

• 研究简报 •

纳米晶 WC-Co-Ni 复合材料的制备及其电催化性能

盛江峰 马淳安* 张 诚

(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 纳米科学与技术工程研究中心
化学工程与材料学院 杭州 310032)

摘要 采用喷雾干燥-气固反应法制备了具有介孔结构的纳米晶碳化钨-钴-镍(WC-Co-Ni)复合材料. 通过 XRD, SEM, EDS 和粒径分析等测试手段对样品的形貌、物相组成、化学成分、粒径分布进行了表征, 采用线性扫描法对 WC-Co-Ni 复合材料在氢析出反应中的电催化性能进行了评价. 结果表明, WC-Co-Ni 复合材料由缺碳六方 WC 相、立方 Co 相和立方 Ni 相组成, 化学成分为 W, C, Co 和 Ni, W 与 C 的原子比接近 1 : 1; WC-Co-Ni 复合材料具有空心球状或层状形貌, 其表面具有介孔结构; 样品颗粒的粒径集中分布在 3~30 μm , 该区间内样品分布呈单分散性, 其中位径(d_{50})为 10 μm ; 在碱性溶液中, 复合材料对氢析出反应的电催化性能明显强于具有介孔结构的碳化钨样品.

关键词 碳化钨; 钴; 镍; 复合材料; 制备; 电催化

Preparation and Electro-catalytic Property of Nano-crystalline Tungsten Carbide-Cobalt-Nickel Composite

SHENG, Jiang-Feng MA, Chun-An* ZHANG, Cheng

(State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, Research Center of Nano Science and Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract The nano-crystalline tungsten carbide-cobalt-nickel (WC-Co-Ni) composite with meso-porosity was prepared by a spray drying-gas solid reaction. The samples were characterized by XRD, SEM, EDS and distribution of particle sizes, respectively. The electro-catalytic properties of the WC-Co-Ni composite for the hydrogen evolution reaction in basic solution were investigated using the electrochemical technique of linear sweep voltammetry. The XRD results show that the sample is composed of tungsten carbide, cobalt and nickel. The EDS results show that the ratio of W/C is near 1. SEM images indicate that the morphology of the sample is hollow globe or laminated structure with meso-porosity. The particle diameter of the composite can be well controlled in the range from 3 to 30 μm , and the average diameter (d_{50}) of the monodisperse particle is 10 μm . The electrocatalytic activity of the WC-Co-Ni composite for the hydrogen evolution reaction is higher than that of hollow globe tungsten carbide with mesoporosity in basic solution. The improvement of the electrocatalytic activity of the sample can be attributed to its components and composite structure.

Keywords tungsten carbide; cobalt; nickel; composite; preparation; electrocatalyst

自上个世纪中叶发现碳化钨在催化领域具有类 Pt 的催化性能以来, 碳化钨材料作为潜在的能够替代 Pt

族贵金属催化材料并具有良好的抗中毒特性而被广泛研究^[1~4]. 迄今为止的研究表明碳化钨在烷烃重整反

* E-mail: science@zjut.edu.cn

Received November 5, 2007; revised April 5, 2008; accepted May 16, 2008.

国家自然科学基金(No. 20476097)资助项目.

应、烯烃异构化反应等表现出一定的催化活性^[5,6], 并被证实对氢析出反应有良好的催化性能和化学稳定性^[7,8].

氢能源作为高效、洁净和理想的二次能源, 已受到世界各国广泛的重视. 电解水制氢是实现大规模生产氢的重要手段, 为了降低电解能耗, 最行之有效的办法是降低氢的阴极析出电位. 贵金属 Pt 和 Pd 的析氢超电势很低, 电催化效果好, 但其价格昂贵; Ni 和 Co 等过渡金属及其合金对析氢反应有较高的电催化活性, 但这些过渡金属及其合金在化学稳定性和使用寿命方面存在着明显的不足; 因此开发新型廉价高催化性能的析氢材料具有十分重要的意义.

具有纳米结构的材料有高比例的表面原子、高表面积和表面能, 其催化活性和选择性都要优于同类型的传统催化剂. 因此, 可以通过制备具有纳米结构的材料, 利用小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应, 来大幅度提高材料的电催化活性. 研究表明, 制备具有纳米结构碳化钨的主要方法有: 程序升温法^[9,10], 室温化学还原法^[11], 固相交换反应法^[12]和低温气固反应法^[13]等. 在上述制备方法中, 应用较多、研究相对深入的是程序升温法, 实验研究表明, 在程序升温过程中, 碳化钨的性能取决于制备过程中的工艺条件^[14,15]. 在制备过程中, 若能将 Co 和 Ni 颗粒修饰或沉淀到碳化钨上使之形成纳米复合材料, 不仅能使材料自身物理性能得到提高, 更能在析氢反应中发挥各组分的协同效应或合作效应, 大幅度提高其催化性能. 所以特殊结构的碳化钨-钴-镍 (WC-Co-Ni) 复合材料的制备具有十分重要的理论意义和实际应用价值.

本工作将偏钨酸铵-硝酸钴-硝酸镍液相复合, 并经过喷雾干燥处理后形成了复合氧化物前驱体, 采用 CO/CO₂ 为还原碳化气氛, 利用固定床气固反应法制备出具有介孔结构的纳米晶 WC-Co-Ni 复合材料. 采用 XRD, EDS, SEM 等方法表征了 WC-Co-Ni 复合材料的结构、化学组成和形貌, 并通过测定线性扫描曲线研究了复合材料对析氢反应的电催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用原料及药品: 硝酸钴(市售, 汕头市光华化学厂); 硝酸镍(市售, 上海三浦化工有限公司); 偏钨酸铵[市售, (NH₄)₂W₄O₁₃·4H₂O (AMT), WO₃(≥89%)], CO (≥99.98%), CO₂ (≥90%). 喷雾干燥仪(BÜCHI Spray Dryer B-290), 管式电阻炉(SK2-2-10), 温度控制仪(厦门宇光).

1.2 样品的制备

(1) 称取一定量的偏钨酸铵、硝酸钴和硝酸镍按照 $n(\text{钨})/n(\text{钴})/n(\text{镍})$ (摩尔比)=4:1:1 配制成重量百分比为 10% 的水溶液, 在室温磁力搅拌下将该溶液导入气流式喷雾干燥仪中进行喷雾干燥处理, 喷雾干燥过程中混合物水溶液入口流速为 20 mL/min, 空气入口流速为 600 L/h, 热空气喷嘴的入口喷嘴温度为 200 °C, 尾气出口处温度为 100 °C, 喷雾干燥处理后的粉体即为氧化物前驱体.

(2) 以喷雾干燥后的复合氧化物粉末为前驱体, CO/CO₂ 还原性气体为碳源, 采用程序升温方式将炉内温度升高至 850 °C, 保温 8 h, 后通微量高纯氢 4 h 以除去样品表面的积碳, 并在惰性气体中保护冷却至室温得到 WC-Co-Ni 粉末样品^[16].

(3) 将偏钨酸铵和硝酸钴(钨和钴的摩尔比为 4:1) 溶于水, 配制成重量百分比为 10% 的水溶液, 并重复步骤(1)和(2), 制备得到 WC-Co 粉末.

(4) 参考文献[16]的方法制备得到介孔空心球状 WC 粉末.

1.3 样品的表征

采用配有 EDS (Thermo NORAN VANSTAGE ESI) 的 Hitachi S-4700 型场发射扫描电镜观察样品的表面形貌, 射线源为 Cu K α , 通过能为 15.0 keV; 采用英国马尔文公司的 Mastersize2000 激光衍射粒径分析仪测量样品颗粒的粒径分布; 采用 EDS 测定样品的化学组成. 采用全自动衍射仪(X-Ray Diffraction, ThermoARL SCINTAG XTRA)表征样品的成分和晶相, Cu K α 辐射, 通过能为 15.0 keV.

1.4 电化学性能测试

按 80:5:15 的质量比称取 WC-Co-Ni 粉末、乙炔黑和 60% PTFE 乳液(上海三爱富公司生产), 加入适量的无水乙醇, 经超声分散处理 5 min 后, 再在 85 °C 水浴中加热搅拌直至 PTFE、乙炔黑与 WC-Co-Ni 凝聚成团; 将凝聚物放到温度 50~60 °C 的双辊碾压机上反复碾压使 PTFE 纤维化, 制成厚 0.2 mm 的膜, 将 WC-Co-Ni 膜与石墨纸(作导电载体)叠合在一起, 在 10 MPa 的压力下冷压成型, 然后将石墨纸的另一侧用环氧树脂封闭, 即制成 WC-Co-Ni 电极. 同样利用上述制备电极的方法制得 WC 电极和 WC-Co 电极, 并比较 WC-Co-Ni 电极、WC-Co 电极和 WC 电极在碱性溶液中的析氢电催化活性.

电化学测试所用的仪器为 CHI660B 型电化学工作站, 测试在三电极体系电解槽中进行. 电解液为 1 mol/L KOH 溶液, 工作电极为 WC-Co-Ni 电极或 WC 电

极, 面积为 0.25 cm^2 , 参比电极为 Hg/HgO 电极, 对电极为 Pt 片, 扫描速度为 0.5 mV/s . 图中显示的峰电流均已扣除背景电流. 实验测试在 $(298 \pm 0.1) \text{ K}$ 下进行, 在测试之前电解液中先鼓高纯氮, 以除去电解液中的溶解氧.

2 实验结果

2.1 样品的物相

样品的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示. 从图谱上可以看到, 在 2θ 为 31.52° , 35.73° , 48.29° , 64.04° , 65.31° , 73.09° 和 76.95° 位置上出现碳化钨特征峰, 分别对应于碳化钨(001), (110), (101), (110), (002), (111)和(102)晶面; 在 2θ 为 44.37° 和 51.60° 位置上出现了镍的特征峰, 对应于镍(111)和(200)晶面; 同时在 44.37° 和 76.10° 位置上有钴的特征峰存在, 说明得到的样品的化学组成为正六方结构的碳化钨、立方晶型的镍和立方晶型的钴.

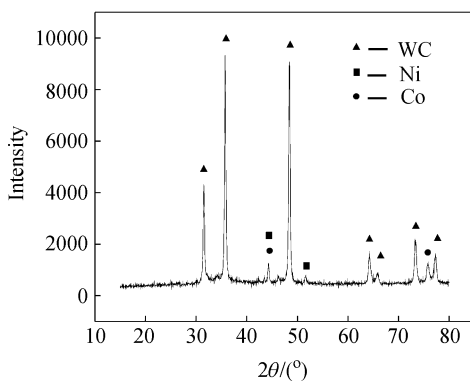


图 1 样品的 XRD 图谱
Figure 1 XRD patterns of the products

2.2 样品的结构和形貌

样品的扫描电子显微镜(SEM)表征结果如图 2 所示. 图 2a 为样品放大 5000 倍时的区域形貌, 图中所示为一破裂的空心球壳, 其直径约为 $10 \mu\text{m}$, 球壁厚度小于 $1 \mu\text{m}$. 图 2b 和 2c 是 WC-Co-Ni 颗粒表面放大 10000 倍的形貌, 从图中可以看出, 该复合材料主要呈现空心球状(图 2c)和片层结构(图 2b), 球体和片层表面都布满了凹凸不平的孔隙. 图 2d 是 WC-Co-Ni 样品球状表面放大 50000 倍的 SEM 照片, 从图中可以看出, 球体表面由大小不一的短柱状纳米晶体小颗粒构成, 颗粒大小为 100 nm 左右, 短柱状小颗粒之间由形状各异、大小不同的孔隙构成, 这些孔隙大多在 150 nm 以下, 属于介孔范畴.

2.3 样品的粒径分布

图 3 为 WC-Co-Ni 复合材料的粒径分布图. 从该图

可以看出, 样品颗粒在 $0.4 \sim 30 \mu\text{m}$ 宽范围内有粒径分布, 其中在 $0.4 \sim 3 \mu\text{m}$ 范围中颗粒分布较少, 样品颗粒的粒径集中分布在 $3 \sim 30 \mu\text{m}$, 该区间内样品分布呈单分散性, 复合材料的中位径(d_{50})为 $10 \mu\text{m}$, 这与 SEM 结果中看到的样品颗粒的粒径相符.

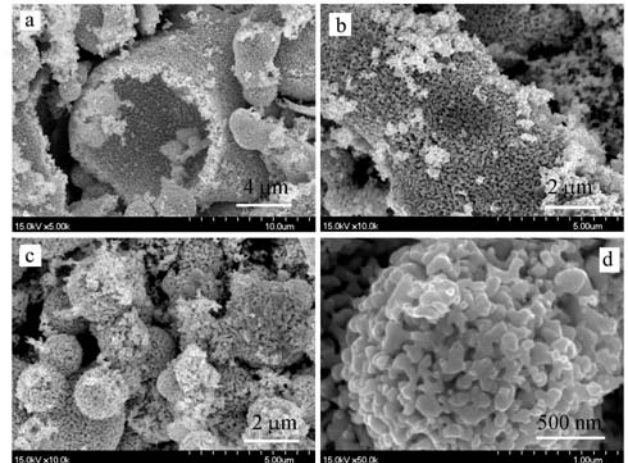


图 2 WC-Co-Ni 样品的 SEM 照片
Figure 2 SEM images of WC-Co-Ni samples
(a) Hollow globe; (b) and (c) morphology; (d) nano particles on the surface of hollow globe

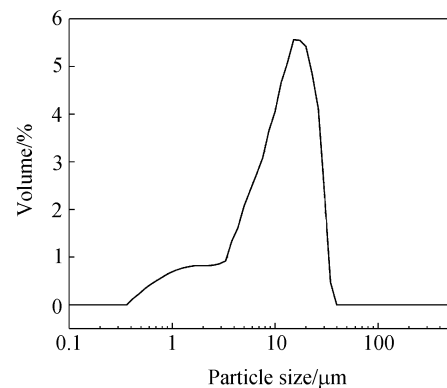


图 3 WC-Co-Ni 粉末样品的粒径分布
Figure 3 The particle distribution of WC-Co-Ni samples

2.4 样品的化学成分

图 4 为样品 EDS 分析结果. 从图中可知, 样品中存在四种化学成分: C, W, Co 和 Ni. 依据图 4 的 EDS 分析结果, 对 C, W, Co 和 Ni 在样品中重量百分比和原子比进行了计算, 其结果如表 1 所示. 从表中可以看出, 该样品的碳、钨、钴与镍原子百分数分别是 39.44% , 40.98% , 10.02% 和 9.56% , 碳、钨、钴与镍的原子比约为 $4:4:1:1$, 该结果与原料中所加入的钨、钴和镍的化学计量比相符. 表明粉末的化学组成主要是碳化钨、钴、镍的复合体, 碳化钨有轻微碳缺陷, 碳为非化学计量比.

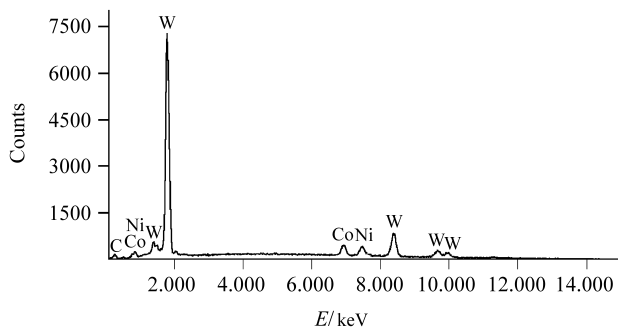


图4 样品的EDS图谱

Figure 4 EDS patterns of the samples

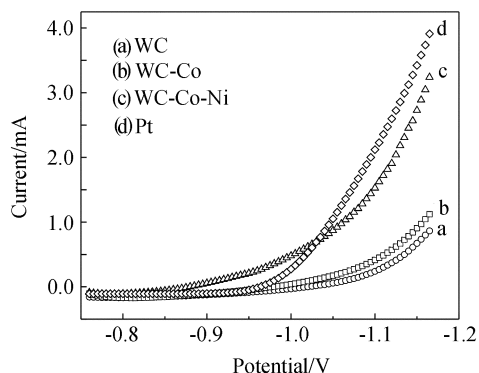
表1 EDS计算结果

Table 1 Estimated ratios according to EDS results

Element	k-ratio (calc.)	ZAF wt/%	Atom/%	Element wt/%	Err. (1-Sigma)
C-K	0.0153	4.041	39.44	5.24	±0.18
Co-K	0.0816	0.823	10.02	6.46	±0.31
Ni-K	0.0894	0.762	9.56	6.18	±0.29
W-L	0.7239	1.109	40.98	82.12	±2.19

2.5 电催化性能

图5为WC-Co-Ni复合电极、WC电极、WC-Co电极和Pt电极(面积为 0.25 cm^2)在 1 mol/L KOH 溶液中的线性扫描曲线.从图中可以看出,曲线a和曲线b几乎重合,说明Co的引入对复合材料的析氢催化活性影响不大,它在复合材料中起“粘结剂”的作用;纳米晶WC-Co-Ni复合材料的析氢电位约为 -1.0 V ,如图5曲线c所示,接近于贵金属Pt的析氢电位(-0.95 V),如图5曲线d所示;介孔空心球状WC的析氢电位约为 -1.1 V ,如图4曲线a所示.与介孔空心球状WC对氢析出反应的电催化性能相比,Wc-Co-Ni复合材料的析氢电位明显正移,其位移量约为 0.1 V ,析氢电流明显增强.这

图5 WC-Co-Ni和WC电极在 1 mol/L KOH 溶液中的线性扫描曲线Figure 5 Linear sweep voltammograms of WC-Co-Ni electrode and WC electrode in 1 mol/L KOH at scan rate of 0.5 mV/s

说明WC-Co-Ni复合材料在碱性介质中的析氢电催化活性明显强于介孔空心球状碳化钨样品.

影响电极催化性能的主要因素有两类,一类是几何因素,包括催化剂的真实表面积和表面状况;另一类是能量因素,通过催化剂与反应粒子间的相互作用,影响反应控制步骤的活化自由能.本工作通过测定WC电极和WC-Co-Ni电极在 KOH 溶液中的恒电位阶跃行为,求得两种电极的电化学表面积.在测试过程中,先将电极在 0 V 下极化 500 s ,然后使电极电位阶跃至 -0.01 V ,阶跃持续时间为 10 s ,其结果如图6所示.由图可求得WC电极和WC-Co-Ni电极上的双电层电容分别为 280 和 $410\text{ }\mu\text{F}$.以纯汞作为光滑表面的基准,其双电层电容为 $20\text{ }\mu\text{F/cm}^2$,从而可求得WC电极和WC-Co-Ni电极的电化学表面积分别为 14.0 和 20.5 cm^2 ,WC-Co-Ni电极具有较高的真实电化学表面积.所以从空间效应来看,当WC纳米晶粒结合Co和Ni纳米晶粒后,导致晶粒之间的晶界增多,晶格缺陷增加,而晶格缺陷和位错处的原子具有较高的能量而视为反应活性中心,所以晶格缺陷增加意味着析氢反应催化活性中心增加,从而降低析氢过电位.从能量因素方面,在排除真实电化学表面积增大这一因素的影响,求得电极析氢反应的真实交换电流密度,如表2所示,说明在排除几何因素的影响下,复合电极析氢催化活性增加的原因,主要是由于反应标准活化自由能的降低.

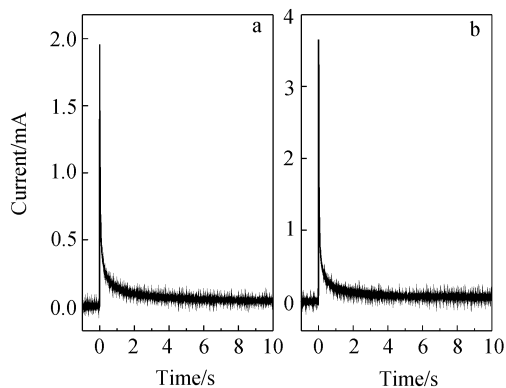


图6 WC电极(a)和WC-Co-Ni电极(b)上的恒电位阶跃曲线

Figure 6 Potential steps curves of (a) WC electrode, (b) WC-Co-Ni electrode, in 1 mol/L KOH aqueous solutions

表2 电极的电化学动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of electrodes for hydrogen evolution in 1 mol/L KOH solution

Electrode	$a/$ V	$b/$ V	$i^0/$ ($10^5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$S_{\text{real}}/$ cm^2	$\Delta G^\ddagger/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
WC	0.44	0.16	0.91	14.0	47.16
WC-Co-Ni	0.34	0.14	2.03	20.5	34.02

电极析氢反应的真实交换电流密度与标准活化自由能及温度之间符合 Arrhenius 关系:

$$\lg i^0 = \lg (FKc) - \Delta G^\ddagger / 2.3RT$$

式中 K 为常数, F 为法拉第常数, c 为反应物浓度, R 为气体常数. 根据 $\lg i^0 \sim 1/T$ 的关系可求得电极的析氢反应标准活化自由能. WC-Co-Ni 电极的标准活化自由能为 34.02 kJ/mol, WC 电极则为 47.16 kJ/mol, 如表 2 所示, WC-Co-Ni 电极析氢反应标准活化自由能比 WC 电极低. 因此从能量因素这方面, 说明 WC-Co-Ni 电极比 WC 电极具有更高的析氢催化活性.

3 结论

根据上述结果, 可以得出以下结论:

(1) 利用液相分子复合-喷雾干燥-固定床连续还原碳化技术制备出纳米晶 WC-Co-Ni 复合材料; (2) 复合材料主要呈空心球状和片层结构, 其表面由 100 nm 左右的短柱状纳米晶体小颗粒构成, 纳米颗粒之间形成了形状各异、大小不等的介孔孔隙; (3) 纳米晶 WC-Co-Ni 复合材料对氢析出反应的电催化性能明显强于具有介孔结构空心球状的 WC 样品.

References

- 1 Ma, C. A.; Brandon, N.; Li, G. H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9504.
- 2 Mcintyre, D. R.; Burstein, G. T.; Vossen, A. *J. Power Sources* **2002**, *107*, 67.
- 3 Zhang, Y.-F.; Lin, W.; Wang, W.-F.; Li, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1041 (in Chinese).
- 4 Levy, R. B.; Boudart, M. *Science* **1973**, *181*, 547.
- 5 Kell, V.; Wehrer, P.; Garin, F.; Ducros, R.; Maire, G. *J. Catal.* **1997**, *166*, 125.
- 6 Xue, H.-X.; Song, G.-X.; Wang, L.; Chen, J.-M. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 208 (in Chinese).
(薛华欣, 宋国新, 王琳, 陈建民, 化学学报, **2003**, *61*, 208.)
- 7 Ma, C. A.; Sheng, J. F.; Brandon, N.; Zhang, C.; Li, G. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2824.
- 8 Zheng, H. J.; Huang, J. G.; Wang, W.; Ma, C. A. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1045.
- 9 Zhang, Z. Y.; Zhang, Y.; Muhammed, M. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2002**, *20*, 227.
- 10 Löfberg, A.; Frennet, A.; Leclercq, G.; Leclercq, L.; Giraudon, J. M. *J. Catal.* **2000**, *189*, 170.
- 11 Preiss, H.; Meyer, B.; Olschewski, C. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 713.
- 12 Sherif El-Eskandarany, M. *J. Alloys Compd.* **2005**, *391*, 228.
- 13 Wanner, S.; Hilaire, L.; Wehrer, P.; Hindermann, J. P.; Maire, G. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *203*, 55.
- 14 Giraudon, J. M.; Devassine, P.; Lamonier, J. F.; Delannoy, L.; Leclercq, L.; Leclercq, G. *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 412.
- 15 Moreno-Castilla, C.; Alvarez-Merino, M. A.; Carrasco-Marin, F.; Fierro, J. L. G. *Langmuir* **2001**, *17*, 1752.
- 16 Ma, C. A.; Zhang, W.-M.; Li, G.-H.; Zheng, Y.-F.; Zhou, B.-X.; Cheng, D.-H. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1151 (in Chinese).
(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.)

(A0711053 LU, Y. J.; LU, Z. S.)