

文章编号: 1006-3471 (2009) 04-0450-04

Au-MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.00} 电极 对 NaBH₄ 电催化氧化

王贵岭^{1,2*}, 刘进程², 孙克宁¹, 曹殿学²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

2. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 研究经 NaOH 处理了的 MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.0}, 再应用电沉积法制备 Au 改性的 MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.0} 催化剂对 NaBH₄ 的电催化氧化性能. SEM 观察催化剂样品的微观形貌, 线性伏安扫描法测定其电催化氧化性能, 发现 Au-MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.0} 电极电催化氧化 NaBH₄ 电流密度为 60 mA · cm⁻², 比在 MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.0} 电极的增加 3.5 倍. 若对该电极在电解质中预浸泡 10 h, 则氧化电流密度可达到 184 mA · cm⁻².

关键词: 直接 NaBH₄ 燃料电池; 储氢合金; 金改性; 电氧化

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

直接 NaBH₄ 燃料电池 (DBFC) 是以 NaBH₄ 为燃料的^[1-2]. NaBH₄ 电氧化催化剂主要分为贵金属^[3-5]与储氢合金^[6-9]两大类, Yang^[10]报道了以自还原法 Au 掺杂的 LaNi_{4.5}Al_{0.5}对 KBH₄-KOH 体系的电催化性能, 本文以电沉积法制备了 Au-MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.0} 催化剂, 研究该电极电催化氧化 NaBH₄ 的特性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸 (HAuCl₄)、NaBH₄、NaOH、磷酸二氢钠 (NaH₂PO₄)、亚硫酸铵 [(NH₄)₂SO₃]、柠檬酸钾 (K₃C₆H₅O₇)、MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.0} 储氢合金 (均分析纯), 泡沫镍 (规格 320 g/m²). 溶液用三次蒸馏水配置. 用 S-240 型扫描电子显微镜 (英国 CAMBRIDGE), 于 20 kV 的条件下观察催化剂的微观结构. 电化学测量使用 VMP3Z 型电化学工作站 (美国 Princeton Applied Research) 进行.

1.2 催化剂

将储氢合金粉放在 6 mol · L⁻¹ NaOH 和 0.2 mol · L⁻¹ NaH₂PO₄ 混合溶液中浸泡 8 h 后, 除去上层液, 用三次蒸馏水冲洗, 真空干燥, 得处理后的储氢合金. 以经 NaOH 处理的储氢合金作工作电极, 碳棒作辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极组成三电极体系, 电解液为 250 g · L⁻¹ (NH₄)₂SO₃, 50 g · L⁻¹ K₃C₆H₅O₇ 和 2 mmol · L⁻¹ HAuCl₄, 高纯 N₂ (5 min) 除去溶解氧, N₂ 保护. 采用方波电沉积沉积金于上述储氢合金: 第 1 次阶跃 - 0.9 V, 第 2 次阶跃电位 - 0.8 V (时间均为 0.001 s), 第 3 次阶跃电位 - 0.65 V (时间为 0.009 s), 上述三步循环 499 次, 得 Au-MmNi_{3.2}Al_{0.2}Mn_{0.6}Co_{1.0} 催化剂.

1.3 电化学测试

以碳棒为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极 (文中电位均相对于此电极). 取 0.5 g 经 NaOH 处理的储氢合金, 滴加 2% (by mass) 羧甲基纤维素钠水溶液和 1 mL 聚四氟乙烯, 混合均匀, 涂于泡沫镍

收稿日期: 2009-03-28, 修订日期: 2009-06-14 *通讯作者, Tel: (86-22) 27402361, E-mail: wangguiling@hrbeu.edu.cn
哈尔滨市青年创新人才基金 (RC2006QN001021, 2007RFQXG023), 哈尔滨工程大学基础研究基金 (HEUFT07051, HEUFT07040) 资助

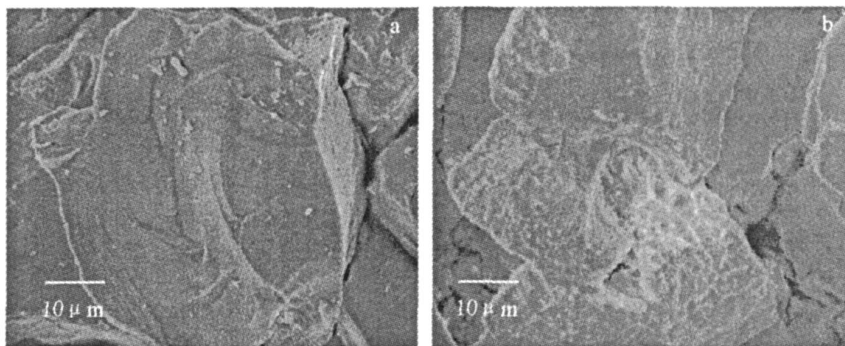


图 1 $\text{MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ (a) 和 $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ (b) 的 SEM 照片

Fig 1 SEM pictures of $\text{MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ (a) and $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ (b)

担载体上制成工作电极,组成三电极体系. 电解液 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 混合溶液,分别作相关电化学性能测试.

2 结果与讨论

2.1 SEM 观察

图 1 为储氢合金未电沉积 Au (a) 和电沉积 Au 后 (b) 的 SEM 照片,可以明显地看出在储氢合金表面均匀分布着 Au.

2.2 $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电催化

NaBH_4 氧化活性

图 2 是未经和经 NaOH 处理的 $\text{MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 和 $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的线性扫描伏安曲线. 由图 2 可见,未经处理的 $\text{MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电极的开路电位约为 -1.02 V ,氧化电位 -0.83 V ,峰电流密度 $17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 而经 NaOH 处理后,该电极氧化电位移至 -0.72 V ,峰电流密度达 $44 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 对 $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电极测其开路电位为 -1.1 V ,氧化电位移至 -0.57 V ,峰电流密度可达 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,为未经处理的 $\text{MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电极峰电流密度之 3.5 倍,电极表面无出现气泡,表明在该电极上 NaBH_4 没有被水解产生 H_2 . 显然这一电极不仅对 NaBH_4 有较高的电催化活性,还能阻止 NaBH_4 的分解.

2.3 NaBH_4 浓度

图 3 为 $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电极在不同浓度 NaBH_4 于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 浓度溶液中的线性扫描伏安曲线. 由图可知,随着 NaBH_4 浓度从

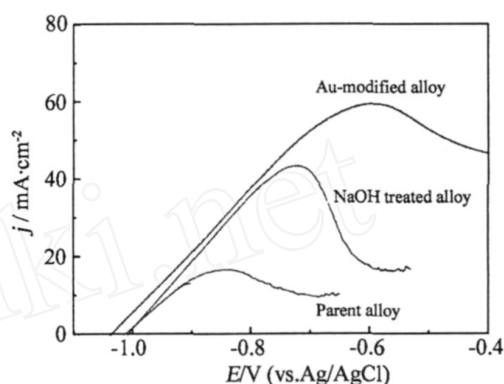


图 2 未经和经 NaOH 处理的 $\text{MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 和 $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$ - $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液的线性扫描伏安曲线

Fig 2 The linear sweeping curves of $\text{MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ electrodes with or without NaOH treatment, and $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$ and $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ solutions

$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其氧化电位正移到 -0.54 V ,氧化电流值也随之变大 ($33 \sim 113 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). 但增大 NaBH_4 浓度,电解液稳定性同时变差,浓度超过 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,电极有气泡析出,因此 NaBH_4 浓度选取 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜.

2.4 扫描速率

图 4 为 $\text{Au-MmNi}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Mn}_6\text{Co}_{1.0}$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中于不同扫速下的线性伏安曲线. 如图,随着扫速加快,电催化氧化电流增大,电位正移,表明 NaBH_4 的氧化反应主要受扩散控制.

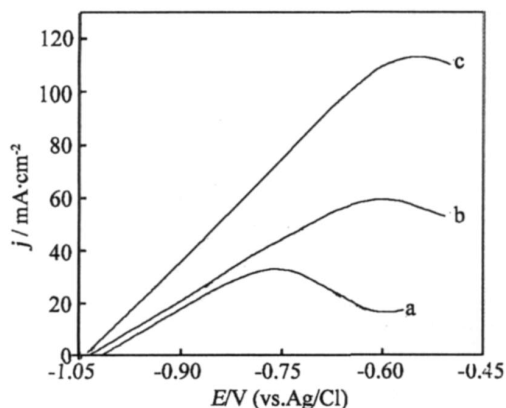


图 3 于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中 $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ 电极上 NaBH_4 浓度为 0.05 (a)、 0.10 (b) 和 0.15 (c) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的线性扫描伏安曲线

Fig 3 Linear sweeping voltammograms of $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ electrodes in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution containing different NaBH_4 concentration (a ~ c) / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $0.05, 0.10, 0.15$

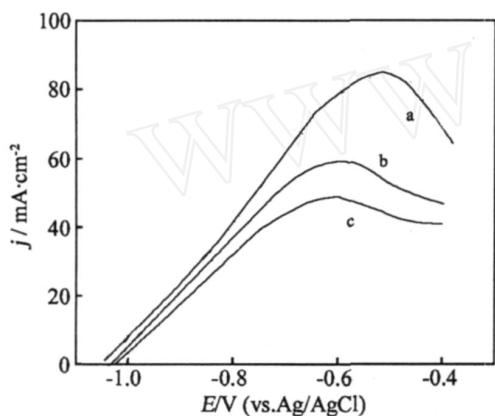


图 4 $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中于 5 (a)、 10 (b) 和 20 (c) $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的线性扫描伏安曲线

Fig 4 Linear sweeping voltammograms of the $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ electrodes with 5 (a), 10 (b) and 20 (c) $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scan rates in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 and $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solutions

2.5 电极浸泡时间

图 5 为 $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中浸泡 5 h 和 10 h 的线性扫描伏安曲线。由图可知, 电极浸泡后开路电位由 -1.07 V 移至 -1.10 V , 氧化电位从 -0.70 V 移至 -0.30 V 左右, 电催化氧化

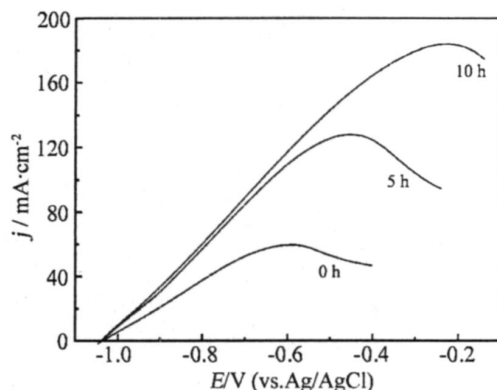


图 5 $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中浸泡不同时间的线性扫描伏安曲线

Fig 5 Linear sweeping voltammograms of the $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ catalyst electrode immersed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 and $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solutions with different time

电流密度从 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增至 $184 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 提高了 2 倍。

3 结 论

$\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ 电极对 NaBH_4 电催化氧化其活性有很大提高, 氧化电流可达 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比 $\text{MmNi}_{3.2}\text{Al}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ 电极的增加 3.5 倍。若将该电极在电解液预浸泡 10 h , 氧化电流达 $184 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献 (References) :

- [1] Chen Wei (陈卫), Tang Ya-Wen (唐亚文), Lu Tian-Hong (陆天虹). Electrocatalytic performance of carbon supported Au-Ir catalyst as cathodic catalyst in direct formic acid fuel cell [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2008, 3: 235-237.
- [2] Wang Gui-Ling (王贵领), Lan Jian (兰剑), Cao Dian-Xue (曹殿学), et al. Recent advance in research on direct $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ fuel cells [J]. J Chem Industry Engineering (in Chinese), 2008, 159(4): 805-813.
- [3] Awan M H, Macdonald C L B, Northwood D O, et al. Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cells: Electrocatalysis and fuel cell performance [J]. J Power Sources, 2006, 158: 36-44.
- [4] Mirkin M V, Yang H, Bard A J. Borohydride oxidation at a gold electrode [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139: 2212-2217.

- [5] Gyenge E L. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49 (6): 965-978.
- [6] Raman R K, Choudhury N A, Shukla A K. A High output voltage direct borohydride fuel cell[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7 (12): A488-A491.
- [7] Liu B H, Li Z P, Suda S. Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 3097-3105.
- [8] Choudhury N A, Raman R K, Sampath S, et al. An alkaline direct borohydride fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant[J]. *J Power Sources*, 2005, 143: 1-8.
- [9] Wang L, Ma C, Mao X. $\text{LaNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ alloy modified with Si used as anodic materials in borohydride fuel cells [J]. *J Alloys Compounds*, 2005, 397: 313-316.
- [10] Yang Z Z, Wang L B, Gao Y F, et al. $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ alloy doped with Au used as anodic materials in a borohydride fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184: 260-264.

Electrocatalytic Activities of $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.00}$ for Borohydride Oxidation

WANG Gui-Ling^{1,2*}, LIU Jin-Cheng², SUN Ke-Ning¹, CAO Dian-Xue²

(1. *School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;* 2. *College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*)

Abstract: In this work, the electrocatalytic activities of $\text{MmNi}_{3.2}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$, NaOH treated $\text{MmNi}_{3.2}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ and $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ obtained after NaOH treatment (Mm: misch metal) for NaBH_4 oxidation were reported. The electrodes were prepared by electrodeposition, their morphologies were analyzed by SEM, their electrocatalytic properties were studied by the linear sweeping test. It was found that the oxidation current density of the $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ was $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, it was 3.5 times higher than that at the $\text{MmNi}_{3.2}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ electrode. In addition, the oxidation current density at the $\text{Au-MmNi}_{3.2}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{1.0}$ electrode immersed in the electrolyte solution for 10 hours was $184 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: direct borohydride fuel cell; hydrogen storage alloy; Au modified; electrochemical oxidation