

• 研究简报 •

Ru 膜上 Pt 层的自发沉积及其在电化学表面增强红外光谱中的应用

李巧霞^a 王金意^a 徐群杰^b 蔡文斌^{*,a}

(^a 复旦大学化学系 上海 200433)

(^b 上海电力学院环境工程系 上海 200090)

摘要 采用自发沉积法在 Ru 膜上生成超薄 Pt 层(简称 Ru/Pt 膜), 即在开路状态下将电化学还原后的 Ru 膜浸于除去氧的 H₂PtCl₆ 溶液中进行自发沉积. 电化学伏安法测量表明, 随着电还原-自发沉积循环次数的增加, 该 Ru/Pt 膜电极所含 Pt 组分增加, 且 CO 吸附层的电氧化峰电位较 Pt 膜电极上的明显负移. 应用现场衰减全反射表面增强红外光谱法(ATR-SEIRAS)可轻易检测到在该膜电极 Pt 和 Ru 位上吸附 CO 的振动谱峰. 所制 Ru/Pt 膜电极不仅对 CO 的电催化氧化具有协同效应, 还可应用于现场 ATR-SEIRAS 的研究中.

关键词 Ru 基 Pt 层电极; 自发沉积法; 电催化; CO; 衰减全反射表面增强红外光谱

Spontaneous Deposition of Pt Overlayer on Ru Film and Its Application in Electrochemical Surface-enhanced IR Absorption Spectroscopy

LI, Qiao-Xia^a WANG, Jin-Yi^a XU, Qun-Jie^b CAI, Wen-Bin^{*,a}

(^a Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(^b Department of Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090)

Abstract A spontaneous deposition approach was developed to form a Pt ultrathin overlayer onto a Ru nanoparticle film (simplified hereafter as Ru/Pt film) in which the freshly electroreduced Ru film was subsequently immersed in a deaerated H₂PtCl₆ solution without potential control. Voltammetric measurements indicated that Pt content increased with the number of the reduction-immersion cycles, and CO adlayer could be electro-oxidized at a much lower potential on the Ru/Pt film electrode than on a Pt film electrode. With *in situ* attenuated-total-reflection surface-enhanced IR absorption spectroscopy (ATR-SEIRAS), CO molecules adsorbed on both Pt and Ru sites of the Ru/Pt film electrode could be easily identified. In addition to a synergetic effect towards the electrocatalytic oxidation of CO, this as-deposited Ru/Pt film can be applicable to *in situ* ATR-SEIRAS measurements.

Keywords Pt-on-Ru electrode; spontaneous deposition; electrocatalysis; CO; ATR-SEIRAS

面向燃料电池的电催化研究一直是电化学家关注的焦点. 为了降低 Pt 含量和增强抗 CO 中毒能力, 阳极催化剂主要采用含 Pt 的合金材料^[1,2], 如 Pt-Ru 和 Pt-Ru-Mo 等. 然而, 合金体相内的多数 Pt 组分不参与表面催化反应. 如何提高 Pt 利用率和降低 Pt 用量具有重

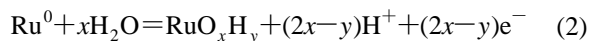
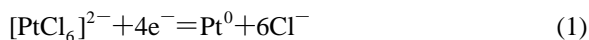
要的现实意义. 另一方面, 金属表面修饰改性也是重要的基础科学问题. 已有文献报道亚单层 Ru 修饰 Pt^[3]和亚单层 Pt 修饰 Ru 本体电极^[4-7], 可促进 CO 或甲醇电氧化, 尤其是 Ru 基/Pt 层结构材料不但具备二元金属协同效应, 还可以大大降低 Pt 载量, 有望成为重整氢氧燃料

* E-mail: wbcail@fudan.edu.cn

Received May 5, 2008; revised May 30, 2008; accepted June 20, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20673027, 20833005)与上海市纳米专项(No. 0652nm028)资助项目.

电池的新一代阳极催化材料. Adzic 等^[4-6]最早采用自发沉积法制备 Ru 基/Pt 层结构材料,他们在超高真空、高温和 H₂ 气氛中还原 Ru 的单晶或 Ru/C 纳米颗粒,随后浸入除氧的 H₂PtCl₆ 溶液中,通过下列反应:



在 Ru 表面覆盖上亚单层到几个单层 Pt. Tong 等^[7]简化了预处理,采用阴极极化法获得还原态本体 Ru 电极作为自发沉积 Pt 层的基底. 鉴于该类新型 Pt-Ru 二元结构在电催化上的重要应用前景,有必要拓展其在各个方面的研究应用. 衰减全反射-表面增强红外光谱(ATR-SEIRAS)是表面灵敏度高、传质不受阻和便于检测电催化表面物种的吸附与反应的一种现场红外光谱方法. 本文拟控制制备具有良好电催化 CO 氧化性能的 Ru/Pt 膜电极,并将其应用于电化学 ATR-SEIRAS 研究,文献中未见相关报导.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯,用超纯水配制溶液. 光谱池结构和详细的光路描述见参考文献[8, 9],简单地说,采用 Kretschmann ATR 光路构型进行 FTIR 测量,红外光以 70°入射角透过硅柱聚焦于固液界面. 全反射红外光由 MCT 检测. 以 Multi-Step-FTIR 方式采谱^[8]:从吸附区低端电位开始,正向每隔 0.1 V 采一个单光束谱,每个谱由 256 次扫描叠加,分辨率 4 cm⁻¹. 红外图谱纵坐标以吸收度 $-\log(R/R_0)$ 为单位,其中 R 和 R_0 分别为采样和参考电位相应的反射红外光强度. 使用电化学工作站(CHI660B)来监控电极的电位或电流,记录循环伏安数据. 三电极体系中以 Pt 片作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极.

1.2 实验过程

(1)制备 Ru 基/Pt 膜电极:首先在红外窗口 Si 半圆柱体反射面上化学镀 Au 膜(约 60 nm 厚),具体方法参见文献[8],然后在 2 mmol·L⁻¹ RuCl₃+0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中控电位 -0.25 V 电沉积一层致密的 Ru 膜(约 5 nm 厚). 自沉积 Pt 之前 Ru 膜电极在除氧的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中在 -0.3 V 下极化 10 min,还原表面氧化层,然后在开路状态下往电解池中迅速注入 H₂PtCl₆ 溶液使其浓度达到约 1 mmol·L⁻¹,利用 Ar 气流搅拌均匀,保持 2 h,此还原-浸渍为 1 个循环,经过 1~2 个这样的循环,制得

所需的 Ru/Pt 膜电极. 另外,采用“两步全湿镀膜法”制备 Ru 膜或 Pt 膜作为比较,即在 Ru 或 Pt 的盐溶液,在化学镀金的 Si 反射面上电沉积出所需的 Ru 膜或 Pt 膜^[8]. (2)组装光谱电解池,加入 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液,通 Ar 气除氧,通入 CO,进行电化学或红外光谱测试.

2 结果与讨论

2.1 Ru/Pt 膜电极的电化学伏安测量

图 1 所示为未经表面修饰的 Ru 膜电极及经过一次或两次循环修饰 Pt 后(即 Ru/Pt 膜电极)在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中测得的循环伏安图. 从中可看出,随着还原-浸渍循环次数增加,膜电极逐渐呈现出 Pt 上氢吸附特征. 同时,经过 Pt 的修饰,双电层电容明显的降低,且 Ru 的氧化受到抑制. 这些表明 Pt 通过自沉积的方式已经成功附着在 Ru 膜表面. Adzic 等^[4]在 Pt 修饰的 Ru(1010)单晶电极表面也观察到类似的现象. 图 2 为 Ru/Pt 与 Pt, Ru 膜电极在含饱和 CO 的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中正向扫描伏安曲线,可以发现相对于 Pt 膜电极, Ru/Pt 膜电极上 CO 起始氧化电位负移了约 200 mV. 应指出图 2 氧化电流包含吸附态和溶液相中 CO 的氧化贡献. 本文中的 Ru/Pt 膜结构增强了 Pt 位上抗 CO 中毒的能力,存在着与 Pt-Ru 合金和 Pt 上修饰 Ru 相似的双功能机理和电子效应^[4]. 前者主要由于 Pt 邻近的 Ru 原子具有亲 OH 特性,较低电位下提供了氧化 Pt 上吸附 CO 的含氧物种,而后者由于邻近 Ru 原子的存在使 Pt 的 d-带能级下移,降低了 CO 与 Pt 之间的 d-π 电子反馈,从而导致 CO 吸附变弱^[10].

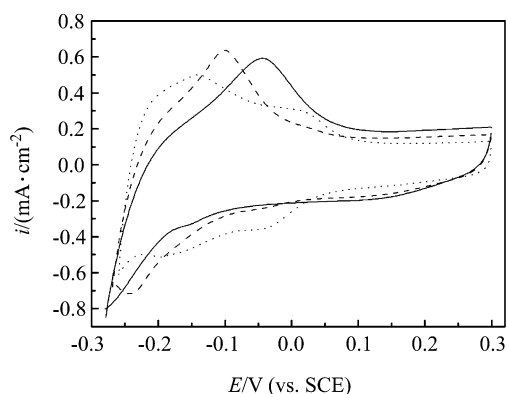


图 1 Ru 膜(实线)和自发沉积后的 Ru/Pt 膜(短划线:经一次循环制备;点线:经两次循环制备)在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中的循环伏安曲线,扫速: 50 mV·s⁻¹

Figure 1 Voltammograms of bare Ru film (solid line), Ru/Pt film (dashed and dotted lines correspond to the Ru/Pt film fabricated via one and two cycles of reduction and immersion, respectively) in 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ solution, sweep rate: 50 mV·s⁻¹

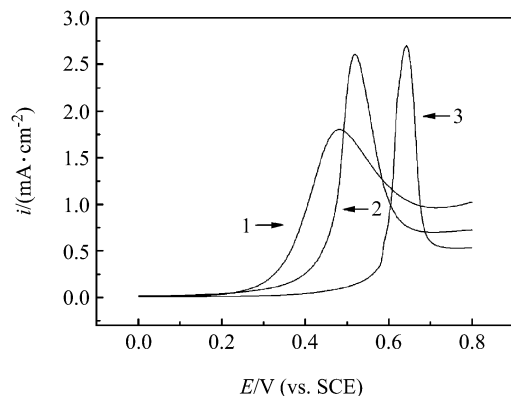


图 2 Ru 膜(曲线 1)、Ru/Pt 膜电极(曲线 2, 经历 2 次还原-浸渍循环生长)和 Pt 膜(曲线 3)电极在含饱和 CO 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 中线性扫描伏安曲线, 扫速: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Figure 2 Voltammetric curves for CO oxidation at bare Ru (curve 1), Ru/Pt (curve 2, formed via 2 reduction-immersion cycles) and bare Pt (curve 3) film electrodes in CO-saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 at $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.2 Ru/Pt 膜电极的 ATR-SEIRAS 研究

图 3 为 Ru/Pt 膜电极在含饱和 CO 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 中的多步电位下所测现场 ATR-SEIRAS 谱图. 在 -0.2 V , 可观察到位于 2059 和 2028 cm^{-1} 的重叠吸收峰, 分别对应于 Ru/Pt 膜表面 Pt 和 Ru 位上 CO 的线性吸附峰, 还可观测到位于 1861 cm^{-1} 的桥式 CO 吸收峰及位于 3636 cm^{-1} 的界面自由水峰. 后者随 CO 的氧化而消失, 表明其直接或间接地参与该氧化反应. 通过 Origin 软件分解图 3 中各电位下的重叠峰, 可算出 Pt 和 Ru 位上 CO 吸收峰的 Stark 斜率分别为 33 和 $38 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$. 作为对比, -0.2 V 下, Pt 和 Ru 膜电极上线性吸附 CO 的谱峰分别位于 2072 和 2027 cm^{-1} , 且 Stark 斜率各为 29 和 $45 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ ^[8]. Ru/Pt 膜中 Pt 和 Ru 位上 CO 吸收峰 Stark 斜率分别发生了增减, 体现了二元金属间相互作用的电子效应, 这与电化学测量结果相一致. 而同电位下 Ru/Pt 膜电极上 Pt 位线性 CO 谱峰(拟合分析后 2059 cm^{-1})相比于 Pt 膜电极(2072 cm^{-1})发生红移, 其原因很可能是通过自沉积形成的 Pt 层是分散的小纳米簇, Arenz 等^[11]曾报道了 Pt 纳米颗粒越小, CO 峰频率降低, 原因尚不清楚, 主要可能是小纳米簇上存在较高密度的边角位(edge-corner), 降低 CO 偶极之间的相互作用, 使 CO 峰发生红移. 从图 3 还可见, Ru/Pt 膜表面吸附的 CO 在 0.3 V 开始发生氧化. 而相应的 Ru 和 Pt 膜电极上 CO 对应氧化电位分别为 0.35 和 0.6 V ^[8], 表明 Ru/Pt 膜电极比 Pt 膜电极具有显著增强的抗 CO 中毒能力. 图 3 中吸附 CO 在 0.4 V 时几乎完全被电氧化, 较图 2 中的氧化峰电位还低, 是由于不同的测量模式所致.

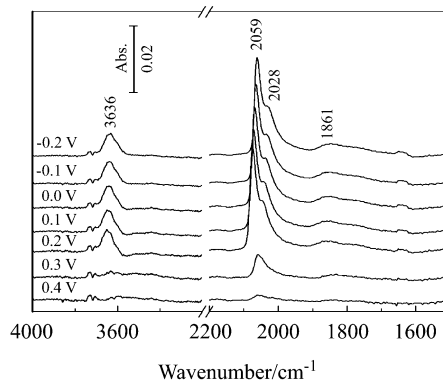


图 3 Ru/Pt 膜电极在含饱和 CO 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 中的现场红外光谱, 参考光谱在空白 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液中 -0.2 V 下获取

Figure 3 Multi-step ATR-SEIRAS spectra for a Ru/Pt film electrode in CO-saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 , the reference spectrum was acquired at -0.2 V (SCE) in blank $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 solution

3 结论

采用自发沉积方法成功制备了 Ru 基/Pt 层结构膜电极, 大大降低了 Pt 负载量的同时显著提高了抗 CO 中毒能力, 更重要的是该膜电极可应用于电化学 ATR-SEIRAS 现场研究.

References

- Niedrach, L. W.; McKee, D. W.; Paynter, W. J.; Danzig, I. F. *Electrochem. Technol.* **1967**, *60*, 318.
- Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. J. *Power Sources* **2002**, *105*, 283.
- Lu, G. Q.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 49.
- Brankovic, S. R.; Marinkovic, N. S.; Wang, J. X.; Adzic, R. R. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 57.
- Brankovic, S. R.; McBreen, J.; Adzic, R. R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *503*, 99.
- Brankovic, S. R.; Wang, J. X.; Adzic, R. R. *Electrochem. Solid State Lett.* **2001**, *4*, A217.
- Du, B. C.; Tong, Y. Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17775.
- Yan, Y. G.; Li, Q. X.; Huo, S. J.; Ma, M.; Cai, W. B.; Osawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7900.
- Yan, Y. G.; Xu, Q. J.; Cai, W. B. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 458 (in Chinese). (严彦刚, 徐群杰, 蔡文斌, 化学学报, **2006**, *64*, 458.)
- Hammer, B.; Norskov, J. K. *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 71.
- Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Tomoyuki, T.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6819.