

直接氧化型葡萄糖燃料电池的研制^{*}

张 歆

(汕头大学科学院, 汕头 515063)

摘 要 研究了新型 Pt/Co/C 电催化剂的制备, 并以其作为阳极制备直接氧化型葡萄糖燃料电池. 实验结果证明, 葡萄糖燃料电池具有较高的电动势和较优的电极性能, 电极稳定性好, 不存在毒化问题, 是一种有开发前景的燃料电池.

关键词 葡萄糖燃料电池, 电催化, Pt/Co/C 电极

分类号 TM 911

直接氧化式燃料电池, 由于能在低温条件下工作且能省去氢气重整等设备, 方便移动等优点, 多年来一直是燃料电池领域研究重点之一^[1], 研究重点主要集中在小分子燃料上, 目的是寻找具有高活性的电催化剂. 我们在对小分子燃料电池研究的基础上, 对较大分子燃料 (如葡萄糖) 也进行了研究^[2], 初步取得良好的效果. 用葡萄糖作为燃料电池的燃料较之小分子燃料具有许多独特优点, 如具有较高的比能量密度, 较低的氧化电位和无毒害中间产物产生, 关键是寻找到一种合适的电催化剂, 提高催化活性及降低成本^[3,4]. 研究结果表明, 在 Pt/C 电催化剂中加入钴元素, 能较大程度地提高 Pt/C 催化剂的活性和稳定性, 是一种很有发展潜力的低温直接氧化式燃料电池的阳极催化剂.

1 实验部分

1.1 Pt/Co/C 电催化剂的制备

称取 20 g 含有少量铂金属的活性碳粉料, 加入 1.0 g 乙炔黑, 加 6.7 g 聚四氟乙烯 (PTFE60% 悬浮液) 和适量的蒸馏水, 调成膏状后压成 0.3 mm 的薄片, 将碳薄片在 40 °C 的烘箱内烘干, 干燥后切成碳片备用. 将已制成的碳片压在镍网上, 成为碳基底电极. 然后将该电极浸入以一定浓度配制的 CoCl₂ 和铂氯酸溶液中, 放入真空干燥箱内抽真空, 使溶液吸入碳电极孔内. 将已吸饱溶液的碳电极在该溶液中通氧条件下以 25 mA/cm² 电流密度电沉积成 Pt/Co/C 电极.

1.2 燃料电池的制备

按常规方法制得 Pt/C 空气电极, 以 Pt/Co/C 电极为阳极, 空气电极为阴极, 装配成容量为 60 mL 的小型离子交换膜燃料电池系统. 实验装置如图 1.

* 收稿日期: 1998-06-25 张歆, 男, 40岁, 讲师, 博士

2 实验结果与讨论

2.1 电池的放电试验

以 Pt/Co/C 电极为阳极, 空气电极为阴极, 1 mol/L 葡萄糖溶解于 7 mol/L KOH 溶液中组成葡萄糖燃料电池系统. 将电池接上 510Ω 的负载进行连续放电试验, 测量电池电压随时间变化的曲线, 如图 2 所示. 电池放电初始电压为 0.77 V, 1 h 后降至 0.58 V. 在负载恒定的条件下, 电池电压的降低一部分是阳极 (即 Pt/Co/C) 电极极化所造成, 另一部分是由阴极 (即空气电极) 极化所致. 但整个电池的输出电压下降较为平缓. 在放电 1 h 以后 (图中未显示), 较长时间维持在 0.55~0.58 V 之间. 说明电极的催化活性较为稳定, 较少受到氧化产物的毒化作用.

图 3 为采用控制电位的稳态极化曲线用来考察电池的性能, 控制在 0.5 V 的输出电压下进行连续放电试验. 图 3 显示, 放电初期输出电流下降较快, 当电流降至 0.6 A 后就趋向稳定. 放电 10 min 以内电流下降较快, 主要是由溶液的浓差极化造成的, 这将通过改善电池的结构, 增强溶液的传质效果来加以克服.

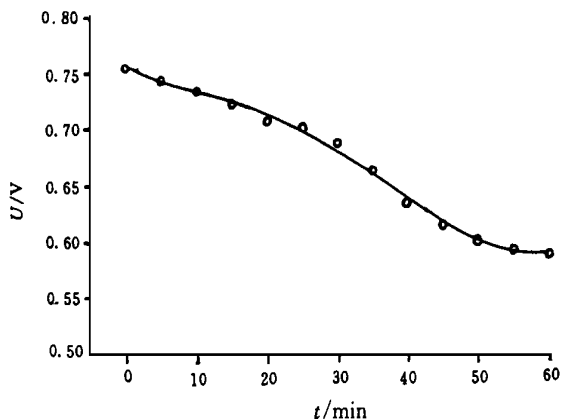


图 2 电池连续放电试验 V 随 t 变化曲线

Fig. 2 Output potential with time relationship

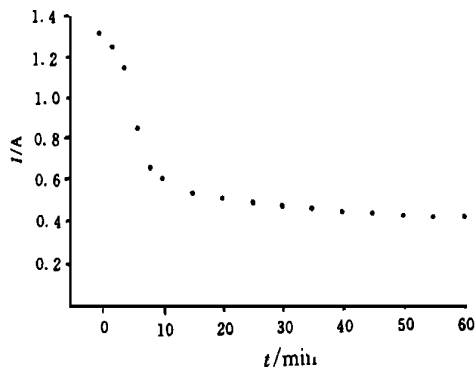


图 3 燃料电池控制电位的稳态极化曲线

Fig. 3 $I-t$ curve of the fuel cell discharge

图 4 显示在电池放电过程中电极电位随时间 ($V-t$) 变化的关系, 放电初期电位变化较快, 然后趋于平稳.

2.2 Pt/Co/C 和 Pt/C 电极膜结构

用扫描电子显微镜 (SEM) 扫描观察 Pt/Co/C 和 Pt/C 电极膜的微观结构 (图 5a, b),

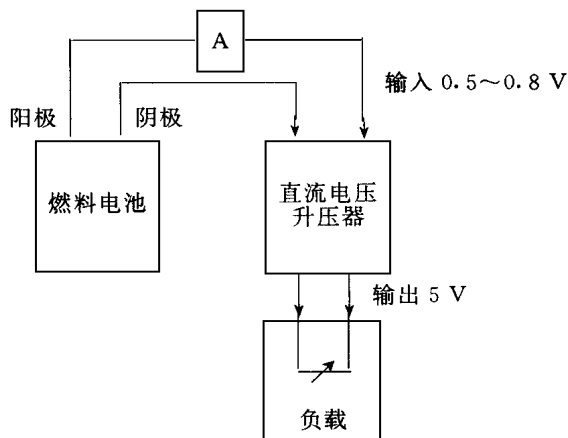


图 1 葡萄糖直接氧化型燃料电池实验装置

Fig. 1 The cell operation set-up diagram of direct glucose-air fuel cell

从图 5 可看出: Pt/Co/C 电极膜有着均匀细小的结晶粒子和电极膜呈现多孔性, 因此有着较大的比表面积, 使得该电极具有较高的催化活性; Pt/C 电极膜有着较大的非均匀结晶粒, 这种膜结构的多孔性和比表面积比前一种电极膜低, 因此其催化活性低于前一种电极。

Pt/Co/C 和 Pt/C 电极膜在使用之后的微观结构图 (图 5c, d) 表明: 电极在极化之后会使电极上细小不均匀的结晶粒变为较密较粗的结晶粒, 这种凝聚状态会导致电极比表面积的减少而影响到电极的催化活性。但 Pt/Co/C 电极的抗凝聚能力要高于 Pt/C 电极, 前者比表面积的减少要小于后者。这说明 Co 元素的加入能改善电极的稳定性和提高电极

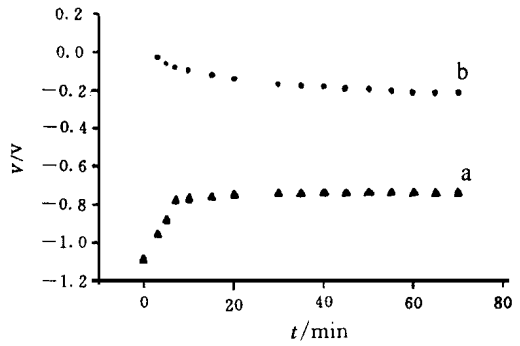


图 4 电池放电过程中 $V-t$ 的变化关系
Fig. 4 $V-t$ curve of the electrodes when the fuel cell discharge

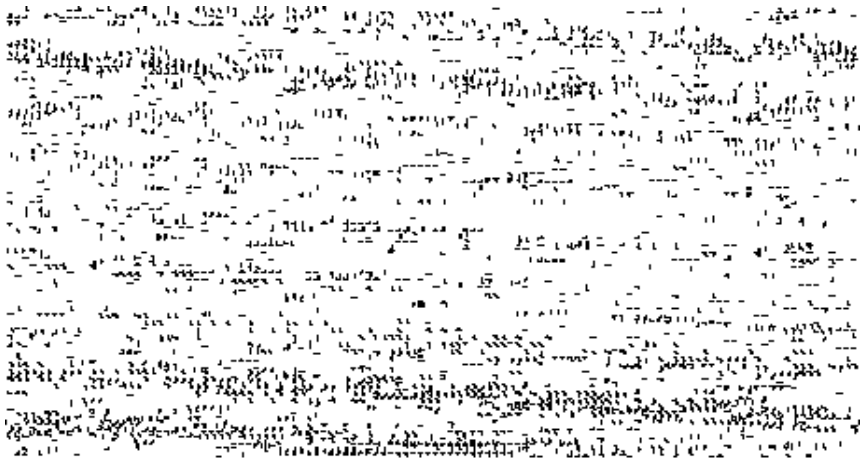


图 5 Pt/Co/C 和 Pt/C 电极膜及电极膜在使用之后的 SEM 图

Fig. 5 The scanning electron micrographs of the Pt/Co/C and Pt/C electrodes

的活性^[5]。

2.3 电池稳定性试验

图 6 显示电池接 200Ω 负载情况下的连续放电试验, 在放电 40 h 后, 输出电压仍然高于 0.5 V, 这说明电池的性能是稳定的, 催化电极有着较强的抗毒性能力。试验期间, 空气电极的极化值基本保持在 0.22 V, 试验中定时更换电解液, 据实验观察, 葡萄糖燃料电池在开路状态下, 即在电路中电流为零时, 溶液温度能保持恒定。特别是在与电极相接触的溶液温度能够保持恒定, 而以甲醇为燃料的燃料电池在开路状态下, 溶液温度有所升高, 这

部分能量来源于甲醇与电极接触而产生的自氧化反应. 所以葡萄糖的非电化学氧化 (自氧化) 远比甲醇为低, 容量损失较小.

2.4 结 语

以 Pt/Co/C 为葡萄糖的电催化氧化电极具有较高的电催化活性和稳定性, 葡萄糖燃料电池是一种有发展潜力的低温直接氧化型燃料电池. 本研究才处于起步阶段, 还需进一步探查葡萄糖在 Pt/Co/C 电极上的反应机理, 分析反应中间产物和最终产物, 优化电催化剂的设计, 改进燃料电池结构设计, 以提高燃料电池的传质效率, 克服放电初期电极极化较严重, 电流下降较快等问题.

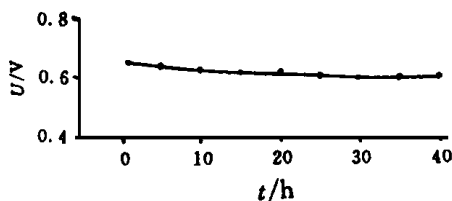


图 6 电池接 200Ω 负载下的连续放电曲线

Fig. 6 The lifetime of fuel cell test

参 考 文 献

- 1 Aiico A S, Poltarzewski Z, et al. Investigation of carbon-supported quaternary Pt-Ru-Su-Sn-W catalyst for direct methanol of fuel cells. *Power Sources*, 1995, 55: 159~ 166
- 2 Zhang X, Chan K Y, Tseung A C C, et al. Partial oxidation of glucose by a Pt/WO₃ electrode. *J Electroan Chem*, 1997, 430: 147~ 153
- 3 Wilson M S, Gottesfeld S. High performance catalyzed membranes of ultra-low Pt loading for polymer electrolyte fuel cell. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 28~ 30
- 4 Tamizhmani G, Capuano G A. Improved electrocatalytic oxygen reduction performance of platinum ternary alloy-oxide in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc*, 1994, 147 (4): 968 ~ 975
- 5 Kiros Y. Electrocatalytic properties of Co, Pt, and Pt-Co on carbon for the reduction of oxygen in alkaline fuel cells. *J Electrochem Soc*, 1996, 143 (7): 2152~ 2157

Study of Direct Glucose-Air Fuel Cell

Zhang Xin*

Abstract A new Pt/Co/C electrocatalyst was developed, and was used as anode for direct glucose-air fuel cell. The experimental results show that the direct glucose-air fuel cell has high output potential and high performance of electrode, high resistance to poisoning intermediates produced during glucose oxidation. The direct glucose-air fuel cell is a promising candidate for application.

Keywords glucose fuel cell, electrocatalyst, Pt/Co/C electrode

* Institute of Applied Catalysis, Science Centre, Shantou University, Shantou 515063, China