

文章编号:1674-2869(2019)04-0342-08

静电纺丝制备多孔碳材料及其氧还原催化性能

王 岩,王升高*,钟 艳,周明晨,李国梁

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:通过碳化聚丙烯腈/聚乙烯吡咯烷酮基纳米纤维制备多孔碳材料催化剂,然后采用KOH活化法对催化剂进行处理。利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对碳材料进行形貌表征,同时采用循环伏安法、线性扫描伏安法研究催化剂的氧还原反应(ORR)活性,计时电流法研究催化剂的ORR稳定性。在相同测试条件下与Pt/C进行比较,起始电位相差52 mV,ORR电子转移数为3.63,趋近于四电子反应过程。结果表明:本文制备的非金属碳材料催化剂拥有良好ORR活性和ORR稳定性,并且在碱性电解液中拥有良好的抗甲醇干扰性能。

关键词:燃料电池;静电纺丝;多孔碳材料;活化处理;氧还原反应

中图分类号:TB43 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.04.008

Preparation of Porous Carbon Materials by Electrostatic Spinning and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction

WANG Yan, WANG Shenggao*, ZHONG Yan, ZHOU Mingchen, LI Guoliang

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A porous carbon was prepared by carbonizing polyacrylonitrile/polyvinylpyrrolidone-based nanofibers and the following treatment with potassium hydroxide. The morphology of the carbon catalyst was characterized by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The oxygen reduction reaction (ORR) activity of the catalyst was investigated by cyclic voltammetry and linear scanning voltammetry. The ORR stability of the catalyst was studied by chronoamperometry. Under the same test conditions, the initial potential of the catalyst was 52 mV, lower than that of the commercial platinum/carbon catalyst. The ORR electron transfer digit was 3.63, which was close to the four-electron reaction process. The results show that the non-metallic carbon catalyst exhibits good ORR activity and stability, and has good methanol resistance in the alkaline electrolyte.

Keywords: fuel cell; electrostatic spinning; porous carbon materials; activation treatment; oxygen reduction reaction

随着经济的发展对能源的需要及矿物燃料在世界范围内的使用与日俱增,新型能源的发展一直是值得关注的问题。目前世界上的主要能源依旧是煤、碳、石油等传统的化石能源,这些能源的储量有限,能源转化效率低,并且燃烧时还会导致温室效应,对全球的环境造成影响^[1-2]。燃料电

池是一种新型的能量转换技术,它能将储存在氢气和甲醇中的化学能直接转换为电能,其中的净化学反应与燃料直接燃烧时反应完全相同,但电子的流动是通过分离反应物而产生的。燃料电池的效率是由吉布斯函数变化与整个电池反应的焓变之比决定的,不受卡诺循环理论的限制,大大增

收稿日期:2019-02-27

作者简介:王 岩,硕士研究生。E-mail: 544022775@qq.com

*通讯作者:王升高,博士,教授。E-mail: wyysg@163.com

引文格式:王岩,王升高,钟艳,等. 静电纺丝制备多孔碳材料及其氧还原催化性能[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(4):342-349.

加了能量的转换效率。燃料电池因其高效、高功率密度、环保、高可靠性而被广泛认为是一种清洁能源技术^[3]。但是燃料电池中质子交换膜燃料电池的阴极氧还原催化剂铂的价格昂贵,因此,开发一种价格低廉、高活性的非铂阴极氧还原催化剂成为目前燃料电池研究的一个热点。近年来关于碳基非金属催化剂的研究不断,在这些研究中,碳纳米材料表现出了最接近商业铂阴极的氧还原催化性能^[4-5]。静电纺丝为制备碳纳米材料提供了一种简单有效的方法^[6]。静电纺丝是一种特殊的纤维制造工艺,聚合物溶液在静电作用下进行喷射纺丝,最后被接收板接收^[7-8]。聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymerhyl methacrylate, PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)、聚乙烯醇(poval, PVA)等都可以做为静电纺丝的高分子聚合物。PAN是一种常见的氮碳的前驱体高分子聚合物,可以为静电纺丝中氮掺杂碳的前驱体,通常在碳化前先在空气中进行预氧化处理,在此期间发生大量的环化、氧化、脱氢反应,使得PAN形成一系列的耐高温的共轭阶梯结构^[9-10],提高碳化时的热稳定性。本文利用PAN和PVP混合配制成纺丝溶液,由于PVP在高温下的不稳定性,碳化时容易分解,可以为氮掺杂碳纳米纤维(nitrogen doped carbon nanofibers, NCNFs)良好的造孔剂,进一步用KOH活化处理,丰富和拓展NCNFs的孔结构,改变掺氮官能团、提高孔隙率、比表面积、导电性能等,从而达到提高其电化学性能的目的。

1 实验部分

1.1 药品及装置

PAN($M_w=15$ 万)、PVP($M_w=100$ 万)、 N,N -二甲基甲酰胺(dimethyl formamide, DMF)、氢氧化钾(浓度为0.01 mol/L)电解液、上海辰华(CHI 760E)电化学工作站、北京永康乐业(SS-2535H)静电纺丝设备、Carbolite 马弗炉。其他装置还包括精宏真空干燥箱(DZF-6030)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(JSM-5510LV)、透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)(JEM-2010)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron pectroscopy, XPS)(VG Multilab 2000)、 N_2 吸脱附分析(brunauer emmett teller, BET)(ASAP 2020)。

1.2 实验方法

1.2.1 碳材料的制备 取1.6 g PAN溶于20 mL的

DMF溶液中配制成质量分数为8%的纺丝溶液,在集热式恒温加热磁力搅拌器中恒温搅拌12 h,用10 mL的针管抽取一定量的纺丝溶液,以铝箔纸做为碳纤维的收集器,用静电纺丝设备进行纺丝。纺丝电压为15~25 kV,纺丝距离为20 cm,纺丝速度为0.1 mm/min。取铝箔纸上的无纺布放入低温马弗炉中以1 ℃/min的速度升温至280 ℃并保温5 h,自然冷却后在氮气氛围下以5 ℃/min的速度升温至800~1 200 ℃保温3 h碳化处理。所得的样品记作NCNF-1。

取1.6 g PAN和800 mg的PVP同时加入20 mL的DMF溶液中配制成纺丝溶液以相同的方法进行纺丝碳化,所得的样品记作NCNF-2。

1.2.2 碳材料的处理 取100 mg NCNF-2和50 mg KOH,加入去离子水搅拌,放入真空干燥箱中干燥后再放入马弗炉中在氮气氛围下以5 ℃/min的升温速率升温至750 ℃保温1 h进行活化。待自然冷却后过滤至滤液呈中性,烘干后所得的样品记作NCNF-3。

1.2.3 工作电极的制备 使用麂皮抛光布将旋转环盘电极抛光至表面光滑;取5 mg处理后的碳材料,加入1 mL的 V (全氟磺酸): V (乙醇): V (去离子水)=1:11:9的混合溶液中,用超声波细胞破碎仪超声分散;取10 μ g混合溶液滴在处理过的旋转圆盘电极上(在滴加的过程中要保证活性物质在圆盘电极的中央以避免流到环电极上造成短路,测试过程中观察环电流曲线有无异常来确认是否短路),放入真空干燥箱中干燥。

1.2.4 电化学测试 本文进行的电化学测试使用的是上海辰华仪器有限公司的CHI 760E化学分析仪,使用三电极测试体系,参比电极为Ag/AgCl,辅助电极为铂丝电极,旋转环盘电极为工作电极。环盘电极的收集系数 N 为37%、圆盘的材料为玻碳,面积为0.247 5 cm²、圆环的材料为Pt,面积为0.186 6 cm²、环与盘之间的间距为318 μ m, Ag/AgCl电极使用3 mol/L的KCl溶液做为参比液,实验均在0.1 mol/L的KOH溶液中进行。

2 结果与讨论

2.1 SEM表征

图1为NCNFs的SEM图。由图1(a)和图1(b)可以看出,纤维的表面光滑,纤维的直径大小比较均一,平均直径为160 nm,纤维未出现珠结状结构,说明质量分数8%的PAN纺丝溶液可纺程度较高。图1(c)和图1(d)是PAN/PVP(PAN和PVP的

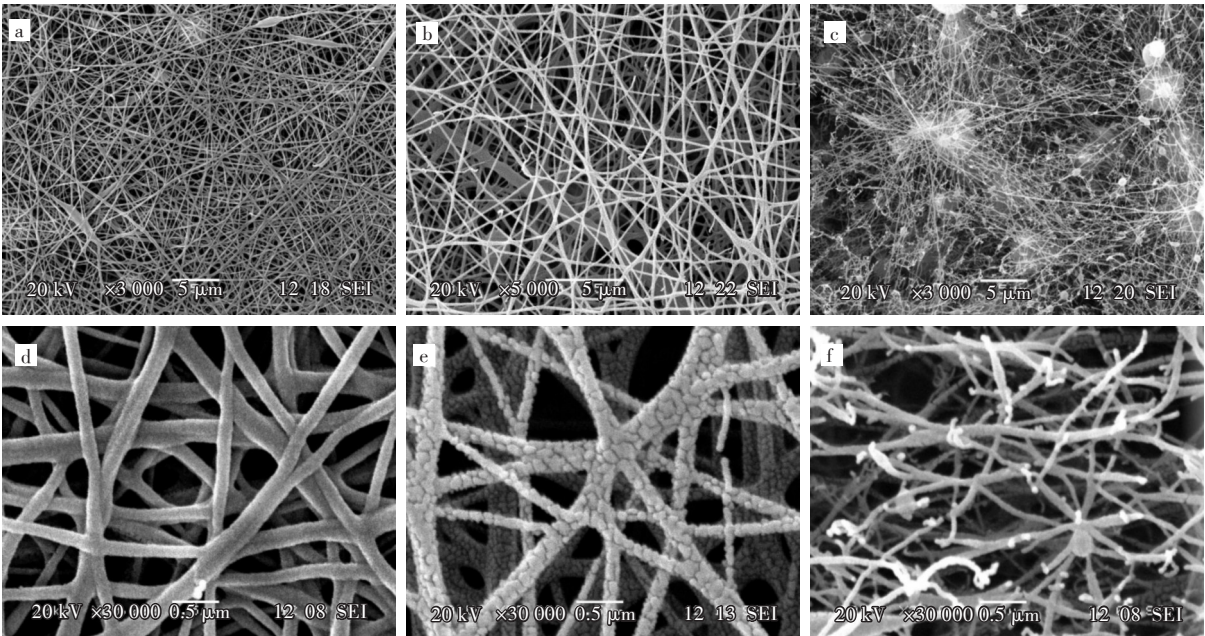


图 1 SEM 图:(a,d)NCNF-1,(b,e)NCNF-2,(c,f)NCNF-3
Fig. 1 SEM images: (a,d) NCNF-1,(b,e) NCNF-2,(c,f) NCNF-3

质量比为 2:1)基 NCNFs,纤维的平均直径为 150 nm,与只加入 PAN 的溶液相比,纤维变得粗糙,表面出现大量的裂纹和孔隙,主要是由于 PVP 在高温下分解产生大量的 CO₂和 CO 等气体,使得纤维上产生裂纹和孔隙。图 1(c)和图 1(d)中还可以看到少量断裂的纤维,说明产生的裂纹和孔隙还影响了纤维的脆性,使得纤维变得容易断裂。图 1(e)和图 1(f)是 KOH 活化处理后的 NCNFs,纤维变得弯曲紧密和粗糙,并且大量的断裂,很难维持纤维原有的形貌。主要是由于 KOH 的处理过程中与碳纤维发生氧化还原反应,拓展了因加入 PVP 后 NCNFs 形成的孔洞,少量的 K 单质插入碳层中使得碳层膨胀,导致 NCNFs 的纤维出现大量断裂的现象。

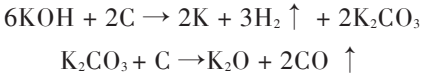
2.2 TEM 表征

图 2 为不同的 NCNFs 样品的 TEM 图,PAN 溶液纺丝碳化后的碳纤维,NCNFs 的表面光滑,内部为实心结构,纤维的直径约为 150 nm;加入 PVP 再

经 KOH 活化处理后,纤维表面则变得凹凸不平且粗糙多孔,纤维直径约为 90 nm,减小了 60 nm。以上结果与 SEM 观察到的形貌特征基本一致。

2.3 XPS 表征

图 3 为 NCNFs 的 XPS 谱图,2 种 NCNFs 均含有 C、O、N 元素,各元素含量表见表 1。加入 KOH 活化处理对 NCNFs 的影响主要分为 2 个方面:KOH 原位分解的产物能够扩大 NCNFs 的层间距,K 蒸汽在 NCNFs 中的插层与脱嵌丰富和拓展了纤维的孔结构;KOH 活化处理时,NCNFs 中的 C 与 KOH 发生反应生成 K₂O,主要反应方程式如下^[11-12]:



K₂O 继续与 NCNFs 反应生成 NO 与 CO,消耗 NCNFs 中的 O 元素与 N 元素,此过程中有部分掺杂的 N 进入 NCNFs 的微孔内,使得催化剂的活性电位更加分散,有助于提高催化剂的活性。如表 1 所示,KOH 处理后,NCNFs 中的 O 元素质量分数由 10.69% 降低到了 4.63%,N 元素的质量分数由 2.97% 降低到了 1.58%。将 N 1s 峰进行分峰拟合后,得到了各种含 N 官能团的分布,从图 3(b)中可以看出,KOH 处理前 NCNFs 中的 N 1s 峰主要由 2 种 N 官能团组成,其中 N1(399.20 eV)为吡啶 N 结构,N2(400.12 eV)为吡咯 N 结构。KOH 处理后 NCNFs 中的 N 1s 峰则由 N2(400.45 eV)吡咯 N 结构与 N3(401.55 eV)石墨氮结构组成,KOH 活化处理改变了 NCNFs 中 N 掺杂结构的种类,吡啶型 N

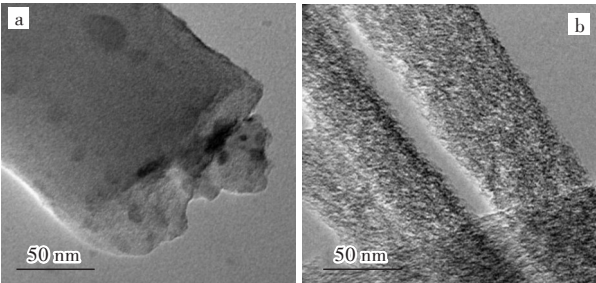


图 2 TEM 图:(a)NCNF-1,(b)NCNF-3
Fig. 2 TEM images: (a)NCNF-1,(b) NCNF-3

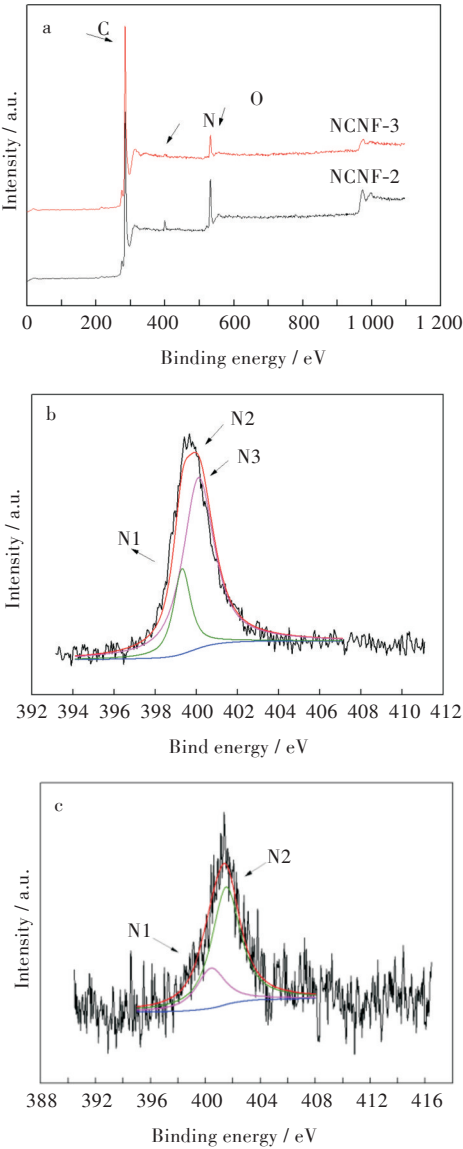


图3 XPS图:(a)NCNFs的XPS全谱图,(b)NCNF-2的N 1s拟合峰谱图,(c)NCNF-3的N 1s拟合峰谱图

Fig. 3 XPS spectra:(a) XPS survey spectra of NCNFs, (b) N 1s fitting peak spectra of NCNF-2, (c) N 1s fitting peak spectra of NCNF-3

表1 XPS数据中NCNFs的各元素的质量分数

Tab. 1 Mass fraction of elements of NCNFs in XPS data

| NCNFs | 元素质量分数 / % | | |
|--------|------------|-------|------|
| | C | O | N |
| NCNF-2 | 86.34 | 10.69 | 2.97 |
| NCNF-3 | 93.79 | 4.63 | 1.58 |

消失,石墨型N出现。根据Sharifi^[13]和Zhang等^[14]研究表明,活泼的石墨N结构对ORR催化活性的影响很大,并且在不同种类的N掺杂构型中,更靠近C原子的吡咯型N也是主要的活性位点,对ORR起始电位与半波电位的影响较大^[15-17]。

2.4 BET表征

本文对NCNF-3进行了N₂吸脱附测试,图4为

N₂吸附-脱附曲线和孔径大小分布图,按照等温吸附线分类方法,NCNF-3的吸脱附曲线属于典型的IV型等温线,其特点是存在滞后环,低相对压力区平缓的拐点代表形成单层分散,中间区域的斜率较小代表多层分散,滞后环代表介孔或大孔中的毛细凝聚,滞后环在相对压力 $p/p_0 = 0.4$ 位置闭合,说明了NCNF-3中存在较小的介孔,比表面积为233.468 m²/g。从孔径分布图中可以看出NCNF-3主要为介孔,最可见孔径为4.802 nm,材料的介孔孔径极窄,介孔孔径增大时,微孔的平均孔径变小,NCNF-3的比表面积越大,ORR催化过程中,催化剂与电解液接触面积越大,在一定程度上可以影响材料的ORR催化性能。

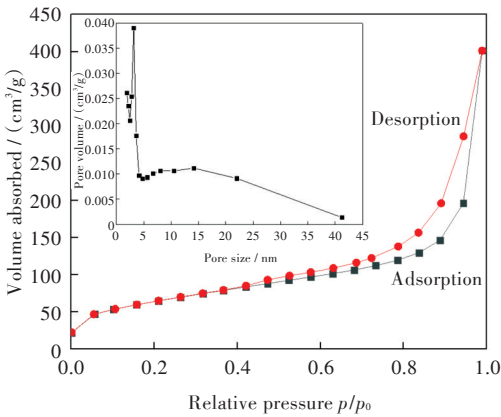


图4 NCNF-3的N₂吸附-脱附曲线和孔径大小分布图
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption curves and pore size distribution of NCNF-3

2.5 电化学性能测试

图5为3种NCNFs催化剂在O₂和N₂饱和0.1 mol/L KOH溶液中测试的循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线,电势扫描速率为10 mV/s,从图5(d)中可以看出,3种NCNFs催化剂在O₂饱和的溶液中均有明显的还原峰电流,说明这3种NCNFs催化剂均有一定的ORR催化活性。结合SEM、TEM图,加入PVP的PAN/PVP基NCNFs相较于PAN基NCNFs有较多的孔结构,加入KOH处理后,孔结构得到了丰富和拓展,所以从图5(d)中可以看出,NCNFs在O₂饱和溶液中的CV曲线面积逐渐增大。从图5(a)~图5(c)中可以得出,不同NCNFs催化剂的氧还原峰及峰电流密度为NCNF-1(-0.430 V, -0.495 mA/cm²)、NCNF-2(-0.425 V, -0.633 mA/cm²)、NCNF-3(-0.223 V, -2.142 mA/cm²),加入PVP和活化处理的方法均能使NCNFs催化剂的峰电位发生不同程度的正移,峰电流密度逐渐增大。

本文进一步对3种NCNFs催化剂和商业Pt/C

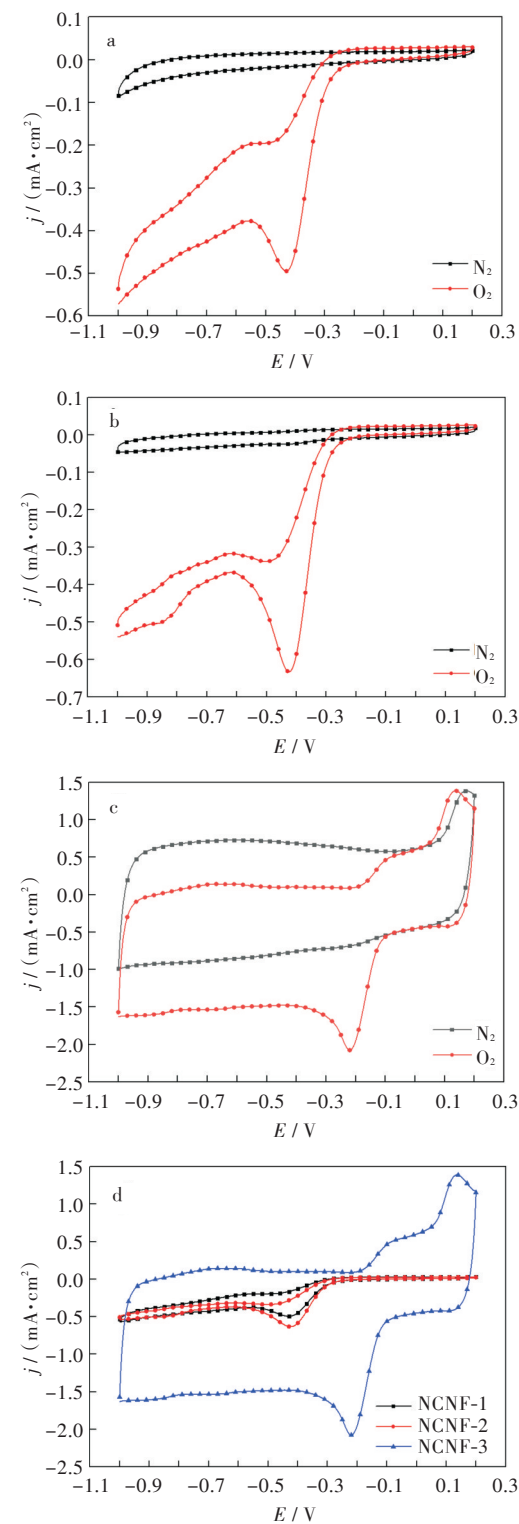


图5 三种NCNFs在0.1 mol/L KOH电解液中的CV曲线：
(a)NCNF-1,(b)NCNF-2,(c)NCNF-3,(d)NCNFs在O₂饱和
电解液中的CV曲线

Fig. 5 CV curves of three NCNFs in 0.1 mol / L KOH
electrolyte: (a) NCNF-1, (b) NCNF-2, (c) NCNF-3, (d)
NCNFs in O₂ saturated electrolyte

做线扫描伏安(line sweep voltammetry, LSV)曲线
来研究分析 ORR 催化性能, Koutecky-Levich(K-L)
方程可以用来描述扩散过程对催化过程的影响,

从而得到 ORR 的纯动力学特征, 并能计算得出不同 NCNFs 的电子转移数。

$$\frac{1}{-j} = \frac{1}{-j_k} + \frac{1}{-j_L} = \frac{1}{-j_k} + \frac{1}{-B\omega^{1/2}} \tag{1}$$

$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6} \tag{2}$$

式(1)中: j, j_k, j_L , 分别为盘电流密度、动力学电流密度和扩散限制电流密度; ω 为电极旋转速率(r/min)。式(2)中: n 是每个 O₂ 分子反应转移电子数; F 为法拉第常数, $F=96\ 485\ C \cdot mol^{-1}$; C_0 是 KOH 碱性溶液中 O₂ 的溶解度, $C_0=1.2 \times 10^{-6}\ mol \cdot cm^{-3}$; D_0 是 O₂ 在 KOH 碱性溶液中的扩散系数, $D_0=1.9 \times 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$; v 是 KOH 碱性电解液的动力学黏度, $v=0.01\ cm^2 \cdot s^{-1}$ 。 $-j^{-1}$ 和 $\omega^{-1/2}$ 呈线性相关, 从方程的斜率和与 Y 轴的截距结合式(2)可以计算得出电子转移数 n 值。

图 6 为不同的 NCNFs 和商业 Pt/C 的 LSV 曲线及对应的 K-L 拟合曲线, 转速为 400~2 500 r/min, 电势的扫描速率为 10 mV/s。为了方便比较, 电极转速为 1 600 r/min 下的 ORR 活性参数见表 2。在 LSV 曲线上, ORR 的起始电位与半波电位的值越高, 极限电流绝对值越大, 表明 ORR 的催化活性越高。

由表 2 可知, 加入 PVP 使得 NCNFs 的起始电位和半波电位均发生了正移, 极限电流密度增大, 但是幅度较小, 较 Pt/C 的差距较大, ORR 催化活性较小, 结合 SEM 和 TEM 表征结果来看, 加入 PVP 单纯的增加了 NCNFs 的比表面积, 对 ORR 的影响并不是很大。但是经过 KOH 处理之后, NCNFs 的各项 ORR 活性参数均有显著的提升, 起始电位和半波电位与原始 PAN 基 NCNFs 相比分别正移 220 mV 和 195 mV, 与 Pt/C 催化剂只相差 52 mV, 极限电流密度提升 2.01 mA/cm², 这与 XPS 表征分析的结果相吻合。

表 2 NCNFs 和 Pt/C 在 O₂ 饱和电解液中的 ORR 活性参数
Tab. 2 Activity parameters of NCNFs and Pt/C in
O₂ saturated electrolyte

| NCNFs | ORR 起始 电位 / mV | 半波电位 / mV | 极限电流密度 / (mA/cm ²) | 电子转 移数 n |
|--------|-------------------|--------------|-----------------------------------|---------------|
| NCNF-1 | -294 | -397 | -2.31 | 2.08 |
| NCNF-2 | -261 | -356 | -2.38 | 2.38 |
| NCNF-3 | -74 | -202 | -4.32 | 3.63 |
| Pt/C | -22 | -136 | -5.48 | 4.01 |

电极的氧还原反应表现为 4e 的转移过程, 产物均为水, 反应途径为一步 4e 过程或先以一个 2e 转移过程生成 HO^{2•} 中间产物后再以一个 2e 转移过程还原 HO^{2•} 生成 H₂O。由图 6(a, c, e, g) 可以看出, 不同的催化剂在不同转速下的 LSV 曲线可以分为

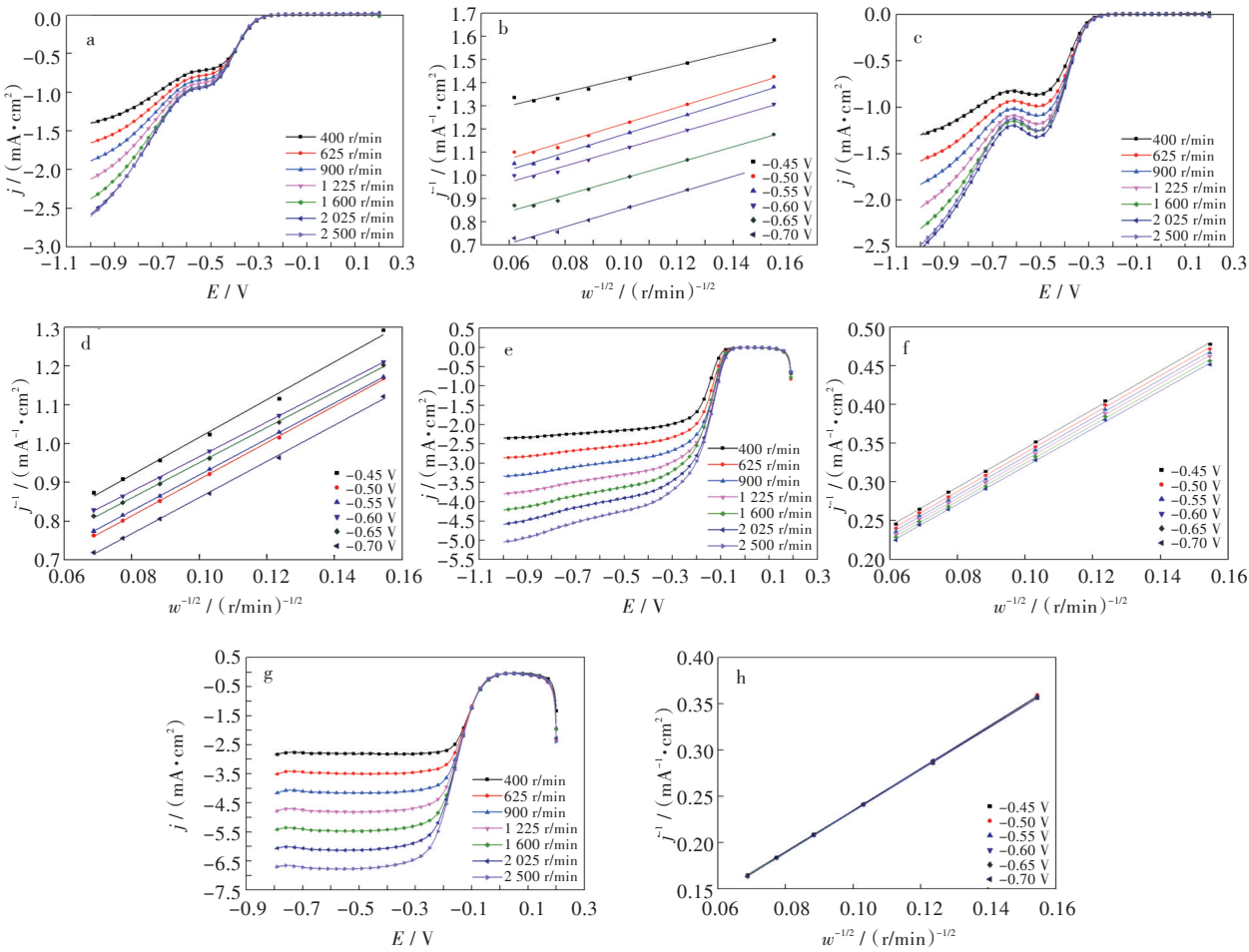


图6 NCNFs和Pt/C的LSV曲线以及K-L拟合曲线:(a,b)NCNF-1,(c,d)NCNF-2,(e,f)NCNF-3,(g,h)Pt/C
Fig. 6 LSV and K-L fitting curves of NCNFs and Pt/C:(a,b)NCNF-1,(c,d) NCNF-2,(e,f) NCNF-3,(g,h) Pt/C

3个区域,以Pt/C催化剂为例,当 $0\text{ V} < E < 0.2\text{ V}$ 时,电流密度与旋转速度无关,ORR过程为纯动力过程;当 $-0.2\text{ V} < E < 0\text{ V}$ 时,ORR过程为扩散-动力学混合控制过程;当 $-1.0\text{ V} < E < -0.2\text{ V}$ 时,反应为纯扩散过程,电流密度只由电极旋转速度决定,因为此时电势 E 足够大,反应电子转移速率足够快,物质传输的速度决定了ORR反应的速率,如图6(a)和图6(c)所示,此时若无极限电流平台,表明仍然有物质传输带来的电流密度的变化,ORR过程趋近于二电子过程,从图6(b)和图6(d)的K-L拟合曲线计算出PAN基NCNFs与PAN/PVP基NCNFs的各电势平均电子转移数分别为2.08和2.38,也符合二电子过程。极限电流密度平台越平,表明ORR过程越趋近于四电子过程,从图6(f)的K-L拟合曲线计算出KOH处理后的PAN/PVP基NCNFs各电势平均电子转移数3.63,表明其ORR过程基本为四电子反应进程,中间仅有少量的二电子反应进程发生,为了进一步研究少量二电子反应产生的中间产物,本文使用环盘电极,对环电流进

行了测试,计算 HO_2^- 的产率。 HO_2^- 的产率 η 与环电流密度 j_R 、盘电流密度 j 、电子转移数 n 满足以下关系^[18-20]:

$$n = \frac{4 \times j}{j + \frac{j_R}{N}} \tag{3}$$

$$\eta = 200 \times \frac{\frac{j_r}{N}}{j + \frac{j_r}{N}} \tag{4}$$

其中 N 为环盘电极的收集系数。图7为电极转速为1 600 r/min下 HO_2^- 的产率 η 与电极电势的关系,在电势 $E > 0.1\text{ V}$ 时,ORR过程为纯动力学控制过程,全部为四电子反应,没有二电子反应进程, HO_2^- 的产率趋近于0;在 $-0.4\text{ V} < E < 0.1\text{ V}$ 时,ORR过程为扩散-动力学混合控制过程,此时开始有二电子反应发生, HO_2^- 的产率从0逐渐增加;当 $E > -0.4\text{ V}$ 时,此时为纯扩散传质控制过程,在相同的转速条件下催化剂材料决定了ORR的速率,此时ORR过程同时有四电子反应和少量二电子反应, HO_2^- 的产率趋于稳定,保持在35%左右。

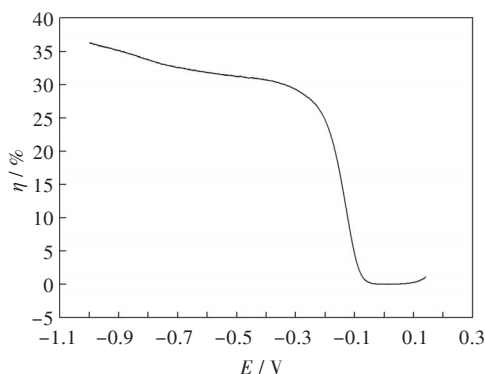


图7 电极转速为1 600 r/min下NCNF-3的 HO_2^- 产率 η 与电极电势的关系

Fig. 7 Relationship between HO_2^- yield and electrode potential of NCNF-3 at 1600 r/min

图8为NCNFs和Pt/C催化剂在添加3 mL的1 mol/L甲醇和未添加甲醇时的CV曲线。从图8

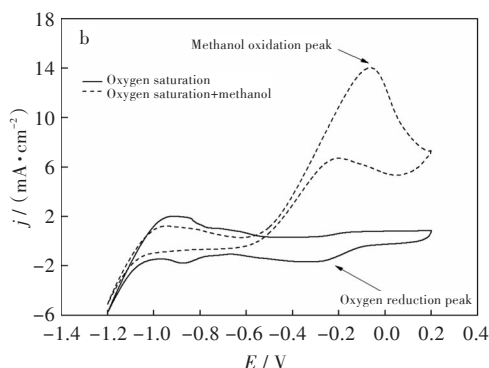
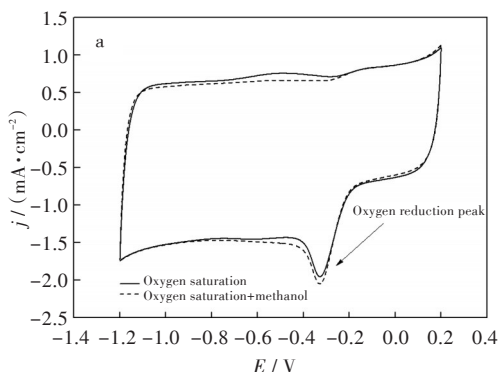


图8 不同电解液中的CV曲线:(a)NCNF-3,(b)Pt/C

Fig. 8 CV curves in different electrolytes: (a) NCNF-3, (b) Pt/C

图9为限制电压为-0.6 V、转速为1 600 r/min的条件下,NCNFs与Pt/C催化剂的计时电流(chronoamperometry,CA)曲线图。从图9可以看出经过3 600 s的稳定性测试,NCNFs和Pt/C均表现出了优秀的ORR稳定性。NCNFs测试结束时电流密度是初始电流密度的88%,Pt/C测试结束时的电

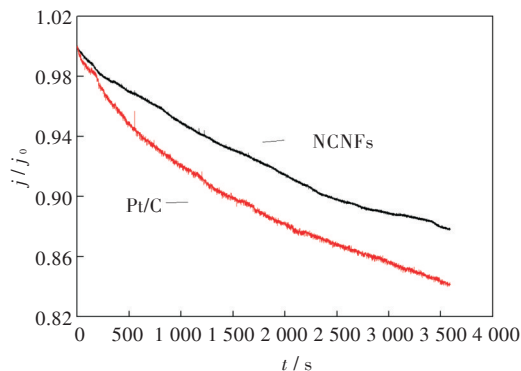


图9 NCNF-3和Pt/C在 O_2 饱和电解液中的CA曲线图

Fig. 9 CA curves of NCNF-3 and Pt/C in O_2 saturated electrolyte

中可以看出在添加甲醇前后,NCNFs的CV曲线基本完全重合,电解液中含有的少量甲醇并不会妨碍ORR的进行。可是商业铂碳在添加甲醇电解液中的表现则不相同,因为Pt做为一种贵金属催化剂对甲醇也有氧化作用,在电解液同时存在 O_2 和甲醇的情况下,Pt颗粒与2种物质均发生反应,而NCNFs则表现出了良好的抗甲醇干扰的能力,在添加甲醇后,Pt/C的CV曲线上的氧还原峰立即消失,出现了明显的甲醇氧化峰。这说明了在甲醇和 O_2 同时存在的条件下,Pt/C催化剂电极更加倾向于甲醇的氧化反应,ORR的过程则相对衰弱,所以如果用Pt/C做为ORR催化剂的话,其抗甲醇干扰性能差,而NCNFs则相反,在碱性电解液中表现出了极好的ORR选择性,具有非常好的甲醇抗干扰性能。将NCNFs作为ORR催化剂时,对燃料电池密封性的要求可以降低。

流密度是初始电流密度的84%,NCNFs的ORR稳定性略高于Pt/C。

3 结 语

通过对PAN的DMF溶液中加入PVP进行静电纺丝,再用KOH对其进行活化处理的方法制备的氮掺杂碳材料具有良好的ORR催化性能。加入PVP后的碳纤维直径变小,纤维变得粗糙、弯曲和紧密,并出现许多裂纹和孔隙,提高了碳材料的比表面积;经过KOH活化处理后,原先的孔结构得到了丰富和拓展,并且改变了掺氮官能团的种类,吡啶型氮消失,石墨型氮出现,提高了NCNFs的ORR催化活性。

NCNFs催化剂和Pt/C催化剂在相同测试条件下进行比较。加入PVP后的PAN/PVP基NCNFs相较原本的PAN基NCNFs各项ORR活性参数均有一定的提升,但是催化性能依旧较弱,经过KOH活化处理之后,各项ORR活性参数有了显著的提

升,NCNFs的起始电位和Pt/C相比只相差了52 mV。*K-L*分析表明NCNFs电子转移数为3.63,ORR过程趋近于四电子反应过程,并对少量二电子反应过程产生的中间产物HO₂⁻的产率进行了研究,在ORR的扩散传质过程中,HO₂⁻的产率稳定在35%左右。

在抗甲醇和稳定性测试中,NCNFs表现出了良好的抗甲醇干扰能力和比Pt/C优秀的稳定性。作为ORR催化剂时,可以降低对燃料电池密封性的要求以及提高催化剂的使用寿命。

参考文献

[1] 尹静. 电纺氮掺杂碳纳米纤维的改性及其氧还原催化性能的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.

[2] 侯明,衣宝廉. 燃料电池技术发展现状与展望[J]. 电化学,2011,18(1):1-13.

[3] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. Science, 2011,332(6028): 443-447.

[4] ZENG Z, ZHANG T, LIU Y, et al. Magnetic field-enhanced 4-electron pathway for well-aligned Co₃O₄/electrospun carbon nanofibers in the oxygen reduction reaction[J]. ChemSusChem, 2018, 11(3): 580-588.

[5] SUBRAMANI S, SATHYANARAYANAN S, ARUMUGAM S, et al. Electrospun carbon nanofibers encapsulated with NiCoP: a multifunctional electrode for supercapattery and oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8 (20) : 1800555 (1)-1800555(18).

[6] WANG J, KASKEI S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012,22(45): 23710-23725.

[7] MOON S C, CHOI J K, FARRIS R J. Highly porous polyacrylonitrile/polystyrene nanofibers by electrospinning[J]. Fibers and Polymers, 2008,9(3): 276-280.

[8] RENEKER D H, HUN I C. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning [J]. Nanotechnology, 1996,7(3): 216-223.

[9] JU Y W, PARK S H, JUNG H R, et al. Electrospun activated carbon nanofibers electrodes based on polymer blends [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009,156(6): A489-A494.

[10] LU X F, LIU X C, ZHANG W J, et al. Large-scale synthesis of tungsten oxide nanofibers by electrospinning [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006,298(2): 996-999.

[11] 贺海军. 静电纺丝法制备聚丙烯腈基纳米碳纤维及过程机理研究[D]. 西安:西安工程大学,2017.

[12] 邢宝林,谏伦建,张传祥,等. 超级电容器用活性炭电极材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(8) : 22-25.

[13] SHARIFI T, HU G Z, JIA X E, et al. Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes [J]. ACS Nano, 2012,6(10): 8904-8912.

[14] ZHANG C Z, HAO R, LIAO H B, et al. Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction [J]. Nano Energy, 2013, 2 (1): 88-97.

[15] LIN L, ZHU Q, XU A W. Noble-metal-free Fe-N/C catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction under both alkaline and acidic conditions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (31) : 11027-11033.

[16] TAO H C, YAN C, ROBERSON A W, et al. N-Doping of graphene oxide at low temperature for the oxygen reduction reaction [J]. Chemical Communications, 2017,53(5): 873-876.

[17] LIU J, SONG P, RUAN M B, et al. Catalytic properties of graphitic and pyridinic nitrogen doped on carbon black for oxygen reduction reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(7): 1119-1126.

[18] JIN C, CAO X C, ZHANG L Y, et al. Preparation and electrochemical properties of urchin-like La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ perovskite oxide as a bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction [J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 225-230.

[19] THOMMES M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials [J]. ChemieIngenieur Technik, 2010,82(7): 1059-1073.

[20] HYODO T, HAYASHI M, MIURA N, et al. Catalytic activities of rare-earth manganites for cathodic reduction of oxygen in alkaline solution [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143 (11) : L266-L267.