

W_xC/GC 的离子交换-碳化制备及其载铂电化学性能

黎业生, 吴高, 刘亭, 吴子平, 尹艳红, 陈德明

(江西理工大学, 江西 赣州 341000)

摘要: 以离子交换树脂为碳源, 偏钨酸铵 (AMT) 为钨源和亚铁氰化钾 ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) 为催化剂, 采用离子交换法制备树脂基前驱体, 在氮气气氛下高温还原同步碳化制备碳化钨/石墨碳 (W_xC/GC) 复合物。以 W_xC/GC 为载体, 采用微波加热乙二醇还原法负载纳米铂 (Pt) 颗粒制备了 Pt/ W_xC/GC 催化剂。通过 XRD、TG 和 SEM 等测试技术分析 W_xC/GC 的形成过程及其形貌。并在酸性介质中测试 Pt/ W_xC/GC 的电催化性能。实验结果表明: 制备的 W_xC/GC 复合物颗粒细小, 分散均匀, W_xC 粒径为 2~30 nm。载质量分数 10%Pt 的 Pt/ W_xC/GC 在酸性介质中具有较好的电催化活性和稳定性, 对甲醇的氧化电流密度峰值为 39 mA cm^{-2} 。

关键词: 碳化钨/石墨碳; 电催化活性; 离子交换法; 载铂

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3947-06

WC 因其在微观上表面电子层结构与 Pt 相似, 故具有类似于 Pt 的电催化性能, 且作为催化剂在催化反应过程具有良好的抗 CO 中毒性, 在酸性介质中具有耐酸性和抗腐蚀性等优点成为替代或部分替代 Pt 的潜在催化材料而受到学术界的广泛关注^[1-5]。大量实验研究表明, WC 虽具有催化活性, 但与燃料电池中常用的 Pt 等贵金属催化剂相比仍较低, 尚不具备实用价值^[6-13]。目前, 燃料电池的电催化剂基本仍然采用昂贵的 Pt, 所以如何进一步提高 WC 的催化活性是其实用化的关键。

碳材料对提高 WC 的活性和稳定性起着重要作用。研究表明, WC 负载碳复合材料中理想的碳载体应具备以下两点: (1) 高度的石墨化, 以具有良好的电子传导能力从而提高 WC 复合物的导电性; (2) 较高的比表面积, 从而有利于 WC 活性组分的高度分散^[14-16]。目前, 常见的碳载体有碳纳米管、活性炭、石墨烯、石墨碳等^[17-22]。其中, 石墨碳源需要预先合成或购买, 再经过活化、功能化处理后才能应用, 步骤复杂。负载 WC 的方法常用的为传统的模板法、浸渍法等, 即以偏钨酸铵或钨酸钠为钨源, 在酸性条件下反应沉淀或溶液浸渍蒸发的方法, 使钨源与碳载体充分混合, 通入还原性气体在程序升温炉中高温下反应制得最后产物^[23-25]。该方法在碳化过程中气体的流

量、湿度、比例等参数均对产物的晶相、形貌性能有很大影响, 不易调控。同时 WC 粒子分散不均匀, 高温下易发生团聚, 而且气体分解产生的游离碳容易堆积在 WC 活性表面, 影响催化剂的活性和稳定性^[26,27]。

因此, 本研究采用一种同步制备 W_xC/GC 复合物的方法, 以离子交换树脂为碳源, 引入 WO_4^{2-} 和 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 分别作为钨源和石墨化催化剂, 在氮气气氛下, 程序升温炉中同步制备 W_xC/GC 复合物。并以 W_xC/GC 复合物为载体微波加热乙二醇还原法负载纳米 Pt 颗粒制备 Pt/ W_xC/GC 。

1 实验

前驱体的离子交换制备: 首先称取一定量 D314 大孔丙烯酸系阴离子交换树脂 (Resin-D314, 上海华林有限公司) 依次浸泡于浓度为 4% HCl、NaOH 溶液中对其进行活化和除杂预处理, 预处理 3 h, 树脂用去离子水淋洗至中性待用。其次, 称取一定摩尔比例偏钨酸铵 (AMT, 国药集团) 和亚铁氰化钾 ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, 国药集团), 溶解于 100 mL 去离子水, 配制成混合溶液。再将预处理好的树脂置于该混合溶液中, 常温磁力搅拌 4 h, 抽滤, 80 °C 干燥, 得到的产物记为 $R-W_{12}O_{24}^{6-}-[Fe(CN)_6]^{4-}$, 待用。

样品的碳化: 称取一定量的前驱体于石英舟内,

收稿日期: 2016-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51264010, 51202095); 江西省科技厅项目 (20122BAB216013, 20121BBE50027, 20153BCB230, 20133BBE50005)

作者简介: 黎业生, 男, 1966 年生, 教授, 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000, 电话: 0086-797-8313334, E-mail: liyesheng@sohu.com

置于程序升温管式炉中心, 在氮气气氛下对其碳化热处理, 350 °C 保温 1 h 对其预碳化处理, 目标碳化温度为 750、850、950 °C, 碳化保温一定时间降至室温。得到的黑色产物研磨后, 在 30% 盐酸溶液中 100 °C 加热回流除铁, 除铁后产物记为 W_xC/GC 。

称取 45 mg 的上述制备的样品于圆底烧瓶中, 依次加入 100 mL 的乙二醇溶液, 4 mL 6.4 mmol L⁻¹ 的氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 乙二醇溶液, 100 mL 去离子水 (H_2O), 超声分散均匀, 于微波化学反应器中连续微波加热至 140 °C, 保温 60 s, 总反应时间为 22 min, 反应结束后冷却至室温, 用去离子水和乙醇多次冲洗并抽滤, 80 °C 干燥, 得到的样品理论载 Pt 量为 10% (质量分数)。

工作电极的制备: 称取 5 mg 的催化剂样品加入 200 μ L 乙醇, 超声分散均匀, 用微量注射器抽取 5 μ L 分散好的溶液滴于直径为 3 mm 的玻璃碳电极表面, 待自然干燥后, 再抽取 5 μ L 经乙醇稀释 10 倍的 5% 的 Nafion 滴于电极上, 覆盖样品以防止其脱落, 即为工作电极。测试中, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极构成三电极体系。电解液分别为 0.5 mol L⁻¹ 的 H_2SO_4 溶液和 0.5 mol L⁻¹ H_2SO_4 +1 mol L⁻¹ CH_3OH 混合液, 循环伏安测试时电位扫描速率为 100 mV/s; 计时电流测试在 0.7 V 下进行, 持续时间为 1000 s。测试使用 CHI760E 电化学工作站 (北京普天科技有限公司), 在室温 (25 \pm 1) °C 下进行。

2 结果与讨论

2.1 产物物相分析及其碳化过程分析

图 1 为碳化产物的 XRD 物相分析图, 从图中可观察到除铁与未除铁的样品在 $2\theta=31.57^\circ$ 、 35.72° 、 48.41° 、 64.17° 、 65.93° 、 73.29° 、 75.67° 、 77.31° 处均出现了 WC 的特征衍射峰, 分别对应于 WC 的 (001)、(100)、(101)、(110)、(002)、(111)、(200)、(102)、(201) 晶面 (JCPDS: 25-1047)。在 $2\theta=39.56^\circ$ 、 52.3° 、 61.7° 、 69.7° 出现的衍射特征峰分别对应于 W_2C 的 (101)、(102)、(110)、(103) 晶面 (JCPDS: 35-0776)。未除铁的样品还可看到有较弱的杂质 Fe 的衍射峰, 经盐酸除铁后可看到其衍射峰明显减弱, 铁杂质基本可以除干净。因此, XRD 结果表明, 产物主要由石墨碳 (Graphic C)、WC、 W_2C 组成。

图 2 是前躯体树脂在不同目标温度下碳化 1 h 除铁后样品的 XRD 分析结果。从图中可看到, 随着碳化温度的升高, 样品碳化越完全。当目标碳化温度为 750 °C 时, 样品中主要物相为 W_2C , 还有部分的未碳化的 WO_3 , 未出现明显的 Graphic C 峰, 当碳化温

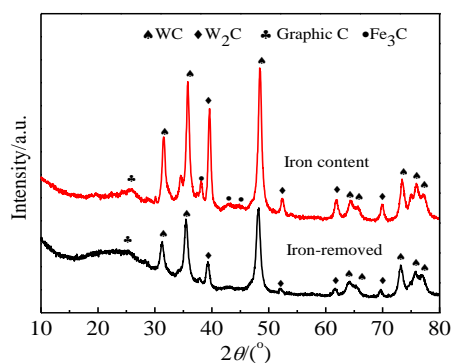


图 1 W_xC/GC 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of W_xC/GC

度升至 850 °C 时, 样品中开始出现 WC, Graphic C 衍射特征峰, WO_3 峰减少, 当碳化温度为 950 °C, WO_3 峰消失, 前躯体已基本被碳化。为进一步研究碳化时间对产物的影响, 图 3 为对目标碳化温度为 950 °C 的样品碳化不同的时间的 XRD 图谱, 从图中可看到, 随着碳化保温时间的延长, 样品的碳化程度更高, 出现了更明显的 Graphic C 衍射峰。

图 4 为 $R-W_{12}O_{24}^{6-}[Fe(CN)_6]^{4-}$ 前躯体在氮气气氛下的热重分析曲线。从图中 TG 曲线分析, 温度在 0~100 °C, 体系明显失重, 应归结为树脂基前躯体失 H_2O ; 温度继续升高, 体系有一个较缓的失重过程, 此阶段树脂中除了 H_2O 的继续丧失外, 同时还应有 CO 、 CO_2 等气体的释放, 这是由于离子交换树脂本身基体受热发生脱 H_2O 、脱 C 等反应^[28]; 温度为 300~450 °C, 体系大量失重, 推断此阶段应是树脂高分子碳源骨架结构破坏, 树脂中有机组分分解, 可能会有 CO_2 、 H_2O 、 CO 、烷烃等气体释放。温度继续升高, 体系失重不明显, 结合图 2 不同碳化温度下产物的 XRD 图谱推测此过程为碳在石墨化催化剂的作用下逐渐被石墨化, 且 W_2C 进一步碳化 WC。图中 DTG 曲线与 TG 曲线基本吻合。DTG 曲线峰值最大处代表了失重速率最快的温度, 本研究以此为参照来设置了碳化时的升温程序。

2.2 产物形貌分析

图 5 为 W_xC/GC 的透射分析图, 从图中可看出基体 Graphic C 上, W_xC 由于颗粒细小, 比表面积大, 团聚在一起, 粒度为 2~30 nm, W_xC 和 Graphic C 为密不可分结合体, 这是因为 W_xC 中的 C 和 Graphic C 中的 C 都来源于树脂, 离子交换树脂是一种可调极性官能团的高分子有机化合物, 它具有丰富的孔道结构和均质的交联基团, 离子交换处理的过程中, 外界离子与

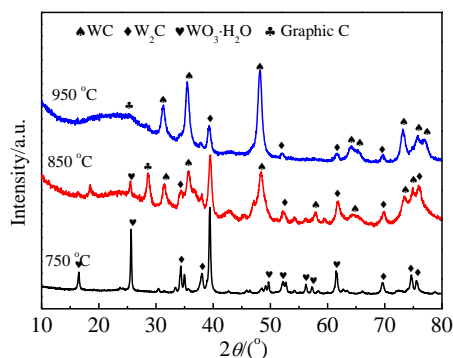


图 2 不同碳化温度下碳化 1 h 所得样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the samples after carbonized for 1 h at different temperatures

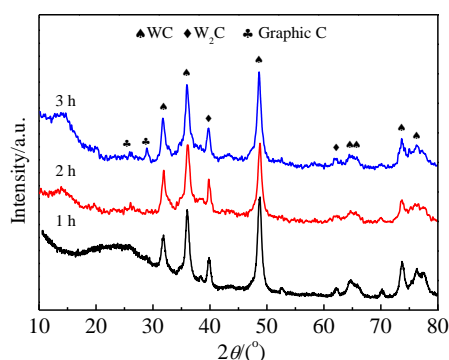
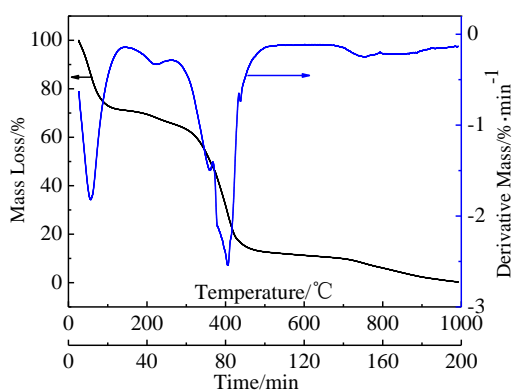
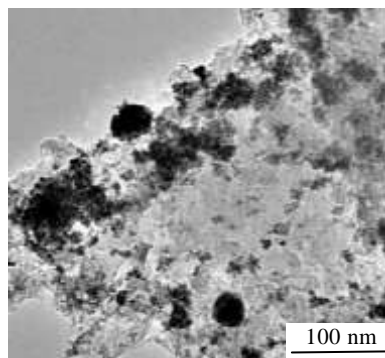


图 3 950 °C 碳化保温不同时间所得样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the samples carbonized at 950 °C for different time

图 4 $R-W_{12}O_{24}^{6-}-[Fe(CN)_6]^{4-}$ 前躯体在氮气气氛中升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的 TG 和 DTG 曲线Fig.4 TG and DTG curves of the $R-W_{12}O_{24}^{6-}-[Fe(CN)_6]^{4-}$ precursor in N_2 atmosphere at the heating rate of $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 图 5 W_xC/GC 的 TEM 照片Fig.5 TEM image of W_xC/GC

功能基团相互作用,均匀分散在树脂前躯体骨架中,同时高分子树脂在热处理过程中具有特定形貌和结构向导作用。碳化反应中,离子交换树脂形成的碳一部分为含钨前躯体提供原位碳源形成 W_xC 颗粒,一部分同时在 Fe 催化剂的作用下转化为 Graphitic C, W_xC 颗粒均匀分散于树脂转化的 Graphitic C。

图 6 为离子交换树脂前躯体 950 °C 碳化不同时间产物经研磨、用浓盐酸高温回流除铁处理后样品的 SEM 分析图和 EDS 能谱,由图 6d~6f 能谱可知,产物中主要是 W、C、O 元素,其中少量氧元素可能是碳化钨表面被氧化所致。从图 6a~6c SEM 形貌分析可知,样品碳化时间越长,碳化更完全,但其颗粒也随着碳化时间的延长而长大,因此,为保证样品颗粒粒度细小、均匀,碳化时间选择 2 h 更合适。

2.3 W_xC/GC 的电化学性能

图 7 为以除铁后的 W_xC/GC 为载体采用微波加热乙二醇还原法载 Pt 后产物的 XRD 图谱。从图中可看出,在 $2\theta=38.68^\circ, 44.97^\circ$ 位置上出现了 Pt 的衍射特征峰,分别对应于 Pt 的 (111)、(200) 晶面(JCPDS: 88-2343),由于 Pt(111)晶面特征衍射峰和 $W_2C(101)$ 晶面 $2\theta=39.56^\circ$ 相差很小,衍射峰发生重叠。根据这一结果及其电化学性能测试可表明 Pt 颗粒成功负载于 W_xC/GC 复合物上。

为考察合成的催化剂的电化学活性,对 W_xC/GC 和载 10%Pt 的 $Pt/W_xC/GC$ 在酸性介质下进行了循环伏安测试(CV)。图 8 为催化剂在 $0.5\text{ mol L}^{-1}H_2SO_4$ 电解液的循环伏安(CVs)曲线;由图可知,催化剂 W_xC/GC 和 $Pt/W_xC/GC$ 粉末电极在 $-0.3\sim 0.1\text{ V}$ 范围内,均出现氢的吸附脱附峰,氢的吸或脱附峰面积常常被用来评价催化剂的活性表面积和 Pt 的利用率^[29]。从图 8a 中 W_xC/GC 电化学测试图中可明显看到碳化时间为 2 h 的 W_xC/GC 催化剂对氢的脱附峰面积最大。通过

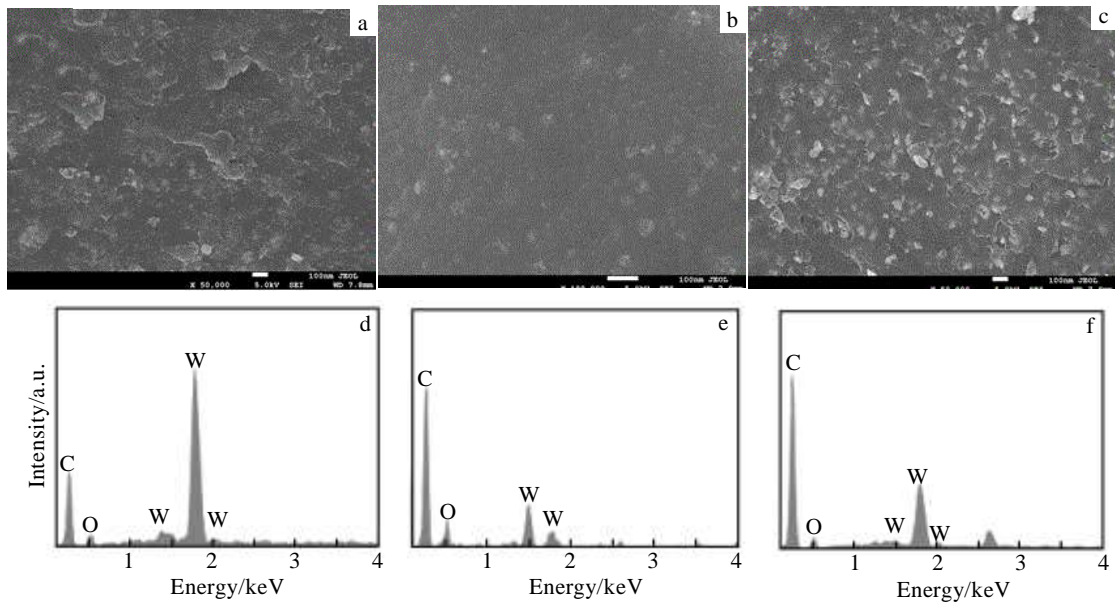


图 6 950 °C 碳化保温不同时间所得样品的 SEM 照片和相应的 EDS 分析

Fig.6 SEM images (a~c) and EDS spectra (d~f) of the samples carbonized at 950 °C for different time: (a, d) 1 h, (b, e) 2 h, and (c, f) 3 h

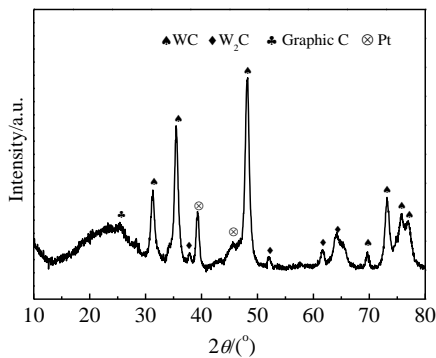


图 7 Pt/W_xC/GC 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of Pt/W_xC/GC

对图 8b 中 Pt/W_xC/GC 催化剂的循环伏安曲线积分计算氢的脱附峰面积。根据公式^[30]: $ECSA=Q/m\beta$, 可以计算得到 Pt/W_xC/GC 中 Pt 的有效电化学活性比表面积 (ECSA) 为 $62.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。其中 $Q=s/\nu$, s 为氢的脱附峰积分面积, ν 为曲线扫描速度 (100 mV/s), m 为 Pt 在电极上的载量 (0.35 mg cm^{-2}), β 为每平方厘米 Pt 表面可吸附 1.3×10^{15} 氢原子所对应的电量 (0.21 mC cm^{-2})。且从图 8b 的循环伏安曲线可看到在电位为 $0.3 \sim 1.0 \text{ V}$ 范围内发生了氧的氧化还原反应, 氧还原峰电流密度峰值为 6.3 mA cm^{-2} 。这结果表明 Pt 颗粒与 W_xC/GC 具有良好的协同效应, 从而促进了其在酸性介质中的电催化活性。

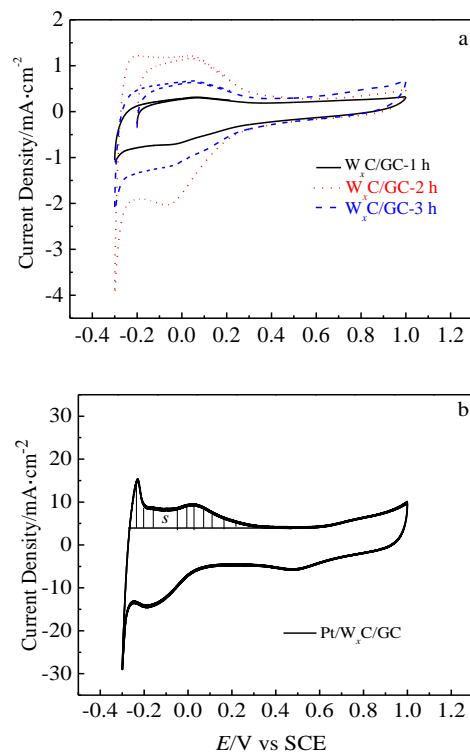


图 8 W_xC/GC 和 Pt/W_xC/GC 在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安(CVs)曲线

Fig.8 Cyclic voltammograms of W_xC/GC (a) and Pt/W_xC/GC (b) in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{WO}_4$ solution

甲醇电氧化活性是在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行的, 循环伏安曲线如图 9a。在电位正扫过程中, 催化剂出现了明显的甲醇氧化峰, 峰电位在 0.67 V 处的氧化峰电流密度为 39 mA cm^{-2} , 表明 Pt/W_xC/GC 具有良好的甲醇电氧化活性。此外, 据文献报道甲醇电氧化为不可逆反应, 其正扫峰电流 (I_f) 代表催化剂对甲醇的催化氧化, 而负扫电流 (I_b) 则代表催化剂对甲醇氧化中间产物 (CO、CHO 等) 的电催化氧化。因而 I_f/I_b 的大小可反映催化剂的抗 CO 毒化的能力^[31-33]。由图 9a 计算出催化剂 Pt/W_xC/GC 的 I_f/I_b 比值为 1.13, 说明 Pt/W_xC/GC 具有一定的抗 CO 毒化能力。为了更好地测试催化剂的稳定性, 对其进行计时电流曲线测试。由图 9b 可知, 由于中间产物的吸附毒化, 曲线电流虽然在最初有较快的电流下降梯度, 但很快稳定下来, 电流残余 20% 左右不再下降, 表明催化剂具有一定的稳定性。

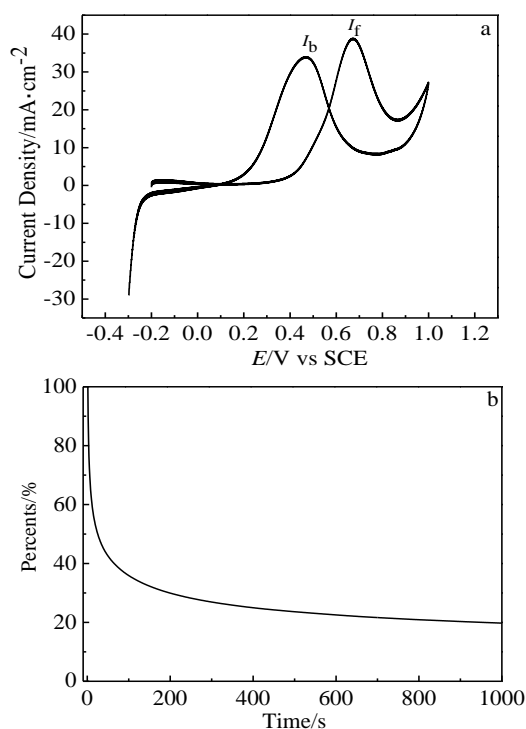


图 9 Pt/W_xC/GC 催化剂在电解液为 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的甲醇电氧化循环伏安(CVs)和计时安培(CA)曲线

Fig.9 Cyclic voltammograms (a) and chronoamperometric curve (b) of Pt/W_xC/GC in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

3 结论

1) 制备的 W_xC/GC 复合物中 W_xC 颗粒细小, 分散均匀, 颗粒尺寸小至几个纳米。

2) 制备的 W_xC/GC 载少量 Pt 后在酸性介质中具有一定的电催化活性和一定的稳定性, 对甲醇的氧化电流密度峰值可达 39 mA cm^{-2} 。

3) Pt/W_xC/GC 较好的电催化活性由以下两点引起: (1) Pt/W_xC/GC 中的石墨碳具有较高的石墨化程度, 使得载体的导电性提高, 进而提高其对甲醇的电氧化性能; (2) W_xC 粒子在复合物中分散均匀, 颗粒较小, 因此更容易与后负载的 Pt 接触, 提高了 W_xC 作为助催化剂与 Pt 发挥协同效应的利用率。

参考文献 References

- [1] Keller V, Wehrer P, Garin F *et al. Journal of Catalysis*[J], 1997, 166(2): 125
- [2] Li Jigang(李继刚), Wu Xijun(吴希俊), Tan Hongbo(谭洪波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(7): 736
- [3] Levy R B, Boudart M. *Science*[J], 1973, 181(4099): 547
- [4] Palanker V S, Gajyev R A, Sokolsky D V. *Electrochimica Acta*[J], 1977, 22(2): 133
- [5] Wang Xiaojuan(王晓娟), Ma Chun'an(马淳安), LiGuohua(李国华) *et al. Journal of Chemical Industry and Engineering*(化工学报)[J], 2008, 59(11): 2904
- [6] Lei Chunpeng(雷纯鹏), Wu Aihua(吴爱华), Tang Jiancheng(唐建成) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2014, 38(1): 48
- [7] Zhao Xiaolin(赵晓林), Han Minfang(韩敏芳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 645
- [8] Ma C A, Xu C B, Shi M Q *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 242: 273
- [9] Chhina H, Campbell S, Kesler O. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 164(2): 431
- [10] Du Juan(杜娟), Yan Xianxia(原鲜霞), Chao Yajun(巢亚军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1309
- [11] Hu F P, Shen P K. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 173(2): 877
- [12] Burstein G T, Barnett C J, Kucernak A R J *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(7): L139
- [13] Shi Guoyu(史国玉), Wang Zonghua(王宗花), Xia Jianfei(夏建飞) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2013, 71(2):

- 227
- [14] Sevilla M, Fuertes A B. *Carbon*[J], 2006, 44(3): 468
- [15] Ganesan R, Lee J S. *Angewandte Chemie*[J], 2005, 44(40): 6557
- [16] Wu M, Shen P K, Wei Z D *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 166(2): 310
- [17] Futaba D N, Hata K, Yamada T *et al. Nature Materials*[J], 2006, 5: 987
- [18] Wu Ziping(吴子平), Zhang Weibo(张伟波), Yin Yanhong(尹艳红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1351
- [19] Moreno-Castilla C, Alvarez-Merino M A, Carrasco-Marin F *et al. Langmuir*[J], 2001, 17(15): 1752
- [20] Li Y G, Zhou W, Wang H L *et al. Nature Nanotechnology*[J], 2012, 7(6): 394
- [21] Yan Z X, He G Q, Cai M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 242: 817
- [22] Liu Shibin(刘世斌), Wang Xiuguang(王秀光), Hao Xiaogang(郝晓刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1865
- [23] Wu Z P, Zhao M, Hu J W *et al. Rsc Advances*[J], 2014, 4(88): 47 414
- [24] Wang Y, He C X, Brouzgou A *et al. Journal of Power Sources* [J], 2012, 200: 8
- [25] Wu Z X, Yang Y X, Gu D *et al. Small*[J], 2009, 5(23): 2738
- [26] Wu Ziping, Huang Xianliang, Yin Yanhong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(3): 535
- [27] Tang Jiancheng(唐建成), Lei Cunpeng(雷纯鹏), Liu Gang(刘刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1229
- [28] Qian Hao(钱浩), Peng Qijun(彭奇均), Zhang Junwei(张军伟). *Ion Exchange and Adsorption*(离子交换与吸附)[J], 2012, 28(5): 413
- [29] Jeon M K, Lee K R, Lee W S *et al. Journal of Power Sources* [J], 2008, 185(2): 927
- [30] Lee E P, Peng Z M, Cate D M *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(35): 10 634
- [31] Chu D, Jiang R Z. *Journal of Power Sources*[J], 1999, 80 (1-2): 226
- [32] Dirven P G, Engelen W J, Van Der Poorten J M. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1995, 25(2): 122
- [33] Paganin V A, Ticianelli E A, Gonzalez E R. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1996, 26(3): 297

W_xC/GC Synthesis by an Ion-exchange Carbonization Method and Its Electrochemical Performance

Li Yesheng, Wu Gao, Liu Ting, Wu Ziping, Yin Yanhong, Chen Deming
(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: A simple approach was proposed to fabricate tungsten carbides/graphitic carbon (W_xC/GC) composites using ion-exchange resin as carbon resource, ammonium metatungstate (AMT) as tungsten source and the potassium ferrocyanide (K₄Fe(CN)₆·3H₂O) as catalyst. The resin-based precursor was prepared via the ion-exchange method and underwent reduction and synchronous carbonization at high temperature under N₂ atmosphere to fabricate W_xC/GC composites. Furthermore, the W_xC/GC supported platinum nanoparticle (Pt/W_xC/GC) was prepared by a microwave-assisted polyol method. The crystalline phase, structure and morphology of samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), transmission electronic microscope (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The electro-catalytic activity of Pt/W_xC/GC in acidic media was investigated using cyclic voltammetry. The results indicate that W_xC particles are uniformly distributed in the as-synthesized W_xC/GC composites with the size of 2~30 nm. Pt/W_xC/GC with 10 wt% Pt exhibits attractive catalytic activity and stability, and the oxidation current density of methanol can reach 39 mA cm⁻².

Key words: tungsten carbides/graphitic carbon; electro-catalytic activity; ion-exchange method; platinum loading

Corresponding author: Li Yesheng, Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8313334, E-mail: liyesheng@sohu.com