

2009-05-28

## Effect of Impurity Cu<sup>2+</sup> on Oxygen Electrode in PEMFC

Xiao JIE

Jun-bo HOU

Zhi-gang SHAO

Bao-lian YI

---

### Recommended Citation

Xiao JIE, Jun-bo HOU, Zhi-gang SHAO, Bao-lian YI. Effect of Impurity Cu<sup>2+</sup> on Oxygen Electrode in PEMFC[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 212-215.

DOI: 10.61558/2993-074X.1982

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/17>

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.

# $\text{Cu}^{2+}$ 对质子交换膜燃料电池氧电极性能的影响

揭晓<sup>1,2</sup>, 侯俊波<sup>1,2</sup>, 邵志刚<sup>1\*</sup>, 衣宝廉<sup>1</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所 燃料电池系统与工程研究组, 辽宁 大连 116023;

2 中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘要:** 以旋转圆盘电极模拟 PEMFC 阴极, 计时库仑、循环伏安、线性扫描等电化学方法研究  $\text{Cu}^{2+}$  电解液对碳载铂催化剂电化学活性和氧化还原性能的影响. 结果表明, 在恒电位 0.49 V 下, Pt/C 催化剂活性比表面 (ECA) 明显减小, 此基底可能发生 Cu 欠电位沉积, 从而掩盖催化剂的活性比表面; 数据拟合指明 Cu 欠电位沉积占据催化剂表面部分氧原子吸附点位, 使该点位桥式吸附的氧原子转变为顶式吸附氧原子.

**关键词:** 质子交换; 膜燃料电池; 离子污染; 旋转圆盘电极; 氧还原

**中图分类号:** TM 911.4

**文献标识码:** A

目前, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的寿命和可靠性是国内外研究的热点. PEMFC 关键材料的老化和降解、不当操作、各种杂质的引入均是造成燃料电池性能衰减的重要因素<sup>[1]</sup>. 污染物包括气体污染物 (如  $\text{CO}$ 、氮化物、硫化物、 $\text{NH}_3$ )<sup>[2-4]</sup> 和杂质离子污染物 (如金属阳离子、阴离子) 等<sup>[5-7]</sup>.

阴极 (氧电极) 工作电位一般为 0.8~0.6 V; 电池动态操作时, 若供氧速率较慢, 阴极电位可能会降至 0.5 V 以下<sup>[8]</sup>. 阴极区较大的电位变化使各种杂质发生电化学污染, 影响催化层三相反应界面, 造成 PEMFC 性能下降.

PEMFC 常采用金属双极板, 在其表面镀有金、银、镍等镀层以增强抗腐蚀能力和导电性. 在金属极板表面预镀 Cu 过渡层可提高镀层和极板间的结合力<sup>[9]</sup>. Cu 构建 PEMFC 的极板材质在电池运行后可能出现 Cu 金属腐蚀, 引起杂质  $\text{Cu}^{2+}$  污染. Okada<sup>[10]</sup> 发现少量  $\text{Cu}^{2+}$  污染后 Pt 电极循环伏安曲线发生较大变化, 可能是在低电位下  $\text{Cu}^{2+}$  累积造成的. 在酸性溶液中  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  标准电位 0.34 V,  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  标准电位 0.159 V<sup>[11]</sup>, 但  $\text{Cu}^{2+}$  在

Pt 基底易于发生欠电位沉积现象<sup>[12]</sup>. 故本文采用旋转圆盘电极 (RDE) 模拟 PEMFC 阴极, 考察了杂质  $\text{Cu}^{2+}$  对碳载铂催化剂电化学活性和氧化还原能力的影响.

## 1 实验

### 1.1 电极体系

工作电极制备: 将 5 mg Pt/C 催化剂 (Tanaka Comp. 46.7%), 1 mL 无水乙醇 (分析纯) 与 50  $\mu\text{L}$  5% 的 Nafion 溶液 (Du pont Comp), 超声震荡均匀混合. 取 25  $\mu\text{L}$  催化剂浆液转移至玻碳电极 (面积 0.1256  $\text{cm}^2$ ) 上, 晾干成膜. 电极置于  $\text{N}_2$  饱和 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (分析纯) 溶液中, 于 0~1.14 V 电位区间循环扫描 10 次, 以清洗电极, 扫速 100 mV/s.

工作电极与参比电极 (饱和甘汞电极), 对电极 (Pt 电极) 组成三电极体系. 文中所有的电位值均相对于标准氢电极电位.

### 1.2 仪器

使用旋转圆盘电极 (EG&G PARC model 616 RDE 控制转速), Princeton 双恒电位仪测试工作电极电化学性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}^{2+}$ 电解液对 Pt/C 电化学活性的影响

图 1 示出  $\text{Cu}^{2+}$  电解液中 Pt/C 催化剂于恒电位 (0.49 V) 下的电量~时间变化曲线. 由图可见, 随着恒电位时间延长, 电极表面富集电荷增加. Pt/C 催化剂表面并有明显的法拉第电流, 物质不断被还原; 恒电位时间越长, 电解液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度越大, 被还原物质的量越多. 测试过程已除氧, 氧还原反应的电流可忽略. 在酸性溶液中,  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$  的标准电极电位 0.34 V, 而电极恒电位位于 0.49 V, 较  $\text{Cu}^{2+}$  的还原电位正, 故推测  $\text{Cu}^{2+}$  在 Pt/C 催化剂表面可能发生欠电位沉积.

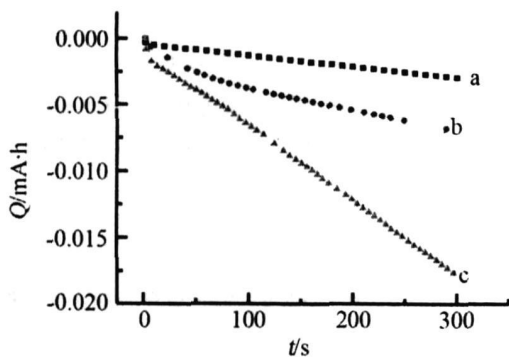


图 1 Pt/C 电极在不同电解液中的  $Q \sim t$  曲线

Fig 1  $Q \sim t$  curves of the Pt/C electrode in different electrolyte

constant potential: 0.49V, electrolytes ( $\text{N}_2$  saturation): a 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; b 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.005 \text{ mol/L Cu}^{2+}$ ; c 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L Cu}^{2+}$

图 2 示出经  $Q \sim t$  测试 (见图 1) 后 3 个电极 (图 1a b c) 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中循环伏安曲线. 鉴于氢在 Pt 催化剂的吸脱附反应极快, 其他物质的反应相对较慢, 因此采用快速扫描 (500 mV/s) 以避免发生其他物质电氧化还原, 仅表现氢吸脱附反应电流, 只记录第 1 圈曲线, 原因是避免电极表面状态反复扫描发生的变化. 从图可以看出, 与未受  $\text{Cu}^{2+}$  污染的 Pt/C 催化剂 (a 电极) 相比, b, c 电极氢吸脱附峰的面积明显减小, 催化剂表面已欠电位沉积 Cu 部分 Pt 活性点位被掩盖, 使催化剂比表面 (ECA) 大大减小; 若电解液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增大, 欠电位沉积 Cu 的量越多 (c 电极), 被掩盖的活性点

位也越多. b, c 电极发生 Cu 欠电位沉积时, 在 0.3 ~ 0.5 V 之间出现一对氧化还原峰 ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  氧化还原反应), Cu 欠电位沉积量增加, 峰电流上升.

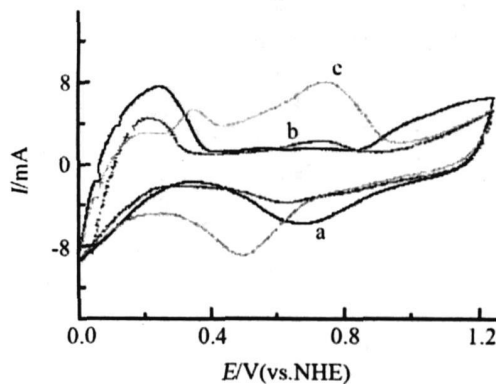


图 2 由图 1 测试得的 a, b, c (Pt/C) 3 电极的循环伏安曲线

电解液: 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 扫描速率: 500 mV/s

Fig 2 Cyclic voltammograms of electrodes a, b and c measured after the test of figure 1

electrolyte: 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , scan rate: 500 mV/s

将含有 Cu 欠电位沉积的 Pt/C 催化剂 (b, c 电极) 清洗后发现, 循环伏安曲线的氢吸脱附峰明显增加, 表面还原物相应减少, 即电极活性比表面增大. 但 c 电极仍造成了极小部分的不可逆损伤.

### 2.2 电解质溶液 $\text{Cu}^{2+}$ 对 Pt/C 催化剂氧还原的影响

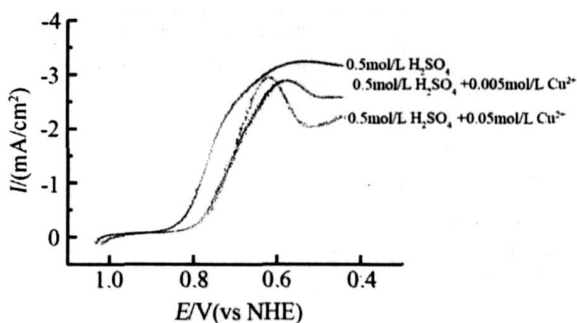


图 3 Pt/C 电极在不同电解液中催化剂氧还原线性扫描曲线

Fig 3 ORR (oxygen reduction reaction) linear scanning curves of the Pt/C electrode in different electrolyte

图 3 示出 Pt/C 催化剂在  $\text{Cu}^{2+}$  电解液中通氧线性扫描曲线. 从图看出, 与无  $\text{Cu}^{2+}$  电解液相比, 含  $\text{Cu}^{2+}$  电解液的 Pt/C 催化剂氧还原的初始电位

负移,自 1.017 V 负移至 0.98 V;并在 0.54~0.64 V 处出现明显还原峰,这可能是氧还原电流和该电位区间 Cu 欠电位沉积的还原电流叠加的结果.实验表明电解液 Cu<sup>2+</sup> 浓度增加,还原峰电流上升,而氧还原极限电流明显减小.

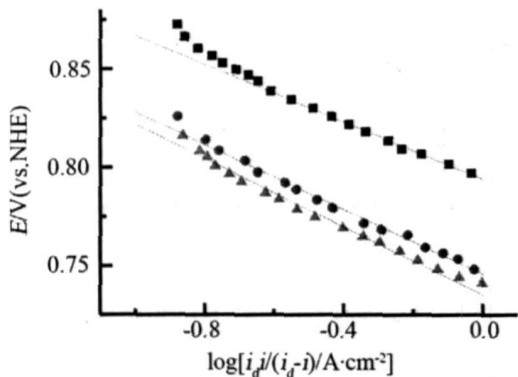


图 4 Pt/C 催化剂上氧还原的 Tafel 图  
Cu<sup>2+</sup> 电解液 (O<sub>2</sub> 饱和): ■) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ●) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.005 mol/L Cu<sup>2+</sup>; ▲) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 mol/L Cu<sup>2+</sup>

Fig 4 Tafel plot of ORR on Pt/C catalyst  
Cu<sup>2+</sup> electrolytes (O<sub>2</sub> saturation): ■) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ●) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.005 mol/L Cu<sup>2+</sup>; ▲) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 mol/L Cu<sup>2+</sup>

表 1 Pt/C 催化剂氧还原的 Tafel 斜率和交换电流密度

Tab 1 Tafel slopes and exchange current density *i*<sub>0</sub> for ORR catalyzed by Pt/C catalyst

Electrolyte	Tafel slope mV/decade	Current density <i>i</i> <sub>0</sub> / mA · cm <sup>-2</sup>
0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73	-5.96
0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.005 mol/L Cu <sup>2+</sup>	81	-5.89
0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 mol/L Cu <sup>2+</sup>	87	-5.70

图 4 示出, Pt/C 催化剂在 Cu<sup>2+</sup> 电解液中氧还原 Tafel 图. 通过曲线拟合求出 Tafel 斜率和交换电流密度, 如表 1 所示. 可以看出, 随电解液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度增大, Tafel 斜率增大, 氧还原反应交换电流密度减小.

对 PEMFC 其 Pt 催化剂以多晶形式存在, 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中氧还原 Tafel 斜率为 73 mV/decade 表明在 Pt 催化剂表面大多发生 4e 反

应, 少数表面发生 2e 反应<sup>[14]</sup>, Pt 催化剂欠电位沉积 Cu 层后, 部分 O 原子桥式吸附活性点位 (4e 反应) 被覆盖 Cu 的 O 原子顶式吸附活性点位 (2e 反应) 取代 (如图 5 所示)<sup>[15]</sup>. 反应电子数 *n* 减小, Tafel 斜率 ( $\frac{2 \cdot 303RT}{\alpha n F}$ ) 相应增大.

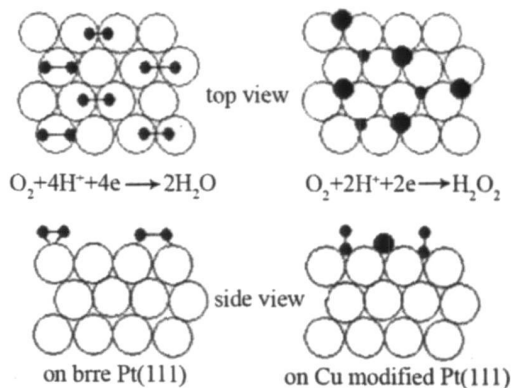


图 5 Pt 催化剂欠电位沉积 Cu 氧还原示意图  
○ 为 Pt 原子, ● 欠电位沉积的 Cu 原子, ● 吸附 O 原子

Fig 5 ORR schematic diagram of Cu underpotential deposited on Pt/C catalyst  
○ Pt atom, ● underpotential deposited Cu atom, ● adsorbed O atom

### 3 结 论

质子交换膜燃料电池 Pt/C 催化剂在 Cu<sup>2+</sup> 电解液中, 恒压 0.49 V, 可发生 Cu 欠电位沉积, 基底比表面显著减小, 氧还原的 Tafel 斜率增大, 交换电流密度减小, 原因可能是催化剂表面部分桥式吸附的氧原子变为顶式吸附氧原子.

### 参考文献 (References):

[1] Hou Zhong-jun (侯中军), Yi Bao-lian (衣宝廉). Researches on the deterioration of the PEMFC's performance in recent years [J]. Chinese Journal of Power Sources 2005, 29(7): 482-487.

[2] Yu Hong-mei (俞红梅), Hou Zhong-jun (侯中军), Yi Bao-lian (衣宝廉). Performance of proton exchange membrane fuel cell with CO/H<sub>2</sub> fuel [J]. Electrochemistry 2001, 7(2): 238-243.

[3] F. A. de Bruijn, Papageorgopoulos D. C., Sitters E. F., et al. The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes [J]. Journal of Power Sources 2002, 110: 117-

- 124.
- [4] Jon M Moore, Paul L Adcock, Barry Lakeman J et al. The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance [J]. *Journal of Power Sources* 2000, 85, 254-260.
- [5] Kelly Michael J, Fafilek Günter, Besenhard Jürgen O, et al. Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes [J]. *Journal of Power Sources* 2006, 154, 249-252.
- [6] Taro Kinunoto, Minoru Inaba, Yoko Nakayama et al. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide [J]. *Journal of Power Sources* 2006, 158, 1222-1228.
- [7] Matsuoka Koji, Sakamoto Shigen, Nakato Kunihiro, et al. Degradation of polymer electrolyte fuel cells under the existence of anion species [J]. *Journal of Power Sources* 2008, 179, 560-565.
- [8] Kim Sunhoe, Shimpalee S, Van Zee JW, et al. The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change [J]. *Journal of Power Sources* 2004, 135, 110-121.
- [9] Hsien Shou-Shing, Huang Ching-Feng, Feng Chih-Lun, et al. A novel design and micro-fabrication for copper (Cu) electroforming bipolar plates [J]. *Micron* 2008, 39, 263-268.
- [10] Okada T, Ayato Y, Dale J et al. Oxygen reduction kinetics at platinum electrodes covered with perfluorinated ionomer in the presence of impurity cations  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. *Phys Chem Chem Phys* 2000, 2, 3255-3261.
- [11] Wu Weichang (吴维昌). Handbook of standard electrode potentials [M]. Beijing Science Press 1991.
- [12] Zha Quan-xing (查全性). An introduction to the kinetics of electrode processes [M]. Beijing Science Press 2002.
- [13] Halseid Rune, Bystron Tomas, Tunold Reidar et al. Oxygen reduction on platinum in aqueous sulphuric acid in the presence of ammonium [J]. *Electrochimica Acta* 2006, 51, 2737-2742.
- [14] Markovic N M, Grgura B N, Lucas C A, et al. UPD of Cu on Pt (100): effects of anions on adsorption isotherms and interface structures [J]. *Electrochimica Acta* 1998, 44, 1009-1017.
- [15] Abe T, Swain G, M, Sashikata K, et al. Effect of underpotential deposition (UPD) of copper on oxygen reduction at Pt (111) surfaces [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995, 382, 73-83.

## Effect of Impurity $\text{Cu}^{2+}$ on Oxygen Electrode in PEMFC

JIE Xiao<sup>1,2</sup>, HOU Jun-bo<sup>1,2</sup>, SHAO Zhi-gang<sup>1\*</sup>, YI Bao-lian<sup>1</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences Fuel Cell System and Engineering Laboratory, Dalian 116023, Liaoning, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Rotating disk electrode was adopted in this paper to simulate the cathode in PEMFC. In the  $\text{Cu}^{2+}$  electrolyte, the influence of impurity  $\text{Cu}^{2+}$  on Carbon-Supported Pt Catalysts was investigated by using electrochemical measurements such as chronocoulometry, cyclic voltammetry and linear sweep. Experimental results showed that after constant voltage at 0.49 V, the ECA of Pt/C decreased dramatically, it's perhaps under potential deposition of Cu might occur on the substrate. Meanwhile the change of ORR Tafel slope reaction is very large. It might be because oxygen adsorption sites are occupied by Cu atoms after they under potential deposit on surface of Pt/C catalyst and the adsorption of oxygen on catalyst surface change from bridge type to top type.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cell, cation contaminants, rotating disk electrode, oxygen reduction reaction