

DOI: 10.13208/j.electrochem.170222

Artical ID:1006-3471(2018)01-0063-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(1): 63-71

Http://electrochem.xmu.edu.cn

掺氮碳化钨的制备及其电催化性能的研究

杨翩翩, 黄丽珍, 李影影, 施梅勤*, 马淳安

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培训基地, 化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 碳化钨是一种具有应用前景的电催化剂, 本文尝试对碳化钨的非金属位进行氮掺杂, 以钨酸钠为钨源, 经由中间体氮化钨(WN), 并在一氧化碳气体中进行渗碳后合成掺氮的碳化钨纳米片(WN|WC). 通过扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观测发现, WN|WC 纳米片尺寸均匀, 碳原子进入 WN 晶格中形成具有密排六方结构的 WC 晶相, 并和 WN 的晶格条纹紧密联结而形成异质结构. X 射线衍射(XRD)结果显示碳化后的样品中含有 WN 和 WC 两种晶型, XPS 结果进一步表明 WN|WC 表面形成了 WN 和 WC 的异质结构. 为讨论氮元素掺杂对电催化性能的影响, 本文通过微波辅助加热法负载少量铂制备 Pt/WN|WC 催化剂, 并以甲醇氧化为指针反应, 纯相碳化钨和商用铂碳材料(Pt/C)等为对比如, 评价了 Pt/WN|WC 催化剂的电化学性能. 电化学测试表明, 该催化剂甲醇氧化的电流密度是商业 Pt/C 的 3 倍, 具有较高的交换电流密度和速率常数, 且经过 200 周的循环伏安扫描后, 正扫峰电位(E_{p_f})和负扫峰电位(E_{p_b})仍保持稳定, 结果表明氮的掺杂改变了碳化钨表面的电子状态, 形成了 WN 和 WC 的异质界面, 有利于催化性能的提高.

关键词: 碳化钨; 氮掺杂; 异质界面; 交换电流密度; 速率常数

中图分类号: O646

文献标识码: A

电催化研究的重要任务是设计并制备出对特定反应具有高活性、高选择性和长寿命的电催化剂. 电催化剂对反应速率的影响可分为电子结构效应和表面结构效应, 这两个因素共同决定着电催化活性对催化剂材料的依赖关系^[1]. 铂基催化剂在能源催化和化学催化反应过程中用途十分广泛, 同时也是燃料电池阴、阳极反应中最有效的催化剂. 但铂极易吸附大气和溶液中的硫和有机物等而被毒化, 且面临着石油化工、能源工业、环境保护等发展的需要以及铂、钯、铑、钌等稀有贵金属储量逐年减少的危机, 开展低铂载量或非铂等催化剂的研究及开发已成为目前催化领域急待解决的重大课题. 1973 年, Levy 和 Boudart^[2]提出碳化钨(WC)中碳的存在改变了钨的表面电子特性, 使之具有类铂的催化活性. 对 W、WC、Pt 的 X 射线光电子能谱分析表明^[3], 碳原子进入钨的晶格后使 W-W 距离增大引起钨 d 带收缩, 增强了钨在费米能级附近的态密度, 从而使 WC 的表面态密度与 Pt 相似, 对许多反应 WC 显示出类铂的催化活性. 迄今为止, 在 WC 催化剂用于甲醇氧化反应的

研究过程中发现, WC 是良好的载体并可以与铂产生协同效应. 甲醇氧化过程中产生的 CO 中间体能在 WC 表面被快速氧化从而减少其对铂表面的吸附, 影响进一步催化. 但提高 WC 材料自身的催化活性是目前 WC 催化剂制备过程中所面临的主要难题之一. 另外, 纯 WC 的制备过程复杂, 易团聚且颗粒较大、比表面积小、导电性能差, 阻碍了其商业化应用. 因此, 对 WC 的表面结构进行改性与调控是增加其催化活性的重要途径.

首先, 考虑到 WC 材料非金属位上的掺杂, 如在 WC 晶格中加入氮原子. 这是因为过渡金属氮化物是氮原子插入金属晶格中形成的一种间隙型化合物, 非金属元素氮进入金属原子之间的空隙后, 引起金属原子间距增加, 晶格扩张, 导致过渡金属 d 带收缩, 费米能级态密度增加. 这种调变作用使得金属氮化物的表面性质和吸附特性非常类似于 Pt 族贵金属. 一些研究者制备出了碳负载的 WN 材料^[4-6], 作为电催化剂具有优良的性能. 更为重要的是, 由于 N 的 P 电子态密度比 C 的 P 电子态密度更加局域化, 可推知 N 的引入会导致制备

收稿日期: 2017-02-22, 修订日期: 2017-03-30 * 通讯作者, Tel: (86-571)88320143, E-mail: smq@zjut.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21376220)和浙江省自然科学基金项目(No. LY16B060009, No. LY12B03008)资助

的掺氮碳化钨材料的态密度分布更接近 Pt, 从而在催化活性上也可能取代铂。

近年来, 研究者们通过氮元素的引入对 WC 表面改性主要有以下几个方面: 第一, 采用含氮有机物与钨源结合通过一步法制备的 WCN 材料, 具有良好的电催化性能^[7-8]。然而, 该类方法合成的 WCN 形貌往往不可控, 颗粒较大易团聚, 且有较多含氮的积碳残留在催化剂表面。第二, 首先通过合成 W_2N 、 WS_2 和 WP 等中间产物, 再充分碳化合成出高比表面积的 WC 材料, 这种方法目标产物为 WC 或者 W_2C ^[9-11]。其不足之处在于合成过程所用碳化时间较长, 样品团聚严重, 纯度也不高。第三, 采用脉冲真空电弧放电法制备 WCN^[12], 该方法制备的 α -WCN 材料成分较为复杂, 结晶性较差, 且在电催化领域的应用很少。更为重要的是, WCN 中 WN 和 WC 的存在状态和相互关系较难控制和表征, 这给分析和理解 WCN 材料中异质界面与催化性能的构效关系带来很多困难。本文采用 C 原子部分替代 WN 中的 N 原子制备出了具有异质界面结构、催化活性高、稳定性强的 WN|WC 材料, 异质界面由于对称性的破缺, 界面两侧通过应力场、晶体场、自旋交换、电荷转移和化学键合等自由度相互作用, 能够诱导出本体所不具备的催化性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

浓盐酸(HCl, 36%~38%, AR, 衢州巨化试剂有限公司), 钨酸钠($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, AR, 国药集团化学试剂有限公司), 草酸($C_2H_2O_4$, AR, 国药集团化学试剂有限公司), 纯氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, AR, 国药集团化学试剂有限公司), 乙二醇($C_2H_6O_2$, AR, 无锡海硕生物有限公司), 甲醇(CH_3OH , AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 氮气(N_2 , 纯度 99.999%, 杭州精工有限公司), 氨气(NH_3 , 纯度 99.999%, 杭州精工有限公司), 一氧化碳(CO, 纯度 99.999%, 杭州精工有限公司), Pt/C 催化剂(20%, 英国 Johnson Matthey 公司)。

开启式真空管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料科技有限公司), CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.2 Pt/WN|WC 催化剂的制备、表征及性能测试

1) Pt/WN|WC 催化剂的制备

称取 3.30 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 溶于 50 mL 去离

子水, 再加入 50 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 搅拌至有浅黄色沉淀。将上述混合液移入 90 °C 水浴中, 加入 0.32 g $H_2C_2O_4$, 搅拌 3 h 后, 用去离子水和无水乙醇离心洗涤, 置于真空烘箱中 60 °C 干燥, 干燥后的样品标记为 WO_3 。

将上述制备的 WO_3 置于管式炉中, 在 700 °C 氨气气氛下煅烧 3 h, 煅烧后的样品标记为 WN。将得到的 WN 样品置于管式炉中在 800 °C 一氧化碳气氛下碳化 2 h, 冷却至室温后的样品标记为 WN|WC。为了对比, 将 WO_3 置于管式炉中, 在 900 °C 一氧化碳气氛下煅烧 3 h 后的样品标记为 WC。

取上述煅烧后的样品 (WN, WN|WC, WC) 各 0.04 g 分别放入微波管中, 每管中加入 4.8 mL H_2PtCl_6 , 超声 1 h 后, 再加入 10 mL 乙二醇和 0.25 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH, 调节 pH 值为 8~9。在 180 °C 下微波 30 min 后, 用蒸馏水和无水乙醇离心洗涤后, 置于 80 °C 真空烘箱中干燥 4 h, 载铂后样品分别标记为 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC。

1.3 表征及测试

使用 X 射线衍射(XRD)分析样品的结构, Cu K_α 辐射($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$), 管电压 40 mV, 管电流 40 mA, 采用连续扫描方式; 样品的表面分析使用 Hitachi S-4700 II 型扫描电子显微镜拍摄, 辐射源为 Cu K_α , 操作电压为 15 kV; 透射电子显微镜使用荷兰 FEI 公司 Tecnai G2 F30 型(配有可分析元素的 X 射线能量散射谱(EDX)设备)。样品的表面元素状态采用 VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪分析(XPS), 激发源为 Al K_α X 射线, 功率约 300 W, 分析时的基础真空为 $3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$, 电子结合能用污染碳的 C1s 峰(284.8 eV)校正。

循环伏安(CV)、计时电流(CA)、CO 溶出伏安法及动力学计算等电化学测试均使用 CHI660D 电化学工作站。所有电化学测试均在传统的自制三电极体系中进行, 工作电极为涂有催化剂的玻碳电极, 辅助电极为大面积铂片(2 cm^2), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH 溶液。文中所述电势均相对于饱和甘汞电极。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为催化剂 WN、WN|WC 和 WC 的 XRD 谱图。在 2θ 为 31.50°、35.70°、48.33°、64.13°、65.76° 和 73.20° 的谱峰对应的是六方晶型 WC

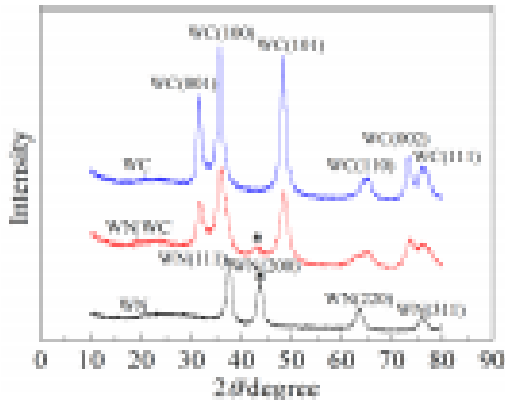


图 1 WN、WN|WC 和 WC 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD measurement results of WN, WN|WC and WC

的 (001)、(100)、(101) (110)、(002) 和 (111) 晶面 (JCPDS#065-8828). 在 2θ 为 37.70° 、 43.81° 、 63.68° 和 76.43° 的谱峰对应的是立方晶型 WN 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS#065-2898). 立方晶型的 WN 是由 WO_3 在 700°C 的 NH_3 气氛下煅烧 3 h 而成. 当 WN 在一氧化碳下碳化 120 min 时, 形成了以六方晶型的 WC 和少量立方晶型的 WN 结构. 碳原子可以取代氮化钨中的氮, 一方面由于 C 原子 (86 pm) 与 N 原子 (80 pm) 的原子半径比较接近, C 原子容易渗进 WN 的晶格内. 另一方面, Hara 等^[10-11]以 WN 为前驱体制备出催化性能优异的 WC, 表明 WC 比 WN 更加稳定.

2.2 形貌表征

图 2A 和 2B 可以看出, Pt/WN|WC 催化剂呈片状结构, 尺寸大小约为 $200 \times 200 \text{ nm}$. 图 2C 是 Pt/WN|WC 催化剂的 HRTEM 照片, 从中可以找到晶格条纹间距为 0.283 nm、0.238 nm 和 0.196 nm, 分别对应 WC(001)、WN(111) 和 Pt(200) 晶面, 这

进一步说明催化剂上 WC 与 WN 晶粒共存, Pt 与 WN 和 WC 晶粒共存, 而 Pt 与 WN 和 WC 晶粒相互交叠, 有利于它们之间的催化协同作用. 以上结果表明, WN 和 WC 的晶面紧密地联结一起, 形成了具有异质界面的 Pt/WN|WC 催化剂.

2.3 XPS 分析

WC、WN 和 Pt 之间的协同作用是提高催化活性的关键. 作者进一步使用 XPS 表征材料表面原子状态. 图 3A 为 W、C 和 N 在宽谱中的分布情况; $\text{C}1\text{s}$ 可以分为四种类型的高斯峰 (如图 3B), 在 284.8 eV 处的最强峰归属于石墨结构的碳 (C=C, C-C 和 C-H)^[13-14], 在 285.6 eV 处的峰归属于 C-N 键^[15], C-N 键的形成主要由于 CO 渗碳的过程中 C 取代 N 发生原子重排时有部分 C 与 N 结合. 在 286.8 eV 和 288.6 eV 的峰归属于 C-O 和 C=O 键. 此外, 在 283.6 eV 处的峰归属于 C-W 峰^[16]. 如图 3C, $\text{N}1\text{s}$ 可以分成 3 种类型的峰. 在 397.7 eV 和 402.2 eV 的峰归属于 N-W^[17] 和氧化态 N. 在 399.2 eV 的峰归属于 N=C 键^[18], 这与 $\text{C}1\text{s}$ 中的谱峰结果一致. $\text{W}4\text{f}$ 的分峰结果中 (图 3D), 在 32.5 eV 和 34.6 eV 处的主峰对应 W-C 键^[19], 而在 33.1 eV 和 35.3 eV 处的峰对应于 W-N 键^[7], W-N 键的存在进一步证实 N 的掺杂可以改变 WC 表面的电子结构. WN|WC 中存在少量无定型的 W-O 键 (33.7 eV 和 35.9 eV)^[20], 这可能由于催化剂表面与空气接触而形成. 以上结果进一步表明, 在 120 min 的碳化时间内, C 原子部分取代 N 原子不仅改变了碳化钨表面的电子状态, 还形成 WN 和 WC 的异质结构. 该异质结构不仅指具有六方晶型的 WC 晶体和具有立方晶型的 WN 晶体的共存, 更为重要的是 WC 和 WN 在原子尺度上紧密相邻, 形成了大量异质界面, 这些异质界面可作为催化反应的活性中心参与反应,

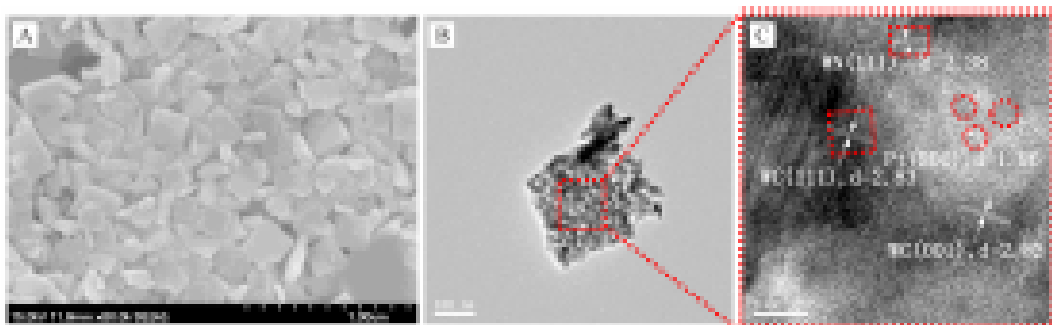


图 2 Pt/WN|WC 的 SEM(A)、TEM(B) 和 HRTEM(C) 照片

Fig. 2 SEM (A), TEM (B) and HRTEM (C) images of Pt/WN|WC

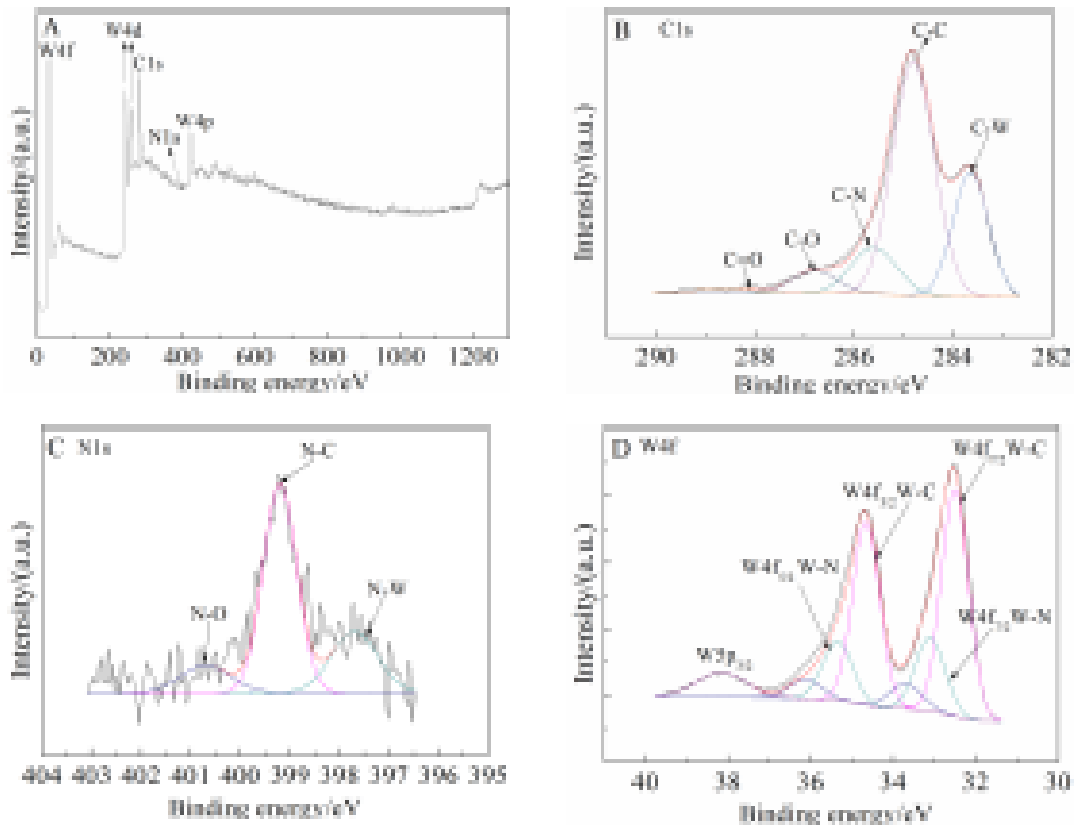


图 3 WN|WC 的 XPS 图谱: A. 宽谱; B. C1s; C. Ni1s; D. W4f
 Fig. 3 XPS spectra of WN|WC: (A) wide spectrum, and fine spectra for (B) C1s, (C) Ni1s, (D) W4f.

有利于催化性能的提高。

2.4 电化学分析

图 4A 为 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安扫描曲线, 从图中可见上述 4 种催化剂在 $-0.2 \sim 0.1 \text{ V}$ 都表现出典型的氢吸脱附峰. 同样采用 CV 技术研究催化剂对甲醇氧化催化性能, 测试体系为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液. 图 4B 是 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂电极甲醇电氧化的 CV 图, 从图中可观察到, Pt/WN|WC 催化剂对甲醇氧化的峰电流密度是 $638.28 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$, 其他催化剂的峰电流密度集中在 $200 \sim 350 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 之间, 而且 Pt/WN|WC 的起始电位 E_{p_0} (0.33 V) 和峰电位 E_{p_f} (0.63 V) 比 Pt/WN ($0.37 \text{ V}, 0.66 \text{ V}$), Pt/WC ($0.34 \text{ V}, 0.65 \text{ V}$) 和商业 Pt/C ($0.4 \text{ V}, 0.69 \text{ V}$) 催化剂更负, 这表明 Pt/WN|WC 催化剂更有利于甲醇分子的氧化. 通常以正扫峰电流密度 I_{p_f} 值来判断催化剂对甲醇性能的高低, I_{p_f} 越大, 一定程度上表明对甲醇氧化性能越好, 反之则差; 而以正扫和负扫的

峰电流密度之比 I_{p_f}/I_{p_b} 来评价催化剂的抗 CO 等 ($\text{CO}_{\text{ads}}, \text{COOH}_{\text{ads}}, \text{COH}_{\text{ads}}$) 甲醇氧化中间产物中毒能力, I_{p_f}/I_{p_b} 越大, 则抗中毒能力越强, 对 CO 等中间产物的耐性越强, 反之则弱^[21]. 从图中 4B 中可以看出, Pt/WN|WC 催化剂的 I_{p_f}/I_{p_b} 最高, 表明其抗 CO 中毒能力最优越, 这得益于 WC 和 WN 与 Pt 间的协同催化效应, 有利于反应物和生成物的扩散, 因此表现出更高的电化学活性.

总的来说, Pt/WN|WC 催化剂表现出较高的催化活性的原因可归纳为以下 3 方面: 1) N 元素的掺杂形成了具有异质界面结构的 WN|WC 材料, 可以有效促进 Pt 与 WN|WC 载体的协同作用; 2) N 元素最外层具有五电子, 具有给电子效应, 从而增强了 WN|WC 载体与铂纳米颗粒之间结合力, 使其更稳定地结合在 WN|WC 载体上, 增加了催化剂的寿命; 3) N 元素的掺杂增加了 WN|WC 载体的导电性及改变了金属催化剂的电子结构从而增强催化剂的活性.

直接甲醇燃料电池中, 甲醇氧化的反应方程式如下^[22-23]:

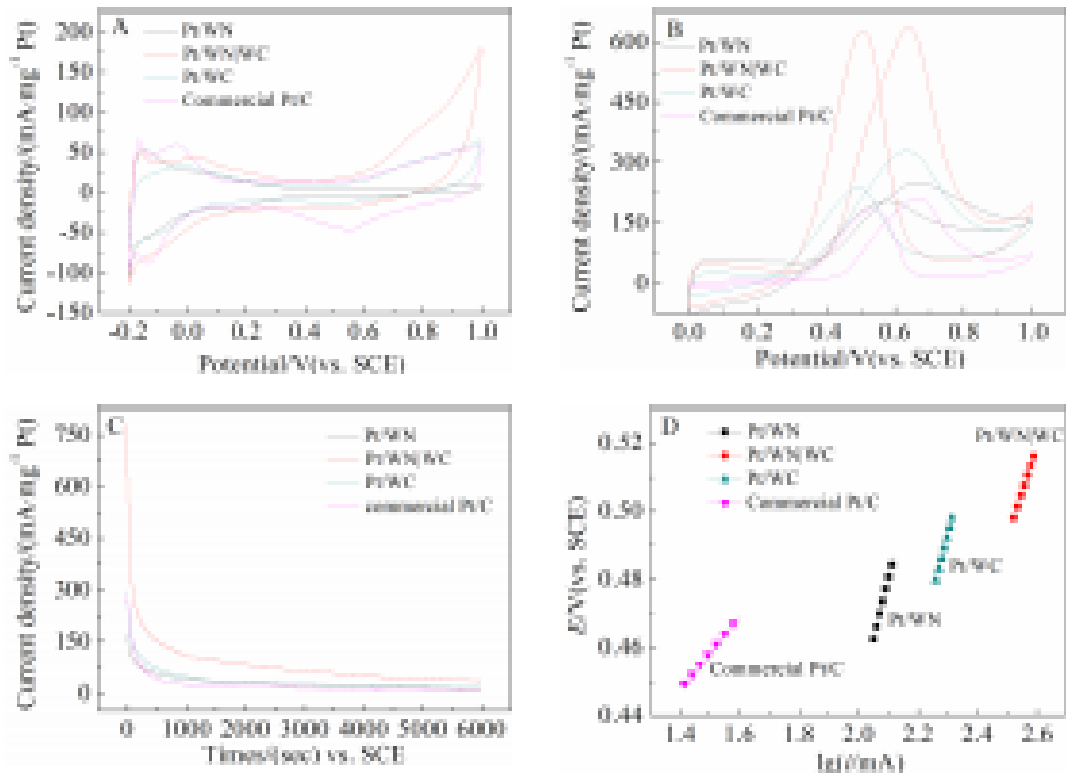


图 4 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂的电化学性能图

A. Pt/WN, Pt/WN|WC, Pt/WC 和商业 Pt/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图; B. 甲醇电氧化性能图; C. 计时电流曲线图; D. 塔菲尔曲线图

Fig. 4 A. CV curves of Pt/WN, Pt/WN|WC, Pt/WC and commercial Pt/C catalysts tested in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, temperature: $50 \text{ }^\circ\text{C}$; B. CV curves of methanol oxidation in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solutions at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, temperature: $50 \text{ }^\circ\text{C}$; C. Chronoamperometric curves of Pt/WN, Pt/WN|WC, Pt/WC and commercial Pt/C at 0.6 V vs. SCE in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solutions, temperature: $50 \text{ }^\circ\text{C}$; D. Tafel plots obtained from the CVs of the methanol oxidation



传递系数、交换电流密度和电极反应速度常数为基本动力学参数. 交换电流密度是在平衡状态下, 氧化态粒子和还原态粒子在电极/溶液界面的交换速率. 它主要与反应速度常数、电极材料、反应物浓度有关, 交换电流密度越大, 电极反应越容易进行. 采用极化曲线评价催化剂的催化活性极化曲线, 电极电位的对数电流密度常用来评价动力学参数, 如交换电流密度和塔菲尔斜率. 交换电流密度和塔菲尔斜率可以从极化曲线的基础上评估塔菲尔方程的阳极过程. 方程式如下:

$$\eta = b \lg \frac{i}{i_0} \quad (2)$$

b 为塔菲尔斜率 (10^{-1} V), i 为表观电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), i_0 为给定可逆电极反应的交换电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), η 为过电位, 可用如下关系式表示:

$$\eta = E - E_r \quad (3)$$

E 为电极电位 (V , vs. SCE), E_r 为可逆电位 (V , vs. SCE). b 值可用如下公式表示:

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha F} \quad (4)$$

α 为控速步骤的电子转移系数和电子转移数的乘积, F 为法拉常数 ($96485.3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为绝对温度, R 为通用气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

由于铂基催化剂的电氧化是一个不可逆过程, 评价循环伏安数据的可逆电位是不同的. E_r 的值需要公式(2)中交换电流密度来评价. 为避免重复计算, 本文对公式(2)和(3)变换后得到如下方程式:

$$E = a + b \lg i \quad (5)$$

$$\text{其中, } a = E_r - b \lg i_0 \quad (6)$$

公式(5)为线性方程, 可以用来计算常量 a 和 b , a

表 1 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 溶液中的动力学数据
 Tab. 1 Kinetic data of Pt/WN, Pt/WN|WC, Pt/WC and commercial Pt/C catalysts based on the analyses of current-potential data from the rising portion of polarization curves in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH solutions

Catalyst	Intercept "a"	Tafel slope "b"	α	$i^0/(\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{ Pt})$	$K_s/(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}\text{ Pt})$
Pt/WN	0.3515	0.2583	0.2483	9.169	0.0302
Pt/WN WC	0.2736	0.1904	0.3368	57.77	0.0854
Pt/WC	0.3478	0.3066	0.2092	6.648	0.0559
Commercial Pt/C	0.1060	0.3005	0.2134	44.03	0.0286

表示截距, b 表示斜率, 通过分析甲醇氧化正扫阳极峰上升部分的数据绘制电流-电势数据图。

塔菲尔斜率、电子转移系数和交换电流密度可从极化曲线中得到, 并列于表 1 中. 已知 a , 令 $E_r = 0.6\text{ V}$ 可以得到交换电流密度. E_r 只是用于比较动力学参数, 避免循环伏安数据中的可逆电位的干扰. 这种方法可以从塔菲尔曲线中计算出截距和塔菲尔斜率, 但会导致给定电极过程中交换电流密度的重复计算. 极化数据的比较列于表 1 中, 从中可知, Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂电极中, Pt/WN|WC 催化剂电极具有最大的交换电流密度值, 得益于 Pt/WN|WC 催化剂中存在异质界面, 异质界面由于对称性的破缺, 界面两侧通过应力场、晶体场、自旋交换、电荷转移和化学键合等自由度相互作用能够有效促进其催化性能的提高, 进一步表明 Pt/WN|WC 催化剂电极具有最高的甲醇氧化催化活性。

研究一个电极的表面动力学反应对多电子转移过程具有至关重要的作用. 速率常数 K_s ^[22-23] 可以用甲醇氧化反应中峰电流密度 (I_{p_f}) 和峰电位 (E_{p_f}) 的关系来表示 (针对不可逆电极反应):

$$I_{p_f} = 0.227nFAcK_s \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(E_{p_f} - E^0)\right] \quad (7)$$

n 为整个反应过程中电子转移数目 (甲醇氧化反应为 6), A 是电极的表面积 (0.071 cm^2), C 为反应物的浓度 ($0.0005\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$).

从公式 (7) 和 (4) 可以得到:

$$K_s = \frac{I_{p_f}}{9.33} \exp\left[\frac{2.303}{b}(E^0 - E_{p_f})\right] \quad (8)$$

该公式可以用来计算速率常数. 由于甲醇氧化反应是一个不可逆反应, 通常情况下, 很难从甲醇氧化的循环伏安数据中获得电极电位 E^0 , 为方便计算, 取 E^0 为 0.6 V . 通过计算, 得到速率常数的值.

从表 1 中可以看出, Pt/WN|WC 催化剂电极的速率常数最高, 表明 Pt/WN|WC 催化剂电极表面吸附的甲醇分子可以更迅速地被氧化成 CO_2 . 因此, Pt/WN|WC 催化剂在燃料电池中可以提供较高的

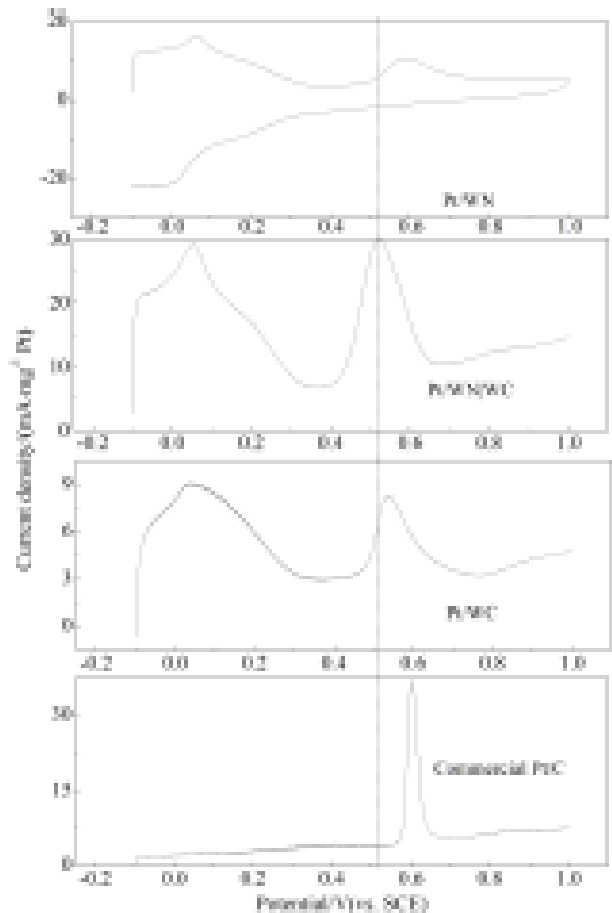


图 5 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂的 CO 吸脱附曲线图 (扫描速率 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 室温)

Fig. 5 CO stripping curves of Pt/WN, Pt/WN|WC, Pt/WC and commercial Pt/C catalysts tested in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at a scan rate of $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and room temperature

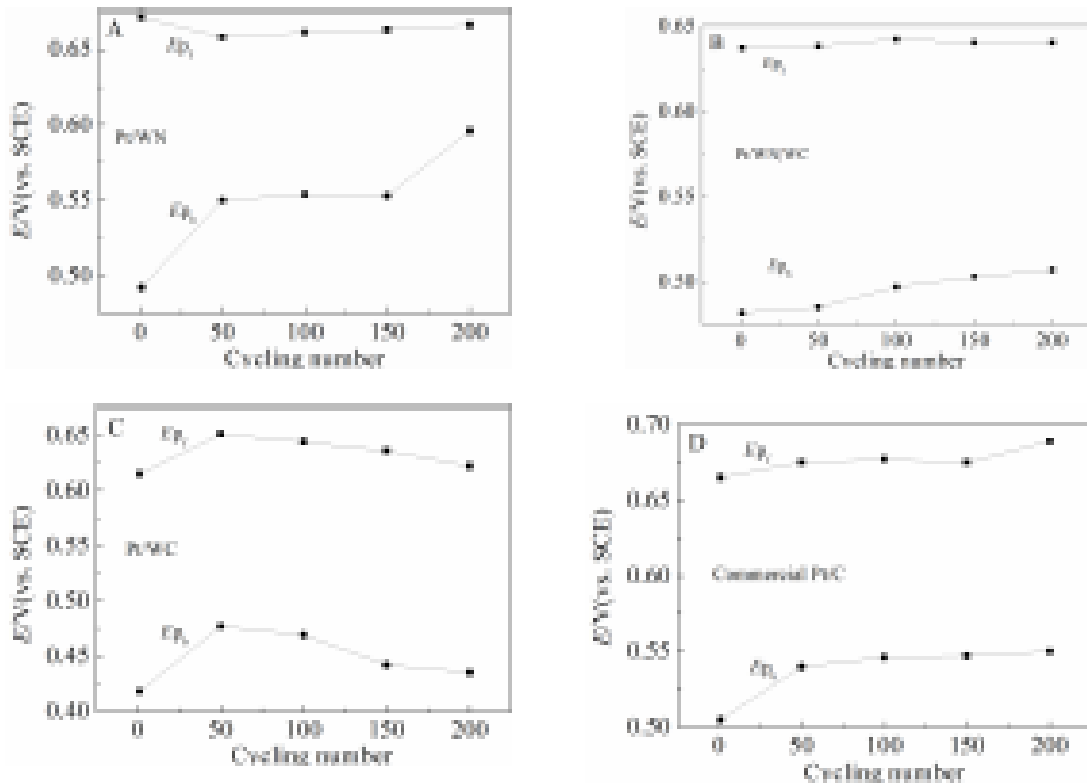


图 6 (A) Pt/WN, (B) Pt/WN|WC, (C) Pt/WC, (D) 商业 Pt/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中 E_{p_f} 与 E_{p_b} 随扫描周数的变化, 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 6 The plots of E_{p_f} and E_{p_b} on (A) Pt/WN, (B) Pt/WN|WC, (C) Pt/WC, (D) commercial Pt/C electrodes against the cycling number tested in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solutions at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

表现电流密度。

为进一步验证 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂电极的抗中毒能力, 本文进行了 CO 溶出伏安实验, 不同催化剂的 CO 吸脱附曲线图示于图 5。与 Pt/WN、Pt/WC 和商业 Pt/C 相比, Pt/WN|WC 具有最低的 CO 氧化起峰电位 (0.38 V), 同时 Pt/WN|WC 也具有最低的 CO 氧化峰电位 (0.52 V), 说明 Pt/WN|WC 催化剂电极表面吸附的 CO 更容易被氧化除去。同时, 在 Pt/WN|WC 电极上具有较高的 CO 氧化峰电流密度 ($30 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$), 说明 Pt/WN|WC 催化剂能吸附处理更多的 CO, 从而释放出更多的铂活性位点, 具有较好的抗中毒能力。Pt 在 0.4 V 电位下即进行了催化甲醇氧化过程, 并伴随着 CO_{ads} 等中间产物的形成。CO 的氧化需要 H_2O 的分解和活化, 而 Pt 需要在大于 0.6 V 的电位下才能解离水产生 OH_{ads} 将上述 CO_{ads} 分解, 事实上, 随着反应的进行 Pt 水解产生 OH_{ads} 物种的速率较 CO_{ads} 的产生要慢, 因而甲醇氧化产生的大量 CO_{ads} 中间产物会吸附在 Pt 表面形成较强

的 σ - π 键^[24-25], 从而阻碍甲醇在 Pt 表面的进一步吸附和氧化, 导致催化剂 Pt 中毒现象^[26-27]。而 WC 在水分解上有很好的催化活性^[28-29], 能在较低电位下提供 OH_{ads} 物种氧化吸附在铂表面的 CO, 释放出 Pt 的催化活性位^[30], 而多电子 WN 表面易吸附氢^[31], WC 和 WN 形成的异质界面能进一步加速水分解, 促进 Pt 表面的 CO 氧化成 CO_2 , 并且 WN 和 WC 与 Pt 的相互作用能减小传质和电子运输的限制, 达到协同催化的作用。

最后, 为进一步验证催化剂的抗中毒能力和稳定性, 本文对 Pt/WN、Pt/WN|WC、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中正扫描峰电位 (E_{p_f}) 和负扫描峰电位 (E_{p_b}) 随扫描周数的变化进行了对比, 如图 6 所示。随着扫描周数的增加, Pt/WN|WC 催化剂电极正扫和负扫峰电位基本不变, 而 Pt/WN、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂电极的 E_{p_f} 和 E_{p_b} 均有较大的偏移。这表明 Pt/WN、Pt/WC 和商业 Pt/C 催化剂电极在甲醇氧化过程中铂中毒慢慢加重, 催化氧化甲醇的能力不

断减弱. 以上结果进一步表明, Pt/WN|WC 催化电极在甲醇氧化过程中具有较好的抗 CO 中毒性和稳定性.

3 结 论

本文在碳化钨晶体的非金属位上掺杂氮, 得到具有原子尺度异质界面的 WN|WC 催化剂. 采用微波辅助加热负载少量铂后, 以甲醇氧化为指针反应讨论了 WN|WC 作为电催化剂的载体和促进剂的催化性能, 通过循环伏安、计时电流曲线、CO 溶出伏安法和相关的动力学分析发现, 与其他铂纳米粒子负载的催化剂相比, Pt/WN|WC 催化剂对甲醇的电氧化显示出极高的催化活性和稳定性, 其甲醇氧化的峰电流密度分别为 Pt/WN、Pt/WC 和商业 Pt/C 的 2.6 倍、1.9 倍和 3.0 倍. 同时, Pt/WN|WC 催化剂还具有较高的交换电流密度和速率常数, 表明其可以较快的氧化甲醇, 这为直接甲醇燃料电池阳极催化剂材料的制备提供了可行的实验数据, 具有潜在的实际应用价值.

参考文献(References):

- [1] Sun S G(孙世刚), Chen S L(陈胜利). *Electrocatalysis*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2013: 11-20.
- [2] Levy R B, Boundart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. *Science*, 1973, 181(4099): 547-549.
- [3] Poh C K, Lim S H, Lin J, et al. Tungsten carbide supports for single-atom platinum-based fuel-cell catalysts: First-principles study on the metal-support interactions and O₂ dissociation on W_xC low-index surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(25): 13525-13538.
- [4] Shi J, Pu Z H, Liu Q, et al. Tungsten nitride nanorods array grown on carbon cloth as an efficient hydrogen evolution cathode at all pH values[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154(24): 345-351.
- [5] Dong Y, Li J H. Tungsten nitride nanocrystals on nitrogen-doping carbon black as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(3): 572-575.
- [6] Yin S B, Yang L X, Luo L, et al. Fabrication and performance investigation of nanocrystal tungsten nitride supported Pt catalysts for methanol electrooxidation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(37): 3976-3980.
- [7] Zhao Y, Kamiya K, Hashimoto K, et al. *In situ* CO₂-emission assisted synthesis of molybdenum carbonitride nanomaterial as hydrogen evolution electrocatalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(1): 110-113.
- [8] Zhao Y, Kamiya K, Hashimoto K, et al. Hydrogen evolution by tungsten carbonitride nanoelectrocatalysts synthesized by the formation of a tungsten acid/polymer hybrid *in situ*[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(51): 13638-13641.
- [9] Sun S K, Kan Y M, Ni D W, et al. Synthesis mechanism and sintering behavior of tungsten carbide powder produced by a novel solid state reaction of W₂N[J]. *Industrial Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 35(1): 202-206.
- [10] Hara Y, Minami N, Itagaki H. Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 323(5): 86-93.
- [11] Hara Y, Minami N, Matsumoto H, et al. New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 332(2): 289-296.
- [12] Ospina R, Escobar D, Restrepo-Parra E, et al. Mechanical and tribological behavior of W/WCN bilayers grown by pulsed vacuum arc discharge[J]. *Tribology International*, 2013, 62(6): 124-129.
- [13] Fernandes D M, Brett C M A, Cavaleiro A M V. Layer-by-layer self-assembly and electrocatalytic properties of poly(ethylenimine)-silicotungstate multilayer composite films[J]. *Journal of Solid State Electrochem*, 2011, 15(4): 811-819.
- [14] Estrade-Szwarczkopf H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak[J]. *Carbon*, 2004, 42(8): 1713-1721.
- [15] Ababou-Girard S, Sabbah H, Fabre B, et al. Covalent grafting of organic layers on sputtered amorphous carbon: surface preparation and coverage density[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(7): 3099-3108.
- [16] Hakansson K L, Johansson H I P, Johansson L I. High-resolution core-level study of hexagonal WC(0001)[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(3): 2035-2039.
- [17] Yang Y W, Wu J B, Wang J, et al. Thermal decomposition mechanisms of tungsten nitride CVD precursors on Cu(111)[J]. *Surface Science*, 2006, 600(3): 743-754.
- [18] Ospina R, Escobar-Rincón D, Arango P J, et al. Structural and chemical composition analysis of WCN produced by pulsed vacuum arc discharge[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 232(10): 96-100.
- [19] Kovac J, Panjan P, Zalar A, et al. XPS analysis of W_xC_y thin films prepared by sputter deposition[J]. *Vacuum*, 2008,

- 82(2): 150-153.
- [20] Zellner M B, Chen J G. Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts[J]. *Catalyst Today*, 2005, 99(3/4): 299-307.
- [21] Yaldagard M, Jahanshahi M, Seghatoleslami N. Pt catalysts on PANI coated WC/C nanocomposites for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction in DMFC [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 496-504.
- [22] Ma C A, Liu W M, Shi M Q, et al. Low loading platinum nanoparticles on reduced graphene oxide-supported tungsten carbide crystallites as a highly active electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114(114): 133-141.
- [23] Khan A S A, Riaz A, Latif M M. Evaluation of catalytic activity of Pt and Pt-Ru catalysts for electro-oxidation of methanol in acid medium by cyclic voltammetry[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 27(4): 429-441.
- [24] Lin W F(林文锋), Sun S G(孙世刚), Tian Z Q(田中群), et al. 电化学界面吸附的微观横形和量子化学处理[J]. *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1993, 38(24): 2252-2254.
- [25] Sugimoto W, Aoyama K, Kawaguchi T, et al. Kinetics of CH₃OH oxidation on PtRu/C studied by impedance and CO stripping voltammetry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 576(2): 215-221.
- [26] Hwu H H, Chen J G. Surface chemistry of transition metal carbides[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 105(1): 185-212.
- [27] Stottlemeyer A L, Weigert E C, Chen J G. Tungsten carbides as alternative electrocatalysts: From surface science studies to fuel cell evaluation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 50(1): 16-22.
- [28] Jeon M K, Hideo Daimon, et al. CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(11): 2692-2695.
- [29] Fu Z, Huang Q M, Xiang X D, et al. Mesoporous tungsten carbide-supported platinum as carbon monoxide-tolerant electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Fuel & Energy Abstracts*, 2012, 37(5): 4704-4709.
- [30] Ren H, Danielle A H, Alan L, et al. Replacing platinum with tungsten carbide (WC) for reforming reactions: Similarities in ethanol decomposition on Ni/Pt and Ni/WC surfaces stottlemeyer[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 390-398.
- [31] Yan H J, Tian C G, Wang L, et al. Phosphorus-modified tungsten nitride/reduced graphene oxide as a high-performance, non-noble-metal electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(21): 6325-6329.

Preparation and Electrocatalytic Activity of Nitrogen-Doping Tungsten Carbide Catalyst

YANG Pian-pian, HUANG Li-zhen, LI Ying-ying, SHI Mei-qin*, MA Chun-an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

Abstract: Tungsten carbide (WC) is a promising electrocatalyst, however, its electrocatalytic activity is far inferior to Pt and Pt-group metal. In this work, nitrogen-doping tungsten carbide (WN|WC) catalysts with a nanoplate morphology were prepared via the tungsten nitride (WN) as the precursor and sodium tungstate as the tungsten source. The SEM and TEM results indicated that carbon atoms entered into the WN lattice to form the hexagonal close packed WC phase. In this way, an atomic scale heterostructure involving the closely linked interfaces between WN and WC was created. The XRD data confirmed that the cubic crystal structure of WN was still reserved after carbonization. The XPS analyses also verified the existences of W-N and W-C. In order to discuss the effect of nitrogen doping on the catalytic performance of WN|WC, Pt/WN|WC catalyst was prepared by ethylene glycol reduction with microwave-assisted heating method. The electrochemical properties of Pt/WN|WC catalyst in methanol oxidation reaction were evaluated and compared with those of pure WC and commercial Pt/C catalysts. Electrochemical tests demonstrated that the peak current density of Pt/WN|WC was three times as that of commercial Pt/C. In addition, the excellent exchange current density, rate constant and the stable E_p and E_p values suggested that the nanoplate Pt/WN|WC has a promising application as an anode material for direct methanol fuel cells.

Key words: tungsten carbide; trogen-doping; heterostructure; change current density; rate constant