

# 过渡金属碳化物催化材料研究进展

李玲<sup>1</sup> 王晓慧<sup>1</sup> 张雪<sup>1</sup> 郝梦辉<sup>1</sup> 孟杰<sup>2\*</sup>

(1.河北大学物理科学与技术学院,河北省光电信息材料重点实验室,保定 071002;

2.河北大学附属医院消化内科,保定 071002)

**摘要** 开发高性能电极材料是推进能量转换和储存领域发展的关键。综述了过渡金属碳化物(TMC)的合成及其在新能源领域电化学应用(如析氢反应、氧化还原反应及染料敏化太阳能电池)中的最新进展,指出TMC的电化学性质以及电催化反应与其晶体结构、形貌和组成有关。最后讨论了高性能TMC电极的合理设计,展望了TMC未来的研究方向和发展前景。

**关键词** 过渡金属碳化物,染料敏化太阳能电池,析氢反应,氧化还原反应

## Research progress of transition metal carbide catalytic material

Li Ling<sup>1</sup> Wang Xiaohui<sup>1</sup> Zhang Xue<sup>1</sup> Hao Menghui<sup>1</sup> Meng Jie<sup>2</sup>

(1.Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002; 2. Department of Digestive Medicine, Affiliated Hospital of Hebei University, Baoding 071002)

**Abstract** High-performance electrode materials are the key to advances in the areas of energy conversion and storage. The recent advances in the synthesis of transition metal carbides (TMC) and electrochemical applications in the field of new energy including hydrogen evolution reactions, oxygen redox reactions and dye-sensitized solar cells were summarized. The electrochemical properties and electrocatalytic reactions of TMC were related to their crystal structure, morphology and composition. Finally, the rational design of high performance TMC electrode was discussed, and the future research trend and prospect were forecasted.

**Key words** transition-metal carbide, dye-sensitized solar cells, hydrogen evolution reaction, oxygen reduction reaction

能源是国民经济赖以生存和发展的基础。为了保证人类社会可持续发展,迫切需要寻找新的清洁能源,提高一次能源的利用效率。染料敏化太阳能电池(DSSCs)、电解水装置和燃料电池等电化学储能器件是当前能量转化和储存领域的研究热点。然而,目前电极所使用的Pt基电催化剂的高成本和不稳定性使得大规模商业化应用遭遇瓶颈。因此,研发低成本的非贵金属高性能电极材料是当前能量转化以及储能领域的关键<sup>[1-3]</sup>。

自1973年Levy等报道了碳化钨(WC)具有类似Pt族金属的电子层结构和催化性质以来,其微观结构和催化机理引起学术界广泛关注。过渡金属碳

化物(TMC)除了具有独特的物理化学性质外,如高熔点、极高的硬度等(碳化钽和碳化铪是已知的所有材料中熔点最高的),还表现出高导电性和化学稳定性,是应用前景广阔的电极催化材料。

## 1 TMC的基本性质

IVB-VIB族TMC和氮化物(TMN)被称为“间充性合金”<sup>[4-5]</sup>,即体积较小的碳原子或氮原子占据金属原子密堆积层的孔穴,通常形成简单的晶体结构。常见的TMC/TMN晶体结构中,金属原子形成面心立方(fcc)、六边形密堆积(hcp)和简单六方(hex)结构,碳/氮原子占据了金属原子间隙位<sup>[6]</sup>。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51772073, 21201053, 51607054, 51762013);河北省杰出青年基金(A2017201082, A2018201019);河北省第二批青年拔尖人才计划项目(702800116025);河北大学研究生创新资助项目(hbu2018ss63)

**作者简介:**李玲(1980-),女,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为敏化太阳能电池。

**联系人:**孟杰(1979-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料应用。

根据 Hägg 规则,间充化合物的晶体结构取决于非金属元素与过渡金属元素的原子半径比: $r = r_x/r_m$ 。其中, $r_x$ 和 $r_m$ 分别为非金属原子和金属原子的半径。当 $r < 0.59$ 时,间充化合物形成简单的晶体结构(如 fcc, hcp, hex 等)。对于 Ti, V, Mo 和 W 的碳化物以及 TMN 而言,半径比率范围在 0.491~0.576。

TMC 原子间有 3 种作用不同的键:共价键、离子键和金属键<sup>[7]</sup>。金属键的成分与化合物中金属-金属键的重排有关;共价键的成分是金属和非金属原子间形成的共价键;而离子键的成分是以金属和非金属原子间的电子转移为特征的。一般来说, TMC 最重要的电子性质涉及以下 2 个方面:(1)电荷转移的方向和数量;(2)碳化物的形成过程对金属 d 轨道的影响。在形成间质 TMC 期间,金属晶格扩展、金属原子之间的距离增加,导致金属 d 带扩大、价电子增加,产生类似于第Ⅷ族贵金属的催化性质,从而使 TMC 在电化学反应中表现出优良的催化性能。

与 TMC 相比,过渡金属氧化物 TMO 或硫化物 TMD 的合成在相对低的温度下进行,通过合成可以控制产物的尺寸和形貌。然而,用作电极材料时 TMO 和 TMD 导电性相对较差<sup>[8]</sup>。TMC 具有优异的电子性能、良好的化学稳定性和热稳定性,不容易被稀酸(氧化性酸和氢氟酸除外)或碱性溶液腐蚀<sup>[9]</sup>。与 Pt 族金属相比, TMC 来源丰富,在成本上有很大优势,对催化剂毒化作用耐受性强,因此有望成为替代 Pt 基催化剂的优质材料。

## 2 TMC 的应用

### 2.1 TMC 在 DSSCs 中的应用

与传统太阳能电池相比, DSSCs 具有成本低、制作工艺简单、光电转换效率高的特点。为了降低 DSSCs 的成本,用低成本对电极替代昂贵的 Pt 对电极是一种可行的方法。

2010 年 Jang 等<sup>[10]</sup>首次将 WC 作为 DSSCs 对电极催化材料,通过聚合物诱导水热法(PD)和微波辅助法(MW)制备出介孔碳化钨 WC-PD 和 WC-MW,所制材料 BET 比表面积分别为 64,73 m<sup>2</sup>/g,光电转换效率分别达到 6.61% 和 7.01%,接近 Pt 电极效率(8.23%)。

Ko 等<sup>[11]</sup>通过加热层状的氧化钨制备出 WC 颗粒作为 DSSCs 对电极。制备过程如下:将偏钨酸钠水合物作为前驱体溶于 25℃ HCl 溶液中(5 mol/L),

于 120℃ 加热搅拌 60 min。将合成的氧化钨水合物在甲烷/氢气气氛下,分别于 700, 800, 900℃ 加热。在 800℃ 得到的样品其光电转换效率为 4.2%,但 BET 比表面积偏小,低于 Pt/C 对电极效率(5.22%)。

“尿素-金属路线法”又称“一锅法”。将金属氯化物或氯氧化物溶解在乙醇中形成金属原酸酯,然后加入不同含量的尿素,形成一种凝胶状的尿素-金属前驱体,在不同的温度下烧结即可合成出金属氯化物、TMN 和碳化物等<sup>[12]</sup>。Wu 等<sup>[13]</sup>用“尿素-金属路线法”合成了碳化二钨(W<sub>2</sub>C)作为 DSSCs 对电极, W<sub>2</sub>C 光电转换效率为 6.68%, Pt 对电极效率为 7.65%。Yun 等<sup>[14]</sup>制备了 3 种基于钽(Ta)的二元化合物对电极材料(TaO<sub>x</sub>, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)用于 DSSCs。扫描电镜分析表明, Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 具有不规则的板层形貌,板状的颗粒团聚形成了大的裂缝和孔隙,较大的 BET 比表面积为 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原提供了更多的催化活性位点。Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 对电极的光电转换效率为 7.39%,填充因子为 0.74,接近 Pt 对电极效率(7.57%)。

活性炭、有序介孔碳(OMC)、碳纳米管(CNT)、石墨烯等碳材料具有优异的热稳定性和化学稳定性<sup>[15]</sup>,但是碳材料在还原 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 时电催化活性低,导致 DSSCs 光电转换效率低。为克服单一碳材料和过渡金属化合物的缺陷,人们尝试将无机金属化合物纳米颗粒负载在碳材料上制备复合材料,以期在电催化活性、电子传输方面获得更好的性能。因为纳米碳材料可以为高活性的纳米颗粒提供有效支撑,防止比表面积小的纳米颗粒聚集<sup>[16]</sup>,因此有利于提高 DSSCs 性能。

Wu 等<sup>[17]</sup>用三嵌段聚合物 Pluronic F127 为软模板,加入金属前驱体在氮气气氛下碳化,然后将大粒径块状的 MoC、WC 纳米颗粒分别嵌入 OMC,材料 BET 比表面积分别达到 611, 598 m<sup>2</sup>/g。用喷涂的方法将 MoC-OMC 和 WC-OMC 附着在氟掺杂二氧化锡导电玻璃(FTO)制成对电极,其光电转换效率分别达到 8.34% 和 8.18%,超过了 Pt 对电极效率(7.89%)。用商业化的 Mo<sub>2</sub>C 和 WC 作为对比,结果表明 Mo<sub>2</sub>C 和 WC 光电转换效率只有 5.70% 和 5.35%。为提高 Mo<sub>2</sub>C 和 WC 的光电转换效率,在材料中分别添加 TiO<sub>2</sub>(P25)和色素碳(CD)。P25 可以改善 Mo<sub>2</sub>C 和 WC 纳米颗粒与 FTO 导电玻璃之间的粘合度,改善对电极/基底之间的表面电子传输,CD 可以提高材料的导电率。研究结果表明,

Mo<sub>2</sub>C/P25/CD 和 WC/P25/CD 的光电转换效率分别为 8.14% 和 8.03%。

Liao 等<sup>[18]</sup>通过简单的固相热解过程原位合成了高结晶度石墨碳(GC)与碳化铁(Fe<sub>3</sub>C)复合催化材料 GC/Fe<sub>3</sub>C,通过调整盐酸处理时间优化 Fe<sub>3</sub>C 的含量。石墨碳的电子传导速率快,Fe<sub>3</sub>C 纳米颗粒有较高的催化活性,将 GC/Fe<sub>3</sub>C 作为 DSSCs 对电极,可以综合二者的优点,既改善了电解质与对电极之间的电子传输,又提高了对 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 还原的电催化性能。质量分数为 13.5% 的 GC/Fe<sub>3</sub>C 纳米复合材料表现出较高的光电转换效率(6.04%),与 Pt 对电极效率(6.4%)相当且性价比更高。

齐亚南<sup>[19]</sup>采用模板法合成了一系列碳球并制备了碳化钼球(Mo<sub>2</sub>C-MSs)。电化学测试表明,在基于传统 I<sup>3-</sup>/I<sup>-</sup> 电解液的 DSSCs 中,Mo<sub>2</sub>C-MSs 光电转换效率为 7.28%,与 Pt 对电极效率(7.85%)不相上下,较之前报道的碳化钼纳米颗粒(Mo<sub>2</sub>C-PS)光电转换效率(5.83%)提高了 25%。在基于 T<sub>2</sub>/T<sup>-</sup> 电对的新型有机电解液体系中,使用 Mo<sub>2</sub>C 对电极的 DSSCs 光电转换效率为 5.74%,远远大于 Pt 对电极效率(3.71%)。

Yun 等<sup>[20]</sup>通过软模板法原位合成碳化钽/介孔碳(TaC/MC)复合材料。TaC/MC 复合材料具有优异的光电转换效率(7.93%),高于 Pt 对电极效率(7.32%)。面心立方的 TaC 纳米颗粒具有良好的催化活性,一部分均匀地分散在 MC 表面,一部分嵌入 MC 中。多孔的 MC 框架结构提供了有效的电子传输网络,有助于电子在对电极和外电路之间的转移。

Zhao 等<sup>[21]</sup>使用静电纺丝法制备了 TiC/C 纳米纤维。在氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)溶液中浸泡 24h 后,添加还原剂,得到了表面修饰有微铂纳米颗粒(Pt NPs)的 TiC/C,其 BET 比表面积达到 500m<sup>2</sup>/g。电化学测试显示,TiC/C(无 Pt)对电极的光电转换效率只有 2.95%,TiC/C-Pt 对电极效率达到 7.21%,与 Pt 对电极效率相当(7.54%)。分布在 TiC 微晶表面的 Pt NPs 和 TiC 之间有着强烈的相互作用,提高了电催化活性。

Guo 等<sup>[22]</sup>通过金属-尿素路线,在不同的碳化时间和温度条件下,合成了一系列碳负载的 TMC 复合材料(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-C,Mo<sub>2</sub>C-C,WC-C,VC-C,NbC-C,TaC-C,TiC-C,ZrC-C,HfC-C 等)用于 DSSCs 对电极。电解质采用钴电解液。与单一无负载型碳化物材料相比,碳负载复合材料对钴氧化还原电对的

催化活性大幅提高,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-C,Mo<sub>2</sub>C-C 和 WC-C 对电极光电转换效率分别达到 8.85%、9.75% 和 9.42%,超过了 Pt 对电极效率(8.18%)。

碳载碳化物的高催化活性可归结于以下原因:(1)碳载体固有的催化活性;(2)碳化物和碳载体之间的协同催化作用;(3)碳载体提高了复合材料导电率;(4)消除了颗粒团聚现象,增加了碳载碳化物的表面积,提供了更多的催化活性表面;(5)松散多孔的通道有利于电解质的扩散。但根据目前的研究,尚不能确定主要影响因素。

## 2.2 TMC 在析氢反应中的应用

在酸性介质中,Pt 是最有效的析氢反应催化剂(0.02mA,1mA/cm<sup>2</sup>),但其最大的缺点是成本高且稀缺,目前的研究热点是开发非贵金属替代物。作为前途广阔的析氢反应催化剂,TMC 可以像 Pt 一样在 pH 0~14 范围都有催化活性。碳原子掺入前期过渡金属使晶格常数扩大,而且由于金属 d-轨道与碳 s-和 p-轨道的杂化,导致金属的 d 带结构变宽。这种杂化作用使金属碳化物具备了类似贵金属的催化性能<sup>[23-25]</sup>。

Xiao 等<sup>[26]</sup>合成了由 Mo<sub>2</sub>C 和 WC 组成的双金属复合碳化物。通过水热反应获得氧化物前体,于 850℃ 甲烷/氢气混合气流中高温碳化,将 Mo<sub>2</sub>C 纳米颗粒嵌在高导电性 WC 骨架上,形成了高度稳定的纳米线结构。在酸性溶液中,电流密度达到 80mA/cm<sup>2</sup> 时,碳化钼钨纳米线(nw-W<sub>4</sub>MoC)过电位为 184mV,塔菲尔斜率为 52mV/dec,交换电流密度为 2.9 × 10<sup>-2</sup> mA/cm<sup>2</sup>,表明催化剂具有较高活性。经过 3000 次循环伏安测试,nw-W<sub>4</sub>MoC 的前后极化曲线在低电流区域几乎重叠,在高电流区域只有轻微衰减。计时电流法测试表明样品的稳定析氢时间约为 20h。

Šljukić 等<sup>[27]</sup>在 CNT 和碳干凝胶(CXG)上负载 Mo<sub>2</sub>C 纳米颗粒。在 25℃、8mol/L KOH 电解质溶液中进行线性伏安扫描测试。测试结果表明,Mo<sub>2</sub>C/CNT 和 Mo<sub>2</sub>C/CXG 的塔菲尔斜率分别为 71,74mV/dec;电流密度为 10mA/cm<sup>2</sup> 时,材料过电位分别为 280,304mV。此外还发现,在碱性介质中活化 6h 后,Mo<sub>2</sub>C/CNT 的塔菲尔斜率由 71mV/dec 降到了 65mV/dec。说明极化后析氢反应更快,催化剂具有出色的稳定性。

Li 等<sup>[28]</sup>探索了一种湿化学方法,即用溴化物诱导合成碳化钴纳米颗粒(Co<sub>2</sub>CNP),为低温制备碳化物材料提供了新的思路。在十八胺(ODA)和十

六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的混合物中热分解八羰基二钴 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,然后于  $330^\circ\text{C}$ 、氩气气氛中得到  $\text{Co}_2\text{CNP}$ s。 $\text{Co}_2\text{CNP}$ s 在析氢反应中表现出较高的电催化活性。在  $0.1\text{mol/L}$  KOH 电解液中,电流密度为  $-10\text{mA}/\text{cm}^2$  时,过电位为  $181\text{mV}$ 。长期稳定性测试表明,4000 次循环后材料性能未明显下降。

Gao 等<sup>[29]</sup>通过静电纺丝法制备出碳纳米纤维(CNF)。在 CNF 表面涂覆薄层的氧化石墨烯(GO),在纤维网状结构上形成外壳。以 G-CNF 作为碳载体,通过水热和烧结过程将均匀的  $\text{Mo}_2\text{C}$  纳米球固定在碳纤维上,组成的电极用于析氢反应电催化剂。纳米纤维的 3D 互连导电骨架的全碳膜设计降低了电催化过程中电子和离子传输的阻力,粗糙的表面提供了丰富的催化活性位点。制备的  $\text{Mo}_2\text{C}$ -G-CNF 复合薄膜具有高催化活性,在酸性溶液中起始电位为  $115\text{mV}$ ,在碱性溶液中起始电位为  $108\text{mV}$ ,在酸碱环境下复合薄膜均有良好的耐久性。

Han 等<sup>[30]</sup>将多巴胺与偏钨酸原位聚合,在氮气气氛中于  $900^\circ\text{C}$  碳化,合成了核壳结构的 WC 并用于析氢反应,WC 封装在氮掺杂碳球(TCNC)中。选择多巴胺作为碳源的原因是,其不仅在碱性溶液中容易发生自聚合,而且与过渡金属离子和金属酸根离子的螯合能力强,在原位聚合和局限碳化过程中,获得了非常小的 WC 纳米晶,WC 纳米晶均匀分散在同时生成的碳载体中。包裹着 WC 的 TCNC 呈现出核壳结构的球形形貌,在酸性和碱性溶液中均有优异的析氢反应电催化活性。

Liu 等<sup>[31]</sup>合成了由碳和钴-钨碳化物(CWC)颗粒组成的复合材料,复合材料在碱性介质中表现出高效的析氢反应性能,电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  时,过电位为  $73\text{mV}$ 。电流密度相同时,Pt/C 对电极的过电位为  $33\text{mV}$ 。在  $\text{pH}=14$  的溶液中,催化剂塔菲尔斜率为  $25\text{mV}/\text{dec}$ 。优异的电催化性能归因于纳米双金属碳化物与碳保护层的协同效应。此外,退火温度大于  $700^\circ\text{C}$  可以增加 Co-W 双金属相碳化物的结晶度,从而提高材料催化活性。

Zhang 等<sup>[32]</sup>报道了一种用于析氢反应的催化剂,该催化剂由 N 掺杂的石墨碳壳涂覆的磷化钼和碳化钼纳米颗粒组成。这种新组合方式是通过 Mo/P 基多金属氧酸盐(POM)和双氰胺混合物一步退火的方法实现的。在  $\text{pH}=0,7,14$  的介质中,电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  时,催化剂的过电位分别为

$89\text{mV}$ 、 $136\text{mV}$  和  $75\text{mV}$ ,塔菲尔斜率分别为  $45,93,58\text{mV}/\text{dec}$ ,在  $\text{pH } 0\sim 14$  范围具有 14h 的耐久性。此外,由于外层碳壳保护, $\text{MoP}/\text{Mo}_2\text{C}@C$  对过渡金属离子的耐受性比 Pt/C 电极更好。

### 2.3 TMC 在氧还原反应中的应用

氧还原反应催化剂的研究主要集中在高催化性能的 Pt 及其合金方面,但是 Pt 资源短缺、价格昂贵且存在易被 CO 毒化导致不稳定和失活的缺陷,因此其实际应用受到限制。未来的燃料电池需要具有良好的导电性、大量可利用的活性位点以及良好的传质过程、多孔结构的氧还原反应催化剂。目前研究者正在努力设计氧还原反应性能强的非贵金属催化剂,如非金属杂原子掺杂碳材料<sup>[33]</sup>、过渡金属氧化物<sup>[34]</sup>、金属-氮-碳材料<sup>[35]</sup>等。在诸多催化材料中,TMC 不仅是氧还原反应催化剂,而且也是良好的催化剂载体。

Wu 等<sup>[36]</sup>使用 CNF、吡咯和  $\text{FeCl}_3$  作为前体,将聚合吡咯在氮气气氛下热解合成了  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒, $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒包覆在介孔 Fe-N 掺杂的 CNF 中(用 Fe-N-CNF 指代该复合材料)。热处理温度对热解碳基非贵金属催化剂(NPMC)的性能起着至关重要的作用,因此在  $600\sim 1000^\circ\text{C}$  范围内研究 Fe-N-CNF 的氧还原反应活性。在  $\text{O}_2$  饱和的  $0.1\text{mol/L}$  KOH 电解质中进行旋转圆盘电极(RDE)测试,发现 Fe-N-CNF 在  $800^\circ\text{C}$  反应活性最强。催化剂包含多个高效的内部活性位点( $\text{Fe-N}_x/\text{C}$  和  $\text{Fe}_3\text{C}@$ 石墨碳),介孔结构以及高度石墨化的碳纤维网络使催化剂具有较大的 BET 比表面积(达  $425\text{m}^2/\text{g}$ ),制备的催化剂起始电位为  $-0.02\text{V}$ ,半波电位为  $-0.14\text{V}$ ,显示出与 Pt/C 催化剂类似的反应活性(起始点  $0.01\text{V}$ ,半波电位  $-0.12\text{V}$ )。

Aijaz 等<sup>[37]</sup>报道了一种用新型有机金属框架(MOF)模板组装方法合成的 NPMC,将  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒封装在掺杂氮原子的竹节状碳纳米管(b-NCNT)中。由于  $\text{Fe}_3\text{C}$  能溶于酸,因此在酸性介质中工作时需要保护碳层表面。b-NCNT 高比例的吡啉型氮(59%)促进了  $\text{O}_2$  的吸附,多孔竹节状的形貌引入了更多  $\text{Fe-N}_x$  活性位点。 $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米颗粒与 CNT 电子相互作用使得碳层外表面氧还原反应活性更高。在  $0.1\text{mol/L}$  KOH 和  $0.5\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  两种电解质中表现出优异的氧还原反应活性,过氧化氢产率低于 1%。复合材料在碱性和酸性介质中经过 70h 持续极化仍能保持较高的氧还原反应活性。

Zhou 等<sup>[38]</sup>以偏钨酸铵 (AMT) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为复合纤维前体, 通过静电纺丝法合成 WC 纳米纤维。WC 纳米纤维表面包覆着厚度为几纳米的碳层, 显示出良好的电催化活性和稳定性。此外, 在 850℃ 的  $\text{NH}_3$  氛围下处理, 可蚀刻去除表面碳层, 暴露出更多的 WC 表面活性位点, 可进一步提高其氧还原反应活性。WC 纳米纤维初始电位为 -0.08V, 扩散电流密度为 2.1 mA/cm<sup>2</sup>。在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行 20000s 稳定性测试, 测试结果显示氧还原反应活性仅降低了 7.5%。

Zhong 等<sup>[39]</sup>将硝酸钴和仲钨酸铵溶于去离子水中, 干燥后于 500℃ 煅烧 5h 获得氧化物, 在氢气和氩气气流中还原碳化, 之后加热到 800℃ 在甲烷气氛中分别保温 0.5, 1, 2, 4h, 在氩气中降至室温, 并在 1% 氧气/氩气气氛中过夜钝化, 得到不同处理时间的碳包覆钴-钨碳化物: CoWC@C-0.5h, CoWC@C-1h, CoWC@C-2h, CoWC@C-4h。为确定催化活性成分, 用  $\text{NH}_3$  去除 CoWC@C-4h 外部碳层, 用 HCl 去除金属钴。电化学测试表明, CoWC@C 中的  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  是主要活性成分, CoWC@C-2h 的综合性能最佳, 与 Pt/C 电极 (Pt 质量分数 47.6%) 性能相当, 并且具有出色的抗甲醇性能和长期稳定性。

Zhang 等<sup>[40]</sup>将  $\text{Fe}_3\text{C}$  纳米晶体限制在氮掺杂碳/碳纳米管 ( $\text{CN}_x$ @CNT) 中, 合成了核壳结构的 Fe-N-C@CNT 催化剂。 $\text{CN}_x$  外壳可防止  $\text{Fe}_3\text{C}$  在热解过程中团聚, 从而提供足量的高活性位点。基于 CNT 核壳结构的三维导电网络可实现电子快速转移和反应物的快速传质, 起始电位为 107mV, 半波电位为 119mV, 纳米催化材料表现出较高的氧还原反应活性、高度稳定性和抗甲醇性能。

Song 等<sup>[41]</sup>通过软模板法热解钨源和酚醛树脂组成的胶体混合物, 同时加入三价铁盐, 原位合成了一种新型的 Fe-W-C 纳米复合材料。WC 通常较难合成, 一般用超过 1000℃ 的高温碳热还原或在还原条件下合成。制备的电催化剂具有独特的结构, 纳米尺寸的 WC (惰性气体中于 750℃ 制备) 和  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  颗粒均匀分散在三维多孔碳框架中。多孔 Fe-W-C 复合材料具备优异的氧还原反应活性, 起始电位和半波电位分别为 0.864, 0.727V [参比电极为可逆氢电极 (vs. RHE)], 接近 Pt/C 电极 (0.976V, 0.820V vs. RHE)。电化学测试显示, 电子转移基本遵循四电子转移过程, 且不会受到甲醇的干扰。在活性碳化物表面存在保护性的石墨碳

壳, 显著提高了电催化剂的耐久性。

碳化物作为载体可以促进 Pt 与碳化物间电子的相互作用, 二者之间的协同催化作用来源于碳化物载体产生的给电子效应。Gómez-Marín 等<sup>[42]</sup>通过程序升温法和多元醇法分别合成了六方结构的  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  和立方结构的  $\delta\text{-MoC}$  相碳化钼。溶剂蒸发后, 把  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  ( $\delta\text{-MoC}$ ) 纳米颗粒分散在异丙醇和炭黑中, 得到碳负载型  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$  ( $\delta\text{-MoC}/\text{C}$ ) 催化剂, 进一步用甲酸法制备 Pt- $\delta\text{-MoC}/\text{C}$  和 Pt- $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$  (Pt 质量分数 20%) 作为氧还原反应催化剂, 在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1 mol/L 高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ) 溶液中进行氧还原反应活性测试。碳化钼的结构不同, 对含氧物质的吸附强度也不同。循环伏安测试显示了不同材料在催化性能方面的差异,  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$  比  $\delta\text{-MoC}/\text{C}$  的氧还原反应活性更强。与粒径相似的 Pt/C 电极相比, 由于 Pt 和碳化物载体之间的协同效应以及 Pt 表面对氧原子吸附强度下降, 2 种 Pt-碳化钼复合材料催化剂都具有更好的催化性能和耐久性, 高于 0.6V 的环流几乎可忽略不计。相比之下, Pt- $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$  的过氧化氢生成量比 Pt- $\delta\text{-MoC}/\text{C}$  高 1.7 倍, 导致电极的极限电流偏低。

Yang 等<sup>[43]</sup>通过一步热解法制备了石墨烯负载的镍钼和钴钼碳化物复合材料, 双金属碳化物纳米颗粒 (粒径 5~100nm) 均匀地分散在石墨烯表面, 多孔结构有利于电解质离子扩散, 从而使电荷最大化转移。在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行氧还原反应活性测试, 发现  $\text{CoMo}_x\text{C}/\text{G}$  在起始电位、极限电流密度和耐久性等方面比  $\text{NiMo}_x\text{C}/\text{G}$  性能更优。

Yang 等<sup>[44]</sup>通过水热法在氧化石墨烯上水热生长  $\text{V}_2\text{O}_3$  纳米颗粒, 于氢气气氛中 1000℃ 热处理制备了还原氧化石墨烯负载的碳化钒复合材料 ( $\text{V}_8\text{C}_7/\text{RGO}$ ), 制备的复合材料在电子转移数、电流密度和耐久性方面表现出与商业 Pt/C 电极相当的氧还原反应催化活性, 比表面积达到 245.5 m<sup>2</sup>/g, 半波电位为 0.78V, 起始电位为 0.86V, 仅比 Pt/C 电极低 50mV。用旋转圆盘电极测试电化学动力学, 结果显示氧还原反应遵循四电子转移过程。此外,  $\text{V}_8\text{C}_7/\text{RGO}$  还可用于锂离子电池的阳极。

### 3 结语与展望

由于 TMC 具有类似 Pt 的催化性能、高导电性和机械性能, 人们开发了各种合成方法来制备 TMC。通过无模板合成方法或模板辅助方法制备

TMC,都需要金属源前体与碳源在高温下发生碳热反应,晶体结构和晶相与退火温度、保温时间密切相关。无模板合成方法对 TMC 的形态和尺寸可能存在控制较差的问题,而模板辅助方法可以更好地控制结构,方便了解 TMC 形貌和组成对电化学性质的影响。纳米技术在提高器件性能方面发挥了重要作用,纳米结构的 TMC 通常比块状材料具有更好的催化性能,粒径减小和更大的比表面积保证了活性材料与电解质或反应物之间的充分接触,并缩短了电子和离子的扩散路径,因此增强了 TMC 的性能。同时,TMC 具有很高的机械强度,有利于延长循环寿命,减少反应期间的体积变化,保持整个电极的稳定性。

除了诸多优点,还有一些固有的缺点限制了 TMC 的实际应用。首先,TMC 面临大规模可控合成的挑战。制备具有特定结构和晶面的金属碳化物通常需要多步骤和高温处理,工艺复杂使成本提高,这在模板法合成中尤为严重。高结晶和高纯度 TMC 通常在高温( $>1000^{\circ}\text{C}$ )下合成,因此制备优质 TMC 仍需低成本的绿色新技术。其次,选择性定向生长较难,电催化反应发生在固体和液体(或气体)之间的表面和界面处,催化性质取决于晶面,但还没有碳化物系统工作的相关报道。最后,从热力学和动力学角度来看,与金属氧化物和碳材料等相比,目前人们对 TMC 的电化学反应了解甚少,缺乏在能源应用中的机理研究,因此需要通过原位表征技术了解其形成过程、类 Pt 行为的形成、复杂的离子电子传输过程以及反应路径。

总而言之,TMC 在 DSSCs、析氢反应、氧还原反应方面有着优异的性能,可以成为贵金属催化剂的替代。尽管其应用尚处于研究和开发阶段,但独特的优势和潜力,将使 TMC 在新能源领域中发挥越来越重要的作用。

### 参考文献

- [1] Dell R M, Rand D A J. Energy storage-a key technology for global energy sustainability[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 100(1): 2-17.
- [2] Cook T R, Dogutan D K, Reece S Y, et al. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6474-6502.
- [3] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(43): 15729-15735.
- [4] Ramanathan S, Oyama S T. New catalysts for hydroprocessing: transition metal carbides and nitrides[J]. *Division of Petroleum Chemistry*, 1995, 99(44): 16365-16372.
- [5] Oyama S T. Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 96(2): 442-445.
- [6] Oyama S T. The chemistry of transition metal carbides and nitrides[M]. London: Blackie Academic & Professional, 1996: 1-27.
- [7] Schwarz K. Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides[J]. *CRC Critical Reviews in Solid State Sciences*, 1987, 13(3): 211-257.
- [8] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263-275.
- [9] Zhong Y, Xia X, Shi F, et al. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(5): 1500286.
- [10] Jang J S, Ham D J, Ramasamy E, et al. Platinum-free tungsten carbides as an efficient counter electrode for dye sensitized solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(45): 8600-8602.
- [11] Ko A R, Oh J K, Lee Y W, et al. Characterizations of tungsten carbide as a non-Pt counter electrode in dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(14): 2220-2223.
- [12] Giordano C, Erpen C, Yao W, et al. Synthesis of Mo and W carbide and nitride nanoparticles via a simple "urea glass" route[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(12): 4659.
- [13] Wu M, Mu L, Wang Y, et al. One-step synthesis of nano-scaled tungsten oxides and carbides for dye-sensitized solar cells as counter electrode catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(25): 7519-7524.
- [14] Yun S, Wu M, Wang Y, et al. Pt-like behavior of high-performance counter electrodes prepared from binary tantalum compounds showing high electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cells[J]. *ChemSuschem*, 2013, 6(3): 411-416.
- [15] 孙善富, 孙明轩, 方亚林, 等. 染料敏化太阳能电池碳材料对电极的研究进展[J]. *现代化工*, 2016, 36(6): 24-27.
- [16] Yun S, Hagfeldt A, Ma T. ChemInform Abstract: Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(36): 6210-6237.
- [17] Wu M, Lin X, Hagfeldt A, et al. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(15): 3520-3524.
- [18] Liao Y, Pan K, Wang L, et al. Facile synthesis of high-crystallinity graphitic carbon/Fe<sub>3</sub>C nanocomposites as counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(9): 3663.
- [19] 齐亚南. 碳球和碳化钨球的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2015.

- [20] Yun S, Zhang H, Pu H, et al. Metal oxide/carbide/carbon nanocomposites: in situ synthesis, characterization, calculation, and their application as an efficient counter electrode catalyst for dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(3): 1407-1412.
- [21] Zhao Y, Thapa A, Feng Q, et al. Electrospun TiC/C nano-felt surface-decorated with Pt nanoparticles as highly efficient and cost-effective counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(23): 11742-11747.
- [22] Guo H, Han Q, Gao C, et al. A general approach towards carbon supported metal carbide composites for cobalt redox couple based dye-sensitized solar cells as counter electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 399-405.
- [23] Chen X, Zhou G, Peng X, et al. Biosensors and chemosensors based on the optical responses of polydiacetylenes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(13): 4610.
- [24] Kimmel Y C, Xu X, Yu W, et al. Trends in electrochemical stability of transition metal carbides and their potential use as supports for low-cost electrocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1558-1562.
- [25] Kitchin J R, Nørskov J K, Barteau M A, et al. Trends in the chemical properties of early transition metal carbide surfaces: a density functional study[J]. *Catalysis Today*, 2005, 105(1): 66-73.
- [26] Xiao P, Ge X, Wang H, et al. Novel molybdenum carbide-tungsten carbide composite nanowires and their electrochemical activation for efficient and stable hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(10): 1520-1526.
- [27] Šljukić B, Santos D M, Vujković M, et al. Molybdenum carbide nanoparticles on carbon nanotubes and carbon xerogel: low-cost cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis[J]. *Chemosuschem*, 2016, 9(10): 1200-1208.
- [28] Li S, Yang C, Yin Z, et al. Wet-chemistry synthesis of cobalt carbide nanoparticles as highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Research*, 2017, 10(4): 1322-1328.
- [29] Gao W, Shi Y, Zuo L, et al. Rough-surfaced molybdenum carbide nanobeads grown on graphene-coated carbon nanofibers membrane as free-standing hydrogen evolution reaction electrocatalyst[J]. *Materials Today Chemistry*, 2016, 1-2: 32-39.
- [30] Han L, Xu M, Han Y, et al. Core-shell-structured tungsten carbide encapsulated within nitrogen-doped carbon spheres for enhanced hydrogen evolution[J]. *Chemosuschem*, 2016, 9(19): 2784-2787.
- [31] Liu Y, Li G D, Yuan L, et al. Carbon-protected bimetallic carbide nanoparticles for a highly efficient alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 3130-3136.
- [32] Zhang L N, Li S H, Tan H Q, et al. MoP/Mo<sub>2</sub>C@C: a new combination of electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution over the entire pH range[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19): 16270-16279.
- [33] Du R, Zhang N, Zhu J, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube aerogels for high-performance ORR catalysts[J]. *Small*, 2015, 11(32): 3903.
- [34] Jia Q, Ghoshal S, Li J, et al. Metal and metal oxide interactions and their catalytic consequences for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(23): 7893.
- [35] Dong Y C, Min J K, Kang N, et al. Low-temperature and gram-scale synthesis of two-dimensional Fe-N-C carbon for robust electrochemical oxygen reduction reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(7): 2890-2898.
- [36] Wu Z Y, Xu X X, Hu B C, et al. Iron carbide nanoparticles encapsulated in mesoporous Fe-N-doped carbon nanofibers for efficient electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(28): 8179-8183.
- [37] Aijaz A, Masa J, Rösler C, et al. MOF-templated assembly approach for Fe<sub>3</sub>C nanoparticles encapsulated in bamboo-like N-doped CNTs: highly efficient oxygen reduction under both acidic and basic conditions[J]. *Chemistry*, 2017, 23(50): 12125-12130.
- [38] Zhou X, Qiu Y, Yu J, et al. Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(13): 7398-7404.
- [39] Zhong G, Wang H, Yu H, et al. A novel carbon-encapsulated cobalt-tungsten carbide as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. *Fuel Cells*, 2013, 13(3): 387-391.
- [40] Zhang Y, Jiang W J, Guo L, et al. Confining iron carbide nanocrystals inside CN<sub>x</sub>@CNT toward an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(21): 11508.
- [41] Song L, Wang T, Wang Y, et al. Porous iron-tungsten carbide electrocatalyst with high activity and stability toward oxygen reduction reaction: from the self-assisted synthetic mechanism to its active-species probing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3713.
- [42] Gómez-Marín A M, Bott-Neto J L, Souza J B, et al. Electrocatalytic activity of different phases of molybdenum carbide/carbon and platinum-molybdenum carbide/carbon composites toward the oxygen reduction reaction[J]. *Chemelectrochem*, 2016, 3(10): 1570-1579.
- [43] Yang H, Liu J, Wang J, et al. Electrocatalytically active graphene supported MMo carbides (M, Ni, Co) for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 216: 246-252.
- [44] Yang J, Li L, Zhang Y, et al. Vanadium carbide based composite for high performance oxygen reduction reaction and lithium ion batteries[J]. *Chemistryselect*, 2016, 1(11): 2682-2686.

收稿日期: 2017-08-06

修稿日期: 2018-08-18