

恒压电沉积 Pt-Fe 合金催化剂及在 PEMFC 阴极的应用

赵文文, 张 华, 李 梅

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 利用循环伏安法探究 Pt 与 Fe 共沉积的还原电位, 并在此电位下在多孔碳布表面恒压电沉积制备 Pt-Fe 合金, 研究其作为质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 阴极催化剂的电催化活性。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 及场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、能量色散谱 (EDS)、循环伏安 (CV)、单电池极化、电化学交流阻抗谱 (EIS) 等测试技术对所得催化剂进行物理及电化学性能表征。实验表明, 在 0.075 V 电位下可还原得到 Pt-Fe 合金, 其颗粒在碳布表面呈空心球状且分散均匀; 共沉积时间对 Pt-Fe 合金催化剂成分组成有显著的影响, 随着时间的增加, 合金中 Pt 与 Fe 原子比增加, Fe 相对含量下降。Fe 可与 Pt 形成稳定的合金催化剂, 显著提高铂对氧还原的催化活性。电沉积 30 min 制得的合金催化剂具有最佳的催化活性。

关 键 词: 循环伏安; 还原电位; Pt-Fe 合金; 氧还原; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Potentiostatic Electrodeposition of Pt-Fe Alloy Catalyst and Application in PEMFC Cathode

ZHAO Wen-Wen, ZHANG Hua, LI Mei

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Pt-Fe alloy for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode catalyst was prepared on the porous carbon cloth by electrodeposition under the constant voltage. The reduction potential was determined by cyclic voltammetry (CV). The physical and electrochemical performances of catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), field emission scanning electron microscope (FESEM), energy dispersive spectrograph (EDS), cyclic voltammetry (CV), single cell polarization test and *in-situ* electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The results show that the highly-dispersed Pt-Fe alloy catalyst is obtained by electrodeposition at 0.075 V. The electrodeposition time has remarkable effect on the compositions of Pt-Fe alloy. The ratio of Pt to Fe increases with the co-deposition time. Fe can sufficiently improve the catalytic activity of Pt for oxygen reduction reaction (ORR). Pt-Fe alloy catalyst electrodeposited for 30 min shows better catalytic activity for ORR than pure Pt catalyst.

Key words: cyclic voltammetry; reduction potential; Pt-Fe alloy; oxygen reduction; proton exchange membrane fuel cell

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 作为未来可移动设备的理想动力源之一^[1-3], 已成为国内外的研

究热点, 探寻具有较高催化活性的阴极电催化剂一直是该领域研究的重点。目前, 低温燃料电池阴极

收稿日期: 2013-03-05; 收到修改稿日期: 2013-03-25

基金项目: 江苏高校优势学科建设项目 Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 赵文文(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: 2008zhaowenwen@163.com

通讯作者: 张 华, 教授. E-mail: huazhang@njut.edu.cn

催化剂的有效活性成分仍以贵金属铂为主^[4],但铂作为稀有贵金属成本较高,因此需要在不降低催化性能的前提下寻求来源广泛、价格低廉的电催化剂替代材料,以减少或取代贵金属铂的使用。

目前,对阴极催化剂的研究主要集中在铂基合金催化剂和非贵金属催化剂,其中铂基合金具有较高的催化活性及化学稳定性^[5],成为研究重点。Kim等^[6]在多壁碳纳米管上合成了 $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$,其中 Pt_3Ni 催化活性达到商用 46% Pt/C 的 2.5 倍。张熙贵等^[7]研究发现引入助催化元素 Ni、Co 有助于 Pt 在载体碳上的分散,减小 Pt 的颗粒大小,且稳定性良好。Takako 等^[8]发现 Fe 与 Pt 形成合金,增加了 Pt 的 5d 电子空穴,使其表面易吸附氧分子,从而大大提高对氧还原的催化活性。Stephens^[9]、Hwang^[10]、Jayasayee^[11]、Martinez-Casillas^[12]等对铂基二元、三元合金作为阴极催化剂进行了大量研究,研究表明,在 Pt 催化剂中掺杂过渡金属,可明显提高对氧还原的催化性能,并且同等条件下催化活性均高于纯 Pt 催化剂。

本课题组前期采用电化学还原法在碳布表面直接沉积铂-氢钨氢铜作为 PEMFC 阳极电催化剂,适量的氢钨氢铜与铂结合表现出良好的协同催化效应,提高了铂对氢氧化化的催化活性,并且提高了燃料电池的能量转换效率^[13]。电化学沉积法具有设备简单、基体形状选择灵活、样品分散均匀等优点^[14-15]。Mallett^[16]、史世毅^[17]等采用电沉积法制备 FePt 单/多层薄膜磁性材料,通过调节制备工艺参数控制薄膜的组分。目前文献报道的电沉积法制备 FePt 合金,大多采用脉冲或恒流沉积,且主要作为磁性材料,作为电催化剂的研究较少。研究表明,恒压下电沉积制得的合金材料比恒流下电沉积制得的合金组成更稳定,且分布更均匀^[18]。因此,本工作首先利用循环伏安法研究 Pt-Fe 合金共沉积过程,探究其还原电位,并在多孔碳布表面恒压电沉积制备 Pt-Fe 合金,研究其作为质子交换膜燃料电池阴极催化剂的催化活性及机理。

1 实验

1.1 Pt 及 Pt-Fe 阴极催化剂的电沉积制备

电沉积 Pt 的电解液成分为: 0.5 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 。电沉积 Pt-Fe 合金的电解液主要成分为: 0.5 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ mol/L } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.2 \text{ mol/L } \text{Na}_2\text{SO}_4$,用稀 H_2SO_4 调节溶液的 pH 值在 2~3,在 N_2 保护下配制

电解液 100 mL,实验所有溶液均由去离子水配制。

在三电极体系中,以多孔碳布(有效工作面积为 1 cm^2)为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,在上述电解液中分别恒压电沉积制备 Pt 及 Pt-Fe 合金催化剂。沉积过程中向电解液中不断通入高纯氮气(N_2)。纯 Pt 沉积时间为 30 min,样品命名为 Pt-30;Pt-Fe 合金的沉积时间分别为 15、30、60 min,样品分别命名为 Pt-Fe-15、Pt-Fe-30、Pt-Fe-60。

1.2 阳极的制备

将 20% Pt/C (E-TEK 公司)、5wt% Nafion 溶液(杜邦公司)、去离子水、乙醇按照一定比例混合,超声 1 h 获得均匀分散的浆液。将其涂覆在多孔碳布(E-TEK 公司,大小为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$,多孔层为 Vulcan XC-72R 碳粉与 PTFE 的混合物)表面,直至铂担载量达到 0.4 mg/cm^2 ,经烘干后所得样品作为后续实验阳极使用。

1.3 膜电极的制备

以涂有 20% Pt/C 的多孔碳布为阳极,电沉积 Pt 或 Pt-Fe 催化剂的多孔碳布为阴极,Nafion117 膜(杜邦公司)为电解质,热压制备三合一膜电极组件(MEA)。采用夹心式结构组装成单电池,电池有效工作面积为 1 cm^2 。

1.4 催化剂的表征

催化剂的晶体结构采用日本理学公司 D Max/RB 型 X 射线衍射仪进行表征。催化剂形貌、成分与分散效果采用日本电子公司 JSM-5900 型扫描电子显微镜及 HITACHI S4800 场发射扫描电子显微镜(附有能量色散谱分析软件)进行观察分析。在 Princeton Applied Research 的 PARSTAT2273 型电化学综合测试仪上测试催化剂的电化学性能。

采用三电极体系测试循环伏安曲线。以玻碳电极(工作面积 0.125 cm^2)为工作电极,实验前电极表面经 5#金相砂纸打磨,然后使用 $0.5 \mu\text{m}$ 氧化铝粉料在平滑玻璃上抛光成镜面,并经超声波清洗、丙酮洗涤和稀硝酸浸泡 15 min 左右,再用去离子水冲洗,干燥后使用。铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(饱和 KCl 溶液)为参比电极,在 $0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中循环扫描测试,扫描电压范围 $-0.3 \sim 1.0 \text{ V}$,扫描速度 50 mV/s 。所有测试均在室温下进行。

将组装的单电池接入测试系统,控制经加湿处理后的氢气及氧气的流量分别为 $60、80 \text{ cm}^3/\text{min}$,室温下进行单电池极化及原位电化学交流阻抗谱测试。交流阻抗分析测试频率范围为 $100 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$,所得交流阻抗谱采用 ZSimpWin 软件进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安研究 Pt-Fe 合金电沉积过程

在特定的电解液中, 可通过循环伏安曲线上的峰电位确定某物质在基体上的氧化还原电位^[19]。图 1 为玻碳电极在 0.5 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.1 mol/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0.2 mol/L Na_2SO_4 电解液中的循环伏安曲线。从图 1 可见, 在 -0.3~1.0 V 电位扫描范围内, 在 0.075 V 左右出现较明显的还原峰, 这表明在该电位下发生了明显的还原反应, 还原物质可能为 Pt、Fe 或 Pt-Fe 合金。因此, 选定 0.075 V 为还原电位进行恒压电沉积实验, 以做进一步分析研究。

2.2 催化剂的物理性能表征

图 2 为 Pt 及不同时间沉积得到的 Pt-Fe 合金催化剂的 XRD 图谱, 从图中可知, 4 个样品在 $2\theta=25.6^\circ$ 和 31.1° 处均有明显的衍射峰, 对应于碳布表面过渡层中碳的衍射峰。纯 Pt 催化剂样品中, $2\theta=39.6^\circ$ 、 46.2° 和 67.5° 处有显著的 Pt 衍射峰, 分别归属于 Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)晶面。对比纯 Pt 催化剂衍射峰, Pt-Fe 合金催化剂中, 所有 Pt 的衍射角均发生不同程度正偏移, 说明 Pt 与 Fe 在一定程度上合金化。Fe 的原子半径较小, Fe 进入 Pt 的晶格中与 Pt 形成合金, 使其衍射峰的 2θ 值变大。分析发现, 随着沉积时间的延长(曲线由 b 至 d), 衍射角正偏移幅度逐渐减小。由此可以推断, 合金中 Fe 相对含量逐渐下降。同时, 催化剂合金化后, 衍射峰明显变宽; 由 Scherrer 公式计算可知, Pt-30、Pt-Fe-30 催化剂晶粒大小分别为 44.0、7.4 nm, 晶粒尺寸明显减小。随着沉积时间的增加, 合金催化剂晶粒有所增大, Pt-Fe-15、Pt-Fe-30、Pt-Fe-60 样品晶粒大小分别为 6.5、7.4 和 11.6 nm。

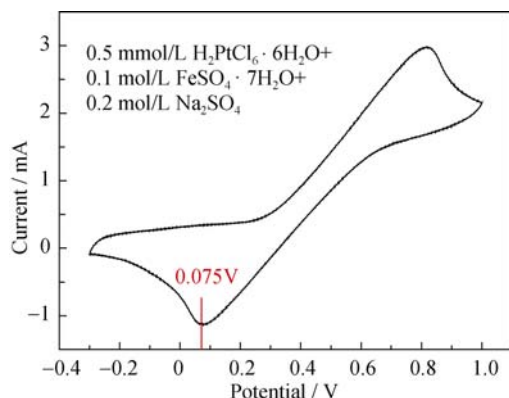


图 1 玻碳电极在特定电解液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram of glass carbon electrode in the electrolyte with 0.5 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 mol/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.2 mol/L Na_2SO_4

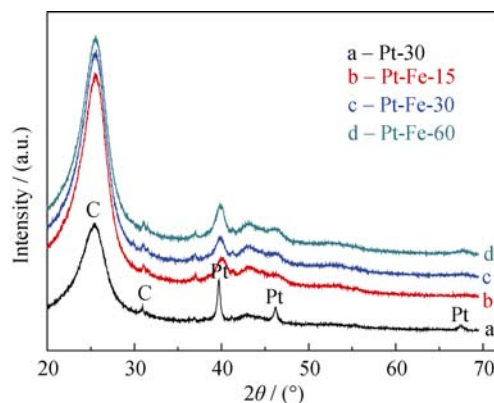


图 2 Pt 和 Pt-Fe 合金催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Pt and Pt-Fe alloy catalysts

催化剂的微观形貌如图 3 所示, Pt-30 颗粒呈雪花状, Pt-Fe 合金催化剂颗粒整体呈球状, 且分散均匀。电解液中 Fe^{2+} 与 PtCl_6^{2-} 相互影响, 交互作用, 最终在碳布表面沉积成球状颗粒。随着沉积时间的延长, 合金颗粒增大, 沉积 60 min 的催化剂粒径均有所下降。图 4 为 Pt-Fe 合金不同放大倍数下的 FESEM 图片, 从图中观察发现, 球状颗粒内部为空心, 呈“气泡”状。细小的 Pt-Fe 合金颗粒在碳布表面排列成无数个“气泡”, 这极大地增大了催化剂的比表面积, 有利于其催化性能的提高。

图 5 为 Pt 及不同 Pt-Fe 合金催化剂的 EDS 图谱。从图中可知, 合金样品中均出现了 Pt 及 Fe 两元素的能谱峰。由能谱分析可知, 0.075 V 恒压电沉积所得催化剂为富 Pt 型的 Pt-Fe 合金催化剂。随着沉积时间的延长, 合金中 Pt 与 Fe 原子比增加, 这亦与 XRD 结果分析相一致。

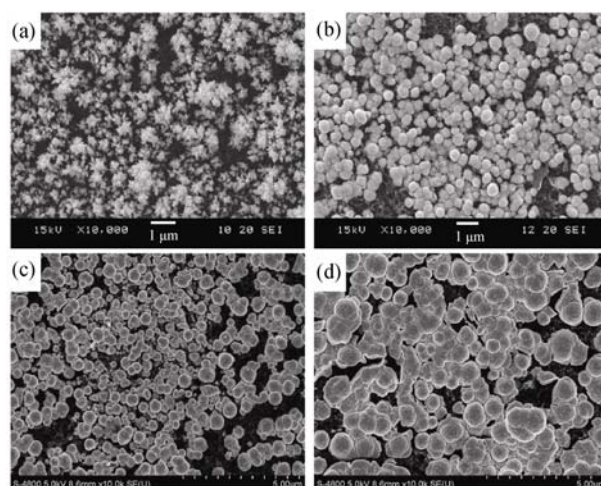


图 3 碳布表面不同催化剂的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of catalysts electrodeposited on the carbon cloth surface

(a) Pt-30; (b) Pt-Fe-15; (c) Pt-Fe-30; (d) Pt-Fe-60

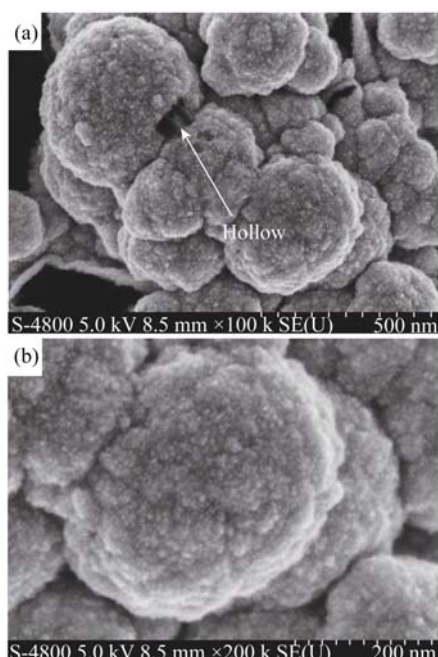


图 4 碳布表面 Pt-Fe 合金催化剂不同放大倍数下的 FESEM 照片

Fig. 4 FESEM images of Pt-Fe alloy catalyst with different magnifications

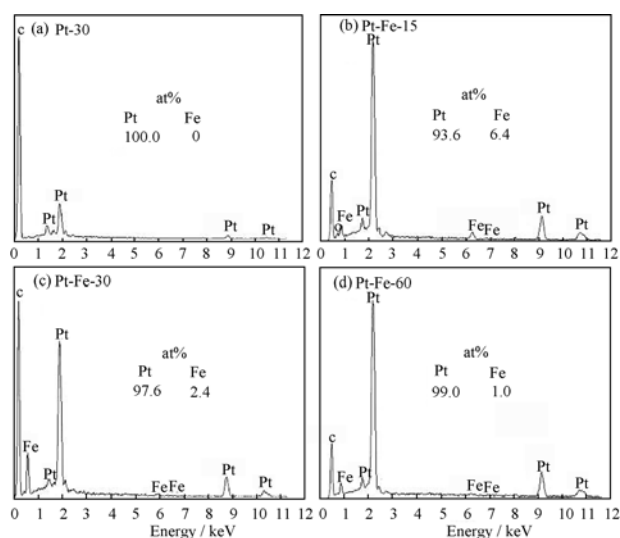


图 5 不同催化剂的能量色散谱

Fig. 5 EDS spectra of different catalysts

2.3 催化剂的电化学性能表征

2.3.1 Pt 及 Pt-Fe 催化剂的循环伏安测试

图 6 为 Pt 及 Pt-Fe 电催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。由图可知, Pt-Fe 合金催化剂的氧吸附与脱附峰面积明显大于纯 Pt 催化剂的相应峰面积, 说明 Fe 提高了 Pt 对氧还原的催化活性。缺电子过渡金属 Fe 的加入, 一方面影响了沉积过程, 改变了催化剂形貌, 使其比表面积增大; 另一方面改变了 Pt 的外围电子结构, 增加了 Pt 的 5d

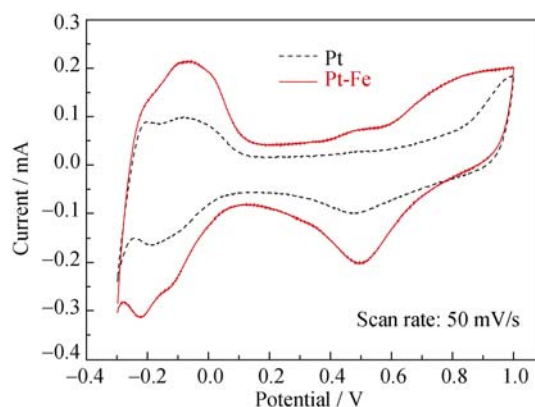


图 6 Pt 及 Pt-Fe 电催化剂的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of Pt and Pt-Fe electrocatalysts in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution at room temperature

电子空穴, 从而使催化剂表面更容易接受 O_2 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^[20-21]。

图 7 为 Pt-Fe 合金催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中多次扫描的循环伏安曲线。图中显示, 氧还原的峰值电流随着循环次数的增加, 下降趋势逐渐减缓, 并趋于稳定, 氢氧化化的峰值电流下降幅度较为明显。结果表明, Pt-Fe 合金作为阴极催化剂, 具有更好的稳定性。

2.3.2 单电池极化测试

图 8 为电沉积制备的 Pt 及 Pt-Fe 合金作为阴极催化剂、20% Pt/C 作为阳极催化剂的 MEA 的极化及功率密度曲线。对比 Pt-30 与 Pt-Fe-30 的极化曲线发现, 电池开路电压接近, 均在 0.93 V 左右; 低电流密度下, 后者电化学极化较小, 电极催化效果较好, 对氧还原的催化活性明显提高。Pt-Fe-30 合金催化剂在较高电流密度下, 放电性能保持良好, 亦表

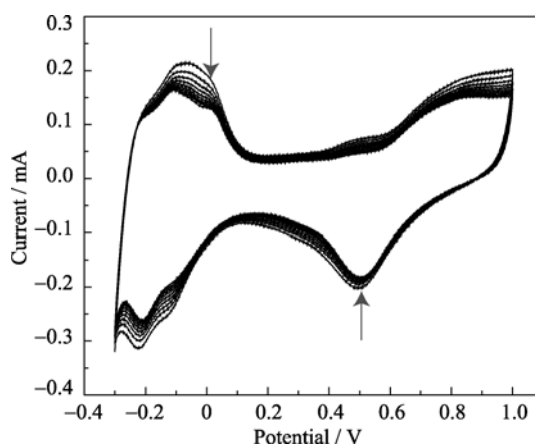


图 7 Pt-Fe 电催化剂的循环伏安曲线

Fig. 7 CV curves of Pt-Fe electrocatalyst in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution at room temperature

Scan rate :50 mV/s, cycle number increasing with direction of arrow

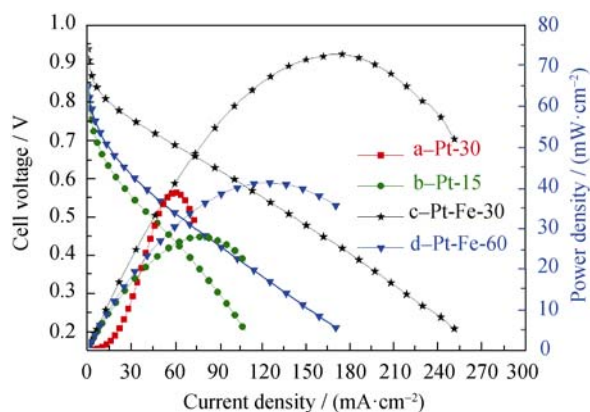


图 8 不同阴极催化剂的单电池极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of the cell using different catalysts as cathodic catalyst

明该催化剂具有较好的稳定性。合金中 Fe 含量过高(Pt-Fe-15, 曲线 b)或过低(Pt-Fe-60, 曲线 d), 其催化效果均不及 Pt-Fe-30, 这表明适量的 Fe 与 Pt 形成合金, 其催化效果才能达到最佳。

2.3.3 原位电化学交流阻抗谱分析

图 9 为不同催化剂的原位电化学交流阻抗谱。采用 $LR_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ 等效电路对阻抗谱进行拟合, 其中阻抗谱高频段与实轴的截距为电池的欧姆电阻 R_s , 包括 MEA 的总电阻和各部件之间的接触电阻。总极化电阻 $R_p = R_1 + R_2$, R_1 、 R_2 分别为高频段极化电阻、低频段极化电阻。从图 9 看出, 四种不同催化剂组装成单电池的欧姆阻抗相差不大, 但极化电阻有较大的差别。样品 Pt-Fe-30 的极化电阻最小, 电极反应中电荷转移阻抗小, 说明在多孔碳布上电化学共沉积 30 min 得到的 Pt-Fe 合金催化剂对氧还原的电催化活性高, 此结果与上述极化性能测试结果相一致。

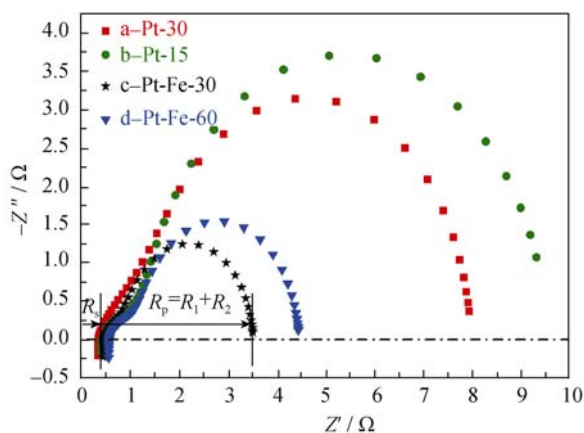


图 9 不同催化剂的电化学交流阻抗谱

Fig. 9 Electrochemical impedance spectroscopy of different catalysts

3 结论

利用循环伏安法得到 Pt-Fe 合金共沉积的还原电位在 0.075 V 左右。通过恒压电沉积法在 0.075 V 电位下于多孔碳布表面制得 Pt-Fe 合金催化剂, 研究了其作为质子交换膜燃料电池阴极催化剂对氧还原的催化作用。实验显示, Pt 与 Fe 已形成合金, 且在碳布表面呈“气泡”状, 分散均匀。合金化后, 催化剂晶粒尺寸明显减小。由 XRD 及能谱分析知, 随着共沉积时间的延长, 合金中 Pt 与 Fe 的原子比例增加, Fe 的相对含量下降。共沉积 30 min 制得的 Pt-Fe 催化剂低电流密度下具有较小的电化极化, 较高电流密度下具有良好的稳定性, 催化效果最佳。研究表明, 适量的 Fe 与 Pt 形成合金, 明显提高铂对氧还原的催化活性, 可作为 PEMFC 阴极催化剂使用。

参考文献:

- [1] Yun W, Ken S C, Jeffrey M, *et al.* A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy*, 2011, **88**(4): 981-1007.
- [2] Daniel G, Yolanda L, Cristina D L R. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) in automotive applications: environmental relevance of the manufacturing stage. *Smart Grid Renewable Energy*, 2011, **2**(2): 68-74.
- [3] Surbhi S, Bruno G P. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *J. Power Sources*, 2012, **208**(12): 96-119.
- [4] FU Rong, ZHENG Jun-Sheng, WANG Zhao-Xi, *et al.* Effect of the reduction heat-treatment condition on the performance of Pt-Fe/C alloy catalyst. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011, **27**(9): 2141-2147.
- [5] 原霞. 铂系双金属(Pt/M, M:Fe,Co,Ni)纳米催化材料的化学可控合成及性能表征. 济南: 山东大学硕士论文, 2009.
- [6] Kim J H, Seung W L, Christopher C, *et al.* Oxygen reduction activity of Pt_xNi_{1-x} alloy nanoparticles on multiwall carbon nanotubes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, **14**(10): B110-B113.
- [7] ZHANG Xi-Gui, WANG Tao, XIA Bao-Jia, *et al.* Study on oxygen electrode of PEMFC—effect of Ni, Co on properties of Pt/C electrocatalyst. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2003, **31**(5): 411-414.
- [8] Takako T, Hiroshi I, Masahiro W. Enhancement of the electrocatalytic O_2 reduction on Pt-Fe alloys. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **460**(1/2): 258-262.
- [9] Stephens E L, Alexander S B, Ulrik G, *et al.* Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(5): 6744-6762.
- [10] Seung J H, Sung J Y, Soohwan J, *et al.* Ternary Pt-Fe-Co alloy electrocatalysts prepared by electrodeposition: elucidating the roles

- of Fe and Co in the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(5): 2483–2488.
- [11] Jayasayee K, Van Veen J A R, Thirugnasambandam G M, *et al.* Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals. *Appl. Catal. B*, 2012, **111-112**: 515–526.
- [12] Martínez-Casillasa D C, Solorza-Feria O. Sonochemical preparation of PdCu as oxygen reduction nanocatalyst for PEMFC. *ECS Trans.*, 2011, **36**(1): 565–571.
- [13] ZHAO Wen-Wen, YANG Yong, ZHANG Hua. Preparation of the Pt-H_xWO₃ electrode and electro-catalysis for hydrogen oxidation. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2012, **28**(2): 314–320.
- [14] WU Yan-Bo, WU Xiao-Xin, XU Hong-Feng, *et al.* The study on the dynamic response performance of PEMFC with electrodeposited RuO₂·xH₂O-Pt/C electrode. *J. Nat. Gas Chem.*, 2011, **20**(3): 256–260.
- [15] Wee J H, Lee K Y, Kim H K. Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *J. Power Sources*, 2007, **165**(2): 667–677.
- [16] Mallett J J, Svedberg E B, Sayan S, *et al.* Compositional control in electrodeposition of FePt films. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**(10): C121–C124.
- [17] 史世毅. 电化学法制备 FePt 薄膜. 兰州: 兰州理工大学硕士论文, 2011.
- [18] 屠振密, 李宁, 安茂忠, 王素琴. 电镀合金实用技术. 北京: 国防工业出版社, 2007: 44–47.
- [19] DU Jun-Hua, LI Wei-Shan, LI Hong, *et al.* Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum electrode modified by hydrogen molybdenum bronze. *Fine Chem.*, 2002, **19**(10): 571–574.
- [20] 廖明佳. 超低 Pt 及合金燃料电池催化剂的研究. 重庆: 重庆大学硕士论文, 2009.
- [21] Myoung-ki M, Jihoon C, Kyuwoong C, *et al.* Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochim. Acta*, 2000, **45**(25/26): 4211–4217.