文章编号：1001-3555(2020)05-0454-08

脲醛树脂衍生的含氮碳层包覆的磷掺杂碳化钨(P-W_2C@NC)全 pH 析氢催化剂

韩苗苗
(吉林建筑科技学院 市政与环境工程学院，吉林 长春 130114)

摘要：碳化钨由于其具有独特的类 Pt 电子结构和催化性能，使得其在电催化析氢领域吸引广泛关注. 杂原子掺杂以及构筑高比表面积的碳化钨纳米材料是进一步提升其性能的重要策略. 我们以表面含有丰富极性官能团的脲醛树脂作为基底，在其支链骨架上均匀固载多酸阴离子簇，通过可控碳化获得了具有高比表面积的杂原子掺杂的碳化钨(P-W_2C@NC)全 pH 析氢催化剂. 该材料的 BET 比表面积高达 136 $m^2 \cdot g^{-1}$. XRD、XPS、SEM 和 TEM 表征证明催化剂是由含有磷掺杂的碳化钨纳米颗粒和包覆在碳化钨颗粒表面的薄层氮掺杂碳层共同构成. P-W_2C@NC 在全 pH 值电解液都具有高效的析氢性能，在 0.5 mol/L 硫酸、1 mol/L 氢氧化钾和 0.1 mol/L 磷酸缓冲液中，分别仅仅需要过电位 83、63 和 179 mV 就可以达到电流密度 10 $mA \cdot cm^{-2}$，并且具有超过 20 h 的长期催化稳定性.

关键词：电催化；析氢；过渡金属；碳化物
中图分类号：O643.32　　**文献标志码：**A

电催化水分解析氢是目前非常具有潜力的生产清洁可再生能源的技术[1]. 目前，贵金属铂是析氢催化活性最高的电催化剂[2]. 然而，由于铂的地壳储量非常低并且价格昂贵，这限制了铂的广泛应用. 过渡金属催化剂，例如钨[3]、钼[4]、铁[5]、钴[6]和镍[7]等被证明具有潜在的与铂相当的电催化活性，这些过渡金属催化剂具有廉价易得、高催化活性和较高的催化稳定性. 在众多过渡金属材料中，碳化钨/钼具有独特的类铂电子结构特征[8]，这使得其在电催化析氢方面具有与铂相似的催化活性，更为重要的是，通过杂原子掺杂以及碳化钨/钼颗粒的纳米化这两个策略可以有效的改善碳化钨/钼催化性能，Zheng 等[9]系统研究了不同杂原子，包括 F，N，S，和 B，对于碳化钼纳米颗粒析氢性能的影响，研究发现，通过杂原子调节碳化钼颗粒的电子结构可以削弱 Mo—H 键能，从而有利于吸附 H 原子脱附，加速 HER 反应速率. 因此，采用杂原子掺杂以改善碳化钨/钼催化性能是开发具有高催化性能的非贵金属电催化析氢催化剂的有效途径.

影响催化剂催化性能的因素除了元素组成外，催化剂的结构形貌同样对于性能的发挥至关重要，如何设计合成纳米尺寸的具有高表面积的杂原子掺杂碳化钨催化剂显得尤为关键. 最近关于碳化钨电催化剂的研究表明，以具有高比表面积、二/三维网状结构的材料(如氧化石墨烯[10]、纳米碳管[11]、金属有机骨架[12]等)作为主体，在其表面或孔道内分散纳米尺寸的多酸阴离子簇客体，通过简单的煅烧处理可以获得性能优异的纳米碳化钨基电催化材料. 然而尽管氧化石墨烯、金属有机骨架是一类很好的主体材料，然而其制备过程复杂且毒害危险性高、原料价格高昂，因此开发廉价易得、易制备、环境友好的主体材料至关重要. 脲醛树脂是一类廉价、环境友好的聚合物材料，其被广泛用作粘结剂. 在脲醛树脂中存在三维交联网状结构，并且骨架上含有丰富的极性官能团，这使得脲醛树脂可以作为主体材料来均匀分散和担载客体极性分子，经过简单的煅烧处理有望获得高催化性能的析氢催化剂[13]. 因此，如果选择脲醛树脂作为主体单分散客

收稿日期：2020-07-12；**修回日期：**2020-07-22.
基金项目：吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20180583KJ)(13nd 5-year Science and Technology Research Program of the Department of Education of Jilin Province (No. JJKH20180583KJ)).
作者简介：韩苗苗(1980-)，女，吉林长春人，副教授，硕士研究生学历，主要从事清洁能源开发与水污染治理研究，E-mail：723745263@qq.com (Han Miao-miao(1980-), female, born in Changchun, Jilin province, associate professor, master's degree, mainly engaged in clean energy development and water pollution control research, E-mail：723745263@qq.com).

体多酸纳米簇，多酸与脲醛树脂聚合链上的氨基基团通过静电作用和氢键作用牢固的结合在一起，从而可以避免在煅烧碳化过程中的金属过渡团聚现象，有利于获得纳米尺寸的碳化物材料. 此外，脲醛树脂中丰富的氮原子以及多酸簇中的杂原子(如磷原子)可以作为杂原子掺杂进入催化剂中，这对于改善催化剂性能具有积极意义.

我们报道了脲醛树脂衍生的含氮碳层包覆的磷掺杂碳化钨(P-W_2C@NC)全 pH 析氢催化剂，纳米尺寸的碳化钨颗粒均匀分散在脲醛树脂衍生的高比表面积的含氮碳层上. 电催化测试结果表明，P-W_2C@NC 具有高效稳定的全 pH 水分解析氢性能，在 0.5 mol/L 硫酸电解液中，P-W_2C@NC 仅仅需要过电位 83 mV 即可达到 10 mA · cm^{-2}电流密度，塔菲尔斜率为 49 mV/dec，该催化剂高效的析氢性能使得其有望替代贵金属铂.

1 实验部分

1.1 电催化剂的制备

首先，在磁力搅拌下，将 1 g 脲醛树脂白色粉末缓慢加入到 50 mL 沸水中，随着搅拌和加热的不断进行，脲醛树脂逐渐溶解并最终完全溶解得到澄清透明溶液，由于脲醛树脂高温下会分解，因此加热温度不能超过 100 ℃，此时得到溶液 A. 然后，准备含有 0.2 g 磷钨酸的 10 mL 水溶液(溶液 B)，在搅拌下，将溶液 B 缓慢加入到溶液 A 中进去，加完后继续搅拌 30 min，停止搅拌，迅速将盛有混合溶液的烧杯放入到液氮中冰冻冷却，获得脲醛树脂-多酸前驱体复合物粉末. 将该混合溶液离心，得到前驱体粉末，水洗后真空干燥，将干燥的样品研磨之后放入坩埚中，置于管式炉中，在氮气保护下缓慢升温至 800 ℃，并保温 4 h. 冷却后即可得到 P-W_2C@NC 催化剂. 对比样品 W_2C@NC 的制备与 P-W_2C@NC 相同，但是要用仲钨酸代替磷钨酸.

1.2 电催化析氢性能测试

催化剂的电催化析氢性能采用辰华电化学工作站测定. 将 5 mg 催化剂分散在 0.2 mL 0.5% Nafion 溶液中，超声 30 min，吸取 10 μL 悬浊液滴涂在直径 3 mm 的玻碳电极上. 碳棒作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，电解液包括 0.5 mol/L 硫酸(pH = 0)，0.1 mol/L 磷酸缓冲液(pH = 7)和 1 mol/L氢氧化钾溶液(pH = 14). 极化曲线的扫描速度为 1 mV · s^{-1}，测定固定电位(240 mV *vs.* RHE)下催化剂在非法拉第区域的不同扫速下的循环伏安曲线，比较电化学活性面积. 阻抗在电位 200 mV *vs.* RHE 测定，频率范围 100 000~0.01 Hz.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD、N_2-吸脱附结果

XRD 如图 1(a)所示，34.4°、38.1°、39.5°、52.2°、61.8°、69.7°、75.2°和 84.9°的衍射峰归属于碳化钨相(JCPDS No.65-8829)，在 24°的宽衍射峰

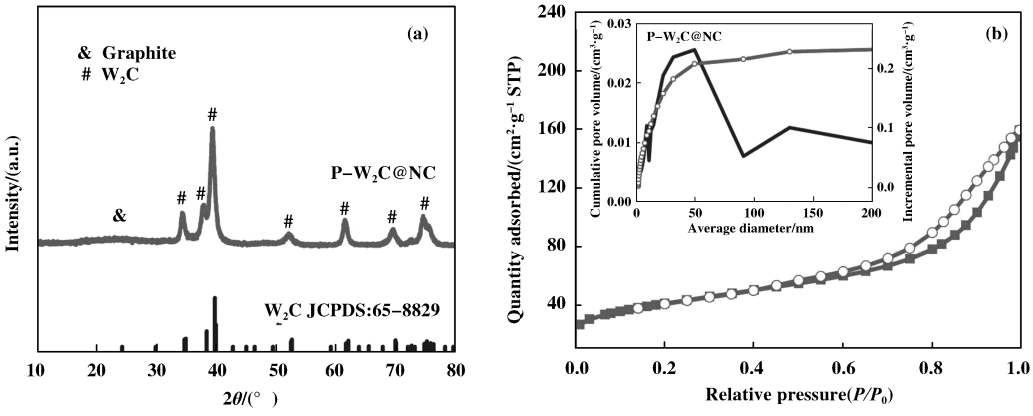

图 1 (a) P-W_2C@NC 的 XRD 图谱；(b)氮气吸附-脱附等温曲线；插图：孔尺寸分布曲线

Fig.1 (a) XRD patterns of P-W_2C@NC; (b) The N_2 adsorption-desorption isotherms; inset: The pore-size distribution of P-W_2C@NC

归属于石墨烯，这是由有机前体脲醛树脂经过碳化后形成的石墨烯. XRD 结果表明脲醛树脂-PW_{12}复合前体成功转化为含有石墨烯的碳化钨复合材料. 图 1(b)和插图所示是 P-W_2C@NC 的氮气吸附-脱

附等温曲线和孔尺寸分布曲线，催化剂具有 IV 型吸附脱附曲线类型，说明其具有介孔结构，其 BET 比表面积为 136 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔尺寸集中分布在 50 nm 附近，这说明 P-W_2C@ NC 具有很高的比表面积和介孔孔道结构.

2.2 催化剂的形貌特征

P-W_2C@ NC 的形貌进一步利用 SEM 和 TEM 进行表征. 图 2(a)是P-W_2C@ NC的扫描电镜图片，

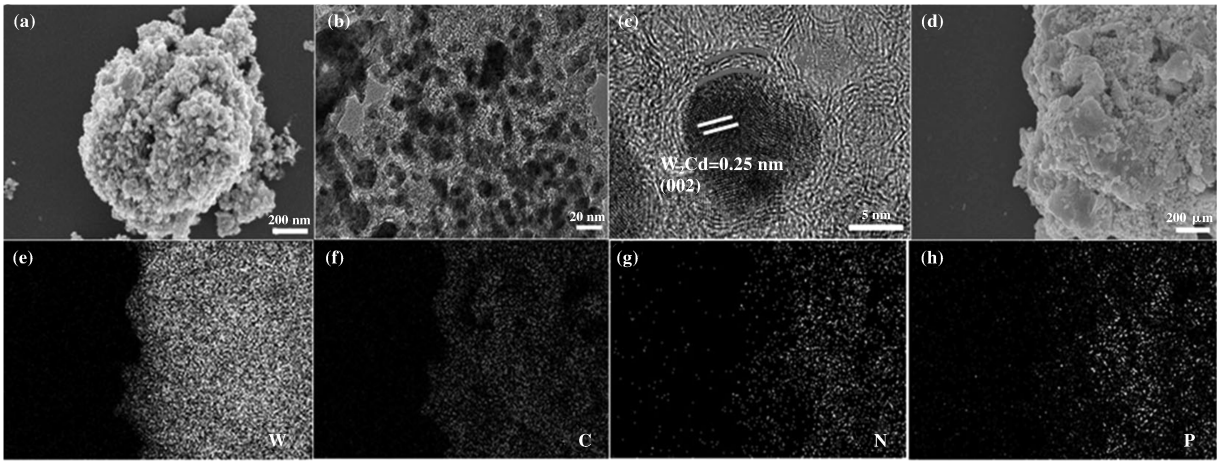

图 2（a）P-W_2C@ NC 的扫描电镜图片；（b）P-W_2C@ NC 的透射电镜图片；
（c）P-W_2C@ NC 的高分辨透射电镜图片；（d-h）P-W_2C@ NC 的元素 mappings 图像

Fig.2（a）SEM image of P-W_2C@ NC;（b）TEM image of P-W_2C@ NC;
（c）HRTEM image of P-W_2C@ NC;（d-h）The element mappings of P-W_2C@ NC

可以观察到细小的碳化钨颗粒组成含有丰富孔洞的超结构，脲醛树脂在高温下缓慢分解并且释放出气体，产生的气体有助于形成这种开放的多孔微结构. 图 2(b)是 TEM 图像，可以观察到碳化钨颗粒的尺寸大约为 10 nm，并且碳化钨纳米颗粒均匀分散在导电基底碳层上，这表明以脲醛树脂作为载体能够有效的分散多酸簇，有助于获得纳米级均匀分散的碳化钨纳米颗粒. 图 2(c)的 HRTEM 图像显示碳化钨颗粒的晶面间距为 0.25 nm，对应于碳化钨的(002)晶面，碳化钨纳米颗粒表面包覆着大约 1 nm厚度的石墨碳层，这个石墨碳层是由脲醛树脂高温碳化后在碳化钨颗粒表面原位形成的，这种具有石墨相的碳层可以有效提高催化剂的导电性. 脲醛树脂作为主体担载多酸簇，可以充分分散多酸，避免煅烧碳化时发生金属的团聚，有利于获得单分散的碳化钨纳米颗粒，这对于催化活性位点的充分暴露以及提高催化剂比表面积具有积极意义. 图 2(d)-2(h)是催化剂的元素 Mapping 图像，可以观察到 4 种元素(W、C、N、P)均匀分布在催化剂中.

2.3 催化剂的表面特征

XPS 光电子能谱用来研究催化剂的元素组成和价态. 如图 3(a)所示，碳、氮、磷和钨元素存在于催化剂中. C 1*s* 的高分辨 XPS 光谱如图 3(b)，其裂分为 5 个峰，这 5 个峰的结合能分别为 284.2、285.2、285.7、286.5 和 288.6 eV，分别对应 C—C/C＝C、C—P、C—N、C ＝ O 和 O ＝ C-O，这 5 种含碳化学键的相对含量分别是 51.27%、20.90%、15.28%、3.22%、9.33%. W 4*f* 的高分辨 XPS 如图 3(c)所示，其经过分峰处理所得到的 5 个峰结合能分别为 31.2、32.1、33.4、35.1 和 37.8 eV，分别归属于 W—C、W—P、W—C、W—O 和 W—O，这 5 种含钨化学键的相对含量分别是 24.63%、5.29%、24.96%、27.79%、17.33% . N 1*s* 的高分辨 XPS 如图 3(d)和 3(f)所示，分峰处理得到 4 个峰，结合能在 396.6 eV 的峰归属于 N—W，所占比例为 34.56%，这说明碳化钨颗粒与含氮碳层之间紧密接触存在相互作用. N 1*s* 的另外 3 个峰的结合能分别是 398.4、400.3 和 401.5 eV，分别对应碳层中的吡啶氮、吡咯氮和三元氮，所占比例分别是 30.05%、16.88%和 18.51%，这表明 N 原子作为杂原子掺杂进入石墨碳层中. P 2*p* 的高分辨 XPS 如图 3(e)所示，分峰得到的 3 个峰结合能分别是 130.5、133.1 和 133.8 eV，分别对应 P—W、P—C 和 P—O，相对含量分别是 66.19%、20.34%和 13.47%，P—W 键

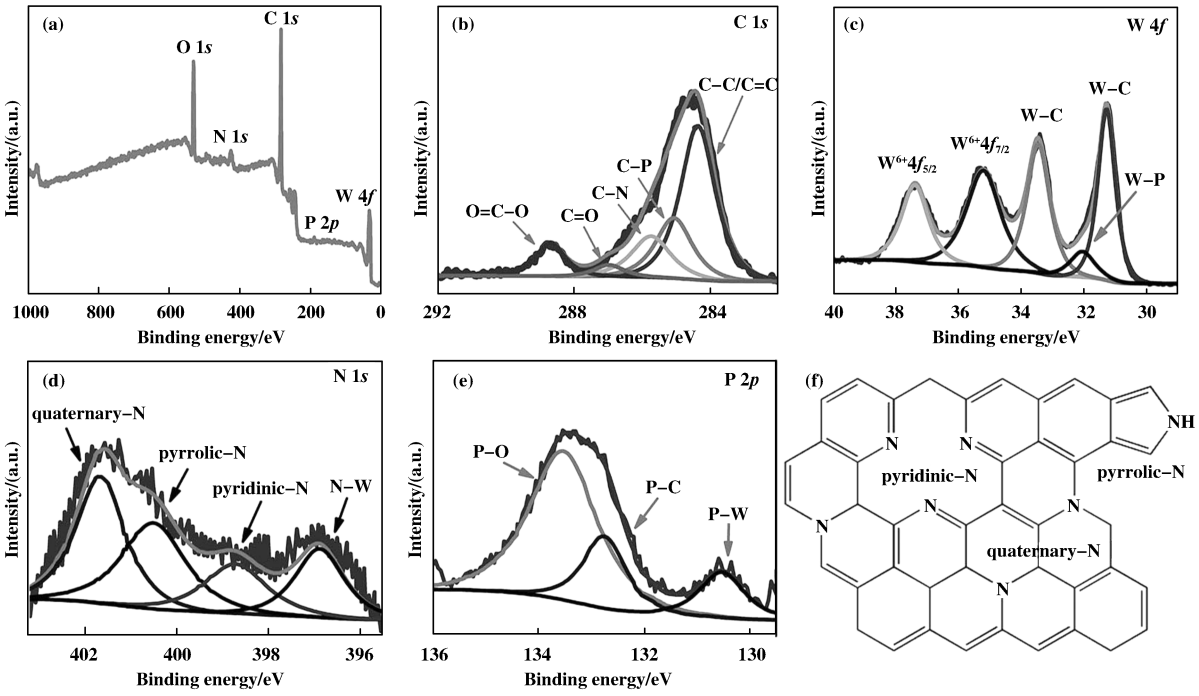

图 3 (a) P-W_2C@NC 的 XPS 光电子能谱；(b) C 1*s* 的 HR-XPS 谱图；(c) W 4*f* 的 HR-XPS 谱图；(d) N 1*s* 的 HR-XPS 谱图；(e) P 2*p* 的 HR-XPS 谱图；(f) 3 种不同类型的 N 掺杂剂

Fig.3 (a) XPS spectrum of P-W_2C@NC; (b) HR-XPS of C 1*s*; (c) HR-XPS of W 4*f*; (d) HR-XPS of N 1*s*; (e) HR-XPS of P 2*p*; (f) Representation of the three types of N dopants

的存在表明 P 原子作为杂原子掺杂进入碳化钨晶相中. 氮原子和磷原子均含有孤对电子，这对于调节碳化钨的表面电荷具有积极作用，有助于电催化性能的改善.

P-W_2C@NC 和 W_2C@NC 的拉曼光谱如图 4(a)所示，在 692 和 808 cm^{-1}的强峰归属于钨-碳振动峰[14]. 图 4(b)表示的是石墨烯中 G 带和 D 带信息，G 带和 D 带分别在 1580 和 1357 cm^{-1}，分别归

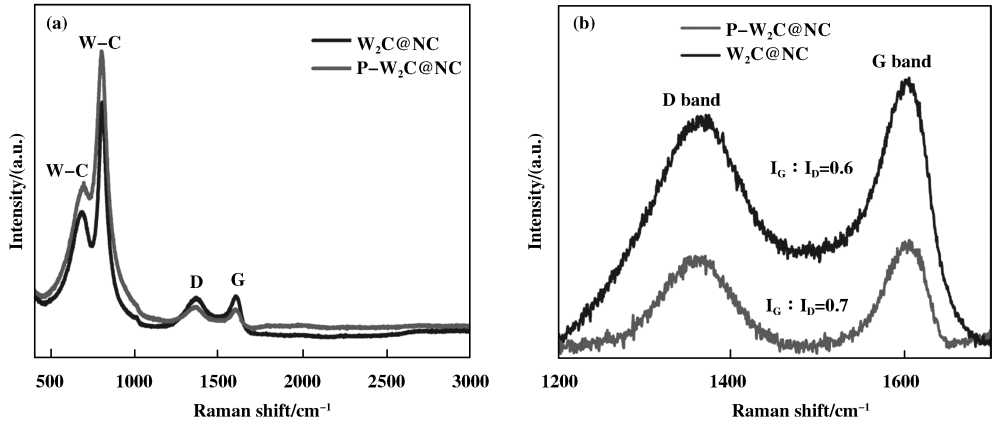

图 4 (a) P-W_2C@NC 和 W_2C@NC 的 Raman 图谱；(b) P-W_2C@NC 和 W_2C@NC 的 I_G/I_D对比

Fig.4 (a) Raman patterns of P-W_2C@NC and W_2C@NC; (b) I_G/I_D comparison of P-W_2C@NC and W_2C@NC

属于石墨烯中的 sp^2 杂化碳和碳原子晶格缺陷，G 带与 D 带强度比值可以反映石墨烯材料的石墨化程度，在 P-W_2C@NC 中，I_G/I_D 为 0.7，而 W_2C@NC 的 I_G/I_D 为 0.6，这表明与 W_2C@NC 相比，P-W_2C@NC 具有更高的石墨化程度，这对于提高催化剂的导电性具有积极意义.

2.4 催化剂的电催化析氢性能

电催化析氢结果如图 5 所示，电解液为 0.5 mol/L 硫酸溶液. 图 5(a)是催化剂的 LSV 曲线，贵金属Pt/C具有最高的催化活性，其仅仅需要过电

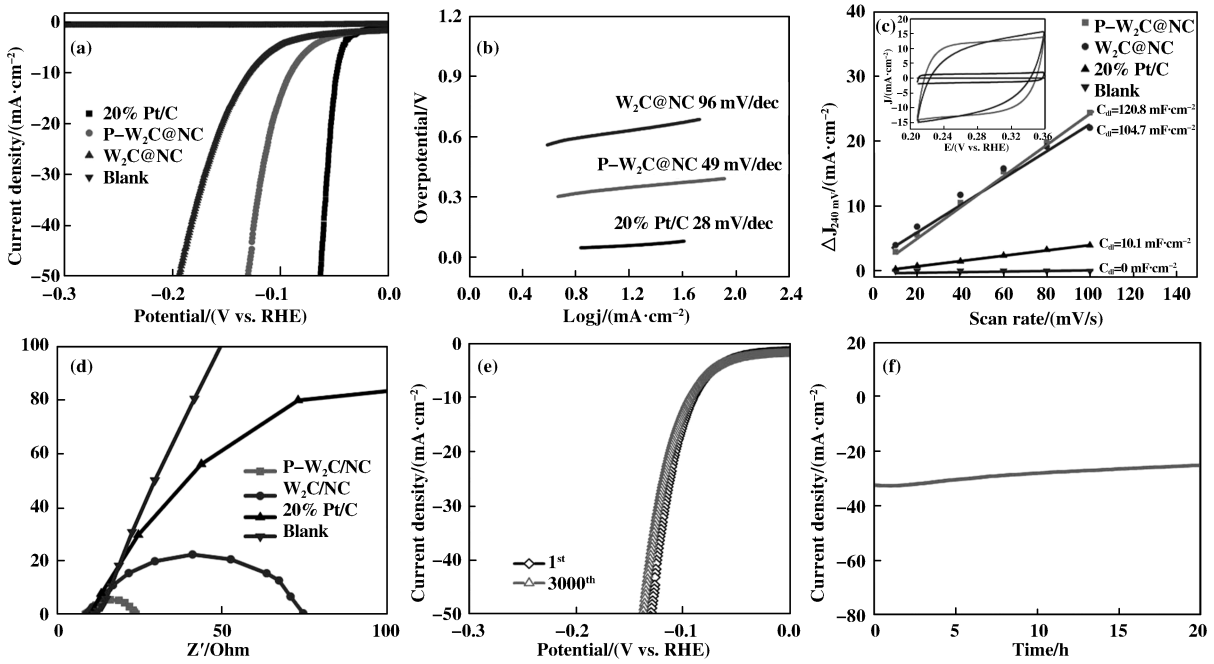

图 5（a）0.5 mol/L 硫酸中催化剂析氢的 LSV 曲线图；（b）塔菲尔斜率图；（c）电流密度差值-扫速曲线；（d）电化学阻抗图谱；（e）2000 次 CV 扫描后的 LSV 曲线；（f）电流密度-时间曲线

Fig.5（a）LSV curves of catalysts for HER in 0.5 mol/L H_2SO_4；（b）Tafel slopes of catalysts；（c）The difference in the current density（j）between the anodic and cathodic sweeps（Dj）versus the scan rate；（d）Electrochemical impedance spectra（EIS）spectra；（e）LSV curve after 2000 CV scan；（f）I-T curve

位 29 mV 即可达到 10 mA · cm^{-2}电流密度，P-W_2C@NC 同样显示了高效的催化活性，达到同样的电流密度，其仅仅需要过电位 83 mV，而对比样品 W_2C@NC 则需要过电位高达 130 mV，裸玻碳电极则没有析氢活性，与不含磷掺杂的样品相比，含有磷掺杂的催化剂明显具有更好的催化性能. Pt/C 的塔菲尔斜率为 28 mV/dec，P-W_2C@NC 为 49 mV/dec，如此低的塔菲尔斜率表明，在酸性电解液中 P-W_2C@NC 的析氢过程符合 Volmer-Heyrovsky 机理，电化学脱附过程是析氢反应的决速步骤[15]，并且明显低于 W_2C@NC 的塔菲尔斜率值(96 mV/dec)，说明 P-W_2C@NC 具有更快的析氢反应速率(图 5b). 图 5(c)是电流密度差值-扫速曲线，在过电位 240 mV 处计算双电层电容，P-W_2C@NC、W_2C@NC、20% Pt/C 和玻碳电极的双电层电容分别是 120.8、104.7、10.1 和 0 mF/cm^2，与 W_2C@NC 相比，P-W_2C@NC 具有更高的电化学活性面积，利于活性位点充分暴露以及质传递和电荷传递，有利于改善析氢活性. 图 5(d)是电化学阻抗图谱，P-W_2C@NC、W_2C@NC、20% Pt/C 和玻碳电极的电荷迁移电阻 R_{ct} 分别是 12、65、240 和 1200 Ω，P-W_2C@NC 的 R_{ct} 值明显小于 W_2C@NC，说明 P-W_2C@NC 具有更快速的电荷传递能力. 图 5(e)显示，经过 2000 次 CV 扫描后，P-W_2C@NC 在扫描前后的 LSV 曲线几乎重合，说明其具有较好的催化稳定性. 进一步的电流密度-时间曲线同样证明催化剂在硫酸电解液中可以保持高效的析氢性能长达 20 h，如图 5(f)所示. 以上电催化结果表明，在 0.5 mol/L 硫酸电解液中，P-W_2C@NC 具有稳定高效的电催化析氢性能，这得益于该催化剂所具有的独特的元素组成与结构特征，首先组成方面，W_2C 被证明具有类铂的电子特点和催化特性，这使得其具有本征高析氢活性，进一步在

W_2C 颗粒表面包覆石墨相碳层，有助于改善导电性，提升催化性能，此外杂原子 P 和 N 分别掺杂进入 W_2C 和碳层中，杂原子的孤对电子对于调节 W_2C的电子结构和催化性能同样具有积极影响，因此在元素组成方面可以获得高效的析氢性能：另外，催化剂的独特结构和形貌是决定其高效的催化性能的另一个重要因素，由于脲醛树脂前体中支链上具有丰富的极性基团和开放的结构，可以作为锚定位点固定多酸阴离子簇，经过简单的碳化，可以获得纳米尺寸的单分散的 W_2C 纳米颗粒，避免颗粒长大和团聚，并且在煅烧过程中，脲醛树脂自身分解释放出碳和氮的气体氧化物，所产生低的气体造成催化剂成型过程中形成丰富孔道结构，使得其具有较大的表面面积，这对于加速质传递和降低电阻具有重要作用.

P-W_2C@NC 在中性和碱性电解液中的析氢性能如图 6 所示. 在 1 mol/L 氢氧化钾电解液中，达到电流密度 10 mA · cm^{-2}，贵金属 Pt/C 需要过

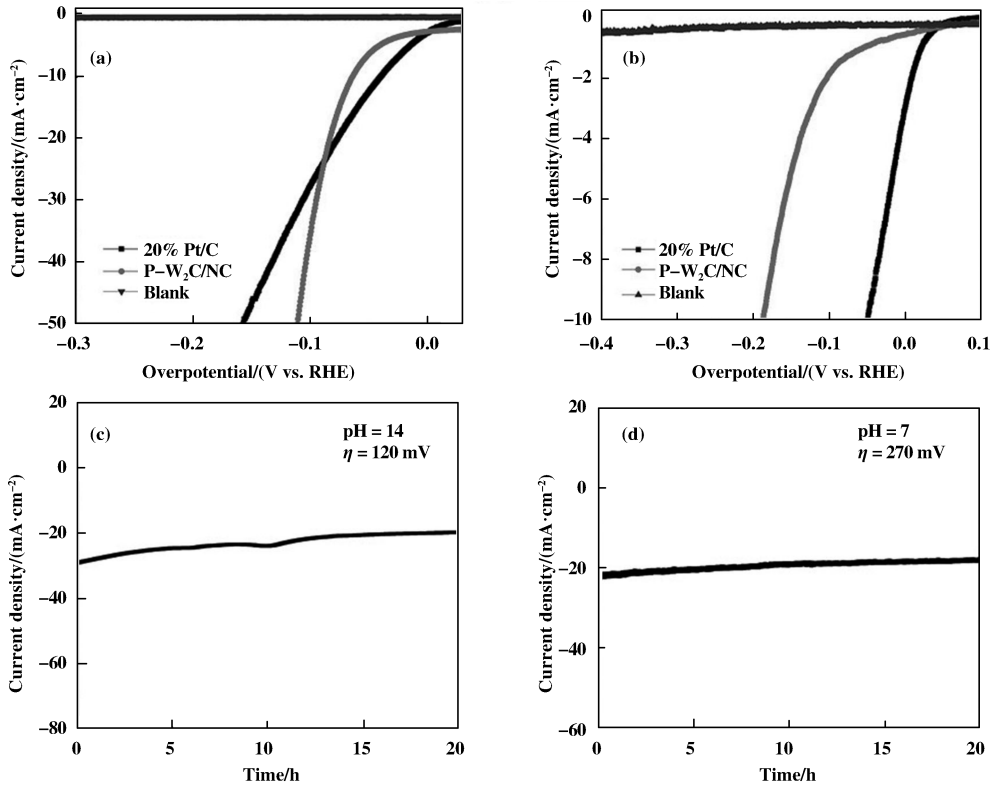

图 6（a）在 1 mol/L 氢氧化钾电解液中催化剂析氢的 LSV 曲线图；（b）在 0.1 mol/L 磷酸缓冲液中催化剂析氢的 LSV 曲线图；（c）1 mol/L 氢氧化钾电解液中 P-W_2C@NC 电流密度-时间曲线；（d）0.1 mol/L 磷酸缓冲液中 P-W_2C@NC 电流密度-时间曲线

Fig.6 (a) LSV curves of catalysts for HER in 1 mol/L KOH; (b) LSV curves of catalysts for HER in 0.1 mol/L phosphate buffer; (c) I-T curve of P-W_2C@NC in 1 mol/L KOH; (d) I-T curve of P-W_2C@NC in 0.1 mol/L phosphate buffer

电位 38 mV，而 P-W_2C@NC 需要63 mV，仅仅比 Pt/C 高 25 mV，裸玻碳电极没有析氢效果. 更为关键的是，随着过电位的提高，P-W_2C@NC 的电流密度迅速增大，并且在过电位达到 0.1 V 时其电流密度超过贵金属. 催化剂在 0.1 mol/L 磷酸缓冲液中的 LSV 曲线如图 6(b)所示，达到电流密度 10 mA · cm^{-2}，贵金属 Pt/C 需要过电位 50 mV，而裸玻碳电极没有任何催化效果，与裸玻碳电极相比，P-W_2C@NC 具有很低的过电位，仅仅为 179 mV. P-W_2C@NC 在碱溶液和中性溶液的析氢稳定性同样非常出色，在 20 h 电解后仍然保持稳定，如图 6(c)和 6(d)所示.

3 结论

我们以脲醛树脂为主体担载多酸阴离子簇客体，经过简单的高温碳化制备了含氮碳层包覆的磷

掺杂碳化钨(P-W_2C@NC)全 pH 析氢催化剂. 脲醛树脂作为主体材料, 成功实现了多酸的单分散, 并且获得了具有高比表面积、纳米级尺寸的高催化性能的碳化钨纳米颗粒材料. P-W_2C@NC 在全 pH 值电解液都具有高效的析氢性能, 在 0.5 mol/L 硫酸、1 mol/L 氢氧化钾和 0.1 mol/L 硫酸缓冲液中, 分别仅仅需要过电位 83、63 和 179 mV 就可以达到电流密度 10 mA · cm^{-2}, 并且具有长期催化稳定性. 该催化剂高效的电催化析氢性能得益于以下原因: 首先是脲醛树脂的支链结构有效分割限域多酸簇, 为最终单分散碳化钨纳米颗粒的制备奠定基础; 其次催化剂高的比表面积和丰富的纳米级孔道有助于质扩散、电荷迁移以及催化活性位点的暴露; 最后是杂原子氮和磷掺杂有效调控碳化钨的电子结构, 从而有效提高催化活性. 该研究对于今后探索廉价易得、高活性和高稳定性的非贵金属电催化剂具有指导意义.

参考文献:

[1] Zou X X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(15): 5148-5180.

[2] Shi Y M, Zhang B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, **45**(6): 1529-1541.

[3] Meng F K, Hu E Y, Zhang L H, *et al.* Biomass-derived high-performance tungsten-based electrocatalysts on graphene for hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(36): 18572-18577.

[4] Liu Y P, Yu G T, Li G D, *et al.* Coupling Mo_2C with nitrogen-rich nanocarbon leads to efficient hydrogen-evolution electrocatalytic sites[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(37): 10752-10757.

[5] Huang H W, Yu C, Yang J, *et al.* Ultrasmall diiron phosphide nanodots anchored on graphene sheets with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen production *via* high-efficiency water splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(41): 16028-16035.

[6] Popczun E J, Read C G, Roske C W, *et al.* Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(21): 5427-5430.

[7] Feng L L, Yu G T, Wu Y Y, *et al.* High-index faceted Ni_3S_2 nanosheet arrays as highly active and ultrastable electrocatalysts for water splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(44): 14023-14026.

[8] Gao D Q, Zhang J Y, Wang T T, *et al.* Metallic Ni_3N nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(44): 17363-17369.

[9] Zheng Y, Chen Y D, Yue X, *et al.* Heteroatom doping of molybdenum carbide boosts pH-universal hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, **8**(27): 10284-10291.

[10] Luo J J, Xiao C X, Xiao Y Y, *et al.* Polyoxomolybdate-derived MoS_2/nitrogen-doped reduced graphene oxide hybrids for efficient hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, **45**(42): 12318-12330.

[11] Hu Y, Yu B, Li W X, *et al.* W_2C nanodot-decorated CNT networks as a highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic and alkaline media [J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(11): 4876-4884.

[12] Tang Y J, Wang Y, Zhu H J, *et al.* In situ growth of a POMOF-derived nitride based composite on Cu foam to produce hydrogen with enhanced water dissociation kinetics[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(22): 13559-13566.

[13] Yan G, Feng X J, Khan S U, *et al.* Polyoxometalate and resin-derived P-doped Mo_2C@N-doped carbon as a highly efficient hydrogen-evolution reaction catalyst at All pH values[J]. *Chem Asian J*, 2018, **13**(2): 158-163.

[14] Dash T, Nayak B B. Preparation of WC - W_2C composites by arc plasma melting and their characterisations[J]. *Ceram Int*, 2013, **39**(3): 3279-3292.

[15] Yan H, Tian C, Wang L, *et al.* Phosphorus-modified tungsten nitride/reduced graphene oxide as a high-performance, non-noble-metal electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, **54**(21): 6325-6329.

Urea-formaldehyde Resin Derived P-doped Tungsten Carbide on N-carbon Sheets (P-W_2C@NC) as All pH HER Catalyst

HAN Miao-miao

(*Jilin University of Architecture and Technology*, *School of Municipal and Enviromental Engineering*, *Changchun* 130114, *China*)

Abstract: Tungsten carbide has attracted extensive attention in the field of electrocatalytic hydrogen evolution due to its unique Pt like electronic structure and catalytic performance. Heteroatom doping and the construction of nanomaterials with high specific surface area are important strategies to further improve their properties. In this study, the heteroatom doped tungsten carbide with high specific surface area was prepared by controlled carbonization of urea formaldehyde resin with rich polar functional groups as the substrate and polyoxometalate clusters uniformly supported on its branched chain skeleton (P-W_2C@NC) all pH hydrogen evolution catalyst. The BET specific surface area of the material is 136 $m^2 \cdot g^{-1}$. XRD, XPS, SEM and TEM results show that the catalyst is composed of tungsten carbide nanoparticles with phosphorus doping and a thin nitrogen doped carbon layer coated on the surface of tungsten carbide particles. In 0.5 mol/L sulfuric acid, 1 mol/L potassium hydroxide and 0.1 mol/L sulfuric acid buffer solution, the current density of 10 $mA \cdot cm^{-2}$ can be achieved only by over potential of 83, 63 and 179 mV respectively, and this catalyst have long-term catalytic stability.

Key words: electrocatalysis; HER; transition metal; carbide