复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

多孔纳米碳纤维与炭黑复合载体负载Pt对氧还原反应活性和耐久性的影响

黄歆榕 李光

Effect of Pt supported on the hybrid of porous carbon nanofibers and carbon black on oxygen reduction reaction activity and durability

HUANG Xinrong, LI Guang

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240526.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氮掺杂碳纳米片负载Fe-Co-Pt复合材料的制备及其氧还原电活性

Fabrication and oxygen reduction reaction electroactivity of Fe-Co-Pt loaded on nitrogen-doped carbon nanosheet composites

复合材料学报. 2022, 39(3): 1110-1119 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210506.001

面向氢空、无增湿操作条件的高保水性质子交换膜的制备与性能

Preparation and Application Research of Super Absorbent Polymer Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

复合材料学报. 2021, 38(11): 3884-3895 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.001

过渡金属和磷共掺杂多孔碳作为氧气还原电催化剂

Transition metal and phosphorus co-doped porous carbon as electrocatalyst for oxygen reduction

复合材料学报. 2023, 40(2): 844-851 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220228.002

天然粘土矿物材料在质子交换膜中的应用进展

Application progress of natural clays in proton exchange membrane

复合材料学报. 2024, 41(3): 1166-1178 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231031.003

多孔碳负载钌单原子和钌纳米团簇催化剂用于高效析氢反应

Porous carbon supported ruthenium single atom and ruthenium nanoclusters catalysts for efficient hydrogen evolution reaction

复合材料学报. 2023, 40(4): 2155-2168 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.001

磺化聚砜-聚多巴胺-ZrO_2有机无机杂化复合质子交换膜的结构及性能

Structure and properties of sulfonated polysulfone-poly-dopamine-ZrO_2 hybrid composite proton exchange membrane

复合材料学报. 2019, 36(11): 2522-2529 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190123.001

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 42 卷 第 3 期 3 月 2025 年
Vol. 42 No. 3 Mar 2025

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20240526.001

多孔纳米碳纤维与炭黑复合载体负载 Pt 对氧还原反应活性和耐久性的影响

分享本文

黄歆榕，李光*

（东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室，上海 201620）

摘 要：进一步提高 Pt 催化剂对氧还原反应 (ORR) 的催化活性和稳定性是促进质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 商业化的关键。采用静电纺丝结合高温碳化的方法制备了直径约 200 nm 的多孔纳米碳纤维 (PCNF)，将其与炭黑 (CB) 混合作为 Pt 催化剂的复合载体，并使用乙二醇还原法制备了催化剂 Pt/PCNF-CB，通过与商业 Pt/C 催化剂的对比，研究了 Pt/PCNF-CB 对 ORR 的催化活性与稳定性。当载体中 CB 含量为 40wt% 时，PCNF 与 CB 能相互分散均匀，构建独特的三维贯通结构，以此混合载体制备的催化剂 Pt/PCNF-CB-40 在酸性电解液中表现出优良的 ORR 电催化活性，与 Pt/C 相比具有更高的起始电位 (0.975 V) 与半波电位 (0.781 V)。同时，基于 Pt/PCNF-CB-40 的膜电极 (MEA) 表现出优良的输出性能，在铂载量较低的条件下其峰值功率密度高达 599 mW·cm^{-2}，较商业 Pt/C 催化剂提升 19%，并且在加速应力测试 (AST) (0.6 V 和 0.95 V) 30 k 次循环后最大功率密度仅损失 21%，而商业 Pt/C 催化剂损失了 41%，证明了 PCNF 与 CB 形成的复合载体对提高催化剂活性和稳定性具有积极作用。

关键词：质子交换膜燃料电池；多孔纳米碳纤维；电催化剂；膜电极；氧还原反应

中图分类号: TM911.4；TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1452-09

Effect of Pt supported on the hybrid of porous carbon nanofibers and carbon black on oxygen reduction reaction activity and durability

HUANG Xinrong , LI Guang*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Further improving the activity and stability of Pt catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) is the key to promote the commercialization of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). In this paper, porous carbon nanofibers (PCNF) with a diameter of about 200 nm were prepared by electrospinning and followed carbonization, which were mixed with carbon black (CB) as a hybrid support for Pt catalysts, and the catalysts Pt/PCNF-CB were prepared by means of ethylene glycol reduction method. The electrocatalytic activity and stability of Pt/PCNF-CB for ORR was investigated by comparing it with commercial Pt/C. When the CB content in the support was 40wt%, PCNF and CB could disperse uniformly to construct a unique three-dimensional through structure, and the Pt/PCNF-CB-40 prepared from this hybrid support shows excellent ORR electrocatalytic activity in acidic electrolyte with higher onset potential (0.975 V) and half-wave potential (0.781 V) compared with commercial Pt/C. Meanwhile, the Pt/PCNF-CB-40-based membrane electrode assembly (MEA) exhibits higher output performance with a peak power density of up to 599 mW·cm^{-2} at low Pt loading, which is a 19% improvement over the commercial Pt/C, and the maximum power density is only lost by 21% after 30 k of accelerated stress test (AST) (0.6 V and 0.95 V), compared with the loss of the commercial Pt/C by 41%, demonstrating that the hybrid support formed by PCNF and

收稿日期：2024-04-07; **修回日期**：2024-05-13 ; **录用日期**：2024-05-20 ; **网络首发时间**：2024-05-27 16:39:52
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240526.001
通信作者：李光，博士，教授，博士生导师，研究方向为纳米碳纤维复合/杂化材料 E-mail: lig@dhu.edu.cn
引用格式：黄歆榕，李光. 多孔纳米碳纤维与炭黑复合载体负载 Pt 对氧还原反应活性和耐久性的影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1452-1460.
HUANG Xinrong, LI Guang. Effect of Pt supported on the hybrid of porous carbon nanofibers and carbon black on oxygen reduction reaction activity and durability[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1452-1460(in Chinese).

CB has a positive effect on improving electrocatalytic activity and stability.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell; porous carbon nanofiber; electrocatalysts; membrane electrode assembly; oxygen reduction reaction

传统化石能源具有不可再生性，因此，探索清洁、高效且安全的可再生能源体系成为当务之急[1-4]。质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 以氢气和氧气作为反应原料通过电化学反应将化学能转换为电能，其唯一的副产物是水，是一种完全清洁的能源装置，因而备受关注[5-6]。

然而，PEMFC 阴极氧还原反应 (ORR) 的动力学缓慢与过电位高是影响 PEMFC 整体性能的关键因素，必须依靠贵金属 Pt 基催化剂以加快反应。目前的商业 Pt 催化剂是将 3~5 nm 的 Pt 纳米颗粒负载于平均直径约 40 nm 的炭黑颗粒上 (Pt/C)。由于炭黑颗粒在电池运行的酸性条件下极易受侵蚀，以及炭黑与 Pt 粒子的相互作用不强，导致 Pt/C 催化剂性能随应用时间延长而大幅度衰减，耐久性差[7-8]。

近年来已有许多研究报道通过改变催化剂载体来提高 Pt 基催化剂性能。高石墨化程度的碳材料如碳纳米管[9-11]，石墨烯[12-13]、碳纳米纤维[14-15]等被认为具有更强的抗腐蚀能力，它们被用作催化剂载体沉积 Pt 纳米颗粒能够提高催化剂性能[16]。例如，Lu 等[17] 使用 N 掺杂碳纳米管 (NCNT) 作为载体负载 Pt 能阻止催化纳米颗粒的团聚。Kong 等[18] 将 TiO_2 掺杂碳纳米管作为 Pt 催化剂载体，所制备的 Pt 催化剂的质量活性是商业 Pt/C 催化剂的 5.3 倍并且具有优异的稳定性。Hao 等[19] 利用三维石墨烯网络开发了一种新型超低铂负载 PEMFC 催化剂层，在 30 k 电位循环 (0.6 V 和 0.95 V) 后最大功率密度仅损失 32%，低于商业 Pt/C 损耗的 53%。除了单一组分的载体，复合体系也被研究作为催化剂载体。Park 等[20] 使用 CB 作为 Pt 负载二维石墨烯片之间的间隔物制备复合载体，CB 有效地修饰了石墨烯载体阵列，暴露了更多的 Pt 纳米颗粒的反应活性位点，提高了膜电极 (MEA) 输出性能。Ji 等[21] 使用电化学法获得了 N 掺杂的还原氧化石墨烯 (NrEGO) 与炭黑 (CB) 混合作为催化剂载体负载 Pt 并制备成 MEA，在 0.60 V 下，MEA 性能提高到 934 mW·cm^{-2}，为商业 Pt/C 的 1.55 倍。在经过 30 k 次循环加速应力测试 (AST) 后催化剂在 0.8 A·cm^{-2} 处电压损耗仅为 10 mV。

多孔碳纳米纤维 (PCNF) 具有丰富的孔结构、缺陷以及粗糙表面，是沉积 Pt 纳米颗粒的理想载体[22]。研究表明，不同尺寸碳材料混合构筑催化剂碳载体能够有效提高催化剂的分散性、催化活性、导电性等，因此本工作使用 PCNF 和 CB 构筑复合载体，通过乙二醇还原法在其表面沉积 Pt 纳米颗粒制备得到一种高活性、高耐久性的 Pt 基催化剂 (Pt/PCNF-CB)，探究了 PCNF 的掺杂对提高催化剂活性与耐久性的影响，并进一步将其作为 ORR 催化剂组装成为 MEA 进行性能评估。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)，六水合氯铂酸 ($H_2PtCl_6·6H_2O$)，乙二醇 (EG)，异丙醇 (IPA)，浓硫酸 (H_2SO_4)：国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile，PAN，相对分子质量 Mn=150 000)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA，相对分子质量 Mn=20 000)，合肥思品科技有限公司；炭黑 (CB，规格 XC-72R)，Cabot 公司；全氟磺酸溶液 (Aquivion D79-25BS，25wt%)，美国 DuPont 公司；商用铂碳催化剂 (Pt/C，20wt%Pt)，Johnson Matthey 公司；催化剂涂覆膜 (CCM，JM20)，苏州晟尔诺科技有限公司；气体扩散层 (GDL，SGL-28BC)，德国 SGL Carbon 公司。

1.2 多孔纳米碳纤维 (PCNF) 的制备

通过对聚合物共混体系进行静电纺丝，对共混纤维进行预氧化和碳化制备 PCNF[23-25]。在 DMF 中以 7∶3 的比例加入 PAN 与 PMMA，总固含量为 18%，于室温下搅拌直至获得均匀的静电纺丝溶液。将纺丝液置于装有 23G 针头纺丝注射器 (平口不锈钢 23G，青岛盘丝科技有限公司) 中进行静电纺丝。采用包覆铝箔的圆柱形滚筒收集静电纺丝纳米纤维，保持接收距离 18 cm，施加的电压为 18 kV，挤出速率为 0.9 mL·h^{-1}。环境温度、湿度保持在 25℃ 以及 40%。纺丝结束后将纤维收集，在马弗炉 (BX-2.5-10，上海伯欣仪器设备厂) 中将其进行预氧化处理后，使用管式炉 (GSL-1700X，合肥科晶材料技术有限公司) 在 1 000 ℃ 下将预氧化后的纤维碳化 2 h，PMMA 在碳化后完全分解，得到 PCNF。

1.3 催化剂 Pt/PCNF-CB 的制备

PCNF 与 CB 作为复合载体负载 Pt 制备催化剂。为了实现两者更好的分散性，CB 在用去离子水稀释后的硝酸溶液中 60℃ 处理 4 h，用去离子水离心洗涤 3 次并干燥。将干燥后的 CB 以质量分数 0wt%、30wt%、40wt%、50wt% 的比例与 PCNF 混合作为复合载体材料用于负载 Pt 粒子。

以氯铂酸作为前驱体使用乙二醇还原法制备 Pt 催化剂。取 80 mg 载体材料，加入乙二醇与去离子水，二者体积比为 2∶1。将混合溶液超声 1 h 后加入一定量的氯铂酸继续超声 1 h 至分散均匀后，在 N_2 氛围下于 135℃ 回流 3 h，并不断搅拌。反应结束后将液体去离子水与无水乙醇离心洗涤 3 次，于 80℃ 真空烘箱 (DZF-6012，上海一恒科学仪器有限公司) 内烘干 12 h 得到催化剂粉末 Pt/PCNF、Pt/PCNF-CB-30、Pt/PCNF-CB-40，Pt/PCNF-CB-50。经 ICP-AES 分析，所制备的催化剂中 Pt 含量均接近理论值 (20%±1.5%)。

1.4 物理表征

利用场发射扫描电镜 (SEM，HITACHI Regulus 8230，日本 Hatachi 公司) 研究了 PCNF 与 CB 复合载体的形貌，采用 200 kV 透射电子显微镜 (TEM，JEOL-2100F，日本 JEOL 公司) 检测了 Pt 纳米颗粒在纤维上的分散性与粒径大小，以 λ=1.54 Å的 Cu Kα 辐射为辐射源，用 Bruker D2 Advance 粉末 X 射线衍射仪获得了 Pt/PCNF-CB 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

1.5 电化学表征

催化剂的电化学性能由电化学工作站 (CHI 760 E Instruments) 的三电极体系进行测试。在室温下，使用旋转圆盘电极 (RDE)、铂片与饱和甘汞电极分别作为工作电极、对电极和参比电极。称取 2 mg 催化剂，加入 50 μL 全氟磺酸溶液 (5wt%) 去离子水 800 μL 去离子水与 200 μL 无水乙醇，超声 15 min 后获得分散均匀的催化剂油墨，将 20 μL 催化剂油墨滴于抛光打磨后的工作电极上并干燥用于之后测试。在氧饱和状态下的 0.5 mol·L^{-1} 的 H_2SO_4 溶液中以 50 mV·s^{-1}、5 mV·s^{-1} 以及 100 mV·s^{-1} 的扫速采用循环伏安法 (CV)，线性扫描伏安法 (LSV) 与加速老化测试 (ADT) 完成电化学表征。其中 LSV 采取转速 1 600 r/min[17, 21]，通过积分 CV 曲线中的氢脱附峰计算电化学活性面积 (ECSA) 来衡量催化剂活性[26]：

$$\mathrm{ECSA} = \frac{Q_h}{Q_m \mathrm{E.L}} \tag{1}$$

式中：Q_h 为氢解吸的库仑电荷 (mC·cm^{-2})；Q_m 为原子光滑表面的吸附电荷，Pt 的 Q_m 值为 210 mC·cm^{-2}；E.L 表示电极中的 Pt 负载量 g_{Pt}·cm^{-2}。

1.6 膜电极 (MEA) 的制备

采用催化剂涂覆膜法制备阳极和阴极催化剂层 (CL)。阳极采用商业 Pt/C (20wt%)，加入异丙醇和去离子水形成油墨浆料，将浆料喷涂于 5 cm^2 的质子交换膜 (Gore MX) 上，阳极的 Pt 负载量控制在 0.1 mg_{Pt}·cm^{-2}。阴极 CL 的制备与阳极相似，以自行合成的 Pt/PCNF-CB-40 作为催化剂，加入异丙醇与去离子水，将制备好的油墨浆料喷在膜的另一侧，与阳极对齐，使阴极一侧 CL 的 Pt 载量达到 0.15 mg_{Pt}·cm^{-2} 的负载，由此得到包括阴极 CL 与阳极 CL 的膜 (CCM)，将碳纸 (SGL-28BC) 作为阳极与阴极的气体扩散层与上述 CCM 层层组合，在 40 kg·cm^{-2} 的压力下以 150℃ 热压 2 min 以获得 MEA。

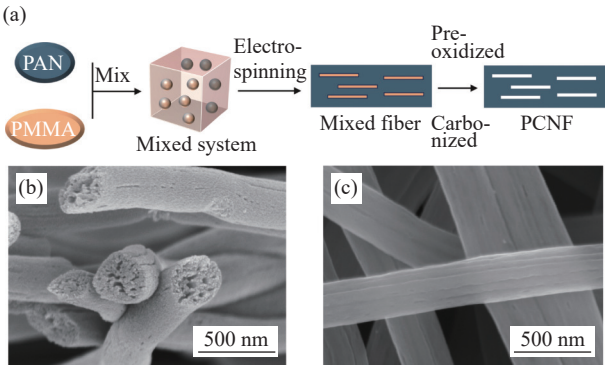
1.7 MEA 性能测试

单电池包括端板、集流板、石墨流道板和聚四氟乙烯 (PTFE) 垫片等部分。端板位于电池最外两端，能够均匀分配给电池各个部位的压力，集流板则是一块用于收集电流、传导电子镀金铝片，石墨流道板是为阳极的氢气和阴极的空气提供流通的线路，与 MEA 直接接触。将 MEA 组装于石墨流道板间，使用 Scribner 850G 燃料电池系统测量 MEA 性能。首先，将电池加热至 80℃，在阴极和阳极分别施加 0.5 L·min^{-1} 的湿化气体水化膜 2 h。在燃料电池测试中分别向阴极和阳极提供流量为 0.5 L·min^{-1} 的空气和 0.5 L·min^{-1} 的氢气 (纯度为 99.999%)，气体的背压均为 100 kPa。测量极化曲线时，将阴极、阳极气体露点和电池温度保持在 80℃。MEA 稳定性测试使用 0.6 V 和 0.95 V 的方波电压循环，每个电位保持 2.5 s，上升时间为 0.5 s (每个周期 6 s)，分别记录 5 k、10 k、30 k 次电压循环后的极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 PCNF 与 Pt/PCNF-CB 的形貌

通过 PAN/PMMA 共混纤维制备 PCNF 的原理如图 1(a) 所示。由于 PMMA 是热解聚合物，经高温碳化后热分解完全去除，在纤维上留下孔结构。与此同时，作为碳前驱体的 PAN 组分转化为碳。



PAN—Polyacrylonitrile; PMMA—Polymethyl methacrylate

图 1　多孔纳米碳纤维 (PCNF) 制备工艺示意图 (a) 与 PCNF 的 SEM 图像：断面 (b)；表面 (c)

Fig. 1　Process schematic of porous carbon nanofibers (PCNF) (a) and SEM images of PCNF: Cross section (b); Surface (c)

PCNF 的断面与表面形貌如图 1(b) 和 1(c) 所示，纤维直径约为 200~300 nm，其截面和表面呈现粗糙多孔的结构。与表面平滑的纳米碳纤维相比，多孔结构的存在提高了表面活性，促进催化剂 Pt 粒子的均匀沉积，提高了锚定 Pt 粒子的能力，同时这种多孔结构也被认为能够增强电化学体系催化能力[27]。

在 PCNF 中添加不同比例 CB 的复合体作为载体负载 Pt 后得到 Pt/PCNF、Pt/PCNF-CB-30、Pt/PCNF-CB-40、Pt/PCNF-CB-50 的 SEM 图像如图 2(a)~2(d) 所示。当载体材料中 CB 的比例为 40% 时，CB 与 PCNF 之间呈现出更好的分散性，PCNF 被 CB 均匀填充。此时，PCNF 类似骨架搭建三维贯通结构，CB 既是 Pt 载体，也是 PCNF 之间的导电连接介质，二者优势互补，在电子传导、反应气体传输以及水去除多方面取得平衡。

进一步通过图 2(e)~2(h) 的催化剂 TEM 图像观测可发现 CB 与 PCNF 之间有着很好的结合力，形成了良好的电子通路。图 3 为催化剂的 XRD 曲线。所有催化剂都表现出相似的峰形，在 2θ=40°、46° 和 68°给出了 3 个特征峰，分别对应为 Pt(111)、Pt(200) 和 Pt(220) 晶面[28]，表明样品中的 Pt 粒子呈现出面心立方 (fcc) 结构。根据 Pt(111) 特征峰半高宽利用 Scherrer 方程计算得出 Pt 的平均粒径约为 2~3 nm。图 4 为催化剂形貌的 TEM 图像，可以看到 Pt 颗粒成功负载于复合载体上。其中负载于 PCNF 表面的 Pt 纳米粒子更加均匀，体现了多孔粗糙的 PCNF 表面对提高 Pt 颗粒分散性的积极作用。图 4(d) 的插图测得晶格间距为 0.236 nm，对应 Pt(111) 晶面[29]，这也与 XRD 图像中 Pt(111) 晶面特征峰最显著的结果对应。此外，从 TEM 图像中测量得到 Pt 平均粒径为 3.03 nm，这个结果与从 XRD 衍射峰计算的结果吻合。

2.2　催化剂的电化学表征

采用 CV 扫描可得到催化剂的电化学活性面积 (ECSA)。图 5(a) 为催化剂在 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 电解液中氧饱和状态下得到的 CV 曲线，可见 Pt/PCNF-CB-40 的氢脱附峰面积最大，计算后得

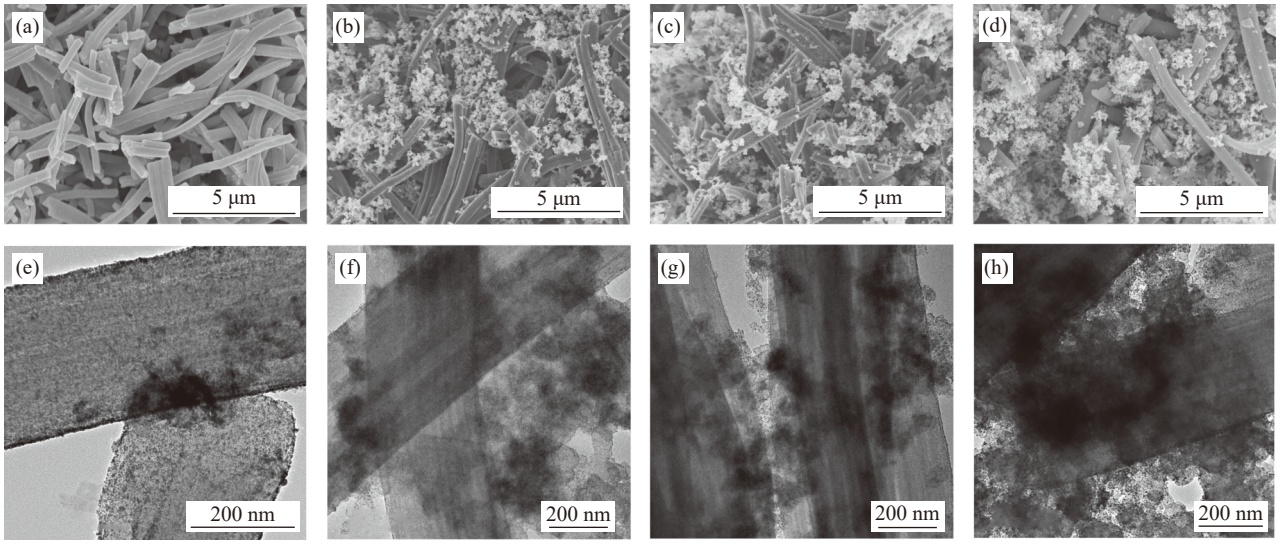


图 2　催化剂的 SEM 图像：Pt/PCNF (a)，Pt/PCNF-CB-30 (b)，Pt/PCNF-CB-40 (c)，Pt/PCNF-CB-50 (d)；催化剂的 TEM 图像：Pt/PCNF (e)，Pt/PCNF-CB-30 (f)，Pt/PCNF-CB-40 (g)，Pt/PCNF-CB-50 (h)

Fig. 2　SEM images of electrocatalysts: Pt/PCNF (a), Pt/PCNF-CB-30 (b), Pt/PCNF-CB-40 (c), Pt/PCNF-CB-50 (d); TEM images of electrocatalysts: Pt/PCNF (e), Pt/PCNF-CB-30 (f), Pt/PCNF-CB-40 (g), Pt/PCNF-CB-50 (h)

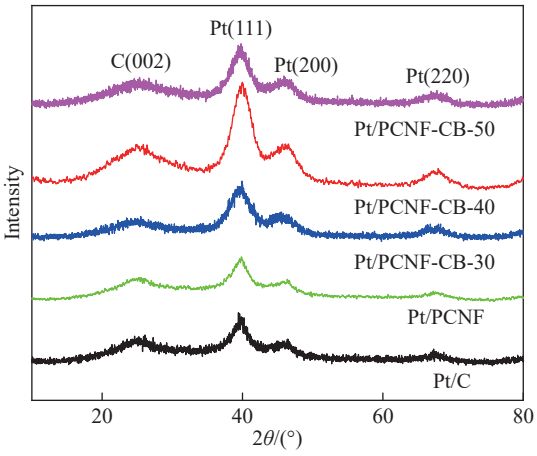
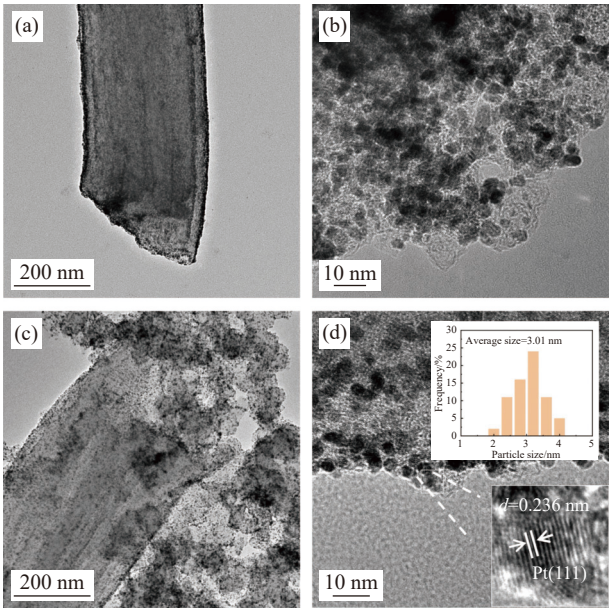


图 3　各催化剂的 XRD 图像

Fig. 3　XRD patterns of electrocatalysts



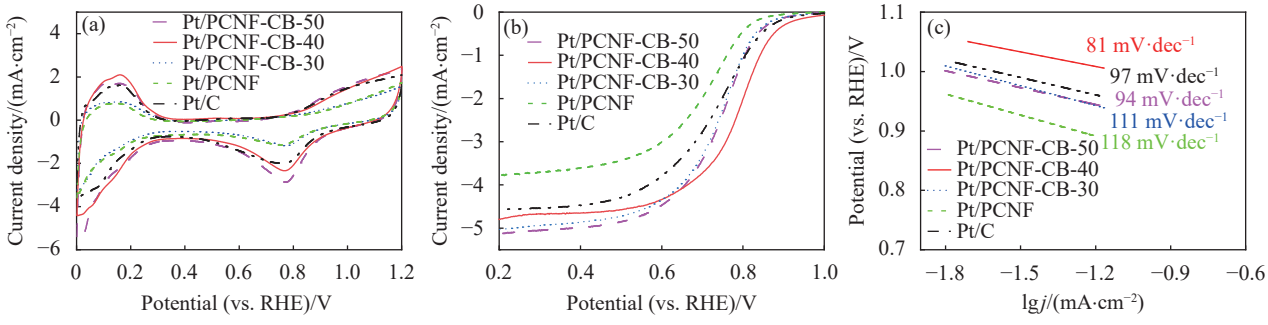
d—Interplanar spacing

图 4　Pt/PCNF-CB 的 TEM 图像

Fig. 4　TEM images of Pt/PCNF-CB electrocatalysts

到 Pt/PCNF-CB-40 的 ECSA 为 86.3 $m^2·g^{-1}$，高于 Pt/PCNF-CB-50 (83.0 $m^2·g^{-1}$)、Pt/PCNF-CB-30 (44.6 $m^2·g^{-1}$)、Pt/PCNF (32.4 $m^2·g^{-1}$) 与 Pt/C (71.7 $m^2·g^{-1}$)。这应该是由于在纤维粗糙表面上 Pt 颗粒的分布能够更加均匀，从而提供了更多的活性位点；此外，由 PCNF 与 CB 相互分散搭建的三维多孔结构能提供更多三相反应界面，这与 Park 将 CB 与三维石墨烯混合体系作为载体制备 Pt 催化剂的结果一致，他们认为 CB 有效修饰了石墨烯载体阵列结构，提供了更多三相反应界面[20]。Pt/PCNF 与 PCNF-CB-30 作为载体的电催化活性欠佳可能是由于当 PCNF 含量较高时，其本身的导电性因实验室碳化温度受限小于 CB。而当 CB 含量升高时，三维贯通结构不充分导致催化剂性能降低，两者存在一种优化的比例即 CB 含量 40wt%。

使用旋转圆盘电极 (RDE) 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中以 1 600 r/min 的电极转速与 50 $mV·s^{-1}$ 的扫速通过 LSV 获得的极化曲线如图 5(b) 所示。催化剂 Pt/PCNF-CB-40 的起始电位和半波电位（$E_{1/2}$）分别为0.975 V 与0.781 V，均高于Pt/PCNF-CB-50(0.916 V 与 0.741 V)，Pt/PCNF-CB-30 (0，910 V 和 0.739 V)，Pt/PCNF (0.865 V 与 0.706 V) 与商业 Pt/C (0.930 V 和 0.732 V)，证明 Pt/PCNF-CB-40 具有最优的氧还原 (ORR) 催化活性。Pt 纳米颗粒的均匀分布以及合适比例的 PCNF 与 CB 之间形成了良好的三维电子通路，加快了催化反应。对于催化剂的 ORR 活性也通过塔菲尔 (Tafel) 斜率进行验证。如图 5(c) 所示，Pt/PCNF-CB-40 的 Tafel 斜率为 81 $mV·dec^{-1}$，小于商业 Pt/C (97 $mV·dec^{-1}$) 的值，说明 Pt/PCNF-CB-40 拥有较快的 ORR 动力学。



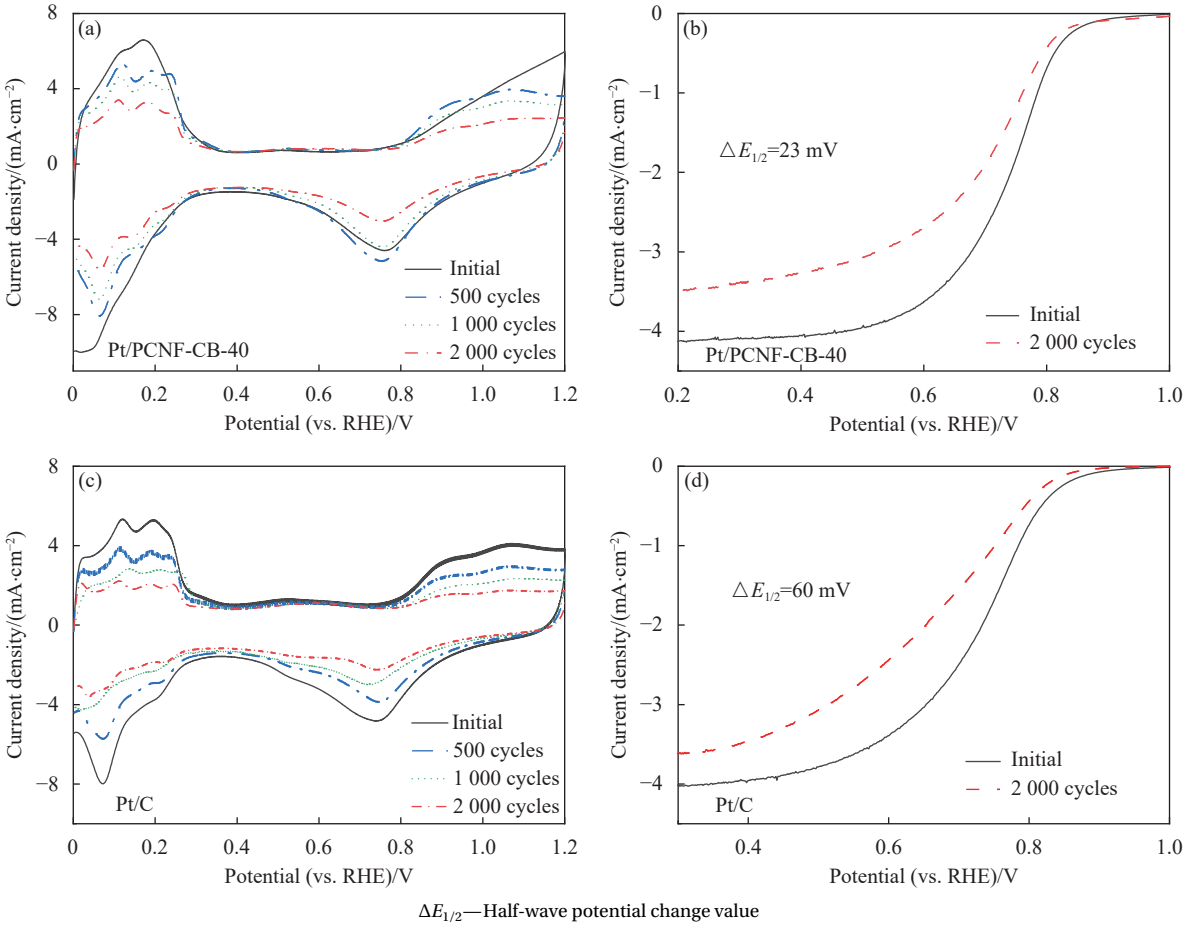
RHE—Reversible hydrogen electrode

图 5　商业 Pt/C 与 Pt/PCNF-CB 在 0.5 $mol·L^{-1}$ H_2SO_4 中的 CV 曲线 (扫描速率为 50 $mV·s^{-1}$) (a)、LSV 曲线 (扫速为 1 600 r/min) (b) 与 Tafel 斜率 (c)

Fig. 5　CV curves of commercial Pt/C and Pt/PCNF-CB series electrocatalysts in 0.5 $mol·L^{-1}$ H_2SO_4 (under the scanning rate of 50 $mV·s^{-1}$) (a), LSV curves of commercial Pt/C and Pt/PCNF-CB series electrocatalysts (under the 1 600 r/min electrode rotation speed) (b), and Tafel plots (c)

2.3 催化剂耐久性测试

催化剂的耐久性对电池性能维持十分重要。ADT 常用来评估催化剂的耐久性。图 6(a) 和 6(c) 为 Pt/PCNF-CB-40 与 Pt/C 催化剂以 100 mV·s^{-1} 的扫速在 0~1.2 V 之间循环不同次数时其中代表性的几条 CV 曲线。与 Pt/C 相比，Pt/PCNF-CB-40 具有优良的耐久性，循环 2 000 圈后仅衰减了 51% 的 ECSA，少于 Pt/C 催化剂的 67%。图 6(b) 和 6(d) 为 2 000 圈后催化剂 Pt/PCNF-CB-40 和 Pt/C 的 LSV 曲线图，Pt/C 催化剂半波电位发生了较大程度的负移，其半波电位衰减了 60 mV，而 Pt/PCNF-CB-40 经过 2 000 次 ADT 循环后，半波电位仅下降了 23 mV。商业催化剂所用的载体多孔炭黑在运行过程中的团聚腐蚀现象严重，锚定 Pt 粒子的能力较差[30]，在 2 000 圈循环后半波电位下降更多。碳材料中的结构缺陷被证明是调节表面电荷分布和电催化活性中心位置的有效手段，可以用来捕获和稳定反应产物[31-32]。Pt/PCNF-CB-40 耐久性的提高应该是由于复合载体中 PCNF 上丰富的缺陷位点与 Pt 粒子之间的强结合能有效抑制了 Pt 粒子的迁移，防止其从载体脱落与聚集。从老化后催化剂的 TEM 图也可以证明这一点。如图 7(a) 所示，经过 2 000 圈 ADT 后，Pt 颗粒在纤维上仍然分散得比较均匀，而商业 Pt/C 催化剂在老化后其 Pt 颗粒呈现出团聚、脱落的现象。这说明 Pt/C 催化剂中 Pt 纳米颗粒与碳载体之间的相互作用较弱，使得负载的 Pt 纳米颗粒不稳定，在长期的工作环境中发生团聚，从而导致催化剂的催化活性降低。



$\Delta E_{1/2}$—Half-wave potential change value

图 6 商业 Pt/C 和 Pt/PCNF-CB-40 催化剂 2 000 圈循环老化前后的 CV 与 LSV 曲线

Fig. 6 CV and LSV curves of commercial Pt/C and Pt/PCNF-CB-40 electrocatalysts before and after 2 000 potential sweeps

2.5 MEA 性能

以自制的 Pt/PCNF-CB-40 和商业 Pt/C 分别制备了 MEA，其极化曲线如图 8(a) 所示，在 H_2/Air 条件下，以 Pt/PCNF-CB-40 为催化剂的 MEA 最大功率密度为 599 mW·cm^{-2} (表 1)，高于以 Pt/C 催化剂对应的 MEA 的最大功率密度 502 mW·cm^{-2}。这

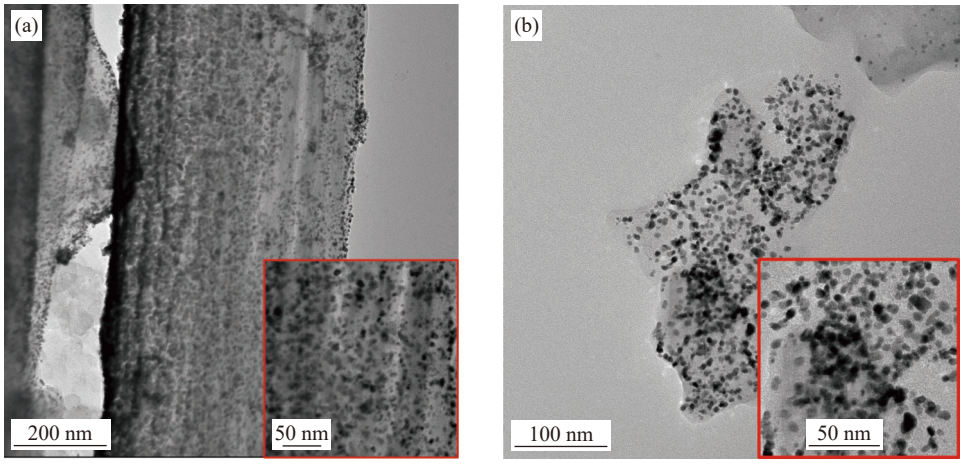
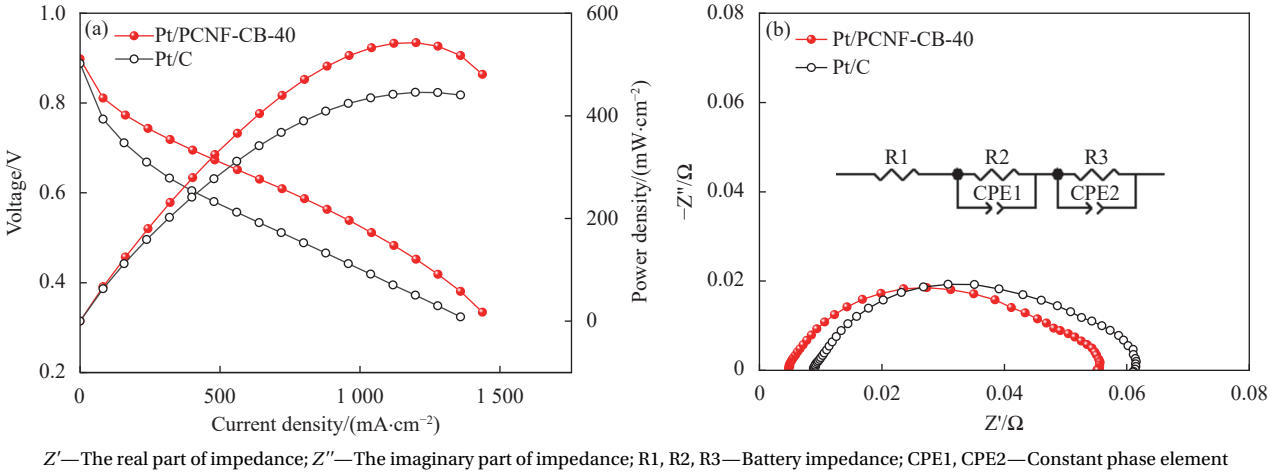


图 7　Pt/PCNF-CB-40 (a) 和商用 Pt/C (b) 催化剂 2 000 圈循环老化后的 TEM 图

Fig. 7　TEM images of Pt/PCNF-CB-40 (a) and commercial Pt/C (b) electrocatalysts after 2 000 potential sweep

也进一步证明 Pt/PCNF-CB-40 具有比 Pt/C 更好的性能，这一方面归功于负载在 PCNF-CB-40 上的 Pt 催化活性更高，另一方面也归功于含 PCNF 的复合载体搭建的三维贯通立体网络结构有利于反应气体的传输，减小了传质极化。为了进一步揭示两者在 MEA 中作用的机制，在 0.4 A·cm^{-2} 下进行了 EIS 测试。如图 8(b) 所示，两个样品都表现出典型的类半圆曲线，经过电路模拟和计算得到两个 MEA 的内阻 (R_0)、电荷转移阻抗 (R_{ct}) 和传质阻抗 (R_{mt})，见表 1。表 1 数据表明，与商业 Pt/C 相比，由 Pt/PCNFCB-40 制备的 MEA 表现出更低的 R_0、R_{ct} 与 R_{mt}，再次证明以 PCNF 与 CB 混合体系作为载体比单一组分更有优势，它们能与气体扩散层材料更好匹配，构建精细化界面结构，通过三维贯通结构改善传质，这些对提高 MEA 性能更有帮助。



Z'—The real part of impedance; Z''—The imaginary part of impedance; R1, R2, R3—Battery impedance; CPE1, CPE2—Constant phase element

图 8　Pt/PCNF-CB-40 与 Pt/C 分别作为阴极的膜电极 (MEA) 在 H_2/Air 中的极化曲线与功率密度曲线 (a) 以及 Pt/PCNF-CB-40 与 Pt/C 在 0.4 A·cm^{-2} 下的电化学阻抗谱 (EIS) 曲线 (b)

Fig. 8　Polarization and power density curves (a) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves (b) of membrane electrode assembly (MEA) of Pt/PCNF-CB-40 and Pt/C as cathodes respectively in H_2/Air at 0.4 A·cm^{-2}

表 1　以 Pt/PCNF-CB-40 与 Pt/C 制备的 MEA 电化学性能对比

Table 1　Comparison of electrochemical properties of MEA prepared with Pt/PCNF-CB-40 and Pt/C

Sample	The maximum power density/(mW·cm^{-2})	R_0/(mΩ·cm^{-2})	R_{ct}/(mΩ·cm^{-2})	R_{mt}/(mΩ·cm^{-2})
Pt/PCNF-CB-40	599	0.934	4.078	6.565
Pt/C	502	1.815	10.632	8.005

Notes: R_0 is the internal resistance of cell including the resistance of each component in cells and their interfaces; R_{ct} is the charge transfer resistance; R_{mt} is the mass transport resistance.

为了验证在电池运行环境中催化剂的耐久性，采用燃料电池测试系统自带的加速应力测试 (AST) 来评价 MEA 性能。首先在 0.6~0.95 V 电位范围内对由 Pt/PCNF-CB-40 和 Pt/C 组装的 MEA 进行了低电位循环测试，分别在 5 k，10 k 和 30 k 圈后进行一次极化曲线测试。图 9(a) 和 9(b) 为由 Pt/PCNF-CB-40 与 Pt/C 制备的 MEA 在 H_2/Air 下进行循环实验前后的极化曲线。如图 9(c) 所示，虽然两种 MEA 的性能随循环次数的增加都逐渐下降，但值得注意的是在 5 k，10 k 与 30 k 次循环后 Pt/PCNF-CB-40 的性能衰减都明显少于 Pt/C，其最大功率密度分别衰减了 10%，17% 以及 21%，远低于商业 Pt/C 的 22%，25% 与 41% 的损耗，与他们报道的以三维石墨烯为载体的 Pt 催化剂在循环 (0.6~0.95 V) 30 k 圈后最大功率密度损失为 32% 相比具有更好的稳定性[19]。这些结果确切证明，Pt/PCNF-CB-40 催化剂比商业 Pt/C 催化剂具有更高的活性与优良优稳定性。

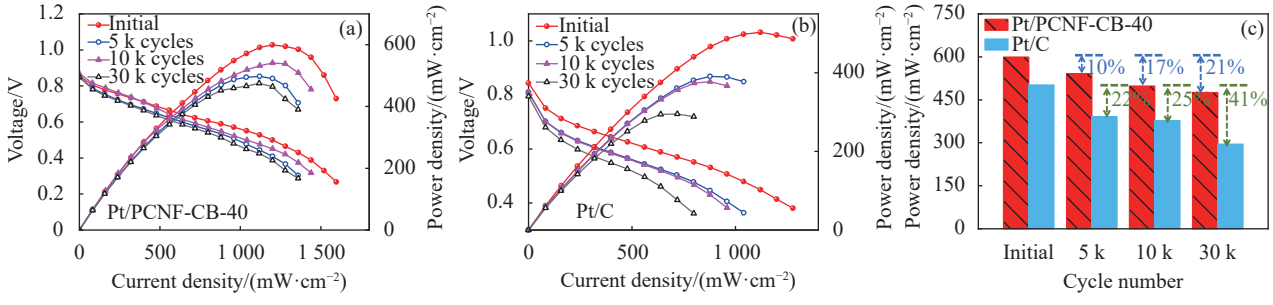


图 9 自制催化剂 Pt/PCNF-CB-40 与商业 Pt/C 制备的 MEA 在 AST 前后的极化曲线和功率密度曲线

Fig. 9 Polarization and power density curves of MEA prepared by homemade electrocatalyst Pt/PCNF-CB-40 and commercial Pt/C before and after AST

3 结 论

(1) 基于多孔纳米碳纤维 (PCNF) 和炭黑 (CB) 的复合载体，制备了 Pt/PCNF-CB 电催化剂，这种复合载体可以有效提高 PCNF 和 CB 之间分散性。

(2) 当载体中 CB 的质量分数为 40wt% 时，得到的催化剂 Pt/PCNF-CB-40 比商业的 Pt/C 具有更高的催化活性和稳定性，表现出更高的起始电位和半波电位。在 2 000 次加速老化测试 (ADT) 后，Pt/PCNF-CB-40 的性能衰减幅度也小于商业 Pt/C。

(3) 由 Pt/PCNF-CB-40 组装的膜电极 (MEA) 比由 Pt/C 组装的 MEA 表现出更高的最大功率密度，并在 5 k，10 k 与 30 k 次低电位循环后 Pt/PCNF-CB-40 的性能衰减明显少于 Pt/C。这是由于 PCNF 的多孔粗糙表面增强了 Pt 纳米粒子与载体间的相互作用使载体能够牢固地锚定 Pt 纳米粒子，此外，PCNF 与 CB 相互分散构建的独特三维贯通结构减少传质极化，提高了 MEA 性能。

致谢：感谢中国石油化工股份有限公司对本项目的资助以及王贺团博士对本论文提供的帮助。

参考文献：

[1] LIU Y, YUE X, LI K, et al. PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 315: 153-177.

[2] CANO Z P, BANHAM D, YE S, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets[J]. Nature Energy, 2018, 3(4): 279-289.

[3] ZHANG L, ZHANG J, WILKINSON D P, et al. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions[J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(2): 171-182.

[4] ANDÚJAR J M, SEGURA F. Fuel cells: History and updating. a walk along two centuries[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(9): 2309-2322.

[5] YUSOFF Y N, SHAARI N. An overview on the development of nanofiber-based as polymer electrolyte membrane and electrocatalyst in fuel cell application[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(13): 18441-18472.

[6] LIU M, ZHAO Z, DUAN X, et al. Nanoscale structure design for high-performance pt-based ORR catalysts[J]. Advanced Materials, 2019, 31(6): 1802234.

[7] LAMIBRAC A, MARANZANA G, LOTTIN O, et al. Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(22): 9451-9458.

[8] PARRONDO J, HAN T, NIANGAR E, et al. Platinum supported on titanium–ruthenium oxide is a remarkably stable electrocatayst for hydrogen fuel cell vehicles[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(1): 45-50.

[9] MENG Q H, HAO C, YAN B, et al. High-performance pro-

ton exchange membrane fuel cell with ultra-low loading Pt on vertically aligned carbon nanotubes as integrated catalyst layer[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 497-506.

[10] WANG X, LI Q, PAN H, et al. Size-controlled large-diameter and few-walled carbon nanotube catalysts for oxygen reduction[J]. Nanoscale, 2015, 7(47): 20290-20298.

[11] LIU J, LIU S, YAN F, et al. Ultrathin nanotube structure for mass-efficient and durable oxygen reduction reaction catalysts in PEM fuel cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(41): 19106-19114.

[12] HIGGINS D, ZAMANI P, YU A, et al. The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: A perspective and review of recent progress[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(2): 357-390.

[13] PUMERA M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4146.

[14] YARAR KAPLAN B, HAGHMORADI N, JAMIL E, et al. Platinum nanoparticles decorated carbon nanofiber hybrids as highly active electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(13): 10251-10261.

[15] PARK J H, JU Y W, PARK S H, et al. Effects of electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers as catalyst support in PEMFC[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(8): 1229-1236.

[16] WANG M, XU F, SUN H, et al. Nanoscale graphite-supported Pt catalysts for oxygen reduction reactions in fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(5): 2566-2573.

[17] LU L, DENG H, ZHAO Z, et al. N-doped carbon nanotubes supported Pt nanowire catalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2022, 529: 231229.

[18] KONG J, QIN Y H, WANG T L, et al. Photodeposition of Pt nanoparticles onto TiO_2@CNT as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(3): 1991-1997.

[19] HAO C, MENG Q, YAN B, et al. Efficient catalyst layer with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cell[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 144945.

[20] PARK S, SHAO Y, WAN H, et al. Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(3): 258-261.

[21] JI Z, CHEN J, PÉREZ-PAGE M, et al. Doped graphene/carbon black hybrid catalyst giving enhanced oxygen reduction reaction activity with high resistance to corrosion in proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 68: 143-153.

[22] FU K, WANG Y, MAO L, et al. Facile one-pot synthesis of graphene-porous carbon nanofibers hybrid support for Pt nanoparticles with high activity towards oxygen reduction[J]. Electrochimica Acta, 2016, 215: 427-434.

[23] MAO L, SHAN C, FU K, et al. Porous carbon nanofiber/carbon black composite as promising support for platinum catalyst to enhance oxygen reduction reaction in PEMFC[J]. ChemistrySelect, 2019, 4(35): 10555-10560.

[24] MAO L, FU K, JIN J, et al. PtFe alloy catalyst supported on porous carbon nanofiber with high activity and durability for oxygen reduction reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(33): 18083-18092.

[25] ZHOU T, ZHANG J, YANG S, et al. The oxygen reduction performance of pt supported on the hybrid of porous carbon nanofibers and carbon black[J]. Materials, 2022, 15(13): 4560.

[26] LI Y, LI Y, ZHU E, et al. Stabilization of high-performance oxygen reduction reaction Pt electrocatalyst supported on reduced graphene oxide/carbon black composite[J]. Journal of American Chemical Society, 2012, 134(30): 12326-12329.

[27] TIAN X L, WANG L, CHI B, et al. Formation of a tubular assembly by ultrathin $Ti_{0.8}Co_{0.2}N$ nanosheets as efficient oxygen reduction electrocatalysts for hydrogen-/metal-air fuel cells[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(10): 8970-8975.

[28] ZHAO C, LIU J, LI B, et al. Multiscale construction of bifunctional electrocatalysts for long-lifespan rechargeable zinc-air batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(36): 2003619.

[29] XIN L, YANG F, RASOULI S, et al. Understanding Pt nanoparticle anchoring on graphene supports through surface functionalization[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(4): 2642-2653.

[30] MEIER J C, GALEANO C, KATSOUNAROS I, et al. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(5): 832-843.

[31] TAO L, QIAO M, JIN R, et al. Bridging the surface charge and catalytic activity of a defective carbon electrocatalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(4): 1019-1024.

[32] CHENG Q, HU C, WANG G, et al. Carbon-defect-driven electroless deposition of pt atomic clusters for highly efficient hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(12): 5594-5601.