

Pt 电极上 CO 的同位素取代吸附机理研究

梁桑梓, 刘少雄, 廖玲文, 陶 骞, 康 婧, 陈艳霞*

(中国科技大学 化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 安徽 合肥 230026)

摘要: 本文依据偶极耦合理论和相干势近似方法, 合理选择粗糙电极上吸附分子的频率分布函数、一氧化碳(CO)吸附层的结构参数以及偶极耦合作用常数, 对 $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ 同位素取代过程记录的红外光谱进行了拟合. 研究发现, 只有在拟合过程中引入低频 CO 分子优先取代, 就可成功地模拟整个同位素取代过程的红外光谱随表面吸附的 $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ 组分的变化, 并由此提出了吸附驱动的脱附机理, CO_{ad} 的脱附不是热激发脱附, 而是吸附到表面的 CO 分子为其邻近位置 CO_{ad} 的脱附提供能量. 伸缩振动频率较低的 CO_{ad} 处于台阶或缺陷位等较开阔的位置(尽管其吸附能较高), 周围有较大的空间, 利于来自溶液的 CO 分子的吸附, 因此在台阶或缺陷位优先发生同位素的取代.

关键词: 铂; CO; 偶极耦合作用; 光谱拟合; 电化学原位红外光谱; $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ 同位素取代

中图分类号: O646

文献标识码: A

一氧化碳分子结构简单且对周围环境十分敏感, 是研究金属与吸附物间成键作用的重要模型体系之一^[1-5]. 另一方面, CO 对阳极催化剂的毒化已成为低温质子交换膜燃料电池商业化的一个主要障碍^[6-8]. 因此, 研究 CO 在具有催化活性的过渡金属电极表面的吸附、脱附及氧化行为对基础研究和技术开发两方面都具有十分重要意义. 电化学原位振动光谱技术已广泛应用于电化学溶液界面的研究, 并为理解界面双电层的结构以及一些电催化反应过程的机理和动力学原理提供了分子水平上的宝贵信息^[9-20]. 对于吸附在贵金属表面的 CO 分子, 相邻吸附的 CO 分子间的偶极-偶极耦合作用^[21-22]以及 CO 与基底金属间的化学作用都将对其振动谱带的形状、频率和强度产生一定的影响. 而且这些作用都会因局域环境的变化而变化, 造成相关光谱的解析变得非常复杂. 因此要成功利用振动光谱定量分析 CO 的吸、脱附以及氧化过程乃至涉及以 CO 作为中间产物的有机小分子电催化氧化动力学过程, 均有必要结合偶极耦合理论探讨 CO 以及 M-CO 的振动谱带与 CO 的覆盖度、吸附构型与取向之间的关系.

对于由同种振子组成的原胞构成的表面, 根据偶极耦合理论, 吸附层中振子的红外谱带强度可近似表示为^[21,23]

$$I(\omega) \propto n\omega^2 \frac{\alpha_v}{(1 + \alpha_e U(q))^2} \delta(\omega - \Omega) \quad (1)$$

式中 n 是单位面积上的分子数, ω 是振子的振动频率. α_e 和 α_v 是振子的电子和振动极化率. q 是二维波矢, 函数 $U(q)$ 是考虑相位后对各个分子偶极耦合常数 U_{ij} 的求和 $U(q) = \sum_j U_{ij} e^{-iq \cdot r_{ij}}$, (r_{ij} 是两个相邻分子间的距离) 因为对于红外光谱来说, 光的波长远大于表面分子的尺度, 所以一般认为只有 $q = 0$ 时的 $U(0)$ 是和红外相关的. $\delta(\omega - \Omega)$ 是 δ 函数. 振动频率 Ω 和孤立振动频率 ω_0 的关系为

$$\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2 = 1 + \frac{\alpha_v U(0)}{1 + \alpha_e U(0)} \quad (2)$$

由方程 1 可知, 红外强度在 Ω 处有一个尖峰. 从以上两式可以得到以下有关偶极耦合作用对表面吸附分子红外光谱影响的一些结论: 1) 偶极耦合将造成频率蓝移, 即 $\Omega > 0$; 2) α_v 越大, 偶极耦合作用造成的频率蓝移更大; 3) 红外光谱的强度和 α_v 成正比, α_v 反映了电场和阻尼振动之间的耦合强

度, α_e 越大, 耦合越大, 振动从外界吸收的能量越多; 4) α_e 的增大导致频率移动变小以及红外强度降低, 这是因为电子能很快地对局域电场做出响应, 由此产生的偶极矩总是倾向于抵消外场, 所以电子对离子实的阻尼振动起到了屏蔽作用. 屏蔽作用随 α_e 的增大而增大; 5) $U(0)$ 越大, 频率移动越大; 同时较大的 $U(0)$ 会使红外强度减小. 但是较大的 $U(0)$ 通常出现在分子密度 n 较大的时候, 较大的分子密度会使强度增大, 净结果是 $U(0)$ 增大既有可能使强度增大, 也有可能使强度减小.

本文以室温和恒电位条件下在粗糙铂电极上实时记录的饱和吸附 CO 的同位素取代原位红外光谱数据为例, 展示如何结合偶极耦合理论对光谱进行拟合、分析, 从而推断 CO 在 Pt 电极上的取代脱附机理. 研究同位素混合吸附层的红外光谱可以区分偶极耦合作用和化学作用对红外频率的影响^[24]; 选择恒电位下 CO 饱和吸附层的同位素取代过程作为研究对象, 是因为该体系可以在维持 CO 与基底间化学作用不变的前提下, 探讨偶极耦合作用对 CO 吸附层的红外光谱的影响. 混合吸附层的覆盖度和同位素比例等条件的改变引起的红外光谱的改变也可以用于验证偶极耦合理论的可靠性和表面的一些其它特性. 本文分为以下几个部分: 首先简单介绍铂电极上 CO 的同位素取代的原位红外光谱实验结果, 接着讨论如何结合偶极耦合的理论和相干势近似法方法确定吸附分子的频率分布函数、CO 吸附层的结构参数以及偶极耦合作用常数; 然后对粗糙铂电极上吸附 CO 的红外光谱进行拟合、分析和优化, 最后结合理论和实验数据, 探讨了室温下 CO 的同位素取代机理. 研究发现, 只有在拟合中引入低频 CO 分子优先取代, 才能成功地模拟了整个同位素取代过程的红外光谱随表面吸附的 $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ 组分的变化. 并由此提出吸附驱动的脱附机理.

1 Pt 薄膜上的同位素取代实验

图 1 给出利用电化学原位红外光谱和质谱联用的方法, 在饱和吸附了 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}$ 的粗糙 Pt 薄膜表面用 ^{12}CO 取代 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}$ 的过程中实时记录的时间分辨红外光谱 (图中已将时间坐标换算为对应时间下 $^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 和 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}$ 的相对覆盖度 (通过质谱的实

时测量获得), 具体实验条件以及数据处理方法参见^[25]). 可以看出, 取代过程中, 在铂表面观察到了线式 and 多重位吸附的 CO, 分别记为 CO_{L} 和 CO_{M} . 与 Pt (111) 对相应的同位素取代结果不同^[22], 即取代过程中自始至终只有一个线式峰, 这与 Severson 等人直接用同位素混合在多晶 Pt 上制备 CO 吸附层观察到的单峰红外光谱类似^[26]. 还可看出, CO 谱峰的频率随着 ^{12}CO 比例的增加而增大, 且其峰宽有一个先增大后减小的过程. 导致 $^{13}\text{CO}_{\text{L}}$ 峰和 $^{12}\text{CO}_{\text{L}}$ 峰无法被区分, 从而无法按照传统的方法区别化学作用和偶极耦合作用对红外光谱的影响^[25]. 根据偶极耦合作用理论, $^{13}\text{CO}_{\text{L}}$ 线式峰频率应低于 $^{13}\text{CO}_{\text{L}}$ 峰的饱和频率. 而在利用红外光谱和质谱实验实时监测整个取代过程中, 完全没有看到第 2 个频率低于初始 $^{13}\text{CO}_{\text{L}}$ 的频率的线式峰, 这与理论不符合. 很难想象在取代开始后 1 s 内, 该红外光谱的 CO_{L} 峰已经完全归属于 $^{12}\text{CO}_{\text{L}}$. 对此有必要作进一步偶极耦合的理论分析, 从而真正理解这一取代过程及其与 Pt (111) 表面类似实验发生的过程的区别.

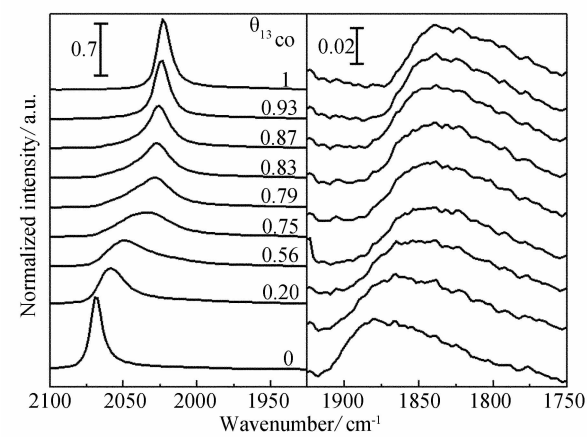


图 1 Pt 多晶电极上 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 同位素取代过程的红外光谱与表面 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 组成的关系^[25]

Fig. 1 IR spectra of saturated $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ adlayer as a function of $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ ratio recorded during $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ isotope exchange at Pt film electrode at 0.1 V

2 偶极耦合理论拟合 Pt 薄膜上 CO 同位素取代实验的红外光谱

2.1 拟合方法

作者应用偶极耦合理论结合相干势近似方法模拟图 1 中光谱随¹³CO_{ad}/¹²CO_{ad}组成的变化. 本法的简要思路如下: 将除原点以外的所有分子的极化率看作是极化率皆为 α 的平均分子, 利用偶极相互作用可以推出原点处的分子在局域场作用下的偶极矩^[21]. 吸附层中存在的各种分子在原点时的偶极矩都可以用这种方法解出, 因此各个偶极矩对浓度的加权平均应该与整个吸附层的平均偶极矩相等, 从而又与平均极化率 α 相关联. 这就是 α 应满足的自洽关系. 图 2 中简单示意了两种分子存在时的自洽关系. Persson 和 Ryberg 利用 CPA 推导出了任意种分子组成的吸附层的有效极化率的自洽关系^[21]

$$\sum_{\mu=1}^M c_{\mu} \alpha_{\mu} \left\{ \left(1 + (\alpha_{\mu} - \alpha) (1/A^*) \int_{BZ} d^2q U(q) / [1 + \alpha U(q)] \right) \right\}^{-1} = \alpha \quad (3)$$

其中 c_{μ} , α_{μ} 分别是第 μ 种分子的浓度和极化率, A^* 是表面吸附结构的第一布里渊区的面积, α 为待求的吸附层的极化率, $U(q)$ 是偶极耦合作用常数.

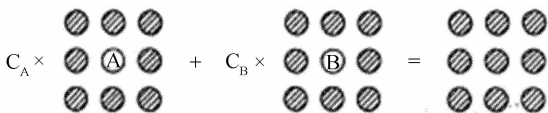


图 2 CPA 近似模型示意

Fig. 2 A model illustrated the coherent potential approximation

计算中, 用原点周围 10×10 方阵的和近似表示. 式中采用数值迭代的方法, 将每一个 ω 值迭代, 从而解出极化率的数值并推算其红外光谱.

可对式(3)直接推广, 当表面非常复杂时, 吸附物/吸附位对不再是孤立的几种, 可能有许多分子不是简单地产生线式或者桥式吸附, 而是由于基底的缺陷或者受到分子间的排斥力而不均匀地吸附在独特的位置上. 相应的, 孤立振动频率也从离散的值成为连续的分布. 式(3)的求和也推广为积分

$$\int d\omega f(\omega_o) \alpha(\omega/\omega_o) \left\{ 1 + (\alpha(\omega/\omega_o) - \alpha) (1/A^*) \int_{BZ} d^2q U(q) / [1 + \alpha U(q)] \right\}^{-1} = \alpha \quad (4)$$

$f(\omega_o)$ 可称为孤立振动频率分布函数 (single-ton frequency distribution function, SFDF), 满足归一条件

$$\int f(\omega_o) d\omega_o = 1 \quad (5)$$

根据定义, $f(\omega_o)$ 具有以下性质: 对同一种吸附物, 它反映了表面的吸附位的分布和性质; 对同一表面不同的 CO 同位素分子吸附物, 则因吸附位不发生变化, 分布函数的形状不应有所区别, 而只是在频率上有一个平移.

计算中还有一些其他近似处理. 因为多晶表面无法有效建模, 也就没有确定的 CO 吸附结构. 只能把表面吸附结构认为是完全均匀的分布, 拥有正方形原胞. 另外, 在计算布里渊区积分时, 由于各方向的 $U(q)$ 和 q 的取向关系不大, 基本只和 q 的长度相关 (由计算验证), 所以可把积分从原来的二维的正方形积分近似为只与长度有关的圆形积分.

本文的拟合主要分为 5 步 (参见 2.2.1 ~ 2.2.5 节), 直至得出与实验比较符合的光谱. 以下分别说明这一计算模型需要的主要输入参数, 以及每一步各个参数的选择.

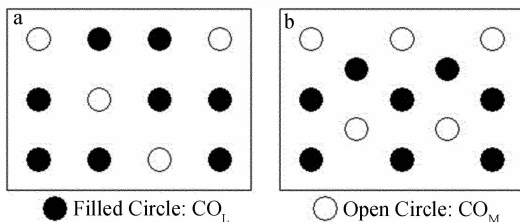


图 3 引入 CO_M 后对 CO_L 的稀释
a. 计算模型; b. 实际可能的一种情况

Fig. 3 Dilution of CO_L by introduction of CO_M
a. model used for calculation; b. a possible actual situation

1) 静电场中的振动极化率 α_e . α_e 对于偶极耦合作用和光谱强度有非常关键的影响, 它反映

了分子对外场响应的强度. 气态 CO 分子的 α_v 实验值为 $0.057 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$, 表面吸附后, α_v 增大. 就吸附层而言, 相关计算通常取值为 $0.3 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 左右. 而在本文计算中, 前 3 步的取值为 $0.32 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ [22] (2.2.1 节 ~ 2.2.3 节); 第 5 步取 $\alpha_v = 0.42 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ (2.2.5 节), 因为计算中引入了多重吸附的 CO 而没有改变近似的吸附结构, 线式的 CO 被稀释了 (见图 3). 但这一稀释和实际情况不相符, 原因即在 CO_M 可以吸附在 CO_L 的空隙而不会显著增加 CO_L 之间的距离. 过度的稀释必将导致 CO_L 之间的偶极耦合减弱, 因此本文采用了增大 α_v 值的方式予以补偿. CO 分子间的平均距离 α 虽然可以由基底的晶格结构参数和 CO 的覆盖度近似求出, 但在计算中发现强度转移的程度对于 α 的变化有很敏感的响应. 在 Pt(111) 上的同位素取代实验中, 由于强度转移, ^{13}CO 比例为 0.8 时, $^{13}\text{CO}_L$ 和 $^{12}\text{CO}_L$ 几乎有相等的强度 [22]. 本实验数据也是在 ^{13}CO 比例为 0.8 左右, CO_L 的宽度达到最大时, 经过尝试, 选择 $\alpha = 0.347 \text{ nm}$ 使所得结果在光谱计算中成立. 假若在 Pt(111) 表面上, 这一平均距离意味着 CO 的覆盖度为 0.56. 那么在 Pt 原子密度更小的其他晶面和多晶表面, 这一平均距离对应的覆盖度应该更大.

2) 从 C—O 键中心到像平面的距离 d . 这个值对相互作用项 U 的大小略有影响, 在所有计算中取一个常用的值 $d = 0.1 \text{ nm}$ [27]. 这一长度与从 Pt 原子层的表面到 CO 键中点的距离近似.

3) 阻尼系数 γ 和光谱峰的半高宽有关, 一般选为 5 cm^{-1} 或 3 cm^{-1} 等值, 本计算中借助调整 γ 值 ($3 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 范围内) 来得到比较符合实验结果的计算光谱.

4) 孤立振动频率分布函数 (SFDF) $f(\omega_o)$. 包括各个吸附物/吸附位对的中心孤立振动频率, 以及展宽的程度, 优先取代顺序等分布函数的细节. 这一输入条件对于计算有最为重要的影响, 这里的每一步计算主要都是通过改变 SFDF 来逐步接近实验光谱的.

2.2 计算结果和 SFDF 的改进

2.2.1 δ 函数的 SFDF

先考虑最简单的情况. 假设一种同位素分子只有一个可能的孤立振动频率, 每个分子完全相同, 即不考虑 SFDF 任何形式的增宽, 而是由两个 δ 函数构成. 即:

$$f(\omega) = c_{12}\delta(\omega - \omega_{12}) + c_{13}\delta(\omega - \omega_{13}) \tag{6}$$

式中 c_{12} 和 c_{13} , ω_{12} 和 ω_{13} 分别是 ^{12}CO 和 ^{13}CO 的相对浓度和孤立振动频率. 于是式 (6) 就回到了式 (5) 的情况, 成为离散求和方程, 且与原本的模型相同. 应用这一方法即可检验 CPA 的可靠性, 并讨论偶极耦合作用的定性结果.

由不同同位素比例计算出的红外光谱见图 4. 由图可见, 在线式区域产生了两个峰, 根据频率可以明确地分别指认为 ^{12}CO 和 ^{13}CO . 定性说明如下: 1) 从 $^{13}\text{CO}_L$ 到 $^{12}\text{CO}_L$ 存在明显的强度转移, 两个峰的强度近似相等时, ^{13}CO 的比例为 0.83, 明显大于 0.5; 2) 当 ^{13}CO (^{12}CO) 的比例逐渐减小 (增大), $^{13}\text{CO}_L$ ($^{12}\text{CO}_L$) 峰的频率逐渐红移 (蓝移). 强度转移和频率移动这两个偶极耦合作用的基本现象在每组计算光谱中都存在, 而且对 CO_L 峰更为明显. 这说明以上建立的计算方法是合理的.

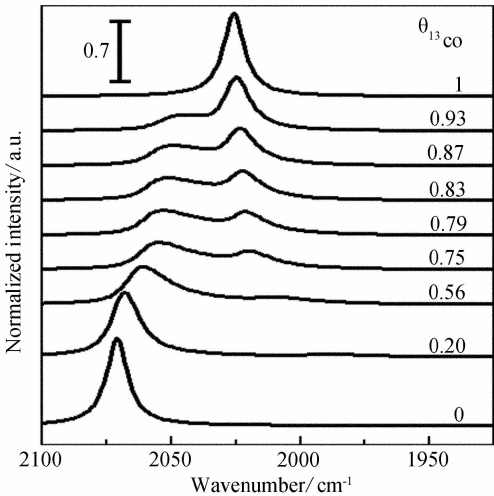


图 4 以 δ 函数作 SFDF 计算的 $^{13}\text{CO}_{ad}/^{12}\text{CO}_{ad}$ 同位素取代过程红外光谱随表面 $^{13}\text{CO}_{ad}/^{12}\text{CO}_{ad}$ 组成的变化

Fig. 4 Simulated IR spectra of the saturated ^{12}CO - ^{13}CO adlayer as a function of $^{13}\text{CO}_{ad}/^{12}\text{CO}_{ad}$ ratio recorded during $^{13}\text{CO}_{ad}/^{12}\text{CO}_{ad}$ isotope exchange at Pt film electrode at 0.1 V using function as SFDF

以上计算结果与实验光谱的区别主要有两

点,首先,实验光谱在取代过程中只有一个线式峰,而计算光谱有两个.事实上此处的计算结果更加接近于 Pt(111) 上的实验光谱.其次,实验光谱有明显的非对称性,峰的低频侧比高频侧有更大的强度,而计算光谱是完全左右对称的.然而,非对称性却在很多实验中都被观察到,它常常被认为是来源于表面的缺陷或台阶位等处吸附的 CO.由此可见,以上计算方法仅应用单纯的离散频率分布是有缺陷的.但它与 Pt(111) 实验结果的符合又说明这一计算方法对于处理表面缺陷或台阶位比较少的单晶表面的同位素取代是成功的.据此,作者认为如果合理的选择输入条件(尤其是表面吸附分子的频率分布函数),当可期望成功拟合多晶表面的实验结果.

2.2.2 SFDF 的低频增宽

为了改变计算光谱的对称性,此处于 SFDF 之中加入了低频增宽(如图 5b).低频增宽可能有两种起因,一是由于 CO 偏离吸附位产生的统计增宽,对于线式位来说,这一增宽应该只在低频一侧.另一是源自频率略低的缺陷位,这一类吸附位在多晶上应当比单晶丰富而复杂.这两种因素都能产生低频增宽,在以孤立振动频率标记吸附位的模型中,两者无法被区分.

$$f_{12}(\omega) = k \exp \frac{\beta}{L} (\omega - \omega_{12\max}) (\omega_{12\max} - L \leq \omega \leq \omega_{12\max}) \quad (7)$$

式中, $\omega_{12\max}$ 和 L 控制了分布的范围, β 则与指数下降的速率有关, k 是归一化因子.根据 SFDF 的定义,在同一表面,不同分子的 SFDF 应当只相差一个频率平移.两种分子在饱和时的 SFDF 于图 5 中以实线表示,而阴影部分表示取代过程中两种分子对饱和 SFDF 的实际占据.其中 b 假设了在取代过程中各不同频率的分子被取代的概率都相同,即实际的 SFDF 由饱和时的 SFDF 乘以该同位素分子的比例得到.

以上 SFDF 内部的参数选择乃以拟合两种分子各自饱和时的实验光谱为标准,如此 $L = 45 \text{ cm}^{-1}$, $\beta = 2.5$.比较实验(图 1)和计算(图 5a)的结果,即可看到,当只有一种分子存在时,计算光

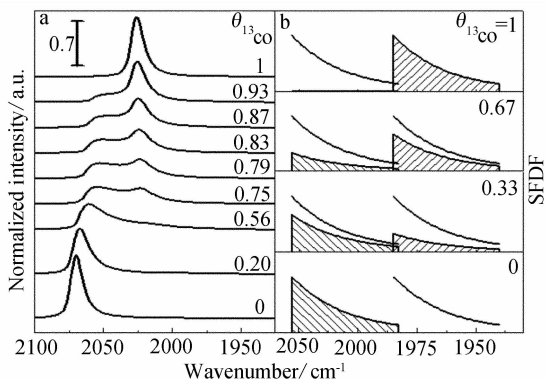


图 5 SFDF 的低频增宽后模拟计算的¹³CO_{ad}/¹²CO 同位素取代红外光谱与表面¹³CO_{ad}/¹²CO_{ad}组成变化(a)及其采用的 SFDF(b) (阴影部分为实际被占据的部分)

Fig. 5 Simulated IR spectra of saturated ¹²CO-¹³CO adlayer as a function of ¹³CO_{ad}/¹²CO_{ad} ratio recorded during ¹³CO_{ad}/¹²CO isotope exchange at Pt film electrode at 0.1 V with the incorporation of low-frequency broadening of SFDF (a) and the SFDF used for the calculation (b), the shadowed region illustrates the actually occupied fraction

谱已经能够比较好地模拟实验光谱.说明计算中参数和饱和 SFDF 的选择是合适的.然而,当两种分子共吸附时,计算光谱的线式峰仍然有两个,且各自变化,与实验光谱明显矛盾.实验光谱显示,¹³CO 的线式峰频率总是随¹³CO 比例的下降而减小,使得两个峰相互远离.这一本质上的差别促使作者考虑 Pt 多晶上的同位素取代可能发生了与 Pt(111) 表面非常不同的过程,或者说,存在以不同频率区别的优先取代.

2.2.3 增宽后 SFDF 的低频优先取代

关于取代过程引入优先取代,首先可能被想到的是高频的部分优先取代,因为低频的 CO 可能吸附在吸附能较大的缺陷位上,根据热脱附机理,它们因热激发而脱附并被取代的概率相对较小.但是很明显,如果高频分子优先被取代,取代行为开始后出现的¹²CO 峰的频率会比之前的计算更大,两个峰的分裂也因此而更大.为了使计算符合实验,此处只能考虑低频分子被优先取代的过程.

相关计算设定,每种同位素分子饱和时的 SFDF 和上一步的相同,只是取代过程中 SFDF 的填充发生了变化.作为一个极端情况,可以考虑绝

对的低频优先取代,即取代过程中 ^{13}CO 频率分布有一个截止频率,在此频率以下的 ^{13}CO 被完全取代,在此以上的完全保留,积分面积等于相对浓度的条件决定了截止频率的位置.图 6b 示意这一取代过程,a 是这一步典型的光谱拟合.与之前结果相比明显区别就是所得光谱只有一个峰,和实验一致.鉴于前面的计算仅仅调节参数的改变无法和实验一致,说明在多晶表面可能确实存在低频分子优先被取代的过程.此处计算光谱和实验光谱的区别主要在于峰的宽度较小,峰高较大,而且高频侧减小明显过快.原因可能是截止频率的设置可能过于绝对,真正的取代过程很可能是低频优先取代伴随和不同频率分子随机取代相结合的过程.可以进一步对计算条件做一些微调,以期得到更符合实验光谱的结果.

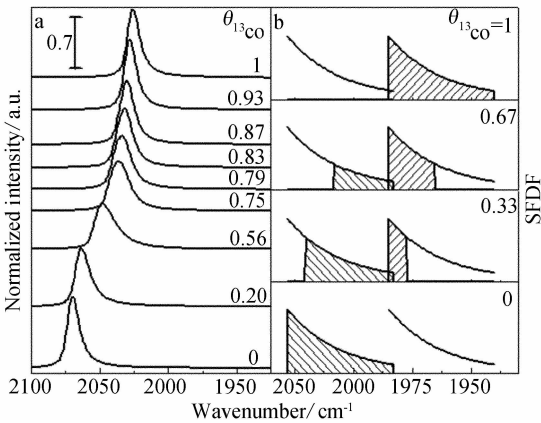


图 6 加入 SFDF 低频增宽和低频优先取代模拟计算的 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ 同位素取代红外光谱及其随表面 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 组成的变化关系(a)和计算采用的 SFDF(b) (阴影部分为实际被占据的部分)

Fig. 6 The simulated IR spectra of saturated $^{12}\text{CO}\text{-}^{13}\text{CO}$ adlayer as a function of $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ ratio recorded during $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ isotope exchange at Pt film electrode at 0.1 V with the incorporation of low-frequency broadening of SFDF and the preferential displaced of low frequency species (a) and the SFDF used for the calculation (b), the shadow illustrates the actually occupied fraction

2.2.4 SFDF 高频增宽和低频优先概率取代

再对前面的 SFDF 参数选择作优化修改.首先,在饱和时的 SFDF 中加入一个比较小的高

频增宽.理由是源于各个晶面上必然的线式吸附位,且吸附于其上的 CO 拥有不同的孤立振动频率.其次,低频优先取代,同时认定包含一定程度的随机取代.设定对某一含量的 ^{13}CO (比例)时,某一频率以下的 ^{13}CO 被完全取代,而超过此频率的,也有部分分子被取代,且取代的概率随频率的增加而减小.总体上说,这一取代方式仍然是低频优先取代.如此计算的光谱即如图 7 所示,所得结果已和实验光谱有比较好的符合.图 8 比较了计算和实验光谱中 CO_L 峰的频率和强度随同位素比例的变化.从频率看,实验和计算非常吻合: 1) 频率范围接近; 2) 当 ^{13}CO 比例约为 0.8 时,频率的变化趋势有明显的转折,对应于红外光谱的 CO_L 峰由以 ^{13}CO 为主转为以 ^{12}CO 为主.进一步证实了此时观察到的 CO_L 峰应该是 $^{13}\text{CO}_\text{L}$ 和 $^{12}\text{CO}_\text{L}$ 峰的叠加,而非单纯的 $^{12}\text{CO}_\text{L}$ 峰; 3) 倘如 ^{13}CO 的比例趋近于 0,实验值和计算值的变化趋势则出现明显不同.再从强度变化看实验和计算有较大差别: 1) 实验光谱的强度变化占其值的 8.75% 左右,而计算光谱的强度变化仅占其值的 5% 左右,但两者的变化都不明显; 2) 实验光谱强度先增加后减小,在 ^{13}CO 的比例为 0.7 左右有一个最大值,而计算光谱的强度几乎线性增加. CO 峰的强度和溶液中 CO 的分压有关,而这一点在作者的计算模型中无法添加,而且仅由分压的变化也无法完全解释计算和实验的区别.

应当指出,以上修正的计算仍然存在一些原理上的缺陷: 1) 模型中只考虑了偶极耦合作用,而没有考虑可能存在的化学作用和溶液中各物种的影响; 2) 计算中输入许多参数,包括几乎完全自由定义的 SFDF,它们或许并没有合适的物理意义,这难免会使计算结果隐含一些人为的因素.因而试图得出定量的结论是不太现实的.为此作者更进一步尝试了将多重吸附的 CO 引入计算模型,结果如下.

2.2.5 包含多重吸附的 CO 红外光谱拟合

图 9 给出了于饱和吸附的同时包含线式、桥式和穴位吸附的 CO 的 SFDF 及 SFDF 在同位素取代

过程中的变化示意. 发现按照这一模型当多重吸附分子的比例为 3/16 时, 即能较好地拟合只含 ^{13}CO 或 ^{12}CO 饱和吸附的红外光谱, 而且这时多重吸附的 CO 分子可被分为两个部分, 桥式吸附的分子在频率上有对称分布; 而引入穴位吸附的分子

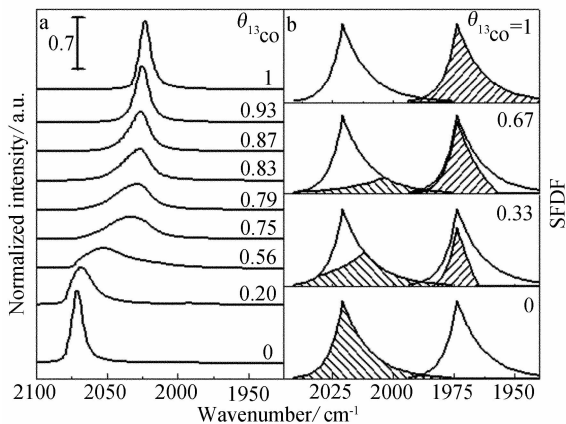


图 7 加入 SFDF 的低、高频增宽和低频优先取代模拟计算的 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 同位素取代红外光谱及其随表面 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 组成的变化关系 (a) 及计算采用的 SFDF (b) (阴影部分为实际被占据的部分)

Fig. 7 The simulated IR spectra of saturated $^{12}\text{CO}-^{13}\text{CO}$ adlayer as a function of $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ ratio recorded during $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ isotope exchange at Pt film electrode at 0.1 V with incorporation of low- and high-frequency broadening of SFDF and preferential displaced of low frequency species (a) and the SFDF used for the calculation (b), the shadow illustrates the actually occupied fraction

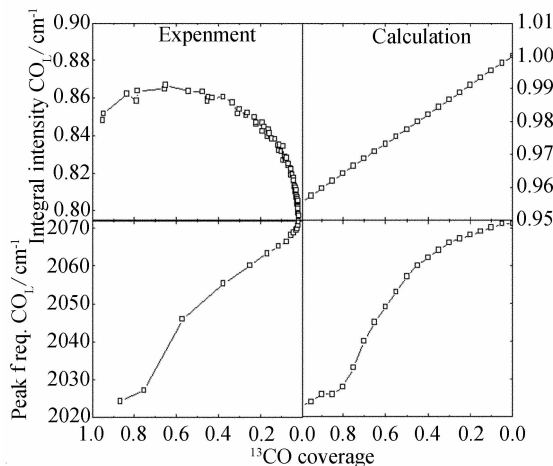


图 8 实验测定和模拟计算的 CO 红外光谱线式峰频率和强度随同位素比例的变化

Fig. 8 The experimentally and calculated coverage-dependent CO_L band intensities and peak frequencies as a function of the $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}$ coverage

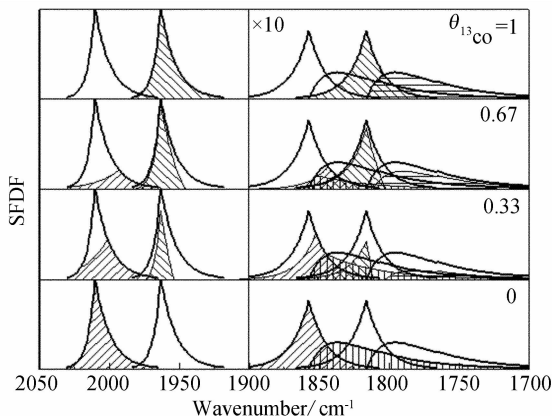


图 9 线式 CO 拟合加入多重吸附的 SFDF (阴影部分为实际被占据的部分)

Fig. 9 The SFDF for both multiply and linearly adsorbed CO , the shadow is the part of actual occupation

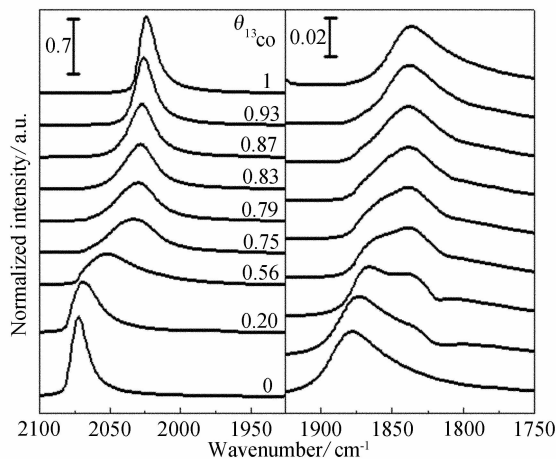


图 10 依据图 9 模拟的 SFDF 计算的 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 同位素取代红外光谱及其随表面 $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ 组成的关系

Fig. 10 Simulated IR spectra for both COL and COM of saturated $^{12}\text{CO}-^{13}\text{CO}$ adlayer as a function of $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ ratio recorded during $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ isotope exchange at Pt film electrode at 0.1 V with the SFDF given in Fig. 9

目的在于模拟实验光谱中观察到的“长尾”. 而且只有设定桥式吸附分子有低频优先取代而穴位吸附分子有高频优先取代才能保证不会在低频区出现分立的多个峰. 计算得到的光谱如图 10, 可以看到线式峰的性质基本没有改变, 而多重峰的变化也类似于实验中出现“平移”, 只是由于分布函数的粗糙和 CO_M 分子间较弱的偶极耦合 (因为浓度偏低) 而有些不平滑. 计算中发现, 除了强度转移作用, CO_M 对于 CO_L 峰的光谱形状影响不大. 应

该指出的是,由于 CO_M 的强度约为 CO_L 的1/15,实验和理论的任何误差对于 CO_M 的影响都有可能无法作出有关 CO_M 的取代过程任何可靠的结论,因此这个结果不能充分说明优先取代对于模拟 CO_M 是一种必要的机制。

3 吸附驱动的脱附机理

如前所述,具有较低孤立振动频率的线式CO分子可能有两种:略为偏离线式吸附位的吸附和处在缺陷位的吸附.这两种吸附形态的吸附能并不比普通线式位CO分子更低,相反,一般认为吸附在缺陷位的CO拥有较高的吸附能.根据经典热力学,在吸附分子优先取代过程中,首先被取代的只能是吸附能比较低的分子,而并非孤立振动频率较低(吸附能较高)的分子.这就意味着在Pt/CO的体系中发生的同位素取代也许是不符合热脱附的取代机理。

基于上述分析,作者就上述优先取代过程提出另一种机理——吸附驱动的脱附机理.一次脱附过程是与一次吸附过程紧密相关的,当 ^{12}CO 分子运动到电极表面附近时,由于偶然的机会感受到基底的作用并被吸附,之后,处于邻近或者吸附在同一个基底原子上的 ^{13}CO 分子在它的分子的排斥以及释放的吸附能量的直接作用(驱动)下,而发生脱附.这一机理可以初步解释前面低频优先取代的结果,因为低频的CO分子通常是处于表面CO岛的边缘或缺陷位,一方面,这些位置具有较开阔的空间允许 ^{12}CO 分子进入;另一方面,这些位置的CO通常感受到不平衡的排斥力,从而使得缺陷位或岛边缘的 $^{13}\text{CO}_\text{ad}$ 优先脱附,这一机理也得到作者之前观察到的室温下CO只能被CN取代脱附^[28],以及高温下CO的热脱附也优先发生在岛的边缘^[29]的事实的支持。

4 结 论

应用偶极耦合理论和CPA方法计算Pt薄膜电极上 $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}_\text{ad}$ 同位素取代红外光谱随其表面吸附组分的变化.建立粗糙电极上吸附分子的频率分布函数,优化模拟计算结构参数和耦合作用常数,以及假定低频CO分子优先取代的可能性,

最终成功地模拟整个同位素取代过程的红外光谱,提出吸附驱动脱附机理,较合理解释了低频优先取代的本质所在.利用电化学原位红外光谱技术结合理论模拟,将有助于加深对分子水平的界面结构以及界面过程的机理和动力学的认识.与此相关的过程,如燃料电池的电催化反应机理和动力学过程的模拟、分析正在进一步研究之中。

参考文献(References):

- [1] Heinen M, Chen Y X, Jusys Z, et al. CO adsorption kinetics and adlayer build-up studied by combined ATR-FTIR spectroscopy and on-line DEMS under continuous flow conditions [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53: 1279.
- [2] Wieckowski A, Rubel M, Gutiérrez C. Reactive sites in bulk carbon monoxide electro-oxidation on oxide-free platinum(111) [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 382: 97.
- [3] Watanabe S, Kinomoto Y, Kitamura F, et al. An infrared study of CO adsorbed on Pt(100) and Pt(110) electrodes: Dynamic aspects of CO at reconstructed surfaces [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1990, (54/55): 1205.
- [4] Roth J D, Weaver M J. The electrooxidation of carbon monoxide on platinum as examined by surface infrared spectroscopy under forced hydrodynamic conditions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1991, 307: 119.
- [5] Wasileski S A, Koper M T M, Weaver M J. Field-dependent chemisorption of carbon monoxide on platinum-group (111) surfaces: Relationships between binding energetics, geometries, and vibrational properties as assessed by density functional theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 3518.
- [6] Acres G J K, Frost J C, Hards G A, et al. Electrocatalysts for fuel cells [J]. *Catalysis Today*, 1997, 38: 393.
- [7] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies [J]. *Nature*, 2001, 414: 345.
- [8] Brandon N P, Skinner S, Steele B C H. Recent advances in materials for fuel cells [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33: 183.
- [9] Harrick N J. Internal reflection spectroscopy [M], Ossin-

- ing Harrick Scientific Products, 1967.
- [10] Kunitatsu K, Seki H, Golden W G, et al. Electrode/electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy [J]. *Surf Sci*, 1985, 158: 596.
- [11] Kunitatsu K, Seki H, Golden W G, et al. Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization-modulated FT-IR reflection-absorption spectroscopy: II. Carbon monoxide adsorbed at a potential in the hydrogen region and its oxidation in acids [J]. *Langmuir*, 1986, 2: 464.
- [12] Iwasita T, Nart F C, Rhodes A, et al. Vibrational spectroscopy at the electrochemical interface [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40: 53.
- [13] Sun S G, Lipkowski J, Ross P N (Eds.). *Electrocatalysis* [M]. New York, Wiley-VCH, 1998.
- [14] Miki A, Ye S, Osawa M. Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions [J]. *Chem Commun*, 2002, 1500.
- [15] Osawa M. *Handbook of vibrational spectroscopy* [M]. Chichester: Wiley, 2002. 785-799.
- [16] Chen Y X, Miki A, Ye S, et al. Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 3680.
- [17] Zhou Z Y, Lin S C, Chen S P, et al. In situ step-scan time-resolved microscope FTIR spectroscopy working with a thin-layer cell [J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 490.
- [18] Chen Y X, Heinen M, Jusys Z, et al. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid-spectroelectrochemical studies in a flow cell [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2006, 45: 981.
- [19] Chen Y X, Ye S, Heinen M, et al. Application of in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: Formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2006, 110: 9534.
- [20] Tian Z Q, Ren B, Li J F, et al. Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy [J]. *Chem Commun*, 2007: 3514.
- [21] Persson B N J, Ryberg R. Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction [J]. *Physical Review B*, 1981, 24: 6954.
- [22] Severson M W, Stuhlmann C, Villegas I, et al. Dipole-dipole coupling effects upon infrared-spectroscopy of compressed electrochemical adlayers-application to the Pt(111)/Co system [J]. *J Chem Phys*, 1995, 103: 9832.
- [23] Persson B N J. Absorption of phonons by molecules adsorbed on metal surfaces [J]. *Solid State Communications*, 1979, 30: 163.
- [24] Chang S C, Weaver M J. Coverage-dependent dipole coupling for carbon-monoxide adsorbed at ordered platinum(111)-aqueous interfaces - structural and electrochemical implications [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92: 4582.
- [25] Heinen M, Chen Y X, Jusys Z, et al. Room temperature CO_{ad} desorption/exchange kinetics on Pt electrodes—A combined in situ IR and mass spectrometry study [J]. *Chemphyschem*, 2007, 8: 2484.
- [26] Severson M W, Russell A, Campbell D, et al. Vibrational coupling in carbon monoxide adlayers on a platinum electrode [J]. *Langmuir*, 1987, 3: 202.
- [27] Hollins P, Pritchard J. Infrared studies of chemisorbed layers on single crystals [J]. *Progress in Surface Science*, 1985, 19: 275.
- [28] Geng B, Liu S, Cai J, et al. The mechanism and kinetics of cyanide-assisted carbon monoxide desorption from Pt electrodes: An infrared spectroscopic study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 10326.
- [29] Geng B, Cai J, Liang S, et al. Temperature effects on CO adsorption/desorption at Pt film electrodes: an electrochemical in situ infrared spectroscopic study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, accept, 2010, 36: 10888.

The Mechanism of $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ Isotope Exchange at Pt Electrode, a Combined Study by Electrochemical in-situ Infrared Spectroscopy and Dipole-dipole Coupling Analysis

LIANG Sang-zi, LIU Shao-xiong, LIAO Ling-wen, TAO Qian,
KANG Jing, CHEN Yan-xia*

(*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: In this contribution, we have analyzed the IR spectra of saturated CO adlayer at rough Pt film electrode as a function of fractional surface coverage of $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}_{\text{ad}}$ recorded during $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ isotope exchange process according to dipole-dipole coupling theory and coherent potential approximation. By properly choosing the parameters of adlayer structure and dipole – dipole coupling interaction under coherent potential approximation, we demonstrated that we can successfully simulate the IR spectra as a function of the surface coverage of CO adlayer at rough Pt film electrodes by assuming that CO_{ad} molecules with low C—O stretching frequencies are displaced preferentially during the $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ isotope exchange. From this, we proposed that $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ isotope exchange proceeds via adsorption assisted desorption mechanism, i. e. , the adsorption energy released from the incoming CO_{ad} (to be adsorbed) provides the activation energy for its neighboring CO_{ad} molecules to be desorbed. The fact that those CO_{ad} adsorbs at defects or steps (with low C—O stretching frequencies, although with slightly higher adsorption energy than those at terrace sites) are preferentially displaced, comparing to those CO_{ad} species sitting at terraces, is due to the fact that the defects sites are more open and have much larger free space for the incoming molecules to be adsorbed.

Key words: Pt electrodes; carbon monoxide; dipole-dipole coupling interaction; infrared spectra simulation; $^{13}\text{CO}_{\text{ad}}/^{12}\text{CO}$ isotope exchange