

石墨化介孔碳包裹 WC 纳米粒子的构建及其氧还原性能研究

崔香枝¹, 张琳琳¹, 曾黎明^{1,2}, 张晓华^{1,2}, 陈航榕¹, 施剑林¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 采用模板复型辅助的化学气相沉积法(CVD)成功制备出一种非贵金属的氧还原反应(ORR)催化剂材料—包裹碳化钨纳米粒子的石墨化介孔碳(WC/MG)复合物。制备的介孔结构 WC/MG 复合材料不仅具有高氧还原反应电化学催化活性, 还表现出良好的电化学稳定性。在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解质溶液中, 900℃ 制备的样品 WC/MG-900 其半波电势($E_{1/2}$)和极限电流密度仅比商用贵金属催化剂 Pt/C 分别低 50 mV 和 0.2 mA/cm²。Koutecky-Levich 曲线和旋转环盘电极实验均表明, 该介孔结构的 WC/MG 复合材料表现出近似 4 电子的 ORR 反应途径, 具有可与 Pt/C 催化剂相比拟的 ORR 催化活性, 以及比 Pt/C 更优越的电化学稳定性和耐甲醇性能, 使得该介孔结构 WC/MG 复合物在氧还原电极材料中表现出良好的应用前景。

关 键 词: 碳化钨; 石墨化; 介孔; 氧还原反应

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Fabrication of Tungsten Carbide Nanoparticle-encased Graphite-like Mesoporous Carbon as a Precious Metal-free Electrocatalyst for Oxygen Reduction

CUI Xiang-Zhi¹, ZHANG Lin-Lin¹, ZENG Li-Ming^{1,2}, ZHANG Xiao-Hua^{1,2}, CHEN Hang-Rong¹, SHI Jian-Lin¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Tungsten carbide nanoparticle-encased graphite-like mesoporous carbon (WC/MG), as a precious metal-free cathode catalyst for oxygen reduction reaction, was successfully synthesized by a template replicating-assisted chemical vapor deposition (CVD) method. The obtained mesostructured WC/MG composite possesses high oxygen reduction reaction catalytic activity and stable electrochemical property. In O₂-saturated 0.1 mol/L KOH solution, the half-wave potential ($E_{1/2}$) and limiting current density of the sample WC/MG-900 annealed at 900℃ were only 50 mV and 0.2 mA/cm² lower than those of commercial Pt/C catalyst, respectively. Koutecky-Levich (K-L) plots and rotating ring-disk electrode (RDE) measurements indicated that the mesostructured WC/MG exhibited an approximate 4 e⁻ transfer pathway during the ORR process. The comparable ORR performance to Pt/C, long-lived electrochemical stability and excellent methanol tolerance make the synthesized mesostructured WC/MG composite a potential electrode catalyst in oxygen reduction reaction.

Key words: tungsten carbide; graphitization; mesoporous; ORR

收稿日期: 2017-06-21; 收到修改稿日期: 2017-10-12

基金项目: 国家重大科技基础研究发展计划(973)(2013CB933200); 上海市自然科学基金(16ZR1440600)

National Key Basic Research Program of China (2013CB933200); Natural Science Foundation of Shanghai (16ZR1440600)

作者简介: 崔香枝(1979-), 女, 副研究员. E-mail: cuixz@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 施剑林, 研究员. E-mail: jlshi@mail.sic.ac.cn

阴极缓慢的氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)是导致碱性燃料电池(Alkaline Fuel Cells, AFCs)广泛发展的重要原因之一^[1-2]。虽然 Pt 基催化剂表现出优越的 ORR 活性,但是其高昂的价格、易 CO 中毒、耐甲醇性能差等问题,成为限制其广泛应用的瓶颈^[3-4]。因此,非贵金属催化剂,如氮掺杂碳(N-C)或金属、氮共掺杂碳(M-N-C)材料不断发展,成为具有前途的 ORR 催化剂^[5-8]。除了 N-C 或 M-N-C 催化剂,碳化钨(WC)是一种具有特殊催化行为的材料,由于钨晶格中存在碳,会从碳到钨的 5d 轨道中发生电子捐赠,改变钨原子中的电子分布,从而使 WC 表现出类似 Pt 的催化行为^[9]。尽管目前 WC 的催化性能相比 Pt 仍有一定差距,但是其储量较大,特别是对毒害物质如 H₂S、CO 等不敏感,使其在催化领域具有较好的应用前景。因此,近年来 WC 作为催化剂或催化剂载体材料备受关注。

目前研究的 WC 基 ORR 催化剂材料可以分为两类:一类是贵金属如 Pt、Pd 和 WC 纳米粒子共负载到碳基体上,得到的复合物表现出较高的 ORR 催化活性,其活性来源于贵金属和 WC_x之间的协同催化作用^[10-12];第二类是非贵金属催化剂,过渡金属如 Fe、Co 和/或 N 共掺杂到碳化钨中,或者碳化钨负载到 N 掺杂的碳基体中,其中金属-氮形成的配合物和碳化钨结构是该催化剂表现出高 ORR 催化性能的活性位点^[13-15]。然而,单纯碳化钨的 ORR 性能很少有报道。

实际上,碳化钨很容易被氧化,表面氧化易导致其在电化学催化反应如 HOR/HER 中稳定性降低^[16-17],特别是在苛刻的 ORR 电催化环境中,性能衰减更为明显^[18-19]。本工作将考察未添加过渡金属或掺杂异质元素的非贵金属 WC 的 ORR 性能,以及石墨化介孔碳的保护对该 WC 材料的 ORR 性能的影响。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用模板复制辅助的 CVD 法合成包埋碳化钨纳米粒子的石墨化介孔碳材料,合成路径如示意图 1 所示。首先,以具有二维六方(p6m)介孔结构的介孔氧化硅 SBA-15 为模板,其合成方法参考文献[20]。采用真空浇注的方法将钨源前驱体 PW₁₂(H₃PO₄W₁₂·xH₂O)充分灌注到介孔 SBA-15 的孔道中,然后将所得复合物置于气氛炉中以 CH₄ 为碳源,进行 CVD。

具体合成步骤如下:2.0 g PW₁₂溶于 10 mL 乙醇,

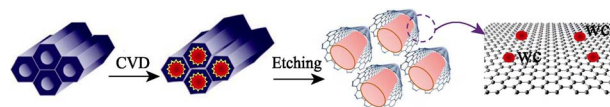


示意图 1 包埋碳化钨纳米粒子石墨化介孔复合物(WC/MG)的合成示意图

Scheme 1 Fabrication schematic of tungsten carbide nanoparticle-encased graphite-like mesoporous carbon composite (WC/MG)

然后加入 0.5 g 介孔 SBA-15 粉体。在 40℃下搅拌直至乙醇挥发完毕,然后置于 100℃烘箱中烘 6 h 得到 PW₁₂@SBA-15 复合物。将该复合物置于气氛炉中进行 CVD,先用 N₂ 进行吹扫 30 min 完全去除炉内空气后再以 5℃/min 升温到 600℃,然后切换到 Ar/H₂ 和 CH₄ 的混合气,以 2℃/min 升温到目标温度,并在目标温度保温 3 h。然后降温至 600℃,切换至 N₂ 气氛,随炉降温。所得黑色粉末在 2 mol/L 的 HF 中搅拌 6 h 以去除介孔硅模板。所得产物命名为 WC/MG-T (T=800, 900, 1000℃)。作为比较,以我们前期报道的方法制备纯介孔碳化钨粉体和纯介孔碳材料^[21]。

1.2 结构表征

采用 Rigaku D/MAX 2200PC 型 X 射线粉末衍射仪测试 X 射线粉末衍射(XRD)图谱, Cu Kα 光源,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速度 0.5°/min,扫描步长 0.02°,扫描范围 10°~80° (2θ)。在 JEM-2010F 透射电镜上观察样品的透射电镜(TEM)形貌,加速电压为 200 kV。用 Hitachi S-4800 扫描电镜(FE-SEM)观察样品的形貌,EDS 由扫描电镜所配能谱仪测得。用 Thermal Scientific 公司 DXR 拉曼光谱仪测得拉曼光谱(Raman),激发波长为 532 nm。由氮气吸附脱附曲线数据获得材料的孔道结构和比表面积,仪器型号为 Micromeritics Tristar 3000,比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)算法得到,孔径分布图采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法模拟,以圆柱形孔为模型。

1.3 电化学测试

在电化学工作站(CHI 760E)上进行电化学测试,采用三电极法,分别以铂丝和 Ag/AgCl/3mol/L KCl 作为对电极和参比电极;0.1 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液,测试温度为室温。其中,催化剂浆料的制备方法如下:取 10 mg 的材料用 1 mL 的无水乙醇、1 mL 的蒸馏水和 50 μL 的 Nafion 溶液(5%)分散,再超声分散 20 min 至墨汁状。取 20 μL 的催化剂墨汁滴加到电极的玻璃碳衬底上,使得催化剂的负载量为 0.35 mg/cm²。在进行循环伏安(CV)测试之前,先向电解液中通氮气(N₂)或者氧气(O₂)15 min,使电解液

中的氮气或者氧气达到饱和状态,再在通气条件下进行测试。

采用日本 ALS-RRDE 3A 旋转圆盘电极(RDE)装置,旋转圆盘电极的玻碳直径为 3 mm,旋转环盘电极采用的是玻碳盘-铂环电极,其中玻碳直径为 4 mm,铂环直径为 1 mm,测试时 Pt 环设置恒电压 0.6 V。催化剂墨水的配置方法与前述相同。测试时,取 5 μ L 催化剂滴加到电极的玻碳衬底上。测试之前向电解液鼓入氧气 15 min,并在 O₂ 饱和状态下进行测试。

氧还原反应的动力学参数依据 Koutecky-Levich (K-L)公式计算得到^[22]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_l} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_k} \quad (1)$$

$$B = 0.2nFC_0D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

其中, J 为实验测得的电流密度, J_k 和 J_l 分别为动力学和扩散-极限电流密度, ω 为转速(r/min), n 为氧还原过程中转移的电子数, F 为法拉第常数($F = 96885$ C/mol), C_0 为 O₂ 的体扩散浓度($C_0 = 1.3 \times 10^{-6}$ mol/cm), D_{O_2} 为 O₂ 在溶液中的扩散系数($D_{O_2} = 1.7 \times 10^{-5}$ cm²/s), ν 为溶液的动力学粘度($\nu = 0.01$ cm²/s), k 为电子转移速率常数。电子转移数(n)通过 K-L 曲线(J^{-1} vs $\omega^{-1/2}$)的斜率计算得到。

根据 RRDE 数据和以下公式(3)可以计算氧还原过程中的电子转移数:

$$n = 4 \times \frac{I_d}{I_d + I_r/N} \quad (3)$$

其中 I_r 为环电流, I_d 为盘电流, n 为电子转移数, N 为 Pt 环的收集系数,其值为 0.4,可以由 K₃[Fe(CN)₆] 溶液测得。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

样品 WC/MG- T 的广角 XRD 图谱如图 1(a)所示,均显示出 WC 相的 5 个特征峰(JCPDS 25-1047),分别对应于(001)、(100)、(101)、(110)、(111)晶面的衍射峰,表明三个样品的主晶相均为 WC 相。内嵌图为 WC/MG-900 在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 对应的 XRD 图谱,其中 $2\theta = 26^\circ$ 附近出现碳材料的特征衍射峰,表明其具有一定的石墨化程度。与 WC/MG-1000 的 XRD 图谱相比,样品 WC/MG-800 出现了 W₂C 的特征峰,该特征峰的强度和数量随着热处理温度的升高逐渐减弱减少。由图 1(b)的小角 XRD 图谱可以看出,WC/MG-800 和 WC/MG-900 均显示出对应于(100)

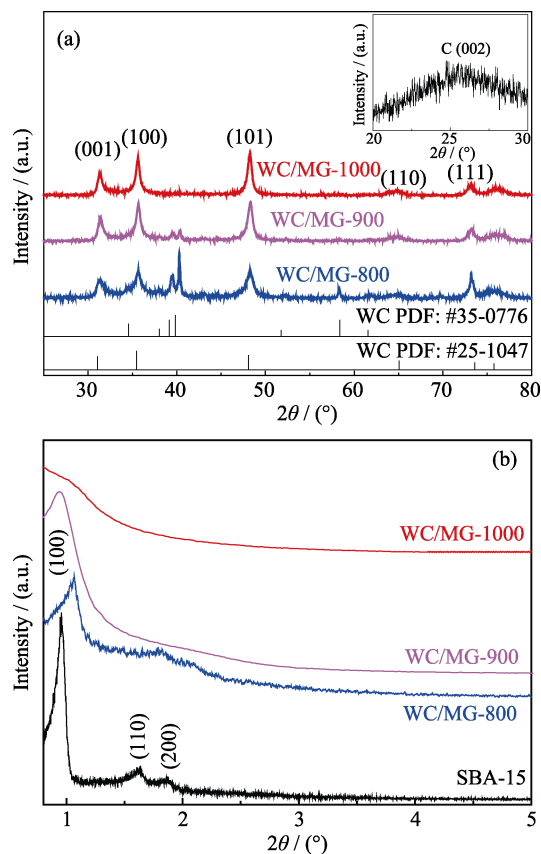


图 1 (a)样品的广角 XRD 图谱,内嵌图为 WC/MG-900 在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 的 XRD 图谱和(b)相对应的小角 XRD 图谱

Fig. 1 (a) Wide-angle XRD patterns of the prepared samples with inset showing the XRD pattern ($2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$) of WC/MG-900, and (b) the corresponding small-angle XRD patterns

的衍射峰,对应于 SBA-15 的二维六方(p6m)结构的主衍射峰,这表明所得复合物材料具有一定的孔道结构有序性。但是,WC/MG-1000 未显示出明显的小角衍射峰,表明其结构有序性受到破坏。由 X 射线荧光光谱测试得到,样品 WC/MG-900 中碳化钨的含量达到 98wt%。

由 FE-SEM 照片(图 2)可以看出 WC/MG- T 复合物的总体形貌为蠕虫状,和文献报道的介孔碳的形貌相似^[23]。然而,随着热处理温度升高,样品的表面变得粗糙,由图 2(b)中的高倍 SEM 照片可以看到出现了片状物,表明生成了石墨烯。并且,样品 WC/MG-1000 表面的蠕虫状结构明显变形,表明其有序的孔道结构被破坏(图 2(c)),这是造成其小角 XRD 图谱未出现明显特征峰的原因。从样品 WC/MG-900 的 EDX 图谱(图 2(d))看出,除了 W 和 C 的信号峰,没有检测到 Si 的信号峰,说明介孔硅模板 SBA-15 被去除干净,其表面的片状物是由形成的石墨烯呈现的。另外,从样品 WC/MG-900 的元素分布图(图 2(e), (e-1)和(e-2))可以看出, W 和 C 元素分布比较均匀,没有出现明显的聚集。

图 3(a)给出 WC/MG-800 的 TEM 照片,从中可以看出,尽管在某些区域样品中出现了 WC 纳米粒子的聚集,但是碳基体有序的孔道结构仍然清晰可见。然而样品 WC/MG-1000 中由于片状石墨烯的形成,导致碳基体的有序结构明显降低(图 3(c))。从图 3(b)中还可以看出,样品 WC/MG-900 中 WC 纳米粒子分散地较均匀,并且通过 HRTEM 照片(图 3(b-2))

看出, WC 纳米粒子的 d 值为 0.27 nm, 与 WC(001) 面的 d 值相吻合(JCPDS 25-1047)。该 WC 纳米粒子的尺寸为 ~ 6 nm(图 3(b-2)), 小于介孔硅模板的孔径 7.5 nm, 这是因为热处理过程中结构收缩引起的, CVD 过程中沉积的碳正好可以填充剩余的空间, 将 WC 纳米粒子包裹在碳基体的内部, 从而形成包裹 WC 纳米粒子的石墨化介孔碳复合物。另外, 从图

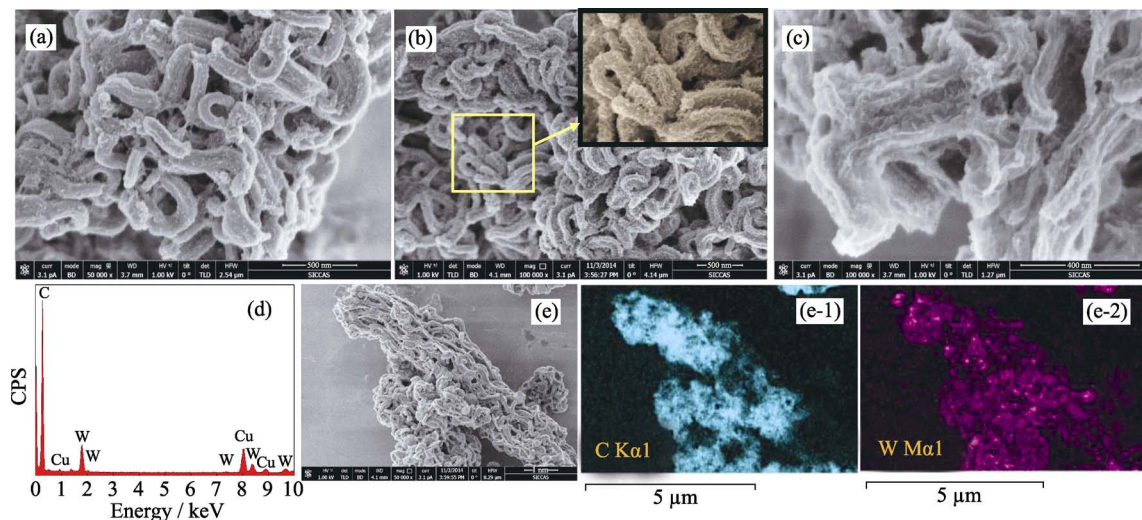


图 2 样品的 SEM 照片 WC/MG-800 (a), WC/MG-900 (b, e), WC/MG-1000 (c);

样品 WC/MG-900 的 EDX 谱(d)以及相应的元素分布图(e-1)和(e-2)

Fig. 2 SEM images of sample WC/MG-800 (a), WC/MG-900 (b) and (e), and WC/MG-1000 (c); EDX pattern of WC/MG-900 (d) and its corresponding element mappings (e-1) and (e-2)

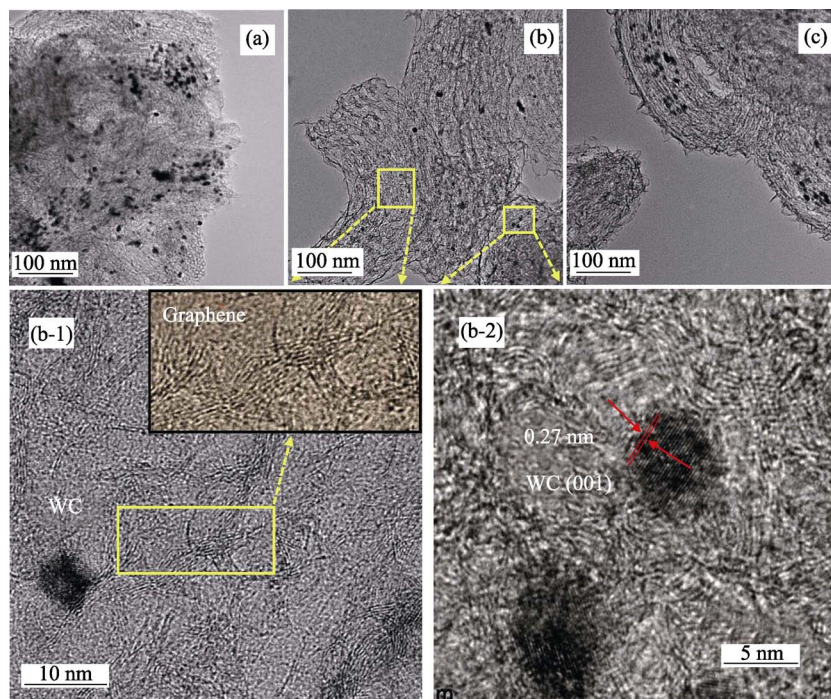


图 3 WC/MG-800(a)、WC/MG-900(b)、WC/MG-1000(c)样品的 TEM 照片,

(b)中方块区域的 HRTEM 照片(b-1)和(b-2)

Fig. 3 TEM images of sample WC/MG-800 (a), WC/MG-900 (b), and WC/MG-1000 (c); HRTEM images (b-1, b-2) of the squared area in Fig.3(b) with the inset showing the squared area in (b-1)

3(b)和 3(c)可以清楚地看到片状的石墨烯, 并且从 HRTEM 照片(图 3(b-1)的内嵌图)看出, 该石墨烯具有多层的特点。

为了进一步评价复合物 WC/MG-*T* 的石墨化程度, 图 4 给出了样品的 Raman 图谱, 图中 1340、1580 和 2680 cm^{-1} 波数分别对应于石墨的 D、G 和 2D 峰。该 D 峰和 G 峰分别代表碳基体的无序化和石墨化, 其中 I_D/I_G 的比值越小说明样品的石墨化程度越高。样品 WC/MG-800、WC/MG-900 和 WC/MG-1000 的 I_D/I_G 比值分别为 1.6、1.2 和 1.1, 即 WC/MG-900 和 WC/MG-1000 表现出较高的石墨化程度。

从样品 WC/MG-800 的 N_2 吸脱附曲线(图 5(a))可以看出, 其具有典型的 IV 型滞后环, 并在 $p/p_0 = 0.4 \sim 0.6$ 时有一个突跳, 表明样品 WC/MG-800 具有均一的孔径尺寸, 其孔径分布曲线如图 5(b)所示, 其孔径尺寸主要集中在 ~ 4 nm。然而, 样品 WC/MG-900 和 WC/MG-1000 的吸脱附曲线呈现出不同的特点, 即在 $p/p_0 = 0.5 \sim 0.8$ 以及大于 0.9 时表现出突跳, 这是由于片状石墨烯的形成影响了材料的孔结构。并且这两个样品的孔径分布曲线(图 5(b))也呈现出较宽的孔径尺寸分布, 甚至产生两个孔径分布的峰值。表 1 给出了样品相对应的比表面积、孔结构参数, 可以看出 WC/MG-1000 的 BET 比表面积为 $124 \text{ m}^2/\text{g}$, 高于样品 WC/MG-800 ($113 \text{ m}^2/\text{g}$)和 WC/MG-900 ($118 \text{ m}^2/\text{g}$)。这些结果表明, 实验成功制备了包裹 WC 纳米粒子的石墨化介孔碳复合材料, 该 WC 纳米粒子和介孔的石墨碳将有助于氧还原反应的进行。

2.2 氧还原反应活性

图 6(a)给出了样品在 0.1 mol/L KOH 电解质溶液中的 CV 曲线, 可以看出, 所有样品在 N_2 饱和的电解质溶液中未显示出电流峰, 而在 O_2 饱和的情况下均表现出明显的氧还原电流峰。在制备的复合物

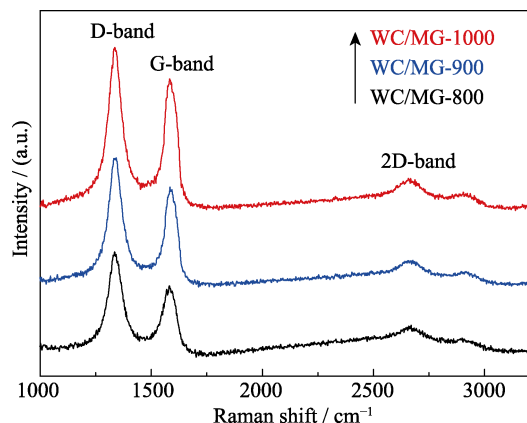


图4 所制备样品的 Raman 图谱

Fig. 4 Raman spectra of the prepared samples

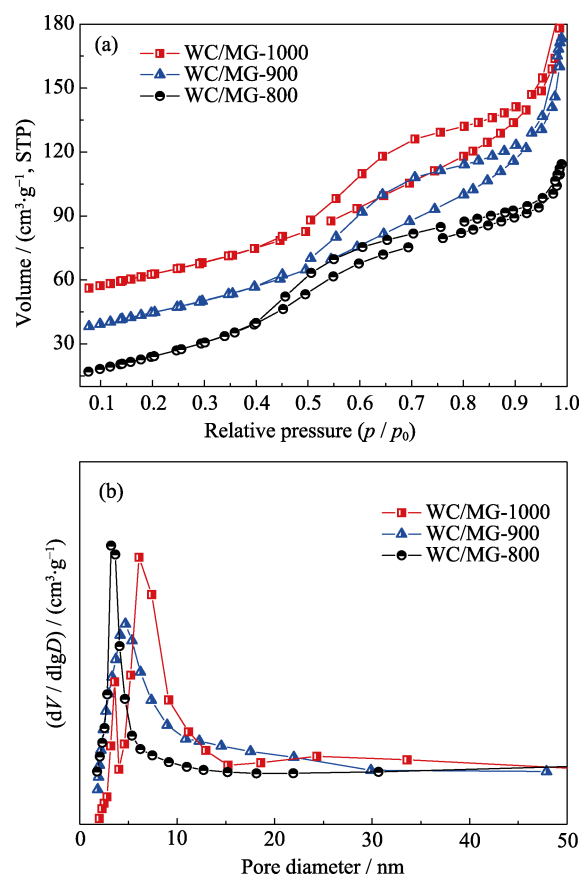


图5 (a)样品的 N_2 吸脱附曲线, (b)相对应的 BJH 孔径分布曲线

Fig. 5 (a) N_2 sorption isotherms of the prepared samples and (b) the corresponding BJH pore size distribution curves

中, 样品 WC/MG-900 表现出最高的 ORR 峰电流密度, 样品 WC/MG-800 的峰电流密度最低。通过图 6(b)的柱状图看出, WC/MG-900 的氧还原峰电流明显高于对比样纯介孔 WC 的, 并且在 1000 次循环之后 WC/MG-900 的氧还原峰电流保持了原来的 90%, 远高于纯介孔 WC 的 72%。这说明外层石墨化介孔碳的保护可以显著提高 WC 纳米粒子的 ORR 活性和电催化稳定性。

样品的旋转圆盘电极测试结果如图 6(c)所示, 样品 WC/MG-900 和 WC/MG-1000 的极限电流密度分别为 4.5 和 $4.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 与 Pt/C 催化剂的 $4.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 相当。相反, 对比样品纯介孔 WC 显示出较低的极限电流密度($3.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 如表 1 数据所示。而纯介孔碳的极限电流密度更低, 仅有 $2.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。并且, 样品 WC/MG-900 的半波电势($E_{1/2}$)仅比 Pt/C 的低 50 mV, 这说明复合物 WC/MG-*T* 电流密度高是由于 WC 纳米粒子和外层石墨化介孔碳的共同作用而致。由图 6(d)所示, 样品 WC/MG-900 的极限电流密度随着转速的增大而升高, 其相应的动力学 K-L 曲线在不同电位下呈线

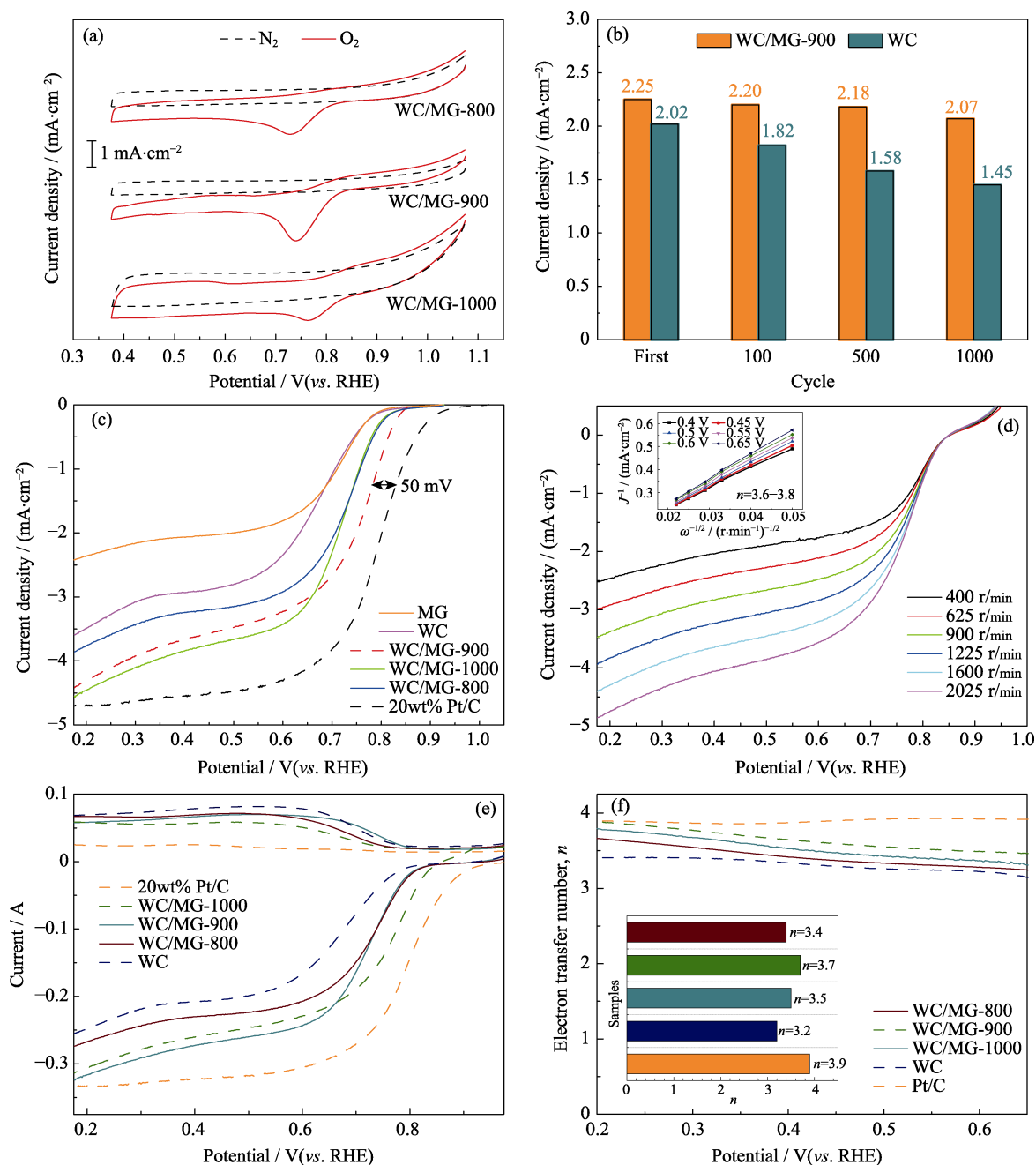


图 6 (a)样品的 CV 曲线, (b)电流密度和循环时间相对应的柱状图, (c)样品在 1600 r/min 的 LSV 曲线,

(d)WC/MG-900 在不同转速下的 LSV 曲线和相对应的 K-L 曲线, (e)样品的 RRDE 曲线, (f)样品的电子转移数

Fig. 6 (a) Current-voltage curves of different samples in 0.1 mol/L KOH solutions; (b) Current density vs. cycling times histograms; (c) LSV curves of samples at a rotating rate of 1600 r/min; (d) LSV curves of sample WC/MG-900 at varied rotating rates and the corresponding K-L plots in the inset; (e) Ring-disc current density curves; (f) Electron transfer number curve

性关系(如图 6(d)的内嵌图所示),由 K-L 曲线得到的电子转移数为 3.6~3.8,表明样品 WC/MG-900 的 ORR 是一个近似 4 电子的过程。图 6(e)给出了不同样品的环盘电极测试结果,从盘电流和环电流可以计算得到 WC/MG-900 的电子转移数为 3.7,和 K-L 曲线的结果相吻合。图 6(f)为不同样品的电子转移数 n 曲线,从表 1 中的数据可以看出, WC/MG-900 表现最高的电子转移数,其值明显高于 WC/MG-800 ($n=3.4$)、WC/MG-1000 ($n=3.5$)和 WC ($n=3.2$)。而且,

样品 WC/MG-900 的 n 值是 Pt/C 催化剂($n=3.9$)的 95%,和 Pt/C 的 ORR 过程类似,是一个近似 4e⁻的反应过程。

由图 7(a)看出,样品 WC/MG-900 比 Pt/C 表现出更好的长期稳定性,在 200 min 测试结束时,前者仍能保持原有电流的 88%,而 Pt/C 仅保留原来的 75%。进一步表明由石墨化介孔碳包覆的 WC 纳米粒子在碱性电解质中具有良好的电催化稳定性,是由均匀分布的 WC 纳米粒子和外层石墨化介孔碳的

表 1 样品的孔结构参数和电子转移数
Table 1 Pore structural parameters and electron-transfer number of prepared composites

Sample	$S_{\text{BET}}^{[a]}$ / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$D_{\text{BJH}}^{[b]}$ / nm	$V_{\text{BJH}}^{[c]}$ / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$J_{\text{L}}^{[d]}$ / ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$n^{[e]}$
SBA-15	738	7.5	1.36	—	—
WC	98	9.2	0.13	3.6	3.2
WC/MG-800	113	5.8	0.23	3.8	3.4
WC/MG-900	118	6.4	0.25	4.5	3.7
WC/MG-1000	124	8.4	0.34	4.6	3.5
20wt%Pt/C	185	—	—	4.7	3.9

[a] BET surface area; [b] BJH desorption average pore diameter; [c] BJH desorption cumulative pore volume; [d] Limited current density; [e] Electron-transfer number of sample during the oxygen reduction reaction

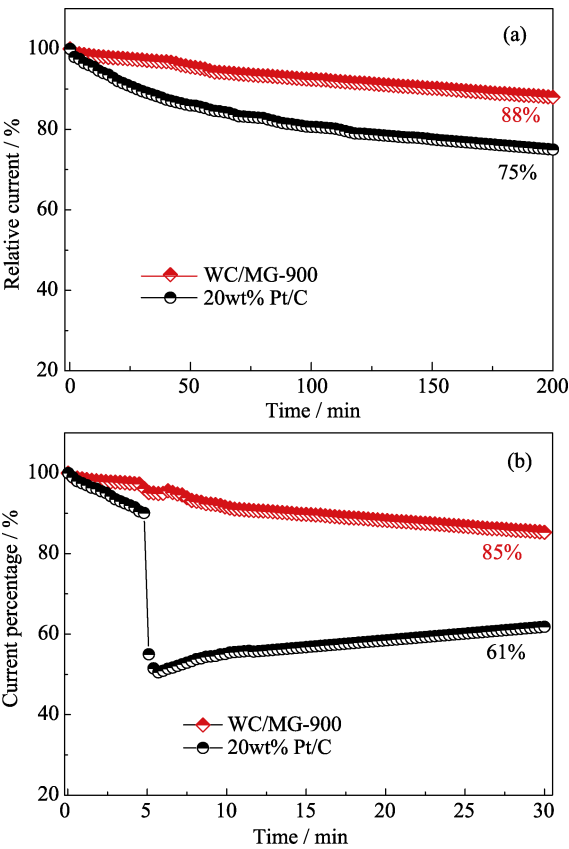


图 7 样品在 0.75V (a) O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解质溶液, (b) O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH+3 mol/L CH₃OH 电解质溶液中的电流-时间曲线

Fig. 7 Chronoamperometric responses of samples at 0.75 V (vs. RHE) in O₂-saturated (a) 0.1 mol/L KOH solution, and (b) 0.1 mol/L KOH with 3 mol/L CH₃OH solution added at ca.5 min

保护共同作用所致。当以甲醇为阳极燃料时, 阴极催化剂对渗透过来的甲醇的耐受性是 AMFCs 实际应用中必须要注意的问题。图 7(b)给出了样品的耐甲醇测试, 测试 5 min 后在 KOH 电解质溶液中加入 3 mol/L 甲醇, 样品 WC/MG-900 的输出电流没有明显的降低, 而 Pt/C 出现一个明显的电流降。在测试

结束时, 样品 WC/MG-900 仍然保持原有电流的 85%, 而 Pt/C 仅保留了原有的 61%。良好的耐甲醇性能和电催化稳定性使得该 WC/MG 复合物在碱性膜燃料电池中具有潜在的应用前景, 对于发展非贵金属高性能的 ORR 催化剂材料, 促进 AMFCs 的推广应用具有重要意义。

3 结论

采用模板复制辅助的 CVD 法成功制备了包埋有 WC 纳米粒子的石墨化介孔碳复合物材料(WC/MG)。与介孔碳和纯的介孔 WC 相比, 该 WC/MG 复合物显示出更优越的 ORR 电催化性能, 高催化活性是由均匀分布的 WC 纳米粒子和外层石墨化介孔碳的保护共同作用而致。特别是 900℃制备的样品 WC/MG-900 在半波电位、极限电流密度和电子转移数方面都表现出最高的 ORR 催化活性。具有和 Pt/C 可比拟的 ORR 性能、更好的电化学稳定性以及优良的耐甲醇性使得该 WC/MG 复合物在 AMFCs 中具有良好的潜在应用前景, 特别是对于发展非贵金属、高性能的 ORR 催化剂材料, 促进 AMFCs 的推广应用具有重要意义。

参考文献:

[1] FABBRI E, MOHAMED R, LEVEQUE P, *et al.* Composite electrode boosts the activity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite and carbon toward oxygen reduction in alkaline media. *ACS Catal.*, 2014, **4**(4): 1061–1070.

[2] PARK S, SHAO Y Y, LIU J, *et al.* Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**: 9331–9344.

[3] GONG K P, DU F, XIA Z H, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science*, 2009, **323**(5915): 760–764.

[4] FABER M S, JIN S. Earth-abundant inorganic electrocatalysts and their nanostructures for energy conversion applications. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(11): 3519–3542.

[5] YU H, SHANG L, BIAN T, *et al.* Nitrogen-doped porous carbon nanosheets templated from g-C₃N₄ as metal-free electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(25): 5080–5086.

[6] KRAMM U I, LEFEVRE M, LAROUCHE N, *et al.* Correlations between mass activity and physicochemical properties of Fe/N/C catalysts for the ORR in PEM fuel cell via ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and other techniques. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(3): 978–985.

[7] ZHAO D, SHUI J L, GRABSTANOWICZ L R, *et al.* Highly efficient non-precious metal electrocatalysts prepared from one-pot synthesized zeolitic imidazolate frameworks. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(7): 1093–1097.

[8] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, *et al.* High-performance

- electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science*, 2011, **332**(6028): 443–447.
- [9] LEVY R, BOUDART M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, **181**(4099): 547–549.
- [10] LIANG C, DING L, LI C, *et al.* Nanostructured WC_x/CNTs as highly efficient support of electrocatalysts with low Pt loading for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**(8): 1121–1127.
- [11] YIN S, CAI M, WANG C, *et al.* Tungsten carbide promoted Pd-Fe as alcohol-tolerant electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**(2): 558–563.
- [12] ZHANG X, LU Z, YANG Z, *et al.* A comparison study of oxygen reduction on the supported Pt, Pd, Au monolayer on WC(0001). *J. Power Sources*, 2016, **321**: 163–173.
- [13] KIM D W, LI O L, POOTAWANG P, *et al.* Solution plasma synthesis process of tungsten carbide on N-doped carbon nanocomposite with enhanced catalytic ORR activity and durability. *RSC Adv.*, 2014, **4**(32): 16813–16819.
- [14] BUKOLA S, MERZOUGUI B, AKINPELU A, *et al.* Cobalt and nitrogen co-doped tungsten carbide catalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *Electrochimica Acta*, 2016, **190**: 1113–1123.
- [15] SONG L, WANG T, WANG Y, *et al.* Porous iron-tungsten carbide electrocatalyst with high activity and stability toward oxygen reduction reaction: from the self-assisted synthetic mechanism to its active-species probing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(4): 3713–3722.
- [16] ESPOSITO D V, CHEN J. Monolayer platinum supported on tungsten carbides as low-cost electrocatalysts: opportunities and limitations. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**(10): 3900–3912.
- [17] LIU Y, MUSTAIN W E. Evaluation of tungsten carbide as the electrocatalyst support for platinum hydrogen evolution/oxidation catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(11): 8929–8938.
- [18] LIU Y, MUSTAIN W E. Structural and electrochemical studies of Pt clusters supported on high-surface-area tungsten carbide for oxygen reduction. *ACS Catal.*, 2011, **1**(3): 212–220.
- [19] HSU I J, KIMMEL YC, DAI Y, *et al.* Rotating disk electrode measurements of activity and stability of monolayer Pt on tungsten carbide disks for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 2012, **199**: 46–52.
- [20] ZHAO D, FENG J, HUO Q, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science*, 1998, **279**(5350): 548–552.
- [21] CUI X Z, LI H, GUO L M, *et al.* Synthesis of mesoporous tungsten carbide by an impregnation-compaction route, and its NH₃ decomposition catalytic activity. *Dalton Trans.*, 2008, **37**(45): 6435–6440.
- [22] LIANG Y, LI Y, WANG H, *et al.* Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Mater.*, 2011, **10**: 780–786.
- [23] SHEN W H, SHI J L, ZHU Y F. A facile way to synthesize ordered mesoporous carbon replicated by mesoporous silicas. *Solid State Phenomena*, 2007, **121-123**: 69–73.

我与严东生先生



回想起第一次见严先生,那是在 1986 年我刚开始攻读严先生博士研究生的时候,当时严先生还担任中国科学院常务副院长以及很多其他的重要职务,日理万机,偶尔回到所里,就抓紧时间与职工和学生谈工作。第一次见面时,严先生问我对自己的博士课题的想法,我说,陶瓷材料的制备工艺过程复杂,产品质量对粉体的依赖性大,我想把重点放在氧化物陶瓷粉体的制备上。严先生听后非常高兴,说到,“这是一个非常重要的题目,过去的研究,一般不太愿意在粉体上下功夫,因为粉体烧结性能的好坏很难通过粉体的特性来判断,但这恰恰又是十分关键的科学和实际问题。现在国际上提出陶瓷的制备科学研究,我觉得重点就是在粉体上,所以我支持你的想法,希望你能做出成绩”。严先生的话使我备受鼓舞。后来我在四方与六方氧化锆超细粉体的制备、团聚问题以及烧结理论方面的研究取得的成绩,都离不开严先生的鼓励、支持和指导。

施剑林