

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

甲酸在 Pt - Ru/ GC 电极上氧化的 SERS 研究

钟起玲^{1*} 黄 芃¹ 张 兵¹ 杨熊元¹
丁月敏¹ 周海辉¹ 任 斌² 田中群²¹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(CV)法、计时电流法和电化学原位表面增强拉曼散射光谱(SERS)技术研究了甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上的氧化行为, 发现甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上与在粗糙 Pt 电极上一样, 也能自发解离出强吸附中间体 CO 和活性中间体—COO⁻. 从分子水平证实钌的加入有利于提高电极对甲酸的电催化氧化活性, 当镀液中 Pt : Ru 的摩尔比从 10 : 1 变化到 1 : 1, CO 的氧化峰电位从 0.41 V 负移至 0.35 V, 约负移了 60 mV. Pt-Ru/GC(1 : 1) 电极与粗糙 Pt 电极相比, CO 在电极表面氧化完毕的电位亦负移了约 200 mV. 该研究结果表明, 电化学原位表面增强拉曼散射光谱技术可望成为研究电催化反应机理的普适谱学工具.

关键词: 甲酸氧化, 铂钌纳米粒子, 玻碳电极, 表面增强拉曼散射光谱

中图分类号: O646

SERS Study of the Electrooxidation of Formic Acid on Pt-Ru/GC

ZHONG, Qi-Ling^{1*} HUANG, Peng¹ ZHANG, Bing¹ YANG, Xiong-Yuan¹
DING, Yue-Min¹ ZHOU, Hai-Hui¹ REN, Bin² TIAN, Zhong-Qun²¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, P. R. China; ²Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China

Abstract The electrooxidation behavior of formic acid on Pt-Ru/GC electrode was investigated by CV, multi-potential steps and SERS. It was found that formic acid could dissociate spontaneously on Pt-Ru/GC electrode as it dissociated on rough Pt electrode, produce strong absorption intermediate CO and reactive intermediate—COO⁻. The results demonstrated that Ru could improve the electrocatalytic activity of formic acid on Pt-Ru/GC electrode. As the ratio of Pt and Ru in deposition solution changed from 10 : 1 to 1 : 1, the oxidation potential of CO shifted negatively about 60 mV (from 0.41 V to 0.35 V). Compared to rough Pt electrode, the oxidation potential of CO on Pt-Ru/GC(1 : 1) shifted negatively 200 mV. These results indicate that SERS is hopeful to be a comprehensive spectroscopy tool of investigating the electrocatalytic reaction mechanism.

Keywords: Formic acid oxidation, Platinum and ruthenium nanoparticles, Glassy carbon electrode, SERS

甲酸、甲醛、甲醇等有机小分子(又称 C₁ 分子)是燃料电池的燃料, 其结构相对简单. 对它们在电极表面解离吸附与氧化过程的研究, 既有一定的理论意义, 又有重要应用价值. 因此, 一直是电化学工作者的重要研究课题之一^[1-5]. 目前, 铂是有机小分子电氧化的最常用催化剂, 但价格昂贵, 资源有限.

为了节省贵金属铂和进一步提高电极材料对有机小分子的电催化氧化活性, 众多的研究者用多元金属纳米粒子修饰 GC 及导电高聚物等材料组成复合电极, 广泛开展对 C₁ 分子电催化氧化行为的研究, 并取得了丰富的研究信息^[6-8]. 但迄今为止, 人们对 C₁ 分子在不同电极上吸附、解离与氧化的反应历程仍

Received : August 12, 2005; Revised : October 17, 2005. *Correspondent, E-mail: zhqiling@163.com; Tel: 0791-8507786.

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)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

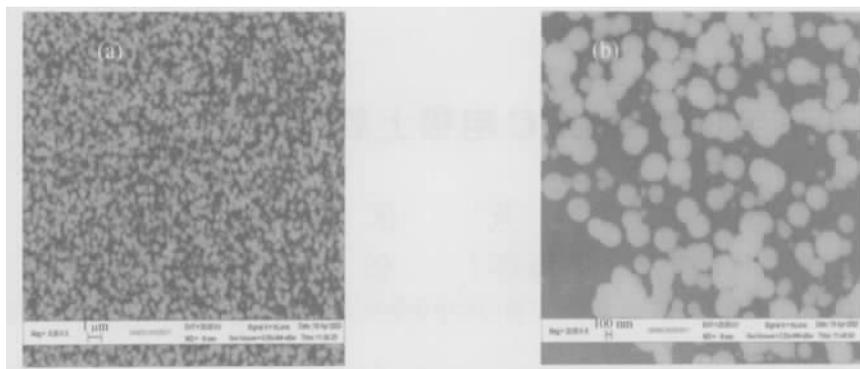


图1 Pt-Ru/GC(1 1)电极的SEM 图像

Fig.1 SEM images of Pt-Ru/GC(1 1) electrode

a) 5000 × ; b) 20000 ×

未达成共识, 还需进行更深入的研究, 以期获得其氧化过程更详细的分子水平信息. 本文采用循环伏安(CV)、计时电流等常规电化学方法和电化学原位表面增强拉曼光谱技术, 以甲酸为探针分子, 研究了铂钌纳米粒子修饰的玻碳电极对甲酸的电催化氧化活性, 考察了铂钌比对甲酸电催化氧化活性的影响, 为深入研究甲酸的氧化行为提供了一些微观信息.

1 实验

电化学循环伏安和计时电流实验在 CHI631a 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)上进行, 电化学原位拉曼光谱实验的电位控制使用 PARC 公司的 173 型恒电位仪. 拉曼光谱实验采用法国 Dilor 公司的 LabRami 型共焦显微拉曼仪, 狭缝和针孔分别设置为 200 和 800 μm , 激发线波长为 632.8 nm, 到达样品的最大功率为 2.5 mW.

铂钌纳米粒子修饰玻碳电极的制备是将洗净的玻碳(GC)电极置于 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{RuCl}_3 + 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在 -0.25 ~ -0.50 V 的电位区间循环伏安扫描 41 圈, 把 Pt-Ru 金属原子共同沉积修饰到 GC 基底上. 当 x 为 5×10^{-4} 和 5×10^{-5} 时, 分别将所制备的电极记作 Pt-Ru/GC(1 1)和 Pt-Ru/GC(10 1).

辅助电极为铂环电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 所有实验均在室温(25 \pm 1) 下进行. 化学试剂均为分析纯, 溶液用超纯水配制.

2 结果与讨论

2.1 Pt-Ru/GC(1 1)电极在硫酸中的 CV 行为

图 1 是分别放大 5000 和 20000 倍的同一 Pt-

Ru/GC(1 1)电极的扫描电镜(SEM)图. 从图中可见, 约 200 nm 的 Pt-Ru 球形金属纳米原子簇比较均匀地沉积在 GC 基底电极表面.

图 2 分别为 GC 和 Pt-Ru/GC(1 1)电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的 CV 曲线. 从图 2 可见, GC 电极在 -0.25 ~ 1.25 V 电位区间的 CV 曲线既未检测到氢的吸、脱附电流峰, 也未检测到析氧电流峰, 只检测到双电层充电电流曲线. 而 Pt-Ru/GC(1 1)电极的 CV 曲线与 Pt-Ru 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的 CV 曲线基本相同^[9-10], 在约 0.45 V 左右出现一个钌的氧化峰. 图 2 支持了图 1 的实验结果, 说明 GC 电极表面共沉积了一层比较致密的铂钌纳米原子簇.

2.2 甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上的自发解离吸附

图 3 是开路电位下, Pt-Ru/GC(1 1)和 Pt-Ru/GC(10 1)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡 5 min 后取出, 用超纯水冲洗干净, 置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 扫描曲线.

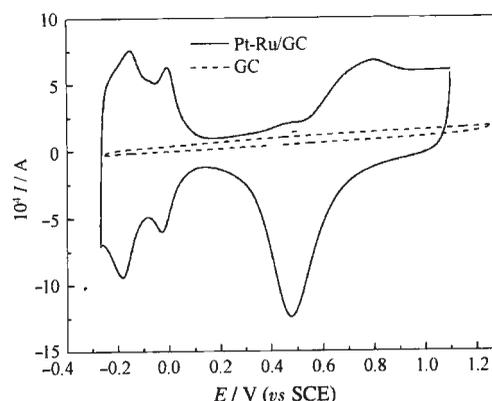


图2 Pt-Ru/GC(1 1)和 GC 电极的循环伏安曲线

Fig.2 CVs of Pt-Ru/GC(1 1) and GC electrodes solution: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

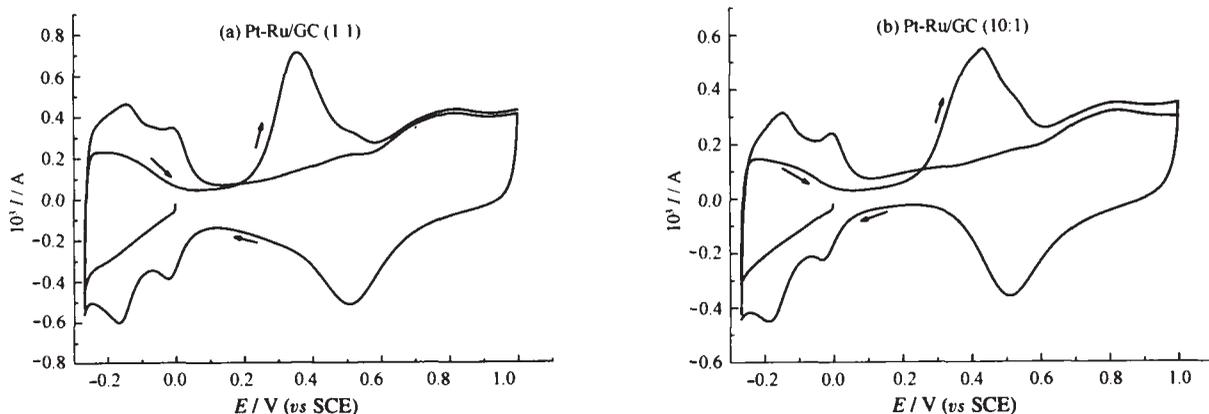


图3 Pt-Ru/GC(1 1)和 Pt-Ru/GC(10 1)电极的 CVs 曲线

Fig.3 CVs of Pt-Ru/GC(1 1) and Pt-Ru/GC(10 1) electrodes

after immersed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at open circuit potential for five minutes

solution : $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; scan rate : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

从图中可明显看到 CO 氧化峰^[11-13], Pt-Ru/GC(1 1)及 Pt-Ru/GC(10 1)电极上的氧化峰电位分别为 0.35 V 和 0.41 V, 前者较后者负移了约 60 mV 左右, 这一方面说明甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上发生了自发解离吸附, 另一方面说明 Pt-Ru/GC(1 1)比 Pt-Ru/GC(10 1)电极对 CO 的电催化氧化活性要高一些, 即可能随着铂钌纳米粒子修饰玻碳电极上 Ru 含量的增加, 有利于提高其对 CO 乃至 HCOOH 的电催化氧化活性。

2.3 甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上的计时电流和 CV 曲线

在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中将 Pt-Ru/GC 电极的电极电位控制在 +0.8 V 保持时间 1 s, 以除去电极表面可能存在的某些解离吸附

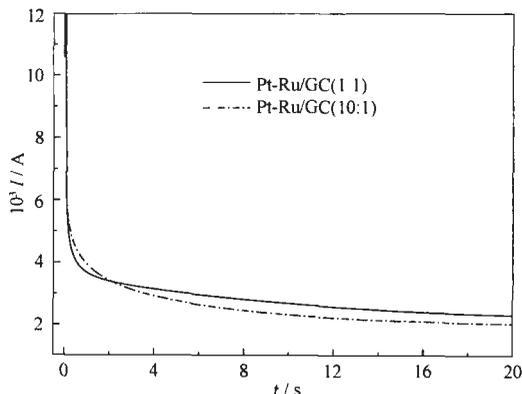


图4 Pt-Ru/GC 电极的 I-t 曲线

Fig.4 I-t curves of Pt-Ru/GC electrodes

Potentials were stepped at +0.4 V;

solution : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

产物, 阶跃至 -0.3 V 电位下保持 30 s, 使电极表面基本达到稳定, 然后再阶跃至 +0.4 V 的氧化电位下, 记录电流-时间曲线(见图 4)。从 I-t 曲线可见, 电流几乎瞬间下降到 4~3 mA, 约 15 s 后电流基本稳定在约 2.5~3.5 mA 之间, 而且 Pt-Ru/GC(1 1)比 Pt-Ru/GC(10 1)电极上的稳态电流要大些, 这进一步表明前者对甲酸的电催化氧化活性比后者要强些, 证实了图 3 的实验结果。

图 5 是 Pt-Ru/GC 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 CV 曲线。从图 5 可见 Pt-Ru/GC(1 1)与 Pt-Ru/GC(10 1)电极电催化氧化的 CV 曲线的形状基本相同, 只是 Pt-Ru/GC(1 1)比 Pt-Ru/GC(10 1)电极上氧化电流要大些, 而且其正向扫描的峰电位也负移了约 60 mV 以上。亦说明在一定

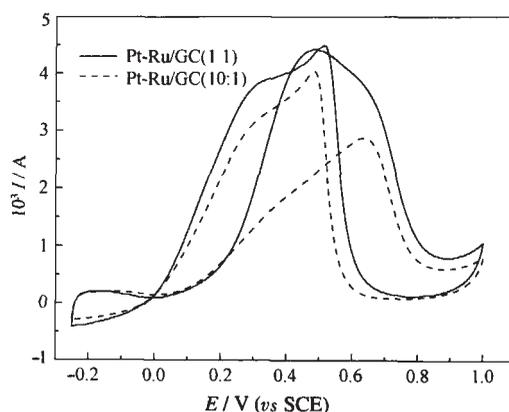


图5 Pt-Ru/GC(1 1)和 Pt-Ru/GC(10 1)电极的循环伏安曲线

Fig.5 CVs of Pt-Ru/GC(1 1) and Pt-Ru/GC(10 1) electrodes

solution : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; scan rate : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

范围内,适当增加沉积钌的比例,致使电极表面成对相邻的 Pt 和 Ru 位增多,可能有助于提高其对甲酸的电催化氧化活性.

2.4 甲酸在 Pt-Ru/GC(1 1)电极上的 SERS 谱

图 6(a)、(b)、(c)是 Pt-Ru/GC(1 1)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中随电位变化的原位表面增强拉曼光谱(in-situ SERS). 当电极电位为 -0.2 V 时,在高波数区(图 6(c))观察到位于 2060 cm^{-1} 的 C—O 伸缩振动谱峰,随着电位正移至 0.0 V ,该谱峰逐渐蓝移至 2069 cm^{-1} 位置,但其谱峰强度无明显变化. C—O 伸缩振动谱峰频率位移与电极电位的变化基本呈线性关系,可归因于 Stark 效应^[14]. 而谱峰强度没有发生变化,则可认为甲酸自发解离产生强吸附在 Pt-Ru/GC 电极表面的中间体 CO 在 $-0.2 \sim 0 \text{ V}$ 的电位区间还未开始氧化. 当电极电位移至 $+0.1 \text{ V}$ 时,其谱峰位置由 0 V 时的 2069 cm^{-1} 红移至 2058 cm^{-1} ,随着电位的继续正移, C—O 伸缩振动谱峰频率进一步红移,同时其谱峰强度亦逐渐减弱,当电极电位正移至 $+0.3 \text{ V}$ 时,该谱峰则基本消失. 这表明在 0.1 V 时,CO 开始氧化,使电极表面所吸附的 CO 逐渐减少,即 CO 在电极表面的覆盖度逐渐降低,线性吸附在电极表面的 CO 分子相互之间的振动偶合作用逐渐减弱,使 C—O 伸缩振动有所削弱,导致该谱峰频率向低波数移动. 当电极电位为 $+0.3 \text{ V}$ 时,该谱峰业已消失,表明 CO 已基本氧化完毕. 在低波数区(图 6(a))位于 424 和 493 cm^{-1} 的谱峰分别指认为桥式吸附的 Pt—C—Pt 及线性吸附的 Pt—C 伸缩振动^[9],位于 493 cm^{-1} 的谱峰随电极电位的正移一直向低波数移动,其强度在 $+0.2 \text{ V}$ 迅速减弱,在 $+0.3 \text{ V}$ 已基本消失,这说明

Pt—C 伸缩振动随电极电位的正移一直在逐渐减弱直至消失. 可见,不论在低波数还是在高波数区,电极表面吸附的 CO 的谱峰大约在 $+0.3 \text{ V}$ 就已全部消失,说明 CO 氧化完毕的电位比相同条件下甲酸在粗糙铂电极表面解离吸附的 CO 氧化完毕的电位约负移了 200 mV ^[13],从分子水平表明铂钌纳米粒子修饰玻碳电极比粗糙铂电极对 CO 的电催化氧化活性更高. 此外,在低波数区位于约 601 cm^{-1} 有一弱峰,文献[7]认为它可能是来自吸附在钌上的 CO 的 Ru—O 伸缩振动. 值得指出的是,图 6(b)中电极电位 $+0.2 \text{ V}$ 时,分别检测到位于 1340 、 1384 cm^{-1} 的甲酸解离吸附的活性中间体—COO⁻及其氧化产物 CO_2 的对称伸缩振动^[13]. 图 6 从分子水平表明,当 Pt-Ru/GC 电极电位 $< 0.0 \text{ V}$ 时,甲酸自发解离的强吸附中间体 CO 占据着电极表面的活性位,阻碍了甲酸及其解离的活性中间体的吸附与氧化;当电极电位 $> +0.1 \text{ V}$ 时,CO 开始氧化并空出相应的活性位,使甲酸解离产生的弱吸附中间体(如—COO⁻)吸附在电极表面,与 CO 一道,共同氧化成 CO_2 . 铂钌催化氧化有机小分子的可能原因,一是双途径机理^[15-18],即铂钌纳米原子簇修饰玻碳电极上的钌纳米原子簇能在较低的电位下为邻近的铂纳米原子簇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) $\text{Pt}_x(\text{Ru})_y + \text{Ru}-\text{OH} - \text{e}^- \rightarrow \text{xPt} + \text{Ru} + \text{CO}_2$ (R 为 CO 或有机小分子); 二是配位场机理^[19],即由于铂、钌原子轨道的重叠而改善了铂原子的电子结构,从而导致催化活性的增加. 本文位于 601 cm^{-1} 处的 Ru—O 谱峰亦为双途径机理提供了一定的实验证据.

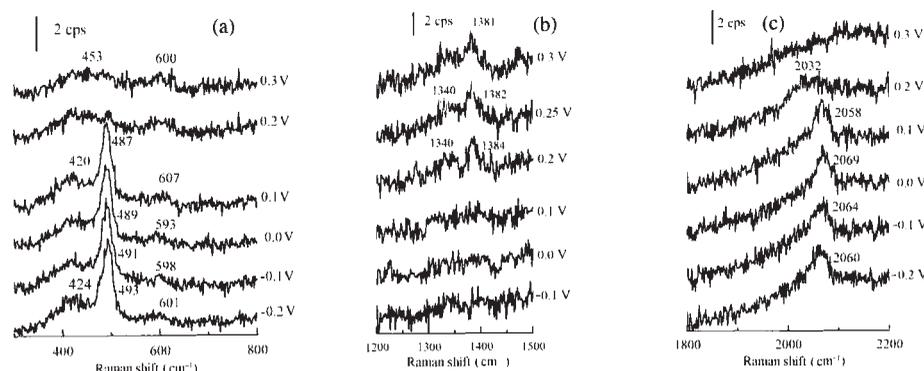


图 6 甲酸在 Pt-Ru/GC(1 1)电极上的电化学原位 SERS

Fig.6 Potential-dependent surface Raman spectra of formic acid at Pt-Ru/GC(1 1) electrode solution: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; excitation line: 632.8 nm

3 结 论

通过常规电化学方法和 in-situ SERS 技术研究了甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上的氧化行为,发现甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上也能自发解离出强吸附中间体 CO 和活性中间体—COO⁻,并从分子水平证实钌的加入,有利于提高电极对甲酸的电催化氧化活性.

本工作亦表明,电化学原位 SERS 技术可以成功地用于甲酸分子在 Pt-Ru/GC 电极上解离吸附与氧化行为的研究,能提供甲酸在 Pt-Ru/GC 电极上自发解离吸附的某些强、弱吸附中间体及其产物的分子水平信息,可望成为研究电催化反应机理的普适谱学工具.

References

- 1 Lamy, C.; Lima, A.; Lerhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. J. *Power Recourses*, 2002, 105 :283
- 2 Nordlund, J.; Lindbergh, G. J. *Electrochem. Soc.*, 2002, 149(9) : A1107
- 3 Iwasita, T. *Electrochim. Acta*, 2002, 48(3) :289
- 4 Parson, R.; Vatsumura, Y. J. *Electroanal. Chem.*, 1988, 257 :9
- 5 Nonaka, H.; Matsumura, Y. J. *Electroanal. Chem.*, 2002, 520 :101
- 6 Zhong, Q. L.; Xiong, L. H.; Zhong, Z. J.; Li, W. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1996, 12 (4) :346 [钟起玲,熊丽华,钟志京,季五湖. *物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao)*, 1996, 12(4) :346]
- 7 Oliveira Neto, A.; Giz, M. J.; Perez, J.; Ticianelli, E. R. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(3) :A272
- 8 Samjesk é G.; Xiao, X. Y.; Baltruschat, H. *Langmuir*, 2002, 18 : 4659
- 9 Zhang, B.; Zhou, H. H.; Wen, Z. B.; Zhong, Q. L.; Huang, P.; Yang, X. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Electrochemistry*, 2005, 11(3) : 289 [张兵,周海辉,温祖标,钟起玲,黄芑,杨熊元,任斌,田中群. *电化学(Dianhuaxue)*, 2005, 11(3) :289]
- 10 Beden, B.; Kadirgen, F.; Lamy, C.; Leger, J. M. J. *Electroanal. Chem.*, 1981, 127 :75
- 11 Yu Morimoto.; Yeager, B. E. J. *Electroanal. Chem.*, 1998, 441 : 77
- 12 Zhong, Q. L.; Zhang, B.; Zhang, L.; Yang, X. Y.; Huang, P. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2004, 20(9) :1163 [钟起玲,张兵,章磊,杨熊元,黄芑. *物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao)*, 2004, 20(9) :1163]
- 13 Zhong, Q. L.; Wang, X. C.; Zhang, L.; Zhang, X. H.; Xiang, J.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61 (12) :1960 [钟起玲,王小聪,章磊,张小红,向娟,任斌,田中群. *化学学报(Huaxue Xuebao)*, 2003, 61(12) :1960]
- 14 Lambert, D. K. *Solid. State. Commun.*, 1984, 51(5) :297
- 15 Mukerjee, S.; Urian, R. C. *Electrochim. Acta*, 2002, 47(19) :3219
- 16 Yang, Y. Y.; Sun, S. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1997, 13(7) :632 [杨毅芸,孙世刚. *物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao)*, 1997, 13(7) :632]
- 17 Goodenough, J. B.; Hamnet, A.; Kenedy, B. J.; Weeks, S. A. *J. Electroanal. Chim. Acta*, 1987, 32 :1233
- 18 Herrero, E.; Fernandez, V.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. J. *Electroanal. Chem.*, 1993, 350 :73
- 19 Frelink, T.; Visscher, A. P.; Veen, J. R. A. V. *Sur. Sci.*, 1995, 335 :353