

УДК 541.135

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ NO НА ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100)

© 2013 г. Е. Б. Молодкина, И. Г. Ботрякова, А. И. Данилов, Дж. Соуза-Гарсиа*, М. К. Фигуйредо*, Х. М. Фелью*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

**Институт электрохимии, Университет Аликанте, Аликанте, Испания*

Поступила в редакцию 11.07.2012 г.

Изучено электрохимическое поведение адсорбированных молекул NO на электроде Pt(100) в хлорнокислых растворах методом циклической вольтамперометрии. Согласно литературным данным, адслои NO со степенью заполнения около 0.5 монослоя образуются при разомкнутой цепи в результате реакции диспропорционирования нитрит-аниона NO_2^- в подкисленных растворах. Насыщенный упорядоченный адслой устойчив к восстановлению до аммиака при потенциалах 0.4–0.9 В относительно обратимого водородного электрода в 0.1 М HClO_4 , окисляется лишь при 0.9–1.1 В до нитрита и восстанавливается до ионов аммония при $E < 0.4$ В. В данной работе показано, что электрохимическая активность адсорбированного монооксида азота зависит от степени заполнения поверхности и степени упорядоченности адсорбата, для ненасыщенного или неупорядоченного адслоя характерны редокс-превращения $\text{NO} \leftrightarrow \text{NH}_3$ при потенциалах 0.5–0.8 В.

Ключевые слова: Pt(100), монооксид азота NO, аммиак

DOI: 10.7868/S0424857013050137

ВВЕДЕНИЕ

Закономерности адсорбции и электрохимических превращений оксо-соединений азота на поликристаллических электродах привлекали внимание многих исследователей [1–10 и ссылки в них]. Эти работы имеют фундаментальное значение и представляют интерес для практического использования (очистка сточных вод, электросинтез гидроксиламина, получение закиси азота и др.). Например, восстановление растворенного в серной кислоте монооксида азота на поликристаллической платине [1–4] происходит при потенциалах от 0 до –0.4 В относительно насыщенного каломельного электрода. При $E > -0.03$ В образуется в основном закись азота N_2O с одноэлектронной скоростьюопределяющей стадией $\text{NO} + \text{H}^+ + e = \text{HNO}$. Последующая димеризация HNO и разложение $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ приводит к образованию закиси азота. При более отрицательных потенциалах продуктами восстановления NO являются гидроксиламин, аммиак и N_2O .

Для установления корреляции между структурой адсорбционных мест и их реакционной способностью были проведены исследования элект-

рохимического поведения азотсодержащих соединений на монокристаллах платины [11–28], родия [16, 29] и иридия [30, 31]. Было установлено, что NO являются стабильным интермедиатом при восстановлении анионов нитрата и нитрита, а также продуктом окисления гидроксиламина и аммиака. Основным продуктом восстановления нитрата, нитрита, NO_{ads} и гидроксиламина при достаточно отрицательных потенциалах (около 0.1 В по обратимому водородному электроду) является аммиак или ионы аммония [13, 15, 16, 19, 21, 22, 23].

Целью данной работы являлось подробное изучение кинетики и механизма редокс-превращений адсорбированных молекул NO на поверхности монокристалла Pt(100). Более подробный анализ литературы будет приведен ниже при обсуждении экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Исследование проведено с использованием техники подготовки и очистки поверхности электродов, развитой в работах Клавиелье и сотр. [32–34]. Электроды с рабочей поверхностью 0.03–0.08 cm^2 были получены после ориентирования, среза и полировки сферических монокристаллов. Угол

¹ Адрес автора для переписки: danilov@phyche.ac.ru (А.И. Данилов).

разориентации нужной кристаллографической плоскости монокристаллов от реальной поверхности электрода не превышал 0.1° .

Перед каждым экспериментом электроды отжигали в пламени бунзеновской горелки 20–40 с для удаления загрязнений и упорядочения поверхностной структуры, охлаждали в газовой смеси аргон–водород в соотношении 3 : 1, промывали в насыщенной этой смесью воде, с каплей воды для защиты от загрязнений переносили в ячейку с продутым аргоном раствором 0.1 М HClO_4 , формировали мениск электрод/раствор при 0.05 В и регистрировали фоновые циклические вольтамперограммы (ЦВА) для контроля чистоты системы и структуры поверхности электрода.

Измерения проводили в стеклянных ячейках с разделенными пространствами для вспомогательного Pt-электрода и обратимого водородного электрода сравнения (ОВЭ). Растворы готовили из NaNO_2 (“р.а.”, Merck), HClO_4 и водного раствора NH_4OH (“suprapure”, Merck) на воде Milli-Q (Millipore) с удельным сопротивлением $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ и содержанием органических примесей менее 5 ppb (молекул на миллиард молекул воды). Только эту воду использовали для мытья ячеек, промывки электродов и пр. Аргон высокой чистоты применяли для деаэрации растворов, во время экспериментов инертный газ продували над раствором. Для введения добавки аммиака мениск разрывали и электрод помещали над раствором в атмосфере аргона. После добавления аликвоты раствора добавки аргон пропускали через электролит в течение нескольких минут для выравнивания объемной концентрации и удаления следов кислорода из системы. Затем формировали мениск при 0.05 В, возобновляли циклирование потенциала и регистрировали ЦВА.

Для формирования адслоя NO использовали раствор 0.5 М или 5×10^{-5} М нитрита натрия, где при разомкнутой цепи происходит реакция диспропорционирования нитрит-аниона с образованием адслоя NO [13–16, 21–23] со степенью заполнения, зависящей от времени контакта электрода с подкисленным раствором NaNO_2 (в конфигурации “висячий мениск” для предотвращения адсорбции NO на боковых поверхностях), его концентрации и кислотности. Затем электрод промывали водой и снова переносили в ячейку для электрохимических измерений.

Для регистрации и обработки данных использовали управляемый компьютером потенциостат и программное обеспечение, разработанные в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что насыщенный слой адсорбированного NO со степенью заполнения $\theta_{\text{NO}} \approx 0.5$ мо-

нослоя (МС) образуется на Pt(100) при достаточно длительном контакте электрода с не слишком разбавленным раствором нитрита натрия или калия [13–16, 21–23]. При расчете степени заполнения предполагается, что при $\theta = 1$ МС количество атомов, молекул или ионов адсорбата равно числу поверхностных атомов электрода. После отжига электрода, регистрации фоновой ЦВА (рис. 1а) в 0.1 М HClO_4 и переноса электрода с каплей кислоты в раствор 0.5 М NaNO_2 в конфигурации “висячего мениска” на грани Pt(100) за 100 с был сформирован насыщенный слой NO_{ads} .

При промывке электрода водой на поверхности платины адсорбируется кислород (вероятно, в основном на боковых поверхностях электрода), он удаляется в первом цикле 0.60–0.85 В после формирования мениска при 0.85 В (кривая 1 на рис. 1б). Далее токи ЦВА обусловлены перезарядкой двойного электрического слоя, фарадеевские процессы в диапазоне потенциалов 0.40–0.85 В практически не протекают (кривые 2), поскольку насыщенный упорядоченный адслоем NO препятствует адсорбции кислорода. Однако изменение диапазона циклирования потенциала (0.85–1.10 В) приводит к появлению пиков при 0.95 В (кривые 3), обусловленных протеканием редокс-процесса $\text{NO} \leftrightarrow \text{NO}_2^-$ в адсорбционном слое [14, 16, 18].

Полностью удалить адслоем NO можно на катодном скане ЦВА до 0.05 В при достаточно медленной развертке потенциала, после этого регистрируется ЦВА 3, соответствующая практически чистой поверхности Pt(100) (рис. 1в), следовательно, существенного окисления и разупорядочения поверхности Pt(100) в диапазоне 0.85–1.10 В не происходило. Продуктом восстановления насыщенного адслоя NO являются ионы аммония [13, 15, 16, 19, 21–23], при низких потенциалах они вытесняются с поверхности платины атомами водорода. Оценка $\theta_{\text{NO}} = 0.48$ МС для данного эксперимента была сделана путем интегрирования катодных сканов кривых 1 и 2 на рис. 1в, разница зарядов была разделена на $210 \times 5 = 1050 \text{ мкКл см}^{-2}$, где 210 мкКл см^{-2} – заряд монослойной адсорбции с переносом одного электрона на каждый поверхностный атом Pt(100), а 5 – число переносимых электронов при восстановлении NO по реакции



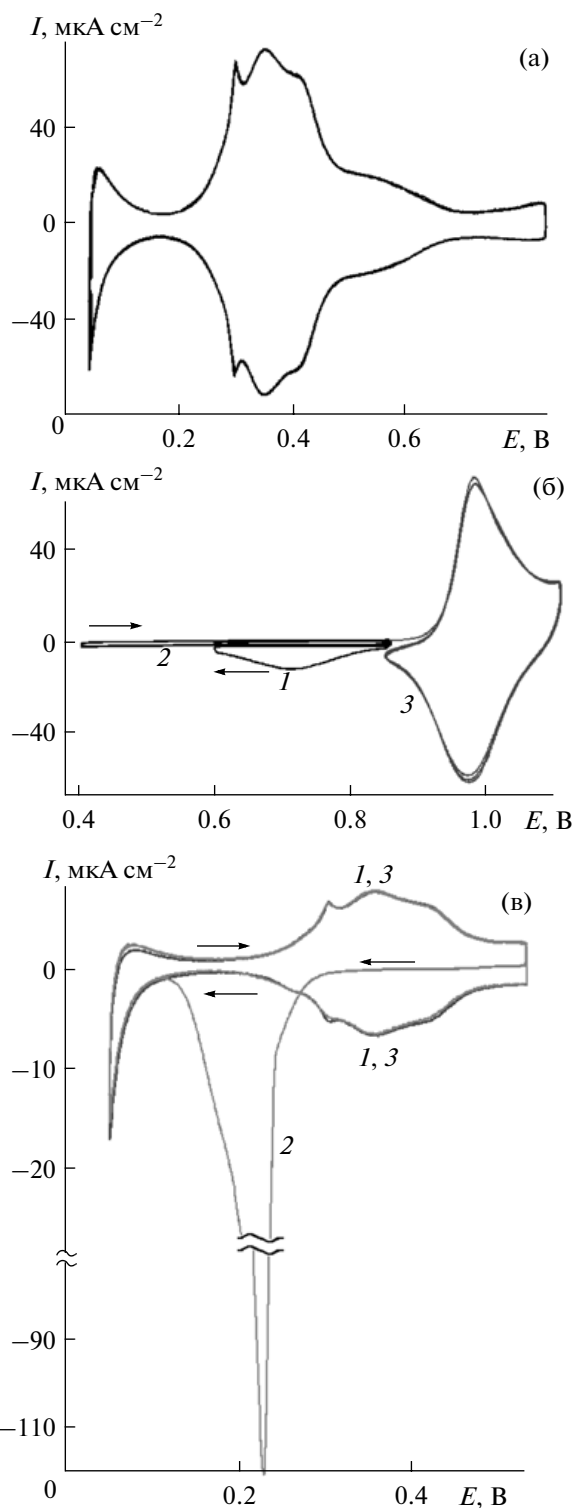
Частично восстановленный адслоем NO теряет свою стабильность в области потенциалов 0.50–0.85 В и подвержен электрохимическим превращениям [13]. В этой работе насыщенный адслоем NO был частично восстановлен во время развертки потенциала от 0.50 до 0.22 В и обратно. В ходе дальнейшего циклирования потенциала между 0.50 и 0.87 В на ЦВА наблюдались анодный пик при 0.78 В и катодный – при 0.60 В (аналогичные представленным на рис. 2б), постепенно снижа-

Рис. 1. ЦВА Pt(100) в растворе 0.1 М HClO₄ при скорости развертки потенциала 50 (а, б) и 5 мВ с⁻¹ (в). (а) Фоновые кривые с начальными пределами 0.60 и 0.85 В. (б) ЦВА после формирования насыщенного адслоя NO_{ads} в растворе 0.5 М NaNO₂ и промывки электрода водой. Кривые (1) – ЦВА в диапазоне 0.60–0.85 В сразу после формирования мениска при 0.85 В (стартовый потенциал), в первом цикле наблюдается катодный пик десорбции кислорода, кривые (2) – 5 циклов 0.85–0.40 В, кривые (3) – 3 цикла 0.85–1.10 В. (в) Фоновая ЦВА (1), кривая восстановления NO_{ads} на катодном скане (2) с последующим циклом 0.05–0.50 В (3). Горизонтальные стрелки здесь и далее указывают направление развертки потенциала.

ющиеся во времени. Были сделаны только предположения о природе пиков, но конкретные выводы требовали дополнительных исследований.

На рис. 2а представлены ЦВА частичного восстановления насыщенного адслоя NO, сформированного аналогичным образом в растворе нитрита натрия (катодный скан 0.85–0.25 В при 5 мВ с⁻¹, затем анодный скан до 0.85 В при 50 мВ с⁻¹, кривые 2 и 3, соответственно), и последующего циклирования потенциала в диапазоне 0.50–0.85 В (10 циклов при 50 мВ с⁻¹, кривые 4). Предположим, что продуктом восстановления NO в данном случае также являются ионы аммония или аммиак. Интегрирование кривой 2 и начального участка кривой 3 дает катодный заряд 80 мкКл см⁻², соответствующий восстановлению около 0.08 мС NO по реакции (1). Следует отметить, что заряд адсорбции некоторого количества водорода (анодный заряд десорбции водорода для участка кривой 3 при 0.48–0.63 В равен 2.8 мкКл см⁻², максимальный ток 1.3 мкА см⁻² наблюдается при 0.57 В), протекающей одновременно с реакцией (1), соответствует около 0.01 мС, поэтому оценка $\theta \approx 0.08$ мС является слегка завышенной.

На участке кривой 3 при 0.63–0.81 В наблюдается анодный пик (рис. 2б, максимальный ток 10.2 мкА см⁻² при 0.77 В), заряд пика равен 16 мкКл см⁻², что соответствует окислению аммиака до NO в количестве 16/(5 × 210) ≈ 0.02 мС. Следовательно, значительная часть молекул аммиака (0.08 – 0.02 = 0.06 мС) была десорбирована с поверхности платины. Повышенные анодные токи при 0.81–0.85 В (по сравнению с кривыми 1, характерными для заряжения емкости двойного слоя электрода с насыщенным адслоем NO) обусловлены, в основном, процессом адсорбции кислорода и окислением NO до нитрита. Видно, что они меньше, чем на чистой Pt(100) (кривая б), поскольку часть поверхности электрода заблокирована адсорбированным монооксидом азота. Таким образом, перед началом циклирования потенциала в диапазоне 0.85–0.50 В на поверхности осталось около 0.48 – 0.08 + 0.02 = 0.42 мС NO_{ads}.



При циклировании потенциала между 0.50 и 0.85 В токи сначала растут, а после 8–9 циклов – стабилизируются (рис. 2а). При 0.50–0.65 В происходит десорбция незначительного количества атомов водорода, а при 0.65–0.80 В наблюдается анодный пик, выяснение природы которого и является одной из целей данной работы. На катод-

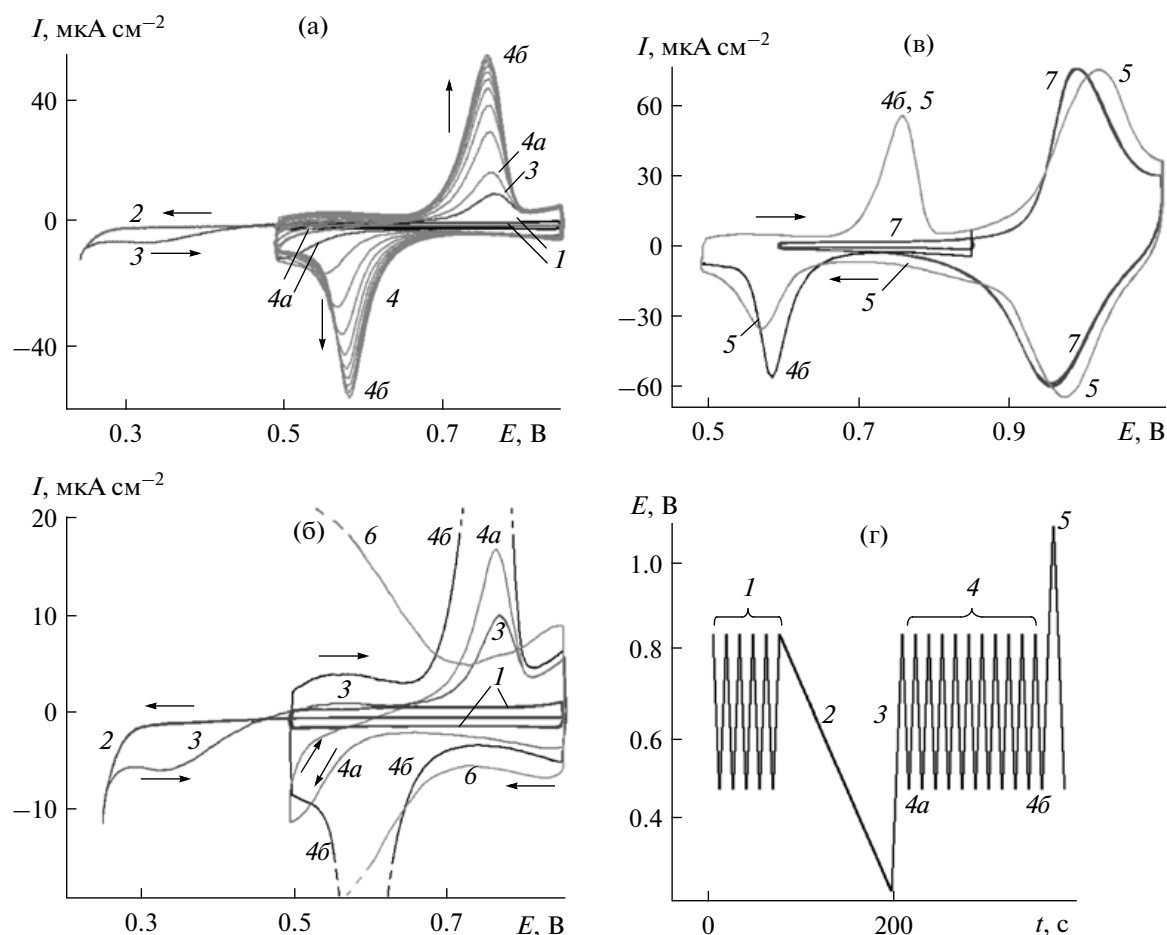


Рис. 2. ЦВА Pt(100) с адслоем NO в растворе 0.1 М HClO₄ при скорости развертки потенциала 5 мВ с⁻¹ (кривая 2 на рис. 2а) и 50 мВ с⁻¹ (все остальные). (а) Кривые 1 – 5 циклов стабилизации адслоя NO в диапазоне 0.50–0.85 В; 2 – катодный скан от 0.85 до 0.25 В; 3 – анодный скан от 0.25 до 0.85 В. Кривые 4 – 10 циклов 0.85–0.50 В, вертикальные стрелки указывают рост редокс-пиков в ходе циклирования потенциала. (б) Кривые 1–4 и фрагмент (б) фоновой ЦВА (рис. 1а) в увеличенном масштабе. Для кривых 4: 4а – 1-й и 4б – 10-й цикл; (в) 4б – 10-й цикл 0.85–0.50 В, 5 – 1-й цикл 0.5–1.1 В, 7 – ЦВА Pt(100) с насыщенным адслоем NO. (г) Схема программы поляризации электрода. Цифры на схеме соответствуют номерам кривых на рис. 2а–2в. Пояснения в тексте.

ных сканах ЦВА имеется противопик при 0.60 В, заряд которого Q_c близок к заряду анодного пика Q_a . Например, для 10-го цикла (кривая 4б на рис. 2) $Q_a = 69$ мкКл см⁻² в диапазоне 0.64–0.82 В и $Q_c = 75$ мкКл см⁻² для 0.74–0.50 В. Разница зарядов может быть обусловлена некоторой неопределенностью выбора диапазона потенциалов при интегрировании ЦВА, а также вкладом процессов адсорбции–десорбции адатомов водорода и кислорода. Однако, близость величин Q_a и Q_c дает основания полагать, что некоторое вещество N_x , образующееся при восстановлении NO, окисляется до вещества N_y на анодных сканах, а после реверса развертки потенциала происходит обратная реакция, т.е. для частично восстановленного насыщенного адслоя NO при 0.5–0.8 В реализуется редокс-процесс в адсорбционном слое



Напомним, что, по данным работ [13, 15, 16, 19, 21–23], основным продуктом восстановления адсорбированного NO является аммиак. Образование N₂O весьма маловероятно, поскольку этот продукт наблюдается лишь при наличии NO в растворе [1–4, 22]. В работе [19] при восстановлении адслоя NO на Pt(100) и in situ контроле состояния поверхности методом ИК-спектроскопии N₂O не обнаружен. В работе [28] было показано, что в нитратсодержащих растворах анодный пик при 0.78 В соответствует окислению аммиака или гидросиламина до NO или нитрата. Однако восстановление нитрат-анионов до NO на Pt(100) в перхлоратных растворах происходит на катодном скане ЦВА при 0.7–0.8 В (пик при 0.74 В) [28], а не при 0.6 В (рис. 2). Тогда в качестве наиболее вероятного продукта окисления вещества N_x следует рассматривать монооксид азота $N_y = NO$.

Известно [14, 16, 18], что в насыщенном слое адсорбированный NO окисляется до NO_2^- при 0.9–1.1 В, а обратная реакция протекает при тех же потенциалах на катодных сканах (рис. 1б и кривая 7 на рис. 2в):



После регистрации ЦВА, представленных на рис. 2а и 2б, анодный предел циклирования потенциала был увеличен до 1.1 В и была получена ЦВА 5 (рис. 2в), характерная для Pt(100) с адслоем NO. Этот факт следует рассматривать в качестве дополнительного подтверждения того, что $\text{N}_y = \text{NO}$. При дальнейшем циклировании потенциала в диапазоне 0.5–1.1 В редокс-пики при 0.95–1.0 В слегка снижались во времени, что свидетельствует о медленной десорбции азот-содержащих соединений, участвующих в реакциях (2)–(4), и уменьшении количества NO, который является основным компонентом адсорбционного слоя при 0.7–0.8 В. Следует отметить, что между пиками редокс-процессов, протекающих по реакциям (2), (3), (4), на кривой 5 наблюдаются повышенные токи (по сравнению с насыщенным адслоем, кривая 7), они обусловлены адсорбцией–десорбцией кислорода на платине с неплотным адслоем NO. В первом цикле 0.5–1.1 В они ниже, чем в последующих (не показаны). Этот факт также свидетельствует об уменьшении количества адсорбата при циклировании потенциала с анодным пределом 1.1 В в результате конкурентной адсорбции кислорода. Вклад процессов адсорбции–десорбции кислорода имеется также и в области протекания редокс-процессов (3), (4).

При определении природы вещества N_x необходимо учитывать следующие факты. Как было показано в [13, 15, 16, 19, 21, 22, 23] и упоминалось выше, полное восстановление насыщенного адслоя NO до аммиака и его вытеснение адатомами водорода происходит в области потенциалов 0.1–0.3 В (рис. 1в). К сожалению, ИК-спектроскопия не позволяет различить адсорбированные аммиак и гидроксилламин, полосу поглощения при 1460–1480 см^{-1} можно приписать обоим веществам [19, 20], использование индивидуальных веществ, т.е. NH_2OH и NH_3 , адсорбированных на платине, не дает желаемого результата, поскольку они претерпевают электрохимические превращения в широкой области потенциалов. Например, при 0.1–0.3 В гидроксилламин восстанавливается до аммиака [20, 23]. Кроме того, заряд восстановления насыщенного адслоя NO в случае протекания реакции

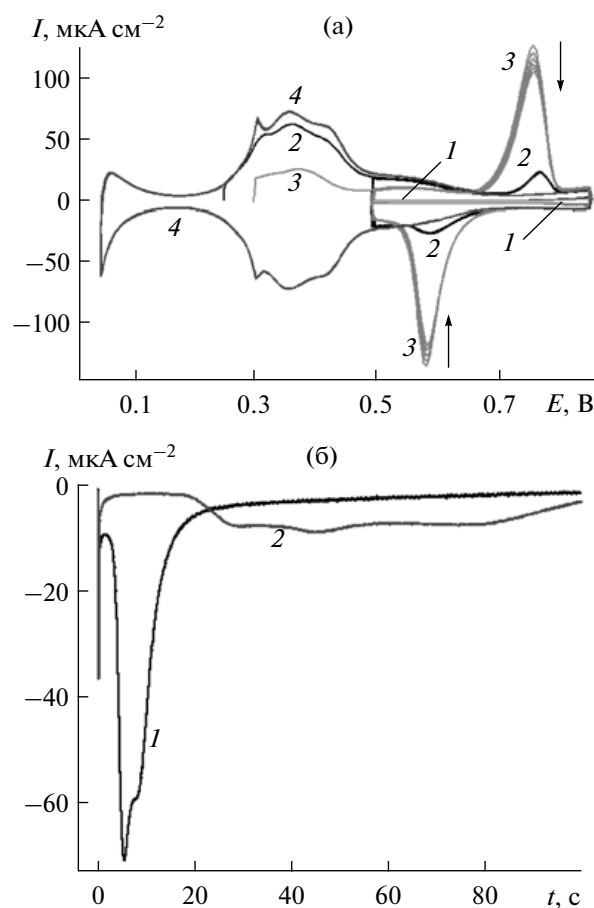
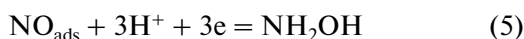


Рис. 3. (а) ЦВА Pt(100) с адслоем NO в растворе 0.1 М HClO_4 : 1 – 5 циклов стабилизации адслоя NO в диапазоне 0.50–0.85 В, (2, 3) – анодный скан после выдержки Pt(100) с насыщенным адслоем NO в течение 100 с при 0.25 (2) или 0.30 В (3) и последующие 5 циклов в диапазоне 0.50–0.85 В. Вертикальные стрелки указывают изменение высоты пиков; 4 – фоновая кривая. Скорость развертки потенциала 50 мВ с^{-1} . (б) Потенциостатические транзиенты тока при выдержке Pt(100) с насыщенным адслоем NO при 0.25 (1) или 0.30 В (2).

соответствовал бы слишком высокой степени заполнения $\theta_{\text{NO}} = 0.8 \text{ MC}$, что не согласуется с оценками, сделанными на основе электрохимических измерений [13–16, 21–23] и экспериментов по адсорбции NO из газовой фазы [35]. Таким образом, в качестве вещества N_x следует рассматривать аммиак или ионы аммония.

Приведем результаты еще нескольких экспериментов по изучению электрохимического поведения частично восстановленного слоя адсорбированного NO. Насыщенный адслой был сформирован в растворе нитрита натрия таким же образом, как для описанных выше экспериментов на рис. 1, 2. На рис. 3а представлены ЦВА до (кривые 1) и после (кривые 2, 3) потенциостатической обработки при 0.25 или 0.30 В в течение

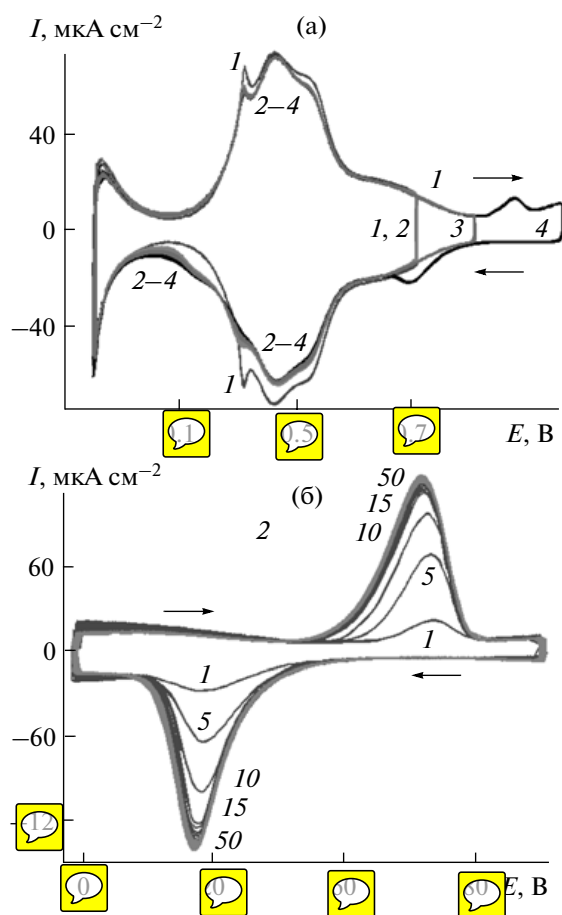
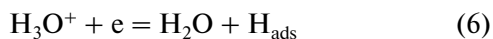


Рис. 4. ЦВА Pt(100) при 50 мВ с^{-1} в растворах 0.1 М HClO_4 (кривая 1а) и $0.1 \text{ М HClO}_4 + 5 \text{ мМ NH}_4\text{OH}$. (а) ЦВА с переменным анодным пределом, $E_{\text{a}}, \text{ В}$: 0.60 (2), 0.70 (3), 0.85 (4). (б) ЦВА в диапазоне $0.50\text{--}0.85 \text{ В}$, цифры у кривых соответствуют номерам последовательных циклов.

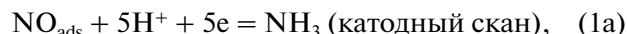
100 с. Выдержка при 0.35 В не изменяет состояние насыщенного адслоя NO, его восстановление не происходит, редокс-пики при $0.5\text{--}0.8 \text{ В}$ не наблюдаются. Транзиенты тока восстановления NO и адсорбции водорода при 0.25 и 0.30 В показаны на рис. 3б.

Оценки количества восстановленного NO были сделаны путем интегрирования транзиентов (суммарный заряд реакций (1) и (6))



и анодных сканов ЦВА от потенциала выдержки до $0.65\text{--}0.70 \text{ В}$ (кривые 2, 3 на рис. 3а, заряд десорбции водорода), разность зарядов делили на $210 \times 5 = 1050 \text{ мкКл см}^{-2}$. Оказалось, что в обоих случаях было восстановлено приблизительно одинаковое количество NO, около 0.4 МС . Однако, при 0.25 В было адсорбировано почти вдвое больше водорода, чем при 0.3 В (кривые 2, 3 на рис. 3а), который вытеснял с поверхности платины аммиак. В результате, 100-секундная выдерж-

ка при 0.25 В приводит к появлению небольших редокс-пигов (рис. 3а, кривая 2), соответствующих реакциям (1а) и (7)



а после обработки при 0.3 В на ЦВА наблюдаются значительные пики высотой более 100 мкА см^{-2} , постепенно снижающиеся во времени (кривые 3). В 1-м цикле после выдержки при 0.3 В было окислено около 0.16 МС аммиака (интегрирование анодного пика в диапазоне $0.65\text{--}0.82 \text{ В}$ дает заряд 166 мкКл см^{-2}), следует полагать, что $0.40\text{--}0.16 = 0.24 \text{ МС}$ аммиака было десорбировано с поверхности платины. Другими словами, величина пиков определяется не столько остаточной степенью заполнения NO, сколько количеством оставшегося на поверхности аммиака. Уменьшение высоты пиков обусловлено медленной десорбцией адсорбата.

Видно (рис. 2а, 3а), что электрохимическое поведение ненасыщенного ($\theta_{\text{NO}} < 0.5 \text{ МС}$) слоя NO_{ads} существенно зависит от степени заполнения θ_{NO} в начале катодных сканов, а следовательно, и степени упорядоченности адслоя. Пики редокс-процесса могут расти во времени (рис. 2а), оставаться стабильными в течение некоторого времени или снижаться (рис. 3а и [13]).

ЦВА Pt(100) в присутствии ионов аммония в растворе представлены на рис. 4. Видно, что при потенциалах ниже 0.7 В аммиак слабо адсорбируется на платине (не может конкурировать с адсорбированным водородом) и не подвержен существенным электрохимическим превращениям — форма ЦВА в присутствии ионов аммония в растворе слабо отличается от фоновой кривой, полученной в 0.1 М HClO_4 . Однако увеличение анодного предела циклирования потенциала приводит к появлению редокс-пигов — окисление аммиака до NO происходит при $0.7\text{--}0.8 \text{ В}$, а обратный процесс наблюдается на катодных сканах при $0.55\text{--}0.70 \text{ В}$ (кривая 4 на рис. 4а). Сравнение ЦВА на рис. 3 и 4 показывает, что адсорбированный аммиак подвержен практически таким же электрохимическим превращениям, как продукт частичного восстановления NO.

Циклирование потенциала между 0.50 и 0.85 В приводит к росту редокс-пигов в течение первых $15\text{--}20$ циклов, затем профиль ЦВА стабилизируется (рис. 4б). Заряды анодных и катодных пиков практически одинаковы и соответствуют реакциям (1а) и (7) (при достаточно высоких потенциалах адсорбция катионов аммония на положительной заряженной поверхности платины представляется менее вероятной, чем нейтральных молекул аммиака) с участием около 0.15 МС аммиака или NO (оценка сделана без учета заряжения емкости

двойного слоя и является слегка завышенной). Катодные пики при 0.6 В (рис. 4) отвечают реакции восстановления NO_{ads} , они характерны для неупорядоченного адслоя NO (рис. 3а и [13]). Увеличение высоты и зарядов редокс-пиков при циклировании потенциала в диапазоне 0.50–0.85 В (рис. 4б), по-видимому, обусловлено постепенным накоплением NO_{ads} на поверхности Pt(100) и соответствующим увеличением количества адсорбированного аммиака.

Теперь необходимо понять, почему пики растут в процессе циклирования потенциала в диапазоне 0.50–0.85 В после частичного восстановления насыщенного адслоя NO (рис. 2а). Напомним, что на поверхности оставалось около 0.4 МС NO_{ads} и некоторое количество аммиака. В конце анодного скана от 0.25 до 0.85 В (кривая 3) 0.02 МС аммиака было окислено до NO (значительная часть продукта восстановления NO была вытеснена адатомами водорода). Адслоем уже перестал быть плотным, но можно предположить, что он состоит из упорядоченных двумерных доменов насыщенного адслоя (схемы II–III на рис. 5а), отделенных друг от друга областями разупорядоченного адсорбата. Вполне вероятно, что восстановление NO на катодных сканах происходит по периметру этих доменов и между ними. Тогда при циклировании потенциала с достаточно высокой скоростью развертки следует ожидать постепенного уменьшения размера упорядоченных доменов (их дробление при образовании новых границ), увеличения их числа и суммарного периметра (схемы III–IV на рис. 5а), на котором все большее количество молекул NO принимает участие в редокс-процессе (они не успевают встраиваться в домены и находятся в областях между упорядоченными островками) [14]. Увеличения высоты редокс-пиков на ЦВА (рис. 2а). Однако рост пиков не может происходить бесконечно долго, в какой-то момент установится стационарное состояние или пики начнут снижаться в результате уменьшения суммарного периметра островков упорядоченного адслоя (схемы IV–VI на рис. 5а) и постепенной десорбции адсорбата. Этот эффект наблюдается экспериментально при достаточно длительном циклировании потенциала (рис. 5в).

Постепенное уменьшение θ_{NO} можно обеспечить при циклировании потенциала электрода с насыщенным адслоем NO в диапазоне 0.25–0.85 В с достаточно высокой скоростью развертки, например, при 50 мВ с^{-1} . При этом в каждом цикле восстанавливается незначительное количество NO_{ads} и количество дефектов адслоя (границ упорядоченных доменов, как мы предполагали ранее) постепенно увеличивается. На рис. 5б и 5в представлены ЦВА такого эксперимента. После формирования насыщенного адслоя NO и мениска при 0.85 В потенциал Pt(100) сначала циклиро-

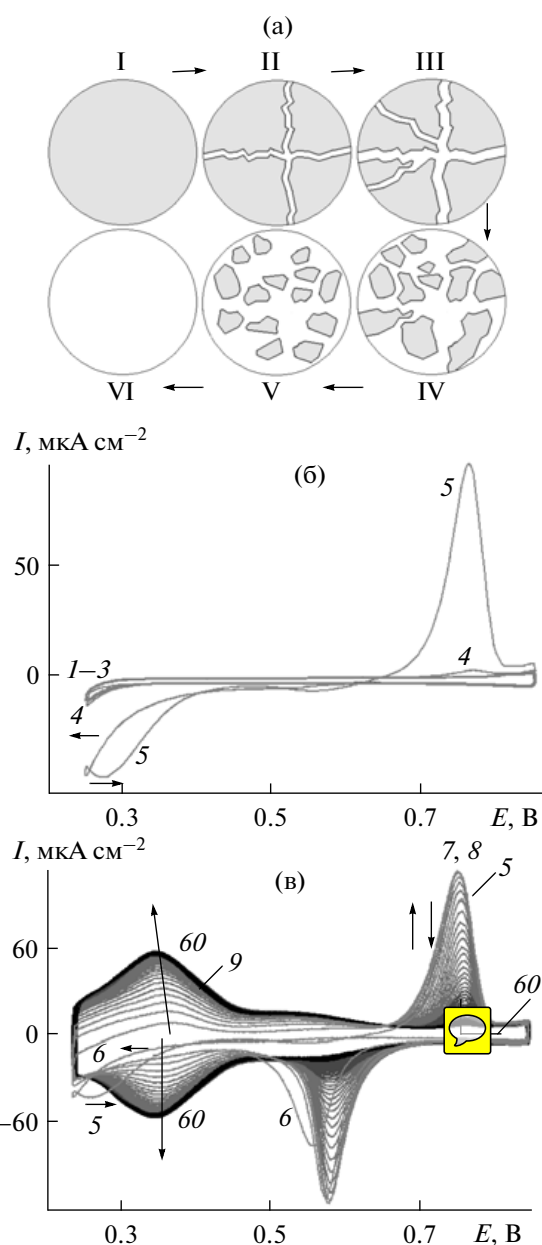


Рис. 5. (а) Схема процесса восстановления насыщенного адслоя NO. I – упорядоченный адслоем, II – возникновение границ между доменами, III–V – расширение границ и дробление доменов, VI – разупорядоченный адслоем. (б, в) ЦВА Pt(100) с адслоем NO в диапазоне 0.25–0.85 В при 50 мВ с^{-1} в растворе 0.1 М HClO_4 для первых пяти циклов (б) и с 5-го по 60-й циклы (в). Номер кривой соответствует номеру цикла.

вали между 0.85 и 0.50 В для стабилизации и упорядочения адсорбционного слоя. Далее нижний (катодный) предел циклирования уменьшили до 0.30 В, в течение 10 циклов признаков восстановления NO не наблюдалось. Затем циклирование потенциала производили между 0.85 и 0.25 В. В первых нескольких циклах (от 3 до 8 в разных экспериментах, это зависит от качества отжига элект-

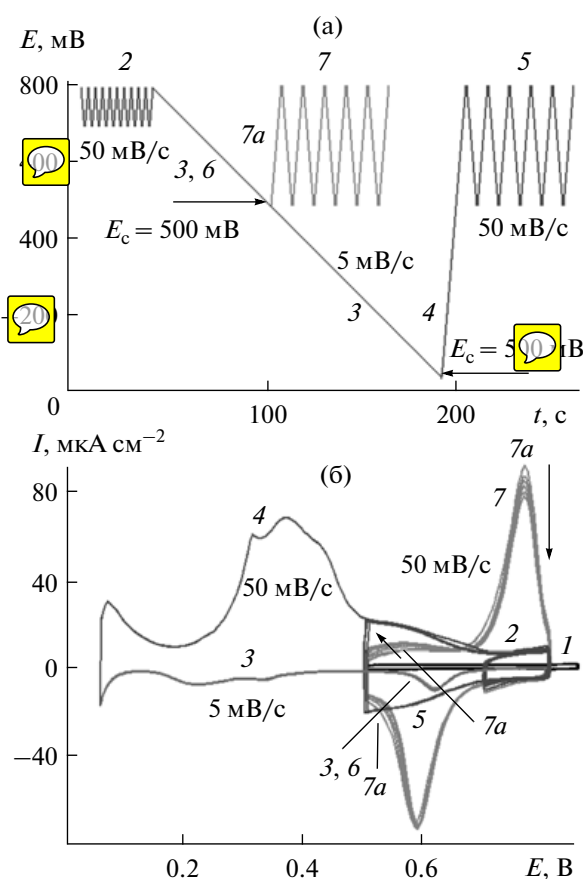


Рис. 6. (а) Схема программы поляризации электрода. (б) ЦВА Pt(100) с насыщенным (1) и неполным адслоем NO (2–7). (1, 2) – 10 циклов стабилизации адслоя NO. Катодный скан от 0.85 до 0.05 (3) и 0.50 В (6) при 5 мВ с^{-1} ; (4) – десорбция водорода на анодном скане и последующее циклирование потенциала между 0.05 и 0.50 В (5); (7) – редокс-пики, проявившиеся при частичном восстановлении адслоя NO. Цифры на схеме соответствуют номерам кривых на рис. 6б.

электрода перед экспериментом, времени промывки после контакта электрода с раствором нитрита натрия, длительности и диапазона потенциалов при стабилизации адслоя, в данном эксперименте – в течение трех циклов, рис. 5б) единственным признаком восстановления NO является небольшое увеличение катодных токов при 0.25–0.30 В (кривые 1–3). Затем токи начинают расти лавинообразно (вероятно, существует критическая величина θ_{NO} , при которой начинается интенсивное разупорядочение адслоя и он теряет стабильность), появляются (кривая 4) и растут во времени пики редокс-процесса (кривые 5–7), они достигают максимальной величины для 7–8 циклов (кривые 7–8 на рис. 5в). Далее токи десорбции водорода при 0.25–0.65 В росли, а пики редокс-процесса медленно снижались (кривые 9–60 на рис. 5в) в результате постепенной десорбции аммиака. Схема островкового механизма на рис. 5а

позволяет объяснить изменения формы ЦВА при восстановлении насыщенного адслоя NO.

Неполный адслой NO можно получить частичным восстановлением насыщенного слоя (как было показано выше) или при кратковременном контакте электрода с разбавленным раствором нитрита натрия, где адсорбция NO контролируется диффузией нитрит-анионов из объема раствора. В последнем случае на поверхности платины отсутствуют продукты восстановления NO и в начале эксперимента при 0.8 В (потенциал формирования мениска) имеется только некоторое количество NO_{ads} . ЦВА Pt(100) с неполным адслоем NO, сформированном в растворе 0.05 мМ NaNO_2 в течение 7–10 с, представлены на рис. 6.

Сначала потенциал электрода циклировали в диапазоне 0.7–0.8 В (кривые 2 на рис. 6б), токи существенно выше, чем при стабилизации насыщенного адслоя NO (кривые 1), за счет адсорбции–десорбции кислорода. Далее, для оценки степени заполнения поверхности адсорбированным NO потенциал сместили до 0.05 В при 5 мВ с^{-1} (кривая 3), с учетом соадсорбции водорода (вычитание фоновой кривой) была получена величина $\theta_{\text{NO}} \approx 0.18 \text{ МС}$. Кривая 4, полученная при 50 мВ с^{-1} после реверса развертки потенциала, демонстрирует очистку поверхности электрода от NO и продуктов его восстановления. На ЦВА 5 пики редокс-процесса отсутствуют, поскольку аммиак был вытеснен с поверхности платины атомами водорода.

В аналогичном эксперименте производили частичное восстановление NO при смещении потенциала со скоростью 5 мВ с^{-1} до $E_c = 0.5 \text{ В}$ (кривая 6) для минимизации вытеснения аммиака адсорбированным водородом. Катодный пик расположен при 0.65 В, он совпадает с начальным участком кривой 3 на рис. 6а и соответствует образованию около 0.16 МС аммиака. Эта оценка была сделана с учетом адсорбции водорода одновременно с восстановлением NO, десорбция водорода наблюдается на анодных сканах от 0.5 до 0.65 В, около 0.06 МС водорода было десорбировано на анодном скане первого цикла 0.8–0.5 В (кривая 7а). Совпадение начального участка кривой 3 с кривой 6 дает основания полагать, что приблизительно одинаковое количество NO (около 0.18 МС) присутствовало на поверхности платины в начале этих экспериментов (рис. 6). Тогда следует считать, что практически весь монооксид азота был восстановлен до аммиака при потенциалах 0.5–0.8 В, а второй катодный пик на кривой 3 при 0.1–0.3 В обусловлен в основном адсорбцией водорода с вытеснением адсорбированного аммиака. При циклировании потенциала между 0.05 и 0.50 В на кривых 7 наблюдаются пики редокс-процесса (анодные при 0.76 В и катодные при 0.58 В). В первом цикле 0.5–0.8 В заряд анодного

пика для потенциалов 0.65–0.80 В соответствует окислению 0.12 МС аммиака по реакции (7), т.е. $0.16 - 0.12 = 0.04$ МС аммиака, образованного при частичном восстановлении NO, было десорбировано с поверхности платины. Редокс-пики слегка падают во времени (кривые 7), а токи десорбции водорода при 0.50–0.65 В – растут. Следовательно, снижение пиков редокс-процесса обусловлено десорбцией аммиака в результате конкуренции NH_3_{ads} и H_{ads} .

Нами были предприняты попытки определить природу продукта восстановления NO при 0.50–0.65 В с помощью *in situ* ИК-спектроскопии (FTIRAS). Насыщенный адслой NO был частично восстановлен на катодном скане от 0.85 до 0.25 В при 5 мВ с^{-1} , затем при циклировании потенциала между 0.50 и 0.85 В наблюдались редокс-пики, аналогичные представленным на рис. 2–6. Затем установили потенциал 0.5 В и регистрировали ИК-спектр, однако наблюдали линии поглощения, характерные только для NO_{ads} , а аммиак, гидроксилламин и закись азота обнаружены не были.

Гидроксилламин можно исключить из рассмотрения, поскольку при $E > 0.4$ В он окисляется до NO [20] и его образование из NO при 0.6 В невозможно. Если бы продуктом восстановления NO была закись азота с переносом одного, а не пяти электронов, необходимых для образования аммиака по реакции (1а), то заряд пиков 166 мкКл см^{-2} (кривые 3 на рис. 3а) соответствовал бы слишком высокому количеству участвующего в редокс-процессе NO_{ads} (около 0.8 МС).

Таким образом, хотя наши попытки идентификации адсорбированного аммиака методом ИК-спектроскопии не увенчались успехом, на основе электрохимических данных можно полагать, что пики при 0.5–0.8 В соответствуют редокс-процессу $\text{NO}_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{NH}_3_{\text{ads}}$. По-видимому, количество адсорбированного аммиака оказалось слишком мало для получения на ИК-спектрах заметного сигнала при $1460\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$. В редокс-превращениях участвует около 0.1 МС аммиака, однако выдержка при 0.50–0.55 В в течение нескольких минут, необходимая для регистрации спектра, приводит к уменьшению высоты пиков приблизительно вдвое в результате десорбции аммиака, что еще более затрудняет идентификацию природы адсорбата.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

В противоположность насыщенному упорядоченному адслою NO на электроде Pt(100) со степенью заполнения $\theta_{\text{NO}} \approx 0.5$ МС, не подверженному окислению или восстановлению при потенциалах 0.5–0.8 В, поверхностный редокс-процесс

$\text{NO}_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{NH}_3_{\text{ads}}$ реализуется в этом диапазоне потенциалов для неполного адслоя NO, который может быть получен частичным восстановлением насыщенного адслоя или формированием адсорбата в разбавленном растворе нитрита натрия. Стабильность адсорбционного слоя NO по отношению к электрохимическим превращениям зависит от степени заполнения θ_{NO} и степени упорядоченности адслоя. Предложена схема протекания процесса восстановления насыщенного адслоя NO (островковый механизм с образованием доменов упорядоченного адслоя), позволяющая непротиворечиво объяснить полученные экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00427), MICINN (CTR2010-1624)(Feder) и Generalitat Valenciana (Prometeo/2009/045) (Feder, Испания).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саводник Н.Н., Шенелин В.А., Залкинд Ц.И. // Электрохимия. 1971. Т. 7. С. 424, 583.
2. Dutta D., Landolt D. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 1320.
3. Janssen L.J.J., Reterse M.M.J., Barendrecht E. // Electrochim. Acta. 1977. V. 22. P. 27.
4. Colucci J.A., Foral M.J., Langer H. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. P. 521.
5. Gadde R.R., Bruckenstein S. // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 50. P. 163.
6. De Groot M.T., Koper M.T.M. // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 562. P. 81.
7. Safonova T. Ya., Petrii O.A. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 448. P. 211.
8. Dima G.E., de Vooys A.C.A., Koper M.T.M. // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 554–555. P. 15.
9. De Vooys A.C.A., Koper M.T.M., van Santen R.A., van Veen J.A.R. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 923.
10. Duca M., Kavvadia V., Rodriguez P., Lai S.C.S., Hoo-genboom T., Koper M.T.M. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 649. P. 59.
11. Ebert H., Parsons R., Rizoulis G., Vander Noot T. // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 264. P. 181.
12. Ye S., Kita H. // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 346. P. 489.
13. Rodes A., Gomez R., Orts J.M., Feliu J.M., Perez J.M., Aldaz A. // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 359. P. 315.
14. Rodes A., Gomez R., Orts J.M., Feliu J.M., Perez J.M., Aldaz A. // Langmuir. 1996. V. 11. P. 3549.
15. Gomez R., Rodes A., Orts J.M., Feliu J.M., Perez J.M. // Surf. Sci. 1995. V. 342. P. L1104.
16. Rodes A., Gomez R., Perez J.M., Feliu J.M., Aldaz A. // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 729.
17. Villegas I., Gomez R., Weaver M.J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 14832.
18. Rodes A., Climent V., Orts J.M., Perez J.M., Aldaz A. // Electrochim. Acta. 1998. V. 44. P. 1077.

19. *Dima G.E., Beltramo G.L., Koper M.T.M.* // *Electrochim. Acta.* 2005. V.50. P. 4318.
20. *Rosca V., Beltramo G.L., Koper M.T.M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 8294.
21. *Rosca V., Beltramo G.L., Koper M.T.M.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 1448.
22. *De Vooys A.C.A., Beltramo G.L., van Riet B., van Veen J.A.R., Koper M.T.M.* // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. P. 1307.
23. *Rosca V., Koper M.T.M.* // *J. Phys. Chem. B* 2005. V. 109. P. 16750.
25. *Taguchi S., Feliu J.M.* // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 6023; 2008. V. 53. P. 3626.
26. *Руднев А.В., Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Федоров Р.Г., Данилов А.И., Полукаров Ю.М., Фелью Х.М.* // *Электрохимия.* 2009. Т. 45. С. 1129. [*Rudnev A.V., Molodkina E.B., Ehrenburg M.R., Fedorov R.G., Danilov A.I., Polukarov Yu.M., Feliu J.M.* // *Russ. J. Electrochem.* 2009. V. 45. P. 1052.]
27. *Molodkina E.B., Ehrenburg M.R., Polukarov Yu.M., Danilov A.I., Souza-Garcia J., Feliu J.M.* // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 56. P. 154.
28. *Молодкина Е.Б., Ботрякова И.Г., Данилов А.И., Соуза-Гарсия Дж., Фелью Х.М.* // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. С. 332. [*Molodkina E.B., Botryakova I.G., Danilov A.I., Souza-Garcia J., Feliu J.M.* // *Rus. J. Electrochem.* 2012. V. 48. P. 302.]
29. *Gomez R., Rodes A., Perez J.M., Feliu J.M.* // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 393. P. 123.
30. *Gomez R., Weaver M.J.* // *Langmuir.* 1998. V. 14. P. 2525.
31. *Gomez R., Weaver M.J.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 3754.
32. *Clavilier J.* // *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental, and Applications.* Ed. A. Wieckowski. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1999. P. 231.
33. *Clavilier J., Faure R., Guinet G., Durand R.* // *J. Electroanal. Chem.* 1980. V. 107. P. 205.
34. *Clavilier J.* // *J. Electroanal. Chem.* 1980. V. 107. P. 211.
35. *Gardner P., Tiishaus M., Martin R., Bradshaw A.M.* // *Surf. Sci.* 1990. V. 240. P. 112.