

片层 WC/C 的原位合成及其在甲醇氧化中的应用

李影影¹ 黄丽珍¹ 蔡晓微¹ 陈赵扬¹ 刘委明² 施梅勤^{*1}

(¹ 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

(² 台州非常金属燃料电池研究中心, 台州 318000)

摘要: 以片层二硫化钨(WS_2)为前驱体, 氯化钠($NaCl$)为介质, CO 为气体碳源, 采用程序升温法一步合成片层碳化钨/碳复合材料(WC/C)。通过 X 射线衍射(XRD), X 射线近边吸收谱(XANES)和扫描电镜(SEM)等一系列手段对样品的化学组成、形貌、结构等进行表征。研究发现, 在高温渗碳过程中, 不仅利用 WS_2 的片层结构和 $NaCl$ 的锚定作用合成了具有薄层孔洞的 WC, 而且 $NaCl$ 和 WS_2 金属面对碳膜生长的催化作用使 WC 表面覆有原位生长的碳膜, 为电子传输提供了有效通道。将该材料作为载体材料进行电化学性能测试, 结果表明: 负载少量 Pt 后制得的 Pt/WC/C 电催化剂, 在甲醇氧化反应(MOR)中表现出良好的电催化活性、稳定性及优异的抗 CO 中毒能力。

关键词: 二硫化钨; 氯化钠; 碳化钨/碳; 电催化; 甲醇氧化

中国分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)08-1437-11

DOI: 10.11862/CJIC.2018.162

In Situ Synthesis and Application in Methanol Oxidation of Lamellar WC/C

LI Ying-Ying¹ HUANG Li-Zhen¹ CAI Xiao-Wei¹ CHEN Zhao-Yang¹ LIU Wei-Ming² SHI Mei-Qin^{*1}

(¹ College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

(² Taizhou Feichang Metal Fuel Cell Research Center, Taizhou, Zhejiang 318000, China)

Abstract: The layered tungsten carbide/carbon composite (WC/C) was synthesized by a programmed temperature method using tungsten sulfide (WS_2) as a precursor, sodium chloride ($NaCl$) as a medium and CO as a gas carbon source. The chemical composition, morphology and structure of the samples were characterized by XRD, XANES and SEM respectively. A thin layered WC with holes has been synthesized because of the natural lamellar structure of WS_2 and the anchoring effect of molten $NaCl$ during high-temperature carburization. In addition, $NaCl$ and the metal surface of WS_2 could be used as the catalyst for in situ growing of carbon film on the surface of WC effectively, which provides a useful channel for electronic transmission. The electrocatalytic performance of the Pt/WC/C electrocatalyst was investigated after loading a small amount of Pt on WC/C. The results show that the Pt/WC/C electrocatalyst exhibits a better electrocatalytic activity and stability, also a higher resistance toward CO poisoning in methanol oxidation (MOR).

Keywords: tungsten sulfide; sodium chloride; tungsten carbide/carbon; electrocatalysis; methanol oxidation

燃料电池以其清洁环保, 可在室温下操作等优势, 在能源转化领域具有较大的应用前景^[1]。然而, 在现阶段, 其阳极催化剂多以 Pt 或 Pd 等贵金属为主,

不利于电池的商业化应用。碳化钨(WC)是非贵金属碳化物, 根据 lee 等^[2]对 WC 态密度(DOS)的计算, 其具有类 Pt 的电子结构, 有望在能源转化领域代替或

收稿日期: 2018-02-08。收修改稿日期: 2018-05-02。

浙江省自然科学基金(No.LY16B060009, LQ15B030004)资助项目。

*通信联系人。E-mail: smq@zjut.edu.cn, Tel: (86-0571)8830143

者部分代替贵金属催化剂。近年来,为提高催化剂的活性与稳定性,对 WC 及其复合材料的设计备受关注。在析氢反应研究过程中发现,硫化物边缘具有较高的催化活性^[9],因此最大程度暴露催化剂边缘以增加活性位点成为提高催化剂活性的一种有效途径^[10]。研究者们将这一思路运用在 WC 的形貌调控上,如制备薄层二维材料^[9]或在催化剂中引入介孔结构等^[6]。另一种有吸引力的方法是将纳米粒子分散在高比表面积载体上,例如 Ying 等^[7]先通过水热法合成 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{graphene}$ 前驱体,经高温碳化得到 WC/GN,再通过还原法得到 Pd-WC/GN 催化剂。碳基材料的存在既防止了 WC 高温团聚,得到较小尺寸的 WC,又加快了反应物种的扩散,提高了催化反应的速率^[8]。但上述方法的前提是制备出高质量的碳基材料,而碳基材料的制备大都采用高温气相沉积法(CVD)^[9]、剥离法^[10]、化学还原法^[11]等步骤复杂、成本高昂的方法,与此同时,制备出的碳在转移过程中容易破坏、污染或者重新团聚,不利于其与 WC 的复合^[12]。因此,本工作的设计要点是:生成具有薄层结构 WC 材料的同时原位生长碳膜,将碳骨架和 WC 纳米结构有效地连接起来,形成 WC/C 复合材料,以达到增加活性位点和加快电子传输的目的。

本设计中首先面对的问题是薄层碳的生长,通常以 Cu^[13]、Ni^[14]、Co^[15]等金属或金属氧化物^[16]为催化剂,催化裂解甲烷、乙烯等气体碳源形成薄层碳材料。研究表明^[17],金属 W 容易和 C 原子形成 WC,不适合作为直接生长碳材料的催化剂。Zhang 等^[18]通过 CVD 法,在具有较多边缘的棒状纳米 WS_2 上沉积无定型碳得到 WS_2/C 复合材料,说明具有较多边缘的 WS_2 可以催化生长碳膜。另外, Hara 等^[14]以 WS_2 为前驱体碳化生成 WC,发现相比于传统的以 WO_3 为前驱体碳化得到的 WC 材料,其具有较大的比表面积和较强的催化协同效应,说明 WS_2 为前驱体可以碳化得到活性位点较多的 WC。因此,若能制备出具有较多边缘的 WS_2 ,并以其为前驱体,通过调整碳化条件,不仅可生成具有层状的 WC,而且又能利用 WS_2 边缘暴露的 W 金属面作为活性位点催化生长碳,一步得到层状 WC/C 复合材料。

另一个亟待解决的问题是如何防止片层 WS_2 在高温碳化过程中的烧结。二维纳米片状 WS_2 具有较大的比表面积、丰富的活性位点^[19],但在 WS_2 的高温碳化过程中,没有模板的支撑会使片层间距缩小,甚至发生团聚。为此需要引入一种在碳化过程中起

到支撑作用的物质,防止 WC 在高温过程中的团聚,且保持较多的边缘片层结构。低价且容易去除的盐(NaCl 或 KCl)在制备各种高质量的二维材料中扮演着重要角色。一方面,利用熔融状态的盐(即熔融盐技术(MSS))创造一个液态的离子环境,以其作为介质得到薄层材料^[20-22]。Liu 等^[11]在熔融的 KCl 中,控制葡萄糖的碳化得到了纯净的少层石墨烯,这种方法相比于传统的 CVD 更加高效且低能耗。另一方面,利用处于低于熔点温度的盐作为模板可支撑 2D 纳米结构的生长^[23]。Xiao 等^[24]利用氧化钼和 NaCl 之间的晶格匹配,制备出较大的 2D MoN 纳米片层。Shi 等^[12]用 CVD 法在 NaCl 上沉积出具有较大比表面积的少层纯净石墨烯,相比于其他模板,NaCl 模板容易去除且无污染。因此,NaCl 是一种制备二维片层材料或复合材料较理想的模板。

在本文中,我们以偏钨酸铵,硫脲为前驱体,NaCl 作为硬模板(低于熔点),合成片层 WS_2 中间体,然后通过程序升温引入 CO 作为碳源,以 NaCl 为软模板(高于熔点),原位生长 WC/C 纳米复合材料。加入 NaCl 作为模板:一方面,诱导 WS_2 产生较多的边缘片层结构,使其暴露更多的 W 金属面,作为原位生长碳的催化活性位点,同时 NaCl 也可以作为基底沉积生成碳膜;另一方面,可以防止材料在高温碳化中的团聚。此外,前驱体的混合均采用球磨法,机械球磨不但可以使固体颗粒混合更加均匀,也可以使 NaCl 的颗粒变小,使生成的 WS_2 具有较多的边缘,更易于碳化过程中生长薄层碳^[12]。该一步煅烧法得到的片层多孔 WC/C 复合材料,结合紧密,提高了 WC 在电催化应用中的稳定性和导电性。将其作为贵金属的载体应用在 MOR 中,制备出的 Pt/WC/C 复合材料,相比于商用 Pt/C,具有更好的电催化性能,是非常具有应用前景的新型材料。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂与仪器

偏钨酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$,简称 AMT,工业级,株洲硬质合金厂)。硫脲(H_2NCSNH_2 ,分析纯,南京化学试剂有限公司)。氯化钠(NaCl,分析纯,上海四赫维化工有限公司)。商用 20% (w/w) Pt/C,Johnson Matthey 公司)。氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,上海化学试剂有限公司)。杜邦 Nafion 溶液(5%(w/w),上海河森电气有限公司)。实验中均采用二次去离子(DI)水。

透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, 荷兰 FEI 公司, 型号为 FEI Tecnai G2 F30 S-Twin, 工作电压为 200 kV, 束流为 103 mA)。扫描电镜(SEM, Hitachi S4700, 日本 Hitachi 公司, 辐射源为 Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154$ nm, 操作电压为 15 kV)。X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro, 荷兰 PANalytical 公司, 采用 Cu 靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, $K\alpha$ 射线源, $\lambda=0.154\ 056$ nm, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$)。上海光源同步辐射装置(SSRF, BL14W1 线站, 电子束能量为 3.5 GeV, 储存电流为 230 mV, 硬 X 射线通过双晶 Si 处理, 所得的 EXAFS 数据是用 IFEFFIT 软件处理得到的, 以 W 箔(W foil)作为空白样)。比表面积检测仪(ASAP2020V3.00H, MICROMERITICS 公司, 脱气温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ (4 h), 测试温度为 $-196\text{ }^\circ\text{C}$, 吸附介质为 N_2 , 采用 BET 公式计算比表面积)。开启式真空管式炉(合肥科晶材料有限公司)。真空干燥箱(DZF-6050 型, 北京一恒科技有限公司), 低速离心机(LD5-2A, 北京众益中和生物技术有限公司)。微波仪(Initiator EXP EU, 瑞典 Biotage 公司)。电化学分析仪(CHI660C, 上海辰华仪器有限公司)。热重分析仪(TG, Labsys Evo, 法国塞塔拉姆,

O_2 气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 前驱体的制备

为了使反应充分得到 WS_2 , 原料 AMT 和 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 的配比均为 $n_{\text{W}}:n_{\text{S}}=1:4$, 并加入一定量的 NaCl, 均匀混合得到前驱体 d, 其它对照实验的前驱体 a、b、c 所用原料如表 1 所示。为了使物质混合比较均匀, 且得到较小尺寸的 NaCl 颗粒, 2 种以上物质的混合均采用球磨法, 在室温下低速($250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)球磨 3 h 得到混合均匀的粉末。

1.2.2 WS_2 的制备

取 0.3 g 前驱体 d 于瓷舟中, 采用程序升温法 I 煅烧后, 自然冷却至室温, 得到含有 NaCl 的 WS_2 (WS_2/NaCl), 为了去除 NaCl 颗粒, 将样品用 DI 水离心洗涤 3 次后, 在真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 得到样品 WS_2 。为了证明 NaCl 对形貌的影响以及 WS_2 比 WO_3 更容易形成薄层纳米孔结构, 在上述同样的升温程序 I 下, 煅烧前驱体 a、b、c, 分别得到对比样 $\text{WS}_2\text{-without}$, WO_x , $\text{WO}_x\text{-without}$, 其中 without 表示没有加入 NaCl 所制备出的样品, 对应样品名称如表 1 所示。

表 1 煅烧不同前驱体对应所得样品名称

Table 1 Nomenclature of different samples according to the different precursors and treatments

Precursor	Reactant	Programmed temperature method	Treatment	Sample
a	AMT	I	—	$\text{WO}_x\text{-without}$
b	AMT+NaCl	I	Washing/drying	WO_x
c	AMT+ H_2NCSNH_2	I	—	$\text{WS}_2\text{-without}$
d	AMT+ H_2NCSNH_2 +NaCl	I	Washing/drying	WS_2
		II	Washing/drying	WC/WS ₂ /C-3
		II	Washing/drying	WC/C-6
		II	Washing/drying	WC/C-7

I: heated up to $500\text{ }^\circ\text{C}$ with the rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and maintained $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h in Ar; II: heated up to $500\text{ }^\circ\text{C}$ with the rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, then maintained $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h in Ar, and last kept $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 (WC/WS₂/C-3), 6 (WC/C-6) and 7 h (WC/C-7) in CO .

1.2.3 载体的制备

如图 1 的制备流程所示, 取 0.3 g 前驱体 a 于瓷舟中, 采用程序升温法 II 煅烧后, 自然冷却至室温, 分别得到碳化 3, 6, 7 h 所对应的样品 WC/WS₂/C-3/NaCl, WC/C-6/NaCl, WC/C-7/NaCl, 将样品用 DI 水离心洗涤 3 次后, 在真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h, 得到样品 WC/WS₂/C-3, WC/C-6, WC/C-7(表 1)。

1.2.4 载 Pt 材料的制备

在片层复合材料上 (WC/WS₂/C-3, WC/C-6, WC/

C-7)负载少量 Pt, 采用微波还原法制备^[25], 其中 Pt 理论载量为 10%(w/w)。

1.3 电化学性能测试

制备工作电极: 先用氧化铝抛光粉将玻碳电极表面抛光处理至镜面后, 超声处理洗涤。取 2 mg 样品加入 60 μL 乙醇和 40 μL 的 5% Nafion, 超声 20 min 得到混合均匀的浆液。用移液枪移取 3 μL 的浆液滴在洁净的电极表面, 自然晾干待用。商用 Pt/C 电极的制备采用同样的方法。

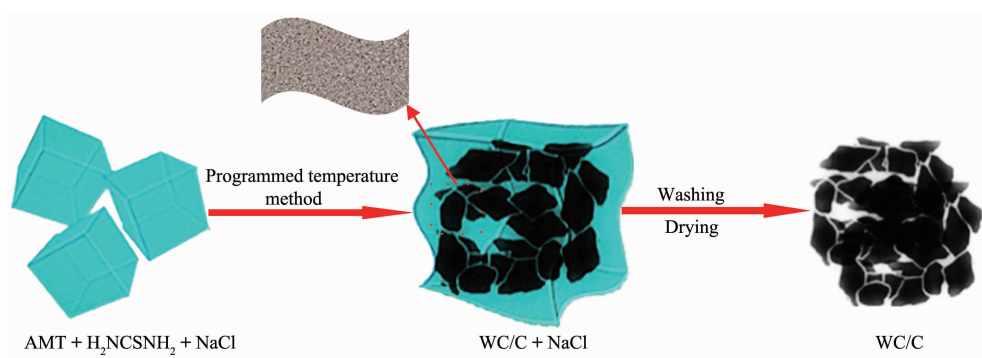


图 1 片层 WC/C 材料的制备示意图

Fig.1 Schematic illustration of preparation of lamellar WC/C

电化学测试所采用的仪器为 CHI660D 电化学工作站,测试在三电极体系中进行。玻碳电极(GCE,直径 3 mm)为工作电极,对电极为铂片(2 cm×2 cm),参比电极为饱和甘汞(SCE)。所采用的测试溶液为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 和 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH。三电极体系在恒温水浴 50 °C 下进行测试。首先在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中进行活化,扫描速率为 50 mV·s⁻¹,扫描范围为 -0.2~1 V;扫至稳定后,在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 溶液中进行甲醇氧化测试,扫描速率为 50 mV·s⁻¹,扫描范围为 0~1 V;计时电流测试时,选用多阶跃电位法,阶跃电位为 0.65 V,时间 6 000 s,循环次数为 1,初始电位为 0 V。

催化剂的一氧化碳吸脱附能力测试在常温下进行,采用的溶液为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液。首先通 30 min 的 N₂,除去溶液中的溶解氧,安装好三电极,接通电化学工作站,保持电压为 -0.14 V,通入 30 min 的 CO。30 min 后,关闭 CO 气源,再通 30 min 的 N₂,去除溶液中的 CO,然后选用循环伏安法,扫描速率为 20 mV·s⁻¹,扫描范围为 -0.1~1 V,扫描段数为 4,测试催化剂的 CO 吸脱附能力。

2 结果与讨论

图 2 为样品剂 WS₂、WC|WS₂/C-3、WC/C-6、WC/C-7 和 Pt/WC/C-6 的 XRD 图。在 2θ 为 31.5°、35.6°、48.3°、64.0°、73.1° 的峰分别对应 WC 的(001)、(100)、(101)、(110)、(111) 晶面的衍射峰(PDF No.00-051-0939)。在 2θ 为 14.32°、33.58°、39.54° 和 58.43° 的峰分别对应于 WS₂ 的(002)、(101)、(103)和(110)晶面的衍射峰(PDF No.00-008-0237)。从图中可以看出 500 °C 煅烧所得的样品为 WS₂。当 900 °C 碳化 3 h 时,WS₂ 并未完全转化为 WC,有少量的 WS₂ 残留。当碳

化时间增加到 6 h,可以发现 WS₂ 已经全部转化为 WC。图中的 Pt/WC/C-6 是载 Pt 后的样品 XRD 图,衍射角 40.0° 对应为 Pt 的(111)晶面的衍射峰(PDF No.00-001-1194),说明在微波反应条件下,Pt 颗粒成功地负载到 WC/C 表面。

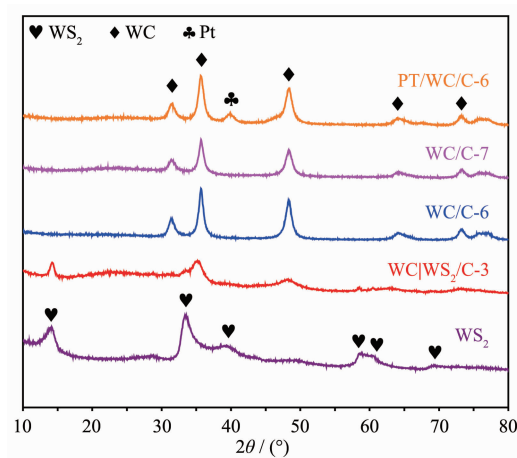
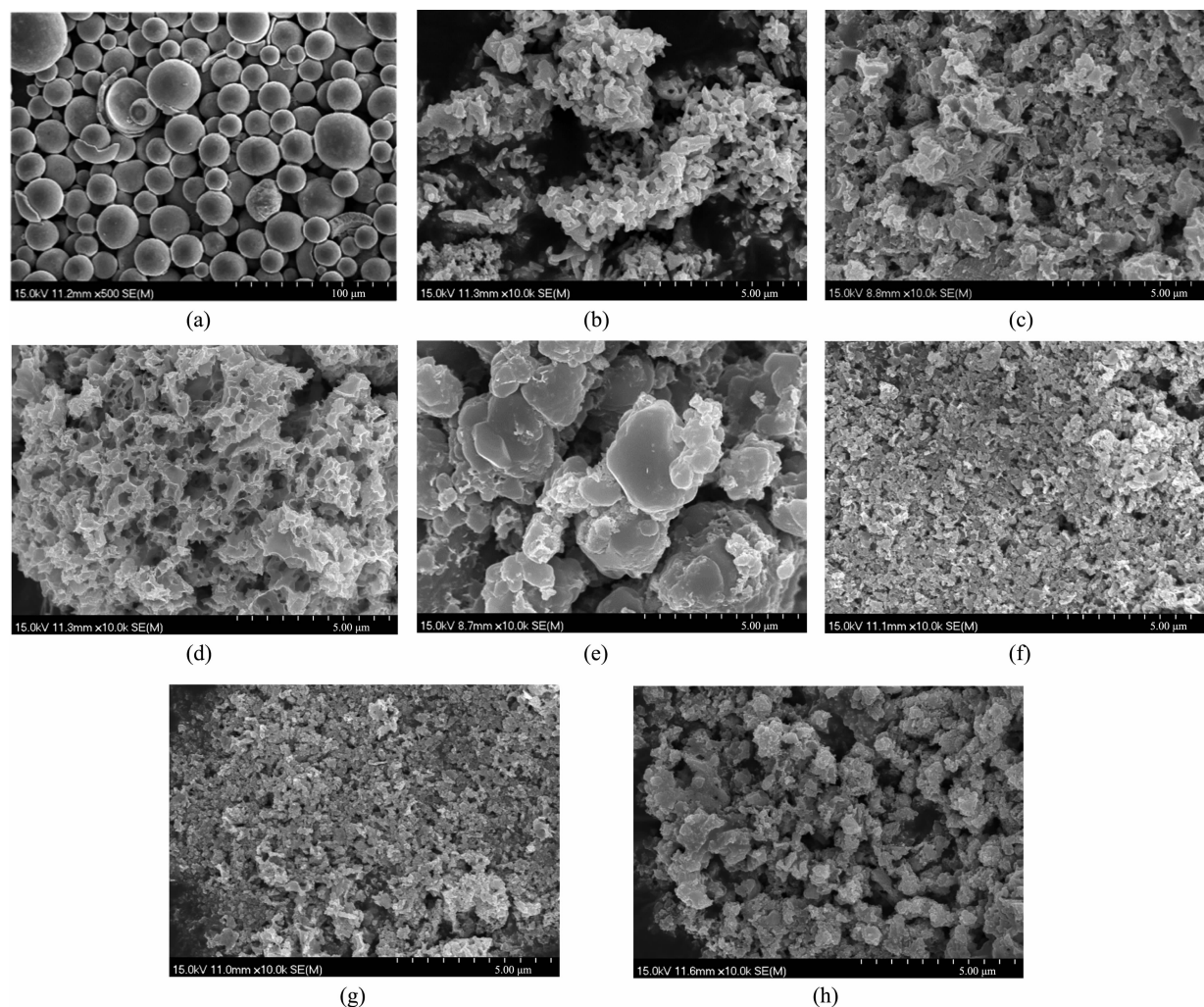


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples

图 3(a,b)是 500 °C 下,无 NaCl 和有 NaCl 所得的 WO_x-without 和 WO_x 样品 SEM 图。可以看出无 NaCl 参与煅烧制得的 WO_x-without 为表面光滑且颗粒较大的实心球,加入 NaCl 所得的 WO_x 为具有棱角的棒状结构,说明 NaCl 的加入可以诱导 WO_x 趋向片状且多棱角结构生长。近年来,以 NaCl 为模板得到 2D 片层材料的制备方法多有报道。Xiao 等^[26] 用 NaCl 作为模板生成 2D 结构的 h(hexagonal)-WO₃ 和 h-MoO₃,其 2D 结构形成的原理为:NaCl 在(220)的衍射峰和 h-MoO₃ 在(140)的衍射峰相匹配,加上 Na⁺ 可以作为 h-MoO₃ 生长的矿化剂和稳定剂,使得 NaCl 可以诱导 h-MoO₃ 在 NaCl 的表面成核,同时 h-MoO₃ 在侧面的生长受到 NaCl 几何构型的限制,在



(a) WO_3 -without, (b) WO_3 , (c) WS_2 -without, (d) WS_2 , (e) WS_2/NaCl , (f) $\text{WClWS}_2/\text{C-3}$, (g) WC/C-6 and (h) WC/C-7

图 3 样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of samples

这 2 个因素的作用下, $h\text{-MoO}_3$ 形成了较薄的片层结构。相似的研究^[27]还有以 WO_3 为前驱体, $\text{KCl}+\text{NaCl}$ 为介质, 石墨薄片(G_i)为模板, 利用熔融盐合成法(MSS), 得到层状 WC/G_i 复合材料。本实验中, 利用 NaCl 作为模板形成片状且多棱角结构进一步佐证了 Xiao 等^[26]的理论。图 3(c, d)分别是没有加入 NaCl 的 WS_2 -without 和加入 NaCl 的 WS_2 的形貌图, 没有 NaCl 支撑的 WS_2 会形成堆积较为严重的块状结构, 而加入 NaCl 所生成的 WS_2 是多孔且蓬松的片层结构。图 3e 是碳化之前的 WS_2/NaCl , 可见生成的片层 WS_2 生长在 NaCl 的表面, 紧密结合在一起。说明在程序升温第一阶段, NaCl 可作为硬模板, 将 WS_2 锚定在 NaCl 上保持片状且具有多孔结构, 为生成片层的 WC 提供条件, 且该多孔结构能引入较多的缺陷和边缘, 有利于碳的生长^[28]。图 3(f~h)是碳化 $\text{WS}_2/$

NaCl 得到的 $\text{WClWS}_2/\text{C-3}$ 、 WC/C-6 和 WC/C-7 样品 SEM 图, 对比发现, 随着碳化温度的升高, 处于熔融 NaCl 表面张力增大, 片层 WS_2 在高温碳化过程中慢慢被“撕裂”, 进一步增加了材料的边缘结构。说明在程序升温第二阶段, 熔融状态下的 NaCl 使反应处于液态环境, 可在一定程度上抑制 WC 的团聚。但随着碳化时间的增加, WC/C-7 样品颗粒增大, 可能是因为 WC 表面沉积了过量的碳。

从图 4 的 TEM 图可以看出, 样品 WC/C-6 呈薄层小片状分布, 存在 WC 的(100)和(001)晶面, 这与图 2 中出现的 XRD 衍射峰位置吻合。进一步观察可得, 薄层 WC 边缘有一定的碳支撑(虚线圈指示部分), 说明 WS_2/NaCl 碳化生成片层 WC 的同时, WS_2 上暴露的 W 金属位点也可作为原位生长碳的催化位点, 另外, 由于小颗粒 NaCl 的锚定作用^[12], CO 也

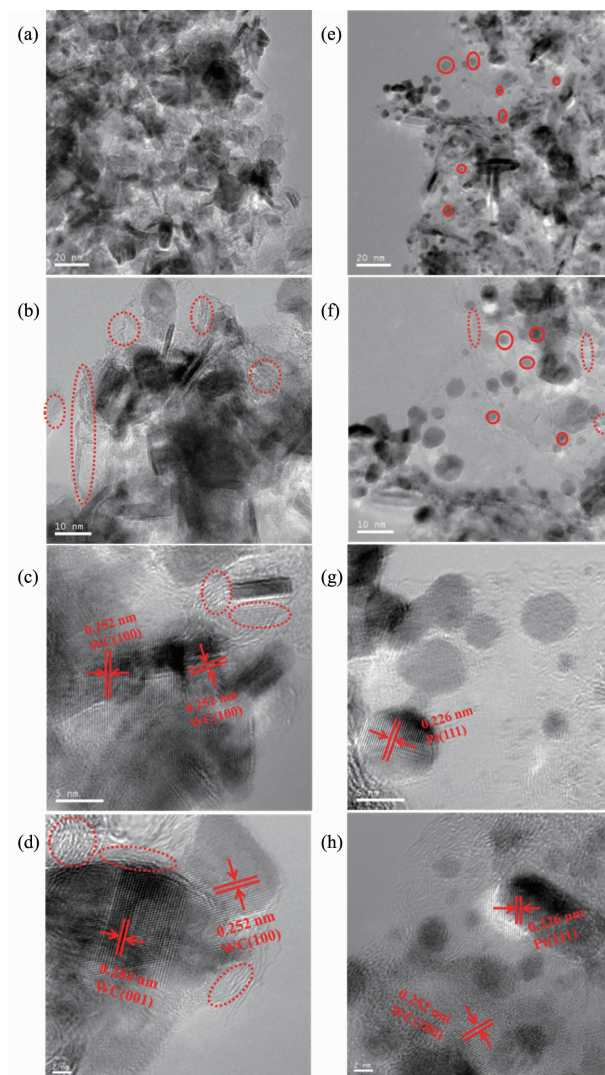


图 4 (a~d) WC/C-6 和(e~h) Pt/WC/C-6 的 TEM 图

Fig.4 TEM images of WC/C-6 (a~d) and Pt/WC/C-6 (e~h)

可以在熔融的 NaCl 表面上吸附并通过扩散碰撞成核而沉积成薄层碳^[29],具体过程如图 1 所示。

将片层 WC/WS₂/C-3、WC/C-6 和 WC/C-7 进行载 Pt 后发现,片层结构可以很好地保持。通过对样品 Pt/WC/WS₂/C-3、Pt/WC/C-6 和 Pt/WC/C-7 进行 Pt 颗粒粒径(D)分布计算可知,Pt 颗粒均匀分散在载体表面(图 5)且平均粒径(D_{mean})分别为 2.12、2.75 和 2.74 nm。另外,在 900 °C 下碳化 6 h 时 WC 晶体颗粒均匀分散在碳的表面,而碳化 7 h 时 WC 晶体颗粒表面包覆较多的 C。

通过拉曼表征可进一步证明该薄层碳的生成,如图 6a 所示。在 WC/WS₂/C-3、WC/C-6、WC/C-7 样品中,均出现了碳的 D 峰($\approx 1350\text{ cm}^{-1}$),G 峰($\approx 1580\text{ cm}^{-1}$),和 2D 峰($\approx 2700\text{ cm}^{-1}$),其中 D 峰强度相对较高($I_D/I_G > 1$),表明生成的薄层碳具有较多的缺陷^[6],可

能是因为薄层 C 具有较多的孔结构^[28]。为了比较样品 WC/C-6 和 WC/C-7 中的碳含量,在 O₂ 气氛下对其进行了热重分析测试(图 6b)。由所得的热重曲线分析可得:(1) 在 0~200 °C,样品质量的下降为样品中水分的蒸发;(2) 在 200~500 °C 之间,由于原位生长的碳较少,样品质量的增加主要为 WC 的氧化($\text{WC} + (3+x)/2\text{O}_2 = \text{WO}_3 + \text{CO}_x$ ($x=1$ 或 2));(3) 在 480~560 °C 之间,样品质量的减少是因为 C 的氧化($\text{C} + x/2\text{O}_2 = \text{CO}_x$ ($x=1$ 或 2))^[30]。WC 的含量可以根据生成稳定的 WO₃ 计算得到,由此可知 WC/C-6 和 WC/C-7 含碳量分别为 10.9% 和 12.9%(w/w)。

图 6c 是 WS₂、WC/WS₂/C-3、WC/C-6 和 WC/C-7 复合材料的 N₂ 吸脱附曲线,4 者的 N₂ 吸脱附等温线为 IV 型,迟滞环为 H₃ 型。IV 型等温线说明材料中介孔的存在,而在相对较高压力区的 H₃ 型滞后环说

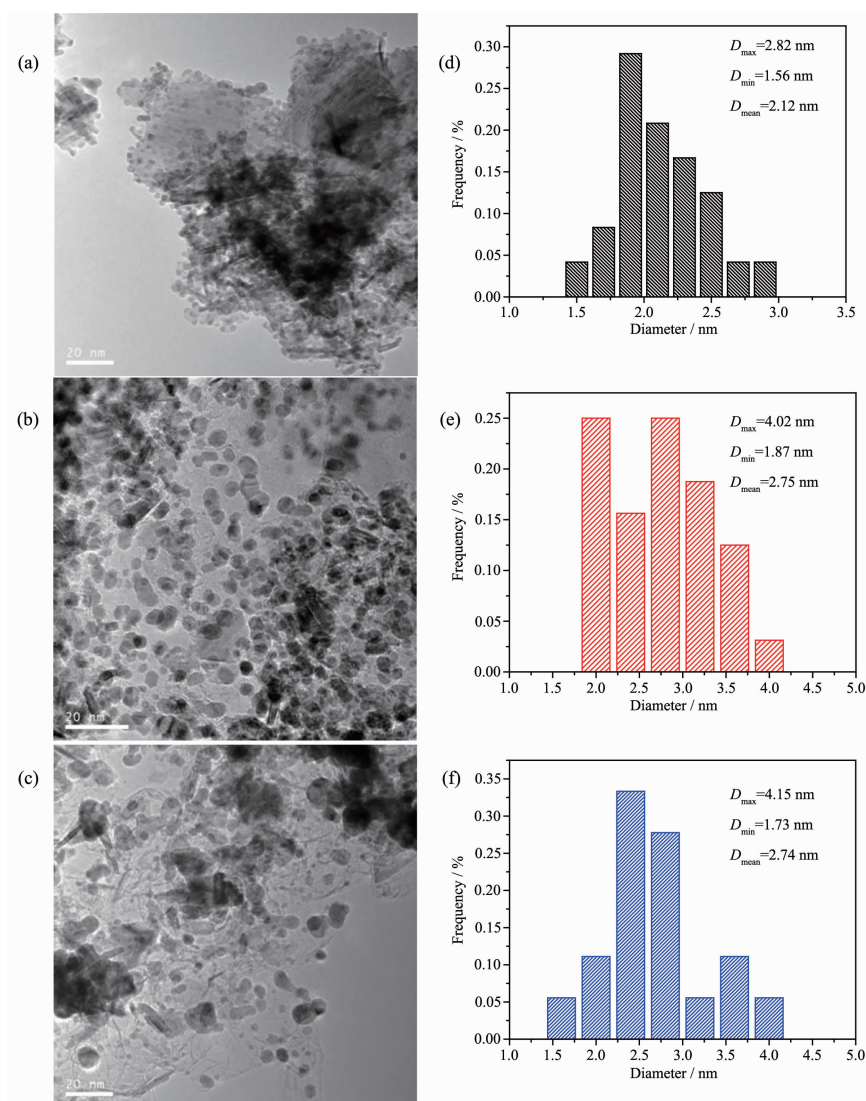


图 5 (a) Pt/WClWS₂/C-3、(b) Pt/WC/C-6 和(c) Pt/WC/C-7 的 TEM 图; (d) Pt/WClWS₂/C-3、(e) Pt/WC/C-6 和 (f) Pt/WC/C-7 中 Pt 颗粒的粒径分布

Fig.5 TEM images of Pt/WClWS₂/C-3 (a), Pt/WC/C-6 (b) and Pt/WC/C-7 (c); Pt particle size distributions of Pt/WClWS₂/C-3 (d), Pt/WC/C-6 (e) and Pt/WC/C-7 (f)

明材料具有不均匀的狭长的裂隙孔^[31]。其比表面积(BET)及孔径分布^[32]如表 2 所示。在程序升温第一阶段得到的中间体 WS₂ 的比表面积为 58 m²·g⁻¹, 经第二阶段得到的复合材料骨架虽然坍塌, 但比表面积依然保持 58 m²·g⁻¹ 左右且平均孔径在 7~13 nm 之

间。进一步说明, 在整个反应过程中, 以 NaCl 作为模板在抑制样品团聚的同时, 也使生成的 WC/C 复合材料具有薄层多孔结构, 有利于其在电催化领域的应用^[33]。另外, 对比 3 个样品的比表面积数据可以发现, WClWS₂-3 和 WC/C-6 的比表面积与中间体 WS₂

表 2 WS₂, WClWS₂/C-3, WC/C-6 和 WC/C-7 的比表面积和孔径结构

Table 2 Surface areas and pore structures of WS₂, WClWS₂/C-3, WC/C-6 and WC/C-7

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Average pore diameter / nm
WS ₂	58	7.5
WClWS ₂ /C-3	56	10.5
WC/C-6	39	12.5
WC/C-7	65	9.3

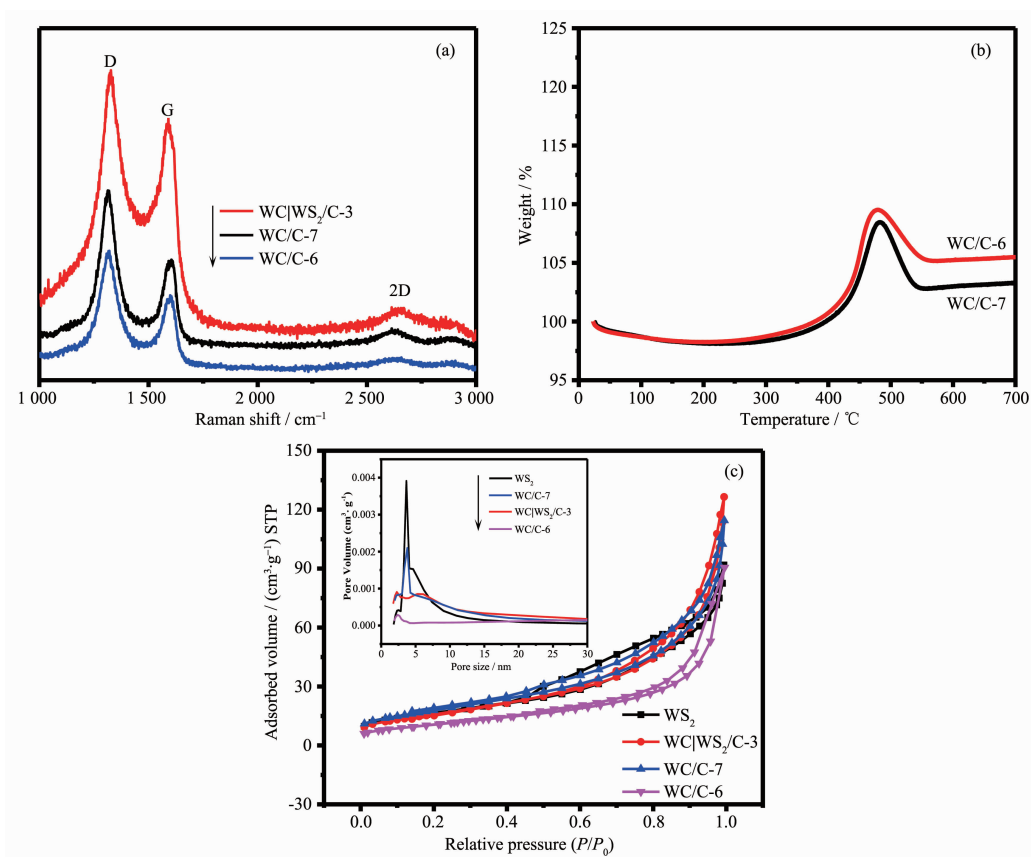


图 6 (a) 样品 WS₂/WC/C-3, WC/C-6, WC/C-7 的拉曼图谱; (b) 样品 WC/C-6 和 WC/C-7 的 TG 曲线(O₂; 10 °C·min⁻¹); (c) 样品 WS₂, WS₂/WC/C-3, WC/C-6 和 WC/C-7 的 N₂ 等温吸脱附曲线及孔径分布

Fig.6 (a) Raman spectra of WS₂/WC/C-3, WC/C-6, WC/C-7; (b) TG curves of WC/C-6 and WC/C-7 in O₂ gas at 10 °C·min⁻¹; (c) N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions for WS₂, WS₂/WC/C-3, WC/C-6 and WC/C-7

的相比有减小的趋势,由此可知,在 900 °C 下,由 WS₂ 转化为 WS₂/WC/C-3 和 WC/C-6 的过程中,样品的比表面积减小。但是随着碳化时间继续增加,WC/C-7 样品的比表面积与 WS₂/WC/C-3 和 WC/C-6 相比略微增大。可能原因是:WS₂ 在高温碳化生成层状 WC 的过程中发生烧结而导致 WS₂/WC/C-3 和 WC/C-6 比表面积下降,但随着碳化时间的增加,生长的薄层碳也随之增加,导致 WC/C-7 的比表面积增大。

以制备得到的催化剂材料为载体,采用微波多元醇法在其上负载少量 Pt,得到了 Pt/WS₂/WC/C-3, Pt/WC/C-6, Pt/WC/C-7 催化剂,并将其应用于 MOR,选择商用 20% Pt/C 和 WC/C-6 作为对比样。图 7a 是不同样品载 Pt 后在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 溶液中的循环伏安图(扫描速度 50 mV·s⁻¹)。甲醇的氧化过程是一个多步骤反应过程,一般认为正扫的氧化峰与甲醇的氧化有关,氧化峰的最高值出现在 E=0.65 V 左右,该峰电流值 I_f 的大小取决于催化剂的甲醇电氧化活性;负扫的氧化峰与甲醇解

离吸附产生的中间产物氧化有关,该峰电流值 I_b 的大小主要取决于表面过剩的含碳物种的氧化作用^[34]。起始电位通常被认为和 C-H 键的断裂及 CO_{ads} (吸附在 Pt 表面的 CO 基团)被 OH_{ads} (吸附在催化剂表面的 OH 基团)氧化有关^[35]。在单位质量 Pt 下,对比不同材料的催化性能发现, Pt/WC/C-6 和 Pt/WS₂/WC/C-3 相比于 Pt/C, 具有较低的起始电位(0.35 V)和较高的电流密度 (803 mA·mg_{Pt}⁻¹), 说明 WC 与 Pt 之间具有很好的协同作用。在甲醇电化学氧化过程中, CH₃OH 在 Pt 上分解断裂 C-H 键和 O-H 键,最后 CO 吸附在 Pt 表面,形成 Pt-CO_{ads} 并释放 H⁺, 而 H₂O 在 WC 上吸附并发生分解, O-H 键断裂, OH 基团吸附在 WC 表面, 产生 WC-OH_{ads}, WC-OH_{ads} 的存在可以氧化 Pt-CO_{ads}, 使得吸附在 Pt 上的 CO 发生氧化生成 CO₂, 释放出 Pt 的活性位点^[36]。由于 WC 与 Pt 颗粒之间的界面是 CO_{ads} 发生氧化脱附的活性位点, 而 WC 的片层结构有利于 Pt 的负载且可与 Pt 紧密结合, 因此加快了 Pt 上 CO_{ads} 的解离。与此同时, 片层

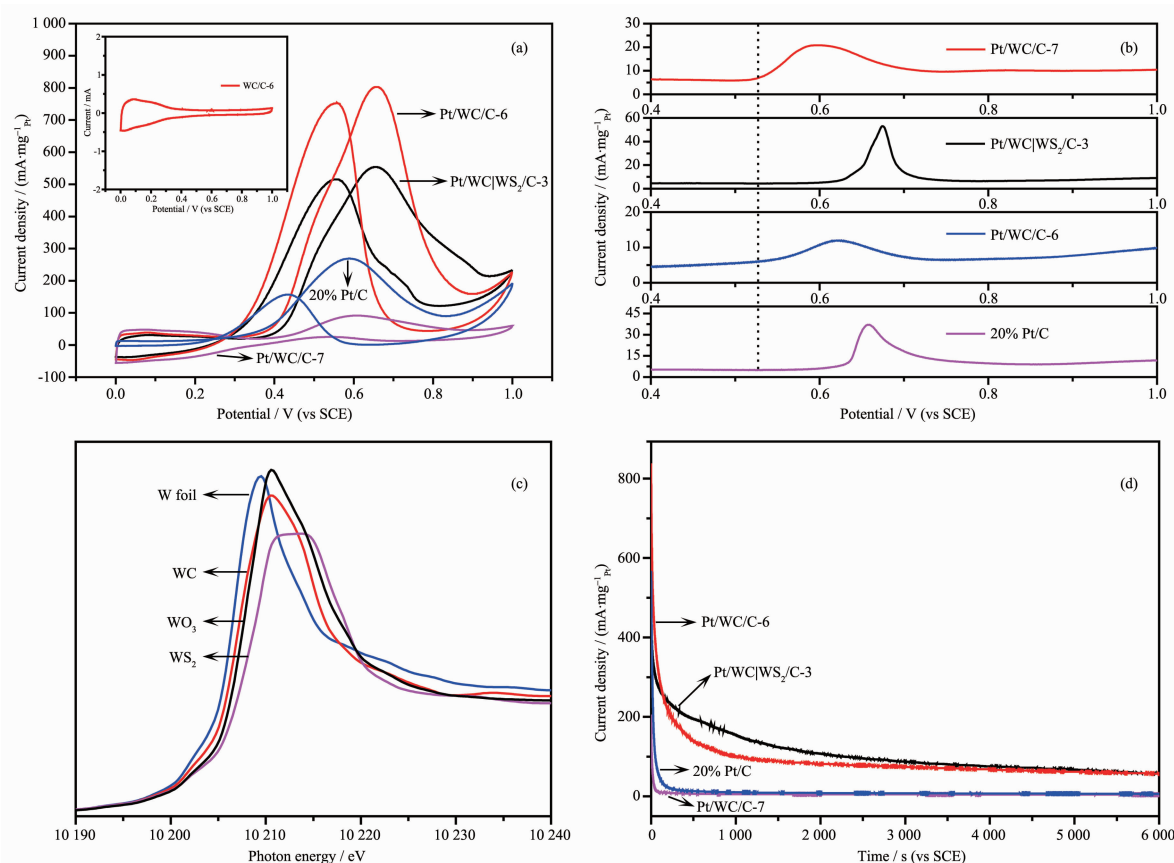


图 7 Pt/WC/WS₂/C-3, Pt/WC/C-6, Pt/WC/C-7 和 20% Pt/C 在(a) 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH+0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线, 扫速为 50 mV·s⁻¹(插图为未载铂空白样品 WC/C-6 的对比)和(b) 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的 CO 溶出曲线, 扫速为 20 mV·s⁻¹; (c) W-foil, WC, WS₂ 和 WO₃ 中 W 的 L₃ 边的 X 射线近边吸收谱; (d) 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 溶液中相应的计时电流曲线, 扫描电压为 0.65 V vs SCE

Fig.7 Cyclic voltammograms in 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH+0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ aqueous solution at a scan rate of 50 mV s⁻¹ (inset is a background of WC/C-6 for comparison) (a) and CO stripping curves in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ aqueous solution at a scan rate of 20 mV·s⁻¹ (b) for Pt/WC/WS₂/C-3, Pt/WC/C-6, Pt/WC/C-7 and 20% Pt/C; (c) L₃-edge XANES spectra of metallic W-foil, WC, WS₂ and WO₃; (d) Chronoamperometry curves in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH aqueous solution at 0.65 V vs SCE

的孔状结构也可提供较多的活性位点, 增加与电解质的接触面积, 且薄层 C 的支撑提供了有效的电荷传输、加快反应物种的扩散^[8]。Pt/WC/C-6 性能优于 Pt/WC/WS₂/C-3, 原因可能是: Pt/WC/WS₂/C-3 中仍含有少量 WS₂, 相比于 Pt/WC/C-6 分解水能力降低, 产生 OH_{ads} 相对减少, 不利于 Pt 表面上 CO 的氧化脱附。但是, 当碳化时间加长时, 发现 Pt/WC/C-7 性能下降比较严重, 从图 3 中的 SEM 图和图 5 的 TEM 图中可知, 随着碳化时间的加长, WC 表面积碳过多。根据 Wang 等^[37]利用 XANES 拟合可以知, Pt 与 WC/G 结合时, Pt 颗粒会优先生长在 WC 上且 WC 可提高 Pt 的结晶性, 有利于催化性能的提高; 若 C 堆积在 WC 的表面, 不仅导致 WC 的活性位点无法

暴露, 而且 Pt 颗粒不能直接均匀分散在 WC 上, 结晶性下降, 与 WC 之间的界面效应降低, 因此在 MOR 中的催化性能大大降低。

为了考察 Pt/WC/WS₂/C-3, Pt/WC/C-6, Pt/WC/C-7 材料的抗 CO 中毒能力。我们进行了 CO 溶出曲线测试。如图 7b 所示, Pt/WC/WS₂/C-3, Pt/WC/C-6, Pt/WC/C-7 与 Pt/C 均出现了明显的 CO_{ads} 氧化峰, CO_{ads} 在 Pt/WC/C-6, Pt/WC/C-7 表面上 CO 溶出曲线的起峰位置 (0.53 V) 相对于 Pt/C (0.62 V)、Pt/WC/WS₂/C-3 (0.62 V) 的起峰位置明显负移, 这说明在甲醇氧化过程, 相比于商业 Pt/C 和 Pt/WC/WS₂/C-3, CO_{ads} 在 Pt/WC/C 的表面更容易氧化^[38]。为了探究 Pt/WC/C 比 Pt/WC/WS₂/C-3 抗中毒能力强的原因, 我们通过

XANES 比较了 WS_2 和 WC 的电子结构, XANES 可以反映价态、未占据电子态和电荷转移等化学信息。图 7c 是 W 元素的 L_3 边的 XANES 谱, 可以反映电子从 $2p_{3/2}$ 轨道跃迁到 $5d$ 空轨道的信息, 其吸收主峰的面积可以给出 d -带特性, 如空轨道的信息^[39]。峰面积越大, 说明轨道的未占有程度越高^[40]。如图 7c 所示, 可以明显看到相比于 WS_2 , WC 中 W 的峰面积略小, 说明 WC 中 W 的 d 轨道电子填充更多, 供电子能力更强。CO 是以 sp 杂化轨道结合 ($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^* 6\sigma^0$), O 原子在 CO 分子中的电负性较大, 但最高占据分子轨道 (HOMO) 5σ 与 C 的 p 轨道能量相近, 而 5σ 轨道因具有孤对电子而较为松弛容易给出电子且能量相对较高, 使在 C 原子周围存在较高的电子密度。另外, C 较低的电负性会产生更为离散电子云, 使极化率进一步提高^[41]。在 MOR 中, CO 中的 C 原子很容易吸附在具有正价的 Pt 金属位点上而失去电子, 难以脱附, 减少了 Pt 在 MOR 中的催化活性位点。一种解决方式是减少 CO 在 Pt 上的吸附以达到抗 CO 中毒的目的。CO 在 WC 上的吸附属于弱吸附^[42], 以 WC 作为 Pt 的载体后, 与 Pt 之间形成界面, 这样 WC 相对于 Pt 是供电子体系, 使 Pt 电子密度增加而显示出负电性, 削弱了 CO 在 Pt 上的吸附^[43]。根据图 7b 中得到的 Pt/WC/C 相比 Pt/WC| WS_2 /C-3 抗 CO 中毒能力较强, 可能由于 WC 中 W 的 d 轨道电子填充更多, 导致 WC/C 比 WS_2 /WC/C 对 Pt 的供电子能力强。因此, 在 Pt/WC/C 体系中 Pt 金属原子表面的电子密度比 Pt/ WS_2 /WC/C 中的 Pt 原子表面电子密度高, 使得 Pt 与 CO 之间的结合能削弱, 吸附量减少。另外一种解决方式是利用 WC 对 H_2O 分子的分解, 形成 $\text{WC-OH}_{\text{ads}}$, 可帮助 Pt 上的 CO 迅速氧化, 释放更多 Pt 的表面, 因而 Pt/WC/C 催化剂表面上 CO_{ads} 容易溶出, 抗 CO 中毒能力较强, 氧化活性和稳定性也进一步提高。

为了比较催化剂的稳定性, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中进行了计时电流的测试, 由于在 MOR 过程中, 中间产物将导致极化电流的快速下降^[43], 所以用计时电流测试可以很好地表征样品的稳定性。从图 7d 可以看出, 初始阶段, Pt/WC/C-6 相比于 Pt/WC/C-7 和 Pt/C 下降得比较缓慢, 且随着时间的增加, 极化电流的下降逐渐缓慢并达到平稳。6 000 s 后, Pt/WC/C-6 的电流密度值高于 Pt/WC/C-7 和 Pt/C, 说明 Pt/WC/C-6 作为甲醇氧化催化剂具有更加优异的稳定性, 这是由于薄层 WC 与

Pt 的较强的相互作用使得 Pt 在甲醇氧化过程中不容易脱落^[37], 加上原位生长薄层碳的支撑或包覆的 WC, 使得 WC 在酸性溶液中更加稳定^[44-45]。

3 结 论

以片层 WS_2 为前驱体, NaCl 为模板, CO 为碳源, 采用程序升温法一步合成 WC/C 复合材料。以其为载体, 经微波辅助多元醇法载 Pt, 片层结构依然保持较好, 且 Pt 颗粒能够较分散地负载在 WC/C 上。在此制备过程中, 利用 NaCl 的立体多边结构和锚定作用, 使合成的片层 WS_2 能够固定在 NaCl 上并产生较多的缺陷, 进而在 WS_2 /NaCl 碳化生成片层 WC 的同时, WS_2 上暴露的 W 金属位点也可作为原位生长碳的催化位点, 得到了结合较为紧密的碳膜支撑或少量碳包覆的片层多孔 WC/C 复合材料, C 的引入在一定程度上提高了催化剂的稳定性、导电性及催化活性。该制备方法避免了传统方法制备 WC/C 复合材料的不可控、效率低、操作复杂等问题, 其制备的 WC/C 催化剂应用在 MOR 中具有较好的催化性能, 在燃料电池领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Xiong L Y, Zheng L Z, Liu C F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, **162**(4):F468-F473
- [2] Ham D J, Lee J S. *Energies*, **2009**, **2**(4):873-899
- [3] Zhang X, Zhang Q W, Sun Y F, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**, **189**:224-230
- [4] Hara Y, Minami N, Itagaki H. *Appl. Catal., A*, **2007**, **323**:86-93
- [5] Fei H L, Yang Y, Fan X J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(11):5798-5804
- [6] Zhu C B, Kopold P, Li W H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(41):20487-20493
- [7] Yang J, Xie Y, Wang R, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(14):6571-6579
- [8] Zhou X, Gao Y J, Deng S W, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, **56**(39):11100-11110
- [9] Zheng Z M, Zhang X, Pei F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(39):19800-19806
- [10] XUE Lu-Ping (薛露平), ZHENG Ming-Bo (郑明波), SHEN Chen-Fei (沈辰飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**, **26**(8):1375-1381
- [11] Liu X F, Giordano C, Antonietti M. *Small*, **2014**, **10**(1):193-200

- [12]Shi L R, Chen K, Du R, et al. *Small*, **2015**,**11**(47):6302-6308
- [13]Mattevi C, Kim H, Chhowalla M. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(10):3324-3334
- [14]Luo C, Niu S Z, Zhou G M, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(82):12143-12146
- [15]Wang M Q, Ye C, Bao S J, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(88):12992-12995
- [16]Zheng Z M, Guo H C, Pei F, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**,**26**(48):8952-8959
- [17]Silvearv F, Larsson P, Jones S L T, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**:3422-3427
- [18]Lou X W, Zhang C F, Wu H B, et al. *Electrochim. Commun.*, **2012**,**20**:7-10
- [19]Choi C L, Feng J, Li Y G, et al. *Nano Res.*, **2013**,**6**(12):921-928
- [20]Hu Z M, Xiao X, Jin H Y, et al. *Nat. Commun.*, **2017**,**8**:15630
- [21]Liu X, Zhang S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**,**91**:667-670
- [22]Liu R G, Zhang H M, Zhang X, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(31):19181-19188
- [23]Zhu S, Li J J, Deng X Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**,**27**:1605017
- [24]Xiao X, Yu H M, Jin H Y, et al. *ACS Nano*, **2017**,**11**(2):2180-2186
- [25]Ma C A, Liu W M, Shi M Q, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**114**:133-141
- [26]Xiao X, Song H B, Lin S Z, et al. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:11296
- [27]Zhang K, Shi Z Q, Zhang X Y, et al. *Ceram. Int.*, **2017**,**43**(11):8089-8097
- [28]Tang C, Li B Q, Zhang Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**,**26**(4):577-585
- [29]Li X S, Colombo L, Ruoff R S. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(29):6247-6252
- [30]Yan Z X, Meng H, Shen P K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:5072-5079
- [31]Gibot P, Parmentier J, Vidal L, et al. *Ceram. Int.*, **2017**,**43**:1443-1448
- [32]Wang K, Wang Y, Liang Z X, et al. *Appl. Catal., B*, **2014**,**147**:518-525
- [33]Gao J, Wu S Z, Chen J J, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**,**222**:728-734
- [34]SHI Mei-Qin(施梅勤), ZHANG Wen-Tian(章文天), LI Ying-Ying(李影影), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2016**,**37**(11):1851-1859
- [35]Wang D, Lu S F, Xiang Y, et al. *Appl. Catal., B*, **2011**,**103**:311-317
- [36]HU Xian-Chao(胡仙超), HU Jian-Guan(胡建冠), SUN Jie(孙洁), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2013**,**28**(12):1287-1290
- [37]Wang R H, Xie Y, Shi K Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**,**18**:7443-7451
- [38]CHENG Xu-Jie(程杰须), HU Xiu-Lan(胡秀兰), ZHANG Jian-Bo(张剑波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(6):993-999
- [39]Horsley J A. *J. Chem. Phys.*, **1982**,**76**:1451-1458
- [40]Hunt S T, Kokumai T M, Zanchet D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**:13691-13699
- [41]Cui G F, Shen P K, Meng H, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:6125-6130
- [42]Mellinger Z J, Weigert E C, Stottlemeyer A L, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2018**,**11**(5):B63-B67
- [43]Niu P, Zhang L L, Liu G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22**:4763-4770
- [44]Singla G, Singh K, Pandey O P. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**665**:186-196
- [45]Singla G, Singh K, Pandey O P. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**,**40**:5628-5637