

多孔碳材料改性及其在燃料电池中的应用

焦芮 孙寒雪 魏慧娟 牟鹏 李安*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘要 多孔碳材料是具有大比表面积、高孔隙率以及超高稳定性的功能碳材料,广泛应用于各个领域。主要阐述了多孔碳材料在燃料电池中的应用,重点介绍了不同类型多孔碳材料的特点、对多孔碳材料进行改性的方法,并研究其改性后应用于燃料电池的性能变化。

关键词 多孔碳材料,电化学性能,燃料电池

Research progress of porous carbon material modification and its application in fuel cell

Jiao Rui Sun Hanxue Wei Huijuan Mu Peng Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Porous carbon materials, which has been widely used in various fields, is a kind of functional materials with large specific surface area, high porosity and high stability. The application of porous carbon materials in fuel cell was briefly introduced, emphatically focused on the different characteristics of porous carbon materials, modified porous carbon materials from different aspects. And its performance change after modified in the fuel cell was studied.

Key words porous carbon material, electrochemical property, fuel cell

近年来,能源与环境问题备受关注。随着化石能源的日渐枯竭,人类面临着能源危机;与此同时,使用化石能源的过程中会产生大量的污染环境和气候的气体。此时作为高效清洁能源的燃料电池的出现,使科学家们相信大力发展燃料电池可以实现人类的能源之梦^[1]。

燃料电池是一种直接将化学能转化为电能能量转化装置,其反应实质是氧化还原反应^[2],氧化还原反应是重要的电化学反应。随着人们对不同类型燃料电池关注度的提高^[3],多孔碳材料被逐渐地应用于燃料电池。多孔碳材料的广泛应用主要是源于它自身的优点:高导电性、大孔隙率、大比表面积和良好的稳定性。多孔碳材料来源广泛,制备方法多种多样^[2,4],而且多孔碳材料具有孔道多样性,这些特点使之具备了优异的电化学性能。因此,寻找电化学性能优良的多孔碳材料成为燃料电池发展的关键,也是解决当前能源环境问题的一个出路。

1 改性多孔碳材料的设计及性能研究

多孔碳材料具有大比表面积、良好的导电性和

稳定性,因此被广泛应用于新型电池,特别是燃料电池中。近年来的各种报道显示^[5],对多孔碳材料的结构进行调控,得到的新型碳材料具有更加优异的性能。此外,碳纳米材料比其他材料更容易掺杂原子,这为多孔碳材料的改性提供了更多的途径^[6],而且改性后的多孔碳材料具有优异的气体吸附性能、催化性能、能量存储能力以及其他性能。改性多孔碳材料的巨大优势引起了学者的广泛关注。基于多孔碳材料的特点,采用不同方法对其改性的研究也相继见诸报端^[7]。下面主要从作为碳源的前驱体的预处理和来源两方面进行深入研究。

基于多孔碳材料碳源丰富、制备方法多样的特点,采用两步法合成的碳材料不仅过程简便而且性能优异。两步法合成工艺包括模板的合成、前驱体的装载、前驱体的转化和模板的脱除,合成过程示意图如图1所示。此外,对前驱体进行高温处理获得的碳材料具有更加优异的电化学性能。Paraknowitsch等^[8]将离子液体1-乙基-3-甲基咪唑双氰盐或者1-甲基-3-丁基吡啶双氰盐作为前驱体,浸渍在高温条件下合成的模板剂SBA-15上,分别在

基金项目:国家自然科学基金项目(51663012,51462021)

作者简介:焦芮(1993-),女,硕士研究生,主要从事多孔碳材料研究。

联系人:李安(1973-),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为微纳孔化工材料。

900℃和 1000℃条件下进行碳化,得到二维六方结构的介孔碳材料。实验过程中发现高碳化温度有利于大孔径的形成,将上述前驱体在 900~1000℃加热,可以使合成的碳材料具有很高的氮含量(900℃时氮质量分数为 10.5%~18.8%;1000℃时氮质量分数为 8.9%~10.4%)。研究还发现,在相同的高温条件下采用不同的碳源以及不同的模板剂,会显著影响多孔碳材料的孔径。Tang 等^[9]将壳聚糖作为碳材料的前驱体,在 700~1000℃进行碳化,然后测定上述用壳聚糖作为前驱体合成的碳材料在燃料电池中的氧化还原性能。结果表明,在 900℃条件下碳化的壳聚糖可用于合成改性多孔碳材料,该材料用于燃料电池时表现出优异的催化活性。此外,对前驱体进行活化处理也是改变孔隙率和孔径分布的一个途径^[10]。He 等^[11]将水稻壳作为碳源前驱体,用氯化锌($ZnCl_2$)对前驱体进行活化处理并且使用微波加热。实验结果表明,当 $ZnCl_2$ 与水稻壳的质量比为 1:1 时,合成的碳材料比表面积大($1442m^2/g$)且具有完整的空隙结构。将合成的碳材料用于超级电容器,其电容保留量高达 95.1%。

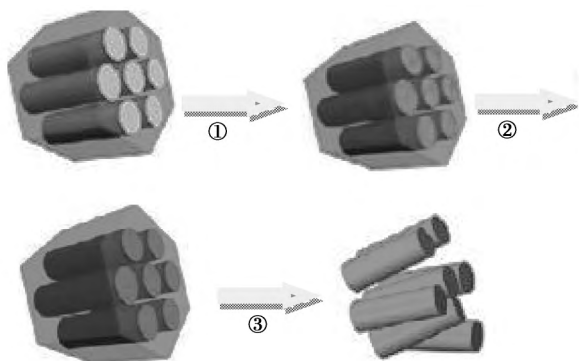


图 1 两步法合成碳材料流程示意图^[12]

[①前驱体的装载;②前驱体的转化;③模板的去除]

Trogadas 等^[13]研究了多孔碳材料中掺杂的氮原子对材料性能的影响。结果表明,用氮原子掺杂碳的方法直接合成多孔碳材料简单易行,掺杂的氮原子可以明显提高碳材料的性能。掺杂氮原子的碳材料具有优异的物理化学性能,因此可以通过改变氮原子的来源,即对前驱体进行改性及调整氮原子掺杂方式得到性能更加优良的多孔碳材料。Qu 等^[14]的研究结果表明,直接采用三聚氰胺或者氨作为前驱体的传统掺杂方法,其产物产率低、掺杂成本高、合成的碳材料应用范围受到了很大的限制,因此寻找方法简单、产率高的氮原子掺杂方式是一个重要的研究方向。最新研究成果表明,以生物质作为

碳源前驱体制备的多孔碳材料不仅使材料的电荷密度大幅度增加,而且催化活性更强。Wang 等^[15]采用模板法将生物质废弃物水稻外壳作为前驱体,经过酸处理、水热碳化后制备出氮掺杂的改性多孔碳材料。与直接用三聚氰胺做前驱体相比,用水稻外壳作为前驱体制备的碳材料具有更高的氮含量。将制备的改性多孔碳材料用于新型电池,结果显示其具有超高的电化学性能,尤其具有超快的速率,在 6min 内可以快速充电,容量达 137mAh/g。Chen 等^[16]使用香蒲作为前驱体,在 750,800,850℃高温条件下进行碳化处理制备了改性多孔碳材料。结果表明,制备的改性多孔碳材料含氮量高达 9.1%(质量分数),比表面积高达 $898m^2/g$,且氧化还原性能比普通的 Pt/C 材料明显提高。Ou 等^[17]用人的头发作为前驱体,首先对其进行酸化处理,然后再进行活化,最后得到改性多孔碳材料。结果表明,改性多孔碳材料具有大比表面积和良好的孔隙率。将其应用于新型电池中,表现出优良的电化学性能:电流密度为 0.1A/g 时,容量可达 1331mAh/g;在电流密度为 5A/g 条件下,可逆容量达 470mAh/g;即使在 10A/g 的超高电流密度条件下,可逆容量仍高达 205mAh/g。Zhang 等^[18]的研究表明, sp^2 杂化的碳能够增强碳原子与 Li^+ 的相互作用,从而提高材料的电化学性能,同时高的氮含量能够对电容量、催化性能和吸附性能产生明显的影响。Wang 等^[19]制备了含 sp^2 杂化的碳和氮质量分数为 13.1% 的多孔碳材料,其储存容量可以达到 600mAh/g。结果表明,改性多孔碳材料具有超高的电容量、稳定性以及高机械强度和丰富的表面组成。

从以上两种方式来看,无论是对前驱体的预处理还是对前驱体进行改性,都可以借助多孔材料独特的孔道结构和优良的物理化学性质展开深入研究,从而增加多孔材料比表面积,提高其稳定性和导电性^[20]。

2 改性多孔碳材料的应用

碳材料在能源开发和氢能储存中引起了广泛重视^[21],近几年改性多孔碳材料的应用更是备受关注。多孔碳材料在燃料电池中扮演着重要角色,并且不同类型的碳材料有着不同的性能^[22]。多孔碳材料被广泛应用于催化剂和电化学催化剂,可以作为混合膜复合材料的载体,或者是作为膜电极材料应用于电化学装置中^[20]。下面着重介绍改性多孔碳材料在催化剂、能量储存、膜电极组件和微生物燃料电池中的应用。

2.1 催化剂

在燃料电池技术发展的过程中,一个关键性的因素就是催化剂的选择^[23]。一般来说,要求催化剂具有大比表面积、良好的导电性、大的孔隙率和超高的稳定性,而改性多孔碳材料完美地符合这些特点。Cao 等^[24]通过双重模板方法合成了改性多孔碳材料,具体方法如下:将可溶性酚醛树脂作为碳源,二氧化硅胶体作为硬模板,三嵌段共聚物 F127 作为软模板制备了改性多孔碳材料。对材料结构进行了表征,结果表明制备的碳材料表现出大孔隙、统一的中孔网络、高的中孔体积的特征。将改性多孔碳材料应用于甲醇燃料电池中,电化学测量结果表明,铂纳米粒子能够很好地分散在碳表面,在甲醇氧化和还原反应中,Pt/MC 催化剂比 Pt/XC72R 催化剂表现出更高的催化活性。Chiang 等^[25]用胶体法处理铂催化剂前体,使铂纳米粒子均匀地分散在碳纳米管(CNTs)上,合成了改性 Pt/CNTs 材料。研究表明,改性催化剂的电化学活性面积高达 $59.5 \text{ m}^2/\text{g}$,催化活性比普通 Pt/C 电极提高很多。

2.2 燃料电池的膜电极组件

多孔碳材料已应用于膜电极组件,如电极催化剂和气体扩散层。Bruno 等^[26]对间苯二酚树脂进行碳化处理,用改性介孔碳作为催化剂载体,然后将铂纳米粒子分散在介孔碳上作为甲醇燃料电池的阴极催化剂。实验结果表明,在相同的操作条件下,与分散在导电炭黑上的铂纳米粒子相比,改性介孔碳作为催化剂载体使合成的改性多孔材料催化活性更高,且功率密度由 $45 \text{ mW}/\text{cm}$ 提高到 $58 \text{ mW}/\text{cm}$ 。实验过程中检测到铂纳米粒子在改性碳材料上的分散性很好,在铂负载量降低的同时,增强了催化剂的催化活性。此外,由于多孔碳材料中存在大量孔道结构,因此更利于电解质的扩散,从而提高了材料的电化学性能。Salernitano 等^[27]采用等离子体化学气相沉积方法,在不同的改性碳体(导电炭黑、介孔碳、碳纳米管)上负载铂钌纳米粒子。实验结果表明,采用上述方法制备的铂钌催化剂催化活性远远高于其他催化剂,并且能够有效地预防催化剂 CO 中毒。

2.3 能量储存

随着人口的剧增,未来能源需求和储存急需解决。多孔碳材料在能源储存中的优势已被证实。Xu 等^[28]制备了一种新型的改性共价有机框架(COFs)材料,将 COFs 材料中含有的乙炔基与 4-叠氮基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-氧自由基反应,反应

生成的改性 COFs 能够很容易地进行能量储存。实验结果表明,改性 COFs 的电化学惰性有显著的改变,在高电流密度条件下表现出高储能潜力和高电容值。Mulzer 等^[29]将聚苯乙烯磺酸渗透到 COFs 中,实验证实 COFs 孔隙率变大,电化学反应性能显著提高,甚至 $1 \mu\text{m}$ 厚的 COFs 都表现出良好的能量储存性能。Cheng 等^[30]用活性炭作为催化剂,聚四氟乙烯(PTFE)作为粘结剂扩散层,将泡沫镍作为集电器。通过线性扫描伏安法系统地研究了导电碳的类型和负载、活性炭的类型和负载以及 PTFE 负载对阴极性能的影响。实验结果表明,采用上述方法制备的阴极催化剂,其成本仅是传统 Pt 阴极催化剂的 1/30,而功率密度的衰减只有 $6\% \sim 13\%$,具有良好的能量储存性能。

2.4 微生物燃料电池

活性炭作为一种新型催化剂在燃料电池,尤其是在微生物燃料电池中的应用受到广泛关注。高成本和低功率输出是制约微生物燃料电池大规模发展的主要障碍。将碳材料应用于微生物燃料电池中不仅可以降低成本,而且能大幅度提高燃料电池的物理化学性能。Watson 等^[31]在 700°C 条件下用氨气处理不同的前体材料(泥炭、椰子壳、煤炭和硬木),得到改性的活性炭粉末。将活性炭用于微生物燃料电池,电池的最大功率密度比普通的 Pt/C 阴极提高了 $14.76\% \sim 18.57\%$ 。后续的研究表明,如果将铁元素与掺氮的多孔碳材料相结合,那么微生物燃料电池的功率密度将更大,而且成本比普通的碳粉会更低。

3 结语

综上所述,多孔碳材料应用于燃料电池可提高电池的电化学性能;多孔碳材料还可以作为混合膜复合材料的载体应用于催化剂和电化学催化剂,或者是作为膜电极材料应用于电化学装置中。多孔碳材料能够减少能源危机,给人类带来了更大的希望。研制性能优异的碳材料,是燃料电池成为替代能源和可再生能源的必要条件。因此提高反应性、耐久性、稳定性和降低成本,是未来多孔碳材料的发展趋势。

参考文献

- [1] Kim H R, Yoon T U, Kim S I, et al. Beyond pristine MOFs: carbon dioxide capture by metal-organic frameworks (MOFs)-derived porous carbon materials[J]. RSC Advances, 2017, 7(3): 1266-1270.
- [2] Lv R, Wang H, Yu H, et al. Controllable preparation of holey

- graphene and electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 208: 203-213.
- [3] Li H, Li Y, Koper M T, et al. Bond-making and breaking between carbon, nitrogen, and oxygen in electrocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(44): 15694-15701.
- [4] Ratso S, Kruusenberg I, Käärrik M, et al. Highly efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. *Carbon*, 2017, 113: 159-169.
- [5] Zheng F, Liu D, Xia G, et al. Biomass waste inspired nitrogen-doped porous carbon materials as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 1197-1204.
- [6] 张娟. 掺杂氮多孔炭材料的制备及电化学性能研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2016.
- [7] Bader N, Ouederni A. Optimization of biomass-based carbon materials for hydrogen storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 5: 77-84.
- [8] Paraknowitsch J P, Zhang J, Su D, et al. Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(1): 87-92.
- [9] Tang J, Liu J, Li C, et al. Synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon spheres with extra-large pores through assembly of diblock copolymer micelles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(2): 588-593.
- [10] Chen H, Sun F, Wang J, et al. Nitrogen doping effects on the physical and chemical properties of mesoporous carbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(16): 8318-8328.
- [11] He X, Li R, Han J, et al. Facile preparation of mesoporous carbons for supercapacitors by one-step microwave-assisted $ZnCl_2$ activation[J]. *Materials Letters*, 2013, 94: 158-160.
- [12] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(37): 7743-7746.
- [13] Trogadas P, Fuller T F, Strasser P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion[J]. *Carbon*, 2014, 75: 5-42.
- [14] Qu L, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1321-1326.
- [15] Wang L, Schnepf Z, Titirici M M. Rice husk-derived carbon anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(17): 5269-5273.
- [16] Chen P, Wang L K, Wang G, et al. Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(12): 4095-4103.
- [17] Ou J, Zhang Y, Chen L, et al. Heteroatom doped porous carbon derived from hair as an anode with high performance for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(109): 63784-63791.
- [18] Zhang W, Yin J, Lin Z, et al. Facile preparation of 3D hierarchical porous carbon from lignin for the anode material in lithium ion battery with high rate performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 1136-1142.
- [19] Wang X, Weng Q, Liu X, et al. Atomistic origins of high rate capability and capacity of N-doped graphene for lithium storage[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1164-1171.
- [20] 杨秀涛, 梁忠冠, 袁雨佳, 等. 多孔碳纳米球的制备及其电化学性能[J]. *物理学报*, 2017, 66(4): 258-265.
- [21] 刘明贤, 缪灵, 陆文静, 等. 多孔碳材料的设计合成及其在能源存储与转换领域中的应用[J]. *科学通报*, 2017, 62(6): 590-605.
- [22] You P, Kamarudin S. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: an overview[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 489-502.
- [23] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池的关键技术[J]. *科技导报*, 2016(6): 52-61.
- [24] Cao J, Chen Z, Xu J, et al. Mesoporous carbon synthesized from dual colloidal silica/block copolymer template approach as the support of platinum nanoparticles for direct methanol fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 184-192.
- [25] Chiang Y C, Hsieh M K, Hsu H H. The effect of carbon supports on the performance of platinum/carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 570: 221-229.
- [26] Bruno M M, Viva F A, Petrucci M A, et al. Platinum supported on mesoporous carbon as cathode catalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 458-463.
- [27] Salernitano E, Giorgi L, Makris T D. Direct growth of carbon nanofibers on carbon-based substrates as integrated gas diffusion and catalyst layer for polymer electrolyte fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(27): 15005-15016.
- [28] Xu F, Chen X, Tang Z, et al. Redox-active conjugated microporous polymers: a new organic platform for highly efficient energy storage[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(37): 4788-4790.
- [29] Mulzer C R, Shen L, Bisbey R P, et al. Superior charge storage and power density of a conducting polymer-modified covalent organic framework[J]. *ACS Central Science*, 2016, 2(9): 667-673.
- [30] Cheng S, Wu J. Air-cathode preparation with activated carbon as catalyst, PTFE as binder and nickel foam as current collector for microbial fuel cells[J]. *Bioelectrochemistry*, 2013, 92: 22-26.
- [31] Watson V J, Delgado C N, Logan B E. Improvement of activated carbons as oxygen reduction catalysts in neutral solutions by ammonia gas treatment and their performance in microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 756-761.

收稿日期: 2017-06-07

修稿日期: 2018-06-06