

2008-08-28

A Study of Pd-Ir on Nickel Foam Cathode for Aluminum-hydrogen Peroxide Semi-fuel Cells

Ding-wang ZHU

Dan-dan CHEN

Bi-jin LI

Gui-ling WANG

Dian-xue CAO

Recommended Citation

Ding-wang ZHU, Dan-dan CHEN, Bi-jin LI, Gui-ling WANG, Dian-xue CAO. A Study of Pd-Ir on Nickel Foam Cathode for Aluminum-hydrogen Peroxide Semi-fuel Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 292-297.

DOI: 10.61558/2993-074X.1909

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/13>

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.

泡沫镍负载 Pd-Ir 作为 AlH_2O_2 半燃料阴极的研究

朱丁旺, 陈丹丹, 李必进, 王贵领, 曹殿学*

(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: 以泡沫镍为基体, 应用电化学沉积法制备 Pd-Ir/Ni 复合催化剂. 由 SEM、XPS 分析样品的表面形态、组成以及各组分的价态. 电化学测试表明该催化剂对 H_2O_2 电还原具有较高的催化性能, 当过氧化氢的浓度为 0.4 mol/L 时, 极限电流密度可超过 318 mA/cm^2 . 以纯铝或其合金作阳极、Pd-Ir/Ni 作阴极组装 AlH_2O_2 半燃料电池, 得出其最大放电功率可达 198 mW/cm^2 .

关键词: 过氧化氢; 钯铱电催化剂; 电化学沉积; AlH_2O_2 半燃料电池

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

以金属铝作燃料, 过氧化氢作氧化剂的金属半燃料电池是近年来开发的一种新型水下化学电源, 具有能量密度大、放电电压稳定、存储寿命长、使用安全、无生态污染、机械充电时间短以及可以在环境压力下工作等突出优点, 特别是作为水下无人运载器 (Unmanned underwater vehicle UUV) 电源, 更具突出优势^[1-2]. Hasvold 等研制的 AlH_2O_2 半燃料电池堆能量密度达到 $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可驱动重达 1.4 t 的 UUV 以 4 节 的航速在深达 3000 m 的海下连续工作 60 h ^[3-5].

AlH_2O_2 半燃料电池目前存在的问题一是阳极的析氢自放电及表面钝化, 二是 H_2O_2 电还原活性低和分解释放氧气. 阳极的析氢和阴极的释氧一方面导致电池能量密度的降低 (燃料和氧化剂利用率下降), 另一方面产生的气体使得电池的内部结构发生变化. 阳极 Al 表面的钝化和阴极 H_2O_2 还原速率低直接导致电池性能的下降, 因此为提高电池的综合性能, 需从阳极和阴极两方面着手. 抑制阳极 Al 析氢腐蚀自放电及表面钝化的措施主要是将 Al 合金化并在电解质溶液中加入添加剂. 比如, 于 Al 中加入使其成为合金的 Mg、Ca、Zn、Ga、In、Th、Pb 等元素; 以及在电解质中加入 Ca、Zn、Ga、In 等的氧化物或者锡酸盐和柠檬酸盐等, 均可有效抑制析氢和钝化膜的形成^[6]. 进一步

提高阴极 H_2O_2 电还原活性并降低其分解析氧速率有赖于高性能催化剂的研制^[7-8]. 目前作为 H_2O_2 电还原催化剂的主要有两类, 一是负载 Pd、Ir、Ag 和 Au 等贵金属及其合金^[9-11], 孙公权^[12] 等研究了在泡沫镍上电沉积 Ag 制得了泡沫 Ni 负载的颗粒小于 200 nm 的 Ag 催化剂, 以其为阴极组装的 AlH_2O_2 半燃料, 在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$, 2 mol/L NaOH , 40 g/L NaCl 30°C 反应条件下, 电池功率密度可达 80 mW/cm^2 . 这类催化电极具有较好的活性和稳定性, 但都会催化 H_2O_2 分解; 另一类是以 Fe 和 Co 的卟啉或者 Cu 的三嗪类大分子络合物为前驱体制备的炭载非贵金属催化剂^[13-14], 但其主要问题是稳定性差.

本文以泡沫 Ni ($380 \pm 30 \text{ g/m}^2$) 为基体应用电化学沉积法制备了具有三维立体网状结构的 Pd-Ir/Ni 电极, 考察它对 H_2O_2 电还原的催化性能, 并以此作阴极, 不同成分的铝合金作阳极, 组装 AlH_2O_2 半燃料电池, 研究阳极铝合金和 Pd-Ir/Ni 阴极对电池性能的影响.

1 实验

1.1 二元催化剂 Pd-Ir/Ni 的制备

泡沫 Ni 基体使用前经丙酮除油, 6 mol/L 的 HCl 刻蚀 15 min , 超纯水洗涤除去氯离子. 以处理

后的泡沫镍为工作电极,饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极,高密度石墨棒作对电极.应用电势扫描方法在 $10\text{ mmol/L PdCl}_2 + 0.2\text{ mol/L KCl} + 0.1\text{ mol/L HC}$ 溶液中先行电沉积得 Pd 循环 20 次后,将电极取出,水洗后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干约 10 min ,然后在 $20\text{ mmol/L H}_2\text{ IrCl}_6 + 0.2\text{ mol/L KCl} + 0.2\text{ mol/L HC}$ 溶液中电沉积 Ir 同样循环 20 次,取出电极,水洗,烘干.重复以上两次电沉积 5 遍,电势扫描在 $-0.20 \sim -0.35\text{ V}$,扫速 10 mV/s 单独在 $20\text{ mmol/L H}_2\text{ IrCl}_6 + 0.2\text{ mol/L KCl} + 0.2\text{ mol/L HC}$ 溶液中电沉积可制备 Ir/Ni 电极.测试仪器:VMP³ (The Versatile Multichannel Potentiostat³/Z) 电化学工作站.

1.2 催化剂的表征

使用 JSM-6480 型扫描电子显微镜 (SEM) (日本电子公司) 观察泡沫镍基底和电沉积 Pd-Ir/Ni 催化剂的表面形貌, Pd-Ir 的组成由能谱测定. X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析 Pd 和 Ir 价态, 实验在 PHI 5700C ESCA 系统测试下完成, 激发源为 AK_α 线 (能量为 1486.6 eV), 通过能 187.85 eV , 工作电压 3 kV , 以 $\text{C}(1s)$ 结合能 284.6 eV 作基准校正. 实验时分别采集样品的 $0 \sim 1350\text{ eV}$ 的全扫描谱, 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱^[15].

1.3 极化曲线测试

电势扫描法测定过氧化氢阴极极化曲线. 以沉积了 Pd-Ir 的泡沫镍为工作电极, 石墨棒作对电极, 饱和 Ag/AgCl 作参比电极. 电解液为含有不同浓度过氧化氢的 3 mol/L NaOH . 扫描电势区间 $0 \sim -1.0\text{ V}$, 扫速 10 mV/s

1.4 $\text{A}1\text{H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池的组装

电池外壳用有机玻璃材料制成, 外部尺寸为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 分别以纯铝 (纯度约 99%、ZF107 型号)、铝镁合金 (ZL303)、铝硅合金 (4004)、铝铜合金 (LY12) 及铝锰合金 (LF21) 作阳极, 电沉积了 Pd-Ir 催化剂的泡沫镍作阴极, 两电极实际有效面积 $25\text{ mm} \times 17\text{ mm}$. 铝或铝合金阳极和电催化阴极分放在电池内部并固定在铜螺丝上, 阳极和阴极之间用全氟质子交换膜 (Nafion 膜) 隔开, 两边电解质溶液均为 5 mol/L KOH (阴极电解液含有 H_2O_2), 从电池两侧的下端管路输入, 流经铝阳极和阴极表面之间的空隙, 然后从测试电池上端管路流出, 流量为 70 mL/min . 使用 A bin 电池测试系统于室温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下测试.

2 结果与讨论

2.1 Pd-Ir/Ni 电极的 SEM 分析

图 1a 为未沉积催化剂前泡沫镍的 SEM 照片放大倍率 50 倍. 如图, 沉积催化剂前的泡沫镍呈多孔网状结构, 孔径分布较为均匀, 这种结构可有效地减小电解液的传质阻力, 有利于过氧化氢与催化剂表面的充分接触. 图 1b 和 1c 为在泡沫镍上沉积 Pd-Ir 后的 SEM 照片. 可以看到 Pd-Ir/Ni 催化剂较均匀的沉积在泡沫镍表面, 催化剂呈球状, 半径在微米尺度范围内, 以团簇的形式分布在泡沫镍骨架表面, 呈现三维网状结构, 具有大的表面积. EDX 能谱分析表明 (图 2), 由电化学沉积法制备的 Pd-Ir/Ni 电极, Pd 和 Ir 的原子比为 9:1.

2.2 Pd-Ir/Ni 电极的 XPS 分析

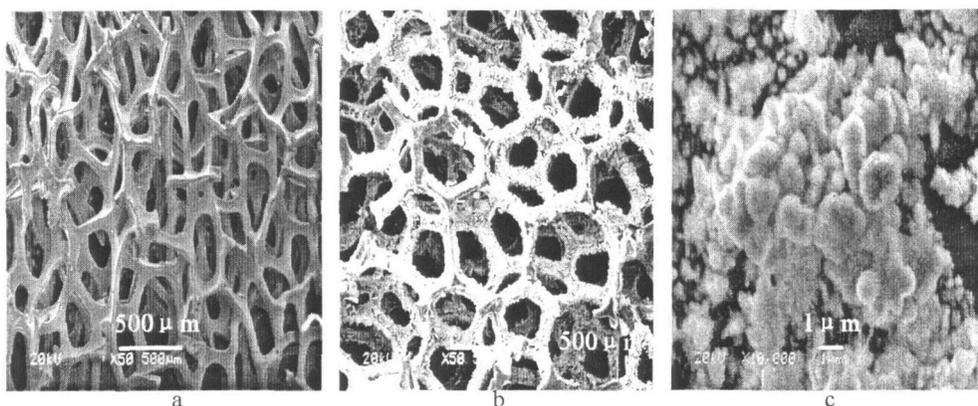


图 1 电极的 SEM 照片 a) 泡沫镍基底 $\times 50$, b) $\times 50$, c) $\times 10000$

Fig 1 SEM images of the Pd-Ir/Ni foam electrode a) $\times 50$, b) $\times 50$, c) $\times 10000$

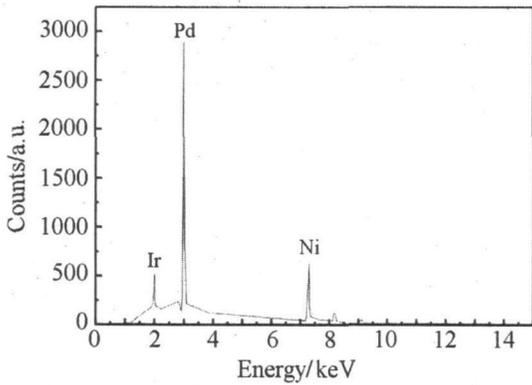


图 2 Pd-Ir/Ni 电极的 X 射线能谱图
Fig 2 EDX spectrum of the Pd-Ir/Ni electrode

图 3 示出催化剂组元元素钯、铱价态的 X 射线光电子能谱 (XPS)。如图, 宽扫描谱显示电极表面主要存在 Pd、Ir、O、K 元素, 此处乃以 C(1s) 结合能 284.6 eV 作基准校正。又从 Pd 的窄扫描谱 (b) 可见, 其于 335.3、339.8 eV 处出现的子峰分别落在金属态 Pd3d_{5/2} (335.2~335.4 eV) 和 Pd3d_{3/2} (339.4~339.8 eV) 之特征峰范围, 说明该催化剂中的 Pd 系以金属态形式存在。而在图 3 Ir 的窄扫描谱 (c) 中, 其于 61.275、64.125 eV 处出现的子峰则分别表征 Ir³⁺ 4f_{7/2} 和 Ir³⁺ 4f_{5/2} 的 XPS 特征峰, 可

见在 Pd-Ir/Ni 电极中, Ir 主要以氧化态 (Ir₂O₃) 形式存在。

2.3 Pd-Ir/Ni 上 H₂O₂ 电还原的研究

图 4 分别示出过氧化氢在上述制备的 Pd/Ni、Ir/Ni、Pd-Ir/Ni 电极上电还原的极化曲线。电解液为含有 0.4 mol/L 过氧化氢的 3 mol/L NaOH。扫速

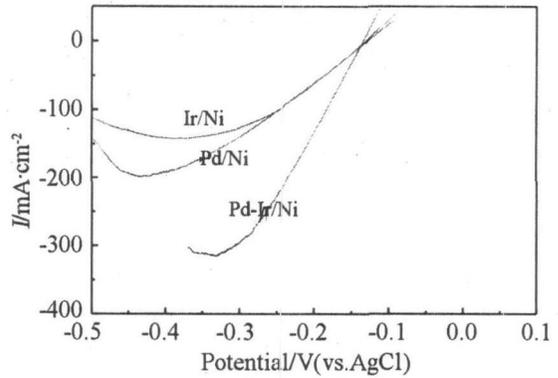


图 4 0.4 mol/L H₂O₂ 在 Pd/Ni、Ir/Ni、Pd-Ir/Ni 电极上电还原的极化曲线
Fig 4 Current-potential curves for the H₂O₂ electroreduction at Pd/Ni、Ir/Ni and Pd-Ir/Ni catalysts electrode (C_{H₂O₂}: 0.4 mol/L)

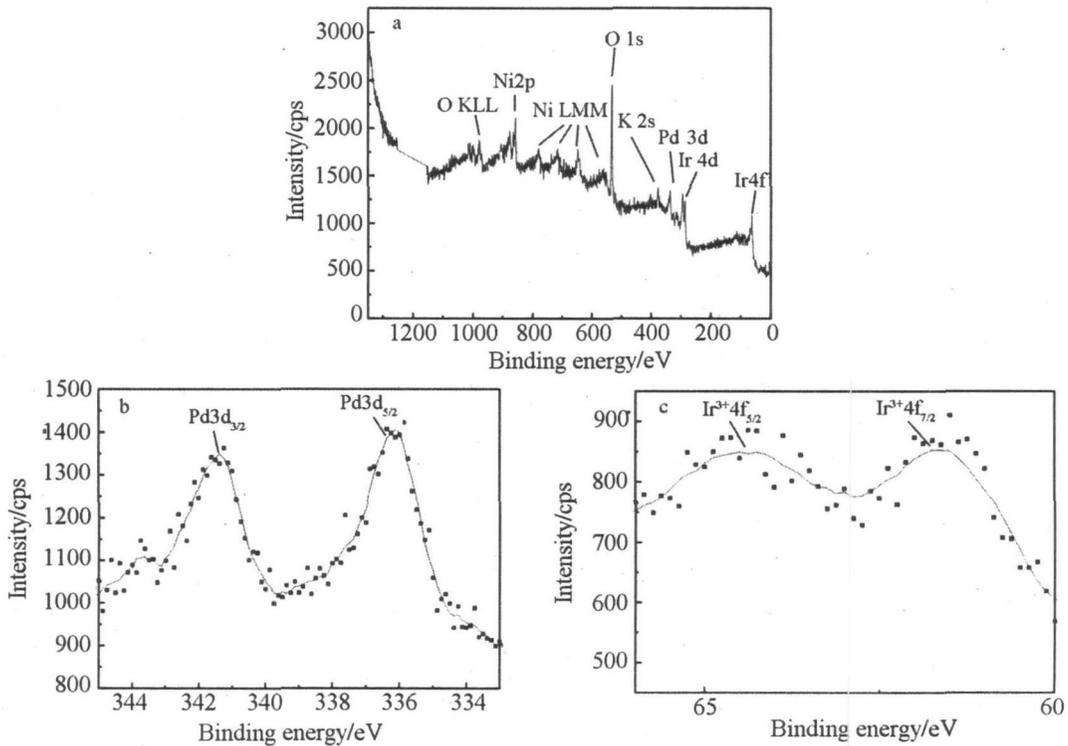


图 3 Pd-Ir/Ni 电极的 XPS 光谱 a) 电极的 XPS 宽扫描谱, b) Pd 的 XPS 窄扫描谱, c) Ir 的 XPS 窄扫描谱

Fig 3 XPS spectrum of the Pd-Ir/Ni electrode a) XPS spectrum of the electrode, b) XPS spectrum of the Pd component in the electrode c) XPS spectrum of Ir component in the electrode

10 mV/s 如图可见,过氧化氢在上述 3 种电极上还原的起始电势均约为 -0.15V. 其中 Pd-Ir/Ni 电极的还原电流远大于 Pd/Ni 和 Ir/Ni 电极的,表明该复合电极具有更高的催化性能.

图 5 为过氧化氢在 Pd-Ir/Ni 电极上的极化曲线. 当过氧化氢浓度由 0.2 mol/L 增加到 0.4 mol/L 时,扩散电流由 122 mA/cm² 增至 318 mA/cm². 但如过氧化氢的浓度超过 0.4 mol/L 则电极反应的极化率反而增大,此时电极表面发生明显的 H_2O_2 分解反应,产生的氧气在电极表面上积累并形成气泡,阻碍了溶液中过氧化氢的后续吸附^[16],从而导致该电极催化还原性能下降.

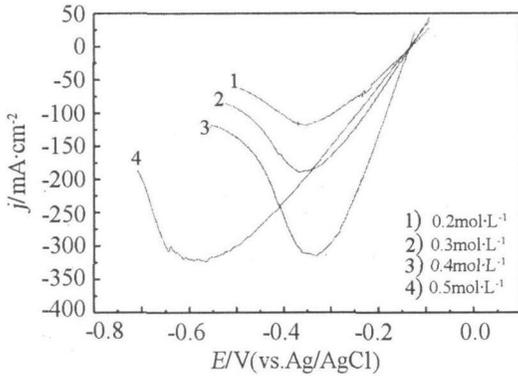


图 5 H_2O_2 在 Pd-Ir/Ni 电极上的极化曲线
Fig 5 Polarization curves for the H_2O_2 electroreduction on Pd-Ir/Ni electrode

2.4 AlH_2O_2 半燃料电池的性能

以铝硅合金 (4004) 为阳极、Pd-Ir/Ni 为阴极组装 AlH_2O_2 半燃料电池,阴、阳两极电解质溶液均为 5 mol/L KOH (阴极电解液含有 H_2O_2), 图 6 示

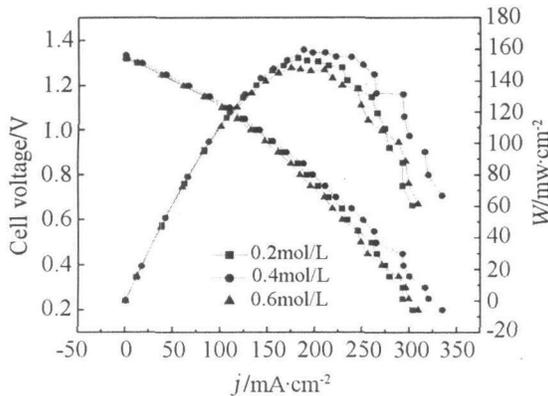


图 6 过氧化氢浓度对电池性能的影响 (阳极为铝硅合金)
Fig 6 Effects of the H_2O_2 concentration on cell performance (Anode: Al-Si alloy)

出该电池测试的放电性能. 如图, 开路电压达到 1.35 V. 且当 H_2O_2 的浓度为 0.4 mol/L 时电池性能达到最佳, 最大放电功率密度为 161 mW/cm², 峰值功率下的电流密度 188 mA/cm², 对应的电池电压 0.86 V. 这一结果比以 Ag/Ni 作为阴极催化剂的 AlH_2O_2 半燃料电池的性能有较大的提高^[6,12], 并且也和上述极化曲线测试的结果一致.

图 7 是分别以 5 种不同的铝合金为阳极、Pd-Ir/Ni 作阴极组装的 AlH_2O_2 半燃料电池, 在相同的实验条件下 (阴极 H_2O_2 的浓度为 0.4 mol/L) 测定的 U~I 变化曲线. 由图可见各铝合金的开路电压均达 1.3 V 以上, 明显好于由普通铝合金组装的 AlH_2O_2 半燃料电池 (开路电压 1.1 V)^[2]. 其中以铝镁合金为阳极组装的电池开路电位最大, 可达到 1.48 V, 但其极化率随着放电电流密度的增加而增大, 电池性能下降, 主要原因是在碱性溶液中铝镁合金电极表面很容易生成一层氧化膜, 增加了电池内阻, 致使阳极过电位升高. 相对而言, 以铝锰合金 (1.05% 锰、0.40% 硅、0.15% 铜、0.06% 铁和 0.05% 镁) 作阳极的电池性能最好, 其最大放电功率达 198 mW/cm², 峰值功率下的电流密度 234 mA/cm², 对应的电池电压 0.85 V. 这可能因为高价态的锰元素可使氧化膜表面产生孔隙, 从而降低电池内阻, 增加电解液与合金的反应面积, 提高反应性能^[17].

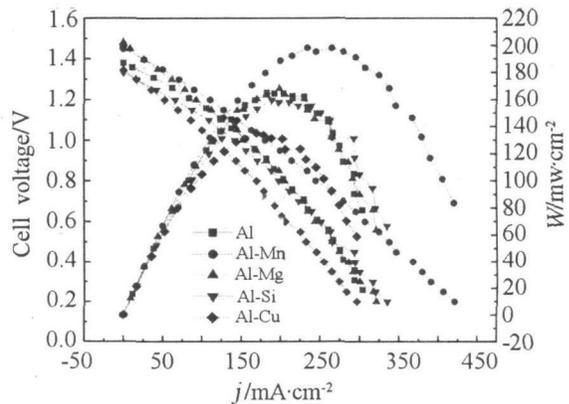


图 7 以不同铝合金作阳极组装的 AlH_2O_2 半燃料电池性能比较 (H_2O_2 浓度为 0.4 mol/L)
Fig 7 Comparison of performance for the AlH_2O_2 semi-fuel cell with different alloys as anode ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$: 0.4 mol/L)

3 结 论

应用电化学共沉积法制备的 Pd-Ir/Ni (泡沫

镍)复合电极. Pd-Ir以微米尺寸的团簇形式均匀地附着在泡沫镍的骨架上, Pd和 Ir的原子比为 9:1. Pd主要以金属态, 而 Ir主要以 Ir_2O_3 形态存在. Pd-Ir/Ni对过氧化氢电还原反应表现出好的催化性能和高的传质效率.

分别以 5种不同的铝合金作阳极、Pd-Ir/Ni为阴极组装的 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池在室温、过氧化氢浓度为 0.4 mol/L 下开路电压达 1.3 V 以上. 其中以铝镁合金作阳极的电池开路电位最大, 可达到 1.48 V ; 铝锰合金的电池性能最好, 最大放电功率密度为 198 mW/cm^2 , 峰值功率下的电流密度 234 mA/cm^2 , 对应的电池电压 0.85 V .

参考文献 (References):

- [1] Hasvold Ø, Johansen K H. The alkaline aluminum/hydrogen peroxide power source in the hugin II autonomous underwater vehicle [J]. *J Power Sources* 1999, 80, 254-260.
- [2] Shen P K, Tseung A C C, Kuo C. Development of an aluminum/sea water battery for subsea applications [J]. *J Power Sources* 1994, 47, 119-127.
- [3] Hasvold Ø. Battery system; US 6573008 [P]. 2003.
- [4] Hasvold Ø, Storkersen N J, Forseth S et al Power sources for autonomous underwater vehicles [J]. *J Power Sources* 2006, 162, 935-942.
- [5] Hasvold Ø, Storkersen N J. Electrochemical power sources for unmanned underwater vehicles used in deep sea survey operations [J]. *J Power Sources* 2001, 96 (1), 252-258.
- [6] Li Q F, Bjernum N J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review [J]. *J Power Sources* 2002, 110, 1-10.
- [7] Medeiros M G, Bessette R R, Deschenes C M, et al Magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for undersea vehicles [J]. *J Power Sources* 2002, 110, 1-10.
- [8] Yang Wei Qian (杨维谦), Yang Shao Hua (杨少华), Sun Wei (孙伟), et al Nano-structured palladium-silver coated nickel foam cathode for magnesium hydrogen [J]. *Electrochimica Acta* 2006, 52, 9-14.
- [9] Raman R K, Prashant S K, Shukla A K. A 28 W portable direct borohydride-hydrogen peroxide fuel-cell stack [J]. *J Power Sources* 2006, 162, 1073-1076.
- [10] Bessette R R, Cichon J M, Dischert D W, et al A study of cathode catalysis for the aluminum-hydrogen peroxide semi-fuel cell [J]. *J Power Sources* 1999, 80, 248-253.
- [11] Bessette R R, Medeiros M G, Patrissi C J et al Development and characterization of a novel carbon fiber based cathode for semi-fuel cell applications [J]. *J Power Sources* 2001, 96, 240-244.
- [12] Yang Wei Qian (杨维谦), Yang Shao Hua (杨少华), Sun Wei (孙伟), et al Nanostructured silver catalyzed nickel foam cathode for an aluminum-hydrogen peroxide fuel cell [J]. *J Power Sources* 2006, 160 (2), 1420-1424.
- [13] Raman R K, Shukla A A K. Electro-reduction of hydrogen peroxide on iron tetramethoxy phenyl porphyrin and lead sulfate electrodes with application in direct borohydride fuel cells [J]. *J Appl Electrochem* 2005, 35, 1157-1161.
- [14] Dias V L N, Fernandes E N, Dasilva L M S et al Electrochemical reduction of oxygen and hydrogen peroxide catalyzed by a surface copper(II)-2,4,6-tris(2-pyridil)-1,3,5-triazine complex adsorbed on a graphite electrode [J]. *J Power Sources* 2005, 142, 10-17.
- [15] Xie Xian Yu (谢先宇), Ma Zi Feng (马紫峰), Ma Xiao Xia (麻晓霞), et al Effect of pretreatment of carbon supports on activity of CoTMPP electrocatalysts for the reduction of oxygen [J]. *Chin J Inorg Chem (in Chinese)*, 2007, 23(1), 35-39.
- [16] Dow E G, Bessette R R, Seeback G L et al Enhanced electrochemical performance in the development of the aluminum/hydrogen peroxide semi-fuel cell [J]. *J Power Sources* 1997, 65, 207-212.
- [17] Doche M L, Novei-Cattin F, Durand R, et al Characterization of different grades of aluminum anodes for aluminum/air batteries [J]. *J Power Sources* 1997, 65, 197-205.

A Study of Pd-Ir on Nickel Foam Cathode for Aluminum Hydrogen Peroxide Semi-fuel Cells

ZHU Ding-wang CHEN Dan-dan LIBi-jin WANG Gui-ling CAO Dian-xue*

(College of Materials Science and Chemical Engineering Harbin Engineering University,
Harbin 150001, China)

Abstract: The Pd-Ir/Ni electrodes were prepared by electrodeposition of Pd and Ir on the porous nickel foam surface. The structure, composition and state of the Pd-Ir catalyst were analyzed using SEM and XPS. The catalytic performance of Pd-Ir/Ni for H_2O_2 electroreduction at different concentrations of H_2O_2 were investigated. A limiting current density of $318 \text{ mA}/\text{cm}^2$ was obtained with $0.4 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$. The aluminum hydrogen peroxide semi-fuel cells using different aluminum alloys as anode and Pd-Ir/Ni as cathode were assembled and tested. It was found that the fuel cell with aluminum manganese alloy anode demonstrated a maximum power density of $198 \text{ mW}/\text{cm}^2$ at $234 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Key words: hydrogen peroxide; Pd-Ir catalyst; electrodeposition; metal semi-fuel cell