

文章编号: 1004-0609(2004)07-1156-06

Fe 掺杂对质子交换膜燃料电池 Pt/C 催化剂性能的影响^①

张 萍, 潘 牧, 袁润章, 巩英鹏

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 用铁作掺杂元素, 通过液相均相沉淀-气/固高温还原两段反应方法制备了碳载 Pt-Fe 合金催化剂, 比较了 3 种不同 Fe 含量催化剂的电催化性能。采用 X 射线衍射和 X 光电子能谱技术研究了 Fe 掺杂对 Pt/C 催化剂晶体结构及表面元素存在形态的影响。结果显示: Pt-Fe/C 催化剂比单一 Pt/C 催化剂有更小的晶格参数, 其中 Fe 元素可能的存在形态应为与铂结合的合金态, 但不排除表面存在部分氧化态。单电池放电稳定性实验表明: 在 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下放电时电池电压基本稳定, 其中 Pt 与 Fe 摩尔比为 1:1 时电极催化效果相应较好, 但大电流密度放电时电池电压下降比单一 Pt/C 催化剂电极的快, 这说明 Fe 的加入能提高催化剂的电催化性能, 但阴极表面氧原子浓度较大时, Fe 可能发生氧化而使得电极稳定性受到影响。

关键词: 质子交换膜; 燃料电池; Pt-Fe/C 催化剂; 两步反应法; 电化学催化

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

Influence of Fe doping on characteristics of Pt / C catalyst for proton exchange membrane fuel cell

ZHANG Ping, PAN Mu, YUAN Run-zhang, GONG Ying-peng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Carbon-supported Pt-Fe alloy catalysts were prepared by two-step reaction containing liquid depositing and gas-solid reducing. The electrocatalytic characteristics of the catalysts with different contents of Fe were compared. The effects of Fe on the crystal structure and the state of elements in Pt-Fe/C were investigated by XRD and XPS techniques. The results show that Pt-Fe/C catalyst has smaller crystal lattice parameter than Pt/C catalyst and the potential state of Fe in it should be alloy state integrated with Pt, but a portion of Fe in the catalyst surface exists as ferric oxides as well. It is also found that the catalyst in which molar ratio of Pt to Fe is 1:1 is provided with preferable catalytic characteristic, but the electrode stability is not much satisfied when single cell using Pt-Fe/C as cathode is discharged at larger current density.

Key words: proton exchange membrane; fuel cell; Pt-Fe/C catalyst; two-step reaction; electrochemical catalysis

氢是一种理想的含能体能源。面对 20 世纪化石能源的过分使用给全球带来的能源枯竭和环境灾害, 氢能的全面开发已成为 21 世纪人类的共识。随着制氢、氢能储运及燃料电池技术的发展, 氢能必将成为其他新能源和可再生能源的最佳能源载体。质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane

fuel cell, 简称为 PEMFC) 是实现氢能广泛应用的理想能量转换装置^[1]。它的关键材料之一是电极催化剂, 其活性直接影响电池的性能。贵金属铂具有卓越的催化性能, 长期以来一直被视作理想的 PEM-FC 电催化剂。但由于铂在地壳中的含量有限, 价格昂贵, 且铂在电池中的利用率达不到令人满意的

① 收稿日期: 2003-07-30; 修订日期: 2004-04-19

作者简介: 张 萍(1956-), 女, 博士。

通讯作者: 张 萍, 博士; 电话: 027-67883812; E-mail: zhangping@cug.edu.cn

效果,这使得 PEMFC 离商业化应用还有一定的距离^[2-4]。

已有的研究结果表明,质子交换膜燃料电池的能量损失主要来自氧电极的极化^[5]。由于氧在铂电极表面的电化学还原是 4 电子转移过程,可能还存在各种各样的中间产物,反应历程比氢电极复杂得多。Min 等^[6]采用 XANES 技术测定了 Pt 和 Pt 合金催化剂的 d 空穴随合金元素含量和粒子大小的变化,指出随着催化剂表面积的降低, Pt 和 Pt 合金对氧还原反应的催化活性升高。这表明氧在铂表面的还原反应是结构敏感性反应,因此, Pt-Pt 相邻原子间的距离会对氧还原反应的动力学过程产生重要影响。过去几年中,许多研究者为了调节活性金属的电子结构和表面原子几何排布,分别在 Pt/C 中掺入 Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Cu 及 CuO 等,制备出 Pt-Fe-M (M = Cr, Mn, Co, Ni 或 Cu) 和 Pt-Cr-Cu 三元电催化剂,并对氧在其上还原的催化性能进行了测试^[7-12]。结果表明,铂系合金比单一铂催化剂对氧还原反应有更高的催化活性。这种合金催化剂的电化学活性位的数目是单一 Pt 催化剂的 2 倍,而 Pt-Cr-Cu₆₀ 的电催化活性位更是单一 Pt 催化剂的 6 倍。日本研究者用物理方法制得的铂铁合金电极对氧还原反应的催化结果显示,当 Pt/Fe 为 1:1 时,其催化活性为相同条件下纯 Pt 电极的 25 倍^[13]。实验表明:这些合金电催化剂都呈现面心立方结构,且比单一 Pt 催化剂有更小的晶格参数,对促进中心金属的催化性能起到了良好的效果。

氧分子是顺磁性的,分子中有两个未成对电子,一般认为电极催化剂表面最好也是顺磁性的,其中未成对电子能与氧分子中未成对电子耦合形成较强的吸附键,有利于 O-O 键的断裂。Fe 是缺电子过渡金属,与铂形成合金之后,可改变 Pt 催化剂的电子因素,增加 Pt 的 5d 空穴,使 Pt 催化剂表面更容易接受 O₂ 的 π 分子轨道电子而形成吸附键,达到活化氧分子化学键的目的。同时 Fe 原子的加

入还可以调整 Pt-Pt 原子间的距离,使之对 O₂ 分子的吸附有更好的适配性。

作者用铁作掺杂元素,通过液相均相沉淀-气/固高温还原两段反应方法制备了碳载 Pt-Fe 催化剂。采用各种物理化学检测技术对催化剂组成、元素形态、合金粒子大小和形貌及晶体结构等基本物化性质进行分析和表征,研究 Fe 掺杂对 Pt/C 催化剂电催化性能和电极稳定性的影响。

1 实验

1.1 电催化剂的合成

将亚硫酸氢钠-H₂O₂ 法制得的 PtO₂ 胶体沉淀与经超声分散的活性炭及铁溶胶混合,在回流反应器中搅拌加热充分反应完全,过滤后,用二次蒸馏水洗去盐类,烘干后移入管式还原炉中在用氩气稀释的氢气中于不同温度下还原反应 6 h,制得碳载铂铁合金催化剂。Ar 和 H₂ 流量比为 3:1。其工艺流程见图 1。实验所用载体为 Vulcan XC-72 碳(美国 Cabot 公司生产),用浓硝酸煮沸 2 h,蒸馏水洗至中性,过滤,烘干,置于管式炉中,惰性气氛下 500 °C 加热活化 2 h。实验中同时合成 Pt/C 催化剂以作对比。实验所用化学试剂均为分析纯,溶液配置均用二次蒸馏水。

1.2 检测方法

催化剂中铂、铁含量用 WFX-100 型原子吸收分光光度计测定。

催化剂表面元素的存在形态用沈阳科学仪器厂生产的 NP-1 型 X 光电子能谱仪分析(XPS),XPS 激光源为 Mg K α ($h\nu=1\,253.6\text{ eV}$),阳极靶加速电压 15.00 kV,发射电流 3 mA,电子计数为 1 000,时间常数为 0.3。以碳(C 1s)结合能 284.6 eV 作为能量校正标准。

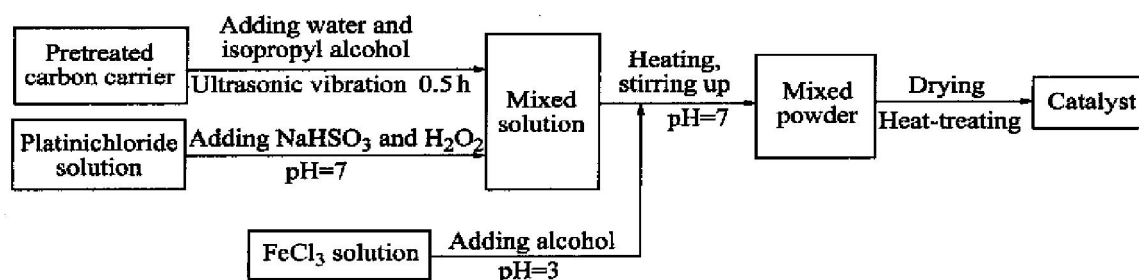


图 1 Pt-Fe/C 催化剂制备实验流程图

Fig. 1 Scheme for preparation of Pt-Fe/C catalyst

Pt-Fe/C 催化剂的晶体结构用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析,采用 Cu K α 靶和石墨单色器。

制得的 Pt-Fe/C 催化剂的粒子大小、形貌用透射电镜(TEM, 型号为 Philips CM12)观察。

1.3 电池性能测试

催化剂电池性能评价在一自制的小型单电池中进行,放电极化曲线由美国 EC Electro Chem Inc. 的 FC Lab 燃料电池测试系统记录。电极制备方法为:取一定量的 Pt-Fe/C 催化剂,先用少量蒸馏水润湿,加入适量 5% Nafion 溶液(Du Pont, Nafion 用量为固体催化剂量的 7%)和适量异丙醇(固体催化剂质量的 5~10 倍),超声混合 30 min 呈稠墨水状,然后均匀地涂到碳纸上,送入真空干燥器中于 135 ℃下干燥 45 min。将干燥后的负载碳纸裁剪成 1 cm² 大小的正方形,并与 Nafion117 质子交换膜热压在一起(热压温度为 Nafion117 膜的玻璃化温度),组成三合一膜电极系统,与刻有均匀流场的石墨碳板组装成电池,通过记录伏安曲线对催化剂的催化性能进行评价。电池测试条件为:电池温度为室温~40 ℃,氢气和氧气的压力均为 0.15 MPa,气体增湿温度 95 ℃,电极 Pt 载量 0.4 mg/cm²。

2 结果与讨论

2.1 Pt-Fe/C 催化剂的合成

图 2 所示是 Pt 与 Fe 的摩尔比为 1:1,还原热处理温度为 900 ℃的 Pt-Fe/C 催化剂的透射电镜(TEM)照片。由图 2 可见,金属催化剂粒子在碳载体中分布比较均匀,合金粒子尺寸小于 5 nm。该样品的电子能谱如图 3 所示。图 3 中显示出 Pt 和 Fe 两种元素的能谱峰,两种元素的质量分数和摩尔分数见表 1。由能谱分析结果可知,其 Pt 与 Fe 摩尔比与预设值基本相符,表明本实验方法制备的 Pt-Fe/C 催化剂基本符合预设要求。

表 1 Pt-Fe/C 催化剂表面元素电子能谱分析结果

Table 1 Analysis result of energy dispersive spectrum of Pt-Fe/C

Element	w / %	x / %
Fe K	22.47	50.31
Pt L	77.53	49.69

2.2 Fe 含量对催化性能的影响

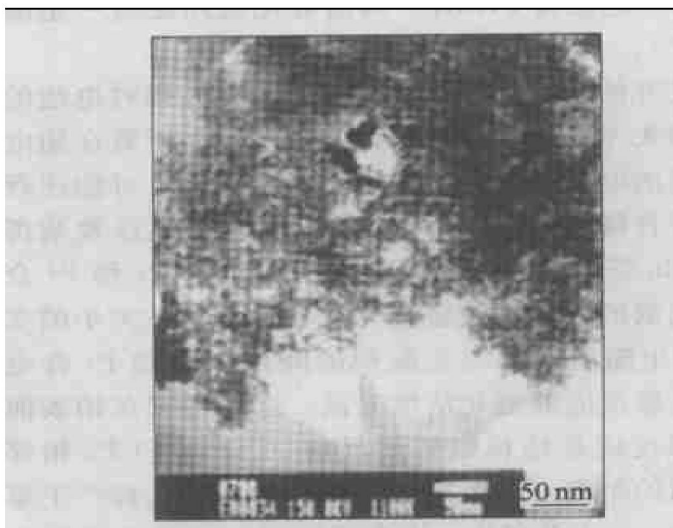


图 2 900 ℃还原热处理后的 Pt-Fe/C 催化剂的 TEM 像(Pt 与 Fe 摩尔比为 1:1)

Fig. 2 TEM image of Pt-Fe/C catalyst heat-treated at 900 ℃
($x(\text{Pt})/x(\text{Fe}) = 1:1$)

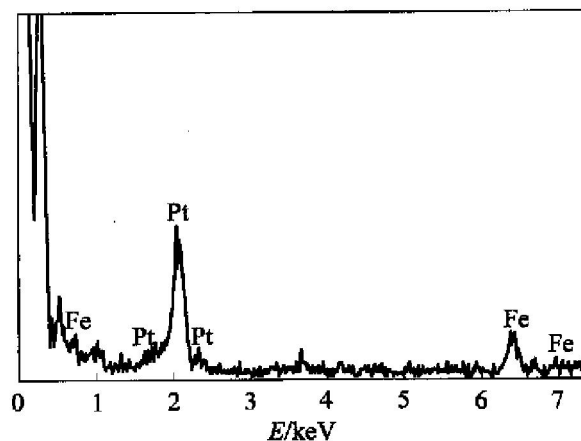


图 3 Pt-Fe/C 催化剂的电子能谱

Fig. 3 Energy dispersive spectrum of Pt-Fe/C catalyst

固定催化剂中 Pt 含量为 20% (质量分数), 分别合成了 Fe 的质量分数为 1.9%, 5.6% 和 17.2% 的 Pt-Fe/C 催化剂, 即铂铁摩尔比分别是 3:1, 1:1 和 1:3。由 3 种不同铁含量催化剂制备的单电池的极化曲线见图 4。从图 4 中可以看出, 3 种不同铁含量催化剂单电池开路电压十分接近, 均为 0.95 V 左右; 当电流密度小于 50 mA·cm⁻² 时, 电池电压十分接近; 随着电流密度的增大, 含 Fe 5.6% 的单电池极化曲线下降比较平缓, 含 Fe 1.9% 的次之, 含 Fe 17.2% 的下降幅度最大, 这表明 Fe 含量为 5.6% 时, 即 Pt 与 Fe 摩尔比为 1:1 时催化性能较好。

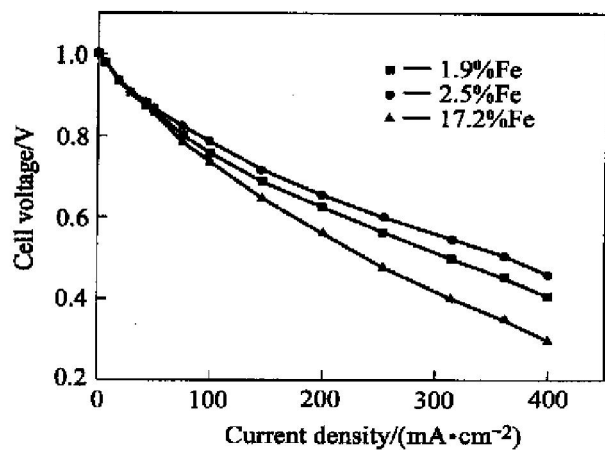


图 4 不同 Fe 含量时单电池的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of single cell at different iron contents

2.3 Fe 掺杂对 Pt/C 催化剂晶体结构的影响

图 5 所示是经 900 °C 还原热处理获得的 Pt-Fe/C 催化剂的 X 射线衍射谱。图 5 中出现 Pt(111), (200) 及 (220) 的衍射峰, 没有出现 Fe 的特征衍射峰。在 $2\theta \approx 40^\circ$ 处的衍射峰比较宽, 表明催化剂 Pt 是小尺寸的晶体。比较 Pt-Fe/C 和 Pt/C 的衍射峰发现, 随着 Fe 掺杂量增加, Pt(111) 晶面的衍射峰对应的衍射角变大, 面间距变小, 这表明由于 Pt 与 Fe 发生作用, 在形成合金的过程中使铂金属的晶体结构发生了改变, 起到调节催化剂几何因素的

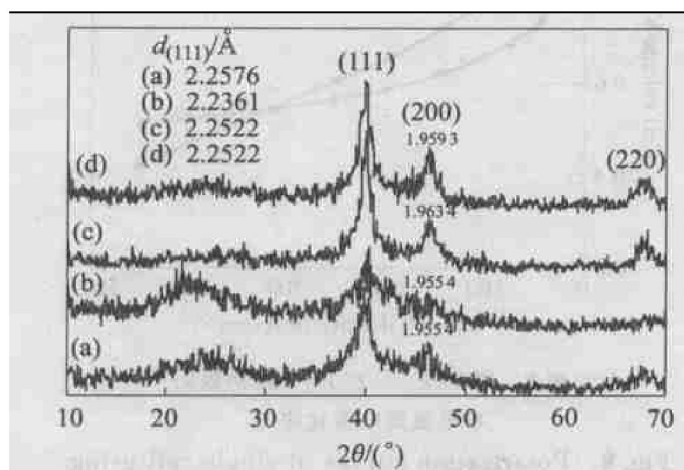
图 5 900 °C $\text{CH}_2\text{-Ar}$ 气氛中热处理 6 h 合成的 Pt-Fe/C 催化剂的 XRD 谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Pt-Fe/C catalyst heat-treated at 900 °C for 6 h

(a) —Pt/C; (b) —Pt-Fe/C ($x(\text{Pt}):x(\text{Fe}) = 1:3$);
(c) —Pt-Fe/C ($x(\text{Pt}):x(\text{Fe}) = 1:1$);
(d) —Pt-Fe/C ($x(\text{Pt}):x(\text{Fe}) = 3:1$)

作用。从图 5 中还可以看到, 当铁含量过多时, 铂基体的晶体结构变得不完整, 如图 5(b) 所示。当 $x(\text{Pt})/x(\text{Fe})$ 为 1:1 和 3:1 时, Pt(111) 面的面间距都为 2.252 2 nm, 这说明, 铁掺杂量在此范围对调节铂催化剂的晶体结构是比较合适的。

2.4 Pt-Fe/C 催化剂粒子表面元素形态

图 6 所示是 Pt 与 Fe 摩尔比为 1:1 的 Pt-Fe/C 催化剂的 X 光电子能谱(XPS) 图, 图 6(a) 所示为全能量范围扫描图, (b) 和(c) 所示分别是 Pt 和 Fe 特征峰的放大图。从图 6(a) 可以看出, 全能量扫描图共出现了 Pt, Fe, C 和 O 4 种元素, 其中碳是载体元素。图 6(b) 所示是 Pt 4f 峰的放大图, 在 70.8~76.8 eV 之间存在两个峰, 峰值对应结合能分别为 71.72 eV 和 74.82 eV, 对应于金属态 Pt 的 XPS 谱。可以认为, Pt 在催化剂中主要以 0 价态形式存在。图 6(c) 为 Fe 2p³ 峰的放大图, 其结合能为 711.4 eV 和 724.6 eV。查阅标准谱图可知, 纯金属铁的峰位约为 709~710 eV, 此峰发生了明显位移, 对照标准图谱应为 Fe_2O_3 的谱峰。在全能量扫描图上也明显有 O 1s 峰, 由此可得出催化剂中 Fe 主要以 Fe_2O_3 的形式存在。但值得注意的是, 在铁特征峰的放大图上可以看到, 在 710 eV 附近有比较明显的肩峰, 这对应着 Fe 与 Pt 结合成合金态时发生的电子跃迁。X 光电子能谱给出的只是表面分析信息, 铁是亲氧元素, 同时金属催化剂的粒度在 5 nm 以下, 当其暴露在空气中时易与氧结合形成表面氧化层, 因此, 在能谱图上出现明显的氧峰。结合前面的 XRD 测试结果, 按本法合成的 Pt-Fe/C 催化剂中 Fe 元素可能的存在形态应为与铂结合的合金态, 但也不排除表面存在部分氧化态。

2.5 Fe 掺杂对电极稳定性的影响

为了考察 Pt-Fe/C 催化剂电极的稳定性, 用 Fe 含量分别为 1.9%, 5.6% 和 17.2% 的 Pt-Fe/C 催化剂作为阴极, Pt/C 催化剂作为阳极的单电池作 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒电流放电曲线, 如图 7 所示。实验中 Pt-Fe/C 中 Pt 载量均为 0.4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其中 Fe 的担量分别为 0.038, 0.114 5 和 0.343 7 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由图 7 可见, 在恒电流密度为 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电时, Fe 含量分别为 1.9%, 5.6% 和 17.2% 的单电池的放电电压为 0.619 V, 0.650 V 和 0.563 V, 即在相同放电电流密度下, Pt 与 Fe 摩尔比为 1:1 时, 催化效果较好。3 条恒电流放电曲线的电位随时间增加略有下降, 但变化不大。由此得出, Pt-

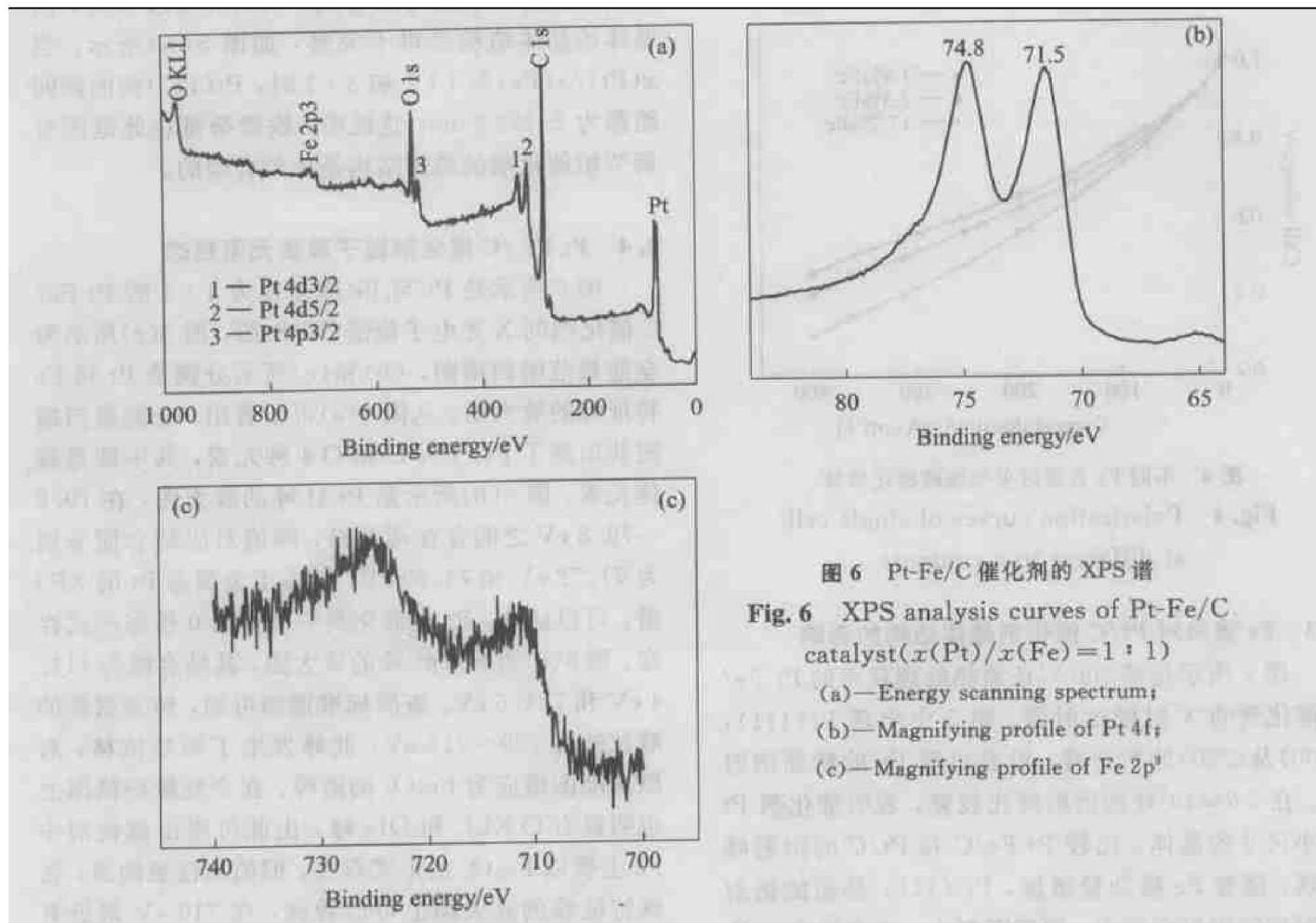


图 6 Pt-Fe/C 催化剂的 XPS 谱
Fig. 6 XPS analysis curves of Pt-Fe/C catalyst ($x(\text{Pt})/x(\text{Fe})=1:1$)
(a)—Energy scanning spectrum;
(b)—Magnifying profile of Pt 4f;
(c)—Magnifying profile of Fe 2p

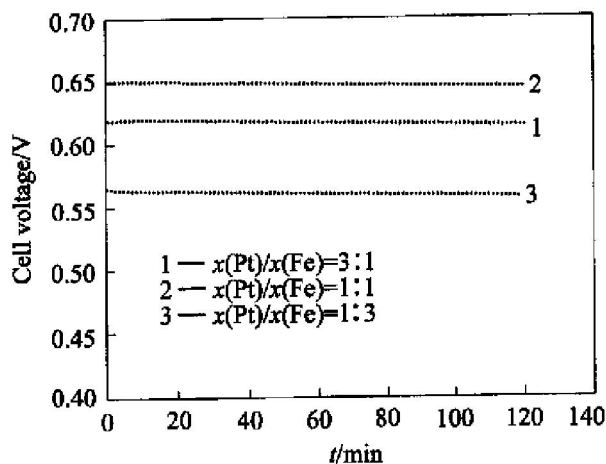


图 7 恒电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时不同 Fe 含量的 Pt-Fe/C 催化剂的恒电流放电曲线

Fig. 7 Discharge curves of single cell using Pt-Fe/C with different contents of Fe as cathode at current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

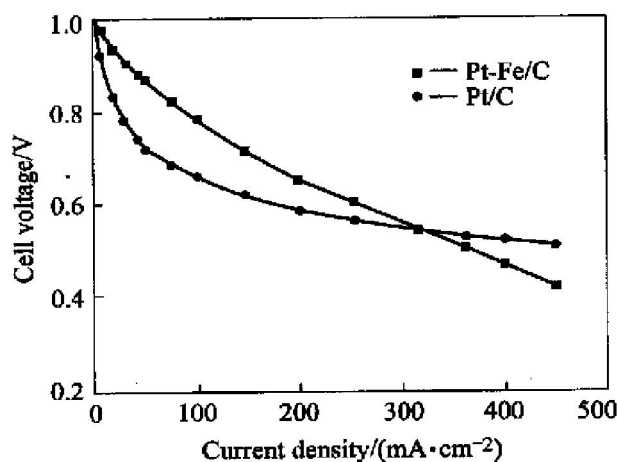


图 8 用 Pt-Fe/C 和 Pt/C 作阴极的单电池放电极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of single cell using Pt-Fe/C and Pt/C as cathode respectively ($x(\text{Pt})/x(\text{Fe})=1:1$)

Fe/C 电极在此电流密度下是基本稳定的。图 8 所示是 Pt 与 Fe 摩尔比为 1:1 的 Pt-Fe/C 与 Pt/C 分别作电池的氧阴极和阳极催化剂以及阴极和阳极均采用 Pt/C 的单电池放电极化曲线。图 8 中显示,

当电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Pt-Fe/C 催化剂单电池的工作电压为 0.65 V, 而 Pt/C 催化剂单电池的工作电压仅为 0.586 V。当电流密度增大到 $320 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 图中两条极化曲线相交, 此时两种催化剂电池的工作电压相等, 均为 0.56 V。当电流密度增大到 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Pt-Fe/C 催化剂单电池

的工作电压为 0.465 V, 而 Pt/C 催化剂单电池的工作电压为 0.52 V。从图 8 中看出, Pt/C 催化剂电池随电流密度增大, 电压下降比较缓慢, 而 Pt-Fe/C 催化剂电池随电流密度增大电压下降较快。产生这种现象可能的原因是: 在大电流密度下工作时, Pt-Fe/C 催化剂电极表面氧原子浓度较大, 易与铁形成表面氧化层, 使电极极化加大, 导致电池电压随电流密度增大降低较快。这提示在催化剂合成过程中 Pt-Fe 合金的生成条件还有待进一步研究。

3 结论

1) 液相均相沉淀-气/固高温还原两段反应法制备的 Pt-Fe/C 催化剂在碳载体中分布均匀, 合金粒子小于 5 nm, Pt 与 Fe 摩尔比与预设基本相符。

2) 由 3 种不同 Fe 含量催化剂放电实验得出, Fe 的加入能提高催化剂的电催化性能, 其中 Pt 与 Fe 摩尔比为 1:1 时具有较好的催化效果。

3) Pt-Fe/C 催化剂具有比单一 Pt/C 催化剂更小的晶格参数, 其中 Fe 元素可能的存在形态应与铂结合的合金态, 但不排除表面存在部分氧化态。

4) 在 $320 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度以下时, Pt-Fe/C 催化剂电极催化性能优于单一 Pt/C 催化剂; 但在表面氧原子浓度较大时, 其中的 Fe 可能发生氧化而使得电极稳定性受到影响。

REFERENCES

- [1] 竺际舜. 改变未来世界的能源新科技——燃料电池[J]. 化学世界, 1999, 40(6): 333-336.
ZHU Ji-shun. A novel energy technology of influencing tomorrow's world[J]. Chemical World, 1999, 40(6): 333-336.
- [2] 衣宝廉. 燃料电池现状与未来[J]. 电源技术, 1998, 22(5): 216-221.
YI Bao-lian. Status and future of fuel cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1998, 22(5): 216-221.
- [3] Acres G J K. Recent advances in fuel cell technology and its applications[J]. Journal of Power Sources, 2001, 100: 60-66.
- [4] Graham M, Barbir F, Marken F, et al. Fuel cell power system for utility vehicle[A]. In: Fuel Cell Seminar, Part 3 [C]. Oriando, Florida, USA, 1996. 40.
- [5] Zhou D B, Vander Poorten H. Impedance characteristics of oxygen reduction at a platinum electrode in alkaline electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(3): 936-945.
- [6] Min M K, Cho J, Cho K, et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 4211-4217.
- [7] Tamizhmani G, Gapuano G A. Improved electrocatalytic oxygen reduction performance of platinum ternary alloy-oxide in SPFCs[J]. J Electrochem Soc, 1994, 14(4): 968-970.
- [8] Shim J, Yoo D K, Lee J S. Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen-oxygen adsorption of platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1943-1951.
- [9] Xiong L, Kannan A M, Manthikam A, et al. Pt-M (M = Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochem Commun, 2002, 4(11): 898-903.
- [10] Neergat M, Shukla A K, Gandhi K S. Platinum-based alloys as oxygen-reduction catalysts for solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(4): 373-378.
- [11] 李长志, 文纲要, 张 颖, 等. PtCr/C-Nafion 膜氧电极的电催化活性[J]. 电源技术, 1998, 22(5): 201-203.
LI Chang-zhi, WEN Gang-yao, ZHANG Ying, et al. Electrocatalytic activity of PtCr/C-Nafion membrane for oxygen electrodes [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1998, 22(5): 201-203.
- [12] 吕玲红, 金丽华, 王均涛. 质子交换膜燃料电池的氧电极[J]. 电源技术, 2001, 25(2): 69-80.
Lǚ Ling-hong, JIN Li-hua, WANG Jun-tao. Oxygen electrode for proton exchange membrane fuel cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(2): 69-80.
- [13] Toda T, Hiroshi I, Masahiro W, et al. Enhancement of the electrocatalytic O_2 reduction on Pt-Fe alloys[J]. J Electroanal Chem, 1999, 460(1-2): 258-262.

(编辑 杨 兵)