

文章编号 : 1004-5929(2006)01-0001-04

甲酸在铂钌电极上电催化氧化的原位 SERS 研究^{***}

杨熊元¹, 张 兵¹, 黄 鹏¹, 丁月敏¹, 叶 鹏¹,
钟起玲^{1*}, 任 斌², 田中群²

(1. 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022;

2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 采用循环伏安法和电化学原位表面增强拉曼光谱 (in-situ SERS) 技术研究了甲酸在铂钌电极上解离吸附与氧化行为。发现甲酸在铂钌电极上也能自发解离吸附。铂钌电极上 CO 的氧化峰电位与粗糙铂电极相比负移了 180mV, 把 CO 氧化完毕的电极电位亦负移了 300 mV, 从分子水平证实铂钌电极对甲酸电催化氧化的活性比纯铂电极更高。该研究结果表明, SERS 技术可望拓展为研究电催化体系的有效工具。

关键词: 甲酸; 铂钌电极; 解离吸附; 电催化氧化; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: O657.37 文献标识码: A

In-situ SERS Study of the Electrooxidation of Formic Acid on Pt - Ru Electrode

YANG Xiong-yuan¹, ZHANG Bing¹, HUANG Peng¹, Ding Yue-min¹, YE Peng¹,
ZHONG Qi-ling^{1*}, REN Bin², TIAN Zhong-qun²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University,
Nanchang 330022

2. Department of Chemistry, State Key Lab for Physical Chemistry of
Solid Surface, Xiamen 361005)

Abstract: The adsorption and electrooxidation behavior of formic acid on Pt - Ru electrode was studied by CV and in-situ SERS. The results show formic acid can dissociate on Pt - Ru electrode. The oxidation potential of CO and that of CO was oxidized all over on Pt - Ru downshift 180mV and 300mV compared to rough Pt electrode and the potential that CO was oxidized overall also downshift. It confirms that the catalytic - oxidation activity of Pt - Ru is higher than pure Pt on the level of molecular. The results also demonstrate that SERS can improve the study of electrocatalytic systems on the molecular level.

Key words: Formic acid; Pt - Ru electrode; self - dissociation adsorption; electrocatalysis and electrooxidation; SERS

收稿日期: 2005-06-17

** 联系人: 钟起玲 (Email: zhqiling@163.com; Tel: 0791 - 8507786)

基金项目: 教育部重点科技基金 (02080) 和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金 (9905)

引言

自上世纪 60 年代以来,探讨有机小分子电催化氧化行为一直是燃料电池研究领域的热门课题之一。铂是有机小分子电氧化最常用的催化剂,但价格昂贵,且易被强吸附中间体 CO 毒化而降低其催化活性。在铂电极上沉积异种原子(如钌)或将其合金化^[1,2],能有效改变电极表面状态和性能,增加其催化活性^[1-4]。本文将纳米钌粒子修饰在粗糙铂电极上^[5],制成铂钌电极,采用循环伏安法和电化学原位表面增强拉曼光谱(SERS)技术研究了其对甲酸电催化氧化行为,为甲酸燃料电池的制备提供了一定的实验与理论依据。

1 实验

拉曼光谱实验采用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼仪,使用其配置的 He-Ne 激光器,激发线波长为 632.8nm,物镜为 50 倍的长焦距镜头,谱仪入口狭缝和针孔分别设置为 200 μm 和 800 μm ,到达样品的功率为 3mW。拉曼现场测试所用的恒电位仪为 XHD-II 型(厦门大学)。电化学测量采用 CHI 631a 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)在常规三电极体系的拉曼电解池中进行^[5]。

工作电极使用直径为 2mm 的铂电极,粗糙方法与文献^[6]相同。将所制得的粗糙铂($R = 40$)电极置于 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ RuCl}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,在 0.6V 的电位下沉积 5 min,即得 Pt-Ru 电极,此时钌在铂上的覆盖度 R_{Ru} 为 0.7^[7]。

对电极为铂环电极,参比电极为饱和甘汞电极。所有实验均在室温下进行。所用的硫酸为优级纯,其余试剂为分析纯,超纯水作溶剂。

2 结果与讨论

图 1 是粗糙铂($R = 40$)电极和 R_{Ru} 覆盖度为 0.7 的 Pt-Ru($R = 40$)电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的 CV 曲线。同粗糙铂电极相比,Pt-Ru 电极上氢的吸脱附峰显然受到了抑制,这可能与钌对氢的吸附能力弱于铂有关。同时,双电层区间的电流明显增大,在 0.5V 左右出现一个明显的氧化峰 I,这可能来自钌的氧化。有趣的是,

在 1.05V 左右就出现了氧的析出峰,比粗糙铂的析氧电位约低 150mV,表明由于钌的修饰,使铂电极更容易吸附氧,而这些氧是有机小分子氧化所必需的。在负扫时也出现一还原峰 II,峰 I 和峰 II 的半峰宽均较宽,可能是由于存在多种钌的氧化物所致。

图 2 是开路电位下粗糙铂电极($R = 40$)和铂钌电极($R = 40, R_{\text{Ru}} = 0.7$)分别在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡五分钟后,置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的 CV 曲线。第一圈 CV 扫描中均约在 0.1~0.6V 的电位区间出现一特征氧化峰,该峰归属为甲酸在粗糙铂和铂钌电极上解离的强吸附中间体 CO 的氧化峰。在随后的 CV 扫描中,由于吸附在电极表面的 CO 完全氧化,并恢复到铂及铂钌电极在硫酸溶液中的标准循环伏安曲线。从图 2 还可看出,铂钌电极在硫酸溶液中氢的吸脱附峰和析氧峰的峰电位比粗糙铂电极相应的吸脱附峰和析氧峰均有明显负移,CO 的起始氧化电位从粗糙铂电极上的 0.14V 负移至 Pt-Ru($R = 40, R_{\text{Ru}} = 0.7$)电极上 0.08V,其氧化峰的峰电位也负移了 180mV。说明铂钌电极比粗糙铂电极对甲酸自发解离吸附的强吸附中间产物 CO 的催化氧化活性更高,这可能是所沉积的钌原子能更好地为 CO 的氧化提供吸附氧有关。同时在铂钌电极上强吸附物种 CO 的氧化峰 II 右侧有一弱的肩峰 III,该峰经连续 CV 扫描后,其峰电位和峰强度均未有明显的变化。图 2 既印证了图 1 的实验结果,又再次表明它可能是来自钌自身的氧化。

图 3 是铂钌($R = 40, R_{\text{Ru}} = 0.7$)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电化学原位 SERS 谱。在 -0.2V 时可以明显地观察到位于约 494 cm^{-1} 处的线性吸附 CO 的 Pt-C 伸缩振动和位于约 420 cm^{-1} 位置的桥式吸附的 Pt-C-Pt 伸缩振动谱峰^[8],说明在开路电位(-0.05V)以负电位下,甲酸能在铂钌电极表面解离出线性和桥式吸附的 CO。当电位从 -0.2V 逐渐正移至 0.0V 时,高波数区线性吸附 CO 的 C-O 伸缩振动谱峰位置先蓝移;当电位高于 0.05V 时则红移。低波数区的 Pt-C 伸缩振动谱峰频率随电位增加的变化趋势与高波数区基本相同。谱峰先蓝移可能是由于电化

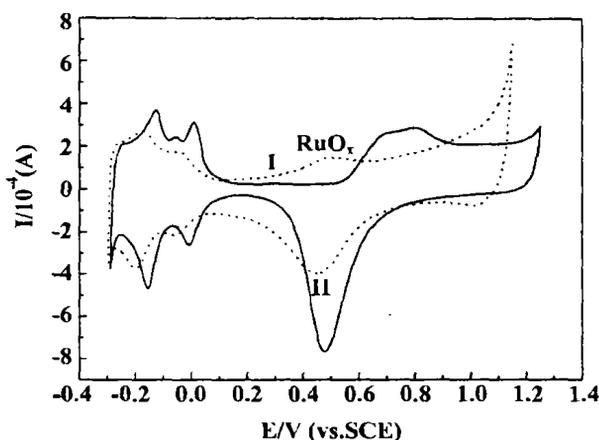


Fig. 1 CVs of Pt (R= 40) and Pt - Ru (R= 40 , $R_{Ru} = 0.7$) electrodes in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Solid line : the roughened Pt electrode ,

Dot line : Pt - Ru (R= 40 , $R_{Ru} = 0.7$) electrode Scan rate : 50mV/s

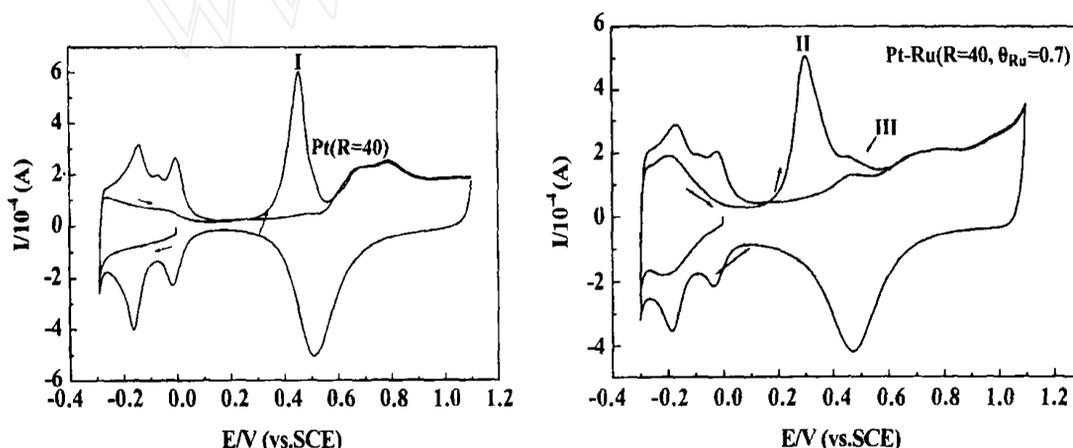


Fig. 2 Comparison of self - dissociation of HCOOH on different electrodes

学 Stark 效应的结果,而随后的红移则可能是因为吸附在电极表面的 CO 在电极电位高于 +0.05V 开始氧化后,一氧化碳的覆盖度降低,因而与其相关的偶合作用减弱有关。从图 3 还可看出,在低波数区位于约 600cm^{-1} 处有一弱峰,对照文献^[7]有关 CO 和 CH_3OH 在铂钌电极上吸附与氧化的研究结果,认为它可能是来自吸附在钌上的 CO 的 Ru - O 伸缩振动。电极表面吸附的 CO 的谱峰大约在 +0.2V 全部消失,说明此时 CO 已基本氧化完毕,比相同条件下甲酸在粗糙铂电极上解离吸附的一氧化碳基本氧化完毕的电位约负移了 300mV ^[9],从分子水平表明在粗

糙铂电极表面沉积一定量的钌能有效地提高其对甲酸氧化的催化活性。钌催化有机小分子的原因可能:一是双途径机理^[10],即铂钌电极上的钌纳米粒子能在较低的电位下为邻近的铂纳米粒子催化活性位提供强吸附中间体 CO 氧化所需要的氧,以降低氧化 CO 的过电位,其反应过程可能为:(1) $\text{Ru} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru} - \text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$; (2) $\text{Pt}_x(\text{R})_{\text{ad}} + \text{Ru} - \text{OH} \xrightarrow{3\text{e}^-} \text{X Pt} + \text{Ru} + \text{CO}_2$ (R 为 CO 或有机小分子)。二是配位场机理^[11],即由于铂钌的轨道的重叠而改善了铂的电子结构,从而导致催化活性的增加。位于约

600 cm^{-1} 处的 Ru - O 伸缩振动谱峰为双途径机

理提供了一定的实验证据。

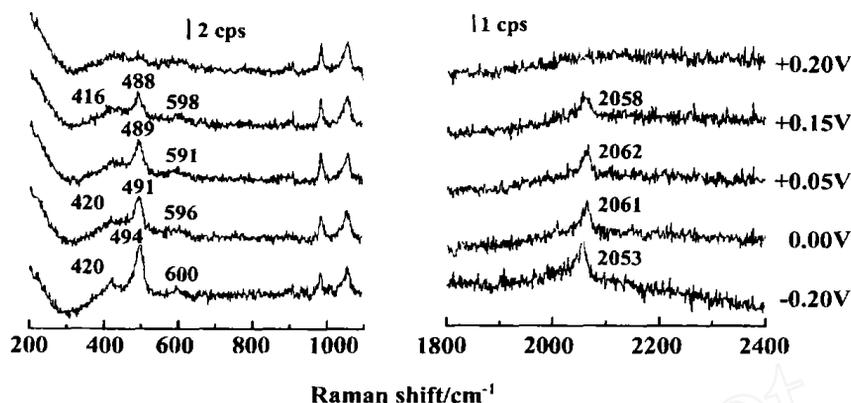


Fig. 3 SERS of HCOOH on a Pt - Ru electrode ($R = 40$, $R_{Ru} = 0.7$) electrode in 0.1 mol L^{-1} HCOOH + 0.1 mol L^{-1} H₂SO₄

3 结 论

本文通过循环伏安法和 in - situ SERS 技术研究了铂钌电极对甲酸的电催化氧化行为,获得了有益的微观反应信息,从分子水平证实铂钌电极比铂电极对甲酸的电催化氧化活性更高,为甲酸直接燃料电池阳极的制备提供了一定的实验与理论依据。该研究结果亦表明,SERS 技术可以拓展为研究电催化体系的有效工具。

参考文献:

- [1] Nordlund J, Lindbergh G. A model for porous direct methanol fuel cells anode [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(9): A1007.
- [2] Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation [J]. Electroanal. Chim. Acta., 2002, 48(3): 289.
- [3] Lamy C, Belgir E M, Leger J M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC) [J]. J. Applied Electrochem., 2001, 31(7): 799.
- [4] Lamy C, Lima A, Lerhun V, Delime F, Coutanceau C, Leger J M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) [J]. J. Power Resources, 2002, 105: 283.
- [5] Ren B, Li X Q, She C X, Wu. D Y, Tian Z Q. Surface Raman spectroscopy as a versatile technique to study methanol oxidation on rough Pt electrodes [J]. Electrochim. Acta., 2002, 46: 193.
- [6] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-Enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. J. Phys. Chem., B, 2002, 106: 9463.
- [7] She. C X, Xiang J, Ren B, Zhong Q L, Wang X C, Tian Z Q. The investigation of electrooxidation of methanol on Pt - Ru electrode surface by in - situ Raman spectroscopy [J]. Korean Electrochem. Soc., 2002, 5(4): 221.
- [8] 李筱琴,任斌,余春兴,田中群. 有机小分子在粗糙铂电极上表面拉曼光谱的初步研究[J]. 光散射学报, 1997, 9(2 - 3): 281.
- [9] 钟起玲,王小聪,章磊等. 粗糙铂电极上甲酸吸附氧化的电化学原位表面增强拉曼光谱研究[J]. 化学学报, 2003, 61(12): 1960.
- [10] Mukerjee S, Urian R C, Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cell: Electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy [J]. Electrochim. Acta., 2002, 47(19): 3219.
- [11] Frelink T, Visscher A P, Veen J. R. A. V. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol Electro - oxidation over Pt [J]. Sur. Sci., 1995, 335: 353.