

# 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 ( $\text{NO}_w$ ) 在 0.60 V 至 -0.05 V 电位区间还原生成  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4^+$ ; 而强吸附的 NO ( $\text{NO}_s$ ) 则在 -0.05 V 至 -0.15 V 区间还原, 其产物为  $\text{NH}_4^+$ .

**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体分子. 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  $\text{NO}_2$  为主的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 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  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_2^-$ ) 还原<sup>[1-3]</sup>、 $\text{NH}_4^+$  氧化<sup>[4-5]</sup> 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<sup>[6]</sup>. 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<sup>[7]</sup>. 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<sup>[8-13]</sup>、Rh<sup>[14]</sup>、Ir<sup>[15]</sup> 等单晶面 (包括低指数和高指数晶面) 电极, A. Rodes 等<sup>[8]</sup> 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  $\text{NO}_3^-$ , 还原最终产物为  $\text{NH}_4^+$ ; 随着溶液 pH 增加, 饱和 NO 吸附层的稳

定性下降. V. Rosca 等<sup>[9]</sup> 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<sup>[11-12]</sup>. A. C. A. de Vooy 等<sup>[11]</sup> 的研究推测出在多晶 Pt 电极上, 吸附态 NO 的还原产物为  $\text{NH}_4^+$ , 反应过程并未生成  $\text{N}_2\text{O}$ . 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  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 在 -0.25~0.40 V (vs SCE) 电位区间以 50 mV/s 扫

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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/cm<sup>2</sup> 为参考,标定该 nm-Pt/GC 的活化面积为 2.08 cm<sup>2</sup>.

### 1.2 NO 吸附

将 nm-Pt/GC 电极浸入新配置的 0.02 mol/L NaNO<sub>2</sub> + 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液<sup>[16]</sup>中,控制不同浸入时间( ),用 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ·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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的电解池中.实验前电解池通高纯氮气(N<sub>2</sub>, 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围保护.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 CO<sub>2</sub>.采用单次电位阶跃红外实验程序(SPAFTIRs)<sup>[17]</sup>,步骤如下:当 NO 吸附到 nm-Pt/GC 电极上后,先在参考电位(E<sub>R</sub>)采集反射单光束光谱(R(E<sub>R</sub>)),然后电位阶跃至研究电位(E<sub>S</sub>)采集反射单光束光谱(R(E<sub>S</sub>)),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<sub>S</sub> 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<sup>-1</sup>.

## 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 NaNO<sub>2</sub> + 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中经不同吸附时间后在 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>NO</sub>)已达到饱和.图中, j~E 曲线出现 4 个还原峰,分别记为 P<sub>I</sub> (0.47 V, -2.02 μA/cm<sup>2</sup>), P<sub>II</sub> (-0.02 V, -6.59 μA/cm<sup>2</sup>), P<sub>III</sub> (-0.08 V, -7.10 μA/cm<sup>2</sup>) 和 P<sub>IV</sub> (-0.19 V, -3.91 μA/cm<sup>2</sup>).当 小于 1 min (即 θ<sub>NO</sub> 比较小时)未观察到 -0.02 V 附近的 P<sub>II</sub> 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<sub>S</sub>)和弱键合 NO(NO<sub>W</sub>).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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>L</sub>)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<sub>L</sub> 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

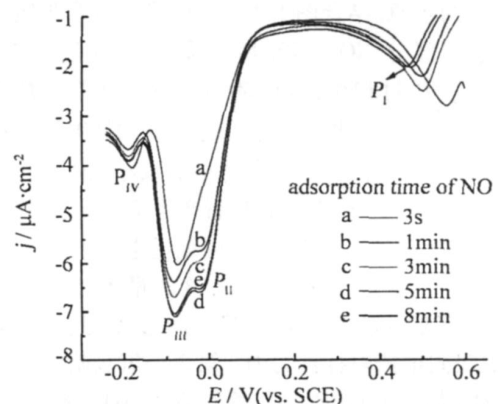


图 1 nm-Pt/GC 电极表面经不同时间吸附 NO 后在 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中还原的 j~E 曲线  
扫描速率: 2 mV/s

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scan rate: 2 mV/s

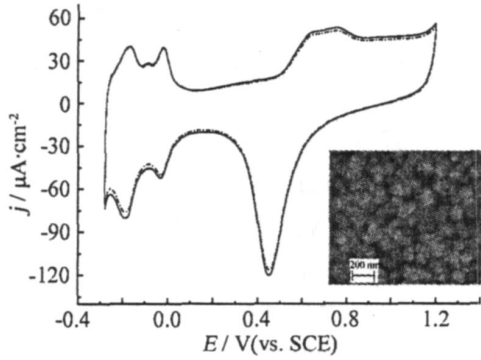


图 2 nm-Pt/GC 电极 (实线) 及其表面饱和和吸附 NO 还原后 (虚线) 在 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线 扫描速率 50 mV/s, 插图为铂纳米粒子电极的扫描电镜照片

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 mV/s the inset is SEM image of nm-Pt/GC electrode

NO<sub>ad</sub>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<sub>L</sub> 为 0.25 V 时可观察到 0.47 V 处的 P 峰 (曲线 b), E<sub>L</sub> 为 -0.05 V 时只观察到 -0.02 V 处的 P 峰 (曲线 c), E<sub>L</sub> 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<sub>ad</sub>还原所需的活化能最高), 因此 P 峰可指认为 NO<sub>s</sub> 的还原. 结合图 1 可知 NO 优先键合强吸附位 (P), 部分 NO<sub>ad</sub>还原后只剩下强吸附的 NO (NO<sub>s</sub>). 扫描过程中, 弱吸附 NO (NO<sub>w</sub>) 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<sub>s</sub> 的还原峰强度并不减小, 说明此时 NO<sub>s</sub> 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/cm<sup>2</sup>, 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 H<sup>1</sup>, 第 2 个氢吸附电流峰记为 H<sup>2</sup>. 如上可知, P、P 峰对应于 NO<sub>w</sub> 的还原, P 峰同时包含 NO<sub>s</sub> 还原和氢吸附, P 为氢的吸附峰.

根据以上分析, NO<sub>ad</sub>的还原电量 (Q<sub>r</sub><sup>NO</sup>) 可以由 Q<sub>r</sub><sup>NO</sup> = Q<sub>r</sub><sup>total</sup> - Q<sub>H</sub> 求得, 式中 Q<sub>r</sub><sup>total</sup> 为 j~E (图 3 曲线 a) 积分的总还原电量, Q<sub>H</sub> 为氢吸附电量.

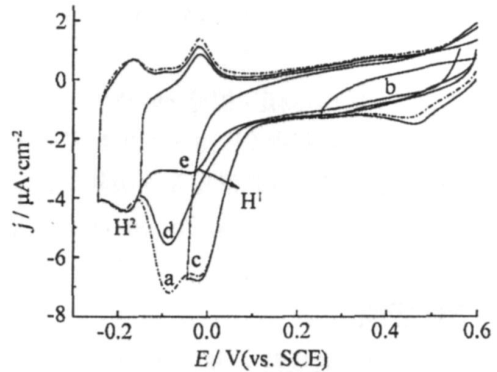


图 3 nm-Pt/GC 电极表面饱和和吸附 NO<sub>ad</sub>后在 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的逐步还原 j~E 曲线 扫描速率: 2mV/s

Fig 3 j~E curves of partial reduction of a saturation adsorbed NO layer on nm-Pt/GC electrode in 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>ad</sub>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<sub>w</sub> 完全还原后 NO<sub>s</sub> 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<sup>-1</sup> 和 2050 ~ 2310 cm<sup>-1</sup> 区间 nm-Pt/GC 电极表面 NO<sub>ad</sub>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<sup>-1</sup> 附近的负向峰归属为 N<sub>2</sub>O 的 N—N 伸缩振动峰<sup>[19]</sup>, 谱线 b, d 在 1460 cm<sup>-1</sup> 处的负向峰指认为 NH<sub>3</sub> 的弯曲振动峰, 即对应于酸性溶液中 NO<sub>ad</sub> 的还原产物 NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sup>[18]</sup>. 由此可知在 0.60 ~ 0.10 V 之间 NO 还原生成了 N<sub>2</sub>O (与图 3 曲线 b 过程一致), 而在 0.10 ~ -0.05 V 之间生成了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (图 3 曲线 c). 又参照图 3, 此处被还原的仅是弱吸附的 NO<sub>w</sub>, 故可认为, 其还原的产物为 N<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. 此外, 从谱线 c 中未观察到 N<sub>2</sub>O 的特征峰, 说明在 0.60 ~ 0.10 V 电位区间强吸附的 NO<sub>s</sub> 不能被还原为

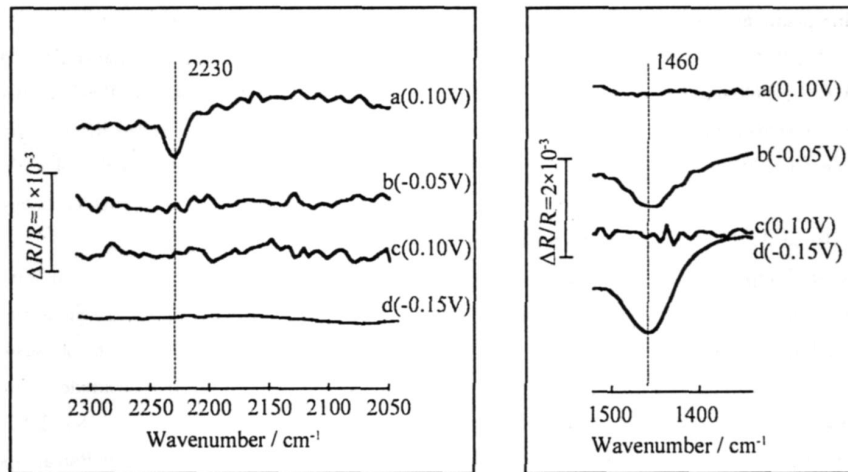


图 4 nm-Pt/GC 电极表面饱和吸附  $\text{NO}_{\text{ad}}$  后在 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中分步还原的原位 FTIR 光谱  
图中各谱线均由同一吸附层所得,  $E_R = 0.60\text{V}$ ,  $E_S = 0.10\text{V}$  (a)、 $-0.05\text{V}$  (b)、 $0.10\text{V}$  (c)、 $-0.15\text{V}$  (d)

Fig 4 In-situ SPAFTIR spectra obtained from nm-Pt/GC electrode covered with a saturation adsorbed NO layer, in 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_R = 0.60\text{V}$ ,  $E_S = 0.10\text{V}$  (a)、 $-0.05\text{V}$  (b)、 $0.10\text{V}$  (c)、 $-0.15\text{V}$  (d), all spectra were recorded with the same adsorbed NO layer. a, b, c, d were recorded in sequence

$\text{N}_2\text{O}$ 。而从其后的谱线 d, 则可观察到  $\text{NH}_4^+$  的负向峰, 对应于 0.60 V 到 -0.15 V 生成  $\text{NH}_4^+$ , 这应该是  $\text{NO}_3^-$  还原的产物, 同时也表明了  $\text{NO}_3^-$  的还原仅生成  $\text{NH}_4^+$ 。

### 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  $\text{NO}_{\text{w}}$  在 0.60 ~ -0.05 V 电位区间被还原, 产物为  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4^+$ ; 而强吸附  $\text{NO}_{\text{s}}$  在 -0.05 ~ -0.18 V 电位区间被还原, 只生成  $\text{NH}_4^+$ 。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 (黄曜), 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 Voys 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 (N<sub>2</sub>O) and ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) as products; while the strongly bonded NO was reduced at more negative potentials between -0.05 V and -0.15 V, producing only NH<sub>4</sub><sup>+</sup> species.

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