

氮化钨-钨/掺氮有序介孔碳复合材料的制备及其氧还原性能

郭 虎 李玲慧 王 涛 范晓莉 宋 力 龚 浩
夏 伟 姜 澄 高 斌 何建平*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 210016)

摘要: 采用软模板法制备了氮化钨-钨/掺氮有序介孔碳复合材料(WN-W/NOMC), 作为一种高比表面积且价格低廉的阴极氧还原反应催化剂。通过适量添加尿素来改变复合材料中的氮含量, 在掺氮量为 7%(w/w)时, 实验发现材料能够保持完整有序介孔结构, 测试其比表面积高达 $835 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 透射电子显微镜(TEM)测试结果显示其催化颗粒均匀地分散在氮掺杂有序介孔碳载体上。在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中测试了材料的氧还原催化性能(ORR), 显示其起始电位为 0.87 V(vs RHE), 极限电流密度为 $4.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 氧还原反应的转移电子数为 3.4, 接近于 20%(w/w)商业 Pt/C 的 3.8, 说明该材料表现出近似 4 电子的氧还原反应途径。研究表明, WN-W/NOMC 的催化性能虽然稍弱于商业铂碳(0.99 V , $5.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 但其具有远超铂碳的循环稳定性和耐甲醇毒化能力。

关键词: 氮化钨; 电催化; 有序介孔碳; 氧还原反应; 燃料电池

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)11-2032-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.263

Preparation and Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Tungsten Nitride-Tungsten/Nitrogen Doped Ordered Mesoporous Carbon

GUO Hu LI Ling-Hui WANG Tao FAN Xiao-Li SONG Li
GONG Hao XIA Wei JIANG Cheng GAO Bin HE Jian-Ping*

(Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Tungsten nitride-Tungsten/nitrogen doped ordered mesoporous carbon (WN-W-NOMC), as a non-precious-metal cathode catalyst for oxygen reduction reaction (ORR), was successfully synthesized through a soft-template method. The amount of nitrogen was adjusted by urea, and when the content of nitrogen was 7%(w/w), the obtained composite had highly ordered mesoporous structure, and its specific surface area reached to $835 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Transmission electron microscope (TEM) shows that the catalytic particles were uniform supported on NOMC. ORR test was conducted in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution, the onset potential is 0.87 V (vs RHE) and the limiting current density is $4.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The transfer number of electron was 3.4, which was close to commercial 20%(w/w) Pt/C (3.8), indicated that WN-NOMC exhibited an approximate $4e^-$ transfer pathway during the ORR process. Though the catalytic activity is less than Pt/C, the excellent methanol tolerance and long-time electrochemical stability make WN-W/NOMC to be a potential electrode catalyst for ORR.

Keywords: tungsten nitride; electrocatalysis; ordered mesoporous carbon; oxygen reduction reaction; fuel cells

收稿日期: 2018-07-18。收修改稿日期: 2018-09-17。

国家自然科学基金(No.11575084, 51602153)、江苏省自然科学基金(No.BK20160795)和江苏省高校优势学科建设工程(PAPD)项目资助。

*通信联系人。E-mail: jianph@nuaa.edu.cn

0 引 言

随着经济飞速发展,传统能源急速消耗带来的全球气候问题 and 环境问题越来越严重,寻找新型的可再生清洁能源迫在眉睫。直接甲醇燃料电池(DMFCs)可以跳过传统的燃烧过程,直接将化学能转化为电能输出,能源利用率高,环境友好^[1-4]。在组成燃料电池的各部件中,阴极催化剂作为关键要素,用于催化迟滞缓慢的阴极氧还原反应^[5-9]。当前商用的阴极催化剂的主要活性部分为金属铂,其价格昂贵、存量少并且容易被毒化失效,因此需要寻找一种廉价、高效的催化剂来代替商业铂基催化剂^[10-14]。

目前,非贵金属催化剂主要有金属和非金属的氧化物、碳化物、氮化物和硫化物^[15-17],用于催化氧还原(ORR)^[18-21]、甲醇氧化(MOR)^[22]、氢析出(HER)^[23]等反应。在金属基催化剂中,过渡金属钨储量丰富,价格相对于贵金属铂十分低廉,其对应的氧化物(氧化钨)容易制备同时容易氮化,而由氧化钨氮化得到的氮化钨具有类铂的电子排布,被誉为“准铂催化剂”^[16-17],因此可以以低廉的价格获得较高的催化活性。

为提高材料的催化效率,需要将催化剂分散于碳载体材料的表面,常用的碳载体主要有:活性炭^[18]、石墨烯^[9]、碳纳米管^[15,20]和有序介孔碳等^[10,14]。Chen^[24]等通过水热法,将二硫化钨与石墨烯复合,所得材料具有薄层的二维结构,用于氧还原的催化,发现二硫化钨在与石墨烯复合后,氧还原催化性能得到明显提升。Pan^[25]等通过软模板法制备了氮掺杂有序介孔碳/镍复合材料,并将其作为 Pt 的载体,其催化性能与 20% 的商业铂碳相当。有序介孔碳作为催化剂载体材料具有明显的结构优势:均一有序的介孔结构,大的比表面积及稳定的碳骨架等^[21,26-27]。但另一方面,有序介孔碳受限于导电率低,碳表面活性不足等缺点而未能广泛应用,因此需要对介孔碳进行杂原子掺杂改性^[28-30],其中氮掺杂介孔碳由于其较高的石墨化程度和导电性收到了广泛的关注。

在常用的掺氮方法中,原位掺杂法所得掺氮碳材料,具有氮元素分布均匀,氮含量高且可控的特点^[31]。本文以 F127 为模板剂,酚醛树脂为碳前驱体,磷钨酸为钨源,尿素为氮源,通过溶剂蒸发诱导自组装合成氧化钨/有序介孔碳复合材料,之后通过热处理得到氮化钨-钨/掺氮有序介孔碳复合材料,并

研究尿素的添加量对催化材料的结构以及氧还原催化性能的影响。所得复合材料具有超大的比表面积,催化颗粒粒径小且分散均匀,同时具有优异的耐甲醇能力和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 材料制备

甲阶酚醛树脂溶液的制备:按照文献中报道^[33-34],在 42 °C 下将 6.1 g 融化的苯酚置于烧杯中,缓慢滴加 1.3 g 质量分数为 20% 的氢氧化钠溶液,充分搅拌使其混合均匀。缓慢滴加 10.5 g 质量分数为 37% 的甲醛溶液,随后升温至 72 °C 并持续搅拌 1 h,使苯酚和甲醛在碱性条件下充分热聚合。反应结束后冷却至室温,用 0.6 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液调节 pH 值至 7.0。然后将混合产物放入 45 °C 的真空干燥箱中,使水分充分挥发,最后将得到的甲阶酚醛树脂配制成质量分数为 20% 的乙醇溶液。

催化材料的制备:将 1.5 g F127 溶解于 7 mL 无水乙醇中,得到 F127 透明溶液;然后将一定量的尿素溶解于 11 mL 无水乙醇中;将 0.08 g 磷钨酸溶解于 2 mL 无水乙醇中,将其逐滴加入尿素的乙醇溶液中,搅拌 10 min,再向其加入 5 g 预先制备的酚醛树脂乙醇溶液,搅拌 30 min 后将所得溶液缓慢滴加到 F127 溶液中,再继续搅拌 2 h 使得溶液充分混合,得到催化材料前驱液。将前驱液转移到陶瓷平底盘中,室温下溶剂蒸发 12 h,再放入 100 °C 真空干燥箱中热聚合 24 h,形成黄色柔软薄膜。将薄膜刮下至瓷舟中,在充满 N₂ 的管式炉中进行热处理,升温速率为 1 °C·min⁻¹,具体热处理过程为:350 °C 下煅烧 5 h,900 °C 下煅烧 2 h,将得到的氮化钨/有序介孔碳氮复合材料标记为 WN-W/NOMC-X,其中 X 表示氮源中氮元素质量与酚醛树脂的质量百分比值,氮源尿素添加量分别为 0.04 g (WN-W/NOMC-2)、0.150 g (WN-W/NOMC-7)、0.28 g (WN-W/NOMC-13),其中 WN-W/NOMC-7 表示氮源中的氮的质量占酚醛树脂质量的 7%。

1.2 材料结构表征

XRD 测试采用德国 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪,阴极采用 Cu 靶 K α 射线, Ni 滤光片,波长为 0.154 18 nm,管电压为 40 kV,管电流 40 mA。小角 XRD 的测试范围为 0.6°~10°,扫速为 1°·min⁻¹,主要用来表征有序介孔碳材料孔结构的有序性;大角 XRD 测试范围为 10°~90°,扫速为 5°·min⁻¹,用以

表征催化材料的物相以及结构特征。采用 FEI Tecnai G2 透射电子显微镜进行 TEM 测试, 加速电压 200 kV, 观察催化材料的形貌结构。采用 Micrometric 2010 来测定材料的氮气吸附-脱附等温线以及比表面积等。X 射线光电子能谱(XPS)测试在 PHI 5000 VersaProbe 电子能谱仪上进行, 分析催化材料表面元素的价态和存在形式。激光拉曼(Raman)测试采用法国 JY HR800 激光拉曼光谱仪, 光源为 He-Ne 激光, 波长为 632.8 nm, 光谱记录范围为 100~3 000 cm^{-1} , 用以表征催化材料的石墨化程度。

1.3 电化学性能测试

电化学测试采用传统的三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 以涂覆有催化剂的玻碳电极为工作电极, 测试电解液体系为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液。循环伏安 CV 测试在电化学工作站 CHI660D 上进行, 电位区间为 0~1.0 V(vs RHE), 扫描速率为 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 分别测试氧气饱和和氮气饱和的 CV 曲线。氧还原性能 ORR 使用美国 PINE 公司的 MSR 旋转圆盘电极测试, 采用线性扫描方法(LSV), 电位区间为 0~1.2 V(vs RHE), 扫描速

率为 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电极旋转速度分别为 400、625、900、1 225、1 600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试之前需提前通 30 min 氧气使得电解液中氧气饱和。稳定性通过线性扫描的方法, 在 1 600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下, 电位为 0.2 V(vs RHE)。耐甲醇能力测试与稳定性测试条件相同, 总测试时长为 900 s, 在 300 s 时加入甲醇, 加入量为每 100 mL 电解液中加 5 mL 甲醇。

2 结果与讨论

图 1(a,b)为不同尿素添加量的氮化钨-钨/掺氮有序介孔碳复合材料(WN-W/NOMC-X)的小角和大角 XRD 图。图 1(a)中, 3 组试样在 $1^\circ\sim 1.1^\circ$ 范围内具有强的布拉格衍射峰, 且随着尿素添加量的提高, 衍射峰的强度逐渐降低, 说明复合材料的介孔有序性随着氮含量的增加而下降。而对应的小角衍射角逐步增大, 分别为 1.03° 、 1.04° 以及 1.11° , 意味着有序介孔碳的孔径变小, 介孔收缩, 这是由于尿素与酚醛树脂形成的共缩聚树脂的热稳定性较低, 尿素越多, 稳定性越差, 从而导致热聚合过程中出现明显的孔道收缩现象。由图 1(b)可知试样 WN-W/NOMC-X 钨元素主要以金属 W(PDF No.04-0806)和

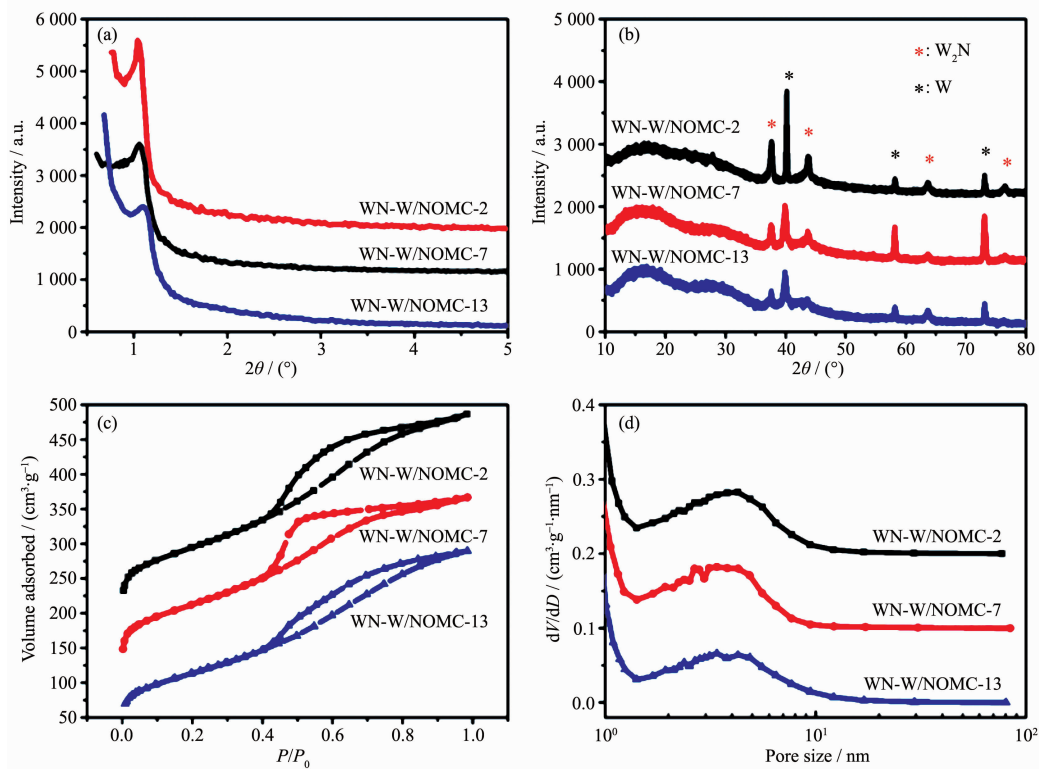


图 1 WN-W/NOMC-X 复合材料的小角 (a) 以及大角 (b) XRD 图; (c) N_2 吸附-脱附等温曲线和 (d) 孔径分布曲线
Fig.1 XRD patterns of WN-W/NOMC-X composites: (a) small angle, (b) large angle; (c) N_2 adsorption-desorption isotherm and (d) pore size distribution

W_2N (PDF No.25-1257)形式存在。当氮元素含量提高到 13%时,磷钨酸与过量尿素反应转化为 W_2N ,只有小部分被碳热还原为金属 W,因而 WN-W/NOMC-13 的 XRD 图中观察到 W 特征峰相比氮含量为 2%和 7%时弱。

图 1(c,d)为 WN/NOMC- X ($X=2,7,13$)复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线,由 N_2 吸附-脱附等温线计算出孔结构参数列于表 1 中。由图 2(c)可以看出试样 WN-W/NOMC- X ($X=2,7,13$)的 N_2 吸附-脱附等温线呈 Langmuir IV 型,试样 WN-W/NOMC-2 与 WN/NOMC-7 的 H1 型滞后环所处的相对分压范围为 0.4~0.8,WN-W/NOMC-13 的相对分压范围进一步宽化为 0.4~1.0,可知 WN-W/NOMC- X ($X=2,7,13$)复合材料的介孔孔径分布范围较宽。由表 1 可知,3 组试样的微孔比例均大于 50%,说明材

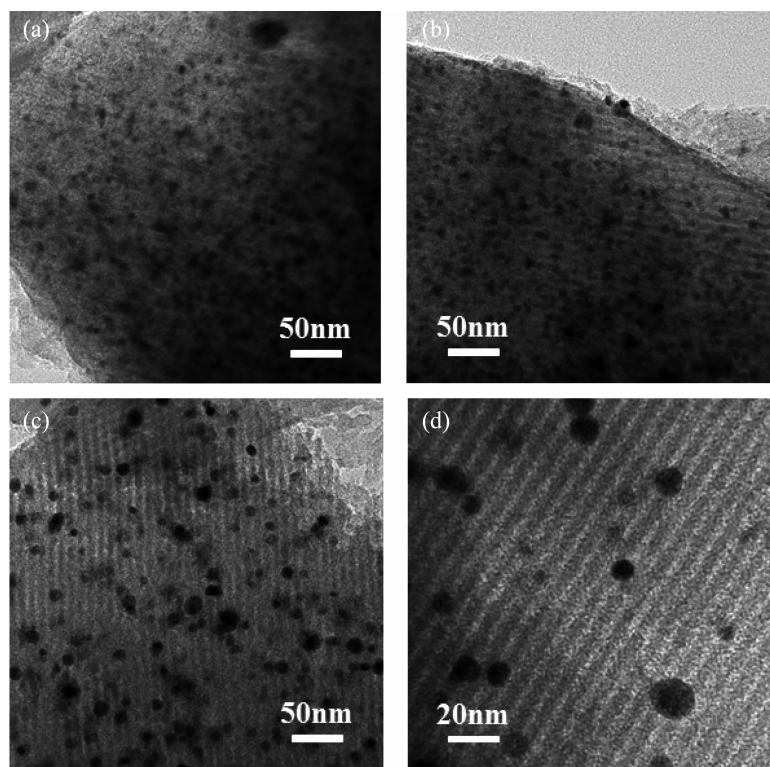
料较高的 BET 比表面积主要是由于微孔的贡献。表 1 中, S_{BET} 为比表面积, R_{meso} 为介孔比例, V_{micro} 为微孔的体积, V_{total} 为孔的总体积, D 为平均孔径。对比不同尿素添加量的 WN-W/NOMC- X ($X=2,7,13$)的孔结构参数可知复合材料的介孔比例以及孔径随尿素添加量的增大而减小。

图 2 为不同尿素添加量所制备的氮化钨-钨/掺氮有序介孔碳复合材料的 TEM 图。由图 2 (a,b)可知,催化颗粒均匀的分散在介孔碳骨架上且颗粒粒径均一,有序介孔结构清晰可见。由图(c)可以看出,随着 N 含量增加至 13%时,有序介孔碳的长程有序性下降,有较大的颗粒形成,出现了团聚现象。图 2 (d)对 WN-W/NOMC-7 局部放大,可以看出颗粒部分嵌在介孔碳骨架中,部分暴露在介孔碳骨架或者表面。这种现象会导致氧化钨氮化不完全,使得部分

表 1 WN-W/NOMC- X 样品的孔结构参数

Table 1 structure parameters of WN-W/NOMC- X

Sample	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$R_{meso} / \%$	$V_{micro} / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{total} / (cm^3 \cdot g^{-1})$	D / nm
WN-W/NOMC-2	856	46	0.188	0.66	3.08
WN-W/NOMC-7	835	45	0.184	0.59	3.04
WN-W/NOMC-13	791	43	0.180	0.60	2.82



(a) WN-W/NOMC-2; (b, d) WN-W/NOMC-7; (c) WN-W/NOMC-13

图 2 WN-W/NOMC- X 复合材料的 TEM 图

Fig.2 TEM images of WN-W/NOMC- X

氮化为氮化钨,部分被碳骨架碳热还原为金属钨。这是由于在制备过程中,部分尿素与酚醛树脂缩合掺入碳骨架中,部分的尿素会填充在介孔孔道中,在热处理过程中,处在介孔孔道中的尿素会与暴露在孔道内部的氧化钨反应,生成氮化钨;而尿素无法与碳骨架内部的氧化钨接触反应,使得处于骨架内部的氧化钨被碳热还原为金属钨,使得金属钨和氮化钨同时存在于复合材料中。尿素含量增加,使得介孔收缩,颗粒团聚,大部分转化为氮化钨,小部分的被碳热还原为金属钨。

采用 XPS 可以有效地分析 C、N、W 元素的存在形式,WN-W/NOMC-7 样品的 XPS 全谱图列于图 3(a)中,其中, $w_W:w_C:w_N=0.88:87.99:0.85$ 。图 3(b)为 WN-W/NOMC-7 样品的 C1s 谱图,C1s 拟合的分峰位于 284.3、284.7、285.7 和 288.5 eV。其中,键能位于 284.3 eV 处的峰为石墨化碳^[35],键能位于 284.7 eV 处的峰为 sp^3 杂化的 C-C 键峰^[36],285.7 eV 处的峰为 C-N 键^[37],288.5 eV 处的峰来源于 C-O-C 键或 C=O 键^[38]。图 3(c)为试样 WN-W/NOMC-7 的 W4f 谱图,其中 31.4 eV 处的峰与位于 33.5 eV 处的峰分别

为金属 W 的主峰与肩峰^[39],位于 32.3 eV 处的峰与位于 34.4 eV 处的峰分别对应于 W_2N 的主峰与肩峰^[40],这个结果与 XRD 的测试结果相符,反应出材料中的主要物相为 W_2N 和 W。图 3(d)为样品的 N1s 图谱,拟合的峰分别位于 398.5、399.4 和 400.8 eV。其中,398.5 eV 的峰对应于吡啶 N 原子的峰^[41],即 N 原子取代了六元环碳中的 C 原子。399.4 eV 处的峰对应于吡咯 N 原子^[42],位于最高结合能的 400.8 eV 处的峰属于 quaternary-N 氮原子峰^[43]。由此可知,以尿素为氮源制备 WN-W/NOMC-7 复合材料时,尿素中的氮元素部分与钨元素形成氮化钨,部分渗入碳骨架中,形成掺氮有序介孔碳(NOMC)。

图 4 为试样 WN-W/NOMC-X($X=2,7,13$)的激光拉曼光谱图,由图可以看到,在 1 360 和 1 580 cm^{-1} 左右出现的 2 个峰分别对应无定形碳的无序峰(D 峰)和石墨化碳的 sp^2 杂化振动峰(G 峰)。两峰的积分面积比值 $R(R=I_D/I_G)$ 越小说明石墨化程度越高,不同尿素添加量样品 WN-W/NOMC-2, WN-W/NOMC-7 和 WN-W/NOMC-13 的 R 值分别为 1.34, 1.31 和 1.27。结合拉曼分析可知,氮含量的提高有助于提升

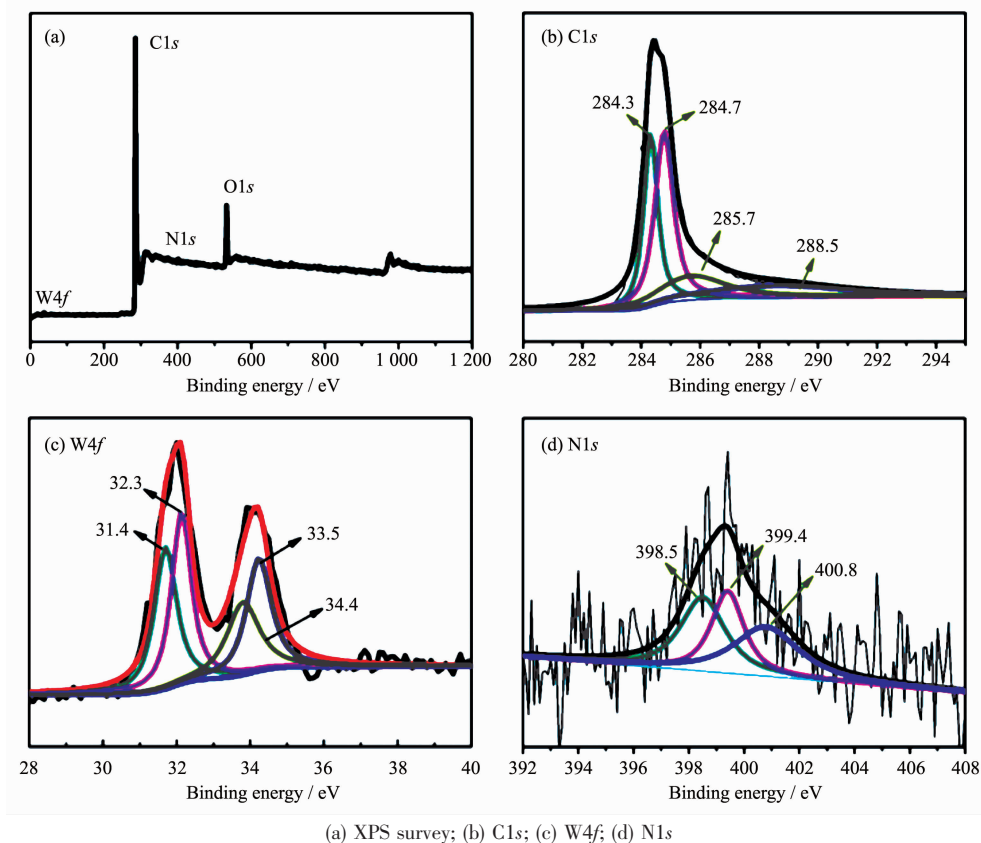


图 3 WN-W/NOMC-7 复合材料的 XPS 图

Fig.3 XPS spectra of WN-W/NOMC-7

高碳骨架的石墨化程度。碳骨架中存在的氮原子提高了石墨化碳骨架中的 π 电子云密度,因此氮掺杂有序介孔碳的导电性得到提升,从而提升了材料的电催化性能。

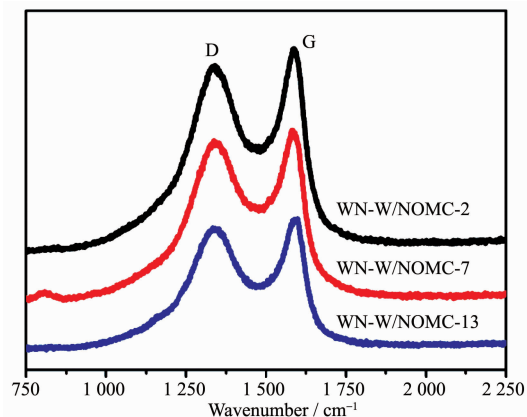


图 4 WN-W/NOMC-X 复合材料的激光拉曼光谱
Fig.4 Raman of WN-W/NOMC-X

图 5(a) 为 WN-W/NOMC-X ($X=2, 7, 13$) 样品在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 体系中的 LSV 图, 不同氮含量的样品的起始电位分别为 $0.86(X=2)$ 、 $0.87(X=7)$ 和 $0.86 \text{ V}(X=13)$, 电压在 0 V 时的极限电流分别为 3.99 、 4.49 和 $4.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, WN-W/NOMC-7 展现出了三者中最优的催化性能。可知, 氮元素掺杂量为 7% 时, 复合材料的催化活性最高, 但是与图 5(a) 中虚线所代表的商业 Pt/C 相比, 催化性能还有一定差距。在 WN-W/NOMC-7 中, 由氧化钨转化来的 W_2N 颗粒起主要的催化作用, 而镶嵌在介孔碳骨架中的金属钨进一步提升了材料的导电性, 良好的介孔结构阻止了催化颗粒的团聚, 结合掺氮有序介孔碳的高比表面积和大量有序孔道以及自身也具有一定的催化活性, 使得材料 WN-W/NOMC-7 展现出了最好的催化性能。虽然 WN-W/NOMC-13 中的催化金属也转化为 W_2N , 但由于介孔结构坍塌和催化颗粒的团聚, 使得催化颗粒无法与反应物质充分接触, 导致其催化性能略差于 WN-W/NOMC-7。在图 5(b) 中, 可以看出, 无论是在氮气饱和还是在氧气饱和的条件下所得的 CV 曲线, 均表现出了典型的双电层电容特性, 这是由材料中有序介孔碳的大比表面积而引起的。当电解液被氧气饱和时, CV 曲线在 0.82 V 出现在氮气饱和下没有的氧气还原峰, 说明材料对氧气有着较好的选择性。为了进一步研究材料 WN-W/NOMC-7 的 ORR 催化机理, 对其进行了不同转速的 LSV 测试, 并根据 Koutecky-Levich 方程(K-L

方程)进一步分析计算了转移电子数, 方程如下:

$$J^{-1} = J_L^{-1} + J_K^{-1} = (B\omega^{1/2})^{-1} + J_K^{-1} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_0D_0^{3/2}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

$$J_K = nFKC_0 \quad (3)$$

其中, J 为测试得到的电流密度, J_K 和 J_L 分别是动力学和极限扩散电流密度, ω 是电极的旋转角速度 ($\omega = 2\pi N$, N 是线性旋转速度), B 是 ω 的系数, n 是氧还原反应中电子转移总数, F 为法拉第常数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)。 C_0 为 O_2 的体积浓度, D_0 是 O_2 在 KOH 电解液中的扩散系数, ν 是电解液的动态粘度, K 是电子转移速率常数。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, $C_0 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\nu = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 根据上述公式, n 可以通过 K-L 曲线的斜率计算得到。

图 5(c) 为 WN-W/NOMC-7 不同转速的 LSV 曲线图, 图 5(d) 是在 0.6 V 下的 K-L 曲线。图 5(e) 为 20% 商业 Pt/C 的不同转速的 LSV 曲线图, 图 5(f) 是在 0.6 V 下的 K-L 曲线。通过计算可以得出, WN-W/NOMC-7 在 0.6 V 时的转移电子数为 3.4 , 接近于 20% 商业 Pt/C 的 3.8 。说明材料 WN-W/NOMC-7 对 ORR 的催化是以四电子为主导的催化反应。

为了进一步了解在氧还原过程中副反应的发生程度, 我们对 WN-W/NOMC-7 进行了环盘电极的测试, 测试条件与圆盘电极的相同, 并通过公式计算了转移电子数和过氧化氢根的产率 (Y_{HO_2}):

$$Y_{\text{HO}_2} = 200(I_R/N)/(I_D + I_R/N) \times 100\% \quad (4)$$

$$n = 4I_D/(I_D + I_R/N) \quad (5)$$

其中, I_R 为环电流, I_D 为盘电流, N 为环盘的电极的收集效率 (0.37)。图 6(b) 为从图 6(a) 环盘数据中计算得来的材料的转移电子数和过氧化氢产率图, 在 0.6 V 时, 转移电子数为 3.37 , 与通过环盘 LSV 曲线计算出的 3.4 相对应, 过氧化氢根的产率为 30% 。

针对 WN-W/NOMC-7 催化剂, 我们还测试了其经过 700 和 900°C 热处理后的 LSV 曲线 (图 7)。由图可以看出三者的起始电位分别为 $0.85 \text{ V}(700^\circ\text{C})$ 、 $0.87 \text{ V}(800^\circ\text{C})$ 、 $0.87 \text{ V}(900^\circ\text{C})$, 0 V 时极限电流分别为 $4.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}(700^\circ\text{C})$ 、 $4.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}(800^\circ\text{C})$ 、 $4.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}(900^\circ\text{C})$ 。WN-W/NOMC-7(700°C) 的起始电位最小, WN-W/NOMC-7(800°C) 的半波电位要优于 WN-W/NOMC-7(900°C), 这是由于过高的温度可能会破坏介孔碳的结构。综上所述 WN-W/NOMC-7 具有最优异的性能。

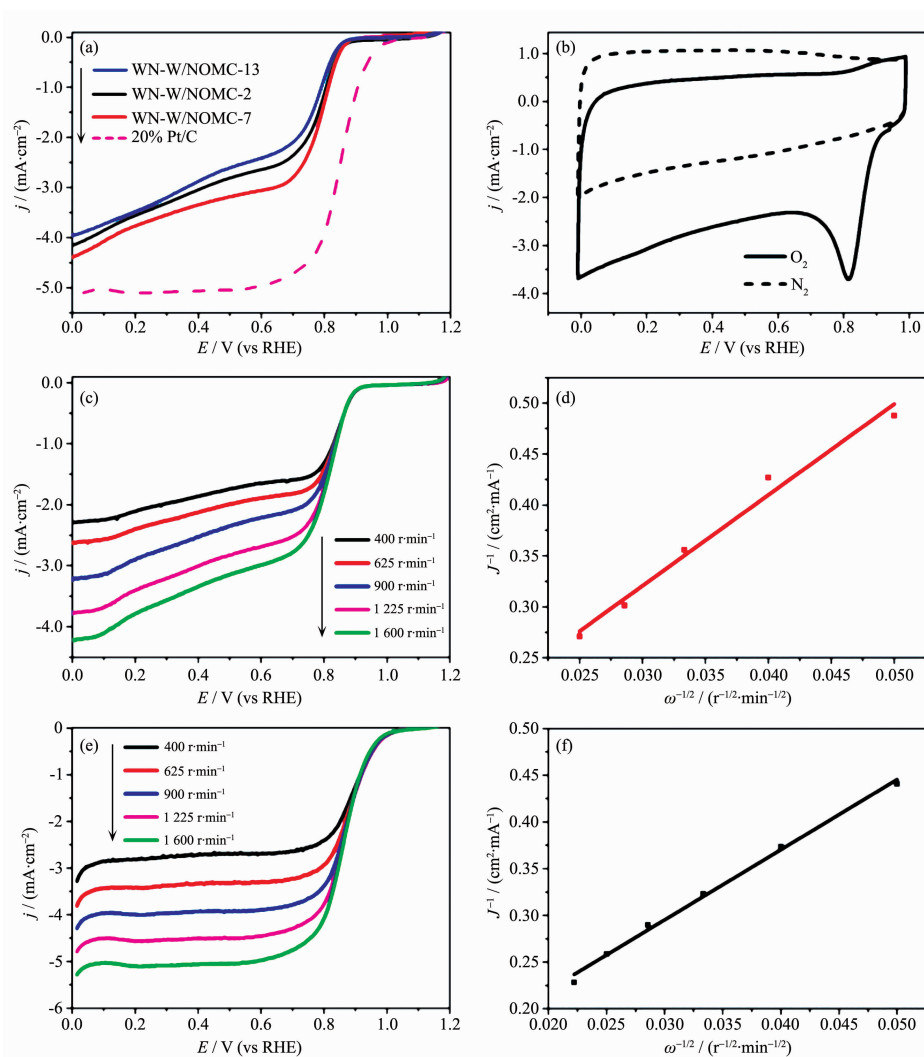


图 5 (a) WN-W/NOMC- X ($X=2, 7, 13$) 的 LSV 曲线; (b) WN-W/NOMC-7 在 O_2 饱和和 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 CV 图; (c, d) WN/NOMC-7 的不同转速的 LSV 曲线及其在 0.6 V 时的 Koutechy-Levich (K-L) 曲线; (e, f) 20% 商业 Pt/C 的不同转速的 LSV 曲线及其在 0.6 V 时的 K-L 曲线

Fig.5 (a) LSV curves of WN-W/NOMC- X ($X=2, 7, 13$); (b) CV curves of WN-W/NOMC-7 in N_2 - or O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH; (c) LSV curves of WN-W/NOMC-7 with different rotation rates and (d) Koutechy-Levich (K-L) polts; (e) LSV curves f 20% commercial Pt/C with different rotation rates and (f) K-L polts

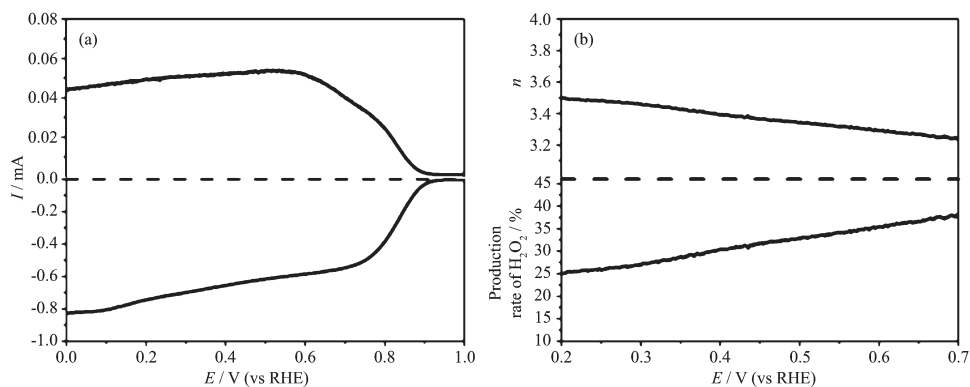


图 6 WN-W/NOMC-7 的环盘电极数据: 线性扫描曲线 (a) 及转移电子数和过氧化氢生成率 (b)

Fig.6 Rotating ring disk electrode (RRDE) test of WN-W/NOMC-7: (a) LSV curves and (b) transfer electron number and production rate of H_2O_2

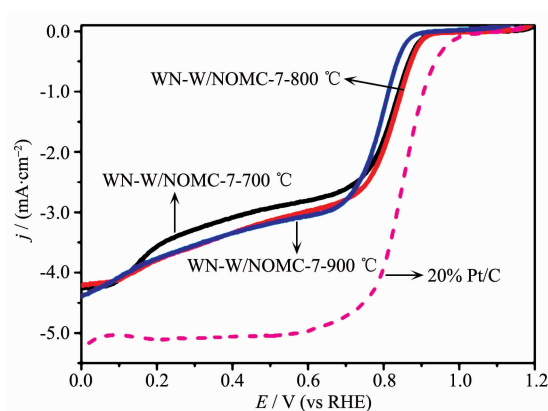


图 7 不同温度热处理 WN-W/NOMC-7 的 LSV 曲线图

Fig.7 LSV curves of WN-W/NOMC-7 with different heat-treatment temperatures

作为燃料电池的催化剂,其稳定性和耐甲醇能力,也是其能否成为合格催化剂的重要评判标准。

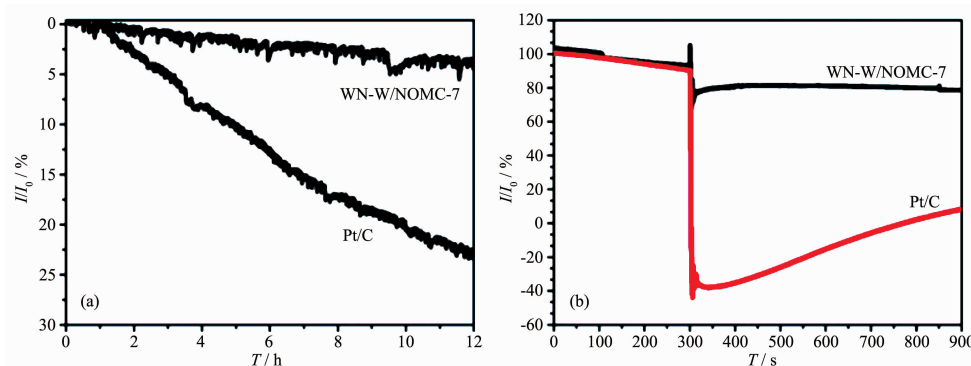


图 8 WN-W/NOMC-7 和 20%商业 Pt/C 的(a) 稳定性和(b) 耐甲醇能力对比图

Fig.8 (a) Cycle stability and (b) methanol tolerance of WN-W/NOMC-7 and 20% Pt/C

3 结 论

本文以 F127 为模板剂,酚醛树脂为碳前驱体,磷钨酸为钨源,尿素为氮源,通过溶剂蒸发诱导自组装合成氧化钨/有序介孔碳氮复合材料,之后通过热处理得到氮化钨-钨/有序介孔碳氮复合材料。当氮掺杂量为 7% (w/w) 时所得复合材料(WN-W/NOMC-7)催化性能最好,对 ORR 的催化是一个以四电子为主导的催化反应,虽然材料的催化活性要略逊于 20%商业 Pt/C,但是其稳定性和耐甲醇毒化能力均远远优于 20%商业 Pt/C,使得 WN-W/NOMC 材料在燃料电池催化剂领域具有良好的发展前景。

参考文献:

[1] Chen Z W, Higgins D, Yu A P, et al. *Energy Environ. Sci.*,

图 8(a)为 WN-W/NOMC-7 和 20%商业 Pt/C 的循环稳定对比图,可以看出,经过 12 h 的连续测试后,WN-W/NOMC-7 依然保持了 95%催化活性,这得益于其独特的有序介孔结构,使得其催化颗粒在循环的过程中不会团聚,从而保持最高活性。相反,商业铂碳则非常容易在反应过程中发生团聚、溶解等失活现象。图 8(b)为 WN-W/NOMC-7 和 20%商业 Pt/C 的耐甲醇测试对比,可以看出,在 300 s 时滴加甲醇,黑线为 WN-W/NOMC-7 发生轻微抖动后迅速趋于平缓,这个轻微的抖动是由于滴加甲醇的过程扰动了电极表面,使得测试电流抖动。而 20%商业 Pt/C 电极在加入甲醇后,长时间无法趋于正常,受甲醇毒化严重,抗毒能力差。综上,WN-W/NOMC-7 的稳定性和耐甲醇毒化能力均远远优于 20%商业 Pt/C,这在一定程度上弥补了其催化活性稍差的缺点。

2011,4(9):3167-3192

- [2] Wang X X, Cullen D A, Pan Y T, et al. *Adv. Mater.*, **2018**,**30** (11):1706758
- [3] Zhang C, Wang Y C, An B, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(4): 1604556
- [4] Sui S, Wang X Y, Zhou X T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(5):1808-1825
- [5] Xue H R, Tang J, Gong H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(32):20766-20771
- [6] Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A, et al. *Chem. Rev.*, **2018**, **118**(5):2302-2312
- [7] Xue H R, Wu S C, Tang J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(13):8427-8435
- [8] Xue H R, Wang T, Gong H, et al. *Catalysts*, **2017**,**7**(6):189(9 Pages)
- [9] Guo D H, Shibuya R, Akiba C, et al. *Science*, **2016**,**351** (6271):361-365

- [10] Song L, Wang T, Ma Y O, et al. *Chem. Eur. J.*, **2017**, **23**(14): 3398-3405
- [11] Xue H R, Wang T, Zhao J Q, et al. *Carbon*, **2016**, **104**:10-19
- [12] Yin P Q, Yao T, Wu Y A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **55**(36):10800-10805
- [13] Wang Y J, Zhao N, Fang B, et al. *Chem. Rev.*, **2015**, **115**(9): 3433-3467
- [14] Song L, Wang T, Wang Y L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**(4):3713-3722
- [15] WANG Qi-Chen(王启晨), WANG Jing(王璟), LEI Yong-Peng(雷永鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(5):807-822
- [16] Li G R, Song J, Pan G L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(5):1680-1683
- [17] Zhong H X, Zhang H M, Liang Y M, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **164**(2):572-577
- [18] Dong Y Z, Li J H. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(3):572-575
- [19] Zhou Y, Xue H R, Wang T, et al. *Chem. Asian J.*, **2017**, **12**(1):60-66
- [20] WANG Yan-En(王彦恩), CAO Shuang(曹爽), LIU Shu-Jing(刘书静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(1):23-28
- [21] SU Jing(苏静), WANG Yan-Hui(王艳辉), DONG Liang(董亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(1):1-10
- [22] LI Ying-Ying(李影影), HUANG Li-Zhen(黄丽珍), CAI Xiao-Wei(蔡晓微), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(8):1437-1447
- [23] LIU Guang(刘光), TAO Rui(姚瑞), ZHAO Yong(赵勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(8): 1494-1500
- [24] CHEN Ya-Ling(陈亚玲), SONG Li(宋力), GUO Hu(郭虎), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(4): 633-640
- [25] PAN Xu-Chen(潘旭晨), TANG Jing(汤静), XUE Hai-Rong(薛海荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(2):282-290
- [26] Gong H, Xue H R, Wang T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, **8**(28):18060-18068
- [27] Guo H, Wen D H, Wang T, et al. *J. Porous Mater.*, **2018**, <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0614-3>
- [28] Wan K, Long G F, Liu M Y, et al. *Appl. Catal., B*, **2015**, **165**:566-571
- [29] Wang D W, Su D. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, **7**(2):576-591
- [30] Shui J L, Wang M, Du F, et al. *Sci. Adv.*, **2015**, **1**(1):e1400129
- [31] Wei W, Liang H W, Parvez K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **126**(6):1596-1600
- [32] Sun Y Y, Sinev I, Ju W, et al. *ACS Catal.*, **2018**, **8**(4):2844-2856
- [33] Tang J, Liu J, Li C L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, **54**(2):588-593
- [34] Wang T, Tang J, Fan X L, et al. *Nanoscale*, **2014**, **6**(10):5359-5371
- [35] Xia Y, Mokaya R. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(6):1553-1560
- [36] Moncoffre N, Hollinger G, Jaffrezic H, et al. *Nucl. Instrum. Methods*, **1985**, **7-8**(1):177-183
- [37] Marton D, Boyd K J, Al-bayati A H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, **73**(1):118-121
- [38] Ballutaud D, Simon N, Girard H, et al. *Diamond Relat. Mater.*, **2006**, **15**(4):716-719
- [39] Li X L, Wen Y, Wang S, et al. *China Pet. Process. Petrochem. Technol.*, **2014**, **16**(3):84-91
- [40] Shao Y Y, Sui J H, Yin G P, et al. *Appl. Catal., B*, **2008**, **79**(1):89-99
- [41] Jukk K, Kongi N, Matisen L, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **137**:206-212
- [42] Cao H L, Zhou X F, Qin Z H, et al. *Carbon*, **2013**, **56**:218-223
- [43] Hulicova-Jurcakova D, Seredych M, Lu G Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**(3):438-447