

吸附态和溶液相 CO 在 Pt(110) 电极上氧化过程的 CV 和 *in situ* FTIRS 研究

田 莉, 李君涛, 叶进裕, 甄春花, 孙世刚*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 能源研究院, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用电化学原位傅里叶变换红外反射光谱 (*in situ* FTIRS) 研究了酸性介质中 Pt(110) 单晶电极上吸附态 CO(CO_{ad}) 和溶液相 CO(CO_{sol}) 的氧化过程. 循环伏安测试表明, CO_{sol} 氧化的峰电位比 CO_{ad} 氧化的正移了 168 mV, 其峰电流密度为后者的 6.7 倍. 电化学原位红外光谱检测到 CO 主要生成线型的吸附态物种 (CO_{L}), 均匀分布在 Pt(110) 表面上. 当溶液中不存在 CO 时, CO_{L} 仅在电位高于 0.15 V 才发生氧化. 而且, 该谱峰在其稳定吸附的电位区间内随电位增加蓝移, Stark 系数为 $30 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$; 在 CO_{L} 发生氧化的电位区间, 其谱峰强度随电位增加减小、峰位红移, 线性变化率为 $-56 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. 溶液中饱和 CO 时, 原位红外光谱在 -0.05 V 即可检测到 CO_2 的存在, 显示 CO_{L} 起始氧化的电位提前了 200 mV; 电位高于 -0.05 V, 该谱峰即发生红移, 对应的线性变化率为 $-26.5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$.

关键词: Pt(110) 单晶电极; CO; 原位 FTIR 反射光谱

中图分类号: O646

文献标识码: A

CO 是许多工业过程的重要反应物种 (如 Fischer-Tropsch 过程的合成气) 或中间体. 在有机小分子直接燃料电池阳极反应中, 少量的 CO 即可使电催化剂中毒导致反应活性大幅度降低^[1-2]. 虽然 CO 在电极表面的吸附和氧化近几十年来得到了广泛的研究^[3-5], 但绝大部分工作主要集中在溶液中不含 CO 时吸附态 CO 的氧化^[6-10], 较少研究反应体系中溶液相存在 CO 的电化学氧化^[11-14]. 而实际应用的体系, 常含有溶液相 CO. 因此同时研究吸附态和溶液相 CO 的氧化过程具有重要的应用和理论价值.

金属单晶面具有明确的原子排列结构, 是表面科学和电催化等基础研究的模型表面. 依据金属单晶面可在原子排列结构层次上认识表面结构重建, 吸附、配位、氧化等表面物理和化学过程的基本规律^[15]. 电化学原位傅里叶变换红外反射光谱 (*in situ* FTIRS) 可在分子水平上得到吸附态物种的化学本质、表面键合和取向等信息^[16]. 本文应用 *in situ* FTIRS 和电化学循环伏安 (CV) 方法, 研究酸性介质中吸附态 CO 和溶液相 CO 在 Pt

(110) 单晶电极上的氧化, 获得相关过程的分子水平信息.

1 实验

1.1 试剂与仪器

高纯氮气 (N_2 , 林德气体厦门有限公司), 一氧化碳 (99.99%, 林德气体), 硫酸 (超级纯, 上海振兴化工厂). 溶液均用 Milli-Q 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配置. 室温下测试.

In situ FTIRS 实验使用配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 Globar 红外光源的 Nexus 870 红外仪 (Nicolet). 实验过程中, 红外光学台由洁净气体 (74-5041 Whatman 洁净气体发生器提供) 吹除内部水汽和 CO_2 , 采用 *p* 偏振光, 用电位多步阶跃傅里叶变换红外光谱法 (MSFTIRS)^[17]. 分别在参考电位 (E_R) 和研究电位 (E_S) 采集单光束光谱 ($R(E_R)$) 和 ($R(E_S)$). 结果光谱按下列公式给出:

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

单光束光谱分别由 100 张干涉图叠加平均, 光

谱分辨率均为 8 cm^{-1} . 文中电位以饱和甘汞电极 (SCE) 为参考.

1.2 实验方法

Pt(110) 电极按文献[18]方法处理, 首先用氢焰回火, 然后在一滴超纯水的保护下, 转移至装有 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液的电解池中. 实验前, 通 N_2 气体 15 min 以除去溶液中溶解氧. 仅研究吸附态 CO 的氧化, 控电位 -0.1 V , 通 CO 气体 15 min 以形成饱和的 CO 吸附层, 然后再通 N_2 15 min 除去溶液中溶解的 CO. 对研究溶液相含有 CO 的实验, 则省略通 N_2 步骤.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

图 1 为 CO 饱和吸附在 Pt(110) 电极 (Pt(110)/ CO_{ad}) 于 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线. 如图, 在 0.408 V 处出现 CO_{ad} 氧化电流峰, 峰电流为 $0.325\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 从第 2 周 CV 曲线特征可知, 吸附的 CO_{ad} 经第 1 周扫描后已完全氧化脱附. 积分 CO_{ad} 氧化电流峰得其电量为 $396\text{ }\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与本实验测量的 Pt(110) 上氢吸附电量 $220.5\text{ }\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 相比, 此处饱和吸附 CO_{ad} 的覆盖度当为 0.90 , 与文献报道一致^[10]. 在饱和了 CO 的 H_2SO_4 溶液中, 对应的 CV 扫描即如图 2 所示. 正向扫描时, 在 $E < 0.54\text{ V}$ 下检测不出明显的氧化电流, 至 $E > 0.54\text{ V}$, 电流急剧增加, 于 0.576 V 处出现电流峰, 达 $2.176\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 与溶液中含 CO 的 CV 扫描相比, 前者 CO_{ad} 氧化峰电位正移了 168 mV , 峰电流增大 6.70 倍, 这是由于反应过程包括了 CO_{ad} 氧化和液相 CO (CO_{sol}) 在未被 CO_{ad} 占据的 Pt(110) 表面位的氧化. 又从插图可见, 在 -0.25 至 0.3 V 电位区间, 无论是否存在 CO_{sol} , 起始氧化电位都处在 0.0 V 附近. 一旦 CO_{ad} 开始氧化, CO_{sol} 的氧化电流即迅速增加.

2.2 电化学原位红外反射光谱研究

图 3 给出 Pt(110)/ CO_{ad} 在 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的电化学原位 FTIR 光谱. 其中图 3A 乃以 CO_{ad} 稳定存在, 即无 CO_2 生成的电位 0.0 V 为参考, 而 B 则以 CO_{ad} 完全氧化的电位 0.70 V 作参考电位. 如 B, 处于 2056 cm^{-1} 的负向谱峰归属于线性吸附态 CO (CO_{L}) 的红外吸收, 其峰位随着电极电位升高, 从 0.00 V 的 2056 cm^{-1} 蓝移至

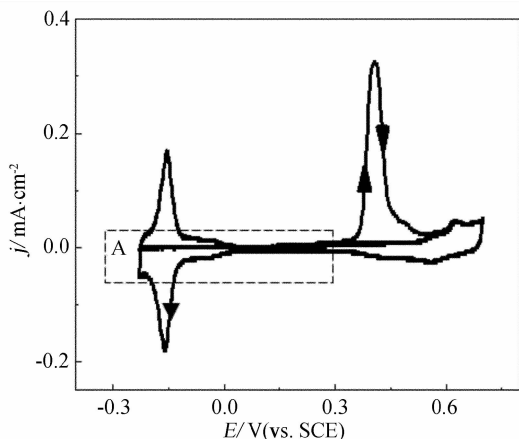


图 1 Pt(110)/ CO_{ad} 在 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线 (扫描速率 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 1 Cyclic voltammetry of the Pt(110) recorded in a CO-free $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution (sweep rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

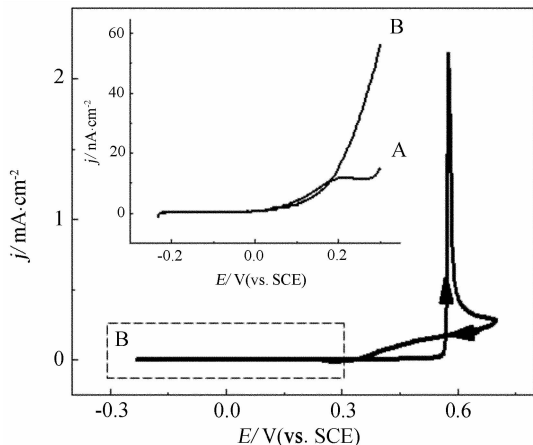


图 2 Pt(110) 在 CO 饱和的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线 (扫描速率 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 插图为图中曲线 B 和图 1A 部分电位的 $j \sim E$ 变化比较

Fig. 2 Cyclic voltammetry of the Pt(110) recorded in a CO-saturated $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution (sweep rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) the insert compares the $j \sim E$ curves in curve B and the A as Fig. 1

0.15 V 的 2062 cm^{-1} ; 之后, 由于 CO_{ad} 氧化, 峰位红移. 图 4 示出 CO_{L} 及 CO_2 的红外谱峰强度和峰位随电极电位的变化 (A). 可见, $E < 0.15\text{ V}$ 时, CO_{L} 谱峰强度基本不变, 峰位则随电位增加线性蓝移, 测得 Stark 系数为 $30\text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$; $E > 0.15\text{ V}$, CO 谱峰强度逐渐减弱, CO_{L} 谱峰迅速红移, 变化率为 $-56\text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. 而 CO_2 谱峰强度则逐渐增加, 表明此时的 CO_2 乃由 CO_{L} 氧化产生. 又从图 4 可知, 当 CO_{L} 氧化时, 其谱峰强度减小与峰位红移同步

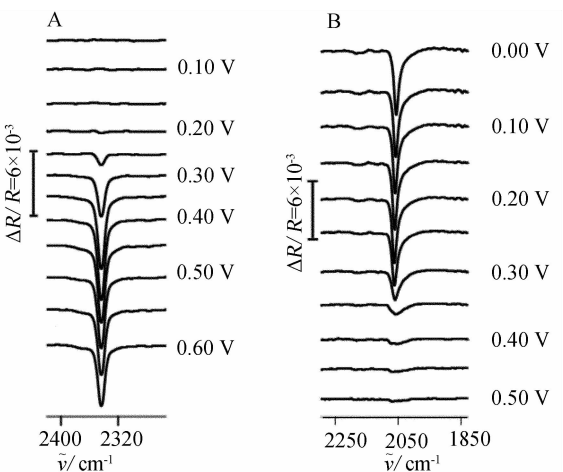


图 3 Pt(110)/CO_{ad} 在 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的原位 MSFTIR 谱图, $E_R = 0.00$ V (A), $E_R = 0.70$ V (B)

Fig. 3 In-situ MSFTIR spectra obtained from Pt(110)/CO_{ad} in 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution $E_R = 0.00$ V (A), $E_R = 0.70$ V (B)

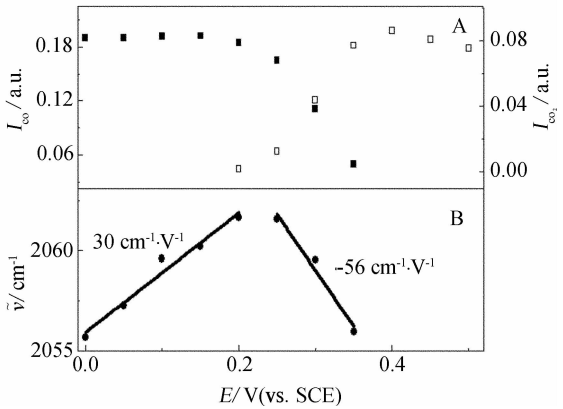


图 4 Pt(110)/CO_{ad} 在 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, CO_L(■) 和 CO₂(□) 谱峰强度 (A) 及 CO_L 谱峰峰位 (B) 随研究电位变化

Fig. 4 Variations of IR bands intensity of the CO_L(■) and CO₂(□) (A) with E_s ; and the CO_L band with E_s (B) for Pt(110)/CO_{ad} in 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution

发生,可见 CO_L 应是均匀分布在 Pt(110) 电极表面.

图 5 分别为 Pt(110) 在 CO 饱和的 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中 2320 ~ 2360 cm⁻¹ (A) 和 1950 ~ 2150 cm⁻¹ (B) 区间的 *in situ* FTIR 光谱. 图中, A 以无 CO₂ 生成的电位 0.0 V 为参考, B 则以 CO_{ad} 可完全氧化的电位 0.70 V 作参考电位. 从图 5A 可知, 当存在 CO_{sol} 时, 由 -0.05 V 产生的光谱即出现 CO₂ 谱峰, 强度随电位增加逐步增大, $E = 0.30$

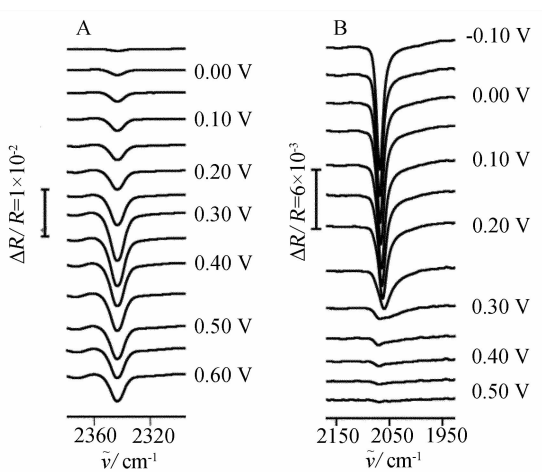


图 5 Pt(110) 在 CO 饱和的 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的原位 MSFTIR 谱图 $E_R = -0.10$ V (A), $E_R = 0.70$ V (B)

Fig. 5 In-situ MSFTIR spectra obtained from Pt(110) in a CO-saturated 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution $E_R = 0.00$ V (A), $E_R = 0.70$ V (B)

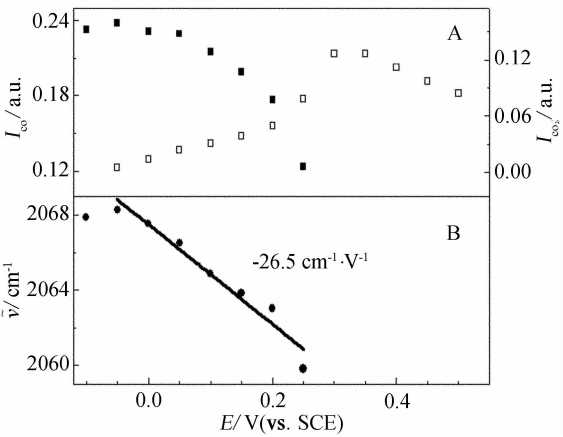


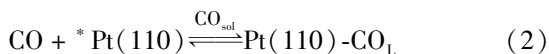
图 6 溶液相中含 CO 时, Pt(110) 上 CO_L(■) 和 CO₂(□) 谱峰强度 (A) 及 CO_L 谱峰峰位 (B) 随研究电位的变化

Fig. 6 Variations of IR bands intensity of the CO_L(■) and CO₂(□) with E_s ; and the CO_L band with E_s for the Pt(110) in CO-saturated 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution

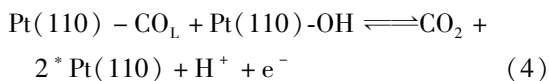
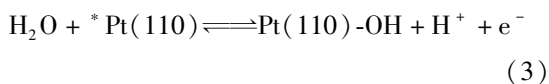
V 时达到最大, 然后减小 (见图 6A). 这一变化与图 4A 所示的 CO₂ 谱峰强度变化显然不同. 又据图 5B, 即可观察到 CO_L 谱峰从 -0.05 V 起, 就发生红移, 参照图 6B 得其变化率为 -26.5 cm⁻¹ · V⁻¹. 相应地, 图 6A 显示此处 CO_L 谱峰红移, 其强度也逐步减小. 显然, 当溶液中饱和了 CO 时, CO_L 即在 -0.05 V 被氧化, 而不存在 CO_{sol} 时 CO_L 则在 $E > 0.15$ V 之上才开始氧化. 此外还可观察到当 E

≥ -0.05 V 时, CO_L 谱峰在其强度减小的同时发生红移, 进一步佐证 CO_L 均与分布在 Pt(110) 表面。

比较图 4A 和图 6A, 当存在 CO_sol 时 CO_L 和 CO_2 的谱峰强度都较无 CO_sol 的更大些。虽然由不同实验测定的 CO_ad 谱峰强度数据不宜用于作定量比较, 但从 CO_L 峰位的高低大体可表征 CO 与 Pt(110) 表面成键的强弱。增加 CO_L 的覆盖度, 在相同电位下因 $\text{d}-\pi^*$ 反馈减少导致 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键增强, 由此而产生的红外振动频率升高(波数增大), 反之则降低(波数减小)。再比较图 4B 和图 6B, 可看到当 CO_sol 存在时, 相同电位下 $\tilde{\nu}_{\text{CO}_\text{L}}$ 更高, 证实此时 Pt(110) 表面 CO_L 的覆盖度更大, 也佐证 CO_sol 促使 CO 的吸脱附过程向更有利于生成吸附态 CO_L 的方向发展, 即:



* Pt(110) 代表 Pt(110) 电极表面可以用于吸附的空位。虽然原位红外光谱显示当溶液中饱和 CO 时, CO_L 可在 -0.05 V 下氧化。但据图 2 CV 检测, 并没有出现明显的氧化电流。一个可能的原因是, 对原位 FTIR 实验, 每一电位下的采谱(电位极化)时间长达 1.5 min, 而在 CV 测试中, 电位以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速变化, 即过程停留的时间很短。已知吸附态 CO 的氧化需要表面氧的参与, 并遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理^[19]:



如上, 式(3)反应取决于电极表面 * Pt(110) 的多少。在 Pt(110) 表面已经饱和吸附了 CO(尤其是存在 CO_sol) 的情况下, CV 扫描在低电位区间很难生成 Pt(110)-OH 物种。因而尽管原位红外光谱可在 -0.05 V 下清晰检测到 CO_L 的氧化, 但在 CV 扫描过程中, 却并未能产生明显的氧化电流。从图 3 和图 4 的结果可知, 当无 CO_sol 时, CO_L 需在 $E > 0.15$ V 才被氧化。据此推测, CO_sol 与 CO_L 可能存在某种相互作用, 导致后者(CO_L) 能在更低的电位下被氧化。

4 结 论

原位红外光谱显示吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_\text{ad})$ 和溶液

相 $\text{CO}(\text{CO}_\text{sol})$ 在 Pt(110) 电极上的氧化, CO_ad 主要以线型吸附态物种(CO_L) 均匀分布在电极表面。 CO_sol 之存在对 CO_L 氧化有明显影响。当溶液中含有饱和的 CO_sol 时, CO_L 谱峰蓝移, 且起始氧化电位提前。以上结果对于认识铂单晶电极表面反应过程和 CO_ad 与 CO_sol 间的相互作用具有重要参考意义。

参考文献(References):

- [1] Sun S G. Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules of small organic molecules with in-situ infrared spectroscopy[M]. Chapter 6 in Electrocatalysis, Vol. 4 of Frontiers in Electrochemistry, Lipkowski J, Ross P N (Eds.), New York: Wiley-VCH Inc, 1998. 243-900.
- [2] Mayrhofer K J J, Arenz M, Bliznac B B, et al. In CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review[J]. Electrochim Acta, 2005, 50: 5144-5154.
- [3] Beden B, Lamy C, Tacconi N R D, et al. The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis[J]. Electrochim Acta, 1990, 35(4): 691-704.
- [4] Leger J M, Beden B, Lamy C. Carbon monoxide electro-sorption on low index platinum single crystal electrodes[J]. J Electroanal Chem, 1984, 170: 305-317.
- [5] Palaikis L, Zurawski K, Hourani M, et al. Surface electrochemistry of carbon monoxide adsorbed from electrolytic solutions at single crystal surfaces of Pt(111) and Pt(100)[J]. Surf Sci, 1988, 199: 183-198.
- [6] Leung L W H, Wieckowski A, Weaver M J. In Situ infrared Spectroscopy of well-defined single-crystal electrodes: adsorption and electrooxidation of CO on Pt(111)[J]. J Phys Chem, 1988, 92: 6985-6990.
- [7] Lopez C A, Cuesta A, Gutierrez C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes; The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 1: Pt(111)[J]. J Electroanal Chem, 2005, 579: 1-12.
- [8] Garcia G, Koper M T M. Dual Reactivity of step-bound carbon monoxide during oxidation on a stepped platinum electrode in alkaline media[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(15): 5384-5385.
- [9] Chang C S, Leung L W H, Weaver M J. Comparisons between coverage-dependent infrared frequencies for carbon monoxide adsorbed on ordered Pt(111), Pt(100), and Pt(110) in Electrochemical and ultrahigh-vacuum environments[J]. J Phys Chem, 1989, 93: 5341-5345.
- [10] Rodes A, Gomez R, Feliu J M, et al. Sensitivity of com-

- pressed carbon monoxide adlayers on platinum(111) electrodes to long-range substrate structure; Influence of monoatomic steps[J]. *Langmuir*, 2000, 16(2): 811-816.
- [11] Angelucci C A, Herrero E, Feliu J M. Bulk CO oxidation on Platinum electrodes vicinal to the Pt(111) surface[J]. *J Solid State Electrochem*, 2007, 11: 1531-1539.
- [12] Batista E A, Iwasita T, Vielstich W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes[J]. *J Phys Chem C*, 2004, 108(38): 14216-14222.
- [13] Fromondi I, Scherson D A. Oxidation of adsorbed CO on Pt(111) in CO-saturated perchloric acid aqueous solutions; Simultaneous *in situ* time-resolved reflectance spectroscopy and second harmonic generation studies [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(42): 20749-20751.
- [14] Hanawa H, Kunimatsu K, Uchida H, et al. *In situ* ATR-FTIR study of bulk CO oxidation on a polycrystalline Pt electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(26): 6276-6285.
- [15] Sun S G(孙世刚), Fan Y J(樊友军). 金属单晶表面电化学与电催化, in 固体表面物理化学若干研究前沿[M]. 万惠霖等著, Xiamen: Xiamen University Press, 2006. 175-226.
- [16] Zhou Z Y, Sun S G. *In situ* step-scan time-resolved microscope FTIR spectroscopy applied in irreversible electrochemical reactions[J]. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 5163-5171.
- [17] Lin W F, Sun S G. *In situ* FTIRS investigations of surface processes of Rh electrode-novel observation of geminal adsorbates of carbon monoxide on Rh electrode in acid solution[J]. *Electrochim Acta*, 1996, 41(6): 803-809.
- [18] Clavilier J, Armand D, Sun S G, et al. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions [J]. *J Electroanal Chem*, 1986, 205(1/2): 267-277.
- [19] Lebedeva N P, Koper M T M, Feliu J M, et al. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111) [J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 524: 242-251.

Studies of oxidation Processes of Adsorbed and Solution CO on Pt(110) Electrode by Cyclic Voltammetry and *in situ* FTIRS

TIAN Li, LI Jun-tao, YE Jin-yu, ZHEN Chun-hua, SUN Shi-gang*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The oxidation processes of adsorbed CO (CO_{ad}) and solution phase CO (CO_{sol}) on Pt(110) electrode were investigated by cyclic voltammetry and *in-situ* FTIR spectroscopy. It has revealed that in comparison with CO_{ad} on Pt(110) in a CO-free solution, the oxidation current peak of CO_{sol} in a CO-saturated solution is positively shifted ca. 168 mV, and the peak current density has been increased by 6.70 times. Linear adsorbed CO (CO_{L}) is determined by *in-situ* FTIR spectroscopy as the main species, which is uniformly distributed on Pt(110) surface. In a CO-free solution, the onset potential of CO_{L} is measured by *in-situ* FTIRS ca. 0.15 V; the CO_{L} band is blue-shifted with the increase of electrode potential in the potential range where CO_{L} is stable, yielding a Stark tuning rate $30 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$; when the CO_{L} is oxidized at $E > 0.15 \text{ V}$, the CO_{L} band is red-shifted at a rate of $-56 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. In the case of CO-saturated solution, the CO_2 band could be appeared in the *in-situ* FTIR spectrum recorded at -0.05 V , demonstrating that the onset potential of CO_{L} oxidation is negatively shifted ca. 200 mV in comparison with Pt(110) in a CO-free solution; the CO_{L} band is immediately red-shifted with a rate of $-26.5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ when the potential is above -0.05 V .

Key words: Pt(110); CO; *in situ* FTIR spectroscopy