

• 研究简报 •

WC/纳米碳管复合材料制备及其电化学性能

马淳安^{*,a,b,c} 汤俊艳^{a,c} 李国华^{a,b,c} 盛江峰^{a,c}

(^a浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地 杭州 310032)

(^b浙江工业大学纳米科学与技术工程研究中心 杭州 310032)

(^c浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310032)

摘要 碳化钨具有类铂催化性能和较强的抗中毒能力,但其催化活性远低于铂等贵金属催化剂.如何提高其催化活性是碳化钨应用研究所面临的主要难点与热点之一.为寻找改善碳化钨催化性能的技术方法,本文将表面修饰与原位还原碳化技术相结合,成功制备了碳化钨/纳米碳管复合材料,采用 XRD, HRTEM 等手段对其形貌和晶相组成进行了表征,并应用粉末微电极对其电催化性能进行了评价.实验结果表明,样品由碳化钨颗粒和纳米碳管组成,碳化钨为形态不规则纳米颗粒,均匀地生长于纳米碳管的外表面;在碱性溶液中,复合材料对对硝基苯酚的电催化性能明显强于具有介孔结构的纯碳化钨样品.这说明将碳化钨复合到纳米碳管的外表面是提高碳化钨电催化活性的有效技术方法之一.

关键词 碳化钨; 纳米碳管; 复合材料; 制备; 电化学性能

Preparation and Electro-property of Tungsten Carbide/Carbon Nanotube Composite

MA, Chun-An^{*,a,b,c} TANG, Jun-Yan^{a,c} LI, Guo-Hua^{a,b,c} SHENG, Jiang-Feng^{a,c}

(^a State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(^b Research Center of Nano Science & Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(^c School of Chemical Engineering & Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract Tungsten carbide bears an analogy of the catalytic capability of noble metal Pt, and higher ability to resist very strong catalytic poisons, but its catalytic activity is much lower than that of noble metal. How to improve its catalytic activity is one of the difficult points and the hot topics in recent years. In order to find an approach to solve this problem, tungsten carbide/carbon nanotube composite was prepared through combination of surface decoration with *in situ* reduction and carbonization. The morphology and the crystal phase of the samples were characterized by XRD and HRTEM, respectively. Its electrocatalytic activity was tested by powder-microelectrode in basic solution. The experimental results show that the sample is composed of tungsten carbide and carbon nanotube, and tungsten carbide is nanoscale irregular granule and grows on the surface of carbon nanotube homogeneously. The electrocatalytic activity of the composite for *p*-nitrophenol reduction is higher than that of granular tungsten carbide and tungsten carbide with mesoporous in basic solution. These results indicate that tungsten carbide decorating on the surface of carbon nanotube is one of the effective ways to improve its electrocatalytic activity.

Keywords tungsten carbide; carbon nanotube; composite; preparation; electro-property

* E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

Received November 19, 2005; revised February 28, 2006; accepted June 30, 2006.

国家自然科学基金(No. 20476097)和浙江省自然科学基金重大基金(No. ZD0024)资助项目.

自上个世纪中叶发现碳化钨(WC)在催化领域具有类 Pt 的催化性能以来,其制备与应用研究已引起人们广泛的关注^[1-6].在化学催化领域,WC 可用作加氢、脱氢、异构化和烃类转化与合成等反应的催化剂^[7];在电化学领域,WC 在氢离子化和析氢反应等电催化方面有着广泛的应用前景^[8,9].氢离子化反应是燃料电池中一个重要的电极反应,该反应最大的难点之一是如何减少 Pt 等稀有贵金属催化剂的用量,并解决上述贵金属在催化作用过程中的中毒问题.由于 WC 有其独特的电催化性能、抗中毒能力和可替代 Pt 等贵金属催化剂的特性,不仅可以应用于燃料电池中取代 Pt 等贵金属催化剂和解决中毒问题,而且还可以广泛应用于其它化学催化领域,因此,WC 是一种非常有发展前景的催化剂.但是,如何进一步提高碳化钨的催化性能,使其接近于铂等贵金属催化剂的催化活性,是目前碳化钨催化剂研究过程中所面临的主要难题之一.

研究表明^[10-13],纳米碳管具有优越的电子性能,且可采用相应的技术手段对其进行调控.纳米碳管这一独特性能使其可应用于复合材料,并很好地改善复合材料的各种性能.在复合材料制备方面,纳米碳管因其优越的电子和机械性能,是稳定复合材料的优秀载体候选材料^[14].实验研究表明,将 Ru, Pt 和 Au 纳米颗粒沉淀在纳米碳管上,生成的杂化材料的光催化性能比 Ru, Pt 和 Au 纳米颗粒的好^[15,16].在 TiO₂/C 催化剂中,金属氧化物和碳相之间体现出很好的协同效应或合作效应,当金属氧化物颗粒在碳相中分散很好时,上述效应可以得到加强^[16].上述研究结果表明,若将碳化钨颗粒沉淀到纳米碳管上,同样可以增强其催化性能.但是,迄今为止国内外还没有 WC/纳米碳管复合材料制备及其催化性能研究方面的文献报道.

本文将表面修饰与原位还原碳化技术相结合,制备出 WC/纳米碳管复合材料,对样品的形貌、晶相组成和化学成分进行了表征,并采用粉末微电极对其电催化性能进行了评价,并取得预期实验结果.为 WC/纳米碳管复合材料制备及其催化性能研究探索出了一条可行的技术途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用原料及药品:纳米碳管(市售,深圳纳米港有限公司);偏钨酸铵[市售,(NH₄)₂W₄O₁₃·H₂O (AMT), $\omega(\text{WO}_3) \geq 89\%$], H₂ ($\geq 99.999\%$), CH₄ ($\geq 99.99\%$).红外干燥箱,管式电阻炉(SK2-2-10),温度控制仪(厦门宇光).

1.2 样品制备

(1) 采用湿化学法对纳米碳管进行纯化处理:首先,将适量的纳米碳管置于浓硝酸溶液中,升温至 150 °C,保温 4 h,过滤后用去离子水冲洗六遍,放置于红外灯干燥箱内干燥后备用.

(2) 将适量的纯化后纳米碳管置于浓度为 15% 的偏钨酸铵水溶液中,在 60 °C 条件下处理 4 h,过滤后在 80 °C 条件下干燥,取适量的干燥后样品置于石英舟内,并将石英舟推入管式电阻炉内.通入氮气 30 min,然后通入 H₂ 和 CH₄ [$V(\text{CH}_4) : V(\text{H}_2) = 10 : 1$],同时将电阻炉升温到 900 °C,保温 4 h.自然冷却后即获所需样品.

1.3 样品表征

X 射线衍射分析在 X 射线衍射分析仪(XRD) (Thermo ARL SCINTAG X'TRA)中进行,分析时采用 Cu K α 靶($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$),工作电压 45 kV,管流 40 mA,步长 0.04°,扫描速度 2.4 (°)/min,范围 15°~90°.样品形貌与结构分析采用配有 X 射线能量散射谱(EDS, Cambridge)的高分辨透射电子显微镜(JEOL2010),工作电压 200 kV,束流 103 mA.

1.4 电化学性能测试

电化学测试所用的仪器为 CHI660B 型电化学工作站,测试在三电极体系电解槽中进行.工作电极为样品,其半径为 30 μm ,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为大面积 Pt 片.在本文中所提及的电极电位均相对于 SCE,图中显示的峰电流均已扣除背景电流.

实验测试在(298 \pm 0.1) K 下进行.在测试之前电解液中先鼓 N₂ 0.5 h,以除去其中的溶解氧.

2 实验结果

2.1 样品晶相组成

样品的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示.从图中可以看出,样品主要由三相组成:WC (JCPDS: 25-1047)、纳米碳管(JCPDS: 26-1079)和非化学计量比的氧化钨 W₁₈O₄₉ (JCPDS: 05-0392).XRD 分析结果表明,样品中 WC 的结晶程度较高,其(100), (101)晶面相对比较发育,其次是(001)晶面,而(102)晶面发育相对较差,如图 1 中各衍射峰所示.纳米碳管的衍射峰仅出现(003)面衍射峰,其它晶面的衍射峰不明显,如图 1 所示.W₁₈O₄₉ 衍射峰也以(100)面为主,其它衍射峰不明显,如图 1 所示.

2.2 样品形貌与结构

图 2 为纳米碳管纯化后的形貌.从图中可看出,纳米碳管经纯化后,其离散性良好,管径 30~60 nm,长大于 600 nm,部分碳管出现了开口现象.

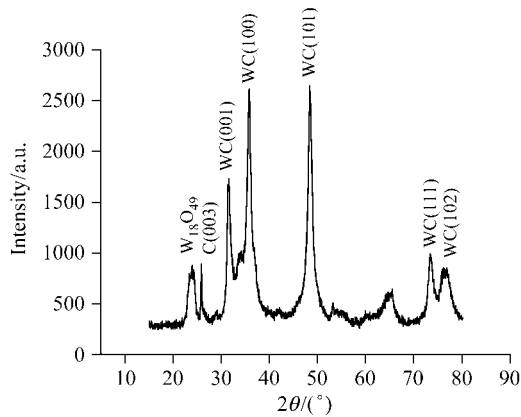


图1 样品 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of the products

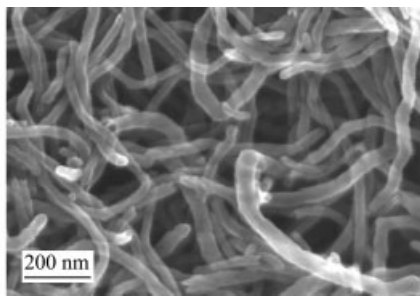


图2 纯化后纳米碳管的形貌

Figure 2 SEM image of carbon nanotube treated

样品的透射电子显微镜照片如图 3a 所示, 从图中可以看出, 样品中的 WC 颗粒均匀地分布于纳米碳管的外表面, WC 颗粒大小为 30 nm 左右, 并与纳米碳管紧密结合, 如图 3b 所示. 上述结果说明, WC 颗粒与纳米碳管构成了纳米复合材料.

2.3 电化学性能

将样品制备成粉末微电极. 粉末微电极的制备方法及其结构详见参考文献[17]. 图 4 为介孔空心球状碳化钨及样品所制备的粉末微电极在对硝基苯酚(0.01 mol/L)和氢氧化钠(0.05 mol/L)水溶液中的循环伏安曲线. 从图中可以看出, 碳化钨/纳米碳管复合材料在电位为 -0.944 V 附近有一个明显的还原峰, 其对应的峰电流为 $16.37 \mu\text{A}$, 如图 4 曲线(1)所示; 介孔空心球状碳化钨在电位为 -0.817 V 附近也有一个明显的还原峰, 其对应的峰电流为 $4.058 \mu\text{A}$, 如图 4 曲线(2)所示. 与介孔空心球状 WC 对对硝基苯酚电还原性能^[18]相比, 碳化钨/纳米碳管复合材料的还原电位明显后移, 其位移量为 0.127 V; 还原峰电流明显增强, 复合材料的峰电流是介孔空心球状峰电流的 4 倍. 这说明样品对对硝基苯酚电催化作用明显强于介孔空心球状碳化钨样品. 这反映将 WC 与纳米碳管构成复合材料后, 其电催化性能得到了明显的增强.

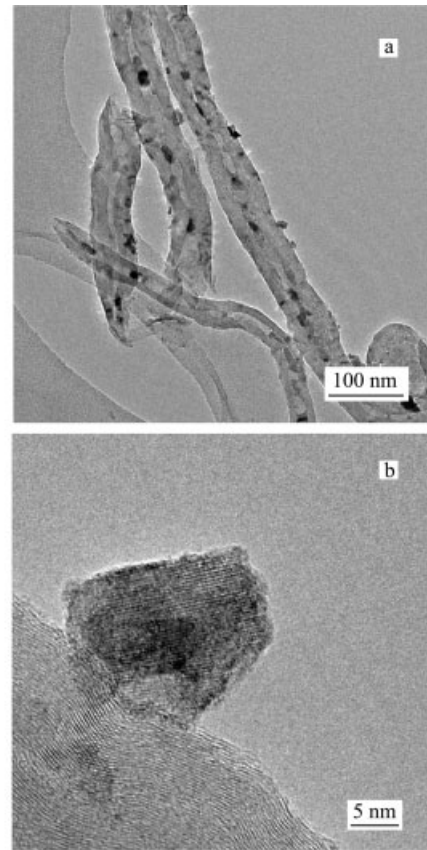


图3 样品形貌与结构

Figure 3 TEM and HRTEM images of the samples

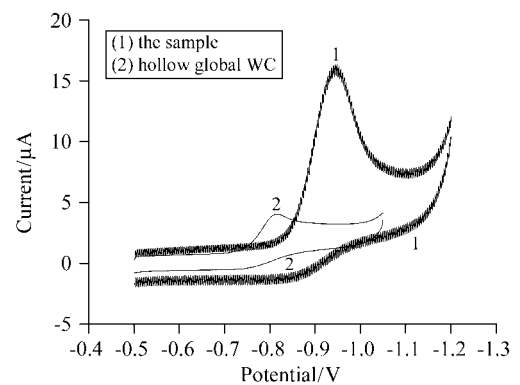


图4 样品和介孔空心球状碳化钨在对硝基苯酚(0.01 mol/L)和氢氧化钠(0.05 mol/L)水溶液中的循环伏安曲线

Figure 4 Cyclic voltammograms of the microelectrode of the samples and hollow global WC in 0.5 mol/L NaOH+0.01 mol/L *p*-nitrophenol solution (scan velocity 0.05 V/s)

3 结论

根据上述结果, 可以得出以下主要结论:

(1)将表面修饰与原位还原碳化技术相结合可以制备出 WC/纳米碳管复合材料; (2)WC/纳米碳管复合材料对对硝基苯酚的电催化性能明显强于具有介孔结构的

纯碳化钨样品; (3)将 WC 纳米颗粒复合到纳米碳管的外表面是提高 WC 电催化活性的有效方法之一。

References

- 1 Levy, R. B.; Boudart, M. *Science* **1973**, *181*, 547.
- 2 Böhm, H. *Nature* **1970**, *227*, 484.
- 3 Xiao, T.-C.; Hanif, A.; Andrew, P. E. Y.; Sloan, J.; Malcolm, L. H. G. *Phys. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3522.
- 4 Xue, H.-X.; Song, G.-X.; Wang, L.; Chen, J.-M. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 208 (in Chinese).
(薛华欣, 宋国新, 王琳, 陈建民, 化学学报, **2003**, *61*, 208.)
- 5 Zhang, Y.-F.; Lin, W.; Wang, W.-F.; Li, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1041 (in Chinese).
(章永凡, 林伟, 王文峰, 李俊箴, 化学学报, **2004**, *62*, 1041.)
- 6 Ma, C. A.; Zhang, W.-M.; Li, G.-H.; Zheng, Y.-F.; Zhou, B.-X.; Cheng, D.-H. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1151 (in Chinese).
(马淳安, 张维民, 李国华, 郑遗凡, 周邦新, 成旦红, 化学学报, **2005**, *63*, 1151.)
- 7 Wang, G.-J.; Liu, R.-Z.; Chang, J.-S. *J. Qingdao Univ.* **2001**, *16*, 51 (in Chinese).
(王广建, 柳荣展, 常俊石, 青岛大学学报, **2001**, *16*, 51.)
- 8 Zhu, L.-Z.; Chen, Y.-F.; Zhang, Q.-Y. *Appl. Chem.* **1999**, *16*, 52 (in Chinese).
(朱龙章, 陈宇飞, 张庆元, 应用化学, **1999**, *16*, 52.)
- 9 Ma, C.-A.; Zhou, Y.-H.; Zha, Q.-X. *Appl. Chem.* **1990**, *7*, 74 (in Chinese).
(马淳安, 周运鸿, 查全性, 应用化学, **1990**, *7*, 74.)
- 10 Dresselhaus, M. S. *Nature* **1992**, *358*, 195.
- 11 Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631.
- 12 Thostenson, E. T.; Ren, Z. F.; Chou, T. W. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899.
- 13 Rao, C. N. R.; Satishkumar, B. C.; Vogl, E. M.; Govindaraj, A. *Mater. Sci. Eng.* **1995**, *R15*, 241.
- 14 Seeger, T.; Kohler, T.; Frauenheim, T.; Grobert, N.; Ruhle, M.; Terrones, M.; Seifert, G. *Chem. Commun.* **2002**, 34.
- 15 Satishkumar, B. C.; Vogl, E. M.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. T. *J. Phys. Appl. Phys.* **1996**, *29*, 3173.
- 16 Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hodar, F. J.; Carrasco-Marin, F.; Rodriguez-Castellon, E. *Langmuir* **2002**, *18*, 2295.
- 17 Ma, C.-A.; Huang, Y.; Tong, S.-P.; Zhang, W.-M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, *21*, 721 (in Chinese).
(马淳安, 黄焯, 童少平, 张维民, 物理化学学报, **2005**, *21*, 721.)
- 18 Li, G. H.; Ma, C. A.; Zheng, Y. F.; Zhang, W. M. *Micro-porous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 234.

(A0511196 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)