

碳化钨-二氧化钛纳米复合材料的制备及其电催化活性

施斌斌¹, 姚国新¹, 李国华^{1,2,3}, 郑遗凡⁴¹ 浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江杭州 310032² 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, 浙江杭州 310032³ 浙江工业大学纳米科学与技术研究中心, 浙江杭州 310032⁴ 浙江工业大学分析测试中心, 浙江杭州 310032

摘要: 以纳米 TiO_2 为载体, 偏钨酸铵为钨源, 采用机械化学法与原位还原碳化相结合的方法制备了碳化钨- TiO_2 纳米复合材料, 并用 X 射线衍射和扫描电子显微镜等手段对样品的晶相和形貌进行了表征. 结果表明, 样品颗粒为不规则粒状, 并有不同程度的团聚, 样品的晶相组成与还原碳化时间有关, 主要有金红石相 TiO_2 , 非化学计量比氧化钛 (Ti_6O_{11}), W_2C , W_1C 和未定名碳化钨. 其中, TiO_2 粒径 18.8~95.6 nm, W_2C 粒径 17.4~24.2 nm, W_1C 粒径 14.7~15.8 nm. 在三电极体系中, 采用循环伏安法测定了样品对对硝基苯酚的电催化活性. 结果表明, 样品的电催化活性与晶相组成有关, 且 W_1C 与 TiO_2 构成复合材料后, 两者之间存在明显的协同效应. 这说明 TiO_2 是 W_1C 的良好载体.

关键词: 碳化钨; 二氧化钛; 纳米复合材料; 电催化活性; 对硝基苯酚; 协同效应

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Tungsten Carbide-Titania Nanocomposite and Its Electrocatalytic Activity

SHI Binbin¹, YAO Guoxin¹, LI Guohua^{1,2,3,*}, ZHENG Yifan⁴¹School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China²State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China³Research Center of Nanoscience and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China⁴Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China

Abstract: A tungsten carbide-titania nanocomposite was fabricated by combining mechanochemical approach with reduction-carbonization technology using titania nanopowder as the support and using ammonium metatungstate as the tungsten precursor. The crystal phase, the diameter of crystallite, and the morphology of the sample were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that the morphology of the sample particles was of irregular granules with same congregations. The crystal phase of the sample was composed of rutile (TiO_2), nonstoichiometric ratio titania (Ti_6O_{11}), bitungsten carbide (W_2C), monotungsten carbide (W_1C), and unnamed tungsten carbide. The diameter of TiO_2 crystallites was 18.8–95.6 nm, that of W_2C was 17.4–24.2 nm, and that of W_1C was 14.7–15.8 nm. The electrocatalytic activity of the sample for *p*-nitrophenol was measured by cyclic voltammetry in acidic solution with a three-electrode system. The results indicated that the electrocatalytic activity of the sample was correlated to its crystal phases, and a synergistic effect existed between tungsten carbide and titania in the nanocomposite.

Key words: tungsten carbide; titania; nanocomposite; electrocatalytic activity; *p*-nitrophenol; synergistic effect

自 20 世纪中叶发现碳化钨 (WC) 具有类 Pt 的催化性能以来, 其制备与应用研究引起了人们的广泛关注^[1~5]. 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, 而且广泛应用于氢离子化和析氢反应等^[6~8]. 虽然 WC 的催化性能不如 Pt^[9]等贵金属催化剂, 但其价格低廉, 具有较高的抗

收稿日期: 2009-10-22.

联系人: 李国华. Tel: (0571)88320133; E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20476097); 浙江省自然科学基金 (Y4080209, Y406094); 浙江省科技计划 (2007F70039).

H₂S 和 CO 等中毒的能力^[10]. 因此, 提高 WC 的催化活性是其替代贵金属走向实用的关键.

自 Tauster 等^[11]发现贵金属与 TiO₂ 载体之间的强相互作用 (SMSI) 以来, TiO₂ 在催化领域的应用越来越广泛. 研究发现, 与单纯贵金属催化剂相比, Au/TiO₂, Pt/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Ag/TiO₂ 等催化剂在特定反应中的活性和选择性均有不同程度的提高^[12~15]. 这说明贵金属与 TiO₂ 载体间的 SMSI 可改善催化剂吸附和催化性能, 从而在较大程度上提高催化剂活性和选择性.

王晓娟等^[16]以金红石型 TiO₂ 为载体, 将浸渍法与原位还原碳化技术相结合, 制备了晶相单一的 WC/TiO₂ 复合材料, 并考察了样品对硝基苯的电催化性能. 本文以市售纳米 TiO₂ 为载体, 将机械化学法与原位还原碳化技术相结合, 制备了晶相多样的碳化钨与氧化钛纳米复合材料, 较为系统地研究了复合材料电催化活性与其晶相的关系.

1 实验部分

1.1 样品的制备

按 W/Ti 摩尔比为 0.5 称取适量偏钨酸铵 ((NH₄)₂W₄O₁₃·6H₂O, WO₃ ≥ 88%, 湖南株洲硬质合金厂) 和 TiO₂ (广州华力森有限公司), 用南京大学仪器厂 QM-3SP4J 型行星式球磨机在 300 r/min 的条件下球磨 4 h, 所得样品记为 TA. 从中取出适量样品置于石英舟内, 然后放在管式炉中通入 N₂, 30min 后切换为 80%H₂-20%CH₄ 混合气, 同时升到 900 °C 还原碳化一定时间, 然后在 N₂ 保护下冷却至室温, 即得到不同 WC/TiO₂ 样品, 记为 TA-*n*, 其中 *n* 为还原碳化时间 (h).

1.2 样品的表征

采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射分析 (XRD) 和 X 射线能量散射谱 (EDS) 对样品的形貌、晶相和组成进行表征. 其中, SEM 观测采用 Hitachi S-4700 II 场发射扫描电子显微镜, 工作电压 15 kV. XRD 谱在荷兰 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上测定, Cu K_α 射线源 (λ = 0.154 1 nm), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.033°, 扫描范围 2θ = 15°~80°. 物相分析和晶粒度计算采用仪器自带的分析软件 High Score, 仪器本征宽化的扣除用多晶硅标准样品. XRD 定量计算采用仪器自带的分析软件

High Score Plus.

1.3 粉末微电极的制备

将铂丝 (直径为 60 μm) 的一端与导线相连, 另一端与玻璃管熔封在一起, 并将此端磨平抛光, 制成铂微盘电极. 将此电极置于沸腾王水中腐蚀, 并测量被腐蚀铂丝的浓度, 直到腐蚀深度为 60 μm 左右, 再将电极置于样品中轻轻挤压, 即制成粉末微电极, 其结构详见文献[16].

1.4 电化学性能测试

电化学测试使用 CHI 620B 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司). 采用三电极电解池: 工作电极为样品, 辅助电极为光亮铂电极 (1 cm², 自制), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 测试在 25 °C 下进行. 测试过程中, 电位从正扫向负, 扫描速率为 100 mV/s. 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.

2 结果与讨论

2.1 样品的物相

图 1 为不同样品的 XRD 谱. 可见, TiO₂ 载体在 2θ = 25.35°, 27.47°, 36.13°, 41.30°, 54.40°, 56.69° 和 69.02° 处出现衍射峰. 其中, 2θ = 25.35° 处衍射峰归属于锐钛矿相 TiO₂ (JCPDS 02-1274), 其余衍射峰归属于金红石相 TiO₂ (JCPDS 01-1765). 而 TA 样品在 2θ = 47.91° 处出现 1 个新衍射峰, 归属于 WO₃

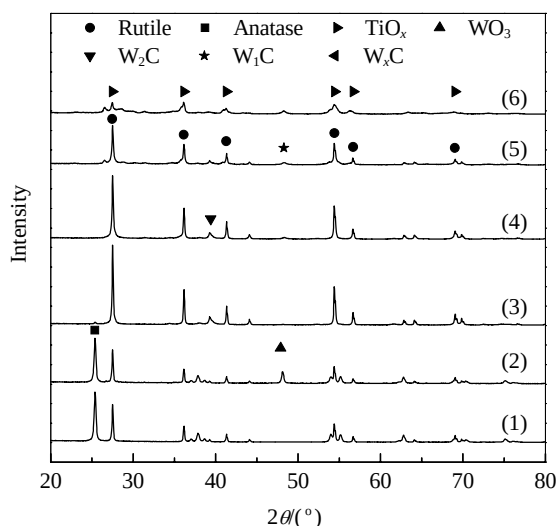


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different samples. (1) TiO₂; (2) TA; (3) TA-2; (4) TA-4; (5) TA-5; (6) TA-6. TA—catalyst precursor (WO₃/TiO₂); TA-*n*—WC/TiO₂ catalyst, where *n* is reduction-carbonization time (h).

(JCPDS 087-2385). TA-2 样品除出现金红石相 TiO_2 的衍射峰外, 还在 $2\theta = 39.40^\circ$ 处出现 W_2C (JCPDS 79-0743) 的衍射峰. TA-4 样品在 $2\theta = 48.30^\circ$ 处出现 W_1C (JCPDS 72-0097) 的衍射峰. 可以发现, TA-5 样品上 W_2C 衍射峰消失, 而 W_1C 衍射峰有所增强. 这说明 W_2C 部分转化成了 W_1C . TA-6 样品各衍射峰明显变宽变弱. 这可能与金红石粒径变小, W_1C 转变为非化学计量比碳化钨有关. 此外, 由于有些物相衍射峰位置十分接近, 相互干扰, 因而难以归属.

基于 XRD 谱结果, 对不同样品的物相组成及晶粒大小进行了计算, 结果列于表 1. 可以看出, 与 TiO_2 载体相比, TA 中金红石型 TiO_2 相对含量稍有增加. 经还原碳化后, 样品的晶型发生明显的变化, TA-2 样品中绝大部分锐钛矿型 TiO_2 转变为金红石型 TiO_2 . TA-4 和 TA-5 样品中的锐钛矿型 TiO_2 均全部转变为金红石型 TiO_2 . 而 TA-6 样品中部分金红石型 TiO_2 又转变成非化学计量比 Ti_6O_{11} . 还可以看出, 样品中碳化钨晶相也随着还原碳化时间的延长而变化: TA-2 中为 W_2C (含量 2%), TA-4 中部分 W_2C 逐渐转变为 W_1C , TA-6 样品中的 W_1C 又转变为非化学计量比碳化钨.

由表 1 还可以看出, 载体金红石相晶粒大小为 86.1 nm, 与 WO_3 构成复合前驱体后, 金红石晶粒尺

表 1 不同样品的物相组成及晶粒大小

Sample	Crystal phase	Content (%)	Diameter (nm)
TiO_2	rutile	53	86.1
	anatase	47	42.4
TA	rutile	54	95.6
	anatase	45	42.7
	WO_3	1	12.6
TA-2	rutile	95	92.6
	anatase	3	—
	W_2C	2	17.4
TA-4	rutile	98	65.6
	W_2C	1	24.2
	W_1C	1	14.7
TA-5	rutile	98	67.4
	W_1C	2	15.8
TA-6	rutile	—	18.8
	Ti_6O_{11}	—	—
	W_xC	—	18.3

寸有所增大 (95.6 nm), 而锐钛矿的粒径基本不变. 经还原碳化后, 锐钛矿相基本转变为金红石相; 且随着还原碳化时间的延长, 金红石相的粒径呈逐渐减小的趋势 (TA-4 的粒径约为 66 nm, TA-6 的粒径仅为 18.8 nm).

2.2 样品的形貌

不同样品的 SEM 照片如图 2 所示. 可以看出, TiO_2 载体呈不规则粒状, 平均粒径约 60 nm, 存在明显的团聚现象. TA 样品的粒径和团聚现象与 TiO_2

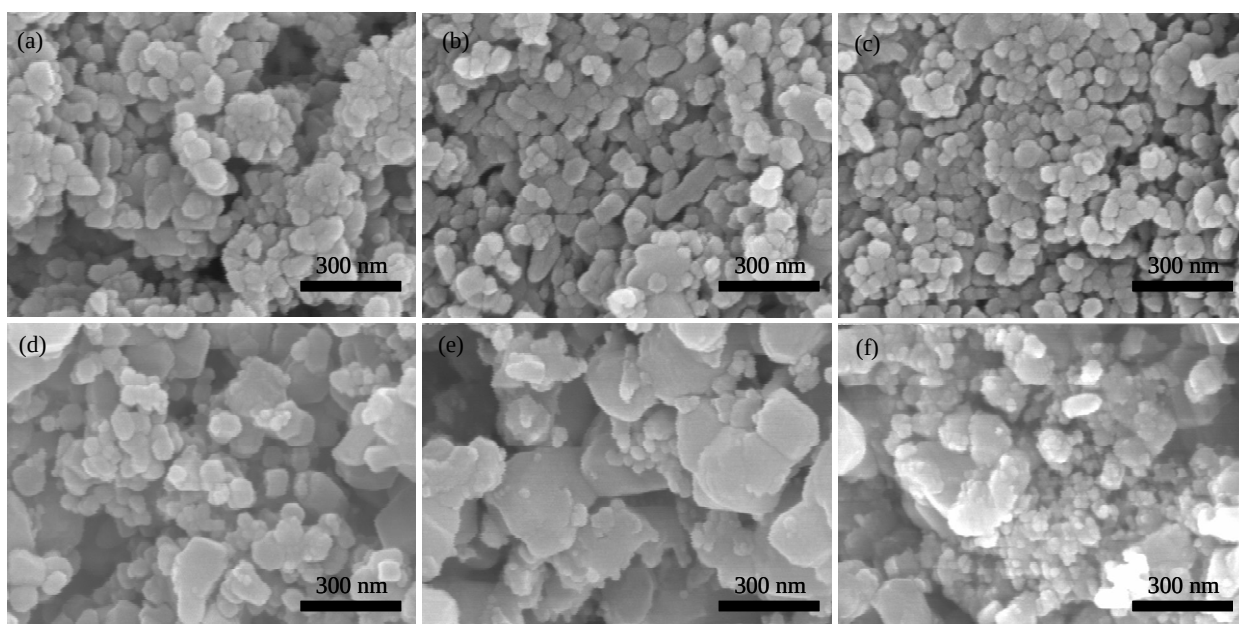


图 2 不同样品的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of different samples. (a) TiO_2 ; (b) TA; (c) TA-2; (d) TA-4; (e) TA-5; (f) TA-6.

相似, 但颗粒边界变得较模糊. TA-2 样品的粒径略有减小, 团聚现象更为严重. TA-4 样品的粒径出现了不同的变化, 部分晶粒粒径增大, 部分晶粒粒径减小, 晶粒边界变得清晰. TA-5 样品颗粒分散性明显改善, 边界更加清晰, 其粒径明显分为两个范围, 大颗粒粒径为 100~200 nm, 小颗粒粒径在 30 nm 以下. TA-6 样品的粒径分布情况与 TA-5 类似, 但大颗粒粒径减小. 这是由于金红石相 TiO_2 部分被还原成非化学计量比氧化钛所致, 与 XRD 结果基本一致.

2.3 不同样品的电催化活性

不同样品在酸性条件下对对硝基苯酚的循环伏安曲线如图 3 所示. 由图可见, TiO_2 载体和 TA 的循环伏安曲线中未见明显的氧化峰和还原峰, 仅有析氢峰. 这说明在酸性溶液中 TiO_2 和 TA 对对硝基苯酚没有明显的电催化活性.

为了更加直观并便于对比, 将图 3 中各氧化峰和还原峰的峰电位和峰电流列于表 2 中. 结合表 1, 表 2 和图 3, 当前躯体 TA 还原碳化时间为 2, 4 和 5 h 时, 载体 TiO_2 的晶相均为金红石相, 相应的循环伏安曲线上还原峰电位均为正. 第一个还原峰电位大小顺序为 $\text{TA-5} > \text{TA-4} = \text{TA-2}$; 在电位相同时还原

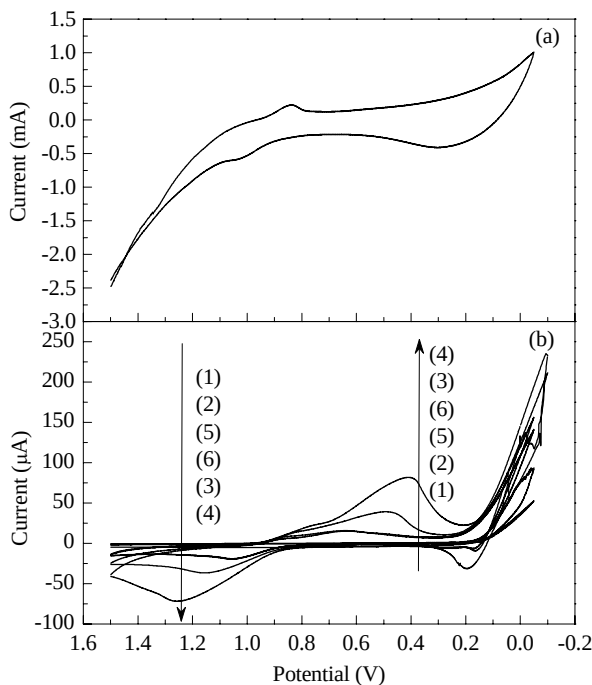


图 3 不同样品在酸性条件下对硝基苯酚的 CV 曲线
Fig. 3. Cyclic voltammogram (CV) curves of *p*-nitrophenol (0.1 mol/L) over different samples in H_2SO_4 solution (0.5 mol/L). (a) W_1C ; (b) Samples: (1) TiO_2 ; (2) TA; (3) TA-2; (4) TA-4; (5) TA-5; (6) TA-6.

表 2 不同样品的电催化性能				
Table 2 Electrocatalytic properties of different samples				
Sample	Oxidation potential (V)	Oxidation current (μA)	Reduction potential (V)	Reduction current (μA)
W_1C	1.037	590.83	0.836	223.32
TiO_2	—	—	—	—
TA	—	—	—	—
TA-2	1.156	36.66	0.838 (0.494)	12.50 (39.30)
TA-4	1.257	71.98	0.838 (0.410)	13.41 (81.91)
TA-5	1.058	19.69	0.872 (0.646)	7.675 (15.84)
TA-6	1.057	19.30	0.872 (0.637)	5.676 (15.24)

The number in parentheses is the value of second reduction peak.

峰电流大小顺序为 $\text{TA-4} > \text{TA-2}$. 这表明在酸性溶液中样品对对硝基苯酚的电催化活性大小顺序为 $\text{TA-5} > \text{TA-4} > \text{TA-2}$. 可见, 当载体为金红石相时, 样品的电催化活性与碳化钨的物相组成密切相关. TA-6 样品中碳化钨的物相转变为未定名碳化钨, 载体 TiO_2 部分由金红石相变成非化学计量比氧化钛, 即部分金红石被还原. 与 TA-5 相比, TA-6 样品还原峰电位相同, 还原峰电流明显减小, 电催化活性降低. 这说明复合材料的电催化活性不仅与碳化钨的晶相有关, 也与载体的晶相有关.

与纯 W_1C 还原峰电位 (0.836 V) 相比, TA-2 和 TA-4 第一个还原峰电位稍高 (0.838 V), 而 TA-5 和 TA-6 第一个还原峰电位 (0.872 V) 高得多. 峰电位都产生了正移, 说明碳化钨与 TiO_2 构成复合材料后, 其催化活性有所提高. 此外, 各复合材料循环伏安曲线中出现了纯 W_1C 或 TiO_2 中所没有的第二个还原峰. 这表明碳化钨与 TiO_2 构成复合材料后, 催化活性得到了明显的提高. 由此可见, 碳化钨与 TiO_2 构成复合材料后, 两者存在明显的协同效应.

3 结论

将机械球磨法与原位还原碳化法相结合, 成功制备了碳化钨和 TiO_2 纳米复合材料. 制备过程中的机械作用可将偏钨酸铵分解成 WO_3 , 从而形成 WO_3 和 TiO_2 纳米复合粉体. 随着还原碳化时间的延长, TiO_2 物相逐渐由锐钛矿转变为金红石乃至非化学计量比氧化钛, 碳化钨物相由 W_2C 转变为 W_1C , 最后变为非化学计量比的碳化钨. 该纳米复合材料的电催化活性不仅与碳化钨的物相有关, 也与载体 TiO_2 的晶相有关, 且两者间存在明显的协同效应.

参 考 文 献

- 1 Levy R B, Boudart M. *Science*, 1973, **181**: 547
- 2 Böhm H. *Nature*, 1970, **227**: 483
- 3 Xiao T C, Hanif A, York A P E, Green J S. *Phys Chem*, 2002, **4**: 3522
- 4 薛华欣, 宋国新, 王琳, 陈建民. 化学学报 (Xue H X, Song G X, Wang L, Chen J M. *Acta Chim Sin*), 2003, **61**: 208
- 5 章永凡, 林伟, 王文峰, 李俊箴. 化学学报 (Zhang Y F, Lin W, Wang W F, Li J Q. *Acta Chim Sin*), 2004, **62**: 1041
- 6 王广建, 柳荣展, 常俊石. 青岛大学学报 (Wang G J, Liu R Zh, Chang J Sh. *J Qingdao Univ*), 2001, **16**: 51
- 7 朱龙章, 陈宇飞, 张庆元. 应用化学 (Zhu L Zh, Chen Y F, Zhang Q Y. *Chin J Appl Chem*), 1999, **16**: 52
- 8 马淳安, 杨祖望, 周运鸿, 查全性. 物理化学学报 (Ma Ch A, Yang Z W, Zhou Y H, Zha Q X. *Acta Phys-Chim Sin*), 1990, **6**: 622
- 9 Baresel D, Gellert W, Heidemeyer J, Scharner P. *Angew Chem, Int Ed*, 1971, **10**: 194
- 10 Palanker V S, Gajyev R A, Sokolsky D V. *Electrochim Acta*, 1977, **22**: 133
- 11 Tauster S J, Fung S C, Garten R L. *J Am Chem Soc*, 1978, **100**: 170
- 12 Pavlova S N, Sadykov V A, Bulgakov N N, Bredikhin M N. *J Catal*, 1996, **161**: 517
- 13 刘晶华, 于春波, 王玉江, 邢巍, 陆天虹, 周永清. 高等学校化学学报 (Liu J H, Yu Ch B, Wang Y J, Xing W, Lu T H, Zhou Y Q. *Chem J Chin Univ*), 2003, **24**: 2263
- 14 Dong B, He B L, Huang J, Gao G Y, Yang Z, Li H L. *J Power Sources*, 2008, **175**: 266
- 15 von Kraemer S, Wikander K, Lindbergh G, Lundblad A, Palmqvist A E C. *J Power Sources*, 2008, **180**: 185
- 16 王晓娟, 马淳安, 李国华, 郑遗凡. 化学学报 (Wang X J, Ma Ch A, Li G H, Zheng Y F. *Acta Chim Sin*), 2009, **67**: 367
- 17 Li G H, Ma Ch A, Zheng Y F, Zhang W M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **85**: 234