Vol. 33 高等学校化学学报 No. 5
2012 年 5 月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 1007 ~ 1010

直接甲醇燃料电池的 Ir-Fe/C阴极催化剂性能

郭 琦[1], 李林儒[2], 陆 亮[2], 季 云[2], 陆天虹[2]
(1. 江苏教育学院生命科学与化学学院, 南京 210013;
2. 江苏省新型动力电池重点实验室, 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210097)

摘要 合成了直接甲醇燃料电池的 Ir-Fe/C 阴极催化剂, 用 X 射线衍射(XRD)谱和 X 射线能量色散谱(EDS)等方法对该催化剂进行表征, 研究了碳载 Ir-Fe(Ir-Fe/C)催化剂对氧还原的电催化活性和抗甲醇能力. 研究发现, 氧在碳载 Ir(Ir/C)和 Ir-Fe/C 催化剂电极上还原的起始氧还原电位分别为 0.57 和 0.65 V. 在 0.2 V 下的电流密度分别为 4.6 和 5.8 mA/cm^2, 表明 Ir-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化性能要优于 Ir/C 催化剂, 而且 Ir-Fe/C 催化剂也有很好的抗甲醇能力.

关键词 碳载 Ir-Fe 催化剂; 甲醇氧化; 抗甲醇能力; 直接甲醇燃料电池
中图分类号 O646 **文献标识码** A DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.05.025

直接甲醇燃料电池(DMFC)燃料来源丰富、价格低廉、便于储存和运输, 在小型化电源方面具有广阔的应用前景[1]. DMFC 可作为便携式电源和电动车电源, 预计将在小型家用电器、传感器、摄像机、笔记本电脑、手机以及军事移动性仪器等领域具有广泛的应用前景. 但目前 DMFC 的甲醇透过 Nafion 膜到达阴极而在阴极上氧化使 DMFC 性能下降[2~4]. 因此研究对氧还原有较好的电催化性能, 而对甲醇氧化没有电催化活性, 即研究较好的抗甲醇能力的阴极催化剂是非常必要的.

一般采用 Pt 或 Pt 基复合催化剂作 DMFC 阴极催化剂. Pt 对甲醇氧化有很好的电催化活性, 但作为阴极催化剂, 其抗甲醇能力较差, 而 Pd 对甲醇氧化无电催化活性[5]. 近年来, 用 Pd 作 DMFC 阴极催化剂的研究得到广泛关注. 与 Pt 相比, Pd 来源较丰富, 价格便宜, 但 Pd 对氧还原的电催化活性比 Pt 差, 因此, 用 Pd 与 Co, Ni, Cr, Fe 等形成 Pd 基复合催化剂以提高 Pd 对氧还原的电催化活性[6~10]. 由于 Pd 在酸性溶液中不稳定[11], 而 Ir 在酸性条件下较稳定[12,13], Ir 虽然对氧还原的电催化活性比 Pt 低, 但 Ir 有很好的抗甲醇能力[14,15]. 为了进一步提高 Ir/C 催化剂对氧还原的电催化活性, 本文研究了 Ir-Fe/C 阴极催化剂的电催化活性和抗甲醇能力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Vulcan XC-72 活性碳(粒径 30 nm, 美国 Cabot 公司); Nafion 溶液(质量分数为 5%, 美国 Aldrich 化学公司); 其余试剂均为分析纯试剂; 所有溶液均用三次蒸馏水配制.

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和瑞士万通的 Auto-Lab 旋转圆盘电极, 工作电极基体为玻碳电极(直径 3 mm), 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为 Pt 片; WT-100B 型温度程序控制仪, 管式炉; X 射线衍射(XRD)谱用 D/max-r C 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)测定, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, Cu $K\alpha$ 射线源; X 射线能量色散谱(EDS)用 Vantage Ⅳ型 X 射线能谱仪(美国热电公司)测定.

1.2 催化剂的制备

将 90 mg 活性碳和适量去离子水混合超声 2 h, 形成良好的悬浊液, 加入 3.1 mL 0.03 mol/L $IrCl_3$

收稿日期: 2011-11-07.
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21073094)和江苏高校优势学科建设工程资助项目资助.
联系人简介: 陆天虹, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化学电源研究. E-mail: tianhonglu@263.net

溶液和 3.1 mL 0.03 mol/L $FeCl_3$ 溶液，在 80 ℃水浴下搅拌，用稀 NaOH 溶液调节 pH 值至 10～11，缓慢滴加 10 mL 一定浓度的 $NaBH_4$ 溶液，继续搅拌 2 h，以保证 Ir 和 Fe 能够全部被还原. 用三次蒸馏水抽滤洗涤多次，直到无 Cl^- 为止，最后将催化剂置于 55 ℃烘箱中真空干燥 10 h，得到 Ir-Fe/C 催化剂. 将所制备的 Ir-Fe/C 催化剂在 300 ℃[$V(H_2):V(N_2)=1:9$]下热处理 2 h. 用上述方法制备不加 $FeCl_3$ 的 Ir/C 催化剂.

1.3 电化学测试

玻碳电极在使用前依次用 6# 金相砂纸、0.3 及 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉抛光至镜面后，在三次蒸馏水中超声洗涤备用. 将 Ir/C 或 Ir-Fe/C 催化剂、Nafion 溶液和适量三次蒸馏水混合后，超声振荡均匀，取一定量混合物滴在玻碳电极表面，于 60 ℃烘干，即制得工作电极，其表面金属载量为 10 $\mu g/cm^2$.

电化学测量的电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液或 0.5 mol/L H_2SO_4+0.5 mol/L CH_3OH 溶液，溶液温度控制在(30±1) ℃. 测量前，先通入高纯氮气 20 min，以除去溶液中的氧，在进行氧还原测量前，通氧 20 min，以使溶液中含饱和氧.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 Ir/C 和 Ir-Fe/C 催化剂的 EDS 谱. 结果表明，Ir-Fe/C 催化剂中 Ir 的质量分数为 15.78%，Fe 的质量分数为 3.58%，Ir 和 Fe 的原子比为 79∶83，近似于 1∶1，上述的结果与由加入量计算得的 Ir 和 Fe 量基本相同，表明在制备催化剂时，加入的 $IrCl_3$ 和 $FeCl_3$ 已经基本上被完全还原. Ir/C 催化剂中 Ir 的质量分数为 19.63%. 2 种催化剂中金属的总质量分数相近.

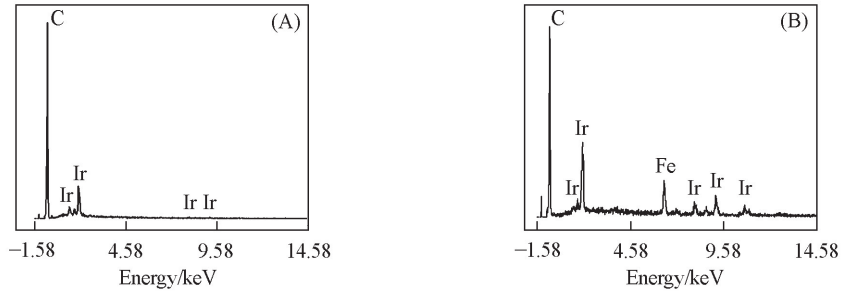

Fig. 1 EDS spectra of Ir/C(A) and Ir-Fe/C(B) catalysts

图 2 为 Ir/C 和 Ir-Fe/C 催化剂的 XRD 谱. 在 Ir/C 催化剂的 XRD 谱(图 2 曲线 *a*)中，除了在 2θ 为 24.7°处的碳衍射峰外，其它衍射峰的 2θ 值分别约为 39.96°，45.52°，67.25°和 81.01°，分别对应于面心立方结构 Ir 的(111)，(200)，(220)，(311)晶面衍射峰，表明所得到的 Ir 粒子具有面心立方晶体结构.

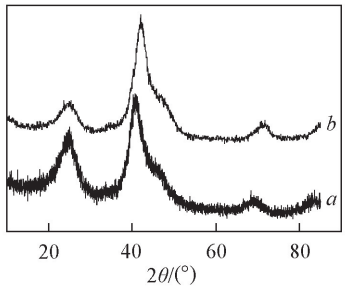

Fig. 2 XRD patterns of Ir/C(*a*) and Ir-Fe/C(*b*) catalysts

通过 Scherrer 公式[16,17]和利用 Ir(111)衍射峰的半峰宽可以计算出 Ir/C 催化剂中 Ir 粒子的平均粒径：

$$B(2\theta) = 0.94\lambda/d\cos\theta$$

式中，$B(2\theta)$为半峰宽；λ 为射线源的入射波长(Cu $K\alpha$ 为光源的波长，0.1542 nm)，d 为粒子粒径(nm)，θ 为衍射角. 计算得到的 Ir 粒子的平均粒径为 2.7 nm. 用 Antolini 等[18]的方法，根据 Ir(111)衍射峰峰高与碳衍射峰峰高的比可计算 Ir 粒子的相对结晶度为 1.5.

在 Ir-Fe/C 催化剂的 XRD 谱(图 2 曲线 *b*)中，4 个衍射峰的 2θ 分别为 42.04°，47.05°，71.02°和 84.66°，与 Ir/C 催化剂中 Ir 衍射峰的 2θ 值相近，但稍大一些，一方面表明 Ir-Fe 粒子也具有面心立方

晶体结构，另一方面表明 Fe 已经进入 Ir 的晶格形成了合金[19]，由于 Fe 的原子半径比 Ir 小，因此，Fe 进入 Ir 晶格后，使衍射峰的 2θ 值变大. 在 XRD 谱中没有观察到 Fe 的衍射峰，这可能是 Fe 主要进入了 Ir 的晶格，另一方面也不排除部分 Fe 以无定形状态存在，或有一部分 Fe 以氧化物的形式存在，因为 Fe 是比较容易被氧化的. 按上述方法，可计算得到 Ir-Fe/C 催化剂中 Ir-Fe 粒子的平均粒径为 2.9 nm，相对结晶度为 3.6.

图 3 为 2 种催化剂的 TEM 照片. 可明显看出，Ir/C 催化剂中 Ir 粒子的分散度较差，局部存在着明显的团聚现象. 而 Ir-Fe/C 催化剂中，Ir-Fe 粒子分散得很均匀，团聚现象减少，平均粒径在 4.0 nm 左右，与 XRD 的结果相近，表明 Fe 可以提高催化剂粒子的分散性.

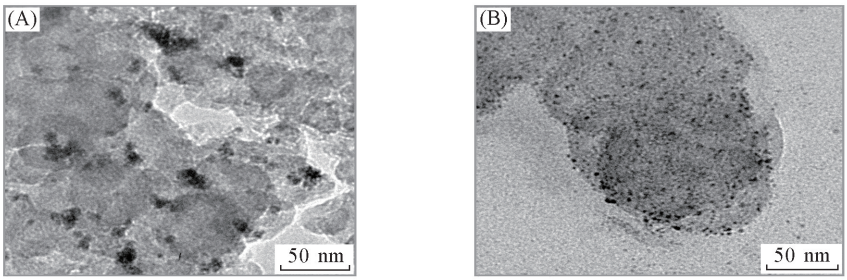

Fig. 3　TEM images of Ir/C(A) and Ir-Fe/C(B) catalysts

2.2　催化剂的电催化性能

图 4 为 Ir/C 和 Ir-Fe/C 催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线. 可见，氧在 Ir/C 和 Ir-Fe/C 催化剂电极上还原的起始氧还原电位分别为 0.57 和 0.65 V. 在 0.2 V 的电流密度分别为 4.6 和 5.8 mA/cm^2. 结果表明，Ir-Fe/C催化剂对氧还原的电催化活性要比 Ir/C 催化剂高. Fe 的加入提高了 Ir 对氧还原的电催化活性.

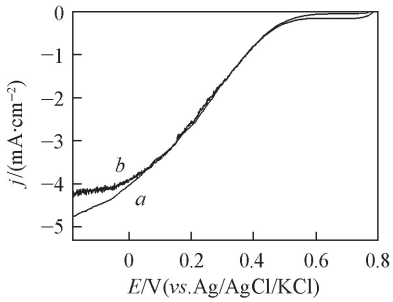

Fig. 4　Linear sweeping voltammograms of Ir/C(*a*) and Ir-Fe/C(*b*) catalyst electrodes in O_2 saturated 0.5 mol/L H_2SO_4 solution

图 5(A)和(B)分别为 Ir/C 和 Ir-Fe/C 催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液和 0.5 mol/L H_2SO_4+0.5 mol/L CH_3OH 溶液中的线性扫描伏安曲线. 2 条曲线均基本相似，表明 Ir/C 和 Ir-Fe/C 催化剂均具有很好的抗甲醇能力.

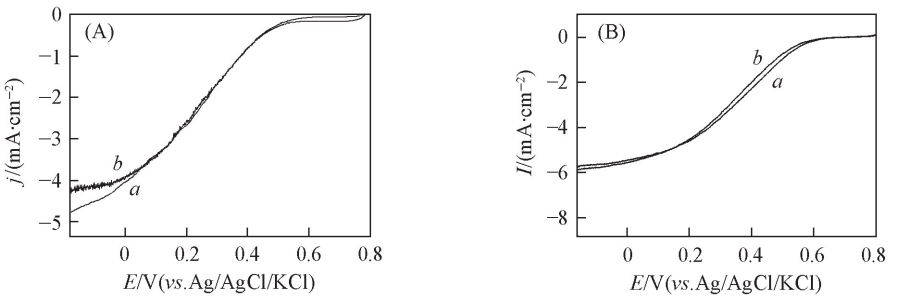

Fig. 5　Linear sweeping voltammograms of the Ir/C(A) and Ir-Fe/C(B) catalyst electrodes in O_2 saturated 0.5 mol/L H_2SO_4 solution(*a*) and 0.5 mol/L H_2SO_4+0.5 mol/L CH_3OH solution(*b*)

综上所述，研究发现氧在 Ir/C 和 Ir-Fe/C 催化剂电极上还原的起始氧还原电位分别为 0.57 和 0.65 V. 在 0.2 V 下的电流密度分别为 4.6 和 5.8 mA/cm^2，表明 Ir-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化性能要优于 Ir/C 催化剂，而且 Ir-Fe/C 催化剂也有很好的抗甲醇能力.

参　考　文　献

[1]　XIE Xiao-Feng(谢晓峰), FAN Xing-He(范星河). Fuel Cell Technique(燃料电池技术)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2004

[2] GUO Pan-Pan(郭盼盼), LI Wei-Shan(李伟善), HUANG You-Ju(黄幼菊). Battery Industry(电池工业)[J], 2008, **13**(4): 141—146
[3] Demirci U. B.. J. Power Sources[J], 2007, **169**(2): 239—246
[4] Heinzel A., Barragán V. M.. J. Power Sources[J], 1999, **84**(1): 70—74
[5] Wang W., Zheng D., Du C., Zou Z., Zhang X., Xia B., Yang H., Akins D. L.. J. Power Sources[J], 2007, **167**(2): 243—249
[6] Fernandez L. L., Walsh D. A., Bard A. J.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2005, **127**(1): 357—365
[7] Fernandez L. L., Raghuveer V., Manthiram A., Bard A. J.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2005, **127**(38): 13100—13101
[8] RaghuveerV., Manthiram A., Bard A. J.. J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**(48): 22909—22912
[9] Raghuveer V., Ferreira P. J., Manthiram A.. Electrochem. Commun.[J], 2006, **8**(5): 807—814
[10] Tarasevich M. R., Zhutaeva G. V., Bogdanovskaya V. A., Radina M. V., Ehrenburg M. R., Chalykh A. E.. Electrochim. Acta[J], 2007, **52**(15): 5108—5118
[11] Chen C. H., Liou W. J., Lin H. M., Wu S. H., Mikolajczuk A., Stobinski L., Borodzinski A., Kedzierzawski P.. Phys. Status Solidi A[J], 2010, **207**: 1160—1165
[12] Rand D. A. J., Woods R.. J. Electroanal. Chem.[J], 1974, **55**: 375—380
[13] KONG Qing-Mei(孔庆梅), JIANG Yu-Zhi(蒋玉芝), CHEN Chong(陈冲), ZHOU Yi-Ming(周益明), LU Tian-Hong(陆天虹), CHEN Yu(陈煜), TANG Ya-Wen(唐亚文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2010, **31**(11): 2260—2263
[14] Appleby A. J.. Catal. Rev.[J], 1970, **4**: 221—226
[15] Breiter M. W.. Electrochim. Acta[J], 1963, **8**: 973—977
[16] Ota K., Ishihara A., Mitsushima S., Lee K., Suzuki Y., Horibe N., Nakagawa T., Kamiya N. J.. New Mater. Electrochem. Syst.[J], 2005, **8**: 25—31
[17] White J. H., Sammells A. F.. J. Electrochem. Soc.[J], 1993, **140**(6): 2167—2176
[18] Antolini E., Cardellini F. J.. Alloys Compounds[J], 2001, **315**(1/2): 118—122
[19] Radmilovic V., Gasteiger H. A., Ross P. N.. J. Catal.[J], 1995, **154**: 98—106

Electrocatalytic Performance of Cathodic Ir-Fe/C Catalyst in Direct Methanol Fuel Cell

GUO Qi[1], LI Lin-Ru[2], LU Liang[2], JI Yun[2], LU Tian-Hong[2*]

(1. *School of Life Science and Chemistry, Jiangsu Institute of Education, Nanjing* 210013, *China*;
2. *Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries, School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing* 210097, *China*)

Abstract Ir-Fe/C catalyst was prepared. The electrocatalytic activity of the Ir-Fe/C catalyst for the oxygen reduction and its methanol tolerance ability were investigated, based on the characterization with X-ray diffractometer(XRD) and energy dispersive spectrometer(EDS). The results show that the onset potentials of the oxygen reduction at the Ir/C and Ir-Fe/C catalyst electrodes are 0.57 and 0.65 V, respectively, and the current densities at 0.2 V are 4.6 and 5.8 mA/cm^2, respectively. It indicates that the electrocatalytic activity of the Ir-Fe/C catalyst for the oxygen reduction is better than that of the Ir/C catalyst. In addition, the Ir-Fe/C catalyst possesses the high methanol tolerance ability. These results lay a strong basis for the use of the Ir-Fe/C cathodic catalyst in direct methanol fuel cell(DMFC).

Keywords Carbon supported Ir-Fe catalyst; Methanol oxidation; Methanol tolerance ability; Direct methanol fuel cell(DMFC)

(Ed.: S, Z)