

Preparation and Electro Catalytic Activity of Core-Shell Structured WC Composites

Chun'an Ma, Bin Yu, Meiqin Shi, Xiaoling Lang

State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, PR China

E-mail: science@zjut.edu.cn

Abstract: The core-shell structured $\text{TiO}_2@\text{WC}$ was prepared by three steps. First, mesoporous core-shell structured TiO_2 microspheres were successfully obtained by a hydrothermal precipitation method. Second, composite material of the $\text{TiO}_2@\text{WO}_3$ was obtained through a conventional incipient wetness impregnation method. After reduction-carbonization, the core-shell shaped $\text{TiO}_2@\text{WC}$ was prepared. After the $\text{TiO}_2@\text{WC}$ has been activated, Pt was loaded to form a new Pt/ $\text{TiO}_2@\text{WC}$ catalyst. Materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric—differential thermal analysis (TG-DTA). It was found that WC was loaded on the external surface of TiO_2 microsphere uniformly. In the methanol oxidation reaction, the structure of the core-shell had a positive effect on improving the property of the WC catalyst.

Keywords core-shell; tungsten carbide; catalyst; catalyst support; electrocatalytic activity

WC 核壳结构复合材料的制备及其电催化性能

马淳安, 俞彬, 施梅勤, 郎小玲

浙江工业大学化材学院, 浙江杭州, 中国, 310032

Email: science@zjut.edu.cn

摘要: $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 核壳结构的制备分为三个步骤。首先, 利用水热沉淀法成功制备了 TiO_2 核壳微球。然后采用浸渍法制备了 $\text{TiO}_2@\text{WO}_3$ 复合材料。经过还原碳化, 得到了 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 核壳微球。并对其进行催化性能测试, 并进行表面修饰载微量铂, 得到了新的 Pt/ $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 催化剂。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG-DTA)进行表征, 发现碳化钨均匀负载在二氧化钛微球的外表面。在甲醇氧化反应中可以看出核壳结构有助于提高碳化钨的电催化性能。

关键词: 核壳; 碳化钨; 催化剂; 载体; 电催化性能

1. 引言

由于碳化钨具有抗一氧化碳中毒的特性以及其具有潜在的催化作用[1,2,3], 最近有越来越多的学者对其进行研究。它具有类铂的催化性能[4], 而铂的价格高、资源少, 因此碳化钨被认为是铂的最好代替者。然而, 目前碳化钨的催化性能与铂的性能还有很大的差距[5,6]。因此, 如何提高碳化钨的电催化活性是其走向实际应用的关键。

近几十年来, 研究主要集中在具有许多优点的核壳结构上。首先, 核壳结构材料会产生新的功能, 比如可以显著提高材料的催化性能、增强药物传递系统等[7]。其次, 核的颗粒可以保持壳层材料的形状及分

散性, 避免壳层材料的团聚。第三, 由于壳层材料与核颗粒的相互作用, 往往使得壳层材料产生新的物化特性。到目前为止, 人们制备出了许多核壳结构的材料, 例如 $\text{SiO}_2@\text{PMMA}$ [8], $\text{Ag}@Au$ [9]。在这些材料中, 由于核颗粒对壳层材料的物化性能的影响, 壳层材料显现出了优良的性能。因此, 选择一种合适的核颗粒与碳化钨形成核壳结构可能是提高碳化钨催化性能的一种方法。众所周知, 碳化钨的催化性能取决于碳化钨表面的碳缺陷。碳化钨表面钨原子越多, 其性能就越好[10]。因此, 利用无碳化合物作为核颗粒可以防止碳原子扩散到碳化钨表面。到目前为止, 文献报道了用不同核颗粒制备的碳化钨核壳结构, 例如用半导体[11]、金属[12]作为核颗粒。在这些常用的催化

剂载体中，二氧化钛是最好的选择之一[13,14]。由于二氧化钛具有抗酸碱性以及热稳定性，可以制备出稳定的核壳结构。而且二氧化钛与活性相之间的相互作用可以提高催化剂在 *o*-xylene 氧化[15]和光催化行为[16]等方面的性能。此外，一些特殊结构的二氧化钛，例如空心结构、核壳结构，具有低密度和高比表面积等优点[17]。因此，利用核壳结构的二氧化钛负载碳化钨将会提高碳化钨的催化性能。然而至今几乎没有文献报道利用核壳结构二氧化钛制备 $\text{TiO}_2@WC$ 核壳结构复合材料。

为了提高碳化钨的催化性能，我们制备了核壳结构的 $\text{TiO}_2@WC$ 。之后将微量铂载到催化剂上形成新的催化剂 $\text{Pt/TiO}_2@WC$ 。然后分别将碳化钨、 $\text{TiO}_2@WC$ 和 $\text{Pt/TiO}_2@WC$ 作为工作电极，用循环伏安法测试了它们对甲醇氧化的电化学行为。结果表明核壳结构的 $\text{TiO}_2@WC$ 催化剂性能优于纯碳化钨的性能。载上铂之后，新的催化剂的性能进一步提高。

2 实验部分

首先利用水热合成法制备了二氧化钛核壳微球。一定量的尿素和硫酸铵与四氯化钛溶液在冰水浴中充分搅拌，两小时后加入乙醇，然后移至高压釜，95℃保持5小时。冷却至室温后在80℃干燥，得到二氧化钛核壳微球。之后将一定量的偏钨酸铵加入到氨水溶液中，搅拌升温至80℃，加入之前制备的二氧化钛核壳微球， WO_3 均匀地沉积在二氧化钛微球表面。将制备的 $\text{TiO}_2@WO_3$ 复合材料在管式炉内还原碳化，最终得到 $\text{TiO}_2@WC$ 核壳结构复合材料。

下面是对催化剂进行载铂。 $\text{TiO}_2@WC$ 粉末分散在氯铂酸(H_2PtCl_6)中超声搅拌。通过加入 0.1mol/L NaOH 溶液将混合溶液的 pH 值调至 9。混合溶液先后加入到氯化铵和甲醛溶液中，在 80℃搅拌。冷却至室温后，混合液过滤并用去离子水洗涤数次去除氯离子。

采用 X'Pert 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行结构表征，实验采用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda=0.154056\text{nm}$)，管流 40mA，管压 40kV。

采用配有 EDS(energy dispersive spectrometer)的 Hitachi S-4700II 型场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

样品的 TG-DTA 实验在 Pyris Diamond 热重-差热分析仪上进行，以 10℃/min 的升温速率在空气气氛条件下同步测定 TG-DTA 曲线，空气流速 100ml/min，分析温度为 30-900℃。

电化学测试使用 CHI620B 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)。采用三电极电解池：工作电极分别为 TiO_2 、WC、 $\text{TiO}_2@WC$ 和 $\text{Pt/TiO}_2@WC$ 这几种催化剂制备的膜电极，电极面积为 0.25cm^2 ，对电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极。将不同的催化剂进行甲醇氧化测试，电解液为 0.5mol/L $\text{CH}_3\text{OH}+0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ ，扫速为 50 mV /s。

3 结果与讨论

我们对二氧化钛、核壳结构 $\text{TiO}_2@WC$ 材料进行了 XRD 分析，如图 1 所示。二氧化钛的 XRD 分析结果只有在 2θ 为 25.3°出现了衍射峰，没有其它明显的峰出现，说明该样品是伴有一点锐钛矿的无定型二氧化钛。而核壳结构 $\text{TiO}_2@WC$ 材料的 XRD 分析结果显示了在 2θ 为 27.48°，35.93°，54.35°出现了明显的衍射峰，说明经过高温还原碳化后二氧化钛都转变成了金红石型。同时样品在 2θ 为 31.52°、35.68°、48.28°、64.04°、65.53°和 73.21°出现了碳化钨的(001)，(100)，(101)，(110)，(002)，(111)晶面的特征衍射峰，表明样品主要由二氧化钛的金红石相和碳化钨两相构成。

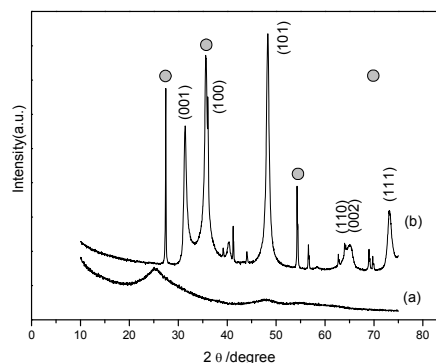


Figure 1 XRD patterns of (a) as-prepared titania , (b) core-shell shaped $\text{TiO}_2@WC$ (TiO_2 is not annealed before carbonization)

二氧化钛的 SEM 表征结果如图 2 所示。从图中可以看出，二氧化钛微球保持了球形颗粒的形状，而且分散均匀。球体外表面基本光滑，颗粒直径范围在 1-3 μm 。图 2(b)显示了直径为 1 μm 的破损的球体，可以很清楚地观察到内部完整的球核结构、外部的壳层以及核与壳之间的空隙。壳层厚度大约为 50-75nm。基于以上结果与分析，可以说明我们制备的是核壳结构的二氧化钛。

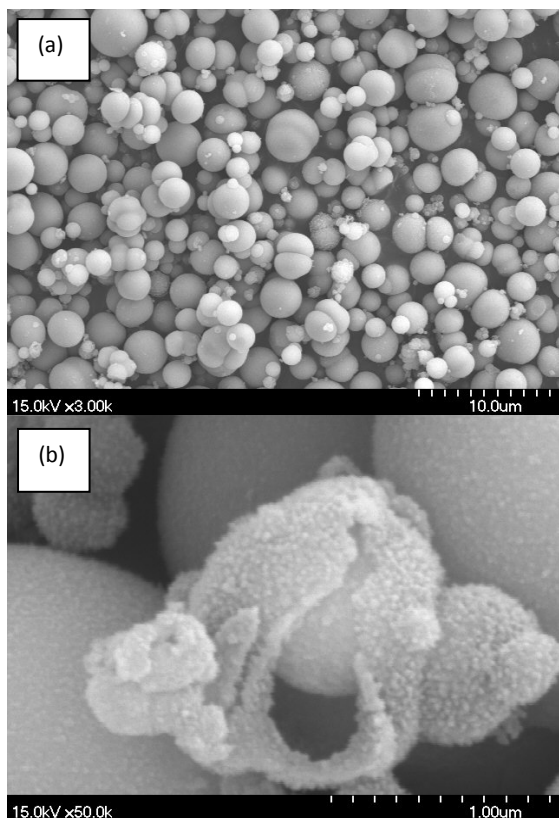


Figure 2 SEM images of the core-shell shaped titania microspheres after being annealed at 500°C

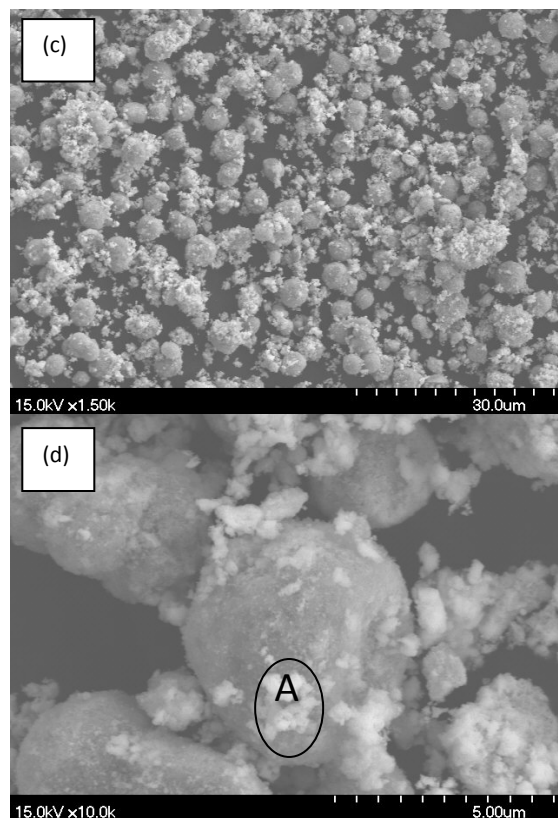
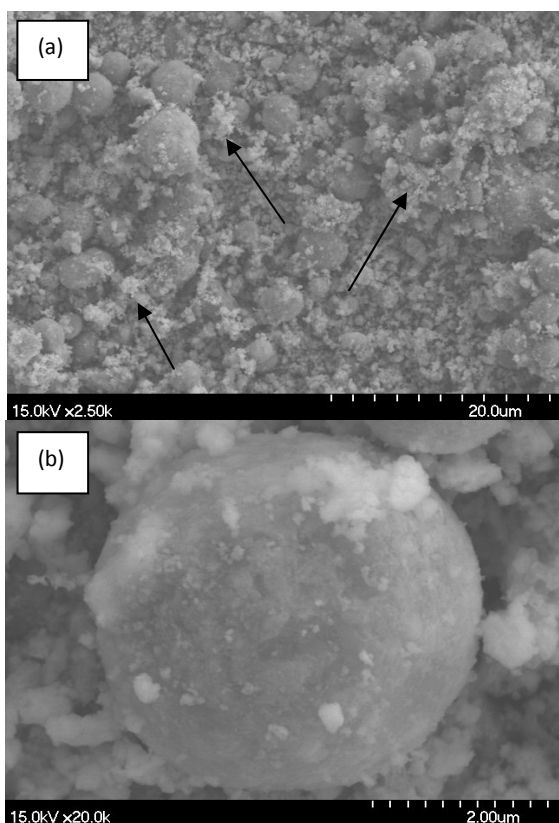


Figure 3 SEM images of the core-shell structured $TiO_2@WC$ (a and b) and $Pt/TiO_2@WC$ (c and d)



利用 SEM 还研究了核壳结构 $TiO_2@WC$ 的形貌和碳化钨在二氧化钛载体上的分布情况, 如图 3(a)和 (b)所示。 $TiO_2@WC$ 复合材料的形貌也是球形的, 说明在浸渍的过程中核壳结构 $TiO_2@WO_3$ 颗粒的结构保持完好。与图 2 相比, 我们可以清楚地看到核壳结构 $TiO_2@WC$ 复合材料是由两相构成的, 与 XRD 分析结果一致。从图中还可以看出碳化钨均匀地负载在二氧化钛颗粒的外表面。但是碳化钨有一点团聚, 如图 3(a)箭头所示。在 $TiO_2@WC$ 材料上载上铂之后, 新材料的结构仍是球形, 如图 3(c)和(d)所示。为了确定 $Pt/TiO_2@WC$ 催化剂的成分, 我们选择区域 A 对其进行 EDS 分析, 如图 4 和表 1 所示。W、C、Ti、O 和 Pt 的原子百分比分别为 18.61%、23.89%、36.37%、14.16%和 6.97%。w 和 c 的原子比接近于 1, 而且有铂存在, 说明碳化钨与铂成功地负载到二氧化钛微球上。

Table 1 Elements content of spot A analyzed by EDS

Element	W	C	Ti	O	Pt
at. %	18.61	23.89	36.37	14.16	6.97

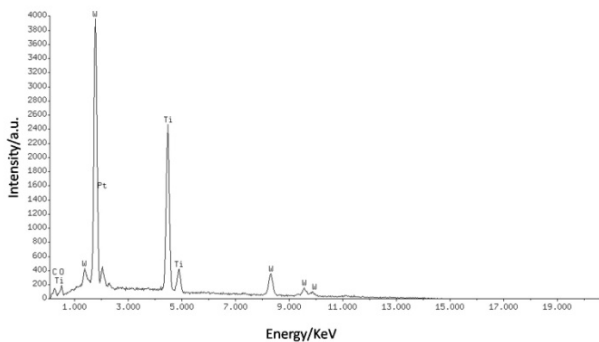


Figure 4 EDS pattern for spot A on the SEM image as shown in Figure 3(d)

图 5 为 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 复合材料在空气气氛中的热差-热重分析(TG-DTA)结果。由图 5 可见,当温度低于 379°C 时, $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 样品轻微失重,这可能是由于失去了吸附水和其它一些组分。在 380°C 时, TG 曲线开始有明显的增重现象,对应的 DTA 曲线上出现一放热峰,归属于 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 复合材料中的 WC 被空气中的氧气氧化成了氧化钨。 520°C 以上时,样品的质量基本保持稳定。上述结果表明,在空气气氛中, $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 复合材料在温度低于 379°C 时是稳定的。

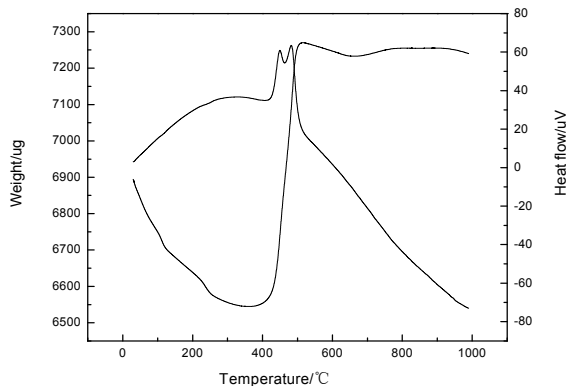
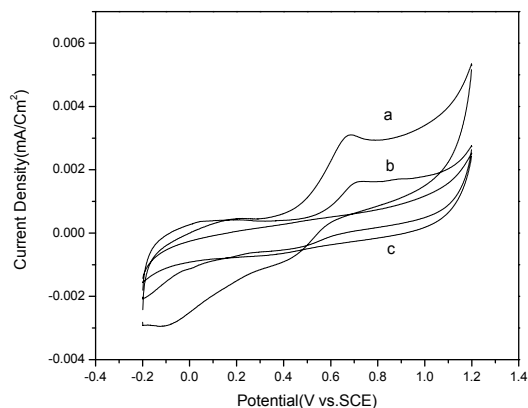


Figure 5 TG-DTA curves of $\text{TiO}_2@\text{WC}$ catalyst

图 6 是 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ (a), WC(b)和 TiO_2 (c)催化剂在 0.5mol/L 甲醇+ 0.5 mol/L 硫酸溶液中的甲醇氧化循环伏安图(其中碳化钨是由本课题组制备,二氧化钛由前述实验制备)。碳化钨材料与 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 材料均有甲醇氧化峰,而二氧化钛材料没有出现甲醇氧化峰。图中还可以看出 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 材料的峰电流大于碳化钨的峰电流。说明在甲醇氧化反应中,核壳结构 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 催化剂比纯碳化钨催化剂具有更高的催化活性。

图 7 是 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{WC}$ (a)和 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ (b)催化剂在

0.5mol/L 甲醇+ 0.5 mol/L 硫酸溶液中的甲醇氧化循环伏安图。两种催化剂均出现了甲醇氧化峰,但是 $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{WC}$ 在甲醇氧化反应中的峰电流大于 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 催化剂的峰电流。说明在甲醇氧化反应中, $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{WC}$ 催化剂比 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 催化剂具有更高的催化活性。这是由于碳化钨与铂之间的协同效应。而



且碳化钨的存在使铂对甲醇氧化的性能提高了。

Figure 6 The CV curves of methanol oxidation on (a) $\text{TiO}_2@\text{WC}$, (b) WC and (c) TiO_2 catalysts in 0.5mol/L methanol + 0.5 mol/L H_2SO_4 at 10 mv/s

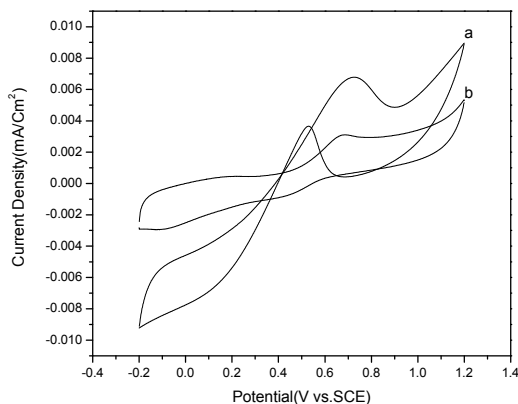


Figure 7 The CV curves of methanol oxidation on (a) $\text{Pt}/\text{TiO}_2@\text{WC}$ and (b) $\text{TiO}_2@\text{WC}$ catalysts in 0.5mol/L methanol + 0.5 mol/L H_2SO_4 at 10 mv/s

4 结论

核壳结构 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 通过一下三个步骤制得: 核壳型二氧化钛 $\rightarrow \text{TiO}_2@\text{WO}_3$ 复合材料 \rightarrow 核壳结构 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 。之后将铂负载到 $\text{TiO}_2@\text{WC}$ 上形成新的催

化剂 Pt/TiO₂@WC。对催化剂进行的表征结果表明了制备出的 TiO₂@WC 复合材料是核壳结构，铂成功地负载到 TiO₂@WC 上形成了新的催化剂 Pt/TiO₂@WC。在甲醇氧化反应中，由于碳化钨内嵌了核壳结构的二氧化钛颗粒，使得 TiO₂@WC 的电催化性能比纯碳化钨的性能要好。载上铂之后，由于铂和碳化钨之间的相互作用，使得 Pt/TiO₂@WC 的催化性能优于 TiO₂@WC。

References (参考文献)

- [1] S.Ghaisas,S.B.Ogale,"Small cluster effects in WC/Pt thin film catalyst deposited by pulsed laser co-ablation method",*Mater. Lett.*,10,540-544 (1991)
- [2] G.K.Wolf,R.Spiegel,K.Zucholl,"The catalytic activity of tungsten carbide modified by ion implantation and ion beam mixing",*Nucl.Instr.Methods B*,19-20,1030-1033 (1987)
- [3] S.J.Thomson,G.Webb,*Heterogeneous Catalysis*,Oliver and Boyd,London,1968
- [4] Chun'an Ma,N.Brandon,G.H.Li,"Preparation and Formation Mechanism of Hollow Microspherical Tungsten Carbide with Mesoporosity",*J.Phys.Chem.C*,111,9504-9508 (2007)
- [5] G.H.Li,Chun'an Ma,Y.F.Zheng,W.M.Zhang,"Preparation and electrocatalytic activity of hollow global tungsten carbide with mesoporosity",*Microporous Mesoporous Mater*,85, 234-240 (2005)
- [6] G.H.Li,J.T.Zhu,W.Tian,Y.W.Lou,Chun'an Ma,"Structure and Crystal Phase Formation Mechanisms of Hollow Global Tungsten Carbide Microsphere with Mesoporosity", *Chin.J.Inorg.Chem*, 23,2044-2048 (2007) (in Chinese)
- [7] M.S.Fleming,T.K.Mandal,D.R.Walt,"Nanosphere-Microsphere Assembly: Methods for core-shell Materials Preparation",*Chem.Mater*,13,2210-2216 (2001)
- [8] K.Zhang,L.L.Zheng,X.H.Zhang,X.Chen,B.Yang,"Silica-PMMA core-shell and hollow nano spheres",*Colloids Surf.,A*,277,145-150 (2006)
- [9] L.Qian,X.R.Yang,"Preparation and characterization of Ag(Au) bimetallic core-shell nanoparticles with new seed growth method",*Colloids Surf.,A*,260,79-85 (2005)
- [10] Ross P.N,Macdonald J,Stonehart P,"Surface composition of catalytically active tungstencarbide (WC)",*J.Electroanal.Chem*, 63,450-455 (1975)
- [11] B.Sreedhar,P.Radhika,B.Neelima,Neha Hebalkar,A.K.Mishra," Selective oxidation of sulfides with H2O2 catalyzed by silica-tungstate core-shell nanoparticles",*Catal.Comm*, 10,39-44 (2008)
- [12] L.Chang,H.B.Yang,W.Y.Fu,N.Yang,J.J.Chen,M.H.Li,G.T.Zou,J.X.Li,"Synthesis and thermal stability of W/WS2 inorganic fullerene-like nanoparticles with core-shell structure", *Mater.Res.Bull*,41,1242-1248 (2006)
- [13] J.H.Pan,W.L.Lee,"Preparation of Highly Ordered Cubic Mesoporous WO₃/TiO₂ Films and Their Photocatalytic Properties",*Chem.Mater*,18,847-853 (2006)
- [14] X.L.Yang,W.L.Dai,C.W.Guo,H.Chen,Y.Cao,H.X.Li,H.Y.He,K.N.Fan,"Synthesis of novel core-shell structured WO₃/TiO₂ spheroids and its application in the catalytic oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H₂O₂ ",*J.Catal*, 234,438-450 (2005)
- [15] M.del Arco,A.Caballero,P.Malet,V.Rives,"Effect of consecutive and alternative oxidation and reduction treatments on the interactions between titania (anatase and rutile) and copper",*J.Catal*,113,120-128 (1988)
- [16] Z.Ding,X.J.Hu,G.Q.Lu,P.L.Yue,P.F.Greenfield ," Novel Silica Gel Supported TiO₂ Photocatalyst Synthesized by CVD Method", *Langmuir*,16,6216-6222 (2000)
- [17] J.Liu,Y.J.Hu,F.Gu,C.Z.Li,"Flame Synthesis of Ball-in-shell Structured TiO₂ Nanospheres ", *Ind. Eng.Chem.Res*,48,735-739 (2009)