

抗甲醇中毒氧还原催化剂铂铋金属间化合物的研究

张丽娟, 王振尧, 陈 戈, 袁 嵘, 夏定国

(北京工业大学 环境与能源工程学院环境电化学研究室, 北京 10022)

摘 要:采用氩弧熔炼后热处理方法制备了 PtBi 金属间化合物材料。采用循环伏安和旋转圆盘电极手段进行电化学性能测试。通过在 0.5 mol/L H₂SO₄+0.25 mol/L CH₃OH 溶液中氧还原的起始电位和电流密度大小比较发现,与光滑铂电极相比,PtBi 金属间化合物具有良好的氧还原催化性能和抗甲醇中毒性能。X 射线光电子能谱(XPS)结果表明,PtBi 材料中 Pt 的 d 电子空穴增加,可能是导致 PtBi 电极表面氧还原电流增大的原因。

关键词:电催化; PtBi; 氧还原; 抗甲醇

中图分类号: O441

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2004)增刊-1807-03

1 引 言

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、燃料补充方便、体积和质量比能量密度高等特点,是理想的零污染的便携式电源和交通工具用电源。尽管 DMFC 的优势明显,但其发展却比较缓慢。影响 DMFC 性能的主要问题之一是“甲醇透过”问题。我们知道,DMFC 现在普遍使用的 Nafion 膜具有较高的甲醇透过率,甲醇能从阳极穿过电解质膜进入阴极,在传统的 Pt/C 催化剂上,氧还原和甲醇氧化同时发生,从而产生混合电位,降低电池的输出功率。解决这个问题的手段之一就是寻找对甲醇呈惰性的阴极氧还原催化剂。

Pt/C 是目前 DMFC 主要使用的阴极氧还原催化剂,其催化还原的活性和稳定性较高,但耐甲醇能力很差^[1]。以 Fe、Co 为中心金属的酞菁和卟啉等大环化合物对氧还原的电催化活性较高,因此围绕它们的研究较多^[2,3]。但是这些大环化合物对 O₂ 还原的活性低于 Pt(有少数与 Pt 相当),而且在大环化合物催化氧还原的过程中会产生不同程度的 H₂O₂,并且随着反应时间的延长而不断聚集,严重腐蚀大环化合物和

载体,破坏催化剂结构,因此大环化合物催化剂的稳定性较差,阻碍了其向实用化的进一步发展^[4,5]。过渡金属原子簇化合物类催化剂在甲醇存在时,对氧的还原有很好的选择性,催化活性要低于 Pt 系催化剂,长期稳定性有待进一步提高^[6]。最近,人们开始对铂基金属催化剂的抗甲醇性能进行了研究。J- F. Drillet 等^[7]研究了 Pt₇₀Ni₃₀ 与 Pt 在含有甲醇的硫酸溶液中的氧还原性能,发现 Pt₇₀Ni₃₀ 具有一定的抗甲醇性能。对于 Pt 合金催化剂提高 DMFC 氧还原催化活性的原因至今仍未十分清楚,普遍认为,合金作用使得 Pt 活性中心的电子结构和几何结构发生变化而有利于氧的电催化还原^[8]。

由于金属间化合物中原子长程排列有序,晶胞中原子间距和相对位置与其单质金属相比会产生较大的变化,从而产生独特的电子和几何结构特征。这使得金属间化合物可能具有独特的催化性质。本文制备了体相 PtBi 金属间化合物,通过与光滑 Pt 片性能的对比研究,发现其具有优异的抗甲醇中毒性能,并进一步通过 X 射线光电子能谱的分析,初步说明了 PtBi 金属间化合物具有良好氧催化还原活性的原因。

2 实 验

将金属 Pt 粉和 Bi 粉按摩尔比 1:1 混合均匀冷轧成圆柱状,氩弧熔炼后在 650 °C 下退火 200h 得到 PtBi 金属间化合物,分别将 PtBi 和纯铂片做成旋转圆盘电极(直径为 10mm),表面经打磨抛光,在二次蒸馏水中超声波清洗后待用。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旋转圆盘电极测试,数据由美国普林斯顿公司的恒电流电位仪 Potentiostat/Galvanostat model 263A 记录。在国家同步辐射实验室 XPS 站采用光电子能谱(XPS)观察 Pt 电子能态变化。

收稿日期: 2004-04-02 通讯作者: 张丽娟

作者简介: 张丽娟(1971-),女,浙江大学博士。现为北京工业大学环能学院博士后,主要从事锂离子电池和燃料电池材料的研究。Tel: 010-67396158, E-mail: zhanglj1997@bjut.edu.cn

3 实验结果与分析

图1是在 Pt 和 PtBi 电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线图,扫描速度为 50 mV/s。从图中可以看出,光滑 Pt 片出现了众所周知的氢吸脱附峰。同文献[7]中报道有所不同的是,在正向扫描过程中氧化物形成的峰不十分明显,这是由于多晶铂电极具有结构敏感性,不同的表面处理过程会造成电极表面各晶面数量及种类的不同,从而影响其 CV 性能。PtBi 电极的 CV 曲线没有明显的氢的吸脱附峰出现,值得注意的是,与 Pt 电极相比,相应于氧化物生成与还原的峰向电位负的方向移动。说明对于 PtBi 电极来说,电极表面氧化物的生成与还原发生在更负的电位;同时可以发现电流密度显著增大,比 Pt 大 1 个数量级左右。由于这两个对比电极表面处理相同,且从二者氢吸脱附区的面积粗略估计,PtBi 电极的微观表面积不会远大于 Pt 电极。这说明 PtBi 电极上明显大的电流密度不是由于其表面粗糙度大而引起的,而可能与 Bi 元素的存在有关,关于它的起源我们还没有明确的解释。

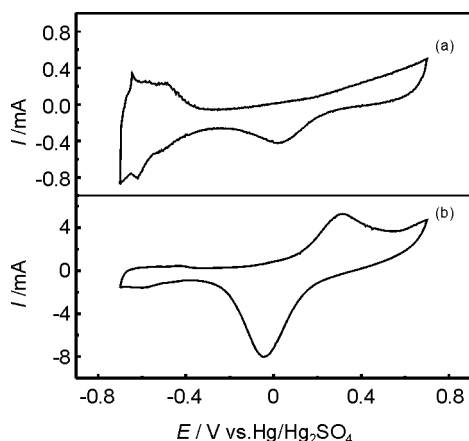


图1 Pt(a)和PtBi(b)在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 图
Fig 1 CVs in 0.5 mol/L H_2SO_4 ; $dE/dt=50$ mV/s; (a) for Pt and (b) for PtBi

图2是在 0.5 mol/L $H_2SO_4+0.25$ mol/L CH_3OH 溶液中 Pt 和 PtBi 电极的 CV 曲线图,扫描速度为 50 mV/s。从图中可以看出,在 Pt 电极上出现了明显的甲醇氧化的峰。由于甲醇氧化反应占据主导地位,反向扫描时没有出现氧化物还原的峰。而对于 PtBi 电极来说,正向扫描过程中,在 0.05~0.4V 范围内出现了一个电位跨度很大的峰,这是由于甲醇氧化和电极表面氧化物产生引起的峰重叠所致。在反向扫描过程中,依然出现了较大的氧化物还原的峰。说明在

PtBi 电极上,甲醇氧化反应不占据主导地位。

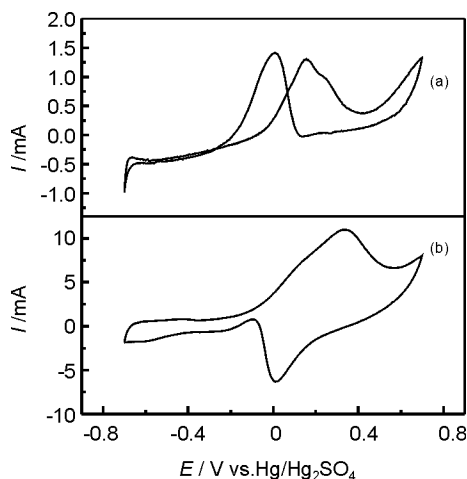


图2 Pt(a)和PtBi(b)在 0.5 mol/L $H_2SO_4+0.25$ mol/L CH_3OH 溶液中的 CV 图

Fig 2 CVs in 0.5 mol/L $H_2SO_4+0.25$ mol/L CH_3OH ; $dE/dt=50$ mV \cdot s⁻¹ (a) for Pt and (b) for PtBi

采用旋转圆盘电极来评价光滑 Pt 和 PtBi 电极对氧还原的催化性能。图3为在通氧状态下 Pt 和 PtBi 电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液 (a) 和 0.5 mol/L $H_2SO_4+0.25$ mol/L CH_3OH 溶液 (b) 中的极化曲线,转速为 1600 r/min,扫描速度为 10 mV/s。由图3(a)可以看出,在不含甲醇的电解液中,对 Pt 来说,氧在 0.65V (vs. Ag/AgCl 电极,下同) 左右开始还原,然后随着电位的负移,还原电流逐渐增大并达到极限扩散电流;对 PtBi 电极来说,氧还原阴极电流在约 0.59V 处产生,相对 Pt 电极来说氧还原起始电位负移了约 0.06V,同时我们可以发现,在较低电位下 (0.5V 以下),氧还原的电流密度大大超过在 Pt 电极上的氧还原的电流密度。在含有甲醇的电解液 (图3(b)) 中,对 Pt 来说,在 0.6V 附近可观察到一个明显的甲醇的氧化峰,还原电流的起始电位比无甲醇的情况 (图3(a)) 负移了约 0.12V,同时还原电流明显减小。这表明在 Pt 电极上,甲醇氧化和氧还原同时发生使阴极极化增大。而对于 PtBi 电极来说,甲醇的存在并没有产生氧化峰,而且不论甲醇存在与否,在本实验条件下,氧还原阴极电流都在 0.59V 处产生,电流大小基本相同。我们还可以发现,当有甲醇存在时,在任何过电位下 PtBi 电极上氧还原的电流都显著大于 Pt 电极。说明我们所制备的 PtBi 金属间化合物具有良好的氧还原催化性能和抗甲醇中毒性能。

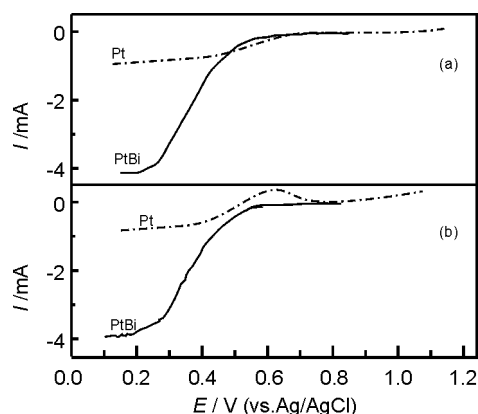


图3 Pt和PtBi电极在不同电解液中的极化曲线
(.....Pt; - PtBi)

Fig 3 Oxygen reduction in 0.5 mol/L H_2SO_4 (a) and in 0.5 mol/L H_2SO_4 +0.25 mol/L CH_3OH (b); $dE/dt=10mVs^{-1}$; rotation speed: 1600 Broken line for Pt and solid line for PtBi

图4是铂铋金属间化合物和纯铂的 Pt4f XPS 谱图。

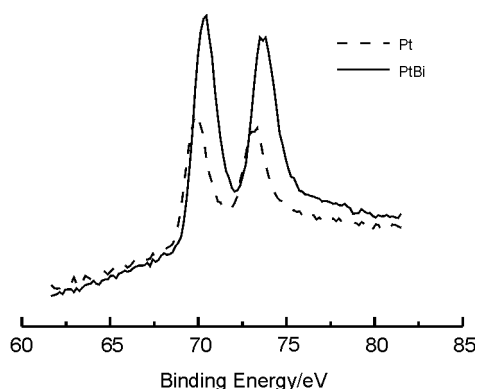


图4 Pt 4f XPS 谱图 (..... Pt; - PtBi)
Fig 4 XPS of Pt and PtBi

可以看出,与纯 Pt 相比,PtBi 中 Pt 的 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 轨道的结合能向高能方向移动。Pt 的 $4f$ 内核轨道正的化学位移,说明了 Pt 的 $5d$ 轨道价带的费米能级降低或者说 d 空穴增加^[8]。 $5d$ 空穴增加促进 O_2 的 2π 轨道向 $Pt5d_z^2$ 轨道施授电子,提高了 O_2 吸附能力并削弱了 O-O 键,使氧还原速率增加,表现为氧阴极还原电流增大。

4 结 论

本文对比研究了 Pt 和 PtBi 金属间化合物在含有和不含甲醇的硫酸溶液中氧还原的性能。研究结果表明,与光滑铂电极相比,PtBi 金属间化合物具有良好的氧还原催化性能和抗甲醇中毒性能。X 射线光电子能谱(XPS)结果表明,PtBi 材料中 Pt 的 d 电子空穴增加,可能是导致 PtBi 电极表面氧还原电流增大的原因。PtBi 的抗甲醇性能可能是由于其结构因素造成的,关于这方面的工作还在进行中。

参考文献：

- [1] Deryn chu and Sol Gilman. [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(7): 1770.
- [2] Bittins-Cattaneo B, Wasmus S, et al. [J]. J Appl Electrochem, 1993,23(6): 625.
- [3] Zagal J H. [J]. Coord Chem Rev, 1992, 119:89.
- [4] Faubrt G, Lalonde G, et al. [J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(10): 1689.
- [5] Wiesener K, Ohmsd, et al. [J]. Mater Chem Phys, 1989, 22: 457.
- [6] Reeve R W, Christensen P A, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(25-26): 4237.
- [7] J.-F. Drillet, A. Ea et al. [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1983.
- [8] Takako Toda, Hiroshi Igarashi, et al. [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(10): 3750.

Intermetallic PtBi as methanol-tolerant catalysts for oxygen reduction

ZHANG Li-juan, WANG Zhen-yao, CHEN Ge, YUAN Rong, XIA Ding-guo

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

Abstract : The electrochemical oxygen reduction (ORR) at PtBi ordered intermetallic electrode surface has been investigated using cyclic voltammetry and rotating disk electrode. The results are compared to those at a polycrystalline platinum electrode surface. The PtBi electrode exhibits superior properties in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.25 mol/L CH_3OH when compared to polycrystalline platinum in terms of oxygen reduction onset potential and current density. X-ray photoelectron spectroscopy analysis indicated the enhancing mechanism for the ORR based on an increased d -electron vacancy of the Pt in PtBi.

Key words : electrocatalysis ; PtBi ; oxygen reduction reaction ; methanol tolerant cathode