

新型纳米碳/碳化钨的制备与应用研究

张 娜¹ 刘 蕊¹ 聂晓荣¹ 赵瑞花^{1,2} 杜建平^{1,3*}

(1.太原理工大学化学化工学院,太原 030024;2.山西昆明烟草有限责任公司,太原 030012;
3.气体能源高效清洁利用山西省重点实验室,太原 030024)

摘 要 碳化钨作为一种新型功能材料,具有类铂的催化性能,其在电催化活性、选择性和抗 CO 中毒能力等方面具有一定优势。因此,纳米碳/碳化钨在催化领域具有潜在的应用价值。总结了近年来新型纳米碳与碳化钨的制备方法、以及在催化等领域的应用研究,并预测了其在能源环境领域的应用前景。

关键词 纳米碳,碳化钨,制备方法,应用与前景

Research on preparation and application of nanocarbon/tungsten carbide nanocomposite

Zhang Na¹ Liu Rui¹ Nie Xiaorong¹ Zhao Ruihua^{1,2} Du Jianping^{1,3}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024;2.Shanxi Kunming Tobacco Co.,Ltd.,Taiyuan 030012;
3.Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization,Taiyuan 030024)

Abstract Tungsten carbide as a new functional material has platinum-like catalytic properties and exhibits application advantages in electrocatalytic activity, selectivity and anti-CO poisoning ability. Therefore, nanocarbon/tungsten carbide nanocomposite has potential application in catalysis. The preparation methods of novel carbon and tungsten carbide nanocomposite, as well as the research progress in the field of catalysis recently were reviewed and summarized, and the prospects in the energy and environment were predicted.

Key words nanocarbon, tungsten carbide, preparation method, application and prospect

碳化钨作为一种新型功能材料,其表面性质和吸附特性表现出与贵金属 Pt 相似的电催化特性^[1]。与其他催化剂相比,碳化钨在电催化活性、选择性和抗 CO 中毒能力等方面具有一定优势^[2]。因此,碳化钨有望部分或者完全替代 Pt。然而因其比表面积小,在催化领域的应用受到限制^[3]。研究发现,材料的催化活性与其分散性和颗粒尺寸有很大关系^[4]。为了充分发挥其类铂的催化性能,一般将碳化钨与高比表面积的材料进行复合,如将碳化钨颗粒分散在碳纳米管上^[5]。由于碳材料特殊的结构特点及耐酸碱性和高比表面积的优点,常用作碳化钨的载体材料。

近年来,已有文献报道了许多新型纳米碳与碳化钨复合材料的制备方法和应用研究,笔者结合自

己的研究课题,综述了最新报道的纳米碳/碳化钨新型材料的制备方法以及在能源环境等方面的应用,期望对相关研究的继续深入探索提供参考与帮助。

1 新型纳米碳与碳化钨的制备

1.1 制备方法

合成碳/碳化钨复合材料的传统制备方法主要是程序升温还原碳化法,即在较高的温度下通入烷烃或与 H₂ 的混合气体进行碳化处理,得到碳/碳化钨。2015 年,Wang 等^[6]先制备了多壁碳纳米管,然后以偏钨酸铵为钨源,在 CH₄ 和 H₂ 气氛下,进行程序升温还原碳化,得到碳纳米管/碳化钨复合材料。利用模板法辅助化学气相沉积法,以具有二维六方介孔结构的介孔氧化硅 SBA-15 为模板,将钨

基金项目:国家自然科学基金(51572185);山西省基础研究计划项目(2014011016-4);山西省重点研发计划国际合作项目(2019030421079)

作者简介:张娜(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米复合材料的制备及应用。

联系人:杜建平(1973-),男,博士,教授,主要从事能源、环境纳米材料的制备及应用研究。

源灌注到模板中,将所得复合材料进行化学气相沉积,得到蠕虫状的碳/碳化钨^[7]。但在传统的合成方法中,需 H_2 或烷烃气体高温下还原碳化,条件要求较苛刻。为了实现碳与碳化钨的高效制备,研究人员致力于不同合成方法的研究。研究人员将六氯化钨溶于乙醇中,加入已处理过的氧化石墨烯粉末,通过浸渍法得到前驱体,在 900°C 下碳化 5h,得到了氧化石墨烯/碳化钨的复合材料^[8]。利用模板法,以聚苯乙烯微球为模板,氧化石墨烯和偏钨酸铵为原料,通过模板法制备得到前驱体,在 850°C 碳化处理,得到具有半球形大孔的石墨烯/碳化钨纳米复合材料^[9]。

除以上方法外,溶胶-凝胶法也可用来制备碳化钨,一般先形成溶胶,通过干燥得到凝胶,然后在一定温度下碳化得到产物,这种方法较为简单。比如,Xia 等^[10]以苯酚和甲醛为碳源,加入三聚氰胺形成树脂凝胶,在凝胶中加入 F127 和氧化钨铵水合物,在 900°C 下碳化得到虫洞状介孔碳/碳化钨。刘军等^[11]以氧化石墨、甲醛和间苯二酚为碳源,钨酸钠为钨源,通过溶胶-凝胶法合成有机凝胶,碳化处理后得到石墨烯气凝胶/碳化钨复合材料。近年来,微波辅助制备碳化钨被认为也是有效的方法。与其他方法比较,微波法具有加热温度高、反应速度快、合成的催化剂颗粒小等优点。相关文献报道了将一定量的甲醛和间苯二酚形成的酚醛树脂和偏钨酸铵混合,利用微波法先得到前驱体,再经过碳化处理得到核壳结构的多孔碳/碳化钨^[12]。将酸处理过的碳纳米管加入水中,超声处理后加入钨酸钠,得到混合物溶液,干燥后,利用微波加热制得碳纳米管/碳化钨纳米复合材料^[13]。因此,纳米碳/碳化钨的制备方法除传统的程序升温还原碳化法外,还可通过浸渍法、模板法、溶胶-凝胶法以及微波法制备纳米碳/碳化钨。

1.2 新型纳米碳与碳化钨的复合

新型结构纳米碳与传统碳材料相比,具有特殊的比表面和孔结构特点。因此,合成独特结构和形貌的纳米碳与碳化钨成为重要的研究内容,比如石墨烯和碳化钨的复合。Han 等^[14]以间苯二酚和偏钨酸铵为原料,加入碳纳米管和石墨烯的混合物,得到平均粒径为 1.8nm 的碳化钨颗粒负载在碳纳米管-石墨烯表面。He 等^[15]先将氧化石墨烯粉末溶解,在超声搅拌成氧化石墨烯片悬浮液后,加入偏钨酸铵,合成了粒度约为 5nm 的六方棱柱形碳化钨分

散在石墨烯上。另外,以氧化石墨烯和偏钨酸铵为原料,可以合成具有空心半球形大孔的石墨烯/碳化钨复合材料^[9];以氧化石墨烯和偏钨酸铵为原料,将前驱体在 900°C 碳化 3h,得到平均粒径为 1.5nm 的碳化钨颗粒均匀分散在氧化石墨烯片上得到碳/碳化钨复合材料^[16]。

除石墨烯和碳化钨的复合材料外,还可将碳纳米管和碳化钨复合。Rahsepar 等^[17]以钨粉为钨源,加入异丙醇和碳纳米管,形成前驱体,碳化处理后得到平均粒径为 7.3nm 的六方晶体结构的碳化钨与碳的复合材料。Wang 等^[6]先制备了多壁碳纳米管,然后以偏钨酸铵为钨源,用传统的气相沉积法得到碳纳米管/碳化钨复合材料。以金属钨和碳纳米管为原料,合成了高结晶度、小尺寸和均匀分散在碳纳米管上的碳化钨与碳的复合材料^[18]。

此外,还有文献报道了通过微波法以葡萄糖和偏钨酸铵为原料可以制备中空碳球/碳化钨的复合材料^[19];以间苯二酚为碳源,偏钨酸铵为钨源,制备了由多孔碳层包覆碳化钨形成核壳结构的碳/碳化钨复合材料^[20]。以丙酮为碳源,三氧化钨为钨源碳化后得到了核壳结构的碳/碳化钨复合材料^[21]。

2 新型纳米碳/碳化钨在催化领域的应用

2.1 催化加氢反应

碳化钨具有催化性能,在催化领域具有重要的应用价值。新型结构碳材料与碳化钨复合可进一步提高其催化性能。在加氢反应中,碳/碳化钨具有广泛的应用,如可将某些含氧化合物转换成不饱和碳氢化合物,也用于 CO 加氢生成混合醇等^[22-23]。在乙烯催化加氢实验中,在低至 273K 的反应温度下,碳/碳化钨催化剂比只含有金属钨作为活性相的催化剂活性更高,说明碳/碳化钨具有较高的加氢催化活性^[24]。Urzhuntsev 等^[25]以碳/碳化钨作催化剂,对链烷烃的加氢反应表明,碳/碳化钨表现出较高的转化率、选择性和稳定性,对加氢异构化原料中的含硫杂质具有耐受性。在甲苯催化加氢反应中,碳/碳化钨催化剂对催化活性有一定的影响,其表面有更为稳定的吸收氢原子的活性位点,使反应活化能明显降低,从而具有较高的选择性^[26]。

2.2 催化脱氢反应

在催化脱氢反应中,纳米碳/碳化钨也有重要的应用,其作为催化剂的研究得到研究人员的关注。在十氢萘催化脱氢反应中,以碳化钨替代 Pt 为催化

剂,可显著减少开环和焦化等副反应。活性炭/碳化钨催化剂对萘烷的最高转化率约为 93%,对萘的选择性接近 100%^[27]。将碳/碳化钨用于环己烷脱氢中,研究发现,碳化钨与不同结构碳材料复合表现出较高的催化活性^[28-29]。由于钨、钼属于同一副族元素,有相似的化学性质。因此,利用洋葱状碳等新型结构碳与碳化钨复合作为催化剂,在环己烷等脱氢反应中将有潜在的应用价值。

3 新型纳米碳/碳化钨在光电催化中的应用

近年来,光电催化材料的研发一直是研究的热点。在许多反应中,贵金属是性能优异的催化剂,但成本较高。利用碳/碳化钨作为光电催化材料替代贵金属具有潜在的应用前景。

以碳纳米管-石墨烯/碳化钨为电催化剂用于电催化析氢反应中,显示了优于其他催化剂和商用 Pt/C 催化剂的电化学活性^[14]。将介孔结构的碳/碳化钨作为氧化还原反应的催化剂,其具有较高的催化活性和稳定的电化学性能,在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解质溶液中,样品 WC/MG-900 的半波电势和极限电流密度仅比商用贵金属催化剂 Pt/C 分别低 50 mV 和 0.2 mA/cm²^[7]。以六角形的碳/碳化钨为电催化剂在电解水催化析氢反应中,表现出高稳定性,有望成为替代 Pt 的低成本催化剂^[30]。在光催化反应中,碳/碳化钨也有应用。文献报道了碳化钨在光催化作用下可有效地将苯酚降解为 CO₂ 和 H₂O,是降解低浓度酚类污染物的一种理想光催化剂^[31]。本课题组正在进行碳/碳化钨的合成及其在电催化领域的应用研究,期望新型纳米碳/碳化钨复合材料在光催化领域将有重要的应用。

4 新型纳米碳/碳化钨在其他领域的应用

目前,纳米碳/碳化钨由于比表面积大、纳米碳孔结构可控的优点,是良好的新型催化材料。除以上应用外,纳米碳/碳化钨有望在太阳能电池、环境等领域得到应用。一维柱状碳/碳化钨用作电催化剂时,染料敏化太阳能电池表现出 7.8% 的转换率,相当于 Pt 电极的 96%,说明碳/碳化钨具有良好的性能^[32]。以氧化石墨烯/碳化钨为催化剂的染料敏化太阳能电池的光电转换效率为 7.4%,优于 Pt 电极作为对电极的光电转换效率 6.9%^[33]。在气敏领域,本课题组现正致力于合成新型纳米碳/碳化钨的

复合材料,探索在检测有害挥发性有机物方面的应用,期望在环境领域得到新的应用。

5 结语与展望

新型纳米碳/碳化钨的制备方法已经不局限于传统的程序升温,已有文献报道了许多简单有效的新方法,为进一步研究制备新型纳米碳/碳化钨提供了依据;目前,纳米碳/碳化钨在催化加氢、脱氢、光电催化等领域已经得到了广泛应用,随着研究的深入,预计纳米碳/碳化钨在能源、环境等领域有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Chen Z, Qin M, Chen P, et al. Tungsten carbide/carbon composite synthesized by combustion-carbothermal reduction method as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41 (30): 13005-13013.
- [2] Yan Z, Xie J, Shen P K. Hollow molybdenum carbide sphere promoted Pt electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation reaction[J]. Journal of Power Sources, 2015, 286: 239-246.
- [3] Zhang H, Bo X, Guo L. Electrochemical preparation of Pt nanoparticles supported on porous graphene with ionic liquids: electrocatalyst for both methanol oxidation and H₂O₂ reduction[J]. Electrochimica Acta, 2016, 201: 117-124.
- [4] Ko A R, Lee Y W, Moon J S, et al. Ordered mesoporous tungsten carbide nanoplates as non-Pt catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 477: 102-108.
- [5] Srihalaji M, Mukherjee B, Islam A, et al. Microstructural and mechanical behavior of spark plasma sintered titanium carbide with hybrid reinforcement of tungsten carbide and carbon nanotubes[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 702: 10-21.
- [6] Wang L, Du T, Cheng J, et al. Enhanced activity of urea electrooxidation on nickel catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes[J]. Journal of Power Sources, 2015, 280: 550-554.
- [7] 崔香枝, 张琳琳, 曾黎明, 等. 石墨化介孔碳包裹 WC 纳米粒子的构建及其氧化还原性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(2): 213-220.
- [8] Shi M, Zhang W, Zhao D, et al. Reduced graphene oxide-supported tungsten carbide modified with ultralow-platinum and ruthenium-loading for methanol oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2014, 143: 222-231.
- [9] Li Z, Liu Z, Li B, et al. Hollow hemisphere-shaped macro-

- porous graphene/tungsten carbide/platinum nanocomposite as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 221: 31-40.
- [10] Xia L, Zhang M, Rong M, et al. An easy soft-template route to synthesis of wormhole-like mesoporous tungsten carbide/carbon composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(14): 1651-1655.
- [11] 刘军, 贺婉霞, 张大为, 等. 碳化钨/石墨烯气凝胶的合成及其电催化性能[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(11): 240-242.
- [12] Lang X, Shi M, Jiang Y, et al. Tungsten carbide/porous carbon core-shell nanocomposites as a catalyst support for methanol oxidation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 13873-13880.
- [13] 宁哲, 李卓, 宋华, 等. 微波合成 WCx/MWCNTs 及其电催化性能研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(5): 146-151.
- [14] Han S, Youn D H, Lee M H, et al. Tungsten carbide and CNT-graphene-supported Pd electrocatalyst toward electro-oxidation of hydrogen[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(9): 1483-1489.
- [15] He C, Tao J, Ke Y, et al. Graphene-supported small tungsten carbide nanocrystals promoting a Pd catalyst towards formic acid oxidation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(82): 66695-66703.
- [16] Shi M, Zhang W, Li Y, et al. Tungsten carbide-reduced graphene oxide intercalation compound as co-catalyst for methanol oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(11): 1851-1859.
- [17] Rahsepar M, Pakshir M, Nikolaev P, et al. A combined physicochemical and electrocatalytic study of microwave synthesized tungsten mono-carbide nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes as a co-catalyst for a proton-exchange membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15706-15717.
- [18] Fan X, Zhou H, Guo X. WC nanocrystals grown on vertically aligned carbon nanotubes: an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5125-5134.
- [19] Yan Z, Li F, Xie J, et al. Hollow tungsten carbide/carbon sphere promoted Pt electrocatalyst for efficient methanol oxidation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(9): 6790-6796.
- [20] Lang X, Shi M, Jiang Y, et al. Tungsten carbide/porous carbon core-shell nanocomposites as a catalyst support for methanol oxidation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 13873-13880.
- [21] Singla G, Singh K, Pandey O P. Catalytic activity of tungsten carbide-carbon (WC@C) core-shell structured for ethanol electro-oxidation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 186: 19-28.
- [22] Da Won B, Ham H, Cho J M, et al. Effect of Mn promoter on Rh/tungsten carbide on product distributions of alcohols and hydrocarbons by CO hydrogenation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 101535-101543.
- [23] Da Won B, Jeong M H, Kim M H, et al. Rh-Mn/tungsten carbides for direct synthesis of mixed alcohols from syngas: effects of tungsten carbide phases[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 255: 44-52.
- [24] Moreno-Castilla C, Alvarez-Merino M A, Carrasco-Marin F, et al. Tungsten and tungsten carbide supported on activated carbon: surface structures and performance for ethylene hydrogenation[J]. *Langmuir*, 2016, 17(5): 1752-1756.
- [25] Urzhuntsev G A, Kodenev E G, Echevskii G V. Prospects for using Mo- and W-containing catalysts in hydroisomerization: a patent review. II: catalysts based on molybdenum and tungsten carbides[J]. *Catalysis in Industry*, 2016, 8(3): 224-230.
- [26] Mehdad A, Jentoft R E, Jentoft F C. Passivation agents and conditions for Mo₂C and W₂C: effect on catalytic activity for toluene hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 347: 89-101.
- [27] Qi S, Yue J, Li Y Y, et al. Replacing platinum with tungsten carbide for decalin dehydrogenation [J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(8): 1443-1449.
- [28] Du J, Wu J, Guo T, et al. Catalytic performance of Mo₂C supported on onion-like carbon for dehydrogenation of cyclohexane[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(96): 53950-53953.
- [29] 杜建平, 赵江红, 朱珍平. 纳米碳颗粒负载碳化钨复合物的制备及其催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2008, 37(5): 25-27.
- [30] Göhl D, Mingers A M, Geiger S, et al. Electrochemical stability of hexagonal tungsten carbide in the potential window of fuel cells and water electrolyzers investigated in a half-cell configuration[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 270: 70-76.
- [31] Zheng L, Dong Z, Xiong L, et al. Preparation of WC/TiO₂ nanocomposite interfacial photocatalyst and its photocatalytic degradation of phenol pollutant [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(11): 2806-2814.
- [32] Jeong I, Lee J, Joseph K L V, et al. Low-cost electrospun WC/C composite nanofiber as a powerful platinum-free counter electrode for dye sensitized solar cell[J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 392-400.
- [33] Chen L, Chen W, Wang E. Graphene with cobalt oxide and tungsten carbide as a low-cost counter electrode catalyst applied in Pt-free dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 380: 18-25.