用X射线光电子能谱对热处理 的四苯基钴卟啉修饰电极的表面表征

胡 刚 许莉娟 董绍俊*

(中国科学院长春应用化学研究所 电分析化学开放研究实验室)

本文用 XPS、DTA 和 TG 分析了四苯基钴卟啉化学修饰电极的热分解行为,它不同于四苯基铁卟啉。由 XPS 谱图揭示了四苯基钴卟啉与玻璃碳电极之间的相互作用,进而阐述了经热处理的四苯基钴卟啉化学修饰电极的表面结构与电催化稳定性的关系。从 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 能级的自旋分裂间距及其 Shake-up 伴峰,了解经热处理后的四苯基钴卟啉修饰电极中钴自旋态变化,并且从 Co 的 $L_{2,3}VV$ 俄歇跃迁计算出 Co 的双电离能,其双电离能与电催化活性有一定关系。

我们曾对四苯基铁卟啉化学修饰电极热行为、表面微结构与电催化活性的关系作过研究^[1]。四苯基钴卟啉(CoTPP)的热行为不同于四苯基铁卟啉。本文用 X 射线光电子能谱揭示了四苯基钴卟啉化学修饰电极经热处理(CoTPP/GC)_n后,表面结构的变化与电极稳定性及电极的电催化活性的关系。

实 验 部 分

1. CoTPP/GC 的制备和电化学实验条件参看文献[1]。
2. 用日本理学制造的热差、热重分析仪进行样品热分析。热分析条件:样品 10.17mg; TG:20mg; DTA:10mV, 升温速度为 10°C/min; 载气: N_2 + 脱氧剂, 50ml/min。
3. 用英国 VG 公司产的 ESCA LAB Mark II 电子能谱仪进行表面元素分析,用 MgK_α 射线($h\nu = 1253.6\text{eV}$)或 Al K_α 射线(1486.6eV)作为辐射源, 样品荷电效应以 $C_{1s} = 284.6\text{eV}$ 进行校正, 实验时分析室真空度为 $2 \times 10^{-7}\text{Pa}$, 仪器与微机 Apple II 连结, 用 VGS1000 数据系统录谱及处理数据。

结 果 与 讨 论

一、CoTPP 的热分解行为

图 1 表明了 CoTPP 样品在加热过程中的分解及结构变化情况。从图 1 可以看出 CoTPP

1989年5月25日收到初稿, 1990年6月11日收到修改稿。

的热分解主要是在 476°C, 从此温度所对应的热失重谱可以算出热失重为 24.6%。而铁卟啉的主要分解峰为 464°C 和 472°C, 其热失重为 43%。CoTPP 在 692°C 和 150°C 还有两个较弱的热分解峰, 在 268°C、304°C 和 740°C 有三个放热峰。加热到 800°C, CoTPP 的热失重总计为 33%, 而 FeTPP 加热到 800°C 热失重总计 63%, 因此 FeTPP 在加热到 800°C, 卟啉大环已分解, 而 CoTPP 的卟啉大环根本没破坏。

为了弄清 CoTPP 在加热过程中的分解产物, 把 CoTPP 样品在电子能谱仪分析室加热, 由于测温点不在被加热的 CoTPP 上, 因此温度的指示只是相对的。用质谱仪检测分解产物。在样品加热前, 对分析室残余气体进行检测, 以便与加热后的分解产物比较。发现在相当于热差温度 268、304°C 附近, 样品放出大量质量数为 44 的二氧化碳。估计为不同状态碳与吸附氧作用的结果。此温度为碳的氧化放热峰。当加热到相当于热差分析温度 476°C 时, 样品分解放出质量数为 75~79 的物质, 按此质量数可以认为是苯基, 由于此温度下重量损失为 24.6%, 因此只有部分苯基失掉, 而 FeTPP 在 464°C 和 472°C 两个分解温度下, 四个苯基均已失掉。苯基从卟啉环上全部分解需要两种温度 (也就是两种能量), 对于 CoTPP, 即使加热到 800°C, 仍没有提供分解苯基的第二种温度。

图1 CoTPP 的热差、热重谱
Fig.1 Spectra of differential thermal analysis and thermal gravimetry of CoTPP

二、CoTPP/GC 的中心钴离子与热处理的关系

表1 CoTPP 和 CoTPP/GC 中 Co2p 能级
Table 1 Co levels for CoTPP and CoTPP/GC

Samples	Temperature T/°C	Co2p _{3/2} /eV	FWHM /eV	Co2p _{1/2} /eV	Co(2p _{1/2} - 2p _{3/2}) /eV
CoTPP	untreated	780.2	3.4	795.5	15.3
CoTPP/GC	untreated	780.4	2.4	795.9	15.5
CoTPP/GC	500	780.4	3.6	795.9	15.5
CoTPP/GC	600	780.4	3.8	795.9	15.5
CoTPP/GC	700	780.8	4.2	797.1	16.3
CoTPP/GC	800	80.8	5.4	797.0	16.2

从表1可知 CoTPP 样品中 Co(2p_{1/2} - 2p_{3/2}) 为 15.3eV, 其 Co 2p_{3/2} 结合能为 780.2eV, Co 2p_{1/2}、2p_{3/2} 能级无 shake-up 伴峰, 说明钴为三价^[2]。从 CoTPP 的全扫描图中可知, 其表面元素为 C、N、Co、O、Cl 等元素, 因此可以认为其组成为 CoTPP(Cl)。而 CoTPP/GC 中 Co2p_{3/2} 的结合能比 CoTPP(Cl) 的略微升高, Co2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 自旋分裂间距增大, Co2p_{3/2} 能级的 FWHM 也由 3.4eV 变为 2.4eV。这说明当 CoTPP 吸附在 GC 时, CoTPP 与 GC 发生相互作用, 三价钴变成二价低自旋钴, 因二价低自旋 Co 2p_{1/2} 与 Co 2p_{3/2} 自旋分裂间距略

图2 不同温度处理的 CoTPP/GC 催化还原 CV 曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of dioxxygen reduction CoTPP/GC electrode by thermal-treatment at various temperature curve 1 untreated. curves 2, 3, 4, 5, 6, are thermal-treated electrodes at 400, 500, 600, 700 and 800°C respectively

大于三价钴^[3], 并且 Co $2p_{3/2}$ 能级的 FWHM 也小于高自旋三价钴, 但是低自旋二价钴的 shake-up 伴峰 也很不明显, 这与 Clark 的结果相似。由于弛豫作用, 使二价钴的 $2p_{3/2}$ 结合能大于三价钴, 在本实验中大 0.2eV。从表 1 还可以看到, CoTPP/GC 随处理温度升高, Co $2p_{3/2}$ 的结合能变化不大, 而峰的 FWHM 变宽, 并且 shake-up 伴峰增强, Co $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 自旋分裂间距也增大至 16.3eV。根据这些结果, 可以认为部分低自旋钴 变成高自旋二价钴。随着处理温度升高, 高自旋二价钴所占的比例也增加。高自旋二价钴由于有三个未成对电子, 使之具有顺磁性质。在 600~800°C 处理温度下, 钴具有高低自旋二种状态, 这种混合状态的存在, 对电催化 氧还原活性有利。当高低自旋二种状态在合适的比例 下, 可以提供较为合适的 Co^{II}/Co^{III} 的氧化还原电势, 因 而使 500~800°C 热处理后的四苯基钴卟啉化学修饰 电极的电催化氧还原活性较高。这与 CV 曲线所表明的结 果一致。

图 2 表明, 经 500~800°C 热处理的 CoTPP/GC 比 400°C 热处理和未热处理的 CoTPP/GC 及空白 GC 电极 对氧催化活性明显提高, 尤其 600°C~800°C 处理的 电极对氧的催化活性更高, 从其催化还原电位明显正移也 得到证实。而处理温度达 800°C 时, 因电极上分解产物 增多, 导致对氧催化活性的降低。

表2 CoL₃VV 俄歇跃迁及俄歇参数

Table 2 Auger lines of CoTPP and Auger parameter

Samples	T/°C	CoL ₃ VV/eV	Auger parameter/eV	Final energy /eV
CoTPP	untreated	768.4	1548.6	11.8
CoTPP/GC	untreated	768.8	1549.2	11.6
CoTPP/GC	500	770.2	1550.6	10.2
CoTPP/GC	600	770.6	1551.0	9.8
CoTPP/GC	700	771.8	1552.8	9.0
CoTPP/GC	800	771.9	1552.7	8.9

Co 的 L₃VV 俄歇跃迁, 终态空穴是在价轨道上, 任何化学态的变化, 必在俄歇线系的强 度和能量上引起复杂的效应, 由于此俄歇跃迁有价电子参与, 因此很敏感于配位体。当处理 温度升高时, L₃VV 俄歇跃迁的动能变大。表 2 中的俄歇参数 α' 从下式求得

$$\alpha' = BE + KE \quad (1)$$

式中 BE 为 Co $2p_{3/2}$ 的结合能, KE 为 CoL₃VV 俄歇跃迁的动能。

众所周知, 俄歇参数表明物质的化学和物理状态的特殊性质。俄歇参数的变化是由于外部原子的弛豫和配位体的极化率变化所引起的。表 2 中俄歇参数随处理温度提高而增大。800°C 处理的比未处理的 CoTPP/GC 的俄歇参数大 3.5eV, Pearson 有“软”、“硬”配位体的提法^[4]。“软”表现为易极化变形的特征。经加热处理后的 CoTPP/GC, 其钴的配位体在溶液中表现出比原配位体“软”, 也就是说配位体容易变形和极化, 对中心离子的屏蔽作用相对减弱, 这也是经热处理的电极表现出有更大的电催化氧还原活性的一个重要原因。

价型俄歇能量学有一个重要特点, 以钴的 L_3VV 俄歇跃迁为例^[5]:

$$E \approx E_B(L_3) - E_i(V^+V^+) \quad (2)$$

式中 $E_B(L_3)$ 为 $Co2p_{3/2}$ 能级的结合能, $E_i(V^+V^+)$ 为 Co 的双电离能, E 为 CoL_3VV 俄歇跃迁动能。因此可以利用上式求出 Co 的双电离能, 结果列入表 2 的最后一行。双电离能量随处理温度的升高而降低, 也就是处理温度升高使之出现电势降低。但并非出现电势越低越好, 对于电催化氧来说, 应有一适宜的值。

三、CoTPP/GC 在热处理过程中配位体的变化

图 3 不同温度处理的 CoTPP/GC 中 O_{1s} 谱
Fig.3 XPS spectra of O_{1s} level in CoTPP/GC thermal-treated at various temperatures
a. untreated
b. treated at 500°C
c. 600°C d. 700°C
e. 800°C respectively

图 4 不同温度处理的 CoTPP/GC 中 C_{1s} 谱
Fig.4 XPS spectra of C_{1s} core level in CoTPP/GC
a. untreated
b. treated at 500°C
c. 600°C
d. 700°C
e. 800°C respectively

从图 3、图 4 可以看出, O_{1s} 、 C_{1s} 的 XPS 谱与 FeTPP/GC 的相似^[4], 因此有关这些谱的解释和结论与 FeTPP/GC 的一样, 即 GC 电极的表面氧与 CoTPP 中 TPP 环中碳相互作用, 形成化学键, 导致 CoTPP/GC 电极稳定性提高。

CoTPP/GC 在加热处理时, TPP 环已发生变化, 任何变化必然引起 N_{1s} 的变化, 因 N 是 Co—N 的 σ 轨道和 C—N 的 π 轨道的连接点, N_{1s} 结合能是 CoTPP 中最敏感探针。对 TPP 来说 N_{1s} 有一双峰, 代表两种不同状态氮, 一种是氮与氢结合, 另一种是氮不与氢结合。当

图5 不同温度处理的 CoTPP/GC 中 N_{1s} XPS 谱
Fig.5 XPS spectra of N_{1s} level in CoTPP/GC
a. untreated b. treated at 500°C
c. 600°C d. 700°C
e. 800°C respectively

图6 不同温度处理与未处理 CoTPP/GC 之 价带差谱
Fig.6 Differences of the spectra of valence band between CoTPP/GC at various temperatures and that untreated
a. 500°C-untreated
b. 600°C-untreated
c. 700°C-untreated
d. 800°C-untreated

Co 进入 TPP 环后, N_{1s} 为一半高宽只有 2.4eV 的单峰, 这说明四个氮处于同一种状态。但当处理温度升高时, N_{1s} 的 FWHM 加宽, 表明 N 有多种状态存在。用微机解析, 氮有两种状态, 一种状态同于未处理前, 另一种为 N_{1s} 结合能升高, 氮上的电荷密度减少, 与 Gentlemen 报导一致^[6]。由于 TPP 配位体碳氧基团的形成, 通过诱导效应降低氮的电荷密度。

对于中心钴离子和配位体的变化, 在其价带谱则应有反应。但由于固态化效应, 使价带谱较宽, 因而很难给出结构信息。我们用加热处理过的价带谱与未处理电极的价带谱的差来表征加热处理后电极的变化。图 6 表明了结合能零处有一个峰, 这个峰随处理温度升高而增大, 这应为 Co3d 电子贡献, 表明加热处理后, Co3d 带在 Fermi 能级处的状态密度增加。差谱的第二个宽峰在 3~8eV 处, 这峰是 O2p、C2p 和部分 Co3d 电子贡献。17.5eV 处的峰应是 C2s 的贡献, 虽然加热处理后的电极, 失掉部分苯基, C2s 峰应变弱, 但由于配位体结构变化, C2s 发生化学位移, 与未处理电极比较, 使差谱出现了表征配位体结构变化的 17.5eV 处差谱峰。

结 论

1. 热处理后的 CoTPP/GC, 首先失掉部分苯基, GC 表面上氧与 CoTPP 中 TPP 相互作用形成含氧基团, 从而增加了 CoTPP/GC 对氧电催化还原的稳定性。

2. 热处理后的 CoTPP/GC, 由于部分中心钴离子变成高自旋二价钴, 使之出现电势发生变化, 并且配位体结构也发生变化, 这些是导致电催化氧还原活性提高的原因。

参 考 文 献

- [1] 胡刚、许莉娟、于亚莉、董绍俊, 物理化学学报, 1989, 5, 33.
- [2] Frost, D.C., McDowell, C.A. and Woolsev, I.S., *Mol. Phys.*, 1974, 27, 1473.
- [3] Clark, D.T. and Adams, D.B., *Chem. Commun.*, 1971, 740.
- [4] Pearson, R.G., *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581.
- [5] Moddeman, W.E., Thomas, A. et al., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 331V.
- [6] Cardona, M. and Ley, L., "Topics in Applied Physics" Vol. 28, Berlin, 1978.

SURFACE CHARACTERIZATION OF COBALT TETRAPHENYLPORPHYRIN MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE BY XPS

Hu Gang Xu Lijuan Dong Shaojun*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Laboratory of Electroanalytical

Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022, China)

ABSTRACT

Surface structure of the glassy carbon surface modified with cobalt tetraphenylporphyrin (CoTPP) by thermal-treatment has been studied by XPS, DTA and TG. During the thermal treatment a bond can be formed between the glassy carbon surface and TPP. Therefore the stability of electrode for the catalysis of dioxygen reduction is improved. Upon thermal treatment at 600°C, FWHM of $\text{Co}(2p_{3/2})$ is broadened, the reason is due to overlapping of peaks of multiple states, the spin orbit separation between $\text{Co}(2p_{1/2})$ and $\text{Co}(2p_{3/2})$ increases to 15.5—16.3eV, which indicates a change from low spin divalent to high spin divalent states, the kinetic energy of $\text{Co } L_{23}\text{VV}$ Auger line and Auger parameter also increase. These changes of central cobalt ion provide a suitable redox potential for Co(III)/Co(II) which is related to the activity for catalysis of dioxygen reduction.