

2004-08-28

ADual-cellTechnique and its Application in Electrocatalytic Study of Pt-Ru Metals

Lei SU

Bing-liang WU

Recommended Citation

Lei SU, Bing-liang WU. ADual-cellTechnique and its Application in Electrocatalytic Study of Pt-Ru Metals[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): 287-292.

DOI: 10.61558/2993-074X.1576

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)03-0287-06

研究表面扩散的双电解池方法及其在 铂钌二元金属电催化研究中的应用

苏 磊, 吴秉亮 *

(武汉大学化学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 本文介绍一种由各自质子交换膜(作为电解质), 参比电极和对电极在同个工作电极上建立两个空间分离的、可独立控制的双电解池系统. 它能够由第 1 个恒电位仪控制的第 1 电解池的工作电极产生某种吸附中间物, 该中间物通过表面扩散到达第 2 个电解池的工作电极后, 在第 2 个恒电位仪的控制下得到电化学检验. 应用这一装置测量了铂电极上欠电势沉积的含氧吸附物种的表面扩散系数, 并研究模拟铂钌电极电氧化有机小分子产生的毒性中间物与表面含氧吸附物种的相互作用. 在质子交换膜燃料电池的燃料极的工作电势下, 没有发现钌表面产生的含氧吸附物种扩散到铂的表面. 作者据此假设 Pt-Ru 协同催化作用的实现可能是由于铂上毒性中间物的表面扩散速率非常慢, 限制了向钌表面的溢流速率. 只有当 Pt-Ru 边界足够大, 中间物在铂表面扩散途径非常短时才能形成足够的流速, 并在钌表面被表面含氧物种氧化成 CO_2 , 使铂表面被重新活化.

关键词: 吸附中间物; 表面扩散; 溢流; Pt-Ru 电极; 电催化

中图分类号: O 646

文献标识码: A

吸附物种(包括原子、分子、原子团等)在固体表面上的扩散可能对它的微环境产生重要影响. 例如: 异相催化过程中吸附中间物能够在催化剂表面扩散, 甚至从一个表面相穿过边界向另一个表面相传输, 称之为溢流(spillover), 这一作用常使该催化剂的催化活性得以极大增强^[1, 2]. 又如, 在粉末催化剂/质子交换膜(PEM)体系中, 那些未与 PEM 接触的催化剂颗粒也会通过其表面吸附中间物的表面扩散而参与电极反应^[35]. 由此可见, 表面扩散及溢流在这类电极的成流机制中确实起着重要的作用, 它的研究对正确理解粉末催化剂/PEM 复合电极的实际过程, 以及此类电极的合理设计、应用都是非常重要的.

然而, 目前大多数有关表面扩散的实验技术都只局限于研究固体/真空界面或固/气界面. 主要的实验技术有两类: 一是具有原子分辨力的显微镜方法, 例如场致离子显微镜(FIM)和扫

收稿日期: 2004-01-01, 修订日期: 2004-03-05

通讯联系人, Tel: (86-27) 87684257, E-mail: blwujin@whu.edu.cn

修订日期: 2004-03-05 国家自然科学基金项目(20273048)资助

描隧道显微镜 (STM), 可用于直接观察表面原子的扩散并估算相关的动力学参数, Tsong^[6] 曾对此作过全面的评述. 另一是微区化学分析法, 如 George 等^[2,7] 采用的激光诱导热脱附 (LITD), Candu and Conner 采用的微区扫描 FTIR, 其目的在于追踪从某一点源溢流出来的吸附原子浓度随时间的变化. 然而, 以上各种实验技术都必须在高真空下操作, 很难用于研究电化学体系的固/液界面乃至固/固界面的表面扩散现象.

有机小分子在铂电极上的氧化, 特别是直接甲醇燃料电池中甲醇的氧化, 其阳极的毒性中间物主要是表面吸附的 CO_{ads} , 它封闭了铂表面的活性位, 使催化活性急剧下降. 目前解决办法之一是采用 Pt-Ru 二元催化剂或者以此为基础的 4 元甚至 5 元催化剂来降低毒物的影响. 由于毒物基本上是在铂反应位上形成的, 而在燃料电池阳极的工作电势区, 含氧的表面物种, 如 OH_{ads} 只能在钌原子位上产生. 因此, 要使表面的 OH_{ads} 将 CO_{ads} 氧化成二氧化碳, 并恢复铂表面的催化活性, 两者之中至少有一跨越两金属的表面边界与另一种吸附物种相遇才能完成去毒反应.

为了深入揭示这一现象, 本文设计了一种共用一个工作电极的双电解池装置, 测量铂电极上欠电势沉积的表面含氧物种的表面扩散系数, 然后, 通过模拟 Pt-Ru 电极进一步探讨表面吸附物种的相互作用.

1 实验部分

共用一个工作电极的双电解池装置如图 1 所示. 其中, 工作电极为长 1 cm、宽 0.5 cm、厚 200 μm 的铂片, 将一片 Nafion[®] 膜的前端放置于该铂片的下方, 另一端浸入左边小杯内的硫酸溶液中, 与插入杯中的对电极、参比电极构成电解池 1; 另一片 Nafion[®] 膜小心放置于该铂片的上面, 并用载玻片将其盖住, 此 Nafion[®] 膜的另一端浸入右边的硫酸溶液中, 与杯中的另一组对电极、参比电极构成电解池 2. 由于上下两块 Nafion[®] 膜彼此隔离, 两个电解池可以通过各自的恒电位仪独立控制. 工作电极直接接地, 它的两个反应区域之间没有电位差, 因而不存在电迁移作用; 实验过程中, 铂片以及 Nafion[®] 膜上都没有残余的表面流体, 因此, 唯一可能的物质传输是吸附物种的表面扩散.

本实验所用恒电位仪为 CHI 440, 该仪器工作电极直接接地, 符合实验对电子线路的要求.

Nafion[®] 膜处理: 取长 2 cm、宽 0.2 cm 的两片 Nafion[®]-117 膜, 用 10% 的 H_2O_2 溶液煮沸 30 ~ 40 min 以除去有机杂质, 然后经 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 溶液浸泡 24 h, 再用二次蒸馏水反复清洗

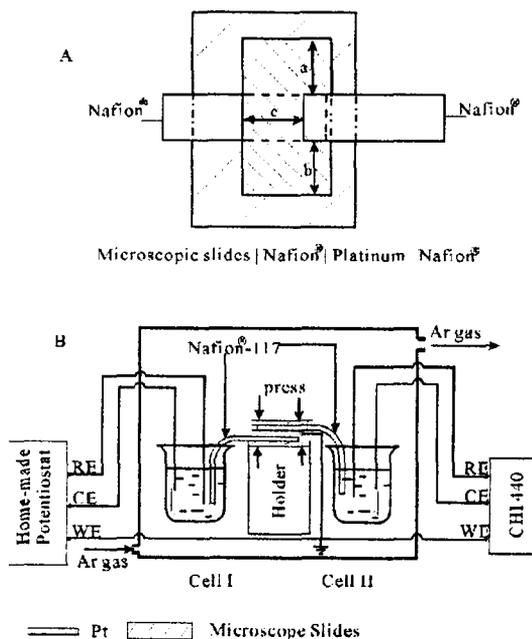


图 1 双电解池装置示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of experimental device of the twin electrolytic cell method

后,浸泡于二次蒸馏水中,待用.

硫酸溶液由优级纯 H_2SO_4 (上海试剂一厂) 和二次蒸馏水配制.

每次实验前,先将玻璃器皿于热的浓硝酸中浸泡 10 min,再依次用丙酮、二次蒸馏水超声波清洗后吹干.双电解池装配时,仔细避免两片 Nafion[®] 膜彼此接触或者存在其它旁路电通道.

文中所指电势均相对于标准氢电极 (SHE).

2 结果与讨论

2.1 双电解池运行初试

据图 1,将电解池 1 的工作电极电势置于双层区 (0.5V),通过第 2 恒电位仪测定电解池 2 的循环伏安图.然后固定电解池 2 的工作电极电势在 0.5V,通过第二恒电位仪测定电解池 1 的循环伏安图.实验结果如图 2 所示,两者都大致具有通常 Pt/Nafion[®] 界面的 CV 曲线形状,而且电流大小与界面面积成正比.以上表明,图 1 中的两个电解池均可分别控制,进行相对独立的电化学测试,符合设计要求.

2.2 铂电极上表面含氧吸附物种表面扩散系数的测定

按图 1,由恒电位仪 1 将电解池 1 的铂/Nafion[®] 膜界面电势置于 +0.5V,同时,由恒电位仪 2 将电解池 2 的铂/Nafion[®] 膜界面电势也置于 +0.5V,记录电解池 2 上铂/Nafion[®] 膜界面的响应电流.结果如图 3 给出,当电解池 1 的铂/Nafion[®] 膜界面电势也处于双层区域时,该工作电极上基本没有电流通过,但如将电池 1 的电势正向阶跃至 +0.89V 时,电解池 1 的铂/Nafion[®] 膜界面上便产生吸附含氧物种.此时,CHI 440 电化学工作站即可检测到电解池 2 铂/Nafion[®] 膜界面产生了还原电流,并约在 1s 左右达到稳态(见图 3).作者认为:在电解池 1 高电势脉冲冲期间,电解池 2 的响应电流是由于电解池 1 工作电极上产生的表面含氧物种(由于电极电势低于 0.9V,绝大部分是 $OH_{ads}^{[9]}$) 表面扩散至电解池 2 工作电极区域并在电极上还原而产生的.虽然,这里的暂态电流包含了不少动力学信息,但因边界条件比较复杂,本文暂不讨论.作为比

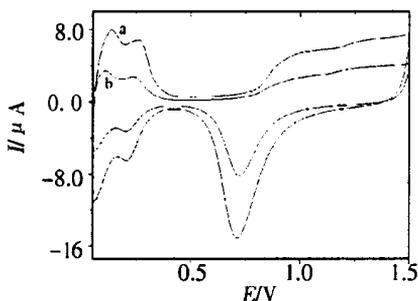


图 2 实验得到的单一电解池的循环伏安曲线,置另一电解池电势为 +0.5V 时

(a: 电解池 1, b: 电解池 2 $v = 100$ mV/s)

Fig. 2 The voltammograms obtained experimentally when other cell was steady controlled at $E = 0.5$ V

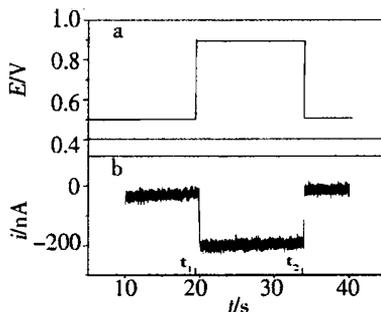


图 3 施加于电解池 1 的铂/Nafion 膜界面上的电势波形(a)和电解池 2 的响应电流曲线(b)

Fig. 3 The potential wave applied at the interface (a), and the current response at the interface (b)

较简单的稳态处理,若忽略一些长距离的扩散途径不计,只考虑最短扩散途径区域的稳态电流,可得如下简化关系:

$$i = nFDc^s/L$$

其中 i 为电解池 2 的电流响应, n 、 F 、 D 均为通常定义的物理常数, l 为电解池 2 铂/Nafion[®] 膜界面最短扩散途径区域的边长. 当电解池 1 的电极电势阶跃至 +0.89V 后, $Fe^s = 0.13 \times 210 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$, 此处 c^s 为该电势下原子团表面浓度, 实验测得电解池 2 的稳态电流 $i = 2.0 \times 10^{-7} \text{ A}$, 代入上式, 可求得吸附氢原子的表面扩散系数, $D = 1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Liu 等人^[5]曾经用特殊设计的 Pt/Nafion[®] 电极, 并由循环伏安法测量欠电势表面 OH 基团的表面扩散系数 $D = 1.65 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 与本文所得数据相当接近. 这至少说明铂电极上吸附的 OH_{ads} 能以很快的速率在表面上作二维运动.

2.3 Pt-Ru 二元催化剂模拟电极

为了模拟 Pt-Ru 二元催化电极的毒性中间物的生成及其清除过程, 使用直径 60 μm 的铂丝编织成两个铂微丝团, 用 769 YP-15A 粉末压片机(天津科器高新技术公司)压成厚度约 250 μm 铂网, 压强为 10 MPa. 将两铂网裁剪成相同的尺寸(约 0.5 cm \times 0.5 cm), 取其一在 0.5 mg/cm³ 三氯化钨溶液中以恒电流 4 mA 镀钨 60min, 再于二次蒸馏水中煮沸 30min 以稳定镀层, 即可得到良好钨覆盖. 分别将铂网、镀钨铂网分别在丙酮和二次蒸馏水中超声波清洗各 2 次(每次 3min), 烘干.

实验装置仍参照图 1, 将上述镀钨铂网放在下方, 它的整个下表面与处于其下的电解池 1 的 Nafion[®] 膜接触; 铂网在镀钨铂网的上边, 它的整个上表面与电解池 2 的 Nafion[®] 膜接触. 在压力作用下, 铂网、镀钨铂网以及它们分别接触的 Nafion[®] 膜彼此接触良好, 铂网和镀钨铂网的内孔表面既可作为表面扩散通道, 又可防止上下两片 Nafion[®] 膜相互接触. 电解池 1 盛 0.1 mol \cdot L⁻¹ H₂SO₄ 溶液, 电解池 2 盛 0.1 mol L⁻¹ 乙二醇 + 0.1 mol L⁻¹ 硫酸溶液. 电解池 2 的 Nafion[®] 膜是预先在 0.1 mol L⁻¹ 乙二醇溶液中浸泡 3 h, 经滤纸吸干表面残留液体后再安放的. 这里, 使用常温蒸汽压很低的乙二醇代替甲醇主要是防止气相物质传输影响实验的可靠性.

毒性吸附中间物的监测实验如下: 将电解池 2 的 Pt/Nafion[®] 膜界面电势置于 +0.5V, 电解池 1 的 Pt/Nafion[®] 膜工作电势先置于 +0.1V, 然后阶跃至 +0.4V, 记录电解池 2 的电流随时间的变化, 结果如图 4 所示. 试验表明, 测量初期电解池 2 的氧化电流迅速衰减(图 4b), 表明铂电极表面已被迅速毒化. 而当电解池 1 电势阶跃时(图 4a), 电解池 2 的残余电流没有明显的变化(图 4b).

钨在较低的电势下, 例如 0.2V, 即可发生水分子的吸附放电, 生成表面吸附的含氧表面活性物种^[10], 如果上述钨表面生成的吸附含氧物种能够溢流到铂表面, 那么, 根据前面测定的表

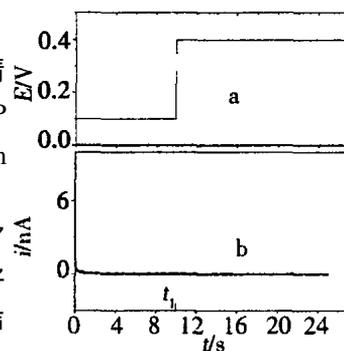


图 4 电解池 1 的电势波形 (a) 及电解池 2 的电流响应 (b)

Fig. 4 The potential wave applied at the cell 1 (a) and the current response of the cell 2 (b)

面扩散系数,这一过程的速率应该是很快的,并促使电解池 2 工作电极表面生成的毒性吸附中间物被氧化而迅速除去,恢复铂电极的催化活性,导致电解池 2 的电流的迅速增大.然而,图 4 表明,当电解池 1 的电极电势阶跃至 +0.4V 时,电解池 2 的电流并不明显上升,基本上仍处于中毒状态.这就是说:钌电极表面生成的含氧吸附物种并未向铂表面扩散.据此可以假设,在这一电势范围内,含氧吸附物种在 Ru 表面能稳定存在,但不能溢流到铂表面.实际上,在此电势范围内, OH_{ads} 在 Pt 表面是不稳定的.因此,更大的可能是铂表面生成的毒性中间物(例如 CO_{ads})通过表面扩散并溢流到钌表面,在那里再被表面氧化物氧化而去除,也许这就是所谓的 Pt-Ru 二元催化剂的协同作用机理. Kita 等^[11]曾认为吸附的一氧化碳是很牢固的,不容易移动, Kwasniewsky 等^[12]发现在高真空环境中,吸附的 CO_{ads} 是可以移动的,扩散系数大约为 $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Day 等^[13]根据 C-NMR 研究结果也认为 CO_{ads} 在铂、钌表面可以移动. Gasteiger 等^[14]在解释铂钌电极催化甲醇氧化机理时,也曾推测铂表面吸附的 CO_{ads} 从吸附位点向钌表面扩散,并在那里被表面含氧物种氧化.实际上由于 CO_{ads} 的表面扩散速度太慢,以致在本文设计的模拟电极上,毒性中间物扩散途径太长,消耗的速度太慢,实验仪器无法检出由此引起的电流增加.从另一个角度说,这也表明实际应用的二元金属电极应当具备尽可能多的铂-钌表面边界,即铂、钌应该足够分散,才能达到足够的毒物清除速率.对于这种较低速的表面扩散,表面探针技术的电化学同位研究将是有益的.

A Dual-cell Technique and its Application in Electrocatalytic Study of Pt-Ru Metals

SU Lei, WU Bing-liang *

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Two local electrochemical reactive interfaces are established using two strips of Nafion[®] membrane separated each other, which are in contact with different surface regions of the same metal sheet working electrode. One potentiostat is used to control the potential of one electrochemical reactive interface to generate adsorbed surface species and the other potentiostat to hold the potential of the second interface as a detector of the intermediate. The adsorbed surface species driven by the difference in surface concentration diffuses along the surface of the metal-sheet between both local electrochemical interfaces and can be detected at the second interface when they achieve over there. The surface diffusion coefficient of the oxygen-containing surface species on Pt was measured, then the synergistic catalysis was studied using a simplified model Pt-Ru electrode and the spillover of OH_{ads} from the surface of Pt to the surface of Ru was not found in the experimental potential region. This would be explained as that the realization of synergistic effect is due to spillover of the toxic adsorbed intermediate CO_{ads} on Pt to the sur-

face of Ru and CO_{ads} is oxidized into CO_2 by the oxygen-containing surface species over there.

Key words : Adsorbed intermediate , Surface diffusion , Spillover , Pt-Ru electrode , Electrocatalysis

References :

- [1] Kapoor A , Yang R T , Wong C . Surface diffusion[J] . Catal. Rev. , 1989 ,31 :129.
- [2] Conner W C , Falconer J L . Spillover in heterogeneous catalysis[J] . Chem. Rev. , 1995 ,95 :759.
- [3] Tu W Y , Liu W J , Cha C S , et al . Study of the powder/ membrane interface by using the microelectrode technique I. The Pt black/ Nafion interface[J] . Electrochimica Acta , 1998 ,43 :3 731.
- [4] Paulus U A , Vezirdis Z . Schnyder B , et al . Fundamental investigation of catalysis utilization at the electrode/ solid polymer electrolyte interface. Part I. Development of a model system[J] . J. Electroanalytical Chemistry , 2003 ,541 :77.
- [5] Liu W J , Wu B L , Cha C S . Determination of surface diffusion coefficients of hydrogen adatom and surface OH radical on platinum electrode[J] . J. Russ. of Electrochem. , 2002 ,36 : 846.
- [6] Tien T Tsong . A historic perspective of FIM and STM studies of surface diffusion[J] . Materials Science and Engineering A , 353 (2003) 1.
- [7] Mak C H , Brand J L , Deckert A A . Surface diffusion of hydrogen on Ru (001) studied using laser-induced thermal desorption[J] . Chem. Phys. , 1986 ,85 :1 676.
- [8] Candau J F C , Conner W C . The spillover of hydrogen onto silicon[J] . J. Catalysis , 1987 ,106 : 378.
- [9] Angerstein Kozłowska H , Conway B E , Sharp W B A . The real condition of electrochemically oxidized platinum surface. Part I. Resolution of component processes[J] . J. Electroanal. Chem. , 1973 ,43 :9.
- [10] Frelink T , Visscher W , Cox A P . Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at Pt and Ru and Sn-promoted Pt[J] . Electrochim. Acta , 1995 ,40 :1 537.
- [11] Hideaki Kita , Shen Ye , Yunzhi Gao . Mass transfer effect in hydrogen evolution reaction on Pt single crystal in acid solution [J] . J. Electroanal. Chem. , 1992 ,334 :351.
- [12] Kwasniewski V J , Schmidt L D . Surface diffusion of carbon monoxide on Pt(111) [J] . Surface Science , 1992 ,274 : 329.
- [13] Day J B , Vuissoz P A , Oldfield E , et al . Nuclear magnetic resonance spectroscopy study of the electrochemical oxidation product of methanol on platinum [J] . J. Amer. Chem. Soc. , 1996 ,118 : 13 046.
- [14] Hubert A Gasteiger , Nenad Markovic , Philip N Ross , et al . CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys [J] . J. Phys. Chem. , 1994 ,98 : 617.