

金属间化合物 PtBi 对甲酸的电催化氧化

张丽娟 夏定国*

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

关键词: PtBi; 金属间化合物; 甲酸; 燃料电池

中图分类号: O614.82*6; O614.53*2; TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1085-05

Electrocatalytic Activity of Ordered Intermetallic PtBi for Formic Acid Electrooxidation

ZHANG Li-Juan XIA Ding-Guo*

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract: Ordered intermetallic PtBi had been synthesized by arc-melted and then sintering treatment. The electro-oxidation of liquid formic acid on PtBi was investigated at room temperature by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results are compared to those at a polycrystalline platinum electrode surface. At PtBi surface the onset potential for formic acid oxidation is shifted negatively by over 250 mV and the current density at the PtBi electrode is about ten multiple higher than that of Pt electrode. XRD and XPS technologies had been used to investigate the crystal structure and electron effect. We propose that formic acid decomposition on PtBi favors the reactive intermediate route and is not very much affected by the CO intermediate compared with Pt according to the results of electrochemical test and ex-situ FTIR test.

Key words: PtBi; intermetallic compounds; formic acid; fuel cell

从 1839 年 Grove 首次提出了燃料电池理论,并证实了氢/氧燃料电池能直接把化学能转化为电能以来,氢/氧燃料电池迅速发展起来。但是由于氢气在储存、运输以及供应方面存在很多难以克服的困难,而有机分子的重整制氢成本太高以及电池构造复杂等因素^[1,2],使得人们将目光转向以有机小分子为燃料的直接液体燃料电池,特别是直接醇类燃料电池。这些小分子不仅具有毒性小、易储存、运输、处理、能量密度高、资源丰富等优点,同时还有内部燃料直接转换、设计简单和加工方便等优点,吸引了各国燃料电池研究者的注意,并进行了大量的理论和应用研究^[3-5]。甲醇具有一定的毒性,刺激人的视觉

神经。甲醇作为燃料还存在另外一个问题,就是甲醇能够透过膜进入阴极反应区,在阴极反应区甲醇的氧化与氧还原同时发生,从而降低电池输出电压。而甲酸在常温下是液体,溶于水后部分解离为甲酸根离子,其与带负电荷的 Nafion[®]膜相排斥,从而减少燃料渗透。直接甲酸/氧燃料电池的输出电压为 1.45 V,比直接甲醇/氧燃料电池高,但能量密度为 1.74 kWh·kg⁻¹,低于后者。

甲酸在不同晶面的 Pt 电极上的氧化已有报道^[6,7],吸附金属原子修饰的铂电极上的吸附与氧化已有较广泛的研究,其中 Bi 修饰的 Pt 电极对甲酸的氧化有一定的促进作用^[8]。

收稿日期:2005-11-30。收修改稿日期:2006-03-13。

北京工业大学青年科研基金(No.97005013200501)和国家重点基础研究发展计划(973 计划, No.2002CB211807)、北京市自然科学基金(No.2051001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dgxia@bjut.edu.cn

第一作者:张丽娟,女,34岁,高级工程师;研究方向:燃料电池催化剂。

由单质金属或准金属形成的金属间化合物具有与原组成元素的单质及其合金都不同的电子结构和几何结构,其催化性质也因而不同。我们曾报道过金属间化合物 PtSb 对乙醇具有较好的催化氧化作用^[9]。另外,由于金属间化合物具有明确的组成和结构,对于它的催化性能的研究可以促进催化理论的发展。为寻找和设计高效的催化剂建立更加清晰的理论依据。

本文采用铂铋金属间化合物作为研究对象,通过与光滑 Pt 片性能的对比,研究其对甲酸的电催化氧化性能。

1 实验部分

将金属 Pt 粉 (纯度>99.99%) 和 Bi 粉 (纯度>99.99%)按物质的量比 1:1 混合均匀冷轧成圆柱状,置于高温氩弧熔炼炉内。铸块作为电极,在电极与坩锅间加一电弧而进行熔炼。将氩弧熔炼后的块状物真空密封于石英管,再将石英管置于马弗炉中 650℃下退火 200 h 得到块状 PtBi 金属间化合物。

分别将 PtBi 和纯铂片表面打磨抛光,在二次蒸馏水中超声波清洗后作为工作电极待用。催化剂性能评价采用三电极体系进行循环伏安扫描测试和计时电流曲线测试,对电极为铂片电极,参比电极为 Hg/Hg₂SO₄ 电极,扫描速度为 50 mV·s⁻¹。数据由美国普林斯顿公司的恒电流电位仪 Potentiostat/Galvanostat model 273 记录。XRD 测试是由 D8ADVANCE 测试仪 (Bruker, 美国) 进行测试,光源是 Cu K α 射线源,2 θ 范围为 20°~80°,步长为 0.02°。XPS 是由 PHI5300ESCN/610SAM(P III, 美国)测试仪进行测试,光源是 Al K α 射线源,XPS 峰的结合能以吸附碳 C1s(284.8 eV)值为参比。采用 Philips Analytical 公司的 PW2403 X 射线荧光光谱仪对样品进行元素的定量分析。

2 结果与分析

金属 Pt 和 Bi 按物质的量比 1:1 氩弧熔炼得到的材料的 XRD 图如图 1 所示。特征衍射峰分别出现在 40.5°,46.4°,51.5°,55.8°,59.54°,68.0°,75.4°处。由于在 XRD 图库中没有 PtBi 金属间化合物的标准图,我们将所获得图与 Volpe^[10]等人给出的 PtBi 金属间化合物的 XRD 图做对比,发现二者特征峰基本一致。

表 1 为 X 射线荧光光谱分析结果,表明 PtBi 样

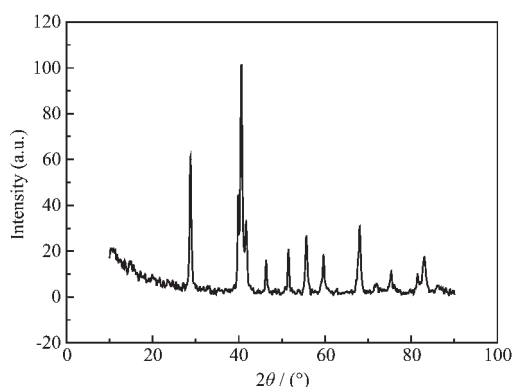


图 1 PtBi 金属间化合物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of PtBi intermetallic compound

品中 Pt 和 Bi 的原子比为 1.17:1。这可能是由于在熔炼过程中,Bi 因沸点较低而挥发引起材料贫铋所致。或者是由于在熔炼过程中 Pt 和 Bi 由于表面张力不同,而引起 Pt 在表面富集。

表 1 PtBi 样品的 X 射线荧光光谱分析

Table 1 Analyse results of XRF for PtBi

Elements' name	w / %	x / %
Pt	52.7	54.0
Bi	47.3	46.0

图 2 为单质 Pt 和金属间化合物 PtBi 中 Pt 的 4f 轨道的 XPS 图谱。表明在 Pt 和 PtBi 中均存在 2 种不同价态的铂。其中结合能在低能处的 70.0 ± 0.1 eV(对单质 Pt)和 70.3 ± 0.1 eV(对 PtBi)与零价 Pt 4f_{7/2} 的电子能级相对应;处于 71 ± 0.1 eV(对单质 Pt)和 71.8 ± 0.1 eV(对 PtBi)的信号表征了二价 Pt 如 PtO 或者类似 Pt(OH)₂ 等粒子的存在。对 XPS 谱峰进行定量处理可以计算出单质 Pt 和金属间化合物 PtBi 2 种催化剂中不同价态 Pt 原子所占的比例(表 2)。可以看出 2 种催化剂中零价 Pt 占较大的比例,且在 PtBi 表面氧化态铂的量要稍大于纯 Pt 表面的氧化态铂的量。与纯 Pt 相比,PtBi 中 Pt(0)的 4f_{7/2} 轨道的结合能向高能方向移动。

表 2 Pt 和 PtBi 中 Pt 的价态分布

Table 2 Distribution of Pt in different oxidation states

Electro-catalyst	x _{Pt(0)} / %	x _{Pt(II)} / %
Pt	80.3	19.7
PtBi	76.0	24.0

Pt 和 PtBi 电极在 0.5 mol·L⁻¹ HCOOH + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中获得电化学循环伏安曲线如

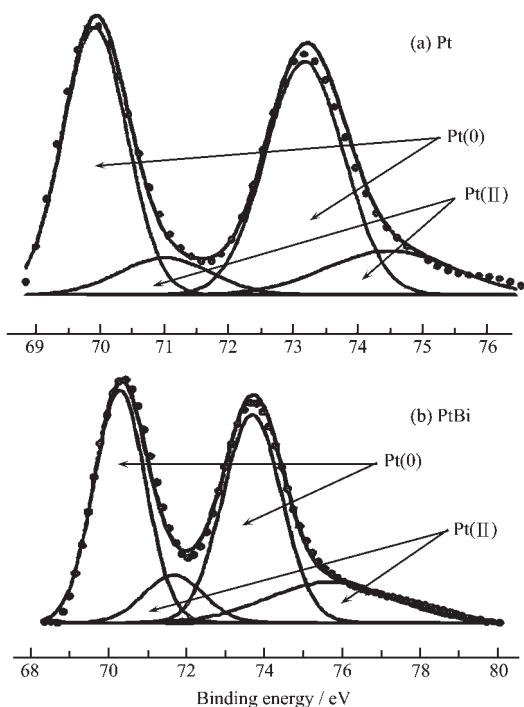
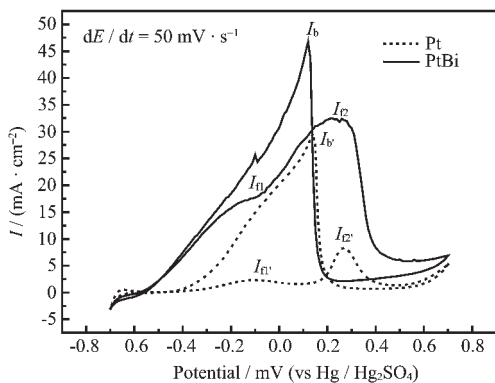


图 2 Pt4f XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of Pt (a) and PtBi (b)

图 3 所示(空白实验参见文献^[11])。可以观察到,在 Pt 电极上,正向扫描方向出现 2 个氧化峰,前波(以 I_{f1} 表示)起始于 -0.25 V,峰电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;接下来是主峰(以 I_{f2} 表示),峰电流密度为 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 PtBi 电极上曲线与在 Pt 电极上相似,只是前波和主峰都更大。前波(以 I_{f1} 表示)起始于 -0.5 V,比 Pt 电极上负移了近 250 mV 。电流密度约为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;主峰(以 I_{f2} 表示)的峰电流密度约为 $35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,二者都远远大于 Pt 电极上的前波和主峰的峰

图 3 Pt 和 PtBi 在含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸的硫酸溶液中的 CV 图Fig.3 CV curves in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$

电流密度。负向电位扫描中在 Pt 和 PtBi 电极上均出现了 1 个氧化峰。这一现象归结为有机小分子电氧化中的自毒化现象,即甲酸解离吸附生成的毒性中间体(CO_{ads})在较低电位稳定吸附在电极表面占据活性位使电极毒化,只有当它们在较高电位被氧化以后才使电极恢复活性。正向和负向扫描过程中电流峰值之比 $I_{\text{f}}/I_{\text{b}}$ 越小说明电极自毒化现象越严重^[12]。

我们从三方面对 Pt 和 PtSb 电极的电催化氧化甲酸性能进行定量的对比,可以发现,首先,在 PtBi 电极表面甲酸氧化的起始电位相对于 Pt 电极来说负移了 250 mV ;第二,PtBi 电极上甲酸氧化电流密度(指主峰)比在 Pt 电极上高出约 10 倍;第三,在 PtBi 电极上正向和负向扫描过程中电流峰值之比 $I_{\text{f1}}/I_{\text{b}}$ 和 $I_{\text{f2}}/I_{\text{b}}$ 分别为 0.32 和 0.74 左右;也远大于在 Pt 电极上 $I_{\text{f1}}/I_{\text{b}}$ 值(0.25)和 $I_{\text{f2}}/I_{\text{b}}$ (0.38)。从以上三方面的定量分析,我们认为,与单质 Pt 相比,金属间化合物 PtBi 具有更优异的催化甲酸氧化性能。

由于起始氧化电位和氧化峰电流密度是评价催化剂电催化活性的重要参数,我们对甲酸浓度对起始氧化电位和峰电流密度的影响进行了研究,如图 4 所示。我们规定起始氧化电位为当电流密度大于 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电位。可以看出,随着甲酸浓度的增加,起始氧化电位负移,电流密度近线性增加。在所使用的最高浓度处,甲酸氧化的起始电位负移至 -0.56 V ,峰电流密度达到 $58 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

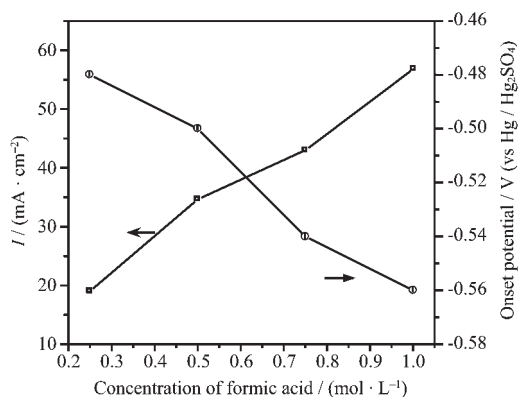


图 4 甲酸的起始氧化电位和氧化峰电流密度与甲酸浓度的关系

Fig.4 Dependence of the onset potential and formic acid oxidation current density on the formic acid concentration

图 5 为峰电位处 Pt 催化剂电极(a)和 PtBi 催化剂电极(b)在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

溶液中的计时电流曲线(CA)。预清洗后在峰电位下恒电位极化 1 200 s, 进行 CA 测试。由图可见, 2 条曲线都显示出一定的电流衰减行为, 其原因部分归结为甲酸氧化过程中出现 CO 毒性吸附。在恒电位极化 1 200 s 处, PtBi 电极上电流密度明显比 Pt 电极大 1 个数量级。说明 PtBi 催化剂对甲酸氧化的电催化活性比 Pt 高。另外, 我们发现在 PtBi 电极上甲酸氧化的 CA 曲线有不规则的波动现象, 这可能是由于在电极表面生成的 CO₂ 气泡不断形成和破裂引起的。

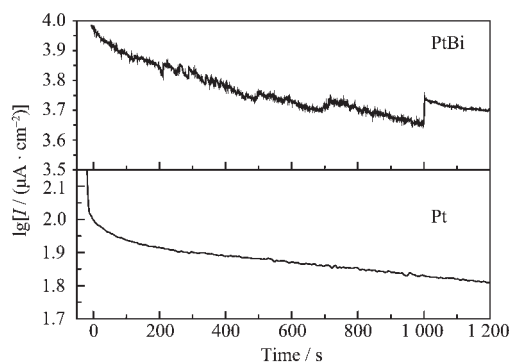


图 5 甲酸在 Pt 和 PtBi 表面氧化的计时电流曲线

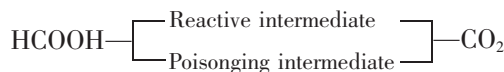
Fig.5 Current-time curves for formic acid oxidation for Pt and PtBi

3 讨 论

前面的电化学结果表明, 在 PtBi 电极上甲酸氧化的起始电位要明显向左偏移, 正向和负向扫描过程中电流峰值之比 $I_{\text{f}}/I_{\text{b}}$ 也远大于在 Pt 电极的, 说明与 Pt 电极相比, 甲酸在 PtBi 表面上氧化时自毒化现象减弱, CO_{ads} 在 PtBi 电极上的亲和力显著减小。进一步采用非原位 FTIR 反射光谱研究了在开路条件下甲酸在 Pt 和 PtBi 表面的吸附情况(图略)。研究发现, 对于 Pt 电极来说, 在 2 020 cm⁻¹ 处出现 1 个正向峰, 根据文献^[13]可知这个峰是 CO 吸附的谱峰, 而在 PtBi 电极表面未检测到位于 2 020 cm⁻¹ 左右的 CO 谱峰。这说明, 即使是在开路条件下, 甲酸也可以在 Pt 电极表面分解形成 CO 毒性吸附物, 而在 PtBi 表面甲酸未解离产生 CO 毒性中间体。

一般认为, 催化剂的电子结构和几何结构对其催化性能影响巨大。下面从这两方面来分析 CO_{ads} 在 PtBi 电极上的亲和力降低的因素。由于 Bi 和 Pt 的电负性分别为 1.9 和 2.2, 如果在 PtBi 金属间化合物中存在电子的转移, 应该是部分电荷从 Bi 转移到 Pt, 在 PtBi 的 XPS 谱图中零价的 Pt 应具有较低的

结合能。然而我们的结果却显示了相反的结论, 即金属间化合物 PtBi 中 Bi 的电子效应影响使 Pt 的结合能向较高的方向移动, Pt 的 d 轨道空穴增加。McBreen 和 Mukerjee 在使用 XPS 研究 PtRu 合金时也发现了同样的现象^[14]。众多的研究学者认为: 在酸性介质中, 甲酸在铂、铂钌合金上氧化时是按活性中间体和毒性中间体两种途径即双途径机理进行的^[15,16]:



毒性中间体为 CO_{ads}, 来自甲酸在 Pt 位上的化学解离吸附。一般认为, CO 在 Pt 位上的化学吸附是通过下述过程产生的: CO 提供 α* 反键轨道上的一对电子, 填充 Pt 的未充满 5d 轨道; Pt 反馈电子进入 CO 空轨道进一步加强它们之间的作用。其中, CO 向 Pt 提供电子对是形成强 CO 化学吸附的前提。因此, Pt 的 5d 空穴增加, 会加强 Pt-CO 键的强度, 阻止甲酸的氧化, 使中毒加剧。这与我们的电化学测试及非原位红外测试结果相反, 说明 PtBi 催化剂具有优异的催化甲酸氧化的性能可能并非来自其电子结构的影响, CO 在 PtBi 电极上亲和力的减小是由其结构因素直接引起的。

Pt 属于面心立方(fcc)晶格结构, 晶格常数 $a=0.3942$ nm。而 PtBi 为 NiAs 型层状结构, 晶格常数 $a=0.434$ nm。图 6 为 PtBi 金属间化合物的空间结构图^[10]。

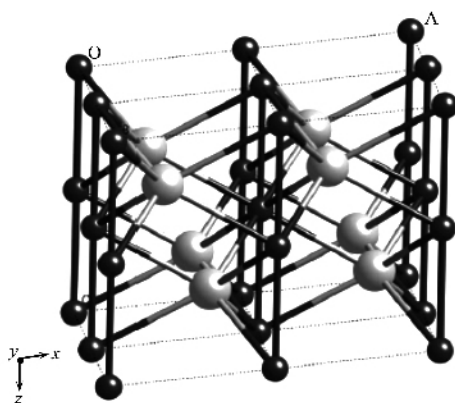


图 6 PtBi 的结构

Fig.6 Structures of PtBi Pt (black) forms chains parallel to the c-axis

人们在研究中发现, 在分散 Pt 电极上甲醇的氧化行为与在平整 Pt 电极上有较大的不同。实验中发现 CO_{ads} 的线性吸附随着 Pt 的分散度的提高而降

低。当 Pt 微粒的尺寸小到一定程度时,甲醇的电氧化过程中已检测不到有的 CO_{ads} 存在^[17]。我们认为, PtBi 中 Pt-Pt 键长的增加以及 Bi 的稀释作用如同增大了 Pt 的分散度,使得甲酸在 PtBi 表面通过毒性中间体(CO_{ad})途径进行氧化的趋势变弱,从而在电化学行为上表现为 PtBi 电极具有一定的抗 CO 中毒性能。

甲酸的电氧化过程十分复杂,有关机理还不十分清楚。甲酸在金属间化合物 PtBi 催化剂上的具体反应机理还有待采用各种现代原位技术进一步确定。

参考文献:

- [1] Samms S R, Savinell R F. *J. Power Sources*, **2002**,**112**:13~16
- [2] Isenberg A O. *J. Power Sources*, **1998**,**70**:128~132
- [3] Jiang J H, Kucernak A. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**,**543**:187~191
- [4] Dillon R. *Journal of Power Sources*, **2004**,**17**:112~115
- [5] Ivanov K. *Journal of Alloys and Compounds*, **2000**,**309**:57~60
- [6] Schmidt T J, Grgur B N, Markovic N M, et al. *J. Electroanal Chem.*, **2001**,**500**:36~43
- [7] Fred S. Thomas, Richard I. Masel. *Surface Science*, **2004**,**573**:169~175
- [8] Jaeyoung Lee, Peter Strasser, Markus Eiswirth, et al. *Electrochimica Acta*, **2001**,**47**:501~508
- [9] ZHANG Li-Juan(张丽娟), XIA Ding-Guo(夏定国). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**,**21**(9):1006~1010
- [10] Volpe D, Casado-Rivera E, Alden L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(7):A971~A976
- [11] ZHANG Li-Juan(张丽娟), XIA Ding-Guo(夏定国). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**,**21**(3):287~290
- [12] Liu Z L, Ling X Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:8234~8240
- [13] LI Hong(李红), JIANG Xiong(蒋雄). *Huanan Shifan Daxue Xuebao(Journal of South China Normal University)*, **2001**,**1**:108~110
- [14] McBreen J, Mukerjee S. *This Journal*, **1995**,**142**:3399~3404
- [15] Macia M D. *J. Electroanal Chem.*, **2003**,**25~34**:554~555
- [16] Sean P E Smith. *J. Electroanal Chem.*, **1999**,**467**:43~49
- [17] Beden B, Hahn F. *J. Electroanal Chem.*, **1991**,**301**:129~134