

# PtRu/C 电催化剂上甲醇吸附氧化过程的 电化学原位红外光谱

王 琪<sup>1,2</sup>, 孙公权<sup>1</sup>, 闫世友<sup>1</sup>, 汪国雄<sup>1</sup>, 辛 勤<sup>1</sup>,  
陈青松<sup>3</sup>, 李君涛<sup>3</sup>, 姜艳霞<sup>3</sup>, 孙世刚<sup>3</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;  
3. 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** 采用调变的多元醇法制备了高分散的 Pt/C, PtRu/C 和 Ru/C 电催化剂. XRD 计算结果表明, PtRu/C 电催化剂的平均粒径和合金度分别为 2.2 nm 和 71%. 采用电化学方法和原位傅里叶变换红外反射光谱方法 (*in situ* FTIRS) 研究了甲醇在 3 种电催化剂上的吸附氧化过程, 发现 PtRu/C 对甲醇的催化活性明显高于 Pt/C, Ru 的加入一方面影响了甲醇在 Pt 上的解离吸附性能, 另一方面提供了 Ru-OH 物种, 从而抑制了低电位下电催化剂中毒. 红外光谱研究结果表明, 线性吸附态 CO(CO<sub>L</sub>) 是主要毒化物种, 反应产物主要是 CO<sub>2</sub>, 还有少量的甲酸甲酯. 根据实验结果讨论了甲醇在 PtRu/C 电催化剂上的氧化机理.

**关键词** 直接甲醇燃料电池; PtRu/C; 甲醇氧化; 电化学; *in situ* FTIRS

**中图分类号** O643.3; TM911.4 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)11-2123-05

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有理论能量密度高、结构简单、燃料便于携带与储存和环境友好等优点, 在微型电源和移动电源等方面具有广阔的应用前景. Pt 是典型的甲醇氧化电催化剂, 但极易中毒, 主要的毒化物种是甲醇解离吸附产生的线性吸附态 CO(CO<sub>L</sub>), 且很难去除<sup>[1~4]</sup>. 当 Pt 与其它金属(Ru, Sn, Re 等)形成合金时可以明显增加其对甲醇的电氧化活性<sup>[5,6]</sup>, 所以研究甲醇在 Pt-基电催化剂上解离吸附氧化机理对于 DMFC 电催化剂的研究开发具有重要意义.

近年来, 原位谱学的发展将人们对有机小分子氧化反应机理的认识提高到了分子水平<sup>[7~12]</sup>. Iwasita 等<sup>[9]</sup>利用 CD<sub>3</sub>OH 进行原位 FTIRS 实验证实了具有争议的—CHO/—COH 中间物种是—COH. Munk 等<sup>[10]</sup>结合电化学质谱和原位红外反射光谱技术对本体 Pt, Pt 微粒和 PtRu/C 电极上的甲醇电氧化过程进行了研究, 发现 PtRu/C 电催化剂上吸附态 CO(CO<sub>ad</sub>) 的红外吸收发生红移, 其原因是 CO 在 PtRu 电催化剂上的覆盖度显著降低, 认为 CO<sub>ad</sub> 在电极表面的转移过程是理解甲醇电氧化机理的一个重要部分. Yajima 等<sup>[11]</sup>利用原位衰减全反射红外光谱(*in situ* ATR-FTIRS)研究了 PtRu 合金薄膜电极上甲醇和预吸附 CO 的电氧化过程, 检测到 H<sub>2</sub>O 在 PtRu 合金和 Ru 电极上的红外吸收峰, 发现随着电极电位的增加, 其红外吸收强度和 CO 物种的红外吸收强度同时减少, 认为吸附态 CO 的氧化伴随着吸附水的消耗. Janssen 等<sup>[8]</sup>研究了不同周期的金属元素对 Pt 的修饰作用, 认为金属元素的修饰作用明显影响了甲醇在 Pt-基合金电催化剂上的吸附. 配合/电子效应(ligand/electronic effect)<sup>[12]</sup>认为 Ru 的加入使 Pt 的电子结构发生变化, 改变了 Pt 费米能级局域能态密度. 然而, 对甲醇在 Pt-基合金电催化剂上氧化机理的认识仍然存在着疑问和争议.

本文利用调变的多元醇法制备了质量分数分别为 40%, 45% 和 20% 的 Pt/C, PtRu/C 和 Ru/C 电催化剂(简称为 Pt/C, PtRu/C 和 Ru/C), 采用电化学和原位红外反射光谱方法研究了甲醇在 PtRu/C 电催化剂上的吸附氧化过程. 通过比较甲醇在 3 种电催化剂上的电化学吸附氧化特性以及对反应中间

收稿日期: 2005-12-14.

基金项目: 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(批准号: 200304)资助.

联系人简介: 孙公权(1956 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事直接甲醇燃料电池研究. E-mail: gqsun@dicp.ac.cn;

孙世刚(1954 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事表面电化学催化研究. E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

物种和产物的鉴定,分析了 PtRu/C 电催化剂上甲醇的氧化机理,同时可为优化 DMFC 阳极催化层结构提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硫酸,优级纯;甲醇,分析纯;质量分数为 5% Nafion 溶液(Dupont 公司);高纯  $N_2$  气;高纯 CO;所有溶液均用 Millipore 超纯水配制.

PARC-263A 型恒电位仪(美国 EG & G 公司);Nexus 870 红外光谱仪(Nicolet).所有玻璃仪器均经过重铬酸洗液浸泡,再用 Millipore 超纯水充分冲洗.

### 1.2 电催化剂的制备与表征

选择  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  和  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  作为贵金属前体, Vulcan XC-72R 为电催化剂载体.以乙二醇作为溶剂,将适量的金属前体溶液加入到三颈瓶中,混合搅拌 4 h.然后加入碳载体,继续搅拌 2 h.将三颈瓶放入油浴中,快速升温至  $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,并在此温度下保持 3 h,使金属前体充分还原.然后自然降至室温,过滤,洗涤,于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 8 h.

XRD 表征在 X'Pert PR X 射线衍射仪上进行.辐射源为 Cu  $K\alpha$ ,管压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速率为  $0.12^\circ/\text{min}$ .

### 1.3 电极制备及电化学原位 FTIR 光谱实验

玻璃碳(GC,  $\phi = 61\text{ mm}$ )电极表面经砂纸打磨后,依次经 5, 1, 0.3 和  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  的  $Al_2O_3$  粉抛光并超声振荡清洗干净.称取 5 mg 电催化剂,用超纯水和乙醇混合溶液分散均匀,加入  $50\text{ }\mu\text{L}$  Nafion 溶液,经超声振荡分散后自然沉积于 GC 电极上,在其上形成一层均匀的电催化剂层.

以附有电催化剂的 GC 电极为工作电极,辅助电极为铂片( $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ )电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极.电化学原位 FTIR 反射光谱在配备液氮冷却 MCT-A 检测器的 Nexus 870 红外光谱仪上完成.由于溶剂分子对红外光的大量吸收导致检测信号非常微弱,因此采用电化学原位红外薄层电解池装置.采用单次电位改变实验程序(SPAFTIRS),结果光谱以电位差谱的形式表达:

$$\Delta R/R = [R(E_S) - R(E_R)]/R(E_R)$$

式中,  $E_R$  为参考电位,  $E_S$  为研究电位.本文给出的电位均相对于 SCE.电化学实验前先通入高纯  $N_2$  气除去溶液中的氧.实验温度保持在室温[ $(25 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ ].

## 2 结果与讨论

### 2.1 电催化剂的 XRD 表征

图 1 是 3 种电催化剂的 XRD 谱图,由图 1 可以看出, PtRu/C 电催化剂只表现了 Pt/C 电催化剂的衍射峰特征,具有 fcc 结构,没有观察到晶体 Ru 或者  $RuO_x$  的特征衍射峰<sup>[13]</sup>,表明制备的 PtRu/C 电催化剂主要以合金形式存在;同时由于金属间的相互作用导致衍射峰宽化,峰位置向高角度偏移.通过 XRD 谱图中 Pt(220)峰计算得到 PtRu/C 和 Pt/C 电催化剂的平均粒径分别为 2.2 和 3.6 nm, PtRu/C 电催化剂的合金度为 71%<sup>[14,15]</sup>,这可能是因为在制备过程中 Ru 的加入抑制了 Pt 纳米粒子的团聚.

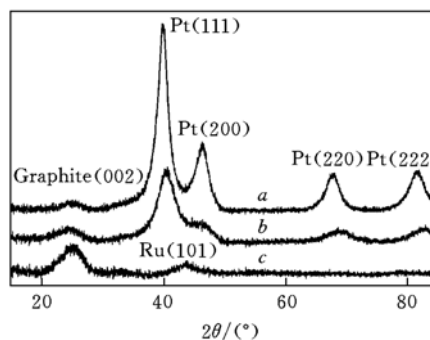


Fig. 1 XRD patterns of Pt/C(a), PtRu/C(b) and Ru/C(c) electrocatalysts

### 2.2 甲醇催化氧化的电化学实验结果

图 2 是 Pt/C, PtRu/C 和 Ru/C 电极在  $0.1\text{ mol/L}$   $CH_3OH$  溶液中的极化曲线.从图 2 可以看出,室温下 PtRu/C 电催化剂对甲醇的起始氧化电位为 52 mV,比 Pt/C 电催化剂负移近 100 mV,低电位区间氧化活性也明显高于 Pt/C 电催化剂;而室温下 Ru/C 电催化剂对甲醇几乎没有催化活性.

此外,从 Pt/C 和 PtRu/C 电催化剂上甲醇的电化学循环伏安(CVs)曲线(图 3)还可以看出,甲醇在 Pt/C 和 PtRu/C 上的氧化峰形及峰电位差别也很大, PtRu/C 上甲醇氧化峰形不规整,氧化峰宽化;正向峰电位为 460 mV,负移 Pt/C 近 170 mV;在负向扫描的过程中,不同于 Pt/C 电催化剂, PtRu/C 电催化剂上的氧化峰很小,这与合金电催化剂表面氧化层的还原有关<sup>[16]</sup>.

从图 3(A)可以看出, PtRu/C 电催化剂上甲醇氧化反应过程中, H 的吸脱附峰并没有完全被抑制,说明甲醇在 PtRu/C 电催化剂上的吸附中间物种并没有将其活性位完全占据,这是由 PtRu/C 电催化剂的本身性质决定的. Ru 的存在有效地抑制了 Pt 活性位的中毒,主要原因是中间毒化物种不能在 Ru 活性位上吸附, Ru 活性位仍然保留着对 H 的吸脱附作用.

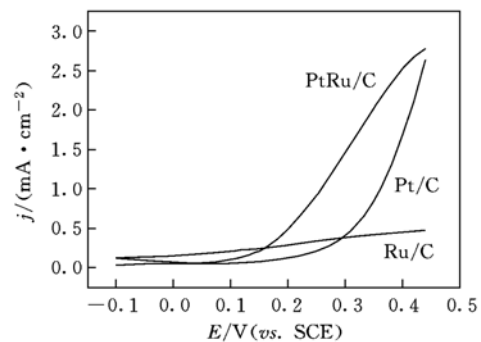
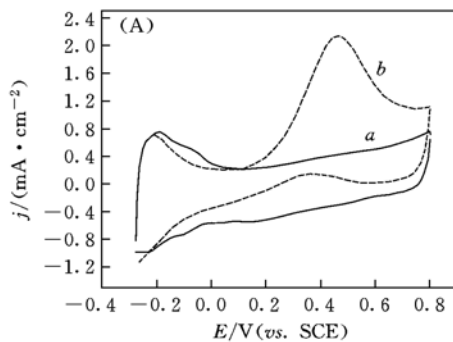


Fig. 2 Linear sweep voltammograms for the methanol oxidation on PtRu/C, Pt/C, and Ru/C electrodes in 0.1 mol/L CH<sub>3</sub>OH + 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with a scan rate of 10 mV/s

Fig. 3 CVs of methanol on PtRu/C(A) and Pt/C(B) electrodes in 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or 0.1 mol/L CH<sub>3</sub>OH + 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with a scan rate of 20 mV/s

a. Without methanol; b. with methanol.

### 2.3 电化学原位 FTIRS 分析

为了能够从分子水平上检测电极表面的吸附物种,鉴定反应产物,本文进行了电化学原位红外光谱实验.

图 4 是 PtRu/C 电催化剂上甲醇氧化的电化学原位 FTIRS 结果. 参考电位  $E_R$  设为 -200 mV, 研究电位  $E_S$  分别如图 4 所示. 2 050  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了典型的 CO<sub>L</sub> 的吸收峰. 根据电位差谱的定义和 Stark 效应,通常情况下红外双极峰位于高波数段的负向峰应归属于研究电位下物种的吸收,而位于低波数段的正向峰则属于参考电位下物种的吸收,但图 4 中给出的 CO 双极峰的方向正好相反,这是由于纳米材料的异常红外性能所致<sup>[17]</sup>;随着电位的升高, CO<sub>L</sub> 的吸收峰由双极峰逐渐转为负向单极峰,即在研究电位下采集的单光束光谱已不含有 CO<sub>L</sub> 红外吸收信息,这说明随着电位的升高,低电位下吸附在电极上的 CO<sub>L</sub> 被氧化. 在 2 345  $\text{cm}^{-1}$  出现的负向峰为 CO<sub>2</sub> 的非对称伸缩振动吸收,该峰的吸收频率不随电位的变化而变化,属于溶液中 CO<sub>2</sub> 的吸收.

图 5 比较了 CO<sub>L</sub> 吸收峰和反应生成的 CO<sub>2</sub> 吸收峰积分强度随电位的变化,由于 CO 在研究电位下的吸收表现为双极峰,用峰面积表示积分强度时

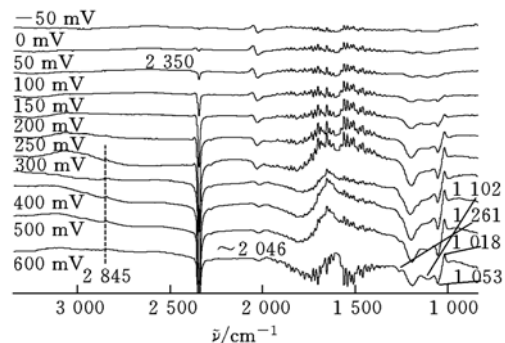
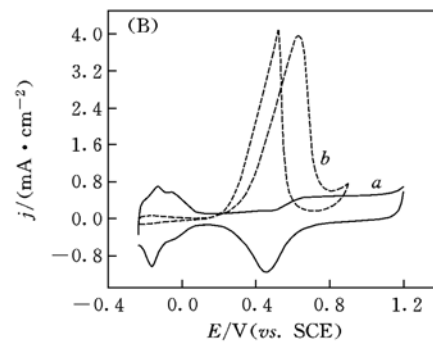


Fig. 4 *In situ* FTIR spectra for methanol oxidation in 0.1 mol/L CH<sub>3</sub>OH + 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on PtRu/C electrocatalyst

The spectrum, taken at -200 mV, was used as a reference, the number of scans is 1 000, and the resolution is 8  $\text{cm}^{-1}$ .

很容易受到基线的影响, 所以为了尽量减少误差, 以 600 mV 的单光束光谱为参考, 对实验中得到的单光束图谱进行重新计算, 得到了向上的单峰, 然后对谱峰进行积分得到其强度. 从图 5 可以看出,  $\text{CO}_L$  积分强度随着电位的升高而增强, 在 0 mV 处达到最大, 当电位进一步升高,  $\text{CO}_L$  被氧化消耗; 与此相对应, 从 0 mV 开始就有  $\text{CO}_2$  生成, 在 400 mV 达到最大, 随后有所降低, 与甲醇氧化的循环伏安曲线相吻合. 吸附在电极表面的 CO 的消耗和  $\text{CO}_2$  的生成几乎是同步的, 这说明  $\text{CO}_2$  的主要生成路径是 CO 的氧化. 从图 4 还可以看出, 当  $E > 400$  mV 时, 在  $1\ 261$  和  $1\ 102\ \text{cm}^{-1}$  附近有两个负向吸收峰出现, 分别可归属于甲酸甲酯中 C—O 键的伸缩振动和— $\text{CH}_3$  基团的摇摆振动, 说明此电位下有甲酸的生成, 甲酸进一步氧化生成甲酸甲酯和  $\text{CO}_2$ .  $1\ 196$  和  $1\ 053\ \text{cm}^{-1}$  附近的负向峰归属于溶液中  $\text{HSO}_4^-$  的吸收.

图 6 是 Ru/C 电催化剂上预吸附 CO 的原位红外光谱研究结果. 由图 6 可以看出,  $2\ 026\ \text{cm}^{-1}$  附近出现的正向吸收峰, 可归属于 Ru/C 表面  $\text{CO}_L$  的吸收, 呈典型的异常红外吸收特征<sup>[18]</sup>, 并且吸附峰位置随着电位的增加蓝移, Stark 效应系数为  $42.4(\text{cm} \cdot \text{V})^{-1}$ ;  $2\ 341\ \text{cm}^{-1}$  的  $\text{CO}_2$  吸收峰说明了 CO 能够吸附在 Ru 活性位上并氧化生成  $\text{CO}_2$ . 而由图 2 可知, Ru/C 电催化剂对甲醇几乎没有电催化活性, 所以甲醇的解离反应只能发生在 Pt 活性位上, Ru 在室温下对甲醇没有解离作用.

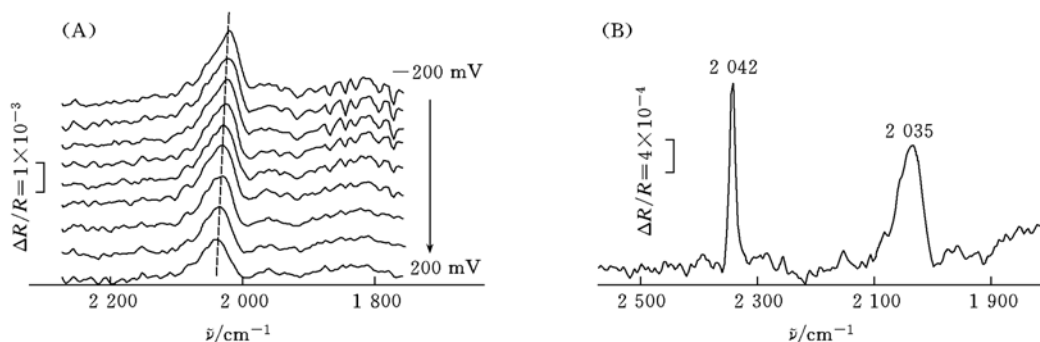


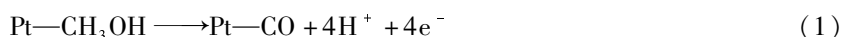
Fig. 5 Potential dependence of IR band intensities of  $\text{CO}_L$  and  $\text{CO}_2$

Fig. 6 *In situ* FTIR spectra of CO on Ru/C electrocatalyst in 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

The spectrum, taken at 450 mV, was used as a reference, the study potential was  $-200\text{--}200$  mV, and 50 mV per step.

(A)  $1\ 800\text{--}2\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ; (B)  $1\ 900\text{--}2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , 150 mV.

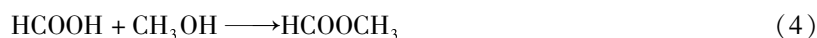
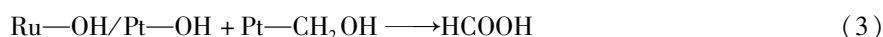
因此, 甲醇的解离吸附可以表示为



在低极化电位下 ( $E < 250$  mV), PtRu/C 电催化剂上  $\text{CO}_L$  主要被 Ru 活性位上吸附的 OH 物种氧化:



当电位继续升高时, 产物中除了  $\text{CO}_2$  外, 还有甲酸甲酯. 因此在高电位区甲醇在 PtRu/C 电催化上还可以直接氧化生成甲酸, 进一步生成  $\text{CO}_2$  和甲酸甲酯:



通过对甲醇在 Pt/C, PtRu/C 和 Ru/C 电催化剂上发生氧化反应的电化学及电化学原位红外光谱研究比较可知, 室温下 Ru/C 电催化剂对甲醇没有氧化作用, 甲醇解离吸附反应主要发生在 Pt 活性位上, 解离产物  $\text{CO}_L$  是吸附在电极表面上的主要物种, 并且使电催化剂中毒; PtRu/C 电催化剂中 Ru 的

加入改变了 Pt 原子费米能级能态密度,主要表现在对甲醇解离吸附反应的影响;甲醇氧化产物主要是 CO<sub>2</sub>,甲酸甲酯是由高电位下甲醇直接氧化生成的。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhu Y. , Uchida H. , Watanabe M. . Langmuir[J], 1999, **15**(25): 8757—8764
- [ 2 ] Xia H. A. , Iwasita T. , Ge F. *et al.* . Electrochim. Acta[J], 1996, **41**(5): 711—718
- [ 3 ] ZHOU Wei(周 尉), WANG Jun-Yi(王俊逸), SHENG Hai-Tao(盛海涛) *et al.* . Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2000, **58**(11): 1447—145
- [ 4 ] Zhu Y. M. , Uchida H. , Yajima T. *et al.* . Langmuir[J], 2001, **17**(1): 146—154
- [ 5 ] Wasmus S. , Kuver A. . J. Electroanal. Chem. [J], 1999, **461**(1/2): 14—31
- [ 6 ] Iwasita T. . Electrochim. Acta[J], 2002, **47**(22/23): 3663—3674
- [ 7 ] CHEN Ai-Cheng(陈爱成), SUN Shi-Gang(孙世刚). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1994, **15**(3): 401—405
- [ 8 ] Janssen M. M. P. , Moolhuysen J. . Electrochim. Acta[J], 1976, **21**(11): 869—878
- [ 9 ] Iwasita T. , Nart F. C. , Lopez B. *et al.* . Electrochim. Acta[J], 1992, **37**(12): 2361—2367
- [ 10 ] Munk J. , Christensen P. A. , Hamnett A. *et al.* . J. Electroanal. Chem. [J], 1996, **401**(1/2): 215—222
- [ 11 ] Yajima T. , Uchida H. , Watanabe M. . J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**(8): 2654—2659
- [ 12 ] Waszczuk P. , Wieckowski A. , Zelenay P. *et al.* . J. Electroanal. Chem. [J], 2001, **511**(1/2): 55—64
- [ 13 ] Chu D. , Gilman S. . J. Electrochem. Soc. [J], 1996, **143**(5): 1685—1690
- [ 14 ] ZHOU Wei-Jiang(周卫江), LI Wen-Zhen(李文震), ZHOU Zhen-Hua(周振华) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(5): 858—862
- [ 15 ] Antolini E. , Cardellini F. . J. Alloy. Compd. [J], 2001, **315**: 118—122
- [ 16 ] Metikos-Hukovic M. , Babic R. , Piljac Y. . J. New Mater. Electrochem. Syst. [J], 2004, **7**(3): 179—190
- [ 17 ] Lu G. Q. , Sun S. G. , Cai L. R. *et al.* . Langmuir[J], 2000, **16**(2): 778—786
- [ 18 ] Zheng M. S. , Sun S. G. . J. Electroanal. Chem. [J], 2001, **500**(1/2): 223—232

## *In situ* Electrochemical FTIR Spectroscopy of Adsorption and Oxidation Process of Methanol on PtRu/C Electrocatalyst

WANG Qi<sup>1,2</sup>, SUN Gong-Quan<sup>1\*</sup>, YAN Shi-You<sup>1</sup>, WANG Guo-Xiong<sup>1</sup>, XIN Qin<sup>1</sup>,  
CHEN Qing-Song<sup>3</sup>, LI Jun-Tao<sup>3</sup>, JIANG Yan-Xia<sup>3</sup>, SUN Shi-Gang<sup>3\*</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** A modified polyol process was used to prepare Pt/C, PtRu/C and Ru/C electrocatalysts. Calculated from XRD patterns, the mean particle size of PtRu/C electrocatalyst was 2.2 nm and the percentage of Ru alloyed was 71%, respectively. Adsorption and electro-oxidation progress of methanol on PtRu/C electrocatalyst was investigated by *in situ* FTIRS, combined with electrochemical experiments. It is revealed that the activity of PtRu/C electrocatalyst for methanol oxidation was much higher than that of Pt/C. Addition of Ru in PtRu/C electrocatalyst changed the characteristic of methanol adsorption, and Ru—OH species could oxidize linear bonded CO (CO<sub>L</sub>) at a lower potential, thus inhibited the catalyst poisoning. In addition, from FTIRS results, CO<sub>L</sub> was evidently identified to the main poisonous species and the major product was CO<sub>2</sub>. Methyl formate was also identified. Based on these results, the mechanism of methanol oxidation was discussed.

**Keywords** Direct methanol fuel cell; PtRu/C; Methanol oxidation; Electrochemistry; *In situ* FTIR

(Ed. : V, I)