

WC/CNT 纳米复合材料制备及其对甲醇氧化的电催化性能

李国华^{1,2,3,*} 田伟^{1,2} 汤俊艳^{1,2} 马淳安^{1,2,3}

(¹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; ²浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032; ³浙江工业大学纳米科学与技术工程中心, 杭州 310032)

摘要: 采用表面修饰技术将碳纳米管(CNT)表面羧基化, 通过羧基将钨离子基团修饰到碳纳米管的外表面, 再通过原位还原碳化技术, 将钨离子基团还原成碳化钨(WC)纳米微粒, 制备出WC/CNT纳米复合材料. 采用 FTIR、XRD、SEM、HRTEM 和 N₂ 吸附等分析测试手段对样品的形貌、晶相组成和微观结构特征进行了表征. FTIR 和 N₂ 吸附结果表明, 硝化后, 在碳纳米管表面羧基化的同时比表面积增加; XRD 结果表明, WC/CNT 样品由碳纳米管、WC 以及非化学计量比的氧化钨组成; SEM 和 HRTEM 结果表明, WC 纳米颗粒均匀地分散于碳纳米管的外表面, 并与碳纳米管构成了复合材料. 采用循环伏安法测试了样品在碱性条件下对甲醇氧化的电催化性能, 结果表明, 复合材料对甲醇氧化的电催化性能明显强于 WC 和碳纳米管, 并在实验结果的基础上探讨了复合材料催化性能提高的原因.

关键词: 碳化钨; 碳纳米管; 纳米复合材料; 制备; 电催化性能

中图分类号: O646

Preparation and Electrocatalytic Property for Methanol Oxidation of WC/CNT Nanocomposite

LI Guo-Hua^{1,2,3,*} TIAN Wei^{1,2} TANG Jun-Yan^{1,2} MA Chun-An^{1,2,3}

(¹State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China; ²School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China; ³Research Center of Nanoscience and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: In order to fabricate WC/CNT nanocomposite, carbon nanotubes (CNTs) were first surface decorated by carboxy groups, and tungsten ionic groups were decorated on the surface of carbon nanotube through carboxy groups, then the tungsten ionic groups were reduced into tungsten carbide by an approach of *in situ* reduction and carbonization. The samples were characterized by FTIR, XRD, SEM, HRTEM, and N₂ adsorption. FTIR and N₂ adsorption results showed that the decorated carbon nanotube was of carboxylation, while its specific surface area increased. XRD results showed that the sample was composed of tungsten carbide (WC), carbon nanotube and non-stoichiometric tungsten oxide. SEM and HRTEM results showed that the tungsten carbide nanoparticles with irregular granular laid on the outer surface of carbon nanotube homogenously. The electrocatalytic activity of the samples was tested by powder-microelectrode, and the results showed that the electrocatalytic activity of the sample for methanol oxidation in basic solution was higher than that of hollow microsphere tungsten carbide with mesoporosity and purified carbon nanotube.

Key Words: Tungsten carbide; Carbon nanotube; Nanocomposite; Preparation; Electrocatalytic property

WC 是一种新型的非贵金属催化材料, 不仅对常规的加氢和脱氢反应具有类铂催化活性^[1-3], 而且

Received: March 23, 2007; Revised: May 24, 2007; Published on Web: July 31, 2007.

*Corresponding author. Email: nanozjut@zjut.edu.cn; Tel: +86571-88320133.

国家基础研究重大项目前期研究专项(2003CCA01300)、国家自然科学基金(20476097)及浙江省自然科学基金(Y406094)资助项目

在氢还原和甲醇的阳极氧化等电化学反应中也具有较好的电催化活性^[45]. 如 Boehm 等^[6]采用 WC 为氢阳极制成的氢氧燃料电池组, 在 150 °C 下连续运行 5000 h, 电池性能保持稳定. 马淳安等^[7]研制成功了 200 W 氢氧燃料电池. 但现有文献报道 WC 的电催化活性与铂等贵金属催化剂相比仍存在较大的差距, 如 WC 电极在氢氧化反应的速率常数要比 Pt 电极小 2 个数量级, 尚不具备实用价值. 因此, 如何提高 WC 的电催化活性并使其在电催化反应中替代铂等贵金属催化剂是 WC 走向实际应用的关键. 如何突破这一瓶颈是碳化钨催化剂制备与应用研究的难点与热点之一.

碳纳米管(CNTs)由于拥有优越的电子性能、纳米级管状结构、类石墨的多层管壁和大比表面积等特点, 使其可应用于复合材料中, 并可很好地改善复合材料的各种性能. 实验研究表明, 将 Ru、Pt 和 Au 纳米颗粒沉淀在碳纳米管上, 生成的复合材料的光催化性能比 Ru、Pt 和 Au 纳米颗粒的好^[8,9]. 上述研究结果反映, 若将碳化钨颗粒生长到碳纳米管上, 同样可以增强其电催化性能. 目前, 这方面的文献报道很少^[10], 尤其是 WC/CNT 纳米复合材料对甲醇的电氧化性能方面的文献还未见报道.

本文将表面修饰与原位还原碳化技术相结合, 制备出 WC/CNT 纳米复合材料, 对样品的形貌、晶相组成、微结构和化学成分等特征进行了表征, 并在碱性环境下评价了样品对甲醇氧化的电催化性能.

1 实验部分

1.1 样品制备

首先, 将适量碳纳米管($\phi=40-60$ nm)置于浓硝酸中, 升温至 150 °C, 搅拌回流并保温 4 h. 待反应产物冷却, 水洗过滤后, 放置于红外灯干燥箱中干燥; 再将适量硝化后的碳纳米管置于质量分数为 15% 的偏钨酸铵水溶液中, 在 60 °C 下处理 4 h, 过滤后在 80 °C 下干燥, 取适量干燥后样品置于石英舟中, 然后置于管式电阻炉内, 通入氮气 30 min 后, 再通入 H₂和CH₄混合气(CH₄与H₂的体积比为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 WC/CNT 样品.

1.2 样品表征

WC/CNT 样品的 X 射线衍射(XRD)分析在 X 射线衍射分析仪(Thermo ARL SCINTAG X-TRA)中进行, 分析时采用Cu K α 靶($\lambda=0.1541$ nm)工作电压45

kV, 管电流40 mA, 步长0.04°, 扫描速率2.4 (°)·min⁻¹, 扫描范围 15°–80°. 样品的形貌与结构分别采用配有 X 射线能量散射谱(EDS, Cambridge)的扫描电子显微镜 (SEM)(S-4700) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)(JEOL-2010)进行表征. 样品的红外光谱 (FTIR)采用美国尼高力公司(NEXUS)傅立叶红外光谱分析仪进行分析. 样品的比表面积采用N₂吸附进行测试, 所用仪器为Surface Area and Porosity Analyzer (ASAP2020, Micromeritics).

1.3 电化学性能测试

样品电化学性能采用粉末微电极方法测试, 粉末微电极的制备详见文献[11].

电化学性能测试所用的仪器为 CHI660B 型电化学工作站, 测试是在三电极体系的电解槽中进行. 工作电极为样品, 其半径为 30 μ m, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为面积为1 cm² Pt片. 本文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.

实验测试是在室温(25.0 \pm 0.1) °C条件下进行的, 测试之前在电解液中先鼓 N₂ 0.5 h, 以除去其中的溶解氧.

2 结果和讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为未经硝化和硝化处理后的多壁碳纳米管(MWCNT)的傅立叶变换红外光谱分析结果. 未经硝化处理的碳纳米管没有明显的吸收峰, 如图 1 中曲线 B 所示; 经硝化处理后, 碳纳米管则在 1600 及 1400 cm⁻¹ 处均有吸收峰, 在 3500 cm⁻¹ 附近出现较强的吸收峰, 如图 1 中曲线 A 所示. 其中, 3500 cm⁻¹ 附近的吸收峰是由于 O—H 伸缩振动产生; 在 1600

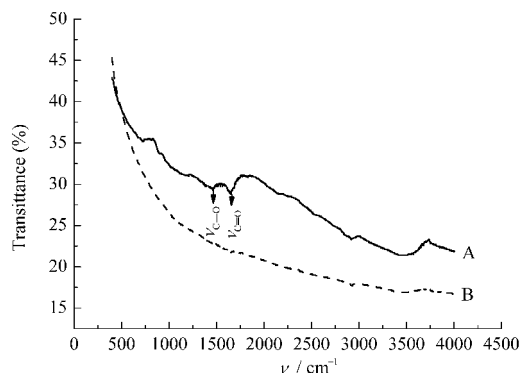


图 1 多壁碳纳米管红外光谱图

Fig.1 FTIR patterns of multi-walled carbon nanotube
A) MWCNT treated by HNO₃; B) MWCNT

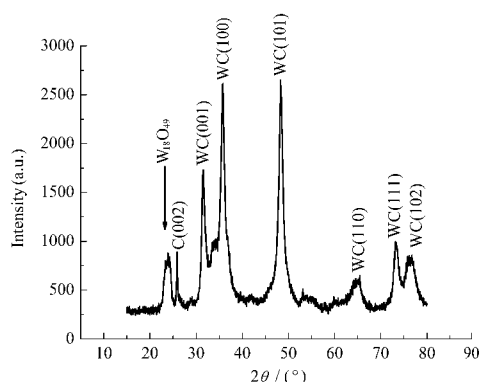


图2 WC/CNT样品的XRD分析结果
Fig.2 XRD patterns of the WC/CNT samples

cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 处的两个吸收峰分别是由于 COO- 不对称伸缩振动和对称伸缩振动产生^[12]. 上述结果表明, 碳纳米管表面含有羧基基团, 达到了表面修饰的目的.

2.2 X射线衍射分析

WC/CNT样品的X射线衍射分析结果如图2所示. 从图2中可看出, 样品主要由三相组成: WC (JCPDS: 25-1047)、碳纳米管(JCPDS: 41-1487)和非化学计量比的氧化钨 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (JCPDS: 05-0392). 其中, WC的衍射峰有(001)、(100)、(101)、(110)、(111)和(102), 反映WC的结晶程度较高; 碳纳米管仅出现(002)面衍射峰, 其它晶面的衍射峰不明显; $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 衍射峰以(100)面为主.

2.3 形貌与结构

图3为未经硝化处理(a), 经硝化处理(b)的碳纳米管以及经表面修饰和还原碳化得到的 WC/CNT 纳米复合材料的 SEM 照片. 未经硝化处理的碳纳米管分散性良好, 其管径均为 30–80 nm, 长均大于 1000 nm, 如图 3a 所示; 经硝化处理后的碳纳米管分散性良好, 其管径均为 30–100 nm, 长均大于 800 nm, 部分碳纳米管的端口已经被打开, 如图 3b 中箭

头所示. 比较图 3b 与 3a 可以看出, 碳纳米管经硝化处理后, 除了部分碳管的端口被打开之外, 其纯度也有所提高. 这是由于硝化后除去了碳管之间及表面的其它物相所致. 样品经还原碳化后, 碳化钨颗粒均匀地生长到碳管的管壁和端口处, 如图 3c 所示.

为进一步了解 WC 在碳纳米管表面的分布, 采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品的形貌和微结构进行了表征, 结果如图 4 所示. 从图 4a 中可清楚看到, 在碳管的外表面有不规则纳米颗粒, 其直径小于 30 nm. 将图 4a 中箭头所指的纳米颗粒局部逐步放大(见图 4b 和图 4c), 可清楚地看到碳纳米管外表面颗粒的晶格条纹, 其层间距有两种, 分别为 0.252 nm 和 0.190 nm, 如图 4c 所示. 其中, 0.252 nm 与 WC 的(100)面(JCPDS: 25-1047)层间距 0.2518 nm 相接近, 0.190 nm 与 WC 的(101)面(JCPDS: 25-1047)层间距 0.1884 nm 接近. 这进一步证实了碳纳米管外表面的颗粒为 WC. 虽然与 WC 的 JCPDS 标准卡相比, 样品纳米晶粒的层间距有一定的误差, 但这很可能是电镜的系统误差和计算过程中的误差所造成的. 从图 4c 中还可看到, WC 纳米颗粒的晶格很平整, 条纹走向一致, 由此可认为该 WC 的颗粒为单晶; 在 WC 纳米颗粒与碳纳米管的接触部分, 其界面的晶格条纹既不同于 WC 的晶格条纹, 也不同于碳纳米管的晶格条纹, 而是碳化钨的晶格条纹与碳纳米管的晶格条纹叠加. 上述结果说明, WC 颗粒与碳纳米管构成了纳米复合材料.

2.4 比表面积

用 N_2 吸收法(BET)对 WC/CNT 纳米复合材料、碳纳米管、硝化后的碳纳米管以及 WC 的比表面积进行了测试, 结果分别为 29.55、54.92、91.40 和 $4.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 上述结果表明, 经硝化后, 碳纳米管的比表面积增加, 约为未硝化碳纳米管的 2 倍. 这可能是由于硝化后碳管的端口打开了的缘故. WC 与碳纳米

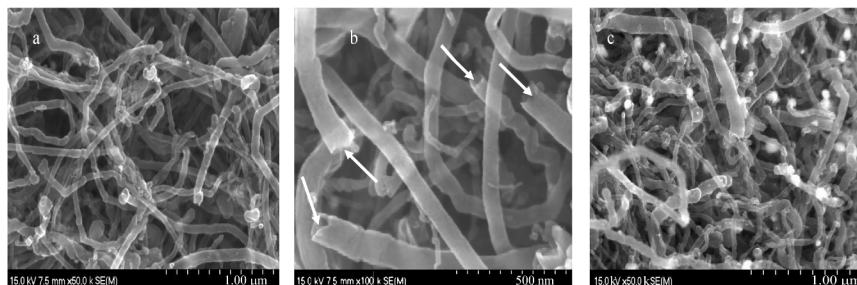


图3 样品的SEM照片

Fig.3 SEM images of the samples

a) CNT; b) CNT treated by HNO_3 ; c) WC/CNT nanocomposite

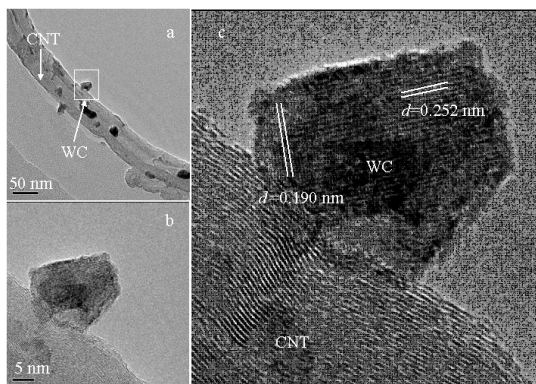


图4 样品的高分辨透射电子显微镜照片
Fig.4 HRTEM images of the sample

管形成复合材料后,其比表面积是 WC 的 6 倍左右,而只有硝化后碳纳米管的 1/4.

2.5 电化学性能

图 5 为 WC/CNT 纳米复合材料、硝化后的 CNT、介孔空心球状 WC 制得的粉末微电极在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中的循环伏安曲线. 图 5(a)为 CNT 的循环伏安曲线,图中可看到,在正扫方向上,氧化峰的峰电位为 -0.2380 V ,峰电流为 $27.8 \mu\text{A}$;负扫时,甲醇的第二个氧化峰在 -0.4575 V 处,峰电流较弱. 图 5(b)为 WC/CNT 纳米复合材料在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中的循环伏安曲线,其正扫的氧化峰峰电位为 -0.2500 V ,峰电流为 $24.7 \mu\text{A}$;负扫的氧化峰峰电位为 -0.4106 V ,峰电流为 $3.2 \mu\text{A}$. 图 5(d)为 WC/CNT 纳米复合材料在没有甲醇的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中循环伏安曲线,从中可看出,在实验电位范围内,除了析氢和析氧峰外没有出现其他反应峰. 由此可知,图 5(b)中产生的两个氧化峰是甲醇氧化所引

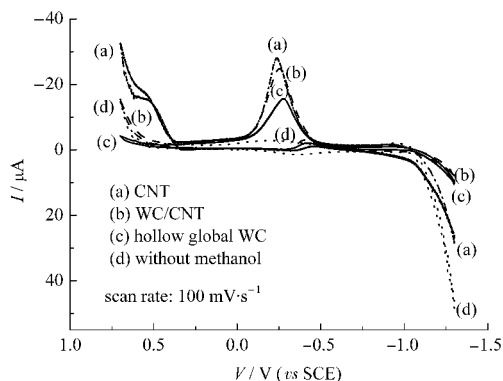


图5 样品在含或不含 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的 CV 曲线

Fig.5 CV curves for several catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ with or without $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{methanol}$

起的. 图 5(c)为介孔空心球状 WC 的循环伏安曲线,其正扫氧化峰的峰电位为 -0.2770 V ,峰电流为 $15.5 \mu\text{A}$;负扫峰电位为 -0.4214 V ,峰电流为 $2.2 \mu\text{A}$. 比较上述三条曲线中甲醇氧化峰的峰电位可发现, WC/CNT 纳米复合材料的第一个甲醇氧化峰的峰电位比 CNT 的负移 13 mV ,较之 WC 正移 25 mV ;第二个氧化峰,较之 CNT 正移 46 mV ,较之 WC 正移 20 mV . 比较上述三条曲线中甲醇氧化峰的峰电流可发现, WC/CNT 纳米复合材料的第一个氧化峰的峰电流大小介于 WC 和 CNT 之间,第二个氧化峰的峰电流明显加大,且正移现象明显;与 WC 相比, WC/CNT 纳米复合材料的析氢有正移现象,析氧明显负移. 由于电氧化电位的正移现象表明电催化活性增强^[13],说明在碱性条件下三种样品对甲醇电氧化都有一定的催化活性; WC/CNT 纳米复合材料对甲醇电氧化的催化性能较介孔空心球状 WC 和碳纳米管有一定的提高.

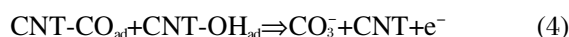
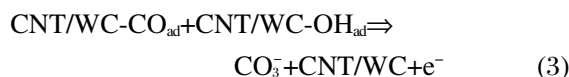
2.6 讨论

由 BET 结果可知, WC/CNT 纳米复合材料的比表面积为 $29.55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,约为 WC ($4.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的 6 倍,两者对甲醇的催化性能也存在明显的差异. 这说明比表面积对催化性能的提高有一定的影响.

从样品的 XRD 分析可知, WC/CNT 纳米复合材料是由 CNT、WC 和氧化钨组成;从电化学性能测试结果可知,虽然纯化后碳纳米管的比表面积比 WC/CNT 样品的比表面积大,但是 WC/CNT 纳米复合材料的电化学性能比纯碳纳米管的高. 这是因为 WC/CNT 纳米复合材料中 WC 和氧化钨的存在,两者与碳纳米管构成的复合结构;根据文献报道^[14,15],氧化钨的存在能提高 WC 的催化性能. 因此, WC/CNT 纳米复合材料催化性能的提高归因于其晶相组成和微结构.

WC/CNT 纳米复合材料的循环伏安曲线与文献[16]报道的在碱性条件下 Pt 对甲醇电氧化的曲线相类似,这说明其具有一定的类铂催化性能. 另一方面,依据文献[16]的报道,在碱性体系下,复合材料表面可能发生了如下的反应: 甲醇氧化所形成的中间产物在 WC/CNT 纳米复合材料和 CNT 表面吸附(见反应式(1));同时 WC/CNT 纳米复合材料与 OH^- 形成中间产物 $\text{CNT/WC-OH}_{\text{ad}}$ (见反应式(2));所生成的中间产物 $\text{CNT/WC-CO}_{\text{ad}}$ 和 $\text{CNT/WC-OH}_{\text{ad}}$ 反应还原成 WC/CNT,并在生成 CO_3^{2-} 的同时失去一个电子(见反应式(3));由于碳纳米管纯化后,表面含有一

定的羟基基团, 所以还可能与 CNT-CO_{ad} 发生反应 (见反应式(4)).



综上所述, 在碳纳米管表面修饰上含有氧化钨的 WC 是提高 WC 催化性能的一个有效途径.

3 结 论

将表面修饰与原位还原碳化技术相结合可以制备出 WC/CNT 纳米复合材料; WC/CNT 纳米复合材料对甲醇氧化的电催化性能明显强于具有介孔空心球状结构的纯碳化钨样品; 将 WC 纳米颗粒复合到碳纳米管的外表面是提高 WC 电催化活性的有效方法之一.

References

- Ross, P. N.; Stonehart, Jr. P. *J. Catal.*, **1975**, **39**: 298
- Levy, R. B.; Boudart, M. *Science*, **1973**, **181**: 547
- Keller, V.; Wehrer, P.; Garin, F.; Garin, F.; Ducros, R.; Maire, G. *J. Catal.*, **1997**, **166**: 125
- Ross, P. N.; Stonehart, Jr. P. *J. Catal.*, **1977**, **48**: 42
- Burstein, G. T.; Barnett, C. J.; Kucernak, R. J.; Williams, K. R. *J. Electrochim. Soc.*, **1996**, **143**(7): L129
- Fleischmann, R.; Boehm, H. *Electrochim. Acta*, **1997**, **20**(10): 1123
- Yang, Z. W.; Ma, C. A. The production and equipment of WC catalyzer. China Patent, ZL86106868. 8. 1988 [杨祖望, 马淳安. 碳化钨催化剂的生产方法及设备. 中国发明专利, ZL86106868. 8. 1988]
- Satishkumar, B. C.; Vogl, E. M.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *J. Phys. D: Applied Physics*, **1996**, **9**: 3173
- Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hodar, F. J.; Carrasco-Marin, F.; Rodriguez-Castellon, E. *Langmuir*, **2002**, **18**: 2295
- Ma, C. A.; Tang, J. Y.; Li, G. H.; Sheng, J. F. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, **64**(20): 2123 [马淳安, 汤俊艳, 李国华, 盛江峰. 化学学报, **2006**, **64**(20): 2123]
- Ma, C. A.; Huang, Y.; Tong, S. P.; Zhang, W. M. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2005**, **21**: 721 [马淳安, 黄 焯, 童少平, 张维民. 物理化学学报, **2005**, **21**: 721]
- Yu, S. L.; Li, Y. W. *Analysis by spectrum*. Chongqing: Chongqing University Publishing Company, 1994: 51-55 [于世林, 李寅蔚. 波谱分析法. 重庆: 重庆大学出版社, 1994: 51-55]
- Böhm, H. *Brussels*, **1969**, **6**: 183
- Tsirlina, G. A.; Petrii, O. A. *Electrochim. Acta*, **1987**, **32**: 637
- Bock, C.; MacDougall, B. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 3361
- Luo, J.; Njioke, P. N.; Lin, Y. *Langmuir*, **2006**, **22**: 2892