

2000-08-28

## Electrochemical Characteristics of Sb Irreversibly Adsorbed on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(320) Electrodes

Yi yun YANG

Zhi you ZHOU

Qi hui WU

Shi gang SUN

---

### Recommended Citation

Yi yun YANG, Zhi you ZHOU, Qi hui WU, Shi gang SUN. Electrochemical Characteristics of Sb Irreversibly Adsorbed on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(320) Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(3): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.3223

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss3/14>

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.

文章编号: 1006-3471(2000)03-0272-07

# Sb 在 Pt(100), Pt(110), Pt(111) 及 Pt(320) 上 不可逆吸附的电化学特性

杨毅芸, 周志有, 吴启辉, 孙世刚\*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物化所, 厦门 361005)

**摘要:** 研究了 Sb 在 Pt(100), Pt(110), Pt(111) 和 Pt(320) 单晶面上不可逆吸附的电化学特性. 发现当扫描电位的上限  $E_u = 0.45$  V 时,  $Sb_{ad}$  可以稳定地吸附在 Pt(100), Pt(110) 和 Pt(111) 表面, 而  $Sb_{ad}$  在 Pt(320) 表面稳定的电位较低, 为  $E_u = 0.40$  V. 从饱和吸附 Sb 的铂单晶电极出发, 通过改变电位扫描上限  $E_u$  和电位扫描圈数可以获得不同 Sb 覆盖度( $\theta_{Sb}$ )的电极. 根据 Sb 和 H 在铂单晶电极表面共吸附的定量数据, 对 Sb 在不同铂单晶面上饱和吸附的模型进行了初步探讨.

**关键词:** 铂单晶电极, 不可逆吸附, 共吸附

**中图分类号:** O 646.54, O 647.3

**文献标识码:** A

金属单晶电极提供了原子排列结构明确的表面模型. 使用金属单晶面电极可在原子层次上深入认识电催化剂表面结构(表面组成, 几何和电子结构)与性能之间的关系; 并且可作为模型电催化剂深入认识表面活性位和反应位的本质和作用规律. 采用欠电位沉积(UPD)<sup>[1]</sup>和不可逆吸附(IRD)形成的吸附原子可以改变电极表面的结构和组成<sup>[2,3]</sup>, 从而改变电极的电催化活性<sup>[4-6]</sup>. 本文以铂单晶(100), (110), (111) 和 (320) 晶面为电极, 采用不可逆吸附的方法以 Sb 吸附原子修饰单晶电极表面结构, 研究其电化学特性和与氢共吸附的表面过程.

## 1 实验部分

铂单晶面电极在本室制备<sup>[7,8]</sup>. 程序电位阶跃实验的控制和暂态电流的记录由兼容微机经 SC-11020 过程接口卡(北京方圆计算机公司)连接 XHD-2 型恒电位仪(厦门大学化学系)实现, 经 AD 转换并记录的最高速率可达每实验点 44  $\mu$ s. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE).

溶液由分析纯甲酸(上海化学试剂一厂)、优级纯硫酸(上海振兴化工二厂)和超纯水(18 M  $\Omega$  cm)配制. 含  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$   $Sb^{3+}$  的溶液是将  $Sb_2O_3$  (上海化学试剂厂)溶于热浓硫酸中配成.

收稿日期: 2000-01-21

\* 通讯联系人

基金项目: 国家杰出青年科学基金延续资助项目(29525307); 国家自然科学基金项目(29973035)

实验步骤如下:铂单晶电极经  $H_2-O_2$  焰处理以后在一滴超纯水的保护下首先移到  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Sb}^{3+} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中,吸附 1 min 取出用超纯水冲洗后转移到电解池,在 0.0 V 使电极进入  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  电解液,在低电位范围内进行电化学还原,以便形成吸附 Sb 原子,然后通过控制电位扫描上限和扫描圈数控制  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的覆盖度。

## 2 结果与讨论

Pt(100)/Sb, Pt(110)/Sb, Pt(111)/Sb 和 Pt(320)/Sb 电极在  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线如图 1,其中虚线对应于无  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  修饰的铂单晶电极.由图中实线观察到,当  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  饱和吸附在电极表面时几乎完全抑制了氢的吸脱附,给出不同的  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  氧化还原特征.在 Pt(100) 晶面上,  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的氧化还原在 0.40 V 附近给出一对尖锐的电流峰;在 Pt(110) 上 0.15 V 至 0.75 V 的电位区间出现一对  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的氧化还原宽峰;而在 Pt(111) 上,在 0.20 V 附近给出一对  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的氧化还原峰,并在 0.6 V 附近给出一个较宽的氧化峰,在 0.4 V 附近给出一个较宽的还原峰,在 -0.22 V 至 0.10 V 的电位区间内氢的吸脱附电流几乎完全被抑制;当电位扫描上限 ( $E_u$ ) 低于 0.45 V 时,铂单晶基础晶面((100), (110), (111))上氢的吸脱附电流随电位扫描圈数增加不发生变化.说明当  $E_u < 0.45 \text{ V}$  时,  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  可稳定吸附在铂单晶基础晶面电极表面.  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  在 Pt(320) 上 0.37 V 附近给出一对较小的电流峰,在 0.40 ~ 0.75 V 之间给出一个较宽的电流峰,当电位扫描上限 ( $E_u$ ) 低于 0.40 V 时,  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  可稳定吸附在 Pt(320) 电极表面上,随着  $E_u$  进一步升高,  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  逐渐脱附,释放表面位使氢的吸脱附峰电流逐渐增大.比较  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  在 Pt(100), Pt(110) 和在 Pt(320) 上的 CV 特征可知,在 Pt(320) 上 0.37 V 附近的电流峰对应于吸附在 (100) 台阶上  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的氧化特征,而在 0.40 ~ 0.75 V 电位区间的氧化峰对应于吸附在 (110) 平台上  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的氧化特征.当  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  完全脱附后,氢在 Pt(100) 上的吸脱附峰电流比该电极未修饰 Sb 的 Pt(100) 电极上记录的氢吸脱附峰电流小,说明 Sb 的吸附导致 (100) 晶面的原子排列扰乱;对 Pt(110),氢的吸脱附峰电流与未修饰 Sb 的该电极的氢吸脱附峰电流几乎一致,可知 Sb 的吸附不引起 Pt(110) 表面原子排列结构扰乱,  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  仅仅是取代氢占据氢吸附的铂表面位;而在 Pt(111) 上,当  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  完全脱附后,在 -0.14 V 出现一对氢的吸脱附峰,对应于氢在 (111) 台阶上的吸脱附,同时 0.20 V 附近的蝴蝶形尖峰消失,表明  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  完全脱附后, Pt(111) 晶面的原子排列被完全扰乱,形成了以 (111) 的台阶为主的结构;在 Pt(320) 上  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  完全脱附后,氢的吸脱附峰电流也与未修饰 Sb 的该电极的氢吸脱附峰电流几乎重合,意味着 Pt(320) 的原子排列结构未被扰乱,进一步证实阶梯晶面的结构比较稳定<sup>[7]</sup>.以上结果表明 Sb 在电极表面的不可逆吸附是一个表面结构敏感的过程。

当 Sb 在电极表面吸附后先在低电位下还原形成 Sb 原子吸附在电极表面,由于 Sb 既具有孤对电子又具有外层空 d 轨道,因而 Sb 一方面向过渡金属 Pt 原子提供孤对电子形成  $\sigma$  键,同时又以本身外层的空 d 轨道接受 Pt 原子的 d 电子形成反馈  $\pi$  键<sup>[9]</sup>,在 Pt- $\text{Sb}_{\text{ad}}$  之间形成  $\sigma$ - $\pi$  反馈键.  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  与氢在 Pt 单晶电极表面共吸附过程可由氢的覆盖度  $\theta_{\text{H}}$  和  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的覆盖度  $\theta_{\text{Sb}}$  表征,

$$\theta_{\text{H}} = \frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{Pt}}} = \frac{Q_{\text{H}}^{\text{Sb}}}{Q_{\text{H}}^{\text{S}}} \quad (1), \quad \theta_{\text{Sb}} = \frac{N_{\text{Sb}}}{N_{\text{Pt}}} = \frac{Q_{\text{Sb}}/3}{Q_{\text{H}}^{\text{S}}} \quad (2)$$

式(1)和式(2)中  $N_{\text{H}}$ ,  $N_{\text{Sb}}$  和  $N_{\text{Pt}}$  分别为吸附氢,吸附 Sb 和表面 Pt 原子数.  $Q_{\text{H}}^{\text{S}}$  为在无

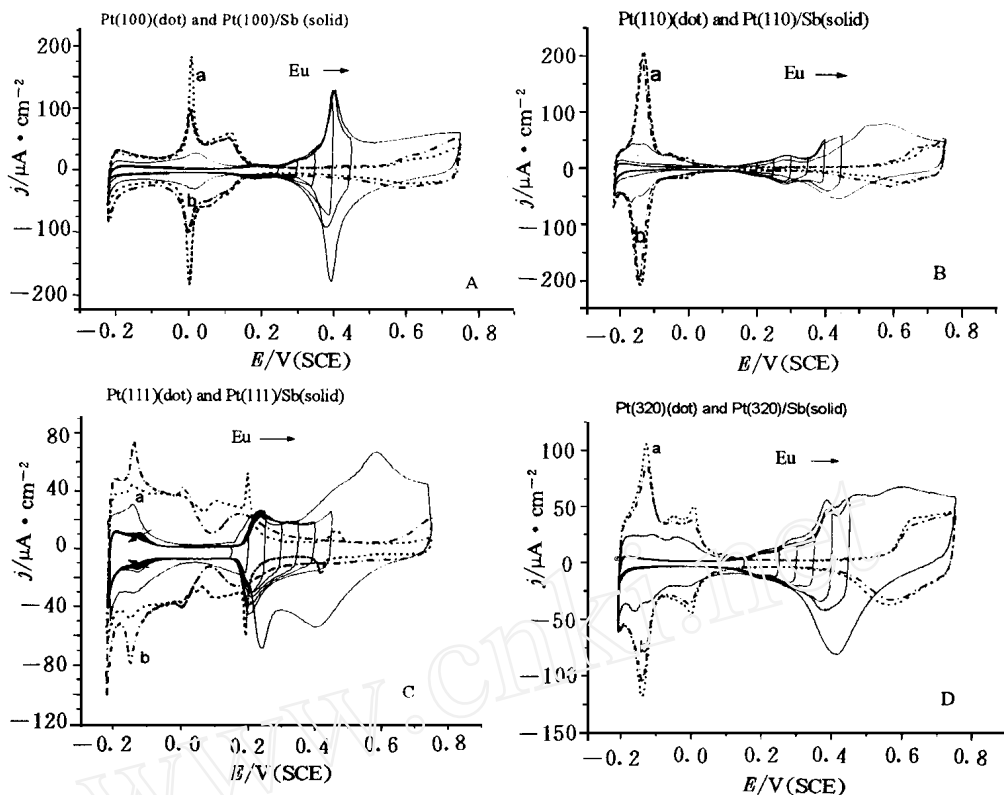


图 1 Pt(100) ,Pt(110) ,Pt(111) ,Pt(320) (虚线)和 Pt(100)/ Sb ,Pt(110)/ Sb ,Pt(111)/ Sb ,Pt(320)/ Sb(实线)电极在  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线. a. 未吸附 Sb 氢的吸脱附曲线 (...), b.  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  完全从电极表面脱附后氢的吸脱附曲线(- · - ·), 电位扫描速度  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt(100) , Pt(110) , Pt(111) , Pt(320) (dashed lines) and Pt(100)/ Sb , Pt(110)/ Sb , Pt(111)/ Sb , Pt(320)/ Sb(solid lines) electrodes in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution. a. Initial voltammetric profile (...), b. Recovery of adsorptive properties of the electrodes after  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  stripping(- · - ·). sweep rate  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

$\text{Sb}_{\text{ad}}$ 修饰的 Pt(hkl) 电极上氢的饱和吸附层的脱附电量,  $Q_{\text{H}}^{\text{Sb}}$  为有  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  存在时吸附氢的脱附电量,  $Q_{\text{Sb}}$  为  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  的氧化电量. 电化学石英晶体微天平(EQCM)和电化学数据表明  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  在铂电极表面的氧化是一个 3 电子传递过程<sup>[10,11]</sup>, 故在式(2)中  $Q_{\text{Sb}}/3$  正比于  $N_{\text{Sb}}$ .

(100) 晶面为正方形二维对称结构, 它的两基矢互相垂直, 且长度相等; (111) 晶面属于正六边形或正三角形二维对称结构, 它的两基矢长度相等, 夹角为  $120^\circ$  或  $60^\circ$ ; (110) 晶面为长方形二维对称结构, 它的两基矢互相垂直, 但长度不等; (110) 晶面还可视为阶梯晶面, 其  $(1 \times 1)$  结构含有两个(111) 排列原子宽度的平台和一个(111) 排列原子高度的台阶; 当(110) 晶面在电化学条件下重组后形成  $(1 \times 2)$  的结构, 含有三个(111) 排列原子宽度的平台和两个(111) 排

列原子高度的台阶. 阶梯晶面(320)原子排列结构含有三个(110)的平台原子宽度和一个(100)排列原子高台阶. 两者的构型可表示为<sup>[12]</sup>,

$$\text{Pt(110)} (1 \times 1) = \text{Pt(s)} - [2(111) \times (111)] \quad (3)$$

$$\text{Pt(110)} (1 \times 2) = \text{Pt(s)} - [3(111) \times 2(111)] \quad (4)$$

$$\text{Pt(320)} = \text{Pt(s)} - [3(110) \times (100)] \quad (5)$$

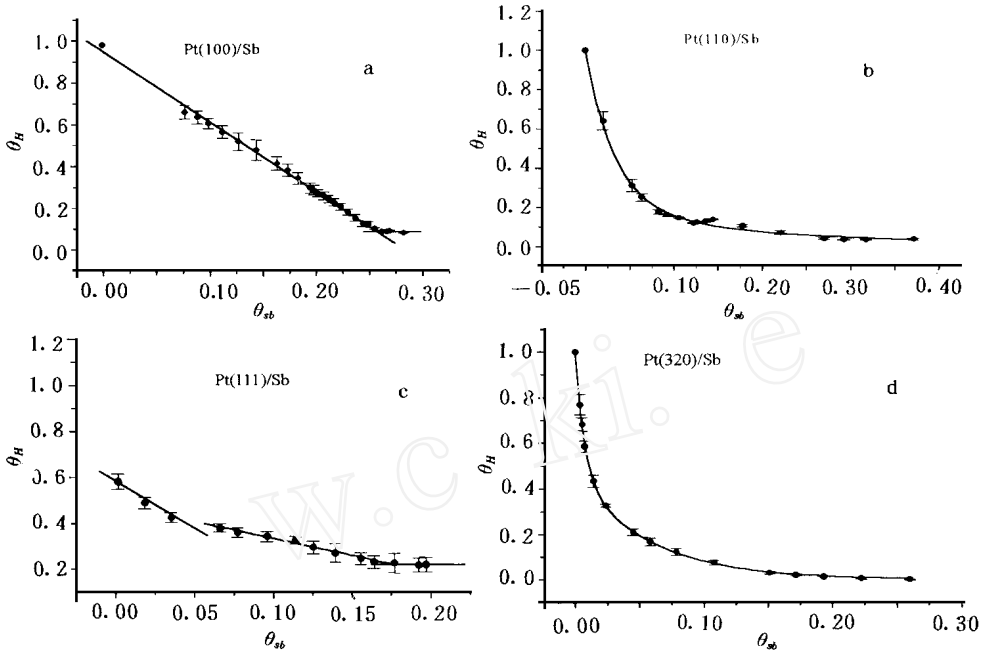


图 2 Pt(100), Pt(110), Pt(111) 和 Pt(320) 电极上  $\theta_H$  随  $\theta_{Sb}$  的变化规律

Fig. 2 Relationships between  $\theta_H$  and  $\theta_{Sb}$  on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(320) electrodes in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution

图 2 分别给出 Pt(100)/Sb, Pt(110)/Sb, Pt(111)/Sb 和 Pt(320)/Sb 上  $\theta_H$  随  $\theta_{Sb}$  的变化. 可观察到  $\text{Sb}_{ad}$  与  $\text{H}_{ad}$  共吸附在四个电极表面有不同的规律. 在 Pt(100) 上,  $\theta_H$  与  $\theta_{Sb}$  近似成线性关系, 其斜率  $S$  为  $-3.23$ , 与一个  $\text{Sb}_{ad}$  近似抑制 3 个 H 位的假设相符, 由此可推出 Sb 在 Pt(100) 表面饱和吸附 ( $\theta_{Sb} = 0.28$ ) 的结构模型 (如图 3A). 对于 Pt(111) 电极, 非常少量  $\text{Sb}_{ad}$  ( $\theta_{Sb} = 0.0023$ ) 的存在即导致  $\theta_H$  显著下降,  $\theta_H$  随  $\theta_{Sb}$  的变化可分为三个区间: (1)  $0.0023 < \theta_{Sb} < 0.036$ ,  $S = -4.5$ ; (2)  $0.067 < \theta_{Sb} < 0.16$ ,  $S = -1.5$ ; 当  $\theta_{Sb} > 0.17$  后,  $\theta_H$  几乎稳定为 0.22. 从前面的分析中可知, 当  $\text{Sb}_{ad}$  完全从(111)表面脱附后, (111)的表面结构被扰乱了, 并可能形成了(111)的阶梯面, 可推出当 Sb 吸附在(111)表面时可能进入了晶格, 当  $\text{Sb}_{ad}$  从电极表面脱附后, 被挤出的 Pt 原子并没有回到原来的位置, 从而形成了(111)的台阶 (见图 3C).  $\theta_H$  随  $\theta_{Sb}$

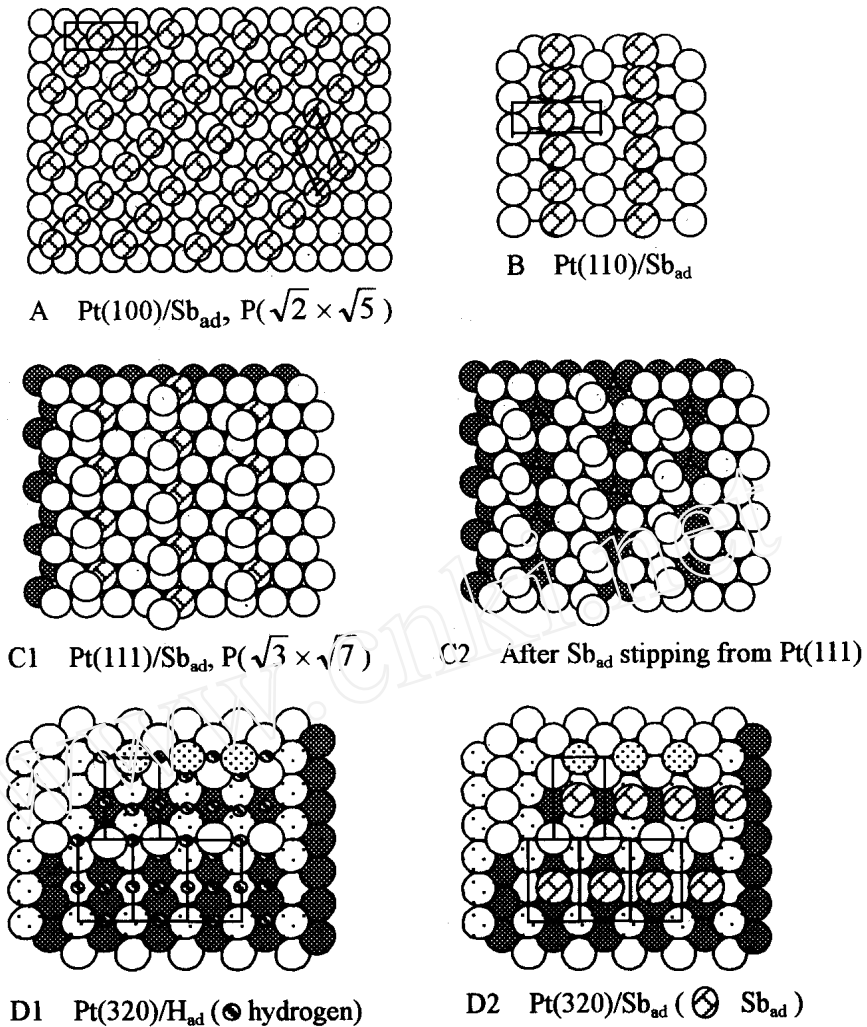


图 3 Sb 在 Pt(100) (A) , Pt(110) (B) , Pt(111) (C) 和 Pt(320) (D1 , D2) 上饱和吸附的可能原子排列结构模型

Fig. 3 Proposed models of surface atomic arrangements for saturation adsorption of Sb on Pt(100) (A) , Pt(110) (B) , Pt(111) (C) and Pt(320) (D1 , D2)

的变化在 Pt(110) 电极上不给出明显的线性关系,而近似成双曲线下降,当  $s_b$  很小时 ( $s_b < 0.10$ ) 对  $i_H$  的影响非常显著,而当  $s_b > 0.10$ , 则对  $i_H$  的抑制变得比较平缓. 而在 Pt(320)/Sb 上  $i_H$  与  $s_b$  的对应关系也是近似呈双曲线下降,变化趋势与在 Pt(110)/Sb 很相似,这是由于 Pt(320) 含 3 个(110)原子宽平台的结果. 如文献[12,13]指出,图 1B 中虚线 - 0.14 V 处的电流尖峰对应于氢在(110)晶面上(111)的台阶上吸附. 对图 1B 曲线 b,于 - 0.21 ~ 0.10 V 电位区间进行积分得到吸附氢的脱附电量为  $233.02 \mu C cm^{-2}$  (已扣除双电层电量),与 Pt(110) 的(1

$\times 2$ ) 结构上吸附氢的脱附电量理论值  $222.0 \mu\text{C cm}^{-2}$  很接近, 说明在电化学条件下当在 Sb 吸附以前, (110) 晶面已经重组为 (1  $\times 2$ ) 结构, 而不是 (1  $\times 1$ ) 结构 ( $146.6 \mu\text{C cm}^{-2}$ )。由图 2b 实验数据可知, 当  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  饱和吸附在 (110) 电极表面时, 一个吸附 Sb 原子平均抑制了三个铂表面位。图 3 示出 Pt(110) 上, Sb 饱和吸附 ( $\theta_{\text{Sb}} = 0.37$ ) 时可能的表面模型。对图 1D 曲线 b, 于  $-0.21 \sim -0.10 \text{ V}$  电位区间进行积分得到吸附氢的脱附电量为  $242.03 \mu\text{C cm}^{-2}$  (已扣除双电层电量), 而由 Pt(320) 的表面原子排列模型可知氢在 (320) 上吸附氢的脱附电量理论值仅为  $174 \mu\text{C cm}^{-2}$ , 当其 (110) 的原子平台在电化学条件下重组后形成 (1  $\times 2$ ) 结构时, 氢在 (320) 上吸附氢的脱附电量的理论值为  $232 \mu\text{C cm}^{-2}$ , 与对图 1D 曲线 b 中的氢区的积分电量很接近, 说明在吸附 Sb 前 (320) 晶面的 (110) 平台已经重组为 (1  $\times 2$ ) 结构。由图 2d 实验数据可知, 当  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  饱和吸附在 (320) 电极表面时 ( $\theta_{\text{Sb}} = 0.26$ ), 一个  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  平均要抑制四个铂表面位。氢在 Pt(320) 晶面 (1  $\times 2$ ) 结构上的饱和吸附的可能模型由图 3D1 示出, 图中用实线表示 Pt(320) 的表面晶格, 每个晶格含 4 个氢原子, Sb 在 Pt(320) 上饱和吸附可能的表面模型如图 3D2 所示。

### 3 结 论

本文的研究结果表明, Sb 在铂单晶电极表面的不可逆吸附是表面结构敏感的过程。当扫描电位的上限  $E_{\text{u}} = 0.45 \text{ V}$  时,  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  可以稳定地吸附在 Pt(100), Pt(110) 和 Pt(111) 表面; 但  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  在 Pt(320) 表面可稳定地吸附的电位较低, 为  $E_{\text{u}} = 0.40 \text{ V}$ 。通过改变扫描电位上限和扫描圈数可以获得不同覆盖度的 Pt(hkl)/Sb 电极。随着表面原子排列的不同 Sb 在电极表面的不可逆吸附给出不同的电化学特性, 和不同的 Sb 与 H 在电极表面共吸附规律。

## Electrochemical Characteristics of Sb Irreversibly Adsorbed on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(320) Electrodes

YANG Yi-yun, ZHOU Zhi-you, WU Qi-hui, SUN Shi-gang\*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The electrochemical behaviors of irreversibly adsorbed antimony on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(320) were studied by using cyclic voltammetry. The results revealed that the Sb adatoms are stable on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and on Pt(320) when electrode potentials are below  $0.45 \text{ V (SCE)}$  and  $0.40 \text{ V}$ , respectively. It was demonstrated that various coverages of  $\text{Sb}_{\text{ad}}$  can be conveniently obtained by controlling the number of potential cycling and varying the upper limit of potential scan. The electrochemical behaviors of irreversibly adsorbed antimony varied with the surface atomic arrangement of Pt single crystal electrodes. Based on quantitative results of the relationship between  $\theta_{\text{H}}$  and  $\theta_{\text{Sb}}$ , the models of surface structure for sat-

uration adsorption of Sb on the 4 Pt single crystal electrodes are proposed.

**Key words :** Pt single crystal electrodes , Irreversibly adsorption of Sb , Coadsorption

## References :

- [1] Watanabe M, Furuya Y, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms Part XIII. Preparation of ad-electrodes with Tin ad-atoms for methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells[J]. J. Electroanal. Chem., 1985, 191: 367~375.
- [2] Jansen M M P, Moolhuysen J. Platinum-tin catalysis for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying[J]. Electrochim. Acta., 1976, 21:861~868. Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysis for methanol fuel cells[J]. Electrochim. Acta. 1976, 21:869~878.
- [3] Jansen M M P, Moolhuysen J. State and action of the tin atoms in platinum-tin catalysts for methanol fuel cells[J]. J. Catal. 1977, 46:289~296.
- [4] Kolb D M. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 1978[M]. Gerischer H, Tobias CW(Ed), Wiley - Interscience, New York, Vol. 11:125~271.
- [5] Shibata M, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms Part XIV[J]. J. Electroanal. Chem., 1985, 193:217~230. Electrocatalysis by ad-atoms Part XVII[J]. J. Electroanal. Chem., 1986, 201:23~32.
- [6] Sun S G, Lin Y. Current oscillation during oxidation of formic acid on Pt/Sb<sub>ad</sub> electrode[J]. Progress in Natural Sciences—Communication of State Key Lab. of China. 1992, 2(3):235~240.
- [7] Sun S G, Chen A C, Huang T S, et al. Electrocatalytic properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt(100) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions[J]. J. Electroanal. Chem., 1992, 340:213~226.
- [8] Sun S G, Chen A C, Huang T S, et al. Establishment of a technique for preparing metal single crystal electrode and studies of underpotential deposition of Cu<sup>2+</sup> on Pt(100), Pt(111) and Pt(110) electrodes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1992, 13:390~391.
- [9] Zhang X L, Wang Z J. Applied Inorganic Chemistry[M]. Beijing: Advance Education Press, 1992.
- [10] Wu Q H, Sun S G, Xiao X Y, et al. An EQCM study of Sb adsorption and coadsorption with CO on Pt electrode in perchloric acid solutions[J]. Electrochim. Acta, in press.
- [11] Furuya N, Motoo S. Arrangement of ad-atoms of various kinds on substrates Part I. Platinum Substrate[J]. J. Electroanal. Chem., 1979, 98:189~194.
- [12] Nagahiro Hoshi, Toshitake Suzuki, Yoshio Hori. Step density dependence of CO<sub>2</sub> reduction rate on Pt(s)-[n(111)x(111)] single crystal electrodes[J]. Electrochim. Acta. 1996, 41:1647~1653.
- [13] Engstrom J R, Tsai W, Weinberg W H. The chemisorption of hydrogen on the (111) and (110)-(1x2) surfaces of iridium and platinum[J]. J. Chem. Phys., 1987, 87:3104~3119.