

2009-11-28

Cyclic Voltammetric and in-situ FTIR Spectroscopic Studies of Adsorption and Reduction of NO on Electrode of Pt Nanoparticles

Qian CHENG

Yan-xia JIANG

Dong-mei ZENG

Shi-gang SUN

Recommended Citation

Qian CHENG, Yan-xia JIANG, Dong-mei ZENG, Shi-gang SUN. Cyclic Voltammetric and in-situ FTIR Spectroscopic Studies of Adsorption and Reduction of NO on Electrode of Pt Nanoparticles[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(4): 392-396.

DOI: 10.61558/2993-074X.2014

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss4/6>

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.

铂纳米粒子电极上 NO 吸附和还原的 CV 及原位 FTIR 研究

程 前, 姜艳霞, 曾冬梅, 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, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用电化学循环伏安法 (CV) 和原位傅里叶变换红外反射光谱 (in situ FTIRS) 研究了酸性介质中铂纳米粒子电极 (nm-Pt/GC) 上 NO 吸附及其电催化还原过程. 结果表明, NO 分子的吸附是电催化还原的重要步骤. 在铂纳米粒子电极上饱和吸附的 NO 存在两种不同键合强度的吸附态, 其中弱吸附的 NO (NO_w) 在 0.60 V 至 -0.05 V 电位区间还原生成 N_2O 和 NH_4^+ ; 而强吸附的 NO (NO_s) 则在 -0.05 V 至 -0.15 V 区间还原, 其产物为 NH_4^+ .

关键词: 铂纳米粒子; 电催化; NO; 吸附和还原; 原位 FTIR 反射光谱

中图分类号: O646

文献标识码: A

一氧化氮 (NO) 结构简单, 可以发生多种价态变化, 是一种十分重要的二元气态分子. NO 的电化学还原在环境催化和生物传感等方面有着广泛且重要的应用. NO 是汽车尾气的主要成分, 以 NO 和 NO_2 为主的氮氧化物 (NO_x) 是大气主要的污染物, 是诱发光化学烟雾和酸雨的重要前驱体. 在环境治理和工业处理过程中 NO 是 NO_3^- (NO_2^-) 还原^[1-3]、 NH_4^+ 氧化^[4-5] 的重要中间产物, NO 的还原反应还可作为燃料电池的阴极反应^[6]. 此外, 对生物细胞内 NO 释放量检测的生物传感器也是基于 NO 在修饰的金属电极表面的氧化或还原过程设计的^[7]. 同时 NO 作为一种特殊的气体生物信使分子, 是重要的神经递质, 其广泛的生理及病理作用也倍受关注.

迄今对 NO 吸附态的研究大多数都采用 Pt^[8-13]、Rh^[14]、Ir^[15] 等单晶面 (包括低指数和高指数晶面) 电极, A. Rodes 等^[8] 运用电化学方法和傅里叶变换红外反射光谱 (FTIRS), 发现在酸性溶液中 NO 吸附态的氧化产物为 NO_3^- , 还原最终产物为 NH_4^+ ; 随着溶液 pH 增加, 饱和 NO 吸附层的稳

定性下降. V. Rosca 等^[9] 观察到在 Pt(110) 晶面上 NO 主要是吸附在该晶面的顶位和桥位, 而在 Pt(111) 晶面上则主要吸附在顶位和面心立方三重位, 吸附态 NO 在还原过程中表现出的电流峰与其吸附位密切相关. 在利用多晶电极于酸性介质中研究 NO 吸附的报道多为常规电化学方法^[11-12]. A. C. A. de Vooy 等^[11] 的研究推测出在多晶 Pt 电极上, 吸附态 NO 的还原产物为 NH_4^+ , 反应过程并未生成 N_2O . 本文运用电化学循环伏安方法和原位 FTIR 反射光谱, 研究了酸性介质中 NO 在铂纳米粒子电极表面的吸附和电催化还原过程, 从而获得了相关过程的分子水平信息.

1 实验部分

1.1 电极制备

玻碳电极 (GC, $\phi = 6 \text{ mm}$) 由聚四氟乙烯封装, 表面依次用 1~6 号金相砂纸打磨, 5~0.3 μm Al_2O_3 粉抛光, 超声波水浴清洗, 再经电位循环扫描作表面清洁处理. 然后将该电极置于 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol/L}$ H_2SO_4 溶液中, 在 -0.25~0.40 V (vs SCE) 电位区间以 50 mV/s 扫

收稿日期: 2009-07-20, 修订日期: 2009-09-06 * 通讯作者, Tel: (86-592) 2180181, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

国家自然科学基金 (20833005, 20873116, 20423002 和 20620130427), 科技部国际科技合作项目 (2007DFC40440) 资助

速循环扫描电沉积 50 周,所得的电极记为 nm-Pt/GC

表面活化面积的测定:积分 nm-Pt/GC 电极在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中 CV 曲线的氢吸脱附电位区间得到氢吸附电量,以光滑铂表面吸附单层氢的电量 210 μC/cm² 为参考,标定该 nm-Pt/GC 的活化面积为 2.08 cm².

1.2 NO 吸附

将 nm-Pt/GC 电极浸入新配置的 0.02 mol/L NaNO₂ + 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液^[16]中,控制不同浸入时间 (),用 Milli-Q 超纯水 (18.2 M · cm) 快速冲洗后,在一滴超纯水的保护下转移至装有 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液的电解池中.实验前电解池通高纯氮气 (N₂, 99.999%) 30 min 以除去溶液中溶解氧,测量时液面始终处于氮气氛保护.溶液由优级纯硫酸和超纯水配制.所有实验均在室温下进行.

1.3 仪器测试

电化学循环伏安曲线测试使用 CHI660c 电化学工作站 (上海辰华).三电极体系,工作电极为 nm-Pt/GC 电极,辅助电极为铂黑,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE).

电化学原位 FTIR 反射光谱使用配有液氮冷却的 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 CO₂.采用单次电位阶跃红外实验程序 (SPAFTIRs)^[17],步骤如下:当 NO 吸附到 nm-Pt/GC 电极上后,先在参考电位 (E_R) 采集反射单光束光谱 (R (E_R)),然后电位阶跃至研究电位 (E_S) 采集反射单光束光谱 (R (E_S)),结果光谱为电位差谱,表示为电极反射率的相对变化,即:

$$R/R = [R(E_S) - R(E_R)] / R(E_R) \quad (1)$$

结果谱图中负向谱峰指示在 E_S 下产物的生成,而正向谱峰则表示该电位下反应物的消耗.单光束光谱由 1000 张干涉图叠加平均,光谱分辨率为 8 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1 给出 nm-Pt/GC 电极在 0.02 mol/L NaNO₂ + 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中经不同吸附时间后在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 j~E 曲线.可观

察到,当 超过 5 min 之后,各还原电流峰值基本不再增加,表明 NO 在电极表面的覆盖度 (θ_{NO}) 已达到饱和.图中, j~E 曲线出现 4 个还原峰,分别记为 P_I (0.47 V, -2.02 μA/cm²), P_{II} (-0.02 V, -6.59 μA/cm²), P_{III} (-0.08 V, -7.10 μA/cm²) 和 P_{IV} (-0.19 V, -3.91 μA/cm²).当 小于 1 min (即 θ_{NO} 比较小时) 未观察到 -0.02 V 附近的 P_{II} 峰,这预示该电极表面存在两种不同键合强度的 NO,即强键合 NO (NO_S) 和弱键合 NO (NO_W).为了保证 NO 在电极表面能达到饱和吸附,以下实验 均设为 5 min.图 2 示出 nm-Pt/GC 电极饱和吸附的 NO 经过完全还原后,在 50 mV/s 扫速下的 CV 曲线.该曲线 (虚线) 与 nm-Pt/GC 电极在 0.1 mol/L H₂SO₄ 中的 CV 曲线 (实线) 基本重合,说明 NO 可完全脱附,溶液中也未生成新的电活性物质 (或其量可忽略).此外,图中插图 (SEM 照片) 显示电极表面的纳米粒子呈岛状分布,平均粒径约为 50 nm.

为了进一步研究 NO 在 nm-Pt/GC 电极表面的吸附状态及其对应的还原峰特征,本文设计逐步增大负向扫描电位下限 (E_L) 的实验.图 3 给出 NO 饱和吸附的 nm-Pt/GC 电极从开路电位 (0.60 V) 依次负向扫描 (E_L 分别设置在相邻两个还原峰的峰位之间) 的分步还原 j~E 曲线.为便于比较,虚线 a 给出 NO 饱和吸附后电位扫描至 -0.25 V 时

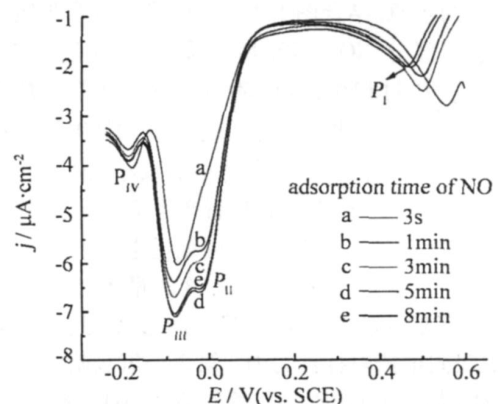


图 1 nm-Pt/GC 电极表面经不同时间吸附 NO 后在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中还原的 j~E 曲线
扫描速率: 2 mV/s

Fig 1 The j~E curves of reduction of adsorbed NO formed with different adsorption time on nm-Pt/GC electrode in 0.1 mol/L H₂SO₄ scan rate: 2 mV/s

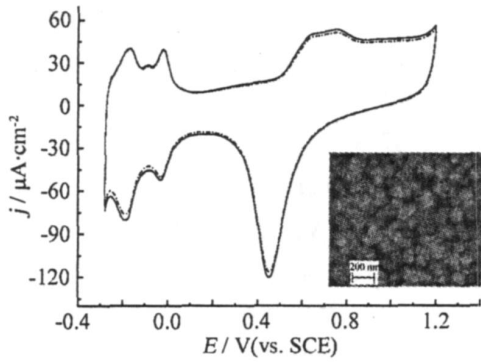


图 2 nm-Pt/GC电极 (实线)及其表面饱和和吸附 NO还原后 (虚线)在 0.1 mol/L H₂SO₄溶液中的循环伏安曲线 扫描速率 50 mV/s,插图为铂纳米粒子电极的扫描电镜照片

Fig 2 Cyclic voltammograms of nm-Pt/GC electrode before (solid line) and after (dot line) reduction of a saturation adsorbed NO layer, in 0.1 mol/L H₂SO₄, 50 mV/s the inset is SEM image of nm-Pt/GC electrode

NO_{ad}还原特征的 CV 曲线;曲线 b ~ e 为逐步改变电位扫描下限的循环伏安曲线. E_L 为 0.25 V 时可观察到 0.47 V 处的 P 峰 (曲线 b), E_L 为 -0.05 V 时只观察到 -0.02 V 处的 P 峰 (曲线 c), E_L 为 -0.15 V 时观察到 P 峰 (曲线 d), 最后扫描至 -0.25 V 时可看到 -0.03 V 的还原峰和 P 峰 (曲线 e). 对比曲线 b, c 和 d, 可知 P、P 和 P 均为不可逆还原峰. P 峰对应的电位最负 (即对应的 NO_{ad}还原所需的活化能最高), 因此 P 峰可指认为 NO_s 的还原. 结合图 1 可知 NO 优先键合强吸附位 (P), 部分 NO_{ad}还原后只剩下强吸附的 NO (NO_s). 扫描过程中, 弱吸附 NO (NO_w) 首先被还原 (曲线 c), 若将电位置于开路电位 0.60 V 并持续 1 min, NO_s 的还原峰强度并不减小, 说明此时 NO_s 不会扩散到弱吸附位上而产生 P 峰. 此外曲线 e 的两对还原电流峰电量与氧化电流峰电量基本相同, 约为 130.95 μC/cm², 该电量不随扫描速率变化, 显然这相当于氢的吸脱附过程. 此处将第 1 个氢吸附电流峰标注为 H¹, 第 2 个氢吸附电流峰记为 H². 如上可知, P、P 峰对应于 NO_w 的还原, P 峰同时包含 NO_s 还原和氢吸附, P 为氢的吸附峰.

根据以上分析, NO_{ad}的还原电量 (Q_r^{NO}) 可以由 Q_r^{NO} = Q_r^{total} - Q_H 求得, 式中 Q_r^{total} 为 j~E (图 3 曲线 a) 积分的总还原电量, Q_H 为氢吸附电量.

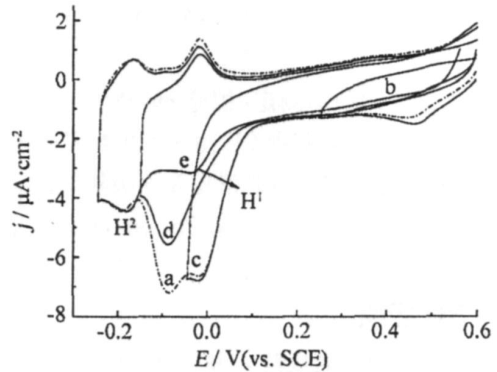


图 3 nm-Pt/GC电极表面饱和和吸附 NO_{ad}后在 0.1 mol/L H₂SO₄溶液中的逐步还原 j~E 曲线 扫描速率: 2mV/s

Fig 3 j~E curves of partial reduction of a saturation adsorbed NO layer on nm-Pt/GC electrode in 0.1 mol/L H₂SO₄ scan rate: 2mV/s
a 0.60 ~ -0.25 V, b 0.60 ~ 0.25 V, c 0.60 ~ -0.05 V after b, d 0.60 ~ -0.15 V after c, e 0.60 ~ -0.25 V after d

积分图 3 各曲线的还原峰面积, 得到的电量符合如下关系:

$$Q_r^{NO} = Q_r^{(a, \dots)} - Q_{H^1} - Q_{H^2} = Q^b + Q^c + (Q^d - Q_{H^1}) \quad (2)$$

上述结果指出, NO_{ad}电化学还原的 CV 曲线中的 4 个还原峰 (P、P、P 和 P) 相互独立, 即单个电流峰对应的还原反应并不会影响相邻电流峰的形状和电位, 这意味着只有当电极表面 NO_w 完全还原后 NO_s 才开始反应.

2.2 电化学原位红外反射光谱

图 4 给出在 1350 ~ 1520 cm⁻¹ 和 2050 ~ 2310 cm⁻¹ 区间 nm-Pt/GC 电极表面 NO_{ad}饱和吸附的电化学原位 FTIR 光谱, 此处采取了与图 3 相同的程序研究吸附态 NO 的还原过程. 图 4 中, 谱线 a 2230 cm⁻¹ 附近的负向峰归属为 N₂O 的 N—N 伸缩振动峰^[19], 谱线 b, d 在 1460 cm⁻¹ 处的负向峰指认为 NH₃ 的弯曲振动峰, 即对应于酸性溶液中 NO_{ad} 的还原产物 NH₄⁺^[18]. 由此可知在 0.60 ~ 0.10 V 之间 NO 还原生成了 N₂O (与图 3 曲线 b 过程一致), 而在 0.10 ~ -0.05 V 之间生成了 NH₄⁺ (图 3 曲线 c). 又参照图 3, 此处被还原的仅是弱吸附的 NO_w, 故可认为, 其还原的产物为 N₂O 和 NH₄⁺. 此外, 从谱线 c 中未观察到 N₂O 的特征峰, 说明在 0.60 ~ 0.10 V 电位区间强吸附的 NO_s 不能被还原为

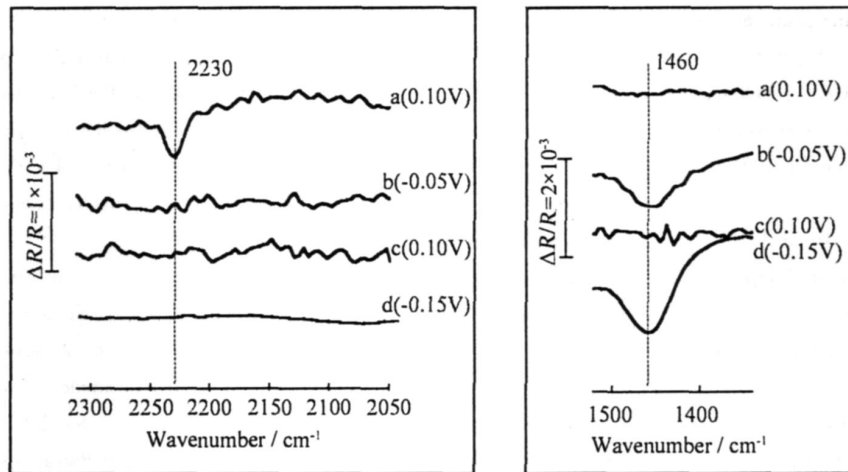


图 4 nm-Pt/GC 电极表面饱和吸附 NO_{ad} 后在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中分步还原的原位 FTIR 光谱
图中各谱线均由同一吸附层所得, $E_R = 0.60\text{V}$, $E_S = 0.10\text{V}$ (a)、 -0.05V (b)、 0.10V (c)、 -0.15V (d)

Fig 4 In-situ SPAFTIR spectra obtained from nm-Pt/GC electrode covered with a saturation adsorbed NO layer, in 0.1 mol/L H_2SO_4 . $E_R = 0.60\text{V}$, $E_S = 0.10\text{V}$ (a)、 -0.05V (b)、 0.10V (c)、 -0.15V (d), all spectra were recorded with the same adsorbed NO layer. a, b, c, d were recorded in sequence

N_2O 。而从其后的谱线 d, 则可观察到 NH_4^+ 的负向峰, 对应于 0.60 V 到 -0.15 V 生成 NH_4^+ , 这应该是 NO_x 还原的产物, 同时也表明了 NO_x 的还原仅生成 NH_4^+ 。

3 结 论

nm-Pt/GC 电极表面可能存在两种不同强度的 NO 吸附态。弱吸附 NO_w 在 0.60 ~ -0.05 V 电位区间被还原, 产物为 N_2O 、 NH_4^+ ; 而强吸附 NO_s 在 -0.05 ~ -0.18 V 电位区间被还原, 只生成 NH_4^+ 。CV 曲线在 -0.02 V 和 -0.09 V 出现的 2 个还原峰分别来自上述不同吸附态 NO 的还原。

参考文献 (References):

- [1] Nakata K, Kayama Y, Shimazu K, et al Surface-enhanced infrared absorption spectroscopic studies of adsorbed nitrate, nitric oxide, and related compounds 2: nitrate ion adsorption at a platinum electrode [J]. Langmuir, 2008, 24: 4358
- [2] Taguchi S, Feliu J M. Kinetic study of nitrate reduction on Pt(110) electrode in perchloric acid solution [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 3626
- [3] Dima G E, de Voys A C A, Koper M T M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 554: 15.
- [4] De Voys A C A, Koper M T M, van Santen R A, et al The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 506: 127.
- [5] Rosca V, Beltramo G L, Koper M T M. Hydroxylamine electrochemistry at polycrystalline platinum in acidic media: a voltammetric, DEMS and FTIR study [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 566: 53.
- [6] Alcaide F, Cabot P L, Brillas E. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration [J]. Journal of Power Sources, 2006, 153: 47.
- [7] Yu Feng (于锋), Niu Guo-xing (牛国兴), Huang Yao (黄耀), et al Nickel() tetrasulfonated phthalocyanine modified glassy carbon electrode for nitric oxide sensor [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2006, 45 (03): 335-338, 343.
- [8] Rodes A, Climent V, Orts J M, et al Nitric oxide adsorption at Pt(100) electrode surfaces [J]. Electrochimica Acta, 1998, 44: 1077.
- [9] Rosca V, Beltramo G L, Koper M T M. Reduction of NO adlayers on Pt(110) and Pt(111) in acidic media: evidence for adsorption site-specific reduction [J]. Langmuir, 2005, 21: 1448.
- [10] Beltramo G L, Koper M T M. Nitric oxide reduction and oxidation on stepped Pt[n(111)-(111)] electrodes [J]. Langmuir, 2003, 19: 8907.
- [11] De Voys A C A, Koper M T M, van Santen R A, et al Mechanistic study of the nitric oxide reduction on a

- polycrystalline platinum electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 923
- [12] De Voors A C A, Beltramo G L, van Riet B, et al Mechanisms of electrochemical reduction and oxidation of nitric oxide [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1307.
- [13] Nakata K, Okubo A, Shimazu K, et al Surface-enhanced infrared absorption spectroscopic studies of adsorbed nitrate, nitric oxide, and related compounds I: reduction of adsorbed NO on a platinum [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 4352
- [14] G óñez R, Rodes A, P érez J M, et al FTIR and electrochemical characterization of the NO adlayer generated by immersion of a Rh(111) electrode in an acidic solution of nitrite [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 393: 123.
- [15] G óñez R. Reduction of nitrous oxide on iridium single-crystal electrodes [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 4426
- [16] Yan Yan-Gang, Huang Bei-Bei, Wang Jin-Yi, et al In situ surface-enhanced IR absorption spectroscopy on the adsorption and reduction of nitric oxide at ruthenium electrode [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249: 311.
- [17] Corrigan Dennis S, Leung Lam-Wing H, Weaver Michael J. Single potential-alteration surface infrared spectroscopy: examination of adsorbed species involved in irreversible electrode reactions [J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59(18): 2252
- [18] Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* [M]. John Wiley & Sons Ltd, 2002

Cyclic Voltammetric and in-situ FTIR Spectroscopic Studies of Adsorption and Reduction of NO on Electrode of Pt Nanoparticles

CHENG Qian, JIANG Yan-xia, ZENG Dong-mei, SUN Shi-gang*

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

Abstract: Adsorption and reduction of NO on electrode of Pt nanoparticles in acid solutions were studied by means of cyclic voltammetry (CV) and *in-situ* FTIR spectroscopy. The results indicated that the reduction of NO is a complicated process including the adsorption of NO on electrode surface. Two types of surface-bonded NO were determined on Pt nanoparticles. The weakly adsorbed NO was reduced between 0.6 V and -0.05 V, which yielded nitrous oxide (N₂O) and ammonium (NH₄⁺) as products; while the strongly bonded NO was reduced at more negative potentials between -0.05 V and -0.15 V, producing only NH₄⁺ species.

Key words: nanostructured Pt electrode; NO; adsorption and electrocatalytic reduction; cyclic voltammetry; *in-situ* FTIR spectroscopy