

2008-08-28

## Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Au-Ir Catalyst as Cathodic Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cell

Wei CHEN

Ya-wen TANG

Tain-hong LU

---

### Recommended Citation

Wei CHEN, Ya-wen TANG, Tain-hong LU. Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Au-Ir Catalyst as Cathodic Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cell[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 235-237.

DOI: 10.61558/2993-074X.1897

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/1>

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.

# 直接甲酸燃料电池氧还原 碳载 Au-Ir 催化剂的电催化性能

陈 卫<sup>1</sup>, 唐亚文<sup>1</sup>, 陆天虹<sup>1, 2\*</sup>

(1 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京, 210097;

2 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春, 130022)

**摘要:** 用四氢呋喃 (THF) 络合还原法分别合成并比较了碳载金 (Au/C)、碳载铱 (Ir/C)、碳载金 铱 (Au-Ir/C) 催化剂对氧气还原和甲酸氧化的电催化活性。发现 3 种催化剂对甲酸氧化都没有电催化活性; Au-Ir/C 催化剂对氧还原的电催化活性要远好于 Au/C 和 Ir/C 催化剂。表明 Au-Ir/C 催化剂适合作为直接甲酸燃料电池 (DFAFC) 的阴极催化剂。

**关键词:** 直接甲酸燃料电池; 金; 铱; 碳载金 铱催化剂; 氧气还原

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 至今仍然存在较难的问题, 如甲醇氧化产生的 CO 中间物种会使催化剂中毒, 甲醇能从阳极透过通常的隔膜; 如 Nafion 膜渗透到阴极, 这不仅降低了燃料的利用效率, 而且渗透的甲醇在阴极上氧化, 导致电池性能下降<sup>[1]</sup>。近年来研究发现, 以甲酸替代甲醇作燃料有很多优点, 例如, 甲酸对 Nafion 膜的渗透率远小于甲醇<sup>[2]</sup>。原因是 Nafion 膜中的磺酸基团与甲酸根间有排斥作用。另外, 甲酸能在 Pd 催化剂上直接氧化成 CO<sub>2</sub> 而不经形成 CO 的中间途径, 因此不易使阳极催化剂中毒。所以, 甲酸是一种有吸引力的甲醇替代燃料。

DMFC 常用的阴极催化剂一般是 Pt 或 Pt 基复合催化剂, 因为 Pt 对氧气还原有高的电催化活性。虽然甲酸比甲醇对 Nafion 膜的渗透率要低两个数量级<sup>[2]</sup>, 但毕竟还有一定量的甲酸到达阴极。由于 Pt 对甲酸也有很好的电催化活性, 从而透过 Nafion 膜的甲酸会在 Pt 阴极上氧化, 降低阴极的性能<sup>[3]</sup>, 因此, 在 DFAFC 中, 不宜以 Pt 作阴极催化剂。对 DFAFC 如以甲酸作燃料, 则需既有氧还原高催化

活性, 又有耐甲酸的阴极催化剂。

本课题组已在国内外首次报道了 DFAFC 阴极催化剂的研究<sup>[4]</sup>, 指出 Au/C 催化剂对甲酸氧化没有电催化活性, 而对氧还原却有一定的电催化活性, 但其催化活性远低于 Pt/C 催化剂。据此, 本文进一步研究了以 Au-Ir/C 作 DFAFC 阴极催化剂的电催化性能, 发现 Au-Ir/C 既有耐甲酸性能又有较高的氧还原电催化活性。

## 1 实 验

电化学测试使用 CHI600 电化学分析仪 (美国 CHI 仪器公司) 和 Auto-Lab 旋转圆盘电极 (瑞士万通), 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 Pt 片。X 射线衍射谱 (XRD) 测试使用 D/max-C 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学公司), 管压 40 kV, 管流 100 mA, CuK $\alpha$  射线源为光源。Vantage IV 型 X 射线能谱仪 (美国热电公司) 作 X 射线能量色散谱 (EDS) 测量。

按文献 [5], 用四氢呋喃 (THF) 络合还原法分别制备含质量分数为 20% Au 的 Au/C、20% Au-Ir/

收稿日期: 2008-02-02, 修订日期: 2008-04-02 \* 通讯作者, Tel: 13809029980, E-mail: tianhongh@263.net

科技部“863 计划” (2006AA05Z187, 2007AA05Z143, 2007AA05Z159)、国家自然科学基金 (20573057) 和江苏省自然科学基金 (BK2006224) 资助

C(Au, Ir原子比为 1:1)和 20% Ir/C 催化剂. 制备过程如下: 将 2.34 mL 0.02428 mol/L HAuCl<sub>4</sub>、1.90 mL 0.03 mol/L IrCl<sub>3</sub>、10 mL THF、10 mL H<sub>2</sub>O 和 90 mg Vulcan XC-72 碳混合均匀后, 缓慢滴入 20 mL NaBH<sub>4</sub> 和 NaCO<sub>3</sub> 的混合溶液. 过滤、洗涤、干燥后得 Au-Ir/C 催化剂. 如制备时不加 IrCl<sub>3</sub>, 得 Au/C 催化剂; 不加 HAuCl<sub>4</sub>, 则得 Ir/C 催化剂. 将上述制备的催化剂、Nafion 溶液、乙醇和三次蒸馏水混合后, 超声震荡均匀, 取一定量混合物滴在玻碳电极表面, 50 °C 下烘干, 即得工作电极, 其表面金属载量为 40 μg/cm<sup>2</sup>.

电化学测试电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液或 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L HCOOH 溶液, 工作电极转速: 2000 r/min, 电位扫描速率: 5 mV/s. 测量前, 先通高纯氮 20 min 以除去溶液中的氧. 在进行氧还原测量前, 通氧 20 min 以使溶液含饱和氧, 实验温度 30 ± 1 °C.

## 2 结果与讨论

图 1 给出上述 3 种催化剂的 XRD 图谱. 如图, 对 Au/C 催化剂 (谱线 a), 除在 2θ 为 24.5° 处显示 C(002) 晶面的特征峰外, 其 Au 的特征峰出现在 38.18°、44.39°、64.57°、77.54° 和 82.12° 处, 分别表征 Au 面心立方晶体的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面. 又从谱线 b 可见, 其特征峰的峰位与 Au/C 基本一致, 表明对 Au-Ir/C 催化剂, Au 粒子也是以面心立方结构形式存在的, 但 Ir 却以无定形的形式存在. 谱线 c 仅出现 2 个 C 峰, 表

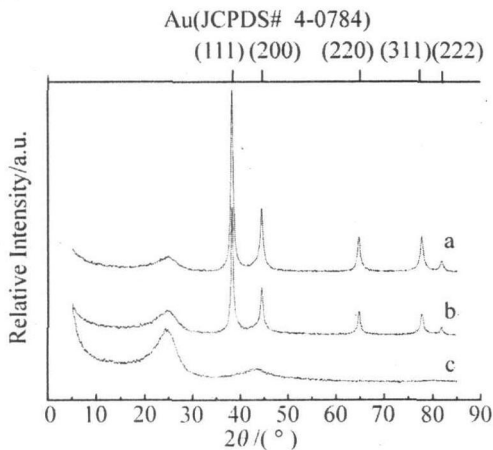


图 1 Au/C、Au-Ir/C 和 Ir/C 催化剂的 XRD 图谱  
Fig 1 XRD spectra of the Au/C (a), Au-Ir/C (b) and Ir/C (c) catalysts

明 Ir/C 催化剂的 Ir 粒子也是以无定形的形式存在的. 根据 Scherrer 公式<sup>[6-7]</sup>, 由 Au(111) 衍射峰的半峰宽可分别计算 Au/C 和 Au-Ir/C 的 Au 粒子平均粒径, 各为 27.3 和 35.7 nm. 又据 Antolini<sup>[7]</sup> 方法, 从 Au(111) 衍射峰峰高与 C(200) 衍射峰峰高之比算得 Au/C 和 Au-Ir/C 之 Au 粒子相对结晶度分别为 8.33 和 4.76.

图 2 为 Au/C、Ir/C 和 Au-Ir/C 3 种催化剂电极在氧饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的线性扫描伏安曲线. 由图可见, 各电极氧还原起始电位分别为 0.11 (Au/C)、0.15 (Ir/C) 和 0.55 V (Au-Ir/C), 对应的氧还原电流依次为 3.33、3.59 和 5.44 mA/cm<sup>2</sup>. 对比之下, Au-Ir/C 对氧还原的电催化活性显然比其它二者高出许多, 这可归结为 Au 和 Ir 对氧催化还原有协同作用.

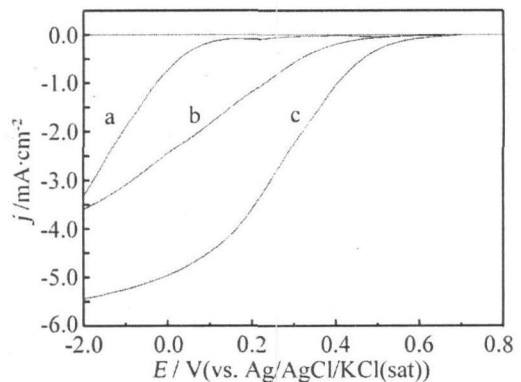


图 2 Au/C (a)、Ir/C (b) 和 Au-Ir/C (c) 催化剂电极在氧饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的线性扫描伏安曲线  
Fig 2 Linear sweeping voltammograms of the Au/C (a), Ir/C (b) and Au-Ir/C (c) catalyst electrodes in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with oxygen saturated

图 3 为 Au-Ir/C 催化剂电极在氧饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中的线性扫描伏安曲线. 由图可见, 两伏安曲线形状基本一致, 不出现 HCOOH 的氧化峰, 表明 Au-Ir/C 对甲酸氧化没有电催化活性. 如将 Au/C 和 Ir/C 电极在同一条件下测试, 结果也与 Au-Ir/C 电极基本相似. 可见, Au/C、Ir/C 和 Au-Ir/C 催化剂都具有高的耐甲酸性能. 但 Au-Ir/C 对氧还原的电催化活性远高于 Au/C 和 Ir/C. 因而, 有希望在 DFAEC 中得到实际应用.

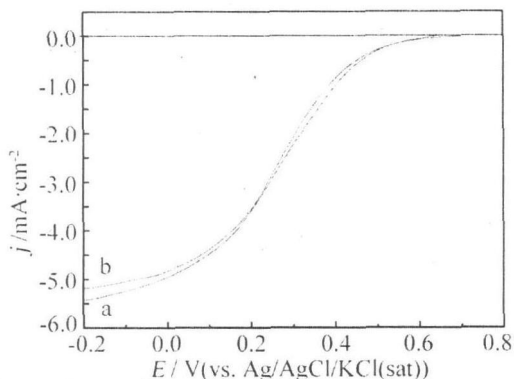


图 3 Au-Ir/C 催化剂电极在氧饱和的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 (a) 和 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L HCOOH 溶液 (b) 中的线性扫描伏安曲线

Fig 3 Linear sweeping voltammograms of the Au-Ir/C catalyst electrode in O<sub>2</sub>-saturated 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution without (a) and with 0.5 mol/L HCOOH (b)

### 3 结 论

Au/C、Ir/C 和 Au-Ir/C 催化剂对甲酸氧化基本上没有电催化活性,对氧化有电催化活性,而且 Au-Ir/C 催化剂对氧气还原的电催化活性远好于 Ir/C 和 Au/C 催化剂,因此有希望作为 DFAFC 阴极催化剂而得到实际应用。

### 参考文献 (References):

- [1] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part I: Fundamental scientific aspects[J]. J Power Sources 2001, 102: 242-249.
- [2] Rhee Y W, Ha S, Rice C, et al. Crossover of formic acid through Nafion<sup>®</sup> membranes [J]. J Power Sources 2003, 117: 35-38.
- [3] Waszczuk P, Bamard T M C, Rice C, et al. A nanoparticle catalyst with superior activity for electrooxidation of formic acid [J]. Electrochem Commun 2006, 4: 599-603.
- [4] Chen W, Tang Y W, Lu T H, et al. Study on carbon supported Au catalyst prepared with polyvinyl alcohol protection method as cathodic catalyst in direct formic acid fuel cell[J]. J Power Sources 2007, 167: 315-318.
- [5] Chen Y, Tang Y W, Lu T H, et al. Room temperature preparation of carbon supported PtRu catalyst[J]. J Power Sources 2006, 161: 470-473.
- [6] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N J. Structure and chemical composition of a supported PtRu electrocatalyst for methanol oxidation[J]. J Catalysis 1995, 154: 98-106.
- [7] Antolini E, Cardellini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis [J]. J Alloys Compounds 2001, 315: 118-122.

## Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Au-Ir Catalyst as Cathodic Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cell

CHEN Wei<sup>1</sup>, TANG Ya-wen<sup>1</sup>, LU Tai-hong<sup>1, 2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract:** In this paper, it is reported for the first time that the electrocatalytic activities of the carbon supported Au (Au/C), carbon supported Ir (Ir/C) and the carbon supported Au-Ir (Au-Ir/C) catalysts prepared in the aqueous solution with tetrahydrofuran (THF) for the oxidation of formic acid and for the oxygen reduction were compared. It was found that all three catalysts showed no electrocatalytic activity for the oxidation of formic acid, but the electrocatalytic activity of the Au-Ir/C catalyst for oxygen reduction was much better than those of Au/C and Ir/C. Thus, the Au-Ir/C catalyst is suitable to be used as the cathodic catalyst in Direct formic acid fuel cell (DFAFC).

**Key words:** direct formic acid fuel cell; Au-Ir; carbon supported Au-Ir catalyst; oxygen reduction