

磷钼酸对直接甲醇燃料电池阴极氧还原的促进作用

苏怡, 刘长鹏, 单义斌, 李旭光, 薛新忠, 徐维林, 田天, 周小春, 邢巍, 陆天虹

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春130022)

摘要: 以磷钼酸($H_4PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, PMo12)为直接甲醇燃料电池(DMFC)阴极添加剂, 制备了Pt-PMo12/C复合催化剂。电化学测试表明, 该添加剂对于DMFC阴极氧还原具有明显的促进作用, 与常规的Pt/C催化剂相比, 相同载量下极限扩散电流提高了56.3%。在单电池性能测试中, 这种促进作用使电池的最大输出功率提高了28%。

甲醇燃料电池(DMFC)具有燃料储存方便、安全可靠、能量密度大和绿色环保等优点, 是未来移动式长效发电的最佳后续电源, 但目前DMFC的构成材料性能依然未能达到其实用化要求。其中, 氧还原阴极(ORC)的电催化剂是DMFC面临的主要问题之一。由于现有ORC电催化剂的活性低, 必须靠提高Pt载量才能保证阴极反应的催化效应, 这样将会导致DMFC成本提高。添加助催化成分是提高ORC催化剂的活性和降低铂载量的有效途径。

杂多酸是由含氧杂多阴离子和与之平衡的氢离子所构成的具有笼形结构的化合物, 具备极强的导质子能力和氧化还原双重功能, 有利于改善氧化还原反应的电子和质子传输环境, 某些杂多酸对氧电化学还原的催化作用已有研究, 但这种催化作用在DMFC阴极上的应用尚未见报道。PMo12的酸性较强, 是一种Keggin结构的杂多酸, 其阴离子簇由多个易传递电子的过渡金属离子组成, 有利于电极的电子和质子传输。

将PMo12作为一种DMFC阴极氧电极添加剂, 借助其本身的特性和催化效应, 优化电极的反应环境, 提高Pt的利用率, 则有希望制备出高活性的Pt-PMo12复合电催化剂。本文制备了Pt/C-PMo12复合催化剂, 对其进行了电化学测试, 并组装了DMFC单体电池。

1实验部分

1.1试剂与仪器

Potentiostat Galvanostat Model 273A恒电位仪(美国Princeton Applied Research公司), Model616型旋转圆盘电极(美国EG&G公司), POEMS型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国TJA公司)。

Vulcan XC-72C活性碳(比表面积为254cm²/g, 粒径30nm, 美国Cabot公司), 碳纸(2050-1540A, 美国E-TEK)。

Nafion117质子交换膜(175 μm, 美国DuPont公司), 5%的Nafion(美国Aldrich公司), 使用前均未经进一步纯化, 其余试剂均为分析纯, 所用溶液均用三次蒸馏水配制。

1.2复合催化剂的制备

称取定量的活性碳, 放入适量的二次水蒸馏水和异丙醇的混合溶液中, 搅拌2h使其混合均匀, 然后边搅拌边滴加定量的H₂PtCl₆溶液。滴加结束后, 将混合悬浮液调节到中性, 继续搅拌1h后, 缓慢滴加过量的NaBH₄溶液进行还原; 冷却至室温后过滤。最后把得到的催化剂放在烘箱中于120℃下干燥1h, 分别制得铂含量为40%和60%的催化剂。

按上述铂含量为40%催化剂的制备过程

, 在过滤之前, 向悬浮液中加入Na₂HPO₄和Na₂MoO₄, 于150℃干燥, 制得复合催化剂。ICP-AES结果测试表明, 复合催化剂中PMo12的载量为107mg/g。

工作电极的基体为玻碳(GC)电极

, 使用前依次用5#金相砂纸, 0.3和0.5 μm的Al₂O₃抛光粉抛光, 分别用丙酮、硫酸和三次蒸馏水超声洗涤5min, 最后用蒸馏水淋洗干净。在10mLNafion中加入8mg催化剂, 2mL异丙醇, 于室温超声搅拌1h后, 取10 μL悬浊液滴涂到玻碳电极的上表面, 于室温干燥2h, 得到工作电极。

1.3电化学测试

电池电极的制备: 将定量的催化剂与Nafion溶液和异丙醇混合, 在超声震荡下搅拌2h, 使其充分混合均匀成膏状, 将其刮涂到碳纸上, 将经真空干燥的电极于120°C下处理6h. 把两片电极与Nafion膜在7.6MPa和120°C下热压10min, 制成膜电极集集体(MEA), 电极中贵金属铂的载量为1.6mg/cm²。

半电池测试: 采用三电极体系的电解池, 工作电极为1.2节制备的基体玻碳电极, 参比电极为Ag/AgCl(饱和氯化钾)电极。

单电池测试: 将上述制备的MEA安装在电池测试平台上, 阳极通入2mol/L的甲醇水溶液, 流速为0.9mL/min; 阴极为氧气, 压力为1.2×10⁵Pa, 电池的工作温度为室温。

2结果与讨论

2.1半电池电化学测试

在0.5mol/LH₂SO₄溶液中, 采用旋转圆盘电极研究氧在电极转速为2500r/min下于不同催化剂电极上的极化曲线见图1.图1中可看出, 铂载量为60%的碳载铂电极的极限扩散电流(-11.2mA/cm²)比铂载量为40%的电极的(-8.7mA/cm²)高。当加入PMo12时复合催化剂电极的极限扩散电流(-13.6mA/cm²)均高于前两者, 而复合催化剂中的铂含量只有40%, 与相同载量的碳载铂电极的极限扩散电流相比提高了56.3%。

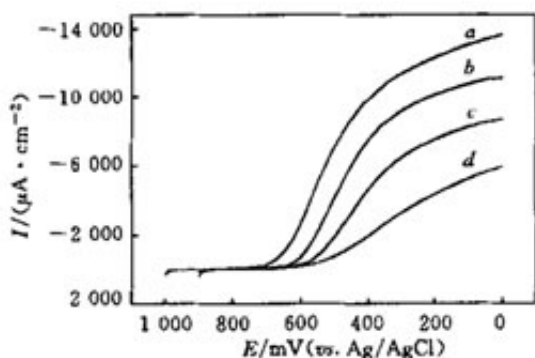


Fig. 1 Polarization curves of oxygen reduction in 0.5 mol/L H₂SO₄ on different electrodes
Scan rate: 5 mV/s. Electrode: a. Pt/C-PMo₁₂; b. Pt/C(60%); c. Pt/C(40%); d. pure Pt.
Rotation rate: 2 500 r/min.

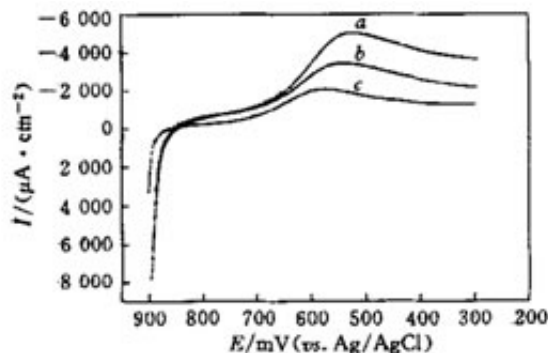


Fig. 2 The linear sweeping voltammograms of oxygen reduction in quiescence solution of 0.5 mol/L H₂SO₄ on different electrodes
Electrode: a. Pt/C-PMo₁₂; b. Pt/C(60%); c. Pt/C(40%). Scan rate: 50 mV/s.

图2是在静止的0.5mol/LH₂SO₄溶液中氧在不同电极上还原的单扫描极化曲线, 而峰电流大小顺序为复合催化剂>铂(60%)催化剂>铂(40%)催化剂, 结果与旋转圆盘电极所得到的结果一致。复合催化剂表面的还原电位(856mV)高于铂载量为40%的电极(838mV), 在此研究体系中, 复合催化剂降低了氧还原的过电位。图1和图2结果表明, PMo12是较好的氧阴极添加剂, 不仅提高了氧的电化学还原活性, 而且还达到降低催化剂贵金属铂载量的目的。

图3给出了复合催化剂在不同扫描速度时静态的极化曲线, 随着扫描速度由10mV/s增加到200mV/s时, 峰电流不断增加。

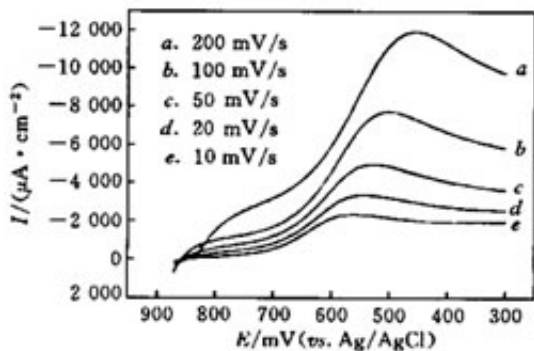


Fig. 3 The linear sweeping voltammograms of oxygen reduction in quiescence solution of 0.5 mol/L H_2SO_4 solution on Pt/C- PMo_{12} electrode
Scan rate: from 10 to 50 mV/s.

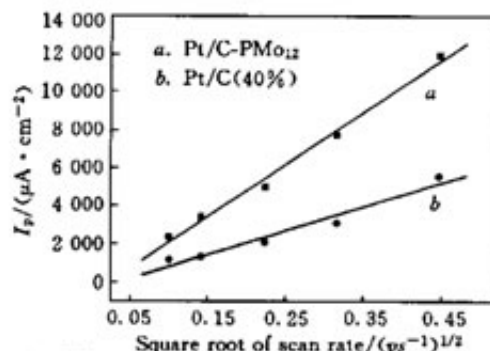


Fig. 4 The dependence of the peak currents on the square root of the scan rate for oxygen reduction on two electrodes respectively in quiescence solution of 0.5 mol/L H_2SO_4 solution

图4给出了不同电极上的氧还原的单扫描峰电流 I_p 与扫描速度的平方根之间的关系,在复合催化剂电极和Pt/C(40%)电极上,峰电流与扫描速度的平方根之间呈线性关系,表明氧在这两种电极上的电还原反应都是受扩散控制的过程。与常规催化剂相比,复合催化剂的斜率较大,线性扫描峰电流遵守以下公式:

$$I_p = 3.01 \times 10^5 n \alpha^{1/2} D^{1/2} c v^{1/2}$$

式中, n 为电子转移数; α 为物质传递系数; D 为扩散系数; c 为溶液中氧的浓度; v 为扫描速度。对同一化学反应中的 c , n , D 相同,复合催化剂的斜率增大,即代表物质传递的 α 项为斜率增量的主要因素,可以断定 PMo_{12} 促进了氧还原反应的电极表面的物质传递过程。

这种促进作用可归结如下: PMo_{12} 是含有氧桥键的多酸配位化合物,具有笼状结构,在结构体相中质子导体阴离子簇之间具有一定的孔隙,在加入了磷钼酸的电极环境中,氧可在结构体相中自由进出,直接与质子相接触,并且磷钼酸离子中有晶格氧脱出,磷钼酸的加入相当于增大了氧还原的三相反应面积。磷钼酸为良好的质子导体,可为反应所需要的质子提供丰富的传输通道。

2.2 单电池的性能测试

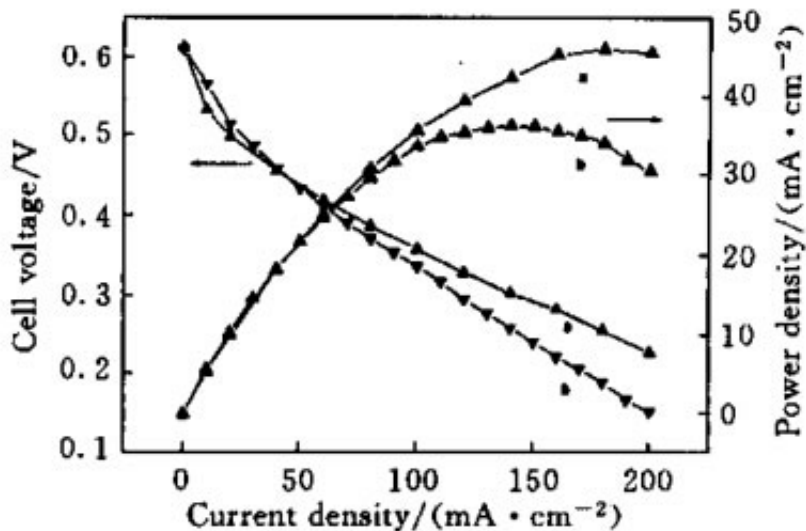


Fig. 5 Polarization curves and power density curves of single DMFC stack at room temperature

a. Anode-Pt-Ru/C, cathode-Pt/C; b. anode-Pt-Ru/C, cathode-Pt/C-PMo₁₂.

图5给出了分别用常规的Pt/C催化剂和Pt-PMo₁₂/C复合催

化剂作为阴极的DMFC性能, 后

者性能明显优于前者。在放电电流密度为160mA/cm²

时

, 阳

极添加杂

多酸的电池电压为

0.223V, 而阴极掺杂杂多酸的电池电

压为0.283V。前者最大输出功率为36mW/cm², 后者为46mW/cm²

, 高于前者28%。电池在电流密度为100mA/cm²

下长时间放电时, 电池电压稳定, 表明将磷钼酸添加到阴极上, 能够使电池获得稳定高效的电池工作性能。

综上所述, 将磷钼酸加入到电极中, 对直接甲醇燃料电池的阴极电化学催化活性具有明显的促进作用, 从极限扩散电流来看, 其活性比同载量的Pt/C催化剂的活性提高了56.3%。磷钼酸的加入不仅提高了氧的还原活性, 而且还起到了降低铂载量的作用。单电池测试结果进一步确证了磷钼酸的助催化作用, 电池性能提高了28%, 并显示出较好的稳定性。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/103702.html>