

文章编号: 1000-324X(2006)02-0481-07

## 纳米晶碳化钨薄膜的析氢催化性能

郑华均, 王 伟, 黄建国, 马淳安

(浙江工业大学应用化学系纳米科学与技术工程研究中心, 杭州 310032)

**摘 要:** 采用等离子体增强化学气相沉积法制备了具有纳米结构的碳化钨薄膜, 采用 XRD、EDS、SEM 方法表征了薄膜的表面形貌、化学组成和物相结构. 这种碳化钨纳米晶薄膜具有巨大的电化学比表面积、很好的电催化活性和电化学稳定性. 通过测试和计算表明, 几何面积为  $1\text{cm}^2$  碳化钨薄膜 / 泡沫镍电极、碳化钨薄膜 / 镍电极的电化学比表面积分别为 83.21 和  $64.13\text{cm}^2$ ; 该薄膜电极材料的  $a$  值为  $0.422\sim 0.452\text{V}$ , 接近低超电势材料; 析氢交换电流密度为  $4.02\sim 4.22\times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ ; 当超电势为  $263\text{mV}$  时, 其析氢反应的活化能为  $45.62\sim 45.77\text{kJ}/\text{mol}$ .

**关 键 词:** 等离子体增强化学气相沉积; 碳化钨纳米晶薄膜; 电催化; 氢析出反应

**中图分类号:** O 646 **文献标识码:** A

### 1 引言

电催化析氢反应是电能向化学能转化的一个有效途径. 近年来, 由于石油资源的日益短缺和对环境保护的重视, 氢能源作为高效、理想的清洁能源倍受关注. 电解水制氢是实现大规模工业化、廉价制备氢气的重要手段, 而降低阴极析氢超电势是提高析氢活性, 降低电解能耗的关键. Engel-Brewer<sup>[1]</sup> 在 1968 年提出价键理论时, 曾预测一些如镍、钴、钨等过渡族金属及其合金具有特殊的  $d$  电子结构, 有利于氢原子的吸附和脱附, 对析氢反应有较高的电催化活性. 过 40 年来报道了大量具有较高催化活性的过渡金属及其二元或三元合金<sup>[2~5]</sup>, 证实了 Brewer 的预言. 在过渡族金属中, 镍及其合金作为析氢反应阴极材料的研究最为充分<sup>[6~13]</sup>, 也是目前公认可以替代贵金属的电极材料<sup>[14]</sup>. 但镍及其合金材料在电解初期有较高的催化活性, 随着电解的进行, 催化活性明显衰减. 这很大程度上影响了这些材料在工业生产中的应用.

碳化钨材料也被证实对氢析出反应有一定的催化性能<sup>[15,16]</sup>. 但这些研究一般采用电沉积方法得到碳化钨微粒弥散在镍镀层的复合电极材料, 因此, 其析氢催化性能及机理主要还是镍基合金材料, 弥散在复合电极上的碳化钨微粒只起到辅助作用.

本文采用等离子体增强化学气相沉积技术, 在金属镍和泡沫镍基体上沉积具有纳米结构的碳化钨薄膜. 采用 XRD、EDS、SEM 等方法表征了碳化钨薄膜的结构、化学组成和形貌; 通过测定准稳态线性极化曲线、循环伏安曲线和恒电位阶跃曲线研究纳米晶碳化钨薄膜电极对析氢反应的电催化性能.

收稿日期: 2005-04-04, 收到修改稿日期: 2005-05-09

基金项目: 国家自然科学基金 (20276069, 20476097)

作者简介: 郑华均 (1966-), 男, 博士, 教授. E-mail: zhenghj@zjut.edu.cn.

## 2 实验

### 2.1 纳米晶碳化钨薄膜的制备

采用 PECVD-350 型等离子体增强化学气相沉积装置 (中科院沈阳科学仪器研制中心有限公司), 以氟化钨 ( $\text{WF}_6$ )、甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、氢气 ( $\text{H}_2$ ) 为反应气体, 氩气 ( $\text{Ar}$ ) 为载气, 在金属镍和泡沫镍基体上沉积碳化钨薄膜. 基体先用丙酮、乙醇、去离子水超声波清洗, 吹干后放入反应室. 沉积前, 当基体温度升高至规定温度后, 向具有基础真空气压的反应室中通 30min 的 100sccm 氢气, 以去除基体表面上的氧化物. 薄膜的沉积工艺参数见表 1. 沉积后, 试样在氮气氛围下随炉退火处理.

表 1 等离子体增强化学气相沉积碳化钨薄膜的工艺参数

Table 1 Experimental parameters for the deposition of tungsten carbide thin films by PECVD

Process conditions	Parameters	Process conditions	Parameters
Base pressure	$2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$	Total flow rate	100sccm
Working pressure	100Pa	$\text{CH}_4$ flow rate	12sccm
Incident frequency	13.65MHz	$\text{WF}_6$ flow rate	1sccm
Incident power	80kW	$\text{H}_2$ flow rate	60sccm
Deposition temperature	$850^\circ \text{C}$	Deposition time	120min

### 2.2 薄膜形貌观察和物相表征

采用配有 EDS(Thermo NORAN VANSTAGE ESI) 的 Hitachi S-4700 型场发射扫描电镜观察薄膜的表面形貌, 采用 EDS 测定薄膜的化学组成, 射线源为  $\text{CuK}\alpha$ , 通过能为 15.0keV; 采用全自动衍射仪 (X-Ray Diffraction, ThermoARL SCINTAG X'TRA) 表征薄膜的成分和晶相, 采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 通过能为 15.0keV.

### 2.3 电化学性能测试

采用 CHI660A 型电化学工作站在三电极电解池体系中进行电化学测试, 参比电极为自制的  $\text{Hg}/\text{HgO}$ (6.0mol/L KOH 溶液) 电极, 对电极为大面积铂片. 为对比和研究碳化钨薄膜电极的电催化性能, 工作电极为镍电极、泡沫镍电极、碳化钨薄膜 / 镍电极、碳化钨薄膜 / 泡沫镍电极, 几何面积均为  $1\text{cm}^2$ . 电解液为 6.0mol/L KOH. 所有测试均在新配制的电解液中进行, 测试前电解液先通入高纯氮气 30min 以驱除溶解氧, 并持续通入氮气直到测试结束. 在电化学测试过程中, 溶液电阻采用正反馈技术进行补偿. 本文中所提及的电极电位均相对于  $\text{Hg}/\text{HgO}$ (6.0mol/L KOH 溶液) 电极.

## 3 结果和讨论

### 3.1 形貌分析

图 1 是在泡沫镍基体上沉积得到碳化钨薄膜的形貌. 图中 A、B 和 C 是不同放大倍数的薄膜表面形貌, D 为薄膜横截面形貌. 从图中 A、B 可以看到, 通过 120min 的沉积, 在泡沫镍表面上沉积了一层比较致密的薄膜. 薄膜是由直径为 10nm 左右球状晶粒构成的, 呈棉絮状松散排列. 从薄膜横截面看, 晶粒呈麦穗状堆聚, 纹理清晰, 没有发生团聚; 薄膜在基体表面形核后纵向生长. 在镍基体上沉积的薄膜也可以观察到同样的形貌.

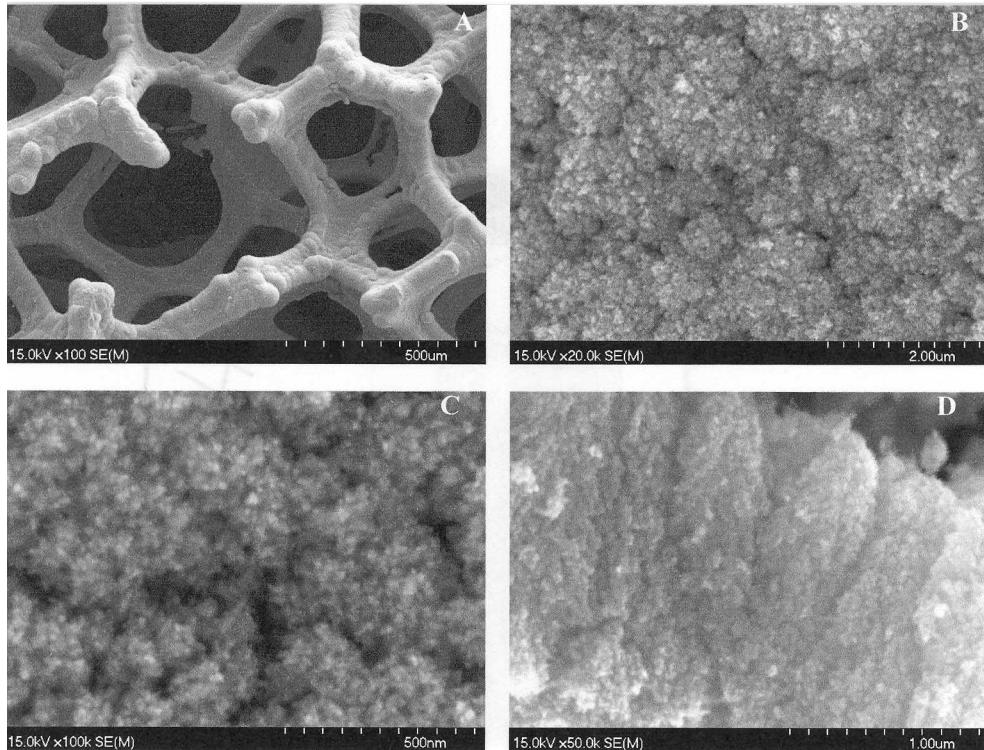


图 1 泡沫镍基体上沉积纳米晶碳化钨薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM morphology of nano-crystalline tungsten carbide thin films on foam nickel

### 3.2 物相表征

图 2 是镍基体上沉积的碳化钨薄膜的 XRD 图谱. 从图谱上可以看到, 在  $2\theta$  为  $31.54^\circ$ 、 $35.72^\circ$ 、 $48.37^\circ$ 、 $64.16^\circ$ 、 $73.20^\circ$ 、 $75.63^\circ$  和  $84.17^\circ$  位置上出现碳化钨 (WC) 特征峰, 分别对应于碳化钨 (001)、(110)、(101)、(110)、(002)、(200) 和 (102) 晶面; 同时在  $2\theta$  为  $34.52^\circ$ 、 $37.93^\circ$ 、 $39.49^\circ$ 、 $61.72^\circ$ 、 $69.59^\circ$ 、 $74.72^\circ$  和  $75.73^\circ$  位置上有碳化亚钨 ( $W_2C$ ) 特征峰存在. 说明薄膜由多晶面的碳化钨 (WC) 和碳化亚钨 ( $W_2C$ ) 组成. 另外在  $44.56^\circ$ 、 $51.96^\circ$  和  $76.68^\circ$  位置上检测到基体金属镍的特征峰.

通过测定薄膜 EDS 图谱, 得到薄膜中的碳与钨原子比分别为 31.77% 和 65.11%, 表明薄膜的化学组成为碳化钨、碳化亚钨混合物. 同时薄膜中存在 3.12% 的氧原子, 这可能是试样暴露大气后部分高活性碳化钨晶粒在空气中氧化的结果.

### 3.3 碳化钨薄膜电极的析氢催化性能

#### 3.3.1 准稳态线性极化曲线研究

图 3 是碳化钨薄膜 / 泡沫镍、碳化钨薄膜 / 镍、泡沫镍和镍四种电极在  $6.0\text{mol/L}$  KOH 溶液的准稳态线性极化曲线, 溶液温度为  $25^\circ\text{C}$ , 扫描速度为  $5\text{mV/s}$ . 从图可以看出, 在相同的电极电位下, 碳化钨薄膜 / 泡沫镍电极的析氢电流明显高于泡沫镍电极的析氢电流, 碳化钨薄膜 / 镍电极的析氢电流也明显高于镍电极的析氢电流, 说明碳化钨薄膜的析氢催化性能高于金属镍. 另外, 碳化钨薄膜 / 泡沫镍电极的电流与碳化钨薄膜 / 镍电极相差不多, 而且这两种电极在碱性溶液中具有相同的 Tafel 斜率 ( $b$  值), 说明两种电极有相同的表面状态, 表面电场对氢析出反应的活化效应也大致相同; 同样的现象也发生在泡沫镍电极与镍电极上.

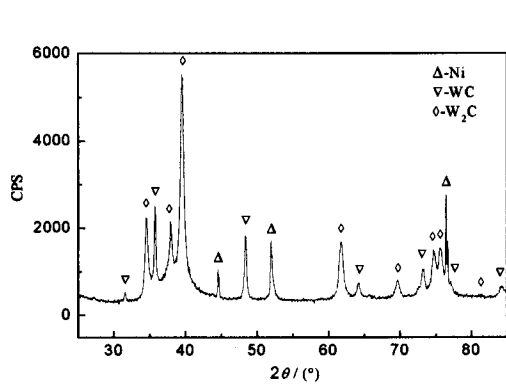


图2 镍基体上沉积碳化钨薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of tungsten carbide thin films on nickel

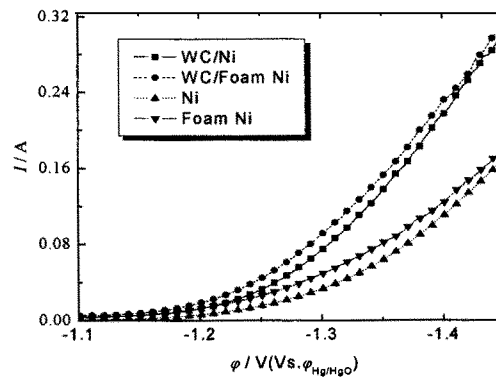


图3 不同电极材料在 6.0mol/L KOH 溶液的准稳态线性极化曲线  
Fig. 3 Cathodic polarization curves of electrodes for hydrogen evolution in 6.0mol/L KOH solution

### 3.3.2 电极动力学参数研究

为了定量分析这四种电极在碱性溶液中对析氢反应的电化学性能,测定了四种电极在 25°C 时 6.0mol/L KOH 溶液中的 Tafel 曲线,并进行线性拟合,得到 Tafel 方程中的  $a$ 、 $b$  值;并根据所得的  $a$ 、 $b$  值,计算出四种电极氢析出反应的交换电流密度  $i^0$ 。

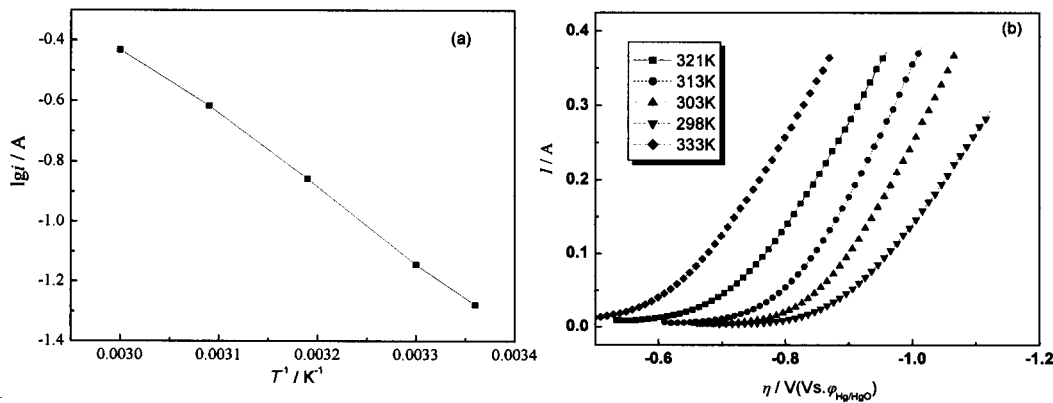


图4 碳化钨薄膜/泡沫镍电极在 6.0mol/L KOH 溶液中的  $\lg i - T^{-1}$  图  
Fig. 4 Logarithm of exchange current density of WC/Foam Ni electrodes in hydrogen evolution as a function of  $1/T$  in 6.0mol/L KOH solution

图4、5中的(a)分别是碳化钨薄膜/泡沫镍电极和碳化钨薄膜/镍电极在超电势为 263mV 下的  $\lg i - 1/T$  图,而图中的(b)则是电极在 6.0mol/L KOH 溶液中,在不同温度下的准稳态线性极化曲线,扫描速度为 5mV/s. 根据 Arrhenius 定律<sup>[17]</sup>,电极析氢的交换密度与表观活化自由能及温度之间有

$$\Delta H(\eta) = -2.303R[\lg i / (1/T)]_n$$

的关系,其中  $R$  为气体常数. 通过对  $\lg i - 1/T$  的线性拟合,可以得到碳化钨薄膜/泡沫镍电极、碳化钨薄膜/镍电极在 6.0mol/L KOH 溶液中,超电势为 263mV 时的反应活化能. 同样的方法可以得到泡沫镍电极和镍电极的反应活化能. 这四种电极的电极动力学参数见表 2. 由此可知,纳米晶碳化钨薄膜具有很好的析氢催化性能. 反映材料析氢催化能力的  $a$  值在 0.422~0.452V, 介于铂电极 (0.310V) 与钌电极 (0.530V) 之间,明显低于镍和泡沫镍,接

近低超电势析氢材料<sup>[18]</sup>. 而纳米晶碳化钨薄膜电极的交换电流密度 ( $4.02\sim 4.22\times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ ) 与铂电极 ( $7.90\times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ ) 在同一个数量级上, 高于钯电极 ( $8.30\times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ )、金属镍 ( $3.10\times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ ) 和泡沫镍 ( $3.90\times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ ). 当超电势为 263mV 时, 其析氢反应的活化能 ( $45.62\sim 45.77\text{kJ}/\text{mol}$ ) 也明显低于金属镍 ( $61.03\text{kJ}/\text{mol}$ ) 和泡沫镍 ( $59.76\text{kJ}/\text{mol}$ ). 因此, 从电极反应的动力学参数上可以看到, 纳米晶碳化钨薄膜电极对析氢反应有很好的催化作用, 接近金属铂电极的催化性能.

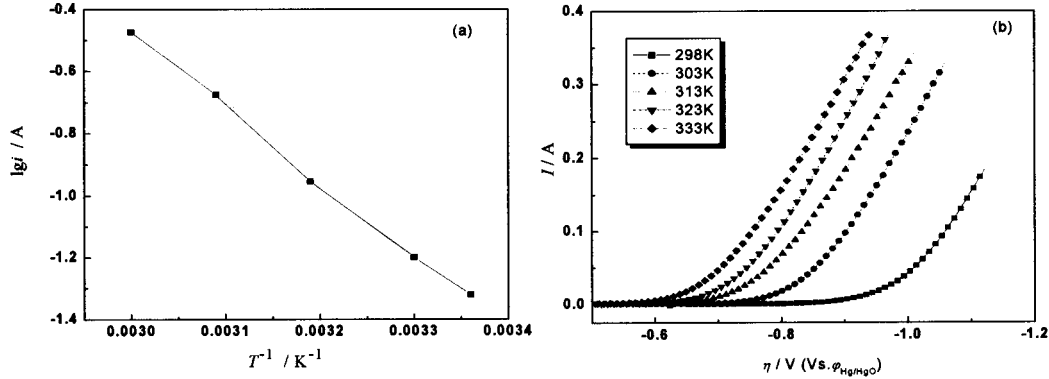


图5 碳化钨薄膜 / 镍电极在 6.0mol/L KOH 溶液中的  $\lg i - T^{-1}$  图

Fig. 5 Logarithm of exchange current density of WC/Ni electrodes in hydrogen evolution as a function of  $1/T$  in 6.0mol/L KOH solution

表 2 不同电极材料在 6.0mol/L KOH 溶液中的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of electrodes for hydrogen evolution in 6.0mol/L KOH solution

Electrode	$a/V$	$b/V$	$i^0/10^4 \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{dl}/(\mu\text{F})$	$S_{\text{real}}/\text{cm}^2$
WC/Ni	0.452	0.133	4.02	45.77	1282.60	64.13
WC/Foam Ni	0.422	0.125	4.22	45.62	1664.20	83.21
Foam Ni	0.763	0.173	0.39	59.76	49.60	2.48
Ni	0.879	0.195	0.31	61.03	1.56	31.20

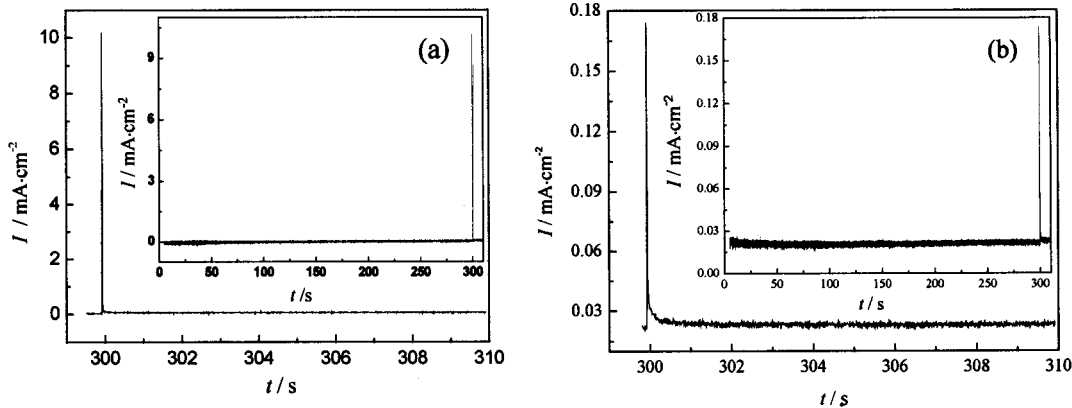


图 6 电极在 6.0mol/L KOH 溶液中的恒电位阶跃曲线

Fig. 6 Potential step on electrodes in 6.0mol/L KOH solution

(a) WC/Foam Ni electrode; (b) Foam Ni electrode

### 3.3.3 恒电位阶跃法研究

采用恒电位阶跃法测定电极的双电层电容  $C_{dl}$ , 与单位平滑的汞电极在电解液中的双电层电容  $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$  相比较, 可以估算出电极的电化学比表面积<sup>[19]</sup>. 图 6 为碳化钨薄膜 / 泡沫镍电极、泡沫镍电极在  $25^\circ\text{C}$  的  $6.0\text{mol}/\text{L}$  KOH 溶液的恒电位阶跃曲线, 其中图内右侧嵌图是整个恒电位阶跃过程的  $I \sim t$  曲线. 恒电位阶跃测定时, 先在平衡电极电位附近平衡 300s, 然后让电极电位阶跃  $10\text{mV}$ , 阶跃持续时间为  $10\text{s}$ . 同样的方法可得到碳化钨薄膜 / 镍电极、镍电极的恒电位阶跃曲线.

通过计算, 碳化钨薄膜 / 泡沫镍、碳化钨薄膜 / 镍、泡沫镍和金属镍四种电极在  $25^\circ\text{C}$  的  $6.0\text{mol}/\text{L}$  KOH 溶液的双电层的电容分别为  $1664.2$ 、 $1282.6$ 、 $49.6$  和  $31.2\mu\text{F}$ , 其电化学比表面积则分别为  $83.21$ 、 $64.13$ 、 $2.48$  和  $1.56\text{cm}^2$ . 说明纳米晶碳化钨薄膜电极具有巨大的电化学比表面积.

### 3.3.4 循环伏安法研究

图 7 是泡沫镍电极和碳化钨薄膜 / 泡沫镍电极在  $6.0\text{mol}/\text{L}$  KOH 溶液中的循环伏安曲线, 电解液温度为  $25^\circ\text{C}$ , 扫描速度为  $5\text{mV}/\text{s}$ , 分别电极电势在  $-1.0 \sim -1.5\text{V}$  范围中扫描 100 个循环, 观察电极电流的变化情况. 从图 7 可以看到, 当电极电势为  $-1.45\text{V}$  时, 析氢反应在泡沫镍电极上第一个循环时的电流为  $23.6\text{mA}$ , 而在第二个循环时则下降为  $20.3\text{mA}$ , 衰减量达  $14\%$ ; 当第 100 个循环时, 其析氢电流值已经降到  $15.4\text{mA}$ , 衰减量为  $34.7\%$ . 而碳化钨薄膜 / 泡沫镍电极上第 100 个循环与第 1 个循环中的电流值基本没有变化, 说明纳米晶碳化钨薄膜电极在碱性溶液中有很稳定的电催化性能.

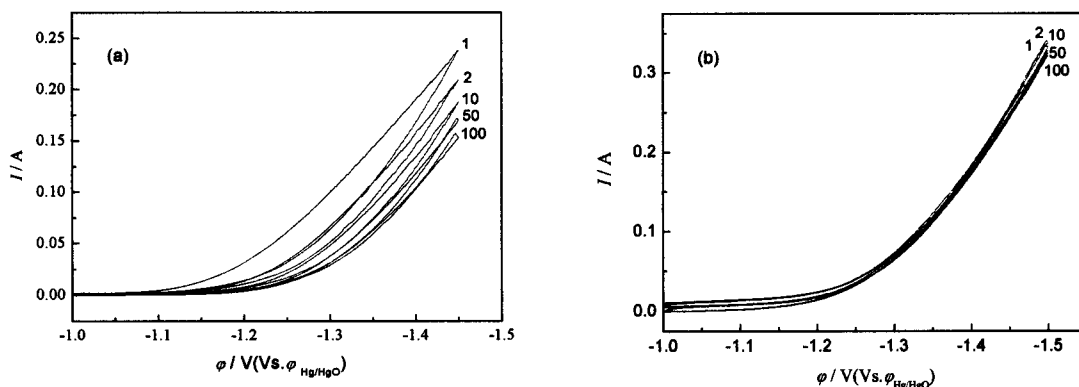


图 7 泡沫镍电极和碳化钨 / 镍电极在  $6\text{mol}/\text{L}$  KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms on electrodes in  $6.0\text{mol}/\text{L}$  KOH solution

(a) Foam Ni electrode; (b) WC/Foam Ni electrode

## 4 结论

采用等离子体增强化学气相沉积技术制备了具有纳米结构的碳化钨薄膜, 薄膜由直径为  $10\text{nm}$  左右圆球状晶粒构成, 主要化学组成是碳化钨 (WC) 和碳化亚钨 ( $\text{W}_2\text{C}$ ).

纳米晶碳化钨薄膜具有很好的析氢催化性能和电化学稳定性, 反映材料析氢催化能力的  $a$  值为  $0.422 \sim 0.452\text{V}$ , 接近低超电势析氢材料, 析氢交换电流密度为  $4.02 \sim 4.22 \times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ , 与铂电极在同一个数量级上; 当超电势为  $263\text{mV}$  时, 其析氢反应的活化能为  $45.62 \sim 45.77\text{kJ}/\text{mol}$ . 经过 100 个循环的电解, 碳化钨薄膜电极的析氢电流基本没有衰减.

## 参考文献

- [1] Jaksic M M. *J. Molecular. Catalysis*, 1986, **38**: 161–202.
- [2] Chonglun Fan, Piron D L, Paradis P. *Electrochimica Acta*, 1994, **39**: 2715–2722.
- [3] Lian K, Kirk D W, Thorpe S. *J. Electrochim. Acta.*, 1991, **36**: 537–545.
- [4] Arul Raj I. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1992, **17**: 413–421.
- [5] Arul Raj I, Vasu K I. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, **15**: 751–756.
- [6] Iwakura Chiaki, Yamaoka Yasuji, Nozue Akihiro. *Chem. Express*, 1993, **8 (9)**: 813–816.
- [7] Natalia C, Tebello N. *Electrochimica Acta*, 1997, **42**: 3519–3524.
- [8] Schulz R, Dignard Bailey L, Trudeau M L. *J. Mater Res.*, 1994, **9**: 11–15.
- [9] 常天义, 张宝宏, 丛文博, 等. 电化学, 2002, **8 (3)**: 343–347.
- [10] Paseka I. *Electrochim. Acta.*, 1995, **40 (11)**: 1633–1640.
- [11] Zhu Longzhang, Chen Yufei, Zhang Qingyuan. *Applied Chemistry*, 1998, **16 (4)**: 52–54.
- [12] 莫少波, 杨业智, 王龙彪. 化学物理学报, 2000, **13 (4)**: 487–490.
- [13] 金学平, 吴俊, 王龙彪. 中国稀土学报, 2001, **19 (3)**: 243–246.
- [14] Adriana N C, Sergio A S M, Luis A A. *Electrochemistry Communications*, 1999, **1**: 600–604.
- [15] 朱龙章, 刘淑兰, 覃奇贤, 等. 物理化学学报, 1994, **10 (11)**: 1055–1058.
- [16] 肖秀峰, 刘榕芳, 朱则善. 物理化学学报, 1999, **15 (8)**: 742–746.
- [17] Krstajic N V, Burojevic S, Vracar L M. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **25**: 635–641.
- [18] 查全性. 电极过程动力学导论, 第三版. 北京: 科学出版社, 2002. 237–257.
- [19] Metikos H M, Jukic A. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**: 4159–4170.

## Electrocatalytic Activity of Nano-crystalline Tungsten Carbide Thin Film Electrode for Hydrogen Evolution

ZHENG Hua-Jun, WANG Wei, HUANG Jian-Guo, MA Chun-An

(Department of Applied Chemistry, Research Center of Nano Science & Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** Nano-crystalline tungsten carbide thin films were fabricated on foam nickel and nickel foil substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition. The structure and morphology and constitutes of the thin films were taken by XRD, SEM, EDS. The real surface area, chemistry stability and electro-catalytic properties for the hydrogen evolution reaction of the films were also investigated. The electrochemical analysis shows that the real surface area of  $1\text{cm}^2$  WC/foam-Ni and WC/Ni films catalysts is 83.21 and  $64.13\text{cm}^2$  respectively. The Tafel parameter  $a$  of the thin film electrode for hydrogen evolution is 0.422~0.452V. The hydrogen evolution exchange current density is  $4.02\sim 4.22\times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ , When the over-potential is 263mV, the activation energy of hydrogen evolution is 45.62~45.77kJ/mol.

**Key words** PECVD; nano-crystalline tungsten carbide thin film; electrocatalysis; hydrogen evolution