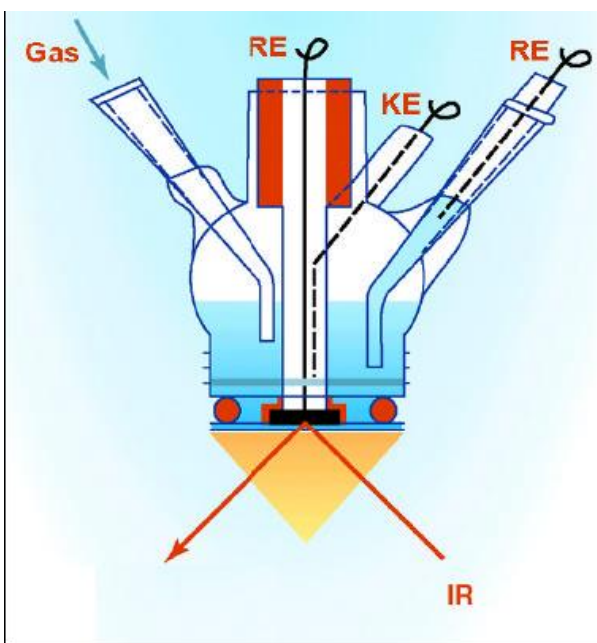


***In-situ* refleksijska infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (RFTIRS - Reflectance Fourier Transform InfraRed Spectrometry).**

Tehnika infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR) koristi upadno zračenje široke spektralne oblasti (polihromatsko zračenje). Posle interakcije sa uzorkom u reflektovanom spektru je smanjen intenzitet na onim talasnim dužinama koje uzorak apsorbira. Apsorpcijski spektar se dobija oduzimanjem spektra reflektovanog zraka od spektra referentnog zraka. Spektar se dobija matematičkim razlaženjem polihromatskog zračenja na monohromatske komponente i prikazivanjem u vidu frekvencija-intenzitet. Prednost ove tehnike nad klasičnom tehnikom skeniranja infracrvene spektroskopije je što vreme snimanja – koje uključuje obasjavanje uzorka polihromnim snopom, i izračunavanje dijagrama intenzitet-frekvencija (vreme snimanja) kreće u intervalu 0,05 do 1s) pa se snimanje za kratko vreme može višestruko ponoviti i akumulacijom signala znatno smanjiti odnos signal/šum.



Slika 1. Shematski prikaz eksperimentalne FTIR ćelije za *in-situ* merenja. RE je radna elektroda, KE pomoćna (kontra-) elektroda, RE referentna elektroda, Gas označava otvor za uvođenje gasa, strelica IR pokazuje put infracrvenog zračenja kroz prizmu od CaF_2 i sloj elektrolita

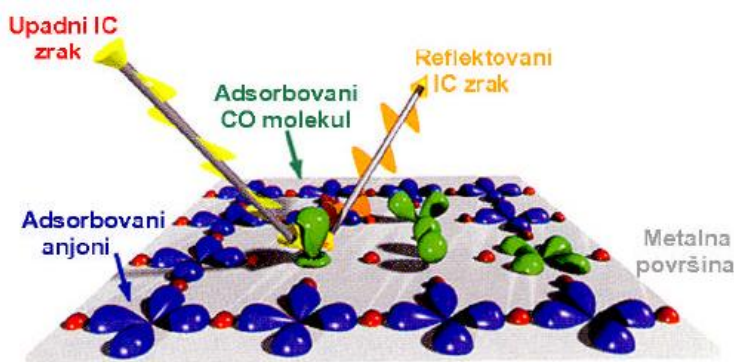
Ćelija napravljena je od stakla i ima četiri izvoda sa gornje i kružni otvor sa donje strane. U svaki od izvoda ulaze sledeće komponente ćelije: referentna elektroda sa šlifom RE (reverzibilna vodonična elektroda), kontra elektroda KE (platinska žica koja se nastavlja u platinsku traku smeštenu na obodu ćelije), radna elektroda RE (staklena cev kroz koju prolazi električni kontakt na njenom kraju se nalazi teflonski nosač sa uzorkom) i staklena cev sa kapilarom na kraju za uvođenje gasova u ćeliju. Na donjem otvoru uz pomoć navoja i teflonskih zaptivnih delova, pri vršenju se CaF_2 prizma dimenzija 32x32mm sa uglovima od 60 stepeni. Radna elektroda se može sistemom navoja na gornjem kraju staklene cevi – nosača elektrode, potiskivati naniže prema prizmi i time uticati na debljinu elektrolita na putu IR zraka. Ćelija se puni odgovarajućim

Ova tehnika postaje sve efikasnija sa razvojem instrumenata za FTIR analizu. Za primenu u elektrohemiji može se koristiti komercijalni FTIR spektrometar Nicolet, model Nexus 670 sa MCT (Mercury Cadmium Telluride) detektorom, model MCT-HighD*.

Velika brzina ponavljanja snimanja omogućuje da se FTIR metoda može koristiti za praćenje elektrohemijskih reakcija na površinama elektroda *in-situ*. Osnovni problem pri tome je visoka apsorpciona moć vode za IR zračenje. Na primer 200 mikrona deo sloja vode može apsorbovati praktično sva upadna zračenja, čak i na onim talasnim dužinama na kojima voda ima minimum apsorpcije. Stoga je bitno da se optički put svede na naminu meru. Slika 1 pokazuje konstrukciju elektrohemijske ćelije koja omogućuje ispitivanje elektrodne površine FTIR uređajem paralelno sa snimanjem elektrohemijske strujno-naponske krive. Telo

vodenim elektrolitom nakon čega se doziraju željeni gasovi, radna elektroda dovede na zadati potencijal. U momentu kada se uključi snimanje apsorpcionih spektara površina elektrode se potisne sasvim uz površinu CaF_2 čime se smanjuje uticaj sloja elektrolita na kvalitet infracrvenog signala.

Infracrveni zrak prolazi optički put kroz FRTIR instrument nakon i pada na sistem ogledala koji ga usmeravaju ka CaF_2 prizmi. Zrak ulazi u prizmu bez prelamanja pod uglom od 90° , prolaze i potom kroz tanki sloj elektrolita, a zatim se reflektuje o metalnu površinu elektrode



Slika 2 Shematski prikaz interakcije adsorbovanih vrsta na metalnoj površini elektrode sa upadnim infracrvenim zračenjem.

svakom spektru odgovara određeni elektrodni potencijal. Iz odnosa intenziteta karakterističnih apsorpcionih linija posle i pre interakcije, R/R_0 , dobija se spektar na zadatom potencijalu. Za referentni spektar pogodno je koristiti spektar pri potencijalu na kome se ne odigrava bilo kakav proces na elektrodi, odnosno njena površina je ista.

Metoda FTIR detaljno je obrađena u knjizi Griffithsa (P.R. Griffiths, Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Wiley Interscience, New York (1975))

vraćaju i se ponovo kroz tanki sloj elektrolita i prizmu do detektora. Na površini elektrode upadni zrak interaguje sa komponentama na elektrodnoj površini nastalih kao posledica polarizacije elektrode. Na Slici 2 dat je shematski prikaz interakcije adsorbovanih vrsta na metalnoj površini elektrode sa upadnim sa infracrvenim zračenjem.

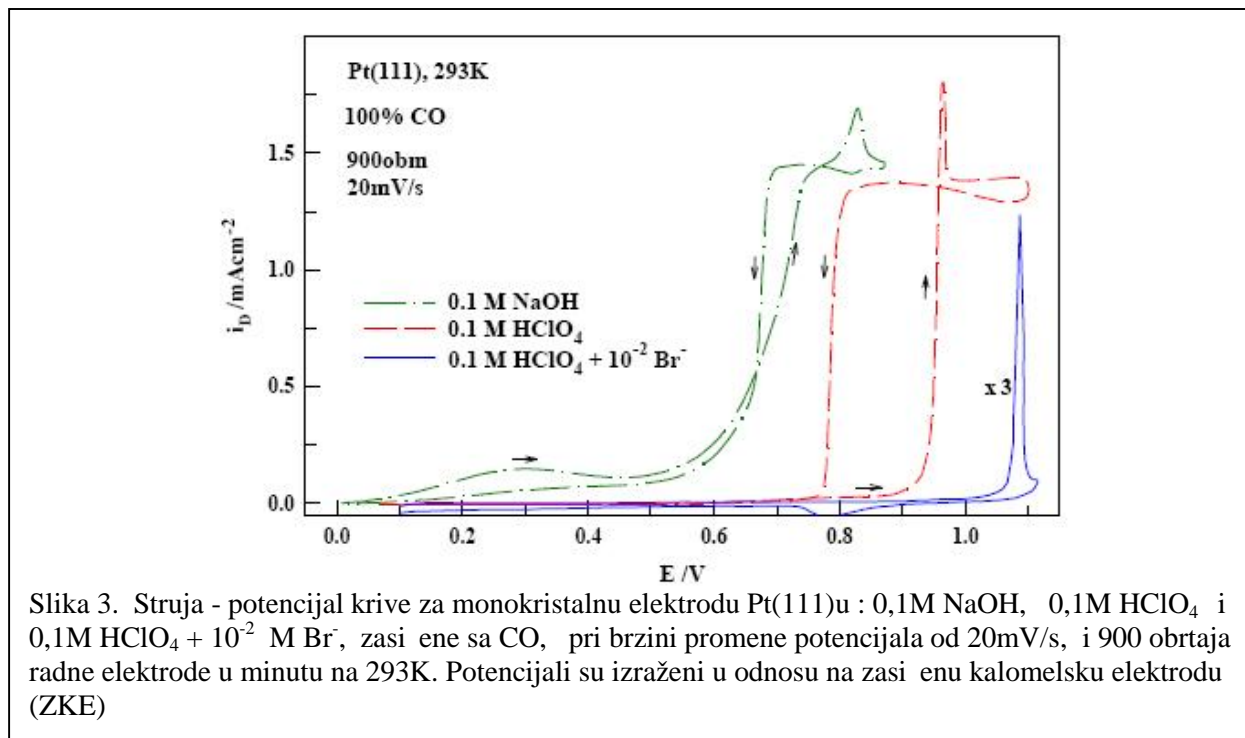
Broj ponavljanja snimanja zavisi od prirode i količine uzorka na površini radne elektrode, i obično iznosi 50 do 200. Svaka serija snimaka radi se pri određenoj polarizaciji elektrode, odnosno

NEKI EKSPERIMENTALNI REZULTATI

a) Voltamogrami oksidacije CO na monokristalnoj ravni Pt(111)

CO ima osobinu da se ireverzibilno adsorbuje na Pt elektrodi i stoga predstavlja katalitički otrov. Kako se CO javlja kao primesa industrijski dobijenog vodonika koji se upotrebljava u gorivnim elijama (sa Pt kao katalizatorom), ili se on javlja kao međuprodukt elektrohemijske oksidacije alkohola (takodje u gorivnim elijama), ponašanje Pt elektrode u prisustvu CO pobudjuje znatno interesovanje u današnjim istraživanjima, u smislu nalaženja uslova da se on što efikasnije eliminiše tako što se elektrohemijski oksiduje do CO_2 .

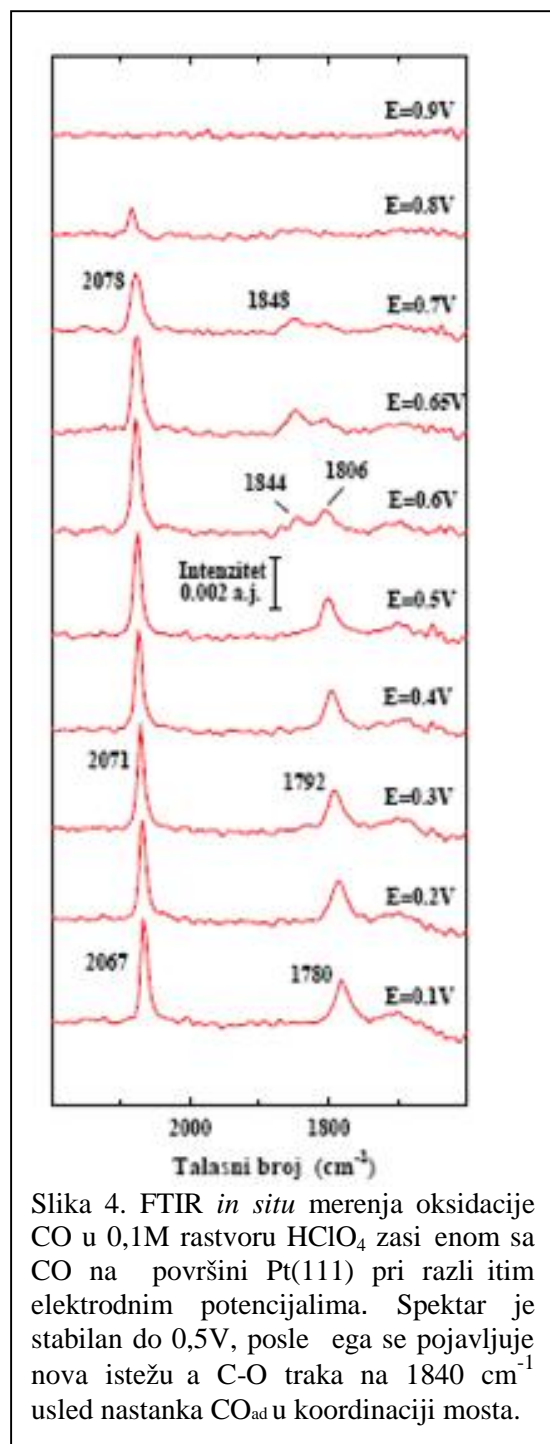
Slika 3 prikazuje struja - potencijal krive dobijene sa rotirajućom monokristalnom radnom elektrodom Pt(111) u : alkalnom rastvoru, 0,1M NaOH, kiselom rastvoru, 0,1M HClO_4 i istom kiselom rastvoru u prisustvu male koncentracije bromida, 0,1M $\text{HClO}_4 + 10^{-2}$ M Br^- . Rastvori su prođuvavani CO zasićenim. Rezultati na slici 3 dobijeni su pri brzini polarizacije 20mV/s, i 900 obrtaja radne elektrode u minutu, na 25 °C. Pojava struje u ovim dijagramima odgovara po etku oksidacije CO do CO_2 . O igledno je da ova reakcija pokazuje grani nu difuzionu struju od oko 1,3 mA cm⁻². Oksidacija po inje najlakše u alkalnom rastvoru (zeleni voltamogram) zahvaljuju i tome što elektrohemijski dobijen CO_2 reaguje hemijski sa hidroksidom i formira CO_3^{2-} jone, i entalpija ove reakcije snižava napon formiranja CO_2 . U kiseloj sredini (crveni voltamogram) nema ove reakcije, pa je stoga po etak oksidacije pomeren dosta ka višim pozitivnim potencijalima. Interesantno je da za po injanje reakcije oksidacije treba primeniti uve an nadnapon u odnosu na nadnapon neophodan za održavanje reakcije posle



obrtanja smeru polarizacije (voltamogram pokazuje histeretiznu petlju).

Upadljiv je uticaj prisustva bromidnih jona, koji jakom adsorpcijom na površini platine pomeraju po etak reakcije oksidacije CO daleko u oblast pozitivnih potencijala (plava kriva), i ne dozvoljava pojavu grani ne difuzione struje oksidacije CO.

Na koji način se odigrava elektrohemijaska oksidacija CO, da li u oksidaciji u estvuju adsorbovane vrste, da li takvih vrsta ima više i ako ima koje od njih su sklonije oksidaciji, više informacija može da pruže spektroskopska posmatranja površine elektrode simultano sa elektrohemijским eksperimentima.



Slika 4. FTIR *in situ* merenja oksidacije CO u 0,1M rastvoru HClO₄ zasićenom sa CO na površini Pt(111) pri različitim elektrodnim potencijalima. Spektar je stabilan do 0,5V, posle čega se pojavljuje nova istezuća C-O traka na 1840 cm⁻¹ usled nastanka CO_{ad} u koordinaciji mosta.

Ispitivanja refleksionom spektroskopijom izvršena su u kiselom rastvoru, na pojedinim potencijalima.

Refleksioni infracrveni spektri snimljeni pri različitim elektrodnim potencijalima Pt(111) u 0,1M HClO₄ (crveni voltamogram na slici 3) pre početka i u toku anodne oksidacije CO dati su na slici 4. Svaki spektar je predstavljen kao odnos refleksionih spektara (R/R_0), između spektra dobijenog iz 100 uzastopnih interferograma na odgovarajućem potencijalu elektrode (R), i referentnog spektra (R_0) snimljenog na potencijalu 1 V.

Prema slici 4, na potencijalima nižim od 0.5 V ne dešava se ništa u elektrohemijaskom smislu, i hemijski sastav površine elektrode bi trebao da bude stabilan.

Refleksioni spektri površine elektrode u ovoj oblasti potencijala pokazuju dve apsorpcione trake:

- na približno 2070cm⁻¹, koja prema literaturi odgovara karakterističnoj istezućoj vibraciji C-O linearno adsorbovanog CO (tj. adsorbovanog tako da je jedna molekula CO, vezana za jedan površinski atom Pt)

- na približno 1780cm⁻¹ koja potiče od multikoordinaciono adsorbovanog CO (tj. molekula CO dodiruje se istovremeno sa tri površinska atoma Pt).

Na potencijalima iznad 0,5V, pojavljuje se nova traka C-O na oko 1840cm⁻¹ koja po literaturi predstavlja istezuću vibraciju od CO adsorbovanog u koordinaciji mosta (tj. CO molekula se dodiruje sa dva susedna površinska Pt atoma).

Paralelno sa pojavom ove trake skoro nestaje traka na 1780 cm⁻¹ (od multikoordinaciono adsorbovanog CO)

Ovi podaci ukazuju da postoje oblasti potencijala u kojima dominiraju određeni načini vezivanja CO za površinu platine, međutim da li je adsorpcija vezana i za određenu kristalografsku

uredjenost ne može se odgovoriti samo iz IR merenja, nego su za to potrebna merenja strukture površinskih slojeva elektrode.