碳化钨/碳化二钨核壳结构纳米复合材料的制备及电催化活性

李国华^{1,2,*} 陈丹¹ 郑翔¹ 谢伟淼¹ 程媛¹⁽¹⁾浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032;⁽²⁾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)

摘要: 以偏钨酸铵为钨源, 铁黄(FeOOH)为载体, 将表面包覆法与原位还原碳化技术相结合, 制备出了具有核壳结构的碳化钨(WC)/碳化二钨(W_2C)纳米复合材料; 应用X射线衍射(XRD)分析、透射电子显微镜(TEM)和X射线能量散射谱(EDS)等手段对不同阶段样品的晶相、形貌、微结构和化学组成等特征进行了表征。结果表明: 负载体经煅烧后, 载体及包裹层的物相均发生了变化, 形貌也相应地发生了改变; 经盐酸处理及还原碳化后, 样品由WC和 W_2C 纳米颗粒组成, 并构成了以 W_2C 为壳, 以WC为核的典型核壳结构; 结合表征结果对核壳结构的形成机理进行了探讨。采用三电极体系循环伏安法测试了样品在酸性、中性和碱性溶液中对甲醇的电催化氧化活性。结果表明, 与颗粒状碳化钨和介孔空心球状碳化钨相比, 样品的电催化活性有了明显的提高。这说明 W_2C 与WC构成核壳结构纳米复合材料后, 其电化学性能有了明显的提升, 核壳结构纳米复合材料是提高碳化钨催化材料活性的有效途径之一。

关键词: 碳化钨; 碳化二钨; 纳米复合材料; 核壳结构; 电催化活性

中图分类号: O646

Preparation and Electrocatalytic Activity of WC/ W_2C Nanocomposite with Core-Shell StructureLI Guo-Hua^{1,2,*} CHEN Dan¹ ZHENG Xiang¹ XIE Wei-Miao¹ CHENG Yuan¹⁽¹⁾School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China;⁽²⁾State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: A monotungsten carbide (WC)/bitungsten carbide (W_2C) nanocomposite having a core-shell structure was prepared through a combination of surface coating and *in situ* reduction-carbonization, using ammonia meta-tungsten as tungsten source and iron oxide hydroxide as a hard support. The crystal phase, morphology, microstructure, and chemical components of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS). The results show that after calcination, the morphology, the crystal phases of the support, and the coating layer around the support are changed. After acid dissolution, reduction, and carbonization, the crystal phase of the final product is composed of WC and W_2C ; the microstructure of the sample particle is a core-shell structure in which WC forms the core and W_2C forms the shell. Based on the characterization results, the formation mechanism of the core-shell structure is discussed. The electrocatalytic activities of the samples for methanol electrooxidation were investigated by cyclic voltammetry with a three-electrode system in acidic, neutral, alkaline aqueous solutions. The results show that the electrocatalytic activity of the sample for methanol oxidation is higher than that of tungsten carbide particles and hollow microsphere

Received: March 16, 2012; Revised: June 4, 2012; Published on Web: June 4, 2012.

*Corresponding author. Email: nanozjut@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320418.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173193).

国家自然科学基金(21173193)资助项目

tungsten carbide. These indicate that the electrocatalytic activity of tungsten carbide can be improved through the formation of core-shell structure, and it is one of the efficient ways to improve the electrocatalytic activity of tungsten carbide.

Key Words: Monotungsten carbide; Bitungsten carbide; Nanocomposite; Core-shell structure; Electrocatalytic activity

1 引言

碳化钨因具有类铂催化性能,¹可用作化学领域和电化学领域的催化剂,²⁻⁴不易受到CO、H₂S等气体中毒⁵等特性而受到了广泛关注.碳化钨上述特性使其在不远的将来有望替代或部分替代铂等贵金属催化剂.研究表明,碳化钨的催化活性远不及铂等贵金属.^{6,7}因此,如何提高碳化钨催化活性,是碳化钨催化材料研究的热点,也是其走向工业应用的关键.

为提高碳化钨的催化活性,本课题组开展了一系列研究工作.首先,将偏钨酸铵负载于硝化后的碳纳米管(CNTs)上,经还原碳化构成了WC/CNT复合材料;⁸其次,以金红石型纳米TiO₂为载体制备了WC/TiO₂纳米复合材料;⁹再以天然沸石为载体制备了WC/天然沸石纳米复合材料.¹⁰上述复合材料均在一定程度上提高了碳化钨的电催化活性,但也面临一些问题,特别是碳化钨在上述复合材料中分布的均匀性,以及载体对甲醇没有明显的电催化氧化活性等问题.为解决这些问题,本文提出制备W₂C/WC核壳结构纳米复合材料的新思路.这是因为,一方面W₂C和WC对甲醇电催化氧化均具有较高的活性;¹¹另一方面,核壳结构可明显提升复合材料的性能.¹²

基于上述因素,本文以偏钨酸铵为钨源,以铁黄为载体,将表面包覆和原位还原技术相结合,旨在获得以WC为核, W₂C为壳的核壳结构纳米复合材料,并提升WC的电催化性能.应用循环伏安法分析研究了样品对甲醇的电催化活性,报道了W₂C/WC核壳结构复合材料在不同体系中对甲醇的电催化性能,为提高碳化钨电催化材料的活性探索了一条新的技术途径.

2 实验部分

2.1 试剂

偏钨酸铵(3(NH₄)₂O·O₁₂WO₃·xH₂O (AMT), 湖南株洲硬质合金厂, CR), 铁黄(FeOOH, 浙江升华集

团德清华源颜料有限公司), 甲醇(浙江衢州巨化试剂有限公司, AR), 氮气(≥99.999%), 氢气(≥99.999%), 甲烷(≥99.999%).

2.2 样品制备

偏钨酸铵/铁黄按质量比15:1称取适量原料, 70 °C条件下将AMT溶解于去离子水中, 再将FeOOH分散于AMT溶液中, 采用恒温磁力搅拌器搅拌3 h后, 静置, 去除上清液, 然后置于干燥箱内80 °C干燥后, 研磨即得铁黄负载钨酸铵负载体(1#).

取上述负载体10 g装于坩埚内并置于电阻炉内, 500 °C条件下煅烧2 h (2#); 取出后将其置于6 mol·L⁻¹的浓盐酸中, 在80 °C条件下持续反应1 h; 静置后去除上清液, 再用去离子冲洗、静置、去上清液, 如此反复数次后干燥, 研磨既得前驱体(3#).

取上述前驱体5 g装入石英舟内, 放置于恒温管式电阻炉中, 通入N₂ 30 min后切换为H₂和CH₄ (摩尔比为4:1)混合气体; 将管式炉的温度升到900 °C, 保温4 h; 切断混合气体, 并在N₂保护下冷却至室温, 取出后即所需样品(4#).

2.3 样品表征

X射线衍射(XRD)分析在荷兰PANalytical公司生产的X'Pert PRO型X射线衍射仪上进行, 测试时采用Cu K_α射线源(λ=0.1541 nm), 工作电压为40 kV, 电流为40 mA, 扫描范围5°–80°, 记数步长0.033°. 样品物相分析采用仪器自带分析软件High Score进行分析处理, 分析处理过程中仪器本征宽化的扣除用厂家提供的调试使用多晶硅标准样品. 透射电子显微镜(TEM)观察采用荷兰FEI公司Tecnai G2 F30高分辨电镜(附有可分析W、C、Fe、O、N的X射线能量散射谱(EDS)设备及液氮温度冷却台).

2.4 粉末微电极的制备

将直径为60 μm的铂丝一端与导线相连, 另一端与玻璃管封熔在一起, 将封有铂丝的一端磨平抛光制成铂微盘电极, 置于沸腾王水中腐蚀, 并测量被腐蚀铂丝的深度, 直到腐蚀深度为60 μm左右, 再

将电极置于样品中轻轻挤压, 即可制得粉末微电极. 详解见文献.¹³

2.5 电化学性能

电化学性能测试使用电化学分析仪(上海辰华仪器公司 CHI760B). 测试过程中采用三电极电解池, 工作电极为粉末微电极, 辅助电极为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 光亮铂电极(自制), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 测试方法采用循环伏安法, 依据曲线中峰电位的高低, 结合峰电流密度大小来判断样品的电催化活性. 实验在室温条件下进行, 文中所给出的电极电位值均相对于 SCE, 峰电流密度值均已扣除背景电流.

3 结果与讨论

3.1 XRD 结果

图1是不同阶段样品的XRD图谱. 从图中可看出, 负载体主要含有两种物相: 仲钨酸铵(APT) (PDF: 070-2271)和铁黄(FeOOH) (PDF: 081-0463), 如图1中曲线1#所示; 负载体经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧2 h后,

图1 不同阶段样品的X射线衍射(XRD)图谱
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples at different stages

1#: carrier; 2#: carrier calcined; 3#: precursor; 4#: final product

物相转变为了三氧化钨(WO_3) (PDF: 089-4476)和氧化铁(Fe_2O_3) (PDF: 079-1741), 如图1中曲线2#所示; 负载体经煅烧和浓盐酸处理后, 主要物相是三氧化钨, 仅含有少量氧化铁, 如图1中曲线3#所示.

比较图1中曲线2#与3#, 即浓盐酸处理前后负载体晶相组成, 虽然两者晶相组成不同, 但在 $2\theta = 24.2982^{\circ}$ 处衍射峰的峰强并没有明显变化. 这是因为, 该处既是氧化铁特征衍射峰, 也是三氧化钨特征衍射峰, 由于两者重叠, 虽然经盐酸处理后氧化铁含量减少, 但是三氧化钨含量基本不变, 致使该处衍射峰强度没有明显变化. 因此, 从图1中依据氧化铁衍射峰强来判断其含量时, 仅依据其特征峰 ($2\theta = 24.2982^{\circ}$) 的强度是不够的, 必须依据其次强衍射峰 ($2\theta = 35.6051^{\circ}, 49.8848^{\circ}, 54.0544^{\circ}$) 的强度. 从图1中均可明显地看到经盐酸处理后, 氧化铁的上述三个衍射峰强度明显减弱. 这充分说明样品经浓盐酸处理后氧化铁的含量大大减少.

经还原碳化后, 样品主要物相为碳化钨(WC) (PDF: 051-0939)和碳化二钨(W_2C) (PDF: 089-2371), 且杂峰很少, 如图1中曲线4#所示. 这说明经还原碳化后, 前驱体三氧化钨被还原成了碳化钨和碳化二钨. 依据两种物相衍射峰的强度可以推断碳化钨的含量略高于碳化二钨.

3.2 TEM 结果

3.2.1 负载体(1#)

图2为铁黄载体和负载体(1#)的透射电镜照片. 载体铁黄的形貌为棒状, 长度多在 500 nm 以上, 如图2A所示, 内嵌图为高倍率的铁黄TEM图, 经测量其晶面间距为 0.5058 nm , 与 FeOOH (PDF: 01-081-0463)的(020)晶面间距接近. 图2B为负载体的整体形貌, 从中可看出, 负载体呈棒状, 保持了铁黄的形貌, 其长度多在 500 nm 以上, 粗细不等, 细棒直径在

图2 负载体(1#)的透射电子显微镜(TEM)图

Fig.2 Transition electron microscope (TEM) images of the carrier (1#)

(A) morphology of FeOOH ; (B) morphology of 1#; (C) microstructure of 1#; (D) lattice structure of 1#.

Inset in figure A shows the high resolution TEM image of FeOOH .

图3 煅烧后负载体(2#)的TEM图
Fig.3 TEM images of the carrier calcined (2#)
(A) morphology; (B) microstructure; (C) lattice structure

20–50 nm 之间, 由于团聚, 棒状负载体交织在一起, 形成较粗长的柱状体. 比较铁黄和负载体的照片可看出, 负载体的长度相对于铁黄有所减小, 直径有所增加. 这是因为, 一方面负载过程中搅拌会破坏铁黄的棒状结构, 导致其长度减小; 另一方面, 铁黄表面负载了其它物质后会导致其直径加大. 对负载体图进一步放大可以看到, 负载体中间灰度较高, 直径为 50 nm 左右, 边缘灰度较低, 载体边缘与中间有明显界线, 负载层厚在 10 nm 以下, 如图 2C 中所示; 图 2D 为图 2C 的局部放大, 测得负载层的晶面间距为 0.7858 nm, 与 APT (PDF: 070-2271) 的 (111) 晶面间距接近. 这与 XRD 的分析结果一致. 据此可认为负载体是由 APT 和 FeOOH 组成, 且负载层为 APT, 载体为 FeOOH. 上述结果说明, AMT 可成功且均匀地包覆于 FeOOH 表面, 并形成了具有核壳结构的棒状负载体; 经负载后, AMT 转变为 APT, 载体铁黄没有发生明显变化.

3.2.2 煅烧后的负载体(2#)

图 3 为负载体经 500 °C 煅烧 2 h 后(2#)不同倍率下的 TEM 照片. 图 3A 为负载体整体形貌, 从中可看到, 负载体依然保持着棒状结构, 长度在 400 nm 以上. 与煅烧前形貌相比, 煅烧后负载体的整体形貌没有发生质的变化; 从图 3B 可看到负载煅烧后的微结构, 与煅烧前负载体相比, 其内部结构发生了明显的变化, 并形成了直径介于几纳米到几十纳米的不同灰度区域. 上述结果表明, 从形貌来看, 负载体没有发生明显变化, 其内部结构却发生了明显变化. 为了解其内部结构特征, 对图 3B 进一步局部放大, 结果如图 3C 所示. 从中可看到, 负载体表面有连续性不好的清晰晶格条纹. 这可能是经煅烧后, 样品的负载层结构受到一定程度破碎所致. 经测量, 上述晶格条纹的晶面间距为 0.3840 和 0.3744 nm, 分

别与 WO_3 (PDF: 89-4476) 的 (002) 和 (020) 晶面间距相近. 这与 XRD 的分析结果一致. 形成上述特征结构的原因有多方面. 首先, 负载体经 500 °C 煅烧后, 铁黄转变为氧化铁(Fe_2O_3). 在这个晶相转变过程中, 由于两种晶相生长习性不同,¹⁴ 必然导致形成许多空隙; 其次, 煅烧过程中, 三氧化钨负载层的热膨胀系数与铁黄和氧化铁均不同,¹⁵ 在热膨胀力的作用下导致三氧化钨包裹层发生破碎, 原来完整的层状结构受到破坏, 从而形成大小不一的晶粒分布于载体表面; 再者, 铁黄转变为氧化铁时, 内部结构也会发生变化, 但是由于物质的记忆功能, 整体仍然保持了棒状结构.

3.2.3 溶解研磨后的前驱体(3#)

图 4 为经 6 mol·L⁻¹ 浓盐酸处理并研磨后的前驱体(3#)的 TEM 照片. 从图 4A 中可看到, 负载体的棒状结构因盐酸处理和研磨而被破坏, 生成了大小不一的不规则颗粒; 为更好地观察前驱体的微结构及晶面条纹, 将图 4A 局部放大, 如图 4B 所示, 可以观察到样品是由许多细小的颗粒聚集而成, 颗粒大小均在 10 nm 左右. 从晶格条纹来看, 主要呈现两组晶面. 经测量其晶面间距为 0.6535 和 0.3784 nm, 分别与 WO_3 (PDF: 89-4476) 的 (100) 晶面和 (020) 晶面的

图4 前驱体(3#)的TEM图
Fig.4 TEM images of the precursor (3#)
(A) morphology; (B) microstructure and lattice structure

图5 产物(4#)的TEM图

Fig.5 TEM images of the product (4#)

(A) morphology; (B) microstructure; (C) outer lattice structure; (D) inner lattice structure

间距接近. 这与XRD的分析结果一致, 说明经浓盐酸处理及研磨后, 负载体的棒状结构被破坏, 载体铁化合物也基本消失, 前驱体由许多三氧化钨纳米颗粒聚集而成.

3.2.4 还原碳化后的样品(4#)

图5为还原碳化后的产物(4#)的TEM图. 从图5A中可看到, 样品为不规则颗粒状, 粒径多在100 nm以下. 将其进一步放大, 从图5B中可看到, 颗粒内部灰度较高, 外部灰度较低, 构成了明显的核壳结构, 其中, 壳层厚度在20 nm左右. 选择样品的不同区域将其进一步放大, 如图5C和5D所示. 从图5C中可看到, 样品包裹层及中间核均出现不同方向的晶格条纹, 且条纹长度都在5 nm左右. 经测量, 其晶面间距为0.3832、0.3798和0.3771 nm, 均在0.3800 nm左右, 与 $WC_2(110)$ 晶面(PDF: 089-2371)间距吻合. 从图5D中可明显地看到, 在样品包裹较薄区域, 即样品内部有不同方向的晶格条纹. 经测量, 其晶面间距为0.1895和0.2222 nm, 分别与 $WC(101)$ 晶面(PDF: 051-0939)和 $W_2C(121)$ 晶面(PDF: 020-1315)间距吻合.

3.2.5 样品的化学组成

图6为图5B中样品核与壳层(白色方框)的X射线能量散射谱(EDS)的分析结果. 为便于直观对比, 将其化学组成列入表1. 从表1中可知, 样品颗粒的核与壳层化学组成均为W、Fe、O和C, 各化学组成的相对含量有明显差异, 核部W、C和Fe的相对含量较高, 壳层中O的相对含量较高. 壳层中氧含量增高, 是由于样品在空气中氧化所致. 由于样品颗粒的壳层较厚, 在检测样品内部核的化学组成时, X射线仅可部分打穿壳层, 实测仍以外层壳的化学组成为主.

综上所述, XRD分析表明, 样品主要物相为

图6 产物的X射线能量散射谱(EDS)图

Fig.6 X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS) results of the final product

表1 产物EDS分析

Table 1 EDS results of the product

Site	$x_C/\%$	$x_O/\%$	$x_{Fe}/\%$	$x_W/\%$
inner	16.81	2.15	3.28	77.74
outer	11.92	30.31	1.94	55.81

WC 和 W_2C 两种, 且 WC 含量略高于 W_2C ; TEM照片显示壳层主要为 W_2C , 并以5 nm左右小颗粒形式存在, 核部含有 WC 和 W_2C 两种物相, 也以纳米颗粒的形式存在; EDS元素分析表明, 壳层W含量明显高于C, 核部C元素含量高于壳层. 这说明样品的壳层主要为 W_2C 纳米小颗粒, 核部是 WC 和 W_2C 纳米颗粒混合聚集而成, 且 WC 含量高于 W_2C . 这与XRD的分析结果一致.

3.3 电化学性能

3.3.1 酸性溶液

图7是 WC/W_2C 、介孔空心球状碳化钨^{16,17}和碳化钨颗粒在0.25 mol·L⁻¹甲醇和0.1 mol·L⁻¹盐酸溶液中的循环伏安曲线. 从图7中可看到, 样品在酸性甲醇溶液中均有一个明显的氧化峰和还原峰; 从图7中还可看到, 样品在不含甲醇的酸性溶液中, 其循

图7 样品在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中的循环伏安(CV)曲线

Fig.7 Cyclic voltammogram (CV) curves of the samples in $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ solution

环伏安曲线的氧化峰和还原峰均明显比在含甲醇溶液中弱. 即图7中的氧化和还原峰主要是针对甲醇. 这说明它们在酸性条件下对甲醇均有较强的电催化活性.

图7中, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 、介孔空心球状碳化钨和碳化钨颗粒的氧化峰电位分别为 1.1960、1.0506 和 1.3196 V, 相应的峰电流密度为 3.3861、2.8671 和 $2.2080 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 依据氧化峰电势电位越低, 电催化氧化活性越高, 还原峰电势电位越高, 电催化还原活性越高的原则可得出如下结论: 酸性条件下, 电催化氧化活性最好的是介孔空心球状碳化钨, 其次是 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$, 最弱的是碳化钨颗粒. 相应地, 峰位电流密度大小说明, 导电性能最好的是 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$, 其次是介孔空心球状碳化钨, 最差是碳化钨颗粒.

3.3.2 中性溶液

图8是 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 、介孔空心球状碳化钨和碳化钨颗粒在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液

图8 样品在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中的 CV 曲线

Fig.8 CV curves of the samples in $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ solution

中的循环伏安曲线. 从中可看到, 曲线的对称性不好, 且出现较多毛刺. 说明 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 在中性甲醇溶液中不稳定; 在不含甲醇的中性溶液中 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 没有明显的氧化峰, 仅一个不太明显的还原峰; 在含甲醇的中性溶液中, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 、介孔空心球状碳化钨和颗粒状碳化钨均没有出现明显的还原峰, 仅有一个不太明显的氧化峰.

图8中, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 、介孔空心球状碳化钨和碳化钨颗粒的氧化峰电势电位分别为 0.8795、0.7497 和 1.1205 V, 相对应的电流密度值为 1.1009、1.3343 和 $1.2297 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 依据氧化峰电势电位越低, 电催化氧化活性越高的原则, 在中性溶液中 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 的电催化氧化活性低于介孔空心球状碳化钨而高于颗粒状碳化钨. 相应地, 峰电流密度大小说明, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 的导电性能弱于介孔碳化钨和碳化钨颗粒.

3.3.3 碱性溶液

图9是 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 、介孔空心球状碳化钨和碳化钨颗粒在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的循环伏安曲线. 从图9中可看到, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 在含甲醇的碱性溶液中均有一对明显的氧化峰和还原峰; 在不含甲醇的碱性溶液中没有明显的氧化峰. 这说明 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 的电催化活性主要针对甲醇的电催化.

图9中, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 、介孔空心球状碳化钨和颗粒状碳化钨的氧化峰电势电位分别为 0.0040、0.3664 和 0.5066 V, 相应的电流密度值为 1.1874、1.6539 和 $1.0731 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 比较上述三种样品的氧化峰电势电位, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 的氧化峰电势电位比介孔空心球状碳化钨的负移了 0.3624 V, 比颗粒状碳化钨的负移了 0.5026 V. 这说明 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 的电催化氧化活性得

图9 样品在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的 CV 曲线

Fig.9 CV curves of the samples in $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ solution

到较大程度的提高. 比较电流密度大小可知, WC/W₂C的导电性弱于介孔WC, 但强于WC颗粒.

综上所述, 在酸性、中性和碱性甲醇溶液中, WC/W₂C的电催化氧化活性均比颗粒状WC高; 在碱性甲醇溶液中, WC/W₂C的电催化氧化活性高于介孔空心球状碳化钨, WC/W₂C的导电性能强于颗粒状WC; 在酸性甲醇溶液中, WC/W₂C的导电性强于介孔空心球状碳化钨. 这说明核壳结构的确能提高WC/W₂C的电催化活性.

WC/W₂C在碱性甲醇溶液中的电催化氧化活性最好, 其次是在中性溶液中, 酸性溶液中最差. 这是与甲醇的电催化氧化反应¹⁸有关:

由于碱性溶液中大量的OH⁻有利于反应向右进行, 在酸性溶液中没有相当浓度的OH⁻, 致使反应强度和速度不如在碱性溶液中.

介孔空心球状碳化钨因其比表面积大, 有效增强了其电催化活性, WC/W₂C纳米复合材料也因较大的比表面积以及核壳结构, 电催化活性得到了较大程度的提高, 自制的WC颗粒粒径大, 比表面积小, 也无核壳结构, 故电催化活性不如介孔空心球状碳化钨和WC/W₂C纳米复合材料.

4 结 论

以偏钨酸铵为钨源, 铁黄为载体, 将表面包覆法与原位还原碳化技术结合可成功制备具有核壳结构的WC/W₂C纳米复合材料; 核壳结构的特征是壳层以W₂C为主, 厚度为20 nm左右, 核以WC为主, 直径多在100 nm以内.

核壳结构纳米复合材料在碱性、中性和酸性溶液中均对甲醇具有一定的电催化活性, 以碱性溶液中的电催化活性最强, 其次是中性和酸性溶液最差. 与介孔空心球状碳化钨和颗粒状碳化钨相比, WC/W₂C在碱性溶液中的电催化氧化活性得到较大程度的提高. 这说明核壳结构能提高碳化钨电催化材料的活性, 并且是有效的技术手段之一.

References

- (1) Levy, R. B.; Stauffer, M. C. *Science* **1973**, *181*, 547. doi: 10.1126/science.181.4099.547
- (2) Wang, G. J.; Liu, R. Z.; Chang, J. S. *J. Qingdao Univ.* **2001**, *16*, 51. [王广建, 刘荣展, 常俊石. 青岛大学学报, **2001**, *16*, 51.]
- (3) Zhu, L. Z.; Chen, Y. F.; Zhang, Q. Y. *Chin. J. Appl. Chem.* **1999**, *16*, 52. [朱龙章, 陈宇飞, 张庆元. 应用化学, **1999**, *16*, 52.]
- (4) Ma, C. A.; Yang, Z. W.; Zhou, Y. H.; Zha, Q. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **1990**, *6*, 622. [马淳安, 杨祖望, 周运鸿, 查全性. 物理化学学报, **1990**, *6*, 622.] doi: 10.3866/PKU.WHXB19900521
- (5) Palanker, V. S.; Gajyev, R. A.; Sokolsky, D. V. *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 133. doi: 10.1016/0013-4686(77)85025-1
- (6) Zellner, M. B.; Chen, J. G. *Catal. Today* **2005**, *99*, 299. doi: 10.1016/j.cattod.2004.10.004
- (7) McIntyre, D. R.; Burstein, G. T.; Vossen, A. *J. Power Sources* **2002**, *107*, 67. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00987-9
- (8) Li, G. H.; Tian, W.; Tang, J. Y.; Ma, C. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1370. [李国华, 田 伟, 汤俊艳, 马淳安. 物理化学学报, **2007**, *23*, 1370.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20070912
- (9) Zheng, Y. F.; Lu, Y. P.; Mo, W. M.; Li, G. H.; Zhao, N. J. *Inorg. Mater.* **2010**, *25*, 1139. [郑遗凡, 陆月萍, 莫卫民, 李国华, 赵 娜. 无机材料学报, **2010**, *25*, 1139.] doi: 10.3724/SP. J.1077.2010.01139
- (10) Yao, G. X.; Shi, B. B.; Li, G. H.; Zheng, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1317. [姚国新, 施斌斌, 李国华, 郑遗凡. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1317.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100337
- (11) Okamoto, H.; Kawamura, G.; Ishikawa, A.; Kudo, T. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1653. doi: 10.1149/1.2100730
- (12) Zhong, C. J.; Mathew, M. M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1507. doi: 10.1002/1521-4095(200110)13:19<1507::AID-ADMA1507>3.0.CO;2-#
- (13) Cachet-Vivier, C.; Vivier, V.; Cab, C. S.; Nedelec, J. Y.; Yu, L. T. *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 181. doi: 10.1016/S0013-4686(01)00549-7
- (14) Wu, L. S.; Bai, G.; Yuan, Z. X. *Minerals and Rocks*; Chemical Industry Press: Beijing, 2004; pp 2-3. [吴良士, 白 鹤, 袁忠信. 矿物与岩石. 北京: 化学工业出版社, 2004: 2-3.]
- (15) Shen, Y. F. *Solid State Physics Foundation Course*; Chemical Industry Press: Beijing, 2005; pp 254-257. [沈以赴. 固体物理学基础教程. 北京: 化学工业出版社, 2005: 254-257.]
- (16) Ma, C. A.; Zhang, W. M.; Li, G. H.; Zheng, Y. F.; Zhou, B. X.; Cheng, D. H. *Acta Chim. Sin.* **2005**, *63*, 1151. [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.]
- (17) Li, G. H.; Zhu, J. T.; Tian, W.; Lou, Y. W.; Ma, C. A. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 2044. [李国华, 竺金涛, 田 伟, 楼颖伟, 马淳安. 无机化学学报, **2007**, *23*, 2044.]
- (18) Frelink, T.; Visscher, W.; VanVeen, J. A. R. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 65. doi: 10.1016/0022-0728(94)03648-M