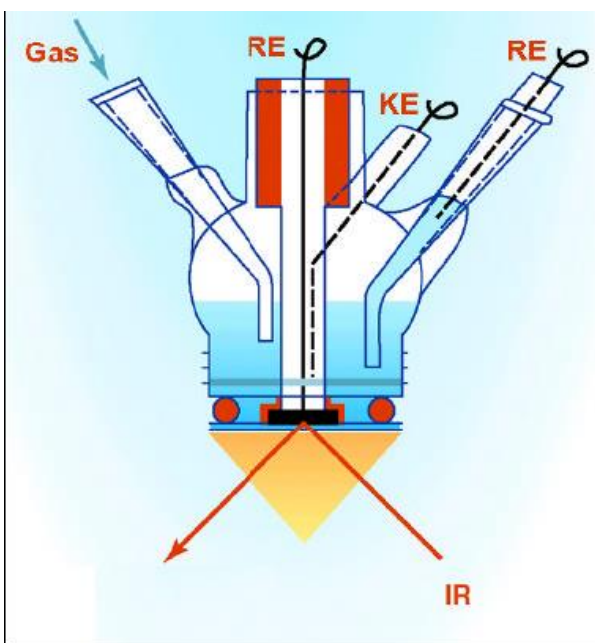


## ***In-situ* refleksijska infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (RFTIRS - Reflectance Fourier Transform InfraRed Spectrometry).**

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 apsorbuje. Apsorpcioni spektar se dobija oduzimanjem spektra reflektovanog zraka od spektra referentnog zraka. Spektar se dobija matematičkim raščlanjivanjem polihromatskog zračenja na monohromatske komponente i prikazivanjem u vidu frekvencija-intenzitet. Prednost ove tehnike nad klasičnom tehnikom skenirajuće 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<sub>2</sub> i sloj elektrolita**

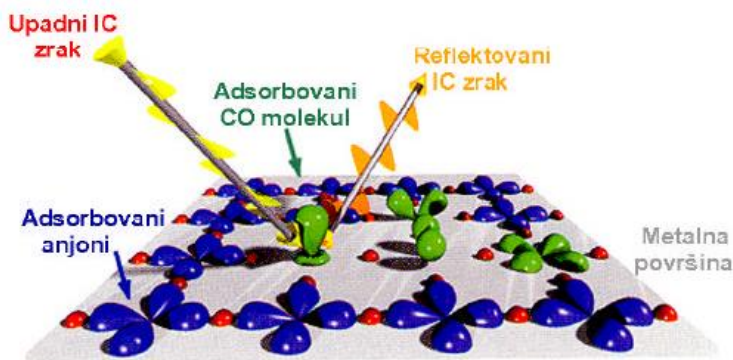
ćelije napravljeno je od stakla i ima četiri izvoda sa gornje i kružni otvor sa donje strane. U svaki od izvoda ulaze sledeće komponente ćelije: referentna elektroda sa šlifom RE (reverzibilna vodonična elektroda), kontra elektroda KE (platinska žica koja se nastavlja u platinsku traku smeštenu na obodu ćelije), radna elektroda RE (staklena cev kroz koju prolazi električni kontakt na čijem kraju se nalazi teflonski nosač sa uzorkom) i staklena cev sa kapilalom na kraju za uvođenje gasova u ćeliju. Na donjem otvoru uz pomoć navoja i teflonskih zaptivnih delova, pričvršćuje se CaF<sub>2</sub> 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 omogućuju da se FTIR metoda može koristiti za praćenja elektrohemijskih reakcija na površinama elektroda *in-situ*. Osnovni problem pri tome je visoka apsorpciona moć vode za IR zračenje. Na primer 200 mikrona debeo sloj vode može apsorbovati praktično svo upadno zračenje, čak i na onim talasnim dužinama na kojima voda ima minimum apsorpcije. Stoga je bitno da se optički put svede na namanju meru. Slika 1 pokazuje konstrukciju elektrohemijske ćelije koja omogućuje ispitivanje elektrodne površine FTIR uređajem paralelno sa snimanjem elektrohemijske struja-napon krive. Telo

vodenim elektrolitom nakon čega se doziraju željeni gasovi, radna elektroda dovede na zadati potencijal. U momentu kada se uključuje snimanje apsorpcionih spektara površina elektrode se potisne sasvim uz površinu  $\text{CaF}_2$  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  $\text{CaF}_2$  prizmi. Zrak ulazi u prizmu bez prelamanja pod uglom od  $90^\circ$ , prolazeći 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 zatom potencijalu. Za referentni spektar pogodno je koristiti spektar pri potencijalu na kome se ne odigrava bilo kakav proces na elektrodi, odnosno njena površina je čista.

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

vraćajući 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.

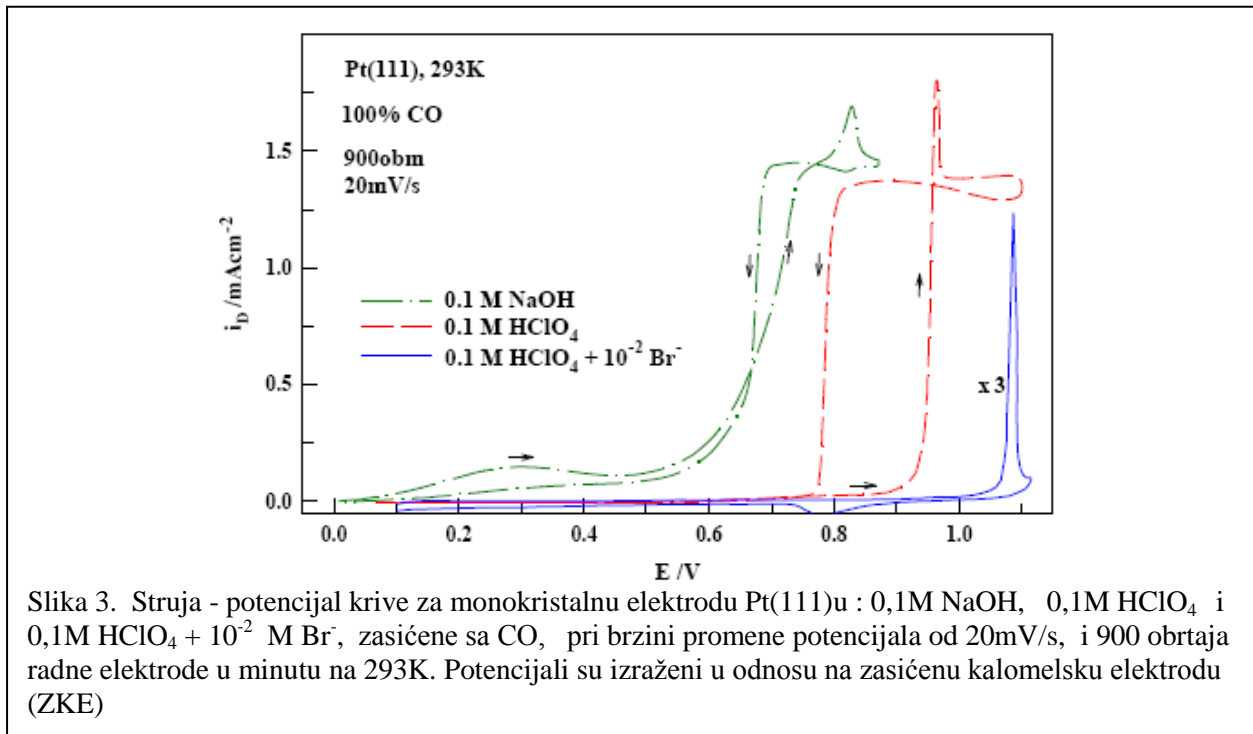
Broj ponavljanja snimanja zavisi od prirode i količine uzorka na površini radne elektrode, i obično iznosi 50 do 200. Svaka serija snimaka radi se pri određenoj polarizaciji elektrode, odnosno

## 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 ćelijama (sa Pt kao katalizatorom), ili se on javlja kao međuprodukt elektrohemijske oksidacije alkohola (takodje u gorivnim ćelijama), ponašanje Pt elektrode u prisustvu CO pobudjuje znatano interesovanje u današnjim istraživanjima, u smislu nalaženja uslova da se on što efikasnije eliminiše tako što se elektrohemijski oksiduje do  $\text{CO}_2$ .

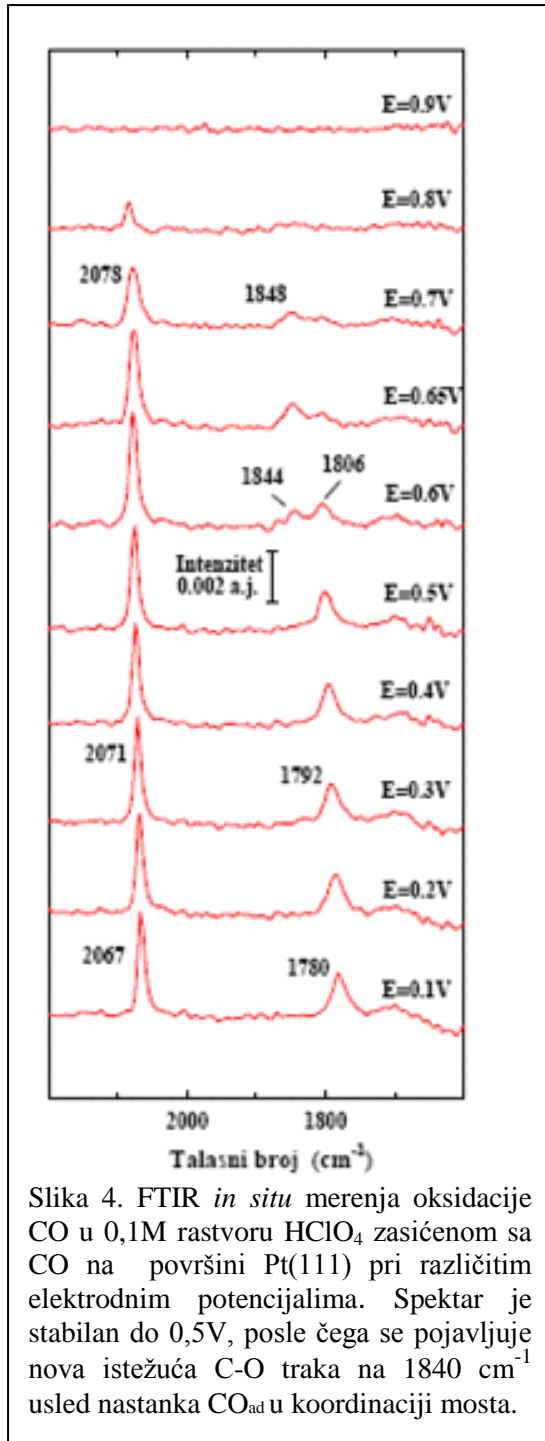
Slika 3 prikazuje struja - potencijal krive dobijene sa rotirajućom monokristalnom radnom elektrodom Pt(111) u : alkalnom rastvoru, 0,1M NaOH, kiselom rastvoru, 0,1M  $\text{HClO}_4$  i istom kiselom rastvoru u prisustvu male koncentracija bromida, 0,1M  $\text{HClO}_4 + 10^{-2}$  M  $\text{Br}^-$ . Rastvori su prodivavanjam struje CO zasićeni njime. 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 početku oksidacije CO do  $\text{CO}_2$ . Očigledno je da ova reakcija pokazuje graničnu difuzionu struju od oko 1,3 mA  $\text{cm}^{-2}$ . Oksidacija počinje najlakše u alkalnom rastvoru (zeleni voltamogram) zahvaljujući tome što elektrohemijski dobijen  $\text{CO}_2$  reaguje hemijski sa hidroksidom i formira  $\text{CO}_3^-$  jone, i entalpija ove reakcije snižava napon formiranja  $\text{CO}_2$ . U kiseloj sredini (crveni voltamogram) nema ove reakcije, pa je stoga početak oksidacije pomeren dosta ka višim pozitivnim potencijalima. Interesantno je da za počinjanje reakcije oksidacije treba primeniti uvećan nadnapon u odnosu na nadnapon neophodan za održavanje reakcije posle



obrtanja smera polarizacije (voltamogram pokazuje histeresisnu petlju).

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

Na koji način se odigrava elektrohemijaska oksidacija CO, da li u oksidaciji učestvuju 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 elektrohemijaskim eksperimentima.



Slika 4. FTIR *in situ* merenja oksidacije CO u 0,1M rastvoru HClO<sub>4</sub> zasićenom sa CO na površini Pt(111) pri različitim elektrodnim potencijalima. Spektar je stabilan do 0,5V, posle čega se pojavljuje nova istežuća C-O traka na 1840 cm<sup>-1</sup> usled nastanka CO<sub>ad</sub> 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 HClO<sub>4</sub> (crveni voltamogram na slici 3) 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<sup>-1</sup>, koja prema literaturi odgovara karakterističnoj istežućoj vibraciji C-O linearno adsorbovanog CO (tj. adsorbovanog tako da je jedna molekula CO, vezana za jedan površinski atom Pt)

- na približno 1780cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> koja po literaturi predstavlja istežuću 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<sup>-1</sup> (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.