

1998-02-28

Anchor Effect of Iron and Cobalt to Platinum on Carbon Substrates

Zidong Wei

Recommended Citation

Zidong Wei. Anchor Effect of Iron and Cobalt to Platinum on Carbon Substrates[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(1): 42-46.

DOI: 10.61558/2993-074X.1355

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

碳载体上铁与钴对铂的锚定效应

魏子栋*

(重庆大学应用化学系 重庆 400044)

郭鹤桐 唐致远

(天津大学应用化学系 天津 300072)

摘要 研究了氧在载铂合金多孔电极上的阴极还原行为。这种合金催化电极在酸性介质中表现了很好的稳定性,在宽广的工作电流密度范围内,其阴极极化比传统的载铂多孔电极降低 20 ~ 40 mV。利用加速老化试验考查了催化剂粉末与催化电极的稳定性,用 XRD 检测了老化前后催化剂金属成合金的晶型和颗粒度,表明该合金催化电极具有优良的抗烧结能力。老化后滤出液中铂流失量的测定同时表明,合金催化剂的抗腐蚀能力同样是卓越的。基于这些实验事实,提出了合金元素 Fe 和 Co 对碳上 Pt 原子的“锚定效应”理论,圆满地解释了实验现象,为研制活性与稳定性良好的氧电极提供了理论依据。

关键词 燃料电池, Pt-Fe-Co/C 催化剂, 多孔电极, 氧还原, 锚定效应

决定燃料电池输出效率的因素是多种多样的,但其中正极即氧电极的活性与寿命无疑是最重要的。对以 H₂ 为燃料的磷酸盐燃料电池(PAFC),正极上氧还原的电化学极化远大于负极上氢氧化化的极化,其原因在于同样条件下,氧电极的交换电流密度仅为 10⁻¹⁰ mA/cm²,而氢电极高达 10⁻⁴ mA/cm²。其次,除了铂及铂族金属外,大多数金属及合金在氧还原电位下是不稳定的,酸性介质中尤其如此。即便采用铂族金属,在 PAFC 正常工作条件下,铂族催化剂的腐蚀溶解与烧结长大仍然是不容忽视的问题。

为了克服氧电极的这些问题,人们进行了大量的研究。主要的工作集中在研制碳载体上铂与其它金属的合金催化剂,如 Pt-V^[1]、Pt-Cr^[2]、Pt-Cr-Co^[3]、Pt-Pd、Pt-Ru^[4,5]、Pt-Ru-Nb-Ni^[6]等。然而,这些合金催化剂并非完全令人满意,有的在起初阶段表现了较高的活性,但运行很短的时间后活性即开始下降,另一些虽然有稳定的催化活性,但其催化能力始终不高。我们的研究发现,Pt 与 Fe 或 Co 的合金可以很好地解决传统 Pt/C 催化剂面临的问题^[7,8]。而本文所提出的碳载体上 Fe 与 Co 原子对 Pt 原子的“锚定效应”可以很好地解释实验现象,为进一步研制高性能的氧催化电极提供了理论依据。

1 实验

1.1 Pt/C 催化剂制备

27 g CO₂ 处理过的乙炔黑^[9](比表面 104 m²/g)与 200 mL 去离子水,200 mL 异丙醇充分

本文 1996-10-31 收到,1996-12-26 收到修改稿

* 通讯联系人

混合, 将含 30 g Pt 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液加入到上述混合物中, 搅拌升温到 95 °C, 再加入 30 g 3% 的甲酸作为还原剂, 95 °C 下保温 30 min, 冷却至室温过滤洗涤, 滤饼在 95 °C、流动 N_2 中干燥 16 h, 该催化剂的铂含量为 10%。

1.2 Pt-Fe-Co/C 催化剂制备

7 g Pt/C 充分分散在 50 mL 去离子水与 50 mL 异丙醇溶液中, 加入计算量的硝酸铁与硝酸钴溶液并在充分混合, 搅拌条件下, 用极稀的水合肼缓慢调至 $\text{pH} = 7.0$, 继续搅拌 30 min, 过滤, 然后在流动 N_2 气氛中干燥, 在含有 7% H_2 的流动 N_2 气中, 750 °C 下烧结 40 min, 形成的 Pt-Fe-Co/C 用 XRD (D/MAX-III A, XRD Rigaku, 日本) 鉴定晶型与晶粒尺寸表明有 $\text{Pt}_3(\text{FeCo})/\text{C}$ 存在

1.3 Pt-Fe/C 与 Pt-Co/C 催化剂制备

除单独使用计量的硝酸铁或硝酸钴溶液外, Pt-Fe/C 与 Pt-Co/C 催化剂的制备方法均与 1.2 同, XRD 检测表明合金为 $\text{Pt}_3\text{Fe}/\text{C}$ 和 $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$

1.4 电极的制备

用超声波将 1.2 与 1.3 中制备的催化剂粉末分散在 30% 异丙醇的聚四氟乳液中, 以适量的 NH_4HCO_3 为生孔剂, 用量按文献[9], 充分搅拌成糊状物 将其涂于事先用聚四氟浸渍过的碳纸上, 涂覆量以每 cm^2 含 0.5 mg Pt 为准 缓慢加热至 120 °C 至无白烟冒出为止, 然后于 320 °C 下保温 20 min, 遂得催化层, 按“催化层/铂网/扩散层”叠放, 在 $80 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 压力下、压制成研究电极 以 Pt/C 为催化剂的电极标记为 E-1, 以 Pt-Fe-Co/C、Pt-Fe/C 和 Pt-Co/C 为催化剂的电极依次标记为 E-2、E-3 和 E-4

1.5 加速老化试验(AAT)

将 0.3 g 粉末催化剂分散在通空气饱和的 20 g 105% 的磷酸溶液中, 204 °C 下保持 5 h, 根据文献[10], 此种条件下催化剂颗粒的烧结状况相当于 PAFC 正常工作条件下 ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 2000 h 待冷却到室温后, 洗涤过滤, 溶解在滤液中的 Pt 用 7211 分光光度计依文献[11]介绍的方法分析 固体粉末催化剂用 XRD 重新确定晶型与晶粒尺寸

2 结果与讨论

表 1 列出各催化剂粉末加速老化后的检测结果 关于催化剂热处理温度对其耐腐蚀性与尺

表 1 催化剂粉末老化前后的稳定性变化

Tab 1 Change of catalyst powders before and after AAT

样品	催化剂	热 处 理 温 度(°C)	溶解在 H_3PO_4 中的 Pt (%)	催化剂尺寸 (mm)	
				老化前	老化后
1	Pt/C	95	28.7	7.5	1.2
2	Pt/C	750	2.1	35.8	36.3
3	$\text{Pt}_3(\text{FeCo})/\text{C}$	750	4.5	13.6	13.1
4	$\text{Pt}_3\text{Fe}/\text{C}$	750	9.2	13.5	12.7
5	$\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$	750	7.9	13.3	13.0

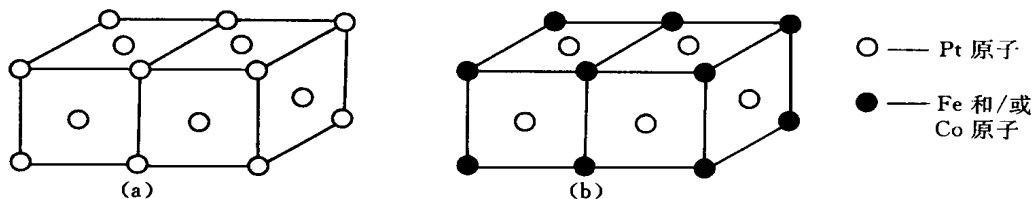


图 1 铂(a)与铂合金(b)的空间格子

Fig 1 Supperlattice of platinum (a) and platinum alloy (b)

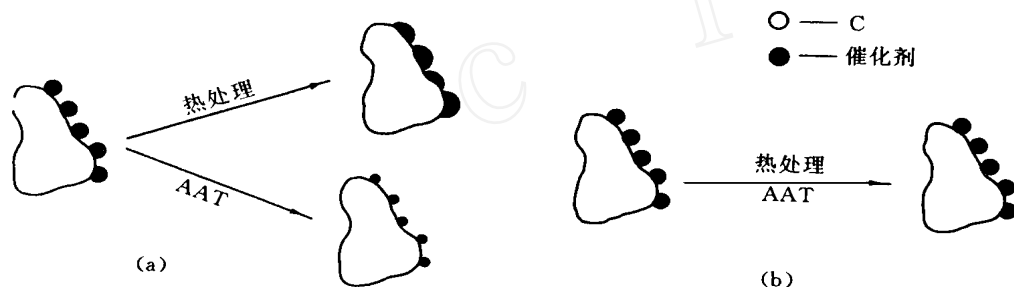


图 2 碳载体上金属催化剂热处理与老化试验前后的变化

a) Pt/C b) Pt₃(FeCo)/C

Fig 2 Schematic drawing of carbon supported catalysts after heat-treatment and aging test

寸的影响在以前的工作中已有报道^[7]。如表可见,合金化的催化剂比单独的 Pt 催化剂在耐蚀性与抗烧结能力两方面都有很大的提高,这一显著的改善被认为是 Fe 或 Co 原子对碳表面上 Pt 原子的“锚定效应”所致。Pt 或 Pt-Fe-Co 合金均具面心立方结构(图 1),但在合金催化剂中,Pt 原子周围的 Fe 或 Co 原子与碳基体有着比 Pt 与碳基体更为强烈的形成稳定的 Fe₃C 或 Co₃C 的倾向,从而使得原本结合力很弱的 Pt-C 基体由于 Fe 和 Co 的存在得到加强,其热处理与老化试验结果如图 2 所示。

图 3 示出以 Pt/C、Pt₃(FeCo)/C 和

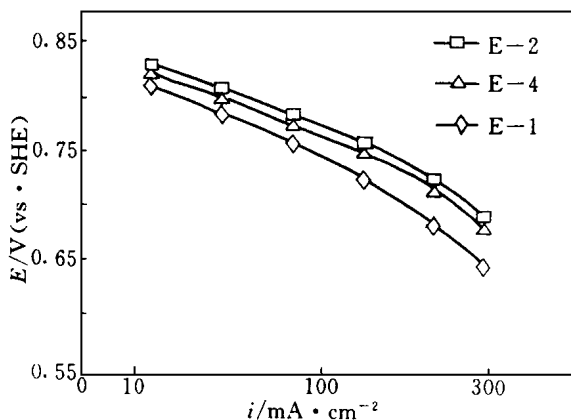


图 3 研究电极的阴极极化行为(195 , 105% H₃PO₄, 空气以 7W 电吹风供给)

Fig 3 Cathodic performance of studied electrodes at 190 in 105% H₃PO₄, air is fed with 7 W electric blower. IR has been corrected

Pt₃Co/C 为催化剂而制备的电极(即 E-1、E-2 和 E-4)的阴极极化行为可以看出, 在宽广的电流密度 i 范围里, 合金催化电极比单纯 Pt/C 电极氧阴极极化电势(E)降低 20~40 mV。这种效应同样是由于 Fe 与 Co 的存在, 阻止了 Pt 在 C 表面的迁移、聚集和流失, 提高了催化剂中 Pt 的有效比表面所致

根据文献[8, 12]提供的方法, 对电极的稳定性进行了检验, 结果列于表 2

表 2 的结果显

示, 具有很高初始比表面的未经热处理的 Pt/C, 经历 5 h 的老化试验后, 比表面保持率只有 45%, 而合金电极上催化剂比表面的保持率均在 70% 以上。因而, 从长期使用的角度考虑, 采用 Pt-Fe-Co/C 合

金催化电极更具有应用价值

3 结 论

Pt-Fe-Co/C 合金催化电极比 Pt/C 电极有明显优异的催化活性、耐介质腐蚀及抗烧结能力。其原因在于 Fe、Co 原子对碳基体上 Pt 原子的锚定效应, 导致 Pt 原子与碳基体的结合力得以加强, 阻止了高温处理和老化试验时合金催化剂在碳表面的迁移、聚集以及流失。从而, 能够较好地保持催化剂元素 Pt 的有效比表面, 改善其催化活性

表 2 老化前后电极表面催化剂的比表面

Tab. 2 Specific surface area of catalysts on electrode before and after 5 h of aging test

电极	催化剂	比 表 面 (m^2/g)		比表面 保持率 (%)
		新鲜表面	老化后表面	
E-1	Pt/C*	107	48	45
E-2	Pt ₃ (FeCo)/ C	68	50	73
E-3	Pt ₃ Fe/C	71	50	70
E-4	Pt ₃ Co/C	69	51	74

* Pt/C 只做了 95 热处理

Anchor Effect of Iron and Cobalt to Platinum on Carbon Substrates

Wei Zidong*

(Dept. of Applied Chem., Chongqing Univ., Chongqing 400044)

Guo Hetong Tang Zhiyuan

(Dept. of Applied Chem., Tianjin Univ., Tianjin 300072)

Abstract The cathodic reduction of oxygen is studied on porous carbon-based electrodes carrying platinum-iron and/or cobalt alloy catalysts. Electrodes using such electrocatalysts, particularly when used as cathodes in acidic electrolytes, remain stable for

longer periods. The cathodic polarization of oxygen reduction on such electrodes is 20 mV to 40 mV lower than that on the conventional electrode on which only platinum alone is used as an electrocatalyst. An accelerated aging test (AAT) is used to evaluate the corrosion resistance and sintering resistance of each catalyst. The dissolution of the catalyst in the AAT filtrate is analysed and provides a measure of the corrosion resistance. The particle size of catalyst powders before and after AAT is determined and indicates the sintering resistance. So-called "anchor effect" of iron and/or cobalt to platinum on carbon substrates are proposed to explain the enhanced effect of iron and cobalt in platinum alloy catalysts compared with catalysts that contain platinum alone.

Key words Fuel cells, Porous electrodes, Oxygen reduction, Platinum-iron-cobalt alloy catalysts, Anchor effect

References

1. Landsman D A, Luczak F J. Precious metal-chromium alloy catalyst for fuel cell electrodes. US Patent No. 4 316 944, 1982
2. Jalan V M. Noble metal-vanadium alloy catalyst for fuel cells. US Patent No. 4 202 934, 1980
3. Luczak F J, Landsman D A. Ternary fuel-cell catalysts containing platinum, cobalt and chromium. US Patent No. 4 447 506, 1984
4. Ramesh K V, Shkla A K. Carbon-based electrodes carrying platinum-group bimetal catalysts for oxygen reduction in fuel cells with acidic or alkaline electrolytes. *J. Power Sources*, 1987, 19: 279
5. Stonehart P. Platinum-group bimetal catalysts for oxygen reduction. US Patent No. 4 407 986, 1983
6. Koji, H, Tosihisa K, A sahi K, Katsuhiko A. Highly active catalyst and highly active electrode made of this catalyst. Eur. Patent No. 0 292 184, 1988
7. 魏子栋, 郭鹤桐, 唐致远. Heat treatment of carbon-based powders carrying platinum alloy catalysts for oxygen reduction: influence on corrosion and particle size. *J. Power Sources*, 1996, 62(2): 62
8. 魏子栋, 郭鹤桐, 唐致远. 氧在 Pt-Fe-Co/C 合金催化剂上的还原. *催化学报*, 1995, 16(2): 141
9. 魏子栋, 郭鹤桐, 唐致远. Pretreatment of acetylene black: influence on its electrochemical behaviour. *J. Power Sources*, 1994, 52: 123
10. Feins IR, Dettling J C, Wan C Z. Phosphoric-acid fuel-cell electrode. Eur. Patent No. 097 508, 1984
11. 蔡树型, 黄超. 贵金属分析. 北京: 冶金工业出版社, 1980
12. Jalan V, Taylor E J. in: Mclatypc J ed. Proceeding of the symposium on the chemistry and physics of electrocatalysis. Penington: Electrochemical Society, 1984: 546