

旋转静电纺丝法制备 PtCo 纳米纤维及其电化学性能研究

陆宝山*, 季业益, 关集俱

(苏州工业职业技术学院精密制造工程系, 江苏 苏州 215104)

摘要:为了获得具有更佳电化学性能与更持久耐用度的低成本合金催化剂,运用旋转静电纺丝法制备了铂钴合金(PtCo)纳米纤维。对金属盐(六氯铂酸、乙酸钴)及聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液浓度、纺丝器旋转速度、电场强度等参数进行了优化,并借助扫描式电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)等分析了PtCo纳米纤维的组织与成分,确定了其最佳的制备工艺参数组合;利用循环伏安法测试了铂钴合金纳米纤维催化剂的电化学性能。结果表明,当PVP溶液质量分数为10%、酒精与去离子水质量比为1:1、六氯铂酸与乙酸钴质量分数为2%、铂钴摩尔比为4:1、纺丝器转速为1600 r/min、供应电压为13 kV、收集距离为12 cm、针孔孔径为0.21 mm时,制备出的PtCo合金具有最佳的纳米级纤维型态,此时纤维丝的平均直径为76 nm,偏差值为14 nm;当铂钴摩尔比为5:1时,PtCo纳米纤维的氢气吸附能力最强,总电荷值为 3.031×10^{-3} C。

关键词:旋转静电纺丝法;PtCo纳米纤维;循环伏安法

中图分类号:TQ343

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0144-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.029

Preparation of PtCo nanofibers by rotating electrospinning method and study on electrochemical properties

LU Bao-shan*, JI Ye-yi, GUAN Ji-ju

(Department of Precision Manufacturing Engineering, Suzhou Vocational Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, China)

Abstract: In order to obtain low-cost alloy catalysts with better electrochemical performance and longer durability, platinum cobalt alloy (PtCo) nanofibers are prepared by means of the rotating electrospinning method. The concentrations of metal salt (hexachloroplatinic acid, cobalt acetate) and polyvinylpyrrolidone (PVP) solution, the spinning speed of the spinner, the intensity of electric field and other parameters for the preparation process are adjusted and optimized. The microstructure and composition of PtCo nanofibers are analyzed by means of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD), and the electrochemical properties are tested by cyclic voltammetry. The optimal preparation process parameters are determined. Experimental results show that the prepared PtCo alloy has the best nanoscale fiber morphology when the mass concentration of PVP solution is 10%, the mass ratio of alcohol to deionized water is 1:1, the mass percentage of hexachloroplatinic acid to cobalt acetate is 2%, and the molar ratio of platinum to cobalt is 4:1, the spinning speed is 1600 rpm, the supply voltage is 13 kV, the collection distance is 12 cm, and the pinhole diameter is 0.21 mm. The average diameter of the fiber is 76 nm, with a deviation of 14 nm. As the molar ratio of Pt to Co is 5:1, the prepared PtCo nanofibers have the highest adsorption capacity to hydrogen, with total charge value of 3.031×10^{-3} C.

Key words: rotating electrospinning method; PtCo nanofibers; cyclic voltammetry

近年来,以铂元素为基础的纳米结构因具有较高的催化活性而备受关注^[1]。但由于铂元素价格昂贵且在地球上的储量较少,限制了其在工业上的生产应用^[2]。为了保证材料催化活性的前提下降低铂的使用量,研究人员运用合金技术生产出合金催化剂,实现了低成本高效地生产高活性催化剂的目标^[3]。相较于在燃料电池中普遍使用的Pt/C催化剂,合金催化剂被证实具有更佳的耐久度与更优异性能^[4-7]。过渡元素中铜、钴、镍导热性好,热膨

胀系数很低且散热性高,其中钴的性质相较于铜、镍更加稳定,因此笔者选择钴元素作为试验材料,利用旋转静电纺丝法制备PtCo合金纳米纤维,以期获得低成本与理想性能的合金催化剂。

1 试验方法

1.1 试验设计

参考Dabirian等^[8]所述的方法制备合金纤维时面临的最大问题是每次试验仅能收集导电柱两侧附

收稿日期:2021-06-14;修回日期:2022-03-28

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51805345);江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20170373);江苏高校“青蓝工程”资助项目(2019);苏州市重点实验室资助项目(SZS201815)

作者简介:陆宝山(1981-),男,硕士,讲师,主要研究方向为材料精密塑性成形与模具技术,通讯联系人,00377@siit.edu.cn。

着的纳米纤维,纤维收集量极为稀少,严重影响后续的试验进度。为了克服该试验中纤维收集量不足问题,在查阅相关数据后,决定使用铝箔纸搭配烘焙纸作为新式收集板。烘焙纸具备防沾黏、耐高温等优点,且材料为纯纸浆与硅树脂,其中硅树脂具有热稳定性高(-100~250℃)、疏水性和抗氧化能力强、化学活性低等特性,加入烘焙纸作为收集板能显著提升纳米纤维的收集量。

1.2 试验溶液配置

试验中所用的铂钴高分子溶液参考 Higgins 等^[9]的溶液配比,即六氯铂酸与乙酸钴的质量分数为 2%、高分子 PVP 质量分数为 10%。首先用电子天平分别称出所需的六氯铂酸和乙酸钴粉末、乙醇、PVP 和去离子水,将称量好的六氯铂酸粉末、乙醇和 PVP 混合,在室温下用磁石搅拌机以 280 r/min 转速搅拌 4 h 制成六氯铂酸溶液;接着将乙酸钴粉末与去离子水在同样环境下混合并以相同转速搅拌 2 h 制成乙酸钴溶液,将上述 2 种溶液混合,在同样环境下以 280 r/min 转速搅拌 8 h,使其均匀混合,待颜色为清澈的橙色后即开始试验。

1.3 试验流程

在进行纺丝试验前,将加热器及排气柜环境湿度保持在 40% 以下。试验时每次将 4 mL 的定量溶液注入纺丝器内,同时保持 12 cm 的收集距离,高压电源供电设定试验电压 12~14 kV,马达驱动器调整马达转速 1 400~2 200 r/min,在经约 60 min 后即完成纺丝试验。试验结束后将收集好的纤维置于循环烘箱干燥数十秒,然后将干燥后的纤维置于高温炉中进行烧结,待其形态稳定后置入管型炉通入氢气进行金属纳米纤维还原,最后将还原后的纤维样本从炉中取出冷却,随后进行各项分析。

2 试验结果与分析

2.1 工艺参数对铂钴纳米纤维形态的影响

利用 SEM 及 FE-SEM 观察铂钴纳米纤维形态与直径,并随机抽取 100 个点计算纤维丝平均直径与偏差,找出最细的铂钴纳米纤维。

2.1.1 纺丝器转速对铂钴纳米纤维形态的影响

纺丝器转速对铂钴纳米纤维形态有重要影响。当纺丝器转速升高时,纺丝速率因离心力变大而相应增加,但当离心力过大时,溶液甩出速度过快易造成溶剂挥发不完全,甚至使液滴被甩出;当纺丝器转速过低时,则因离心力不足无法进行纺丝,因此选择合适的纺丝器转速是决定纳米纤维制备成败的关

键。本试验纺丝器的转速范围为 1 400~2 200 r/min,每 200 r/min 为一个试验级距。试验后测量并计算出各转速下纳米纤维丝的平均直径与偏差,如表 1 所示。不同转速下的烧结纳米纤维型态如图 1 所示。

表 1 纤维在不同转速下的平均直径与偏差

| 纺丝器转速/(r·min ⁻¹) | 纤维平均直径/nm | 标准偏差/nm |
|------------------------------|-----------|---------|
| 1400 | 69 | 21 |
| 1600 | 76 | 14 |
| 1800 | 80 | 21 |
| 2000 | 103 | 24 |
| 2200 | 87 | 25 |

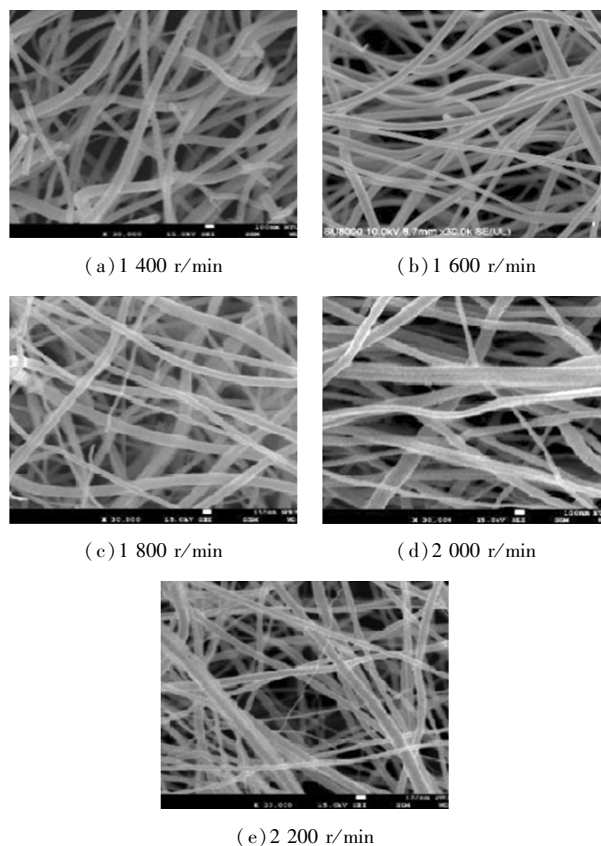


图 1 不同转速下的烧结纳米纤维型态 SEM 图

由表 1 和图 1 可知,当纺丝器转速在 1 600 r/min 时,制备出的纳米纤维直径较小且偏差值最低;而当转速升高时,溶剂来不及完全挥发就被甩到收集板上,造成纤维团聚现象比较严重,导致纤维平均直径相对较粗大。

2.1.2 电场强度对铂钴纳米纤维形态的影响

电场强度也是影响铂钴纳米纤维形态的重要因素。当电场强度太低时,其对溶液的拉伸力不足将无法顺利成丝;而当电场强度过大时,虽然拉伸力足

够,但收集板上出现较多的液滴,影响了纳米纤维的成功制备。因此迫切需要找到一个合适的电场强度参数,既可以成丝又能保证不会有液滴出现。以 12、13 kV 和 14 kV 3 种电压分别搭配 1 400、1 600 r/min 和 1 800 r/min 3 种转速共 9 组参数,进行试验测试并拍摄 SEM 图观察纤维型态,其试验结果分别如表 2 与图 2 所示。

表 2 纤维在不同转速与电场强度下的平均直径与偏差

| 纺丝器转速/ ($r \cdot \min^{-1}$) | 电压/ kV | 纤维平均直径/ nm | 标准偏差/ nm |
|-----------------------------------|-----------|---------------|-------------|
| 1400 | 12 | 97 | 23 |
| | 13 | 69 | 21 |
| | 14 | 84 | 22 |

| 纺丝器转速/ ($r \cdot \min^{-1}$) | 电压/ kV | 纤维平均直径/ nm | 标准偏差/ nm |
|-----------------------------------|-----------|---------------|-------------|
| 1600 | 12 | 100 | 18 |
| | 13 | 76 | 14 |
| | 14 | 91 | 24 |
| 1800 | 12 | 84 | 18 |
| | 13 | 80 | 21 |
| | 14 | 121 | 34 |

由表 2 及图 2 中可以看出,当试验电压在 13 kV 时,纤维在各个转速下的平均直径均最小,此时纤维的成型质量最好;当电场强度减弱到 12 kV 时,电场对纤维的拉伸力不足,无法顺利地对纤维进行抽丝,

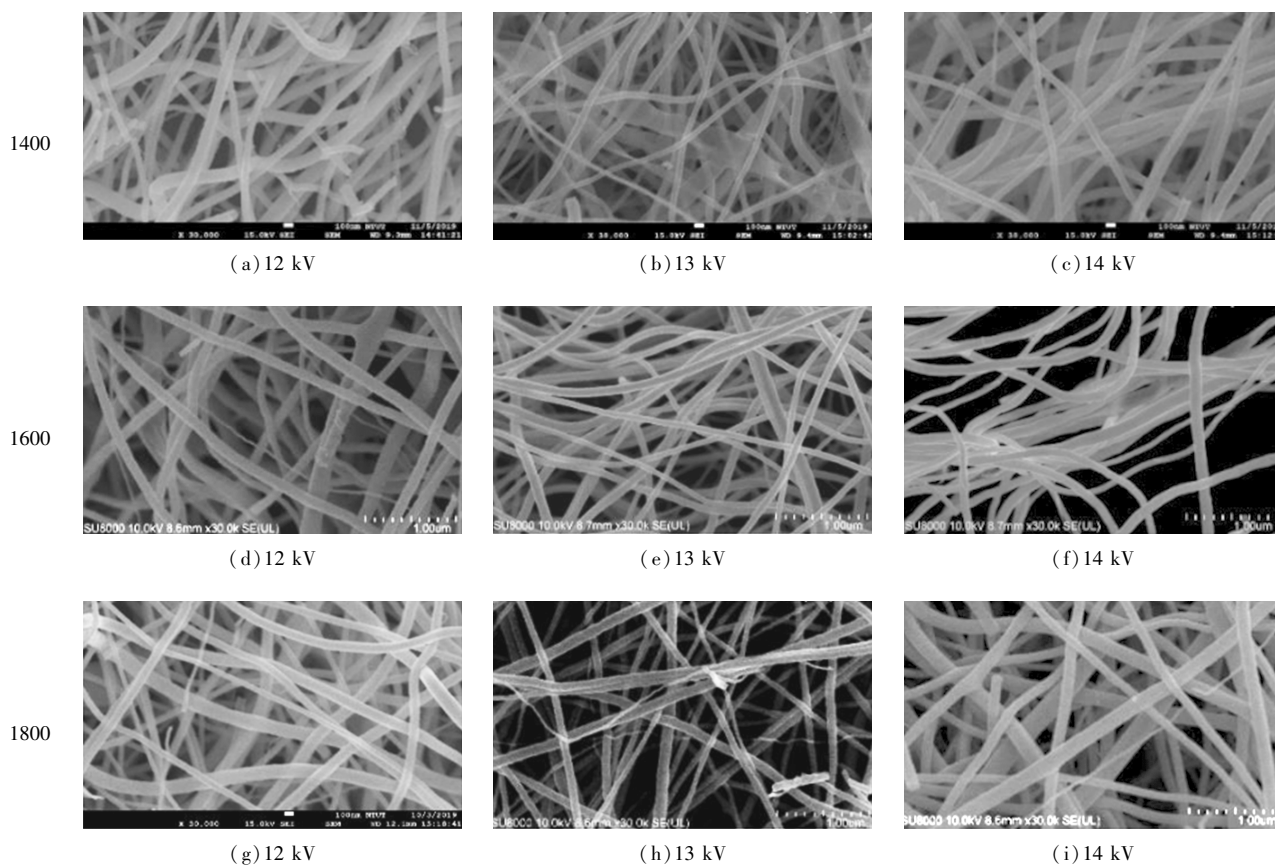


图 2 在不同转速与电场强度下获得的纳米纤维型态 SEM 图

因此纤维直径相对粗大;而当电场强度增大到 14 kV 时,由于拉伸力过大,纤维没有充分时间挥发溶剂,就被甩到收集板上,导致纤维无法完全成型或成型质量较差。

2.1.3 铂钴摩尔比对纤维型态的影响

以铂钴摩尔比为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1 进行测试。六氯铂酸与乙酸钴质量分数为 2%、PVP 质量分数为 10%、酒精与去离子水质量比为 1:1 时,不同

铂钴摩尔比下的纳米纤维 SEM 图如图 3 所示,纳米纤维直径如表 3 所示。从图 3、表 3 中可以看出,当铂钴摩尔比为 4:1 时,纤维平均直径最小,且纤维型态较为均匀一致;当钴摩尔分数逐渐增加时,纤维直径随之增加,并且在纺丝过程中其液滴现象也越明显,其原因是钴的延展性与铂相比较差,当纺丝成丝速度较快时,其纤维成型不够均匀,导致纺丝质量较差。

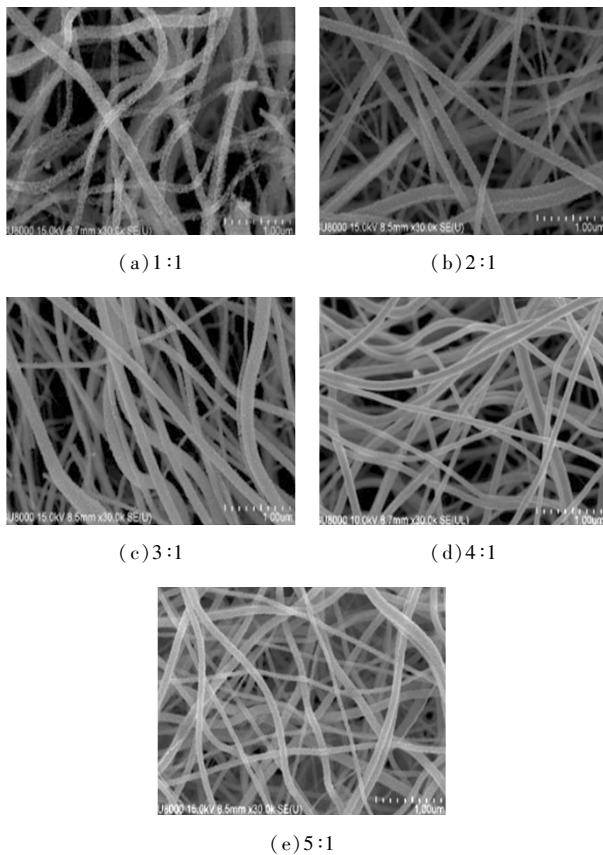


图3 不同铂钴摩尔比获得的纳米纤维 SEM 图

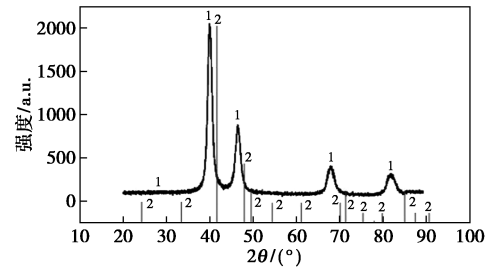
表3 不同铂钴摩尔比获得的纳米纤维平均直径

| $n(\text{Pt}) : n(\text{Co})$ | 纤维平均直径/nm | 标准偏差/nm |
|-------------------------------|-----------|---------|
| 1:1 | 105 | 19 |
| 2:1 | 113 | 23 |
| 3:1 | 121 | 33 |
| 4:1 | 76 | 14 |
| 5:1 | 91 | 19 |

2.2 铂钴合金纳米纤维的 XRD 分析

为进一步明确铂钴高分子纤维经高温炉烧结以及还原后是否顺利形成铂钴合金纳米纤维,且确认纤维中是否包含其他非相关元素,需进行 XRD 分析。铂钴摩尔比为 4:1 的纤维的 X 光衍射频谱与标准 PDF 卡片的比较如图 4 所示。由图 4 可知,样品在 2θ 为 40° 、 47° 、 68° 以及 83° 处分别出现 PtCo 晶面的衍射峰,并且没有发现单质 Co 和 PtCo 中间相的衍射峰。PtCo 纤维样品在 $20 \sim 90^\circ$ 范围内出现的衍射峰与 Pt 的标准 PDF 卡片(卡片号 PDF#00-029-0498)相比衍射峰有所偏移^[10],说明所测样品均为合金,由此可以确认制备出的纤维样品即

为铂钴合金。

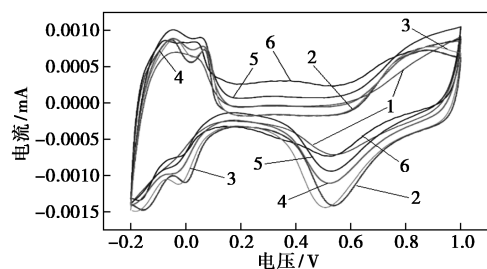


1—PtCo; 2—PDF#00-029-0498

图4 铂钴摩尔比为 4:1 的纤维 XRD 图与 PDF 卡片的比较

2.3 铂钴合金纳米纤维的 CV 分析

当溶液中铂钴摩尔比 4:1 时,纤维的外观型态最为理想。为了证实制备出的铂钴合金纳米纤维可以应用在燃料电池催化剂上,需对铂钴合金纳米纤维进行定量的循环伏安法(CV)测试。不同铂钴摩尔比的纳米纤维循环伏安曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,不同铂钴摩尔比的纳米纤维均呈现出清晰的氧化还原峰,表明其基于赝电容来储存电能的能力较强。另外,在铂摩尔分数逐渐增加的过程中,氧化还原峰的峰电流强度并未明显增强,但峰之间的电位差较小,较小的电压差意味着材料具有较高的可逆性,由此可以判断不同摩尔比的 PtCo 合金纳米纤维电极循环可逆性较好。此外,将不同摩尔比的 PtCo 合金纤维同传统 PtC 非合金纤维的循环伏安曲线进行对比后发现,当铂钴摩尔比为 5:1 时,制备出的 PtCo 合金纳米纤维比传统 PtC 非合金纤维的 CV 曲线积分面积更大,说明该合金纤维电极的比电容比 PtC 电极大。



1— $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 1 : 1$; 2— $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$;
3— $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 3 : 1$; 4— $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 4 : 1$;
5— $n(\text{Pt}) : n(\text{Co}) = 5 : 1$; 6— $n(\text{Pt}) : n(\text{C}) = 1 : 1$

图5 不同铂钴摩尔比的纳米纤维循环伏安曲线

不同摩尔比的纳米纤维电荷吸附能力如表 4 所示。

表 4 不同摩尔比的纳米纤维电荷吸附能力

| $n(\text{Pt}) : n(\text{Co})$ | 氢气吸附电荷/C | $n(\text{Pt}) : n(\text{Co})$ | 氢气吸附电荷/C |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Pt/C | 2.681×10^{-3} | 3:1 | 2.327×10^{-3} |
| 5:1 | 3.031×10^{-3} | 2:1 | 2.228×10^{-3} |
| 4:1 | 2.656×10^{-3} | 1:1 | 1.973×10^{-3} |

由表 4 中可以看出,当铂钴摩尔比逐渐提高时,其氢气吸附电荷能力也逐渐增加。当铂钴摩尔比为 5:1 时,其氢气吸附电荷能力最强,此时的总电荷值约为 $3.031 \times 10^{-3} \text{ C}$ 。

3 结论

(1) 以旋转静电法进行纺丝,通过改变旋转转速、电场电压、铂钴摩尔比获得最佳的纺丝参数组合。当 PVP 溶液质量分数为 10%、酒精与去离子水质量比为 1:1、六氯铂酸与乙酸钴质量分数为 2%、铂钴摩尔比为 4:1、纺丝器转速为 1 600 r/min、供应电压为 13 kV、收集距离为 12 cm、针孔孔径为 0.21 mm 时,制备出的 PtCo 合金具有最佳的纳米级纤维型态,此时纤维丝的平均直径为 76 nm,偏差值为 14 nm。

(2) 当纺丝器转速过高、过低和高压电过高、过低时,均导致溶剂挥发不完全,使纤维型态出现团聚现象,进而影响纤维型态。当改变铂钴摩尔比、提高铂摩尔分数时,纤维直径也随之变细。

(3) CV 测试结果表明,当铂钴摩尔比为 5:1 时,

(上接第 143 页)

- [7] 刘黎,王先友,曹国忠.钠离子电池钛基负极材料研究进展[J].储能科学与技术,2016,5(3):292-302.
- [8] Yan D, Pan L. A new sodium storage mechanism of TiO_2 for sodium ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(4):464-468.
- [9] Yuan Y F, Chen Q, Zhu M, *et al.* Nano tube-in-tube CNT@void@ TiO_2 @C with excellent ultrahigh rate capability and long cycling stability for lithium ion storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851:156795.
- [10] Fu W, Li Y, Chen M, *et al.* An orderly arrangement of layered carbon Nanosheet/ TiO_2 nanosheet stack with superior artificially interfacial lithium pseudocapacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 468:228363.
- [11] Huo J, Xue Y, Wang X, *et al.* TiO_2 /carbon nanofibers doped with phosphorus as anodes for hybrid Li-ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 473:228551.
- [12] Kunnamareddy M, Rajendran R, Sivagnanam M, *et al.* Nickel and sulfur codoped TiO_2 nanoparticles for efficient visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(6):2615-2626.
- [13] Yin J, Yang H, Kong W, *et al.* Highly compacted TiO_2 /C

PtCo 纳米纤维的氢气吸附能力最强,氢气吸附总电荷值为 $3.031 \times 10^{-3} \text{ C}$ 。

参考文献

- [1] 朱红,葛奉娟,许韵华,等.质子交换膜燃料电池用碳纳米管载铂催化剂的研究[J].北京交通大学学报,2003,27(3):50-53.
- [2] 何璧.WC 增强复合催化剂的制备及其析氢性能研究[D].重庆:西南大学,2014.
- [3] 唐亚文,包建春,周益明,等.碳纳米管负载铂催化剂的制备及其对甲醇的电催化氧化研究[J].无机化学学报,2003,19(8):905-908.
- [4] 刘卫锋.Pt/C 及合金催化剂的研制[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所,2002.
- [5] 符蓉,郑俊生,王喜昭,等.还原热处理条件对 Pt-Fe/C 合金催化剂性能的影响[J].物理化学学报,2011,27(9):2141-2147.
- [6] 吴浩,潘智勇,宗保宁,等.非晶态 Ni 合金催化剂用于低温甲烷化反应的研究[J].化工进展,2005(3):75-78.
- [7] 崔鑫,林瑞,赵天天,等.过渡金属合金催化剂催化作用机理研究进展[J].化工进展,2014,33(1):150-157.
- [8] Dabirian F, Hosseini R S, Pishavar A. The effects of operating parameters on the fabrication of polyacrylonitrile nanofibers in electrocentrifuge spinning[J]. *Fibers & Polymers*, 2013, 14(9):1497-1504.
- [9] Higgins D C, Ye S, Knights S, *et al.* Highly durable platinum-cobalt nanowires by microwave irradiation as oxygen reduction catalyst for PEM fuel cell[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, 15(6):B83.
- [10] Sugawara, Yu, Konno, *et al.* Formation of Pt skin layer on ordered and disordered Pt-Co alloys and corrosion resistance in sulfuric acid[J]. *Electrocatalysis*, 2017, 9(5):539-549. ■
- [11] ... microspheres via in-situ surface-confined intergrowth with ultra-long life for reversible Na-ion storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582:526-534.
- [14] 卢晓霞,董升阳,陈志杰,等.碳包覆 $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 纳米片的制备及其储钠性能[J].物理化学学报,2020,36(5):132-139.
- [15] Jiang M, Sun N, Ali Soomro R, *et al.* The recent progress of pitch-based carbon anodes in sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55:34-47.
- [16] Ma J, Xing M, Yin L, *et al.* Porous hierarchical TiO_2 /MoS₂/RGO nanoflowers as anode material for sodium ion batteries with high capacity and stability[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536:147735.
- [17] 冯雪廷,矫庆泽,李群,等. NiCo_2S_4 /N, S-rGO 纳米复合材料的制备和电化学储钠性能[J].化工学报,2020,71(9):4314-4324.
- [18] Yuan Z, Fan Y, Chen Y, *et al.* Two-dimensional C@ TiO_2 /Ti₃C₂ composite with superior catalytic performance for NaAlH₄[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41):21666-21675.
- [19] Wang J, Li F, Chen C, *et al.* Atomic layer deposition of TiO_2 shells on CoSe₂ nanorods towards enhanced lithium storage performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829:154537. ■