

2015-08-28

Effect of Adsorption Potential on CO Oxidation at Au@Pt Nanoparticles Electrodes, A Surface Enhanced Raman Spectroscopic Study

Pu ZHANG

Yi WEI

Yong-li ZHENG

Yan-xia CHEN

Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; yachen@ustc.edu.cn

Zhong-qun TIAN

Recommended Citation

Pu ZHANG, Yi WEI, Yong-li ZHENG, Yan-xia CHEN, Zhong-qun TIAN. Effect of Adsorption Potential on CO Oxidation at Au@Pt Nanoparticles Electrodes, A Surface Enhanced Raman Spectroscopic Study[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(4): 305-311.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150309

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss4/1>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150309

Artical ID:1006-3471(2015)04-0305-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 305-311

Http://electrochem.xmu.edu.cn

表面增强拉曼光谱研究吸附电位对 CO 在 Pt 电极上氧化行为的影响

张 普¹, 卫 怡¹, 郑勇力¹, 陈艳霞^{1*}, 田中群²

(1. 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;

2. 厦门大学化学化工学院 固体表面物理国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 预吸附电势对 CO 在 Pt 上的氧化行为有重要影响. 在电势低于 0.3 V(vs. RHE)下, 预吸附的 CO 单层在 Pt 电极上 0.4 V 就开始氧化, 并会在 0.6 V 左右出现 1 个较小的氧化峰, 即所谓的“氧化前峰”, 而在双电层电位区间饱和吸附的 CO 只有当电势正于 0.6 V 才氧化. 作者利用电化学原位表面增强拉曼光谱结合循环伏安与电势阶跃法, 研究了 Au 核 Pt 壳纳米粒子上 CO 的氧化前峰现象, 并根据获得的电化学及 SERS 结果对氧化前峰的产生机理进行了探讨. 实验结果表明, 预吸附电位对 CO 的 Raman 光谱影响很小, 与相应的电化学原位红外光谱研究类似. 基于上述数据, 作者讨论了 CO 氧化前峰产生的可能机理.

关键词: CO 氧化; 氧化前峰; 表面增强拉曼

中图分类号: O646

文献标识码: A

1988 年, Kita 等发现 CO 的吸附电势对 CO 在 Pt 上的电氧化活性有重要影响. 在氢的欠电位沉积区间, 饱和吸附的 CO 在 Pt 电极上氧化时会在 0.6 V(vs. NHE)左右出现 1 个较小的氧化峰, 即所谓的“氧化前峰(Pre-peak)”, 而在双电层电位区间饱和吸附的 CO 氧化时观察不到此现象^[1]. 相对于 CO 的主氧化峰 0.9 V, 氧化前峰的电位负移了约 0.3 V. 对应的电化学原位红外光谱数据表明, 除相应的氧化电位都比饱和吸附的略有负移外, 预吸附电位对亚单层吸附 CO 的氧化行为也有类似的影响. 如果能够从本质上理解预吸附电位对 CO 的氧化活性差别的起源, 并根据相关机制来设计合适的催化剂, 将能极大提高燃料电池阳极催化剂的抗 CO 毒化能力. 因此, 氧化前峰现象自从被发现便得到了人们的广泛关注.

目前, 关于氧化前峰产生机理的解释仍旧存在很大的争议. Kunimatsu 等的原位红外光谱实验结果表明, 在多晶 Pt 电极上饱和 CO 吸附层存在线式(CO_L)及多端吸附(CO_M, 包括桥式与多重位吸附)两种结构, 其中多端吸附的 CO 谱带比线式吸附的 CO 在更低的电势下消失, 由此他们推断, 较

低的预吸附电位生成更多的 CO_M 而 CO_M 比 CO_L 更容易氧化是产生氧化前峰的主要原因^[2]. Weaver 等在 Pt(100)电极上用原位红外光谱也发现 CO_M 会提前发生氧化^[3]. 与此相对, 在 Pt(111)电极上, Watanabe 等根据原位红外光谱的实验结果认为氧化前峰来自于 CO_L 的氧化^[4]. Akemann 等发现在 Pt(111)表面 0.1 V 及 0.5 V 下吸附的饱和 CO_{ad} 的红外及 SHG 光谱没有明显的区别, 因而认为氧化前峰来自于吸附在台阶位附近的 CO, 主氧化峰来自于距离台阶位较远的平台位上吸附的 CO^[5]. Lopez-Cudero 等认为, 在 Pt(111)电极上 CO 氧化前峰是由于台阶或缺陷位附近的 CO_{ad} 扩散到台阶或缺陷位, 并与台阶或缺陷位上吸附的含氧物种发生反应^[6]. Markovic 等认为在 Pt(111)上存在两种吸附状态的 CO, 一种是高密度的吸附较弱的 CO, 可以在氧化前峰电势发生氧化, 一种是低密度的吸附较强的 CO, 只能在主氧化峰发生氧化^[7]. Iwasita 等认为 CO 在双电层电势区间吸附时存在共吸附的水簇, 此共吸附的水簇需要更高的活化能才能分解形成含氧物种, 导致 CO 在很高的电势下才能发生氧化, 而在 H 欠电位沉积电势区间吸附

收稿日期: 2015-03-09, 修订日期: 2015-05-05 * 通讯作者, Tel: 18655130603, E-mail: yachen@ustc.edu.cn

国家重大科学仪器设备开发专项(No. 2011YQ03012416)资助

CO 时不存在此共吸附的水簇,因此能够提前发生氧化^[8].最近,Strmcnik 等利用电化学原位 STM、电化学原位红外吸收光谱技术及密度泛函理论计算深入研究了氧化前峰的机理问题,研究发现,在 Pt 表面上形成的“吸附岛”(Adislands)具有特殊的氧化活性.相对于平台或台阶位,“吸附岛”上的 CO_{ad} 与 Pt 的相互作用更弱,水分子在“吸附岛”上更容易活化形成含氧物种,因此在吸附岛上的 CO_{ad} 能够在氧化前峰电位区间被氧化^[9].另外,如果“吸附岛”逐渐生长变大而形成类似于台阶或平台的结构,CO 的催化氧化活性会降低.

上述关于氧化前峰的各种解释仍存在很多矛盾之处.另外,已有的关于氧化前峰机理的研究大多是在单晶或较为光滑的多晶 Pt 电极上进行的,而质子交换膜燃料电池中使用的阳极催化剂通常为纳米粒子.为揭示 CO 的氧化前峰产生的内在本质,作者课题组利用电化学原位衰减全反射红外吸收光谱(ATR-FTIRS)和电化学原位表面增强拉曼光谱(SERS)分别对 Pt 薄膜电极以及 Au 核 Pt 壳纳米粒子上 CO 的氧化前峰现象开展了系统的研究.研究发现,无论是红外还是 SERS 光谱,在相同氧化电位下其谱带不因预吸附电位的不同而存在明显不同.本文作者主要展示 SERS 的实验结果,并对氧化前峰的机理进行了探讨.根据光谱结果,作者推测氧化前峰区 CO 氧化难易程度很可能不是由表面 CO 的吸附构型决定,而是由不同电势下吸附的 CO 导致电极的表层 Pt 原子向外延展的程度不同所致.

1 实验

HAuCl_4 (A. R.)、 H_2PtCl_6 (A. R.)、柠檬酸钠 (A. R.)、抗坏血酸 (A. R.)、 Na_2SO_4 (A. R.)、 H_2SO_4 (G. R.) 和 NaOH (G. R.) 均购自上海试剂公司.实验用水为 Milli-Q 水.在做表面增强拉曼实验之前,在所有电解质溶液中通入饱和 N_2 (4N, 林德气体公司)净化.在电解质中通入 CO 15 min 来制备 CO 饱和溶液,且在实验中持续通 CO.

1.1 纳米粒子的制备及表征

55 nm Au@0.7 nm 纳米粒子的制备是在 55 nm Au 纳米粒子外围包一层薄(0.7 nm)的 Pt,具体方法和田中群课题组前期的报道一样^[10].简要说来,在使用柠檬酸钠还原 AuCl_4^- 制备直径为 55 nm 的 Au 纳米粒子以后,在含 Au 纳米粒子的溶液中缓慢加入 $0.76 \text{ mL } 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6$,加热到 80

$^{\circ}\text{C}$,保持几分钟.然后使用移液枪缓慢加入 $0.4 \text{ mL } 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸,过程中剧烈搅拌.继续搅拌 20 min 使 H_2PtCl_6 完全还原.所得溶液离心 3 次除去过量的反应物,将得到的溶液(约 $5 \mu\text{L}$)直接覆盖在平滑的 Pt 电极(直径约 1.5 mm)上,在干燥器中烘干,此过程重复 3 次,确保 Pt 电极完全被 Au@Pt 纳米粒子覆盖.对电极的扫描电镜(SEM)显示,这些纳米粒子呈椭圆形,分散均匀(图 1).

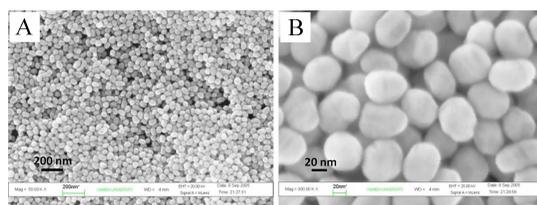


图 1 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子的低倍 (A) 和高倍 (B) 扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of 55 nm Au@0.7 nm Pt nanoparticles with low (A) and high (B) magnifications

1.2 检测

拉曼测量使用共焦显微探针拉曼系统 (LabRam I from Dilor, France).使用空气冷却的电荷耦合检测器和 632.8 nm 的氦氖光源,激光通过 Olympus BX40 系统上的长焦物镜照射到电极上,光斑直径约 $2 \mu\text{m}$,激光能量约为 10 mW.使用 $1800 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的光栅,光谱分辨率为 2 cm^{-1} .电化学实验采用上海辰华的 CHI631B 型电化学工作站,所用的拉曼流动电解池已在文献^[11]中详细报道,用薄金片作对电极,饱和甘汞电极作参比电极,电解池中流过的电解质溶液可以通过三通开关在储存不同组成的溶液的储液瓶间切换来改变,流速通过控制容器中的水压来改变.实验中,流速为 $50 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,工作温度为室温(25 ± 3) $^{\circ}\text{C}$.文中所有数据都相对可逆氢参比给出.

2 结果与讨论

2.1 氧化前峰现象

图 2 为 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极在 0.06 V 下饱和和吸附 CO 后,在 CO 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的伏安曲线.在第 1 周正向扫描过程中,在电势区间 0.4 ~ 0.8 V 出现了 1 个小的 CO 氧化峰,即氧化前峰,在 0.9 V 左右出现了 1 个尖锐的主氧化峰.随着进一步正向扫描

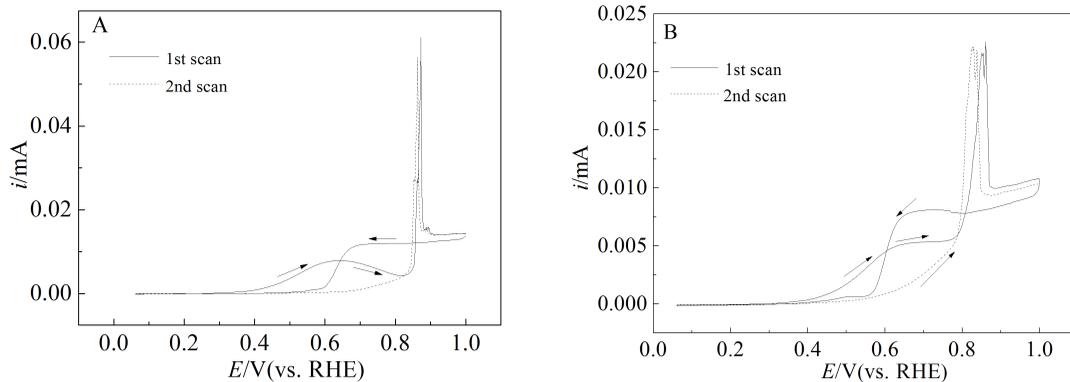


图2 多晶 Pt 电极(A)和 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极(B)在 0.06 V 下饱和和吸附 CO 后,在 CO 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安图,扫速为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the first and second scans of CO bulk oxidation at pc-Pt (A) 55 nm Au@0.7 nm Pt nanoparticles film (B) electrodes with continuous flow of CO saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution with CO adsorption potential of 0.06 V, scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(0.9~1.0 V),反应进入了受到溶液相中 CO 向电极表面扩散传质的控制步骤,此时电流达到稳定值.当电势从 1.0 V 开始负向扫描至 0.65 V 时,电流维持几乎维持 CO 氧化的极限扩散电流平台,继续负扫 PtO_x 开始还原,电流迅速下降并在 0.6 V 左右趋近于零,此时 CO 在 Pt 表面重新达到饱和吸附.而在第 2 周正向扫描过程中,在 0.4~0.8 V 电势区间观察不到 CO 的氧化电流,而正扫到更正电位区以及负扫过程中 CO 的氧化行为与第一次扫描的情形无区别.经过多次重复实验作者还发现,当在 0.35 V 预吸附饱和单层的 CO 后,然后先负向扫描至 0.06 V,然后正向扫描,所记录的 CO 体相氧化的循环伏安曲线与图中第 2 周扫描的结果一致.上述数据证实,只有在电势低于 0.3 V 时饱和吸附的 CO 才会在 0.4 V 就开始发生氧化,并产生氧化前峰现象,而双电层区间饱和吸附的 CO 氧化时只能在过电势大于 0.6 V 才会氧化.

2.2 动电势氧化及对应的拉曼数据

图 3 为在 0.06 V 和 0.35 V 预吸附 CO 饱和后再正向线性扫描过程中同步记录的 Pt—CO 及 C—O 谱带的 SERS 光谱.其中在 485 和 2100 cm^{-1} 出现的谱带分别是 Pt—CO_L 和 C—O_L 的伸缩振动峰^[11-12],而 400 cm^{-1} 的肩峰来自 Pt—CO_M 的伸缩振动.由图 3 可见,不管是对在 0.06 V 还是 0.35 V 预吸附的 CO, Pt—CO_L 的谱带强度几乎不随电位而变化,而光谱频率随电位升高而降低.与此相对,在低电位区 C—O_L 的谱带较宽,低频区的峰逐渐向高频

区域移动,并和低频区的峰合并为一个,从而表现为随着电位升高 C—O_L 的谱带强度增加.关于谱带的形状、频率和强度随电位的变化,作者早期的报道中已有详细讨论^[13].为定量比较两种不同预吸附电位下得到的 CO 在后续氧化过程中 Raman 光谱行为的差异,图 4 给出了初始吸附电势分别为 0.06 V 和 0.35 V 时 Pt—CO 及 C—O 谱带的差谱(即图 3A、B 和 C、D 中相同电位下相应谱带的差谱).从图 4 可见,0.4~0.7 V,两种初始吸附电势的 Pt—CO 谱带差别很小,而 C—O 谱带仅能在 2092 cm^{-1} 附近观察到非常微小的变化,这些光谱差异几乎在实验的误差范围内.这些结果,与作者课题组同时开展的 Pt 薄膜电极上的电化学红外光谱的研究结果非常类似(图 5).由于 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极和多晶 Pt 电极对 CO 的电化学催化氧化性质非常接近,因此作者推测在这两个体系很可能有类似的 CO 氧化机理.根据这些光谱结果,作者初步推测:i)参与氧化反应的 CO 分子对振动光谱的贡献应该很小,即仅有表面少数位点吸附的 CO 能在氧化前峰区被氧化;ii)在氧化前峰区 CO 氧化难易程度不是由表面 CO 的吸附构型决定(振动光谱表明几种情形 CO 的表面构型都相差不大),而是由不同电势下吸附 CO 导致基底的 Pt 原子晶格结构不同所导致.表面 X 射线散射实验表明,由于 Pt—H 的强相互作用, Pt 电极表面的第一层 Pt 原子与第二层之间的间隔随 H 在电极表面覆盖度的增加而增大,在 0.05 V

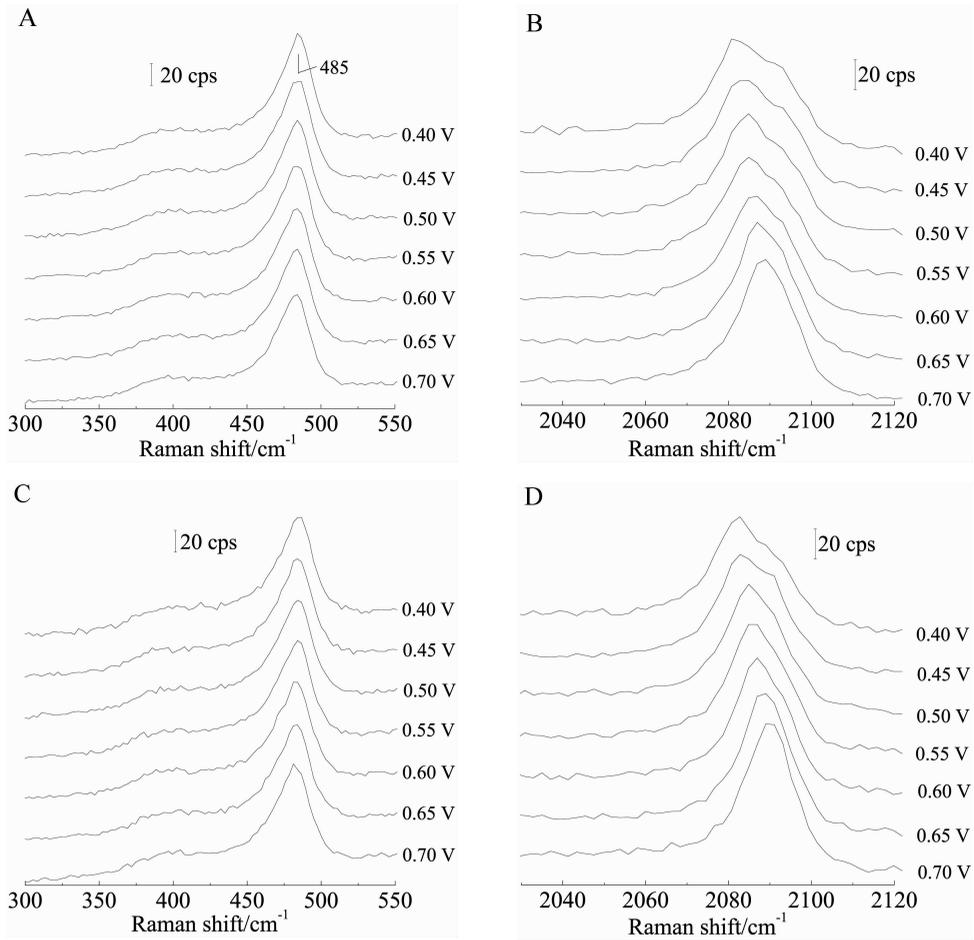


图 3 在 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极上 0.06 V (A,B) 及 0.35 V (C,D) 下分别饱和和吸附 CO 后,在氧化前峰电势区间(0.4 ~ 0.7 V)记录的 Pt—CO (A,C) 及 C—O (B,D) 的拉曼光谱

Fig. 3 SER spectra (A, C) of Pt—CO band and (B, D) C—O band of adsorbed CO at the 55 nm Au@0.7 nm Pt nanoparticles film electrode recorded in the pre-peak potential region (0.4 ~ 0.7 V) during CO bulk oxidation for CO adsorption potentials of 0.06 V (A, B) and 0.35 V (C, D)

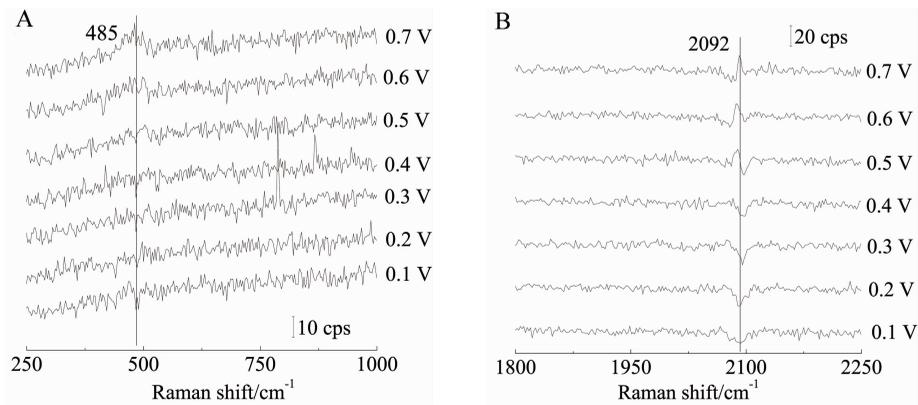


图 4 在 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极上 0.06 V 及 0.35 V 下饱和和吸附 CO 后,0.1 ~ 0.7 V 电势区间 Pt—CO (A) 及 C—O (B) 谱带的差谱

Fig. 4 Differential spectra of Pt—CO band (A) and C—O band (B) of CO_{ad} at the 55 nm Au@0.7 nm Pt nanoparticles film electrode recorded in the potential region (0.1 ~ 0.7 V) during CO bulk oxidation for the initial adsorption potentials of 0.06 V and 0.35 V

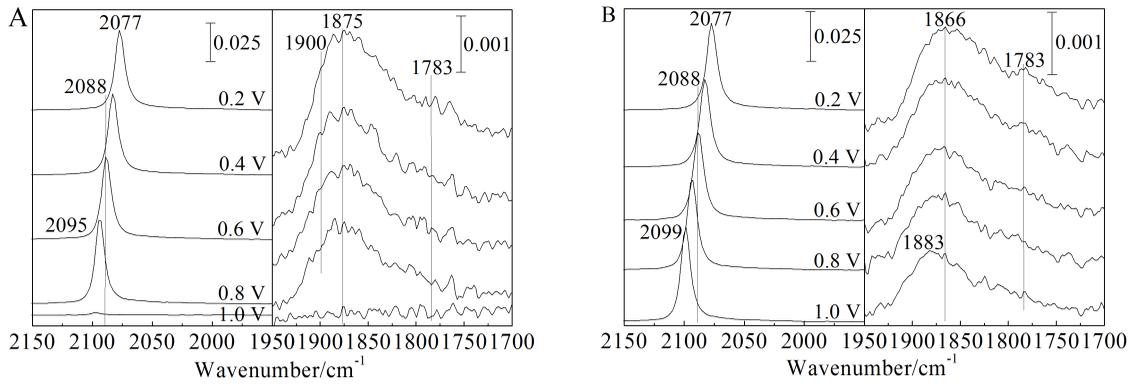


图 5 在 Pt 薄膜电极上 0.06 V(A)及 0.35 V(B)分别饱和和吸附 CO 后记录的红外光谱。

Fig. 5 IR spectra of adsorbed CO at Pt film electrode recorded during CO bulk oxidation for CO adsorption potentials of 0.06 V (A) and 0.35 V (B)

时层间距比体相原子的层间距大约 2%^[14]。在此电位下吸附的 CO 可能继续维持上述基底结构,而与此相反,在 0.35 V 下,Pt 电极表面的第一层 Pt 原子与第二层之间的间隔几乎与本体 Pt 原子的层间距一致。层间距的不同,必然导致表层活性位 Pt 的电子结构以及 CO 氧化反应活性的相应变化。

2.3 电势阶跃及对应的拉曼数据

为进一步验证上述结论,作者做了几种不同 CO 吸附途径的电位阶跃实验,并同步记录了相应的拉曼光谱。图 6 为在 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极上在 CO 饱和的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中在 0.06 V 及 0.35 V 下饱和吸附 CO 5 min 后,然后阶跃到 0.6 V;0.06 V 下饱和吸附 CO 5 min,在 0.35 V 下停留 30 min,再阶跃至 0.6 V;0.35 V 下饱和吸附 CO 5 min 后,在 0.06 V 下停留 30 min,再阶跃至 0.6 V 后的电流随时间变化曲线。

可以看出,4 种不同的吸附途径的计时电流曲线有显著的差别。0.06 V 吸附 CO 后直接阶跃至 0.6 V 的初始氧化电流最大,0.35 V 阶跃至 0.6 V 的初始氧化电流最小。0.06 V 吸附 CO 后在 0.35 V 停留 30 min 后,阶跃至 0.6 V 的初始氧化电流小于 0.06 V 直接阶跃至 0.6 V 的初始氧化电流,但大于 0.35 V 直接阶跃至 0.6 V 的初始氧化电流;而 0.35 V 吸附 CO 后在 0.06 V 停留 30 min 后再阶跃至 0.6 V 的初始氧化电流大于 0.35 V 直接阶跃至 0.6 V 的氧化电流,小于 0.06 V 直接阶跃至 0.6 V 的初始氧化电流。上述现象说明,0.35 V 下饱和吸附的 CO 在 0.06 V 停留较长时间后,其中一部分 CO_{ad} 能够在氧化前峰电势区间发生氧化;0.06 V 下饱和

吸附的 CO 在 0.35 V 下停留较长时间后,能够提

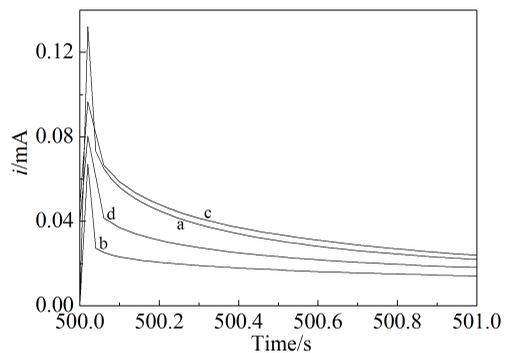


图 6 在 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极上在 CO 饱和的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中阶跃电流随时间变化的曲线

a. 在 0.06 V 下饱和和吸附 CO 5 min,阶跃至 0.6 V;b. 在 0.35 V 下饱和和吸附 CO 5 min 后,阶跃到 0.6 V;c. 0.06 V 下饱和和吸附 CO 5 min,阶跃至 0.35 V 持续 30 min,再阶跃至 0.6 V;d. 0.35 V 下饱和和吸附 CO 5 min,阶跃至 0.06 V 持续 30 min,再阶跃至 0.6 V

Fig. 6 Chronoamperometric transients of CO_{ad} oxidation at 0.6 V on 55 nm Au@0.7 nm Pt nanoparticles film electrode

a. After 5 min of flowing through CO saturated solution at 0.06 V; b. CO adsorption at 0.35 V for 5 min; c. Holding electrode potential at 0.35 V for 30 min with continuous flowing through of CO saturated solution following CO adsorption at 0.06 V for 5 min; d. Holding electrode potential at 0.06 V for 30 min with continuous flowing through of CO saturated solution following CO adsorption at 0.35 V for 5 min

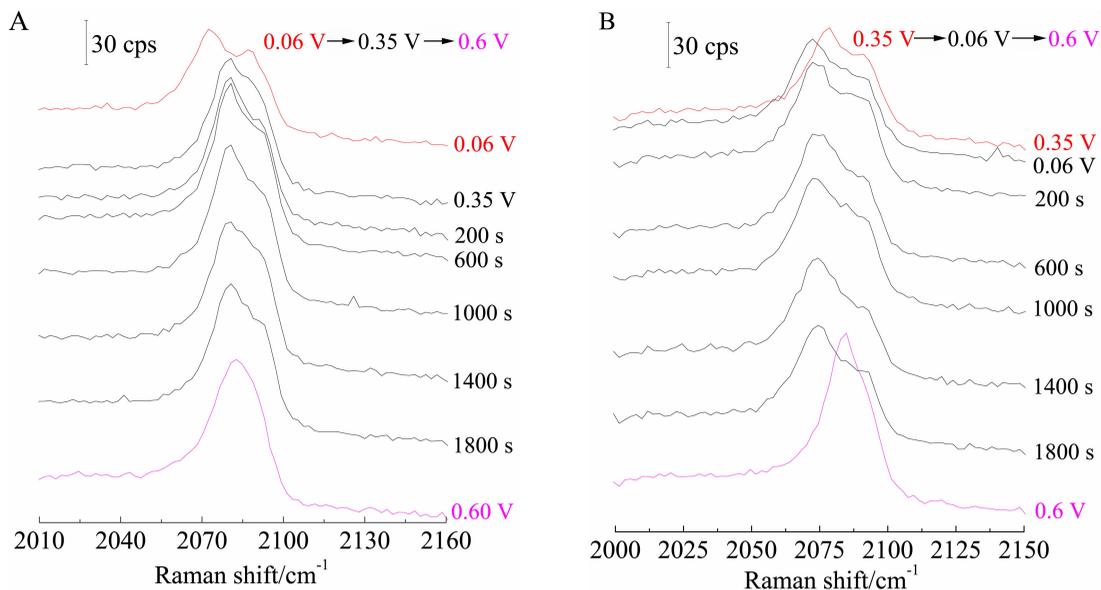


图 7 在 55 nm Au@0.7 nm Pt 纳米粒子薄膜电极上在 CO 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 0.06 V 下饱和和吸附 CO 5 min, 阶跃至 0.35 V 30 min, 再阶跃至 0.6 V (A) 和 0.35 V 下饱和和吸附 CO 5 min, 阶跃至 0.06 V 30 min, 再阶跃至 0.6 V (B) 过程的同步记录的拉曼光谱

Fig. 7 SER spectra of CO_{ad} oxidation at 0.6 V after holding electrode potential at 0.06 V for 30 min with continuous flowing through of CO saturated solution following CO adsorption at 0.06 V for 5 min, then stepping to 0.6 V (A) and holding electrode potential at 0.35 V for 30 min with continuous flowing through of CO saturated solution following CO adsorption at 0.06 V for 5 min (B)

前发生氧化的 CO_{ad} 的量会减少。

根据 0.06 V 下饱和和吸附 CO 5 min, 阶跃至 0.35 V 30 min, 再阶跃至 0.6 V 以及 0.35 V 下饱和和吸附 CO 5 min, 阶跃至 0.06 V 30 min, 再阶跃至 0.6 V 过程中同步记录的拉曼光谱(图 7), 发现两种情况下即使恒电势持续 30 min, 仍观察不到 C—O 谱带的明显变化. 上述数据更进一步验证了前面的观点, 可能参与氧化反应的 CO 分子对振动光谱的贡献很小, 即仅有表面少数位点吸附的 CO 能在氧化前峰区被氧化; 或者是氧化前峰区 CO 氧化难易程度不是由表面 CO 的吸附构型决定, 而是由不同电势下吸附 CO 引起基底的表层 Pt 原子向外延展的程度不一样而使电子结构和反应活性变化所致^[14].

3 结 论

本文利用电化学原位拉曼光谱研究了在 CO 饱和溶液中氧化前峰现象的机理问题, 分别在 0.06 V 和 0.35 V 下使电极表面饱和和吸附 CO, 然后测量了在循环伏安扫描及电位阶跃过程中的表面增强拉曼光谱. 结果表明, 在相同电位下二种情形的 Pt—CO 及 C—O 谱带没有明显区别. 因此推测出参与氧化反应的 CO 分子对振动光谱的贡献非常小, 仅有表面少数位点吸附的 CO 能在氧化前峰

区被氧化, 在氧化前峰区 CO 氧化难易程度不是由表面 CO 的吸附构型决定, 而很可能是由不同电势下吸附 CO 导致基底的表层 Pt 原子的晶格结构不同所致. 值得指出的是, 目前的实验结果还不能完全确认其中哪种可能性更大, 作者最近正在用结构确定的单晶电极进行进一步的实验 (例如原位表面 XRD、原位 STM 等) 来深入探讨这一问题.

参考文献(References):

- [1] Kaita H, Shimazu K, Kunimatsu K. Electrochemical oxidation of CO on Pt in acidic and alkaline solution: Part I. voltammetric study on the adsorbed species and effects of aging and Sn(IV) pretreatment[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1988, 241(1/2): 163-179.
- [2] Kunimatsu 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, 1985, 1(2): 245-250.
- [3] Chang S C, Weaver M J. *In situ* infrared spectroscopy of carbon monoxide adsorbed at ordered platinum(100)-aqueous interfaces: Double-layer effects upon the adsorbate

- binding geometry[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(12): 5095-5102.
- [4] Watanabe S, Kinomoto Y, Kitamura F, et al. Reactive sites in bulk carbon monoxide electro-oxidation on Pt(100) and Pt(110) electrodes: Dynamic aspects of CO at reconstructed surfaces[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1990, 54(5): 1205-1214.
- [5] Akemann W, Friedrich K A, Stimming U. Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solution: Evidence for a site selective charge transfer[J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 113(16): 6864-6867.
- [6] Lopez-Cudero 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 2: Pt(100) [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 586(2): 204-216.
- [7] Markovic N M, Lucas C A, Grgur B N, et al. Surface electrochemistry of CO and H₂/CO mixtures at Pt(100) interface: Electrode kinetics and interfacial structures[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(44): 9616-9623.
- [8] Batista E A, Iwasita T, Vielstich W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(38): 14216-14222.
- [9] Strmcnik D S, Tripkovic D V, van der Vliet D, et al. Unique activity of platinum adisland in the CO electrooxidation reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(46): 15332-15339.
- [10] Hu J W, Li J F, Ren B, et al. Palladium-coated gold nanoparticles with a controlled shell thickness used as surface-enhanced Raman scattering substrate[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(3): 1105-1112.
- [11] Kunimatsu K, Sato T, Uchida H, et al. Adsorption/oxidation of CO on highly dispersed Pt catalyst studied by Combined electrochemical and ATR-FTIRAS methods: Oxidation of CO adsorbed on carbon-supported Pt catalyst and unsupported Pt black[J]. Langmuir, 2008, 24(7): 3590-3601.
- [12] Kunimatsu K, Sato T, Uchida H et al. Role of terrace/step edge sites in CO adsorption/oxidation on a polycrystalline Pt electrode studied by *in-situ* ATR-FTIR method [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(21): 6104-6110.
- [13] Zhang P, Cai J, Chen Y X, et al. Potential-dependent chemisorption of carbon monoxide at a gold core-platinum shell nanoparticle electrode: A Combined study by electrochemical *in situ* surface-enhanced Raman spectroscopy and density functional theory[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(1): 403-411.
- [14] Markovic N M, Ross P N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts[J]. Surface Science Reports, 2002, 45(4): 117-229.

Effect of Adsorption Potential on CO Oxidation at Au@Pt Nanoparticles Electrodes, A Surface Enhanced Raman Spectroscopic Study

ZHANG Pu¹, WEI Yi¹, ZHENG Yong-li¹, CHEN Yan-xia^{1*}, TIAN Zhong-qun²

(1. Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The adsorption/oxidation of CO on the 55 nm Au@0.7 nm Pt nanoparticles electrode in both potentiodynamic and potentiostatic modes were investigated by surface enhanced Raman spectroscopy in a thin layer electrochemical flow cell under controlled mass transport, with the aim of clarifying the origin CO oxidation at lower electrode potentials (in current pre-wave region of corresponding cyclic voltammograms). Our results demonstrated that the CO oxidation kinetics differed significantly from the three kinds of different CO adsorption history, with almost no CO oxidation current in the pre-peak potential region after 0.35 V_{RHE} CO adsorption with or without subsequent holding the potential at 0.06 V_{RHE} for 30 min, compared to the significant CO oxidation current at lower potentials in both cyclic voltammograms and potentiostatic current transients after CO adsorption at 0.06 V_{RHE}. In contrast, at the same reaction potential in the pre-wave region both during linear potential sweep and potential step experiments, differences in Raman spectra of saturated CO adlayer with CO adsorption potential of 0.06 V_{RHE} and 0.35 V_{RHE} were negligible. Possible origins for the effect of pre-adsorption potential on CO oxidation kinetics are discussed.

Key words: CO oxidation; pre-peak; surface enhanced Raman spectroscopy