

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ НА Pt- и Ir-ЭЛЕКТРОДАХ

Е.Б.Небурчилова, Э.В.Касаткин

ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я.Карпова,
Москва.

С помощью метода электрохимической сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии проведено исследование локальной топографии и энергетической неоднородности поверхности платиновых и иридиевых электродов в 0.1 н растворе серной кислоты. Измерения выполнены на отечественном приборе "С4-СТМ-МДТ", разработанном и изготовленном в ЗАО "Нанотехнология" МДТ (г.Зеленоград), модифицированном для проведения *in-situ* электрохимических измерений с контролем потенциала рабочего электрода и иглы СТМ с помощью потенциостатического комплекса ПИ-50-1.1. Впервые на отечественном оборудовании получены *in-situ* СТМ-изображения ориентированных монокристаллических граней Pt (111), (110), (311) и платино-титановых текстурированных электродов (ПТТЭ) - в интервале потенциалов от 0,3 до 1,7 В (х.с.э.) [1], а также иридиево-титановых текстурированных электродов (ИТЭ) с аксиальной текстурой (111) - при потенциалах от 0,2 до 1,2 В - с атомным разрешением.

Отработан метод сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) на данных электрохимических системах. Измерены серии спектров - зависимостей туннельного тока от туннельного напряжения и зависимостей туннельного тока от величины туннельного зазора - при потенциалах исследуемых Pt- и Ir-поверхностей от 0,2 до 1,3 В.

С помощью оригинальных разработанных компьютерных программ проведен комплексный анализ СТМ- и СТС-данных, полученных в различных режимах задания потенциала и сканирования образца. Выявлены широкие возможности метода СТС для исследования локальных энергетических особенностей поверхности электродов на границе с раствором [2]. Метод сканирующей туннельной спектроскопии по напряжению (СТСН) направлен на получение на уровне пико- и наноампер зависимостей туннельного тока (I_t) от линейно изменяющегося туннельного напряжения (U_t) в локальных, тестируемых иглой СТМ точках (или линиях) анализируемого СТМ-изображения, давая информацию о состоянии поверхности на атомном уровне. Вместе с тем достаточно информативен также и метод СТС, когда линейно изменяют не туннельное напряжение, а увеличивают

расстояние между иглой и образцом (z) - метод спектроскопии "по расстоянию" (СТСР). Установлено, что метод СТСН является высокочувствительным к локальной энергетической неоднородности поверхности на атомном уровне, к наличию мест с различной туннельной проводимостью - "активных" и пассивных поверхностных участков, интермедиатов, к хемосорбции кислорода и анионов. В результате усовершенствования программного обеспечения выявлены возможности метода СТСР для расчета важнейших локальных энергетических характеристик поверхности электрода в растворе - эффективных потенциальных барьеров туннелирования (F_{eff}).

Обнаружено, что СТМ-изображения монокристаллических граней обладают существенно более ровным рельефом по сравнению с изображениями высоко-текстурированных покрытий соответствующего индекса. Установлено различие в локальной топографии монокристаллических и текстурированных Pt-поверхностей. Установлено, что изученные Pt- и Ir-поверхности имеют атомно-гладкие участки с перепадом высот 0,4-0,5 нм. СТМ-изображения при потенциостатировании образца в сернокислом (как правило 0.1 н) растворе более однородны и "чисты", чем при измерениях на границе с воздухом, что связано с высокой воспроизводимостью состояния поверхности электрода и острия иглы при фиксированном значении их электрохимических потенциалов.

Особенности СТМ-изображений и туннельных спектров (ТС) при электрохимических измерениях изучены в условиях чистой поверхности (двойнослойная область потенциалов) и при наличии адсорбционных слоев в области потенциалов до хемосорбции кислорода. Обнаружена существенная локальная неоднородность поверхности Pt- и Ir-электродов, характер которой зависит как от потенциала исследованных монокристаллических и текстурированных образцов, так и от типа грани или текстуры.

Установлено, что в диапазоне потенциалов 0,2 - 0,6 В для ИТТЭ и при потенциалах 0,3-0,8 В для Pt-монокристаллических электродов и ПТТЭ на их СТМ-картинах наблюдаются структуры с характерными для каждого типа структуры межатомными расстояниями. Для грани Pt(110) – 0,27 и 0,39 нм; для Pt(311) – 0,27 и 0,42 нм, для грани (111) и ПТТЭ с аксиальной текстурой (111) – 0,27 нм (рис.1), для ИТТЭ (111) – 0,27 нм. Соответствующие СТСН-спектры характеризуются воспроизводимостью при переходе от одной точки поверхности к другой, что свидетельствует об ее относительной энергетической однородности.

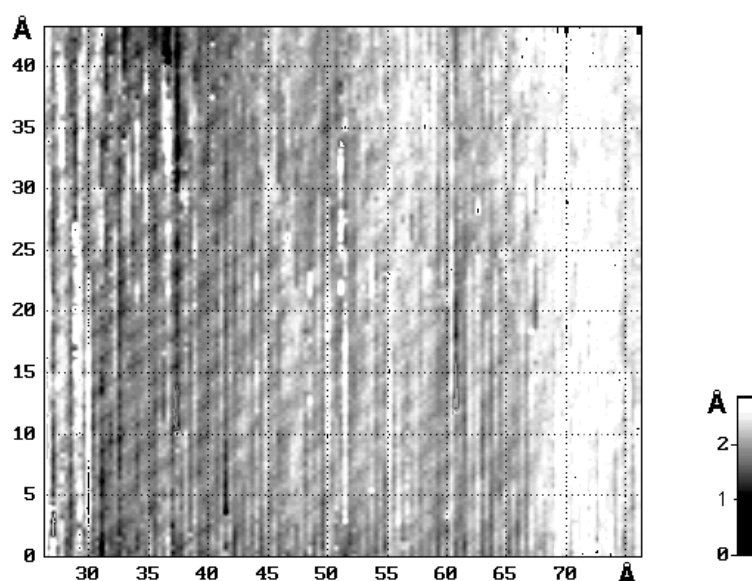


Рис.1. СТМ-изображение поверхности ПТТЭ с аксиальной текстурой (111) в растворе 0.02 н H_2SO_4 при потенциале 0,421 В; $I_t = 1,58 \text{ нА}$; $U_t = 0,3 \text{ В}$.

Эти экспериментальные факты дают основание полагать, что указанные области потенциалов соответствуют состоянию "чистой поверхности" Pt и Ir, свободной от адсорбата. Интересно, что на СТМ-изображениях ПТТЭ с текстурой (111) при длительных временах выдержки при потенциалах 0,3-0,5 В наблюдается нано-рельеф с характерными расстояниями между атомными кластерами 0,54-0,56 нм, соответствующий расстоянию между адсорбированными сульфатными частицами в соотношении один сульфат-ион на два поверхностных атома Pt. Соответствующие СТЧН спектры сильно отличаются при переходе от одной точки поверхности к другой, что указывает на энергетическую неоднородность Pt-поверхности, связанную с наличием адсорбированных сульфатных частиц. В случае ИТТЭ такой картины не наблюдалось, что говорит о более низкой адсорбционной активности поверхности Ir(111), по сравнению с Pt(111), по отношению к сульфат-анионам.

При потенциалах выше 0,6 - 0,8 В для ИТТЭ и 0,8 - 1,2 В для ПТТЭ на СТМ-изображениях наблюдается нарушение регулярности, помимо характерных для Ir- и Pt-решетки межатомных расстояний появляются расстояния 0,11 - 0,12 нм, соответствующие диаметру адсорбционных центров кислорода, внедряющегося в процессе его хемосорбции в решетку металлов с гранецентрированной кубической системой при небольших заполнениях поверхности (0,25-0,3). Соответствующие СТЧН- и СТСП-спектры, измеренные в различных точках поверхности, характеризуются резкими различиями, свидетельствующими о наличии "активных" и пассивных мест с сильно отличающейся

проводимостью, то есть об энергетической неоднородности поверхности. Очевидно, что это связано с началом хемосорбции кислорода, а указанные области потенциалов приходятся на заполнения, составляющие 25 - 30% поверхности.

При потенциалах 0,9 - 1,2 В на СТМ-изображениях ИТТЭ просматривается квази-регулярная структура с порядком около 0,2 нм, характерным для длины связи Ir-O.

СТСН-спектры отличаются воспроизводимостью и более низкой амплитудой по сравнению со спектрами, измеренными при менее анодных потенциалах электрода. Аналогичный характер СТСН-спектров прослеживается и в случае ПТТЭ при потенциалах выше 1,2 В. Указанные экспериментальные факты свидетельствуют об энергетической однородности поверхности в данном интервале потенциалов, связанной с образованием пассивирующего монослоя хемосорбированного кислорода. Отсутствие строгой регулярности наблюдаемой структуры говорит в пользу механизма хемосорбции кислорода по типу "обмена местом".

Сравнительный анализ СТСН-спектров, измеренных на ПТТЭ и ИТТЭ с текстурой (111) показал, что поверхность Ir более склонна к пассивации, характеризуется меньшим количеством "активных центров" по сравнению с Pt, что проявляется в меньшей крутизне и на порядок меньшей амплитуде СТСН-зависимостей. Характерной особенностью спектров на ИТТЭ является закономерное уменьшение их амплитуды, то есть снижение абсолютных значений туннельного тока при одинаковом режиме развертки туннельного напряжения, при переходе к более анодным, фиксированным в ходе измерения спектра потенциалам Ir-электрода и уменьшение наклона изменяющих знак при переходе через $U_t=0$ I_t - U_t -зависимостей. Наблюдаемый эффект связан, по-видимому, с пассивацией Ir-поверхности с ростом анодного потенциала за счет увеличения степени ее заполнения хемосорбированным кислородом.

Проведена автоматическая обработка серий СТСП-спектров и получены средние значения эффективного потенциального барьера туннелирования при различных потенциалах Pt- и Ir- электродов. Для грани Pt(111) оценены потенциалы, при которых происходит изменение формы потенциального барьера туннелирования, а также значения его эффективной высоты F_{eff} . Обнаружено двухкратное увеличение F_{eff} при повышении потенциала Pt(111) от 0.7 до 1.2 В.

Наибольшая воспроизводимость характерна для СТСП-спектров, измеренных на ИТТЭ при потенциалах 0,4 - 0,5 В, соответствующих двойнослойной области на Ir. Рассчитанные для этих потенциалов значения F_{eff} имеют наименьший разброс, так как отвечают различным точкам энергетически однородной поверхности и составляют в среднем 0,4 эВ. При потенциале 0,9 В, соответствующем энергетически однородной поверхности, покрытой монослоем хемосорбированного кислорода, F_{eff} составляет в среднем 0,8 эВ.

Таким образом, как и в случае ПТТЭ, наблюдается увеличение эффективного потенциального барьера туннелирования с увеличением анодного потенциала ИТТЭ до потенциала хемосорбции кислорода.

Существенно, что для ИТТЭ характерен более высокий эффективный потенциальный барьер туннелирования, чем для ПТТЭ при идентичных состояниях их поверхности. Так, F_{eff} для ПТТЭ в двойнослойной области потенциалов составляет 0,2 эВ, а в области монослойного кислородного заполнения 0,4 эВ. Таким образом, прослеживается приводимая в работах зарубежных авторов [3] для других металлов (Pb, Ag, Au) близкая к линейной корреляция между работой выхода электрона в вакуум и эффективным потенциальным барьером туннелирования в растворе. Отметим, что работа выхода электрона в вакуум для Ir(111) существенно выше, чем для Pt(111), и составляет соответственно 5,2 эВ и 4,54 эВ. Указанные значения работ выхода, взятые из литературных данных, и рассчитанные нами значения F_{eff} соответствуют приведенной в работе [3] корреляции (рис. 2). Обнаруженное нами существенное различие важнейших энергетических характеристик поверхностей Ir и Pt на атомном уровне, по-видимому, является причиной значительного различия их макосвойств, а именно более высокой электрокаталитической активности Ir в процессе выделения кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты NN° 94-03-08157 и 96-03-322209а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б. // Электрохимия, 1996, Т.32, С.917-927.
2. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б. // Электрохимия, 1998, Т.34, С.1154-1165.
3. J.Halbritter and al. // Electrochim.Acta, 1995, v.40, N 10, p.1385-1394.

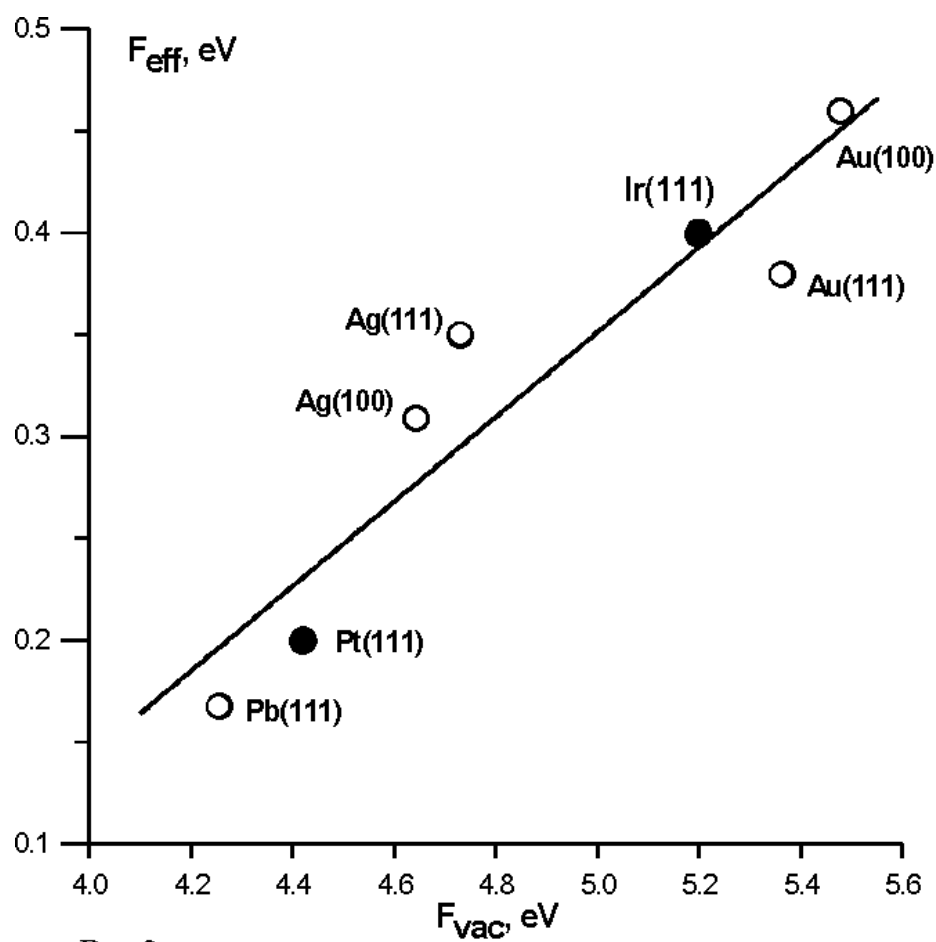


Рис.2.

Зависимость F_{eff} от F_{vac} , полученная из СТСП-измерений на различных материалах.

○ Литературные данные,

● наши измерения