

2009-02-28

Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Tungsten Carbide Electrode

Chun-an MA

Yun HUANG

Ying-hong ZHU

Zhao-yang CHEN

Recommended Citation

Chun-an MA, Yun HUANG, Ying-hong ZHU, Zhao-yang CHEN. Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Tungsten Carbide Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 62-66.

DOI: 10.61558/2993-074X.1956

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

碳化钨电极上氧的电催化还原

马淳安^{*}, 黄 贇, 朱英红, 陈赵扬

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以喷雾干燥微球化处理的偏钨酸铵作为前驱体, CO/H₂ 为碳化还原气源, 应用固定床气固反应法制备碳化钨 (WC) 粉体, 再以聚四氟乙烯作粘结剂制成碳化钨电极. 应用 XRD 和 SEM 等表征、观察碳化钨样品, 循环伏安和线性扫描法研究硫酸电解液中 WC 电极的氧还原电催化行为. 检测表明, WC 为球状颗粒; WC 电极对氧还原反应具有较好的电催化活性, 硫酸溶液中溶解氧还原反应控制步骤为吸附态 (O²⁻)_{ads} 的生成; 增加硫酸电解液浓度, 开路电位正移, 升高温度有利于反应进行.

关键词: 碳化钨; 电极; 电催化; 氧还原

中图分类号: O646

文献标识码: A

在酸、碱性电解液中, 氧还原都较困难, 可逆性小, 过电位很大. 因此, 对于氧还原反应, 研究稳定高效的催化剂以提高液相传质速率, 成为使用气体扩散电极的关键^[1].

目前, 燃料电池多采用 Pt/C 或 Pt 合金催化剂作为氧还原催化剂^[2-4]. 由于铂的价格昂贵, 资源匮乏, 电池成本很高, 大大限制了其广泛应用. 碳化钨 (WC) 是一种非贵金属催化剂, 有其独特的电催化性能和抗 CO 中毒能力^[5], 自发现 WC 在催化领域具有类铂的催化性能^[6-7]以来, 其制备和应用研究已经引起了人们的广泛关注^[8-12]. 电化学领域中, 碳化钨电极在氢离子化和甲醇氧化等方面的电催化性能已有不少文献报道^[13-15].

碳化物电极的电催化活性取决于其制备方法和活化处理条件^[16]. 本文以偏钨酸铵为钨源, 氢气和一氧化碳为还原性气体及碳源, 应用喷雾干燥微球化处理. 程序升温气固反应法制备了分散性良好的碳化钨粉体, 并以聚四氟乙烯为粘结剂制成碳化钨电极, 研究该电极对氧还原的电催化性能.

1 实 验

1.1 WC 制备

称取一定量的偏钨酸铵 (AMT) 配成 10% 的水

溶液, 室温下将该溶液导入喷雾干燥仪作喷雾干燥微球化处理. 溶液流速 7 mL·min⁻¹, 气体流速 550 L/min, 入口温度 200 °C, 出口温度 90~100 °C. 喷雾干燥后的偏钨酸铵粉体即为前驱体.

称取一定量的偏钨酸铵前驱体, 置于管式电阻炉中石英舟内, 通入 H₂ 和 CO 混合气 (氢气为还原性气体, 一氧化碳为碳源), 程序升温: 将炉内温度升高至 400 °C (升温时间 30 min), 保温 1~2 h, 再升温至 900 °C (升温时间 30 min), 保温 6~7 h. 反应终了时, 关闭一氧化碳和氢气, 通入 N₂, 自然冷却降温, 即制得 WC.

1.2 电极

1) WC 气体扩散电极

催化层: 催化剂 WC、活性炭、聚四氟乙烯 (60%) 乳液按 10:1:3 (质量比) 比例混匀, 加适量的无水乙醇, 超声分散 5 min, 于 80 °C 水浴中加热搅拌直至混合物团聚; 将凝聚物放在双辊碾机 (温度为 40~50 °C) 上反复碾压成膜, 膜厚约 0.2 mm.

防水层: 将乙炔黑、无水硫酸钠 (造孔剂) 和聚四氟乙烯 (60%) 按 1:1:1 (质量比) 比例混匀, 依照上述催化层制备步骤, 碾压成膜. 膜厚约 0.2 mm.

将防水透气层、集流体、催化层依次叠合,在油压机 10 MPa 下压制成电极.

2) WC 电极

将催化层和石墨纸叠合,10 MPa 压力下冷压成型,然后将石墨纸的另一侧用绝缘胶封闭,制成电极.

1.3 材料表征和电化学测试

样品的相结构分析使用 X 射线衍射分析仪 (XRD) (Thermo ARL SCINTAG X'TRA, Cu K α 靶, 管流 40 mA, 管压 45 kV, 步长 0.04 $^{\circ}$, 扫描速率 2.4 $^{\circ}$ /min, 范围 15 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$), 形貌分析使用 SEM (Hitachi S-4700 II).

应用 CH1660B 型电化学工作站 (上海辰华), 测试循环伏安曲线和慢扫描极化曲线. 三电极体系: 工作电极为制备的 WC 电极或 WC 气体扩散电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, Pt 电极为对电极. 电解液为 0.5 mol/L 硫酸溶液.

AutoLab PGSTAT 30 型电化学工作站 (带 FRA 模块) 测试电化学阻抗谱 (EIS), 电位幅值 5 mV, 测试频率 10 kHz ~ 0.01 Hz, 氧气流速 100 mL \cdot m $^{-1}$, 工作电极为气体扩散电极, 有效面积 0.3 cm 2 .

2 结果与讨论

2.1 WC 的 XRD 分析

图 1 为 WC 粉末样品 XRD 图谱. 可以看出: 在 2θ 为 31.62 $^{\circ}$ 、35.78 $^{\circ}$ 和 48.41 $^{\circ}$ 处各出现一个强衍射峰, 分别对应 WC 的 (001)、(100) 和 (101) 3 个晶面; 另外, 在 64.05 $^{\circ}$ 、65.92 $^{\circ}$ 、73.25 $^{\circ}$ 、75.45 $^{\circ}$ 和 76.98 $^{\circ}$ 处, 也分别显示较弱的衍射峰, 依次对应于 WC 晶面 (110)、(002)、(111)、(200) 和 (102). 以上衍射峰与 25-1047 标准数据基本一致, 说明样品

物相组成以 WC 相为主.

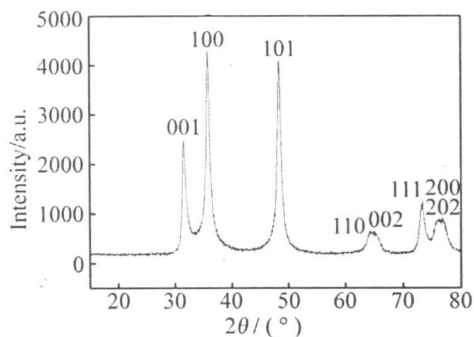


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of the sample

2.2 WC 形貌

WC 样品的扫描电子显微镜 (SEM) 如图 2 所示. 如图, 样品呈球状 (a), 大小不一, 似蜂窝, 且部分已经破碎. 又从放大的单个球状颗粒 (b) 看, 球体是由各种块状或柱状颗粒组成, 并且颗粒间有较大空隙.

2.3 WC 电极电催化还原作用

图 3 为 WC 电极在氮气饱和或氧气饱和的 0.5 mol/L H $_2$ SO $_4$ 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, 在 N $_2$ 饱和的溶液中, WC 电极的伏安曲线并未出现氧化还原峰, 仅显示双电层充电的背景电流, 并在 -0.47 V 左右开始析氢. 而 O $_2$ 饱和的溶液中, WC 电极于 -0.18 V 左右呈现一明显的还原峰, 峰电流 8.18 mA, 这表明电极上发生了氧的还原反应.

WC 电极在不同扫速下电催化氧还原的循环伏安曲线如图 4 所示. 可以看出, 扫描速率增加, 还

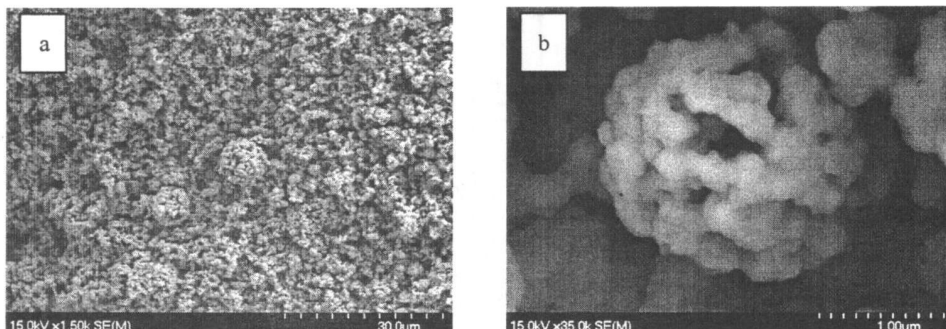


图 2 WC 样品全貌 (a)、单球放大 (b) 的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of sample WC a overall morphology b single ball-shape morphology

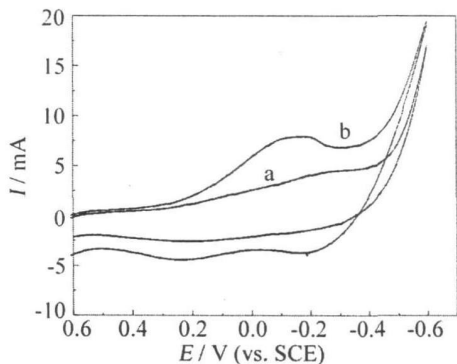


图3 WC 电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the WC electrode in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄
a. saturated with N₂, b. saturated with O₂,
scan rate: 50 mV·s⁻¹

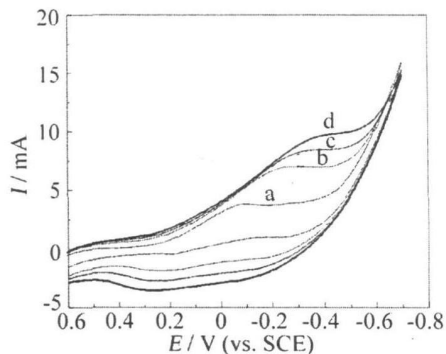


图4 饱和氧溶液(0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄)中 WC 电极于不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of WC electrode at different scan rates in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution saturated with O₂
scan rates/mV·s⁻¹ (a ~ b): 10, 30, 40, 50

原峰电流增大, 峰电位负移, 这说明氧还原是一个不可逆过程. 在扫速 10~50 mV·s⁻¹ 范围内峰电流与扫描速率成线性关系 (图 5), 直线方程为

$$i_{pc} = 2.259 + 154.257v \quad R = 0.999 \quad (1)$$

据上可知, 溶解氧在 WC 电极上的还原过程受吸附控制, 而且, 其速控步骤是吸附态 (O²⁻)_{ads} 的生成.

2.4 WC 气体扩散电极电催化氧还原的交流阻抗

图 6 给出为 WC 气体扩散电极在不同电位下

电催化氧还原的阻抗复数平面图. 图中, 高频部分与实轴约成 45° 的直线, 低频部分为一个压扁的半圆弧. 溶液电阻约为 0.65 Ω, -0.2 V 时, 氧还原反应电阻约小于 8 Ω.

2.5 电解质浓度的影响

图 7 示出, 在不同硫酸浓度电解液中, WC 气体扩散电极电催化氧还原慢扫描 (0.5 mV·s⁻¹) 极化曲线. 分别取电位 0.1 V 和 0.0 V 处电流密度 J₁ 和 J₂ 作差值计算, 结果如表 1 所列.

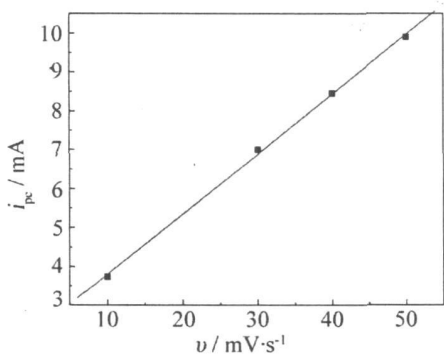


图5 图4 电催化氧还原反应峰电流随扫描速率变化关系

Fig. 5 Plot of the reductive peak current (i_{pc}) against scan rates (v) according to Fig. 4

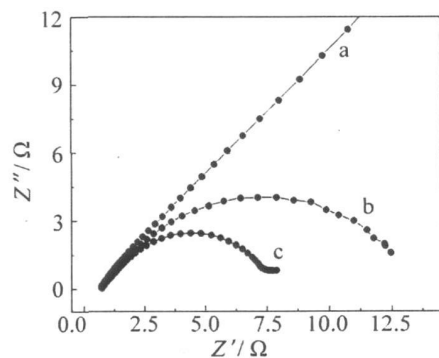
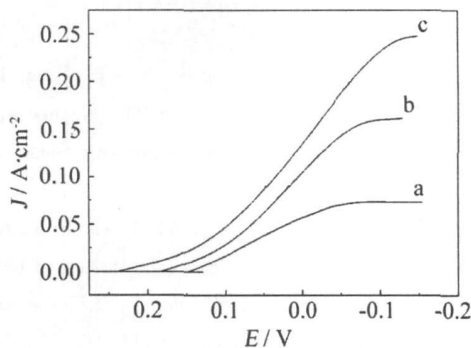
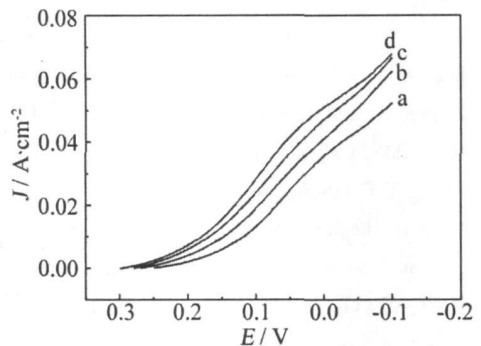


图6 WC 气体扩散电极在不同电位下电催化氧还原交流阻抗图谱

Fig. 6 EIS data of WC gas diffusion electrode at different potentials for oxygen electroreduction (vs. SCE). (a. OCP; b. 0.05 V, c. 0.2 V)

表 1 极化曲线中 0.1 V 处电流密度 J_1 和 0.0 V 处电流密度 J_2 差值计算结果Tab 1 The calculated results of $J_2 - J_1$ from different polarisation curves

$C(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$J_1 / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$J_2 / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$J_2 - J_1 / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.5	0.0175	0.0572	0.0397
1	0.0300	0.1042	0.0742
2	0.0473	0.1364	0.0891

图 7 不同硫酸浓度电解液中 WC 气体扩散电极电催化氧还原慢扫描 ($0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 极化曲线Fig. 7 Polarisation curves of WC gas diffusion electrode measured in different concentration of H_2SO_4 solution during oxygen blowing (a. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, b. $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c. $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)图 8 不同温度下 WC 气体扩散电极电催化氧还原慢扫描 ($0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 极化曲线Fig. 8 Polarisation curves of WC gas diffusion electrode measured in different temperatures with oxygen blowing (a. $30 \text{ }^\circ\text{C}$, b. $40 \text{ }^\circ\text{C}$, c. $50 \text{ }^\circ\text{C}$, d. $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

从图 7 看出, 硫酸浓度增加, 起始还原电位正移, 与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液相比, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中氧还原起始电位正移了约 0.09 V . 同时, 随着浓度增加, 极化曲线斜率增大, 同一电位下氧还原电流密度增加.

2.6 温度的影响

图 8 示出温度对 WC 气体扩散电极氧还原性能的影响. 同一电位下, 电流密度随着温度升高而增大. 说明升高温度, 电极极化减小, 有利于电化学反应的进行.

3 结论

1) 以喷雾干燥处理的偏钨酸铵为前驱体, CO / H_2 为碳化还原气氛, 由固定床气固反应法制备的碳化钨为球状颗粒粉体.

2) 饱和氧硫酸电解液中, WC 电极上氧还原过程受吸附控制, 反应速率的控制步骤是吸附态 $(\text{O}^{2-})_{\text{ads}}$ 的生成.

3) 增加硫酸电解液浓度, 气体扩散电极慢扫描极化曲线斜率增大, 氧还原反应起始电位正移,

同一电位下还原电流密度增加.

4) 升高温度有利于 WC 气体扩散电极氧还原反应的进行.

参考文献 (References):

- [1] Zha Q X. Introduction to electrode kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2002. 137-271.
- [2] Huang Y J, Huang Q D, Huang H L, et al. Research state of the electrocatalysts for oxygen electrode in fuel cells [J]. Chinese Battery Industry, 2007, 12(6): 57-60.
- [3] Kim M insuk, Park Jin Nam, Kim Hyuk, et al. The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC [J]. Journal of Power Sources, 2006, 163: 93-97.
- [4] Lee Sung Jai, Pyun Su H. Effect of annealing temperature on mixed proton transport and charge transfer-controlled oxygen reduction in gas diffusion electrode [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 6525-6533.
- [5] Jeon M in Ku, Damon Hideo, Lee Ki Rak, et al. CO

- tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst [J]. *Electrochemistry Communications* 2007, 9; 2692-2695.
- [6] Levy R B, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis [J]. *Science* 1973, 181, 547-549.
- [7] Zhong H X, Zhang H M, Liang Y M, et al A novel non-noble electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Power Sources* 2007, 164, 572-577.
- [8] Ma C A, Zhang W M, Li G H, et al Preparation of hollow global tungsten carbide(WC) catalysts with mesoporosity and its characterization [J]. *Acta Chim Sinica* 2005, 63(12); 1151-1154.
- [9] Zhang Y F, Lin W, Wang W F, et al A first principle study on the phase stability and chemical bonding of the 3d transition metal carbides [J]. *Acta Chimica Sinica* 2004, 62(11); 1041-1048.
- [10] Ma C A, Tang J Y, Li G H, et al Preparation and electro-property of tungsten carbide/carbon nanotube composite [J]. *Acta Chimica Sinica* 2006, 64(20); 2123-2126.
- [11] Kirakosyan Kh G, Manukyan Kh V, Kharatyan S L, et al Materials chemistry and physics [J]. *Materials Chemistry and Physics* 2008, 110; 454-456.
- [12] Nie M, Shen P K, Wu M, et al A study of oxygen reduction on improved Pt/WC/C electrocatalysts [J]. *Power Sources* 2006, 162; 173-176.
- [13] Han Dong Jin, Kim Young Kwon, Han Seung Hyun, et al Pt/WC as an anode catalyst for PEMFC; Activity and CO tolerance [J]. *Catalysis Today* 2008, 132; 117-122.
- [14] Ganesan Raman, Han Dong Jin, Lee Jae Sung Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation [J]. *Electrochemistry Communications* 2007, 9; 2576-2579.
- [15] Zhang S S, Zhu H, Yu H M, et al The oxidation resistance of tungsten carbide as catalyst support for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2007, 28(2); 109-111.
- [16] Zhong H X, Zhang H M, Zhang J L, et al The non-platinum electrocatalysts for low-temperature fuel cell [J]. *Chemistry*, 2006, 69.

Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Tungsten Carbide Electrode

MA Chun-an^{*}, HUANG Yun, ZHU Ying-hong, CHEN Zhao-yang

(Zhejiang University of Technology, School of Materials Science and Engineering

Breeding Base of State Key Laboratory of Green Chemistry-Synthesis Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Tungsten carbide (WC) catalysts were prepared by gas-solid reaction using ammonium metatungstate as precursors which were pretreated with spray drying sphere miniaturation, carbon monoxide as carrier gas and hydrogen as deoxidizing gas. The WC electrode was fabricated using WC catalyst powders and PTFE as binding agent and characterized by XRD and SEM. Electrocatalyst behavior of WC for oxygen reduction reaction in the sulphuric acid solution was studied by steady-state voltammetry and cyclic voltammetry. The results show that the WC powders obtained were in spheric particles and the prepared WC electrode had a good electrocatalyst activity to the oxygen reduction reaction. The electrode reaction was controlled by adsorption. The origination potential of oxygen reduction reaction being more positive. Larger electrolyte concentration and higher temperature could promote the reaction.

Key words: tungsten carbide; electrode; electrocatalyst; oxygen reduction