

• 研究论文 •

WC/TiO₂ 纳米复合材料的制备及其电催化性能

王晓娟 马淳安* 李国华 郑遗凡

(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 化学工程与材料学院
纳米科学与技术研究中心 杭州 310032)

摘要 以 TiCl₄ 为原料, 采用溶胶水解法合成了金红石型纳米 TiO₂ 颗粒, 并以其为载体制备了 WC/TiO₂ 纳米复合材料. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱(EDS)等手段分析了 WC/TiO₂ 纳米复合材料的晶相组成和表面形貌. 结果显示样品是由 WC, TiO₂ 和 W 组成, 纳米 WC 颗粒均匀地包覆在 TiO₂ 的表面, 并与 TiO₂ 构成了 WC/TiO₂ 纳米复合材料. 采用循环伏安法和计时电流法研究了 WC/TiO₂ 纳米复合材料对硝基苯的电催化性能. 结果表明, WC/TiO₂ 纳米复合材料对硝基苯的电催化活性和电化学稳定性均优于介孔结构碳化钨(*meso*-WC)和纳米 WC 颗粒(*part*-WC).

关键词 WC/TiO₂; 纳米复合材料; 硝基苯; 电催化

Preparation and Electrocatalytic Properties of WC/TiO₂ Nanocomposite

Wang, Xiaojuan Ma, Chunan* Li, Guohua Zheng, Yifan

(Research Center of Nanoscience and Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract TiO₂ nanoparticles of rutile phase were synthesized by hydrolysis of TiCl₄ and subsequently used as the supports for the preparation of WC/TiO₂ nanocomposites. The nanocomposites were characterized by XRD, SEM and EDS methods, showing that the nanocomposites were composed of the WC nanoparticles uniformly dispersed on the surface of TiO₂. The electrocatalytical activity and electrochemical stability of the WC/TiO₂ nanocomposites for the electroreduction of nitrobenzene were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. Results indicated that the WC/TiO₂ nanocomposites exhibited higher activity and better stability for the electroreduction of nitrobenzene than mesoporous WC (*meso*-WC) and WC nanoparticles (*part*-WC).

Keywords WC/TiO₂; nanocomposite; nitrobenzene; electrocatalysis

碳化钨是一种性能优良的非贵金属催化材料. 20 世纪 60 年代初, Gaziev 等^[1]发现碳化钨对环己烷脱氢、乙苯脱氢制苯乙烯具有良好的催化活性, 从而引起了催化科学工作者的广泛关注^[2-6]. 深入研究表明^[7], WC 与贵金属铂具有相似的表面电子结构, 在一些催化反应中表现出“类铂”的催化性能, 如 WC 在加氢、脱氢反应中

表现出良好的催化活性. 此外, WC 还具有很强的耐酸性、良好的导电性, 是电化学领域中较为理想的电催化材料, 对氢阳极氧化、氧还原和芳族硝基化合物电还原等反应具有一定的电催化活性^[8-10]. 但现有文献报道的 WC 电催化活性较低^[11,12], 如 WC 电极上甲醇电氧化的速度仅约几十 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 尚不具备实用价值. 因此, 如

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

Received May 26, 2008; revised July 25, 2008; accepted November 15, 2008.

国家自然科学基金(No. 20476097)、浙江省国际合作重大科技专项(No. 2008c14040)、浙江省自然科学基金(Nos. Y406094, Y4080209)和浙江省科技厅(No. 2007F70039)资助项目.

何提高 WC 的电催化活性是其走向实际应用的关键。

TiO₂ 禁带宽度适中, 催化活性高, 无毒且稳定性好, 是一种性能优良的催化剂载体^[13]。将纳米 TiO₂ 用作催化剂的载体在化学催化、光催化和气体传感器等方面显示出优良的性能^[14,15]。在电化学领域, TiO₂ 作为贵金属分散的载体已被广泛应用于表面催化的研究, 研究表明, 通过纳米 TiO₂ 掺杂可极大地提高 Pt, Ag, Ir, Au, Ru 和 Pd 等贵金属的催化活性^[16-20]。但迄今为止, 以 TiO₂ 作为 WC 分散的载体来提高 WC 电催化性能的研究尚未见报道。本文以纳米 TiO₂ 为载体制备了 WC/TiO₂ 纳米复合材料, 采用循环伏安法和计时电流法考察了其在酸性介质中对硝基苯的电催化性能。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 金红石相纳米 TiO₂ 的制备

金红石相纳米 TiO₂ 的制备分两步: (1) TiCl₄ 水溶胶的制备; (2) TiCl₄ 水溶胶在 95 °C 条件下水解制备金红石相纳米 TiO₂。

第一步制备 TiCl₄ 水溶胶。在冰水浴和强磁力搅拌条件下, 将 150 mL TiCl₄ 缓慢滴加到 300 mL 去离子水中, 控制反应温度在 40 °C 以下。滴加完毕后继续搅拌 2 h, 自然冷却至室温, 即制得 TiCl₄ 溶胶。

第二步 TiCl₄ 水溶胶水解制备金红石相纳米 TiO₂。将上述溶胶陈化 12 h 后, 取 50 mL 加入到三口烧瓶中, 在搅拌的同时将 100 mL 去离子水滴加到三口烧瓶内, 滴加过程中将体系置于冰水浴中, 使体系温度保持在 40 °C 以下, 滴加完去离子水后继续搅拌 2 h, 然后将体系加热升温至 60 °C 并恒温搅拌 1 h, 再升温至 95 °C 搅拌 2 h, 过滤不溶物, 洗涤、干燥、研磨后, 将所得试样移至 0.01 Pa 真空烘箱中于 80 °C 条件下干燥 12 h, 即制得金红石相纳米 TiO₂。

1.1.2 样品的制备

将适量金红石相纳米 TiO₂ 置于质量分数为 15% 的偏钨酸铵水溶液中, 超声振荡 0.5 h, 将偏钨酸铵和 TiO₂ 的混合液于 60 °C 加热搅拌 0.5 h, 然后升温至 90 °C 搅拌 2 h, 过滤后在真空烘箱中于 50 °C 放置 2 h 将溶剂蒸干, 粉末研磨后将其置于管式电炉中, 将温度升至 750 °C 并通氢气 4 h, 然后升温至 900 °C 再通甲烷 4 h, 其中 H₂ 和 CH₄ 的气体流速均为 100 mL·min⁻¹, 冷却后即制得 WC/TiO₂ 纳米复合材料。

1.2 样品的表征

采用 SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪(XRD) (Thermo ARL)对样品进行结构表征。实验采用 Cu K α 靶

($\lambda=0.154056$ nm), 管流 40 mA, 管压 45 kV, 步长 0.04°, 2 θ 的扫描速度为 2.4 (°)·min⁻¹, 扫描范围为 10°~80°。

采用配有 EDS (energy dispersive spectrometer) 的 Hitachi S-4700 II 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品的表面形貌。

1.3 粉末微电极(PME)的制备

粉末微电极的制作方法参照文献[21], 将直径为 60 μ m 的铂丝一端与导线相连, 另一端与玻璃管熔封在一起, 将封有铂丝的一端磨平抛光制成铂微盘电极, 并置于沸腾的王水中腐蚀 0.5 h, 将腐蚀好的 Pt 微电极在所制备的催化剂粉末中轻轻挤压、研磨, 即制成粉末微电极。

1.4 电化学性能测试

电化学测试使用 CHI660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)。采用三电极电解池: 工作电极为粉末微电极, 辅助电极为大面积光亮铂片(自制), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。其中, 工作电极室与辅助电极室之间用多孔陶瓷隔膜隔开。实验测试在 298 K 下进行(除明确标明温度外)。文中所给电极电位值均相对于 SCE, 峰电流值已扣除背景电流。实验所用试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图, 样品在 2 θ 为 27.48°, 54.35°, 62.05° 处出现了单一金红石相 TiO₂ 的特征衍射峰, 分别对应于金红石的(110), (211)和(002) (JCPDS: 73-1765)晶面; 同时样品在 2 θ 为 31.52°, 35.68°, 48.28°, 64.04°, 65.53°, 73.21°, 75.44° 和 77.07° 处出现了 WC 的(001), (100), (101), (110), (002), (111), (200)和(102) (JCPDS: 72-0097)晶面的特征衍射峰, 在 2 θ 为 40.32°, 58.24° 处出现了 W 的(110)和(200) (JCPDS: 04-0806)晶面的特征衍射峰, 表明样品是由金红石相 TiO₂, WC 和 W 三相构成。根据 WC 的 XRD 衍射峰, WC 的粒径可由 Scherrer 公式^[22]进行估算:

$$d = \lambda k / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式(1)中 d 为纳米粒子的粒径, λ 为 X 射线的波长(Cu K α $\lambda=0.154056$ nm), k 为峰型因子, 一般取 0.89, β 为衍射峰的半峰宽, 以弧度表示, θ 为衍射峰对应的角度。由于在 2 θ 为 35.68° 处 WC 的(100)晶面和金红石的(101)晶面(2 $\theta=35.69^\circ$)相重合, 为了避免干扰, 选取 WC 的(001)和(101)晶面衍射峰, 利用式(1)计算求得 WC 的平均粒径为 13.72 nm。

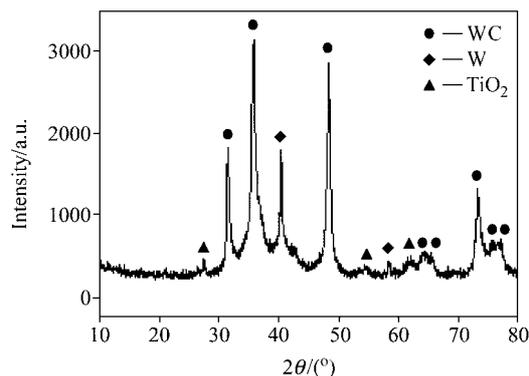


图1 样品的 XRD 图

Figure 1 XRD pattern of the sample

2.2 样品的 SEM-EDS 分析

金红石相纳米 TiO₂ 和样品的 SEM 表征结果如图 2 所示. 图 2a 为金红石相纳米 TiO₂ 的 SEM 图, 由图 2a 可以看出, 金红石相纳米 TiO₂ 呈棒状颗粒; 图 2b 为样品的总体形貌图, 从图中可以看出, 样品主要由 A 和 B 两相构成, 为了确定 A, B 两相的成分, 我们选择区域 A, B 对其进行 EDS 分析, 分析结果如图 3 中 A, B 所示, 可以看出, 纳米复合粉末中含有 W, C, Ti, O 和 Pt 5 种元素, Pt 的存在是由于 SEM 测试中对样品的喷金处理所致. 依据图 3 的 EDS 分析结果, 对 W, C, Ti, O 在样品中的原子百分数进行了计算, 计算结果见表 1. 对比 A, B 两区域 EDS 分析测得的元素含量的变化, 结合样品的 XRD 分析结果可以确定 A 相为金红石相 TiO₂, B 相为 WC. 从图 2b 中可以看出, 纳米 WC 颗粒细小, 均匀地包覆在 TiO₂ 的表面, 具有良好的分散性. 图 2c 为样品在更大放大倍率下的 SEM 图, 由图 2c 可见, 样品中金红石相 TiO₂ 与图 2a 中的金红石相 TiO₂ 形貌相似, 呈棒状颗粒; 碳化钨颗粒是由一次粒径约为 15 nm 的碳化钨小颗粒组成, 并与 TiO₂ 结合紧密, 构成了 WC/TiO₂ 纳米复合材料, WC 颗粒的一次粒径与 XRD 计算所得结果基本相符.

表 1 用 EDS 测得的区域 A 和 B 处的成分分析

Table 1 Elements content of spots A and B analyzed by EDS

Spot	x(W)/%	x(C)/%	x(Ti)/%	x(O)/%
A	5.52	4.02	31.81	58.65
B	44.01	36.67	6.70	12.62

2.3 对硝基苯的电催化性能研究

利用循环伏安法研究 WC/TiO₂ 纳米复合材料的电催化性能. 图 4 为 WC/TiO₂-PME, *meso*-WC-PME, *part*-WC-PME 以及 TiO₂-PME 在 1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄+2 mmol·L⁻¹ 硝基苯溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率为

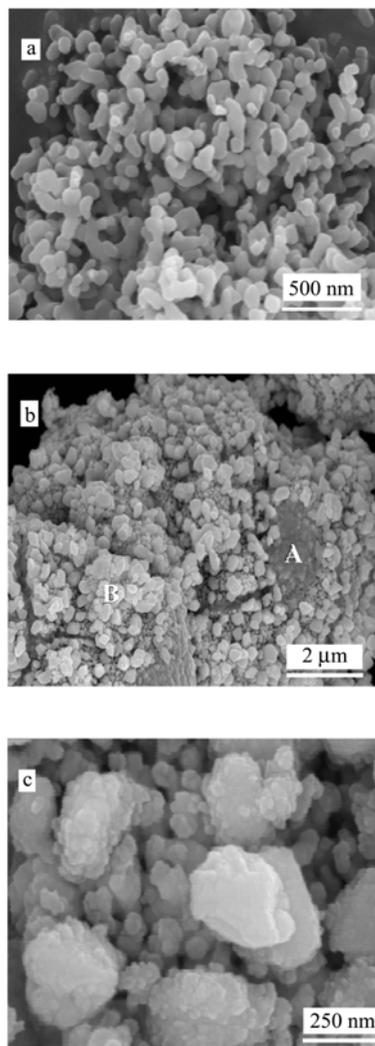
图 2 金红石相 TiO₂ (a)和样品(b, c)的 SEM 图

Figure 2 SEM images of rutile (a) and the sample (b, c)

100 mV·s⁻¹. 由图 4 可见, 在 0~-0.5 V 的电位范围内, WC/TiO₂-PME(曲线 a)负向扫描时, 于-0.338 V 处出现硝基苯的还原电流峰, 峰电流为 1.58 μA; 在 *meso*-WC-PME(曲线 b)上, 硝基苯的还原峰电位为-0.341 V, 峰电流明显减小, 只有 0.58 μA; *part*-WC-PME(曲线 c)于-0.377 V 才出现硝基苯的还原电流峰, 峰电流为 0.41 μA; TiO₂-PME(曲线 d)直到-0.579 V 才出现硝基苯的还原电流峰, 峰电流为 0.15 μA. 比较图 4 曲线 a, b, c, d 可知, WC/TiO₂-PME 上硝基苯的还原峰电流明显大于硝基苯在 *meso*-WC-PME, *part*-WC-PME 和 TiO₂-PME 上的还原峰电流, 循环伏安结果表明 WC/TiO₂ 纳米复合材料在酸性溶液中对硝基苯的电催化活性优于 *meso*-WC, *part*-WC 和 TiO₂.

WC/TiO₂ 纳米复合材料对硝基苯电还原的高催化活性可归结为两方面因素: 一方面, 将 WC 颗粒均匀地分散在 TiO₂ 的外表面, 有效地抑制了纳米 WC 微粒的团

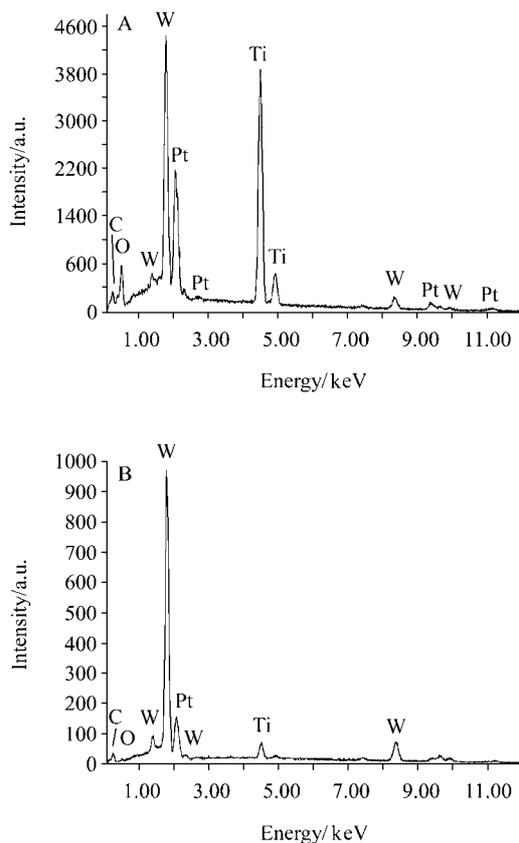


图3 SEM图2b中区域A和B处的EDS图谱

Figure 3 EDS patterns for spots A and B on the SEM image as shown in Figure 2b

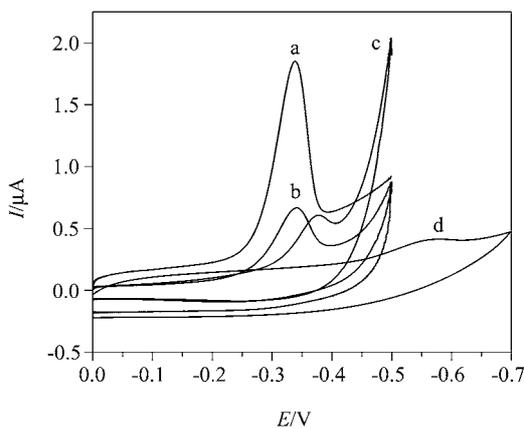


图4 不同粉末微电极在硝基苯溶液中的循环伏安曲线

Figure 4 Cyclic voltammograms of nitrobenzene on various PMEs

(a) WC/TiO₂-PME, (b) *meso*-WC-PME, (c) *part*-WC-PME, (d) TiO₂-PME

聚, 改善了纳米 WC 粒子的分散度, 从而可以充分体现纳米 WC 微粒所拥有的小尺寸效应、表面效应等独特的性能, 提高 WC 的电催化性能; 另一方面, 纳米 TiO₂ 拥有大的比表面积, 将其作为 WC 的载体可以充分地利用纳米 TiO₂ 优越的表面效应, 从而提高 WC/TiO₂ 纳米复

合材料的电催化性能.

虽然循环伏安曲线能够提供 4 种催化剂对硝基苯电催化还原的富有价值的信息, 但在动电位条件下所得到的催化剂活性只反映了一种暂态活性. 为了更深入地考察催化剂的真实催化活性, 进行了恒电位还原实验. 图 5 为电位恒定在 -0.35 V 时, WC/TiO₂-PME, *meso*-WC-PME, *part*-WC-PME 和 TiO₂-PME 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H₂SO₄ + $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝基苯溶液中的计时电流曲线. 由图 5 可见, 硝基苯在 4 种催化剂电极上电还原的前 50 s, 电流迅速下降, 随着时间的延长, 电极上的电流逐渐下降, 当时间达到 300 s 时, 电流基本达到稳定状态. 从稳态电流的大小来看, WC/TiO₂-PME 上硝基苯的还原电流大于硝基苯在 *meso*-WC-PME, *part*-WC-PME 和 TiO₂-PME 上的还原电流, 这与循环伏安测试得到的结果相一致, 而且 WC/TiO₂-PME 上硝基苯的放电电流曲线较为平缓, 显示 WC/TiO₂ 纳米复合材料对硝基苯的电催化活性、稳定性都明显优于 *meso*-WC, *part*-WC 和金红石相纳米 TiO₂.

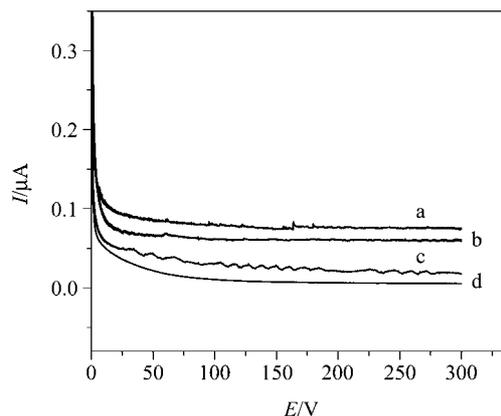


图5 硝基苯在不同催化剂电极上 -0.35 V 时的计时电流曲线

Figure 5 Chronoamperometry of nitrobenzene electroreduction on various catalysts at -0.35 V

(a) WC/TiO₂-PME, (b) *meso*-WC-PME, (c) *part*-WC-PME, (d) TiO₂-PME

3 结论

以 TiCl₄ 为原料, 采用溶胶水解法合成金红石型纳米 TiO₂ 颗粒, 并以其为载体制备了 WC/TiO₂ 纳米复合材料. WC/TiO₂ 纳米复合材料中碳化钨颗粒均匀地包覆在 TiO₂ 表面, 具有较好的分散性.

WC/TiO₂ 纳米复合材料在酸性溶液中对硝基苯具有良好的电催化性能, 其电催化活性和稳定性较 *meso*-WC, *part*-WC 和 TiO₂ 均有明显的提高. 将纳米 WC 颗粒负载到纳米 TiO₂ 的外表面是提高 WC 电催化性能的有效方法之一.

References

- 1 Gaziev, G. A.; Krylov, O. V.; Roginskil, S. Z. *Doklady. Akad. Nauk. SSSR* **1961**, *140*, 863.
- 2 Bennett, L. H.; Cuthill, J. R.; McAlister, A. J.; Erickson, N. E.; Watson, R. E. *Science* **1975**, *187*, 858.
- 3 Ma, C. A.; Brandon, N.; Li, G. H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9504.
- 4 Meng, H.; Shen, P. K. *Chem. Commun.* **2005**, 4408.
- 5 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.)
- 6 Zhang, S.-S.; Zhu, H.; Yu, H.-M.; Hou, J.-B.; Yi, B.-L.; Ming, P.-W. *Chin. J. Catal.* **2007**, *28*, 109 (in Chinese).
(张生生, 朱红, 俞红梅, 侯俊波, 衣宝廉, 明平文, 催化学报, **2007**, *28*, 109.)
- 7 Levy, R. B.; Stauffer, M. C. *Science* **1973**, *181*, 547.
- 8 Hara, Y.; Minami, N.; Matsumoto, H.; Itagaki, H. *Appl. Catal. A* **2007**, *332*, 289.
- 9 Bodoardo, S.; Maja, M.; Penzaai, N.; Henn, F. E. G. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2603.
- 10 Ma, C.-A.; Tang, J.-Y.; Li, G.-H.; Sheng, J.-F. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 2123 (in Chinese).
(马淳安, 汤俊艳, 李国华, 盛江峰, 化学学报, **2006**, *64*, 2123.)
- 11 Zellner, M. B.; Chen, J. G. *Catal. Today* **2005**, *99*, 299.
- 12 McIntyre, D. R.; Burstein, G. T.; Vossen, A. *J. Power Sources* **2002**, *107*, 67.
- 13 Chu, D.-B.; Feng, D.-X.; Zhang, J.-H.; Lin, H.-S.; Hu, W.-L.; Tian, Z.-W. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 2027 (in Chinese).
(褚道葆, 冯德香, 张金花, 林华水, 胡维玲, 田昭武, 化学学报, **2005**, *63*, 2027.)
- 14 O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737
- 15 Garcia, T.; Solsona, B.; Taylor, S. H. *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 99.
- 16 Pavlova, S. N.; Sadykov, V. A.; Bulgakov, N. N.; Bredikhin, M. N. *J. Catal.* **1996**, *161*, 517.
- 17 Liu, J.-H.; Yu, C.-B.; Wang, Y.-J.; Xing, W.; Lu, T.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 2263 (in Chinese).
(刘晶华, 于春波, 王玉江, 邢巍, 陆天虹, 高等学校化学学报, **2003**, *24*, 2263.)
- 18 Dong, B.; He, B. L.; Huang, J.; Gao, G. Y.; Yang, Z.; Li, H. L. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 266.
- 19 Hayden, B. E.; Malevich, D. V.; Pletcher, D. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 395.
- 20 von Kraemer, S.; Wikander, K.; Lindbergh, G.; Lundblad, A.; Palmqvist, A. E. C. *J. Power Sources* **2008**, *180*, 185.
- 21 Cha, C. S.; Li, C. M.; Yang, H. X.; Liu, P. F. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368*, 47.
- 22 Chhina, H.; Campbell, S.; Kesler, O. *J. Power Sources* **2006**, *164*, 431.

(A0805264 Li, L.; Fan, Y.)