

2009-08-28

A Direct Borohydride Fuel Cell with FeCoPc₂-Catalysed Cathode

Jin-fu MA

Yan LIU

Jun-hua LAI

Yong-ning LIU

Recommended Citation

Jin-fu MA, Yan LIU, Jun-hua LAI, Yong-ning LIU. A Direct Borohydride Fuel Cell with FeCoPc₂-Catalysed Cathode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 280-283.

DOI: 10.61558/2993-074X.1995

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/9>

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.

文章编号: 1006-3471(2009)03-0280-04

双核双金属酞菁 (FeCoPc₂) 阴极催化直接硼氢化物燃料电池

马金福, 刘 艳, 赖俊华, 柳永宁*

(西安交通大学金属强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 研制一种无膜型直接硼氢化物燃料电池 (DBFC). 循环伏安测试发现 FeCoPc₂ 在碱性溶液中对氧还原具有催化作用. 稳态极化曲线表明, 由于 FeCoPc₂ 结构具有较强的共轭效应以及 Fe、Co 在催化中的协同作用使它比 FePc、CoPc 具有更强的氧还原能力, 并获得了 110 mW/cm² 的功率密度. 恒电流放电测试表明该燃料电池性能具有良好的稳定性.

关键词: 燃料电池; 硼氢化物; 金属酞菁配合物

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

直接硼氢化物燃料电池 (DBFC)^[1-4] 具有较高的工作电压以及高的比能量密度等优点, 同时还可以直接采用传统碱性燃料电池使用的非贵金属催化剂作阴极, 并且避免了氢储存所引起的诸多不利因素因而受到关注.

硼氢化物 (KBH₄、NaBH₄) 在酸性或中性溶液中易水解释放出氢气, 但在碱性溶液中可以稳定存在, 其半衰期可长达 430 d (pH 14, T=298K)^[5]. 因此, 可以用硼氢化物的碱性溶液作该类电池燃料.

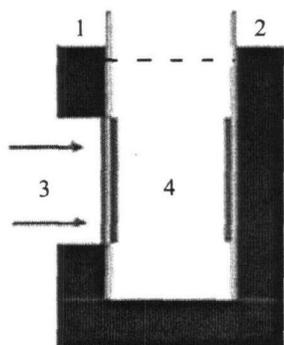
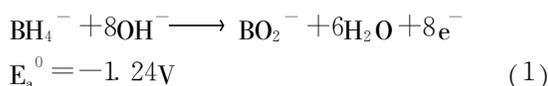


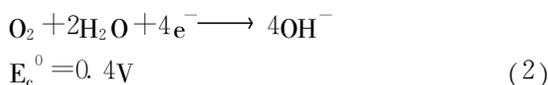
图 1 DBFC 结构示意图

Fig 1 Diagram of the DBFC 1. cathode 2. anode 3. air inlet 4. electrolyte

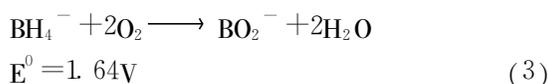
如以 MBH₄ 作为燃料, 则阳极发生如下氧化反应:



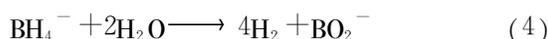
阴极氧气还原过程:



总反应为:



在反应过程中还伴随有 BH₄⁻ 的水解反应:



式 (4) 对 PEMFC 间接提供氢气具有十分重要的应用价值. 但就 DBFC 而言, 该反应却需要加以抑制. Au^[6] 被证明是一种可以实现式 (1) 的 8 电子转移的金属催化剂, 但电化学反应较为迟缓. 硫脲^[7] 的加入可以降低水解反应的速率, 提高燃料的效率, 但同时降低了电池的放电性能. 因此, 水解问题仍然是影响 DBFC 应用的关键因素之一.

对 DBFC 非贵金属阴极催化剂的研究主要有 MnO₂^[8,9]、Ag^[10] 等, 本研究组在此方面取得了一定进展. 研究发现, 在碱性介质中, 金属酞菁^[11-12] 不

仅对氧气具有较强的还原能力,并且对阳极燃料 (BH₄⁻) 的氧化表现出惰性. 据此, 开发出了一种无膜型的 DBFC. 本文报道双核金属酞菁 (FeCoP₂) 阴极、硼氢化物阳极无膜型直接硼氢化物燃料电池.

1 实验

1.1 双金属酞菁催化剂

按文献 [13] 的苯酞尿素法合成、提纯 FeCoP₂: 加入邻苯二甲酸酐 (0.18 mol)、均苯四甲酸酐 (0.024 mol)、FeCl₃ (0.018 mol)、CoCl₂ (0.018 mol)、尿素 (0.625 mol)、钼酸铵为总量的 2% (by mass), 研磨混匀后转移到烧杯中, 在搅拌下升温至 160~180 °C, 至混合物变成紫黑色为止, 转移至电热炉内, 200 °C 恒温 (2 h), 冷却, 氨水煮沸 15 min, 过滤, 依次用水、乙醇和甲苯洗涤 (4 次), 再于 180 °C 下烘干 10 h 后得到目标产物.

1.2 电极制备

修饰电极的制备: 玻碳电极经 0.3 μm 的 Al₂O₃ 研磨, 重蒸水超声洗涤后, 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中活化 (20 min), 二次蒸馏水超声冲洗, 红外灯烘干, 将一定量的 FeCoP₂ 的乙醇溶液涂覆在玻碳电极表面 (FeCoP₂ 载量为 210 μg/cm²), 烘干备用.

阴极的制备: 称取一定量的乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) (60% 乳液) 放入烧杯, 加入一定量的无水乙醇, 在 80 °C 的条件下超声震荡后, 在滚压机上反复滚压成 0.2 mm 的薄膜作为透气膜, 并在 340 °C 下热处理 1.5 h 后备用. 用涂抹法将 30% (by mass 下同) 催化剂, 45% 活性炭, 25% 的聚四氟乙烯 (PTFE) (30% 乳液) 以及适量无水乙醇组成的料浆涂抹在一定面积 (1 cm²) 的镍网上 (催化剂载量为 7.5 mg/cm²), 并在 80 °C 下干燥 2 h 然后将透气膜置于镍网另一侧热压成为空气电极, 厚度为 0.6 mm.

阳极的制备: 阳极的制备同样采用涂抹法, 经过活化处理 [14] 的 AB₅ 型储氢合金粉 (MmNi_{0.55}Co_{0.75}Mm_{0.4}Al_{0.3}) (95%, by mass 下同), 乙炔黑 (3%), 氧化亚钴 (2%) 经研磨与适量的 PV 乳液混合后涂抹于泡沫镍上 (1 cm²), 80 °C 真空干燥 2 h 后备用. 储氢合金载量为 150 mg/cm².

1.3 测试方法

三电极体系: 工作电极为玻碳电极 (CHI115), 对电极为铂丝, Hg/HgO 电极为参比电极. 阴极催化剂的循环伏安测试使用 CHI650C 电化学工作站 (上海辰华), 电池性能用新威电池测试系统 (深圳新威尔) 测试. 以上实验均于室温条件下进行.

傅立叶变换红外光谱仪 (岛津 IR Presige-21 型) 表征 FeCoP₂ 结构.

2 结果与讨论

2.1 FeCoP₂ 金属酞菁表征

图 2 为 KBr 压片法制作的 FeCoP₂ 傅立叶变换远红外 (FT-IR) 吸收光谱. 图中, 位于 1330 (强), 1118 (中等), 777 (弱), 731 (强) cm⁻¹ 处的均为酞菁结构特征峰 [13].

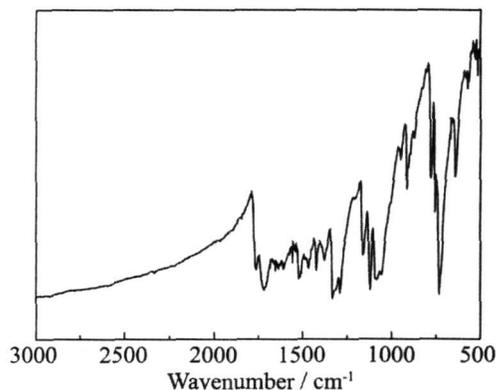


图 2 FeCoP₂ 的远红外光谱图

Fig 2 FT-IR spectra of the FeCoP₂

2.2 FeCoP₂ 在碱性溶液中电催化的氧还原作用

图 3 示出, 以玻碳电极为基体修饰 FeCoP₂ 的修饰电极在 6 mol/L KOH 溶液中对氧还原的循环伏安曲线. 可以看出, 未加修饰的 GC 电极在 -0.18 V 处出现一较为迟缓的不可逆氧气还原峰, 而对 FeCoP₂ 修饰电极, 则其氧还原峰电位 (-0.05 V) 正移了 130 mV, 还原峰电流升高. 此结果表明, FeCoP₂ 修饰电极在碱性溶液中对氧还原具有催化作用. 因而, 可将 FeCoP₂ 用作碱性介质的直接硼氢化物燃料电池的阴极催化剂.

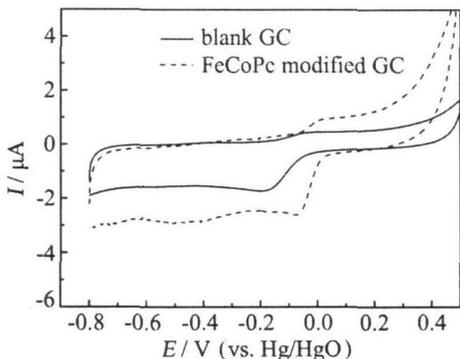


图 3 FeCoPc₂ 修饰电极催化氧还原的循环伏安曲线
 电解液: 6 mol/L KOH, 扫描速率: 50 mV/s

Fig 3 Cyclic voltammograms of ORR catalysed by FeCoPc₂ modified GC electrode
 electrolyte, 6 mol/L KOH, scan rate, 50 mV/s

2.3 DBFC性能

图 4 为以金属酞菁为阴极催化剂组装的 DBFC 的 V~I 曲线和 W~I 曲线. 如图可见, 等量 (1:1) 的 FePc+CoPc 阴极催化剂的电池 DBFC, 其 V~I 和 W~I 性能变化比之含有以单一催化剂 FePc、CoPc 组装的电池, 未见明显的差别, 而以等量 FeCoPc₂ 作阴极催化剂的 DBFC, 虽在低电流放电范围内, 其 V~I 曲线和 P~I 曲线与其他的几乎重合, 但在高电流密度下放电 (>100 mA/cm²) 时, 性能有了明显地提高, 其最大功率密度达到 110 mW/cm², 比采用其它阴极材料的 DBFC (90 mW/cm²) 提高了 20%. 以上表明, 单一催化剂及 FePc+CoPc 的混合均不能改善电池的性能, 只有 FeCoPc₂ 阴极催化剂才能提高 DBFC 的大电流放电性能. FeCoPc₂ 具有较高的催化能力主要是因为: 一方面双核金属酞菁加大了共轭效应, 提高了催化剂的电子传输能力, 另一方面双金属 (Fe、Co) 对氧还原具有一定的协同作用.

2.4 DBFC稳定性

图 5 为 DBFC 的寿命曲线, 测试条件为室温, 0.8 mol/L KBH₄+6 mol/L KOH, 10 mA/cm² 恒流放电, 每两小时记录一次数据. 测试过程中, 如果燃料的消耗使得电池电位呈现下降趋势时, 便重新补充新鲜燃料. 据图, 该电池开路电位为 1.05 V, 电压很快达到稳定 (0.95 V), 在 25 d 的稳定性测试中, 电池性能仍无衰退现象, 可见本文研制的电池具有很好的稳定性. 稳定性实验进一步表明, Fe-

CoPc₂ 在碱性溶液中对氧还原催化反应具有较为理想的选择性.

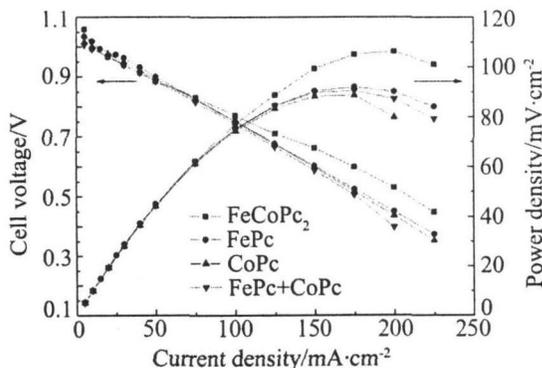


图 4 不同金属酞菁阴极装配的 DBFC 性能曲线

Fig 4 Performance of DBFCs with the cathode made up of different metal phthalocyanines
 anode, MnN_{0.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al₃, electrolyte, 0.8 mol/L KBH₄+6 mol/L KOH

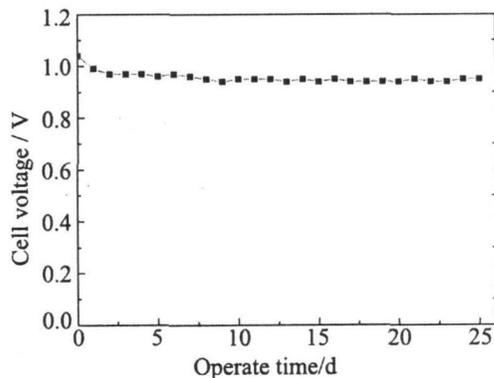


图 5 室温条件下 DBFC 的寿命曲线 (恒电流 10 mA/cm²)

Fig 5 Stability of the DBFC at ambient atmosphere
 applied current density: 10 mA/cm², anode, MnN_{0.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al₃, cathode, FeCoPc₂,
 electrolyte, 0.8 mol/L KBH₄+6 mol/L KOH

3 结 论

1) FeCoPc₂ 在碱性溶液中对氧还原具有催化作用和较强的选择性.

2) FeCoPc₂ 的共轭结构和 Fe、Co 的协同作用使它对氧气还原较单一 FePc、CoPc 或两者的等量混合均具有较强的催化能力, 以 FeCoPc₂ 为阴极催化剂组装的 DBFC 最大功率密度达 110 mW/cm² (室温). 其恒流放电具有较好的稳定性, 表现出一

定的实用价值.

参考文献 (References):

- [1] Wee JH. Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells? [J]. *J Power Sources* 2006, 161(1): 1-10.
- [2] Amendola S C, Onnenud P, Michael T, et al. A novel high power density borohydride-air cell [J]. *J Power Sources* 1999, 84(1): 130-133.
- [3] De Leon C B, Walsh F C, Pletcher D, et al. Direct borohydride fuel cells [J]. *J Power Sources* 2006, 155(2): 172-181.
- [4] Li Z P, Liu B H, Arai K, et al. Development of the direct borohydride fuel cell [J]. *J Alloys Compounds* 2005, 404: 648-652.
- [5] Chatenet M, Micoud F, Roche I, et al. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte-Part I: BH₄⁻ electro-oxidation on Au and Ag catalysts [J]. *Electrochim Acta* 2006, 51(25): 5459-5467.
- [6] Feng R X, Dong H, Wang Y D, et al. A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO₂-catalyzed cathode [J]. *Electrochem Commun* 2005, 7(4): 449-452.
- [7] Martins J I, Nunes M C, Koch R, et al. Electrochemical oxidation of borohydride on platinum electrodes: The influence of thiourea in direct fuel cells [J]. *Electrochim Acta* 2007, 52(23): 6443-6449.
- [8] Wang Y G, Xia Y Y. A direct borohydride fuel cell using MnO₂-catalyzed cathode and hydrogen storage alloy anode [J]. *Electrochem Commun* 2006, 8(11): 1775-1778.
- [9] Vema A, Jha A K, Basu S. Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte [J]. *J Power Sources* 2005, 141(1): 30-34.
- [10] Cheng H, Scott K, Lovell K. Material aspects of the design and operation of direct borohydride fuel cells [J]. *Fuel Cells* 2006, 6(5): 367-375.
- [11] Ma J F, Liu Y N, Zhang P, et al. A simple direct borohydride fuel cell with a cobalt phthalocyanine catalyzed cathode [J]. *Electrochem Commun* 2008, 10: 100-102.
- [12] Ma J F, Liu Y N, Wang J. Iron phthalocyanine as a cathode catalyst for a direct borohydride fuel cell [J]. *J Power Sources* 2007, 172: 220-224.
- [13] Li X P (李雪萍), Yu D Y (丁大勇), Han X X (韩晓祥), et al. Liquid oxidation of styrene catalyzed by metal phthalocyanines [J]. *J Petrochemical Universities* 1998, 11(4): 21-24.
- [14] Wang J (王瑾), Ma J F (马金福), Liu Y N (柳永宁). Electrocatalytic abilities of AB(5)-type hydrogen storage alloy as anode materials of DBAFC [J]. *Rare Metal Mat Eng* 2008, 37(8): 1483-1486.

A Direct Borohydride Fuel Cell with FeCoPc₂-Catalysed Cathode

MA Jin-fu, LIU Yan, LAI Jun-hua, LIU Yong-ning*

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this paper, a membraneless direct borohydride fuel cell was investigated. Cyclic voltammograms of FeCoPc₂ modified glassy carbon electrode in the alkaline solution show that FeCoPc₂ was active for oxygen reduction reaction. In addition, the steady-state polarization curve tests indicate that FeCoPc₂ had better activity than FePc, CoPc or FePc+CoPc, which is due to its conjugated effect and synergistic effect of Fe and Co. Finally, a maximum power density of 110 mW/cm² was attained, and the 25-day life test shows that the direct borohydride fuel cell had a good stability.

Key words: fuel cell; borohydride; metal phthalocyanine