

文章编号: 1006-3471 (2006) 01-0089-004

# CeO<sub>2</sub> 的富氧性能对质子交换膜燃料电池阴极的影响

侯向理, 徐洪峰\*, 董建华, 孙 昕

(大连交通大学环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116028)

**摘要:** 应用溶胶法和浸渍法向质子交换膜燃料电池阴极 Pt/C 催化剂添加 CeO<sub>2</sub>, 透射电子显微镜 (TEM) 分析和循环伏安测试表明: 对由上述两种方法制备的各含 5% CeO<sub>2</sub> 的 Pt/C 催化剂, 其粒径、形态分布以及 CeO<sub>2</sub> 在催化剂表面的覆盖度都不相同. 单电池测试结果发现, 二氧化铈的富氧作用表现明显, 在以溶胶法制得的 CeO<sub>2</sub>-Pt/C 催化剂中, 3% CeO<sub>2</sub> 含量的催化剂呈现最佳的性能, 而由浸渍法制得的 CeO<sub>2</sub>-Pt/C, 则以 1% CeO<sub>2</sub> 含量的性能最好, 但对比之下, 不如溶胶法制备的含 3% CeO<sub>2</sub> 的催化剂.

**关键词:** 催化剂; CeO<sub>2</sub>; 质子交换膜; 燃料电池; 富氧

**中图分类号:** TM 911.4

**文献标识码:** A

质子交换膜燃料电池的阴极氧化剂通常为空气, 但空气中氧气分压只有 0.021 MPa, 一定程度上限制了阴极的性能. 并且随着反应的进行, 大量惰性的 N<sub>2</sub> 滞留在催化层中形成“氮气毯子”, 阻碍了氧气分子向催化剂表面的扩散, 进一步影响了电池的性能<sup>[1]</sup>.

CeO<sub>2</sub> 是一种在还原气氛中很容易被还原为低价氧化物并转化为缺氧型非化学计量氧化物的物质, 尽管这一过程 CeO<sub>2</sub> 在晶格上失去相当数量的氧而出现大量氧空位, 但仍然能保持其原有的萤石型晶体结构, 并且这种亚稳态氧化物暴露在氧化环境中, 又极易被氧化成 CeO<sub>2</sub>. 基于此, CeO<sub>2</sub> 已被广泛用于汽车尾气净化催化材料<sup>[2]</sup>以及固体氧化物燃料电池电极材料<sup>[3]</sup>等. 也有学者在直接甲醇燃料电池<sup>[4]</sup>及质子交换膜燃料电池<sup>[1]</sup>阴极中加入 CeO<sub>2</sub> 或含 Ce 的氧化物, 并取得了一定效果. 本文分别应用溶胶法和浸渍法向 Pt/C 催化剂添加 CeO<sub>2</sub>, 并比较不同的加入方法和加入量, 考察其对质子交换膜燃料电池性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 CeO<sub>2</sub>-Pt/C 催化剂的制备

#### 1) 溶胶法

称取一定量 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 用去离子水溶解完全后加入少量过氧化氢, 再加入 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 至沉淀完全, 离心洗涤沉淀, 然后转移到烧杯中, 在超声波振荡下加入稀硝酸至沉淀消失溶液澄清, 控制 pH 值在 1.5 ~ 2.0 之间, 即得桔黄色 CeO<sub>2</sub> 溶胶.

平行称取 3 份由甲醛还原法制备的 40% Pt/C 催化剂<sup>[5]</sup>, 经去离子水润湿, 再加入适量异丙醇于超声波中振荡成墨水状, 用吸量管分别移取不同体积的 CeO<sub>2</sub> 溶胶于上述墨水状液体, 振荡 10 min 使之混合均匀, 放进 70 °C 烘箱烘干, 然后于 250 °C 氮气保护下热处理 1 h, 分别制成 1%、3% 和 5% CeO<sub>2</sub> 含量的 CeO<sub>2</sub>-Pt/C 催化剂备用.

#### 2) 浸渍法

平行称取 3 份 40% 的 Pt/C 催化剂, 用去离子水润湿, 再加入适量异丙醇于超声波中振荡成墨水状, 配置一定浓度的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液, 按计量比加入于上述 Pt/C 墨水状液体, 超声波振荡 10 min 使之混合均匀, 放进 70 °C 烘箱烘干, 然后于氮气保护下作 250 °C 热处理 1 h, 最后制成 CeO<sub>2</sub> 含量分别为 1%、3%、5% 的 CeO<sub>2</sub>-Pt/C 催化剂备用.

### 1.2 催化剂的表征

#### 1) 透射电镜

取适量的 CeO<sub>2</sub>-Pt/C 催化剂, 加入适量的无水

收稿日期: 2005-10-06, 修订日期: 2005-10-26 \* 通讯作者: Tel: 13332254499, E-mail: hfxu@fuelcell.com.cn

国家自然科学基金项目 (20476018) 资助

乙醇,经超声波震荡均匀.取适量该溶液,滴在附着有机膜(聚乙烯醇缩甲醇)的铜网上,放在样品架上,由 JEOLTEM 2000EX 型透射电镜系统测定该催化剂的粒度,电压 120 kV,放大倍数 150 000.

### 2) 循环伏安测试

分别称取由以上溶胶法和浸渍法制备的催化剂样品 5 mg,加 1 mL 无水乙醇和 50  $\mu\text{L}$  的 Nafion 溶液(5%).经超声波震荡使 Pt/C 分散均匀后,用微量进样器吸取 30  $\mu\text{L}$  溶液,逐滴涂于圆盘电极表面,干燥,该电极表面催化剂的量约为 0.143 mg

以  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液作电解液,经  $\text{N}_2$  饱和,以圆盘电极作工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,使用恒电位仪(Princeton Applied Research, Model 263A)作循环伏安测试,设置的上限为 0.959 V,下限 -0.241 V;以  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫速扫描,待图形基本重合后,记录伏安曲线,截取吸附峰,并根据吸附峰面积计算 Pt 的电化学比表面积.

### 3) 催化剂性能评价

(1) 燃料电池膜电极组件制备:将经过憎水处理过的碳纸两面用碳粉与 PTFE 的混合物整平,然后焙烧制成扩散层.称取适量 40% Pt/C 催化剂,用去离子水润湿,按 Pt/C 与干 Nafion 以 3:2 的质量比加入 Nafion(5%)溶液,再加入适量异丙醇,经超

声波中混合均匀后,喷涂于扩散层的一面,70  $^{\circ}\text{C}$  烘干 1 h 阳极与阴极的制备方法均同,其 Pt 载量各为  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

(2) 将两张电极分别放在一张 Nafion 115 膜的两面,含催化剂的一面向膜,在热压机内 140  $^{\circ}\text{C}$ , 10 MPa 下热压 1 min,便得到 MEA. 使用燃料电池评价装置(详见文献[6])评价催化剂的性能,反应气体  $\text{H}_2$ -Air,气体操作压力均为 0.1 MPa,电池温度 50  $^{\circ}\text{C}$ ,氢气和空气的增湿温度为 55  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 5% $\text{CeO}_2$ -Pt/C 催化剂的透射电镜析

图 1 是以溶胶法和浸渍法制备的含有 5%  $\text{CeO}_2$  的 Pt/C 催化剂的 TEM 照片,图中颗粒最亮的为碳黑,次之为铂,最黑的是  $\text{CeO}_2$ . 可以看出,由溶胶法加入的  $\text{CeO}_2$  其粒径较大,分布相对较为集中,而使用浸渍法加入的,则  $\text{CeO}_2$  粒径较小,分布也较分散,且在相同加入量情况下,覆盖的 Pt 较多,这将由下面的循环伏安测试中得到证实.

### 2.2 5% $\text{CeO}_2$ -Pt/C 催化剂比表面积

图 2 示出未添加  $\text{CeO}_2$  的和以不同方法添加 5%  $\text{CeO}_2$  的 Pt/C 催化剂的循环伏安曲线. 可据图中氢的脱附峰面积计算氢原子吸附电量  $Q_H$ ,并按

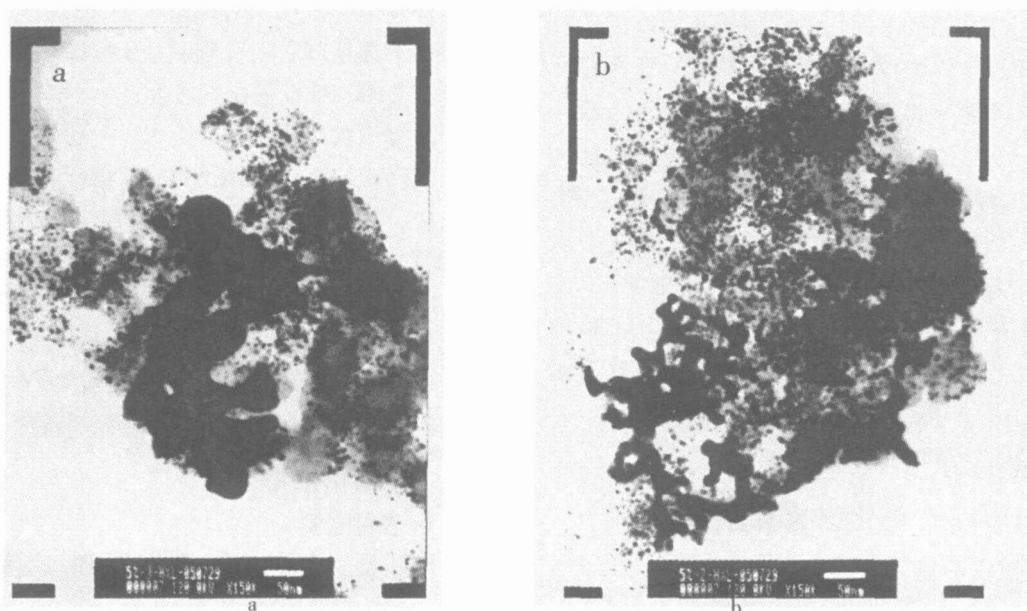


图 1 由不同方法制备的 5%  $\text{CeO}_2$ -Pt/C 催化剂样品的 TEM 照片

Fig 1 TEM micrographs of the Pt/C catalyst samples prepared by different method

a) 5%  $\text{CeO}_2$  added by sol method, b) 5%  $\text{CeO}_2$  added by impregnation method

下式计算该 Pt/C 催化剂的电化学表面积<sup>[7]</sup>:

$$S_{\text{EL}} = Q_{\text{H}} / Q_{\text{Href}}$$

此处, 式中  $Q_{\text{Href}}$  表示铂表面单位面积吸附的电荷量, 如假定每  $\text{cm}^2$  铂表面吸附  $1.3 \times 10^{15}$  个氢原子, 则得  $Q_{\text{Href}} = 0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

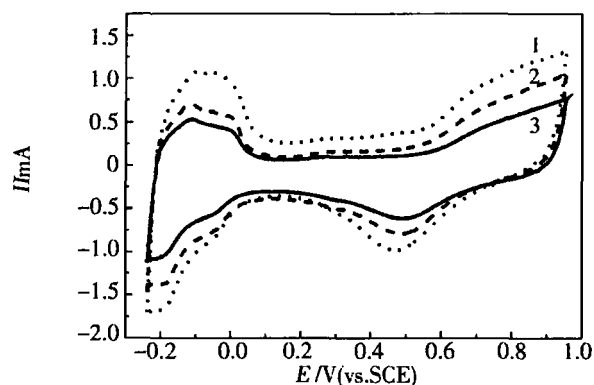


图 2 由不同方法制备的 5%  $\text{CeO}_2$ -Pt/C 催化剂样品的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the Pt/C catalyst samples prepared by different method

- 1) 40% Pt/C, 2) 5%  $\text{CeO}_2$  added by ad method,
- 3) 5%  $\text{CeO}_2$  added by impregnation method

参照图 2, 对未添加  $\text{CeO}_2$  和由溶胶法或浸渍法添加 5%  $\text{CeO}_2$  的 Pt/C 催化剂, 其电化学比表面积依次是  $68.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $51.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $39.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 显然,  $\text{CeO}_2$  的加入在不同程度上导致催化剂的电化学比表面积降低, 其中尤以浸渍法加入的降低更甚. 其主要原因是: 使用两种不同方法添加的  $\text{CeO}_2$ , 由于粒径与分布不同而造成  $\text{CeO}_2$  在 Pt/C

催化剂上覆盖度的不同, 从而导致两者比表面积的差异.

### 2.3 单电池性能测试

图 3 给出由溶胶法和浸渍法制备并作为阴极催化剂的  $\text{CeO}_2$ -Pt/C 的电池性能曲线. 图中显示, 两种样品的催化性能都随  $\text{CeO}_2$  量的增加呈先升而后降的趋势. 而且, 当  $\text{CeO}_2$  加入量为 1% ~ 3% 时, 其催化性能均优于不含  $\text{CeO}_2$  的. 可以看出, 对溶胶法 (图 3a), 以含 3%  $\text{CeO}_2$  的催化剂性能最佳, 但当  $\text{CeO}_2$  含量超过 3% 时, 则电池性能反有一定下降. 而由浸渍法添加  $\text{CeO}_2$  的 (图 3b), 却以添加量为 1%  $\text{CeO}_2$  的性能最佳. 这是由于过多的  $\text{CeO}_2$  加入会覆盖一部分 Pt 的活性位, 从而减小 Pt 的利用率, 抵消了其富氧能力对电池性能的提高. 显然, 应用两种不同方法制备的  $\text{CeO}_2$ -Pt/C 催化剂, 其  $\text{CeO}_2$  加入量对电池性能的影响差别就是由于加入的  $\text{CeO}_2$  在 Pt 上的覆盖度不同引起的.

图 4 为应用以上两种方法制备的  $\text{CeO}_2$ -Pt/C 催化剂在不同空气流量的情况下的性能比较.

从图 4 可以看出, 在低空气流量下,  $\text{CeO}_2$  对电池性能的提高更为明显, 这更能体现  $\text{CeO}_2$  的富氧促输性能; 而且由溶胶法加入的 3%  $\text{CeO}_2$ -Pt/C 的催化剂性能优于浸渍法加入的 1%  $\text{CeO}_2$ -Pt/C 催化剂. 说明两种不同加入方法的最佳效果并不相同.

## 3 结 论

于质子交换膜燃料电池阴极 Pt/C 催化剂添加  $\text{CeO}_2$  既有富氧作用, 又对 Pt 的活性位有覆盖作用, 只有将这两个作用协同均衡, 才能达到最佳的

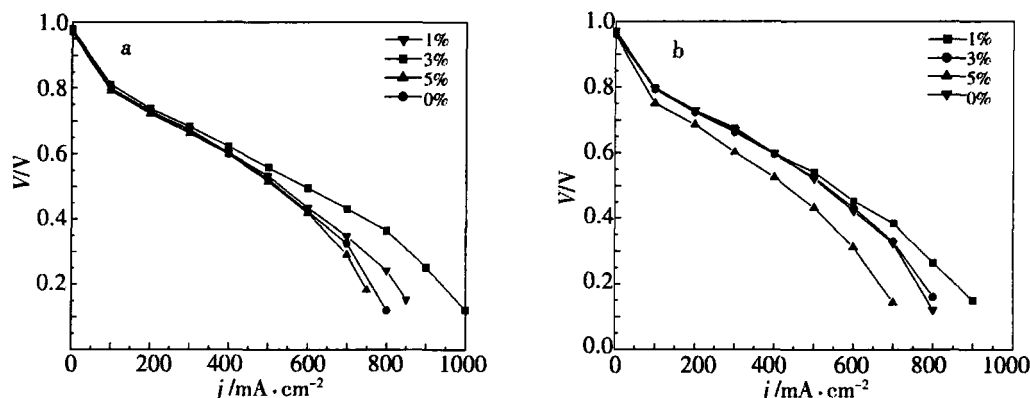


图 3 不同催化剂样品的单电池测试曲线

Fig 3 Performance of the PEMFC with  $\text{CeO}_2$ -Pt/C catalyst samples prepared by different method

a)  $\text{CeO}_2$  added by sol method, b)  $\text{CeO}_2$  added by impregnation method

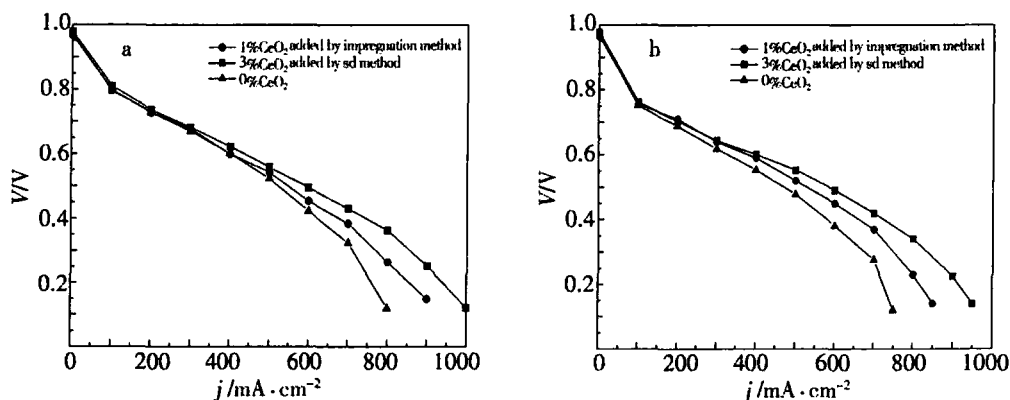


图 4 不同空气流量对催化剂的性能影响

Fig 4 Influence of air flow rate on the PEMFC performance air flow rate/mL · min<sup>-1</sup>: a) 400, b) 300

效果. 对于溶胶法, 当 CeO<sub>2</sub> 含量为 3% 时, CeO<sub>2</sub>-Pt/C 催化剂性能达到最佳, 而对于浸渍法 CeO<sub>2</sub> 最佳加入量为 1%.

## 参考文献 (References):

- [1] Xu Zhiqiang, Qi Zhigang, Arthur Kaufman. Effect of oxygen storage materials on the performance of proton-exchange membrane fuel cells [J]. J. Power Sources, 2003, 115: 40 ~ 43.
- [2] Kaspar J, Fomasiero M, Graziani M. Use of CeO<sub>2</sub> based oxides in the three-way catalysis [J]. Catal Today, 2000, 50: 285 ~ 298.
- [3] Toshiyuki Mori, John Drennan, Wang Yaorong, et al. Influence of nano-structure on electrolytic properties in CeO<sub>2</sub> based system [J]. J. Thermal Analysis and Calorimetry 2002, 70: 309 ~ 319.
- [4] Hwan Bae Yua, Joon-Hee Kima, Ho-In Lee, et al. Development of nanophase CeO<sub>2</sub>-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell [J]. J. Power Sources, 2005, 140: 59 ~ 65.
- [5] Xu Hongfeng (徐洪峰), Lin Zhiyin (林治银), Qiu Yanling (邱艳玲), et al. Pt/C Electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell [J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2003, 24 (2): 143 ~ 148.
- [6] 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 (电源技术), 1998, 22 (4): 163 ~ 166.
- [7] Pozio A, Francecco M De, Cennia, et al. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry [J]. J. Power Sources, 2002, 105: 13 ~ 19.

## Oxygen Enrichment Effect of CeO<sub>2</sub> to the Cathode Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

HOU Xiang-li, XU Hong-feng\*, DONG Jian-hua, SUN Xin

(Department of Environmental Science and Engineering,

Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China)

**Abstract:** CeO<sub>2</sub> was added to Pt/C catalyst in the cathode of PEMFC by both sol and impregnation methods. The samples were evaluated by TEM, cyclic voltammogram techniques and proton exchange membrane fuel cell performance test. The addition of CeO<sub>2</sub> obviously improved the performance of PEMFC and represented a notable function of oxygen enrichment in the cathode side. But with the addition of CeO<sub>2</sub>, part of the catalyst surface was covered and led to the performance drop of the PEMFC. The best content of CeO<sub>2</sub> is 1% when it is added by impregnation method and 3% when it is added by sol method.

**Key words:** Catalyst, CeO<sub>2</sub>, Proton exchange membrane, Fuel cell, Oxygen enrichment