

燃料电池氧电极催化剂的研究

胡玉春 庞志成*

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

摘 要 燃料电池是直接将化学能转化为电能的发电装置,是清洁、高效的新能源。燃料电池催化剂是燃料电池的重要组成部分,它在很大程度上影响燃料电池的性能。氧电极催化剂的催化活性直接影响到电池的过电位、交换电流密度等重要参数。文章针对影响燃料电池催化剂性能的各种因素进行了研究分析,对不同的催化剂制备方法、碳载体性质及粒径大小、热处理及辅助催化剂的影响进行了实验测试和理论分析,找到了制备高催化活性催化剂的最佳条件和方法。

关键词 燃料电池 燃料电池催化剂 高催化活性催化剂

Oxygen Electrode Catalysts of Fuel Cells

Hu Yuchun, Pang Zhicheng*

(School of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Fuel cell is a kind of clean and high-efficient new energy source. It is benefit to solve the problems of energy and environment. Catalyst is an essential part of fuel cell and it influences the performance of fuel cell greatly. Different preparation methods are compared, and the influence of the property of various carbon carrier materials is also studied in this article. By measuring the performance of the catalytic oxygen electrode and analyzing the components of the catalysts, optimized preparation-method and property of the carbon carrier are found. Moreover the effects of heat-treatment and assistant metal is also studied and some theoretical explanation is given.

Key words Fuel cell, Fuel cell catalysts, High-efficient catalysts

燃料电池是直接将化学能转化为电能的发电装置,与其它发电方式相比,燃料电池具有清洁、高效、应用方便等独特优点。尤其是 20 世纪以来,矿物能源的日趋减少以及地球环境的不断恶化使得开发新型高效、清洁能源的要求更为迫切^[1]。燃料电池作为 21 世纪的新能源已赢得世界的瞩目,欧美及日本等发达国家纷纷投入巨大的人力、财力来开展燃料电池的研究^[2]。

目前,燃料电池的研究已取得巨大进展,已初步实现其在宇航、军事、电站发电、电动汽车方面的应用。影响燃料电池性能的因素很多,如:催化剂的性能^[3]、电极结构设计、单电池的结构、操作条件的影响等。催化剂的催化性能是影响燃料电池运行效率的重要因素,它决定着燃料电池大电流放电时的性能、成本和寿命^[4]。尤其是氧电极催化剂的性能会在很大程度上影响氧电极的过电位,交换电流密度以及能量转化效率^[5]。如何提高氧电极催化剂的活性以及

胡玉春 女,24岁,硕士生,现从事燃料电池氧电极催化剂的研究。*联系人
兵科院预研资助项目
2002-06-03 收稿,2002-11-04 修回

减低铂的负载量已成为目前的研究重点之一^[6~9]。

目前,最常用的燃料电池催化剂为 Pt/C 催化剂。与纯铂催化剂相比, Pt/C 催化剂具有比表面积大, Pt 利用率高,催化性能好等优点^[10],尤其是大大降低了燃料电池的成本。影响 Pt/C 催化活性的基本因素是催化剂的颗粒尺寸及其表面功能群^[11],包括碳黑的预处理^[12]、催化剂的制备方法、载体的颗粒尺寸和性能^[13]、对催化剂的处理方法^[14]等。本文就化学还原法制备催化剂的一些影响因素进行了研究,得到了制备 Pt/C 催化剂的更佳条件和方法。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

VT 导电碳黑(四川自贡化工部碳黑研究设计所),上海松木炭(上海化学试剂公司), Lot#A05L01 碳黑(Alfa Aesar 公司);氯铂酸、甲酸钠、亚硫酸氢钠、氢氧化钠、硫酸、硝酸铬、硝酸铁均为市售分析纯;自控温陶瓷管炉(中国科学院化学研究所组装), CHI660A 电化学工作站(3700 Tenneson Hill Drive, Austin, TX 78738, USA)。

1.2 Pt/C 催化剂的制备

1.2.1 直接还原氯铂酸法 将一定量经过处理的导电碳黑加入少量异丙醇以改善其浸润性,加入二次蒸馏水中配成悬浊液,搅拌使混合均匀。加入计算量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,搅拌,升温到 80°C ,保持 2h。用 Na_2CO_3 将溶液的 pH 调至中性,以甲酸钠作还原剂还原, 80°C 继续搅拌 45min,冷却至室温,抽滤,洗涤至滤液中无 Cl^- ,将沉淀在 80°C 流动 N_2 中干燥 12h,然后在流动 Ar 气中 800°C 热处理 30 min,即得 Pt/C 催化剂。

1.2.2 亚硫酸根络合物法^[10] 在 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入过量 NaHSO_3 ,微热至溶液变为无色,并用一定浓度的 NaOH 溶液保持 pH 为 4~5。搅拌,同时加入适量的导电碳黑,并缓慢滴加 30% H_2O_2 ,保持 pH 4~5。当 pH 不再改变时,将溶液加热煮沸 30 min,冷却,抽滤,洗涤沉淀至滤液中无 Cl^- 存在。将沉淀在 60°C N_2 保护下烘干, 135°C 空气中加热,即得 Pt/C 催化剂。

1.3 Pt-Cr-Fe/C 催化剂的制备

采用逐步还原法,在 Pt/C 催化剂的基础上,加入一定量的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,常温下搅拌,以极稀的水合肼为还原剂,制得含有辅助催化剂的 Pt-Cr-Fe/C 催化剂。

1.4 催化电极的制备

将催化剂辅以适当的粘接剂、生孔剂、异丙醇,超声混合得糊状物,将其涂于 PTFE 乳液处理过的疏水碳纸上,烘干。在 320°C 处理 25min,得催化层。

1.5 电化学测量

由 CHI660A 电化学工作站测定开路电压, 0.6V 时的电流 $I_{0.6}$ 以及短路电流。实验采用三电极双电解池体系,铂对电极及 Hg/HgSO_4 参比电极所在室充满 2.5mol/L H_2SO_4 ,另一室中通 O_2 ,工作电极的暴露面积为 1 cm^2 。实验温度为 80°C , O_2 增湿温度为 85°C ,氧压力为 0.05MPa。

1.6 催化剂稳定性的测试

将 2g 催化剂粉末投入到 200°C 85%的 H_3PO_4 中,通 O_2 使催化剂粉末均匀分散,保持 6h,

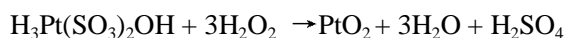
过滤、烘干,测定实验前后晶粒尺寸大小^[15],并用分光光度计测定滤液中 Pt 的含量。

2 结果和讨论

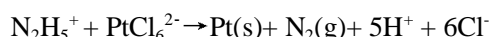
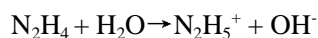
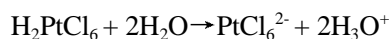
实验过程中的 Pt/C 催化剂 Pt 含量为 10%,电极 Pt 负载量为 $0.3\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。亚硫酸根络合物法制备的催化剂由于少量铂的流失,略低于此值。

2.1 催化剂不同制备方法的比较

表 1 为氯铂酸直接还原法和亚硫酸根络合物法制备的催化剂的性能参数。从表 1 可以看出,氯铂酸直接还原法制备的催化电极的开路电压、短路电流、0.6V 时电流均大于亚硫酸根络合物法制备的催化电极的数值。亚硫酸根络合物法制备 Pt/C 的反应式为:



氯铂酸直接还原法的化学反应式为:



用分光光度计测量滤液中残留 Pt 的浓度,测得亚硫酸根络合物法滤液中残留 Pt 的浓度高于氯铂酸直接还原法,这是由于在亚硫酸根络合物法反应过程中有 $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 生成, $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 分子较大,容易重叠堆积在炭黑表面形成自身的聚合,分散程度降低,使一部分 Pt 流失到溶液中,因此在炭黑上吸附的量受到限制,降低了铂的利用率,从而降低了催化剂的活性。

表 1 不同方法制备催化剂的电极性能参数

Tab.1 Electrochemical parameters of catalysts prepared by different methods

催化剂	1#	2#
开路电压 U/V	0.94	0.83
$I_{0.6\text{V}}/\text{mA}$	440	365
I_{max}/mA	880	600

1# 氯铂酸直接还原法制备的 Pt/C 催化剂;

2# 亚硫酸根法制备的 Pt/C 催化剂

表 2 不同炭载体对催化剂性能的影响

Tab.2 Electrochemical parameters of catalysts carried by different carbon carriers

催化剂	1#	2#	3#
开路电压 U/V	1.04	0.97	0.94
$I_{0.6\text{V}}/\text{mA}$	539	485	440
I_{max}/mA	1020	920	880

1# Alfa Aesar 公司的 Lot#A05L01 碳黑;

2# 上海松木炭; 3# VT 导电碳黑

2.2 炭载体的性质对催化剂性能的影响

实验采用三种不同的炭载体进行实验,并对颗粒大小不同的松木炭制备的催化剂进行测试。表 2 为不同炭载体制备的催化剂的电极性能参数,从表 2 可以看出,以进口碳黑为载体制备的催化剂,催化活性优于其它两种炭载体担载的催化剂。通过比较三种不同炭载体的物性参数知道进口碳黑具有导电性好,比表面积大、纯度高,有机杂质含量少等优点,这些优点使得进口碳黑作为燃料电池催化剂的炭载体,制备出的催化电极具有更好的催化性能。炭载体的粒径大小既会影响 Pt 的吸附和 Pt 在催化剂中分散程度,也会对电极的厚度和均匀程度产生影响,从

而影响催化电极的性能。表 3 列出了不同粒径大小的松木炭制备的催化剂的催化性能，由表 3 可以看出，粒径越小的催化剂制备的电极的性能越好。

2.3 热处理对催化剂性能的影响

表 4 列出了一般 Pt/C 催化剂、热处理 Pt/C 催化剂以及 Pt-Cr-Fe/C 催化剂的电极性能参数。从表 4 可以看出，热处理催化剂的催化活性好于未经热处理的 Pt/C 催化剂。从 XRD 谱图来看，经过热处理的 Pt/C 催化剂，杂质峰大大减少，主峰变的又高又尖，半峰宽度减小，这表明铂的晶体结构发生变化，经热处理后，铂-铂间晶面间距减小，晶格缩小，更适合氧的离解吸附^[15]，氧在 Pt/C 催化电极界面上的还原速率加快，从而呈现出较好的催化性能。

表 3 粒径大小对催化剂性能的影响

Tab.3 Electrochemical parameters of catalysts with different sizes

催化剂	1#	2#	3#
开路电压 U/V	0.79	0.94	0.97
$I_{0.6}/mA$	373	440	460
I_{max}/mA	570	880	900

1# 碳黑粒径 100 目; 2# 碳黑粒径 200 目;
3# 碳黑粒径 400 目

表 4 热处理及助催化剂对催化剂性能的影响

Tab.4 Influence of heat-treatment and assistant metal

催化剂	1#	2#	3#
开路电压 U/V	0.97	1.0	1.10
$I_{0.6}/mA$	485	520	700
I_{max}/mA	920	960	1070

1# 未处理 Pt/C; 2# 800°C Ar 气中处理 Pt/C;
3# Pt-Cr-Fe/C 催化剂

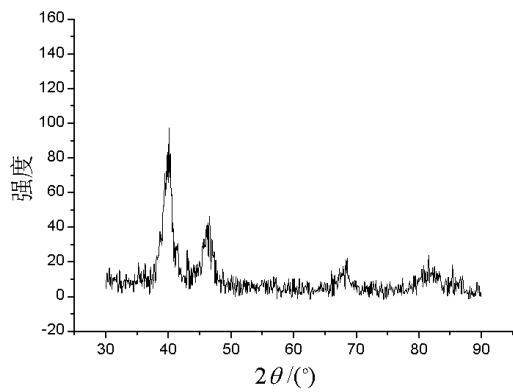


图 1 未处理 Pt/C 的 XRD 图
Fig.1 X-ray diffraction spectrum of Pt/C untreated catalyst

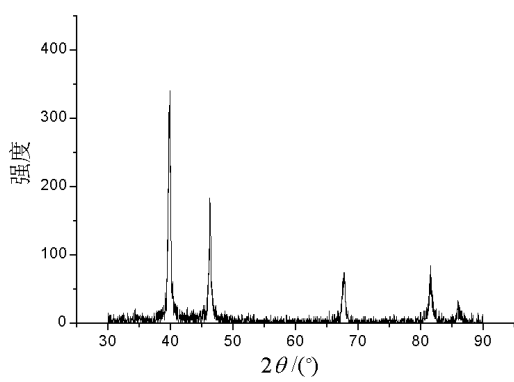


图 2 热处理 Pt/C 的 XRD 图
Fig.2 X-ray diffraction spectrum of Pt/C untreated catalyst

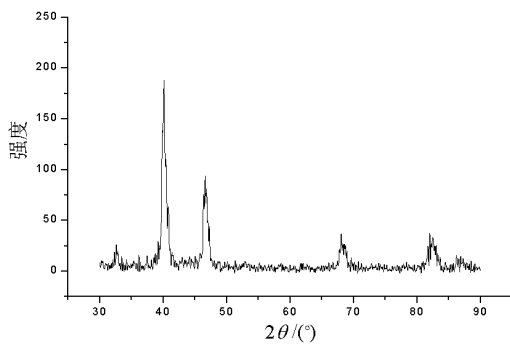


图 3 Pt-Cr-Fe/C 的 XRD 图
Fig.3 X-ray diffraction spectrum of Pt-Cr-Fe/C untreated catalyst

2.4 助催化剂元素对催化剂性能的影响

表 5 催化剂老化前后晶粒尺寸的改变及 Pt 的流失
Tab.5 The change of catalysts before and after accelerated aging test

催化剂	老化前尺寸/nm	老化后尺寸/nm	Pt 的流失量/%
Pt/C	8.5	13.5	26
Pt-Cr-Fe/C	13.6	13.1	5

从表 4 可以看出, 加入助催化剂元素后, 催化剂的活性有一定提高。并且表 5 老化实验的结果说明加入助催化剂后, 催化剂耐蚀性和抗烧结能力也大有提高。这是因为 Pt 原子周围存在的助催化剂金属原子 M 与碳基体有着更为强烈的形成 M_3C 的倾向, 从而使原本结合力较弱的 Pt-C 键得以加强。对 Pt/C 和 Pt-Cr-Fe/C 催化剂进行 XRD 分析(图 1~图 3)。从 XRD 谱图可以看出, 助催化剂的加入, 使得 Pt 的衍射强度降低。这说明, 助催化剂的加入有利于 Pt 的晶格缺陷的形成, 使 Pt 的结晶趋向于无定型化, 从而提高了催化剂的比表面积, 增强了催化剂的性能^[14]。此外, 助催化剂在整个催化剂体系中高度分散, 防止了催化剂微晶的聚结, 这也有利于增强催化剂的稳定性和延长催化剂的寿命。

3 结论

(1) 氯铂酸直接还原法具有操作简单、Pt 的分散性好、催化剂活性高等优点, 是制备 Pt/C 催化剂的理想的方法。

(2) 炭载体的性质在很大程度上影响催化剂的性能, 炭载体的粒径大小、导电性、均匀性、有机杂质含量的多少都会影响催化剂的催化活性。粒径越小, 载体的导电性、纯净性越好, 制备出的催化剂的性能也越好。

(3) 热处理有利于改变催化剂的晶体结构, 使晶格缩小, 更有利于氧的离解吸附, 加快氧的还原速率, 提高电池的交换电流密度。

(4) 助催化剂的加入有利于非晶态 Pt 形成, 使 Pt 的结晶趋向于无定型化, 产生更多的晶格缺陷, 从而提高了催化剂的比表面积, 提高了催化剂的性能。此外, 助催化剂在整个催化剂体系中高度分散, 防止了催化剂微晶的聚结, 也有助于增强催化剂的稳定性, 延长催化剂的寿命。

参考文献

- [1] 原鲜霞, 乔永劲, 庞志成. 稀有金属, 2000, 24(4): 277~281.
- [2] 徐洪峰, 衣宝廉, 韩明. 电源技术, 1998, 22(4): 163~166.
- [3] 黄成德, 韩佐青, 李晓婷. 化学通报, 2000, (12): 1~5.
- [4] P Stonehart, P N Ross. Electrochim. Acta, 1976, 21: 441~446.
- [5] 魏子栋, 郭鹤桐, 唐致远. 电化学, 1998, 4(1): 42~46.
- [6] M S Wilson, S Gottesfeld. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: L28.
- [7] O J Murphy, G D Hitchens, D J Manko. J. Power Sources, 1994, 47: 353~357.
- [8] 邵志刚, 衣宝廉, 韩明. 电源技术, 2000, 24(1): 42~44.
- [9] 文纲要, 李长治, 孙公权. 电池, 1999, 29(3): 110~112.
- [10] 衣宝廉. 燃料电池. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [11] 马紫峰, 黄碧纯, 石玉美. 电源技术, 1999, 23(2): 149~153.
- [12] Z D Wei, H T Guo, Z Y Tang. J. Power Sources, 1994, (52): 123~127.
- [13] 汪树军, 赵永丰. 太阳能学报, 2000, 21(3): 229~233.
- [14] 李长治, 文纲要, 张颖. 电源技术, 1998, 22(5): 201~203.
- [15] 魏子栋, 郭鹤桐, 唐致远. 催化学报, 1995, 16(2): 141~144.
- [16] S Mukerjee, S Srinivasan. J. Electroanal. Chem., 1993, 357: 201~205.