

# 柔性 W-O-C/碳气凝胶电极的制备和电催化氧化性能

沈忠伟, 张健力, 唐谊平, 曹华珍, 郑国渠, 侯广亚

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 本研究使用细菌纤维素为前驱体制备碳气凝胶 (CA), 以其作为载体, 通过浸渍和高温处理制得了柔性 W-O-C/CA 和 WC/CA 复合电极材料, 研究了制备工艺对材料形貌、物相和对甲醇电催化氧化性能的影响。随着高温处理温度的上升和保温时间的延长, 物相变化为: 钨前驱体 $\rightarrow$ 钨氧化物 ( $WO_3$ 、 $WO_{3-x}$ 、 $WO_2$ ) $\rightarrow$ W $\rightarrow$ WC $_x$  $\rightarrow$ WC。在 700 °C 保温 2 h 制得的柔性电极, 负载颗粒主要物相为缺氧钨氧化物 ( $WO_{3-x}$ )、 $WO_2$  和少量碳化钨 (WC), 具有良好的甲醇电催化性能和长循环稳定性, 0.8 V 下电流密度为 76.5 mA cm<sup>-2</sup>, 1000 次循环后峰电流密度保持初始值的 88%, 有望用于便携式或微型甲醇燃料电池阳极。

**关键词:** 甲醇电氧化; 碳气凝胶; 催化电极; 碳化钨

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1303-08

随着能源需求和环境治理日益迫切, 新能源凸显其重要性<sup>[1]</sup>。直接甲醇燃料电池 (DMFC) 以其高效、低污染、低工作温度和高体积能量密度而受到越来越多的关注<sup>[2]</sup>。甲醇电氧化反应 (MOR) 依赖于阳极的催化性能。目前, 具有优异催化性能的铂基等贵金属催化剂依然是 DMFC 的首选<sup>[3]</sup>, 但其价格昂贵, 且易受  $CO_{ads}$  中毒影响<sup>[4]</sup>, 限制了商业化应用。

研究人员除了开发低含量 Pt 或多形态 Pt 基催化剂, 还发现非贵金属基阳极催化剂如过渡族金属 (如镍基<sup>[4-6]</sup>、钴基<sup>[7-9]</sup>) 及其碳氮化物 (如碳化钨<sup>[10]</sup>、碳化钼<sup>[11]</sup>和氮化钨<sup>[12-13]</sup>等) 和氧化物<sup>[14-15]</sup>等, 具有类 Pt 的催化性能, 且价格相对低廉, 具有较好的抗  $CO$  中毒能力, 但其催化性能有待提升。因此研发新型催化电极, 提高其催化性能仍然具有重要的研究意义。

钨基材料因其对于甲醇催化氧化具有较大的潜力而受到关注。 $WO_3$  具有“氢溢流效应”, 能够促进甲醇的脱氢过程, 有助  $CO_{ads}$  的去除, 从而减少电极中毒现象<sup>[15-16]</sup>。其次, 碳化钨 (WC) 优异的导电性可以提升 MOR 催化活性,  $CO_{ads}$  在 WC 表面的弱吸附作用将有效缓解中毒现象, 提高稳定性。研究发现使用 WC 作为助催化剂提高电极对甲醇的电催化作用<sup>[17-19]</sup>。

负载催化剂的载体材料也是影响电催化性能的重要因素。炭黑<sup>[16]</sup>、碳纳米管 (CNT)<sup>[20-21]</sup> 和石墨烯<sup>[22]</sup> 等

碳基材料, 具有较高比表面积, 可以防止纳米颗粒聚集以获得更高的催化活性。近年来, 碳气凝胶 (CA)<sup>[23]</sup>, 以其三维多孔结构、良好导电性、轻质和高比表面积等优点引起人们的关注。其中, 细菌纤维素 (BC) 衍生的 CA 具有较强的亲水性和柔韧性, 尤其是在纳米纤维上分布有大量的羟基官能团, 有利于金属离子的吸附, 提高催化剂颗粒和载体的结合性<sup>[24-26]</sup>, 可以作为潜在的优良催化剂载体, 为 MOR 提供更高的催化活性和稳定性。

本工作以细菌纤维素 (BC) 为原材料, 借助冷冻干燥和高温碳化制备高比表面积的柔性 CA<sup>[27]</sup>, 并以其为载体, 使用浸渍和高温处理制得具有良好的甲醇催化性能的柔性 W-O-C 复合电极材料, 并研究高温处理工艺对材料形貌、微观结构演变、物相和电催化性能的影响。

## 1 实验

实验所用主要原材料: 偏钨酸铵 (AMT, 99.5%, AR)、氢氧化钾 (KOH, 85%)、甲醇 ( $CH_3OH$ , AR), 购于阿拉丁试剂有限公司、细菌纤维素 (BC) 购于桂林奇宏科技。

碳气凝胶 (CA) 的制备: 将 BC 放入浓度为 1% (质量分数) NaOH 溶液中, 80 °C 下浸渍 2 h, 取出后

收稿日期: 2022-04-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51871201); 浙江省自然科学基金 (LY16E010004)

作者简介: 沈忠伟, 男, 1997 年生, 硕士生, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014, E-mail: 287600215@qq.com

用去离子水多次清洗至 pH 值呈中性，将其冷冻干燥 12 h 后，放入管式炉中，在 N<sub>2</sub> 气氛中，以 5 °C/min 升温至 700 °C 保温 2 h，随炉冷却后得到 CA。

W-O-C/CA 的制备：典型制备工艺为配制 20 mmol/L AMT 溶液 50 mL，加热至 60 °C，将 CA 放入其中浸渍 4 h 后取出，冷冻干燥 12 h，随后在混合气氛 (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>=9:1) 中，以 1 °C/min 升温至 700 °C，保温 2 h，冷却后得到 W-O-C/CA 样品。为研究高温处理对催化电极微观形貌与催化性能的影响，在不同保温温度和保温时间制备了多种样品。其中 WOC-X00-2 为不同温度下保温 2 h 后制备的试样，X=5, 7, 9, 11；WOC-700-Y 代表 700 °C 不同保温时间制备的试样，Y=2, 4, 8, 16 h。

WC/CA 的制备：在相同浸渍条件下，获得钨盐前驱体/CA 试样，将其先在 N<sub>2</sub> 气氛中以 5 °C/min 升温至 700 °C 保温 2 h，随后将气体换为混合气体 (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>=9:1)，以 1 °C/min 的升温速率升温至 900 °C 保温 2 h，冷却后得到 WC-900-2，以此研究 WC/CA 对甲醇催化氧化性能的影响。图 1 为样品制备流程示意图。

采用日本 Ultima I V 型组合式多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相表征，靶材为 Cu 靶 (波长 0.1546 nm)，测试范围 2θ=10°~80°，扫描速度 20°/min。采用 FEI 的 Nano nova 450 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征样品的微观形貌，电压为 15 kV。采用其配套能谱仪 (EDS) 分析元素组成。使用透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin) 对样品的微观形貌进行表征，获取选区电子衍射 (SAED) 图和高角环形暗场像 (HAADF)。采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品元素电子结合状态进行表征。

所有电化学测试均使用标准三电极系统进行，制备试样为工作电极，Pt 片 (1.5 cm×1.5 cm) 为对电极，饱和甘汞电极 (SCE, E=0.268 V vs NHE) 为参比电极。使用电化学工作站 (CHI 760D) 在室温下进行测试。循环伏安法 (CV) 电位测试范围在 -0.5~1.0 V，扫描速率为 50 mV/s。在含 1 mol/L KOH 和 0.5 mol/L 甲醇的混合水溶液 (50 mL) 中表征甲醇电催化氧化性能，在 0.8 V 下进行 3600 s 计时电流测试，通过 1000 次 CV 循环进行评估电极循环稳定性，使用交流阻抗测试 (EIS) 表征电极电荷转移电阻，频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相表征

图 2 反映了不同高温处理条件对样品物相和元素

价态的影响。图 2a 为不同高温处理温度下制备样品的 XRD 图谱，在 500 °C 下，因温度较低，样品中负载颗粒物相为偏钨酸铵 (AMT) 分解后的 WO<sub>3</sub>，在 2θ=43.9° 处出现 C 衍射峰，这是 CA 在热处理下导致的碳化，WO<sub>3</sub> 峰强度较低。温度上升至 700 °C，甲烷部分分解，提供少量碳源，且保温时间较短，负载物发生部分还原和碳化，物相主要为 WO<sub>3-x</sub><sup>[28]</sup>，次相为 WO<sub>2</sub>，并且有部分碳化的 W<sub>2</sub>C 和 WC 存在。升温至 900 °C 保温 2 h 后，CH<sub>4</sub> 分解出更多碳源，钨前驱体的还原和碳化加剧，负载物主要物相为 W，图谱上该物相的衍射峰较尖锐，说明其颗粒晶化程度较高。而在 1100 °C 下，CH<sub>4</sub> 分解较彻底，碳源更易沉积在钨前驱体上并向内扩散，还原和碳化加剧，其主相为 WC，次相为 W<sub>2</sub>C，出现了石墨碳 (GC) 的峰，并且 GC 峰较宽说明其晶粒尺寸较小，这可能是高温下 CA 自身发生的石墨化反应。随温度升高，负载的钨基颗粒碳化过程为：W 前驱体→WO<sub>3</sub>→WO<sub>3-x</sub>→WO<sub>2</sub>→W→W<sub>2</sub>C→WC，Dang 等<sup>[29]</sup>的实验也证实了类似碳化过程。

图 2b 表征了 700 °C 下保温时间对样品物相的影响。在保温 2 h 后制得的样品主相为 WO<sub>3-x</sub>，次相为 WO<sub>2</sub>、W<sub>2</sub>C 和 WC。随着保温时间的延长，碳化继续进行，因此 WO<sub>3-x</sub> 峰强度减小，WO<sub>2</sub> 峰强度增强，在 4 h 时制得试样的主相为 WO<sub>2</sub>，次相为 WO<sub>3-x</sub>，并且有少量的 W 生成。当保温时间延长至 8 h 时，其主相为 W，次相为 WO<sub>2</sub> 和 WO<sub>3-x</sub>，并且有少量的 W 被进一步碳化生成 WC<sub>x</sub>。随着保温时间进一步延长至 16 h 后，碳化进一步加剧，WC<sub>x</sub> 相增强，此时物相由 WC<sub>x</sub>、W 和 WO<sub>2</sub> 组成，这说明在 700 °C 保温处理，钨前驱体的碳化并不彻底，负载的钨基颗粒碳化过程为：W 前驱体→WO<sub>3</sub>→WO<sub>3-x</sub>→WO<sub>2</sub>→W→WC<sub>x</sub>→WC。

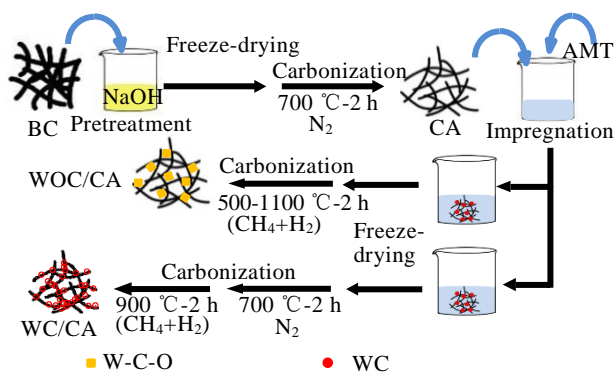


图 1 实验流程示意图

Fig.1 Illustration of the preparation of samples

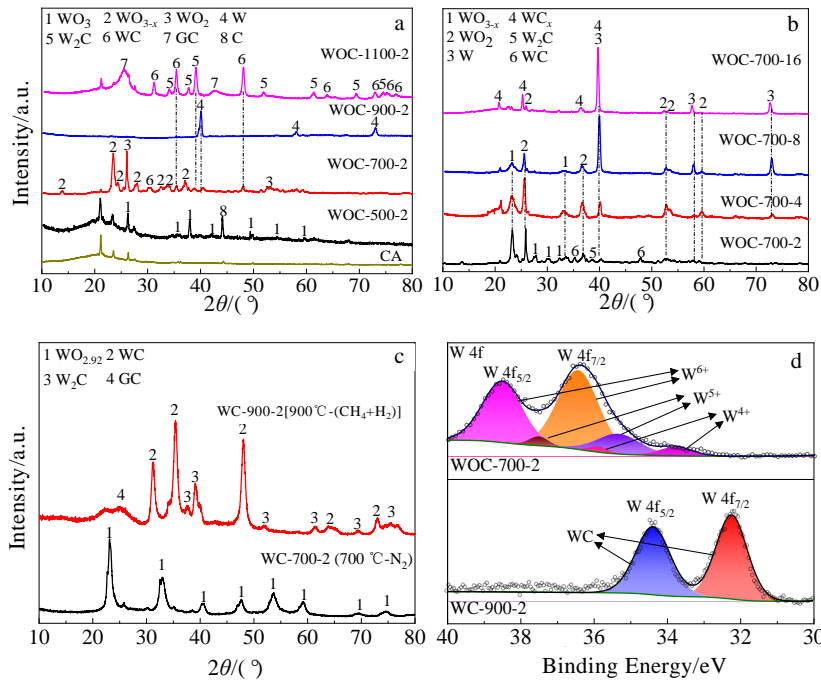


图 2 不同条件下制得样品的 XRD 图谱和 XPS 图谱 (W 4f)

Fig.2 XRD patterns of samples prepared under different conditions: (a) WOC-X00-2, (b) WOC-700-Y, (c) WC-900-2; XPS spectra of W 4f of WOC-700-2 and WC-900-2 samples (d)

图 2c 为分步气氛调控（先 N<sub>2</sub> 后 CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> 混合气氛）制备的样品 WC-900-2 的 XRD 图谱，在 700 °C 下 N<sub>2</sub> 气氛保温 2 h，钨前驱体均匀转化为主要物相 WO<sub>2.92</sub>。随后将气氛转化为 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 混合气氛，升温至 900 °C 保温 2 h，钨基颗粒主相为 WC，次相为 W<sub>2</sub>C。与 WOC-900-2 相比，采用分步气氛调控高温处理的方式可以更高效地还原碳化制得 WC，缩短了高温处理时间。钨基颗粒碳化过程为：W 前驱体 → WO<sub>2.92</sub> → W → W<sub>2</sub>C → WC。

图 2d 表征样品 WOC-700-2 和 WC-900-2 试样中 W 元素电子结合状态。对于 WOC-700-2，电子结合能为 36.4 和 38.6 eV 处的衍射峰分别对应 W<sup>6+</sup> 4f<sub>7/2</sub> 和 W<sup>6+</sup> 4f<sub>5/2</sub>，而 35.3 和 37.5 eV 处的衍射峰分别对应 W<sup>5+</sup> 4f<sub>7/2</sub> 和 W<sup>5+</sup> 4f<sub>5/2</sub>，证明了缺氧相氧化钨 WO<sub>3-x</sub> 的出现，33.7 和 35.9 eV 处的衍射峰分别对应 W<sup>4+</sup> 4f<sub>7/2</sub> 和 W<sup>4+</sup> 4f<sub>5/2</sub>，表明了 WO<sub>2</sub> 的存在。对于 WC-900-2，在 32.3 和 35.5 eV 处有一对 W 4f 衍射峰，对应于 W-C 键，证实 WC 的形成，表明分步气氛调控高温处理下钨前驱体已完全碳化。

### 2.2 形貌表征

图 3a 为样品的宏观形貌，从图中可以看出 BC 经过冷冻干燥和碳化后制得 CA，尺寸收缩率约为

50%。样品 WOC-700-2 在经过多次大幅度弯曲后，仍能恢复至原貌，这说明样品保留了 CA 良好的柔性（图 3b）。图 3c 表征了 CA 的微观形貌，其由大量纳米纤维构成，纤维直径为 10~20 nm。纳米碳纤维和三维多孔网络结构赋予材料良好柔性和高比表面积。

图 4a~4d 是 WOC-X00-2 的 SEM 形貌和元素分布，反映了高温处理温度对样品形貌的影响。可以看出，在 900 °C 以下制备的样品整体保留了 CA 的三维多孔结构，纤维形貌和尺寸变化不大。在 500 °C 制备样品部分纤维缠结处有少量钨氧化物颗粒形成。升温至 700 °C，有利于 CH<sub>4</sub> 分解，钨前驱体开始被还原碳化，部分区域产生粒径约为 350 nm 的颗粒，主要由 W、O 元素组成，结合 XRD 结果分析，颗粒主相为 WO<sub>3-x</sub>，此外，W 元素还以更小颗粒氧化物和碳化物（WC 和 W<sub>2</sub>C 相）的形态分布在纤维上。

温度升至 900 °C，样品在个别区域出现粒径约为 500 nm 的多边形 W 颗粒，其中 O 含量较 WOC-700-2 大大减少，这是由于温度升高，还原和碳化加剧，使得原有的钨氧化物颗粒还原成了单质 W。而在 1100 °C 碳纤维形貌发生变化，直径从 20 nm 粗化至约 300 nm，且其表面发生纳米片化，W 的碳化物以纳米尺寸的形式分布于纤维上，这是由于在高温下，

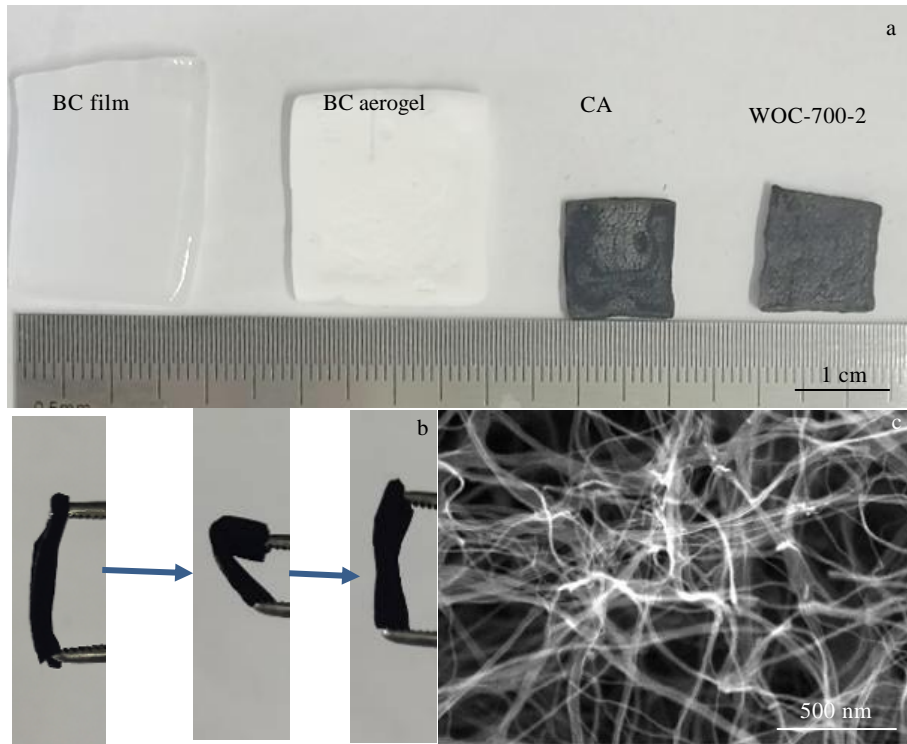


图 3 样品的宏观形貌、柔性测试和 CA 的微观形貌

Fig.3 Macro-morphologies of samples (a); the flexibility of WOC-700-2 (b); SEM morphology of CA (c)

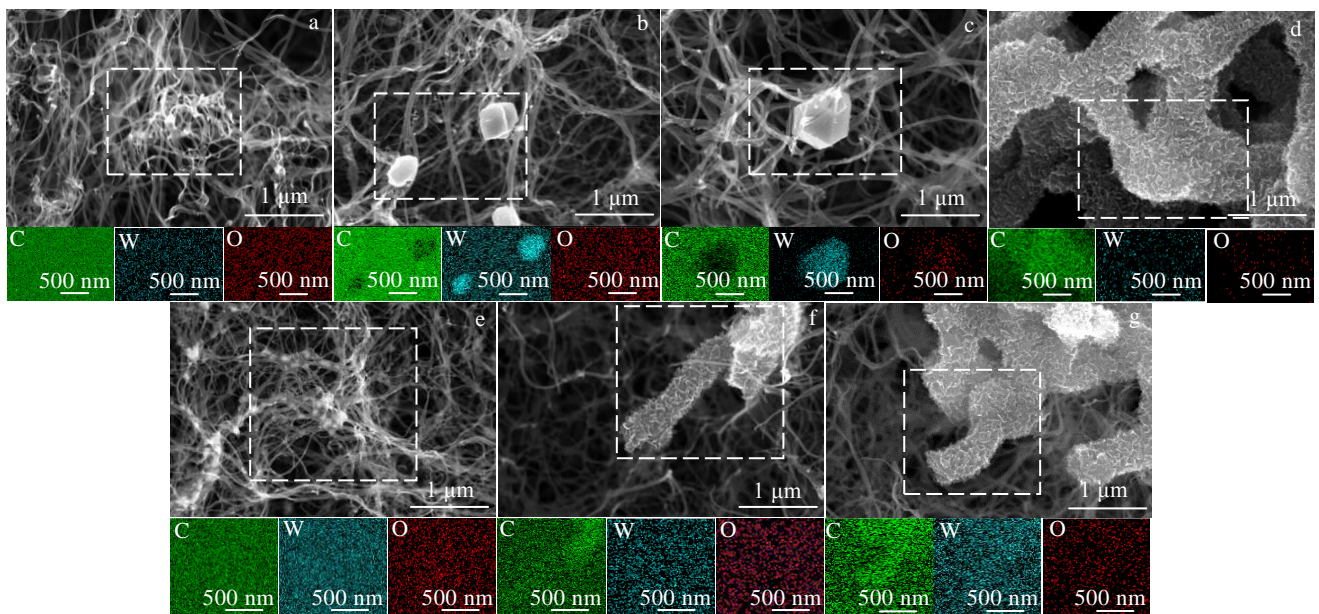


图 4 不同温度和保温时间下制得样品的 SEM 形貌和 EDS 元素面扫描

Fig.4 SEM morphologies and EDS element mappings corresponding to the white box in the figure of samples prepared at different temperatures for different time: (a) WOC-500-2, (b) WOC-700-2, (c) WOC-900-2, (d) WOC-1100-2, (e) WOC-700-4, (f) WOC-700-8, and (g) WOC-700-16

碳纤维发生的石墨化或 C 的沉积导致, 且样品失去柔性。

图 4e, 4f 是 WOC-700-Y 的 SEM 形貌, 反映了 700 °C 下保温时间对样品形貌的影响。按前文描述, 保温 2 h, 样品上纤维上部分区域出现  $WO_{3-x}$  颗粒 (图 4a)。在保温 4 h 后, 在纤维上发现许多较小颗粒的存在, 这是由于随着保温时间的延长, 原先在纤维外部的  $WO_{3-x}$  颗粒进一步被还原碳化化为  $WO_2$ 。随着保温时间延长至 8 h, 部分区域出现了纳米片组装结构, 这与 WOC-1100-2 类似, 这说明随着保温时间进一步延长, 伴随着碳化的进行, 纤维上出现片层状石墨或 C 的沉积, 从而形成纳米片结构。随着保温时间延长至 16 h, 部分区域的纤维片层状石墨化加剧, 纳米片增多, 生成的碳化钨分布在该纳米片结构上, 但还有部分区域保留原纤细纤维结构。该现象说明在 700 °C 下,  $CH_4$  分解的碳源有限, 钨前驱体的还原碳化不均匀。

图 5 为分步气氛调控制备的 WC-900-2 的 SEM 形貌和 EDS 元素面扫描。样品在第一阶段 700 °C 下  $N_2$  保温 2 h 后形貌, 在纤维缠结处出现大量大颗粒, 粒径约为 500 nm, 由 W 和 O 构成 (图 5a), 结合 XRD (图 2c) 分析, 颗粒为  $WO_{2.92}$ 。随后在混合气氛 ( $CH_4+H_2$ ) 中 900 °C 保温 2 h, 制得样品形貌整体保留了 CA 的三维多孔纤维结构, 纤维尺寸较均匀, 原本  $WO_{2.92}$  颗粒消失, 且 C、W 元素的均匀分布, 结合物相分析, 说明通过分步热处理的方式先将钨前驱体完全转化为  $WO_{2.92}$  后, 在随后 900 °C 碳化过程中, 颗粒分解, 以更小的 WC 形式负载在纤维上, 且纤维也发生了粗化。

使用 TEM 进一步分析样品微观形貌, 图 6a 展示了 CA 的纳米纤维结构, 纤维直径约为 10 nm。图 6b 显示 WOC-700-2 有大量颗粒负载在纤维缠结处, 此外纤维上还存在着粒径约为 20 nm 的小颗粒。图 6c, 6d 为 WOC-700-2 2 个区域的高分辨透射电镜像 (HRTEM) 和选区电子衍射 (SAED) 花样, 晶面间距为 0.37、0.27 和 0.22 nm 的晶面分别对应  $WO_{3-x}$  (110), (200) 和 (201), 这证明了缺氧相氧化钨的存在。此外晶面间距为 0.19 和 0.35 nm 的晶面分别对应 WC (101) 和  $WO_2$  (011), 说明纤维上存在 WC 和  $WO_2$  颗粒。

图 6e 表明 WC-900-2 的纤维结构发生变化, 直径粗化约为 25 nm, 表面有细小纳米片生成, 这是其纤维上发生的石墨化导致, 但由于温度较低, 因此纳米片化程度较弱。其次, 高角环形暗场像 (HAADF) (图 6f) 表明该样品的纤维上有大量纳米颗粒存在, 平均粒径约为 1.6 nm, 图 6g, 6h 表明了 WC 的

存在, 晶面间距为 0.28、0.25 和 0.19 nm 的晶面分别对应 WC (001), (100) 和 (101)。而晶面间距为 0.34 nm 的晶面对应于石墨化碳 GC (002)。分步气氛调控有效消除钨前驱体还原碳化不均匀的现象, 可获得均匀分散的 WC 纳米颗粒。

### 2.3 电化学性能

图 7a 为试样在 1 mol/L KOH 水溶液中的循环伏安 (CV) 曲线。可以看出, WOC-500-2 试样没有明显的氧化还原峰, WOC-700-2 在 -0.15 V 处发现 1 个氧化峰, 其对应  $WO_{3-x}$  中  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  的转化, WOC-900-2 试样在 -0.39 V 处发现 1 个还原峰, 对应于  $W^{5+} \rightarrow W^{4+}$  的转变。

图 7b 表明随着温度的上升, WOC-X00-2 电极电流密度 (@0.8 V) 先增加后减少, 其中 WOC-700-2 具有最高的峰电流密度 ( $76.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), 具有典型的甲醇催化氧化峰, 且起峰电位也最低, 约为 0.4 V。插图中电极在 2 种测试溶液中 0.8 V 下电流密度差值表明了电极对甲醇氧化催化的贡献, WOC-700-2 对于甲醇氧化催化具有最大的贡献, 大量  $WO_{3-x}$  颗粒作为主要活性位点氧化催化甲醇, 缺氧相氧化钨的存在产生大量的氧空位, 促进电子转移, WC 的存在可以作为助催化发挥作用,  $CO_{ads}$  在 WC 表面的弱吸附作

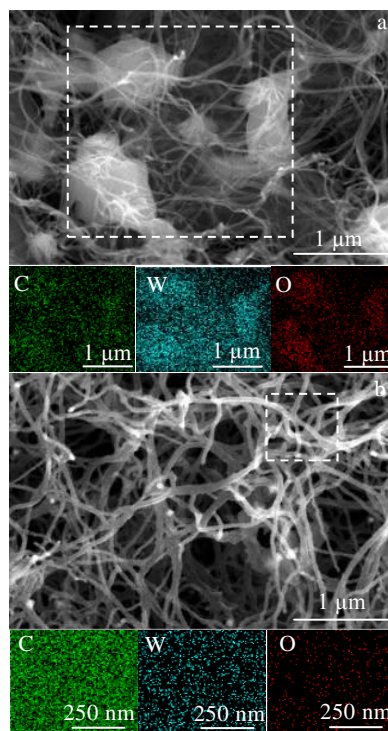


图 5 WC-700-2 和 WC-900-2 的 SEM 形貌和 EDS 元素面扫描  
Fig.5 SEM morphologies and EDS element mappings corresponding to the white box in the figure of WC-700-2 (a) and WC-900-2 (b) samples

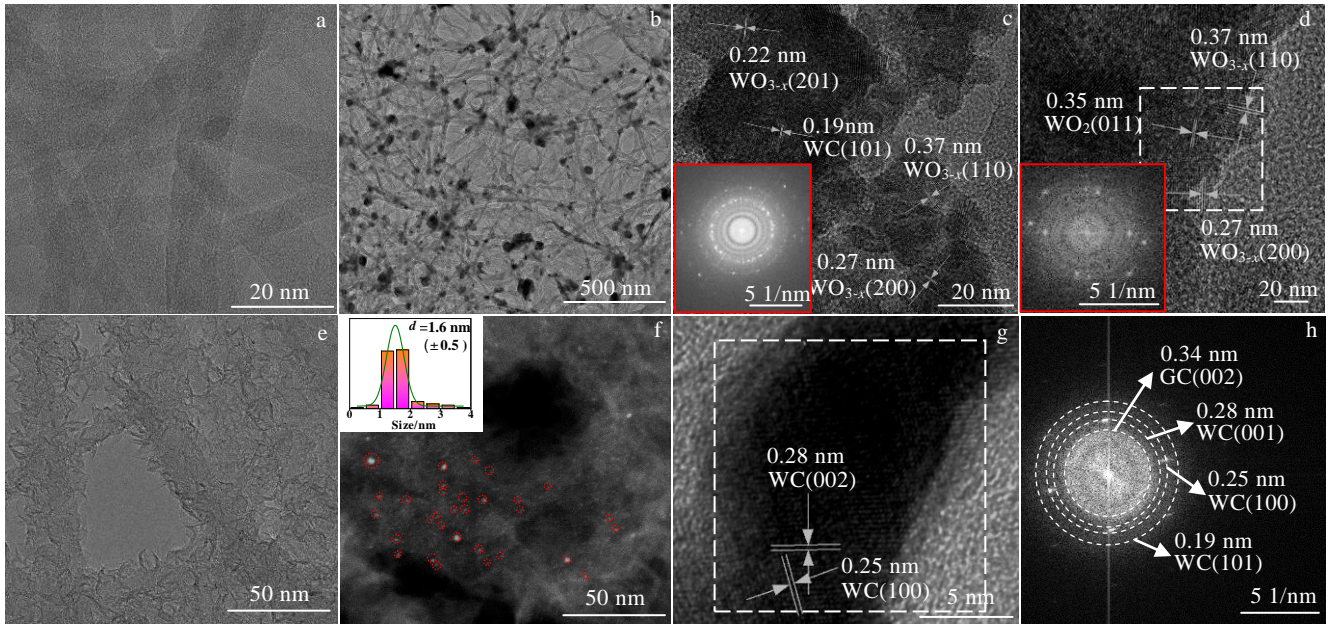


图 6 CA、WOC-700-2 和 WC-900-2 的 HRTEM 像、SAED 花样和 HAADF 像

Fig.6 TEM images of CA (a) and WOC-700-2 (b); HRTEM images of WOC-700-2 and SAED patterns (c, d); TEM image of WC-900-2 (e); HAADF image of WC-900-2 and particle size distribution (f); HRTEM image of WC-900-2 (g); SAED pattern of the select area in Fig.6g (h)

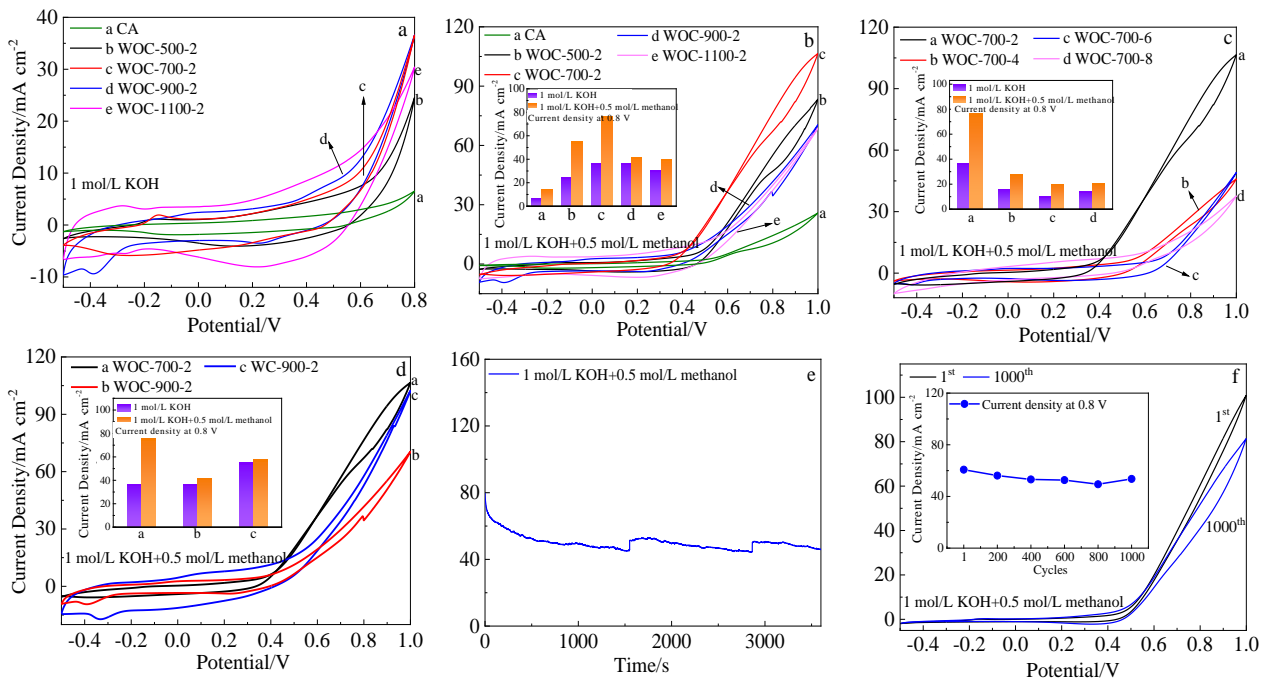


图 7 WOC-X00-2、WOC-700-Y 和 WC-900-2 电极在不同测试溶液中的 CV 曲线，0.8 V 下电流密度值，以及 WOC-700-2 电极在 0.8 V 下 3600 s 计时电流测试和 1000 次循环 CV 测试

Fig.7 CV curves of WOC-X00-2 (a, b), WOC-700-Y (c), WOC-700-2、WOC-900-2 and WC-900-2 (d) (the inset images in Fig.7b-7d are the current densities at 0.8 V in different solutions); chronoamperometric test of WOC-700-2 at 0.8 V (e); CV curves of WOC-700-2 measured at 1000 cycles (f) (the inset image is the current densities at 0.8 V)

用可以减少中毒现象, 提升电化学性能<sup>[17]</sup>。WOC-900-2 和 WOC-1100-2 具有一定的电流密度, 但因其主相分别为 W 和 WC, 对甲醇的催化氧化反应较弱, 而电流密度的上升来自于 W 和 WC 对电极导电性的增强。

图 7c 为 WOC-700-Y 电极的 CV 曲线, 随制备样品保温时间的延长, 反应加剧, 作为主要催化活性位点的  $\text{WO}_{3-x}$  大量减少, 峰电流密度下降, 且其对甲醇的氧化催化性能也随之减弱。

图 7d 为 3 种电极在 1 mol/L KOH + 0.5 mol/L 甲醇混合水溶液中的 CV 曲线对比图。WC-900-2 电极具有较高的电流密度 ( $59 \text{ mA cm}^{-2}@0.8 \text{ V}$ ), 大量纳米 WC 颗粒分布在纤维上作为电子转移的通道大大提高了电极的导电性, 但其在 1 mol/L KOH 溶液和 1 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇溶液中峰电流密度的差值很小, 这说明电极上 WC 对甲醇的氧化催化贡献很弱, 其本身不具备强的甲醇氧化催化能力。

从 WOC-700-2 电极在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇水溶液中 0.8 V 下的计时电流曲线 (图 7e) 中, 可以看出其在初始 500 s 下降较快, 随后趋于稳定, 3600 s 后电流密度为初始值的 73%, 曲线中跳跃点的产生是由于该时刻累积的大气泡从电极上脱出导致的。而对其进行 1000 次循环 CV 测试, 并观察其峰电流密度 ( $@0.8 \text{ V}$ ) 变化趋势, 结果显示峰电流密度衰减程度较小, 在 1000 次循环后电流密度保留了初始值的 88% (图 7f), 这说明该电极具有良好的长循环寿命和电催化稳定性。

图 8 为 3 种电极在 1 mol/L KOH + 0.5 mol/L 甲醇混合水溶液中的 EIS 曲线, 曲线中半圆代表电荷转移电阻  $R_{ct}$ 。可以看出, CA 具有最高的  $R_{ct}$ 。电极 WC-900-2 的  $R_{ct}$  最低, 这说明大量高导电性的 WC 纳米颗粒作为电荷转移的通道, 有助于增强电导率以提升电极电流密度。但如前文所述, WC 对甲醇的电

极催化性能提升作用不大。电极 WOC-700-2 的  $R_{ct}$  介于两者之间, 这得益于  $\text{WO}_{3-x}$  颗粒的负载, 氧空位的存在有利于电荷转移, 降低电阻, 同时该电极纤维上存在钨的碳化物, 可以提高导电性, 有助于催化性能的增强。

### 3 结 论

1) 以偏钨酸铵为前驱体, 细菌纤维素衍生的碳气凝胶为模板, 制备了柔性三维多孔 W-O-C/CA 复合催化电极材料。随着温度提升其物相主要发生如下变化: W 前驱体  $\rightarrow \text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$ ; 在 700 °C 下, 随保温时间的延长, 物相主要变化如下: W 前驱体  $\rightarrow \text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{WC}_x \rightarrow \text{WC}$ 。而 CA 中纤维在高温和长时间处理后发生粗化形成纳米片结构。

2) 700 °C 保温 2 h 制备的电极具有良好的甲醇电催化性能和稳定性, 0.8 V 下峰电流密度为  $76.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1000 次循环后峰电流密度保持初始值的 88%,  $\text{WO}_{3-x}$  颗粒作为催化活性位点分布在纳米纤维上, WC 的存在可以促进电导率从而提升电化学性能。但若 WC 含量进一步升高, 其对甲醇电催化性能下降。

3) 该复合电极的制备方法简便, 成本较低, 性能良好, 具有良好的抗 CO 中毒性, 有望用于便携式电源或微型甲醇燃料电池阳极。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Yuchao, Chu Fulu, Zeng Jian *et al.* *ACS Nano*[J], 2021, 15(1): 210
- [2] Wu Qifan(吴啟帆), Chen Zihao(陈子浩), Zhang Haiqing(张海清) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 138
- [3] Guo Ruihua(郭瑞华), Yao Yishuai(姚仪帅), An Shengli(安胜利) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2511
- [4] Wang Yanhui, Su Jing, Dong Liang *et al.* *Chem Cat Chem*[J], 2017, 9(20): 3982
- [5] Yang Wenlong, Yang Xianpeng, Jia Jun *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 244: 1096
- [6] Xie Yunyun(谢芸芸), Hou Guangya(侯广亚), Cao Huazhen(曹华珍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(2): 636
- [7] Ao Dana, Shi Yue, Li Shuyuan *et al.* *Catalysts*[J], 2021, 11(7): 1
- [8] Du Jiannan, You Shijie, Li Xuerui *et al.* *ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2020, 12(1): 686
- [9] Xu Hao(徐浩), Li Anjin(李安金), Yaochen Siqu(姚陈思琦)

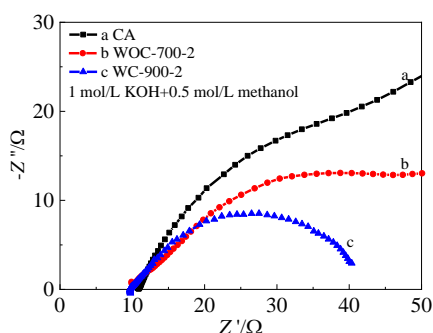


图 8 CA、WOC-700-2 和 WC-900-2 电极的 EIS 测试曲线

Fig.8 EIS curves of CA, WOC-700-2 and WC-900-2

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3890
- [10] Xiao Peng, Ge Xiaoming, Wang Haibo *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(10): 1520
- [11] Yang Huanping, Liu Jilei, Wang Jin *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 216: 246
- [12] Shi Meiqin, Yang Pianpian, Huang Lizhen *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 238: 210
- [13] Dubal Deepak P, Chodankar Nilesh R, Qiao Shizhang. *Small*[J], 2019, 15(1): 1
- [14] Poláček Jan, Johánek Viktor, Ostroverkh Anna *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2019, 228: 147
- [15] Shen Fang, Jiang Wenjie, Qian Guangfu *et al. Journal of Power Sources*[J], 2020, 458: 228 014
- [16] Zhou Xiaosong, Qiu Yejun, Yu Jie *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(18): 6607
- [17] Li Jiahuan, You Shijie, Liu Mingyang *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 265: 118 574
- [18] Wang Lu, Li Mingtao, Huang Zhiyu *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 264: 282
- [19] Ham Dong Jin, Kim Young Kwon, Han Seung Hyun *et al. Catalysis Today*[J], 2008, 132(1-4): 117
- [20] Liu J M, Meng H, Li J L *et al. Fuel Cells*[J], 2007, 7(5): 402
- [21] Li Yahui(李亚辉), Zhang Jianfeng(张建峰), Cao Huiyang(曹惠杨) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2020, 35(1): 79
- [22] Wei Pengkun, Hao Zewei, Yang Yang *et al. Nano Research*[J], 2020, 13(12): 3292
- [23] Zhang Zhen(张震), Zhao Shuang(赵爽), Chen Guobing(陈国兵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3977
- [24] Liu Yong, Lu Ting, Sun Zhuo *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(16): 8693
- [25] Hou Guangya, Lv Ziye, Tang Yiping *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(32): 16 049
- [26] Lv Ziye(吕子夜), Tang Yiping(唐谊平), Cao Huazhen(曹华珍) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2020, 35(10): 1142
- [27] Bong Sunyool, Han Donghoon. *Electroanalysis*[J], 2019, 31(7): 1311
- [28] Shen Zhenguang, Zhao Zengying, Wen Jian *et al. Journal of Nanomaterials*[J], 2018, 2018: 1
- [29] Dang Jie, Wu Yijie, Lv Zepeng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 745: 421

## Preparation and Electrocatalytic Oxidation Performance of Flexible W-O-C/Carbon Aerogel Electrodes

Shen Zhongwei, Zhang Jianli, Tang Yiping, Cao Huazhen, Zheng Guoqu, Hou Guangya  
(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** In this study, carbon aerogel (CA) substrates were prepared by using bacterial cellulose as template, then flexible W-O-C/CA and WC/CA composite electrode materials were prepared by impregnation and high temperature treatment. The effects of preparation process on the phase, morphology and electrocatalytic performance of methanol were investigated. With the increase of heat treatment temperature and the extension of holding time, the phase change occurs as tungsten precursor→tungsten oxide ( $WO_3$ ,  $WO_{3-x}$ ,  $WO_2$ )→W→ $WC_x$ →WC. For the flexible electrode prepared at 700 °C for 2 h, the phases of the supported particles are oxygen-deficient tungsten oxide ( $WO_{3-x}$ ),  $WO_2$  and tungsten carbide (WC). The electrode has good electrocatalytic performance for methanol oxidation (peak current density of 76.5 mA  $cm^{-2}$  at 0.8 V) and long-term cycling stability, the peak current density remains 88% of the initial value after 1000 cycles. This flexible electrode is expected to be used in the anode of portable or micro methanol fuel cell.

**Key words:** methanol electrocatalytic oxidation; carbon aerogel; catalytic electrode; tungsten carbide

Corresponding author: Hou Guangya, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, E-mail: houguangya@zjut.edu.cn