

WC/天然沸石纳米复合材料的微结构表征及性能

郑遗凡^{1,2}, 赵娜¹, 张杰¹, 俞晓烨¹, 莫卫民^{1,2}

(浙江工业大学 1. 分析测试中心; 2. 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘 要: 以酸处理后天然沸石为载体, 偏钨酸铵(AMT)为钨源, 经混合球磨制备了 AMT/天然沸石复合前驱体, 在 CH_4/H_2 混合气氛中升温至 900°C 进行还原碳化, 制备了碳化不同时间的系列 WC/天然沸石纳米复合材料. 采用 XRD、TEM、HRTEM、STEM-Z 衬度像等方法对样品的物相、微观结构和 WC 空间分布进行系统表征. 采用三电极体系粉末微电极方法测试了样品在碱性溶液中的电化学催化活性. 结果表明: 由于载体天然沸石孔隙和表面积优势, AMT/天然沸石前驱体在 CH_4/H_2 混合气氛中能快速还原并碳化, 形成小尺寸和高分散的以活性相 W_2C 和 WC 为主的 WC/天然沸石纳米复合材料, 并以碳化还原 4 h 获得的碳化钨晶粒度最小, 分散性最佳, 含量相对最高, 并具有最佳的电催化活性.

关 键 词: 碳化钨; 天然沸石; 纳米复合材料; 微结构; 电催化活性
中图分类号: TQ131 文献标识码: A

Microstructures and Properties of WC/Natural Zeolite Composites

ZHENG Yi-Fan^{1,2}, ZHAO Na¹, ZHANG Jie¹, YU Xiao-Ye¹, MO Wei-Min^{1,2}

(1. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: WC/zeolite nanocomposites were prepared by ball-milling a mixture of ammonia metatungsten (AMT) and zeolite and then reducing the ball-milled precursor under mixed CH_4/H_2 atmosphere at 900°C . The effects of carbonization time on the microstructure, phase composition, and WC distribution of as-prepared nanocomposites were investigated by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM), and scanning transmission electron microscope (STEM). The electrocatalytic activities in alkaline solutions of these nanocomposites were evaluated in a three-electrode system by a powder microelectrode method. Due to the porous structure and high surface area of zeolite, the ball-milled AMT/zeolite precursor could be rapidly reduced in a mixed CH_4/H_2 atmosphere and then formed WC/zeolite nanocomposites. It was found that the active formed phase mainly composed of W_2C and WC which were highly dispersed and extremely small-sized. The results also showed that the WC/zeolite nanocomposite obtained by carbonizing the ball-milled precursor for 4 h exhibited the best electrocatalytic activity, because this sample had smallest-sized and highest relative contents of tungsten carbide.

Key words: WC; natural zeolite; nanocomposites; microstructures; electrocatalytic activity

WC 具有类 Pt 的催化性能, 其制备与应用研究已引起广泛关注^[1-7]. 研究表明, WC 在烷烃重整、烯烃异构化^[8-9]等反应中具有一定的催化活性, 而且还

具有化学稳定性、良好的导电性及抗中毒能力^[10-11], 因此, WC 可以作为电极应用于电化学和燃料电池等领域^[12-13]. WC 以其独特的电催化和可替代 Pt 等

收稿日期: 2011-02-26; 收到修改稿日期: 2011-04-03

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4080209); 浙江省科技计划项目(2007F70039)

Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Y4080209); Science and Technology Program of Zhejiang Province (2007F70039)

通讯作者: 郑遗凡(1964-), 男, 博士. 教授. E-mail: zhengyifan@zjut.edu.cn

贵金属催化剂的特性,是催化领域一种非常有发展前景的催化剂.虽然 WC 具有可替代 Pt 等贵金属催化剂的特性,但是,纯 WC 催化活性低于 Pt,如 WC 电极在氢氧化反应中的速率常数要比 Pt 电极小 2 个数量级,而且制备方法也影响其催化活性.因此,如何进一步提高其电催化性能是目前 WC 催化剂研究的主要难题之一.

近年来,纳米复合材料以其可调的光、电、磁等特性而备受关注,成为材料科学领域研究的热点^[14-15].与单一材料相比,复合材料常常表现出协同效应,因而具有更优越的物理与化学特性^[16].WC 常用的载体为 SBA-16^[17]、 Al_2O_3 ^[7]等,而以天然沸石作载体的报道较少.天然沸石是一类架状硅酸盐物质,具有比表面积大、离子交换能力强和吸附性能优越等特点,可成为催化剂牢固负载和均匀分散的良好载体.研究表明,Pt/碱性沸石是烷烃的芳构化良好的催化剂^[18-21],而 Pd/沸石与 Pd/C 相比具有更高的催化活性和稳定性^[22].本工作选用天然沸石为载体,用偏钨酸铵为原料,采用球磨法制备了 AMT/天然沸石复合前驱体,用 CH_4/H_2 混合气在 900℃ 温度下进行还原碳化,制备出碳化钨/天然沸石复合材料.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

试剂:对硝基苯酚(PNP),硫酸(H_2SO_4),以上试剂均为市售,分析纯.高纯氢气($\text{H}_2 \geq 99.999\%$),甲烷($\text{CH}_4 \geq 99.9\%$).去离子水(自制).

原料:天然沸石(浙江神石生物矿物有限公司,比表面积 $13.6243 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径 9.8839 nm),偏钨酸铵(AMT)($(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 \geq 88\%$ 湖南株洲硬质合金厂).

仪器设备:行星式球磨机(QM-3SP4J 南京大学仪器厂),管式电阻炉(自制),电化学工作站(CHI-620B 上海辰华仪器公司).

先对天然沸石进行酸处理,在 100℃ 稀盐酸中煮 2 h,清洗后烘干备用.经酸处理后的天然沸石经 XRD 验证后证实其结构不变,但比表面积增大到 $50.8568 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 5.0035 nm .处理后的天然沸石经球磨后按 4 : 1 的硅钨比配置与偏钨酸铵的混合物,用行星式球磨机在 300 r/min 的条件下再球磨 2 h,从中取出 15 g 样品置于石英舟内放置于管式炉中.以 100 mL/min 流速通入氮气 30 min 后,改通 $V(\text{H}_2):V(\text{CH}_4)$ 为 4 : 1 混合气体,同时以

15 °C/min 的速率升温到 900℃,保温不同时间后,在氮气保护下冷却至室温,制备不同碳化还原时间系列样品.

1.2 分析与表征

X 射线衍射分析(XRD)在帕纳科公司的 χ' Pert PRO 衍射仪上进行,采用 $\text{CuK}\alpha$,工作电压 40 kV,电流 40 mA,检测器用超能探测器.高分辨透射电镜采用 FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-TWIN 300 kV 场发射透射电子显微镜,应用仪器配置的高角环形暗场附件(HAADF-STEM)和一体化 X 射线能谱器 EDAX Analyzer (DPP-II)进行微区形貌、成份分析.扫描透射(STEM)Z 衬度像分析即利用聚焦后原子尺度高亮度电子束在多相样品上扫描,用高角度环形暗场探测器 (HAADF) 接收被高角散射的电子,将电子散射强度转换成电流强度调制成像.因此 STEM 像亮度与样品中原子序数大小相关.实验中由于载体中 Si 与活性相中 W 原子序数相差大,用 STEM 分析方法非常有效.

1.3 催化剂电催化性能测试

使用 CHI620B 型电化学工作站测试样品的电催化性能,实际测试过程中采用三电极体系,工作电极为粉末微电极,孔径 60 μm ,深度 60 μm ,辅助电极为大面积(1 cm^2)的光亮铂片(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.实验测试在室温(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.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为天然沸石、AMT/天然沸石复合前驱体及在 CH_4/H_2 混合气中程序升温到 900℃ 后不同反应时间的 XRD 图谱.实验所用的天然沸石主要由片沸石(PDF 77-0339)、发光沸石(PDF 78-1768)及石英 SiO_2 (PDF 89-1961)组成,见图 1a.图 1b 为按一定比例加入偏钨酸铵,经球磨后 AMT/天然沸石前驱体的 XRD 图谱,可明显看出在低角度处有一个明显的馒头峰,此峰为偏钨酸铵球磨后的非晶态峰,与天然沸石衍射峰相比在多处出现新的衍射峰,物相分析结果为非整比的 $\text{WO}_{2.9}$ (PDF 36-0102)物相,说明此时已有部分偏钨酸铵生成氧化钨.

图 1c、1d 和 1e 分别为碳化还原时间 2、4 和 6h 产物的 XRD 图谱,三个图谱中都有 W_2C (PDF 72-0097)和 WC (PDF 89-2371)的特征峰,说明程序

升温到 900℃后在短时间内偏钨酸铵迅速分解并和 WO_{2.9} 一起被碳化还原, 样品表面的 C 渗入到钨化合物中发生渗碳反应, 形成碳化钨晶体, 未出现中间相 WO₂或单质 W, 这和纯氧化钨碳化还原差别较大, 也和文献报道的不一致^[23]. 快速碳化还原与载体天然沸石的特殊性能有关联, 沸石孔隙发达, 比表面积大, 晶体内存在库仑场^[24].

用 XRD 分析软件对不同碳化还原时间产物所有物相进行定量计算, 并对碳化钨两个物相的晶粒度进行计算, 得到结果见表 1. 从表 1 可以看出不同碳化时间生成的碳化钨均为 W₂C 和 WC, W₂C 含量明显比 WC 高, 碳化还原 2、4 和 6 h 产物的 WC/W₂C 质量比分别为 0.0796、0.1963 和 0.1071, 其中碳化时间 4 h 产物的 WC/W₂C 比值最大, 即 WC 相对含量最高, 超过 4 h 后 WC 相对含量反而降低, 说明碳化减弱, 体系中渗碳反应和还原反应平衡倾向后者, 其原因可能和天然沸石载体对 CH₄、H₂ 差异性强吸附性能有关.

用 XRD 计算的碳化钨晶粒度虽然只是一个统计的平均值, 但对于判断其总体特征有重要的参考

意义. 三个碳化还原时间样品 W₂C 晶粒度均在 13~15 nm, 变化不明显; 但 WC 晶粒度有明显差异, 其中碳化还原 4 h 样品的 WC 晶粒度小于 10 nm, 而碳化还原 2 h 和 6 h 的均在 15 nm 以上, 前者明显比后两者小, 这将影响其电催化性能. 从以上研究可以发现, WC 的晶粒度随时间变化呈现从大→小→大的变化, 这个规律与 WC/W₂C 比值变化规律一致, 表明在高温反应条件下 WC 与 W₂C 可相互转化. 经不同时间碳化还原, 天然沸石的特征峰基本不变, 说明实验采用的天然沸石载体在 900℃反应 6 h 过程中结构稳定, 是一种理想的催化剂载体, 对优化碳化钨复合材料的微结构有明显的优越性.

2.2 透射电镜(TEM)分析

为了进一步表征不同碳化还原时间碳化钨在沸石载体上的分布, 实验对载体和碳化还原 2、4 和 6 h 的样品进行透射电镜分析, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 为载体天然沸石的 TEM 照片, 图中天然沸石为短柱状外形, 各部位结构均匀. 图 2(b)为碳化还原 2 h 的 TEM 照片, 图中暗色颗粒借助透射电镜 STEM 模式的微区能谱点成分分析确定为钨的化合物, 结合 XRD 的分析结果确定为碳化钨. 碳化钨颗粒较大, 分布不均匀, 团聚状分散在沸石颗粒表面. 图 2(c) 为碳化还原 4 h 样品的 TEM 照片, 从图中可以看到, 碳化钨颗粒相对较细, 团聚现象较少, 颗粒较均匀地负载于天然沸石表面. 图 2(d)为碳化还原 6 h 的 TEM 照片, 此时碳化钨颗粒团聚现象明显, 分布不均匀, 局部地区完全无碳化钨分布. 分别选择碳化还原 4 和 6 h 样品进行高分辨透射电镜(HRTEM)

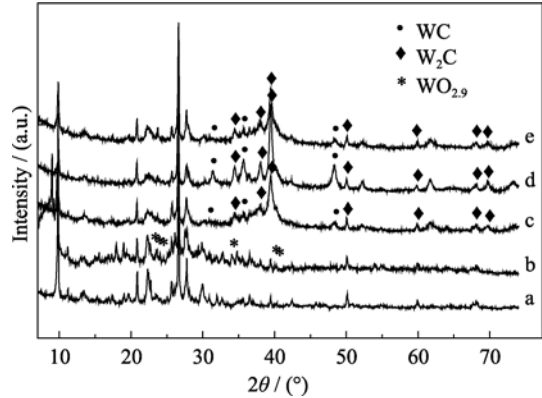


图 1 天然沸石(a)、AMT/天然沸石前驱体(b)和不同碳化还原时间(c) 2 h, (d) 4 h, (e) 6 h 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of natural zeolite(a), AMT/zeolite precursor (b) and products from carbonized at 900℃ (c, d, e) different reaction time performed (c) 2 h, (d) 4 h and (e) 6 h at 900℃

表 1 不同碳化还原时间产物的物相组成及晶粒度				
Table 1 Phase composition and crystal size <i>D</i> (nm) of the samples carbonized for different time				
Reaction time /h		2	4	6
Phase/wt%	Heulandite	69.9	70.3	74.7
	Mordenite	1.9	1.7	1.6
	Quartz	18.7	15.4	16.0
	W ₂ C	8.8	10.7	8.4
	WC	0.7	2.1	0.9
Crystal size, <i>D</i> /nm	W ₂ C	13.5	13.0	14.7
	WC	15.6	9.9	18.6

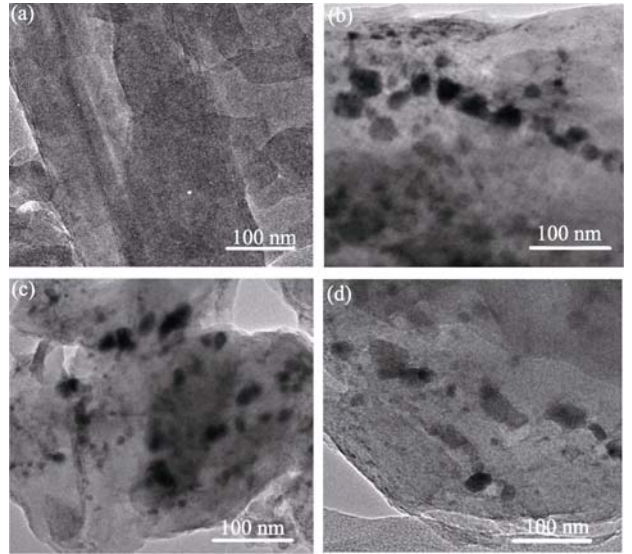


图 2 天然沸石(a)和碳化还原 2 h (b)、4 h (c)和 6 h (d)样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of natural zeolite (a) and the samples carbonized for 2 h (b), 4 h (c) and 6 h (d)

分析, 结果如图 3 所示. 图 3(a)为碳化还原 4 h 的 HRTEM 照片, 从图中可看到呈等轴状直径约 8~15 nm 的暗色颗粒, 分散好, 对其晶格条纹放大后测量其晶面间距约 0.2518 nm, 与标准 WC (PDF 51-0939) 晶面间距 0.2517 nm 基本一致, 判断为 WC 的(100)晶面, 图 3(b)为碳化还原 6 h 样品的 HRTEM 照片, 图中暗色部分颗粒明显重叠, 界限较模糊, 对其晶格条纹放大后测量其晶面间距约 0.2498 nm, 其值比 WC(100)晶面间距偏小.

由于载体中 Si 与活性相中 W 原子序数相差大, 实验用扫描透射(STEM)Z 衬度像分析对不同碳化还原时间样品进行系统分析, 可清晰看到碳化钨在天然沸石表面的分布状况. 选择碳化还原 4 h 和 6 h 较典型的区域进行比较(见图 4). 图 4(a)为碳化还原 4 h 的 STEM 照片, 浅色的碳化钨颗粒非常细, 均匀分布. 而从图 4(b)中可清晰看到碳化还原 6 h 其碳化钨颗粒大小差异较大, 分布不是很均匀. 从以上两者的分布状况能非常直观地看到两者无论在颗粒大小和均匀性方面差异较大, 碳化还原 4 h 的样品中碳化钨晶粒度最小, 并且分布均匀.

2.3 电化学性能测试

为了考察不同碳化还原时间 WC/天然沸石纳米复合材料的电催化性能, 测试了碳化还原 2、4、6 h 样品和纯 WC、天然沸石及 AMT/天然沸石复合

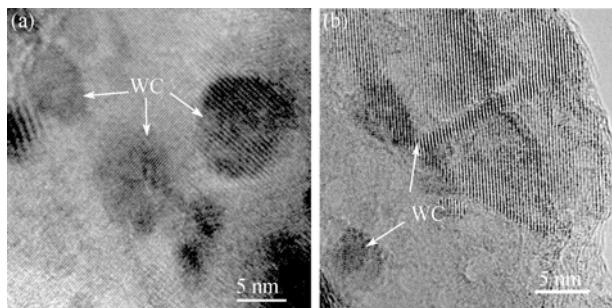


图 3 碳化反应 4 h (a)和 6 h (b)样品的 HRTEM 照片
Fig. 3 HRTEM images of the samples carbonized for 4 h (a) and 6 h (b)

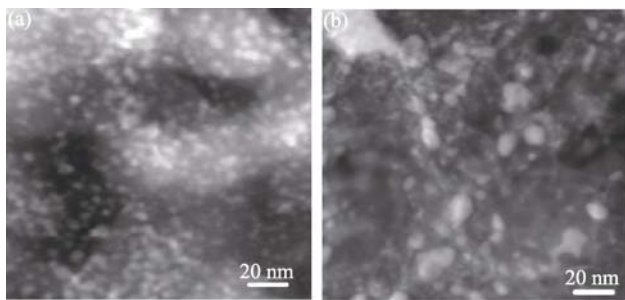


图 4 碳化还原 4 h (a)和 6 h (b)样品的 STEM 照片
Fig. 4 STEM images of the samples carbonized for 4 h (a) and 6 h (b)

前驱体样品在对硝基苯酚(PNP)中性溶液中的循环伏安曲线, 结果见图 5. 曲线 a 没有明显的还原峰, 说明纯碳化钨电还原催化活性较低; 曲线 b 也没有还原峰, 说明天然沸石在中性体系中对对硝基苯酚也没有催化活性. 曲线 c 在 -0.1 V 有一个还原峰, 说明 AMT 与沸石复合前驱体在中性溶液中对 PNP 具有一定的电催化活性. 曲线 d、e、f 还原电位分别为 -0.082 V、-0.055 V 和 -0.187 V, 其中碳化还原 4 h (曲线 e) 的还原电位最高, 为 -0.055 V. 碳化还原 6 h 获得的 WC/天然沸石纳米复合材料还原电位明显下降. 将碳化还原 2、4 和 6 h 获得的 WC/天然沸石纳米复合材料的电催化活性与其 WC/W₂C 比、晶粒度和分散性进行关联后不难发现, WC/天然沸石纳米复合材料中 WC/W₂C 比高、晶粒度小和分散性好的样品(碳化还原 4 h)其电催化活性最高, 表明 WC/W₂C 比、晶粒度和分散性对电催化活性有重要影响. 上述结果说明, 在中性溶液中对 PNP 的电催化活性而言, 碳化还原时间为 4 h 的样品的电催化活性最好, 电催化活性最差的是碳化还原 6 h 的样品.

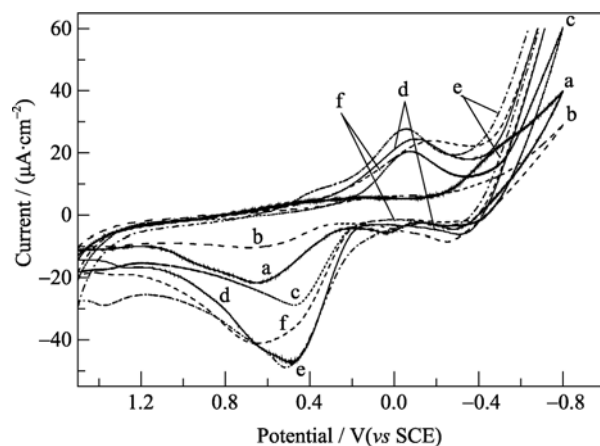


图 5 在 0.1 mol/L PNP+0.5 mol/L NaCl 溶液中样品的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of the samples in 0.1 mol/L PNP +0.5 mol/L NaCl solution
Pure WC (a), nature zeolite (b), AMT/zeolite precursor (c), the products carbonized for 2 h (d), 4 h (e) and 6 h (f)

3 结论

以天然沸石为载体, 偏钨酸铵(AMT)为钨源, 按一定的硅钨比混合球磨后在 CH₄/H₂ 混合气氛中升温至 900℃进行还原碳化, 制备了不同碳化还原时间的系列 WC/天然沸石纳米复合材料, 采用 XRD、HRTEM、STEM-Z 衬度像等方法对样品的晶相、微观结构和化学成份及空间分布进行了表征. 结果表明: 经处理后天然沸石孔隙发达, 比表面积

大, 有利于 AMT/天然沸石前驱体快速还原并碳化, 并形成小尺寸和高分散的 WC/天然沸石纳米复合结构, 其活性相以 W_2C 和 WC 为主. 用三电极体系粉末微电极方法测试了系列样品在碱性溶液中的电催化活性, 发现碳化还原为 4 h 样品具有最佳电催化活性, 此时活性相 WC/ W_2C 比最高、两者的晶粒度最小, 在载体天然沸石表面的分散性最好.

参考文献:

- [1] Wang Y, Lim S. Tribological Behavior of nanostructured WC particles/polymer coatings. *Wear*, 2007, **262(9/10)**: 1097–1101.
- [2] Wu J H, Karthikeyan S, Falk M L, *et al.* Tribological characteristics of diamond-like carbon (DLC) based nanocomposite coatings. *Wear*, 2005, **259(1-6)**: 744–751.
- [3] Sangaraju S, David S J, Aharon G. Solide state synthesis of tungsten carbide nanorods and nanoplatelets by a single-step pyrolysis. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109(41)**: 19056–19059.
- [4] Voevodin A A, Zabinski J S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. *Composites Science and Technology*, 2005, **65(5)**: 741–748.
- [5] Shi X L, Shao G Q, Duan X L, *et al.* The effect of tungsten buffer layer on the stability of diamond with tungsten carbide–cobalt nanocomposite powder during spark plasma sintering. *Diamond & Related Materials*, 2006(**15**): 1643–1649.
- [6] Pallone E M J A, Martin D R, Tomasi R, *et al.* Al_2O_3 -WC synthesis by high-energy reactive milling. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **464(1/2)**: 47–51.
- [7] El-Eskandarany M S. Fabrication and characterizations of new nanocomposite. WC/ Al_2O_3 materials by room temperature ball milling and subsequent consolidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **391(1/2)**: 228–235.
- [8] Keller V, Wehrer P, Garin F, *et al.* Catalytic activity of tungsten carbides modified by oxygen. *J. Catal.*, 1997, **166(2)**: 125–135.
- [9] Garin F, Keller V, Ducros R, *et al.* Catalytic activity of bulk tungsten carbides for alkane reforming III. reaction mechanisms and the kinetic model. *J. Catal.*, 1997, **166(2)**: 136–147.
- [10] Houston J E, Laramore G E, Park, R L. Surface electronic properties of tungsten, tungsten carbide, and platinum. *Science*, 1974, **185(4147)**: 258–260.
- [11] McIntyre D R, Burstein G T, Vossen A D. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide. *J. Power Sources*, 2002, **107(1)**: 67–73.
- [12] Papazov G, Nikolov I, Pavlov D, *et al.* Sealed lead/acid battery with auxiliary tungsten carbide electrodes. *J. Power Sources*, 1990, **31(1-4)**: 79–88.
- [13] Zellner M B, Chen J G G. Surface science and electrochemical studies of WC and W_2C PVD films as potential electrocatalysts. *Catal. Today*, 2005, **99(3/4)**: 299–307.
- [14] Mayya K S, Gittins D I, Caruso F. Gold-titania core-shell nanoparticles by polyelectrolyte complexation with a titania precursor. *Chem. Mater.*, 2001, **13(11)**: 3833–3836.
- [15] Teng F, Tian Z J, Xiong G X, *et al.* Preparation of CdS/ SiO_2 core-shell particles and hollow SiO_2 spheres ranging from nanometers to microns in the nonionic reverse microemulsions. *Catal. Today*, 2004, **93(5)**: 651–657.
- [16] Ocana M, Hsu W P, Matijevic E. Preparation and properties of uniform-coated colloidal particles. 6. titania on zinc oxide. *Langmuir*, 1991, **7(12)**: 2911–2916.
- [17] Yang X L, Dai W L, Gao R H, *et al.* Characterization and catalytic behavior of highly active tungsten-doped SBA-15 catalyst in the synthesis of glutaraldehyde using an anhydrous approach. *J. Catal.*, 2007, **249(2)**: 278–288.
- [18] Garau J M, Seoane X L, Arcoya A. Heptane dehydrocyclization over Pt/KL catalysts doped with barium or lanthanum. *Catal. Lett.*, 2002, **83(3/4)**: 247–255.
- [19] Jongpatiwut S, Sackamduang P, Rirksomboon T, *et al.* n-octane aromatization Pt/KL catalyst prepared by vapor-phase impregnation. *J. Catal.*, 2003, **218(1)**: 1–11.
- [20] Jongpatiwut S, Trakarnroek S, Rirksomboon T, *et al.* n-octane aromatization on Pt-containing non-acidic large pore zeolite catalysts. *Catal. Lett.*, 2005, **100(1/2)**: 7–15.
- [21] Nagamatsu S, Inomata M, Imura K, *et al.* Conversion of light naphtha to aromatic hydrocarbons. Part 4. Kinetic study of hexane conversion catalyzed by platinum supported on zeolite L. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2001, **44(6)**: 351–359.
- [22] Ren N, Yang YH, Zhang YH, *et al.* Heck coupling in zeolitic microcapsular reactor: A test for encaged quasi-homogeneous catalysis. *J. Catal.*, 2007, **246(1)**: 215–222.
- [23] 孙 军, 王兴荣, 王晓东, 等(SUN Jun. *et al.*). 不同晶相碳化钨的腈分解性能及其 CO 微量吸附量热研究. 催化学报(Chinese J. Catal.), 2008, **29(8)**: 710–714.
- [24] 蔡玉曼, 姬 辰. 天然沸石改性应用研究进展. 地质学刊, 2008, **32(3)**: 244–248.