



Pt-WC/Mnt 三元纳米复合材料的制备及其电催化性能

贺亚维¹, 吴世照², 李玉儒², 陈礼辉², 高静², 李国华^{2,3}

(1. 陕西能源职业技术学院 资源与测绘工程学院, 咸阳 712000;

2. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310032;

3. 浙江工业大学 绿色化学合成技术国家重点实验室培训基地, 杭州 310032)

摘要: 以剥离后的蒙脱石(Mnt)片层为载体、六氯化钨(WCl₆)为钨源, 通过浸渍负载及原位还原碳化获得了碳化钨(WC)与蒙脱石(Mnt)纳米复合材料, 然后将氯铂酸(H₂PtCl₆)通过浸渍负载于复合材料上, 并在氢气(H₂)中还原得到 Pt-WC/Mnt 三元纳米复合催化材料。采用 X 射线粉末衍射和透射电子显微镜对三元纳米复合催化材料的物相、形貌和结构进行表征, 采用三电极体系和循环伏安法测试了样品的电催化性能。结果表明: 样品物相主要为 WO₃ 和 WC, 蒙脱石片层结构明显, 铂(Pt)纳米粒子均匀分布于 WC/Mnt 复合材料的外表面。Pt-WC/Mnt 三元纳米复合材料对甲醇电催化氧化具有较高的催化活性, 并且在酸碱体系中均具有良好的稳定性。

关键词: 铂; 碳化钨; 蒙脱石; 三元纳米复合材料; 电催化性能

文章编号: 1004-0609(2020)-02-0392-09

中图分类号: O646

文献标志码: A

目前, 质子交换膜燃料电池(PEMFC)以及电解槽的活性电催化剂多使用铂(Pt)基族贵金属催化剂。由于 Pt 的稀缺性以及其昂贵的价格, 致使 PEMFC 在工业化应用方面面临较大挑战^[1-3]。为解决上述问题, 将 Pt 负载于碳黑等碳材料载体上, 既可提高催化剂的比表面积和催化效率, 又可降低成本, 受到了广泛关注, 但是, 碳载体材料稳定性较差, 致使催化剂在燃料电池严苛的工作环境中极易失活^[4]。因此, 寻找一种稳定且活性高的新载体, 对于 Pt 基贵金属催化剂走向工业化应用具有重要的理论和实际意义。

碳化钨(WC)是一种性能优良的新型功能材料, 并具有类 Pt 催化性能^[5]和抗 H₂S 与 CO 中毒能力^[6-7], 是一种潜在的能够替代 Pt 族贵金属的催化材料。研究表明, WC 与 Pt 等贵金属之间存在良好的协同效应^[8-10], 且其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^[11-12]。因此, 以 WC 为载体的 Pt 基催化剂引起了人们关注, 但是其比表面积较小^[13], 不利于 Pt 等活性成分的分散, 影响催化活性, 致使其在实际应用方面面临巨大挑战。为迎接这一挑战, 需要寻找一种合适的载体, 并将 WC 分散于其中。

蒙脱石(Mnt)是一种天然的 2:1 构型层状含水的铝硅酸盐材料, 具有比表面积大、表面电负性强、环境友好及热稳定性和化学稳定性良好等特点^[14]。因此, 能作为良好的载体广泛应用于催化领域。KAWABATA 等^[15]首次成功将 Sc³⁺引入到蒙脱石的层间, 得到了 Sc³⁺/Mnt 复合催化剂, 该催化剂对 Michael 加成反应具有良好的催化活性。他们进一步指出, 利用 Mnt 作为催化剂载体, 不仅对纳米微粒具有良好的分散作用, 还可以提高复合催化剂的稳定性。还有研究表明, 将 Pt、Ru、Au 等贵金属纳米微粒负载在 Mnt 表面, 均可体现出良好的分散性及催化性能^[16-18]。AIHARA 等^[19]认为, 当纳米微粒吸附在 Mnt 纳米片层表面时, 能有效地降低其自身的表面能, 从而使纳米颗粒在 Mnt 上具有很好的分散性。另外, 由于 Mnt 的纳米片层表面带有永久性负电荷, 可与复合催化剂中活性组分的电荷产生相互作用, 致使纳米颗粒在 Mnt 上的分散性进一步提升。上述研究结果充分说明, Mnt 可作为碳化钨的载体, 也可将碳化钨很好地分散于 Mnt 外表面, 并获得催化性能良好的复合材料。

受上述研究结果的启发, 本文以 Mnt 为载体, 将

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21173193, 21301154); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ19B010002)

收稿日期: 2019-01-23; 修订日期: 2019-05-10

通信作者: 李国华, 教授, 博士; 电话: 0571-88320366; E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

化学浸渍法与原位还原碳化技术结合, 获得了分散均匀的 WC 与 Mnt 纳米复合材料, 进一步将 Pt 纳米颗粒负载于其中, 获得了 Pt-WC/Mnt 催化剂, 报道了其优越的电催化性能和稳定性, 为低 Pt 电催化材料的制备及应用奠定了基础。

1 实验

1.1 试剂与仪器

六氯化钨(WCl_6 , 99%)、氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)购于阿拉丁试剂有限公司; 碱性钠基蒙脱石(Na-MMT, CP)购于浙江三鼎有限公司; 氢氧化钾(KOH, AR)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR)购于安徽安特食品股份有限公司; 硫酸(H_2SO_4 , AR)购于西陇科学股份有限公司; CH_4 (99.9%)、 N_2 (99.999%)和 H_2 (99.999%)购于杭州今工特种气体有限公司。

荷兰 Philips-FEI 公司 Tecnai G2 F30 S-Twin 300 kV 高分辨透射电子显微镜; 荷兰 PANalytical 公司 X'Pert PRO X 射线衍射仪; 上海辰华仪器公司 CHI660E 型电化学工作站; 合肥科晶材料技术有限公司 OTF-1200X-II 管式炉。

1.2 催化剂的制备

分别称取 1.836 g WCl_6 和 1.000 g Mnt, 置于 50 mL 乙醇溶液中, 超声分散 10 min 后 30 °C 恒温搅拌 24 h, 干燥后获得 WO_3/Mnt 前驱体。再取 1.000 g WO_3/Mnt 前驱体于管式炉中, 通 CH_4 和 H_2 混合气体(CH_4 与 H_2 的体积比为 1:4)于 800 °C 保温 5 h, 冷却后获得 WC/Mnt 纳米复合材料^[20]。在 10 mL 去离子水中依次加入 0.100 g WC/Mnt 和一定量的 5 mmol/L H_2PtCl_6 溶液(Pt 含量 5%, 质量分数), 超声分散 1 h, 依次用去离子水和无水乙醇离心洗涤样品至中性, 置于 75 °C 烘箱中干燥。在石英舟内装入干燥后的样品, 再放入管式电阻炉中, 通入含 10%(体积分数) H_2 的 H_2/N_2 混合气体, 在 400 °C 还原 2 h, 并在 N_2 保护下冷却至室温, 得到 Pt-WC/Mnt 样品。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构与形貌

图 1(a)所示为 H_2 还原载铂前后 WC/Mnt 和 Pt-WC/Mnt 催化剂的 XRD 谱。图 1 中均未出现明显的 Mnt 的衍射峰, 其原因跟高温还原碳化过程有着密

切关系^[20], 即随着还原碳化过程进行, Mnt 片层结构的有序度会降低甚至被破坏, 从而使 Mnt 由晶相向非晶态转变。图 1(a)中 2θ 在 31.5°、35.6°、48.2°、73.0° 处出现衍射峰, 分别对应于 WC(001)、(100)、(101)和(111)晶面的特征衍射峰(PDF: 025-1047), 这表明经过化学浸渍和原位还原碳化, WC 成功负载在 Mnt 外表面。由于 Pt 的最强衍射峰, 即(111)晶面的特征衍射峰出现在 2θ 为 39.89°处(PDF: 087-0640), 与 W_2C 在 39.57°处(101)晶面的特征衍射峰位置十分接近(PDF: 035-0776), 且 WC/Mnt 样品中本来就含有 W_2C 相, 所以进一步对比不同 H_2 浓度下还原的 5% Pt-WC/Mnt 样品的 XRD 谱(见图 2)。如图 2 中曲线(b)和(c)所示, 它们的特征衍射峰基本相同, 据此无法判断样品中是否有 Pt。当还原气体为纯 H_2 时, 如图 2 曲线(a)所示, 与曲线(b)相比, 2θ 为 39.80°处的衍射峰明显增强, 且

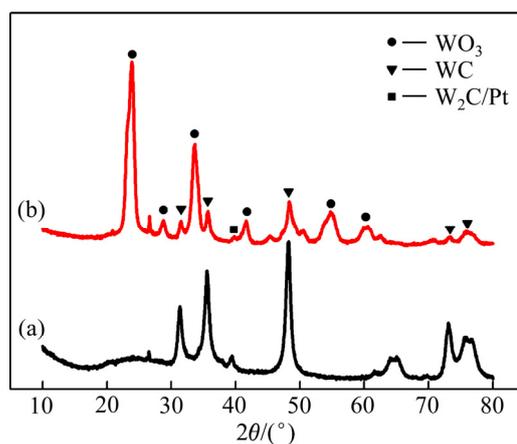


图 1 载铂前后样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of WC/Mnt and Pt-WC/Mnt samples: (a) WC/Mnt; (b) Pt-WC/Mnt

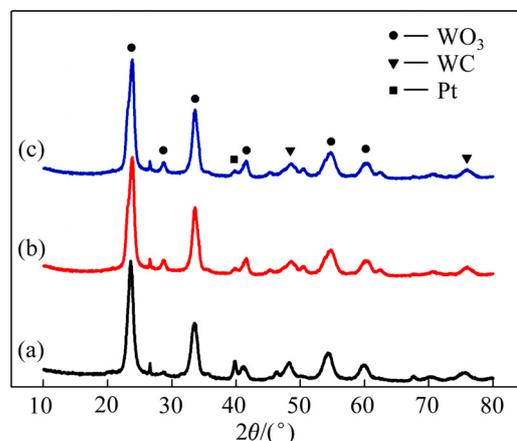


图 2 不同 H_2 含量下还原样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples reduced under different H_2 contents: (a) 100% H_2 ; (b) 20% H_2 ; (c) 10% H_2

在 2θ 为 46.20° 和 67.60° 处出现了两个衍射峰, 这与 Pt(200)晶面和(220)晶面的特征衍射峰位置接近(PDF: 087-0640), 从而可以确定样品中存在 Pt。在 H_2 还原的样品中, 还可以看到样品的晶相组成发生了很大变化, 2θ 在 24.09° 、 28.78° 、 41.52° 、 54.79° 、 60.81° 处对应 WO_3 (200)、(111)、(221)、(240)、(421)晶面的特征衍射峰(PDF: 020-1324)。上述结果说明, 以 H_2 为还原剂时, 一部分的 WC 在氢气作用下, 与 Mnt 中的 O 发生反应, 使反应得到的样品物相组成主要为 WO_3 和 WC。

图 3 所示为 WC/Mnt 和 Pt-WC/Mnt 催化剂的 TEM 像。从图 3(a)可以看出, WC/Mnt 样品上 WC 颗粒较为均匀地负载在 Mnt 表面, 且在载铂后(见图 3(b))样品的整体形貌未被破坏, Mnt 片层结构明显, 在 WC 颗粒边缘出现了一些小颗粒状的团簇。经测量,

样品 HRTEM 图中的晶面间距, 结果如图 3(c)所示, 其中, 晶面间距 0.2809 和 0.2846 对应于 WC 的(001)晶面(PDF: 051-0939), 这与 XRD 测试结果相吻合。晶面间距 0.2264 nm 和 0.2274 nm 对应于 Pt(111)晶面(PDF: 087-0640)。这进一步说明了催化剂上 WC 与 Pt 共存, 这与 XRD 以及 EDX 的结果相符合。从 EDS 能谱图(见图 4)中可以看出, 样品中有 Pt 元素的存在, 主要由 C、W、Pt、O 和 Si 五种元素组成。

2.2 电化学性能

2.2.1 复合材料对甲醇的电催化氧化

图 5 所示为 H_2 还原载铂后催化剂 Pt-WC/Mnt 在 $1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中甲醇氧化的循环伏安图, 并与 WC/Mnt、5% Pt/C 二元复合催化剂的 CV 行为作对比。由图 5 可见, Pt-WC/Mnt 三元催化

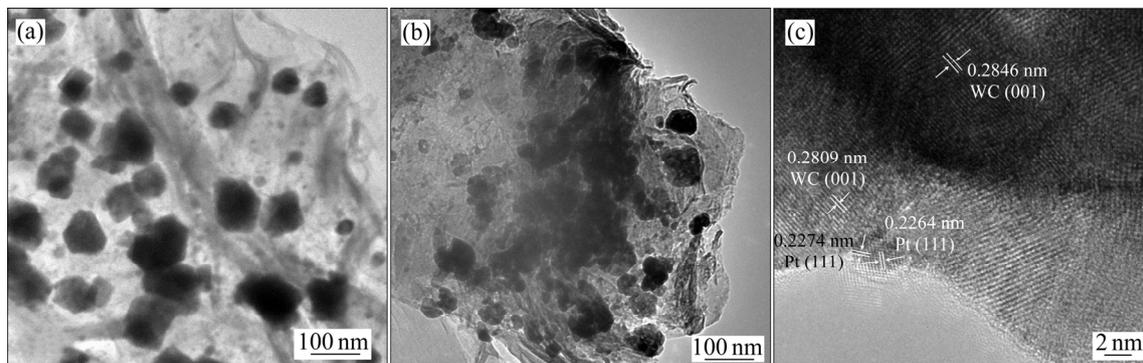


图 3 WC/Mnt 和 Pt-WC/Mnt 样品的 TEM 和 HRTEM 像

Fig. 3 TEM and HRTEM images of WC/Mnt and Pt-WC/Mnt samples: (a) TEM image of WC/Mnt; (b) TEM image of Pt-WC/Mnt; (c) HRTEM image of Pt-WC/Mnt

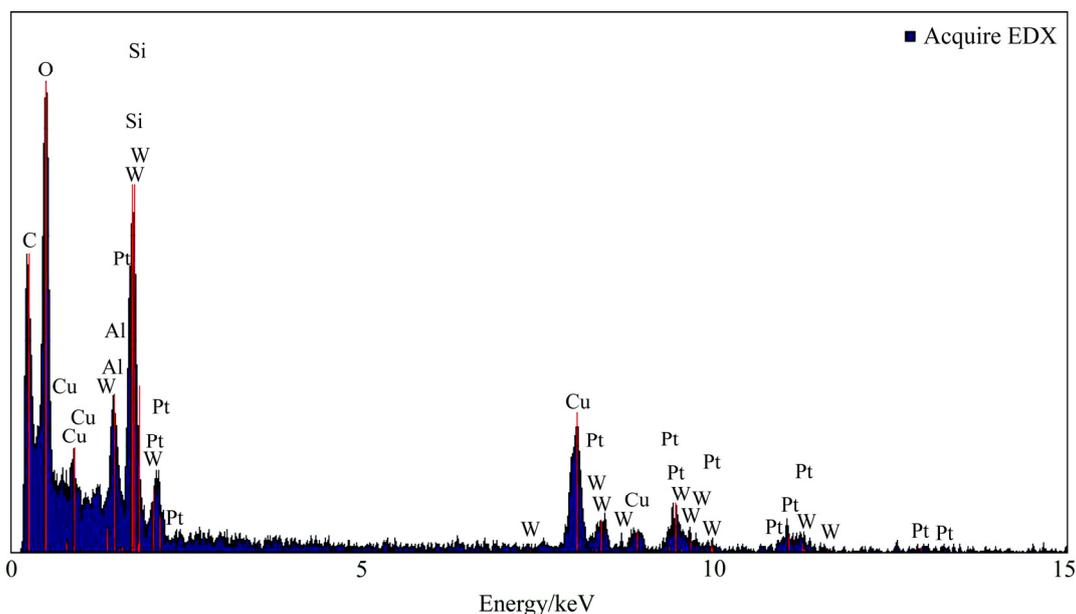


图 4 Pt-WC/Mnt 样品的 EDS 谱

Fig. 4 EDX pattern of Pt-WC/Mnt sample

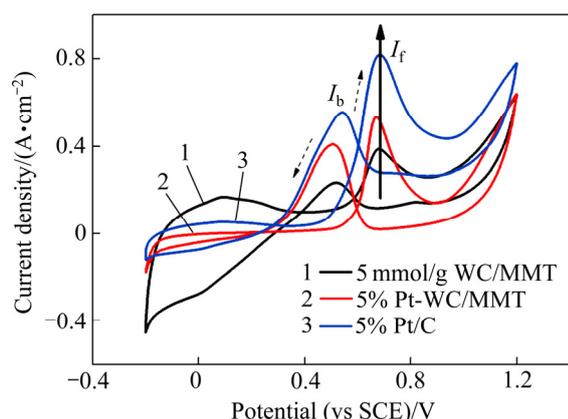


图5 样品在酸性甲醇溶液中的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of samples in solution of 1 mol/L CH₃OH+0.5 mol/L H₂SO₄

材料在甲醇-硫酸溶液中具有和 Pt/C 和 WC/Mnt 样品相同的双氧化峰特征。甲醇在电催化过程中出现双氧化峰的原因是, 甲醇的电催化氧化是一个多阶段反应, 需要经历一系列解离-吸附的中间步骤。当电位从负到正扫描时, 甲醇在一定电位下发生电催化氧化, 吸附态活性羰基物种(CH_xO , $x=1\sim 3$)_{ads} 形成, 该吸附态活性羰基物种必须与相邻的吸附态含氧物种(如 OH_{ads} 、 H_2O 等)反应才能促进其进一步氧化生成 CO_2 ^[21-22]。在反应进行过程中, 催化剂表面产生的羰基氧化物和溶液中的硫酸根离子的吸附能抑制甲醇的进一步吸附和氧化, 因此产生了第一个氧化峰 I_f ; 当电位从正向负扫描的过程中, 前一阶段产生的氧化物被还原, 吸附的硫酸根离子脱附, 催化剂表面活性得到恢复, 使得甲醇第一次氧化的中间产物进一步被氧化, 从而形成第二个氧化峰 I_b 。

由图5可见, 正向扫描时, Pt-WC/Mnt 催化剂在 0.671 V 出现甲醇的第一个氧化峰, 峰电流密度为 0.533 A/cm²; 反向扫描时, 0.506 V 左右出现的峰为催化剂对甲醇的第二个氧化峰, 即甲醇第一次氧化得到的中间产物的继续被氧化, 峰电流密度为 0.408 A/cm²。与 WC/Mnt 和 5% Pt/C 样品相比, 其峰电位均低于其它两个催化剂, 这表明 Pt-WC/Mnt 催化剂对甲醇氧化具有较高的催化反应活性, 且催化活性 Pt-WC/Mnt > WC/Mnt > 5% Pt/C。其原因在于, 一方面由于 Mnt 具有较高的比表面积以及较强的吸附性, 能有效的提高样品中 WC 颗粒的分散性, 增大其比表面积, 有利于甲醇在电极表面的吸附, 并充分暴露 WC 的催化活性位, 从而进一步提升样品的催化活性; 另一方面, 大比表面积的 WC 又能作为 Pt 的良好载体, 减少 Pt 纳米颗粒的团聚, 改善 Pt 纳米颗粒的分散性,

使产物更容易与 Pt 颗粒接触, 增加电化学催化活性, 且 WC 对吸附在表面的 CO_{ads} 具有促进氧化的作用^[23], 能大幅降低复合材料中 Pt 催化剂被甲醇氧化中间体毒化的可能性, 表现出 Pt、WC 以及 Mnt 三者之间良好的协同作用, 提高催化剂的活性以及稳定性。另外, 载 Pt 后样品在 H₂ 还原过程中, 部分 WC 与 Mnt 中的 O 反应产生 WO_3 , 与 Pt 产生“氢溢流效应”, 对于 Pt 的甲醇电催化氧化也具有促进作用。这是因为 Pt 对甲醇的电催化氧化反应是一个涉及到 6 电子过程的慢反应, 甲醇分子吸附在 Pt 基催化剂表面后, 在低电位下逐级脱质子, 并解离生成中间体(PtCOH_3 、 Pt_2COH_2 和 Pt_3COH 等)^[24], 此时, 若有充足活性含氧物种存在, 中间体进一步反应生成最终产物 CO_2 和 H_2O ; 若活性含氧物种不足或不存在时, 则中间体进一步脱氢, 共脱去 4 个氢原子, 导致链式或者桥式吸附于 Pt 上, 并最终形成 $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$ 结构, 导致 Pt 中毒而失去催化活性。研究发现^[25-26], WO_3 在法拉第过程中会因 H 原子的嵌入与脱嵌生成钨青铜 H_xWO_3 , 该物质会通过吸附氧化过程中的活性氧化物 OH_{ads} , 促进催化剂表面的毒性产物 CO_{ads} 以及其他的中间产物氧化释放更多的 Pt 活性位点, 加快电化学氧化过程中脱氢的反应步骤, 从而使得 Pt-WC/Mnt 样品的催化活性相对载 Pt 之前有着较大的提高, 致使其电化学活性高于与市售 5% Pt/C 样品的。另外, 由于 WO_3 的为半导体材料, 导电性能比较差, 尽管有氢溢流效应的存在, 其一定程度上影响了该复合材料在甲醇电催化氧化上的电子传递性能, 使其峰电流密度相对于 WC/Mnt 复合材料的有些下降, 但仍要明显高于商业 5% Pt/C 催化剂的, 因此, 上述 3 种催化剂对甲醇的电催化活性依次为 WC/Mnt > Pt-WC/Mnt > 5% Pt/C。

2.2.2 扫描速率的影响

图6所示为 Pt-WC/Mnt 催化剂在不同扫描速率下对甲醇催化氧化的循环伏安(CV)曲线。从图6可以看出, 随着扫描速率的增加, 峰电流密度也随之相应变大, 第一个氧化峰的峰电位正移, 第二个氧化峰的峰电位负移。这是因为随着扫描速率的增加, 达到同样电位的时间越短, 扩散层越薄, 扩散通量越大, 所以电流密度越大。而由于溶液电阻压降的存在, 当扫描速率增加时, CV 曲线受到越来越严重的扭曲, 两个氧化峰之间的峰电位差值增大。图6中插图所示为 Pt-WC/Mnt 样品对甲醇电催化氧化的正向峰电流 I_f 和反向峰电流 I_b 对扫描速率的 1/2 次方($v^{1/2}$)的关系图。从图6插入图中可以看出, 峰电流与扫描速率的平方根呈线性关系, 说明 Pt-WC/Mnt 催化剂在硫酸体系中对甲醇的电催化氧化过程可能受液相传质过程控制,

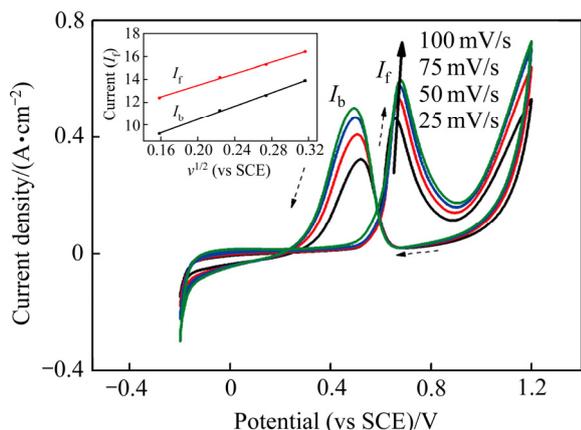


图6 Pt-WC/Mnt 样品在不同扫描速率下的循环伏安曲线图
Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt-WC/Mnt samples (1 mol/L CH₃OH+0.5 mol/L H₂SO₄, Scan rate: 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s and 100 mV/s)

同时说明催化剂内电子传递是快步骤。

2.2.3 温度的影响

图7所示为Pt-WC/Mnt 催化剂在不同温度下对甲醇催化氧化的循环伏安曲线。为方便对比,将图7中的各个氧化峰电位和与峰电流密度列于表1。对于电极材料来说,Pt-WC/Mnt 催化剂在该温度范围内催化性能不会有明显的变化,当催化剂由60℃降回到35℃时,仍能保持优异的性能。然而对于整个反应体系来说,温度对反应过程有着十分重大的影响。从表1可以看出,随着温度的上升,峰电流密度先增大后减小,I_f峰电位发生正移。这是因为随着温度上升,甲醇在溶液中的热扩散作用加强,从而使得反应电流

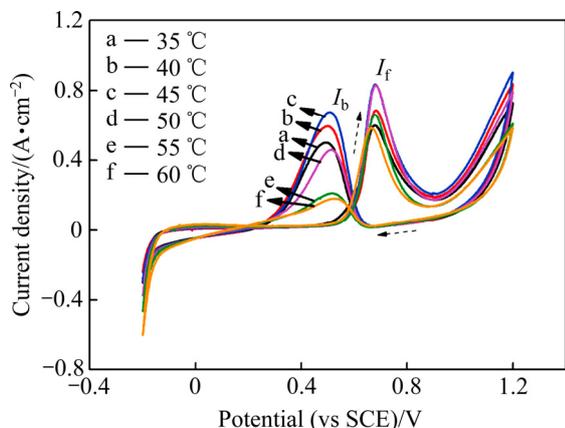


图7 Pt-WC/Mnt 样品在酸性甲醇溶液中不同温度下的循环伏安曲线图
Fig. 7 Cyclic voltammograms of Pt-WC/Mnt samples in solution of 1 mol/L CH₃OH+0.5 mol/L H₂SO₄ at different temperatures (35, 40, 45, 50, 55 and 60 °C)

表1 图7中氧化峰的峰电位与峰电流密度

Table 1 Potential and current density from Fig. 7

Temperature/ °C	Oxidation I _b		Oxidation I _f	
	Potential/ V	Current density/ (A·cm ⁻²)	Potential/ V	Current density/ (A·cm ⁻²)
35	0.489	0.499	0.678	0.597
40	0.501	0.598	0.683	0.681
45	0.508	0.679	0.681	0.832
50	0.514	0.458	0.681	0.824
55	0.514	0.210	0.678	0.652
60	0.531	0.177	0.665	0.585

增大。但当温度上升到一定程度时,由于甲醇在催化剂表面的吸附属放热反应,甲醇在电极表面的吸附会随着温度的升高而下降,从而导致峰电流密度的下降。同时,温度的上升会导致甲醇挥发,也会使峰电流的下降。而对电催化氧化来说,电位正移不利于反应的发生。因此,存在一个最佳温度对甲醇氧化具有最佳的催化活性,本文结果为45℃。

2.2.4 酸性及碱性电介质对稳定性

图8所示为Pt-WC/Mnt 三元复合纳米材料在酸性和碱性溶液中的循环伏安曲线。在碱性电解液1 mol/L CH₃OH+0.5 mol/L KOH 中,当正向扫描时,Pt-WC/Mnt 催化剂在-0.188 V 出现甲醇的第一个氧化峰,峰电流密度为1.317 A/cm²;反向扫描时-0.348 V 左右出现对甲醇的第二个氧化峰,峰电流密度为0.346 A/cm²。与在酸性体系中样品对甲醇电催化氧化(I_f的峰电位为0.671 V, I_b的峰电位为0.506 V)相比,碱性电解质环境下其峰电位更接近零电势,这表明Pt-WC/Mnt 催化剂在碱性体系中对甲醇氧化具有更高的催化反应活性。这是因为在甲醇电催化氧化过程中,在酸性电解液中的总反应式^[27]为



其中,

阴极反应为



阳极反应为



在碱性电解液中的总反应式为

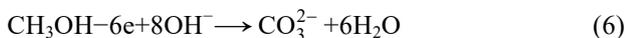


其中,

阴极反应为



阳极反应为



由此可知, 在酸性电解液中, H^+ 并没有直接参与到反应中, H^+ 对反应的贡献主要起导电作用。而碱性电解液与酸性不同, OH^- 除了起导电作用外, 还能直接参与到具体的化学反应当中, 促进反应方向正向进行, 加快甲醇在电解液中的氧化反应, 致使催化剂在碱性电解液中的电催化氧化性能优于酸性电解液的催化性能。

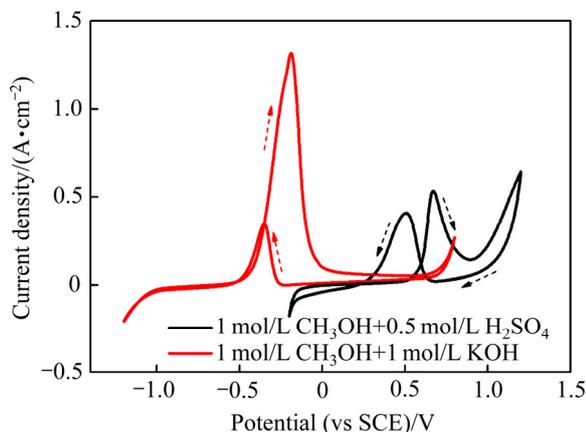


图8 Pt-WC/Mnt 样品在酸性和碱性电介质中的循环伏安曲线图

Fig. 8 Cyclic voltammograms of Pt-WC/Mnt samples in acidic and alkaline electrolyte

催化剂的电催化活性是一个方面, 其稳定性是另一个重要的方面。图9所示为Pt-WC/Mnt样品在酸性和碱性电介质中的稳定性测试结果。为方便对比, 将图9中的各个氧化峰电位和与峰电流密度列于表2。从表2中对比图9(a)中峰电流密度, 在酸性溶液中, 在前250圈测试中, 峰电流密度逐渐增大, 其原因一方面电极催化剂在酸性电解液中的活化, 提高其导电性能以及催化性能, 另一方面, 由于Mnt表面带有永久的负电荷, 并具有较强吸附性能, 在反应初期, 甲醇分子与 H^+ 不断在其周围富集, 浓度相对电解液有一定提高, 从而促进电催化反应的进行。而当反应到250圈以后, 反应中间体的量逐渐增加, 其在电极表面的吸附在一定程度上会抑制电催化反应的进行, 致使峰电流密度少量降低。另外, 催化剂在酸性电解液中的微量腐蚀溶解也会对电催化性能造成一定影响, 从而影响体系的稳定性。但是总体来说, 峰电位比较稳

定, 表明催化剂在甲醇-硫酸体系中具有较好的稳定性。而对于碱性体系, 如图9(b)所示, 在前750圈测试中, 峰电流密度一直在增大, 只有在1000圈的时候有少量的降低, 并且第1圈与到最后1圈峰电流值增长幅度较大。其可能因为在碱性溶液中, 复合材料表面的氧化钨随着反应进行, 局部溶解于电解液中, 从而使得更多的具有催化活性的WC与Pt颗粒暴露在电解液中, 导电性能增加, 电子转移速率加快, 从而展现出更加优异的甲醇电催化氧化性能。1000圈之后峰电流密度下降不明显的可能因为, 在碱性溶液中, OH^- 是直接参与到电化学反应当中, 随着反应的进行, 电解液中的 OH^- 会不断消耗, 浓度下降, 导致电极导电性降低, 峰电流下降。因此, 无论在酸性还是碱性电解液中, Pt-WC/Mnt三元复合纳米材料均具有很好的电催化稳定性, 且在碱性电解液中, 甲醇的电催化氧化性能是趋于一个上升至稳定的趋势, 性能要更优于酸性电解液体系。

综上所述, 无论在酸性环境还是碱性环境中, Pt-WC/Mnt三元复合纳米材料均表现出来优异的甲醇

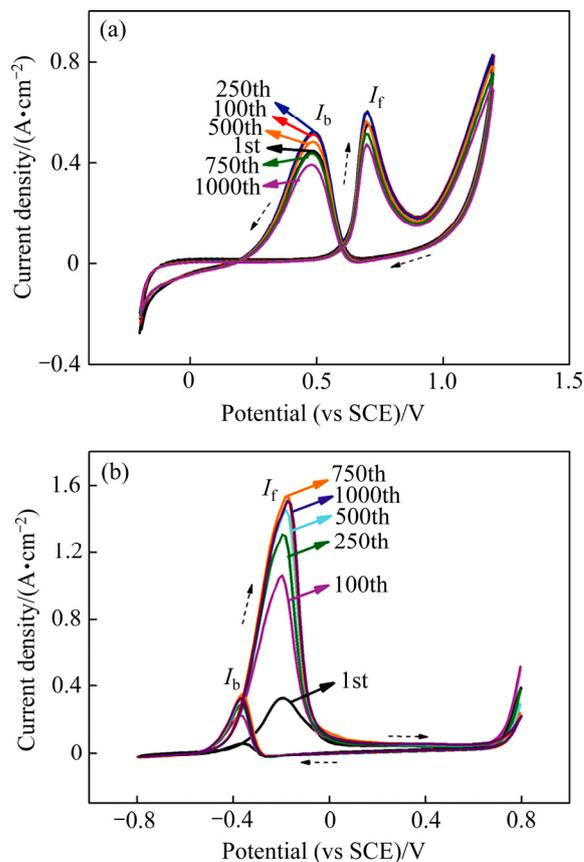


图9 Pt-WC/Mnt 样品在不同 pH 溶液中的稳定性能

Fig. 9 Stability properties of Pt-WC/Mnt samples in different pH electrolyte: (a) 1 mol/L $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$; (b) 1 mol/L $\text{CH}_3\text{OH} + 1 \text{ mol/L KOH}$

表2 图9中氧化峰的峰电位与峰电流密度

Table 2 Potential and current density from Fig. 9

Cycle No.	Oxidation I_p				Oxidation I_f			
	Potential/V		Current density/(A·cm ⁻²)		Potential/V		Current density/(A·cm ⁻²)	
	In Fig. 9(a)	In Fig. 9(b)	In Fig. 9(a)	In Fig. 9(b)	In Fig. 9(a)	In Fig. 9(b)	In Fig. 9(a)	In Fig. 9(b)
1st	0.482	-0.356	0.448	0.064	0.701	-0.194	0.552	0.327
100th	0.489	-0.372	0.521	0.226	0.700	-0.201	0.597	1.05
250th	0.489	-0.367	0.521	0.283	0.700	-0.191	0.603	1.303
500th	0.487	-0.365	0.480	0.325	0.697	-0.182	0.560	1.450
750th	0.482	-0.362	0.438	0.348	0.697	-0.175	0.515	1.532
1000th	0.482	-0.367	0.390	0.323	0.697	-0.173	0.469	1.508

电催化氧化性能和稳定性。这与复合材料中 Pt、WC 和 Mnt 之间的协同效应密切相关。一方面 Mnt 因其比表面积大,能有效提高 Pt 和 WC 颗粒的分散性与催化活性;另一方面 WC 能促进氧化吸附在电极表面的甲醇氧化中间体,能大幅降低复合催化剂被毒化的可能性,提高材料的电催化活性及稳定性。

3 结论

1) 将化学浸渍法与原位还原碳化技术相结合,负载 Pt 得到 Pt-WC/Mnt 三元纳米复合材料。纳米复合材料在酸性与碱性体系中均表现出优异的甲醇电催化氧化活性和稳定性。

2) Pt、WC 和 Mnt 之间的协同效应是复合材料展现出优异电催化性能的重要因素之一,Pt 与 WO₃ 间的“氢溢流效应”对甲醇电催化氧化也具有一定促进作用。

REFERENCES

- [1] ROSLIA R E, SULONG A B, DAUDA W R W, ZULKIFLEYD M A, HUSAINIA T, ROSLIA M I, MAJLANA E H, HAQUE M A, BRUIJN F. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 9293–9314.
- [2] CHEN Xue-ye, LI Tie-chuan, SHEN Jie-nan, HU Zeng-liang. From structures, packaging to application: A system-level review for micro direct methanol fuel cell[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80: 669–678.
- [3] OMASTA T J, WANG L, PENG X, LEWIS C A, VARCOE J R, MUSTAIN W E. Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 205–213.
- [4] SHARMA S, POLLET B G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 96–119.
- [5] LEVY R B, STAUFFER M C. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surfacecatalysis[J]. *Science*, 1973, 181(4099): 547–549.
- [6] PALANKER V S, GAJYEV R A, SOKOLSKY D V. On adsorption and electro-oxidation of some compounds on tungsten carbide — Their effect on hydrogen electro-oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22: 133–136.
- [7] CHEN Zhao-yang, DUAN Long-fa, CHU You-qun, SHEN Jiang-feng, LIN Wen-feng, MA Chun-an. Fabricating core-shell WC@C/Pt structures and its enhanced performance for methanol electrooxidation[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2017, 30(4): 450–456.
- [8] WANG Yan-hui, SU Jing, DONG Liang, ZHAO Peng-juan, ZHANG Yan, WANG Wei-ping, JIA Shao-pei, ZANG Jian-bing. A novel hybrid of Ni and WC on new-diamond supported Pt electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen reduction reactions[J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(20): 3982–3988.
- [9] LANG Xiao-ling, SHI Mei-qing, JIANG Ye-kun, CHEN Huan, MA Chun-an. Tungsten carbide/porous carbon core-shell nanocomposites as a catalyst support for methanol oxidation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 13873–13880.
- [10] HUNT S T, MILINA M, ALBA-RUBIO A C, HENDON C H, DUMESIC J A, ROMAN-LESHKOV Y. Self-assembly of noble metal monolayers on transition metal carbide nanoparticle catalysts[J]. *Science*, 2018, 352(6288):

- 974–978.
- [11] CALVILLO L, CELORRIO V, MOLINER R, GARCIA A B, CAMÉAN I, LAZARO M J. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 102: 19–27.
- [12] CHEN Xiao-xiang, LI Wu-yi, PAN Zhan-chang, XU Yan-bin, LIU Gen, HU Guang-hui, WU Shou-kun, LI Jing-hong, CHEN Chun, LIN Ying-sheng. Non-carbon titanium cobalt nitride nanotubes supported platinum catalyst with high activity and durability for methanol oxidation reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 193–201.
- [13] 李国华, 陈丹, 郑翔, 谢伟淼, 程媛. 碳化钨/碳化二钨核壳结构纳米复合材料的制备及电催化活性[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(9): 2077–2083.
- LI Guo-hua, CHEN Dan, ZHENG Xiang, XIE Wei-miao, CHENG Yuan. Preparation and electrocatalytic activity of WC/W₂C nanocomposite with core-shell structure[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(9): 2077–2083.
- [14] HE Yi, JIANG De-bin, CHEN Jie, JIANG De-yi, ZHANG Yu-xin. Synthesis of MnO₂ nanosheets on montmorillonite for oxidative degradation and adsorption of methylene blue[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 510: 207–220.
- [15] KAWABATA T, MIZUGATI T, EBITANI K, KANEDA K. A novel montmorillonite-enwrapped scandium as a heterogeneous catalyst for Michael reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 10486–10487.
- [16] VARADA D, HARAGUCHI K. Synthesis of highly active and thermally stable nanostructured Pt/clay materials by clay-mediated in situ reduction[J]. *Langmuir*, 2013, 29: 1977–1984.
- [17] ZHANG Peng, ZHU Fu-jie, TAN Xiao-ling, LI Wen-qing, XU Shao-nan, ZHANG Pei-ping, WEI Cun-di, MIAO Shi-ding. One-step synthesis of Ru/montmorillonite composite from gel system of RuCl₃-Na₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂-F-H₂O and applications in nitrobenzene hydrogenation catalysis[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 166: 207–213.
- [18] XIAO Feng-yan, QIN Ya-wei, WANG Ning, PAN Da-wei. Towards mass production of Au nanoparticles supported on montmorillonite microspheres for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 166: 74–79.
- [19] AIHARA N, TORIGOE K, ESUMI K. Preparation and characterization of gold and silver nanoparticles in layered laponite suspensions[J]. *Langmuir*, 1998, 14(17): 4945–4949.
- [20] 潘剑明, 杨威, 孙海标, 郑翔, 李国华. 碳化钨与蒙脱石纳米复合材料的制备与电催化活性[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(5): 998–1006.
- PAN Jian-ming, YANG Wei, SUN Hai-biao, ZHENG Xiang, LI Guo-hua. Preparation and electrocatalytic activity of tungsten carbide-montmorillonite composite[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(5): 998–1006.
- [21] LI Xiang, CHEN Ge-chen, XIE Jia-xie, ZHANG Li-juan, XIA Ding-guo, WU Zi-yu. An electrocatalyst for methanol oxidation in DMFC: PtBi/XC-72 with Pt solid-solution structure[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(4): 580–584.
- [22] HWU H H, CHEN J G, KOURTAKIS K, LAVIN J G. Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts. 1. Decomposition of methanol over carbide-modified W(111)[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 10037–10044.
- [23] HWU H H, POLIZZOTTI B D, CHEN J G. Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts. 2. Coadsorption of CO and H₂O on carbide-modified W(111)[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 10045–10053.
- [24] LEE J, EICKES C, EISWIRTH M, ERTL G. Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 2297–2301.
- [25] SHI Mei-qin, SONG Guang-hui, YANG Pian-pian, CHU You-qun, MA Chun-an. A new biomass template to prepare multi-channel structure of WO₃ and its application for methanol electro-oxidation[J]. *Materials Letters*, 2015, 153: 124–127.
- [26] JAYARAMAN S, JARAMILLO T F, BAECK S H, MCFARL E W. Synthesis and characterization of Pt-WO₃ as methanol oxidation catalysts for fuel cells[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 22958–22966.
- [27] 陈辉, 陈丹, 谢伟淼, 郑翔, 李国华. 核壳结构碳化钨/碳化钨铁复合材料的制备与电催化活性[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(5): 891–898.
- CHEN Hui, CHEN Dan, XIE Wei-miao, ZHENG Xiang, LI Guo-hua. Preparation and electrocatalytic activity of tungsten carbide and tungsten-iron carbide composite with core-shell structure[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(5): 891–898.

Preparation of Pt-WC/Mnt nano-composite and its electrocatalytic activity

HE Ya-wei¹, WU Shi-zhao², LI Yu-ru², CHEN Li-hui², GAO Jing², LI Guo-hua^{2,3}

(1. School of Resource and Geomatics, Shaanxi Energy Institute, Xianyang 712000, China;

2. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China.

3. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: A tungsten carbide (WC) montmorillonite (Mnt) nanocomposite (WC/Mnt) was fabricated by combining a chemical immersion approach with a reduction-carbonization method in-situ using tungsten hexachloride as tungsten source and exfoliated Mnt as support. The nanocomposite supported Pt nanoparticles (Pt-WC/Mnt) with uniform size was prepared using H₂ as reductant and H₂PtCl₆ as Pt precursor. The crystal phase, structure and morphology of the ternary nanocomposite catalysts were characterized by X-ray diffractometry and transmission electronic microscopy. The electrocatalytic activity of Pt-WC/Mnt as-prepared was investigated using three-electrode system and cyclic voltammetry. The results show that the crystal phase of the catalyst composed of WC and WO₃. After reduced by H₂, the layer structure of Mnt in the composite is obvious, Pt particles of about 4 nm in diameter disperse on the outer surface of the WC/Mnt composite uniformly. The Pt-WC/Mnt catalysts exhibit high electrocatalytic activity for methanol electrocatalytic oxidation and good stability in acidic and alkaline electrolyte. These can be attributed to the typical structure of the composite and the synergistic effect among all the components of the ternary nanocomposite, which outlines a foundation for the practical application of Pt-WC/Mnt ternary nanocomposites.

Key words: platinum; tungsten carbide; montmorillonite; ternary nanocomposite; electrocatalytic property

Foundation item: Projects(21173193, 21301154) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(LQ19B010002) supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China

Received date: 2019-01-23; **Accepted date:** 2019-05-10

Corresponding author: LI Guo-hua; Tel: +86-571-88320366; E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

(编辑 龙怀中)