

学校编号： 10384

分类号_____密级_____

学 号： B9925013

U D C _____

厦门大学理学博士学位论文

岛状纳米结构薄膜的电化学制备及其特殊红外性能
——单根可寻址微电极阵列与显微镜红外反射光谱相结合的表面组合方法研究

贡 辉

指导老师： 孙世刚 教授

厦门大学 化学系

申请学位级别 博 士

专业名称 物理化学

论文提交日期 2003.4

论文答辩日期 2003.5

学位授予单位 厦门大学

答辩委员会主席 万立骏 教授

论文评阅人 万立骏、江志裕、陆天虹、林仲华、田中群

2003 年 5 月

目 录

中文摘要.....	
英文摘要.....	
采用的各种缩写与符号列表.....	
绪论.....	1
1 纳米材料学简介.....	1
2 组合化学简介.....	6
3 微电极阵列技术.....	12
4 谱学电化学技术.....	14
5 本论文的研究目的与设想.....	24
参考文献.....	26
第一章 实验.....	35
§ 1-1 试剂.....	35
§ 1-2 电化学实验.....	35
§ 1-3 仪器.....	36
第二章 分子水平表面组合电化学研究方法初探.....	38
§ 2-1 电化学原位显微镜 FTIR 反射光谱 (in situ MFTIRS).....	38
§ 2-1-1 原理.....	38
§ 2-1-2 检测方式.....	38
§ 2-2 单根可寻址微电极阵列的制备.....	39
§ 2-2-1 MEA1 的制备.....	39
§ 2-2-2 MEA2 的制备.....	39
§ 2-3 电路控制系统.....	40
§ 2-4 MEA1 上 9 根 PtME 的 CV 表征.....	40
§ 2-5 固 液界面 CO 吸附在纳米结构 PtME 的特殊红外性能初探.....	41
§ 2-6 in situ MFTIRS 的实验参数及其优化.....	43

§ 2-6-1 红外光谱分辨率 (Res) 的优化.....	43
§ 2-6-2 SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 研究中阶跃电位差 ΔE 的优化.....	44
§ 2-6-3 MSFTIRS 研究中采集不同时间的 $R(E_R)$ 对谱图质量的影响.....	45
§ 2-6-4 水和二氧化碳对红外谱图的影响.....	45
§ 2-6-5 电化学 in situ MFTIRS 空间分辨能力的初步测定.....	46
§ 2-6-6 液膜薄层对电极 溶液界面自发性结构重整造成的影响.....	48
§ 2-6-7 MEA1 上电化学耦合效应的检验.....	49
本章小结	52
参考文献.....	53
本章插图.....	54
 第三章 快速电位扫描制备的纳米结构 Pt 薄膜的特殊红外光学性能.....	68
§ 3-1 MEA1 上纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 电极的特殊红外性能研究.....	68
§ 3-1-1 PtME(T_ τ) 电极阵列的制备.....	68
§ 3-1-2 STM 研究结果.....	69
§ 3-1-3 SEM 研究结果.....	71
§ 3-1-4 CV 研究结果.....	72
§ 3-1-5 纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 电极阵列的特殊红外性能研究.....	76
§ 3-1-6 PtME(T_ τ) 的特殊红外性能与纳米结构的关系.....	83
§ 3-1-7 特定纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 的 Fano 类型光谱特征研究.....	84
§ 3-2 MEA2 上纳米结构薄膜阵列的特殊红外性能研究.....	85
§ 3-2-1 表面积与电极对电位变化响应速度的关系.....	86
§ 3-2-2 空气中的水和二氧化碳分子对红外谱图质量的影响.....	87
§ 3-3 纳米结构薄膜 PtME(S_ τ) 电极的特殊红外性能研究.....	88
§ 3-3-1 纳米结构薄膜 PtME(S_ τ) 电极的制备.....	88
§ 3-3-2 纳米结构薄膜 PtME(S_1min) 和 PtME(S_2min) 电极的特殊红外性能研究.....	89
本章小结.....	92
参考文献.....	94
本章插图.....	96

第四章 MEA1 上纳米结构薄膜 Pt(<i>n</i>)/PtME 电极的特殊红外性能研究.....	120
§ 4-1 Pt(<i>n</i>)/PtME 电极阵列的制备.....	120
§ 4-2 CV 研究结果.....	121
§ 4-3 STM 研究结果.....	122
§ 4-4 纳米结构薄膜 Pt(<i>n</i>)/PtME 电极阵列的特殊红外性能研究.....	124
§ 4-4-1 SPAFTIRS 研究结果.....	124
§ 4-4-2 MSFTIRS 研究结果.....	125
§ 4-5 Pt(<i>n</i>)/PtME 的特殊红外性能与纳米结构的关系.....	128
§ 4-6 MSFTIRS 研究中采集不同时间的 $R(E_R)$ 对谱图质量的影响.....	130
本章小结.....	132
参考文献.....	133
本章插图.....	134
 第五章 MEA1 上纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极的特殊红外性能研究.....	150
§ 5-1 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极阵列的制备.....	150
§ 5-2 CV 表征结果.....	151
§ 5-3 STM 研究结果.....	152
§ 5-4 纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 的特殊红外性能研究.....	153
§ 5-4-1 SPAFTIRS 研究结果.....	153
§ 5-4-2 MSFTIRS 研究结果.....	155
§ 5-5 Pt(10)/PtME(T_τ) 的特殊红外性能与纳米结构的关系.....	158
本章小结.....	160
本章插图.....	161
 第六章 MEA1 上纳米结构薄膜 Ru(<i>n</i>)/PtME 电极的特殊红外性能研究.....	177
§ 6-1 Ru(<i>n</i>)/PtME 电极阵列的制备.....	178
§ 6-2 CV 研究结果.....	179
§ 6-3 STM 研究结果.....	180
§ 6-4 纳米结构薄膜 Ru(<i>n</i>)/PtME 上的特殊红外性能研究.....	181
§ 6-4-1 SPAFTIRS 研究结果.....	181

§ 6-4-2 MSFTIRS 研究结果.....	182
§ 6-5 纳米结构 Ru(n)/PtME 电极上特殊红外性能初探.....	185
本章小结.....	187
参考文献.....	188
本章插图.....	190
 第七章 MEA1 上纳米结构薄膜 Pd(n)/PtME、Rh(n)/PtME 电极的特殊红外性能研究.....	202
§ 7-1 MEA1 上纳米结构薄膜 Pd(n)/PtME 电极的特殊红外性能研究.....	202
§ 7-1-1 Pd(n)/PtME 电极阵列的制备.....	202
§ 7-1-2 CV 研究结果.....	203
§ 7-1-3 STM 研究结果.....	204
§ 7-1-4 纳米结构薄膜 Pd(n)/PtME 电极的特殊红外性能研究.....	205
§ 7-1-4-1 SPAFTIRS 研究结果.....	205
§ 7-1-4-2 MSFTIRS 研究结果.....	206
§ 7-2 MEA1 上纳米结构 Rh 薄膜的特殊红外性能研究.....	207
§ 7-2-1 Rh(n)/PtME 的特殊红外光学性能研究.....	207
§ 7-2-2 Rh(10)/PtME(T ₀)的特殊红外光学性能研究.....	210
§ 7-3 纳米 Pd、Rh 薄膜的特殊红外性能与结构的关系.....	213
本章小结.....	214
参考文献.....	216
本章插图.....	217
 结论.....	237
参考文献.....	244
 作者攻读博士期间发表与交流的论文.....	245
致谢.....	247

摘 要

岛状纳米结构薄膜的电化学制备及其特殊红外性能 ——单根可寻址微电极阵列与显微镜红外反射光谱相结合的表面组合方法研究

Pt、Ru、Pd、Rh 等铂族金属以及它们的合金通常具有良好的催化性能，作为催化剂材料被广泛地应用于能源转化、绿色合成等重大领域。具有纳米结构、纳米尺度的铂族金属纳米材料往往表现出更优异的催化性能从而备受关注。纳米材料的性能与其结构密切相关。因此深入研究纳米材料的结构与性能之间的内在联系与规律，对于揭示其特殊性能的本质、进一步优化和提高纳米材料的性能等方面具有深刻的意义。本研究小组采用电化学循环伏安电沉积法在 GC 基底上制备层状纳米结构金属薄膜，以 CO 作为分子探针，观察到异常红外效应（AIREs）光谱特征，即 CO 等探针分子发生红外吸收增强、红外谱峰方向倒反（反吸收）和谱峰变宽（振动能级离散程度增加）。研究结果进一步证明，AIREs 是纳米结构铂族金属及合金薄膜材料普遍具有的特殊红外光学性能。深入认识 AIREs 与纳米结构的关系，对于探索 AIREs 的机理、发展纳米科技的基础理论等方面无疑将具有重要的意义。

本论文采用快速电位扫描法（FPCTW 或 SWORC）、循环伏安（CV）电沉积、FPCTW 和 CV 电沉积联用等方法，在单根可寻址微铂电极（PtME）阵列（individually addressable microelectrode array, MEA1）上制备了 PtME(T_τ)（FPCTW 处理 τ 时间）、PtME(S_τ)（SWORC 处理 τ 时间）、Pt(n)/PtME（PtME 上电沉积 n 周 Pt）、Pt(10)/PtME(T_τ)（PtME(T_τ) 上电沉积 10 周 Pt）、Ru(n)/PtME（PtME 上电沉积 n 周 Ru）、Pd(n)/PtME（PtME 上电沉积 n 周 Pd）、Rh(n)/PtME（PtME 上电沉积 n 周 Rh）、Rh(10)/PtME(T_τ)（PtME(T_τ) 上电沉积 10 周 Rh）等一系列纳米结构薄膜的微电极阵列。同时运用组合论的思想，发展了单根可寻址微电极阵列与原位显微镜傅立叶变换红外反射光谱（in situ MFTIRS）相结合的表面组合检测方法。以 CO 分子为探针，系统地研究了纳米结构薄膜材料的特殊红外性能。使用 CV、STM（扫描隧道显微镜）、SEM（扫描电镜）等方法对各种纳米结构薄膜材料的结构作了系统的考察，由此获得金属薄膜的红外性能与其纳米结构之间的内在联系。结果进一步表明 AIREs 与基底、制备方法无关。本论文首次观察到特定纳米结构薄膜（厚度大于 13 nm，岛状结构）材料的 Fano 类型光谱特征（Fano-like spectral feature）。这一发现为深入认识低维纳米材料特殊红外光学性能的本质提供了新的实验依据。本文还首次观察到随着纳米结构的变化，探针分子的光谱特征从正常的红外吸收到 Fano 类型光谱，最后到 AIREs 光谱的转化过程。还发现吸附在纳米结构薄膜上的 CO 在 SPAFTIR（或 SNIFTIR）和 MSFTIR 光谱中的谱峰形状具有规律性的对应关系。

本论文对发展表面组合电化学的方法进行了有益的探索。结果表明，表面组合电化学方法具有显著缩短研究周期和提高研究效率等优点，因此有望成为一种新方法被应用在电化学的研究之中。本论文的研究结果对于揭示低维纳米材料的结构与性能的关系，认识低维纳米结构材料的本质，发展红外反射光谱学、纳米科技等相关的基础理论，以及筛选性能优良电催化剂等方面具有重要价值。

本论文工作的主要内容及研究结果如下：

1. 分子水平表面组合电化学研究方法初探

以电化学 in situ MFTIRS 为分析检测手段，自行设计和制备 MEA1，在分子水平上开展表面组合电化学研究。

定量地研究了 in situ MFTIRS 方法的光谱分辨率 (Res) 与信噪比 (S/N) 的关系。发现在单光束光谱采集次数不变的情况下， S/N 随 Res 的变化顺序为： $1\text{ cm}^{-1} < 2\text{ cm}^{-1} < 4\text{ cm}^{-1} < 8\text{ cm}^{-1} < 16\text{ cm}^{-1}$ 。在 SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 实验中，探讨了阶跃电位差 (ΔE) 对 CO_{ad} 红外谱峰强度的影响。观察到 CO_{ad} 红外双极谱峰的峰峰值 ($I_{\text{p-p}}$) 和正向峰和负向峰积分强度之和 (A_{CO}) 都随着 ΔE 的增加逐渐增大。纳米结构薄膜 PtME(T_80min) 电极上 CO_{ad} 的红外吸收能够被显著增强。使用 PtME(T_80min) 电极得到的红外检测灵敏度相对于使用本体 PtME 提高了 2~3 倍。使用 SPAFTIRS 方法研究了 CO_{ad} 的谱峰强度随红外显微镜方形光阑尺寸的变化关系。测得电化学 in situ MFTIRS 的最大空间分辨率为 $40 \times 40\mu\text{m}^2$ ，以及所使用的红外显微镜能够检测到的最大面积为 $330 \times 330\mu\text{m}^2$ 。发挥 MEA1 上所有电极的电位能够被灵活控制的操作优势，从实验的角度验证了 PtME 直径为 0.2mm、相邻 PtME 间距为 1mm 的 MEA1 上不存在电化学耦合现象。结果指出 MEA1 上的 ME_{ij} 可以被看作电化学行为上相对独立，可以进行平行实验研究的 9 根 PtME。采用 MEA1 开展纳米结构与红外性能关系的研究，对于提高实验数据间可比性等发挥了重要作用。

2. 岛状纳米结构薄膜的电化学制备及其特殊红外性能研究

本文以 MEA1 为基底，分别使用 FPCTW、SWORC、CV 电沉积法、FPCTW 和 CV 电沉积联用等四种电化学方法，制备了四类金属 (Pt、Ru、Pd、Rh) 不同纳米结构的薄膜。使用 CV、STM、SEM 等方法对各种纳米结构薄膜作了系统的研究。依据组合论的思想，以 CO 为探针分子，结合单根可寻址的微电极阵列和 in situ MFTIRS，快速系统地研究了各种纳米结构金属薄膜的特殊红外性能。

CV 研究中发现，纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 和 Pt(10)/PtME(T_ τ) 电极的电化学表面相对粗糙度 (R_r) 随着 τ 的增加趋近一稳定值，分别为 2.26 和 12.5。然而经过 CV 电沉积法制备的纳米结构薄膜 Metal(n)/PtME 上的 R_r 表现出随 n 逐渐升高的趋势。其中纳米结构 Pt、Ru、Rh 等金属薄膜的 R_r 随 n

增加均表现出线性增长的趋势。在所研究的 n 范围内, Pt、Ru、Pd 和 Rh 纳米结构薄膜最大的 R_r 值分别达到 94.4, 17.7, 13.2 和 72.4。

STM 研究发现所制备的样品均为岛状纳米结构薄膜。纳米金属岛的平均尺度 ($\bar{d}$) 在几十到上百纳米之间。随着 n 的增加, 纳米岛的 $\bar{d}$ 和平均高度 ($\bar{h}$) 一般都逐渐增大, 除此之外, 薄膜的平均厚度 ($\bar{l}$) 和表面粗糙度平均 (R_a) 也在相应增加。进一步观察到薄膜中的金属岛实际上是由更小的微晶构成。不论是使用 FPCTW 方法制备的 PtME(T γ) 薄膜, 还是通过 CV 法电沉积制备的 Pt(10)/PtME(T γ) 薄膜, STM 研究都发现薄膜中的纳米岛具有更小的微观结构, 如 Pt 金属薄膜中纳米微晶的尺度均小于 5nm。

红外研究中发现, 在特定纳米结构金属薄膜上才能得到 Fano 类型光谱特征。当 CO 吸附在特定结构的纳米薄膜时, CO_{ad} 的红外吸收给出双极谱峰。这种形状的红外谱峰既不同于本体金属上正常的红外吸收 (负向单极峰), 也不同于我们组一直关注的 AIREs 中的反吸收 (正向单极峰)。此外还可以观察到, 具有 Fano 类型光谱特征薄膜的纳米结构位于本体金属表面结构与具有 AIREs 薄膜的纳米结构之间, 说明这是一种过渡状态。产生 Fano 类型光谱特征的普遍性表现在三个方面: () 与纳米结构薄膜的制备方法无关, 例如, 使用 FPCTW、SWORC、CV 电沉积法制备的纳米结构 Pt 金属薄膜上均可得到 Fano 类型光谱特征; () 与制备纳米薄膜的金属材料无关, 如在 Pt、Ru、Pd、Rh 等金属薄膜上都观察到了 Fano 类型光谱特征; () 与选用的基底无关, 例如, 不管是以本体 PtME 还是以纳米级粗糙度的 PtME(T γ) 薄膜为基底, 通过 CV 电沉积都可以制备出具有 Fano 类型光谱特征的 Rh 薄膜。

发现 CO_{ad} 红外谱峰的形状与薄膜中金属岛的 $\bar{d}$ 之间有着紧密的联系。纳米薄膜的特殊红外性能随着 $\bar{d}$ 的增加, 逐渐从 Fano 类型光谱特征向 AIREs 光谱特征转化。从 PtME(T γ) 和 Ru(n)/PtME 两类研究体系上可以非常清楚地观察到这一转变过程。实验指出 Pt 膜和 Ru 膜上发生转变时 $\bar{d}$ 的临界值分别为 296nm ($\bar{h} = 178 \text{ nm}$) 和 173 nm ($\bar{h} = 42 \text{ nm}$), Pd 膜和 Rh 膜上发生转变时临界 $\bar{d}$ 值较高, 分别大于 214 nm ($\bar{h} > 111 \text{ nm}$) 和位于 265 nm~832 nm 之间 ($\bar{h}$ 在 131 nm~550 nm 之间)。临界 $\bar{d}$ 值的不同体现出不同金属纳米材料在红外性能上的差异。

在 SPAFTIR (或 SNIFTIR) 和 MSFTIR 光谱中, 纳米结构薄膜上 CO_{ad} 的谱峰形状具有较规律的对应关系。本文的研究结果表明, 如果在 SPAFTIRS (或 SNIFTIRS) 研究中得到的 CO_{ad} 谱峰分别为左 (低波数区) 低右 (高波数区) 高的双极峰、单极或左高右低强度不对称双极峰、强度对称的左高右低双极峰, 那么, 在 MSFTIRS 研究中, CO_{ad} 将分别表现出负向单极 (正常吸收) 左高右低双极 (Fano 类型光谱特征) 正向单极 (AIREs) 的谱峰形状。

本文的工作充分显示出, 表面组合电化学方法具有缩短实验周期, 提高研究效率和提高实验数

据可比性等诸多优点。因此，本文所发展的电化学 in situ MFTIRS 技术结合单根可寻址阵列微电极的表面组合研究方法，必将在分子水平上认识纳米结构金属薄膜的特殊红外性能与结构关系、揭示低维纳米材料的客观规律、深入研究红外反射光谱学基础理论以及电催化剂筛选等方面发挥重要作用。

应该指出，纳米结构薄膜材料的特殊红外性能研究是一个十分重要的领域。本文的研究首次观察到在特定纳米结构的薄膜出现的 Fano 类型光谱特征。并发现随着纳米结构变化，探针分子的红外吸收从正常的红外吸收光谱到 Fano 类型光谱，再到 AIREs 光谱的转化过程。还进一步从实验的角度分析了性能与纳米结构之间的关系。但是本文的工作还远未能揭示出纳米结构与特殊红外性能的规律性及其本质。特别是对一些临界纳米结构参数的探索（如纳米岛的 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ ，薄膜的 $\bar{l}$ 、 R_a 等）还需进行更加细致的研究。这对于创建合理的理论模型，进而从理论高度上深层次地认识特殊红外性能的本质具有十分重要的意义。因此，更进一步和更加深入的研究工作仍有待学术界同仁的继续努力。

论文共分为九个章节，主要内容如下：

绪论，在参考大量文献的基础上，较系统地评述了纳米材料、组合化学、微电极技术、电化学红外反射光谱学的背景和研究进展，并在此基础上阐述了本论文的研究目的和设想。

第一章，实验部分，介绍了本论文工作使用的实验药品和仪器设备，主要包括单根可寻址微 Pt 电极阵列的制备、电化学 in situ MFTIRS 的原理和结构等。

第二章，建立分子水平表面组合电化学方法的探索以及相关实验参数的优化。

第三章，纳米结构薄膜 PtME(T_ τ)、PtME(S_ τ)的结构及特殊红外性能研究。

第四章，纳米结构薄膜 Pt(n)/PtME 的结构及特殊红外性能研究。

第五章，纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_ τ)的结构及特殊红外性能研究。

第六章，纳米结构薄膜 Ru(n)/PtME 的结构及特殊红外性能研究。

第七章，纳米结构薄膜 Pd(n)/PtME、Rh(n)/PtME、Rh(10)/PtME(T_ τ)的结构及特殊红外性能研究。

结论，总结了论文的研究工作，从实验的角度对纳米金属薄膜的特殊红外性能与结构之间的关系进行初步探讨。

ABSTRACT

Electrochemical Preparation and Particular IR Properties of Nanostructured Island Films——Surface Combinatorial Studies by Combining Individually Addressable Microelectrode Array with in situ Microscope FTIR Spectroscopy

Platinum group metals and their alloys have been extensively employed in energy conversion and green synthesis as electrocatalysts owing to their high catalytic activity. Pt group metals at nanometer scale have attracted much attention worldwide because of their higher catalytic activity and better properties. It is well known that the properties of nanomaterials depend strongly on their nanostructures. Therefore, to understand the relationship between nanostructures and properties is of importance in exploring the origin of particular properties observed from nanometer-scale materials, and thereby in further improving or optimizing their properties. Our group has prepared nanometer-scale metal films in layer structures on glassy carbon (GC) substrate by cyclic voltammetric deposition. By using CO as probe molecule, we have revealed for the first time, Abnormal IR Effects (AIREs) on these layer nanostructured films. The AIREs consists of several abnormal IR features including the enhancement of IR absorption, the inversion of IR band direction (anti-absorption), and the increase of FWHM (increase of the number of different adsorption sites). The AIREs was conclusively demonstrated as a particular IR property exhibited commonly by nanostructured thin films of Pt group metals and their alloys. Further understanding of the relationship between AIREs and nanostructures is of significance in exploring the origin of AIREs, and in developing the principle and fundamental of IR reflectance spectroscopy, nanotechnology and nanoscience.

In the present study, nanostructured island films were prepared by using different electrochemical methods on an individually addressable Pt microelectrode array (denoted as MEA1). These nanostructured films involved Pt microelectrode subjected to Fast Potential Cycles with Triangular Wave (FPCTW) for different times (τ), Square Wave Oxidation and Reduction Cycles (SWORC) for different τ , Cyclic Voltammetric (CV) deposition of platinum with different number of cycles (n), the sequential treatment of FPCTW for different τ and CV deposition of platinum with $n=10$, CV deposition of Ruthenium with different n , CV deposition of Palladium with different n , CV deposition of Rhodium with different n . (abbreviated as PtME(T_ τ), PtME(S_ τ), Pt(n)/PtME, Pt(10)/PtME(T_ τ), Ru(n)/PtME, Pd(n)/PtME,

Rh(*n*)/PtME, Rh(10)/PtME(T_τ), respectively) A new surface combinatorial method has been developed by means of combining the MEA1 with an in situ microscope FTIR spectroscopy (in situ MFTIRS). Taken CO as probe molecule, we have systematically investigated the particular IR properties of nanostructured island films prepared in this work. The structure and electrochemical properties of these films were studied also by using CV, STM (Scanning Tunneling Microscope) and SEM (Scanning Electron Microscope) were also used to study systematically these films. The relationship between IR properties and nanostructures is discussed. It was demonstrated that the AIREs is closely related to structures of island films, but not to the substrate and the preparation methods. A particular IR feature (primarily denoted as Fano-like spectral feature) has been observed for the first time, when CO is adsorbed on island films of particular structure. It has also revealed a regular relationship between line shapes of CO_{ad} bands in SPAFTIRS (or SNIFTIRS) and that in MSFTIRS. The results in this study have shown that the surface combinatorial method possesses advantages in remarkably economizing investigation time and in improving study efficiency. The results obtained in this thesis are of significance in exploring the intrinsic properties of low-dimensional nanostructured materials, and in developing fundamental of in situ FTIR reflection spectroscopy, and nanotechnology and nanoscience as well.

The main results and conclusions are summarized as follows:

1. The Development of Surface Combinatorial Method.

The individually addressable PtME array, i.e. MEA1, was designed and fabricated. The surface combinatorial studies were carried out through combining the MEA1 with electrochemical in situ MSFTIRS.

The relationship between spectral resolution (Res) and signal-to-noise ratio (S/N) was studied quantitatively. It is found that, when the number of single-beam spectra collected is constant, the value of S/N is increased with the variation of Res in the order: 1 cm⁻¹<2 cm⁻¹<4 cm⁻¹<8 cm⁻¹<16 cm⁻¹. The dependence of the intensity of CO_{ad} band on potential interval (Δ*E*) is discussed in SPAFTIRS and SNIFTIRS. Both the peak-to-peak intensity (*I*_{p-p}) and the integrated intensity (*A*_{CO}) of CO_{ad} band increase as Δ*E* becomes larger. The IR absorption of CO_{ad} on nanostructured film of PtME(T_80min) has been enhanced for 6.6 times. The IR detection sensibility is 2~3 times larger by taking PtME(T_80min) as sample than that of using a native PtME. The effect of rectangular aperture size was studied by SPAFTIRS. The maximum spatial resolution of in situ MFTIRS is 40 × 40 μm², and the largest IR illuminated area of

sample is $330 \times 330 \mu\text{m}^2$. It has been confirmed in an experimental point of view that there is no electrochemically coupling phenomenon between PtME on the MEA1. So all the PtME on MEA1 could be regarded as 9 individual microelectrodes.

2. The Electrochemical Preparation and Particular IR Properties of Nanostructured Island Films

Combinatorial studies were carried out on nanometer-scale films of four Pt group metals (Pt, Ru, Pd, Rh) prepared in this work.

CV studies show that the relative surface roughness (R_r) of PtME(T_τ) and Pt(10)/PtME(T_τ) keeps a stable maximum value that is independent of τ . For example, the maximum values of R_r on nanostructured PtME(T_τ) and Pt(10)/PtME(T_τ) are 2.26 and 12.5, respectively. However, R_r of Metal(n)/PtME gradually increases as n is increasing. Moreover, R_r of nanostructured Pt, Ru, Rh films all exhibit linear augmentation with the increase of n . Under the experimental conditions used in this work, the maximum values of R_r obtained on Pt, Ru, Pd, Rh films are 94.4, 17.7, 13.2 and 72.4, respectively.

STM studies illustrated that all film samples prepared in this study are of island nanostructure. The average size ($\bar{d}$) of islands in the film ranges from tens to hundreds nanometers. With the increase of τ and n , both the average height ($\bar{h}$) of islands and $\bar{d}$ are generally augmented. Apart from this, the average thickness ($\bar{l}$) and the surface roughness average (R_a) of films are also increased accordingly. Further observation shows that the islands are composed of small metal crystallites. STM studies demonstrated that the islands in films exhibit fine micro-structures no matter what preparation methods (e.g. nanostructured PtME(T_τ) and Pt(10)/PtME(T_τ) films) were used. The size of small crystallites in Pt films was measured less than 5 nm.

IR studies show that Fano-like spectral feature could be observed only on particular nanostructured metal films. When CO was adsorbed on these films, the IR absorption of CO_{ad} surprisingly gave rise to a bipolar band. Such line shape is different not only from normal absorption (negative monopolar) that is observed on native metal, but also from anti-absorption (positive monopolar) of AIREs that has attracted our group's attention for a long time. Additionally, it is observed that the particular nanostructures are between the surface structure of native metal and those producing the AIREs. This result indicates that it is in fact a transition nanostructure. The universality of Fano-like spectral feature mainly consists of three aspects, () it is independent of preparation method of nanostructured films, e.g., it could be observed on Pt films whatever this film is prepared by FPCTW, SWORC or by CV electrodeposition; () it is independent of

metal materials, e.g., it could be observed on films of all metals studied such as Pt, Ru, Pd, Ru; () it is independent of substrates, e.g., Rh films exhibiting Fano-like spectral feature could be prepared by CV electrodeposition on either native PtME or nanostructured Pt films.

It seems that the IR shape of CO_{ad} band is correlated to the metal island size $\bar{d}$. With the increase of $\bar{d}$, particular IR features of nanostructured films gradually transformed from Fano-like spectral feature to AIREs feature. Such transformation could be clearly seen on the PtME(T- τ) and Ru(n)/PtME in this thesis. It shows that the critical values for such transformation of $\bar{d}$ on Pt and Ru films are 296nm ($\bar{h} = 178$ nm) and 173 nm ($\bar{h} = 42$ nm), respectively. However, the values on Pd and Rh films are considerably higher. The former is supposed to be larger than 214 nm ($\bar{h} > 111$ nm) and the latter ranges between 265 nm~832 nm ($\bar{h}$, 131 nm~550 nm). The difference in $\bar{d}$ indicates the discrepancy of IR features among these metal nanomaterials.

The line shapes of CO_{ad} band exhibit regular correspondence relation in SPAFTIRS (or SNIFTIRS) and MSFTIRS. It could be summarized in three situations. (1) if a bipolar band with negative peak at low wavenumber and positive peak at high wavenumber is seen in the SPAFTIRS (or SNIFTIRS), a negative-going monopolar (normal absorption) will appear in MSFTIRS; (2) if a bipolar band with inversed direction against above statement is seen in SPAFTIRS (or SNIFTIRS), a positive-going monopolar (AIREs) will appear in MSFTIRS; (3) if a negative-going monopolar or a bipolar having similar shape as the 1st case while asymmetric in intensity is observed in SPAFTIRS (or SNIFTIRS), a bipolar band with negative peak at high wavenumber and positive peak at low wavenumber (Fano-like spectral feature) will be recorded in MSFTIRS.

All the results presented in this thesis indicate the advantages of developing surface combinatorial method that economizing the study time together with improving study efficiency. Thus, the combinatorial method at molecular level that is realized by combining electrochemical in situ MFTIRS with individually addressable microelectrode array will be of significance in many studies, such as understanding the relationship of surface nanostructures and their particular IR features, exploring the intrinsic properties of low-dimensional nanomaterials, as well as developing the fundamental of IR reflection spectroscopy and nanotechnology and nanoscience, screening catalysts with high activity, and so on.

It should be noted that the study of particular IR features of nanostructured films is an important field. Fano-like spectral feature was observed on films with particular nanostructure in this thesis. Furthermore, the relationship of particular IR features and nanostructures has been revealed from an experimental point

of view. However, it is still long way to go for exploring the above intrinsic relationship. Particularly, more careful investigations should be done for determining the critical parameters of nanostructure (such as $\bar{d}$, $\bar{h}$ for description of nanometer-scale island and $\bar{l}$, R_a for that of nanostructured film). The present study is of significance in establishing an appropriate fundamental model, thereafter understanding the origin of particular IR features from the fundamental level. Further investigations are expected with persistent endeavors contributed from researchers of all relevant fields.

This thesis is divided into 9 parts that depicted as follows,

Preface Presents a review of literature concerning studies of nanomaterials, combinatorial chemistry, microelectrode technique, the background and research trend of IR reflection spectroscopy. Motivation and objectives of study are also stated in this part.

Chapter 1 Introduces the methodology employed in this study, including the individually addressable microelectrode array, in situ FTIR reflection spectroscopy and STM.

Chapter 2 Develops the surface combinatorial methods and optimizes experimental parameters concerned.

Chapter 3 Studies the structures of nanostructured PtME(T_ τ) and PtME(S_ τ) and their particular IR features.

Chapter 4 Studies the structures of nanostructured Pt(n)/PtME and their particular IR features.

Chapter 5 Studies the structures of nanostructured Pt(10)/PtME(T_ τ) and their particular IR features.

Chapter 6 Studies the structures of nanostructured Ru(n)/PtME and their particular IR features.

Chapter 7 Studies the structures of nanostructured Pd(n)/PtME, Rh(n)/PtME, Rh(10)/PtME(T_ τ) and their particular IR features.

Conclusion Summarizes the whole study. The relationship of particular IR features and nanostructures is therefore discussed from an experimental point of view.

Keywords: individually addressable microelectrode array, in situ MFTIRS, surface combinatorial method, nanostructured films, AIREs, Fano-like spectral feature.

采用的各种缩写与符号列表

1. 缩写

SCE	Saturated Calomel Electrode 饱和甘汞电极
Pd H	Palladium Hydrogen Electrode 钯氢电极（论文中的电位均以此电极作参考）
CV	Cyclic Voltammetry 循环伏安法
STM	Scanning Tunneling Microscope 扫描隧道显微镜
MFTIRS	Microscope Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy 显微镜傅立叶变换红外反射光谱
MSFTIRS	Multiple Step FTIRS 多步电位阶跃傅立叶变换红外反射光谱
SPAFTIRS	Single potential alteration FTIRS 单次电位阶跃傅立叶变换红外反射光谱
SNIFTIRS	Subtractively normalized interfacial FTIRS 差减归一化界面傅立叶变换红外反射光谱
PGPS	Positive-going potential sweep 正向电位扫描
NGPS	Negative-going potential sweep 负向电位扫描
FWHM	Full Width at Half Maximum 红外吸收峰的半峰宽
FPCTW	Fast Potential Cycling with Triangular Wave 快速三角波电位循环扫描表面处理 方法
SWORC	Square Wave Oxidation Reduction Cycles 方波氧化还原循环法
AIRE	Abnormal Infrared Effects 异常红外效应

2. 符号

MEA1	Microelectrodes Array No.1 结构为 3×3 的 Pt 微电极阵列
MEA2	Microelectrodes Array No.2 五根由不同金属材料组成的微电极阵列(电极规格详见第二章)
PtME	Platinum microelectrode 铂微电极
ME _{ij}	MEA1 上不同位置的铂微电极 ($i,j=1,2,3$)
PC-MEA1	Potential control of all PtMEs on the MEA1 对阵列中所有微电极进行电位控制的操作
PC-ME _{ij}	Potential control of a PtME on the MEA1 选择阵列中的某一微电极并对其进行电位控制的操作
IRD-ME _{ij}	IR detection of single PtME on the MEA1 红外对阵列中某一微电极进行检测
τ	快速电位循环扫描方法的处理时间
n	CV 电沉积方法的电位循环扫描周数
PtME(T_ τ)	使用 FPCTW 制备的纳米薄膜 Pt 微电极
PtME(S_ τ)	使用 SWORC 制备的纳米薄膜 Pt 微电极
Pt(n)/PtME	循环伏安电沉积法制备的纳米薄膜 Pt 微电极
Pt(10)/PtME(T_ τ)	在 FPCTW 处理的 PtME 上通过循环伏安电沉积法制备的 Pt 纳米薄膜
Ru(n)/PtME	循环伏安电沉积法制备的 Ru 纳米薄膜
Pd(n)/PtME	循环伏安电沉积法制备的 Pd 纳米薄膜
Rh(n)/PtME	循环伏安电沉积法制备的 Rh 纳米薄膜
Rh(10)/PtME(T_ τ)	在 FPCTW 处理的 PtME 上通过循环伏安电沉积法制备的 Rh 纳米薄膜
Rh(n)/Pt	循环伏安电沉积法在常规 Pt 电极上制备的 Rh 纳米薄膜
Rh(n)/Au	循环伏安电沉积法在常规 Au 电极上制备的 Rh 纳米薄膜

Res	Spectral Resolution 红外光谱分辨率
E_S	研究电位
E_R	参考电位
$R(E_S)$	在研究电位 E_S 下采集的红外单光束光谱
$R(E_R)$	在参考电位 E_R 下采集的红外单光束光谱
$\bar{d}$	纳米结构薄膜中金属岛的平均尺度
$\bar{h}$	纳米结构薄膜中金属岛的平均高度
$\bar{l}$	纳米结构薄膜的平均厚度
R_a	纳米结构薄膜表面的相对粗糙度平均
R_r	以电化学测量的纳米结构薄膜表面的相对粗糙度
a	红外显微镜正方形红外光阑的边长
CO_{ad}	吸附态 CO
CO_L	线型吸附态 CO
CO_B	桥式吸附态 CO
Q_H	CV 图上氢区的积分电量
$Q_{oxi.}^{CO}$	CV 图上 CO 氧化峰的积分电量
E_{onset}	一氧化碳的起始氧化电位
E_p	一氧化碳的氧化峰电位
ν_{CO}	CO_{ad} 红外谱峰的峰位
A_{CO}	CO_{ad} 红外谱峰的积分强度
Δ_{IR}	纳米结构薄膜上 CO_{ad} 的红外吸收增强因子
I_{p-p}	Peak-to-Peak intensity 红外谱峰的峰峰值

绪 论

电化学研究的是化学能和电能、电能与物质相互转化以及有关过程的定律和规则。电化学的历史如果从 1791 年伽伐尼 (Galvani) 发现“动物电”现象算起,已经经历了 210 年,目前已发展成为物理化学的一个重要分支。在物理化学的众多分支中,电化学是以大工业为基础的学科之一¹。它的应用可以分为以下几个方面: 电解工业,其中的氯碱工业是仅次于合成氨和硫酸的无机物基础工业; 机械工业使用电镀、电抛光、电泳涂漆等来完成部件的加工和表面精整; 环境保护可用电渗析的方法除去氟离子、铬离子等污染物; 化学电源; 金属的防腐,大部分金属腐蚀是电化学腐蚀问题; 许多生命现象如肌肉运动、神经的信息传递都涉及到电化学机理; 应用电化学原理发展起来的各种电化学分析法已成为实验室和工业监测中不可缺少的手段; 有机合成工业,如有机合成中间体乙醛酸高收率、高选择性的电化学合成工业; 环境监测,电化学传感器用在检测微量物质方面的应用; 合成材料,各种新型纳米功能材料的制备。

二十世纪六十年代以来,电化学研究体系不断扩大,从局限于金属和碳电极的狭窄范围,扩大到许多新材料如氧化物、有机高聚物、半导体以及仿生膜等。由此衍生出的如半导体光电化学、电催化、表面电化学、生物电化学、导电高聚物等一系列边缘学科。特别是纳米材料学、组合化学的兴起,以及微电极阵列技术的不断完善、电化学原位谱学研究的继续发展,更使电化学这门历史悠久的科学呈现出一片欣欣向荣的景象。

1 纳米材料学简介

1-1 概念

“体积小的物体不仅看上去美丽而且还有着巨大的应用价值”²。这句话暗示着纳米材料学的出现为化学研究既带来了挑战,同时也带来了蓬勃发展的契机。纳米材料是纳米科技的一个重要研究内容,特别是在最近的 10 年,纳米材料的研究受到了越来越广泛的关注³⁻¹²。

纳米材料 (Nanostructured Material) 是 80 年代中期才发展起来的一种新型超微固体材料。通常认为,纳米材料是由尺寸处于 1~100nm 数量级之间的超微粒子 (ultra-fine particle, 简称 UFP) 组成。纳米材料按维数可分为: 零维纳米颗粒和原子团簇,它们在空间的三维尺度均在纳米尺度内 (即均小于 100nm); 一维纳米线,纳米棒和纳米管,它们在空间上有二维处于纳米尺度; 二维纳米薄膜,纳米涂层和超晶格等,它们在空间上有一维处于纳米尺度。因为这些不同维数的纳米材料通常都具

有量子特征，所以对于零维，一维和二维纳米材料通常又分别被称为量子点，量子线和量子阱¹³。

由于纳米粒子的超细化，其晶体结构的电子结构发生本质变化，产生了传统材料所不具有的表面效应^{14,15}、小尺寸效应¹⁴、量子尺寸效应¹⁶和宏观量子隧道效应，从而使由纳米超微粒所组成的纳米材料与传统材料相比具有一系列特殊的电^{17,18}、磁^{19,20}、光²¹⁻²³、力²⁴、热和化学^{25,26}方面等宏观特性。例如：所有的金属被分割成纳米微粒后，将失去绚丽的光彩而成为对自然光几乎全吸收的黑体，利用此特性可进行高效光热转换，可作为微波、红外隐形材料、优良的催化剂等。

纳米材料是材料科学的一个崭新领域，是新材料中的一个独立分支。纳米材料区别于其它材料通常以尺寸作为标志。考虑到纳米材料是利用各种常规和高科技手段获得，具有科技含量高的特点，若要判断某种材料是否属于纳米材料仅从一个尺寸界线来衡量远不够充分，因为有些材料尺寸虽然小于 100 nm，但其性能与本体材料相比无明显改变；而有些材料虽然尺寸大于 100 nm，却显示出新特性。如能在空气中激烈氧化燃烧的羰基铁粉粒度 500 ~ 800 nm 就属于纳米材料。因此判断一种材料是否为纳米材料应基于以下两点²⁷：

- (1) 材料的某一几何尺寸（粒径、薄膜厚度、孔径等）在纳米级别（1 ~ 几百纳米）；
- (2) 当材料的某一尺寸为纳米级别时，材料的特性发生突变（优于本体材料性能或出现新特性）。

1-2 纳米粒子的制备及表征方法

纳米粒子的制备技术在当前纳米材料科学研究中占有极为重要的地位，是纳米科技的基础，因为制备技术和工艺及过程的控制对纳米粒子及其材料的微观结构和宏观物理化学性能方面具有重要的影响。目前已经发展出许多制备纳米粒子的方法。按物料形态可分为固相法、液相法和气相法。按反应性质又可分为物理法、化学法、综合法。表 1 中列出了按反应性质划分的纳米粒子常见制备方法。

近年来，电化学合成纳米材料的方法有了进一步发展，如 Braun 等人²⁸利用 DNA 模板法电化学合成了银纳米线，Yu 等人²⁹用电化学法合成了金纳米棒，Zhu 等人³⁰利用超声电化学合成了半导体 PbSe 纳米粒子，Wang 等人³¹采用交流电沉积的新方法制备了多种金属氧化物（金属 Fe、Zn、Mg 和 Al）纳米粒子，Amigo 等人³²使用电化学方法合成了 Fe-Sr 氧化物等。由于电化学法具有方法简单、快速、无污染等优点，目前已成为合成纳米材料的一种有力手段。

不论采用何种方法，根据晶体生长规律，都需在制备过程中注意增加成核，然后抑止晶核生长的发生，这样就可以控制每一晶核产生后不再生长或略微生长，成为所需要的纳米粒子。

表 1 纳米粒子的制备方法

种类	名称	方法	应用范围	特点
物理法	蒸发-冷凝	在真空或惰性气氛中,利用电阻、等离子体、电子束、激光来加热原料,使金属、合金或化合物气化、升华,再冷凝。	几乎所有金属及合金	表面清洁、粒度小,设备要求高、产量低,适合实验室制备
	溅射	利用离子、等离子体或激光溅射固体靶。	金属	同上
	高能球磨	超声振动机械研磨。	金属合金及复合材料	成本低、产量大、粒度大但不均匀,易混入杂质
	固体相变	将熔体激冷得到亚稳态合金相,再进行相变热处理、破碎研磨。	金属及合金	工艺简单、效率高、成本低,缺点同上
	气动雾化	用惰性气体将熔融金属吹散。	同上	同上
	压淬	金属或合金在高压(5-8GPa)下加热、保温,骤冷至液氮温度,而后卸压升温。	同上	同上
化学法	水热	在高温高压的水溶液中进行化学反应,析出纳米粒子。	金属氧化物	技术成熟、工艺简单、易于控制
	水解	将水加入金属有机化合物中使其分解。	精细及复合陶瓷	成本低,可制复合纳米粒子
	电解沉淀	将金属盐电解后析出粉末。 水溶液中金属阳离子发生反应形成沉淀物,再加热。	金属 氧化物陶瓷	纯度高、适应性强 技术成熟、成本低
	溶剂蒸发	冻结干燥,喷雾干燥,火焰喷雾。	氧化物	工艺、设备简单,产量大
综合法	CVD	一种或数种气体通过分解、还原或其它反应。	金属、氧、碳、氮化合物	速度快、成本低、易控制,但粒度不均匀
	LICVD	激光诱导化学热解、光解、合成反应。	金属、陶瓷、复合材料	
	PCVD	将引入的气体在等离子体中完全分解或将所得分解产物之一与另一种气体反应。	同上	
	反应溅射	在反应气氛中溅射。	金属化合物	
	辐射分解	金属盐溶液在射线辐照下分解。	金属及合金	
	反应性等离子体法、激光法	在等离子体或激光蒸发使所得的超高温蒸气的冷却过程中引入化学反应。	氧、碳、氮化合物	

现在,人们不仅探索通过使用多种方法制备各类材料的纳米粒子,而且还发展了一系列评价纳米粒子的表征方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。通常可以根据研究目的将纳米粒子的表征方法大致划分为以下三类:

- (1) 化学组成。化学组成是决定纳米粒子及其性质的最基本因素,除了主要成分外,添加剂、杂质对其性能往往也有很大影响,因而对纳米粒子的化学组分的种类、含量,特别是杂质的含量级别及分布进行检测是十分必要的。化学组成的表征方法可分为化学方法和仪器分析法。

相比之下, 仪器分析法具有独特的优越性。如采用等离子体光谱仪 (ICPS)、原子激发光谱 (AES)、原子发射光谱 (AAS) 对纳米粒子的化学成分进行定性及定量分析。此外, 还可应用 X 光荧光 (XRFS) 和电子探针微区分析法 (可对纳米粒子的整体及微区的化学成分进行测试), 而且与扫描电镜 (SEM) 配合, 得到微区相对应的形态图像及成份分析图像; 采用 X 光电子能谱 (XPS) 分析纳米粒子的化学组成和结构、原子价态等与化学键有关的性质。

- (2) 晶态分析。X 射线衍射 (XRD) 是目前应用最广、最为成熟的纳米粒子晶态测试方法。此外, 电子衍射 (ED) 法可用于纳米粒子物相、纳米粒子中个别颗粒、甚至颗粒中某一微区的结构分析; 高分辨率电子显微分析 (包括高分辨透射电镜, 扫描电镜等)、扫描隧道显微镜 (STM) 分析纳米粒子的空间结构和表面微观结构。
- (3) 颗粒度的表征。透射电子显微镜是最常用、最直观的检测手段。但是, 如果纳米粒子的颗粒不规则或选区受局限等, 均可造成较大误差。常见的纳米粒子颗粒测试手段还有 X 射线离心沉降法 (测量范围 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$)、气体吸附法 ($0.01 \sim 10 \mu\text{m}$)、X 射线小角散射法 ($0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$)、激光散射法 ($0.002 \sim 2 \mu\text{m}$)。当然, 扫描探针显微镜 (SPM)、扫描近场光学显微镜 (SNOM)、扫描电化学显微镜 (SECM) 也是经常用到的方法。

纳米材料的深入研究向我们提出了巨大的挑战, 同时也为我们带来了许多宝贵的机会, 主要有以下几点:

- (1) 改进和完善制备方法和工艺, 研究纳米粒子的成核和生长过程, 获得粒度分布均一, 物理和化学稳定性高, 尺寸、形状、组成可调的纳米粒子, 进一步降低制备成本。
- (2) 新的纳米粒子的制备和应用。
- (3) 纳米材料的许多奇异新性能仍未被发现, 纳米材料上特殊性能的理论解释工作尚待加强。
- (4) 体相材料和纳米材料之间是渐变过程还是突变过程, 是否存在过渡区, 是否存在临界尺寸等问题有待于进行更加深入地研究。
- (5) 发展纳米技术, 利用纳米粒子作为基本单元构造独特性能的新材料, 以及对这种新材料在性能和结构上的研究。
- (6) 发展有效的方法深入认识界面的原子作用、性质及其变化过程。

1-3 纳米薄膜的制备方法及其特殊性能

纳米薄膜的制备方法原则上与制备纳米粒子相类似, 也就是说只要对纳米粒子的制备方法稍作

改进,增加固定薄膜的基底或载体,就可以获得具备一定性能的纳米薄膜。例如采用PVC涂布法将金属纳米颗粒粘结在电极表面,可以制备出具有特殊红外光学行为的纳米薄膜³³。除此之外,直接制备纳米薄膜的技术大致可分为两种,分别属于物理和化学方法。

纳米薄膜材料的物理制备主要采用物理气相沉积方法。物理气相沉积方法包括蒸镀、电子束蒸镀、溅射等。在溅射工艺中,相当多的工作表明在较高的溅射气压和较低的溅射功率条件下易获得结构在纳米级别的薄膜材料。

纳米薄膜材料的化学制备主要包括化学气相沉积方法和电化学方法。化学气相沉积法是一种常规的薄膜制备方法。目前经常用到的化学气相沉积法包括常压、低压、等离子体辅助气相沉积等方法。其原理主要是在高温、等离子或激光辅助等条件下控制反应气压、气流速率、基片材料温度等因素,从而控制纳米微粒薄膜的成核生长过程。此外,还可以通过薄膜后处理,控制非晶薄膜的晶化过程,从而获得纳米结构的薄膜材料。这一种工艺在制备半导体、氧化物、氮化物、碳化物纳米微粒薄膜中应用较多。

电化学沉积方法作为一种十分经济且又简单的传统工艺手段,可用于合成具有纳米结构的纯金属、合金、金属-陶瓷复合薄膜以及块状材料等方面。电化学方法制备的纳米薄膜材料在抗腐蚀、抗磨损、磁性、催化、储氢、磁记录等方面均具有良好的应用前景³⁴⁻³⁷。电化学成膜主要运用直流电镀、脉冲电镀、无极电镀、复合共沉积、循环伏安电沉积等技术。无论采用哪一种电化学沉积方法,获得纳米结构薄膜材料的关键都在于制备过程中晶粒成核与生长的控制。例如,传统的电化学方法电流密度小,金属薄膜沉积速率低,因而得到的纳米粒子尺度一般较大,若要获得纳米粒子尺度较小的薄膜材料,则可以考虑采取提高电流密度,即提高成核速率,降低晶体生长速率的途径来完成。大量的研究表明,可以通过改变镀液浓度、沉积电位以及电流、沉积时间等实验条件来达到控制薄膜材料的表面粗糙度、纳米粒子尺寸等结构因素的目的³⁸。

Arvia 等人³⁹发现采用快速改变电位的方式可以获得铂金属纳米薄膜材料。它与通常采用的电沉积方法不同,是一种不需使用镀液、通过本体金属的自身生长获得纳米薄膜的方法。采用的条件分为以下两种:

- (1) 在酸性介质($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$)中,将电位下限设置在比析氢略高的电位,电位上限设置在氧化物生成的电位区间(如 $-0.20\text{ V}\sim 2.40\text{ V}$, v.s. SCE),以上千赫兹的电位变化频率处理Pt电极,处理时间为数分钟,然后以慢速负向电位扫描电还原薄膜表面的氧化物⁴⁰。采用这种方法制备的薄膜材料中Pt纳米粒子的尺寸分布在 $100\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$ 范围内⁴¹。此方法同样适用于其它铂族金属电极如 Au^{42} 、 Pd^{43} 等。
- (2) 在酸性介质($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$)中,以一定的电位变化频率($0.50 < f < 5\text{ kHz}$),在析氢与析氧之间

的电位区间进行循环电位扫描处理 Pt 电极。通过控制不同的上下限电位,可以获得类似 (100) 面和类似 (111) 面的 Pt 多晶单定向电极,分别被称为 (100) 处理和 (111) 处理方法⁴⁴⁻⁴⁷。Kolb 等人⁴⁸使用 (100) 处理方法处理 Pt 电极 2 sec,观察到纳米薄膜中 Pt 纳米粒子粒径为 9 nm,当处理时间为 30 sec 时,得到的 Pt 纳米粒子的粒径为 12 nm。

纳米薄膜是一种二维纳米材料,具有许多纳米材料的特殊性能。由于尺寸限域及量子限域等因素,在纳米薄膜上易发生非线性光学效应^{49,50}。当经过 Arvia 的第一种方法处理后,Otto 等人⁵¹首次在纳米结构 Pt 薄膜材料上观察到 SERS 效应,从而成功地将 SERS 的研究对象扩展到铂族金属。之后,Tian 等人⁵²⁻⁵⁴在此方面作了大量的工作。他们的大量研究结果证明了铂族金属纳米薄膜产生 SERS 效应的普遍性。异常红外效应(AIREs)是纳米结构金属薄膜材料研究中的又一重大发现。Sun 等人⁵⁵于 1996 年首次发表了关于 AIREs 的研究报道。他们发现,当 CO 吸附在纳米薄膜 nm-Pt/GC 电极上后,和 CO 吸附在本体金属电极上相比,CO 的红外吸收不仅发生增强红外吸收、而且发生谱峰方向倒反,即发生增强红外反吸收的现象。此后又陆续地在其它铂族金属和合金纳米薄膜材料上观察到 AIREs。研究结果表明,AIREs 是纳米结构金属薄膜材料的一种特殊红外光学行为。与 SERS 和 AIREs 类似的表面增强光学现象还包括表面增强红外吸收(SEIRA)⁵⁶⁻⁵⁸、表面增强二次谐波(SSHG)⁵⁹⁻⁶¹、表面增强合频(SESFG)⁶²⁻⁶⁴等。这些现象都与纳米金属薄膜的结构存在着紧密的联系,是具有特殊纳米结构的金属薄膜在物理化学性质不同方面的体现。

2 组合化学简介

2-1 基本理论

组合化学是集分子生物学,药物化学,有机化学,分析化学,组合数学和计算机辅助设计等学科交叉而形成的一门边缘的前沿学科。组合化学的起源可以追溯到 1984 年,Geysen⁶⁵首次提出大量合成化合物的组合论思想。1991 年,组合化学的研究方法取得了突破性进展,体现在 Fuka⁶⁶、Lam⁶⁷、Houghten⁶⁸等人在著名杂志 *Science* 和 *Nature* 上报道的令人鼓舞的研究成果。之后,短短的五、六年时间里,组合化学已迅速成长为化学领域中最活跃的前沿之一。

组合化学可定义为:利用组合论的思想和理论,将构建单元,通过有机合成,无机合成或其它化学手段,产生分子多样性群体,并进行优化选择的科学。该技术一问世就得到了生物化学领域的广泛关注,如多肽、寡核苷酸和寡糖等生物大分子以及肽基核苷酸、肽基磷酸酯、假肽、环肽和类

肽合成等方面的应用取得迅速进展。利用组合化学技术寻找药物先导化合物 (Leading Compound) 是近年来新药研究中的一个热点⁶⁹。根据经验,许多生物利用度好的药物是分子量低于 500 的杂环化合物。因此目前组合化学的发展重点之一是分子量低于 600 的非聚合有机小分子化合物的合成和筛选⁷⁰。如今,几乎所有大型制药公司都在采用组合化学这项技术进行新药开发。

组合化学最早应用于有机合成化学,又被称为同步多重合成 (Simultaneous Multiple Synthesis), 组合合成 (Combinatorial Synthesis) 和自动合成 (Autosynthesis) 等,它与传统的合成思路有显著的区别。如图 1 所示,传统的合成方法采用逐一合成的模式,一次只能得到一种产物。而组合合成,同时用 n 个单元与另一组 n' 个单元进行一步合成反应,得到所有的组合合成产物 $n \times n'$, 如此进行 s 步反应,产物数为 $(n \times n')^s$, 如表 2 所示。由此可见,组合化学技术可以短时间、高效率地获得数量巨大的类似化合物——化合物库,以供筛选和寻找先导化合物,不仅增加了找到化学家所希望的具有某种特殊性能化合物的几率,而且还极大地降低了开发成本。组合合成按反应类型可分为液相反应和固相反应。1992 年以来,固相合成技术在组合化学中逐渐成为主导技术⁷²。固相反应中通常使用带有侧链的聚合物作反应物的载体,生成的产物仍然接在载体上,有利于产物与过量试剂、杂质和催化剂的分离,克服了液相反应中产物纯化困难的缺点。组合化学在固相合成中较常采用的策略有:多中心合成法 (Multiple Synthesis)、茶叶袋法 (Tea-bag Method)、平行合成法 (Parallel Synthesis)、裂分合成法 (Split Synthesis)、光控合成法 (Light Directed Spatially Addressable Parallel Chemical Synthesis) 等。其中,平行合成法的思路已被广泛地应用在固态组合化学材料的研究。

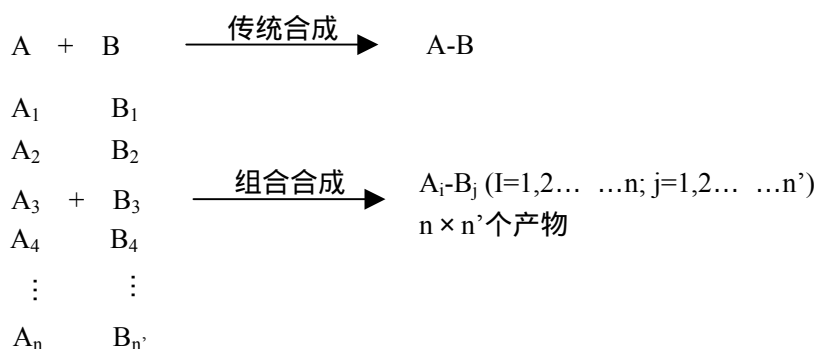


图 1 传统合成方法和组合合成方法比较⁷¹

随着研究的不断发展,人们逐渐认识到组合化学并不仅仅是需要解决有机合成方面的问题,还涉及到许多其它方面的问题。从组合化学的定义看出,通过组合合成的方法可以获得具有丰富分子多样性的化合物库 (Combinatorial Library), 如何对库中数量巨大种类繁多的化合物进行快速、有效的分析和表征,这个问题给分析化学和分析工作者带来了巨大的挑战,而且已经成为制约组合化学进一步发展的重要因素。目前化合物库的分析表征方法以质谱 (MS) 为主,或 MS 与其它方法联用的

技术，如高效液相色谱和 MS 联用（HPLC/MS）等。另外，经常用到的方法还包括荧光光谱法⁷²、核磁共振（NMR）⁷³和红外光谱（IR）^{74,75}。

表 2 从基本构造单元创造化学多样性⁷¹

基本构成单元	反应步数	组合库中分子总数（分子多样性）
10	2	$10^2 = 100$
	3	$10^3 = 1000$
	4	$10^4 = 10000$
20	2	$20^2 = 400$
	3	$20^3 = 8000$
	4	$20^4 = 160,000$
100	2	$100^2 = 10000$
	3	$100^3 = 1,000,000$
	4	$100^4 = 100,000,000$

2-2 组合化学在材料科学中的应用

在材料科学研究中，由于仍未发展出有效的可用于预测化合物组成、结构与功能关系的可靠理论⁷⁶，因此在很多情况下，材料科学家不得不依靠经验和直觉筛选和发现新的先导化合物。其结果导致某些特定类型先导化合物的重复开发，造成了人力物力的极大浪费，以及开发效率低下等一系列问题。随着现代科学技术和工业的迅猛发展要求更加多、快、省地对新型功能材料进行开发研究。以往那种试凑的方法（try and error）显然已经无法适应当今时代的要求，应予以进一步发展。二十世纪九十年代固态组合化学（Solid-state Combinatorial Chemistry）技术的出现为材料学界带来了希望。

固态组合化学可定义为：利用组合论的思想和方法，将不同组成、配比的前体物质，在不同的条件下，通过固态化学的平行合成手段，在相同基底上快速制备多样性的固态产物（通常为薄膜材料）阵列，并进行优化选择的科学。可以看出，虽然新旧两种技术都建立在组合理论基础之上，即快速制备化合物多样性的集合，并且快速进行筛选和优化的思想，固态组合化学与通常说的用于有机化学研究的组合化学仍有着显著区别：无机材料化合物的多样性是通过改变化合物组成，配比等因素实现，而有机化合物的多样性是靠合成中构建单元的混合与排列来达到；前者的制备方法相对单一，一般采用平行的合成手段；由于待测化合物的状态、结构以及研究的目标不同，二者在分析方法上有着较大区别。

Xiang 等人⁷⁷于 1995 年第一次成功地将固态组合化学技术用于新型功能材料开发研究。他们以 MgO 和 LaAlO₃ 单晶片为基底，利用溅射和一系列蒙片（Mask）技术相结合，将前体化合物 BaCO₃、

Bi_2O_3 、 CaO 、 CuO 、 PbO 、 SrCO_3 以及 Y_2O_3 以不同的配比气相沉积在基底上，经过烧结制备出组份和配比空间可寻址的金属氧化物薄膜阵列。所谓空间可寻址 (Spatially Addressable)，就是说若给出阵列中的位置，便可知道此阵元的纳米薄膜上部分结构信息的能力。之后，他们在阵列上鉴定出组成为 BiSrCaCuO 和 YBaCuO 薄膜材料具有超导性能，此结果与以往人们通过试凑法获得的结果一致，从而有力的证实了固态组合化学技术在寻找具有特殊性能的功能材料的可靠性。通过溅射联用蒙片技术制备的薄膜材料阵列，每个阵元的面积只有 $0.2\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ ，相当于每平方英寸可容纳 10000 个薄膜样品。可见，使用固态组合化学技术可以扩大功能材料的搜索范围，能够极大地提高新型电子、磁性和光学材料的发现几率。此后不久，使用此项技术开发各种新材料的研究陆续出现，其中包括巨磁阻材料⁷⁸、磷光材料⁷⁹、铁电材料⁸⁰、电容器材料⁸¹、以及沸石⁸²等，特别是对催化材料⁸³⁻⁸⁵的开发起到了有力的推动作用。

Senkan⁸⁶ 认为催化材料薄膜阵列的制备技术可分为两种：薄膜沉积法和前体为溶液的薄膜合成技术。例如 Cong 等人⁸⁷ 使用溅射和蒙片技术相结合的方法，依次将过渡金属 Rh、Pd 和 Pt 沉积在直径 7.5 cm 厚 1.5 mm 的石英晶片上，沉积所用时间约为 1h；接着在 H_2/Ar 的气氛下，再经较高温度 773 K 处理 2 h，促使各金属薄层相互扩散形成合金。经过以上操作后，就可获得组份和配比在空间位置上可寻址，即排列为 12×12 的合金材料阵列。其上的 120 个阵元点对应的是不同配比的 Rh-Pd-Pt 三元金属合金，每个阵元点的直径为 1.5 mm。他们对制备的合金催化剂阵列进行了 CO 氧化反应的筛选，结果发现 Pd/Pt/Rh 配比为 10 : 70 : 20 的合金催化剂具有最高催化活性。在如此短的时间内合成大量催化材料的实验事实，再次体现了固态组合化学在合成技术方面的威力。薄膜材料阵列的制备中还包括一些其它的常用方法，如化学气相沉积⁸⁸、分子束外延⁸⁹、脉冲激光沉积法⁹⁰等。众所周知，微机电加工技术 (Micro-Electro-Mechanical System，简称 MEMS) 将超大规模集成电路制造技术与微传感器、执行器技术相结合，展现了一个全新的高科技领域。可以预见，若将 MEMS 技术和固态组合化学的制备技术相结合，必然能起到减小阵元体积，减少材料的用量，缩短薄膜阵列的制备时间、降低制备难度等作用。但要实现它们的结合还需解决两个问题⁸⁶，一方面要求 MEMS 加工的对象具有耐高温的特点，另一方面要求 MEMS 技术制备的每个阵元样品具有足够的质量，以便以后的分析筛选。如今已经商品化的催化剂大都是以盐溶液为前体进行生产，因此以盐溶液为前体来合成催化剂薄膜的技术具有很高的实用价值。以溶液为前体的薄膜制备技术在文献中已有大量报道。例如，Hoffman 等人⁹¹ 使用共沉积技术获得了含有 16 个阵元 $\text{Au-Co}_3\text{O}_4$ 和 Au-TiO_2 型的催化剂薄膜阵列，以此寻找对 CO 氧化活性高的催化材料；Holzwarth 等人⁹² 使用溶胶-凝胶技术制备了包含 37 种载体催化剂的薄膜阵列，从而筛选出 1-己炔加氢反应的最佳催化剂；Klein 等人⁹³ 将沸石的制备过程微型化，通过采用溶液中结晶的办法，平行地合成出沸石化合物阵列。总体来看，近

年来以溶液为前体的薄膜合成法和其它薄膜合成法在自动化、微型化方面都取得了很大的进步，为大规模地筛选性能优良的功能材料打下了坚实的基础。

制备的固态组合化学薄膜库对使用的筛选技术有一定的要求。简单的讲，筛选技术应具备微区、快速的特点，并且最好具有非破坏性和定量的能力。光谱技术和 MS 技术与其它的检测技术（如色谱）相比由于应用面广、检测速度快等优势而被广泛采用。除了上述的优势外，光谱技术还具有允许原位检测的特点，因此能够提供更加丰富的结构信息。一般来讲，薄膜材料的光学性质（如发光性质）比较容易检测。表 3 列出了一些用于固态组合分析的光谱方法。目前使用的光谱方法仍存在着各自的不足，这些检测方法的不足之处也列在表 3 中。

表 3 固态组合化学中的光谱分析技术

名称	Name	缺点	文献
激光诱导荧光技术	Laser induced fluorescence imaging	只能分析具有荧光的物质	[94]
指示剂法	Color-based method	间接反映了产物信息	[95]
红外热谱	IR thermography	不能提供产物的化学信息	[96]
傅立叶红外光谱 (用于固/气相)	FTIR spectrometry	难以检测低浓度的气态物种	[97]
红外拉曼光谱	IR Raman	局限于具有 SERS 效应的材料	[98]

MS 是一种成熟的检测技术，广泛用于复杂气体混合物的分析。最近，Cong 等人⁸⁷发展了 MS 方法，建立了一套可进行扫描检测的 MS 系统 (QMS)，允许逐个收集薄膜阵列上各个阵元的反应信息。运用 QMS 方法，完成一个阵元的检测时间约为 1min。与光学性质相比，材料的电性质较不易测量。近来，有人开发了一种新的称作扫描隐失波显微镜 (Scanning Evanescent Microwave Microscope, 简称 SEMM) 的分析工具。它是一种非破坏性检测手段，通过测量阵列上样品的微波阻抗用来筛选铁电及铁介电材料⁹⁹，取得了良好的效果。在薄膜材料的筛选中，最困难的工作之一就是能否原位测试阵列上各薄膜材料的结构信息，为此有人改进了 X 射线技术，并针对这方面研究作了尝试¹⁰⁰。总而言之，目前的组合化学分析技术还远远落后于合成方法的进步。

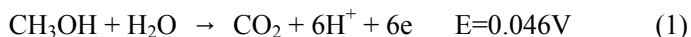
与传统的方法相比，在材料开发方面应用组合化学技术具有以下几个方面的显著优势：

- (1) 材料制备和筛选在同一体系、相同条件下进行，数据间的可比性因而得到大幅度提高；
- (2) 快速获得大量数据，提高了科学研究和开发效率；
- (3) 试剂用量少，减少了材料开发中的浪费，降低了对环境的污染；
- (4) 可以显著增加新型材料意外发现的机会；
- (5) 有助于进行规律性研究，对深入认识材料结构与性能之间的关系，发展相关基础理论具有重要价值。

(6) 利于扩大材料开发的搜索范围, 适合开发三元(含三金属)的或更高级的无机材料。

2-3 组合化学在电化学上的应用

迄今为止, 组合化学在电化学上的应用很少。1998 年, Smotkin 等人⁹⁵在美国 Science 杂志上首次发表了组合方法用于筛选电催化剂方面的报道。近年来由于能源和环境保护的要求, 燃料电池的研究工作越来越受到关注¹⁰¹⁻¹⁰⁴。直接甲醇燃料电池(DMFC)使用的甲醇是一种容易运输的燃料, 与内燃机相比, 具有能量转换效率高、安静无噪音、热、废气等诸多优点¹⁰⁵, 所以一直是燃料电池中的重点开发课题。限制 DMFC 发展的一个重要障碍是阳极电催化剂的材料选择, 涉及到甲醇在电极上由于解离出 CO 中间产物, 从而毒化电极表面等棘手问题。经过三十多年的寻找和优化, 人们普遍看好的催化剂是 Pt-Ru 二元合金电极¹⁰⁶。Watanabe 和 Motoo 的研究结果表明, Pt-Ru 合金电极上的甲醇氧化为双功能作用机理¹⁰⁷。直到最近 Ley¹⁰⁸才观察到三元合金 Pt-Ru-Os 的电催化效果优于 Pt-Ru 合金的实验结果。在此基础上寻找 DMFC 性能更好的阳极电催化剂的难度明显增大。通过前面的介绍我们可以看到, 若使用以往试凑的方法, 在三元金属或三元以上金属合金中系统地筛选甲醇氧化电催化剂的努力不亚于大海捞针。然而使用组合化学的方法却可以大大地降低这一搜索难度。Smotkin 等人⁹⁵采用类似于喷墨打印的技术(inkjet print)先将一定比例的 Pt, Ru, Os, Ir 和 Rh 五种金属盐溶液按顺序“打印”在导电碳纸上, 然后使用硼氢化钠化学还原的方法, 制备出含有 645 种合金电极的空间可寻址阵列。其中, 二元合金占 80 种, 三元和四元合金都为 280 种。作者在电催化剂的筛选中采用了荧光分析法。由于甲醇在电极上完全氧化后产生了 H^+ (如方程式 1-1 所示), 于是作者向反应液中加入 H^+ 荧光指示剂, 通过测定反应生成的 H^+ 数量来表征各催化剂的活性。在比较阵列中各种合金电极材料上的荧光亮度后, 发现对于甲醇氧化反应活性最高的催化材料为 Pt(44)/Ru(41)/Os(10)/Ir(5)三元合金。其催化能力大大地超过了公认的 Pt(50)/Ru(50)二元合金催化剂。



最近, 我们研究小组在提高电化学原位化学反射光谱空间分辨率方面取得突破, 发展的电化学原位显微镜 Fourier 变换红外反射光谱(Electrochemical in situ MFTIR Spectroscopy, 简称 in situ MFTIRS)技术是一种具有空间分辨率的谱学方法¹⁰⁹, 利用它可以完成固/液界面下电极表面微区的红外成像。例如, 在考察 Pt 电极表面不同区域的电化学性质研究中¹¹⁰, 以 CO 的吸附为探针分子反应, 将被选区域划分为 36 个大小为 $0.1\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ 的微区, 采用逐个扫描进行原位检测的方式, 得到了各微区的分子水平上的红外信息, 从而获得了反映 Pt 电极不同微区对 CO 吸附能力的红外图像。结果显示 in situ MFTIRS 技术对研究固/液界面上微区化学反应性能的巨大潜力。此外, 这种

表面结构表征技术还具有检测速度快和可以直接获得 CO 吸附在材料表面的光谱特征等优点。例如在通常情况下,完成一次 SPAFTIRS 或 SNIFTIRS 的检测时间只需几分钟;研究 CO 在电极表面吸附反应时,能够提供丰富的表面结构信息。由此可见,发展的 in situ MFTIRS 方法具备了组合化学对分析筛选技术的要求,即原位、微区、快速、非破坏性和定量的能力,因此它有望成为一种新方法而被应用到组合分析方面的研究。

3 微电极阵列技术

电极从尺寸大小考虑可以划分成三类,分别为常规电极(Regular Electrode)、微电极(Microelectrode)和超微电极(Ultramicroelectrode)。它们之间的大小界限目前还没有统一的看法,在不同的研究领域甚至在不同的实验中都存在着差别¹¹¹。例如,分析化学家通常认为,常规电极尺寸应定义在毫米级别,而微电极则表示尺寸在微米级别的电极;分子电化学家通常从电合成的角度考虑问题,他们认为常规电极是指实验室的电解槽里用作电合成目的的大电极,而尺寸在毫米级别的电极被称为微电极,超微电极则表示尺寸更小的电极。又如,1 μm 的电极在水溶液中通常表现出超微电极的电化学性质,而当采用的介质具有较大的粘度($D < 10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)时,它表现出的电化学性质却与微电极更为相似。

张祖训先生认为¹¹²,半径或宽度处于毫米级别的电极被称为常规微电极。超微电极则是指的尺寸在微米(10^{-4} cm)或纳米(10^{-7} cm)级别的电极。超微电极的电化学理论建立在多维扩散基础之上,具有许多常规电极无法比拟的电化学特性:(1)虽然微电极的溶液电阻(R_u)较大,但由于法拉第电流(i)十分小,因此溶液欧姆(iR_u)压降较小,使得二电极体系研究电极反应成为可能;(2)微电极表面双层电容(C_{dl})小,因此具有较小的时间常数($\tau_c = R_u C_{dl}$)。我们曾经测试过材料相同、大小不等的电极对电位响应速度快慢的影响,发现当电极薄膜吸附饱和的 CO 后,直径为 6mm 的常规 Pt 电极上 τ_c 一般为 40ms 左右,而直径为 200 μm 微 Pt 电极的 τ_c 仅为 50 μs ,这表明微电极尺寸的减小有利于提高电极对电位变化响应的速度,从而运用超快速循环伏安法研究电极过程成为可能,例如,直径 1~10 μm 的微盘电极可用于电位扫描速度高达 2 MV s^{-1} 的 CV 研究¹¹³;(3)传质速度加快,微电极的传质速度远大于常规电极,能够迅速建立稳态极限扩散电流,可用于研究快速电极过程;(4)较高的信噪比, CV 研究中,微电极的峰电流 i_p 与电极半径的倒数成一定的线性关系,而充电电流 i_c 只与扫速呈正比关系,与电极半径无关,因此减小电极半径, CV 信噪比(i_p/i_c)将增大。

微电极与常规电极、超微电极的区别还可以从 R_u 、 iR_u 和 τ_c 三个参数之间的关系随电极尺寸的

变化中看到。

常规大电极：

$$R_u \propto l/A$$

$$\text{又 } i \text{ and } C \propto A$$

$$iR_u \text{ and } \tau_c \propto l$$

其中， l 和 A 分别表示参考点到工作电极距离与工作电极的面积；

微电极（圆盘）：

$$R_u \propto l/r$$

$$\text{又 } i \text{ and } C \propto r^2$$

$$iR_u \text{ and } \tau_c \propto r$$

其中， r 表示圆盘电极的半径；

超微电极：

$$\text{仍有 } R_u \propto l/r$$

$$\text{and } C \propto r^2$$

边缘效应和非平面（nonplanar）扩散过程，

$$i \propto r$$

仍有 $\tau_c \propto r$ ，然而 iR_u 与 r 无关。

因此，也有从 τ_c 和 iR_u 随电极尺寸的变化对电极进行分类的方法。从上面的推导中看到，根据 τ_c 的变化可以将电极分为两种类型，若从 iR_u 的变化考虑则可将电极划分成三种类型。Kissinger¹¹⁴ 认为，在典型的电化学条件下，常规电极与微电极的界线为几个毫米，微电极到超微电极的临界尺寸为 10 μm 。

Wightman 等人^{115,116} 在微电极方面作了开拓性的工作，扩大了微电极在电化学中的研究领域。目前，微电极在电化学领域已有诸多应用，例如，电化学机理和中间体的检测¹¹⁷、微量物种的测定¹¹⁸、工业条件的模拟¹¹⁹、电沉积过程中单核生长的最初阶段行为¹²⁰、金属点腐蚀的产生机理¹²¹、生物传感器¹²²，等等。

微电极阵列是在微电极基础上发展起来的新技术，它不仅具备微电极的特点和用途，而且还具有很多微电极无可比拟的优点。制作微电极阵列通常使用的材料包括 Pt 丝、Au 丝、碳纤维、金属 Ir¹²³ 等。通常可以按照阵列上微电极在空间上分布是否有序，将微电极阵列分为无规则（Assembly）和规则阵列（Array）两种类型。无规则电极阵列的制备包括薄膜沉积联用激光技术¹²⁴、向多孔绝缘体注入液态导体法¹²⁵、向多孔导体注入液态绝缘体法¹²⁶、其它微加工技术¹²⁷ 等。Fletcher 等人¹²⁸

使用环氧灌注碳纤维的方法得到了表面坚固、允许重复抛光的不规则碳纤维电极阵列。在性能测试中发现,制备的不规则电极阵列不仅继承了单个微电极双层电容小、溶液欧姆压降低、传质速度快等诸多电化学优点,而且还由于能够产生比单电极高出 1000 倍的电流,大大地提高了检测灵敏度,从而避免了单个微电极必须使用昂贵低噪音放大器的缺点¹²⁹。Feeney 等人采用电子束蒸气法和磁溅射法等成膜技术,在氧化硅的表面上制备出规则微 Ir 电极阵列^{130,131},并以铁氰电对为探针反应,首次测定了微 Ir 电极的异相电子传递速率常数¹³²。由于铁氰电对体系为典型的单电子传递过程,反应的可逆性好,而且总是强烈地依赖于电极表面的预处理,作者因而以铁氰电对作为探针反应,使用循环伏安法,对制备的规则微 Ir 电极阵列上异相电子的传递速率进行了测定。结果发现,通过微加工技术制备的电极与经过仔细抛光处理的固态多晶电极上的电子传递动力学过程基本相近,表明通过微加工制备的 Ir 电极可以被看作块状多晶 Ir 电极来进行某些电化学方面的研究。

随着微加工技术的进步,微电极阵列研究又有了新的进展。最近出现了一种构思新颖的微电极阵列,被称作单根可寻址微电极阵列 (Individually Addressable Microelectrode Array)。单根可寻址微电极阵列在制备过程中借鉴了集成电路的思想^{133,134},它具有阵列上各个电极阵元的电位可被单独控制的特点。这一特点无疑进一步扩大了微电极的应用范围。例如,在测定固/液、液/液界面痕量离子扩散产生的浓度分布时,若采用单根微电极的检测方式相当耗时,而且在电极移动到下一位置到体系重新建立平衡需要等待较长时间,无法完成在同一时刻获得不同位置处离子浓度的分布信息,即不能得到实时检测的结果。然而使用单根可寻址微电极阵列却可以发挥灵敏度高、选择性好等优势,将单根可寻址微电极阵列与多通道恒电位仪相连接,可以方便地在恒高度下对离子浓度的分布进行快速、高分辨率的实时检测。Pei 等人¹³⁵以此为出发点,成功地获得了水溶液中不同位置处痕量金属离子(如 Pb(), Cd())的浓度分布数据,收到了良好的效果。此外,这种电极阵列还可用来实时检测生物材料、生物细胞或其它具有生物活性的化学物质(如 O₂, H₂O₂, NADH 等)的浓度变化。Jimbo 等人¹³⁶将单根可寻址微电极阵列制作成微型生物传感器,成功地研究了在神经网络的不同位置由于神经传导造成的生物活性物种浓度随时间的变化。Hayashi 等人¹³⁷使用计时电流法,在结构为 8×8 的单根可寻址阵列电极上,实时地获得了过氧化氢和 L-谷氨酸盐二维浓度分布的电化学图像。他们的结果充分地显示出单根可寻址微电极阵列在生物活体研究方面的巨大潜力。

4 谱学电化学技术

4-1 谱学电化学简介

在电化学的发展过程中,电化学家发展使用大量稳态和暂态技术来表征电极/溶液界面的热力

学性质和动力学过程¹³⁸⁻¹⁴¹。这些常规的电化学方法主要通过使用电信号作为激励和检测手段^{138,139,142}，具有很高的灵敏度，可探测在电化学界面发生的亚单原子（分子）层的变化。但是这些方法所得到的仅仅是统计平均信息，不具有分子水平的表征能力。传统电化学方法只能探测到电极上同时发生的各种过程的信息总和，不能直接给出有关反应物、中间体和产物结构的具体信息。随着电化学研究对象和研究领域的不断扩大，发展出具有分子水平分辨能力的研究方法显得越来越重要，极大地促进了各种光谱技术与传统电化学方法之间的结合。

Feinleib 于 1966 年首次观察到 NaCl 溶液中金和银电极表面的电反射效应¹⁴³，奠定了电化学原位紫外可见反射光谱的发展基础。原位振动光谱技术的第一个真正突破是表面增强拉曼散射现象（SERS）的发现。1974 年，英国南安普敦大学 Fleischmann 等¹⁴⁴将平滑银电极表面加以粗糙化处理后，首次发现吸附态吡啶的拉曼散射信号被增强了 5~6 个数量级，获得了高质量的表面拉曼光谱，这一发现开辟了表面增强拉曼散射光谱研究新领域，从而成功地奠定将拉曼光谱应用于表面科学研究的实验基础。原位振动光谱技术的另一个突破出现在 1980 年，Bewick 等人¹⁴⁵成功地将红外光谱应用在固/液界面的电化学原位研究。由于电极表面吸附物种的量往往很少（单层吸附仅约为 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ），信号非常微弱，再加上溶剂分子对红外入射光大量吸收等因素，将上述光谱方法用于固/液界面的原位研究，显然离不开光谱检测技术上的进步和发展，特别是以调制为手段的微弱信号检测技术的发展。二十世纪六十年代以来，激光的问世、超大规模集成电路的实现及计算机的普及等极大地推动了原位谱学方法的建立和发展。此外，扫描显微技术，非线性光学技术，MS，NMR，电化学石英晶体微天平（EQCM）等技术也先后被用于固/液界面电化学过程的表征和检测，取得了大量分子水平上的新数据，推动了电化学科学从宏观到微观，从唯象到理论，从统计平均到分子水平的突破¹⁴⁶⁻¹⁴⁹，并形成了一门重要的前沿学科——谱学电化学。近年来，随着仪器的性能（特别是检测灵敏度）的不断提高和新技术的不断涌现，原位谱学方法的应用范围不断扩展，大大加速了从分子水平研究电化学体系的进程。将谱学方法和其它电化学技术相结合的谱学电化学，如今已成为从分子水平上原位表征和研究电化学体系的重要手段。它在鉴定电化学过程的分子物种，研究电极表面吸附分子物种的取向和成键，导电聚合物在电极表面的聚合过程及组成分析，电位对双电层结构的影响等方面都取得重大成就。

常用的谱学电化学方法，根据其能否被直接用于研究电极/溶液界面可划分为原位（in situ）和非原位（ex situ）方法。

（1）非原位谱学电化学方法

非原位谱学电化学方法以电子能谱为核心，例如，化学分析电子能谱（ESCA）、低能电子衍射（LEED）和 Auger 能谱（AES）等，主要用来研究电化学过程前后电极状态和结构的变化以及表面

组成和价态的鉴别。这些测量一般在超高真空($<10^{-8}$ torr)中进行,因此必须借助电化学—超高真空转移技术¹⁵⁰⁻¹⁵²。这种方法具有良好的精确度,但是在从电化学体系到真空环境的转移过程中,电极表面结构仍可能发生变化,界面溶液一侧的信息大部分失去。因此非原位方法在电化学研究中的应用不如原位方法广泛,但仍不失为原位方法的重要补充。

(2) 原位谱学电化学方法

原位谱学电化学方法以光学光谱为核心,以光子为探针,直接探测和显示电化学过程的微观状态及变化历程,从而在分子水平上原位研究电化学过程。近年来,红外光谱(IR)、拉曼光谱(Raman)等振动光谱以及表面增强和频(Surface Enhancement Sum Frequency Generation)、表面增强二次谐波(Surface Enhancement Second Harmonic Generation)等非线性光谱取得了令人鼓舞的进展。Weaver及其合作者利用STM观察了在不同覆盖度下CO在单晶表面的吸附图象;非线性光谱弥补了红外光谱在析氢电位研究的困难;由于过渡金属缺乏足够的SERS效应拉曼光谱在这一领域长期难有作为,在金基底上沉积超薄(<5 atomic layers)过渡金属并获得SERS效应是一种尝试¹⁵³,随着CCD检测器和共焦显微拉曼谱仪的出现,拉曼光谱被成功地拓展到具有一定粗糙度的过渡金属⁵²。随着检测技术的进一步发展(如SERS与STM技术联用¹⁵⁴),也许不久以后人们就能够在光滑的过渡金属表面很方便地实现拉曼研究。

4-2 电化学原位红外反射光谱原理及应用

电化学反应发生在固体电极/电解质溶液界面。在电化学反应进行的同时,将红外光引入固/液界面原位探测界面结构,检测表面吸附物种及成键取向情况,监测反应分子和产物的实时变化等,对在分子水平深入认识电化学机理有着十分重要的意义。

4-2-1 电化学原位红外反射光谱的原理

要实现固/液界面的红外反射光谱研究,需要克服以下3个障碍:(1)溶剂分子(通常为水分子)对红外能量的大量吸收;(2)固体电极表面反射红外光导致部分能量损失;(3)表面吸附分子量少,满单层情况下仅 10^{-8} mol·cm⁻²左右。这三个障碍的实质导致固/液界面的红外反射信号十分微弱,以致无法检测,因此采用薄层电解池,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。一种常用的电化学原位红外池如图2所示¹⁵⁵。在实验中调节电极使其表面与红外窗片紧密接触形成很薄的液体薄层电解池,从而尽量减少红外光路中溶剂分子的量,达到减少红外能量损失的目的。Vess和Wertz¹⁵⁶曾详细研究了液层厚度 l 对红外反射信号的影响,发现当 $l > 300$ μm时不能获得任何吸附分子的红外吸收信息,与本体溶液相当;只有当 $l <$

130 μm 才能得到较高信噪比的红外光谱。电位差谱即是在保持其它实验条件不变的情况下, 仅改变电极电位采集单光束光谱, 然后进行差减归一化

运算得到结果光谱, 即 $\Delta R/R = (R(E_S) - R(E_R)) / (E_R)$ 。

$R(E_S)$ 为研究电位 E_S 下采集的单光束光谱, $R(E_R)$ 为参考电位下 E_R 的单光束光谱。由于 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ 中所含的背景红外吸收 (如红外光路中的 CO_2 , H_2O 等) 相同, 互相抵消, 因此只有在 E_S 和 E_R 两个电位下红外吸收之差 (如由于反应分子转化为产物分子, 吸附物种脱附, 吸附分子因电位改变与电极表面的相互作用增强或减弱等等) 出现在结果光谱中。按照定义, 研究电位下的红外吸收将给出负向谱峰, 而参考电位下的红外吸收则给出正向谱峰。电化学红外反射光谱中常用的微弱信号检测技术有锁相检测, 偏振调制等。

应该指出定义中假定红外窗片对红外光的反射可忽略不计 (例如 CaF_2 窗片)。除了电化学原位红外池的设计外, 红外窗片的选择也十分重要, 通常有圆片、菱形和半球形三种红外窗片。Faguy 和 Fawcett 曾经从理论上讨论了平板形、棱镜形及半球形窗片的性能¹⁵⁷, 证明了使用棱镜形及半球形窗片的情况下窗片反射造成的能量损失显著减少, 因此能够得到信噪比更好的谱图¹⁵⁸。但是平板形窗片由于在电解池装配上比较简单, 而且便于改变红外光的入射角, 同时在大多数情况下能给出

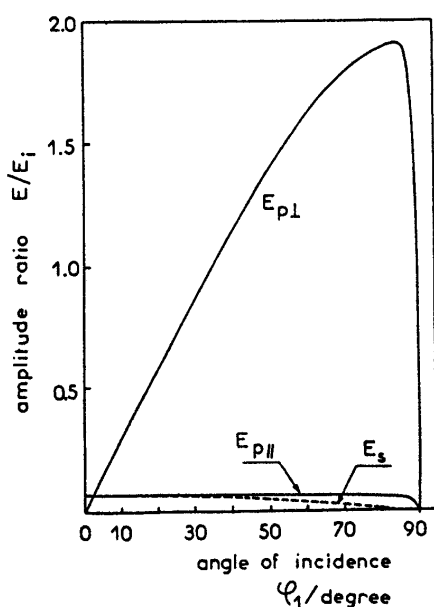


图 3 红外光在电极表面反射作用机理示意图

由入射矢量和反射矢量加合形成, 又可分解为垂直于金属表面的分量 E_p 和平行于金属表面的分量

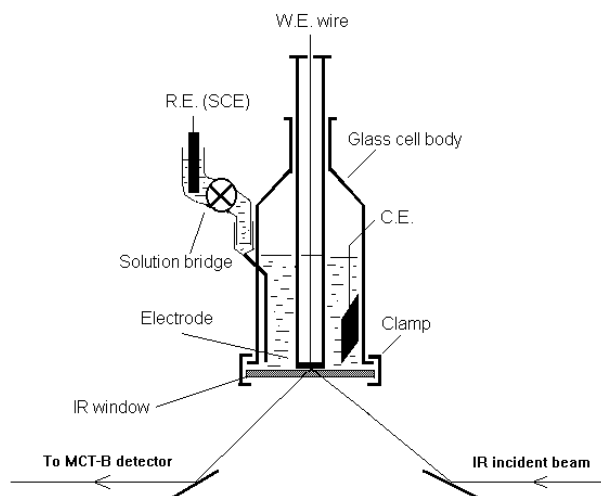


图 2 电化学原位红外电解池设计

足够的信噪比, 因此一直被广泛采用。对于圆片状的红外窗片, 当红外光透过率较低时 (如 ZnSe , Si , KRS5 等), 红外窗片对红外能量的反射不容忽略, 因此结果光谱的计算公式应为:

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

式中 R_W 为电极远离红外窗片时记录的反射单光束光谱。在 CaF_2 圆片状红外窗片的情况下, R_W 通常可忽略。

红外光在金属表面反射时不同电磁场分量的相对幅度随入射角 ϕ 的变化如图 3 所示¹⁵⁹。可以看到垂直于入射平面的分量 E_s (s-分量) 在 ϕ 从 0° 到 90° 的整个变化范围都趋近于零, 这是因为 s 分量在金属表面 (反射平面) 反射时发生了 180° 相位变化, 其入射矢量和反射矢量互相抵消。对于平行于入射平面的分量 E_p (p-分量), 在反射平面

E_p 。从图 3 中可看到, E_p 始终接近于零, 而 E_p 随 ϕ 增加而增大, 至 $\phi=88^\circ$ 时达到最大值然后迅速减小至零。由于 E_p 不为零, 因此可被吸附在电极表面的并在垂直于表面的方向上偶极矩不为零的分子或基团吸收, 在红外谱图中给出吸收谱峰, 而平行吸附于电极表面的分子不能给出红外吸收峰, 由此构成了红外反射光谱中的表面选择律, 常用来检测分子或基团是否吸附在电极表面以及取向情况。从图 3 可知, 选择合适的红外光入射角对于保证电极表面有足够大的 E_p , 从而获得高信噪比的光谱是十分重要的。综合考虑普通红外电解池情况下, 红外光要先经过红外窗片, 穿过溶液薄层才能到达电极表面反射, 因此实际上根据窗片材料一般取入射角为 $50\sim70^\circ$ 。除了外反射模式, 内反射或全反射 (ATR) 模式¹⁶⁰ 也常被用于电化学原位检测。

根据使用的红外仪器和实验程序, 电化学原位红外反射光谱方法可分为如下几种:

电化学调制红外反射光谱¹⁶¹(EMIRS:Electromodulated Infrared Spectroscopy)

利用色散型红外谱仪检测红外信号。测量时给电极施加一低频方波(8.5~22.5 Hz), 两个电位 E_S 和 E_R 可根据研究需要设定。通过锁相放大器检出的交流信号正比于 ΔR , 电极表面的总反射率 R 则由分离的实验(由机械斩波器调制)检出。由于色散型光谱仪器需进行波数扫描, 记录一个完整光谱的时间较长, 通常只记录某一感兴趣波数段的光谱。

傅里叶变换红外光谱(FTIRS:Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

利用傅里叶变换红外光谱仪可快速扫描, 并在动镜一次扫描中获得完整波数段光谱的优点, 可实现不同的实验程序: 单次电位改变法¹⁶²(SPAFTIRS:Single Potential Alteration FTIRS)。测量中先在参考电位 E_R 采集单光束光谱 $R(E_R)$, 再将电位阶跃到研究电位 E_S 采集单光束光谱 $R(E_S)$, 最后按红外反射光谱差减公式处理得到结果光谱。这种方法适合研究电极表面进行的不可逆反应; 界面差减归一化法¹⁶³(SNIFTIRS:Subtractively Normalized Interfacial FTIRS)。反复依次在 E_S 和 E_R 采集单光束光谱, 然后将 E_S 和 E_R 的单光束光谱分别相加, 即 $R(E_S)=\sum R_i(E_S)$, $R(E_R)=\sum R_i(E_R)$, 按红外反射光谱差减公式处理给出结果光谱。这种方式适于研究稳定的反应体系(如吸附物种在 E_S 和 E_R 都稳定存在的情况), 并且由于每次在 E_S 或 E_R 停留的时间较短, 对电极/窗片间液层扰动较小, 故可获得较好信噪比的谱图; 电位多步阶跃法¹⁶⁴(MSFTIRS:Multi-Potential Step FTIRS)。首先在电极表面吸附物种稳定存在的电位区间采集多个研究电位 $E_{S,i}$ 的单光束光谱, 然后设置吸附物种氧化或脱附的电位 E_R 采集单光束光谱。其优点是结果光谱中的谱峰是单极峰, 便于研究其峰位随 E_S 变化的 STARK 效应和峰形及半峰宽等红外特征。在 FTIRS 中光谱的信噪比正比于累加平均的干涉图张数 n 的平方根即 $S/N \propto \sqrt{n}$, 通常通过积累一定的 n 来获取较好质量的结果光谱。

偏振调制红外反射吸收光谱¹⁶⁵(PMIRRAS:Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)

在色散型或傅里叶变换红外光谱仪上加装一光弹性调制器 (PEM), 调制 s 和 p 光。根据表面选律, s 光不能给出表面信号, 仅给出溶液中物种的红外吸收, 而 p 光可同时给出表面和溶液中物种的红外信号, 因此测量的 $I_p - I_s$ 含有电极表面吸附物种的信息, 而 $I_p + I_s$ 表征电极表面的总反射率, 其结果光谱表示为:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s} \quad (3)$$

这种方法的优点是可在单个电位下获得原位红外光谱, 简化了谱峰的指认。

近年来, 电化学原位红外反射光谱方法有了新的突破, 具有时间和空间分辨的原位光谱方法应运而生, 促进了对快速电化学反应和电催化剂表面微区的结构和性能的研究, 进一步拓宽了电化学的研究对象和领域。

电化学原位时间分辨红外反射光谱(Time-Resolved Infrared Spectroscopy)

时间分辨红外光谱可用于研究分子水平上的反应动力学, 但由于电化学原位池薄层中极大的传质阻力和固/液界面双层充电时间的影响, 限制了红外检测的时间分辨率。目前仅有少量文献报道了电化学反应体系的原位时间分辨红外反射光谱检测¹⁶⁶⁻¹⁶⁸, Sun 等利用傅里叶变换红外光谱仪的快速扫描功能研究了铂多晶¹⁶⁹和单晶¹⁷⁰电极上异丙醇氧化反应的动力学。最近, Osawa¹⁷¹小组在带有步进扫描的 FTIRS 上结合锁相检测成功地实现电位调制快速时间分辨原位检测, 其时间分辨率达到 50 μs。Sun 等进一步发展了此方法, 研究中充分发挥微电极传质速度快, 时间常数小等优点, 结合着新建立的电化学原位扫描显微镜红外反射光谱技术, 进一步提高了原位红外反射光谱的时间分辨能力。

电化学原位显微镜红外反射光谱^{109,110,172} (Electrochemical in situ Microscope Infrared Spectroscopy)

在常规红外仪上实现的电化学原位红外反射光谱检测到的是电极表面的平均信号, 因此利用红外显微镜实现二维空间分辨红外光谱原位检测, 是研究电极表面微区化学反应性能的重要进展。设计的原位显微红外电解池固定在扫描平台上, 不仅可获得电极表面微区的红外光谱特征, 还可以获得电极表面不同微区红外特征的分布, 进而实现对电极表面反应性能的红外成像。值得指出的是, 由于红外显微是远场检测, 而红外波长较长(中红外区为 2.5~25 μm), 故使用红外显微镜获得的二维空间分辨率理论上应大于 25 μm, 实际检测到在固/液界面当入射红外光斑直径大于 50 μm 时才能获得较好信噪比的显微红外光谱。

4-2-2 红外反射光谱在电化学研究中的应用和进展

电化学原位红外反射光谱可以在金属材料(包括单晶), 碳材料, 膜材料等任何固体电极表面

获得, 因此得到了广泛深入的应用。具体表现在深入认识氧化还原反应的历程, 无机物与有机物在电极表面的成键与取向, 电位对双电层结构的影响, 导电聚合物在电极表面的聚合过程及组成分析等方面。尤其在电化学研究中被用于探测反应机理, 表征表面结构与性能, 在推动电化学研究从唯象进入分子水平过程中发挥了重要作用。Beden 及合作者¹⁷³和 Sun¹⁷⁴分别对 1990 年以前和 20 世纪 90 年代中期的研究进展进行了综述。20 世纪 90 年代后期电化学原位红外反射光谱在电催化研究中的应用和最新进展可参考文献¹⁷⁵。

4-3 红外光谱在纳米材料研究中的应用

近年来红外光谱在纳米固体材料红外吸收的研究中比较活跃, 主要集中在纳米氧化物^{176,177}、纳米氮化物^{178,179}、纳米半导体材料上^{180,181}。研究发现, 随着纳米材料粒径的减小, 大部分晶体材料的晶格发生收缩, 但有些也会发生膨胀。这种晶格的收缩或膨胀导致了纳米材料的晶格结构中出现较大的晶格畸变和应力, 从而对其物理化学特性产生一定程度的影响。

对于红外吸收而言, 大多数纳米材料随着粒径的减小将出现吸收谱峰的蓝移以及峰形的宽化 (broadening)^{182,183}, 但有些材料由于晶格膨胀和氢键的存在也会出现吸收峰形窄化的现象。例如, 碳酸钙样品的主要峰位置为 $\nu_3=1425\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=874\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4=712\text{ cm}^{-1}$ 。Yue 等人¹⁸⁴在纳米 CaCO_3 上观察到的 ν_3 约为 1465 cm^{-1} , ν_2 约为 875 cm^{-1} , ν_4 约为 713 cm^{-1} 。 ν_3 较之参比碳酸钙有明显的蓝移约为 40 cm^{-1} , 并且同以往纳米材料红外吸收峰宽化的报道相反, ν_3 明显窄化。碳酸钙的 ν_3 吸收带是由远红外的晶格振动 $A_{2u}(354\text{ cm}^{-1})$, $E_u(311\text{ cm}^{-1}, 227\text{ cm}^{-1})$ 等和 ν_2 , ν_4 峰混频或倍频混合叠加在 ν_3 峰附近产生多个吸收峰的结果。作者认为纳米碳酸钙微晶的晶格结构中存在许多缺陷, 存在较大的畸变应力, 晶体场效应于是相对变弱, 使碳酸钙的远红外晶格振峰 A_{2u} , E_u 减弱或消失, 导致晶格振动的混频或倍频峰不复存在, 从而使其 ν_3 吸收峰窄化。

远红外光谱技术在无机纳米材料的研究中也有诸多应用。Biju 等人¹⁸⁵通过化学法合成了一系列粒径为 3, 4, 5, 16nm 等四种大小的 NiO 纳米材料, 运用 FTIRS 方法在远红外区展开红外特征随粒径变化方面的研究。作者也发现了纳米材料的某些红外谱峰会随着纳米尺寸的减小而发生窄化的现象, 例如纳米 NiO 上位于 $420\sim 440\text{ cm}^{-1}$ 处的红外谱峰的峰宽按照粒径由大到小的顺序逐渐窄化; 另一个有趣的现象出现在 $50\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 区域, 纳米 NiO 在这一段区域上给出红外谱峰随粒径的增加发生了红移, 然而谱峰强度在不断减弱。

除中红外、远红外的研究以外, 近年来近红外光谱技术在纳米材料的研究中也倍受关注^{186,187}。各类红外光谱仪在检测性能与操作技术上的进步, 共同促进着人们更加全面、更加深入地认识纳米材料的性质及其本质。

4-4 NO, CO 为分子探针法研究电极的表面结构

NO 常被用作探针分子进行固/气界面上的研究,然而在以固/液为主电化学研究领域里却很少被采用。Rodes¹⁸⁸ 使用 Pt 和 Rh 单晶面电极对 NO 的吸附过程做了较系统的探讨。电化学原位红外反射光谱研究中发现,如果从分子与电极表面成键强弱的角度上考虑,CO 与电极表面的结合力小于 NO 分子,那么选用 NO 作为分子探针显然要优于 CO。通常情况下 NO 可在电极表面上发生较强的吸附作用,甚至充许已吸附 NO 的电极短暂地暴露在空气(氧气氛)中并进行迅速转移或诸如此类的特殊的实验操作,而且电极表面上的 NO 吸附分子在这样的实验操作前后并不发生改变。另外,吸附的 NO 分子在氢的吸脱附电位区间内可以很容易被还原脱附,这种脱附方式不扰乱电极表面原子排列结构,对于电化学红外反射光谱研究来说特别重要。NO 在 Pt(111)和 Rh(111)上的 Stark 效应分别为 $65\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ 和 $20\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$, STARK 效应的差异可归因于 Pt 原子的 d 轨道电子个数比 Rh 多, $d-\pi^*$ 反馈受电极电位影响的程度比 Rh 大的缘故。NO 具有几种与 CO 十分类似的吸附形态,如两类分子都有线型和桥式吸附态。因此作者在解释 NO 的某些红外特征时,合理地借用了一些成功的 CO 吸附理论对其进行解释。采用多种探针分子来研究同一电极表面,无疑会为深入认识电催化表面结构提供更丰富的信息^{189,190}。

传统电化学研究方法对 CO 吸附在各种金属表面上已开展了大量的研究。人们对这一体系表现出极大的兴趣是有以下几个原因:(1)在电催化研究中,CO 是有机小分子燃料在催化剂表面上的毒性中间体使其电氧化受到抑制,近年来随着人们对聚合物膜电解质燃料电池(PEMFC)阳极材料的优化研究不断加强,深入认识一氧化碳在电极表面上吸附和电氧化的过程就显得更加重要¹⁹¹; (2)可以采用电化学还原的方法把 CO 转化为各种有机化学物质;(3)CO 能与其它外来介质作用后吸附在金属表面,起到稳定金属表面的作用,从而影响金属的腐蚀速度。

在固/液界面电化学研究中,由于原位红外光谱在检测各种表面吸附物种和成键方式等方面有特殊的优势,使其成为电催化研究的一种重要谱学技术。在研究反应物种和电极表面相互作用过程中,由于吸附原子与金属催化剂表面成键的振动频率基本上位于远红外区,运用电化学原位红外光谱目前还难以在此区间获得满意的结果。为了解决这一难题,常常借助 CO 的吸附或有机小分子解离吸附和氧化作为探针反应。其中 CO 分子结构特别简单,其化学及电子结构已得到清楚的认识。CO 与过渡金属表面作用非常强(强吸附),在较宽的电位区间内(氢吸脱附区及双电层区)可稳定吸附在铂族金属上,并且对表面的物理和化学环境极其敏感,因此它是表面科学中被研究得最多的分子之一,已经积累的丰富数据使之成为一种用来研究表面的典型的探针分子。由于电极表面的化学性质会影响吸附在其表面的 CO 的键强,从而影响 CO 的红外吸收峰的峰位、半峰宽等特征。所以把 CO 作为一种探针分子可以间接地获取所研究的表面信息。红外光谱经常用于研究 CO 的吸附,主要在于 C-O 伸缩振动有很强的红外吸收¹⁹²,以及振动频率 ν_{CO} 强烈依赖于成键情况和吸附状态¹⁹³。

表面吸附模式显著影响 C-O 振动频率 ν_{CO} ，从线型吸附，桥式吸附到三重位吸附， ν_{CO} 递次减小。图 4 给出 CO 在过渡金属表面吸附成键的示意图。CO 在 Pt 和 Ru 等过渡金属电极上吸附时，C 原子的 p 轨道孤对电极与电极表面的金属原子形成 σ 键，金属原子的外层 d 轨道上的电子又反馈到 CO 的反键轨道 π^* (d- π^* 反馈)，从而形成很强的化学吸附。红外能检测到的是 C-O 键的伸缩振动，键的强度越大，振动频率越高。d- π^* 反馈使 C-O 键削弱。电极电位升高，d- π^* 反馈也就减小，C-O 键的强度增大，振动频率升高。反之，电极电位降低，d- π^* 反馈增加，振动频率随之降低。这种振动频率随电极电位变化而移动的现象即电化学 Stark 效应($d\nu_{\text{CO}}/dE$)，已得到大量的研究¹⁹⁴⁻¹⁹⁷，结果

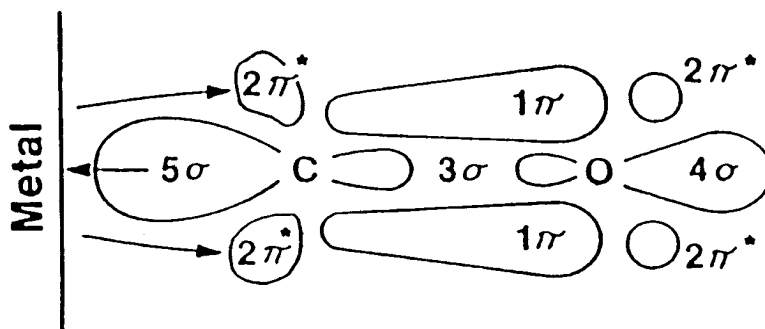


图 4 吸附态的 CO 与过渡金属表面成键示意图

发现在不同表面上得到的 Stark 效应值不一样；不同的表面随吸附模式按照线型 (CO_L) 吸附，桥式吸附 (CO_B) 到三重位 (CO_m) 吸附顺序， $d\nu_{\text{CO}}/dE$ 依次增大。而且许多其他因素（支持电解质的种类和浓度，溶液的 pH 值等）也对 $d\nu_{\text{CO}}/dE$ 的值产生影响，如 Pt 电极上 $d\nu_{\text{CO}}/dE$ 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中为 $30 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ ，¹⁹⁸而在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$ 的甲醇中只有 $21 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ 。¹⁹⁹Kunimatsu 等人^{200,201}还发现，当 CO 在不同电位区（氢区或双电层区）吸附到 Pt 电极上时，其红外谱峰随电极电位改变的变化规律也不相同，体现出共吸附的 H_{ad} ， $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$ 等对 CO 吸附状态的影响。

因此，将 CO 作为探针分子，进行电化学红外反射光谱的研究工作一直以来都是非常活跃的领域²⁰²⁻²⁰⁸。Lin 等人²⁰⁹报道了在经过一定电化学处理的多晶 Rh 电极上首次检测到两种 CO 孪生吸附态的情况。实验结果表明，用较快的电位扫描速度 $1.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 在 $-0.275 \text{ V}\sim 2.40 \text{ V}$ (v.s. SCE) 电位区间处理 Rh 电极，可在其表面上形成一层 Rh 原子簇氧化物膜，吸附在氧化物膜上的孪生态 CO 给出一对宽的 IR 吸收峰 (2166 cm^{-1} 和 2112 cm^{-1})；负电位下，虽然电极表面金属氧化物被还原，但 CO 仍以孪生态形式吸附在电极表面的 Rh 原子簇上，此时可在相对低的振动频率 2102 cm^{-1} 和 2032 cm^{-1} 处观察到一对尖锐的 IR 吸收峰；随着电位正移，Rh 电极表面结构趋于平滑，这时 CO 主要以 CO_L 和 CO_B 两种形式吸附在平滑的 Rh 电极表面，其红外吸收峰分别位于 2048 cm^{-1} 和 1919 cm^{-1} 。

金属 Au 具有特殊的外层电子排布 ($5\text{d}^{10}6\text{s}^1$)，与 CO 的键合能力比较差。由于 Au 电极的表面活性位受 CO 分子毒化作用小，因此不论在酸性或是碱性水溶液中，Au 电极都对 CO 的氧化表现出很强的催化活性。Sun 等人²¹⁰用真空蒸镀法将 Au 淀积在 Si 单晶基底上制成 Au 金属薄层电极。在水

溶液中, 研究 CO 在这种薄层电极上吸附的红外光谱得出如下结论: 电极表面岛状的金颗粒结构使金表面等离子态能量更易被激发, 从而导至出现表面物种的增强红外吸收 (SEIRA)。Au 薄层电极经火焰处理可以产生短程有序的 Au(111)晶面, 进一步的红外实验检测到位于 $1925\text{ cm}^{-1}\sim 1975\text{ cm}^{-1}$ 归属于 CO_B 的红外吸收。

4-5 铂族金属和合金纳米薄膜电催化材料的异常红外效应

孙世刚研究小组用电沉积法将铂沉积在玻碳表面制成纳米级厚度的薄膜电催化材料 (nm-Pt/GC), 采用电化学原位 FTIRS 反射光谱的方法, 对 CO 在这种电极表面上的吸附过程进行了研究, 结果首次发现了异常的红外增强吸收现象, 并命名为异常红外效应 (Abnormal IR Effects, 简称 AIREs)²¹¹。如图 5 所示, 与本体铂金属电极相比, nm-Pt/GC 电极上 CO 吸附的红外光谱特征主要表现出三个方面的不同: 红外谱峰方向倒反; 红外吸收显著增强, 增强因子达到 20; 谱峰半峰宽变宽。

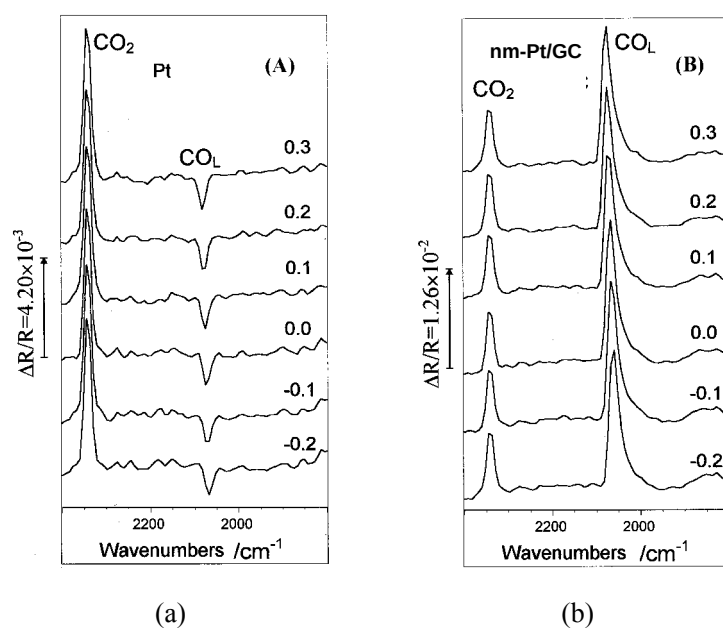


图 5 a. Pt 电极上 CO 吸附红外谱图
b. nm-Pt/GC 电极上 CO 吸附红外谱图
0.5M H_2SO_4 溶液, $E_R=0.70\text{V}(\text{SCE})$, E_S 标注在图

除 Pt 金属外, 在 Pd^{212} , Ru^{213} , Rh^{214} , Os^{215} , Ir^{216} 等铂族金属和 Pt-Pd^{217} , Pt-Ru^{217} 等合金纳米薄膜材料电极上都可观察到上述三个异常红外特征, 证明 AIREs 是纳米薄膜材料的普遍性质。由于铂族金属及合金是极好的电催化材料, 上述研究还具有直接的电催化应用前景。值得指出的是, Osawa 和 Nishikawa 等人²¹⁸⁻²²⁴发现吸附在金属微粒上的某些有机分子能诱导红外增强效应, 其增强系数为一到两个数量级, 被称为表面增强红外吸收²²⁵ (SEIRA)。比较 AIREs 和 SEIRA, 二者都有显著的红外增强, 都可以用来提高红外检测的灵敏度。但 SEIRA 仅出现在岛状 Ag, Au 薄膜电极上,

吸附物种仅限于对硝基苯甲酸及类似结构的分子，其应用因此受到限制。此外，AIREs 中的谱峰方向倒反预示 CO 等吸附分子与铂族金属和合金纳米薄膜表面有十分强烈的相互作用，因此深入研究 AIREs 无论在理论还是应用上都具有重要的研究价值。因此本研究组对 AIREs 的研究一直保持着浓厚的兴趣。

5 本论文的研究目的与设想

纳米材料具有诸多有趣的特殊性质，已有的研究针对这些特殊性质的本质及其产生根源进行过大量的探讨。但是由于纳米材料是一个新兴的领域，所以仍然遗留着许多的未知。AIREs 现象与薄膜的纳米结构息息相关，研究 AIREs 对于深入认识低维纳米材料与其特殊性能，发展纳米科学具有重要意义。将组合化学与材料科学相结合，使得组合化学在纳米功能材料的制备和筛选中发挥出巨大的威力。但是组合化学的筛选分析方法远远地落后于制备方法，有待于做进一步的发展，而且组合化学与电化学的交叉研究领域至今仍是空白有待于进一步开发。目前单根可寻址微电极阵列技术不断完善，逐渐朝着集成化、微型化、自动化的方向发展，其灵活性、实用性方面得到了显著的加强，组合化学与电化学两个研究领域的结合条件逐渐成熟。值得指出的是，我们组最近建立的电化学原位显微镜 FTIR 红外反射光谱技术是一种具有空间分辨率的方法。这种方法一方面既满足了组合化学中检测纳米结构薄膜需具备的微区、快速、无损伤等要求，另一方面又可以原位地获得样品在电位控制下表现出的丰富的红外特征信息，因此有望在促进组合化学和电化学相结合的进程中发挥出重要的作用。

本实验室在纳米材料的研究方面首先发现并报道了异常红外效应，即 CO 等分子吸附在纳米薄膜过渡金属薄膜电极上表现出红外信号增强，红外吸收峰倒反等现象。这一发现有助于丰富和发展表面反射光谱理论，而且对于提高红外检测灵敏度，推动红外光谱学的发展，同时对于深入认识纳米材料，特别是低维纳米材料的结构与特性，揭示有关规律具有重要意义。大量的研究结果已经证实，CO 吸附在许多具有纳米结构的过渡金属表面都会产生异常红外效应，即异常红外效应具有一定的普遍性。但总的来看，以往对异常红外效应的研究还存在着某些局限，主要包括两个方面：常选用 GC 作为基底材料；研究过的纳米结构金属薄膜的制备方法比较单一，通常使用循环伏安电沉积法。于是不可避免地带来一些疑问，如异常红外效应与低反射率的 GC 基底有无关系；异常红外效应是否与金属薄膜的制备方法有关等问题。此外，注意到在以往的研究中不同结构（如薄膜厚度）的金属薄膜都是沿用传统的单次制备和单次检测方式进行研究。我们知道固/液界面的电化学过程一般较为敏感，测量结果受到体系和环境中许多实验因素的影响，因此采用单次制备和单次检测方法

得到的实验数据在可比性方面存在着缺陷，这便对不同纳米结构薄膜上特殊红外性能的系统研究工作带来困难。本论文针对以上几个问题，以促进组合化学与电化学两学科之间的结合、发展表面组合电化学研究方法为出发点，和进一步研究纳米结构与特殊红外性能关系、揭示特殊红外性能的本质为目的，主要开展了以下几方面工作。

- (1) 以组合论的思想为基础，建立以 CO 为探针分子，单根可寻址微 Pt 电极阵列与电化学原位显微傅立叶变换红外反射光谱 (in situ MFTIRS) 相结合的表面组合电化学检测方法。并对电化学 in situ MFTIRS 的检测性能及其实验参数进行了优化和初步地探讨。通过使用表面组合电化学方法，进一步认识特殊红外性能是纳米薄膜材料的特殊性质，而与基底、制备方法无关。
- (2) 在 MEA1 的基底上，使用不同的纳米薄膜制备技术，例如，三角波快速电位扫描法(FPCTW)、方波氧化还原循环法(SWORC)、循环伏安 (CV) 电沉积法以及 FPCTW 与 CV 电沉积联用的方法，制备了不同系列的纳米结构 Pt 薄膜阵列。使用 CV、STM、SEM 等方法对各类纳米结构 Pt 薄膜进行表征。并运用电化学 in situ MFTIRS 对 CO 吸附在各类 Pt 薄膜电极阵列的特殊红外性能进行了快速的表征，以此建立各类纳米结构 Pt 薄膜材料的光谱库。结果首次发现在特定纳米结构的金属薄膜给出的 Fano 类型光谱特征。联系着纳米薄膜的结构参数与 CO_{ad} 的红外光谱特征，还对纳米结构薄膜上特殊红外性能的产生机理进行了探讨。
- (3) 实验验证纳米结构薄膜上产生 Fano 类型光谱特征和 AIREs 特殊红外性能的普遍性。以 MEA1 为基底，使用 CV 电沉积方法制备了不同金属的纳米结构薄膜材料，所用的金属包括 Ru、Pd、Rh 等。使用 CV、STM、SEM 等方法进行结构表征，并且运用电化学 in situ MFTIRS 对这些不同金属纳米结构薄膜的特殊红外性能进行了研究。以期从实验的角度进一步认识纳米结构薄膜上 AIREs 和 Fano 类型光谱特征的本质。

第一章 实验

§ 1-1 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); 优级纯盐酸 (HCl) (上海试剂一厂); 分析纯氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) (上海试剂一厂); 分析纯三氯化钌 (RuCl_3) (上海同济大学); 分析纯氯化钯 (PdCl_2) (上海试剂一厂); 分析纯水合氯化铑 ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (上海同济大学); 高纯一氧化碳 (CO) (上海雷磁创益仪器仪表有限公司); 高纯氮气 (N_2) (厦门制氧厂); 所有溶液均用 Milli-Q 超纯水配制。

§ 1-2 电化学实验

§ 1-2-1 电解池体系一览表

	玻璃电解池	原位红外玻璃电解池	原位显微镜红外电解池
工作电极	所有待研究电极	Pt 盘电极 ($\Phi=6\text{mm}$), Au 盘电极 ($\Phi=7\text{mm}$)	MEA1, MEA2
辅助电极	铂黑电极	铂黑电极	铂丝电极 ($\Phi=0.5\text{mm}$)
参比电极	饱和甘汞 (SCE)	饱和甘汞 (SCE)	充氢铂丝电极 (Pd H)

论文中的所有电位均参考 Pd|H 电极电位。通过测定 Pt 多晶电极的析氢电位可知, 参比电极 Pd|H 与 SCE 的电位换算关系为 0.27V, 即在 0.1M H_2SO_4 溶液、室温条件下, SCE 比 Pd|H 的电极电位高 0.27V。

§ 1-2-2 电化学循环伏安实验

电化学实验在三电极玻璃电解池中进行, 参比电极 (饱和甘汞电极) 通过液桥 (相同的研究溶液) 与电解池主体连接, 避免饱和甘汞电极中的 K^+ , Cl^- 离子扩散进入电解池干扰电化学测量。

§ 1-3 仪器

§ 1-3-1 电化学仪器

电极的处理与电化学表征由 PARC-263A 型(美国 EG&G 公司)恒电位仪完成。恒电位仪经 GPIB 卡与 PC 连接,通过 M270 软件实现对实验过程的灵活控制。

§ 1-3-2 原位 FTIR 反射光谱仪

电化学原位红外反射光谱实验在配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 EverGlo™ 红外光源的 Nexus 870 傅立叶变换红外光谱仪上进行,实验过程中光学台内部由除去水汽和二氧化碳的洁净空气吹扫。设计的光路如绪论中图 2 所示。原位红外实验中,使用 XHD- 型恒电位仪控制电极的工作状态,并通过自行设计的接口使之与红外数据的采集同步。

MCT-A 检测器记录的是干涉图(interferogram)经累加平均和 Fourier 变换成为单光束光谱(single beam spectrum),谱图的信噪比与干涉图累加数目的平方根成正比, $S/N \propto \sqrt{n}$,为了得到较高的信噪比,每张谱图需累加足够数目的干涉图。

§ 1-3-3 扫描隧道显微镜 (STM)

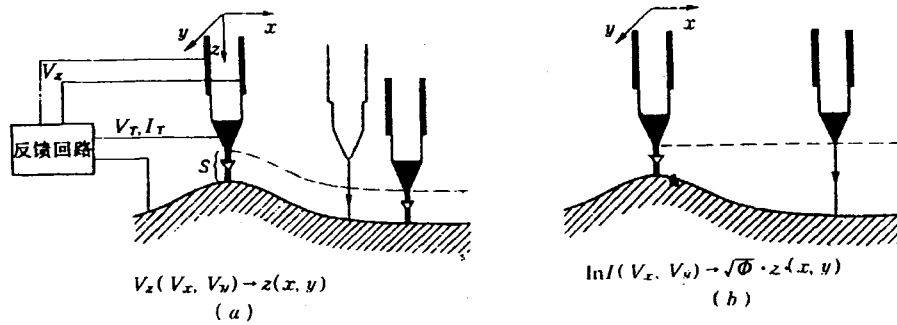
扫描隧道显微镜 (STM) 是利用量子理论中的隧道效应,将原子尺度的极细探针针尖和被研究物质的表面样品作为两个电极,并相互接近至小于 1nm,在外加电场的作用下,电子会穿过两个电极的势垒流向另一个电极,产生隧道电流 I 。其值与针尖和样品之间距离 S 和两者的平均功函数 Φ 有关:

$$I \propto V_b \exp(-A\Phi^{1/2}S) \quad (1-1)$$

V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压,平均功函数 $\Phi \approx 1/2(\Phi_1 + \Phi_2)$, Φ_1 、 Φ_2 分别为样品和针尖的功函数, A 为常数,在真空下约等于 1。扫描探针一般采用尖端曲率半径小于 1nm 的细金属丝,如铂铱丝,钨丝等;被观测样品应具有一定导电性以产生隧道电流。

由式 1-1 可知,隧道电流强度对针尖与样品表面的间距非常敏感,如果距离 S 减小 0.1nm,隧道电流将增加一个数量级。因此,如果通过电子反馈线路控制隧道电流恒定,则当针尖在样品表面的扫描过程中,探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映了样品表面的起伏,如图 1-1a。将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏显示出来,就得到了样品表面态密度的分布或原子排列的

图象。这种扫描方式可用于观察表面形貌起伏高度的数值，是一种常用的扫描模式。对于起伏不大的样品表面，可以控制针尖高度守恒扫描，通过记录隧道电流的变化也可得到表面态密度的分布，如图 1-1b。这种扫描方式的特点是速度快，能减少噪声和热漂移对信号的影响，但一般不能用于观察表面起伏大于 1nm 的样品。



扫描模式示意图

(a)恒电流模式；(b)恒高度模式

s 为针尖与样品间距， I, V_t 为隧道电流和偏置电压，
 V_z 为控制针尖在 z 方向高度的反馈电压。

Fig.1-1 Schematics of STM scan modes.

在本论文中使用 SOLVER P4-18-SPM 型扫描探针显微镜 (NT-MDT, Russia) 研究电极表面的结构形貌。扫描电镜 (SEM) 实验在 S-520 型扫描电镜 (日本日立公司) 和 LEO 1530 型扫描电子显微镜 (LEO Electron Microscopy Ltd. of England) 上完成。

第二章 分子水平表面组合电化学研究方法初探

§ 2-1 电化学原位显微镜 FTIR 反射光谱 (in situ MFTIRS)

§ 2-1-1 原理

固|液界面电化学原位显微镜傅立叶变换红外反射光谱 (in situ MFTIRS) 的原理框图如图 2-1 所示。主要包括：Nexus 870 FTIR 光学平台 (Nicolet) 配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器的红外显微镜 (IR-Plan advantage microscope, Spectra-Tech Inc.)。红外显微镜配有一个 15 倍的物镜和一个大小和形状可调的光阑。在进行显微镜红外测试前，利用与计算机联用的摄像放大系统，通过调整入射光阑完成对红外入射光截面几何形状及大小的控制。

自行研制的电化学红外显微电解池 (如图 2-2) 固定在扫描平台上。辅助和参比电极分别采用铂丝和 Pd|H 体系。测量时使电极与红外窗片之间形成极薄液膜，以减小溶剂分子 (水) 对入射红外光的大量吸收。

红外仪器 (光学平台和显微镜) 的控制和光谱信号的检测由 OMNIC 软件包实现。电极电位的控制与红外光谱信号的检测之间的同步则由自行研制的软件通过 PC 微机完成。

§ 2-1-2 检测方式

电化学 in situ MFTIRS 的实验中主要使用以下三种红外检测方式：

1. 单次电位改变傅立叶红外反射光谱法¹ (SPAFTIRS) 和差减归一化界面傅立叶红外反射光谱法² (SNIFTIRS)

这两种是最常用的电化学原位 FTIR 光谱方法。SPAFTIRS 方法如图 2-3 所示。分别在参考电位 E_1 和研究电位 E_2 ，采集单光束光谱 $R(E_1)$ 和 $R(E_2)$ ，再经差减归一化即得到结果光谱：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_2) - R(E_1)}{R(E_1)} \quad (2-1)$$

类似地，SNIFTIRS 方法如图 2-4 所示，即把 SPAFTIRS 的采集过程重复 m 次，得到的结果光谱为：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\sum R(E_2) - \sum R(E_1)}{\sum R(E_1)} \quad (2-2)$$

SNIFTIRS 与 SPAFTIRS 的区别在于：SNIFTIRS 只适合于可逆过程，如果电位从 E_1 阶跃到 E_2 电极

表面发生了不可逆过程，则只能使用 SPAFTIRS 方法。本文中研究的是 CO 稳定吸附在电极表面的可逆过程，因此使用两种方法的效果基本相同。本文中使用 SPAFTIRS 方法得到的每张研究光谱由 100 张单光束光谱叠加而成；SNIFTIRS 方法得到的每张研究光谱由 400 (100 × 4) 张单光束光谱叠加而成。

2. 多步阶跃傅立叶变换红外反射光谱法³(MSFTIRS)

本论文中 MSFTIRS 被用来研究 CO 在工作电极上的吸附和氧化过程。MSFTIRS 光谱方法如图 2-5 所示。先在低电位下采集单光束光谱，然后逐渐升高电位，依次在不同研究电位下采集相应的单光束光谱 $R(E_S)$ ，最后将电位升至 CO 完全氧化的电位，这时采集的单光束光谱作为参考光谱 $R(E_R)$ ，经差减归一化就可得到一系列研究电位下的光谱：

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

使用 MSFTIRS 方法，一次实验就可以获得大量的信息。例如，通过测定 CO 在电极上的吸附和氧化的 MSFTIR 光谱，我们能够容易地获得稳定吸附态 CO 的红外吸收随电位的变化规律，以及处于部分氧化过程中的 CO_{ad} 红外谱峰特征与电位的关系。若将 MSFTIRS 中的两个电位下采集的单光束光谱代入公式 2-3，可以方便地得到相应电位下的 SPAFTIR 谱图。因此可以认为，MSFTIRS 实际上已包含了 SPAFTIRS 能提供给我们的信息。但是这并不意味着 MSFTIRS 可以完全替代 SPAFTIRS。比如在阵列电极上可逆过程的红外研究中，SPAFTIRS 或 SNIFTIRS 均允许在形成一次薄层的条件下，一次性检测阵列上所有电极的红外特征，这无疑有助于进一步提高实验数据间的可比性。

§ 2-2 单根可寻址微电极阵列的制备

§ 2-2-1 MEA1 的制备

MEA1 是由直径为 200 μm 的 9 根 Pt 丝组成。它们相互平行排列穿过 Teflon 模板，在端部构成 3×3 的正方形矩阵。（如图 2-6 所示）阵列中的纵和横两个方向上相邻电极的中心间距（center-to-center）都为 1 mm。为了便于阐述，本论文采用 ME_{ij} 来描述 Pt 微电极（PtME）在阵列中的位置，比如 ME_{23} 表示位于第二行第三列的 PtME。

§ 2-2-2 MEA2 的制备

MEA2 是由五根不同尺寸和材料的金属丝制备而成。五种金属丝的规格见表 2-1。MEA2 的制备

方法与 MEA1 类似，即先制作好与电极和原位显微电解池都匹配的 Teflon 模板，再将五根金属丝从细孔中平行穿过模板制得。考虑到金属与 Teflon 之间的缝隙会干扰 CV 和 IR 的实验测定，我们在制备过程中使用环氧作为固封剂对其进行了填充。图 2-7 给出的是 MEA2 端部结构示意图，图中标出了五根电极在阵列中的具体位置。五根电极组成正方形的形状，正方形的对角线长为 3 mm，这样位于顶角的电极与位于正方形中心 Pt($\Phi = 500 \mu\text{m}$)之间的距离都等于 1.5 mm (center-to-center)。

Table.2-1 The diameters and atom proportion of microelectrodes on MEA2.

	Pt	Pt	Pt	PtRh	PtIr
$\Phi (\mu\text{m})$	500	200	100	500	500
atoms (% : %)	-	-	-	9:1	9:1

§ 2-3 电路控制系统

在电化学测量中，对任一微电极的电位可以进行灵活控制的特点，这是单根可寻址电极阵列的一大优势。为此，我们制作了一个含有 9 只按键开关的电路控制箱，MEA1 上的 9 根 ME_{ij} 电极分别通过这 9 只开关与恒电位仪相连接。通过使用电路控制箱，使得电化学实验过程中，单根 ME_{ij} 电极、某一组电极和所有 ME_{ij} 电极的电位控制与切换操作变得更加灵活。图 2-8 为单根可寻址微电极阵列的电路系统结构。

§ 2-4 MEA1 上 9 根 PtME 的 CV 表征

MEA1 的 9 根 PtME (ME_{ij}) 来源于同一根 Pt 金属丝，原则上应表现出完全相同的电化学性质。但由于电极阵列制备过程以及电化学实验重现性的原因，导致 MEA1 上 9 根 ME_{ij} 的电化学性质不可能完全等同。因此在使用 MEA1 进行各项研究之前，有必要先熟悉 9 根 ME_{ij} 的电化学性质，并定量地熟悉 9 根 ME_{ij} 电极面积的差别。本文采用电化学循环伏安法一次性考察了 MEA1 上 9 根 ME_{ij} 电极的电化学性质。

MEA1 在实验前分别经过 1-6 # 金相砂纸研磨、5 ~ 0.05 μm 的三氧化铝粉抛光、超声波和电化学清洁表面处理。循环伏安研究的条件为：恒电位仪每次只控制一根 ME_{ij} 的电位，在 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中，于 0.00 V~1.58 V 区间内以 0.10 V·s⁻¹ 的速率进行电位扫描，记录下这一根 ME_{ij} 电极 CV 曲线，然后按顺序依次进行其它 8 根 ME_{ij} 电极的 CV 表征。图 2-9 给出了 MEA1 上 9 根 ME_{ij} 电极的 CV 表征结果。可以看出，9 根 ME_{ij} 电极都表现出多晶 Pt 电极所具有的 CV 特征，即在 0.09 V 和 0.25 V 附近给出两对可逆的氧化还原峰，分别对应于强吸附和弱吸附氢在 Pt 表面上的吸脱附过程；在较

高电位区间内给出了一对准可逆的氧化还原峰，对应于高电位下生成的 Pt 表面氧化物种的氧化和其在低电位下的还原反应。从 CV 曲线上测得氢吸附电量 (Q_H) 常被用来表征 Pt 电极的真实面积⁴。

表 2-2 列出了从图 2-9 中 9 条 CV 曲线上测得的 Q_H 。

Table. 2-2 List of Q_H measured from CVs of ME_{ij} on MEA1.

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
Q_H / nC	175.2	176.4	182.4	179.2	180.7	181.3	180.3	183.5	181.8

表中可以看出，9 根 ME_{ij} 电极的 Q_H 数值十分接近，全都处在 175.2 ~ 183.5 nC 之间。将 9 个 Q_H 相加求和 ($\sum Q_H = 1620.8 \text{ nC}$)，然后除以 9，可得到平均积分电量 ($\bar{Q}_H$) 约等于 180.1。每个 Q_H

与 $\bar{Q}_H$ 相差减的绝对值再除以 $\bar{Q}_H$ ，此数值可以被看作是 MEA1 上各 PtME 电极电化学表面积的对

误差 ($S_H = \frac{Q_H - \bar{Q}_H}{\bar{Q}_H} \times 100\%$)。计算显示 ME₁₁ 电极具有最大的 S_H 约为 2.8%，说明在经过机械和电

化学处理后的 9 根 ME_{ij} 的真实表面积基本相等，以上结果表明 MEA1 上 9 根 ME_{ij} 电极具有基本等同的电化学性质。因此可以认为，9 根 ME_{ij} 电极在物理和化学性质方面具有良好的可比性。此外，我们还使用 CV 法研究了 PC-MEA1 条件下的 9 根 ME_{ij} 电极电化学特征。可以看到 PC-MEA1 与 PC-ME_{ij} 的 CV 曲线不仅在特征上类似，而且从 PC-MEA1 的 CV 曲线测得的 H 区积分电量 ($Q_H' = 1628.1 \text{ nC}$) 也基本等于 PC-ME_{ij} 条件下的 $\sum Q_H$ 。以上结果表明在 PC-MEA1 条件的下，MEA1 的电化学性质可以被看作 9 根 ME_{ij} 电极电化学性质的叠加。

§ 2-5 固|液界面 CO 吸附在纳米结构 PtME 的特殊红外性能初探

微电极由于几何面积小，因而表现出某些与大电极不同的电化学性质，例如微电极具有界面双层电容小，对电极电位响应速度快等优点⁵。三角波快速电位扫描法 (FPCTW) 与 Arvia 等人⁶⁻⁹ 常使用的电极表面处理技术不完全相同。这种方法使用了电位线形循环扫描处理电极的方式，通过快速改变电极电位，以达到扰动或改变电极表面结构的效果。本工作中发现经过 FPCTW 处理后的 PtME 电极上形成了一种纳米结构的金属薄膜。与未经处理的 PtME 相比，吸附在纳米结构薄膜表面上的 CO 表现出特殊的红外光学性能。

§ 2-5-1 纳米结构薄膜 PtME(T_80min)电极的制备

PtME 用 5 μm , 1 μm , 0.3 μm , 0.05 μm 的 Al_2O_3 研磨粉抛光，并超声清洗。然后在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

溶液中于 0.00 V~1.58 V 区间内以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率进行电位循环扫描，直至获得稳定的标准铂电极伏安曲线。快速电位循环扫描处理速度设定为 $30.00 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ，电位区间 0.00 V~1.58 V 处理时间 80 min，由此获得的电极记为 PtME(T_80min)。然后以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 电位扫描速率 CV 表征 PtME(80min)电极。FPCTW 处理 PtME 的过程如示意图 2-10 所示。

§ 2-5-2 CO 吸附在纳米结构薄膜 PtME(T_80min)电极的红外光谱特征

将经过快速电位循环扫描处理的 PtME 转移到原位显微红外电解池。红外实验前，先从电解池的进液口通入含有饱和 CO 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，然后控制电极电位，在 0.00 V~0.25 V 区间内以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率循环扫描吸附 CO。对于 CO 在电极表面的吸附情况，可以通过记录电位循环曲线进行监测。当 CV 曲线的电流达到稳定时，也即表明 CO 达到饱和吸附，即可停止扫描。在控制电极电位为 0.00 V 的条件下，将电极推向窗片形成电解液薄层。

图 2-11 给出 CO 吸附在本体 PtME(T_0min)和 PtME(T_80min)上 SPAFTIR 谱图比较。光谱 a 给出 CO 吸附在本体 PtME(T_0min)的 SPAFTIRS 的特征，可以观察到，在 2070 cm^{-1} 左右出现了一个明显的红外双极峰，它对应于 CO 在 PtME(T_0min)上的线型吸附态物种 (CO_L) 在两个电位的红外吸收。图 a 的双极峰在形状上具有高波数吸收峰的方向朝下而低波数的峰方向朝上的特征。在本节的 SPAFTIRS 研究中，电位 E_1 和 E_2 分别设定为 0.00 V 和 0.25 V，在此电位区间 CO 能够稳定吸附在电极表面。我们知道在固/液界面下，PtME 上吸附态 CO 的红外谱峰会随电位的变化产生正的 Stark 效应，即 CO_L 在 E_2 的吸收峰位高于 E_1 的峰位。根据公式 2-1，得到的图 2-11 中 a 光谱中红外双极峰的特征，即正向峰位于低波数而负向峰位于高波数（简称为左低右高，反之为左高右低）。上述结果与常规本体 Pt 电极上得到的红外特征一致¹⁰。

图 2-11b 给出 CO 吸附在 PtME(T_80min)的 SPAFTIR 光谱。可以清楚地看到，与本体 PtME(T_0min)电极相比，在 PtME(T_80min)的 CO 谱峰特征出现了以下几个方面的变化：(1) 双极峰方向倒反，红外吸收峰形状由 PtME 的左低右高转变为 PtME(T_80min)上的左高右低，即高波数的吸收峰方向朝上而低波数的峰方向朝下的特征；(2) 双极峰积分强度增大（这里的双极峰积分强度指的是正负向峰积分强度之和），约等于 PtME 上正常峰积分强度的 14 倍，若考虑处理前后电极表面粗糙度的影响， CO_{ad} 的红外吸收实际被增强了 8 倍左右；(3) 红外峰吸收频率发生蓝移，谱图 b 上的双极峰峰位分别蓝移至 2090 cm^{-1} 和 2073 cm^{-1} 附近。上述红外特征与我们课题组首先发现的异常红外效应 (AIREs) 较为类似¹¹，推测与纳米材料的结构紧密相关。

以上结果表明，使用 FPCTW 处理方法得到的 PtME(T_80min)对 CO_{ad} 红外吸收具有增强作用。

使用 FPCTW 制备的纳米结构薄膜上特殊红外性能随处理时间的变化规律及其产生机理将在第三章中进行更加详细地讨论。

§ 2-6 in situ MFTIRS 的实验参数及其优化

电化学 in situ MFTIRS 是一种新建立的原位反射光谱方法，与常规原位 IR 反射光谱方法相比，有着不同的实验装置、实验操作以及实验参数。因此将这种方法应用到各类研究体系之前，不仅需要考察它的空间检测能力和红外检测范围（如空间分辨率、谱图上可用的红外波数范围等），还需要对某些重要的实验参数（如光谱分辨率等）进行必要的优化。我们知道，在进行电化学原位 FTIR 反射光谱研究中遇到的三大障碍有：待测物种量少（如电极表面单层或亚单层吸附物种）、红外光反射损失大，水对红外光吸收严重。这些问题同样会给电化学 in situ MFTIRS 实验参数的摸索工作带来困难。因此选用具有较高红外检测灵敏度和信噪比的已知电化学体系作为研究对象，这对于优化电化学 in situ MFTIRS 实验参数等方面必将起到很大的帮助作用。

§2-5 的结果显示，经过 FPCTW 方法处理的 PtME 上 CO 的红外吸收被显著增强。谱峰强度增强的结果不仅能够提高红外检测灵敏度，并且还能够显著地提高红外信噪比。灵敏度和信噪比的同时提高对于光谱中归属于 CO 红外吸收的谱峰强度来说，相当于起到了局部放大效果，从而能够获得高质量的红外谱图（如图 2-11 中 CO 吸附在 PtME(T_0min)和 PtME(T_80min)上谱峰强度比较）。因此在接下来的研究中，我们将以 CO 作为探针分子，利用在某些纳米结构薄膜材料上 CO_{ad} 的红外吸收被增强的特殊红外性能，对电化学 in situ MFTIRS 中的几个重要实验参数和性能进行初步的探讨。

§ 2-6-1 红外光谱分辨率（Res）的优化

红外光谱分辨率（Resolution，简称 Res）是一个可以用来描述谱峰分辨能力的实验参数。Res 的数值与红外图上谱峰的分辨能力成反比，例如谱图的 Res 值越小，其谱峰分辨能力相应就越高。一般情况下，实验中选择小的 Res 值有助于红外谱峰峰位的定量标定。然而，还要考虑背景噪音的影响。背景噪音信号也会随着 Res 的减小而升高，其结果就使得红外谱图的信噪比 S/N 变差，最终影响到待测物种的红外谱峰的解析。大量的研究结果表明，Res 的取值与所要研究的体系以及研究目的有关。本文将通过实验的方法摸索适合于电化学 in situ MFTIRS 研究的 Res 值。

图 2-12a 为不同 Res 条件下 CO 吸附在 PtME(T_100min)电极表面的 SNIFTIR 谱图的比较。图 2-12a 中每条红外谱图上都可以观察到一个位于 2070 cm^{-1} 左右的双极峰，对应于 CO 的线型吸收态在 $E_2=0.25\text{ V}$ 和 $E_1=0.00\text{ V}$ 下的红外吸收。比较不同 Res 条件下 5 张谱图的 S/N，不难看出 S/N 由小到

大的次序为： $1\text{ cm}^{-1} < 2\text{ cm}^{-1} < 4\text{ cm}^{-1} < 8\text{ cm}^{-1} < 16\text{ cm}^{-1}$ 。为了进一步阐明问题，图 2-12b 给出了 5 个 Res 下 CO 吸附在 PtME(T_100min)上的 MSFTIR 谱图比较。图中位于 2080 cm^{-1} 左右正向峰为 CO_L 在 PtME(T_100min)上的红外吸收，其红外谱峰表现出较典型的 AIREs 特征。从图 2-12b 测得的 S/N 列在表 2-3。用于计算噪音强度的谱峰位置由图 2-12b 中的虚框标出。

Table.2-3 The influence of Res on the S/N.

Res / cm^{-1}	1	2	4	8	16
S/N	0.22	0.67	1.31	3.92	5.88

表 2-3 显示，S/N 大小随 Res 变化次序与图 2-12a 中观察到的结果完全一致。此外，还可以看到，当 $\text{Res}=1, 2\text{ cm}^{-1}$ 时，S/N 值小于 1，说明此 Res 下得到的谱图中噪音强度较大，并且大于待测物种的红外谱峰强度。当 Res 分别为 $4\text{ cm}^{-1}, 8\text{ cm}^{-1}$ 和 16 cm^{-1} 时，可看到 S/N 的值都大于 1，表明 $\text{Res}=4, 8$ 和 16 cm^{-1} 得到的谱图中待测物种信号的峰强度大于噪音强度，噪音对待测物种的红外吸收的干扰变弱，红外的谱图质量按照 Res 由小到大的顺序逐渐变优。因此在电化学 in situ MFTIRS 体系中，可考虑 $\text{Res}=4, 8$ 和 16 cm^{-1} 作为 Res 的备选参数。然而当 $\text{Res}=16\text{ cm}^{-1}$ 时，红外光谱虽然有着最大的 S/N，但发现 Res 的降低有时会给待测物种谱峰的峰位标定带来麻烦，不利于研究与峰位有关的某些过程（如 Stark 效应）。综合考虑红外谱图的 S/N、本文选用的电化学体系以及本论文的研究目的，我们认为电化学 in situ MFTIRS 的 Res 参数选用 4 cm^{-1} 或 8 cm^{-1} 两个数值比较合适。本论文用作红外研究的 Res 值均设定为 8 cm^{-1} 。

§ 2-6-2 SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 研究中阶跃电位差 ΔE 的优化

§2-1-2 介绍过 SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 结果谱图均为 E_1, E_2 两个电位下单光束光谱的电位差谱。在本论文的 SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 研究中，电位 E_1 和 E_2 都位于 CO 能够发生稳定吸附的电位区间，即 CO 在这两个电位下的吸附反应为可逆过程。在可逆电化学的过程中，阶跃电位差 ΔE 对 SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 中 CO_{ad} 红外谱峰的影响相当。下面我们就以 SPAFTIRS 为例来探讨 ΔE 如何影响红外反射谱图的质量。通常情况下，由于 CO 吸附在 Pt 族金属电极上的 Stark 系数¹²⁻¹⁵一般在 $30 \sim 46\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ ， CO_{ad} 在 E_1, E_2 两电位下的红外吸收谱峰部分重叠，差谱得到的 SPAFTIR 谱图应为一双极峰。当 ΔE 较小时，两电位下 CO 吸收峰重叠程度大，得到的双极峰强度小； ΔE 增大时，两电位下 CO 吸收峰重叠程度减小，双极峰的强度增大。下面我们就从实验的角度验证这一观点。

图 2-13 给出不同 ΔE 的条件下 CO 吸附在 PtME(T_80min)电极上的 SPAFTIRS 特征比较。可以看到， CO_L 的红外吸收在 2070 cm^{-1} 附近给出一个双极峰，正向峰和负向峰分别对应着 E_2 和 E_1 电位

下的红外吸收。随着 ΔE 的增加, CO_L 双极峰的峰峰值 ($I_{\text{p-p}}$) 正向峰和负向峰积分强度之和 (A_{CO}) 都会逐渐增大。为了便于比较, 将 CO_L 红外吸收双极峰的几个重要特征与 ΔE 的变化关系列入表 2-4。

Table.2-4 Variation of CO_L band intensity with ΔE in SPAFTIR spectra observed on PtME(T_80min).

$\Delta E / \text{V}$	0.25	0.30	0.35	0.40
$E_1 \sim E_2 / \text{V}$	0.00~0.25	0.00~0.30	0.00~0.35	0.00~0.40
$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	↑ 2078.53	↑ 2080.90	↑ 2081.44	↑ 2082.20
	↓ 2056.71	↓ 2057.68	↓ 2057.69	↓ 2059.79
$\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$	21.82	23.22	23.75	22.31
$I_{\text{p-p}} / \%$	0.73	8.10	9.29	1.04
$A_{\text{CO}} / \text{a.u.}$	0.1183	0.1320	0.1455	0.1574

↑ 和 ↓ 分别表示正向峰和负向峰。

表中 $\Delta \nu$ 表示 CO_L 红外双极峰中正向峰与负向峰的峰位差值。可以看出, 随着 ΔE 的增加, CO_L 红外双极峰的正向峰与负向峰的 ν_{CO} 都会移向高波数, 此结果与理论分析的结果一致。还观察到, $\Delta \nu$ 随 ΔE 的增加经历了先增加后又减小的过程, 变化规律不太明显, 可能是由于两电位下的单光束光谱 $R(E_1)$ 和 $R(E_2)$ 上 CO_L 红外谱峰在形状上具有不对称性所致 (详见第三章)。从表 2-4 中的数据可以看出, $I_{\text{p-p}}$ 和 A_{CO} 值均随着 ΔE 的增加而逐渐增大。在其它条件不变的情况下, $I_{\text{p-p}}$ 和 A_{CO} 的大小可以衡量红外检测灵敏度以及谱图质量 S/N 的高低。 $I_{\text{p-p}}$ 和 A_{CO} 的数值越高, 表明红外检测灵敏度和 S/N 越好。从上述数据分析的结果可知, 在 CO 可逆吸附的电位区间内, 选择尽可能大的 ΔE 将有利于在 SPAFTIRS 方法中获得具有较高灵敏度和 S/N 的红外光谱。此结论同样适用于 SNIFTIRS 的情况。

§ 2-6-3 MSFTIRS 研究中采集不同时间的 $R(E_\text{r})$ 对谱图质量的影响

采集 E_S 光谱后到开始采集 E_R 光谱之间有一段时间间隔。实验证明这一段时间间隔对谱图的 S/N 有着较大的影响。一般来说, 时间间隔越长, 得到的红外谱图 S/N 越差。因此, 在 CO_{ad} 被完全氧化的前提下, 尽可能快得采集 $R(E_\text{R})$ 有助于获得高质量的红外谱图。另外还发现, 这一段时间间隔并不会改变 CO_{ad} 红外谱峰的峰位和强度等特征。§4-6 将针对这个问题进行更详细的讨论。

§ 2-6-4 水和二氧化碳对红外谱图的影响

由于刚建立的电化学 in situ MFTIRS 还存在着许多需要解决的问题, 比如仪器装置设计的不完

善导致红外光路暴露在空气中。空气中大量的水和二氧化碳对红外光产生了强烈的吸收,使得红外谱图上可用于分析的红外波数区域减小。根据实验的测定结果,可将电化学 in situ SMFTIR 谱图中有效的红外吸收频率分为三个范围 $3100 \sim 2400\text{cm}^{-1}$ 、 $2200 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 和 $1400 \sim 900\text{cm}^{-1}$ 。针对这个问题的具体讨论详见§3-2-2。

§ 2-6-5 电化学 in situ MFTIRS 空间分辨能力的初步测定

新建立的电化学 in situ MFTIRS 是一种具有空间分辨率的谱学方法,在使用这种方法进行各种研究之前,有必要熟悉其空间分辨检测能力,即它的最大和最小检测范围分别是多少。从§2-5 的讨论中可知,经过 FPCTW 方法处理的 PtME 具有提高 CO_{ad} 红外吸收的性能,选用这种研究体系不仅可以显著提高红外检测灵敏度,而且还大大地提高红外谱图的信噪比。为了获得更精确的空间分辨率数据,将上述体系引入本节研究无疑具有很大的帮助作用。本节利用经过 FPCTW 处理 PtME(T_80min)电极,以 CO 为探针分子,通过改变红外入射光光阑的大小,使用 SPAFTIRS 法对电化学 in situ MFTIRS 的空间分辨率问题进行了初步的探讨。

红外显微镜自带的光阑 (Aperture, 简称 Aper) 可以用来调节红外入射光的截面形状和截面面积。使用它可在边长为 $0 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 的范围内,方便地将红外入射光的横截面调整成矩形或正方形的形状。本文采用的光阑全部将红外入射光的横截面调节成正方 ($a \times a$) 的形状。为了在纳米结构薄膜 PtME(T_80min)电极能够增强 CO_{ad} 红外吸收的基础上进一步提高红外检测灵敏度和 S/N,根据前面的讨论,可以选择较大阶跃电位差值 ΔE 。因此在本节的研究中,我们是不改变 $E_1 = 0.00 \text{ V}$ 的情况下将 E_2 设置到较高的电位 0.40 V 。

图 2-14a 和 b 分别给出 CO 吸附在 PtME 和 PtME(T_80min)电极上随着光阑 a 变化的 SPAFTIR 谱图。光阑的尺寸 $a \times a$ 标在各条光谱旁边。比较 a, b 系列红外谱图的 S/N 后不难得出,在光阑尺寸 a 相同的情况下,图 2-14b 中光谱的 S/N 明显优于图 2-14a,说明 PtME(T_80min)上 CO_{ad} 红外光谱的 S/N 明显优于 PtME 上的红外光谱。比较两电极上的红外检测灵敏度,只有当 $a \geq 140 \mu\text{m}$ 时,图 2-14a 中才能观察到 CO_{ad} 在 PtME 上的红外吸收信号;然而图 2-14b 中只要当 $a \geq 60 \mu\text{m}$ 就可以观察到 PtME(T_80min)电极上 CO_{ad} 的红外吸收,此结果表明 CO_{ad} 在 PtME(T_80min)电极上红外检测灵敏度至少为 PtME 的 2 倍以上。 CO_{ad} 在 PtME 和 PtME(T_80min)电极的 SPAFTIR 光谱特征对比再次表明,经 FPCTW 处理的 PtME 与 CO_{ad} 组成的体系在提高红外检测灵敏度和 S/N 方面具有明显的作用。

图 2-14b 中可以看到 CO_{ad} 双极峰的正向和负向峰面积之和 (A_{CO}) 随 a 的改变而发生变化。图

2-15 给出 A_{CO} 相对强度 ($A_R = A_{CO}^a / A_{CO}^{a=400}$) 随 a 的变化关系。从图中可以看出 A_R 随着 a 减小表现出有规律的变化。当 $a \geq 320 \mu\text{m}$ 时, A_R 表现出较稳定的最大值, 改变 a 不会对 A_R 产生影响; 当 $a=280 \mu\text{m}$ 时, 可看到 A_R 值开始降低; 以后随着 a 的继续降低, A_R 值基本上呈现出线性减小的趋势。总体上看, A_R 随着 a 表现出两段明显的变化趋势, 转折点大概位于 $a = 300 \mu\text{m}$ 左右。 A_{CO} 值的大小与红外检测到的 CO 分子数量有关, 因此 A_R 值可以用来间接地反映着红外光照射在电极表面上的光斑面积大小。在其它条件不变的情况下, A_R 值越大, 则表明红外光斑与电极表面的交集也就越大。实验中我们了解到, 光阑的面积并不等于红外入射光实际照射在样品表面的光斑面积。根据以上事实我们认为, 在图 2-15 中 a 变化的过程中, 光阑面积、照射在样品上的红外光斑面积和电极表面积之间的关系实际上经历了三个阶段:

- (1) 当光阑 $a > 300 \mu\text{m}$ 时, 红外入射光经过光阑在样品上得到的正方形光斑的边长大于 $200 \mu\text{m}$, 此时 PtME ($\Phi = 200 \mu\text{m}$) 电极的全部表面都被红外光斑覆盖, 因此观察到 A_{CO} 表现出最大值, 而且不随 a 的改变而变化;
- (2) 当调整光阑 $a = 300 \mu\text{m}$ 时, 红外光斑的边长为 $200 \mu\text{m}$, 与 PtME 的直径恰好相等, 此时 PtME 的圆盘电极表面内切于红外光斑, A_{CO} 仍等于红外测得的最大值, 但如果继续减小 a , A_{CO} 值将会下降;
- (3) 当调整光阑 $a < 300 \mu\text{m}$ 时, 红外光斑的边长将小于 $200 \mu\text{m}$, 即小于 PtME 的直径, PtME 的部分表面暴露在红外光斑之外, 随着 a 的减小, 电极表面暴露在红外光斑之外的面积越来越多, 可看到 A_{CO} 值不断降低, 即红外光可检测到的电极表面积在不断地减小。图 2-15 的插图中描述了光阑面积、光斑面积和电极表面积在这三个阶段上的变化关系。

可以看出, 红外入射光经过光阑后产生了类似于聚焦的现象。光阑的面积始终大于电极表面上留下的红外光斑的面积, 并且它们的边长比例约为 3:2。已知红外显微镜的光阑尺寸可在 $0 \sim 500 \mu\text{m}$ 之间进行变动, 那么照射在样品表面的红外光斑面积应在 $0 \times 0 \mu\text{m}^2 \sim 330 \times 330 \mu\text{m}^2$ 之间变化。由此推测出电化学 in situ MFTIRS 的最大检测面积为 $330 \times 330 \mu\text{m}^2$ 。从图 b 中可知, 只有当 $a \geq 60 \mu\text{m}$ 时才能观察到 CO_{ad} 在 PtME(T_80min) 电极上的红外吸收信号, 此时的红外光斑面积为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, 因此可知电化学 in situ MFTIRS 方法的空间分辨率为 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 。

将 CO_{ad} 在 PtME(T_80min) 电极的 SPAFTIR 谱图上 S/N 随 a 变化作图, 可得图 2-16。随着 a 的增加, 图 2-16 中观察到 S/N 经历了一个先增大后减小的过程。S/N 的最大值出现在 $a=280 \mu\text{m}$, 约为 21.5。对于 S/N 和 A_R 随 a 的变化不完全一致的结果, 根据前面对光阑面积、光斑面积和电极表面积之间关系的讨论, 可以通过 S/N 随 a 经历的三个阶段变化给出解释:

- (1) 当光斑面积大于电极表面积时, 由于电极的周边材料 (如聚四氟和环氧树脂) 会对红外反射光谱的质量产生干扰, 其结果导致红外光谱的噪音信号增加, S/N 变差。随着 a 的减小, 即光斑面积的减小, 光斑覆盖的周边材料面积逐渐减小, 其干扰作用会逐渐减弱, 因此观察到 S/N 不断增加。参考图 2-16 上 a 在 $400\ \mu\text{m} \sim 320\ \mu\text{m}$ 之间的变化;
- (2) 在红外光斑小于电极表面积的情况下, 随着光斑面积的减小, 即红外空间检测区域的减小, 此时的红外光谱上 A_{CO} 值不断降低, 受到红外检测限的影响, 可以看到噪音信号强度逐渐增加, 于是 S/N 表现出不断减小的趋势。如图 2-16 上 a 在 $200\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 之间的变化;
- (3) 值得指出的是, 除了上述两种情况以外, 还有一种情况处于二者之间, 处于这一段的光斑边长小于等于 200, 但是大于内接在电极圆盘表面的光斑边长 (等于 $100\sqrt{2}\ \mu\text{m}$)。在此阶段的所有状态下, 被光斑覆盖的不仅包含有电极的部分表面, 而且还有包含了电极的一部分周边材料。随着光斑面积的减小, 被光斑覆盖的电极面积和电极周围面积同时减小。通过前面的讨论可知这时得到的 S/N 是两个互为相反作用的叠加。如图 2-16 上 a 在 $320\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 之间的变化。这一结论也解释了最大的 S/N 不是出现在 $a=300\ \mu\text{m}$, 而是更靠近 $a=280\ \mu\text{m}$ 的原因。 S/N 随光阑尺寸变化的数据如表 2-5 所示。

Table.2-5 Variation of S/N obtained from SPAFTIRS for CO_L on PtME($T_{80\text{min}}$) with a .

$a / \mu\text{m}$	400	360	320	280	240	200	160	120	100	80	60
S/N	17.9	19.7	21	21.5	19.4	16.4	13	10.2	7	4.5	2.1

§ 2-6-6 液膜薄层对电极|溶液界面自发性结构重整造成的影响

实验中测得 PtME 电极吸附饱和的 CO 后, 在含有饱和 CO 的 0.1M H_2SO_4 溶液中的开路电位约为 0.40V。当 PtME 在较低电位下饱和和吸附 CO 后, 如果断开与恒电位仪的连接, 电极|溶液界面的结构将会发生变化, 由非平衡态逐渐转化为平衡状态, 例如电位将由低电位 (如 0.00 V) 逐渐升高至开路电位 (0.40 V 左右)。我们在电化学 in situ MFTIRS 的实验中发现, 当电极与窗片形成极薄的液膜后, 上述电极|溶液界面结构自发重整的过程可以通过红外方法进行方便地观测。我们观察到 CO_{ad} 红外谱峰峰位在此过程中, 随着时间变化能够给出明显的 Stark 效应, 结果如图 2-17 所示。实验使用的电极为具有 AIREs 的 PtME($T_{120\text{min}}$)电极。实验操作步骤如下:

低电位区间 0.00 ~ 0.25 V 内以 $0.10\ \text{V s}^{-1}$ 速率极电位扫描吸附 CO 至饱和;

控制电极电位在 0.00 V 的条件下将 PtME($T_{120\text{min}}$)电极推进红外窗片形成极薄液膜;

采集 0.00 V 下红外单光束光谱, 如图 2-17 中所示;

通过电位控制箱断开电极与恒电位仪的连接，同时连续采集各个时间段的单光束光谱，由于每个结果光谱是由 100 张单光束光谱叠加获得，而 100 张单光束光谱采集的时间约为 50sec，因此每张单光束光谱的最高时间分辨率为 50sec；

采集完 20 个研究电位下的单光束光谱后，再次接通电极和恒电位仪，调整电位至 1.00V 采集参考光谱；

将研究光谱和参考光谱差减归一化，结果如图 2-17 所示。

图中可以看到，位于 2080 cm^{-1} 左右的红外单极峰应归属于 CO_L 的红外吸收。从 CO_L 红外谱峰方向发生倒反、谱峰强度产生增强的结果说明，吸附在 PtME(T_{120min})电极上的 CO_L 表现出了显著的 AIREs 特征。另外还可以看到图中所有光谱的 CO_L 红外谱峰的强度相等，表明在研究时间范围内 CO_L 都能够稳定的吸附在电极表面上。随着研究时间 (t) 的延长， CO_L 红外谱峰的峰位逐渐向高波数方向移动，这表明电极电位逐渐升高，暗示着固|液界面的结构随着 t 发生了自发性重构，即由非平衡态朝平衡状态方向逐渐转化的现象。

电化学 in situ MFTIRS 的实验要求电极表面的红外反射率必须大于一定的数值。较低的红外反射率将不能进行正常的红外检测。实验中发现，电极与窗片形成的液膜中水的含量是影响红外反射率的一个重要因素。一般情况下，液膜厚，液膜中水分子数目多，红外光损失就越大，红外反射率就越低；相反，液膜薄，红外反射率就高。在红外实验中，红外反射率大小可以通过观测干涉图中的 $I_{\text{P-P}}$ 来判断。我们发现液膜的厚度会对上述电极|溶液界面结构自发性重构的速度造成影响。接下来就以 PtME(T_{120min})上 CO_L 的红外研究为例进行简单的讨论。

图 2-18 中 a 和 b 分别表示两种液膜厚度下 CO_L 的红外谱峰的峰位 (ν_{CO}) 随 t 变化。液膜 a 和 b 对应的红外反射率分别为 (5.31, -4.42) 和 (5.94, -4.83)。显然，液膜 a 中含有的水分子数目多于 b 中水分子的数目，从上一段的讨论中可知，液膜 a 的厚度大于液膜 b。图中观察到，不论 a 还是 b， ν_{CO} 随 t 的增加均经历了一个先迅速增加后增加缓慢的过程。a 中 ν_{CO} 的转折点在 200 sec 附近，而 b 中在 360 sec 左右， CO_L 在两个转折点的 ν_{CO} 都为 2082.9 cm^{-1} 。比较转折点之前的 ν_{CO} 值随 t 改变速度后可以看出，液膜 a 中结构的自发重整速度明显大于液膜 b。因此认为，液膜厚度是影响液膜结构自发重整速度的重要因素，液膜越薄，固|液界面的溶液一侧发生结构改变的阻力就越大，于是达到平衡状态所需要的时间就越长；液膜越厚，情况则相反。

§ 2-6-7 MEA1 上电化学耦合效应的检验

电化学耦合效应 (Electrochemical Coupling Effects) 是指存在于电极间的某种空间效应。下面举

例说明一下它的作用原理：假设在一个电化学体系中放入两个工作电极，如果将两个电极表面之间的距离靠得足够近，那么当一根电极上进行电位控制时，它所形成的表面电场会通过电解质传递到另一根电极的表面，导致后者的固|液界面结构由于前者的电场影响而发生改变。前面介绍过，我们制备的 MEA1 是一种单根可寻址的电极阵列，本论文将围绕它作表面组合电化学有关方面的探索性研究。但是 MEA1 上的 9 根 PtME 之间如果具有不可忽略的耦合效应，那么我们在使用 MEA1 作各项具体体系的研究前，不仅需要测定 MEA1 上耦合效应的大小，而且还应掌握耦合效应在空间上的作用规律，因为这些关系到我们可以应用 MEA1 研究哪些体系，实验操作时需要注意哪些事项，研究结果如何进行合理校正等系列问题。虽然在 MEA1 的制备中我们有意地拉开相邻各 PtME 间的距离（center-to-center 距离为 1.0 mm），大于单根 PtME 的直径 200 μm ，但是由于微电极通常具有较高电化学灵敏度的特点，所以还不能因此断定 MEA1 上不发生电化学耦合效应这一结论，仍需提供更具有说服力的实验结果对之加以确认。本文仍以 CO 为探针分子，结合电化学 in situ MFTIRS 方法，从实验的角度验证了 MEA1 上不具有电化学耦合效应的结论。研究电极使用的仍是 CO_{ad} 红外吸收被增强的 PtME(T_{120min}) 电极。

从§2-6-6 讨论中可知，电极与窗片间极薄液膜可以延缓电极表面结构自发地由非平衡态到平衡态，即电极由低电位到开路电位的转变时间。我们利用这一现象，设计了以下实验来验证 MEA1 上不存在电化学耦合效应。实验操作中充分发挥 MEA1 电极阵列在设计上的优势，即电极电位的单控和整控操作能够十分灵活、快速切换的特点。实验步骤如下：

在 PC-MEA1 的状态下，用 FPCTW 方法处理 MEA1 电极阵列 120 min，制备具有 9 根相同表面纳米结构的 PtME(T_{120min})阵列，并在低电位区间用 CV 法使 9 根 PtME(T_{120min})都吸附饱和的 CO；

控制电极电位在 0.00 V，将 MEA1 推进红外窗片形成极薄液膜，调整红外入射光，将焦距对准 ME₃₂ 电极，反射率调成最大值，以后的实验不再移动显微镜镜头以及红外电解池，因此图 2-19 给出的都是在 IRD-ME₃₂ 的结果；

在 ME₃₂ 电极上采集 0.00 V 的红外单光束光谱，断开电极与恒电位仪的连接，ME₃₂ 电极上按时间顺序采集若干条研究光谱；

PC-ME₃₂，ME₃₂ 电极上再一次采集 0.00 V 电位下的红外单光束光谱，然后 PC-ME₃₃ 并断开 ME₃₂ 与恒电位仪的连接，控制不同的电位在 ME₃₂ 电极上采集若干研究光谱；

再一次 PC-ME₃₂，ME₃₂ 电极上第三次采集 0.00 V 电位下的红外单光束光谱，然后 PC-ME₂₂，其它操作重复步骤 4；

第三次 PC-ME₃₂，ME₃₂ 电极上第四次采集 0.00 V 电位下的红外单光束光谱，然后断开 ME₃₂ 与

恒电位仪的连接，其它操作重复步骤 3；

第四次 PC-ME₃₂，调整电位至 1.00 V 采集参考光谱；

研究光谱和参考光谱经过公式 2-3 差减归一化，可得到四组谱图，如图 2-19 所示（整个实验操作的示意可参考右边的插图）。

需要指出的是，为了确保 CO_L 能够稳定地吸附在 PtME(T_{120min})电极上，从而提高实验数据的可比性，我们将各组研究光谱的采集时间全都控制在 496 sec 以内。实验表明，若将断开 PtME(T_{120min})与恒电位仪连接后的时间控制在 496 sec 以内，CO 吸附在 PtME(T_{120min})电极上的整个实验过程中均可逆。通过比较四次 PC-ME₃₂ 在 0.00 V 电位下的红外谱图，发现 CO_L 的红外特征包括峰位和强度都完全相同，说明在各组研究的时间范围内，电极电位都没有达到 CO 的氧化电位，因此可知图 2-19 中所示的四组谱图之间具有较好的可比性。

将图 2-19 中四组 CO_L 红外谱峰的峰位 (ν_{CO}) 与时间作图可得图 2-20。从图 2-20 中看到，步骤 和 中 ν_{CO} 的变化趋势基本一致，表明在这两个步骤之间所有的 CO_L 吸附过程均可逆，再次证明处于这一段时间内步骤 ~ 的红外数据具有可比性。步骤 和 的目的是从两个空间方向上对可能的电化学偶合效应进行检验。若 MEA1 上存在偶合效应，在 PC-ME₃₃ 或 PC-ME₂₂ 的状态下，受红外检测的 ME₃₂ 由于偶合效应的影响，势必造成 ν_{CO} 随 t 的变化规律与步骤 或 不一致；相反，若 MEA1 上无偶合效应，那么四组 ν_{CO} 随 t 应表现出一致的变化规律。图 2-20 的结果显示出，四组 CO_L 红外谱峰的 ν_{CO} 随 t 的变化规律完全一致。而且值得指出的是，虽然步骤 和 在光谱采集的时间以及阶跃电位的选择上并不相同，但是在图 2-20 中我们仍然观察到了 ν_{CO} 随 t 变化曲线基本重合的结果。根据以上的讨论我们不难得出结论：本文制备的单根可寻址 MEA1 电极阵列上不发生电化学偶合效应；MEA1 的 ME_{ij} 可以被看作是在电化学行为上相对独立的 9 根 PtME。

此外，还有一些其它的实验结果也可以证明上面的结论：

- (1) MEA1 上 IRD-ME_{ij} 时，无论采用 PC-ME_{ij} 或者 PC-MEA1，得到的红外结果一致；
- (2) 曾经使用恒电位仪不断改变 MEA1 上某根 ME_{ij} 的电极电位，同时用万用表测另外一根 ME_{ij} 的开路电位，结果发现被测 ME_{ij} 的开路电位不会发生改变。
- (3) 本章 § 2-4 提到的 CV 法表征 Q_H 的实验，发现 PC-MEA1 时得到的 Q_H' 与 9 根 ME_{ij} 的代数和 $\sum Q_H$ 基本相等。

本章小节

对分子水平表面组合电化学方法进行了有益的探索。这种方法的检测手段采用了电化学 in situ MFTIRS, 研究对象为单根可寻址 MEA1。介绍了电化学 in situ MFTIRS 的基本原理、MEA1 的制备方法。并对 MEA1 电极体系进行初步表征。初步探讨了电化学 in situ MFTIRS 的性能, 对实验参数进行了优化。主要有以下结论:

- (1) 单根可寻址阵列电极和电路控制箱的设计, 使得电极电位在单控、整控和组控等操作起来更加灵活。
- (2) CV 研究表明 MEA1 上 9 根 ME_{ij} 具有等同的电化学性质和良好的可比性。
- (3) 介绍 FPCTW 处理电极表面的方法。发现经 FPCTW 处理的电极具有提高 CO_{ad} 红外吸收强度的性能。利用此特点, 对电化学 in situ MFTIRS 的有关实验参数进行优化。
- (4) 发现 S/N 随 Res 的变化顺序为: $1\text{ cm}^{-1} < 2\text{ cm}^{-1} < 4\text{ cm}^{-1} < 8\text{ cm}^{-1} < 16\text{ cm}^{-1}$ 。
- (5) SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 中, 探讨了 ΔE 对 CO_{ad} 红外谱峰特征的影响。验证在 CO 可逆吸附的电位区间内, ΔE 越大, SPAFTIR 和 SNIFTIR 谱图质量越优的结果。
- (6) 使用 SPAFTIRS 进行了电化学 in situ MFTIRS 的空间分辨率的测定。测得的红外检测限分别为 $40 \times 40\text{ }\mu\text{m}^2$ 和 $330 \times 330\text{ }\mu\text{m}^2$ 。
- (7) 电化学 in situ MFTIRS 中观察到, 液膜的厚度是影响界面结构自发重构速度的重要因素。
- (8) 利用电极|溶液界面结构具有自发性重构的现象, 设计实验证明了 MEA1 上不存在电化学偶合效应。

参 考 文 献

- 1 D. S. Corrigan, L. W. H. Leung, M. J. Weaver, *Anal. Chem.*, 59, 1987, 2252-2256.
- 2 S. Pons, T. Davison, A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.*, 160, 1984, 63-71.
- 3 W. F. Lin, S. G. Sun, *Electrochim. Acta*, 41, 1996, 803-809.
- 4 T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Woods, *J. electroanal. chem.*, 29, 1971, 269.
- 5 C. Amatore, I. Rubinstein, eds., *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*, Marcel Dekker, New York, 1995, 131-208.
- 6 J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 175, 1984, 337-340.
- 7 R. M. Cervino, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *Polycrystal. Platinum*, 132(1), 1984, 266-267.
- 8 R. M. Cervino, A. J. Arvia, W. Vielstich, *Surf. Sci.*, 154, 1985, 623-628.
- 9 J. Gomez, L. Vazquez, A. J. Arvia, et al, *Nature*, 323, 1986, 612-614.
- 10 K. Kunitatsu, H. Seki, W. Q. Golden, J. G. Golden, M. R. Philpott, *Surf. Sci.*, 158, 1985, 596.
- 11 G. Q. Lu, S. G. Sun, L. R. Cai, S. P. Chen, Z. W. Tian, K. K. Shiu, *Langmuir*, 16, 2000, 778.
- 12 卢国强, 厦门大学博士学位毕业论文, 1997.
- 13 蔡丽蓉, 厦门大学硕士学位毕业论文, 1999.
- 14 郑明森, 厦门大学硕士学位毕业论文, 2000.
- 15 林文光, 厦门大学硕士学位毕业论文, 2002.

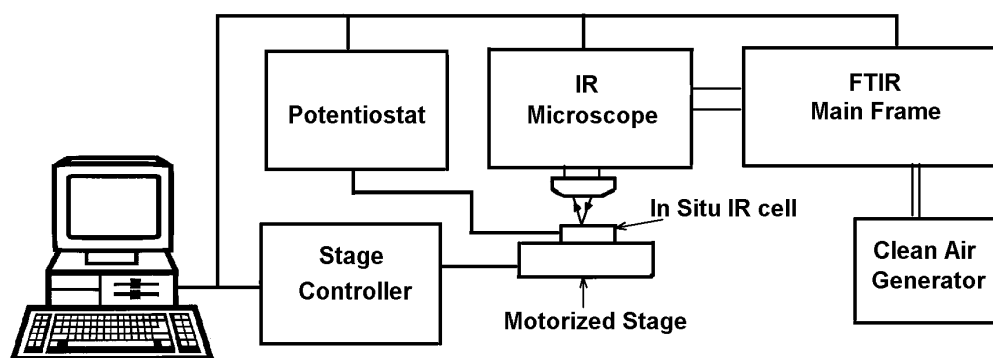


Fig. 2-1 block diagram of the principle of Electrochemical in situ Microscope FTIR spectroscopy

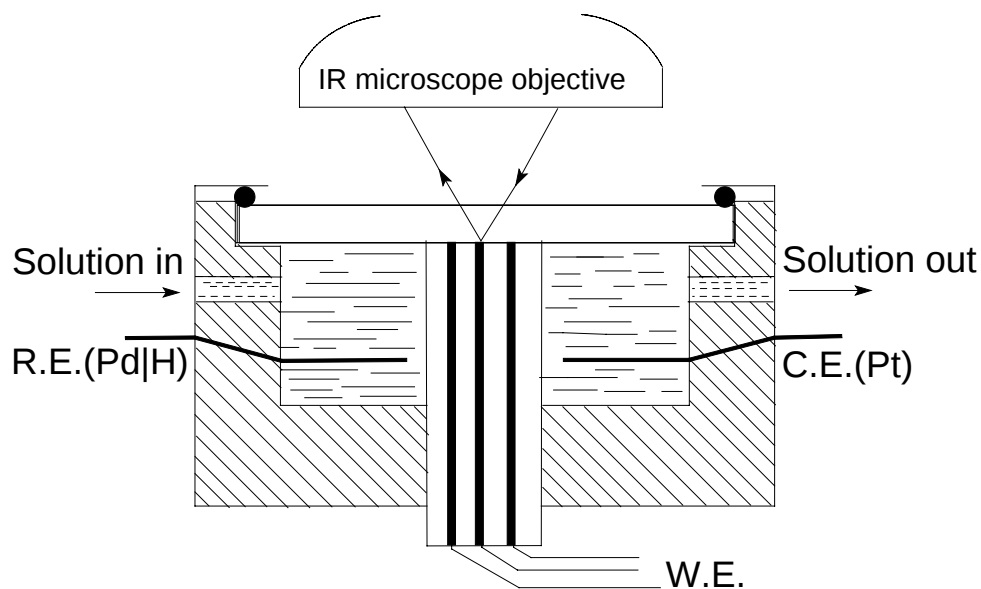


Fig. 2-2 Schematic structure of electrochemical in situ MFTIRS cell

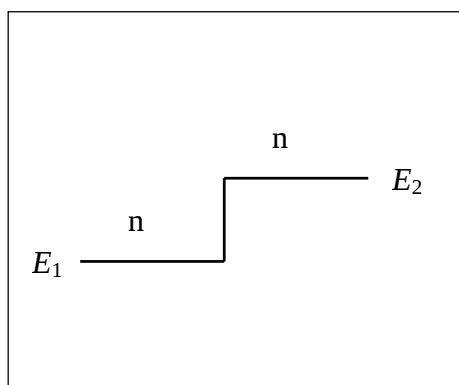


Fig. 2-3 SPAFTIRS experimental procedure

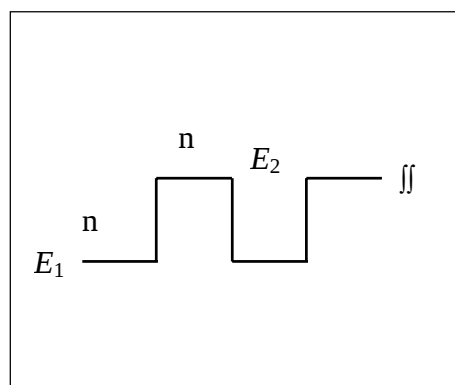


Fig.2-4 SNIFTIRS experimental procedure

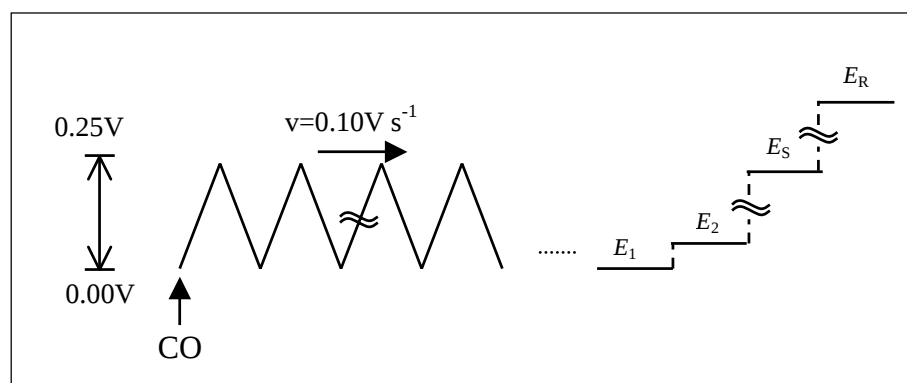


Fig.2-5 MSFTIRS experimental procedure

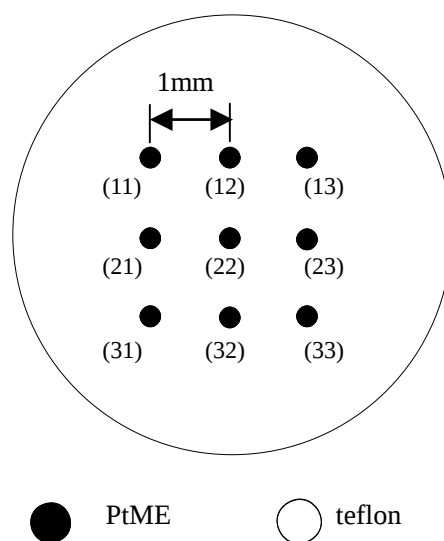


Fig.2-6 Structure of the MEA1

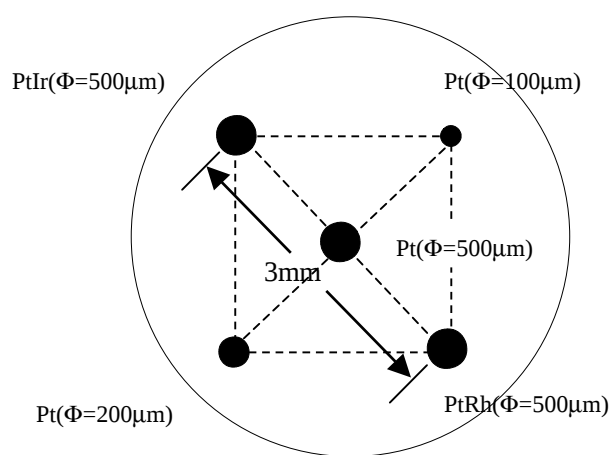


Fig.2-7 Structure of the MEA2

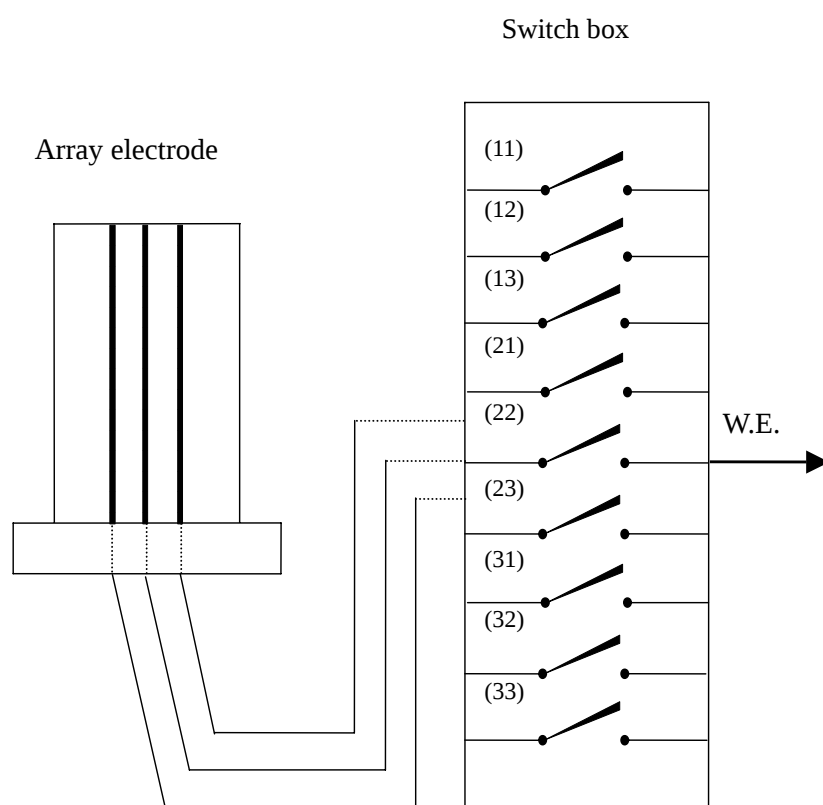


Fig.2-8 The schematic structure of electric switch box.

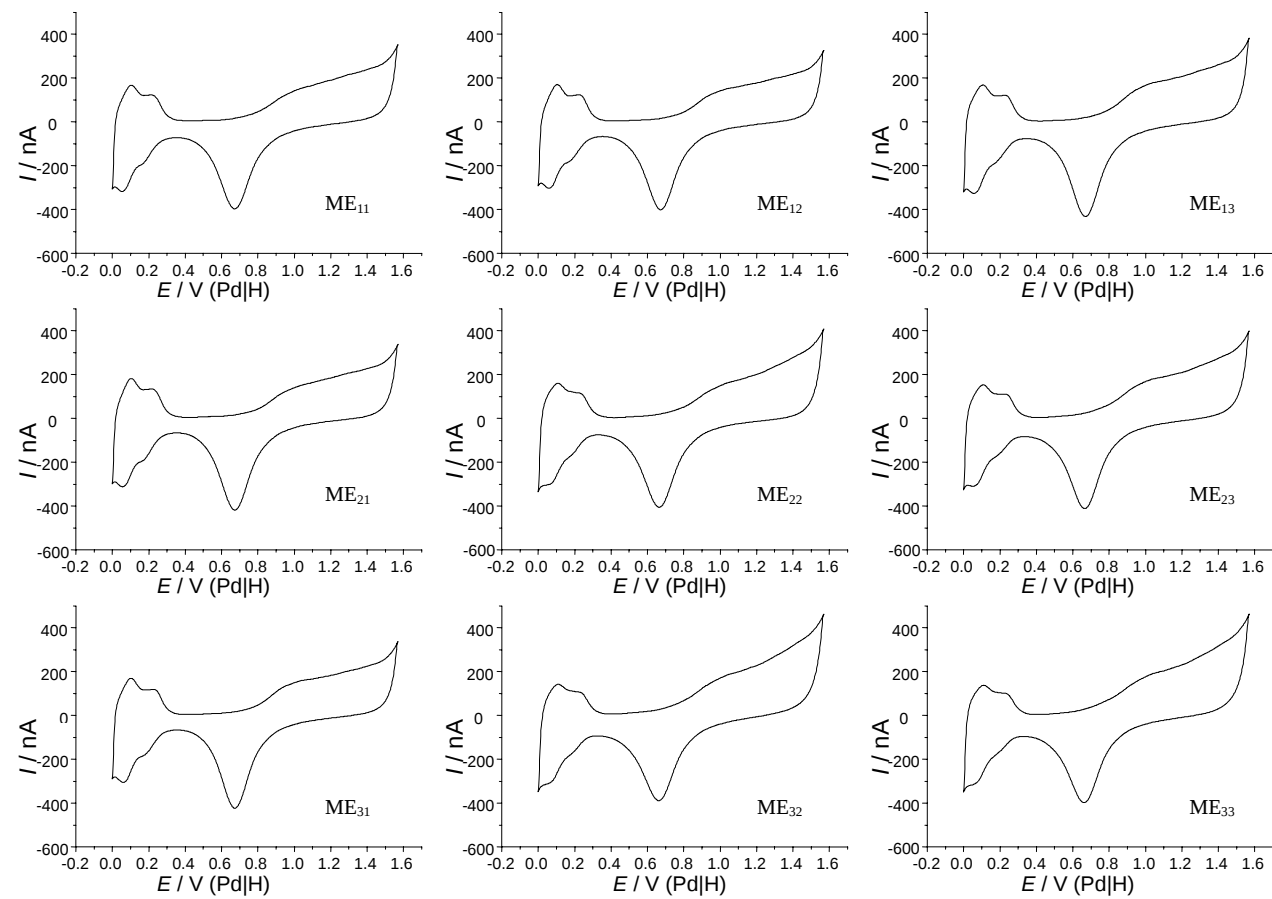


Fig.2-9 Comparison of cyclic voltammograms of ME_{ij} on the MEA1.

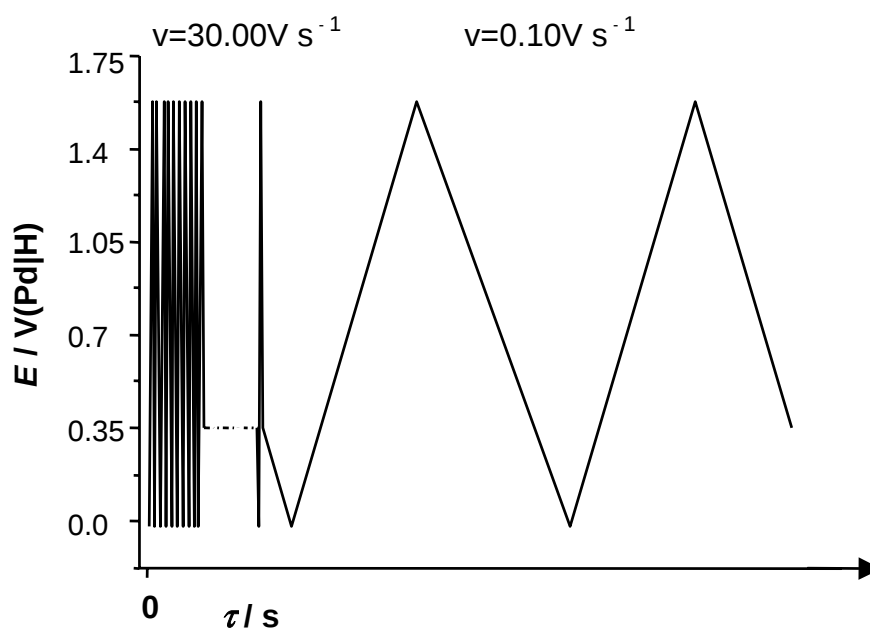


Fig. 2-10 The treatment procedure of Fast Potential Cycle with Triangular Wave (FPCTW).

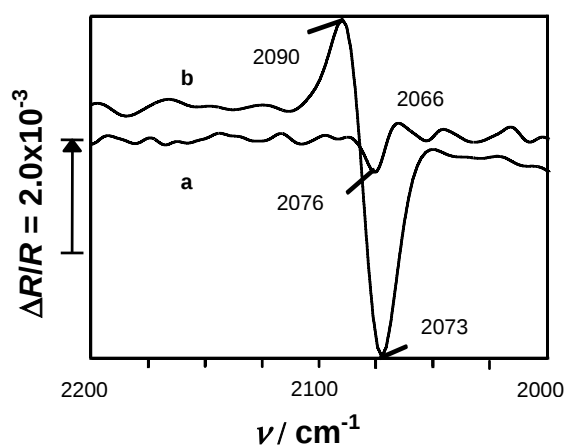
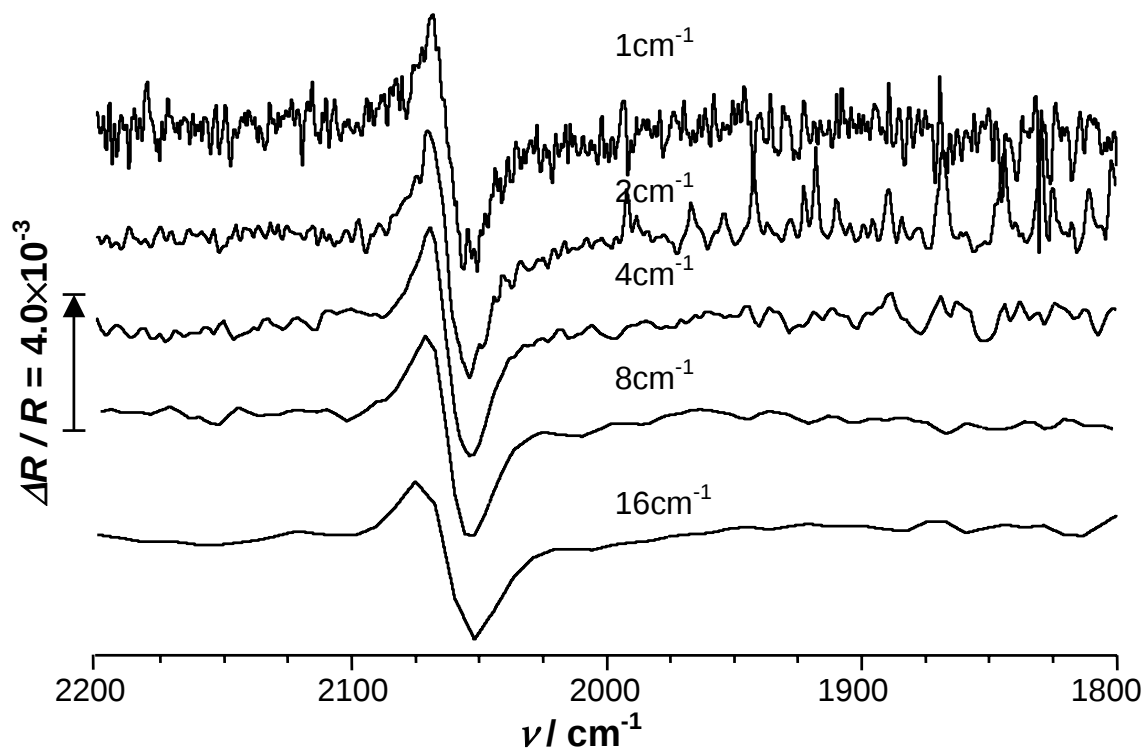
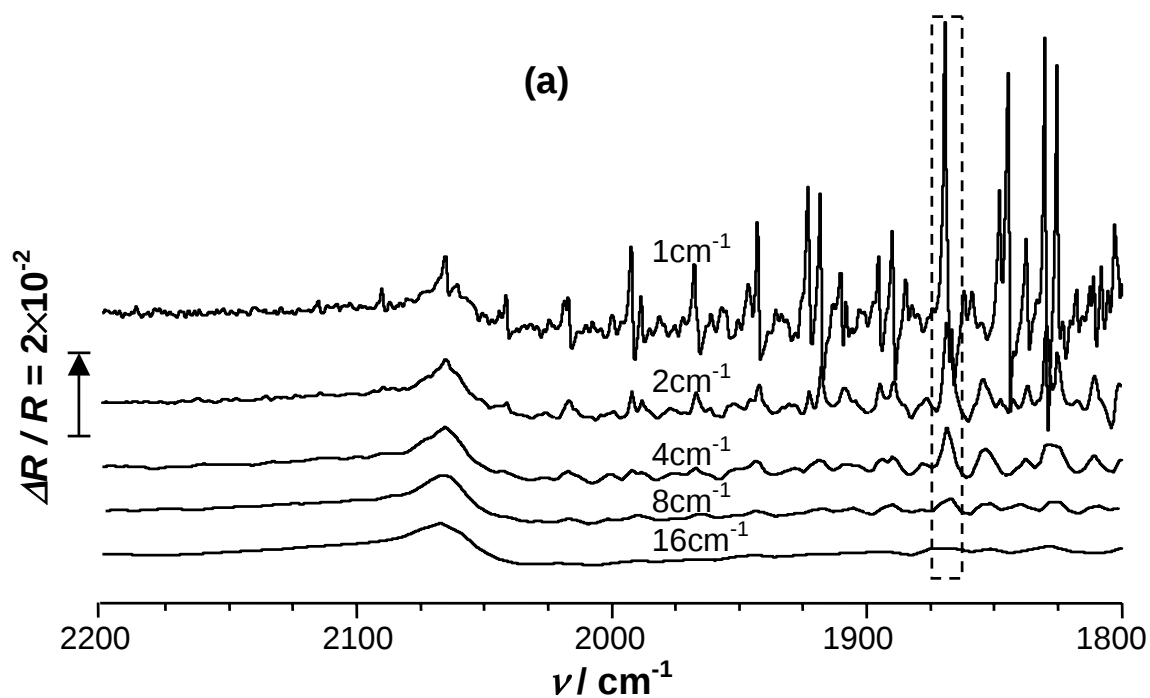


Fig.2-11 Comparison of SPAFTIR spectra for CO adsorption on a). PtME and b). PtME(T_{80min}). 0.1mol·L⁻¹ H₂SO₄ + CO (Saturated), $E_1 = 0.00\text{V}$, $E_2 = 0.25\text{V}$.



(a)



(b)

Fig. 2-12 Comparison of a). SPAFTIR and b). MSFTIR spectra for CO_L on PtME(T_100min) with different IR spectral Resolution(Res).

SPAFTIRS: $E_1=0.00\text{V}$; $E_2=0.25\text{V}$;

MSFTIRS: $E_R=1.00\text{V}$; $E_S=0.00\text{V}$;

Res are denoted beside each spectrum.

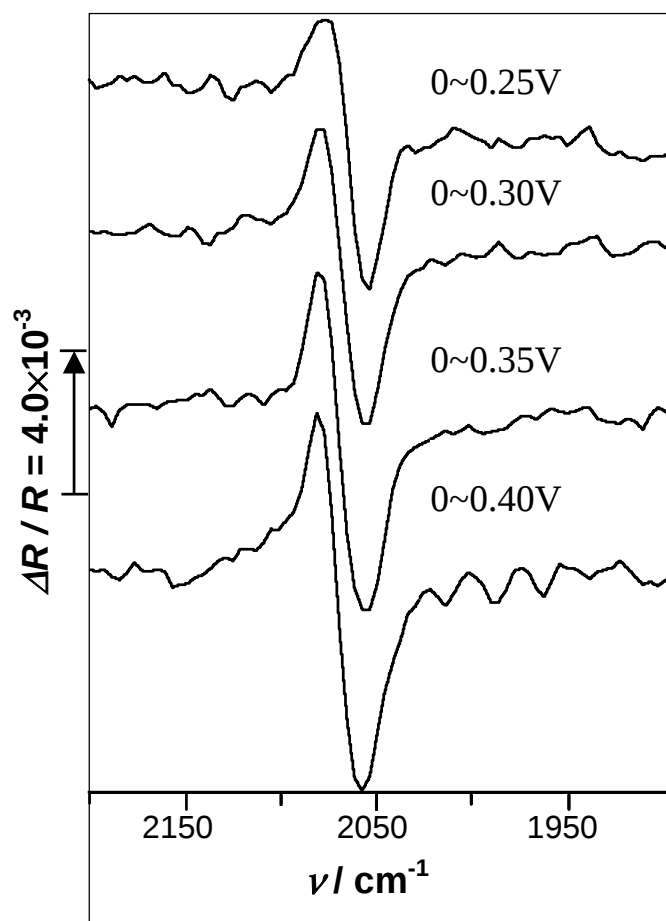


Fig.2-13 Comparison of SPAFTIR spectra for CO_L on PtME(T₈₀min) dependent of ΔE .

The value of E_1 and E_2 are denoted beside spectrum.

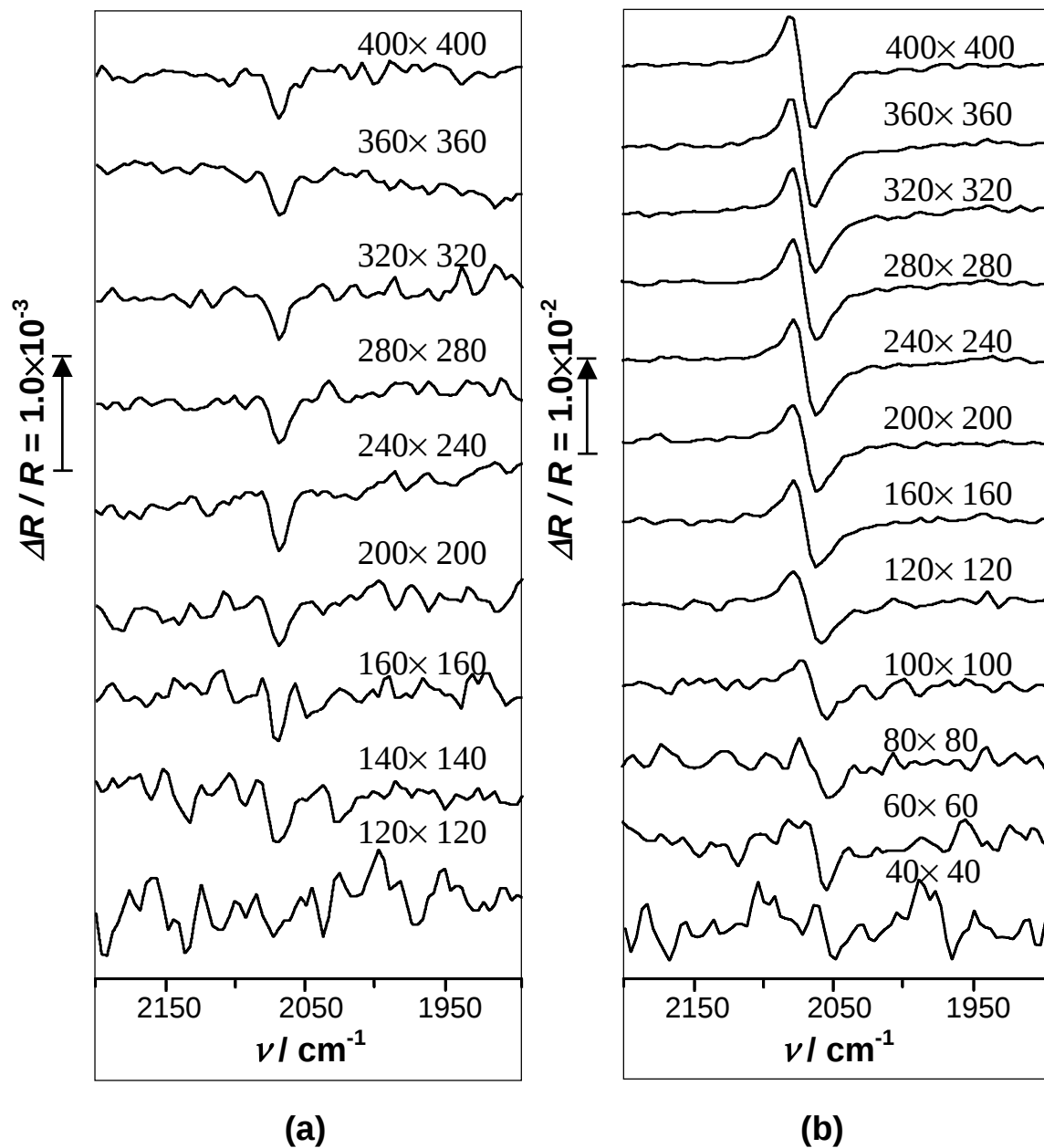


Fig.2-14 Comparison of SPAFTIR spectra for CO_L on a.) PtME($T_0\text{min}$);
b.) PtME($T_{80\text{min}}$) with different apertures.
SPAFTIRS: $E_1=0.00\text{V}$; $E_2=0.40\text{V}$; the size of square apertures
($a \times a \mu\text{m}^2$) are denoted beside each spectrum.

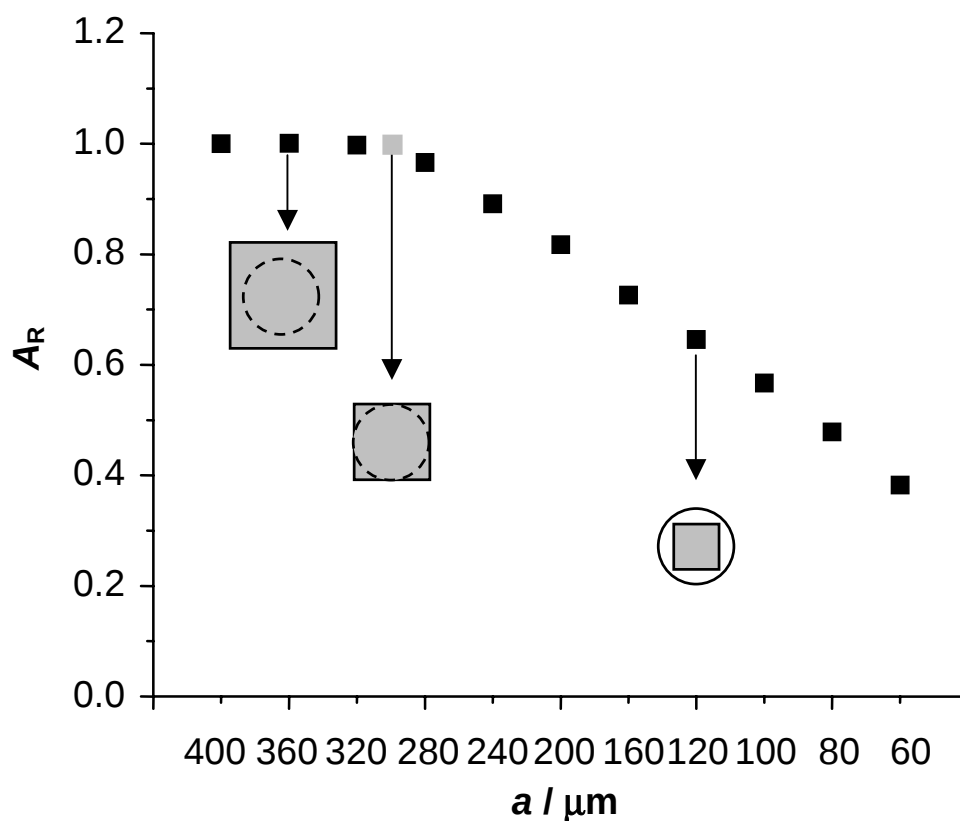


Fig.2-15 Variation of relative IR Intensity of CO_{ad} (A_R) on PtME($T_{80\text{min}}$) with the size of square apertures ($a / \mu\text{m}$).

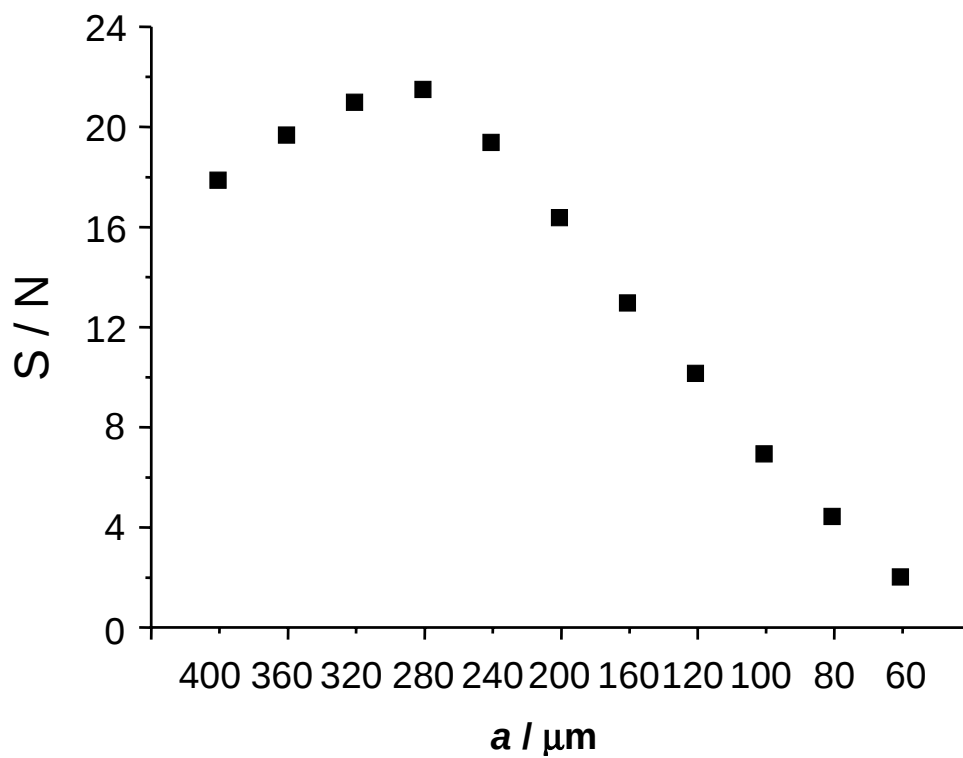


Fig.2-16 Variation of S/N measured from SPAFTIR spectra for CO on PtME($T_{80\text{min}}$) with the size of square apertures ($a / \mu\text{m}$).

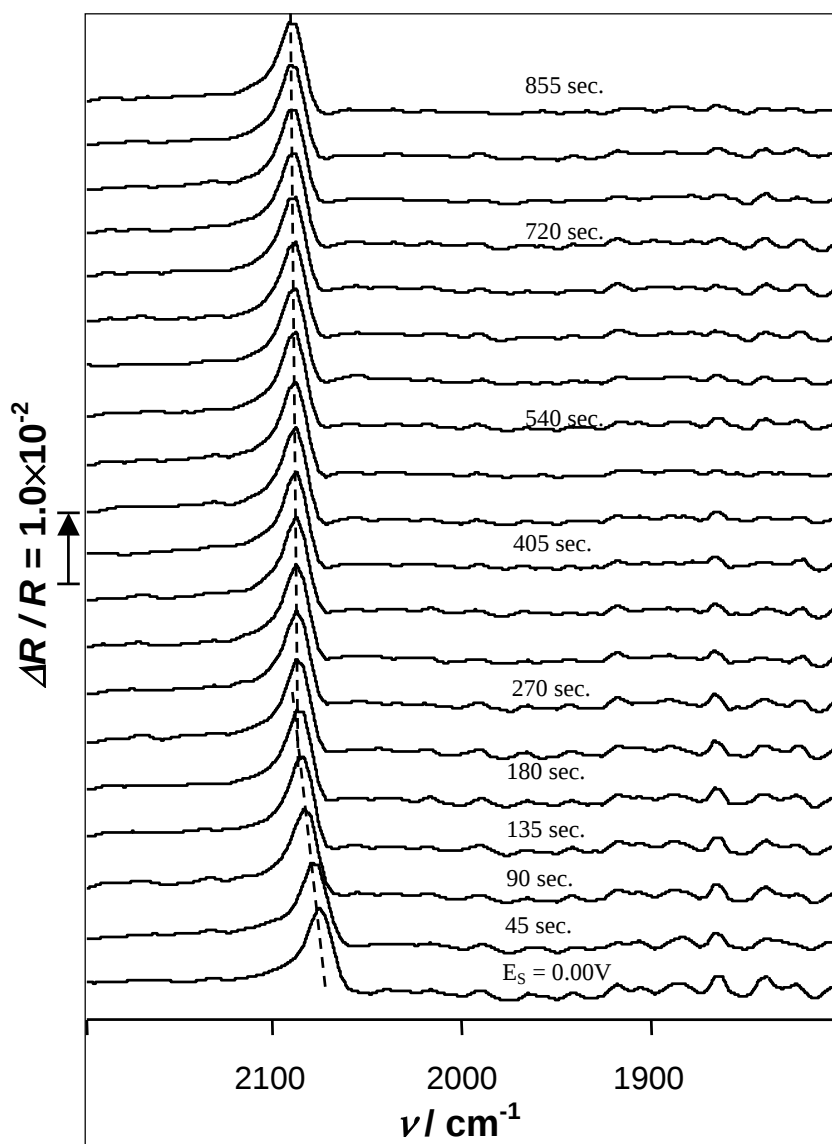


Fig.2-17 FTIR spectra for CO_L on PtME($T_{120\text{min}}$) with the potential from 0.00V to the open circuit. t is denoted beside each spectrum.

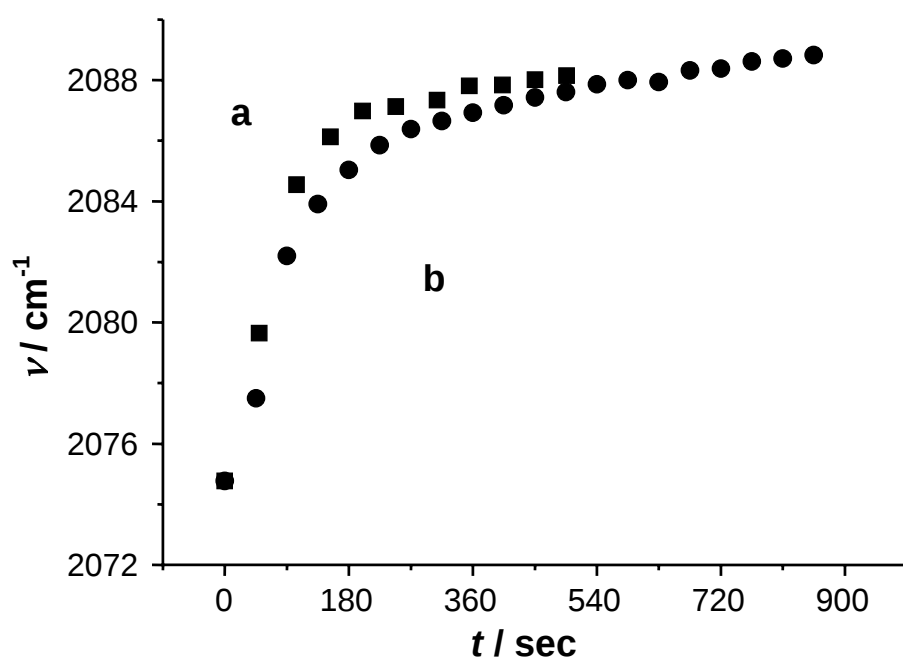


Fig.2-18 Variation of CO_L IR band center for CO adsorbed on PtME(T₁₂₀min) with t .

The peak-to-peak value measured interferogram:

a) (5.31, -4.42); b.) (5.94, -4.83).

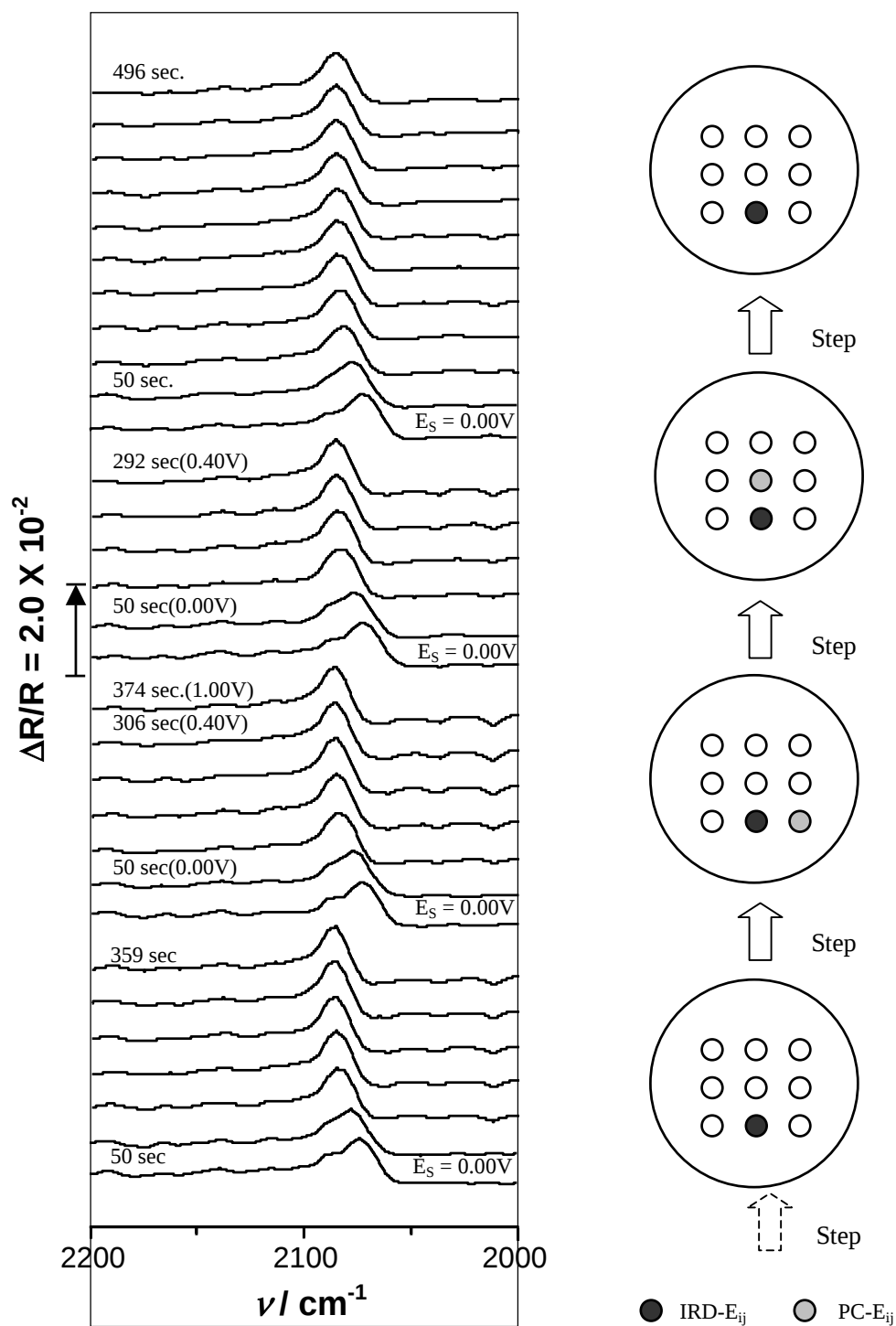


Fig.2-19 The FTIR spectra for CO_L on $\text{PtME}(\text{T}_{120\text{min}})$ in a research of electrochemical coupling effects.

The potential and t are denoted beside each spectrum. $E_R=1.00\text{V}$.

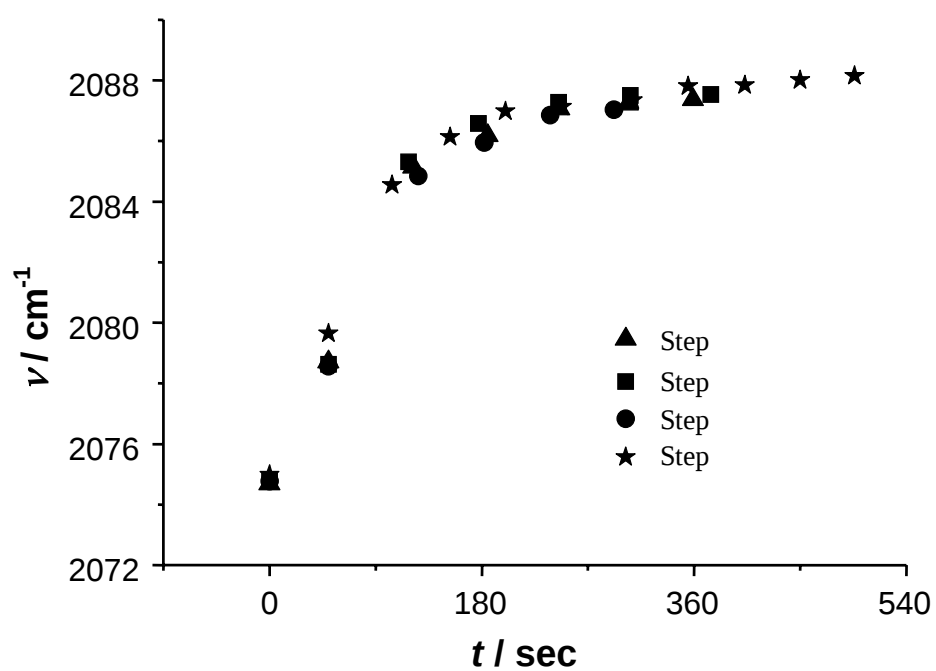


Fig.2-20 Variation of IR absorption of CO_L on PtME($T_{120\text{min}}$) in a research of electrochemical coupling effects.

第三章 快速电位扫描制备的纳米结构 Pt 薄膜的特殊红外光学性能

根据以往的研究结果,异常红外效应(AIREs)与制备的纳米薄膜的表面结构密切相关。例如,用 CV 电沉积方法在 GC 上制备 Pt^1 、 Pd^2 、 Ru^3 和 Rh^4 等过渡金属纳米薄膜电极上,本研究小组都发现了 CO_{ad} 的红外谱峰特征(包括谱峰峰位,吸收强度)会随着电极表面纳米结构的改变而变化的现象。为了进一步认识纳米结构薄膜材料具有的特殊红外光学性能,需要对纳米结构与其特殊光学性能之间的联系进行更加深入地研究。然而,AIREs 自 1996 年发现直到现在才经历不到 7 年的时间⁵。曾经研究过的具有 AIREs 的纳米结构体系,特别是用于制备纳米结构薄膜的新方法还不多,目前这些相对有限的研究工作显然不足以全面地认识和解释 AIREs 这一复杂的现象。因此丰富和发展纳米结构表面的制备方法,有目的的制备出结构简单、排列有序、且具有多样性的纳米薄膜体系就显得十分重要。与之相关的研究工作显然对于实验数据的分析和理论模型的建立,从而对于揭示 AIREs 产生机理将起到巨大的帮助作用。

§ 3-1 MEA1 上纳米结构薄膜 PtME(T_τ)电极的特殊红外性能研究

上一章介绍了 CO 吸附在经过三角波快速电位循环(FPCTW)法制备的 PtME($T_{80\text{min}}$)上具有增强 CO_{ad} 红外吸收的作用。可以看出,FPCTW 是在采用通常的电沉积方法之外,又一种制备纳米结构薄膜的方法。这种方法与电化学沉积方法有着很大的区别,经过 FPCTW 得到的纳米结构薄膜中的金属岛产生于自身表面层原子的重组,源于界面电场快速变化的诱导作用;与 FPCTW 方法不同,电化学沉积制备的纳米结构薄膜则需要从外界引入金属离子。研究通过诱导产生的纳米结构薄膜的特殊红外性能,对于深入认识 AIREs 的产生机理、揭示 AIREs 的本质有着重要意义。

§ 3-1-1 PtME(T_τ)电极阵列的制备

电极前处理过程与§2-5-1 介绍的 PtME($T_{80\text{min}}$)类似。使用如图 2-10 所示的 FPCTW 方法依次对 MEA1 上 ME_{ij} 电极处理不同时间(τ),制备出具有不同结构的 PtME(T_τ)电极阵列。值得指出的是,由于本工作制作的开关控制箱具有灵活控制 MEA1 上 ME_{ij} 电位的优点,允许在 FPCTW 处理的过程中依次断开 MEA1 上 9 根 ME_{ij} 电极与恒电位仪的连接,因此可以一次性快速地制备出 9 根具有不同结构的 PtME(T_τ)电极,其结果不仅显著地简化了实验操作,而且还缩短了制备多个纳米结构薄膜样品的周期。FPCTW 方法处理 MEA1 的实验步骤如下:

MEA1 首先用 1~4# 金相砂纸研磨,以及 5, 1, 0.3 至 0.05 μm 的 Al_2O_3 研磨粉逐级抛光,并超

声清洗，然后在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中于 $0.00\text{ V}\sim 1.58\text{ V}$ 区间以 $0.10\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率进行电位循环扫描，即电化学清洁电极表面；

断开 ME_{11} 电极与恒电位仪的连接，以 $30.00\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 电位扫描速率对阵列上其它 ME_{ij} 进行 20 min 的 FPCTW 处理；

断开 ME_{12} 电极与恒电位仪的连接，其它 ME_{ij} 相同条件下继续处理 20min ；

接着依次断开 ME_{13} ， $\text{ME}_{21}, \dots, \text{ME}_{32}$ 电极，并且重复步骤 的操作，便可一次性获得 $\tau=0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140$ 和 160 min 包括 9 种表面结构的 $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ 电极；

以 $0.10\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 电位扫描速率在 $0.00\text{ V}\sim 1.58\text{ V}$ 区间对 9 根 $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ 电极分别进行 CV 表征。

表 3-1 列出的是 MEA1 上 ME_{ij} 和 τ 的对应关系。

Table.3-1 ME_{ij} subjected to the FPCTW treatment for different $\tau (0\text{min} \leq \tau \leq 160\text{min})$.

ME_{ij}	ME_{11}	ME_{12}	ME_{13}	ME_{21}	ME_{22}	ME_{23}	ME_{31}	ME_{32}	ME_{33}
τ/min	0	20	40	60	80	100	120	140	160

§ 3-1-2 STM 研究结果

使用非原位扫描隧道显微镜 (STM) 的方法详细地观察了 $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ 电极的表面形貌。为了便于比较和讨论，图 3-1 中 a 和 b 给出的 STM 扫描范围均为 $4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$ ，分别为纳米金属薄膜的二维平面和三维立体的纳米结构图。图中可以看到，MEA1 上 9 种 $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ 电极的表面结构随 τ 的增加表现出较规律的变化趋势。

图 3-1 中 ME_{11} 为 FPCTW 处理前本体 $\text{PtME}(\text{T}_0\text{min})$ 表面的 STM 图像。注意到在 STM 实验前， ME_{11} 电极分别经过了 $5, 1, 0.3$ 和 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 研磨粉抛光、超声清洗和电化学清洁处理。图中可以清楚地看到 ME_{11} 电极表面是由一些宽为 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的划痕，以及不规则尺寸和形状的块状 Pt 岛组成，整个表面比较平整。当 $\tau=20\text{min}$ 时，发现 PtME 的表面结构出现了较大的变化。可以看出 ME_{12} 电极的表面是由大量的 Pt 金属纳米岛组成。从图 3-1a 中测得 ME_{12} 电极上金属岛的平均尺度 ($\bar{d}$) 约为 95 nm ，图 3-1b 中可得到金属岛的平均高度 ($\bar{h}$) 约为 19.4 nm 。金属岛高度的测量方法如图 3-1c 所示。上述结果表明经过 FPCTW 方法处理后 PtME 表面上生成了一层由纳米 Pt 金属岛组成的薄膜。 ME_{12} 电极的图像中仍可观察到抛光划痕，这说明 ME_{12} 电极的薄膜厚度较薄。随着 τ 的继续增加， $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ 电极表面上 Pt 纳米金属岛的 $\bar{d}$ 值不断增加，其增加趋势大致可划分为两个阶段：在 FPCTW 方法处理的起始阶段， ME_{ij} 电极表面上 Pt 金属岛的 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值随 τ 增加缓慢地增大，实验中

测得 $\bar{d}$ 从 ME₁₂ 电极 ($\tau=20$ min) 上的 95 nm 增大到 ME₂₂ 电极 ($\tau=80$ min) 上的 174nm ; 当 $\tau \geq 100$ min 时, $\bar{d}$ 值随 τ 的增加迅速增大, 从 ME₂₃ 电极 ($\tau=100$ min) 上的 296 nm 迅速增加到 ME₃₃ 电极 ($\tau=160$ min) 上的 1200 nm。MEA1 上纳米结构薄膜 PtME(T₋ τ) 电极的 $\bar{d}$ 随 ME_{ij} 的变化如图 3-2 所示。

缩小 STM 的扫描范围, 可以进一步观察纳米结构薄膜 PtME(T₋ τ) 电极上的精细结构 (如图 3-3 所示)。图 3-3 中可以看到, 纳米结构薄膜 PtME(T₋ τ) 电极中的 Pt 金属岛实际上是由尺寸更小的 Pt 纳米微晶团聚而成。从 ME₁₂、ME₂₁ 和 ME₂₂ 电极的 STM 图像上测到 Pt 纳米微晶的尺度都在 2 nm ~ 4nm 之间, 而且微晶的尺寸并不随 τ 的增加而改变。

Arvia 等人⁶⁻¹³ 曾经对快速电位扫描粗糙电极表面的方法进行过较深入的研究。在快速改变电位的实验条件下, 他们发现金属电极表面可以发生反复的电化学溶解——结晶的过程¹⁴。结合本文图 3-2 和 3-3 中的 STM 图像, 对于 PtME(T₋ τ) 电极上薄膜纳米结构的产生机理, 可以作出以下的推测: 在经过 FPCTW 的处理条件下, PtME 的表层金属发生了反复的电化学溶解——结晶过程, 造成电极表面层原有的结构被破坏并发生结构重组; 表面结构重组导致产生出大量的尺度在 2 nm ~ 4 nm 范围内的纳米 Pt 微晶; 随着 τ 的不断增大, PtME 表面上产生的纳米 Pt 微晶的数量不断增多; 在周期变化的表面电场的诱导下, 纳米 Pt 微晶在电极表面方向发生扩散或迁移, 在具有较高表面活性的位置 (如缺陷位) 上相互结合, 团聚生成尺度更大的 Pt 金属纳米岛。

利用 STM 仪器自带软件的统计功能, 可以很容易地得到 9 种 PtME(T₋ τ) 电极表面的平均厚度 ($\bar{l}$),

$$\bar{l} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |Z_{(i,j)}| \quad (3-1)$$

$|Z_{(i,j)}|$ 表示组成 STM 图像的各数据点 (i,j) 在 Z 方向上的大小。实验中扫描一次 X 轴或 Y 轴得到的数据点个数都为 512, 因此, 代入公式 3-1 计算的数据点总数为 262144。

表面粗糙度平均 (R_a) 是被用来表征样品表面粗糙程度的物理量, 指的是所有数据点与平均面 (even plane) 之间绝对距离的平均值,

$$R_a = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |Z_{(i,j)} - \bar{l}| \quad (3-2)$$

显然, 在纳米结构的表面薄膜的研究中, R_a 可以被看作 $\bar{l}$ 的误差用来描述薄膜的粗糙程度。

图 3-4 给出 MEA1 上 9 种结构 PtME(T₋ τ) 电极的 R_a 和 $\bar{l}$ 值随 ME_{ij} 的变化。图 3-4 中可以看到,

在 ME_{11} 即本体 PtME(T_0min) 电极上, $\bar{l}$ 和 R_a 的分别为 15.8 nm 和 4.4 nm, 与其它 ME_{ij} 表面相比两数值均很低, 这说明经过机械抛光后得到的电极表面比较平整。随着 τ 的增加, R_a 和 $\bar{l}$ 的值都表现出逐渐增加的变化趋势。在 ME_{12} 电极上可观察到的 $\bar{l}$ 和 R_a 数值已经分别增加至 43 nm 和 12 nm。 ME_{12} 电极的 STM 图像中仍然能看到抛光留下的划痕, 说明经过 20 min 的 FPCTW 处理, PtME 表面被扰动而参与结构重组的 Pt 金属层较薄, 因而观察到纳米结构薄膜 ME_{12} 中的 Pt 金属岛还不能将抛光留下的划痕完全覆盖。注意到此时 ME_{12} 电极表面的 $\bar{l} = 43$ nm, 是本体表面的 2.7 倍, 说明 FPCTW 方法具有疏松 PtME 表面的作用。当 $\tau > 20$ min 后, $\bar{l}$ 和 R_a 值随着 τ 的增加继续增加。FPCTW 方法处理 PtME 电极 160 min 后, 测得的 $\bar{l}$ 和 R_a 分别等于 861 nm 和 330 nm。与 ME_{11} 电极上的相比, $\bar{l}$ 和 R_a 分别增加了 28 倍和 72 倍, 这说明 PtME(T_160min) 电极上的纳米薄膜已经变得非常粗糙。

§ 3-1-3 SEM 研究结果

虽然 STM 在表面微观结构的研究中有着较强优势, 但是由于受到最大空间检测面积的限制, 对于某些需要研究宏观表面结构的工作来说就稍显不足。扫描电子显微镜 (SEM) 的工作原理¹⁵ 不同于 STM。利用 SEM 方法可以很方便地获得电极表面上在较大范围内的结构特征。图 3-5a 给出 SEM 方法研究 PtME(T_ τ) 电极的结果。所有 SEM 照片的放大倍数为 5×10^3 倍。作为比较, 图 3-5b 中给出了与 SEM 照片对应的 STM 表征结果 (扫描范围 $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$)。结合 SEM 和 STM 两种表面结构的表征方法, 不难得出不同纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 中 Pt 金属岛尺度随着 τ 增加不断增大的规律。SEM 照片从宏观的角度上验证了上一节 PtME(T_ τ) 电极表面形貌随 τ 的变化规律。

在 SEM 和 STM 的研究中发现: (1) 通过 FPCTW 方法制备的 PtME(T_ τ) 是一层由纳米岛组成的纳米结构薄膜, 这些纳米岛在薄膜中的分布比较均匀 (或者说结构上较为有序); (2) 可方便地通过控制处理时间 τ 在 PtME 上制备出纳米结构比较确定的纳米结构薄膜; (3) 经过几次 STM 实验的重现性检验可知, 通过 FPCTW 方法制备的纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 的重现性较好。据我们所知, 在这之前还未有人作过类似于纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 电极的系列结构表征工作。众所周知, 制备并研究结构简单而且结构有序的纳米表面体系非常重要, 它不仅有助于实验数据的分析和理论模型的建立, 而且对深入认识和理解低维纳米材料上的特殊性能具有重要的研究意义。由此看来, 本文提出的 FPCTW 方法以及获得的较为详细的系列纳米表面结构信息, 在揭示纳米结构薄膜材料与其特殊性能的联系方面将发挥出重要的作用。

§ 3-1-4 CV 研究结果

§ 3-1-4-1 电位扫描速率为 $30.00\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 研究结果

电化学循环伏安法 (CV) 可以用来研究 MEA1 上 9 种不同结构 PtME(T_τ) 电极的电化学性质。这一节主要围绕快速电位扫描处理条件下得到的 CV 曲线特征对 PtME(T_τ) 电极的电化学性能进行初步的探讨。CV 实验采用的条件为: $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在 $0.00\text{V}\sim 1.58\text{V}$ 区间内以 $30.00\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 电位扫描速率对 MEA1 上不同结构的 9 根 PtME(T_τ) 电极进行 CV 表征。图 3-6 给出 MEA1 上 9 根 PtME(T_τ) 电极在扫描速度为 $30.00\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线。在 $30.00\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 相对较快的电位循环扫描速度下, PtME(T_τ) 电极上获得的 CV 曲线特征不同于在较慢电位扫描速度下 CV 曲线特征 (以往的研究中通常采用 $0.05\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $0.10\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 电位扫描速率表征 Pt 电极)。二者的区别主要表现在, 与表面氢原子和 Pt 金属氧化物有关的氧化电流峰的正移以及还原电流峰的负移。此外, 在 $0\text{ min} \leq \tau \leq 100\text{ min}$ 区间, 可观察到 CV 曲线的电流随着 τ 的增加不断增加, 表明 PtME(T_τ) 电极的真实表面积在不断增加; 而在 $100\text{ min} \leq \tau \leq 160\text{ min}$ 区间, ME₂₃~ME₃₃ 等 4 根电极的 CV 曲线完全重合, 此结果说明 PtME(T_τ) 电极的表面积在 $\tau = 100\text{ min}$ 时达到最大值, 此后不再随 τ 增加而改变。

通过比较 CV 曲线上氢吸脱附电位区间 (简称氢区) 的电量积分面积, 可以得到不同 PtME(T_τ) 电极相对于处理前本体 PtME(T_{0 min}) 电极的表面相对粗糙度。Pt 电极 CV 曲线上氢区的吸附积分电量 (Q_H) 常被用来表征电极的真实表面积¹⁶。因此 MEA1 上各纳米结构薄膜 PtME(T_τ) 电极的表面相对粗糙度 (R_r) 可定义为,

$$R_r = \frac{Q_H(\text{ME}_{ij})}{Q_H(\text{native PtME})} \quad (3-3)$$

公式的分母表示 ME₁₁ 电极, 即本体 PtME(T_{0min}) 电极的 Q_H 。

通过 3-3 式, 经过 FPCTW 方法处理后, 在 $\tau \geq 100\text{ min}$ 时得到纳米结构薄膜 PtME(T_τ) 电极的最大 R_r 为 2.54。图 3-6 中还可以观察到, 当 $0\text{ min} \leq \tau \leq 100\text{ min}$ 时, 随着 τ 的增加, 正向电位扫描 (PGPS) 中的氧化电流峰峰位逐渐向高电位方向移动, 而负向电位扫描 (NGPS) 中的还原电流峰峰位向低电位方向移动。从 PtME(T_τ) 电极的 CV 曲线上峰电流和峰电位随着 τ 的变化可知, 在 FPCTW 处理过程中, 纳米结构薄膜 PtME(T_τ) 电极的表面积表现出先迅速增加后逐步稳定的变化特征。上述结果表明 PtME(T_τ) 电极表面积在 $0\text{ min} \leq \tau \leq 100\text{ min}$ 区间会随着 τ 不断增加; 而当 $\tau \geq 100\text{ min}$ 时, 电极表面积达到稳定。比较氢区两对氧化还原峰的峰电流随 τ 的增长速率, 还发现氢的强吸附形式的峰电流增长速率明显大于弱吸附形式的增长速率。这与 FPCTW 的处理条件可以促使电极表面发生晶面

择优取向的过程有关。下一节将对这个问题进行更加详细的讨论。

§ 3-1-4-2 电位扫描速率为 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 研究结果

图 3-7a 和 b 给出 MEA1 上 9 根不同结构 PtME(T_τ) 电极以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率电位扫描稳定时的 CV 曲线。图 3-7a 中的曲线由里到外分别表示为 $\text{ME}_{11}\sim\text{ME}_{23}$ 的 CV 结果；图 3-7b 中则分别给出的是 $\text{ME}_{23}\sim\text{ME}_{33}$ 电极的 CV 结果。

可以看出，所有纳米结构薄膜 PtME(T_τ) 电极都给出 Pt 多晶电极的 CV 特征，即在 0.09 V 和 0.25 V 电位附近给出两对可逆的氧化还原峰，分别对应于氢在 Pt 电极表面上发生的弱吸附和强吸附状态；PGPS 中 PtME(T_τ) 电极在 0.79 V 电位下开始氧化，它对应于表面 Pt 氧化物的生成反应；而在 NGPS 中，于 0.95 V 附近给出一个较宽的还原峰，对应于 PGPS 中高电位下产生的电极表面氧化物种在低电位下的还原反应。图 3-7a 中可看到，随着 τ 的增加，CV 电流按照 ME_{11} 到 ME_{23} 的电极顺序不断增加，说明在 $\tau \leq 100 \text{ min}$ 阶段，PtME 的电极表面积会随着 τ 的增加而不断增加。然而图 3-7b 中 $\text{ME}_{23}\sim\text{ME}_{33}$ 电极上的 CV 曲线基本重合，说明 FPCTW 方法处理 100 min 后，PtME 电极的表面积达到一个稳定的最大值，之后不再随着 τ 的增加而改变。

我们知道，CV 曲线中 0.09 V 附近的一对氧化还原电流峰实际对应着氢在 Pt 表面上 (110) 或 (111) 位的吸脱附过程¹⁷⁻²⁰，而 0.25 V 电位处的一对氧化还原电流峰对应着氢在 (100) 位上的吸脱附过程^{17-19,21}。值得注意的是，图 3-7a 中可看到，虽然 CV 曲线上氢的两对吸脱附峰电流都会随着 τ 增加，但是位于 0.25 V 峰电流的增加速度显然大于位于 0.09 V 的峰电流。表 3-2 列出了氢区的两对氧化还原峰电流峰值随 τ 的变化。

Table.3-2 List of the current value of H adatom obtained from cyclic voltammograms of PtME(T_τ).

τ / min	0	20	40	60	80	100
$I_{\text{弱}} / \mu\text{A}$	23.3	21.1	30.1	39.9	44.7	44.7
$I_{\text{强}} / \mu\text{A}$	16.9	19.5	29.3	38.4	43.4	43.5
$I_{\text{强}} / I_{\text{弱}}$	0.72	0.92	0.97	0.96	0.971	0.973

Arvia 等人¹³曾经使用超快速电位循环扫描法(一般 $0.5 \text{ KHz} < f < 5 \text{ KHz}$)处理 Pt 电极表面。他们在实验中观察到，超快速电位扫描的方法具有诱导 Pt 电极表面产生择优取向的作用。例如在 $0.42 \text{ V} \sim 1.08 \text{ V}$ (v.s.SCE) 电位区间，使用三角波形以 10000 V s^{-1} 超高速电位循环扫描速率处理 Pt 电极 12 h ，制备的电极给出的 CV 曲线特征与 Pt (111) 单晶面类似，因此被称作 (111) 面的处理方法；若将电位区间设置在 $0.02 \text{ V} \sim 1.32 \text{ V}$ (v.s.SCE)，以 14000 V s^{-1} 电位扫描速率处理 Pt 电极 12 h ，制备

的电极给出的 CV 曲线特征则与 Pt(100)单晶面的类似，固被称作 (100) 面处理方法^{10-12,14}。他们在研究中还发现超高速电位循环扫描粗糙电极表面的方法与采用的扫描波形无关。例如，若将扫描波形由三角波改为方波，同样获得了类似的 CV 结果。虽然超高速电位循环扫描采用的扫描速率很高，相对本文采用的 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率来说是一种较极端的实验条件，但是通过 CV 曲线氢区上积分电量的分析，Arvia 发现他们的处理方法并不会增加电极的表面积。与 Arvia 等人的研究结果作比较后可知，本论文提出的 FPCTW 方法处理微 Pt 电极同样具有择优取向的作用。FPCTW 与 Arvia 使用的超高速电位循环扫描的处理方法又存在着区别，表现在 PtME 电极的真实表面积在用 FPCTW 方法处理后发生了一定的改变。这种差别可能和两种方法选用了不同电位扫描速率有关。两种处理方法的另一区别表现在 FPCTW 可以在 PtME 电极上制备出一层较厚的岛状纳米结构薄膜，而通过 Arvia 等人方法制备的岛状纳米膜厚度却比较小²²，在几个纳米左右。

表 3-3 中列出从 CV 曲线上经过测量和计算得到的各 PtME(T_{ij})电极的 Q_H 、 R_f 以及从 STM 图像中获得的 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 等结构参数随 i 的变化。将 R_f 与 MEA1 上 9 根电极 ME_{ij} 作图，如图 3-7c 所示。图 3-7c 实际上也可以看作 R_f 随 i 的变化情况。图中观察到， R_f 值沿着 $ME_{11}\sim ME_{23}$ 的电极顺序逐渐增大，随后在 $ME_{23}, ME_{31}, ME_{32}, ME_{33}$ 的电极上达到稳定，其稳定时的最大值约等于 2.26。此结果说明在 FPCTW 方法的处理条件下，PtME 的电化学表面相对粗糙度最多能够增加至 2.26 倍。这个数值远远小于的方波氧化还原循环法 (SWORC) 得到的 Pt 电极表面相对粗糙度⁶。我们知道，在扫描速率为 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 表征实验中，Pt 电极上发生析氧反应的电位大约在 1.6V。然而 SWORC 方法设定的扫描电位上限为 2.4 V (v.s.SCE)，远远大于 Pt 电极上发生析氧反应的起始电位。PtME 电极表面在如此高的电位下发生了剧烈的 Pt 金属氧化溶解、水合氧化物生成和氧气析出反应，上述几种反应的共同作用结果造成电极表面变得亦常粗糙。有文献报道⁷，经过 SWORC 方法处理的 Pt 电极，其表面粗糙度可高达 50~200 左右。通过 SWORC 处理方法制备的纳米结构薄膜特殊红外性能研究将在 § 3-3 中进行较详细地探讨。根据图 3-7c 中 R_f 随 ME_{ij} 的变化以及上述的讨论可知，FPCTW 是制备特殊纳米结构薄膜的一种新方法，由 FPCTW 制备的纳米结构薄膜具有较小的电化学表面积。

值得注意的是，STM 表征中电极表面粗糙度平均 R_a 与 CV 中得到的表面相对粗糙度 R_f 随 i 的变化具有较大区别。前面已经讨论过 R_a 值会随着 i 的增加不断增大，这与 R_f 变化趋势不同，在研究范围内 R_f 随着 i 的增加却可以给出一个稳定的最大值。这种区别可以用二者的物理化学含义给予解释。需要指出的是， R_a 值是从 STM 图像中测得，实际上代表着电极表面的不平度，因此属于物理参数；而 R_f 值的大小与 Pt 电极表面上氢原子发生吸附反应的数量有关，则应归属于化学参数。由此可知二者在含义上有着本质的区别，因此在相同的 FPCTW 处理过程中表现出了不同的变化规律。

Table. 3-3 List of CV and STM parameters of PtME(T_{τ}) with $\tau(0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min})$.

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
τ / min	0	20	40	60	80	100	120	140	160
$\bar{d} / \text{nm}$	-	95	118	136	174	296	472	683	1200
$\bar{h} / \text{nm}$	5.4	19.4	47.1	120.7	157.7	178	244.3	350	400
$\bar{l} / \text{nm}$	15.8	43	89	157	204	315	390	519	860
R_a / nm	4.4	11.9	21.2	50.9	64.7	105.6	156.6	182.1	300.2
Q_H / nC	176	234	291	345	378	388	391	395	397
R_r	1.00	1.34	1.65	1.96	2.14	2.21	2.22	2.25	2.26

§ 3-1-4-3 CO 在纳米结构薄膜 PtME(T_{τ})阵列上吸附和氧化的 CV 研究结果

图 3-8 给出 CO 在 MEA1 的 9 根 PtME(T_{τ})电极上吸附和氧化达到稳定时的 CV 特征比较。PGPS 中, 吸附态的 CO (CO_{ad}) 在 ME₁₁ 电极, 即本体 PtME($T_{0\text{min}}$)电极上于 0.862 V 附近给出一个尖锐的氧化峰, 峰电流值约为 1.34 μA 。而在 NGPS 中, 从 CV 曲线上不能观察到任何氧化峰, 仅观察到位于 0.69 V 附近有一个较宽的还原电流峰, 对应着 PGPS 中在高电位区间产生的表面氧化物种在此电位下的还原反应。

比较 CO_{ad} 在 9 根 PtME(T_{τ})上的 CV 曲线上的氧化电流可以看到, 随着 τ 的增加:

- (1) CO_{ad} 的起始氧化电位 (E_{onset}) 逐渐向低电位方向移动 (见图 3-8 中的插图);
- (2) CO_{ad} 氧化峰的峰电位 (E_p) 缓慢地向高电位方向移动;
- (3) CO_{ad} 氧化峰的峰电流 (I_p) 不断增加 (见图 3-8 中的插图)。

表 3-4 列出了 CO_{ad} 在 9 根 PtME(T_{τ})上氧化电流峰的几个主要特征参数, 包括 E_{onset} , E_p , I_p 以及 CO_{ad} 氧化积分峰的积分电量 ($Q_{\text{oxi.}}^{\text{CO}}$) 等。可以看到, 随着 τ 的增加, $Q_{\text{oxi.}}^{\text{CO}}$ 值按照 ME₁₁~ME₂₃ 的电极顺序不断增加, 逐渐在 ME₂₃~ME₃₃ 电极上达到稳定。 $Q_{\text{oxi.}}^{\text{CO}}$ 随着 τ 的变化趋势与表 3-4 中 Q_H 的趋势基本一致, 再次说明 PtME 在经过 FPCTW 方法处理后表面粗糙程度存在着一个最大值。从图 3-8 中 CV 曲线上电极表面氧化物种在 NGPS 的还原电流峰随 τ 的变化也可证明上述的观点。

既然 MEA1 上 9 根 PtME(T_{τ})电极具有相同的几何表面积 ($3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$), 那么经过 FPCTW 处理后, 9 根 PtME(T_{τ})电极的表面相对粗糙度 (R_r') 也可通过比较 $Q_{\text{oxi.}}^{\text{CO}}$ 值求算。 R_r' 可定义为,

$$R_r' = \frac{Q_{\text{oxi.}}^{\text{CO}}(E_{ij})}{Q_{\text{oxi.}}^{\text{CO}}(\text{native PtME})} \quad (3-4)$$

表 3-4 中 R_r' 值随着 i 的变化规律与表 3-3 中的 R_r 基本一致。由公式 3-4 求得的 R_r' 最大值约为 2.66，稍大于 R_r 的最大值 2.26。

Table. 3-4 List of CV parameters of PtME($T_{-}\tau$) towards CO_{ad} oxidation ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
$E_{\text{onset}} / \text{V}$	0.854	0.839	0.834	0.833	0.830	0.828	0.827	0.827	0.827
E_p / V	0.862	0.876	0.880	0.883	0.885	0.887	0.887	0.889	0.891
$I_p / \mu\text{A}$	1.34	1.39	1.66	1.81	2.57	2.83	3	3.3	3.35
$Q_{\text{oxi.}}^{\text{CO}} / \text{nC}$	308	323	469	613	791	814	816	818	820
R_r'	1.00	1.05	1.52	1.99	2.57	2.64	2.65	2.66	2.66

上述 CV 的实验结果表明，不论从氢原子的电化学吸附，还是从 CO_{ad} 在 PtME($T_{-}\tau$) 电极上电化学氧化结果来看，得到的电极表面相对粗糙度 R_r 和 R_r' 都存在着一个最大值，不象从 STM 图像中获得的特征参数 R_a 随着 i 的增加而增加的变化。此结果进一步说明，虽然通过 STM 表征得到的 R_a 或通过 CV 表征得到的电化学 R_r 和 R_r' 原则上都可以用来衡量电极表面的粗糙程度，但是它们在描述电极表面粗糙度方面的侧重点不同，即在物理和化学的含义不同，因此应在研究中予以注意。

§ 3-1-5 纳米结构薄膜 PtME($T_{-}\tau$) 电极阵列的特殊红外性能研究

本文以 CO 为探针分子，在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，运用电化学 in situ SMFTIRS 方法一次性研究了 MEA1 上 9 种不同结构 PtME($T_{-}\tau$) 电极的红外特征。红外检测前，将处理好的 PtME($T_{-}\tau$) 电极阵列转移至原位显微镜红外电解池，通过换液系统引入含饱和 CO 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液；控制电极电位，在 $0.00 \text{ V} \sim 0.25 \text{ V}$ 区间内以 $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环扫描速率吸附 CO；当 CO 在阵列电极上达到饱和和吸附后，停止扫描，然后在控制电极电位为 0.00 V 的条件下，将阵列电极推向红外窗片，使 MEA1 上 PtME($T_{-}\tau$) 电极与窗片之间形成足够薄的电解液薄层；设定红外参数，分别使用 SNIFTIRS 和 MSFTIRS 方法进行研究。

§ 3-1-5-1 SNIFTIRS 研究结果

从图 3-8 电化学循环伏安曲线上观察到，在氢吸脱附电位区域 ($0.00 \text{ V} \sim 0.30 \text{ V}$) 内 CO 能稳定地吸附在电极表面。于是将 SNIFTIRS 研究中的 E_1 与 E_2 分别设定为 0.00 V 和 0.25 V ，确保 CO 在两个电

位之间能够稳定吸附在 $\text{PtME}(T_{-}\tau)$ 电极上。由于 MEA1 上 9 根 $\text{PtME}(T_{-}\tau)$ 电极的 CO_{ad} 在 E_1 和 E_2 之间的转变是一可逆过程, 因此 SNIFTIRS 实验中, 只需要将 MEA1 和恒电位仪的连接保持在 PC-MEA1 状态, 就可以在同一电解液薄层的情况下, 一次性获得 CO_{ad} 在 9 根不同表面结构 $\text{PtME}(T_{-}\tau)$ 电极上的 SNIFTIRS 表征结果。由此看来, 这种以组合思想为出发点的检测方法不仅可以缩短研究周期, 而且还可以显著地提高数据间的可比性, 这对于深入认识纳米结构薄膜上特殊红外光学性能的研究无疑具有重要意义。

图 3-9 给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同表面结构 ME_{ij} 电极的 SNIFTIRS 特征比较。图中位于 2070 cm^{-1} 左右的红外谱峰对应于 CO 在 $\text{PtME}(T_{-}\tau)$ 电极上的线型吸附态 (CO_L)。从 §2-6-2 中对 CO_{ad} 红外谱峰形状的讨论可知, 在 PtME 的 SNIFTIR 谱图中, E_1 和 E_2 两电位下反射单光束光谱经过差减得到的 CO_{ad} 谱峰具有正负方向上峰强度较对称的特点。从图 3-9 可以看到, CO 吸附在 ME_{11} , 即本体 $\text{PtME}(T_{-}0\text{min})$ 电极表面上给出了一个较对称的双极形状谱峰。SNIFTIR 谱图中的纵坐标表示红外吸收强度。可以看出 CO_{ad} 双极谱峰中正向峰位于低波数, 而负向峰位于高波数。它与 §2-6-2 的结果共同说明 CO 吸附在本体 PtME 表面具有与吸附在常规大面积 Pt 本体电极相同的红外光学性质。

比较由 9 根 $\text{PtME}(T_{-}\tau)$ 电极上获得的 SNIFTIR 谱图可以清楚地看到, 随着 τ 的增加, CO_{ad} 的红外吸收谱峰主要发生了以下几个方面的变化:

- (1) 谱峰的方向逐渐发生倒反, 具体表现为双极峰的形状由 ME_{11} 电极上的左低右高逐渐转变成负向单极峰, 然后再转变成左高右低双极峰, 同时还观察到正向峰面积不断增大而负向峰面积不断减小, 即双极峰的对称性不断变好;
- (2) 与本体 PtME 电极相比, 经过 FPCTW 处理的电极上 CO_{ad} 红外吸收强度 (A_{CO}) 均有增加, 而且随着 τ 的增加表现出先增大后减小的趋势, ME_{23} 电极上得到红外吸收强度的最大值, 约为本体 PtME 电极的 23 倍;
- (3) CO_{ad} 在 ME_{12} , ME_{13} , ME_{21} 和 ME_{22} 电极上 CO_{ad} 红外谱峰的形状为负向单极峰或正向与负向峰强度不对称的双极峰, 此结果既不同于在本体 PtME 上观察到的左低右高的双极峰形状, 也不同于以往在具有 AIREs 的纳米结构薄膜 (如电沉积在 GC 的过渡金属薄膜材料) 上所观察到的左高右低强度对称的双极峰形状, 应是介于正常红外吸收和 AIREs 特征之间的一种新的特殊光学现象。相关问题将在下一节 MSFTIRS 的研究中给出具体的讨论。

当然, SNIFTIRS 研究经 FPCTW 处理的 PtME 电极上 CO_L 红外谱峰的形状与处理前本体 PtME 上不一致的原因可能有多种情况导致, 归纳后可分为以下三种: (1) CO 吸附在经过 FPCTW 处理的纳米结构薄膜电极上表现出反常的负 Stark 效应, 即在低电位时 CO_L 红外谱峰的峰位位于高波数, 随着电位的升高逐渐向低波数移动; (2) CO 吸附在经 FPCTW 处理后的纳米结构薄膜电极上虽然同

本体 PtME 一样给出正的 Stark 效应,然而在 E_1 和 E_2 两电位下,纳米结构薄膜上 CO_L 对红外光的吸收出现类似于发射现象,其谱峰方向与在本体 PtME 上的吸收方向恰好相反,即为异常的反吸收 (3) 同一电极表面上同时具有两种 CO_L 吸附形态,两种形态 CO_L 都对红外光产生吸收并且两者的吸收频率又十分接近,两种形态 CO_L 红外吸收的叠加导致多种谱峰形状的形成。根据 § 2-6-2 的讨论,CO 在电位 E_1 和 E_2 下的红外谱峰发生重叠,其结果掩盖了部分 CO 的红外信息。因此对于上述 CO_L 谱峰形状的几种可能,单从 SNIFTIRS 上的特征显然不足以得出合理的判断。于是使用 MSFTIRS 方法对 MEA1 上 9 种不同结构 PtME(T_{r})电极的红外性能作了进一步的研究。

§ 3-1-5-2 MSFTIRS 研究结果

由于在 SNIFTIRS 研究中 CO 在 E_1 和 E_2 都吸附在电极表面,谱峰有一定程度的重叠,因此通过 SNIFTIRS 得到的结果不是定量研究 CO_{ad} 谱峰强度和峰位的最佳方法。然而 MSFTIRS 方法是将在 E_R 设置在 CO_{ad} 的完全氧化的电位, CO_{ad} 只在 E_S 电位下给出红外吸收,因此通过公式 2-3,可方便地得到在 E_S 电位下 CO_{ad} 的红外吸收情况。因此 本节采用 MSFTIRS 方法对 CO 吸附在 9 种 PtME(T_{r})电极的红外性能作了进一步的考察。MSFTIRS 研究 MEA1 上 9 种 PtME(T_{r})电极的实验操作如下:

MEA1 安装在显微镜红外电解池上,通过显微镜红外电解池的换液系统导入含有饱和 CO 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,在低电位 $0.00\text{ V}\sim 0.25\text{ V}$ 区间 PC-MEA1 状态下进行电位循环扫描吸附 CO 至饱和,然后将 MEA1 推向红外窗片形成极薄液层,调整红外显微镜镜头,焦距对准一根待测电极 ME_{ij} (IRD- ME_{ij}),将这根电极电位调整为 PC- ME_{ij} 状态;

由低到高逐步改变研究电位 E_S ,在各 E_S 电位下采集系列单光束光谱 $R(E_S^i)$,最后将电位升高到 1.00 V 使 CO 全部氧化成 CO_2 ,在 1.00 V 电位下并采集参考电位 E_R 的单光束光谱 $R(E_R)$,光谱 $R(E_S^i)$ 和 $R(E_R)$ 代入公式 2-3 即可得到 IRD- ME_{ij} 电极上 CO_{ad} 在不同 E_S 电位下的 MSFTIR 谱图;

MEA1 离开红外窗片,取消电解液薄层,通过显微镜红外电解池的换液系统再次导入新鲜的 CO 饱和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,在 PC-MEA1 状态下电化学 CV 法重新扫描吸附饱和的 CO,再次形成电解液薄层,调整红外显微镜焦距准备检测第二根电极 IRD- ME_{ij} ,将这根电极电位调整为 PC- ME_{ij} 状态,重复步骤,得到第二根 ME_{ij} 电极的 MSFTIR 谱图;

重复步骤 依次得到其余 7 根电极的 MSFTIR 谱图。

这样在一次实验中便可获得 MEA1 上所有 9 根 PtME(T_{r})电极上 CO_{ad} 的 MSFTIRS 特征。MSFTIRS 实验里的 CO_{ad} 仅在研究电位 E_S 下具有红外吸收,而在参考电位 E_R 下 CO_{ad} 被完全氧化成 CO_2 ,因此本体电极上 $R(E_S^i)$ 和 $R(E_R)$ 的差谱结果使得 CO_{ad} 红外谱峰形状根据应表现为负向单极峰。

MSFTIR 谱图中 CO_{ad} 红外谱峰的峰位和积分强度定量地反映了在各 E_{S} 下的 CO_{ad} 红外性能。

图 3-10a~i 分别给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同表面结构 PtME(T_{t})电极上的 MSFTIR 谱图。如图 3-10a 所示, 在 ME_{11} , 即本体 PtME($T_{\text{t}}=0\text{min}$)电极上得到的 MSFTIR 谱图中, 2070 cm^{-1} 附近的负向谱峰归属于 CO_{L} 在研究电位下的红外吸收, 其峰位随着电极电位的升高线性地向高波数方向移动。测量各电位下 CO_{L} 红外谱峰的峰位可得 Stark 效应为 $30.4\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ 。还可以观察到电位从 0.00 V 至 0.40 V 的变化过程中, CO_{L} 红外谱峰的强度保持不变, 说明 CO_{L} 在此研究电位区间不发生氧化, 能够稳定地存在于电极表面。此结果与文献²³中 CO 吸附在常规 Pt 电极上的 MSFTIR 谱图特征一致。

图 3-10f 中可观察到, 在 ME_{23} , 即纳米结构薄膜 PtME($T_{\text{t}}=100\text{min}$)电极上 MSFTIR 谱图中的 CO_{ad} 给出两个红外吸收谱峰, 分别位于 2080 cm^{-1} 和 1890 cm^{-1} 附近。位于 2080 cm^{-1} 的谱峰可指认为线型 CO_{L} 的红外吸收, 而 1890 cm^{-1} 附近较宽的谱峰对应于桥式吸附态 CO (CO_{B}) 的红外吸收。两个红外谱峰都为正向单极, 与在 ME_{11} 电极上 CO_{L} 的 MSFTIR 谱图中谱峰方向相比, 吸收方向明显发生了倒反。测得 CO_{L} 在 ME_{23} 上的 Stark 效应为 $18.5\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$, 小于本体 PtME($T_{\text{t}}=0\text{min}$)上得到的 $30.4\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ 。此外还可以看到, CO_{ad} 在 ME_{23} 上的红外吸收强度被显著增强, 表现在 CO_{L} 在纳米结构薄膜 ME_{23} 电极上红外谱峰的强度远远大于吸附在本体 PtME($T_{\text{t}}=0\text{min}$)上的谱峰强度。酸性介质中, CO_{B} 在本体 Pt 电极上由于红外谱峰强度太弱因而很难在反射光谱中观察到信号。因此经过 FPCTW 方法处理的 ME_{23} 电极上能够观察到 CO_{B} 红外吸收的结果, 也证明了吸附在纳米结构薄膜 PtME(T_{t})电极上 CO 的红外吸收可被显著增强的结论。上述 CO_{ad} 红外谱峰峰方向倒反和峰强度被显著增强的特征, 与本研究小组以往使用电沉积法制备的纳米薄膜 Pt/GC 电极上获得的 AIREs 特征一致²⁴。说明经过 FPCTW 方法处理 100 min 的 PtME 电极表面具有 AIREs。对比图 3-10 中 9 组 MSFTIR 谱图, CO_{L} 在电极 ME_{31} , ME_{32} 和 ME_{33} 上的红外特征与 ME_{23} 电极的类似。说明 FPCTW 处理时间在 $\tau \geq 100\text{ min}$ 区间的纳米结构薄膜 PtME(T_{t})电极均具有 AIREs。

图 3-10c 为 CO 吸附在 ME_{13} 电极上的 MSFTIR 谱图。可以看到, CO_{L} 在纳米结构薄膜 PtME($T_{\text{t}}=40\text{min}$)电极上的红外吸收给出一个出乎意料的双极谱峰。正向吸收峰位于高波数 2079 cm^{-1} ; 负向吸收峰位于低波数 2067 cm^{-1} , 分别大于和小于本体 PtME($T_{\text{t}}=0\text{min}$)电极表面上 CO_{L} 负向谱峰的峰位 2070 cm^{-1} 。并且双极峰的吸收强度 (正负向谱峰强度之和 A_{CO}) 与本体 PtME($T_{\text{t}}=0\text{min}$)相比有明显增强。根据 §2-2-2 中的 MSFTIRS 计算公式, 由于 CO 在高电位 E_{R} 下完全氧化消失, 因此 MSFTIR 的结果谱图中 CO_{ad} 的红外吸收应该给出单极吸收谱峰。那么纳米结构薄膜 PtME($T_{\text{t}}=40\text{min}$)电极的 MSFTIR 谱图上 CO_{L} 的双极谱峰很可能是由于其它原因引起。考虑到红外实验中电极与红外窗片之间的溶液极薄, 高电位下 CO_{ad} 在粗糙电极表面的氧化速度有时会很慢, 往往大大地低于平滑的电极表面上的氧化速度。从 STM 的研究可知, PtME($T_{\text{t}}=40\text{min}$)的电极表面具有纳米级别的粗糙程度。因

此, 纳米结构薄膜 PtME(T_40min)电极上 CO_L 在 MSFTIRS 中给出的双极峰就不能排除高电位 $E_R = 1.00 \text{ V}$ 下停留的时间不够, CO_{ad} 在粗糙的电极上没有被完全氧化这一可能性。为了验证这一可能性, 本文设计了以下实验: 在进行一次 MSFTIRS 检测后, 不改变 E_R 电位, 继续采集 5 min, 10 min 和 30 min 的 $R(E_R)$ 单光束光谱, 将不同时间采集的 $R(E_R)$ 分别通过公式 2-3 计算, 得到与 E_R 电位下停留时间有关的三组 MSFTIR 谱图。结果发现 CO_L 在这三个谱图中的红外特征完全相同, 由此说明 CO_L 在 E_R 电位下可以被完全氧化, 纳米结构薄膜 PtME(T_40min)电极上 CO_L 表现出红外双极峰的特征应另有原因。经过上述实验检验后可知, MSFTIR 谱图给出双极形状的谱峰来源于研究电位 E_S 下 CO_L 的红外吸收。从前一节中 CO 吸附在纳米结构薄膜 PtME(T_40min)电极的 SNIFTIR 谱图表现出单极峰特征也能够证明, CO_L 在研究电位 E_S 下的红外吸收不可能是通常的单极峰形状。以上结果表明 PtME(T_40min) 薄膜电极上的纳米结构与本研究小组以前发现的纳米薄膜不同。CO 吸附在 PtME(T_40min)表现出的特殊红外性能与先前发现的 AIREs 特征不完全相同。例如从 A_{CO} 方面考虑, CO_L 在纳米结构薄膜 PtME(T_40min)电极上同样具有对红外吸收增强的效果, 但若从谱峰形状方面考虑, 其表现出的双极峰形状位于正常吸收 (负向单极) 向 AIREs 特征 (正向单极) 转变的过渡阶段。因此可以断定, 我们在纳米结构薄膜 PtME(T_40min)电极上观察到的是一种不同于 AIREs 的另一种特殊红外光学现象。

Watanabe 等人²⁵曾在 Si 材料上通过溅射法制备一层约 7nm 的 Pt 金属薄层, 然后利用衰减全反射红外 (ATR-IR) 研究了 CO 吸附在 Pt 金属薄层上的红外特征, 结果也观察到 CO_{ad} 红外吸收给出双极谱峰特征。他们将之称为类 Fano 振荡 (Fano-like resonance)。早在 1961 年, 科学家 Fano 从理论上就推导出, 一个独立的激发态能级可以与一个连续的宽能带发生作用会导致 Fano 振荡效应的产生 (Rano Resonance Effects)²⁶。发生偶合作用时, 宽能带中高于激发态能量那些能级的能量被升高, 而低于激发态能量的能级能量则被降低。这是造成 FR 在光谱特征中往往具有谱线不对称性的主要原因²⁷。宽能带的来源可以有多种情况: 在半导体中是由自旋 - 轨道偶合²⁷; 而在某些晶体中却产生于自旋 - 声子的偶合^{28,29}。当前人们对 Fano 振荡效应的认识主要集中在物理学方面, 在原子物理³⁰、固体物理³¹表面物理³²等领域均有文献报道。本文采用的红外检测体系与 Watanabe 的比较类似 (除了 Watanabe 研究的金属薄膜厚度较薄以外), 因此有理由认为, 本文中观察到 CO_L 双极谱峰的结果也可能是由于 Fano 振荡效应引起。虽然我们目前还不能排除除 Fano 振荡以外, 也可以产生 CO_L 双极峰的其它原因 (例如纳米结构薄膜上 CO_L 红外吸收与红外发射共存的可能), 但是为了便于文中讨论, 我们暂时将这种谱峰不对称的形式 (asymmetric line shape) 称作 Fano 类型的光谱特征 (Fano-like spectral feature)。

比较图 3-10 中 9 组 MSFTIR 谱图后可以看出, 处于 Fano 类型光谱特征的电极还包括 ME₁₂、

ME₂₁ 和 ME₂₂。测定 CO_L 红外谱峰的峰位，发现纳米结构薄膜 PtME(T_{40min})电极上 CO_L 正向和负向吸收峰的 Stark 效应基本相等，都在 26.8 cm⁻¹ V⁻¹ 左右。可以看出，PtME(T_{40min})电极上的 Stark 效应小于本体 PtME(T_{0min})，然而大于具有 AIREs 的 PtME(T_{100min})薄膜电极上的 Stark 效应。

表 3-5 中的数据列出了在 MEA1 上 9 种不同表面结构 PtME(T _{τ})电极上 CO_L 的 Stark 效应。将表 3-5 中的数据绘制成图 3-11。图中的空心方框代表 CO_L 双极谱峰的负向峰，实心方框代表 CO_L 双极谱峰的的正向峰。可以看到，随着 τ 的增加，CO_L 在 PtME(T _{τ})上的 Stark 效应表现出规律性的变化。在 ME₁₁，即本体 PtME(T_{0min})电极上的 Stark 效应为 30.4 cm⁻¹ V⁻¹，与文献³³中的一致。随着 τ 的增加，不论是从电极 ME₁₁ 到 ME₂₁ 上负向谱峰的峰位还是从电极 ME₂₂ 至 ME₃₃ 上正向谱峰的峰位，Stark 效应都逐渐减小，且基本上满足线性关系。Stark 效应的规律性变化，反映了 PtME(T _{τ})薄膜电极的表面纳米结构随着 τ 的改变发生了变化。

Table.3-5 List of Stark tuning rate of CO_L IR band recorded on PtME(T _{τ}) (0 min ≤ τ ≤ 160 min).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
Stark(↑) / cm ⁻¹ V ⁻¹	-	29.6	26.9	23.9	19.8	18.5	16.9	13.8	10.8
Stark(↓) / cm ⁻¹ V ⁻¹	30.4	29.4	26.8	23.5	-	-	-	-	-

↑ 表示正向峰；↓ 表示负向峰

为了便于比较，将 $E_s=0.20$ V 电位下得到的 MSFTIR 光谱放置在同一幅图中。图 3-12 给出了 CO_L 在 MEA1 不同表面结构 PtME(T _{τ})电极上的 MSFTIRS 特征比较。可以观察到 CO_L 的红外特征随着 τ 增加主要发生了以下几个方面的变化：

- (1) CO_L 红外谱峰的方向。当 $\tau=0$ min 时，CO_L 在本体 PtME(T_{0min})电极上表现出正常的负向单极谱峰，随着 τ 的增加，CO_L 在纳米结构薄膜 PtME(T_{20min})、PtME(T_{40min})、PtME(T_{60min}) 和 PtME(T_{80min})电极上表现为双极谱峰形状，即 Fano 类型的光谱特征；进一步增加 τ ，CO_L 在纳米结构薄膜 PtME(T_{100min})电极上的红外谱峰方向与在本体 PtME(T_{0min})电极相比发生倒反，可以看到 CO_L 的红外吸收给出了正向单极谱峰，即 AIREs 特征。CO_L 红外谱峰形状随 τ 的变化实际上反映了 FPCTW 方法制备的 Pt 薄膜材料的纳米结构随 τ 的不断变化。表现形式为 Fano 类型光谱特征的 PtME(T_{20min})、PtME(T_{40min})、PtME(T_{60min}) 和 PtME(T_{80min})电极，处于正常红外到 AIREs 特征的过渡阶段，显然与薄膜中某种纳米结构处于特定的尺度大小有关。
- (2) CO_L 红外谱峰两侧的背景吸收。CO_L 红外谱峰两侧的背景吸收强度也发生了较有规律的变化。

可以看到 CO 吸附在 PtME(T_τ)(20 min ≤ τ ≤ 140 min)的电极上, 位于高波数一侧的红外背景吸收强度总大于位于低波数一侧的红外背景吸收强度, 并且随着 τ 的增加, 两侧红外背景吸收强度的差值不断减小。当 τ=160 min 时, PtME(T_{160min})电极上的红外背景吸收强度已经转变成低波数一侧略大于高波数一侧的结果。

- (3) CO_L 红外吸收峰波数 (ν_{CO}) 的变化。图 3-13 给出 CO_L 的 ν_{CO} 与 MEA1 上不同表面结构 ME_{ij} 电极的关系曲线。空心圆和实心圆分别代表 CO_L 的负向和正向峰 ν_{CO}。随着 τ 的增加, 正向峰的 ν_{CO} 呈现出火山形的变化趋势。从 PtME(T_{0min})至 PtME(T_{100min})电极顺序, 正向峰的 ν_{CO} 随着 τ 的增加不断增加, PtME(T_{100min})电极上 ($\bar{d} = 296\text{nm}$, $\bar{h} = 178\text{nm}$) 达到最大值 2081 cm⁻¹, 随后正向峰的 ν_{CO} 按照 PtME(T_{100min})~ PtME(T_{160min})的电极顺序随着 τ 的增加不断减小, 在 PtME(T_{160min})电极上 ($\bar{d} = 1200\text{ nm}$, $\bar{h} = 400\text{ nm}$) 的正向峰 ν_{CO} 已减小至 2070.5 cm⁻¹, 接近于 PtME(T_{0min})电极上的 2071 cm⁻¹。
- (4) CO_L 红外谱峰的半峰宽 (FWHM)₀ 经过 FPCTW 处理的 PtME 电极上 CO_L 谱峰的 FWHM 均大于处理前本体 PtME(T_{0min})的 FWHM。CO_L 红外谱峰的最大 FWHM 出现在 PtME(T_{100min})电极上为 34.2 cm⁻¹, 约等于本体 PtME(T_{0min})电极上 13.2 cm⁻¹ 的 3 倍。随后 FWHM 随着 τ 的增加逐渐减小, 当 τ=160 min, FWHM 为 17.9 cm⁻¹, 比 PtME(T_{0min})电极仅增加了 4.7 cm⁻¹ 左右。我们知道, 红外谱图中 FWHM 值的大小代表了振动态离散程度的高低。由此可知, 经过 FPCTW 方法处理后, 吸附在纳米结构薄膜 PtME(T_τ)电极上 CO 的振动态离散程度显著增加, CO_{ad} 振动态的离散程度最大的电极出现在 PtME(T_{100min})。
- (5) CO_L 红外吸收峰强度 (A_{CO})₀ 图 3-12 中可以清楚地看到, FPCTW 处理后 PtME 电极上 CO_L 的 A_{CO} 比本体 PtME(T_{0min})电极有明显的增加, 而且会随着 τ 的增加发生有规律的改变。为了标定 CO_L 的红外谱峰在光学上的增强大小, 首先需要定义红外吸收增强因子 (Δ_{IR}) 的计算方法。

在 MSFTIRS 研究中, CO_L 红外吸收谱峰强度的增加可能来源于两个方面: (i) 吸附于电极表面上 CO 分子数量的增加; (ii) 与本体电极相比, 相同数量的 CO 由于吸附在纳米结构薄膜材料上导致的红外增强吸收。所以, 若要研究由 (ii) 产生的红外增强大小, 就需要找到一种有效的办法消除 (i) 对红外谱峰强度增强中所做的贡献。在 § 3-1-4-2 节中我们讨论了由 CV 曲线中氢区电量求算电极表面相对粗糙度 R_r 的方法。由公式 3-3 看出, R_r 实际上可看作纳米结构薄膜 PtME(T_τ)(20 min ≤ τ ≤ 160 min)与 FPCTW 处理前本体 PtME(T_{0min})电极上电化学活性位的数目之比。同样, R_r 也可以被近似看作处理前后两种电极上饱和吸附的 CO

分子在数量上的比例。于是， Δ_{IR} 可被定义为：

$$\Delta_{IR} = \frac{1}{R_t} \cdot \frac{A_{CO}(ME_{ij})}{A_{CO}(\text{native PtME})} \quad (3-5)$$

图 3-14 给出了 Δ_{IR} 随 ME_{ij} 的变化。图中显示出， Δ_{IR} 沿着 ME_{12} 到 ME_{23} 的电极顺序逐渐增大，在 ME_{23} 电极上得到最大的 Δ_{IR} 值 6.7；随后 Δ_{IR} 按 ME_{23} 到 ME_{33} 的电极顺序逐渐减小， Δ_{IR} 在 ME_{33} 电极上减小到 4.2 左右。表 3-6 中总结了不同 τ 处理的 $PtME(T_\tau)$ 电极上 CO_L 谱峰几个重要红外特征参数的变化。

Table.3-6 List of IR characters of CO_L bands obtained from Fig.3-12.

ME_{ij}	ME_{11}	ME_{12}	ME_{13}	ME_{21}	ME_{22}	ME_{23}	ME_{31}	ME_{32}	ME_{33}
$\nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$	2071↓	2067.4↓ 2076.4↑	2066.8↓ 2078.7↑	2066.4↓ 2080.2↑	2066.4↓ 2080.8↑	2081.1↑	2078↑	2074.5↑	2070.5↑
$\Delta\nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$	-	9	11.9	13.8	14.4	-	-	-	-
FWHM/ cm^{-1}	13.2	-	-	-	-	34.2	22.6	19.8	17.9
$\frac{A_{CO}(ME_{ij})}{A_{CO}(\text{native PtME})}$	1.00	4.20	6.15	10.66	14.13	14.90	14.13	12.26	9.56
Δ_{IR}	1.00	3.13	3.73	5.42	6.59	6.73	6.37	5.46	4.23

↑ 表示正向峰；↓ 表示负向峰

§ 3-1-6 $PtME(T_\tau)$ 的特殊红外性能与纳米结构的关系

Gutierrez 等人³⁴曾经采用循环伏安电沉积的方法制备了 Ir/GC 电极，发现在 2047 cm^{-1} 波数附近，CO 吸附在 Ir/GC 电极上给出了一个方向倒反、吸收强度增强的红外单极谱峰，即表现出我们通常所说的 AIREs 特征。文献中他们提出 CO_{ad} 红外谱峰倒反的原因是由于基底（如 GC 基底）反射率低所引起，而与电极表面上金属的纳米结构等因素无关。为此，他们还以反射镜的玻璃和衬里的关系解释了产生 AIREs 的可能机理。然而从本章的红外研究结果可知，当采用具有高反射率的金属 Pt 电极作基底时，当 $PtME$ 电极经过 FPCTW 处理一定的时间后，同样可以获得明显的 AIREs 特征。显然，我们观察到的结果可以否定 AIREs 源于采用低反射率材料作基底的观点。此外，本文还发现随着 FPCTW 处理的进行，纳米结构薄膜 $PtME(T_\tau)$ 中纳米结构产生系列变化，首次观察到其红外性能随之发生改变，表现出从正常吸收到 Fano 类型光谱特征再到 AIREs 变化的逐渐变化过程。

STM 的研究指出， $PtME(T_\tau)$ 薄膜电极的纳米结构包括平均厚度 ($\bar{l}$)、粗糙度平均 (R_a)、表

面上 Pt 纳米岛的平均尺度 ($\bar{d}$) 以及纳米岛的平均高度 ($\bar{h}$) 都会随着 τ 的增加而增加。在 CV 研究中, 当 $\tau \geq 100$ min 时, 用氢区电量表征的电极表面相对粗糙度 (R_f), 以及通过 CO 氧化峰积分电量得到的表面相对粗糙度 (R_f') 表现出一个稳定的最大值。同时, CO_{ad} 在 PtME(T_100min) 电极上的红外谱峰给出最大的红外吸收波数 (ν_{CO})、最大的半峰宽 (FWHM)、最大的红外谱峰积分强度 (A_{CO}) 和最大的红外吸收增强因子 (Δ_{IR})。这些结果无不表明 CO_{ad} 在 PtME(T_ τ) 电极上的红外性能与薄膜的纳米结构之间存在着紧密的联系。可以看出, 不论在电化学性质还是红外性能上, FPCTW 方法得到的纳米结构薄膜 PtME(T_100min) 电极都处于各个结构参数变化的临界位置。此时 PtME(T_100min) 电极纳米薄膜的 $\bar{l}$, R_a 与 Pt 金属岛的 $\bar{d}$, $\bar{h}$ 分别为 315 nm, 105 nm 和 296 nm, 178 nm。还可以观察到, CO_{ad} 在 PtME(T_20min), PtME(T_40min) 和 PtME(T_60min) 的电极上给出明显的红外双极形状谱峰, 是正常红外吸收转变成完全倒反的 AIREs 特征的过渡状态, 即 Fano 类型的光谱特征。而这几根纳米结构薄膜电极上 Pt 金属岛的 ($\bar{d}$, $\bar{h}$) 分别为 (95 nm, 19.4 nm), (118 nm, 47.1 nm) 和 (136 nm, 120.7 nm)。当 $\tau=80$ min 时, Pt 金属岛的 $\bar{d}$, $\bar{h}$ 分别增大到 176 nm, 157.7 nm, 可观察到 CO 吸附在 PtME(T_80min) 的红外吸收形状已非常接近 AIREs。随着 τ 的继续增加, 电极表面上 $\bar{d}$ 值迅速增加。 $\bar{d}$ 在 296 nm~1200 nm 很宽的尺寸范围内, CO_{ad} 在电极上的红外谱峰都表现出 AIREs 的光谱特征。以上结果均说明, 纳米结构薄膜材料的电化学和红外性能都与其表面纳米结构具有紧密的联系。

§ 3-1-7 特定纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 的 Fano 类型光谱特征研究

从图 3-12 中可以看到, PtME(T_ τ) ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 60 \text{ min}$) 的红外特征居于正常向 Fano 类型光谱特征转化的阶段。为了进一步研究 PtME(T_ τ) 在 Fano 类型光谱特征阶段的变化规律, 更好地认识红外性能与结构间的关系, 于是从处理时间 $0 \text{ min} \leq \tau \leq 60 \text{ min}$ 区间内挑选出 9 个时间点, 在 MEA1 上制备了 9 种不同表面结构的 PtME(T_ τ) ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 60 \text{ min}$), 同样以 CO 为探针分子, 使用电化学 in situ MFTIRS 方法进行研究。表 3-7 列出的是处理时间 τ 与 9 根 ME_{ij} 电极关系。电化学 in situ MFTIRS 方法一次性地获得了这几种 PtME(T_ τ) 的 MSFTIRS 结果, 如图 3-15 所示。

Table.3-7 ME_{ij} subjected to FPCTW treatment for different τ ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 60 \text{ min}$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
τ / min	0	20	30	34	36	40	46	50	60

从这些 MSFTIR 光谱中可以看到, 经过 FPCTW 处理的 PtME 表面上均在 2070 cm^{-1} 左右给出红

外双极谱峰，对应于 CO_L 在 $\text{PtME}(T_\tau)$ 电极上的红外吸收。在测定双极峰中正方向与负方向谱峰峰位随电位的变化后可知，发现每根 ME_{ij} 电极上的正负向红外谱峰的 Stark 效应基本相等。例如将电极 $\text{PtME}(T_{50\text{min}})$ 上双极谱峰的正负向峰峰位与电位关系绘制成图 3-16。可以看出 CO_L 在 $\text{PtME}(T_{50\text{min}})$ 上双极谱峰正和负向峰的 Stark 效应都等于 $25 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 。

在过渡的纳米结构薄膜上 CO_{ad} 的红外谱峰表现为双极形状，而不是通常见到的单极形状。结合文献和本文的实验结果，我们暂时认为它是在某种特定纳米结构的薄膜具有的 Fano 类型光谱特征。通过研究双极谱峰中正负向峰峰位的 Stark 效应，可以排除下面的一种可能性。假设本体 PtME 电极在经过 FPCTW 方法处理一定的时间后，形成的表面纳米薄膜中出现了两种不同的纳米结构，吸附在这两种纳米结构上的 CO 能够分别给出正常增强和异常增强的红外吸收谱峰，再假设 CO 吸附在两种结构上对红外光的吸收频率十分接近，并且正常增强的红外吸收频率低于异常增强的红外吸收，那么 MSFTIR 谱图中给出的双极谱峰，就可能是由于两种红外吸收的叠加造成。但是，通过前面的讨论可知， CO_L 在本体 $\text{PtME}(T_{0\text{min}})$ 上表现出正常的红外谱峰的 Stark 效应，与表现出峰方向倒反的红外谱峰的 Stark 效应在数值上不相等。那么随着电位的改变，两种 CO_L 谱峰叠加的程度会随之改变，造成 CO_L 红外双极谱峰的形状发生改变，于是双极谱峰中正负向峰则应给出不等的 Stark 效应。这种推导得出的结论与我们在图 3-15 中观察的结果显然不符。因此，可以排除 CO_L 双极谱峰是由于纳米结构薄膜 $\text{PtME}(T_\tau)$ 电极上包含两种不同性质的纳米结构这种假设。此外，从 STM 的研究中可知，使用 FPCTW 方法处理 PtME 电极制备获得的薄膜纳米结构比较均匀，这进一步说明，同一纳米薄膜 $\text{PtME}(T_\tau)$ 电极上具有两种或两种以上不同性质纳米结构的可能性不大。既然双极谱峰形状不是 CO 吸附在两种纳米结构上相互叠加产生的结果，那么我们可以将 CO_L 双极峰的产生原因归结为：经过 FPCTW 处理后， $\text{PtME}(T_\tau)$ 电极 ($20 \text{ min} \leq \tau \leq 60 \text{ min}$) 的表面上产生了某种在空间上均匀分布的特殊纳米结构，当 CO 吸附在这种特殊结构时，能够同时产生位于低波数正常增强和位于高波数异常增强的红外吸收，由于两个红外吸收的频率十分接近，于是它们红外谱峰的叠加结果给出左高右低的双极峰形状。当然，以上的结论是从现有的实验结果中归纳得出，还很初步，其可能性还需进行更多的实验加以验证。

为了便于比较，我们将 $E_s=0.20 \text{ V}$ 的光谱放在同一幅图中。图 3-17 给出 CO_L 在 MEA1 上 9 种不同表面结构 $\text{PtME}(T_\tau)$ ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 60 \text{ min}$) 的红外特征比较。可以看出图中 CO_L 红外特征表现出较为规律的变化。随着 τ 的增加，观察到 CO_L 的红外谱峰主要发生以下两点转变：

- (1) 红外谱峰的强度 A_{CO} 不断增大；
- (2) 双极峰中负向峰与正向峰之间强度的比例不断减小，即表现为反吸收方向峰强度的逐渐增加而的正常吸收方向峰强度的逐渐减小。

§ 3-2 MEA2 上纳米结构薄膜阵列的特殊红外性能研究

在日常生活和工作生产中,人们发现 Pt 族金属具有优良的电催化性能,并且还发现越粗糙的表面体系(例如催化剂和电极材料等)往往越具有更高的化学活性。通过前面的介绍可知,FPCTW 是一种可以方便地制备表面纳米结构,并且重现性好的制备方法。处理后的微 Pt 电极表面能够给出 Fano 类型光谱特征和 AIREs。其红外信号增强的效果显著地提高了检测灵敏度,因此有望与表面组合电化学相结合,共同被应用在高效快速的电催化剂筛选等方面工作。为了开展相关研究,我们使用 MEA2 电极阵列进行了初步的探索工作。第二章的介绍中显示,单根可寻址 MEA2 电极阵列是由几种 Pt 金属材料组成。从图 2-8 和表 2-1 可知,单根可寻址 MEA2 电极阵列包括了三种面积尺寸的 Pt 电极,直径 Φ 分别为 100, 200, 500 μm ,其中 Φ 为 500 μm 的电极又可分为三种金属材料 Pt, PtRh 和 PtIr。在接下来的两节中,我们以组合论的思想为基础,以 CO 为探针分子,利用 FPCTW 处理方法可以获得 CO_{ad} 红外吸收增强的特点,在 MEA2 上初步地探讨了电极尺寸与电位响应速度关系,以及金属材料组成与其催化活性等问题。

§ 3-2-1 表面积与电极对电位变化响应速度的关系

与常规电极相比,微电极具有双层电容小,对电位变化响应速度快的优点³⁵。因此特别适合于快速电位扫描等方面的研究³⁶。在尝试使用 FPCTW 方法处理 MEA2 研究 AIREs 的摸索实验中,我们偶然中发现可以通过 MEA2 研究微电极的表面积大小对电位变化响应速度快慢的影响。由于 MEA2 上的表面纳米结构薄膜电极是一次性制备,并且在红外检测中可以一次性获得红外结果,因此实验数据间具有很好的可比性。比较各电极 MSFTIR 谱图上被显著增强的 CO_L 红外信号特征,可以很方便地比较不同表面积微电极对电位变化响应速度的快慢影响。

控制 MEA2 与恒电位仪的连接为 PC-MEA2 状态,使用 FPCTW 方法将 MEA2 阵列上所有微电极进行 80 min 的处理。然后以 CO 为探针分子,运用电化学 in situ MFTIRS 技术,一次性检测出 MEA2 上不同 Φ 电极表现出的特殊红外性能。图 3-18 中 a~d 分别表示 PtME(T_80min) ($\Phi = 200 \mu\text{m}$), PtME(T_80min) ($\Phi = 500 \mu\text{m}$), PtRhME(T_80min) ($\Phi = 500 \mu\text{m}$) 和 PtIrME(T_80min) ($\Phi = 500 \mu\text{m}$) 四根电极的 MSFTIRS 结果。可以看出,图 a 中 CO_L 的红外吸收谱峰已与峰方向倒反的 AIREs 十分接近,而图 3-18 中 b, c 和 d 的 CO_L 红外吸收则都给出较典型的双极谱峰形状。从前几节的讨论可知,MSFTIR 谱图中 CO_L 表现出双极谱峰形状意味着电极表面上的金属纳米结构薄膜具有 Fano 类型的光谱特征。表明 $\Phi = 500\mu\text{m}$ 的微电极虽然使用 FPCTW 方法处理 80 min,得到的表面纳米结构仅等同于 $\Phi = 200 \mu\text{m}$ 的 PtME 经过 $20\text{min} \leq \tau \leq 60\text{min}$ 时间区间处理的结构。其原因显然与 FPCTW 过

程中不同表面积的电极为对电位变化响应速度的快慢有关。也就是说，在快速改变电位的电化学条件下，电极面积越小，电极表面能够响应电位变化的速度就越快，实际加载在电极表面的最高和最低电位与实验预置值就越接近；电极表面积越大，情况刚好相反，电极表面加载的实际电位区间就越窄，因此大电极的表面相对于小电极来说，达到等同粗糙化程度所需要的时间就越久。

此外，比较 CO_{ad} 在图 3-18 中 4 组 MSFTIR 谱图的起始氧化电位，可以很容易地得到四种材料对 CO_{ad} 的氧化活性由大到小的顺序为： $\text{PtRhME}(\text{T}_{80\text{min}})(\Phi = 500 \mu\text{m}) > \text{PtIrME}(\text{T}_{80\text{min}})(\Phi = 500 \mu\text{m}) > \text{PtME}(\text{T}_{80\text{min}})(\Phi = 500 \mu\text{m}) > \text{PtME}(\text{T}_{80\text{min}})(\Phi = 200 \mu\text{m})$ 。说明 Pt 金属合金对 CO 氧化反应的催化活性一般要大于本体 Pt 金属。比较 MEA2 上几种纳米结构薄膜电极的 MSFTIRS 表征结果，可以看出电化学 in situ MFTIRS 方法在筛选性能优良的电催化剂方面具有一定的应用潜力。图 3-18a ~ d 四根微电极的规格以及 CO_{ad} 的起始氧化电位等数据列在表 3-8。

Table.3-8 List of the onset potential of CO_{ad} oxidation obtained from MSFTIR spectra of microelectrodes on MEA2 subjected to the treatment of FPCTW with 80 min.

	Pt	Pt	PtRh	PtIr
$\Phi (\mu\text{m})$	500	200	500	500
atoms (% : %)	pure	pure	9:1	9:1
$E_{\text{onset}} / \text{V}$	0.50	0.55	0.35	0.45

通过本节介绍可知，运用新建立的电化学 in situ MFTIRS 结合单根可寻址微电极阵列组合方法，可以很容易地在分子层次上一次性获得不同电极材料的红外性能。表明这种方法对于快速分析和比较不同材料电极的催化活性，以及在筛选性能优良的电催化剂方面具有潜在的应用价值。

§ 3-2-2 空气中的水和二氧化碳分子对红外谱图质量的影响

电化学 in situ MFTIRS 是新建立的电化学谱学方法，实验装置本身还存在着许多需要进一步完善的方面。例如现有的实验体系还存在着红外光路暴露在大气中从而易受空气干扰的缺点。我们知道，空气中大量的水和二氧化碳分子对中红外光区的能量具有强烈的吸收作用，常常会对红外光谱特别是敏感的红外反射光谱检测产生干扰。受室内空气流动的影响，红外光路中的水和二氧化碳的分子数量发生着无规律的变化，其结果导致水和二氧化碳在不同时间获得的单光束光谱不能被差减清除，红外谱图上可用于进行有效分析的红外频率范围因而被缩小。本节利用 CO_{ad} 在 MEA2 阵列上纳米结构薄膜 $\text{PtME}(\text{T}_{80\text{min}})(\Phi = 500 \mu\text{m})$ 电极的 SPAFTIR 谱图结果，初步测定了目前的电化学 in situ MFTIRS 方法可用于检测的有效红外频率范围。

图 3-19 给出 CO 吸附在纳米结构薄膜 PtME(T_80min) ($\Phi = 500 \mu\text{m}$) 电极上的 SPAFTIR 谱图。图中 a, b 和 c 分别是三次连续进行 SPAFTIRS 的表征结果。可以看到, 所有的光谱图上都主要给出四个红外吸收谱峰: $4000 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{-OH}$); $2400 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{-CO}_2$); $2090 \sim 2040 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{-CO}_L$) 和 $1700 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{-OH}$)。观察 $\nu\text{-OH}$ 、 $\nu\text{-CO}_2$ 和 $\delta\text{-OH}$ 红外谱峰的特征 (包括谱峰形状和强度), 发现这三个谱峰均无明显的变化规律, 并且对红外光均有很强的吸收。因此, 如果待测物种的红外吸收出现在这三种噪音峰的附近, 那么将不可避免地受到它们的干扰。严重时甚至可以造成待测信号被噪音完全覆盖, 造成有用红外信息的丢失或导致谱图无法进行解析。通过观察图 3-19 的 SPAFTIR 谱图的特征, 以及多次实验的观测结果, 我们将电化学 in situ MFTIR 谱图中有效的红外吸收频率划分成三个有效区域, 分别为 $3100 \text{ cm}^{-1} \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2200 \text{ cm}^{-1} \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1400 \text{ cm}^{-1} \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 。当然, 有效的红外检测区域可以通过完善实验装置而被不断扩大。本研究组已开始着手这方面的工作。

§ 3-3 纳米结构薄膜 PtME(S_τ) 电极的特殊红外性能研究

电化学研究中, 快速电位扫描法使用的波形通常采用三角波和方波两种。Arvia 等人³⁷在八十年代初曾经使用方波氧化还原循环法 (SWORC) 对过渡金属电极进行粗糙化处理, 并较详细地研究了处理后电极的 CV 电化学性能。此法的特点之一是使用了较高上限电位 (如 2.4 V v.s. SCE)。他们发现, 经过 SWORC 处理后可以制备出表面粗糙度相当高的电极, 约等于处理前的 400 倍³⁷。Otto 等人³⁸首次观察到, 这种方法处理后电极上能够产生表面增强拉曼效应 (SERS)。我们知道, SERS 和 AIREs 都与金属表面的纳米结构紧密关联。研究同一表面纳米结构上表现出的不同光学效应 (性能), 无疑在深入认识表面纳米结构的特殊性能, 揭示纳米薄膜结构与性能之间的联系方面具有重要意义。本节里使用电化学 in situ MFTIRS 方法, 研究了使用 SWORC 处理方法制备的 PtME(S_τ) 电极表现出的特殊红外性能, 并结合着 FPCTW 方法得到的结果对纳米结构薄膜上特殊红外性能的产生机理进行了探讨。

§ 3-3-1 纳米结构薄膜 PtME(S_τ) 电极的制备

方波氧化还原循环法 (SWORC) 制备 PtME(S_τ) 电极借鉴了文献³⁹的方法, 实验步骤为:

PtME 首先用 5, 1, 0.3 至 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 研磨粉抛光, 并超声清洗, 然后在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中于 $0.00 \text{ V} \sim 1.58 \text{ V}$ 区间内以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率进行电位循环扫描清洁电极表面;

控制上下限电位分别为 2.67 V 和 0.07 V , 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中使用频率为 1.5 KHz 对称方波快速电位扫描循环处理 PtME 电极 1 min 或 2 min;

经过方波方法处理后的电极于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,以 $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环扫描速率在 $0.00 \text{ V} \sim 0.50 \text{ V}$ 电位区间还原快速电位扫描循环处理过程中产生的表面金属氧化物,直至获得标准 Pt 电极的 CV 特征曲线,由此获得的电极分别记为 PtME(S_1min)和 PtME(S_2min)。

将电位区间扩大至 $0.00 \text{ V} \sim 1.58 \text{ V}$ 对 PtME(S_1min)和 PtME(S_2min)电极进行 CV 表征。

由于在步骤 中采用的上限电位显然超出了 Pt 电极上氧气析出的初始电位,在实验过程中观察到在进行 SWORC 处理时 PtME 电极表面放出了大量的气泡。SWORC 方法粗糙 PtME 电极的过程如图 3-20 所示。

§ 3-3-2 纳米结构薄膜 PtME(S_1min)和 PtME(S_2min)电极的特殊红外性能研究

图 3-21 中给出了使用 SPAFTIRS 和 MSFTIRS 方法对 CO 吸附在两种纳米结构薄膜 PtME(S_1min) 和 PtME(S_2min)电极上的研究结果。从 PtME(S_2min)的 SPAFTIR 谱图上可以观察到位于 2076 cm^{-1} 波数位置上有一个左高右低的强度不对称的双极峰,归属于 CO_L 在 PtME(S_2min)上的红外吸收。PtME(S_1min)的 SPAFTIR 谱图上观察到 CO_L 的红外吸收则位于 2067 cm^{-1} 附近, CO_L 红外谱峰表现出负向单极形状。从前面的讨论可知,如果 CO_ad 在 SPAFTIR 谱图中给出强度不对称双极峰或负向单极峰的红外吸收,那么在 MSFTIR 谱图中 CO_ad 就会表现出与之对应的红外双极谱峰,归属于 Fano 类型光谱特征。既然纳米结构薄膜 PtME(S_1min) 和 PtME(S_2min)电极上 CO_L 的红外吸收在 SPAFTIR 谱图上给出的是负向单极峰,那么可以推测在 MSFTIR 谱图中 CO_ad 应表现出红外双极的谱峰形状。在实验中果然在 MSFTIR 谱图中观察到这一结果,如图 3-21 c 和 d 所示。这就再一次证明, Fano 类型的光谱特征在 SPAFTIR (或 SNIFTR) 谱图中和 MSFTIR 谱图中具有对应关系,也就是说,如果在 SPAFTIRS 表征中观察到 CO_ad 的红外吸收给出峰强度不对称双极峰或单极峰,那么就可以基本判断被检测的纳米结构薄膜具有 Fano 类型的光谱特征。我们知道,作一次完整的 SPAFTIRS 实验所需的检测时间比作一次 MSFTIRS 实验的时间短,对于本文的研究体系来讲,而且不会对接下来的 MSFTIRS 实验结果产生任何影响。因此,若想快速定性地了解新制备的纳米结构薄膜是否具有 AIREs 或 Fano 类型的光谱特征,在实验操作中可以考虑使用 SPAFTIRS 方法进行初步判断。表 3-9 列出了 CO_ad 的红外谱峰形状在 SPAFTIR (或 SNIFTR) 和 MSFTIRS 研究中的不同表现以及对应关系。

为了便于比较,表 3-10 中列出了纳米结构薄膜 PtME(S_1min)和 PtME(S_2min)以及本体 PtME(T_0min)电极上 CO_L 谱峰的几个重要红外特征。

Table.3-9 The correspondence of the shape of CO_{ad} IR bands observed in SPAFTIR (or SNIFTIR) and in MSFTIR spectra.

State	Normal IR absorption	Transition state of abnormal IR absorption	Abnormal IR absorption
SNIFTIRS	 bipolar	 monopolar	 bipolar
MSFTIRS	 monopolar	 bipolar	 monopolar

Table.3-10 Comparison of CO_L IR features recorded on PtME(S_1min), PtME(S_2min) and PtME(T_0min).

	PtME(T_0min)	PtME(S_1min)	PtME(S_2min)
$\nu_{\text{CO}}(\uparrow) / \text{cm}^{-1}$	-	2073	2073
$\nu_{\text{CO}}(\downarrow) / \text{cm}^{-1}$	2071	2050	2038
$\Delta\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	-	23	35
$A_{\text{CO}}^{\tau} / A_{\text{CO}}^{\tau=0}$	1.0	14.1	110.4
Q_{H} / nC	176	3185.6	4030.4
R_{f}	1.0	18.1	22.9
Δ_{IR}	1.0	0.8	4.8

表 3-10 中显示出, CO_L 吸附在 PtME(S_1min)和 PtME(S_2min)红外双极谱峰中的正负向峰位之差 ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) 分别为 23 cm^{-1} 和 35 cm^{-1} , $\Delta\nu_{\text{CO}}$ 随着 τ 的增加而增加, 且远大于表 3-6 中 PtME(T_20min), PtME(T_40min)和 PtME(T_60min)电极上的 9, 12 和 14 cm^{-1} 。表明虽然通过 SWORC 和 FPCTW 方法都可以获得具有 Fano 类型光谱特征的纳米结构薄膜, 但是经过两种方法制备得到的薄膜在纳米结构上应存在着差异。

Tian 研究组⁷曾经使用 AFM 方法考察了 Pt 电极在使用 SWORC 方法处理后的表面形貌。发现当电极表面绝对粗糙度 $R=50$ 时(与本文中 PtME(S_2min)电极上观察到的表面粗糙度相当), 纳米结果薄膜中的 Pt 金属岛尺度分布在 $100 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ 之间, 高度为 $10 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ 。而当 $R=330$ 时(相当于 $R_{\text{f}}=132$ 的电极表面), 金属薄膜中 Pt 金属岛尺度增加到 $200 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ 之间, 金属岛高度升高至 $30 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$ 。比较 SWORC 和 FPCTW 处理方法可以看出, 二者都可以在 Pt 电极上制备出尺度范

围在 100 nm~400 nm 大小的金属岛。比较具有相同金属岛尺度 PtME(S_1min), PtME(S_2min), PtME(T_60min)和 PtME(T_80min)电极的红外特征后可知, CO 吸附在这些纳米结构薄膜上均表现出 Fano 类型的光谱特征。此结果暗示着纳米结构薄膜中金属岛尺度大小与特殊红外性能之间有着密切联系, 即 Fano 类型光谱特征和 AIREs 特征是由纳米结构薄膜中金属岛尺度所控制, 随着金属岛尺度的增加, CO_{ad} 的红外谱峰逐渐由正常的负向单极谱峰, 转变为过渡态的双极谱峰, 即 Fano 类型的光谱特征, 最后再转变为完全倒反的正向单极谱峰, 即 AIREs。其中, 纳米结构 Pt 薄膜电极上具有 Fano 类型光谱特征的金属岛尺度在 95 nm~296 nm 之间。比较 Pt 金属岛平均尺度基本相等的 PtME(S_1min)和 PtME(T_60min)电极后可以发现, FPCTW 处理方法获得的电极表面 Pt 金属岛尺度分布在 150 nm~250 nm 范围, 小于 SWORC 处理得到的 100 nm~250 nm 范围, 这种差别或许可以解释两类电极具有不同 ΔV_{CO} 的原因 (ΔV_{CO} 的数据分别如表 3-6 和表 3-10 所示)。

通过公式 3-5 得到 PtME(S_1min)上的红外增强因子 Δ_{IR} 约为 0.8, 此数值略小于 1, 似乎说明在纳米结构薄膜 PtME(S_1min)上 CO_{L} 的红外吸收不仅没有增强, 而且还有所减弱。我们在实验中使用 500 倍光学显微镜认真地观察了 PtME(S_1min)电极表面。发现经过 FPCSW 方法处理的 Pt 电极表面上可分为两种区域, 一种区域具有明显的金属光泽, 另一种区域似乎是覆盖着一层暗黄色而且疏松的薄膜。两种区域无规则地分散在整个电极表面。注意到在 SWORC 处理条件中采用的上限电位为 2.67 V, 远大于 Pt 金属的氧化电位, 根据文献³⁶, 我们推测电极表面上暗黄色薄膜的主要成分为水合 Pt 金属氧化物。受到水合 Pt 金属氧化物影响, CO 在 SWORC 处理后电极的表面上达不到理论上的满单层覆盖, 因此实际检测到的 A_{CO} 必然小于理想值, 于是导致代入公式 3-5 计算得到的 Δ_{IR} 小于实际的数值。假设电极上有一半表面被水合 Pt 金属氧化物膜覆盖, 那么电极 PtME(S_1min) 和 PtME(S_2min) 的 Δ_{IR} 经粗略校正后的数值应分别为 1.6 和 9.6。由此可知, CO 吸附在纳米结构薄膜 PtME(S_1min) 上的红外吸收强度并没有被减弱而是略有增强。

本章的研究结果表明, SWORC 方法制备的纳米结构薄膜 PtME(S_1min)和 PtME(S_2min)电极都有 Fano 类型的光谱特征。与 FPCTW 方法制备的 PtME(T_1min)电极上作比较后说明, 特殊红外性能与纳米结构薄膜中 Pt 金属岛尺度有关。同时, 观察到 CO 吸附在纳米结构薄膜 PtME(S_1min)电极的红外特征与 PtME(T_1min)又具有一定的区别。这种区别可归因于薄膜中其它一些结构因素对纳米结构薄膜上特殊红外性能的影响。

本章小节

本章使用 FPCTW 处理 PtME 电极，在 MEA1 上一次性制备出 9 种结构 PtME(T_ τ) (0 min $\leq$ τ $\leq$ 160 min) 的电极阵列。依据组合论的思想，使用 CV、STM 和 in situ MFTIRS 等方法对不同结构 PtME(T_ τ)进行了研究。主要结论如下：

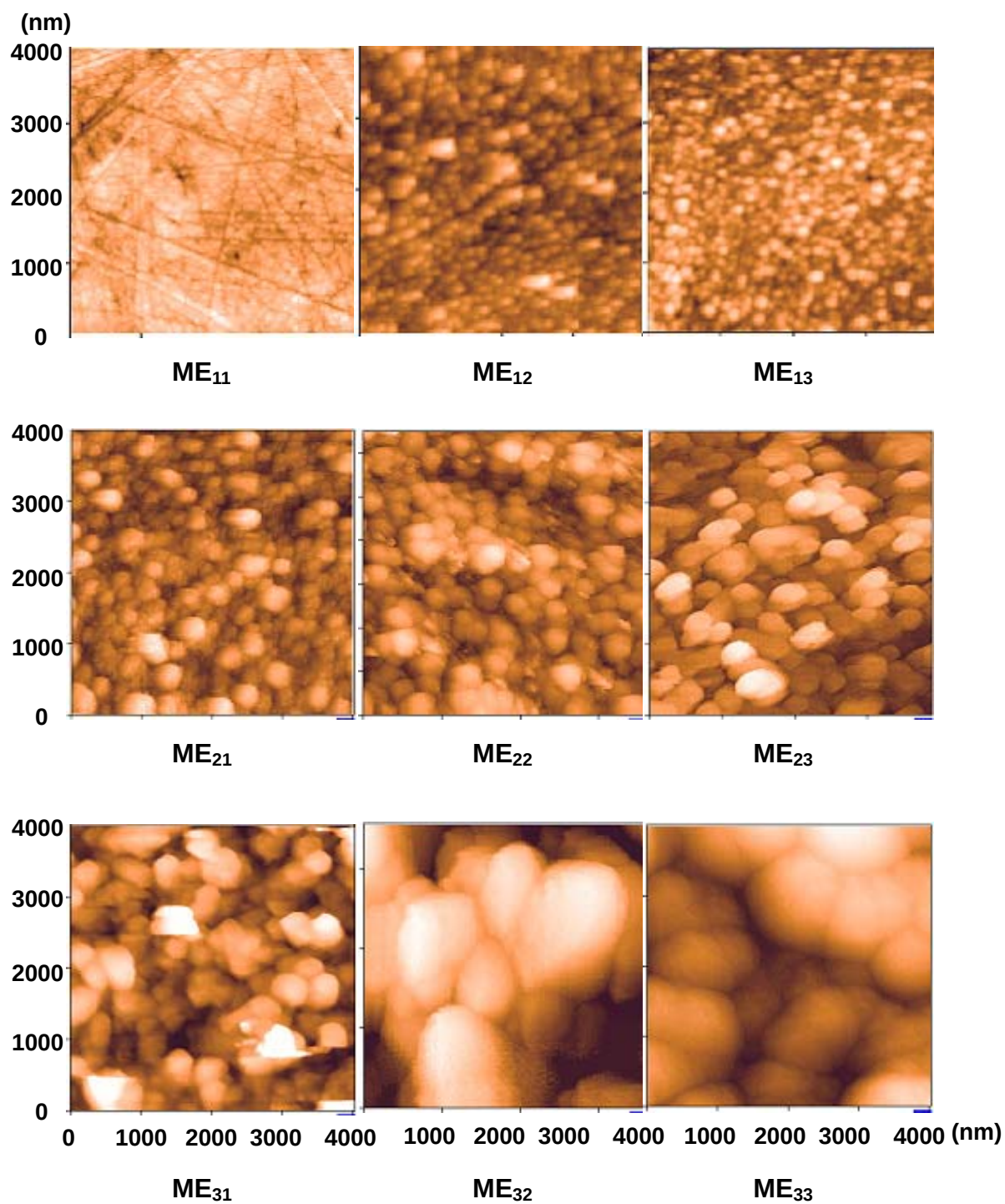
- (1) CV 研究中发现，PtME(T_ τ)电极表面的 R_f 随 τ 的增加表现出先增加后稳定的趋势。在含有饱和和 CO 的 0.1M H₂SO₄ 溶液的 CV 研究中，观察到 R_f' 随 τ 的变化规律与 R_f 类似。
- (2) STM 和 SEM 方法详细系统地考察了经过不同 τ 处理的 PtME 电极表面纳米结构。一些结构参数如 $\bar{l}$ 、 R_a 以及 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 都会随着 τ 的增加而增加。其中， $\bar{d}$ 随 τ 可以表现出很宽的变化范围。深入研究了纳米结构薄膜的精细结构，发现 PtME(T_ τ)薄膜中几十到上百纳米的 Pt 金属岛实际是由 2 nm~4 nm 的 Pt 微晶组成。
- (3) SNIFTIRS 的研究中发现，当 20 min $\leq$ τ $\leq$ 80 min 时，CO_{ad} 给出红外单极谱峰或强度不对称的左高右低双极峰。结合 MSFTIRS 分析可知，SNIFTIRS 研究中单极谱峰是具有特殊纳米结构薄膜 Pt 材料表现出的一类特殊红外性能，即 Fano 类型的光谱特征。Fano 类型光谱特征处于正常吸收向 AIREs 转变的过渡阶段。
- (4) 在 MSFTIRS 研究中观察到，FPCTW 法制备的纳米结构薄膜 PtME(T_ τ)电极具有特殊红外性能，随着 τ 的增加出现以下变化：() CO_L 红外谱峰的 Stark 效应逐渐减小。() CO_L 的红外谱峰形状经历了由负向单极到双极最后到正向单极的过程。() ν_{CO} 先蓝移后红移。() CO_L 红外谱峰的 FWHM 和 A_{CO} 先升高后降低，且都在 PtME(T_100min)电极上给出最大值。() 借助于 CV 研究中得到的相对表面粗糙度 R_f ，定义了纳米结构薄膜 PtME(T_ τ)电极的红外增强因子 Δ_{IR} ：
$$\Delta_{IR} = \frac{1}{R_f} \cdot \frac{A_{CO}(ME_{ij})}{A_{CO}(\text{native PtME})}$$
。发现随着 τ 的增加， Δ_{IR} 经历了从小到大再变小的过程。在 PtME(T_100min)电极表现出最大的 Δ_{IR} 。()首次提出 SNIFTIRS 和 MSFTIRS 方法得到的 CO_{ad} 红外谱峰在峰形上的关系。
- (5) 表面组合电化学法研究了具有 Fano 类型光谱特征的 PtME(T_ τ)电极 (0 min $\leq$ τ $\leq$ 60 min)。发现 CO_L 红外谱峰特征随着 τ 的增加具有规律性：() 红外谱峰强度 A_{CO} 的增加；() 双极谱峰中负向与正向峰强度比值逐渐减小。

- (6) 使用 PFCTW 方法处理单根可寻址的 MEA2, 表面组合电化学方法研究了电极表面积对电位变化响应速度的快慢。分子水平上验证了电极面积越小, 电极对外控电位变化响应的速度越快的结论。另外对不同材料电催化剂的催化性能作了探索性的研究。
- (7) 初步探索并使用 SWORC 处理方法研究纳米结构薄膜的特殊红外性能。发现吸附在 PtME(S_1min)和 PtME(S_2min)的 CO_L 给出 Fano 类型光谱特征。比较了 FPCTW 和 SWORC 制备纳米结构薄膜的红外性能, 提出纳米结构薄膜上特殊红外性能与薄膜中纳米岛尺度有关的观点。
- (8) 本章使用表面组合电化学方法从分子水平上初步研究了经过快速电位扫描处理制备的纳米结构薄膜电极的特殊红外性能。研究结果表明组合法进行表面电化学研究不仅可以大大地缩短研究周期, 而且还能够显著地提高实验数据间可比性。它在分子水平上揭示表面物理化学性质与结构的关系、深入认识红外反射光谱学理论基础、快速高效筛选电催化剂等方面将发挥出重要作用。

参 考 文 献

- 1 G. Q. Lu, S. G. Sun, L. R. Cai, S. P. Chen, Z. W. Tian, K. K. Shiu, *Langmuir*, 16, 2000, 778.
- 2 蔡丽蓉, 孙世刚, 夏盛清等, *物理化学学报*, 15, 1999, 1023-1029.
- 3 M. S. Zheng, S. G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 500, 2001, 223-232.
- 4 W. G. Lin, S. G. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 11778.
- 5 G. Q. Lu, S. G. Sun, S. P. Chen, N. H. Li, Y. Y. Yang, Z. W. Tian, In *Electrode Process*, Wieckowski A. and Itaya K. (Eds), The Electrochemical Society, Inc., PV 96-8, 1996, 136.
- 6 A. C. Chialvo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 146, 1983, 93-108.
- 7 W. B. Cai, B. Ren, Z. Q. Tian, et al, *Surf. Sci.*, 406, 1998, 9-22.
- 8 A. C. Chialvo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 171, 1984, 303.
- 9 A. E. Bolzan, A. C. Chialvo, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 179, 1984, 71.
- 10 J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 200, 1986, 397-400.
- 11 J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 175, 1984, 337-340.
- 12 R. M. Cervino, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *Polycrystal. Platinum*, 132(1), 1984, 266-267.
- 13 R. M. Cervino, A. J. Arvia, W. Vielstich, *Surf. Sci.*, 154, 1985, 623-628.
- 14 J. Gomez, L. Vazquez, A. J. Arvia, et al, *Nature*, 323, 1986, 612-614.
- 15 马金鑫, 朱国凯编著, 北京, 科学出版社, 1985.
- 16 T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Woods, *J. electroanal. chem.*, 29, 1971, 269.
- 17 J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. electroanal. chem.*, 107, 1980, 205.
- 18 C. L. Scortichini, C. N. Reilley, *J. electroanal. chem.*, 139, 1982, 233.
- 19 J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, M. Petit, *J. electroanal. chem.*, 205, 1986, 267-277.
- 20 H. Kita, S. Ye, A. Aramata, N. Furuya, *J. electroanal. chem.*, 295, 1990, 317-331.
- 21 J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, R. Faure, *J. electroanal. chem.*, 127, 1981, 281.
- 22 J. Canullo, Y. Uchida, G. Lehmpfuhl, T. Twomey, D. M. Kolb, *Surf. Sci.*, 188, 1987, 350-363.
- 23 K. Kunitatsu, H. Seki, W. Q. Golden, J. G. Golden, M. R. Philpott, *Surf. Sci.*, 158, 1985, 596.
- 24 卢国强, 厦门大学博士学位毕业论文, 1997.
- 25 Y. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, 15, 1999, 8757-8764.
- 26 U. Fano, *Phys. Rev.*, 124, 1961, 1866-1878.

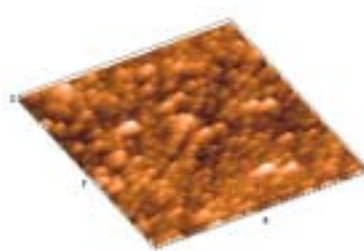
- 27 C. P. Holfeld, F. Löser, M. Sudzius, K. Leo, D. M. Whittaker, K. Köhler, *Phys. Rev. Lett.*, 81(4), 1998, 874-877.
- 28 M. N. Popova, A. B. Sushkov, M. Isobe, Y. Ueda, *JETP Lett.*, 65, 1997, 743.
- 29 H. Kuroe, H. Seto, J. Sasaki, T. Sekine, M. Isobe, Y. J. Ueda, *Phys. Soc. Jpn.*, 67, 1998, 2881.
- 30 S. Svensson, N. Martensson, U. Gelius, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1987, 2639.
- 31 L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.M. Hecht, S.B.M. Hagstrom, *Phys. Rev. B*, 21, 1980, 1408.
- 32 T. Miller, W.E. McMahon, T.-C. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1996, 1167.
- 33 K. Kunitatsu, H. Seki, W. Q. Golden, J. G. Gordon , M. R. Philpott, *Surf. Sci.*, 158, 1985, 596.
- 34 R. Ortiz, A. Cuesta, O. P. Marquez, J. Marquez, J. A. Mendez, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, 465, 1999, 234-238.
- 35 张祖训, 超微电极电化学, 北京: 科学出版社, 1998.
- 36 C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Saveant, *Electroanalysis*, 2, 1990, 183-193.
- 37 A. C. Chialvo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 146, 1983, 93-108.
- 38 S. A. Bilmes, J. C. Rubim, A. Otto, *Chem. Phys. Lett.*, 159(1), 1989, 89-96.
- 39 B. Ren, X. Q. Li, Z. Q. Tian, *Electrochim. Acta*, 46, 2000, 193-205.



(a)



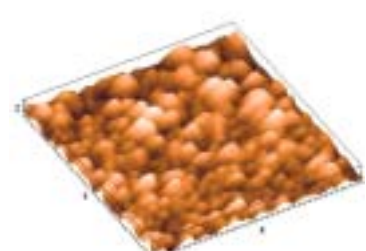
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



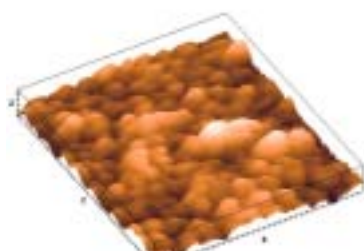
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



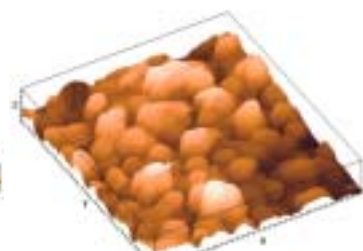
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



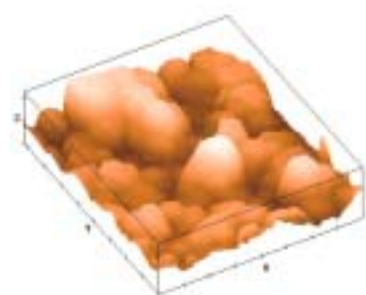
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



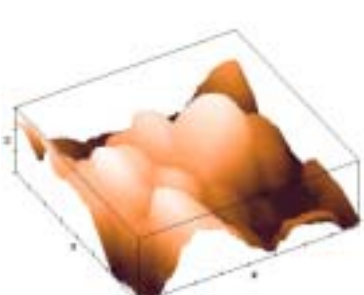
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



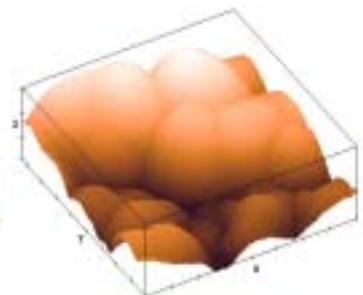
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



SCALE X:500 nm Y:500nm Z:500nm



SCALE X:500 nm Y:500nm Z:500nm



SCALE X:500 nm Y:500nm Z:500nm

(b)

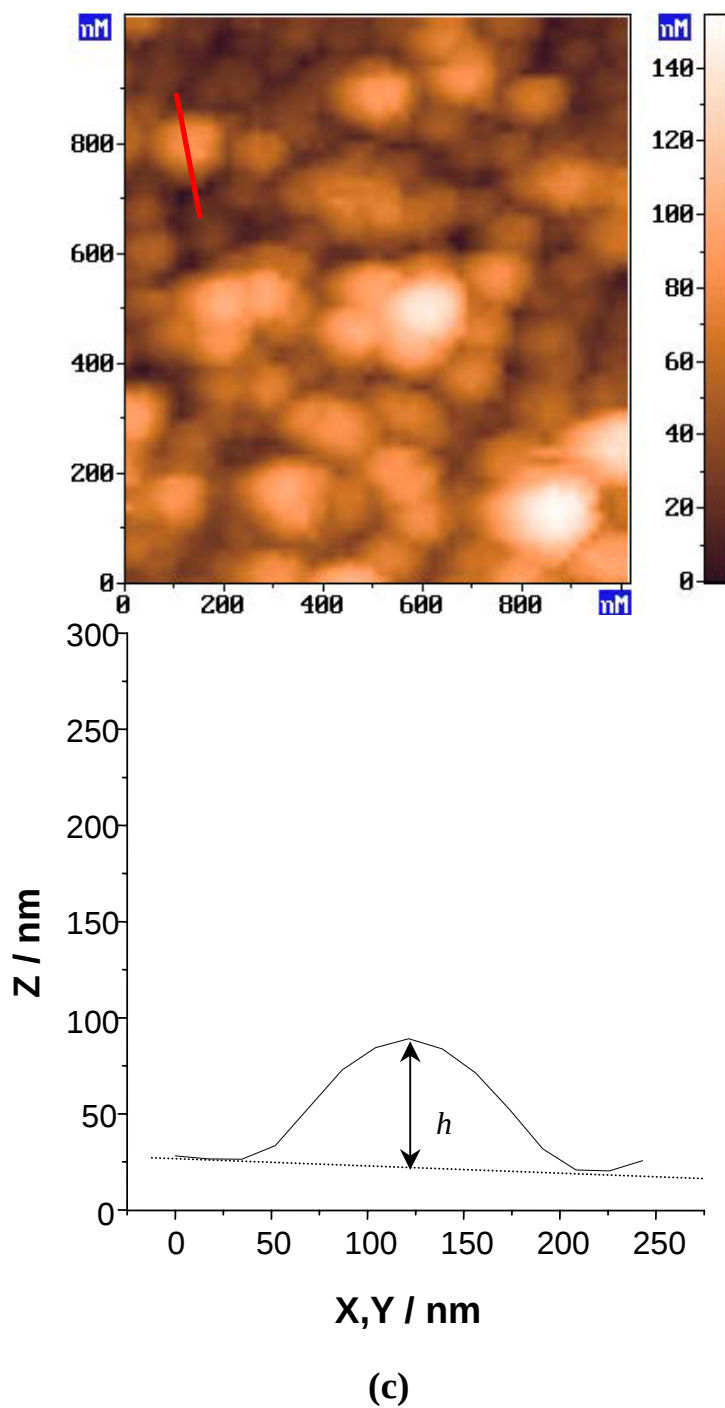


Fig.3-1 2-dimensional structures (a) and 3-dimensional structures (b) of PtME(T _{τ}) with different τ ($\tau=0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160$ min) recorded by STM.

Scan size: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$; $I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$.

(c) Height measurement of metal islands in nanostructured films. PtME(T_{40min}) is taken as example for such measurement.

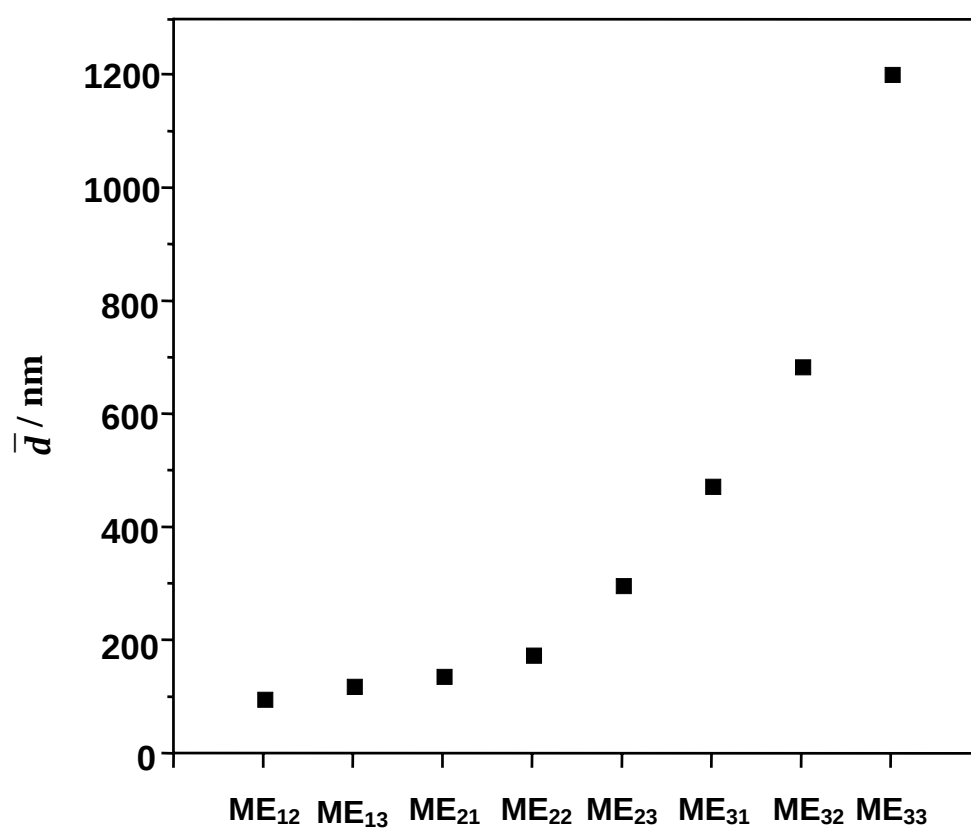


Fig.3-2 Variation of average size ($\bar{d}$) of nanometer-scale islands on PtME(T- τ) with different τ ($\tau=20,40,60,80,100,120,140,160\text{min}$).

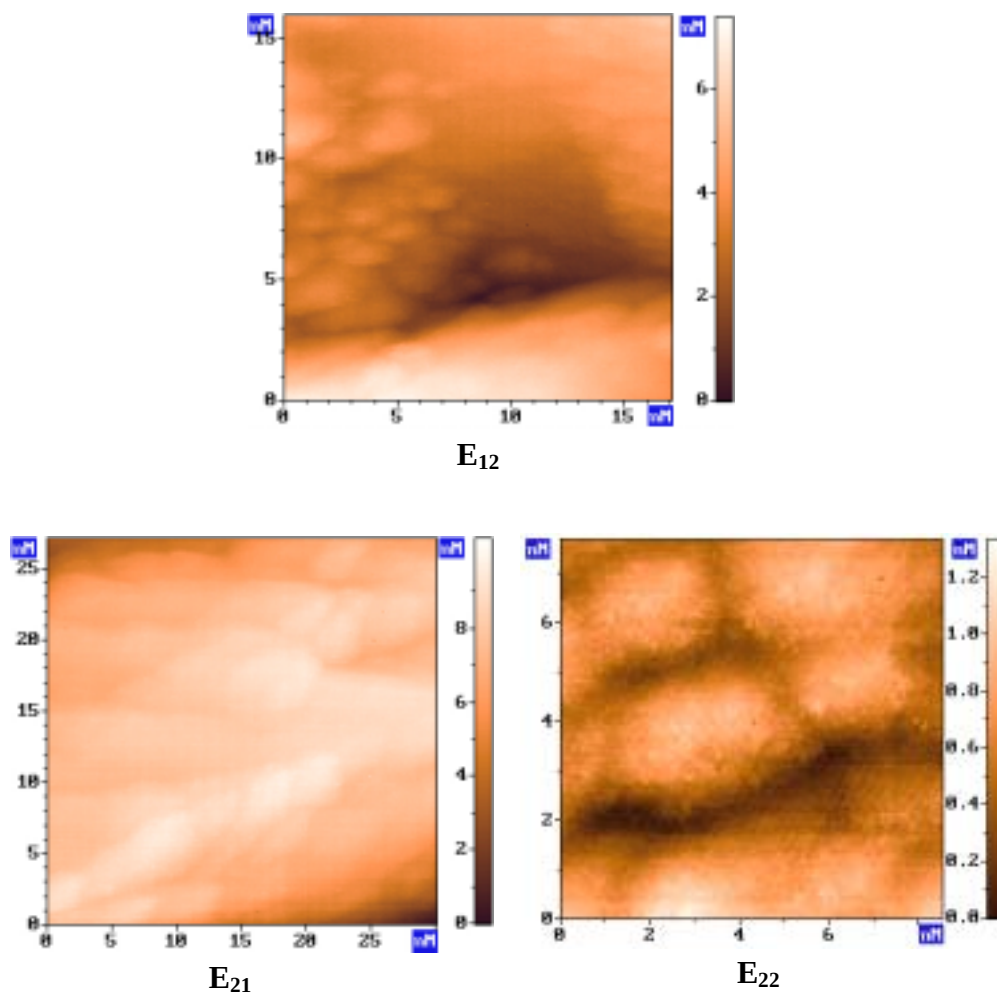


Fig.3-3 Fine surface structures of STM images recorded on PtME(T_τ) with different τ .
 ME_{12} : PtME($T_{20\text{min}}$); ME_{21} : PtME($T_{60\text{min}}$);
 ME_{22} : PtME($T_{80\text{min}}$);
 $I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$

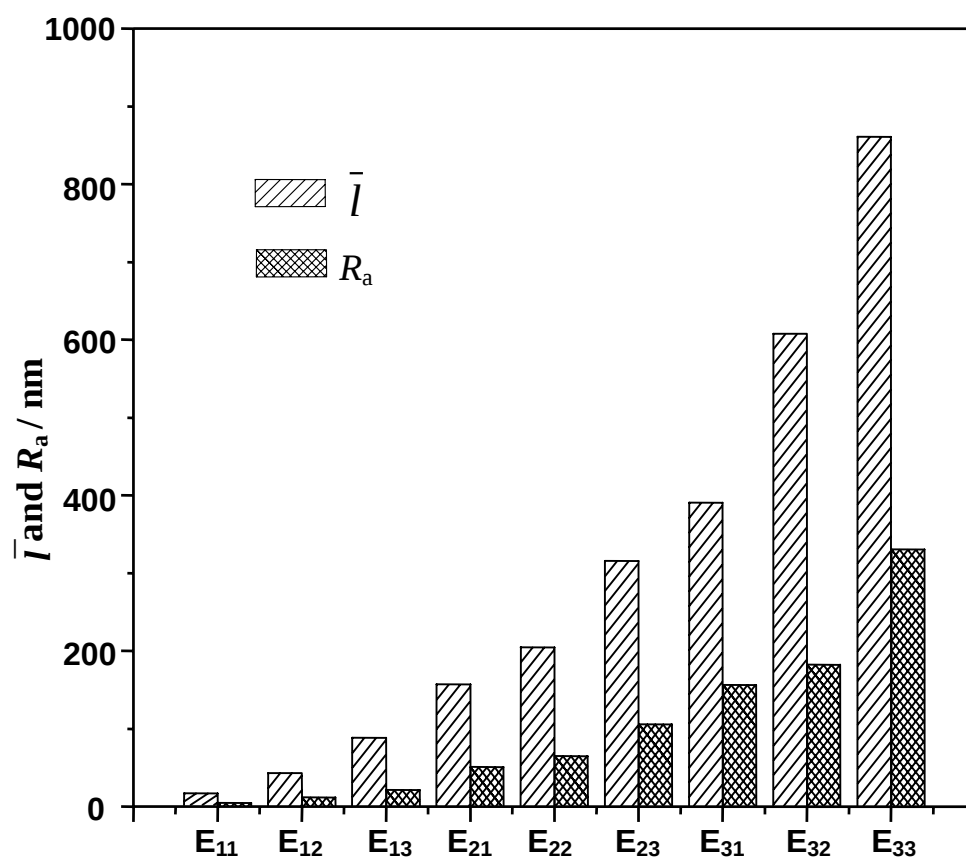


Fig.3-4 Variation of average thickness ($\bar{l}$) and relative roughness average (R_a) obtained from STM images of PtME(T_τ) with different τ . ($\tau = 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160\text{min}$)

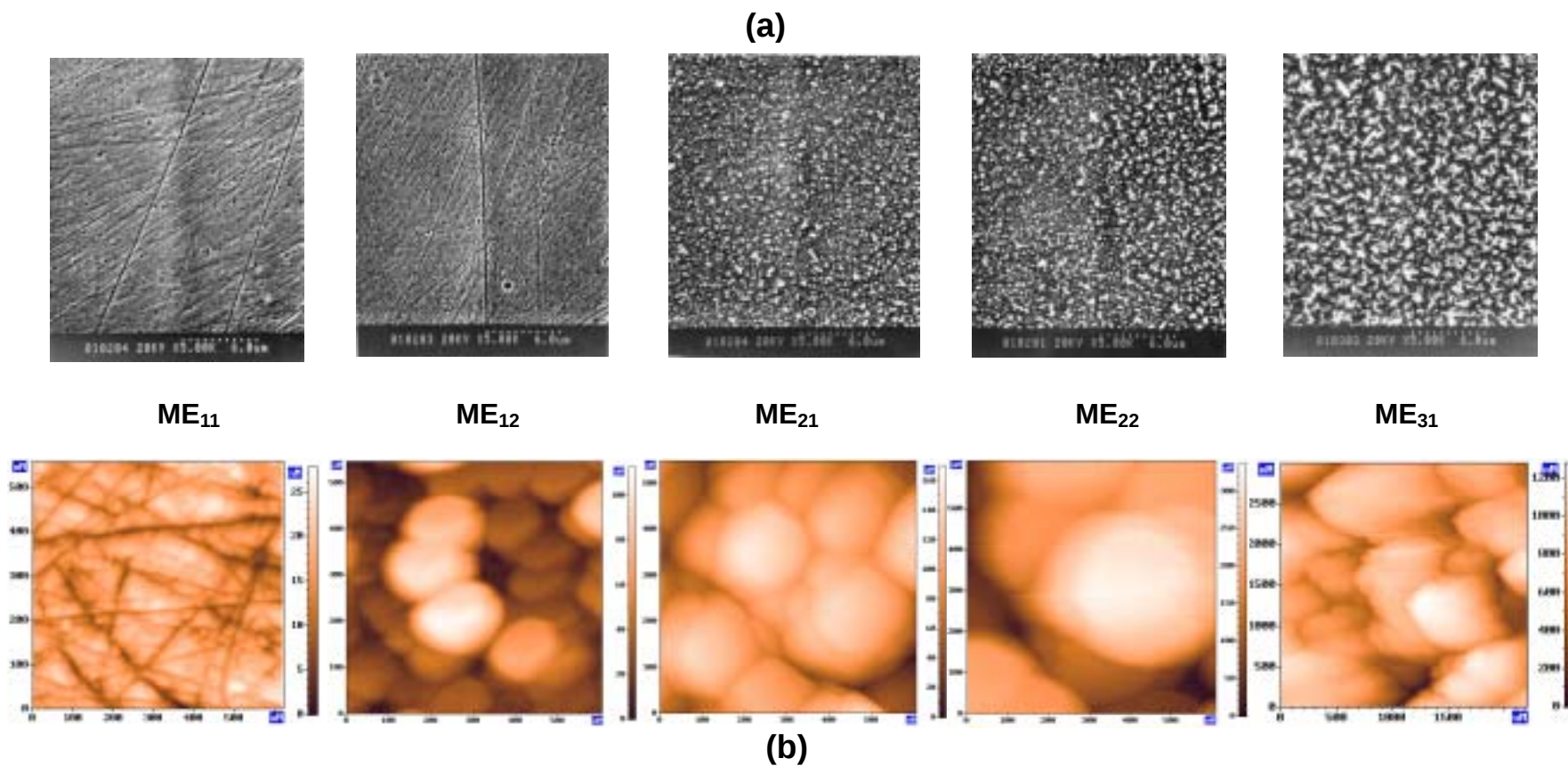


Fig.3-5 The surface structures of PtME(T_{τ}) with different τ ($\tau = 0, 20, 60, 80, 120$ min).
 (a). SEM pictures ($5000\times$); (b) STM images (ME₁₁~ME₂₂: $600\text{nm} \times 600\text{nm}$;
 ME₃₁: $2400\text{nm} \times 3000\text{nm}$; $I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$)

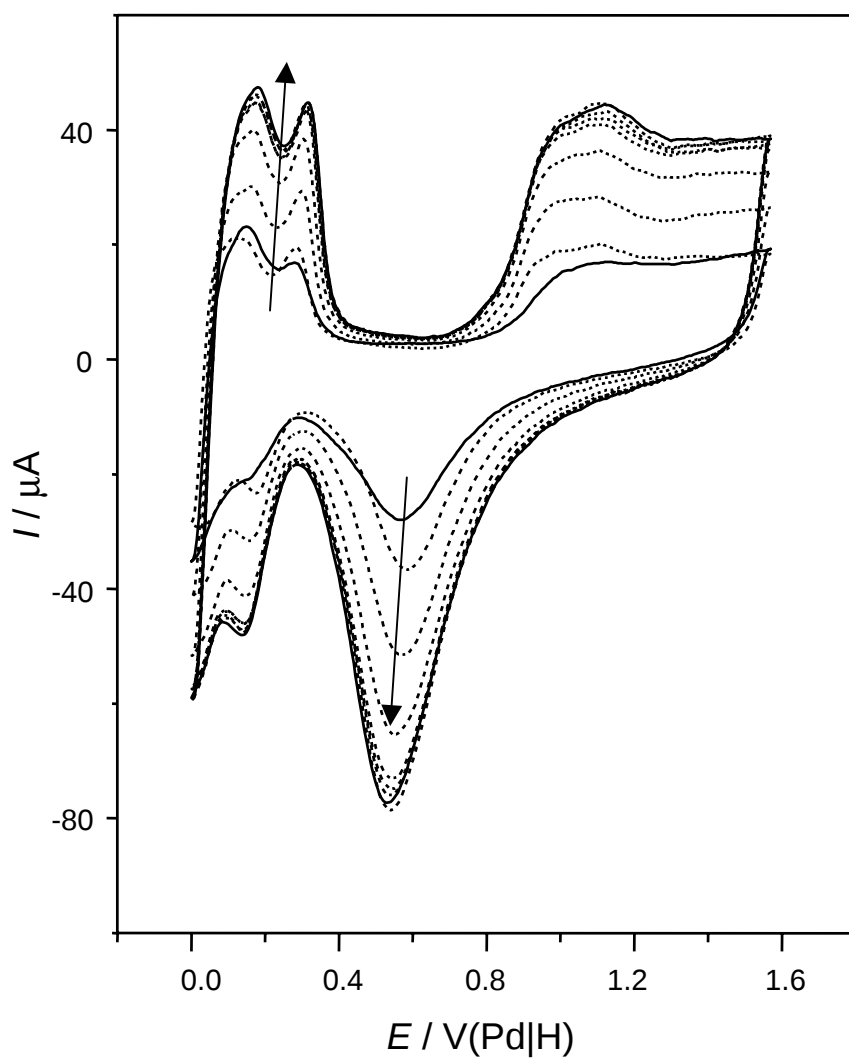


Fig.3-6 Cyclic voltammograms of PtME(T_τ) on the MEA1 with different τ ($\tau = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160$ min). Under 0.1M H₂SO₄ solution with 30.00V·s⁻¹ scan rate conditions.

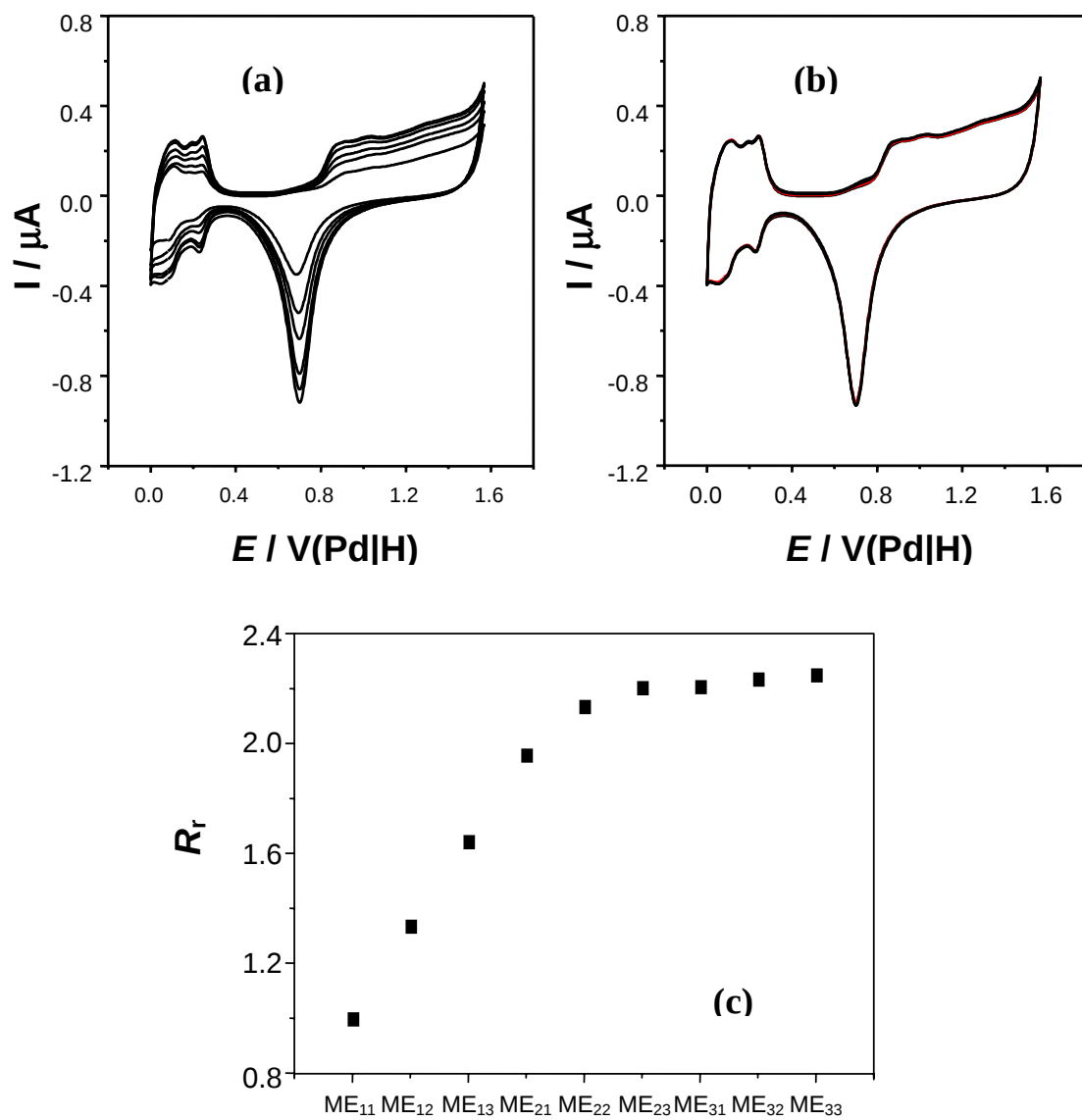


Fig.3-7 Cyclic voltammograms of PtME(T_τ) on the MEA1 with different τ . Under 0.1M H_2SO_4 solution with $0.10V \cdot s^{-1}$ scan rate conditions.

- a) ME₁₁ to ME₂₂ ($\tau = 0, 20, 40, 60, 80, 100$ min);
- b) ME₂₂ to ME₃₃ ($\tau = 100, 120, 140, 160$ min);
- c) Variation of surface roughness R_r with ME_{ij} .

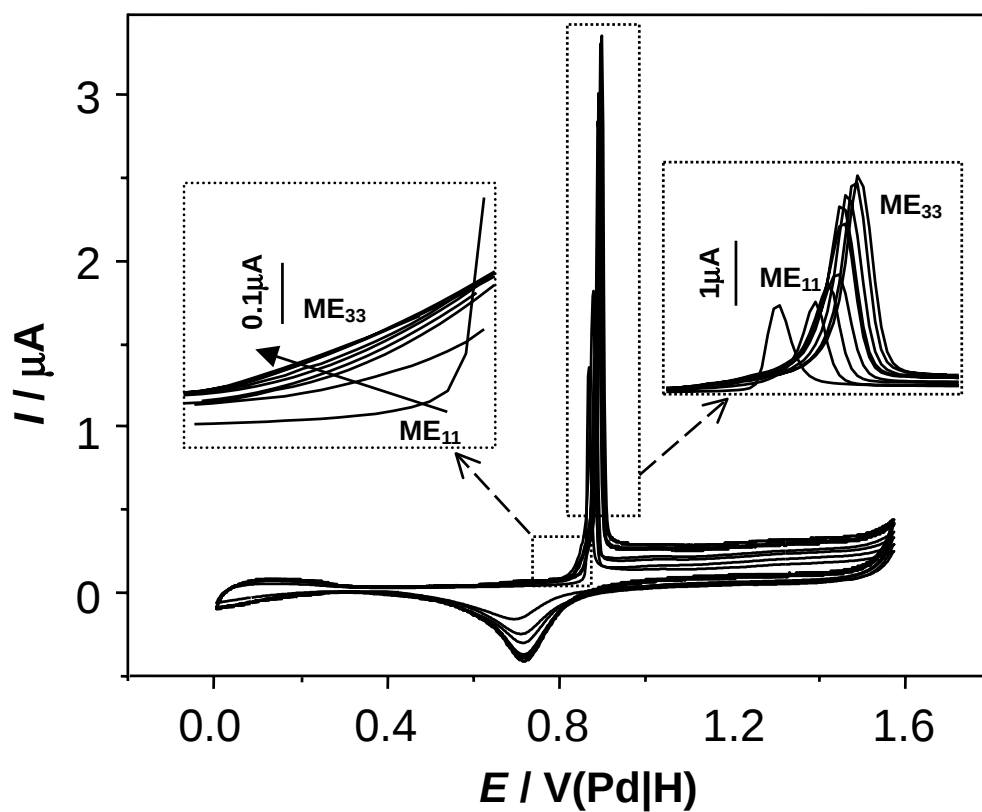


Fig.3-8 Cyclic voltammograms of CO adsorption and oxidation of PtME(T_τ) with different τ ($\tau = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 \text{ min}$).. Under 0.1M H₂SO₄ solution saturated with CO, 0.05V·s⁻¹ scan rate conditions.

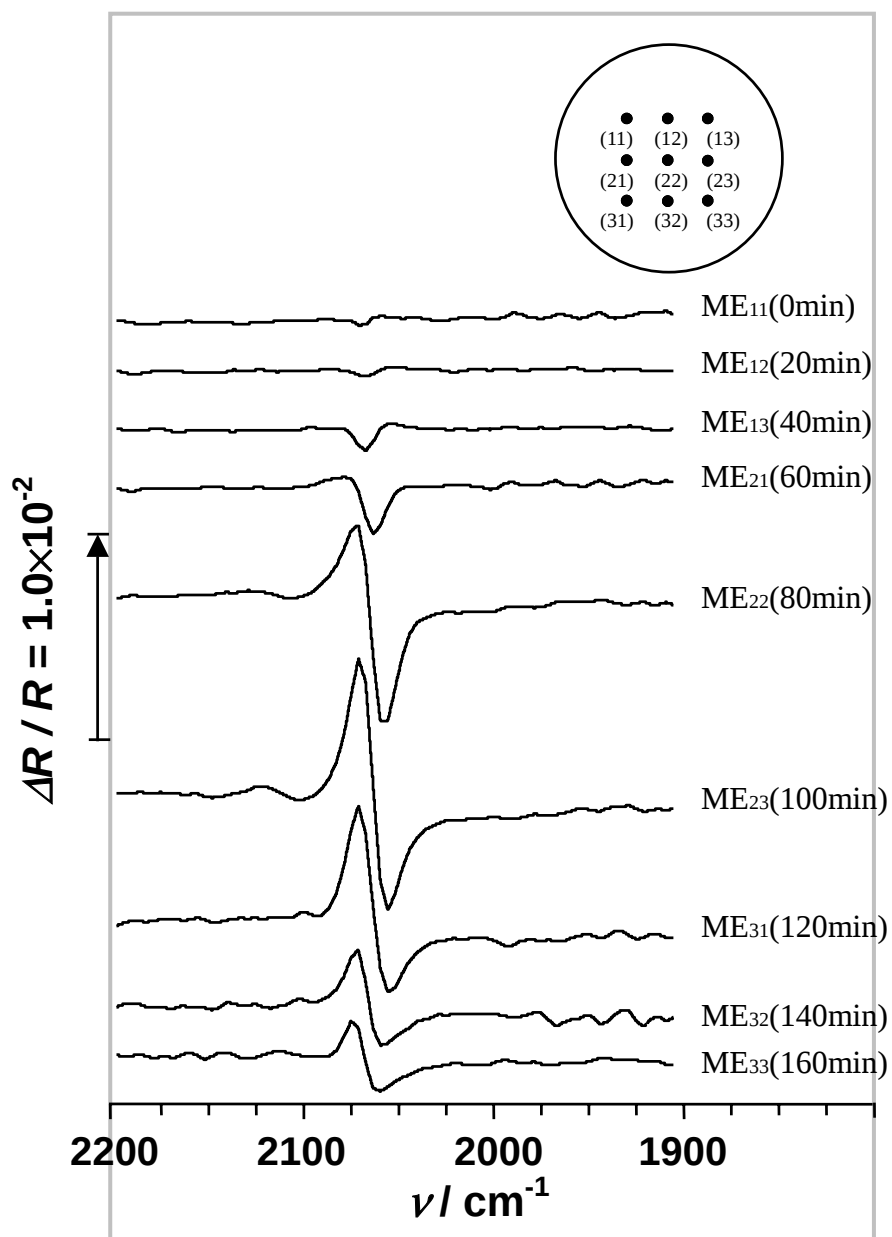
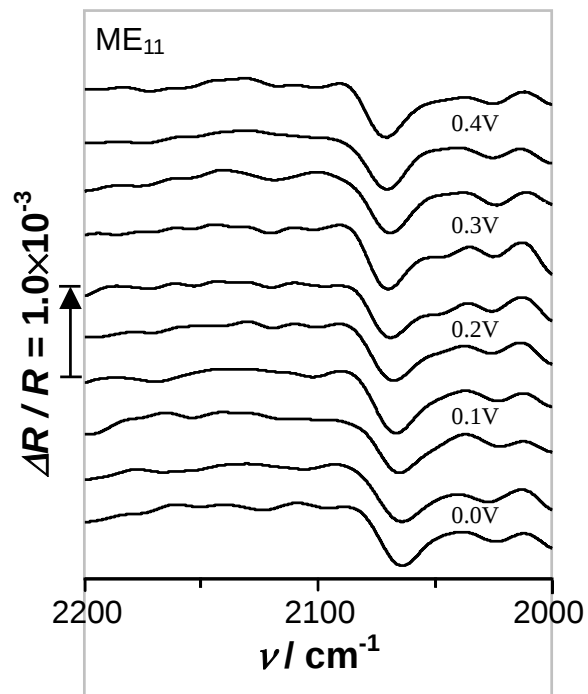


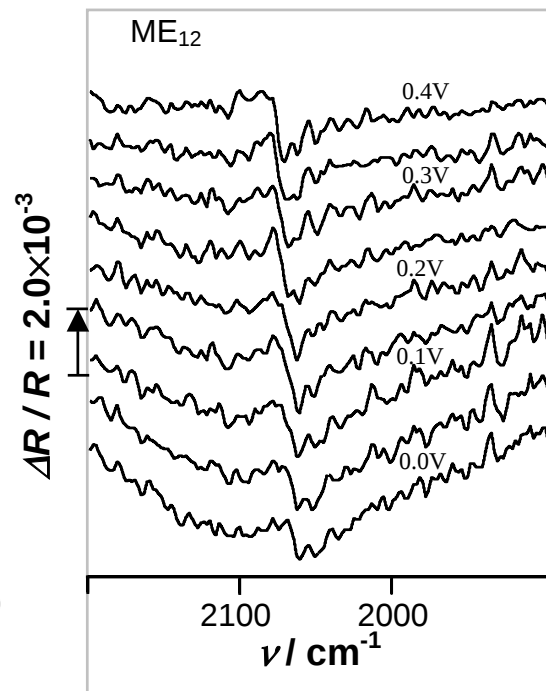
Fig.3-9 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on PtME(T_{τ}) of the MEA1 studied by SNIFTIRS.

ME_{ij} were treated by FPCTW for different τ ($\tau = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160\text{min}$);

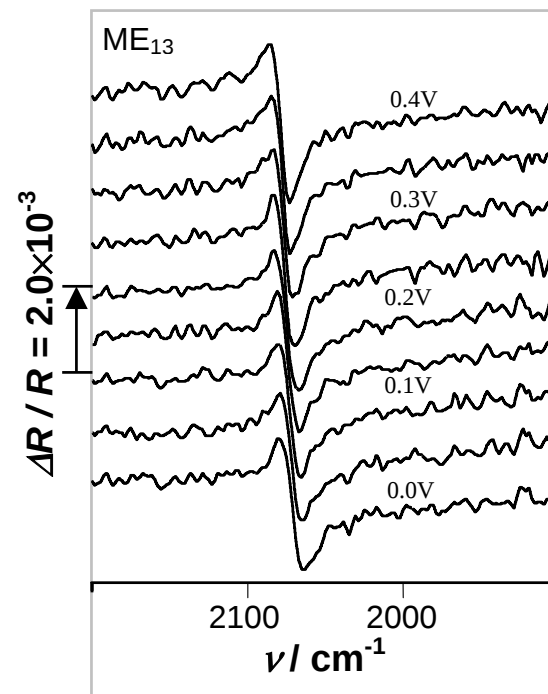
$E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.25\text{V}$; $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution (saturated with CO); ME_{ij} and τ are annotated beside each spectrum.



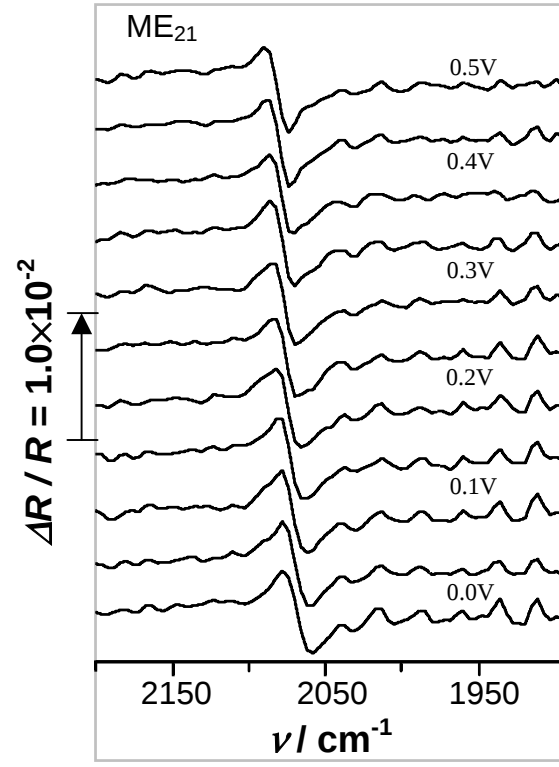
a



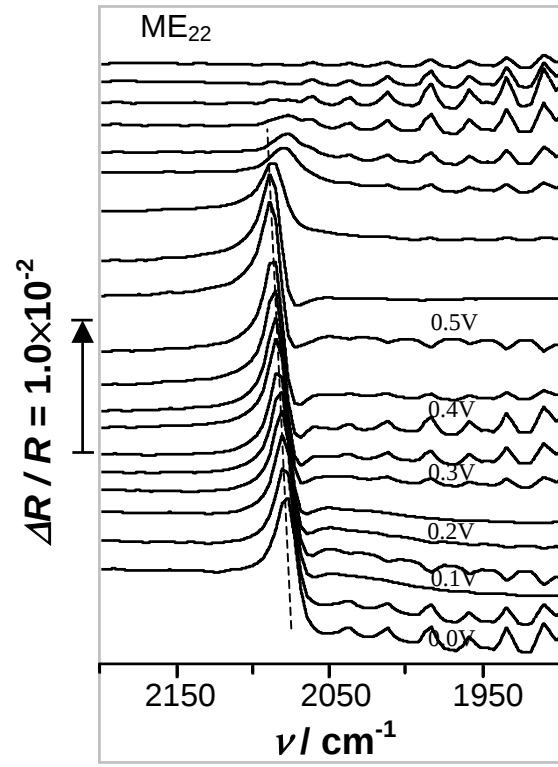
b



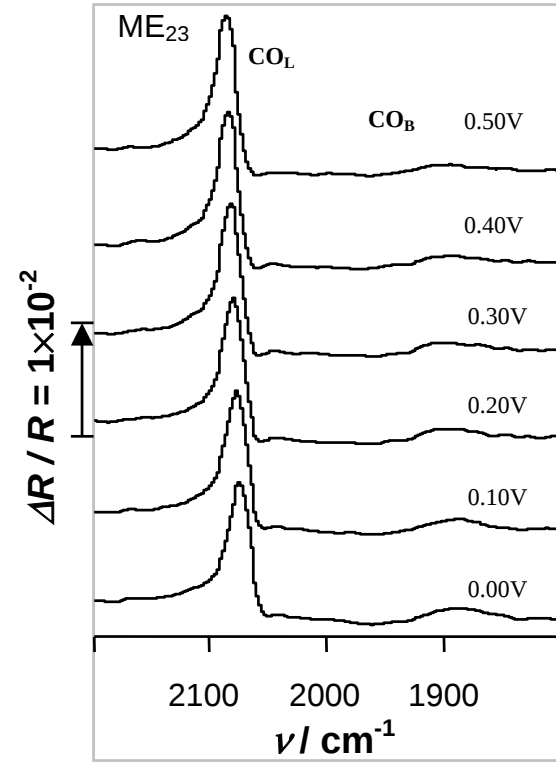
c



d



e



f

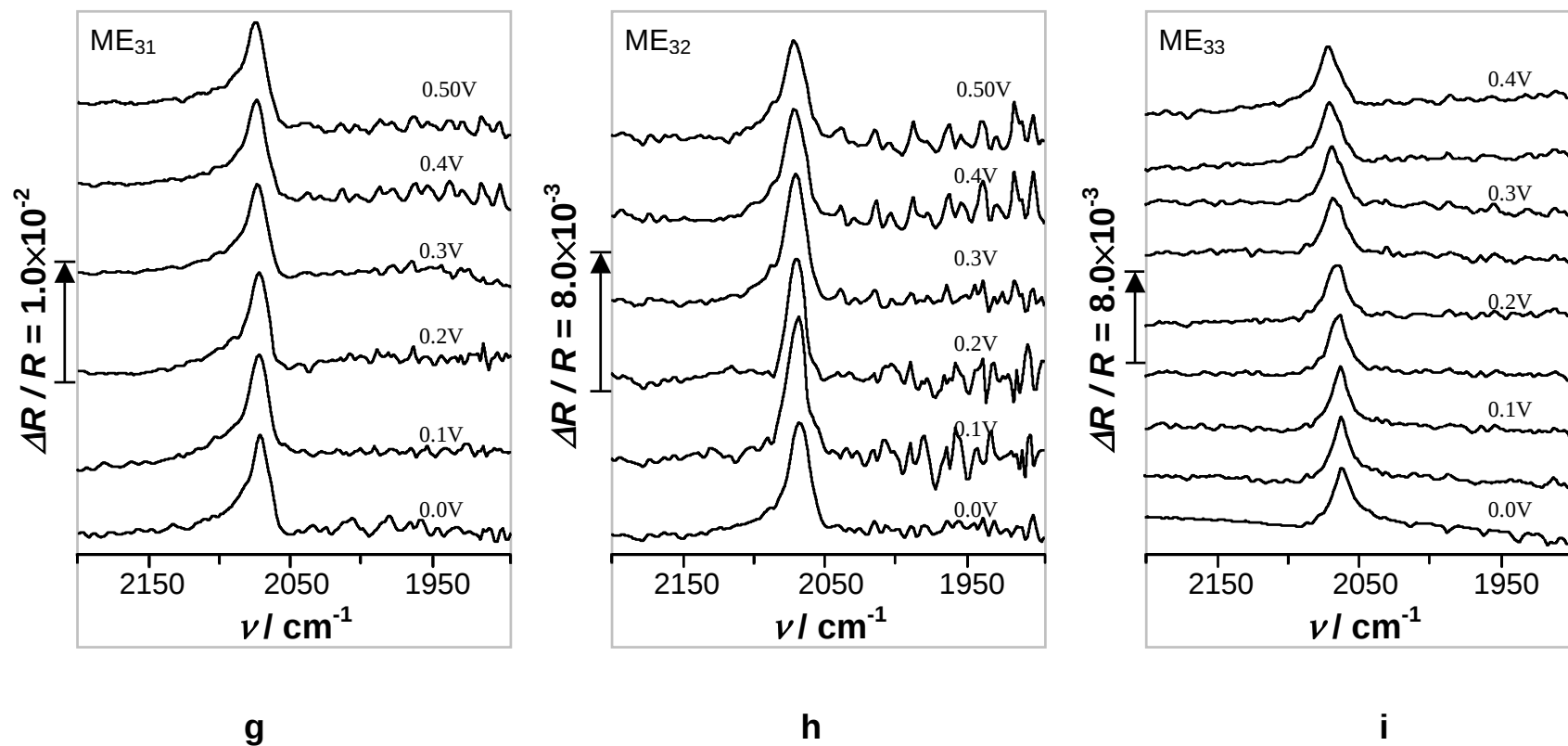


Fig.3-10 IR adsorption of CO_{ad} on $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ of the MEA1 studied by MSFTIRS.

ME_{ij} were treated by FPCTW for different τ ($\tau = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160\text{min}$);

$E_R=1.00\text{V}$; $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution (saturated with CO); E_S , ME_{ij} and τ are annotated beside each spectrum.

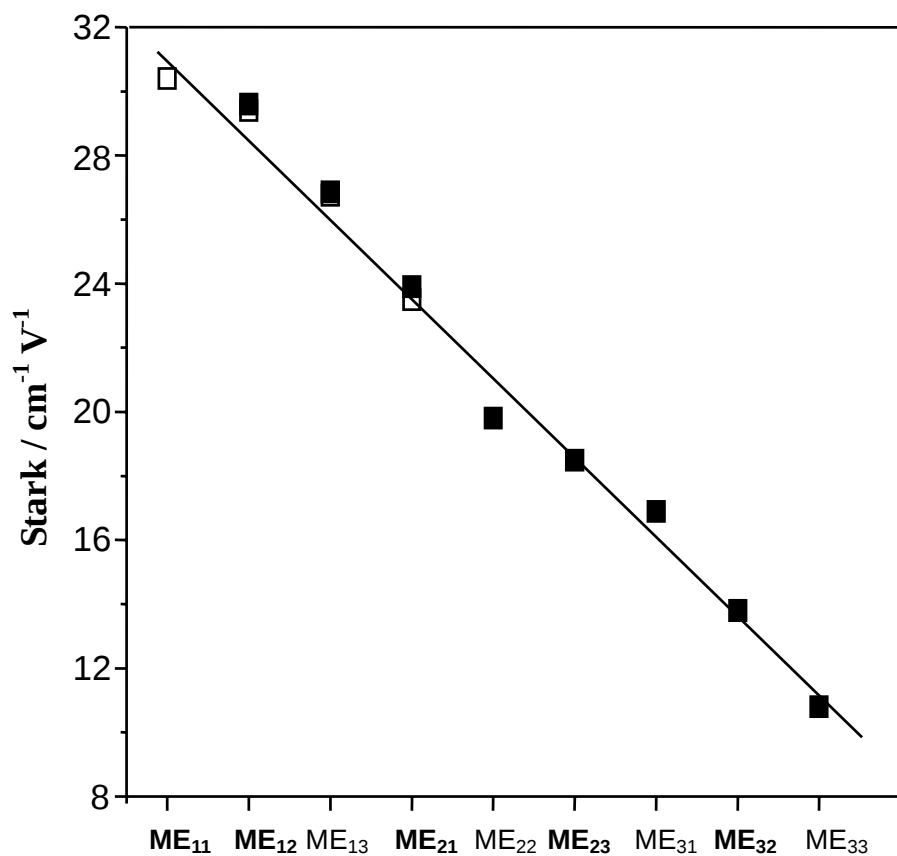


Fig.3-11 Variation of Stark effects of CO_L IR bands recorded on PtME(T₋τ) of MEA1. ME_{ij} were treated by FPCTW for different τ (τ = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160min).

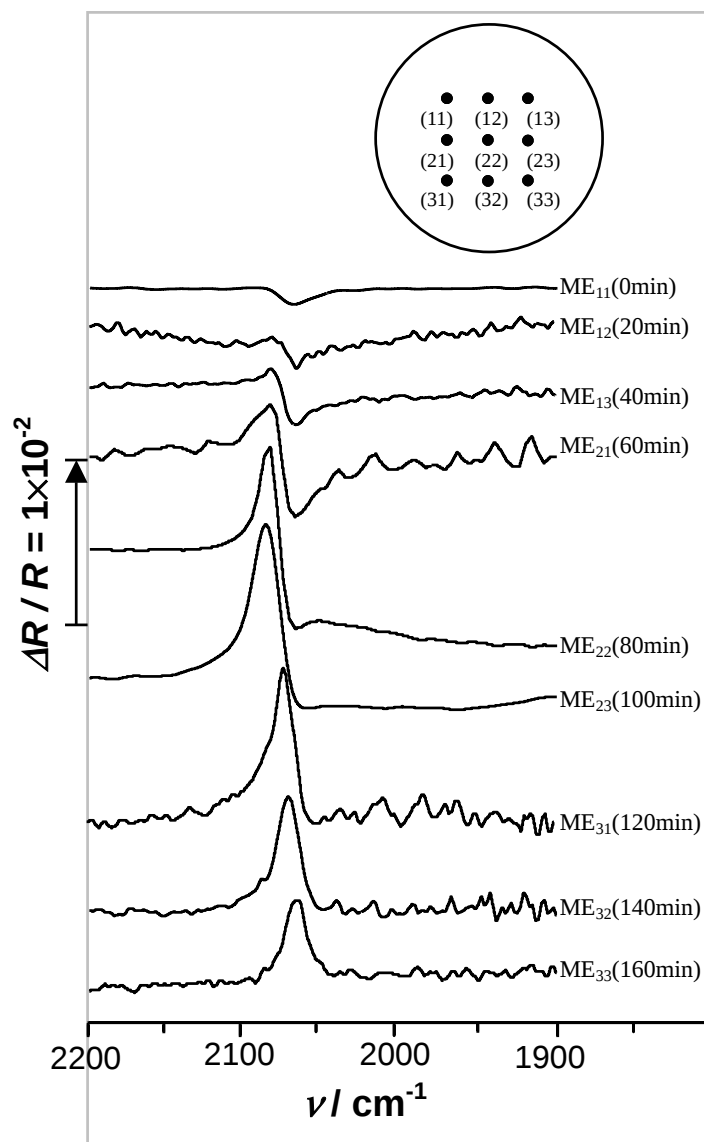


Fig.3-12 Comparison of IR spectra of CO_{ad} adsorption on $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ of the MEA1 studied by MSFTIRS.

ME_{ij} were treated by FPCTW for different τ ($\tau = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160\text{min}$); $E_{\text{R}}=1.00\text{V}$, $E_{\text{S}}=0.20\text{V}$; $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution (saturated with CO); ME_{ij} and τ are annotated beside each spectrum.

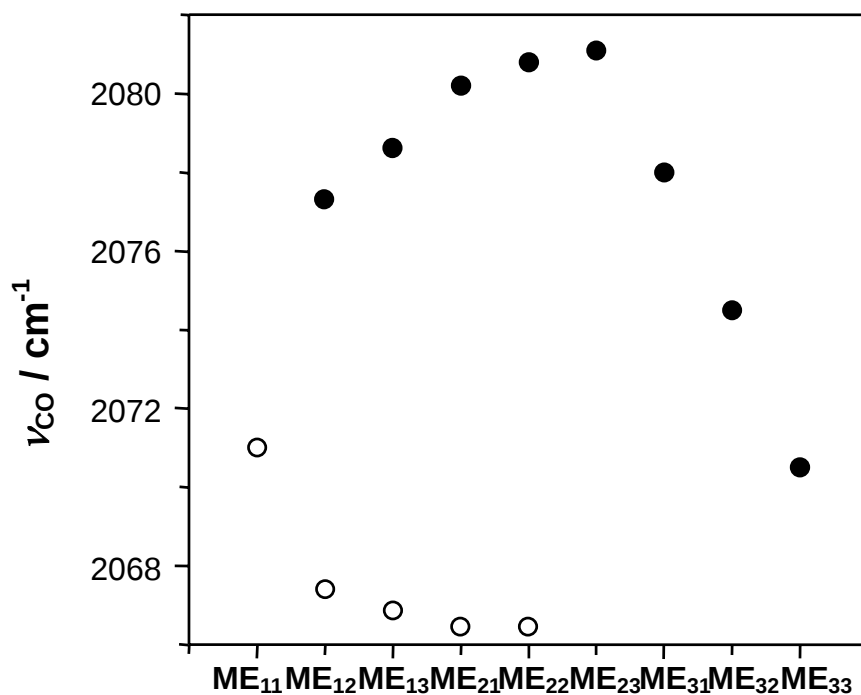


Fig.3-13 Variation of CO_L band center obtained from MSFTIR spectra of $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ of the MEA1 versus ME_{ij} . Empty Circles represent the negative-going CO_L bands and solid circles represent the positive-going CO_L bands.

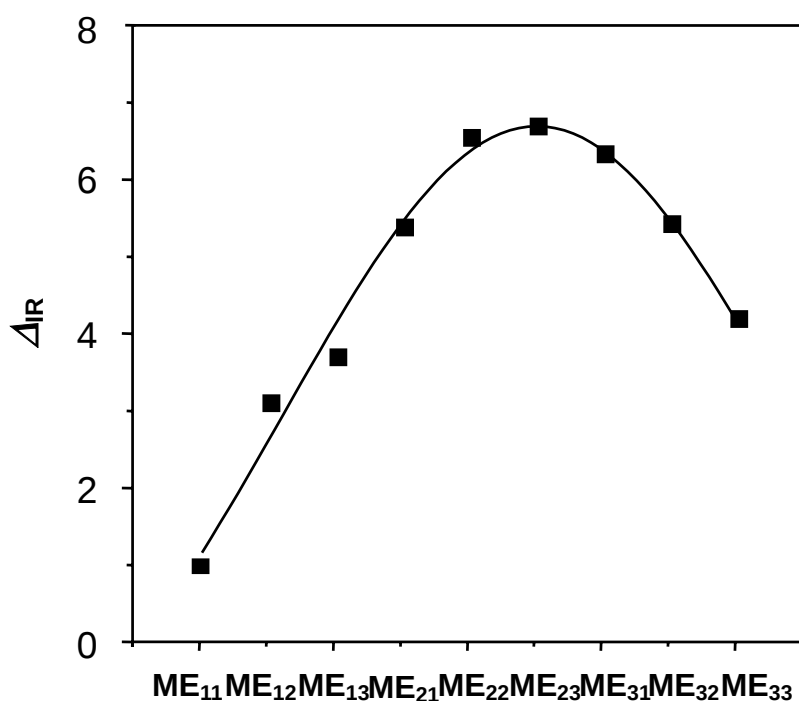


Fig.3-14 Variation of IR enhancement factor (Δ_{IR}) of CO_L band obtained from MSFTIR spectra of $\text{PtME}(\text{T}_\tau)$ of the MEA1 versus ME_{ij} . Δ_{IR} is calculated by the Equation 3-5.

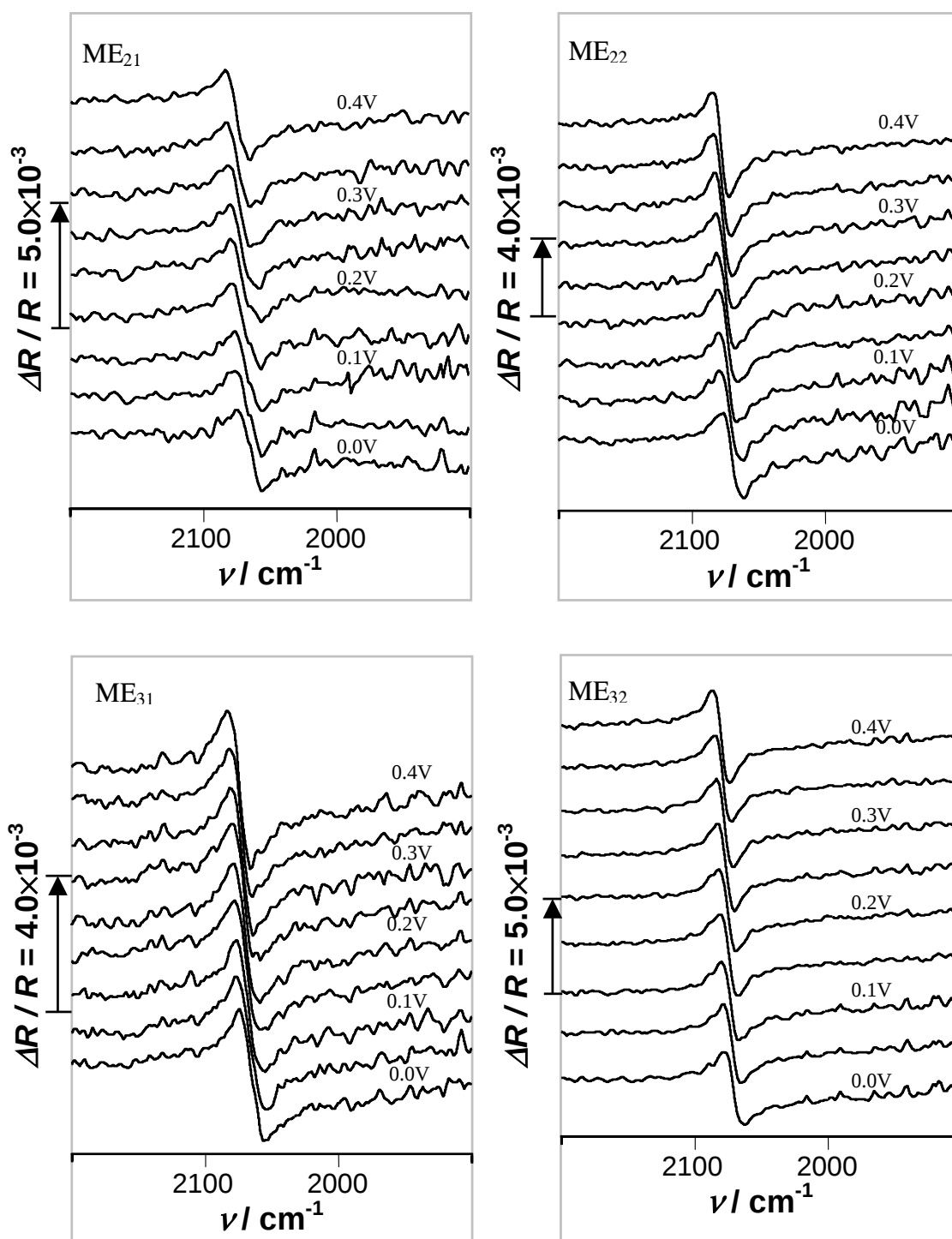


Fig.3-15 IR adsorption of CO adsorbed on PtME(T_τ) of the MEA1 studied by MSFTIRS.

ME_{ij} were treated by FPCTW for different τ ($\tau = 34, 36, 46, 50\text{min}$); $E_R=1.00\text{V}$; 0.1M H₂SO₄ solution (saturated with CO); ME_{ij} and E_S are annotated beside each spectrum.

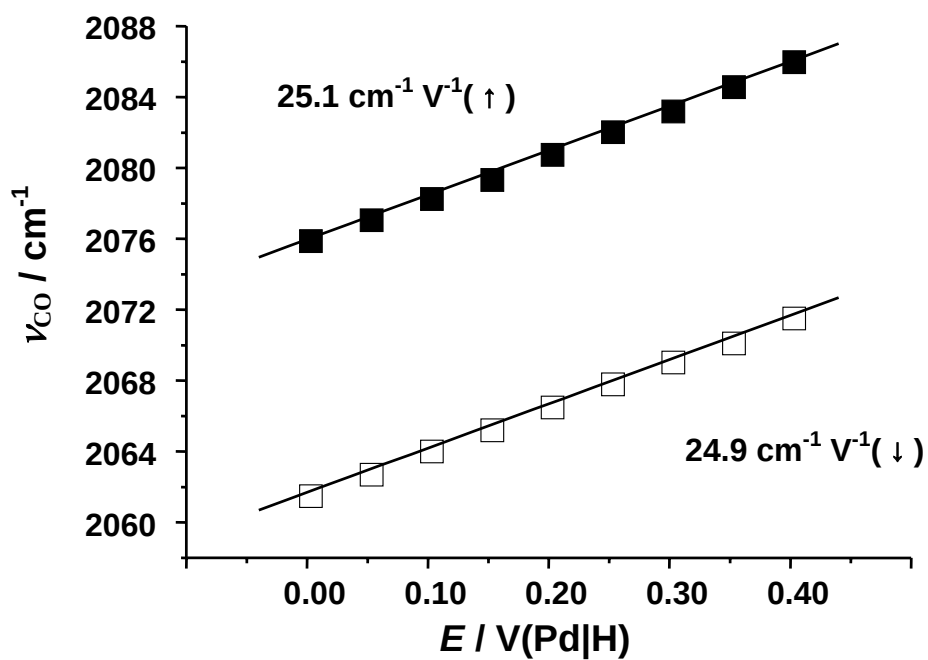


Fig.3-16 Variation of center of CO_L IR band (ν_{CO}) recorded from MSFTIR spectra of PtME(T_50min) with the potential.

Solid block ($\uparrow$) represent positive-going band of CO_L IR absorption; empty block ($\downarrow$) represent negative-going band of CO_L IR absorption.

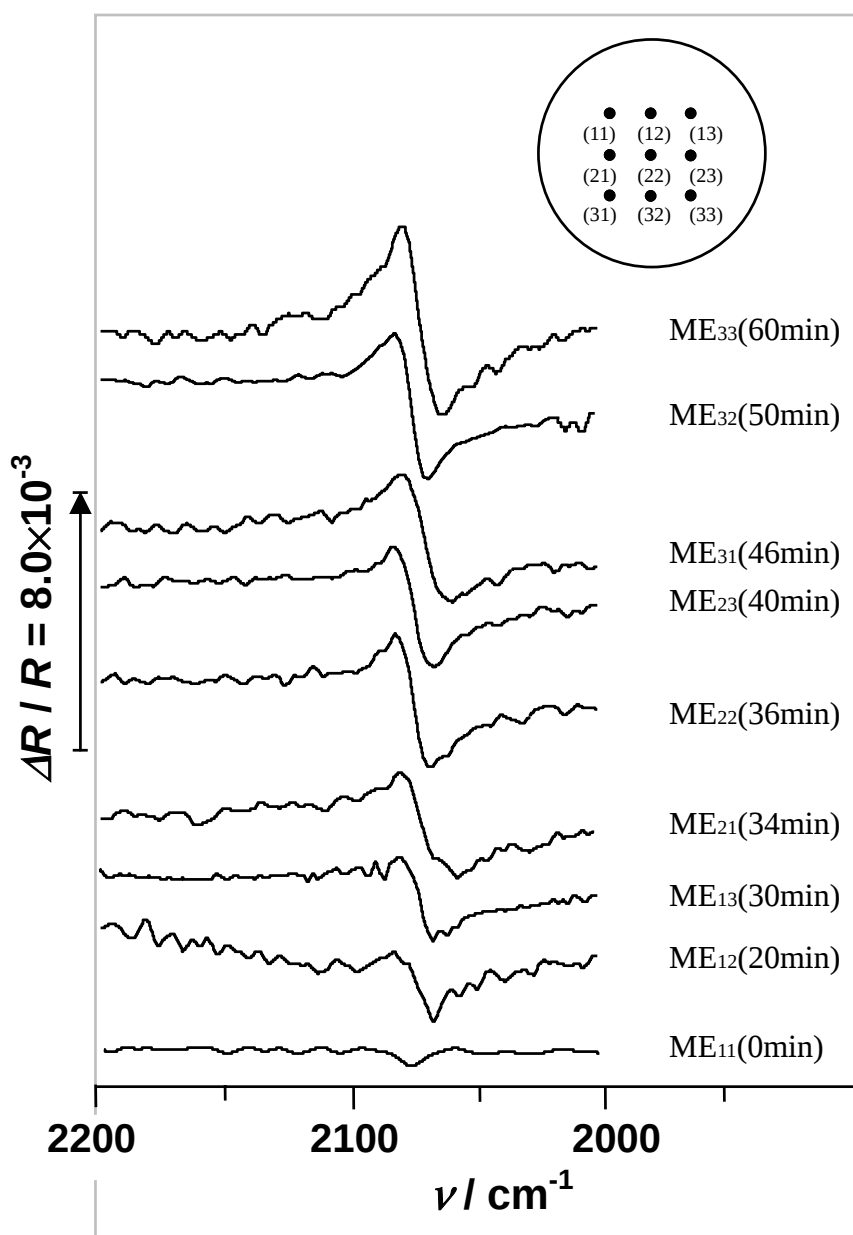


Fig.3-17 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on PtME(T_τ) of the MEA1 studied by using MSFTIRS.

ME_{ij} were treated by FPCTW for different τ ($\tau = 0, 20, 30, 34, 36, 40, 46, 50, 60\text{min}$);

$E_R=1.00\text{V}$, $E_S=0.20\text{V}$; $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution (saturated with CO); ME_{ij} and τ are annotated beside each spectrum.

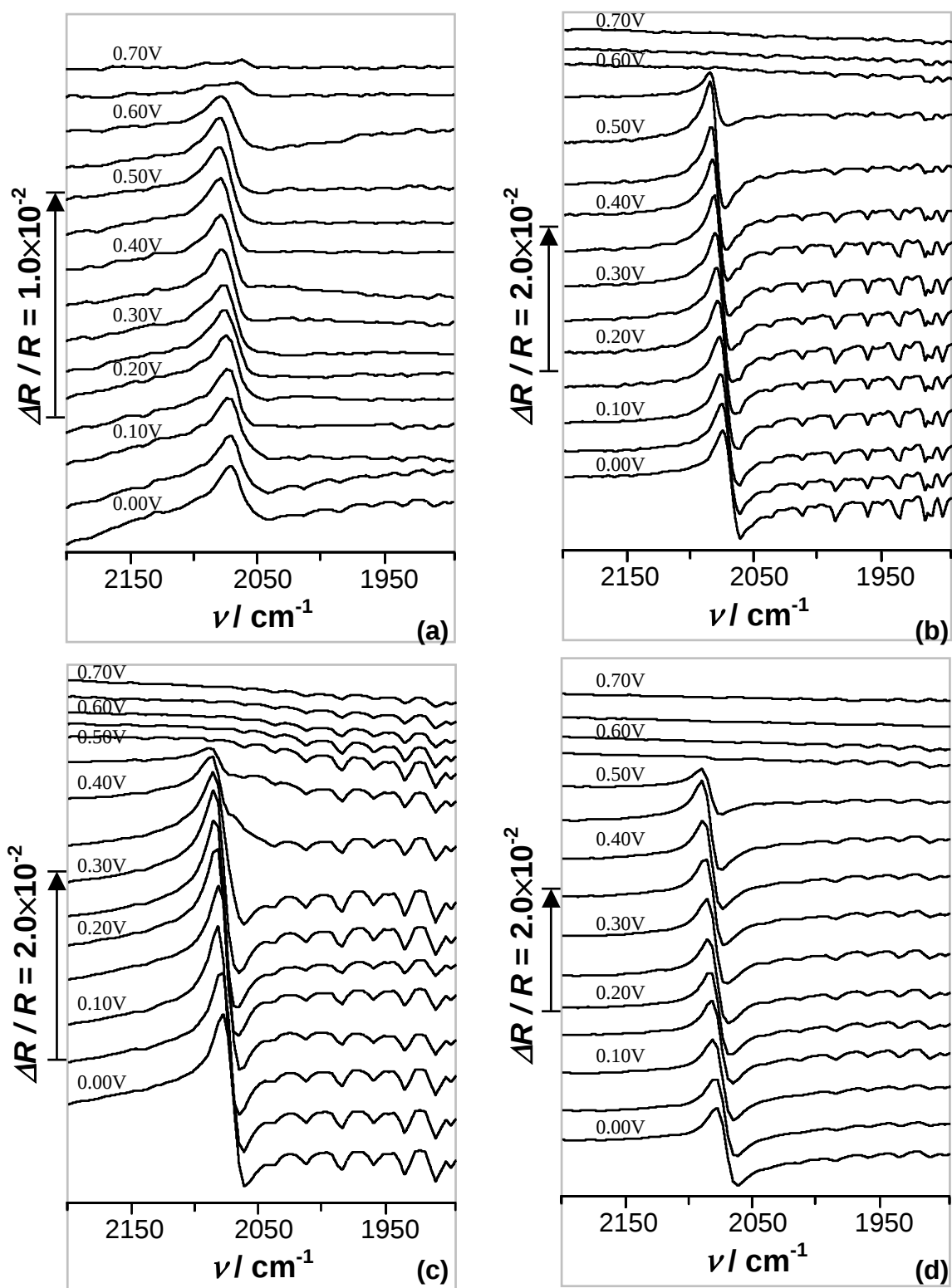


Fig.3-18 MSFTIR spectra of CO adsorbed on MEA2 treated by FPCTW for 80min.

a) PtME(T_{80min}) ($\Phi = 200\mu\text{m}$) ; b) PtME(T_{80min}) ($\Phi = 500\mu\text{m}$) ;
 c) PtRhME(T_{80min})($\Phi = 500\mu\text{m}$) ; d) PtIrME (T_{80min})($\Phi = 500\mu\text{m}$) ;
 $E_R=1.00\text{V}$; $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution (saturated with CO); E_s is annotated beside each spectrum.

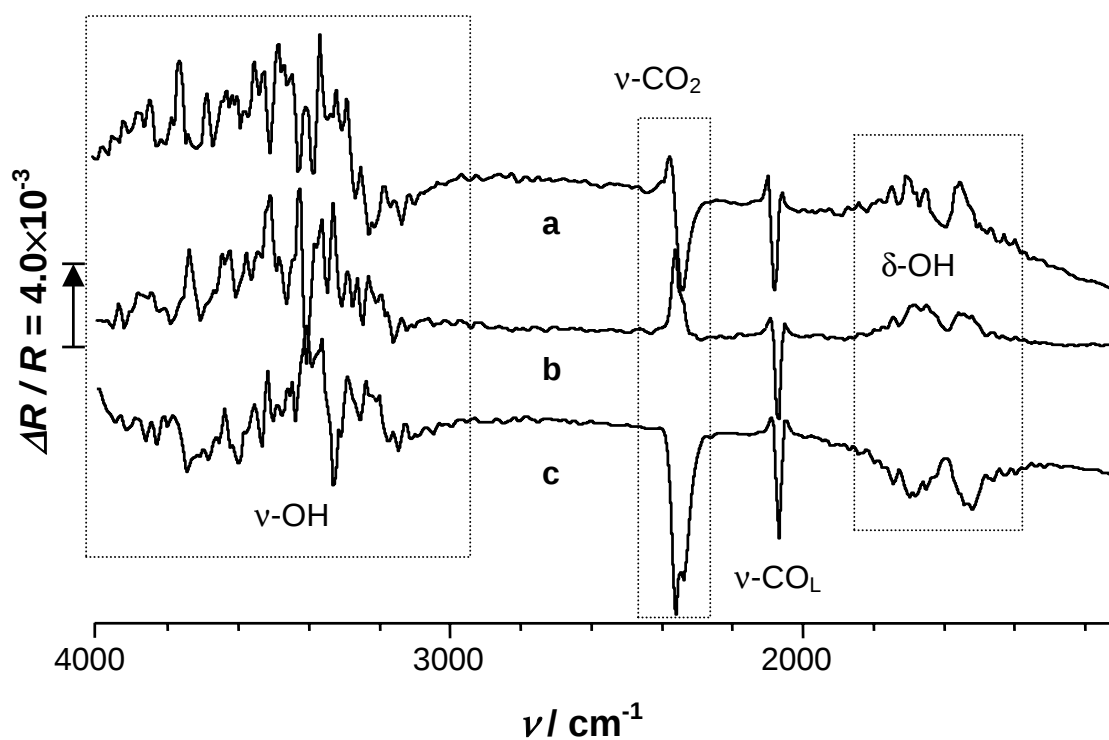


Fig.3-19 IR spectra of CO_{ad} on PtME($T_{80\text{min}}$) ($\Phi = 500\mu\text{m}$) of MEA2 studied by SPAFTIRS.

a), b) and c) represent SPAFTIR spectra in sequential collection. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}$ (Saturated), $E_1 = 0.00\text{V}$, $E_2 = 0.25\text{V}$.

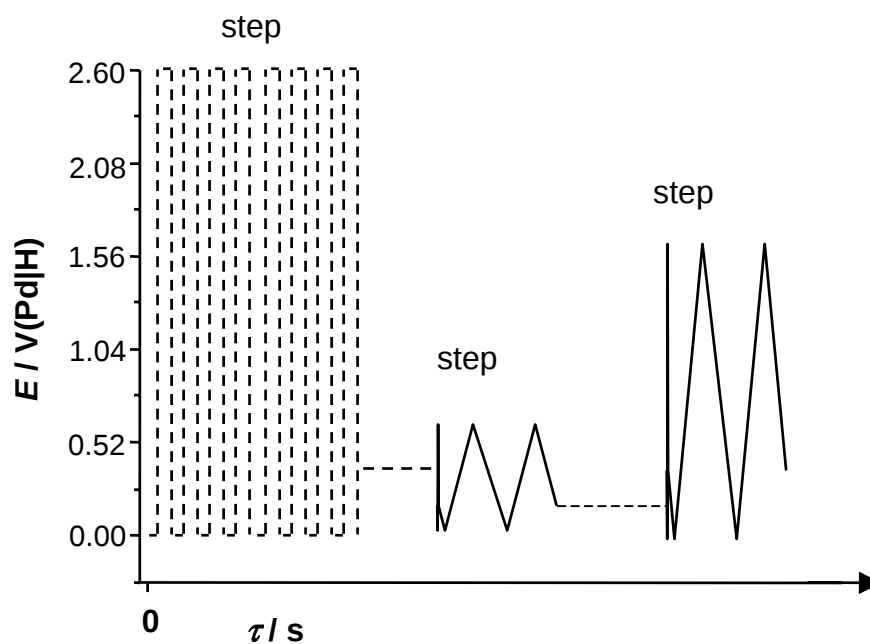


Fig.3-20 The procedure of treatment of Square Wave Oxidation and Reduction Cycles (SWORC).

step : 0.5M H_2SO_4 solution, lower and upper potential limit are 0.00V and 2.60V respectively, square wave scan, $f=1.5\text{KHz}$;

step : 0.1M H_2SO_4 solution, 0.00V~0.50V, triangular wave scan, scan rate 0.10V s^{-1} ;

step : 0.1M H_2SO_4 solution, 0.00V~1.58V, triangular wave scan, scan rate 0.10V s^{-1}

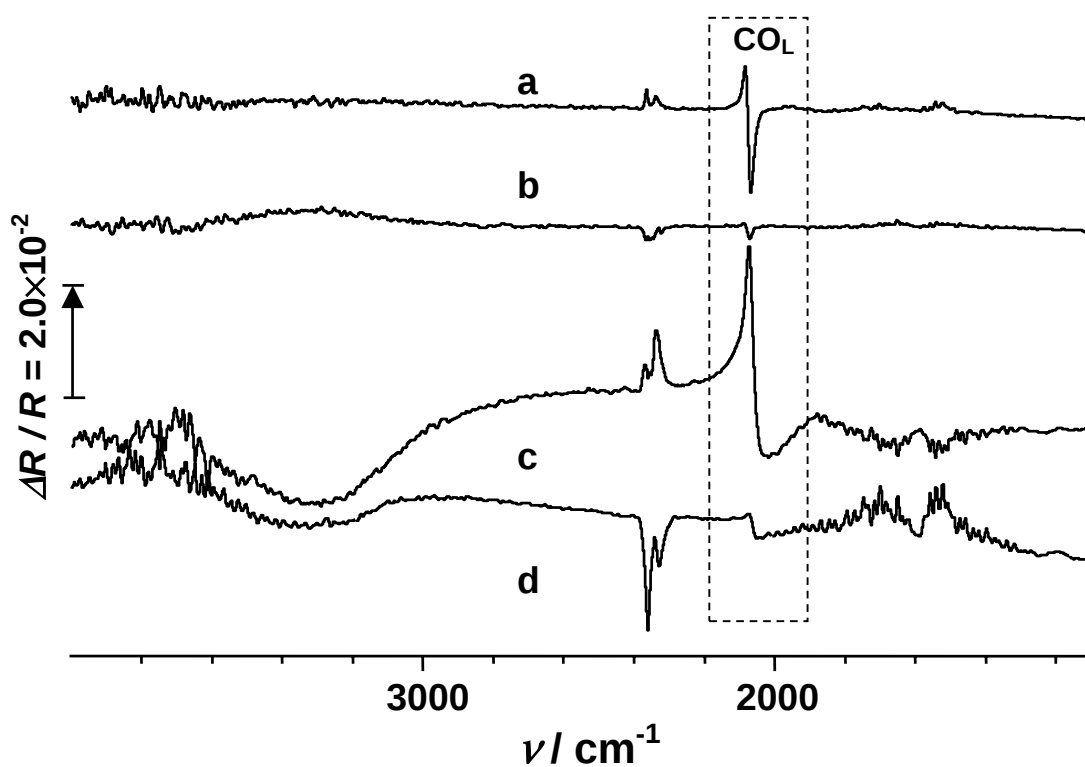


Fig.3-21 IR spectra of CO adsorbed on PtME(S_τ) studied by SPAFTIRS and MSFTIRS.

PtME(S_τ) were prepared by using the treatment of SWORC;

a)τ=2min; b) τ=1min (SPAFTIRS: $E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.25\text{V}$)

c)τ=2min; d) τ=1min (MSFTIRS: $E_S=0.00\text{V}$, $E_R=1.00\text{V}$)

第四章 MEA1 上纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的特殊红外性能研究

异常红外效应 (AIREs) 是纳米结构薄膜的一种特殊红外光学现象。全面认识 AIREs 的产生机理仍需投入大量的工作。Sun 研究小组自从 1996 年¹首次报道在纳米 Pt 薄膜 Pt/GC 电极上发现 AIREs 以来,又分别在以 GC 为基底的其它铂族金属 Pd²、Ru³、Rh⁴、Ni⁵ 等纳米薄膜上观察到了这种效应,并且对各种金属纳米薄膜的结构进行了相关研究。研究工作引起了国际电化学界同行的广泛兴趣,一些实验小组^{6,7}跟踪报道了以 GC 为基底,电沉积制备的金属 Ir 和 Os 纳米结构薄膜上的 AIREs。研究指出,当 CO 吸附在这些具有纳米结构的薄膜表面上时,与吸附在本体金属电极上相比,其红外特征都会表现出以下三方面的变化:(1) 红外谱峰方向倒反;(2) 红外吸收谱峰强度增强;(3) 谱峰半峰宽增大。所有的结果表明,AIREs 是一种普遍存在的现象。以上的研究作为我们带来了一个疑问,是否只有在 GC 基底上制备的金属薄膜才能够具有这种特殊的红外光学效应?于是有些研究者猜测导致 AIREs 的根本原因是由于 GC 较低的光学反射性能⁷。并且尝试用反光镜中玻璃与衬里对入射光反射的原理来解释谱峰倒反的现象。通过上一章的介绍可知,当使用三角波快速电位扫描法(PFCTW)处理微 Pt 电极后,我们观察到在微 Pt 电极表面上生成的纳米结构薄膜同样具有 AIREs。我们的发现显然排除了将 AIREs 完全归因于基底反射率大小的推测。值得指出的是,在上一章制备的金属纳米结构薄膜中使用的是快速电位扫描诱导表面重整的方法,而以往通常使用循环伏安法(CV)在 GC 表面上沉积制备金属纳米结构薄膜。二种方法的主要区别为:组成前一类薄膜的金属来自电极自身本体,而后一类薄膜的金属要靠电化学反应从外界引入。据文献⁸报道,在使用恒电位电化学沉积法制备的纳米结构薄膜 Pt/Pt 电极上,同样观察到了 AIREs。由此可见,纳米结构薄膜材料的制备方法也不是产生 AIREs 的根源。为了进一步验证这一观点,以及进一步认识 AIREs 这种特殊的光学现象,我们在 MEA1 阵列电极上使用 CV 电沉积法制备出 9 种纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极阵列(*n* 表示电化学循环沉积周数),并以 CO 为探针分子,运用电化学 in situ MFTIRS 方法,在分子水平上一次性研究了这 9 种纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的特殊红外性能。并且使用 STM 系统地研究了纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的表面形貌。结果发现,在具有高反射率的 Pt 金属基底上,通过还原溶液中 Pt⁴⁺离子的电沉积方法,可以获得了具有 Fano 类型的光谱特征的纳米结构 Pt 金属薄膜。其结果不仅验证了基底反射率不是产生特殊红外性能的根源,同时再次证明特殊红外性能是与低维纳米结构材料相关联的一种普遍现象。

§ 4-1 Pt(*n*)/PtME 电极阵列的制备

在 CV 电沉积法制备纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的实验中,可通过改变沉积液的浓度、沉积

周数和电沉积电位区间等因素来控制金属薄膜的厚度和表面结构。制备 Pt(*n*)/PtME 电极采用的沉积液为含有 $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pt}^{4+}$ 的 0.1 M 高氯酸溶液,沉积电位的上下限分别为 0.60 V 和 0.00 V。通过改变沉积周数 *n* 来控制 Pt 电极上形成不同的表面纳米结构。

制备实验中,充分发挥单根可寻址 MEA1 上 ME_{ij} 电极电位可被灵活控制的特点,在 MEA1 上一次性制备出 9 种纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 的电极阵列。具体的实验步骤如下:

MEA1 首先用 5 ,1 ,0.3 至 0.05 μm 的 Al_2O_3 研磨粉抛光,并经超声清洗,然后在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中于 0.00 V~1.58 V 区间内以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率进行电化学清洁电极表面;

将 MEA1 转移至沉积液电解池,设置好沉积电位区间,PC-MEA1 的状态下,以 $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率电位循环扫描沉积 10 周;

断开 ME₁₁ 电极与恒电位仪的连接,其它电极相同条件下再沉积 20 周;

接着依次断开 ME₁₂, ME₁₃.....ME₃₂ 电极,并且重复步骤,于是就一次性获得沉积周数 *n*=10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 和 170 包含 9 种纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 的电极阵列;

电沉积处理后的 MEA1 转移回 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 电位扫描速率在 0.00 V~1.58 V 区间对 9 种纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极进行 CV 表征。

MEA1 上不同位置的 ME_{ij} 与 *n* 的关系如表 4-1 所示。

Table. 4-1 ME_{ij} on the MEA1 subjected to electrodeposition of Pt^{4+} under cyclic voltammetric conditions for different *n* ($10 \leq n \leq 170$) between 0.00V and 0.60V.

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	10	30	50	70	90	110	130	150	170

§ 4-2 CV 研究结果

图 4-1 中的 9 条实线由里到外分别为 MEA1 上纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME ($10 \leq n \leq 170$) 电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率电位循环扫描至稳定时的伏安曲线。为了便于比较,将本体 PtME 电极在相同电位区间内的循环伏安曲线放在同一幅图中(如虚线所示)。图 4-1 中可以看到所有纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的 CV 特征基本相似,表现为在较低的电位区(0.00 V~0.40 V)有两对可逆的氧化还原峰以及在较高的电位区(0.40 V~1.30 V)的一对准可逆氧化还原峰,它们分别对应着 Pt 电极上氢的吸脱附和 Pt 表面氧化物的生成与还原反应过程。观察到 CV 曲线的氢区内有两对可逆的氧化还原峰,位于 0.09 V 与 0.25 V 附近,分别对应的是氢在 Pt 电极表面上的弱吸附和强吸附形式,与吸附位的对称结构有关。图中还可以观察到,随着 *n* 的增加,CV 电流不断增大。表明纳米结

构薄膜 Pt(*n*)/PtME 的电化学表面积会随着 *n* 不断增加。

由于 9 根 Pt(*n*)/PtME 电极具有等同的几何表面积 ($3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$), 通过测定 CV 曲线上氢区的积分电量可以获得它们的表面相对粗糙度(R_r)⁹。 R_r 的计算公式可参考 3-3 式。分母表示本体 PtME 电极 CV 曲线上氢区的积分电量。使用 CV 电沉积法在 MEA1 上制备的纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极与 R_r 的关系列在表 4-2。

Table.4-2 List of $Q_H(\text{ME}_{ij})$ and R_r measured from CVs of Pt(*n*)/PtME on the MEA1 ($10 \leq n \leq 170$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	10	30	50	70	90	110	130	150	170
$Q_H(\text{ME}_{ij})/\text{nC}$	1397	3156	5316	7116	9109	11411	12685	14826	16616
R_r	7.9	17.9	30.2	40.4	51.7	64.8	72.1	84.2	94.4

表中可以看出,随着 *n* 的增加,纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的 R_r 不断地增加,表明纳米薄膜电化学表面积随着 *n* 的增加逐渐增大。第三章的结果显示,通过 FPCTW 方法制备的纳米结构薄膜 PtME(T₂)电极最大的 R_r 只有 2.26 左右。可见 Pt(*n*)/PtM 电极比 PtME(T₂)电极的 R_r 大的多。Pt(*n*)/PtM 电极若与第三章中另一种 SWORC 方法得到的结果相比,可以发现纳米结构薄膜 Pt(30)/PtME 和 Pt(S_{1min})电极具有比较接近的 R_r 值,而 Pt(S_{2min})的 R_r 值介于 Pt(30)/PtME 和 Pt(50)/PtME 的之间。以上表明使用 CV 电沉积法可以制备出 R_r 值较大的纳米结构 Pt 金属薄膜。图 4-2 为 MEA1 上纳米结构薄膜 PtME(T₂)电极的 R_r 随 ME_{ij} 的变化关系。可以观察到在 $10 \leq n \leq 170$ 的条件下,纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的 R_r 值随着 *n* 的增加表现出线性增长的趋势。

§ 4-3 STM 研究结果

本文使用非原位 STM 法研究经过不同纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的表面形貌。图 4-3 中为 ME₁₁, ME₁₃, ME₂₂, ME₃₁ 和 ME₃₃ 等 5 根电极表面的 STM 图像。对于每种纳米薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极,我们都从大和小两种扫描范围观察电极的表面形貌,图 4-3 中 a 和 b 分别是大范围($5200 \times 5200 \text{ nm}^2$),小范围($1320 \times 1320 \text{ nm}^2$)的 STM 二维平面图像。为了认识纳米 Pt(*n*)/PtME 薄膜的立体结构,图 4-3c 给出扫描范围 $1320 \times 1320 \text{ nm}^2$ 的 STM 三维立体图像。

以 CV 电化学沉积法制备的纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极具有特殊的表面结构。从图 a 中可以看出,Pt(*n*)/PtME 电极表面是由尺度分布较为均匀的 Pt 金属岛组成。在 ME₁₁ 和 ME₁₃ 电极的 STM 图像上,即当 *n* 分别为 10, 50 时,仍然能够看到 Pt 电极在前处理的研磨过程留下的划痕,表明此

时获得的纳米结构 Pt 金属薄膜的厚度还比较薄, 不能将 Pt 电极基底全部覆盖。随着 *n* 的增加, 纳米结构薄膜的 $\bar{l}$ 在不断增加。当 $n \geq 90$ 时, Pt 纳米岛均匀地分布在整个 PtME 电极表面, 这时已看不到基底上的划痕。通过图 b 和 c 中可以更方便地得到纳米结构薄膜中 Pt 金属岛的形状等方面信息。图 b 中观察到 Pt(*n*)/PtME 电极上实际是由平均尺度 ($\bar{d}$) 在 100 nm 左右的 Pt 金属岛组成。并且还可以观察到 Pt 纳米薄膜中 $\bar{d}$ 随着 *n* 的增加而增大。

为了更好地认识 Pt 纳米薄膜 $\bar{d}$ 随 *n* 的变化规律, 我们使用计算机系王博亮教授开发的“STM 图像分析系统”程序, 很方便地对图 b 上 Pt(*n*)/PtME 薄膜中金属岛尺度的分布进行了研究(如图 4-4 所示)。图中横坐标表示纳米结构薄膜中纳米 Pt 金属岛的尺度, 纵坐标为不同尺度金属岛出现的百分比。可以看到, 在纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上 Pt 尺度的分布比较均匀, 表现在每种电极表面上最大与最小 Pt 金属岛的尺度之差只有 100 nm 左右; 数目上占优的 Pt 金属岛的尺度较为集中, 主要分布在 20 nm 的范围内。此外, Pt 金属岛主要分布尺度的区域随着 *n* 的增加逐渐向横坐标的正方向移动。表明 CV 电沉积法制备的 Pt(*n*)/PtME 电极上金属岛的尺度随着 *n* 的增加不断增大。

图 4-5 给出纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极表面 Pt 纳米岛的 $\bar{d}$ 与 *n* 的关系曲线。当 $n=10$ 时, 在 Pt 电极的基底上已生长出一层 $\bar{d}$ 为 82 nm、 $\bar{h}$ 为 18.6 nm 的 Pt 金属岛。随着电沉积反应的继续进行, $\bar{d}$ 值逐渐增大, 在 $10 \leq n \leq 170$ 区间表现出线性增长的趋势。当 $n=170$ 时, $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 已分别增大到 141.8 nm 和 82.2 nm, 比起 Pt(10)/PtME 电极 $\bar{d}$ 值增加了将近一倍左右。纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 随 *n* 的变化列在表 4-3。

Table.4-3 List of structural parameters of Pt(*n*)/PtME measured from STM images.

<i>n</i>	0	10	50	90	130	170
$\bar{d}$ / nm	-	82	93.7	108.5	123.2	141.8
$\bar{h}$ / nm	5.8	18.6	33.3	40.7	56.2	82.2
$\bar{l}$ / nm	15.8	47.8	51.3	58.8	68.3	84.8
R_a / nm	4.4	9.8	15.2	18.9	24.8	26.9

图 4-6 给出逐步缩小观察范围获得的 Pt(170)/PtME 电极上反映精细纳米结构的 STM 图像。可以看出 Pt(*n*)/PtME 电极上 Pt 纳米岛是由尺度更小的纳米 Pt 微晶组成。纳米 Pt 微晶的尺度在 2 nm~4

nm 之间。它们紧密地排列在一起,组成 Pt(*n*)/PtME 薄膜中几十至上百纳米的 Pt 金属岛。第三章已介绍,FPCTW 方法处理 Pt 电极后,在纳米结构薄膜 PtME(T₂)电极表面上也观察到 Pt 微晶,二者相比,Pt(*n*)/PtME 电极和 PtME(T₂)电极上的 Pt 微晶尺度大小相等。根据文献^{10,11}报道,使用化学还原法制备的高分散性 Pt 纳米团簇的尺寸一般小于 5 nm。由此可见,在体积小、活性高的纳米 Pt 微晶中,尺寸在 2 nm~4 nm 范围的纳米 Pt 微晶相对比较稳定,较易通过不同方法制备获得。

第三章介绍了通过 STM 仪自带软件功能测量纳米薄膜的平均厚度($\bar{l}$)和表面粗糙度平均(R_a)的方法。本章仍以公式 3-1 和公式 3-2 对纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的 $\bar{l}$ 和 R_a 进行了测量,结果列在表 4-3。图 4-7 给出了纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的 R_a 和 $\bar{l}$ 与 ME_{ij}的关系。为了便于说明 CV 法沉积前后 Pt 表面结构发生的改变,表 4-3 和图 4-7 中同时给出本体 PtME 电极表面的结构数据。可以看到,在本体的 PtME 电极上, R_a 和 $\bar{l}$ 值较小,分别为 4.5 nm 和 15.8 nm。随着 *n* 的增加,在纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上 R_a 和 $\bar{l}$ 的值都表现出不断增加的趋势。例如当 *n*=10 的时候, $\bar{l}$ 和 R_a 分别为 9.8 nm 和 47.8 nm,与本体 PtME 基底相比, $\bar{l}$ 和 R_a 分别为 PtME 上的 3 倍和 2 倍。随着 *n* 的进一步增加, R_a 的增加速度大于 $\bar{l}$ 的增加速度。当 *n*=170 时, $\bar{l}$ 和 R_a 分别达到 84.8 nm 和 26.9 nm,二者均为本体 PtME 基底上的 6 倍左右。上述结果表明,随着 CV 电沉积反应的不断进行,纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 的电极表面变得越来越粗糙。

§ 4-4 纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极阵列的特殊红外性能研究

上一章中,我们运用表面组合方法成功地一次性研究了几种不同纳米结构薄膜 PtME(T₂)电极的特殊红外性能,获得了丰富的 PtME(T₂)的红外性能随纳米结构变化的数据。本章同样以 CO 为探针分子,运用电化学 in situ MFTIRS 方法,对 MEA1 上 9 根纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的红外性能进行了系统研究。红外检测前,先使 MEA1 上 Pt(*n*)/PtME 电极在 0.00 V~0.25 V 区间内以 0.10 V·s⁻¹ 速率循环扫描吸附饱和的 CO,然后控制电极电位为 0.00 V,将阵列电极推向窗片形成足够薄的液膜。设定红外参数,分别使用 SPAFTIRS 和 MSFTIRS 方法进行光谱研究。

§ 4-4-1 SPAFTIRS 研究结果

根据第二章§2-6-2 节的讨论可知,在 CO 稳定吸附的电位区间内,选择 ΔE 值大的研究和参考电位,有利于提高红外检测灵敏度、获得具有较高 S/N 的 SPAFTIR 谱图。本节的 SPAFTIRS 研究中,

在不改变 $E_1 = 0.00$ V 电位的基础上, 将 E_2 升高到 0.40 V。0.40 V 位于 CV 曲线上 Pt(*n*)/PtME 电极的双层充电区。MSFTIRS 实验中证明, 当电位升高到 0.40 V 时, CO_{ad} 在 Pt(*n*)/PtME 电极上仍然可以稳定存在, 因此可以作为 SPAFTIRS 方法中 E_2 的研究。

图 4-8 给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 的 SPAFTIR 光谱特征的比较。图中位于 2072 cm^{-1} 左右的红外谱峰指认为 CO_L 在 Pt(*n*)/PtME 电极上的红外吸收。比较图 4-8 中 CO_L 在不同 Pt(*n*)/PtME 电极上的红外谱峰特征, 发现所有 Pt(*n*)/PtME 上的 CO_L 红外吸收给出负向单极形状的谱峰。根据第三章的讨论可知, 本章制备的纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极均具有 Fano 类型光谱特征。并且观察到, 随着 *n* 的增加, CO_L 的单极谱峰积分强度逐渐增大。表 4-4 中显示, CO_L 在纳米结构薄膜 Pt(170)/PtME 电极上 A_{CO} 值约为 Pt(10)/PtME 上的 22 倍, 其增长速度显然大于电极的 R_a 、 $\bar{l}$ 和 R_f 等结构参数随 *n* 的增长速度, 暗示着纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极对 CO_L 红外吸收的增强作用随着 *n* 的增加不断增大。下一节 § 4-4-2 将对 Pt(*n*)/PtME 电极的红外增强因子进行更加详细的讨论。表 4-4 中还列出纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上 CO_L 红外单极谱峰的峰位 (ν_{CO}) 变化。表中显示出 9 根 Pt(*n*)/PtME 电极上 CO_L 红外谱峰的 ν_{CO} 随 *n* 的变化关系不明显。

Table.4-4 IR features of CO_L band obtained from SPAFTIR spectra of Pt(*n*)/PtME ($10 \leq n \leq 170$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	10	30	50	70	90	110	130	150	170
$A_{\text{CO}}^n / A_{\text{CO}}^{n=10}$	1	1.6	1.8	2.6	4.2	9.6	12.7	20.5	21.7
$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	2065.2	2069.7	2069.7	2073.4	2075.2	2073.7	2070.1	2073.8	2069.9

§ 4-4-2 MSFTIRS 研究结果

SPAFTIRS 研究中, 由于 CO 在 E_1 和 E_2 都吸附在电极表面, 谱峰有一定程度的重叠, 因此得到的 CO 红外谱峰的强度和峰位等数据只具有辅助参考性意义。为此, 本节使用 MSFTIRS 方法对 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的特殊红外性能作了进一步研究。实验采用的步骤与第三章研究 MEA1 上 9 种 PtME(T_{r}) 电极类似。具体步骤如下:

红外检测前, 将制备的 Pt(*n*)/PtME 电极阵列转移至原位显微红外电解池, CV 法饱和吸附 CO, 后在电极电位为 0.00 V 的条件下, 将 MEA1 推向窗片, 使 MEA1 和窗片之间形成极薄液层; 红外检测时, 将红外光对准某一 ME_{ij} 电极, 调整焦距, 在 PC-ME_{ij} 的状态下, 逐步改变研究电位 E_s , 采集一系列单光束光谱, 最后电位升高到 1.00 V 使 CO 全部氧化为 CO_2 , 并以这个电位

为参考电位 E_R ，采集单光束光谱 $E(E_R)$ ；根据公式 2-3 差减归一化可以得到 ME_{ij} 电极上 MSFTIR 的光谱；

MEA1 离开红外窗片取消液层，换入新鲜的含饱和 CO 的硫酸电解液，CV 法重新吸附 CO，再次形成极薄液层，电位控制下一根 ME_{ij} 电极，重复步骤，可获得 CO 吸附在第二根 ME_{ij} 电极上的 MSFTIR 谱图；

重复步骤 依次得到其余 7 根 Pt(*n*)/PtME 电极上的 MSFTIR 谱图。

由于仅在研究电位 E_S 下 CO_{ad} 具有红外吸收，而在参考电位 E_R 下 CO_{ad} 被完全氧化，因此在本体金属电极的研究中，两电位的差谱给出的是 CO_{ad} 负向单极谱峰，负向单极谱峰的强度和峰位代表了 CO_{ad} 在研究电位下红外吸收的真实情况。

图 4-9a~i 分别给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上 MSFTIRS 的结果。可以看到，在 9 种 Pt(*n*)/PtME 电极上 CO_L 红外谱峰都表现出左高右低的双极形状，说明使用 CV 电沉积法制备的纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极具有 Fano 类型的光谱特征。比较图 4-9a~i 中给出的纵坐标标度，可清楚地观察到 CO_L 红外谱峰的峰峰强度 (I_{p-p}) 会随着 *n* 值不断增加。

图 4-9i 给出 CO 吸附在纳米结构薄膜 Pt(170)/PtME 电极上的 MSFTIR 谱图。可以观察到 CO_L 红外双极谱峰的 I_{p-p} 值高达 8.3×10^{-2} ，明显大于第三章快速电位扫描方法中所能观察到的 CO_L 红外谱峰的最大 I_{p-p} 值（例如 PtME(S_{2min}) 电极上的 I_{p-p} 值为 3.5×10^{-2} ），说明在纳米结构薄膜 Pt(170)/PtME 电极能够显著地提高 CO_L 的红外吸收。此结果表明使用纳米结构薄膜 Pt(170)/PtME 电极体系，能够显著地提高 in situ MFTIRS 方法检测灵敏度，在涉及 CO 物种的电催化反应（例如有机小分子解离吸附）等研究方面具有潜在的应用价值。CO_{ad} 在 Pt(170)/PtME 电极上表现出较强的红外吸收强度，甚至在受大气中水分子吸收严重干扰的单光束光谱中，也能够容易观察到 CO 的红外吸收特征。如图 4-10a 所示，与参考电位 E_R 的单光束光谱相比，各个研究电位 E_S 的单光束光谱在 2074 cm^{-1} 附近均能观察到明显的 CO_L 红外吸收。图 4-10b 为单光束光谱 $R(E_R)$ 、 $R(E_S)$ ($E_S=0.00 \text{ V}$) 以及两光谱相差减结果 $R(E_S)-R(E_R)$ 的比较。CO_L 在结果差谱中给出一个明显的双极谱峰，有力地支持了纳米结构薄膜 Pt(170)/PtME 电极具有 Fano 类型光谱特征这一结论。图中还可以看出，双极谱峰中正向峰与负向峰的节点位于 2065 cm^{-1} 左右。虽然目前建立的电化学 in situ MFTIRS 检测体系，在有效排除二氧化碳与水分子对光谱的干扰方面需要做进一步的完善，但是将 CO 吸附在 Pt(170)/PtME 电极后，我们仍然能够很容易地在单光束光谱上观察到 CO 的红外吸收信号，这再次说明使用纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极可以大大地提高电化学 in situ MFTIRS 方法的检测灵敏度。

图 4-9i 中还看到，CO_L 在 Pt(170)/PtME 电极上的红外吸收给出一个双极谱峰。双极峰的正向峰位于高波数 2076 cm^{-1} ，负向峰位于低波数 2055 cm^{-1} ，分别高于和低于本体 PtME 电极上的单极负向

谱峰的峰位 2070 cm^{-1} 。Pt(170)/PtME 电极上 CO_L 的正向峰与负向峰的峰位随电位的变化即 Stark 效应研究如图 4-11 所示。可以看到, CO_L 在 Pt(170)/PtME 电极上的正向和负向峰的 Stark 效应在数值上基本相等, 约等于 $23.4\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$, 均小于本体 PtME 电极的 Stark 效应 $30\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ 。观察到 CO 吸附在 MEA1 上其它 Pt(*n*)/PtME 电极上给出的 Stark 效应与在 Pt(170)/PtME 电极上的类似, 均表现为 CO_L 红外双极谱峰中正向和负向峰具有基本相等的 Stark 效应, 而且均小于本体 PtME 电极上的 Stark 效应值 (如表 4-5 所示)。

为了便于比较, 将 CO 吸附在 Pt(*n*)/PtME 电极上在 $E_\text{S}=0.20\text{ V}$ 条件下得到的 MSFTIR 光谱放在同一张图中, 如图 4-12 所示。我们将图 4-12 中观察到的关于 CO_L 红外谱峰的几个重要红外特征列入表 4-5。与本体 PtME 电极上观察到的红外特征相比较, 发现所有谱图中 CO_L 双极峰中正向峰的峰位均大于 2070 cm^{-1} , 而所有负向峰的峰位均小于 2070 cm^{-1} 。此外, 还可以观察到 CO_L 的红外谱峰特征随着 *n* 的增加出现了较有规律的变化, 主要包括以下两个方面:

- (1) CO_L 双极谱峰中正向与负向峰的峰位差 ($\Delta\nu_\text{CO}$) 的变化。 $\Delta\nu_\text{CO}$ 随 *n* 的增加表现出逐渐减小的趋势。如表 4-5 中所示, ME_{11} 电极 $\Delta\nu_\text{CO}$ 上为 30 cm^{-1} , ME_{22} 上为 24 cm^{-1} , 在 ME_{33} 电极上减小到 20 cm^{-1} 。在纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上 CO_L 双极峰的 $\Delta\nu_\text{CO}$ 小于第三章纳米结构薄膜 PtME(S_ τ) 电极上观察到的结果, 但是大于纳米结构薄膜 PtME(T_ τ) 电极, 说明 Pt(*n*)/PtME 电极表面的薄膜具有不同于 PtME(T_ τ) 电极和 PtME(S_ τ) 电极的表面纳米结构。需要指出的是, 上述三种纳米结构薄膜电极虽然通过不同制备方法获得, 但组成它们的金属成份完全相同, 都为 Pt 金属, 因此引起 $\Delta\nu_\text{CO}$ 差别的原因应与三种金属薄膜表面具有的不同纳米结构有关。针对这一问题, 将在 § 4-5 作进一步的讨论。
- (2) CO_L 红外吸收谱峰强度的变化。图 4-12 中可以清楚地看到, CO_L 红外谱峰积分面积随 *n* 的增加而增加。为了比较纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上的 Fano 类型光谱特征对 CO_L 红外吸收的增强作用, 因此定义了 Pt(*n*)/PtME 电极上红外增强因子 Δ_IR , 计算公式如 3-5 所示。 R_f 为 CV 曲线上由氢区积分电量计算得到的 Pt(*n*)/PtME 电极的表面相对粗糙度。 $A_\text{CO}(\text{ME}_{ij})$ 表示 MSFTIR 谱图上 CO_ad 红外双极谱峰中正向和负向峰面积之和。将 Δ_IR 与 ME_{ij} 的变化关系作图, 可得图 4-13。图中可观察到 Δ_IR 随着 *n* 的增加表现出逐渐增大的趋势。 Δ_IR 值的增大过程又可分为两个阶段。初始阶段, 即从 ME_{11} 至 ME_{23} 电极, Δ_IR 值增大速度较为缓慢, 测得 Δ_IR 值的变化速率为 0.0168, 此数值表示 CV 法电沉积 Ru 的过程中, 每增加一周的沉积电量, Δ_IR 在数值上就会增加 0.0168。 ME_{23} 比 ME_{11} 电极上的 Δ_IR 值仅增加了 0.9, 可见此过程中沉积条件 *n* 对 Δ_IR 的影响较弱。然而在第二个阶段, 即按照 ME_{23} 到 ME_{33} 电极的顺序, Δ_IR 值表现出迅速增大的趋势, 测得 Δ_IR 值的变化速率为 0.1292, 是第一阶段的 7.7 倍。例如, ME_{33} 电极的

Δ_{IR} 值已达到 5.8, 比 ME₂₃ 电极的 Δ_{IR} 值增加了 3.6, 说明第二阶段上 Δ_{IR} 受沉积条件 *n* 的影响较大。表 4-5 总结了在不同纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上 CO_L 谱峰中几个重要红外特征参数的变化。

Table.4-5 List of CO_L IR features obtained from MSFTIR spectra of Pt(*n*)/PtME (10 ≤ *n* ≤ 170).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	10	30	50	70	90	110	130	150	170
Stark / cm ⁻¹ V ⁻¹	19.1	25.2	18.7	18.7	15.5	22.0	23.2	20.4	23.4
$\nu_{\text{CO}}(\uparrow) / \text{cm}^{-1}$	2078.3	2076.6	2078.1	2078.6	2081.3	2076.8	2075.1	2082.9	2076.2
$\nu_{\text{CO}}(\downarrow) / \text{cm}^{-1}$	2049.2	2047	2043.7	2046.1	2057.8	2051.2	2054	2060.7	2055.7
$\Delta\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	29.1	29.5	34.4	32.5	23.5	25.6	21.1	22.2	20.4
$A_{\text{CO}}^n / A_{\text{CO}}^{\mu\text{-Pt}}$	10.4	25.4	44.6	66.0	93.1	138.2	259.6	402.0	539.9
Δ_{IR}	1.3	1.4	1.5	1.6	1.8	2.2	3.6	4.8	5.8

↑ 表示正向峰；↓ 表示负向峰

§ 4-5 Pt(*n*)/PtME 的特殊红外性能与纳米结构的关系

随着 *n* 的增加, 可以看到纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极上几个结构特征包括薄膜的 $\bar{l}$ 和 R_a 以及纳米 Pt 金属岛的 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 都相应增加。与此同时, 在 MSFTIRS 检测中观察到 CO_{ad} 双极谱峰的强度也不断增大。

通过第三章和本章的研究结果可知, 两种纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 和 PtME(T₂) 电极的红外增强因子 (Δ_{IR}) 都会随着 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 的改变发生规律的变化, 并且发现 CO_{ad} 红外谱峰的形状特征与表面纳米结构之间具有紧密的联系。分析实验得到的现象和结果, 我们不妨提出这么一个假设: 研究中观察到的 Fano 类型光谱特征和 AIREs 两种特殊红外性能, 即 CO_{ad} 谱峰的形状和 Δ_{IR} 值的大小, 与纳米结构薄膜的几种结构参数 (如 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$) 存在一一对应关系。若此假设成立, 则无疑对建立合理的理论模型, 从理论的角度深层次地认识低维纳米材料表现的特殊红外性能具有重要作用。纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 和 PtME(T₂) 由相同的材料组成 (Pt 金属), 虽然制备方法不同, 但是都可观察到了 Fano 类型光谱特征, 说明这两类纳米薄膜在结构上存在着内在的联系。随着 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 等数值的增加, PtME(T₂) 电极上还可以观察到 AIREs, 这说明 Pt(*n*)/PtME 和 PtME(T₂) 两类

薄膜电极在纳米结构上不仅具有联系,而且还存在着某些区别。深入认识两类纳米薄膜之间的联系与差别,无疑对认识纳米结构与红外性能的关系具有很大的帮助作用。因此比较 Pt(*n*)/PtME 和 PtME(T_τ)电极的红外性能(形状和 Δ_{IR})以及纳米表面的几种结构参数(如 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$),有望从实验的角度进一步认识纳米 Pt 薄膜材料上特殊红外性能的本质。

对比 Pt(*n*)/PtME 和 PtME(T_τ)电极表面的纳米结构特征,以及 CO 吸附的红外性能随 *n* 和 τ 的变化过程,可以发现,当 $\tau < 100$ min 时的 PtME(T_τ)电极以及 $10 \leq n \leq 170$ 时的 Pt(*n*)/PtME 电极表面都表现出 Fano 类型光谱特征。比较表 4-3 和 3-3 的数据,可以发现两种纳米结构薄膜电极的 $\bar{d}$ 的变化区间都在 82 nm~296 nm 之间。然而两种薄膜中 R_a 和 $\bar{l}$ 存在着较大的差别:在 Pt(*n*)/PtME 电极上, R_a 最大和最小值仅相差 17.1nm,可以认为基本没变化;而在 PtME(T_τ)电极上, R_a 在研究范围内最大和最小值却相差了 201 nm。 $\bar{l}$ 的变化情况与 R_a 的相似,即 PtME(T_τ)电极上的 $\bar{l}$ 往往大于 Pt(*n*)/PtME 电极的 $\bar{l}$,而且随着 R_a 的增加,它们之间 $\bar{l}$ 的差值越来越大。对比 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 四个结构特征可知,两种纳米薄膜电极出现的 Fano 类型光谱特征很可能与 Pt 金属岛的 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 大小有关,也就是说,CO_L谱峰形状主要是受结构参数 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 的制约。随着 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 的增大,CO_L的谱峰形状逐渐由双极峰转变为完全倒反的单极峰,在纳米结构 Pt 金属薄膜上临界 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值分别为 296 nm 和 178 nm。从 CO 的 Δ_{IR} 的变化过程可以发现,两种纳米薄膜电极的 Δ_{IR} 都随着 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 等数值的增加不断增大。由于 CO_L的 Δ_{IR} 变化规律性不如红外谱峰形状明显,目前还无法判断 Δ_{IR} 与 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 等结构参数之间的对应关系,对于这个问题仍有待于作进一步研究。

比较不同方法制备获得的纳米结构薄膜 Pt(130)/PtME 和 PtME(T_{40min})两根电极,发现它们都具有 Fano 类型光谱特征,并且具有基本相同的纳米结构特征 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$,以及基本相同的红外增强因子 Δ_{IR} 。此结果再次证明纳米结构薄膜上特殊红外性能与其纳米结构有关,同时也说明纳米结构薄膜的特殊红外性能与薄膜的制备方法和过程无关。

Griffiths 等人⁸曾使用原位红外反射光谱法研究了吸附在 Pt/Pt 表面的 CO 红外特征。Pt/Pt 电极的制备使用了恒电流沉积的方法。镀液为 0.072 M 氯铂酸 + 2.6×10^{-4} M Pb(Ac)₂ 溶液;选用的沉积电流为 60 mA;沉积时间不能超过 15 s,否则得到的镀层反射率太低,导致不能进行红外检测。在此实验条件下得到了深黑色而且结构紧凑的 Pt 镀层。红外研究中发现,CO 吸附在这样的 Pt/Pt 电极表面上也可以给出双极谱峰形状。但是若将沉积电流设置为 10 mA,即使沉积时间延长至 3 min,制备

的 Pt 镀层仍然只表现出与本体相同的正常红外吸收,此时镀层的颜色为灰黑色。于是他们认为 Pt 镀层对 CO_{ad} 红外吸收的增强作用与镀层颜色和疏松程度有关,并且认为疏松的深黑色镀层比紧密的灰色镀层红外信号增强的强度大。值得注意的是,Griffiths 等人提到的表面疏松程度实际上可以用电极表面粗糙度参数 R_a 来描述。由此我们认为,纳米结构薄膜上特殊红外性能对 CO_{ad} 在红外吸收增强方面的特征可以用 R_a 值的升高来解释。我们观察到的结果或许可以支持 Griffiths 等人的观点。当然,此项观点仍有待于进一步的考察。

需要指出的是,在我们采用的制备条件下,纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极的表面颜色为浅灰色到灰色,并且随着沉积条件 *n* 的增加,金属薄膜的颜色逐渐加深。所有 Pt(*n*)/PtME 电极($10 \leq n \leq 170$)的反射率与本体 PtME 电极表面相比略有下降,但明显要高于文献[8]中报道的反射率(因为据文献⁸报道,沉积时间超过 15 s 后,Pt 镀层的颜色由于变黑导致反射率降低以至无法进行红外检测)。因此与文献中制备纳米结构 Pt 镀层相比,本文提出的 CV 电沉积制备的纳米结构 Pt 薄膜的方法,对纳米薄膜上的特殊红外性能有助于进行更加系统的研究。

§ 4-6 MSFTIRS 研究中采集不同时间的 $R(E_R)$ 对谱图质量的影响

MSFTIRS 方法研究中,采集工作电位 E_S 下的单光束光谱后到开始采集参考电位 E_R 下的单光束光谱之前有一段时间间隔。实验中发现时间间隔的长短会影响结果红外谱图的 S/N。下面通过研究在纳米结构薄膜 Pt(12)/PtME 电极上 CO_{ad} 的红外光谱特征进行说明。

图 4-14 中给出的三组光谱均为 CO 吸附在 Pt(12)/PtME 电极上的 MSFTIRS 特征。获得三组 MSFTIR 谱图的实验过程为: 在采集 E_S 电位下的光谱后,将电位调整到 $E_R=1.00$ V 立即采集 $R(E_R)^1$ 作为参考光谱,与 E_S 电位下的 $R(E_S)$ 差减归一化可得一组谱图 4-14a,此为三组谱图中时间间隔最短的一组谱图; 体系保持不动,以 CO 在 E_R 电位下继续氧化 10 min 采集 $R(E_R)^2$ 作为参考光谱的一组谱图 4-14b; 将电位调整回 0.00 V,再次采集单光束光谱 $R(E_R)^3$,并以 $R(E_R)^3$ 作为参考光谱的一组谱图 4-14c。比较图 4-14 a, b 和 c 中 CO_L 的谱峰特征不难发现,CO_L 谱峰的形状、 ν_{CO} 和 A_{CO} 等红外特征完全相同。谱图 a 和 b 具有一致的红外特征,即 CO 吸附在 Pt(12)/PtME 电极表面上都给双极峰形状,不仅可以证明纳米结构薄膜 Pt(12)/PtME 电极具有 Fano 类型的光谱特征,而且还可以进一步得出 CO_L 红外双极峰的形状不是由于 CO_L 在高电位下没有被完全氧化而造成的结论。谱图 b 和 c 具有相同的红外特征则进一步证明了上述观点。因此图 4-14a, b 和 c 可以被近似看作,逐步改变 E_S 到 E_R 之间的时间间隔,MSFITR 谱图质量受此段时间间隔影响的时间分辨红外光谱。

比较图 4-14a, b 和 c 中 S/N 随着时间间隔的变化,不难发现时间间隔越长,S/N 越差,例如三

组 MSFTIR 谱图中第一张光谱的 S/N 分别为 6.9, 4.4 和 3.0 (作为参考的噪音峰位置如图中所示)。

比较每一组 MSFTIR 谱图中不同电位下光谱的 S/N, 可以发现当 E_S 越高, 即时间间隔越短, 其红外谱图的 S/N 则越好, 例如, 第三组 MSFTIRS 中, 随着 E_S 的升高, 可观察到红外光谱的 S/N 从 3.0 增加到 4.9。此外还观察到, CO_{ad} 红外信号受背景噪音影响主要是来自于水分子红外吸收。噪音峰强度的增加可能来源于两个方面: () 电极表面反射率的变化, 电极表面在不同的 E_S 下对红外光具有不同的反射率, 不同电位下采集的 $R(E_S)$ 光谱分别与 $R(E_R)$ 作差减, 最终得到的水分子噪音信号强度自然不会相同, 而且水分子噪音信号随着 E_S 和 E_R 的电位差值的增大逐渐增大; () 电极与窗片之间极薄液膜内的水分子数量在实验过程发生改变。通过测量干涉图中的 $I_{\text{p-p}}$ 可知, Pt(12)/PtME 电极表面的反射率在红外实验过程中保持不变, 因此可以排除 () 的可能。那么造成红外谱图中噪音峰强度发生变化的原因应与 () 有关, 即与液膜内水分子数量的改变有关。于是作出以下推测: 由于进行 in situ MFTIRS 检测需要使电极与红外窗片之间形成很薄的液层, 极薄液层的内部在实验过程中发生了一些改变 (例如 CO_{ad} 的氧化反应和高电位下 Pt 表面氧化物种的生成都会消耗 H_2O 分子, 又如氧化反应生成的 CO_2 气体将 H_2O 分子不断地挤出液膜), 其结果导致液膜中 H_2O 分子的数量在反应前后发生变化, 并且随着反应时间的延长, 液膜中 H_2O 分子数目的变化越来越大, 于是经过差减运算后, 红外光谱中水分子噪音信号会随着采集 $R(E_S)$ 与 $R(E_R)$ 单光束光谱的时间间隔增加而增大, 从而造成谱图 S/N 下降。因此在 MSFTIRS 实验中 CO_{ad} 被完全氧化后, 应注意尽量缩短时间间隔和迅速采集单光束光谱 $R(E_R)$, 这样的实验操作对于获得 S/N 高的 MSFTIR 光谱图将大有好处。

本章小节

本章使用 CV 电沉积的方法，在 MEA1 上一次性制备出 9 种纳米结构薄膜 Pt(n)/PtME ($10 \leq n \leq 170$) 电极阵列。依据组合论的思想，使用 CV、STM 和 in situ MFTIRS 等方法对 Ru(n)/PtME 电极阵列进行系统研究。主要结论如下：

- (1) CV 研究中发现，Pt(n)/PtME 电极表面具有较大的表面相对粗糙度 R_r 。Pt(n)/PtME 电极表面的 R_r 随着 n 的增加表现出线性增长的趋势。
- (2) STM 观察到纳米结构薄膜 Pt(n)/PtME 电极是由 Pt 纳米岛组成。结构参数 $\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 等数值都随着 n 的增加而增加。Pt(n)/PtME 电极上 Pt 纳米岛的尺度分布较为均匀。金属岛是由 2 nm~4 nm 的 Pt 微晶团聚而成。
- (3) SNIFTIRS 的研究发现，所有纳米结构薄膜 Pt(n)/PtME 电极均具有 Fano 类型的光谱特征。随着 n 的增加， CO_L 红外谱峰的 A_{CO} 不断增大。
- (4) MSFTIRS 研究表明纳米薄膜结构 Pt(n)/PtME 电极具有 Fano 类型的光谱特征。随着 n 的增加， CO_L 红外谱峰具有以下特征：() 双极谱峰中正负向峰的 Stark 效应基本相等；() 双极谱峰中正与负向峰的 $\Delta\nu_{\text{CO}}$ 逐渐减小；() A_{CO} 逐渐增加；() Δ_{IR} 不断增大。
- (5) 讨论了 Pt(n)/PtME 和 PtME(T $_n$) 电极上的红外特征(谱峰形状和 Δ_{IR}) 以及纳米结构参数($\bar{l}$ 、 R_a 和 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$) 的关系，发现特殊红外性能中的形状特征主要与金属岛结构参数 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 有关。

在 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转变过程中，临界 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值分别为 296 nm 和 178 nm。

参 考 文 献

- 1 G. Q. Lu, S. G. Sun, S. P. Chen, N. H. Li, Y. Y. Yang, Z. W. Tian, In *Electrode Process* , Wieckowski A. and Itaya K. (Eds), The Electrochemical Society, Inc., PV 96-8, 1996, 136.
- 2 蔡丽蓉, 孙世刚, 夏盛清等, *物理化学学报*, 15, 1999, 1023-1029.
- 3 M. S. Zheng, S. G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 500, 2001, 223-232.
- 4 W. G. Lin, S. G. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 11778.
- 5 W. Tang, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, *Science in China B*, submitted.
- 6 G. Drozco, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, 487, 2000, 64-72.
- 7 J. A. Ortiz, A. Cuesta, O. P. Marquez, J. Marquez, J. A. Mendez, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, 465, 1999, 234-238.
- 8 A. E. Bjerke, P. R. Griffiths, W. Theiss, *Anal. Chem.*, 71, 1999, 1967-1974.
- 9 T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Woods, *J. electroanal. chem.*, 29, 1971, 269.
- 10 T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyabe, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999, 3813-3827.
- 11 W. X. Tu, H. F. Liu, *J. Mater. Chem.*, 10, 2000, 2207-2211.

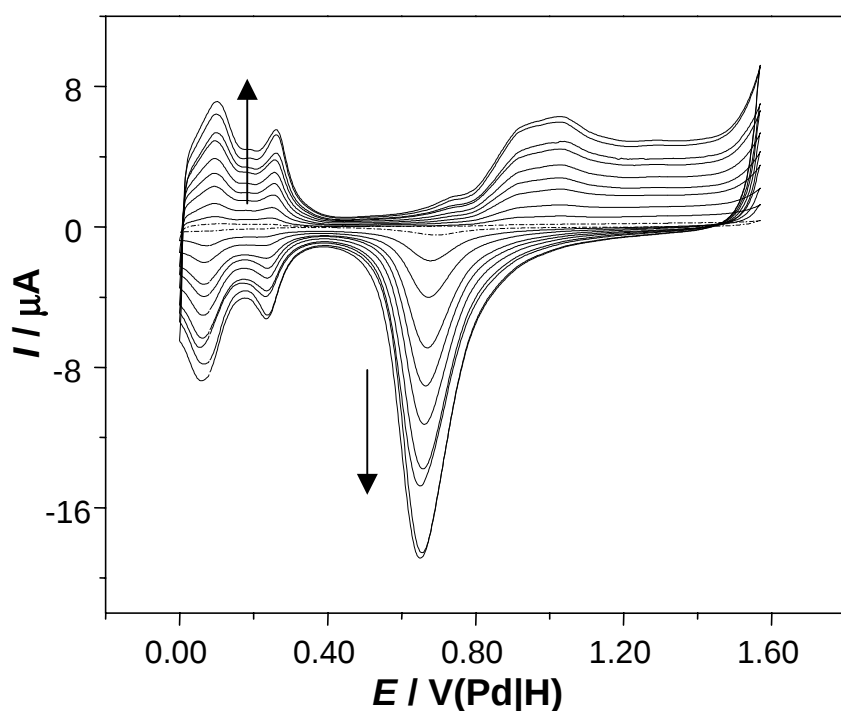


Fig.4-1 Cyclic voltammograms of Pt(*n*)/PtME on the MEA1 with different *n* ($10 \leq n \leq 170$).

Under 0.1M H₂SO₄ solution with 0.10V·s⁻¹ scan rate conditions;
Solid line represent Pt(*n*)/PtME; dash line represent native PtME.

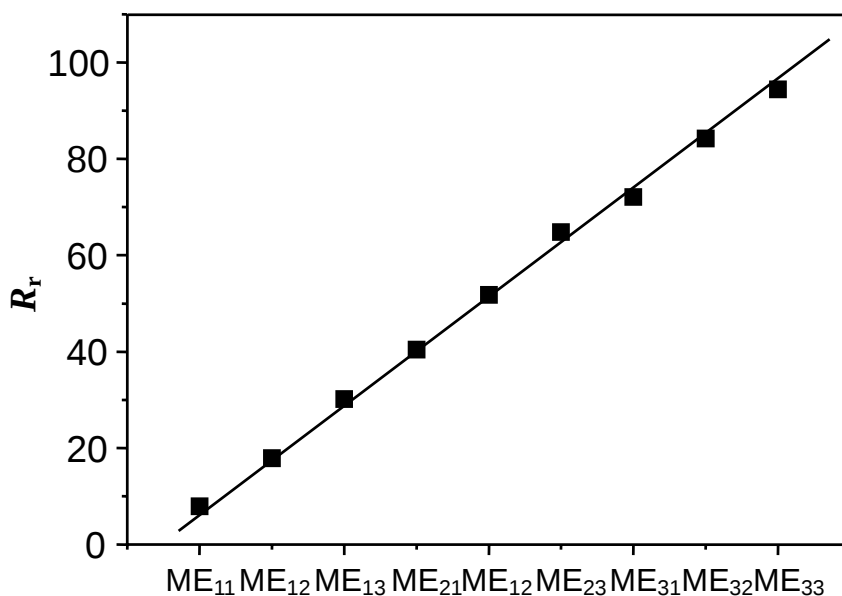
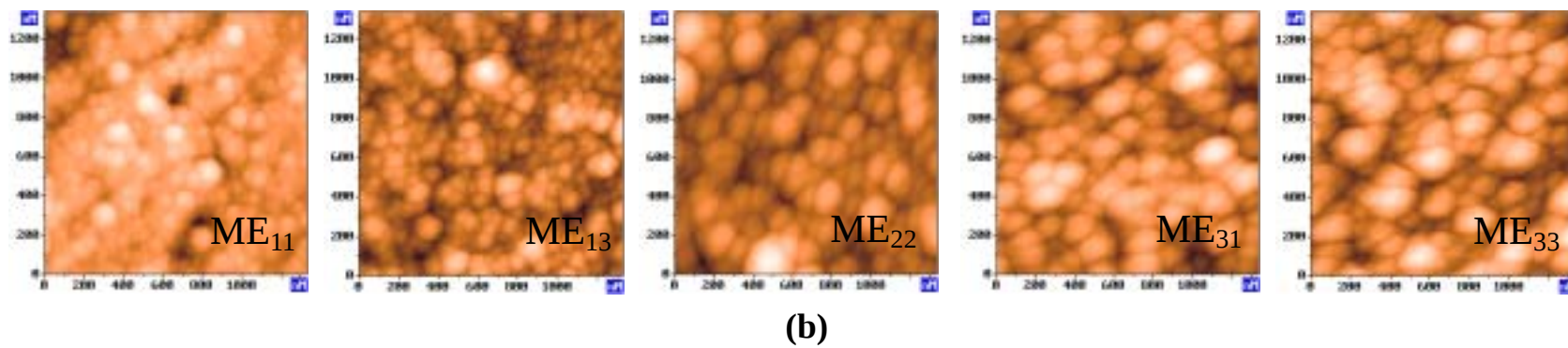
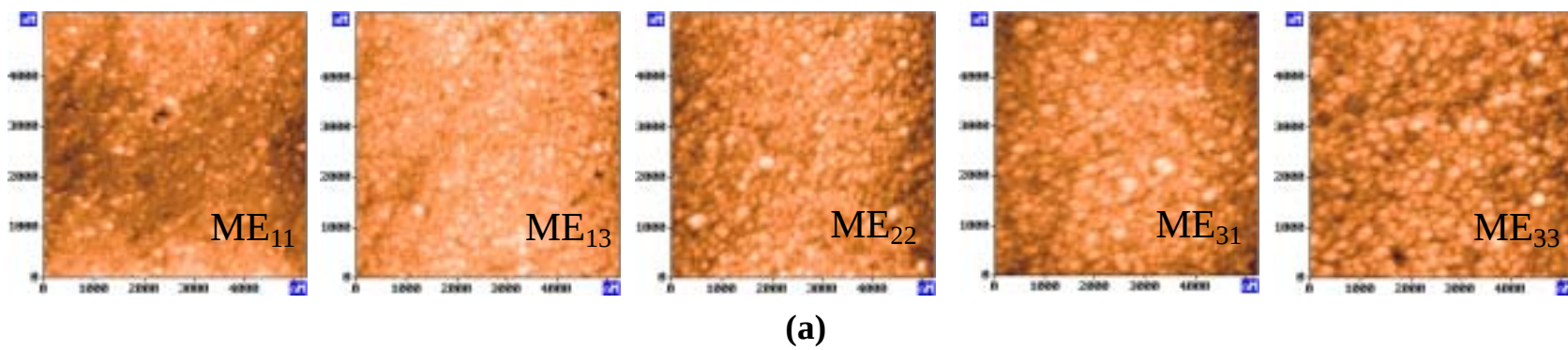


Fig.4-2 Variation of R_r obtained from H region area in Cyclic voltammograms of Pt(*n*)/PtME on the MEA1 with different *n* ($10 \leq n \leq 170$).



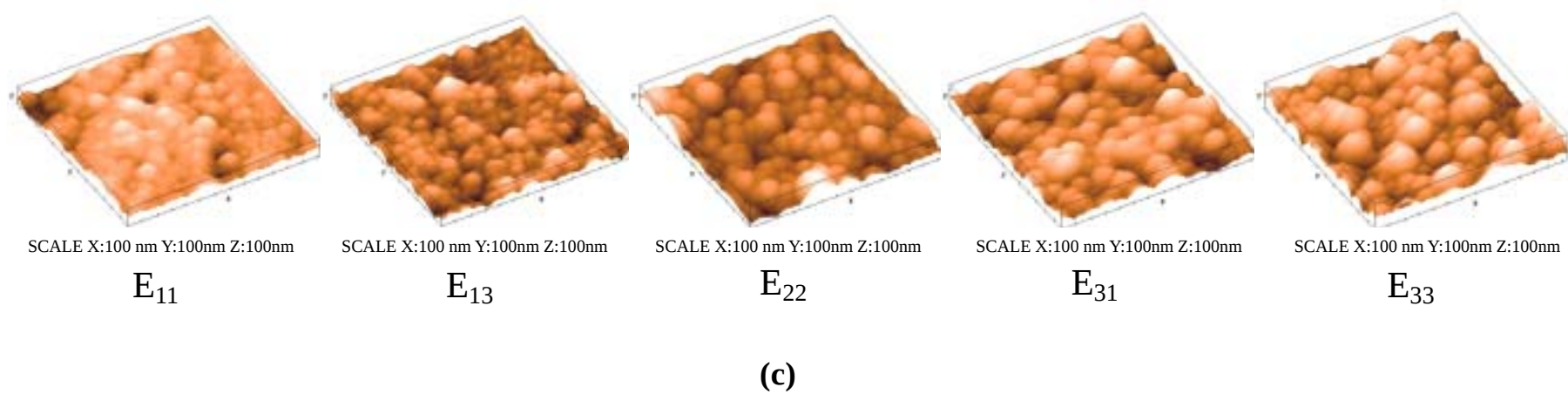


Fig.4-3 The pattern of STM images of Pt(*n*)/PtME with progressive structures on the MEA1 for different *n* (*n*=10,50,90,130,170).

STM 2-dimensional surface structures with scan size: a) $5.2\mu\text{m} \times 5.2\mu\text{m}$; b) $1.32\mu\text{m} \times 1.32\mu\text{m}$;

STM 3-dimensional surface structures with scan size c) $1.32\mu\text{m} \times 1.32\mu\text{m}$;

$I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$;

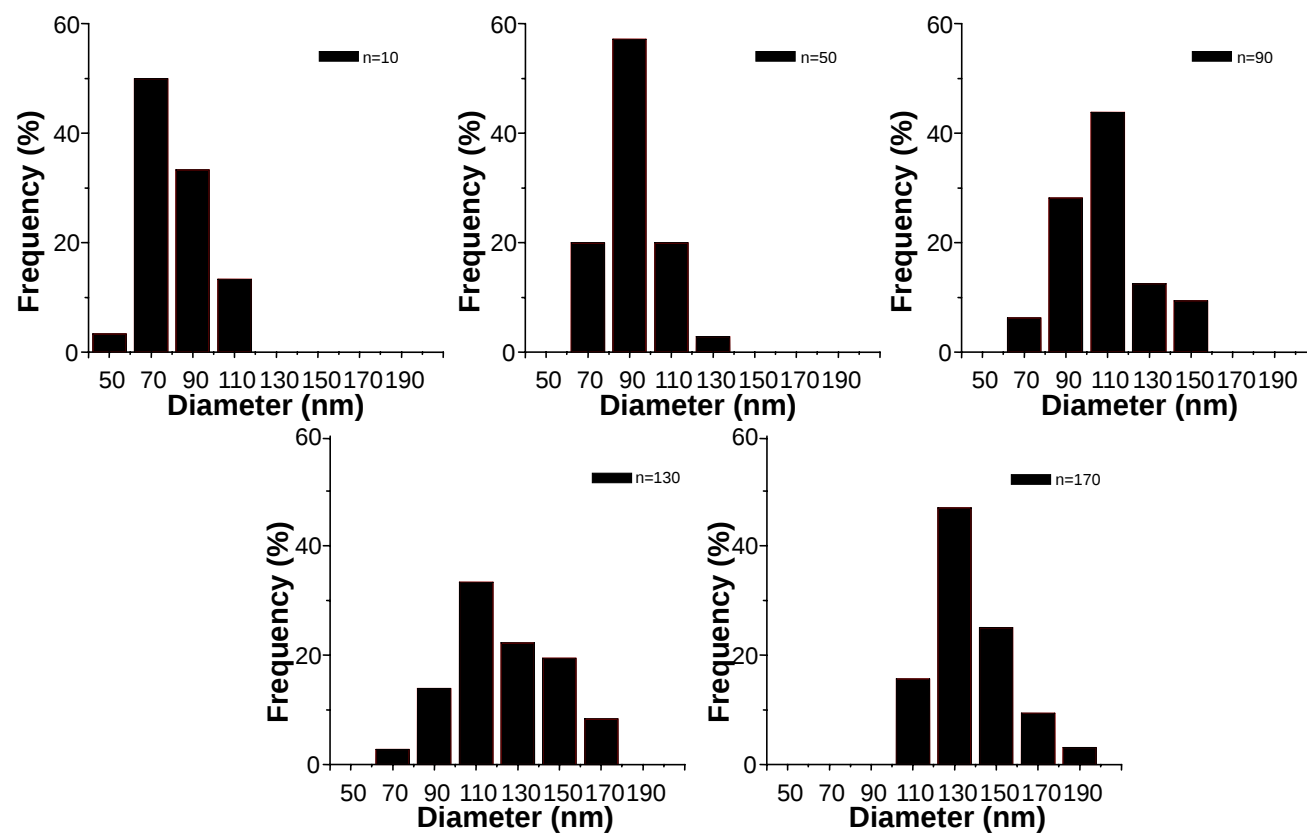


Fig.4-4 Distribution of sizes of Pt nanometer-scale islands measured from STM images of Pt(*n*)/PtME on the MEA1 with different *n* (*n*=10,50,90,130,170).

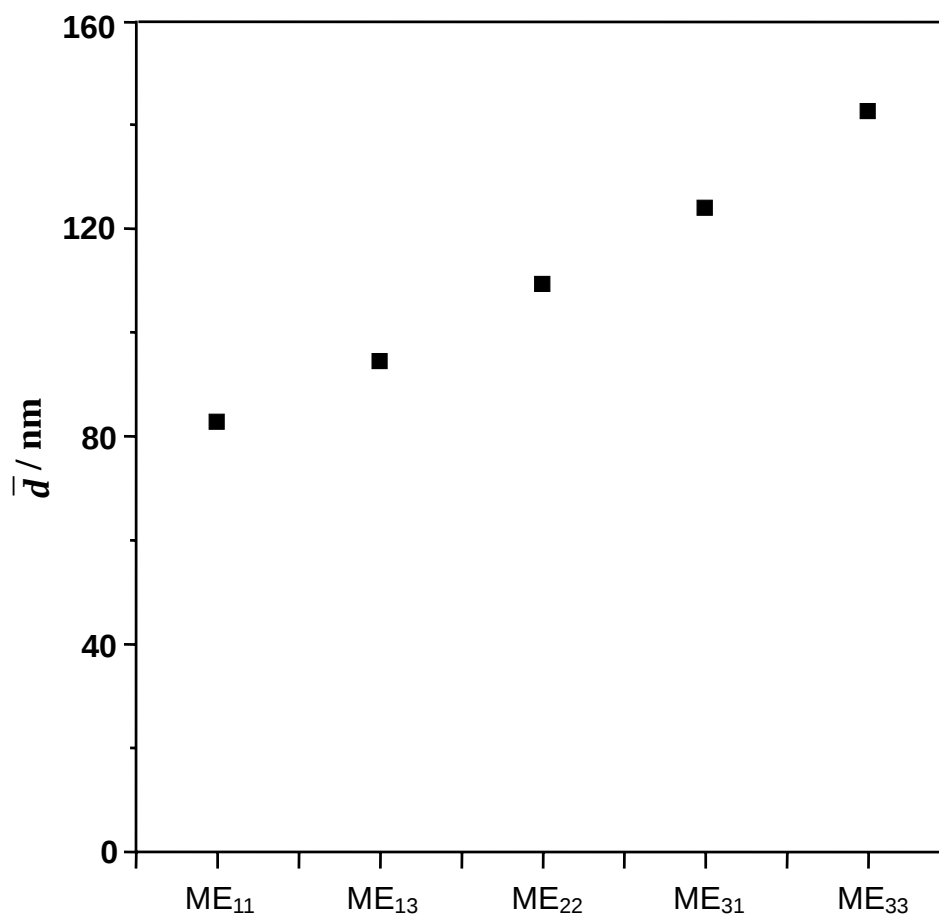
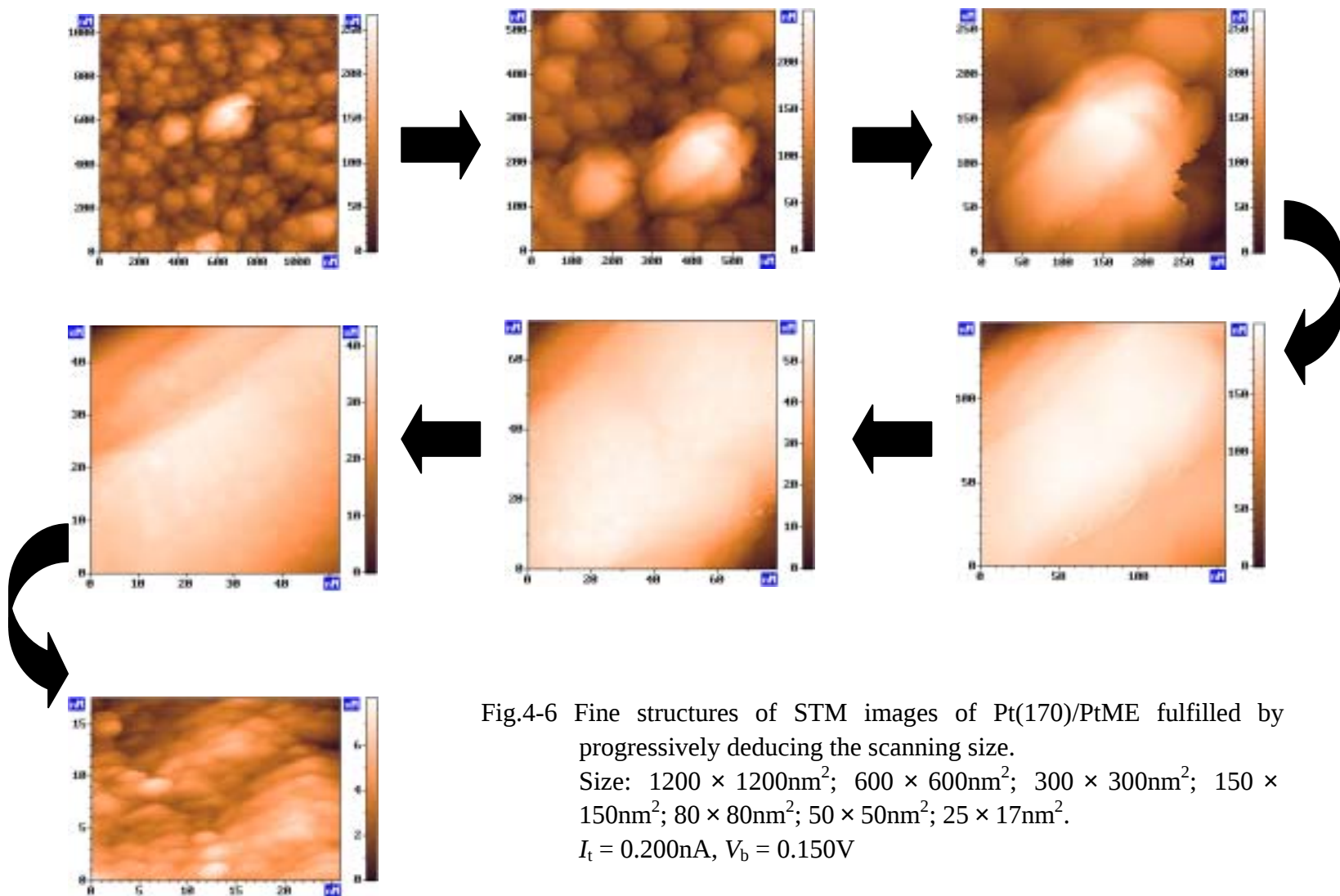


Fig.4-5 Variation of average size ($\bar{d}$) of Pt nanometer-scale islands measured from STM images of Pt(*n*)/PMEt on the MEA1 with ME_{ij}. Pt(*n*)/PtME were prepared by using Cyclic Voltammetric electrodeposition for different *n* (*n*=10,50,90,130,170).



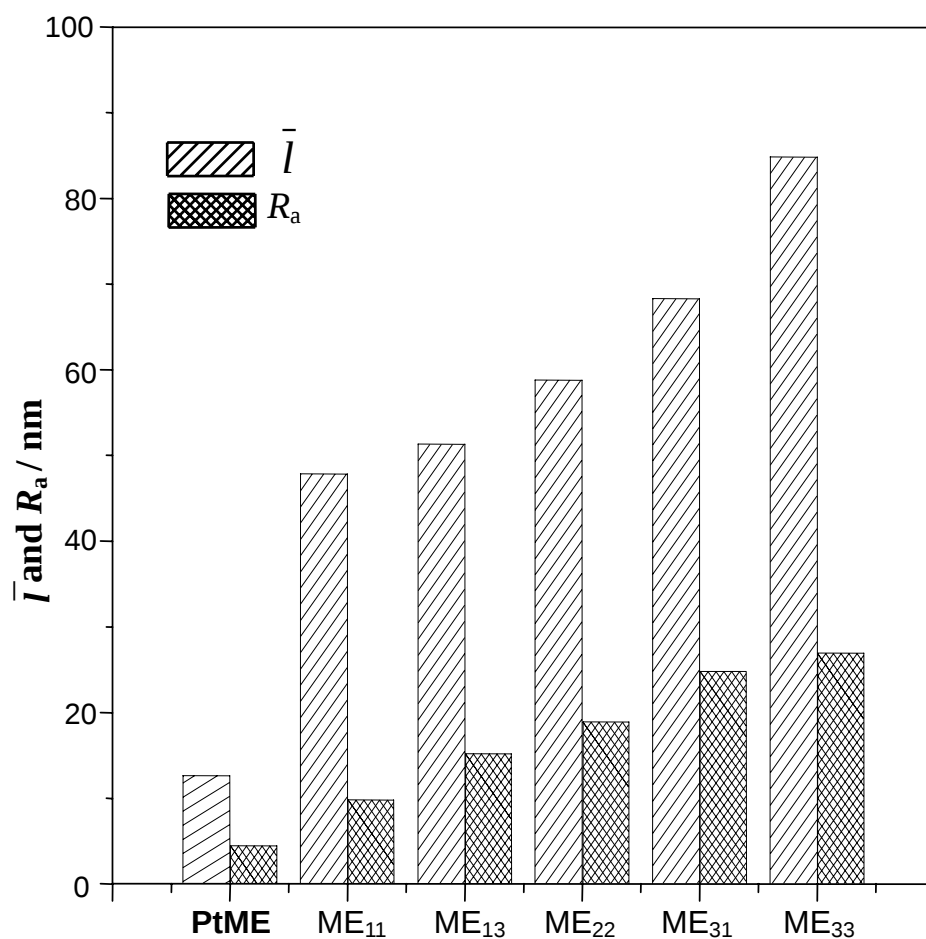


Fig.4-7 Variation of average thickness ($\bar{l}$) and roughness average (R_a) obtained from STM images recorded on Pt(*n*)/PtME of MEA1 with ME_{ij}.

For the sake of comparison, the STM data of a native PtME is also displayed in the same figure.

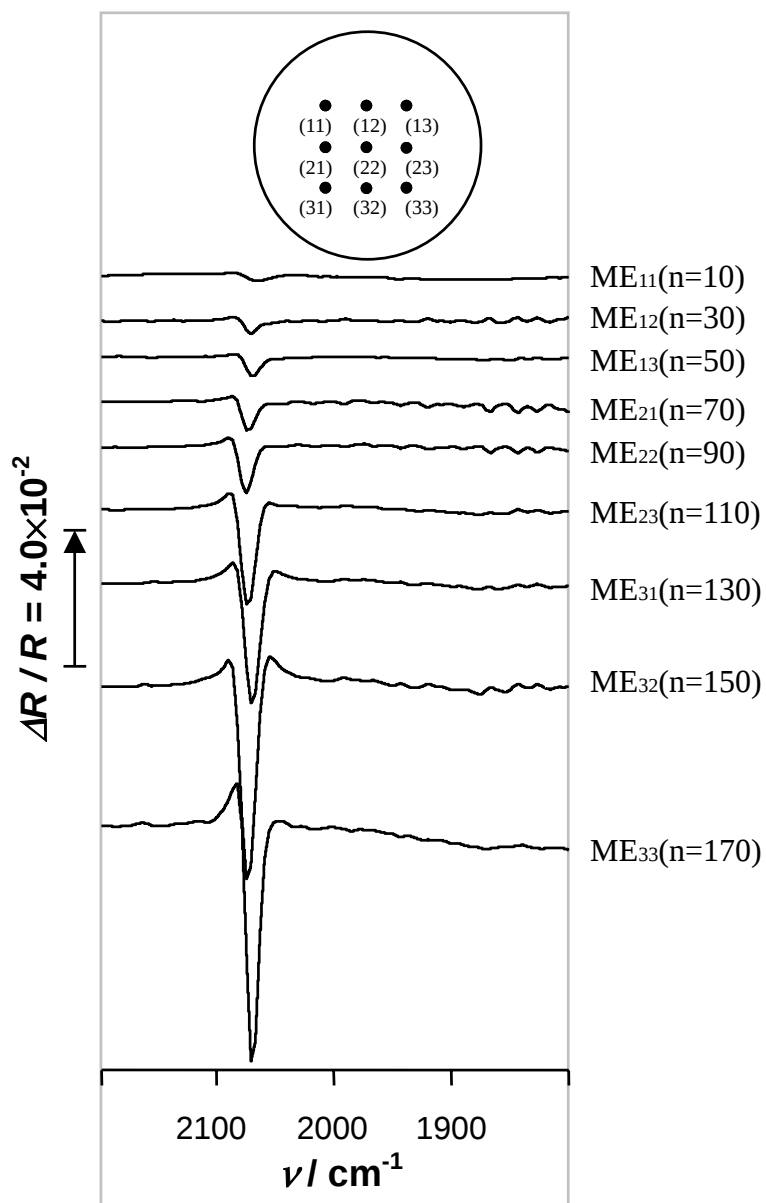
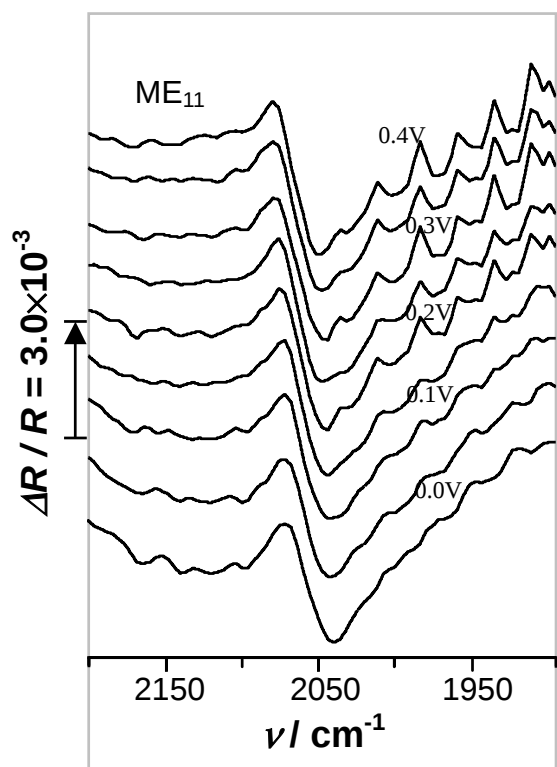
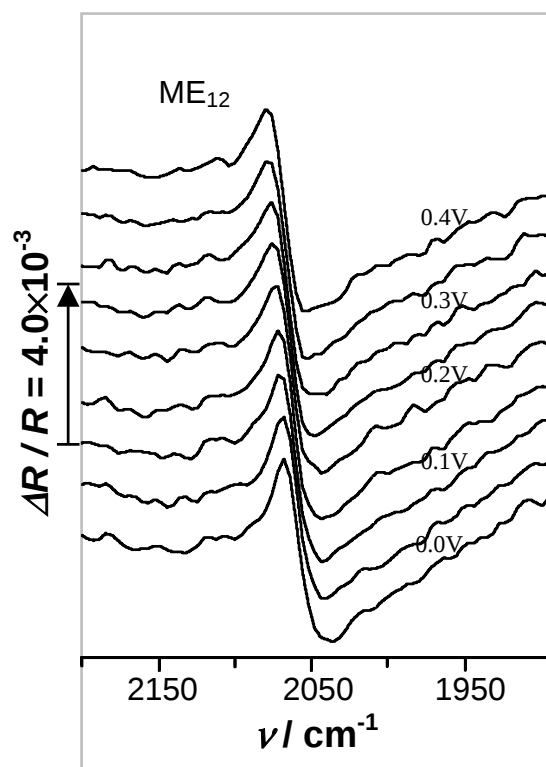


Fig.4-8 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on Pt(*n*)/PtME of the MEA1 studied by SPAFTIRS.

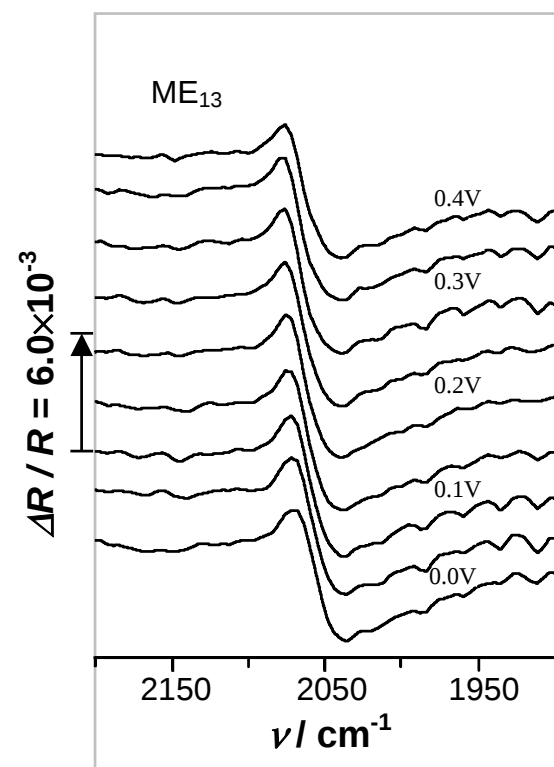
$E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.40\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO); ME_{ij} and *n* are annotated beside each spectrum.



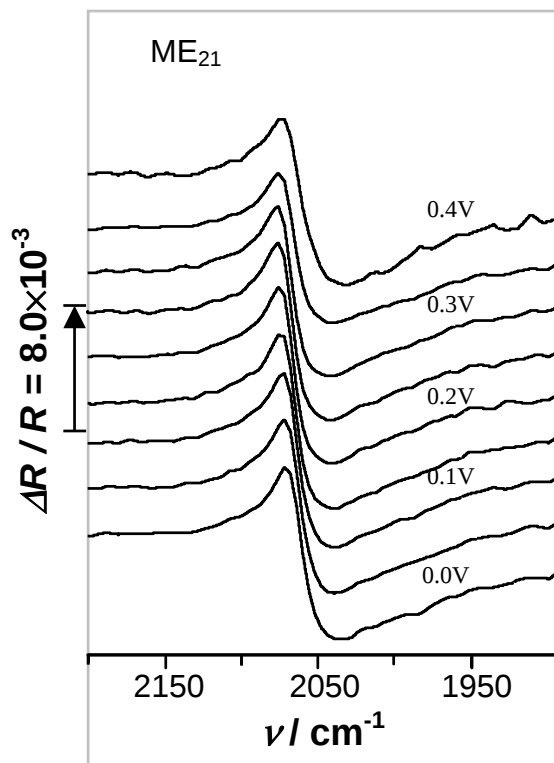
a



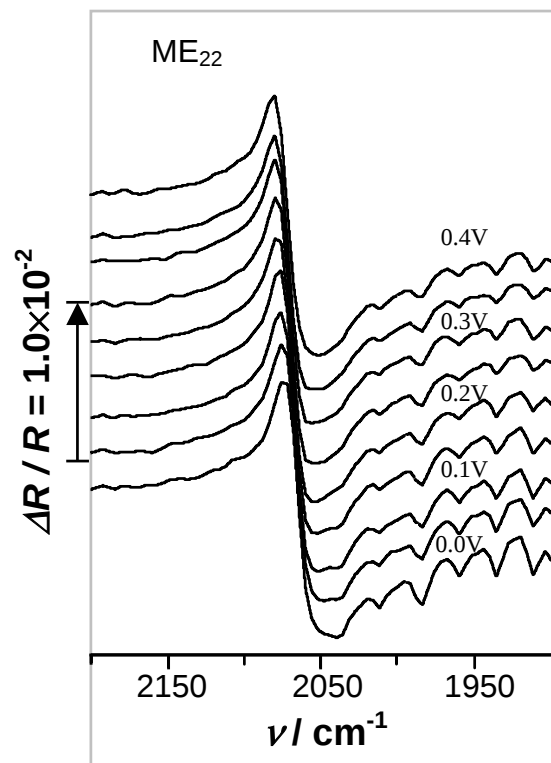
b



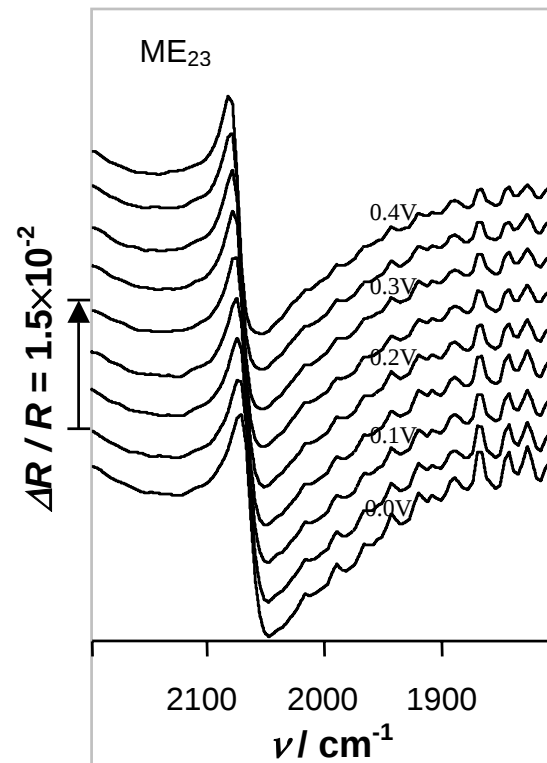
c



d



e



f

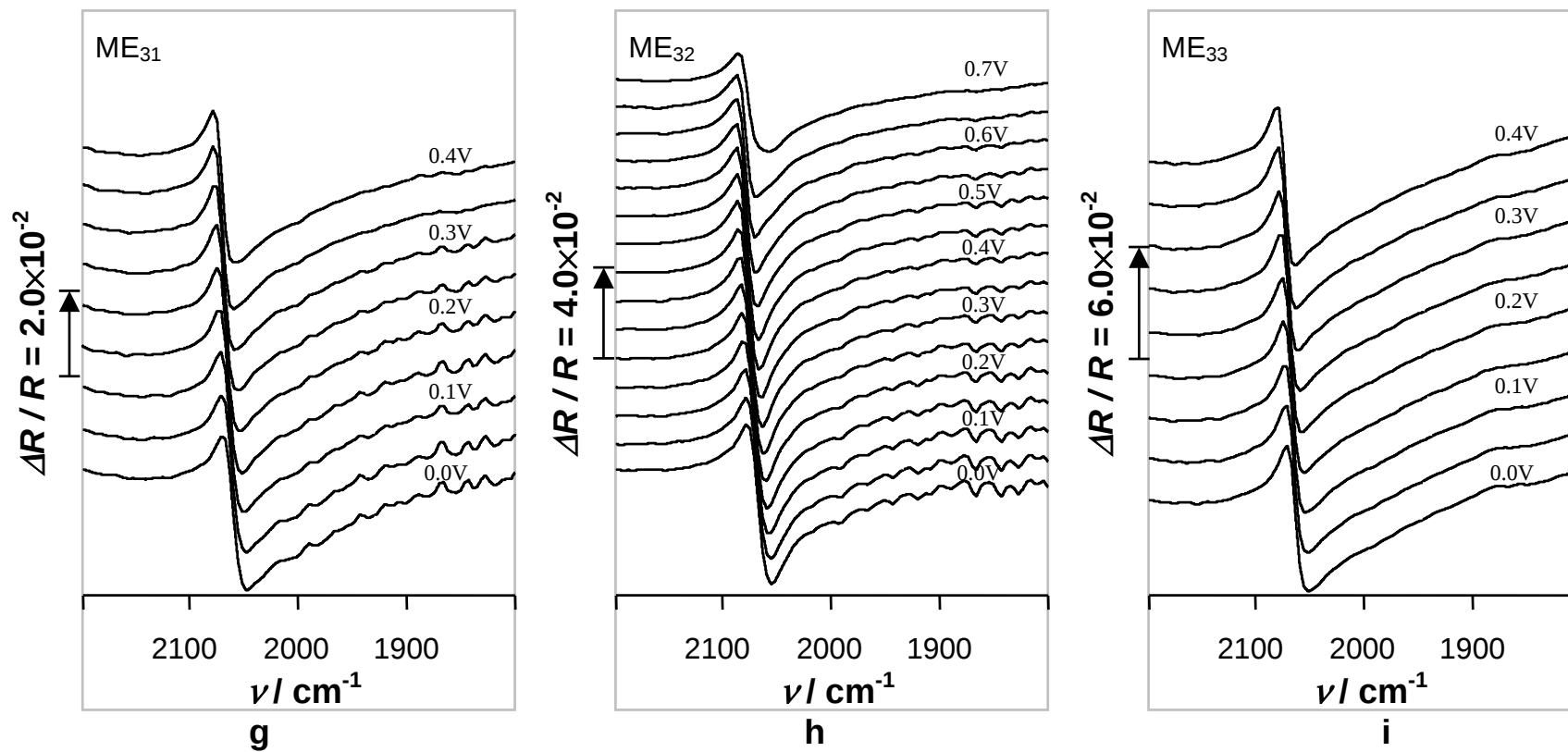


Fig.4-9 IR adsorption of CO adsorbed on Pt(*n*)/PtME of the MEA1 studied by MSFTIRS.

$E_R=1.00\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO); E_S , ME_{ij} are annotated beside each spectrum.

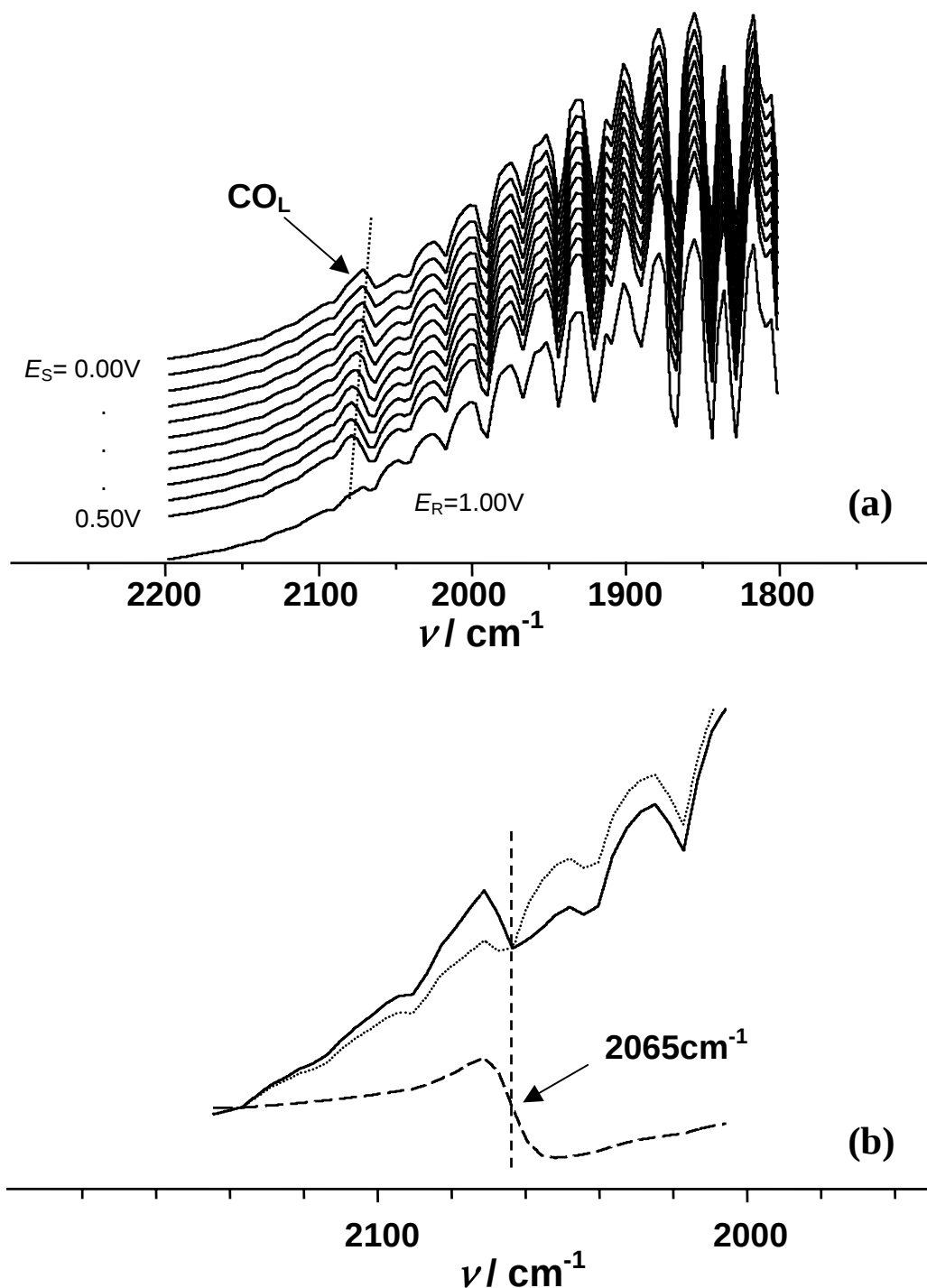


Fig.4-10 In situ single beam spectra recorded on Pt(170)/PtME of the MEA1 under 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO) conditions.

- $R(E_R)$ and $R(E_S)$ with the potential of E_R and E_S annotated beside each spectrum;
- Comparison of $R(E_R)$ (dotted line), $R(E_S)$ with $E_S = 0.00\text{V}$ (solid lined), $R(E_S) - R(E_R)$ (break line).

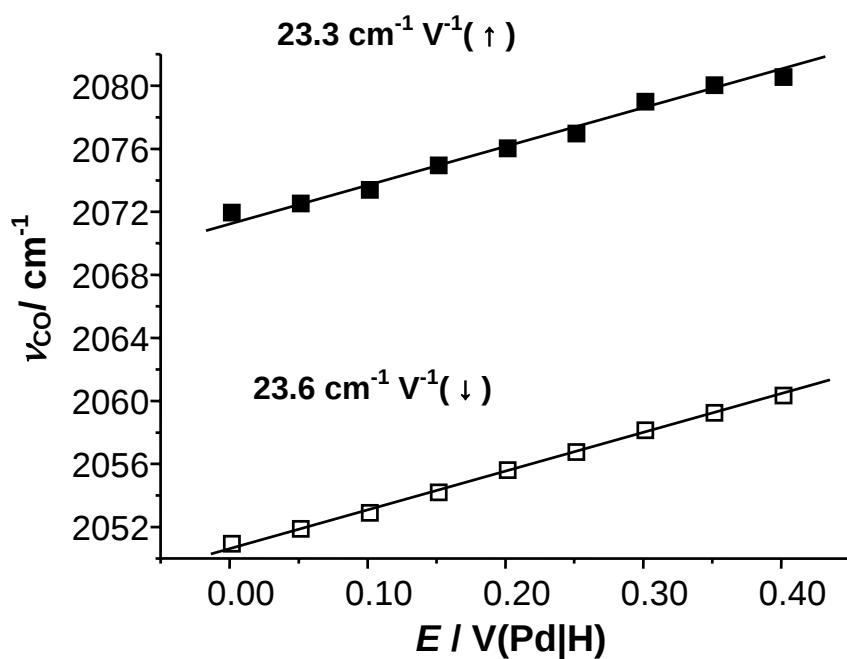


Fig.4-11 Variation of center of CO_L IR band (ν_{CO}) recorded from MSFTIR spectra of Pt(170)/PtME with the potential.

Solid block ($\uparrow$) represent positive-going peak of CO_L IR absorption; empty block ($\downarrow$) represent negative-going peak of CO_L IR absorption.

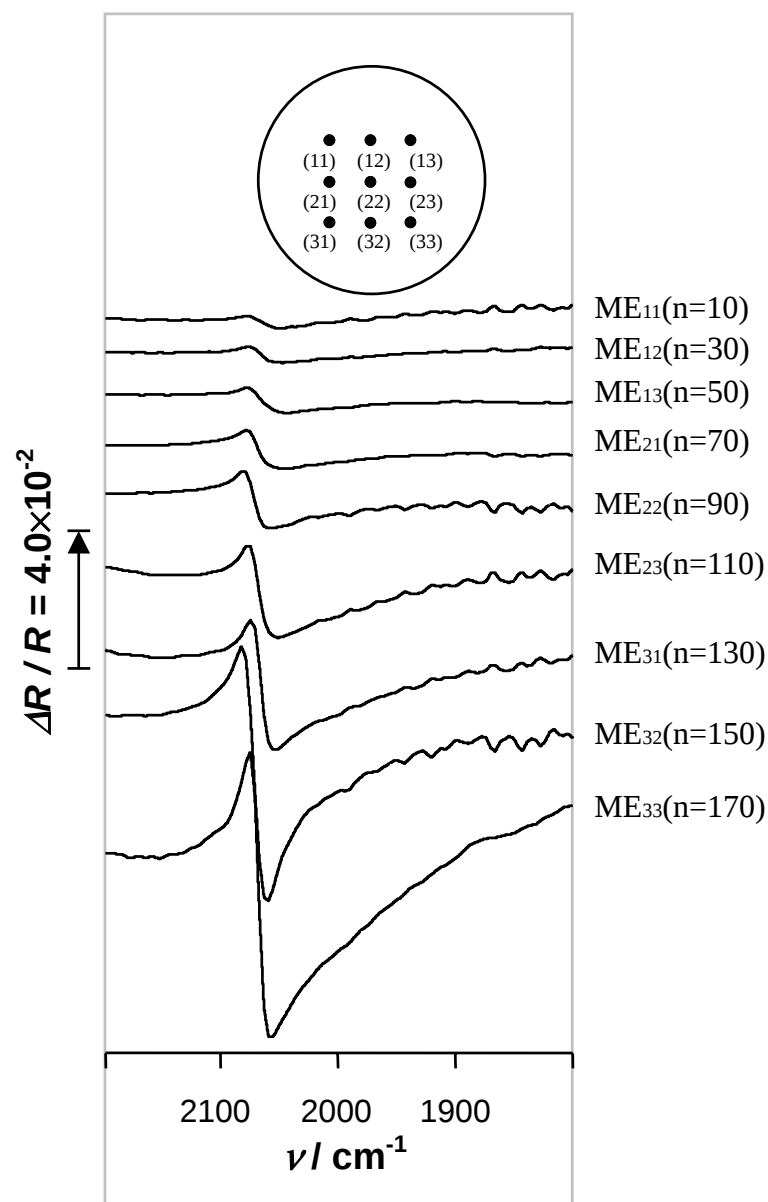


Fig.4-12 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on Pt(*n*)/PtME of the MEA1 studied by MSFTIRS.
 $E_R=1.00V$, $E_S=0.20V$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO); ME_{ij} and *n* are annotated beside each spectrum.

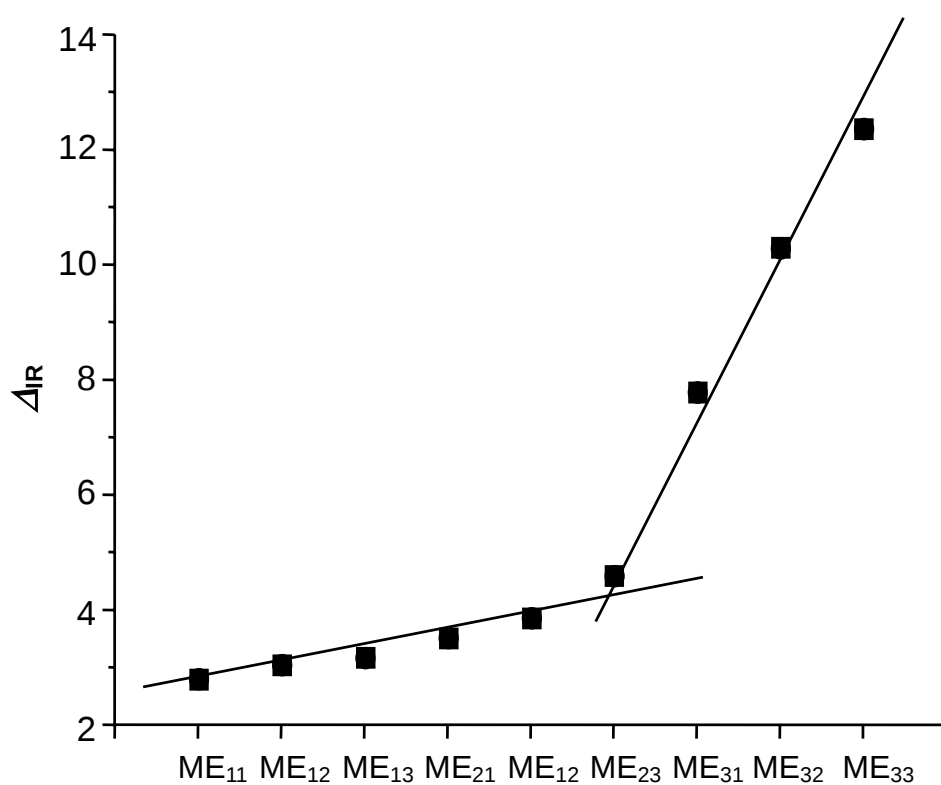


Fig.4-13 Variation of IR enhancement factor (Δ_{IR}) of CO_L band obtained from MSFTIR spectra of Pt(*n*)/PtME on the MEA1 versus ME_{ij}.

Δ_{IR} is calculated by the Equation 3-5

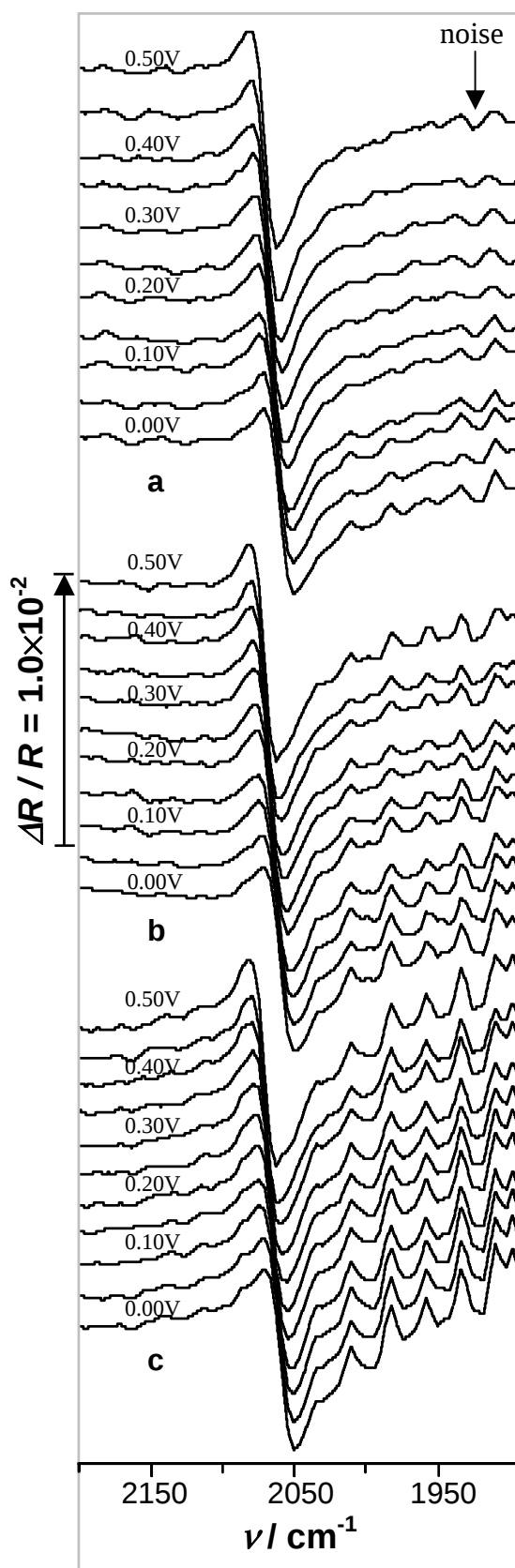


Fig.4-14 Comparison of MSFTIR spectra of Pt(12)/PtME with $R(E_R)$ recorded at different time and the potential.

Under 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO) conditions; E_S are annotated beside each spectrum (a). The first $R(E_R)$ ($E_R = 1.00V$) was collected instantly following $R(E_S)$ collection; (b). The second $R(E_R)$ was collected after 10min from the first $R(E_R)$ collection; (c). When the potential was deduced to 0.00V, then the third $R(E_R)$ was collected.

第五章 MEA1 上纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极的特殊红外性能研究

通过前面几章的讨论，我们了解到新建立的表面组合方法在研究特殊红外性能方面的优势，同时也更加深刻地认识到 Pt 薄膜的纳米结构对其特殊红外性能的决定作用。为了进一步揭示纳米结构与特殊红外性能之间的联系，获得更加丰富的信息，在纳米 Pt 薄膜电极已有的制备方法基础上，本章有目的地进行了改进，结果获得了另外一种纳米结构 Pt 薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)。开展新的纳米结构薄膜上特殊红外性能的研究，这对于我们丰富低维纳米材料红外光学性能的认识，解释特殊红外效应产生机理、揭示性能与纳米结构关系等方面将具有很大的帮助作用。本章在使用电化学 in situ MFTIRS 方法对 Pt(10)/PtME(T_τ)的研究中发现，CO_{ad} 的谱峰出现了某些新的红外特征。结合着已有的纳米结构 Pt 薄膜表面结构与红外特征，对 Pt(10)/PtME(T_τ)上 CO_{ad} 表现出的特殊红外性能的原因作了初步的解释。

§ 5-1 Pt(10)/PtME(T_τ)电极阵列的制备

本章的纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)制备过程中，联用了前面介绍的三角波快速电位扫描 (FPCTW) 和循环伏安 (CV) 电沉积两种纳米薄膜的制备方法。制备步骤如下：

MEA1 首先用 5, 1, 0.3 至 0.05 μm 的 Al₂O₃ 研磨粉抛光，并经超声清洗，然后在 0.1 mol·L⁻¹H₂SO₄ 溶液中于 0.00 V~1.58 V 区间内以 0.10 V·s⁻¹ 扫描速率进行电化学表面清洁处理；

按照§3-1 的方法首先在 MEA1 基底上制备不同表面结构薄膜 PtME(T_τ)电极阵列；

将 PtME(T_τ) 电极阵列转移至含有 $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pt}^{4+}$ 的 0.1 M 高氯酸溶液的电解池，设置好沉积电位区间，使用§4-1 的电沉积条件，PC-MEA1 使用电化学循环法扫描电沉积 10 周；

沉积后的 MEA1 转移回 0.1 mol·L⁻¹H₂SO₄ 溶液，以 0.10 V·s⁻¹ 循环扫描速率在 0.00 V~1.58 V 区间，CV 表征制备的 9 种纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极。

MEA1 上不同位置 ME_{ij} 具有不同的 FPCTW 处理时间 τ (0 min ≤ τ ≤ 160 min)，却有着相同的 CV 法电沉积周数 n=10。Pt(10)/PtME(T_τ)电极阵列上 ME_{ij} 与 τ 之间的对应关系列在表 5-1。

Table.5-1 Correspondence of ME_{ij} and Pt(10)/PtME(T_τ) with different τ (0 min ≤ τ ≤ 160 min).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
τ / min	0	20	40	60	80	100	120	140	160

§ 5-2 CV 表征结果

使用电位扫描速度为 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 法研究了 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极的电化学性质。纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极的 CV 曲线与标准 Pt 电极的特征相同。为了比较 9 根 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极表面的面积，根据公式 3-3 计算了它们的表面相对粗糙度 (R_r)。9 根 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极的氢区面积 Q_H^τ 以及 R_r 的结果数据列在表 5-2。图 5-1 为 MEA1 上 9 根电极的 R_r 与 ME_{ij} 的变化关系，实际代表着 R_r 随 τ 的变化。图中观察到，9 根 ME_{ij} 电极的 R_r 值随 τ 的变化大致可分为两个阶段： R_r 值沿着 ME₁₁~ME₂₃ 的电极顺序逐渐增大的阶段；随后在 ME₂₃, ME₃₁, ME₃₂, ME₃₃ 的电极上达到稳定的阶段。稳定时测得的最大值约为 12.5，说明 PtME 电极在经过本章表面处理方法后，电化学表面相对粗糙度最多能够增加到 12.5 倍。值得指出的是，图 5-1 中 R_r 随 τ 变化趋势与第三章 PtME(T_τ) 电极上观察到的结果相似，二者均具有稳定的最大值，说明以 PtME(T_τ) 电极为基底，采用 CV 法电沉积 Pt 金属制备的纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极表面积，受到了纳米结构薄膜 PtME(T_τ) 基底的影响，从而体现出与基底相似的变化规律。

Table.5-2 List of Q_H^τ and R_r of Pt(10)/PtME(T_τ) on the MEA1 ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
Q_H^τ / nC	1456	1683	1925	2067	2132	2170	2196	2197	2190
R_r	8.3	9.6	10.9	11.7	12.1	12.3	12.5	12.5	12.4

图 5-2d 为 MEA1 上 ME₃₁，即纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_{120min}) 电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度电位循环扫描稳定时的伏安曲线。为了研究 PtME 电极在电化学处理前后 CV 特性的改变，图 5-2a, b, c 给出了本体 PtME，以及 PtME(T_{120min})和 Pt(10)/PtME 电极在相同条件下的 CV 表征结果。图 5-2 中可以看到 4 条 CV 曲线具有基本相同的特征，表现为在较低的电位区 ($0.00 \text{ V} \sim 0.40 \text{ V}$) 有两对可逆的氢吸脱附以及在较高的电位区 ($0.40 \text{ V} \sim 1.30 \text{ V}$) 的一对准可逆氧化还原峰。表 5-3 列出了这四种纳米结构薄膜电极的 Q_H 和 R_r 数据。比较表中数据，经过电极制备步骤后，PtME(T_{120min})电极表面的 R_r 仅为 2.2，但是经过步骤 后 Pt(10)/PtME(T_{120min})电极的 R_r 增加至 12.5，大约是 PtME(T_{120min})电极面积的 5.6 倍。然而如果在本体 PtME 电极表面上相同的条件下 CV 电沉积 Pt 金属，得到的 Pt(10)/PtME(T_{0min})电极上 R_r 则只有 7.9。这可能与在相同的条件下本体 PtME 电极和纳米结构薄膜 PtME(T_{120min})电极上 Pt 金属的电沉积效率不同有关，即单位时间内沉积 Pt 金属的数量不同。基底越粗糙，单位时间内沉积的 Pt 金属越多；反之沉积的 Pt 金属越少。比较表 5-2 和表 4-2 中数据可以看出，Pt(10)/PtME(T_{120min})电极的 R_r 位于电极 Pt(10)/PtME 和

Pt(30)/PtME 之间。

Table. 5-3 Comparison of CV characters of Pt(10)/PtME and PtME(T_{120min}) with native PtME and Pt(10)/PtME(T_{120min}).

Electrode	PtME	PtME(T _{120min})	Pt(10)/PtME	Pt(10)/ PtME(T _{120min})
Q_H / nC	176	391	1397	2196
R_t	1.00	2.22	7.9	12.5

§ 5-3 STM 研究结果

图 5-3 为逐渐缩小观察范围获得的纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_{120min})电极表面 STM 形貌。图中 a , b , c 和 d 分别为观察范围在 $7.2\ \mu\text{m} \times 6.4\ \mu\text{m}$, $4.8\ \mu\text{m} \times 4.4\ \mu\text{m}$, $2.4\ \mu\text{m} \times 2.2\ \mu\text{m}$ 和 $1.2\ \mu\text{m} \times 1.1\ \mu\text{m}$ 的 STM 平面结构；图 5-3e 给出观察范围在 $4.8\ \mu\text{m} \times 4.4\ \mu\text{m}$ 的 STM 立体结构。可以看出，Pt(10)/PtME(T_{120min})电极的表面是由一层 Pt 金属岛组成，说明以 PtME 为基底采用先电位快速扫描粗糙后 CV 电沉积方法制备的 Pt(10)/PtME(T₂)电极表面仍然是由纳米岛组成的薄膜材料。

图 5-4 给出纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_{120min})电极上纳米 Pt 金属岛的尺度分布。图中可看出，Pt 金属岛的尺度分布在 100 nm~550 nm 之间，与 PtME(T₂)和 Pt(n)/PtM 电极相比，Pt(10)/PtME(T_{120min})电极上 Pt 金属岛的尺度分布非常离散。表现在尺度在 100 nm~550 nm 区间都有分布，数量占优的 Pt 金属岛尺度分布更离散，约为 Pt(n)/PtME 电极上观察到的 10 倍左右。比较 Pt(10)/PtME(T_{120min})，PtME(T₂)和 Pt(n)/PtME 的 STM 立体图，可以更直观地认识纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_{120min})中金属岛的尺度和高度分布离散的特征。通过统计测量，可以得到 Pt(10)/PtME(T_{120min})电极上 Pt 金属岛的平均尺度 $\bar{d}$ 约为 248 nm，此数值小于 PtME(T_{120min})电极上的 472 nm，略小于 PtME(T_{100min})电极上的 296 nm，然而远远大于 Pt(10)/PtME 电极上的 82 nm。从 CV 电沉积后得的纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_{120min})电极远小于沉积前纳米结构薄膜 PtME(T_{120min})电极的 $\bar{d}$ ，却远大于本体 PtME 表面电沉积得到 Pt(10)/PtME 电极的 $\bar{d}$ 中可以看出，在纳米结构薄膜 PtME(T₂)电极上进行 CV 法电沉积的过程中，电还原反应产生的 Pt 原子既不是简单地吸附在已有的 Pt 岛，并沿着金属岛向溶液相方向生长（即外延生长），也不象在光滑 PtME 表面电沉积一样，通过先产生晶核然后再以晶核为中心逐渐长大。考虑到 Pt(10)/PtME(T_{120min})电极是在表面较复杂的纳米结构薄膜 PtME(T_{120min})的基础上再进行 CV 电沉积金属 Pt 而获得，因此认为上述两种沉积机理（即外延生长和成核生长）在 CV 电沉积过程中很可能同时存在，正是由于它们

共同作用才导致了 Pt(10)/PtME(T_120min)电极上有序性较差的表面形貌。

此外，通过 STM 自带软件可以得到纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_120min)电极上平均厚度 ($\bar{l}$) 和表面粗糙度平均 (R_a) 的值分别为 566.9 nm 和 283.3 nm，分别大于 CV 电沉积前 PtME(T_120min) 电极上的数值。此结果结合着图 5-3e 上 Pt(10)/PtME(T_120min)表面的立体特征可作出以下推测：由于纳米结构薄膜 PtME(T_120min)在不同表面位置上的电沉积速度不同，发生在活性较高靠近溶液的 Pt 岛上沉积速度大于活性较低表面内侧 Pt 岛的沉积速度，沉积速度在表面方向上的不均匀造成纳米结构薄膜的 $\bar{l}$ 和 R_a 二值显著提高。表 5-4 中列出了相关的几种纳米结构薄膜的结构参数。

Table.5-4 Comparison of STM parameters of some nanostructured films with native PtME.

	$\bar{d}$ / nm	$\bar{l}$ / nm	R_a / nm
Pt(10)/PtME(T_120min)	248	566.9	283.3
PtME(T_100min)	296	315	105.6
PtME(T_120min)	472	390	156.6
PtME(T_140min)	683	519	182.1
Pt(10)/PtME(T_0min)	82	47.8	9.8
PtME(T_0min)	-	15.8	4.4

§ 5-4 纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)的特殊红外性能研究

使用电化学 in situ MFTIRS，以 CO 的吸附为探针反应，对 MEA1 上 9 根纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$)的特殊红外性能进行研究。检测前，在 0.00 V~0.25 V 区间内以 $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率循环电位扫描饱和和吸附 CO，然后在 0.00 V 下，将 MEA1 推向红外窗片形成足够薄的液膜。设定好参考电位和研究电位，分别使用 SPAFTIRS 和 MSFTIRS 方法采集光谱。

§ 5-4-1 SPAFTIRS 研究结果

SPAFTIRS 研究中，将 E_1 和 E_2 分别设置为 0.00 V 和 0.40 V。根据 MSFTIRS 的实验结果，当电极电位当升高到 0.40 V 时， CO_{ad} 仍然可以稳定吸附在纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上，因此 0.40 V 可以作为 SPAFTIRS 的电位 E_2 进行光谱研究。

图 5-5 给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极的 SPAFTIR 光谱特征。图中位于 2075 cm^{-1} 左右的红外谱峰对应于在 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上 CO_L 的红外吸收。根据

CO_L 红外谱峰的形状可以将图 5-5 中的 Pt(10)/PtME(T_τ)电极分为两类：一类为 CO_L 红外谱峰表现为负向单极形状的 ME₁₁, ME₁₂ 和 ME₁₃ 电极；第二类为 CO_L 的红外谱峰表现出不完全对称双极形状的 ME₂₁ ~ ME₃₃ 电极。由第三章对 SPAFTIR 谱图中 CO_L 红外谱峰形状的讨论可知，纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) (0 min ≤ τ ≤ 160 min) 电极上均具有 Fano 类型光谱特征。

比较 9 根 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上获得的 SPAFTIR 谱图，我们可以看到随着 τ 的增加，CO_L 的红外谱峰主要发生以下两方面的变化：

- (1) 峰位 ν_{CO} 的变化。图 5-6 给出 CO_L 的 ν_{CO} 随 MEA1 上不同纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极的变化。实心框和空心框分别代表 CO_L 红外谱峰中正向和负向峰的 ν_{CO}。观察到随着 τ 的增加，CO_L 负向峰 ν_{CO} 呈现出火山形的变化趋势。按照 ME₁₁ 至 ME₁₃ 电极顺序，ν_{CO} 随着 τ 的增加不断增加，ME₁₃ 电极上达到最大值 2077.8 cm⁻¹，在 ME₁₁ 电极上 ν_{CO} 为 2056.1 cm⁻¹，ME₁₃ 电极的 ν_{CO} 比 ME₁₁ 高出 21.7 cm⁻¹；随后 ν_{CO} 按照 ME₁₃~ME₃₃ 的电极顺序随着 τ 的增加不断减小，在 ME₃₃ 电极上 ν_{CO} 已减小至 2067.6 cm⁻¹。随着 τ 的增加，CO_L 红外谱峰的正向峰 ν_{CO} 同样按照 ME₁₃~ME₃₃ 的电极顺序不断减小。表 5-5 列出 CO_L 红外谱峰中正向和负向峰的 ν_{CO} 随着 ME_{ij} 的变化情况。

Table.5-5 IR characters of CO_L obtained from SPAFTIR spectra of Pt(10)/PtME(T_τ) (0min ≤ τ ≤ 160min).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
τ / min	0	20	40	60	80	100	120	140	160
ν _{CO} / cm ⁻¹	2065.1↓	2067.4↓	2077.8↓	2075.5↓	2074.8↓	2069.6↓	2070.0↓	2068.2↓	2067.7↓
				2090.6↑	2087.9↑	2084.3↑	2084.3↑	2082.8↑	2082.5↑
A _{CO} [↓] × 10 ⁻² (a.u.)	3.167	3.699	5.856	11.23	10.17	15.95	15.81	15.23	15.31
A _{CO} [↑] × 10 ⁻² (a.u.)	-	-	-	0.99	2.56	4.19	4.38	6.6	7.37
A _{CO} × 10 ⁻² (a.u.)	3.167	3.699	5.856	12.22	12.73	20.14	20.19	21.83	22.68
A _{CO} [↑] / A _{CO} [↓]	-	-	-	0.088	0.251	0.262	0.277	0.433	0.481

↑ 表示正向峰；↓ 表示负向峰

- (2) CO_L 红外谱峰的强度 A_{CO}。从表 5-5 中可以看出，A_{CO} 随着 τ 增加的变化可分为两个阶段：当 0 min ≤ τ ≤ 40 min，A_{CO} 按照 ME₁₁~ME₁₃ 电极的顺序迅速增加；当 40 min ≤ τ ≤ 160 min，A_{CO} 值按照 ME₁₃~ME₃₃ 电极的顺序缓慢增加。同时还看到，伴随着 A_{CO} 的增加，CO_L 双极谱峰的

正向和负向峰积分面积的比例 ($A_{\text{CO}}^{\uparrow} / A_{\text{CO}}^{\downarrow}$) 不断增大, 说明红外双极谱峰的对称性越来越好。例如在 ME₂₁ 电极上 $A_{\text{CO}}^{\uparrow} / A_{\text{CO}}^{\downarrow} = 0.088$; 当 τ 增加到 160 min 时, 即 ME₃₃ 电极上, $A_{\text{CO}}^{\uparrow} / A_{\text{CO}}^{\downarrow} = 0.481$, 说明正向和负向峰面积逐渐接近于对称。 $A_{\text{CO}}^{\uparrow} / A_{\text{CO}}^{\downarrow}$ 随着 τ 的增加不断变大的结果, 暗示着纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上具有异常红外效应 (AIREs) 的结构份额随着 τ 的增加逐渐增大。 § 5-5 将针对这个问题进行更加具体的讨论。

§ 5-4-2 MSFTIRS 研究结果

MSFTIRS 的实验操作与 § 4-4-2 中研究 MEA1 上 9 根 Pt(*n*)/PtME 电极的过程类似。图 5-7a~i 分别给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同表面纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上的 MSFTIRS 表征结果。可以看到, 在 9 种不同纳米结构薄膜上 CO_L 的红外谱峰均给出左高右低的双极谱峰形状, 说明纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极均具有 Fano 类型光谱特征。

图 5-8 为 CO 吸附在 ME₂₁ 电极上的 MSFTIR 谱图。可以看到, CO_L 在 Pt(10)/PtME(T_60min)电极上的红外吸收表现出双极谱峰的形状, 正向谱峰位于高波数 2085 cm⁻¹, 负向谱峰位于低波数 2065 cm⁻¹ 附近。图 5-9 为纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_60min)电极上 CO_L 双极谱峰的正负向峰峰位随电位的变化, 结果显示, 正向峰的 Stark 效应为 25.8 cm⁻¹ V⁻¹, 约等于基底 PtME(T_60min)电极上的 23.9 cm⁻¹ V⁻¹; 负向峰的 Stark 效应为 30.9 cm⁻¹ V⁻¹, 约等于本体 PtME 电极上的结果, 却比正向峰的 Stark 效应值高出约 7 cm⁻¹ V⁻¹。CO_L 双极谱峰中正向和负向峰 Stark 效应不相等的结果表明, 在纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_60min)电极上可能具有两种或两种以上的表面结构, CO 吸附在两种以上表面结构上分别给出两种以上的红外特征, CO 吸附在这两种或两种以上的结构时给出接近的红外吸收频率。进一步可以推测纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_60min)电极上观察到 CO_L 红外双极谱峰正是由两种或两种以上 CO_L 红外谱峰叠加而成。

图 5-10 给出 CO 吸附在 ME₃₁ 电极上的 MSFTIR 谱图。CO_L 在 Pt(10)/PtME(T_120min)电极上的红外吸收表现出双极峰形状, 正向峰位于高波数 2078 cm⁻¹, 负向峰位于低波数 2057 cm⁻¹。图 5-11 为纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_120min)电极上 CO_L 红外谱峰中正负向峰的 ν_{CO} 随电位的变化。图中测得, Pt(10)/PtME(T_120min)电极上 CO_L 双极谱峰中正向和负向峰的 Stark 效应不相等, 等于 24.1 cm⁻¹ V⁻¹ 和 37.2 cm⁻¹ V⁻¹, 分别小于和大于本体 PtME 电极上的 30.0 cm⁻¹ V⁻¹。其中负向峰比正向峰的 Stark 效应值高出 13 cm⁻¹ V⁻¹, 此差值是 Pt(10)/PtME(T_60min) 电极上观察到的 2 倍左右。分析图 5-10 中 CO_L 双极谱峰中正向和负向谱峰的形状可知, CO_L 双极峰中的正向峰为一尖锐的红外吸收, 而负

向谱峰则为一宽峰。这种双极谱峰的形状,和 CO 吸附在纳米结构薄膜 PtME(T_τ) (例如 $\tau=40$ min, 60 min) 电极上观察到的 Fano 类型光谱特征有着较大区别。由于在 Pt(10)/PtME(T_120min) 电极上 CO_L 双极谱峰中正向和负向峰具有不相等的 Stark 效应, 因此认为 Pt(10)/PtME(T_120min)电极与前面讨论的 Pt(10)/PtME(T_60min)电极类似, 我们也将 Pt(10)/PtME(T_120min)上 CO_L 双极谱峰归结为 CO 吸附在两种或两种以上表面结构产生红外吸收的叠加。比较图 5-7 中的系列 MSFTIR 光谱, 与纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_120min) 电极具有类似 CO_L 红外光谱特征的电极还包括 Pt(10)/PtME(T_τ) ($\tau=80, 100, 140, 160$ min)等。

表 5-6 中的数据列出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$)电极上 Stark 效应的比较。将表 5-6 中的数据作图 (如图 5-12 所示), 空心方框代表 CO_L 双极谱峰中的负向峰, 实心方框代表 CO_L 双极谱峰中的正向峰。可以看到, 所有 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上负向峰的 Stark 效应几乎都大于本体 PtME 上的 $30.4 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$; 正向峰的 Stark 效应都小于其对应的正向峰的 Stark 效应, 还可以看到在某些 Pt(10)/PtME(T_τ)($100 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$)电极的 Stark 效应相当高, 例如 Pt(10)/PtME(T_160min)电极上 CO_L 双极谱峰中负向峰 Stark 效应高达 $44.9 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 。观察到 CO_L 双极谱峰中正负向峰的 Stark 效应值随着 τ 的增加都趋于稳定。当 $\tau \geq 100 \text{ min}$ 以后, CO_L 双极峰中正向和负向峰的 Stark 效应稳定在 $25 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 和 $40 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 左右。Stark 效应规律性的变化, 反映出 Pt(10)/PtME(T_τ)薄膜电极的纳米结构随着 τ 发生了某种规律性的改变。

Table.5-6 Variation of Stark tuning rates of CO_L bands recorded on Pt(10)/PtME(T_τ) ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
Stark(↑) / $\text{cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$	20.9	28.3	21.0	25.8	19.8	25.4	24.2	25.5	27.3
Stark(↓) / $\text{cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$	22.7	-	-	30.9	35.2	40.1	37.2	44.4	44.9

↑ 表示正向峰; ↓ 表示负向峰

为了便于比较, 将图 5-7a~i 中 $E_s=0.20 \text{ V}$ 电位下得到的 MSFTIR 光谱放在一起, 如图 5-13 所示。可以观察到 CO_L 的红外特征随着 τ ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$) 增加发生了以下几个方面的变化:

- (1) CO_L 红外吸收峰峰位 (ν_{CO}) 的变化。图 5-14 为 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上 CO_L 红外双极谱峰中正向和负向峰的 ν_{CO} 随 ME_{ij} 的变化。可以看出, 与本体 PtME 上 $\nu_{\text{CO}} = 2070 \text{ cm}^{-1}$ 相比, 所有 CO_L 红外双极峰中正向峰的 ν_{CO} 都发生了蓝移; 然而所有负向峰的 ν_{CO} 都发生了红移。虽然正向和负向峰的 ν_{CO} 都随 τ 增加表现出先升高后减小的趋势, 但是可以观察到正向和负向峰的 ν_{CO} 最大值分别出现在不同的 ME_{ij} 电极上。在 Pt(10)/PtME(T_40min)和 Pt(10)/PtME(T_60min)电极

上给出了正向和负向峰最大的 ν_{CO} ，分别为 2086.8 cm^{-1} 和 2062.0 cm^{-1} 。从图 5-14 中还观察到，当 $\tau \geq 60 \text{ min}$ 后， CO_L 双极谱峰中正负向峰的 ν_{CO} 几乎以同样的变化速度向低波数方向移动。

(2) CO_L 红外双极谱峰中正负向峰峰位差值 ($\Delta \nu_{\text{CO}}$) 的变化。表 5-7 中显示，与 PtME(T_τ) 和 Pt(n)/PtME 相比，纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极均表现出较大的 $\Delta \nu_{\text{CO}}$ 值。观察到 $\Delta \nu_{\text{CO}}$ 值随 τ ($60 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$) 的增加表现出缓慢增大的趋势。

(3) CO_L 红外谱峰形状的变化。图 5-15 给出 ME_{ij} 电极上 CO_L 红外双极谱峰中正向和负向峰的积分面积之比 ($A_{\text{CO}}^{\uparrow}/A_{\text{CO}}^{\downarrow}$) 的变化。从 STM 的结果可以看出，纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极表面上纳米 Pt 金属岛尺度的分布比较分散，我们推测 CO 吸附在 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极上可能形成了两种或两种以上的 CO_L - Pt 岛表面态。因此测定 $A_{\text{CO}}^{\uparrow}/A_{\text{CO}}^{\downarrow}$ 值的大小可以间接了解 CO_L 正向单极峰强度与双极峰强度，即具有 AIREs 的表面态与具有 Fano 类型光谱特征表面态的比例。从图 5-13 中可以看出，所有 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极上的 $A_{\text{CO}}^{\uparrow}/A_{\text{CO}}^{\downarrow}$ 值均小于 0.5，这表明 CO_L 红外双极谱峰中正向和负向峰在红外吸收强度上具有不对称的性质。此外还观察到， $A_{\text{CO}}^{\uparrow}/A_{\text{CO}}^{\downarrow}$ 随着 ME_{ij} 电极逐渐变大，表明 CO_L 红外双极谱峰中正向和负向峰强度的对称性不断变优，暗示着具有 AIREs 的 CO_L - Pt 岛数目随着 τ 在不断地增加。

Table.5-7 IR characters of CO_L bands recorded on Pt(10)/PtME(T_τ) ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$).

ME_{ij}	ME_{11}	ME_{12}	ME_{13}	ME_{21}	ME_{22}	ME_{23}	ME_{31}	ME_{32}	ME_{33}
$\nu_{\text{CO}}(\uparrow) / \text{cm}^{-1}$	2078.3	2079.4	2086.8	2083.7	2080.5	2077.7	2077.6	2074.9	2074.9
$\nu_{\text{CO}}(\downarrow) / \text{cm}^{-1}$	2049.8	2045.0	2050.8	2061.9	2056.6	2055.3	2053.6	2049.3	2048.4
$\Delta \nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	29.5	34.4	36.0	21.8	23.9	22.4	24.0	25.6	26.5
$A_{\text{CO}}(\uparrow) \text{ (a.u.)}$	0.0081	0.0092	0.0137	0.037	0.0661	0.114	0.1177	0.1453	0.1733
$A_{\text{CO}}(\downarrow) \text{ (a.u.)}$	0.0914	0.1035	0.1408	0.3338	0.3835	0.5234	0.5142	0.4847	0.4736
$A_{\text{CO}}^{\uparrow}/A_{\text{CO}}^{\downarrow}$	0.0886	0.0889	0.0973	0.1108	0.1724	0.2178	0.2289	0.2998	0.3659
$A_{\text{CO}} \text{ (a.u.)}$	0.0995	0.1127	0.1545	0.3708	0.4496	0.6374	0.6319	0.63	0.6469
$A_{\text{CO}}/A_{\text{CO}}^{\mu-\text{Pt}}$	13.09	14.83	20.33	48.79	59.16	83.87	83.15	82.90	85.12
Δ_{IR}	1.58	1.54	1.86	4.17	4.89	6.82	6.65	6.63	6.86

↑ 表示正向峰；↓ 表示负向峰

(4) CO_L 红外吸收谱峰强度 (A_{CO})。图 5-13 中可以看到, CO_L 在纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极上红外谱峰的 A_{CO} 随 τ 的增加表现出较规律的变化。为了比较纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极对 CO_L 红外吸收增强效果, 定义的 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极红外增强因子 Δ_{IR} 的计算公式如 3-5 所示。 $A_{\text{CO}}(\text{native PtME})$ 仍表示吸附在主体 PtME 上 CO_L 红外谱峰的强度。 $A_{\text{CO}}(\text{ME}_{ij})$ 则表示吸附在纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极上 CO_L 红外双极谱峰中正向和负向峰的面积之和。将 Δ_{IR} 与 ME_{ij} 的变化关系作图, 从图 5-16 中可以看到, Δ_{IR} 随着 τ 的增加表现出两个阶段的变化: 初始阶段上 Δ_{IR} 沿着 ME_{12} 至 ME_{23} 的电极顺序逐渐增大; 随后 Δ_{IR} 在 ME_{23} 至 ME_{33} 电极上基本保持稳定, 稳定值在 6.8 左右。表 5-7 对 Pt(10)/PtME(T_τ) ($0 \text{ min} \leq \tau \leq 160 \text{ min}$) 电极上 CO_L 谱峰的几个特征红外参数作了总结。

§ 5-5 Pt(10)/PtME(T_τ) 的特殊红外性能与纳米结构的关系

根据 § 4-5 的讨论, 纳米结构 Pt 薄膜上 CO_{ad} 的红外谱峰形状与 CO 吸附的表面纳米 Pt 金属岛的结构参数 (如 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$) 有关。第三章 PtME(T_τ) 电极的系统研究中可知, 随着表面 Pt 岛的 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 增大, CO_L 红外谱峰的形状可以从双极峰逐渐转变为完全倒反的正向单极, 即 Fano 类型光谱特征转变为 AIREs。发生转变时 Pt 岛的临界 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值分别在 296 nm 和 178 nm 附近。表 5-4 中数据显示, 纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_120min) 电极表面上 $\bar{d}$ 值等于 248 nm, 低于发生转变时的临界值 296 nm。根据现有的看法, CO 吸附在 Pt(10)/PtME(T_120min) 电极上应给出 Fano 类型光谱特征。但若从谱峰形状和 Stark 效应等方面来看, Pt(10)/PtME(T_120min) 电极上 CO_L 的红外特征与 Fano 类型光谱特征有着一定的区别。通过分析, 我们从 STM 图像给出的结构特征中找到了答案。在对 PtME(T_τ) 电极的 STM 研究中观察到, 薄膜中 Pt 岛的尺度分布比较集中, 其主要分布区间在 100 nm 以内; 然而在 Pt(10)/PtME(T_τ) 的 STM 研究中发现, Pt(10)/PtME(T_120min) 表面上 Pt 金属岛尺度的分布非常分散, 分布范围在 100 nm ~ 500 nm 区间。可以看出, Pt(10)/PtME(T_120min) 上 Pt 金属岛尺度在临界值 $\bar{d} = 296 \text{ nm}$ 的两侧都有分布。由此可见, Pt(10)/PtME(T_120min) 电极上 CO_L 表现出与 PtME(T_τ) 不完全相同的 Fano 类型光谱特征, 可归因于吸附在不同尺度 Pt 纳米岛的 CO_L 红外谱峰发生了叠加造成。这种解释同样适用于其它纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ) 电极上观察到的结果。

比较 PtME(T_τ)、Pt(n)/PtME、PtME(S_τ) 和 Pt(10)/PtME(T_τ) 四种电极 CO_L 双极谱峰的形状, 虽然它们都为 Pt 薄膜, 根据光谱特征却可以将它们归为两类: 正负向峰的峰宽相对较窄的 Pt(n)/PtME 和 PtME(T_τ) 电极, 在这一类电极上正向和负峰表现出相等的 Stark 效应; 正向峰较窄而负向谱峰较

宽的 Pt(10)/PtME(T_2)和 PtME(S_2)电极, 这类电极上负向峰往往大于正向峰的 Stark 效应。对于两类双极谱峰在峰形以及 Stark 效应上的差异, 可以借助于对纳米结构与特殊红外光学性能之间的已有认识予以解释。STM 的研究指出, 在第一类纳米结构薄膜电极上 Pt 金属岛的大小分布比较均匀, 表现在 Pt 岛的尺度比较集中, 分布范围一般低于 100 nm; 然而在第二类纳米薄膜电极上 Pt 金属岛的大小分布相对离散, 主要表现在 Pt 岛的尺度分布相对分散, 例如在 PtME(S_2min)上约在 100 ~ 250 nm 之间, 在 Pt(10)/PtME(T_120min)电极上则为 100 nm~500 nm。第一类纳米结构薄膜电极表面结构较均匀使得 CO_L - Pt 岛体系表面态数目相对少而且集中, 然而在第二类电极表面的 CO_L 与不同大小的 Pt 纳米岛组成了至少两种 CO_L - Pt 岛表面态, 其中既包含了表现为 CO_L 红外双极峰的 CO_L - Pt 岛($\bar{d} \leq 296$ nm)表面态, 而且还包含表现为 CO_L 红外正向单极峰的 CO_L - Pt 岛($\bar{d} \geq 296$ nm)表面态。两种 CO_L - Pt 岛体系产生的吸收频率非常接近, 它们相互叠加的结果造成纳米结构薄膜中 CO_L 的红外吸收虽表现为双极峰, 然而与第一类薄膜电极相比在峰形以及 Stark 效应方面又存在着区别。由此看来, 两类纳米结构薄膜电极上 CO_L 双极谱峰在红外特征上的区别, 同样可以归结为纳米薄膜中金属岛结构的影响。因此我们认为, 纳米结构 Pt 薄膜材料的特殊红外性能与薄膜中纳米岛结构之间有着紧密的联系。

本章小节

联用 FPCTW 和 CV 电沉积方法，在 MEA1 上制备纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)(0 min ≤ τ ≤ 160 min)电极阵列。依据组合论的思想，使用 CV、STM 和 in situ MFTIRS 等方法系列地研究了 Pt(10)/PtME(T_τ)薄膜阵列。主要结论如下：

- (1) CV 研究中发现纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)的电化学性质受基底 PtME(T_τ)的影响，Pt(10)/PtME(T_τ)电极的 R_r 随 τ 经历了两个变化阶段： R_r 值逐渐增大的阶段和基本稳定的阶段。
- (2) STM 的研究表明 Pt(10)/PtME(T_τ)电极的表面是由尺度分布离散的 Pt 金属岛组成。在纳米结构薄膜 PtME(T_τ)电极上 CV 电沉积 Pt 机理比在本体 PtME 上的复杂。
- (3) SPAFITRS 研究中发现纳米结构薄膜 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上 CO_L 随着 τ 的增加，主要发生：
() 负向峰 ν_{CO} 先增大后减小火山形的变化趋势。() A_{CO} 的增加给出两个阶段的变化。()
正向和负向峰积分面积的比例 ($A_{CO}^{\uparrow} / A_{CO}^{\downarrow}$) 不断增大。
- (4) MSFTIRS 研究结果表明，吸附在 Pt(10)/PtME(T_τ)电极上的 CO_L 具有至少两种以上的吸附状态。 CO_L 的红外特征随着 τ 增加发生较有规律的变化。
- (5) Pt(10)/PtME(T_τ)、PtME(T_τ)、PtME(S_τ)以及 Pt(n)/PtME 电极上 CO_L 表现出的双极谱峰形状进行总结与归类。得出特殊红外光学性能与薄膜中纳米岛结构之间密切相关的结论。

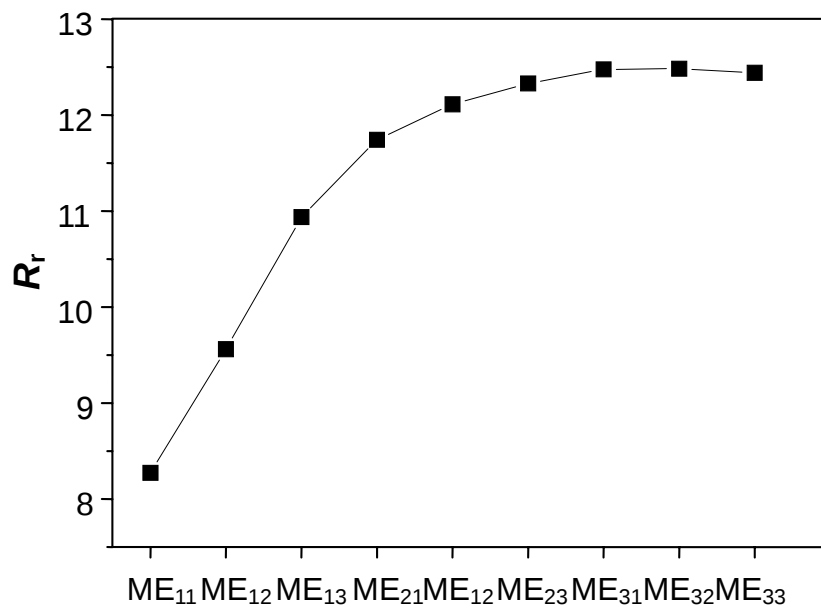


Fig.5-1 Variation of R_r of Pt(10)/PtME(T_τ) on the MEA1 with ME_{ij} (τ = 0,20,40,60,80,100,120,140,160min). Under 0.1M H₂SO₄ solution with 0.10V·s⁻¹ scan rate conditions.

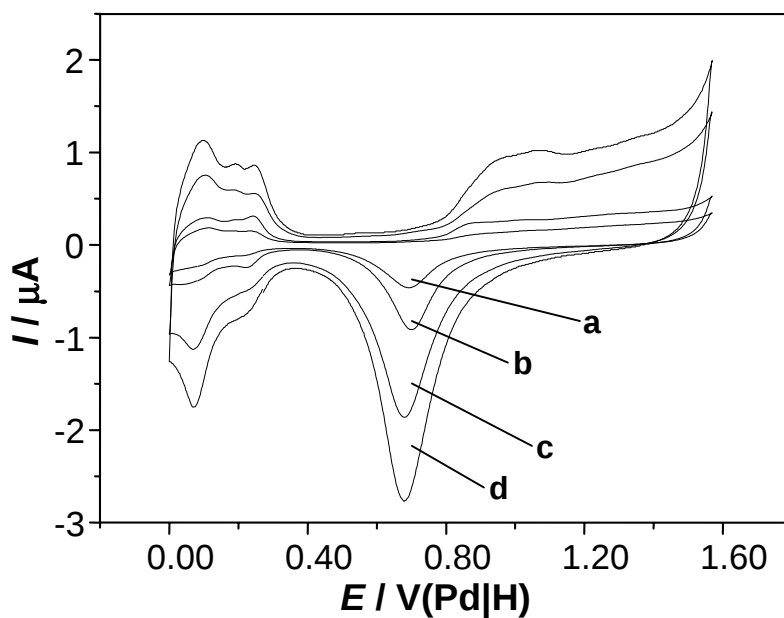
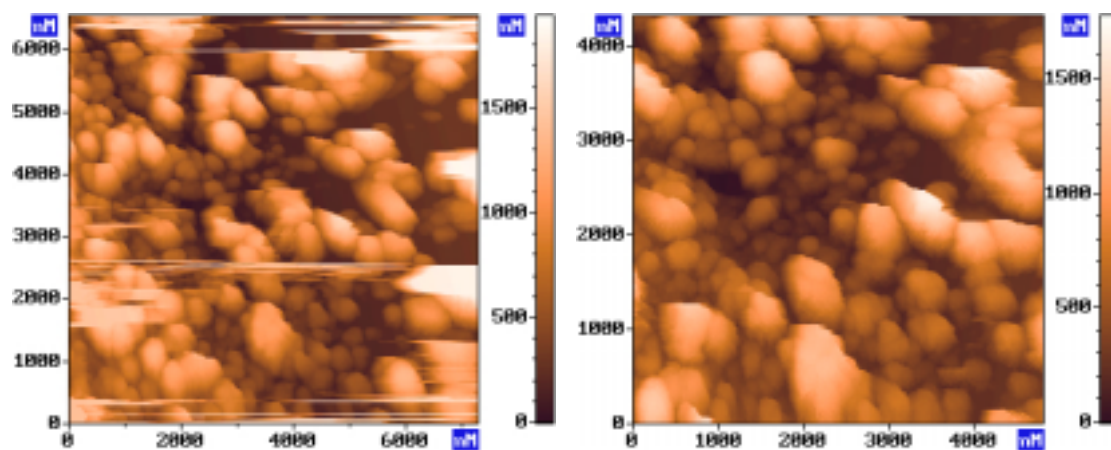


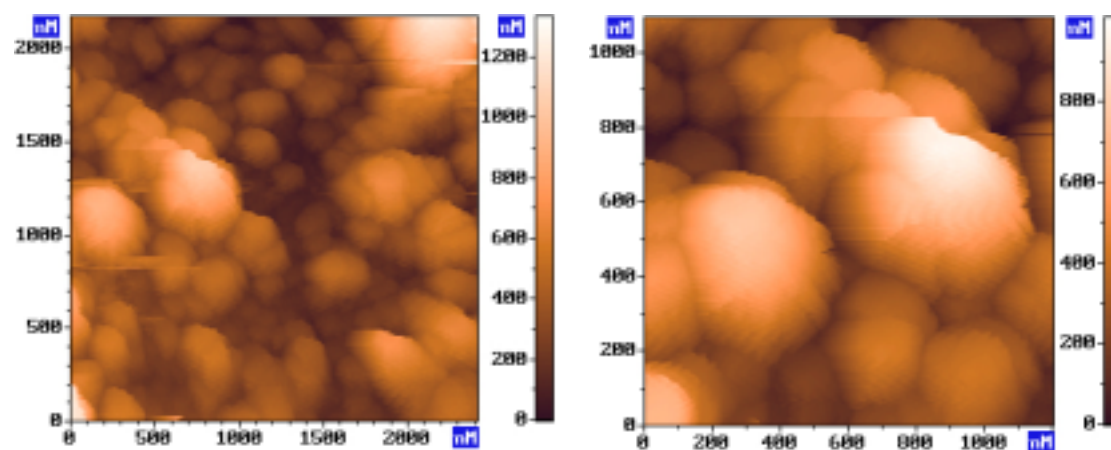
Fig.5-2 Comparison of cyclic voltammograms of a). native PtME; b). PtME(T_120min); c). Pt(10)/PtME(T_0min); d). Pt(10)/PtME(T_120min).

Under 0.1M H₂SO₄ solution with 0.10V·s⁻¹ scan rate conditions.



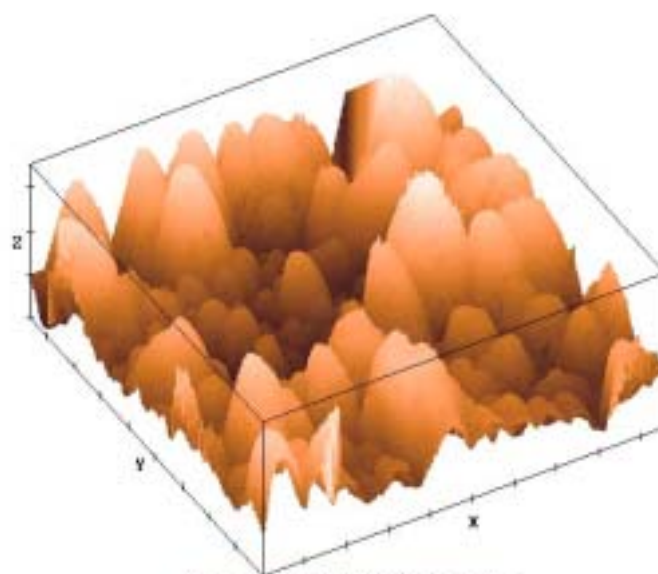
(a)

(b)



(c)

(d)



SCALE X:500 nm Y:500nm Z:500nm

(e)

Fig.5-3 The STM images of Pt(10)/PtME(T_{120min}) with progressively deduced scan size. $I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$.

2-dimensional surface structure with scan size of a) $7.2\mu\text{m} \times 6.4\mu\text{m}$;

b) $4.8\mu\text{m} \times 4.4\mu\text{m}$; c) $2.4\mu\text{m} \times 2.2\mu\text{m}$; d) $1.2\mu\text{m} \times 1.1\mu\text{m}$;

3-dimensional surface structure with scan size of e) $4.8\mu\text{m} \times 4.4\mu\text{m}$.

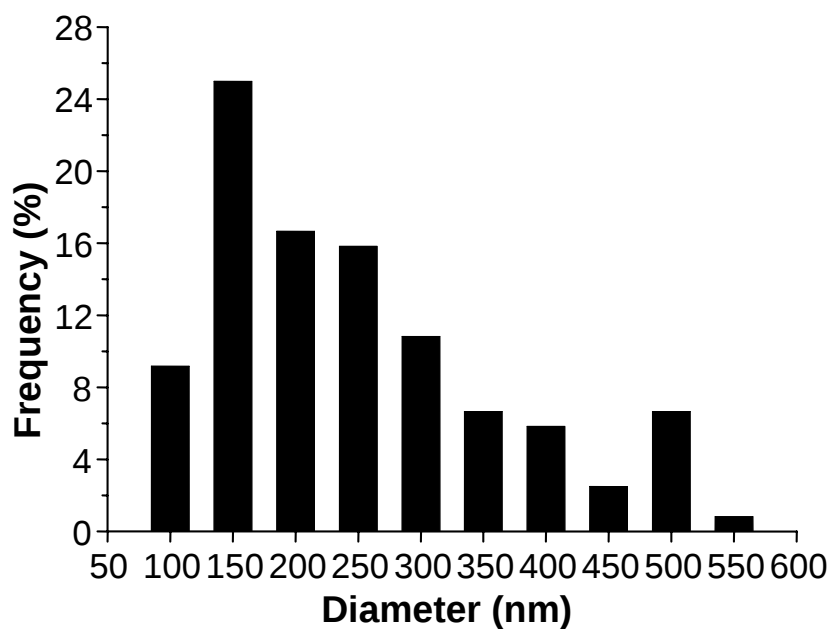


Fig.5-4 Distribution of sizes of Pt nanometer-scale islands obtained from STM images of Pt(10)/PtME(T_{120min}).

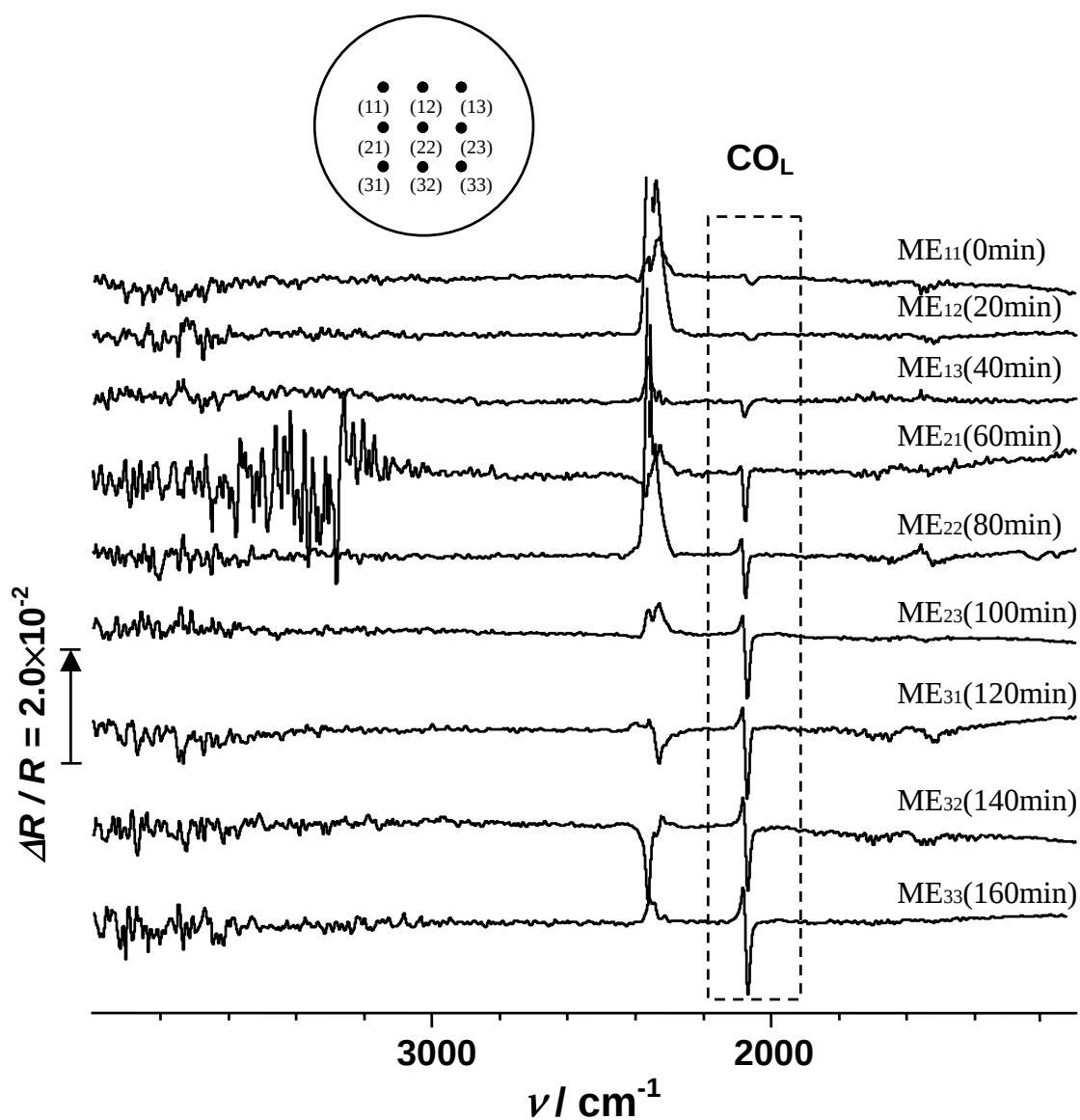


Fig.5-5 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on Pt(10)/PtME(T_τ) of the MEA1 studied by SPAFTIRS. ME_{ij} were treated by sequential FPCTW and CV electrodeposition with different τ ($0\text{min} \leq \tau \leq 160\text{min}$); $E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.40\text{V}$; $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution (saturated with CO); ME_{ij} and τ are annotated beside each spectrum.

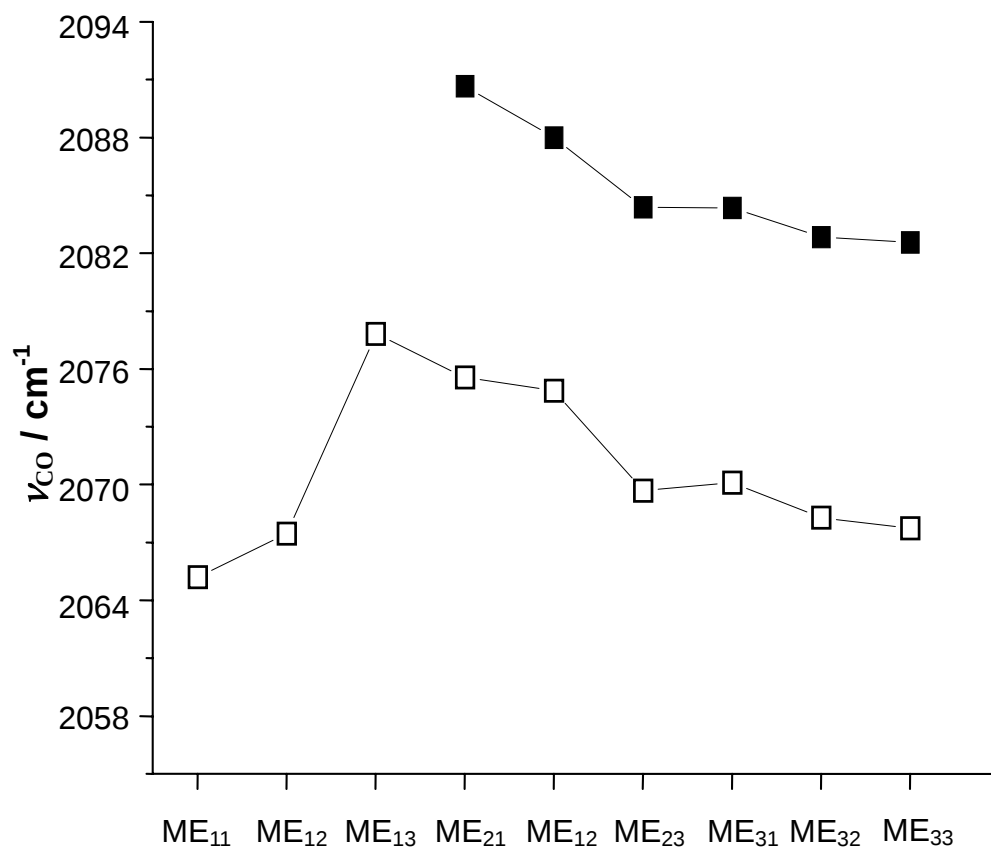
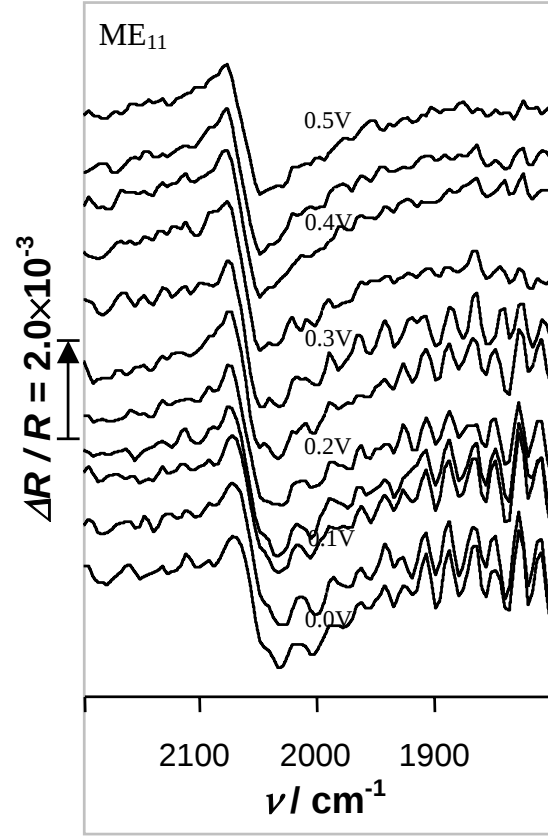
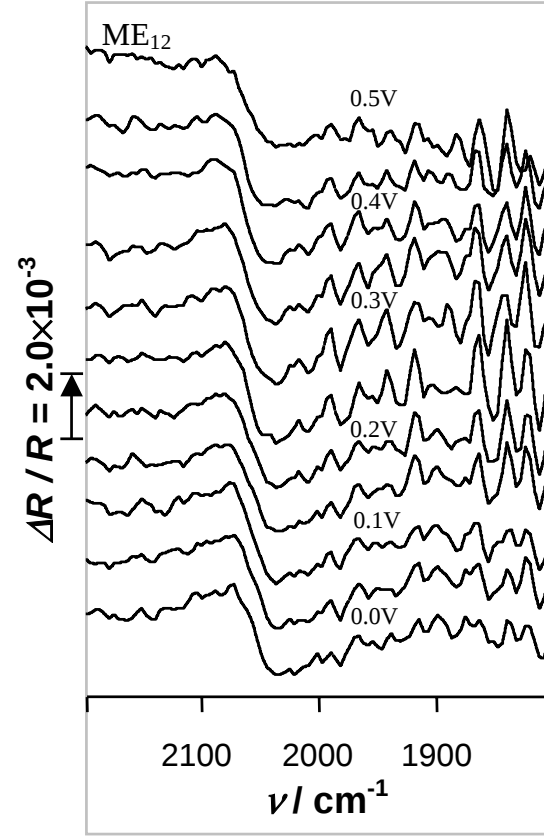
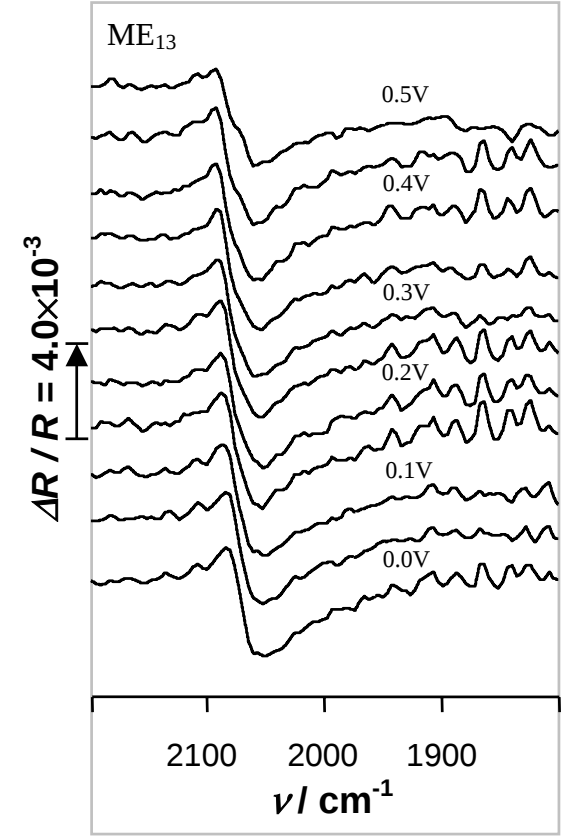
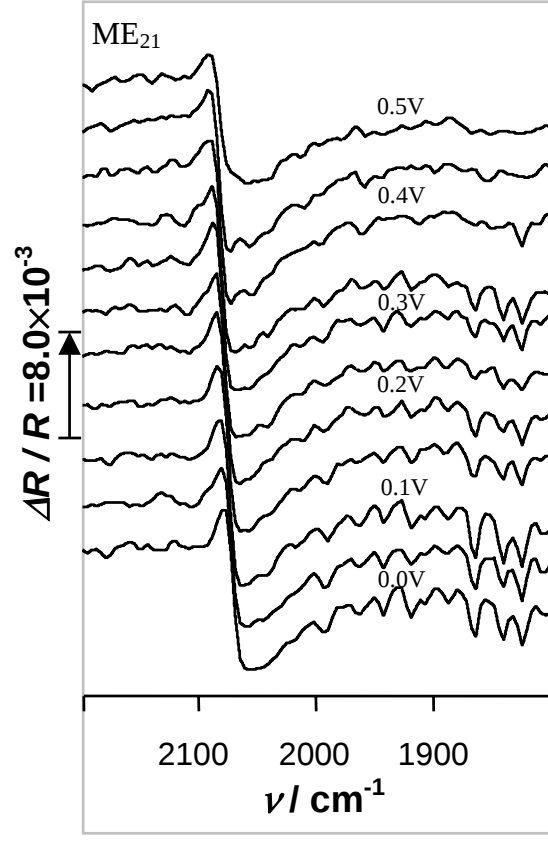
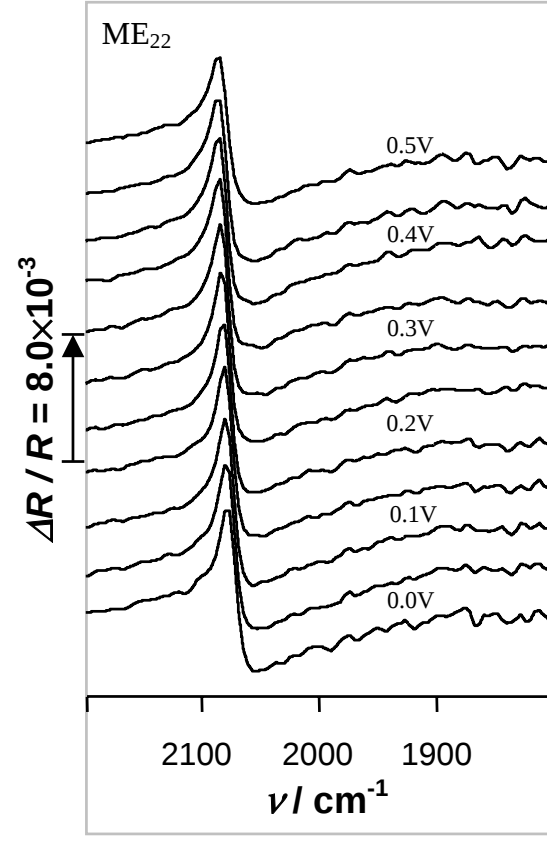


Fig.5-6 Variation of CO_L band center obtained from SPAFTIR spectra of Pt(10)/PtME(T₂) of the MEA1 versus ME_{ij}. Empty blocks represent the negative-going peaks of CO_L bipolar bands and solid blocks represent the positive-going peaks of CO_L bipolar bands.

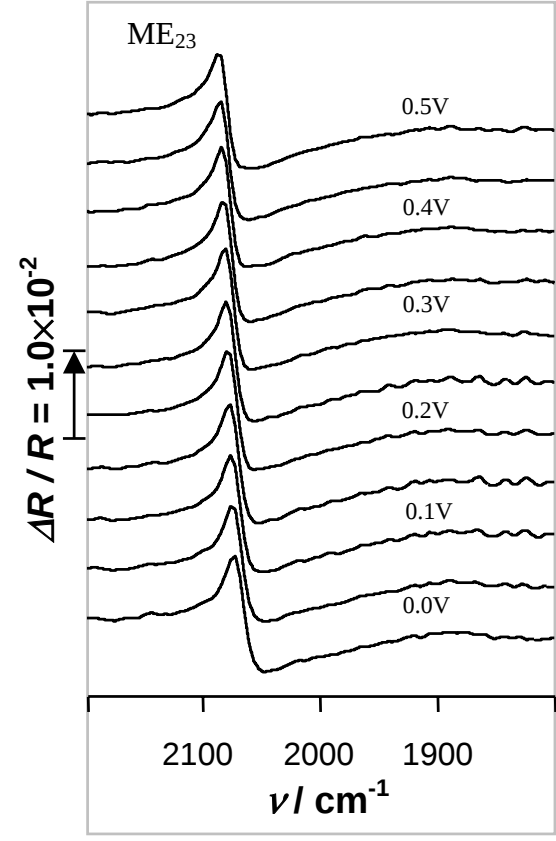
**a****b****c**



d



e



f

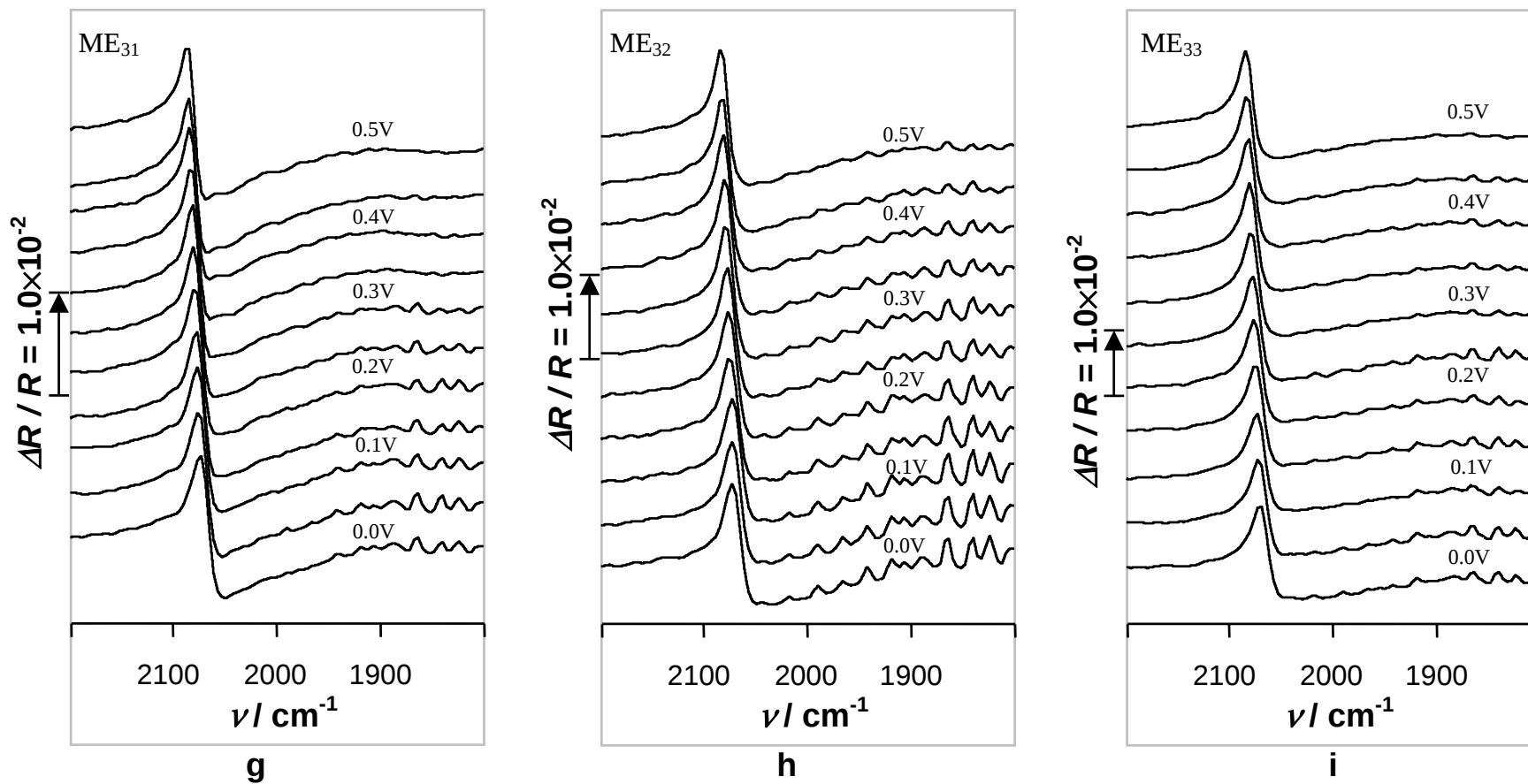


Fig.5-7 IR adsorption of CO_{ad} on Pt(10)/PtME(T_τ) of the MEA1 studied by MSFTIRS.

$E_{\text{R}}=1.00\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO); E_{S} and ME_{ij} are annotated beside each spectrum.

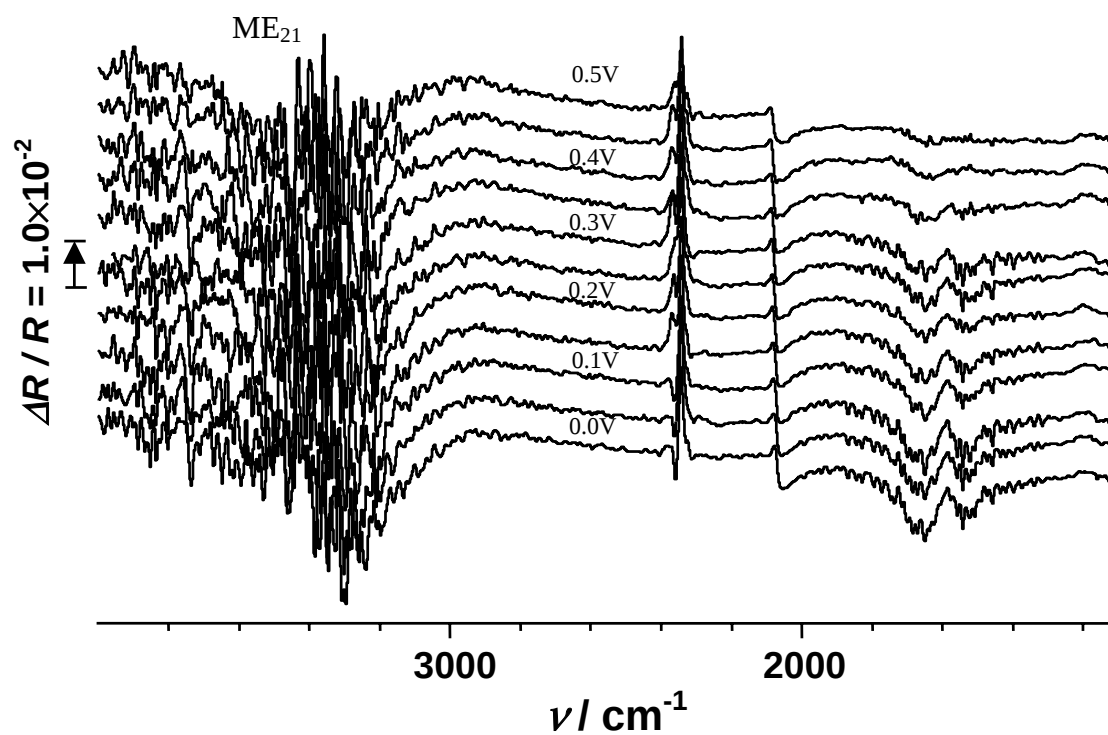


Fig.5-8 *In situ* FTIR spectra of CO on Pt(10)/PtME(T_{60min}).
Under $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution (CO saturated) conditions;
 $E_R=1.00\text{V}$; E_S is indicated in the figure.

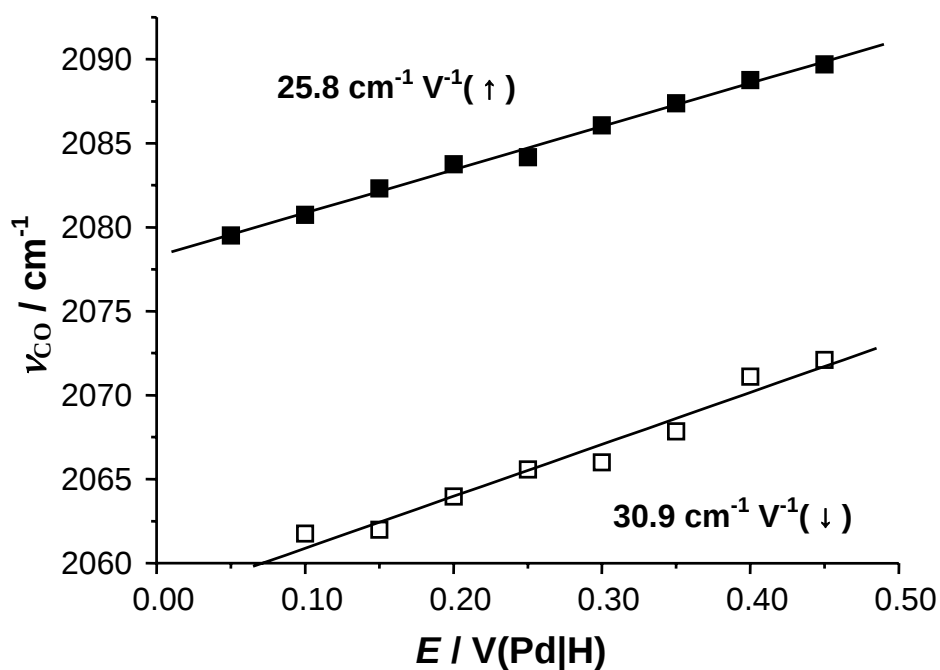


Fig.5-9 Variation of center of CO_L IR band (ν_{CO}) recorded from MSFTIR spectra of Pt(10)/PtME(T₆₀min) with the potential.

Solid block ($\blacksquare$) represent positive-going peaks of CO_L bipolar bands; empty block ($\square$) represent negative-going peaks of CO_L bipolar bands.

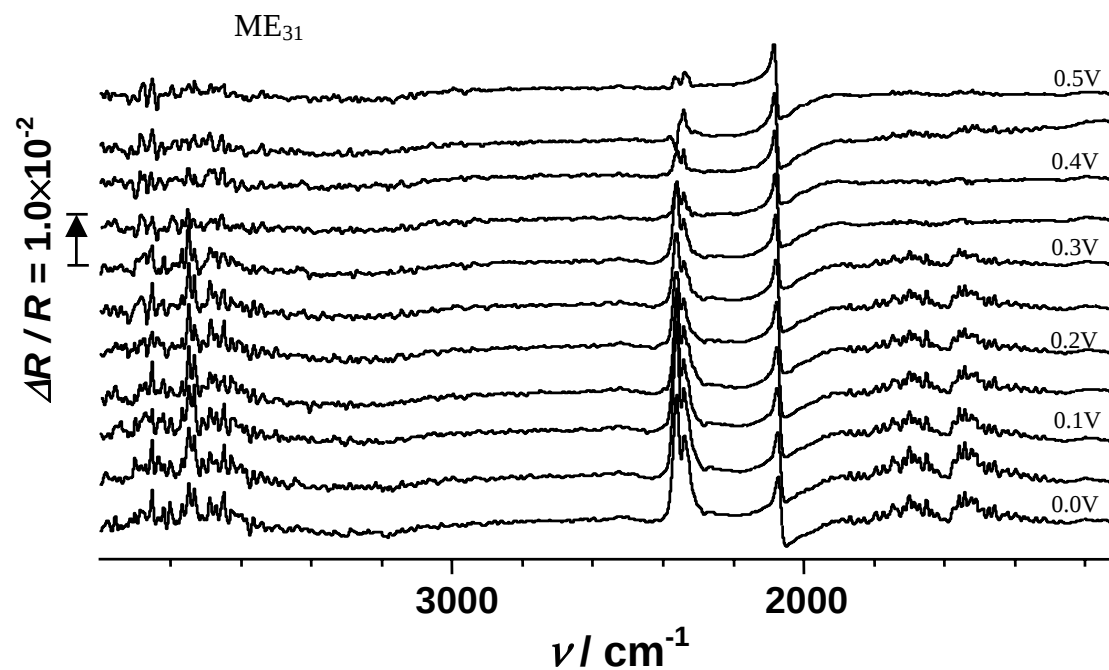


Fig.5-10 *In situ* FTIR spectra of CO on Pt(10)/PtME(T_{120min}).
Under $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (CO saturated) conditions;
 $E_R = 1.00 \text{ V}$; E_s is indicated in the figure.

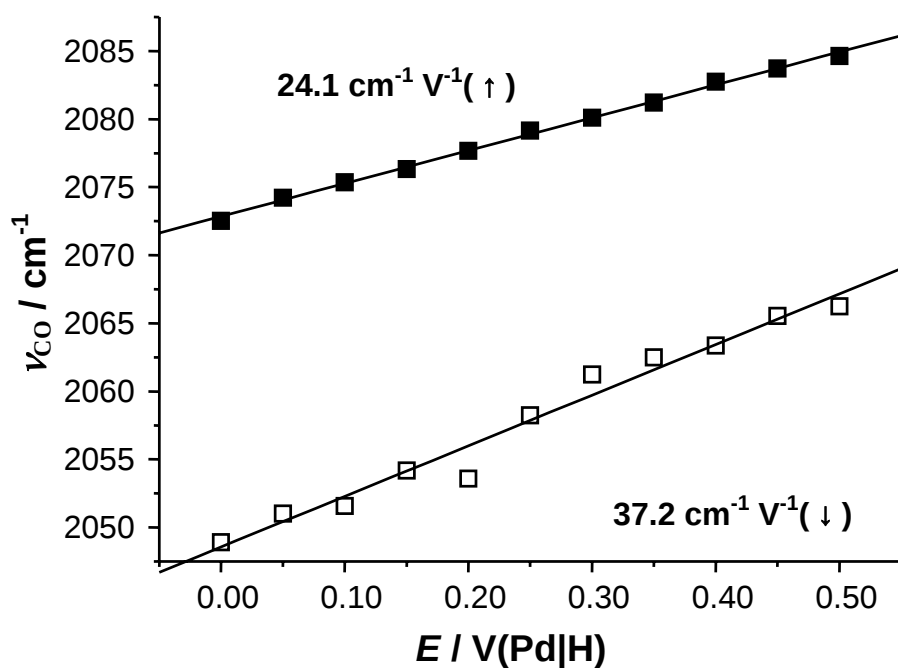


Fig.5-11 Variation of center of CO_L IR band (ν_{CO}) recorded from MSFTIR spectra of Pt(10)/PtME(T_{120min}) with the potential. Solid block ($\uparrow$) represent positive-going peaks of CO_L bipolar bands; empty block ($\downarrow$) represent negative-going peaks of CO_L bipolar bands.

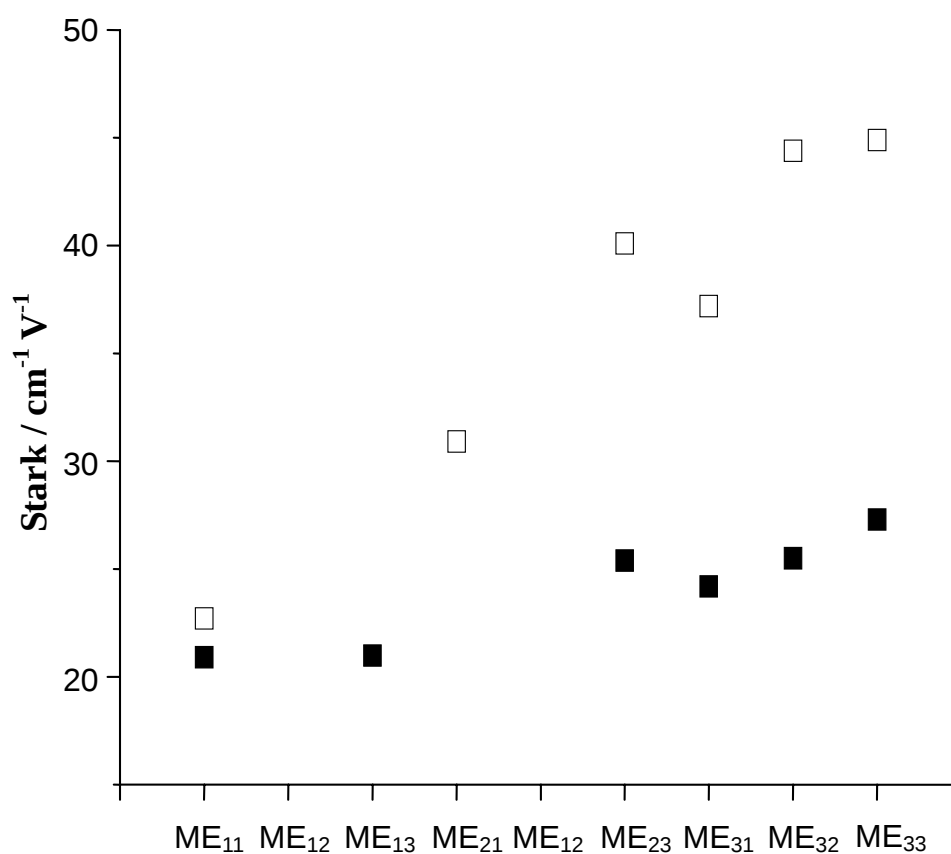


Fig.5-12 Variation of Stark effects of CO_L IR bands recorded on Pt(10)/PtME(T_τ) of the MEA1 with ME_{ij} . Empty blocks represent the negative-going peaks of CO_L bipolar bands and solid blocks represent the positive-going peaks of CO_L bipolar bands.

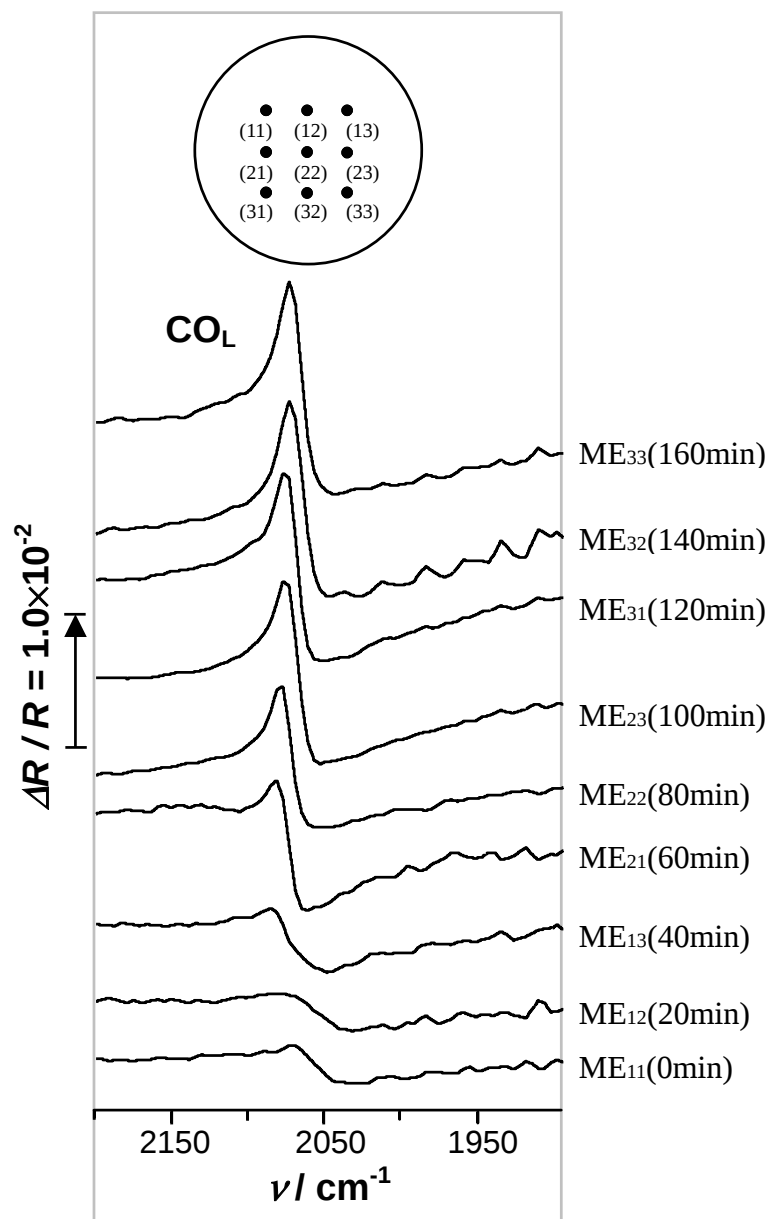


Fig.5-13 Comparison of IR spectra of CO_{ad} adsorption on Pt(10)/PtME(T_τ) of the MEA1 studied by MSFTIRS.

ME_{ij} were treated by sequential FPCTW and CV electrodeposition with different τ ($0\text{min} \leq \tau \leq 160\text{min}$); $E_R=1.00\text{V}$, $E_S=0.20\text{V}$; 0.1M H₂SO₄ solution (saturated with CO); ME_{ij} and τ are annotated beside each spectrum.

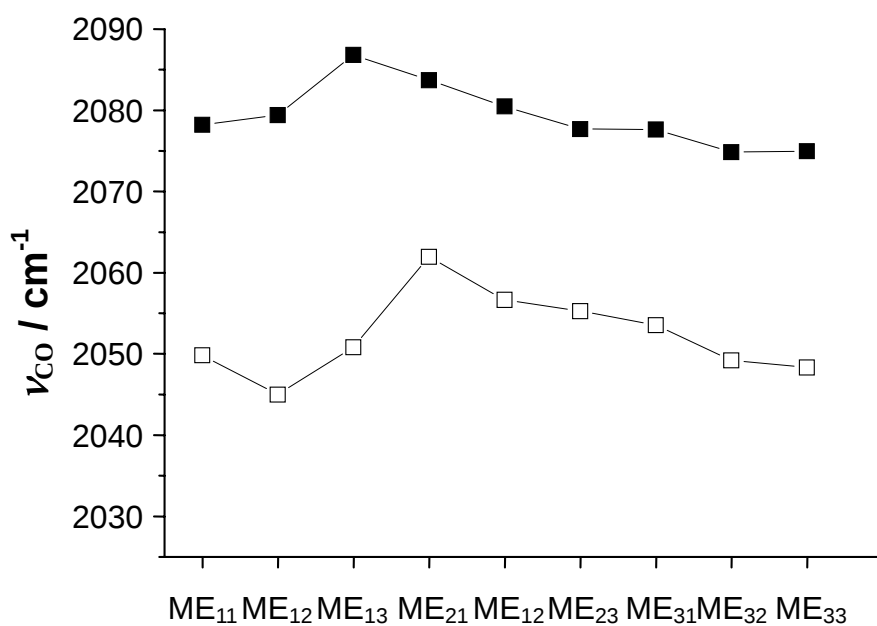


Fig.5-14 Variation of CO_L band center obtained from MSFTIR spectra ($E_R=1.00$ V, $E_S=0.20$ V) of Pt(10)/PtME(T_τ) of the MEA1 versus ME_{ij}. Empty block represent the negative-going peaks of CO_L bipolar bands and solid block represent the positive-going peaks of CO_L bipolar bands.

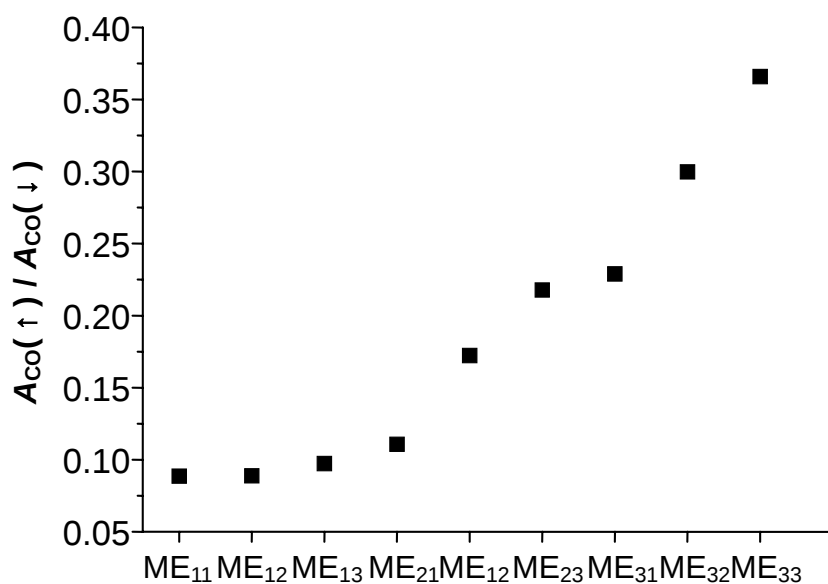


Fig.5-15 Variation of the ratio of positive-going and negative-going peaks in CO bipolar band ($A_{CO}(\uparrow) / A_{CO}(\downarrow)$) obtained from MSFTIR spectra of Pt(10)/PtME(T_τ) on the MEA1 versus ME_{ij}.

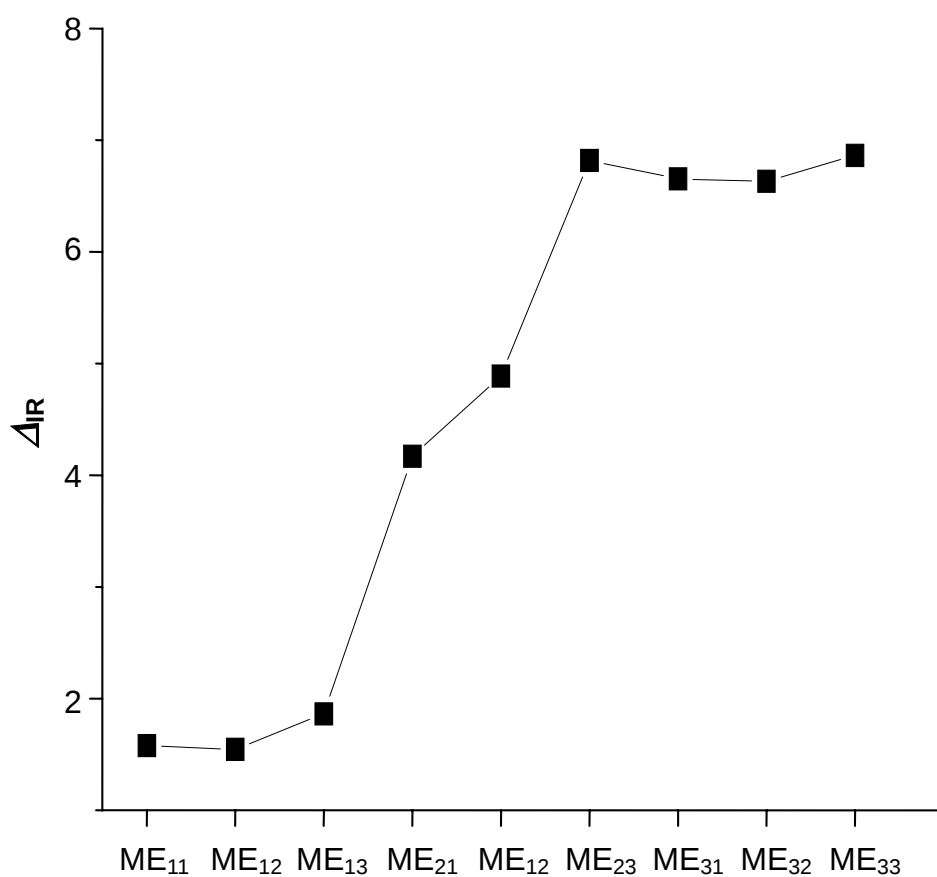


Fig.5-16 Variation of IR enhancement factor (Δ_{IR}) of CO_L band obtained from MSFTIR spectra of Pt(10)/PtME(T_τ) of the MEA1 versus ME_{ij}.

ME_{ij} were treated by FPCTW for different τ ($\tau = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160$ min) followed by CV electrodeposition.

第六章 MEA1 上纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的特殊红外性能研究

由于具有能量转化率高和无污染等优点,以直接甲醇燃料电池(DMFC)替代内燃机作为动力设备的研究受到了广泛的关注¹⁻⁴。PtRu 催化剂被证明对甲醇氧化反应具有较高的催化活性⁵,因而得到了广泛的研究。为了增加对 PtRu 催化机理的认识特别是 Ru 金属在防止 CO 毒化二元合金催化剂中起到的作用,以便优化 PtRu 催化剂的配比进一步提高催化活性,电化学家采用了不同的方法制备 PtRu 二元合金催化剂,例如,通过在多晶 Pt 上电沉积⁶⁻⁸、Pt 单晶上电沉积 Ru⁹⁻¹⁶、Ru 上沉积 Pt¹⁷、PtRu 本体合金¹⁸⁻²³、电化学共沉积法²⁴⁻²⁸等。对于加入 Ru 或其它金属(如 Sn)能够提高 Pt 抗 CO 毒化能力的讨论中,人们逐渐形成了两种看法:双功能机理⁶⁻⁷和络合效应或电子效应²⁹⁻³²。深入研究 Ru 本体金属的电化学性质无疑对认识 PtRu 二元合金的催化机理具有很大的帮助作用。然而目前关于 Ru 金属本体电极的报道较少,尤其是运用电化学原位红外光谱方面的研究更少,相关文献仅有几篇^{24,33,34}。其原因与 Ru 电极表面极易生成含氧物种,导致 Ru 电极的红外检测灵敏度不够高有关。这一状况在最近有了改观,Zheng 等人³⁵利用异常红外效应(AIREs)能够提高红外检测灵敏度的特点,以玻碳为基底使用电沉积方法制备获得了纳米结构的 Ru 膜电极(nm-Ru/GC),然后在以 CO 为探针分子,运用电化学原位红外反射光谱的方法较详细地考察了 CO 在 Ru 电极上吸附和氧化的性能,取得了较好的效果。

AIREs 与纳米薄膜的结构密切相关。当 CO 吸附在 nm-Ru/GC 时,与 CO 吸附在 Ru 本体金属电极上相比,表现出红外谱峰方向倒反、红外吸收谱峰的强度增强、谱峰半峰宽增大等异常红外特征。第三、四、五章的研究结果指出,当改变纳米结构 Pt 金属薄膜的载体,即用反射率高的金属 Pt 电极替换反射率低的 GC 作沉积基底后,得到的纳米结构 Pt 金属薄膜同样具有 CO_{ad} 红外吸收增强等特殊红外性能。此外,当 CO 吸附在特定纳米结构的薄膜电极上还给出类似于 Fano 类型的光谱特征。这一新发现既丰富了对纳米结构薄膜材料的特殊红外性能的认识,同时也为进一步深入认识纳米材料的性能与结构的关系、揭示纳米材料产生特殊性能根源打下了基础。

为了深入认识金属 Ru 电极上 CO 吸附和氧化的电化学过程,进一步揭示纳米结构薄膜特殊红外性能与结构之间的关系,我们在 MEA1 电极阵列上使用循环伏安(CV)电沉积方法制备出 9 种纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的阵列(*n* 表示电化学循环沉积周数),以 CO 为探针分子,运用电化学 in situ MFTIRS 方法,在分子水平上一次性研究了这 9 种纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的红外性能。而且使用 STM 法对 9 种 Ru(*n*)/PtME 的表面纳米结构进行了系列表征。研究表明,在具有高反射率的 Pt 金属基底上,同样可以获得具有 Fano 类型光谱特征和 AIREs 等特殊红外性能的纳米结构

Ru 金属薄膜。再次验证了 AIREs 与基底反射率无关的结论。并且在特定纳米结构 Ru 金属薄膜上首次观察到 CO_{ad} 表现出的 Fano 类型光谱特征。

§ 6-1 Ru(*n*)/PtME 电极阵列的制备

在 CV 电沉积法制备纳米结构 Ru 薄膜的实验中, 可通过改变沉积液的浓度、电极电位循环扫描沉积周数和沉积电位区间等因素来控制金属薄膜的表面结构和厚度。我们摸索了在 PtME 电极上沉积纳米 Ru 薄膜的过程, 曾经选用与第四章沉积 Pt 薄膜相同的沉积电位区间, 即下限电位为 0.00 V。从 CV 的表征结果看, 得到 CV 电流值较低, 说明制备的纳米结构 Ru 薄膜电极表面积较小; 在以 CO 为探针分子的 in situ MFTIRS 研究中发现, 获得的 CO 红外谱峰强度不高。这种沉积条件下得到的 Ru 薄膜电极显然不适合红外研究。经分析后认为这可能与纳米结构 Ru 薄膜的表面粗糙度较低有关。实验中发现, 降低沉积电位的下限有利于得到较厚的纳米 Ru 薄膜。于是, 我们逐渐将下限电位降低至析氢电位区间, 在 -0.23 V ~ 0.37 V 较低的电位区间内 CV 电沉积 Ru 薄膜, 结果得到了红外信号较强的纳米结构 Ru(*n*)/PtME 薄膜电极。由于 CV 电化学沉积 Ru 的电位区间为 -0.23 V ~ 0.37 V, 金属 Ru 在 PtME 上的沉积反应伴随着氢气的析出, 附在电极表面的氢气泡不利于金属 Ru 在 PtME 电极上的继续沉积。为此, 我们在沉积 Ru 过程中通入氮气以便驱散电极表面的氢气泡, 从而有效的解决了这一问题。在纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的制备中采用的其它条件还包括: 沉积液为含有 $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ru}^{3+}$ 的 0.1M 硫酸溶液, 通过改变 *n* 来控制纳米 Ru 薄膜的结构和厚度。

MEA1 上制备 9 种纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极阵列的步骤如下:

MEA1 首先用 5, 1, 0.3 至 0.05 μm 的 Al₂O₃ 研磨粉抛光, 并经超声清洗, 然后在 0.1 mol·L⁻¹H₂SO₄ 溶液中于 0.00 V~1.58 V 区间内以 0.10 V·s⁻¹ 扫描速率进行电化学清洁电极表面的处理;

将 MEA1 转移至沉积液电解池, 设置好沉积电位区间 -0.23 V ~ 0.37 V, 在 PC-MEA1 的状态下, 以 0.05 V·s⁻¹ 的速率进行电化学电位循环扫描沉积 50 周;

断开 ME₁₁ 电极与恒电位仪的连接, 其余电极相同条件下再沉积 40 周;

接着依次断开 ME₁₂, ME₁₃.....ME₃₂ 电极, 重复步骤, 就可以一次性获得沉积周数 *n*=50, 90, 130, 170, 210, 250, 290, 330 和 370 等 9 种纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极;

电沉积处理后的 MEA1 转移回 0.1 mol·L⁻¹H₂SO₄ 溶液。据文献报道²⁴, Ru 金属的溶解电位比较低, 在 0.90 V(RHE) 左右。因此在 CV 表征中, 将电位区间设置在 0.00 V~0.78 V, 并以 0.10 V·s⁻¹ 循环扫描速率对 9 种纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的 CV 性质进行了研究。

MEA1 上不同结构 Ru(*n*)/PtME 电极与 *n* 的关系如表 6-1 所示。

Table. 6-1 ME_{ij} on the MEA1 subjected to electrodeposition of Ru³⁺ under cyclic voltammetric conditions with different *n* ($50 \leq n \leq 370$) between -0.23 V and 0.37 V.

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	50	90	130	170	210	250	290	310	370

§ 6-2 CV 研究结果

图 6-1 中的 9 条实线由里到外分别为 MEA1 上纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME ($50 \leq n \leq 370$) 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 以 $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率扫描稳定时的 CV 曲线。为了便于讨论, 将本体 PtME 在相同电位区间内的 CV 表征曲线放在同一幅图中 (如图 6-1 中虚线所示)。可以看到所有 Ru(*n*)/PtME 电极的 CV 特征基本相似。Ru(*n*)/PtME 电极在低电位区间 $0.00 \text{ V} \sim 0.25 \text{ V}$ 内有一对氧化还原峰, 对应氢的吸脱附过程。在正向电位扫描 (PGPS) 中, 于 $0.25 \text{ V} \sim 0.65 \text{ V}$ 的电位区间内出现一个氧化峰, 对应于纳米 Ru 薄膜上 OH 物种的生成 (OH_{ad})。随着电位的继续升高, 观察到另一氧化峰, 可归因于 Ru 金属氧化物的生成。PGPS 中产生的 OH_{ad} 物种和金属氧化物在负向电位扫描 (NGPS) 中被还原, 于 $0.75 \text{ V} \sim 0.12 \text{ V}$ 的电位区间内给出一个宽的还原峰。

由于 MEA1 上 9 根 PtME 具有等同的几何表观面积 $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, 因此 CV 曲线上的电流值大小直接与电极的真实面积成正比。图 6-1 中可以观察到, 随着 *n* 增加, CV 电流不断增大, 表明纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的真实面积在制备过程中会随着 *n* 不断增加。

通过测定 CV 曲线上氢区的积分电量就可以获得 Ru(*n*)/PtME 电极表面的相对粗糙度 (R_r), 计算公式如 3-3 所示。 $Q_{\text{H}}(\text{native PtME})$ 表示本体 PtME 电极 CV 曲线上氢区的积分电量 176 nC 。使用 CV 电沉积法在 MEA1 上制备的纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极与 R_r 的关系列在表 6-2。

Table.6-2 CV characters of Ru(*n*)/PtME on the MEA1 with different *n* ($50 \leq n \leq 370$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	50	90	130	170	210	250	290	330	370
$Q_{\text{H}}(\text{ME}_{ij}) / \text{nC}$	444.5	839.5	1018	1298	1654	2194	2432	2783	3116
R_r	2.5	4.7	5.7	7.3	9.4	12.4	13.8	15.8	17.7

表中显示, Ru(*n*)/PtME 电极表面相对粗糙度 R_r 随着 *n* 的增加而不断增加, 表明纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极电化学表面积会随 *n* 的增加逐渐增大。图 6-2 给出 MEA1 上纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的 R_r 与 ME_{ij} 的变化。图中可以更清楚地看到, 在 $50 \leq n \leq 370$ 的条件下, Ru(*n*)/PtME 电极的 R_r

值随 *n* 的增加表现出线性增长的趋势。

§ 6-3 STM 研究结果

图 6-3a 和 b 分别为 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极 STM 平面和立体形貌。为了便于比较,所有 STM 图像的观察范围都为 $1.35\ \mu\text{m} \times 1.35\ \mu\text{m}$ 。图 6-3c 中以 Ru(170)/PtME 电极为例给出了薄膜中金属岛高度的测定方法。

以电化学 CV 法制备的纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极具有特殊的表面结构。从图 6-3 中可以看出,所有 Pt(*n*)/PtME 电极表面是由分布较为均匀的 Ru 纳米金属岛组成。金属岛的形状不同于 nm-Ru/GC 上观察到的结果,据文献报道³⁵,在玻碳基底上通过 CV 法电沉积制备的 nm-Ru/GC 薄膜中 Ru 岛的形状为六方形。我们将两种薄膜中 Ru 岛在形状上的差异归因于基底材料的不同。我们知道,玻碳是由糠酮树脂或酚醛树脂在惰性气体保护下通过高温碳化制得,属于非晶态材料。玻碳与 Ru 金属相比,二者在化学结构上显然存在着较大的区别。然而,Pt 和 Ru 同属于铂族金属,同为多晶材料,它们之间却有着许多类似的化学性质,例如,Pt、Ru 两种金属较易制成固熔体。因此,虽然在 nm-Ru/GC 和 Ru(*n*)/PtME 的制备中采用了 CV 电沉积方法,但是由于作为基底的玻碳和金属 Pt 的性质不同,使得 Ru 在两类基底上的沉积过程,即沉积机理产生较大的区别,进而造成薄膜中纳米 Ru 金属岛在形状上的差异。

为了更好地了解纳米 Ru 薄膜电极上 Ru 金属岛尺度随 *n* 的变化规律,我们使用计算机系王博亮教授最近开发的“STM 图像分析系统”程序,研究了图 6-3 中 Ru(*n*)/PtME 薄膜中金属岛尺度的分布情况,结果如图 6-4 所示。图中横坐标表示纳米结构薄膜中 Ru 纳米岛的尺度,纵坐标为不同尺度的金属岛出现的百分比。可以看到,各个 Ru(*n*)/PtME 薄膜中 Ru 岛尺度的分布都比较均匀,表现在当 $n \leq 250$ 时,薄膜中最大与最小尺度之差小于 150 nm。此外,从图 6-4 中还观察到,纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 表面上 Ru 岛的主要尺度分布区会随着 *n* 的增加沿着横坐标的正方向移动,表明 CV 电沉积法得到的 Ru 纳米岛尺度会随着 *n* 的增加不断增大。

图 6-5 为纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极表面 Ru 岛平均尺度($\bar{d}$)随 *n* 的变化。可以看到当 $n=50$ 时,在本体 PtME 电极的基底上已生长出一层 $\bar{d}$ 为 79.7 nm ($\bar{h} = 14\ \text{nm}$) 的 Ru 金属岛。随着 *n* 的增加, $\bar{d}$ 值逐渐增大,并且在 $50 \leq n \leq 370$ 的条件下给出线性增长的趋势。当 $n=210, 370$ 时, $\bar{d}$ 为 172.7 nm 和 196.4 nm,分别是 $n=50$ 时的 2.1 和 2.5 倍(此时的 $\bar{h}$ 分别为 41.8 nm 和 87.5 nm)。纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极上 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 随 *n* 的变化列在表 6-3。

Table.6-3 Surface structural characteristics of Ru(*n*)/PtME films measured from STM images.

<i>n</i>	0	50	90	130	170	210	250	290	310	370
$\bar{d}$ / nm	-	79.7	143	161.8	169.2	172.7	177.0	180.2	187.7	196.4
$\bar{h}$ / nm	5.4	14	22.3	34.2	37.1	41.8	58.5	67.2	80.7	87.5
$\bar{l}$ / nm	15.8	66.3	72.2	77.4	84.6	97.5	113.4	143.7	189.4	238.1
R_a / nm	4.4	7.7	14.9	16.6	19.9	27.8	32.0	40.0	46.4	57.2

第三章介绍了使用 STM 软件的功能测量纳米薄膜的平均厚度 ($\bar{l}$) 和表面粗糙度平均 (R_a) 的方法。表 6-3 列出了从 STM 图像中获得的纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的 $\bar{l}$ 和 R_a 变化数据。图 6-6 给出纳米结构薄膜 Pt(*n*)/PtME 电极阵列上 R_a 和 $\bar{l}$ 随 ME_{ij} 的变化。为了便于比较使用 CV 法沉积前后 PtME 表面结构发生的改变,表 6-3 和图 6-6 中同时给出本体 PtME 电极的对应结构数据。可以看到,在本体的 PtME 电极上, R_a 和 $\bar{l}$ 都很小, 分别为 4.5 nm 和 15.8 nm。随着 *n* 的增加, R_a 和 $\bar{l}$ 的值表现出不断增加的趋势。

§ 6-4 纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 上的特殊红外性能研究

本章仍以 CO 为探针分子, 运用电化学 in situ MFTIRS 的方法, 对 MEA1 上 9 根纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的红外性能进行系统研究。红外检测前, 在饱和 CO 的 0.1 mol·L⁻¹H₂SO₄ 溶液中对 MEA1 上 Ru(*n*)/PtME 电极以 0.10 V·s⁻¹ 速率电位循环扫描, 使 CO 的吸附达到饱和。其它实验操作与第四章相同。分别使用 SPAFTIRS 和 MSFTIRS 方法研究。

§ 6-4-1 SPAFTIRS 研究结果

在本节的 SPAFTIRS 研究中, E_1 和 E_2 分别选取 0.00 V 和 0.25 V。MSFTIRS 实验中证明, 当电位升高至 0.25 V 时, CO_{ad} 在 Ru(*n*)/PtME 电极上仍然可以稳定存在。因此使用 SPAFTIRS 方法进行的研究中, CO 在选取的 E_1 和 E_2 两个电位下都能稳定地吸附在 Ru(*n*)/PtME 电极表面。

图 6-7 给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极的 SPAFTIRS 特征比较。图中位于 2000 cm⁻¹ 左右的红外谱峰指认为 CO_L 在 E_1 和 E_2 下 Ru(*n*)/PtME 电极上的红外吸收。还可观察到 1600 cm⁻¹ 和 1200 cm⁻¹ 左右各有一个吸收峰, 分别归因于水分子的红外吸收和溶液中硫酸根

离子在 Ru(*n*)/PtME 电极上的吸附。比较 9 根 Ru(*n*)/PtME 电极上的 SPAFTIR 谱图，可以清楚地看到随着 *n* 的增加，CO_L 的红外吸收谱峰特征主要发生以下几方面的变化：

- (1) 吸收峰方向逐渐发生倒反。表现为 CO_L 谱峰的形状由 ME₁₁ 电极上的负向单极谱峰逐渐转变成 ME₂₂ 电极上的双极谱峰，并且随着 *n* 的增加，可以看到双极谱峰中正、负向峰强度的比例不断增大，即双极峰的对称性不断变好；
- (2) 谱峰强度随 *n* 逐渐增大。ME₃₃ 电极上得到红外吸收强度的最大，约为 ME₁₁ 电极上的 22.5 倍；
- (3) 在 ME₁₁，ME₁₂，ME₁₃ 和 ME₂₁ 电极上 CO_{ad} 红外谱峰的形状为负向单极峰，表明这四根纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极具有 Fano 类型光谱特征，其余电极上的 CO_L 谱峰形状为双极峰，则表明后五根纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极具有 AIREs，下一节 MSFTIRS 的研究中将给出进一步的讨论。

§ 6-4-2 MSFTIRS 研究结果

实验步骤与第三章研究 MEA1 上 9 种纳米结构薄膜 PtME(T₂) 电极的阵列类似。由于仅在研究电位 *E_S* 下 CO_{ad} 具有红外吸收，而在参考电位 *E_R* 下 CO_{ad} 被完全氧化，因此在本体 Ru 金属电极的条件下，两电位的差谱应给出负向的 CO_{ad} 单极峰²⁴。负向单极谱峰的强度和峰位代表了 CO_{ad} 在研究电位下红外吸收的真实情况。下面以 Ru(130)/PtME 和 Ru(370)/PtME 电极为例，讨论纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极上表现出的特殊红外光学性能。

图 6-8 为含有饱和 CO 的 0.1 M H₂SO₄ 溶液中 CO 吸附在 ME₃₃ 电极，即纳米结构薄膜 Ru(370)/PtME 上的 MSFTIR 特征谱图。图中位于 1650 cm⁻¹ 较强的负向谱峰归属于水分子的吸收。还观察到一个位于 1200 cm⁻¹ 附近的正向谱峰，其峰位不随电位的变化而改变，考虑到研究中用到的电解质溶液，这一谱峰应归因于 SO₄²⁻ 物种在 *E_R* 下的吸收。为了便于讨论，图 6-8 中还给出本体 PtME 电极上的 CO_L 在 *E_S*=0.00 V 时的 MSFTIR 光谱。CO 吸附在本体 PtME 上在位于 2065 cm⁻¹ 的波数附近给出负向红外谱峰。与 PtME 电极相比，Ru(370)/PtME 电极上 CO_{ad} 的红外吸收得到的是正向单极谱峰，其线型吸附态 (CO_L) 和桥式吸附态 (CO_B) 的正向谱峰峰位分别位于 1970 cm⁻¹ 和 1750 cm⁻¹ 附近，其中 CO_B 的红外谱峰很宽。Ru(370)/PtME 电极上 CO_{ad} 谱峰方向发生倒反的特征表明，CO 吸附在纳米结构薄膜 Ru(370)/PtME 上产生红外反吸收。此外，与 Lin 等人²⁴ 报道的本体 Ru 电极相比，在纳米结构薄膜 Ru(370)/PtME 电极上，还发现 CO_{ad} 红外吸收强度被显著增强。本体 PtME 电极上 CO_L 红外峰的半峰宽 (FWHM) 仅为 13 cm⁻¹，然而 Ru(370)/PtME 电极上 CO_L 红外峰的 FWHM 却高

达 90cm^{-1} ，如此高的数值已远远超过了 nm-Ru/GC 电极³⁵ 上的 53cm^{-1} ，说明纳米结构薄膜 Ru(370)/PtME 电极上 CO_{ad} 的红外谱峰被显著加宽。上述结果表明 ME₃₃ 电极，即纳米结构薄膜 Ru(370)/PtME 电极具有典型的 AIREs，即吸附态 CO 的红外谱峰出现方向倒反、谱峰强度增强、FWHM 变宽等异常红外光学特征。值得指出的是，由于吸附在本体 Ru 金属上 CO 的红外吸收较弱，因此检测不到 CO_{B} 的红外吸收²⁴。我们在 Ru(*n*)/PtME 电极上能清楚地观察到 CO_{B} 红外谱峰的结果，再次有力地证明纳米 Ru 薄膜具有增强吸附分子红外吸收的特殊光学性能。从图 6-8 的 MSFTIRS 随电位的变化过程中可以看出，当 E_{S} 电位在 $0.00\sim 0.25\text{ V}$ 区间变化时， CO_{L} 和 CO_{B} 都可以稳定存在。但当电位高于 0.25 V 后， CO_{L} 红外谱峰强度逐渐降低，表明 CO 在纳米结构薄膜 Ru(370)/PtME 电极上的起始氧化电位位于 0.25 V 。此电位低于本体 Ru 电极²⁴ 和 nm-Ru/GC 电极³⁵ 上 CO 的起始氧化电位，表明在 PtME 上电沉积的纳米 Ru 薄膜对于 CO 氧化具有更高的催化活性。观察 $0.00\sim 0.25\text{ V}$ 的电位区间，虽然 CO_{L} 和 CO_{B} 谱峰强度都保持不变，但是它们的峰位却随着 E_{S} 电位的升高发生蓝移。图 6-9 给出 Ru(370)/PtME 电极上 CO_{L} 谱峰的 ν_{CO} 在 $0.00\sim 0.25\text{ V}$ 电位区间的线性变化情况。从图中测得 CO_{L} 红外谱峰的 Stark 效应为 $93\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ ，此数值远远大于在相同电位区间本体 Ru 电极上²⁴ 的 $52\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ 和 nm-Ru/GC 电极³⁵ 上的 $34\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ 。

图 6-10 为不同 E_{S} 电位下 CO 吸附在 ME₁₃，即 Ru(130)/PtME 电极上的 MSFTIR 谱图。为了便于讨论，图 6-10 中也给出本体 PtME 电极上的 CO_{L} 在 $E_{\text{S}}=0.00\text{ V}$ 时的 MSFTIRS 表征结果。Ru(130)/PtME 电极上 CO_{L} 红外谱峰表现出左高右低的双极形状，双极谱峰中正向峰位于 2035 cm^{-1} 左右，负向峰位于 1980 cm^{-1} 附近。这表明纳米结构薄膜 Ru(130)/PtME 电极具有 Fano 类型光谱特征。与 PtME 电极相比，还可以发现 Ru(130)/PtME 电极上的 CO_{L} 红外谱峰强度被显著增强、半峰宽增宽。纳米结构薄膜 Ru(130)/PtME 电极的 CO_{L} 双极谱峰中正向和负向峰峰位随电位 (E_{S}) 的变化如图 6-11 所示。从正负向峰 ν_{CO} 随 E_{S} 变化可以得到两条平行的直线，测得 Ru(130)/PtME 电极上 CO_{L} 双极谱峰中正向和负向吸收峰的 Stark 效应基本相等，分别为 $55.9\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ 和 $56.6\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ 。根据文献²⁴ 报道，本体 Ru 的 Stark 效应约为 $52\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$ ，小于纳米结构薄膜 Ru(130)/PtME 电极上的 Stark 效应。与本体金属相比，吸附在纳米结构薄膜 Ru(130)/PtME 电极上 CO_{L} 红外谱峰在形状、强度、Stark 效应等特征的变化，可归因于这种特定纳米结构的 Ru 薄膜产生的 Fano 类型光谱特征。结合前面几章在纳米 Pt 薄膜上观察到的现象和本章纳米 Ru 薄膜上也能得到 Fano 类型光谱特征的结果，可以证明 Fano 类型光谱特征与 AIREs 一样，在自然界中普遍存在。

根据 CO 吸附在 MEA1 上另外 7 种不同纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极上 MSFTIR 的表征谱图，发现具有 Fano 类型光谱特征的纳米结构薄膜电极还包括 ME₁₁、ME₁₂、ME₂₁ 等；具有 AIREs 的纳米结构薄膜电极还包含 ME₂₂、ME₂₃、ME₃₁、ME₃₂ 等。这与上一节根据 SPAFTIR 光谱中 CO_{L} 谱峰形

状推测的结果一致，再次说明 SPAFTIRS（或 SNIFTIRS）与 MSFTIRS 的 CO_L 光谱特征存在着一定的对应关系。

为了便于比较，将 CO 吸附在 Ru(*n*)/PtME 电极上在 $E_S=0.00$ V 条件下得到的 MSFTIR 光谱放在同一副图中，如图 6-12 所示。可观察到所有 Ru(*n*)/PtME 上 CO_B 红外谱峰峰位的变化范围在 1750 ~ 1850 cm⁻¹ 之间。CO_L 红外谱峰在不同的 Ru(*n*)/PtME 上特征变化比 CO_B 明显。随着 *n* 的增加，CO_L 的谱峰特征出现了较有规律的变化，主要包括以下几个方面：

- (1) 谱峰形状的变化。CO_L 的红外谱峰从开始的 Fano 类型光谱特征特征逐渐转变为 AIREs 特征。在 ME₁₁~ME₂₁ 电极上，即当 $50 \leq n \leq 170$ 时，CO_L 的红外谱峰表现出双极形状。随着 *n* 的增加，可观察到双极峰的负向峰强度逐渐减弱，正向峰强度逐渐增加。然后在 ME₂₂~ME₃₃ 电极上，即当 $210 \leq n \leq 370$ 时，完全转变为正向的单极峰。显然，上述转变过程与不同 Ru(*n*)/PtME 电极上的纳米结构有关，其根本原因可归结为纳米 Ru 薄膜的表面结构随 *n* 发生了改变。
- (2) CO_L 红外吸收谱峰的强度 (A_{CO}) 变化。图 6-12 中可以清楚地看到，Ru(*n*)/PtME 电极上 A_{CO} 随 *n* 的增加逐渐增大，并发生了有规律的改变。我们沿用第三章公式 3-5，讨论纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极上 CO_L 红外谱峰增强因子 Δ_{IR} 的变化情况。表 6-2 列出了 R_f 数值。ME₁₁~ME₂₁ 电极上的 $A_{CO}(ME_{ij})$ 为 MSFTIR 谱图上 CO_L 双极谱峰中正向和负向峰峰面积之和。ME₂₂~ME₃₃ 电极的 $A_{CO}(ME_{ij})$ 表示 CO_L 单极谱峰的峰面积。 Δ_{IR} 随 ME_{ij} 的变化关系如图 6-13 所示。可以看出，在 *n* 增加的起始阶段， Δ_{IR} 随 *n* 迅速增大，在 ME₂₁ 电极上给出最大值 18.1；然后 Δ_{IR} 随 *n* 的增加逐渐减小，ME₂₂ 电极上的 Δ_{IR} 值减小至 15.5；最后在 ME₂₃~ME₃₃ 电极上基本稳定在 12 左右。
- (3) CO_L 正向吸收峰峰位 (ν_{CO})，即反吸收峰位的变化。ME₁₁~ME₂₁ 电极上 CO_L 双极谱峰中正向峰 ν_{CO} 先发生蓝移，从 ME₁₁ 电极上的 2023 cm⁻¹ 增加至 ME₁₃ 电极上的 2028 cm⁻¹；然后红移到 ME₂₁ 电极上的 2017 cm⁻¹；接着再次发生蓝移，增加到 ME₂₂ 电极上的 2023 cm⁻¹；最后， ν_{CO} 迅速红移，在 ME₃₃ 电极上只有 1960 cm⁻¹，比 ME₁₃ 电极上的 ν_{CO} 低了近 68 cm⁻¹。在电极电位等条件不变的情况下， ν_{CO} 的变化显然归因于 Ru 薄膜中纳米结构的改变。若以 Ru(370)/μ-Pt 电极上 Stark 效应 (93 cm⁻¹ V⁻¹) 作为参考标准，那么 68 cm⁻¹ 的负移相当于 ME₃₃ 电极表面的电位相对于 ME₁₃ 降低了 600 mV。若假设 Stark 效应主要由 d-π* 反馈程度决定，上述实验结果暗示 ME₃₃ 的 Ru 纳米结构薄膜具有更强的 d-π* 反馈能力，即在相同的电极电位下，由于 ME₃₃ 能反馈更多的 d 电子到 CO 的 π* 轨道，导致 C-O 键削弱，振动频率（波数）因而大幅度下降。

- (4) CO_L 红外谱峰的半峰宽 (FWHM)。FWHM 按照 $\text{ME}_{22} \sim \text{ME}_{33}$ 电极顺序逐渐增大。电极 ME_{22} 和 ME_{23} 的 FWHM 分别为 42 cm^{-1} 和 43 cm^{-1} 。随后 FWHM 迅速增大到 ME_{33} 电极上的 90 cm^{-1} ，此数值比 ME_{22} 和 ME_{23} 的 FWHM 增加了将近一倍。我们知道，红外谱图中 FWHM 值的大小代表了振动态离散程度的高低。由此可知，吸附在纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极上 CO 的振动能级随 *n* 增加逐渐离散化。
- (5) CO_L 红外峰两边的背景吸收。 CO_L 红外峰两边的背景吸收水平也发生了较有规律的变化。在 $\text{ME}_{11} \sim \text{ME}_{21}$ 电极上， CO_L 红外谱峰两侧背景吸收水平相比，位于高波数一侧的强度高于位于低波数一侧。随着 *n* 的增加，两侧红外背景吸收水平之差不断减小。在 $\text{ME}_{22} \sim \text{ME}_{33}$ 电极上可观察到，位于低波数一侧已经高于位于高波数一侧。这种背景强度随 ME_{ij} 变化，实际上反映了 Ru(*n*)/PtME 的纳米结构变化导致红外性能的改变。表 6-4 列出了纳米结构薄膜 Ru(*n*)/PtME 电极上 CO_L 谱峰的特征参数变化。

Table.6-4 IR characters of CO_L obtained from MSFTIR spectra of Ru(*n*)/PtME ($50 \leq n \leq 370$).

ME_{ij}	ME_{11}	ME_{12}	ME_{13}	ME_{21}	ME_{22}	ME_{23}	ME_{31}	ME_{32}	ME_{33}
<i>n</i>	50	90	130	170	210	250	290	330	370
$\nu_{\text{CO}}(\uparrow) / \text{cm}^{-1}$	2023	2025	2028	2017	2020	2024	2016	1975	1960
$\nu_{\text{CO}}(\downarrow) / \text{cm}^{-1}$	1972	1974	1977	1952	-	-	-	-	-
FWHM / cm^{-1}	-	-	-		42	43	51	81	90
$A_{\text{CO}}^n / A_{\text{CO}}^{\text{PtME}}$	8.83	25.86	91.85	133.68	145.43	147.04	175.98	191.73	220.44
Δ_{IR}	3.5	5.44	15.9	18.1	15.5	11.8	12.7	12.1	12.5

↑ 表示正向峰；↓ 表示负向峰

§ 6-5 纳米结构 Ru(*n*)/PtME 电极上特殊红外性能初探

第四章的研究指出， CO_L 红外谱峰的形状与纳米 Pt 薄膜表面的 Pt 金属岛尺度及高度有关，从 Fano 类型光谱特征到 AIREs 转变 $\bar{d}$ 的临界值在 296 nm ($\bar{h} = 178 \text{ nm}$) 左右。既然 Ru 与 Pt 同属于铂族金属，它们有着类似的电子结构以及许多相近的化学性质，那么纳米 Ru 薄膜具有的 Fano 类型光谱特征和 AIREs 也可能与 Ru 金属岛的尺度和高度有关。比较表 6-3 和 6-4 中的数据可作出下面的结论：在纳米结构 Ru 薄膜上，发生 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转变时的临界 $\bar{d}$ 值约为 173 nm ($\bar{h} = 42 \text{ nm}$)。可以看出，纳米 Ru 薄膜的临界 $\bar{d}$ 值低于纳米 Pt 薄膜，这说明不同金属上发生转变的临

界值不同。Zheng 等人³⁵曾使用 CV 电沉积法制备了具有纳米结构表面的 nm-Ru/GC 电极, CO 吸附在不同厚度的 nm-Ru/GC 薄膜电极上所给出的 CO_L 红外谱峰全部为反吸收峰, 即无论膜厚度大小, nm-Ru/GC 都表现出 AIREs, 没有观察到 Fano 类型光谱特征。STM 研究中观察到 nm-Ru/GC 电极表面的 Ru 粒子的平均尺度在 250 nm 左右, 平均高度在 30nm。结合着他们的研究结果可以说明, 纳米 Ru 薄膜的由 Fano 类型光谱特征转变为 AIREs 的临界 $\bar{d}$ 值应小于 250 nm。显然, 他们的结果也支持了本文的上述论断。

从图 6-12 中可以看出, 虽然 Ru(170)/PtME 电极具有 Fano 类型光谱特征, 但是观察到电极上 CO_L 红外谱峰处于双极峰特征基本消失、即将转变成正向单极峰的过渡阶段。表 6-4 中的数据显示, 在 Ru(170)/PtME 电极上得到了最大的 Δ_{IR} , 说明纳米 Ru 薄膜对 CO_L 红外吸收的最大增强效果出现在从 Fano 类型光谱特征到 AIREs 转变的临界纳米结构。这一点与 PtME(T $_{-7}$)上得到的结果不同, 第三章的研究指出, 纳米 Pt 膜对 CO_L 红外吸收的最大增强效果出现在具有 AIREs 的电极上。二者的差异可归结为 Pt 和 Ru 两金属在本质上的差别。至于 Δ_{IR} 与 Ru 薄膜中纳米结构因素 $\bar{l}$ 、 R_a 以及 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 是否都有关, 或与其中哪一种因素或那几种因素具有更大的关联, 从目前的结果来看仍无法作出判断, 还需要作进一步的研究。

本章小节

本章使用 CV 电沉积的方法，一次性制备出 9 种纳米结构薄膜 Ru(n)/PtME ($50 \leq n \leq 370$) 电极阵列。依据组合论的思想，使用 CV、STM 和 in situ MFTIRS 等方法系列地研究了纳米结构薄膜 Ru(n)/PtME 电极。主要结论如下：

- (1) CV 研究中发现，Ru(n)/PtME 电极表现出本体 Ru 电极类似的 CV 特征。纳米结构薄膜 Ru(n)/PtME 电极的 R_r 值随 n 的增加表现出线性增长的趋势。
- (2) STM 方法观察到 $\bar{l}$ 、 R_a 以及 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 值都随着 n 不断增大，Ru(n)/PtME 薄膜中 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 在 $50 \leq n \leq 370$ 范围内随 n 表现出线性增长的趋势。
- (3) SNIFTIRS 发现 Ru(n)/PtME 电极上 CO_L 的谱峰随着 n 的增加从负向单极峰逐渐转变成双极峰，双极峰的对称性不断变好，表明随着 n 的增加，Ru(n)/PtME ($50 \leq n \leq 370$) 电极的特殊红外性能从 Fano 类型光谱特征逐渐向 AIREs 转变。
- (4) MSFTIRS 发现纳米结构薄膜 Ru(n)/PtME 对 CO_{ad} 的氧化具有较高的催化活性。 CO_L 红外谱峰随着 n 的增加表现出较有规律的变化：(1) 从开始的 Fano 类型光谱特征逐渐转变为 AIREs；(2) Δ_{IR} 先迅速增大，后又减小，最后达到稳定的变化趋势；(3) CO_L 双极谱峰中正向峰 ν_{CO} 表现出先蓝移，后红移的总趋势；(4) FWHM 按照 $E_{22} \sim E_{33}$ 的顺序逐渐增大；(5) CO_L 红外谱峰两侧背景吸收从开始的左高右低，逐渐变为后面的左低右高。
- (5) 讨论了 Ru(n)/PtME 电极的红外性能（如谱峰形状和增强因子）以及纳米结构特征（如 $\bar{l}$ 、 R_a 以及 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ ）的关系。推测出纳米 Ru 薄膜上发生 Fano 类型光谱特征转变为 AIREs 的临界 $\bar{d}$ 值约为 173nm， $\bar{h}$ 为 42nm。

参 考 文 献

- 1 高桥武彦, 燃料电池, 吉林大学出版社.
- 2 A. Heinzl, V. M. Barragan, J. Power Sources, 84(1), 1999, 70-74.
- 3 M. Baldauf, W. Preidel, J. Power Sources, 84(2), 1999, 161-166.
- 4 L. J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu, S. Hayase, J. Power Sources, 104(1), 2001, 79-84.
- 5 M. Watanabe, M. Vehida, S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 229, 1987, 395.
- 6 M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 60, 1975, 267.
- 7 M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 60, 1975, 275.
- 8 C.E. Lee, S.H. Bergens, J. Phys. Chem. B, 102, 1998, 193.
- 9 E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, J. Electroanal. Chem., 361, 1993, 269.
- 10 K.A. Friedrich, K.P. Geyzers, U. Lince, U. Stimming, J. Stumper, J. Electroanal. Chem., 402, 1996, 123.
- 11 W. Chrzanowski, H. Kim, A. Wieckowski, Catal. Lett., 50, 1998, 69.
- 12 W. Chrzanowski, A. Wieckowski, Langmuir, 13, 1997, 5974.
- 13 W. Chrzanowski, A. Wieckowski, Langmuir, 14, 1998, 1967.
- 14 J.C. Davies, B.E. Hayden, D.J. Pegg, Electrochim. Acta, 44, 1998, 1181.
- 15 W.F. Lin, M.S. Zei, M. Eiswirth, G. Erh, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Phys. Chem., 103, 1999, 6968.
- 16 K.A. Friedrich, K.P. Geyzers, F. Henglein, A. Marman, U. Stimming, W. Unkauf, R. Vogel, in: A. Wieckowski, K. Itaya (Eds.), Electrode Processes VI, The Electrochemical Society, PV 96-8, 1996, 119.
- 17 R. J. Behm, Surf. Sci., 411(3), 1998, 249-262.
- 18 E. Ticianelli, J.G. Beery, M.T. Paffett, S. Gottesfeld, J. Electroanal. Chem., 258, 1989, 61.
- 19 H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, Jr, E. Cairns, J. Phys. Chem., 98, 1994, 617.
- 20 K. Wang, H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, Electrochim. Acta, 41, 1996, 2587.
- 21 A. Kabbabi, R. Faure, R. Duramed, B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 444, 1998, 41.
- 22 D.R. Rolison, P.L. Hagans, K.E. Swider, J.W. Long, Langmuir, 15, 1999, 774.
- 23 N. Markovic, H. Gasteiger, P.J. Ross, X. Jiang, I. Villegas, M. Weaver, Elctrochim. Acta, 40, 1995,

91.

- 24 W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Phys. Chem. B, 103, 1999, 3250-3257.
- 25 M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 229, 1987, 395.
- 26 R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, A. Wallau, Electrochim. Acta, 39, 1994, 1863.
- 27 F. Richarz, B. Wohlmann, U. Vogel, H. Hoffschulz, K. Wandelt, Surf. Sci., 335, 1995, 361.
- 28 Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, J. Electrochem. Soc., 146, 1999, 1093.
- 29 M. M. P. Janssen, J. Moolhuysen, Electrochim. Acta, 21, 1976, 861.
- 30 M. M. P. Janssen, J. Moolhuysen, J. Catal., 46, 1977, 289.
- 31 A. Wieckowski, J. Electroanal. Chem., 78, 1977, 229.
- 32 M. Krausa, W. Vielstich, J. Electroanal. Chem., 379, 1994, 307.
- 33 C. Gutierrez, J.A. Caram, B. Beden, J. Electroanal. Chem., 305, 1991, 1289.
- 34 R.C. Walker, M. Bailes, L.M. Peter, Electrochim. Acta, 44, 1998, 289.
- 35 M. S. Zheng, S. G. Sun, J. Electroanal. Chem. , 500 , 2001 , 223-232.

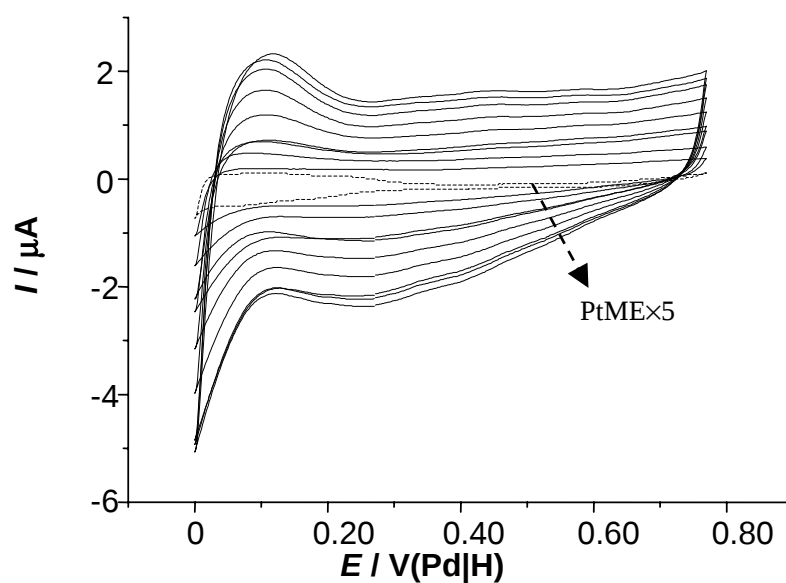


Fig.6-1 Comparison of stable cyclic voltammograms of a native PtME (dotted curve) and 9 Ru(*n*)/PtME (solid curves) with *n* ($50 \leq n \leq 370$). Under $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, sweep rate 0.10 V s^{-1} conditions; The current of the PtME was amplified by 5 times.

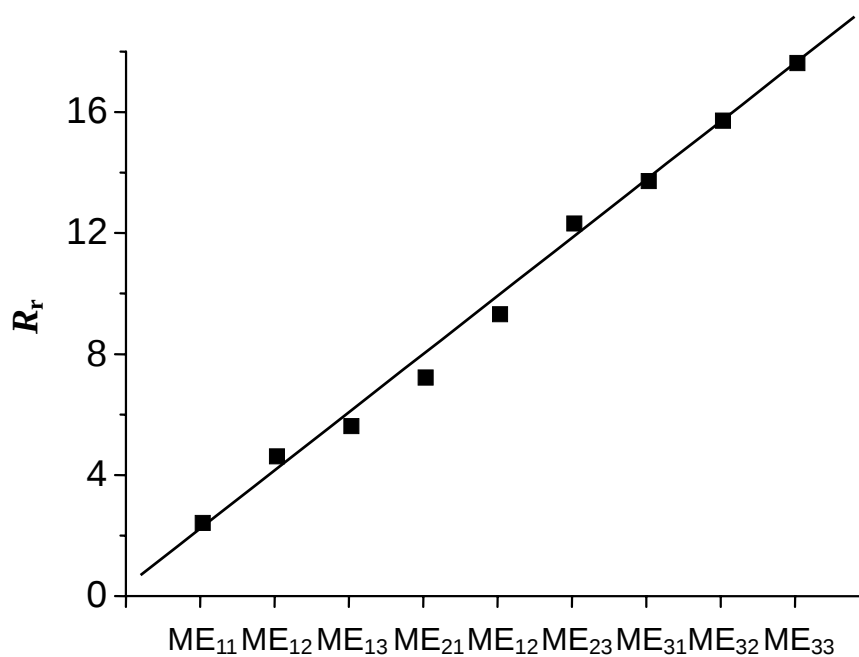
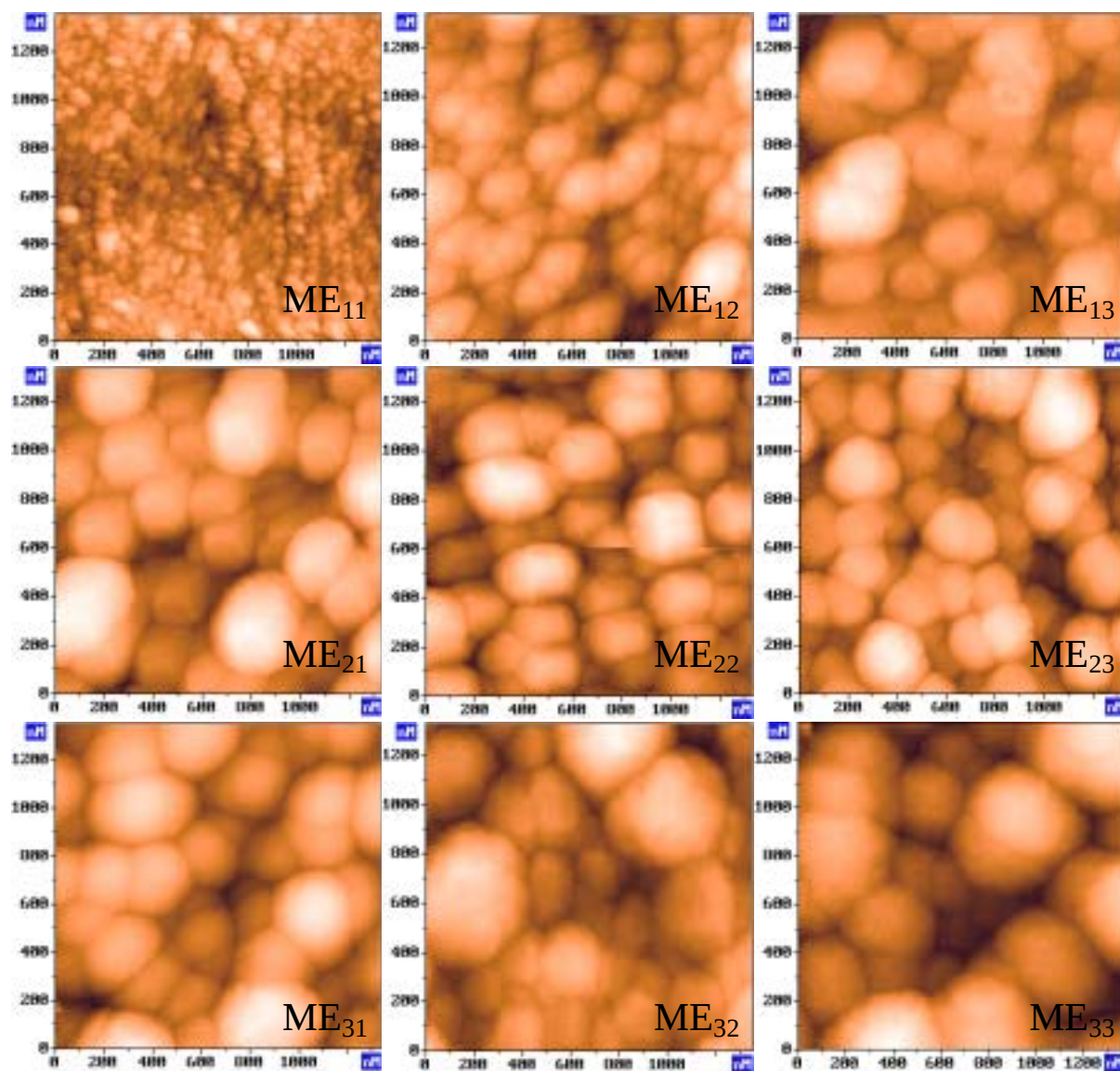
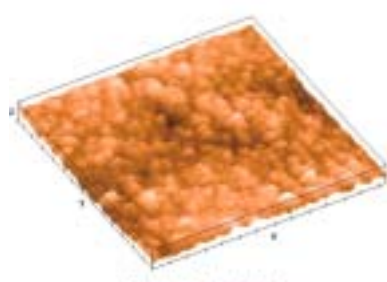


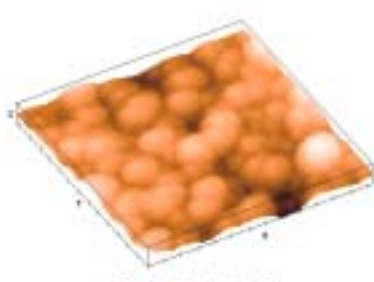
Fig.6-2 Variation of relative roughness R_r obtained from H region area in Cyclic voltammograms of Ru(*n*)/PtME on the MEA1 with ME_{ij}.



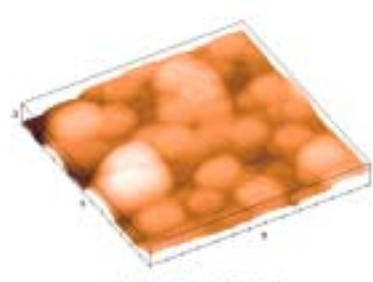
(a)



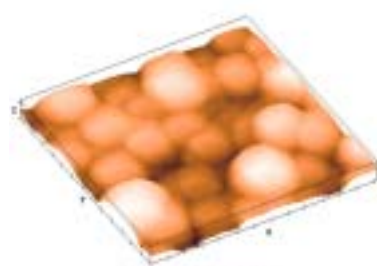
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



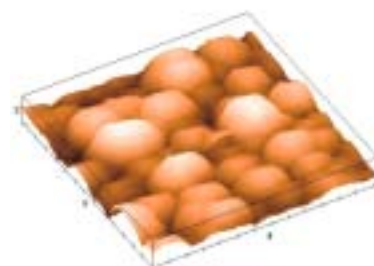
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



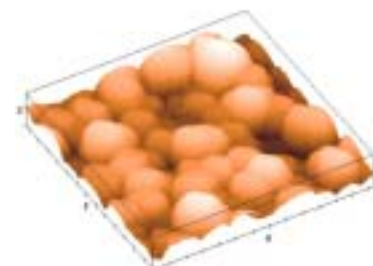
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



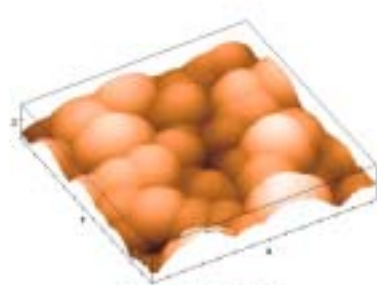
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



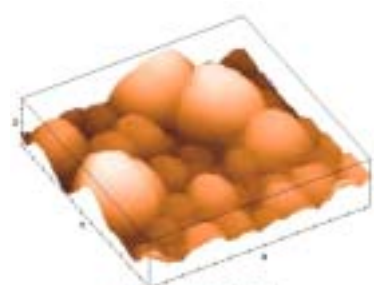
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



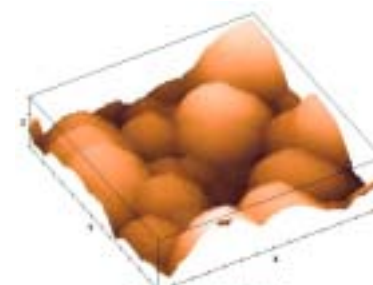
SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm



SCALE X:100 nm Y:100nm Z:100nm

(b)

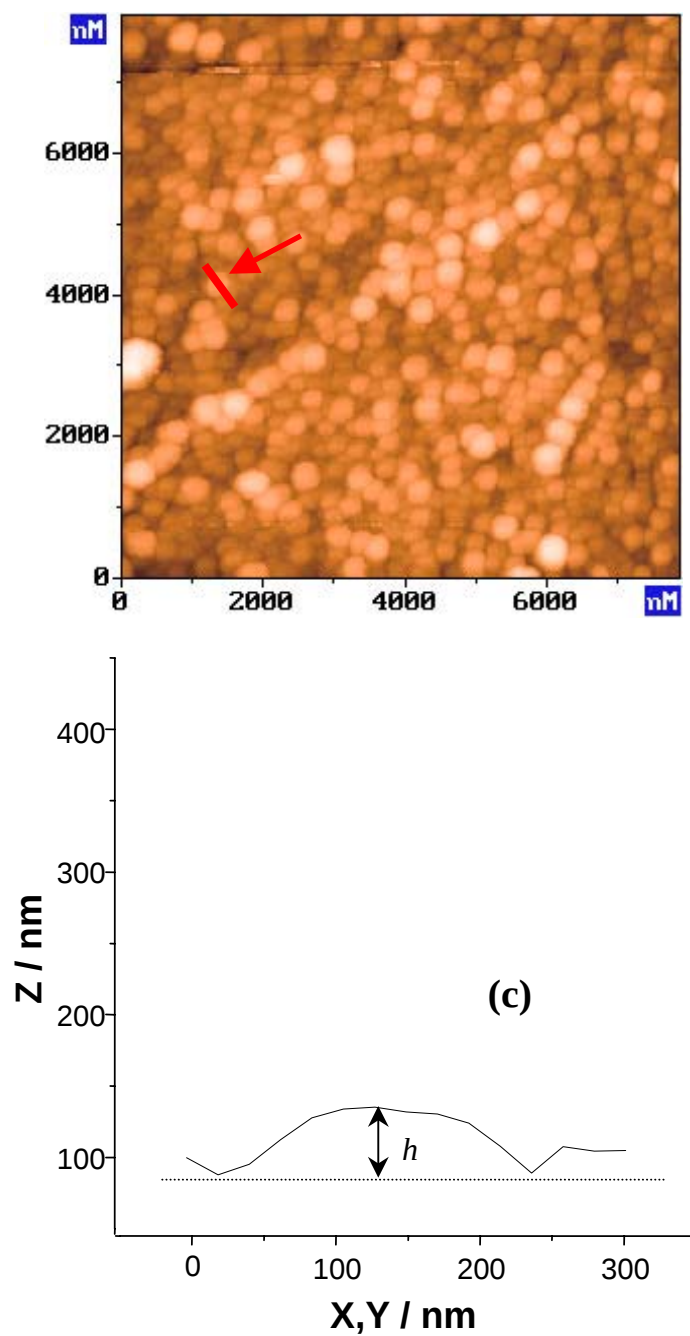


Fig.6-3 STM images of Ru(*n*)/PtME on the MEA1.

Scan size: $1.35\mu\text{m} \times 1.35\mu\text{m}$, $I_t = 0.401\text{nA}$, $V_b = 0.15\text{V}$.

- a) 2-dimensionanl surface structure;
- b) 3-dimensionanl surface structure;
- c) Ru(170)/PtME STM image is taken as example for illustration of h measurement with scan size $8.0\mu\text{m} \times 8.0\mu\text{m}$

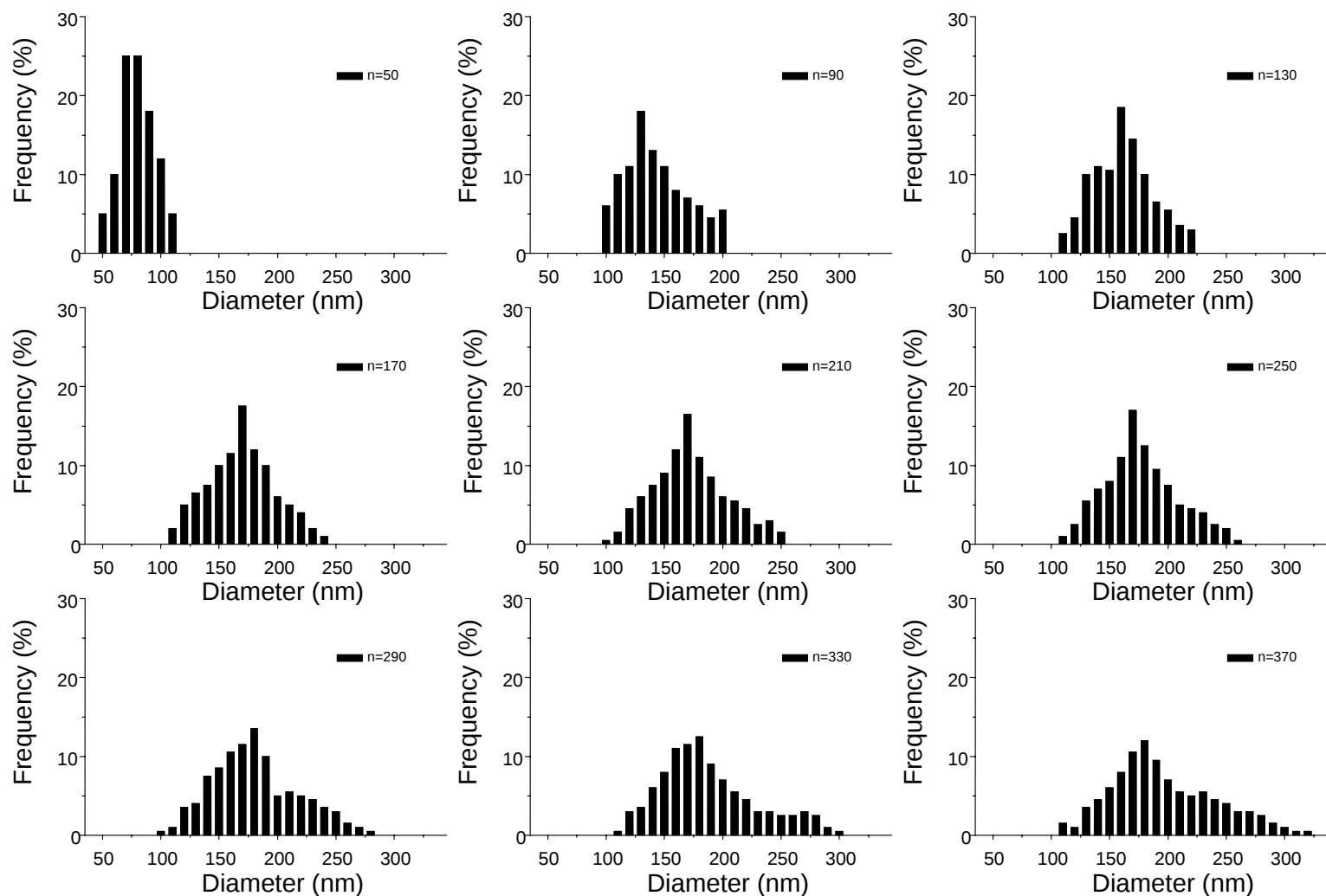


Fig.6-4 Distribution of sizes of Ru islands measured from STM images of Ru(*n*)/PtME on the MEA1.

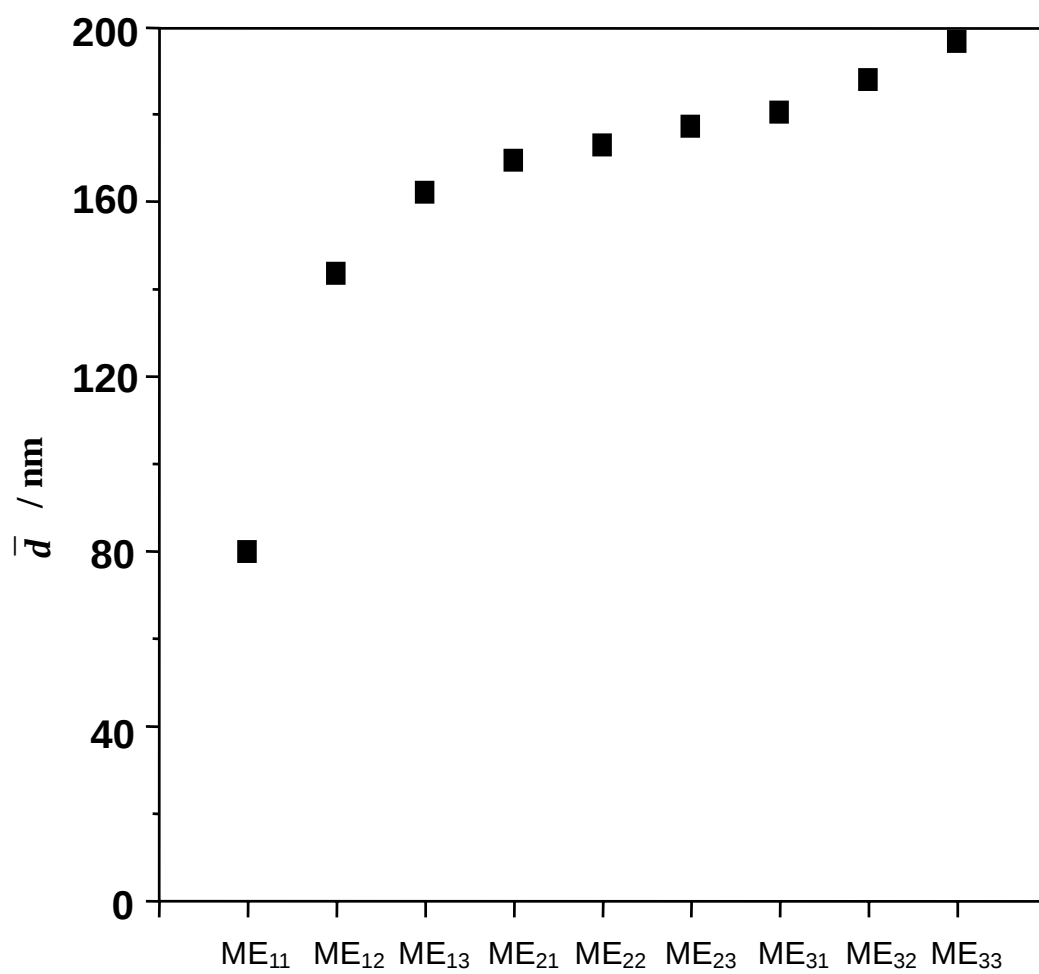


Fig.6-5 Variation of average size ($\bar{d}$) obtained from STM images of Ru(*n*)/PtME on the MEA1 vesus ME_{ij}.

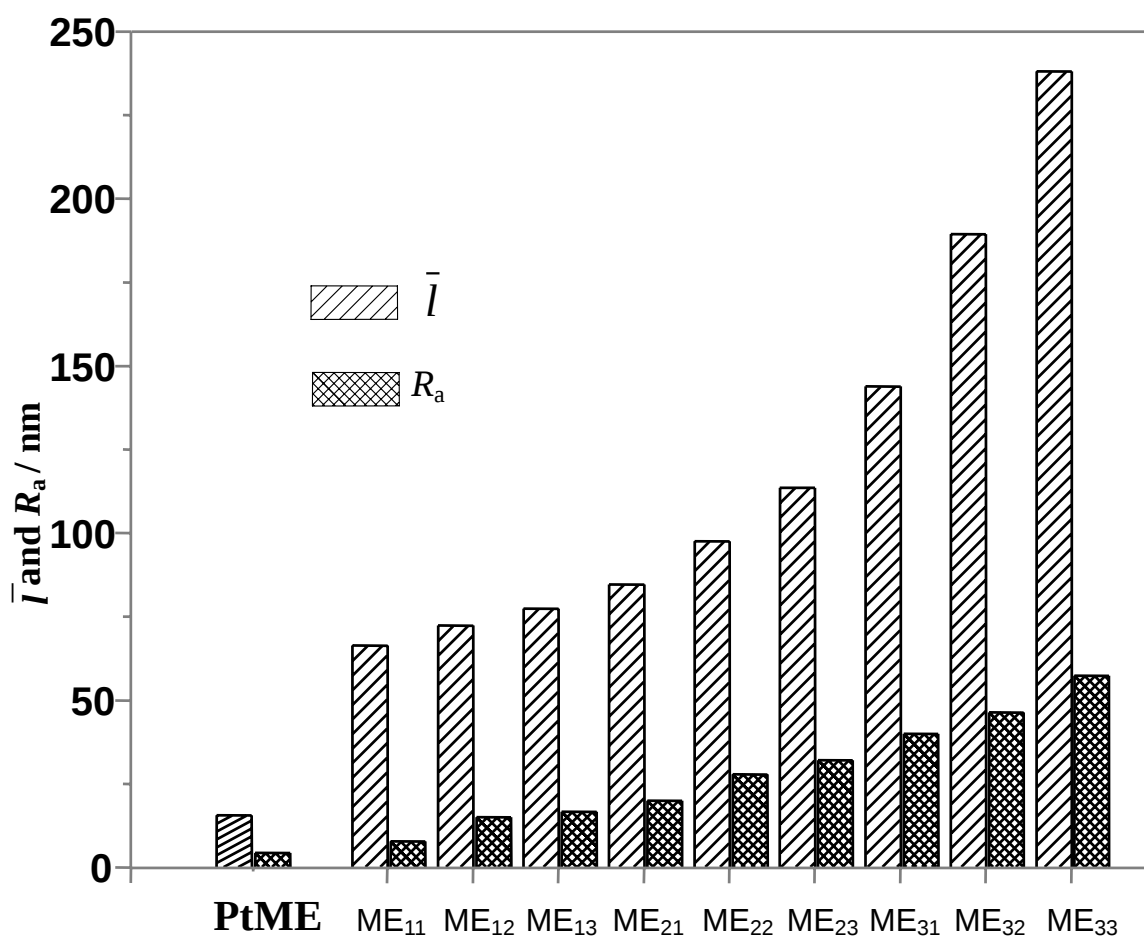


Fig.6-6 Variation of average thickness ($\bar{l}$) and roughness average (R_a) obtained from STM images recorded on Ru(*n*)/PtME of MEA1 with ME_{ij}. For the sake of comparison, STM data of a native PtME was also displayed in the figure.

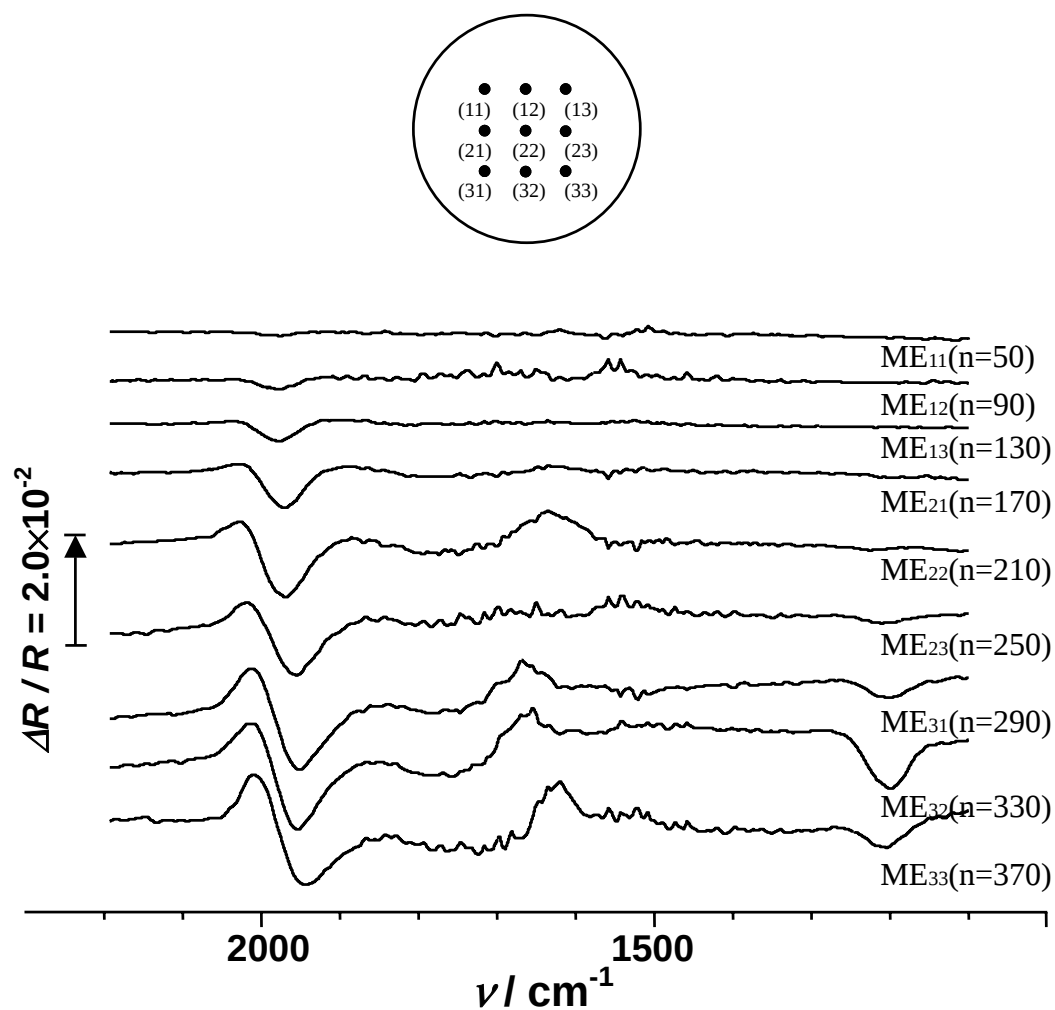


Fig.6-7 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on Ru(*n*)/PtME of the MEA1 studied by SPAFTIRS.

$E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.25\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO); ME_{ij} and *n* are annotated beside each spectrum.

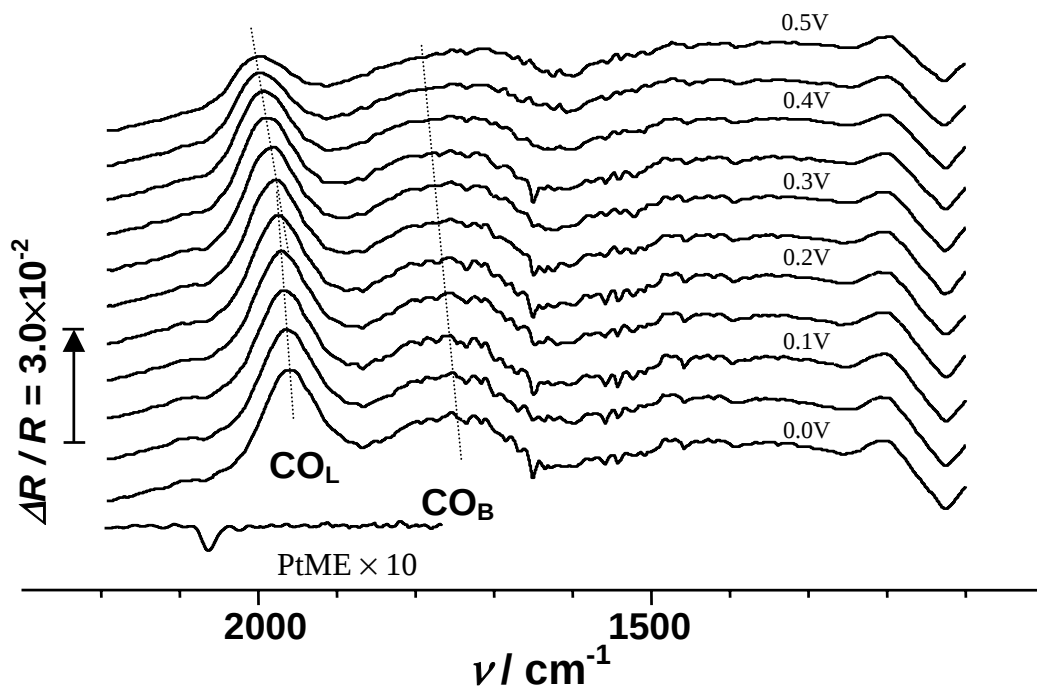


Fig.6-8 The comparison of in situ IR spectra of CO adsorbed on Ru(370)/PtME (E_S is denoted in figure, $E_R=1.00V$) and PtME ($E_S=0.00V$, $E_R=1.00V$) in $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution (CO saturated).

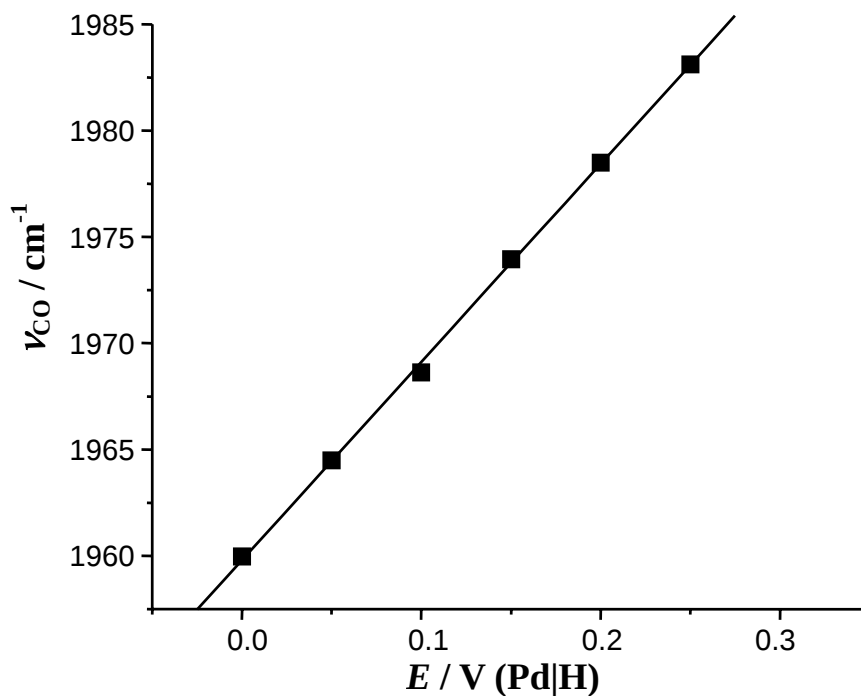


Fig.6-9 Potential dependence of IR band center of CO_L on Ru(370)/PtME.

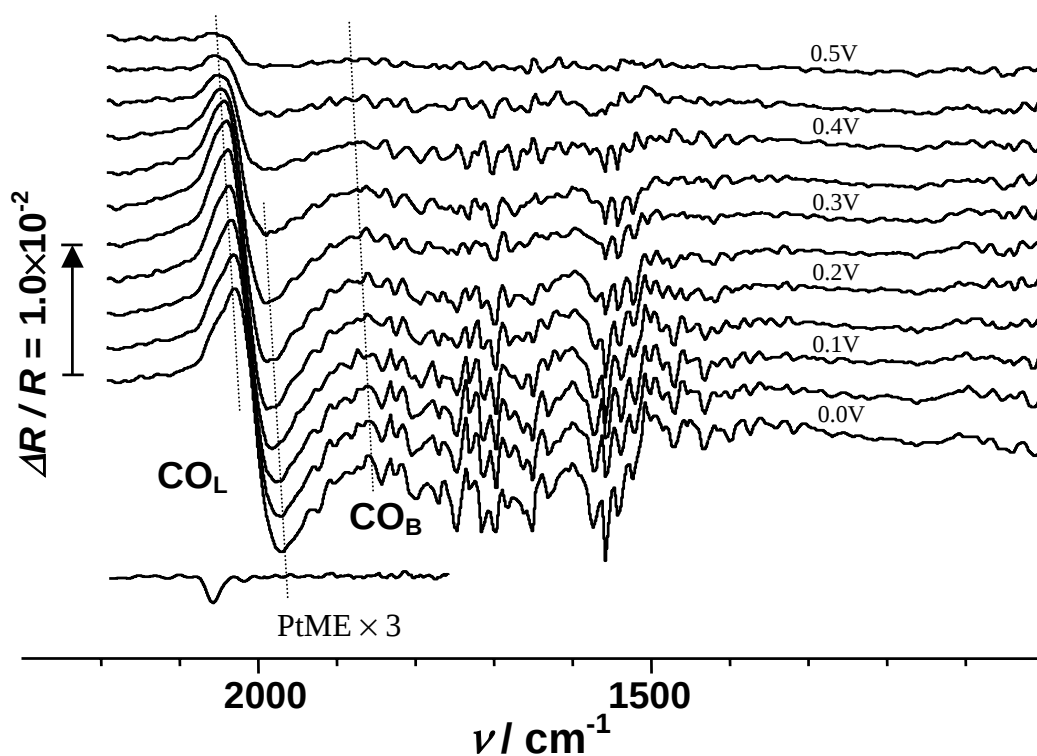


Fig.6-10 Comparison of *in situ* FTIR spectra of CO adsorbed on Ru(130)/PtME (E_S is indicated in the figure, $E_R=1.00V$) and PtME ($E_S=0.00V$, $E_R=1.00V$), $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution (CO saturated).

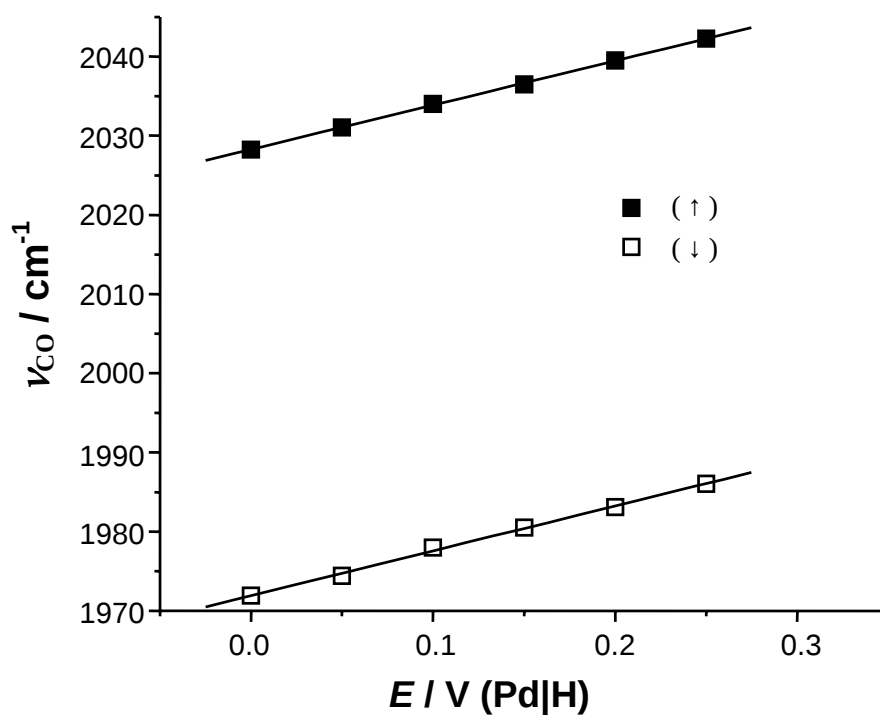


Fig.6-11 Potential dependence of positive (↑) and negative (↓) peaks of the CO_L bipolar band on Ru(130)/PtME.

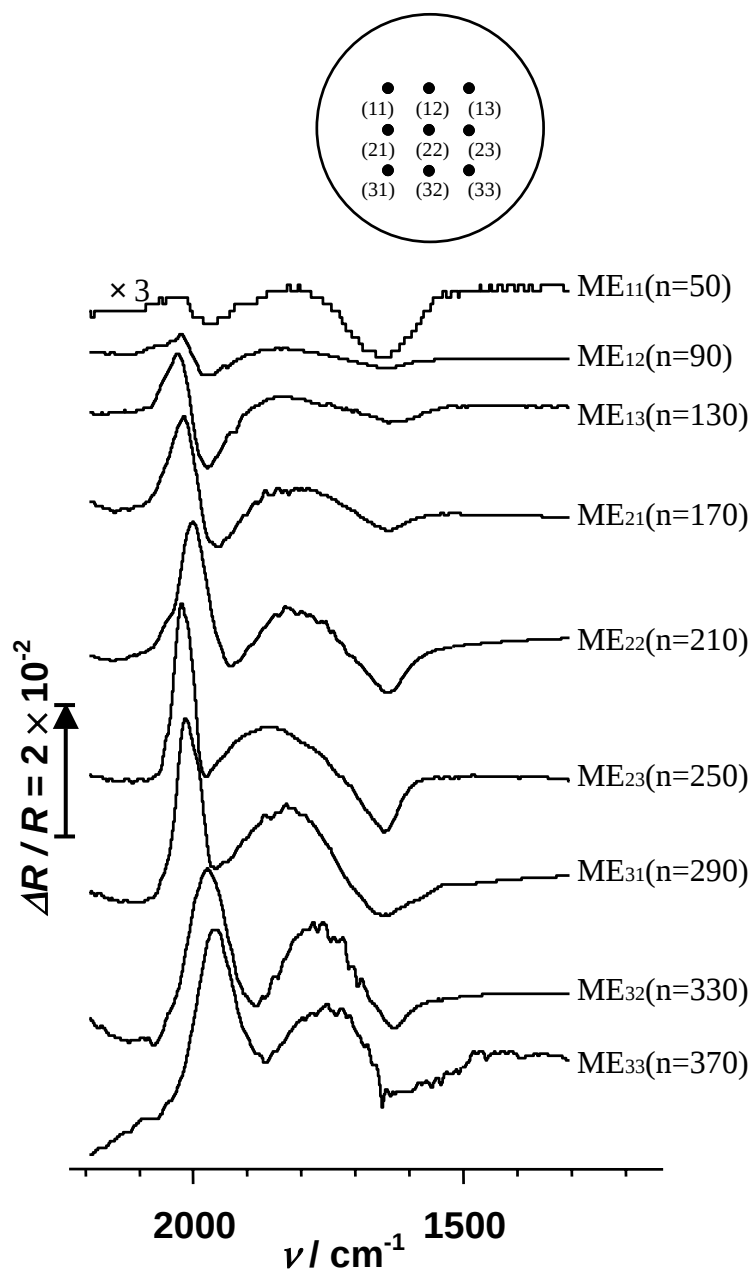


Fig.6-12 Comparison of *in situ* FTIR spectra of CO adsorbed on Ru(*n*)/PtME of the MEA1, $E_R=1.00\text{V}$, $E_S=0.00\text{V}$, 0.1M H_2SO_4 solution saturated of CO, ME_{*ij*} and *n* are annotated beside each spectrum.

The spectrum of ME₁₁ is enlarged for 3 times.

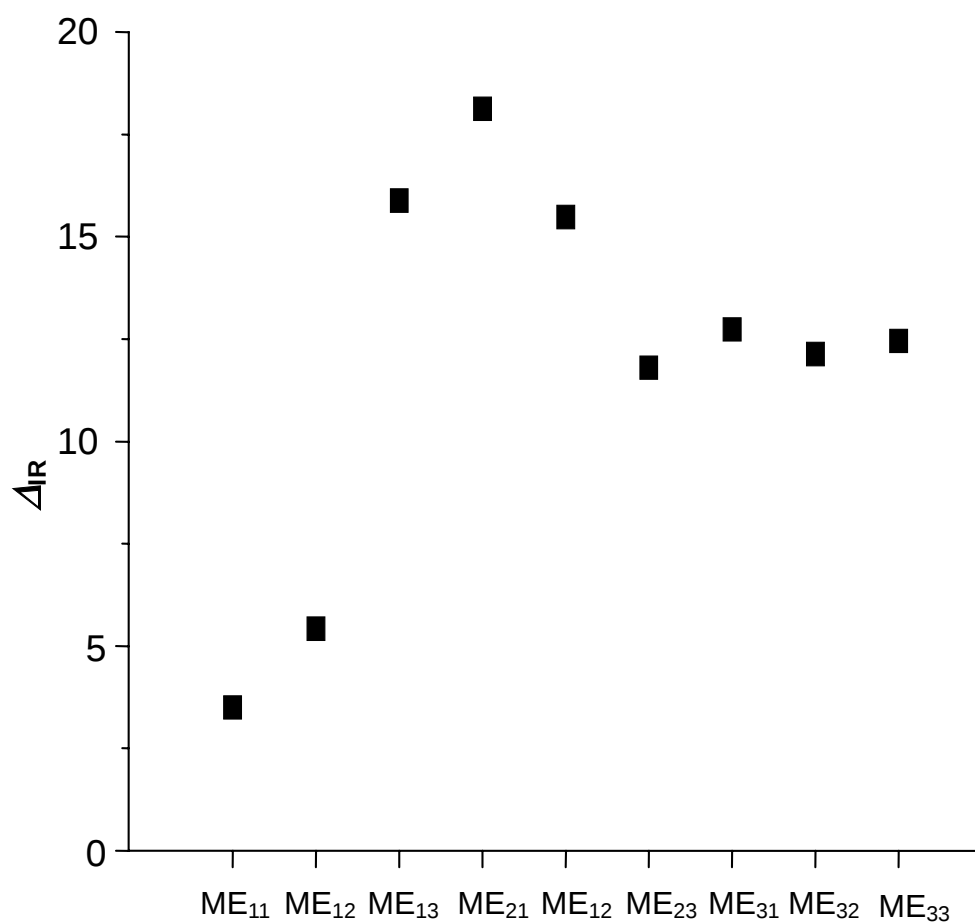


Fig.6-13 Variation of IR enhancement factor (Δ_{IR}) of CO_L band obtained from MSFTIR spectra of Ru(*n*)/PtME of the MEA1 versus ME_{ij}. Δ_{IR} is calculated by the Equation 3-5.

第七章 MEA1 上纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME、Rh(*n*)/PtME 电极的特殊红外性能研究

Pd、Rh 金属和前面介绍的 Pt、Ru 同属于铂族金属。金属 Pd 是一种优良的储氢材料¹，与其它过渡金属一样也具有较高催化活性。但是 CO 在 Pd 上吸附的研究却比较少^{1,2}，主要原因为 Pd 金属吸收氢的过程干扰着其它电化学反应，从而增加了研究难度。Rh 及其合金具有很高的催化活性^{3,4}，并在汽车尾气净化方面具有很高的应用价值^{5,6}。在电化学研究中，Rh 金属是十分重要的电极材料，被应用于电化学能源、电催化等方面的研究。与 Pd 相比，CO 在 Rh 电极上吸附的研究较为广泛⁷⁻¹⁸。原位红外反射光谱技术也常被应用于 CO 在 Rh 电极上吸附过程的研究¹⁹⁻²²。

Sun 等人²³⁻²⁶曾使用循环伏安(CV)电沉积法制备了 nm-Pt/GC、nm-Ru/GC、nm-Pd/GC、nm-Rh/GC 电极，发现 CO 吸附在这些薄膜电极上具有异常红外效应(AIREs)。利用 AIREs 进行检测的优点之一就是可以较大幅度地提高红外反射光谱的检测灵敏度，推动了红外反射光谱在定量研究方面的发展。在他们的研究中发现，当 CO 吸附在上述以玻碳为基底的金属薄膜电极后，CO_{ad} 谱峰方向无一例外都发生了倒反。从本文第三、四、五、六章的介绍中可知，当以金属 Pt 作基底，经过各种方法制备的 Pt、Ru 纳米薄膜上除了观察到 AIREs 外，还在某些特定纳米结构的 Pt 和 Ru 薄膜上观察到了 Fano 类型光谱特征。Fano 类型光谱特征发现不仅丰富了对纳米结构薄膜材料上特殊红外性能的认识，同时也为揭示纳米材料特殊红外性能的产生机理提供了新的实验依据。

既然金属 Pt、Ru 沉积在 PtME 电极制备的纳米薄膜不仅能给出 AIREs，有些特定纳米结构的薄膜上还观察到 Fano 类型光谱特征，那么采用类似的 CV 电沉积法制备 Pd、Rh 薄膜，在 Pd(*n*)/PtME、Rh(*n*)/PtME 薄膜上能否观察到类似的特殊光学行为，或者是否会出现新现象？为此，本章通过 CV 电沉积法制备了纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME、Rh(*n*)/PtME 电极阵列，并继续运用本文建立的表面组合方法，以 CO 为探针分子，对两种金属 Pd 和 Rh 纳米结构薄膜的红外光学性能进行了系统研究。还结合 CV、STM 和 SEM 等研究结果对性能与结构的本质作了较深入的探讨。

§ 7-1 MEA1 上纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的特殊红外性能研究

§ 7-1-1 Pd(*n*)/PtME 电极阵列的制备

制备 Pd(*n*)/PtME 电极采用的沉积液为含有 $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ PdCl₂ 的 0.1 M 盐酸溶液，其它沉积

条件与第四章制备 Pt(*n*)/PtME 的相同,即沉积电位的上下限分别为 0.60 V 和 0.00 V,通过改变沉积周数 *n* 来控制 PtME 电极上形成不同的表面纳米结构。我们曾经对 PtME 电极上沉积 Pd 薄膜的条件进行了摸索。通过使用放大倍数为 400 的光学显微镜观测,发现使用 CV 电沉积法制备的纳米 Pd 薄膜呈深黑色。红外实验中发现, Pd(*n*)/PtME 电极的表面反射率随 *n* 增加迅速减小,当 $n \geq 45$ 时,已不能获得足够的红外反射信号。

在 MEA1 上制备 9 种纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极阵列的过程与第四章制备 Pt(*n*)/PtME 的类似。不同之处有两点:(1) MEA1 上沉积 Pd 的周数 *n* 与制备 Pt 薄膜时不同,如表 7-1 所示;(2) CV 法表征区间不同,纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的循环伏安法表征的电位区间为 0.07 V~0.77 V。

Table. 7-1 ME_{ij} on the MEA1 subjected to electrodeposition of Pd²⁺ under cyclic voltammetric conditions for different *n* ($5 \leq n \leq 45$) between 0.00 V and 0.60 V.

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	5	10	15	20	25	30	35	40	45

§ 7-1-2 CV 研究结果

图 7-1 中的 9 条实线由里到外分别为 MEA1 上纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME ($5 \leq n \leq 45$)电极在 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中以 0.10 V·s⁻¹ 速率循环扫描稳定时的 CV 曲线,虚线为本体 PtME 在相同电位区间内的 CV 曲线。所有纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的 CV 特征相似。可观察到 0.07 V~0.30 V 电位区间有一对氧化还原峰,对应 Pd 膜电极上氢的吸脱附过程,其中还部分包含负向电位扫描 (NGPS) 中氢离子的还原吸收、正向电位扫描 (PGPS) 中氢原子在 Pd 本体内发生扩散氧化的过程。比较 Pd(*n*)/PtME 与 Pt(*n*)/PtME、Ru(*n*)/PtME 电极的 CV 曲线特征,发现 Pd(*n*)/PtME 在较高电位下就开始发生析氢反应。Pt(*n*)/PtME、Ru(*n*)/PtME 电极以及包括本文将谈到的 Rh(*n*)/PtME 电极上的析氢电位均在 0.00 V 左右,而 Pd(*n*)/PtME 上的析氢电位约在 0.07 V。

由于 MEA1 上 9 根 PtME 具有等等的几何表面积 $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$,因此 Pd(*n*)/PtME 电极上 CV 电流的大小应与电极的真实表面积成正比。图 7-1 中观察到, Pd(*n*)/PtME 电极的 CV 电流随着 *n* 增加不断增大,表明纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的真实表面积在制备过程中随着 *n* 增加不断增加。

可以通过 3-3 式对表面相对粗糙度 (*R_r*) 的定义,大致估算不同结构 Pd(*n*)/PtME 电极的 *R_r*。分母 *Q_H*(native PtME)仍表示图 4-6 上本体 PtME 上 CV 曲线中氢区的积分电量。用于 PtME 电量积分的电位区间为 0.00 V~0.30 V,在此区间 *Q_H*(native PtME)值为 176nC。使用 CV 电沉积法在 MEA1 上制备的纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的 *R_r*列在表 7-2。由于从图 7-1 中求算 Pd(*n*)/PtME 电极的 *Q_H*(ME_{ij})

时使用的电位区间为 0.07 V~0.30 V，包含了部分氢在 Pd 本体的吸收电量，因此纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的实际 R_r 应小于表 7-2 中列出的数据。

Table.7-2 List of $Q_H(\text{ME}_{ij})$ of and R_r of Pd(*n*)/PtME on the MEA1 ($5 \leq n \leq 45$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	5	10	15	20	25	30	35	40	45
$Q_H(\text{ME}_{ij})/\text{nC}$	203.6	639.4	985	1228	1247	1265	1526	2070	2331
R_r	1.15	3.63	5.59	6.97	7.08	7.18	8.67	11.76	13.24

表中显示，Pd(*n*)/PtME 电极的 R_r 随着 *n* 的增加不断地增加，表明纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的电化学表面积随 *n* 的增加逐渐增大。图 7-2 为 MEA1 上纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的 R_r 与 ME_{ij} 的变化关系。图中显示，在 $5 \leq n \leq 45$ 的条件下纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的 R_r 值随 *n* 的增加可分为三个不同的增长阶段。测得三个阶段的变化斜率分别为 0.388 ($5 \leq n \leq 20$)，0.021 ($20 \leq n \leq 30$) 和 0.425 ($30 \leq n \leq 45$)。

§ 7-1-3 STM 研究结果

使用非原位 STM 研究了两个代表性电极 ME₁₂，ME₃₃，即纳米结构薄膜 Pd(10)/PtME，Pd(45)/PtME 电极的表面形貌。图 7-3 给出它们的 STM 平面和立体图像。为了便于比较，图像的观察范围均设定在 $5.2 \mu\text{m} \times 5.2 \mu\text{m}$ 和 $1.35 \mu\text{m} \times 1.35 \mu\text{m}$ 。还运用 SEM 在更大的观察范围考察了 Pd(*n*)/PtME 电极的表面结构。图 7-4 给出本体 PtME 和 Pd(10)/PtME 电极 SEM 的照片。

无论从 STM 图像还是 SEM 照片上都可以看出，Pd(*n*)/PtME 电极表面是由分布较为均匀的 Pd 纳米金属岛组成。Pd 纳米金属岛的形状不同于 nm-Pd/GC 上观察到的层状结构²⁵。沿用第六章的讨论结果，在此我们将 Pd(*n*)/PtME 和 nm-Pd/GC 两种纳米薄膜在表面结构上的差异，也归因于不同基底材料上发生的电沉积机理不同导致。

为了研究纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极上 Pd 岛尺度随 *n* 的变化规律，使用“STM 图像分析系统”程序，分析了图 7-3 中 Pd(10)/PtME 和 Pd(45)/PtME 电极上的 Pd 金属岛的尺度分布，如图 7-5 所示。可以看出，纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极上的 Pd 金属岛的尺度分布比较均匀，表现在纳米薄膜中 Pd 岛的最大尺度之差低于 100 nm。此外还观察到，纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极上 Pd 岛的尺度随 *n* 的增加沿着横坐标的正方向移动，这表明在 PtME 上通过 CV 电沉积法得到的 Pd 金属岛的尺度会随着 *n* 的增加而不断增大。

表 7-3 列出纳米结构薄膜 Pd(10)/PtME 和 Pd(45)/PtME 电极的 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 、 $\bar{l}$ 和 R_a 等数据。可以看到当 $n=10$ 时, 在 PtME 电极的基底上已生长出一层 $\bar{d}$ 为 155 nm 的 Pd 金属岛 ($\bar{h} = 23.2$ nm)。随着电沉积反应的进行, $\bar{d}$ 值逐渐增大。当 $n=45$ 时,Pd(*n*)/PtME 薄膜上的 $\bar{d}$ 为 214.6 nm($\bar{h} = 111.3$ nm), 比 $n=10$ 增加了约 60 nm。随着 n 的增加, R_a 和 $\bar{l}$ 的值也表现出增加的趋势。这说明随着 CV 电沉积反应的进行, 纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 的电极表面越来越粗糙。

Table.7-3 List of surface structural parameters of PtME and Pd(*n*)/PtME measured from STM images.

<i>n</i>	0	10	45
$\bar{d}$ / nm	-	155	214.6
$\bar{h}$ / nm	5.8	23.2	111.3
$\bar{l}$ / nm	15.8	91	135
R_a / nm	4.4	15.6	41

§ 7-1-4 纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的特殊红外性能研究

本章通过建立的表面组合电化学新方法,系统地研究了 MEA1 上 9 种纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的红外性能。红外检测前,先使 MEA1 上 Pd(*n*)/PtME 电极在 0.00 V~0.25 V 区间内以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率循环扫描吸附饱和的 CO。其它实验操作可参考第四章。下面两节将要介绍的是,分别使用 SPAFTIRS 和 MSFTIRS 方法研究纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的红外结果与讨论。

§ 7-1-4-1 SPAFTIRS 研究结果

在本节的 SPAFTIRS 研究中, E_1 和 E_2 分别选在 0.00 V 和 0.25 V。MSFTIRS 实验证明,在 0.00 V~0.25 V 的电位范围内,CO 可以稳定地吸附在纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极表面。

图 7-6 给出 CO 吸附在 MEA1 上 9 种不同纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的 SPAFTIR 光谱特征比较。图中位于 1955 cm^{-1} 左右的负向单极谱峰指认为吸附在 Pd(*n*)/PtME 电极上的 CO_B 红外吸收。说明在研究范围内纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 表面均具有 Fano 类型光谱特征。比较 9 根 Pd(*n*)/PtME 电极上获得的 SPAFTIR 谱图,随着 n 的增加, CO_B 红外谱峰的强度 A_{CO} 和峰位 ν_{CO} 的变化如表 7-4 所示。表中显示, A_{CO} 随 n 的增加逐渐增大。ME₃₃ 电极上得到红外吸收强度最大,约为 ME₁₁ 电极上的 12.05 倍。 ν_{CO} 基本不随 n 变化,稳定在 1955 cm^{-1} 。

Table.7-4 IR characters of CO_B obtained from SPAFTIR spectra of Pd(*n*)/PtME (5 ≤ *n* ≤ 45).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	5	10	15	20	25	30	35	40	45
$A_{\text{CO}}^n / \text{a.u.}$	0.0057	0.0163	0.0191	0.0314	0.0343	0.0374	0.0441	0.0574	0.0687
$A_{\text{CO}}^n / A_{\text{CO}}^{n=5}$	1	2.86	3.35	5.51	6.02	6.56	7.73	10.07	12.05
$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	1955.3	1956.4	1954.5	1954.5	1955.8	1954.3	1955.3	1955.6	1954.9

§ 7-1-4-2 MSFTIRS 研究结果

MSFTIRS 方法研究的实验步骤与第三章研究 MEA1 上 9 种 PtME(T_{ij}) 电极的类似。由于仅在研究电位 E_S 下 CO_{ad} 具有红外吸收，而在参考电位 E_R 下 CO_{ad} 被完全氧化，因此在本体 Pd 金属电极的条件下，两电位的差谱应给出负向的 CO_{ad} 单极峰，负向单极峰强度和峰位代表了 CO_{ad} 在研究电位下红外吸收的真实情况²⁵。下面以 Pd(40)/PtME 为例讨论纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的特殊红外光学性能。

图 7-7 为含有饱和 CO 的 0.1M H₂SO₄ 溶液中，CO 吸附在 ME₃₂ 电极，即 Pd(40)/PtME 上不同电位的 MSFTIR 特征谱图。图中观察到位于 1957 cm⁻¹ 附近有一个红外双极谱峰，对应于在 Pd(40)/PtME 电极上 CO_B 的红外吸收。CO_B 双极谱峰中正向峰位于 1968 cm⁻¹ 左右，负向峰位于 1947 cm⁻¹ 附近，表明纳米结构薄膜 Pd(40)/PtME 电极具有 Fano 类型光谱特征。据文献²⁵报道，CO 吸附在本体 Pd 电极上的负向谱峰和吸附在 nm-Pd/GC 上正向谱峰的峰位都在 1965 cm⁻¹ 左右，接近于 Pd(40)/PtME 电极上 CO_B 双极谱峰中的正向峰位。与本体 Pd 电极相比，Pd(40)/PtME 电极上的 CO_B 红外谱峰还出现强度增强、半峰宽加宽的现象。CO_B 红外谱峰的峰位随电位的变化如图 7-8 所示，测得 Pd(40)/PtME 电极上 CO_B 正向和负向吸收峰的 Stark 效应基本相等，分别为 28.7 cm⁻¹ V⁻¹ 和 28.5 cm⁻¹ V⁻¹，基本等于本体 Pd 电极²⁵的 Stark 效应 28 cm⁻¹ V⁻¹。与本体金属 Pd 电极相比，吸附在纳米结构薄膜 Pd(40)/PtME 电极上 CO_B 红外谱峰在形状、强度等特征的变化，都说明纳米 Pd 薄膜电极上产生了 Fano 类型光谱特征。

观察 CO 吸附在 MEA1 上其它纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极上的 MSFTIRS 光谱，所有 Pd(*n*)/PtME 电极上的 CO_B 均给出双极谱峰，说明纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极均具有 Fano 类型光谱特征。各纳米 Pd 膜上 Stark 效应随 *n* 的变化不大，处在 28 cm⁻¹ V⁻¹~30 cm⁻¹ V⁻¹ 之间，然而小于文献中²⁵报道的 nm-Pd/GC 纳米薄膜电极的 38 cm⁻¹ V⁻¹。

为了便于比较,将 CO 吸附在 Pd(*n*)/PtME 电极阵列上在 $E_s=0.25$ V 条件下得到的 MSFTIR 光谱放入同一幅图中,如图 7-9 所示。从图中获得的红外特征参数列在表 7-5 中。不同纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极上 CO_B 谱峰的红外特征中主要是强度 A_{CO} 发生了显著变化。从表 7-5 中可以看到, Pd(*n*)/PtME 电极上 CO_B 的 A_{CO} 随 *n* 的增加逐渐增大。根据第三章公式 3-5 对红外谱峰增强因子 Δ_{IR} 的定义,可以得到纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极上的 Δ_{IR} 。公式中的 R_t 为 Pd(*n*)/PtME 电极的 CV 曲线上由氢区积分电量计算得到的表面相对粗糙度。图 7-10 给出 Δ_{IR} 随 ME_{ij} 的变化。可以看到 Δ_{IR} 在 0.55~1.10 之间。考虑到表 7-2 中的 R_t 比实际值偏大,因此实际的 Δ_{IR} 应大于表 7-5 给出的数值。表中的数据可以看出,纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极对 CO 红外吸收的增强作用较小,这表明 A_{CO} 值随 *n* 的增加主要来自 Pd(*n*)/PtME 电极表面粗糙度增大的贡献。从表 7-5 中看出,CO_B 双极谱峰中正负向峰峰位随 *n* 的变化不明显,但是正负向峰峰位之差 $\Delta\nu_{CO}$ 却具有增大的趋势。

Table.7-5 List of CO_B band IR features obtained from MSFTIR spectra of Pd(*n*)/PtME ($5 \leq n \leq 45$).

ME _{ij}	ME ₁₁	ME ₁₂	ME ₁₃	ME ₂₁	ME ₂₂	ME ₂₃	ME ₃₁	ME ₃₂	ME ₃₃
<i>n</i>	5	10	15	20	25	30	35	40	45
$\nu_{CO}(\uparrow)/\text{cm}^{-1}$	1970.9	1970.1	1964.6	1966.8	1965.7	1965.4	1967.9	1968.1	1971.8
$\nu_{CO}(\downarrow)/\text{cm}^{-1}$	1954.2	1954.2	1948.1	1949.1	1949.9	1946.2	1944.6	1947.3	1945.1
$\Delta\nu_{CO}/\text{cm}^{-1}$	16.7	15.9	16.5	17.7	15.8	19.2	23.3	20.8	26.7
Stark / $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$	-	-	32.8	-	32.2	34.1	35	28.7	30.2
A_{CO}^n / A_{CO}^{PtME}	1.32	2.00	3.26	5.53	7.21	7.33	8.96	12.43	14.63
Δ_{IR}	1.14	0.55	0.58	0.79	1.02	1.02	1.03	1.06	1.10

↑ 表示正向峰; ↓ 表示负向峰

§ 7-2 MEA1 上纳米结构 Rh 薄膜的特殊红外性能研究

§ 7-2-1 Rh(*n*)/PtME 的特殊红外光学性能研究

我们制备了两组 Rh(*n*)/PtME 电极阵列 ($5 \leq n \leq 45$ 和 $50 \leq n \leq 370$),使用 CV、STM 和建立的表面组合方法对它们进行了红外研究。制备纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极采用的沉积液为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ RhCl₃·H₂O+0.1 M H₂SO₄ 溶液,其它沉积条件与第四章制备 Pt(*n*)/PtME 的相同,即沉积电位的上下限分别为 0.60 V 和 0.00 V,通过改变沉积周数 *n* 来控制 PtME 电极上形成不同的表面纳米结构。此方法获得的 Rh 薄膜具有较高的表面反射率,例如 Rh(290)/PtME 薄膜电极上观察到干涉谱图的峰

峰值 (peak-to-peak) 仍有 12.95 (Gain=1)。

图 7-11 和 7-12 分别为以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的电位扫描速率在 $0.00 \text{ V}\sim 0.77 \text{ V}$ 电位区间范围内, 对两组 Rh(*n*)/PtME 电极阵列的 CV 表征结果。所有 Rh(*n*)/PtME 电极的 CV 特征均相似。可观察到在低电位区间 $0.00 \text{ V}\sim 0.30 \text{ V}$ 内有一对氧化还原峰, 对应 Rh 电极上氢的吸脱附过程。通过第三章 3-3 式对表面相对粗糙度(R_r)的定义, 可得到不同纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极的 R_r 。分母 $Q_H(\text{native PtME})$ 仍为本体 PtME 上 CV 曲线中氢区的积分电量 176 nC 。用于计算 Rh(*n*)/PtME 电极氢区电量的电位区间选在 $0.00 \text{ V}\sim 0.30 \text{ V}$ 。在 MEA1 上制备的两组 Rh(*n*)/PtME 电极阵列的 R_r 值及有关 CV 数据列在表 7-6 和 7-7 中。图 7-11b 和 7-12b 分别是由表 7-6 和 7-7 的数据得到的 R_r 随 ME_{ij} 的变化关系。表和图的结果显示, 随着 *n* 的增加, Rh(*n*)/PtME 电极表面的 R_r 迅速增加, 表明纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极的电化学表面积随着 *n* 迅速增大。例如, Rh(50)/PtME 电极与表面比较粗糙的 Pd(45)/PtME 电极的 R_r 值接近; 又如 Rh(370)/PtME 电极上 R_r 已达到 72.41, 约等于具有较大表面积 Pt(130)/PtME 电极的 R_r 。图 7-11b 和 7-12b 中指出, 纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极的 R_r 值随 *n* 的增加表现出线性增长的趋势。从图 7-11b 和 7-12b 中测得的斜率基本相等 (分别为 0.178 和 0.188), 表明纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极的电化学表面积在整个 $0 \leq n \leq 370$ 区间都表现出线性增长的趋势。

Table.7-6 List of CV characters of Rh(*n*)/PtME ($5 \leq n \leq 45$).

ME_{ij}	ME_{11}	ME_{12}	ME_{13}	ME_{21}	ME_{22}	ME_{23}	ME_{31}	ME_{32}	ME_{33}
<i>n</i>	5	10	15	20	25	30	35	40	45
$Q_H(\text{ME}_{ij})/\text{nC}$	380	498	661	854	961	1081	1310	1462	1762
R_r	2.16	2.83	3.76	4.85	5.46	6.14	7.44	8.31	10.01

Table.7-7 List of CV characters of Rh(*n*)/PtME ($50 \leq n \leq 370$).

ME_{ij}	ME_{11}	ME_{12}	ME_{13}	ME_{21}	ME_{22}	ME_{23}	ME_{31}	ME_{32}	ME_{33}
<i>n</i>	50	90	130	170	210	250	290	330	370
$Q_H(\text{ME}_{ij})/\text{nC}$	2267	3879	5996	7380	8774	9404	10610	11205	12744
R_r	12.88	22.04	34.07	41.93	49.85	53.43	60.28	63.66	72.41

使用 STM 研究了纳米结构薄膜 Rh(50)/PtME, Rh(370)/PtME 电极的表面形貌。图 7-13a 给出观察范围在 $2.70 \mu\text{m} \times 2.70 \mu\text{m}$ 和 $0.70 \mu\text{m} \times 0.70 \mu\text{m}$ 的 STM 平面图像。为了更清楚地描述薄膜中金属岛的结构, 在图 7-13b 中给出范围在 $1.35 \mu\text{m} \times 1.35 \mu\text{m}$ 的 STM 平面和立体图像。图中可以看出, Rh(*n*)/PtME 电极表面也是由分布较为均匀的 Rh 金属岛组成。Rh 金属岛的形状不同于 nm-Rh/GC 上

观察到的层状长方形结构²⁷。图 7-14 为 Rh(50)/PtME 和 Rh(370)/PtME 电极上 Rh 金属岛的尺度分布统计。纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极上的金属岛的尺度分布比较均匀，薄膜中 Rh 金属岛的最大尺度之差在 40 nm 以内。值得指出的是，纳米结构薄膜 Rh(370)/PtME 表面上尺度分布区小于 Rh(50)/PtME，与在纳米 Pt、Pd 和 Ru 薄膜的尺度统计中观察到的尺度随 *n* 向正方向移动的结果相反。这说明在 PtME 上，采用 CV 电沉积法制备的 Rh 薄膜中金属岛尺度会随着 *n* 逐渐减小。分析 STM 的图像，获得纳米结构薄膜 Rh(50)/PtME 和 Rh(370)/PtME 电极上 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 、 $\bar{l}$ 和 R_a 的数据列在表 7-8 中。可以看到，在 PtME 上通过 CV 电沉积制备的 Rh 薄膜中金属岛较小，Rh(50)/PtME 电极上 $\bar{d}$ 才 78.6 nm ($\bar{h} = 13.4$ nm)，然而在 Pd(45)/PtME 电极上却已经达到 214.6 nm ($\bar{h} = 111.3$ nm)。随着电沉积反应的进行， $\bar{d}$ 值不但没增大，反而略有减小。Rh(370)/PtME 电极上的 $\bar{d}$ 仅为 57.1 nm ($\bar{h} = 41.7$ nm)，比 *n*=50 减小了 21 nm。虽然 $\bar{d}$ 值有所减小，但是薄膜中 $\bar{h}$ 、 $\bar{l}$ 和 R_a 却同 Pt、Ru 和 Pd 薄膜上得到的结果一样，随着 *n* 的增加仍旧表现出增长的趋势。这表明随着 CV 电沉积反应的进行，纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极的表面越来越粗糙。

Table.7-8 List of surface structural parameters of PtME and Rh(*n*)/PtME measured from STM images.

<i>n</i>	0	50	370
$\bar{d}$ / nm	-	78.6	57.1
$\bar{h}$ / nm	5.8	13.4	41.7
$\bar{l}$ / nm	15.8	51	67.5
R_a / nm	4.4	10.5	16.5

在 in situ MFTIRS 研究中发现，CO 吸附在纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极上给出的红外信号很弱，被背景噪音信号淹没以至无法分析。考虑到常规电化学红外反射光谱技术中使用除去 H₂O、CO₂ 的空气吹扫样品室，能够起到有效地抑制噪音的作用，于是选用常规 Pt 电极 ($\Phi = 6$ mm)，在相同的条件下制备了三根 Rh(*n*)/Pt 电极 (*n*=10, 50, 370)，并使用常规红外发射光谱法对这种薄膜电极上 CO 的吸附进行研究，结果如图 7-15 所示。位于 2340，1600 cm⁻¹ 处谱峰分别归因于高电位下 CO₂ 的生成和 H₂O 分子的消耗。还观察到位于 1200 和 1050 cm⁻¹ 两处谱峰，可归因于 SO₄²⁻ 和 HSO₄⁻ 的红外吸收²⁸。缩小红外观测区间有利于分析 Rh 薄膜上 CO_{ad} 红外特征，SPAFTIRS 和 MSFTIRS 的结果比较如图 7-16，7-17 所示。可看到 CO_L 和 CO_B 的谱峰位于 2030 cm⁻¹ 和 1910 cm⁻¹ 左右。由图中纵坐标的尺度可知，纳米结构 Rh(*n*)/Pt 上 CO_{ad} 红外谱峰强度较弱，其峰峰值约与本体 Rh²⁶ 相等，并随着 *n*

逐渐降低。从 MSFTIRS 给出的 CO_{ad} 双极谱峰，结合着 SPAFTIRS 上负向单极谱峰的结果可知，纳米结构薄膜 Rh(*n*)/Pt 均具有 Fano 类型光谱特征。通过前几章的介绍可知，选用的基底材料会影响电沉积机理，进而影响到纳米薄膜的结构，形成具有不同表面纳米结构的金属薄膜。于是我们还尝试以常规 Au 电极 ($\Phi = 7 \text{ mm}$) 作基底，制备了 Rh(50)/Au 薄膜电极，并使用常规电化学红外光谱法对 CO 在 Rh(50)/Au 电极上的吸附进行了研究，希望通过改变基底获得红外信号增强的 Rh 薄膜。图 7-18 为吸附在 Rh(50)/Au 电极上 CO 的 SPAFTIR 光谱。同 Rh(*n*)/Pt 电极上的类似，纳米结构薄膜 Rh(*n*)/Au 也具有 Fano 类型光谱特征，但是 CO_{ad} 红外谱峰强度仍很弱。

§ 7-2-2 Rh(10)/PtME(T_{τ})的特殊红外光学性能研究

以本体 Pt、Au 电极作基底，CV 电沉积制备的 Rh 薄膜上虽然具有 Fano 类型光谱特征，但可惜 CO_{ad} 红外谱峰强度都很弱，不能获得更多的红外信息。本节改变以往使用本体金属作基底的方法，尝试在具有一定纳米结构的 PtME(T_{τ})电极上电沉积 Rh 金属，希望得到 CO_{ad} 红外吸收被增强的谱峰。这种方法获得了成功。

图 7-19 为在 0.00 V~0.77 V 电位区间范围内，以 $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的电位扫描速度对 Rh(10)/PtME(T_{τ})和 PtME(T_{τ})电极的 CV 表征比较。表 7-9 列出从 CV 曲线上获得的 R_{f} 值。表中的数据显示，在 PtME(T_{τ})电极上电化学沉积 Rh 前后电极表面的 R_{f} 值增加了 3.57 和 3.37 倍，大于直接在本体 PtME 上沉积相同 *n* 的 2.83 倍。此结果暗示着在具有一定纳米结构 PtME(T_{τ})电极上的电沉积过程与发生在本体 PtME 上的电沉积过程不同，二者经历了不同电沉积机理。

Table.7-9 Comparison of CV characters of Rh(10)/PtME($T_{60\text{min}}$) and Rh(10)/PtME($T_{100\text{min}}$).

	PtME($T_{60\text{min}}$)	PtME($T_{100\text{min}}$)	Rh(10)/PtME($T_{60\text{min}}$)	Rh(10)/PtME($T_{100\text{min}}$)
$Q_{\text{H}}(\text{ME}_{\text{ij}})/\text{nC}$	345	388	1230	1312
R_{f}	1.96	2.21	7.00	7.45

图 7-20 给出 Rh(10)/PtME($T_{60\text{min}}$)和 Rh(10)/PtME($T_{100\text{min}}$)两电极表面的 STM 平面和立体图像。Rh(10)/PtME(T_{τ})电极表面也是由纳米金属岛组成。图 7-21 为 Rh(10)/PtME($T_{60\text{min}}$)电极上 Rh 金属岛的尺度分布统计。纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极上金属岛的尺度分布较为均匀，所有尺度集中在 230 nm~330 nm 约 100 nm 的范围之间。纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME($T_{60\text{min}}$)和 Rh(10)/PtME($T_{100\text{min}}$)电极的几种结构参数列在表 7-10。由 $\bar{l}$ 和 R_{s} 的变化看出，经过上述处理后微电极的表面粗糙度可以得到较大幅度的提高。与 PtME($T_{60\text{min}}$)和 PtME($T_{100\text{min}}$)电极上 $\bar{d}$ (136 nm

和 296 nm) 与 $\bar{h}$ (120.7 nm 和 178 nm) 相比, 沉积 Rh 后纳米结构薄膜的 $\bar{d}$ 与 $\bar{h}$ 值均得到增加, 分别增加至 $\bar{d}$ (265 nm 和 832 nm) 与 $\bar{h}$ (130.7 nm 和 550 nm)。Weaver 等人²⁹曾利用化学置换法, 用金属 Pt 和 Pd 取代 Au 纳米颗粒上的金属 Cu, 结果在 Au 纳米颗粒上制备出外延生长的 Pt 和 Pd 金属层。因此我们推测, 纳米结构薄膜 PtME(T_ τ)电极上 Rh 的电沉积过程也可能是一种纳米结构上的外延生长过程。

Table.7-10 List of surface structural parameters of Rh(10)/PtME(T_60min) and Rh(10)/PtME(T_100min).

	PtME	Rh(10)/PtME(T_60min)	Rh(10)/PtME(T_100min)
$\bar{d}$ / nm	-	265	832
$\bar{h}$ / nm	5.8	130.7	550
$\bar{l}$ / nm	15.8	143	704.3
R_a / nm	4.4	40.8	195.2

以 CO 为探针分子, 运用电化学 in situ MFTIRS 方法研究了纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME(T_60min) 和 Rh(10)/PtME(T_100min)电极的特殊红外性能。图 7-22, 7-23 为 CO 吸附在沉积 Rh 前后的电极上 SPAFTIR 红外光谱比较。从 CO_{ad} 谱峰的吸收频率可知, 光谱中观察到的 CO_{ad} 谱峰对应于吸附在 Rh 金属上 CO_L 和 CO_B 的红外吸收, 观察不到 CO 吸附在 PtME(T_ τ)基底上的红外吸收信号, 表明电沉积生成的 Rh 薄膜已将 PtME(T_ τ)电极表面完全覆盖。观察 CO_{ad} 谱峰的形状, 发现沉积的 Rh 薄膜沿袭了沉积前纳米结构薄膜 PtME(T_ τ)电极的红外性能, 即 PtME(T_60min)沉积 Rh 前后的纳米薄膜都具有 Fano 类型光谱特征, 而 PtME(T_100min)沉积 Rh 前后的纳米薄膜都表现出 AIREs, 这表明电化学沉积 Rh 的过程极可能遵循着外延生长的机理, 因而薄膜中影响特殊红外性能的结构因素在电沉积 Rh 前后没有发生改变。使用 MSFTIRS 方法研究纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME(T_60min) 和 Rh(10)/PtME(T_100min)电极的光谱分别如图 7-24, 7-25 所示。图中观察到, CO 吸附在两种纳米结构 Rh 薄膜上均给出 CO_L 和 CO_B 两种吸附态的红外吸收。表 7-11 列出了 MSFTIRS 方法研究 CO 在两种纳米结构 Rh 薄膜的红外特征参数。对比文献²⁶中本体 Rh 和 nm-Rh/GC 的研究结果, 发现 Rh(10)/PtME(T_ τ)上 CO_{ad} 的红外谱峰具有以下几点特征:

- (1) CO_{ad} 谱峰方向的改变。与本体 Rh 电极上不同, CO 吸附在纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME(T_60min) 和 Rh(10)/PtME(T_100min)电极上分别得到双极谱峰和正向单极谱峰, 表明纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME(T_60min)和 Rh(10)/PtME(T_100min)分别具有 Fano 类型光谱特征和 AIREs。
- (2) 吸收峰位 (ν_{CO}) 的变化。本体 Rh 电极上 CO_L 和 CO_B 单极负向谱峰 ν_{CO} 分别位于 2023 cm⁻¹,

1916 cm^{-1} ；在 nm-Rh/GC 上单极正向谱峰 ν_{CO} 为 2030 cm^{-1} ，1908 cm^{-1} 。与本体 Rh 电极相比，Rh/PtME(T_ τ)薄膜上 CO_L 和 CO_B 正负向谱峰 ν_{CO} 均发生移动。比较 Rh(10)/PtME(T_100min) 与 nm-Rh/GC 电极，不仅二者都表现出 AIREs，而且二者 CO_L 和 CO_B 谱峰的 ν_{CO} 相等，表明二者在结构上具有相似之处。

- (3) FWHM 增大。本体 Rh 电极上 CO_L 和 CO_B 谱峰的 FWHM 为 21 cm^{-1} ，16 cm^{-1} 。然而在 Rh(10)/PtME(T_100min)电极上观察到的 FWHM 为 28.4 cm^{-1} ，48.7 cm^{-1} ，比本体 Rh 电极明显增大，其中 CO_B 谱峰 FWHM 的增加幅度大于 CO_L 。
- (4) Δ_{IR} 的变化。通过式 3-5 得到的两种 Rh 薄膜表面上 Δ_{IR} 为 2.05 和 7.04，分别小于和大于电沉积 Rh 薄膜前两种 PtME(T_ τ)电极的 5.42 和 6.73。
- (5) Stark 效应的变化。本体 Rh 电极²⁶上 CO_L 和 CO_B 谱峰的 Stark 效应同为 38.4 $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$ ；而 nm-Rh/GC 上²⁶则为 36 $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$ 左右。吸附在纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME(T_ τ)电极上 CO_L 和 CO_B 谱峰却给出不同的 Stark 值，而且 CO_B 谱峰的 Stark 值均比本体 Rh 电极或 nm-Rh/GC 减小了 10 $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$ 左右。 CO_L 的 Stark 值总大于 CO_B 。与在本体 Rh 电极的 CO_L 相比，在 Rh(10)/PtME(T_60min) 上 CO_L 红外谱峰的 Stark 值有所增加，然而在 Rh(10)/PtME(T_100min) 电极上却略有下降。两种纳米 Rh 薄膜的 Stark 效应值列在表 7-11。

Table.7-11 IR features of CO_{ad} obtained from MSFTIR spectra of Rh(10)/PtME(T_60min) and Rh(10)/PtME(T_100min).

	Rh(10)/PtME(T_60min)		Rh(10)/PtME(T_100min)	
	CO_L	CO_B	CO_L	CO_B
$\nu_{\text{CO}}(\uparrow) / \text{cm}^{-1}$	2045.4	1924.1	2031.6	1908.1
$\nu_{\text{CO}}(\downarrow) / \text{cm}^{-1}$	2015.0	1882.5	-	-
$\Delta\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	30.4	31.6	-	-
FWHM / cm^{-1}	-	-	28.4	48.7
Stark($\uparrow$) / $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$	43.9	26.3	34.7	27.1
Stark($\downarrow$) / $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$	43.6	26.3	-	-
$A_{\text{CO}}(\uparrow) / \text{a.u.}$	0.0324	0.0149	0.2376	0.1612
$A_{\text{CO}}(\downarrow) / \text{a.u.}$	0.0426	0.0189	-	-
$A_{\text{CO}_\text{L}+\text{CO}_\text{B}} / \text{a.u.}$	0.1088		0.3988	
Δ_{IR}	2.05		7.04	

↑ 表示正向峰；↓ 表示负向峰

§ 7-3 纳米 Pd、Rh 薄膜的特殊红外性能与结构的关系

纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极的结构特征 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 和 $\bar{l}$ 、 R_a 等数值都随 *n* 增大不断增加。从前几章的讨论中可知, 纳米金属薄膜的特殊红外性能与薄膜中金属岛的纳米结构有着紧密联系。随着 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值的增加, CO 吸附在 Pt、Ru 薄膜上依次给出 Fano 类型光谱特征和 AIREs。Pt、Ru 两种金属薄膜上发生 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转变时, 结构因素如 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 具有临界值。Pd 与 Pt、Ru 同属于 Pt 族金属, 有着相似的电子性质, 因此可以推测纳米结构 Pd 薄膜的红外性能也可能与 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值的大小有关。可惜在 $5 \leq n \leq 45$ 研究窗口内, CO 吸附纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME 电极上只观察到了双极谱峰, 即 Fano 类型光谱特征, 因此本文的研究结果不能用来确定 Pd 薄膜上 Fano 类型光谱特征和 AIREs 转变时 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 的临界值。本文能够作出的初步结论为: 当纳米 Pd 薄膜上金属岛的平均尺度在 $155 \text{ nm} \leq \bar{d} \leq 214.6 \text{ nm}$ 时, 吸附态的 CO 将给出 Fano 类型光谱特征; 纳米 Pd 薄膜中发生特殊红外性能转化的临界 $\bar{d}$ 值大于 214.6 nm ($\bar{h} > 111.3 \text{ nm}$)。

从 CV 和 STM 的结果来看, 纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极的 $\bar{h}$ 、 R_a 与 $\bar{l}$ 均随着 *n* 的增加较迅速增大。然而在红外研究中只能观察到微弱的 CO_{ad} 红外吸收信号, 且为双极谱峰, 表明纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极具有强度较弱的 Fano 类型光谱特征。上述现象也可以由 Rh 薄膜的特殊红外性能与 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 的关系说明。在纳米结构薄膜 Rh(50)/PtME 电极上 $\bar{d} = 78.6$ 、 $\bar{h} = 13.4 \text{ nm}$, 与前面研究的 Pt、Ru 和 Pd 薄膜相比 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值较低, 而且远远低于各金属上发生特殊红外性能转化的临界 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值, 显然对应于 Fano 类型光谱特征阶段; 随着 *n* 的增加, 纳米结构薄膜 Rh(*n*)/PtME 电极的 $\bar{d}$ 不但没增大, 而且还有所降低, 如 Rh(370)/PtME 电极上 $\bar{d}$ 降低至 57.1。由于 $\bar{d}$ 值较低, 因此, 虽然 Rh(*n*)/PtME 薄膜 $\bar{h}$ 、 $\bar{l}$ 和 R_a 值有所升高, 例如 Rh(50)/PtME 薄膜上 $\bar{h} = 13.4 \text{ nm}$ 、 $\bar{l} = 51.0 \text{ nm}$ 、 $R_a = 10.5 \text{ nm}$ 和 Rh(370)/PtME 薄膜 $\bar{h} = 41.7 \text{ nm}$ 、 $\bar{l} = 67.5 \text{ nm}$ 、 $R_a = 16.5 \text{ nm}$, Rh(370)/PtME 薄膜仍然给出 Fano 类型光谱特征。

利用金属在纳米结构薄膜表面上外延生长的性质, 我们制备了两种纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME(T_τ) (τ = 60 min, 100 min) 电极, 并且分别获得 CO_{ad} 红外吸收具有真正增强意义的 Fano 类型光谱特征和 AIREs。STM 研究中得到具有 Fano 类型光谱特征纳米结构薄膜

Rh(10)/PtME(T_60min)的 $\bar{d}$ 为 265 nm ,而具有 AIREs 的纳米结构薄膜 Rh(10)/PtME(T_100min)的 $\bar{d}$ 为 832 nm。这表明纳米结构 Rh 薄膜上,发生 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转化的 $\bar{d}$ 值在 265 nm ~ 832 nm 之间 ($\bar{d}$ 值在 131 nm ~ 550 nm 之间); 也说明在本文研究过的 Pt、Ru、Rh 三种金属纳米薄膜材料上, Rh 金属薄膜可能具有最高的转化临界 $\bar{d}$ 值 (Pt 膜上的 $\bar{d}$ 为 296 nm , Ru 上则为 173 nm)。

值得指出的是,Zheng 等人²⁶曾观察到 nm-Rh/GC 的特殊红外谱峰的形状似乎与薄膜厚度无关, CO 吸附在这种薄膜材料上均给出谱峰完全倒反的 AIREs 特征。然而他们观察到 Rh 薄膜上 Δ_{IR} 大小与薄膜厚度有关,随薄膜厚度呈现出火山形变化,在厚度为 79 nm 时得到最大的 Δ_{IR} 值 12.9。当在 Rh 薄膜厚度约为 10 nm 的薄膜表面上也能得到 $\Delta_{IR} = 5.52$ 可观的红外增强效应。如果将 AIREs 归结为纳米薄膜厚度,那么根据 Rh(50)/PtME 和 Rh(370)/PtME 薄膜上观察到的 $\bar{l}$ 值 (分别为 51nm 和 61.5nm),那么根据文献,CO 吸附在两种薄膜上应表现出谱峰方向倒反的 AIREs 特征,而且 Δ_{IR} 的估计值应在 5.52~12.9 之间。这显然与实际结果不符。因此认为,薄膜厚度不是控制纳米薄膜特殊红外性能,特别是 CO_{ad} 谱峰形状的决定因素。在本章研究中我们看到在纳米 Pt 金属岛上电沉积 Rh, 只需沉积很薄的 Rh 层后不仅可以获得具有较高 Δ_{IR} 的 CO_{ad} 红外谱峰,而且制备的 Rh 膜给出与基底 Pt 膜一致的特殊红外性能。综上所述可以得出结论,薄膜中金属岛的结构参数 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 对纳米薄膜上 CO_{ad} 谱峰形状的影响大于薄膜的结构参数 $\bar{l}$ 的影响。

本章小节

本章使用 CV 电沉积的方法,在 MEA1 上一次性制备出 9 种纳米结构薄膜 Pd(*n*)/PtME (5 ≤ *n* ≤ 45) 阵列。依据组合论的思想,使用 CV、STM 和 in situ MFTIRS 等方法对纳米结构 Pd(*n*)/PtME 电极阵列进行系列的研究。主要结果如下:

- (1) CV 研究中发现,所有 Pd(*n*)/PtME 电极的 CV 特征相似。Pd(*n*)/PtME 上的析氢电位比较高。纳米结构 Pd(*n*)/PtME 电极的 R_t 随 *n* 的增加逐渐增大。
- (2) STM 方法考察了 CV 电沉积法制备的 Pd(*n*)/PtME 表面形貌。观察到 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 和 R_a 、 $\bar{l}$ 值都随着 *n* 不断增大。
- (3) SNIFITRS 的研究中发现所有 Pd(*n*)/PtME 电极上 CO_B 红外吸收都给出了负向单极形状的谱

峰。表明纳米结构薄膜 Pd(n)/PtME ($5 \leq n \leq 45$) 电极均具有 Fano 类型光谱特征。CO_B 红外谱峰的 A_{CO} 随着 n 的增加不断增大。

- (4) MSFTIRS 研究中验证了纳米结构薄膜 Pd(n)/PtME 均具有 Fano 类型光谱特征。Pd(n)/PtME 薄膜上 Stark 效应随 n 的变化不大。Pd(n)/PtME 电极上 CO_B 的 A_{CO} 随 n 的增加逐渐增大。

使用 CV 电沉积的方法,在 MEA1 上分别制备了两组 Rh(n)/PtME 薄膜阵列 ($5 \leq n \leq 45$ 和 $50 \leq n \leq 370$)。依据组合论的思想,使用 CV、STM 和 in situ MFTIRS 等方法对两组纳米结构 Rh(n)/PtME 电极阵列进行研究。还以常规 Pt、Au 为基底 CV 电沉积法制备了 Rh 薄膜电极,使用常规电化学红外反射光谱法进行研究。制备了两种纳米 Rh(10)/PtME(T_ τ)薄膜电极,并使用 CV、STM 和 in situ MFTIRS 进行了探讨。主要结果如下:

- (5) CV 发现所有 Rh(n)/PtME 电极在低的电位区间 0.00 V~0.30 V 内都有一对氧化还原峰,对应着 Rh 电极上氢的吸脱附过程。纳米结构 Rh(n)/PtME 电极的 R_r 在 $5 \leq n \leq 370$ 区间随着 n 给出线性增长的趋势。
- (6) STM 方法考察了 Rh(n)/PtME 表面形貌。发现 Rh 纳米岛尺度较小。虽然 $\bar{h}$ 、 R_a 和 $\bar{l}$ 值均随着 n 表现出增加的趋势。
- (7) 常规电化学红外反射光谱研究中发现,虽然纳米结构 Rh(n)/Pt 和 Rh(50)/Au 电极具有 Fano 类型光谱特征,但是 CO_{ad} 谱峰强度都很弱。
- (8) STM 观察到 Rh(10)/PtME(T_ τ)电极表面是由 Rh 纳米岛组成。CV、STM 和 IR 的研究说明,在 PtME(T_ τ)表面上电沉积 Rh 的过程遵循着外延生长的机理。
- (9) 与本体 Rh 金属相比,纳米结构 PtME(T_ τ)电极上 CO_{ad} 的红外谱峰特征有以下几点不同:
 () 谱峰方向的改变,Rh(10)/PtME(T_60min)和 Rh(10)/PtME(T_100min)薄膜分别表现出 Fano 类型光谱特征和 AIREs;() ν_{CO} 的变化,Rh/PtME(T_ τ)薄膜上 CO_L 和 CO_B 的正负向谱峰 ν_{CO} 均发生移动;() FWHM 增大;() 两种 Rh 薄膜上 Δ_{IR} 为 2.05 和 7.04;() Stark 效应的变化,Rh(10)/PtME(T_ τ)薄膜上 CO_L 和 CO_B 谱峰的 Stark 效应不相等。
- (10) 认为 Pd,Rh 薄膜的 Fano 类型光谱特征和 AIREs 也与薄膜中 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值大小有关。在 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转化过程中,纳米 Pd 薄膜上临界 $\bar{d}$ 值大于 214.6 nm,纳米 Rh 薄膜上的临界 $\bar{d}$ 值位于 265 nm ~ 832 nm 之间。

参 考 文 献

- 1 R. Woods, *Electroanal. Chemistry*, A. J. Bard, eds., Marcel Dekker, New York, 1976, Vol. 9.
- 2 M. Baldauf, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 2145.
- 3 Y. Ukitu, S. Kameoka, T. Miyadera, *Appl. Catalysis B*, 18, 1998, 273.
- 4 F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, 13, 1998, 329.
- 5 J. T. Yates, P. A. Thiel, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, 82, 1979, 45.
- 6 H. N. Rabinowitz, S. J. Tauster, R. M. Heck, *Appl. Catalysis A*, 212, 2001, 215.
- 7 Y. Z. Jiang, S. J. Xue, *J. Organomet. Chem.*, 586, 1997, 159.
- 8 K. Kunimatsu, R. O. Lezna, M. Enyo, *J. Electroanal. Chem.*, 258, 1989, 115.
- 9 S. L. Yau, X. Gao, S. C. Chang, B. C. Schardt, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 6049.
- 10 S. C. Chang, M. J. Weaver, *Surf. Sci.*, 238, 1990, 142.
- 11 S. C. Chang, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 285, 1990, 263.
- 12 X. Gao, S. C. Chang, X. Jiang, A. Hamelin, M. J. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10, 1992, 2927.
- 13 M. A. Van-Hove, R. J. Koestner, J. C. Frost, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 129, 1983, 482.
- 14 M. Gierer, A. Barbieri, M. A. Van-Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 391, 1997, 176.
- 15 B. A. Gerney, L. J. Richter, J. S. Villarrubia, W. J. Ho, *J. Chem. Phys.*, 87, 1987, 6710.
- 16 L. W. H. Leung, J. W. He, D. W. Goodman, *J. Chem. Phys.*, 93, 1990, 8328.
- 17 L. W. H. Leung, D. W. Goodman, *Langmuir*, 7, 1991, 493.
- 18 J. J. Weimer, J. Loboda-Cackovic, J. H. Block, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 1990, 2543.
- 19 W. F. Lin, S. G. Sun, *Electrochim. Acta*, 41, 1996, 803.
- 20 A. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 142, 1982, 435.
- 21 M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 180, 1984, 25.
- 22 M. W. Breiter, *Electrochim. Acta*, 29, 1984, 711.
- 23 卢国强, 厦门大学博士学位毕业论文, 1997.
- 24 郑明森, 厦门大学硕士学位论文毕业论文, 2000.
- 25 蔡丽蓉, 厦门大学硕士学位论文毕业论文, 1999.
- 26 林文光, 厦门大学硕士学位论文毕业论文, 2002.
- 27 W. G. Lin, S. G. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 11778.
- 28 Y. Shingaya, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 467, 1999, 299-306.
- 29 S. Park, P. X. Yang, P. Corredor, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(11), 2002, 2427-2429.

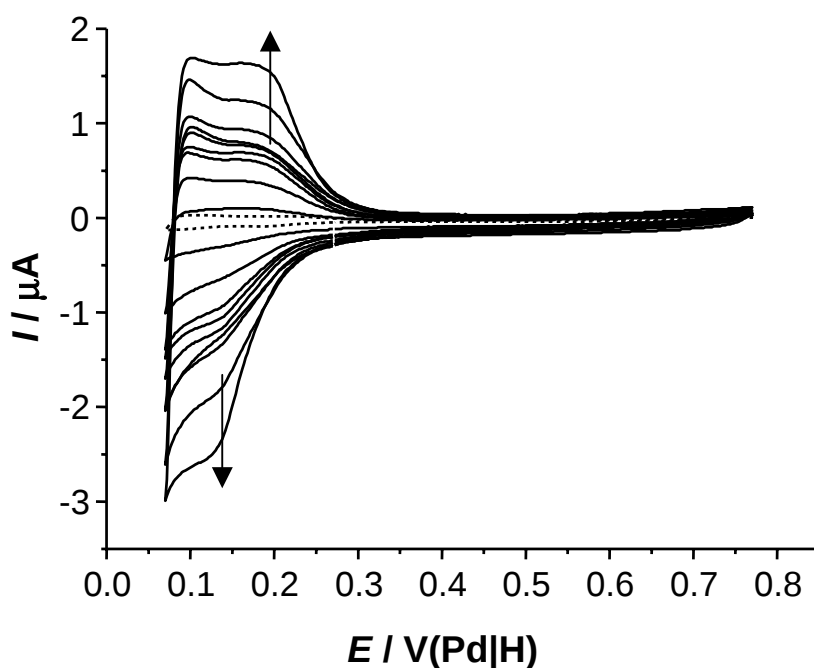


Fig.7-1 Cyclic voltammograms of Pd(*n*)/PtME (solid line) on the MEA1 with different *n* ($5 \leq n \leq 45$) and a native PtME (dash line). Under 0.1M H₂SO₄ solution with 0.10V·s⁻¹ scan rate conditions.

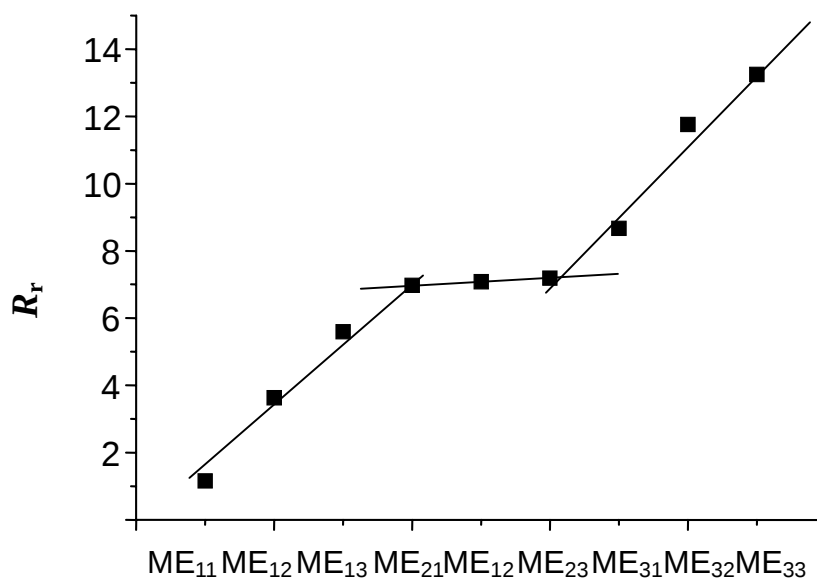


Fig.7-2 Variation of relative roughness R_r obtained from cyclic voltammograms of Pd(*n*)/PtME on the MEA1. ME_{ij} were treated by using cyclic voltammetric electrodeposition of Pd²⁺ with different *n* ($5 \leq n \leq 45$).

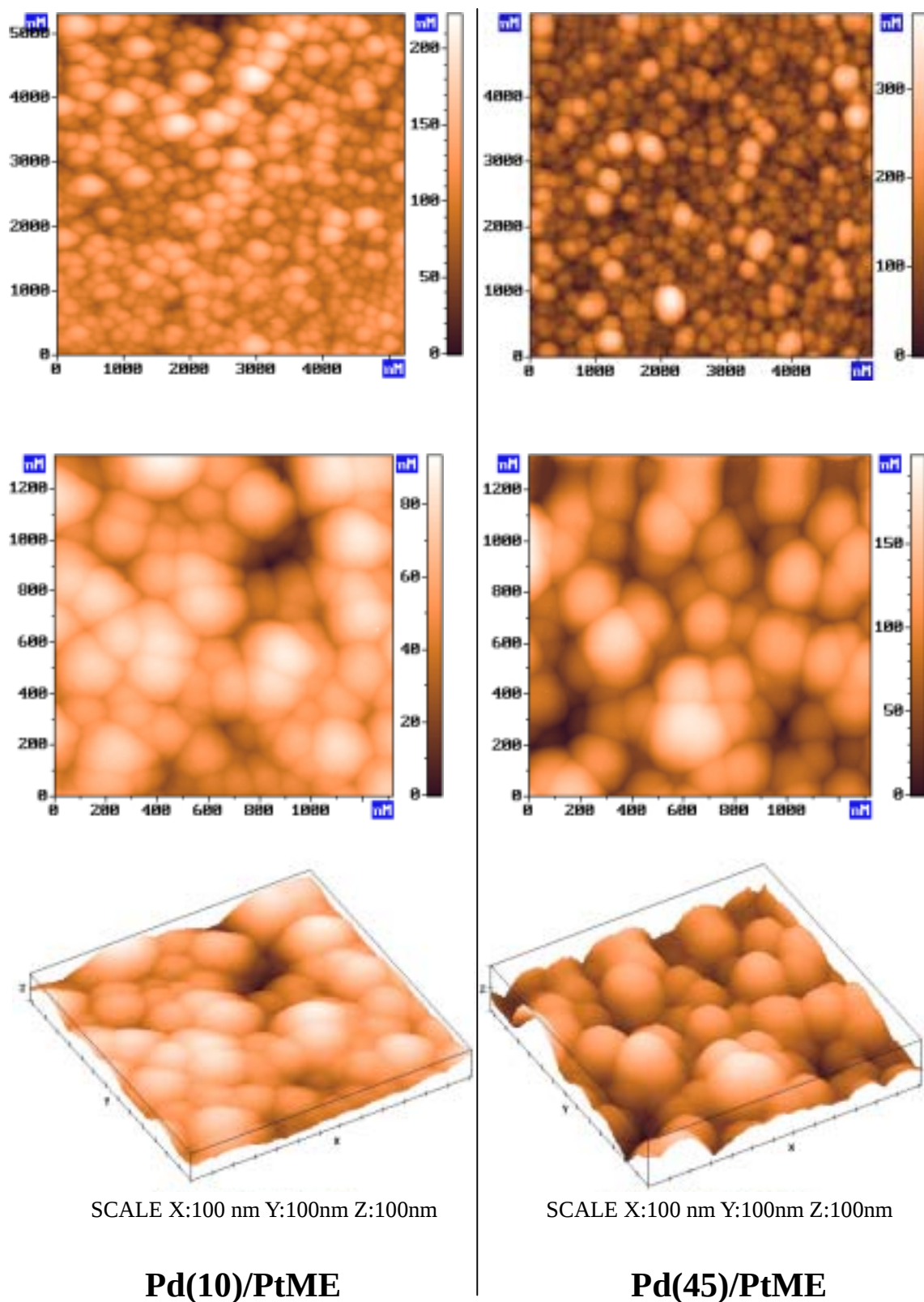
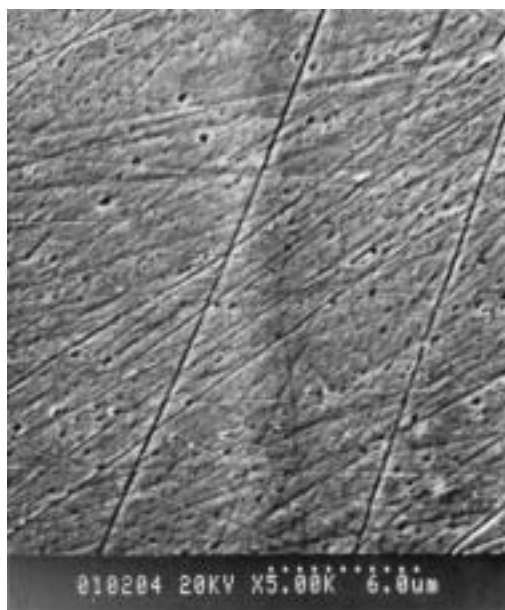
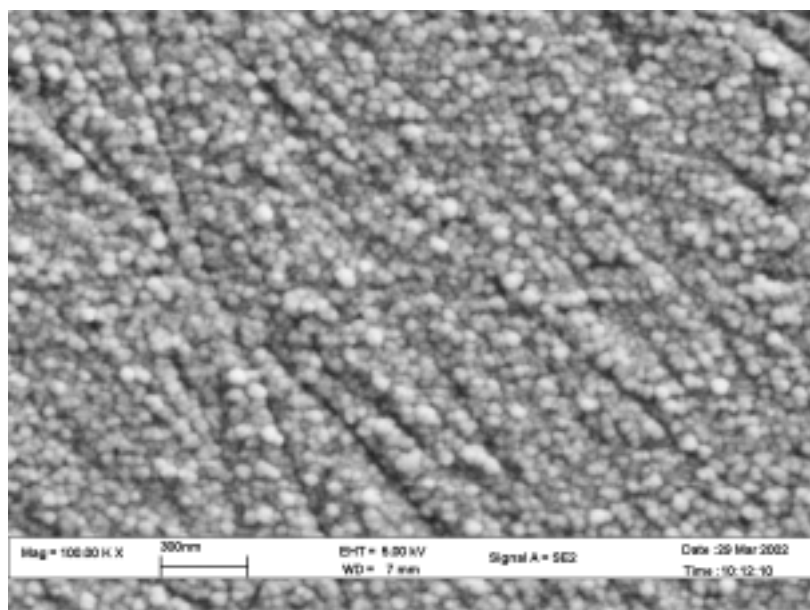


Fig.7-3 The comparison of STM images of Pd(10)/PtME and Pd(45)/PtME in 2-dimensional and 3-dimensional structure with scan size $5.2\mu\text{m} \times 5.2\mu\text{m}$; $1.35\mu\text{m} \times 1.35\mu\text{m}$.
 $I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$



(a) PtME



(b) Pd(10)/PtME

Fig.7-4 The comparison of SEM pictures of a). native PtME (5,000 ×) and b). Pd(10)/PtME(100,000 ×).

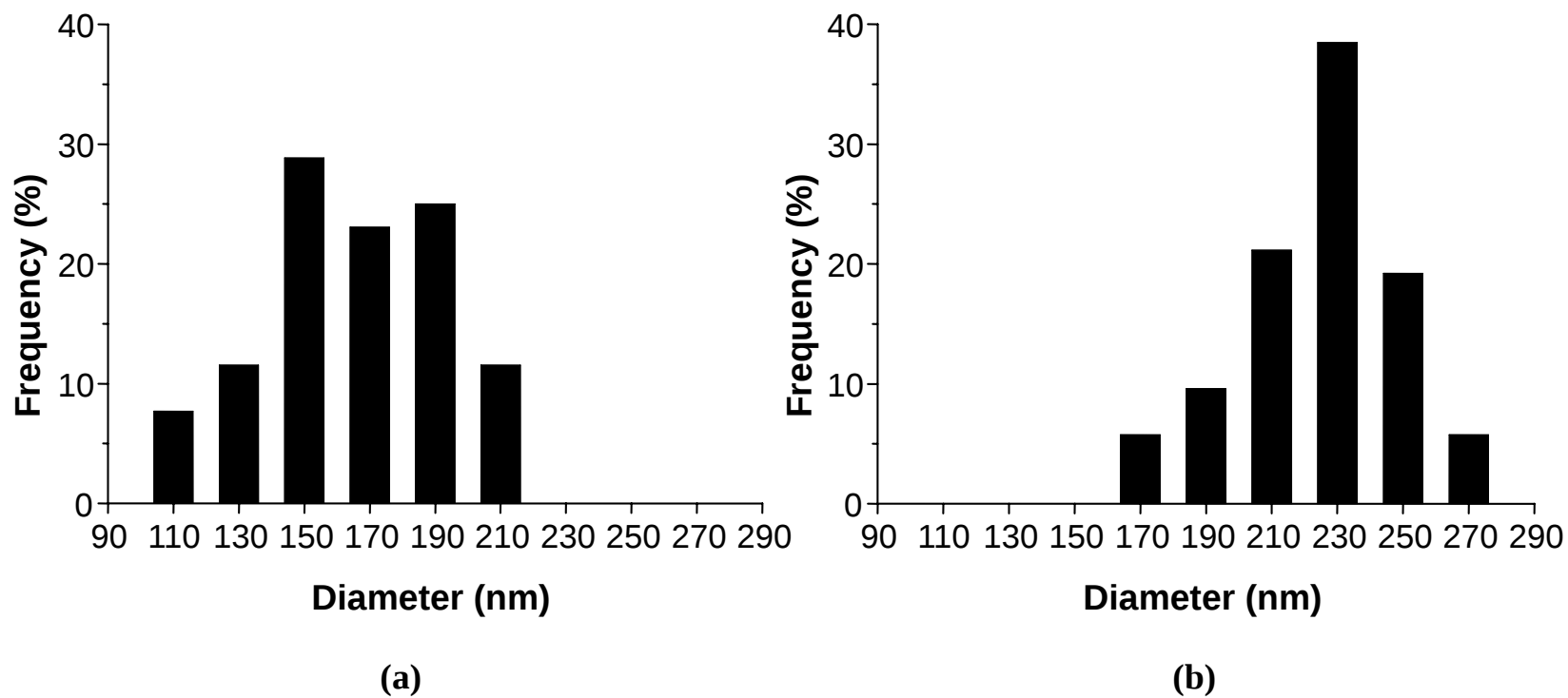


Fig.7-5 Distribution of sizes of Pd nanometer-scale islands measured from STM images of a)Pd(10)/PtME and b) Pd(45)/PtME prepared by using Cyclic Voltammetric electrodeposition.

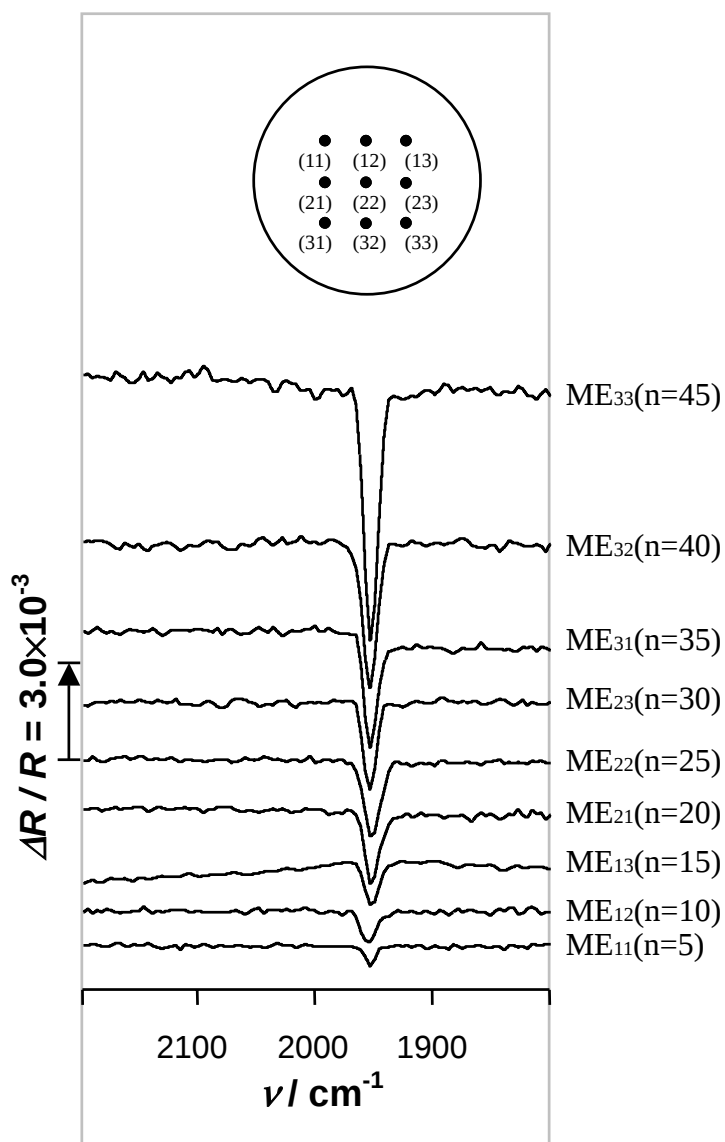


Fig.7-6 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on Pd(*n*)/PtME of the MEA1 studied by SPAFTIRS. $E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.25\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO); ME_{*ij*} and *n* are annotated beside each spectrum.

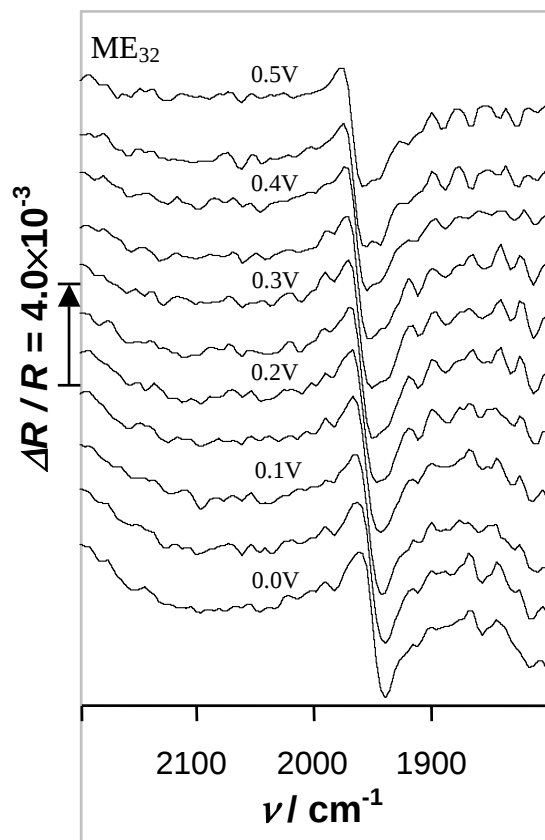


Fig.7-7 IR absorption of CO_{ad} on $\text{Pd}(40)/\text{PtME}$ studied by MSFTIRS.
 $E_R=1.00\text{V}$; $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution (saturated with CO);
 E_s are annotated beside each spectrum.

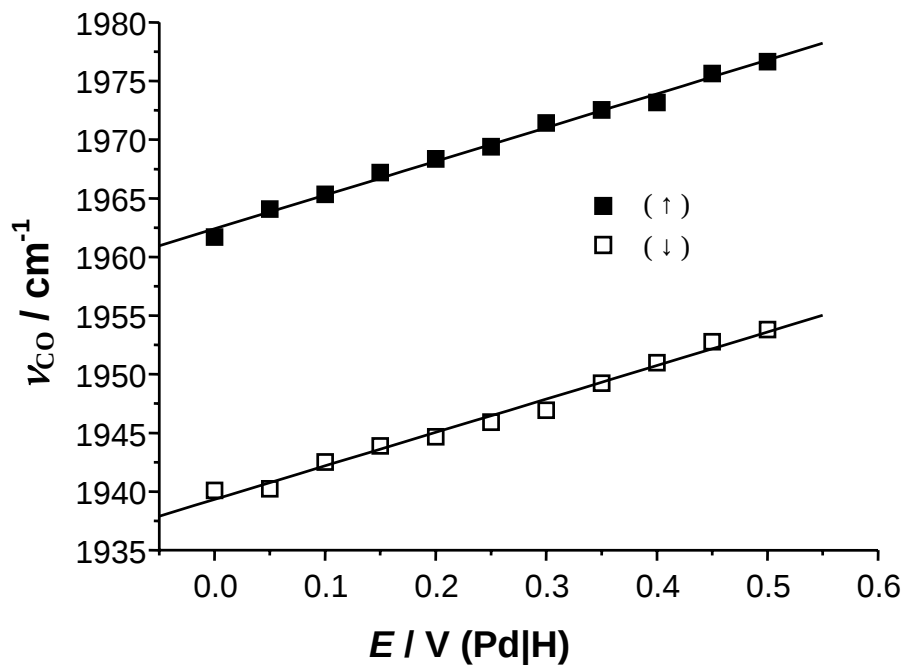


Fig.7-8 Potential dependence of positive ($\uparrow$) and negative ($\downarrow$) peaks of the CO_B bipolar bands on $\text{Pd}(40)/\text{PtME}$.

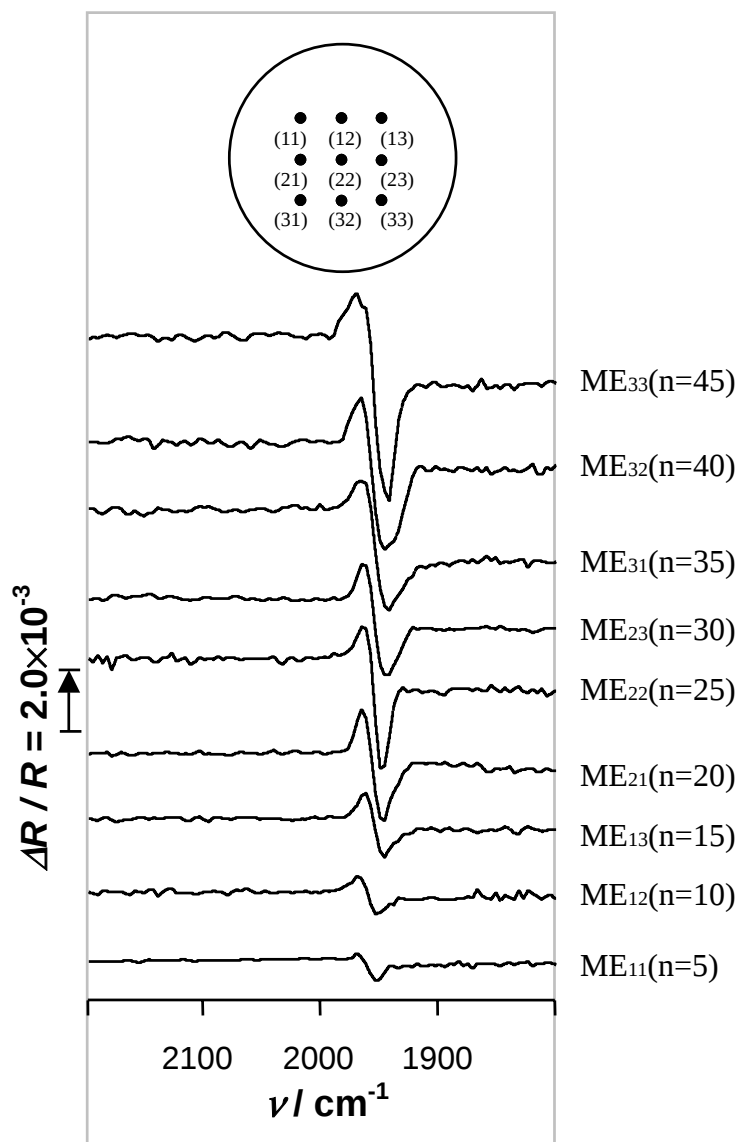


Fig.7-9 Comparison of IR spectra of CO adsorbed on Pd(*n*)/PtME of the MEA1 studied by MSFTIRS.
 $E_R=1.00V$, $E_S=0.25V$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO); ME_{ij} and *n* are annotated beside each spectrum.

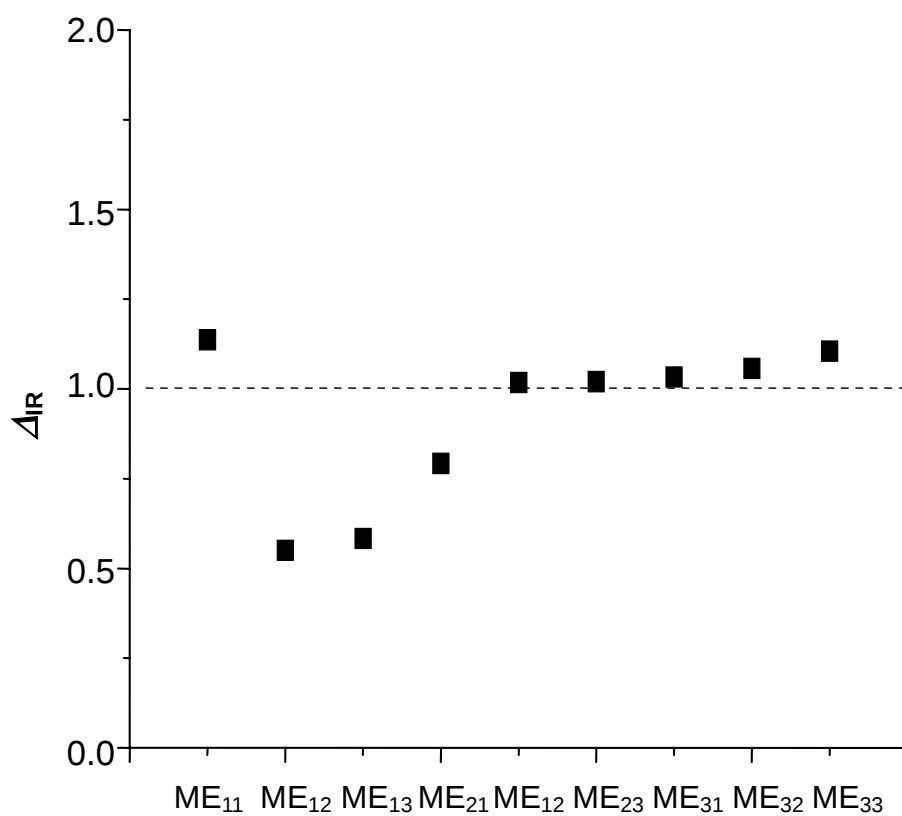


Fig.7-10 Variation of IR enhancement factor (Δ_{IR}) of CO_B band obtained from MSFTIR spectra of Pd(*n*)/PtME on the MEA1 versus ME_{ij}. Δ_{IR} is calculated by the Equation 3-5.

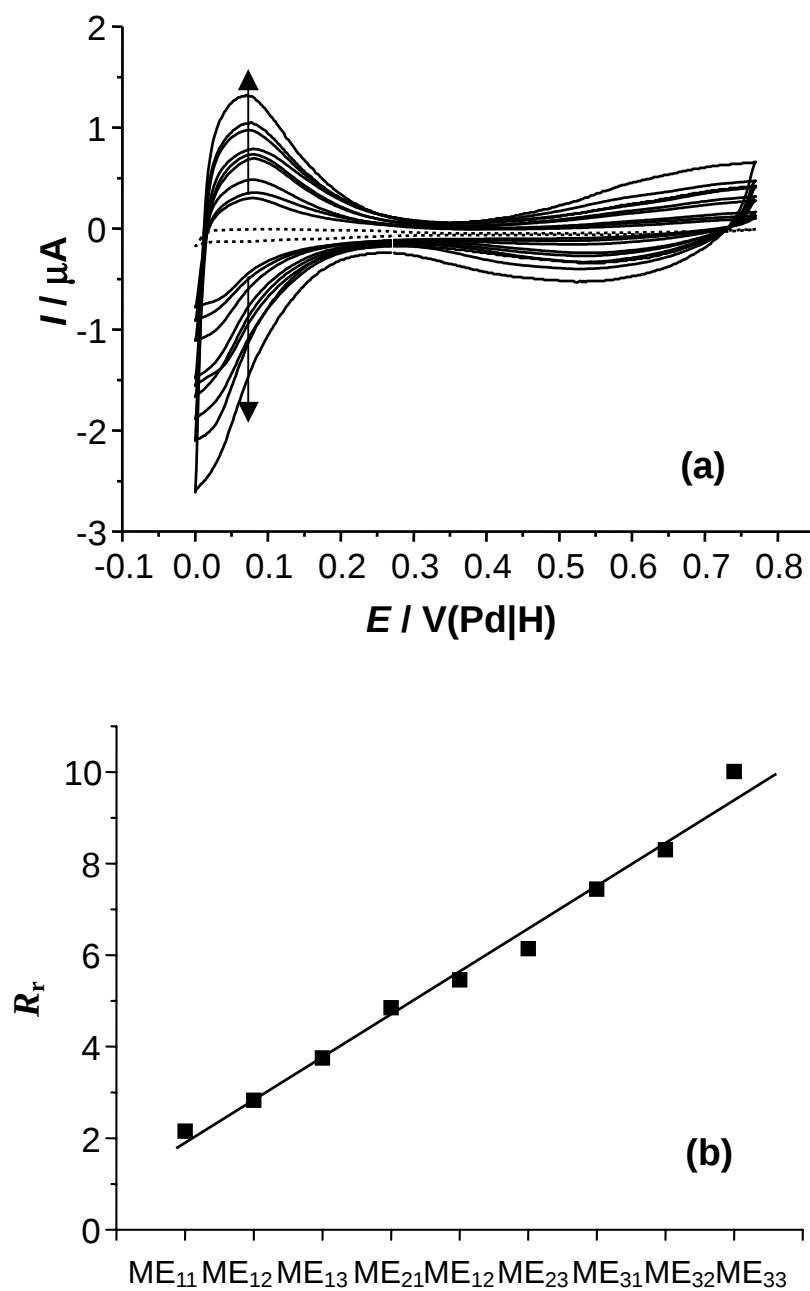


Fig.7-11 Cyclic voltammetric studies of Rh(*n*)/PtME on the MEA1 with different *n* ($5 \leq n \leq 45$).

- a) Cyclic voltammograms of ME_{ij} (solid line) and a native PtME (dash line);
- b) Variation of relative roughness R_r with ME_{ij} on the MEA1; Under 0.1M H₂SO₄ solution with 0.10V·s⁻¹ scan rate conditions.

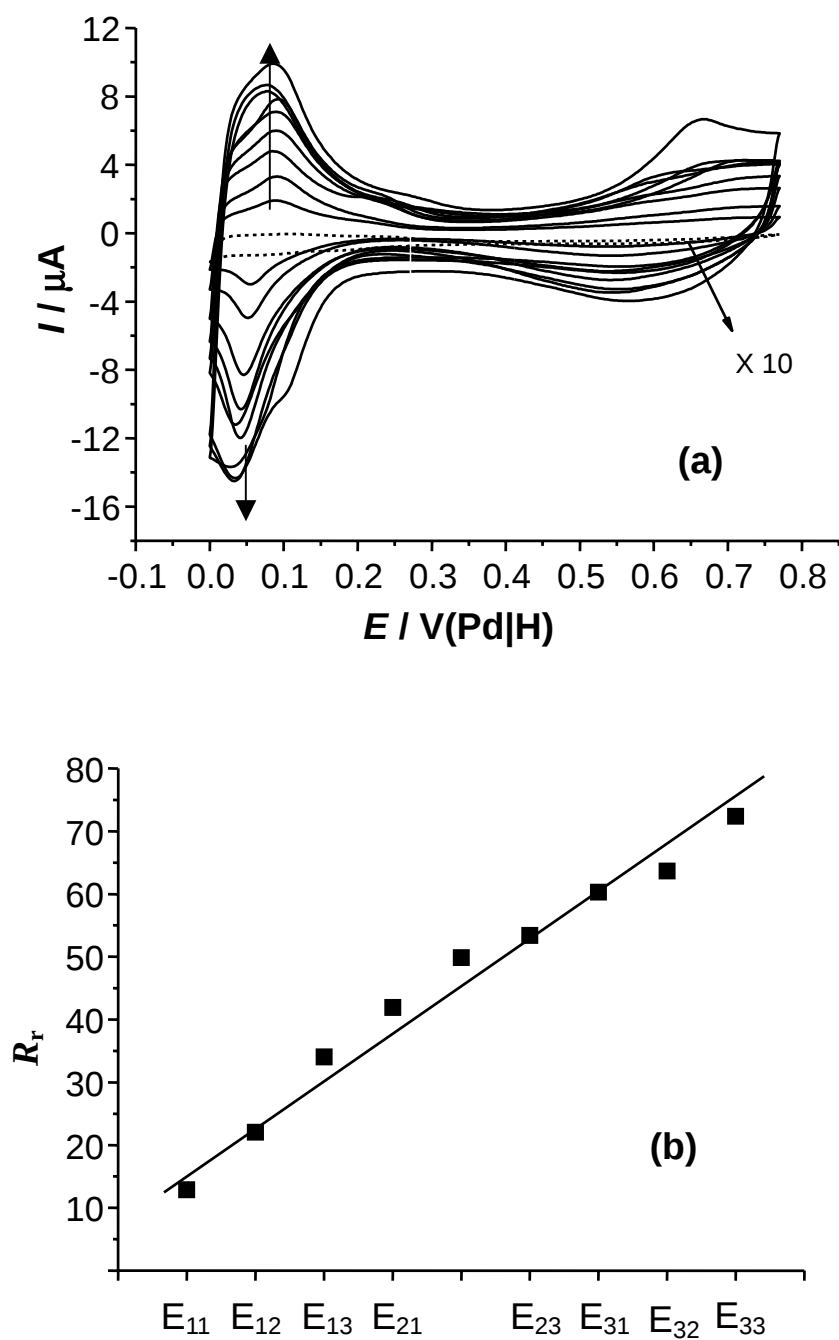
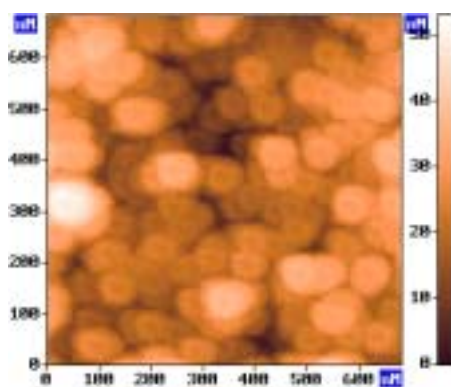
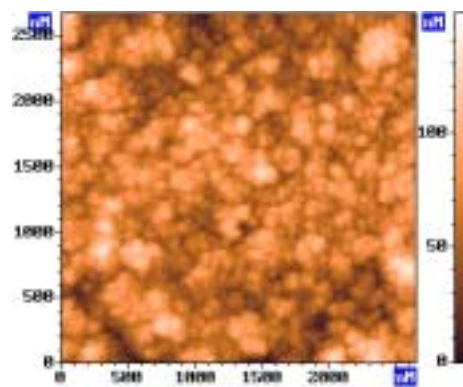
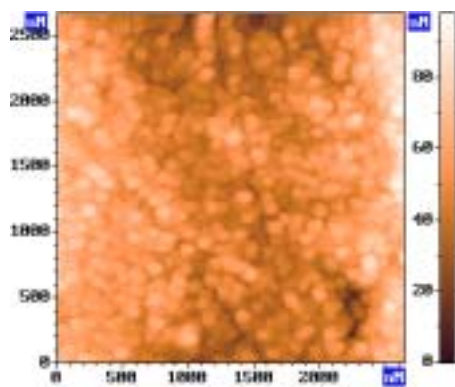
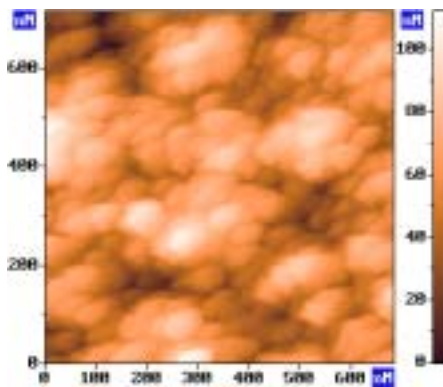


Fig.7-12 Cyclic voltammetric studies of Rh(*n*)/PtME on the MEA1 with different *n* ($50 \leq n \leq 370$).

- c) Cyclic voltammograms of ME_{ij} (solid line) and PtME (dash line);
 d) Variation of relative roughness R_r with ME_{ij} on the MEA1;
 Under 0.1M H₂SO₄ solution with 0.10V·s⁻¹ scan rate conditions.



Rh(50)/PtME



Rh(370)/PtME

(a)

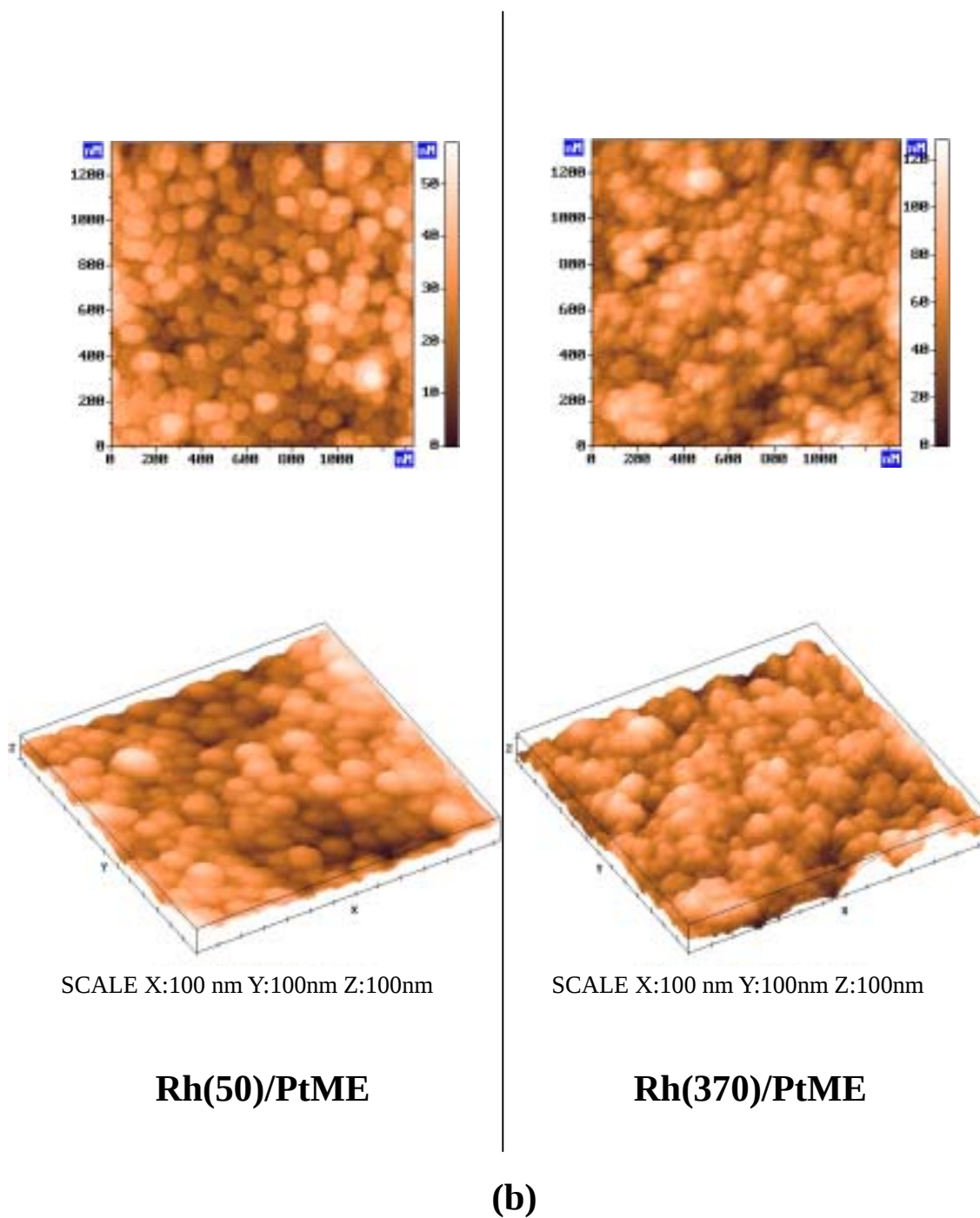


Fig.7-13 STM images of Rh(50)/PtME and Rh(370)/PtME.

$I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$;

- a) 2-dimensional surface structure with scan size $2.70\mu\text{m} \times 2.70\mu\text{m}$ and $0.70\mu\text{m} \times 0.70\mu\text{m}$;
- b) The comparison of 2-dimensional and 3-dimensional surface structure with scan size $1.35\mu\text{m} \times 1.35\mu\text{m}$.

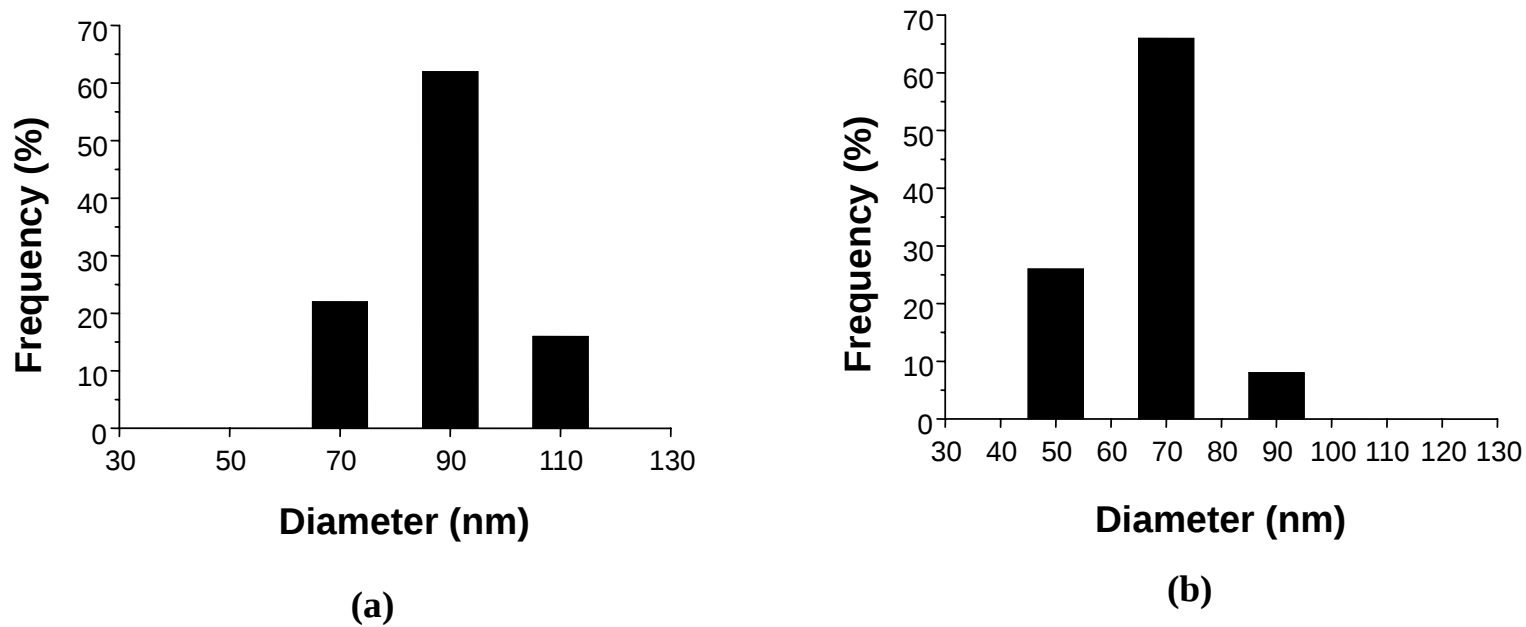


Fig.7-14 Distribution of sizes of Rh nanometer-scale islands measured from STM images of a)Rh(50)/PtME and b) Rh(370)/PtME prepared by using Cyclic Voltammetric electrodeposition.

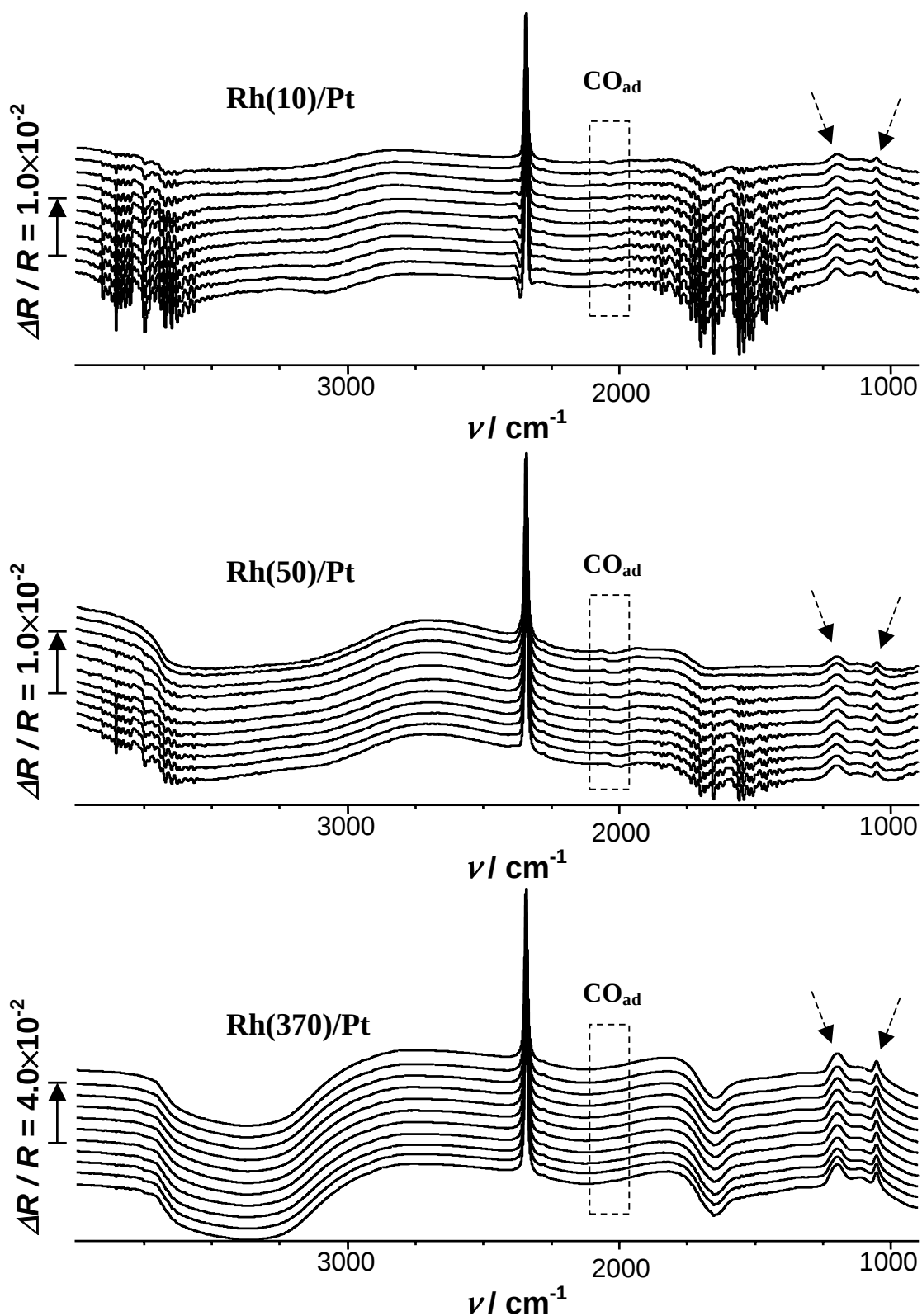


Fig.7-15 IR adsorption of CO_{ad} on Rh(*n*)/Pt studied by MSFTIRS.
 $E_{\text{R}}=1.00\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO).

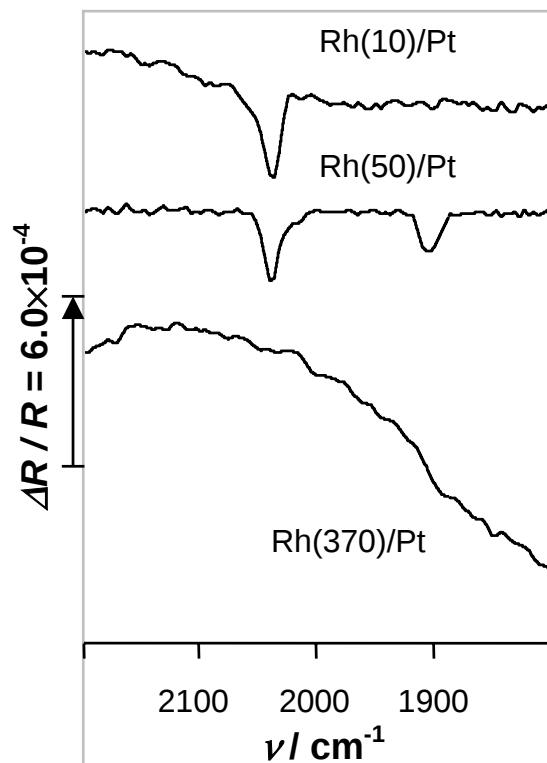


Fig.7-16 Comparison of IR adsorption of CO_{ad} on Rh(*n*)/Pt studied by SPAFTIRS.
Rh(*n*)/Pt (*n*=10, 50, 370) were denoted beside each spectrum;
 $E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.25\text{V}$; 0.1M H₂SO₄ solution (saturated with CO).

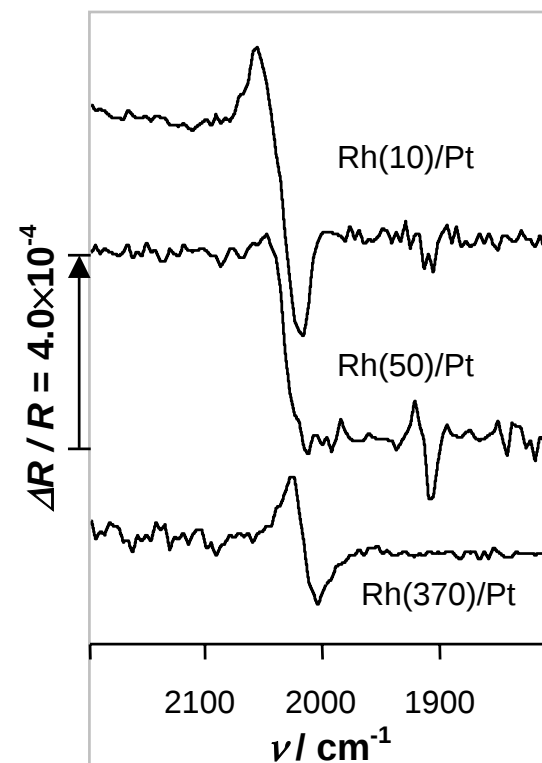


Fig.7-17 Comparison of IR adsorption of CO_{ad} on Rh(*n*)/Pt studied by MSFTIRS.
Rh(*n*)/Pt (*n*=10, 50, 370) were denoted beside each spectrum;
 $E_S=0.00\text{V}$, $E_R=1.00\text{V}$; 0.1M H₂SO₄ solution (saturated with CO).

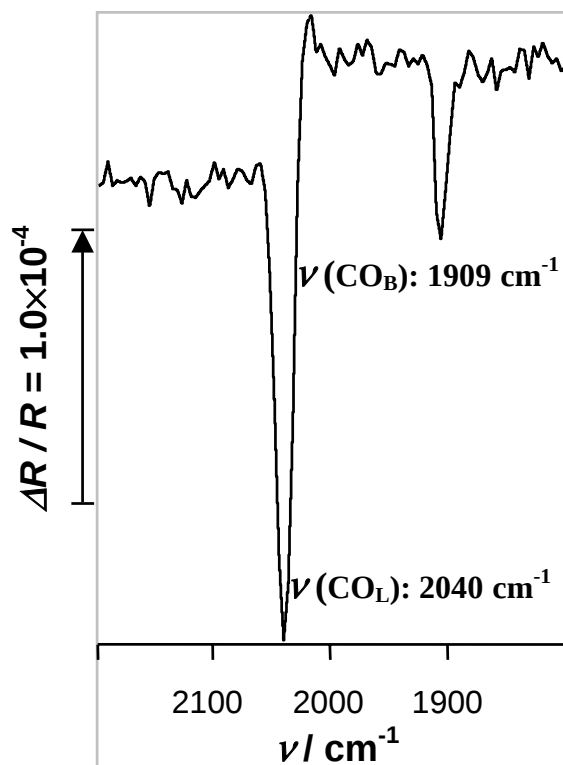


Fig.7-18 Comparison of IR adsorption of CO_{ad} on Rh(50)/Au studied by SPAFTIRS.
 $E_1=0.00\text{V}$, $E_2=0.25\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO).

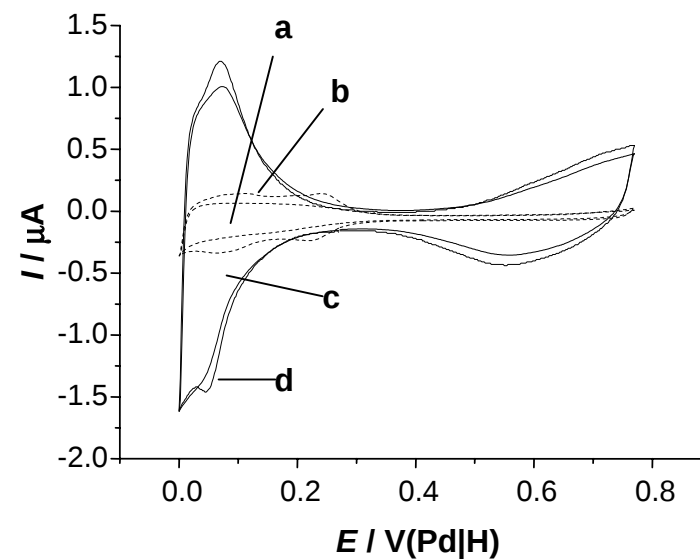


Fig.7-19 Comparison of cyclic voltammograms of
 a). PtME(T_60min);
 b). PtME(T_100min);
 c). Rh(10)/PtME(T_60min);
 d). Rh(10)/PtME(T_100min).
 Under 0.1M H_2SO_4 solution with $0.10\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate conditions.

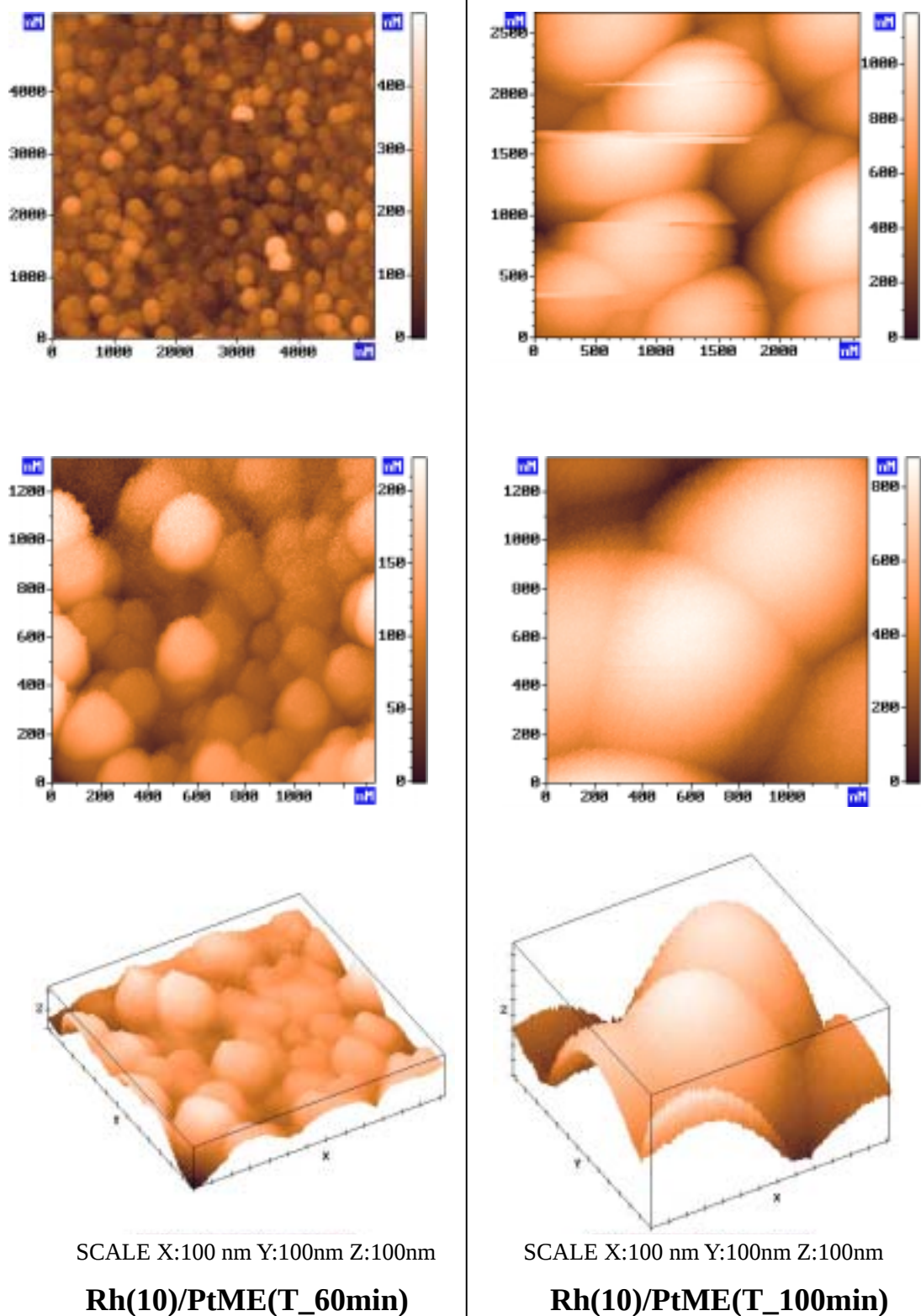


Fig.7-20 The comparison of STM images of Rh(10)/PtME(T_60min) and Rh(10)/PtME(T_100min). $I_t = 0.200\text{nA}$, $V_b = 0.150\text{V}$. The latter 4 STM images are in the identical scan size of $1.35\mu\text{m} \times 1.35\mu\text{m}$.

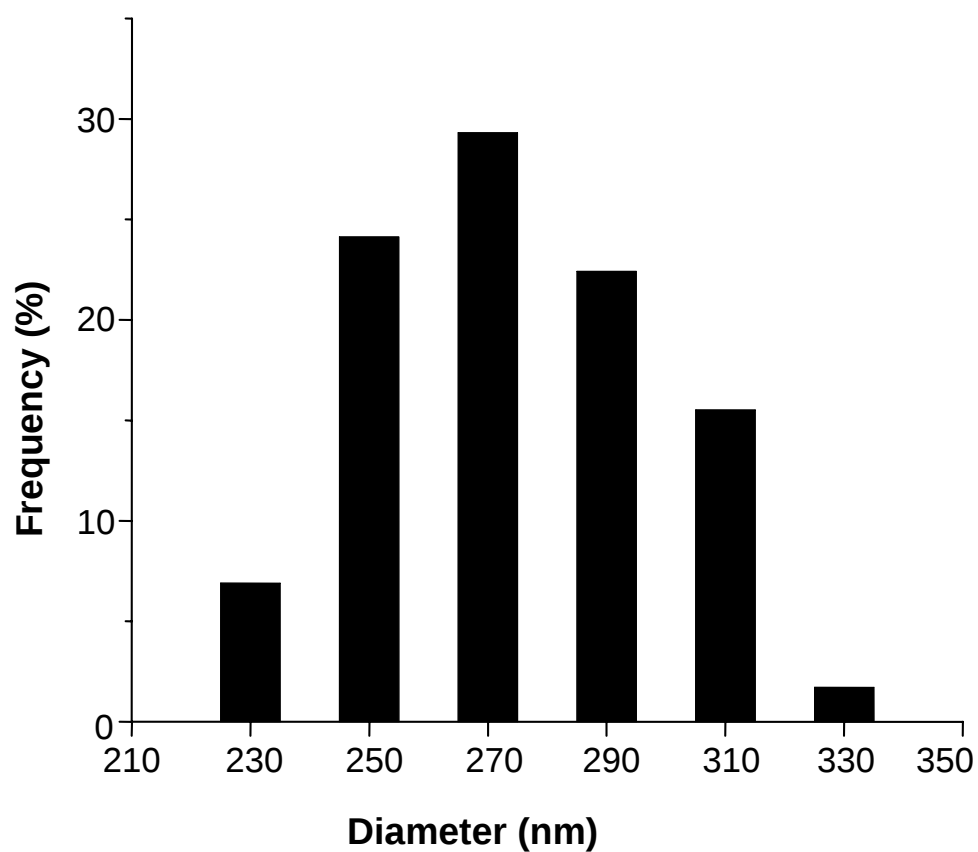


Fig.7-21 Distribution of sizes of Rh nanometer-scale islands measured from STM images of Rh(10)/PtME(T_60min) prepared by using sequential FPCTW and cyclic voltammetric electrodeposition.

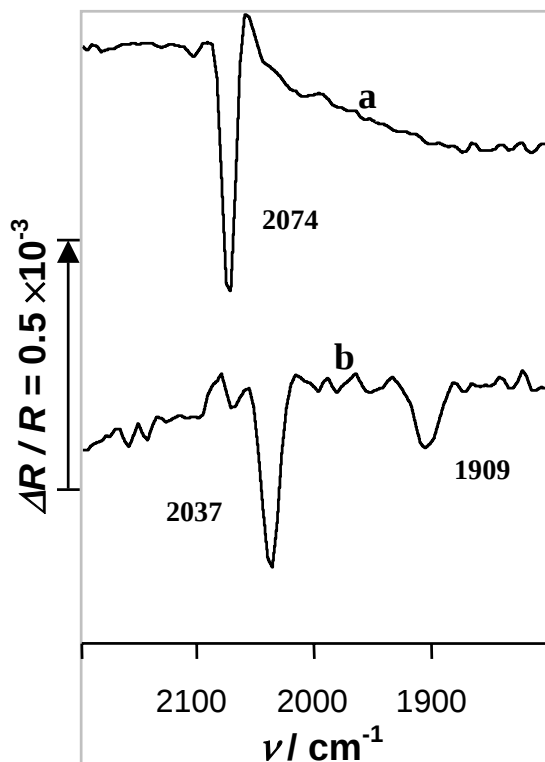


Fig.7-22 Comparison of IR spectra of a)PtME(T_{60min}) and b)Rh(10)/PtME(T_{60min}) studied by SPAFTIRS.
 $E_1=0.00\text{V}$; $E_2=0.25\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO).

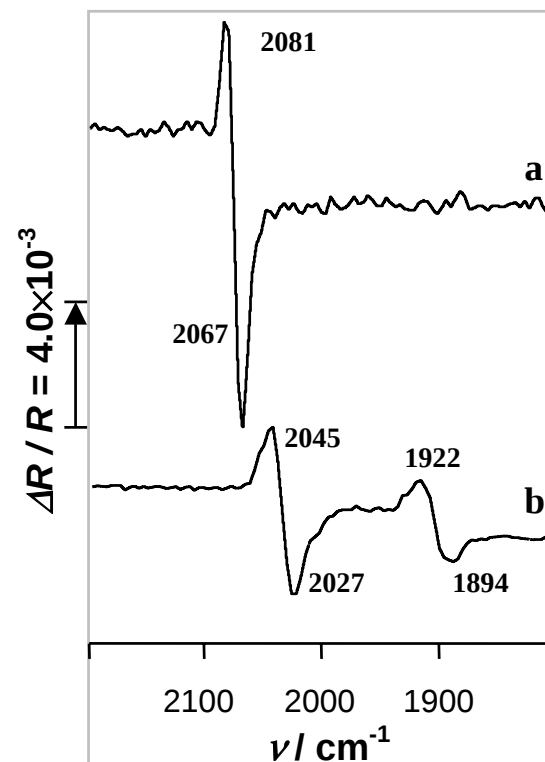


Fig.7-23 Comparison of IR spectra of a)PtME(T_{100min}) and b)Rh(10)/PtME(T_{100min}) studied by SPAFTIRS.
 $E_1=0.00\text{V}$; $E_2=0.25\text{V}$; 0.1M H_2SO_4 solution (saturated with CO).

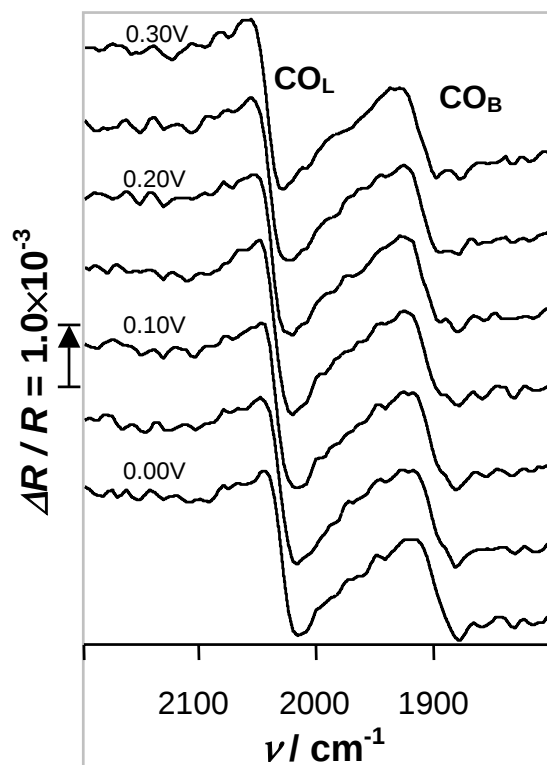


Fig.7-24 IR spectra of Rh(10)/PtME(T_{60min}) towards CO adsorption studied by MSFTIRS.
 $E_R=1.00V$; E_S were denoted beside each spectrum.

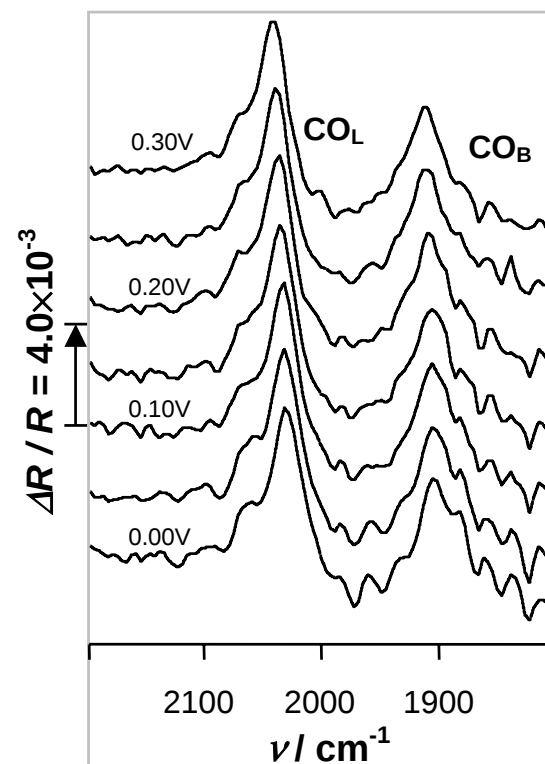


Fig.7-25 IR spectra of Rh(10)/PtME(T_{100min}) towards CO adsorption studied by MSFTIRS.
 $E_R=1.00V$; E_S were denoted beside each spectrum.

总 结

实验总结

本文使用三角波快速电位扫描法 (FPCTW)、方波氧化还原循环法 (SWORC)、循环伏安电沉积法 (CV 电沉积法)、FPCTW 联用 CV 电沉积法等四种方法,在单根可寻址微 Pt 电极阵列 MEA1 上制备了四类金属 (Pt、Ru、Pd、Rh 等) 共八种纳米结构薄膜微电极,如表 1 所示。使用 CV、STM、SEM 等方法对各种纳米结构薄膜进行了系统的研究。依据组合论的思想,以 CO 为探针分子,结合单根可寻址的微电极阵列和电化学原位显微镜 FTIR 红外反射光谱技术 (Electrochemical in situ MFTIRS),对建立分子水平表面组合电化学研究方法进行了有益的探索。并使用表面组合方法对本文制备的各种纳米结构金属薄膜的特殊红外光学性能进行快速系统地研究。主要的结果如下:

- (1) 纳米结构薄膜 PtME(T_τ)和 Pt(10)/PtME(T_τ)电极的 R_f 随 τ 的增加表现出先增加后稳定的趋势。两类纳米结构薄膜上 R_f 的稳定值分别为 2.26 和 12.5;
- (2) 在研究的 n 范围内,以本体 PtME 为基底使用 CV 电沉积法制备的各种金属薄膜上 R_f 值随着 n 的增加逐渐增加。纳米结构 Pt、Ru、Rh 金属薄膜的 R_f 均随 n 表现出线性增长的趋势;
- (3) 各种电化学方法制备的纳米结构薄膜均由纳米金属岛组成。不论经过 FPCTW 方法处理的 PtME,还是在 PtME 或 PtME(T_τ)薄膜上通过 CV 电沉积法制备的 Pt、Ru、Pd、Rh 等纳米结构薄膜,STM 研究中都观察到薄膜均由纳米金属岛组成,金属岛的平均尺度 $\bar{d}$ 在几十到上百纳米之间,一般随着处理时间 τ 和沉积周数 n 的增加而逐渐增大;
- (4) 除了 $\bar{d}$ 随 τ 或 n 增加外,结构因素 $\bar{h}$ 、 $\bar{l}$ 和 R_a 也随之增加;
- (5) 组成金属薄膜的纳米金属岛实际上是由更小的微晶构成。不管是用 FPCTW 方法制备的 PtME(T_τ)薄膜,还是用 CV 法电沉积制备的 Pt(10)/PtME(T_τ)薄膜,STM 研究都发现薄膜中的金属岛具有更微观的结构。构成金属岛的 Pt 微晶尺度在 2 nm ~ 5 nm 之间;
- (6) 在各种纳米结构的金属薄膜上观察到 Fano 类型光谱特征或异常红外效应 (AIRES)。虽然 Fano 类型光谱特征和 AIRES 同为纳米结构薄膜上的特殊红外性能,但是二者又存在着显著的区别。Fano 类型光谱特征在 MSFTIR 光谱上的表现为双极谱峰;然而 AIRES 的表现则为正向单极谱峰。Fano 类型光谱特征出现在正常红外吸收到 AIRES 的过渡阶段。在具有特定纳米结构的金属薄膜上才能观察到 Fano 类型光谱特征。
- (7) Fano 类型光谱特征具有普遍性。其普遍性主要表现在三个方面:()与纳米结构薄膜的制备方法无关,例如,使用 FPCTW、SWORC、CV 电沉积等制备方法均能获得 Fano 类型光谱

特征；()与制备纳米薄膜的金属材料无关，如 Pt、Ru、Pd、Rh 等金属薄膜上都观察到了 Fano 类型光谱特征；()与选用的基底无关，例如不管选用的基底是本体 PtME，还是纳米结构薄膜 PtME(T_ τ)，都可以观察到 Fano 类型光谱特征；

- (8) 随着 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值的增加，纳米结构薄膜的特殊红外性能逐渐从 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转化。从研究体系 PtME(T_ τ)和 Ru(n)/PtME 上可以很清楚地看到这一转变过程。实验结果指出 Pt 薄膜和 Ru 薄膜上发生转变时临界 $\bar{d}$ 值分别为 296 nm 和 173 nm ($\bar{h}$ 值分别为 178 nm 和 42 nm)，在 Pd 薄膜上临界 $\bar{d}$ 值大于 214 nm ($\bar{h}$ 值大于 111 nm)，Rh 薄膜上 $\bar{d}$ 的临界值在 265 nm ~ 832 nm 之间($\bar{h}$ 值位于 131 nm 和 550 nm 之间)。各类金属薄膜临界 $\bar{d}$ 和 $\bar{h}$ 值不同，体现出不同种类的金属纳米材料之间在红外光学性能上的差异；
- (9) Pt 和 Ru 金属薄膜中最大的 Δ_{IR} 都出现在 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转化的纳米结构薄膜上。例如 PtME(T_ τ)薄膜中最大的 Δ_{IR} 出现在具有 AIREs 的 PtME(T_100min)上，然而 Ru(n)/PtME 薄膜则出现在具有 Fano 类型光谱特征的 Ru(170)/PtME 上。这可能暗示着薄膜的金属成分不同，出现最大 Δ_{IR} 时的纳米结构对应的特殊红外性能也不相同；
- (10) 吸附在纳米结构薄膜的 CO 在 SPAFTIR (或 SNIFTIR) 和 MSFTIR 光谱中给出谱峰形状具有某种对应关系。本文中的红外研究表明，如果 CO_{ad} 在 SPAFTIRS (或 SNIFTIRS) 中得到的谱峰分别为左低右高双极峰、负向单极或左高右低极强度不对称的双极峰、强度对称的左高右低双极峰，那么，在 MSFTIRS 的光谱中的 CO_{ad} 谱峰将分别给出负向单极峰 (正常吸收)、左高右低双极峰 (Fano 类型光谱特征)、正向单极峰 (AIREs)。CO_{ad} 红外谱峰在 SPAFTIR (或 SNIFTIR) 和 MSFTIR 光谱中的对应关系如表 2 所示；
- (11) 本文将电化学 in situ MFTIRS 与单根可寻址阵列微电极技术相结合，尝试建立了一种分子水平的表面组合电化学方法，并首先将它应用在研究系列纳米结构金属薄膜的特殊红外光学性能方面。本文的工作充分地显示出表面组合电化学方法具有缩短实验周期、提高研究效率和提高实验数据可比性等诸多优点。本文发展的表面组合研究方法，在分子水平上认识纳米结构金属薄膜的特殊红外性能与结构关系、揭示低维纳米材料的客观规律、深入研究红外反射光谱学和纳米科技的理论基础以及电催化剂筛选等方面必将成为有力的工具。

Fano 类型光谱特征和 AIREs 机理的初步探讨

AIREs 于 1996 年被发现并报道，与 SERS 和 SEIRA 的研究历史相比，它还是个新生物。AIREs

中谱峰发生倒反的现象（即红外反吸收），是它区别于 SERS 和 SEIRA 的鲜明标志。本文的工作发现，在连续地改变纳米薄膜结构的实验条件下，在这些系列的金属薄膜上不仅观察到 AIREs，而且还可以观察到 Fano 类型光谱特征。Fano 类型光谱特征主要表现在，吸附在特定纳米结构的金属薄膜中的 CO 在 MSFTIR 光谱中给出双极峰形状。我们的实验结果表明，Fano 类型光谱特征处于正常红外吸收到 AIREs 的过渡阶段。在所研究的各类金属（Pt、Ru、Pd、Rh）薄膜上都能够观察到 Fano 类型光谱特征，这说明 Fano 类型光谱特征与 AIREs 两种红外特殊性能都是低维纳米材料的普遍性能。

Fano Resonance 早在 1961 年从理论上提出。其原因可归结为一个独立的激发态与一个连续激发态的相互作用，其表现主要为线性光谱图中谱线的不对称性¹。Fano 模型首次成功的应用出现在人们对稀有气体某些特殊光谱现象的解释²。之后在原子物理学³，固体物理⁴等领域中均有发现。最近，表面物理学的研究中才出现 Fano Resonance 的报道，例如，有人在 Cu 和 Ag 等单晶表面在光电子谱研究中⁵观察到了 Fano Resonance。Fano Resonance 理论的提出无疑增加了人们对物质世界的认识。Fano Resonance 现象被认为是有助于认识气体和致密材料电子性质的一种有效手段。¹本文发现 Fano 类型光谱特征是处于正常红外吸收向 AIREs 转化的过渡性能，而且其对应的特定纳米结构恰好位于块状金属和具有 AIREs 薄膜的纳米结构之间。可以说 Fano 类型光谱特征是连接正常红外和 AIREs 的一座桥梁，因此 Fano 类型光谱特征的研究具有重要的理论价值。我们在某些特定纳米结构金属薄膜上观察到 Fano 类型光谱特征，丰富了对纳米结构薄膜上特殊红外光学性能的认识，对于深入理解纳米薄膜材料上特殊光学性能与结构的关系，进一步揭示低维纳米材料的本质规律具有重要意义。

SERS 和 SEIRA 的机理研究已有较长的历史。迄今为止对于 SERS 主要提出了两种机理，即电磁场增强机理和化学增强机理，但尚未有一种机理能解释所有的实验事实。SEIRA 与 SERS 在表现上有着许多相似之处，因此人们通常借鉴 SERS 机理来解释产生 SEIRA 的根源。多数人支持电磁场增强的机理，认为 SEIRA 是由小尺寸的金属岛，或者是由 Ag、Au、Cu、In 等纳米颗粒在基底上发生等离子共振引起。近年来随着纳米科学的发展，人们逐渐意识到所有的这些现象（包括 SERS、SEIRA、Fano 类型光谱特征和 AIREs）不仅仅是一个表面科学的问题，更是与纳米科学密切相关的问题。将 Fano 类型光谱特征和 AIREs 这两种联系紧密的特殊红外性能相结合并进行深入的研究，这对于解释二者的产生机理，发展红外发射光谱理论基础都具有重要的意义。下面就从实验的角度针对两种特殊红外现象（Fano 类型光谱特征和 AIREs）的产生机理，尤其是 CO_{ad} 红外谱峰的形状特征与某些纳米结构参数的对应关系方面进行初步的探讨。

过去对 AIREs 的研究通常以 GC 为基底，使用 CV 电沉积法，通过控制 n 制备不同厚度的纳米

金属薄膜⁶⁻⁹。当 CO 吸附在这些纳米薄膜上时,无一例外给出 CO_{ad} 红外谱峰完全倒反的 AIREs。GC 上各金属纳米薄膜厚度 d_{m} 与 Δ_{IR} 的关系列在表 3。 d_{m} 为 STM 刻蚀法测得的薄膜厚度。表中显示,GC 上只要沉积很薄的一层金属薄膜就得到相当强度的 AIREs。例如,Ru 和 Pd 膜厚度为 5 nm 时,能够得到 Δ_{IR} 为 9.2 和 17.2 的红外增强吸收。然而本文的实验发现,相近厚度的 Ru 和 Pd 膜给出的却是 Fano 类型光谱特征,并且谱峰强度很低,并没有得到 AIREs。即使将 Ru 和 Pd 膜厚度增加至 97.5 nm 和 135 nm,得到的仍然是 Fano 类型光谱特征,而不能得到 AIREs。此外,在本文对纳米 Rh 薄膜的研究中发现,尽管在本体 PtME 表面上通过 CV 电沉积 370 周制备的薄膜厚度达到 67.5 nm,但这种纳米薄膜也仅给出极弱的 Fano 类型光谱特征;然而,在具有一定纳米结构的 PtME(T τ)基底上只需沉积 10 周,制备外延生长的 Rh 薄膜,这种较薄的 Rh 膜上就已经表现出与基底相同的特殊红外性能,而且红外吸收增强程度明显提高。以上结果表明,薄膜的厚度不是控制纳米薄膜特殊红外性能的决定因素。比较本文研究过的纳米结构薄膜,如 PtME(T τ)、Pt(n)/PtME,与文献中 nm-Pt/GC 的厚度与红外性能关系,同样能证明上述观点。

为了研究各类金属纳米结构薄膜特殊红外性能随结构的变化关系,本文使用 STM 对不同方法制备的四类金属(Pt、Ru、Pd、Rh)纳米薄膜的结构进行了系列研究。在以 PtME 为基底的各类金属纳米薄膜制备过程中,我们观察到不仅薄膜的结构参数($\bar{l}$ 和 R_{a}),而且金属岛的结构参数($\bar{d}$ 和 $\bar{h}$)都会随着电沉积周数 n 和处理时间 τ 的增大而逐渐增大(Rh(n)/PtME 电极除外)。与之相对应,纳米结构薄膜的红外性能从 Fano 类型光谱特征向 AIREs 发生转化。然而在以往使用 GC 作为基底的研究中¹⁰可以发现,虽然 nm-Metal/GC 薄膜的厚度也随着 n 不断增加,但是金属岛的尺度却变化不大。这种 nm-Metal/GC 薄膜上只能观察到 AIREs,而没有观察到 Fano 类型光谱特征。实验结果指出,基底材料对 CV 电沉积机理有着较大影响。由于 GC 上电沉积法得到的金属岛的尺度较大,一旦沉积便会超过 Fano 类型光谱特征向 AIREs 转化的临界值,因而观察不到 Fano 类型光谱特征。比较本文与以往的研究结果可以得出:很可能是金属岛的尺度,而不是纳米薄膜的厚度,才是控制特殊红外性能的决定因素。实验中测得:从 Fano 类型光谱特征到 AIREs 的转化过程中,Pt、Ru 纳米薄膜的临界 $\bar{d}$ 值分别在 296 nm($\bar{h} = 178$ nm)、173 nm($\bar{h} = 42$ nm)附近。初步测得: Pd 纳米薄膜的临界 $\bar{d}$ 值大于 215 nm($\bar{h} = 111$ nm),Rh 纳米薄膜的临界 $\bar{d}$ 值在 265 nm~832 nm 之间($\bar{h}$ 在 131 nm~550 nm 之间)。

研究展望

本文以 PtME 为基底，使用几种电化学手段，制备了四类金属（Pt、Ru、Pd、Rh）纳米结构的薄膜，运用组合法研究了纳米结构薄膜的特殊红外性能，并对其结构与红外性能作了系统的研究。观察到在具有特定纳米结构的薄膜上能够表现出 Fano 类型的光谱特征，并且认识到薄膜中纳米岛的结构才是影响红外谱峰形状的主要因素。这些工作促进了对纳米结构薄膜上特殊红外性能产生机理的认识，但是以下几方面问题还不甚明了，仍有待于进一步的研究。

- (1) 虽然认识到 $\bar{d}$ 是影响纳米薄膜红外谱峰形状的主要参数，但是仍有必要考察其它结构参数如 $\bar{h}$ 、 $\bar{l}$ 和 R_a ，尤其是 $\bar{h}$ 对纳米薄膜红外谱峰形状的影响。例如，是 $\bar{d}$ 单独影响，还是 $\bar{d}$ 、 $\bar{h}$ 和 $\bar{l}$ 、 R_a 等几种结构参数协同作用共同制约着纳米薄膜上 CO_{ad} 红外谱峰的形状？
- (2) 目前的数据还不能找到薄膜中结构参数与其它红外性能（如 Δ_{IR} 等）的对应关系。
- (3) 由于在 MSFTIR 光谱中观察到的 CO_{ad} 红外双极谱峰的形状与 Fano Resonance 的谱线特征极为相似，因此我们称它为 Fano 类型光谱特征。但至目前为止还不能将它归结为 Fano Resonance。因为还存在着其它可能的原因，如纳米结构薄膜上红外吸收和发射共存也可以导致 CO_{ad} 谱峰出现双极形状。

对于前两个问题，可以通过改进纳米薄膜的制备方法，有目的地制备出结构均匀、有序并可控的纳米薄膜，并对其红外性能进行系列研究来解决。针对第三个问题，可以通过设计相关实验，判断纳米结构薄膜上 CO_{ad} 对红外光是否具有发射性能进行解释。这些努力将对进一步认识纳米薄膜特殊红外性能与其结构之间的关系，从而揭示出特殊红外光学现象的本质起到更大的促进作用。

表 1 四类金属纳米结构薄膜的实验总结

金属	Pt	Pt	Pt	Pt	Ru	Pd	Rh	Rh
制备方法	FPCTW	SWORC	CV 电沉积	CV 电沉积	CV 电沉积	CV 电沉积	CV 电沉积	CV 电沉积
基底	PtME	PtME	PtME	PtME(T_τ)	PtME	PtME	PtME	PtME(T_τ)
处理时间 τ/ min	0~160	1, 2	-	0~160	-	-	-	60, 100
制备用电解质	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
沉积周数/ n	-	-	10~170	10	50~370	5~45	50~370	10
沉积电位区间/V	-	-	0.00~0.60	0.00~0.60	-0.23~0.37	0.00~0.60	0.00~0.60	0.00~0.60
特殊红外性能	Fano 类型, AIREs	Fano 类型, AIREs	Fano 类型	Fano 类型, AIREs	Fano 类型, AIREs	Fano 类型	Fano 类型	Fano 类型, AIREs
临界 $\bar{d}$ 值/ nm			296		173	> 214.6		265~832
临界 $\bar{h}$ 值/nm	178	-	> 82.2	-	42	> 111	>42	131~550
临界值时的 $\bar{l}$ / nm	204	-	> 84.8	-	97.5	> 135	> 67.5	147~704
临界值时的 R_s / nm	64.7	-	> 26.9	-	27.8	> 41	> 16.5	40.8~159.2

表 2 SPAFTIRS (或 SNIFTIRS) 和 MSFTIRS 的谱峰形状对应关系

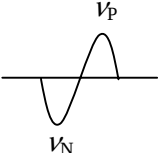
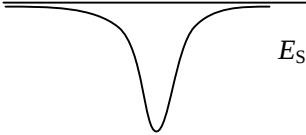
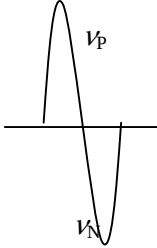
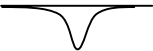
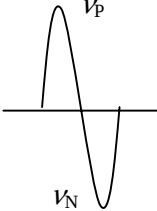
SPAFTIRS (或 SNIFTIRS) $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S, CO) - R(E_R, CO)}{R(E_R, CO)}$ CO 在 E_S, E_R 下均存在	 $E_S > E_R$ $\nu_N > \nu_P$	 $E_S > E_R$	 $E_S > E_R$ $\nu_N < \nu_P$
MSFTIRS $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S, CO) - R(E_R)}{R(E_R)}$ CO 仅在 E_S 下均存在	 E_S	 E_S $\nu_N < \nu_P$	 E_S
红外光学性能	正常红外吸收	Fano 类型光谱特征	AIREs

表 3 以 GC 为基底各种金属纳米薄膜的 d_m 与 Δ_{IR} 关系

	d_m / nm	Δ_{IR}
nm-Pt/GC ⁶	-	4.9
	30*	20
	-	0.86
nm-Ru/GC ⁷	5	9.2
	86*	25.5
	397	2.8
nm-Pd/GC ⁸	5.2	17.2
	12.2*	42.6
	32.5	1.6
nm-Rh/GC ⁹	11	5.52
	79*	12.09
	290	1.59

*具有最大 Δ_{IR} 时的 d_m

参 考 文 献

- 1 U. Fano, Phys. Rev., 124, 1961, 1866-1878.
- 2 C. P. Holfeld, F. Löser, M. Sudzius, K. Leo, D. M. Whittaker, K. Köhler, Phys. Rev. Lett., 81(4), 1998, 874-877.
- 3 S. Svensson, N. Martensson, U. Gelius, Phys. Rev. Lett., 58, 1987, 2639.
- 4 L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.M. Hecht, S.B.M.Hagstrom, Phys. Rev. B, 21, 1980, 1408.
- 5 T. Miller, W.E. McMahon, T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 77, 1996, 1167.
- 6 卢国强, 厦门大学博士学位毕业论文, 1997.
- 7 郑明森, 厦门大学硕士学位论文毕业论文, 2000.
- 8 蔡丽蓉, 厦门大学硕士学位论文毕业论文, 1999.
- 9 林文光, 厦门大学硕士学位论文毕业论文, 2002.
- 10 M. S. Zheng, S. G. Sun, J. Electroanal. Chem. , 500 , 2001 , 223-232.

参 考 文 献

- 1 J. O. M. 博克里斯, D. M. 德拉齐著, 夏熙译, 电化学科学, 人民教育出版社, 1980.
- 2 J. H. Fendler, Nanoparticles and Nanostructured Films, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 3 L. T. Lue, J. Phys. Chem. Solids, 62, 2001, 1599-1612.
- 4 H. Masatake, D. Masakazu, Appl. Catal., 222, 2001, 427-437.
- 5 B. F. G. Johnson, Coord. Chem. Rev., 190-192, 1999, 1269-1285.
- 6 M. C. Roco, J. Aerosol Sci., 29(516), 1998, 749-760.
- 7 B. Mathias, J. K. Christopher, Colloid Surf. A, 202, 2002, 175-186.
- 8 K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 5, 2000, 168-172.
- 9 D. A. John, G. F. Richard, J. Mol. Catal. A: Chem., 145, 1999, 1-44.
- 10 J. H. Hodak, A. Henglein, G. V. Hartland, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 9954-9965.
- 11 F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, J. Aerosol Sci., 29(516), 1998, 511-535.
- 12 M. Froba, A. Reller, Prog. Solid St. Chem., 27, 1999, 1-27.
- 13 黄德欢, 纳米技术与应用, 中国纺织大学出版社, 2001.
- 14 P. E. Cavucchi, R. H. Silsbee, Phys. Rev. Lett., 52, 1984, 1453.
- 15 P. Ball, G. Li, Nature, 355, 1992, 761.
- 16 P. V. Kamat, N. D. Dimitry, Solar Energy, 44, 1990, 83.
- 17 H. Zhang, X. Li, S. Li, et al, Nanostructured Mater., 4, 1994, 285-291.
- 18 A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, Phys. Rev. Lett., 68, 1992, 3745-3748.
- 19 S. Ramasamy, J. Jiang, H. Gleiter, et al, Solid State Commun., 74, 1990, 851-855.
- 20 G. Herzer, H. Warlimint, Nanostructured Mater., 1, 1992, 263-268.
- 21 K. A. Littau, P. J. Szajowski, A. J. Muller, J. Phys. Chem., 97, 1993, 1224-1231.
- 22 P. Roussignool, D. Ricard, Phys. Rev. Lett., 62, 1989, 312-314.
- 23 L. Brus, J. Phys. Chem., 90, 1986, 2555-2560.
- 24 G. E. Fougere, J. R. Weertman, R. W. Siegel, Nanostructured Mater., 3, 1994, 379-384.
- 25 钟子宜, 陈立刚, 傅献彩, 化学学报, 54, 1996, 585-590.
- 26 D. D. Beck, R. W. Siegel, J. Mater. Res., 7, 1992, 2840-2845.
- 27 滕荣厚, 钢铁研究学报, 10 (2), 1998, 61-65.

- 28 E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, et al, *Nature*, 391, 1998, 775-778.
- 29 Y. Y. Yu, S. S. Chang, C. L. Lee, et al, *J. Phys. Chem.*, 101(34), 1997, 6661-6664.
- 30 J. J. Zhu, S. T. Aruna, Y. Koltypin, et al, *Chem. Mater.*, 12, 2000, 143-147.
- 31 王翠英, 陈耀祖, *化学物理学报*, 14 (3), 2001, 350-354.
- 32 R. Amigo, J. Asenjo, E. Krotenko, et al, *Chem. Mater.*, 12, 2000, 573-578.
- 33 陈卫, 姜艳霞, 孙世刚, *科学通报*, 47 (22), 2002, 1698-1701.
- 34 C. Cheung, U. Erb, *Mater. Sci. Eng. A*, 185, 1994, 39.
- 35 S. K. Ghosh, A. K. Gover, G. K. Dey, et al, *Surf. Coat. Tech.*, 126, 2000, 48.
- 36 R. Schulz, *Mater. Res.*, 9, 1998, 2998.
- 37 J. L. Duvail, S. Dubois, L. Piraux, *Appl. Phys.*, 84(11), 1998, 6359.
- 38 A. M. Feltham, M. Spiro, *Chem. Rev.*, 71, 1971, 177-193.
- 39 J. Gomez, L. Vazquez, A. J. Arvia, et al, *Nature*, 323, 1986, 612-614.
- 40 A. C. Chialvo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 146, 1983, 93-108.
- 41 W. B. Cai, B. Ren, Z. Q. Tian, et al, *Surf. Sci.*, 406, 1998, 9-22.
- 42 A. C. Chialvo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 171, 1984, 303.
- 43 A. E. Bolzan, A. C. Chialvo, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 179, 1984, 71.
- 44 J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 200, 1986, 397-400.
- 45 J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. electroanal. chem.*, 175, 1984, 337-340.
- 46 R. M. Cervino, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *Polycrystal. Platinum*, 132(1), 1984, 266-267.
- 47 R. M. Cervino, A. J. Arvia, W. Vielstich, *Surf. Sci.*, 154, 1985, 623-628.
- 48 J. Canullo, Y. Uchida, G. Lehmpfuhl, T. Twomey, D. M. Kolb, *Surf. Sci.*, 188, 1987, 350-363.
- 49 H. Uchida, *Chem. Mater.*, 5, 1993, 716-719.
- 50 H. Uchida, *J. Phys. Chem.*, 96, 1993, 1868-1872.
- 51 S. A. Bilmes, J. C. Rubim, A. Otto, et al, *Chem. Phys. Lett.*, 159(1), 1989, 89-96.
- 52 Z. Q. Tian, B. Ren, B. W. Mao, *J. Phys. Chem.* 101, 1997, 1338.
- 53 Z. Q. Tian, J.S. Gao, B. Ren, et al, *J. Raman Spectrosc.*, 29, 1998, 703.
- 54 B. Ren, X. Q. Li, Z. Q. Tian, *Electrochim. Acta*, 46, 2000, 193-205.
- 55 G. Q. Lu, S. G. Sun, S. P. Chen, N. H. Li, Y. Y. Yang, Z. W. Tian, In *Electrode Process*, Wieckowski A. and Itaya K. (Eds), The Electrochemical Society, Inc., PV 96-8, 1996, 136.
- 56 R. Aroca, B. Price, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 6537.

-
- 57 Y. Nishikawa, K. Fujiwara, M. Osawa, et al, *Anal. Chem.*, 65, 1993, 556.
- 58 M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, et al, *Appl. Spectrosc.*, 47, 1993, 1497.
- 59 T. A. Lestowa, M. Leyva-Lucero, E. R. Mendez, et al, *Optics Commun.*, 183, 2000, 529.
- 60 T. V. Murzina, T. V. Misuryaev, A. F. Kravets, et al, *Surf. Sci.*, 482-485, 2001, 1101-1106.
- 61 L. T. Bae, *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 14081.
- 62 S. Baldelli, A. S. Epple, E. Auderson, et al, *J. Chem. Phys.*, 113, 2000, 5432.
- 63 A. Peremans, A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.*, 395, 1995, 313.
- 64 N. Watanabe, K. Iwatsu, A. Yamakata, et al, *Surf. Sci.*, 357-358, 1996, 651.
- 65 H. M. Geysen, R. H. Meloen, S. J. Barteling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 81, 1984, 3998.
- 66 S. P. A. Foror, J. L. Read, M. C. Pirrung, *Science*, 251, 1991, 767.
- 67 K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, et al, *Nature*, 354, 1991, 82-84.
- 68 R. A. Houghten, C. Pinilla, S. E. Blondelle, et al, *Nature*, 354, 1991, 84.
- 69 H. Weintraub, *Science*, 267, 1995, 1609.
- 70 S. Borman, *C&EN*, 74(7), 1996, 29-56.
- 71 朱曾惠, 化工新型材料, 27 (6), 2000, 13-17.
- 72 M. Bradley, L. Weber, *Comb. Chem.*, 4, 2000, 255-256.
- 73 S. K. Sarkar, R. S. Garigipati, J. L. Adams, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1996, 2305.
- 74 K. Russell, D. C. Kole, F. M. McLaren, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1996, 7941.
- 75 S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science*, 280, 1998, 267.
- 76 F. J. Disalvo, *Science*, 247, 1990, 649.
- 77 X. D. Xiang, X. D. Sun, P. G. Schultz, et al, *Science*, 268, 1995, 1738.
- 78 G. Briceno, H. Y. Chang, P. G. Schultz, et al, *Science*, 270, 1995, 273.
- 79 E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, et al, 279, 1998, 837.
- 80 I. Takeuchi, H. Chang, P. G. Schultz, et al, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1998, 894.
- 81 R. B. VanDover, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming, *Nature*, 392, 1998, 162-164.
- 82 D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1998, 609.
- 83 S. Senkan, *Nature*, 394, 1998, 350.
- 84 K. Kranz, S. Ozturk, S. Senkan, *Catal. Today*, 62, 2000, 281.
- 85 Y. Liu, P. Cong, R. D. Doolen, et al, *Catal. Today*, 61, 2000, 87.
- 86 S. Senkan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2001, 312-329.

- 87 P. Cong, H. W. Turner, W. H. Weinberg, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1999, 484.
- 88 M. B. Kizling, S. G. Jaras, *Appl. Catal. A*, 147, 1996, 1.
- 89 Y. J. Kim, K. Gao, G. A. Chambers, *Surf. Sci.*, 371, 1997, 358.
- 90 R. E. Russo, X. L. Mao, D. L. Perry, *CHEMTECH*, 12, 1994, 14.
- 91 C. Hoffman, A. Wolf, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1999, 2800.
- 92 A. Holzwarth, P. W. Schmidt, W. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1998, 2644.
- 93 J. Klein, C. W. Lehmann, H. W. Schmidt, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1998, 3369.
- 94 H. Su, E. S. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2000, 7422.
- 95 E. Reddington, A. Sapienza, E. S. Smotkin, et al, *Science*, 280, 1998, 1735-1737.
- 96 S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science*, 280, 1998, 267.
- 97 C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *J. Comb. Chem.*, 2, 2000, 243.
- 98 M. C. Pirrung, *Chem. Rev.*, 97, 1997, 473-488.
- 99 H. Chang, C. Cao, P. G. Schultz, et al, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1998, 2185.
- 100 E. D. Isaacs, M. Marcus, R. Haushalter, et al, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1998, 1820.
- 101 A. Heinzl, V. M. Barragan, *J. Power Sources*, 84(1), 1999, 70-74.
- 102 M. Baldauf, W. Preidel, *J. Power Sources*, 84(2), 1999, 161-166.
- 103 L. J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu, S. Hayase, *J. Power Sources*, 104(1), 2001, 79-84.
- 104 宋树芹, 陈利康, 辛勤等, *电化学*, 8(1), 2002, 105-110.
- 105 T. F. Fuller, *Electrochem. Soc. Interface*, 1997, 1997, 26.
- 106 M. Watanabe, M. Vehida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 229, 1987, 395.
- 107 M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 60, 1975, 275.
- 108 K. L. Ley, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1997, 1543.
- 109 S. G. Sun, S. J. Hong, S. P. Chen, et al, Abstracts of 1997 Joint Meeting of ISE and ECS[C]. Paris., 1997, 963-964.
- 110 S. G. Sun, S. J. Hong, S. P. Chen, et al, *Science in China B*, 42(3), 1999, 261-267.
- 111 C. Amatore, I. Rubinstein, eds., *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*, Marcel Dekker, New York, 1995, 131-208.
- 112 张祖训, *超微电极电化学*, 北京: 科学出版社, 1998, 1-15.
- 113 C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Saveant, *Electroanalysis*, 2, 1990, 183-193.
- 114 P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*,

- Marcel Dekker, New York, 1984.
- 115 M. A. Dayton, J. C. Brown, R. M. Wightman, et al, *Anal. Chem.*, 52, 1980, 946.
- 116 R. M. Wightman, *Science*, 240, 1988, 415-420.
- 117 F. M. Zhou, A. J. Bard, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 393-394.
- 118 陈洪渊, 鞠 先等, *分析测试通报*, 10 (2), 1991, 34-38.
- 119 M. I. Montenegro, K. Pletcher, et al, *J. Electroanal. Chem.*, 248, 1988, 229-232.
- 120 M. J. Pena, R. Celdran, R. Duo, *J. Electroanal. Chem.*, 367, 1994, 85-92.
- 121 W. Kazimierz, O. Janet, *J. Chem. Soc.*, 135(8), 1988, 1915-1919.
- 122 O. Niwa, R. Kurita, T. Horiuchi, K. Torimitsu, *Anal. Chem.*, 70, 1998, 89-93.
- 123 C. Belmont, M. Tercier, J. Buffle, G. Fiaccabrino, M. Koudelka-Hep, *Anal. Chem.*, 70, 1998, 2949.
- 124 B. J. Seddon, Y. Shao, H. H. Girault, *Electrochim. Acta*, 39, 1994, 2377.
- 125 C. A. Huber, T. E. Huber, M. Sadoqi, J. A. Lubin, S. Manalis, C. B. Prater, *Science*, 263, 1994, 800.
- 126 B. K. Davis, S. G. Weber, A. P. Sylwester, *Anal. Chem.*, 62, 1990, 1000.
- 127 R. Bilewicz, T. Sawaguchi, R. V. Chamberlin, M. Majda, *Langmuir*, 11, 1995, 2256.
- 128 R. L. Deutscher, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 239, 1988, 17.
- 129 S. Fletcher, M. D. Horne, *Electrochem. Commun.*, 1(10), 1999, 502-512.
- 130 M. A. Nolan, S. P. Kounaves, *Anal. Chem.*, 77, 1999, 3567.
- 131 R. Feeney, J. Herdan, M. A. Nolan, S. H. Tan, V. V. Trasov, S. P. Kounaves, *Electroanalysis*, 10, 1998, 89.
- 132 R. Feeney, S. P. Kounaves, *Electrochem. Commun.*, 1(10), 1999, 453-458.
- 133 D. W. Deer, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1987, 369.
- 134 H. Meyer, H. Drewer, M. Rospert, et al, *Anal. Chem.*, 67, 1995, 1164.
- 135 J. H. Pei, M. L. Tercier, M. Koudelka, et al, *Anal. Chem.*, 73, 2001, 2273-2281.
- 136 Y. Jimbo, T. Tateno, H. P. C. Robinson, *Biophys. J.*, 76, 1997, 670-678.
- 137 K. Hayashi, T. Horiuchi, O. Niwa, et al, *Biosens. Bioelectron.*, 15, 2000, 523-529.
- 138 田昭武, *电化学研究方法*, 科学出版社, 1984.
- 139 周伟舫, *电化学测量*, 上海科学技术出版社, 1985.
- 140 P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1954.
- 141 A. J. Bard, L. R. Faulkner 著, 谷林英等译, *电化学方法原理及应用*, 化学工业出版社, 1988.
- 142 查全性, *电极过程动力学*, 科学出版社, 1987.

- 143 J. Feinleib, J. Phys. Rev. Lett., 16, 1966, 1200-1202.
- 144 P. Fleischman, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, Chem. Phys. Lett., 26, 1974, 163.
- 145 A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, Electrochim Acta, 25(4), 1980, 465-468.
- 146 R. Parsons, D. M. Kolb and Lynch, Eds., Electronic and Molecular Structure of Electrode-Electrolyte Interfaces, Elsevier, 1983.
- 147 田昭武, 电化学实验方法进展, 厦门大学出版社, 1988.
- 148 林仲华, 叶思宁, 黄明东, 沈培康, 电化学中的光学方法, 科学出版社, 1990.
- 149 H. D. Abruna, Eds., Electrochemical Interface: Modern technique for in-situ Interface Characterization, VCH. New York, 1991.
- 150 R. Adzic, E. Yeager, B. D. Cahan, J. Electrochem. Soc., 121, 1974, 474.
- 151 J. Augustynski, L. Balsenc in Modern Aspects of Electrochemistry, Edited by J. O'M. Bookris, and B. E. Conway, 13, 1984, 253.
- 152 孙世刚, 陈声培, 陈宝珠等, 高等学校化学学报, 16 (6), 1995, 952.
- 153 S. L. Yao, X. Gao, S. C. Chang, B. C. Schardt, M. J. Weaver, J. Am. Chem. Soc., 113, 1991, 6049.
- 154 Z. Q. Tian, W. H. Li, B. Ren, B. W. Mao, J. G. Chen, J. Q. Mu, X. D. Zhuo, D. Wang, J. Electroanal. Chem., 401, 1996, 247-251.
- 155 S. G. Sun, D. F. Yang, Z. W. Tian, J. Electroanal. Chem., 289, 1990, 177-189.
- 156 T. M. Vess, D. N. Wertz, J. Electroanal. Chem., 313, 1991, 81-94.
- 157 P. W. Faguy, W. R. Fawcett, Appl. Spectrosc., 44, 1990, 139.
- 158 A. Chen, J. Rider, S. G. Roscoe, J. Lipkowski, Langmuir, 13, 1997, 4737-4747.
- 159 R. G. Greenler, J. Phys. Chem. B, 44, 1966, 310-315.
- 160 W. Suétaka, Jr. J. T. Yates, Surface Infrared and Raman Spectroscopy-Methods and Applications, Plenum Press, New York and London, 1995, 117-161.
- 161 A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, et al, J. Electroanal. Chem., 160, 1984, 47-61.
- 162 D. S. Corrigan, L. W. H. Leung, M. J. Weaver, Anal. Chem., 59, 1987, 2252-2256.
- 163 S. Pons, T. Davison, A. Bewick, J. Electroanal. Chem., 160, 1984, 63-71.
- 164 W. F. Lin, S. G. Sun, Electrochim. Acta, 41, 1996, 803-809.
- 165 J. W. Russell, J. Overend, A. Bewick, et al, J. Phys. Chem. B, 86, 1982, 3066-3070.
- 166 S. I. Yaniger, D. W. Vidrine, Appl. Spectrosc., 40, 1986, 174-180.
- 167 B. O. Budevskaya, P. R. Griffiths, Anal. Chem., 65, 1993, 2963-2971.

- 168 S. Matsuda, F. Kitamura, M. Takahashi, et al, *J. Electroanal. Chem.*, 274, 1989, 305-312.
- 169 S. G. Sun, Y. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, 375, 1994, 401-404.
- 170 S. G. Sun, Y. Lin, *Electrochim. Acta*, 44, 1998, 1153-1162.
- 171 K. Ataka, Y. Hara, M. Osawa, *J. Electroanal. Chem.*, 473, 1999, 34-42.
- 172 孙世刚, 洪双进, 陈声培等, *光谱学与光谱分析*, 18, 1998, 23-24.
- 173 B. Beden, C. Lamy. Chapter 5 in *Spectroelectrochemistry Theory and Practice*, Edited by R. J. Gale, 1988 Plenum Press, New York, 189-261.
- 174 S. G. Sun, Chapter 6 in *Electrocatalysis*, Edited by J. Lipkowski, P. N. Ross, 1998 Wiley-VCH. Inc. New York, 243-290.
- 175 孙世刚, 贡 辉, *石油化工*, 30 (10), 2001, 806-814.
- 176 L. X. Cao, A. Huang, F. J. Spiess, S. L. Suib, *J. Catal.*, 188, 1999, 48-57.
- 177 F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, *J. Catal.*, 202, 2001, 256-267.
- 178 X. P. Hao, D. L. Cui, G. X. Shi, et al, *Mater. Lett.*, 51(6), 2001, 509-513.
- 179 M. I. Baraton, K. E. Gonsalves, *J. Clust. Sci.*, 10(1), 1999, 133-154.
- 180 A. Ivanisevic, M. F. Reynolds, J. N. Burstyn, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 122(15), 2000, 3731-3738.
- 181 Y. P. Sun, E. C. Hao, X. Zhang, et al, *Chem. Commun.*, 20, 1996, 2381-2382.
- 182 张立德, *纳米材料和纳米结构*, 北京, 科学出版社, 2001, 300.
- 183 P. Ball, L. Garwin, *Nature*, 1992, 355, 761.
- 184 水 淼, 岳林海, 刘 清等, *无机化学学报*, 15 (6), 1999, 715-720.
- 185 V. Biju, M. A. Khadar, *Spectrochim. Acta Part A*, 59, 2003, 121-134.
- 186 R. Atoh, A. Furube, K. Hara, et al, *J. Phys. Chem. B*, 106(50), 2002, 12957-12964.
- 187 J. J. He, G. Benko, F. Korodi, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(17), 2002, 4922-4932.
- 188 A. Rodes, J. M. Feliu, A. Aldaz, et al, *Electrochim. Acta*, 41, 1996, 729-745.
- 189 C. Tang, S. Zou, M. J. Weaver, *Surf. Sci.*, 412, 1998, 344-357.
- 190 C. Tang, S. Zou, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 467, 1999, 92-104.
- 191 N. Markovic, H. A. Gasteiger, M. J. Weaver, *Electrochim. Acta*, 40, 1995, 91-98.
- 192 H. G. Tompkins, *Methods of Surface Analysis*, A. Czanderna, eds., Elsevier, New York, 1975.
- 193 N. Sheppard, T. T. Nguyen, *Advances in Infrared and Raman Scattering*, V. R. E. Hester, R. J. H. Clack, eds., Hayden and Son, London, 1978.

- 194 C. Gutierrez, J. A. Caram, B. Beden, J. Electroanal. Chem., 305, 1991, 289.
- 195 K. Nishimura, K. Kunitatsu, M. Enyo, J. Electroanal. Chem., 260, 1989, 167.
- 196 P. S. Bagus, C. J. Nelin, W. Muller, M. R. Philpott, H. Seki, Phys. Rev. Lett., 58(6), 1987, 559.
- 197 W. Muller, P. S. Bagus, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phen., 38, 1986, 103.
- 198 K. Kunitatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordeon, M. R. Philpott, Surf. Sci., 158, 1985, 596.
- 199 J. G. Love, A. J. McQuillan, J. Electroanal. Chem., 274, 1989, 263.
- 200 K. Kunitatsu, W. G. Golden, H. Seki, M. R. Philpott, Langmuir, 1, 1985, 245.
- 201 K. Kunitatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordeon, M. R. Philpott, Langmuir, 2, 1986, 464.
- 202 K. A. Friedrich, K. P. Geyzers, U. Linke, et al, J. Electroanal. Chem., 402, 1996, 123-128.
- 203 M. W. Severson, M. J. Weaver, Langmuir, 14, 1998, 5603-5611.
- 204 A. Rodes, R. Gómez, J. M. Feliu, Langmuir, 16, 2000, 811-816.
- 205 S. Zou, R. Gómez, M. J. Weaver, Langmuir, 15, 1999, 2931-2939.
- 206 G. Orozco, M. C. Pérez, A. Rincón, et al, Langmuir, 14, 1998, 6297-6306.
- 207 Y. Hori, O. Koga, Y. Watanabe, et al, Electrochim. Acta, 44, 1998, 1389-1395.
- 208 R. Gómez, J. M. Feliu, M. J. Weaver, et al, Surf. Sci., 410, 1998, 48-61.
- 209 W. F. Lin, S. G. Sun, Electrochemistry, 2, 1996, 20-23.
- 210 S. G. Sun, L. J. Wan, M. Osawa, et al, J. Phys. Chem. B, 103, 1999, 2460-2466.
- 211 G. Q. Lu, S. G. Sun, L. R. Cai, S. P. Chen, Z. W. Tian, K. K. Shiu, Langmuir, 16, 2000, 778.
- 212 蔡丽蓉, 孙世刚, 夏盛清等, 物理化学学报, 15, 1999, 1023-1029.
- 213 M. S. Zheng, S. G. Sun, J. Electroanal. Chem., 500, 2001, 223-232.
- 214 W. G. Lin, S. G. Sun, J. Phys. Chem. B, 106, 2002, 11778.
- 215 G. Drozco, C. Gutierrez, J. Electroanal. Chem., 487, 2000, 64-72.
- 216 100 J. A. Ortiz, A. Cuesta, C. Gutierrez, et al, J. Electroanal. Chem., 465, 1999, 234-238.
- 217 卢国强, 蔡丽蓉, 孙世刚等, 光谱学与光谱分析, 18, 1998, 19-20.
- 218 M. Osawa, M. Ikeda, J. Phys. Chem., 95, 1991, 9914-9919.
- 219 Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima, Appl. Spectrosc., 45, 1991, 747-751.
- 220 Y. Nishikawa, T. Nagasawa, K. Fujiwara, Vib. Spectrosc., 6, 1993, 43-53.
- 221 M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, Y. Katsumasa, T. Yotsuyanagi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 64/65, 1993, 371-379.
- 222 M. Osawa, Bull. Chem. Jpn., 70, 1997, 2861-2880.

- 223 M. Osawa, K. Yoshii, Y. Hibino, T. Nakano, I. Noda, *Electroanal. Chem.*, 1997, 11-16.
- 224 M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.*, 47, 1993, 1493-1502.
- 225 M. Osawa, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, eds., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2002.