

氧化铈作为阴极催化剂在直接硼氢化物燃料电池中的应用

倪学敏, 王雅东*, 潘牧

(武汉理工大学材料复合与新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 研究以氧化铈(CeO_2)作为直接硼氢化物燃料电池(DBFC)阴极催化剂的性能. 结果表明:氧化铈对氧还原具有良好的催化效能,但对 BH_4^- 离子水解没有明显的促进作用,而且还能抑制它在正极的氧化. 以氧化铈为阴极催化剂组装成的模拟单室燃料电池在常温下的最大功率密度为 $67.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,运行稳定.

关键词: 直接硼氢化物燃料电池; 单室燃料电池; 氧催化还原; CeO_2 电极

中图分类号: O646

文献标识码: A

硼氢化物燃料电池不仅具有传统的氢氧燃料电池清洁、高效的特点,同时又兼具催化剂成本低、氢源易于储存运输的优势,因而成为目前研究的热点^[1-7].

硼氢化物燃料电池面临的主要问题是由于它同样使用了传统氢氧燃料电池广泛采取的贵金属催化剂(如铂、钯等),此类催化剂虽对 BH_4^- 离子氧化和氧的还原反应有良好催化作用,但却能促进 BH_4^- 离子水解以及使穿透电解质膜的 BH_4^- 离子在正极氧化等问题,造成燃料电池的能量转化效率以及燃料利用率大大降低^[8].

对此,作者提出了硼氢化物单室燃料电池的概念,旨在探索一种对 BH_4^- 离子既无水解活性也无电催化活性的高效阴极催化剂,摒弃普遍应用的高成本抗硼氢根穿透的电解质膜,实现硼氢化物燃料电池的单室性,在降低燃料电池成本的同时综合提高燃料电池的性能.

本文采用氧化铈作为硼氢化物燃料电池阴极催化剂,并组装成简单的单室模拟电池,研究其电化学性能.

1 实验

1.1 电化学测试方法

电化学线性扫描测试使用 CHI600D 电化学工作站. 研究电极为氧化铈空气电极,对电极为石

墨,参比电极为氧化汞电极,电解质为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾(含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4$)水溶液. 模拟电池体测试的正极为氧化铈空气电极,负极为钴基稀土储氢合金电极,电解质溶液同上.

1.2 电极制备

氧化铈空气电极制备:电极的结构和制备方法同文献[9],由催化层、泡沫镍集流体和气体扩散层构成. 催化层由35% (by mass,下同) CeO_2 , 50% 碳载体(乙炔黑:石墨=2:1)和15% PTFE 辊压成0.2 mm厚膜. 气体扩散层的厚度为0.3 mm,内含60%乙炔黑,40% PTFE. 制备好的催化层和空气扩散层经丙酮抽提8 h去除有机杂质并在 $150 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 压力下与泡沫镍集流体压制成0.7 mm厚度电极. 最后将制备好的电极在 250°C 下于空气气氛中煅烧30 min,冷却备用.

储氢合金负极制备方法同阴极催化层制备,由80%储氢合金,5%钴粉,5%乙炔黑和10% PTFE 构成. 电化学测试之前,储氢合金电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH} + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4$ 溶液中活化0.5 h.

2 结果与讨论

图1为阴极催化剂的扫描电镜照片. 可以看出该催化剂分布均匀,没有团聚现象. 粒度为 $1 \mu\text{m}$ 左右.

图 2 对比了催化层中含有 CeO_2 催化剂的电极与空白电极(只是碳载体)在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的线性扫描曲线. 如图可见, 氧化铈电极表现出了较强的氧还原电流, 表明 CeO_2 对氧气还原确有很好的催化作用.

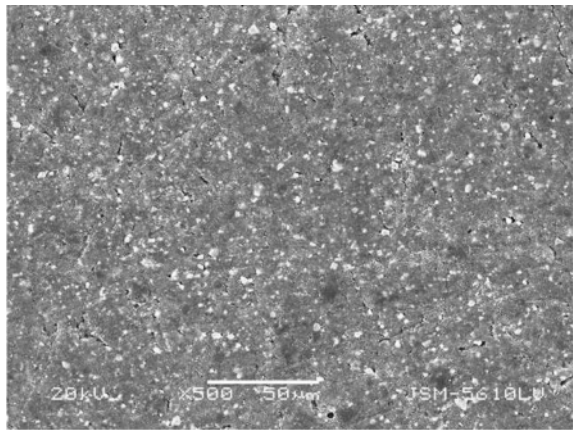


图 1 CeO_2 膜电极 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of the CeO_2 membrane electrode

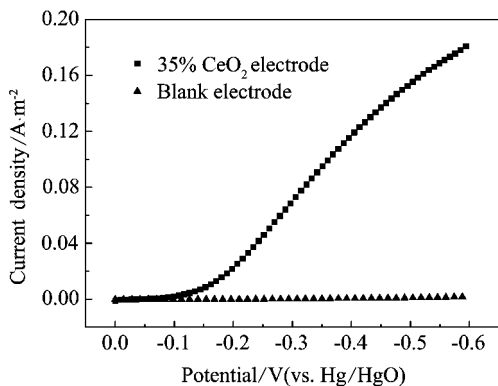


图 2 含与不含 CeO_2 催化剂的电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 LSV 比较

Fig. 2 Comparison of LSVs for the CeO_2 electrode and blank electrode in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

图 3 为 CeO_2 电极分别在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 和 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBH_4 溶液中的线性扫描曲线. 图中两条极化曲线基本重合, 表明 CeO_2 催化剂具有良好的选择性, 即 KBH_4 的存在对 CeO_2 空气电极的性能没有产生明显的影响; 同时也对硼氢根无显著的电催化氧化活性. 测试过程中并未发现该电极表面有气泡产生, 表明 CeO_2 空气电极对 BH_4^- 离子的水解基本没有促进作用. 将以上经过线性扫描测试后的 CeO_2 催化剂作进一步 XRD 验证, 即如图 4 所示. 在两种不同电解质中

CeO_2 电极的衍射峰完全一致, 没有出现异常峰, 确实说明了该电极的良好稳定性.

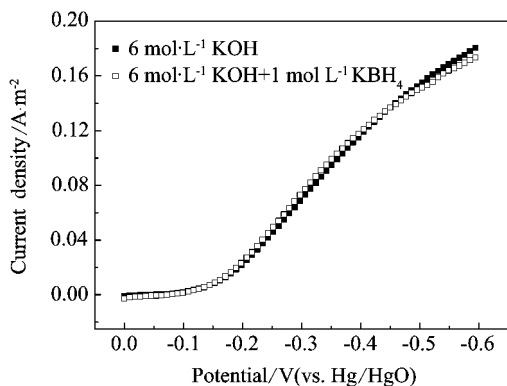


图 3 CeO_2 电极在不同电解质溶液中的 LSV 曲线

Fig. 3 LSV curves of the CeO_2 electrode in different electrolytes

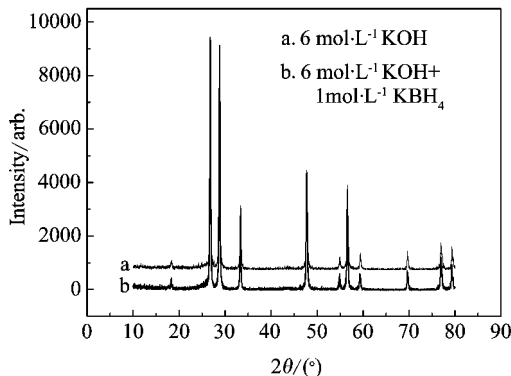


图 4 CeO_2 催化剂电极在不同电解质溶液中电化学测试后的表面 XRD 分析图谱

Fig. 4 XRD spectra of the CeO_2 electrodes after being tested in different electrolytes

上述结果表明, 使用 CeO_2 催化剂能够符合单室直接硼氢化物燃料电池的基本要求, 无需借助阻止 BH_4^- 离子穿透隔膜来提高电池的输出效率和燃料的利用率. 图 5 给出以 CeO_2 作为硼氢化物燃料电池的阴极催化剂, 组装单室模拟电池的电流~电压变化. 如图所示, 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBH_4 溶液中电池的开路电压为 0.98 V , 并于 $124 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处出现了最高功率密度 ($67.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 与以二氧化锰和某些大环络合化合物作阴极催化剂的燃料电池输出特性相比, 甚为接近^[3-6].

3 结 论

CeO_2 作为硼氢化物燃料电池的阴极, 不仅表

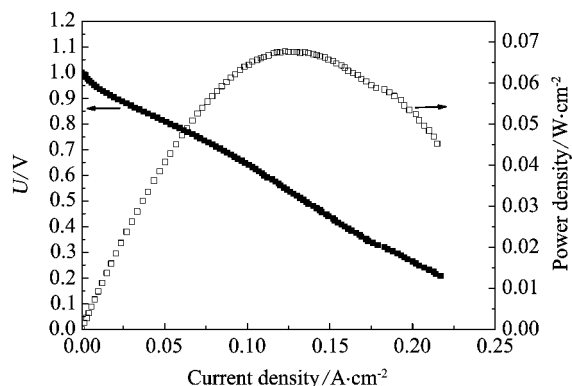


图 5 含 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBH}_4$ 电解液的模拟电池性能曲线

Fig. 5 The performance curves of experimental fuel cell using $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBH}_4$ as electrolyte

现出了优良的氧还原催化活性,而且对于硼氢根的催化水解和催化氧化等副反应没有明显的作用,因此可无须应用费用高昂的阻硼氢根穿透的电解质膜,即可形成结构简单、低成本的单室燃料电池。模拟测试证明,以 CeO_2 作为阴极催化剂硼氢化物单室燃料电池可以实现与传统的硼氢化物燃料电池接近甚至更高的性能。

参考文献 (References):

[1] Ma J, Choudhury N A, Yo-geshwar S. A comprehensive review of direct borohydride fuel cells. *Renew. Sust. En-*

erg. Rev. [J]. Available online 22 August 2009. doi: 10.1016/j.rser.2009.08.002.

- [2] Feng R, Dong H, Wang Y et al. A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO_2 catalyzed cathode [J]. *Electrochem Commun* 2005 7:409.
- [3] Wang Y, Xia Y. Direct borohydride fuel cell using MnO_2 -catalyzed cathode and hydride storage alloy anode [J]. *Electrochem Commun* 2006 8:1775.
- [4] Ma J, Wang J, Liu Y. Iron pathalocyanine as a cathode catalyst for a direct borohydride fuel cell [J]. *J Power Source* 2007 172:220.
- [5] Ma J, Liu Y, Zhang P et al. A simple borohydride fuel cell with a cobalt pathalocyanine catalyzed cathode [J]. *Electrochem Commun* 2008 10:100.
- [6] Qin H, Liu Z, Yin W et al. A cobalt polypyrrole composite catalyzed cathode for the direct borohydride fuel cell [J]. *J Power Sources* 2008 185:909.
- [7] Qin H, Liu Z, Ye L et al. The use of polypyrrole modified carbon-supported cobalt hydride-oxide as cathode and anode catalysts for the direct borohydride fuel cell [J]. *J Power Sources* 2009 192:385.
- [8] Liu B, Suda S. Influence of fuel crossover on cathode performance in a micro borohydride fuel cell [J]. *J Power Sources* 2007 164:100.
- [9] Muller S, Striebel K, Haas O. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$: A stable and powerful catalyst for bifunctional air electrode [J]. *Electrochim Acta* 1994 39 1661.

Investigation of CeO_2 as Cathode Electrocatalyst for Direct Borohydride Fuel Cell

NI Xue-min, WANG Ya-dong*, PAN Mu

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The performance of CeO_2 as oxygen reduction electrocatalyst in direct borohydride fuel cell was investigated. The experimental results indicate that CeO_2 shows significant electrocatalytic performance for oxygen reduction and exhibits no observed promotion effect on hydrolysis or electro-oxidation of BH_4^- . The power density of experimental one-compartment fuel cell with CeO_2 as cathode electrocatalyst can reach a $67.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at room temperature.

Key words: direct borohydride fuel cell; one-compartment fuel cell; oxygen electro-reduction; CeO_2 electro-catalyst