超声辅助法制备双孔空心球状碳化钨及其电催化性能

陈赵扬 赵峰鸣 马淳安* 乔 芸

(浙江工业大学化工材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 科技部能源材料及应用国际科技合作基地, 杭州 310032)

摘要: 采用超声空化辅助法制得空心球状结构偏钨酸铵(AMT), 通过固定床气-固反应, 以CO/H₂为还原碳化气氛在700–900 °C下制备得到了介孔结构空心球状碳化钨. 并再次超声处理后分解球型结构得到条状介孔碳化钨. 用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、热重-差热分析(TG-DTA)、比表面测试(BET)和孔径分布测试(BJH)对样品进行了表征. 结果表明, 样品组成为单相碳化钨, 且在空气中低于410 °C时具有高稳定性并且具有4和22 nm的双孔隙分布结构. 将碳化钨粉末制成粉末微电极(PME), 采用循环伏安(CV)技术研究了碳化钨在质子惰性介质中对硝基苯的电催化还原性能. 结果表明, 相比铂微盘电极, 双孔结构碳化钨对硝基苯还原有着更好的电催化活性, 在峰电位上比铂微盘正移了30 mV, $I_p-v^{1/2}$ 关系曲线显示硝基苯在粉末微电极中的还原行为受扩散控制.

关键词: 碳化钨; 超声辅助; 介孔; 电催化

中图分类号: O646

Ultrasonic-Assisted Preparation of Bimodal Mesoporous Hollow Global Tungsten Carbide and Its Electrocatalytic Performance

CHEN Zhao-Yang ZHAO Feng-Ming MA Chun-An* QIAO Yun

(State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, International Science & Technology Cooperation Base of Energy Materials and Application, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: Hollow spherical ammonium metatungstate (AMT), as a precursor, was prepared by an ultrasonic method. Tungsten carbide (WC) was prepared by a gas-solid reaction in an atmosphere of CO/H₂ at 700–900 °C. Microspheres were fractured by ultrasonic dispersion for 1 h. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore-size distribution were used to characterize the morphology, mesoporous structure, and thermal stability of the sample. The results indicate that the sample is pure WC. The WC sample is stable in air at 410 °C and the mesopores of WC were centered at 4 nm and 22 nm. A WC powder microelectrode (WC-PME) was prepared using the prepared WC powders. The activity of WC for the electroreduction of nitrobenzene was studied by cyclic voltammetry (CV). The results indicate that the bimodal porosity of WC-PME led to higher catalytic activity than that of a Pt micro disc electrode (Pt-MDE). The reduction potential was 30 mV more positive than that of the Pt-MDE. The relation $I_p-v^{1/2}$ showed that the electrode reaction was controlled by liquid diffusion.

Key Words: Tungsten carbide; Ultrasonic-assistance; Mesoporous; Electrocatalysis

Received: January 15, 2010; Revised: May 9, 2010; Published on Web: July 9, 2010.

*Corresponding author. Email: science@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320360.

The project was supported by the Science and Technology Major Project in International Cooperation of Zhejiang Province, China (2008C14040), Key Project of Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Z4100790) and National Natural Science Foundation of China (20476097).

浙江省重大科技专项国际合作项目(2008C14040), 浙江省自然科学基金重点项目(Z4100790)和国家自然科学基金(20476097)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

近年来,碳化钨(WC)由于拥有众多的应用领域而备受关注,尤其在催化领域,其类铂催化性能更是受到广泛探究^[1-3].从已发表的论文上看,WC在化学催化领域可用作加氢、异构化和烃类转化等反应的催化剂^[4].在电化学领域,WC更是在氢离子化和析氢反应中表现出了良好的性能^[5-8].除此以外,WC由于延续了硬质合金应用的优良属性,其良好的稳定性得到了广泛的肯定,从而也为WC作为高性能催化剂奠定了基础.在WC催化剂设计方面,纳米催化剂和多孔催化剂已经成为一个主要的趋势,对于WC来讲,通常情况下,由于其高稳定性和高硬度特性使得在成相后的再改造困难较大,如对其球磨所需的能耗就相对较高.所以需要对其前驱物质进行结构设计.此外,在还原碳化步骤中,还原性气体碳氢化合物的种类和组成比例会影响产品的结构和微观化学组成^[9-10],从而影响WC的选择性及催化活性^[11-13].上述研究表明,特殊结构和不同物相组成的WC催化剂的制备具有十分重要的理论研究和实际应用价值.因而,如何对其前驱体的组成和结构在碳化过程中进行控制的研究显得尤为重要.

偏钨酸铵(AMT)作为使用最广泛的WC前驱体有着很多优点.但常规的AMT颗粒较大,有的甚至达到毫米级,而碳化后的WC基本保持了原有颗粒大小和形状.如何使用实验室常规仪器对AMT进行再造粒的研究可使得高性能碳化钨生产成本大幅度降低.

超声空化设备购买方便和廉价,且具有低能耗、无污染等特点,在结晶、分散、萃取和电镀等化工和环保领域得到了广泛应用^[14-15],但在纳米和介孔材料制备上却少有报道.如果能将其利用到WC前驱体制备上来,将有较大的实用意义和可行性.其超声空化作用产生的微泡有望瞬间对前驱体进行再造粒,从而有效改善WC结构和性能.

本研究使用超声辅助方法,利用AMT的高水溶性和不溶于乙醇的特点,使用无水乙醇作为沉淀剂在超声波中对AMT水溶液进行瞬间造粒和分散.并使用富氢气氛对前驱体进行还原碳化.因芳香族硝基化合物的电还原反应是有机电化学领域中一类重要的绿色化学反应,因此,样品制成电极后,初步评价了WC在质子惰性体系下对硝基苯(NB)的电催化还原性能.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

偏钨酸铵 $((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, $\text{WO}_3 \geq 89\%$,工业级,姜堰市贝斯特钼制品有限公司;乙醇(EtOH),分析纯,安徽安特生物化学有限公司;硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, NB),分析纯,上海化学试剂公司;四丁基高氯酸铵($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NClO}_4$, TBAP),含量98%,武汉鑫华远科技发展有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,如皋市金陵试剂厂; H_2 , $\varphi \geq 99.99\%$, CO , $\varphi \geq 99.99\%$, N_2 , $\varphi \geq 99.5\%$,杭州今工气体.实验用水为自制一次蒸馏水.

超声清洗机(EHSY, 50 kHz),实验加热设备采用上海电炉厂生产的管式电阻炉(上海实验电炉厂SK2-2-10型),加温设备采用温度控制器(厦门宇电),气体流量控制采用质量流量计(北京七星华创).

1.2 样品的制备

图1为前驱体制备装置示意图.如图1所示,取100–200 mL的无水乙醇,超声振荡.在10 mL去离子水中加入20–25 g AMT,超声搅拌至完全溶解后,移入微量进样管中缓慢地将AMT水溶液滴加至超声振荡的无水乙醇中.待全部滴加完毕后得到白色固体沉淀.经过滤后,在50 °C恒温下真空干燥,得到白色粉末,装瓶后放入干燥器内待用.

将干燥后的AMT颗粒装入石英舟内,放入管式反应炉,管式炉内通入CO和 H_2 混合气体,采用程序升温方式,首先将温度升高到400 °C,保温1–2 h,再升温到800 °C保温6 h,之后在1 h内将样品温度在氮气保护下降至室温后取出.将部分样品进行超声再分散后干燥保存.采用XRD、SEM和TG-DTA等方法对样品进行表征.

1.3 表征方法

XRD(Thermo ARL SCINTAG X"TRA), Cu K_α 靶,管电流40 mA,管电压45 kV,步长0.04°,扫描

图1 前驱体制备装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

速率 $2.4 (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $15^{\circ}\sim 80^{\circ}$. 样品形貌与结构分析采用 SEM(日本 Hitachi S-4700II)表征. 使用 TG-DTA(Seiko Instruments)测定样品的热稳定性, 将约 10 mg 样品置于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 坩埚中, 在流速为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 空气气氛保护下, 以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, 在 $40\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测定样品的热力学性质.

1.4 电化学测试

电化学测试所用的仪器为 CHI660C 型电化学工作站, 测试过程在三电极体系中进行. 工作电极为填充了 WC 样品的粉末微电极(WC-PME), 微电极微孔孔径为 $60\text{ }\mu\text{m}$ ^[16], 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为大面积($20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$)Pt 片. 在本文中提到的电位均相对于 SCE.

阴极液为含硝基苯(NB)($0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的四丁基高氯酸铵(TBAP)($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液. 阴阳极室间用多孔烧结玻璃分隔. 所用试剂均为分析纯. 实验测试在 $(288.0\pm 0.1)\text{ K}$ 下进行. 在测试之前电解液先鼓 N_2 30 min, 以除去电解液中的溶解氧.

2 结果与讨论

2.1 样品物相分析

图 2 为 WC 样品的 XRD 分析结果. 从图中可

图 2 WC 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of WC sample

以看出, 2θ 在 31.26° 、 35.64° 、 48.25° 处有 3 个最强的衍射峰, 分别对应于 WC 的 (001)、(100) 和 (101) 三个晶面; 此外, 有几处相对较弱的衍射峰, 其 2θ 值依次为 64.61° 、 65.28° 、 73.24° 、 75.73° 和 76.88° , 分别对应 WC 的 (110)、(002)、(111)、(200) 和 (102) 晶面, 2θ 值与 JCPDS25-1047 标准数据的 2θ 值相比基本一致, 但稍微有点差异, 说明样品的物相组成以 WC 为主, 且 WC 呈正六方结构, 上述差异可能由于碳化过程中富氢比例气体的存在使得积碳被有效去除, 而样品降温后吸附了微量氧所致.

2.2 样品结构与形貌

WC 样品的 SEM 表征结果如图 3 所示, 图 3a

图 3 不同放大倍数的介孔空心球状 WC 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of mesoporous WC ball with different magnifications

图4 经1 h超声分散后的WC样品不同放大倍数的SEM图

Fig.4 SEM images of WC sample after 1 h supersonic treatment with different magnifications

为样品的总体形貌, 可以看到样品分布了大量的球状WC, 且从左上角的破碎球体中可以看到空心结构WC的存在, 其形成原因可能是微量高浓度偏钨酸铵溶液滴加到无水乙醇中以后, 因为偏钨酸铵不溶于乙醇, 所以在进入乙醇相以后, 由于偏钨酸铵达到过饱和状态在瞬间产生沉淀. 而在此时, 无水乙醇正由于在超声介质中的高频机械振动产生数以万计的微小气泡, 这些气泡在超声波纵向传播的负压区形成、生长. 从而得到了空心球状偏钨酸铵沉淀. 从图中可以看到, WC球体大小分布不均, 这可能与滴加瞬间产生沉淀时候的空化气泡大小有关. 从图3(b, c)可以看出, 球体表面并非光滑的WC结构, 而是充满了孔隙结构.

在进一步放大的SEM图(图3d)中可以看出, 球体结构的组成由纳米WC颗粒组成, 而且WC微粒有两种组成方式, 其中从大颗粒上看, 介孔空心球状WC由500 nm左右的大颗粒组成, 而这些大颗粒的WC又是由纳米WC组成. 纳米WC颗粒大小介于50–70 nm之间. 从连接方式上看, 大颗粒间组合呈无规则状态, 也可能结合力上有少许减低. 而纳米颗粒分布相对规则, 孔隙分布均匀.

为了得到更细、分布更加均匀的WC样品, 我们对介孔空心球状WC样品进行了1 h的超声分散处理. 得到样品的SEM图如图4所示, 球状WC消失, 取而代之的是条状的WC碎片, 碎片大小基本处于3–5 μm之间. 图4(b, c)中碎片颗粒由纳米WC组成, 纳米颗粒间组成了孔隙结构, 孔隙基本在40 nm以下, 属于基本介孔范畴. 从颗粒表面和断面上可以看出, 孔隙之间相互连通, 前后贯通. 这样的结构更有利于在催化反应中的反应物传质.

2.3 热稳定性

很多催化反应都需要适当加温, 合适的WC催化剂需要在一定温度范围内保持稳定的性能. 图5

为WC样品在空气气氛下的热重-差热分析(TG-DTA)结果. 从图中的TG曲线可以看出, 在410 °C时样品开始有明显的增重现象, 到530 °C左右样品重量基本保持稳定, 相应地在DTA曲线中, 410–530 °C之间存在放热现象. 从DTA曲线中还可以发现2个放热峰, 这可能是由于样品存在两种粒径或两种孔径. 期间大的放热峰放热温度区间较小, 说明小颗粒WC氧化较早, 而之后少部分硬团聚WC缓慢氧化. 总的来说, 在空气氛围中, 当温度低于410 °C时样品是稳定的. 410 °C以后, 样品将与空气中的氧发生氧化反应, 同时放出热量; 当氧化反应完全后, 即碳全被氧原子取代时, 样品的重量保持稳定.

2.4 样品的孔隙分布

从氮气吸脱附的测试结果中可以计算出样品的孔径分布. 图6给出了WC样品的低温N₂吸附-脱附曲线及计算得到的孔径分布结果. 从图6(a)可以看出, 介孔WC的吸附-脱附曲线在相对压力0.8–1.0范围内上升较大, 说明有介孔存在. 图6(b)的孔径分布曲线呈现2个主峰, 较小的是4 nm处的窄而尖的峰, 而22 nm处的峰位表现了第二种孔的存在,

图5 WC样品在空气中的TG-DTA曲线

Fig.5 TG-DTA curves of WC sample

heating rate: 10 °C·min⁻¹, atmosphere: air, 100 mL·min⁻¹

图6 WC样品的氮气吸附-脱附曲线(a)和孔径分布(b)

Fig.6 N_2 adsorption-desorption curves (a) and pore diameter distribution (b) of WC sample

分布较宽. 通过计算分析得到该样品的比表面积 $S_{\text{BET}}=6.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 $D_{\text{BJH}}=22.18 \text{ nm}$.

3 样品的电催化性能

催化剂颗粒富含介孔或微孔是催化剂拥有较高的比表面积的主要原因, 但由于孔径单一或者较小, 有可能导致大分子反应物无法进入颗粒内部, 因此导致面积利用率较低^[17-18]. 对于大分子反应, 多孔隙分布的催化剂对降低传质阻力具有较好的前景. 另一方面, 由于孔隙率增加, 组成催化剂颗粒的微观结构单元尺寸降低到纳米级别, 不仅增大了催化剂的反应表面积, 而且能使催化剂产生纳米尺寸效应, 从而增加催化剂反应活性. 为研究本文制备的 WC 双孔催化剂在大分子电催化反应的性能, 研究了质子惰性介质中硝基苯在 WC 电极上的电化学反应. 作为对比, 使用了未填充 WC 粉末的内嵌铂微盘电极 (Pt-MDE) 作为对比电极.

图7曲线a是 WC-PME 为工作电极, 在无 NB 的 TBAP/DMF 体系中的循环伏安曲线. 曲线 b、c 分别是 Pt-MDE 和 WC-PME 在含 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝基苯的 TBAP/DMF 体系中的循环伏安曲线. 相比曲线 a, 曲线 b 和 c 都表现出了一对还原氧化峰. 这说明铂和 WC 都对质子惰性体系下的 NB 有较好的电催化还原作用. 进一步从图中可看出, 曲线 c 在 $-0.6 \sim -1.8 \text{ V}$ 扫描电位区间出现了一对还原氧化峰, 还原峰和氧化峰形状基本对称, 峰电流比 $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$ 约为 1, 即说明该还原氧化反应为准可逆电荷跃迁过程, 电化学步骤处于准平衡状态. 曲线 c 相比曲线 b 来讲有更大的还原峰电流和较正的起峰电位和还原峰电位, 可以说, 相比铂微盘电极的起峰电位, WC-PME 有着明显的优势, 且其峰电位比铂微盘电极正移了

30 mV. 因此 WC-PME 表现出了更好的催化性能.

以上的现象表明, 除了 WC 在电催化硝基苯还原反应中的良好性能外, 其结构因素也是提升性能的一种方法. 因为在反应过程中, 溶质在催化剂表面和内部的传质阻力的大小影响着整个反应的进行. 芳香族类硝基化合物的分子直径基本处于 $0.5 \sim 0.8 \text{ nm}$ 之间, 还原反应包括了硝基苯分子在溶液中运动过程中的吸附, 较大的孔径有助于减小硝基苯分子传质阻力, 从而增加其扩散速度和提升催化剂的活性面利用率, 所以双孔催化剂有助于催化剂性能的提升^[19]. 这也有可能是此双孔催化剂表现较高性能的主要原因.

图8(a)为 NB 在 DMF 有机溶液中不同扫速下的循环伏安曲线. 随着扫描速度的加快, 峰电流增大, 还

图7 WC-PME 和 Pt-MDE 在不同溶液中的循环伏安曲线

Fig.7 CVs of WC-PME and Pt-MDE in different solutions

(a) WC-PME in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP in DMF solution; (b) Pt-MDE in $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NB+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP in DMF solution; (c) WC-PME in $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NB+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP in DMF solution; TBAP: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NClO}_4$; NB: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; MDE: micro disc electrode; DMF: *N,N*-dimethylformamide

图8 WC-PME 在硝基苯溶液中不同扫速下的循环伏安曲线(a)以及 $I_p-v^{1/2}$ 的关系(b)
Fig.8 CVs of WC-PME in NB solution with different scanning rates (a) and the relation of $I_p-v^{1/2}$ (b)
 scan rate ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): (1) 60, (2) 70, (3) 80, (4) 90, (5) 100

原峰电位负移, 氧化峰电位正移, 但氧化峰和还原峰依然保持较好的可逆性, 图 8(b)为 $I_p-v^{1/2}$ 关系拟合直线, $R=0.9995$. NB 还原峰电流(I_p)(以还原峰为例)与扫描速率(v)的平方根($v^{1/2}$)成正比, 说明 NB 在电极界面的传质为线性扩散, 电极过程是由 NB 向电极/溶液界面的扩散所控制.

4 结 论

以偏钨酸铵(AMT)为原料, 采用超声空化辅助的方法对前驱体进行造粒和再分散, 并采用气-固反应法制备了双孔隙介孔结构碳化钨(WC). WC 颗粒呈介孔空心球状结构, 经二次超声分散后球状结构破裂, 得到分布均匀的由纳米 WC 组成的 WC 微粒. 纳米 WC 颗粒均匀, 孔隙发达, 前后贯通. 空气中样品在 410°C 以下保持稳定, 之后发生由双孔引起的两次氧化反应. 从硝基苯的还原反应中可以看出, 相比铂微盘电极, 双孔 WC 催化剂表现出了更好的电催化活性, 其电极反应受扩散控制. 说明 WC 材料在具有双孔纳米结构后表现出了更好的催化性能. 具体的传质过程和反应机理将在进一步的后续工作中进行展开.

References

- Levy, R. B.; Boudart, M. *Science*, **1973**, *181*: 547
- Böhm, H. *Nature*, **1970**, *227*: 484
- Ma, C. A.; Brandon, N.; Li, G. H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*: 9504
- Ma, C. A.; Huang, Y.; Tong, S. P.; Zhang, W. M. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2005**, *21*: 721 [马淳安, 黄 烨, 童少平, 张维民. 物理化学学报, **2005**, *21*: 721]
- Kojima, I.; Miyazaki, E.; Inoue, Y.; Yasumori, I. *J. Catal.*, **1979**, *59*: 472
- Horányi, G.; Rizmayer, E. M. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1980**, *12*: 21
- Hara, Y.; Minami, N.; Matsumoto, H.; Itagaki, H. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2007**, *332*: 289
- Vidick, B.; Lemaître, J.; Leclercq, L. *J. Catal.*, **1986**, *99*: 439
- York, A. P. E.; Claridge, J. B.; Williams, V. C.; Brungs, A. J.; Sloan, J.; Hanif, A.; Al-Megren, H.; Green, M. L. H. *Stud. Surf. Sci. Catal. B*, **2000**, *103*: 989
- Oyama, S. T.; Delporte, P.; Ham-Huu, C. P.; Ledoux, M. *J. Chem. Lett.*, **1997**: 949
- Choi, S.; Thompson, L. T. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1997**, *454*: 41
- Moreno-Castilla, C.; Alvarez-Merino, M. A.; Carrasxo-Martin, F.; Fierro, J. L. G. *Langmuir*, **2001**, *17*: 1752
- Ribeiro, F. H.; Boucart, M.; Dalla, B.; Ralph, A.; Iglesia, E. *J. Catal.*, **1991**, *130*: 498
- Yu, F. W.; Liu, H. Z.; Ji, J. B. *Chem. Engin. Times*, **2003**, *17*: 45 [于风文, 刘化章, 计建炳. 化工时刊, **2003**, *17*: 45]
- Yao, Y. C.; Dai, Y. N.; Ren, H. L. *Battery Bimonthly*, **2004**, *34*: 250 [姚耀春, 戴永年, 任海伦. 电池, **2004**, *34*: 250]
- Cachet-Vicier, C.; Vicier, V.; Cha, C. S. *Electrochim. Acta*, **2001**, *47*: 181
- Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Koubata, M. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, *284*: 247
- Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Ikeda, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*: 2476
- Caruso, R. A.; Antonietti, M. *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*: 307