外信号，该方法的灵敏度较高， $\Delta R/R$ 检测下限可达 $\sim 10^{-6}$ 。SNIFTIRS 方式，使用 FTIR 光谱仪，电位在 E_1 和 E_2 之间往复阶跃 M 次，每次停留时间都采集 n 张单光束光谱，最后把相同电位下的 $n \times M$ 张光谱叠加， E_1 与 E_2 的光谱差减归一化。SNIFTIRS 方式要求体系必须可逆，它的好处是既提高信噪比，又避免单个电位停留太长时间导致体系(薄层组分，电极状态)变化和背景漂移(水气， CO_2 等)的影响。SPAFTIRS 电位是一次性地从 E_1 阶跃到 E_2 ，因此可以研究不可逆反应体系。

单次电位阶跃常用于时间分辨光谱测量，一般是先停留在 E_1 采集参考光谱 $R(E_1)$ ，然后阶跃到 E_2 采集一系列不同时刻的研究光谱 $R(E_2, t_i)$ ，最后再差减归一化 $[R(E_2, t_i) - R(E_1)]/R(E_1)$ 得到结果光谱。由于电化学红外信号较弱，有时需要以牺牲时间分辨率为代价，在 E_2 下叠加光谱以提高信噪比。但对于可重复进行的反应体系，可以多次测量时间分辨光谱，最后再把反应时间相同的光谱叠加，这样既能提高信噪比，又保证较高的时间分辨率^[108]。

偏振调制是根据红外反射光谱的表面选率^[100]，吸附态物种仅对 p 偏振光有吸收，对 s 偏振光不吸收，使用光弹性调制器或机械调制器调制入射光的 p 、 s 分量，结合锁定放大器检测，得到归一化的光谱 $(I_p - I_s)/(I_p + I_s)$ ^[109]，

^{110]}，其特点是可以获得单一电位下的光谱。

§ 1-3-4-3 电化学原位时间分辨红外光谱技术

电化学原位时间分辨红外反射光谱能够实现跟踪反应历程，检测短寿命中间体，揭示分子水平上的电极过程反应动力学，近十年来，已得到很大的发展。由于光谱仪性能的提高，光谱时间分辨率已由最初的秒级提高到 $100\mu\text{s}$ 左右^[99]。

§ 1-3-4-3-1 薄层和 ATR 红外电解池的性能比较

快速时间分辨红外光谱，如步进扫描时间分辨 FTIR 光谱 (SSTR-FTIRS)，其时间分辨率可达 ns 级^[111, 112]，因此电化学原位快速时间分辨红外光谱有效的时间分辨率经常取决于电化学体系的响应速度，它又与电解池、电极结构密切相关。电化学原位红外光谱主要使用薄层电解池和衰减全反射 (ATR) 电解池，二者结构特点如图 1-2 所示，表 1-1 和表 1-2 是它们的性能比较。

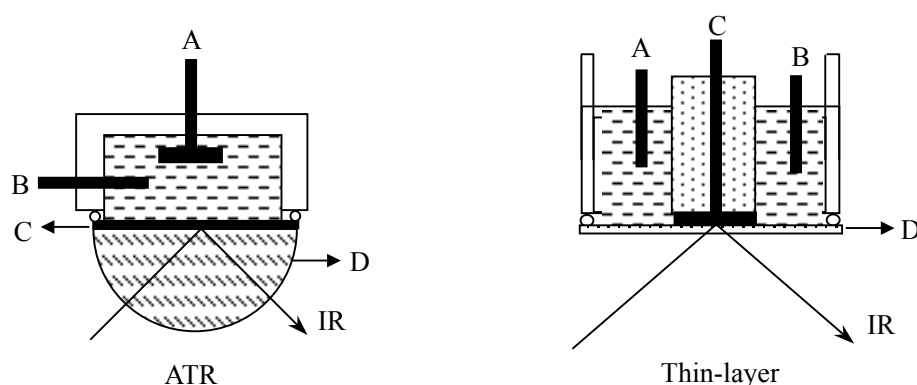


Fig. 1-2 Schemes of ATR and thin-layer cells. A: counter electrode; B: reference electrode; C: working electrode; D: IR window.

ATR 电解池^[113, 114]设计是基于 Kretschmann 内反射方式^[115]，它采用高折射率的红外窗片 (Ge, Si, ZnSe 等)，利用蒸镀或者化学镀在窗片上一层厚度为几十纳米金属薄膜作为工作电极。红外光经过窗片后，在金属薄膜和窗片界面发生全反射，但红外光的隐失波仍通过金属薄膜到达溶液界面并按指数衰减。ATR 就是利用吸附物种对隐失波的吸收进行检测。隐失波的探测深

表 1-1 薄层和 ATR 方式电解池的电化学性能比较*

性能 电解池	电位响应速度	传质速度	电流密度分布
薄层	溶液电阻大，电极时间常数约几十 ms， 电位响应慢	要形成薄层溶液，传质阻力大，薄 层溶液物种很容易耗尽 ^[148]	不均匀，边缘 大，中心小
ATR	溶液电阻小，电极时间常数约 100～ 300μs，电位响应快	不用薄层溶液，传质阻力小	较均匀

*相对于常规 mm 级尺寸的电极

表 1-2 薄层和 ATR 方式电解池的红外性能比较

性能 电解池	电极	检测物种	应用范围
薄层	金属、非金属、半导体； 光滑（如单晶）、粗糙表面； 体相、薄膜材料	溶液相和吸附态	很广，能适应绝大多数固体电极
ATR	金属薄膜、某些半导体	主要是吸附态	较窄，受电极类型限制

度 (d_{sp}) 与红外波长, 材料折射率和入射角有关, 实际测量中一般为几十纳米^[116, 117]。显然ATR方式红外光不用经过溶液, 隐失波作用距离又很短, 因此溶剂吸收影响不大, 但同时决定它一般只能检测吸附态物种^[118, 119]。

ATR方式的电解池的电化学性能与常规电解池相似, 溶液电阻和传质阻力都较小, 电极的时间常数约 $100\sim 300\mu s$ ^[120-122], 电流密度分布也比较均匀, 很适合于快速电极过程动力学研究^[122, 123]。表面增强红外 (SEIRAS)^[124]是ATR方式电解池测量时间分辨红外光谱另一个很有利的因素^[125], 它是由电极表面薄膜特殊的纳米结构产生的^[124, 126]。据Osawa等^[99, 124]报道, ATR-SEIRAS的检测灵敏度比薄层电解池的反射红外高10倍以上。最近他们小组发现化学镀的Pt薄膜, 增强效果非常显著, 吸附态的CO红外吸光度高达0.30, 不用叠加平均光谱, 就能得到很好的信噪比^[127]。这种显著的表面增强效应也存在于化学镀的Ag薄膜上^[121]。由于光谱信噪比正比于谱图叠加数量的平方根

($S/N \propto \sqrt{N_{av}}$), 若有增强吸收就不必叠加平均太多光谱, 因而可以显著提高光谱的时间分辨率或者节省测量时间。

ATR方式电解池有几个缺点: 1) 电极种类很有限, 一般只能是一些金属、合金的蒸镀或者化学镀的薄膜, 以及一些可透过红外光的半导体体相材料, 如Si^[128]。电极适应性较窄是ATR电解池最大的缺点; 2) 隐失波强度、探测深度除了受入射角影响外, 还与红外光波长有关, 波长越短, 隐失波衰减程度加快, 导致定量分析各物质相互关系时较复杂。

薄层电解池的特点是工作电极与红外窗片尽可能平行靠近, 二者间隔 $1\sim 10\mu m$ 的薄层溶液, 红外光采用外反射方式, 两次通过窗片和溶液。由于液层很薄, 溶剂吸收不太严重, 还有足够能量的红外光可供检测。薄层电解池的不足之处是电极对电位响应速度慢, 传质阻力大, 电流密度分布不均等, 因此不适合于时间分辨红外光谱测量^[122, 123]。但这些不利因素可以采取一些措施加以克服。电极响应慢可通过减小电极面积来提高^[129]。传质阻力大可以通过

设计气体红外电极池^[130]和各种形式的流动体系薄层电解池来解决^[131-133]。另外Roe等^[134]设计了一种构思巧妙的薄层电解池，它有点类似于ATR方式，在红外窗片镀一层不太影响红外透射率的 $\sim 5\text{nm}$ 的金膜或者导电性的掺杂 SnO_2 ，但它却是作为辅助电极。当工作电极与辅助电极形成薄层时，与常规薄层电解池相反，薄层厚度越薄，溶液电阻和电极时间常数越小， τ 可减小至 $1\sim 100\mu\text{s}$ ，并且电极的电流密度分布也较均匀。传质阻力通过流动池来克服。这种设计基本克服了薄层电极池的三个主要缺陷，但它的一个明显缺点是红外光同时经过辅助电极和工作电极，结果光谱是二者信息之和，不利于谱图指认和分析。

薄层电解池一个突出的优点是电极适应性非常广，绝大部分固体电极都可以应用，因此它成为电化学原位红外中应用最广泛的电解池^[9]。

§ 1-3-4-3-2 各种电化学原位时间分辨红外光谱技术

1) 基于色散型红外光谱仪的电化学原位时间分辨红外光谱方法

色散型红外光谱仪主要有两种时间分辨测量方法：(1) 固定波长，测量电化学反应过程中的暂态红外强度；(2) 对于可逆的电化学反应，可以在第一种方法的基础上，再逐步改变波长，最后重排成时间分辨光谱。色散型光谱仪比较适合在窄波段内采集时间分辨光谱。宽波段采谱很费时，并且各个波长的光谱信号不是同时采集的，因此对研究体系的漂移很敏感。一个很有利的因素是理论最高时间分辨率仅受检测器响应速度和ADC转化周期的影响，因此很容易达到 μs 级以上的分辨率。但由于电化学红外光谱信号较弱，通常需要多次录谱叠加平均，实际时间分辨率会降低一些。

Ito研究组使用色散型红外光谱仪，测量了 $\text{Pt}(100)$ 电极上，线式吸附态 CO 和桥式 CO 的电位诱导转化过程，光谱的时间分辨率为 16ms ^[135]；对于这个转化过程，他们还使用电位调制频率高达 440Hz 的EMIRAS，发现当电位调制频率高于 50Hz 后，在高波数位置会出现新的 CO_L 和 CO_B 谱峰，并把这两个物种

归结为CO吸附态转化时的中间产物^[136]。另外还研究了酸性溶液中CO在Pt(100)和Pt(11 1 1)电极表面的迁移过程，时间分辨率为10ms，观察到转化过程的中间体—不对称桥式吸附态CO^[137]。他们还建立时间分辨偏振调制红外反射方法（PM-IRRAS），研究了Pt电极上甲醇解理吸附产物CO在电位阶跃中的时间分辨过程，时间分辨率可达1ms^[138]。

2) FTIR 红外光谱仪的电化学原位时间分辨方法

Smith 等^[139]综述了几种 FTIR 光谱仪的时间分辨技术，主要包括常规线性扫描，快速扫描，超快速扫描，频闪采样，异步采样，步进扫描等，各自特点如表 1-3 所示。这些技术在电化学研究中的应用情况如下：

A. 常规线性扫描时间分辨 FTIR 光谱

FTIR光谱仪，在常规线性扫描模式下，采集一张光谱就需要几百ms，即使不需要光谱叠加，也只能研究反应时间为几秒的电化学过程。但该方法仅利用FTIR光谱仪的基本功能，不需要其它附件，因此仍在电化学中得到广泛的应用，尤其是实时监测一些较慢的电化学过程，如金属腐蚀^[140-142]、电沉积^[143]，半导体刻蚀，氧化过程^[144-147]。

Leung^[149]等利用常规线性扫描时间分辨FTIR红外光谱（LSTR-FTIRS）研究了吸附态CO在Pt(111)电极上的氧化过程，每张光谱叠加10scans，时间分辨率为7s，发现与固气表面不同，在整个覆盖度范围内（氧化过程），电化学环境中CO的红外谱峰强度都与覆盖度成正比；Lin等^[150, 151]使用LSTR-FTIRS研究CO在Ru(0001)电极上的氧化过程；孙世刚研究组使用LSTR-FTIRS研究了异丙醇^[152, 153]，1,3丁二醇^[154]，甲酸^[24, 155]等有机小分子在Pt多晶和单晶电极上的氧化动力学，根据氧化产物（CO₂，丙酮等）的红外谱峰强度变化速率确定各电极的电催化活性。

B. 快速扫描时间分辨 FTIR 光谱

快速扫描时间分辨FTIR红外光谱（RSTR-FTIRS），是利用干涉仪动镜快

速扫描来提高时间分辨率。由于受到动镜惯性和机械噪音的影响, 现有FTIR 红外光谱仪最快的时间分辨率也只能达到10ms (16cm^{-1})^[139], 可以用于反应时间100ms以上的电化学反应动力学研究。相对其它快速时间分辨红外技术, RSTR-FTIRS的一个突出优点是可以研究不可逆体系。

Yaniger等^[156]使用RSTR-FTIRS和ATR电解池研究了N-甲基吡咯, 萘的不可逆氧化, N-甲基吡咯的电聚合和聚吡咯的氧化掺杂过程。Osawa^[122]使用ATR 电解池, 利用纳米Ag膜的表面增强效应, 不需要光谱叠加就可以得到很好的信噪比, 使用快速扫描, 研究了heptylviologen(HV)氧化过程中的“陈化效应”。Honda^[157]等利用RSTR-FTIRS, 研究了 HClO_4 溶液中甲酸在Pt(100) 电极的电化学氧化的振荡反应, 发现当氧化电流处于波峰、波谷时, CO_L 吸收峰位分别位于2050, 2062cm^{-1} , 而 CO_2 的生成速率保持不变, 他们把这归结为OH⁻共吸附的影响。Bellec^[148]等设计一种薄层厚度可调的外反射型红外电解池, RSTR-FTIRS和循环伏安同时测量, 研究了TCNQ还原过程。

通常FTIR光谱仪动镜是平动模式, 扫描到终点时要快速制动并回扫, 由于惯性这需要很大的驱动力并导致相当大的机械噪音, 因此扫描频率很难超过25Hz^[139]。Griffiths研究组^[158]发明了超快速扫描时间分辨红外光谱, 动镜设计成转动模式, 这样就避免了回扫问题, 转动的频率可达500~1000Hz, 相应的时间分辨率约为1ms, 但现在尚无电化学应用的报道。

C. 频闪采样时间分辨 FTIR 光谱

频闪采样使用常规的线性扫描FTIR光谱仪, 结合较为复杂的脉冲采样序列实现^[159]。其原理简述如下: 动镜匀速扫描, 在常规光谱每一个光谱点的时间间隔内(几十 μs ~几十ms, 它与动镜扫描速度和光谱范围有关), 电位阶跃一次, 随后快速采集光谱变化过程, 然后到下一个光谱采样位置继续重复这两个步骤(需要重复几百~几千次)。最后把相同反应时间的光谱点组成干涉图。与常规线性扫描光谱相比, 频闪采样要在原先一个光谱点的间隔内完成

表1-3 FTIR光谱仪的时间分辨技术

方法 特点	常规扫描 Normal scan	快速扫描 Rapid scan	超快速扫描 Ultrarapid scan	频闪采样 Stroboscopic sampling.	异步采样 Asynchronous sampling	步进扫描 Step-scan
动镜驱动方式	线性平动	线性平动	转动	线性平动	线性平动	步进
最高时间分辨率	~200ms	10ms	1ms	1 μ s	1ns ^b	1ns
适用研究体系的 半衰期 $\tau_{1/2}$ ^a	$\tau_{1/2} > 2s$	$\tau_{1/2} > 100ms$	$\tau_{1/2} > 10ms$	$10ms > \tau_{1/2} > 10\mu s$	$30\mu s > \tau_{1/2} > 10ns$	$10s > \tau_{1/2} > 10\mu s$
动镜完整扫描一次 得到的光谱类型	某个时刻光谱	某个时刻光谱	某个时刻光谱	一系列时间分辨光谱	某个时刻光谱	一系列时间分辨光谱
体系可逆型要求	无要求	无要求	无要求	可逆, 反应快速 重复进行	可逆, 反应快速 重复进行	可重复进行
应用程度	常用		很少应用			广泛应用
电化学应用	常用		无	有, 但很少	无	有, 较少

a：半衰期为最高时间分辨率的 10 倍

b：异步检测若采用探测脉冲，最高分辨率可达 ps 级。

响随后反应。光谱的分辨率由动镜扫描控制精度、ADC转换速度、检测器响应决定的，最快可达 μs 级，但它只能研究可逆反应。Pons研究组^[160]设计了较为复杂的时序控制电路，建立了电化学原位频闪采样时间分辨FTIR光谱，以 $5\mu\text{s}$ 分辨率研究了 Li^+ 在金电极表面的成核—成长过程沉积过程（远红外光谱）^[129]，以及 1ms 的分辨率，研究了TCNE在Pt电极的还原过程^[160]。

异步采样是在动镜扫描过程中，快速重复触发反应（频率 10kHz 以上），每次触发后，延迟一定的时间（ t_i ），采集一个光谱点。反应触发和采样与正常红外采样时序不同步。该方法的缺点是动镜扫描一次只得到某个时刻的光谱，要通过改变采样延迟时间，多次扫描才能得到一组时间分辨光谱。它的优点是时间分辨率很高，可达 ns 级。若使用脉冲激光，这种方法可以发展成Pump-Probe方式，时间分辨率不再受检测器响应限制，甚至可达 ps 级。显然与频闪采样一样，该方法也只能研究快速的、可逆反应。当前异步采样时间分辨FTIR光谱也没有应用到电化学研究中。

D. 步进扫描时间分辨 FTIR 光谱

步进扫描时间分辨FTIR光谱（SSTR-FTIRS）需要特殊的动镜步进驱动控制系统，动镜每步进一次，停留一段时间。在这段时间内，触发反应，并检测相应的光谱变化过程，然后进行下一次步进。一条光谱测量需要步进几百到几千次，反应需要重复相同次数，因此只能研究可重复进行的反应。步进扫描与频闪采样有些相似，主要差别在于时间分辨光谱采集期间，前者动镜保持不动，控制精度更高，反应时间理论上不受限制；后者动镜仍在匀速扫描，不同光谱数据有一定的相移，反应时间受动镜最小扫描速度限制，一般不超过几十 ms 。步进扫描的时间分辨率仅受ADC转换速度和检测器响应限制，最快可达 ns 级，反应测量时间可长达几十秒，这些特性使得SSTR-FTIRS很适合于动力学测量，尤其是同时包含快、慢多个反应的复杂动力学^[161]。当前SSTR-FTIRS在研究分子反应动力学中得到广泛的应用^[162-166]。

应,研究了吸附态 HV^{2+} 的还原动力学,首次获得了亚毫秒级分辨率(100 μs)的时间分辨红外光谱。该研究组还使用SSTR-FTIRS研究了Au(111)薄膜电极表面欠电位沉积Cu的溶解动力学^[167];富马酸在Au(111)电极表面的吸脱附的动态过程,发现经历成核—成长机理^[168];对氰基苯甲酸在Au(111)的电位诱导取向转化,电位阶跃后几ms内,分子从近平躺、无序吸附状态,转为垂直、有序吸附^[66]。同样利用SSTR-FTIRS和ATR, Rodes等^[121]研究了硫酸根在化学镀银ATR电极的吸附动态过程, Pronkin等^[120]测量了脲嘧啶在Au电极上的吸附取向变化动力学。在这些研究中时间分辨率都不超过50 μs 。

此外Griffiths研究组^[169]利用步进扫描红外傅立叶频率为零的特点和相调制技术,使得EMIRS方法也能应用到FTIR光谱仪上。他们使用薄层电解池,采用低频电位调制(1~25Hz),再用锁相放大器检测红外信号的相延迟,电极的RC时间常数通过锁定放大器来补偿,最后通过相延迟的分析获得动力学参数。利用该方法,他们研究了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的异相电子传输速率常数的衰减过程,并把它归结为亚铁氰酸根离子的吸附所致^[170]。Ataka等^[171]也利用相似原理,但采样ATR方式电解池,电位调制的频率可高达100kHz,红外信号与调制电压进行锁相放大,同相和90度相移的光谱强度之间的关联类似于交流阻抗谱图,从而求得金电极上巯基吡啶的电荷传输速率为 $5.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,这远超过电极对电位的响应速度 $1.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ($\tau \approx 500 \mu\text{s}$)。

§ 1-3-5 微分电化学质谱

电化学质谱最早由 Bruckens^[172]发明,它是靠一层透气性的薄膜把电化学反应产生的挥发性物种引入真空系统,最后用质谱检测。Wolter 和 Heitbaum^[173]对这方法进行改造,使得产物生成到检测延迟时间从 20s 缩短为 0.5s 以内,建立了微分电化学质谱(DEMS)。通过质谱信号的暂态变化过程可以研究反应动力学^[174]。由于检测延迟,它不适合于研究快速反应。当前 DEMS 主要是与循环伏安结合,电位扫描速度约 5~50 mVs^{-1} ,研究 CO_2 还原^[175], CO 氧化^[176],有机小分子氧化^[177-182]等反应。DEMS 的优点

[183, 184]) 都可以研究。由于质谱具有分子结构表征能力, 检测物质范围广, 灵敏度高, 可以在分子水平上研究各物种的反应动力学。缺点是该方法仅是在线测量方法, 有别于原位测量, 并且无法直接检测不挥发性的产物和吸附态的物种。但吸附态的物种的反应动力学, 仍可通过其产物, 或者与其它物种之间的定量关系来研究^[185]。

§ 1-4 吸附态 CO 的表面动态过程

§ 1-4-1 吸附态 CO 的成键特征

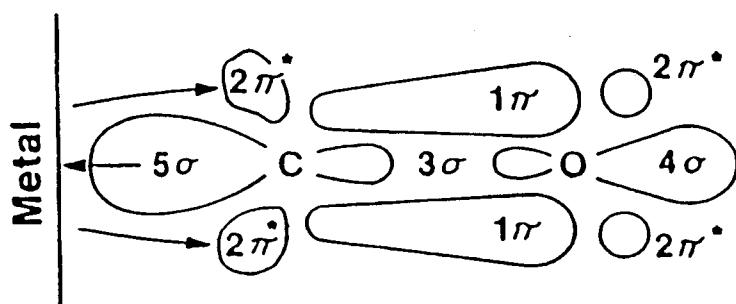


Fig. 1-3 Bonding model of CO adsorbed on transition metal surface

CO分子在过渡金属表面的成键机制如图1-3所示。C原子上5 σ 轨道的孤对电子与中心金属形成 σ 配位键, 导致金属表面负电荷增多, 引起金属原子外层已占d轨道的电子反馈到CO的 π^* 反键轨道, 从而形成很强的化学吸附。d- π^* 反馈导致M-C键强度增加, C-O键强度削弱。M-C伸缩振动的红外吸收处于远红外区, 通常使用拉曼光谱, 或者同步辐射红外光源的远红外光谱检测, 在中红外区只能观察到C-O伸缩振动。显然d- π^* 反馈使得C-O伸缩振动频率(ν_{CO})红移。反馈程度受中心金属元素性质, 金属原子配位数(每减少一个配位数, ν_{CO} 红移约 10cm^{-1} ^[186]), CO配位的金属原子数(如 CO_L , CO_B 等), 共吸附原子等因素影响。在电化学环境中还显著受到电极电位的影响, 即电化学Stark效应^[187]: 电位升高, 金属表面电子密度下降, d- π^* 反馈程度削弱, C-O键振动频率蓝移(ν_{M-C} 红移^[188, 189])。Stark效应还有另一种解释:

电场和吸附分子偶极矩之间的相互作用会导致振动频率发生变化。但这两种解释并无本质区别^[187]。在CO覆盖度维持不变的情况下， ν_{CO} 与电位成线性关系，斜率 $d\nu_{CO}/dE$ 为Stark系数。不同吸附态的CO，Stark系数随着反馈程度增加而增加，如Pt(111)电极上，线式、桥式和多重态CO(CO_M)的Stark系数分别为29、46和58cm⁻¹V⁻¹^[76, 190]。Stark效应从实验^[189, 191-193]和理论计算^[194-197]上都得到大量的研究，但这些研究都是热力学的稳态结果。Stark效应的响应速度，即界面电场建立后CO频率移动的驰豫时间（金属与CO之间的d-π*反馈时间）还未见文献报道。但根据pump-probe时间分辨SFG实验^[30]，Ru(001)表面吸附态CO的红外峰位移动对泵浦激光的响应时间在ps级，以及CO振动激发态与金属基底的非辐射驰豫（能量用于激发金属基底的电子—空穴对）半衰期也约2ps^[77, 198]，可以预期Stark响应速度应该是很快的（很可能小于ns级）。

Pt电极上CO饱和吸附的CV曲线，表现出以下几个特征：氢的吸脱附被完全抑制，析氢电位负移和双层充放电电流显著减小。双层电容的减小是由于在紧密层中，介电常数较小的CO吸附层取代介电常数很大的H₂O或阴阳离子吸附层^[199, 200]。较小的双层电容将提高电极对电位的响应速度，有利于研究CO的表面动态过程。

§ 1-4-2 吸附态 CO 之间的相互作用

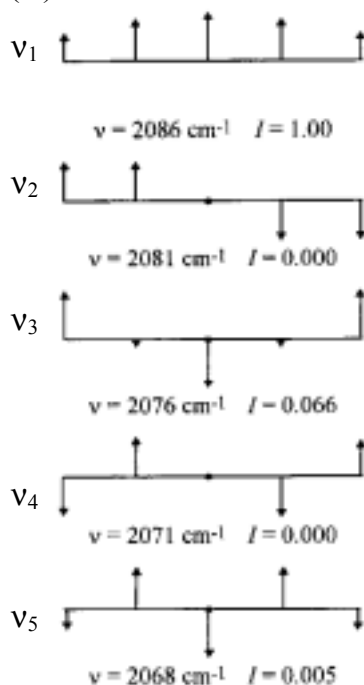
在低覆盖度下，CO的吸附特征主要受表面位不均的影响，即所谓的“化学作用”。此时CO一般优先吸附在键不饱和度大（配位数少）的表面原子上，如一些缺陷位，吸附热一般较大， ν_{CO} 也较低。随着覆盖度增加，CO之间侧向作用力(lateral interaction)逐渐增大，吸附热减小， ν_{CO} 蓝移。动态偶极—偶极作用力是一种主要的侧向作用力，尤其在电化学环境中。

吸附态CO可看成定向排列的偶极子，可以通过偶极子自身电荷和其它

率差，偶极子的距离和取向有关。偶极作用会强烈地影响 CO 红外谱峰的峰位、强度和半峰宽的变化^[201]。

Greenler^[202, 203]等建立了一种很直观的偶极相互作用模型，如图 1-4：对于一维等间距排列的 CO 分子，由于偶极相互作用，偶极子同相振动的振动模的频率升高，反相振动的频率降低。其中所有分子都同相的振动模式(ν_1)的偶极矩变化最大，几乎为变化第二大振动模(ν_3)的 20 倍。考虑到偶极矩变化的振动模才有红外活性，因此动态偶极相互作用将使得 CO 的振动频率蓝移，升高幅度定义为偶极频移($\Delta\nu_d'$)。另外二维偶合作用的 $\Delta\nu_d'$ 更加明显 (图 1-4B) ^[203, 204]。 $\Delta\nu_d'$ 可通过不同比例的 ^{12}CO 与 ^{13}CO 混合吸附的红外频移来确定，即 ^{12}CO 含量为 100% 时的 ^{12}CO 频率与外推到 ^{12}CO 含量为零 (^{13}CO 含量接近 100%) 时 ^{12}CO 的频率之差。对于 CO 饱和吸附的金属表面， $\Delta\nu_d'$ 一般会大于 40cm^{-1} ^[203, 205]。

(A)



(B)

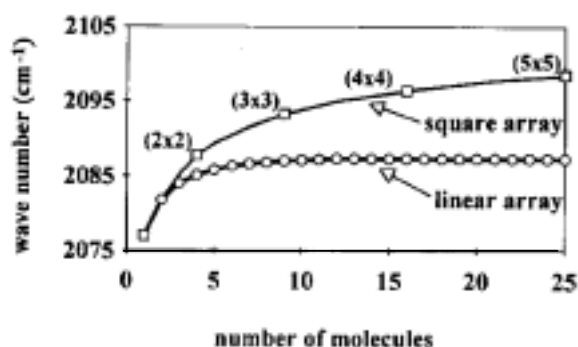
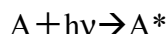


Fig. 1-4 (A): Normal modes of five parallel, coupled oscillators arranged in a 1-D linear array. The wave number of an isolated CO molecule is 2077cm^{-1} .

(B): Wave numbers of in-phase vibration modes of 1-D and 2-D arrays of coupled oscillators.

移。它的作用机制是振动频率较高的分子 (A) 吸收红外光跃迁到振动激发态 A^* ，由于偶极相互作用， A^* 把能量传给振动频率低的分子 (B)，引起后者产生振动跃迁。表观结果是 A 的红外吸收强度增加，B 的红外吸收降低，即发生低频到高频的强度转移^[201]。



A, B 可代表不同吸附态的 CO (如 CO_L , CO_B , CO_M)，同位素取代 CO (^{13}CO , CO^{18}) 以及其它吸附物种 (如 NO)。

发生红外强度转移的两个必备条件是：(1) A, B 两分子空间上相邻；(2) A, B 都具有适当动态偶极。耦合程度随着 A, B 振动能量差 ($\nu_A' - \nu_B'$) 单调递减。一个典型的例子是 ^{12}CO 和 ^{13}CO 的混合吸附， ^{12}CO 与 ^{13}CO 的红外相对强度远大于它们的分子比例^[206, 207]；但有时振动频率差即使高达 $100 \sim 400 cm^{-1}$ ，也存在一定的强度转移。例如 Weaver 研究组^[206, 208]使用原位 STM 和 FTIRS 研究了 Pt(111) 电极表面上 CO 吸附特征。CO 形成 C(4x2) 吸附结构， CO_M 与 CO_L 的比例为 2 : 1，但二者红外强度的比例却相反，约为 1 : 2，即 CO_L 的红外消光系数约为 CO_M 的 4 倍。虽然它们振动能量差达 $380 cm^{-1}$ ，仍显示出很强的强度转移特征。

此外偶极相互作用还会导致 CO 半峰宽减小^[201]。

由于偶极作用主要是相邻分子之间相互作用产生的，它主要与 CO 局部分布密度有关，反映在 CO 的振动峰参数变化。反过来若根据实验测量得到的红外谱峰参数，则能推断 CO 在表面的分布状态，这对于涉及吸附态 CO 的反应机理研究非常有帮助，如有机小分子电催化氧化。

判断 CO 在表面是均匀分布还是岛状分布主要有如下方法：

1. 测量 ν_{CO} 与覆盖度 (θ) 的关系。对于均匀分布的 CO，随着 θ 的增加，偶

不大，因此 ν_{CO} 基本与 θ 无关。如 Weaver 等^[209, 210]报道过两种不同 CO 覆盖度的 Pt 表面，一个是通过控制吸附时间，另一个是利用脉冲电压对饱和吸附 CO 进行部分氧化。前者 ν_{CO} 随 θ 变化程度明显大于后者，因此控制吸附时间得到的表面 CO 是均匀分布的，部分氧化的表面 CO 是岛状分布的。

2. 考虑到化学作用对峰位的影响，更严格的方法是研究偶极频移函数 $\delta(\theta)$ 与 θ 的关系^[207, 211]， $\delta(\theta)$ 定义为

$$\delta(\theta) = \nu_{CO}^2(\theta) - \nu_{CO}^2(0) \quad 1-(3)$$

$\nu_{CO}(\theta)$ 是当覆盖度为 θ ，但无偶极频移贡献时 CO 的峰位（但包含化学作用），它可以通过同位素混合吸附实验测得。当 $\delta(\theta) \sim \theta$ 成线性关系并且截距为零，CO 是均匀分布；当 $\delta(\theta) \sim \theta$ 成非线性关系或者截距很大，CO 则为岛状分布。

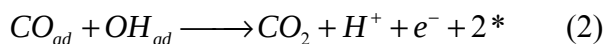
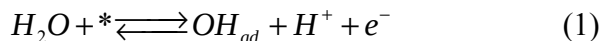
3. 半峰宽随着 θ 增加明显减小，也说明 CO 在表面是均匀分布的^[210]。

§ 1-4-3 吸附态 CO 的氧化过程

由于 CO 是有机小分子直接燃料电池电催化剂的主要毒化物^[212]，其电化学氧化过程近几十年来得到广泛的研究^[213]。吸附态 CO 氧化是一个比较复杂的过程，影响其动力学的因素主要有表面覆盖度^[214]，电极元素性质，表面原子排列^[215]，缺陷密度^[216, 217]，溶液 pH 值^[218]，温度^[219, 220]，共吸附离子^[221]，预吸附条件^[222, 223]。为了研究 CO 的氧化机理和电催化活性，使用了包括多种金属单晶（Pt^[215]、Pd^[224]、Au^[225]、Ru^[226]、Ir^[227]等），合金^[228, 229]，修饰电极^[230]，导电聚合物，纳米粒子组装^[231, 232]等各种电极，广泛应用了各种传统电化学方法，如循环伏安，电位阶跃^[214]，交流阻抗^[233]和现代谱学电化学技术，如 STM^[208, 234, 235]，红外^[236]，拉曼^[237]，SHG^[73]，NMR^[238]，DEMS^[176, 239]，EQCM^[176, 240]，表面 X-射线散射(SXS)^[241, 242]等技术。另外还利用蒙特

此，但 CO 的氧化机理还存在着争论。

以金属 Pt 为例，CO 的氧化需要含氧物种参与，虽然它的本质尚不清楚，一般认为它是 H_2O 在电极表面放电生产的，记为 OH_{ad} 。氧化过程大致可分为以下两个步骤：



*代表表面空位。

反应(1)是一个快速平衡过程，反应(2)是速率决定步骤，它的动力学受到 CO 表面迁移速度的影响。

根据 CO 在表面的迁移速度，CO 的氧化机理可分成两个极端^[214]：(1)CO 在表面的迁移速度很慢，此时 CO 氧化是经历成核—成长机理^[247, 248]。先在电极表面某些活性位（如缺陷位）生成含氧物种，导致相邻位上吸附的 CO 发生氧化，产生新的表面空位，含氧物种继续在这些空位上生成，即氧化仅在 CO 和 OH_{ad} 的交界区域进行。随着氧化程度增加，CO 逐渐形成岛状分布^[205, 234]，最后再逐渐消失。由于实验中发现 CO 初速氧化速度很慢，经过一个诱导期才逐渐增大，因此成核类型属于连续成核。(2)CO 在表面的迁移速度很快，氧化过程中 CO 和 OH_{ad} 一直保持均匀混合状态，此时氧化经历 Langmuir-Hinshelwood 机理^[214, 249]，反应速度与 CO、 OH_{ad} 的覆盖度成正比。当 CO 的迁移速度与氧化速度相差不多时，反应机理处于二者之间，氧化过程可以使用动态蒙特卡罗^[250-252]或者求解微分方程^[253] 模拟。当前研究 CO 氧化动力学研究主要使用电位阶跃计时电流法，通过理论动力学拟合曲线和实验数据的吻合程度来确定氧化机理^[214]。该方法的缺点是无法了解氧化过程中 CO 的分布状态，有时不同类型的动力学方程都能较好地拟合实验数据。SHG 虽然能够检测 CO 在各种过电位下的氧化过程^[73]，但它不能直接提供 CO 的吸附形态，表面分布的信息。而振动光谱，如红外和拉曼，则能够提供较多的 CO 的表面信息。但当前报道的 CO 氧化的拉曼、红外光谱的研究，

^[151])，高过电位下氧化的 ms 级时间分辨率振动光谱尚未见报道。

§ 1-5 电极表面 SCN⁻的吸附与转化过程

卤素、拟卤素离子 (Cl⁻, CN⁻, SCN⁻) 在金属电极表面形成很强的特性吸附，在电化学基础研究和应用研究 (腐蚀，电镀等) 中起着重要的作用。另外它们也常作为模型分子，研究金属与吸附分子，共吸附分子之间的相互作用和双电层动态过程^[254-256]。其中以 SCN⁻的吸附最为特殊，它既可以形成 N 端吸附，也可以形成 S 端吸附，并且吸附方式随着电极材料、电极电位、溶液组成而发生变化。金属电极表面，SCN⁻在很宽的电位区间 (>1V) 形成强吸附，并且 C-N 键的红外和拉曼散射截面都较大，近二十年来，已有大量的原位振动光谱，如 IR^[256-258]、SERS^[258-264]、SFG^[265, 266]，研究了 SCN⁻吸附的表面过程，尤其是电位诱导吸附取向变化^[267-270]。另外还使用电化学原位 STM 对其吸附层结构进行表征^[271-273]，如在 Pt(111)表面形成(2x2)吸附结构，覆盖度为 0.50^[271]。

由于 SCN⁻的吸附结构、振动信息与 SCN 的配合物密切相关，通过研究配合物，可以深入地了解 SCN⁻的吸附特征，尤其是吸附取向问题。Bailey 等^[274]综述了 SCN⁻配合物的红外光谱特征：SCN⁻自由离子有三种简正振动模，分别为 ν_{CN} (2053cm^{-1})， ν_{CS} (746cm^{-1})， δ_{SCN} (486cm^{-1} 、 471cm^{-1})；有如下分布的共振式： $^{-}\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ (71%)， $\text{S}=\text{C}=\text{N}^{-}$ (12%)， $^{+}\text{S}\equiv\text{C}-\text{N}^{2-}$ (17%)；S、C、N 原子上的电荷分布分别如下：S(-0.7108)，C(+0.1934)，N(-0.4826)。由于 S，N 原子的负电荷密度相差不多，因此 SCN⁻既可以以 N 端配位，也可以以 S 端配位，这样导致三种配位形式：N 端配位(M-NCS)、S 端配位(M-SCN)和二齿桥联配位(M-NCS-M')。S 端配位时，会增加第一种共振式的比例，导致 CN 键级增加， ν_{CN} 频率升高；N 端配位的效果正好相反， ν_{CN} 频率改变很少甚至比自由离子稍低。对于配合物，判断 N 端配位还是 S 端配位主要有以下几种方法^[274]：

- 低；S 端配位时， ν_{CN} 频率会蓝移到 2100cm^{-1} 左右；桥联配位时， ν_{CN} 频率高于 2100cm^{-1} ，通常比 S 端配位高 $30\sim 60\text{cm}^{-1}$ ^[275]。
2. N 端配位时， ν_{CN} 的谱峰积分强度比 S 端配位时大 $5\sim 10$ 倍左右^[275, 276]
 3. N 端配位时， ν_{CS} 的频率在 $800\sim 830\text{cm}^{-1}$ 左右；S 端配位时，在 700cm^{-1} 附近^[277]
 4. N 端配位时， δ_{SCN} 频率在 480cm^{-1} 左右；S 端配位时，在 420cm^{-1} 附近^[277, 278]

当然由于配位情况的复杂性，以上判据难免存在特例。根据软硬酸碱理论， SCN^- 离子中 N 为交界碱，倾向于和硬酸配位，通常第一过渡系列金属，如 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 倾向于形成 N 端配位；相反地，S 为软碱，通常第二和第三过渡系列的后半部金属，如 Au、Ag、Pt、Rh、Pd、Cd、Ir、和 Hg 倾向于形成 S 端配位^[279]。

对于电极表面吸附态的 SCN^- ，电位是影响吸附结构的另一种重要因素。一般随着电位升高， SCN^- 会逐渐从 N 端吸附转化为 S 端吸附，最后再成为桥联吸附^[269, 270]。在电位诱导取向变化研究中，拉曼光谱比中红外光谱更具有优势，通过远红外区的 M-S 和 M-N 表面成键的振动吸收，可以明确地判断 N 端吸附还是 S 端吸附^[268]。

以 Pt 表面为例， SCN^- 在 Pt 电极上吸附方式很复杂，除了 N 端、S 端、桥联外，还可能存在 $>\text{SCN}^-$ 或者 $>\text{NCS}^-$ 等桥式配位(一个配位原子对应 2 个金属原子)。文献中，对于 SCN^- 在 Pt 电极上的吸附取向的指认还不太一致。Ashley 等^[256]使用 SNIFTIRS 研究了高氯酸盐 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) 溶液中 SCN^- 在 Pt 电极上的吸附过程，在 $2050\sim 2150\text{cm}^{-1}$ 观察到一个不对称的双极峰，分别对应于 N 端(低电位， $\sim 2105\text{cm}^{-1}$) 和 S 端(高电位， $\sim 2135\text{cm}^{-1}$) 吸附的 SCN^- ，N 端吸附的谱峰强度约为 S 端吸附的 $2\sim 3$ 倍。Bron 等^[280]使用 PM-FTIRS 得到 Pt 电极上吸附态 SCN^- 的绝对电位红外光谱，在 $2098\sim 2110\text{cm}^{-1}$ 观察到 SCN^- 的吸收峰，随着电位的升高， SCN^- 峰位蓝移，

面敏感性和绝对谱性质，使得它比 IR 更容易指认吸附结构。Tadjeddine 等^[265]使用 SFG 观察 NaClO_4 溶液中 SCN^- 的吸附过程，当电位处于 $-1.0\text{V}(\text{SCE})$ 时， SCN^- 表现为 N 端吸附 (2070 cm^{-1})；当电位高于 -0.40V 后，在 2140 cm^{-1} 逐渐出现 S 端吸附的振动峰，并且 S 端吸附的 Stark 系数明显比 N 端吸附 ($60\text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$) 小得多。Tian 等^[269]利用 SERS 和共焦拉曼研究了 NaClO_4 溶液中 SCN^- 在纯 Pt 电极上的拉曼光谱，根据光谱特征，电位可分为四个区域：(i) $-1.2\text{V}\sim-0.30\text{V}(\text{SCE})$ ，主要是 N 端吸附 ($2073\sim2110\text{ cm}^{-1}$)，Stark 系数为 $40\text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ ；(ii) $-0.2\sim-0.3\text{V}$ ，N 端吸附和 S 端吸附共存；(iii) $0.4\sim1.2\text{V}$ ，形成表面配合物或者氧化中间物，还可能生成桥联吸附 ($\sim2200\text{ cm}^{-1}$)；(iv) 1.4V ，表面氧化物形成， SCN^- 吸附物种完全氧化干净。他们还发现氧化物形成的电位（区间 iv）随着 SCN^- 浓度的降低而负移。此外当浓度为 10^{-5}M 时，观察到桥式吸附态的 SCN^- (2010 cm^{-1})。然而 Luo 等^[268]利用 SERS，研究了层积在 Au 电极表面超薄 Pt 族 (Pt、Pd、Rh、Ir) 金属膜上 SCN^- 吸附的拉曼光谱，根据 Pt-N 和 Pt-S 表面成键的 Raman 信号 ($\sim300\text{ cm}^{-1}$ ， $\sim240\text{ cm}^{-1}$)，发现即使在低电位区，N 端吸附和 S 端吸附还是共存的，随着电位升高，N 端吸附可逆地转成 S 端吸附。

当前， SCN^- 在金属电极表面吸附的振动光谱主要是稳态结果，电位诱导取向转化的时间分辨光谱还很少报道^[56, 63]。

§ 1-6 本论文的研究目的与设想

分子水平上的电极过程动力学的测量对揭示电化学反应途径，机理解释等方面具有重要意义。由于大多数分子都具有丰富的，特征的红外振动信息，而电化学原位红外光谱又能够同时区分检测界面吸附态物种和溶液相物种，灵敏度也较高，根据 Stark 效应和表面选率，可以了解吸附物种的成键方式和吸附取向，因此成为一种应用非常广泛的电化学原位谱学技术。开展电化学原位时间分辨红外光谱，能够实现跟踪反应历程，揭示分子水平上的电极

到显著提高,如 ns 级分辨率的 SSTR-FTIRS,使得电化学响应成为时间分辨率的决定因素。由于受到红外电解池和电极尺寸的影响,当前快速时间分辨红外光谱的研究还较少开展。为了提高时间分辨率,现有的研究工作主要采用 ATR 方式的电解池,其缺点是可供研究的电极体系有限。薄层电解池对电极的适应性很好,是电化学原位红外光谱中应用最广泛的电解池。但受到电极对电位的响应速度慢、传质阻力大和电流分布不均的影响,使其很难应用于快速动力学研究。虽然采样一些电位调制技术,能够减小这些不利因素的影响程度,但无法得到直观的时间分辨光谱,谱图解释也很复杂。

本课题组自上世纪 90 年代以来发现的金属纳米薄层的异常红外效应,吸附态物种的红外吸收增强几十倍,同时谱峰方向倒反,半峰宽增加^[281, 282],这可以克服薄层电解池的检测灵敏度较低的问题,非常有利于开展时间分辨红外光谱研究。本实验室已经建立了电化学显微红外反射光谱方法^[283],能够用于微电极体系研究。另外贡辉^[284]和陈友江^[285]等发现通过快速电位扫描或方波电位处理 Pt 微电极,制备的纳米结构 Pt 微电极同样具有异常红外效应。本论文的主要工作是在现有研究基础上,从提高时间分辨率和拓宽电化学原位快速时间分辨光谱的应用范围为出发点,采用薄层红外电解池,着重研究电极界面吸附物种的动态过程,从以下几个方面开展研究工作:

(1) 设计信号同步接口仪器,建立了基于薄层电解池的电化学原位步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱 (SSTR-MFTIRS) 测量体系。设计适合于红外测量的 Pt 微电极,并结合红外显微镜检测,克服了薄层电解池中电极对电位的响应慢、传质阻力大和电流分布不均等不利因素的影响,显著提高光谱有效时间分辨率,为研究电化学快速反应动力学和表面过程打下基础。以 CO 为探针分子,利用纳米结构 Pt 微电极的异常红外效应,提高检测灵敏度,并利用 Stark 效应引起的 CO 红外峰位移动速度对所建立的 SSTR-MFTIRS 方法的性能进行表征。

结构 Pt 微电极上 CO 吸附态之间(线式和桥式)电位诱导转化的表面过程和动力学。

(3) 设计了具有快速传质能力的流动体系显微红外电解池和微电极,可在几秒内更新薄层溶液和表面吸附物种,使得 SSTR-MFTIRS 能够应用于不可逆电化学反应的动力学研究,进一步拓宽其应用范围。以吸附态 CO 在纳米结构 Pt 微电极上的氧化为探测反应,研究其在高过电位下的氧化过程及动力学。

(4) 利用 SSTR-MFTIRS 初步研究了 SCN^- 在纳米结构 Pt 微电极上电位诱导的 N 端和 S 端吸附的取向转化动力学。

(5) 联用快速扫描时间分辨红外光谱与循环伏安法,允许电位以几百 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度进行扫描,增加电化学暂态信息,而红外光谱的电位分辨率仍能保持几个 mV。利用红外光谱的结构表征能力,在分子水平上实时监测电化学循环伏安中发生的反应过程。利用该方法,研究了碱性介质中甲醇在纳米结构 Pt 微电极上的氧化过程,获得了甲醇电催化氧化动态过程的丰富信息。

参考文献

- [1] 查全性等著,电极过程动力学导论—3 版 [M]. 北京:科学出版社,2002.
- [2] 马淳安,有机电合成导论 [M]. 北京:科学出版社,2002.
- [3] E. Yeager, T. E. Furtak, K. L. Klier, D. W. Lynch, Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid-Electrolyte Interface [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1980.
- [4] A. J. Bard, H. D. Abruna, C. E. Chidsey, L. R. Faulkner, S. W. Feldberg, K. Itaya, M. Majda, O. Melroy, R. W. Murray, M. D. Porter, M. P. Soriaga, W. H. S., The Electrode/Electrolyte Interface- A Status Report [J]. J. Phys. Chem., 1993, 97(28): 7147-7173.
- [5] A. Wieckowski, Interfacial electrochemistry [M]. New York: VCH, 1999.
- [6] 林仲华, 叶思宇, 黄明东等, 电化学中的光学方法 [M]. 北京:科学出版社, 1990.
- [7] 田中群, 孙世刚, 罗瑾, 杨勇, 现场光谱电化学研究的新进展 [J]. 物理化学学报, 1994, 10(9): 860-866.

- [10] 查全性, 电极过程动力学(第二版) [M]. 北京: 科学教育出版社, 1987.
- [11] 田昭武, 电化学研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [12] 孙世刚, 杨毅芸, 铂单晶电极表面不可逆反应动力学 II 铂单晶(100)晶面电极上甲酸氧化反应动力学参数解析 [J]. 物理化学学报, 1997, 13(8): 673-679.
- [13] 杨毅芸, 孙世刚, 铂单晶电极表面不可逆反应动力学(III) [J]. 物理化学学报, 1998, 14(10): 919-926.
- [14] S. G. Sun, Y. Y. Yang, Studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(100), Pt(110), Pt(111), Pt(510) and Pt(911) single crystal electrodes [J]. J. Electroanal. Chem., 1999, 467(1-2): 121-131.
- [15] Y. Y. Yang, S. G. Sun, Effects of Sb adatoms on kinetics of electrocatalytic oxidation of HCOOH at Sb-modified Pt(100), Pt(111), Pt(110), Pt(320), and Pt(331) surfaces - An energetic modeling and quantitative analysis [J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106(48): 12499-12507.
- [16] 曹楚南, 张鉴清, 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [17] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives [J]. Corrosion Sci., 2003, 45(1): 33-58.
- [18] A. A. Sagues, M. A. Pech-Canul, A. Al-Mansur, Corrosion macrocell behavior of reinforcing steel in partially submerged concrete columns [J]. Corrosion Sci., 2003, 45(1): 7-32.
- [19] J. Genesca, C. Rodriguez, J. Juarez, B. Campillo, L. Martinez, Assessing and improving current efficiency in magnesium base sacrificial anodes by microstructure control [J]. Corros. Rev., 1998, 16(1-2): 95-125.
- [20] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, V. S. Ryan-Mowrey, S. Surampudi, G. K. S. Prakash, J. Hub, I. Cheung, Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes [J]. J. Power Sources, 2003, 119: 359-367.
- [21] K. M. Shaju, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, Li ion kinetic studies on spinel cathodes, $\text{Li}(\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{CoAl}$) by GITT and EIS [J]. J. Mater. Chem., 2003, 13(1): 106-113.
- [22] A. J. Salkind, P. Singh, A. Cannone, T. Atwater, X. Q. Wang, D. Reisner, Impedance modeling of intermediate size lead-acid batteries [J]. J. Power Sources, 2003, 116(1-2): 174-184.
- [23] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Saveant, Fast kinetics by means of direct and indirect electrochemical techniques [J]. Chem. Rev., 1990, 90(5): 723-738.
- [24] 孙世刚, 卢国强, 甲酸解理吸附的动力学和时间分辨光谱 FTIR 特征 [J]. 物理化学学报, 1995, 11(1): 56-60.
- [25] J. O. Howell, B. M. Weghtman, Ultrafast voltammetry and voltammetry in highly resistive

- 1966, 113(5): 501.
- [27] C. Amatore, M. Maisonhaute, G. Simonneau, Ohmic drop compensation in cyclic voltammetry at scan rates in the megavolts per second range: access to nanometric diffusion layers via transient electrochemistry [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 486: 141-155.
- [28] 吴玲玲, 罗瑾, 林仲华, 时间分辨光谱电化学进展 [J]. *科学通报*, 1998, 43(16): 1696-1704.
- [29] 吴玲玲, 罗瑾, 陈捷光, 林仲华, 电化学动态研究--原位时间分辨紫外可见光谱法 [J]. *化学通报*, 1999, 2: 32-36.
- [30] C. Hess, M. Wolf, S. Roke, M. Bonn, Femtosecond time-resolved vibrational SFG spectroscopy of CO/Ru(001) [J]. *Surf. Sci.*, 2002, 502-503: 304-312.
- [31] H. Ueba, Vibrational relaxation and pump-probe spectroscopies of adsorbates on solid surfaces [J]. *Prog. Surf. Sci.*, 1997, 55(2): 115-179.
- [32] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Ru(tcterpy)(NCS)₃-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Solar Cells [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(49): 12693-12704.
- [33] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, E. Riedle, Microscopic Mechanism of Ultrafast Excited-State Intramolecular Proton Transfer: A 30-fs Study of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107: 10580-10590.
- [34] J. R. Schoonover, G. F. Strouse, Time-Resolved Vibrational Spectroscopy of Electronically Excited Inorganic Complexes in Solution [J]. *Chem. Rev.*, 1998, 98: 1335-1355.
- [35] D. E. Morris, W. H. Woodruff, In Spectroscopy of Inorganic-Based Materials [M], R.J.H. Clark, R.E. Hester New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [36] J. Feinleib, Electorelectance in metals [J]. *Phys. Rev. Lett*, 1966, 16: 1200.
- [37] L. Kress, A. Neudeck, A. Petr, L. Dunsch, In situ spectroelectrochemistry of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 414(1): 31-40.
- [38] S. Mho, S. N. Hoier, B. S. Kim, S. M. Park, Real-Time Spectroelectrochemical Experiments with a Multichannel Detector [J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1994, 15(9): 739-743.
- [39] J. Posdorfer, M. Olbrichstock, R. N. Schindler, Spatially-Resolved Uv-Vis Absorption-Measurements in Planar, Cylindrical and Spherical Diffusion Layers Kinetic Investigations of a Heterogeneous Electron-Transfer Reaction [J]. *Electrochim. Acta*, 1994, 39(13): 2005-2013.
- [40] J. Luo, Z. H. Lin, L. L. Wu, Y. Huang, Z. W. Tian, In situ electronic spectroscopic techniques for interfacial electrochemistry [J]. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 1996, 12(3): 270-279.
- [41] R. S. Robinson, C. W. McCurdy, R. L. McCreery, Microsecond spectroelectrochemistry by external reflection from cylindrical microelectrodes [J]. *Anal. Chem.*, 1982, 54(13): 2356-2361.
- [42] R. S. Robinson, R. L. McCreery, Absorption Spectroelectrochemistry with Microelectrodes [J]. *Anal. Chem.*, 1981, 53(7): 997-1001.

- [44] L. L. Wu, J. Luo, Z. H. Lin, Spectroelectrochemical studies of poly-o-phenylenediamine - Part 2. In situ UV-vis subtractive reflectance spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 440(1-2): 173-182.
- [45] J. M. Kim, S. M. Chang, H. Muramatsu, In situ optoelectrochemical approach for the dynamic property study of polypyrrole thin film by quartz crystal combined with UV-visible advanced design [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(12): 4544-4550.
- [46] L. L. Wu, H. G. Huang, J. X. Li, J. Luo, Z. H. Lin, Time-resolved UV-Vis spectroelectrochemical studies of the conformational rearrangement in the electron transfer of cytochrome c [J]. *Chem. Lett.*, 1998(11): 1137-1138.
- [47] L. L. Wu, H. G. Huang, J. X. Li, J. Luo, Z. H. Lin, Time-resolved UV-vis spectroelectrochemical studies of the electron transfer process of cytochrome c [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45(18): 2877-2881.
- [48] M. J. Moorcroft, C. E. W. Hahn, R. G. Compton, Electrochemical studies of the anaesthetic agent enflurane (2-chloro-1,1,2-trifluoroethyl difluoromethyl ether) in the presence of oxygen: reaction with electrogenerated superoxide [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 541: 117-131.
- [49] Y. C. Zhu, G. J. Cheng, S. J. Dong, In situ UV-vis and CD thin-layer spectroelectrochemistry study of the electrochemical behavior of L-noradrenaline in alkaline solution [J]. *Electroanalysis*, 1998, 10(14): 955-958.
- [50] J. J. Niu, J. Y. Lee, A. Neudeck, L. Dunsch, Electrochemical and optical characteristics of the hole conducting material N,N'-diphenylbenzidine during oxidation in DMF [J]. *Synth. Met.*, 1999, 99(2): 133-142.
- [51] T. McCormac, D. Farrell, Electrochemical investigation into the interaction between various pyrrole moieties and the well-known electron acceptor, tetracyanoethylene [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46(20-21): 3287-3299.
- [52] M. Fleischmann, P. J. Hendra, M. A. J., Raman spectra of pyridine adsorbed at silverelectrode [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26: 163-166.
- [53] Y. Zhang, X. P. Gao, M. J. Weaver, Nature of Surface Bonding on Voltammetrically Oxidized Noble-Metals in Aqueous-Media as Probed by Real-Time Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(33): 8656-8663.
- [54] R. A. Gu, J. L. Yao, Y. Y. Xian, Z. Q. Ling, Z. Q. Tian, Time-resolved surface-enhance raman spectroscopic studies on coadsorption of derivatives of thiourea with ClO₄⁻ at Ag Electrodes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1998, 56: 692-699.
- [55] C. T. Shi, W. Zhang, J. R. Lombard, R. L. Birke, Nanosecond time scale kinetics in the flavin mononucleotide on an electrode surface using time-resolved surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96: 10093-10096.
- [56] 陈捷光, 李五湖, 廖远琰, 田中群, 拉曼谱仪新聚光系统研制及用于电化学时间分辨研究的初步结果 [J]. *光散射学报*, 1996, 8(1): 54-58.

- [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94(12): 4766-4769.
- [58] R. L. Birke, C. T. Shi, W. Zhang, J. R. Lombardi, A time-resolved SERS study of the adsorption and electrochemical reduction of 4-pyridinecarboxaldehyde and 4-(hydroxymethyl)pyridine [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102(41): 7983-7996.
- [59] T. Ishioka, T. Uchida, N. Teramae, Analysis of the redox reaction of 9,10-phenanthrenequinone on a gold electrode surface by cyclic voltammetry and time-resolved Fourier transform surface-enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 449(1-2): 253-260.
- [60] W. Zhang, A. Vivoni, J. R. Lombardi, R. L. Birke, Time-Resolved SERS Study of Direct Photochemical Charge-Transfer between Fmn and a Ag Electrode [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(34): 12846-12857.
- [61] Y. Misono, K. Shibasaki, N. Yamasawa, Y. Mineo, K. Itoh, Time-resolved resonance Raman and surface-enhanced resonance Raman scattering study on monocation radical formation processes of heptylviologen at silver electrode surfaces [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 6054-6059.
- [62] Z. Q. Tian, W. H. Li, B. W. Mao, S. Z. Zou, J. S. Gao, Potential-averaged surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, 50(12): 1569-1577.
- [63] Z. Q. Tian, W. F. Lin, B. W. Mao, Potential Averaged Surface-Enhanced Raman-Spectroscopic Scn- Adsorbed at Ag Electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 319(1-2): 403-408.
- [64] C. X. She, W. B. Cai, J. L. Yao, e. al. Potential-averaged Raman spectroscopy for time-resolved measurent of electrochemical system [C]. In A.M. Heyns: in *The XVth international coference on Raman spectroscopy*, Cape Towm: John Wield & Sons Ltd., 1998.
- [65] 田中群, 任斌, 吴德印, 毛秉伟, 徐云峰, 激光拉曼光谱研究电化学界面的新进展 [J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2001, 40(2): 434-447.
- [66] H. Noda, L. J. Wan, M. Osawa, Dynamics of adsorption and phase formation of p-nitrobenzoic acid at Au(111) surface in solution: A combined surface-enhanced infrared and STM study [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(16): 3336-3342.
- [67] Z. Q. Tian, W. H. Li, B. W. Mao, J. S. Gao, Surface-Enhanced Raman-Spectroscopic Studies on Structural Dynamics of Coadsorption of Thiourea and ClO₄⁻ at Ag Electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379(1-2): 271-279.
- [68] T. Ishioka, T. Uchida, N. Teramae, Time-resolved near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy of a surface-confined electrochemical reaction of 9,10-phenanthrenequinone [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, 72(12): 2713-2717.
- [69] H. Wackerbarth, P. Hildebrandt, Redox and conformational equilibria and dynamics of cytochrome c at high electric fields [J]. *ChemPhysChem*, 2003, 4(7): 714-724.
- [70] D. Gosztola, M. J. Weaver, Electroinduced Structural-Changes in Manganese-Dioxide + Manganese Hydroxide Films as Characterized by Real-Time Surface-Enhanced

- spectromicrotopography of an operating lithium-ion battery [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, 7(1): E1-E5.
- [72] Y. Luo, W. B. Cai, D. A. Scherson, In situ, real-time Raman microscopy of embedded single particle graphite electrodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(8): A1100-A1105.
- [73] B. Pozniak, Y. Mo, D. A. Scherson, The electrochemical oxidation of carbon monoxide adsorbed on Pt(111) in aqueous electrolytes as monitored by in situ potential step-second harmonic generation [J]. *Faraday Discuss.*, 2002, 121: 313-322.
- [74] P. B. Miranda, Y. R. Shen, Liquid Interfaces: A Study by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103(17): 3292-3307.
- [75] A. L. Rille, A. Tadjeddine, In situ visible-infrared sum and difference frequency generation at the electrochemical interface [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467: 238-248.
- [76] F. Dederichs, K. A. Friedrich, W. Daum, Sum-frequency vibrational spectroscopy of CO adsorption on Pt(111) and Pt(110) electrode surfaces in perchloric acid solution: effects of thin-layer electrolytes in spectroelectrochemistry [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(28): 6626-6632.
- [77] A. Peremans, A. Tadjeddine, W. Q. Zheng, A. LeRille, P. GuyotSionnest, P. A. Thiry, Vibrational dynamics of CO at single-crystal platinum electrodes in aqueous and non-aqueous electrolytes [J]. *Surf. Sci.*, 1996, 368: 384-388.
- [78] A. Peremans, A. Tadjeddine, P. GuyotSionnest, Vibrational dynamics of CO at the (100) platinum electrochemical interface [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 247(3): 243-248.
- [79] S. Kim, M. Zhao, D. A. Scherson, K. J. Choit, I. T. Bae, Superlattice structure of an organic adsorbate on Au(111) in an aqueous electrolyte as probed by in situ second harmonic generation [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(38): 9383-9386.
- [80] B. Pozniak, Y. Mo, I. C. Stefan, K. Mantey, M. Hartmann, D. A. Scherson, In situ time-resolved second-harmonic generation from Pt(111) microfacted single-crystal platinum microspheres [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(33): 7874-7877.
- [81] B. Pozniak, D. A. Scherson, Dynamics of a Surface phase transition as monitored by in situ second harmonic generation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(25): 7488-7489.
- [82] E. Mishina, A. Karantonis, Q. K. Yu, S. Nakabayashi, Optical second harmonic generation during the electrocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt(111): Potentiostatic regime versus galvanostatic potential oscillations [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(39): 10199-10204.
- [83] E. R. Savinova, A. Scheybal, M. Danckwerts, U. Wild, B. Pettinger, K. Doblhofer, R. Schlögl, G. Ertl, Structure and dynamics of the interface between a Ag single crystal electrode and an aqueous electrolyte [J]. *Faraday Discuss.*, 2002, 121: 181-198.
- [84] I. Yagi, S. Nakabayashi, K. Uosaki, Real time monitoring of electrochemical deposition of tellurium on Au(111) electrode by optical second harmonic generation technique [J]. *Surf. Sci.*, 1998, 406(1-3): 1-8.

- 1998, 43(14-15): 2101-2110.
- [86] G. Nagy, D. Roy, Optical 2nd-Harmonic Generation as a Probe of Selective Dissolution of Brass [J]. *Langmuir*, 1995, 11(9): 3457-3466.
- [87] P. Hayes, A. G. Taylor, J. A. Levitt, C. P. Wilde, An in situ second harmonic generation study of the electrochemical oxidation of silicon in fluoride media [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5(10): 883-886.
- [88] J. M. Lantz, R. Baba, R. M. Corn, Optical 2nd-Harmonic Generation as a Probe of Electrostatic Fields and Flat-Band Potential at Single-Crystal TiO_2 Electrodes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(29): 7392-7395.
- [89] J. M. Lantz, R. M. Corn, Time-Resolved Optical 2nd-Harmonic Generation Measurements of Picosecond Band Flattening Processes at Single-Crystal TiO_2 Electrodes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(38): 9387-9390.
- [90] D. S. Bethune, A. C. Luntz, A Laser Infrared Source of Nanosecond Pulses Tunable from 1.4 to 22 μm [J]. *Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry*, 1986, 40(2): 107-113.
- [91] L. F. Sutcu, J. L. Wragg, H. W. White, Tunable-Diode-Laser Infrared Reflection Absorption-Spectroscopy of Carbon-Monoxide on Pt(111) [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(12): 8164-8169.
- [92] J. L. Wragg, H. W. White, L. F. Sutcu, Tunable Diode-Laser Infrared-Spectroscopy of the Metal Liquid Interface [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, 59(1): 89-91.
- [93] P. Dietrich, M. Quack, G. Seyfang, Time-Resolved Diode-Laser Infrared-Absorption Spectroscopy of the Nascent HCl in the Infrared-Laser Chemistry of 1,2-Dichloro-1,1-Difluoroethane [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 167(6): 535-541.
- [94] E. D. Becker, T. C. Farrar, Fourier transform spectroscopy [J]. *Science*, 1972, 178(4059): 361-368.
- [95] S. Steinkogler, H. Schneider, R. Rehm, M. Walther, P. Koidl, P. Grant, R. Dudek, H. C. Liu, Time-resolved electron transport studies on InGaAs/GaAs-QWIPs [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2003, 44(5-6): 355-361.
- [96] H. C. Liu, J. M. Li, E. R. Brown, K. A. McIntosh, K. B. Nichols, M. J. Manfra, Quantum-Well Intersubband Heterodyne Infrared Detection up to 82 GHz [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(11): 1594-1596.
- [97] H. C. Liu, G. E. Jenkins, E. R. Brown, K. A. McIntosh, K. B. Nichols, M. J. Manfra, Optical Heterodyne-Detection and Microwave Rectification up to 26 GHz Using Quantum-Well Infrared Photodetectors [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 1995, 16(6): 253-255.
- [98] L. T. Letendre, H. L. Dai, I. A. McLaren, T. J. Johnson, Interfacing a transient digitizer to a step-scan Fourier transform spectrometer for nanosecond time resolved spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, 70(1): 18-22.
- [99] M. Osawa, K. Yoshii, K. Ataka, T. Yotsuyanagi, Real-Time Monitoring of Electrochemical

- [100] R. G. Greenler, Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques [J]. *J. Chem. Phys.*, 1966, 44(1): 310-&.
- [101] A. Bewick, K. Kunimatsu, Infrared-Spectroscopy of the Electrode-Electrolyte Interphase [J]. *Surf. Sci.*, 1980, 101(1-3): 131-138.
- [102] A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, Infrared-Spectroscopy of the Electrode-Electrolyte Interphase [J]. *Electrochim. Acta*, 1980, 25(4): 465-468.
- [103] T. Iwasita, F. C. Nart, In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces [J]. *Prog. Surf. Sci.*, 1997, 55(4): 271-340.
- [104] A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, J. W. Russell, Electrochemically Modulated Infrared-Spectroscopy (Emirs) - Experimental Details [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 160(1-2): 47-61.
- [105] S. Pons, The Use of Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy for Insitu Recording of Species in the Electrode Electrolyte Solution Interphase [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150(1-2): 495-504.
- [106] S. Pons, T. Davidson, A. Bewick, Vibrational Spectroscopy of the Electrode Electrolyte Interface .4. Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy - Experimental Considerations [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 160(1-2): 63-71.
- [107] D. S. Corrigan, L. W. H. Leung, M. J. Weaver, Single Potential-Alteration Surface Infrared-Spectroscopy - Examination of Adsorbed Species Involved in Irreversible Electrode-Reactions [J]. *Anal. Chem.*, 1987, 59(18): 2252-2256.
- [108] 卢国强, 厦门大学博士学位毕业论文 [D], 1997.
- [109] J. W. Russell, J. Overend, K. Scanlon, M. Severson, A. Bewick, Infrared-Spectrum of CO on a Platinum-Electrode in Acidic Solution [J]. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86(16): 3066-3068.
- [110] W. G. Golden, K. Kunimatsu, H. Seki, Application of Polarization-Modulated Fourier-Transform Infrared Reflection Absorption-Spectroscopy to the Study of Carbon-Monoxide Adsorption and Oxidation on a Smooth Platinum-Electrode [J]. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88(7): 1275-1277.
- [111] T. J. Johnson, A. Simon, J. M. Weil, G. W. Harris, Applications of Time-Resolved Step-Scan and Rapid-Scan Ft-Ir Spectroscopy - Dynamics from 10 Seconds to 10 Nanoseconds [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47(9): 1376-1381.
- [112] R. A. Palmer, G. D. Smith, P. Y. Chen, Breaking the nanosecond barrier in FTIR time-resolved spectroscopy [J]. *Vib. Spectrosc.*, 1999, 19(1): 131-141.
- [113] H. Neff, P. Lange, D. K. Roe, J. K. Sass, A Modulated Infrared-ATR Spectroscopic Study of Water in the Electric Double-Layer [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150(1-2): 513-519.
- [114] P. Lange, V. Glaw, H. Neff, E. Piltz, J. K. Sass, Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy at the Metal Electrolyte Interface [J]. *Vacuum*, 1983, 33(10-1): 763-766.
- [115] E. Kretschmann, Determination of Optical Constants of Metals by Excitation of Surface Plasmons [J]. *Zeitschrift Fur Physik*, 1971, 241(4): 313.

- New York, 1995. [J].
- [118] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, Polarization-Modulated FTIR-Spectra of Cyanide Adsorbed on a Silver Electrode [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 108(2): 195-199.
 - [119] A. Hatta, Y. Sasaki, W. Suetaka, Polarization modulation infrared spectroscopic measurements of thiocyanate and cyanide at the silver electrode aqueous-electrolyte interface by means of kretschmann ATR prism configuration [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 215(1-2).
 - [120] S. Pronkin, T. Wandlowski, Time-resolved in situ ATR-SEIRAS study of adsorption and 2D phase formation of uracil on gold electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 550: 131-147.
 - [121] A. Rodes, J. M. Orts, J. M. Perez, J. M. Feliu, A. Aldaz, Sulphate adsorption at chemically deposited silver thin film electrodes: time-dependent behaviour as studied by internal reflection step-scan infrared spectroscopy [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5(1): 56-60.
 - [122] M. Osawa, K. Yoshii, In situ and real-time surface-enhanced infrared study of electrochemical reactions [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51(4): 512-518.
 - [123] P. Christensen, A. Hamnett, In-situ techniques in electrochemistry - ellipsometry and FTIR [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45(15-16): 2443-2459.
 - [124] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, T. Yotsuyanagi, Surface-Enhanced Infrared ATR Spectroscopy for in-Situ Studies of Electrode-Electrolyte Interfaces [J]. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1993, 64-5: 371-379.
 - [125] M. Osawa, Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, 70(12): 2861-2880.
 - [126] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, Y. Nishikawa, Surface-Enhanced Infrared-Spectroscopy - the Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared-Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47(9): 1497-1502.
 - [127] A. Miki, S. Ye, M. Osawa, Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions [J]. *Chem. Commun.*, 2002(14): 1500-1501.
 - [128] J. N. Chazalviel, B. H. Erne, F. Maroun, F. Ozanam, New directions and challenges in modern electrochemistry: in situ infrared spectroscopy of the semiconductor vertical bar electrolyte interface [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 502(1-2): 180-190.
 - [129] J. G. Li, J. Daschbach, J. J. Smith, M. D. Morse, S. Pons, The infrared-spectra of surface metal atom vibrations - SNIFTIRS studies in the far infrared region using time resolved FTIR techniques [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 209(2): 387-390.
 - [130] J. T. Lu, A. Bewick, Insitu Ir Spectroscopy with a Gas-Diffusion Cell - CO Adsorption and Oxidation on Pt [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 270(1-2): 225-235.
 - [131] T. M. Vess, D. W. Wertz, Spectroelectrochemistry Using a Movable Electrode [J]. *J.*

- Intermediates in Methanol Oxidation at Pt Anodes [J]. *Electrochim. Acta*, 1988, 33(11): 1691-1694.
- [133] J. O. Bockris, B. Yang, A Thin-Layer Flow Cell for Insitu Infrared Reflection Absorption Spectroscopic Measurements of the Electrode Electrolyte Interphase [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 252(1): 209-214.
- [134] D. K. Roe, J. K. Sass, D. S. Bethune, A. C. Luntz, Prospects for Transient Ir Reflection Absorption-Spectroscopy of Adsorbed Species on Electrode Surfaces - Cell Design for a Laser Source [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 216(1-2): 293-301.
- [135] F. Kitamura, M. Takahashi, M. Ito, Adsorption site interconversion induced by electrode potential of CO on the Pt(100) single-crystal electrode [J]. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 3320-3323.
- [136] Y. K. S. Watanabe, F. Kitamura, M. Takahashi and M. Ito, An infrared study of CO adsorbed on Pt(100) and Pt(110) electrode: Dynamic aspects of CO at reconstructed surfaces, *J. Electron Spectrosc. Relat Phenom.*, 1990, 54/55: 1205-1214. [J].
- [137] M. Nakamura, H. Ogasawara, J. Inukai, M. Ito, CO Migration on Pt(100) and Pt(111) Surfaces Studied by Time Resolved Infrared Reflection Absorption-Spectroscopy [J]. *Surf. Sci.*, 1993, 283(1-3): 248-254.
- [138] S. Matsuda, F. Kitamura, M. Takahashi, M. Ito, Dynamic Aspects of Methanol Oxidation on Pt Electrodes by Time Resolved Infrared Reflection Absorption-Spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 274(1-2): 305-312.
- [139] G. D. Smith, R. A. Palmer, Fast time-resolved mid-infrared spectroscopy using an interferometer [M]. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, pp 625-640, edited by J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, John Wiley and Sons, Ltd., 2002.
- [140] W. N. Richmond, P. W. Faguy, S. C. Weibel, An in situ infrared spectroscopic study of imidazole films on copper electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 448(2): 237-244.
- [141] T. Aastrup, M. Wadsak, C. Leygraf, M. Schreiner, In situ studies of the initial atmospheric corrosion of copper influence of humidity, sulfur dioxide, ozone, and nitrogen dioxide [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(7): 2543-2551.
- [142] M. Safi, J. N. Chazalviel, M. Cherkaoui, A. Belaidi, O. Gorochov, Etching of n-type silicon in (HF plus oxidant) solutions: in situ characterisation of surface chemistry [J]. *Electrochim. Acta*, 2002, 47(16): 2573-2581.
- [143] K. Marquez, R. Ortiz, J. W. Schultze, O. P. Marquez, J. Marquez, G. Staikov, In situ FTIR monitoring of Ag and Au electrodeposition on glassy carbon and silicon [J]. *Electrochim. Acta*, 2003, 48(6): 711-720.
- [144] M. Niwano, Y. Kondo, A. Kimura, In situ infrared observation of etching and oxidation processes on Si surfaces in NH₄F solution [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(4): 1555-1559.
- [145] Y. Wang, S. F. Y. Li, J. H. Ye, In situ electrochemical ATR-FTIR spectroscopic investigation

- [146] J. N. Chazalviel, B. H. Erne, F. Maroun, F. Ozanam, New directions and challenges in modern electrochemistry: in situ infrared spectroscopy of the semiconductor vertical bar electrolyte interface [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 502(1-2): 180-190.
- [147] W. Haiss, P. Raisch, D. J. Schiffrin, L. a. Bitsch, R. J. Nichols, An FTIR study of the surface chemistry of the dynamic Si(100) surface during etching in alkaline solution [J]. *Faraday Discuss.*, 2002, 121: 167~180.
- [148] V. Bellec, M. G. De Backer, E. Levillain, F. X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle, In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: study of the reduction of TCNQ [J]. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3(9): 483-488.
- [149] L. W. H. Leung, A. Wieckowski, M. J. Weaver, Insitu Infrared-Spectroscopy of Well-Defined Single-Crystal Electrodes - Adsorption and Electrooxidation of CO on Pt(111) [J]. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(24): 6985-6990.
- [150] W. F. Lin, P. A. Christensen, A. Hamnett, M. S. Zei, G. Ertl, The electro-oxidation of CO at the Ru(0001) single-crystal electrode surface [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(28): 6642-6652.
- [151] W. F. Lin, P. A. Christensen, A. Hamnett, In situ ftir studies of the effect of temperature on the adsorption and electrooxidation of CO at the Ru(0001) electrode surface [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(50): 12002-12011.
- [152] S. G. Sun, Y. Lin, Kinetic Aspects of Oxidation of Isopropanol on Pt Electrodes Investigated by in-Situ Time-Resolved Ftir Spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 375(1-2): 401-404.
- [153] Y. Y. Yang, S. G. Sun, Kinetics of irreversible reactions on platinum single crystal electrodes (III) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1998, 14(10): 919-926.
- [154] N. H. Li, S. G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of C-4 alcohols on platinum electrodes in acid solutions - Part II. reaction mechanism of 1,3-butanediol oxidation [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 448(1): 5-15.
- [155] Y. Y. Yang, Q. H. Wu, Z. Y. Zhou, M. S. Zheng, S. P. Chen, S. G. Sun, In situ time-resolved FTIR studies of HCOOH oxidation on Pt(100)/Sb electrodes [J]. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2000, 20(6): 765-767.
- [156] S. I. Yaniger, D. W. Vidrine, Dynamic FT-IR. Part I: Rapid-scan mrthods in spectroelectrochemistry [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40(2): 174-180.
- [157] Y. Honda, M. B. Song, M. Ito, Current oscillations during the oxidation of formic acid on Pt(100) as studied by in situ time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 273(3-4): 141-146.
- [158] P. R. Griffiths, B. L. Hirsche, C. J. Manning, Ultra-rapid-scanning Fourier transform infrared spectrometry [J]. *Vib. Spectrosc.*, 2000, 19: 165-176.
- [159] S. E. Molis, W. J. Macknight, S. L. Hsu, Deformation Studies of Polymers by Time-Resolved Infrared-Spectroscopy .4. A Modified Approach [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1984,

- Spectrosc., 1986, 40(4): 489-491.
- [161] R. Brudler, R. Rammelsberg, T. T. Woo, E. D. Getzoff, K. Gerwert, Structure of the I-1 early intermediate of photoactive yellow protein by FTIR spectroscopy [J]. *Nature Structural Biology*, 2001, 8(3): 265-270.
- [162] A. R. Noble-Luginbuhl, R. M. Blanchard, R. G. Nuzzo, Surface effects on the dynamics of liquid crystalline thin films confined in nanoscale cavities [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(16): 3917-3926.
- [163] A. V. Fedorov, E. O. Danilov, M. A. J. Rodgers, D. C. Neckers, Time-resolved step-scan Fourier transform infrared spectroscopy of alkyl phenylglyoxylates [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(21): 5136-5137.
- [164] C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. W. Gill, M. W. George, Probing the reactivity of photoinitiators for free radical polymerization: Time-resolved infrared spectroscopic study of benzoyl radicals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(50): 14952-14958.
- [165] A. R. Noble, H. J. Kwon, R. G. Nuzzo, Effects of surface morphology on the anchoring and electrooptical dynamics of confined nanoscale liquid crystalline films [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(50): 15020-15029.
- [166] C. Koutsoupakis, T. Soulimane, C. Varotsis, Ligand binding in a docking site of cytochrome c oxidase: A time-resolved step-scan Fourier transform infrared study [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(48): 14728-14732.
- [167] K. Ataka, G. Nishina, W. B. Cai, S. G. Sun, M. Osawa, Dynamics of the dissolution of an underpotentially deposited Cu layer on Au(111): a combined time-resolved surface-enhanced infrared and chronoamperometric study [J]. *Electrochem. Commun.*, 2000, 2(6): 417-421.
- [168] H. Noda, K. Ataka, L. J. Wan, M. Osawa, Time-resolved surface-enhanced infra-red study of molecular adsorption at the electrochemical interface [J]. *Surf. Sci.*, 1999, 428: 190-194.
- [169] B. O. Budevskaya, P. R. Griffiths, Step-Scan FT-IR External Reflection Spectrometry of the Electrode-Electrolyte Interface by Potential Modulation [J]. *Anal. Chem.*, 1993, 65(21): 2963-2971.
- [170] C. M. Pharr, P. R. Griffiths, Step-scan FT-IR spectroelectrochemical analysis of surface and solution species in the ferricyanide/ferrocyanide redox couple [J]. *Anal. Chem.*, 1997, 69(22): 4665-4672.
- [171] K. Ataka, Y. Hara, M. Osawa, A new approach to electrode kinetics and dynamics by potential modulated Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 473(1-2): 34-42.
- [172] S. Bruckens, R. Raogadde, Use of a porous electrode for in-situ mass spectrometric determination of volatile electrode reaction product [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93(3): 793.
- [173] O. Wolter, J. Heitbaum, Differential Electrochemical Mass-Spectroscopy (Dems) - a New Method for the Study of Electrode Processes [J]. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.*,

- reaction on platinum : A DEMS study [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 195(2): 299-306.
- [175] G. M. Brisard, A. P. M. Camargo, F. C. Nart, T. Iwasita, On-line mass spectrometry investigation of the reduction of carbon dioxide in acidic media on polycrystalline Pt [J]. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3(11): 603-607.
- [176] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, A new approach for simultaneous DEMS and EQCM: Electro-oxidation of adsorbed CO on Pt and Pt-Ru [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(3): 1093-1098.
- [177] S. P. E. Smith, E. Casado-Rivera, H. D. Abruna, Application of differential electrochemical mass spectrometry to the electrocatalytic oxidation of formic acid at a modified Bi/Pt electrode surface [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2003, 7(9): 582-587.
- [178] Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm, Methanol electrooxidation over Pt/C fuel cell catalysts: Dependence of product yields on catalyst loading [J]. *Langmuir*, 2003, 19(17): 6759-6769.
- [179] E. Casado-Rivera, Z. Gal, A. C. D. Angelo, C. Lind, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface [J]. *ChemPhysChem*, 2003, 4(2): 193-199.
- [180] J. P. I. de Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez, F. C. Nart, Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(38): 9825-9830.
- [181] T. Iwasita, R. Dalbeck, E. Pastor, X. Xia, Progress in the Study of Electrocatalytic Reactions of Organic-Species [J]. *Electrochim. Acta*, 1994, 39(11-12): 1817-1823.
- [182] J. F. E. Gootzen, A. H. Wonders, W. Visscher, J. A. R. van Veen, Adsorption of C-3 alcohols, 1-butanol, and ethene on platinized platinum as studied with FTIRS and DEMS [J]. *Langmuir*, 1997, 13(6): 1659-1667.
- [183] H. W. Lei, H. Hattori, H. Kita, Electrocatalysis by Pb adatoms of HCOOH oxidation at Pt(111) in acidic solution [J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(10): 1619-1628.
- [184] Y. Z. Gao, H. Kita, H. Hattori, Dems Study of NO₂- Reduction on Pt(100) Electrode in Alkaline-Solution [J]. *Chem. Lett.*, 1994(11): 2093-2096.
- [185] J. Willsau, J. Herrbrum, Analysis of adsorption intermediates and determination of surface potential shifts by DEMS [J]. *Electrochim. Acta*, 1986, 31(8): 943-948.
- [186] R. K. Brandt, R. S. Sorbello, R. G. Greenler, Site-specific coupled-harmonic-oscillator model of carbon monoxide adsorbed on extended, single-crystal surfaces and on small crystals of platinum [J]. *Surf. Sci.*, 1992, 271: 605-615.
- [187] D. K. Lambert, Vibrational Stark effects of adsorbates at electrochemical interfaces [J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(5): 623-630.
- [188] S. Z. Zou, R. Gomez, M. J. Weaver, Nitric oxide and carbon monoxide adsorption on polycrystalline iridium electrodes: A combined Raman and infrared spectroscopic study [J]. *Langmuir*, 1997, 13(25): 6713-6721.
- [189] S. Z. Zou, M. J. Weaver, Potential-dependent metal-adsorbate stretching frequencies for

- [190] S. C. Chang, X. Jiang, J. D. Roth, M. J. Weaver, Influence of Potential on Metal-Adsorbate Structure - Solvent-Independent Nature of Infrared-Spectra for Pt(111)/CO [J]. J. Phys. Chem., 1991, 95(14): 5378-5382.
- [191] M. R. Anderson, J. M. Huang, The influence of cation size upon the infrared spectrum of carbon monoxide adsorbed on platinum electrodes [J]. J. Electroanal. Chem., 1991, 318: 335-341.
- [192] S. C. Chang, L. W. H. Leung, M. J. Weaver, Comparisons between coverage-dependent infrared frequencies for carbon monoxide adsorbed on ordered Pt(1 1 1), Pt(100), and Pt(110) in Electrochemical and ultrahigh-vacuum environments [J]. J. Phys. Chem., 1989, 93: 5341-5345.
- [193] I. Villegas, M. J. Weaver, Infrared spectroscopy of model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: roles of solvation in the vibrational stark effect [J]. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 5842-5852.
- [194] M. T. M. Koper, R. A. Santen, Electric field effects on CO and NO adsorption at the Pt(111) surface [J]. J. Electroanal. Chem., 1999, 476: 64-70.
- [195] S. A. Wasileski, M. J. Weaver, M. T. M. Koper, Potential-dependent chemisorption of carbon monoxide on platinum electrodes: new insight from quantum-chemical calculations combined with vibrational spectroscopy [J]. J. Electroanal. Chem., 2001, 500: 344-355.
- [196] G. Blyholder, Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide [J]. J. Electroanal. Chem., 1964, 68: 2772-2778.
- [197] C. Korzeniewski, R. B. Shirts, S. Pons, Field-Induced Infrared Absorption in Metal Surface Spectroscopy: The Electrochemical Stark Effect [J]. J. Phys. Chem., 1985, 89: 2297-2298.
- [198] M. Morin, N. J. Levinos, A. L. Harris, Vibrational energy transfer of CO/Cu(100): Nonadiabatic vibration/electron coupling [J]. J. Chem. Phys., 1992, 96(5): 3950-3956.
- [199] J. M. Orts, A. Fernandezvega, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, Electrochemical-Behavior of CO Layers Formed by Solution Dosing at Open Circuit on Pt(111) - Voltammetric Determination of CO Coverages at Full Hydrogen Adsorption Blocking in Various Acid-Media [J]. J. Electroanal. Chem., 1992, 327(1-2): 261-278.
- [200] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz, Study of the Charge Displacement at Constant Potential During CO Adsorption on Pt(110) and Pt(111) Electrodes in Contact with a Perchloric-Acid Solution [J]. J. Electroanal. Chem., 1992, 330(1-2): 489-497.
- [201] R. Ryberg, B. N. J. Persson, Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction [J]. Phys. Rev. B, 1981, 24: 6954-6970.
- [202] R. G. Greenler, R. K. Brandt, The origins of multiple bands in the infrared-spectra of carbon-monoxide adsorbed on metal-surfaces [J]. Colloid Surface A, 1995, 105: 19-26.
- [203] R. G. Greenler, F. M. Leibsle, R. S. Sorbello, One-dimensional and two-dimensional coupling of CO adsorbed on stepped platinum surfaces [J]. J. Electron Spectrosc. Relat

- Chem. Phys. Lett., 1994, 221: 219-223.
- [205] M. W. Severson, M. J. Weaver, Nanoscale island formation during oxidation of carbon monoxide adlayers at ordered electrochemical interfaces: A dipole-coupling analysis of coverage-dependent infrared spectra [J]. *Langmuir*, 1998, 14(19): 5603-5611.
- [206] M. W. Severson, I. Villegas, M. J. Weaver, Dipole-dipole coupling effects upon infrared spectroscopy of compressed electrochemical adlayers: Application to the Pt(111)/CO system [J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, 103: 9832-9843.
- [207] C. S. Kim, W. J. Tornquist, C. Korzeniewski, Site-dependent vibrational coupling of CO adsorbates on well-defined step and terrace sites of monocrystalline platinum: Mixed-isotope studies at Pt(335) and Pt(111) in the aqueous electrochemical environment [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101: 9113-9121.
- [208] I. Villegas, M. J. Weaver, Carbon-Monoxide Adlayer Structures on Platinum(111) Electrodes - a Synergy between in-Situ Scanning-Tunneling-Microscopy and Infrared-Spectroscopy [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101(2): 1648-1660.
- [209] S. C. Chang, M. J. Weaver, In-situ infrared spectroscopy of CO adsorbed at ordered Pt(100)/aqueous interfaces: double-layer effects upon the adsorbate binding geometry [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 5095-5102.
- [210] S. C. Chang, M. J. Weaver, Coverage dependent dipole coupling for carbon monoxide adsorbed at ordered platinum(111)-aqueous interfaces: Structural and electrochemical implications [J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92: 4582-4594.
- [211] C. W. Olsen, R. I. Masel, An infrared study of CO adsorption on Pt(111) [J]. *Surf. Sci.*, 1988, 201(3): 444-460.
- [212] S. G. Sun, Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules of small organic molecules with in-situ infrared spectroscopy [M]. Chapter 6 in *Electrocatalysis*, Vol.4 of *Frontiers in Electrochemistry*, J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.) New York: Wiley-VCH, Inc., 1998, p. 243-290.
- [213] B. Beden, C. Lamy, N. R. D. Tacconi, A. J. Arvia, The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis [J]. *Electrochim. Acta*, 1990, 35(4): 691-704.
- [214] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen, Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111) [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 524: 242-251.
- [215] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, R. A. van Santen, CO oxidation on stepped Pt n(111) x (111) electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 487(1): 37-44.
- [216] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen, Role of crystalline defects in electrocatalysis: Mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(50): 12938-12947.
- [217] N. P. Lebedeva, A. Rodes, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum

- [218] A. Couto, A. Rincon, M. C. Perez, C. Gutierrez, Adsorption and electrooxidation of carbon monoxide on polycrystalline platinum at pH 0.3-13 [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(9): 1285-1296.
- [219] T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic, Temperature-dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolyte: Part 1: CO oxidation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(48): 12082-12086.
- [220] J. M. Huang, C. Korzeniewski, A temperature controlled cell for in situ infrared spectroelectrochemical measurements and its use in the study of CO isothermal desorption [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 471(2): 146-150.
- [221] N. M. Markovic, C. A. Lucas, A. Rodes, V. Stamenkovi, P. N. Ross, Surface electrochemistry of CO on Pt(111): anion effects [J]. *Surf. Sci.*, 2002, 499(2-3): L149-L158.
- [222] K. Kunimatsu, W. G. Golden, H. Seki, M. R. Philpott, Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization modulated FT-IRRAS. 1. CO adsorbed in the double-layer potential region and its oxidation in acids [J]. *Langmuir*, 1985, 1: 245-250.
- [223] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, M. R. Philpott, Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization modulated FT-IR reflection-absorption spectroscopy. 2. CO adsorbed at a potential in the hydrogen region and its oxidation in acids [J]. *Langmuir*, 1986, 2: 464-468.
- [224] A. M. El-Aziz, L. A. Kibler, Influence of steps on the electrochemical oxidation of CO adlayers on Pd(111) and on Pd films electrodeposited onto Au(111) [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 534(2): 107-114.
- [225] S. C. Chang, A. Hamelin, M. J. Weaver, Dependence of the Electrooxidation Rates of Carbon-Monoxide at Gold on the Surface Crystallographic Orientation - a Combined Kinetic-Surface Infrared Spectroscopic Study [J]. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(14): 5560-5567.
- [226] W. F. Lin, P. A. Christensen, A. Hamnett, M. S. Zei, G. Ertl, The electro-oxidation of CO at the Ru(0001) single-crystal electrode surface [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(28): 6642-6652.
- [227] C. Tang, S. Zou, M. W. Severson, M. J. Weaver, Coverage-dependent infrared spectroscopy of carbon monoxide on Iridium(111) in aqueous solution: A benchmark comparison between chemisorption in ordered electrochemical and ultrahigh-vacuum environments [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102(44): 8796-8806.
- [228] E. M. Crabb, R. Marshall, D. Thompsett, Carbon monoxide electro-oxidation properties of carbon-supported PtSn catalysts prepared using surface organometallic chemistry [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(12): 4440-4447.
- [229] B. N. Grgur, G. Zhuang, N. M. Markovic, P. N. Ross, Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(20): 3910-3913.
- [230] H. Massong, H. S. Wang, G. Samjeske, H. Baltruschat, The co-catalytic effect of Sn, Ru and

- [231] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Simulation of CO electrooxidation on nm-sized supported Pt particles: stripping voltammetry [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 376(1-2): 220-225.
- [232] M. M. Maye, Y. B. Lou, C. J. Zhong, Core-shell gold nanoparticle assembly as novel electrocatalyst of CO oxidation [J]. *Langmuir*, 2000, 16(19): 7520-7523.
- [233] D. C. Azevedo, A. L. N. Pinheiro, R. M. Torresi, E. R. Gonzalez, Impedance study of the oxidation of CO on polycrystalline platinum [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 532(1-2): 43-48.
- [234] S. Z. Zou, I. Villegas, C. Stuhlmann, M. J. Weaver, Nanoscale phenomena in surface electrochemistry: some insights from scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy [J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43(19-20): 2811-2824.
- [235] K. Yoshimi, M. B. Song, M. Ito, Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: Coadsorption of CO with water on Pt(111) [J]. *Surf. Sci.*, 1996, 368: 389-395.
- [236] Y. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, Oxidation of carbon monoxide at a platinum film electrode studied by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection technique [J]. *Langmuir*, 1999, 15(25): 8757-8764.
- [237] Y. Zhang, M. J. Weaver, The Electrooxidation of Carbon-Monoxide on Noble-Metal Catalysts as Revisited by Real-Time Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 354(1-2): 173-188.
- [238] J. J. Wu, J. B. Day, K. Franaszczuk, B. Montez, E. Oldfield, A. Wieckowski, P. A. Vuissoz, J. P. Ansermet, Recent progress in surface NMR-electrochemistry [J]. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 1997, 93(6): 1017-1026.
- [239] H. S. Wang, Electrocatalytic oxidation of CO, formaldehyde and methanol on Pt-Mo electrodes: A DEMS study [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(4): 606-611.
- [240] H. Uchida, H. Ozuka, M. Watanabe, Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of CO-tolerance at Pt-Fe alloy electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 2002, 47(22-23): 3629-3636.
- [241] B. N. Grgur, N. M. Markovic, C. A. Lucas, P. N. Ross, Electrochemical oxidation of carbon monoxide: from platinum single crystals to low temperature fuel cells catalysts. Part I: Carbon monoxide oxidation onto low index platinum single crystals [J]. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2001, 66(11-12): 785-797.
- [242] V. R. Stamenkovic, M. Arenz, C. A. Lucas, M. E. Gallagher, P. N. Ross, N. M. Markovic, Surface chemistry on bimetallic alloy surfaces: Adsorption of anions and oxidation of CO on Pt₃Sn(111) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(9): 2736-2745.
- [243] C. Saravanan, M. T. M. Koper, N. M. Markovic, M. Head-Gordon, P. N. Ross, Modeling base voltammetry and CO electrooxidation at the Pt(111)-electrolyte interface: Monte Carlo simulations including anion adsorption [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4(12): 2660-2666.

- [245] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, One of the scenarios of electrochemical oxidation of CO on single-crystal Pt surfaces [J]. *Surf. Sci.*, 2003, 545(1-2): 109-121.
- [246] P. Liu, A. Logadottir, J. K. Nørskov, Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(25-26): 3731-3742.
- [247] B. Love, J. Lipkowski, Effect of Surface Crystallography on Electrocatalytic Oxidation of Carbon-Monoxide on Platinum-Electrodes [J]. *Acs Symposium Series*, 1988, 378: 484-496.
- [248] C. McCallum, D. Pletcher, Investigation of Mechanism of Oxidation of Carbon-Monoxide Adsorbed onto a Smooth Pt Electrode in Aqueous Acid [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1976, 70(3): 277-290.
- [249] M. Bergelin, E. Herrero, J. M. Feliu, M. Wasberg, Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467(1-2): 74-84.
- [250] M. T. M. Koper, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lekkien, P. A. J. Hilbers, Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109(14): 6051-6062.
- [251] A. V. Petukhov, W. Akemann, K. A. Friedrich, U. Stimming, Kinetics of electrooxidation of a CO monolayer at the platinum/electrolyte interface [J]. *Surf. Sci.*, 1998, 404(1-3): 182-186.
- [252] A. V. Petukhov, Effect of molecular mobility on kinetics of an electrochemical Langmuir-Hinshelwood reaction [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 277(5-6): 539-544.
- [253] M. T. M. Koper, A. P. J. Jansen, Lattice-gas modeling of electrochemical Langmuir-Hinshelwood surface reactions [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 45(4-5): 645-651.
- [254] O. M. Magnussen, Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces [J]. *Chem. Rev.*, 2002, 102(3): 679-726.
- [255] J. T. Hupp, D. Larkin, M. J. Weaver, Specific Adsorption of Halide and Pseudohalide Ions at Electrochemically Roughened Versus Smooth Silver Aqueous Interfaces [J]. *Surf. Sci.*, 1983, 125(2): 429-451.
- [256] K. Ashley, M. G. Samant, H. Seki, M. R. Philpott, Cation Effects on the Vibrational Frequencies of Adsorbed Thiocyanate on Platinum [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 270(1-2): 349-364.
- [257] K. Ashley, F. Weinert, D. L. Feldheim, Infrared-Spectroscopy to Probe the Electrochemical Double-Layer [J]. *Electrochim. Acta*, 1991, 36(11-12): 1863-1868.
- [258] M. Bron, R. Holze, The adsorption of thiocyanate ions at gold electrodes from an alkaline electrolyte solution: a combined in situ infrared and Raman spectroscopic study [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 45(7): 1121-1126.
- [259] B. Ren, Q. J. Huang, Y. Xie, Z. Q. Tian, Analyzing the adsorption behavior of thiocyanide on pure Pt and Ni electrode surfaces by confocal microprobe Raman spectroscopy [J]. *Anal. Sci.*, 2000, 16(2): 225-230.

- Selection-Rules for Pseudohalide and Related Adsorbates at Gold and Silver Electrodes [J]. *Langmuir*, 1986, 2(6): 744-752.
- [261] D. S. Corrigan, M. J. Weaver, Coverage-Dependent Orientation of Adsorbates as Probed by Potential-Difference Infrared-Spectroscopy - Azide, Cyanate, and Thiocyanate at Silver Electrodes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90(21): 5300-5306.
- [262] P. Gao, M. J. Weaver, Metal Adsorbate Vibrational Frequencies as a Probe of Surface Bonding - Halides and Pseudohalides at Gold Electrodes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90(17): 4057-4063.
- [263] D. S. Corrigan, J. K. Foley, P. Gao, S. Pons, M. J. Weaver, Comparisons between Surface-Enhanced Raman and Surface Infrared Spectroscopies for Strongly Perturbed Adsorbates - Thiocyanate at Gold Electrodes [J]. *Langmuir*, 1985, 1(5): 616-620.
- [264] M. J. Weaver, F. Barz, J. G. Gordon, M. R. Philpott, Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy of Electrochemically Characterized Interfaces - Potential Dependence of Raman-Spectra for Thiocyanate at Silver Electrodes [J]. *Surf. Sci.*, 1983, 125(2): 409-428.
- [265] A. Tadjeddine, P. Guyotsson, Spectroscopic Investigation of Adsorbed Cyanide and Thiocyanate on Platinum Using Sum Frequency Generation [J]. *Electrochim. Acta*, 1991, 36(11-12): 1849-1854.
- [266] T. H. Ong, P. B. Davies, C. D. Bain, Adsorption of thiocyanate on polycrystalline silver and gold electrodes studied in situ by sum-frequency spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(46): 12047-12050.
- [267] P. Cao, J. L. Yao, B. Ren, R. Gu, Z. Q. Tian, Potential dependence of the orientation of thiocyanate adsorbed on an iron electrode as probed by surface-enhanced Raman Spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(29): 7283-7285.
- [268] H. Luo, M. J. Weaver, Surface-enhanced Raman scattering as a versatile vibrational probe of transition-metal interfaces: Thiocyanate coordination modes on platinum-group versus coinage-metal electrodes [J]. *Langmuir*, 1999, 15(25): 8743-8749.
- [269] Z. Q. Tian, B. Ren, B. W. Mao, Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications .1. Vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(8): 1338-1346.
- [270] X. Li, A. A. Gewirth, Potential-dependent reorientation of thiocyanate on Au electrodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(38): 11674-11683.
- [271] Q. Y. Peng, J. J. Breen, In situ scanning tunneling microscopy studies of thiocyanate adlayers on Pt(111) single crystal electrode surfaces [J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43(18): 2619-2626.
- [272] M. J. Walters, C. M. Pettit, F. X. Bock, D. P. Biss, D. Roy, Capacitance of a metal/liquid interface during anion adsorption: Phase-selective measurement in the presence of d.c. voltage sweep and finite solution resistance. [J]. *Surf. Interface Anal.*, 1999, 27: 1027-1036.

- [274] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Hiills, Infrared spectra of complexes of the thiocyanate and related ions [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 6: 407-445.
- [275] C. Pecile, Infrared Studies of Planar and Tetrahedral Inorganic Thiocyanates [J]. *Inorg. Chem.*, 1966, 5(2): 210-214.
- [276] S. Fronaeus, R. Larsson, Studies on metal complexes in aqueous solution by infrared spectrophotometry .3. Further investigations on thiocyanato complexes [J]. *Acta Chem. Scand.*, 1962, 16(6): 1447.
- [277] J. Lewis, P. W. Smith, R. S. Nyholm, Structure of complex molybdenum(III) thiocyanates [J]. *J. Chem. Soc.*, 1961: 4590.
- [278] A. Sabatini, I. Bertini, Infrared spectra between 100 and 2500 cm^{-1} of some complex metal cyanates thiocyanates and selenocyanates [J]. *Inorg. Chem.*, 1965, 4(7): 959.
- [279] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions [J]. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1958, 12(3): 265-276.
- [280] M. Bron, R. Holze, Polarization sensitive in situ infrared spectroscopy: The adsorption of simple ions at platinum electrodes [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 361(6-7): 694-696.
- [281] G. Q. Lu, S. G. Sun, L. R. Cai, S. P. Chen, Z. W. Tian, K. K. Shiu, 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: Abnormal infrared effects (AIREs) [J]. *Langmuir*, 2000, 16(2): 778-786.
- [282] G. Q. Lu, S. G. Sun, S. P. Chen, N. H. Li, Y. Y. Yang, Z. W. Tian. Abnormal optical properties of dispersed platinum layer in FTIR reflection spectroscopy for CO adsorption [C]. In A. Wieckowski, K. Itaya: in *Electrochemical Society Proceedings*, Vol 96:436-445, Pennington, NJ: The Electrochemical Society, Inc., 1996.
- [283] S. G. Sun, S. J. Hong, S. P. Chen, G. Q. Lu, H. P. Dai, X. Y. Xiao, In situ scanning FTIR microscopy and IR imaging of Pt electrode surface towards CO adsorption [J]. *Sci. China Ser. B-Chem.*, 1999, 42(3): 261-267.
- [284] 贡辉, 厦门大学博士学位论文 [D], 2003.
- [285] 陈友江, 孙世刚, 陈声培, 贡辉, 周志有, 李君涛, 纳米结构铂微电极阵列的特殊红外性能研究 [J]. 第十二届全国电化学会议论文集, 上海, 2003: A042.

第二章 实 验

§ 2.1 试剂和溶液

硫酸 (H_2SO_4)：上海化学试剂公司，优级纯；

高氯酸 (HClO_4)：上海桃浦化工厂，优级纯；

氢氧化钠 (NaOH)：上海山海工学团实验二厂，优级纯；

硫氰酸钠 (NaSCN)：上海化学试剂公司，分析纯；

甲醇 (CH_3OH)：上海化学试剂公司，分析纯；

甲酸 (HCOOH)：上海化学试剂公司，分析纯；

高纯氮气 (N_2)：厦门制氧厂；

高纯一氧化碳 (CO)：北京氮普北分气体工业有限公司；

所有溶液均用电阻率为 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的 Mili-Q (Nihon Millipore)超纯水配制。实验中所用的高氯酸钠溶液由优级纯的高氯酸和氢氧化钠中和配制的。

§ 2.2 电化学体系

§ 2.2.1 电极体系

(1) 常规红外电解池(图 3-8)^[1]：

工作电极：nm-Pt/GC, 它是以玻碳电极 (GC, $\phi=6\text{mm}$) 为基底，在 $4\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{K}_2\text{PtCl}_6+0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，于 $-0.25\sim 0.40\text{V}$ (SCE) 电位区间，以 $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度循环伏安电沉积 12 周制备的。

辅助电极：铂黑电极 ($1.2\text{cm}\times 1.2\text{cm}$)。

参比电极：饱和甘汞电极(SCE)。

(2) 显微红外电解池(图 3-20)^[2]：

工作电极：直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的 Pt 微电极 (MEPt)。MEPt 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中经过三角波、方波或者梯形波电位扫描后，在表面形成纳米结构的薄膜，都具有异常红外效应^[3, 4]。

辅助电极：铂丝($\phi 0.8\text{mm}\times 2\text{cm}$)。

参比电极：Pd|H 电极，钯丝($\phi 0.8\text{mm} \times 2\text{cm}$)在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中充氢至饱和。在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，Pd|H 电位相对于 SCE 约为 0.27V。本论文中的所有电极电位，除非专门说明外（如第七章），均相对于 Pd|H 电极。

实验在室温下进行。

§ 2.2.2 电化学仪器

电化学实验，如循环伏安、电位阶跃和 MEpt 快速循环伏安扫描处理，主要在 EG&G 263A 型恒电位仪进行；MEpt 方波和梯形波电压处理在 XHD-II 型恒电位仪(厦门大学化学系)上，利用本实验室自行编制的 C 语言程序实现的；另外交流阻抗在 CHI660 恒电位仪（上海振华仪器公司）上进行，等效电路使用 EQUIVCRT 软件分析。

§ 2.3 电化学原位 FTIR 反射光谱

§ 2.3.1 红外光谱仪

电化学原位红外反射光谱实验在配备液氮冷却的 MCT-ATM 型检测器和 Globar 红外光源的 Nexus 870 (Nicolet) 傅立叶变换红外光谱仪上进行，实验过程中光学台内部水汽和 CO_2 通过空气发生器 (Whatman, 74-5041 型)进行吹扫。与本论文有关的 Nexus 870 光谱仪的重要性能指标如下：(1) 步进扫描时间分辨光谱使用光谱仪内置数据采集系统，ADC 精度为 16bit，转化速率为 100kHz，最高时间分辨率为 $10\mu\text{s}$ （不受光谱分辨率影响）；(2) 快速扫描时间分辨光谱使用同样的数据采集系统，动镜扫描速度为 $8.2\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。当光谱分辨率为 16cm^{-1} 时，时间分辨率约 13ms；(3) 常规线性扫描，ADC 精度为 20bit，采集一张 8cm^{-1} 分辨率的光谱需要 0.42s， 16cm^{-1} 分辨率的光谱需要 0.36s。

利用自行编制的程序(MacroFTIR, SSTR-SYN)控制红外光谱仪、EG&G 263A 型恒电位仪和自制信号同步仪，使得光谱数据的采集与电极电位变化同步。显微红外光谱系统主要由红外光谱仪、红外显微镜 (Spectra-Tech Inc)

和 x-y 扫描平台构成的^[2]。显微红外电解池固定在扫描平台上，可以方便地把 Pt 微电极移到红外光焦点上。

§ 2.3.2 自行设计的仪器接口

在电化学原位步进扫描时间分辨 FTIR 光谱中，需要快速（ $\sim \mu\text{s}$ ）同步控制光谱采集和电极电位阶跃，为此自行设计一台信号同步仪，并编制相应控制软件。仪器原理和功能在 § 3-2 节会详细介绍，其电路原理图见附录 1。

红外显微镜内置的 MCT 检测器只有交流耦合输出（截止频率约 1kHz），而电化学红外光谱信号变化较慢，耦合效率太低。对于步进扫描时间分辨光谱，需要直流耦合输出。为此自行设计 MCT 检测器直流耦合前置放大电路，其电路原理图见附录 2。

§ 2.3.3 原位 FTIR 反射光谱实验技术

本论文主要使用电位调制方式采集红外光谱，即在两个电位（研究电位 E_S 和参考电位 E_R ）分别采集单光束光谱 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ ，结果谱图表示为电极反射率的相对变化，即：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-1)$$

显然对于正常红外光谱，负向谱峰代表研究电位下的吸收，正向谱峰代表参考电位下的吸收。

本工作中主要采取如下检测方式：

1. 单次电位改变 FTIRS (SPAFTIRS)

SPAFTIRS 方法如图 2-1 所示，在参考电位 E_R 和研究电位 E_S ，采集单光束光谱 $R(E_R)$ 和 $R(E_S)$ ，再按(2-1)式差减归一化即得到结果谱图。

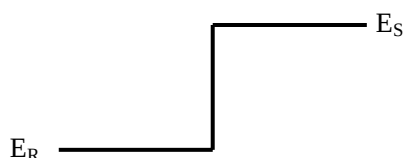


Fig. 2-1 SPA-FTIRS procedure.

2、多步阶跃 FTIRS(MSFTIRS)

MSFTIRS 光谱方法如图 2-2 所示，逐步改变研究电位 E_S^i ，并采集相应的单光束反射光谱 $R(E_S^i)$ ，参考光谱可在最先或者最后采集，然后再按(2-2)差减归一化，得到一系列研究电位下的谱图。

$$\frac{\Delta R}{R}(E_S^i) = \frac{R(E_S^i) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-2)$$

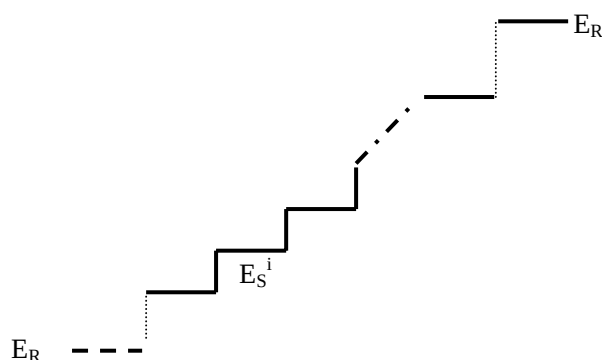


Fig. 2-2 MS-FTIRS procedure.

利用 MSFTIRS 方法，单次实验可以得到一系列不同电位下的红外光谱，可以较系统地观察电化学反应过程中的反应物消耗和产物生成，另外还可以很方便地计算 Stark 系数。但它要求采集研究光谱时，薄层溶液组成不发生太大变化，否则前一个电位下反应信息会影响随后电位下的光谱。MSFTIRS 方法的另一个优点是选择适合的参考电位（比如研究吸附态 CO，参考电位可选择 CO 完全氧化的电位），可以得到单极谱峰，能够准确测量峰位和峰面积，有利于进行定量分析。

3、时间分辨红外光谱 (TR-FTIRS)

对于电位阶跃触发方式的时间分辨光谱(图 2-3)，一般是在电位阶跃前（参考电位）采集参考单光束光谱 $R(E_R)$ ，阶跃到研究电位后再采集时间分辨单光束光谱 $R(E_S, t_i)$ ，结果光谱可按下式计算：

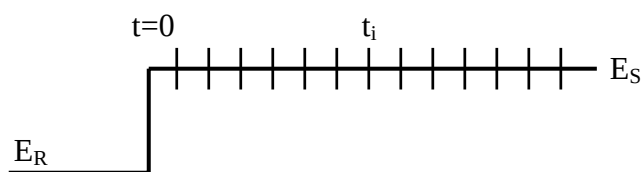


Fig. 2-3 TR-FTIRS procedure triggered by potential stepping.

$$\frac{\Delta R(E_S, t_i)}{R} = \frac{R(E_S, t_i) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-3)$$

当然，也可以选择另外独立采集（如其它电位、时间）的单光束光谱作为参考光谱，但必须与研究单光束光谱相匹配，否则结果光谱会产生很大背景，淹没时间分辨光谱变化过程。此时时间分辨光谱仍然保持其暂态变化信息，但是谱峰形状可能会发生变化。这种计算方式对步进扫描时间分辨红外光谱很有用。因为若以电位阶跃前采集的静态光谱作参考，经常得到双极谱峰，不利于定量分析，若使用另外采集的参考光谱，则能够得到单极谱峰。

对于电位扫描触发方式的时间分辨光谱（图 2-4），由于在采集时间分辨光谱时，电位和时间同时变化。与循环伏安相似，人们往往对电位与红外的对应关系更感兴趣，因此结果光谱常用（2-1）式计算，只是 E_S 随着时间而发生变化。该方法与 MSFTIRS 的差别在于，当电位扫描速度较快时，光谱包含更多的暂态信息，而后者是稳态结果。当然若扫描速度很低，如低于 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，二者结果就非常接近。

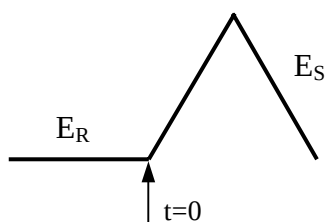


Fig. 2-4 TR-FTIRS procedure triggered by potential sweeping.

参考文献：

- [1] 孙世刚,杨东方,田昭武,电催化过程的现场 FTIR 反射光谱研究—正丙醇在 Pt 电极上的氧化 [J]. 自然科学进展-国家重点实验室通讯, 1991(1): 40-44.
- [2] S. G. Sun, S. J. Hong, S. P. Chen, G. Q. Lu, H. P. Dai, X. Y. Xiao, In situ scanning FTIR microscopy and IR imaging of Pt electrode surface towards CO adsorption [J]. Sci. China Ser. B-Chem., 1999, 42(3): 261-267.
- [3] G. Q. Lu, S. G. Sun, L. R. Cai, S. P. Chen, Z. W. Tian, K. K. Shiu, 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: Abnormal infrared effects (AIREs) [J]. Langmuir, 2000, 16(2): 778-786.
- [4] 贡辉, 厦门大学博士学位论文 [D], 2003.

第三章 电化学原位步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱的建立与表征

电化学原位快速时间分辨红外反射光谱,能够实现跟踪反应历程,揭示分子水平上的电极过程反应动力学,近年来得到很快的发展^[1-4]。对于 FTIR 光谱仪,时间分辨光谱通常借助其快速扫描功能实现,由于受到机械装置惯性^[5]和光谱分辨率的限制,商品化仪器的最快时间分辨率约为 10ms,难以测量一些快速的电化学过程,如一些表面吸附物种转化、取向变化等。步进扫描 FTIR 光谱仪的出现,极大地提高了光谱的时间分辨率,它仅取决于检测器的响应时间和数据采集速度,最快可达 1ns,并且谱图的光谱分辨率不受时间分辨率的影响,很适合研究快速反应过程^[6-9],在电化学研究中有很好的应用前景。

当前电化学原位快速时间分辨红外反射光谱研究中,主要使用衰减全内反射方式(ATR)电解池^[1, 2, 10-13]。这是由于它无需形成薄层溶液,具有传质快,未补偿的欧姆降较小,电位响应速度快等优点。此外对于一些特殊结构的金属薄膜,ATR 方式还具有几十倍的表面增强特征^[14, 15]。主要缺点是电极制备比较复杂,仅适用研究金属、合金薄膜体系和一些半导体材料,应用范围比较有限。

对于暂态光谱测量,薄层电解池具有非常明显的局限性:薄层溶液导致未补偿溶液电阻急剧增大,电极对极化电位的响应速度相应降低,传质阻力大,电流分布不均匀等,因此很难运用于电化学快速反应动力学研究。但它具有广泛适用于研究各种电化学体系的优点,电极制备方便,可研究各种金属或非金属固体材料电极,如体相材料,金属单晶表面等,成为电化学原位红外光谱中最常用的电解池^[16]。当前使用薄层电解池,开展电化学原位快速时间分辨红外光谱的工作还报道得很少^[4, 17-19],尤其是步进扫描时间分辨红外光谱。虽然 Griffiths 小组^[3, 20]利用步进扫描红外光谱,并结合电位调制技术和锁相检测克服薄层电解池电极时间常数大的缺点,得到一些反应动力学

参数,但它并不能得到直观的时间分辨红外光谱,无法详细观察电极反应动态过程。因此设法减少或消除薄层电解池固有缺点的影响,提高电极响应速度,能够极大拓宽时间分辨红外光谱在电化学中的应用范围,具有较强的基础理论和应用研究价值。

本章的工作主要设计了功能灵活的电位与光谱采集信号同步仪,采用薄层电解池,建立了适于常规尺寸电极和微电极的电化学原位步进扫描时间分辨傅立叶变换红外(*in situ* SSTR-FTIR)反射光谱体系。以 CO 为探针分子,利用纳米结构 Pt 电极上的异常红外效应和微电极体系的快速电位响应速度,提高检测灵敏度和时间分辨率,为研究电化学快速反应动力学和表面动态过程打下基础。

§ 3-1 SSTR-FTIR 光谱的原理及特点

为了能够更清楚地阐述 SSTR-FTIR 光谱的原理以及一些重要的光谱实验参数的意义,首先简述一下 FTIR 光谱的原理。

图 3-1 是 FTIR 红外光谱仪的原理示意图,由定镜、动镜、分束器组成的迈克尔逊干涉仪是其核心部件。红外光源所发射的连续光谱以 45° 入射到分束器,分裂成两束,分别射向定镜和动镜,再被反射回来。由于两束反射光存在光程差 ($2L_1-2L_2$),产生干涉。光程差为零时,干涉强度最大,称为中心猝发。干涉光经过样品吸收后,再到检测器,经电子线路放大、数据采集得到干涉图,傅立叶变换后,得到单光束红外光谱 (singlebeam)。显然动镜扫描一次,便得到一张光谱 (1 个 scan)。与色散型红外光谱仪相比,FTIR 光谱仪具有多通道 (所有波长同时测量),入射光能量损失小 (无需分光),测量速度快,信噪比高等优点。

此外由于干涉图左右基本对称,为了提高光谱时间分辨率或者缩短采谱时间,可以使用单边干涉图,它包括完整的中心猝发和一半边带(图 3-1 中干涉图的虚线框部分),但这样处理会降低光谱的信噪比。

与线性扫描 FTIR 光谱相比,SSTR-FTIRS 的主要特点在于:动镜采用步

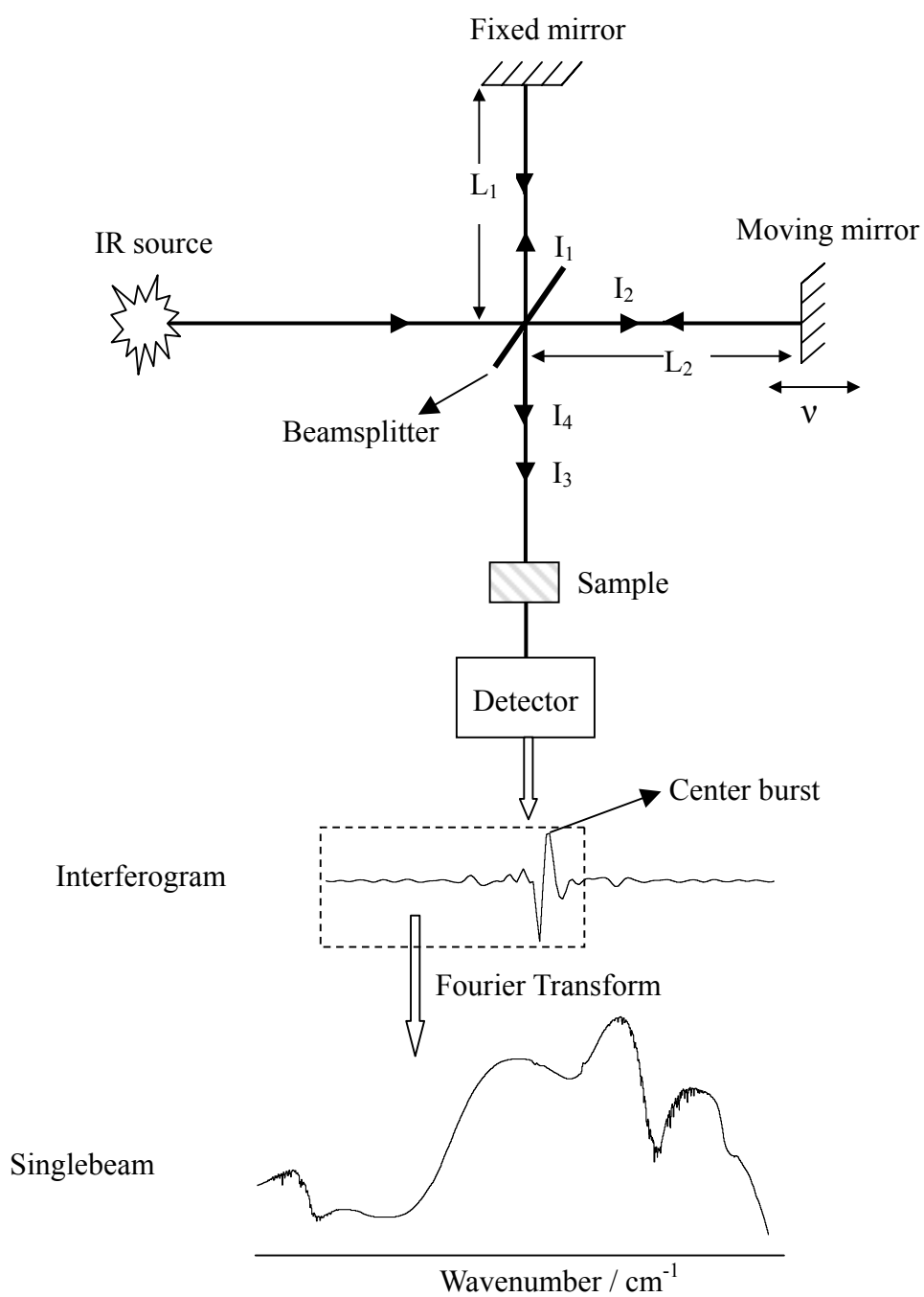


Fig. 3-1 Principle of FTIR spectrometer.

进方式驱动和特殊的采谱方式。图 3-2、图 3-3 分别为 SSTR-FTIRS 的时序控制图和原理示意图，测量过程如下：

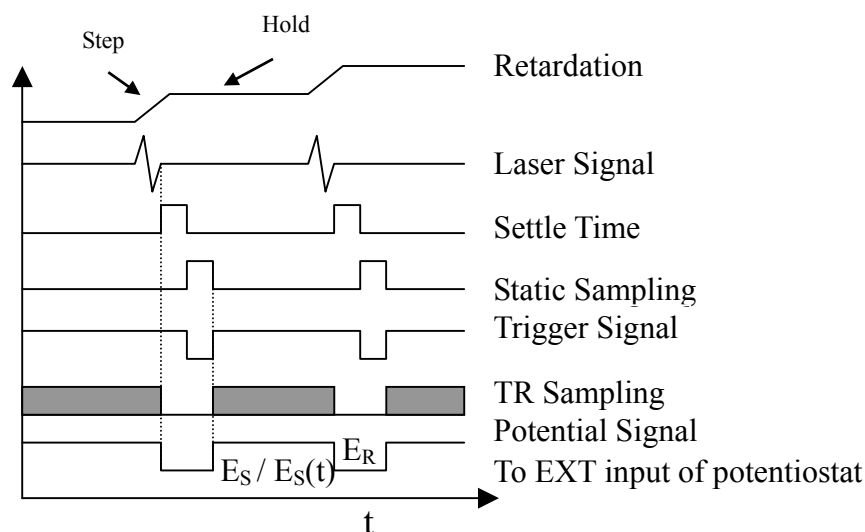


Fig. 3.2 Interior time sequence of SSTR-FTIRS.

(1) 动镜每步进一次，延迟一定时间(settle time)，使得检测器和研究体系复原；(2) 采集静态光谱数据(static sampling)，常作为参考光谱；(3) 光谱仪在开始采集时间分辨光谱数据的时刻，输出一个同步触发信号(trigger signal, TTL 电平)，用来触发研究体系，如改变电位、开启激光脉冲等，使得反应与时间分辨光谱采集同步进行，光谱仪采集一系列不同反应时间的光谱数据(TR sampling)；(4) 重复(1)~(3)，直到动镜步进的距离满足所设定的光谱分辨率；(5) 依次将 t_i 时刻、不同动镜位置的光谱数据组合成干涉图，经过傅立叶变换得到 t_i 时刻的单光束红外光谱(图 3-3)。显然，为了保证这种采谱方式得到的光谱图真正代表 t_i 时刻的光谱，要求每次步进触发的反应过程要进行得完全一致，即该反应是可重复进行。良好的可重复性是 SSTR-FTIR 光谱对研究体系的最基本要求。对于一些不可逆反应，若采用适当的途径(如流动体系，样品扫描平台等)，在每次触发反应前都能更换相同的样品，也可使用 SSTR-FTIR 来研究^[21-24]。

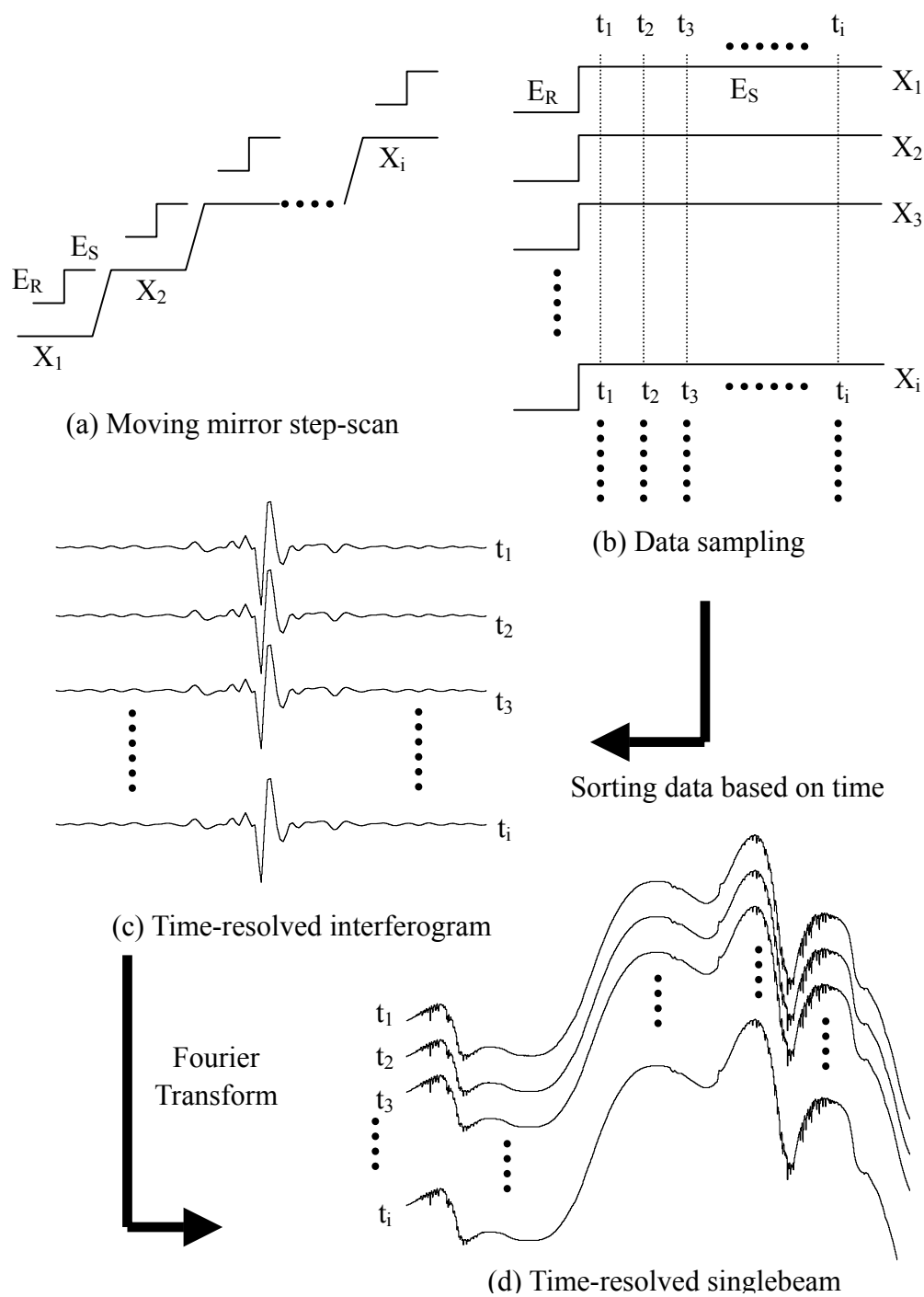


Fig.3-3 Process of collecting SSTR-FTIR spectra.

从 (3)、(5) 两个步骤可知步进扫描的时间分辨率, 原则上不受干涉仪机械响应的影响, 仅取决于 ADC 采样周期和红外检测器的响应速度, 即电子线路的响应时间, 因此可达 ns 级。实际测量中, 为了得到信噪比较好的光谱, 可以将 (1) 至 (5) 步骤重复多次, 最后将每次获得的相同时刻的单光束光谱加取平均, 但这样测量需要较长的时间, 对反应可逆性要求也更高。另外对于较慢的反应过程, 也可以牺牲一些时间分辨率, 每个光谱点多次采样取平均值。Nexus-870 红外光谱仪, 内置 ADC 转换速率为 100kHz, 精度为 16bit, 因此光谱的最高时间分辨率为 10 μ s, 本论文工作全部采用内置 ADC。

另外一个值得一提的是噪音问题。与线性扫描相比, 步进扫描还有三种额外噪音来源: 1) 缓慢波动干扰信号, 如温度漂移。在线性扫描中, 干涉信号采样前要先通过高通滤波器, 截掉低频干扰信号 (20~200Hz), 因此可以消除温漂等低频噪音。但由于电化学光谱信号变化较为缓慢, 在 SSTR-FTIR 光谱采样过程中, 不能使用高通滤波器, 因此温漂影响就比较严重^[25]; 2) 周期噪音的干扰, 线性扫描得到的干涉图, 若受到周期噪音的干扰 (如电源 50Hz 干扰) 经傅立叶变换后, 只影响到某个特定的频率; 而在步进扫描干涉图中, 相邻光谱点的测量时间相隔一个步进周期, 它一般为几百毫秒到几秒。若噪音周期小于步进周期的 2 倍, 根据采样定理, 它在干涉图中几乎表现为白噪音, 傅立叶变换后会影响到整个频谱; 3) 动镜步进控制的精度, George^[26]等提高了干涉仪动镜步进的控制精度, 显著改善谱图信噪比。

§ 3-2 信号同步仪的设计与制作

为了得到电化学原位 SSTR-FTIR 光谱, 首先要解决电极电位变化与时间分辨光谱采样的同步问题, 即在采集静态光谱时, 处在参考电位, 采集时间分辨光谱时, 要阶跃到研究电位(图 3-3)。我们自行设计了信号同步仪并编制相应的控制软件, 它的原理结构图如图 3-4 虚线框部分所示, 虚线框以外的部分是它与其它仪器的连接图。单片机的工作流程如图 3-5, 电路原理图见附录 1。它主要由一个单片机 (89C51, 时钟周期 4 μ s) 控制, 通过 RS232

串口与计算机通讯，高速模数转换器（DAC，芯片型号为 AM6012，12bit，典型转换时间为 $0.25\mu\text{s}$ ）受到单片机和光谱仪联合控制，其电压输出接到恒电位仪的外输入端。实验前，先通过计算机软件界面把实验的程序电位（ $E\sim t$ ）写入单片机的内存上。单片机首先把参考电位数字编码通过数据缓冲器（74LS374，响应时间 10ns ）传到 DAC，输出参考电位，然后把数据缓冲器的使能端设为“锁”状态。再把研究电位的编码传到数据缓冲器输入端，由于此时缓冲器处在“锁”状态，DAC 还是输出参考电位。当电位处于参考电位期间，光谱仪可以采集静态光谱，在开始采集时间分辨光谱时刻，它发出同步触发信号（Trigger signal），实现两个功能：一个“开”数据缓冲器，使得 DAC 输出研究电位；另一个是在单片机上产生一个中断（INT0），开启定时器，运行中断服务程序，输出预先编制 $E\sim t$ 程序电位，即在光谱仪采集时间分辨光谱期间研究电位还可以按一定预设程序改变，最多能够设置 20 个电位台阶。这样的研究电位多步阶跃有两个好处：1)可以在一次光谱测量中得到不同电位下的时间分辨红外光谱，既提高了效率，也有利于不同电位数据的比较（测量条件很一致）；2)对于一些快速反应，反应过程可能只维持几 ms，而动镜每次步进都需要的固定伺服驱动时间，如 4SSP， 8cm^{-1} ，伺服时间为 140ms ，导致光谱采集效率很低。此时若把电位输出设成研究电位、参考电位相互间隔的电位序列，最后再把每个周期的光谱相叠加，这样最多能够提高 9 倍的采谱效率，改善信噪比（3 倍）。经过测量，同步仪接收触发信号从参考电位阶跃到研究电位有 $1\mu\text{s}$ 的延迟；多步电位阶跃控制程序中，由于中断响应最多延迟一个时钟周期，因此电位控制的最大时间误差为 $4\mu\text{s}$ （单步阶跃无此误差）。由于 Nexcus870 光谱仪内置 ADC 的采样周期为 $10\mu\text{s}$ ，因此 $4\mu\text{s}$ 的时间误差可以忽略。

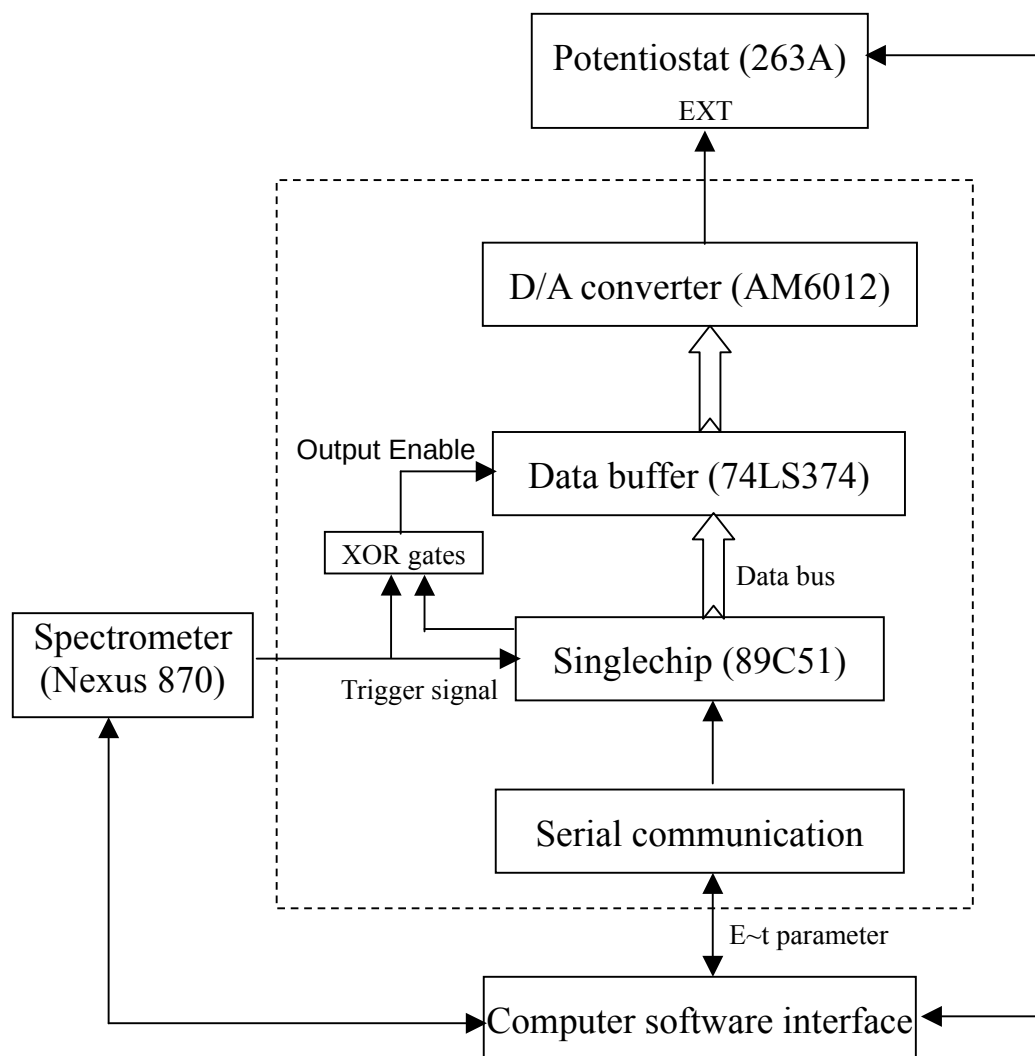


Fig. 3-4 Block diagram of signal synchronizer

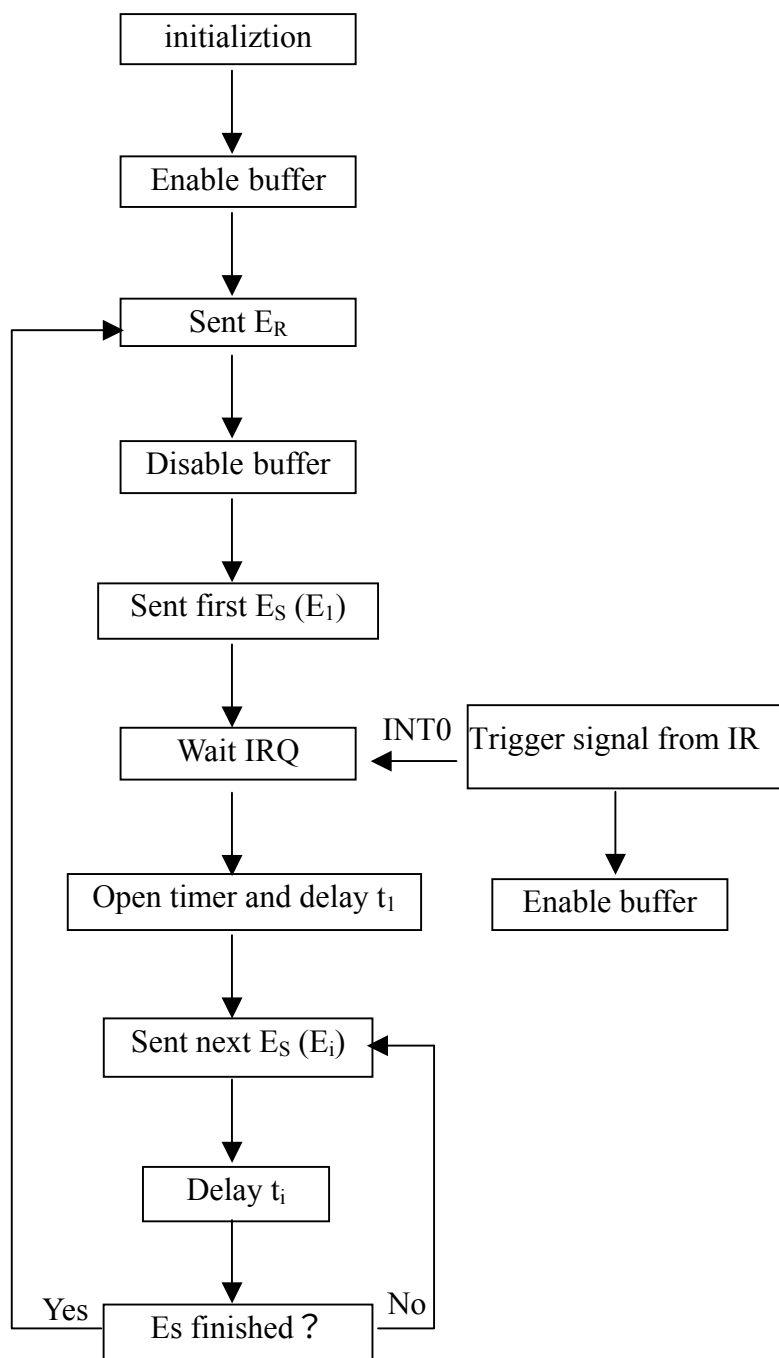


Fig. 3-5 Flow chart of singlechip during SSTR-FTIR experiment.

自行编制的信号同步仪的控制软件界面（SSTR-Syn Controller）如图 3-6 所示。主要由四个部分组成：(A) 263 恒电位仪的电位设置与外输入开关控制，其它恒电位仪参数由另一个自编软件控制(MacroFTIR)；(B) 同步仪的手动控制与调试，主要用来设置固定电位、模拟阶跃电位输出和单片机的复位；(C) 参考电位的设置；(D) 研究电位的设置，最多可设 19 个台阶，每个台阶的电位和停留时间都可以独立控制。SSTR-FTIR 实验开始前，先要把这些参数设置好，通过串口传到同步仪的单片机内存里。



Fig. 3.6 Software interface of signal synchronizer

§ 3-3 常规尺寸电极的电化学原位 SSTR-FTIR 光谱

由于 SSTR-FTIR 光谱仪的最快时间分辨率可达纳秒级,即使采用速度较慢的内置 ADC,时间分辨率也可达 $10\mu\text{s}$,此值也超过常规尺寸电极双层电容的充放电过程(几百 μs ~几 ms)。因此限制电化学原位 SSTR-FTIR 光谱时间分辨率的主要因素是电化学系统的自身响应速度,尤其是采用薄层电解池,光谱仪的响应几乎可以不用考虑。

§ 3-3-1 原位光谱体系

图 3-7 是电化学原位 SSTR-FTIR 光谱的示意图,采用薄层电解池如图 3-8 所示,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,但电位折算成 Pd|H 电位,它适用于研究毫米级尺寸的常规固体电极。信号同步仪接收红外光谱仪所提供的触发信号,输出所预设的参考/研究电位序列到恒电位仪的外输入端,使得电位时序与光谱采集时序同步。步进扫描时,光谱仪面板上静态和时间分辨光谱采样的输入通道(DCT-A, DCT-B, 即 100kHz 的内置 ADC)都并接到 MCT-A 的直流耦合放大的信号。对于一些快速的时间分辨过程($\sim\mu\text{s}$ 级),DCT-B 应接 MCT-A 的交流耦合输出,此通道响应快,增益大,信噪比高。但由于电化学红外光谱的信号变化较慢,交流耦合的低频端截止频率太高($\sim 1\text{kHz}$),耦合效率很低,时间分辨光谱几乎都是噪音,因此采样输入端只能连接到 MCT-A 的直流耦合输出。

§ 3-3-2 光谱体系的表征

由于 CO 分子结构简单,化学及电子结构已得到清楚的认识,并且吸附态的红外光谱特征对吸附环境非常敏感,在固|气、固|液界面中经常作为探针分子^[27]。Pt 电极上,吸附态的 CO 的红外吸收峰位(ν_{CO})在双电层区,随着电极电位的升高线性蓝移(Stark 效应),此过程随电位变化是可逆的,满足步进扫描对研究体系可逆性的要求。因此可以用 CO 作为探针分子,测量电位阶跃后, ν_{CO} 随时间的变化速度来表征光谱体系。由于 SSTR-FTIR 光谱的噪音较大(单次测量结果谱图的 $\Delta R/R$ 噪音高达 $1.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-2}$,为

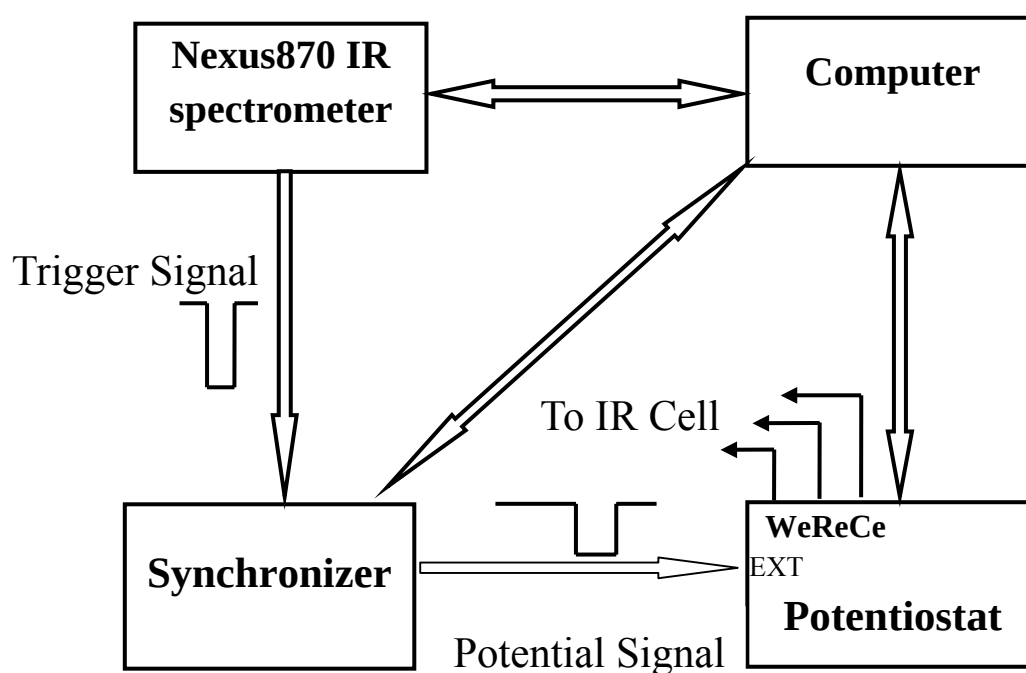


Fig.3-7 Block diagram of electrochemical in situ SSTR-FTIRS setup.

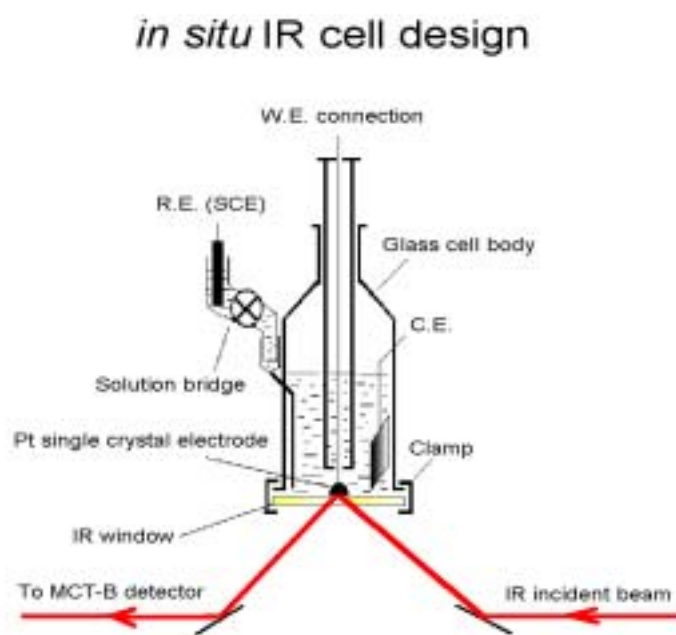


Fig. 3-8 In situ FTIR cell design.

常规线性扫描的 4 倍左右), 测量一次光谱一般需要几~几十分钟, 不容易通过采集大量谱图的叠加平均的途径来提高信噪比, 因此它要求研究体系的信号较强。但在光滑电极表面, 吸附态物种的谱峰强度 $\Delta R/R$ 一般在 10^{-3} 左右, 很难使用步进扫描光谱来研究。因此选用本实验室所发现的具有异常红外效应的纳米薄膜 nm-Pt/GC 体系, 吸附态 CO 红外光谱表现为三个特征: 谱峰方向倒反、谱峰强度增强几十倍、半峰宽增加^[28]。信号增强提高了电化学原位光谱的检测灵敏度, 使得时间分辨红外光谱的信噪比显著提高。

§ 3-3-2-1 nm-Pt/GC 表面吸附态 CO 的 MSFTIR 光谱研究

0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 饱和吸附在 nm-Pt/GC 电极 ($\phi=6\text{mm}$) 表面的 CO (CO_{ad}) 在不同研究电位 E_S 下的电化学原位 FTIR 反射光谱示于图 3-9 中。研究电位从 0.0V 以 10mV 的台阶上升到 0.27V, 分辨率为 2cm⁻¹。 E_R 设置为 0.97V, 因为 CO_{ad} 在 0.97V 完全氧化, 故 $R(E_R)$ 不含 CO_{ad} 的信息, 按照归一化差谱定义(2-1)式, 在结果光谱中 CO_{ad} 红外吸收应该表现为负向的单极谱峰。为了便于说明异常红外效应, 在图 3-9 中给一条 CO 在本体 Pt 电极的光谱(0.27V)作为对照。显然与本体 Pt 电极上的负向吸收峰相比较, CO 吸附在 nm-Pt/GC 上全部给出正向峰, 而且强度显著增强, 半峰宽增大, 即表现出典型的异常红外效应^[28]。2070cm⁻¹ 附近的正向谱峰指认为线式吸附态 CO(CO_L) 的红外吸收, 而 1875cm⁻¹ 附近的微弱宽峰对应桥式吸附态 CO(CO_B) 的红外吸收。随着 E_S 从 0.0V 逐步升高到 0.27V, CO_L 的峰位(ν_{COL})线性蓝移, 如图 3-10 所示。 ν_{COL} 随 E 变化直线的斜率给出 Stark 系数为 30.9cm⁻¹·V⁻¹。在 0~0.27V 区间, CO_L 的谱峰强度基本不随电位变化, 说明 CO_{ad} 是稳定吸附的。此外, 还验证了 ν_{COL} 随电位的变化是可逆的, 满足 SSTR-FTIR 光谱对体系可逆条件的要求。

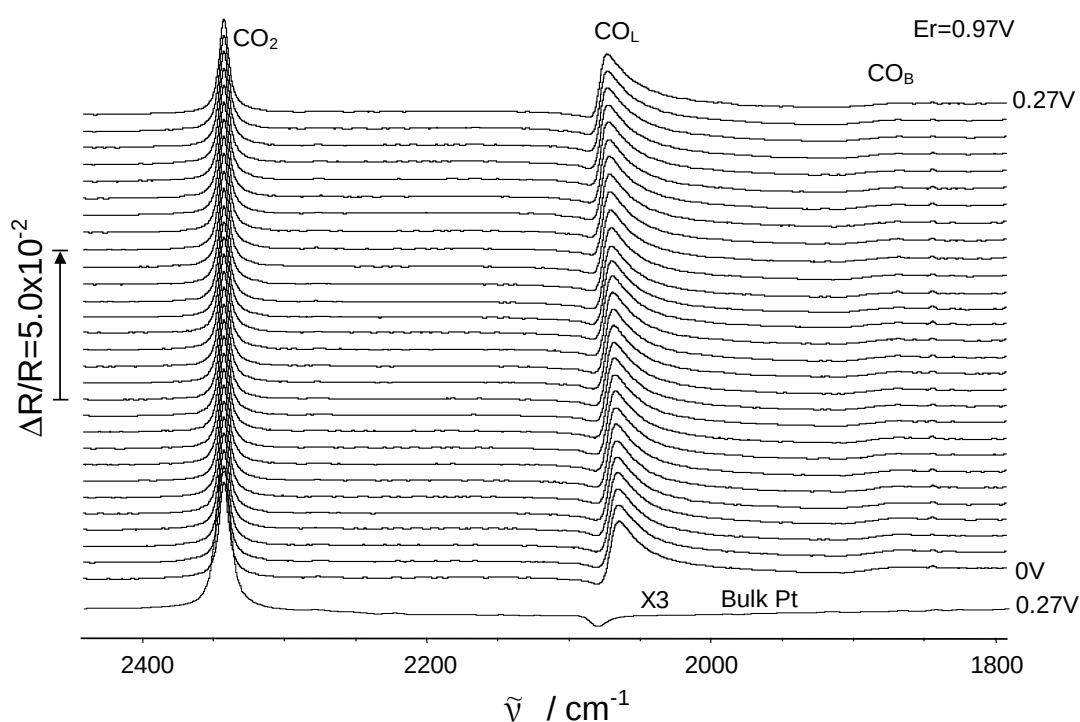


Fig.3-9 In situ FTIR spectra of CO adsorbed nm-Pt/GC electrode in 0.1M H_2SO_4 solution, 100scans, 2cm^{-1} , E_S is varied from 0.0 to 0.27V, $E_R = 0.97\text{V}$

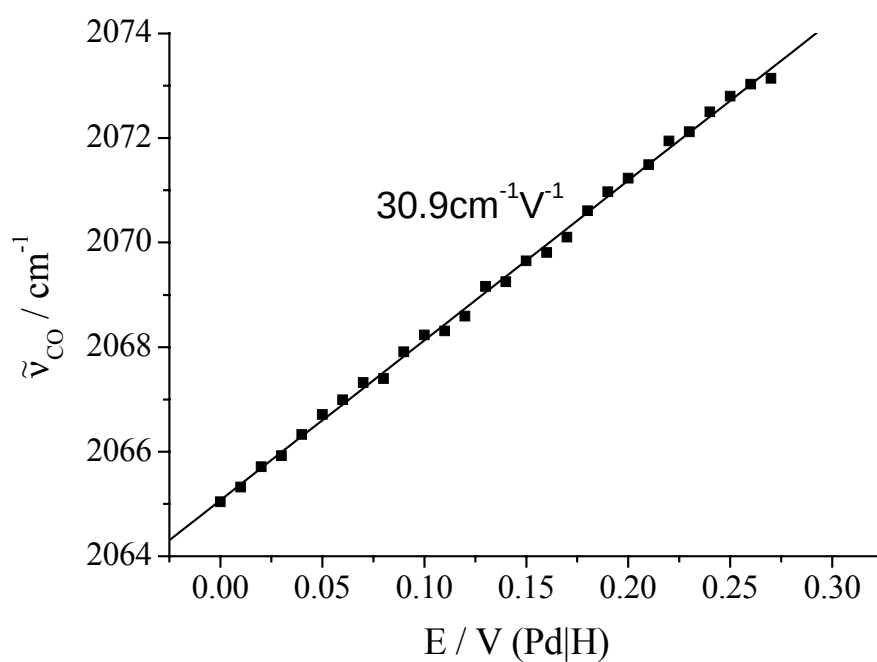


Fig.3-10 The variation of $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ with potential.

§ 3-3-2-2 nm-Pt/GC 表面吸附态 CO 的 SSTR-FTIR 光谱研究

图 3-11 为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, nm-Pt/GC 电极上 CO_{ad} 的 SSTR-FTIR 光谱, 主要实验参数如下:

Table 3-1 Experimental parameters

Spectral Resolution / cm^{-1}	8	Logarithmic time interval	$\sqrt{\quad}$
Setting time / ms	100	Trigger interval / s	0.38
Static avg. time / ms	1	Number of samples	29
Post-trigger delay / ms	10	Number of Scans	9
Initial dwell /ms	1	E_1 /V	0.02
Points averaged	100	E_2 /V	0.27

由于电极响应较慢, 电位阶跃延迟 10ms (Post-trigger delay) 后才开始采集时间分辨光谱, 即从 10ms 到 144ms 以对数时间间隔采谱 29 (Number of samples) 条时间分辨光谱, 光谱时间分辨率为 1ms (Initial dwell), 每点平均 100 次 (Points averaged)。静态光谱采集时间为 1ms (平均 100 次), 为了提高信噪比, 重复采集 9scans (Number of Scans)。电位从 0.02V (E_1) 阶跃到 0.27V (E_2), 由于体系复原较慢, 建立时间设为 100ms (Setting time)。电极处于 E_1 的实际时间为步进周期与时间分辨光谱采集时间之差, 即 $0.38-0.144=0.23\text{s}$ 。图 3-11A 以 0.02V 电位下采集的单光束光谱作为参考光谱 $R(E_R)$ 。由上节知在这两个电位区间, CO 是稳定存在的, 由于 Stark 效应, 按 2-(2) 计算得到的结果光谱中应给出双极峰。谱图中在 2070cm^{-1} 附近, 能够观察到 CO_L 双极谱峰, 其强度随时间逐渐增加并趋于稳定。Stark 效应来源于电极|溶液界面电场对 Pt-CO 体系 $d-\pi^*$ 反馈的影响, 虽然它的速度当前未见文献报道, 但估计是非常快的。因此造成图 3-11A 中双极谱峰强度缓慢增加的主要原因是电极表面的电位是从 0.02V 逐渐变到 0.27V 的, 研究光谱与参考光谱中的 CO_L 的峰间距逐渐增加, 故在差谱中 CO_L 双极峰强度逐渐增大。

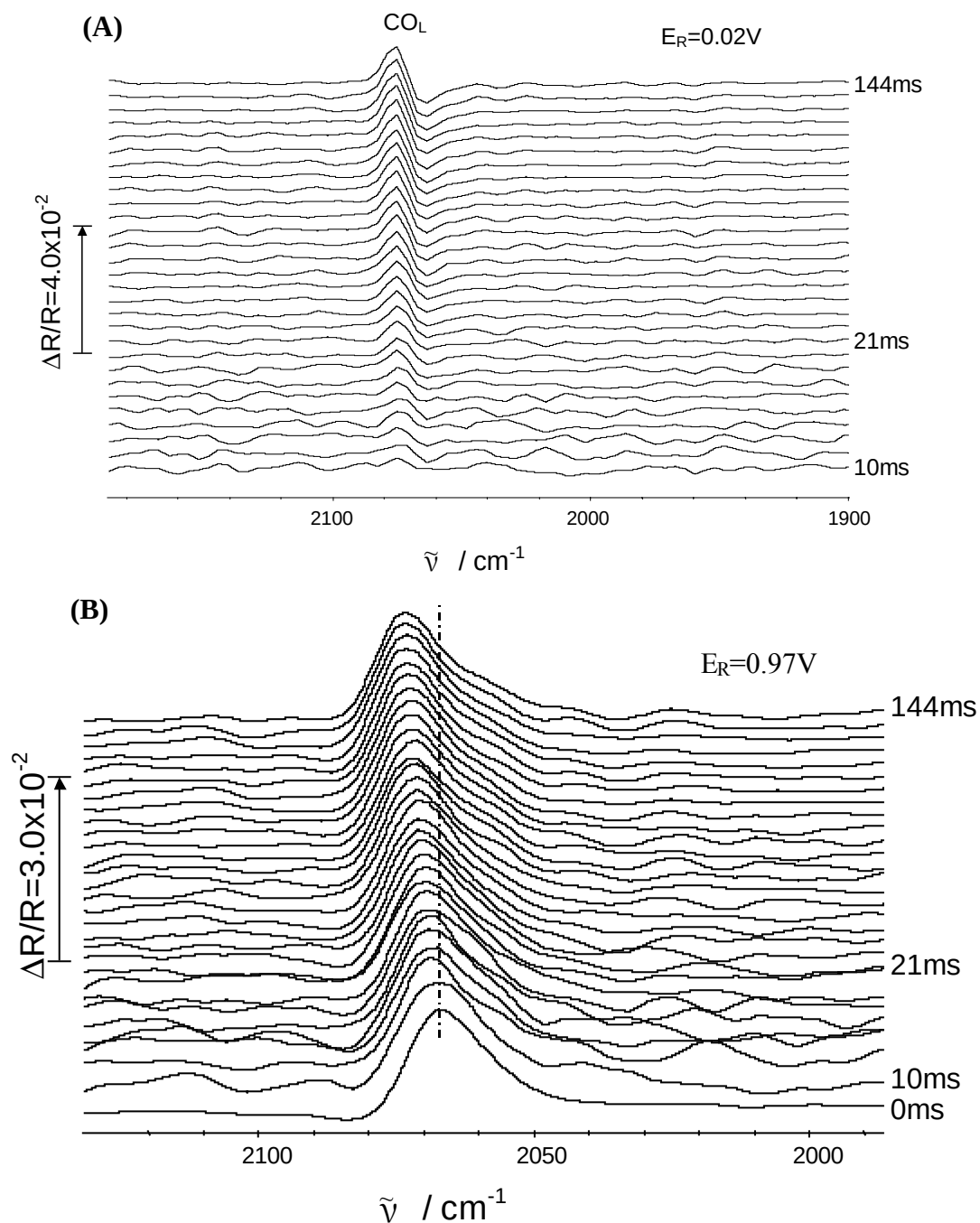


Fig.3-11 SSTR-FTIR spectra of CO adsorbed nm-Pt/GC electrode in $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 8cm^{-1} , 9scans, potential stepping from 0.02 to 0.27V, time varies from 10 to 144ms by logarithmic interval, time resolution is 1ms. A: $E_R=0.02$; B: $E_R=0.97$.

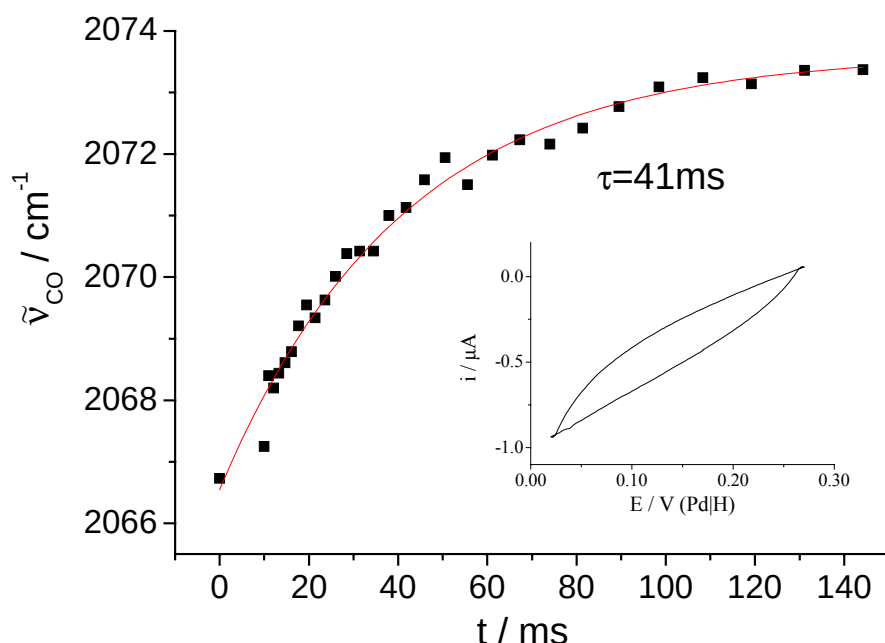


Fig.3-12 Variation of ν_{CO} against t after the potential stepping from 0.02 to 0.27V. Data obtained from Fig.3-11B. Inset was cyclic voltammogram of nm-Pt/GC adsorbed CO in 0.1M H_2SO_4

CO 饱和吸附的 nm-Pt/GC 电极在 0.02~0.27V 电位区间几乎没有法拉第电流 (图 3-12 插图), 可视为理想极化电极。忽略电流密度分布不均, 该电极等效于双层电容(C_d)和未补偿的溶液电阻 (R_l) 串连 (图 3-13)。根据 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型, 双层电容两端的电压降 (E_D) 为紧密层和分散层压降之和, 其中紧密层压降真正影响 CO 的振动频率。由于实验所用的电解质浓度较大 ($0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$), 界面电位差又不大, 分散层压降很小, 即紧密层压降 $\approx E_D$ ^[29]。当电位从 $E_1(0.02\text{V})$ 阶跃到 $E_2(0.27\text{V})$ 时, E_D 按下式上升:

$$E_D = E_2 + (E_1 - E_2) \exp\left(-\frac{t}{R_l C_d}\right) \quad 3-(1)$$

上升速率由时间常数($\tau = R_l C_d$)决定。在薄层红外电解池中由于薄层溶液横截面积小, R_l 增加, 导致 τ 相应增加。尽管指令电位 E_s 很快建立, E_D 却只能根

据 3-(1) 逐步上升。由于 ν_{COL} 与 E_D 成线性关系 (图 3-10), ν_{COL} 也按 3-(1) 式逐渐蓝移, 从而导致双极峰强度缓慢增长。

为了准确测量 τ , 以在 0.97V 采集的 CO_{ad} 完全氧化的单光束光谱作为参光谱, 得到如图 3-11B 所示的单极峰光谱。可观察到, CO_L 谱峰的强度保持恒定, 但峰位随 t 增加发生蓝移, 并逐渐趋于稳定。测量得到的 ν_{COL} 随 t 的变化过程如图 3-12 所示。由于 ν_{COL} 与 E_D 成线性关系, 可按 3-(1) 式进行拟合, 得到时间常数 $\tau=41\text{ms}$ 。此结果与文献^[17]报道的反射型电解池的结果很接近。几十 ms 的时间常数, 极大的限制了 SSTR-FTIR 光谱的应用范围, 对于那些持续时间几毫秒的快速电化学反应, 无法使用该测量系统来研究。

§ 3-3-2-3 薄层溶液欧姆降补偿

众所周知, 为了减小电化学溶液电阻欧姆降的影响有两种办法: 1) 参比电极末端使用鲁金毛细管, 接近电极表面; 2) 电位补偿。对于前者, 由于电极紧贴 CaF_2 窗片, 毛细管很难接近电极表面。我们尝试了欧姆降补偿方式, 但发现改善效果并不显著。

欧姆降补偿常采用电流正反馈形式, 但补偿程度较大时, 容易引起振荡。图 3-13 为电极界面的简化等效电路和补偿电压波形, 该补偿方法不易引起

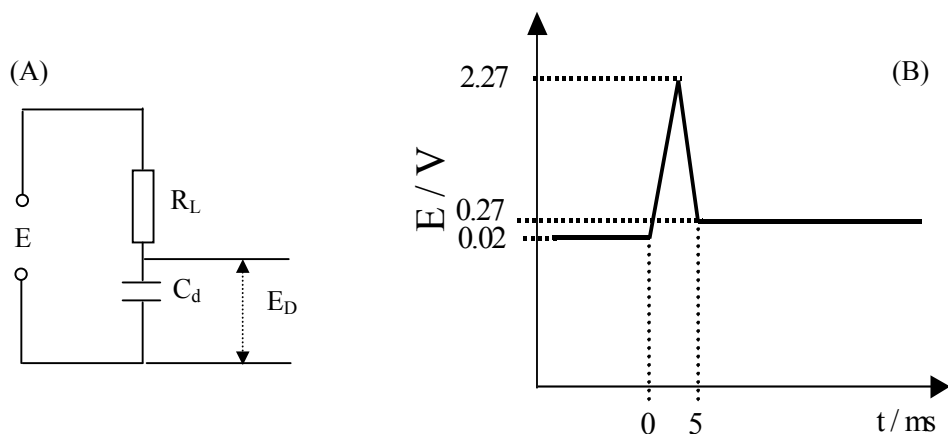


Fig.3-13 Ohmic drop compensation.

A: Equivalent circuit of nm-Pt/GC electrode with saturated absorbed CO;

B: Potential wave applying in ohmic drop compensation.

振荡。经过优化，补偿电压选择一个持续时间为 5ms，幅度为 2V 的三角波脉冲，它叠加在正常的 $E_1 \rightarrow E_2$ 电位阶跃的阶梯波上，使得电位阶跃初期双层电容快速充电（原理类似于双脉冲补偿）。三角波幅度调整的原则是 $j \sim t$ 曲线中不产生明显的负向电流（过补偿）。这样电极电位能够较快地从 E_1 上升到 E_2 。

图 3-14 为欧姆降补偿后的步进扫描时间分辨红外光谱，光谱参数与表 3-1 很相似，只是延迟时间设为 0ms，以 0.97V，CO 完全氧化后的光谱为参考。相应的 $\frac{\Delta R}{R}$ 随 t 的变化图 3-15 所示，按 3-(1) 拟合得到 $\tau = 21\text{ms}$ 。虽然欧姆降补偿后，时间常数缩短为补偿前的 51%，但与简化等效电路（图 3-13）模拟结果相差甚远。对于后者，实际测量和计算机模拟结果都显示只要选用适当的补偿参数，时间常数会缩短 1~2 数量级。可见图 3-13 的简化等效电路不能真实地反应处于薄层溶液中的电极暂态响应。

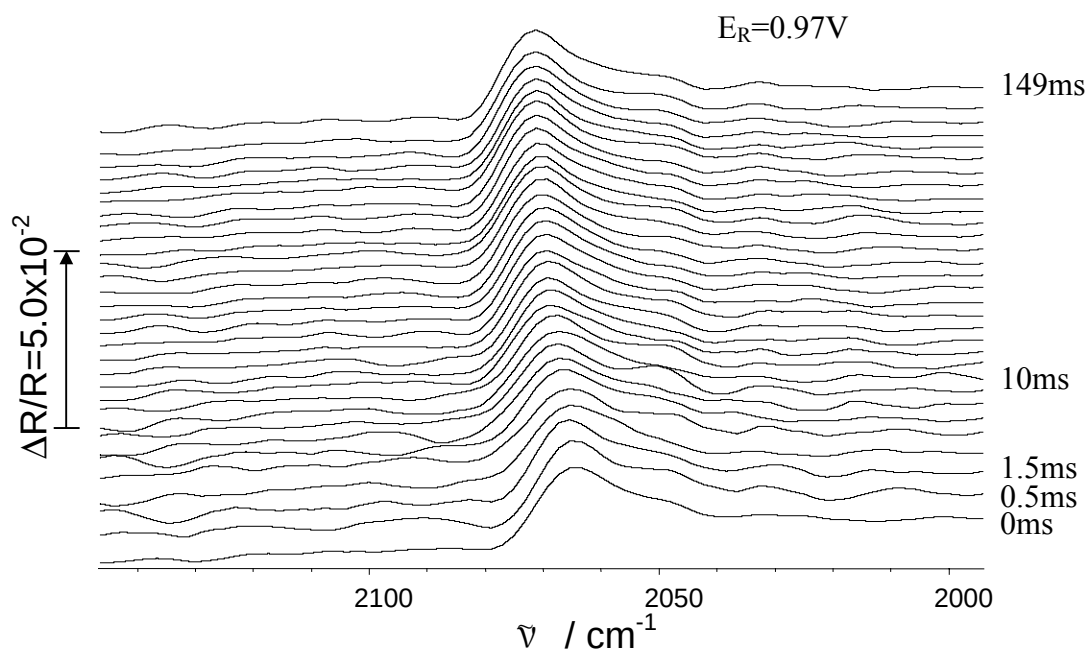


Fig.3-14 SSTR-FTIR spectra of CO adsorbed nm-Pt/GC electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ by applying a potential compensation as shown in Fig.3-13B, $E_R=0.97\text{V}$, time varies from 0.5 to 149ms by logarithmic interval, time resolution is 1ms.

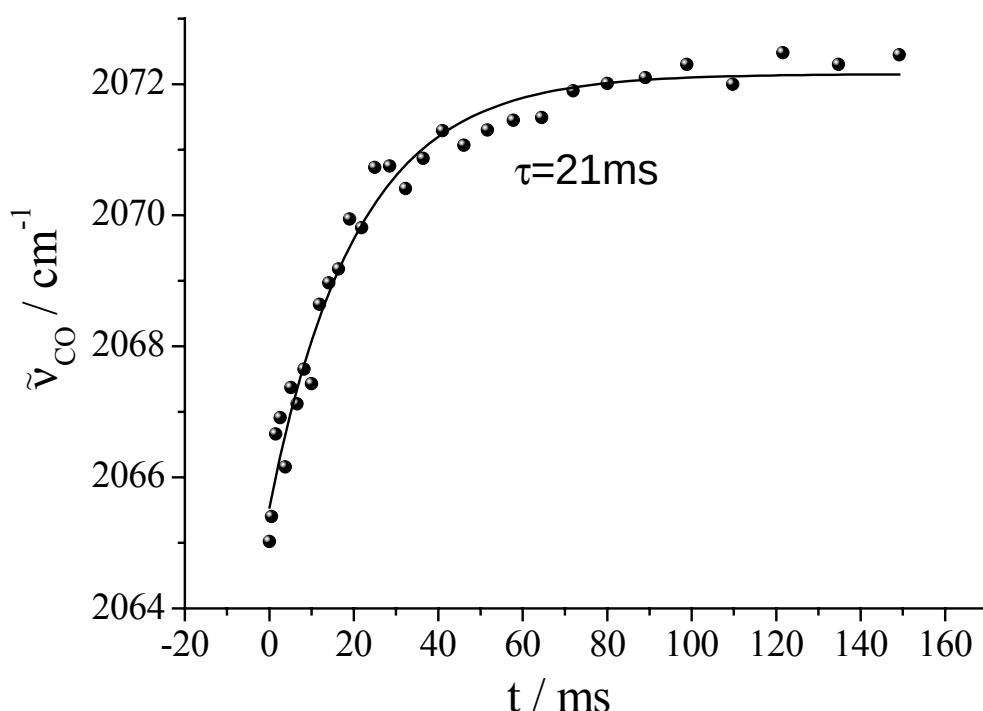


Fig.3-15 Variation of $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ against t after applying Ohmic drop compensation. Data obtained from Fig.3-14.

§ 3-3-3 薄层溶液中常规尺寸电极暂态响应的模拟

考虑到薄层溶液中电极表面电流密度的不均匀性和电极的圆对称性，电极上任一点的电流密度应该是 $j(r,t)$ 的二元函数， r 为所在点的电极半径， t 为电位阶跃后的时间。为求 $j(r,t)$ ，即使经过适当的简化，还要求解较为复杂的二阶偏微分方程。我们采用另一种粗略的模拟处理方法，图 3-16A 所示，把电极分割为等径向间隔的 10 个小圆环，每个圆环粗略认为电流是均匀分布的，然后分别计算每个圆环的双层电容 ($C_i = 2\pi r_i \Delta r C_s$, C_s 为电容密度) 和欧姆电阻

($R_i = \frac{\rho}{2\pi d} \ln(\frac{r_{i+1}}{r_i})$), ρ 为溶液电阻率， d 为薄层厚度)，使用一个 RC

电路来等效。由于 C_s , d 具体数字未知， R_i 、 C_i 计算时，仅保持与 r_i 的函数

关系, C_s , d 取适当的值, 使得电极时间常数与实验相近, 因此当前模拟结果相对值才有意义。由于电极端 (金属、GC 等) 导电性良好, 各点电位是相等, 即所有电容有一个公共端, 因此可用图 3-16B 虚线方框的等效电路来模拟。我们使用 Electronics Workbench 5.0C 电路模拟软件来测量电路的暂态响应。该电路若使用图 3-13 的补偿电压, 根据不同的三角波幅度, 所得的各种 $j \sim t$ 曲线的形状与实验结果很相似, 说明图 3-16B 能够较好地等效薄层溶液中的电极。我们使用传统的正反馈补偿方法, 即补偿电压与极化电流成

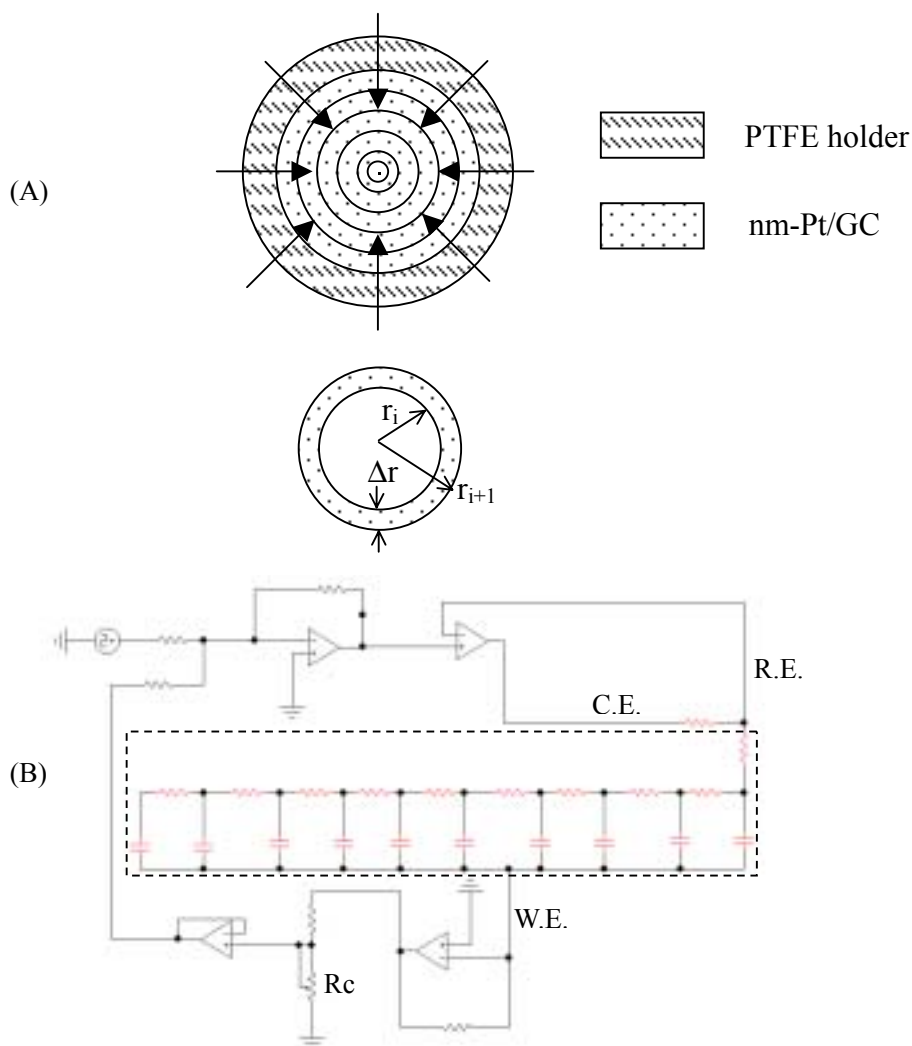


Fig.3-16 Equivalent Circuit and simulation of electrode in thin-layer solution.
A: illustration of division electrode surface;
B: simulative circuit for ohmic drop compensation.

正比，补偿系数通过调节 R_C 来实现。先求得各个支路的电压变化曲线后，再根据 $\tilde{V}_{CO}$ 与电位成线性关系（图 3-10），得到各个圆环的 $\tilde{V}_{CO} \sim t$ 响应。CO 表面量正比于电极圆环面积，可以用圆环面积作为近似权重，加权平均得到总体 $\tilde{V}_{CO} \sim t$ 响应。不同补偿程度的 $\tilde{V}_{CO} \sim t$ 响应如图 3-17A 所示，图 3-17B 为相应的时间常数。从图 3-17B 可看出补偿程度与电极时间常数 τ 近似成线性关系。当补偿程度从 0% 增加到 100%， τ 相应地从 42ms 缩短为 18ms，约为补偿前的 43%，这与 51% 的实验结果比较符合。补偿效果较差的主要原因在于内层的 RC 很难补偿，若强制提高补偿程度，外层 RC 就过补偿，引起电路振荡。在实际研究体系中，将导致电极边缘位置的电压高于设定值，甚至引起 CO 氧化。模拟结果说明对于薄层电解池中的电极，由于电流密度分布很不均匀，常规的欧姆降补偿方法无法显著改善电极对电位响应速度。

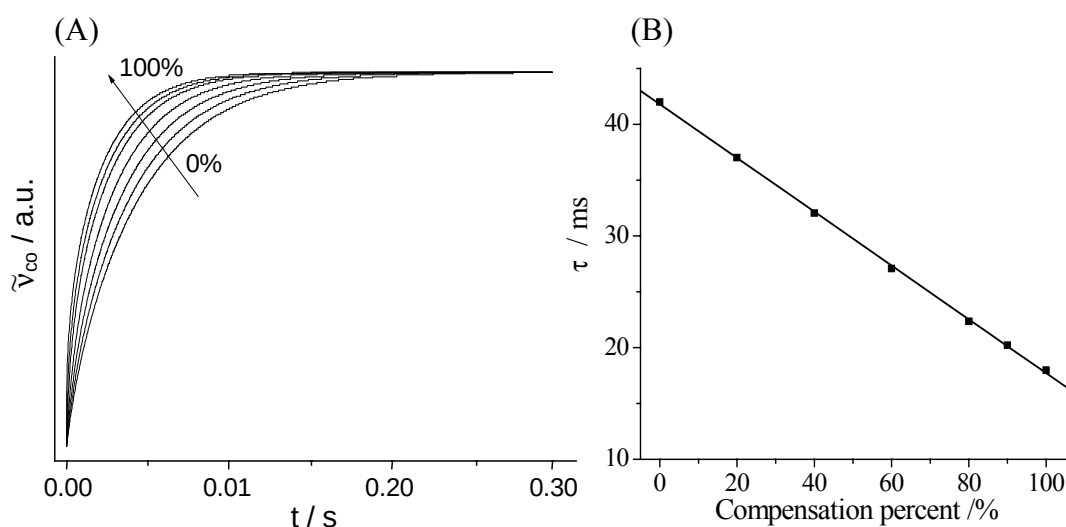


Fig.3-17 Simulation of ohmic drop compensation.

A: $\tilde{V}_{CO}$ varies with t by applying different compensation;

B: Relationship between τ and the level of ohmic drop compensation.

§ 3-4 电化学原位步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱

如上节所述，对于薄层红外电解池，直径几毫米的电极，即使在导电性较好的硫酸溶液中，其电位响应的时间常数也长达数十毫秒。并且由于电极表面的电流密度分布不均，欧姆降补偿对提高电极响应的影响也很有限。对于提高电极响应速度还有两种的办法：1) 使用具有红外光聚焦能力的红外显微镜，只检测大电极的边缘红外信号。这些边缘区域溶液电阻较小，对电位的响应较快，并且欧姆降也易于补偿。但遗憾的是，电极在磨制过程中，由于手用力不均等原因，电极边缘比中心部位更容易磨损，导致电极中间部分凸起，周围凹陷，类似于一个曲率很大的球面。这样当电极与溶液压成薄层溶液时，边缘的水层较厚，对红外光吸收很厉害，电极反射率太低，红外光谱的信噪比很差，并且重现性也不好。图 3-18 是一根玻碳电极($\phi=8\text{mm}$)的反射率与位置关系的典型曲线，电极中心位置反射率最高，边缘很低。因此该方法在实验操作上困难较大，不易实现；2) 使用时间响应性能优异的微电极^[30, 31]。对于微圆盘电极，双层电容与面积成正比，即与直径的平方成正比；而溶液电阻与直径成正比，因此时间常数(RC)与直径成正比，使用微电极，

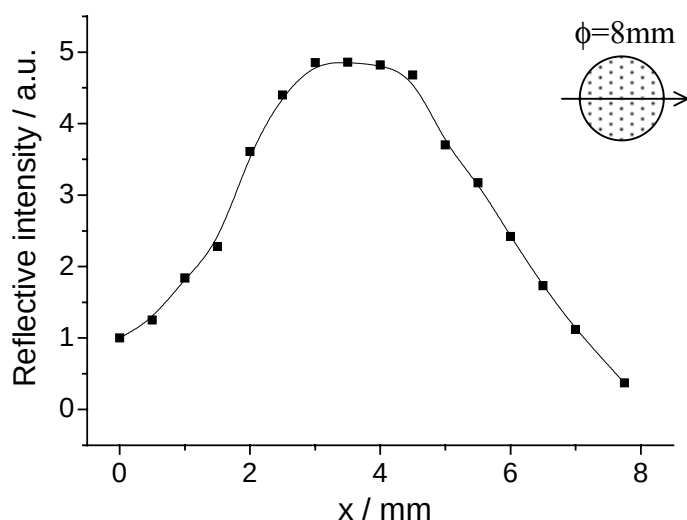


Fig.3-18 Dependence of reflective intensity on the position of GC($\phi=8\text{mm}$) electrode in the thin-layer configuration.

电极时间常数会有数量级上的缩短。考虑到微电极面积很小，必须要结合红外显微镜才能有效地检测。

显然微电极的尺寸越小越好，但最小尺寸受到红外光斑的限制。由于红外光的波长较长，中红外区为 $2.5\sim 25\mu\text{m}$ ，衍射现象很明显，因此红外光很难聚焦成直径很小的光斑。另外还受到红外显微镜 MCT 检测器灵敏度的限制，光阑直径小于 $100\mu\text{m}$ 以下时，光谱信噪比就变得很差。例如对于直径 $200\mu\text{m}$ 的 Pt 微电极，光阑直径从 $300\mu\text{m}$ 降为 $100\mu\text{m}$ ，信噪比降低了 3 倍^[32]。为此选用直径 $200\mu\text{m}$ 的 Pt 丝作为工作电极，红外显微镜的光阑为 $300\mu\text{m}$ 。

§ 3-4-1 步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱体系的建立

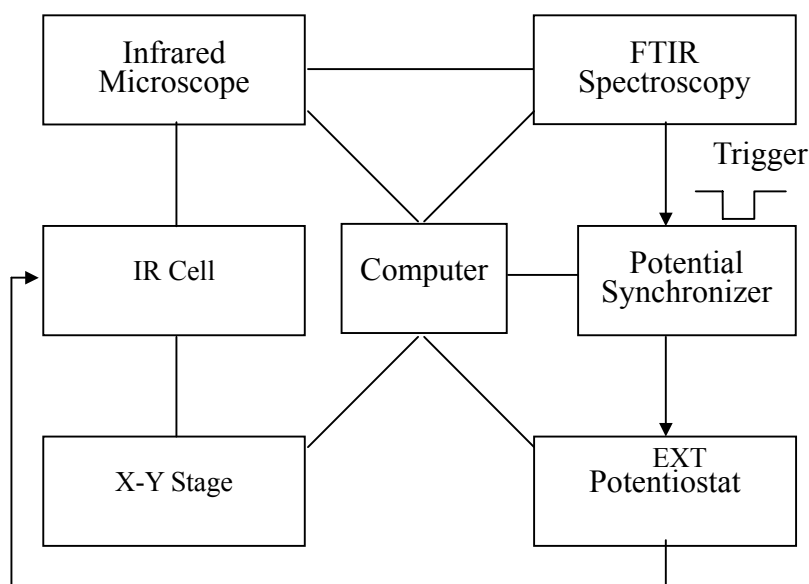


Fig.3-19. Block diagram of electrochemical *in-situ* SSTR-MFTIRS setup

图 3-19 是我们建立的适合于微电极的步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱 (in-situ SSTR-MFTIRS) 的原理框图。与图 3-7 相比，主要多了微电极体系 (电极、电解池)、红外显微镜 (Spectra-Tech Inc.) 和 XY 扫描平台。电解池(图 3-20A)固定在 XY 扫描平台上，可方便地移动微电极到红外光的焦点。薄层红外电解池采用聚四氟乙烯加工， CaF_2 或者 ZnSe (用于强酸性

的流动体系)为红外窗片,它既适用于研究微电极,也可用于常规毫米级尺寸电极的测量。辅助和参比电极分别采用铂丝和饱和充氢的钯丝 ($\text{Pd}|\text{H}$)。此外还增加了电解液流动系统(图 3-20C),可以在实验过程中更新溶液,维持实验体系的长期稳定性。

§ 3-4-2 微电极制作与表征

§ 3-4-2-1 Pt 微电极的制作

由于红外光谱测量时,微电极要压薄层,这要求它要具有较好的机械强度。图 3-20B 是我们设计的微电极的示意图。一根直径为 $200\mu\text{m}$ 的 Pt 丝,先烧封在玻璃毛细管中,再插到一个内径 0.6mm ,外径 8mm 的聚四氟乙烯电极支撑中。铜导线焊接到 Pt 丝后引出,作为工作电极的引线。同时焊点塞到支撑底部的空腔内,再用环氧树脂填封。支撑的顶部开一个 2mm 宽、 3mm 深的凹槽,使得微电极包封材料的外面就是体相溶液,减少薄层溶液电阻。当压薄压薄层溶液时,支撑顶端的残余部分提供机械强度,保护微电极以免破损。虽然它也形成薄层溶液,但凹槽设计使得它对测量几乎没有影响。这样结构的微电极具有较好机械强度,同时又保证较快的电位响应速度和传质速度。另外由于电极面积很小,电流分布不均的影响程度也显著减小。

除了支撑,影响微电极对电位响应速度的另一个关键因素是微电极尖端玻璃膜厚度的控制。玻璃膜太厚,电极对电位的响应速度变慢;太薄,压薄层或者研磨时玻璃膜很容易破损。因此厚度一般要在 $20\sim 50\mu\text{m}$ 之间。制作的要点是插着 Pt 丝的毛细管要在火焰上烧封,拉断。最后加大氧气流量,削尖火焰,再次烧熔电极末端玻璃,由于表面张力,玻璃收缩,厚度会近一步变薄。

为了描述方便,把这样制作的 Pt 微电极记为 MEPt。包封好的微电极首先在 4# 金相砂纸磨平,然后依次用 5 、 1 、 $0.3\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 研磨粉在绒布上抛光,并超声清洗。MEPt 的预处理采用贡辉提出的方法^[32, 33]:MEPt 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中于 $0\sim 1.67\text{V}$ 区间内以 $30\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度处理 50min ,

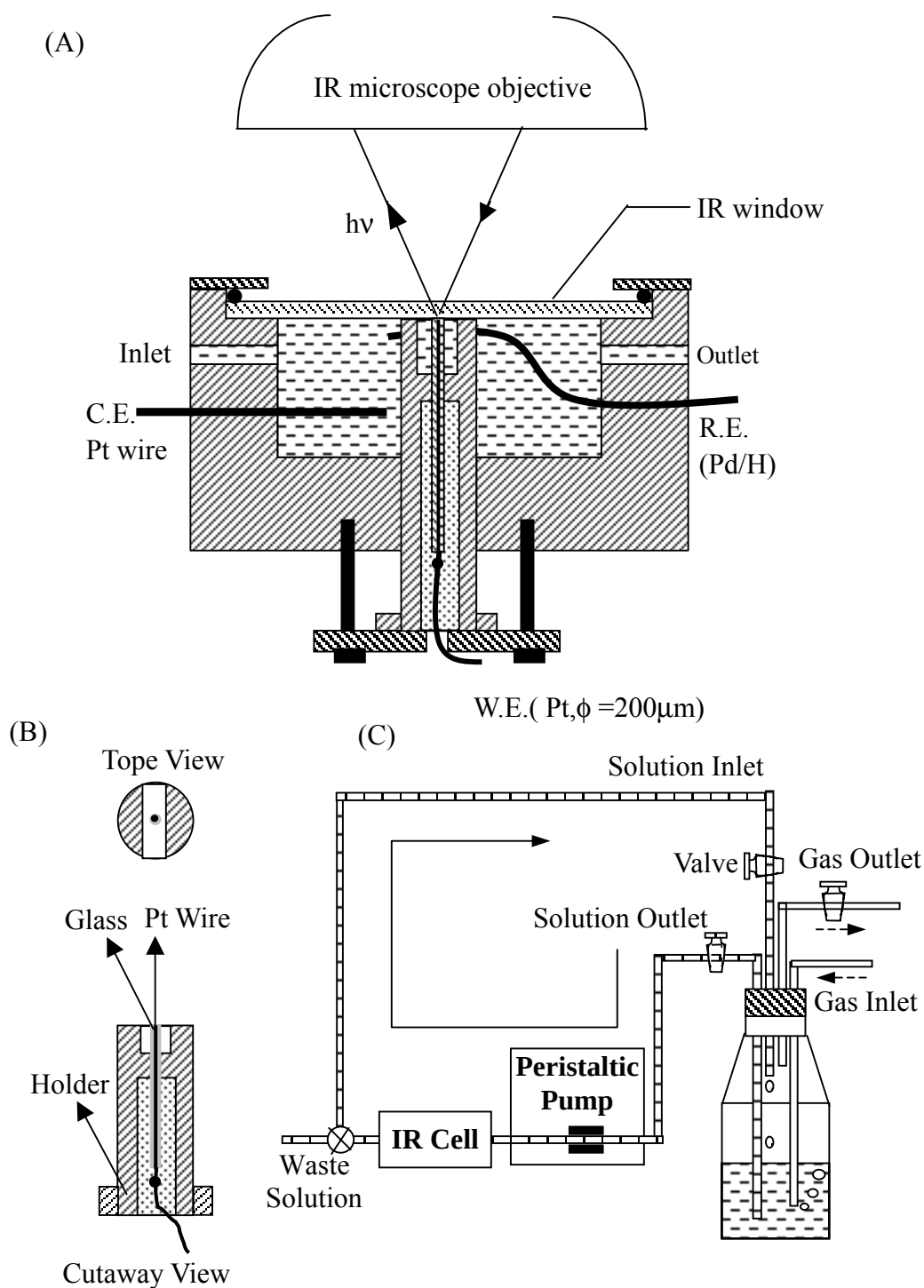


Fig.3-20 The illustration of IR flow-cell (A), microelectrode (B) and solution flow system (C).

记为 nm-MEPt(CV)。经过这样氧化还原预处理, Pt 微电极表面形成一层具有几十到上百纳米的 Pt 岛的薄膜, 其精细结构为 2~4nm 的微晶, 相对粗糙度约 2.5。这样的薄膜电极与 nm-Pt/GC 相似, 也具有谱峰倒反、增强等特征的异常红外效应^[32, 33], 增强因子约 7 左右, 这能够提高时间分辨光谱的检测灵敏度。

§ 3-4-2-2 Pt 微电极电位响应速度的交流阻抗表征

图 3-21 是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 饱和吸附 CO 后的 nm-MEPt(CV) 电极的交流阻抗图, 频率范围 $100\text{k} \sim 0.01\text{Hz}$, 交流激励信号幅度 10mV, 静态电位为 0.30V, 与红外测量一样, 电极紧压窗片形成薄层溶液。图 3-21A 是全谱, 频率为 $100\text{k} \sim 0.01\text{Hz}$, 显然在 $0.3 \sim 0.01\text{Hz}$ 低频段区, 阻抗随着频率降低增加很快, 反应电阻 R_r 大于 $10\text{M}\Omega$ 。这么大的极化电阻说明稳态情况下 CO 饱和吸附的 nm-MEPt(CV) 电极可以认为是理想极化电极。由于 SSTR-MFTIR 光谱研究的时间窗口一般在 ms 级, 阻抗谱中频率在 0.3Hz 以下的响应对其指导意义不大。图 3-21B 是高频区的阻抗图, 频率范围为 $100\text{k} \sim 2.1\text{Hz}$, 表现出典型的电化学阻抗谱特征。采用插图中的等效电路, 使用 EQUIVCRT 等效电路分析软件进行模拟分析, 得到各个元件的参数: $R_i=550\Omega$, $R_r=120\text{k}\Omega$, $C_d=17.7\text{nF}$ 。由于 $R_r \gg R_i$, 该电极的时间常数近似为 $\tau = R_i C_d = 9.7\mu\text{s}$ 。与 nm-Pt/GC 电极($\phi=6\text{mm}$)相比, $10\mu\text{s}$ 的时间常数表明该体系的响应已提高了三个数量级得到很大的提高。此外由于在 0.30V 时, CO 不会氧化, 阻值较小的 R_r 可能对应于溶液中杂质的氧化还原过程。

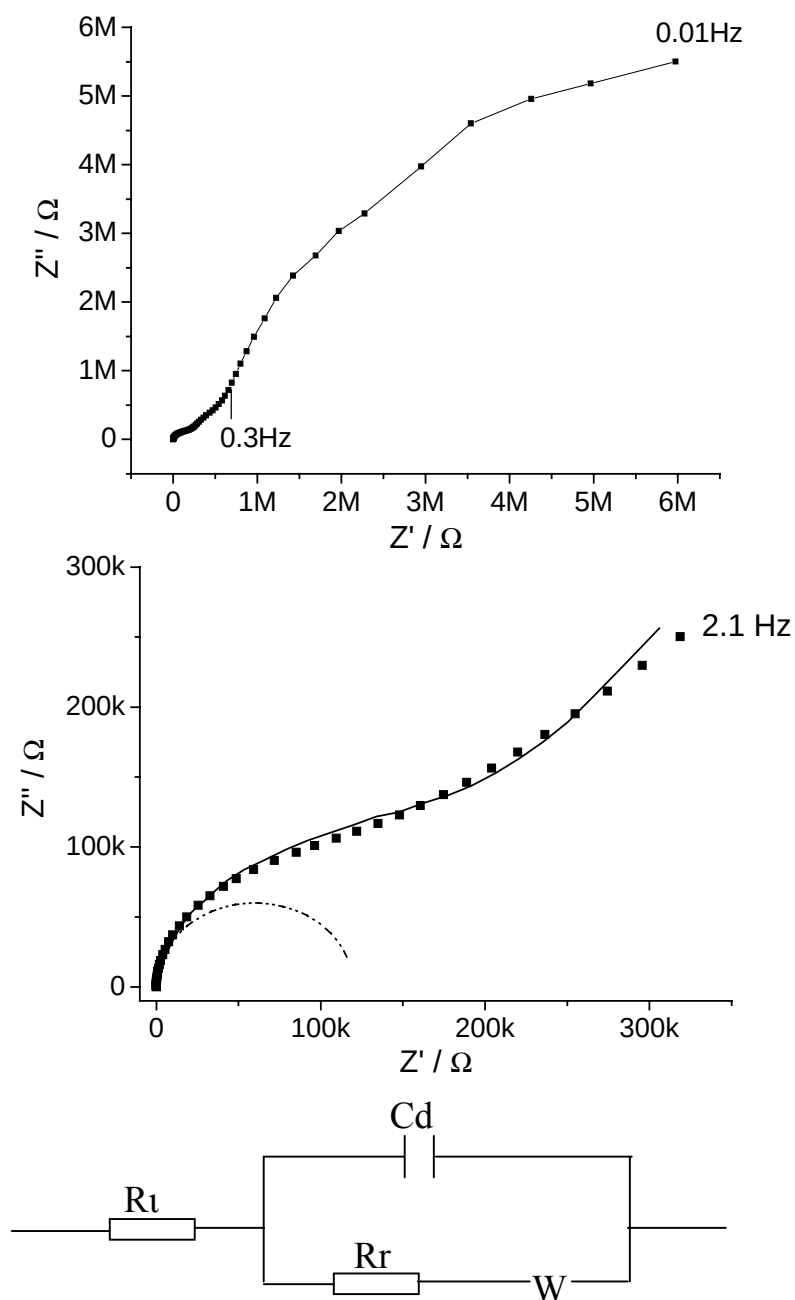


Fig.3-21 AC impedance of nm-MEPt(CV) adsorbed CO in thin-layer $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 solution at 0.30V in. A:100k~0.01Hz; B:100k~2.1Hz

§ 3-4-2-3 Pt 微电极扩散传质速度的表征

为了测量微电极对传质速度改善程度,使用快速扫描时间分辨红外光谱(RSTR-FTIRS,详细方法见第七章),进行如下实验:在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HCOOH}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中,光亮的 MEPt 电极紧压在红外窗片上形成薄层溶液。1) 电极首先在 0.20V 极化,采集参考光谱,此时薄层溶液中不含 CO_2 ; 2) 然后电位阶跃到 0.90V 并停留 2.5s ,薄层溶液中的 HCOOH 被氧化产生 CO_2 ; 3) 最后电位又阶跃回 0.20V 并停留 7.5s ,此时 HCOOH 停止氧化,薄层中的 CO_2 由于扩散,浓度不断减小; 4) 为了提高信噪比,步骤(1)~(3)重复 20 次。在步骤(2)、(3)中,采集快速扫描时间分辨红外光谱,光谱分辨率为 8cm^{-1} ,时间分辨率为 21ms 。以步骤(1)的光谱为参考,平均 20 次后的时间分辨红外光谱如图 3-22A 所示。 2343cm^{-1} 附近的峰位为溶液相 CO_2 的红外吸收,其强度随时间的变化如图 3-22B 所示。在 $0\sim 2.5\text{s}$ (0.90V),由于甲酸氧化速度超过 CO_2 扩散速度, CO_2 峰强度不断增加; $2.5\sim 10\text{s}$ (0.20V) 期间,仅发生薄层溶液中的 CO_2 向体相溶液扩散,其强度逐渐减小。使用一阶指数衰减曲线拟合,求得时间常数 $\tau=2.4\text{s}$ 。显然 τ 越小,表明扩散传质速度越快。

为了对比,图 3-22C 列出了 nm-Pt/GC ($\phi=6\text{mm}$) 电极处于薄层时, CO 氧化生成 CO_2 的红外光谱随时间的变化过程。通过 CO_2 谱峰强度与扩散时间的曲线拟合(图 3-22D),得到 $\tau=350\text{s}$ 。显然,微电极和流动池的采用,使得扩散传质的速度提高了 145 倍。

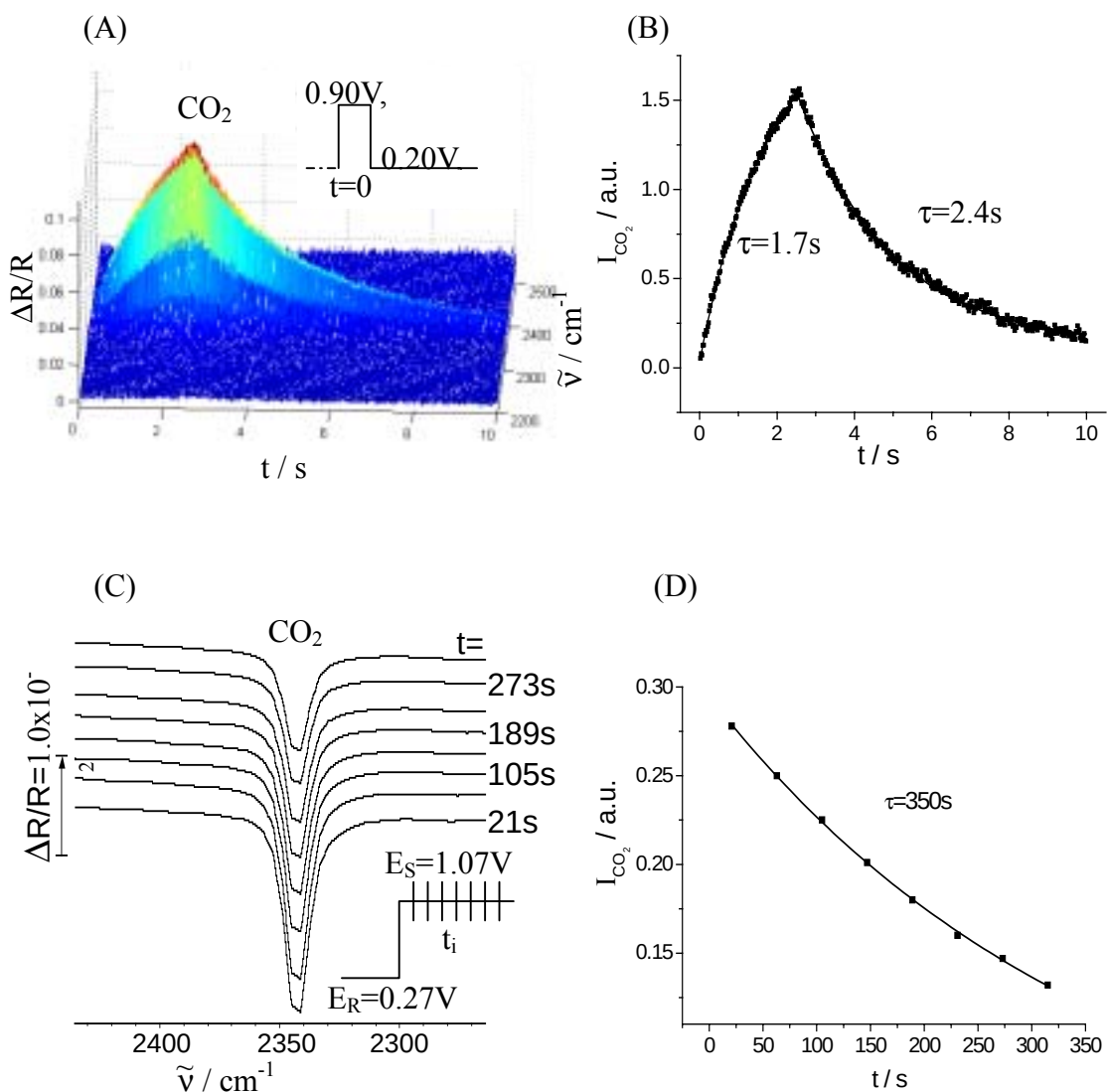


Fig. 3-22 Comparison of diffusion mass transport between MEPt ($\phi=200\text{mm}$) and nm-Pt/GC($\phi=6\text{mm}$).

A: RSTR-FTIRS of HCOOH oxidation on MEPt in $1.0\text{MHCOOH}+0.5\text{MH}_2\text{SO}_4$ 8cm^{-1} , 20scans, time resolution is 21ms, potential is stepped from 0.20V to 0.90V for 2.5s, and then back to 0.20V for 7.5s.

B: Variation of I_{CO_2} against t for MEPt.

C: Time-dependent of infrared spectra of CO_2 originated from CO oxidation on nm-Pt/GC in $0.1\text{MH}_2\text{SO}_4$. 8cm^{-1} , 100scans, time interval is 42s.

D: Variation of I_{CO_2} against t for nm-Pt/GC.

§ 3-4-3 MCT 检测器直流耦合放大器的设计与制作

对于微电极，虽然电位响应有所提高，但时间常数也长达几十微秒，仍需要直流耦合输出的 MCT 检测器。但红外显微镜原配 MCT-A 检测器只提供交流耦合输出，并且放大电路设计比较复杂，很难改装成直流耦合。为此我们自行专门设计一个简易的 MCT 直流耦合放大器，电路图见附录 2。主要采用低噪声，低温漂，高精度仪表放大器 AD624CD 一级放大 500 倍，但省略一些保护电路和线性校正电路。经过检验，二者对位于 1650cm^{-1} 附近水气转动峰频率的测量结果是一致的。AD624CD 响应较慢，增益为 500 时的建立时间约为 $12\mu\text{s}$ 。图 3-23 是自制 MCT 放大器对方波信号的响应曲线，一阶指数衰减曲线拟合得到时间常数为 $8.5\mu\text{s}$ ，此值相对于 $10\mu\text{s}$ 的最小红外采样周期来说，是可以接受的。另外一点值得注意的是检测器的漂移。步进扫描完整的一次测量需要几分钟，由于放大器是直流耦合的，对缓慢变化噪音（如温漂）也很敏感，因此实验时要尽量减少温度波动。

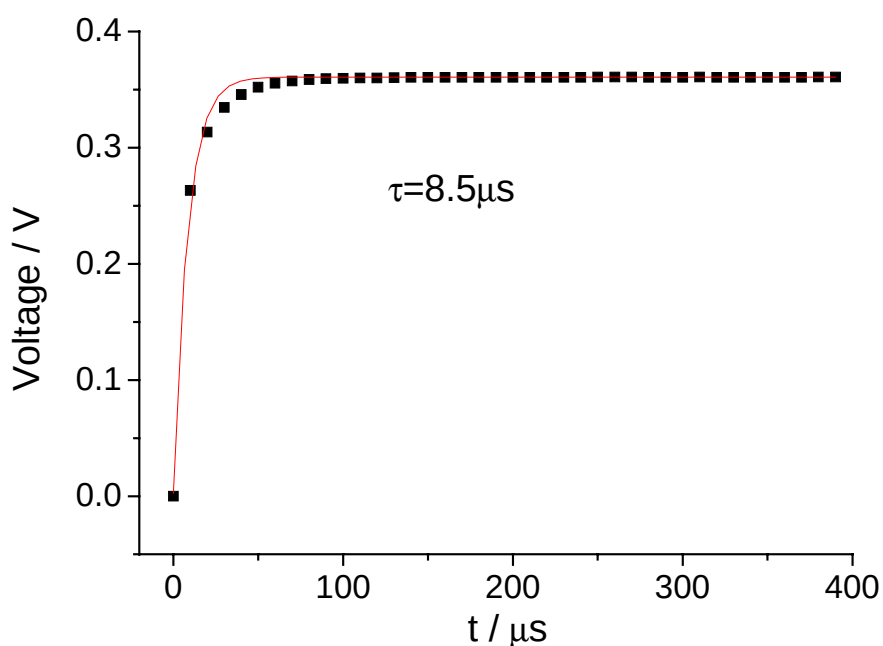


Fig.3-23 Transient response of homemade DC-Coupled MCT

§ 3-4-4 光谱实验体系的表征

与常规电极体系一样，依然利用 CO 的 Stark 来表征该光谱实验体系。

§ 3-4-4-1 CV 表征

图 3-24 是经快速扫描处理 50min 的 nm-MEPt(CV)电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液的 CV 曲线，扫描速度为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。虚线是用 N_2 除氧后的背景 CV 曲线，显然它具有 Pt 多晶的特征。在 0.050 和 0.21V 分别给出两对可逆的氢吸脱附峰，在 0.75V 以后表面开始氧化形成含氧物种。实线是在 CO 饱和的溶液中记录的稳态 CV 曲线，由于微电极扩散速度比较快，在负向扫描过程中 CO 又很快重新达到饱和吸附。可明显看到 CO 的吸附抑制了氢的吸脱附，在正向扫描中于 0.83V 左右给出一个尖锐的吸附态 CO 的氧化电流峰。

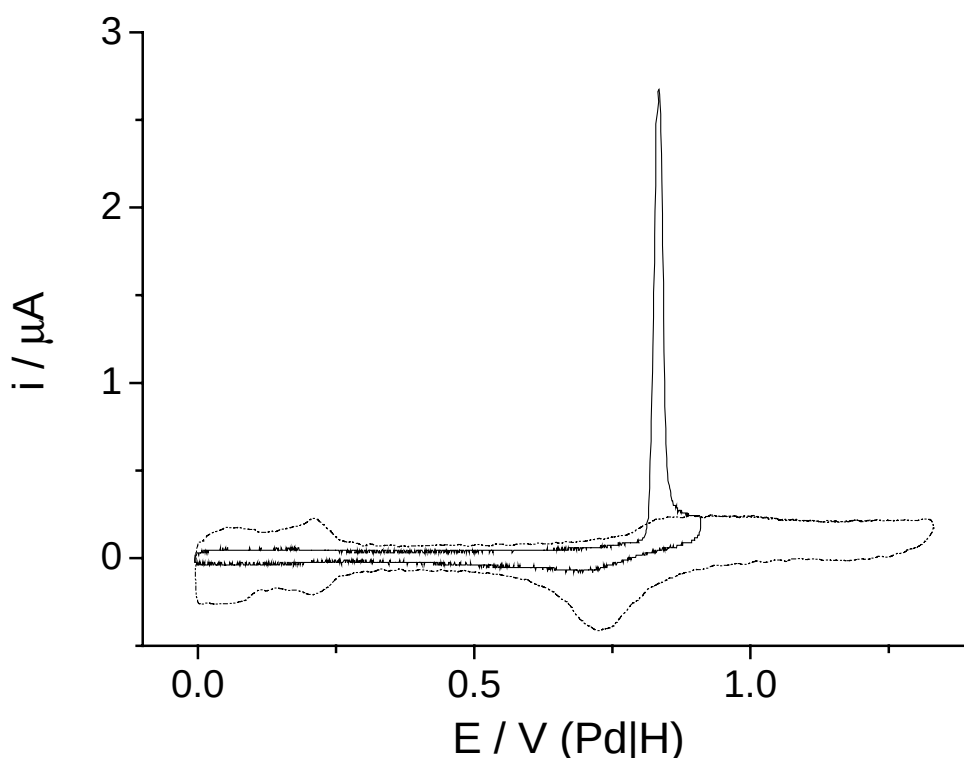


Fig.3-24 Steady cyclic voltammograms of nm-MEPt(CV) in $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 solution. Scan rate was $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dot line: N_2 , solid line: CO

§ 3-4-4-2 吸附态 CO 的 MSFTIRS 研究

0.5mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 饱和吸附在 nm-MEPt(CV)电极表面的 CO 的 MSFTIRS 光谱示于图 3-25 中。 E_R 设置为 1.0V, 此电位下 CO_{ad} 完全被氧化。与 nm-Pt/GC 相似, nm-MEPt(CV)电极上, CO 谱峰也表现出典型的异常红外特征: 2080cm⁻¹ 附近的正向谱峰指认为 CO_L 的红外吸收, 谱峰的强度 ($\Delta R/R$) 约为 2.7×10^{-2} 。此谱峰略带有双极峰性质, 基线左高右低, 这与 Pt 的快速扫描预处理时间有关, 时间越长, 基线越平, 谱峰也越接近完全倒反的单极峰, 但增强因子逐渐降低。在 1800~1900cm⁻¹ 范围观察不到 CO_B 峰。另外位于 2100cm⁻¹ 附近时上时下的谱峰是一个干扰信号, 不能重现。随着 E_S 从 -0.0V 逐步升高到 0.70V, CO_L 的峰位线性蓝移, 如图 3-26 所示, Stark 系数为 28.7cm⁻¹·V⁻¹, 比光滑 Pt 电极的 30cm⁻¹·V⁻¹ 略小。Stark 系数偏小, 是该类纳米结构电极的一个特征^[32]。在 -0.050~0.20V 区间, CO_L 稳定吸附, 其红外峰位随电位发生可逆变化, 符合 SSTR-FTIR 光谱对研究体系的要求。Stark 效应引起的 ν_{CO} 移动速度同样被用来表征微电极体系的暂态响应速度。

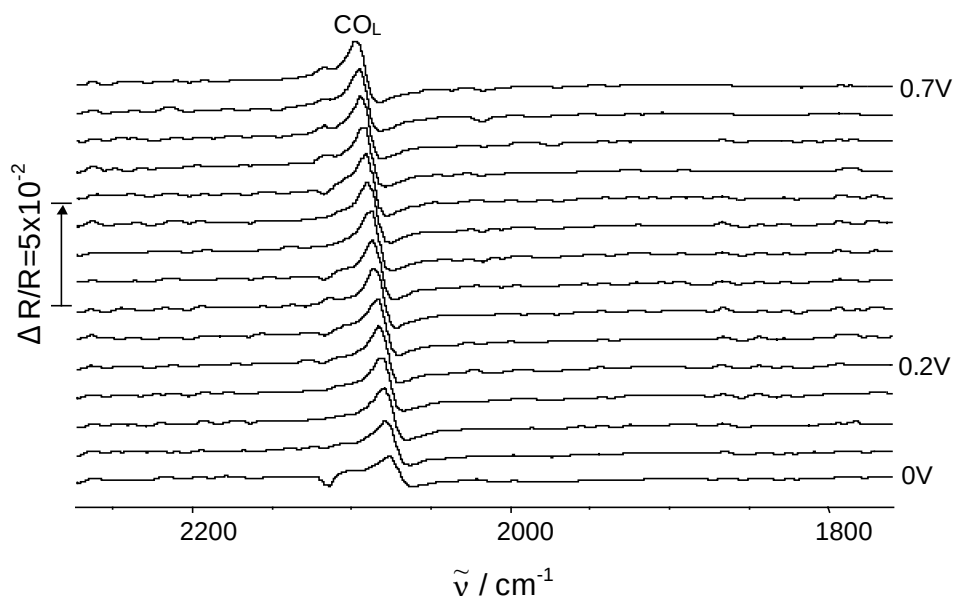


Fig.3-25 *In situ* FTIR spectra for CO adsorbed nm-MEPt(CV) electrode in 0.5mol·l⁻¹ H₂SO₄, 100scans, 8cm⁻¹, E_S is varied from 0 to 0.70V, $E_R = 1.0V$.

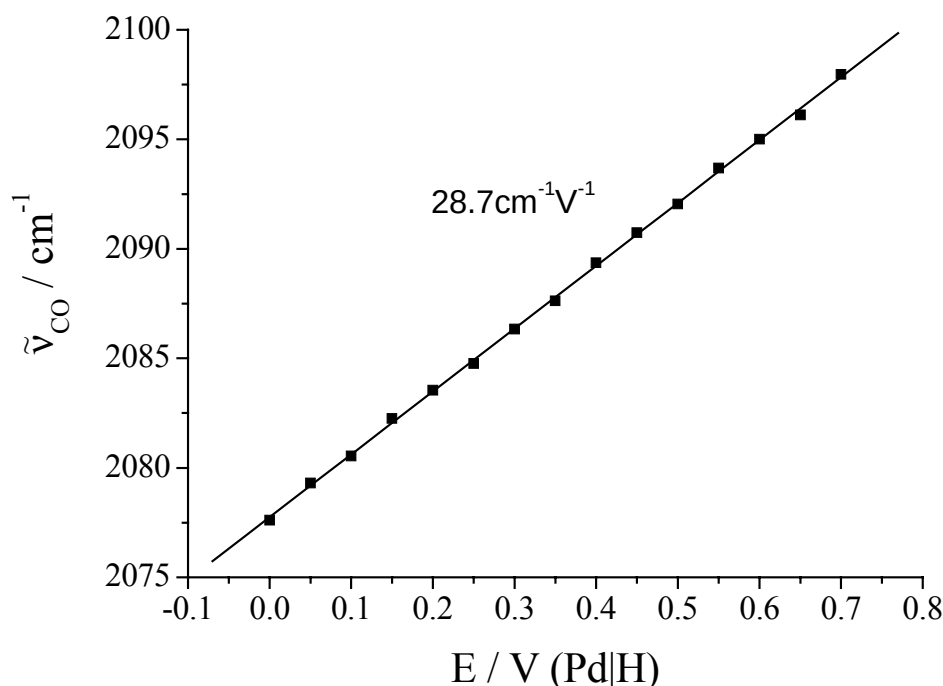


Fig.3-26 The variation of $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ with potential.
Data obtained from Fig.3-25.

§ 3-4-4-3 溶液流动对电极暂态响应长期稳定性的影响

从 MS 结果可知, CO 在 nm-MEPt(CV)电极上的稳定吸附电位是很宽的。SSTR-MFTIRS 测量时, 电位在 0~0.40V 之间往复阶跃, 显然该电位处于 CO 的稳定吸附电位区间。为了获得较好的信噪比的红外谱图, 需要叠加几十到上百个 scans, 这需要 5~10 小时的测量时间。实验时发现, 若电解池溶液不更新, 经过这么长时间的连续电位阶跃, 电极的暂态响应会严重恶化, $j \sim t$ 曲线(测量方法见§ 3-4-4-5)的时间常数 τ 显著增加。一个典型的实验如图 3-27 所示, 电位在 0~0.40V 阶跃, 步进扫描连续测量 6.5 小时。测量前电极的 $\tau=27.1\mu\text{s}$, 测量结束后, $\tau=255\mu\text{s}$, 增加了近 10 倍 (图 3-27A)。另外通过时间分辨测量前后 SPAFTIRS 谱图 (图 3-27B) 对比可知, CO 的积分强度从测量前 0.106 降低到 0.090, 降幅约 15%。CO 强度的降低预示着 CO 发生部分脱附, 电极表面出现空位。CO 的脱附有两种可能: 1) 实验发现, 若溶液不流动, 经过 10 小时后, 显微红外电解池溶液中就几乎检测不到 CO

(挥发损耗), 电极表面吸附态 CO 有可能发生部分脱附。2) 信号同步仪、263 恒电位仪的阶跃时的过冲尖脉冲引起 CO 的脱附氧化, 虽然每次电位正向阶跃仅能氧化极少量 CO, 但由于测量时间长, 电位要阶跃十几万次, 最终仍导致相当量的 CO 被氧化。由于测量时电位在氢区阶跃, 并且氢的吸脱附是可逆的, 因此这些空位上必然不断发生氢的吸、脱附。氢吸附的微分假电容比 CO 饱和吸附时的双层电容大得多, 电位阶跃时要通过更多的电量。虽然氢的本征吸脱附速度很快, 但薄层溶液传质阻力和溶液电阻却延缓了该过程。为了验证, 做了 N_2 饱和溶液中 nm-MEPt(CV) 处于薄层溶液的 $j \sim t$ 响应, 如图 3-27C。曲线 a 跨越氢区, 电位从 0 阶跃到 0.40V (氢区), 时间常数高达 $650\mu\text{s}$ 。而曲线 b 电位在双电层区阶跃 (0.30~0.60V), 时间常数仅为 $78\mu\text{s}$ 。显然氢吸脱附的微分假电容显著降低电极对电位的响应速度。为了补充 CO, 步进扫描测量时可往电解池 (池体积约 4.0ml) 不断通入 CO 饱和的硫酸溶液。图 3-27D 是流动池中 (流量为 $0.2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) nm-MEPt(CV) 电极步进扫描实验前后的 $j \sim t$ 曲线 (测量时间约 7 小时), 二者几乎重合。显然电解液的流动能够维持体系长时间的稳定性 (>10 小时), 有利于采集、平均大量的步进扫描时间分辨光谱, 提高信噪比。由于电极表面 CO 脱附速度很慢, 电解池容积约 4ml, 溶液更新速度达到 3~5 次/小时就足够了 (流速约 $0.2 \sim 0.3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)。

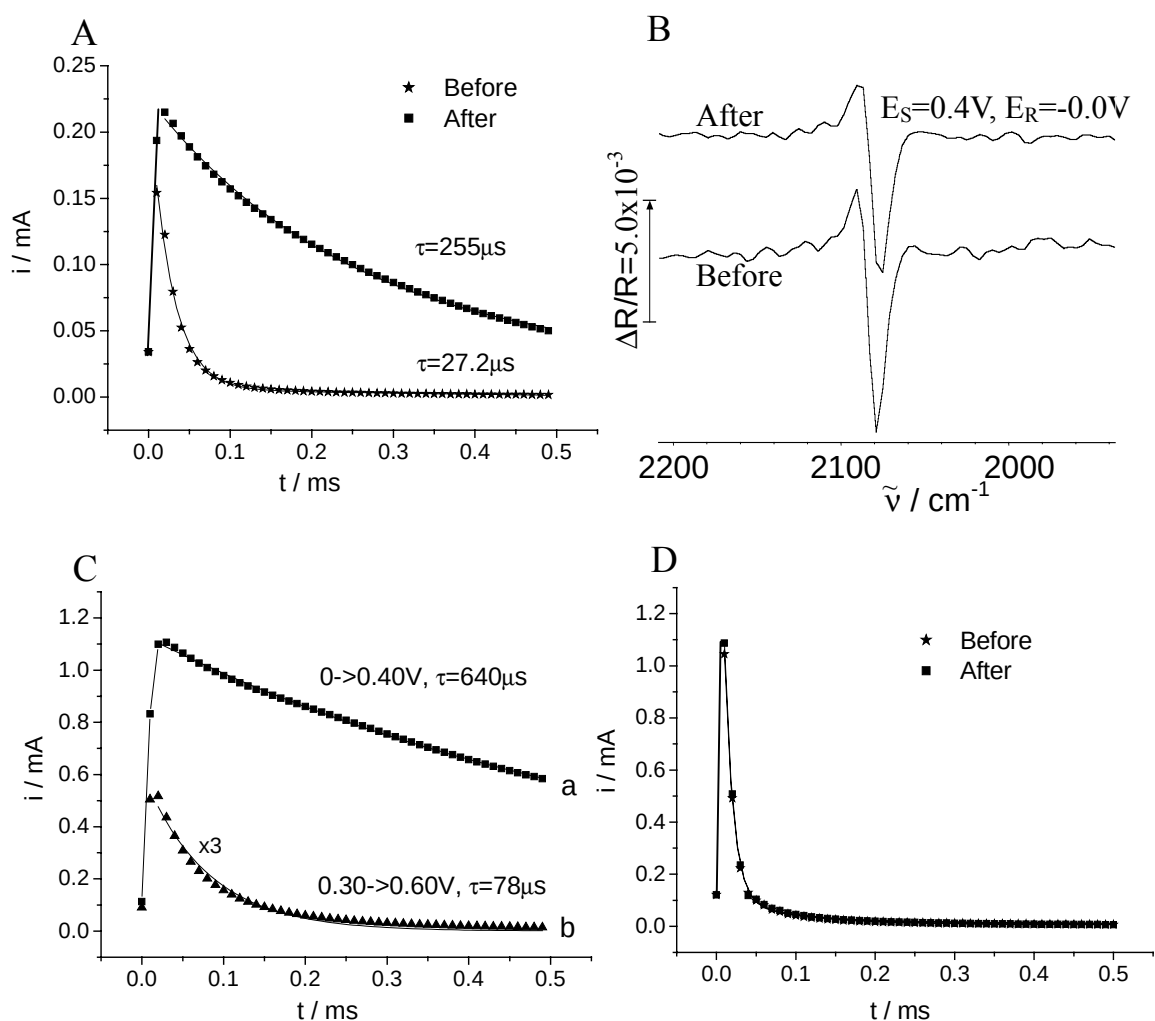


Fig.3-27 The effect of flow rate of solution on $j \sim t$ transient response.

(A) $j \sim t$ response and (B) infrared of nm-MEPt(CV) electrode with CO adsorption before and after SSTR-MFTIR measurement in $0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, potential stepping from 0.0 to 0.40V, no solution flow;

(C) $j \sim t$ response of nm-MEPt(CV) electrode in thin-layer solution saturated N_2 with different potential stepping: (a) 0.0V step to 0.40V, (b) 0.30V step to 0.60V

(D) $j \sim t$ response of nm-MEPt(CV) electrode with CO adsorption before and after SSTR-MFTIR measurement in $0.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, potential stepping from 0.0 to 0.25V, flow rate is $0.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

§ 3-4-4-4 吸附态 CO 的 SSTR-MFTIRS 研究

图 3-28 为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, CO 吸附在 nm-MEPt(CV)电极上的 SSTR-MFTIRS 光谱。实验参数如下:

Table 3.2 Experimental parameters

Spectral Resolution / cm^{-1}	8	Trigger interval / s	0.17
Setting time / ms	10	Number of samples	49
Static avg. time / ms	1	Number of Scans	80
Post-trigger delay / μs	0	E_1 /V	-0.05
Initial dwell / μs	10	E_2 /V	0.20
Points averaged	1	Flow rate / $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	0.2
Logarithmic time interval	$\sqrt{\quad}$		

即从 $10\mu\text{s}$ 到 10.57ms 以对数时间间隔采集 49 条时间分辨光谱, 光谱时间分辨率为 $10\mu\text{s}$; 电位从 -0.05V 阶跃到 0.20V 。为了提高信噪比, 重复采集 80scans, 整个实验需要 5~6 小时, 为了维持 CO 的饱和覆盖度, 测量时电解池缓慢通过 CO 饱和的硫酸溶液, 流量约为 $0.2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。图 3-28A 以 CO 稳定吸附的 -0.050V 电位下采集的静态单光束光谱作为参考光谱 $R(E_R)$, 由于 Stark 效应, CO 在时间分辨光谱应表现为一系列双极峰。图中位于 2080cm^{-1} 附近, 可观察到一个快速增长并趋于稳定的双极峰, 指认为 CO_L 的吸收。 $40\mu\text{s}$ 时的双极谱峰已经与稳态的双极峰比较接近了, 与图 3-11 相比, 微电极的响应速度显著提高。为了准确测量 ν_{CO} , 同样以 1.0V , CO 完全氧化的光谱为参考, 得到单极谱峰如图 3-28B 所示。从图中可观察到, CO_L 谱峰的强度基本保持恒定, 但峰位随 t 增加蓝移并很快趋于稳定。测量得到的 $\tilde{\nu}_{\text{COL}}$ 随 t 的变化过程如图 3-29 曲线 a 所示, 为了清晰显示, 只取最初 1ms 内的数据作图。从图上可看出 $200\mu\text{s}$ 后就峰位就达到稳定。按 2-(1)式进行拟合, 得到时间常数 $\tau=37\pm2\mu\text{s}$, 这与前面所述 $\phi=6\text{mm}$ 的大电极 41ms 的时间常数相比, 缩短了 3 个数量级。此外还应考虑到自行研制 MCT 检测器响应的时间常数

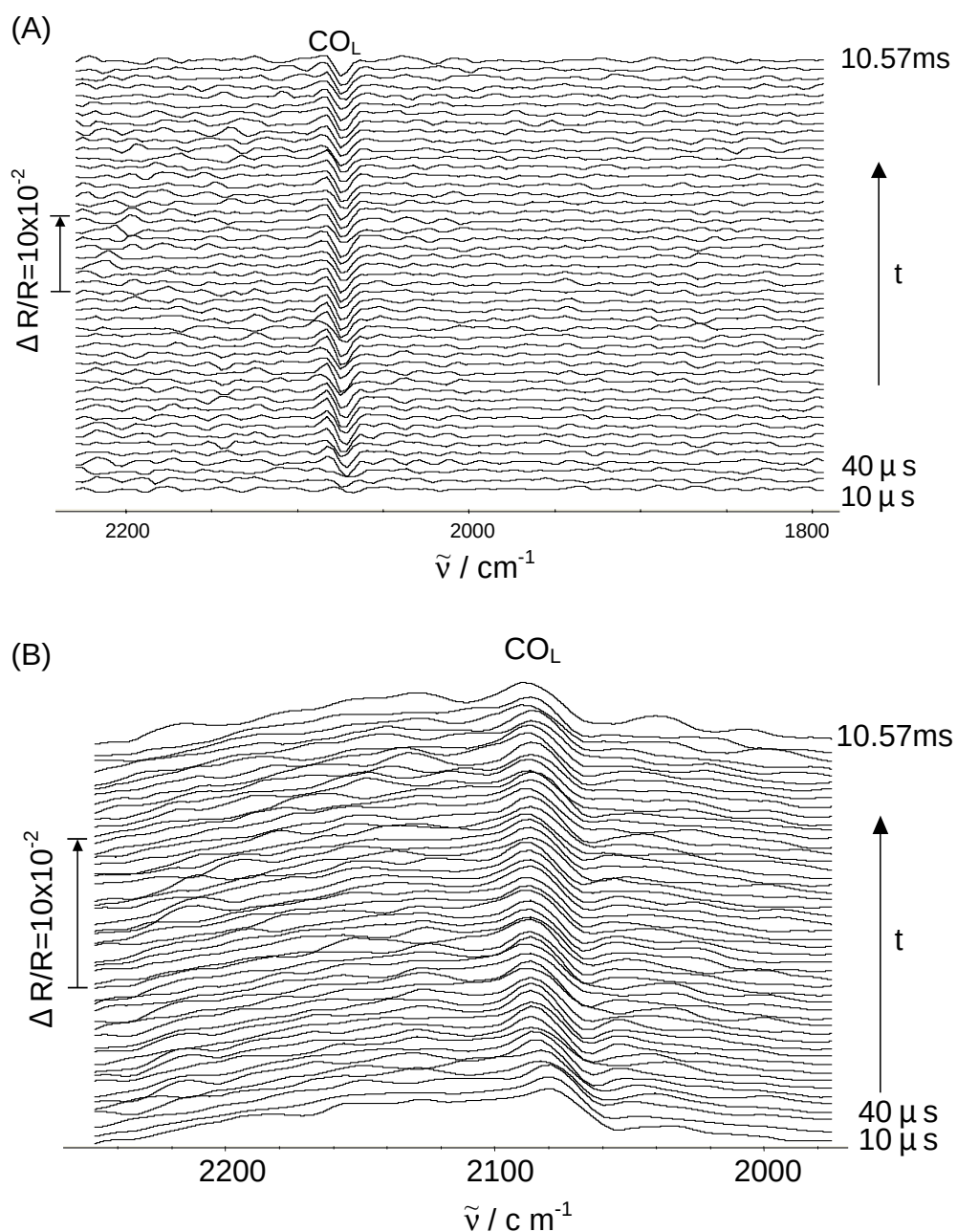


Fig.3-28 SSTR-MFTIR spectra for CO adsorbed nm-MEPt(CV) electrode in $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$. 80scans, 8cm^{-1} , Potential stepping from -0.05 to 0.20V , time vary from $10\mu\text{s}$ to 10.57ms by logarithmic interval, time resolution is $10\mu\text{s}$. A: $E_R=-0.05\text{V}$; B: $E_R=1.0\text{V}$;

为 $8.5\mu\text{s}$ ，它与红外响应无显著差别，因此会延迟 $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 的移动速度。使用 Electronics Workbench 5.0C 电路模拟软件模拟，扣除检测器延迟，得到 $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 响应的 $\tau=30\mu\text{s}$ 。但值得注意的是，薄层电解池电极的时间常数跟薄层溶液厚度密切相关。厚度增加，溶液电阻减小，时间常数降低，但同时水对红外光的吸收程度增加，光谱信噪比相应降低。虽然每次实验中薄层厚度很难控制得一致，但 τ 值一般在 $50\sim 100\mu\text{s}$ 之间，同时光谱具有较好信噪比的条件还是比较容易达到的。而文献报道的 ATR 方式的时间常数一般在 $100\sim 300\mu\text{s}$ 左右^[2, 10]，显然在薄层电解池中，由于采用微电极使得电极的响应速度显著提高，满足一般反应动力学测量的需要。

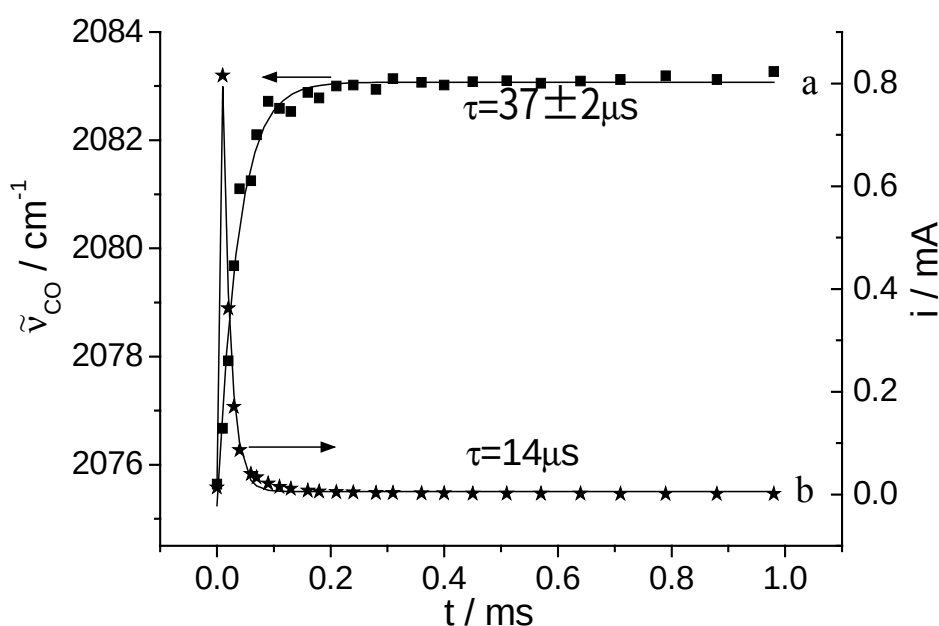


Fig.3-29 Comparison of transient response of $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (a) and current (b) on nm-MEPt(CV) electrode after the potential stepping from -0.05 to 0.20V .

§ 3-4-4-5 电化学与红外响应的对比

图 3-29 中曲线 b 为电位从 -0.05V 阶跃到 0.20V 时的暂态电流曲线($j\sim t$)，它是通过红外光谱仪采样得到的。由于该测量系统中，263A(EG&G)恒电位仪的最快采样周期为 $30\mu\text{s}$ ，若对 $\tau\approx 30\mu\text{s}$ 的微电极体系的暂态电流进行采样，

数据点太稀疏。而红外光谱仪的 ADC 转化周期为 $10\mu\text{s}$ ，可以利用它来采集电流信号，提高时间分辨率。方法如下：(1)恒电位仪的电流外输出端接到光谱仪的 DCT-B 输入口，即以电流信号取代红外信号；(2)设置与 SSTR-MFTIR 光谱基本相同的光谱采集参数(Table 3-2, Number of Scans=1)和信号同步仪参数，利用 Ominic 步进扫描时间分辨采谱功能，采集电流信号。该方法优点是有两个：(1)能够消除 $j\sim t$ 曲线（各个时间点）与时间分辨红外光谱（各条光谱对应的时间）的时间测量的系统误差；(2)在电位阶跃初期，电流急剧变化， $j\sim t$ 曲线测量的偏差较差，使用该方法很容易得到平均几百次后的 $j\sim t$ 曲线，既提高了测量结果的准确性。

试验中发现步进扫描测量前后（图 3-28）的 $j\sim t$ 曲线几乎完全重合，表明该体系具有很好的稳定性和重现性。对 $j\sim t$ 曲线进行一阶指数衰减曲线拟合，得到的时间常数为 $14\mu\text{s}$ （图 3-29），这与交流阻抗所得的时间常数比较接近，但比 $\tau=30\mu\text{s}$ 的 ν_{CO} 移动的响应要快一些。二者的差别可能是规因于恒电位的暂态响应（如欧姆降补偿电流，过冲，上升时间等）。

图 3-30 是 263A 恒电位仪(负载 $10\text{k}\Omega$ ，电流灵敏度 $100\mu\text{A}$ 时的上升时间 $\sim 1.25\mu\text{s}$)的电位阶跃时 ($-0.05\sim 0.20\text{V}$) 的电压输出，测量方法与上述暂态电流方法相同，即利用光谱仪的 ADC 进行。显然指令电压很快建立(超过 ADC 的 $10\mu\text{s}$ 的时间分辨率)，但在最初的 $20\mu\text{s}$ 内，电位会超过设定值约 10mV ，这可能是恒电位仪的过冲造成的（未加欧姆降补偿）。电位过冲会加速双层电容充放电，若电极完全等效于一个双层电容和溶液电阻串连，该过冲电压同样会加速 CO 峰位移动，即不会明显造成 j 、 ν_{CO} 响应速度的差异。但如绪论 § 1-4-1 节所述，界面电场建立后，CO 的红外峰位的移动速度还未见文献报道，考虑到 ps 级的振动弛豫时间，该过程估计会很快的（可能在 ns 级以上）。当前 nm-MEPt(CV)电极上电流与红外峰位暂态响应的差异很可能 ADC 转化速率太慢 ($10\mu\text{s} / \text{point}$) 和曲线拟合的不确定性等实验误差造成的。

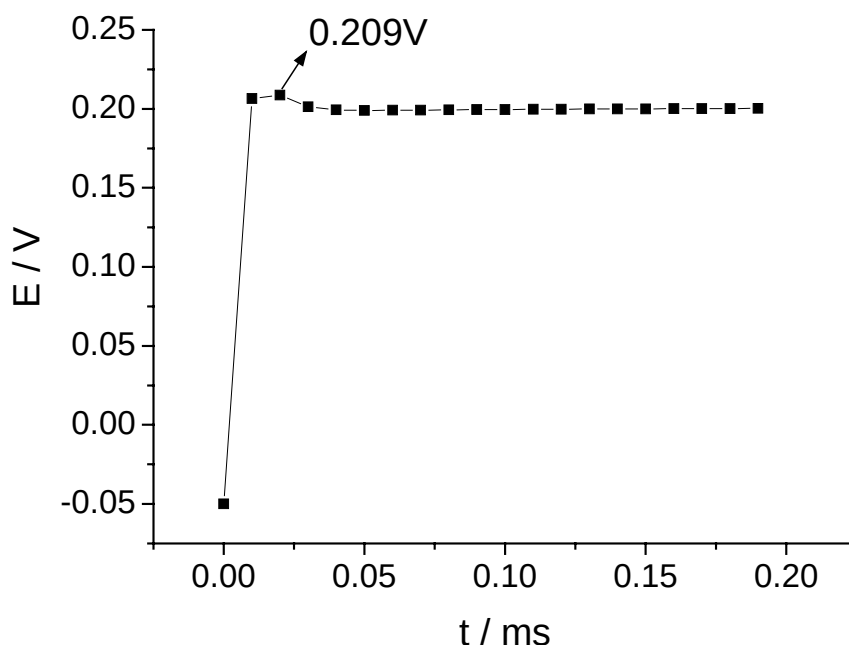


Fig.3-30 Transient of potential output of 263A potentiostat after EXT signal stepping from -0.05 to 0.20V .

§ 3-4-4-6 薄层电解池中电极时间常数的测量

电极对电位响应的时间常数 (τ) 的确定对电化学时间分辨红外光谱的分析至关重要, 因为在这个阶段, 界面电场 (界面电位差) 是随着时间增加逐渐建立起来的 (一般需要 3τ)。而一般电化学动力学分析方法是基于界面电场恒定, 再根据电化学参量与时间的关系得到动力学数据。常规电解池可以根据电位阶跃时的 $j \sim t$ 曲线 (主要是双层电容充放电电流) 的特征来确定。但在薄层电解池中, 由于电流密度的分布不均, 导致分析复杂化。考虑到吸附态 CO 的峰位与界面电位差 E_D 成正比, ν_{CO} 的响应能够真实地反映界面电场的建立速度。但 $\nu_{\text{CO}} \sim t$ 的测量比较麻烦, 本节试图通过分析 $\nu_{\text{CO}} \sim t$ 与 $j \sim t$ 的对应关系, 从 $j \sim t$ 曲线的响应推断出电极对电位响应速度。

图 3-31 是在不同电极、控制不同薄层厚度的步进扫描时间分辨光谱中, 得到的电位阶跃时 CO_L 峰位和电流暂态响应的比较图, ν_{CO} 变化的时间常数

从 41ms 到 37 μ s。其中 A, B 两图使用直径为 6mm 的 nm-Pt/GC 电极, B 经过欧姆降补偿 (见图 3-13); C~F 是直径为 200 μ m 的 nm-MEPt(CV)电极(控制不同的薄层厚度), 未经欧姆降补偿。 $v_{CO} \sim t$ 曲线采用一阶指数衰减曲线拟合: $v_{CO} = v_{\infty} - A \exp(-\frac{t}{\tau})$; $j \sim t$ 曲线可以明显地看出含有快、慢两个响应过程 (慢过程对应于电极内表面的双层电容充电过程), 因此采用二阶指数衰减曲线拟合:

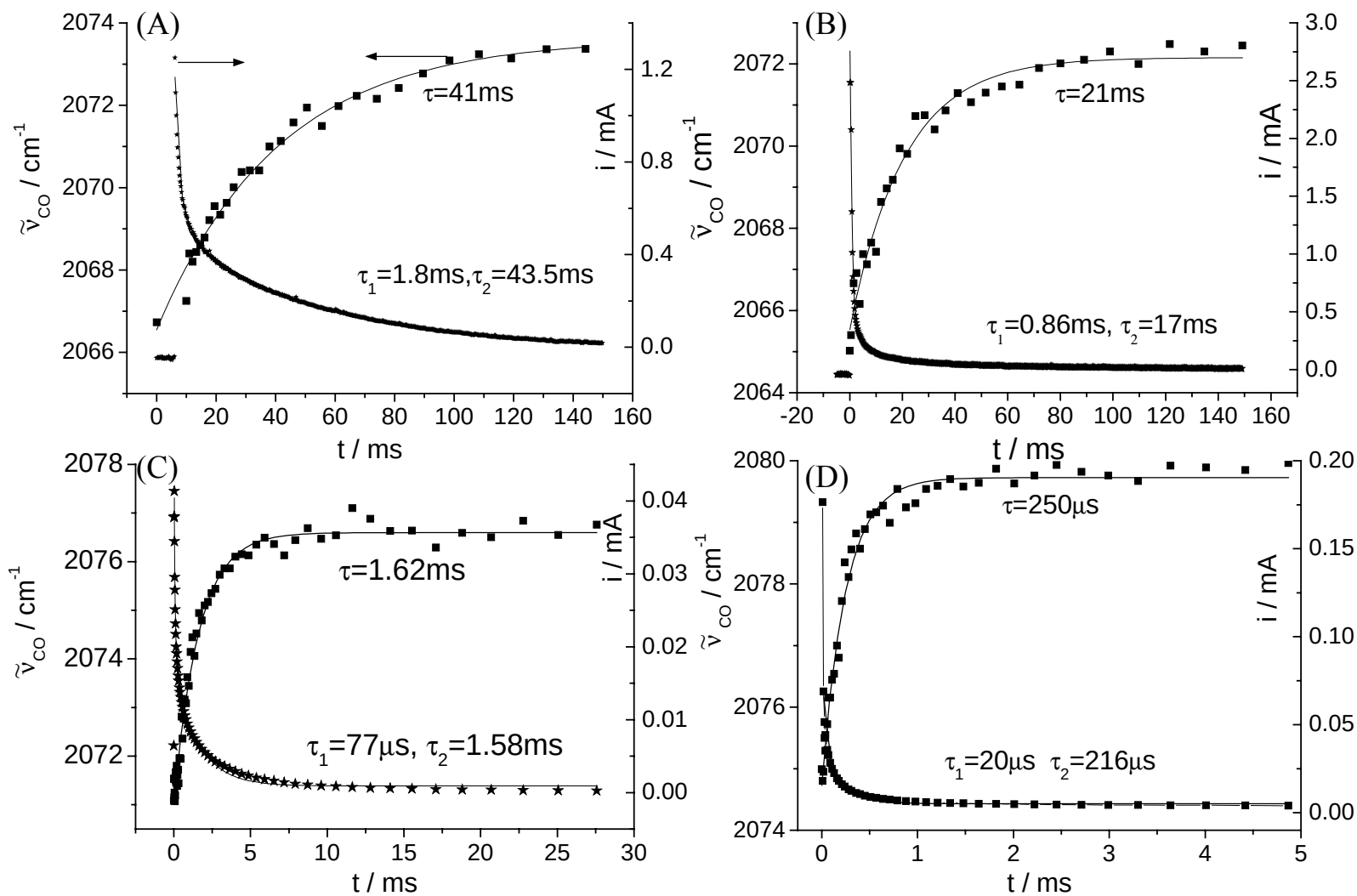
$$j = B_0 + B_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + B_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2}) \quad 3-(2)$$

它能够与实验数据很好地吻合。从拟合结果来看 (表 3-3), 除了电极 F (v_{CO} 的时间常数很小) 外, v_{CO} 响应的的时间常数 τ_{CO} 与 $j \sim t$ 拟合曲线的 τ_2 很接近, 由此可推断出电极对电位响应速度的时间常数约等于 τ_2 。该实验结果表明, 在电极/红外窗片薄层条件下, 电极表面电位响应的平均时间常数可通过 $j \sim t$ 暂态曲线, 根据式 3-(2) 拟合的 τ_2 来表征。

Table 3-3 Comparison of the time constants of v_{CO} and current

Time constant Electrode	τ_{CO} / ms	τ_1 / ms	τ_2 / ms
A	41	1.8	43.5
B	21	0.86	17
C	1.62	0.077	1.58
D	0.250	0.020	0.216
E	0.106	0.0126	0.118
F	0.037	0.011	0.072

66



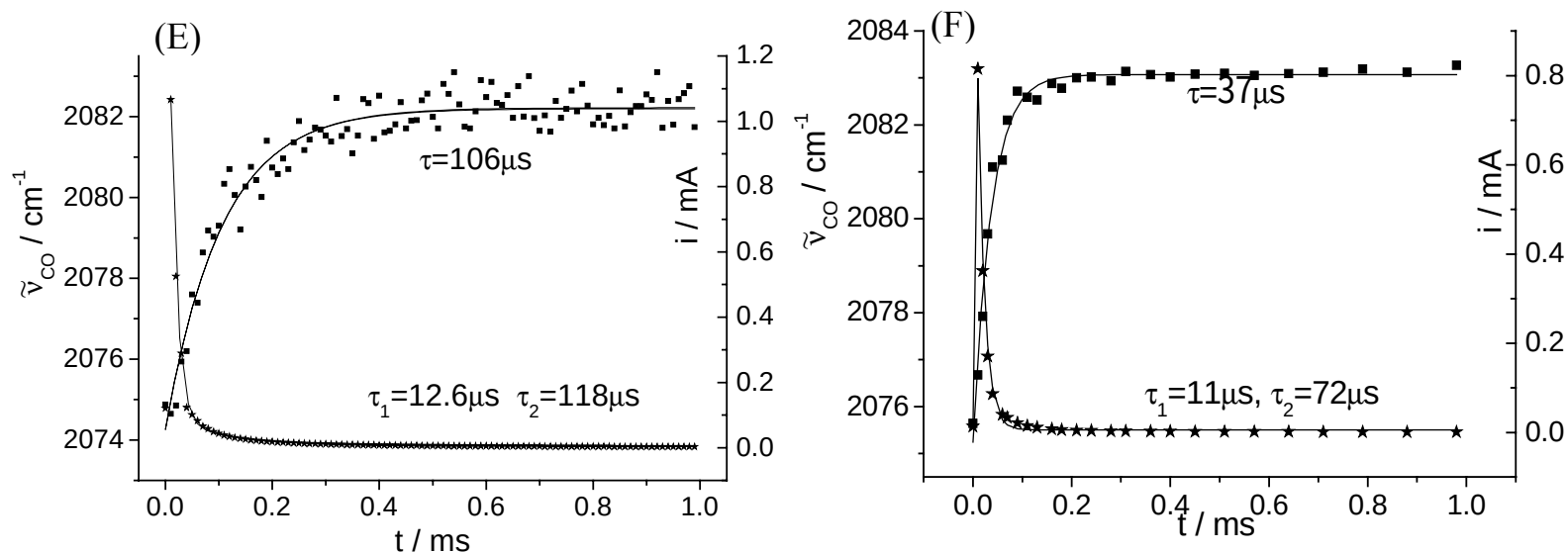


Fig.3-31 Relationship of transient response between ν_{CO} (block) and current (asterisk) after potential stepping.

A: nm-Pt/GC, 0.1M H_2SO_4 , 0.02~0.27V, same as Fig. 3-12;

B: nm-Pt/GC, 0.1M H_2SO_4 , 0.02~0.27V, after applying Ohmic drop compensation, same as Fig. 3-15;

C: nm-MEPt(CV), 0.1M H_2SO_4 , 0.0~0.25V;

D: nm-MEPt(CV), 0.5M H_2SO_4 , -0.05~0.20V;

E: nm-MEPt(CV), 0.5M H_2SO_4 , -0.05~0.20V;

F: nm-MEPt(CV), 0.5M H_2SO_4 , -0.05~0.20V, same as Fig. 3-29;

本章小结

1. 设计了功能灵活的信号同步仪接口, 编制相应的控制软件, 成功地建立了外反射型的电化学原位步进扫描时间分辨傅立叶变换红外反射光谱体系。
2. 在薄层红外电解池中, 若使用常规尺寸电极 (直径 6mm), 由于溶液电阻大, 传质阻力大, 电流分布不均, 电极时间常数高达 40 毫秒。欧姆降补偿最多只能把时间常数降低一半左右, 只能研究一些较慢的电化学反应。
3. 设计并制作在适合于红外测量的 Pt 微电极, 结合红外显微镜检测, 建立了外反射型的 SSTR-MFTIR 光谱体系。使用薄层红外电解池, 微电极的时间常数仍可降低至 30 微秒左右, 红外光谱时间分辨率可达 10 微秒 (CO 吸附体系), 该技术能够用来研究快速电极反应动力学及表面动态过程。

参考文献

- [1] M. Osawa, K. Yoshii, K. Ataka, T. Yotsuyanagi, Real-Time Monitoring of Electrochemical Dynamics by Submillisecond Time-Resolved Surface-Enhanced Infrared Attenuated-Total-Reflection Spectroscopy[J], *Langmuir*, 1994, 10:640-642.
- [2] S. Pronkin, T. Wandlowski, Time-resolved in situ ATR-SEIRAS study of adsorption and 2D phase formation of uracil on gold electrodes[J], *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 550:131-147.
- [3] C.M. Pharr, P.R. Griffiths, Step-scan FT-IR spectroelectrochemical analysis of surface and solution species in the ferricyanide/ferrocyanide redox couple[J], *Anal. Chem.* 1997, 69(22):4665-4672.
- [4] V. Bellec, M.G. Backer, E. Levillain, F.X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle, In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: study of the reduction of TCNQ[J]. *Electrochem. Commun.* 2001, 3(9): 483-488.
- [5] G. D. Smith, R.A. Palmer, Fast time-resolved mid-infrared spectroscopy using an interferometer[M], *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, pp 625-640, edited by J. M. Chalmers and P.R. Griffiths, John Wiley and Sons, Ltd. 2002.
- [6] A.V. Fedorov, E.O. Danilov, M.A.J. Rodgers, D.C. Neckers, Time-resolved step-scan Fourier transform infrared spectroscopy of alkyl phenylglyoxylates[J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(21): 5136-5137.
- [7] R.A. Palmer, G.D. Smith, P.Y. Chen, Breaking the nanosecond barrier in FTIR time-resolved spectroscopy[J], *Vib. spectrosc.*, 1999, 19 (1): 131-141.
- [8] G.D. Smith, P.Y. Chen, J.L. Chao, K.M. Omberg, D.A. Kavaliunas, J.A. Treadway, T.J. Meyer, R.A. Palmer, Step-scan Fourier transform infrared absorption difference

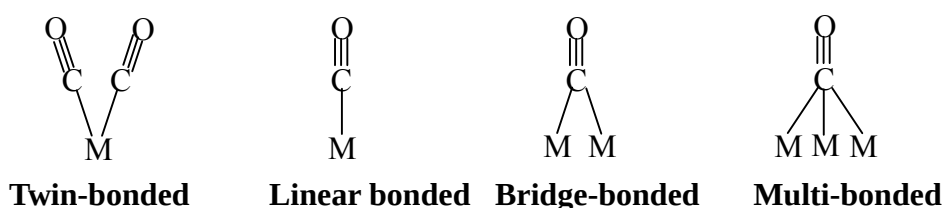
- time-resolved spectroscopy studies of excited state decay kinetics and electronic structure of low-spin d(6) transition metal polypyridine complexes with 10 nanosecond time resolution[J], *Laser Chem.*, 1999, 19 (1-4): 291-298.
- [9] R. Brudler, R. Rammelsberg, T. T. Woo, E. D. Getzoff, K. Gerwert, Structure of the I-1 early intermediate of photoactive yellow protein by FTIR spectroscopy [J]. *Nat. Struct. Biol.*, 2001, 8(3): 265-270.
- [10] A. Rodes, J.M.Orts, J.M. Perez,J.M. Feliu,A. Aldaz, Sulphate adsorption at chemically deposited silver thin film electrodes: time-dependent behaviour as studied by internal reflection step-scan infrared spectroscopy[J], *Electrochem. Commmun.*, 2003,5:56-60.
- [11] K. Ataka, G. Nishina, W.B. Cai, S.G. Sun, M. Osawa, Dynamics of the dissolution of an underpotentially deposited Cu layer on Au(111): a combined time-resolved surface-enhanced infrared and chronoamperometric study[J], *Electrochem. Comm.*, 2000, 2:417-421.
- [12] P. Christensen, A.Hamnett, In-situ techniques in electrochemistry - ellipsometry and FTIR[J], *Electrochim Acta*, 2000, 45:2443-2459.
- [13] K. Ataka, Y. Hara, M. Osawa, A new approach to electrode kinetics and dynamics by potential modulated Fourier transform infrared spectroscopy[J], *J. Electroanal. Chem.* 1999, 473: 34-42.
- [14] A. Hartstein, J.R. Kirtley, J.C. Tsang, Enhancement of the infrared-absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers[J], *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45: 201-204.
- [15] A. Miki, S. Ye, M. Osawa, Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions[J], *Chem. Commun.* 2002, 14:1500-1501.
- [16] S.G. Sun, J. Clavilier, A. Bewick, Studying electrocataytic oxidation of small organic molecules of small organic molecules with in-situ infrared spectroscopy[M], *Frontiers in Electrochemistry*, Vol.4, pp:243-290, edited by Lipkowski J., Ross P N., Wiley-VCH, Inc., New York, 1998.
- [17] S. Matsuda, F. Kitamura, M.Takahashi and M. Ito, Dynamic aspects of methanol oxidation on Pt electrodes by time resolved infrared reflection absorption-spectroscopy[J], *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 214:305-312.
- [18] J. Daschbach, D. Heisler, S. Pons, Time-resolved infrared spectroelectrochemistry[J], *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40:489-491.
- [19] F. Kitamura, M. Takahashi, M. Ito, Adsorption site interconversion induced by electrode potential of CO on the Pt(100) single-crystal electrode[J], *J. Phys. Chem.* 1988, 92:3320-3323.
- [20] B.O. Budevskas, P.R. Griffiths, Step-scan FT-IR external reflection spectrometry of the electrode/electrolyte interface by potential modulation [J], *Anal. Chem.*, 1993, 65:2963-2971.
- [21] P. Hinsmann, M. Haberkorn, J. Frank, P. Svasek, M. Harasek, B. Lendl, Time-resolved FT-IR spectroscopy of chemical reactions in solution by fast diffusion-based mixing in a micromachined flow cell[J], *Appl. Spectrosc.* 2001, 55: 241-251.

- [22] Siebert, C. Rodig and F., Monitoring fast reactions of slow cycling systems with time-resolved FTIR spectroscopy, *Vib. Spectrosc.*, 1999, 19: 271-276. .
- [23] R. Rammelsberg, S. Boulas, H. Chorongiewski, K. Gerwert, Set-up for time-resolved step-scan FTIR spectroscopy of noncyclic reactions[J], *Vib. Spectrosc.*, 1999, 19: 143-149.
- [24] Krav-Ami, R.H. Schultz and S., When the ligands go marching in: a step-scan Fourier transform infrared spectroscopic study of ligand attack at the transient species W(CO)(5)(CyH), *J. Chem. Soc. Dalton.*, 1999, 2: 115-117.
- [25] C.J. Manning, P.R. Griffiths, Noise sources in step-scan FT-IR spectrometry[J], *Appl. Spectrosc.*, 51 (8): 1092-1101.
- [26] X.Z. Sun, S.M. Nikiforov, M.W. George, Nanosecond Step-scan FTIR Spectroscopy in Conventional and Supercritical Fluids[R], Science - Lasers for Science Facility - Chemistry CLF Annual Report 1998/99 115-117.
- [27] A.E. Russell, S. Pons, M.R. Anderson, Infrared Spectroelectrochemical Measurements of the Electrochemical Double-Layer - Using Carbon-Monoxide as a Double-Layer Probe Molecule[J], *Chem. Phys.* 1990, 141:41-49.
- [28] G.Q. Lu, S.G. Sun, L.R. Cai, S.P. Chen, Z.W. Tian, K.K. Shiu, 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: Abnormal infrared effects (AIREs)[J], *Langmuir*, 2000, 16:778-786.
- [29] 查全性等著, 电极过程动力学导论—3 版[M], 北京: 科学出版社, 2002.
- [30] C. Amatore, E. Maisonhaute and G. Simonneau, Ohmic drop compensation in cyclic voltammetry at scan rates in the megavolt per second range: access to nanometric diffusion layers via transient electrochemistry [J], 2000, 486:141-155.
- [31] R.G. Robinson, C.W. McCurdy and R.L. McCreery, Micromelctrode spectrochemistry by external reflection from cylindrical microelectrodes [J], *Anal. Chem.*, 1982, 64:2356-2361.
- [32] 贡辉, 厦门大学博士学位论文[D], 2003.
- [33] 孙世刚, 贡 辉 陈声培 周志有, 阵列 Pt 微电极上 CO 吸附的原位显微 FTIR 反射光谱研究[J], 2001, 46(12):996-998.

第四章 电极表面 CO 吸附态转化过程及动力学的 SSTR-MFTIRS 研究

CO 分子结构简单，在金属表面有多种吸附方式，其红外特征对表面的物理化学环境非常敏感，常被用作探针分子，通过测量吸附态 CO 的红外光谱特征，研究金属电极表面性质。人们对 CO 研究很感兴趣的另一个重要的原因是 CO 具有很强的吸附能力，是有机小分子燃料电池中 Pt 基阳极电催化剂的主要自毒化物种^[1]，因此研究 CO 的生成机理和吸附特性，以及表面动态过程，对开发高性能、耐毒化的电极材料具有重要的价值。

在电化学环境中，CO 在过渡金属电极表面主要存在着四种吸附态：孪生态(CO_T)^[2]、线式(CO_L)、桥式(CO_B)和多重态(CO_M)^[3]。



随着配位金属原子数的增加，金属与 CO 之间的 $d-\pi^*$ 反馈增强，C—O 键被削弱，CO 的红外吸收频率红移，它们的吸收谱带一般分别位于 >2100 ， $2100\sim 2000$ ， $2000\sim 1800$ ， $<1800\text{cm}^{-1}$ 。此外还存在一些不常见的中间态，如 Pt (100) 表面存在着不对称桥式吸附态，它介于 CO_B 和 CO_L 之间，吸收位置在 1920cm^{-1} 附近^[4]。CO 的吸附形式和红外吸收频率与金属种类、表面原子排列结构^[5-7]、共吸附原子^[8-10]、电极电位^[11, 12]，CO 覆盖度^[12-14]，温度^[15, 16]，溶液 pH 值^[17]，预吸附电位^[18, 19]等有关。同一电极表面，还可能存在着多种吸附形态。适当改变条件（电位、覆盖度），不同吸附态之间可以相互转化。例如当电极电位升高时，金属表面电子密度下降， $d-\pi^*$ 反馈程度降低，CO 一般会由反馈程度大的吸附形式向反馈程度小的吸附形式转化，即 $\text{CO}_M \rightarrow \text{CO}_B \rightarrow \text{CO}_L$ ^[20, 21]。以金属 Pt 为例，随着电位的升高，在 Pt 多晶和 Pt(100)

电极上, CO_B 逐渐转化为 CO_L ^[11, 22]; Pt(111)电极上则由 CO_M 转化为 CO_B ^[23]; Pt(110)电极上, CO 稳定电位区间内基本上都是 CO_L 吸附, 但在低覆盖度或者中性溶液中, 随着电位升高, 也会发生 CO_B 向 CO_L 转化^[4, 6, 24]。另外 CO 成键方式随电位的变化趋势也存在一些反例, 如在 Pt(100), Pt(335)电极表面上, 当 CO 覆盖度很低时 ($\theta < 0.30$), 随着电位的升高 (在氢区), 会发生 CO_L 向 CO_B 转化^[13, 25]。在一定的电位范围内这些转化是可逆的, 但转化过程进行得很快, 即使使用快速扫描时间分辨 FTIR 光谱(分辨率约 10ms)也无法跟踪其动态过程。迄今为止, 吸附态 CO 之间转化的动力学研究还很少报道。Ito 小组分别使用色散型时间分辨红外光谱仪^[26]和高频电化学调制红外方法^[4], 研究了 Pt(100)电极上 CO_L 和 CO_B 之间的转化过程, 由于使用薄层电解池和大尺寸电极 ($\phi=8\text{mm}$), 电位响应速度太慢, 未能观察到转化细节并得到动力学参数。第三章中我们建立的 SSTR-MFTIRS 技术, 由于使用具有快速电化学响应的微电极, 红外光谱的时间分辨率可达 $10\mu\text{s}$, 因此利用该技术能够较为详细地检测 CO 的转化过程, 研究其转化动力学。

本章运用 SSTR-MFTIRS 技术, 研究了 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaClO_4 ($\text{pH}=10$) 溶液中, 当电位正向阶跃时, 吸附在纳米结构 Pt 微电极上的 CO 从 CO_B 向 CO_L 转化的动态过程。

§ 4-1 实验条件的确定

§ 4-1-1 Pt 微电极表面纳米结构制备

采用方波电位处理方法^[27]: 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, 用上下限分别为 0.0V 和 1.57V, 频率为 10Hz 的对称方波对 Pt 电极进行氧化还原处理。与循环伏安扫描处理相似, 方波电位处理也诱导生长出纳米结构薄膜, 表现出 Pt 多晶电极的基本特征; 当处理时间超过 40min 后, 电极同样具有异常红外效应, 但增强效果更加显著, 例如在酸性溶液中, CO_L 的谱峰强度($\Delta R/R$)可达 3~5%, 增强因子为 35 左右, 这有利于进一步提高时间分辨红外光谱的信噪比。本实验中, 电极的处理时间都为 60min。为了描述方便, 把该电极

简记为：nm-MEPt(sw) (square wave)。

§ 4-1-2 溶液 pH 的确定

为了避免阴离子特性吸附的影响，选用 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaClO_4 作为支持电解质。由于 CO 在 Pt 多晶上的主要吸附形式是 CO_L ，考虑到 CO 在 Pt 电极上的吸附形式与 pH 值有关，为了便于观察 CO_B 与 CO_L 的转化过程，需要寻找合适 pH 值的溶液，使得 CO_B 和 CO_L 红外吸收峰强度相当。不同 pH 值溶液中 CO 在 nm-MEPt(sw) 的红外光谱如图 4-1 所示。各光谱的研究电位如图所示（电位尽可能低，但不析氢），参考电位都选用 CO 完全氧化的电位。由于光谱强度差别较大，为了清楚地观察 CO_B 和 CO_L 的相对强度，把各光谱的幅度都放大到一个相同值(full scale)。从图上可看出，nm-MEPt(sw) 上吸附态 CO 的红外谱峰都给出异常红外光谱特征。显然在酸性介质中，主要出现位于 2075cm^{-1} 的 CO_L 峰，位于 1870cm^{-1} 的 CO_B 峰强度很小，峰高仅为 CO_L 的 1/10，并且半峰宽很大 ($\sim 80\text{cm}^{-1}$)，不利于研究转化过程。随着 pH 值升高， CO_B 的比例逐渐增加。当 $\text{pH}=10$ 时， CO_B 峰的积分强度约为 CO_L 的 2/3。

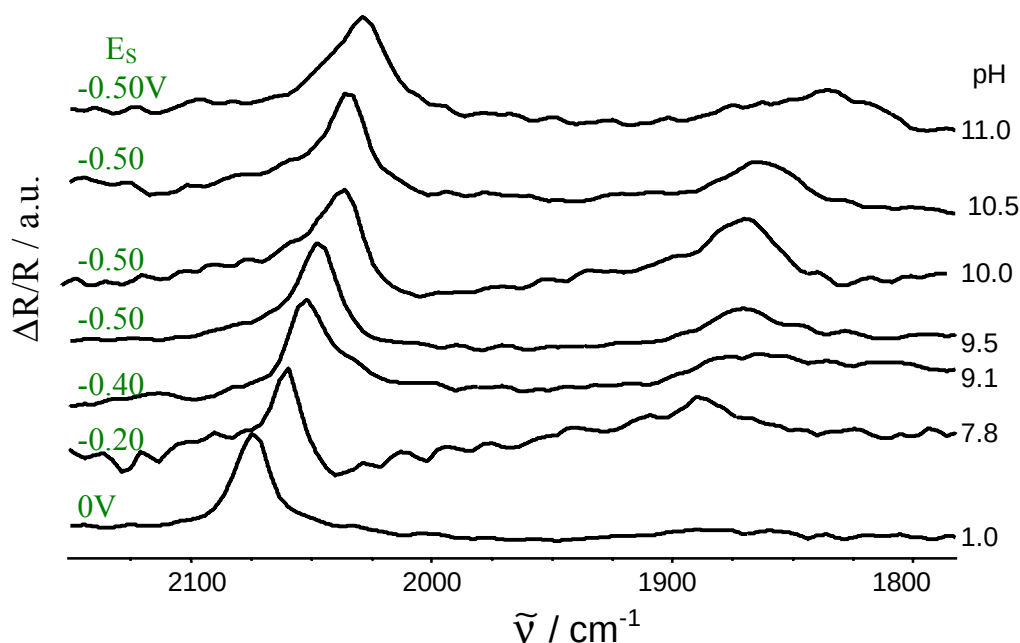


Fig.4-1. Influence of solution pH on infrared spectra of CO adsorbed on nm-MEPt(sw).

pH 继续升高, CO_B 的比例不再增加, 甚至反而有些下降。另外在强碱性介质中, OH^- 会进攻吸附态 CO, 导致 CO 在很低的电位下就开始氧化。例如当 $\text{pH} > 12$, CO 在氢吸脱附区末端 (0.30~0.35V vs. RHE) 就开始氧化^[28], 使得研究 CO 可逆转化的电位窗口太小。综上所述, 选用 $\text{pH} = 10$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 溶液来研究 CO 吸附态之间转化比较合适。需要指出的是, CO_L 与 CO_B 的比例还与电极表面状态有关, 固定溶液 pH 值 ($\text{pH} = 10$) 和电极处理时间, 不同实验中, CO_B 与 CO_L 的比例约在 $\frac{1}{3} : \frac{3}{2}$ 之间变化。另外从图 4-1 还可大致看出, 随着溶液 pH 升高, CO_B 、 CO_L 的峰位有红移趋势。扣除 pH 变化导致 Pd|H 参比电极电位移动 (-56 mV/pH) 以及研究电位差异 (Stark 效应以 $30 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 估算) 的影响, 发现 pH 在 1.0~9.1 之间, CO 峰位基本保持不变; $\text{pH} > 9.1$ 后, 峰位随着 pH 升高而红移, 斜率约 $-10 \text{ cm}^{-1}/\text{pH}$, 这可能与 OH^- 吸附有关。

§ 4-1-3 循环伏安表征

图 4-2 为 nm-MEPt(sw) 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ($\text{pH} = 10$) 溶液中的 CV 曲线。a 为溶液中 N_2 饱和的背景 CV 曲线。可观察到在 0.20V 和 0.30V 附近

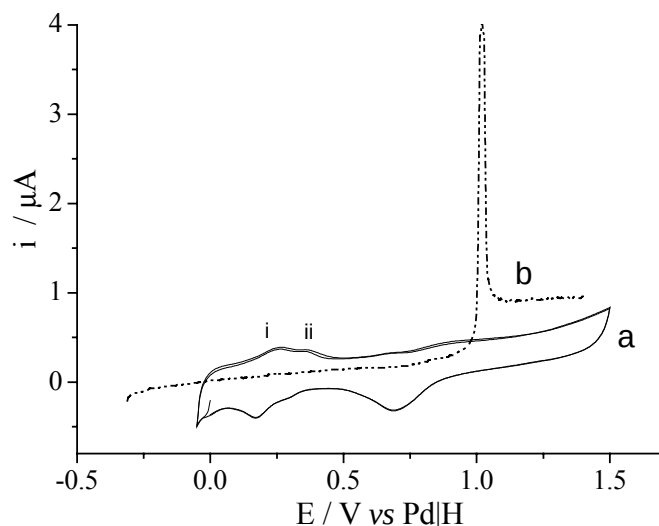


Fig.4-2. Cyclic voltammograms of nm-MEPt(sw) in 0.1M NaClO_4 solutions ($\text{pH} = 10.0$). (a): N_2 ; (b) CO. Scan rate was 100 mVs^{-1} .

出现两对电流峰(i,ii), 分别对应于强、弱氢吸脱附过程。0.48~0.60V 为双电层区, 电位高于 0.60V 以后, 电极表面发生氧的吸附。负向电位扫描中, 在 0.70V 给出 Pt 表面氧化物种的还原峰。b 为 nm-MEPt(sw) 上 CO 饱和吸附后的第一周正向电位扫描曲线, 显然 CO 的完全吸附抑制了氢的吸脱附, 延缓了析氢过程 (甚至电位负扫至 -0.60V, 仍无明显析氢)。nm-MEPt(sw) 上 CO_L 是主要吸附形式, 但电位降低, CO_B 的比例会增加。析氢电位的显著负移, 拓宽了研究 CO 吸附态转化的电位区间, 增加 CO 转化程度, 有利于时间分辨测量。电位从双层区继续正向扫描, 在 1.0V 附近给出一个尖锐的氧化电流峰, 对应于吸附态 CO 的氧化。由于溶液中 CO 是饱和的, 高电位区出现一个对应于溶液相 CO 氧化的极限扩散电流平台。

§ 4-1-4 交流阻抗表征

图 4-3 是 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ($\text{pH}=10$) 溶液中, nm-MEPt(sw) 电极饱和吸附 CO 后的交流阻抗图, 频率范围 $100\text{k}\sim 0.3\text{Hz}$, 交流激励信号幅度 10mV, 静态电位为 0.0V, 电极紧压红外窗片形成薄层溶液。采用图 3-21 的等效电路, 利用 EQUIVCRT 软件进行等效电路拟合, 得到各个元件的参数:

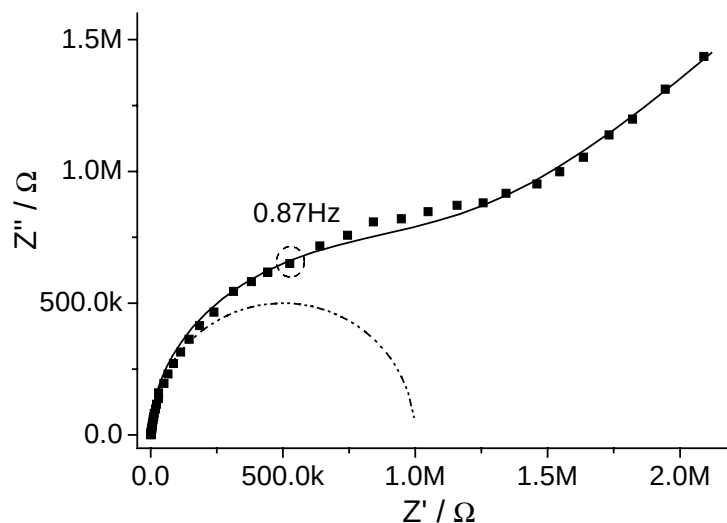


Fig.4-3 AC impedance of nm-MEPt(sw) adsorbed CO in thin-layer configuration at 0.0V. Frequency: $100\text{k}\sim 0.3\text{Hz}$.

$R_i=1700\Omega$, $R_r=1.0M\Omega$, $C_d=180nF$ 。与酸性溶液相比, 溶液电阻增加了 2 倍, 这归因于 $NaClO_4$ 溶液电导率较低, 如 $0.10mol\cdot l^{-1}$ 的 $NaClO_4$ 、 H_2SO_4 电导分别为 9.84×10^{-3} 和 $4.28\times 10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$, 前者还不到后者的 1/4。另外 C_d 将近大了 10 倍。由于 $R_r\gg R_i$, 电极的时间常数近似为 $\tau=R_iC_d=375\mu s$ 。

§ 4-2 表面 CO 吸附态之间转化过程的 MSFTIRS 研究

§ 4-2-1 MSFTIRS 光谱及其特征

$0.1mol\cdot l^{-1}$ $NaClO_4$ (pH=10)溶液中 nm-MEPt(sw)上 CO 在不同电位下的红外光谱如图 4-4 所示。研究电位从 -0.55 逐步增加到 0.725V, 在 -0.50~0.60V 之间每两条谱图电位间隔为 50mV, 0.60~0.725V 之间的电位间隔为 25mV, 参考电位为吸附态 CO 完全氧化的 0.75V。从图上可看出, 随着电位升高, 位于 $2050cm^{-1}$ 附近的 CO_L 峰强度逐渐增加, 半峰宽减小, 但当电位高于 0.55V 时, CO 开始氧化, CO_L 强度快速减少, 到 0.70V 时几乎完全氧化; 而位于 $1850cm^{-1}$ 的 CO_B 峰强度在整个电位区间都在逐渐减小。从 CV 曲线(图 4-2)可知, 在低电位下 CO 不会被氧化, CO 红外强度的变化归因于电位升高导致 CO_B 向 CO_L 转化。文献^[11]报道的 Pt 多晶上 CO 吸附态转化的红外谱图与图 4-4 相似, 但它是在中性 $NaClO_4$ 溶液中, 仅当电位低于 -0.80V(vs Ag/AgCl), 即相对于 Pd|H 约 -0.20V, 才能检测到 CO_B 。

为了定量研究转化过程, 分别对 CO_L 、 CO_B 的红外谱峰进行积分, 积分强度与电位的关系如图 4-5 所示。 CO_B 的积分强度(I_{COB})随着电位的升高单调下降, 但在 -0.55~-0.2V 和 0.4~0.70V 区间下降较快, 前者主要对应于 CO_B 较大程度地转化生成 CO_L , 后者对应于部分 CO_B 直接氧化生成 CO_2 。由于发生转化, CO_L 的强度(I_{COL})随着电位的升高而增大。但当电位高于 0.55V 后, CO_L 开始氧化, I_{COL} 快速下降。

显然仅发生 CO_B 到 CO_L 转化的电位上限对应于 CO_L 或 CO_B 的起始氧化电位, 并且该电位要比 CV 曲线中所得到的暂态起始氧化电位要低得多。由于微电极体系中扩散速度太快, 无法观察到薄层溶液中 CO 氧化产物 CO_2

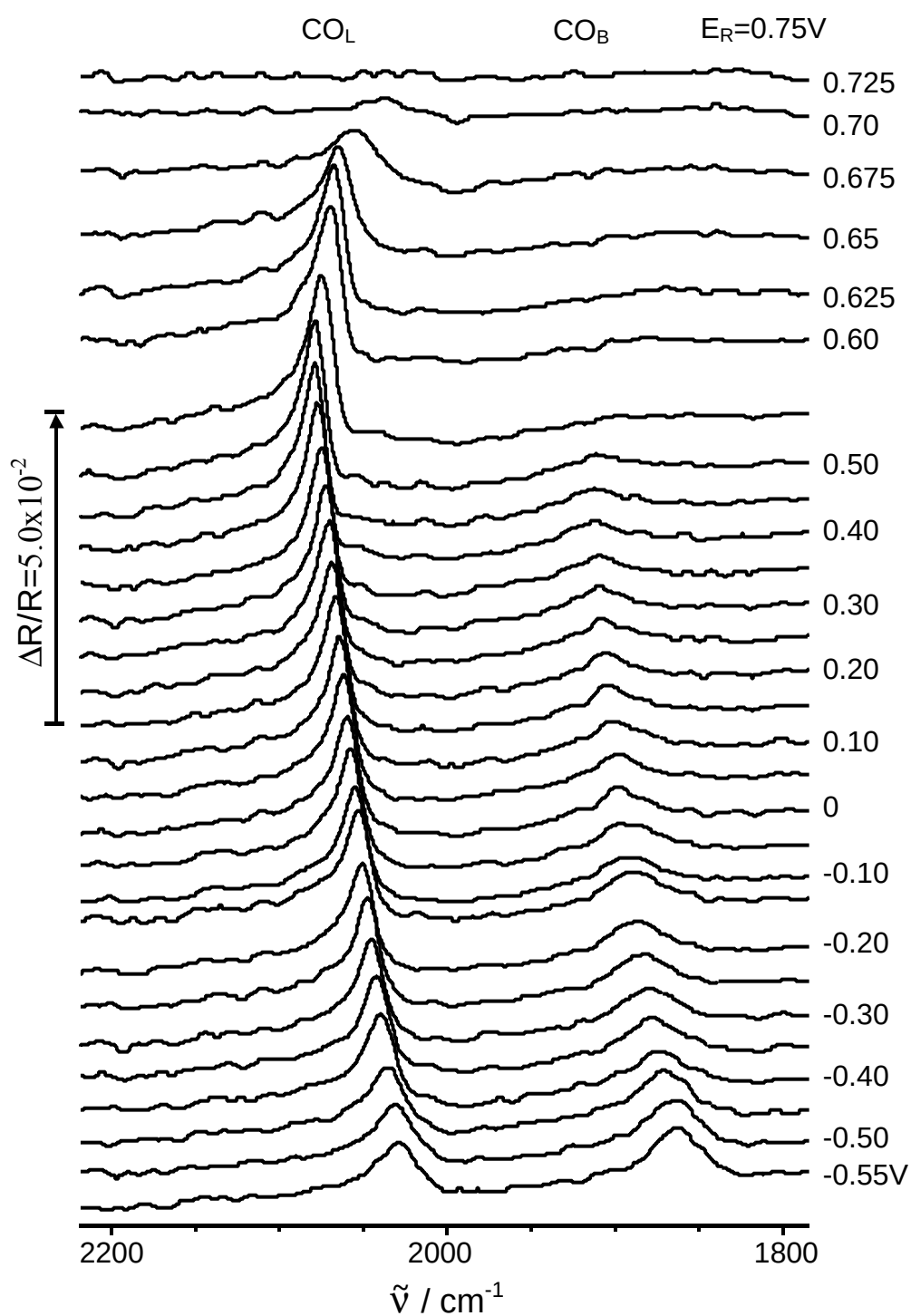


Fig.4-4 MSFTIR spectra of CO adsorbed on nm-PtME(sw) in 0.1 mol·l⁻¹ NaClO₄ solutions (pH=10.0). E_S varied from -0.55 to 0.725 as indicated in figure, E_R was 0.75V.

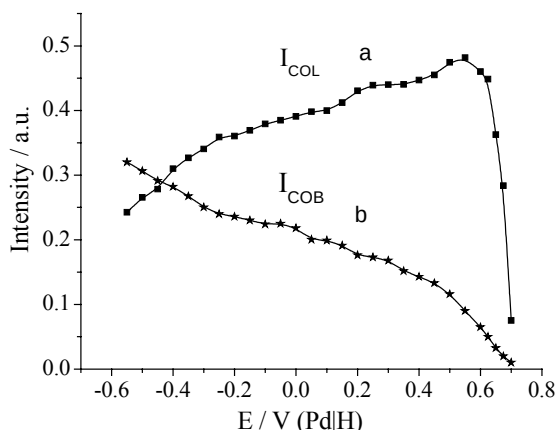


Fig.4-5 Dependence of I_{COL} (a) and I_{COB} (b) on potential.

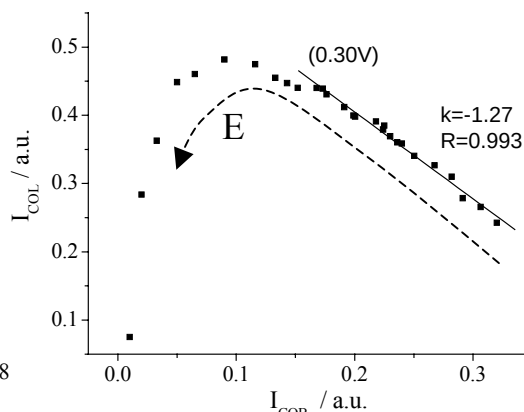


Fig. 4-6 Relationship between I_{COL} and I_{COB} .

(CO_3^{2-} 、 HCO_3^-) 等出现的起始电位。但 I_{COB} 与 I_{COL} 存在对应关系, 在仅发生二者之间转化时和 CO_B 开始氧化时应该会有明显区别, 为此将 I_{COL} 对 I_{COB} 作图 (图 4-6)。从图上可看出, 当 I_{COB} 在 0.32~0.16 之间 (相应的电位范围为 -0.55~0.30V) 二者存在着线性关系, 斜率为 -1.27, 相关系数为 0.993。 I_{COB} 继续减小, I_{COL} 增加速度变慢。当 $I_{COB} < 0.10$ 时, I_{COL} 快速下降, 对应于 CO 的氧化。作为粗略估计, 可把 0.30V 作为仅发生转化的电位上限。直线斜率的物理意义是 CO_L 与 CO_B 的表观红外消光系数(ϵ_{COL} , ϵ_{COB})之比, 此值与文献^[29]报道的 Ni(100)上 CO_B 与 CO_L 的比例系数 1.1 比较接近。 ϵ_{COL} 一般会大于 ϵ_{COB} , 这主要是 CO_L 与 CO_B 之间动态偶极相互作用引起的红外强度转移引起的^[30]。

除了强度变化, 偶极相互作用还会导致 CO 峰位蓝移, 半峰宽减小^[30]。 CO_L 半峰宽与电位的关系如图 4-7A 所示。在 -0.55~-0.25V 之间, 半峰宽随着电位正移迅速减小。如 -0.55V, 半峰宽为 29.6cm^{-1} , -0.25V 时为 19.2cm^{-1} , 降低了 10.4cm^{-1} 。这是由于随着电位升高, CO_B 转化成 CO_L , 导致 CO_L 表面浓度增加, $\text{CO}_L \sim \text{CO}_L$ 的偶极相互作用增大引起的。在 -0.25~0.45V 之间, 半峰宽减小的趋势降低; 当电位超过 0.45V 后, 由于 CO 氧化, 表面浓度降低, 导致半峰宽又增加。图 4-7B 是 CO_L 积分强度与半峰宽的关系曲线, 它更清

楚地显示了半峰宽随着 CO_L 的表面浓度增加而减小。这同时也表明 CO_L 在表面是均匀分布的^[31]。

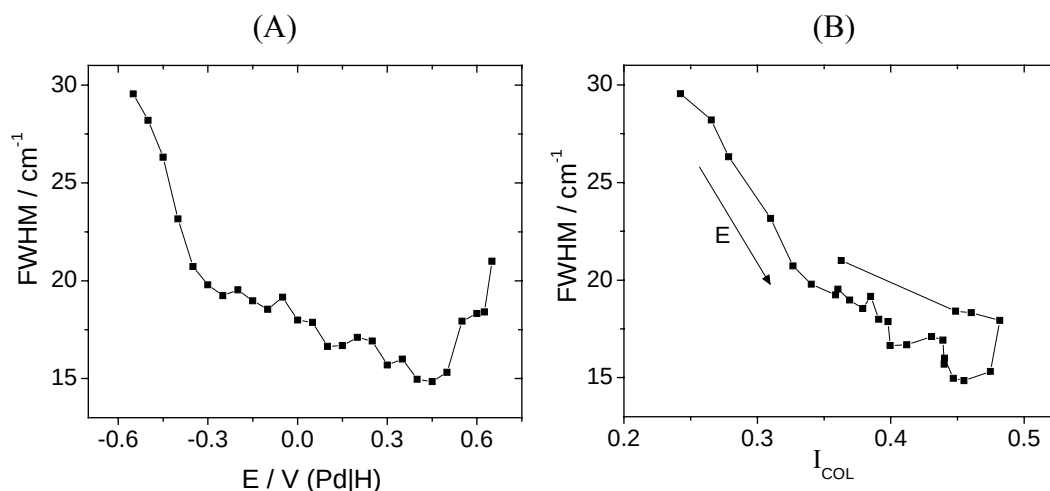


Fig. 4-7 Variation of FWHM of the CO_L band on potential (A) and I_{CO_L} (B).

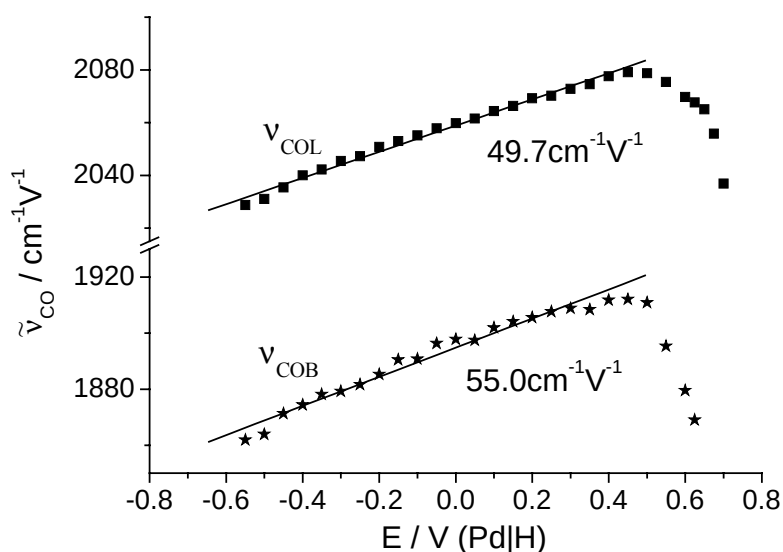


Fig. 4.8 Dependence of $\tilde{\nu}_{\text{CO}_L}$ and $\tilde{\nu}_{\text{CO}_B}$ on potential.

CO_L , CO_B 红外峰位随电位的变化如图 4-8 所示。在 $-0.55 \sim 0.50 \text{ V}$ 电位区间, CO_L 峰位与电位成线性关系, Stark 系数为 $49.7 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ 。在该研究体系中, 随着电位升高, 有两个因素导致 CO_L 红外频率蓝移: 电位变化引起的 Stark 效应和表面 CO_L 浓度增加引起偶极排斥作用增大。这两个因素的共同作用会导致较大的 Stark 系数^[11, 32]。由于 nm-MEPt(sw) 电极上 CO_B 与 CO_L

的比例在不同的实验中有一定偏差, 导致 Stark 系数的离散性较大。我们对 36 次 MSFTIRS 实验结果进行统计, 结果表明 CO_L 的 Stark 系数的平均值为 $44\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$, 标准偏差为 $7.5\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$, 并且 Stark 系数随着 CO 转化程度的增加而增大。对于 CO_B , $-0.55\sim 0.40\text{V}$ 电位区间虽然发生转化, 强度不断减小, 但峰位仍然与电位保持线性关系, Stark 系数为 $55.0\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ 。

§ 4-2-2 吸附态 CO 之间转化的可逆性的研究

由于步进扫描时间分辨光谱要求反应必须可重复进行, 因此有必要验证 CO 吸附态之间转化的可逆性。图 4-9 是 nm-MEPt(sw) 电极的电位多步阶跃红外光谱, 分辨率为 8cm^{-1} , 100scans, 每条光谱测量费时 42s。与图 4-4 的区别是, 研究电位往复扫描: (A) 电位先从 -0.70V 开始, 以 0.10V 的间隔上升到 0.10V ; (B) 然后反向扫描, 逐步降低到 -0.70V ; (C) 最后再上升到 0.30V , 并以吸附态 CO 完全氧化的 0.70V 的光谱为参考。 CO_L 和 CO_B 随电位转化的特征与图 4-4 基本相似。跟据电位移动方向, A, B 两个过程 CO 峰形变化趋势正好相反, 而 A, C 两个过程基本重现。为了更定量描述转化过程的可逆性, 我们测量了不同阶段 CO_L 峰位与电位的关系, 如图 4-10。A, B, C 三个过程相同电位下 CO_L 峰位基本一致, 最大差别值仅为 1.5cm^{-1} , Stark 系数分别为 35.9 、 34.2 、 $35.1\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ 。虽然电位负向移动的 B 过程, Stark 系数有点偏小, 但相同电位变化方向的 A, C 两过程, 峰位和 Stark 系数非常接近, 这说明 CO 吸附态之间随电位转化的过程是很可逆的。

另外转化的可逆性与电位范围密切相关。为了得到清晰表征 CO 吸附态之间转化现象的时间分辨光谱, 上下限电位差要尽可能大 (图 4-4)。下限电位比较容易确定, 一般是保证不析氢 ($-0.55\sim -0.50\text{V}$)。上限电位则要确保 CO 不会发生氧化。从 CO 的转化关系结果 (图 4-6) 可知, CO 吸附态之间仅发生转化而不氧化的电位是 0.30V (直线部分)。但 MSFTIRS 测量时, 每个电位仅停留 42s, 而在步进扫描实验中发现, 当电位高于 0.15V 时, 经过几个小时的电位往复阶跃 ($-0.50\leftrightarrow 0.15\text{V}$), CO 红外峰强度会明显降低,

这说明 0.15V 仍会导致 CO 缓慢氧化, 因此测量步进扫描时间分辨光谱时, 上限电位不能高于 0.10V。

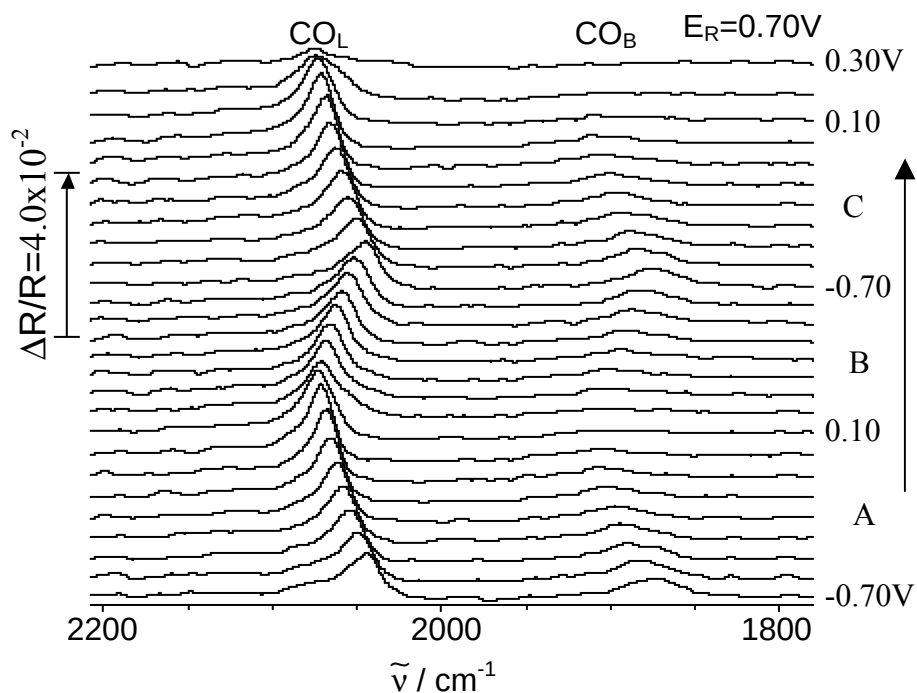


Fig.4-9 MSFTIR spectra of CO absorbed on nm-MEPt(sw) in 0.1M NaClO₄ solutions (pH=10.0). E_S was stepped from $-0.70V$ to $0.1V$, and then back to $-0.70V$, and finally to $0.3V$ as indicated in figure, potential interval was $0.10V$ and E_R was $0.70V$.

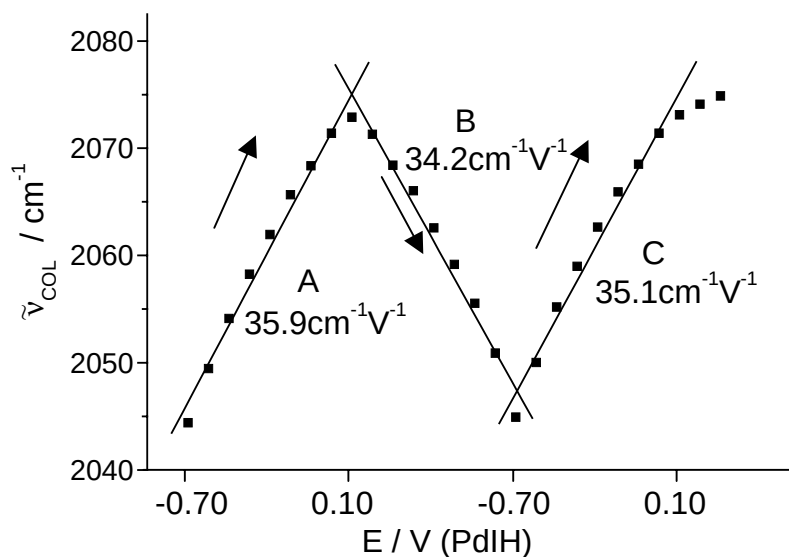


Fig. 4-10 Dependence of $\tilde{\nu}_{CO_L}$ on potential.

§ 4-3 表面 CO 吸附态之间转化的 SSTR-MFTIRS 研究

§ 4-3-1 SSTR-MFTIRS 光谱

采用第三章所述的 SSTR-MFTIRS 光谱体系。图 4-11 为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 ($\text{pH}=10$) 溶液中, CO 吸附在 nm-MEPt(sw)电极上的 SSTR-MFTIRS 光谱。主要实验参数如下:

Table 4-1 Experimental parameters:

Spectral Resolution / cm^{-1}	8	Trigger interval / s	0.20
Setting time / ms	25	Number of samples	1000
Static avg. time / ms	1	Number of Scans	120
Post-trigger delay / μs	25	E_1 /V	-0.50
Initial dwell / μs	50	E_2 /V	0.10
Points averaged	5	Flow rate / $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	0.2
Linear time interval	$\sqrt{\quad}$		

即从 0ms 到 50ms 以 $50\mu\text{s}$ (每个点平均 5 次) 的时间间隔采谱 1000 条时间分辨光谱, 电位从 -0.50V 阶跃到 0.10V, 一个 scan 需要往复阶跃 1344 次, 共采集 120scans。以 -0.50V 电位下采集的静态单光束光谱作为参考光谱。整个采谱需要约 10 小时, 为了维持 CO 的饱和覆盖度和电极暂态响应特性, CO 饱和的 NaClO_4 溶液以 $0.2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量通过电解池。由于溶液无 pH 缓冲能力, 电解池出口溶液的 pH 值会降到 9.6 左右, 实验时溶液不循环使用。当电位处于 -0.50V、0.10V 时, CO 转化不完全, CO_L , CO_B 红外峰都有一定的强度, 由于 Stark 效应, 时间分辨光谱应给出一系列双极峰。图 4-11A 中位于 $2050, 1860\text{cm}^{-1}$ 附近, 可观察到两个逐渐增长, 20ms 后趋于稳定的双极峰, 分别归属于 CO_L 和 CO_B 的红外吸收。但 CO_B 双极谱峰明显表现出不对称性, 正向谱峰强度明显低于负向谱峰 (图 4-11B)。由于异常红外效应使 CO 谱峰倒反, 差谱中负向峰代表参考电位的吸收。当电位处于 0.10V 时, CO_B 发生转化, 强度降低, 因此差谱中正向峰强度低于负向峰。与此相反的

是 CO_L 的正向谱峰强度应该大于负向谱峰，但图 4.11 的 CO_L 峰并没有显示出该特征，这是由于 CO_L 峰相对变化量较少，以及基线漂移和半峰宽变化引起的（图 4.4）。

为了得到 CO 吸收的“绝对”光谱，以 0.75V 下 CO 完全氧化后的光谱为参考，所得到的单极峰的谱图如图 4-12 所示。由于参考光谱是在步进扫描结束后采集的，时间相隔太长，电极反射率也稍有变化，气相水峰干扰严重。另外它使用线性扫描方式采集的，与步进扫描光谱不太匹配，导致基线扭曲，图 4-12 是经过基线校正和气相水峰差减后的光谱。为了进一步提高信噪比，相邻两条光谱取平均值，这样光谱的时间分辨率降为 $100\mu\text{s}$ 。为了突出转化初期的光谱特征，图 4-12A 只显示了最初 10ms 的光谱。另外为了更清楚地显示其光谱特征，图 4-12B 列出转化过程中的一些典型光谱，时间如图上所注，它还包含一条 30ms 时刻的光谱。

图 4-12A 一个最显著的特征是， $t > 0.5\text{ms}$ 后，在比初始态 CO_L (记为 CO_L^i) 峰位 2031cm^{-1} 高约 20cm^{-1} 位置出现一个新的红外吸收峰，其谱峰强度随着时间推移逐渐增大，峰位蓝移。根据其峰位 ($\sim 2050\text{cm}^{-1}$)，这个新出现的红外峰应该归属于线式吸附态 CO。为了有别于 -0.50V 时就存在的 CO_L^i ，把这个中间态的 CO_L 记为 CO_L^* 。 CO_L^i 的峰位也随时间逐渐蓝移，但强度却不断减小。8ms 后这两个峰逐渐融合成与 MSFTIRS 谱图（图 4-4）相似的一个单峰。10ms 以后的光谱（图 4-12A 未显示，30ms 的光谱见图 4-12B）变化很小，主要表现为 CO_L 峰位缓慢蓝移，强度略有增加，并在 20ms 后趋于稳定。图 4-11 未能观察到双重 CO_L 峰的主要原因在于光谱差减时相互抵消，峰形为双极峰，无法显示出这些精细变化。此外在转化过程，桥式峰的强度也逐渐降低，峰位蓝移并趋于稳定。但由于信号强度较小，信噪比差，无法观察峰形变化的细节。

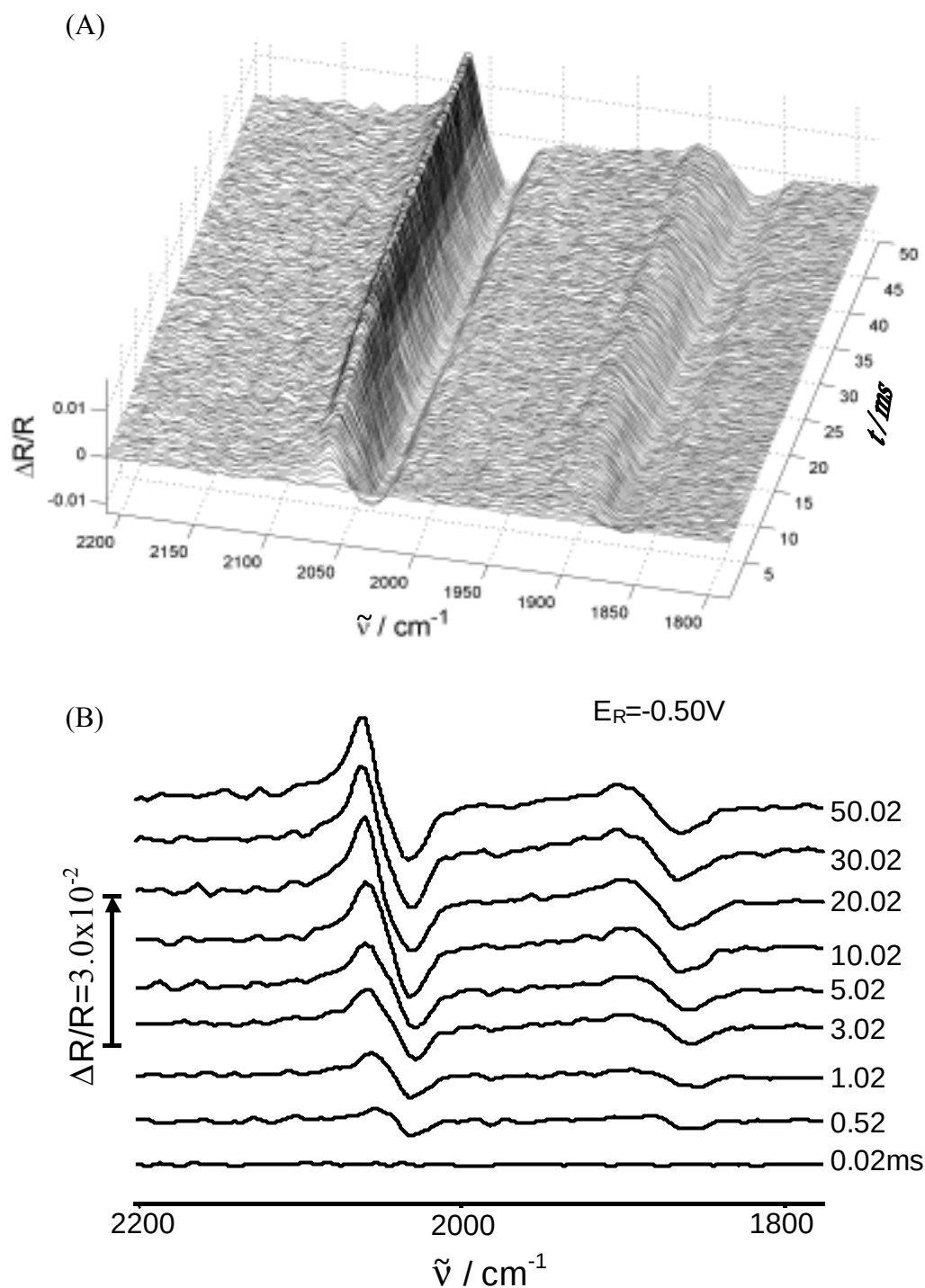


Fig.4-11 SSTR-MFTIR spectra of CO adsorbed on nm-MEPt(sw) in 0.1M NaClO₄ solution (pH=10.0), 120scans, 8cm⁻¹, $E_1 = -0.50V$, $E_2 = 0.10V$, $E_R = -0.50V$, time resolution is 50 μ s. A: 3D plot; B: some typical spectra.

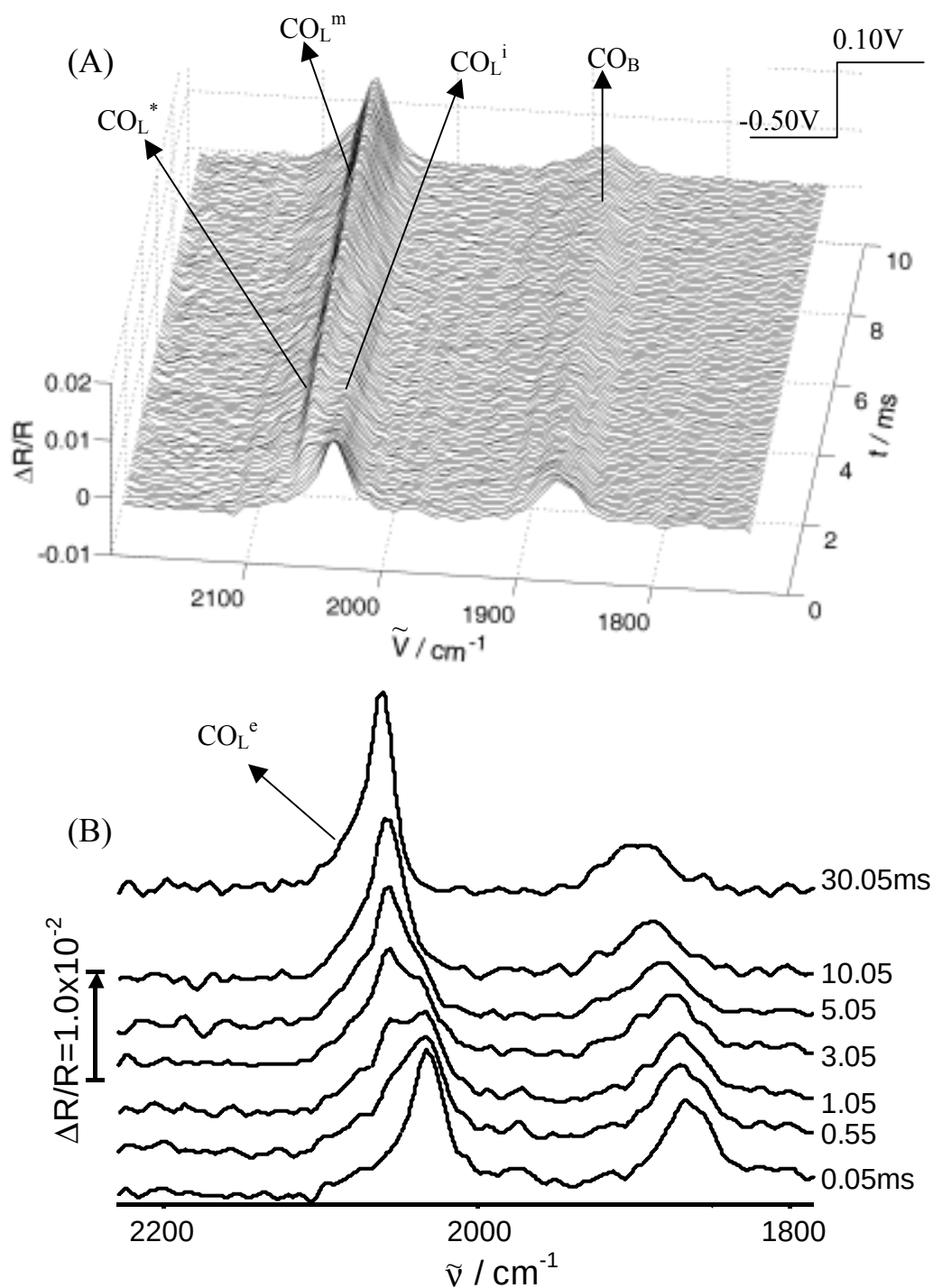


Fig.4-12 SSTR-MFTIR spectra of CO adsorbed on nm-MEPt(sw) in 0.1M NaClO_4 solution (pH=10.0), 120scans, 8cm^{-1} , $E_1=-0.50\text{V}$, $E_2=0.10\text{V}$, $E_R=0.75\text{V}$, time resolution is $100\mu\text{s}$. A: 3D plot; B: some typical spectra.

§ 4-3-2 表面 CO 吸附态之间的转化动力学研究

§ 4-3-2-1 界面电场建立速度

由于受到溶液电阻和双层电容充电的影响 ($\tau=R_lC_d$)，电位阶跃时，界面电位差(E_D)的建立要比指令电位滞后。对于 CO 吸附体系，在 CO 稳定吸附的区间，电位阶跃的暂态电流 ($j\sim t$) 基本上是双层电容的充电电流。如§ 3-4-4-6 节所述，根据 $j\sim t$ 的响应速度，可以推断界面电位差的建立速度，这对转化动力学的求解很关键。

图 4-13A 是 SSTR-MFTIRS 测量 (图 4-11) 前后处于薄层溶液中饱和吸附 CO 的 nm-MEPt(sw)电极的 $j\sim t$ 响应，电位从 -0.50V 阶跃到 0.10V，使用§ 3-4-4-6 节所述的测量方法，时基为 10 μ s，对数时间间隔。为了突出初期双层电容充电，4-13A 时间轴也使用半对数坐标。显然经过 10 小时连续电位阶跃 (1344x120 $\approx$ 16 万次)， $j\sim t$ 的响应几乎完全重合，这说明测量过程中电极表面状态没有发生变化，转化过程可逆性是良好的。

为了求得电极对电位变化的响应速度，对 $j\sim t$ 进行曲线拟合分析。在图 4-13B 中，离散点是 SSTR-MFTIRS 测量结束后电极的 $j\sim t$ 实验数据，电位从 -0.50V 阶跃到 0.10V。使用二阶指数衰减函数拟合，拟合的结果如实线所示，它与原始数据非常吻合，拟合方程为：

$$j=1.4+95.3e^{-\frac{t}{0.0716\text{ms}}}+44.0e^{-\frac{t}{0.380\text{ms}}}\mu\text{A}, \quad R=0.9988$$

即 $\tau_1=71.6\mu\text{s}$, $\tau_2=0.38\text{ms}$ 。根据§ 3-4-4-7 节结果， τ_2 基本上可认为是电极对电位响应速度的时间常数，该值也与交流阻抗 (图 4-3) 求得的双层电容充放电时间常数 (375 μs) 非常接近。从 0.38ms 的时间常数可推断，当电位阶跃 1ms($\sim 3 \tau_2$)后，界面电场基本建立起来，图 4-11~12 的绝大部分谱图都是对应电位处于 0.10V 下的红外吸收。

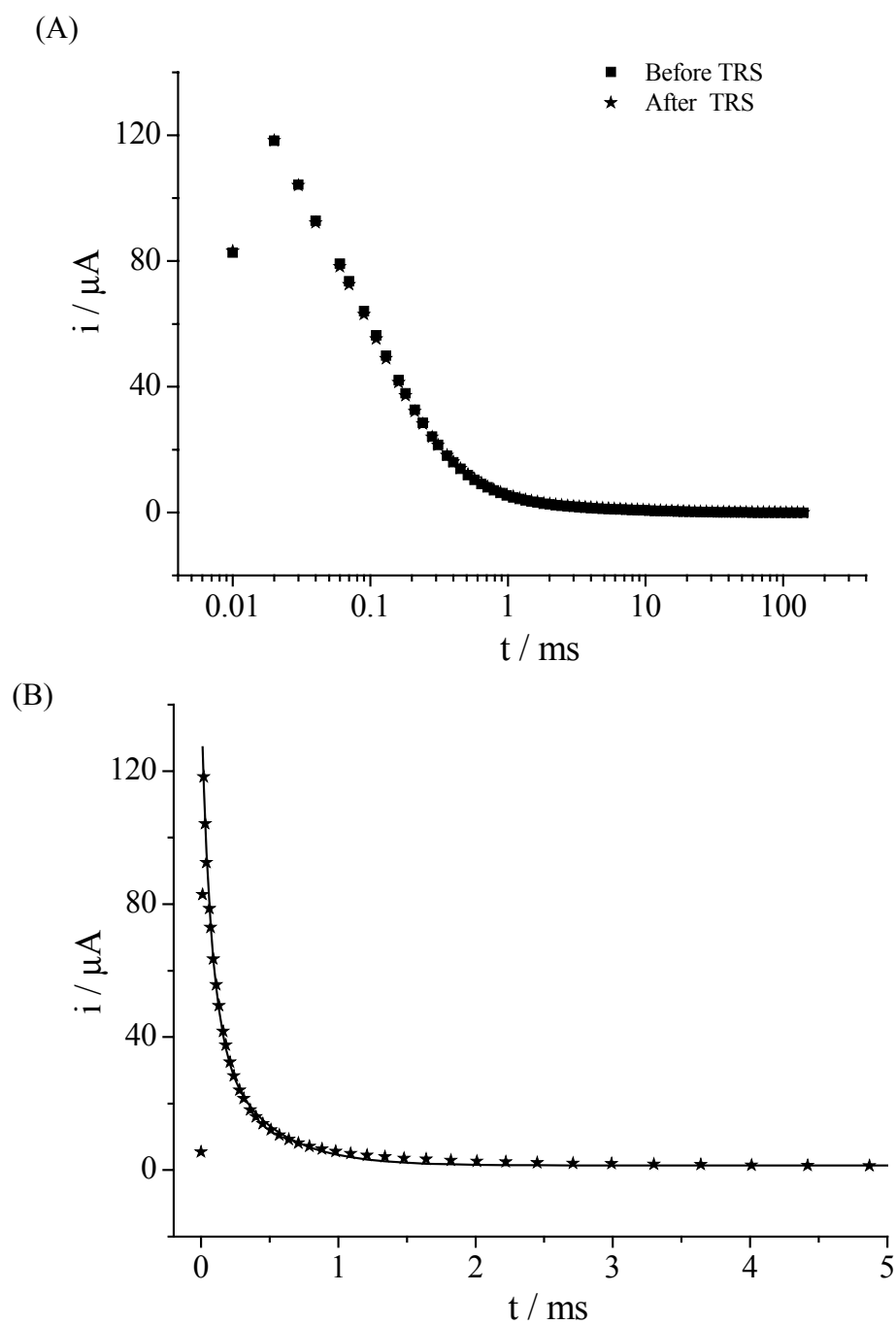


Fig.4-13 $j \sim t$ response of nm-MEPt(sw) in thin-layer configuration, potential was stepped from -0.50V to 0.10V .

A: Before (filled block) and after (asterisk) SSTR-MFTIRS measurement.

B: Second order exponential decay curve fitting for $j \sim t$ curve.

§ 4-3-2-2 表面 CO 吸附态之间转化过程中 CO_L^i 的峰位变化规律

图 4-14 是电位阶跃后, CO_L^i 和 CO_L^* 峰位随时间的变化过程。 CO_L^i 从 2032cm^{-1} 以较快的速度蓝移, 3.8ms 时刻, 峰位移至 2038cm^{-1} (曲线 a)。由于 CO_L^i 强度不断减小, CO_L^* 强度不断增大, 并且两峰重叠比较严重, 当 $t > 3.8\text{ms}$ 时, CO_L^i 成为小肩峰, 无法从光谱图上直接求得 CO_L^i 峰位。考虑到峰重叠效应, 高波数的峰会引起低波数谱峰峰位蓝移, CO_L^i 实际峰位要比直接从谱图上测得的结果低一些。若把重叠峰进行分峰处理, 则可以降低这个它的影响。曲线 b 是 CO_L^i 拟合峰的峰位变化曲线(拟合方法见后面的 § 4-3-2-4 小节), 峰位从 2032 开始缓慢上升, 5.0ms 时刻, 峰位移至 2036cm^{-1} 。显然随着 CO_L^i 强度的降低, 曲线 a, b 的差别逐渐增大。

当 $t > 0.50\text{ms}$ 时, 突然在 2054cm^{-1} 位置出现 CO_L^* 峰, 紧接下去的 3ms 内, CO_L^* 峰位随着时间较快上升, 然后达到一个稳定值 2057cm^{-1} , 并在 $3 \sim 7.5\text{ms}$ 内维持不变。这说明 3ms 后, CO_L^* 转化生成一个亚稳态结构, 记为 CO_L^m ; 当 $t > 7.5\text{ms}$, CO_L 双重峰特征基本消失后, CO_L^* 峰位又开始缓慢上升; 当 $t > 30\text{ms}$, CO_L^* 峰位又逐渐达到另一个稳定值 2061cm^{-1} 。此时 CO_L 已处于平

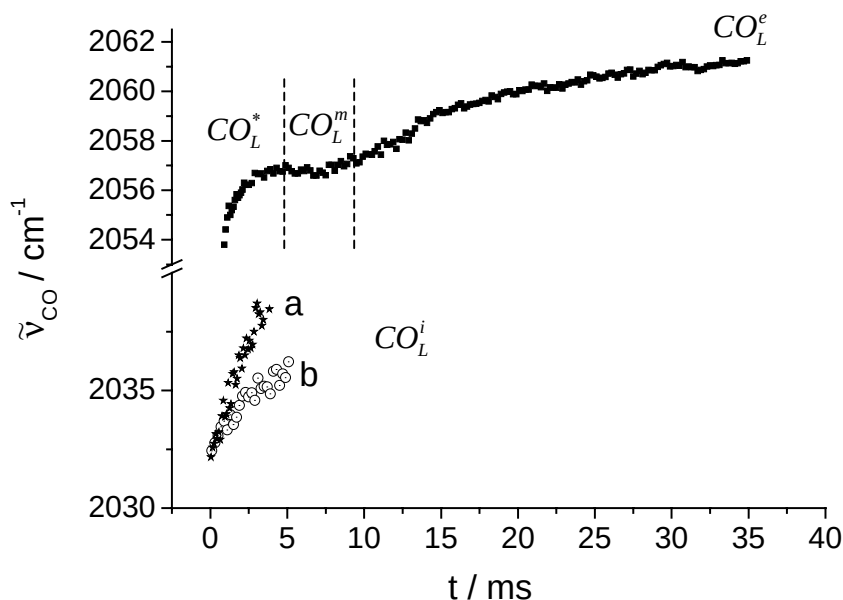


Fig.4-14 Variation of $\tilde{\nu}_{\text{CO}_L^i}$ and $\tilde{\nu}_{\text{CO}_L^*}$ against t after the potential was stepped from -0.50 to 0.10V . (a): Direct measurement via IR spectra; (b): curve fitting

衡态, 记为 CO_L^e 。

值得注意的是, CO_L^i 峰位的响应速度明显滞后于电位变化。根据电极的时间常数 0.38ms , 电位阶跃 1ms 后, 界面电场建立程度已达 93% , $(1 - e^{-\frac{1}{0.38}})$, 即相应的电位变化值 $\Delta E = \{0.1 - (-0.50)\} * 0.93 = 0.556\text{V}$, 再根据 CO_L 的 Stark 系数 $49\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$, CO_L 峰应该升到 2059cm^{-1} 。在 1ms 时刻, $\tilde{\nu}_{\text{COL}}^i$ 实验值只有 2033.5cm^{-1} ; 然而 $\tilde{\nu}_{\text{COL}}^*$ 却与预测值比较接近, 如 1ms 时, $\tilde{\nu}_{\text{COL}}^*$ 为 2055cm^{-1} , 尤其是 0.5ms 时刻, 预测值为 2053.5cm^{-1} , 实验值为 2054cm^{-1} 。 CO_L^i 峰位响应的滞后可能与 CO_L^i 转化生成 CO_L^* 有关。

§ 4-3-2-3 CO_B 与 CO_L 之间的转化动力学研究

为了定量研究转化过程, 分别对 CO_L , CO_B 的谱峰进行积分, 得到的积分强度随时间的变化关系如图 4-15 所示。由于 CO_L^i 和 CO_L^* 谱峰重叠比较严重, 积分时只能得到二者强度之和 (I_{COL})。为了清楚地显示拟合曲线, 图 4-15 只显示部分实验数据点。转化前 I_{COL} 为 0.40 , 电位从 -0.50 阶跃到 0.10V 后, I_{COL} 逐渐增加, 到 15ms 后达到稳定值 0.485 , 增加了 21% 。 CO_B 的强度

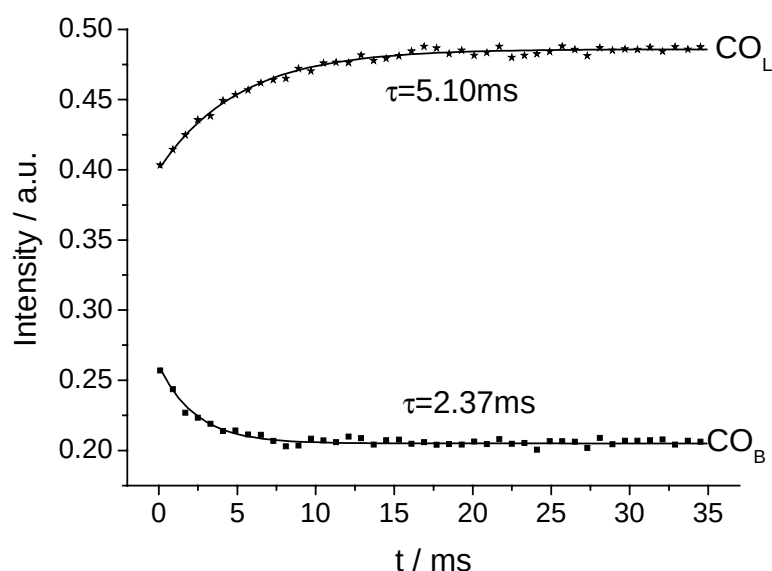


Fig.4-15 Variation of I_{COL} and I_{COB} against t after the potential was stepped from -0.50 to 0.10V . Solid lines are the fitting curves and only partial experimental data were displayed for clarity.

(I_{CO_B}) 从 0.26 开始随着时间逐渐降低, 到 10ms 时达到稳定值 0.20, 降低了 23%。 CO_L 与 CO_B 强度变化的比例, 即 $\frac{\Delta I_{\text{CO}_L}}{-\Delta I_{\text{CO}_B}}=1.43$, 比 MSFTIRS 的结果 1.27 稍大一些。另外值得注意的是, 尽管由 CO_B 转化生成的 CO_L 数量仅约占 CO_L^i 的 1/5, 但它却能使 CO_L^i 全部转化成 CO_L^* 。

若转化过程为假一级可逆反应, CO 表面浓度应该满足如下公式:



$$\ln\left(\frac{[\text{CO}_{ad}]^0 - [\text{CO}_{ad}]^e}{[\text{CO}_{ad}]^t - [\text{CO}_{ad}]^e}\right) = (k_1 + k_{-1})t \quad 4-(2)$$

$$\frac{[\text{CO}_L]^e}{[\text{CO}_B]^e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad 4-(3)$$

K 为平衡常数; $[\text{CO}_{ad}]^0$, $[\text{CO}_{ad}]^t$, $[\text{CO}_{ad}]^e$ 分别代表初始、 t 时刻和转化平衡时吸附态 CO (CO_L , CO_B) 的表面浓度。 CO_{ad} 表面浓度可近似正比于红外积分强度^[31], 4-(2)可化成:

$$I_{\text{CO}_{ad}}^t = I_{\text{CO}_{ad}}^e + (I_{\text{CO}_{ad}}^0 - I_{\text{CO}_{ad}}^e)e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad 4-(4)$$

$I_{\text{CO}_{ad}}^t$, $I_{\text{CO}_{ad}}^e$ 同样分别代表初始, t 时刻和转化平衡时吸附态 CO 谱峰的积分强度。把图 4-15 中测量得到的积分数据带入 4-(4)拟合, 拟合曲线如图 4-15 中实线所示, 与实验数据比较吻合, 拟合方程如下:

$$I_{\text{CO}_L}^t = 0.486 - 0.0857e^{-\frac{t}{5.10 \pm 0.07 \text{ms}}} \quad R=0.997$$

$$I_{\text{CO}_B}^t = 0.205 + 0.0555e^{-\frac{t}{2.37 \pm 0.06 \text{ms}}} \quad R=0.987$$

得到如表 4-2 所示的动力学参数:

Table 4-2 Kinetic parameters of site conversion between CO_B and CO_L .

	$I_{\text{CO}_{ad}}^e$	$I_{\text{CO}_{ad}}^e - I_{\text{CO}_{ad}}^0$	$k_1 + k_{-1} / \text{s}^{-1}$	k_1 / s^{-1}	k_{-1} / s^{-1}
CO_L	0.49	0.086	2.0×10^2	1.4×10^2	0.6×10^2
CO_B	0.21	-0.056	4.2×10^2	2.9×10^2	1.3×10^2

很明显, 从 CO_B 数据得到的转化速率常数要比从 CO_L 得到的大一倍左右。这可能跟 CO_L^i 向 CO_L^* 转化以及 CO_L^* 最终向 CO_L^e 的弛豫过程有关。

§ 4-3-2-4 CO_L^i 向 CO_L^* 的转化动力学研究

由于 CO_L^i , CO_L^* 两个峰大部分重叠, 各自的强度无法通过直接积分或者测量峰高得到, 一种解决方法是使用分峰程序进行拟合。分峰使用 Matlab6.0 软件功能强大的曲线拟合工具箱 (CFTOOL), 它可以限制各个峰参数的取值范围, 这样能够避免拟合出很宽的背景峰, 使得拟合峰更符合实际情况。此外该软件很容易批处理, 便于大量谱图数据的拟合。对于拖尾现象不严重的重叠峰, 一般可选用多个高斯峰或者洛伦兹峰进行拟合。对于本实验的 CO_L 峰, 经过尝试, 发现洛伦兹峰拟合效果更好。图 4-16 是当 $t=2.1\text{ms}$ 的拟合结果, 虚线 a, b 分别是 CO_L^i , CO_L^* 的拟合峰, 曲线 c 是这两个拟合峰之和, 显然与原始信号峰 d 很接近。由于 a, b 两峰的面积 (A_1, A_2) 之和与原始信号的积分面积 (I_{COL}) 存在差别, 为此采用如下保持分峰比例的公式:

$$I_{\text{CO}_L^i} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} I_{\text{COL}} \quad I_{\text{CO}_L^*} = \frac{A_2}{A_1 + A_2} I_{\text{COL}}$$

分别计算 CO_L^i , CO_L^* 的积分强度。

这样得到的 CO_L^i , CO_L^* 积分强度随时间的变化规律如图 4-17 所示。 CO_L^i 的强度随着时间逐渐减小, CO_L^* 的强度逐渐增大, 明显发生了 CO_L^i 向 CO_L^* 的转化。当 $t > 8\text{ms}$, 无法通过曲线拟合得到 CO_L^i 峰, 因此可以认为 CO_L^i 已经转化完全。 CO_L^i , CO_L^* 强度与时间的关系很接近一阶指数衰减关系, 即一级反应, 拟合的结果如下:

$$I_{\text{CO}_L^i} = 0.39 \exp\left(-\frac{t}{2.48 \pm 0.06\text{ms}}\right) \quad R=0.994$$

$$I_{\text{CO}_L^*} = 0.48 - 0.48 \exp\left(-\frac{t}{2.72 + 0.10\text{ms}}\right) \quad R=0.996$$

拟合曲线如图 4-17 中的实线所示, 与实验数据比较吻合。通过拟合方程的时间常数求得的转化的速率常数分别为 4.0×10^2 , $3.7 \times 10^2 \text{s}^{-1}$, 二者比较接近, 平均值为 $3.8 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ 。达到稳态时, CO_L^* 强度的增加量 (0.48) 与 CO_L^i 的减

少量 (0.39) 的差值 0.09 归因于 CO_B 转化生成 CO_L 。

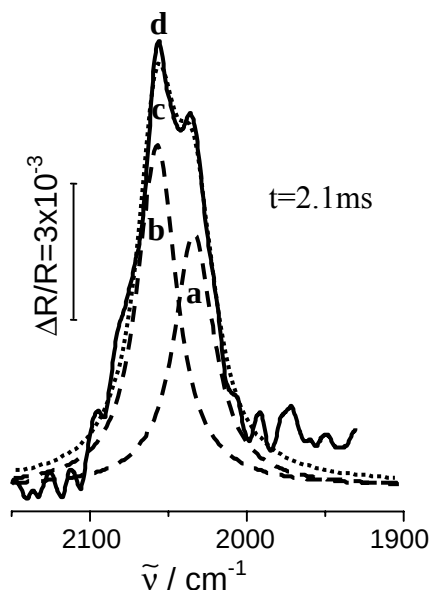


Fig.4-16 Representative presentation of CO_L peak deconvolution.

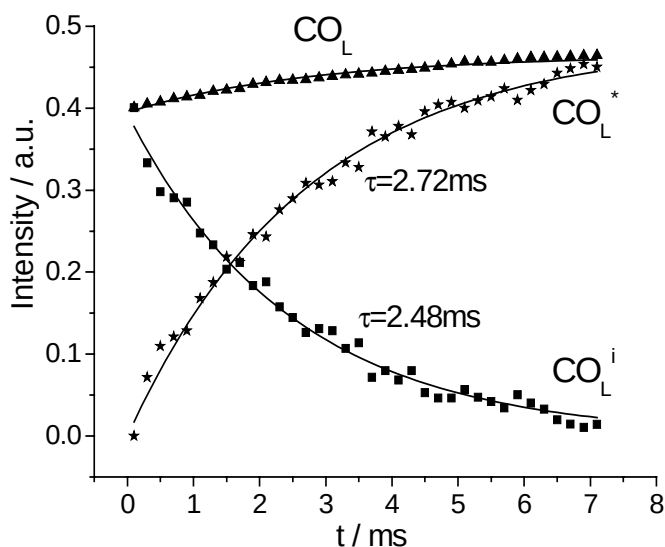


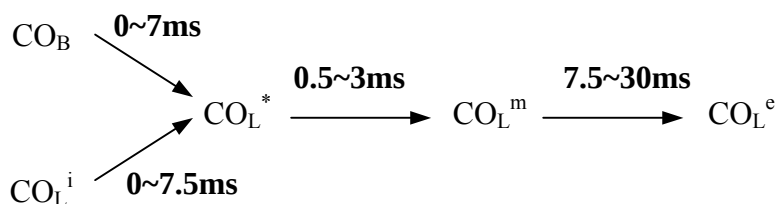
Fig.4-17 Variation of deconvoluted IR intensity of CO_L with t .

从以上结果可知电位诱导 CO 吸附态转化是一个快速过程，它跟一些阴离子、中分子性，如 SO_4^{2-} ^[33, 34]、富马酸^[35]，对氰基苯甲酸^[36]，尿嘧啶^[37]，在电极表面的吸附以及取向转化动力学比较接近，反应时间都约在 10~100ms 之间，但比有机小分子在 Pt 表面的自发解离吸附生成 CO 的过程要快得多，如后者一般要进行 10~100s 才能达到饱和吸附^[38, 39]。

§ 4-4 表面 CO 吸附态之间转化过程的讨论

§ 4-4-1 表面 CO 吸附态之间转化过程

转化过程中 CO_L 谱峰形状和峰位的变化 (图 4-12, 4-14)，说明表面 CO 吸附态之间的转化是一个复杂的过程。按照时间，转化可以分成两个阶段：0~7.5ms 和 7.5~30ms。转化经历以下几个过程：



第一阶段发生三个过程：1) 电位从-0.50 阶跃到 0.10V 后（电极响应时间约 1ms）， CO_B 首先转化生成中间态 CO_L^* ，该过程是可逆的，转化的时间常数 $\tau=2.37\text{ms}$ ，并在 7ms ($\approx 3\tau$) 内完成；2) 由于受到 CO_B 转化生成 CO_L^* 的诱导，原先已存在的 CO_L^i 也向 CO_L^* 转化，转化的时间常数 $\tau=2.48\text{ms}$ ，约在 7.5ms 转化完全。3) 由 CO_B 、 CO_L^i 转化生成的中间态 CO_L^* 向亚稳态结构 CO_L^m 转化，这个过程进行的比较快，3ms 后基本完成。 CO_L^m 的红外峰位在 CO_B 、 CO_L^i 转化后期（3~7.5ms）维持不变。

第二阶段比较简单，仅发生亚稳态 CO_L^m 向平衡态 CO_L^e 的驰豫过程，该过程进行得较慢，根据峰位变化速度，可推得 $\tau=10.7\text{ms}$ 。由于 CO_B 向 CO_L 的转化牵涉到 CO 在表面的构型转变（从两个 Pt 原子中间移动到其中一个 Pt 原子正上方），因此 CO 在该表面应该具有一定的迁移能力^[40, 41]。该阶段可能牵涉 CO_L 在表面的迁移，重新分布，经过几十毫秒的驰豫时间，最终形成一个 CO_B 、 CO_L 分布较为均匀稳定的吸附结构。

§ 4-4-2 表面 CO 吸附态之间转化过程的初步模型

由于表面 CO 吸附态之间的转化是一个复杂的过程，仅根据当前的红外结果无法推断详细的机理。本小节试图对 CO_B 转化诱导 CO_L^i 向 CO_L^* 转化提出一个初步模型。

对于当前研究体系，影响 CO_ad 红外吸收峰位、峰形主要有：(1) 电极电位；(2) 不同的吸附位；(3) 共吸附离子或分子；(4) 偶极作用力（测向作用力）四个因数。具体分析如下：

(1) 电极电位能够显著响应 CO 峰位(Stark 效应)，但它对表面所有吸附态 CO 分子同时起作用。虽然薄层电解池中，电极暂态电流密度不均，导致同一时刻电极上各点的界面电位差不同，但它分布连续，不会引起 CO 峰的分裂（如直径 6mm 的 nm-Pt/GC 结果，图 3-11）。况且本体系中，电位在 1ms 后就达到稳定。

(2) 不同表面位上的 CO_{ad} , 红外峰位会有显著差异^[42], 对于一些阶梯晶面和纳米粒子, 同时存在多个 CO_{L} 红外吸收峰^[25, 43, 44]。但由于 nm-MEPt(sw) 电极表现出 Pt 多晶性质, 存在着各种不同的表面位, 它会导致 CO 谱峰发生非均一增宽, 但这种复杂表面上, 不太可能存在几种特别占优的表面位, 因此双重峰不可能对应于 CO 吸附在某两种特定的表面位上。

(3) 共吸附离子或分子对 CO 峰位的影响比较复杂, 经常引起 CO_{L} 谱峰分裂^[45]。但当前研究体系 CO 在 nm-MEPt(sw) 电极上是饱和吸附的, CO 吸附能力又强, 与表面成键时, 能够取代其它吸附物种^[46], 因此基本可以排除共吸附的干扰。

(4) 动态偶极-偶极作用力会导致 CO 峰位蓝移($\Delta\nu_{\text{d}}$), 对于 CO 饱和吸附的表面, $\Delta\nu_{\text{d}}$ 一般会大于 40 cm^{-1} ^[47, 48]。另外二维偶合作用明显比一维作用强, 如 (2x2) 的 4 个相邻 CO 的偶合频移 $\Delta\nu_{\text{d}}$ 就比一维无限长 CO 的 $\Delta\nu_{\text{d}}$ 大 10 cm^{-1} , 因此随着覆盖度的增加, 若发生一维到二维的偶合转化, 会引起表面部分区域上 CO 峰位突然增加, 引起 CO 红外吸收峰分裂, 即在高波数位置出现新的 CO 吸收峰^[47, 49]。

当前研究的表面 nm-MEPt(sw) 电极 CO 是饱和覆盖的, 必然存在着较强的偶极相互作用。但由于同时存在 CO_{L} 和 CO_{B} 两种吸附态, 偶极作用显得更加复杂。对于 CO_{L} 与 CO_{B} 之间的偶合作用强度, 文献报道的结果不太一致。

Weaver 等^[23, 50]根据电化学原位红外光谱和 STM, 观察到 Pt(111) 电极表面 CO_{L} 的红外强度和吸附位比例约为 CO_{B} , CO_{M} 比例的 3~4 倍, 认为虽然 ν_{COL} 、 ν_{COB} 与 ν_{COM} 相差 $200\sim400\text{ cm}^{-1}$, 仍然表现出较强的偶极作用。

Greenler 等^[44, 47, 51]则认为 CO_{L} 和 CO_{B} 的振动频率相差太多, 它们之间的偶极耦合可以忽略; 对于 Pt(100) 电极, 当 $\theta_{\text{CO}}=0.25$ 时, 随着电位的升高, 由于发生了 CO_{L} 向 CO_{B} 转化, CO_{L} 峰位甚至随电位升高而降低^[13], 显然此

时 $\Delta\nu_d^0$ 的对峰位影响超过电位的影响, 这同时也表明 $\text{CO}_L \sim \text{CO}_L$ 的偶极作用要大于 $\text{CO}_B \sim \text{CO}_L$ 的偶极作用; 由于偶极耦合的程度随着分子振动频率差单调递减^[30], 理论计算结果表明, 即使对于化学性质十分相似的 $^{12}\text{CO}_L$ 和 $^{13}\text{CO}_L$ 最大耦合频移 $\Delta\nu_d^0$ 也只有 10cm^{-1} , 而 $^{12}\text{CO}_L \sim ^{12}\text{CO}_L$ 的 $\Delta\nu_d^0$ 却高达 40cm^{-1} ^[52]。根据物理化学性质的差异程度, 可以预期 $^{12}\text{CO}_B \sim ^{12}\text{CO}_L$ 的 $\Delta\nu_d^0$ 要低于 $^{12}\text{CO}_L \sim ^{13}\text{CO}_L$ 。

此外从图 4-5 可知, CO_L 与 CO_B 之间的强度转移程度明显比 weaver 等报道的 Pt(111) 的结果^[23, 50] 小得多, 这说明 nm-MEPt(sw) 电极上 CO_B 与 CO_L 的偶合作用不是太强。再根据以上文献结果, 可以合理地推断 nm-MEPt(sw) 电极表面上 $\text{CO}_L \sim \text{CO}_L$ 的 $\Delta\nu_d^0$ 要远大于 $\text{CO}_B \sim \text{CO}_L$ 。据此初步提出 CO 表面吸附态转化过程中 CO_L^* 出现的原因如下 (图 4-18):

- A. 转化之前, CO_B 对其相邻的 CO_L 偶极作用较弱, $\Delta\nu_d^0$ 较小, CO_L 峰位处于较低波数 (CO_L^i);
- B. 当电位从 -0.50 阶跃到 0.10V 时, 逐渐发生了 CO_B 向 CO_L 转化。根据是否有相邻位被新生成的 CO_L 占据, CO_L^i 可以分成两类: CO_{L1} (无) 和 CO_{L2} (有)。电位对二者作用相同, 都导致峰位蓝移, 但 $\Delta\nu_d^0$ 作用大小明显不同: 对于 CO_{L1} , $\Delta\nu_d^0$ 保持不变 (相邻位不牵涉转化) 甚至减小 (原先被 CO_B 占据, 现在为空位); 对于 CO_{L2} , 由于增加 $\text{CO}_L \sim \text{CO}_L$ 偶合作用, 导致 $\Delta\nu_d^0$ 增加。此外还可能导致局部从一维偶合转成二维偶合, 引起 $\Delta\nu_d^0$ 突增^[47]。由于偶极作用是相互的, CO_{L2} 的 $\Delta\nu_d^0$ 变化趋势与新生成的 CO_L 是一致的, 它们的峰位要高于 CO_{L1} , 结果导致在高波数出现一个新的线式峰, 即 CO_L^* 的红外吸收, CO_{L2} 与 CO_L^i 对应。显然随着转化的进行, CO_L^* 强度逐渐增加, CO_L^i 强度则逐渐减小。转化过程导致在表

- 面上形成紧密、疏松两种不同分布密度的 CO_L ，分别对应于高低波数的两个线式红外吸收峰。
- C. CO 再经过一个表面迁移等弛豫过程，最终形成 CO 分布较为均匀的稳定吸附结构。

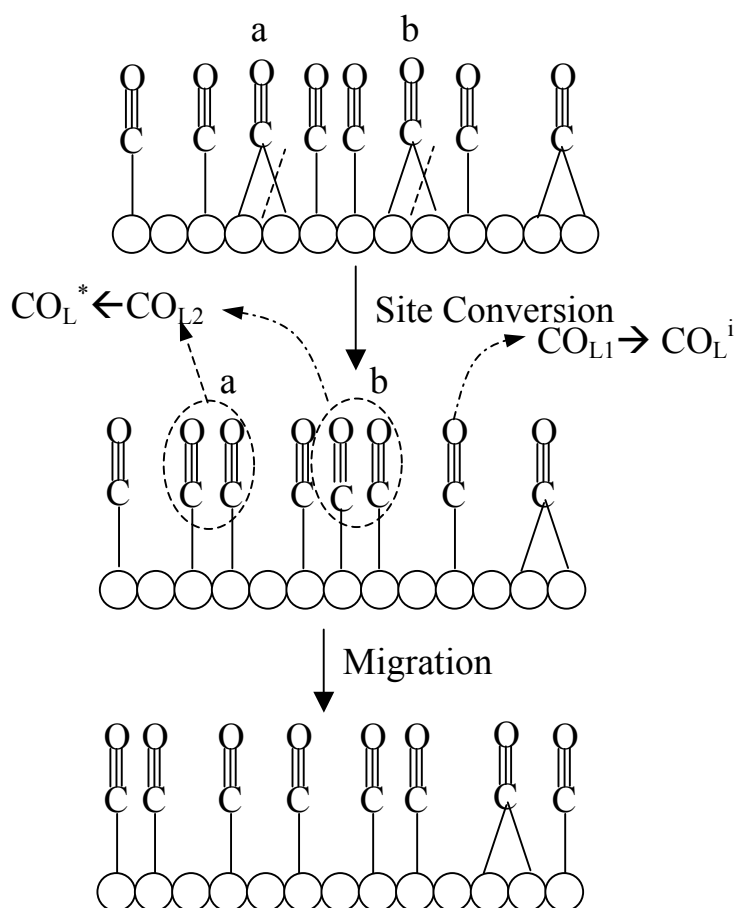


Fig4.18 Possible model suggested to describe the surface process of CO_B conversion to CO_L after potential is stepped positively.

本章小结

本章研究了 nm-MEPt(sw)) 电极上 CO 吸附形式随 pH 值的变化情况，利用 SSTR-MFTIRS 技术，测量了电位从 -0.50V 阶跃到 0.10V 时 CO_B 向 CO_L 转化的动力学，得到 50 μs 分辨率的红外光谱，观察到较为精细的转化过程，并对转化过程进行了探讨。得到的主要结论如下：

1. 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaClO_4 ($\text{pH}=10$) 溶液中, 吸附在 nm-MEPt(sw) 电极上的 CO_B 随着电位的升高向 CO_L 转化。由于偶极相互作用, 导致 CO_L 的半峰宽逐渐减小, 发生了一定程度的 CO_B 与 CO_L 之间的红外强度转移。当电位低于 0.10V 时, 转化过程是非常可逆的。
2. 利用 SSTR-MFTIRS 观察到 CO_B 向 CO_L 转化过程中, 在转化初期, 首先是 CO_B (1865cm^{-1}) 生成不稳定的中间态 CO_L^* (2054cm^{-1}), 3ms 后 CO_L^* 逐渐形成一个亚稳态 $\text{CO}_\text{L}^{\text{m}}$ (2057cm^{-1}), 最后经过几十 ms 的驰豫时间, 最终形成稳态的吸附结构 ($\text{CO}_\text{L}^{\text{e}}$, 2061cm^{-1})。另外还观察到 CO_B 的转化还诱导初始存在的 $\text{CO}_\text{L}^{\text{i}}$ (2032cm^{-1}) 也向 CO_L^* 转化, 并且 $\text{CO}_\text{L}^{\text{i}}$ 谱峰位移动明显滞后 Stark 系数表征的位移速度。
3. CO 吸附态转化初期, 可能在表面形成分布密度不同的 CO_L , 由于动态偶极-偶极相互作用的差异, 分布密集部分导致在高波数出现 CO_L^* 。转化后期为 CO_{ad} 在表面的迁移、重新分布的过程。根据 CO_L 红外谱峰变化特征, 初步提出了 CO 表面转化过程的模型。
4. 在 0.10V 时, $\text{CO}_\text{B} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{CO}_\text{L}$ 转化的速率常数分别 $k_1=2.2\times 10^2\text{s}^{-1}$, $k_{-1}=1.0\times 10^2\text{s}^{-1}$; $\text{CO}_\text{L}^{\text{i}}$ 向 CO_L^* 转化的速率常数 $k=3.8\times 10^2\text{s}^{-1}$, 该过程与一些阴离子的吸附动力学相当, 但远快于醇类等有机小分子的自发解离吸附过程。

参考文献

- [1] S.G. Sun, Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules of small organic molecules with in-situ infrared spectroscopy, Chapter 6 in Electrocatalysis, Vol.4 of Frontiers in Electrochemistry, Lipkowski J., Ross P N. (Eds), Wiley-VCH, Inc., New York, 1998, 243-290.
- [2] W.F. Lin, S.G. Sun, In situ FTIRS investigations of surface processes of Rh electrode - Novel observation of geminal adsorbates of carbon monoxide on Rh electrode in acid solution, *Electrochim Acta*, 1996, 41: 803-809.
- [3] S.C. Chang, M.J. Weaver, Coverage- and Potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparisons with adsorption in corresponding metal-vacuum environments. *Surf. Sci.* 1990, 238:142-162.

- [4] S. Watanabe, Y. Kinomoto, F. Kitamura, M. Takahashi and M. Ito, An infrared study of CO adsorbed on Pt(100) and Pt(110) electrode: Dynamic aspects of CO at reconstructed surfaces, *J. Electron Spectrosc. Relat Phenom.*, 1990, 54/55: 1205-1214.
- [5] Y. Ikezawa, H. Saito, H. Matsubayashi and G. Toda, Comparative study of CO adsorbed on Pt, Pd, Au and Ag electrodes in neutral solution by IR reflection absorption spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 252: 395-402.
- [6] S.C. Chang, M.J. Weaver, In-situ infrared spectroscopy of CO adsorbed at the Pt(110)/aqueous interface, *Surf. Sci.* 1990, 230: 222-236.
- [7] K. Ashley, S. Pons, Infrared Spectroelectrochemistry, *Chem. Rev.* 1988, 88: 673-695.
- [8] N. Kizhakevariam, X.D. Jiang, M.J. Weaver, Infrared spectroscopy of model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: The archetypical case of carbon monoxide/water coadsorption on Pt(111), *J. Chem. Phys.*, 1994, 100: 6750-6764.
- [9] J.D. Roth, M.J. Weaver, Role of the double-layer cation on the potential-dependent stretching frequencies and binding geometries of carbon monoxide at platinum-nonaqueous interfaces, *Langmuir*, 1992, 8: 1451-1458.
- [10] S.C. Chang, M. J. Weaver, Influence of coadsorbed bismuth and copper on carbon monoxide adlayer structures at ordered low index platinum/aqueous interfaces, *Surf. Sci.* 1991, 241: 11-24.
- [11] J.D. Roth, S.C. Chang and M.J. Weaver, Infrared spectroscopy of carbon monoxide electrosorption on platinum over wide potential ranges. Delineation of site occupancy changes and nonlinear band frequency-potential shifts. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 288: 285-292.
- [12] Park, S. S. A. Wasileski and M. J. Weaver, Some interpretations of surface vibrational spectroscopy pertinent to fuel-cell electrocatalysis.
- [13] S.C. Chang, and M.J. Weaver, In-situ infrared spectroscopy of CO adsorbed at ordered Pt(100)/aqueous interfaces: double-layer effects upon the adsorbate binding geometry, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 5095-5102.
- [14] S. Watanabe, J. Inukai, M. Ito, Coverage and potential-dependent CO adsorption on Pt(111), (711) and (100) electrode surfaces studied by infrared reflection-absorption spectroscopy, *Surf. Sci.* 1993, 293: 1-9.
- [15] W.F. Lin, J.M. Jin, P.A. Christensen, K. Scott, Structure and reactivity of the Ru(0001) electrode towards fuel cell electrocatalysis[J], *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 3815-3822.
- [16] D. Kardash, J.M. Huang, and C. Korzeniewski, Surface electrochemistry of CO and methanol at 25-75°C probed in situ by infrared spectroscopy, *Langmuir* 2000, 16: 2019-2023.
- [17] A. Couto, A. Rincon, M. C. Perez, C. Gutierrez, Adsorption and electrooxidation of carbon monoxide on polycrystalline platinum at pH 0.3-13, *Electrochimica Acta*, 2001, 46(9): 1285-1296.
- [18] K. Kunitatsu, W.G. Golden, H. Seki, and M.R. Philpott, Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization modulated FT-IRRAS. 1. CO adsorbed in the double-layer potential region and its oxidation in acids, *Langmuir*, 1985, 1: 245-250.

- [19]K. Kunitatsu, H. Seki, W.G. Golden, and M.R. Philpott, Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization modulated FT-IR reflection-absorption spectroscopy. 2. CO adsorbed at a potential in the hydrogen region and its oxidation in acids, *Langmuir*, 1986, 2:464-468.
- [20]S.C. Chang, and M.J. Weaver, In situ infrared spectroscopy at single-crystal metal electrodes: An emerging link between electrochemical and ultrahigh-vacuum surface science, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95:5391-5400.
- [21]S.P. Mehandru, A.B. Anderson, Potential-induced variations in properties for carbon monoxide adsorbed on a platinum electrode[J], *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:2044-2047.
- [22]F. Kitamura, M. Takahashi, and M. Ito, Adsorption site interconversion induced by electrode potential of CO on the Pt(100) single-crystal electrode, *J. Phys. Chem.* 1988, 92:3320-3323.
- [23]I. Villegas, M.J. Weaver, Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 1994, 101:1648-1660.
- [24]E. Pastor, J.L. Rodriguez, T. Iwasita, A spectroscopic proof of a surface equilibrium between on top and bridge bonded CO at Pt(110) in acid solution, *Electrochem. Comm.* 2002, 4:959-962.
- [25]C.S. Kim, W.J. Tornquist, and C. Korzeniewski, Infrared spectroscopy as a probe of CO adsorption at Pt(335) under aqueous electrochemical, *J. phys. chem.* 1993, 97: 6484-6491.
- [26]S. Park, Y.Y. Tong, A. Wieckowski, M.J. Weaver, Infrared spectral comparison of electrochemical carbon monoxide adlayers formed by direct chemisorption and methanol dissociation on carbon-supported platinum nanoparticles, *Langmuir* 2002, 18:3233-3240.
- [27]陈友江, 孙世刚, 陈声培, 贡辉, 周志有, 李君涛, 纳米结构铂微电极阵列的特殊红外性能研究[C]. 第十二届全国电化学会议论文集, 上海, 2003: p. A042.
- [28]S.G. Sun, A.C. Chen, In situ FTIRS features during oxygen adsorption and carbon monoxide oxidation at a platinum electrode in dilute alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 323:319-328.
- [29]J. Yoshinobu, N. Takagi and M. Kawai, Site conversion of CO on Ni(100): binding-energy difference and role of low-energy hindered vibrations, *Chem. Phys. Lett*, 1993, 211:48-52.
- [30]R. Ryberg, B.N.J. Persson and, Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole~dipole interaction, *Phys. Rev. B*, 1981, 24:6954-6970.
- [31]S.C. Chang, M.J. Weaver, Coverage dependent dipole coupling for carbon monoxide adsorbed at ordered platinum(111)-aqueous interfaces: Structural and electrochemical implications, *J. Chem. Phys.* 1990, 92:4582-4594.
- [32]D.S. Corrigan, M.J. Weaver, Mechanisms of formic acid, methanol and carbon monoxide electrooxidation at platinum as examined by single potential alteration infrared spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 241:143-162.
- [33]K. Ataka, G. Nishina, W. B. Cai, S. G. Sun, M. Osawa, Dynamics of the dissolution of an underpotentially deposited Cu layer on Au(111): a combined time-resolved surface-enhanced infrared and chronoamperometric study [J]. *Electrochem. Commun.*, 2000, 2(6): 417-421.

- [34] A. Rodes, J. M. Orts, J. M. Perez, J. M. Feliu, A. Aldaz, Sulphate adsorption at chemically deposited silver thin film electrodes: time-dependent behaviour as studied by internal reflection step-scan infrared spectroscopy [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5(1): 56-60.
- [35] H. Noda, K. Ataka, L. J. Wan, M. Osawa, Time-resolved surface-enhanced infra-red study of molecular adsorption at the electrochemical interface [J]. *Surf. Sci.*, 1999, 428: 190-194.
- [36] H. Noda, L. J. Wan, M. Osawa, Dynamics of adsorption and phase formation of p-nitrobenzoic acid at Au(111) surface in solution: A combined surface-enhanced infrared and STM study [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(16): 3336-3342.
- [37] S. Pronkin, T. Wandlowski, Time-resolved in situ ATR-SEIRAS study of adsorption and 2D phase formation of uracil on gold electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 550: 131-147.
- [38] S. G. Sun, Y. Lin, N. H. Li, J. Q. Mu, Kinetics of Dissociative Adsorption of Formic-Acid on Pt(100), Pt(610), Pt(210) and Pt(110) Single-Crystal Electrodes in Perchloric-Acid Solutions [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 370(1-2): 273-280.
- [39] S. G. Sun, G. Q. Lu, Z. W. Tian, Kinetics of Dissociative Adsorption of Formaldehyde on a Pt(111) Electrode in Sulfuric-Acid-Solutions Studied Using a Programmed Potential Step Technique and Time-Resolved Fourier-Transform Ir Spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 393(1-2): 97-104.
- [40] M. Nakamura, H. Ogasawara, J. Inukai, M. Ito, CO migration on Pt(100) and Pt(11-1-1) surfaces studied by time resolved infrared reflection absorption-spectroscopy, *Surf. Sci.* 1993, 283: 248-254.
- [41] J.E. Reutt-Robey, D.J. Doren, Y.J. Chabal, and S.B. Christman, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61:2278-2781.
- [42] R.K. Brandt, R.S. Sorbello, R.G. Greenler, Site-specific coupled-harmonic-oscillator model of carbon monoxide adsorbed on extended, single-crystal surfaces and on small crystals of platinum, *Surf. Sci.* 1992, 271:605-615.
- [43] R.K. Brandt, R.G. Greenler, The arrangement of CO adsorbed on a Pt(533) surface, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 221:219-223.
- [44] R.K. Brandt, M.R. Hughes, L.P. Bourget, K. Truszkowska and R.G. Greenler, The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of 2 different particle-size distributions, *Surf. Sci.* 1993, 286:15-25.
- [45] Y. Honda, M.B. Song, M. Ito, Current oscillations during the oxidation of formic acid on Pt(100) as studied by in situ time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 273:141.
- [46] V. Climent, A. Rodes, J. M. Orts, J. M. Feliu, J. M. Perez, A. Aldaz, On the Electrochemical and in-Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization of Urea Adlayers at Pt(100) Electrodes[J], *Langmuir*, 1997, 13(8): 2380-2389.
- [47] R.G. Greenler, F.M. Leibsle, and R.S. Sorbello, One-dimensional and two-dimensional coupling of CO adsorbed on stepped platinum surfaces, *J. Electron Spectrosoc. Relat Phenom.*, 1986, 39:195-203.
- [48] M.W. Severson, M.J. Weaver, Nanoscale island formation during oxidation of carbon

- monoxide adlayers at ordered electrochemical interfaces: A dipole-coupling analysis of coverage-dependent infrared spectra, *Langmuir*, 1998, 14: 5603-5611.
- [49] R.K. Brandt, R.G. Greenler, The arrangement of CO adsorbed on a Pt(533) surface, *Chem. Phys. Lett.* 1994, 221:219-223.
- [50] M.W. Severson, I. Villegas, M.J. Weaver, Dipole-dipole coupling effects upon infrared spectroscopy of compressed electrochemical adlayers: Application to the Pt(111)/CO system, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103:9832-9843.
- [51] R.G. Greenler, R.K. Brandt, The origins of multiple bands in the infrared-spectra of carbon-monoxide adsorbed on metal-surfaces, *Colloid Surface A*, 1995, 105:19-26.
- [52] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, Adsorption of carbon monoxide on Pt(100) surfaces: dependence of the CO stretching vibrational frequency on surface coverage, *Surf. Sci.* 2000, 460:101-111.

第五章 不可逆反应的 SSTR-MFTIRS 研究—CO 氧化动力学

SSTR-FTIRS 很高的时间分辨率是基于多次反应测量达到的,采集一次光谱,动镜需要步进几百到几千次,所研究的反应也要重复进行相同次数,并且要求每次反应过程完全一致,这限制它仅能测量重复性良好的反应动力学。对于不可逆以及复原过程很慢的反应,需要采取一些措施,以较快的速度(一般为几秒)更新样品,同时还要保证样品、反应良好的重现性,才能实现 SSTR-FTIRS 研究。对于流体样品,流动体系是一种比较合适的样品更新方法,重现性也很好。对于固体或流动性差的样品,只能采用其他办法。如 Rammelsberg 等^[1]报道采用激光激发微区样品,结合红外显微镜检测,由于每次只有受激微区发生不可逆反应,样品的更新很容易通过 X-Y 扫描平台不断输入新样品来实现。但这种方法要求横向反应影响小,样品均匀性良好,这在电化学研究中很难实现,因为电位改变会影响整个电极表面,并且电极表面状态的均一性经常不够理想^[2]。Rodig 等^[3]设计了一种包含 10 个样品台的循环进样器,它能够显著减少体系复原的等待时间,提高采谱效率,使得恢复过程很慢的反应也可以使用 SSTR-FTIRS 来研究。

当前电化学原位 SSTR-FTIRS 仅限于可逆体系,不可逆反应的研究还未见文献报道。主要原因是在红外电解池中,很难寻求一种快速更新电极表面状态和扩散层附近溶液的方法。但严格可逆的电化学反应比较少,主要局限于一些简单传荷反应,表面吸附态物种的取向转化和一些欠电位沉积(UPD)过程等。不可逆反应或准可逆的电化学反应占了相当大的比例。例如对于当前电化学的一个研究热点—有机小分子直接燃料电池,所牵涉的主反应,如甲醇、乙醇、乙二醇氧化等,基本上都是不可逆反应,并且这些反应的机理还不太明确^[4]。SSTR-FTIRS 具有优异的时间分辨率,若能应用到这些不可逆反应的动力学研究,对揭示其反应机理会有重要价值。因此开展不可逆电化学反应的 SSTR-FTIRS 研究具有较大的基础理论意义和应用前景。

吸附态 CO 在 Pt 电极上的氧化是一个典型的不可逆反应。氧化过程与电极电位密切相关。当过电位较低时,氧化进行得很慢,持续时间长达几到几十秒,可以使用常规扫描或者快速扫描时间分辨红外光谱来研究^[5]。但过电位较大时,反应进行得很快,一般几到几十毫秒内就可完成,无法再使用这些常规时间分辨技术研究其反应过程。由于反应时间很短,CO 来不及进行表面扩散,与低过电位氧化的 Langmuir-Hinshelwood 机理不同^[6],此时反应更倾向于经历成核—成长机理。Pozniak 等^[7]使用电化学原位 SHG 测量了 Pt(111)电极表面 CO 在高过电位下的氧化动力学,它符合修正过的成核—成长机理。但 SHG 信号无法象振动光谱那样给出详细的 CO 表面吸附状态、成键特征等信息,因此无法了解反应细节。考虑到氧化的唯一产物是 CO₂,不会对电极的性能造成不可逆转的影响,如成膜,溶解等。因此只要能在较短的时间内让 CO 重新吸附,就可以用 SSTR-MFTIRS 来研究高过电位下 CO 的氧化过程。

对于各种样品更新方法,流动体系是最适合于电化学研究的。但在薄层红外电解池中还存在着一个致命弱点:传质阻力大。为了减少水等溶剂的红外吸收,测量时,工作电极要紧贴红外窗片,薄层厚度一般在 10 μm 以内。这么薄的间隙会导致流体阻力急剧增加,一般只能依靠扩散传质,因此对流传质几乎可以忽略。扩散传质速度可以通过扩散层的建立进行粗略估算,扩散层推移距离 $\delta = \sqrt{\pi Dt}$ (扩散系数 $D \approx 1.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$),即使对于直径 200 μm (忽略封装材料厚度)的 MEPt,扩散层从边缘推移到中心就需要 3 秒,完全更新薄层溶液,还需要更长时间,这对 SSTR-FTIRS 测量很不利。因此要设计流动电解池,使得薄层中形成对流传质,当前主要采用两种方法:1) 在电极^[8]、红外窗片^[9]的中心位置挖小孔,设计管道流路,再通过液体泵来输送溶液。这种方法需要直径几 mm 的常规尺寸电极,否则孔对红外的检测影响很大。但从第三章可知,这种尺寸电极在薄层溶液中的电位响应速度太慢,无法发挥 SSTR-FTIRS 快速时间分辨的优势。2) 尽可能减少薄层间隙

以外的溶液旁路，提高溶液压力，迫使溶液流过薄层间隙^[10]。

本章中我们借鉴第二种流动池设计思路，设计出一种新型红外流动电解池以及配套微电极。电极体系同时具有快速的传质速度和电位响应速度，使得 SSTR-FTIRS 研究不可逆电化学反应成为可能。以 Pt 微电极上吸附态 CO 的不可逆氧化作为探针反应，表征光谱体系，并研究相应的氧化反应动力学。

§ 5-1 用于研究不可逆反应的 SSTR-MFTIRS 测量体系的建立

§ 5-1-1 原位红外光谱体系

用于不可逆反应的 SSTR-MFTIRS 测量体系的基本结构与图 3-20 非常接近，主要差别在于电解池和微电极的结构以及溶液流动输送体系。使用新设计的显微红外电解池和微电极，加快薄层溶液中的对流传质，同时还兼顾了电极的快速电位响应速度。由于加大溶液流量有利于提高传质速度，本章实验中流量一般都设为 $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ，约为可逆体系流量 ($\sim 0.2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) 的 100 倍。由于 SSTR-MFTIRS 测量时间长达 5~10 小时，这样就需要消耗大量的电解液，因此溶液都需要循环使用。考虑到流动体系的管道长，经过的环节多，溶液循环使用无形增加了受杂质污染的危险，为此需要较大体积 (2~4 升) 的储备溶液，减少循环次数。溶液流量可通过蠕动泵控制。由于 H_2SO_4 溶液流量较大，严重腐蚀 CaF_2 窗片，导致测量过程中电极反射率显著下降，为此使用耐酸性较好的 ZnSe 红外窗片。与 CaF_2 窗片不同，ZnSe 窗片自身的红外率较高，这部分的反射光在计算电极反射率时要予以扣除。

§ 5-1-2 电解池的设计

新设计的显微红外流动电解池的结构如图 5-1 所示，池体采用聚四氟乙烯 (PTFE) 加工。具体结构如下：

- 1) 辅助、参比电极腔(A, B)结构相同，各由两个成 90° 的通道构成的，通道直径为 3mm，分别插一根 Pt 丝作为辅助电极和 Pd 丝作为参比电极。在引出线端，电极与池体的空腔用环氧树脂密封。
- 2) 工作电极腔(C)的上端是一个直径 2mm 的通孔，它和辅助、参比电极腔

不相通。下端是直径约为 8mm 的空腔，容纳微电极支撑。

- 3) 溶液的流动通过 D, E 两个通道 ($\phi=3\text{mm}$)。
- 4) 池体顶端放置红外窗片 (F)。为了减少池体与红外窗片之间的缝隙以免溶液旁路, 二者之间要垫一张 PTFE 薄膜 (G), 其形状如图 5-1 中插图所示, 三个小孔分别正对辅助、工作、参比电极出口。

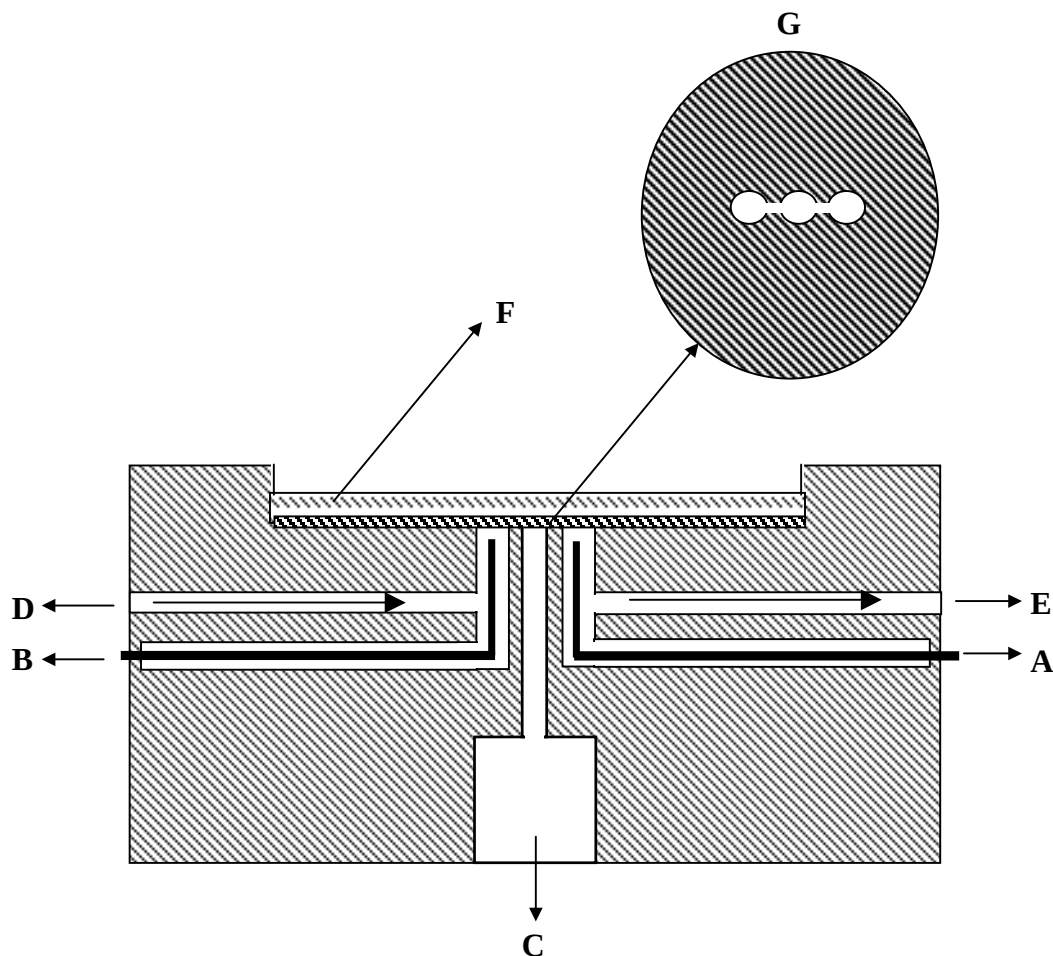


Fig.5-1 Diagram of the spectroelectrochemical flow cell for irreversible reaction
A: C.E. compartment and Pt wire; B: R.E. compartment and Pd wire; C: W.E. compartment; D: Solution inlet; E: Solution outlet; F: IR window (ZnSe); G: PTFE film (top view)

该电解池在使用过程中有两个注意点：1) 由于溶液流速很快，尤其是酸性电解质，它对红外窗片的腐蚀比较严重。实验时，可适当挪动窗片，避

开已被腐蚀部分；2) 由于溶液通道较窄，流路中要避免引入气泡，否则气泡通过电极周围时，会对电化学体系造成很大扰动，甚至引起电极开路。

§ 5-1-3 微电极的设计

与该电解池配套的微电极的结构如图 5-2A 所示，它与电解池工作电极腔 C 是互补的，套管上端外径略小于 2mm，中端外径为 7.5mm。当微电极上端缠生料带后，要与池体紧密配合，防止加压时溶液流出。电极套管上端内径约 0.8mm，插一根已用玻璃毛细管包封的直径为 200 μ m 的 Pt 丝。为了减少传质阻力，电极尖端的玻璃厚度也要控制在 30 μ m 左右。Pt 丝与铜引出线的焊接头塞在套管底端空腔内并用环氧树脂填封。当电极插到电解池并形成薄层溶液时，顶端局部放大图如图 5-2B 所示。溶液从通道 D 流入，向上经过薄膜 G 的一个小孔到达工作电极 C 的顶端，流过薄层，然后再次通过薄膜 G 的另一个小孔从通道 E 流出。微电极设计的一个关键点是，电极尖端与套管之间要保留一定的空腔，虽然造成一定的溶液旁路，降低传质强度，但它能显著降低未补偿溶液电阻，提高电极对电位的响应速度。若不留空腔，让微电极完全紧密地嵌到套管 FTFE 材料内，仅露出尖端面，此时电极对电位响应速度会比直径为 2mm 的电极还要差。这是因为普通 2mm 电极的响应是整个电极面的平均结果，而紧密镶嵌在套管中心的微电极仅反映中心位置的响应速度，它远低于平均速度。考虑到一些边缘效应，压成薄层溶液时，工作电极室的体积不超过 3 μ l。由于电极、电解池、红外窗片的紧密配合，溶液旁路较少，迫使溶液通过薄层，形成一定程度的对流，提高传质速度，缩短薄层溶液的更新时间。与第三章所示的电极池体系相比（图 3-20），后者由于溶液旁路太多（溶液体积约 4.0ml），溶液流动对薄层传质影响很小。

总之该电解池体系的优点是薄层溶液更新非常容易、快速，电极对电位响应速度也很快；缺点是，工作电极室的体积很小，若溶液不流动，发生反应时，活性物质浓度变化很快，并且溶液易受杂质影响。此外，管路中若有气泡，当它流过电极表面时，也会引起很大干扰，甚至引起电极断路。

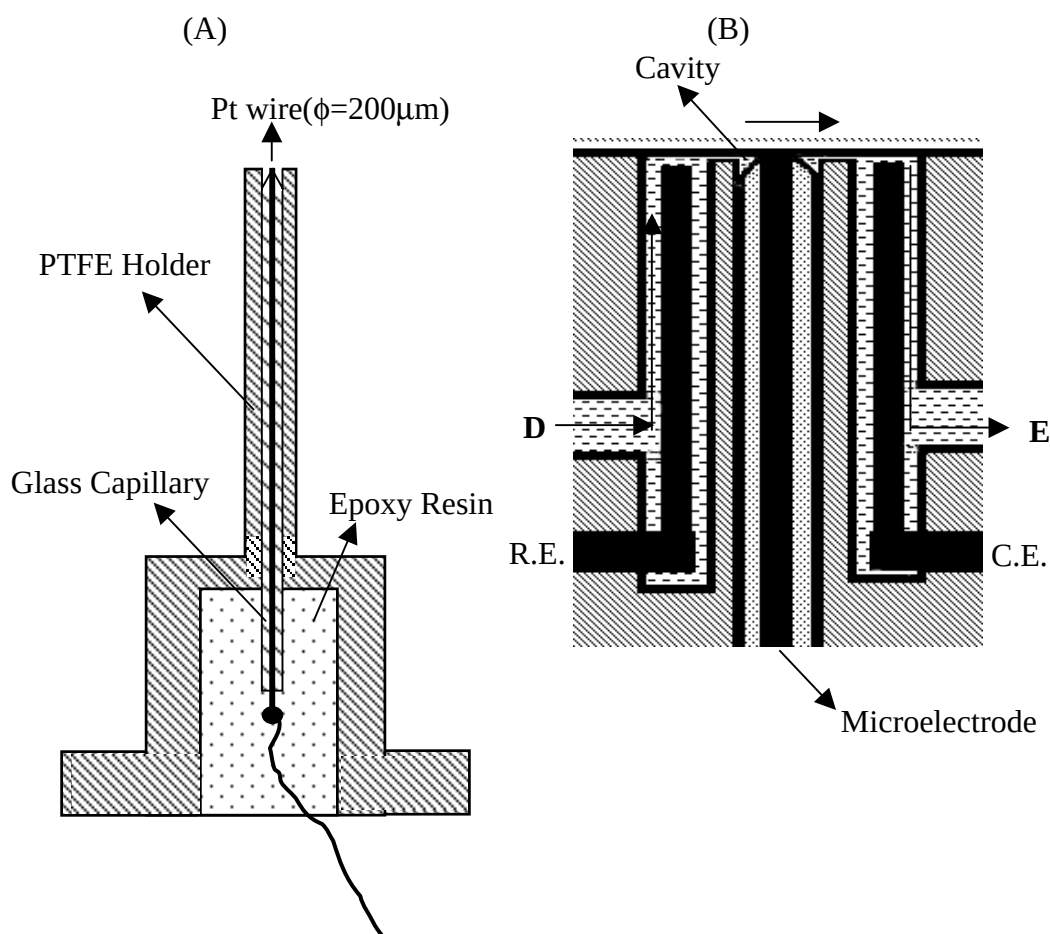


Fig.5-2 Structure of microelectrode (A) and amplificatory diagram of the cell near the thin-layer solution (B).

5-2 SSTR-MFTIRS 研究 CO 氧化的实验条件的确定

当研究表面吸附态物种反应时，由于流过薄层溶液中的活性物质只有部分被吸附，表面更新速度要小于薄层溶液的更新速度。此外 CO 饱和溶液的浓度很低，仅约 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ，因此快速重新饱和吸附 CO 对传质速度要求非常高。我们建立的微电极体系若能解决这个传质难题，那么当研究一般电化学反应时，如有机小分子氧化，由于它们的浓度很容易达到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上，传质便不会成为主要问题。因此我们以 CO 在 Pt 微电极上的氧化被用作探针

反应，对新建的不可逆电化学反应的 SSTR-MFTIRS 测量体系的性能进行详细的表征。

§ 5-2-1 电极的预处理

在实验过程中为了控制薄层厚度，要经常调节 Pt 微电极位置（先通过固定螺丝把电极紧压到红外窗片，再逐渐旋松），而方波诱导生长的纳米薄膜（MEPt(sw)）结构较为疏松，在电极位置调节过程中，薄膜很容易脱落，导致红外信号强度显著衰减。而快速循环伏安扫描处理的电极（MEPt(CV)）稳定性比较好，但红外增强因子较小。结合这两种方法，本实验中采用如图 5-3 的对称梯形波处理 MEPt：上下限电位仍然保持 0.0、1.57V，频率为 10Hz，溶液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 。当处理时间大于 50min 后，电极表现出异常红外效应， CO_{ad} 的红外吸收完全倒反，增强因子与 MEPt(sw)相近。本章中，默认的电极处理时间为 60min。为了描述方便，把该电极简记为：nm-MEPt(tw) (trapezoidal wave)。根据氢吸脱附电量计算表明，与几何面积相比，nm-MEPt(tw)表面粗糙度约为 6。

图 5-4 是处理 35min 的 nm-MEPt(tw)，连续四次的重新吸附、压薄层，采集的 SPAFTIRS，研究电位都是 0.30V，参考为 1.0V。由于处理时间太短 (<50min)，位于 2080cm^{-1} 附近双极峰归属于 CO_L 吸收^[11, 12]，显然这是表面特定纳米结构的类 Fano 光谱特征^[12]。四条红外光谱的峰-峰值强度分别为： 2.23×10^{-2} 、 1.96×10^{-2} 、 1.94×10^{-2} 、 2.01×10^{-2} ，相对标准偏差为 7%。显然 CO 谱峰强度无明显下降，重现性较好。

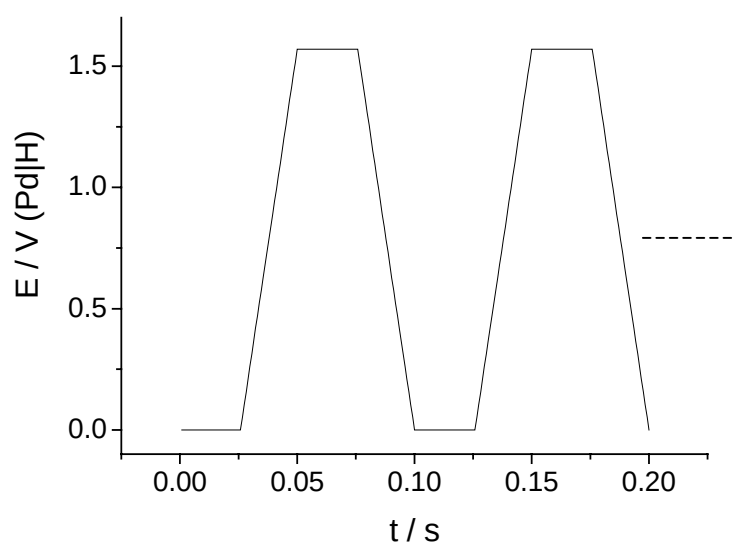


Fig.5-3 Trapezoidal wave potential applying in MEPt pretreatment, upper potential limit is 1.57V, lower potential limit is 0V (Pd|H), frequency is 10Hz.

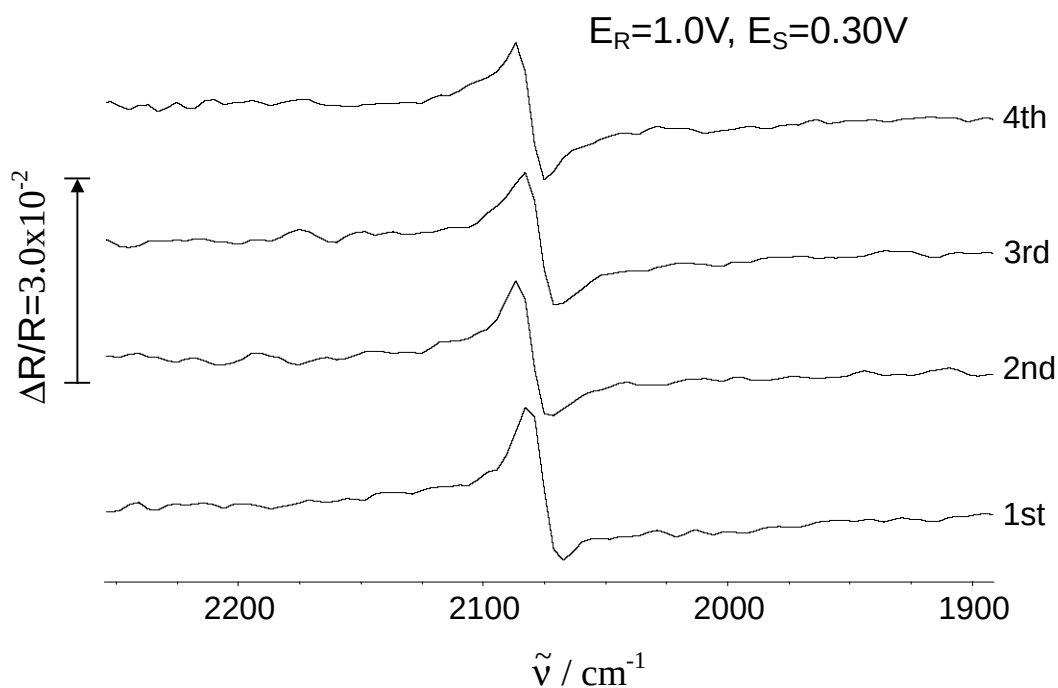


Fig.5-4 Repeatability of SPAFTIRS of CO adsorbed on nm-MEPt(tw) subjected four time re-adsorption. The treat time of nm-MEPt(tw) was 35min, $E_R=1.0V$, $E_S=0.30V$, $8cm^{-1}$, 100scans.

§ 5-2-2 流动体系的必要性

在 SSTR-MFTIRS 测量中, 每次步进采集光谱时, CO_{ad} 都会被完全氧化。因此要在几秒时间内让电极表面重新饱和吸附 CO, 以便下一次采样。为了获得一条 16cm^{-1} 分辨率的单边干涉图, 就需要步进采样 640 次, 若每次吸附时间为 10s, 那么采集一次光谱 (1scan) 就约需要 2 小时。此外由于电化学单层吸附物种的红外信号弱, 还需要叠加平均一定数量的谱图以提高信噪比。考虑到电化学体系长时间的稳定性和 MCT 检测器液氮维持时间 (约 18 小时), 每次步进的停留时间控制在 10s 以内是比较合理的。

薄层电解池中 CO_{ad} 更新的难易程度, 可通过以下典型数据进行估算: 薄层厚度 $d=5\mu\text{m}$, 电极表面粗糙度 $R=6$ (根据 nm-MEPt(tw) 上氢吸附电量计算), CO 饱和覆盖度 $\theta=0.75$, CO 饱和溶液浓度 $C=1.0\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, Pt 多晶表面原子密度 $\rho_s=1.3\times 10^{15}/\text{cm}^2$ 。假设流过薄层溶液的 CO 全部被吸附, 则为了达到饱和和吸附 CO, 薄层溶液的更新次数 n 为:

$$n = \frac{R\rho_s\theta}{N_A C d} = 19.4 \quad 5-(1)$$

其中 N_A 为阿佛加德罗常数。

由于流过薄层溶液中的 CO 不可能全部被吸附, 并且随着 CO 覆盖度的增大, 吸附效率还会降低, 因此要在 10s 内重新吸附一层 CO, 薄层溶液在 1 秒内更新的次数要远大于 2, 纯粹依靠扩散无法达到这么快的传质速度, 一定要采取强制对流, 提高传质速度。

图 5-5 是 nm-MEPt(tw) 在 CO 饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的稳态 CV 曲线, 扫描速度为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电极紧贴红外窗片, 形成薄层溶液。虚线是溶液不流动的 CV 曲线, 它与 H_2SO_4 的背景 CV 比较相似, 观察不到明显的吸附态 CO 氧化峰。这说明处于薄层溶液中的电极, 在几秒内很难通过扩散传质形成宏观量的 CO 吸附。当然传质速度慢也有可能是电极周围溶液体积比较有限。但采用图 3-20 的电解池、微电极(周围溶液足够多), 也无法实现

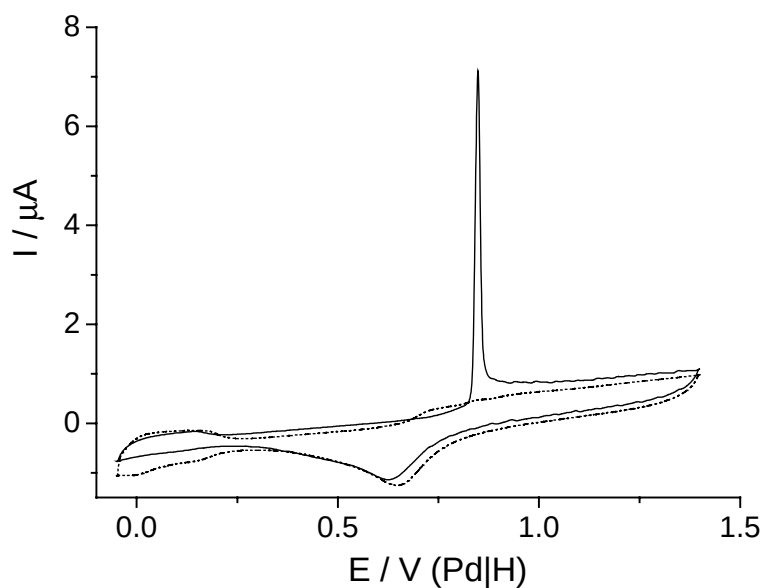


Fig.5-5 Steady cyclic voltammograms of nm-MEPt(tw) pressed against IR window in 0.1mol·l⁻¹ H₂SO₄ solution saturated with CO. Scan rate was 100mV·s⁻¹, dot line: No flow solution; solid line: flow rate was about 10ml·min⁻¹.

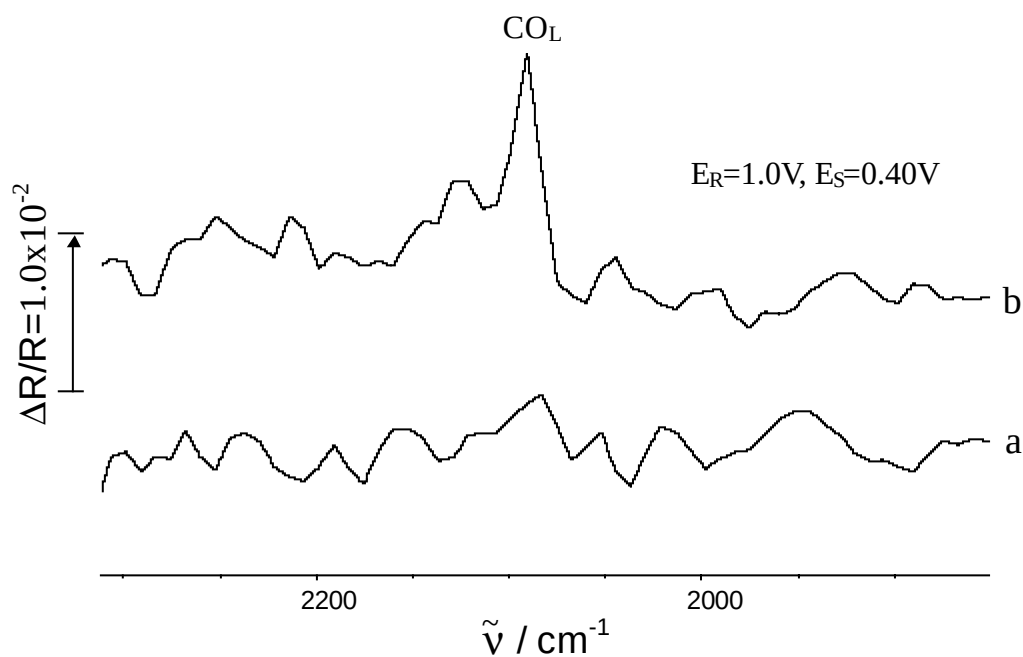


Fig.5-6 SPAFTIRS of CO adsorbed on nm-MEPt(tw). a: No solution flow; b: flow rate was 20ml·min⁻¹, E_R=1.0V, E_S=0.40V, 8cm⁻¹, 5scans. See text for detail.

足够高的传质速度。实线是 CO 饱和溶液流量维持 $\sim 10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 CV 曲线，显然曲线发生明显变化：氢吸脱附电流部分被抑制，同时在 0.85V 左右出现一个尖锐的吸附态 CO 的氧化峰。高电位的拖尾电流对应于溶液相 CO 的氧化，增加薄层厚度或者加大溶液流量，该电流也随之增加。

图 5-6 是溶液流动与不流动条件下的电化学原位红外光谱比较图。nm-MEPt(tw)电极首先在 1.0V 极化，此时电极表面不存在吸附态 CO，采集红外参考光谱；然后阶跃到 0.40V，停留 6s 吸附 CO 后，再采集研究光谱。谱图分辨率为 16 cm^{-1} ，5scans，采谱时间为 1.8s，CO 等效吸附时间约 7s ($6+1.8/2 \text{ s}$)。显然当溶液不流动纯粹靠扩散传质，电极表面检测不到 CO (曲线 a)；当溶液流量增加到 $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ，谱图出现位于 2080 cm^{-1} 附近 CO_L 红外吸收，表明有相当量的 CO 吸附到电极表面 (曲线 b)。图 5-5、图 5-6 清楚地表明采用流动体系能够显著提高薄层电解池的传质速度。

§ 5-2-2 nm-MEPt(tw)上吸附态 CO 的 MSFTIRS 研究

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，饱和吸附在处理时间为 60min 的 nm-MEPt(tw) 电极表面的 CO 的 MSFTIRS 光谱示于图 5-7A 中。 E_R 设置为 1.0V，此电位下 CO_{ad} 完全被氧化；研究电位从 0.0V 逐渐升高到 0.60V。与 nm-MEPt(sw) 相似，nm-MEPt(tw) 电极上，CO 谱峰也表现出典型的异常红外特征： 2090 cm^{-1} 附近的正向谱峰指认为 CO_L 的红外吸收。在 0.0~0.60V 之间，随着电位的升高， CO_L 半峰宽略变窄 ($15.7 \rightarrow 12.3 \text{ cm}^{-1}$)，谱峰高度相应增加，但谱峰积分强度无明显变化，表明 CO 是稳定吸附的。另外没有观察到 CO_B 吸收峰。 CO_L 红外峰位 (ν_{COL}) 与电位成线性关系 (图 5-7B)，拟合方程为：

$$\nu_{\text{COL}} = 2080.0 + 24.0E \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad 5-(2)$$

Stark 系数为 $24.0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ，小于文献中的典型值 $\sim 30 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ，这是电化学诱导生长的纳米 Pt 薄膜的一个特点^[11]。

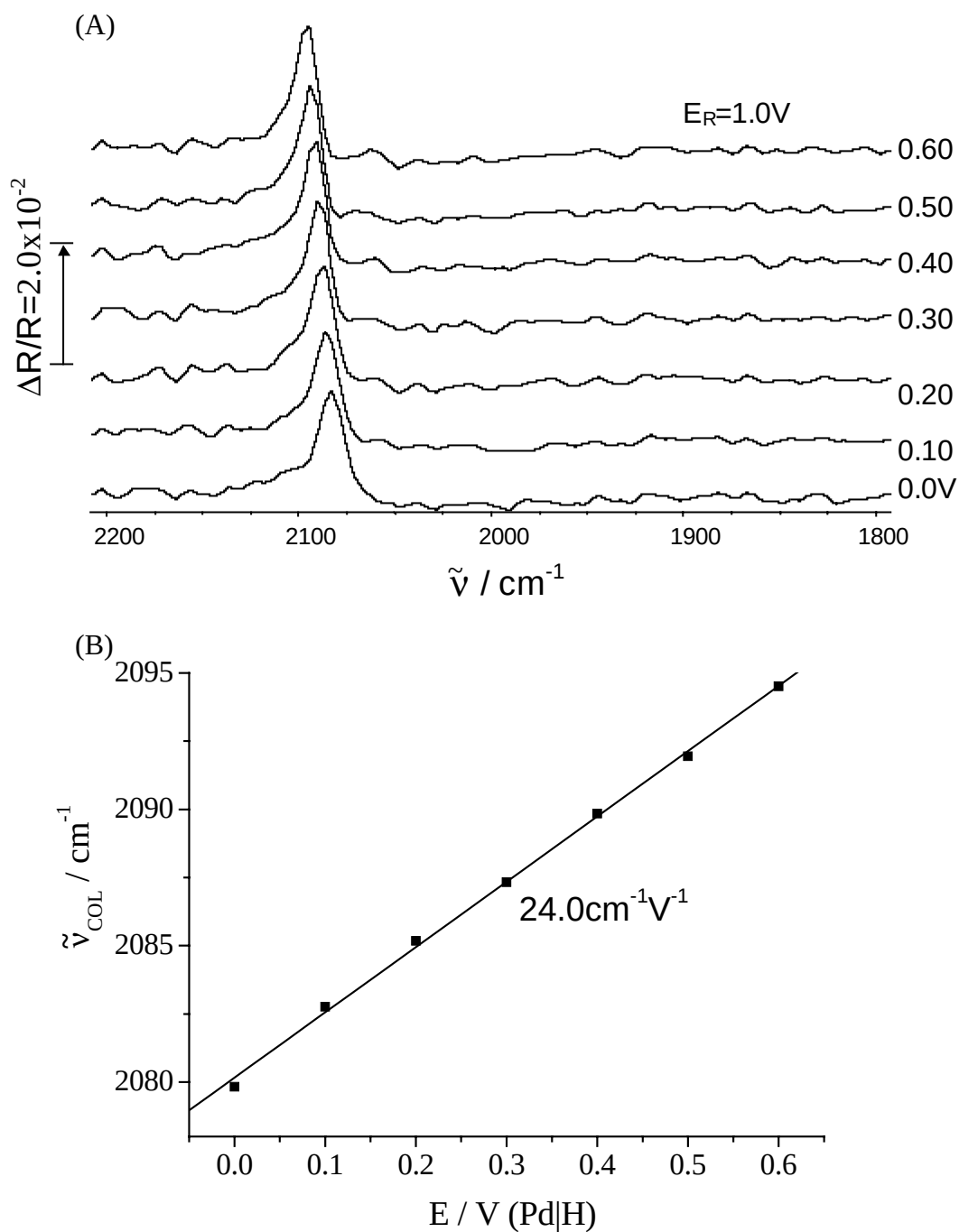


Fig.5-7 MSFTIRS of CO adsorbed nm-MEPt(tw) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 100scans, 8 cm^{-1} , E_S was varied from 0 to 0.60V, $E_R = 1.0\text{V}$ (A). Variation of $\tilde{\nu}_{\text{COL}}$ with potential (B).

§ 5-2-3 CO 吸附电位的确定

Lu 等^[13]报道过在薄层气体扩散电解池中, 电位处于 0.085~0.535V (SCE) 之间, CO 在 Pt 电极上的吸附速度与电位无关, 纯粹由扩散控制。为了选择合适的吸附电位, 作了如下实验: 电极首先在 1.0V 极化, 采集红外参考光谱, 在此电位下表面不存在 CO_{ad} ; 然后依次阶跃到 -0.20~0.70V 之间的某一电位, 立即采集研究光谱。谱图分辨率为 16cm^{-1} , 100scans, 采谱时间为 36s, 溶液流量为 $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。所得的光谱如图 5-8A 所示, 由于采谱过程中 CO 一直在吸附, 因此结果光谱代表了这 36s 内 CO 的平均吸附量。在 -0.20~0.45V 电位区间, CO_L 峰高基本不变, 但随着电位负移, CO_L 谱峰变宽。 CO_L 谱峰的积分强度 (I_{COL}) 与吸附电位的关系图 5-8B 如示。-0.20~0.10V 之间, I_{COL} 随着电位的升高缓慢下降; 0.10~0.40V 之间, I_{COL} 基本保持稳定; 当电位高于 0.40V 后, I_{COL} 开始下降, 吸附速度降低可能与 CO 的氧化有关。但在图 5-7 中, 即使电位高达 0.60V, CO_L 还是稳定存在着。二者主要差别在于 CO 的覆盖度不同, 后者是 CO 是饱和吸附的, Pt 电极表面要在更高的电位才能形成氧化所必须的氧物种, 导致氧化电位升高; 而前者, 一开始电极表面并无 CO 吸附, 含氧物种很容易形成, 因此 CO 的起始氧化电位较低。从图 5-8 可知, 吸附的电位可在 -0.20~0.40V 之间选择, 为了减少双层充电和氢吸脱附的影响, 在后面的实验中, CO 吸附电位都采用 0.40V。

5-2-4 合适薄层厚度的确定

在薄层电解池中, 随着薄层厚度增加, 传质阻力减小, CO 吸附速度随之增加。但由于水对红外能量的强烈吸收, 红外反射光强度相应降低, 导致谱图的信噪比变差。因此在 SSTR-MFTIRS 实验中, 要适当地调节薄层厚度, 兼顾 CO 吸附速度和光谱信噪比。文献报道的精确控制薄层厚度的方法, 一般都是把电极固定在一个结构复杂的, 包含螺旋测微器的支撑上^[14]。由于红外显微镜样品台的空间限制, 无法使用螺旋测微器, 我们使用电极相对反射率来间接表征薄层厚度。测量方法如下: 首先把电极固定螺丝尽可能拧紧,

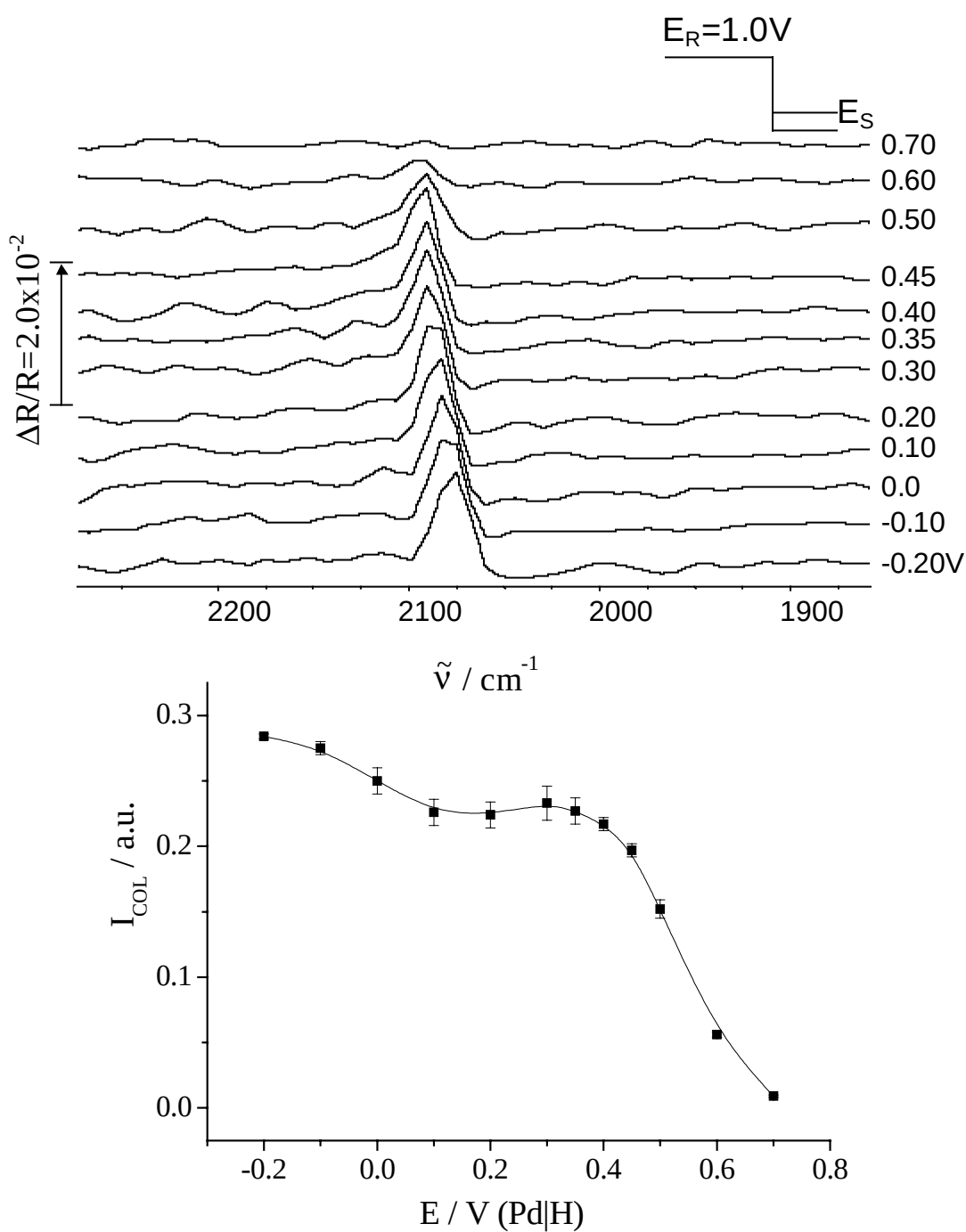


Fig.5-8 Variation of infrared spectra (A) and integrated intensity (B) of CO with adsorption potential on nm-MEPt(tw) in $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 solution saturated with CO. Potential was stepped from E_R (1.0V) to E_S as indicated, 100scans, 8cm^{-1} , flow rate was $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

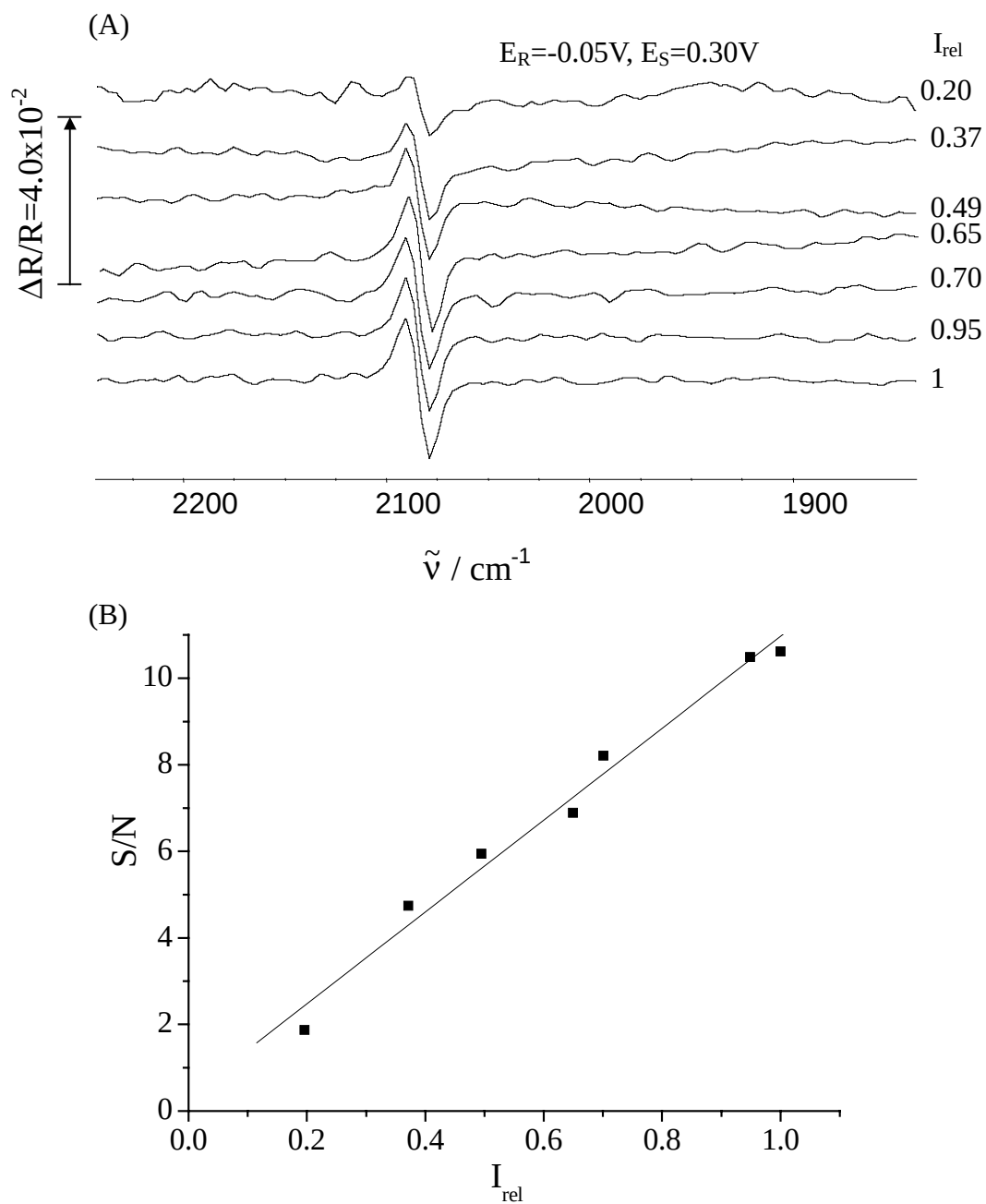


Fig.5-9 Dependence of infrared spectra (A) and signal-to-noise ratio of CO_L (B) on electrode relative reflectivity. $E_R = -0.050V$, $E_S = 0.30V$, 100scans, 8cm^{-1} , $I_{max} = 5.72$, $I_w = 1.84$.

使得电极紧贴窗片，测得电极最大反射强度 ($I_{\max}$ ，即干涉图中的峰—峰值)，然后再逐渐旋松螺丝，薄层变厚，红外反射光强度 (I_i) 相应降低，相对反射率 I_{rel} 定义为：

$$I_{rel} = \frac{I_i - I_w}{I_{\max} - I_w} \quad 5-(3)$$

I_w 为 ZnSe 红外窗片的反射强度。显然 I_{rel} 随着薄层的厚度增加单调递减。

图 5-9A 是 nm-MEPt(tw) 电极表面上 CO_{ad} 在不同薄层厚度下的红外光谱，表征薄层厚度相应的 I_{rel} 已标在图上。研究、参考电位全部设为 0.30V 和 -0.050V，二者都处于 CO 稳定吸附电位区间，按差谱定义得到一个双极谱峰。随着 I_{rel} 的降低，位于 2085cm^{-1} 附近的 CO_L 双极峰强度逐渐减少，同时谱图噪音相应增加，基线扭曲，尤其是 I_{rel} 低于 0.65 时。 CO_L 谱峰信噪比与 I_{rel} 的关系如图 5-9B 所示，二者基本上成线性关系。实验中同时发现只有当 I_{rel} 低于 0.75 时，才能在较短的时间内 ($<10\text{s}$)，使得电极表面重新饱和吸附 CO。因此在 CO 氧化的 SSTR-MFTIRS 研究中，权衡光谱信噪比和电极表面 CO_{ad} 更新速度，要调节薄层厚度，使得 I_{rel} 在 0.5~0.75 之间比较合适。

5-2-5 CO 吸附时间的确定

由于步进扫描中，机械伺服与时间分辨测量的时间之和不超过 300ms，绝大部分的时间都用于 CO 重新吸附。因此有必要先测量 CO 的吸附速度，然后在步进扫描实验参数中设置合理的吸附时间，缩短单次测量时间，尽可能多采集平均光谱来提高信噪比。

我们使用快速扫描时间分辨红外光谱（见第七章）实时监测 CO 的吸附过程。测量方法如下：1) 调节 nm-MEPt(tw) 位置使得相对反射率 I_{rel} 为 0.52

($I_{\max}=6.28$, $I_w=1.84$)，溶液流量为 $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ；2) 电极在 1.0V（参考电位）极化，采集参考光谱（100scans）；3) 然后阶跃到 0.40V，采集一系列随时间

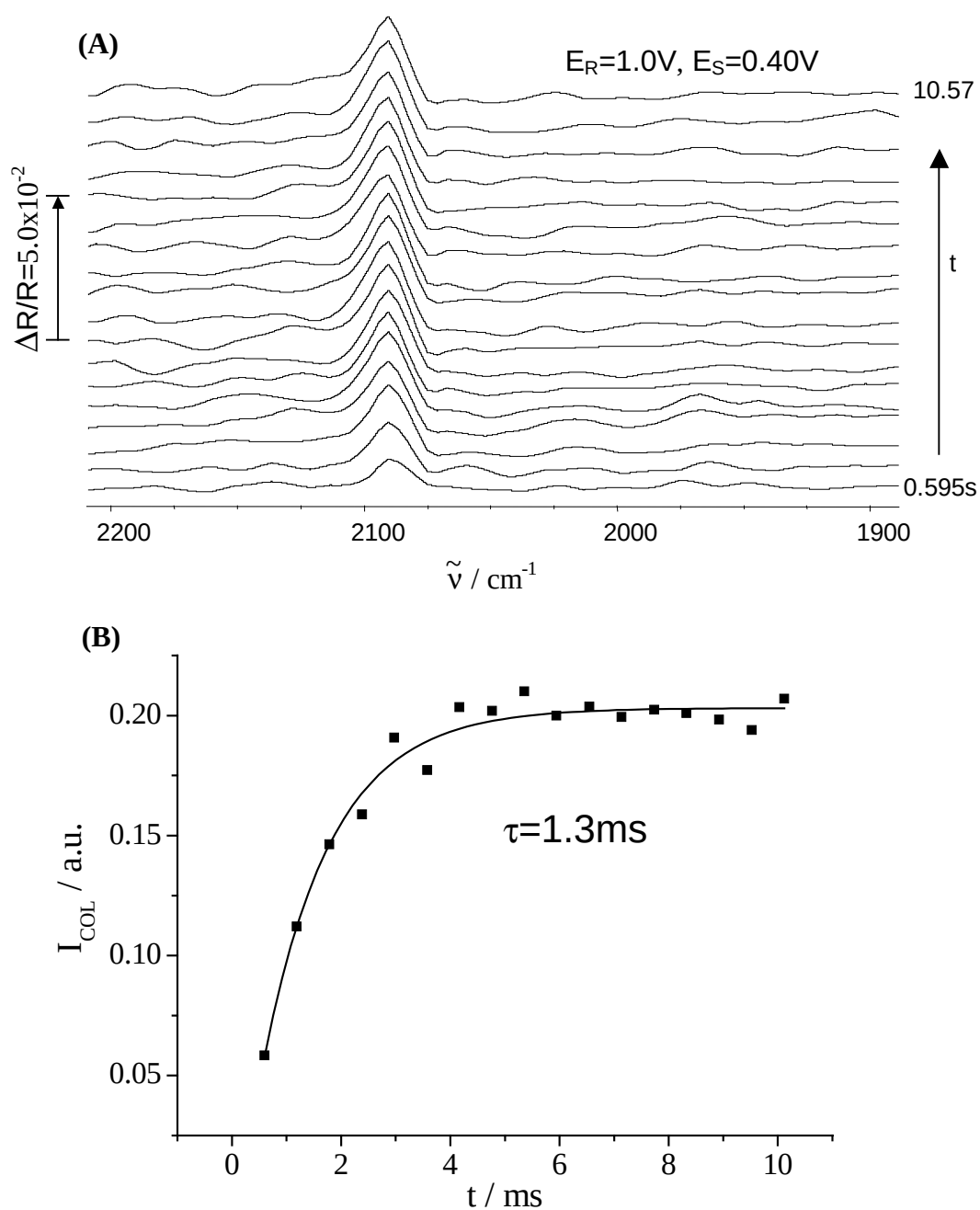


Fig.5-10 Time dependence of infrared spectra (A) and integrated intensity of CO_L (B) after potential was stepped from 1.0V to 0.40V in $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 solution saturated with CO. 100scans, 8cm^{-1} , time resolution was 0.595s, flow rate was $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

变化的研究光谱，每张谱图叠加 10scans，时间分辨率为 0.595s。为了提高信噪比，快速扫描时间分辨光谱重复测量 10 次（步骤 2, 3），叠加平均。所得的时间分辨光谱如图 5-10A 所示。图中位于 2090cm^{-1} 的 CO_L 峰强度随着时间逐渐增加并趋于一个稳定值。谱峰积分强度 (I_{COL}) 与时间的关系如图 5-10B 所示，使用一阶指数衰减曲线（实线）拟和，得到时间常数 τ 为 1.3s。需要注意的是 τ 主要受传质速度影响，不代表 CO 的本征吸附速度。显然当 $t > 4\text{s}$ (3τ) 时，电极表面 CO 基本吸附饱和。从 5-(1) 的估算结果可知，当前体系的传质速度是相当快的。

§ 5-2-6 CO 吸附的重现性

每次步进扫描中所进行反应的重现性是 SSTR-MFTIRS 测量的关键。重现性差，轻则降低信噪比，重则失去时间分辨的意义。对于确定的电极表面和氧化电位， CO_{ad} 氧化过程还对 CO 覆盖度非常敏感。在高覆盖度下，氧化经历一个“成核—成长”过程[15, 16]：吸附在一些活性位置的 CO 首先发生氧化，产生空的表面位。 H_2O , OH 在这些空位上部分放电生成含氧物种 (OH_{ad})，即成核过程，它导致邻近的 CO 快速氧化（成长过程）。成核—成长机理的特点是 CO 的表面扩散速度很慢，氧化仅在 CO 和 OH_{ad} 的交界区域发生， $j \sim t$ 曲线一般表现为峰形，其形状对覆盖度很敏感：覆盖度减小时，表面空位多，成核过程进行得很快，氧化电流峰提前出现，甚至消失。因此我们可以通过测量 CO 氧化的 $j \sim t$ 曲线的重现性，检验它是否满足 SSTR-MFTIRS 对反应可重复性的要求。

具体实验步骤如下：1) 与红外测量相似，nm-MEPt(tw) 电极先紧压红外窗片，再适当旋松调节薄层溶液厚度；2) 电极首先在 1.0V 极化，停留 1s，使得表面吸附物种完全氧化，得到一个干净的表面；3) 然后阶跃到 0.40V 并停留 12s，使得电极表面重新吸附 CO；4) 最后再阶跃到 1.0V 氧化吸附态 CO，同时记录 $j \sim t$ 曲线。步骤 2~4 重复进行 1500 次，总共测量时间约 6 小时，溶液流量为 $20\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。图 5-11 分别是第 1、500、1000、1500 次阶

跃的 $j \sim t$ 曲线，电位是在 30ms 时刻从 0.40 阶跃到 1.0V。电位阶跃后，氧化电流先快速增加，达到一个峰值后，再缓慢地衰减至一个稳定值。由于测量时，CO 的饱和溶液一直在流动，此稳定值对应于溶液相 CO 氧化的稳态电流。四条曲线的电流峰值分别为：73、74、76、75 μ A，从图上可看出它们具有很好的重现性。

为了定量描述氧化过程的重现性，我们对 $j \sim t$ 曲线中的 CO_{ad} 氧化电流部分 ($t > 30\text{ms}$) 进行相关分析。为了减少计算量， $j \sim t$ 曲线每间隔 10 条取一条，共挑选出 150 条进行数据处理。在这 150 条曲线中，任选一条 (j_m)，求它和其余各条曲线的相关系数 $R_{m,n}$ ：

$$R_{m,n} = \frac{\sum (i_{m,t_k} - \bar{i}_m)(i_{n,t_k} - \bar{i}_n)}{\sqrt{\sum (i_{m,t_k} - \bar{i}_m)^2 \sum (i_{n,t_k} - \bar{i}_n)^2}} \quad 5-(4)$$

相关系数的绝对值越接近“1”，表明曲线越相似。剔除一半的冗余结果 ($R_{m,n} = R_{n,m}$) 后，对 $R_{m,n}$ 的分布进行统计分析。所得的相关系数的统计分布图如图 5-12B 所示，表现为一个拖尾的高斯峰，最可几数据的相关系数 (R_{max}) 为 0.9989， $\sigma = 1.6 \times 10^{-4}$ 。图 5-12A 是相关系数分布的积分图，相关系数小于 0.998 的数据仅占 4.3% 的几率，大于 0.9987 ($R_{\text{max}} - \sigma$) 的数据占 72.7%。

以上结果表明在流动池中，nm-MEPt(tw) 电极上 CO_{ad} 的更新具有良好的重现性，满足 SSTR-MFTIRS 的对反应可重复性的要求。

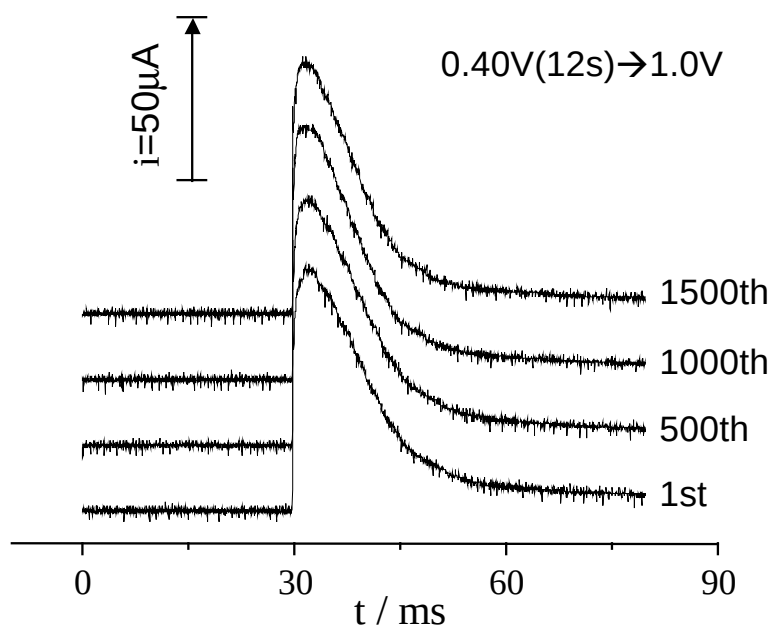


Fig.5-11 Repeatability of $j \sim t$ transient of CO oxidation after holding nm-MEPt(tw) at 0.40V for 12s in $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 solution saturated with CO. Potential was stepped from 0.40V to 1.0V at 30ms and flow rate was $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

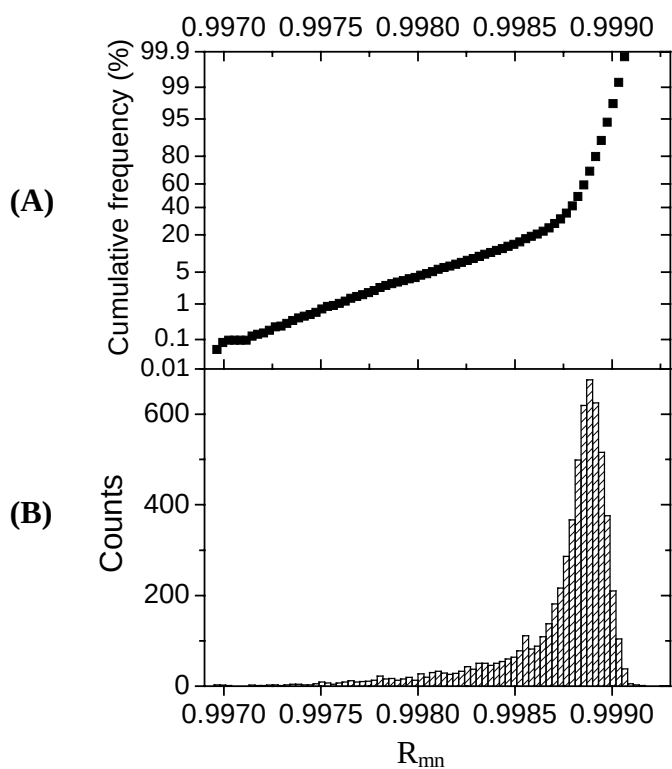


Fig.5-12 Correlation analysis of 150 $j \sim t$ curves of CO oxidation

§ 5-3 CO 氧化动力学的 SSTR-MFTIRS 的研究

§ 5-3-1 SSTR-MFTIRS 光谱

图 5-13A 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, CO_{ad} 在 nm-MEPt(tw) 电极上氧化的 SSTR-MFTIRS 光谱; 图 5-13B 是几条典型的光谱, 为了便于对比, 同时显示了静态光谱。原始实验参数如下:

Table 5-1 Experimental parameters:

Spectral Resolution / cm^{-1}	16	Trigger interval / s	6.20
Setting time / ms	25	Number of samples	1000
Static avg. time / ms	1	Number of Scans	10
Post-trigger delay / μs	125	E_1 / V	0.40
Initial dwell / μs	50	E_2 / V	1.0
Points averaged	5	Flow rate / $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	20
Linear time interval	$\sqrt{\quad}$	I_{rel}	0.52

每次步进, 电极首先在 0.40V 停留约 6s, 根据图 5-10 可知, 6s 的吸附时间足以使得 CO 在 nm-MEPt(tw) 上形成饱和吸附, 然后电位阶跃到 1.0V 氧化 CO_{ad} , 并从 0ms 到 50ms 以 $50\mu\text{s}$ 的时间间隔采谱 1000 条时间分辨光谱。一个 scan 需要往复阶跃 640 次, 共采集 10 个 scans, 约需 11 小时。为了加快传质速度, CO 饱和的 H_2SO_4 溶液以 $20\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量连续通过电解池, 溶液总体积约 2 升, 循环使用。由于光谱的信噪比很低, 图 5-13 是相邻的 5 条光谱取平均值后的结果, 时间分辨率相应降为 0.25ms。由于静态光谱 (0.40V) 包含 CO 信息, 若把它作为参考光谱, 结果光谱表现为双极峰特征, 不利于谱图分析。从后面结果可知, 在 40ms 以后的光谱中, 观察不到 CO_{ad} 的红外吸收, 因此选用时间分辨光谱中 45~50ms 区间的单光束光谱的平均值 $\bar{R}_{(1.0\text{V}, 40\sim 50\text{ms})}$ 为参考光谱。与步进扫描测量结束后另外采集的 CO 氧化光谱相比, 选择 $\bar{R}_{(1.0\text{V}, 40\sim 50\text{ms})}$ 作为参考光谱的一个好处是它与研究光谱更

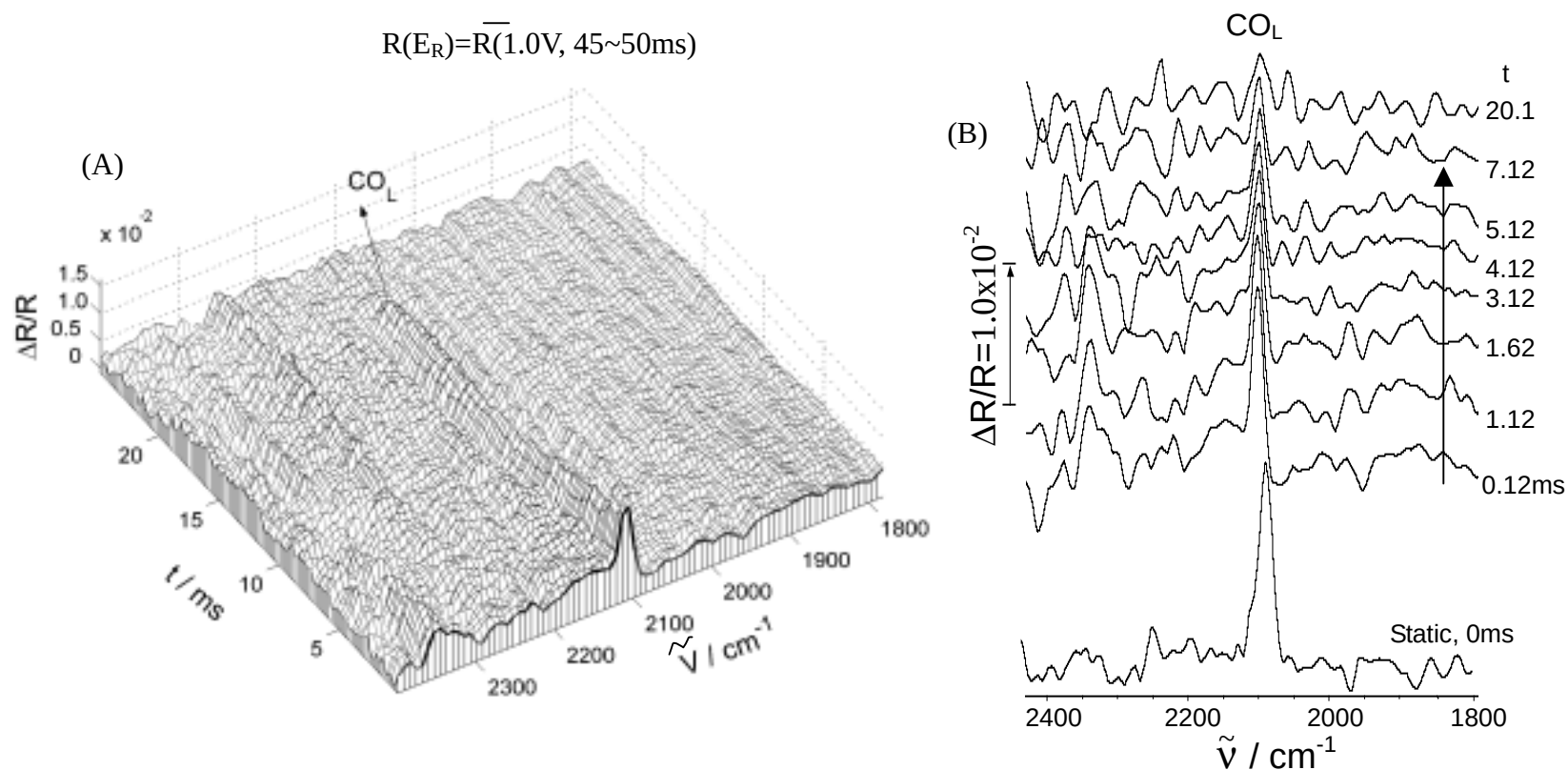


Fig.5-13 SSTR-MFTIR spectra of CO_{ad} oxidation on nm-MEPt(tw) in $0.1mol \cdot l^{-1} H_2SO_4$. 10scans, $16cm^{-1}$, time resolution is $0.25ms$, flow rate was $20ml \cdot min^{-1}$, potential is stepped from $0.40V$ to $1.0V$, reference spectrum is the mean spectrum of time-resolved singlebeam in the range of 45 to $50ms$ at $1.0V$. A: 3D plot: B: several typical spectra.

加匹配, 结果光谱背景扭曲程度小。

由于光谱信噪比较差, 图 5-13 中只能观察到位于 2100cm^{-1} 附近, 强度逐渐降低的单极峰, 它归属于 CO_L 的红外吸收。当 $t > 20\text{ms}$, CO_L 基本消失。显然该过程对应于 CO_L 的氧化过程。另外由于薄层溶液更新很快, CO 的氧化产物 CO_2 很快被带出薄层, 不会产生积累, 因此图 5-13 中观察不到明显的 CO_2 红外吸收。

§ 5-3-2 CO_L 氧化的动力学研究

氧化过程中, CO_L 的峰位随时间的变化如图 5-14 所示。由于薄层溶液较厚, 溶液电阻小, 从第三章的结果可推知 nm-MEPt(tw) 的电位响应速度是很快的 ($\tau < 100\mu\text{s}$)。图 5-14 中 $t=0$ 的数据对应于静态光谱 (0.40V) , 它的峰位为 2090cm^{-1} 。电位从 0.40V 阶跃到 1.0V 后的第一条时间分辨光谱 ($t=0.12\text{ms}$) , $\tilde{\nu}_{\text{COL}}$ 就突然上升到 2102.8cm^{-1} 。根据 5-(2) 式计算可得到 1.0V 时 CO_L 的稳态峰位为 2104cm^{-1} 。二者非常接近, 这也说明 $t=0.12\text{ms}$ 时, 双层电容充电基

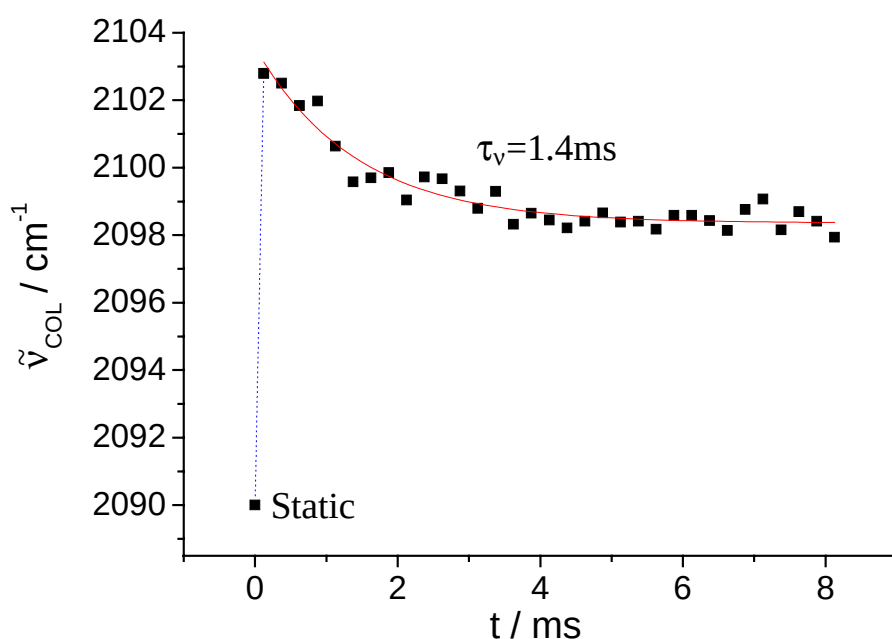


Fig. 5-14 Variation of $\tilde{\nu}_{\text{COL}}$ against time during CO oxidation. Data obtained from Fig. 5-13.

本结束，界面电场已经建立起来。虽然在稳态实验中，吸附在 nm-MEPt(tw) 上的 CO 在 1.0V 会被完全氧化。但 CO 氧化需要一个成核过程，当电位刚升到 1.0V 时，成核中心比较少，CO 氧化很慢，此时 CO 峰位与电位的 Stark 效应关系式仍然成立。随着氧化过程的进行， ν_{COL} 逐渐往低波数移动，3ms 后趋于一个稳定值 2098cm^{-1} 。 $\nu_{\text{COL}} \sim t$ 的关系使用一阶指数衰减曲线拟合数据，拟合曲线（实线）能够较好地通过实验点，方程如下：

$$\nu_{\text{COL}} = 2098.6 + 5.2e^{-\frac{t}{1.4\text{ms}}} \text{cm}^{-1} \quad 5-(5)$$

在氧化过程中 ν_{COL} 共降低了 5.2cm^{-1} ，时间常数 τ_v 为 1.4ms。外推至 $t=0$ ，可得 1.0V 的 ν_{COL} 为 $2103.8 \pm 0.4\text{cm}^{-1}$ ，更接近 5-(2) 式的预测值 (2104cm^{-1})。

CO_L 的积分强度 I_{COL} 随时间的变化如图 5-15 所示，随着时间增加， I_{COL} 持续下降。由于 I_{COL} 测量误差较大，无法使用成核—成长的动力学方程进行模拟。粗略使用一阶指数衰减曲线拟合（实线），得到如下拟合方程：

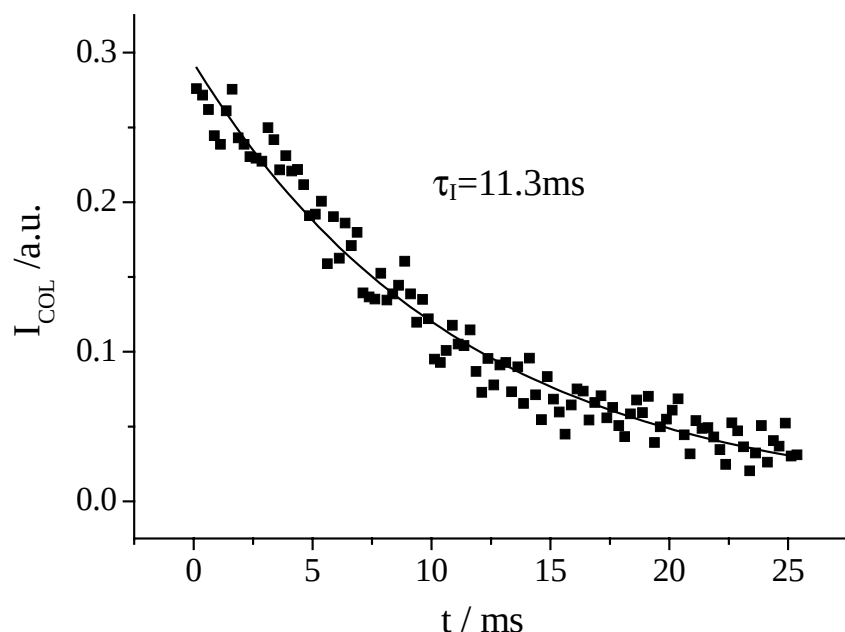


Fig. 5-15 Variation of integrated intensity of CO_L band against time during CO oxidation. Data obtained from Fig. 5-13.

$$I_{COL} = 0.294e^{-\frac{t}{11.3 \pm 0.8 \text{ms}}} \text{cm}^{-1} \quad 5-(6)$$

时间常数 τ_1 为11.3ms（反应的半衰期 $\tau_{1/2}$ 为7.83ms），约为 τ_v 的8倍。显然在氧化初期，CO峰位红移；氧化后期，峰位保持不变。

图 5-16A 是 SSTR-MFTIRS 测量结束后电极的 $j \sim t$ 响应，电位从 0.40V 阶跃到 1.0V，使用§ 3-4-4-5 节所述的测量方法，时基为 10 μ s，对数时间间隔。图 5-16B 是 0~1ms 的放大图，图 5-16C 是 0.24~10.6ms 的放大图。

从图 5-16A 可看出 CO_{ad} 的氧化的经历了“成核”和“成长”过程。但氧化的速度要慢于红外观测的结果，约到 40ms 才结束。40ms 以后的稳态电流是溶液相 CO 氧化造成的，因为测量过程中，一直维持 20ml·min⁻¹ 的 CO 饱和溶液流量。氧化电流与红外的差异可能有三个原因：1) 由于电极尖端包封的玻璃膜很薄，在研磨电极以及压薄层溶液时，玻璃膜可能会有些破损，引起溶液内渗，这些非端面部位吸附的 CO 红外无法检测，并且由于传质阻力，氧化过程进行得很慢；(2) 红外检测灵敏度较低，因为谱图只叠加平均 10 个 scans，信噪比较差，无法准确观察氧化后期 CO 的变化情况；(3) $j \sim t$ 曲线包含溶液相 CO 氧化信息。

从图 5-16B 可知，0~0.20ms 主要是双层电容充电过程，该过程比峰位变化得到的时间（~0.12ms）稍慢一些，这可能是经过 11 小时的连续测量，体系的响应速度有所降低，但不会对几十 ms 的 CO 氧化动力学分析造成影响。

从图 5-16C 可知 0.24~2.5ms 主要是 CO 氧化的成核过程，氧化电流随着时间逐渐增加并达到峰值。对比图 5-16C 和图 5-14，一个有趣的现象成核过程中的与 CO 峰位变化有一定的相关性：当 $0 < t < 3\text{ms}$ ，随着氧化过程的进行， ν_{COL} 从 2103 cm⁻¹ 红移至 2099 cm⁻¹；当 $t > 3\text{ms}$ 后， ν_{COL} 基本保持不变。

饱和吸附态 CO 的氧化过程可分为“成核”和“成长”阶段。在“成核”阶段（ $t < 3\text{ms}$ ），主要是一些特殊活性位的 CO 首先被氧化，随后在这些表面

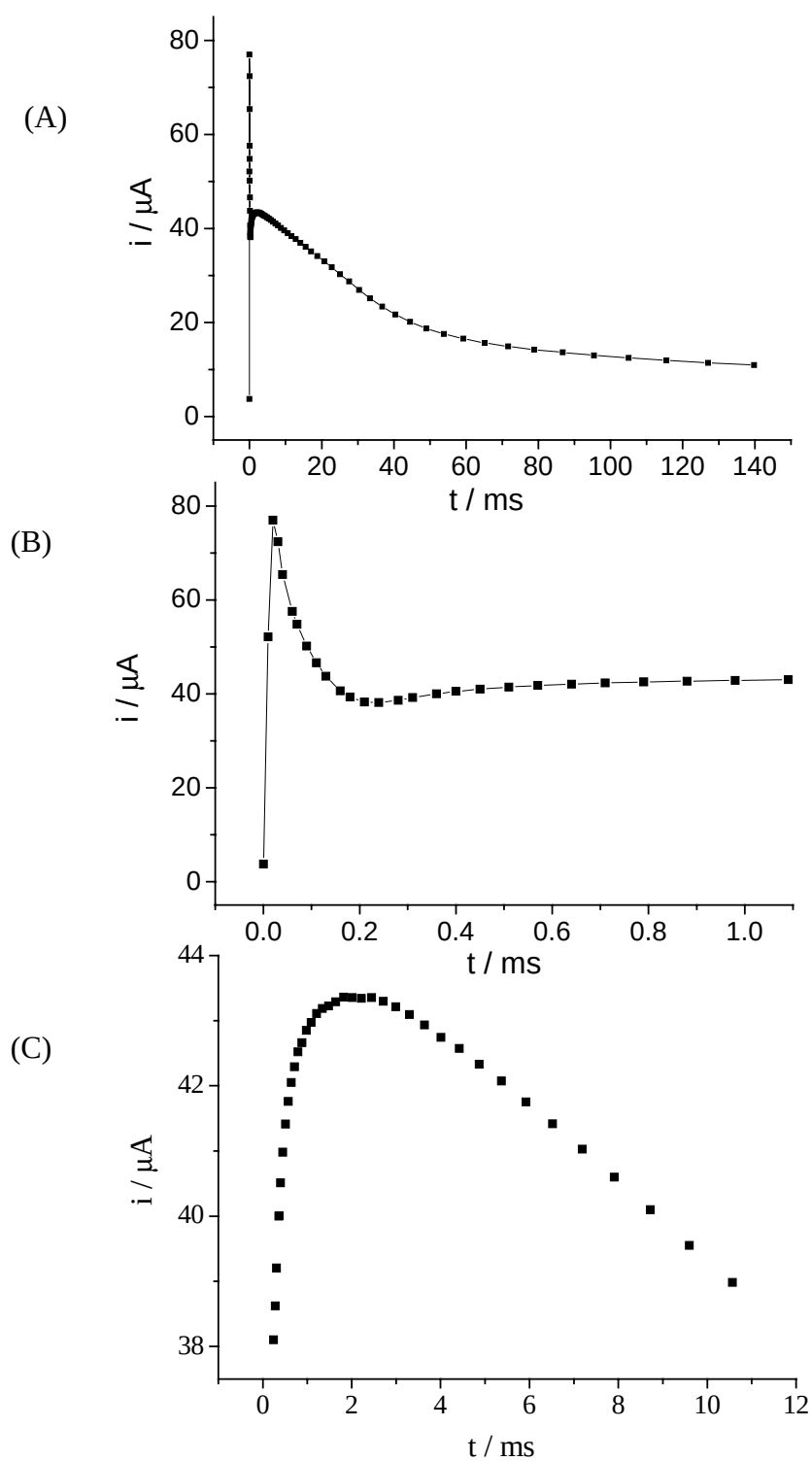


Fig. 5-16 $j \sim t$ transient of CO oxidized on nm-MEPt(tw) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Potential was stepped from 0.40V to 1.0V. A: 0~140ms; B: 0~1.1ms; C: 0.24~10.6ms.

空位中生成含氧物种。根据成核阶段氧化电流与红外峰位变化几乎同步的关系，可以判断优先氧化的是一些吸附强度弱，红外吸收处于高波数的 CO，氧化的结果导致表面剩余 CO 的红外峰位逐渐红移。在图 5-16C 中，氧化电流处于峰值时的时间为 2.0ms，根据 5-(6)式，可得到此时被氧化的 CO 约占总数的 16%。因此“成核”阶段只牵涉少量 CO 氧化，覆盖度变化不大，CO 之间的偶极—偶极相互作用变化也较小，主要是化学作用影响 CO 峰位（如表面位不均匀等）。

在“成长”阶段，含氧物种引起相邻位的 CO 氧化，这些位置再吸附含氧物种，导致氧化区域不断扩大，形成 CO 岛，最后这些岛又逐渐消失。由于在氧化过程中，CO 形成岛状分布，局部分布密度没有发生变化，相应地偶极—偶极相互作用也维持不变，因此 CO 峰位保持恒定。

除了成核—成长机理，CO 的氧化还可能经历 Langmuir-Hinshelwood 机理^[6, 17]，它的出发点是 CO 在表面快速迁移，并在氧化过程中保持均匀分布。若经历这个机理，CO 局部分布密度逐渐降低，偶极—偶极相互作用力减小，在氧化过程中 ν_{CO} 应该持续红移，这显然与当前实验现象不符合。因此 CO 在高过电位下氧化，由于反应速度很快，持续时间很短，CO 来不及进行表面迁移，反应更倾向于成核—成长机理。

本章小节

1. 设计了具有快速的传质能力和电位响应速度的微电极和与之配套的显微红外流动电解池，首次成功地将原位步进扫描时间分辨 FTIR 反射光谱用于不可逆电化学反应过程研究。适用范围是不可逆电化学反应不会对电极表面性质造成不可逆转的影响，如成膜、溶解、钝化等。
2. nm-MEPt(tw)上吸附态 CO 的在高过电位下的氧化经历成核—成长机理。成核过程(0~2.5ms)首先氧化吸附弱，红外谱峰处于高波数的 CO，导致剩余 CO 的峰位逐渐红移 ($2102\text{cm}^{-1} \rightarrow 2098\text{cm}^{-1}$)；在成长阶段，CO 逐渐形成岛状分布，最后完全氧化消失。由于 CO 局部分布密度几乎不变，

偶极作用力变化很小, CO 峰位 (2098 cm^{-1}) 维持不变。

3. 在 CO 完全氧化电位的初期, 氧化过程受到成核阻滞, CO 峰位与电位的 Stark 效应关系式仍然成立。

参考文献

- [1] S. B. R. Rammelsberg, H. Chorongiewski, K. Gerwert, Set-up for time-resolved step-scan FTIR spectroscopy of noncyclic reactions [J], *Vib. Spectrosc.*, 1999, 19:143-149. [J]. *Vib. Spectrosc.*, **19**(1): 143-149.
- [2] S. J. H. S.G. Sun, S.P. Chen, G.Q. Lu, H.P. Dai, X.Y. Xiao, In situ scanning FTIR microscopy and imaging of Pt electrode surface towards CO adsorption [J], *Science in China B*, 1999, 42(3): 261-267 [J].
- [3] F. S. C. Rodig, Monitoring fast reactions of slow cycling systems with time-resolved FTIR spectroscopy [J], *Vib. Spectrosc.*, 1999, 19:271-276. [J]. *Vib. Spectrosc.*, 1999, **19**(2): 271-276.
- [4] S. G. Sun, Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules of small organic molecules with in-situ infrared spectroscopy [M], Chapter 6 in *Electrocatalysis*, Vol.4 of *Frontiers in Electrochemistry*, Lipkowski J., Ross P N. (Eds), Wiley-VCH, Inc., New York, 1998, 243-290. [J].
- [5] P. A. C. W.F. Lin, A. Hamnett, In Situ FTIR Studies of the Effect of Temperature on the Adsorption and Electrooxidation of CO at the Ru(0001) Electrode Surface [J], *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(50):12002-12011 [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(50): 12002-12011.
- [6] M. T. M. K. N. P. Lebedeva, J. M. Feliu, R. A. van Santen, Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111) [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2002. 524: 242-251 [J].
- [7] Y. M. B. Pozniak, D. A. Scherson, The electrochemical oxidation of carbon monoxide adsorbed on Pt(111) in aqueous electrolytes as monitored by in situ potential step-second harmonic generation [J]. *Faraday Discuss.*, 2002. 121: 313-322. [J].
- [8] A. B. R. J. Nichols, SNIFTIRS with a flow cell: the identification of the reaction intermediates in methanol oxidation at Pt anodes [J], *Electrochimica. Acta*, 1988, 33:1691-1694. [J].
- [9] M. J. W. J. D. Roth, The electrooxidation of carbon monoxide on platinum as examined by surface infrared spectroscopy under forced hydrodynamic conditions [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 307:119-137. [J].
- [10] B. Y. J.O'M. Bockris, A thin-layer flow cell for in-situ infrared reflection-absorption spectroscopic measurements of the electrode/electrolyte interphase [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 252:209-214. [J].
- [11] 贡辉, 厦门大学博士学位论文[D], 2003. [J].
- [12] S. G. S. H. Gong, J.T. Li, Y.J. Chen, S.P. Chen, Surface combinatorial studies of IR properties

- of nanostructured Ru film electrodes using CO as probe molecule [J], *Electrochimica Acta*, 2003, 48:2933-2942. [J].
- [13] A. B. J.T. Lu, In-situ IR spectroscopy with a gas diffusion cell CO adsorption and oxidation on Pt [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 270:225-235. [J].
- [14] M. G. B. V. Bellec, E. Levillain, F.X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle, In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: study of the reduction of TCNQ [J], *Electrochem. Commun.* 2001, 3:485-488. [J].
- [15] M. T. M. K. N. P. Lebedeva, J. M. Feliu, R.A. van Santen, Role of crystalline defects in electrocatalysis: Mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106:12938-12947. [J].
- [16] E. H. M. Bergelin, J.M. Feliu, M. Wasberg, Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients [J], *J. Electroanal. chem.*, 1999, 467:74-84 [J].
- [17] E. H. M. Bergelin, J. M. Feliu, M. Wasberg, Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999. 467(1-2): 74-84 [J].

第六章 SCN⁻吸附取向转化动力学的 SSTR-MFTIRS 研究

SCN⁻等拟卤数离子在金属电极表面形成强吸附,可作为探针分子,根据吸附特征,研究固|液界面的双电层结构以及电极表面、吸附物种、电解质和溶剂分子之间的相互作用^[1]。SCN⁻离子最显著的特点是 S、N 原子的负电荷密度相差不多,当与金属离子形成配合物时,既可以形成 N 端配位,也可以形成 S 端配位^[2];与此相似,当 SCN⁻在金属电极表面吸附时,同样存在着 N 端吸附和 S 端吸附,形成多种吸附结构(如 M-SCN、M-NCS、M-SCN-M'等),并且某些吸附结构在一定条件下能够可逆转化^[3-7]。比如在低电位下,SCN⁻在电极表面倾向于形成 N 端吸附;随着电位升高,逐渐转化为 S 端吸附^[5-7]。当前对 SCN⁻的电化学研究主要是稳态测量,如吸附结构与电极表面性质、电位、溶液组成^[4, 6-8]的关系,SCN⁻吸附取向转化的动力学则很少研究^[9, 10],尤其是电化学原位时间分辨红外光谱。

由于 SCN⁻吸附取向转化过程是可逆的,可以使用 SSTR-MFTIR 来研究。本章主要运用 SSTR-MFTIRS 技术,初步研究了 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaClO}_4 + 5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaSCN}$ 溶液中,纳米结构 Pt 微电极上的电位诱导 SCN⁻吸附取向转化动力学。

§ 6-1 循环伏安 (CV) 表征

本章采用的电极和处理方法与第四章相同,但方波处理的时间为 40min。根据文献^[6],当浓度超过 $1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 后,SCN⁻就能在 Pt 电极表面形成饱和单层吸附,拉曼光谱特征与浓度关系不大,我们采用 $5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaSCN 溶液。图 6-1A 是 nm-MEPt(sw)电极在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaClO}_4 + 5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaSCN}$ 溶液中电位循环扫描最初三周的 CV 曲线,起始电位为 0.15V (Pd|H),上、下限电位分别为 0.95V 和 -0.65V。在第一周的曲线中,随着电位负移,电流急剧增加,至 -0.55V 时溢出,显然该过程对应于 Pt 电极上的析氢反应。当电位正向扫描时,负扫过程生成的 H₂ 首先被氧化,随着电位正移,在 0.090V 左右可以观察到吸附态氢的脱附电流峰。第二周扫描, CV 曲线发生显著变化,氢的吸脱附和析氢反应被显著抑制,随后的扫描中 CV 很快达到稳定,表明

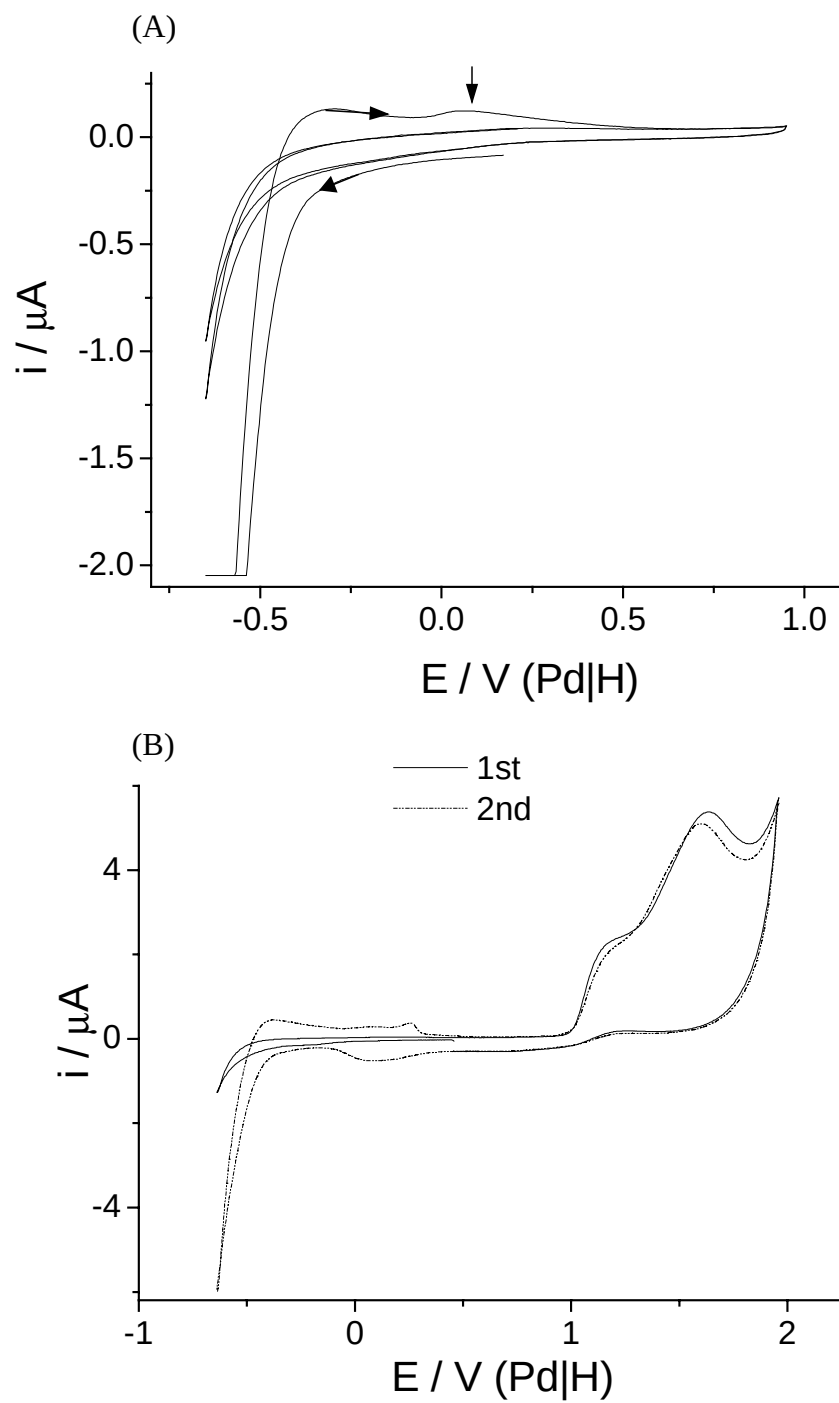


Fig.6-1. Cyclic voltammograms of nm-MEPT(sw) in $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaClO_4 + $5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaSCN solutions. Scan rate was 100mVs^{-1} .
(A): $-0.65\sim 0.95\text{V}$; (B) $-0.65\sim 1.95\text{V}$.

SCN⁻在 Pt 电极达到饱和吸附。图 6-1B 是上限电位为 1.95V 的 CV 曲线。实线是第一周扫描，电极预先饱和吸附 SCN⁻，在 -0.50~0.95V 区间，法拉第电流几乎可以忽略，表现为双层电容性质。氢、氧的吸脱附几乎完全被抑制，双层区宽达 1.50V，这是 SCN⁻在 Pt 电极饱和吸附的一个显著电化学特征^[7]。很宽的双层区有利于 SCN⁻作为探针分子，研究双电层结构，以及界面各物种之间的相互作用。当电位高于 0.97V 时，氧化电流迅速增加，并在 1.15V 和 1.64V 给出两个电流峰。由于溶液含有 SCN⁻离子，这些氧化峰应对应于吸附态和溶液相 SCN⁻的共同氧化峰。SCN⁻的氧化产物很复杂，它包含 (SCN)₂ 及其水解产物、SO₄²⁻、CN⁻、OCN⁻、CO₂、NO₂⁻以及一些聚合物^[11]。负向电位扫描过程中，在 0.10V 附近给出氢的吸附峰，同时析氢电流也显著增加，这说明第一周的高电位扫描时，已经导致部分 SCN⁻氧化脱附。第二周的高电位区间的氧化曲线与第一周很相似，只是电流略有减少，因此高电位的氧化峰主要对应于溶液相 SCN⁻的氧化。随后扫描的 CV 曲线与第二周很接近。

§ 6-2 SCN⁻吸附取向转化的 MSFTIRS 研究

0.1mol·l⁻¹ NaClO₄ + 5mmol·l⁻¹ NaSCN 溶液中，不同电位下的吸附在 nm-MEPt(sw)电极表面 SCN⁻的红外光谱如图 6-2 所示。研究电位从 -0.65V 开始以 0.10V 的间隔，正移至 0.45V，再反向逐步阶跃回 -0.65V。参考电位选择 1.85V (1.4V vs SCE)，根据文献^[6]的结果，此时吸附态的 SCN⁻几乎完全氧化，若选择更高的参考电位，会发生析氧反应，导致背景扭曲。图中位于 2090cm⁻¹附近的正向谱峰可归属于吸附态的 SCN⁻的 C—N 伸缩振动的红外吸收。从其谱峰方向可看出，该电极体系同样表现出异常红外效应。随着电位升高，SCN⁻的红外峰位逐渐蓝移，同时强度不断减小。但从 CV 曲线(图 6-1B)可知，即使在 0.45V 时，SCN⁻还是稳定吸附的，不会发生氧化。根据 SCN⁻配合物红外特征，N 端配位时的 C—N 伸缩振动的谱峰积分强度比 S 端配位时大 5~10 倍左右^[12, 13]，可以把 nm-MEPt(sw)电极上 SCN⁻谱峰强

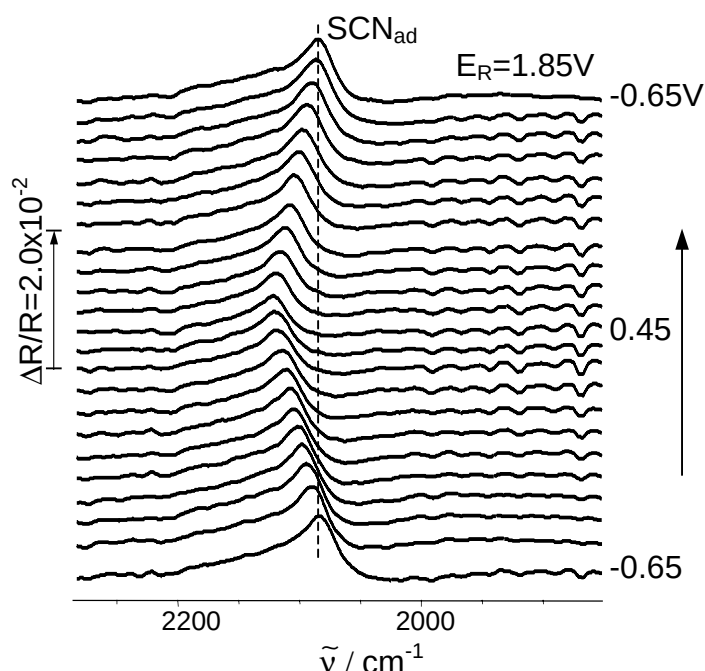


Fig.6-2 MSFTIRS of SCN⁻ adsorbed on nm-MEPt(sw). 8cm⁻¹, 400scans, potential was stepped from -0.65 to 0.45 with an interval of 0.10V, then back to -0.65V, E_R was 1.85V.

度的减小归因于随着电位的升高, N 端吸附的 SCN⁻ 逐渐转化为 S 端吸附。Bron^[5]等使用偏振调制红外光谱 (PM-FTIRS) 得到 Pt 电极上吸附态 SCN⁻ 的绝对电位红外光谱, 其光谱特征与图 6-2 很相似, 在 2000~2200 cm⁻¹ 区间也仅观察到峰位蓝移、强度逐渐减小的单个谱峰, 并把它指认为 SCN⁻ 从 N 端吸附向 S 端吸附转化。郑明森^[14]利用原位红外光谱, 研究了纳米薄膜 Ru 电极上吸附态 SCN⁻ 的取向转化, 也发现与图 6-2 相似的结果。另外从图 6-2 还可看出, 当电位反向移动时, SCN⁻ 的红外峰位、谱峰强度正好发生相反的变化, 即该过程是可逆的, 这也说明 SCN⁻ 并没有发生脱附, 而是发生一个取向变化的表面转化过程。

SCN⁻ 的红外峰位与电位的关系如图 6-3 所示。尽管发生 N 端向 S 端转化, 在 -0.65~0.45V 电位区间, 红外峰位仍与电位成线性关系, 正、反向扫描的 Stark 系数很一致, 分别为 36.5 和 36.0cm⁻¹V⁻¹。红外谱峰强度与电位的关系如图 6-4 所示, 也基本成线性关系。当电位从 -0.65 升高到 0.45V 时, 积分强

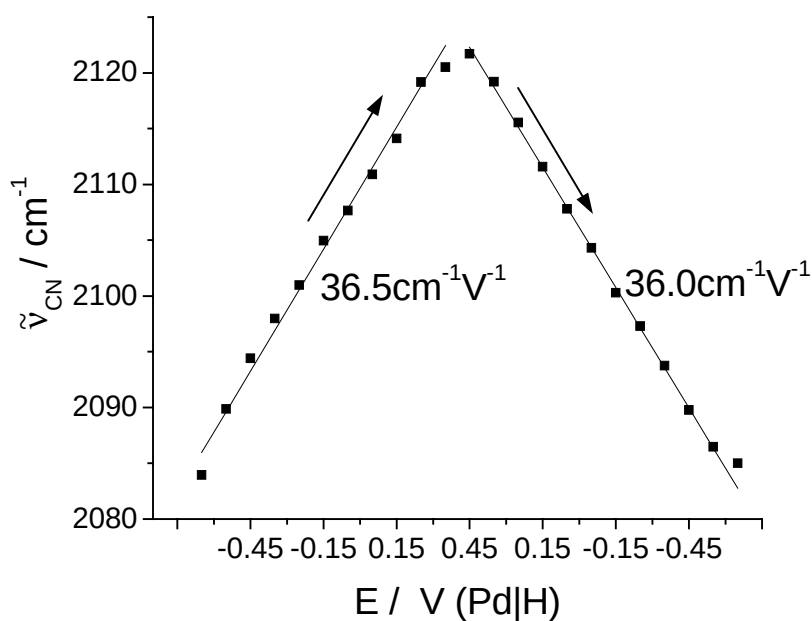


Fig.6-3 Variation of $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ with potential.
Data obtained from Fig.6-2.

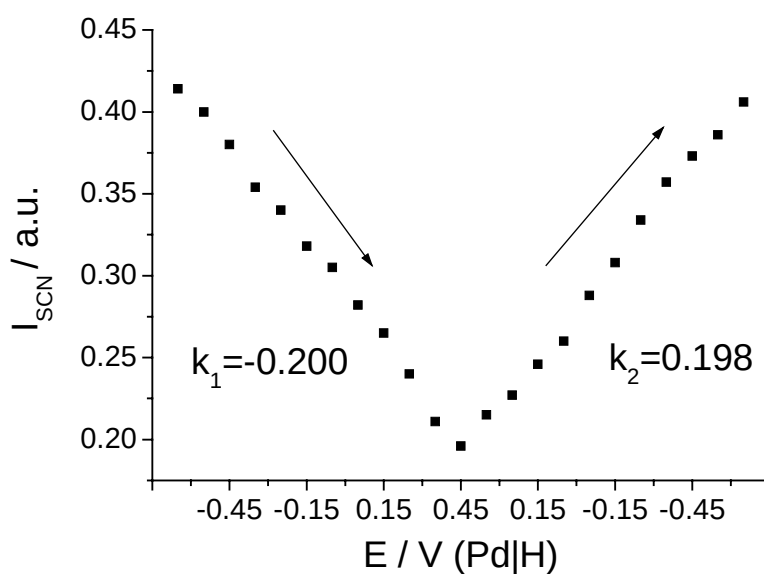


Fig.6-4 Dependence of IR integrated intensity of SCN^- on potential.
Data obtained from Fig.6-2.

度从0.414降低到0.196,下降了52%。这个数值与Ashley等^[7]使用SNIFTIRS的研究结果比较一致,他们发现Pt电极上N端吸附的谱峰强度约为S端吸

附的 2~3 倍。当电位反向扫描时, 强度几乎完全恢复。正反向扫描斜率的绝对值分别为 0.200 和 0.198。从峰位、峰强度随电位的变化情况可知, 在 -0.65~0.45V 区间, SCN⁻的 N 端向 S 端转化过程是可逆的。实验中还发现当电位高于 0.65V, 转化的可逆程度开始降低。

§6-3 SCN⁻吸附取向转化过程的 SSTR-MFTIRS 研究

§6-3-1 研究电位的确定

由于随着电位变化, SCN⁻的 N 端吸附与 S 端吸附之间的转化过程具有良好的可逆性, 其转化动力学可以方便地采用 SSTR-MFTIRS 来研究。为了增加转化程度, 研究电位和参考电位间隔要尽可能大。从稳定 CV 曲线 (图 6-1A) 来看, 当电位处于 -0.65V 时, 有少量析氢电流, 这在测量过程中会导致薄层溶液组成逐渐发生变化, 造成很大的谱图背景扭曲, 因此下限电位选择 -0.50V 比较合适。上限电位则要确保转化过程是完全可逆的, 根据 MSFTIRS 结果和 CV (图 6-1B), 可以选择 0.50V。与 CO 相比, SCN⁻的红外信号强度较弱, 不利于时间分辨光谱测量。为了克服这个缺点, 采集步进扫描时间分辨光谱时, 充分利用信号同步仪的多步阶跃功能 (§ 3-2 节), 如图 6-5 所示, 研究电位在 0.50 和 -0.50V 之间循环阶跃 10 次, 每个电位停留

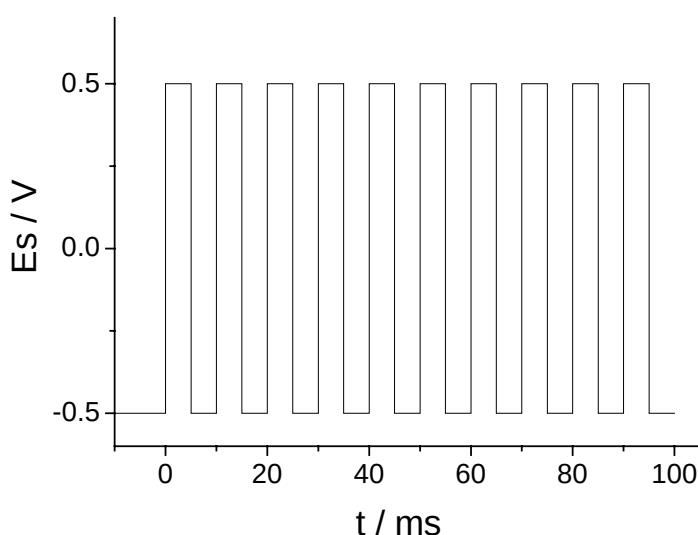


Fig.6-5 Time-dependent of sample potential during time-resolved sampling

5ms, 最后再把相同电位下的光谱叠加平均。它的优点是 1) 一次步进扫描实验, 等效于采集 10scans 的光谱, 信噪比提高约 3 倍; 2) 可以同时观察电位正向阶跃和负向阶跃时, SCN⁻吸附态转化的动态过程。但也有两个局限: 1) 光谱采集的时间间隔必须相同, 最终结果光谱数量(条数)显著减少, 不利于研究复杂过程; 2) 体系必须快速恢复。

§6-3-2 SSTR-MFTIRS 光谱

采用第三章所述的 SSTR-MFTIRS 光谱体系, 得到的 nm-MEPt(sw)电极上吸附态 SCN⁻电位诱导取向转化的 SSTR-MFTIRS 光谱如图 6-6A 所示。实验参数如下:

Table 6-1 Experimental parameters:

Spectral Resolution / cm^{-1}	8	Number of samples	1000
Setting time / ms	25	Number of Scans	130
Static avg. time / ms	1	E_1 / V	-0.50
Post-trigger delay / μs	50	E_2 / V	0.50
Initial dwell / μs	100	Flow rate / $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	0.2
Points averaged	10	Number of cycles	10
Linear time interval	$\sqrt{\quad}$	Holding time per step / ms	5
Trigger interval / s	0.25		

每次步进过程, 研究电位都按图 6-5 所示进行阶跃, 10ms 为一个周期 ($-0.5 \rightarrow 0.5\text{V} \rightarrow 0.50\text{V}$), 循环 10 次。在这 0~100ms 内, 光谱仪以 100 μs 的时间间隔采谱 1000 个时间分辨光谱点, 即每 100 个光谱点对应一个电位循环。1 个 scan 的光谱需要步进 1344 次, 总共采集 130scans。对于每一个 scan, 把 10 次循环的光谱叠加平均, 等效于常规模式采集 10 个 scans, 这样光谱的信噪比会提高 3 倍左右, 最后再把 130scans 相叠加(净结果等效于采集 1300scans)。参考光谱选用-0.50V 下采集的静态单光束光谱。在图 6-6A 中,

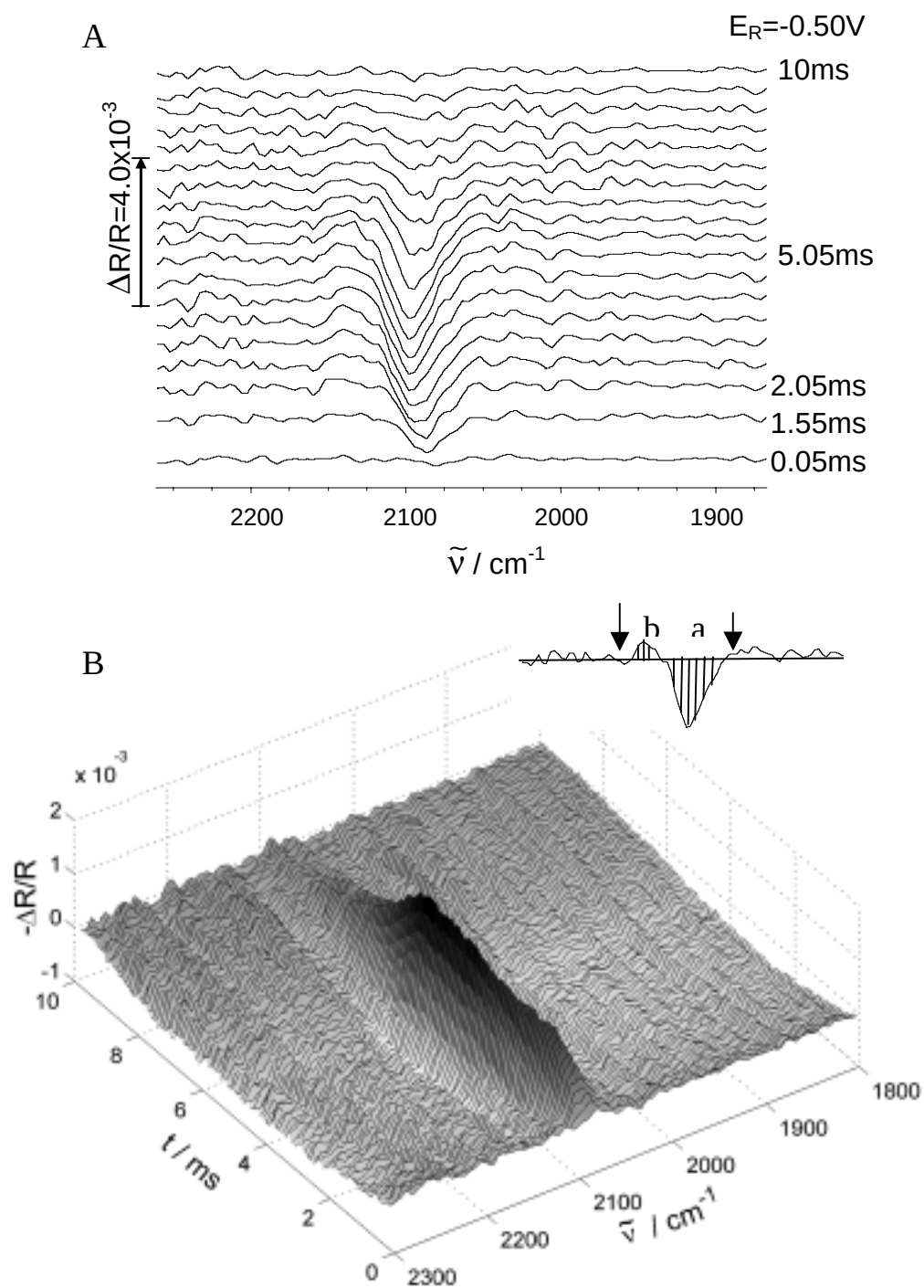


Fig.6-6 SSTR-MFTIR spectra of the orientation conversion of SCN⁻ between N-bonded and S-bonded on nm-MEPt(CV) electrode in 0.1M NaClO₄+5mM NaSCN solution. See text for details. A: 2D plot, time interval is 0.50ms; B: 3D plot.

光谱噪音基本在 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ 之间, 因此该方法有望用于无增强效应的体相电极材料的动力学研究 (对于光亮 Pt 表面, 饱和吸附态 CO 的红外强度 $\Delta R/R \approx 1.0 \times 10^{-3}$)。另外为了维持体系的稳定性, 采谱过程中溶液以 $0.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量通过电解池, 溶液不循环利用, 整个采谱需要约 13 小时。图 6-6A 中, $0 \sim 5 \text{ ms}$ 光谱对应电位从 -0.50 V 正向阶跃到 0.50 V 后的光谱; $5 \sim 10 \text{ ms}$, 对应电位从 0.50 V 负向阶跃到 -0.50 V 后的光谱电位。为了显示清楚, 每间隔 0.5 ms 取一条光谱。由于参考电位和研究电位电极表面都含有 SCN^- , 结果光谱应表现为双极谱峰。当 $0 < t < 5 \text{ ms}$ 时, 从图上可观察到位于 2100 cm^{-1} 附近有一个快速增长, 并趋于稳定的不对称双极峰, 负向峰 ($2050 \sim 2110 \text{ cm}^{-1}$, 主要是 Pt-NCS) 强度大于正向峰 ($2110 \sim 2150 \text{ cm}^{-1}$, 主要是 Pt-SCN) 强度; 当 $5 < t < 10 \text{ ms}$ 时, 现象正好相反, 双极峰很快下降并趋于零。谱峰双极峰的不对称性归因于 N 端吸附的 SCN^- 红外强度大于 S 端吸附。从时间分辨光谱特征可看出 SCN^- 吸附态的转化是一个持续时间约 ms 级的快速过程。图 6-6B 是转化过程的三维时间分辨光谱, 由于光谱主体是负向峰, 在三维图中易被谱图基线阴影遮蔽, 为此, 纵坐标选用 $-\frac{\Delta R}{R}$ 。它清楚地显示了负向峰依次增长和衰减过程。

§6-3-3 SCN⁻取向转化动力学

为了求得转化动力学参数, 需要定量分析 SCN^- 谱峰强度。若采用 1.85 V 下 SCN^- 完全氧化后的单光束光谱作为参考光谱, 理论上可以得到 SCN^- 单极谱峰以利于计算积分强度。遗憾的是, 由于 SCN^- 红外信号太弱 ($\Delta R/R$ 的最大值仅为 2.5×10^{-3}) 以及研究与参考谱图不太匹配, 信号几乎完全淹没于背景之中。因此只能根据图 6-6A 中双极峰的面积粗略估算 SCN^- 谱峰强度的变化过程。计算方法如图 6-6B 中插图所示, 在 $2050 \sim 2150 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 计算 a, b 两峰面积之差。该方法主要存在两种误差: 1) 参考光谱 (-0.50 V) 与时间分辨光谱的基线不一致; 2) 谱峰不是较理想的单极峰, SCN^- 的红外峰若表现为不完全倒反的双极峰, 考虑到 Stark 效应引起的峰位移动, 即使谱

峰强度不发生变化, 差减时也会图 6-6A 中出现负向峰, 从而导致计算结果偏大。以图 6-2 中 -0.55V 和 0.45V 的光谱为例, 差谱后的双极峰面积 (正负峰抵消) 会比实际两个单极峰面积之差大 10% 左右。根据该方法得到的峰强度变化与时间的关系如图 6-7 所示, 由于负向峰强度大于正向峰, 积分强度为负值。在 0~3ms 区间, 由于发生 N 端吸附向 S 端吸附转化, SCN⁻ 谱峰强度不断减小, 3ms 后趋于稳定。使用一阶指数衰减拟合 (一级反应, 拟合曲线如实线所示), 得到 N 端向 S 端转化的时间常数 $\tau_1 = 1.26 \pm 0.07 \text{ms}$ 。在 5~10ms 区间, 由于发生 S 端吸附向 N 端吸附转化, SCN⁻ 谱峰强度不断增加, 同样通过曲线拟合, 得到 S 端向 N 端转化的时间常数 $\tau_2 = 1.58 \pm 0.10 \text{ms}$ 。显然从 S 端向 N 端转化的速率比 N 端向 S 端转化的要慢一些。

考虑到红外谱峰半峰宽较大, 积分强度易受基线选择的影响, 主观误差较大, 而峰高, 尤其时双极峰的峰-峰值, 测量误差很小。若以双极峰的峰-峰值 (V_{pp}) 衡量 SCN⁻ 谱峰强度, 得到的强度与时间的关系曲线图如 6-8 所示, 变化趋势与图 6-7 倒反。同样使用一阶指数衰减拟合, 得到转化的时间常数 $\tau_1 = 1.44 \pm 0.07 \text{ms}$, $\tau_2 = 1.81 \pm 0.06 \text{ms}$ 。虽然二者都比通过积分强度得到的数值略大一些, 但 τ_2 与 τ_1 的相对偏差 $(\frac{\tau_2 - \tau_1}{(\tau_2 + \tau_1)/2})$ 非常接近, 分别为 22.5% (积分强度), 22.8% (峰-峰值), 因此 τ_2 大于 τ_1 是比较可靠的。

由于吸附态 SCN⁻ 谱峰强度较小, 为了增加电极反射率以提高信噪比, SSTR-MFTIR 光谱测量时电极尽可能地紧压在红外窗片上。液层很薄会导致溶液电阻显著增加, 电极对电位的响应速度相应降低。在求解动力学参数时, 必须要考虑到电极对电位的响应速度。图 6-9 是步进扫描结束后测量的暂态电流曲线 (测量方法见 § 3-4-4-5), 电位从 -0.50V 阶跃到 0.50V 停留 5ms 后, 再阶跃回 -0.50V。与图 4-13 相比 (二者溶液电导率几乎相同), 图 6-9 中的双层电容充放电速度显著降低。若依旧使用二阶指数衰减曲线拟合 $j \sim t$ 数据, 拟合参数误差太大, 尤其是 τ_2' ($\tau_1' = 0.63 \pm 0.10 \text{ms}$, $\tau_2' = 2.5 \pm 1.2 \text{ms}$);

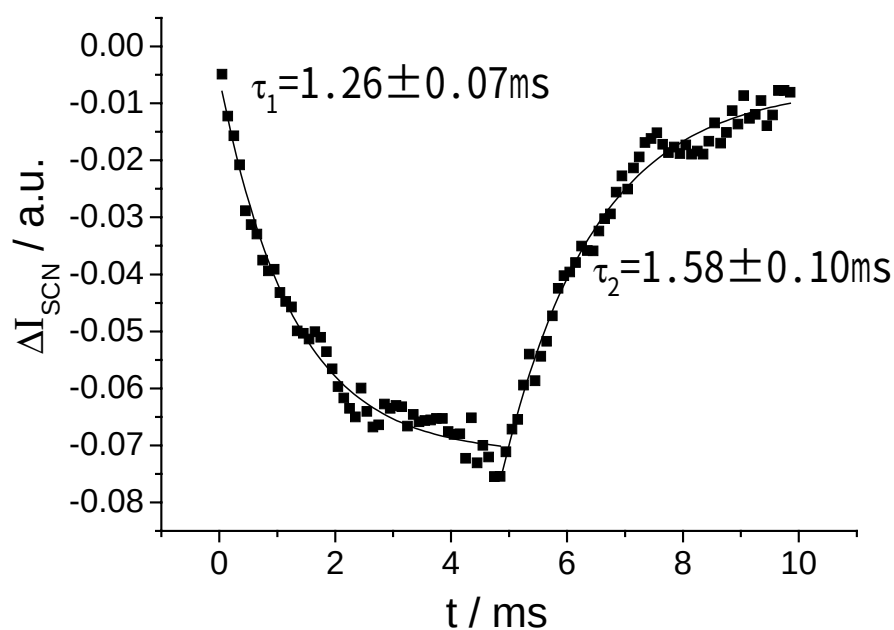


Fig.6-7 Time-dependence of IR integrated intensity of SCN⁻ during orientation conversion. Data obtained from Fig.6-6.

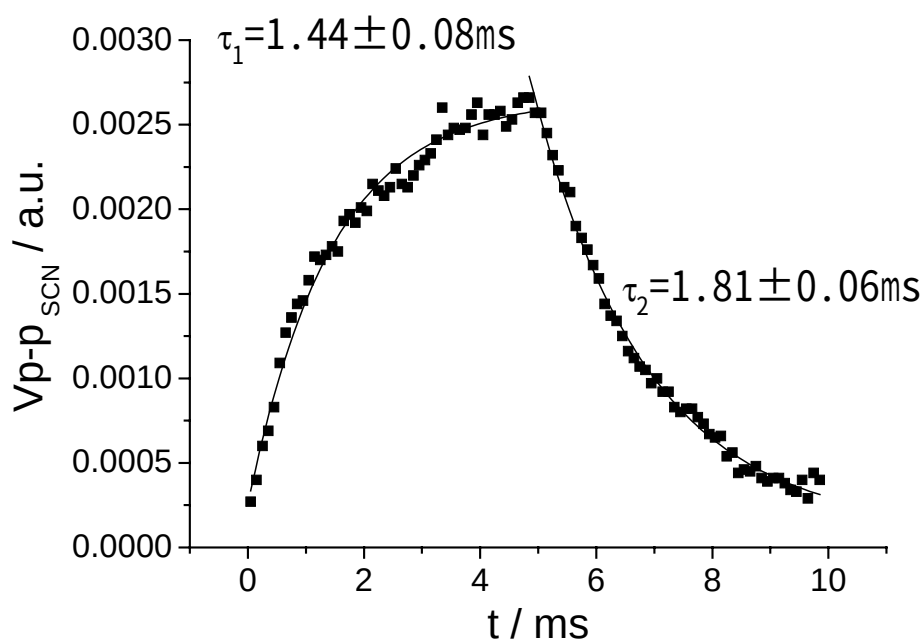


Fig.6-8 Time-dependence of Vp-p intensity of SCN⁻ during orientation conversion. Data obtained from Fig.6-6.

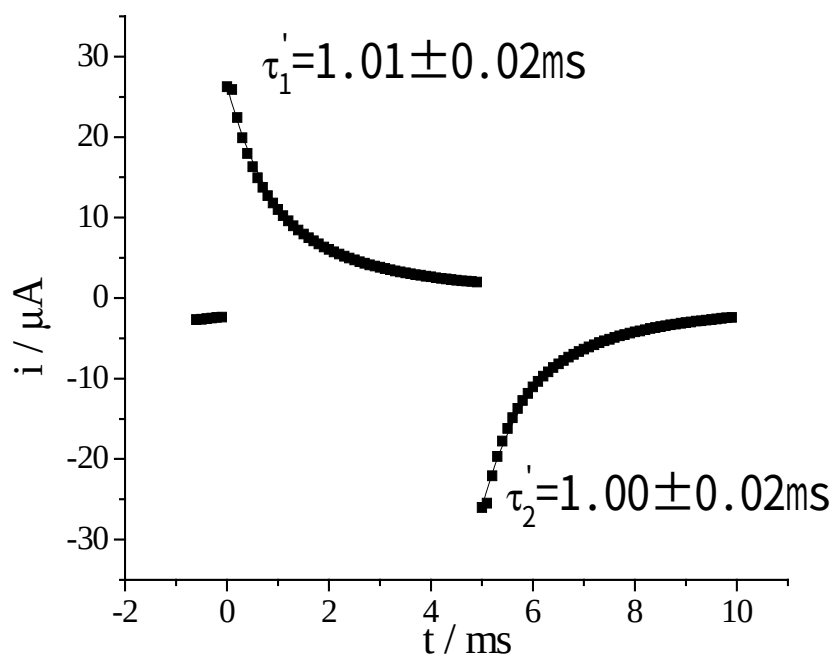


Fig.6-9 Transient current response of nm-MEPt(sw) in thin-layer 0.1M NaClO₄+5mM NaSCN solution after the potential was stepped from -0.50 to 0.50V, then back to -0.50V.

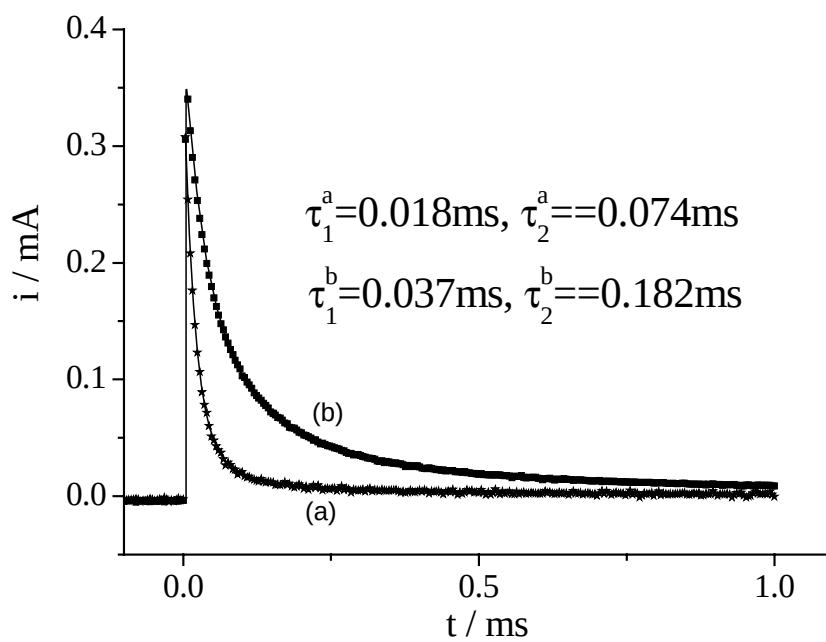


Fig.6-10 Transient current response of MEPt (a) and nm-MEPt(sw) in bulk 0.1M NaClO₄+5mM NaSCN solution after the potential was stepped from -0.50 to 0.50V.

若使用一阶指数衰减曲线拟合(图 6-9 中实线),拟合参数的误差则小得多,得到的电位正、反向电位阶跃的时间常数几乎相同,分别为 $\tau_1' = 1.01 \pm 0.02 \text{ ms}$, $\tau_2' = 1.00 \pm 0.02 \text{ ms}$,二者可基本认为是电极对电位的响应时间常数。

但考虑到一些阴离子吸附(包括特性吸附,如 SO_4^{2-} [15])也会部分放电,电位阶跃时,吸附状态的改变对暂态电流有一定的贡献。若电极对电位的响应速度远快于该过程时,则阴离子吸附的暂态电流曲线与电极响应速度关系不大。为了确认 τ_1' , τ_2' 主要是双层电容充电引起的,我们测量了相同溶液体系下,当电极处于体相溶液中的暂态电流曲线。由于没有薄层影响,电极对电位的响应速度明显提高。图 6-10 分别是光亮的 ME Pt 和方波处理 40 min 的 nm-ME Pt(sw)电极的暂态电流曲线,电位从 -0.50 V 阶跃到 0.50 V。与图 6-9 相比,电流衰减速度明显加快,前者时间常数为 0.074 ms,后者为 0.182 ms。因此图 6-9 的电流主要是双层电容充电,而不是 SCN⁻的吸附电流。

显然 τ_1' 、 τ_2' 与 τ_1 、 τ_2 相差不多,即双层电容充放电对动力学分析无法忽略不计,实际 SCN⁻吸附态转化的时间常数要比表观值(τ_1, τ_2)更快一些,约在 1 ms 左右。另外值得注意的是,正、反向电位阶跃时,双层电容充电时间(τ_1' , τ_2')非常一致,而 SCN⁻转化的时间常数(τ_1 , τ_2)却表现出一定的差别。测量的系统误差(包括双层电容充放电延迟、谱峰强度计算误差)可能会影响 τ 的绝对值。但考虑到 τ_1 , τ_2 测量时间间隔只有 5 ms,电极、溶液状态改变很小,系统误差在计算二者之差时($\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 \approx 0.35 \text{ ms}$),相互抵消,因此 $\Delta\tau$ 能够可靠地反映出吸附态 SCN⁻从 S 端吸附向 N 端吸附的转化速度低于 N 端向 S 端转化。根据软硬酸碱分类, Pt^{2+} 属于软酸, SCN⁻离子中 N 原子属于交界碱,硫原子属于软碱。由于软酸与软碱结合更稳定,这可能是导致 Pt-SCN 吸附结构转化为 Pt-CNS 的速度慢于逆过程的一个原因。

本章小结

本章利用 SSTR-MFTIR 光谱初步研究了吸附态 SCN⁻的 N 端, S 端之间吸附取向转化动力学, 得到以下几个结论。

1. nm-MEPt(sw)上吸附态的 SCN⁻随着电位升高可逆地从 N 端吸附逐渐转化为 S 端吸附, 并且 N 端吸附的红外消光系数会比 S 端吸附的大 2 倍以上。
2. nm-MEPt(sw)上 SCN⁻ 电位诱导取向转化过程的时间常数约在 1ms 左右, 并且 S 端吸附向 N 端吸附的转化速度低于 N 端向 S 端转化 (转化时间常数约大 0.35ms), 并初步通过软硬酸碱理论进行了解释。
3. 利用信号同步仪的研究电位多步循环阶跃, 可以显著提高 SSTR-MFTIR 谱图的信噪比, 使其有望用于无红外增强效应表面 (如光亮电极) 的动力学研究。

参考文献

- [1] O. M. Magnussen, Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces [J], Chem. Rev., 2002, 102(3): 679-726.
- [2] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Hiills, Infrared spectra of complexes of the thiocyanate and related ions [J], Coord. Chem. Rev., 1971, 6: 407-445.
- [3] X. Li, A. A. Gewirth, Potential-dependent reorientation of thiocyanate on Au electrodes [J], J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(38): 11674-11683.
- [4] H. Luo, M. J. Weaver, Surface-enhanced Raman scattering as a versatile vibrational probe of transition-metal interfaces: Thiocyanate coordination modes on platinum-group versus coinage-metal electrodes [J], Langmuir, 1999, 15(25): 8743-8749.
- [5] M. Bron, R. Holze, Polarization sensitive in situ infrared spectroscopy: The adsorption of simple ions at platinum electrodes [J], Fresenius J. Anal. Chem., 1998, 361(6-7): 694-696.
- [6] Z. Q. Tian, B. Ren, B. W. Mao, Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications .1. Vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces [J], J. Phys. Chem. B, 1997, 101(8): 1338-1346.
- [7] K. Ashley, M. G. Samant, H. Seki, M. R. Philpott, Cation effects on the vibrational frequencies of adsorbed thiocyanate on platinum [J], J. Electroanal. Chem., 1989, 270(1-2): 349-364.

- [8] B. Ren, Q. J. Huang, Y. Xie, Z. Q. Tian, Analyzing the adsorption behavior of thiocyanide on pure Pt and Ni electrode surfaces by confocal microprobe Raman spectroscopy [J], *Anal. Sci.*, 2000, 16(2): 225-230.
- [9] Z. Q. Tian, W. H. Li, B. W. Mao, S. Z. Zou, J. S. Gao, Potential-averaged surface-enhanced Raman spectroscopy [J], *Appl. Spectrosc.*, 1996, 50(12): 1569-1577.
- [10] 陈捷光, 李五湖, 廖远琰, 田中群, 拉曼谱仪新聚光系统研制及用于电化学时间分辨研究的初步结果 [J], *光散射学报*, 1996, 8(1): 54-58.
- [11] M. M. Nicholson, Voltammetry of thiocyanate ion at the stationary platinum electrode [J], *Anal. Chem.*, 1959, 31(1): 128-132.
- [12] S. Fronaeus, R. Larsson, Studies on metal complexes in aqueous solution by infrared spectrophotometry .3. Further investigations on thiocyanato complexes [J], *Acta Chem. Scand.*, 1962, 16(6): 1447.
- [13] C. Pecile, Infrared studies of planar and tetrahedral inorganic thiocyanates [J], *Inorg. Chem.*, 1966, 5(2): 210-214.
- [14] 郑明森, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2000.
- [15] A. Rodes, J. M. Orts, J. M. Perez, J. M. Feliu, A. Aldaz, Sulphate adsorption at chemically deposited silver thin film electrodes: time-dependent behaviour as studied by internal reflection step-scan infrared spectroscopy [J], *Electrochem. Commun.*, 2003, 5(1): 56-60.

第七章 碱性介质中甲醇氧化动态过程的快速扫描时间分辨 FTIR 光谱研究

SSTR-FTIR 由于特殊的采谱方式,一般局限于研究可逆体系。对于不可逆体系可选用快速扫描时间分辨 FTIR (RSTR-FTIR) 光谱。当前 RSTR-FTIR 光谱的最高时间分辨率约 $10\text{ms}^{[1]}$,可以研究半衰期在 100ms 以上的电化学反应动力学。该技术一个比较有优势的应用是与循环伏安法联用,即在记录 CV 曲线的同时快速采集红外光谱。利用红外光谱的分子识别能力,通过比较 CV 与红外光谱特征,可以在分子水平上了解电极反应的动态过程。电化学微分质谱 (DEMS) 也经常用于循环伏安过程检测^[2],但它仅是一种在线方法,并且无法直接检测不挥发性物种(如吸附态物种)。FTIR 光谱仪在常规线性扫描模式下,单张光谱的采集时间约在 $100\sim 500\text{ms}$ 之间,而常见的 CV 的电位扫描速度约为 $50\sim 100\text{mVs}^{-1}$,最终得到的红外光谱的电位分辨率一般为几十 mV 。若还要通过叠加红外光谱来提高信噪比,电位分辨率会进一步降低,此时只能减小 CV 的电位扫描速度,通常为 $1\sim 20\text{mVs}^{-1}$,这很接近稳态测量。考虑到 RSTR-FTIR 的采谱速度比常规扫描快几十倍,即使电位以 100mVs^{-1} 进行扫描,光谱的电位分辨率仍可达到 $1\sim 2$ 毫伏,此值与 CV 曲线中数字化数据采集的电位间隔相当。在这样高的电位扫描速度下得到的红外光谱将含有更多的暂态信息,可以获得一些动力学数据,但当前使用 RSTR-FTIR 光谱与 CV 联用的研究还较少见^[3-6]。

甲醇、乙醇等有机小分子可作为燃料电池的燃料,其电化学反应得到了广泛的研究^[7-10]。其中甲醇由于结构较为简单,可从高级烷烃裂解或生物发酵中制取,输送方便。以其为燃料的直接甲醇燃料电池成为近年来电化学能源的研究前沿^[11-14]。另外甲醇也常被用作模型分子来研究燃料电池的反应机理。尽管有关甲醇解离吸附的报道很多,但由于解离吸附、氧化过程的复杂性,以及各个研究小组使用的电极材料,预处理方法,检测手段等不同,当前对其氧化机理存在着诸多争论。虽然双途径反应机理(毒性中间体和活性

中间体) 已得到确认, 但对于反应过程中的各种中间体的指认还存在争议。对于 Pt 电极, 当前比较确认的毒性中间体为吸附态的 $\text{CO}^{[15]}$, 活性中间体为双氧桥式配位吸附的甲酸根^[9, 16]。甲醇的自发解离吸附、氧化是一个较慢的过程, 因此可以使用 RSTR-FTIR 光谱来研究。另外对于甲醇在碱性介质中氧化及其中间体的动态过程的研究, 相对于酸性介质, 还较少报道。

我们建立了由具有快速扫描功能的红外光谱仪, 红外显微镜、恒电位仪、薄层红外流动电解池、微电极等组成电化学原位红外光谱系统, 自行编制了电化学和红外同步采集的控制软件, 使得 CV 和 RSTR-FTIR 光谱可以同时采集。使用碱性介质中甲醇在 nm-MEPt(sw) 上的电催化氧化作为测试反应, 表征该光谱体系。

§ 7-1 RSTR-FTIR 光谱的原理

RSTR-FTIR 光谱的原理是动镜采用的特殊比例-积分-微分(PID)控制, 以最快的速度进行扫描, 缩短光谱采集时间。为了进一步提高时间分辨率, 动镜正、反向扫描都可以采集光谱 (常规光谱, 仅单向采样)。此外若把对称的干涉图进行分裂, 每条谱图分别由左右一个边带和中心猝发部分 (共用) 组成, 还可以把时间分辨率提高一倍, 但这样处理会降低光谱的信噪比 (S/N)。总之, 动镜往返扫描一次, 最多可以得到四条 RSTR-FTIR 光谱,

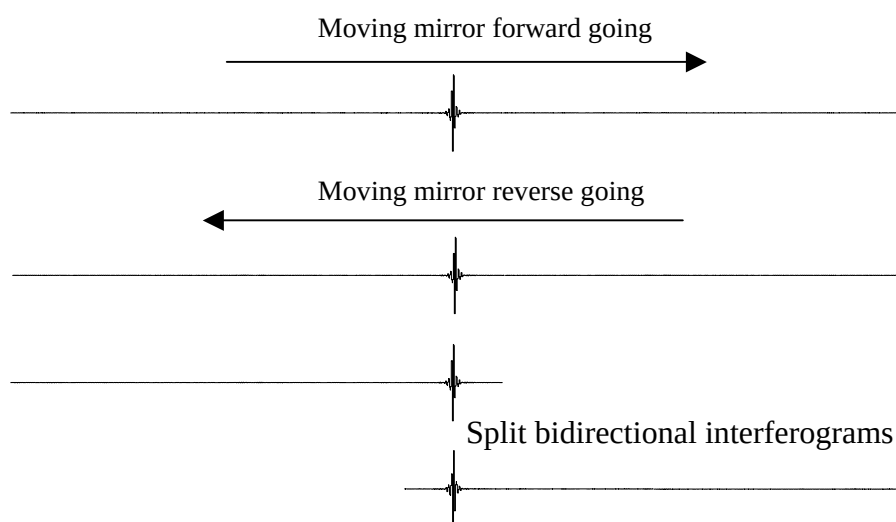


Fig.7-1. Sampling procedure of RSTR-FTIR.

如图 7-1 所示。当前，动镜平动模式的 FTIR 光谱仪，光谱最高时间分辨率约 $10\text{ms}^{[1]}$ 。Griffiths 研究小组^[17]设计的动镜转动模式的超快速扫描 FTIR 光谱仪，克服动镜回扫问题，最快时间分辨率可达 1ms 。本实验所用的 Nexus-870(Nicolet)红外光谱仪，最高的时间分辨率为 13ms (16cm^{-1})。

§ 7-2 RSTR-FTIR 光谱与 CV 联用体系的建立

§ 7-2-1 电极池体系

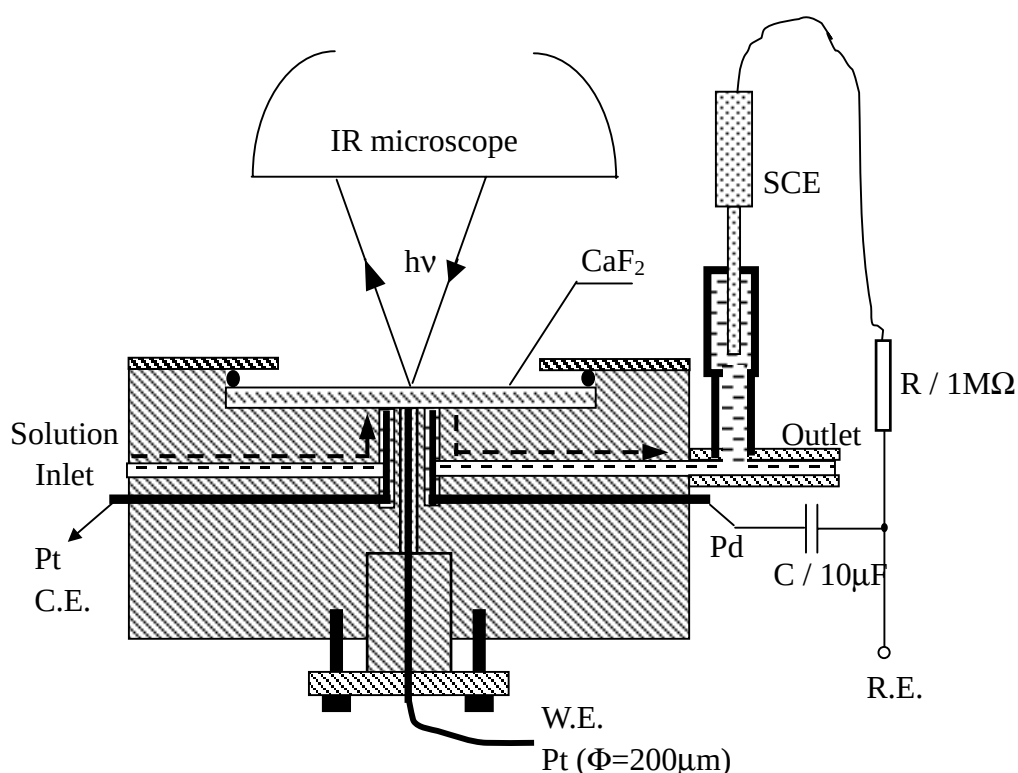


Fig.7-2. Cross-section view of the spectroelectrochemical flow cell for employing a microelectrode.

图 7-2 为电解池体系示意图。其中流动电解池、微电极与第五章相同 (图 5-1, 图 5-2), ME Pt 同样采用方波电位处理 60min , 即 $\text{nm-MEPt}(\text{sw})$ 。主要差别是参考电极部分。由于 Pd|H 参比电极的电位, 会随时间和溶液流速变化而缓慢漂移, 不适合长时间测量。图 7-2 中使用双参比电极^[18]: 稳态电位由饱和甘汞电极决定, 它保证电位控制的精度与稳定性; 暂态响应可通过 Pd 参比电极来提高。这是由于 Pd 丝更接近工作电极, 溶液电阻小, 并且自

身电阻也很小，它对电位改变响应很快。但二者开路电位存在差别，因此通过一个 RC 耦合电路来隔离。双参比电极体系可以同时得到较高的电位控制精度和时间响应性能^[18]。本章中所有电位均相对于饱和甘汞电极（SCE）。另外还可以调节溶液流速控制红外光谱对物种检测的选择性。当流速较大时（几十 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ），基本上只能检测吸附态物种（如第 5 章结果）；随着流速降低，一些稳态，甚至暂态的溶液相产物也能检测。

§ 7-2-2 恒定位仪和光谱仪的同步控制

CV 与 RSTR-FTIR 光谱联用的主要问题是控制光谱采集与电极电位变化的同步进行。Nexus-870 红外光谱仪的 Omnic 软件通过 Series 软件包控制 RSTR-FTIR 光谱采集。在参考光谱采集完成后，程序就处于等待状态，直到触发后才会开始时间分辨光谱采集。

很明显，要实现电化学原位测量，需要在触发时间分辨光谱采集时刻，同时改变电极电位。有两种触发方式：（1）硬件触发，它需要购买触发附件，串接在计算机与光谱仪之间。当按下触发附件的“触发”按钮时，光谱仪开始采集时间分辨光谱，同时触发附件输出一个 TTL 上升沿电平。利用该电平，触发恒电位（要求恒电位仪有外触发功能），或者通过一定的电平转化电路（如第三章所述的信号同步仪）转成所需要的控制电位，然后输到恒电位仪的外输入端来控制电极；（2）软件触发，Series 程序包的软件触发是用鼠标在一个对话框（标题为 Confirmation）按一个确认键。由于人的反应时间一般都有几百毫秒，手动操作无法保证光谱采集与 CV 同步，但这可以通过软件来操作。我们使用 Visual Basic 语言编制了触发控制软件，命令流程图如图 7-3 所示。程序定时查询“Confirmation”对话框，捕获到后，通过 Visual Basic 的“Sendkeys”函数，送“回车键”到 Confirmation 对话框，触发时间分辨光谱采集。同时通过软件触发恒电位仪，开始 CV 扫描。与硬件触发相比，软件触发的优点是不需硬件，简化测量体系，操作方便，恒电位仪的电位控制非常灵活（任意波形）。一个注意点是采集 RSTR-FTIR 光谱时，Series 程序几乎要独占计算机 CPU 资源。若在采谱时计算机又去响应其它任

务,会导致光谱数据传输阻塞,从而损失部分时刻光谱数据。因此恒电位仪的控制的要点是让它内置的单片自动机自动控制 CV 扫描、数据采集与处理,直到 RSTR-FTIR 光谱采集完毕,才能跟计算机通讯,传回 CV 数据。

单次测量的 RSTR-FTIR 光谱噪音很大,若信号较弱,必须依靠叠加谱图来提高信噪比,但这样无疑会降低光谱的时间分辨率,进而影响电位分辨率。对于一些 CV 曲线比较重现的电化学反应,可以采取电位连续循环扫描过程 N 周,同时采集相应的 RSTR-FTIR 光谱。结果谱图按 7-(1)式计算。

$$\frac{\Delta R(E_s, D)}{R} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N R(E_s, D)}{N} - R(E_r)}{R(E_r)} \quad 7-(1)$$

D 为 CV 扫描方向; RSTR-FTIR 光谱的研究电位 E_s 可通过其时间值和 CV 的实验参数(起始电位,上下限电位和扫描速度)确定。即把不同周数的的光谱相叠加,从而能在不降低电位分辨率的条件下,提高信噪比。

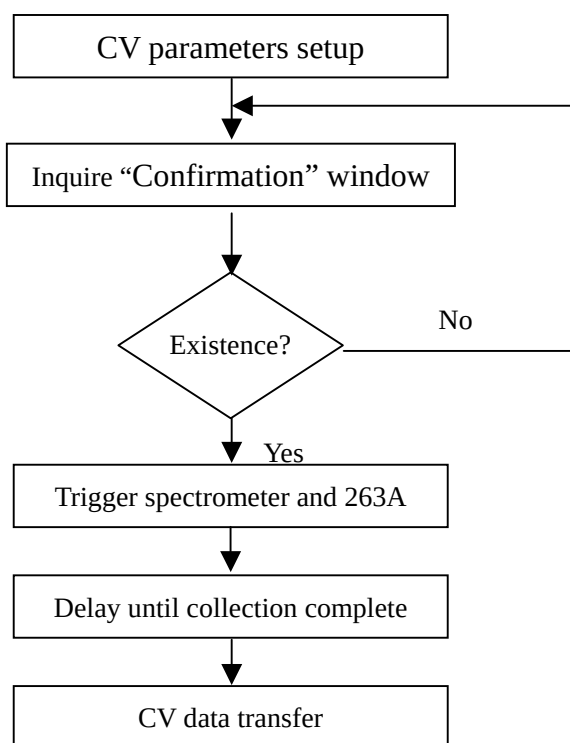


Fig. 7-3 Flow chart of synchronal control during RSTR-FTIR experiment.

§ 7-3 nm-MEPt(sw)上甲醇氧化的 RSTR-FTIR 光谱和 CV 联用研究

§ 7-3-1 光谱采集和数据处理方法

0.1mol·l⁻¹ CH₃OH+0.1 mol·l⁻¹ NaOH 溶液中, 甲醇在 nm-MEPt(sw)电极氧化的 RSTR-FTIR 光谱和 CV 的采集按如下步骤进行:

1. 电极首先在 0.70V (SCE) 极化, 停留 1 秒, 使得电极表面吸附物种完全氧化, 得到一个干净表面。
2. 电位阶跃到氢区末端电位 (-1.0V), 停留 10 秒以上, 使得电极表面惰性氧化物 (步骤 1 生成的) 还原, 同时更新薄层溶液。在这么负的电位下, 甲醇解离吸附可以忽略, 因此在该电位下采集参考光谱(20scans)。
3. 程序触发恒电位仪, 使其按照预设参数进行扫描, 电位从-1.0V 开始正向扫描至 0.50V, 再反扫回-1.0V, 循环 10 周, 扫描速度为 200mVs⁻¹。恒电位仪自动记录这 10 周 CV 曲线, 并进行平均。触发恒电位仪的同时, 程序还触发红外光谱仪采集 RSTR-FTIR 光谱, 采谱时间与 CV 扫描时间相同, 都是 150s。光谱分辨率为 16cm⁻¹, 使用双向采集、分裂干涉图, 时间分辨率为 13ms。光谱时间分辨率与电位扫描速度的乘积就是每条红外光谱的电位分辨率, 即 2.6mV。受计算机内存大小限制, 当前 RSTR-FTIR 光谱最长采集时间只有 150s 左右 (10 周 CV)。
4. 1~3 过程重复进行 300 次。

实验过程中, 维持溶液流速约 0.6ml·min⁻¹。在该流速下, 时间分辨红外光谱可以同时检测溶液相产物和吸附物种。

图 7-4A 是连续扫描十周的典型 CV 曲线。在第一周正向电位扫描初期, 电极表面没有解离物种吸附, 可以在-0.80~-0.50V 区间明显观察到一个电流峰, 它归属于 Pt 表面吸附态氢的脱附氧化电流。但从第二周开始, 在同样电位下, 电极表面就累积着前一周负向扫描时生成的解离吸附物种, 导致氢的脱附电流显著降低, 同时位于-0.18V 附近的甲醇氧化峰电流(*i_p*)也从 1.91 μA 降低到 1.62μA。但第二周至第十周的 CV 曲线很重现, *i_p* 的相对偏差只有 1%。受到恒电位仪内部单片机功能限制, 步骤 3 是把所有十周 CV

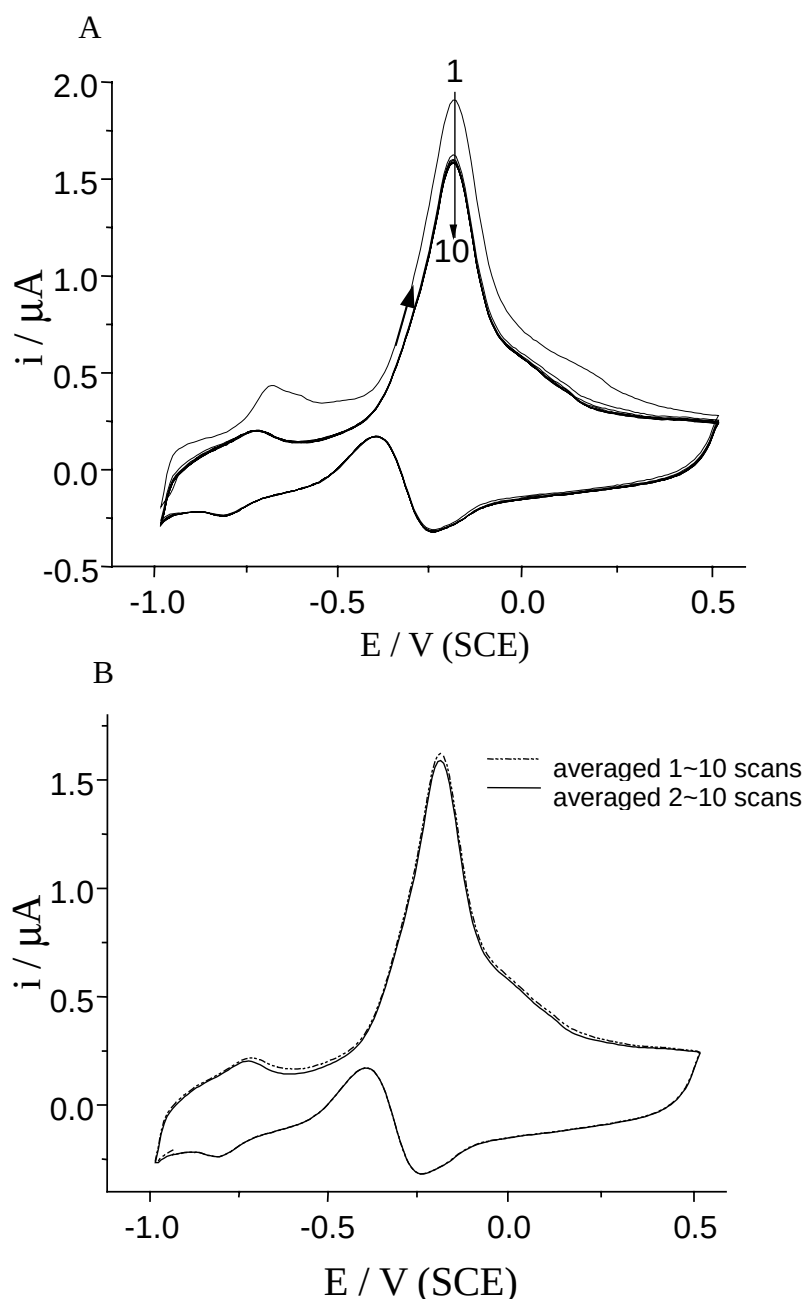


Fig.7-4 (A) Representative successive ten-cycle CVs of methanol oxidation on the nm-MEPt(sw) in 0.1M CH₃OH + 0.1M NaOH, Scan rate: 200mV·s⁻¹. (B) Comparison of CV averaged 2~10 scans (solid line) and 1~10 scans (dot line).

曲线进行叠加平均,但它不会造成太大偏差。图 7-4B 是对图 7-4A 的 CV 曲线不同平均方法的比较图,虚线是 1~10 周平均结果,实线是 2~10 周。显然二者差别很小, i_p 的相对偏差小于 2% (1.62, 1.59 μ A)。

由于第一周的光谱有别于其它周数光谱,按 7-(1)计算结果时,只叠加 2~10 周的光谱。参考光谱选择步骤 (2) 采集的 -1.0V 时的单光束光谱。最后再把重复采集的 300 次差谱叠加平均,即总体效果相当于平均 2700scans。另外为了与红外光谱更好对应,相应的 300 条 CV 数据也进行叠加平均,得到的 CV 曲线实际平均了 3000 次。

§ 7-3-2 甲醇氧化的可重复性研究

若采用上一节的光谱采集和平均方法,为了得到可靠的结果光谱,必须要求甲醇氧化过程具有良好的重现性,这可以通过 CV 曲线的重现性来验证。图 7-5 是 300 条已平均 10 次的 CV 曲线中,正向扫描时甲醇氧化电流峰特征参数的变化过程,即峰电位 (E_p),峰电流(i_p)和积分电量 (Q_{ox})。这些参数值虽然随着时间有些下降,但它表现出一定的波动性,并不是单调下降。表 7-1 是这些参数的偏差统计。 E_p 的标准偏差只有 6 mV, i_p 与 Q_{ox} 的相对标准偏差分别为 6.0% 和 4.2%,重现性还可以接受。

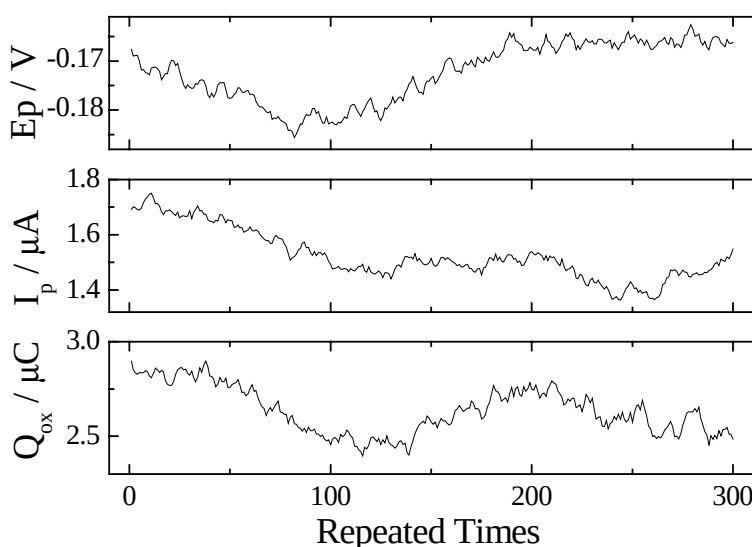


Fig.7-5. Variation of characteristic parameter in CVs averaged 10 times.

Table1 7-1 Deviation statistic of the characteristic parameters in CVs towards MeOH oxidation ^a

	Mean	Max.	Min.	S.D.	R.S.D.
E_p / V	-0.172	-0.163	-0.184	0.006	/
$I_p / \mu A$	1.52	1.73	1.36	0.091	6.0%
$Q_{ox} / \mu C$	2.64	2.90	2.42	0.11	4.2%

a: All data were based on the positive-going potential scan.

除了 CV, 重现性还可以通过红外光谱来确认。图 7-6A 是在 RSTR-FTIR 实验间歇期间采集的 SPAFTIRS, 它表征 nm-MEPt(sw)对甲醇氧化的催化活性, 可用来指示电极表面状态。采谱时, 电位先阶跃到 0.70V 清洁表面, 然后阶跃到-1.0V 采集参考光谱 (8cm^{-1} , 100scans), 再阶跃到-0.25V, 氧化甲醇, 采集研究光谱。 2050cm^{-1} 附近正向谱峰为甲醇氧化生成的 CO_L 的吸收峰, 峰高约在 $6 \times 10^{-3} \sim 8.5 \times 10^{-3}$ 之间变化 (图 7-6B), 略呈下降趋势, R.S.D.为 12%。 CO_L 的谱峰强度的偏差约比甲醇氧化峰电流大一倍, 归结于电化学测量方法具有更高的灵敏度和精度。

总体来说, 由于采用流动电解池, 不断补充新鲜溶液, 避免杂质累积影

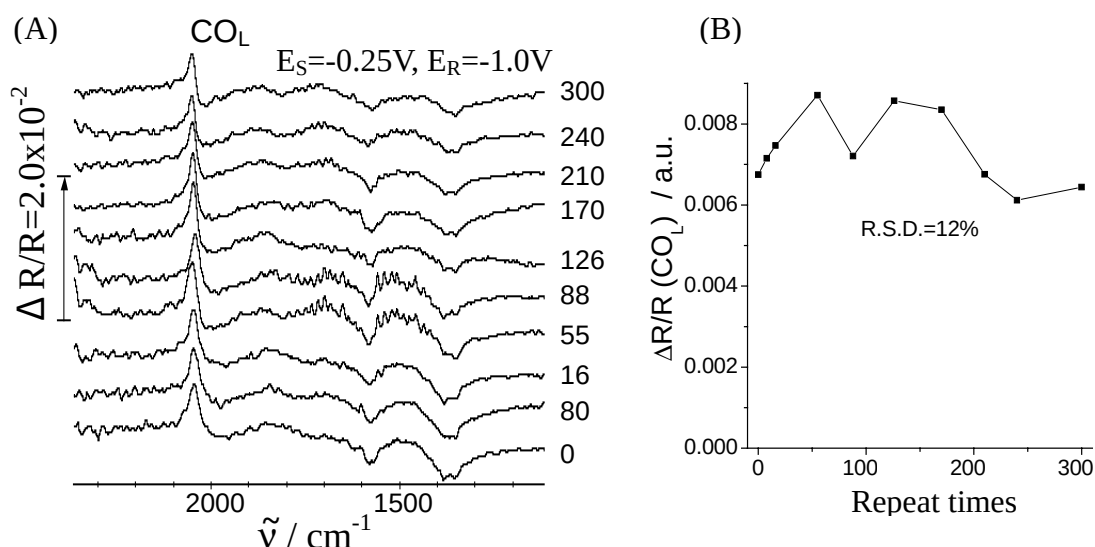


Fig.7-6 Variation of SPAFTIRS (A) and band intensity of CO_L (B) during RSTR-FTIR spectra collection. 8cm^{-1} , 100scans, $E_S=-0.25\text{V}$, $E_R=-1.0\text{V}$

响,使得甲醇在 nm-MEPt(sw)电极上氧化行为较重现性。重现性较好的另一个原因是每扫描十周,电位都阶跃到 0.70V,清洁表面。另外考虑到 RSTR-FTIR 光谱最终是与所有 CV 曲线的平均值进行对比,二者测量的时间域也基本一致,重现性偏差对二者造成的影响是一致的,仍然能够保持它们的对应关系。

§ 7-3-3 甲醇氧化的 CV 特征

图 7-7 是通过§ 7-3-1 节所述方法,平均 3000 次后的甲醇在 nm-MEPt(sw)上氧化 CV 曲线,扫描速度为 $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图上可看出,在正向电位扫描过程中,甲醇的氧化电流从-0.54V 起开始上升,至-0.17V 时达到峰值,然后下降。该电流峰为解离吸附物种和甲醇的共同氧化峰。在高电位下,由于 Pt 电极表面形成惰性氧化物,阻碍甲醇氧化,导致电流下降。在负向电位扫描过程中,直到-0.20V 左右 Pt 的氧化物发生还原后,才出现甲醇氧化电流峰。另外在-0.80V 左右还可以观察到氢的吸脱附,但峰形特征不明显,表明甲醇的解离吸附物种(如 CO)吸附在电极表面,部分抑制了氢的吸脱附。

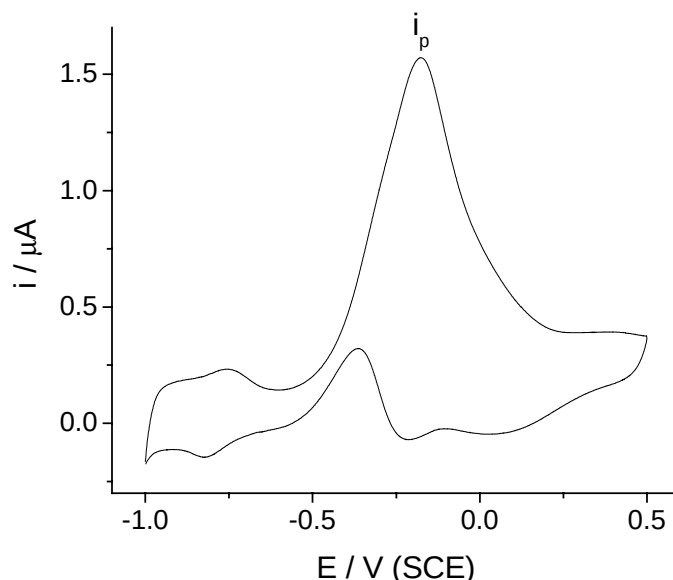


Fig.7-7 Cyclic voltammograms averaged 3000 times of methanol oxidation on nm-MEPt(tw) in 0.1M CH_3OH + 0.1M NaOH solution during RSTR-FTIR spectra collection. Scan rate was $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, solution flow rate was $0.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

§ 7-3-4 甲醇氧化的 RSTR-FTIR 光谱

图 7-8A 是 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{OH} + 0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH 溶液中, 甲醇在 nm-MEPt(sw)电极氧化的 RSTR-FTIR 三维光谱图, 实验条件如§ 7-3-1 节。为了更清楚的显示光谱特征, 图 7-8B 列出一些典型光谱。位于 $2050, 1850\text{cm}^{-1}$ 的正向峰分别归属于线式吸附态和桥式吸附态 CO 的吸收峰, 它们是甲醇氧化的毒性中间体^[19]。 1580cm^{-1} , 1352cm^{-1} 的负向峰分别指认为甲酸根离子中 COO 的反对称、对称伸缩振动^[20]。甲酸根另一个位于 1380cm^{-1} 附近特征峰 ($\delta_{\text{C-H}}$)^[21]与碳酸根的吸收相重叠($\sim 1390\text{cm}^{-1}$ ^[22])。当电位高于 -0.22V 时, 在 2338 出现一个逐渐增长的负向峰, 它归属于溶液相 CO_2 的不对称伸缩振动。 CO_2 的出现说明薄层中的 NaOH 全部被甲醇氧化生成的 HCOOH 、 CO_2 中和。溶液的中和过程必然要经历 $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2$ 过程。由于 CO_3^{2-} 的谱峰与甲酸根重叠, 而 HCO_3^- 的两个特征频率分别为 1677cm^{-1} 和 1350cm^{-1} , 前者与水峰相重叠, 后者与 HCOO^- 对称伸缩振动重叠, 因此在红外光谱中未能观察到分离度较好的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 谱峰。

另外在 1650cm^{-1} 出现的负向峰可指认为薄层水增加。为了消除由于溶液 pH 值变化引起的薄层水变化影响, 我们做了 D_2O 溶液的对比实验。在图 7-9 中, a, b 分别是 H_2O 溶液和 D_2O 溶液中甲醇在 nm-MEPt(sw)氧化的红外光谱, 研究电位为 -0.25V , 参考电位为 -1.0V , 分辨率为 4cm^{-1} 。为了增加溶液相物种的红外强度, 电极与窗片间的薄层调节得较厚 (超过 $10\mu\text{m}$)。在曲线 b 中, 位于 1210cm^{-1} 的负向峰可以指认为由于 pH 值变化等引起薄层 D_2O 变化。另外还可以在 $1300\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区间, 观察到一个很宽的负向峰, 它包含了 CO_3^{2-} , HCOO^- , HOD 等的红外吸收。与 H_2O 溶液中的红外光谱 (a) 相差减, 其结果如 c 所示, 在 1428cm^{-1} 出现一个负向峰, 它可以指认为 HOD 的红外吸收^[23]。显然, HOD 分子中的 H 原子只能来自甲醇分子中 CH_3 , 这说明甲醇氧化会生成水。

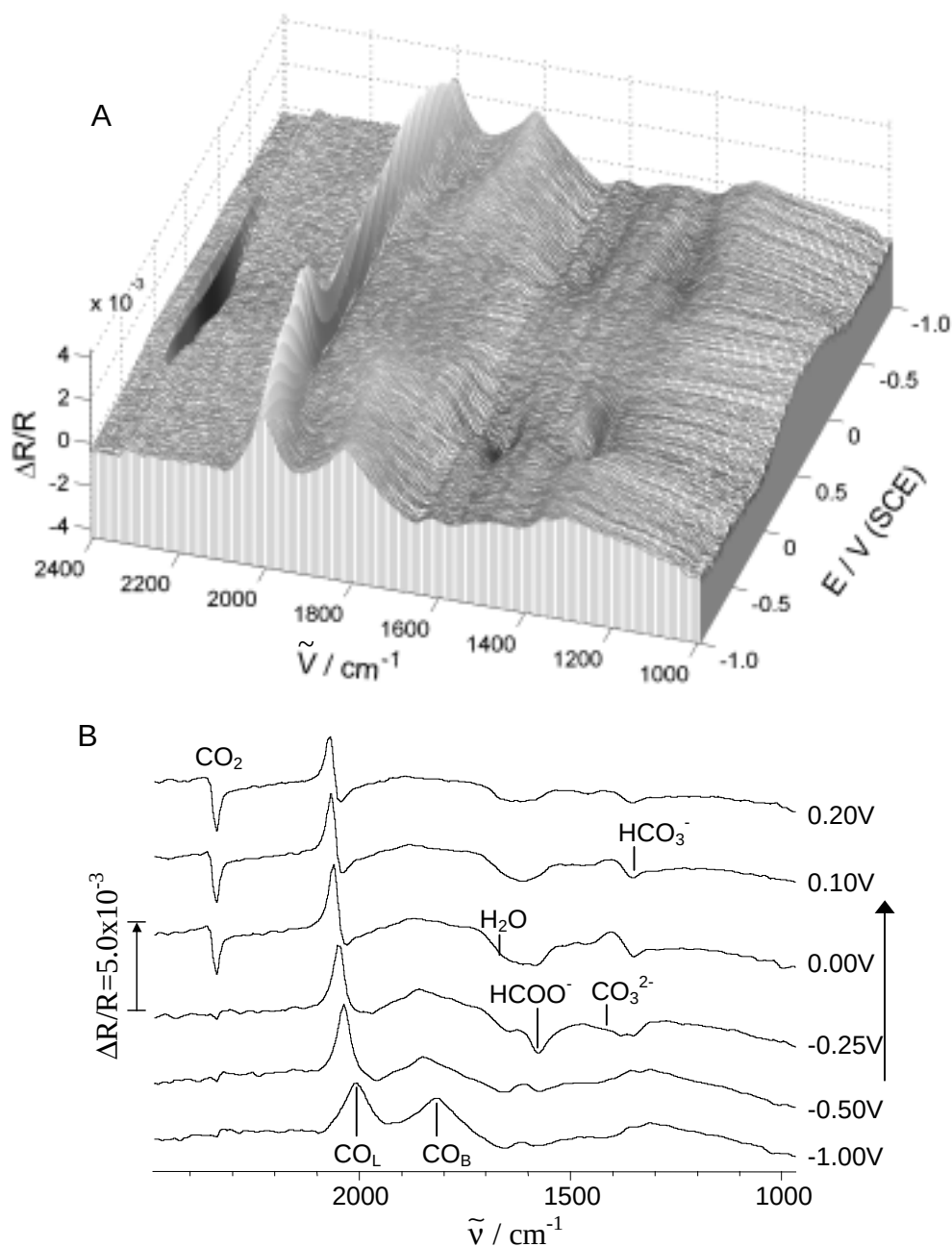


Fig.7-8 3D plot (A) and some typical curves (B) of in situ rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectra of methanol oxidation on nanostructured Pt electrode in 0.1M CH_3OH + 0.1M NaOH solution, 16cm^{-1} , 2700scans, $E_R = -1.0\text{V}$, potential interval of spectra was 2.6mV , scan rate was $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and solution flow rate was $0.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

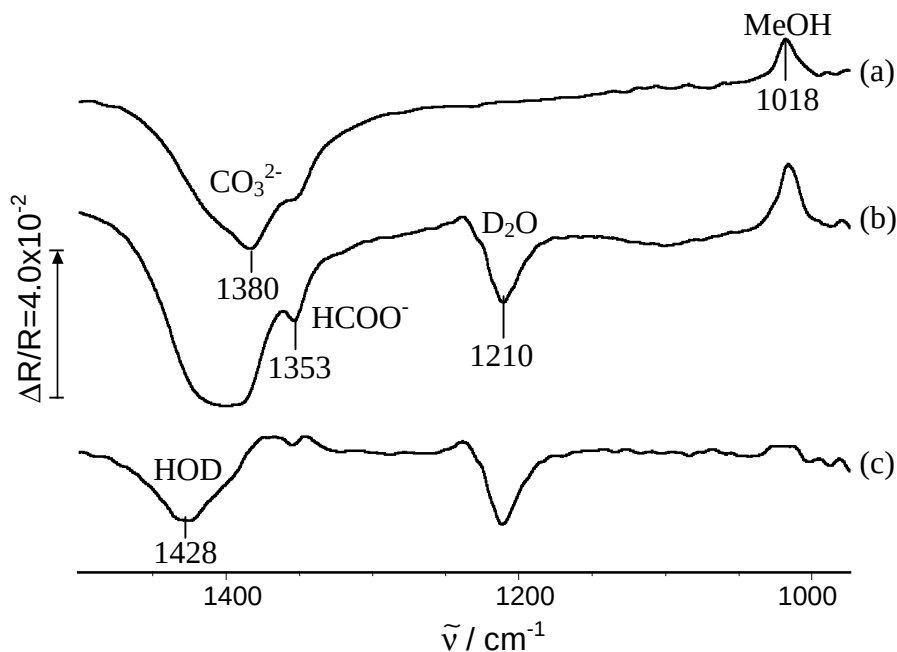


Fig.7-9 Infrared spectra of MeOH oxidation on nanostructured Pt electrode in H_2O (a) and D_2O (b) solution and their difference spectrum (c). 0.1M MeOH+0.1M NaOH, 4cm^{-1} , 400scans, $E_s = -0.25\text{V}$, $E_R = -1.0\text{V}$.

为了说明 RSTR-FTIRS 与常规稳态红外光谱 (如 SNIFTIRS, SPAFTIRS) 的差别, 图 7-10 列出不同电位下甲醇在 nm-MEPt(sw) 电极氧化的稳态红外

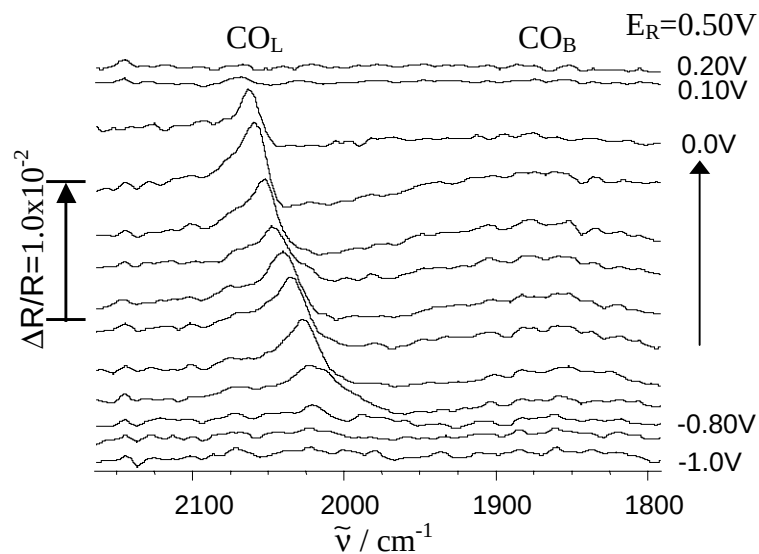


Fig. 7-10 SPAFTIR spectra of methanol oxidation, 8cm^{-1} , 100 scans, E_s was varied from to -1.0 to 0.20V , $E_R = 0.50\text{V}$.

光谱。电极首先在 0.70V 极化 1s, 清洁表面, 接着电位阶跃到 -1.0V 停留 10s, 更新薄层溶液, 再阶跃到研究电位采集单光束光谱, 叠加 100scans, 约需 42s。由于采谱时间较长, 溶液相产物已扩散到体相溶液中, 因此只能有效检测吸附态物种。最后电位再阶跃到 0.50V, 采集参考光谱。为了消除薄层溶液变化的影响, 不同电位的光谱的采集都采用上述的 SPAFTIRS 采谱方式。在图 7-10 中, 当电位高于 -0.80V 时, 才能观察到 CO_L 的红外吸收。从 CV 结果 (图 7-7) 可知, 甲醇的起始氧化电位为 -0.54V, 显然在低电位区 (-0.80~0.55V), Pt 表面的 CO_L 主要来自甲醇解离吸附。另外当电位高于 0.1V 时, CO_L 谱峰消失, 表明 CO_L 已被氧化完全, 即在该电位下, CO_L 不能稳定存在。显然对于 CO_L , 稳态光谱 (图 7-10) 与暂态光谱 (图 7-8) 存在较大差别。后者在 -1.0~-0.70 V 区间出现很大的 CO_L 红外吸收, 它们无疑来自前一周负向扫描过程中甲醇氧化生成的。值得注意的是, 即使在高电位 (如 0.50V), 暂态光谱中仍可观察到一定量的 CO_L 的红外吸收。此时 CO_L 很容易氧化, 表现为不稳定中间产物特征, 这清楚地表明 RSTR-FTIRS 可以检测短寿命中间体。另一个红外光谱特征是高电位下 CO_L 表现出双极峰特征, 这可能与 Pt 电极的表面状态改变有关, 如 Pt 氧化物生成。

§ 7-3-5 甲醇氧化过程的 RSTR-FTIR 光谱分析

§ 7-3-5-1 甲醇氧化产物的动态过程

如前所述, RSTR-FTIR 光谱的电位分辨率为高达 2.6mV, 允许红外光谱和 CV 曲线特征进行精细的对比。

CO_L , CO_B , CO_2 谱峰积分强度 (I_{COL} , I_{COB} , I_{CO_2}) 随电位的变化情况如图 7-11A 所示。为了比较方便, 图 7-11A 显示了与红外光谱同时测量的 CV 曲线。

在正向电位扫描过程中, 根据 I_{COL} 变化趋势, 电位可以明显得分为四个区间 (图 7-11B):

1. 在 -1.0~-0.70V 区间, I_{COL} 随着电位的升高而增大, 斜率为 0.104 (a.u.)。

由于在该电位区间 CO 不会发生氧化, 考虑到负向电位扫描过程中, 甲醇

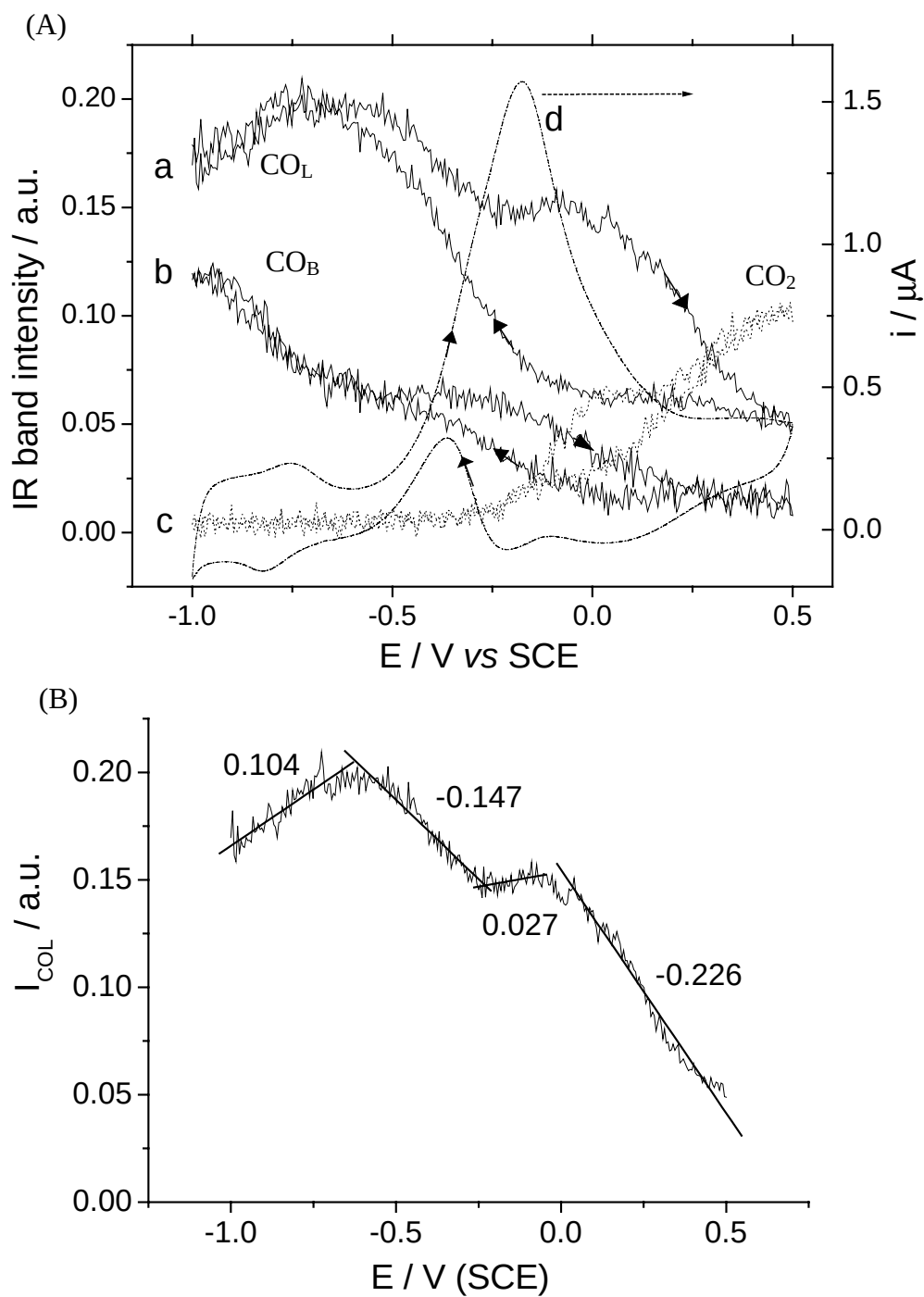


Fig.7-11 Potential dependence of I_{COL} (a), I_{COB} (b) and I_{CO_2} (c) obtained from Fig.7-7A. The CV (d) obtained simultaneously is also shown for comparison (A). I_{COL} in positive-going potential scan is shown solely for clarity (B).

解离吸附产生的 CO 会在表面不断积累, 当电位正向扫描时, CO 的表面浓度应大于负向扫描。而在图 7-11A 中, 正、负向电位扫描时的 I_{COL} 曲线几乎重合。显然 I_{COL} 的增加不是来自甲醇自发解离吸附。考虑到在同一电位区间内, I_{COB} 的变化规律正好相反, 说明该阶段主要是发生电位诱导 $\text{CO}_\text{L} \sim \text{CO}_\text{B}$ 之间相互转化 (见第四章)。由于甲醇自发解离吸附生成毒性中间体 CO_{ad} 的速度较慢, 当电位以 $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 快速扫描时, 它对电极的电化学行为影响很小。

2. 在 $-0.70\text{V} \sim -0.24$ 区间, I_{COL} 随着电位的升高而降低, 斜率为 -0.147 (a.u.) 表明当电位高于 -0.70V 时, CO_L 开始氧化生成 CO_2 。
3. 在接近甲醇氧化峰电位的 $-0.24 \sim -0.070\text{V}$ 区间, I_{COL} 随电位升高而下降趋势突然减小, 甚至稍微增加 (斜率为 0.023)。由于电位升高, CO_L 的氧化速度加快, I_{COL} 应该以更快的速度下降, 而实验结果却与此相反。因此必然有一条产生 CO_L 的途径, 并且生成的速率要大于氧化速率。这只能归结于当电位高于 -0.24V 时, 甲醇氧化经历毒性中间体过程, 生成大量的 CO_L 。
4. 当电位高于 -0.070V 时, I_{COL} 又随着电位的升高而降低, 斜率约为 -0.226 , 表明 CO 的氧化速度超过了生成速度。但在 0.50V 时, 仍有少量的 CO_L 存在, 强度约为最大值时 (-0.70V) 的 $1/4$ 。

负向电位扫描过程中, 在 $0.50 \sim 0\text{V}$ 之间, 由于表面形成惰性氧化物, 甲醇氧化速度很低, I_{COL} 变化很小。 $0 \sim -0.70\text{V}$ 之间, 随着甲醇的氧化, I_{COL} 快速增加。 I_{COL} 起始增加电位约比 CV 中的甲醇氧化电流提前 0.20V , 这是由于甲醇氧化电流和 Pt 表面氧化物种的还原电流相抵消, 导致净电流减小。在 $-0.70 \sim -1.0\text{V}$ 之间, 随着电位的负移, CO_L 向 CO_B 转化, I_{COL} 又开始减少。

I_{COB} 随电位的变化趋势与 I_{COL} 有些类似。主要区别有两个: 1) 电位高于 0.20V 时, CO_B 已经完全氧化; 2) 甲醇氧化生成 CO_B 的电位约为 -0.53V , 非常接近 CV 中甲醇的起始氧化电位 (-0.54V)。说明在较低过电位下甲醇氧化优先生成 CO_B , 即甲醇经历 CO_B 中间体氧化的活化能小于经历 CO_L 中间体。

CO_L 和 CO_B 的红外强度变化规律清楚地表明, 在快速电位循环扫描过程

中,尤其是负向电位扫描,Pt 电极上吸附态 CO 主要来自甲醇的电化学氧化。甲醇自发解离速度较慢,对表面 CO 吸附量贡献很小。

在电位正向扫描过程中,当电位高于-0.22V 时,薄层中出现 CO_2 ,并随着电位升高快速增加;当电位高于-0.020V 时,由于甲醇氧化电流减小, I_{CO_2} 出现平台;当电位高于 0.15V 又开始增加。

甲酸根离子的红外吸收以 1580cm^{-1} 最为特征。但由于较大的背景扭曲和 1650cm^{-1} 水峰重叠干扰,很难确定谱峰基线,因此使用 $-\Delta R/R$ 代替积分强度。甲酸根谱峰强度 (I_{HCOO}) 随电位的变化情况如图 7-12 所示。为了比较方便,图 7-12 也显示了与红外光谱同时测量的 CV 曲线。当电位高于-0.54V 时, I_{HCOO} 随着电位的升高而增加,并在-0.15V 达到最大值后再下降。 I_{HCOO} 曲线形状与 CV 曲线非常相似,尤其是正向电位扫描,二者起始增加电位和峰电位都非常接近。

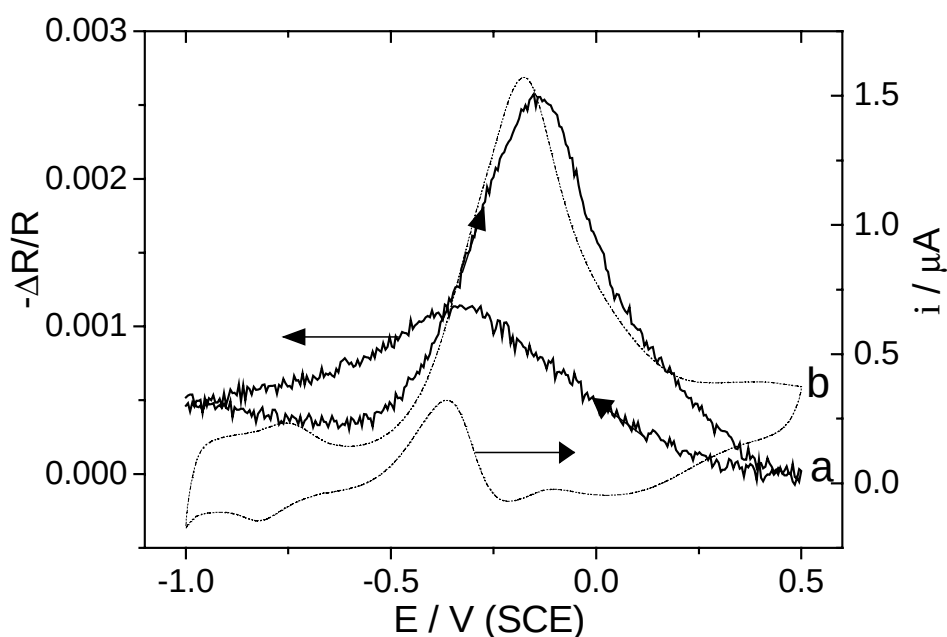


Fig.7-12. Potential dependence of I_{HCOO} obtained from Fig.7-7A. CV (b) obtained simultaneously is also shown for comparison.

§ 7-3-5-2 CO 红外峰位与电位的关系

CO_L , CO_B 的红外吸收峰位($\tilde{\nu}_{\text{COL}}$, $\tilde{\nu}_{\text{COB}}$)与电位的关系如图 7-13 所示。在 -1.0~0.20V 之间, $\tilde{\nu}_{\text{COL}}$ 随着电位的升高线性蓝移, 正、负向扫描的 stark 系数分别为 52, 56 $\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ 。由于 CO_B 的红外峰较宽, 强度也比较小, 因此 $\tilde{\nu}_{\text{COB}}$ 噪音较大, 从图中无法区分正负向扫描的数据。因此把所有数据 (-1.0~0.13V) 合在一起线性拟合, 得到的 Stark 系数 57 $\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ 。由于吸附态 CO 分子之间存在着偶极相互作用, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 随着 CO 局部分布密度的降低而红移。比较图 7-11 和图 7-13, 可以清楚地看到, 尽管 nm-MEPt(sw) 电极表面 CO 浓度发生了显著变化, 但峰位与电位仍保持着线性关系。如 CO_L , 在 -0.70V 时, 积分强度为 0.20, 而在 0.20V 时, 仅为 0.11, 强度减小约一半; 对于 CO_B , 在 -1.0V 时, 强度为 0.12, 而在 0.13V 时, 仅为 0.027, 强度减小 3/4。CO 若是均匀分布的, 随着电位的升高, CO 覆盖度减小, 峰位与电位的关系必然

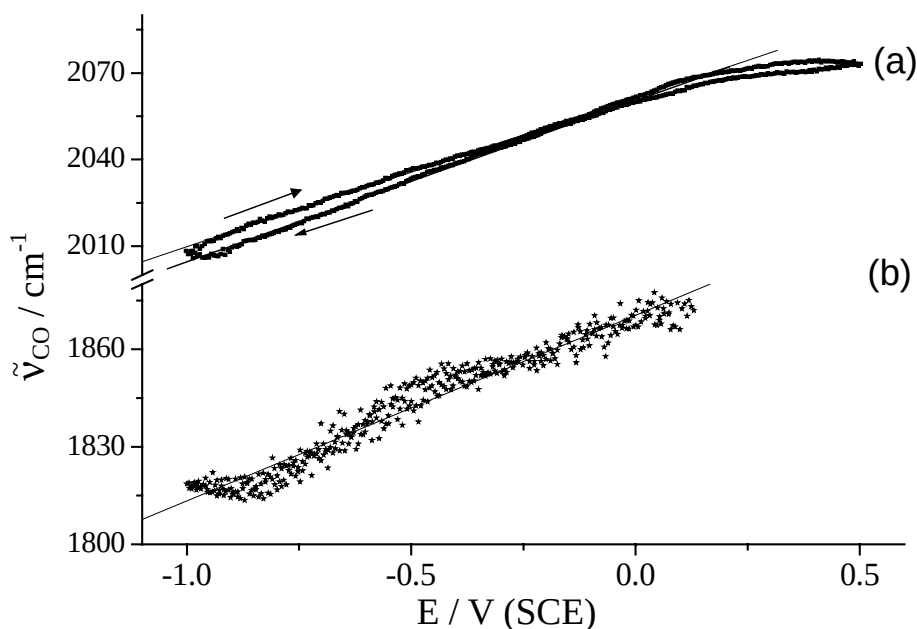


Fig.7-13. Relationship between $\tilde{\nu}_{\text{COL}}$ (a), $\tilde{\nu}_{\text{COB}}$ (b) and potential.

偏离线性而向下弯曲（如图 7-13， $E > 0.20\text{V}$ ）。当前实验结果（尤其是 CO_B ）说明，碱性介质中甲醇氧化生成的 CO 在 Pt 电极表面成岛状分布。

另外在图 7-11 中，位于 1580cm^{-1} 附近甲酸根的峰位也随电位从 1569cm^{-1} (-0.43V) 蓝移到 1583cm^{-1} (0.02V)，似乎表现出吸附物种特性。但在 $\text{nm-MEPt}(\text{sw})$ 上，由于异常红外效应，吸附态物种谱峰方向应该是倒反的，这与甲酸根的谱峰方向不符。另外我们还发现在具有异常红外效应的电极上，即使对于阴离子特性吸附（弱吸附），如 SO_4^{2-} ，其红外谱峰仍然是倒反的。因此甲酸根的峰位移动很可能是谱峰重叠（与 H_2O 峰）以及半峰宽变化引起的，应归属于溶液相物种。

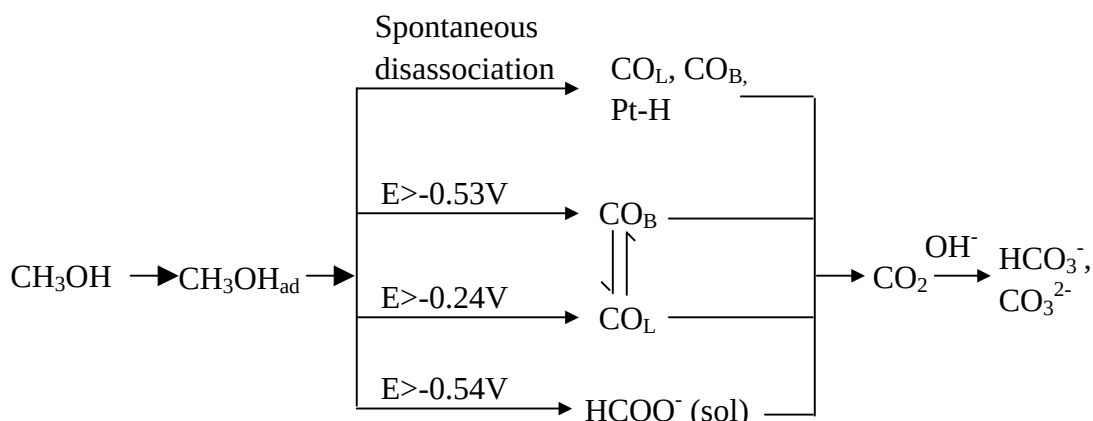
§ 7-3-6 碱性介质甲醇氧化的双途径机理

表 7-2 总结了碱性介质中，甲醇在 $\text{nm-MEPt}(\text{sw})$ 电极氧化的各种中间物、最终产物的电化学和红外特征。根据 RSTR-FTIRS 以及电化学结果，初步提出一个碱性介质中甲醇在 $\text{nm-MEPt}(\text{sw})$ 电极氧化的双途径机理：

Table 7-2 Characteristics of products from MeOH oxidation

Species	Direction of IR peak	Wavenumbers / cm^{-1}	Onset potential / V	$\text{d}\nu/\text{d}E$ / $\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$
CO_L	upward	~ 2030	-0.24	52, 56
CO_B	upward	~ 1850	-0.53	57
HCOO^-	downward	1580, 1380, 1350	-0.54	/
CO_3^{2-}	downward	~ 1400	-0.52	/
HCO_3^-	downward	$\sim 1360, 1670$	-0.26	/
CO_2	downward	2338	-0.22	/

All data were obtained from the positive-going potential scan in Fig. 7-7A.



本章小节

成功地建立了 RSTR-FTIR 反射光谱, 与循环伏安联用, 研究了碱性介质中, 甲醇在 nm-MEPt(sw) 电极上氧化的动态过程, 得到以下结论:

1. RSTR-FTIR 用来循环伏安过程检测, 允许电位以 200mVs^{-1} 进行扫描, 增加了电化学反应暂态信息, 而红外光谱仍能保持 2.6mV 的电位分辨率, 可用于有机小分子电催化氧化的表面动态过程研究。
2. 在电位循环扫描过程中, 由于甲醇自发解离速度较慢, 对 nm-MEPt(sw) 电极表面 CO_B 和 CO_L 吸附量贡献很小, 它们主要来自甲醇的电化学氧化, 尤其是电位负向扫描过程, 并且这些 CO_{ad} 在表面成岛状分布。
3. 正向电位扫描过程中, CO_B 在接近甲醇起始氧化电位 (-0.54V) 就开始生成, 而 CO_L 要到接近甲醇氧化峰的电位 (-0.17V) 才生成, 表明甲醇经历 CO_B 中间体氧化的活化能低于经历 CO_L 中间体氧化的活化能。
4. 快速循环扫描下的 CO_L 表面动态过程显著区别于稳态电位, 前者 CO_L 主要来自甲醇直接氧化, 在整个研究电位区间 ($-1.0 \sim 0.50\text{V}$) 都可检测; 后者 CO_L 同时来自甲醇的自发解离吸附和直接氧化, 仅存在于 $-0.80 \sim 0.10\text{V}$ 区间。

参考文献

- [1] G. D. Smith, R. A. Palmer, Fast time-resolved mid-infrared spectroscopy using an interferometer [M]. Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 1, pp 625-640, edited by J. M. Chalmers and P.R. Griffiths, John Wiley and Sons, Ltd., 2002.
- [2] T. Iwasita, R. Dalbeck, E. Pastor, X. Xia, Progress in the Study of Electrocatalytic Reactions of Organic-Species [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, **39**(11-12): 1817-1823.
- [3] V. Bellec, M. G. D. Backer, E. Levillain, F. X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle, In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: study of the reduction of TCNQ [J]. *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**(9): 483-488.
- [4] Y. Honda, M. B. Song, M. Ito, Current oscillations during the oxidation of formic acid on Pt(100) as studied by in situ time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **273**: 141.
- [5] M. Osawa, K. Yoshii, In situ and real-time surface-enhanced infrared study of electrochemical reactions [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(4): 512-518.
- [6] A. Miki, S. Ye, M. Osawa, Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions [J]. *Chem. Commun.*, 2002(14): 1500-1501.
- [7] A. Hamnett, In Interfacial Electrochemistry [M], A. Wieckowski (Eds.) New York: MarcelDekker, Inc, 1999, p. 843-883.
- [8] S. G. Sun, Studying electrocataytic oxidation of small organic molecules of small organic molecules with in-situ infrared spectroscopy [J]. Chapter 6 in *Electrocatalysis*, Vol.4 of *Frontiers in Electrochemistry*, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds), Wiley-VCH, Inc., New York, 1998: 243-290.
- [9] Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa, Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(13): 3680-3681.
- [10] T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation [J]. *Electrochim. Acta*, 2002, **47**: 3663-3674.
- [11] K. V. Kordesch, G. R. Simader, Environmental Impact of Fuel Cell Technology [J]. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 191-207.
- [12] W. D. King, J. D. Corn, O. J. Murphy, D. L. Boxall, E. A. Kenik, K. C. Kwiatkowski, S. R. Stock, C. M. Lukehart, Pt-Ru and Pt-Ru-P/Carbon Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Unexpected Performance as Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Anode Catalysts [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107**(23): 5467-5474.
- [13] S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, J. R. Owen, A. E. Russell, B. Theobald, D. Thompsett, Combinatorial Electrochemical Screening of Fuel Cell Electrocatalysts [J]. *J. Comb. Chem.*, 2004, **6**(1): 149-158.
- [14] E. Casado-Rivera, D. J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vazquez-Alvarez, A. C. D. Angelo, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, Electrocatalytic Activity of Ordered Intermetallic Phases for Fuel Cell Applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(12): 4043-4049.

- [15] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunitatsu, Electrosorption of Methanol on a Platinum-Electrode - Ir Spectroscopic Evidence for Adsorbed Co Species [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **121**(APR): 343-347.
- [16] T. Yajima, H. Uchida, M. Watanabe, In-situ ATR-FTIR spectroscopic study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt-Ru alloy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(8): 2654-2659.
- [17] P. R. Griffiths, B. L. Hirsche, C. J. Manning, Ultra-rapid-scanning Fourier transform infrared spectrometry [J]. *Vib. Spectrosc.*, 2000, **19**: 165-176.
- [18] C. C. Herrmann, G. G. Perrault, A. A. Pilla, Dual reference electrode for electrochemical pulse studies [J]. *Anal. Chem.*, 1968, **40**(7): 1173-1174.
- [19] E. Morallon, A. Rodes, J. L. Vazquez, J. M. Perez, Voltammetric and in-situ FTIR spectroscopic study of the oxidation of methanol on Pt(hkl) in alkaline media [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **391**(1-2): 149-157.
- [20] R. Ortiz, O. P. Marquez, J. Marquez, C. Gutierrez, Necessity of Oxygenated Surface Species for the Electrooxidation of Methanol on Iridium [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(20):8389-8396.
- [21] S. Haq, J. G. Love, H. E. Sanders, D. A. King, Adsorption and decomposition of formic acid on Ni{110} [J]. *Scuf. Sci.*, 1995, **325**: 230-242.
- [22] K. Arihara, F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda, Characterization of the adsorption state of carbonate ions at the Au(111) electrode surface using in situ IRAS [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **510**: 128-135.
- [23] M. J. Tauber, R. A. Mathies, Structure of the aqueous solvated electron from resonance Raman spectroscopy: Lessons from isotopic mixtures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(5): 1394-1402.

结论

电化学原位时间分辨红外反射光谱可检测短寿命中间体, 提供分子水平层次的快速反应信息, 在电化学反应机理和反应动力学等研究中具有重要价值。CO 是醇类直接燃料电池中 Pt 基阳极电催化剂的自毒化物种, 也是表面科学中常用的探针分子, 研究 CO 的吸附特性、表面成键和取向, 以及表面动态过程(迁移、转化、氧化等), 不仅是电化学表面科学的前沿研究课题, 而且对开发高活性、耐毒化的电催化剂极为重要。

本论文通过自行设计和研制流动体系电解池和有关仪器接口, 编制控制软件, 结合红外显微镜和微电极, 建立了两种基于薄层电解池的原位快速时间分辨显微 FTIR 反射光谱方法, 为深入研究电化学快速反应动力学和表面动态过程奠定基础。运用所建立的方法, 研究了纳米结构 Pt 微电极上吸附态 CO 的转化、氧化, SCN⁻ 的取向转化, 以及甲醇氧化的表面过程及动力学。本论文的主要创新点和取得的主要研究结果如下:

1、设计并研制了功能灵活的信号同步仪, 编制相应的控制软件, 协调时间分辨红外光谱和电化学信号的同步控制和采集, 采用纳米结构 Pt 微电极并结合红外显微镜检测, 成功地建立了电化学原位步进扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱 (*in situ* SSTR-MFTIRS)。利用微电极对电位的快速响应速度和传质速度, 将电极时间常数较之通常的红外电极降低了 3 个数量级, 使原位红外光谱的时间分辨率最快可达 10 μ s (CO 吸附体系); 利用纳米结构 Pt 微电极上吸附态物种的红外谱峰方向倒反和强度显著增强的异常红外光谱性质, 显著提高外反射型红外光谱的检测灵敏度; 由于采用薄层红外电解池, 使得 SSTR-MFTIRS 可广泛应用于电化学各个领域的研究。

2、利用 SSTR-MFTIRS 优异的时间分辨率, 研究了 NaClO₄ 溶液中, 纳米结构 Pt 微电极表面电位诱导桥式吸附态 CO(CO_B)向线型吸附态 CO (CO_L) 转化的动态过程。在转化初期, 首先是 CO_B (1865cm⁻¹) 生成不稳定的中间态 CO_L^{*} (2054cm⁻¹), 3ms 后 CO_L^{*} 逐渐形成一个亚稳态 CO_L^m (2057cm⁻¹),

最后经过几十 ms 的驰豫时间, 最终形成稳态的吸附结构 (CO_L^e , 2061cm^{-1})。另外还观察到 CO_B 的转化还诱导初始存在的 CO_L^i (2032cm^{-1}) 也向 CO_L^* 转化, 并且 CO_L^i 谱峰位移明显滞后 Stark 系数表征的位移速度。根据 CO_L 红外谱峰变化特征, 初步提出了 CO 表面转化过程的模型, 其中 CO 分子间的动态偶极-偶极相互作用起着重要作用。在 0.10V (Pd|H) 时, 转化过程符合假一级反应动力学规律, 对于 $\text{CO}_B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{CO}_L$, 测得其速率常数分别 $k_1=2.2\times 10^2\text{s}^{-1}$, $k_{-1}=1.0\times 10^2\text{s}^{-1}$; 对于 $\text{CO}_L^i \xrightarrow{k} \text{CO}_L^*$, 速率常数 $k=3.8\times 10^2\text{s}^{-1}$, 该过程与一些阴离子的吸附动力学相当, 但远快于醇类等有机小分子的自发解离吸附过程。

3、设计研制了具有快速传质能力和电位响应速度的微电极和与之配套的显微红外流动电解池, 首次成功地将原位步进扫描时间分辨 FTIR 反射光谱用于不可逆电化学反应过程测量, 研究了纳米结构 Pt 微电极上吸附态 CO 的氧化过程。结果指出其反应经历成核-成长机理, 成核过程($0\sim 2.5\text{ms}$)首先氧化吸附弱, 红外谱峰处于高波数的 CO, 导致剩余 CO 的峰位逐渐红移 ($2102\text{cm}^{-1}\rightarrow 2098\text{cm}^{-1}$); 在成长阶段, CO 逐渐形成岛状分布, 最后完全氧化消失。由于 CO 局部分布密度几乎不变, 偶极作用力变化很小, CO 峰位 (2098cm^{-1}) 维持不变。

4、利用 SSTR-MFTIRS, 初步研究了纳米结构 Pt 微电极上吸附态 SCN^- 的电位诱导取向转化动力学, 测得转化过程的时间常数约 1ms , 发现 S 端吸附 SCN^- 向 N 端吸附 SCN^- 的转化速度明显低于其逆过程, 并初步通过软硬酸碱理论进行了解释。

5、编制恒电位仪与红外光谱仪的同步控制软件, 建立电化学原位快速扫描时间分辨显微 FTIR 反射光谱(RSTR-FTIRS), 实现同时采集循环伏安曲线和红外光谱。在电极电位以 200mVs^{-1} 扫描时, 采集的红外光谱的电位分辨率仍可达到 2.6mV 。利用 RSTR-FTIRS 研究了碱性介质中, 甲醇在 Pt 微电极上氧化的动态过程, 发现氧化中间体 CO_B 在接近甲醇起始氧化电位

(-0.54V vs SCE) 就开始生成, 而 CO_L 要到接近甲醇氧化电流峰的电位 (-0.17V) 才成生, 表明甲醇经历 CO_B 中间体氧化的活化能低于经历 CO_L 中间体氧化的活化能。由于甲醇自发解离速度较慢, 在电位快速循环扫描过程中, CO_L 主要来自甲醇直接氧化, 在 -1.0~0.50V 区间都可检测; 而在 -0.80~0.10V 区间的某一极化电位下 (稳态), CO_L 同时来自甲醇的解离吸附和直接氧化。

本论文所建立的电化学原位快速时间分辨显微红外反射光谱, 在时间分辨和空间分辨上实质性发展了外反射型电化学原位红外光谱技术。所获得的纳米结构 Pt 微电极表面的 CO 吸附态转化、氧化, SCN-取向和甲醇氧化反应动力学和动态过程的研究结果, 在分子水平上深化了对电极过程动力学和电催化反应机理的认识。

作者攻读博士学位期间发表与交流的论文

一、国内外期刊上正式发表或已被接受的文章

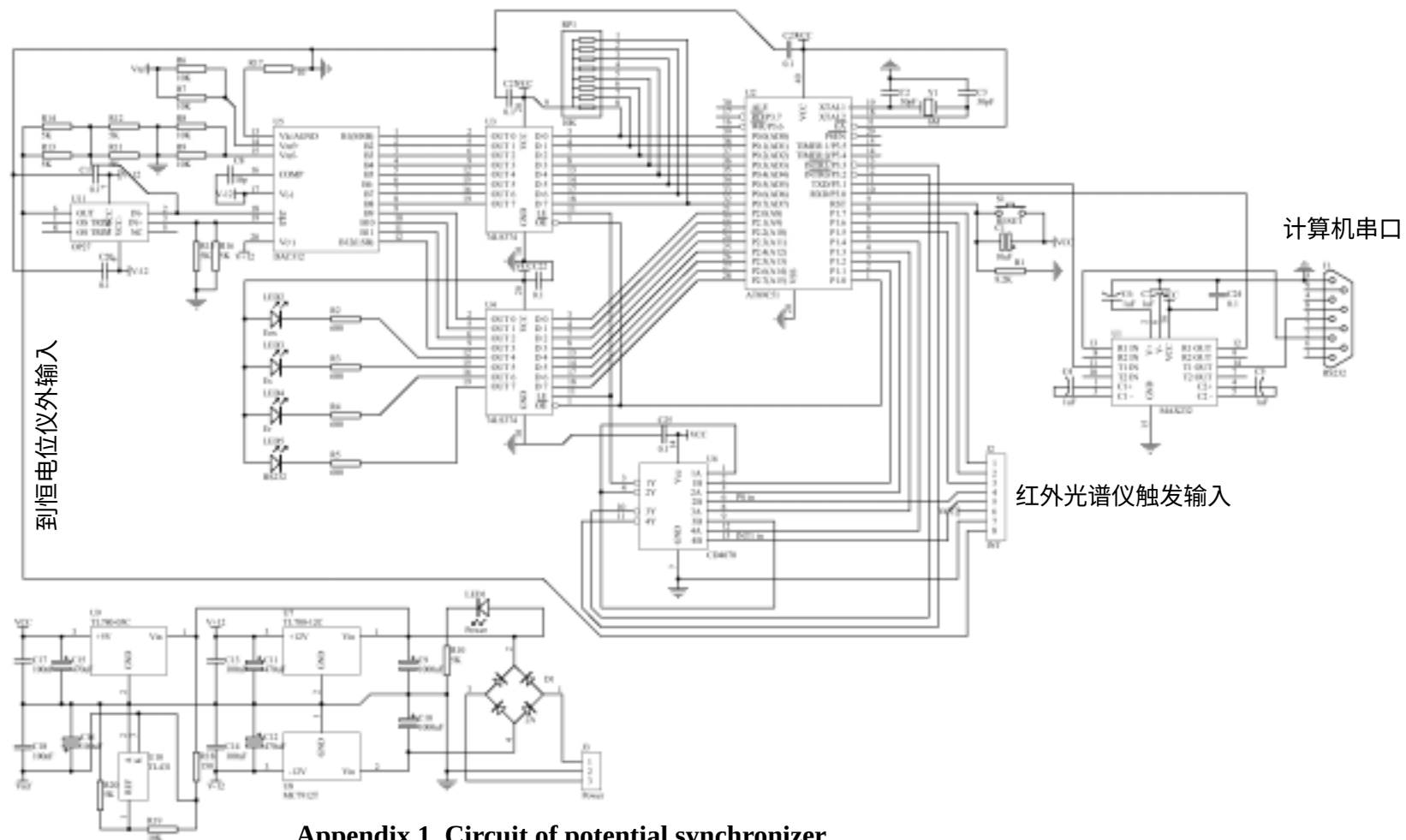
1. 电化学原位步进扫描时间分辨显微镜 FTIR 反射光谱, 周志有, 孙世刚, 陈声培, 司迪, 贡 辉, 物理化学学报, 2002, 18(11): 989-998.
2. Surface Processes and Kinetics o CO₂ Reduction on Pt(100) Electrodes of Different Surface Structure Sulphuric Acid Solutions, Shi-Gang Sun, Zhi-You Zhou, Phys. Chem. Chem. Phys. 2001: 3277-3283
3. 方波激励脉冲采样式电导检测器, 周志有, 林水潮, 王建华, 胡荣宗, 分析仪器, 2000, 4: 17-21.
4. IR optical properties of Pt nanoparticles and their agglomerates investigated by in situ FTIRS using CO as probe molecule, Wei Chen, Shi-Gang Sun, Zhi-You Zhou, Sheng-Pei Chen, J.Phys.Chem.B, 2003, 107 : 9808-9812
5. Oxidation dissociative adsorption of serine on Pt single crystal electrodes in sulfuric acid solutions, Yan-Juan Gu, Shi-Gang Sun, Sheng-Pei Chen, Chun-Hua Zhen, Zhi-You Zhou, Langmuir, 2003, 19: 9823-9830
6. Abnormal Infrared Effects of nanostructured thin film material of Rhodium for CO adsorption at solid | gas interfaces, Wen-Guang Lin, Shi-Gang Sun, Zhi-You Zhou, Sheng-Pei Chen, Han-Chun Wang, J. Phys. Chem. B, 2002, 106(45): 11778-11783
7. In situ FTIR studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(110) electrode modified with antimony adatoms, Yi-Yun Yang, Zhi-You Zhou, Shi-Gang Sun, J. Electroanal. Chem., 2001, 500(1-2) 233-240
8. Surface modification and electrocatalytic properties of Pt(100), Pt(110), Pt(320) and Pt(331) electrodes with Sb towards HCOOH oxidation, Yi-Yun Yang, Shi-Gang Sun, Yan-Juan Gu, Zhi -You Zhou, Chun-Hua Zhen, Electrochim.Acta, 2001, 46: 4339-4348
9. 固/液界面原位显微镜和步进扫描时间分辨 FTIR 反射光谱及其在纳米材料科学中的应用, 孙世刚, 贡辉, 周志有, 陈声培, 陈友江, 司迪, 李君涛, 光谱学与光谱分析, 2004, 24(4):431-433.
10. 纳米 Ni 薄膜的电化学制备及其异常红外效应研究, 王汉春, 周志有, 汤薇, 孙世刚, 科学通报, 2004 49(1) 57-60.
11. Electrochemical preparation and abnormal infrared effects of nanostructured Ni thin film, Wang Hanchun, Zhou Zhiyou, Tang Wei, Yan Jiawei, Sun Shigang, Chinese Science Bulletin, 2004, 49(5): 442-446.
12. Pt 微电极表面纳米结构薄膜的方波电位法制备及其特殊红外性能研究, 陈友江, 孙世刚, 贡辉, 陈声培, 周志有 李君涛, 物理化学学报, 2004, 20(2): 129-133.
13. 酸性和碱性介质中甘氨酸解离吸附和氧化的 EQCM 研究, 谷艳娟, 周志

- 有, 陈声培, 甄春花, 孙世刚, 高等学校化学学报, 2003, 24(3): 501-505.
14. Pt(110)/Sb 电极上甲酸的电催化氧化特征学和动力学, 杨毅芸, 周志有, 吴启辉, 郑明森, 谷艳娟, 陈声培, 孙世刚, 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1201-1204
15. Microscope in situ FTIRS Studies of CO Adsorption on an Array of Platinum, Gong Hui, Chen Shengpei, **Zhou Zhiyou**, Sun Shigang, Chinese Science Bulletin, 2001, 46(19) 1612-1615
16. 阵列 Pt 微电极上 CO 吸附的原位显微傅立叶变换红外反射光谱研究, 贡辉, 陈声培, **周志有**, 孙世刚, 科学通报, 2001, 46(12): 996-998.
17. Abnormal infrared effects of nanometer scale thin film material of PtPd alloy in CO adsorption, Chen Zhi, Sun Shigang, Ding Nan, **Zhou Zhiyou**, Chinese Science Bulletin, 2001, 46(17): 1439-1442
18. 纳米铂钯合金膜电极上 CO 吸附的异常红外效应, 陈治, 孙世刚, 丁楠, **周志有**, 科学通报, 2001, 46(10): 806-808.
19. Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(100) electrode surface in sulfuric acid solutions, You-Jun Fan, **Zhi-You Zhou**, Chun-Hua Zhen, Chun-Jie Fan, Shi-Gang Sun, Electrochim.Acta (in press)
20. In situ rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectroelectrochemistry: study of the oxidation processes of methanol on nanostructured Pt electrode, **Z.-Y. Zhou**, N. Tian, Y.-J. Chen, S.-P. Chen, S.-G. Sun, J. Electroanal. Chem.(Accepted)

二、在国际和全国学术会议上发表的文章

1. Pt 电极上的线式与桥式吸附态 CO 相互转化的步进扫描时间分辨红外光谱研究, **周志有**, 田娜, 曾冬梅, 孙世刚, 第 12 次全国电化学会议, 上海, Nov. 2003, A040
2. In situ rapid-scan time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: Study of the oxidation processes of methanol on nanostructured Pt electrode **Zhi-You Zhou**, Na Tian, You-Jiang chen, Shi-Gang Sun, International symposium on physical chemistry of surface nanostructures and related nanomaterials, Oct. 18-21, 2003, Xiamen, P-33
3. Electrochemical in-situ step-scan time-resolved FTIR spectroscopy and its application on dynamic studies, **Zhi-You Zhou**, Di Si, Shi-Gang Sun, 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Dusseldorf, Germany, 15-20 Sept., 2002
4. Surface dynamics of CO adsorption on electrode of nanometer scale Pt thin film investigated by in situ time-resolved FTIR spectroscopy, **Zhi-You Zhou**, Di Si, Shi-gang Sun, 52nd ISE and 200th ECS Joint international meeting, San Francisco Sep.2-7, 2001, 994-995
5. Studies of surface processes of CO₂ reduction on Pt(100) electrode **Zhi-You Zhou**, Yi-Yun Yang, Sheng-Pei Chen, Chun-Hua Zhen, Shi-Gang Sun, 2000, Abstract of APSIAC Rk-O-Th4, Beijing, Oct., 2000

6. Study of surface structure of platinum single crystal electrodes modified with antimony adatoms, Yi-Yun Yang Zhi-You Zhou Qi-Hui Wu Chun-Hua Zhen Shi-Gang Sun Abstract of APSIAC , Beijing, Oct 23-26 2000, P1-20
7. 二氧化碳在不同微结构的 Pt(100)电极上还原的表面过程和动力学, 周志有, 孙世刚, 第十一次全国电化学会议, Oct.,2001, 南京, A079
8. 电化学原位步进扫描快速分辨傅立叶变换红外反射光谱研究, 周志有, 司 迪, 孙世刚, 第十一次全国电化学会议, Oct.,2001, 南京, A001
9. Effects of Surface Structure of Pt(100) Electrode on Kinetics and Reaction Mechanism of CO₂ Reduction, Zhou Zhiyou, Yang Yi-Yun, Chen Sheng-Pei, Zhen Chun-Hua, Sun Shi-ang, The proceeding of the third conference for worldwide Chinese young chemists, Dec. 2000, Xiamen, 高等学校化学学报, 2000,21(12): 391
10. Electrocatalytic Oxidation of HCOOH on Pt(331)/Sb Electrode, Yang Yi-Yun, Zhou Zhi-You, Gu Yan-Juan, Chen Sheng-Pei, Sun Shi-Gang, The proceeding of the third conference for worldwide Chinese young chemists, Dec. 2000, Xiamen, 高等学校化学学报, Vol. 21 (12): 373



Appendix 1. Circuit of potential synchronizer

致 谢

本论文是在我的恩师——孙世刚教授悉心指导下完成的。在我硕博士连读期间，孙老师不仅为我创造了良好的实验条件，而且在其它各个方面给予了热情的教导和帮助。孙老师渊博的知识、活跃的学术思想、严谨求实的治学态度、正直无私的高尚品德和丰富的实践经验深深影响着我。他忘我的工作精神时时刻刻激励着我去努力拼搏，奋发向上。值此论文完成之际，学生谨向孙老师表示最诚挚的谢意。

我非常感谢本实验组的陈声培、姜艳霞副教授和甄春花老师，他们不论在工作还是在生活上都给我提出许多宝贵的建议，给予我许多帮助和关心。感谢田中群、毛秉伟、林仲华等教授对本论文工作的讨论和帮助。在实验方面，我要感谢蔡金镇师傅在玻璃加工，林水潮老师在电子线路方面对我的帮助。

本论文能够顺利完成，离不开本实验组的师兄、师姐、师弟和师妹们平时对我的诸多支持和帮助。六年朝夕相处，相互支持，使我有一个温馨的学习和工作环境，在此向他们深表谢意。

我要特别感谢我的家人，他们给予了我精神和物质上大力支持和无微不至的关怀。是他们帮助我克服了重重困难，支持我在学业上不断前进。在此特别向他们表示我由衷的谢意。

值此论文完成之际，我谨向所有关心和帮助过我的人们致以衷心的感谢！

周志有

2004 年 6 月于厦门大学