

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200025046

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

碱性介质中氨基酸在不同结构金电极上的吸附和氧化

Adsorption and oxidation of amino acids on Au electrodes of different structures in alkaline solutions

甄春花

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: 2007年9月

论文答辩时间: 2007年9月

学位授予日期: 2007年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007年9月

**Adsorption and oxidation of amino acids on Au electrodes of
different structures in alkaline solutions**



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen
University for the Degree of
Master of Science

By

Chun-Hua Zhen

This work was carried out under the supervision of

Prof. Shi-Gang Sun

At

Department of Chemistry, Xiamen University

August 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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

摘 要

有机小分子在电极|电解质溶液界面吸附是电化学、电催化以及生物电化学等领域的重要基础研究课题。氨基酸作为多官能团分子,同时含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_x$ 、 $-\text{OH}$ 等多种基团,可作为理想的模型分子用于研究有机小分子在过渡金属电催化剂表面上的吸附和反应性能。同时,氨基酸作为构成蛋白质和多肽的基本单元,也为深入研究蛋白质与金属表面复杂的相互作用提供重要信息。

本论文运用电化学循环伏安、原位红外光谱和电化学石英晶体微天平等技术研究了碱性介质中氰根离子、甘氨酸和丝氨酸分子在金电极表面的吸附和氧化,获得以下主要结果:

1、发现电化学沉积制备的纳米薄膜金电极 (nm-Au/GC)具有异常红外效应(AIREs),即吸附态 CN_{ad}^- 给出谱峰方面倒反、红外吸收增强以及半峰宽增加的光谱特征。该研究不仅将AIREs由铂族和铁系金属拓展到铜族金属,有助于深入认识AIREs本质,而且利用其增强效应,为后续检测氨基酸的解离吸附物种提供了便利。

2、发展了氨基酸分子在金电极表面的吸附和氧化机理的认识。检测到碱性介质中甘氨酸和丝氨酸在低电位 (-0.8 V)时即可发生C-C键断裂, $-\text{CH}_x\text{NH}_2$ 解离生成表面吸附态的 CN^- 。在 -0.8 至 0.0 V 区间, CN_{ad}^- 可稳定存在于电极表面。当电位进一步升高, CN_{ad}^- 发生氧化生成 OCN^- ,同时Au表面也发生氧化生成 AuCN 和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$,而 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子的形成是导致电极表面质量显著减少的主要原因。氨基酸中的 $-\text{COO}^-$ 以及 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的最终氧化产物为 CO_2 (根据反应程度的不同或以 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 阴离子形式存在)。

3、测得Au(111)单晶电极对甘氨酸和丝氨酸的氧化比多晶Au电极具有更高的电催化活性,归因于 OH^- 有序的特性吸附。

本文深入研究了氨基酸在Au表面上的解离吸附和氧化过程。研究结果对于深入认识电催化剂的表面结构与反应性能之间的内在联系,以及从分子水平揭示氨基酸等生化分子与金电极表面的相互作用规律具有重要意义,同时在电催化、药物化学及生物传感器等方面亦具有应用价值。

关键词: Au 电极; 氨基酸; 吸附和氧化; EQCM; *in situ* FTIRS

Abstract

Glycine is the simplest structural block of protein and the smallest amino acid molecule. A better understanding of adsorption and oxidation properties of amino acid on electrode surfaces is of significant importance to elucidate the mechanism of complex metal-protein interaction, and to explore fundamental of interaction of different functional groups (-COOH, -NH₂, -CH_x, -OH, etc.) with electrocatalytic surfaces as well.

The adsorption and oxidation of cyanide, glycine and serine on Au electrodes of different structures in alkaline solutions were studied using cyclic voltammetry (CV), *in situ* FTIR spectroscopy (*in situ* FTIRS) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The main results are listed below.

1. It has revealed that the electrodeposited nanostructured thin film of Au electrodes (nm-Au/GC) exhibit abnormal infrared effects (AIREs) for CN⁻ adsorption, which manifested 3 anomalous IR spectral features: the inversion of the IR band direction, the enhancement of IR absorption and the increase in the FWHM (full width at half maximum) of IR band. The study has extended the AIREs from Pt group and Fe group metals to coinage metal. Furthermore, the enhancement of IR absorption for CN⁻ has increased significantly the sensitivity of determination of the interaction of amino acid with electrode surface.

2. It has developed the knowledge concerning the reaction mechanism of amino acids. The C-C bond of glycine and serine can be broken at low potential (-0.8 V). The CN_{ad}⁻ species which derived from -CH_xNH₂ group are stable on Au electrodes in the potential region from -0.8 to 0.0 V, and can be oxidized to cyanate (OCN⁻), and concomitantly, Au was oxidized to aurous cyanide (AuCN) and aurous di-cyanide (Au(CN)₂⁻) species. The formation of Au(CN)₂⁻ anions may initiate a dissolution of Au(111) surface atoms, which has been confirmed by a loss of surface mass determined in EQCM studies. The -COO⁻ or -CH₂OH group was oxidized to CO₂ (HCO₃⁻ and CO₃²⁻).

3. It has found that the Au(111) electrode exhibited a much higher activity than

the polycrystalline Au electrode for the oxidation of glycine and serine. The high electrocatalytic activity was promoted by the adsorption of OH⁻ species and attributed to the orderly arrangement of adsorbed OH species on Au (111) .

The results obtained in this thesis have revealed the surface structure of Au electrocatalysts and their properties, and have thrown a light on elucidating the interaction mechanism of amino acid molecules with Au surfaces at molecule level. The current studies are also of importance in electrocatalysis, medication and bio-sensors applications.

Keywords: Au electrode; Amino acids; Adsorption and oxidation; EQCM; *in situ* FTIRS

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
§1-1 电化学表面科学概述.....	1
§1-2 金属单晶表面电化学和电催化研究.....	1
§1-3 CN-的吸附和氧化过程研究.....	3
§1-4 EQCM 技术在表面电化学和电催化中的应用.....	7
§1-4-1 EQCM 在电极表面吸附中的应用.....	7
§1-4-2 EQCM 在金属欠电位沉积与溶解中的应用.....	8
§1-4-3 EQCM 在其它方面的应用.....	8
§1-4-4 EQCM 与其它技术联用.....	8
§1-5 氨基酸的基本性质和研究进展.....	9
§1-5-1 氨基酸的基本性质.....	9
§1-5-2 简单氨基酸分子的电化学吸附和氧化研究.....	10
§1-6 本论文研究目的与设想.....	14
参考文献.....	16
第二章 实 验	
§ 2-1 试剂.....	25
§ 2-2 电化学体系.....	25
§ 2-2-1 电极.....	25
§ 2-2-2 电解池.....	27
§ 2-2-3 电化学仪器.....	27
§ 2-3 电化学原位 FTIR 反射光谱实验.....	29
§ 2-3-1 红外电解池.....	29
§ 2-3-2 红外光谱仪器.....	29

§ 2-3-3 原位 FTIR 反射光谱.....	29
§ 2-3-4 红外透射池.....	32
§ 2-4 电化学石英晶体微天平.....	32
§ 2-5-1 基本原理.....	32
§ 2-5-2 电极及电解池构造.....	33
参考文献.....	35
第三章 金电极上CN⁻吸附的原位FTIR光谱和EQCM研究.....	36
§3-1 氰吸附在 Au 电极上的循环伏安研究.....	37
§3-2 氰吸附在 nm-Au/GC 电极上的循环伏安研究.....	41
§3-2-1 nm-Au/GC 电极的制备和表征.....	41
§3-2-2 nm-Au/GC 电极上不可逆吸附氰的循环伏安研究.....	42
§3-3 nm-Au/GC 电极上不可逆吸附氰的原位红外反射光谱研究.....	43
§3-4 Au 电极上不可逆吸附氰的 EQCM 研究.....	49
本章小结.....	53
参考文献.....	54
第四章 甘氨酸在金电极上解离吸附和氧化反应研究.....	57
§4-1 碱性介质中甘氨酸在 Au(111)电极上循环伏安研究.....	57
§4-2 碱性介质中甘氨酸在 Au(111)电极上吸附和氧化的原位 FTIR 研究.....	60
§4-3 碱性介质中甘氨酸在 Au(111)电极上的 EQCM 研究.....	66
§4-4 碱性介质中甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上的循环伏安和原位 FTIR 研究.....	69
§4-4-1 碱性介质中甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上的循环伏安表征.....	69
§4-4-2 甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上的原位 FTIR 研究.....	70
§4-5 甘氨酸在不同介质中的吸附和氧化研究.....	75
§4-5-1 甘氨酸在不同介质中的循环伏安研究.....	75
§4-5-2 甘氨酸在不同介质中的 EQCM 研究.....	78
本章小结.....	80
参考文献.....	81

第五章 丝氨酸在金电极上的解离吸附和氧化过程研究	83
§5-1 丝氨酸在 Au 多晶和 Au(111)电极上吸附和氧化过程循环伏安法研究...	83
§5-2 丝氨酸在 Au(111)电极上吸附和氧化的原位 FTIR 光谱研究.....	86
§5-3 碱性介质中丝氨酸在 Au(111)电极上的 EQCM 研究.....	94
§5-4 不同 Au 电极上丝氨酸的氧化过程对比.....	97
本章小结.....	97
参考文献.....	99
结 论	100
作者攻读硕士期间发表与交流的论文	101
致 谢	104

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
§1-1 Preface of electrochemical surface science	1
§1-2 Electrochemistry and electrocatalysis of metal single crystal surfaces	1
§1-3 Adsorption and oxidation of cyanide	3
§1-4 Applications of EQCM in electrochemistry of metal surface and electrocatalysis	7
§1-4-1 Applications of EQCM in surface adsorption.....	7
§1-4-2 Applications of EQCM in UPD and dissociation.....	8
§1-4-3 Other applications of EQCM.....	8
§1-4-4 Combination of EQCM with other techniques.....	8
§1-5 Properties and progress studies of amino acids	9
§1-5-1 Properties of amino acids.....	9
§1-5-2 electrochemical adsorption and oxidation of simple amino acids.....	10
§1-6 Objectives and plans of this thesis	14
Reference	16
Chapter 2 Experimental	25
§ 2-1 Reagents	25
§ 2-2 Electrochemical systems	25
§ 2-2-1 Electrodes.....	25
§ 2-2-2 Electrochemical cell.....	27
§ 2-2-3 Electrochemical apparatus.....	27
§ 2-3 Electrochemical <i>in situ</i> FTIR spectroscopy	29

§ 2-3-1 <i>In situ</i> FTIRS cell.....	29
§ 2-3-2 <i>In situ</i> FTIRS apparatus.....	29
§ 2-3-3 <i>In situ</i> FTIRS.....	29
§ 2-3-4 Transmission IR cell.....	32
§ 2-4 Electrochemical quartz crystal microbalance.....	32
§ 2-5-1 Principal of EQCM.....	32
§ 2-5-2 Electrode and cell of EQCM.....	33
References.....	35
Chapter 3 Adsorption and oxidation of CN⁻ on Au electrode using <i>in situ</i> FTIR spectroscopy and EQCM.....	36
§3-1 CV features of CN ⁻ adsorption on bulk Au electrode.....	37
§3-2 CV features of CN ⁻ adsorption on nm-Au/GC electrode.....	41
§3-2-1 Preparation and CV characterization of nm-Au/GC electrode.....	41
§3-2-2 CV features of irreversible adsorption of CN ⁻ on nm-Au/GC electrode.....	42
§3-3 <i>In situ</i> FTIRS of irreversible adsorption of CN ⁻ on nm-Au/GC electrode.....	43
§3-4 EQCM studies for irreversible adsorption of CN ⁻	49
Summary.....	53
References.....	54
Chapter 4 Dissociation and adsorption of glycine on Au electrode.....	57
§4-1 CV features of glycine on Au(111) electrode in alkaline solution.....	57
§4-2 Adsorption and oxidation of glycine on Au(111) electrode using <i>in situ</i> FTIRS in alkaline solution.....	60
§4-3 EQCM studies of glycine on Au(111) electrode in alkaline solution.....	66

§4-4 CV features and <i>in situ</i> FTIRS of glycine on nm-Au/GC electrode in alkaline solution	69
§4-4-1 CV features of glycine on nm-Au/GC electrode in alkaline solution.....	69
§4-4-2 <i>In situ</i> FTIRS of glycine on nm-Au/GC electrode in alkaline solution...	70
§4-5 Adsorption and oxidation of glycine in different pH solutions	75
§4-5-1 CV features of glycine in different pH solutions.....	75
§4-5-2 EQCM studies of glycine in different pH solutions.....	78
Summary	80
Reference	81
Chapter 4 Dissociation and adsorption of serine on Au electrode	83
§5-1 CV features of adsorption and oxidation of serine on poly-Au and Au(111) electrodes	83
§5-2 Adsorption and oxidation of serine on poly-Au and Au(111) electrodes using <i>in situ</i> TIRS.....	86
§5-3 EQCM studies of serine on Au(111) electrode.....	94
§5-4 Comparison of different Au electrodes upon oxidation of serine	97
Summary	97
Reference	99
Conclusions	100
Publications list during M.S. study	101
Acknowledgements	104

第一章 绪论

§1-1 电化学表面科学概述

电化学作为物理化学的一个重要分支,是研究电子导体和离子导体界面现象及各种效应的一门科学。自 20 世纪 70 年代以来,电化学主要朝两个方向发展:一方面是电化学与各种学科交叉的横向发展,如光谱电化学、电催化、生物电化学和导电高聚物等领域;另一方面是电化学从宏观到微观、从唯像到原子和分子水平的纵向发展,人们开始利用各种先进手段攻取电极界面各种吸附物种和反应中间体多维的信息,在微观层次和分子水平探索电极及界面结构和性质及其反应机理。电化学作为绿色化学的一个重要分支,在化工(氯碱工业、电有机合成等)、能源、材料、环保和生命科学等领域扮演着重要角色,在自然科学研究中具有十分重要的地位^[1-3]。

传统电化学研究方法主要以电信号作为激励和检测手段,通过电流、电压的测量获得电极|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和定量分析的优点,如可以检测到千分之一的单层吸附,但都存在一个局限性:不具有分子表征能力。对于复杂反应,仅能提供电极|溶液界面和电极表面的各种平均信息^[5]。20 世纪 60 年代开始发展起来的原位光谱电化学技术,将谱学技术(紫外可见UV-vis、表面增强拉曼散射SERS、红外光谱IR等)与电化学方法相结合,实现了在电化学反应进行的同时对电极|溶液过程进行原位检测,获取分子水平信息^[4-6]。80 年代末扫描隧道显微镜(STM)技术的应用使得在实空间原位观察电极表面结构成为可能^[7]。此外,其它的谱学技术如微分电化学质谱(DEMS)、电子磁共振(ESR)等也被相继应用到固|液界面的原位研究,不仅深化了对电化学表面及其反应过程的认识,而且极大地丰富了表面电化学科学的内涵。

§1-2 金属单晶表面电化学和电催化研究

金属单晶面具有明确的原子排列结构,是表面科学和相关学科(异相催化、电催化等)基础研究中理想的模型表面,因此得到了广泛深入的研究^[8-10]。运用金属单晶面开展研究,可在原子排列结构层次认识表面结构重建、吸附、配位、

氧化等表面物理和化学过程的基本规律。事实上，金属单晶面不仅用于表面物理和化学过程中结构及其变化规律的研究，更重要的还在于通过对各种原子排列结构单晶面上化学反应，尤其是（电）催化反应的研究，获得表面结构与反应活性的内在联系等规律，从而指导实际应用（如在纳、微尺度设计和研制实际电催化剂等）。

根据对近二十多年来单晶电极研究的SCI论文年度分布数量统计^[11]，如图1-1所示。可以看到，1990年以前每年发表的论文仅十几篇，但1991年骤增到143篇，随后几年中保持每年发表150篇左右，从1995年开始则持续线性增长，到2005年达到341篇。可以大致将这一发展分为三个阶段：

第一阶段：在电化学表面过程的研究中，获得洁净、表面结构明确的单晶电极至关重要。在20世纪80年代，主要借助于复杂的电化学-超高真空（EC-UHV）转移技术^[12-13]，运用低能电子衍射谱（LEED）在倒易空间观察单晶电极表面原子排列结构及其变化。法国科学家Clavilier等^[14-15]于80年代初发明的金属单晶的火焰处理及转移方法，成功解决了在常规条件下单晶电极的清洁、恢复有序结构和无污染转移的关键问题，极大地推动了在原子排列有序结构层次开展金属单晶面上的基础和应用研究。

第二阶段：1990年以后研究活动的大幅增加，可大致归因于以下三个方面：

（1）扫描探针光谱（STM、AFM）被应用于电化学界面原位研究^[16-17]，以及其它非传统原位技术，如电化学石英晶体微天平（EQCM）、中子散射、核磁共振谱（NMR）、扩展X射线吸收谱精细结构和非线性光学光谱如二次谐波发生谱（SHG）、和频发生谱（SFG）等的相继出现，为获得有关固|液界面分子水平层次更完整的信息提供了可能。（2）各种谱学技术引入，尤其是IR光谱（时间分辨IR光谱、显微IR光谱等），极大地深化了对单晶电极表面吸附成键、配位、吸附分子取向和反应动力学的认识；（3）研究内容的扩展和深入，单晶电极从铂族、币族金属为主扩展到其它金属及其合金单晶，研究不再局限于单晶电极表面结构及其重建，而是更关注表面过程（欠电位吸附、不可逆吸附）、表面反应（吸附、解离、反应机理）和表面动态过程（反应动力学）^[18-20]。这些研究将固|液界面电化学研究从宏观平均拓展到微观和原子排列结构，发展了相关的基础理论。

第三阶段：从1995年开始的持续线性增长，除上述因素外，还可归结于纳

米科技的迅速发展。一个重要的研究方向是在纳米材料合成过程中调控其表面（原子排列）结构，进一步通过表面（有序）组装制备实际电催化剂。大量研究结果证明，电催化、生物电化学等过程都涉及表面结构敏感的反应，因此通过纳米科技实现表面微结构可控的实用型电催化剂的设计和筛选，必将极大地促进能源转换（燃料电池，氢能源）、新物质合成（电合成）、生命和环境（电化学传感）等重大领域的发展。

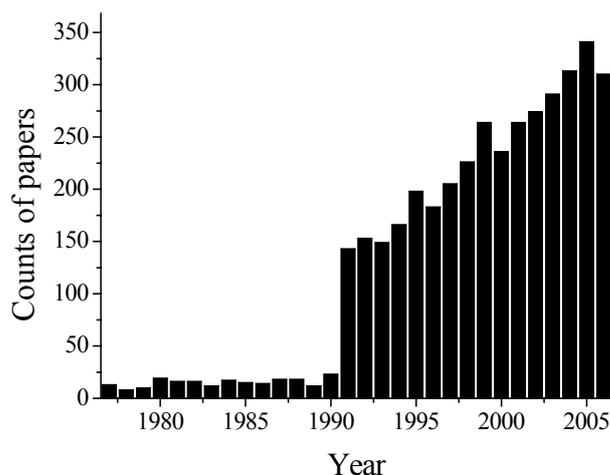


Fig. 1-1 Counts of SCI papers cited by "TS = single crystal electrode*". Up to 2006-10-31. Sorted by Ref. [11]

§1-3 CN⁻的吸附和氧化过程研究

类卤素离子如CN⁻、SCN⁻、N₃⁻等可在过渡金属电极表面形成强的特性吸附，在电化学基础研究和应用研究中起着重要作用。此外它们也常作为模型分子，用于研究金属与吸附分子，共吸附分子之间的相互作用和界面的动态过程。特别是作为CO等电子体的CN⁻，由于其强毒化效应及其在药物化学和化工工业（腐蚀、电镀、提金等）中的应用，尤其是CN⁻作为氨基酸在Au、Pt等过渡金属表面解离吸附的中间体，得到了广泛关注。Huerta等系统研究了不同介质中CN⁻在铂单晶三个基础晶面上的电化学循环伏安（CV）和红外光谱特性^[21-22]，结果表明CN⁻在Pt(111)和Pt(110)电极上相对较稳定，在Pt(100)晶面上则不稳定，控制电位不同，其氧化产物也不同。在碱性介质中不可逆吸附的CN⁻在整个电化学区间存在，难以通过CV扫描从电极表面完全氧化脱附^[22]。原位FTIR光谱、SERS、SFG、原位STM和电化学方法（CV、微分电容等）的研究结果表明，CN⁻与Au电极存在强

的相互作用，显著抑制了阴离子和表面氧化物在表面的吸附，并且 CN^- 的氧化脱附伴随Au原子的溶解^[23-33]。

氰在过渡金属表面的吸附构型可能有五种，如图 1-2 所示。a、b为直立吸附模式，但成键方式不同，它们通过 σ - π 键分别是以C-端和N-端直立吸附在金属表面；c为以C-端与两个金属原子键合的桥式吸附模式；d为b的斜躺吸附模式，又称为准桥式；而e为通过 π 键与金属原子键合的平躺吸附。在电化学环境下，前面四种吸附模式文献均有报道，但SERS、IR和SFG的研究结果^[21-33]表明 CN^- 在过渡金属表面的吸附均以模式a为主导，这种吸附模式最为稳定；在金属与 CN^- 形成络合物的过程中斜躺模式d也占据一定比例^[34]；而模式e通常只在固|气界面环境中的Cu^[35]和Pd^[36]表面上观察到。电极电位改变及其它原子或分子的共吸附均可以诱导金属表面 CN^- 吸附取向的变化。任等^[37]研究发现随着电极电位降低，Pt表面吸附的 CN^- 存在C-端 \rightarrow 桥式 \rightarrow 平躺过程的取向变化；在零电荷电位附近，吸附于Pt^[11]和Au^[11, 18]表面的 CN^- 会发生N-端和C-端构型的转化。EXAFS研究结果指出在固|气界面上共吸附的氧原子会导致平行吸附于Cu(111)表面的 CN^- 发生取向的偏转（ 25° ）^[38]；而共吸附的H原子或 OH^- 也会在一定的电位区间影响 CN^- 吸附的取向^[31, 38, 40]。

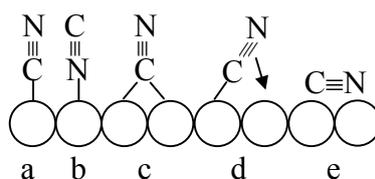


Fig. 1-2 Five adsorption models of CN^- adsorbed at metal surface: (a) C-end, and (b) N-end linearly adsorbed; (c) bridge bonded; (d) semi-bridge bonded; (e) flat bonded.

由于在上述五种吸附模式中以C-端线型吸附为主导，因此以下着重讨论该模式的Stark效应和研究进展。

以C端直立吸附在金属表面的 CN^- 的成键机制如图 1-3 所示。C、N原子之间

形成一个 σ 和两个 π 键，C原子再以配键方式与金属表面间形成一个 σ 键，这里C是给电子体。此外，由于过渡金属含有d轨道电子且其能级与CN⁻间的 π 反键轨道能级相匹配，金属可以将其d轨道电子反馈到CN⁻的 π^* 反键轨道上。从本质上说， $\tilde{\nu}_{\text{CN}^-}$ 的移动是由C、N原子间 π^* 反键轨道上电子的增减造成的：当电极电位提高，金属对电子的吸引增加，使其反馈到CN⁻反键轨道上的电子减少，结果导致C、N原子间键能增加，在红外光谱上则表现为 $\tilde{\nu}_{\text{CN}^-}$ 的蓝移；反之，当电极电位降低，金属对电子的吸引也减弱，从而增加了反馈到CN⁻反键轨道上的电子，导致C、N原子间键能减少，在红外光谱上则表现为 $\tilde{\nu}_{\text{CN}^-}$ 的红移。这种振动频率随电极电位改变而移动的现象称为电化学stark效应，而峰位随电极电位的变化率称为stark系数。其他因素如电解质的种类和浓度、溶液的pH值等也会影响stark系数。如Kunimatsu运用PM-FTIR光谱研究发现在一定电极电位下，随Au表面CN⁻覆盖度的增加，其峰位正移；此外通过运用同位素法还发现表面吸吸附物种（偶极子）之间的相互作用（耦合）也会影响C-N的伸缩振动频率^[41]。

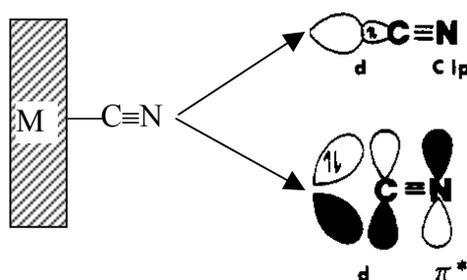
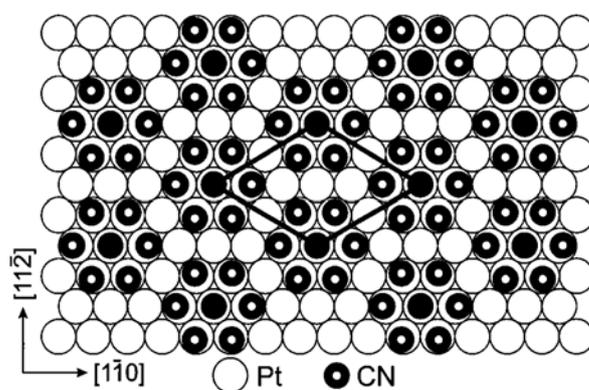


Fig. 1-3 Simplified model for interaction of CN⁻ with transition metal surface. Model adapted from Ref. [27].

Stickney 和Kim等人运用LEED和原位STM观察到以C-端直立吸附于Pt(111)表面的CN⁻，其达到饱和吸附时形成 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 的六边形环状结构^[42-44]，如图1-4所示，所对应的覆盖度为0.5 ML (molecules per Pt atom)。该结构可视为一种化学修饰电极（以饱和吸附的六员环结构修饰Pt(111)单晶表面）。在电化学环境中，H⁺、OH⁻、CO、CH₃OH和碱金属离子（K⁺）均可在六边环状结构之间

的空位 (gaps) 上与CN⁻发生共吸附^[33, 39, 45-46]。如Moreno研究了H₂SO₄溶液中CO在CN⁻修饰Pt(111)电极上的吸附, 电荷置换的分析结果表明CO在此化学修饰电极上的饱和覆盖度 θ 为0.25^[45]; 而Huerta发现CN⁻在Pt(111)表面达到饱和吸附之前, 随着 θ_{CN^-} 的逐渐增加, OH⁻的吸附量也随之增加, 即两者存在“吸附共增强现象”^[46]。此外, Cuesta更是将此修饰电极作为模型电催化剂用于甲醇的电氧化研究, 发现如图1-4的结构完全抑制了CH₃OH氧化过程毒性中间体CO的形成, 由此提出在Pt表面形成毒性中间体CO需要至少三个相邻的Pt原子参与的理论, 这为指导设计实用电催化剂提供了理论参考^[47]。



**Fig. 1-4 Model of the CN adlayer phase at Pt(111).
Model adapted from Ref. [33]**

虽然CN⁻在Au电极表面的吸附通常也为C-端线型吸附方式, 但仍存在N-端吸附模式^[39, 48]。这两种吸附模式也可在Au的零电荷电位附近发生N-端向C-端吸附构型的转化, 而C-端吸附模式具有更高的稳定性^[39]。此外, N-端通常比C-端线型吸附具有更强的IR和Raman吸收强度^[48]。

由于CN⁻在Au表面的吸附会导致Au表面原子的不稳定 (high mobility), 因此目前关于CN⁻在Au电极上吸附的有序结构和原子尺度的定量描述还很少报道。其中Itaya^[49]运用STM、LEED和AES证实Au(111)单晶电极在阳极溶解过程中形成的AuCN聚合物膜存在 $p(1.15 \times \sqrt{3}R - 30^\circ)$ 和 $p(1.41 \times 2\sqrt{3} - 30^\circ)$ 两种不对称吸附结构, 并且在电位正扫和负扫时其转化过程可逆。Tadjeddine^[50]运用SFG技术比较了三个Au基础晶面上C-端吸附的CN⁻的谱峰强度, 发现CN⁻在表面结构相对开

放的Au(110)和Au(100)上吸附更强，而在紧密排列的Au(111)表面吸附则相对较弱。

§1-4 EQCM 技术在表面电化学和电催化中的应用

电化学石英晶体微天平 (EQCM, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) 是在传统的QCM技术基础上发展起来的新型检测技术。QCM是基于石英晶振频率随表面质量线性变化而进行测量的一种方法。它是根据Currie兄弟发现的正压电效应发展而来。它可以提供电极表面纳克级质量变化的信息。EQCM目前已经被广泛应用于表面电化学、电催化和生物传感等方面。单面触液的压电石英晶体既是QCM的激励电极，同时也是电化学系统的工作电极。EQCM技术虽然不能识别表面物种，但通过实时测量电化学反应过程中由于电极表面物质的吸脱附和氧化还原等过程引起的石英晶体振荡频率的改变(即表面质量的变化)，可以为反应机理的推测间接地提供有价值的参考信息。此外EQCM还可以检测非电化学活性物种在电极表面的行为,从而有助于认识电极表面的非电化学过程。

§1-4-1 EQCM 在电极表面吸附中的应用

EQCM作为研究吸附过程和机理的有力而广泛的工具之一，是基于对电极表面吸附物种 (包括离子、溶剂分子、生物分子、气体和表面活性剂分子等) 质量的实时监测。由此可以在原子分子水平层次获得定量数据，用于分析吸附物种的种类、取向和价态等。

EQCM首次应用于电极表面氧化还原过程是研究Au电极上O单层吸附的形成过程^[51]。酸性溶液中Au电极在双电层频率的变化可归结为水分子吸附形式的改变以及阴离子的吸附^[52]。而碱性介质中双电层区频率的升高则是由于在零电荷电位附近，原子量较大的K⁺被较轻的OH⁻所取代引起的^[53]。卤素阴离子在金属电极表面的电化学吸附行为也得到了广泛研究^[54-55]。Lei等人^[54-55]用EQCM方法比较了卤素离子X在Au(111)上的吸附行为，得出它们在Au(111)面上吸附的强弱顺序为：I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻，此外X的吸附还会直接影响电极表面水的吸附量。Hoffmannova^[56]研究了电位诱导下二油酰磷脂酰胆碱 (DOPC) 在金电极表面的

吸附模式；Bahenay运用EQCM研究了Pt电极上聚乙二醇与Cl⁻的共吸附行为^[57]。Wu等^[58]研究了Sb修饰Pt表面CO的吸附和氧化，指出CO可以和Sb形成混合吸附层，吸附态的Sb对CO的氧化具有催化作用。

§1-4-2 EQCM 在金属欠电位沉积与溶解中的应用

由EQCM给出的质量信息可以计算出欠电位沉积原子的电吸附价和覆盖度，并用于判断沉积机理。EQCM方法还可以用于检验电沉积过程的电流效率^[59]，这是电镀工业中的一个重要参数，也可应用于监测锂电池在充放电循环过程中的质量变化，并对不同电解液中的放电效率进行对比^[60]。此外，相比于其它常用方法，如失重法、化学分析法等，EQCM在测量金属膜溶解（腐蚀）速率方面更为有效，其显著特点是耗时短、灵敏度高，因而在金属及合金的腐蚀（缓蚀）研究中得到了广泛应用^[61-63]。

§1-4-3 EQCM 在其它方面的应用

基于EQCM对质量的敏感性，聚合物修饰电极研究也是EQCM在电化学应用中的另一个活跃领域，它可以监测表面修饰膜的生长、厚度、膜内的质量传输和膜上的电沉积等信息^[64-65]。此外，EQCM还被广泛应用于自组装膜的表征以及物质相变动态过程研究等^[66]。

§1-4-4 EQCM 与其它技术联用

EQCM与其它技术尤其是光谱电化学技术相结合是一个重要的发展趋势。通过将EQCM与光谱电化学联用，可以并行获取来自光谱、压电（质量、粘度等）及电化学（电流、电量）的多维、原位的信息，从而更深入地认识反应机理^[67-68]。目前所联用的谱学技术包括FTIR、UV-vis、Raman、DEMS、电化学扫描隧道显微技术（SECM）、电化学阻抗谱（EIS）、光电子能谱（XPS）、探测束偏转（PBD）、荧光检测（FD）和椭圆偏振光谱（SE）等技术。这些联用技术已广泛应用于电极表面物种吸附、金属欠电位沉积与溶解、自组装单分子膜和导电聚合物膜形成、金属腐蚀、纳米微粒生长、锂电池充放电循环过程监测研究等过程。如Jusys^[69]联

用DEMS和EQCM技术研究了CO在Pt和Pt-Ru电极上的吸附和氧化；谢青季等将UV-Vis和EQCM联用研究了聚邻苯二胺膜中两种链结构的转化^[70]；此外还将FD与EQCM相结合研究了碱性介质中吡哆醇^[53]和维生素B6^[71]在Au表面的吸附和氧化行为。Aurbach^[72]将EQCM与FTIR、AFM和EIS联用研究了非活性金属在不同电解液中SEI膜的形成；而Bruckenstein^[73]更是将EQCM、旋转环盘电极（RRDE）、XPS和飞行时间二级离子谱（TOF-SIMS）联用来研究电极过程。其它的联用技术还包括：将电化学暂态技术与毫秒级时间分辨EQCM（Time-resolved EQCM）联用，测定甲酸在Pt电极上吸附氧化的动力学常数^[74]；将流动注射技术与EQCM技术联用（FL-EQCM），通过改变微反应器中溶液组份、溶液温度、调节流速等方式来研究物种吸附的可逆性和质量转移速率、表面抗体—抗原之间的相互作用等^[75-77]。

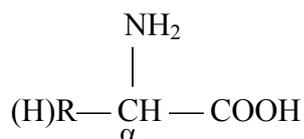
总之，多学科之间的交叉、多种表征技术的联用已成为近年来电化学研究的重要特色。通过联用，不同技术之间相互补偿和印证，从不同角度全面反映研究对象也是当代压电技术发展一个重要趋势。

§1-5 氨基酸的基本性质和研究进展

§1-5-1 氨基酸的基本性质

氨基酸和多肽是生命体中重要的基本配体，特别是二十种基本氨基酸，是组成蛋白质的基本单元，它们与过渡金属形成的配合物由于具有特殊的转运机制及生物活性（包括抗菌、激素、酶的抑制、免疫能力调节和感觉等性质），其研究和应用在分子细胞学、临床医学、药物化学等领域正变得益发重要。

组成蛋白质的20种氨基酸称为基本氨基酸。它们中除脯氨酸外都是 α -氨基酸，其结构式如下：

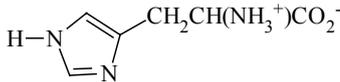
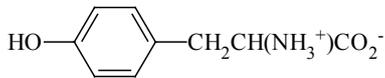


氨基（-NH₂）连接在与羧基（-COOH）相邻近的 α -碳原子上，侧链R基团是氨基酸物理和化学性质的决定者。20种基本氨基酸按R基的特点可分为8类：脂肪族

类；羟基类；酸性；碱性；酰胺类；含硫类；芳香族类和亚氨基酸^[78]。氨基酸一般都溶于水，除甘氨酸外，所有天然氨基酸其 α -碳原子都是不对称碳原子，因而它们具有旋光活性。氨基酸含有碱性的氨基与酸性的羧基，是一种两性电解质，随着溶液pH值的升高，氨基酸依次主要以阳离子（cationic）、两性离子（zwitterionic）和阴离子（anionic）形式存在。气相中氨基酸主要以酸性或中性分子形式存在。

为便于介绍，表 1-1 先期给出本节所涉及的各氨基酸的基本表述。

表 1-1 各氨基酸在等电点 PI 下的化学式和符号

名称	化学式 (PI)	符号	PI	分类
甘氨酸	$\text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gly	5.97	脂肪类
丙氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ala	6.02	脂肪类
丝氨酸	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser	5.68	羟基类
苏氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr	6.53	羟基类
半胱氨酸	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys	5.02	含硫类
谷氨酸	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu	3.22	酸性
门冬氨酸	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp	2.97	酸性
赖氨酸	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys	9.74	碱性
组氨酸		His	7.59	碱性
苯丙氨酸		Phe	5.48	芳香族类
酪氨酸		Tyr	5.66	芳香族类

§1-5-2 简单氨基酸分子的电化学生物吸附和氧化研究

对有机小分子在电极|电解质溶液界面吸附行为的研究是当前活跃的领域。氨基酸作为多官能团分子，同时含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 CH_3 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{SH}$ 等多种基团，可作为理想的模型分子用于研究有机小分子在过渡金属电催化剂表面上的吸附和反应活性。研究生物分子在固体表面上的吸附行为在生物材料、生物技术

等很多方面具有广泛的科学意义，而氨基酸作为构成蛋白质和多肽的基本结构单元，其性质与生物大分子的生化功能紧密关联，可以为深入研究蛋白质与金属表面复杂的相互作用提供基础信息。

影响氨基酸吸附取向的因素有：电极电位；溶液 pH 值；侧链 R 结构、电极覆盖度、溶液温度以及晶面结构等。

目前通常认为氨基酸在金属表面（Au、Pt、Ag、Cu等）的吸附模式有以下三种（图1-5，以阴离子为例）：

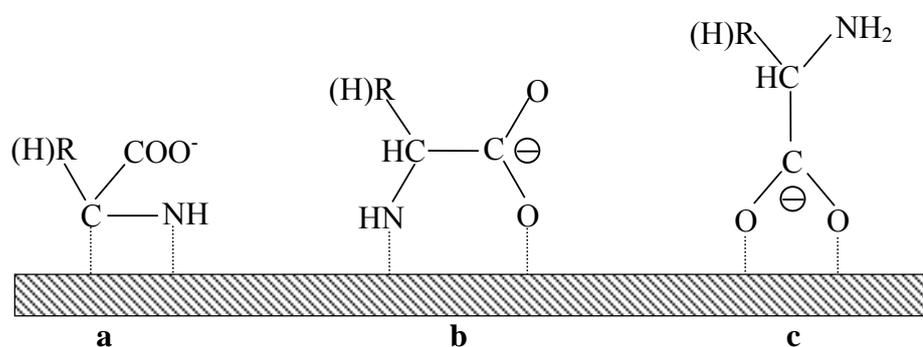


Fig. 1-5 Proposed adsorption modes of amino acids at metal surface.

示踪技术（Radiotracer）是最早被运用于研究氨基酸分子在铂电极表面的电化学反应和氧化的原位技术^[72-80]。早期Honaryi^[79-80]根据示踪技术研究，推测碱性介质中氨基酸是以碳氮双原子形式锚定于Pt电极表面而形成强的不可逆化学吸附态（图1-5a）。但最新的SERS、FTIR和SFG等谱学技术证实，在电化学环境中，这种C—M键实质为氨基酸发生C_α—C断键解离后形成的表面吸附态CN⁻物种，而并非氨基酸分子本身的吸附。模式b^[81]的提出还基于氨基酸作为生化配体的协同作用、以及侧链能够显著改变分子吸附和氧化的难易程度。模式a与b中均存在α-NH₂与电极表面的相互作用。在酸性或中性介质中，当电位较负时，α-NH₂可能在表面吸附，但这种情形通常只发生在侧链与金属表面存在较强相互作用时，如L-组氨酸^[82]和DL-同型半胱氨酸^[83]。在较低电位下，当L-组氨酸中的杂环平行于电极表面时，SERS检测到α-NH₂与Pt电极表面的相互作用^[82]。半胱氨酸含有极活泼的巯基，易于通过形成Au-S键吸附于金电极表面，已广泛应用于自组装

膜修饰电极。Zhang等^[83]运用原位STM研究了酸性溶液中同型半胱氨酸在Au(111)表面的电位诱导吸附，发现 E_{pzc} 附近为有序单层吸附。在 E_{pzc} 时仅为S-端吸附；负于 E_{pzc} 时氨基同时参与表面成键；而当电位正于 E_{pzc} 时，则转化为羧基的两个氧原子与S同时参与表面成键。

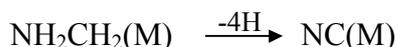
图1-5c的模式为化学可逆吸附。目前已有直接的SERS和FTIR结果表明，在较正的电极电位下，对尚未发生解离的氨基酸分子吸附而言， α -羧基与金属表面的作用力最强，所有的基本氨基酸分子均存在模式c的吸附方式，即以 α -羧基的两个氧原子与金属表面相互作用。而氨基酸分子中的侧链会影响吸附分子的羧基与电极表面成键的角度、或者同时参与成键，这些变化都是倾向于降低空间位阻，在表面形成更稳定的吸附态。

在不同的介质中，含有芳环和杂环的氨基酸在Au(111)^[84]、多晶Au^[85]和多晶Pt^[86-88]上的电化学吸附行为均表现出类似的性质：热力学和原位FTIR的数据表明在 E_{pzc} 附近，溶液中的中性氨基酸分子在金属表面存在弱的物理吸附，此时氨基酸分子中的芳环（L-苯丙氨酸）或杂环（酪氨酸）几乎平行于电极表面，以利于其 π 电子和金属表面的相互作用，而且 α -NH₂与 α -COOH均与表面相互作用；而当电位高于 E_{pzc} 时，则通过羧基上的两个氧原子直立吸附于金属表面，以利于更紧致有序地排列，形成强的化学键。对含有两个羧基的天冬氨酸而言，其侧链上的 β -羧基也可能吸附于电极表面^[89]。相对于酸性、碱性和芳香族类的氨基酸而言，脂肪族类（甘氨酸、丙氨酸）和羟基类（丝氨酸、苏氨酸）的侧链与电极表面的相互作用较弱^[90]。

目前对基本氨基酸的电化学吸附和氧化进行较系统研究的研究组有F Huerta (Spain)^[91-96]、K Ogura (Japan)^[86, 97-98]、孙世刚组^[81, 99-101]以及早期的G Horanyi (Hungary)^[79-80]等。这些研究工作主要包括：运用CV、FTIR、EQCM和原位示踪等方法、研究在不同介质中甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸等在Pt多晶和一系列Pt单晶晶面上的电化学吸附和氧化行为。不论是酸性还是碱性介质中，氨基酸在电极表面氧化的机理都要经历象Kolbe^[88]反应中的两个步骤，即通过羧基官能团脱羧的过程吸附于电极表面、同时发生电子转移形成产物，以甘氨酸阴离子为例，其过程可表示如下：



而后 $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{M})$ 进一步脱氢形成反应中间体，即表面吸附态的 CN^- 物种：



但由于氨基酸的反应是一个表面结构敏感的化学反应，氧化电位、电极晶面结构、侧链基团以及溶液的pH值等均会影响氨基酸的反应机理和最终产物的生成。如在0.1M NaOH溶液中，三个Pt基础晶面对丝氨酸氧化的催化活性依次为 $\text{Pt}(111) > \text{Pt}(100) > \text{Pt}(110)$ ，当研究电位低于0V时（SCE）时，丝氨酸的 $\text{C}_\alpha-\text{C}$ 键断裂，解离产生吸附态的CO和 CN^- 物种；而当电位高于0.2V至0.6V时（0.6V为此电化学窗口的上限），丝氨酸最终氧化成 OCN^- 和 CO_3^{2-} ，同时伴随表面Pt原子以 $\text{Pt}(\text{CN})_4^-$ 形式的溶解^[99]。同样在0.1M NaOH溶液中，基于氨基酸氧化抑制了Pt电极表面的析氧过程、而将研究电位设置为高达1.6V（SCE）时，氨基酸可进一步发生 $\text{C}_\alpha-\text{N}$ 键断裂，最终氧化分解产物则变为 CO_2 、 NH_3 和 HCOOH 等^[9, 97]。

在有机小分子电化学氧化所用到的贵金属材料中，Pt和Au是高活性的催化剂，Pt在酸性溶液中催化活性最高，而在碱性介质中，由于 OH^- 在表面的吸附作用，Au对于HCHO、CO、醇类（包括葡萄糖等）的氧化以及氧的还原均具有很高的电催化活性^[102-105]。同时，高度分散的纳米Au表面也具有较高的催化活性。如负载于过渡金属氧化物载体上的Au催化剂在低温即具有催化CO氧化和 NO_x 分解的高催化活性，这在消除汽车尾气方面有重大应用价值^[106]。利用分散的Au纳米粒子的热稳定性低（如尺度为2 nm的金粒子的熔点仅为600 K），将其应用于低温燃料电池阴极材料，等等。此外，由于Au良好的生物相容性和无毒副作用，一直是生物化学、生物医学近几十年来研究和应用的热点。如自19世纪末发现金的药用价值以来，氰化金，硫代硫酸金钠以及金的有机金属化合物等含金药物已实际应用于临床^[107-109]。然而，目前关于氨基酸在Au电极表面的电化学吸附、尤其是氧化反应机理还较少报道。肖晓银^[40]研究发现碱性介质中氨基酸在多晶Au表面的氧化产物有 OCN^- 和 CO_3^{2-} 阴离子；Ogura等人研究了在含 Cu^{2+} 和甘氨酸的强碱性溶液中CuO薄膜在金电极上形成的机理，指出水和甘氨酸作为还原剂参与 $\text{Cu}(\text{II})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2 \rightarrow \text{CuOH}^{2+} \rightarrow \text{CuO}$ 的形成过程^[110]。Lori等用EQCM方法研究了pH = 7.4的溶液中甘氨酸在金上的吸附^[111]。根据文献报道，半胱氨酸^[112]、组氨酸^[113]以及苯丙氨酸^[84]在Au电极表面的氧化均仅观察到脱羧生成 CO_2 或

CO_3^{2-} (与溶液的pH值有关), 然而对于其详细的反应机理还有待进一步深入。

§1-6 本论文研究目的与设想

本论文选用的主要实验体系为: 研究碱性介质中氨基酸在不同结构Au电极上的电解除离吸附和氧化机理, 这主要基于以下思考:

一 氨基酸分子的选择

对有机小分子在电极|电解质溶液界面吸附行为的研究是当前活跃的领域。氨基酸作为多官能团分子, 同时含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_x$ 、 $-\text{OH}$ 等多种基团, 可作为理想的模型分子用于研究有机小分子在过渡金属电催化剂表面上的吸附和反应性能。同时, 氨基酸作为构成蛋白质和多肽的基本单元, 可以为深入研究蛋白质与金属表面复杂的相互作用提供重要信息。本论文选择最简单的氨基酸分子—甘氨酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)和含有伯羟基、具有醇类电化学反应性质的丝氨酸 ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)作为主要的研究分子。

二 工作电极以及介质的选择

氨基酸在铂电极上的吸附和氧化得到了包括电化学循环伏安 (CV)、原位红外反射光谱 (*in situ* FTIRS) 和电化学石英晶体微天平 (EQCM) 等方法广泛的研究, 而关于金电极上氨基酸的电化学反应的研究却尚不多见。金具有良好的生物相容性, 而在碱性介质中 Au 具有较高的电催化活性。因此, 研究氨基酸在 Au 表面上的解离吸附和氧化不仅具有基础理论研究意义, 而且在电催化、药物化学及生物传感器等方面都具有重要应用价值。

金属单晶具有明确的原子排列结构, 对于深入认识表面结构与性能之间的内在联系和规律具有重要意义。而Au纳米材料具有高的电催化活性和强的表面增强共振。因此本文中制备纳米薄膜Au电极, 并运用该电极研究氨基酸的吸附和反应, 以期得到更丰富的关于氨基酸的反应机理。

针对上述研究目标，本论文主要从以下几个方面开展工作：

一 基于氨基酸在解离吸附过程中产生的主要中间体为表面吸附态的 CN^- ，首先运用CV、原位FTIR光谱和EQCM技术研究0.1M NaOH溶液中本体Au电极表面 CN^- 的吸附和氧化反应过程。同时以玻碳（GC）为衬底、通过电化学沉积制备纳米薄膜Au电极（nm-Au/GC），利用纳米Au表面具有的表面增强光学效应来进一步研究 CN^- 的吸附和氧化机理，从而为较系统研究氨基酸反应机理奠定基础。

二 运用CV和原位FTIR光谱分别研究甘氨酸在Au(111)、本体Au和nm-Au/GC表面的电化学反应过程，探讨表面结构效应。通过EQCM方法从表面质量变化角度分析甘氨酸的反应过程。

三 运用CV和原位FTIR光谱分别研究含有伯羟基的丝氨酸在Au(111)、本体Au和nm-Au/GC表面的电化学反应过程，探讨不同表面结构电极对丝氨酸氧化的影响。通过EQCM方法从表面质量变化角度分析丝氨酸在Au(111)表面的反应过程。此外，通过对比甘氨酸和丝氨酸的反应过程，探讨分子结构效应，揭示侧链R基在这些分子的吸附和氧化过程中所起的重要作用。

参考文献

- [1] 博克里斯等著, 夏熙译, 电化学科学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1981.
- [2] 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.
- [3] 林仲华, 21 世纪电化学的若干发展趋势 [J]. 电化学, 2002, 8(1): 1-4.
- [4] A Wieckowshki, Interfacial electrochemistry [M], New york: VCH, 1999.
- [5] 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.
- [6] 田中群, 孙世刚, 罗瑾, 杨勇, 现场光谱电化学研究的新进展 [M], 物理化学学报, 1994, 10(9): 860-866.
- [7] K Itaya, In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions [J]. Prog. Surf. Sci., 1998, 58: 121-247.
- [8] G A Somorjai, Chemistry in Two Dimensions Surface [M]. Ithaca, New York: Cornell university press, 1981.
- [9] J Lipkowski, P N Ross, (Eds). Structure of Electrified Interfaces [M]. New York: VCH Publishers, Inc. 1993.
- [10] 孙世刚, 樊友军, 金属单晶表面电化学与电催化 [M], 固体表面物理化学若干研究前沿, 万惠霖等著, 厦门大学出版社, 2006, 175-226
- [11] 孙世刚, 立足基础、瞄准方向、持之以恒——关于物理化学学科如何开展系统性、原创性研究工作的体会 [C], “物理化学发展的瓶颈与思路”论坛, 厦门, 2006.
- [12] R Adzic, E Yeager, B D Cahan, Optical and electrochemical studies of underpotential deposition of lead on gold evaporated and single crystal electrodes [J]. J. Electrochem. Soc., 1974, 121: 474-484.
- [13] 孙世刚, 陈声培, 陈宝珠, 徐富春, 薛国庆, 林文锋, 葛福云, 固/液界面电化学体系与超高真空电子能谱双向转移及研究体系的建立及其对Pt/Bi_{ad}电催化表面的研究 [J], 高等学校化学学报, 1995, 16: 952-954.
- [14] J Clavilier, R Faure, G Guinet, R Durand, Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes [J]. J. Electroanal. Chem., 1980, 107(1): 205-209.
- [15] J Clavilier, D Armand, S G Sun, M Petit, Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric solutions [J]. J. Electroanal. Chem., 1986, 199: 267-277.
- [16] A A Gewirth, B K Niece, Electrochemical application of in situ scanning probe microscopy [J]. Chem. Rev., 1997, 97: 1129-1162.
- [17] K Itaya, In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions [J]. Prog Surf Sci,

- 1998, 58: 121-247.
- [18] Y Y Yang, S G Sun, Y J Gu, Z Y Zhou, C H Zhen, Surface modification and electrocatalytic properties of Pt(100), Pt(110), Pt(320) and Pt(331) electrodes with Sb towards HCOOH oxidation [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 4339-4348.
- [19] Y J Gu, S G Sun, S P Chen, C H Zhen, Z Y Zhou, Oxidation dissociative adsorption of serine on Pt single crystal electrodes in sulfuric acid solutions [J], *Langmuir*, 2003, 19: 9823-9830.
- [20] Y J Fan, C J Fan, C H Zhen, S G Sun, Electrochemical characterization of kinked Pt(751) surface in acidic media [J], *Electrochimica Acta*, 2006,
- [21] F Huerta, E Morallon, C Quijada, J.L Vazquez, L E A Berlouis, Potential modulated reflectance spectroscopy of Pt(111) in acidic and alkaline media: cyanide adsorption [J]. *J Electroanal Chem.* 1999, 463: 109-115.
- [22] F Huerta, F Montilla, E Morallon, H L Vazquea, On the vibrational behaviour of cyanide adsorbed at Pt(111) and Pt(100) surfaces in alkaline solutions, *Surf. Sci.*, 2006, 600: 1221-1226.
- [23] F Huerta, C Mele B Bozzini, E Morallon, Voltammetric and in situ FTIRS study on CN^- and $\text{Au}(\text{CN})_x^-$ complexes at the polycrystalline gold surface in citrate medium [J], *J Electroanal. Chem.*, 2004, 569: 53-60.
- [24] C H Shue, S L Yau, K Itaya, In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Au(111) in Acidic and Alkaline Potassium Cyanide [J], *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 17433-17440.
- [25] K Kunimatsu, H Seki, W G. Golden, J G Gordon II, M R Philpott, A Study of the Gold/Cyanide Solution Interface by in Situ Polarization-Modulated Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy [J]. *Langmuir*, 1988, 4: 337-341.
- [26] B. Bozzini, C. Mele, V. Romanello, Time-dependent in situ SERS study of CN^- adsorbed on gold [J], *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 592: 25-30.
- [27] D. S. Kellogg, J. E. Pemberton, Effects of solution condition on the surface-enhanced Raman scattering of cyanide species at Ag electrodes [J], 1987, 91: 1120-1126.
- [28] P Gao, M J Weaver, Vibrational coupling effects for cyanide and aromatic adsorbates at gold electrodes: a comparative study using surface Raman and infrared spectroscopies [J], *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 6205-6211.
- [29] K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, Polarization-modulated FTIR spectra of cyanide adsorbed on a silver electrode [J], *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 108: 195-199.
- [30] K Kunimatsu, H Seki, W G Golden, J G Gorden, M R Philpott, Electrode/electrolyte

- interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy [J], *Surf. Sci.*, 1985, 158: 596-608.
- [31] M Tadjeddine, J P Flament, Analysis of a nonlinear optical response of CN^- ions adsorbed on metal electrode: tentative interpretation by means of ab initio molecular calculations [J], *Chem. Phys.*, 1999, 240: 39-50.
- [32] A Tadjeddine, A L Rille, Adsorption of cyanide on gold single crystal investigated by in situ visible-infrared difference frequency generation [J], *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 601-609.
- [33] O M Magnussen, Ordered anion adsorption on metal electrodes [J], *Chem. Rev.*, 2002, 102(3): 679-725.
- [34] C S Kim, C Korzeniewski, Cyanide adsorbed as a monolayer at the low-index surfaces planes of Platinum metal electrodes: an in situ study by infrared spectroscopy [J], *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 9784-9787.
- [35] M J Harrison, D P Woodruff, J Robinson, Density functional theory investigation of CN on Cu(111), Ni(111) and Ni(100) [J], *Surf. Sci.*, 2006, 600 (2): 340-347.
- [36] M E Kordesch, W Stenzel, H Conrad, M J Weaver, Reorientation of adsorbed cyanogen on copper(111) by oxygen preadsorption, as probed by using high-resolution EELS: comparison with electrosorbed cyanide [J], *J Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 1878-1879.
- [37] B Ren, D Y Wu, B W Mao, Z Q Tian, Surface-enhance Raman Study of cyanide adsorption at the Pt surface [J] *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 2752-2758.
- [38] M Polcik, M Kittel, J T Hoeft, R Terborg, R L Toomes, D P Woodruff, Adsorption geometry of CN on Cu(111) and Cu(111)/O, *Surf. Sci.*, 2004, 563 (1-3): 159-168.
- [39] B. Bozzini, A. Fanigliulo, An in situ spectroelectrochemical Raman investigation of Au electrodeposition and electrodisolution in $\text{KAu}(\text{CN})_2$ solution [J], *J Appl. Electrochem.*, 2002, 32: 1043-1048.
- [40] 肖晓银, 厦门大学博士学位论文 [D], 2000.
- [41] K. Kunitatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, A Study of the Gold/Cyanide Solution Interface by in Situ Polarization-Modulated Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy [J]. *Langmuir*, 1988, 4: 337-341.
- [42] J L Stickney, S D Rosasco, G N Dalaita, A T Hubbard, Ordered ionic layers formed on Pt(111) from aqueous-solutions [J], *Langmuir*, 1985, 1: 66-71.
- [43] C Stuhlmann, I Villegas, M J Weaver, Scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy as combined in-situ probes of electrochemical adlayer structure – cyanide on

- Pt(111) [J], Chem. Phys. Lett. 1994, 219: 319.
- [44] Y G Kim, S L Yau, K Itaya, Direct Observation of Complexation of Alkali Cations on Cyanide-Modified Pt(111) by Scanning Tunneling Microscopy [J], J. Am. Chem. Soc. 1996, 118(2): 393-400.
- [45] I M Moreno, A Cuesta, C Guti_erez, Accurate determination of the CO coverage at saturation on a cyanide-modified Pt(111) electrode in cyanide-free 0.5 M H₂SO₄ [J], J Electroanal. Chem., 2003, 560: 135-141.
- [46] F Huerta, E Morallon, J L Vazquez, Structural effects of adsorbed CN adlayers on the co-adsorption of OH⁻ at the Pt(111) surface in sulfuric acid medium, Surf. Sci., 1999, 431: L577-L581.
- [47] A Cuesta, At least three contiguous atoms are necessary for CO formation during methanol electrooxidation on Platinum [J], J Am Chem Soc., 2006, 128(41): 13332-13333.
- [48] M. Tadjeddine, J.P. Flament, Analysis of a nonlinear optical response of CN⁻ ions adsorbed on metal electrode: tentative interpretation by means of ab initio molecular calculations [J], Chem. Phys., 1999, 240: 39-50.
- [49] T Sawaguchi, T Yamada, Y Okinaka, K Itaya, Electrochemical scanning tunneling microscopy and ultrahigh-vacuum investigation of gold cyanide adlayers on Au(111) formed in aqueous solution [J]. J. Phys. Chem. 1995, 99: 14149-14155.
- [50] A Le Rille, A Tadjeddine, W Q Zheng, A Peremans, Vibrational spectroscopy of a Au(hkl) – electrolyte interface by in situ visible-infrared difference frequency generation [J], Chem. Phys. Lett., 1997, 271: 95-100.
- [51] S.Bruckenstein, M.Shay, An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at a gold electrode [J], J Electroanal. Chem., 1985, 188: 131-136.
- [52] H.Angerstein-Kozlouska, B.E.Conway, A.Hamevin and L.Stoicovicin Electrochim. Acta ,31(1986)1051.
- [53] Z J Cao, Q J Xie, M Li, S Z Yao, Simultaneous EQCM and fluorescence detection of adsorption/desorption and oxidation for pyridoxol in aqueous KOH on a gold electrode [J], J Electroanal. Chem., 2004, 568: 343 – 351.
- [54] H W Lei, H Uchida, M Watanabe, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Halide Adsorption and Concomitant Change of Surface Excess of Water on Highly Ordered Au(111) [J], Langmuir, 1997, 13: 3523-3528.

- [55] H W Lei, H Uchida, M Watanabe, Electrochemical quartz crystal microbalance study of adsorption of iodide on highly ordered Au(111) [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 413: 131-136.
- [56] H Hoffmannova, M Hof, P Krtil, Potential controlled adsorption and lateral mobility of DOPC on polycrystalline gold - an EQCM and in situ fluorescence microscopy study [J], *J Electroanal. Chem.* 2006, 588 (2): 296-302]
- [57] E Bahena, R Mendez, Y Meas, R Ortega, L Salgado, G Trejo, An EQCM study of polyethyleneglycol 8000 adsorption and its coadsorption with Cl⁻ ions on Pt in perchloric acid solutions [J], *Electrochimica Acta*, 2004, 9(6): 989-997.
- [58] Q H Wu, S G Sun, X Y Xiao, Y Y Yang, Z Y Zhou, An EQCM study of Sb adsorption and coadsorption with CO on Pt electrode in perchloric acid solutions [J], *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (22-23): 3683-3690.
- [59] M benie, M eiermann, U Pitterman, K G Weil, *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, 1988, 92: 1257
- [60] D Aurbach, M Moshkovich, A study of lithium deposition-dissolution processes in a few selected electrolyte solutions by electrochemical quartz crystal microbalance [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145(8): 2629-2639.
- [61] J Klunker, W J Schafer, Anodic behavior of copper in acetonitrile: the influence of carbon dioxide and dimethylamine [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 466: 107-116.
- [62] M Zhou, N Myung, X Chen, K Rajeshwai, Electrochemical deposition and stripping of copper, nickel and copper nickel alloy thin films at a polycrystalline gold surface: a combined voltammetry - coulometry - electrochemical quartz crystal microgravimetry study [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 398: 5-12.
- [63] K Johannsen, D Page, S Roy, A systematic investigation of current efficiency during brass deposition from a pyrophosphate electrolyte using RDE, RCE and QCM [J], *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 3691-3702.
- [64] I Jureviciute, S Bruckenstein, A R Hillman, A Jackson, Kinetics of redox switching of electroactive polymers using the electrochemical quartz crystal microbalance. Part I. Identifying the rate limiting step in the presence of coupled electron/ion and solvent transfer [J], *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2 (18): 4193- 4198.
- [65] H P Dai, Q H Wu, S G Sun, K K Shiu, Electrochemical quartz crystal microbalance studies on the electropolymerization processes of ortho - phenylenediamine in sulfuric acid solutions [J], *J Electroanal. Chem.*, 1998, 456: 47-59.

- [66] Interfacial electrochemistry—Theory, experiment, and applications [M], Eds. A Wieckowski, Marcel Dekker, Inc., 1999, 599-627. (Electrode-solution interface studied with electrochemical Quartz crystal nanobalance)
- [67] 姚守拙, 从压电传感的发展看学科交叉创新 [J], 大学化学, 2001, 16(1): 21-25.
- [68] 陈令新, 关亚风, 杨丙成, 申大忠, 压电晶体传感器的研究进展 [J], 化学进展, 2002, 14(1): 68-76.
- [69] 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], 1999, 146: 1093-1098.
- [70] 涂新满, 谢青季, 王美玲, 张友玉, 姚守拙, 压电反射光谱电化学研究聚邻苯二胺中梯形与线型链结构间的相互转化 [J], 科学通报, 2005, 50(8): 760-765.
- [71] 荧光(反射)光谱电化学和电化学石英晶体微天平新方法及其初步应用 [M], 曹志军, 湖南师范大学, 2004.
- [72] D Aurbach, M Moshkovich, Y Cohen, A Schechter, The study of surface film formation on noble-metal electrodes in alkyl carbonates/Li salt solutions, using simultaneous in situ AFM, EQCM, FTIR, and EIS, Langmuir, 1999, 8: 2947-2960.
- [73] X. Zeng, S Bruckenstein, Polycrystalline gold electrode redox behavior in an ammoniacal electrolyte: Part I. A parallel RRDE, EQCM, BPS and TOF-SIMS study of supporting electrolyte phenomena. J Electroanal Chem, 1999, 461(1-2): 131-142.
- [74] 向娟, 吴秉亮, 陈胜利, 甲酸在铂电极上吸附氧化机理研究 [J], 2000, 16(10): 906-911.
- [75] F Galliano, C O A Olsson, D Landolt, Flow cell for EQCM adsorption studies [J], J. Electrochem. Soc., 2003, 150(11): B504-B511.
- [76] C Garcia, G Courbin, F Ropital, C Fiaud, Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance [J], Electrochimica Acta., 2001, 46 (7): 973-985.
- [77] A L Briseno, F Song, A J Baca, F M Zhou, Studies of potential-dependent metallothionein adsorptions using a low-volume electrochemical quartz crystal microbalance flow cell [J], J Electroanal. Chem., 2001, 513: 16-24.
- [78] 张辉, 钟博, 邓玉福, 生命单元表面行为的物理表征 [M], 北京: 科学出版社, 2006.
- [79] G Horanyi, E M Rizimayer, The influence of amino acids on electrocatalytic reactions occurring at a platinum electrode in alkaline medium, [J], J Electroanal Chem, 1986, 198: 393-400.
- [80] G Horanyi, A direct and indirect radiotracer study of the adsorption of serine at a platinized

- platinum electrode [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 304: 211-217.
- [81] X Y Xiao S G Sun J L Yao Q H Wu Z Q Tian, Surface enhanced Raman spectroscopic studies of dissociative adsorption of amino acids on Pt and Au Electrodes in Alkaline Solutions, *Langmuir*, 2002, 18, 6274-627.
- [82] S Martusevicius, G Niaura, Z Talaikyte, V Razumas, Adsorption of L-Histidine on copper surfaces as evidenced by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, *Vib. Spect.*, 1996, 10: 271-280]
- [83] D Zhang, A Demetriou, A C Welinder, T Albrecht, R J Nichols, J Ulstrup, Potential-induced structural transitions of DL-Homocysteine monolayers on Au(111) electrode surfaces, *Chem. Phys.*, 2005, 319: 210-221
- [84] H Q Li, A C Chen, S G Roscoe, J Lipkowski, Electrochemical and FTIR studies of L-phenylalanine adsorption at the Au(111) electrode, *J Electroanal. Chem.*, 2000, 500: 299-310.
- [85] C L Brosseau, S G Roscoe, Electrochemical quartz crystal nanobalance and chronocoulometry studies of phenylalanine adsorption on Au, *Electrochimica Acta*, 2006, 51 (11): 2145-2152.
- [86] Ogura K, Kobayashi M, Nakayama M, Miho Y, In-situ FTIR studies on the electrochemical oxidation of histidine and tyrosine, *J Electroanal. Chem.*, 1999, 463 (2): 218-223.
- [87] J E I Wright, K Fatih, C L Brosseau, S Omanovic, S G Roscoe, L-Phenylalanine adsorption on Pt: electrochemical impedance spectroscopy and quartz crystal nanobalance studies, *J Electroanal. Chem.*, 2003, 550: 41-51.
- [88] S M MacDonald, S G Roscoe, Electrochemical oxidation reactions of tyrosine, tryptophan and related dipeptides [J], *Hecfrochimico Acta*, 1997, 42(8): 1189-1200.
- [89] 王浩, 赵学应, 杨威生, 天冬氨酸在 Cu(001)表面吸附的扫描隧道显微镜研究, *物理学报*, 2000, 49(7): 1316-1320.
- [90] R Slojkowska, M J Herbich, Adsorption study of amino acids on a polycrystalline gold electrode [J], *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 178: 325-336.
- [91] F Huerta, E Morallon, C Quijada, Potential modulated reflectance spectroscopy of Pt(111) in acidic and alkaline media: cyanide adsorption [J], *J Electroanal Chem*, 1999, 463 (1): 109-115.
- [92] F Huerta, E Morallon, F Cases, A Rodes, J L Vazquez, A Aldaz, Electrochemical behaviour of

- amino acids on Pt(h,k,l): A voltammetric and in situ FTIR study .1. Glycine on Pt(111) [J], *J Electroanal Chem.*, 1997, 421: 179-185.
- [93] F Huerta, E Morallon, F Cases, A Rodes, J L Vazquez, A Aldaz. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(h,k,l). A voltammetric and in situ FTIR study .2. Serine and alanine on Pt(111) [J], *J Electroanal Chem*, 1997, 431: 269-275.
- [94] F Huerta, E Morallon, J L Vazquez, J M Perez, A Aldaz, Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(hkl). A voltammetric and in situ FTIR study. Part III. Glycine on Pt(100) and Pt(110) [J], *J.Electroanal.Chem.*, 1998, 445: 155-164.
- [95] F Huerta, E Morallon, J L Vazquez, A Aldaz, Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(hkl). A voltammetric and in situ FTIR study Part IV. Serine and alanine on Pt(100) and Pt(110) [J], *J.Electroanal.Chem.*, 1999, 475: 38- 45.
- [96] F Huerta, E Morallon, C Quijada, Potential modulated reflectance study of the electrooxidation of simple amino acids on Pt(111) in acidic media [J], *J.Electroanal.Chem.*, 2000, 489 (1-2): 92-95.
- [97] K Ogura, M Nakayama, K Nakaoka, Y Nishihata, Spectroelectrochemical and EQCM studies on the oxidation of glycil-peptides in alkaline medium [J], *J.Electroanal.Chem*, 2000, 482 (1): 32-39.
- [98] Ogura K, Kobayashi M, Nakayama M, Miho, Y. Electrochemical and in situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium [J], *J.Electroanal.Chem.*, 1998, 449: 101-109.
- [99] Y J Gu, S G Sun, S P Chen, C H Zhen, Z Y, Zhou Oxidation dissociative adsorption of serine on Pt single crystal electrodes in sulfuric acid solutions [J], *Langmuir*, 2003, 19: 9823-9830
- [100] 谷艳娟, 周志有, 陈声培, 甄春花, 孙世刚, 酸性和碱性介质中甘氨酸解离吸附和氧化的 EQCM 研究, *高等学校化学学报*, 2003, 24(3): 501-505.
- [101] 肖晓银, 孙世刚, 吴启辉, 周志有, 碱性介质中甘氨酸在 Pt 电极上解离吸附和氧化反应的原位红外反射光谱研究 [J], *高等学校化学学报*, 2000, 21(8):1288-1292.
- [102] H Yang, T H Lu, K H Xue, S G Sun, G Q Lu, S P Chen, Electrocatalytic mechanism for formaldehyde oxidation on the highly dispersed gold microparticles and the surface characteristics of the electrode [J], *J. Molecular Catalysis A*, 1999, 144: 315-321.
- [103] B B Blizanac, C A Lucas, M E Gallagher, M Arenz, P N Ross, N M Markovic, Anion adsorption, CO oxidation, and Oxygen reduction reaction on a Au(100) surface: the pH effect, *J Phys. Chem.*, 2004, 108: 625-634.

- [104] H Möller, P C Pistorius, The electrochemistry of gold-platinum alloys [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 570: 243-255.
- [105] M Beltowska-Brzezinska, T Luczak, R Holze, Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27: 999-1011.
- [106] A Ueda, M Haruta, Nitric oxide reduction with hydrogen, carbon monoxide, and hydrocarbons over gold catalysts [J]. *Gold Bulletin*, 1999, 32 : 3 – 11.
- [107] 阮德水, 李卫萍. 高等函授学报, 金的化学 [J], 2000, 13(1): 25-29.
- [108] 张晓梅, 熊家聪, 雷敏昆, 金诺芬薄层色谱分析 [J], 贵金属, 1999, 20 (4): 31-14.
- [109] 董守安, 纳米技术中的金元素, 2003, 24(1): 54-61.
- [110] K Ogura, K Nakaoka, M Nakayama, S Tanaka, A new type of electrochemical formation of copper oxide during redox processes of the copper(II)-glycine complex at high pH [J], *J Electroanal Chem*, 2001, 511: 122-127.
- [111] J A Lori, T Hanawa, Characterization of adsorption of glycine on gold and titanium electrodes using electrochemical quartz crystal microbalance [J], *Corrosion Sci*, 2001, 43(1): 2111-2120.
- [112] R LeParc, C I Smith, M C Cuquerella, R L Williams, D G Fernig, C Edwards, D S Martin, P Weightman, Reflection anisotropy spectroscopy study of the adsorption of sulfur-containing amino acids at the Au(110)/electrolyte interface [J], *Langmuir*, 2006, 22 (7): 3413-3420.
- [113] R V Khudyakova, S V Soloshko, A Y Safronov, Electrochemical behavior of histidine on gold [J], *Russian J Electrochem*, 1997, 33 (10): 1081-1086.

第二章 实 验

§ 2-1 试剂

气体: 高纯氮气(N_2) (厦门制氧厂), 氢气(H_2) (厦门电化厂), 氧气(O_2) (厦门制氧厂)。

试剂: 优级纯硫酸(H_2SO_4) (上海振兴化工二厂), 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), 层析纯甘氨酸 (上海康达氨基酸厂), 层析纯丝氨酸、苏氨酸 (上海丽珠东风生物技术有限公司)。所有溶液均用Mili-Q超纯水($18M\Omega\text{ cm}$)配制。

§ 2-2 电化学体系

§ 2-2-1 电极

(1) 金单晶电极的制备及处理

本研究工作中使用的Au(111)单晶电极按Clavilier^[1,2]的方法制备。结晶好的金单晶球经激光定向后, 用高强度环氧树脂包封, 然后在LECO变速研磨仪上沿(111)面进行切割、研磨和抛光至单晶球的直径处。所得晶面经电化学清洗后置于马弗炉中保持 800°C 退火 24 小时, 以消除在研磨过程引入的机械应力和被扰乱的原子层。此后再经过一定的电化学抛光和氢氧焰处理即可使用。所制备的单晶电极定向误差小于 $15'$, 优于国外商品化单晶产品指标的 1° 。

为了获得清洁的工作电极表面, 并使单晶电极表面原子排列在每次实验前都处于相同的“初始状态”, 按Clavilier提出的方法^[1-2], 首先将工作电极在氢氧焰上加热至暗红色(即 $\sim 2/3$ 熔点温度), 然后用超纯水冷却, 并在一滴超纯水的保护下转移至电解池中。调整电极与液面的相对高度, 仅使单晶面在表面张力的作用下与溶液接触(Dipping technique), 以确保电极工作面积的恒定。

(2) 其它工作电极

为便于对比, 本研究工作中亦采用了多晶电极 (poly-Au) 及纳米薄膜金电极 (nm-Au/GC)。其中应用于原位红外反射光谱实验中的 Au(111)电极为商品化圆盘电极。

本文中所有工作电极及其几何面积列于表 2-1 中。图 2-1 则给出表 2-1 中所列序号分别为I、II、III、IV的Au电极在 0.1M NaOH溶液中的循环伏安特性。根据文献^[3], Au电极表面当氧原子满单层吸附时其对应的理论还原电量为 $444 \mu\text{C cm}^{-2}$, 由此标定了本论文中所使用工作电极的电化学活化面积或真实面积。论文中的电流密度均相对于真实面积。

表 2-1 所研究金电极的种类和面积

序号	电极种类	几何面积 A_0 / cm^2	真实面积 A / cm^2	应用范围
I	Au(111)	0.045	0.045	电化学
II	Poly-Au	0.126	0.126	电化学
III	EQCM-Au	0.196	0.282	EQCM
IV	nm-Au/GC	0.282	0.445	电化学, <i>in situ</i> FTIR
V	Au(111)	0.636	0.636	<i>in situ</i> FTIR
VI	Bulk-Au	0.282	0.282	<i>in situ</i> FTIR

图 2-I和II分别给出Au(111)电极和poly-Au电极在 0.1 M NaOH溶液中的循环伏安曲线。在正向电位扫描过程中, Au(111)电极上氧物种的吸附过程分别给出位于 0.12 V和 0.28 V的两个氧化电流峰, 后者与多晶电极上的氧化电流峰相对应。位于 0.12 V的氧化电流峰对应(111)表面位上特性吸附的OH放电形成Au-OH_{ad}的过程^[4], 而位于 0.28 V的氧化电流峰则归属为表面O物种的吸附 (Au-O_{ad}) :

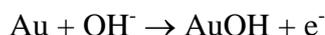


图 2-III-a为新启用的EQCM金电极的循环伏安曲线, 位于 0.12 V附近微弱电流峰的出现表明蒸镀制备的EQCM金膜表面具有较好的(111)取向^[5, 6], 与Au(111)的CV特征相似, 可作为Au(111)单晶电极使用, 因此标记为EQCM-Au(111)。由于金在碱性介质中会溶解, 因此使用一段时间后当表面部分金原子溶解后, 将变为多晶表面, 如图 2-III-b所示, 对该电极标记为EQCM-Au。

图 2-IV 给出通过电化学循环伏安法在玻碳(GC)基底上沉积制备所得的纳米

薄膜金电极 (nm-Au/GC) 的循环伏安曲线, 该电极显示出多晶表面的特性。

辅助电极: 铂黑电极(1.2 cm × 1.2 cm)。

参比电极: 饱和甘汞电极(SCE)。本论文中的所有电极电位均相对于该电极标度。

§ 2-2-2 电解池

电化学实验在三电极玻璃电解池中进行, 参比电极室通过液桥(双通活塞)与电解池主体连接, 从而避免杂质离子(如饱和甘汞电极中的 K^+ 、 Cl^-)扩散到电解池主体干扰电化学测量。电解池设有两个气体通道, 底部通道用于通入高纯 N_2 除去溶液中的溶解氧, 顶部通道则在测量过程中通入高纯 N_2 吹扫液面上的池体空间, 防止大气中的杂质由电解池外部扩散进入。使测量在 N_2 气氛保护下进行。

§ 2-2-3 电化学仪器

电化学测量系统由兼容微机经 SC-11020 接口卡(北京方圆计算机公司)连接 XHD-II 型恒电位仪(厦门大学化学系)实现, 经 AD 转换并记录。

测量过程中将电解池、参比电极等电化学系统置于不锈钢屏蔽箱中, 以有效屏蔽电磁信号的干扰。

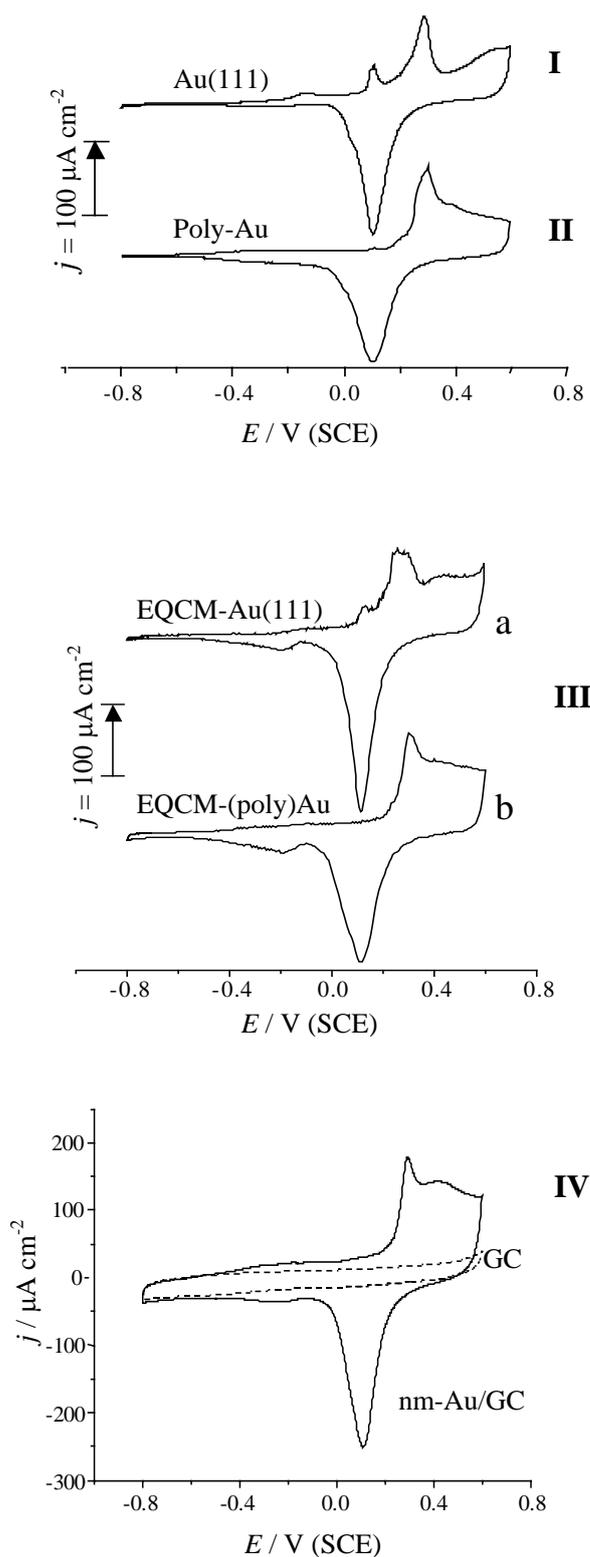


Fig. 2-1 Cyclic voltammograms of different Au electrodes in 0.1M NaOH.
Scan rate: 0.05V s^{-1} .

§ 2-3 电化学原位 FTIR 反射光谱实验

§ 2-3-1 红外电解池

原位FTIR反射光谱使用红外薄层电解池，结构如图 2-2 所示。其设计与电化学实验电解池相似，不同之处是电解池池体底部设计一块可透过红外光的CaF₂单晶圆片作为红外窗片，该窗片通过不锈钢底座与玻璃池体紧密结合，可以方便地拆卸、清洗。

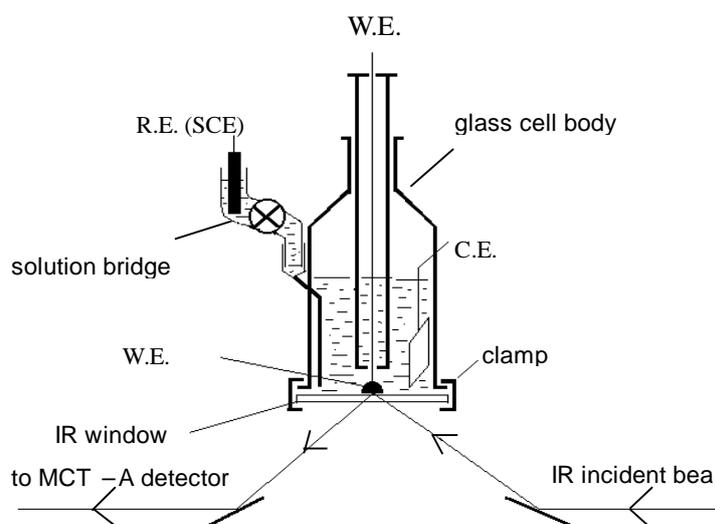


Fig. 2-2 *In situ* FTIR cell design.

§ 2-3-2 红外光谱仪器

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CO₂通过空气发生器 (Whatman, 74-5041 型) 进行吹扫。原位红外实验中的电极电位由PARC-263-I型恒电位仪 (美国Perkin-Elmer公司) 控制，并通过自行设计的接口及软件使之与红外数据的采集同步。

§ 2-3-3 原位 FTIR 反射光谱

要实现固|液界面电化学过程原位红外光谱检测必须克服如下困难：(a) 溶剂分子（通常为水分子）对红外能量的大量吸收；(b) 固体电极表面反射红外光导

致部分能量损失；(c) 电极表面吸附物种量少（满单层吸附仅为 $10^{-8} \text{mol cm}^{-2}$ 左右）。这三个因素导致固|液界面的红外反射信号十分微弱，以致于难以检测，因此采用薄层电解池、调节红外光的入射角（一般为 $55 \sim 60^\circ$ 左右）、电位差谱和各种微弱信号检测技术来获得具有足够高信噪比的电化学原位红外反射光谱。

本论文采用电位调制方法，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：

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

$R(E_S)$ 及 $R(E_R)$ 实际上还包含红外光在窗片上直接反射的贡献 R_w ，因此更精确应表示为

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

对于 CaF_2 窗片， R_w 通常可以忽略，图谱以式 2-1 表示，而对于反射率比较高的红外窗片如 ZnSe 、 Si 等， R_w 通常不可忽略。

根据 Fourier 变换红外光谱仪的工作原理，MCT-A 检测器记录的是干涉图，经累加平均并进行 Fourier 变换成为单光束光谱。谱图的信噪比与累加平均的干涉图数目之平方根成正比，即 $S/N \propto \sqrt{n}$ ，为了得到较高的信噪比，可以通过累加足够多的干涉图来实现。

电化学原位红外反射光谱主要采用以下几种检测方式：

1、单次电位改变 FTIRS (SPAFTIRS)^[7] 和差减归一化界面 FTIRS (SNIFTIRS)^[8,9]

这是最常用的电化学原位 FTIR 光谱方法。SPAFTIRS 方法如图 2-3 所示，在参考电位 E_R 和研究电位 E_S 分别采集单光束光谱 $R(E_R)$ 和 $R(E_S)$ ，再按(2-1)式差减归一化即得到结果谱图，这种方式常用于研究不可逆反应体系。

类似地，SNIFTIRS 方法如图 2-4 所示，即把 SPAFTIRS 的采集过程重复 m 次，得到的最后谱图为

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

SNIFTIRS 方法可以减少由于系统不够稳定，例如体系（薄层组分、电极状

态)变化和背景漂移(水气、CO₂等)引起的误差,因而比起SPAFTIRS,累加相同数目干涉图得到的谱图有更好的信噪比。SNIFTIRS方式特别适用于研究表面吸附物在 E_R 和 E_S 均稳定存在的体系。

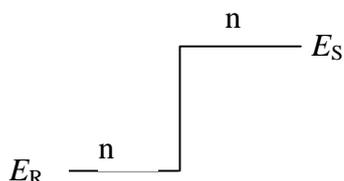


Fig. 2-3 SPAFTIRS procedure.

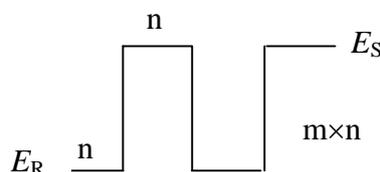


Fig. 2-4 SNIFTIRS procedure.

2、多步阶跃FTIRS (MSFTIRS)^[10]

MSFTIRS光谱方法如图 2-5 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 $R(E_S^i)$, 最后将电位设定在参考电位 E_R , 并采集参考单光束光谱 $R(E_R)$; 或者先采集 $R(E_R)$, 然后采集一组 $R(E_S^i)$, 经差减归一化得到一系列研究电位下的谱图,

$$\frac{\Delta R}{R}(E_S^i) = \frac{R(E_S^i) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-4)$$

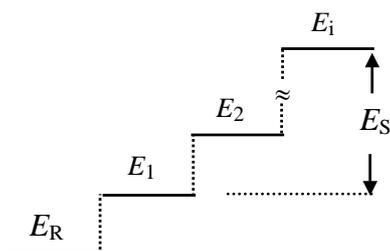


Fig. 2-5 MSFTIRS experimental procedure.

利用MSFTIRS方法单次实验即可得到较多的数据。特别是对于研究待测物种在某一区间内随电位改变的变化。MSFTIRS方法比起SPAFTIRS和SNIFTIRS方法的优越性在于,通过选择合适的 E_R 和 E_S^i ,MSFTIRS所得谱峰一般是单极峰,可以较准确地确定峰位和峰面积,从而有利于定量分析。因为利用SPAFTIR和

SNIFTIR要得到等效的数据，需进行多次实验，而且往往必须进行薄层的更新和电极的调整，这通常都引起电极表面状态和光路或多或少的差异。此外，SPAFTIRS和SNIFTIRS方法得到的一般是双极峰，这对于确定峰位和峰面积带来了诸多不便。

§ 2-3-4 红外透射池

红外透射池如图 2-6 所示。由两片CaF₂红外窗片形成溶液薄层，光源发出的红外光可以垂直通过样品，然后进入检测器，透射光谱可以检测电解液中有机小分子的信息。

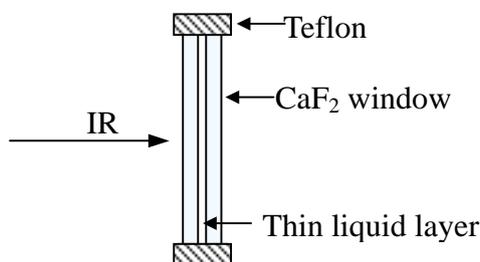


Fig. 2-6 Scheme of transmission IR cell.

§ 2-4 电化学石英晶体微天平

(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM)

§ 2-5-1 基本原理

电化学石英晶体微天平基于石英晶振频率随表面质量线性变化来进行测量。根据Sauerbrey 方程^[11]，单位面积上电极表面质量变化与晶振频率变化之间的关系由下式给出，

$$\Delta m = -S\Delta f = -S(f - f_0) \quad (2-5)$$

其中S为质量灵敏度因子，在本实验中根据^[12]标定 $S = 5.29 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ ，其物理意义是单位面积上每改变 1Hz所引起的表面质量变化为 5.29 ng; Δf 为石英晶振频率变化， f_0 是石英晶振的基频。电极表面质量变化通常由表面氧化还原或吸脱附等过程引起，而电化学氧化还原反应的两个基本参数是电量 $Q (\text{C cm}^{-2})$ 和电流 $j (\text{A cm}^{-2})$ 。根据Faraday定律：

$$\Delta m = \Delta Q M / (nF), \quad (2-6)$$

得到电量与频率变化之间关系,

$$-\Delta f = M \Delta Q / (nFS) \quad (2-7)$$

$$\text{即 } M/n = (-\Delta f / \Delta Q) S F \quad (2-8)$$

式中 M 为吸附物种的平均摩尔质量, n 为电荷转移数, M/n 表示每转移一个电子对应的电极表面所有吸附物种的平均摩尔质量。 F 是法拉第常数, $\Delta f / \Delta Q$ 是对应单位电量的频率改变量。由 Δf 对 ΔQ 作图, 从其斜率可得到 (M/n) , 而由 (M/n) 的值可以确定一定电位范围内电极表面由于氧化还原、吸脱附等过程引起的平均摩尔质量的变化, 从而为认识电极反应机理提供丰富的信息。

§ 2-5-2 电极及电解池构造

本实验采用的工作电极 (图 2-6) 为基频 $f_0 = 9\text{MHz}$ 的 AT-cut 型石英晶体 Au 电极。QCA917 型电化学石英晶体微天平 (SEIKO EG&G 公司) 仪器与计算机、XHD-II 型恒电位仪的连接如图 2-8 所示, 通过自行开发的软件和 SC-11020 接口卡 (北京方圆公司), 完成电流、电位和频率数据的同步采集。

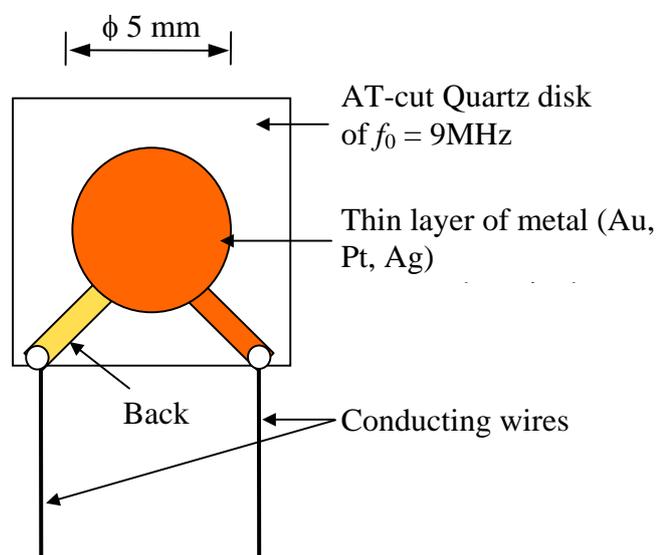


Fig. 2-7 View of EQCM electrode.

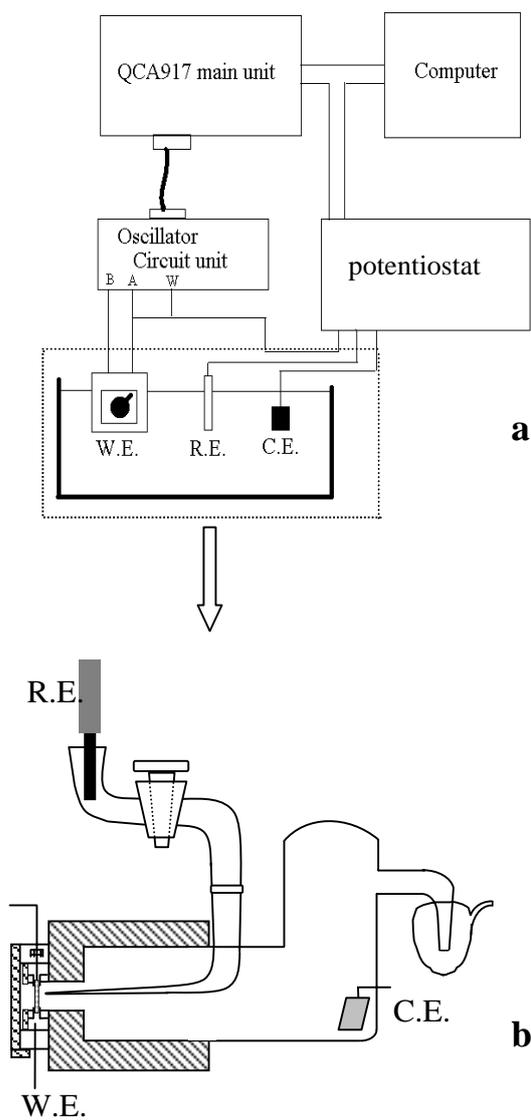


Fig. 2-8 EQCM experimental setup (a) and cell (b).

参考文献

- [1] J Clavilier, Flame-Annealing and Cleaning Technique, Interfacial Electrochemistry – Theory, Experiment, and Applications [M], Eds. A Wieckowski, Marcel Dekker Inc., 1999: 231-248.
- [2] J Clavilier, R Faure, G Guinet, R Duromd, Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes [J], J. Electroanal. Chem., 1980, 107: 205-209.
- [3] M Watanabe, H Uchida, M Miura, N Ikeda, Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid [J], J Electroanal. Chem. 1995, 384: 191-195.
- [4] S Strbac, R R Adzic, The influence of OH⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions [J]. J. Electroanal. Chem. 1996, 403: 169-181.
- [5] H Naohara, S Ye, K Uosaki, Electrochemical deposition of palladium on an Au(111) electrode: effects of adsorbed hydrogen for a growth mode [J], Colloides and Surf. A, 1999, 154: 201-208.
- [6] H W Lei, H Uchida, M Watanabe, Electrochemical quartz microbalance study of adsorption of iodide on highly ordered Au(111) [J], J. Electroanal. Chem. 1996, 413: 131-136.
- [7] D S Corrigan, L W H Legung, M J Weaver, Single potential-alteration surface infrared spectroscopy: examination of adsorbed species involved in irreversible electrode reactions [J], Anal. Chem., 1987, 59: 2252-2256.
- [8] S Pons, T Davion, A Bewick, Vibrational spectroscopy of the electrode-electrolyte interface Part IV. Fourier transform infrared spectroscopy experimental considerations [J], J Electroanal. Chem. 1984, 160: 63-71.
- [9] S Pons, The use of Fourier transform infrared spectroscopy for in situ recording of species in the electrode-electrolyte solution interphase [J], J. Electroanal. Chem., 1983, 150: 495-504.
- [10] W F Lin, S G Sun, In situ FTIRS investigation of surface processes of Ru electrode-novel observation of twin adsorbates of carbon monoxide on Rhodium electrode in acid solution [J], Electrochimica Acta, 1996, 41(6): 803-809.
- [11] G Sauerbrey, Z. Phys., 1959, 155: 206-222.
- [12] N Y Gu, L Niu, S J Dong, Simultaneous determination of both the calibration constant in an electrochemical quartz microbalance and the active surface area of a polycrystalline gold electrode [J], Electrochem. Comm., 2000, 2: 48-50.

第三章 金电极上CN⁻吸附的原位FTIR光谱和EQCM研究

氰离子(CN⁻)作为CO的等电子体,且带有一个负电荷,它的强吸附性和强络合能力以及作为氨基酸分子在铂、金等过渡金属表面上吸附和氧化反应的中间体,近年来得到广泛关注。币族金属通常不如铂族金属活泼,但高度分散的金微粒却具有较好的催化活性。本章运用电化学循环伏安沉积法在玻碳(GC)电极表面制备纳米金薄膜电极,并首次将纳米薄膜材料的异常红外效应(AIREs)^[1]研究拓展到币族金属。研究发现当CN⁻吸附到纳米金薄膜电极上给出谱峰方向倒反、谱峰强度增加和半峰宽增加的异常红外效应,进一步证实AIREs是迄今所研究的过渡金属和合金纳米薄膜材料的普遍特性,而较少受薄膜材料的种类(铂族、铁族、币族等)、吸附探针分子类型(如CO、SCN⁻或CN⁻等)等因素的影响。

本论文在研究碱性介质中氨基酸的解离吸附和氧化过程中发现:在电场作用下它们均会解离产生表面吸附态物种CN⁻(CN_{ad}⁻),并且CN⁻的氧化产物以及Au的反应过程类似(OCN⁻、Au(CN)₂⁻和AuCN)。因此,本章首先运用电化学循环伏安、原位红外反射光谱和电化学石英晶体微天平技术研究碱性介质中本体Au和纳米薄膜金(nm-Au/GC)电极表面CN⁻离子的吸附和氧化反应的表面过程。

为简化实验体系,以达到仅研究吸附态CN⁻的目的,本章中运用不可逆吸附CN⁻的实验方法。在开路电位下,将用电化学方法处理洁净的本体Au或nm-Au/GC电极浸入0.01 M KCN (pH = 10.8)溶液中5 min,使氰离子不可逆饱和吸附于电极表面;用超纯水仔细冲洗电极表面,然后在预控电位-0.8 V下将电极转移至0.1 M NaOH溶液中,极化5 min后再进行循环伏安或原位红外反射光谱研究。在EQCM实验体系中,为避免不可逆吸附了CN⁻的EQCM-Au电极在电解池装配过程中因在空气中停留过久而受到污染,而对CN⁻不可逆吸附的方法进行了修正:在直立放置的聚四氟乙烯池体(见图2-7)中,用微量进样器将0.01 M KCN溶液滴加至覆盖EQCM-Au电极表面,停留5 min,然后用超纯水和0.1 M NaOH溶液沿内壁清洗聚四氟乙烯池体,再装配玻璃池体,加入0.1 M NaOH溶液,在预控电位-0.8 V下极化5 min,开始连续记录频率和电流随电极电位的变化曲线。文中采用的不可逆吸附溶液为0.01 M KCN,根据HCN的pKa = 9.21^[2],可计算出该体系中[CN⁻]/[HCN] ≈ 39,即溶液中以CN⁻为主导,而HCN在Au电极表面的吸附可以忽略。

§3-1 氰吸附在本体 Au 电极上的循环伏安研究

图 3-1 给出电位扫描范围分别为 $-0.8 \sim 0.0$ V 和 $-0.8 \sim 0.6$ V 不可逆吸附 CN⁻ 前后本体 Au 电极在 0.1 M NaOH 溶液中的循环伏安曲线。在图 3-1a 虚线中于 $-0.54 \sim 0.0$ V 区间可以观察到一对宽的可逆电流峰，归属于 OH⁻ 在金表面上的吸脱附过程。当 CN⁻ 不可逆吸附到金表面后（图 3-1a 实线），在 -0.12 V 附近出现一对可逆电流尖峰，还可在 -0.20 V 左右观察到一对肩峰，归属于 OH⁻ 在吸附了 CN⁻ 的金表面上的吸脱附过程。由于氰与金表面具有更强的相互作用而部分抑制了 OH⁻ 的吸附，使得 OH⁻ 的吸脱附电位发生正移，吸脱附电量 ($-0.6 \sim 0.0$ V) 减少了 25% (由 61.82 减少至 $46.40 \mu\text{C cm}^{-2}$)。饱和吸附 CN⁻ 的金电极经过多次在 $-0.8 \sim 0.0$ V 之间进行电位扫描所得循环伏安曲线无明显变化，说明表面吸附的 CN⁻ 在 $-0.8 \sim 0.0$ V 电位区间是稳定存在的，不发生明显的脱附和氧化。从以上结果可以看到虽然 CN⁻ 与 Au 表面存在强的相互作用，但并没有完全抑制 OH⁻ 在表面的吸附。这主要是由于 (1) CN⁻ 饱和吸附于电极表面时仍为亚单层吸附；(2) 碱性介质中大量存在的 OH⁻ 阴离子会倾向于在饱和吸附的六边形环状结构的 CN⁻ 单元之间的空位 (gaps) 上吸附^[3]，即在不可逆吸附 CN⁻ 的电极上，CN⁻ 与 OH⁻ 存在共吸附。

在空白 Au 电极上观察到 0.27 V ($117.4 \mu\text{A cm}^{-2}$) 的氧化电流峰和 0.10 V ($185.06 \mu\text{A cm}^{-2}$) 的还原电流峰，分别对应于金表面氧物种的吸附和脱附（图 3-1b 实线）。在碱性溶液中 Au 表面氧吸附物种 AuO_{ad} 的形成来自于溶液中的 OH⁻ 或 H₂O 在金表面的吸附和逐步放电氧化^[4, 5]，因此 OH⁻ 和 H₂O 的吸附会影响 AuO_{ad} 形成的电位和电量。当 CN⁻ 在本体 Au 表面不可逆吸附之后（图 3-1b 虚线），当扫描上限电位 E_u 高于 0.0 V，CN_{ad}⁻ 开始氧化，并在 0.15 V 附近出现微弱的氧化电流峰；原来位于 0.27 V 的电流被抑制，而在 0.40 V 附近出现较大的氧化电流峰 ($118.2 \mu\text{A cm}^{-2}$)，归属于 CN_{ad}⁻ 的氧化和 AuO_{ad} 的形成。随着电位扫描周数增加，位于 0.27 V 的氧化峰逐渐增大而位于 0.40 V 的氧化峰逐渐减小。对此可解释为：CN⁻ 在金电极表面的吸附在低电位抑制 OH⁻ 和 H₂O 的吸附；而在高电位则抑制了含氧物种的吸附，并且使 Au 的氧化电位从 0.27 V 正移至 0.40 V，正移了 0.13 V。随着扫描周数的增加，表面吸附的氰逐渐氧化脱附，释放出 Au 表面位，Au 的氧化峰电位又逐渐恢复至初始的 0.27 V。当然， $-0.8 \sim 0.6$ V 区间的氧化电量除了表面氧物种的吸附，还包括表面吸附 CN_{ad}⁻ 氧化反应的电量。关于 CN_{ad}⁻ 的吸附导致金属电极表

面氧化物形成电位正移，文献也有报道。如Ito等人^[8]根据Pt表面氧化物具有较大谱峰增强因子，其形成会使电极反射率的相对变化率 $\Delta R/R_0$ 显著降低的原理，运用偏振调制红外反射吸收光谱技术（PM-IRRAS），研究了KCl溶液中CN⁻的修饰对Pt表面氧化物形成电位的影响，指出CN⁻的吸附抑制了Pt表面氧化层的形成，使Pt氧化电位显著正移（0.04 V）。F. Huerta等^[9]研究了柠檬酸钠介质中（pH = 7）金多晶电极上CN⁻的不可逆吸附，结果表明吸附态CN⁻的存在抑制了柠檬酸根阴离子的吸附，使得柠檬酸根阴离子的起始吸附电位正移 0.06 V，并且导致金表面氧物种的形成和柠檬酸物种的氧化电位正移了约 0.08 V。

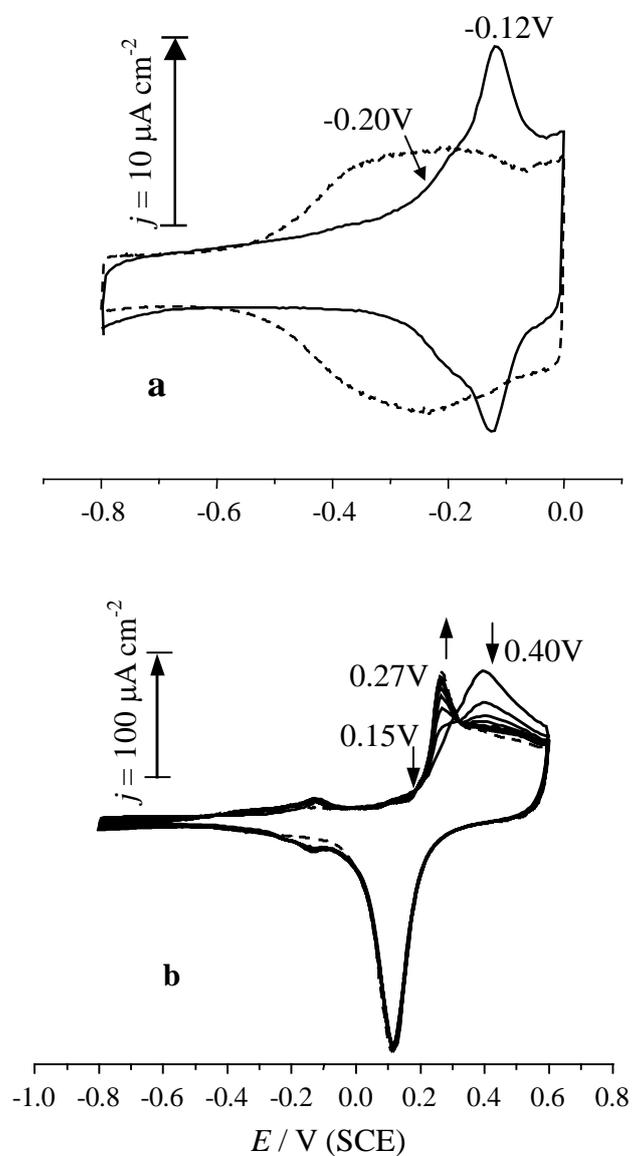


Fig. 3-1 Cyclic voltammograms of bare (-----) and cyanide-covered (—) bulk-Au electrode in 0.1 M NaOH solutions. Scan rate: 0.05 V s^{-1} . $E_u = 0.0 \text{ V}$ (a); $E_u = 0.6 \text{ V}$ (b).

表 3-1 列出图 3-1b 中随着扫描周数的增加, 电极表面的氧化电量和还原电量的变化情况。空白 Au 电极上对应于 Au 表面氧物种的吸附和脱附的电量分别为 368.4 和 178.9 $\mu\text{C cm}^{-2}$; 而在不可逆吸附 CN^- 之后, 扫描开始的第 1、2 周, 其氧化电量 Q_{Ox} 依次为 476.6 和 440.9 $\mu\text{C cm}^{-2}$, 对应的还原电量 Q_{Red} 仅略有减少: 依次为 156.2 和 158.0 $\mu\text{C cm}^{-2}$ 。随着电位扫描的继续进行, Q_{Ox} 略有减小, 而 Q_{Red} 则基本保持不变。扫描基本稳定时的 Q_{Ox} 值 401.8 $\mu\text{C cm}^{-2}$ 仍大于不可逆吸附 CN^- 之前的 368.4 $\mu\text{C cm}^{-2}$, 可见在此区间的连续电位扫描并不能使电极完全恢复至不可逆吸附 CN^- 之前的初始状态, 这可能由以下原因导致: 1、Au 表面 CN^-_{ad} 的氧化脱附可以造成 Au 表面原子的溶解, 从而改变了电极表面的结构; 2、根据文献报道^[10, 11], 中性或碱性介质中, CN^-_{ad} 在整个电位扫描区间均存在, 即使较高电位下的氧化也难以能使其完全脱附。此外, 通过跟踪多次扫描的 CV 曲线, 不难看出 CN^- 离子的氧化脱附速度是非常缓慢的, 即使 E_u 为 0.6 V, 也需要扫描 10 周左右才可获得较稳定的循环伏安曲线。

Table 3-1 Comparison of Q_{Ox} and Q_{Red} ($\mu\text{C cm}^{-2}$) before and after irreversible adsorption of CN^- .

Number of Cycles	Q_{Ox}	Q_{Red}
	0.0 \rightarrow 0.6	-0.05 \rightarrow 0.25
1	476.6	156.2
2	440.9	158.0
3	446.3	158.1
4	423.1	158.2
5	421.9	158.2
6	419.5	158.4
Stable Curve	401.8	162.2
Stable Curve before CN^- adsorption	368.4	178.9

§3-2 氰吸附在 nm-Au/GC 电极上的循环伏安研究

§3-2-1 nm-Au/GC 电极的制备和表征

玻碳电极 (GC) 先经 5、1、0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 研磨粉依次抛光和超声清洗后在 0.5 M H_2SO_4 溶液中于 -0.25 ~ 1.4 V 区间内以 0.05 V s^{-1} 速率进行电位扫描, 除去电极表面可能的杂质。经上述处理过的 GC 电极在 0.1 M NaOH 溶液中的 CV 表征如图 3-2a 所示。纳米级厚度的金膜电极通过电化学循环伏安扫描在 GC 基底上沉积制备。在 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mM HAuCl}_4$ 镀液中, 于 -0.2 ~ 0.5 V 区间以 50 mV s^{-1} 电位扫描速率沉积 30 周, 由此得到的电极标记为 nm-Au/GC。图 3-2b 给出所制备的 nm-Au/GC 的 CV 曲线, 于 0.28 V 的正向氧化峰和 0.10 V 的负向还原峰分别对应氧物种在 nm-Au/GC 电极表面的吸附和脱附, 表明所制备的纳米金膜电极具有 Au 电极特有的氧化和还原特征^[4, 5]。

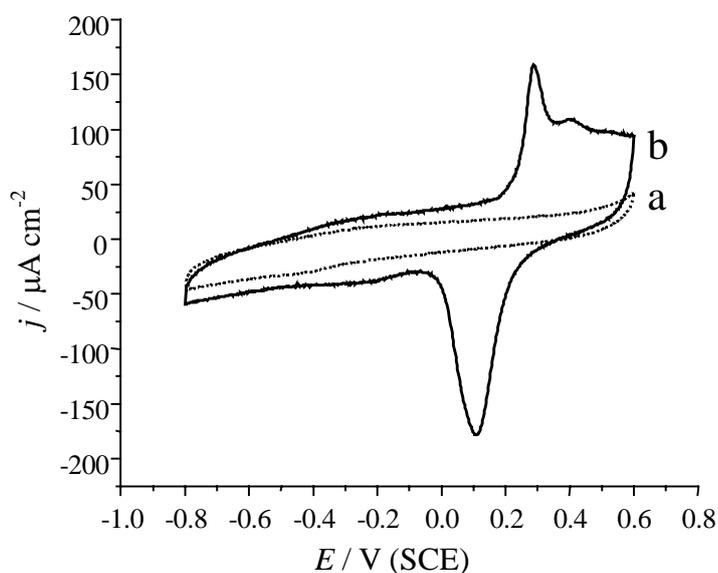


Fig. 3-2. Cyclic voltammograms of GC (a) and nm-Au/GC (b) electrodes in 0.1 M NaOH solutions. Scan rate: 0.05 V s^{-1} .

所制备的 nm-Au/GC 电极的表面形貌如图 3-3 中的 SEM 图像所示, 可以观察到 nm-Au/GC 电极是由分布较为均匀的 Au 岛状颗粒组成, 其平均尺度约为 200 nm。

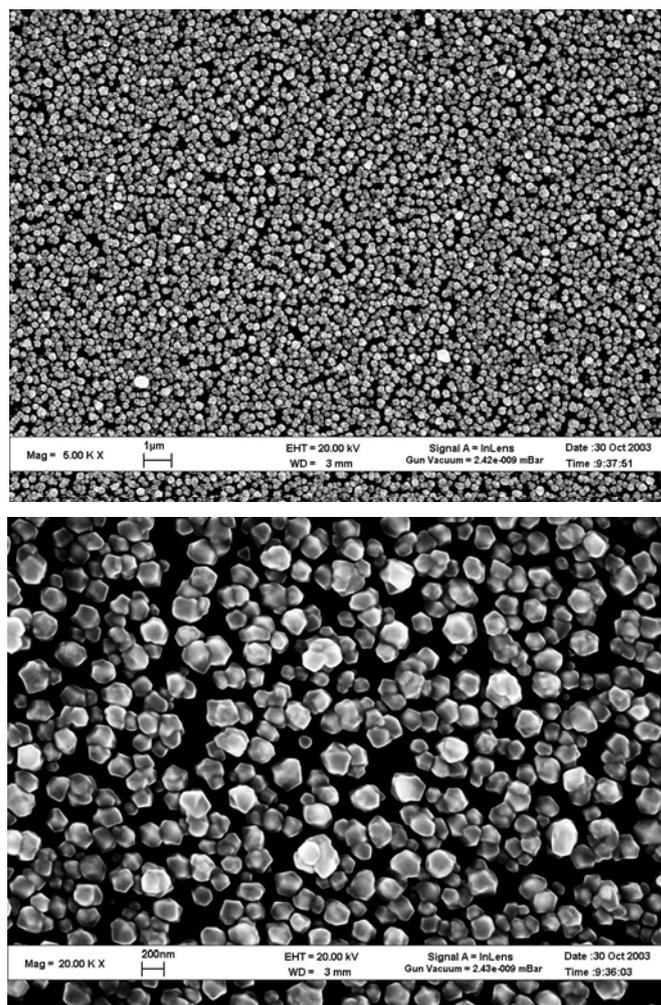


Fig. 3-3 SEM images of nm-Au/GC.

§3-2-2 nm-Au/GC 电极上不可逆吸附氰的循环伏安研究

不可逆吸附CN⁻后的nm-Au/GC 电极在 0.1M NaOH溶液中的CV曲线如图 3-4 所示。当扫描电位高于 0.0 V时，不可吸附在nm-Au/GC电极上的CN⁻开始氧化，并分别在 0.15 V和 0.42 V给出氧化电流峰，而归属于AuO_{ad}的电流峰也从 0.28 V正移到 0.42 V。随着电位扫描周数的增加，电极表面的CN⁻逐渐氧化脱附，位于 0.41 V的电流峰逐渐减小，位于 0.28 V的电流峰相应增加。该电化学过程与图 3-1 本体Au电极上的结果类似，即CN⁻在nm-Au/GC电极上的吸附在低电位抑制了H₂O和OH⁻在电极表面的吸附，在高电位则抑制了表面氧物种的形成。由于受GC基底双电层电流较大的影响，在nm-Au/GC电极上-0.12V附近未能观察到明显的OH⁻的

可逆吸脱附电流峰以及CN⁻对OH⁻吸附的抑制。

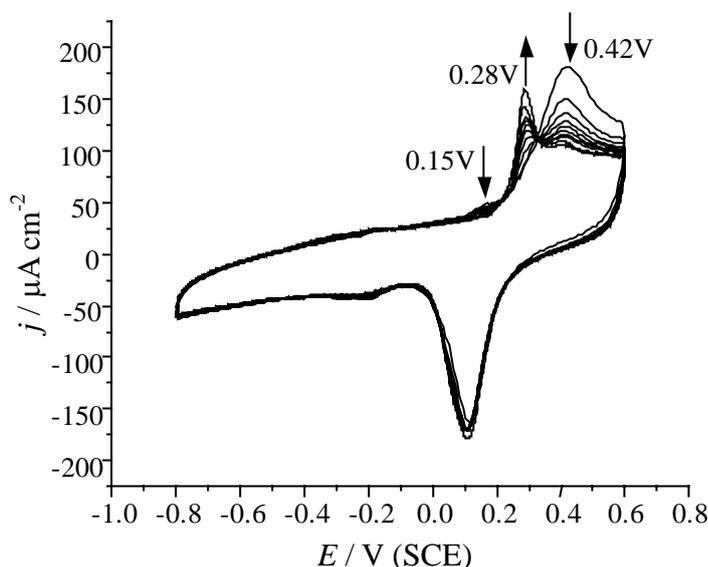


Fig. 3-4 Cyclic voltammograms of nm-Au/GC electrode in 0.1M NaOH solutions after irreversible adsorption in 0.01M KCN for 5 min. Scan rate: 0.05 V s⁻¹.

§3-3 nm-Au/GC 电极上不可逆吸附氰的原位红外反射光谱研究

图 3-5 为相同实验条件下在本体Au和nm-Au/GC电极上不可逆吸附CN⁻的 SNIFTIRS 光谱比较。参考电位 $E_R = -0.8$ V, 亦为电极移入电解池的预控电位, 研究电位 E_S 为 -0.6 V。CN⁻在这两个电位下均能稳定吸附于电极表面。图 3-5 中位于 2110 cm^{-1} 附近的双极峰可指认为金表面以C端线型吸附的氰物种^[6, 7, 12]。由于 Stark 效应, CN_{ad}⁻在 -0.6 V 时的红外吸收相对于 -0.8 V 的红外吸收发生蓝移, 因此根据式 (2-3) 对结果光谱的定义, SNIFTIRS 光谱中应出现左 (高波数) 低右 (低波数) 高的双极谱峰, 这与CN⁻在本体Au电极表面吸附的红外特征相吻合。与本体Au相比, 吸附在nm-Au/GC电极上CN⁻的红外谱峰表现出方向相反、红外吸收增强 (谱峰增强因子为 61 倍) 且半峰宽增加的异常光谱特征, 即通过循环伏安电沉积制备的纳米薄膜金电极具有异常红外效应^[1]。通过运用不同的探针分子 (CO、CN⁻、SCN⁻、PoPD等), 孙世刚研究小组系统、深入地研究了通过电化学循环伏安沉积法在GC基底表面制备的铂族金属 (Pt、Pd、Rh、Ru) 及合金 (PtPd、

PtRu、PtRh等) 以及铁系金属 (Ni、Co) 纳米薄膜电极在固|液界面电化学条件下的异常红外效应(AIRES), 本工作首次将异常红外效应拓展到币族金属, 这进一步说明异常红外效应是过渡金属纳米薄膜电极的普遍特性, 而与基底以及探针分子的类型无关, 这对于揭示低维纳米材料结构与性能的本质联系规律有重要意义。另一方面, 由于吸附在nm-Au/GC表面的CN⁻具有谱峰增强效应, 因此极大地提高了检测表面吸附物种的灵敏度和可靠性, 这为后续检测氨基酸分子的解离吸附物种提供了便利。

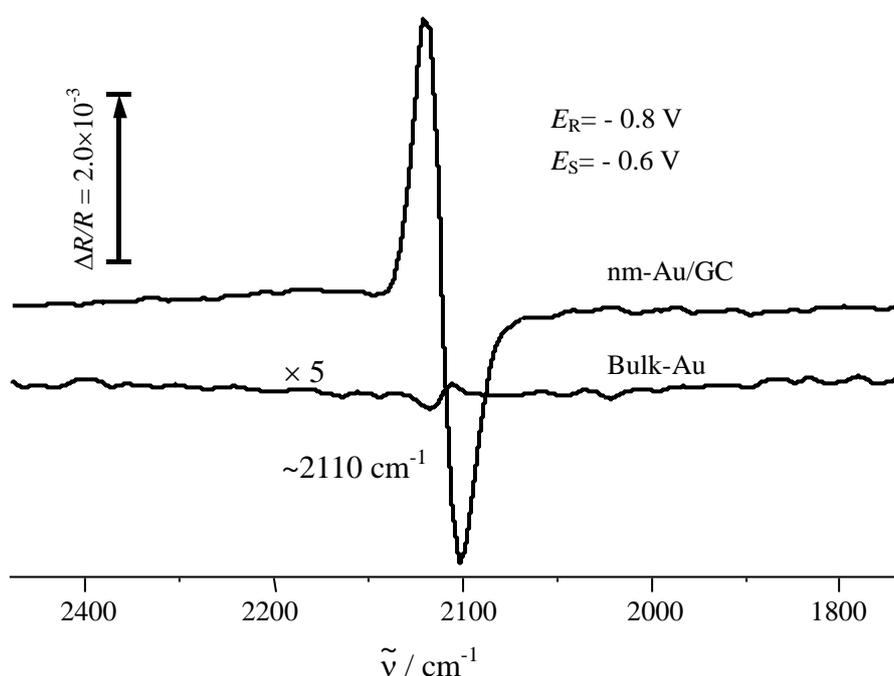


Fig. 3-5 *In situ* SNIFTIR spectra of irreversibly adsorbed of CN⁻ on bulk-Au and nm-Au/GC electrodes. 0.1 M NaOH solution, 1000 interferograms, 8 cm⁻¹ resolution.

图 3-6 给出 0.1 M NaOH 溶液中 CN⁻ 在 nm-Au/GC 电极上不可逆吸附的原位 MSFTIR 谱图, E_R 为 -0.8 V, E_S 从 -0.7 V 每隔 0.1 V 逐渐升高至 0.5 V。根据式 (2-3) 的定义及 nm-Au/GC 电极具有特征异常红外效应, 向上的谱峰对应 E_S 下 CN_{ad}⁻ 物种的红外吸收, 向下的谱峰对应着 E_R 下 CN_{ad}⁻ 物种的红外吸收。从图 3-6a 中可以看出随着 E_S 升高, 可以观察到位于 2110 cm⁻¹ 附近的谱峰逐渐蓝移, 正向谱峰逐渐

消失, 双极峰变为负向的单极峰, 表明表面吸附态氰的逐渐消耗。当 E_S 高于 0.3 V 时, 在 2145、2169 和 2230 cm^{-1} 附近出现三个新的负向谱峰 (如图 3-6b), 分别归属于OCN⁻和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子和AuCN物种的生成^[13-15], 它们来自于 CN_{ad}^- 的氧化以及 CN_{ad}^- 与表面Au原子的形成聚合物, 并且随着 E_S 的继续升高其频率均不发生移动。由于体相溶液中不存在 CN^- , 因此从图 3-6 中我们仅能从 0.3 V 开始观察到痕量的氧化产物。而由氨基酸 (甘氨酸, 丝氨酸等) 解离吸附和氧化所产生的 CN^- 的氧化产物我们可在红外谱图中明显观察到, 因此关于 CN^- 的氧化过程我们将在第四章中进行详细讨论。

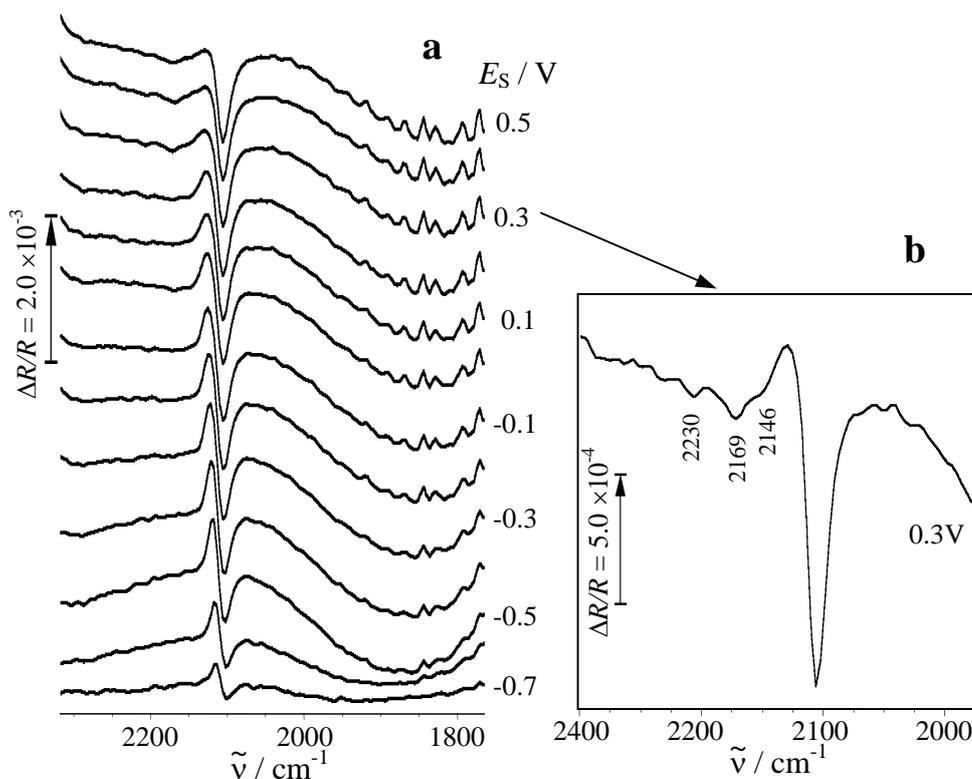


Fig. 3-6 *In situ* MSFTIR spectra of CN^- -covered nm-Au/GC electrode in 0.1M NaOH solution. $E_R = -0.8$ V, 1000 interferograms, 8 cm^{-1} resolution. Inset is the enlargement of the spectrum at 0.3 V.

为证实 CN^- 在nm-Au/GC电极上于-0.8 ~ 0.0 V电位区间是稳定吸附, 设计采谱方式如图 3-7b所示, 即研究电位 E_S 从-0.8 V开始以 0.1 V的间隔, 正移至-0.1 V, 然后再阶跃到-0.05 V, 再反向逐步阶跃回-0.8 V; 之后重复再逐步阶跃至 0.4 V。

参考光谱 E_R 选择 0.5 V，若选择更高的参考电位（如 0.6V），会发生析氧反应，从而导致红外谱峰背景扭曲。图 3-7 a 为 0.1 M NaOH 溶液中不可逆吸附了 CN^- 的 nm-Au/GC 电极的原位红外谱图。图中位于 2110 cm^{-1} 附近的谱峰即为吸附态 CN^- 的 C—N 伸缩振动的红外吸收，其吸收峰位置随 E_S 的变化如图 3-8 所示。从图 3-8 可以看出，当 E_R 循环变化时（A—B—C），红外峰位仍与电位成线性关系，正向和反向扫描的 Stark 系数依次为 25.6 、 26.1 和 $26.2\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ ，说明 CN^- 在 nm-Au/GC 电极上的吸附几乎线性可逆。当 E_R 高于 0.0 V 时 CN^- 的吸收峰位置随电位的变化关系图偏离了线性，是由于表面吸附的 CN^- 逐渐氧化脱附，这与上面讨论的 CV 结果相一致。

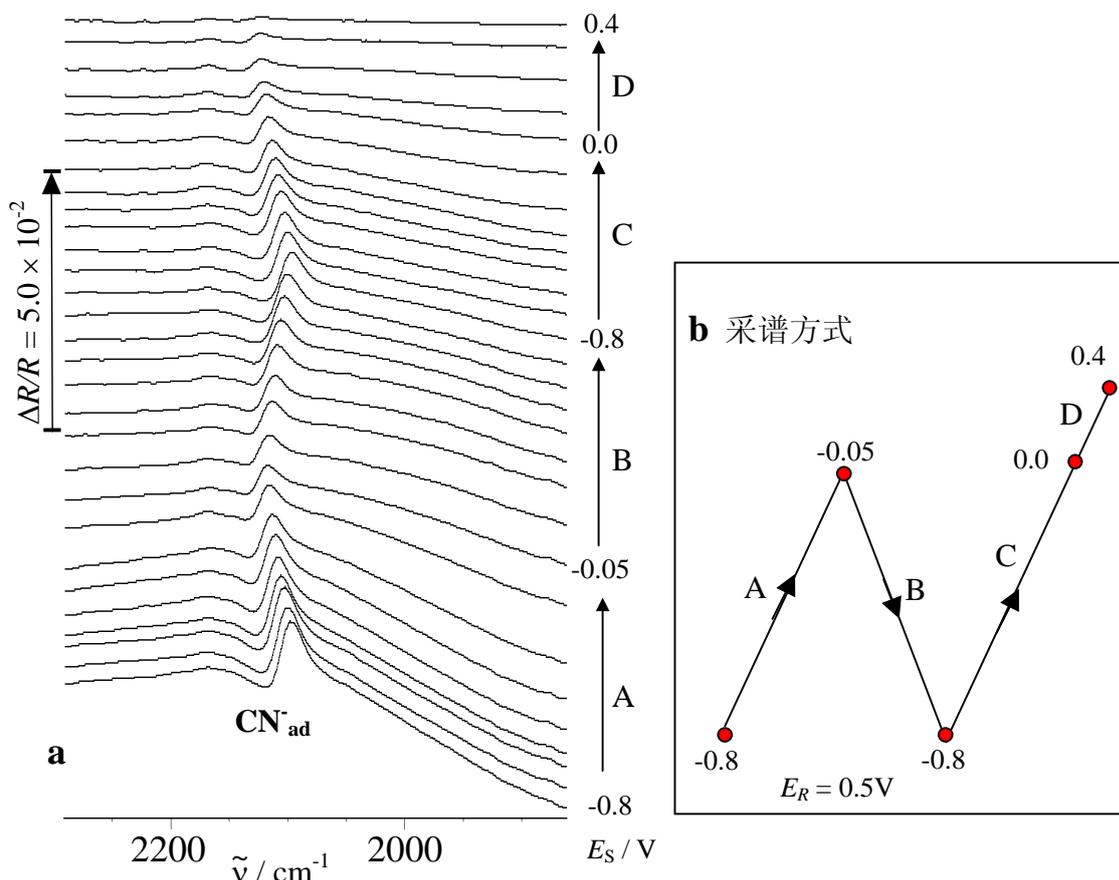


Fig. 3-7 *In situ* MSFTIR spectra of CN^- - covered nm-Au/GC electrode in 0.1 M NaOH. $E_R=0.5\text{ V}$, 400 interferograms, 8 cm^{-1} resolution.

图 3-9 给出 CN⁻ 的红外吸收谱峰强度随电位的变化关系。当 E_s 从 -0.8 V 逐渐增加到 -0.05 V 时随电位升高其谱峰强度不断减少 (A); 而当电位反向移动至 -0.8 V 时, 其谱峰强度逐渐增加 (B); 当电位再一次从 -0.8 V 增加到 0.0 V 时谱峰强度又开始减少 (C), 由此可见 A—B—C 过程是可逆的, 亦即在 -0.8 ~ 0.0 V 电位区间 CN⁻ 不发生氧化脱附。曲线 B 和 C 段完全重合, 而当第一次 E_s 从 -0.8 V 逐渐增加到 -0.05 V 时曲线 A 段并没有与 B、C 段重合, 是由于当电极从吸附溶液中取出后虽然经过冲洗, 但在 nm-Au/GC 电极表面仍会存在极微量的 CN⁻ 的物理吸附, 而在薄层中表现出较高的 CN⁻ 溶液浓度。从以前的研究^[16] 得知红外薄层是一个半封闭的体系, 薄层中溶液物种在短时间内 (通常是 5 min, 依据体系而定) 稳定存在, 而超过这个阈值薄层中溶液物种就开始向体相溶液扩散。因此在曲线 A 段我们可以看到当电位增加到 -0.6 V 前, 其谱峰强度随电位的变化斜率与曲线 B 和 C 段的相同, 而当电位从 -0.6 V 增加到 -0.05 V 时其谱峰强度随电位的变化斜率比曲线 B 和 C 的斜率大; 而当电位在 -0.05 V 时, 谱峰强度基本上与曲线 B 和 C 段重合, 说明从此时物理吸附的 CN⁻ 已经扩散完全。

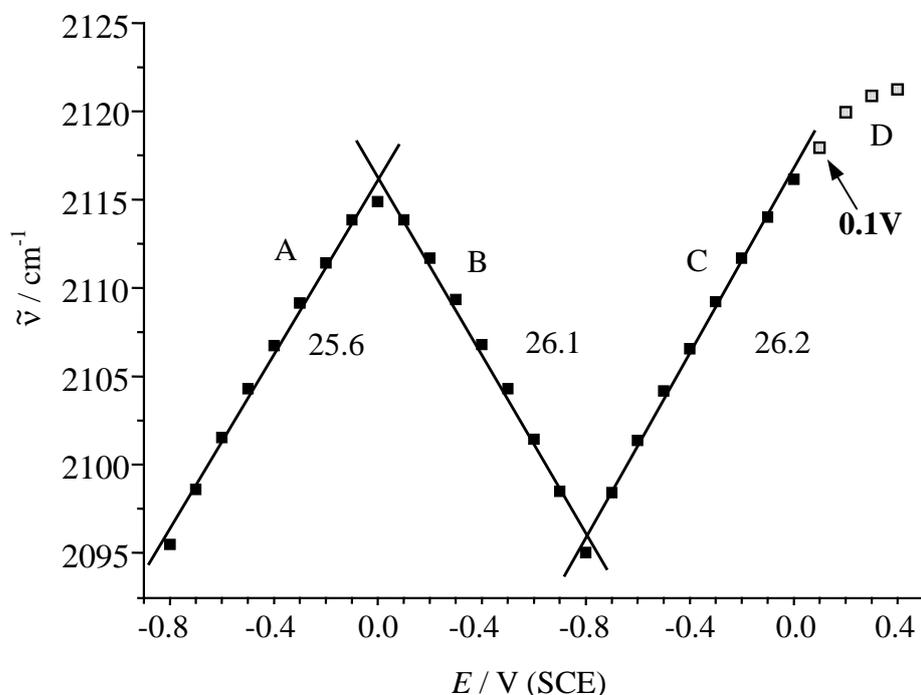


Fig. 3-8 Potential dependence of CN⁻_{ad} frequency on nm-Au/GC electrode. Data obtained from Fig. 3-7.

对于谱峰强度随电位升高而减少这一现象，我们认为应该同时考虑两个因素：(1) 碱性介质中含氧物种(OH)发生共吸附；以及(2) 表面吸附的CN⁻本身取向发生变化。

(1) 在碱性介质中，H₂O分子和OH⁻阴离子等含氧物种在整个电位区间均存在于电极表面^[9]。从电化学循环伏安结果可知，即使CN⁻达到饱和吸附，在循环伏安曲线(图 3-1a)中仍然可以观察到OH⁻吸附，即在Au电极表面上总是存在CN⁻与OH⁻的竞争共吸附。而共吸附的含氧物种由于具有不同吸收振动强度，从而可能影响CN⁻的吸附取向。

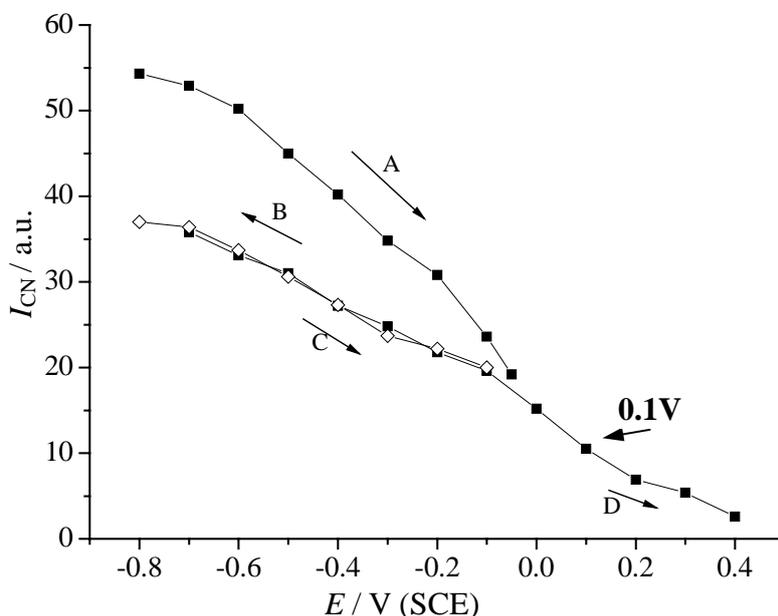


Fig. 3-9 Potential dependence of CN⁻_{ad} band intensity on nm-Au/GC electrode. Data obtained from Fig. 3-7.

(2) 对金电极而言，SERS和IR的研究结果^[9, 14, 17-21]指出，CN⁻在Au电极表面的吸附通常以C端线型吸附方式为主，但仍存在N端吸附模式^[22-23]。在较低电位为N-端吸附，较高电位时则为C-端吸附，而C-端吸附模式具有更高的稳定性^[20]。我们认为在图 3-9 中谱峰强度随电位升高反而减少的现象也归因于CN⁻两种线型吸附模式之间的相互转换过程。即当电位负于零电荷电位时，部分CN⁻以N-端吸附，而在较正电位下，则转变为C-端线型吸附模式。而在这两种模式转换之间，可能还存在着一种过渡吸附态---斜躺模式。由于N-端吸附时的C-N伸缩振动的红

外吸收系数强度 $I_{\text{IR}}(\text{AuNC}^-)$ 约为C-端吸附时 $I_{\text{IR}}(\text{AuCN}^-)$ 的 4.6 倍^[23] (即 $I_{\text{IR}}(\text{AuCN}^-)$ 仅为 $I_{\text{IR}}(\text{AuNC}^-)$ 的 21.7%), 因此随着电位的升高, 图 3-9 中谱峰强度反而出现下降。此外从图 3-9 还可以看出, 当电位反向移动时, CN 谱峰强度正好发生相反的变化 (B、C段), 即该过程是可逆的。通过运用原位红外反射光谱, 肖晓银^[24]研究了碱性和中性介质中纳米薄膜Pt电极 (nm-Pt/GC) 上CN的不可逆吸附过程, 周志有^[25]和郑明森^[26]也分别研究了纳米结构Pt微电极和纳米薄膜Ru电极 (nm-Ru/GC) 上吸附态SCN的取向转化过程, 均获得与图 3-9 (B、C段) 类似的结果。

如果综合考虑这二种因素, 我们认为在所研究的CN稳定存在的电位区间里, 吸附的部分CN既发生了构型的变化, 同时又有共吸附含氧物种的影响, 亦即CN的谱峰强度随电位正移减少的原因并非由于CN的氧化脱附, 而是来源于共吸附物种的影响以及部分CN在Au电极表面上吸附模式的变化, 是一个取向变化的表面转化过程。

§3-4 Au 电极上不可逆吸附氰的 EQCM 研究

图 3-10 给出EQCM-Au电极在不可逆吸附CN前后于 0.1 M NaOH溶液中记录的CV曲线和相应的表面质量变化 Δm 曲线。图 3-10 (I, II) 的电化学特征与图 3-1c 以及图 3-4 类似。在图 3-10 III中, 正向扫描从-0.8 到-0.6 V (A - B) 过程中的Au表面质量基本不变; -0.6 到-0.4 V (B - C) 略有减少。由于金电极在碱性介质 (KOH、NaOH) 中的零电荷电位 $E_{\text{PZC, Au}}$ 为-0.6 V (SCE)^[27], 当电位高于 $E_{\text{PZC, Au}}$ 时, 电极表面带正电荷, 溶液中分子量更小的OH⁻阴离子与电极表面产生更强相互作用, 部分取代了分子量较大的阳离子和H₂O分子在电极表面的吸附。而在-0.4 到 0.0 V (C - D) 的电位区间, 电极表面质量基本不变, 表明H₂O分子和OH⁻在该区间可以较稳定共存。Desilvestro等^[28]用SERS技术研究的结果也指出, 在碱性介质中, 金电极的双电层区可观察到明显的Au - OH⁻振动峰。从-0.8 到 0.0 V 区间的质量变化过程与图 3-1a的循环伏安结果一致。从 0 到 0.6 V (D - E), 金表面生成氧吸附物种AuO_{ad}, 导致电极表面质量增加了 108.72 ng cm⁻²。

在不可逆吸附CN的EQCM-Au电极上 (图 3-10 IV), 从-0.8 到-0.6 V (a - b) 的电位扫描过程中质量基本不变, 证明CN可以较稳定吸附于电极表面, 并在一

一定程度上抑制了 H_2O 和 OH^- 的吸附。在 $-0.6 - 0 \text{ V}$ 的双电层区 (b - c) 质量共减少 53.15 ng cm^{-2} , 小于图 3-10 III 中相同电位区间 (B - D) 的减少值 63.26 ng cm^{-2} , 进一步说明在此区间稳定吸附的 CN^- 对 OH^- 吸附的抑制。从 -0.8 到 0.0 V 区间的质量变化过程也与图 3-1a的循环伏安结果一致。在第一周的电位扫描过程中, 图 3-10 IV 从 0.0 到 0.6 V (c - f) 电极表面质量仅增加 11.24 ng cm^{-2} , 远小于图 3-10 III 中EQCM-Au电极因Au氧化引起的表面质量的增加值 ($108.72 \text{ ng cm}^{-2}$)。对此可归因为以下两种因素的共同作用: (1) 低电位区间 CN^- 在电极上的吸附, 占据了金的表面位, 从而抑制了 H_2O 分子和 OH^- 在Au电极表面的吸附, 而在碱性溶液中单层 AuO_{ad} 的形成来自于溶液中的 H_2O 或 OH^- 在金表面的吸附和逐步放电氧化, 因此在高电位区间氧化生成的 AuO_{ad} 的量减少; (2) 吸附态 CN^- 氧化脱附生成 OCN^- 进入溶液以及Au以配合物阴离子 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的形式溶解。值得注意的是, 在图 3-10 IV 中从 0.28 到 0.41 V (d - e) 含有 AuO_{ad} 形成的电位区间, 也观察到电极表面质量的减少。而根据红外光谱结果, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 正是在约 0.3 V 时开始生成, 进一步说明在此电位区间表面Au原子以配合物形式溶解成为主导因素, 并且 (d - e) 区间的质量减少现象在电位扫描第一周时最为明显; 同时考虑到 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 具有很高的热力学稳定性 ($\log\beta = 36.6$, 其中 β 为累积稳定常数)^[14], 我们认为 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的生成是导致电极表面质量显著减少的主要原因。经过一周电位扫描之后, 图 3-10 III 中电极表面质量共减少了 15.80 ng cm^{-2} , 主要归因于在碱性溶液中电极表面少量活性Au原子的溶解; 而在不可逆吸附 CN^- 之后 (图 3-10 IV), 经过第一周电位扫描后EQCM-Au电极表面质量共减少了 65.92 ng cm^{-2} 。Visscher等^[29]的研究结果指出碱性溶液中晶振Pt电极上质量的变化主要是由于电极临界层粘度的改变所引起。Zilberman^[30]也指出有机分子在电极表面的吸附会改变晶振电极与溶液界面的相互作用, 使得固|液界面临界层溶液的粘度和密度显著不同于本体溶液的数值, 这一非质量变化因素会使晶振频率升高, 从而表现出电极表观质量的减少。但在本实验中, 即使考虑到 CN^- 物种的吸附会影响电极|溶液界面薄层的粘度和密度, 但这一因素也不可能引起高达约 4.2 倍的质量改变, 因此主要还是由于 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的生成和溶解导致金表面总质量的减少。

对于图 3-10 III、IV, 从 0.6 到 0.2 V 的负向电位扫描中, 可以看到 Δm 基本保持恒定, 这与CV曲线 (图 3-10 I、II) 中基本观察不到还原电流的结果相对应。

但电位进一步负向扫描至-0.1 V的过程中，Au表面氧化物种还原，导致表面质量减少。图 3-10 III中 $\Delta m_{\text{Red}} = -125.62 \text{ ng cm}^{-2}$ ，而图 3-10 IV第一周电位扫描过程中 $\Delta m_{\text{Red}} = -88.30 \text{ ng cm}^{-2}$ 。这也与电位正向扫描时不可逆吸附CN⁻之后AuO_{ad}的生成量相对减少的结论相一致。

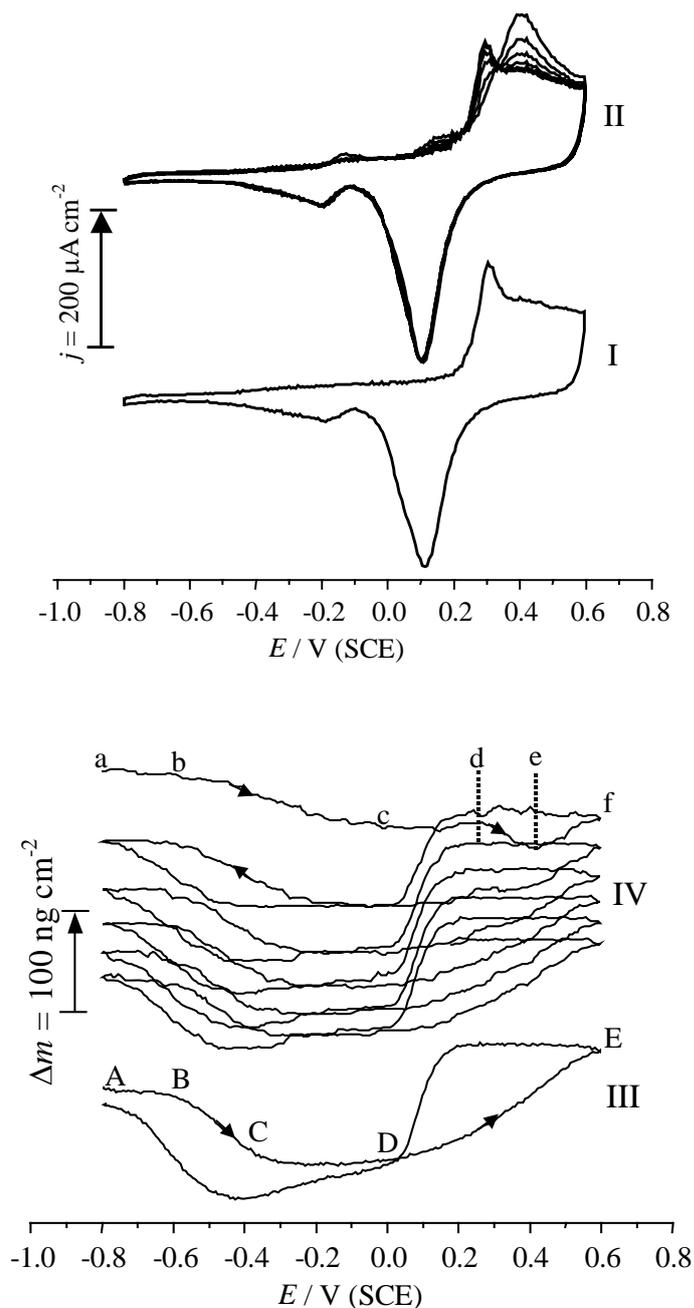


Fig. 3-10 Cyclic voltammograms and simultaneous mass responses of EQCM-Au electrode in 0.1M NaOH before (I, III), and after (II, IV) irreversible adsorption of CN⁻. Scan rate: 0.05 V s⁻¹.

表 3-2 给出图 3-10 中随着电位扫描周数的增加, EQCM-Au 电极在不同电位区间的质量变化情况。随着 EQCM-Au 电极表面 CN^-_{ad} 的氧化脱附, Δm_{T} 逐渐由 65.92 减少至 19.02 ng cm^{-2} , 扫描达稳定时 Δm_{T} 为 -16.41 ng cm^{-2} ; 而对应的 0.0 \rightarrow 0.6 V 金表面氧化物形成及 CN^-_{ad} 氧化脱附区间, Δm_{Ox} 则由 11.24 逐渐增加至 86.07 ng cm^{-2} , 电位扫描达稳定时 Δm_{Ox} 为 99.43 ng cm^{-2} ; 随后在 0.6 \rightarrow -0.1 V 区间, 由于表面氧化物还原引起的表面质量减少 Δm_{Red} 值由 88.30 变化至 102.02 ng cm^{-2} (电位扫描第一周), 在随后连续的电位扫描中略有增加, 扫描达稳定时 Δm_{Red} 为 114.86 ng cm^{-2} 。这表明随着 CN^-_{ad} 的脱附, 对形成表面氧化物的抑制作用逐渐减弱。值得注意的是, 电位扫描第一周时 Δm_{Ox} 仅为 11.24 ng cm^{-2} , 远小于随后扫描过程的 Δm_{Ox} 值, 可见扫描第一周对形成表面氧化物的抑制作用最为显著。通过对比不可逆吸附 CN^- 前后稳定的质量变化曲线发现其并不能完全恢复到初始状态, 这也与循环伏安和原位红外反射光谱的研究结果一致, 即在目前的电化学窗口中, Au 电极表面的 CN^-_{ad} 难以通过电化学扫描完全从表面氧化脱附。

Table 3-2 Surface mass changes (ng cm^{-2}) before and after irreversible adsorption of CN^- .

Number of cycles	Δm_{T}	Δm_{Ox}	Δm_{Red}
	-0.8 \rightarrow 0.6 \rightarrow -0.8 V	0.0 \rightarrow 0.6 V	0.6 \rightarrow -0.1 V
1	-65.92	11.24	-88.30
2	-48.36	61.09	-102.02
3	-35.17	74.65	-102.84
4	-28.93	82.84	-106.65
5	-19.02	86.07	-107.07
Stable curve	-16.41	99.43	-114.86
Stable curve before CN^- adsorption	-15.80	108.72	-125.62

本章小结

在本章中，我们运用电化学循环伏安法在玻碳基底（GC）上沉积、制备了纳米薄膜Au电极（nm-Au/GC），并对其进行了表征；运用电化学循环伏安、原位红外反射光谱和电化学石英晶体微天平方法研究了不可逆吸附的CN⁻在本体Au和nm-Au/GC电极上的氧化特性，主要结果如下：

- 1 首次发现nm-Au/GC具有异常红外效应，即吸附态CN⁻给出谱峰方向倒反、红外吸收增强以及半峰宽增加的不同于本体Au电极的异常光谱特征；
- 2 在-0.8至0.0 V CN⁻在Au表面上稳定存在的电位区间，随着电位的升高，红外谱峰频率蓝移，但CN⁻的红外谱峰强度随电位升高反而降低，对此归因于CN⁻两种线型吸附模式之间的相互转换过程。即当电位负于零电荷电位（-0.6 V）时，部分CN⁻以N-端吸附；而在较正电位下，则转变为C-端线型吸附模式。而在这两种模式转换之间，可能还存在着一种过渡吸附态---斜躺模式。这一吸附模式的转化过程在-0.8~0.0 V电位区间是可逆的；
- 3 当研究电位 E_S 低于0 V时，吸附在Au电极表面的CN⁻可稳定存在并抑制了H₂O和OH⁻的吸附；当 E_S 高于0.0 V时，CN⁻_{ad}开始氧化脱附，根据红外结果，其氧化产物为OCN⁻，同时伴随Au以Au(CN)₂⁻和AuCN形式的氧化过程。EQCM的研究结果表明，Au(CN)₂⁻阴离子的形成是造成电极表面质量显著减少的主要原因。

参考文献

- [1] Lu GQ, Sun SG, Cai LR, Chen SP, Tian ZW, Shiu KK. In situ FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO, SCN⁻ and Poly (o-phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin films of Pt, Pd and Rh: The abnormal infrared effects (AIREs) [J], *Langmuir*, 2000, 16: 778-786.
- [2] D. S. Kellogg, J. E. Pemberton, Effects of solution condition on the surface-enhanced Raman scattering of cyanide species at Ag electrodes [J], 1987, 91: 1120-1126.
- [3] F. Huerta, E. Morallon, J.L. Vazquez, Structure effects of adsorbed CN adlayers on the co-adsorption of OH⁻ at the Pt(111) surface in sulfuric acid medium [J]. *Surf. Sci.* 1999, 431: L577-L581.
- [4] S Strbac, R R Adzic, The influence of OH⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions [J]. *J. Electroanal. Chem.* 1996, 403: 169-181.
- [5] D A Dobberpuhl, D C Johnson, A study of ethylamine at a gold rotating ring-disk electrode using pulsed electrochemical detection at the ring [J], *Electroanalysis*, 1996, 8 (8-9): 726-731.
- [6] [6] K. Ogura, M. Kobayashi, M. Nakayama, Y. Miho, Electrochemical and in situ studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium [J]. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 449: 101-109.
- [7] F. Huerta, E. Morallon, C. Quijada, J.L. Vazquez, J.M. Perez, A. Aldaz, The adsorption of methylamine on Pt single crystal surfaces [J]. *J. Electroanal. Chem.* 1999, 467: 105-111.
- [8] F Kitamura, M Takahashi, M Ito, Anodic oxidation of cyanate ions on a platinum electrode [J], *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 136(1): 62-66.
- [9] F Huerta, C Mele B Bozzini, E Morallon, Voltammetric and in situ FTIRS study on CN⁻ and Au(CN)_x⁻ complexes at the polycrystalline gold surface in citrate medium [J], *J Electroanal. Chem.*, 2004, 569: 53-60.
- [10] Bin Ren, De-yin Wu, Bing-Wei Mao, Zhong-Qun Tian, Surface-enhance Raman Study of cyanide adsorption at the Pt surface [J] *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 2752-2758.
- [11] F. Huerta, E. Morallon, C. Quijada, J.L. Vazquez, L.E.A. Berlouis, Potential modulated reflectance spectroscopy of Pt(111) in acidic and alkaline media: cyanide adsorption [J]. *J.*

- Electroanal. Chem. 1999, 463: 109-115.
- [12] K. Ogura, M. Nakayama, K. Nakaoka, Y. Nishihata, Spectroelectrochemical and EQCM studies on the oxidation of glycil-peptides in alkaline medium [J]. J. Electroanal. Chem. 2000, 482: 32-39.
- [13] V.B. Paulissen, C. Korzeniewski, Infrared spectroscopy as a probe of the adsorption and electrooxidation of a cyanide monolayer at platinum under aqueous electrochemical conditions [J]. J. Phys. Chem. 1992, 96: 4563-4567. [OCN⁻]
- [14] K. Kunitatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, A Study of the Gold/Cyanide Solution Interface by in Situ Polarization-Modulated Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy [J]. Langmuir, 1988, 4: 337-341.
- [15] N.M. Vegter, R.F. Sandenbergh, L.C. Prinsloo, A.M. Heyns, Infrared spectroscopic analysis of the sorption products of gold di-cyanides onto activated carbon [J]. Minerals Engineering, 1998, 11: 545-550.
- [16] SG Sun, Y Lin, Kinetics of isopropanol oxidation on Pt(111), Pt(110), Pt(100), Pt(610) and Pt(211) single crystal electrodes – Studies of in situ time-resolved FTIR spectroscopy [J], Electrochem. Acta, 1998, 44: 1153-1162. thin layer, diffuse ~5min
- [17] B. Bozzini, C. Mele, V. Romanello, Time-dependent in situ SERS study of CN⁻ adsorbed on gold [J], J. Electroanal. Chem., 2006, 592: 25-30.
- [18] D.S. Corrigan, P. Cal, L.H.Lng, M.J. Weaver, Comparisons between surface infrared and surface-enhanced Raman spectroscopies: band frequencies, bandwidths, and selection rules for pseudohalide and related adsorbates at gold and silver electrodes [J], Langmuir, 1986, 2; 744-752.
- [19] P. Gao, M.J. Weaver, Vibrational coupling effects for cyanide and aromatic adsorbates at gold electrodes: a comparative study using surface Raman and infrared spectroscopies [J], J. Phys. Chem., 1989, 93: 6205-6211.
- [20] K. Kunitatsu, H. Seki, W.G. Golden, Polarization-modulated FTIR spectra of cyanide adsorbed on a silver electrode [J], Chem. Phys. Lett., 1984, 108: 195-199.
- [21] K. Kunitatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon, M.R. Philpott, Electrode/electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy [J], Surf. Sci., 1985, 158: 596-608.

- [22] B. Bozzini, A. Fanigliulo, An in situ spectroelectrochemical Raman investigation of Au electrodeposition and electrodisolution in $\text{KAu}(\text{CN})_2$ solution [J], *J Appl. Electrochem.*, 2002, 32: 1043-1048.
- [23] M. Tadjeddine, J.P. Flament, Analysis of a nonlinear optical response of CN^- ions adsorbed on metal electrode: tentative interpretation by means of ab initio molecular calculations [J], *Chem. Phys.*, 1999, 240: 39-50 关于吸收强度 4.6 倍
- [24] 肖晓银, 厦门大学博士学位论文 [D], 厦门, 1999.
- [25] 周志有, 厦门大学博士学位论文 [D], 厦门, 2004.
- [26] 郑明森, 厦门大学硕士学位论文 [D], 厦门, 2000.
- [27] Z J Cao, Q J Xie, M Li, S Z Yao, Simultaneous EQCM and fluorescence detection of adsorption/desorption and oxidation for pyridoxol in aqueous KOH on a gold electrode [J], *J Electroanal. Chem.*, 2004, 568: 343 - 351.
- [28] J Desilvestro, M J Weaver, Surface structural changes during oxidation of gold electrodes in aqueous media as detected using surface-enhanced Raman spectroscopy [J], *J.Electroanal.Chem.*, 1986, 209: 377-386.
- [29] W Visscher, J F E Gootzen, A P Cox, J A R Van Veen, Electrochemical quartz crystal microbalance measurements of CO adsorption and oxidation on Pt in various electrolytes [J], *J. Electrochimica Acta.*, 1998, 43: 533-547.
- [30] G Zilberman, V Tsionsky, E Gileadi. Solvent structure at the metal / solution interface and the response of the EQCM [J], *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 3473-3482.

第四章 甘氨酸在金电极上的解离吸附和氧化过程研究

甘氨酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)是最简单的氨基酸, 其侧链仅为一个氢原子, 是唯一没有手性的氨基酸。与其它氨基酸一样, 甘氨酸在常温常压下为白色粉末, 以内盐或两性离子形式存在; 加热后则会汽化并转化为非离子形式。甘氨酸的等电点为5.97, 在强碱性介质中主要以阴离子 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 形式存在。

甘氨酸在铂电极上的吸附和氧化已得到了广泛的研究, 而对金电极上氨基酸电化学反应的研究却很少报导。Ogura等^[1, 2]研究了NaOH溶液中甘氨酸和缩甘氨酸在Pt电极上的氧化, 发现将研究电位设置为高达1.6V (Ag/AgCl) 时, 甘氨酸发生 $\text{C}_\alpha-\text{N}$ 键断裂, 最终产物变为 CO_2 、 NH_3 和 HCOOH 等产物。Sadler等^[3]运用NMR研究了酸性介质中Au(III)化合物诱导甘氨酸分解为 NH_4^+ 、 CO_2 和 HCOOH , 并生成Au(0)的过程, 并由此探讨了含Au药物对蛋白质和细胞的作用机理。

本章中运用电化学原位红外反射光谱、循环伏安和电化学石英晶体微天平研究不同介质中甘氨酸在 Au 电极表面上的电化学解离吸附和氧化特征, 并给出反应的机理。

§4-1 碱性介质中甘氨酸在 Au(111) 电极上循环伏安研究

图 4-1 为Au(111)电极在 0.1 M NaOH溶液 (虚线) 和 0.1 M NaOH+ 10^{-3} M Gly. 溶液 (实线) 中的循环伏安曲线。Au(111)电极均预先经氢氧焰处理之后, 在预控电位为-0.8V下移入溶液。如图 2-1 所示, 对Au(111)电极而言, 空白溶液中位于0.10V的氧化电流峰对应Au(111)表面位上特性吸附的OH放电形成 Au-OH_{ad} 的过程, 而位于0.28 V的氧化电流峰则归属于表面O物种的吸附 (Au-O_{ad})。如图 4-1 实线所示, 当溶液中含有甘氨酸时, 在第一周电位正向扫描中, 双电层区的伏安特征不发生明显变化, 甘氨酸的氧化电位起始于0.0 V, 并于0.1V左右迅速增加。在0.15 V和0.38 V附近出现两个氧化电流峰, 其峰电流密度 j_{PI} 和 j_{PII} 分别为222.0 和 88.2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 。通过对比Au(111)电极在空白溶液中的伏安特征, 发现对应于 j_{PI} 迅速增加的电位区间与OH放电形成 Au-OH_{ad} 的区间一致 (图 4-1 虚线), 而当电极表面开始形成氧化物时, j_{PI} 则又急剧下降, 这表明Au(111)表面高度有序的OH特性吸附更有利于甘氨酸物种的氧化, 而表面氧化物物种的形成则会抑制甘

氨酸的进一步氧化。由于在低电位形成的CN⁻的积累，在第一周电位扫描中给出最大的峰电流，随着电位循环扫描周数的增加，电极表面逐渐被甘氨酸解离吸附物种毒化。因此，在第二周电位扫描中，位于 0.15 V 的氧化电流大幅降低，而 0.38 V 处的峰电流仅略有增加。当电位连续扫描至第四周及以后时，各周的CV 曲线基本重合，测得 j_{PI} 和 j_{PII} 分别为 100.7 和 89.2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 。这两个氧化峰除了包含甘氨酸解离吸附物种和甘氨酸直接氧化外，还包含Au表面氧化物种的吸附。负向电位扫描中，在 0.08 V 左右出现对应于在高电位形成的表面氧化物种还原脱附的电流峰，其峰电流密度为 98.6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，表面氧化物种的还原电量基本不随电位循环扫描周数的增加而变化。

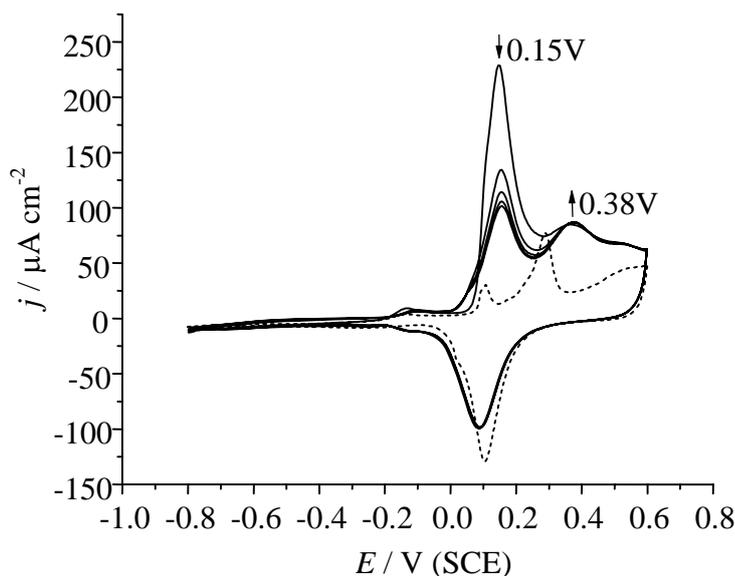


Fig. 4-1 Cyclic voltammograms of Au(111) electrode in 0.1M NaOH without (-----), with 10^{-3} M Gly. (—). Scan rate: 0.05 V s^{-1} .

从表 4-2 可知，随着甘氨酸浓度增加，0.15V 附近的 j_{PI} 值仅由 220.1 增至 269.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，而 0.38 V 附近的 j_{PII} 值则显著提高，由 88.2 增至 207.1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，说明 j_{PI} 主要为电极表面吸附物种的氧化，而 j_{PII} 与溶液相物种的直接氧化密切相关，这在原位 FTIR 光谱研究中进一步得到证实。

Table 4-1 Comparison of peak current densities of Gly. oxidation on Au(111) for different Gly. concentration in 0.1 M NaOH.

$C_{\text{Gly.}} / \text{mol L}^{-1}$	$j_{\text{PI}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j_{\text{PII}} / \mu\text{A cm}^{-2}$
0.001	222.0	88.2
0.01	263.1	160.3
0.05	269.5	207.1

图 4-2 中比较了 Au(111) 单晶电极和多晶 Au 电极在 0.1 M NaOH + 0.05 M Gly. 溶液中的循环伏安曲线。实线为 Au(111) 电极在极化电位 -0.8 V 时转入溶液，并在 -0.8 ~ 0.0 V 区间扫描 5 min 后记录的第一周 CV 曲线，起始氧化电位为 0.0 V，甘氨酸吸附物种的氧化在 0.17 V 处给出一个尖锐的氧化电流峰 ($269.5 \mu\text{A cm}^{-2}$)，随后在 0.38 V 附近出现一较宽的电流峰 ($207.1 \mu\text{C cm}^{-2}$)。之后在 0.5 V 出现一肩峰。通过积分获得 $j \sim E$ 曲线中 0.0 ~ 0.6 V 区间的电量。空白溶液中 Au(111) 表面的氧化电量为 $355.9 \mu\text{C cm}^{-2}$ (图 4-1 虚线)；而当含有 0.05 M Gly. 时，其氧化电量增至 $1771.6 \mu\text{C cm}^{-2}$ (图 4-2 实线)，表明除了表面吸附的甘氨酸物种外，本体溶液中的甘氨酸也参与了氧化。负向电位扫描中，Au(111) 表面氧物种的还原电量为 $270.1 \mu\text{C cm}^{-2}$ (图 4-2 实线)，比空白溶液中的 $285.9 \mu\text{C cm}^{-2}$ 要小 (图 4-1 虚线)，还原电量的降低说明吸附态甘氨酸在高电位的氧化会消耗 Au 表面的氧物种，导致氧还原电量减少，加之甘氨酸分子的吸附占据 Au 表面位使得吸附氧原子的数量减少，二者共同作用导致氧还原电量减少了 6%。

相同实验条件下甘氨酸在多晶 Au 电极上吸附和氧化的 CV 曲线如图 4-2 虚线所示，与 Au(111) 电极相比， j_{PI} 明显降低，转变为 0.25 V 附近的一个肩峰，表明 Au(111) 表面对甘氨酸的氧化具有更高的反应活性。

图 4-2 中点线为 Au(111) 电极于极化电位 0.0 V 时移入溶液、未经低电位吸附物种的积累而直接记录的第一周 CV 曲线，实线为 Au(111) 电极在 -0.8 和 0.0 V 电位间扫描 5 min 后的 CV 曲线。相比于经过低电位预先吸附的实线，其 j_{PI} 和 j_{PII} 的峰电位基本不变，但峰电流值均有所增加，依次为 306.4 和 $193.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。这可能归因于在 Au(111) 表面甘氨酸的解离吸附会在一定程度上抑制甘氨酸分子在 Au(111) 表面位上的再吸附和直接氧化。此外，通过比较甘氨酸解离吸附前后的氧化电流

(虚线和实线)可以看出甘氨酸解离吸附物种对氧化电流的贡献是很小的,表明该物种的氧化是一个较缓慢的过程。

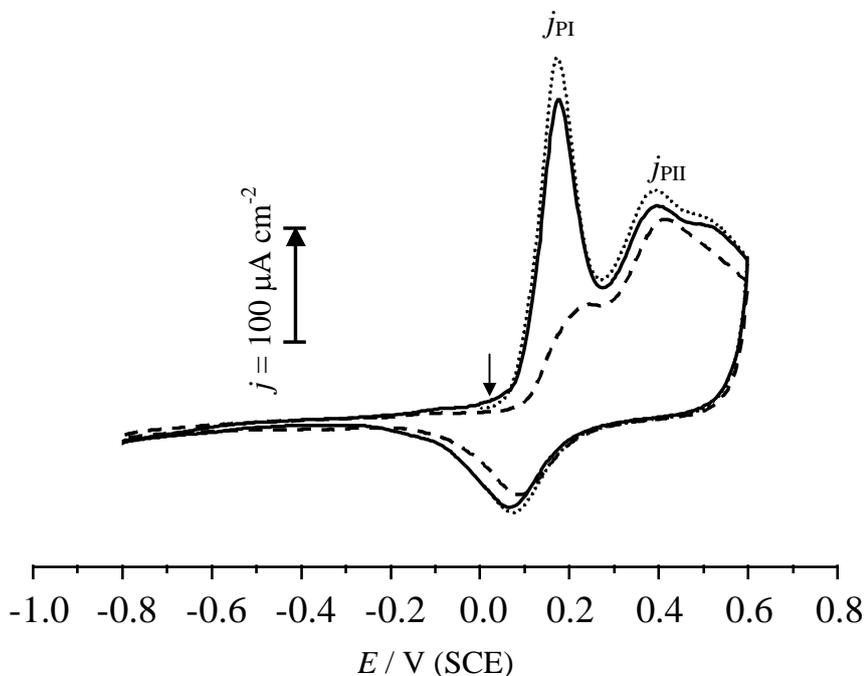
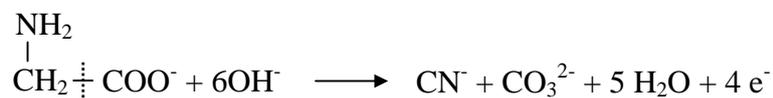


Fig. 4-2 Cyclic voltammograms recorded in 0.1M NaOH + 0.05 M Gly. Scan rate: 0.05 V s⁻¹. (—) Au(111) recorded after a pretreatment of potential cycling between -0.8 and 0.0 V for 5min; (·····) Au(111) recorded between 0.0 and 0.6 V without pretreatment; (---) poly-Au electrode subjected to the pretreatment.

§4-2 碱性介质中甘氨酸在 Au(111) 电极上吸附和氧化的 *in situ* FTIR 研究

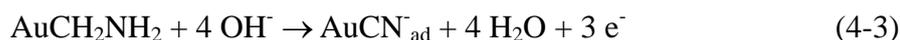
为了更清楚地观察Au(111)电极表面吸附态物种,首先在-0.8 ~ 0.0 V电位区间采集SNIFTIRS光谱,如图 4-3 所示,参考电位 $E_R = -0.8$ V,亦为电极移入电解池的预控电位;研究电位 E_S 依次为-0.6、-0.4、-0.2 和 0.0 V。根据图 3-5 的结果,位于 2110 cm⁻¹附近的双极谱峰指认为表面吸附态的CN_{ad}⁻在 E_S 和 E_R 的红外吸收,来源于甘氨酸分子在低电位的解离吸附。对应于 E_R 下的CN⁻的正向红外吸收峰在所有光谱中均位于 2106 cm⁻¹附近;而相应于 E_S 电位下吸附态CN⁻的负向峰则从-0.6 V时 2121 cm⁻¹逐渐正移至 0.0 V时的 2129 cm⁻¹。位于 1560 cm⁻¹处的正向谱峰指认为溶液相中甘氨酸分子羧基的反对称伸缩振动^[4],其峰位随 E_S 升高基本不

变,但强度逐渐增加,表明薄层溶液中甘氨酸物种的逐渐消耗。同时,位于 1385 cm^{-1} 处向下的谱峰归属为 CO_3^{2-} 阴离子的生成^[5],来源于甘氨酸中 $-\text{COO}^-$ 的转化。根据以上红外光谱结果,在 E_S 低于 0.0 V 时,可以提出甘氨酸在 $\text{Au}(111)$ 表面发生了如下反应:



即甘氨酸与金电极表面发生相互作用,发生 C-C 键断裂,生成 CN^- 和 CO_3^{2-} 的过程中,共转移 4 个电子。

其详细过程如下:



碱性介质中生成的 CO_2 以 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 阴离子形式存在:



图 4-3 中在 1400 cm^{-1} 附近未观察到对应于甘氨酸分子中 $-\text{COO}^-$ 消耗的对称伸缩振动,这可能是由于生成的 CO_3^{2-} 的红外吸收与其位置相近,在电位并谱中相互抵消所致。

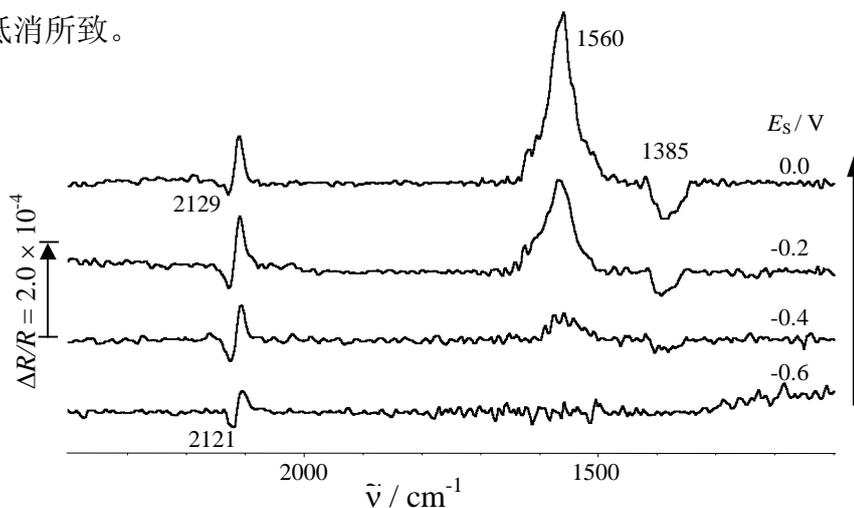


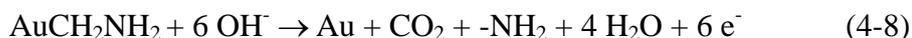
Fig. 4-3 *In situ* SNIFTIR spectra of $\text{Au}(111)$ electrode in $0.1\text{ M NaOH} + 0.05\text{ M Gly.}$, $E_R = -0.8\text{ V}$, E_S is indicated on each spectrum.

为深入认识碱性介质中甘氨酸在Au(111)表面上的氧化机理,采用MSFTIR采样方式,即首先在-0.8 ~ 0.0 V区间扫描 5 min,使电极表面累积足够的吸附物种后,再逐步升高电位使其氧化,如图 4-4 所示,其中参考电位 $E_R = -0.8$ V,研究电位 E_S 由-0.6 V开始逐渐升高至 0.5 V。以下根据 E_S 的变化对图 4-4 中的谱峰进行详细分析:

(1) 当 E_S 低于 0.0 V,除了位于 2110 cm^{-1} 附近的双极谱峰外,在 1650 cm^{-1} 处还可观察到 H_2O 分子中O-H的变形振动^[2],其谱峰强度随电位升高而持续增加,表明薄层中 H_2O 分子的持续消耗:



(2) $E_S = 0.1$ V,位于 2110 cm^{-1} 附近的双极峰的正向部分基本不变(对应于 E_R 下CN的红外吸收),而负向部分消失,对应在 E_S 下 CN_{ad}^- 的消耗。此外,还观察到红外谱峰的数量明显增加。新出现的 6 个负向谱峰分别位于 $2168, 1583, 1483, 1402, 1382$ 和 1305 cm^{-1} 。随着 E_S 升高,这些负向谱峰的强度均增加,但其峰位并无变化,表明这些谱峰均来自于薄层中甘氨酸氧化产生的溶液物种。当 $E_S = 0.2$ V时, 2168 cm^{-1} 处出现负向的红外谱峰对应于吸附态CN的氧化产物OCN⁻(cyanate)阴离子的红外吸收^[6]。位于 1402 cm^{-1} 和 1305 cm^{-1} 附近的负向谱峰分别归属于 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 阴离子的红外吸收^[7]。 1583 cm^{-1} 对应于碱性介质中 NH_2 的剪切变形振动^[8],而 1483 与 1382 cm^{-1} 可归属为 CH_3 的对称和反对称变形振动^[8]。这三个谱峰的出现表明在 0.1V时甘氨酸解离形成的 AuCH_2NH_2 物种可进一步氧化产生 CO_2 和 $-\text{NH}_2$ 物种^[1-2],即

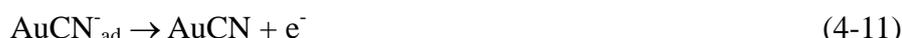


AuCH_2NH_2 也可能与Au表面含氧物种相互作用生成 CH_3NH_2 :



(3) $E_S = 0.3$ V,位于 $1583, 1483, 1402, 1382$ 和 1305 cm^{-1} 附近的红外谱峰强度持续增加。光谱中于 2230 和 2146 cm^{-1} 附近新增两个负向红外吸收谱峰。其中 2146 cm^{-1} 谱峰归属为 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (aurous di-cyanide)阴离子中C-N的伸缩振动^[9-10]; 2230 cm^{-1} 谱峰对应于 AuCN 物种(aurous cyanide)中C-N的伸缩振动^[10]。 AuCN 在Au表面可形成线型 $\dots-\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}\dots$ 长链聚合物结构^[11-12],从而导致

电极表面呈现惰性。但在本实验条件下由于部分 AuCN 可进一步氧化成为 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 扩散到体相溶液中，因此难以形成完整、均匀分布的聚合物链，因此 Au 电极表面仍具有一定活性，这也可以从图 4-4 中 AuCN 的谱峰强度远小于 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的强度、以及图 4-1 中当电位高于 0.3V 时仍要检测到甘氨酸的氧化电量得到证实。OCN⁻ (2168 cm⁻¹)、AuCN (2230 cm⁻¹) 和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (2146 cm⁻¹) 均来自甘氨酸解离产生的 CN⁻ 的氧化，其反应过程如下：



上述三个谱峰的强度随电位升高持续增加，直至当 E_s 为 0.5 V 时才基本保持不变。

(4) 当 E_s 由 0.4 升至 0.5 V，位于 1583、1483、1402、1385 和 1305 cm⁻¹ 位置的红外谱峰强度同时显著增加，指示红外薄层中甘氨酸直接氧化反应的速率进一步增大，氧化产物在薄层中继续累积。此外，位于 1402 和 1382 cm⁻¹ 的两个红外谱峰重叠成位于 1385 cm⁻¹ 的一个谱峰。

需要指出的是，当 E_s 高于 0.3 V 时，红外谱峰背景明显扭曲，这主要由以下因素导致：1) 体相溶液中甘氨酸的直接氧化；2) 薄层溶液中 OH⁻ 参与甘氨酸的氧化而持续消耗，导致 H₂O 的电离平衡正向移动，产生更多的 H⁺ (Eq. 4-9)，使得薄层溶液局部的 pH 值降低；3) -NH₂ 的剪切变形振动谱峰 (1583 cm⁻¹) 和 H₂O 的变形伸缩振动谱峰 (1650 cm⁻¹) 重叠，负向生成的 -NH₂ 的谱峰强度更高，以致掩盖和影响了正向消耗的 H₂O 的变化过程。

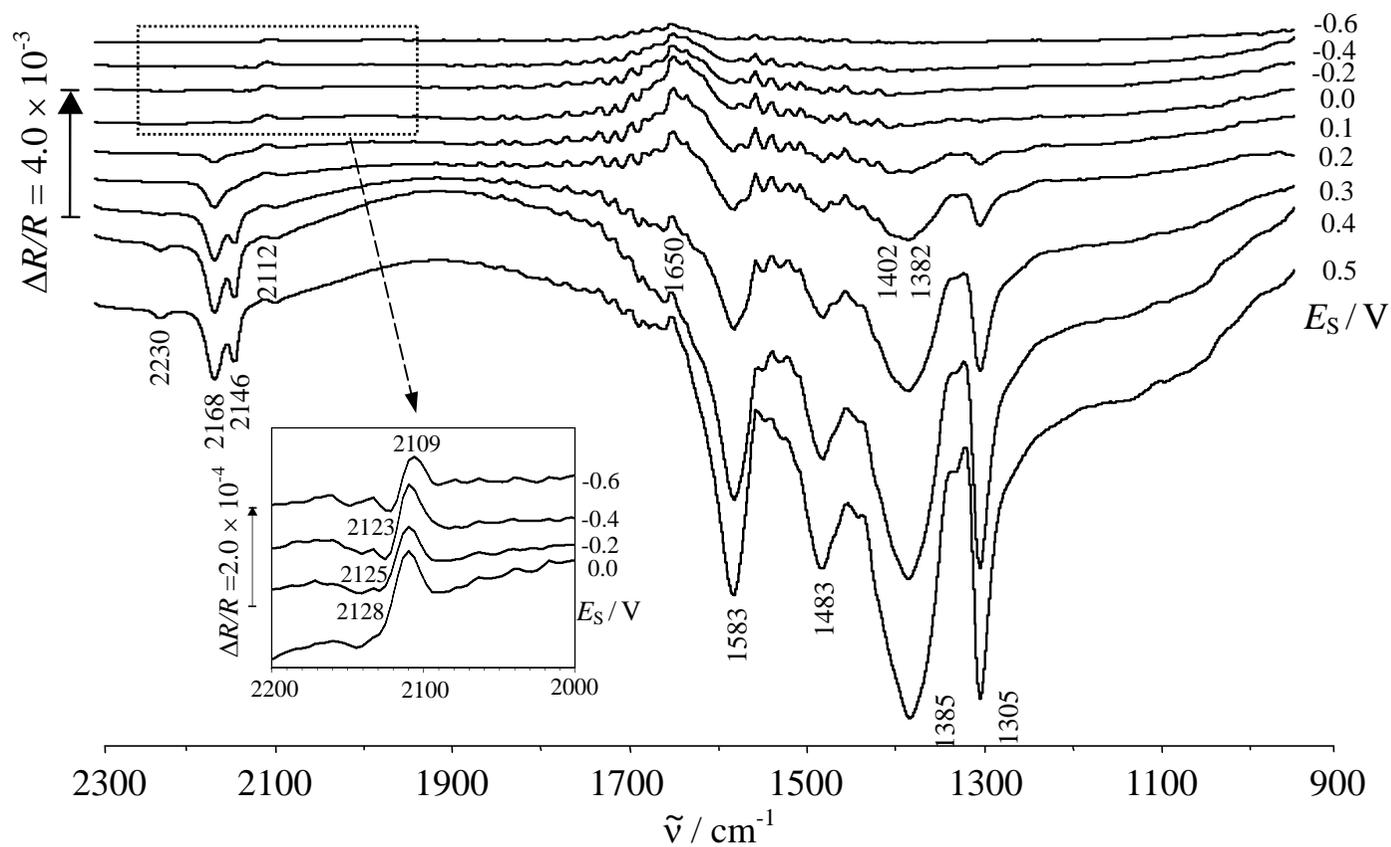


Fig. 4-4 *In situ* FTIR spectra of Au(111) electrode in 0.1 M NaOH + 0.05M Gly. solutions, $E_R = -0.8$ V, E_S is indicated for each spectrum.

进一步改变采谱方式, 先将 E_S 设置为 0.5V, 然后再阶跃回-0.8 V, 研究薄层中的甘氨酸在经过高电位氧化后在同一电位下 (-0.8 V)的变化情况, 如图 4-5 所示。可观察到在经过 0.5 V氧化后, 位于 2146 cm^{-1} 的谱峰消失, 即薄层中的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 由于在采谱时间内来不及扩散至体相溶液, 而在低电位时在电极表面还原为Au和表面吸附态的 CN^-_{ad} :



在-0.8 V时AuCN物种不容易被还原, 因此我们依然检测到 2230 cm^{-1} 位置的谱峰, 从而进一步证实AuCN可毒化电极表面。

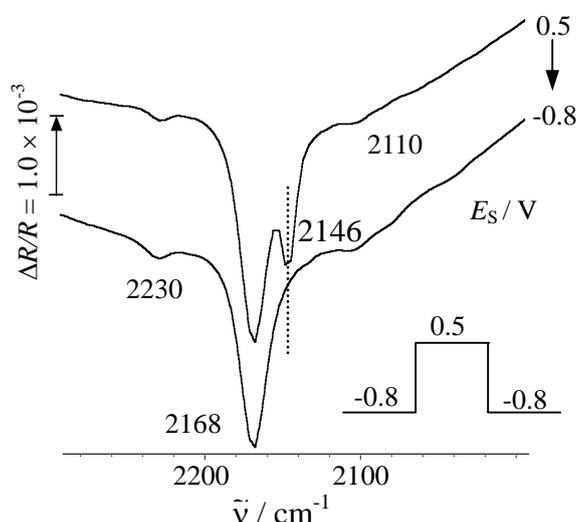


Fig. 4-5 *In situ* MSFTIR spectra of Au(111) electrode in 0.1M NaOH + 0.05M Gly. $E_R = -0.8\text{ V}$, $E_S = 0.5\text{ V}$, and -0.8 V . Interferograms 1000, resolution 8 cm^{-1} .

以上结果和讨论指出, 甘氨酸在高电位的氧化会导致薄层溶液的pH值降低。如图 4-6, 将 E_S 保持在 0.5 V, 随着反应时间 t 的增加, 可以观察到薄层中的氧化产物 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 、 OCN^- 等离子均向本体扩散, AuCN 也由于平衡的破坏逐渐变为 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Eq. 4-12)。位于 1650 cm^{-1} 处的峰强度显著增加, 归因于薄层中水的大量消耗。红外谱图的基线由于水层消耗和红外反射率的变化而明显扭曲, 但此时在 2345 cm^{-1} 依然检测不到溶液相中 CO_2 的生成。亦即碱性介质中甘氨酸氧化导致薄层酸度降低, 但尚不足以使得 $-\text{COO}^-$ 的氧化产物以 CO_2 形式出现, 而只是以 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 阴离子的形式存在, 即使高电位氧化长达 54 min 也检测不到液相 CO_2 , 这明显不同于第五章将讨论的丝氨酸的氧化。

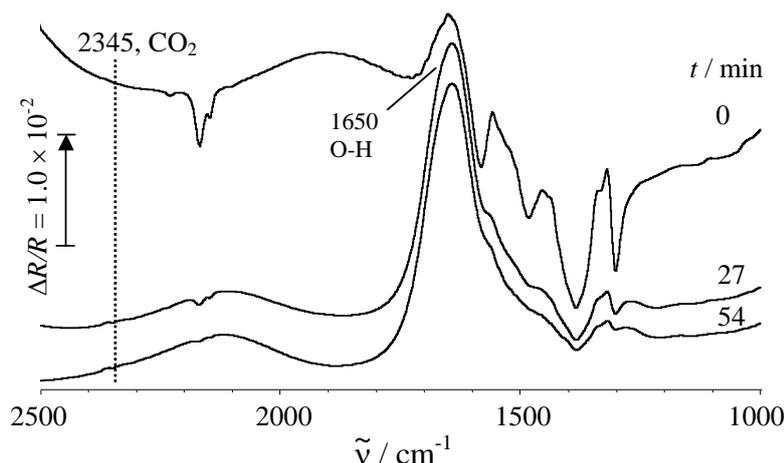


Fig. 4-6 *In situ* time-resolved FTIR spectra of Au(111) electrode in 0.1 M NaOH + 0.05 M Gly. solutions. $E_R = -0.8$ V, $E_S = 0.5$ V.

§4-3 碱性介质中甘氨酸在 Au(111) 电极上的 EQCM 研究

新启用的EQCM金电极具有较好的(111)取向，因此可作为Au(111)单晶电极使用(细节见图 2-1)。图 4-7 给出EQCM-Au(111)电极在 0.1 M NaOH(a)和 0.1 M NaOH + 1 mM Gly.(b, c)溶液中记录的稳定的CV曲线，图 4-8 是相应的 Δm 变化曲线。从图 4-7a中可以观察到位于 0.12 V附近对应Au(111)表面位上OH⁻放电形成Au-OH_{ad}的微弱电流峰，和 0.26 V附近归属为Au表面氧物种的吸附(AuO_{ad})的电流峰，其结果与图 4-1a在Au(111)表面上获得的结果相似。在图 4-8a中，电位从-0.80到-0.45 V (A - B) 过程中的Au表面质量减少，已知金电极在碱性介质 (KOH、NaOH) 中的零电荷电位 $E_{PZC, Au}$ 约为-0.6 V (SCE)，当电位高于 $E_{PZC, Au}$ 时，电极表面带正电荷，溶液中分子量更小的OH⁻阴离子与电极表面产生更强相互作用，部分取代了分子量较大的阳离子 (Na⁺) 和H₂O分子在电极表面的吸附。而在-0.45到0.0 V区间 (B - C)，电极表面质量基本不变，说明水分子和OH⁻在该区间可以较稳定共存。从0.0到0.6 V，电极面相继生成Au-OH_{ad}和AuO_{ad}，导致电极表面质量增加了 120.0 ng cm⁻²。

在含有甘氨酸的溶液中 (图 4-7b)，电位从-0.80扫描到-0.45 V (A - B)过程中，电极表面质量基本不变，证明CN⁻可以较稳定吸附于电极表面，并在一定程度上抑制OH⁻的吸附。甘氨酸作为有机小分子，可以在 $E_{PZC, Au}$ 两侧的一定电位范围内吸附，因此，我们认为在此区间还存在中性甘氨酸分子在表面取代部分H₂O的吸附。根据文献^[13]，在此电位区间甘氨酸阴离子 (CH₂(NH₂)COO⁻) 也可以稳定地

吸附在Au表面。在-0.45 ~ -0.10 V电位区间 (B - C)电极表面质量的略为减少归因于OH⁻与Au表面存在更强的相互作用, 部分取代了分子量较大的CH₂(NH₂)COO⁻在表面的吸附。当电位高于-0.10 V时, 甘氨酸物种开始氧化, 但从-0.10 到 0.60 V 电极表面质量仅增加 55.1 ng cm⁻², 比空白NaOH溶液中因Au氧化引起的表面质量的增加量减少了 64.9 ng cm⁻²。对此可归因于以下三个因素的共同作用: (1) 低电位区间甘氨酸及其解离产物CN⁻在电极上的吸附, 占据了金的表面位, 从而抑制了水分子和OH⁻在金电极表面的吸附, 而在碱性溶液中单层AuO_{ad}的形成来自溶液中的水或OH⁻在金表面的吸附和氧化, 因此在高电位区间氧化生成的AuO_{ad}的量减少; (2) 吸附态CN⁻氧化脱附生成OCN⁻进入溶液以及金以配合物Au(CN)₂⁻形式溶解; (3) 表面吸附物种氧化从表面脱附后, 溶液中甘氨酸的再吸附和氧化。此外, 图 4-8b中在 0.27 ~ 0.45 V有AuO_{ad}形成的电位区间, 也观察到电极表面质量减少。而根据红外光谱结果, Au(CN)₂⁻正是在约 0.3 V时开始生成, 进一步证明在此电位区间表面Au原子以配合物形式溶解成为主导因素。

若将电位扫描上限降低至 0.25 V (图 4-8c), 则在数周的电位循环扫描过程中, 频率基本回到起始位置, 即电极表面质量基本不变。只有当电位扫描上限高于 0.25 V、即开始产生Au(CN)₂⁻时才会引起电极表面质量的显著减少。同时考虑到Au(CN)₂⁻具有很高的热力学稳定性 ($\log\beta = 36.6$, 其中 β 为累积稳定常数), 我们认为Au(CN)₂⁻的生成是导致电极表面质量显著减少的主要原因。原位FTIR光谱结果 (图 4-5) 表明, 在薄层溶液中, Au(CN)₂⁻可在-0.8V时还原为Au 和CN_{ad}⁻, 而在EQCM电解池中, Au(CN)₂⁻一生成即扩散到体相溶液中, 因此我们可以检测到EQCM-Au(111)电极表面显著的质量减少。

对于图 4-8a和图 4-8b, 当电位从 0.6 扫描至 0.2 V, 可以观察到 Δm 基本保持恒定, 这与CV曲线 (图 4-7a和图 4-7b) 中基本观察不到还原电流的结果相对应。但电位进一步负向扫描至-0.1 V左右, Au表面氧化物种还原, 导致表面质量减少。图 4-8a中 $\Delta m = -144.9 \text{ ng cm}^{-2}$, 而图 4-8b中为 $-106.3 \text{ ng cm}^{-2}$ 。这也与电位正向扫描时在含甘氨酸溶液中AuO_{ad}的生成量相对减少的结论相对应。经过一周电位扫描之后, 在空白NaOH溶液中电极表面质量共减少 13.2 ng cm⁻², 主要归因于在碱性溶液中电极表面少量活性Au原子的溶解。但在含甘氨酸的溶液中, 电极表面质量共减少了 62.2 ng cm⁻², 即使考虑在本实验中甘氨酸物种的吸附会影响界面

薄层的粘度和密度，但这一因素也不可能引起高达约 4.7 倍的质量改变。因此，主要还是由于 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的生成和溶解导致金表面总质量的减少。

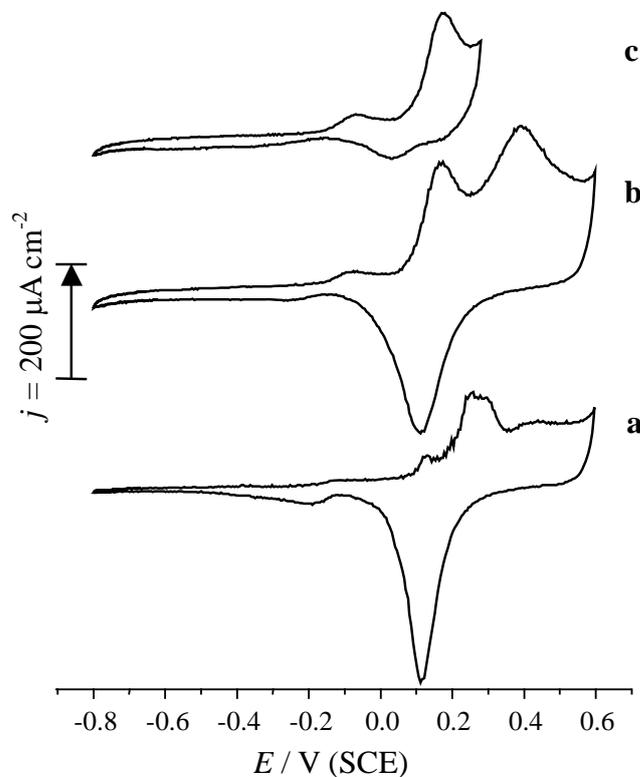


Fig. 4-7 Cyclic voltammograms of EQCM-Au(111) electrode, scan rate: 0.05 V s^{-1} .
 (a) 0.1 M NaOH (b, c) $0.1 \text{ M NaOH} + 10^{-3} \text{ M Gly}$.

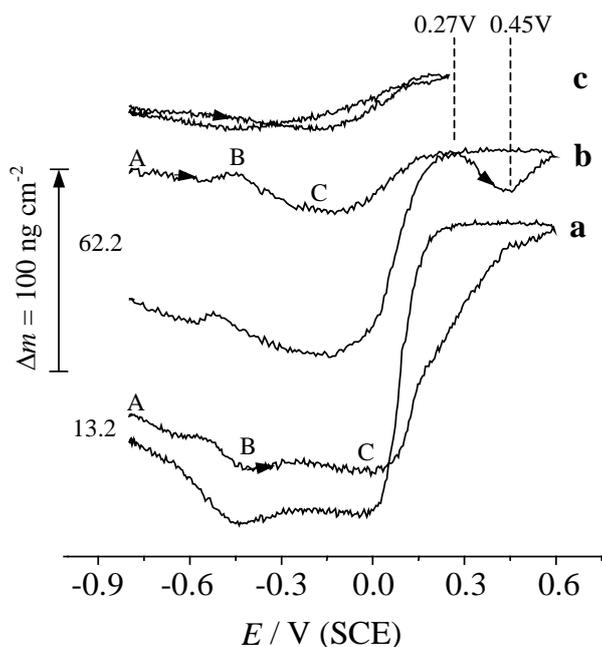


Fig. 4-8 Simultaneous surface mass changes of EQCM-Au(111) electrode, scan rate: 0.05 V s^{-1}
 (a) 0.1 M NaOH (b, c) $0.1 \text{ M NaOH} + 10^{-3} \text{ M Gly}$.

表 4-2 给出EQCM-Au(111)电极在含有不同浓度甘氨酸的溶液中, 在经过一周电位扫描之后表面质量变化。可以看出, 随着 C_{Gly} 的增加, 电极表面质量的减少值依次为 62.2、87.6 和 92.3 ng cm^{-2} 。这说明较高浓度的甘氨酸更有利于甘氨酸的吸附和氧化, 并且体相溶液中甘氨酸的直接氧化对表面质量的减少也有贡献。

Table 4-2 Variation of surface mass change of EQCM-Au(111) electrode for different glycine concentration in 0.1 M NaOH in a complete potential scan from - 0.8 to 0.6 and back to - 0.8 V.

$C_{\text{Gly.}} / \text{mol L}^{-1}$	$-\Delta m / \text{ng cm}^{-2}$
0.001	62.2
0.01	87.6
0.05	92.3

§4-4 碱性介质中甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上的循环伏安和原位 FTIR 研究

§4-4-1 碱性介质中甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上的循环伏安表征

图 4-9b 给出运用电化学循环伏安法在 GC 基底(图 4-9a)上沉积制备所得的 nm-Au/GC 电极的循环伏安曲线, 位于 0.29 V 的氧化电流和 0.11 V 的还原电流分别对应于表面氧物种在 nm-Au/GC 表面的氧化和还原过程, 显示出多晶电极的电化学特性。图 4-9c 为 nm-Au/GC 电极在 0.1M NaOH + 0.05M Gly.溶液中连续记录的循环伏安曲线, 位于 0.20 V 附近的宽峰在电位扫描第二周时即消失; 随着电位扫描周数的增加, 位于 0.43 V 的氧化峰电位逐渐正移至 0.45 V, 并且峰电流逐渐升高, 电位扫描至第四周时曲线基本稳定。

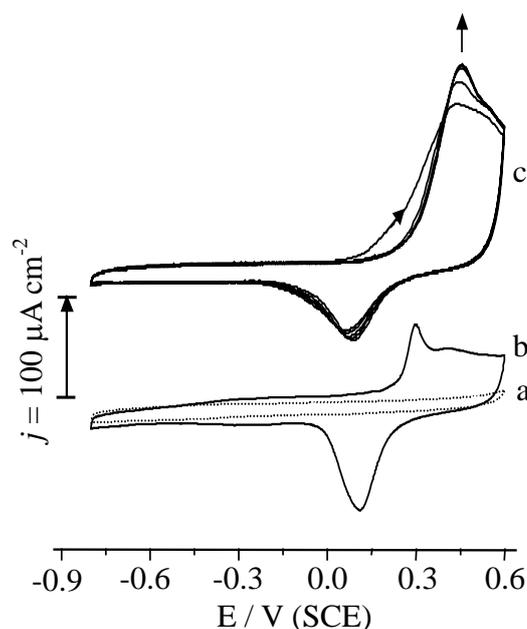


Fig. 4-9 Cyclic voltammograms of nm-Au/GC electrode in 0.1M NaOH without (b) and with (c) 0.05M Gly. (a) GC substrate.

§4-4-2 甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上的原位 FTIR 研究

图 4-10 为 nm-Au/GC 电极在 0.1M NaOH + 0.05M Gly. 溶液中的原位 SNIPTIRS 光谱。电极在预控电位为 -0.8V 移入电解池，与图 4-3 中 Au(111) 电极的实验条件相同。位于 2110 cm^{-1} 附近的双极谱峰归属为表面吸附态的 CN_{ad}^- 在 E_{S} 和 E_{R} 下的红外吸收，与图 4-3 中甘氨酸在 Au(111) 上解离生成的吸附态 CN_{ad}^- 比较，给出谱峰方向倒反、谱峰强度明显增大和半峰宽增加的异常红外效应的特征。

在 $1000 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区间，我们在 Au(111) 表面仅观察到一个位于 1560 cm^{-1} 的正向谱峰和一个 1385 cm^{-1} 附近的负向谱峰(图 4-3)，而甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上给出更丰富的红外吸收信息。新出现的 6 个正向谱峰分别位于 1650、1427、1396 和 1306 和 1034 cm^{-1} ，此外，还在 1592 cm^{-1} 附近给出一负向谱峰。当 E_{S} 为 -0.7 V 时，在图中仅观察到 CN_{ad}^- 的双极谱峰；随着 E_{S} 由 -0.6 V 开始逐渐升高，这些正向谱峰的强度均增加，但谱峰位置基本不变，表明这些谱峰均来自与甘氨酸的逐渐消耗密切相关的溶液相物种。

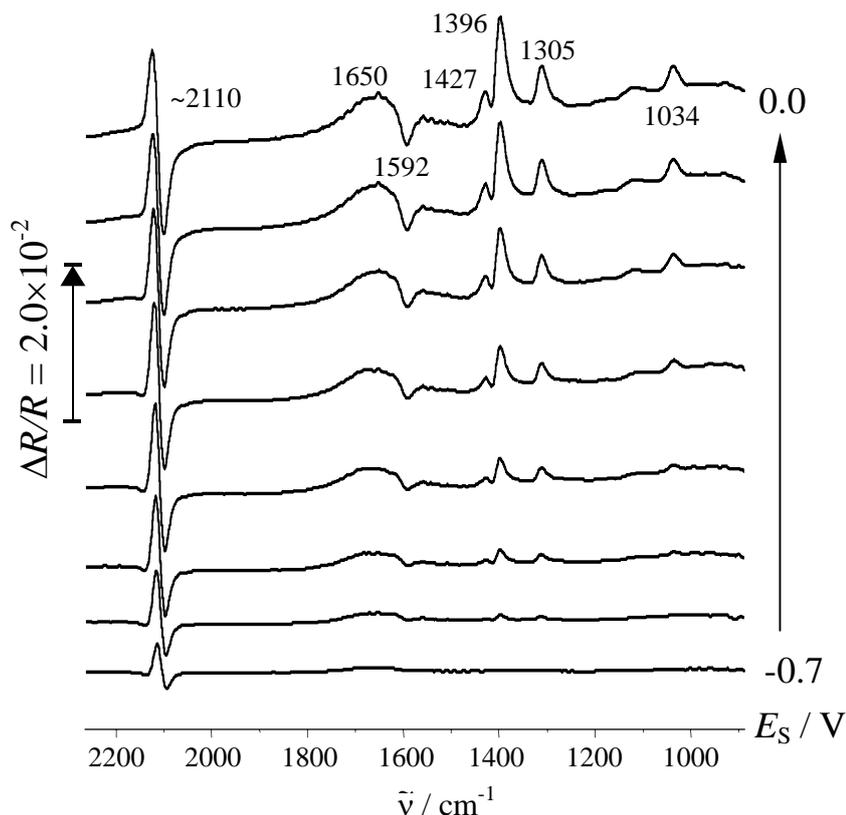


Fig. 4-10 *In situ* SNIFTIRS of Gly. at nm-Au/GC electrode in 0.1 M NaOH + 0.05 M Gly. $E_R = -0.8V$, interferograms 500, resolution 8 cm^{-1} .

以下在图 4-11 和 4-12 中分别对 CN_{ad}^- 和正向谱峰进行详细分析。

在固|液体系中，由于电极表面吸附物种的量很少，致使红外吸收微弱，检测信号很小，因此在一般电极体系的单光束光谱中不易观察到吸附物种的红外信号，只有经过电位差谱才能观察到。而由于 CN_{ad}^- 在 nm-Au/GC 电极具有增强效应，因此我们可以在的单光束光谱中观察其红外吸收。为了进一步确认甘氨酸在下限电位 -0.8V 时即可发生解离吸附，将 nm-Au 电极在 -0.8V 下移入电解池后即采集 -0.8 V 和 -0.6 V 电位下的光谱，所得的单光束光谱如图 4-11 所示。将该图局部放大后我们可以明显观察到位于 2110 cm^{-1} 附近正向 CN_{ad}^- 的异常吸收谱峰。作为电位绝对谱的单光束光谱，图 4-11 的结果表明甘氨酸在 -0.8 V 时即可发生 C-C 键的断裂导致 CN 的生成，因此我们推测氨基酸分子与 Au 电极表面具有强的相互作用。

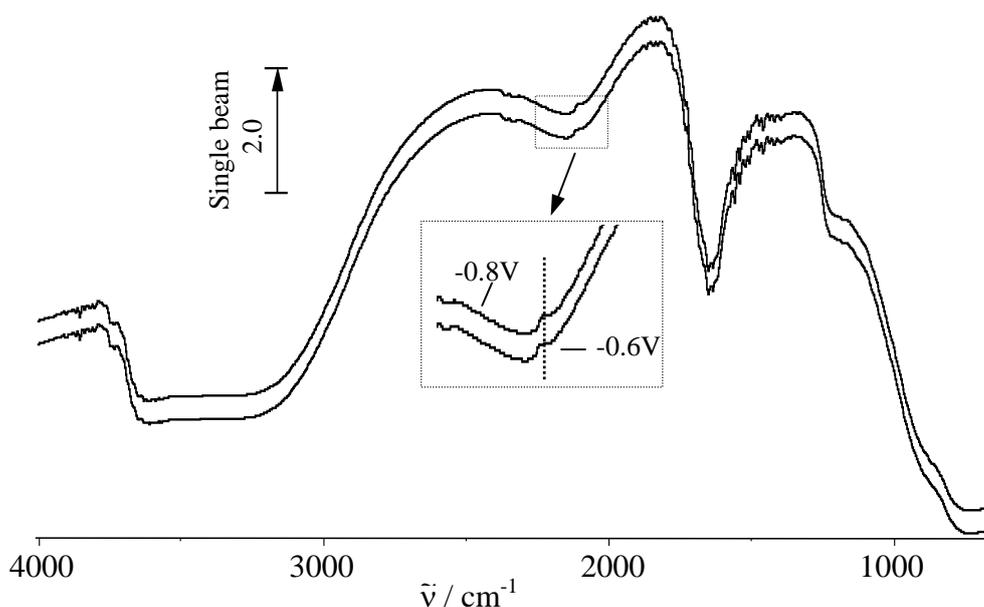


Fig. 4-11 *In situ* single beam spectra of Gly. at nm-Au/GC electrode, data adapted from Fig. 4-10, E is -0.8 and -0.6 V.

为进一步确定图 4-10 中 $1000 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 区间 6 个正向谱峰的归属，首先采集 $0.1\text{M NaOH} + 0.05\text{M Gly.}$ 溶液的红外透射光谱，如图 4-12a 所示。图中可以观察到 5 个红外吸收峰，均为甘氨酸分子本征的红外吸收特征。通过比较甘氨酸的红外透射光谱与原位光谱，发现其中位于 1425 、 1404 和 1315cm^{-1} 的谱峰位置分别与图 4-10 中的 1427 、 1396 和 1305cm^{-1} 基本对应，进一步表明这些红外吸收来自于甘氨酸分子本身。表 4-2 对上述谱峰进行了指认： 1566 和 1404cm^{-1} 分别归属于 $-\text{COO}^-$ 的反对称和对称伸缩振动； 1425 、 1342 和 1315cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动、剪切振动和扭摆振动；此外，图 4-13b 中的 1034cm^{-1} 处的谱峰归属于甘氨酸分子中 C-N 的伸缩振动；位于 1650cm^{-1} 附近的正向宽峰归属为 H_2O 分子中 O-H 的变形振动，表明薄层中伴随甘氨酸解离 H_2O 消耗。位于 1592cm^{-1} 处的负向谱峰指认为碱性介质中 $-\text{NH}_2$ 的剪切变形振动，对应于 Au(111) 单晶电极图 4-3 中 1583cm^{-1} 的谱峰位置，指示溶液相中 $-\text{NH}_3$ 碎片的生成。

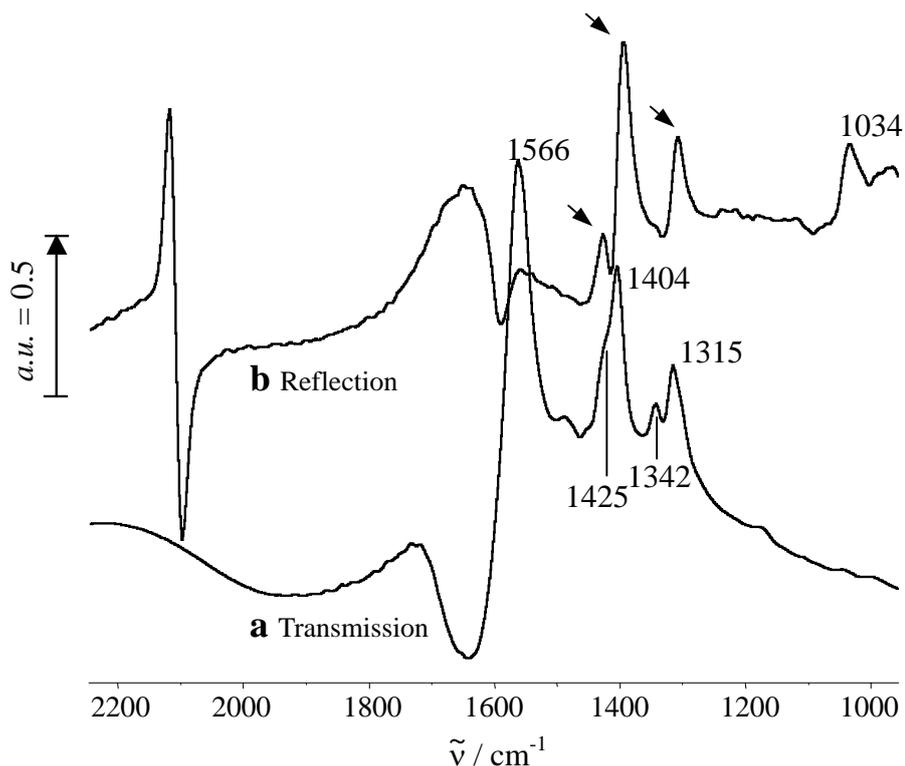


Fig. 4-12 (a) Transmission spectra of 0.1M NaOH + 0.05 M Gly. between two CaF₂ windows, resolution 8 cm⁻¹; interferograms 1000. (b) Data from Fig. 4-10, $E_R = -0.8$ V; $E_R = -0.2$ V.

Table 4-2 IR spectra assignment of Gly. In 0.1M NaOH^[4, 14-15].

Frequency / cm ⁻¹	Assignment
1566	COO ⁻ asym str
1425	CH ₂ sciss
1404	COO ⁻ sym str
1342	CH ₂ bending
1315	CH ₂ wag
1034	CN str

图 4-13 是 0.1M NaOH + 0.05M Gly. 溶液中, 甘氨酸在 nm-Au/GC 电极上的原位 MSFTIR 光谱。与 Au(111) 电极相比, 甘氨酸在 nm-Au/GC 表面的最终氧化产物与其在 Au(111) 电极上类似, 均产生 OCN⁻, 同时伴随 AuCN 和 Au(CN)₂⁻、CO₃²⁻、

HCO₃⁻、-CH₃和-NH₂等物种的形成。两者显著的区别在于：甘氨酸的解离吸附物种CN_{ad}在nm-Au/GG表面给出异常红外谱峰。由于增强吸收，利用nm-Au/GG电极可以检测到更多关于溶液相甘氨酸的消耗过程。对此分析如下：一方面，甘氨酸解离吸附物种CN⁻在nm-Au/GC电极上给出异常红外谱峰，从而显著提高了检测灵敏度；另一方面，氨基酸分子由于具有一定的空间结构和位阻，而纳米尺度Au膜表面具有更多的活性位和空间，因此有利于氨基酸中各基团与电极表面相互作用，促进反应的进行。相对本体Au电极，在nm-Au/GC表面甘氨酸的吸附给出丰富的关于氨基其酸官能团的信息，这为我们更深入地研究氨基酸的吸附和氧化提供了便利。

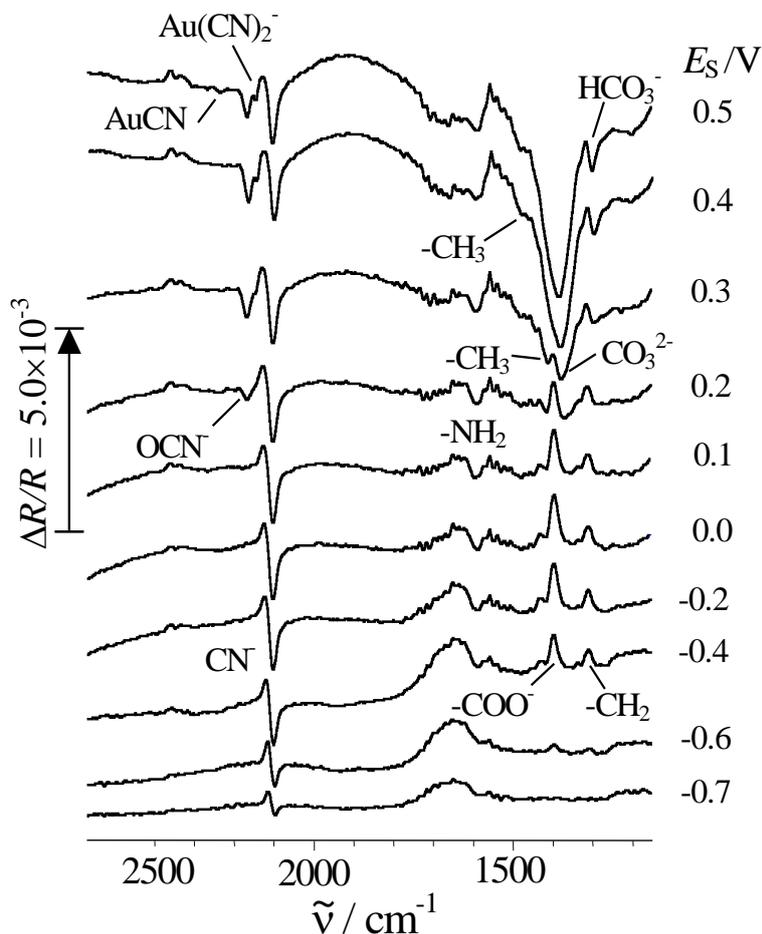


Fig. 4-13 *In situ* FTIR spectra of nm-Au/GC electrode in 0.1M NaOH + 0.05 M Gly. solutions. $E_R = -0.8$ V.

§4-5 甘氨酸在不同介质中的吸附和氧化研究

金具有良好的生物相容性,在药物化学及生物传感器等领域都具有广泛应用价值。本节运用电化学循环伏安和 EQCM 初步比较了不同 pH 值溶液中甘氨酸的吸附和氧化,以期为进一步研究不同 pH 值的缓冲溶液(如接近生物体的 pH = 6 ~ 8 的溶液等)中氨基酸及肽分子与 Au 表面的相互作用提供信息。

§4-5-1 甘氨酸在不同介质中的循环伏安研究

图 4-14-I 为相同实验条件下多晶 Au 电极分别在 0.1M NaOH (pH = 13.1)、0.1M Na₂SO₄ (pH = 10.7) 和 0.1M HClO₄ (pH = 0.9) 溶液中的循环伏安曲线。通过对比 0.4 ~ 1.0 V (RHE) 电位区间的 CV 特征,发现 Au 在酸性介质中(曲线 c)基本观察不到 OH⁻ 的特性吸附物质特征。在 0.1M NaOH + 10⁻³ M Gly. 溶液中(图 4-14-IIA), 第一周电位扫描中, j_{PI} 为 169.76 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 当曲线扫描达稳定时, j_{PI} 降低为 82.93 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 。在 0.1M Na₂SO₄ + 10⁻³ M Gly. 溶液中(图 4-14-IIB), j_{PI} 则转变为一弱的肩峰, 其峰电流值约为 81.11 $\mu\text{A cm}^{-2}$; 在扫描稳定的曲线中基本观察不到 j_{PI} 。而在 0.1M HClO₄ + 10⁻³ M Gly. 溶液中(图 4-14-IIC), 曲线随连续的电位扫描均无明显变化, 仅在 1.42 V 附近观察到 j_{PII} , 对应 AuO_{ad} 的形成。

关于 1.0 ~ 1.3 V 电位区间氧化峰的进一步讨论。首先, 随着溶液 pH 值由 13.1 变为 10.7, 在第一周电位扫描中 j_{PI} 依次为 169.76 和 81.11 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 而在强酸性溶液中已观察不到 1.0 ~ 1.3 电位区间的氧化峰; 其次, j_{PI} 随着电位扫描周数增加而降低的幅值依溶液 pH 的降低(曲线 A 和 B)而减小。在强酸性溶液中, j_{PI} 则消失(曲线 C)。由此进一步表明, 该氧化峰与 Au 电极表面吸附物种的氧化密切相关, 而碱性介质中更有利于氨基酸的解离吸附和氧化, 其中 OH⁻ 阴离子的特性吸附对于氨基酸的氧化具有重要的催化作用。此外, 由于甘氨酸的等电点为 5.97, 即 pH 为 13.1 和 10.7 时溶液中的甘氨酸主要以阴离子形式 H₂NCH₂COO⁻ 存在, 其羧基与电极表面存在强的相互作用, 以两个氧原子吸附于电极表面, 从而更有利于氧化反应的进行。

由于甘氨酸和 Au 本身的氧化峰电位接近, 发生重叠, 故总的氧化电量既有甘氨酸氧化, 又包含氧物种在 Au 表面的吸附。为便于分析甘氨酸在不同介质中的净氧化电量, 可以采取背景扣除法^[16, 17]。原理如下: 在理想的可逆体系中, 氧

化电量 Q_{Ox} 与还原电量 Q_{Red} 相等，并且得到的循环伏安图基本对称。但在实际的实验体系中，Au电极的氧化还原过程并非理想的可逆体系，即 Q_{Ox} 与 Q_{Red} 并不相等，而是存在一个氧化还原电量比 Q_{Ox} / Q_{Red} ，我们可以根据该电量比来扣除有机小分子反应体系中Au电极的氧化电量，从而得到净的氧化电量 Q_N 。以碱性介质为例，经过重复实验，多晶Au电极在 0.1M NaOH背景溶液（曲线a）中，测得其表面氧物种的 $Q_{Ox}^0 / Q_{Red}^0 = 1.82$ 。而在 0.1M NaOH + 10^{-3} M Gly溶液（曲线A）中，测得其氧化电量和还原电量分别为 Q_{Ox} 和 Q_{Red} ，则在含有甘氨酸的体系中Au的氧化电量为 $1.82Q_{Red}$ ，由此得到甘氨酸的净氧化电量 $Q_N = Q_{Ox} - 1.82Q_{Red}$ 。

不同介质中甘氨酸的 Q_N 如表 4-3 所示，随着溶液pH值由 13.1 降至 10.7，相应的 Q_N 值由 0.74 降低 0.65 $mC cm^{-2}$ ；而在强酸性pH=0.9 的介质中， Q_N 显著降低，仅为 0.17 $mC cm^{-2}$ 。可见甘氨酸的净氧化电量在强碱性溶液中最高，即碱性介质中甘氨酸具有更高的电催化活性。

Table 4-3 Oxidation comparison of Gly. at poly-Au electrode in different medium.

Medium	0.1M NaOH+ 10^{-3} M Gly	0.1M Na ₂ SO ₄ + 10^{-3} M Gly	0.1M HClO ₄ + 10^{-3} M Gly
pH	13.1	10.7	0.9
Q_{Ox}^0 / Q_{Red}^0	1.82	1.67	1.11
$Q_{Ox} / mC cm^{-2}$	1.40	1.21	0.82
$Q_{Red} / mC cm^{-2}$	0.46	0.47	0.59
$Q_N / mC cm^{-2}$	0.56	0.43	0.17
$\Delta m / ng cm^{-2}$	85.3	61.4	0

Q_{Ox}^0, Q_{Red}^0 , the quantity of adsorbed oxygen in the medium without Gly.

The net oxidation quantity of Gly, $Q_N = Q_{Ox} - (Q_{Ox}^0 / Q_{Red}^0) Q_{Red}$.

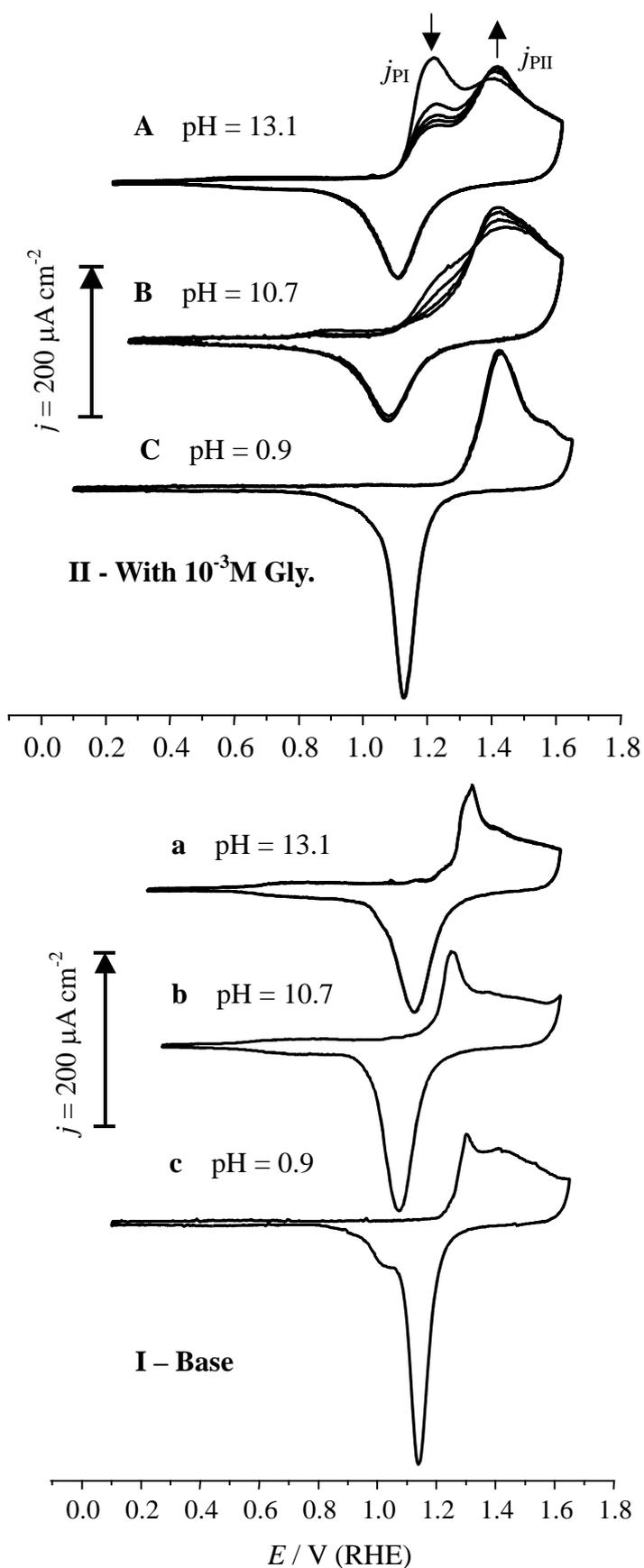


Fig. 4-14 Cyclic voltammograms of poly-Au in 0.1M NaOH (pH = 13.1); 0.1M Na₂SO₄ (pH = 10.7); 0.1M HClO₄ (pH = 0.9) with (I), and without (II) 10⁻³ M Gly. Scan rate: 0.05 V s⁻¹.

§4-5-2 甘氨酸在不同介质中的 EQCM 研究

在经过一周电位扫描后, 通过比较 EQCM-Au 电极表面质量减少值 Δm , 也可证明氨基酸在强碱性介质中甘氨酸具有更高的反应活性。这也是本论文主要研究碱性介质中氨基酸的吸附和氧化的原因之一。

图 4-15 给出 EQCM-Au 电极在相应溶液中扫描稳定的 Δm 变化曲线。如前文所述, 碱性介质中电极表面质量的减少主要是由于表面 Au 原子以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子形式溶解所致。由图 4-15-I 可见, 经过一周电位扫描, 随着溶液 pH 值降低, 空白溶液中 EQCM-Au 表面的质量减少值 Δm 逐渐降低, 依次为 16.4, 9.3 和 0.0 ng cm^{-2} , 这主要归因于 Au 表面原子的溶解和电极|溶液界面粘度的变化。在含有甘氨酸的溶液中 (图 4-15-II), Δm 逐渐由 85.3 (pH = 13.1) 降至 61.4 (pH = 10.7) ng cm^{-2} , 而在 0.1M HClO_4 (pH = 0.9) 溶液中, 甘氨酸在 Au 表面则不发生以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 形式的溶解。这主要是由于溶液 pH 值的降低抑制了 OH^- 阴离子在 Au 表面的特性吸附, 影响了甘氨酸解离吸附物种的生成, 并进而减小了 Au 与 CN^- 反应生成 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的量, 导致电极上 Au 溶解量的减小;

由于本实验目前采用的 Na_2SO_4 介质并非缓冲溶液, 在 Au 电极的氧化还原过程中, 其电极|溶液界面层的 pH 值可能不同于体相溶液, 因此在本节中运用 pH 值对峰电位校正存在一定误差。尽管如此, 我们依然能够根据图 4-14 和图 4-15 中的 j_{PI} 、 Q_{N} 和 Δm 参数的变化来说明溶液的 pH 值对氨基酸解离吸附和氧化的影响, 得到碱性介质中更有利于甘氨酸的解离吸附和氧化的结论。

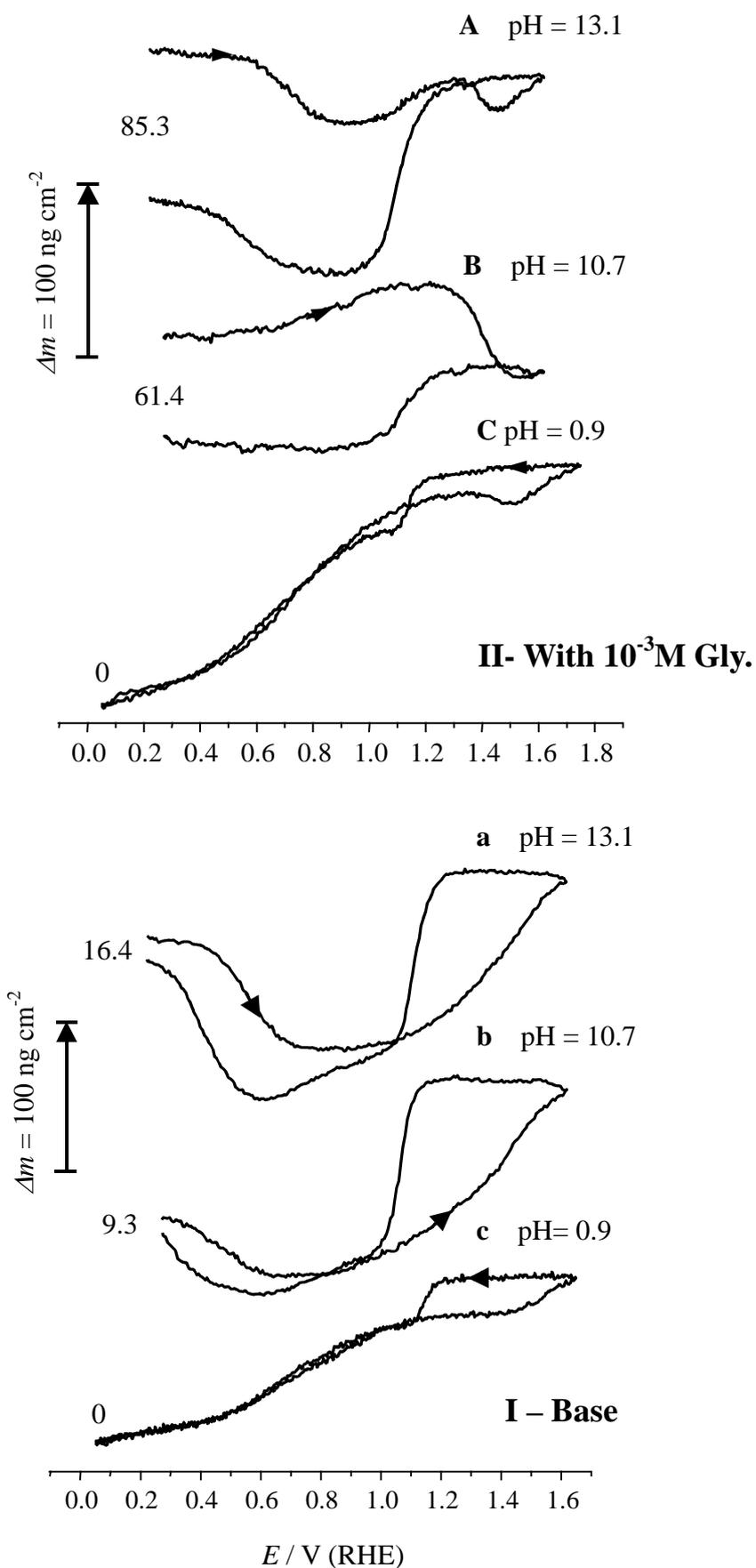
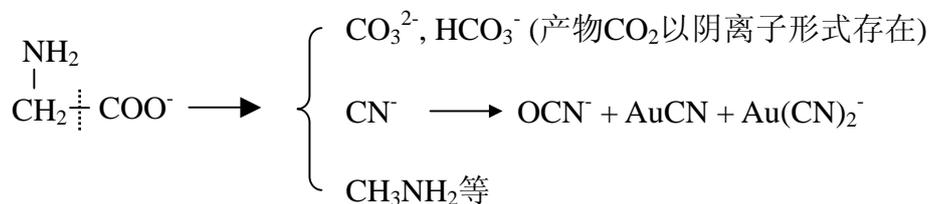


Fig. 4-15 Mass response of EQCM-Au in 0.1M NaOH (pH = 13.1); 0.1 M Na₂SO₄ (pH = 10.7); 0.1M HClO₄ (pH = 0.9) with (a) and without (b) 10^{-3} M Gly. Scan rate: 0.05 V s^{-1} .

本章小结

本章运用电化学循环伏安、原位 FTIR 光谱和 EQCM 研究了不同介质中甘氨酸在 Au 电极表面的解离吸附和氧化。得到以下主要结论：

(1) 碱性介质中甘氨酸在低电位 (-0.8V) 即可发生C-C键断裂，解离生成表面吸附态的 CN^-_{ad} 。在-0.8 ~ 0.0 V区间， CN^-_{ad} 可稳定存在于电极表面。当电位进一步升高， CN^-_{ad} 发生氧化相继生成 OCN^- ，并且 CN^- 与Au相继氧化形成 AuCN 和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ，其中 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子的生成是导致电极表面Au原子溶解、电极表面质量显著降低主要因素。甘氨酸解离吸附和氧化的机理如下：



(2) Au电极表面 OH^- 阴离子的特性吸附促进氨基酸的解离吸附和氧化。碱性介质中 OH^- 阴离子的特性吸附最强，使得更有利于氨基酸的氧化。与多晶Au电极相比，甘氨酸在Au(111)电极上具有更高电催化反应活性，这主要归因于碱性介质中Au(111)单晶表面高度有序的 OH^- 阴离子的特性吸附。

(3) 在nm-Au/GC电极上甘氨酸的解离吸附物种 CN^-_{ad} 给出谱峰方向倒反、谱峰强度增大和半峰宽增加的异常红外特征谱峰；因此，使用nm-Au/GC电极可获得甘氨酸反应的更丰富信息。利用nm-Au/GC电极的异常红外效应，显著提高了检测到甘氨酸消耗过程的灵敏度和可靠性。

参考文献:

- [1] K Ogura, M Nakayama, K Nakaoka, Y Nishihata, Spectroelectrochemical and EQCM studies on the oxidation of glycil-peptides in alkaline medium [J], *J.Electroanal.Chem*, 2000, 482 (1): 32-39.
- [2] Ogura K, Kobayashi M, Nakayama M, Miho, Y. Electrochemical and in situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium [J], *J.Electroanal.Chem.*, 1998, 449: 101-109.
- [3] J Zhou, Z H Guo, J A Parkinson, Y Chen, P J Sadler, Gold(III)-induced oxidation of glycine, *Chem. Commun*, 1999 1359-1360.
- [4] M T Rosado, M L T S Duarte, R Fausto, Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts, *Vibrational spectroscopy*, 1999, 16: 35-54.
- [5] 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.
- [6] V B Paulissen, C Korzeniewski, Infrared spectroscopy as a probe of the adsorption and electrooxidation of a cyanide monolayer at platinum under aqueous electrochemical conditions [J]. *J. Phys. Chem.* 1992, 96: 4563-4567.
- [7] 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.
- [8] D Lin-Vien, N B Colthup, W G Fateley, J G Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* [M]. Academic Press, 1991 p.173; 373.
- [9] K Kunimatsu, H Seki, W G Golden, J G Gordon II, M R Philpott, A Study of the Gold/Cyanide Solution Interface by in Situ Polarization-Modulated Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy [J]. *Langmuir*, 1988, 4: 337-341.
- [10] N M Vegter, R F Sandenbergh, L C Prinsloo, A M Heyns, Infrared spectroscopic analysis of the sorption products of gold di-cyanides onto activated carbon [J]. *Minerals Engineering*, 1998, 11: 545-550.
- [11] A Tadjeddine, A L Rille, Adsorption of cyanide on gold single crystal investigated by in situ visible-infrared difference frequency generation [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 45: 601-609.

- [12] T Sawaguchi, T Yamada, Y Okinaka, K Itaya, Electrochemical scanning tunneling microscopy and ultrahigh-vacuum investigation of gold cyanide adlayers on Au(111) formed in aqueous solution [J]. *J. Phys. Chem.* 1995, 99: 14149-14155.
- [13] Lori J A, Hanawa T. Characterization of adsorption of glycine on gold and titanium electrodes using electrochemical quartz crystal microbalance *Corrosion Science*, 2001, 43(1): 2111-2120.
- [14] S M Barlow, K J Kitching, S Haq, N V Richardson, A study of glycine adsorption on a Cu{110} surface using reflection absorption infrared spectroscopy [J]. *Surf. Sci.* 1998, 401: 322-335.
- [15] V Humblot, C Me´thivier, C M Pradier, Adsorption of L-Lysine on Cu(110): A RAIRS Study from UHV to the Liquid Phase [J], *Langmuir*, 2006, 22: 3089-3096.
- [16] 钟科军, 赵国玲, 胡彦波, 毛友安, 魏万之, 刘晓颖, 电化学石英晶体微天平应用研究和背景扣除 [J], *分析化学*, 2005, 33(7): 931-934.
- [17] N Y Gu, L Niu, S J Dong, Simultaneous determination of both the calibration constant in an electrochemical quartz crystal microbalance and the active surface area of a polycrystalline gold electrode, *Electrochem. Commun.*, 2000, 2: 48-50

第五章 丝氨酸在金电极上的解离吸附和氧化过程研究

丝氨酸 ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) 是氨基酸家族中的重要一员，它的侧链R基团为伯羟基- CH_2OH ，取代了甘氨酸分子中 C_α 原子上的H，其分子结构比甘氨酸复杂，也增加了其在Au电极上氧化和吸附时键断裂和脱氢过程的复杂性。在研究了同时含有 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的甘氨酸与金电极表面的作用机理后，选取丝氨酸为对象，我们不仅可以研究伯羟基对氨基酸在电极表面上的氧化和解离的影响，而且还可以探讨三种官能团之间的协同效应。

§5-1 丝氨酸在 Au 多晶和 Au(111)电极上吸附和氧化过程循环伏安法研究

图 5-1 给出Au(111)电极在 0.1 M NaOH (点线) 和 0.1 M NaOH + 10^{-3} M Ser. 溶液中的CV曲线，图中实线为连续电位扫描前四周曲线，虚线为扫描至稳定的曲线。0.1 M NaOH溶液中Au(111)单晶电极的CV曲线中，位于 0.11 V 和 0.29 V 两个氧化电流峰分别对应Au表面上特性吸附的OH (Au-OH_{ad})和表面O物种的吸附 (Au-O_{ad})^[1]。由图实线可见，第一周电位正向扫描中，丝氨酸的起始氧化电位为 -0.4V，但当电位正于-0.05 V时氧化电流才大幅度随电位正移而增加，至 0.1V

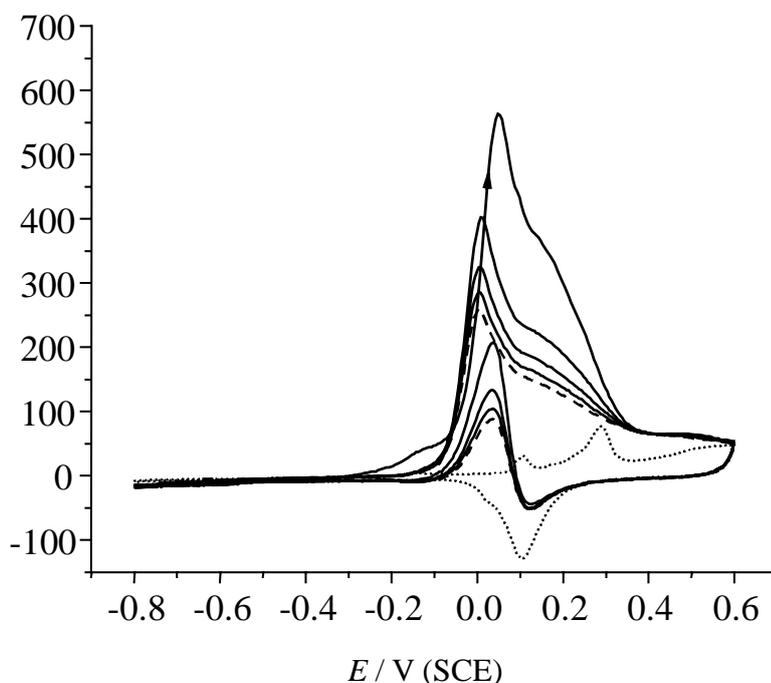


Fig. 5-1 Cyclic voltammograms of Au(111) in 0.1 M NaOH + 10^{-3} M Ser. The 1st three cycles (—) and stable curve (----); CV without 10^{-3} M Ser (.....). Scan rate: 0.05 V s^{-1} .

时给出峰值氧化电流 $563.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ ，随后电流急剧下降。对比Au(111)电极在空白溶液中的CV特征，该峰电位与表面含氧物种特性吸附的第一个峰电位一致，可见Au(111)电极表面上有序吸附的OH物种有利于丝氨酸的氧化。此外，图 5-1 中电流下降时的电位正好对应于Au表面含氧物种的吸附，说明较高电位下产生的表面含氧物种阻碍了丝氨酸的继续反应。电位负向扫描至 0.1 V 左右时，Au氧化脱附释放表面位，丝氨酸得以再吸附和氧化，因此在 0.04 V 给出一个峰值 $206.9 \mu\text{A cm}^{-2}$ 的氧化电流峰，该负向电位扫描的峰电位与正向电位扫描中的峰电位值相近，说明正向电位扫描中的氧化电流包含了丝氨酸的氧化和解离吸附物种 (CN_{ad}^-) 的氧化。在扫描达稳态后，丝氨酸分别在正向 0.0 V 和负向 0.03 V 给出氧化电流峰，峰值依次为 257.5 和 $89.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。

图 5-2 给出Au(111)电极在含有不同浓度丝氨酸的溶液中记录的扫描一周CV曲线。随着丝氨酸浓度的增加，正向扫描中氧化峰电位略有正移，峰电流值 j_p 显著增加，依次为 563.2 ， 3646.5 和 $7346.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。显然，该氧化峰除了包含表面吸附物的氧化，还与溶液相物种的氧化密切相关。

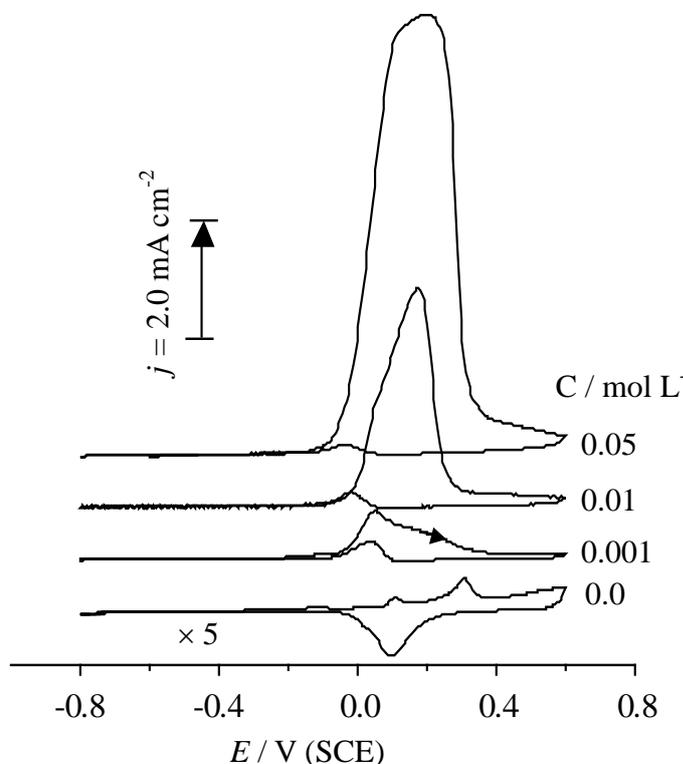


Fig. 5-2 Cyclic voltammograms of Au(111) in 0.1 M NaOH containing different concentration of Ser. Scan rate: 0.05 V s^{-1} .

图 5-3 中比较了 Au(111) 单晶电极和 Au 多晶电极在 0.1 M NaOH + 0.05 M Ser. 溶液中电位扫描第一周的 CV 曲线。Au(111) 单晶电极和 Au 多晶电极上丝氨酸的氧化峰电流值分别为 563.2 和 130.9 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (4.3 倍), 氧化电量分别为 38.45 和 10.6 mC cm^{-2} (3.6 倍)。Au 表面吸附的含氧物种直接影响丝氨酸的氧化过程。在较正的电位区间, OH^- 的吸附变得更为容易, 并且在 (111) 表面上更多的吸附将由无序变为有序^[2]。在 Au(111) 电极上, 含氧物种的吸附分离为两个相差大约 200 mV 的电位区间, 因而表现出对丝氨酸氧化反应较多晶电极更高的催化活性。在碱性介质中, 由于 OH^- 在表面的吸附作用, Au 对于 HCHO、CO 和含羟基的醇类的氧化, 以及氧的还原均具有较高的催化活性^[3-5]。 OH^- 对于丝氨酸的电化学氧化具有重要作用, 而由于 Au(111) 表面高度有序的 OH^- 的吸附, 对丝氨酸氧化较之多晶电极具有更高的催化活性。

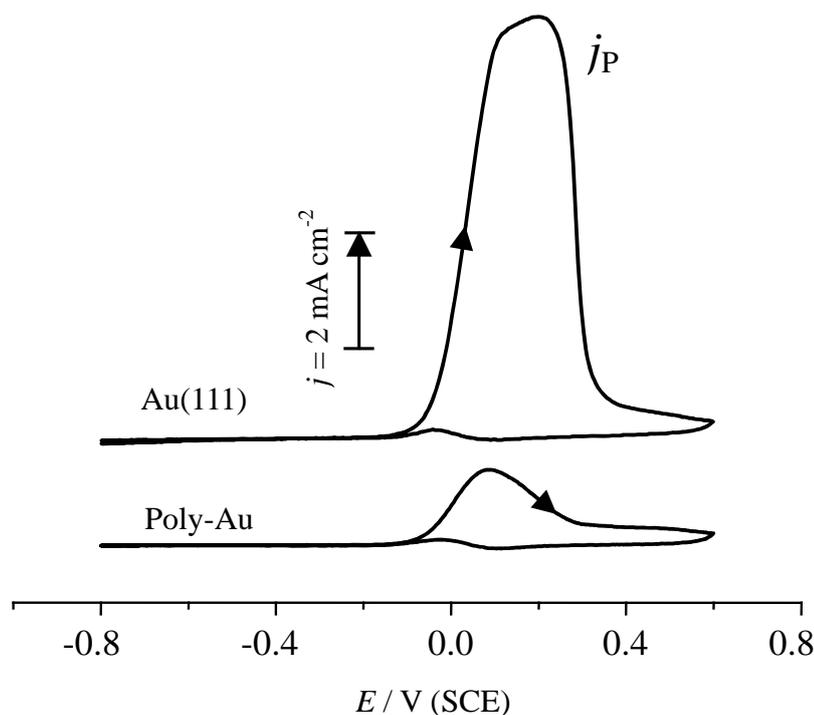


Fig. 5-3 Comparison of Ser. oxidation on Au(111) and Poly-Au under the same experimental conditions, in 0.1M NaOH + 0.05M Ser. Scan rate: 0.05 V s⁻¹.

表 5-1 列出两种电极在含有不同浓度丝氨酸的溶液中扫描第一周 CV 曲线中, 正向电位扫描时的氧化积分电量值。随着丝氨酸浓度的增加, 其在 Au(111) 电极

上的氧化电量分别为 4.60, 12.87 和 38.45 mC cm⁻²; 而在Au多晶电极上的氧化电量分别为 3.98, 7.72 和 10.60 mC cm⁻²。可见, 相同浓度下, 丝氨酸在Au(111)电极上的氧化电量均高于Au本体电极上的值; 而随着丝氨酸溶液的增加, 其氧化电量值的增幅明显高于在Au本体电极上的增幅。

Table 5-1 Comparison of Q_{ox} of Ser. in 0.1M NaOH with different C_{serine}

$C_{serine} / \text{mol L}^{-1}$	0	0.001	0.01	0.05
Au(111) $Q_{ox}(\text{anodic}) / \text{mC cm}^{-2}$	0.48	4.60	12.87	38.45
Poly-Au $Q_{ox}(\text{anodic}) / \text{mC cm}^{-2}$	0.47	3.98	7.72	10.60

以上循环伏安研究结果指出, 相对于甘氨酸, 由于丝氨酸分子结构中存在伯羟基官能团, 因而氧化反应会给出较大的氧化电流, 且与丝氨酸的浓度有关。相对于 Au 多晶电极, Au(111)电极表面具有氧化丝氨酸更大的催化活性, 归属为 Au(111)电极上高度有序的 OH 特性吸附物种。

§5-2 丝氨酸在 Au(111)电极上吸附和氧化的原位 FTIR 光谱研究

在原位红外光谱实验中, 溶液均 0.05M Ser. + 0.1M NaOH, E_R 均设定为-0.8 V。首先, 为了确定丝氨酸在下限电位 E_L 为- 0.8 V时能否解离产生CN⁻, 设定在预控电位为-0.8 V时将Au(111)电极移入电解池, 并控制在此极化电位下停留 5min, 采集SNIFTIR光谱如图 5-4 所示。位于 2110 cm⁻¹附近的双极谱峰指认为表面吸附态的CN⁻在 E_S 和 E_R 的红外吸收, 可见丝氨酸在低电位时 (-0.8V) 即可发生 C-C键的断裂, 解离反应产生表面毒化物种CN⁻。随着 E_S 升高, 该双极谱峰的正向峰基本位于 2105 cm⁻¹附近, 而负向谱峰则从- 0.7 V的 2106 cm⁻¹蓝移至-0.2V时的 2126 cm⁻¹位置。当 E_S 高于-0.5V时, 在 1560 cm⁻¹附近出现一个正向谱峰, 随着 E_S 的正移, 该谱峰强度有所增加, 但频率保持不变, 归属于丝氨酸分子中羧基的反对称伸缩振动, 指示薄层溶液中丝氨酸的消耗。当 E_S 升至-0.2V时, 新出现的三个负向谱峰分别位于 1433, 1332 和 1580cm⁻¹附近。其中 1433 归属于-CH₂的剪切振动, 而 1332 和 1580cm⁻¹处的负向谱峰指认为丝氨酸分子中伯羟基的氧化产物⁻OOC-CH(NH₂)-COO⁻中羧基的对称和反对称的伸缩振动峰, 这两个正向谱

峰的出现指示溶液中伯羟基的氧化。即



通过对比实验发现低电位循环扫描更有利于表面吸附物种的累积,因此在一系列原位红外反射光谱实验中,电极的预处理方法均为:首先在 $-0.8 \sim 0.0 \text{ V}$ 之间扫描 5 分钟,使电极表面累积足够多的吸附物种,之后采集光谱。在Au(111)电极上获得的MSFTIRS谱图如图 5-5 所示,参考电位 $E_R = -0.8 \text{ V}$,研究电位 E_S 从 -0.6 V 逐步升高到 0.5 V 。为了更清楚地观察图 5-5 中 $2000 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 区间的光谱特征,将此区间放大如图 5-5b所示。

如图 5-5,当 E_S 为 -0.6 V 时,除了 2110 cm^{-1} 附近的双极谱峰,还可在 1253 cm^{-1} 处观察到负向谱峰,可归属于丝氨酸分子中CH的变形振动;当 E_S 由 -0.2 V 升至 -0.1 V 时,新出现的位于 $1433, 1580$ 和 1330 cm^{-1} 附近的三个负向谱峰强度均有所增加。当 $E_S = 0.0 \text{ V}$ 时,谱峰数量继续增加,出现位于 1560 和 1034 cm^{-1} 附近的正向谱峰、以及 1149 和 1096 cm^{-1} 附近的两个负向谱峰。其中 1560 cm^{-1} 归属于丝氨酸中羧基的反对称伸缩振动,表明薄层溶液中丝氨酸分子的消耗,由于该谱峰和位于 1580 cm^{-1} 处向下的羧基的生成谱峰位置相近,并且水峰的弯曲振动谱峰

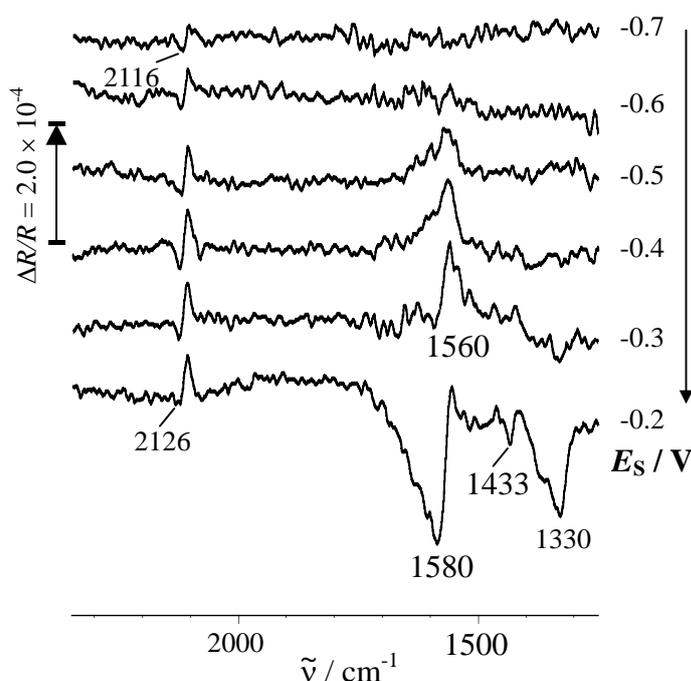


Fig. 5-4 *In situ* SNIFTIRS of Au(111) electrode in 0.05M Ser. + 0.1M NaOH. $E_R = -0.8 \text{ V}$, E_S is indicated on each spectrum. 1000 interferograms. Resolution 8 cm^{-1} .

($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$)也出现在此处有所影响,因此谱图在总体上给出双极谱峰。位于 1034 cm^{-1} 的正向谱峰归属于丝氨酸分子中C-N的伸缩振动。 1149 和 1096 cm^{-1} 附近的两个负向谱峰分别归属于CH的扭摆振动以及CCN的反对称伸缩振动。当 E_S 高于 0.1 V 时,位于 1580 cm^{-1} 的谱峰强度显著增加,同时在 2345 cm^{-1} 处开始出现一个逐渐增长的负向峰(图 5-5b),它归属于溶液相 CO_2 的反对称伸缩振动。 CO_2 的出现说明薄层溶液的pH由于丝氨酸的强烈氧化已显著降低,在此条件下丝氨酸分子中伯羟基和羧基的氧化产物主要以 CO_2 形式存在。当 $E_S = 0.3\text{ V}$ 时,在 1378 cm^{-1} 处出现的负向峰对应于 CO_3^{2-} 阴离子的形成, CO_3^{2-} 的出现伴随着丝氨酸的剧烈氧化过程。在丝氨酸氧化过程中始终未检测到CO的生成,因此推测丝氨酸中的 $-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$ 过程中并未产生CO物种。Jackson^[6]运用旋转圆盘电极(RDE)和薄层电化学电解池—离子色谱联用技术(TLEC—LC)研究了NaOH介质中乙醇胺分子($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)在Au电极表面的氧化过程。研究结果指出,乙醇胺分子中 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的氧化区间为 $-0.3 \sim 0.3\text{ V (SCE)}$,而 $-\text{NH}_2$ 的氧化起始于 0.1 V 。乙醇胺在Au电极表面的氧化产物为甘氨酸,即伯羟基可直接氧化生成羧基:



丝氨酸解离产生的表面吸附态的 CN^-_{ad} 物种在 E_S 高于 0.1 V 时的氧化产物如§5-2所述,生成 OCN^- 、 AuCN 和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 等物种,分别对应于图 5-5b中的 2169 、 2230 和 2146 cm^{-1} 中的三个负向谱峰。

上述红外谱峰除 2110 cm^{-1} 附近的双极谱峰外,其它谱峰随着 E_S 的变化其峰位均无明显变化,表明这些谱峰均来自于薄层中丝氨酸溶液物种的消耗或生成。表 5-2 汇总给出各个谱峰的归属。

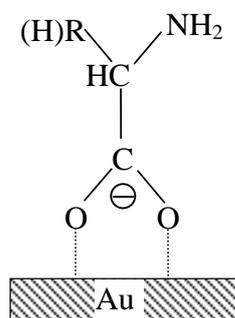
对红外薄层溶液中产生 CO_2 的进一步分析如下,

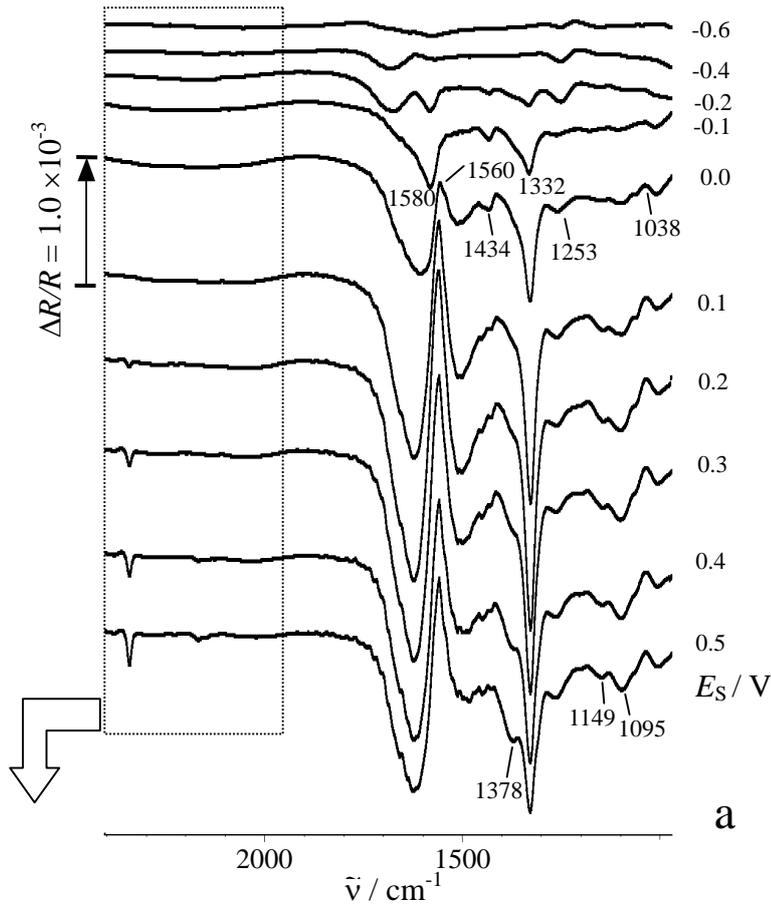
- 1 首先排除丝氨酸的加入对体相溶液 pH 值的影响。丝氨酸作为羟基类氨基酸,当其添加最高浓度为 0.05 M 时,测得溶液的 pH 值仅从 12.50 (0.1 M NaOH)降低至 12.37 ($0.1\text{ M NaOH} + 0.05\text{ M Ser.}$),可见丝氨酸的加入对溶液 pH 值的影甚微,可不予考虑。
- 2 丝氨酸的剧烈氧化导致临近电极表面的溶液的pH值减小,为了研究薄层溶液

在丝氨酸氧化过程中的变化,设计如下采谱方式:研究电位 E_S 首先阶跃至 0.3 V,而后阶跃回-0.8 V,与 E_R 差减所得的结果光谱如图 5-6 所示,用于研究薄层中的丝氨酸在经过高电位氧化后,在同一电位下(-0.8 V)的变化情况。谱图中仅标示与 CO_2 转化有关的谱峰位置:2345, 1378 和 1305 cm^{-1} 分别归属于溶液中的 CO_2 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 阴离子。可以看到,经过 0.3 V的氧化后,位于 1378 和 1305 cm^{-1} 附近的谱峰强度增加,相应地,位于 2345 附近的红外谱峰的强度降低,表明低电位时在薄层中发生了如下转化过程:

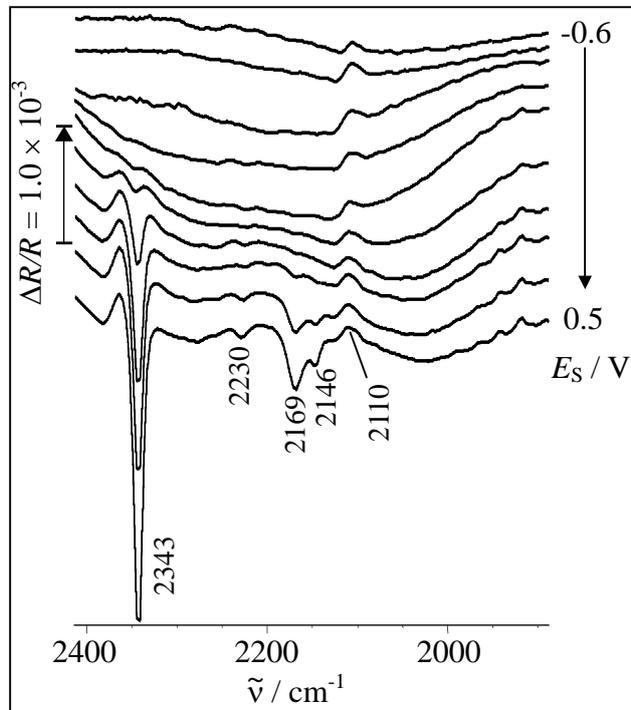


通常氨基酸在金属表面的吸附模式有三种(如图 1-5),而在碱性介质中,对尚未发生的氨基酸分子吸附而言, α -羧基与金属表面的作用力最强,即氨基酸阴离子是以羧基中的两个氧原子以两配位的形式吸附于电极表面:





a



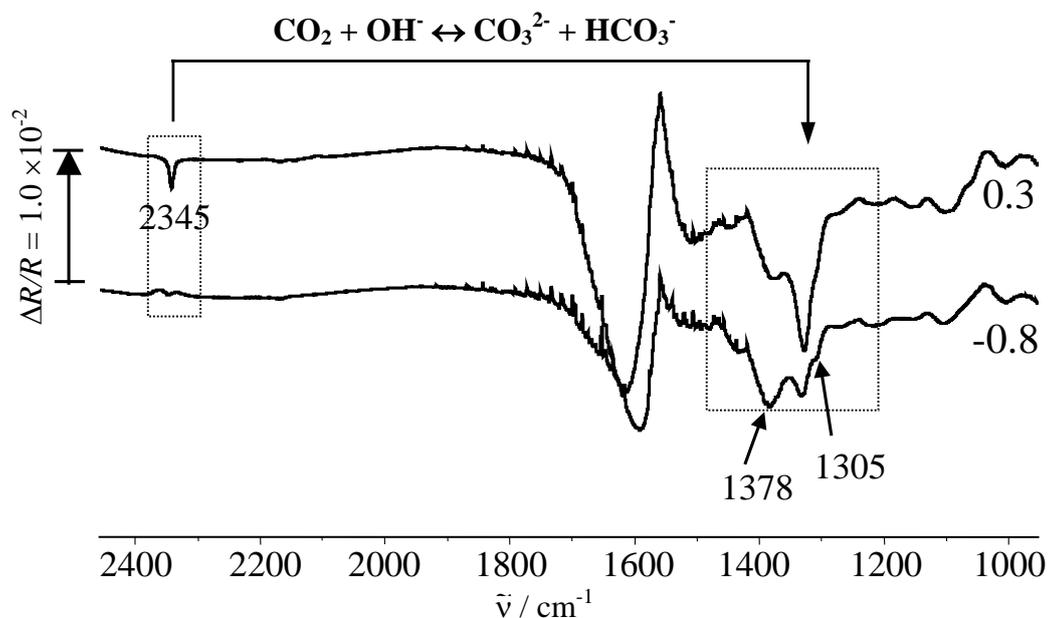
b

Fig 5-5. *In situ* MSFTIRs of Au(111) in 0.05M Ser. +0.1M NaOH, $E_R = -0.8$ V, 1000 interferograms, Resolution 8cm^{-1} .

Fig. 5-5b is the amplified part in the region $2000 \sim 2400\text{ cm}^{-1}$.

Table 5-2 IR Band assignments for Serine upon oxidation^[7-12]

Frequency (cm ⁻¹)	Direction	Assignment
~2110	Bipolar	CN ⁻ str
1036	↑	C-N sym str
1560	↑	-COO ⁻ asym str in Ser. Molecule
1253	↓	CH def
1332	↓	-COO ⁻ sym str
1580	↓	-COO ⁻ , asym str
1433	↓	CH ₂ sciss
1149	↓	CH ₂ twist
1096	↓	CCN as str
2345	↓	CO ₂ asym str
2169	↓	OCN ⁻ str
2230	↓	AuCN str
1378	↓	CO ₃ ²⁻ str
2146	↓	Au(CN) ₂ ⁻ str

**Fig. 5-6 In situ MS-FTIR spectra of Au(111) in 0.05M Ser. + 0.1M NaOH. $E_R = -0.8 \text{ V}$, $E_S = 0.3 \text{ V}$ and -0.8 V ; Resolution 2 cm^{-1} .**

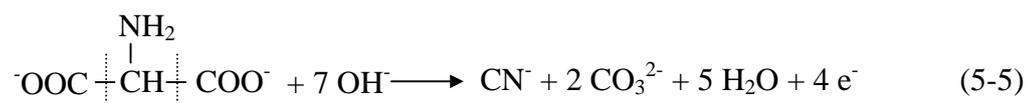
根据上述循环伏安和红外光谱结果，提出碱性介质中丝氨酸在 Au(111)电极上的可能的反应机理如下：

丝氨酸的分步氧化：

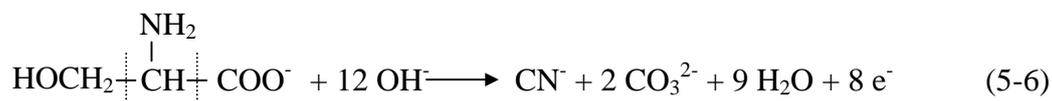
第一步



第二步



总反应式如下

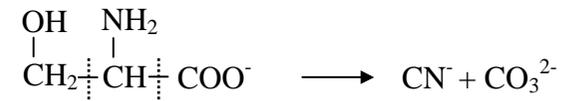


即碱性介质中丝氨酸与Au电极表面存在强的相互作用，发生C-C键断裂，脱氢氧化生成CN⁻和CO₂的过程中，共转移8个电子。

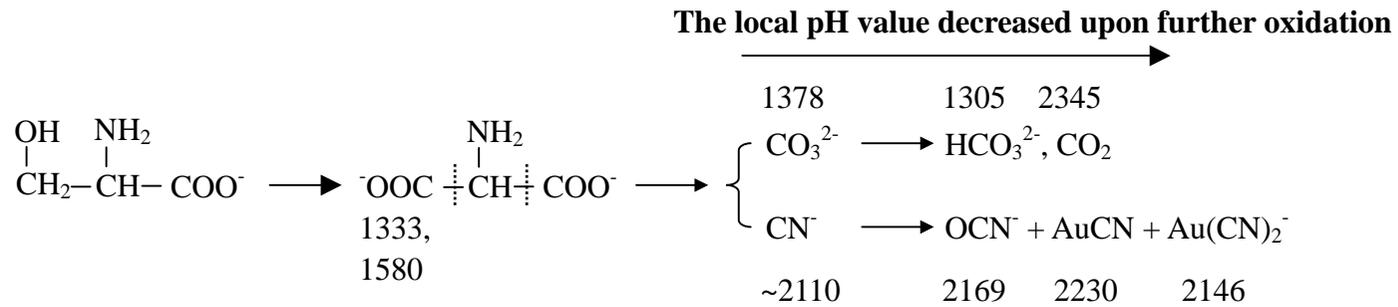
而当研究电位高于0.1 V时，吸附于电极表面的CN⁻可进一步生成OCN⁻、AuCN和Au(CN)₂⁻等物种。

Table 5-3 Reactive mechanism of Ser. at Au(111) in alkaline solution

a. 丝氨酸在低电位下解离产生CN⁻



b. 丝氨酸分步氧化



§5-3 碱性介质中丝氨酸在 Au(111) 电极上的 EQCM 研究

图 5-7 给出 EQCM-Au(111) 电极在 0.1 M NaOH(a) 和 0.1 M NaOH + 10^{-3} M Ser.(b, c) 溶液中记录的稳定的 CV 曲线, 图 5-8 是相应的 Δm 变化曲线。从图 5-7a 中可以观察到位于 0.12 V 附近对应 Au(111) 表面位上 OH^- 放电形成 Au-OH_{ad} 的微弱电流峰, 和 0.26 V 附近归属为 Au 表面氧物种的吸附 (AuO_{ad}) 的电流峰, 其结果与图 4-1a 在 Au(111) 表面上获得的结果相似。在图 5-8a 中, 电位从 -0.80 降低到 -0.45 V (A-B) 的过程中, Au 表面质量减少, 已知金电极在碱性介质 (KOH、NaOH) 中的零电荷电位 $E_{\text{PZC, Au}}$ 约为 -0.6 V (SCE), 当电位高于 $E_{\text{PZC, Au}}$ 时, 电极表面带正电荷, 溶液中分子量更小的 OH^- 阴离子与电极表面产生更强相互作用, 部分取代了分子量较大的阳离子 (Na^+) 和 H_2O 分子在电极表面的吸附。而在 -0.45 到 0.0 V 区间 (B-C), 电极表面质量基本不变, 说明水分子和 OH^- 在该区间可以较稳定共存。从 0.0 到 0.6 V, 电极面相继生成 Au-OH_{ad} 和 AuO_{ad} , 导致电极表面质量增加了 116.4 ng cm^{-2} 。

在含有丝氨酸的溶液中 (图 5-7b), 电位从 -0.80 扫描到 -0.4 V (A-B) 过程中, 电极表面质量基本不变, 证明 CN^- 可以较稳定吸附于电极表面, 并在一定程度上抑制 OH^- 的吸附。丝氨酸作为有机小分子, 可以在 $E_{\text{PZC, Au}}$ 两侧的一定电位范围内吸附, 因此, 我们认为在此区间还存在中性丝氨酸分子在表面取代部分 H_2O 的吸附。在 -0.4 ~ 0.0 V 电位区间 (B-C) 电极表面质量的减少归因于 OH^- 与 Au 表面存在更强的相互作用, 部分取代了分子量较大的 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ 在表面的吸附; 此外, 从原位红外光谱结果可知 (图 5-4, 5-5), 当研究电位高于 -0.2 V 时, 丝氨酸开始明显氧化, 从而脱离电极表面, 引起电极表面质量的降低。然而, 从 -0.20 到 0.60 V 电位区间电极表面质量仅增加 8.7 ng cm^{-2} , 比空白 NaOH 溶液中因 Au 氧化引起的表面质量的增加量减少了 107.7 ng cm^{-2} 。对此可以从以下三个因素的共同作用解释: (1) 低电位区间丝氨酸及其解离产物 CN^- 在电极上的吸附, 占据了金的表面位, 从而抑制了水分子和 OH^- 在金电极表面的吸附, 而在碱性溶液中单层 AuO_{ad} 的形成来自溶液中的水或 OH^- 在金表面的吸附和氧化, 因此, 在高电位区间氧化生成的 AuO_{ad} 的量减少; (2) 吸附态 CN^- 氧化脱附生成 OCN^- 进入溶液以及金以配合物 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 形式溶解; (3) 丝氨酸吸附物种氧化从表面脱附后, 溶液中丝氨酸的再吸附和氧化。此外, 为便于和甘氨酸作对比, 我们测定了图 5-7b 中 -0.1

到 0.6 V 区间的 Δm 值等于 14.5 ng cm^{-2} , 而在含有甘氨酸的溶液中, 同区间的质量增加值为 55.1 ng cm^{-2} (图 4-8b), 这主要是由于丝氨酸的起始氧化电位较低, 并且其氧化速度更快。对图 4-8b 中在 0.30 ~ 0.48 V 区间有 AuO_{ad} 形成, 也观察到电极表面质量减少, 说明在此电位区间表面 Au 原子以配合物形式溶解成为主导因素。

图 5-8c 给出电位扫描上限为 0.3 V 的质量变化曲线, 在经过一周电位扫描之后 Δm 值为 10.6 ng cm^{-2} , 这主要是由于在 0.3 V 时电极表面的金原子开始以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子的形式溶解。

对于图 5-8a 和图 5-8b, 当电位从 0.6 V 负扫描至 0.3 V, 可以观察到 Δm 基本保持恒定, 这与 CV 曲线 (图 5-7a 和图 5-7b) 中基本观察不到还原电流的结果相对应。但电位进一步负向扫描至 -0.1 V 左右, Au 表面氧化物种还原, 导致表面质量减少。图 5-8a 中 $\Delta m = -138.2 \text{ ng cm}^{-2}$, 而图 4-8b 中为 -74.2 ng cm^{-2} 。这也与电位正向扫描时在含丝氨酸溶液中 AuO_{ad} 的生成量相对减少的结论对应。经过一周电位扫描之后, 在空白 NaOH 溶液中电极表面质量共减少 13.2 ng cm^{-2} , 但在含丝氨酸的溶液中, 电极表面质量共减少了 53.5 ng cm^{-2} , 这主要还是由于 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的生成和溶解导致金表面总质量的减少。

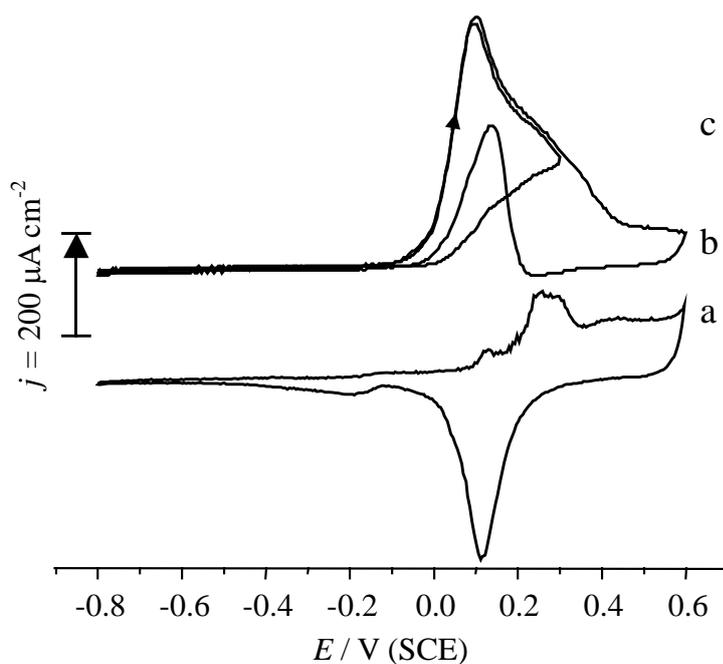


Fig. 5-7 Cyclic voltammograms of EQCM-Au(111) electrode, scan rate 0.05 V s^{-1} .
 (b) 0.1 M NaOH
 (b, c) $0.1 \text{ M NaOH} + 10^{-3} \text{ M Ser}$.

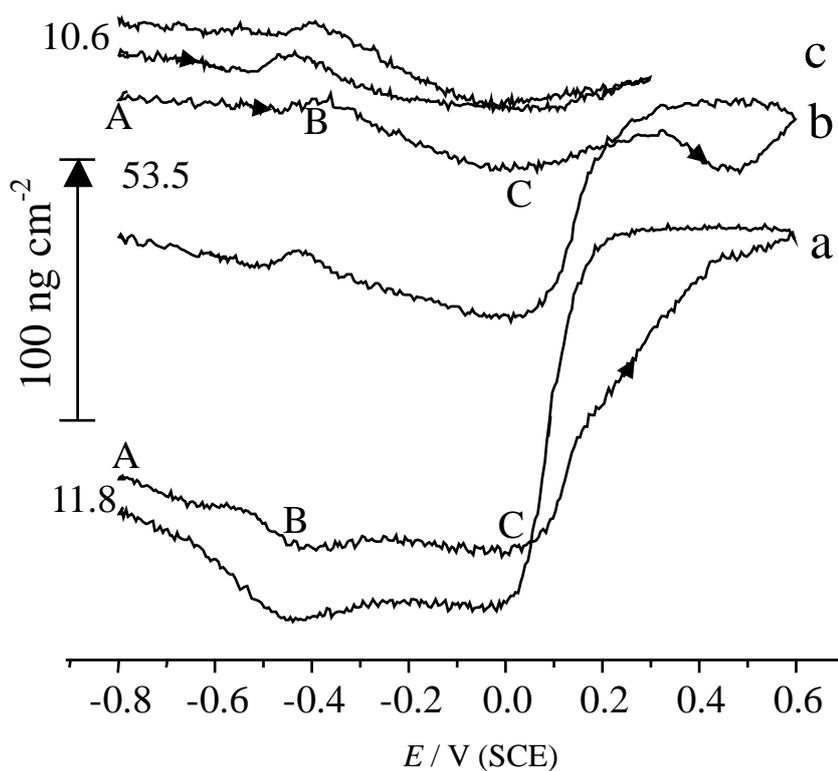


Fig. 5-8 The simultaneous mass responses of EQCM-Au(111) electrode, scan rate: 0.05 V s^{-1} .
 (a) 0.1 M NaOH
 (b, c) $0.1 \text{ M NaOH} + 10^{-3} \text{ M Ser}$.

§5-4 不同 Au 电极上丝氨酸的氧化过程对比

本章中研究了Au(111), Au本体和nm-Au/GC三种具有不同表面结构的Au电极对丝氨酸的解离吸附和氧化。图 5-9 给出上述三种电极在 0.1M NaOH + 0.05M Ser.溶液中的原位红外光谱, 选取的研究电位 E_3 均为 0.4V。通过对比, 发现丝氨酸在三种电极上的解离吸附和氧化机理和产物类似, 不同之处主要体现在催化活性以及谱峰强度等方面, 主要的区别在谱图中标示如下: 2107 和 1378 cm^{-1} 附近的谱峰分别为 CN_{ad}^- 和溶液相中 HCO_3^- 的红外吸收, 1560 cm^{-1} 处的正向谱峰为丝氨酸分子中 $-\text{COO}^-$ 的反对称伸缩振动, 指示丝氨酸的消耗; 而 1580 cm^{-1} 的谱峰为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 氧化生成 $-\text{COO}^-$ 的反对称伸缩振动。可以观察到:

- 1 丝氨酸的解离吸附物种 CN^- 在nm-Au/GC表面给出异常红外谱峰, 从而显著提高了检测灵敏度;
- 2 丝氨酸在Au(111)电极上具有最高的电催化活性, 表现在指示丝氨酸消耗的 1560 cm^{-1} 位置的正向谱峰强度显著增大, 以致掩盖了 1580 cm^{-1} 处的负向谱峰。相应地, $-\text{COO}^-$ 氧化产物主要以 CO_2 形式存在, 而在Au本体和nm-Au/GC电极上, $-\text{COO}^-$ 氧化产物主要以 CO_3^{2-} 和中 HCO_3^- 阴离子形式存在。

本章小结

本章运用电化学循环伏安、原位红外反射光谱和电化学石英晶体微天平研究了碱性介质中丝氨酸在 Au 电极表面的电解除离吸附和氧化, 提出了反应机理。得到以下主要结论:

丝氨酸在低电位时 (-0.8V) 即可发生解离反应产生表面物种 CN_{ad}^- 。丝氨酸的氧化发生了C-C键的断裂, 生成 CN_{ad}^- 和 CO_2 (CO_3^{2-} , HCO_3^-), 当研究电位高于 0.1V时, CN_{ad}^- 进一步氧化生成 OCN^- , 并且 CN_{ad}^- 与Au相继反应生成 AuCN 和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, 其中 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子的生成是导致电极表面Au原子溶解、电极表面质量显著降低的主要因素。

丝氨酸在Au(111)单晶电极具有较高的电催化活性, 归因于碱性介质中OH在Au(111)表面有序的吸附。循环伏安结果表明, 丝氨酸在Au(111)表面的氧化峰电流值为多晶电极的 4.3 倍, 氧化电量为 3.6 倍; 原位红外光谱结果指出, 高电位时丝氨酸的氧化导致薄层溶液pH值降低, 氧化产物主要以 CO_2 形式存在。

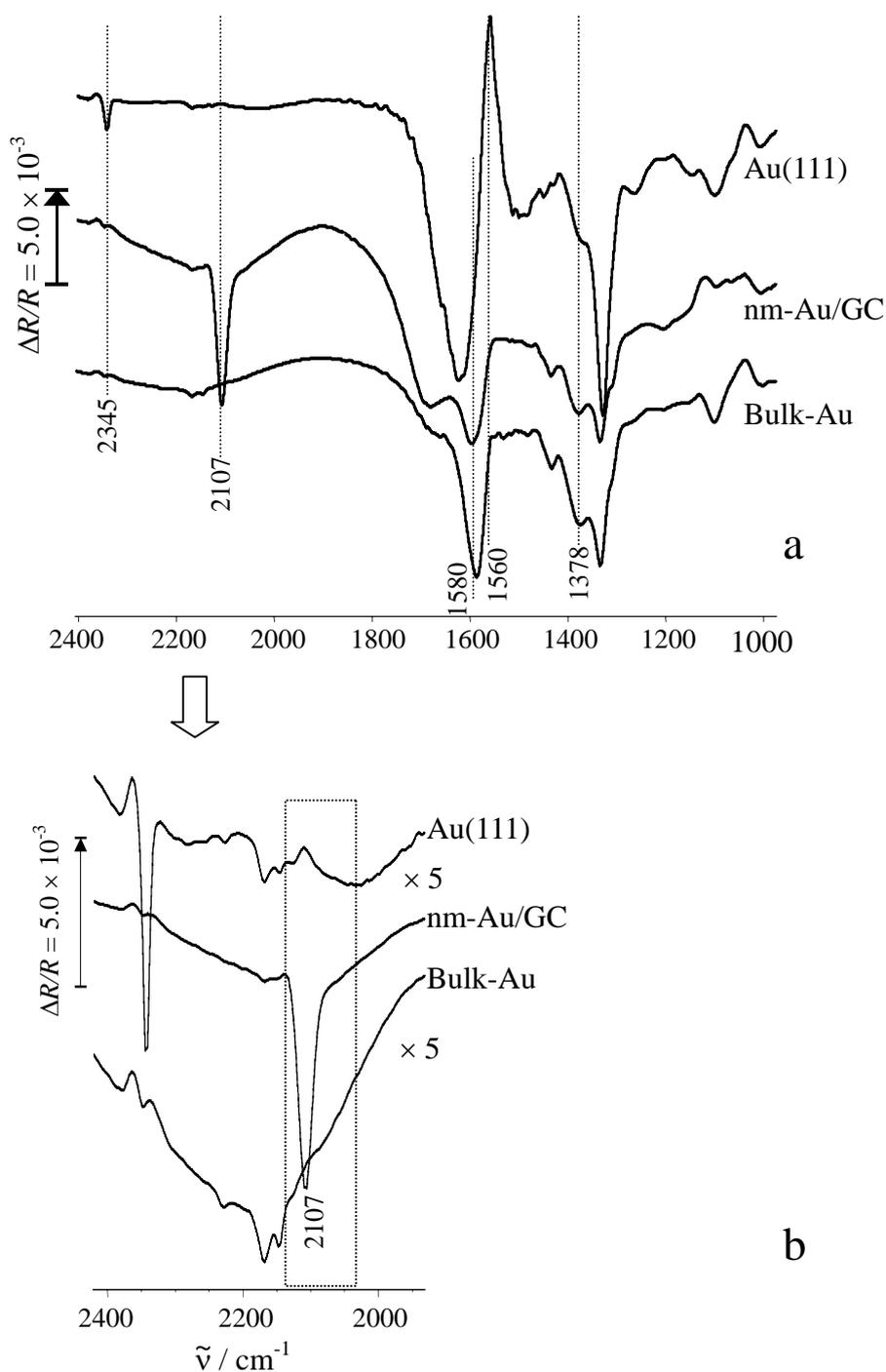


Fig. 5- *In situ* MS-FTIR spectra of Au(111), bulk-Au and nm-Au/GC electrodes in 0.05M Ser. + 0.1M NaOH. $E_R = -0.8$ V, $E_S = 0.4$ V; Resolution 8 cm^{-1} .

Fig. 5-b is the amplified part in the region 2000 ~ 2400 cm^{-1} .

- [1] S L Chen, M Schell, A comparison of multistability in the electrocatalyzed oxidations of methanol and ethanol in acid and alkaline solutions, *J Electroanal Chem*, 1999, 478: 108–117
- [2] A C Chen, J Lipkowski, Electrochemical and Spectroscopic Studies of Hydroxide Adsorption at the Au(111) Electrode. *J. Phys. Chem. B*, 1996, 103: 682-691
- [3] B B Blizanac, C A Lucas, M E Gallagher, M Arenz, P N Ross, N M Markovic, Anion adsorption, CO oxidation, and Oxygen reduction reaction on a Au (100) surface: the pH effect, *J Phys. Chem.*, 2004, 108: 625-634.
- [4] H Möller, P C Pistorius, The electrochemistry of gold–platinum alloys [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 570: 243-255.
- [5] M Beltowska-Brzezinska, T Luczak, R Holze, Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27: 999-1011.
- [6] W A Jackson, W R Lacourse, D A Dobberpuhl, et al., The voltammetric response of ethanolamine at gold electrodes in alkaline media, *Electroanal.*, 1991, 3 (7): 607-616
- [7] M Beltowska-Brzezinska, T Luczak, R Holze, Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27: 999-1011.
- [8] S Jarmelo, I reva, P R Carey, R. Fausto, Infrared and Raman spectroscopic characteriation of the hydrogen-bonding network in L-Serine crystal, *Vib. Spectra.*, 2007, 43: 395-404.
- [9] S Martusevicius, G Niaura, Z Talaikyte, V Razumas, Adsorption of L-histidine on copper surface as evidenced by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, *Vib. Spectr.*, 1996, 10: 271-280
- [10] M T Rosado, M L TS Duarte, R Fausto, Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts, *Vib. Spectr.* 1998, 16: 35-54
- [11] S. Stewart, P.M. Fredericks, Surface-enhanced Raman spectroscopy of amino acids adsorbed on an electrochemically prepared silver surface, *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, 55: 1641–1660
- [12] S M Balow, H Haq, R Raval, Bonding, organization, and dynamical growth behavior of tripeptides on a defined metal surface: Tri-L-alanine and Tri=L-leucine on Cu{110}, *Langmuir*, 2001, 7:3292-3300.

结论

本论文运用电化学循环伏安、原位红外反射光谱和电化学石英晶体微天平等技术研究了碱性介质中氰根离子 (氨基酸反应重要的中间体)、甘氨酸和丝氨酸分子在不同结构金电极表面的吸附和氧化, 主要结果如下:

1、发现电化学沉积制备的纳米薄膜金电极 (nm-Au/GC) 具有异常红外效应 (AIREs), 即吸附态 CN_{ad}^- 给出谱峰方面倒反、红外吸收增强以及半峰宽增加的光谱特征。该研究不仅首次将 AIREs 由铂族和铁系金属拓展到币族金属, 有助于深入认识 AIREs 本质, 而且利用其增强效应, 为后续分析检测氨基酸的解离吸附物种提供了便利。

2、提出了碱性介质中氨基酸分子在金电极表面的吸附和氧化机理。检测到碱性介质中甘氨酸和丝氨酸与金电极表面存在强的相互作用, 在低电位 (-0.8 V) 时即可发生 C-C 键断裂, 生成 CN^- 和 CO_3^{2-} 离子。 $-\text{CH}_x\text{NH}_2$ 解离生成表面吸附态的 CN^- , 在 -0.8 至 0.0 V 区间, CN_{ad}^- 可稳定存在于电极表面。当电位高于 0.1 V 时, CN_{ad}^- 发生氧化生成 OCN^- , 同时 Au 表面也发生氧化生成 AuCN 和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 。EQCM 研究结果表明, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子的形成是导致电极表面 Au 原子溶解、表面质量显著减少的主要因素。氨基酸中的 $-\text{COO}^-$ 以及 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的最终氧化产物为 CO_2 (根据反应程度的不同或以 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 阴离子形式存在)。

3、测得 Au(111) 单晶电极对甘氨酸和丝氨酸的氧化比多晶 Au 电极具有更高的电催化活性, 归因于 OH^- 有序的特性吸附。相同实验条件下, 丝氨酸在 Au(111) 表面的氧化峰电流值为多晶电极的 4.3 倍, 表现出对含羟基化合物特别强的电催化活性。

4、碱性介质中氨基酸以 α -羧基中的两个氧原子与金表面相互作用, 而侧链 R(H 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$) 可能会影响氨基酸与表面成键的角度, 以利于降低空间位阻, 在表面形成更稳定的吸附态。

本文系统研究了甘氨酸和丝氨酸在 Au 表面上的解离吸附和氧化过程, 并提出了反应机理。研究结果对于深入认识电催化剂的表面结构与反应性能之间的内在联系, 以及从分子水平揭示氨基酸等生化分子与生物相容性良好的金金属表面的相互作用规律具有重要的理论指导意义, 同时在电催化、药物化学及生物传感器等方面亦具有应用价值。

作者攻读硕士期间发表与交流的论文

一 在国内外期刊上正式发表的文章

- 1 甄春花, 范纯洁, 谷艳娟, 陈声培, 孙世刚, 碱性介质中甘氨酸在纳米金膜电极上的吸附和氧化, 物理化学学报 [J], 2003, 19 (1): 60-64.
- 2 **C H Zhen**, S G Sun, C J Fan, S P Chen, B W Mao, Y J Fan, *In situ* FTIRS and EQCM Studies of Glycine Adsorption and Oxidation on Au(111) Electrode in Alkaline Solutions, *Electrochem. Acta* [J], 2004, 49(8): 1249-1255.
- 3 Y J Fan, C J Fan, **C H Zhen**, S P Chen, S G Sun, Electrochemical characterization of kinked Pt(751) surface in acidic media, *Electrochimica Acta* [J], 2006, 52: 945-950.
- 4 Y J Fan, Z Y Zhou, **C H Zhen**, S G Sun, C J Fan, Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(100) electrode surface in sulfuric acid solutions, *Electrochim. Acta* [J], 2004, 49: 4659-4666.
- 5 Y J Fan, Z Y Zhou, C J Fan, **C H Zhen**, S P Chen, S G Sun, *In situ* time-resolved FTIRS study of adsorption and oxidation of ethylene glycol on Pt(100) electrode, *Chin Sci Bull* [J], 2005, 50(18): 1995-1998.
- 6 谷艳娟, 周志有, 陈声培, 甄春花, 孙世刚, 酸性和碱性介质中甘氨酸解离吸附和氧化的EQCM研究, 高等学校化学学报, 2002, 24(3): 501-505.
- 7 Y J Gu, S G Sun, S P Chen, **C H Zhen**, Z Y Zhou, Oxidation dissociative adsorption of serine on Pt single crystal electrodes in sulfuric acid solutions, *Langmuir* [J], 2003, 19: 9823-9830.
- 8 陈声培, 黄桃, 甄春花, 张麒, 贡辉, 孙世刚, 表面合金电催化剂上甲酸氧化的原位FTIR反射光谱研究, 2003, 光谱学与光谱分析[J], 23(2): 273-275.
- 9 樊友军, 周志有, 范纯洁, 甄春花, 陈声培, 孙世刚, Pt(100)电极上乙二醇吸附和氧化的原位时间分辨FTIRS研究, 科学通报[J], 2005, 50(11): 1073-1076.

二 在国际和全国学术会议上发表的论文目录

- 1 **C H Zhen**, C J Fan, G Z Wei, S Pei Chen, S G Sun, Adsorption and oxidation of threonine and serine on Au(111) electrode, 8th International Frumkin Symposium, Moscow, Oct.18-22, 2005, 16.
- 2 **C H Zhen**, C J Fan, Y J Fan, S G Sun, Adsorption and oxidation of serine on Au(111) in alkaline solutions, 55th Annual Meeting of ISE, Greece, Thessaloniki, 2004, Sept.19-24., P-209.
- 3 **C H Zhen**, C J Fan, S G Sun, Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt single crystal electrodes, Y J Fan, 55th Annual Meeting of ISE, Thessaloniki, Greece, Sept.19-24, 2004, P-690.
- 4 **C H Zhen**, C J Fan, S G Sun, Adsorption and oxidation of glycine on Au(111) electrode surface in alkaline medium, 1st Spring Meeting of ISE, Alicante, Spain, 2002, 25.
- 5 **C H Zhen**, S G Sun, Z Y Zhou, Y J Gu, Electrochemical and in situ FTIR spectroscopic studies of glycine adsorption and oxidation on Au in alkaline solutions, 53rd Annual Meeting of ISE, Dusseldorf, Germany, 2002, P35.
- 6 **甄春花**, 范纯洁, 郑庆炜, 孙世刚, 碱性介质中Au(111)电极上双甘氨酸的吸附和氧化研究, 第13次全国电化学会议, 广州, 2005年11月24-28, 50-024.
- 7 **甄春花**, 范纯洁, 周志有, 孙世刚, 纳米金电极上CN⁻吸附的原位红外反射光谱研究, 第12届全国电化学会议论文集, 上海, 2003: A041.
- 8 **甄春花**, 范纯洁, 谷艳娟, 孙世刚, 碱性溶液中丝氨酸在Au电极上吸附和氧化过程的CV和EQCM分析, 第八届全国电分析化学学术会议论文集, 《21世纪电分析化学》, 甘肃文化出版社, ISBN 7-80608-715-X, 兰州, 2002, 90.
- 9 **甄春花**, 范纯洁, 樊友军, 周志有, 孙世刚, nm-Au/GC电极上甘氨酸吸附和氧化的原位FTIR反射光谱研究, 光谱学与光谱分析, 2004, 24(11)增刊: 61.
- 10 C J Fan, **C H Zhen**, Q W Zheng, S G Sun, Kinetics of electrocatalytic reduction of CO₂ on Pt(210), Pt(320) and Pt(991) electrodes in sulfuric acid solutions, 57th Annual Meeting of ISE, 8.27-9.1, 2006, Edinburgh, S8 P-19.
- 11 Y J Fan, **C H Zhen**, C J Fan, S G Sun, Studying electrocatalytic behavior of small

- organic and biochemical molecules on single crystal electrodes, 2nd Spring Meeting of ISE, Mar.7-10, 2004, Xiamen, P43.
- 12 范纯洁, 甄春花, 孙世刚, Pt(100)/Sb和Pt(110)/Sb电极上CO₂的电催化还原,第13次全国电化学会议, 广州, 2005年11月24-28日, 10-019.
- 13 Y J Fan, C J Fan, C H Zhen, G Z Wei, S P Chen, S G Sun, The influence of anions on kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(hkl) electrodes, 56th Annual Meeting of ISE, Busan, Korea, 2005, 7-082-P.
- 14 C J Fan, Y J Fan, C H Zhen, G Z Wei, S G Sun, Surface processes and kinetics of CO₂ reduction on Pt(210), Pt(310), and Pt(510) electrodes in sulfuric acid solutions, 56th Annual Meeting of ISE, Busan, Korea, 2005, 7-083-P.
- 15 S G Sun, C J Fan, C H Zhen, Z Y Zhou, Reaction mechanism and kinetics of small organic fuels on well-defined single crystal electrodes, 8th International Frumkin Symposium, Moscow, Oct.18-22, 2005, 72.
- 16 S G Sun, L Tian, C H Zhen, J Qiu, S P Chen, Surface electrochemistry of amino acids and GO_x enzymes investigated using in situ FTIRS, EQCM and SPR, 4th French Chinese workshop "Surface electrochemistry of molecules of biological interest: biosensor applications", Oct.18-20, 2006, Ceret, France, 40.
- 17 Y J Gu, S P Chen, C H Zhen, Z Y Zhou, S G Sun, Surface processes and kinetics of dissociative adsorption of serine on Pt(111) electrode in acid solutions, 53rd Annual Meeting of ISE, Dusseldorf, Germany, 2002, 29.
- 18 樊友军, 范纯洁, 甄春花, 陈声培, 孙世刚, 阴离子特性吸附对Pt(111)电极上乙二醇解离吸附动力学的影响, 第九届全国有机电化学与工业学术会议, 2004年12月3~7日, 176.
- 19 陈声培, 黄桃, 甄春花, 张麒, 贡辉, 孙世刚, 表面合金电催化剂上甲酸氧化的原位FTIR反射光谱研究, 第12届全国分子光谱学学术会议, 昆明, 2002, B1-02, 37.
- 20 谷艳娟, 杨毅芸, 甄春花, 陈声培, 孙世刚, 甘氨酸在Pt电极上吸附和氧化的EQCM研究, 第11届全国电化学会议论文集, 南京, 2001, A012.

致 谢

本论文是在尊敬的导师孙世刚教授的悉心指导下完成的。几年来，孙老师在实验操作、论文撰写，提供学习和学术交流机会以及工作生活等方面都给予我热情的指导和帮助。孙老师渊博的学识、活跃的学术思想、严谨求实的治学态度和正直无私的高尚品德都让我受益良多，也必将在我今后的工作和生活中影响和激励着我。值此论文完成之际，学生谨向您表示最诚挚的谢意！

非常感谢本课题组的陈声培、姜艳霞和周志有老师，他们是我的良师益友。不论在生活，工作还是学习上他们都给我提出许多宝贵的建议，给予我许多贴心的帮助和鼓励。在此表示衷心的感谢！

此外，电化教研室的老师们在我读书期间也给予了很大的支持和理解。特别要感谢毛秉伟教授在红外单晶电极方面给予的帮助。

本论文能够顺利完成，离不开 SG405 这个大家庭中许多学友的支持和鼓励。提笔致谢时，许多生动、鲜活的面孔，不论他们尚在读或已毕业离校，都在我眼前闪现。谢谢你们陪伴，使我不仅有一个温馨的学习和工作环境，还有愉快的回忆和年轻的心态。这是一个团结向上的集体，愿每个人在今后的学习和科研工作中都能取得好成绩！

还有对我亲爱的家人不言的谢意。

甄春花

2007年9月于厦门大学