

DOI: 10.13208/j.electrochem.150415

Artical ID:1006-3471(2015)04-0336-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 336-343

Http://electrochem.xmu.edu.cn

嵌段共聚物模板法一步制备 WC/C 基底电极材料

郎小玲^{1,2}, 江叶坤¹, 施梅勤¹, 康凌之¹, 马淳安^{1*}

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032;

2. 龙岩学院化学与材料学院, 福建 龙岩 364000)

摘要: 以酚醛树脂作为碳源, 采用嵌段共聚物模板法一步制备新型有序介孔碳化钨/碳(WC/C)纳米颗粒. WC/C 颗粒的比表面积为 $414 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表面的平均孔径约为 38 nm , 处于介孔范围内($2 \sim 50 \text{ nm}$). 通过调节树脂预聚时间以及碳化温度等条件制备出结构形貌较优的 WC/C 复合材料, 并探讨了材料形成机理. 使用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜及氮气吸脱附等方法表征了复合材料的结构. 将贵金属铂负载于 WC/C 表面制备得新电催化材料 Pt-WC/C, 使用循环伏安法和计时电流法对 Pt-WC/C 复合材料的电化学性能进行检测, 并与商用碳载铂(Pt/C)材料进行对比. 测试结果发现, Pt-WC/C 对甲醇的电催化活性以及稳定性等方面都表现出优于商用 Pt/C 材料的活性, 这主要归功于碳化钨高度分散于碳表面.

关键词: 碳化钨; 嵌段共聚物; 甲醇氧化; 电催化剂; 模板法

中图分类号: TM911

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池作为高效清洁的新能源一直受到各国政府及研究者的高度关注, 但目前尚未投入大批量的商业化应用. 问题之一是作为阳极催化剂的贵金属铂价格昂贵, 且易受反应过程中产生的 CO 所毒化导致其对甲醇的催化性能大幅降低^[1]. 因此, 目前研究重点在于开发出成本低廉且催化活性优良的阳极电催化剂^[2-4]. 碳化钨(WC)由于在很多反应中具有类铂的催化活性, 近几年受到广泛的关注^[5-9]. 作为电催化剂, WC 具有抗 CO 中毒的特性, 且在酸、碱性体系中均具有较高的稳定性^[10-11], 若能利用价格低廉的碳化钨作为燃料电池的催化剂以替代铂或降低铂的用量, 则清洁高效的燃料电池就有望投入大批量的商业应用. 但碳化钨对甲醇的电化学氧化催化活性较差, 与 Pt 催化剂还差 2 个数量级, 因此, 提高 WC 的催化活性即是目前的研究重点. 碳化钨复合材料是目前被认为最有效的方法之一. 碳化钨-碳复合材料是目前研究比较多的 WC 复合物, 碳的种类繁多, 且碳作为载体具有突出的优势. 相对于碳化钨几十最多几百 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 碳的比表面积可

高达上千 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 因此, 碳作为载体可以有效地提高 WC 催化剂的分散性. 同时, 碳材料优越的导电性也十分有利于提高复合材料整体在电催化过程中的导电性. 作者课题组通过浸渍法将钨前驱体与碳充分混合, 最后经还原碳化一步制得碳化钨-碳复合材料. 电化学测试研究发现, 碳化钨-碳复合材料对甲醇氧化的电催化性能明显优于纯碳化钨样品^[12]. Xia 等^[13]采用酚醛树脂为碳源, 以钨酸铵(ATO)作为钨源, 利用蒸发诱导自组装法制备了比表面积高达 $314.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 WC/C 复合材料. 有序介孔碳化物材料具有较大的比表面积、较大的孔体积、均匀的孔径分布以及良好的机械强度和热稳定性, 在催化、电子学、大分子吸附及传感器等领域有着巨大的潜在应用价值^[14-16], 是材料科学中的研究热点. 介孔碳化物最常使用的制备方法主要是模板法, 包括软模板和硬模板两种合成方法. 硬模板法主要是将金属材料前驱体填充到模板结构的介孔中, 然后将模板去除高温反应得到介孔材料. 但在高温反应过程中大量氧的去除及碳化物组分密度的急剧增加, 使得碳化物在模板

收稿日期: 2015-04-15, 修订日期: 2015-05-25 * 通讯作者, Tel: (86-571)88320830, E-mail: science@zjut.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21376220)、福建省科技厅重点项目(No. 2014H0038)及校产学研项目(No. LC2013008)资助

介孔中的填充度很低,除去模板后很难保持高度的有序介观结构.软模板法是通过溶胶-凝胶法将前驱体与模板结合形成金属氧化物,高温诱导渗碳过程中模板被烧掉,最后形成有序介孔金属碳化物,但必须控制碳化速率,否则反应过快会导致介观结构坍塌^[17].

以碳为基础合成负载型介孔碳化钨/碳材料(WC/C)的研究也发现该材料在甲醇燃料电池中的催化性能也有所提高^[18-21].但这种复合材料的制备大部分先制备介孔碳,然后将其作为载体负载WC,由于介孔碳材料表面具有憎水性^[22].WC在其表面无法达到高度分散的效果,且WC容易独自聚集成团.本文以酚醛树脂为碳源,软模板嵌段共聚物(F127)为模板剂,在制备介孔碳的同时加入钨前驱体,然后在H₂气氛中直接还原成功制备得到介孔WC/C材料,以提高WC在碳表面的分散性.在酚醛树脂交联但未完全聚合的条件下加入模板剂和钨源,在溶剂蒸发诱导自组装的过程中嵌段共聚物与酚醛树脂通过氢键链接形成胶束,而这样的氢键链接是形成材料介观结构的驱动力,钨源分散在树脂的网状结构中.最后,原位碳化过程中嵌段共聚物在400℃煅烧分解,酚醛树脂在形成介孔碳载体的同时渗入W晶格中形成WC,最终制备出高度分散的介孔WC/C材料.此外,还通过调节制备过程中的条件来优化介孔WC/C制备过程的各个参数,探讨材料形成过程的机理.在WC/C材料上负载微量贵金属Pt后制备出Pt-WC/C催化剂,并考察其对甲醇氧化电催化活性,发现Pt-WC/C催化剂对甲醇的催化作用远超过商用的Pt/C催化剂.

1 实验

1.1 试剂与仪器

六氯化钨(WCl₆,湖南长沙华京粉体材料有限公司),酚醛树脂预聚体(RF),三嵌段共聚物F127(PEO106-PPO70-PEO106,Sigma公司),Nafion溶液(5%,杜邦公司),商用Pt/C(载量为20%,Johnson Matthey Corp.).其他实验所用的化学试剂均为分析纯.实验用水为二次蒸馏水.

管式炉(上海实验电炉厂SK2-2-10型);扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4700 II);透射电子显微镜(TEM,JEOL-2010 HRTEM);X射线衍射仪(Thermo ARL SCINAG X TRA型);全自动气体吸附仪(Micromeritics ASAP[®] 2020,美国);电化学测

试仪器为CHI660C型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司).

1.2 材料制备

称取适量的苯酚熔融后加入NaOH,使反应在碱性环境中进行,然后滴入甲醛搅拌.加入稀盐酸将反应体系的pH调节至中性,接着进行减压蒸馏.充分蒸馏完全后加入乙醇搅拌,离心分离得到酚醛树脂预聚体(RF)乙醇混合液.将三嵌段共聚物F127加入乙醇中搅拌至澄清透明,制备得到嵌段共聚物乙醇混合液.将六氯化钨溶于乙醇中,充分搅拌溶解后得到钨醇盐溶液.将嵌段共聚物乙醇混合液滴入RF乙醇溶液中,充分搅拌混合均匀后再将钨醇盐溶液滴入其中形成三相混合物,混合均匀后将其放置室温中进行溶剂蒸发自组装.

将制备好的酚醛树脂钨盐前驱体放置石英舟内,置于管式炉中.先通30 min氮气($\phi \geq 99.99\%$)赶净炉内的空气,接着在氢气($\phi \geq 99.99\%$)和氩气($\phi \geq 99.99\%$)气氛中进行程序升温,将温度从室温升至400℃,保持1 h后再将温度升至900℃进行充分碳化还原.反应结束后通氮气冷却至室温,制得黑色粉末WC/C材料.

为了解WC/C材料的形成机理,考察了碳化温度及树脂预聚的时间两个重要因素.碳化温度分别调节为400℃、600℃、800℃、900℃、950℃,制备的材料分别标记为WC/C-CT-4、WC/C-CT-6、WC/C-CT-8、WC/C-CT-9、WC/C-CT-9.5.树脂预聚时间分别调节为1 h、3 h、6 h,制备出的材料分别标记为WC/C-T-1、WC/C-T-3、WC/C-T-6. WC/C材料制备完成后,采用微波辐射法在其表面负载微量的贵金属Pt提高催化剂的整体催化活性^[23],制备出的复合材料标记为Pt-WC/C(10% Pt载量, by mass).

1.3 材料的形貌及结构表征

使用扫描电子显微镜观察材料的表面形貌,加速电压为3.0 kV;采用透射电子显微镜表征材料的内部形貌,电压为200 kV,电流为103 mA;使用XRD表征样品的晶相结构,X射线源为Cu K α ,电压为45 kV;通过氮气吸脱附测试样品的比表面积、孔径.

1.4 电化学测试

工作电极的制备:将Nafion溶液、异丙醇以体积比1:9滴入3 mg催化剂粉末中,超声混合形成均匀粘稠的浆液,再将混合浆液滴至活化后的玻

碳电极表面,干燥备用.

电化学测试主要采用循环伏安和计时电流法,均在三电极体系中进行.涂有催化剂的玻碳电极作为工作电极,Pt 片电极作为对电极,饱和甘汞(SCE)为参比电极.甲醇催化氧化的循环伏安测试:电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 $0 \sim 1 \text{ V}$;在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中测试循环伏安曲线,扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 $-0.2 \sim 1 \text{ V}$;计时电流曲线在 0.6 V 电压下、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行,持续时间达到 4000 s .测试工作均在 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下进行.

作为对比,将商用 Pt/C 也制备成电极进行相关测试,测试条件同上.

2 结果与讨论

材料制备过程中树脂预聚时间以及碳化温度对材料的形貌结构影响较为显著,进而影响其电化学性能,因此本文对其进行了优化.

树脂预聚时间分别为 1 h 、 3 h 、 6 h 制备出的 WC/C 样品的 X 射线衍射结果如图 1 所示.由于预聚时间小于 1 h 时制备出的材料有序度极差,而当预聚时间超过 6 h 后树脂与 F127 结合过程中会产生分相现象,因而作者考察了 $1 \sim 6 \text{ h}$ 之间最优的预聚时间.从图 1 的 3 条曲线中可以发现,预聚时间对 WC/C 材料晶相的影响差别不是很大,预聚时间为 3 h 时制备出的 WC/C-T-3 颗粒晶相组成较为单一,主要是 WC 相以及微量的 W_2C 相,而预聚时间为 1 h 和 6 h 制备出的 WC/C-T-1、WC/C-T-6 样品中都出现了 W 相.这可能是预聚时间太短,使得大量的苯酚未能与甲醛反应,因而得到的酚醛树脂分子量较小,与 F127 自组装量低,W 相无法全部分散在树脂结构内,所以在渗碳过程中无法提供足量的碳源渗入 W 晶格中,导致 W 碳化不完全,出现金属 W.如果树脂的预聚时间到 6 h 时,得到的酚醛树脂交联度较大,在煅烧过程中容易坍塌无法将 W 相包围在其中,因而渗碳过程中比较容易进行自由碳的形成.所以,如果要得到较纯的晶相结构,预聚 3 h 最为适宜.

图 2 示出 WC/C-T-1、WC/C-T-3 和 WC/C-T-6 三个样品的 X 射线小角衍射结果.WC/C-T-1 样品在小角衍射过程中没有出现任何的衍射峰,可能是由于预聚的时间太短,形成的酚醛树脂量较少,无法与 F127 充分结合形成介观结构.而 WC/

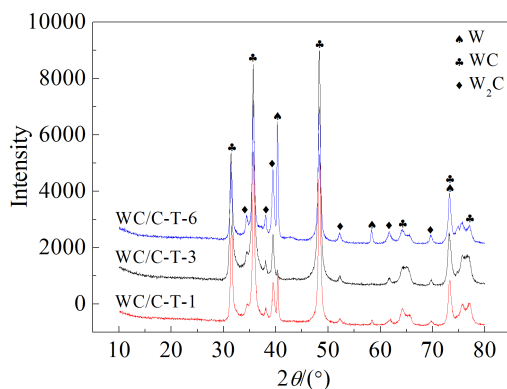


图 1 WC/C-T-1、WC/C-T-3、WC/C-T-6 样品在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 内的 XRD 衍射结果

Fig. 1 XRD patterns of the WC/C-T-1, WC/C-T-3 and WC/C-T-6 samples in the range of $10^\circ \sim 80^\circ$

C-T-3、WC/C-T-6 均在 1.3° 左右出现了衍射峰,表明预聚时间为 3 h 和 6 h 时酚醛树脂得到充分聚合,能与 F127 很好地自组装得到有序介孔结构.

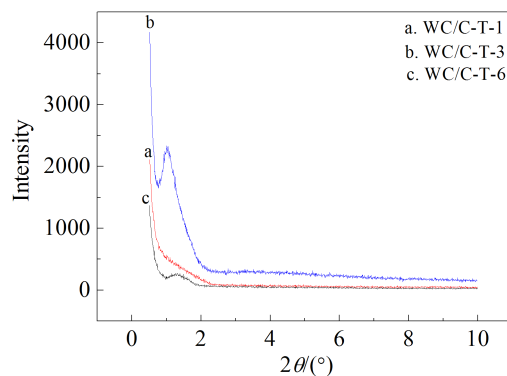


图 2 WC/C-T-1、WC/C-T-3、WC/C-T-6 样品在 $0^\circ \sim 10^\circ$ 内的 X 射线小角衍射结果

Fig. 2 Small-angle X-ray scattering patterns of the WC/C-T-1, WC/C-T-3 and WC/C-T-6 samples in the range of $0^\circ \sim 10^\circ$

图 3 是 WC/C 样品前驱体在不同温度下进行还原碳化的晶相组成.当碳化温度在 400°C 时,嵌段共聚物 F127 分解,酚醛树脂也开始分解产生 CO 、 CH_4 等含碳物种,但此时钨前驱体尚未还原形成 W,因而 WC/C-T-4 样品的晶相结构主要是碳.当温度升高至 600°C ,酚醛树脂分解形成碳晶相,且钨前驱体开始还原形成 W 相,但尚未完全还原,说明该温度是钨醇盐还原形成 W 阶段的温度.当

温度上升至 800 °C 时,钨醇盐已完全被还原为 W,但却未出现 WC,也未发现碳晶相.这个温度下酚醛树脂分解产生的碳还无法渗入 W 晶格中,在渗碳与形成碳球之间竞争,可能产生微晶碳球,所以没有在 XRD 结果中显现.而实验发现,在 900 °C 下 WC/C 样品的晶相主要由结晶性良好的 WC 及部分 W₂C 组成.这表明,酚醛树脂分解产生的碳物种必须在 900 °C 高温下才能渗入 W 相晶格内形成 WC.最后发现,在 950 °C 下得到的 WC/C 样品其 WC 晶相纯度更高.但在小角衍射结果中 WC/C-CT-9.5 的介孔有序度却更差,这是由于温度太高,碳骨架收缩坍塌,导致介孔有序度的降低.此外,从图 4 的小角衍射结果还发现,400 °C 时碳骨架还未完全形成,因而孔分布也不均匀;而当温度到达 600 °C 时,碳骨架形成,孔的有序度开始增加;温度升至 900 °C 时,得到的样品介孔有序度最高.因此,可以认为 900 °C 下制备的 WC/C 样品晶相出现 WC 且孔分布均匀.

WC/C 及 Pt-WC/C 样品的 X 射线广角衍射结果如图 5 所示. WC/C 样品在 31.507°、35.550°、48.255°处出现最强 3 个衍射峰,依次对应于 WC (001)、(100)、(101)晶面.此外,在 WC/C 样品中还观察到微量 W₂C 的衍射峰.据 JCPDS 标准卡片 (00-002-1055)比对发现,WC/C 材料的晶体结构组成主要是六方晶 WC,这表明,在原位碳化过程中酚醛树脂分解产生的含碳物质能很好地渗入 W 晶格中形成 WC 颗粒.从图 5 中 Pt-WC/C 样品的 X

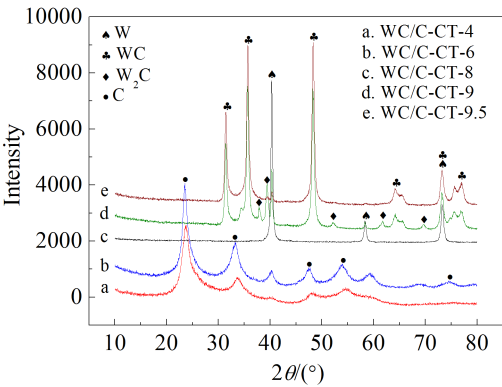


图 3 WC/C-CT-4、WC/C-CT-6、WC/C-CT-8、WC/C-CT-9、WC/C-CT-9.5 样品在 10°~80°内的 XRD 衍射结果
Fig. 3 XRD patterns of the WC/C-CT-4, WC/C-CT-6, WC/C-CT-8, WC/C-CT-9 and WC/C-CT-9.5 samples in the range of 10°~80°

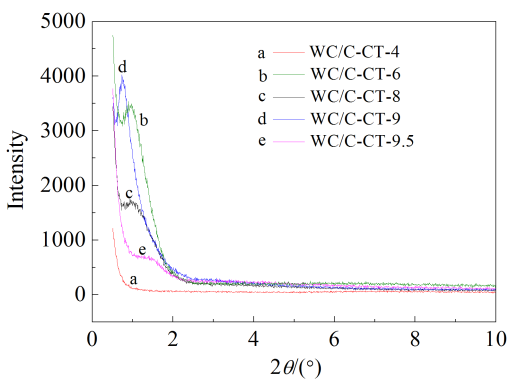


图 4 WC/C-CT-4、WC/C-CT-6、WC/C-CT-8、WC/C-CT-9、WC/C-CT-9.5 样品在 0°~10°内的 X 射线小角衍射结果

Fig. 4 Small-angle X-ray scattering patterns of the WC/C-CT-4, WC/C-CT-6, WC/C-CT-8, WC/C-CT-9 and WC/C-CT-9.5 samples from 0° to 10°

射线衍射曲线观察到,在 2θ 为 40.010°、46.235°及 67.779° 处出现金属 Pt 的特征峰,且依次对应着立方晶 (f.c.c.)Pt 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面.此外,在图 1 中 2θ = 25.5°处,WC/C 样品中未发现类石墨的 C 晶面衍射峰,这可能是在制备过程中形成的碳为微晶,在 X 射线中还无法检测到,而在 Pt-WC/C 样品的衍射曲线中却发现碳的衍射峰,但结晶性不是很好,表明 WC/C 样品制备过程形成的碳载体主要是微晶结构,且在微波辐射负载铂过程中载体 C 得到生长.

为考察嵌段共聚物 F127 在 WC/C 材料制备过程中所起的模板作用,将样品在 120 °C 下抽真

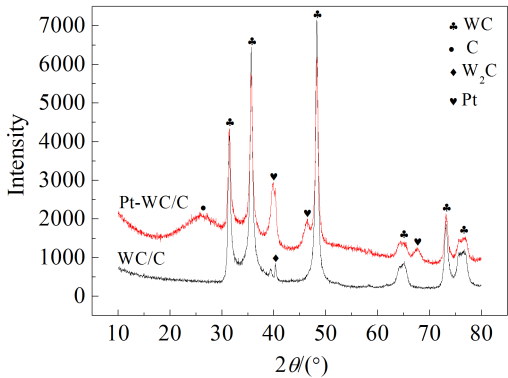


图 5 WC/C 及 Pt-WC/C 颗粒在 10°~80°内的 XRD 衍射结果

Fig. 5 XRD patterns of the WC/C and Pt-WC/C particles in 10°~80°

空处理后在液氮温度下测得材料的氮气吸脱附曲线,通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算得到材料的比表面积,利用 DFT (Density Functional Theory) 模型在吸附分支上计算材料的孔径分布曲线. 图 6A 是 WC/C 样品的氮气吸脱附曲线,氮气吸附饱和状态等温线随着压力的增大,在吸脱附曲线之间出现 1 个滞后带,这种形状的曲线对应于介孔结构的 IV 型. 计算得出 WC/C 颗粒的比表面积为 $414 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,且从图 6A 内的小图孔径分布曲线中可知 WC/C 颗粒表面的平均孔径约在 38 nm,处于介孔范围内 (2 ~ 50 nm). 此外,作者还通过 X 射线小角衍射方式考察 WC/C 材料表面孔结构的有序性,结果如图 6B 所示. 在 WC/C 小角衍射曲线中 2θ 约为 1° 时出现了一个明显的衍射峰,这是具备有序二维六方介孔结构材料的 (100) 晶面的特征衍射峰^[24],表明了以 F127 为模板制备的 WC/C 材料表面介孔有序性.

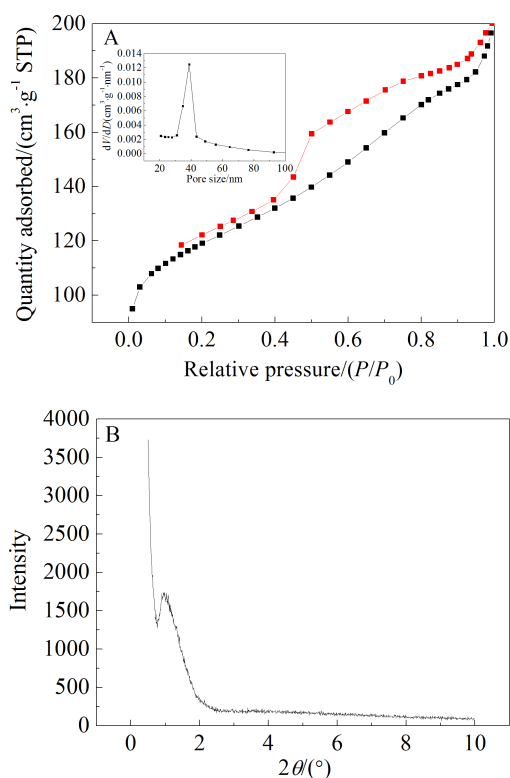


图 6 A. WC/C 颗粒的 N_2 吸脱附曲线 (小图是孔径分布曲线); B. WC/C 颗粒的 X 射线小角衍射曲线

Fig. 6 A. The nitrogen adsorption/desorption isotherm and pore size distribution (inset) of WC/C microspheres; B. Small-angle X-ray scattering pattern of WC/C particles

图 7 是 WC/C 颗粒在扫描电镜下观察到的形貌表征结果. 从图 7A 中可以观察到小颗粒的 WC 均匀地负载于碳球的表面,从图 7B 中观察到 WC 小颗粒呈方块结构并嵌在凹凸不平的碳上. 图 8 使用透射电镜观察 WC/C 材料的形貌结构,得到与图 7 相同的结果. 这与作者设想的结构相一致,树脂呈预聚体后与加入的嵌段共聚物 F127 有较强的氢键结合,因而在高温还原碳化过程中嵌段共聚物煅烧分解后, W 相分散在各种碳物质 (CO 、 CH_4 、 C) 中. 所以,最后制备出的 WC/C 材料中 WC 非常均匀地分散在碳球上. 为进一步观察 WC/C 颗粒表面的特征,作者还运用高倍透射电子显微镜对其表面进行观察,结果如图 9 所示. 通过 Digital 软件计算材料表面的晶格间距得知 WC(111) 晶面上的晶格间距为 0.129 nm. 图 10 为 WC/C 颗粒的粒径分布情况,由图 10 可见,WC/C 颗粒的平均粒径为 186 nm,其中绝大部分的 WC/C 粒子粒径在 125 ~ 223 nm,表明采用嵌段共聚物模板法能制得均匀的 WC/C 颗粒.

催化剂的电化学活性面积是材料电催化活性的重要指标. 商用 Pt/C 和 Pt-WC/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 体系中的循环伏安测试结果如图 11

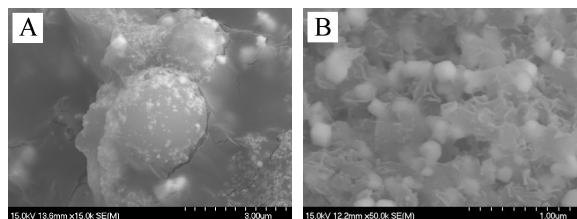


图 7 WC/C 颗粒的扫描电镜照片 SEM

A. 整个颗粒; B. 颗粒表面

Fig. 7 SEM images of WC/C particles

A. The whole particle; B. The surface of particles

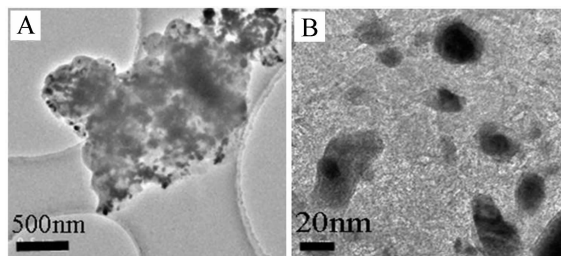


图 8 WC/C 颗粒的透射电镜图片

Fig. 8 TEM images of WC/C particles

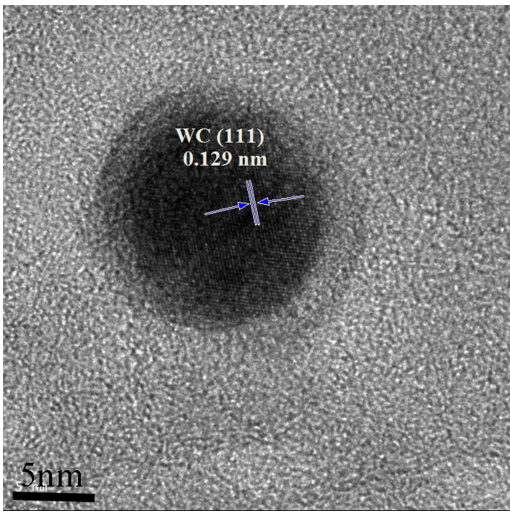


图 9 WC/C 颗粒的高效透射(HRTEM)结果
Fig. 9 HRTEM image of WC/C single particle

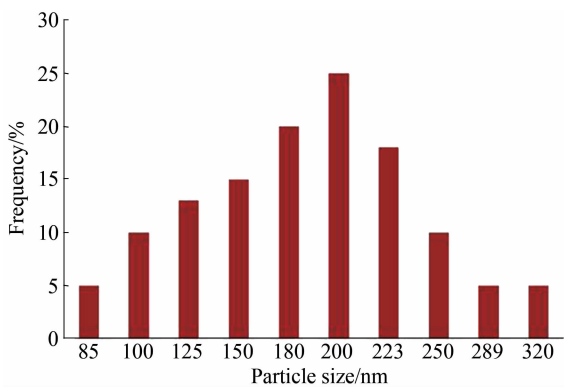


图 10 WC/C 颗粒的粒径分布图
Fig. 10 Diametrical distribution of WC/C particles

所示. $-0.2 \sim 0.1 \text{ V}$ 区间, 商用 Pt/C 和 Pt-WC/C 催化剂都出现了氢的吸脱附峰, 但 Pt-WC/C 催化剂的氢吸脱附峰面积远大于商用 Pt/C 催化剂产生的. 可以认为, 以介孔 WC/C 材料作为电催化剂的载体更有利于发挥其表面活性组分 Pt 的电催化性能, Pt-WC/C 催化剂在甲醇催化氧化反应中会表现出相对于商用 Pt/C 催化剂更好的活性.

图 12 是商用 Pt/C 及 Pt-WC/C 催化剂的甲醇电催化氧化测试结果. 由图 12 发现, 商用 Pt/C 及 Pt-WC/C 催化剂两者对甲醇氧化都表现出了类似的催化作用, 但 Pt-WC/C 催化剂对甲醇的电催化氧化峰电流密度是商用 Pt/C 催化剂的 2 倍之多, 这说明 Pt-WC/C 催化剂在甲醇催化氧化过程中表现出更优的活性. 原因在于 Pt-WC/C 催化剂具有

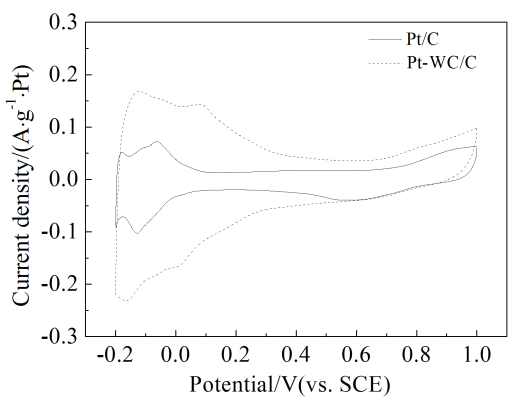


图 11 商用 Pt/C 及 Pt-WC/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中的循环伏安曲线
Fig. 11 Cyclic voltammograms of commercial Pt/C and as-prepared Pt-WC/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte

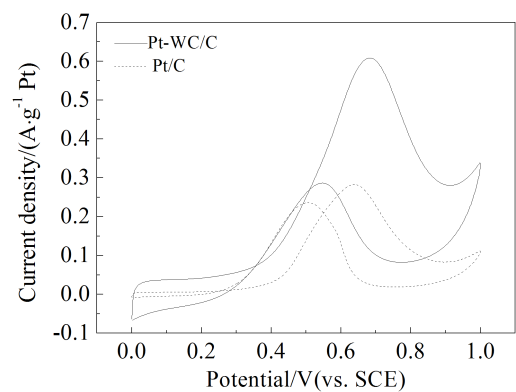


图 12 商用 Pt/C 及 Pt-WC/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 电解液中的循环伏安曲线
Fig. 12 Cyclic voltammograms of commercial Pt/C and as-prepared Pt-WC/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ electrolyte

较大的电化学活性面积, 同时 WC 在催化剂中起到了与 Pt 协同的作用, 也促进了催化剂的催化活性.

材料在催化过程中表现出的稳定性也是评价催化剂的一个重要指标. 图 13 是商用 Pt/C 及 Pt-WC/C 催化剂在甲醇硫酸体系中催化反应的计时电流曲线. 反应刚开始时, 由于双电层的充电, 两种催化剂的电流都急剧下降. 而当反应进行到 500 s 后, 两种催化剂的氧化电流密度都趋于稳定, 且 Pt-WC/C 催化剂与商用 Pt/C 稳定后的电流密度差别不大.

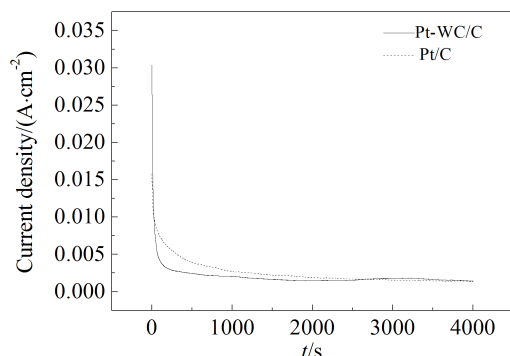


图 13 商用 Pt/C 及 Pt-WC/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 水溶液中的计时电流曲线

Fig. 13 Chronoamperometric curves for commercial Pt/C and as-prepared Pt-WC/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution

3 结 论

1) 以苯酚甲醛聚合形成树脂作为碳源, 采用三嵌段共聚物 F127 作为软模板, 与树脂上的氢键相结合产生有序的介观结构, 然后钨源 WCl_6 溶于乙醇中形成钨醇盐分散在酚醛树脂网络结构内. 在程序升温条件下, 共聚物分解, 碳骨架形成, W 与树脂上的部分碳骨架结合形成 WC, 树脂上的另一部分碳形成游离碳作为 WC 载体制备出 WC/C 材料.

2) 调节制备过程中树脂预聚的时间和碳化温度, 发现预聚时间 3 h 时, 制备出的 WC/C 样品的晶相组成和孔分布的有序度较优. 从碳化温度中可得碳骨架形成及 W 还原渗碳的具体过程.

3) 将制备好的 WC/C 材料进行微量的贵金属 Pt 负载得 Pt-WC/C 催化剂, 通过循环伏安、计时电流曲线测试, 与商用 Pt/C 催化剂比较, 发现 Pt-WC/C 催化剂对甲醇的电催化氧化表现出优异的性能.

参考文献(References):

- [1] Chandrasekaran K, Wass J C, Bocleris J O. The potential dependence of intermediates in methanol oxidation observed in the steady state by FTIR spectroscopy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(2): 518-524.
- [2] Lang X L(郎小玲), Shi M Q(施梅勤), Jiang Y K(江叶坤), et al. Influence of pretreatment on electrocatalytic property for methanol oxidation of PtRu/WC[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(3): 1-5.
- [3] Qi L(戚利), Yin Y(殷瑛), Tu W G(涂文广), et al. Preparation of Pt-TiO₂/Graphene composites with high catalytic activity towards methanol oxidation and oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(4): 337-381.
- [4] Gao H L(高海丽), Liao S J(廖世军), Zeng J H(曾建皇), et al. Preparation and characterization of platinum-decorated Ru/C catalyst with high performance and superior poison tolerance[J]. Acta Physico Chimica Sinica(物理化学学报), 2010, 26(12): 3193-3198.
- [5] Jeon M K, Daimon H, Lee K R. CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(11): 2692-2695.
- [6] Ganesan R, Ham D J, Lee J S. Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(10): 2576-2579.
- [7] Ma C A(马淳安), Yu B(俞彬), Shi M Q(施梅勤), et al. Preparation and electrocatalytic activity of the Pt/WC/TiO₂ composites[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(2): 149-154.
- [8] Ma C A, Brandon N, Li G H. Preparation and formation mechanism of hollow microspherical tungsten carbide with mesoporosity[J]. The Journal Physical Chemistry C, 2007, 111(26): 9504-9508.
- [9] Ma C A, Sheng J F, Brandon N, et al. Preparation of tungsten carbide-supported nano platinum catalyst and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2824-2829.
- [10] Houston J E, Laramore G E, Park R L. Surface electronic properties of tungsten, tungsten carbide, and platinum[J]. Science, 1974, 185(4147): 258-260.
- [11] McIntyre D R, Burstein G T, Vossen A. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide[J]. Journal of Power Sources, 2002, 107(1): 67-73.
- [12] Li G H(李国华), Tian W(田伟), Tang J Y(汤俊艳), et al. Preparation and electrocatalytic property for methanol oxidation of WC/CNT nanocomposite[J]. Acta Physico Chimica Sinica(物理化学学报), 2007, 23(9): 1370-1374.
- [13] Xia L Y, Zhang M Q, Rong M Z, et al. An easy soft-template route to synthesis of wormhole-like mesoporous tungsten carbide/carbon composites[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(14): 1651-1655.
- [14] Zhou J H, He J P, Ji Y J, et al. CTAB assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pt nanoparticles for hydrogen electro-oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(14): 4691-4695.
- [15] Ciesla U, Schuth F. Ordered mesoporous materials [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27(2/3): 1-10.

- 131-149.
- [16] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. Chemical Reviews, 1997, 97(6): 2373-2420.
- [17] Wu Z X, Yang Y X, Gu D, et al. Silica-templated synthesis of ordered mesoporous tungsten carbide/graphitic carbon composites with nanocrystalline walls and high surface areas via a temperature-programmed carburization route[J]. Small, 2009, 5(23): 2738-2749.
- [18] Piquemal J Y, Potvin C, Manoli J M, et al. Synthesis and characterization of highly dispersed molybdenum carbides in mesoporous silica[J]. Catalysis Letters, 2004, 92 (3/4): 189-195.
- [19] Cahen S, Furdin G, Marche J F, et al. Synthesis and characterization of carbon-supported nanoparticles for catalytic applications[J]. Carbon, 2008, 46(3): 511-517.
- [20] Shi X L, Yang H, Sun P, et al. Synthesis of multi-walled carbon nanotube-tungsten carbide composites by the reduction and carbonization process[J]. Carbon, 2007, 45(9): 1735-1742.
- [21] Li G H, Ma C A, Tang J Y, et al. Preparation and electrocatalytic property of WC/carbon nanotube composite[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(5): 2018-2023.
- [22] Wang H(王辉), Zhang H(张慧), Wang A Q(王爱琴), et al. Preparation of metal carbide imbedded ordered mesoporous carbon and its catalytic properties for N_2H_4 decomposition[J]. Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2010, 31(9): 1172-1176.
- [23] Shi M Q(施梅勤), Lang X L(郎小玲), Ma C A(马淳安), et al. Microwave heated synthesis of Pt/WC and its electrocatalytic activity for methanol electrooxidation[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 2011, 69(9): 1029-1034.
- [24] Zhao D Y, Feng J, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom porcess[J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.

Tungsten Carbide/Carbon Electrode Material Synthesized by Block Copolymer Template Method

LANG Xiao-ling^{1,2}, JIANG Ye-kun¹, SHI Mei-qin¹, KANG Ling-zhi¹, MA Chun-an^{1*}

(1. State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. College of Chemical and Materials Science, Longyan University, Longyan 364000, Fujian, China)

Abstract: At present, one of the major hurdles for commercialization of system with direct methanol fuel cell (DMFC) is still the requirement of a significant amount of platinum (Pt) catalyst to achieve an acceptable power density. Pt and Pt-based metals are expensive due to limited supplies. In order to find the catalyst alternative to the Pt metal, we selected tungsten carbide (WC) and its composites as the study object. We synthesized WC with carbon materials as the suitable support to modify the electronic structure and to increase the specific surface area of WC. In this study, tungsten carbide/carbon (WC/C) was prepared by block copolymer template synthesis method using resorcinol-formaldehyde resin (RF) as a carbon source. These novel, ordered, mesoporous WC/C nanocomposites showed high surface areas ($414 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and appropriate pore-size (about 38 nm). The experimental conditions including the stirring time of phenol formaldehyde polymer and carburization temperature were systematically studied. The results indicated that the composites had optimized crystal phases and ordered arrangement of pores structures. The characteristics of WC/C composites were determined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Brunauer-Emmet-Teller gas adsorption. The Pt nanoparticles were uniformly distributed on WC/C and a new electrocatalyst of Pt-WC/C was prepared by microwave-assisted (MW) polyol method. The electro-catalytic performances of the as-prepared Pt-WC/C and commercial carbon-supported Pt (Pt/C) toward methanol oxidation were compared by cyclic voltammetry and chronoamperometry. It was found that the Pt-WC/C exhibited higher catalytic activity for methanol oxidation than commercial Pt/C catalyst. Especially, the Pt-WC/C achieved the long-term stability which was attributed to the high dispersion of WC with smaller sizes on the surface of carbon.

Key words: tungsten carbide; block copolymer; methanol oxidation; electrocatalyst; template method