

2003-05-28

Initial Stages of Pd Deposition onto Au(111) Electrodes from PdSO₄ Solution

Jing TANG

Petri M.

Kibler L.A.

Kolb D.M.

Recommended Citation

Jing TANG, Petri M., Kibler L.A., Kolb D.M.. Initial Stages of Pd Deposition onto Au(111) Electrodes from PdSO₄ Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(2): 126-132.

DOI: 10.61558/2993-074X.1495

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss2/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)02-0126-07

Au(111)上Pd电沉积初始阶段 ECSTM——PdSO₄溶液研究

汤 傲^{*1}, M. Petri², L. A. Kibler², D. M. Kolb^{*2}

(1. 厦门大学化学系,福建 厦门 361005, 2. Ulm大学电化学系, 89069 Ulm, 德国)

摘要: 应用电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)研究了PdSO₄溶液中Au(111)电极表面Pd的电化学沉积过程. 实验表明, Pd的沉积初始阶段在Au(111)电极表面依次生成两个满单层Pd膜, 这一实验结果不仅与电位扫描一致, 而且更进一步地证明了起初的两个Pd单层形成过程乃以层~层外延方式生长. 高分辨的原子图像表明吸附的SO₄²⁻离子在外延生长的Pd膜表面形成了有序的($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)R19结构.

关键词: 电化学扫描隧道显微镜; SO₄²⁻离子; 电沉积; 外延生长

中图分类号: O 646

文献标识码: A

金属薄膜的研究由于涉及催化、能源、材料和环境保护等问题而日益受到重视, 其中Pd薄膜由于具有良好的质子还原和氢气吸收能力以及对小分子的电化学氧化具有良好催化活性而引起了人们广泛的研究兴趣. Pd薄膜相对于Pd本体电极的研究具有如下优势^[1]: 首先, Pd的单晶电极制备及其表面处理都比较困难, 同时Pd本体电极具有吸收大量氢的特殊性质, 这一过程产生的大电流往往屏蔽了研究过程的电流, 致使实验难以进行. 如果使用Pd的金属薄层, 便能有效地减小该电极氢的吸收. 目前获得Pd金属薄膜的方法有真空环境气相沉积和分子束外延生长以及电化学沉积等方法. 其中由电化学沉积特别是欠电位沉积得到的外延生长薄膜被认为是十分有效简便的方法. Kolb^[2]和Uosaki^[3]小组以前的工作已经表明, 在H₂PdCl₄体系中, Pd金属薄膜的生长为准同晶的外延生长方式, 金属薄层的原子排列采取与基底相同的原子间距, 这样制备的在单晶电极Au(hkl)表面以电化学外延方式生长的Pd膜对HCOOH和CH₃OH的电化学氧化具有很好的电催化性能和高度抗CO毒化能力. 虽然迄今为止人们已经利用许多实验技术和方法都证明了在电化学沉积过程中电位/电流, 金属离子的种类/浓度, 添加剂的成分以及金属基底结构等诸多因素均将影响到金属薄膜的生长过程并最终影响其电催化行为, 但是从原子水平上研究表面吸附物种影响的体系仍然主要局限于一些经典的Cu, Ag, Pb等体系. 同时以往的Pd电沉积体系的研究主要局限于H₂PdCl₄溶液. 本文利用电化学

收稿日期: 2002-12-05

*通讯联系人 Tel: 0592-2185797, E-mail: jtang@yanan.xmu.edu.cn

德国科学研究基金 SFB569, TPB1 资助

扫描隧道显微镜(ECSTM)从原子水平研究了 PdSO₄溶液体系中 Pd 的初始阶段电沉积过程以期进一步了解电极表面的吸附物种及其吸附物种的结构对电沉积过程的动力学和热力学因素可能产生的影响.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PdSO₄和 H₂SO₄试剂为优级纯,用超纯水(电阻大于 18 M Ω)配制溶液. ECSTM 实验仪器为 Nanoi E 型的仪器(Digital Instrument 公司).

1.2 实验中工作电极制备和预处理

电位扫描实验和 ECSTM 实验中所使用的单晶 Au 电极直径分别为 4 mm 和 12 mm,厚度为 2 mm. 电化学实验所用的电解池为单室三电极电解池. 安装电解池之前, Au 电极首先在氢气火焰中退火 6 min,而后再于氮气中冷却 3~5 min,由此可得几百纳米的平整表面,并且该 Au 单晶电极表面可以产生热诱导重构. 实验结束后对 Au 电极进行电化学抛光,以除去表面的沉积物. 实验中使用的是交流电腐蚀方法制备的 Pt-Ir 针尖. 虽然 ECSTM 实验中使用的参比电极为 Pt 电极,但本文中所有的电势值均相对于饱和甘汞电极电势.

2 结果与讨论

2.1 Au (111) 上 Pd 薄层电沉积的电化学行为

图 1 示出经退火处理后得到的 Au (111) 单晶电极在 0.1 mmol/L PdSO₄和 0.1 mol/L H₂SO₄中的电流-电位变化关系. 扫描的起始电位为 0.7 V,在该电极电位的条件下单晶表面因热诱导产生的重构已经移去,表面存在约占电极表面积 4%的金岛. 扫描速率分别为 10 mV/s 和 0.1 mV/s. 图 1 中在 800 mV 附近出现一对对称的峰,被认为是电极表面的 SO₄²⁻ 从无序吸附向有序吸附发生转变的峰^[4]. 负向扫描时,于 600 mV 处开始发生 Pd 的电沉积,并在 560 mV 左右表现出明显的 Pd 沉积峰. 当电位负移至 550 mV 以下时,该电极表面的沉积即开始由扩散过程控制. 在慢扫速率 0.1 mV/s 下,即如图 1b 所见,原先处于图 1a 560 mV 处的沉积峰实际上由两个峰组成. 第 1 峰的位置在 550 mV,对应的电量 410 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,这与理论计算的一个满单层 Pd 在 Au (111) 表面还原电量 450 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 基本符合^[1],第 2 峰的位置在 450 mV 左右,对应的电量为 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,也接近于 1 个满单层的还原电量. 据此可以断定在 PdSO₄ 溶液中, Pd 的电沉积至少存在两个满单层的沉积过程. 另据电化学热力学数据计算得知, PdSO₄ 的标准还原电位为 0.82 V (vs. NHE), 当 PdSO₄ 浓度为 0.1 mmol/L 时, 电极电位为 0.7 V (vs. NHE), 相对于饱和甘汞电极即为 460 mV. 所以, 图 1b 中之第 1 个峰当为欠电位沉积 (under potential deposition, UPD) 电流峰, 而第 2 个峰则为过电位沉积的 (Over potential deposition, OPD) 电流峰. 此结论也可由以下的 STM 实验中得到证实. 需要指出的是当 Pd 在 Au (111) 的表面沉积了一个单层 Pd 后, 若将电位正移到 800 mV 停留约 30 min, 而后转移到另外一个只含有 H₂SO₄ 的电解池中进行循环伏安曲线测量, 所得到的 CV 曲线与电极在电位正移前测得的一致. 这证明在 PdSO₄ 溶液中 Pd 的沉积过程乃不可逆过程.

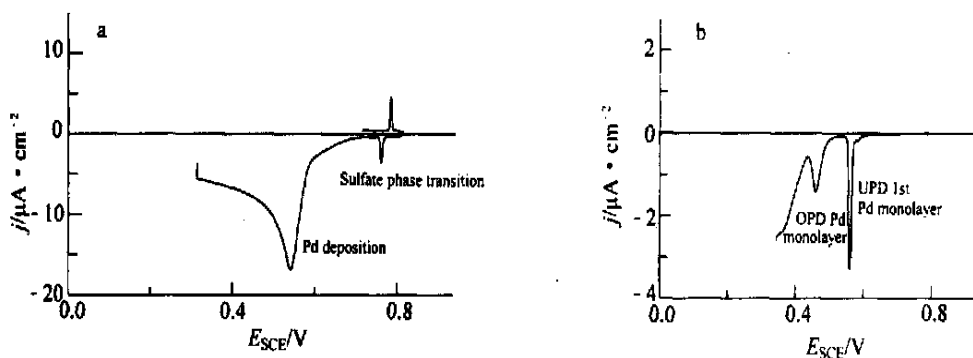


图 1 Au(111) 电极在 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L PdSO_4 溶液中 j - E 曲线, 扫描速度分别为 10 mV/s(a), 0.1 mV/s(b)

Fig. 1 Current-potential curves for Au (111) in 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L PdSO_4 , Sweep rate: 10 mV/s(a), 0.1 mV/s(b)

2.2 Pd 在 Au (111) 上层状生长的 ECSTM 研究

图 2 示出在 0.1 mmol/L PdSO_4 + 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中于一系列不同电位条件下的 Au(111) 电极上 Pd 沉积过程 ECSTM 图像. 为了避免在 STM 实验开始前就发生 Pd 的沉积, 实验时先将电极电位控制在较正电位下, 而后才向电解池中注入电解液. 这样, Au(111) 电极表面热诱导的重构已被移去, 由此而产生金岛面积约占电极表面积的 4%, 使得电极表面充满高密度的缺陷位, 为电沉积过程提供了大量的成核中心. 从图 2(c~e) 可以看到当电位负移到 520 mV 时, UPD 沉积过程首先在单原子的台阶和金岛的边缘等表面缺陷位发生, 而后逐渐在 Au 的基底上覆盖一层. 但仔细观察此时表面金岛还未存在 Pd 的沉积, 只有当电位继续负移到 450 mV 后, 电极表面才形成第 1 层完整的 Pd 膜, 比较沉积前后电极的 ECSTM 形貌(图 2a 和图 2f), 两者几乎相同, 这充分说明 Pd 在 Au (111) 电极上乃以外延生长的方式沿袭基底的结构进行生长. 令人感兴趣的是: 在 520 mV 电位下沉积 13 min 后的 Au(111) 电极(图 2e) 其平整的表面存在一些孔洞, 这些孔洞的位置与沉积前的金岛相对应, 因而似可认为得到沉积后的 Pd 层比单原子层的 Au 岛更高一些. 但实际上由于 Pd 的原子直径仅为 Au 原子直径的 95.4%, 所以导致此现象的真正原因可能是受到表面吸附物种以及表面功函等因素的影响, 关于吸附物种的研究将在另文讨论.

当电极电位继续负移到 450 mV 时, 如图 2f 所示, Au(111) 电极上第 2 单层的 Pd 开始出现, 仍然是从台阶和岛状物等缺陷位首先生长, 而后继续以外延生长的方式形成又一个满单层. 比较图 2a 和图 2h 仍然可以看到两图的相似之处, 这说明基底仍然对第 2 层 Pd 膜的外延生长具有强烈的作用. 第 2 单层沉积过程与第 1 单层不同的是, 表面上晶核数目明显增多, 这可能是由于表面吸附物种的有序排列造成其他吸附杂质聚集在一起, 成为新的成核中心所致. 成核位的增加使得 Pd 沉积过程形成许多小“畴”(domain), 这样要获得高分辨的原子图像也就更加困难. 电位继续负移到 400 mV 后, 从图 2i 可见, 第 3, 4 层 Pd 的生长呈现出明显的三维生

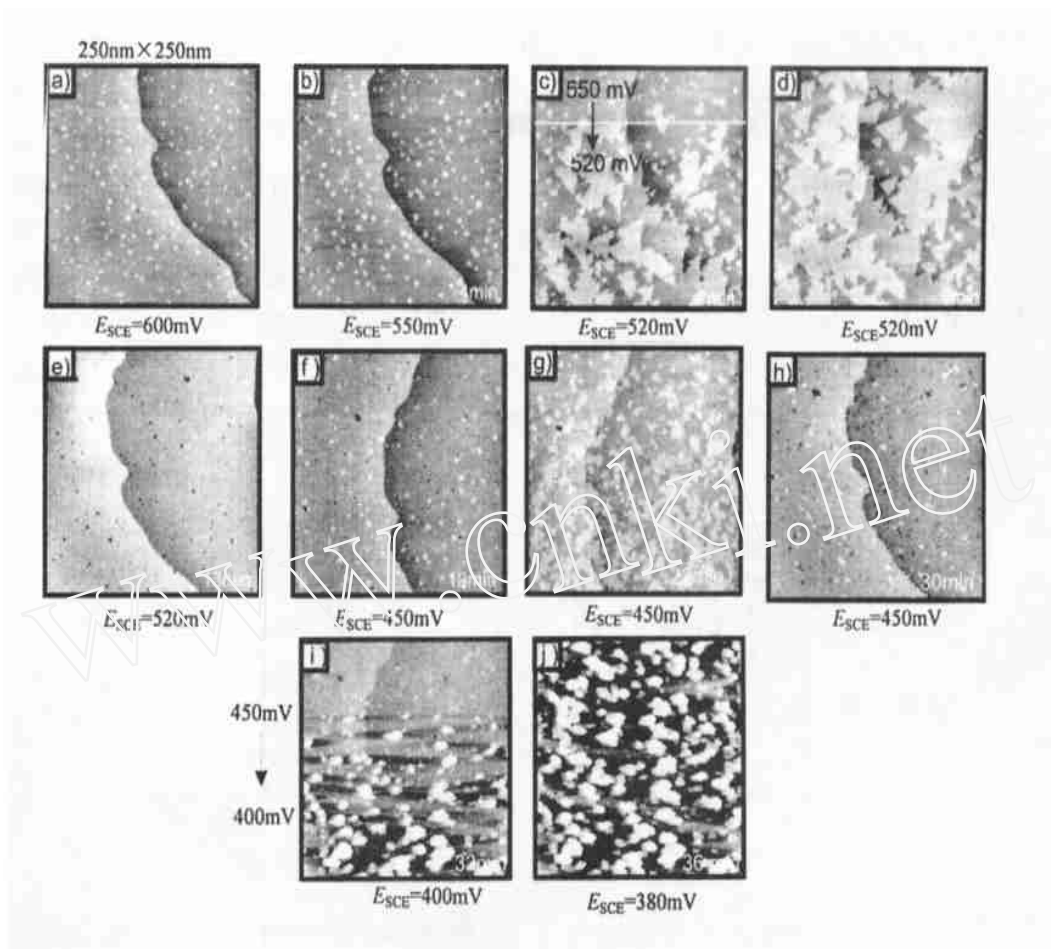


图 2 Pd 在 Au(111) 电极表面沉积的 ECSTM 图. 溶液组分别为 0.1 mol/L H₂SO₄ + 0.1 mol/L PdSO₄

Fig. 2 Sequence of 10 ECSTM images for electrodeposition of Pd on Au(111) from the solution of 0.1 mol/L H₂SO₄ + 0.1 mol/L PdSO₄

长趋势,在电极表面形成 Pd 岛. Pd 沉积过程随着 OPD 沉积金属膜的厚度增加,内应力的积累必将导致上述层状外延生长方式的停止,此时金属的沉积沿着界面之间的位错并选择最优方向生长以减小二者之间的内应力.这也再次证明了 Pd 仅在 Au 电极表面的初始电沉积过程以层状方式外延生长.

2.3 Pd 膜表面吸附物种的研究

图 2e 示出沉积后的 Pd 层似乎比单原子层的 Au 岛更高,虽然 Au(111) (5.55 eV) 和 Pd (111) (5.44 eV) 可能会因其表面功焓 (work function) 略有不同而造成 STM 图像的这一细微差别,但产生该现象另一个重要原因则是 Pd 膜表面吸附物种的影响.图 3 为上述 Pd 沉积前

后的表面吸附物种的原子分辨 ECSTM 图像. 为了确定吸附物种的结构和种类, 此处需要借助一参比标定物. 方法如下: 据图 1a 中 $j-E$ 曲线, 已知 800 mV 附近存在 SO_4^{2-} 无序和有序吸附之间相互转变的峰, 其相应的高质量原子分辨 ECSTM 图如图 3a 所示. 可以看到, 图中存在亮点组成的线和由暗点组成的线, 亮线与亮线之间的距离为基底的 Au 原子间距的倍, 两相邻的亮点之间的距离为基底 Au 原子间距的 $\sqrt{7}$ 倍, 这符合已经被广泛采纳的 SO_4^{2-} 离子在 Au (111) 上 $(\sqrt{3} \times \sqrt{7}) R19$ 的结构^[4]. 现以图 3a 中 SO_4^{2-} 在裸露的 Au(111) 基底上的吸附结构作为内标, 同时测量由 UPD 和 OPD 得到的 Pd 膜上吸附物种的结构, 可知图 3c 和图 3d 的结构经过距离和角度的校正后两者都为 $(\sqrt{3} \times \sqrt{7}) R19$ 的结构. 因此我们认定这里的原子分辨图像为 SO_4^{2-} 在电极表面吸附的图像, 而且在 Au(111) 基底和第 1, 第 2 层的 Pd 膜上, 吸附构型相同. 从原子分辨图像可以看到, 在沉积了 Pd 后的电极表面上有序吸附着 SO_4^{2-} , 而在尚未沉积 Pd 的 Au 表面上则未观察到 SO_4^{2-} 的有序吸附结构, 这个阴离子吸附的区别可能导致二者高度上的细微差别.

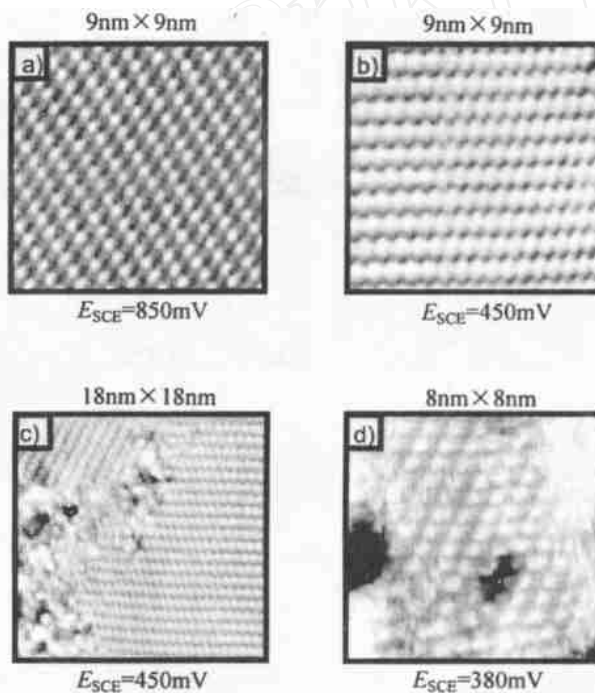


图 3 SO_4^{2-} 吸附在电极表面的原子分辨图像 Au(111) (a); 第 1 层 Pd 膜 (b) 和 (c); 第 2 层 Pd 膜 (d)

Fig. 3 Atomic resolution ECSTM images of sulfate adsorption on Au(111) (a), 1st ML (b, c) and 2nd ML Pd (d) covered Au surfaces

在确定了 Pd 膜上的吸附物种和结构之后, 即可推断在 Au(111) 表面上 Pd 膜的结构模型. 即如图 4 所示, 尽管 Pd 原子的直径与 Au 原子不同, 但其第 1 与第 2 层 Pd 膜的原子排列方式与基底的原子排列方式完全相同 (图 4 上), 这与 Pd 本体原子之间紧密排列的方式明显不同

(图 4 下),可能是导致 Pd 膜具有比 Pd 本体金属不同的电子结构而产生更高催化活性的原因之一。

3 结 论

综上所述,在 PdSO₄ 溶液中, Au(111) 上 Pd 的电沉积初始阶段系以层~层外延生长方式生长,应用 ECSTM 观察到的原子分辨图像证明了 Pd 膜表面的吸附物种为 SO₄²⁻ 离子,同时 SO₄²⁻ 的吸附结构也证明了表面 Pd 原子的排布与 Au(111) 基底结构完全相同。

致谢:

本论文工作系作者在德国 ULM 大学开展国际合作科学研究期间完成.感谢厦门大学化学系毛秉伟教授的热心帮助。

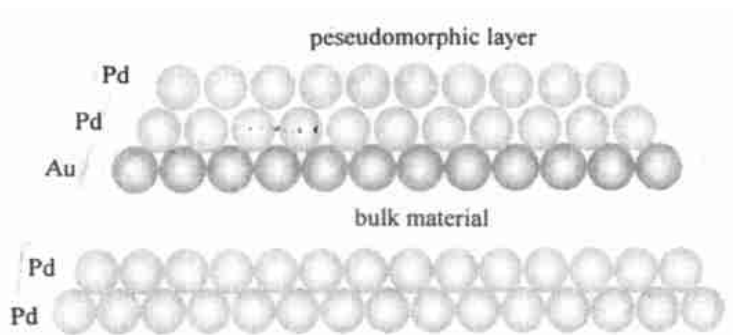


图 4 Au(111) 电极表面 Pd 膜的球形原子模型

Fig. 4 Models for Pd layer on Au(111)

Initial Stages of Pd Deposition onto Au(111) Electrodes from PdSO₄ Solution

TANG Jing^{*1}, M. Petri, L. A. Kibler, D. M. Kolb^{*2}

(1. Department of chemistry, Xiamen 361005, China,

2. Department of Electrochemistry, University of Ulm, 89069 Ulm, Germany)

Abstract: Metal thin films have attracted considerable interest in relation to catalysis, energy, material, corrosion and environmental protection. Pd thin film is capable of proton reduction and strong hydrogen absorption, which has shown electrocatalytic activity to the oxidation of small organic molecules. In this paper, in-situ STM measurements are performed to study the deposition process and the influence of the surface structure and anion adsorption. When Pd is deposited from PdSO₄ solution on Au(111) in the UPD range, a monolayer of Pd with pseudomorphic (1 × 1) structure was formed on the substrate with induced ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) R19° SO₄²⁻ adsorption. With decreasing potential the OPD range, the second pseudomorphic monolayer is formed with induced SO₄²⁻ adsorption similar to that on the first monolayer. When the Pd reaches more than two monolayers, the deposition process changes to follow three-dimensional growth model with in-

creased defects. Pd deposition from PdSO₄ on Au (111) (1 ×1) follows the epitaxial way to form two complete monolayers of Pd film, in which induced anion adsorption on Pd film could play an important role.

Key words : SO₄²⁻ adsorption, Electrodeposition, ECSTM, Epitaxial growth

References :

- [1] Baldauf M, Kolb D M. Formic acid oxidation and ultrathin Pd films on Au(hkl) and Pt(hkl) electrodes[J]. J. Phys. Chem. , 1996, 100:11 375~ 11 381.
- [2] Kibler L A, Kleinert M, Randler R, et al. Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) Part I: Pd on Au(111) [J]. Surf. Sci. 1999, 443:19~ 30.
- [3] Naohara H, Ye S, Uosaki K. Electrochemical layer by layer growth of palladium on an Au(111) electrode surface evidence for important role of adsorbed Pd complex [J]. J. Phys. Chem. B 1998, 102:4 366~ 4 373.
- [4] Edens GJ, Gao X, Weaver MJ. The adsorption of sulfate on Au(111) in acid aqueous media: a layer structural inferences from infrared spectroscopy and STM[J]. Electroanal. Chem. , 1994, 375:357~ 366.