

预沉淀法制备直接甲醇燃料电池 的 Pt-Fe/C 阴极催化剂

王彦恩¹, 唐亚文¹, 陈煜¹, 周益明¹, 邢巍², 高颖³, 陆天虹^{1,2}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

(3. 哈尔滨师范大学理学院化学系, 哈尔滨 150080)

[摘要] 用预沉淀法制备了炭载 Pt-Fe (Pt-Fe/C) 和炭载 Pt (Pt/C) 催化剂. 发现 Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性比 Pt/C 催化剂高, 但对甲醇氧化的电催化活性比 Pt/C 催化剂差. 即使在电解液中有甲醇存在时, Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性仍比 Pt/C 催化剂高. 所以, Pt-Fe/C 催化剂适合于用作直接甲醇燃料电池 (DMFC) 中的阴极催化剂.

[关键词] 直接甲醇燃料电池, 炭载 Pt-Fe 催化剂, 预沉淀法

[中图分类号] O646 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)04-0061-05

Cathodic Pt-Fe/C Catalyst in Direct Methanol Fuel Cell Prepared with Predeposited Method

Wang Yanen¹, Tang Yawen¹, Chen Yu¹, Zhou Yiming¹, Xing Wei², Gao Ying³, Lu Tianhong^{1,2}

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

(3. Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract: The Pt-Fe/C and Pt/C catalysts were prepared with predeposited method. It was found that the electrocatalytic activity of the Pt-Fe/C catalyst for the oxygen reduction is higher than that of the Pt/C catalyst. However, the electrocatalytic activity of the Pt-Fe/C catalyst for the methanol oxidation is lower than that of the Pt/C catalyst. Even in the presence of methanol in the electrolyte solution, the electrocatalytic activity of the Pt-Fe/C catalyst for the oxygen reduction is still higher than that of the Pt/C catalyst. Therefore, the Pt-Fe/C catalyst is suitable to be used as the cathodic catalyst in DMFC.

Key words: direct methanol fuel cell, carbon supported Pt-Fe catalyst, predeposited method

0 引言

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 由于甲醇来源丰富、价格低廉、贮存与携带方便, 且能量密度高, 所以特别适于手机、便携式摄像机、笔记本电脑等小型电子设备, 因此, 有良好的应用前景^[1]. 但目前 DMFC 还存在一些问题, 其中之一是甲醇易透过 Nafion 膜到达阴极, 使阴极上同时发生氧的还原和甲醇的氧化反应而产生“混合电位”, 严重降低电池的性能和甲醇的利用率^[2-4]. 解决该问题的方法之一是研制选择性好的阴极电催化剂, 即催化剂只对氧还原有活性, 而对甲醇氧化无活性^[5].

过去, DMFC 中的阴极催化剂一般用炭载 Pt (Pt/C) 催化剂, 它对甲醇氧化有很好的电催化活性. 为了

收稿日期: 2006-01-13.

基金项目: 科技部“973”基金 (G2000026408)、“863”基金 (2003AA517060)、国家自然科学基金 (20373068、20433060、20573057、20573029)、江苏省自然科学基金 (BK2006224)、江苏省高校自然科学基金 (05KJB150061) 资助项目.

作者简介: 王彦恩, 1981—, 硕士研究生, 主要从事燃料电池的学习与研究. E-mail: yanenwang@163.com

通讯联系人: 陆天虹, 1943—, 研究员, 博士生导师, 主要从事电化学的教学与研究. E-mail: tianhonglu@263.net

提高阴极催化剂对氧还原的电催化活性和降低对甲醇氧化的电催化活性,一些研究组报道了一些 Pt 基复合催化剂,如 $\text{Pt}_{70}\text{Ni}_{30}$ ^[6]、 $\text{Pt}-\text{Cr}$ ^[7,8] 和 $\text{Pt}-\text{Fe}$ ^[9,10] 催化剂对氧还原的性能比 Pt/C 催化剂好,而对甲醇氧化的电催化活性比 Pt/C 催化剂差,因此有望作为 DMFC 的阴极催化剂。

其中,关于 Pt-Fe 催化剂对氧还原的电催化性能早有报道^[11],但那时没有考虑耐甲醇的问题,Pt-Fe/C 催化剂作为 DMFC 阴极催化剂的抗甲醇的能力只是在近年来受到注意,有关的研究很少^[9,10,12],研究也不太深入,有些结论也不一致。因此,有必要对 Pt-Fe/C 催化剂对氧还原和甲醇氧化的电催化性能作深入的研究。

本文用预沉淀法制备了 Pt-Fe/C 催化剂,并比较了制备的 Pt-Fe/C 催化剂和 Pt/C 催化剂对氧还原的电催化活性和抗甲醇的能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Vulcan XC-72 活性碳(粒径 30 nm,美国 Cabot 公司)、Nafion 溶液(质量分数为 5%,美国 Aldrich 化学公司产品),其余试剂均为分析纯试剂,所有溶液均用三次蒸馏水配制。

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和瑞士万通的 Auto-Lab 旋转圆盘电极,工作电极基体为玻碳电极(直径 3 mm),参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为 Pt 片。X-射线衍射谱(XRD)测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行,管压 40 kV,管流 100 mA, CuK_α 射线源为光源。用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行 X 射线能量色散谱(EDS)测量。

1.2 催化剂的制备

Pt-Fe/C 催化剂的制备:首先制备一定量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,逐滴加入 NH_4Cl 溶液,按催化剂中 Pt 的质量分数为 20% 和 Pt:Fe = 1:1 计算的量滴入一定体积 0.038 6 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液,超声混合均匀。然后,加入 Vulcan XC-72 活性碳,超声分散 30 min,在悬浊液中逐滴加入过量的 NaBH_4 溶液,继续超声 30 min,使反应完全。最后,用大量去离子水洗至无 Cl^- 为止,90℃ 真空干燥,得到 Pt-Fe/C 催化剂。

Pt/C 催化剂的制备:将 Vulcan XC-72 活性碳在去离子水中超声分散 30 min,逐滴加入 0.038 6 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液,搅拌 1 h。然后升温至 50℃,在搅拌下,滴入过量的 NH_4Cl 溶液,继续搅拌 1 h,在 50℃ 下,滴入过量的一定浓度的 NaBH_4 溶液,继续搅拌 1 h 使反应完全,洗涤干燥后,得 Pt/C 催化剂。

1.3 电化学测试

工作电极的制备:玻碳电极在使用前依次用 6#金相砂纸、0.3 μm 、0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉抛光至镜面后,在三次蒸馏水中超声洗涤备用。将 Pt/C 或 Pt-Fe/C 催化剂、Nafion 溶液和适量三次蒸馏水混合后,超声震荡均匀,取一定量混合物滴在玻碳电极表面,60℃ 下烘干,即制得工作电极,其表面金属载量为 56 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

在进行电化学测量时,电解液为 0.5 mol/L HClO_4 溶液或 0.5 mol/L HClO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH 溶液,溶液温度控制在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。测量前,先通高纯氮 20 min,以除去溶液中的氧,在进行氧还原测量前,通氧 20 min,以使溶液中含饱和氧。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂的 EDS 谱。结果表明,Pt-Fe/C 催化剂中的 Pt 质量分数为 19.83%,Fe 的质量分数为 5.63%,Pt 和 Fe 的原子比为 80:79,近似于 1:1。Pt/C 催化剂中的 Pt 质量分数为 20.94%。上述的结果与由加入量计算得的 Pt 和 Fe 量基本相同,表明加入的 H_2PtCl_6 和 FeCl_3 基本上都被还原为 Pt 和 Fe。另外,两种催化剂中 Pt 的质量分数近似相等。

图 2 为 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂 XRD 谱。在 Pt/C 催化剂的 XRD 谱(图 2,曲线 a)中,除了在 2θ 为 24.7° 处的碳衍射峰外,其它衍射峰的 2θ 分别为 39.7° 、 46.2° 、 67.5° 和 81.4° ,它们的 2θ 值相应于面心立方结构的 Pt 的 $[111]$ 、 $[200]$ 、 $[220]$ 、 $[311]$ 晶面衍射峰,表明所得到的 Pt 粒子具有面心立方晶体结构。通过 Scherrer 公式^[13]和利用 Pt $[220]$ 衍射峰的半峰宽可计算出 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的平均粒径为 10.1

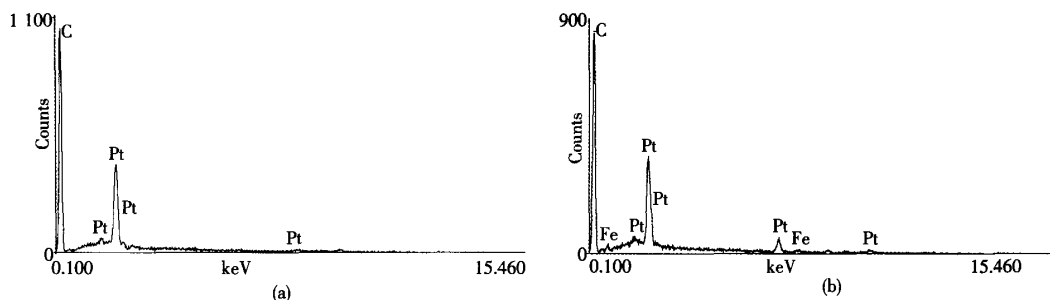


图1 Pt/C(a)和Pt-Fe/C(b)催化剂的EDS谱

nm. 用 Pt[220] 晶面衍射峰的 2θ 值计算得出 Pt 粒子的晶格常数为 3.9103×10^{-10} m, Pt-Pt 的间距为 2.7650×10^{-10} m. 用 Antolini^[14] 的方法, 根据 Pt[111] 衍射峰峰高与碳衍射峰峰高的比可计算 Pt 粒子的相对结晶度为 6.7.

在 Pt-Fe/C 催化剂 XRD 谱(图2, 曲线 b)中, 4 个衍射峰的 2θ 分别为 40.1° 、 46.7° 、 67.9° 和 81.8° , 与 Pt/C 催化剂中 Pt 衍射峰的 2θ 值相近, 但稍大一些. 另外, 在 XRD 谱中没有观察到 Fe 的衍射峰, 这一方面表明 Pt-Fe 粒子也具有面心立方晶体结构, 另一方面也表明 Fe 已经进入 Pt 的晶格, 形成了合金^[15]. 由于 Fe 的原子半径要比 Pt 小, 因此, Fe 进入 Pt 晶格后, 使衍射峰的 2θ 值变大. 但也不排除部分 Fe 以无定形存在, 或有一部分 Fe 以氧化物的形式存在, 因为 Fe 是容易被氧化的. 按上述的方法, 可计算得 Pt-Fe/C 催化剂中 Pt-Fe 粒子的平均粒径为 7.2 nm, 相对结晶度为 3.4, 晶格常数为 3.8932×10^{-10} m, Pt-Pt 的间距为 2.7529×10^{-10} m. Pt-Fe 粒子的晶格常数和 Pt-Pt 的间距比 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的小, 这是由于 Fe 的原子半径比 Pt 小.

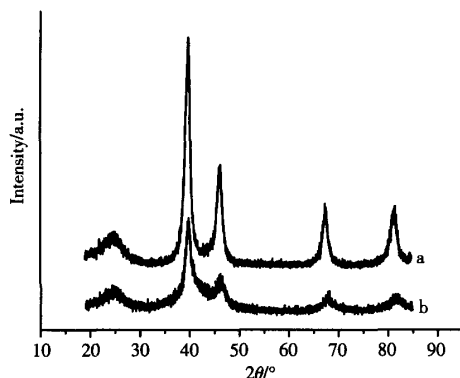
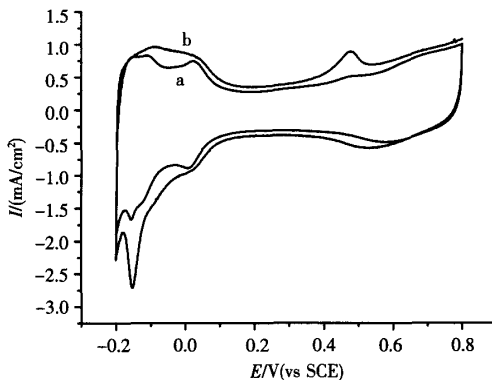


图2 Pt/C(a)和Pt-Fe/C(b)催化剂的XRD谱

图3为 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂电极在 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的循环伏安曲线. 在 Pt/C 催化剂电极的循环伏安曲线中(图3, 曲线 a), 在 $-0.2 \sim 0.1$ V 电位范围内的氧化还原峰为氢的吸脱附峰, 在 $0.5 \sim 0.8$ V 电位范围内的一对氧化还原峰为 Pt 的氧化峰. 而在 Pt-Fe/C 催化剂电极的循环伏安曲线中(图3, 曲线 b), 除了氢吸脱附峰和 Pt 的氧化还原峰外, 在 0.48 V 还有一个氧化峰, 这是 Fe 的氧化峰. 由于 Fe 氧化后会溶解在电解液中, 而观察不到相应的还原峰. 另外, 氢吸脱附峰的峰电流要大于在 Pt/C 电极上的, 表明 Pt-Fe/C 催化剂的电化学活性表面积要比 Pt/C 催化剂大. 这是由于 Pt-Fe/C 催化剂中 Pt-Fe 粒子的平均粒径要小于 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子而引起的. 这结果与 XRD 测量的结果是吻合的.

图3 Pt/C(a)和Pt-Fe/C(b)催化剂电极在 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的循环伏安曲线

2.2 催化剂的电催化性能

图4为 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线. 由图可见, 氧在 Pt/C 催化剂电极上还原的起始氧还原电位在 0.67 V 左右, 极限电流密度为 5.7 mA/cm^2 (图4, 曲线 a). 但在 Pt-Fe/C 催化剂电极上, 起始氧还原电位在 0.69 V 左右, 极限电流密度为 6.0 mA/cm^2 (图4, 曲线 b). 表明 Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性要稍比 Pt/C 催化剂高.

图5为 Pt/C 和 Pt-Fe/C 催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L $\text{HClO}_4 + 0.5 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ 溶液中的线性扫描伏安曲线. 在 Pt/C 催化剂电极的线性扫描伏安曲线中(图5, 曲线 a), 在 0.63 V 左右有明显的甲醇

氧化峰,表明 Pt/C 作为阴极催化剂时,对甲醇氧化也有很好的电催化活性,起始氧还原电位由于甲醇氧化峰的存在而观察不到,氧还原的极限电流在 5.0 mA/cm^2 左右,比没有甲醇存在时低 0.7 mA/cm^2 ,降低 14%。而对于 Pt-Fe/C 催化剂,没有观察到甲醇的氧化峰,但起始氧还原电位在 0.6 V 左右,比没有甲醇时负移 0.9 mV。氧还原极限电流为 5.7 mA/cm^2 ,比没有甲醇时降低 0.3 mA/cm^2 ,降低 5%。上述的结果表明 Pt-Fe/C 催化剂对甲醇氧化的电催化活性比 Pt/C 催化剂差,因此,在甲醇存在时, Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性仍比 Pt/C 催化剂好。

文献中,一般都认为 Pt-Fe 催化剂对氧还原的电催化活性都比 Pt 催化剂高,但是报道的 Pt-Fe 催化剂对氧还原的电催化活性比 Pt 催化剂高的程度却有很大区别,例如, Watanabe 等^[11]报道用喷雾法制备 Pt-Fe 合金对氧还原的电催化活性要比 Pt 膜高 25 倍。本文制备的 Pt-Fe/C 催化剂的 Pt-Fe 粒子的平均粒径和相对结晶度都比 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的低,但 Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性只比 Pt/C 催化剂高一些。张萍等^[12]报道用高温氢气还原法制备的 Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性在小电流密度下比 Pt/C 催化剂好,但在大电流密度时比 Pt/C 差。Shukla 等^[9]报道 Pt-Fe/C 催化剂是有效的抗甲醇的氧还原催化剂,但在溶液中不含甲醇时, Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性没有 Pt/C 高。这些不同的结果表明可能有某种重要因素影响 Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性,因此进一步深入的研究还是十分必要的。

3 结论

用预沉淀法制备了 Pt-Fe/C 和 Pt/C 催化剂。发现 Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性比 Pt/C 催化剂高,但对甲醇氧化的电催化活性比 Pt/C 催化剂差,因此,即使在电解液中有甲醇存在时, Pt-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性仍比 Pt/C 催化剂高,所以, Pt-Fe/C 催化剂适于作为 DMFC 中的阴极催化剂。但文献中报道的 Pt-Fe/C 催化剂和 Pt/C 催化剂对氧还原的电催化活性和对甲醇氧化的电催化活性的差别各不相同,其原因还不太清楚,应该进一步深入研究。

[参考文献]

- [1] Appleby A J, Lloyd A C, Dyer C K. The power plant in your basement [J]. Sci Am, 1999, 281(1): 72-77.
- [2] Ren X, Zelenay P, Thomas S. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory [J]. J Power Sources, 2000, 86(1/2): 111-116.
- [3.] Heinzel A, Barragán V M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells [J]. J Power Sources, 1999, 84(1): 70-74.
- [4] Küver A, Vielstich W. Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMDMFC operation: a study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system [J]. J Power Sources, 1998, 74(2): 211-218.
- [5] 李旭光,邢魏,陆天虹,等. 直接甲醇燃料电池的耐甲醇阴极电催化剂炭载四羧基酞菁钴的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 7(24): 1246-1250.

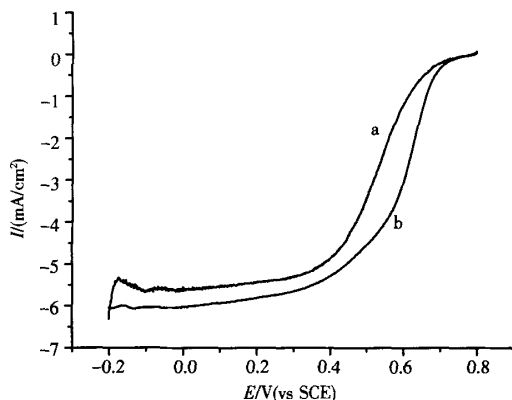


图4 Pt/C(a)和Pt-Fe/C(b)催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线

工作电极转速: 2 000 r/min, 电位扫描速率: 5 mV/s

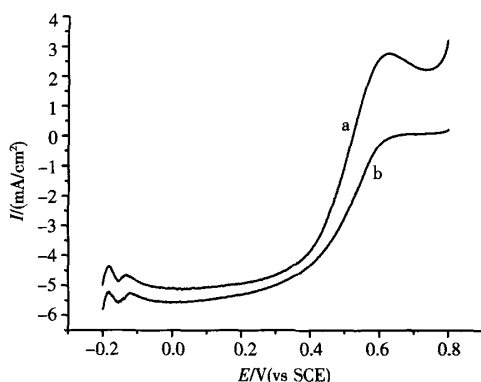


图5 Pt/C(a)和Pt-Fe/C(b)催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L HClO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH 溶液中的线性扫描伏安曲线

工作电极转速: 2 000 r/min, 电位扫描速率: 5 mV/s

- [6] Drillet J F, Ee A, Friedemann J, et al. Oxygen reduction at Pt and Pt₇₀Ni₃₀ in H₂SO₄/CH₃OH solution [J]. *Electrochim Acta*, 2002, 47(12): 1 983-1 990.
- [7] Yang H, Alonso-Vante N, Léger Jean-Michel, et al. Tailoring, structure and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(6): 1 938-1 945.
- [8] Paffett M T, Beery J G, Gotterfeld D S. Oxygen reduction at Pt_{0.65}Cr_{0.35}, Pt_{0.2}Cr_{0.8} and roughened [J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 135(6): 1 431-1 439.
- [9] Shukla A K, Raman R K, Choudhury N A, et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells [J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 563(2): 181-190.
- [10] Li W Z, Zhou W J, Li H Q, et al. Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(7): 1 045-1 055.
- [11] Toda T, Igarashi H, Watanabe M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, 460(1/2): 258-262.
- [12] 张萍, 巩英鹏, 潘牧, 等. 质子交换膜燃料电池 Pt-Fe/C 催化剂合成及性能 [J]. *电源技术*, 2004, 28(5): 291-294.
- [13] White J H, Sammells A F. Perovskite anode electrocatalysis for direct methanol fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(6): 2 167-2 177.
- [14] Antolini E, Cardellini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis [J]. *J Alloys Compounds*, 2001, 315(1/2): 118-122.
- [15] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation [J]. *J Catal*, 1995, 154(1):98-106.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 60 页)

- [6] 袁东, 罗方若. 微波消解在环境分析中的应用及进展[J]. *现代科学仪器*, 2000, 3: 42-45.
- [7] 郭玉凤, 韩忠霄, 崔建升, 等. 应用微波加热技术快速测定生活污水中总氮[J]. *环境与健康杂志*, 2003, 20(4): 244-245.
- [8] Pramamo E, Vincenti M, Augugliaro V. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous titanium dioxide dispersions[J]. *Environ Science and Technology*, 1993, 27(9): 1 790-1 795.
- [9] 郑红汤, 鸿霄. 有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展[J]. *环境科学进展*, 1996, 4(3): 1-18.
- [10] 胡春, 王怡中. TiO₂ 光催化氧化苯酚动力学研究[J]. *环境科学*, 1997, 18(4): 1-4.
- [11] 中国环境科学研究院. GB3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.

[责任编辑: 顾晓天]