

通过 Au 修饰提高质子交换膜燃料电池 PtCo 合金催化剂稳定性

陈磊, 齐意, 木士春

(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: **目的** 解决质子交换膜燃料电池贵金属催化剂利用率低、电化学稳定性差的问题,从而推动其产业化进程。**方法** 通过湿化学共沉积法获得低 Pt 特征的 PtCo 合金催化剂,采用欠电位沉积方法制备 Au 修饰的 PtCo 合金催化剂,应用原子吸收光谱和电化学循环伏安加速测试技术研究 Au 修饰 PtCo 合金催化剂的电化学稳定性。**结果** 成功制备了 Au 修饰的 PtCo 合金催化剂。Au 修饰后,PtCo 合金催化剂的氧还原反应性能几乎没有改变,但 Co 的溶蚀率得到降低,而且电化学稳定性也得到提高。**结论** 通过采用 Au 等具有高电化学腐蚀电位的金属修饰 Pt 合金催化剂,以提高催化剂电化学稳定性的研究思路是可行的。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 催化剂; 稳定性; 铂钴合金; 金

中图分类号: TQ153.1; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0029-05

Improved Stability of PtCo Alloy Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Gold Decoration

CHEN Lei, QI Yi, MU Shi-chun

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

ABSTRACT: Objective To facilitate the commercialization of proton exchange membrane fuel cells by revolving the key issues including low utilization and deteriorated stability of noble metal catalysts. **Methods** After preparation of PtCo alloy catalysts with low Pt loading by a chemical co-deposition method, the gold decorated PtCo alloy catalyst was prepared in terms of an under-potential-deposition method, and then the electrochemical stability of the gold-decorated PtCo alloy catalyst was characterized by atomic absorption spectroscopy and electrochemical accelerated test technique. **Results** Au-decorated PtCo alloy catalyst was successfully prepared. After decoration of gold, the oxygen reduction reaction activity of PtCo alloy catalysts remained unchanged, and the erosion rate of Co element for PtCo alloy catalysts in electrolyte solutions decreased with an improved electrochemical stability. **Conclusion** It was feasible to improve the stability of PtCo alloy catalysts by decoration with metals possessing a high corrosion potential

收稿日期: 2014-12-22; 修订日期: 2015-01-05

Received: 2014-12-22; Revised: 2015-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助(50972112, 51372186)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (50972112, 51372186)

作者简介: 陈磊(1968—),男,硕士,讲师,主要研究燃料电池。

Biography: CHEN Lei (1968—), Male, Master, Lecturer, Research focus: fuel cells.

通讯作者: 木士春(1973—),男,博士,教授,主要研究燃料电池与纳米碳材料。

Corresponding author: MU Shi-chun (1973—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: fuel cells and nanocarbon materials.

such as Au.

KEY WORDS: proton exchange membrane fuel cells; catalyst; stability; PtCo alloy; gold

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 由于采用可再生的清洁的氢作为能源, 具有环保、能量转换效率高优点^[1], 被认为是 21 世纪洁净、高效的发电技术, 因此其研发备受各国重视。然而, 实现 PEMFC 的产业化还面临着诸多问题, 除了需要大幅降低 Pt 等贵金属催化剂的用量外, 最为关键的是需要解决电池运行寿命过低的问题。导致 PEMFC 寿命过低的最主要原因是, 电池中使用的 Pt 基贵金属催化剂发生溶解、团聚或烧结, 使催化活性降低, 从而导致电池电输出性能发生衰减; 为此, 提高 PEMFC 催化剂稳定性成为当前研究的一大热点^[2]。目前, 提高催化剂稳定性的主要方法是对贵金属催化剂结构进行调制, 或采用新型催化剂载体等。如对于传统 Pt/C 催化剂, 可通过合成聚合物改性 Pt 纳米颗粒^[3], Au 修饰 Pt 纳米颗粒^[4], 增加 Pt 颗粒在载体上的分散度^[5]等方法来提高催化剂的稳定性; 对于 Pt 合金催化剂^[6]及核壳催化剂^[7], 可通过协同效应及去合金化改善催化剂的稳定性。此外, 采用高电化学稳定性纳米石墨化碳 (如碳纳米管、石墨烯等)^[8]、纳米导电陶瓷或纳米导电陶瓷/碳复合物作为 Pt 纳米颗粒担体^[2]等手段, 也能改善催化剂的电化学稳定性。

Au 修饰 Pt 表面的主要途径是采用具有高氧化还原电位的金属保护 Pt (氧化电势 1.190 V), 即 Au (氧化电势 1.498 V)。Zhang 等人^[4]通过欠电位沉积方法, 预先将单层 Cu 沉积在 Pt 表面, 然后用 Au 取代 Cu, 获得了 Au 团簇修饰的 Pt 纳米颗粒。在 0.6 ~ 1.1 V 循环电势下, 经 30 000 圈电化学循环加速测试表明, 合成的 Au-Pt/C 催化剂具有比 Pt/C 更优异的电化学稳定性。这是因为 Au 修饰提高了 Pt 的氧化电势, 阻止了在 Pt (111) 晶面上的氧化。文中采用 Au 修饰 PtCo 合金, 预期提高 PtCo 合金催化剂的电化学稳定性。而且, 选用 PtCo 可以降低 Pt 的用量, 提高 Pt 的利用率, 从而降低燃料电池成本。

1 实验

1.1 试剂

所用试剂包括: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NaBH_4 , 烯吡咯烷酮 (PVP), 硫酸铜, 乙二

醇, 硫酸, 盐酸, 硝酸等, 均为分析纯; 去离子水, 电阻率约为 $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$; Nafion 溶液 (DuPont, DE520), EW 值为 1100; Vukan XC-72 碳粉, 购自美国 Cabot Corp. 公司。

所用玻璃仪器用去离子水洗净并烘干。

1.2 Au 修饰 Pt-Co 催化剂制备

1) 合成 Pt/C 催化剂。取 5 mL Nafion 溶液加入到 100 mL 醇水混合液中, 搅拌 5 ~ 10 min。加入 0.36 g H_2PtCl_6 , 继续搅拌, 用 NaOH 将溶液的酸碱度调为碱性, 在 80 ~ 90 °C 水浴加热, 冷凝回流, 15 ~ 20 min 后, 溶液变成深黑色, 获得 Pt 胶体。称取 2 g 碳黑 72 加入到醇水混合液中, 超声分散 20 ~ 30 min, 然后加入到稳定的 Pt 胶体溶液中, 搅拌 3 ~ 5 h。经过滤、洗涤, 并将所得产品在 100 °C 下真空干燥, 获得 Pt/C 催化剂。

2) 高温合金化法制备 Pt-Co 合金纳米颗粒。称取一定量前期制备的 Pt/C 催化剂, 并按铂、钴原子数之比为 3 : 1 量取 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。将 Pt/C 催化剂加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 用少量水混合, 先超声波分散 20 min, 再置于恒温槽中于 80 °C 恒温搅拌 20 min, 之后加入过量水合肼, 持续搅拌。恒温反应 1 h 后降至室温, 经过滤、抽真空干燥后, 在 800 °C H_2 气氛下处理 8 h, 再降至室温, 制得 PtCo 合金纳米颗粒。

3) 将 200 mg PtCo 合金纳米颗粒和 108.2 mg PVP (PVP 单体与 Pt 的原子数之比为 20) 用乙二醇稀释至 75 mL, 再称取 17.6 mg NaBH_4 (NaBH_4 与 Pt 的原子数之比为 10), 用 5 mL 蒸馏水溶解, 并加入 127 mg 硫酸铜。加入 360 mg $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 搅拌, 在 80 °C 水浴加热, 冷凝回流, 继续搅拌 3 h。过滤、洗涤后, 将所得样品在 90 °C 下真空烘干, 制得 Au 修饰 PtCo 催化剂 (Au-PtCo/C, Pt, Au 原子比为 10 : 1)。其制备原理如图 1 所示。

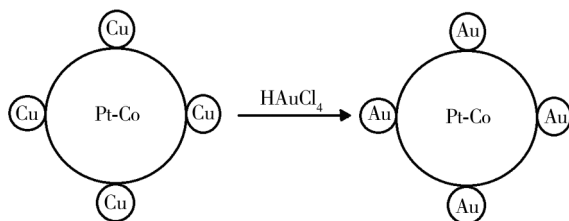


图 1 Au 修饰 PtCo 合金催化剂制备示意

Fig. 1 Schematic diagram of preparation route for Au-decorated PtCo alloy catalysts

1.3 催化剂表征

1.3.1 物性分析

采用 JEM-2010 型透射电镜(TEM)表征催化剂上金属晶粒的分布及尺寸大小;采用 JSM-5610LV 型扫描电镜(SEM)表征催化剂的形貌;利用 Speecturaa-30A 原子吸收光谱确定催化剂加速试验后的 Co 流失率;采用 ESCALAB MK II 型 X 光电子能谱(XPS)进行化学成分分析。

1.3.2 电化学性能表征

所有电化学测试均在荷兰 ECO CHEMIE B. V 的 Auto lab 电化学工作站上进行。电化学测试采用标准三电极体系:工作电极为涂有催化剂的玻碳电极;对电极为 1 cm×1 cm 的 Pt 片;参比电极为硫酸亚汞电极(Hg/Hg₂SO₄)。电解质为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液。工作电极的制备步骤为:1)称取一定量的催化剂,配制成一定浓度的水相悬浮液,并超声分散均匀;2)用 1000#金相砂纸打磨玻碳电极,然后用乙醚超声清洗,并吹干;3)用微量取液仪移取一定量的浆液,涂于直径为 2.0 mm 的玻碳电极表面,然后在红外灯下烘干;4)移取 1 μL 5% (质量分数)的 Nafion 溶液至电极表面,形成带有 Nafion 膜的催化层。

采用循环伏安法(Cyclic voltammogram, CV)测定催化剂的活性比表面积。测试前,通高纯 N₂ 排出溶解氧。在记录测试数据之前,需对工作电极进行多次电化学循环伏安扫描,目的是清除电极表面的杂质,以获得状态稳定的电极。CV 曲线测试条件为:室温(25 ℃),电位扫描速率 20 mV/s。如无特别说明,文中的电极电位均指相对于可逆氢电极(RHE)的数值。

采用线性扫描伏安法(LSV)表征催化剂的氧还原活性(ORR)。ORR 测试条件为:室温, H₂SO₄ 电解质浓度 0.5 mol/L,扫描速率 10 mV/s,旋转圆盘转速 1600 r/min。测试前需通 N₂ 进行吹扫,然后持续通 O₂ 使电解质溶液始终保持氧饱和。

催化剂电化学加速试验的方法为:对稳定的工作电极,先在 0~1.2 V 以 20 mV/s 的扫描速度 CV 扫描 3 次,记录数据,然后在 0.6~1.2 V 以同样的扫描速度扫描 100 圈,再在 0~1.2 V 扫描 3 次,并记录数值。之后继续在 0.6~1.2 V 扫描 100 圈,依次循环,直到催化剂的电化学活性面积降低到 40% 左右。催化剂的电化学活性比表面积采用 CV 测试得到的氢吸附峰电量(QH)进行计算^[9]。

2 结果与讨论

2.1 结构和组成

图 2 为 PtCo/C 和 Pt/C 两种催化剂的 XRD 图。图中没有出现 Co 金属的峰,而且经过对比可以发现,相比于 Pt/C 催化剂, PtCo/C 催化剂的晶面衍射峰位置都发生了正向偏移。这是因为 Pt 的部分原子位点被 Co 原子取代后,晶格受到了压缩的缘故^[10]。XRD 测试结果表明,本实验成功地合成了 PtCo 合金。

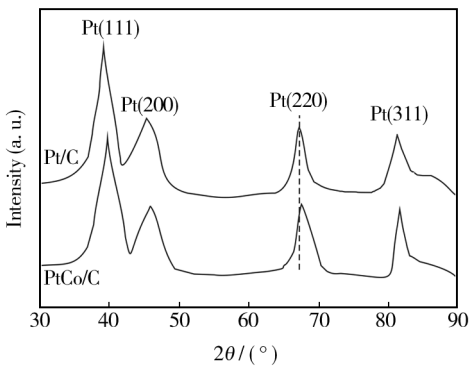


图 2 Pt/C 和 PtCo/C 催化剂的 XRD 图谱对比
Fig. 2 XRD patterns of Pt/C and PtCo alloy catalysts

图 3 为 Au 修饰 PtCo/C 合金催化剂的 XPS 全谱图。其中, Pt4f 结合能为 72 eV, Pt5s 结合能为 101.2 eV, Pt4d 结合能分别为 314.8, 331.2 eV, Pt4p 结合能为 519.2 eV, Co2p 结合能为 778.2 eV, Au 结合能为 83.5 eV。以上分析表明, Au 已引入到 PtCo/C 中。

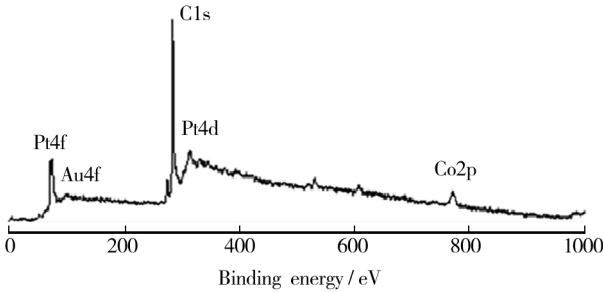


图 3 Au 修饰 PtCo 合金催化剂的 XPS 全谱
Fig. 3 XPS survey spectrum of Au-decorated PtCO alloy catalysts

由图 4 的 TEM 图可以看出, PtCo/C 催化剂与 Au-PtCo/C 催化剂的金属纳米颗粒在形貌上没有较大差别,都保持了球形颗粒的形态。统计结果表明, PtCo 合金催化剂平均粒径约为 4.7 nm,而 Au-PtCo 合金催化剂颗粒的平均粒径约为 5.1 nm。可见原 PtCo

合金颗粒经 Au 修饰后,尺寸稍有变大。

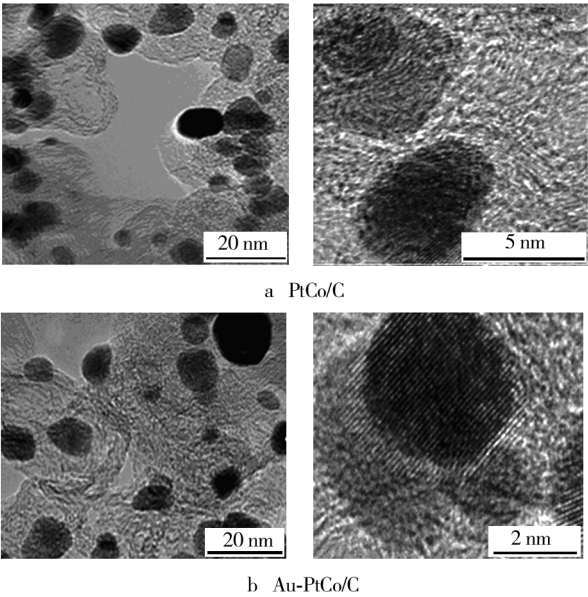


图 4 PtCo/C 和 Au-PtCo/C 催化剂的透射电镜图
Fig. 4 TEM images of PtCo/C and Au-PtCo/C catalysts

2.2 电化学性能

图 5a 为 PtCo 合金催化剂经 Au 修饰前后的 CV 曲线图。通过计算图中氢吸附区电量可知,Au-PtCo 合金催化剂的电化学比表面积为 $80\text{ m}^2/\text{g}$,略小于 PtCo 合金催化剂($82\text{ m}^2/\text{g}$)。这说明 Au 修饰几乎没有改变 PtCo 合金的电子结构,或者 Au 在 PtCo 合金表面只占据了极少量的活性位点。从 LSV 法获得的 ORR 极化曲线(图 5b)中可以看出,Au-PtCo/C 和 PtCo/C 催化剂的起始电位和半波电势基本相同,表明两种催化剂具有几乎相同的质量活性。这说明 Au 修饰对 PtCo/C 的催化活性没有产生负面影响,与文献报道的 Au 修饰对 Pt/C 催化剂催化活性没有产生影响相一致^[4]。

PtCo 合金催化剂在电化学循环伏安加速试验后的 Co 元素溶蚀率可以由原子吸收光谱测出。对 CV 加速 6000 次后的电解质溶液进行原子吸收光谱测试,结果显示,PtCo/C 催化剂的 Co 溶蚀率为 5.2%,而 Au-PtCo/C 催化剂的 Co 溶蚀率仅为 1.1%。这说明 Au 修饰能够很好地抑制 PtCo 合金催化剂中 Co 的溶蚀。Co 等变价贱金属元素离子进入电池中,会加速质子交换膜的老化,而 Au 对 Co 的抑制作用减少了贱金属离子对电池的危害。值得指出的是,随着 Co 的流失,合金催化剂将会发生去合金化,即形成以 Pt 为壳、PtCo 为核的核壳催化剂。适当的去合金化有利于提高催化剂的 ORR 活性及稳定性,而较低的 Co 溶蚀

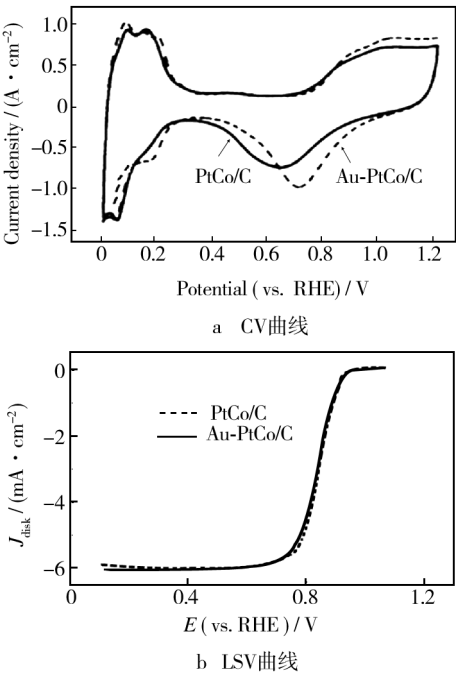


图 5 PtCo/C 和 Au-PtCo/C 催化剂的 CV,LSV 曲线
Fig. 5 CV and LSV curves of PtCo/C and Au-PtCo/C catalysts

率有利于保持和稳定这种核壳结构。催化剂的电化学循环伏安加速试验表明,随着循环次数的增加,Au-PtCo/C 催化剂和 PtCo/C 催化剂的电化学活性面积均不断减小,但前者电化学活性面积衰减的幅度明显更小,如图 6 所示。这主要是因为加速条件下,在高电位时,由于受到更高电化学稳定性的 Au 团簇保护,Pt 基催化剂的降解有所降低。具体而言,PtCo/C 合金催化剂在 6000 次 CV 循环加速后,其活性面积降低到 45%;而 Au-PtCo/C 催化剂在同样的 6000 次加速循环后,其活性还保持在 55%。这很好地说明,Au 修饰的 PtCo 催化剂有着更好的电化学稳定性。

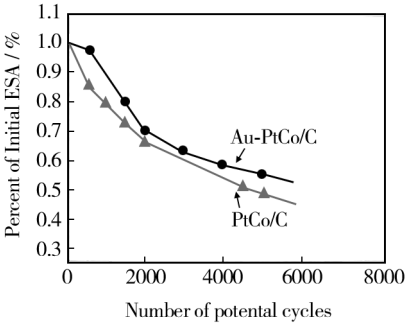


图 6 PtCo/C 和 Au-PtCo/C 催化剂的电化学活性面积加速老化结果
Fig. 6 Accelerated durability test curves towards electrochemical active surface area of PtCo/C and Au-PtCo/C catalysts

3 结论

1) 先采用液相沉积-高温合金化法制备 PtCo/C 合金催化剂,再采用欠电位沉积法成功获得 Au 修饰 PtCo/C 催化剂。

2) 通过对合金催化剂 Pt 和 Co 的溶出率及电化学稳定性加速测试分析表明:Au 修饰 PtCo/C 催化剂具有较低的 Co 溶出率;6000 次循环伏安法加速后,PtCo/C 催化剂的活性面积降低到 45%,而 Au 修饰 PtCo/C 催化剂仍保持在 55%。这说明 Au 修饰的 PtCo 催化剂有着更好的电化学稳定性。

3) 通过 Au 等具有高电化学腐蚀电位的金属修饰合金催化剂来提高催化剂的电化学稳定性,是可行的。

参考文献

- [1] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for Fuel-cell Technologies[J]. *Nature*, 2001, 414: 345—352.
- [2] LV H F, MU S C. Nano-ceramic Support Materials for Low Temperature Fuel Cell Catalysts[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 5063—5074.
- [3] HE D P, MU S C, PAN M. Perfluorosulfonic Acid-functionalized Pt/Carbon Nanotube Catalysts with Enhanced Stability and Performance for Use in Proton Exchange Membrane

Fuel Cells[J]. *Carbon*, 2011, 49: 82—88.

- [4] ZHANG J L, SASAKI K, SUTTER E, et al. Stabilization of Platinum Oxygen-reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters[J]. *Science*, 2007, 315: 220—222.
- [5] HE D P, CHENG K, PENG T, et al. Bifunctional Effect of Reduced Graphene Oxides to Support Active Metal Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction and Stability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 21298—21304.
- [6] BING Y, LIU H, ZHANG L, et al. Nanostructured Pt-alloy Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 2184—2202.
- [7] WANG D, XIN H L, HOVDEN R, et al. Structurally Ordered Intermetallic Platinum-Cobalt Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Activity and Stability as Oxygen Reduction Electrocatalysts[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 81—87.
- [8] WANG Y J, WILKINSON D P, ZHANG J J. Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 7625—7651.
- [9] SCHMIDT T J, GASTEIGER H A, STAB G D, et al. Characterization of High Surface Area Electrocatalysts Using a rotating Disk Electrode Configuration[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145: 2354—2358.
- [10] XU Y, RUBAN A V, MAVRIKAKIS M. Adsorption and Dissociation of O₂ on Pt-Co and Pt-Fe Alloys[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 4717—4725.

(上接第7页)

- [18] SHEN L F, YUAN C Z, LUO H J, et al. Novel Template-free Solvothermal Synthesis of Mesoporous Li₄Ti₅O₁₂-C Microspheres for High Power Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14414—14416.
- [19] GUO X, XIANG H F, ZHOU T P, et al. Morphologies and Structures of Carbon Coated on Li₄Ti₅O₁₂ and Their Effects on Lithium Storage Performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 470—476.
- [20] ZHU G N, LIU H J, ZHUANG J H, et al. Carbon-coated Nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ Nanoporous Micro-sphere as Anode Material for High-rate Lithium-ion Batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4016—4022.
- [21] SHEN L F, LI H S, UCHAKER E, et al. General Strategy for Designing Core-Shell Nanostructured Materials for High-power Lithium Ion Batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5673—5678.
- [22] HU X B, LIN Z J, YANG K R, et al. Effects of Carbon Source and Carbon Content on Electrochemical Performances of

Li₄Ti₅O₁₂/C Prepared by One-step Solid-state Reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 5046—5053.

- [23] ZHU Z Q, CHENG F Y, CHEN J. Investigation of Effects of Carbon Coating on the Electrochemical Performance of Li₄Ti₅O₁₂/C Nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(33): 9484—9490.
- [24] ZHU G N, WANG C X, XIA Y Y. A Comprehensive Study of Effects of Carbon Coating on Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(2): A102—A109.
- [25] WANG J, LIU X M, YANG H, et al. Characterization and Electrochemical Properties of Carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ Prepared by a Citric Acid Sol-Gel Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(3): 712—718.
- [26] LIU W, WANG Q, CAO C H, et al. Spray Drying of Spherical Li₄Ti₅O₁₂/C Powders Using Polyvinyl Pyrrolidone as Binder and Carbon Source[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 621: 162—169.