

银/二氧化锰复合催化剂的制备 及其对氧还原的电化学活性

阳铮¹, 易清风^{1*}, 向柏霖²

(1.湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201; 2.怀化学院 化学化工学院, 湖南 怀化 418000)

摘要:通过化学还原法,在多壁碳纳米管(MWCNT)负载的二氧化锰纳米颗粒表面上进一步沉积银纳米颗粒,制备银/二氧化锰电极材料(Ag/MnO₂/MWCNT)。利用循环伏安(CV)和线性扫描技术(LSV),测试了这些催化剂对碱性溶液中氧还原反应(ORR)的电化学活性。结果表明,MnO₂为5%(wt%)与10%的催化剂对ORR均表现出强的电活性,它们的ORR起始电位约为0.02 V (vs. Hg/HgO)。在Ag/5% MnO₂/MWCNT电极上,ORR的极限扩散电流密度是 $2.86 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (1 200 r/min),高于Ag/MWCNT。Levich方程分析表明,在Ag/5% MnO₂/MWCNT催化剂上,ORR电子转移数明显大于Ag/MWCNT,说明在Ag/5% MnO₂/MWCNT上氧气能更彻底地还原。结果表明,适量MnO₂的加入能明显改善Ag/MWCNT对ORR的电活性。

关键词:纳米银; 二氧化锰; 氧还原; 燃料电池

中图分类号:O646.7

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2018)01-0071-07

Synthesis and Electrochemical Activity of Silver and Manganese Dioxide Composites for Oxygen Reduction Reaction

Yang Zheng¹, Yi Qingfeng¹, Xiang Bolin²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaihua University, Huaihua 418000, China)

Abstract: Silver/manganese dioxide/multi-walled carbon nanotubes (Ag/MnO₂/MWCNT) composites with different MnO₂ loadings were prepared by chemical reduction method. Cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry were used to investigate the electroactivity of the samples for oxygen reduction reaction (ORR) in the alkaline solution. The results show that both Ag/5% MnO₂/MWCNT and Ag/10% MnO₂/MWCNT exhibit a high electrocatalytic activity, with the onset potential of ca.0.02 V (vs. Hg/HgO) and the ORR limiting current density of 5% Ag/MnO₂/MWCNT is $2.86 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (1 200 r/min), higher than that of Ag/MWCNT. Levich analysis is shown that Ag/5% MnO₂/MWCNT possesses a much greater electron-transfer number for ORR than Ag/MWCNT, which indicates the more complete reduction of oxygen on the Ag/5% MnO₂/MWCNT.

Keywords: silver nanoparticles; manganese dioxide; Oxygen reduction; fuel cell

燃料电池是一种新型的电化学能源,它具有能量密度高、环境友好以及启动速率快等特点^[1]。目前,燃料电池的阴极催化剂,即氧还原反应(ORR)的催化剂主要是Pt及Pt基复合金属。但Pt的资源稀少、价格昂贵,且阳极燃料扩散到阴极催化剂上容易使其中毒^[2-3]。因此,研究非Pt的ORR催化剂意义重大。Ag是

收稿日期:2016-01-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21376070);湖南省自然科学基金资助项目(14JJ2096)

*通信作者, E-mail: yqfy2001@huust.edu.cn

一种稳定性较好、在催化剂领域应用广泛的金属^[4]。作为一种电化学催化剂,银具有电活性较强、导电性好和稳定性高的特点^[5-6]。但由于 ORR 本身是一个动力学缓慢的过程,对催化剂表面进行改性以提高 ORR 速度是普遍采用的方法之一^[7]。研究表明, MnO_2 对 ORR 具有较好的电催化活性,且 MnO_2 储量丰富,价格低廉^[8-9]。与铂基催化剂相比, MnO_2 具有较强的氧化还原活性,而且它对污染物的敏感性较弱^[10-11]。因此,将 MnO_2 与其它合适材料进行复合,是提升它的催化活性的有效方法^[12-16]。研究表明,纳米 MnO_2 对负载在 MWCNT 表面上的 Ag 纳米颗粒的表面状态和分散度都有重要影响^[17-20]。本文以 MWCNT 作为载体,将高锰酸钾与醋酸锰反应制得 $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$;接着以 $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 为载体,用硼氢化钠还原硝酸银得到 $\text{Ag}/\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 。分析了不同 MnO_2 含量对合成的 $\text{Ag}/\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 的形貌影响,同时研究了在碱性溶液中 MnO_2 对 Ag/MWCNT 催化剂的氧化还原活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸,盐酸,硫酸, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , AgNO_3 , NaBH_4 均为 AR,上海市国药集团化学试剂有限公司;乙醇(AR)安徽安特生物化学有限公司;Nafion 溶液(5%)上海格式新能源技术有限公司;Autolab PGSTAT30 电化学工作站,Eco Chemie BV;JSM26380LV 扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 催化剂的制备和表征

1.2.1 酸化碳纳米管

将一定量的碳纳米管置于 160 ml 的浓硝酸和浓硫酸的混合强酸中,其中浓硝酸和浓硫酸的体积比为 1:3。混合物在 80 °C 恒温水浴回流反应 8 h,之后过滤,用去离子水洗涤至中性,在 40 °C 下真空干燥得到酸化碳纳米管。

1.2.2 $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 复合材料

称取 100 mg 上述酸化碳纳米管 MWCNT 置于一定量的去离子水中,超声 15 min 形成均匀分散液。随后将一定量的醋酸锰 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分别是 8.890, 18.755, 29.820 mg) 加入到该分散液中,搅拌使之溶解;之后再缓慢滴加一定体积的 10 mmol KMnO_4 溶液,温度控制在 80 °C,反应 30 min 后过滤,用去离子水反复洗涤,固体于真空干燥箱内干燥,得到 MnO_2 质量分数分别是 5%, 10%, 15% 的 $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 复合材料。

1.2.3 $\text{Ag}/\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 复合催化剂

将上述不同 MnO_2 含量的 $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 分别和 AgNO_3 溶液混合,超声 5 min,随后在搅拌下缓慢滴加 15 ml 质量分数为 2% 的 NaBH_4 溶液,将溶液置于 60 °C 下反应 30 min,随后过滤,用去离子水反复洗涤至中性,40 °C 真空干燥后得到不同 MnO_2 负载量的 $\text{Ag}/\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$,分别记为 Ag/MWCNT , $\text{Ag}/5\% \text{MnO}_2/\text{MWCNT}$, $\text{Ag}/10\% \text{MnO}_2/\text{MWCNT}$, $\text{Ag}/15\% \text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 。作为对比,制备未负载金属氧化物的 Ag/MWCNT 。

1.2.4 工作电极的制备与测试

先用 0.5 μm 粒径的 Al_2O_3 粉末将工作电极表面抛光处理,用去离子水冲洗干净,再超声清洗 6 min,自然晾干。取 5 mg 催化剂,50 μL Nafion 溶液和 950 μL 的乙醇溶液充分混合,超声 1 h 后得到浓稠的墨水状悬浮液,用移液枪取 15 μL 浆液均匀地涂覆在已经清洗好的玻碳电极($\Phi 3$ mm)表面,自然条件下干燥得到相应的 Ag/MWCNT , $\text{Ag}/5\% \text{MnO}_2/\text{MWCNT}$, $\text{Ag}/10\% \text{MnO}_2/\text{MWCNT}$, $\text{Ag}/15\% \text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ 电极。电化学测试在三电极体系中进行,其中玻碳电极为工作电极, Hg/HgO ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$) 电极为参比电极,Pt 电极为辅助电极,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液。所有测试都在室温(22 ± 2 °C)下进行。

2 结果与讨论

图 1 所示为催化剂的 XRD 图,从图中可以看出, 2θ 为 38.06° , 44.24° , 64.46° , 77.41° , 81.55° 处的衍射峰是

由 Ag 的不同晶面引起的.在该 XRD 图形中,只有 Ag 的衍射峰最为明显,金属氧化物的加入并没有使 Mn 的衍射峰增加明显,这是因为相对 Ag 的含量而言, MnO_2 的含量是极少的,所有在 XRD 图中衍射峰比较弱.

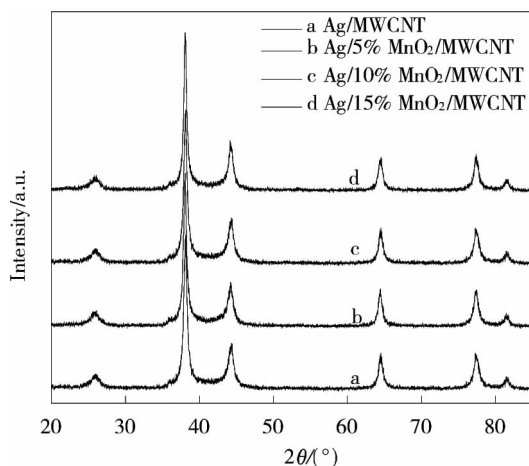


图 1 Ag/MWCNT (a), Ag/5% MnO_2 /MWCNT(b), Ag/10% MnO_2 /MWCNT(c), Ag/15% MnO_2 /MWCNT(d) 的 XRD

图 2 为所制备的不同 MnO_2 负载量的催化剂的扫描电镜图.从图中可以看出,所有的催化剂表面颗粒分散均匀,碳纳米管上面均匀地负载着催化剂颗粒.图 2a 显示, Ag/MWCNT 结构中,仍然保留着大量的管状结构;并且从放大 30 000 倍的图 2b 中可以看出,管状结构间存在大量空隙,这使得催化剂和 O_2 得以有更大的接触面积,从而使 ORR 的电流密度得以提高;图 2c 中可以看出碳纳米管表面的催化剂颗粒分布均匀,这样的结构有助于活性位点数的增加,从而给催化剂提供更多的与 O_2 反应的机会;从图 2d 可以看出,在 Ag/15% MnO_2 /MWCNT 催化剂中,碳纳米管排列整齐,催化剂颗粒偏大,可以看到有少量的团聚现象发生.

图 3 是催化剂在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的循环伏安图.负载不同比例 MnO_2 的 Ag/ MnO_2 /MWCNT 和 Ag/MWCNT 一样都具有非常明显的银特征峰.正向扫描时,在 Ag/5% MnO_2 /MWCNT 电极和 Ag/10% MnO_2 /MWCNT 电极上,第一个阳极氧化峰的起始电位和 Ag/MWCNT 的起始电位相差不大,都是在 0.2 V 左右,其中 Ag/15% MnO_2 /MWCNT 电极的起始电位相对于 Ag/MWCNT 电极有所延后;反向扫描时,其还原峰向负方向偏移.通过对比发现,Ag/5% MnO_2 /MWCNT 电极和 Ag/10% MnO_2 /MWCNT 电极的氧化峰和还原峰电流密度都有不同程度的增加.

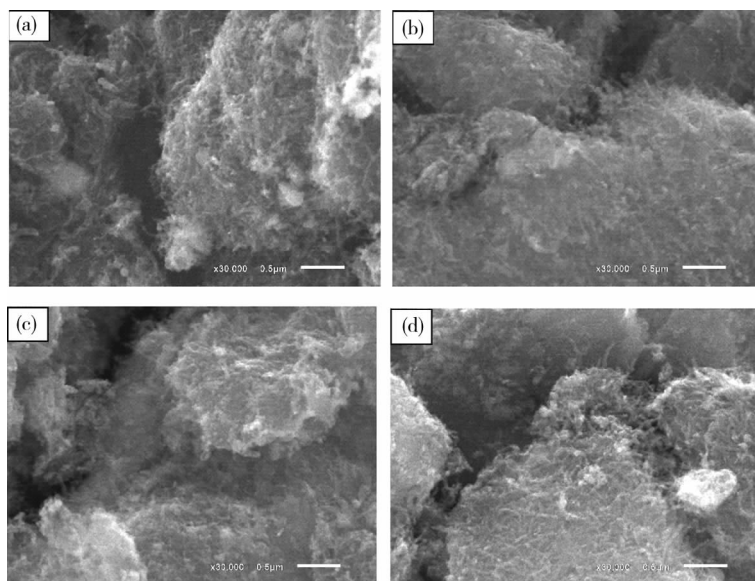


图 2 Ag/MWCNT (a), Ag/5% MnO_2 /MWCNT(b), Ag/10% MnO_2 /MWCNT(c), Ag/15% MnO_2 /MWCNT(d) 的 SEM

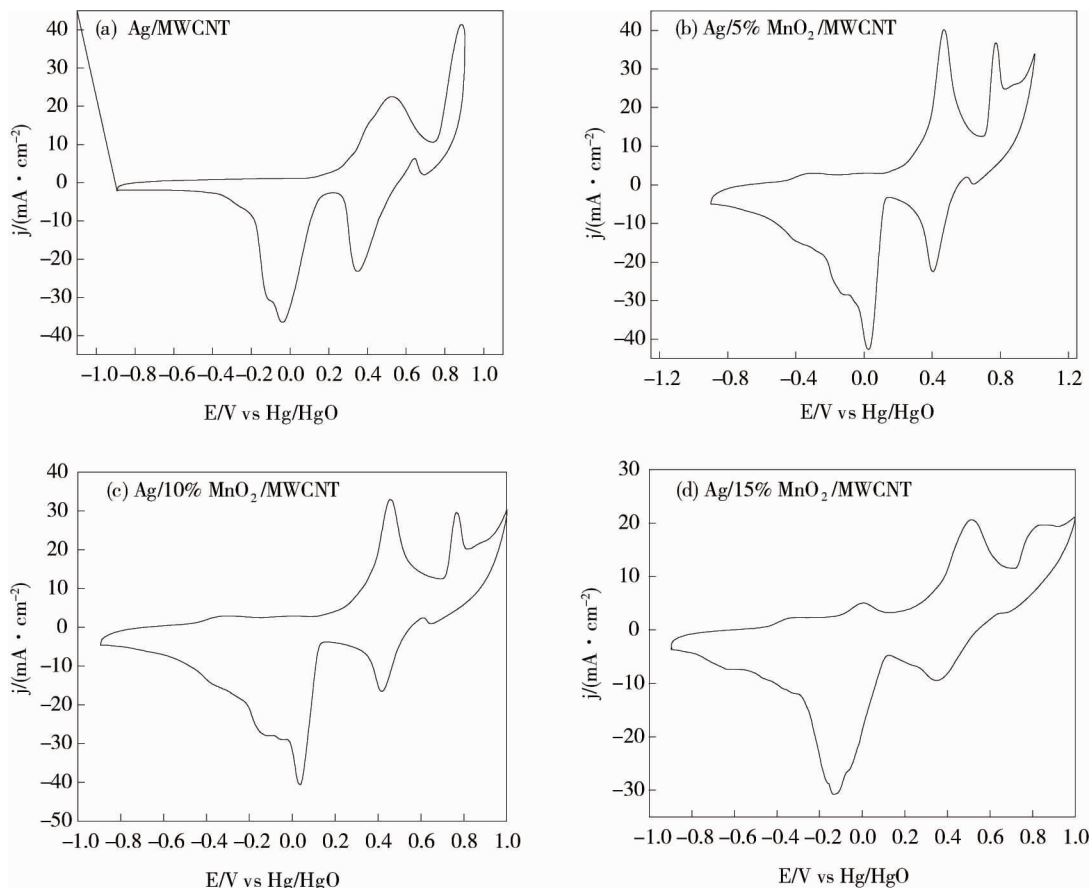


图3 Ag/MWCNT (a), Ag/5% MnO₂/MWCNT (b), Ag/10% MnO₂/MWCNT (c), Ag/15% MnO₂/MWCNT (d) 在 1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液中的循环伏安, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图4为 Ag/MWCNT 电极和不同 MnO₂ 负载量的 Ag/MnO₂/MWCNT 电极在氧气饱和 NaOH 溶液中, 不同转速下的 ORR 稳态极化曲线. 从图4可以看出, 通入氧气直至饱和后, 随着转速的增加, ORR 的极限扩散电流密度也相应地增加. 而在 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 以后, Ag/5% MnO₂/MWCNT 的扩散电流密度有较为明显的增加, 这是因为电极旋转速度增大时, 溶液中溶解氧的扩散传质速度也相应提高, 从而更容易到达催化剂表面而发生还原反应. 进一步对比不同催化剂的极化曲线得知, Ag/5% MnO₂/MWCNT 电极和 Ag/10% MnO₂/MWCNT 电极的氧还原电流密度均要大于 Ag/MWCNT 电极, 其中又以 Ag/5% MnO₂/MWCNT 电极的氧还原电流密度最大. 上述结果表明, 适当的金属氧化物 MnO₂ 的加入, 有助于 Ag/MWCNT 对氧还原活性的提高.

图5为 Ag/MWCNT 以及掺杂 MnO₂ 的 Ag/MnO₂/MWCNT 在氧气饱和的 NaOH 溶液中, $1200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时对氧还原反应的极化曲线. 结果显示, Ag/MWCNT 电极的氧还原起始电位为 -0.02 V , 而 Ag/5% MnO₂/MWCNT 电极的氧还原起始电位为 0.02 V 左右, 比 Ag/MWCNT 电极有所提前. 上述所制备的电极均在 -0.26 V 左右出现了平稳的扩散电流. Ag/MWCNT 对氧还原具有较为明显的反应活性, 在 $1200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, Ag/MWCNT 对氧还原的极限扩散电流密度 j_d 为 $2.23 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 而 Ag/5% MnO₂/MWCNT, Ag/10% MnO₂/MWCNT 和 Ag/15% MnO₂/MWCNT 的 j_d 值分别是 2.86×10^{-3} , 2.48×10^{-3} 和 $1.74 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 当转速是 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, Ag/MWCNT 对氧还原的极限扩散电流密度 j_d 为 $2.39 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而 Ag/5% MnO₂/MWCNT, Ag/10% MnO₂/MWCNT 和 Ag/15% MnO₂/MWCNT 的 j_d 值分别是 3.05×10^{-3} , 2.97×10^{-3} 和 $1.78 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 结果表明, Ag/5% MnO₂/MWCNT 电极对氧还原的电流密度最大, 具有较好的氧还原催化活性, 说明在 Ag/MWCNT 中加入适量的金属氧化物 MnO₂ 可以提高它对

氧还原的电催化活性.

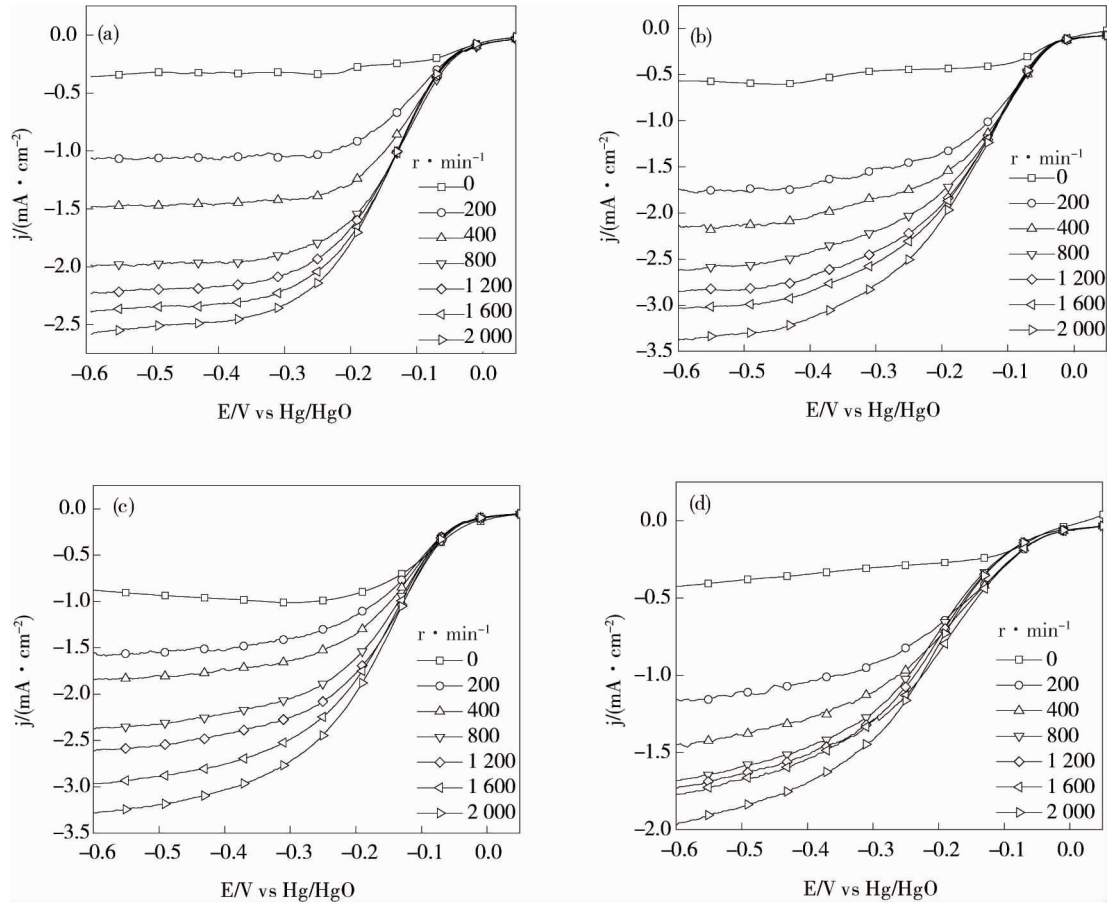


图 4 Ag/MWCNT (a), Ag/5% MnO₂/MWCNT(b), Ag/10% MnO₂/MWCNT(c), Ag/15% MnO₂/MWCNT(d) 在 1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液中的线性扫描, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

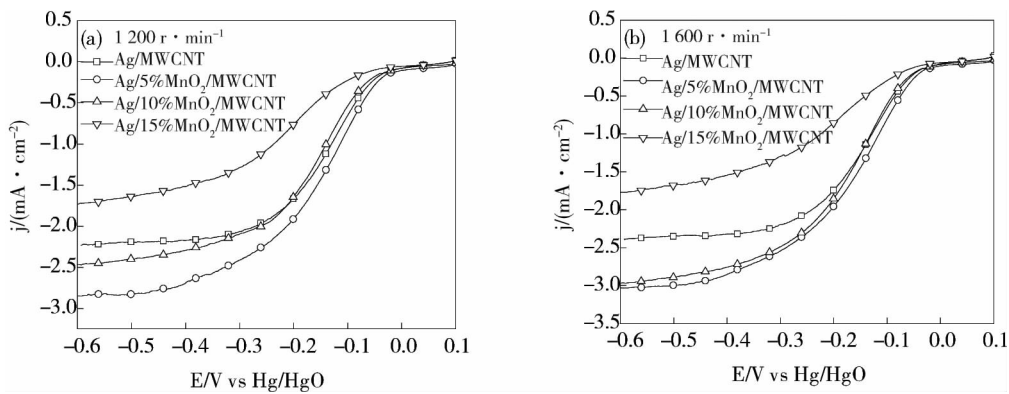


图 5 Ag/MWCNT, Ag/5% MnO₂/MWCNT, Ag/10% MnO₂/MWCNT, Ag/15% MnO₂/MWCNT 在 1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液中的线性扫描, (a: $\omega = 1200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, b: $\omega = 1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $\nu = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

从图 6 可得, 当 $\omega^{1/2}$ 无限趋近于 0 时, 电流密度无限趋近于 0.495×10^{-3} 和 $1.03 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 这与电极静止时的氧还原电流密度基本一致. 上述催化剂的氧还原电子转移数可由 Koutecky-Levich 方程算出, 方程式如下:

$$j_d = 0.620nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0 \tag{1}$$

式中: j_d 为 ORR 的极限电流密度; F 为法拉第常数 ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); D_0 为氧气扩散系数 ($1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); ω 为旋转速率; ν 为溶液运动粘度 ($0.01182 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C_0 为氧气在电解液中的溶解度 ($0.843 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

根据图6可得,Ag/MWCNT 催化剂的 Levich 曲线的斜率是 0.048,而 Ag/5% MnO₂/MWCNT 的 Levich 曲线的斜率是 0.053,是 Ag/MWCNT 的 1.1 倍.根据 Koutecky-Levich 方程计算得到,Ag/MWCNT 的氧还原电子转移数是 3.3,而 Ag/5% MnO₂/MWCNT 的氧还原电子转移数是 3.64,接近 4.结论表明 Ag/MWCNT 中适当加入 MnO₂,对氧还原反应有促进作用,更有利于 O₂ 直接转化为水,减少了 O₂ 被还原成 HO₂⁻ 或者 H₂O₂ 的机会,从而大大地提高了氧还原的反应效率.

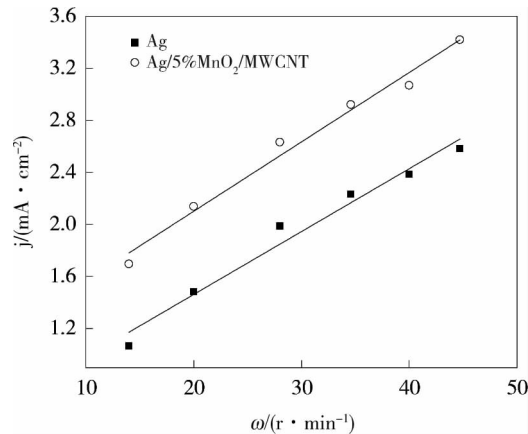


图6 Ag/MWCNT 和 Ag/5% MnO₂/MWCNT 电极上,ORR 的扩散电流密度和转速的平方根之间的关系($j_d \sim \omega^{1/2}$)

3 结论

1) Ag/5% MnO₂/MWCNT 和 Ag/10% MnO₂/MWCNT 对 ORR 均表现了较好的电催化活性,其中 Ag/5% MnO₂/MWCNT 对 ORR 的电流密度较高.

2) 在 Ag/5% MnO₂/MWCNT 上,ORR 电子转移数高于 Ag/MWCNT,接近 4 电子过程.

3) 在 Ag/5% MnO₂/MWCNT 催化剂上,O₂ 还原过程能更彻底地进行.

参考文献:

- [1] Larminie J, Dicks A L. Fuel Cell Systems Explained[J]. Journal of Power Sources, 2013, 84(2):194-200.
- [2] 陈卫, 孙世刚, 司迪, 等. 团聚铂纳米粒子电极在甲醇氧化中的电催化特性[J]. 物理化学学报, 2003, 19(5):441-444.
- [3] 陈胜洲, 董新法, 林维明. 直接甲醇燃料电池甲醇电氧化催化剂研究的新动向[J]. 化工进展, 2003, 22(5):466-470.
- [4] Demarconnay L, Coutanceau C, Léger J M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25):4513-4521.
- [5] Pu L, Li K, Chen Z, et al. Silver electrodeposition on the activated carbon air cathode for performance improvement in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268(3):476-481.
- [6] Xu X, Tan C, Liu H, et al. Carbon black supported ultra-high loading silver nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction in alkaline medium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 69(5):9-14.
- [7] Lee K, Ahmed M S, Jeon S. Electrochemical deposition of silver on manganese dioxide coated reduced graphene oxide for enhanced oxygen reduction reaction[J]. Journal of Power Sources, 2015, 288:261-269.
- [8] Kazemi S H, Maghami M G, Kiani M A. Electrodeposited manganese dioxide nanostructures on electro-etched carbon fibers: High performance materials for supercapacitor applications[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60(60):137-142.
- [9] Zhang L, Liu C, Zhuang L, et al. Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2009, 24(9):2825-2829.
- [10] Ding K Q, Cheng F M. Cyclic voltammetrically prepared MnO₂-PPy composite material and its electrocatalysis towards oxygen reduction reaction (ORR)[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(19/20):2122-2127.
- [11] Ding K Q. Cyclic Voltammetrically Prepared MnO₂-Polyaniline Composite and Its Electrocatalysis for Oxygen Reduction

- Reaction (ORR)[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2009, 56(5):891-897.
- [12] Ding K. Preparation of Palladium Particles - decorated Manganese Dioxide and Its Catalysis towards Oxygen Reduction Reaction (ORR)[J]. International Journal of Electrochemicalence, 2010, 5(5):668-681.
- [13] Toupin M, Brousse T, Bélanger D. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(9):3946-3952.
- [14] 邓梅根, 张治安, 胡永达, 等. 超级电容器碳纳米管与二氧化锰复合电极材料的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4):411-415.
- [15] Chen Z, Yu A, Ahmed R, et al. Manganese dioxide nanotube and nitrogen - doped carbon nanotube based composite bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery[J]. Electrochimica Acta, 2012, 69(5):295-300.
- [16] Li P C, Hu C C, Lee T C, et al. Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 269(4):88-97.
- [17] Chen F, Li K, Li H. Electrochemical Performance of Dual Catalysts System Based on Nickel Phthalocyanine and Nano-Manganese Dioxide for O₂ Reduction[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 2013, 43(5):556-561.
- [18] 孙瑾华, 刘建好, 黄呈珠, 等. 二氧化锰为阴极催化剂的微生物燃料电池[J]. 电源技术, 2008, 32(12):838-840.
- [19] 易清风, 孙丽枝, 楚浩, 等. 一种无膜的自呼吸式直接醇燃料电池[J]. 中国科学:化学, 2013(10):1346-1353.
- [20] 曹余良, 杨汉西, 艾新平, 等. MnO₂ 电极上氧还原的电催化机理[J]. 电化学, 2003, 9(3):336-343.