

介孔碳化钨负载铂催化剂对甲醇氧化的电催化性能

胡仙超¹, 胡建冠², 孙 洁², 李国华²

(浙江工业大学 1. 分析测试中心, 2. 化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘 要: 采用硬模板法制备了介孔碳化钨(m-WC), 进一步还原铂的前驱体(H_2PtCl_6)得到 Pt/m-WC 催化剂。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等测试手段对样品的物相、结构和形貌进行了表征。结果表明, 所制得的 m-WC 载体为单一的碳化钨相, 孔径为 10~20 nm, Pt/m-WC 催化剂中 Pt 的粒径约为 3.4 nm, 主要以金属态形式存在, 相对比较均一的 Pt 纳米粒子均匀地分散在载体的表面和孔道中。电化学测试结果表明, 与普通 WC 载 Pt 催化剂(Pt/c-WC)相比, Pt/m-WC 催化剂具有较大的电化学活性表面积, 对甲醇呈现出更高的电催化氧化活性和更好的稳定性。

关 键 词: 直接甲醇燃料电池; 碳化钨; 介孔材料; 电催化

中图分类号: O646 文献标识码: A

Mesoporous Tungsten Carbide Supported Pt and Their Electro Catalytic Activity for Methanol Electro-oxidation

HU Xian-Chao¹, HU Jian-Guan², SUN Jie², LI Guo-Hua²

(1. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Mesoporous tungsten carbide supported Pt nanoparticles (Pt/m-WC) with uniform size were prepared using hard template method and H_2PtCl_6 as the Pt precursor. The crystal phase, structure and morphology of products were characterized with X-ray powder diffraction (XRD), transmission electronic microscope (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that the tungsten carbide supporter has pure tungsten carbide phase with pore size of about 10–20 nm. Pt particles (3.4 nm mean size) which are mainly in the metallic form are dispersed on the external walls and pores of m-WC. The electro-catalytic activity of the prepared Pt/m-WC towards the oxidation of methanol was investigated using cyclic voltammetry and chronoamperometry. In comparison to the common tungsten carbide supported Pt catalyst (Pt/c-WC), the Pt/m-WC catalysts exhibits high electrocatalytic activity, strong anti-poisoning ability and good stability.

Key words: direct methanol fuel cell; tungsten carbide; mesoporous materials; electro-catalysis

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有高效、低排和便捷等优点, 是未来主要的替代能源之一^[1-2]。但是纯铂(Pt)催化剂价格昂贵, 并且容易被甲醇氧化的中间产物毒化而降低活性, 因此开发新的低成本高效

能的催化材料代替或降低 Pt 的用量显得至关重要。

自从 1973 年 Levy 等^[3]发现碳化钨(WC)具有与 Pt 相似的表面电子结构以来, WC 作为一种潜在的能够替代 Pt 族贵金属的催化材料而被广泛研究^[4-6]。

收稿日期: 2013-04-03; 收到修改稿日期: 2013-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(21173193); 浙江省教育厅科研项目(Y201225711); 浙江省科技计划项目(2013C37104)

National Natural Science Foundation of China (21173193); Ministry of Education Foundation of Zhejiang Province (Y201225711); Science and Technology Project of Zhejiang Province(2013C37104)

作者简介: 胡仙超(1981-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: huxc@zjut.edu.cn

通讯作者: 李国华, 教授. E-mail: nanोजjut@zjut.edu.cn

最近研究发现, WC 的热稳定性和电化学稳定性优于目前普遍使用的碳载体材料^[7-9], 且 WC 与 Pt 等贵金属之间存在良好的协同效应^[10-12]。因此, 以 WC 为载体的 Pt 基催化剂引起了人们的关注, 但是 WC 的比表面积小, 不利于活性成分的分散。盛江峰等^[13]通过碳化还原技术结合浸渍法制备了介孔 Pt/WC 催化剂, 用该催化剂制备的电极对析氢反应具有一定的电催化活性, 但由于该催化剂介孔 WC 的孔径较大(约 200 nm), 且负载的 Pt 颗粒的粒径较大(约 15 nm), 对电化学性能的提高不是很明显。陈赵扬等^[14]采用碳化还原并结合气相还原法制备的介孔 Pt/WC 催化剂也具有一定的电催化还原活性, 但是其中的 Pt 颗粒较大且团聚比较严重, 一定程度上限制了其进一步的应用。本工作运用硬模板法相关原理合成介孔材料, 结合原位还原碳化技术, 合成表面具有介孔结构的 WC 材料, 进一步还原铂的前驱体得到 Pt/m-WC 催化剂, 有望提高其对甲醇的电催化性能。

1 实验部分

1.1 WC 的制备

将硬模板剂 SBA-15 放入干燥箱中, 110 °C 下干燥处理 24 h。在 50 mL 烧杯中依次加入 1 g SBA-15, 5 g 偏钨酸铵(AMT)和 10 mL 去离子水, 超声充分分散均匀, 85 °C 下干燥 12 h。作为对比, 将上述样品和 AMT 分别置于石英舟, 放入管式电阻炉中, 通入氮气 30 min 后, 再通入 CO 气体, 900 °C 下保温 4 h, 自然冷却到室温。然后将上述样品放入 60 mL 5% HF 溶液中, 常温磁力搅拌处理 12 h, 过滤, 用去离子水反复洗涤, 85 °C 下干燥 12 h。所获样品分别记为 m-WC 和 c-WC。

1.2 Pt/WC 的制备

在 50 mL 去离子水中依次加入 50 mg m-WC 和 11.4 mL、5 mmol/L H_2PtCl_6 溶液, 超声分散 15 min, 用 1 mol/L NaOH 调节溶液 pH=9~10。常温下逐滴滴加过量的 NaBH_4 溶液, 在不断搅拌条件下反应 3 h。反应完成后过滤, 产物经无水乙醇和去离子洗涤, 80 °C 下干燥过夜备用, 即得到 Pt/m-WC。相同条件下制备了 Pt/c-WC, 理论载铂量均为 20wt%。

1.3 样品的表征

采用 FEI Tecnai G2 F30 S-Twin 型 300 kV 高分辨透射电镜观察样品形貌; 利用 Micromeritics ASAP2020 Analyzer 型自动吸附测定仪进行比表面和结构分析(BET); 利用 PANalytical χ' Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试, Cu K α 射线源($\lambda=0.1541$ nm); 催化剂中 Pt 元素的化合价态利用岛津 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。

1.4 电化学测试

电化学测试采用 Ivium 电化学工作站。工作电极采用以下方法制备: 玻碳电极(GC, $\phi 3$ mm)经 0.05 μm Al_2O_3 抛光粉抛光打磨呈镜面后, 分别在无水乙醇、0.5 mol/L H_2SO_4 和二次蒸馏水中超声清洗 5 min, 干燥备用。称取 5.0 mg 催化剂于 200 μL 无水乙醇中, 超声分散 15 min, 形成均匀的墨水状混合物, 移取 5 μL 混合物滴加到玻碳电极表面, 室温下自然晾干后移取 5 μL 0.5% nafion 溶液滴加在催化剂表面以防脱落。测试时采用常规的三电极体系, 工作电极为催化剂修饰的玻碳电极, 辅助电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 1 mol/L 甲醇+0.5 mol/L 硫酸溶液。循环伏安测试时电位扫描速率为 50 mV/s; 计时电流测试在 0.7 V 下进行, 持续时间为 6000 s。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和形貌

图 1 为载体 m-WC 和 c-WC 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b), 从图中可以看出, 载体 m-WC 的 N_2 吸附-脱附等温线为介孔材料特有的 IV 型, 在

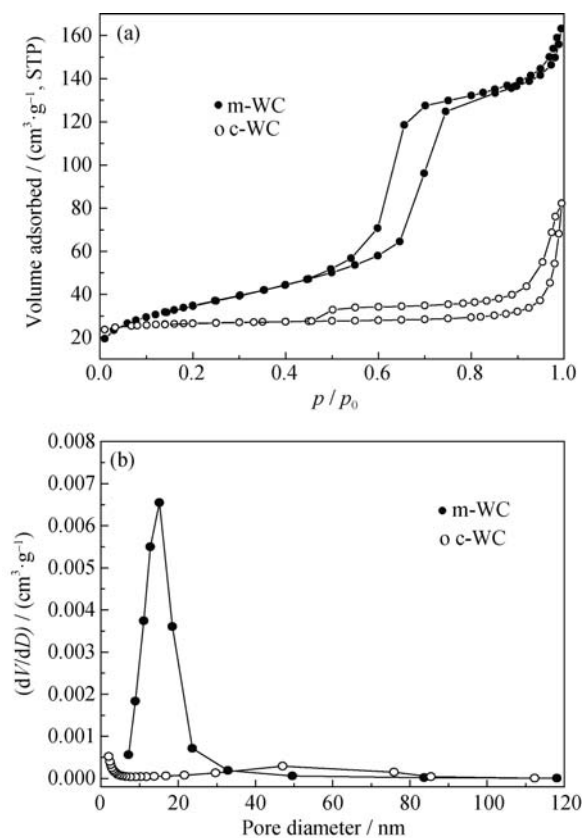


图 1 样品 m-WC 和 c-WC 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) for m-WC and c-WC samples

$p/p_0=0.5\sim 0.9$ 范围内存在 H1 型滞后环, 孔径分布主要集中在 16 nm; 而载体 c-WC 的 N_2 吸附-脱附等温线未出现介孔材料特有的滞后环, 且具有广泛的孔径分布, 测得 m-WC 的比表面积为 $98\text{ m}^2/\text{g}$, 是 c-WC 的 3 倍多。

图 2 为载体 m-WC 和 c-WC 的小角 XRD 图谱, 从图中可以看出, 样品 c-WC 在小角 XRD 图谱中基本无衍射峰(见图 2b), 说明样品 c-WC 没有孔道结构, 而样品 m-WC 则在 $2\theta=1^\circ$ 处出现了一个明显的衍射峰(见图 2a), 说明该样品具有明显的介孔结构。

图 3 为 m-WC 和 Pt/m-WC 的广角 XRD 图谱, 从图中可以看出, 两个样品均在 2θ 为 31.5° 、 35.7° 和

48.4° 等处出现了可归属于 WC(PDF: 51-0939)的衍射峰, 说明载体 m-WC 为单一的 WC 相, 而样品 Pt/m-WC 则在 39.8° 处出现了微弱的可归属于 Pt(111)晶面(PDF: 01-1190)的衍射峰, 利用 Scherrer 公式 $d=0.9\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$ 和 Pt(111)晶面来计算 Pt 的平均粒径大小(其中 λ 为 X 射线的波长(0.154 nm), β 为半峰宽对应的弧度, θ 为晶面所对应的角度), 得到 Pt/m-WC 催化剂中 Pt 的平均粒径为 3.2 nm 。c-WC 和 Pt/c-WC 的广角 XRD 图谱与图 3 基本类似, 通过计算得到 Pt/c-WC 催化剂中 Pt 的平均粒径大小为 5.6 nm 。

图 4 为样品 Pt/m-WC 和 Pt/c-WC 的 TEM 形貌, 由

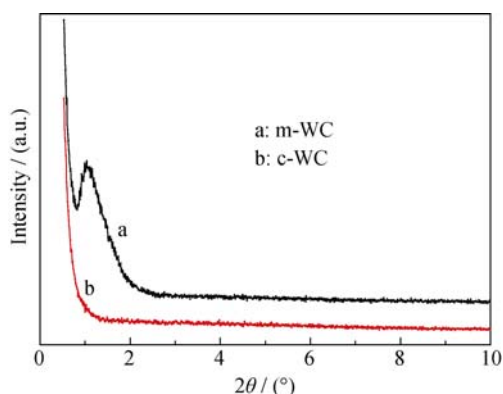


图 2 样品 m-WC 和 c-WC 的小角 XRD 图谱

Fig. 2 Small-angle XRD patterns of m-WC and c-WC samples

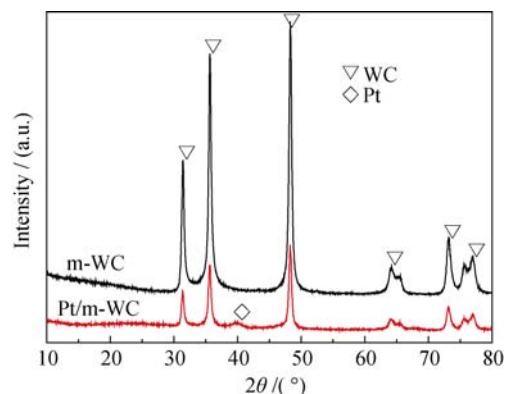


图 3 样品 m-WC 和 Pt/m-WC 的广角 XRD 图谱

Fig. 3 Wide-angle XRD patterns of m-WC and Pt/m-WC samples

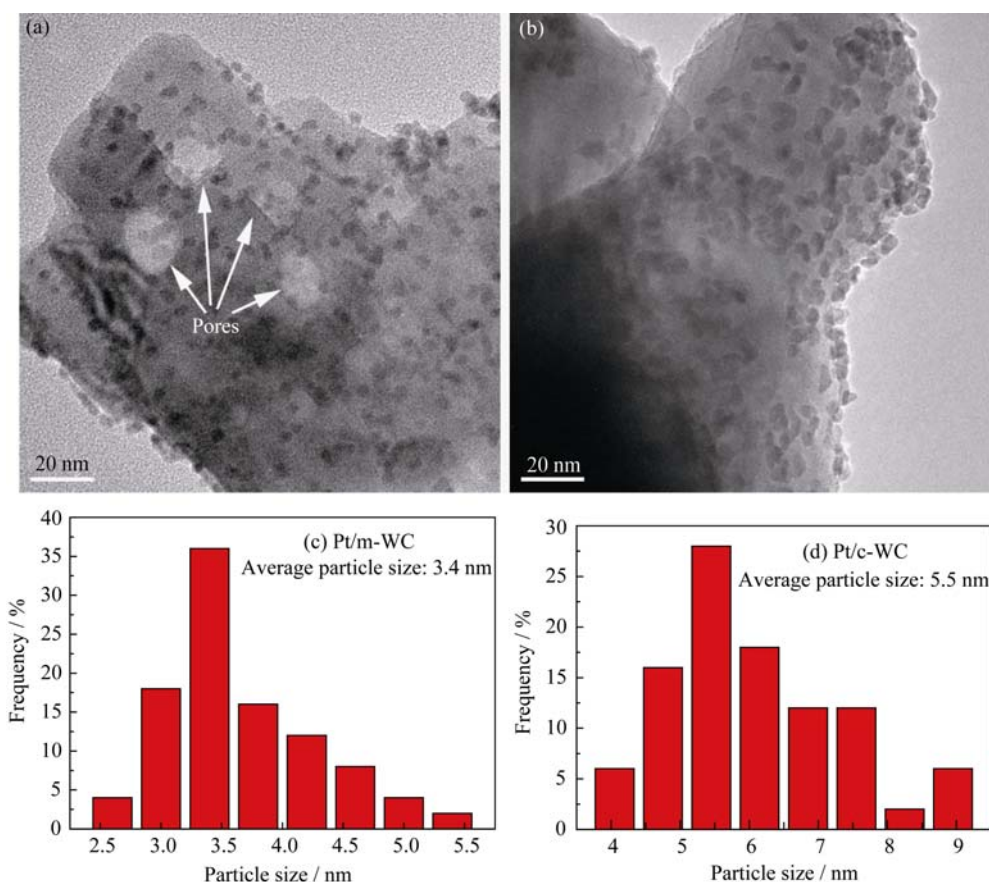


图 4 样品 Pt/m-WC(a)和 Pt/c-WC(b)的 TEM 照片和 Pt 粒子在样品中的尺寸分布图(c, d)

Fig. 4 TEM images of Pt/m-WC (a) and Pt/c-WC (b) samples and Pt particle size distributions in the samples (c, d)

图中可知, 载体 m-WC 具有直径为 10~20 nm 的孔道, 这与孔径分布曲线的结果基本一致, 而 Pt 颗粒较为均匀地负载在载体 m-WC 表面和孔道中(图 4(a)), 而载体 c-WC 则几乎没有孔道, Pt 颗粒也相对较为均匀地负载在载体 c-WC 表面, 形成 Pt/c-WC 催化剂(图 4(b)), 样品 Pt/m-WC 中 Pt 颗粒的平均尺寸为 3.4 nm, 而 Pt/c-WC 中 Pt 颗粒的平均尺寸为 5.5 nm, 这与根据 XRD 计算的平均粒径基本一致。另外, 样品 Pt/c-WC 中 Pt 颗粒存在部分团聚现象。

2.2 电化学性能

采用 XPS 对催化剂进行表面分析, 图 5 为 Pt/m-WC 催化剂中 Pt4f 的 XPS 图谱。从图 5 可以看出, 催化剂中 Pt4f 的 XPS 图谱可以拟合为两个峰, 位于 71.5 和 74.8 eV 强度最大的峰对应的是金属 Pt, 表面样品中 Pt^0 为主要物质^[15]; 位于 72.3 和 75.8 eV 结合能的一对峰对应于以 PtO 和 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 存在形式的 Pt^{2+} 离子^[16]。

图 6 为样品 Pt/m-WC 和 Pt/c-WC 电极分别在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线, 从图中可知, 在 -0.2 V 和 0.5 V 附近均出现了氢的吸脱附

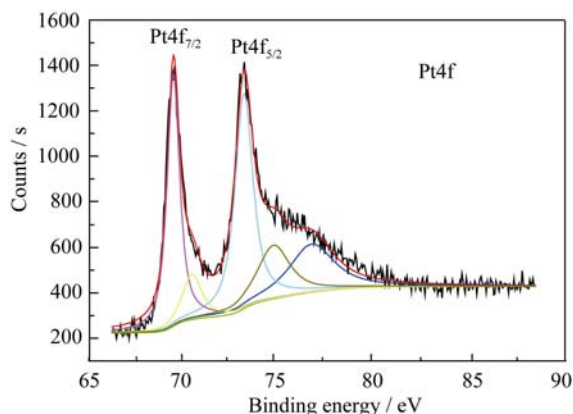


图 5 Pt/m-WC 催化剂中 Pt4f 的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectrum of Pt 4f in Pt/m-WC catalysts

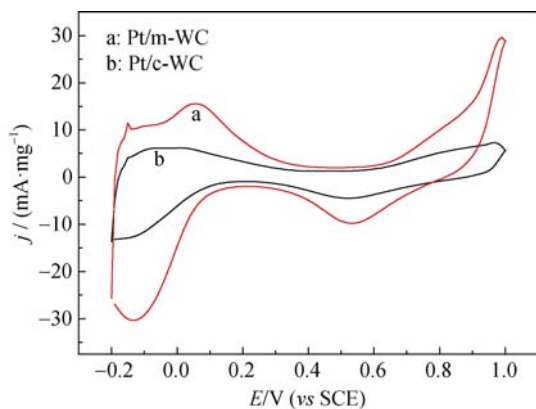


图 6 Pt/m-WC 和 Pt/c-WC 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中速率为 50 mV/s 时的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt/m-WC and Pt/c-WC in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution at scan rate of 50 mV/s

峰和铂氧化膜的还原峰。以氢的吸附峰对应的电量 0.21 mC/cm 为换算因子^[17], 计算得出 Pt/m-WC 和 Pt/c-WC 两种催化剂的电化学活性表面积(ECSA)分别约为 122.25 和 15.78 m^2/g 。表明 Pt/m-WC 催化剂具有较大的电化学活性表面积。图 7 是样品 Pt/m-WC 和 Pt/c-WC 电极在甲醇硫酸溶液中的循环伏安曲线图, 从图中可以看出, Pt/m-WC 催化剂的起始电位在 0.20 V, 比 Pt/c-WC 催化剂的起始电位负移 150 mV。Pt/m-WC 催化剂的峰电流密度为 96.76 mA/mg , 而 Pt/c-WC 催化剂的峰电流密度为 20.45 mA/mg 。从两者的数据比较上说明 Pt/m-WC 催化剂对甲醇具有较高的催化反应活性。图 8 为不同催化剂在甲醇硫酸溶液中的计时电流曲线。由图可见, Pt/m-WC 催化剂对甲醇电催化氧化的稳定性高于 Pt/c-WC 催化剂。这一方面是由于介孔 WC 具有较大的比表面积, 介孔的存在改善了 Pt 纳米粒子在载体 WC 上的分散性, 减少了 Pt 粒子的团聚, 增

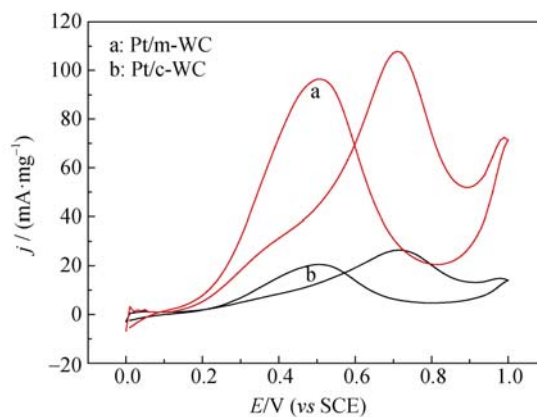


图 7 Pt/m-WC 和 Pt/c-WC 在 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L CH_3OH 溶液中速率为 50 mV/s 的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammograms of Pt/m-WC and Pt/c-WC in 0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L CH_3OH at scan rate of 50 mV/s

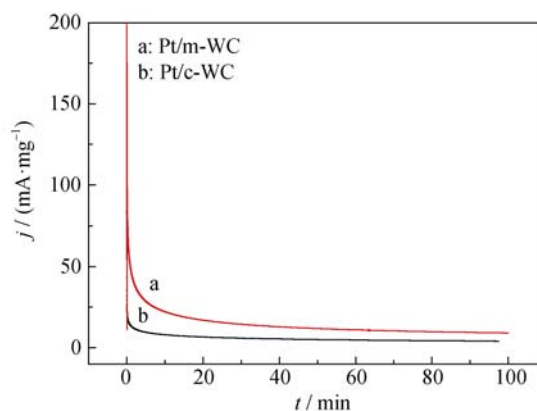


图 8 Pt/m-WC 和 Pt/c-WC 催化剂对甲醇的计时电流曲线

Fig. 8 Chronoamperometric curves of Pt/m-WC and Pt/c-WC 1 mol/L CH_3OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 , operation potential: 0.7 V

加了电化学反应的活性表面积,使 Pt 与 WC 的协同作用增强。另一方面,甲醇的氧化反应是一个涉及到 6 电子的慢反应,甲醇的解离伴随着一连串的脱质子过程,脱去 4 个质子,随后氧化生成 $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$ ^[18-19]。m-WC 相当于一种活性载体,由于“氢溢流效应”(Hydrogen spill-over effect),Pt 上产生的氢可以转移至 WC 在反应过程中形成的少量 WO_3 上,从而释放出 Pt 活性中心,加快甲醇电氧化过程中的脱氢反应步骤^[20-23],从而提高了催化剂的整体催化性能。

3 结论

通过硬模板法和碳化还原技术合成介孔 WC 载体 (m-WC),进一步还原 Pt 的前驱体而得到 Pt/m-WC 催化剂。介孔 WC 的存在一方面抑制了 Pt 粒子的团聚,使 Pt 粒子具有更小的颗粒度,另一方面介孔 WC 与 Pt 粒子之间产生了氢溢流效应和协同作用,使 Pt/m-WC 催化剂具有较大的电化学活性表面积。与 Pt/c-WC 催化剂相比,Pt/m-WC 在酸性溶液中对甲醇氧化具有较高的电化学反应活性和稳定性,说明介孔 WC 的引入有效地提高了 Pt 基电催化剂的催化性能,m-WC 适宜做甲醇燃料电池催化剂的辅助载体,在直接甲醇燃料电池的研究中具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part II. Engineering, technology development and application aspects. *J. Power Sources*, 2001, **102**(1/2): 253–269.
- [2] Ding D, Liu Z B, Li L, *et al.* An octane-fueled low temperature solid oxide fuel cell with Ru-free anodes. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**(9): 1295–1298.
- [3] Levy V, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, **181**: 547–549.
- [4] Hwu H H, Polizzotti B D, Chen J G G. Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts. 2. Coadsorption of CO and H_2O on carbide-modified W(111). *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(41): 10045–10053.
- [5] McIntyre D R, Burstein G T, Vossen A. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide. *J. Power Sources*, 2002, **107**(1): 67–73.
- [6] Ganesan R, Ham D J, Lee J S. Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**(10): 2576–2579.
- [7] Chhina H, Campbell S, Kesler O. High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 2008, **179**(1): 50–59.
- [8] 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. *Appl. Catal. a-Gen.*, 2007, **332**(2): 289–296.
- [9] Chhina H, Campbell S, Kesler O. Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports. *J. Power Sources*, 2007, **164**(2): 431–440.
- [10] Brady C D A, Rees E J, Burstein G T. Electrocatalysis by nanocrystalline tungsten carbides and the effects of codeposited silver. *J. Power Sources*, 2008, **179**(1): 17–26.
- [11] Hara Y, Minami N, Itagaki H. Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation. *Appl. Catal. a-Gen.*, 2007, **323**(3): 86–93.
- [12] Ham D J, Ganesan R, Lee J S. Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 2008, **33**(23): 6865–6872.
- [13] SHENG Jiang-Feng, MA Chun-An, ZHANG Cheng, *et al.* Preparation of tungsten carbide-supported nano platinum catalyst and electrocatalytic activity for hydrogen evolution. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2007, **23**(2): 181–186.
- [14] CHEN Zhao-Yang, ZHAO Feng-Ming, MA Chun-An, *et al.* Paration and nitrobenzene electro-reduction performance of tungsten carbide supported platinum catalysts. *J. Chem. Ind. Eng.*, 2008, **59**(12): 75–79.
- [15] Ahmadi R, Amini M K. Synthesis and characterization of Pt nanoparticles on sulfur-modified carbon nanotubes for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(12): 7275–7283.
- [16] Su F B, Poh C K, Tian Z G, *et al.* Electrochemical behavior of Pt nanoparticles supported on meso- and microporous carbons for fuel cells. *Energy & Fuels*, 2010, **24**: 3727–3732.
- [17] Muthuraman N, Guruviah P K, Agneeswara P G. High performance carbon supported Pt- WO_3 nanocomposite electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **133**(2/3): 924–931.
- [18] Hamnett A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catal. Today*, 1997, **38**(4): 445–457.
- [19] Lovic J. The kinetics and mechanism of methanol oxidation on Pt and PtRu catalysts in alkaline and acid media. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2007, **72**(7): 709–712.
- [20] Mu Y Y, Liang H P, Hu J S, *et al.* Controllable Pt nanoparticle deposition on carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(47): 22212–22216.
- [21] Shen P K, Chen K Y, Tseung A C C. Co-deposited Pt- WO_3 electrodes. I. methanol oxidation and *in-situ* FTIR studies. *J. Chem. Soc. Faraday T*, 1994, **90**(20): 3089–3096.
- [22] Shen P K, Tseung A C C. Anodic-oxidation of methanol on Pt/ WO_3 in acidic media. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**(11): 3082–3090.
- [23] Chen K Y, Shen P K, Tseung A C C. Anodic-oxidation of formic-acid on electrodeposited Pt/ WO_3 electrode at room-temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(4): L54–L56.