

# 质子交换膜燃料电池用 Pt-Ag-Co/C 催化剂的耐久性研究

蒋 鑫<sup>1</sup>, 尤欣敏<sup>1</sup>, 赵志刚<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 南京 210009; 2. 江苏省氢能燃料电池工程技术研究中心, 江苏 海安 210066;  
3. 南京市氢能关键材料工程技术研究中心, 南京 210009)

**摘要:** 研究了两步法制备的质子交换膜燃料电池(PEMFC)用 Pt-Ag-Co/C 催化剂的耐久性。循环伏安曲线测试表明 Pt-Ag-Co/C 催化剂与商业 Pt/C 催化剂的电催化活性相当。通过对扫描 500 次的循环伏安曲线分析, 计算出 Pt/C 和 Pt-Ag-Co/C 催化剂扫描前后电化学活性面积(ECA), 进而研究了催化剂在 PEMFC 中的耐久性。结果表明, 耐久性实验后 Pt/C 催化剂的 ECA 降低了 87%; 而 Pt-Ag-Co/C 催化剂仅降低了 35%。研究表明微量 Co 的添加有效的提高了 Pt-Ag/C 催化剂的耐久性。

**关键词:** 材料化学; 质子交换膜燃料电池; Pt-Ag-Co/C 催化剂; 两步法; 耐久性

**中图分类号:** TM911.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0009-06

## Durability of Pt-Ag-Co/C Catalyst in PEMFC

JIANG Xin<sup>1</sup>, YOU Xinmin<sup>1</sup>, ZHAO Zhigang<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;  
2. Jiangsu Provincial Hydrogen Fuel Cell Engineering R&D Center, Hai'an 210066, Jiangsu, China;  
3. Nanjing Engineering Research Center for Hydrogen-Energy Key Materials, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Pt-Ag-Co/C catalyst for the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) was prepared by a two-step process, and its durability was investigated. The cyclic voltametric (CV) tests show that the electro-catalytic activity of Pt-Ag-Co/C and commercial Pt/C catalyst is almost identical. The long-term durability of Pt-Ag-Co/C and Pt/C catalysts was evaluated by comparing electrochemical catalytic active surface areas (ECA) before and after 500 cycles in CV. ECA was reduced by 87% for Pt/C catalyst while only 35% for Pt-Ag-Co/C catalyst. The results indicate that a small amount of Co in Pt-Ag-Co/C catalyst improves the durability.

**Key words:** material chemistry; PEMFC; Pt-Ag-Co/C catalyst; two-step process; durability

新型清洁能源由于其清洁、高效、无污染而备受关注。氢能作为重要的新型能源一直很活跃, 并且在近二十年被广泛应用和研究。氢能的应用范围广, 应用副产物只有水, 对环境友好, 而且原料可再生。因此, 氢能的商业化应用对全球环境改善至关重要。质子交换膜燃料电池是典型的通过氢的氧化和氧的还原反应将化学能转化为电能的氢能发电装置。其电极组成包括以下部分: ① 离子交换膜;

② 催化层; ③ 气体扩散层, 工作原理如图 1 所示。图 1 中, 在阳极上, 氢原子在铂催化剂的作用下失去电子生成氢离子, 释放出的电子经外电路流向阴极并对外作功; 在阴极上, 氧气接受电子并与从阳极扩散过来的氢离子反应生成水。质子交换膜燃料电池是以质子交换膜作为在电池两级间传导质子的电解质。只有质子能够在其中通过, 同时阻止氢气与氧气接触。

收稿日期: 2015-02-28

基金项目: 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室项目(38901159), 南京工业大学化工优势学科项目(38701001)。

第一作者: 蒋 鑫, 女, 硕士, 研究方向: 燃料电池催化剂。E-mail: JIANGXIN@njtech.edu.cn

\*通讯作者: 赵志刚, 男, 博士, 教授, 研究方向: 氢能关键材料。E-mail: zhaozg@njtech.edu.cn

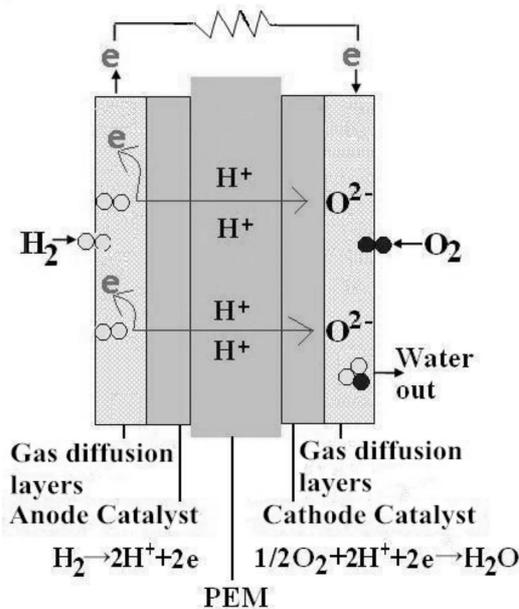


图 1 质子交换膜燃料电池原理图

Fig.1 The principle of PEMFC

以氢气为燃料的质子交换膜燃料电池由于其工作效率高、能量密度大、无污染而倍受青睐，同时也将降低人类对石油的依赖度<sup>[1-3]</sup>。但是，质子交换膜燃料电池商业化发展的进程缓慢，其障碍之一是所用催化剂中的核心组分(金属铂)昂贵而导致其成本过高<sup>[2]</sup>。因此，降低催化剂中的铂用量或用廉价金属取代铂金属对质子交换膜燃料电池的商业化发展起到重要作用<sup>[3]</sup>。寻找和开发新型催化剂材料是研究工作的努力方向。其中方法之一是含铂的二元或三元催化剂，如 Pt-Ni<sup>[4-8]</sup>、Pt-Co<sup>[9-13]</sup>等。

引入第二或第三元素后的催化剂成本降低的同时，性能的改变也随之带来耐久性等其他方面的变化。实用中催化剂的耐久性直接影响燃料电池的寿命和系统应用。对催化剂耐久性的研究随着全新组分催化剂的研究也变得十分重要。Tian J 等<sup>[14]</sup>在 Pt/C 催化剂中掺杂 Ru 和 Ti 制备 PtRuTiO<sub>x</sub>/C 催化剂并研究了对甲醇燃料电池的催化性能的影响，结果表明它的耐久性优于 Pt/C 催化剂。Zhang J 等<sup>[15]</sup>掺杂 Au 使 Pt 的氧化电位增加，致使 Pt 在催化过程中不易溶解，增强了催化剂的耐久性。

本文采用两步法制备了 Pt-Ag-Co/C 催化剂，通过 CV 测试表明其电催化活性与商业 Pt/C 催化剂相当，耐久性优于 Pt/C 催化剂。这种催化剂制备方法简单，性能优良，同时降低了催化剂成本，具有产业化应用前景。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

本实验采用两步法制备金属负载量(质量分数，下同)为 20% 的 Pt-Ag-Co/C 催化剂，首先通过浸渍还原法制备 Ag-Co/C，再将制备好的 Ag-Co/C 与通过胶体法<sup>[16]</sup>制备的 PtO<sub>2</sub> 胶体，用甲醛还原。反应完成后过滤、洗涤、80℃ 的真空干燥箱里干燥 4 h 即得到 Pt-Ag-Co/C 催化剂。制备工艺流程如图 2 所示。

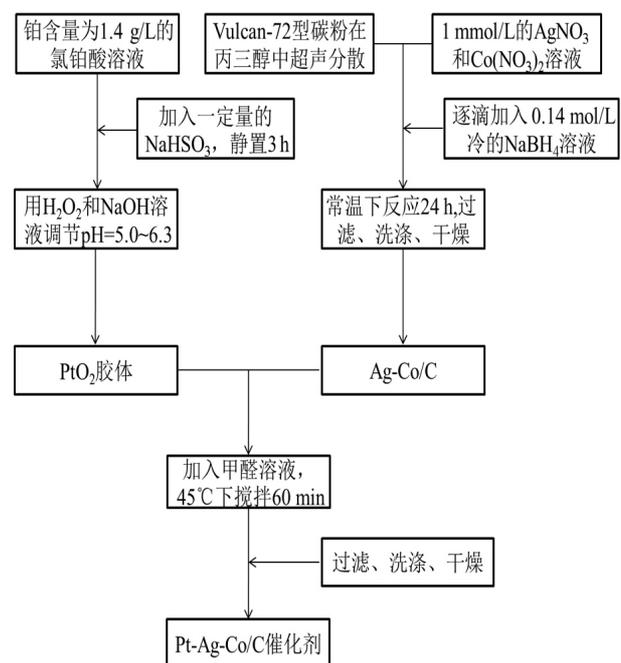


图 2 制备 Pt-Ag-Co/C 催化剂工艺流程

Fig.2 Preparative process for Pt-Ag-Co/C catalyst

### 1.2 样品性能表征

采用 Bruker D8 Advance 型 XRD 测试仪进行物相分析(以 Cu 靶为辐射源，连续扫描采集数据，扫描速率为 8 °/min，扫描范围为 10°~90°，工作电压、电流分别为 40 kV、30 mA)。

利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析样品的物质组成及质量分数。将样品煅烧除碳后，溶解于新制王水中。分别测定 Pt、Ag、Co 的浓度，得到样品组成及质量分数。

采用 JEM-2010 UHR 型高分辨透射电镜(High-Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)分析 Pt-Ag-Co/C 催化剂的微观结构特征。

利用 Digital Micrograph 软件处理和分析 TEM 图像。TEM 制样时, 取少量粉末样品于玛瑙研钵中, 加入适量酒精, 待粉末在酒精中分散成悬浮液后, 将其滴加到有支持碳膜的铜网上, 酒精挥发后即可在 TEM 下观察样品的微观结构。

采用循环伏安法测定 Pt-Ag-Co/C 和商业 20%-Pt/C 催化剂(Johnson Matthey 公司生产)的电催化活性以及耐久性。测试采用三电极体系, 电解质为 0.5 mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液, 以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为对电极, 将催化剂样品涂覆在铂电极表面作为工作电极, 循环伏安测试的电位范围为-0.25~1.25 V。

采用膜电极测试催化剂的电极性能。首先将催化剂和一定量的水混合, 超声振荡 30 min; 再加入一定量的 Nafion 溶液(5% Nafion 溶液与催化剂的质量比为 1:2), 继续超声振荡 30 min 至溶液呈墨水状; 将溶液均匀地涂在  $3 \times 3$  cm 碳纸上, 每张碳纸上催化剂负载量为  $1.5 \text{ mg/cm}^2$ 。质子交换膜使用的是 Nafion115 膜, 使用前需要对 Nafion 膜进行预处理。将两片制备好碳纸与处理好的 Nafion 膜在  $145^\circ\text{C}$  下热压 90 s, 即制成膜电极。

把膜电极置入自制的单体电池中, 电池使用石墨极板( $4 \times 4 \times 0.5$  cm)调氢气和氧气压力分别达到为 0.10 MPa 和 0.12 MPa, 单体电池与电子负载相连接, 测量电压-电流曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt-Ag-Co/C 催化剂的 XRD 测试

采用 X 射线粉末衍射法对制备的 Pt-Ag-Co/C 催化剂进行分析, 结果如图 3 所示。

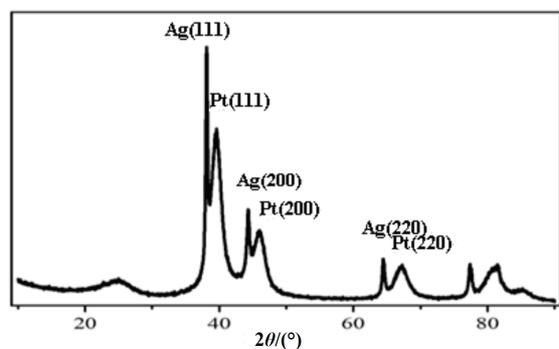


图3 Pt-Ag-Co/C 催化剂的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of Pt-Ag-Co/C catalyst

图 3 中,  $382^\circ(111)$ 、 $44^\circ(200)$ 、 $64^\circ(220)$  的衍射峰分别是 Ag 的特征峰;  $40^\circ(111)$ 、 $46^\circ(200)$ 、 $67^\circ(220)$  的衍射峰分别是铂的特征峰。图中分别有铂和银的特征峰, 证明两者不是以合金形式存在。由于掺杂的钴的量很少, 所以用 XRD 未检测到钴的存在。

### 2.2 Pt-Ag-Co/C 催化剂的 TEM 测试

图 4 为 Pt-Ag-Co/C 催化剂的 TEM 图像和尺寸分布。

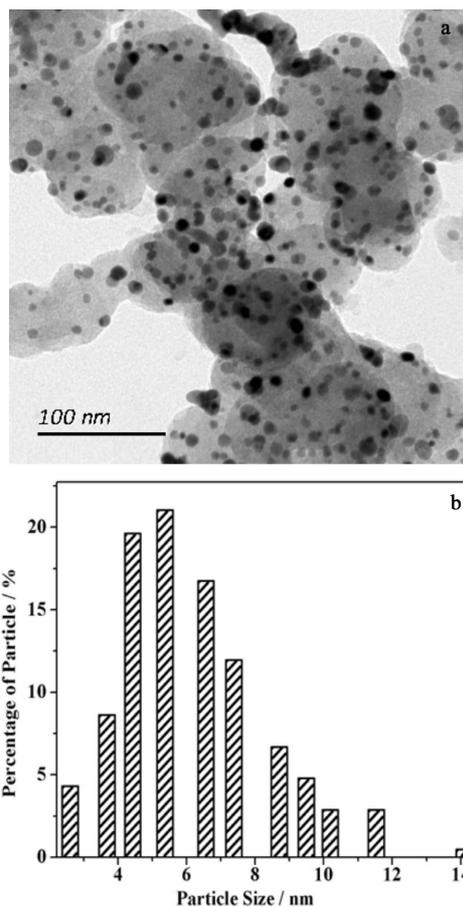


图4 Pt-Ag-Co/C 催化剂的 TEM 图(a)和尺寸分布(b)  
Fig.4 TEM (a) and size distribution (b) of Pt-Ag-Co/C catalyst

由图 4(a)可知: 金属颗粒比较均匀地分布在碳载体表面, 且分散性良好, 其颗粒尺寸较小。对该催化剂的 TEM 照片中的金属颗粒进行粒径分布统计, 结果如图 4(b)所示。由图 4(b)可知: 颗粒尺寸分布范围较广, 大多数尺寸在 5 nm 左右。

### 2.3 Pt-Ag-Co/C 催化剂的成分测试

通过 ICP-AES 对样品进行金属含量标定, 检测到 Pt:Ag:Co 的原子比例为: 1:0.98:0.0087, 测试结果与实验设计值(1:1:0.01)相近。

## 2.4 Pt-Ag-Co/C 催化剂的电催化性能

图 5 为 Pt-Ag-Co/C 催化剂和商业 Pt/C 催化剂的循环伏安曲线。测试介质为充氮气饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 扫速为 100 mV/s。

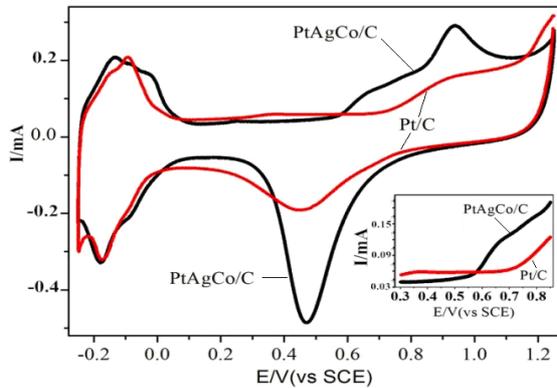


图 5 Pt-Ag-Co/C 和 Pt/C 催化剂的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltametric curves for Pt-Ag-Co/C and Pt/C

从图 5 可以看出, Pt-Ag-Co/C 催化剂氢脱附峰面积和 Pt/C 催化剂的相近, 从氢的氧化脱附峰面积计算得到 Pt-Ag-Co/C 和商业 Pt/C 催化剂的电化学活性面积<sup>[17]</sup>(见表 1)分别为 181.9 和 130.7 m<sup>2</sup>/g。电化学活性面积(ECA)的计算公式<sup>[17]</sup>:

$$ECA=100S/(C \times v \times M) \quad (1)$$

式中, ECA 为电化学活性面积, m<sup>2</sup>/g; S 为氢脱附峰的积分面积, A·V; C 为光滑 Pt 表面吸附氢氧化

吸附电量常数, 0.21 mC/cm<sup>2</sup>; v 为扫描速度, mV/s; M 为电极上 Pt 的质量, g。

图 5 表明 Pt-Ag-Co/C 催化剂的氧还原反应的起始电位偏移, Pt/C、Pt-Ag-Co/C 催化剂的起始电位分别是 0.7 和 0.45 V。Pt-Ag-Co/C 催化剂对氧的还原反应比 Pt/C 催化剂正移 0.25 V, 意味着该催化剂可以在相对于商业催化剂低的电位下对氧进行还原反应。

表 1 Pt-Ag-Co/C 和 Pt/C 催化剂的电化学活性表面积和比活性

Tab.1 ECA and specific activities for Pt-Ag-Co/C and Pt/C catalysts

催化剂	ECA/(m <sup>2</sup> /g)	比表面活性*	质量比活性*
Pt/C	130.7	1.1	31.5
Pt-Ag-Co/C	181.9	1.1	49.1

\*注: I<sub>f</sub> (mA/cm)在-0.1 V (vs. SCE)。

从表 1 可以看出, 在同样的金属载量(20%)下, Pt-Ag-Co/C 催化剂的质量比活性(49.1 mA/mg Pt)高于 Pt/C 催化剂(31.5 mA/mg Pt), 这与电化学活性面积相一致。

## 2.5 Pt-Ag-Co/C 催化剂的耐久性

图 6 是 Pt-Ag-Co/C 和 Pt/C 催化剂的耐久性测试结果。测试介质为充氮气饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 扫速为 100 mV/s, 扫描 500 圈。

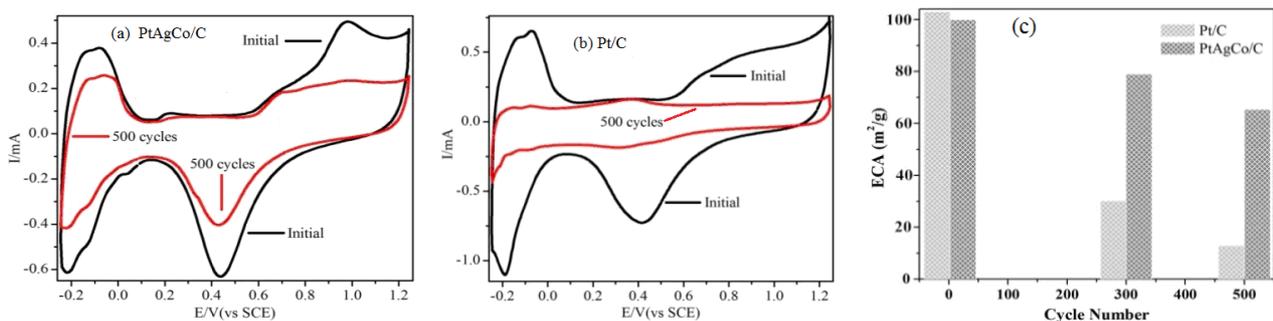


图 6 耐久性测试

[(a). Pt-Ag-Co/C 催化剂的循环伏安曲线; (b). Pt/C 催化剂的循环伏安曲线; (c). 500 圈循环之后 Pt-Ag-Co/C 和 Pt/C 催化剂的电化学活性面积变化

Fig.6 The test results of durability

[(a). CV curve of Pt-Ag-Co/C; (b). CV curve of Pt/C; (c). The change of ECA for Pt-Ag-Co/C and Pt/C catalyst (c)

从图 6(a)、6(b)中的循环伏安曲线可以看出, 在 500 圈测试后, 两者的氢脱附峰电流都有所降低, 表明两者的质量比活性减小; 但是在相同金属载量情况下, Pt/C 催化剂质量比活性的衰减程度高于

Pt-Ag-Co/C 催化剂的衰减程度。

从图 6(c)可见, 在同样的测试条件下, 经过 500 圈的循环伏安扫描后, Pt/C 催化剂的氢脱附峰面积明显降低, 其电化学活性面积由 100 m<sup>2</sup>/g 降低到 13

$\text{m}^2/\text{g}$ , 衰减了 87%; 而 Pt-Ag-Co/C 催化剂仅由  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  降低到  $65 \text{ m}^2/\text{g}$ , 衰减了 35%, 表明 Pt-Ag-Co/C 催化剂的耐久性明显优于 Pt/C 催化剂。

## 2.6 Pt-Ag-Co/C 催化剂电极性能

使用自制 Pt-Ag-Co/C 催化剂制备 MEA 膜电极, 与商业 Pt/C MEA 膜电极进行比较, 其电极性能测试对比如图 7 所示。

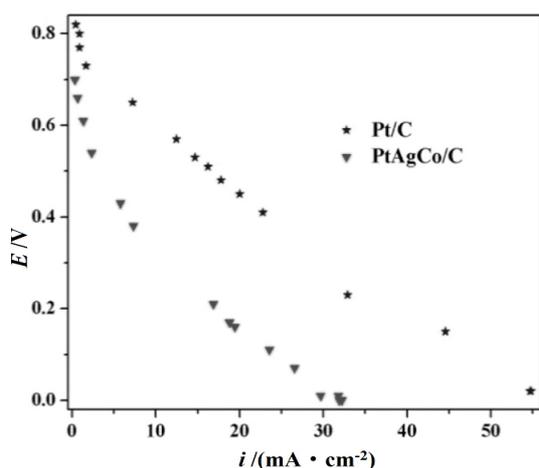


图 7 Pt-Ag-Co/C 和 Pt/C 催化剂的电极性能比较

Fig.7 MEA performance for Pt-Ag-Co/C and Pt/C catalyst

从图 7 可以看出在低电流密度下两者性能差别不大, 随着电流密度的增大, Pt-Ag-Co/C 的电极性能明显低于 Pt/C 催化剂的电极性能。在电极的制备过程中经历  $145^\circ\text{C}$  的热压, 而 Pt-Ag-Co/C 催化剂中银的热稳定性差, 这可能是导致此催化剂的电极性能低于商业 Pt/C 催化剂的因素之一。

## 3 结论

两步法制备的 Pt-Ag-Co/C 催化剂具有良好的电催化活性, 在循环伏安扫描 500 圈之后该催化剂的电化学活性面积仅衰减了 35%, 而同样金属载量的商业 20%-Pt/C 催化剂在相同的测试条件下电化学活性面积衰减 87%。因此 Pt-Ag-Co/C 催化剂的耐久性远优于商业催化剂。

### 参考文献:

- [1] Wagner F T, Lakshmanan B, Mathias M F. Electrochemistry and the future of the automobile[J]. J Phys Chem Lett, 2010, 1(14): 2204-2219.
- [2] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-51.
- [3] Jha N, Ramesh P, Bekyarova E, et al. Functionalized single-walled carbon nanotube-based fuel cell Benchmarked against US DOE 2017 technical targets[J]. Scientific Reports, 2013, 3(30): 2257-2263.
- [4] Samjeske G, Wang H, Loffler T, et al. CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo[J]. Electrochim Acta, 2002, 47: 3681-3692.
- [5] Lima A, Coutanceau C, Léger J M, et al. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(4): 379-386.
- [6] Park K W, Ahn K S, Nah Y C, et al. Electrocatalytic enhancement of methanol oxidation at Pt-WO<sub>x</sub> nanophase electrodes and in-situ observation of hydrogen spillover using electrochromism[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(18): 4352-4355.
- [7] Wu H, Wexler D, Liu H. Pt-Ni/C catalysts using different carbon supports for the cathode of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)[J]. Mater Chem Phys, 2012, 136(2/3): 845-849.
- [8] Stamenkovic V, Schmidt T J, Ross P N, et al. Surface composition effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt<sub>3</sub>Ni and Pt<sub>3</sub>Co alloy surfaces[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(46): 11970-11979.
- [9] Min M, Cho J, Cho K, et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications[J]. Electrochim Acta, 2000, 45(25/26): 4211-4217.
- [10] Salgado J R C, Antolini E, Gonzalez E R. Pt-Co/C electrocatalysts for oxygen reduction in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEMFCs synthesized by borohydride method[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(12): 2143-2149.
- [11] Salgado J R C, Antolini E, Gonzalez E R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(46): 17767-17774.
- [12] Salgado J R C, Antolini E, Gonzalez E R, et al. Carbon supported Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2005, 141(1): 13-18.
- [13] Tian J, Sun G Q, Jiang L H, et al. Highly stable PtRuTiO<sub>x</sub>/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(4): 563-568.
- [14] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, et al. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold

- clusters[J]. Science, 2007, 315(5809): 220-222.
- [15] 徐燕, 田建华, 张灿, 等. 无机胶体法制备 Pt/C 催化剂及其性能表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(10): 1475-1479.  
Xu Yan, Tian Jianhua, Zhang Can, et al. Preparation by inorganic colloid method and characterization of Pt/C catalysts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(10): 1475-1479.
- [16] Pozio A, Francesco D, Cemmi A. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry[J]. J Power Sources, 2002, 105(1): 13-19.

\*\*\*\*\*

### 《贵金属》网站声明

近期, 一家网址为“<http://www.gigbjb.com>”的网站盗用《贵金属》期刊的名义, 发布《贵金属》期刊论文, 并以邮箱“[gjsbjb@163.com](mailto:gjsbjb@163.com)”和QQ“1780673441”同作者联系, 索要审稿费, 或推荐作者改投他刊。《贵金属》编辑部已向相关部门举报此事, 并保留采取进一步法律措施的权利。

特提醒广大作者和读者, 避免被欺骗。如有稿件误投至该网站, 请与贵金属编辑部取得联系, 及时处理。

本刊受理稿件时不收取审稿费, 只有论文录用后才收取版面费。  
特此声明!

《贵金属》期刊的联系方式为:

<http://www.j-preciousmetals.com>或<http://journal.ipm.com.cn>

联系邮箱: [bjba@ipm.com.cn](mailto:bjba@ipm.com.cn)或[gjsz@chinajournal.net.cn](mailto:gjsz@chinajournal.net.cn)

联系电话/传真: 0871-68328632

《贵金属》编辑部  
2015年11月