

文章编号:1006-3471(2007)03-0316-04

# 质子交换膜燃料电池 $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂 阴极的富氧作用

徐洪峰\*, 张茂锋, 甘全全, 黄才胜

(大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116028)

**摘要:** 质子交换膜燃料电池空气电极阴极催化剂的富氧作用是提高其性能的关键. 应用化学氧化法制备  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂, 研究  $\text{MnO}_2$  的富氧作用, 应用 CV、CP、TEM 等方法表征该催化剂, 并组装成单电池测试其性能.

**关键词:** 空气电极; 催化剂;  $\text{MnO}_2$ ; 燃料电池; 富氧

**中图分类号:** TM 911.4

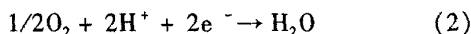
**文献标识码:** A

以  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  为燃料和氧化剂的质子交换膜燃料电池由于其能效高、工作温度低、操作简单、无排放污染等优点, 现今已成科技领域开发的热点. 工作原理<sup>[1]</sup>:

阳极:  $\text{H}_2$  在 Pt 催化剂作用下发生氧化反应



阴极:  $\text{O}_2$  在 Pt 催化剂作用下被还原生成水, 并随尾气排出.



实际应用中, 阴极大多采用空气. 因为其采集方便, 也避免了储氧的费用, 但空气中氧含量仅 21%, 致使电池电压比纯氧条件下的下降了几十毫伏, 而且当电极反应发生时空气中大量的氮气会随着氧气一起扩散到催化剂表面, 占据活性位置, 从而阻碍氧的扩散与反应, 进一步造成电池电压的损耗.

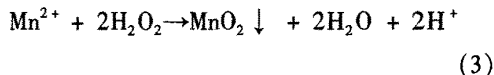
如何使催化剂更能充分的利用空气中的氧是近些年来燃料电池开发研究的焦点, 燃料电池阴极空气电极富氧技术是提高电池性能的关键. 国内外富氧的研究大多集中在以金属氧化物和 Pt 的复合催化剂替代纯 Pt. 利用氧化物的氧化还原为催化剂提供了富集氧的能力. 有关的报道很多<sup>[2-6]</sup>, 其中

Mn 因存在多种价态、氧化物种类多, 而且具有良好的催化活性, 价格低廉, 很适合做质子交换膜燃料电池的阴极富氧材料. 本文应用化学氧化法制备  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合富氧催化剂, 组装电池检验其性能.

## 1 实验

### 1.1 复合催化剂的制备

本实验采用真空法制备复合催化剂以期 Pt/C 能和  $\text{MnO}_2$  紧密结合, 取一定量的 Pt/C 催化剂放入反应器, 将反应器抽成真空, 然后注入相应量  $\text{MnSO}_4$  溶液, 强力振荡 0.5 h 使 Pt/C 和  $\text{MnSO}_4$  混合均匀, 边振荡边逐滴加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  至过量以使  $\text{Mn}^{2+}$  充分氧化 Mn(IV), 生成的  $\text{MnO}_2$  沉淀完全后, 取出悬浊液抽滤、洗涤除去  $\text{SO}_4^{2-}$ , 最后在  $80^\circ\text{C}$  下真空烘干后即得  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂.



### 1.2 工作电极制备

取制备好的  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂 5 mg, 加入 50  $\mu\text{L}$  Nafion 溶液和 1 mL 乙醇, 超声振荡 0.5 h, 使催化剂分散均匀, 然后用毛细针管取出 400

$\mu\text{L}$  浆液逐滴涂在  $3\text{ cm}^2$  的石墨板上,然后在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干  $1\text{ h}$  就得到工作电极.

工作电极催化剂的量:  $(400/1050) \times 5\text{ mg}/3\text{ cm}^2 = 0.63\text{ mg}/\text{cm}^2$

催化剂的电化学性能测试. 三电极体系,模拟燃料电池真实工作环境,工作电极即上述含  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂的石墨电极,参比电极是饱和甘汞电极,对电极为铂网,电池工作时内部是酸环境,所以采用  $0.5\text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液作电解液.

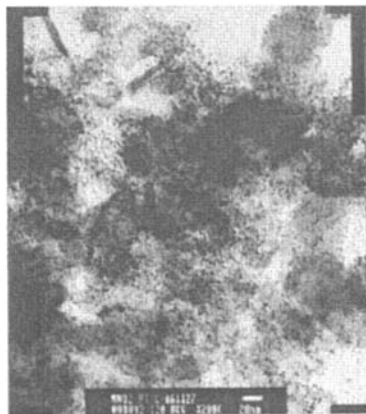
### 1.3 三合一组件(MEA)制备

取定量的  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂,加入适量的 Nafion 溶液和乙醇,经超声振荡分散后,喷涂在碳纸上,烘干后就得到电池的阴极空气电极;同法取定量的 Pt/C 催化剂(其中 Pt 含量为 20%)制备阳极电极;将制备好的电极分别夹在质子交换膜 Nafion115 膜的两侧,送入热压机内,在温度  $140\text{ }^\circ\text{C} \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,压强为  $5 \sim 7\text{ MPa}$  下热压  $60\text{ s}$ ,取出冷却即得膜电极三合一组件 MEA(membrane electrode assembly),最后把 MEA 装入单电池中准备测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂样品 TEM 分析

图 1 是  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂和 Pt/C 的 TEM 照片.从图中可清晰的看到, $\text{MnO}_2$  颗粒在  $50\text{ nm}$  左右,Pt 的颗粒小于  $10\text{ nm}$ ,较大的  $\text{MnO}_2$  颗粒一定程度上对 Pt 有覆盖作用,这是不可避免的,因为本实验是将  $\text{MnO}_2$  化学沉积在 Pt/C 上.但整个过程中都是在强烈振荡下进行的,所以  $\text{MnO}_2$  分散还是比较均匀的,基本上达到了催化剂的粒度和分散要求.



### 2.2 催化剂的循环伏安分析

图 2 示出  $\text{MnO}_2/\text{C}$  和石墨板电极的线性扫描伏安曲线.  $\text{MnO}_2/\text{C}$  电极在  $-0.4\text{ V}$  处显示的电流比纯石墨电极的大很多,可见该极化过程  $\text{MnO}_2$  对氧有明显催化作用.电极表面还原是经过 2 电子反应生成中间产物  $\text{HO}_2^-$ ,但如  $\text{HO}_2^-$  没能及时被催化分解,反而成为氧还原的阻力, $\text{MnO}_2$  对氧还原的电催化活性主要是催化分解  $\text{HO}_2^-$ ,减少了  $\text{HO}_2^-$  的积累,而且  $\text{MnO}_2$  自身也能发生氧化还原,因此强化了电极的反应电流.图 3 示出不同  $\text{MnO}_2$  含量的  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂电极的循环伏安曲线,对比 Pt/C 电极,可以看出 4 种催化剂中  $\text{MnO}_2$  含量为 4% 的电极性能最好,Pt/C 催化活性本身就很高,少量  $\text{MnO}_2$  对氧的还原作用不是很明显,而  $\text{MnO}_2$  多了对催化剂也是不利的,由于过多的  $\text{MnO}_2$  存在,对 Pt 有覆盖和包裹作用,反而不利于氧的扩散到催化活性点位,Pt 得不到充分利用.  $\text{MnO}_2$  能够增强  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂对氧的作用,而且在 Pt 的催化作用下, $\text{MnO}_2$  自身的氧化还原将更加容易.从而进一步加强了氧在催化剂表面的还原.

### 2.3 催化剂的计时电流分析

图 4 是不同  $\text{MnO}_2$  含量的  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂电极在  $0.4 \sim 0.6\text{ V}$  电位区间的计时电流法测试比较,其中以 4%  $\text{MnO}_2$  电极的电流最大,而 8% 的低于 Pt/C 电极,从而也验证了  $\text{MnO}_2$  对 Pt/C 的催化剂电极的氧还原既有加强作用又有一定的负面效应,只有两种物质达到最合适的配比量,才能相互促进加强对氧的还原.

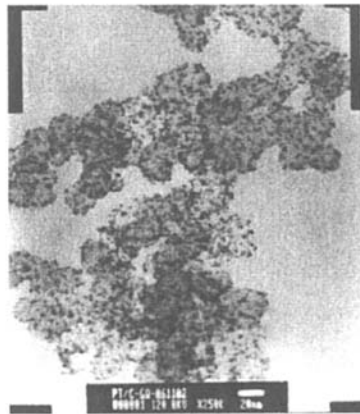


图 1  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 催化剂样品(a)和 Pt/C(b)TEM 照片

Fig. 1 TEM micrographs of the  $\text{MnO}_2$ -Pt/C catalyst samples (a) and Pt/C (b) catalyst

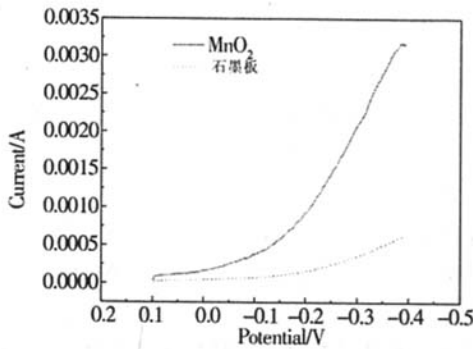


图2 MnO<sub>2</sub>/C 和石墨板电极的线形扫描伏安曲线  
 Fig.2 Linear sweep voltammetric curves of the MnO<sub>2</sub>/C and C electrode in atmospheric scan rate; 20 mV/s

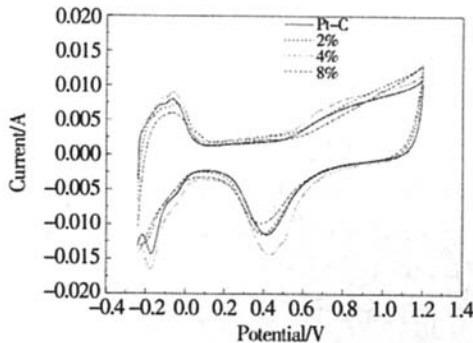


图3 不同 MnO<sub>2</sub> 含量的 MnO<sub>2</sub>-Pt/C 复合催化剂电极的循环伏安曲线  
 Fig.3 Cyclic voltammograms curves of the MnO<sub>2</sub>-Pt/C catalyst electrode with different loading contents of MnO<sub>2</sub> scan rate: 20mV/s

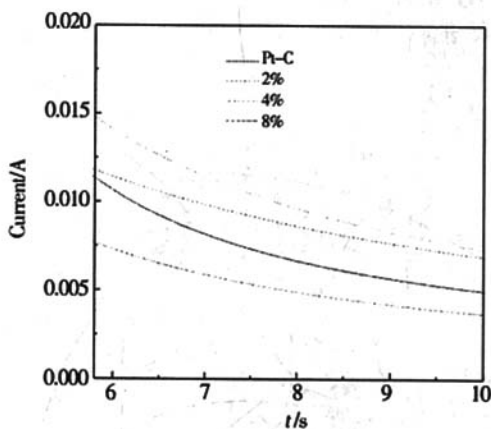


图4 不同 MnO<sub>2</sub> 含量的 MnO<sub>2</sub>-Pt/C 复合催化剂电极计时电流曲线  
 Fig.4 Galvanostatic discharge curves of the MnO<sub>2</sub>-Pt/C catalyst electrode with different loading contents of MnO<sub>2</sub>

## 2.4 单电池性能测试

图5 示出由 Pt/C 和含 4% MnO<sub>2</sub> 的 MnO<sub>2</sub>-Pt/C 复合催化剂电极组装的单电池放电性能曲线, 氢气和空气的入口压强为 0.15 MPa, 电池工作温度为 70 °C, 催化剂中的 Pt 负载量为 0.4 mg/cm<sup>2</sup>. 如图可见, 在空载和低电流密度区, 含 MnO<sub>2</sub> 催化剂的电

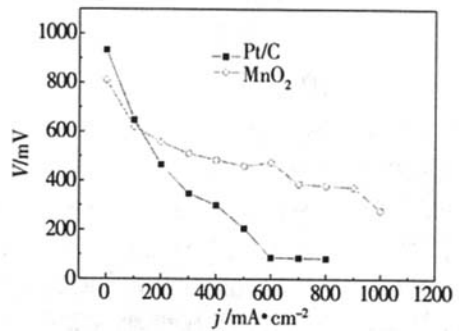


图5 4% MnO<sub>2</sub>-Pt/C 和 Pt/C 电极单电池的放电性能曲线  
 Fig.5 Discharge curves of the PEMFC with 4% MnO<sub>2</sub>-Pt/C and Pt/C cathode

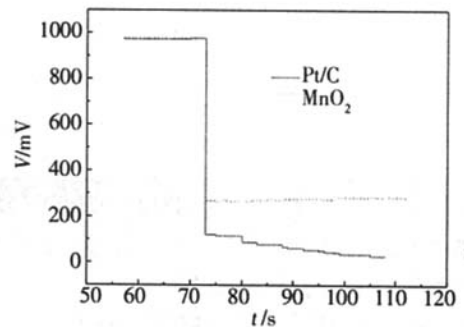


图6 4% MnO<sub>2</sub>-Pt/C 和 Pt/C 电极单电池脉冲性能曲线  
 Fig.6 Impulsing performance curves of the PEMFC with 4% MnO<sub>2</sub> Pt/C and Pt/C cathode  
 impulsing reage: 0 mA to 3 000 mA

池的电压没有 Pt/C 的高. 但是, 随着电流密度的增加, 含 MnO<sub>2</sub> 催化剂的电池的性能明显的比 Pt/C 的好. 在空载和低电流密度区, 由于没发生大量的电化学反应, 扩散到催化层的氧很快都被 Pt 催化反应掉, 再加上 MnO<sub>2</sub> 对 Pt/C 有一定的覆盖作用, 反而影响其电催化剂性能. 随着电流密度的增大, 反应也在增加, 而这时 MnO<sub>2</sub> 也起到了作用, 靠其催化和自身氧化还原提高了电池阴极催化剂对氧的还原催化作用, 从而比 Pt/C 的电池好得多. 从图 6 可

以看出,当电池从0突然升到3 000 mA 时含  $\text{MnO}_2$  催化剂的电池电压基本能保持在0.3V左右,而Pt/C 电池性能却降到了0.1V,而且性能逐渐下降.这是由于对Pt/C 电极突然升高电流,电池中氧就会大量被消耗掉,需要加大弥补,而含  $\text{MnO}_2$  催化剂在缺氧条件下能发挥其对氧催化的促进作用,更能充分利用输入到阴极的氧气,另一方面, $\text{MnO}_2$  自身的氧化还原作用不但能为电池提供氧,而且失掉氧的  $\text{Mn}^{3+}$  也要和氧作用起到吸收氧的作用,这样就促进了氧的传输.因而提高了电池在缺氧条件下、特别是以空气作为氧化剂时的性能.

### 3 结 论

由真空和氧化法制备的  $\text{MnO}_2$ -Pt/C 复合催化剂,其粒度均匀且分散性好,从而提高了该催化剂在氧还原催化作用,但过量的  $\text{MnO}_2$  会覆盖和包裹Pt/C 的活性点,降低Pt/C 催化剂性能.适量的  $\text{MnO}_2$  参入量才能有效地提高Pt/C 氧还原性能,从而提高燃料电池阴极空气电极性能.  $\text{MnO}_2$  的最佳的参入量为质量比4%.

### 参考文献 (References):

- [1] XU Hongfeng (徐洪峰), YI Baolian (衣宝廉), HAN Ming (韩明). Effect of electrode ~ on the performance

of proton exchange membrane fuel cell [J]. Chinese Journal of Power Sources (in Chinese), 1998, 22 (4): 163-166.

- [2] XU Zhiqiang, QI Zhigang, Arthur Kaufman. Effect of oxygen storage materials on the performance of proton-exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 115: 40-43.
- [3] He H, Dai H X, Au C T. Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE = Ce, Pr) solid solutions [J]. Catalysis Today, 2004, 90: 245-254.
- [4] Yuta Nabaee, Ichiro Yamanaka, Kiyoshi Otsuka. Electro-catalysis of the Cu/carbon cathode for the reduction of  $\text{O}_2$  during fuel-cell reactions [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 280: 149-155.
- [5] Hwan Bae Yu, Joon-Hee Kim, Ho-In Lee, et al. Development of nanophase  $\text{CeO}_2$ -Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell [J]. Journal Power Sources, 2005, 140: 59-65.
- [6] Nalini P Subramanian, Swaminatha P Kumaraguru, Hector Colon-Mercado, et al. Studies on Co-based catalysts supported on modified carbon substrates for PEMFC cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2005, 112: 131-137.

## Oxygen Enrichment Effect of $\text{MnO}_2$ -Pt/C Compound Catalyst to the Cathode of PEMFC

XU Hong-feng\*, ZHANG Mao-feng, GAN Quan-quan, HUANG Cai-sheng  
(Department of Environment and Chemical Engineering,  
Dalian Jiao-tong University, Dalian 116028, Liaoning, China)

**Abstract:** TO study of the oxygen storage material of air cathode is crucial for increasing performance of proton exchange membrane fuel cell. Using the  $\text{MnO}_2$  as oxygen storage materials, a  $\text{MnO}_2$ -Pt/C catalysts were prepared and is used to replace the conventional Pt/C in air cathode. The electrochemical performance of air cathode composed of  $\text{MnO}_2$  supported on Pt/C and the properties of fuel cell composed of  $\text{MnO}_2$ -Pt/C were investigated by using the CV, galvanostatic discharge method and TEM.

**Key words:** air electrode; catalyst;  $\text{MnO}_2$ ; fuel cell; oxygen storage