

直接甲酸燃料电池用碳载铁卟啉-Au 复合阴极催化剂的性能

马德娜¹ 陈 卫¹ 焦连升² 唐亚文¹ 刘长鹏³ 邢 巍³ 陆天虹^{*,1,3}

(¹江苏省生物功能材料重点实验室, 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(²承德民族师范专科学校化学系, 承德 067000)

(³中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 研究了用于直接甲酸燃料电池(DFAFC)的碳载铁卟啉(FeTPP/C)、金复合阴极催化剂(FeTPP-Au/C)对氧还原的电催化性能和抗甲酸能力。结果表明, FeTPP-Au/C 催化剂对氧气还原反应的电催化活性要远优于碳载铁卟啉(FeTPP/C)和碳载 Au(Au/C)催化剂。而且, FeTPP-Au/C 催化剂对甲酸氧化没有催化活性, 因此, FeTPP-Au/C 催化剂也有很好的抗甲酸能力。所以, FeTPP-Au/C 催化剂适合作为 DFAFC 的阴极催化剂。

关键词: 直接甲酸燃料电池; 铁卟啉; 金; 阴极催化剂; 氧还原

中图分类号: O614.123; O614.81+1; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1803-04

Performance of Carbon Supported Fe-tetraphenylporphyrin-Au as Cathodic Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cell

MA De-Na¹ CHEN Wei¹ JIAO Lian-Sheng² TANG Ya-Wen¹

LIU Chang-Peng³ XING Wei³ LU Tian-Hong^{*,1,3}

(¹Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(²Department of Chemistry, Chengde Teacher's College for Nationalities, Chengde, Hebei 06700)

(³Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract: The electrocatalytic performance for the oxygen reduction and formic acid tolerance ability of the carbon supported catalyst of iron tetraphenylporphyrin (FeTPP) and Au (FeTPP-Au/C) were investigated. The results indicate that the electrocatalytic activity of the FeTPP-Au/C catalyst for the oxygen reduction is much better than that of the FeTPP/C and Au/C catalyst. In addition, the FeTPP-Au/C catalyst has no electrocatalytic activity for the oxidation of formic acid. Thus, it possesses high formic acid tolerance ability suitable to be used as the cathodic catalyst in DFAFC.

Key words: direct formic acid fuel cell; iron tetraphenylporphyrin; gold; cathodic catalyst; oxygen reduction

近年来,以氢为燃料的质子交换膜燃料电池商品化的速度由于受到氢源的载氢量低和安全性等因素的影响而大大减慢。因此,以液体甲醇代替氢作燃料的直接甲醇燃料电池(DMFC)受到广泛的重

视^[1-3]。但逐渐发现,DMFC也有一些较大的问题。首先,常用的Pt催化剂对甲醇氧化的电催化活性较低,而且会被氧化的中间产物CO毒化。其次,甲醇易透过质子交换膜,透过率高达40%,造成甲醇的

收稿日期:2008-05-05。收修改稿日期:2008-07-03。

科技部863计划项目(No.2006AA05Z137、2007AA05Z143、2007AA05Z159)、国家自然科学基金(No.20573057、20703043、20873065)、江苏省自然科学基金(No.BK2006224)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tianhonglu@263.net

第一作者:马德娜,女,24岁,硕士研究生;研究方向:直接甲酸燃料电池。

浪费,而且,透过的甲醇会在阴极上氧化,使电池性能降低。第三,甲醇有毒、易燃、不安全^[3-5]。因此,人们开始研究甲醇的替代燃料,如二甲醚、甲酸、甲醛、乙醇、草酸、乙二醇等^[6]。现在人们开始发现,甲酸是较好的甲醇替代燃料^[7,8]。

与 DMFC 相比,直接甲酸燃料电池(DFAFC)有很多优点^[7-12]。例如甲酸无毒,不易燃,运输和储存安全性较好。甲酸能在 Pd 催化剂上直接氧化成 CO₂而不经形成 CO 的中间途径,因此不易使阳极催化剂中毒。特别是由于 Nafion 膜中的磺酸基团与甲酸根间有排斥作用,使甲酸不易透过 Nafion 膜,渗透量要比甲醇小 2 个数量级。尽管甲酸的渗透率较小,但还总有一定数量的甲酸渗透到阴极,因此,在 DFAFC 中,阴极催化剂不但要对氧还原有好的电催化性能,而且,也要有好的抗甲酸能力。在 DMFC 中,研究得最多的阴极催化剂为 Pt 和 Pd,但 Pt 和 Pd 对甲酸都有很好的电催化活性,因此,在 DFAFC 中,应该使用其他的阴极催化剂。

鉴于上述原因,我们研究组在国内外首次报道了 DFAFC 的阴极催化剂,发现 Au 催化剂对氧还原有较好的电催化活性,特别是 Au 对甲酸氧化没有电催化活性,因此 Au 阴极催化剂,有很好的抗甲酸能力^[13]。但 Au 催化剂对氧还原的电催化活性还不是很高,所以,本文研究了 FeTPP-Au/C 催化剂对氧还原的电催化活性和抗甲酸能力,并与碳载 Au 催化剂的性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性碳(粒径 30 nm,美国 Cabot 公司)、质量比为 5%的 Nafion 溶液(美国 Aldrich Co.),其余试剂均为分析纯试剂,所有溶液均用 3 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)和旋转圆盘电极进行。X-射线衍射(XRD)测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA,Cu K α 射线源为光源, $\lambda=0.15406$ nm。用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行 X 射线能量色散谱(EDS)测量。

1.2 催化剂制备

将 26.4 mg FeTPP 溶于 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中,加入 84 mg Vulcan XC-72 活性碳,搅拌 4 h

后,加入 350 mL 水,使 FeTPP 充分吸附到活性碳上。然后,用水洗至无 Cl⁻为止,55 °C 真空干燥后,600 °C Ar 气保护下热处理 2 h,得到 FeTPP/C 催化剂。其中,由加入原料量计算得出 Fe 的质量分数为 2.0%。

在 1.12 mL 0.032 97 mol·L⁻¹ HAuCl₄ 溶液中,加入质量比为 2%的聚乙烯醇(PVA)^[13]后,搅拌下,逐滴加入 20 mL 0.04 mol·L⁻¹ NaBH₄ 溶液。然后,搅拌下,将 90 mg Vulcan XC-72 活性碳加入上述 Au 溶胶中,继续搅拌 4 h。然后,用水洗至无 Cl⁻为止,55 °C 真空干燥后,得到 Au/C 催化剂。

将上述制得的未热处理的 27.8 mg FeTPP/C 加入到 Au 溶胶中,搅拌 4 h。然后,用水洗至无 Cl⁻为止,55 °C 真空干燥后,将所得粉末 600 °C Ar 保护下热处理 2 h。得到 FeTPP-Au/C 催化剂。其中,由加入原料量计算得出 Fe 和 Au 的质量分数分别为 2.0% 和 5.0%。

1.3 电化学测量

电化学测量用电化学分析仪和三电极电化学池进行,参比电极为 Ag/AgCl 电极,文中的电位都是相对于 Ag/AgCl 电极的,对电极为铂电极。工作电极的基体为玻碳电极,使用前依次用 6# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 抛光粉抛光至镜面,最后超声洗涤干净。将 10 mg 催化剂、0.332 mL Nafion 溶液、0.83 mL 乙醇和 0.83 mL 水混匀,移取 2.8 μ L 混合液到玻碳电极表面,60 °C 烘干后,即得工作电极。

进行电化学测量时,电解液为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液或 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ HCOOH 溶液。溶液温度控制在 30 $\pm$ 1 °C。在进行氧还原测量前,通 O₂ 20 min,以使溶液中含饱和氧。实验在 O₂ 气保护下进行。电位扫描速度为 5 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

图 1 为 Au/C 和 FeTPP-Au/C 催化剂的 EDS 谱。由图计算得 Au/C 催化剂中 Au 的质量分数为 4.78%,表明加入的 HAuCl₄ 基本上全部被还原。而对 FeTPP-Au/C 催化剂,计算得到的 Fe 和 Au 的质量分数分别为 2.0%和 8.5%,其中 Au 的含量要高于计算量,这主要是在高温处理时,FeTPP 会分解而失去一定的质量引起的。

图 2 为 Au/C 和 FeTPP-Au/C 催化剂的 XRD 图。由图可见,除了在 2 θ 为 24.7°处的碳(002)的衍射峰外,其他衍射峰的 2 θ 值分别为 38.18°、43.80°、64.60° 和 77.84°,它们分别对应于 Au 的面心立方结构的

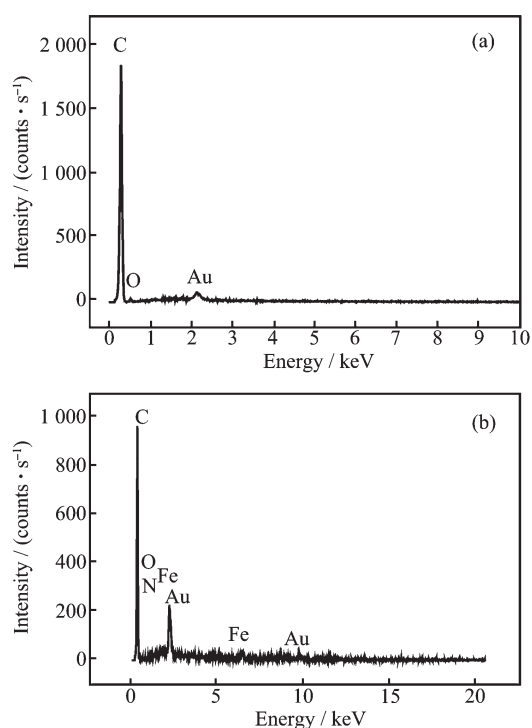


图 1 Au/C 和 FeTPP-Au/C 催化剂的 EDS 谱

Fig.1 EDS spectra of (a) the Au/C and (b) FeTPP-Au/C catalysts

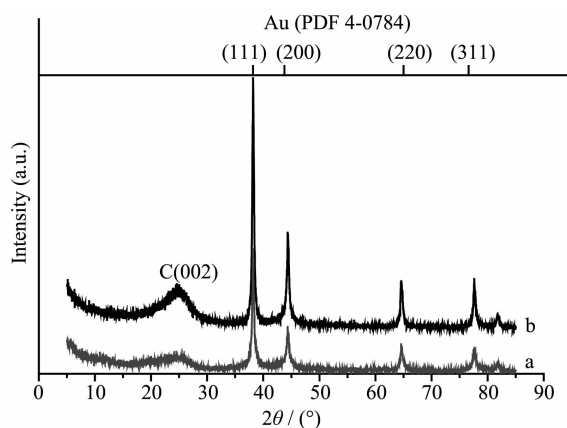


图 2 Au/C 和 FeTPP-Au/C 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) the Au/C and (b) FeTPP-Au/C catalysts

Au(111)、Au(200)、Au(220)和 Au(311)晶面衍射峰,表明 FeTPP-Au/C 和 Au/C 催化剂中 Au 粒子具有面心立方晶体结构。由 Debye-Scherrer 公式^[14],计算出 FeTPP-Au/C 和 Au/C 催化剂中 Au 粒子的平均粒径分别为 58 和 42 nm。用 Antolini^[15]的方法,根据 Au (111)衍射峰峰高与碳(002)衍射峰峰高的比可计算 Au 粒子的相对结晶度,得到的 FeTPP-Au/C 和 Au/C 催化剂中 Au 粒子相对结晶度分别为 7.66 和 6.00。

图 3 是 Au/C、FeTPP/C 和 FeTPP-Au/C 催化剂电极在 O₂ 饱和的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的极化曲线。由图 3 可见,在 Au/C 催化剂电极上的氧起始还原电位在 0.18 V 左右,极限电流密度为 1.65 mA·cm⁻²。而在 FeTPP/C 催化剂电极上,氧的起始还原电位在 0.56 V 左右,比在 Au/C 催化剂电极上正移 0.38 V,极限电流密度为 1.78 mA·cm⁻²。这表明 FeTPP/C 催化剂对氧还原的电催化活性要优于 Au/C 催化剂。这是因为 FeTPP 在加热分解后对氧还原的电催化活性会大大提高^[16,17],因此,在本文中使用加热分解后的 FeTPP。在 FeTPP-Au/C 催化剂电极上,氧起始还原电位在 0.63 V 左右,比 Au/C 和 FeTPP/C 催化剂电极上分别正移 450 和 70 mV,在 FeTPP-Au/C 催化剂电极上,极限电流密度为 5.5 mA·cm⁻²,这比在 Au/C 和 FeTPP-Au/C 催化剂电极上的电流密度大很多。表明 FeTPP-Au/C 催化剂对氧还原的电催化活性要远高于 Au/C 和 FeTPP-Au/C 催化剂。

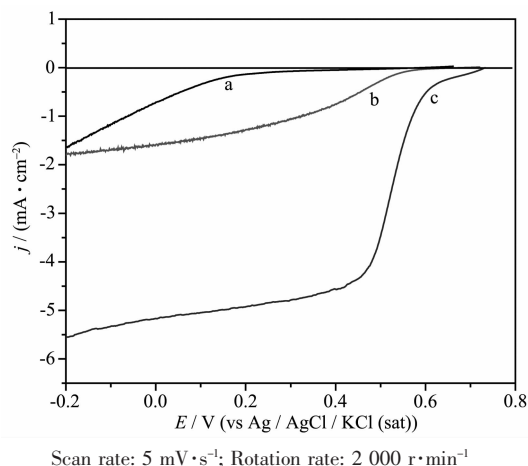
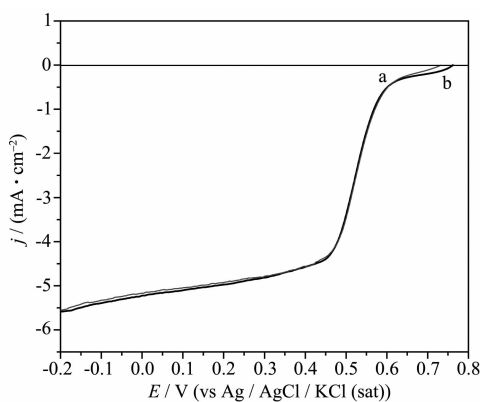
图 3 不同催化剂电极在 O₂ 饱和的 H₂SO₄ 溶液中的线性扫描伏安曲线Fig.3 Linear sweeping voltammograms of (a) the Au/C, (b) FeTPP/C and (c) FeTPP-Au/C catalyst electrodes in O₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution

图 4 为 FeTPP-Au/C 催化剂电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ HCOOH 溶液中的线性扫描伏安曲线。由图可见,FeTPP-Au/C 催化剂电极在有、无甲酸的、饱和 O₂ 的 H₂SO₄ 溶液中的线性扫描伏安曲线相同,表明 FeTPP-Au/C 催化剂对甲酸氧化没有电催化活性,因此,FeTPP-Au/C 催化剂对氧还原的电催化活性没有影响,说明 FeTPP-Au/C 催化剂有很好的抗甲酸能力。



Scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Rotation rate: $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图 4 FeTPP-Au/C 在 O_2 饱和的、含和不含甲酸的 H_2SO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig.4 Linear sweeping voltammograms of the FeTPP-Au/C catalyst electrode in O_2 -saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions (a) without and (b) with $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH

3 结 论

从上述的结果表明, FeTPP-Au/C 催化剂对氧还原的电催化性能远高于 Au/C 和 FeTPP/C 催化剂, 说明 FeTPP-Au/C 催化剂有很好的对氧还原的电催化性能。而且甲酸的存在没有对 FeTPP-Au/C 催化剂对氧还原的电催化性能产生影响, 说明 FeTPP-Au/C 催化剂有很好的抗甲酸能力。因此, FeTPP-Au/C 催化剂适合作为 DFAFC 的阴极催化剂。

参考文献:

[1] Lamy C, Belgsir E M, Le'ger J M. *J. Appl. Electrochem.*,

2001,31:799~809

- [2] Peled E, Duvdevani T, Aharon A, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001,4**:A38~A41
- [3] Colmati F, Antolini E, Gonzalez E R. *Appl. Catal. B: Environm.*, 2007,73:106~115
- [4] Rhee Y W, Ha S, Masel R I. *J. Power Sources*, **2003,117**:35~38
- [5] Qiao H, Shiroishi H, Okada T. *Electrochim. Acta*, **2007,53**:59~65
- [6] MAO Zhong-Qiang(毛宗强), LU Tian-Hong(陆天虹), XING Wei(邢巍). *Fuel Cell(燃料电池)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [7] Rhee Y W, Ha S, Masel R I, et al. *J. Power Sources*, **2003,117**:35~38
- [8] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. *J. Power Sources*, **2002,111**:83~89
- [9] Zhu Y, Khan Z, Masel R I. *J. Power Sources*, **2005,139**:15~20
- [10] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. *J. Power Sources*, **2003,115**:229~235
- [11] Ha S, Adams B, Masel R I. *J. Power Sources*, **2004,128**:119~124
- [12] Ha S, Larsen R, Masel R I. *J. Power Sources*, **2005,144**:28~34
- [13] Chen W, Tang Y W, Bao J C, et al. *J. Power Sources*, **2007,167**:315~318
- [14] White J H, Sammells A F. *J. Electrochem. Soc.*, **1993,140**:2167~2176
- [15] Antolini E, Cardellini F. *J. Alloys Compd.*, **2001,315**:118~122
- [16] Jasinski R. *Nature*, **1964,201**:1212~1213
- [17] Jasinski R. *J. Electrochem. Soc.*, **1965,112**:526~532