

直接甲醇燃料电池 PtRuMo/C 电催化剂的制备和性质

陈胜洲^{a*} 林维明^{a,b} 董新法^b

(^a 广州大学化学化工学院 广州 510006 ^b 华南理工大学化工与能源学院 广州)

摘 要 研究了混合溶液浸渍、液相还原方法制备的甲醇氧化电催化剂 PtRuMo/C 的物理化学和电化学性质。XPS、XRD 和电化学特性研究结果表明, PtRuMo/C 催化剂中存在 PtRu 合金相, 而 Mo 则以氧化物的型式存在。XRD 测得的催化剂平均粒径为 7 nm。以自制的 PtRuMo/C 阳极催化剂和 Pt/C 催化剂为阴极催化剂, 组装了直接甲醇燃料电池并测试了电池性能。结果表明, PtRuMo/C 具有较好的甲醇催化氧化性能, 影响阳极在大电流密度下放电的主要因素是催化层中高的质子传递电阻。

关键词 直接甲醇燃料电池, 电催化剂, 甲醇电氧化

中图分类号: O646 TM 911

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)09-1032-05

无需经过重整制氢步骤, 直接以甲醇为燃料的质子交换膜燃料电池称为直接甲醇燃料电池(DMFC, direct methanol fuel cell)。它的突出优点是甲醇来源丰富、价格便宜, 易于贮存和携带。因此, 直接甲醇燃料电池特别适宜于作为各种用途的可移动动力源。20世纪90年代以来, 直接甲醇燃料电池的研究与开发越来越受到重视, 其技术得到长足的发展。目前, 实际使用的甲醇氧化电催化剂均是含 Pt 的贵金属材料, 如 Goodenough^[1] 制备的 Pt/C 、Watanabe 等^[2] 制备的 PtRu/C 催化剂等。通过添加第3种、第4种金属元素对 PtRu 催化剂改性以提高催化剂活性的研究也引起人们的很大兴趣, 如 Kevin 等^[3-4] 研究了 PtRuOs 三元和 PtRuOsIr 四元合金催化剂, 其甲醇氧化电催化性能比 PtRu 催化剂好; 也有报道^[5-6] PtRuV 、 PtRuP 、 PtRuMo (PtRuMo 聚苯胺)、及 PtRuSnW 具有很好的甲醇催化活性。前文制备了 PtRuMo/C 电催化剂^[7], 并报道了其催化甲醇氧化的初步结果。本文研究了 PtRuMo/C 催化剂的结构和性质, 并在单电池中研究电催化剂的性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Pt/C 催化剂的制备: 0.4 g 氯铂酸溶解于 200 mL 蒸馏水中, 加入 1.5 g 亚硫酸氢钠, 微热至溶液无色, 稀释溶液至 700 mL, 用 0.6 mol/L 的碳酸钠调节 pH 值为 4~5 在 70 °C 下, 缓慢加入超声分散的 74 g Vulcan XC-72 炭黑水分散液。滴加 30% H_2O_2 , 调节 pH = 5。恒温搅拌 1 h 热过滤, 用二次水洗至无 Cl^- , 干燥后碾碎。在 500 °C 下, 采用 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 10/90$ 混合气还原。所用试剂均为分析纯。

PtRu/C 和 PtRuMo/C 催化剂的制备方法 同文献 [7]。 Pt/C 、 PtRu/C 和 PtRuMo/C 催化剂中 Pt 的载量为 20% (表示 Pt 以金属计算时, Pt 在催化剂中的质量分数), PtRu/C 中 $n(\text{Pt})/n(\text{Ru}) = 1/1$, $n(\text{Pt})/n(\text{Ru})/n(\text{Mo}) = 1/0.5/1$ 。

1.2 膜电极的制备

扩散层的制备: 5 mg Vulcan XC72 炭黑分散在醇水混合溶液中, 超声 30 min 加入 8.75 mg 质量分数为 15% PTFE 悬浮液, 超声 10 min 均匀涂覆在憎水处理的碳纸表面 (2.5 cm × 2.5 cm), 经烘干、烧结处理即得 PTFE 处理后的炭黑扩散层。其中, 炭黑和 PTFE 的总含量 1×10^{-3} g/cm²。

催化层的制备: 阴极、阳极催化层采用相同的制法。阴极采用质量分数为 20% Pt/C 、阳极采用质量分数为 20% PtRuMo/C 。56.2 mg 催化剂超声分散于醇水混合溶液中, 然后加入 0.3 mL 质量分数为 5% Nafion 溶液 (其中催化层中 Nafion 质量分数为 20%), 超声 10 min 将所得糊状液均匀地涂覆在扩散层

2005-10-15 收稿, 2006-03-02 修回

广州市科技局计划项目 (2005J1-C0361), 广州市教育局重点项目 (2052)

通讯联系人: 陈胜洲, 男, 博士, 副教授; E-mail: szchen@gzhu.edu.cn; 研究方向: 燃料电池电催化剂材料

表面, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h

膜电极装配: 将按以上方法制备的阴极、阳极和处理后的 Nafion 115 膜在压片机上热压 90 s 压力 10 MPa 温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。即得到三合一膜电极。

1.3 性能测试

采用日本理学公司 Dmax-III A 型全自动 X 射线分析仪, Cu 靶激发 $\text{K}\alpha$ 辐射为射线源, 全谱扫描速度 $12^{\circ}/\text{min}$, 窄谱扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$, 采用 VG 公司 ESCA-LAB MKII (英国) X 光电子能谱仪进行 XPS 分析, 激光源采用 $\text{MgK}\alpha$ 射线 ($h\nu=1\,253.6\text{ eV}$), 分辨率: $\text{FWHM Ag}_{3d_{5/2}}=1.15\text{ eV}$ (金属 Ag), 以 $\text{C}_{1s}=284.6\text{ eV}$ 为内标校正试验表面的荷电效应; 采用英国牛津 OXFORD 公司的 NCA300 型能谱仪进行催化剂的成分分析, 分辨率 129 eV , 测试范围 B4-U72 燃料电池性能测试采用美国 ElectroChem 的 MTS150 测试系统; 催化剂的电化学测试采用 CHI660a (美国 CHI 公司) 电化学工作站和常规三电极电解池, 其中工作电极的制备方法同文献 [7]。

2 结果与讨论

2.1 电催化剂的电化学特性

图 1 为固定在玻碳电极上的 Pt/C 催化剂在硫酸介质中的 CV 曲线。与光滑 Pt 片电极在酸性介质的 CV 特性相似, Pt/C 催化剂表面同样存在氢吸附 (a, b)、氢脱附峰 (a', b', c) 和 Pt 氧化物的生成峰及其氧化峰, 这是多晶 Pt 的特征, 但峰形状和相对高度有明显的差别, a', b' 峰比 c 峰高。多晶 Pt 的 3 个氢脱附峰分别对应不同的 Pt 的晶面, a' (100)、 b' (110)、 c (111), 不同 Pt 晶面具有不同的吸附甲醇的活性中心数^[8], 晶面 (100)、(110)、(111) 的活性中心数分别为 $4, 5, 3$ 。因此, 相比光滑 Pt 片电极, Pt/C 催化剂更有利于甲醇的吸附。但在甲醇的氧化过程中, Pt/C 催化剂极易中毒, 因此单一的 Pt/C 催化剂并不适合甲醇氧化催化剂。

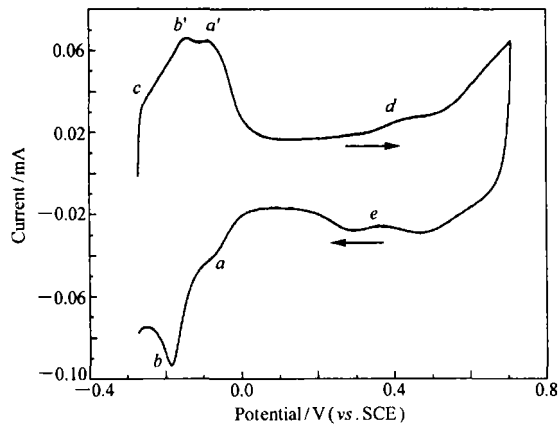


图 1 Pt/C 催化剂在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的循环伏安曲线

Fig 1 CV of Pt/C catalyst in $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (scan rate 10 mV/s)

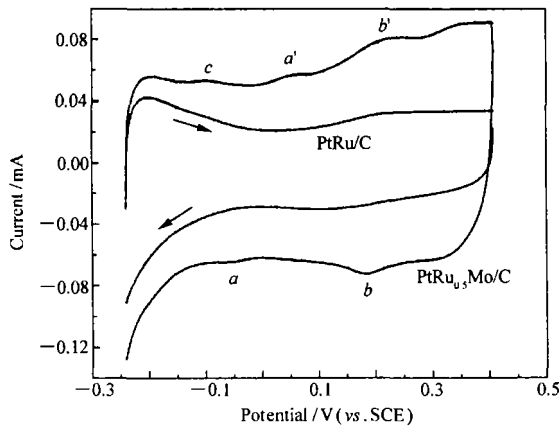


图 2 PtRu/C 、 $\text{PtRu}_{0.5}\text{Mo/C}$ 催化剂在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的循环伏安曲线

Fig 2 CV of PtRu/C 、 $\text{PtRu}_{0.5}\text{Mo/C}$ catalysts in $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (scan rate 50 mV/s)

图 2 为 PtRu/C 、 PtRuMo/C 催化剂在硫酸中的 CV 曲线。图中可见, PtRu/C 催化剂的 CV 曲线上的氢区电流被抑制, 双电层区扩大, 此曲线结果与文献 [9] 报道的 PtRu 催化剂相同。由于催化剂表面存在 Ru 的氧化物, 以及催化剂中形成部分 PtRu 的合金相, 因此, CV 曲线表现 Ru 氧化物和 Pt 的综合特征。 PtRuMo/C 催化剂的 CV 曲线与 PtRu/C 催化剂相比存在明显的区别, 其氢区吸脱附行为更为明显, 同时存在 Mo 的氧化-还原电偶 ($b'b$)。在 $-0.24\sim 0.05\text{ V}$ 氢区电位区间, 存在氢脱附峰 (a', c) 和氢吸附峰 (a), 尽管没有 Pt/C 催化剂氢区峰明显, 但仍可区分。对 PtRuMo/C 催化剂的 Mo_{3d} 的 XPS 分析, 未发现金属 Mo 的存在, 因此, 这些峰 (图 2 曲线 a, a', c) 是氢在 Pt 上的吸脱附峰, 在催化剂中含有少量的 Ru 氧化物, 使得氢峰发生变化。另外, CV 曲线上观察到钌的氧化-还原峰, 分别为氧化峰电位 (b') 0.22 V 、

还原峰电位 (*b*) 0.18 V。结果表明, PtRuMo/C 催化剂中存在 MoO_x 成分。

2 2 电催化剂的晶相结构

图 3 为 Pt/C 、 PtRu/C 、 PtRuMo/C 催化剂的 XRD 全谱图。与标准谱图 (JCPDS 4-0802) 对比, 3 种催化剂均为 Pt 面心立方晶系, 在衍射图谱中未发现金属 Ru、Mo、 RuO_2 、 MoO_3 晶相的存在。结合 XPS 分析和电化学分析结果表明, Ru 和 Mo 的氧化物以非结晶相存在。相比 Pt/C 催化剂, PtRu/C 、 PtRuMo/C 的 2θ 角略向高角度移动, 表明存在部分 PtRu 合金相^[10]。

依据催化剂 Pt(220) 晶面的窄扫描谱图, 可计算晶胞参数和平均晶粒大小。面心立方晶体的晶胞参数由 Marquardt algorithm 公式计算; 晶粒平均大小由 Debye Scherrer 公式计算, 仪器导致的 (220) 衍射峰增宽由华南理工大学测试中心校正。结果如表 1。

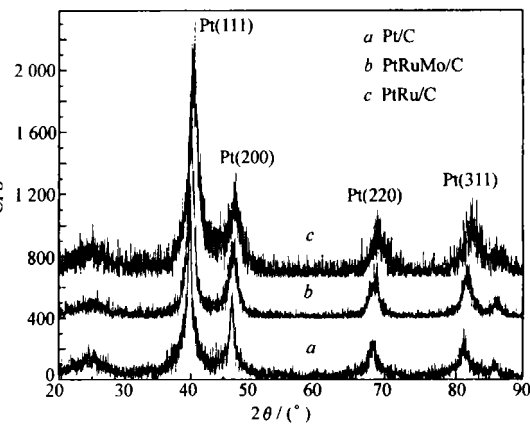


图 3 催化剂的 XRD 谱图
Fig 3 XRD patterns of Pt/C , PtRu/C and $\text{PtRu}_{0.5}\text{Mo/C}$

表 1 催化剂的晶胞参数和平均晶粒大小

Table 1 XRD lattice parameters and particle sizes of Pt/C , PtRu/C , PtRuMo/C

Catalyst	XRD lattice parameter /nm	Particle size /nm	$2\theta /(^{\circ})$
Pt/C	0.392 1	15.3	67.56
PtRuMo/C	0.390 8	6.9	67.82
PtRu/C	0.388 1	4.4	68.36

尽管存在载体-金属相互作用、催化剂表面成分的富集等因素影响催化剂晶胞参数的计算^[10], 但由 XRD 计算的结果与标准谱图 (JCPDS 4-0802) 的数据 (0.392 31 nm) 符合很好, 计算得出的 Pt/C 晶胞参数为 0.392 1 nm。表 1 结果表明, 由于 Ru 部分取代 Pt 晶粒中的 Pt 原子, 使得晶胞参数减少, 而 Mo 未与 Pt 生成固溶体。由平均粒径大小可看出, 晶粒大小顺序为 $\text{Pt/C} > \text{PtRuMo/C} > \text{PtRu/C}$, Mo 的氧化物对 Pt 的分散影响不大, Ru 含量较高时, 对于催化剂的抗烧结能力强, 因此 PtRu/C 催化剂的粒径最小。 Pt/C 催化剂的粒径较大, 主要是因为 Pt/C 催化剂的制备过程中采用高温还原的方法, 使晶粒尺寸增加。

2 3 电催化剂的 EDS 和 XPS 表征

通过 EDS 测试催化剂的整体组成, XPS 分析催化剂的表面组成。EDS 分析表明, 催化剂中无其它杂质 (见图 4)。Pt/C 催化剂的整体组成分析, 催化剂中 Pt 的含量略高于 20% 的理论值, 主要原因是催化剂中 Pt 的分布不是绝对均一。 PtRuMo/C 催化剂中金属元素的整体组成 (原子比, EDS 测量值) 为 $n(\text{Pt}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mo}) = 1 : 0.45 : 0.8$, $n(\text{PtRu}) : n(\text{C}) = 1.05 : 1$, 接近理论比值; XPS 分析显示在催化剂的表面 $n(\text{Pt}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mo}) = 1 : 0.3 : 1.18$ 。结果表明, 催化剂的表面为 Pt-Mo 富集。Gasteiger 等^[11] 研究了不同 Ru 含量的 PtRu 合金电极催化甲醇氧化的活性与温度的关系, 得出含摩尔分数为 7% Ru 的 PtRu 合金在室温下的活性高于 46% Ru 的 PtRu 合金, 而在 60 °C 时则相反。在室温, 甲醇吸附分解是速率决定步骤, 因此催化剂表面低 Ru 含量有利于提供更多的 Pt 活性中心, 从而吸附分解甲醇; 而当温度提高 ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), Ru 亦能吸附甲醇分子, 因此甲醇分解中间物的氧化是速率的决定步骤, 此时则需要较多的 Ru 分解水提供活性 OH, 从而氧化 CO_{ads} 。在 PtRuMo/C 催化剂中, MoO_x 组分可有效地催化水分子分解生成活性 OH^[12] 或直接通过 Mo 价态的变

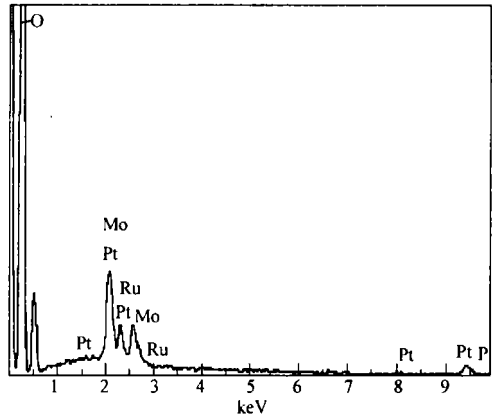


图 4 PtRuMo/C 催化剂的 EDS 分析
Fig 4 EDS measurements of PtRuMo/C catalyst

化催化甲醇分解^[13]。因此, 催化剂中低的 Ru 含量和较高的 Mo 含量可满足在低温时甲醇的吸附分解和较高温度下 CO_{ads} 的氧化脱除。前期的研究结果表明^[7], 相同制备方法的 PtRuC、PtRuMoC 催化剂, 后者更利于在低温下甲醇的氧化, 对室温下使用的便携式直接甲醇电池是很有潜力的催化剂。

PtRuMoC 催化剂的 XPS 分析结果如图 5 所示。图中可见, Pt_{4f} 有 Pt_{4f7/2} (71.51 eV) 和 Pt_{4f5/2} (74.76 eV) 2 个最强峰, 为 Pt⁰ 价态; 分峰结果显示, 还有结合能为 72.59 和 76.25 eV 的弱峰, 则表明催化剂中含有 Pt²⁺, 认为此时存在 PtO 或 Pt(OH)₂^[10]。

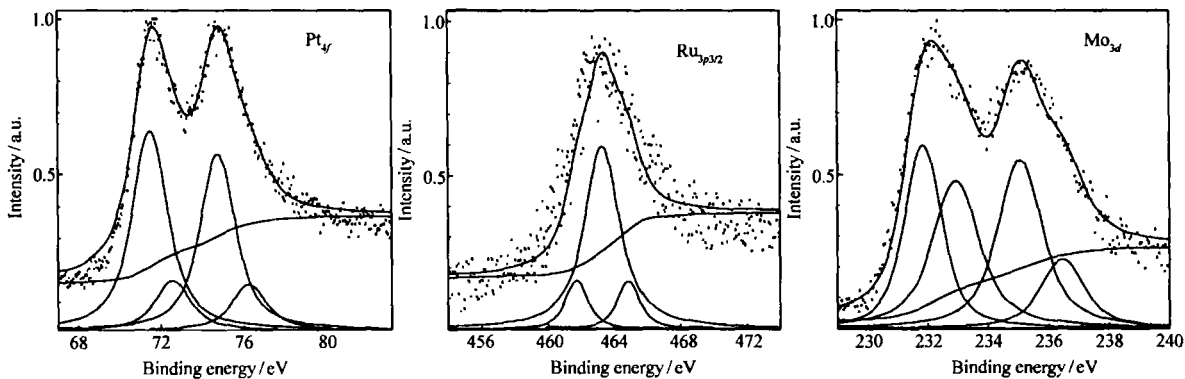


图 5 PtRuMoC 的 XPS 窄扫描谱图及模拟分峰谱图

Fig 5 XPS and deconvolution curves of PtRuMoC

Ru_{3p3/2} 的结合能从 461.77 eV 到 464.94 eV 约 3 eV 的间隔中有多种含氧化合物的存在。其中, Ru_{3p3/2} 的最强峰 463.32 eV (RuO₂)、少量的 RuO₃ (464.91 eV), 461.77 eV 则为 Ru⁰^[14]。与 PtC 催化剂相比, PtRuMoC 催化剂中的 Pt_{4f} 结合能向高位移动约 0.8 eV。Arico 在 PtRuC 催化剂中也观测到相似的结果, 但不能由此而判断 PtRu 合金中存在电子效应^[10]。从 XPS 分析、XRD 晶胞参数的计算表明, 采用混合溶液浸渍、液相还原的方法制备的 PtRuMoC 中存在 PtRu 的部分合金。

Mo_{3d} 谱图的拟合结果显示, 存在 Mo_{3d5/2} 和 Mo_{3d3/2}, 其中 231.86 和 235.09 eV 对应 Mo⁴⁺, 而 232.95 和 236.49 eV 则表明含有 Mo⁶⁺ 的氧化物^[13], 但未发现 Mo⁰ (227.6 eV) 的存在。

2.4 单电池性能测试

为了分析电池放电过程中电催化剂的行为, 进行了如下实验: 在电池稳定运行 24 h 后, 测量电池的放电曲线。电池的操作条件为: 阴极 O₂ 气的流速 100 mL/min; 阳极甲醇水溶液浓度为 2.5 mol/L, 流速 1.04 mL/min, 电池操作温度 60 °C, 常压。阳极催化剂质量分数为 20% PtRuMoC, 其中 Pt 的载量为 1.8 × 10⁻³ g/cm²; 阴极催化剂质量分数为 20% PtC, 其中, Pt 的载量为 2.0 × 10⁻³ g/cm²。为了保证测量时电池处于稳定工作状态, 每 3 min 采集一个数据, 电池的放电曲线如图 6 中的曲线 a。测得的电池性能: 电池的开路电压为 0.63 V, 最高功率密度为 4.6 × 10⁻² W/cm²; 0.1 A/cm² 电流放电时, 电压 0.359 V。随后, 阴极改通 H₂ 气, 采用 CHI660a 电化学工作站和 CHI680 电流放大器测量电池的阳极极化曲线, 实验条件为: 常压, H₂ 气流量 60 mL/min, 电位 0.18 ~ 0.70 V, 实验结果见图 6 曲线 b。

阴极室通 H₂ 气时, 即构成动态氢电极, 作为参比电极和对电极。实验过程中未能同时测量电池电阻, 因此测量的过电位值包含了欧姆过电位, 即 η_a + η_{ohmic}。欧姆过电位包括阳极、阴极催化层和 Nafion 膜 H⁺ 传递电阻导致的过电位。计算得出 Nafion 膜 H⁺ 传递电阻较小^[16], 在 3.0 × 10⁻² 和 0.1 A/cm² 电流

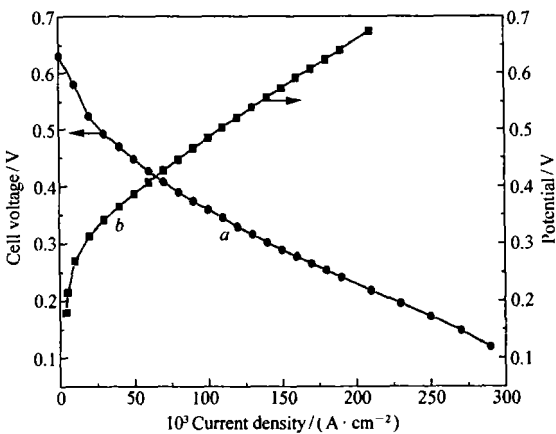


图 6 电池性能和极化曲线

Fig 6 Curves of (a) cell voltage
(b) IR included anode polarization

时,过电位分别为约 6 和 20 mV,基本可忽略。实验中采用断电流法估算电池的欧姆电阻值约为 $0.5\ \Omega$,相应欧姆极化过电位为 0.075 V ($3.0\times 10^{-2}\text{ A}/\text{cm}^2$)、 0.25 V ($0.1\text{ A}/\text{cm}^2$),扣除欧姆极化过电位后,阳极极化过电位约为 0.267 V ($3.0\times 10^{-2}\text{ A}/\text{cm}^2$)、 0.235 V ($0.1\text{ A}/\text{cm}^2$)。随电流密度增加,欧姆极化过电位线性增加,在低电流密度时,欧姆极化较小,较高电流放电时欧姆极化成为主要的控制因素。以上初步分析说明电池中存在较高催化层的 H^+ 传递电阻,使得电池在大电流放电时性能下降较快,限制了功率密度的提高。催化层中 H^+ 传递电阻与催化层的厚度、Nafion 含量、Pt 含量及膜电极制备工艺过程等有关。一般认为高 Pt 载量的催化剂、均一且薄的催化层 ($20\sim 30\ \mu\text{m}$) 有利于提高 H^+ 传递^[17]。因此,进一步研究高 Pt 载量的催化剂和薄层膜电极的制备方法很有必要。

参 考 文 献

- 1 Goodenough J B, Hannerr A, Kennedy B J. *et al Electrochim Acta* [J], 1990 **35**(1): 199
- 2 Watanabe M, Uchida M, Moto S. *J Electroanal Chem* [J], 1987 **229**: 395
- 3 Ley K L, Liu R, Pu G. *et al J Electrochem Soc* [J], 1997 **144**(5): 1 543
- 4 Liu R, Iddir H, Fan Q. *et al J Phys Chem B* [J], 2000 **104**: 3 518
- 5 Lin A, Coutanceau G, Leger J M, *et al J Appl Electrochem* [J], 2001 **31**: 379
- 6 Arico A S, Poltarzewski Z, Kim H. *et al J Power Sources* [J], 1995 **55**: 159
- 7 CHEN Sheng Zhou(陈胜洲), DONG Xin Fa(董新法), ZHONG Wei Jian(钟文健), *et al Chinese Appl Chem*(应用化学) [J], 2004 **21**(6): 633
- 8 Stoyanova A, Naidenov V, Petrov K. *J Appl Electrochem* [J], 1999 **29**: 1 197
- 9 Mailand F, Gbaguen E, Leger J M. *J Appl Electrochem* [J], 2003 **33**: 1
- 10 Arico A S, Creti P, Kim H. *J Electrochem Soc* [J], 1996 **143**(12): 3 950
- 11 Gasteiger H A, Markovic N, Ross P N. *J Electrochem Soc* [J], 1994 **141**(7): 1 795
- 12 Gotz M, Wendt H. *Electrochim Acta* [J], 1998 **43**(24): 3 637
- 13 Li W S, Tian L P, Huang Q M. *J Power Sources* [J], 2002 **104**: 281
- 14 Koetz R, Lewerenz H J, Stucki S. *J Electrochem Soc* [J], 1983 **130**(4): 825
- 15 Puente G, Menendez J A. *Solid State Ionics* [J], 1998 **112**: 103
- 16 Scott K, Tamm A W. *J Appl Electrochem* [J], 1998 **28**: 289
- 17 Boyer G, Gamburzev S, Velev O. *et al Electrochim Acta* [J], 1998 **43**(24): 3 703

Preparation and Characteristics of Carbon-supported PtRuMo Electro catalyst for DMFC

CHEN Sheng-Zhou^{a*}, LIN Wei-Ming^{a, b}, DONG Xin-Fa^b

(^aSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006

^bSchool of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangdong)

Abstract XRD, XPS, EDS and electrochemical methods were used to characterize the physical and chemical properties of the carbon-supported PtRuMo catalyst prepared by the liquid phase reduction method. It was found that there were crystalline face centered cubic phases in the Pt/C, PtRu/C, PtRuMo/C catalysts and PtRu alloy and MoO_x species in catalyst PtRuMo/C. The particle size of the catalyst PtRuMo/C powder was about 7 nm determined by means of XRD. Membrane electrode assemblies with the home-made anode (PtRuMo/C) and cathode (Pt/C) catalysts were manufactured and tested in DMFC. The results show that the PtRuMo/C catalyst has a good electrocatalytic activity and a high proton conductivity in the active catalyst layer.

Keywords DMFC, electrocatalyst, methanol electro-oxidation