

研究论文

α -硝基萘在介孔结构碳化钨催化剂上的 电化学还原行为

盛江峰, 马淳安, 张 诚, 李国华, 张维民

(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, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以喷雾干燥处理的偏钨酸铵为前驱体, 分别采用 CH_4/H_2 和 CO/CO_2 为还原碳化气氛, 利用固定床气固反应法制备了两种具有介孔结构的碳化钨 (WC) 粉末. 以 WC 粉末作为电催化材料制成了碳化钨粉末微电极 (WC-PME), 并采用循环伏安和线性扫描等方法研究了酸性溶液中两种介孔结构 WC 对 α -硝基萘 (NP) 电还原过程中的电催化行为. 结果表明, 以 CH_4/H_2 为还原碳化气氛所制备的 WC 粉末, 其制成的粉末微电极对 NP 具有更良好的电催化活性, 这主要与该 WC 粉末的结构形貌及其制备后的处理工艺有关, 同时该 WC-PME 具有良好的化学稳定性.

关键词: 碳化钨; 粉末微电极; α -硝基萘; 电化学还原

中图分类号: O 646

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 10-2355-06

Electrochemical reduction behavior of α -nitronaphthalene on tungsten carbide catalysts with meso-porosity

SHENG Jiangfeng, MA Chun'an, ZHANG Cheng, LI Guohua, ZHANG Weimin

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

Abstract: By using ammonium metatungstate (AMT) which was treated by spay drying as precursors, two different hollow global tungsten carbide (WC) catalysts with meso-porosity were prepared by the gas-solid reaction in the atmosphere of CH_4/H_2 and CO/CO_2 respectively. Tungsten carbide powder microelectrodes (WC-PMEs) were prepared from the above WC powders. The electrochemical reduction behavior of α -nitronaphthalene (NP) on the WC-PME was investigated by using the electrochemical techniques of cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry. The result showed that the powder microelectrode with WC prepared in the CH_4/H_2 atmosphere showed better catalytic activity for α -nitronaphthalene electrochemical reduction. This result was mainly attributed to different post treatments and surface morphological structures of two types of WC powders. Moreover, the WC-PME with WC prepared in the CH_4/H_2 atmosphere showed good chemical stability.

Key words: tungsten carbide; powder microelectrode; α -nitronaphthalene; electrochemical reduction

2005-08-26 收到初稿, 2006-05-13 收到修改稿.

联系人: 马淳安, 第一作者: 盛江峰 (1980—), 男, 博士研究生.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20376074, 20476097);
国家基础研究重大项目前期研究专项基金项目 (2003CCA01300).

Received date: 2005-08-26.

Corresponding author: Prof. MA Chun'an. E-mail: science@zjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20376074, 20476097) and the National Basic Research Priorities Programme (2003CCA01300).

引 言

碳化钨 (WC) 是一种性能优良的非贵金属催化材料, 20 世纪 60 年代初, Gaziev 等^[1] 就已发现 WC 对环己烷脱氢、乙苯脱氢制苯乙烯具有良好的催化活性, 因此 WC 催化剂的研究受到了人们的关注^[2-10]. 另外, WC 还具有很强的耐酸性, 良好的导电性和较好的电催化活性^[11]. 在电化学领域, WC 可作为酸性燃料电池中的氢阳极和电解中的活性阴极^[12-13].

在电化学催化活性评价过程中, 与传统方法制备的粉末电极相比, 粉末微电极具有如下优点: (1) 粉末用量少, 一般只需几微克; (2) 制备方法简易, 不需要黏结剂和导电添加剂, 也不需要热压和烧结等工艺; (3) 电极厚度很薄, 较易实现电极的均匀极化.

芳族硝基化合物的电还原反应是有机电合成领域中的一类重要化学反应, 也是绿色化学合成中的重要组成部分, 已受到人们的高度重视和关注^[14-18]. 另外, 在这一领域选择电催化活性高的电极材料, 是有机物电还原反应过程中的关键问题之一. 鉴于 WC 催化剂良好的电催化性能, 若能将它用于芳族硝基化合物的电还原反应, 则具有重要的现实意义和应用前景, 这方面的研究工作本课题组已有一定的研究积累, 并取得一些较好的结果^[14-20], 但用 WC 催化剂对萘环硝基化合物上的电还原反应的研究则刚刚开始, 且国内外文献中至今尚未见报道. 控制不同的电解条件, 电化学还原硝基萘的可能产物为 1-氨基-5-萘酚或 1-萘胺, 它们都是重要的有机化工原料及中间体. 本文将采用不同制备方法制得的两种 WC 粉体制成粉末微电极, 采用循环伏安和线性扫描等方法探讨了 WC 催化剂在 α -硝基萘电还原过程中的电催化行为及其电还原性能.

1 实验

1.1 试剂与仪器

偏钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{AMT})]$ 、 WO_3 ($\geq 89\%$)、 H_2 ($\geq 99.99\%$)、 CH_4 ($\geq 99.98\%$)、 CO ($\geq 99.98\%$)、 CO_2 ($\geq 90\%$)、硫酸和 α -硝基萘 (NP) 为分析纯.

喷雾干燥仪 (BÜCHI Spray Dryer B-290), 管式电阻炉 (SK2-2-10), 温度控制器 (KSJ 系列),

EDS (X 射线能谱仪, Thermo NORAN VAN-TAGE EIS), SEM (Hitachi S-4700 II), X 射线衍射分析仪 (XRD) (Thermo ARL SCINTAG X' TRA, CuK_α 靶, 管流 40 mA, 管压 45 kV, 步长 0.04° , 扫描速度 $2.4 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$, 范围 $15^\circ \sim 80^\circ$).

1.2 WC 粉体的制备

以喷雾干燥后的偏钨酸铵为前驱体, CH_4/H_2 还原性气体为碳源, 采用“阶跃”式升温方式将炉内温度升高至 850°C , 保温 8 h, 后通微量 H_2 4 h 以除去 WC 表面的积炭. 并采用急冷技术获得 WC 粉末样品 (记为 WC_1); 用同样的方法以 CO/CO_2 还原性气体为碳源, 在 850°C 下恒温 8 h (用 CO_2 本身的作用平衡 CO 的歧化反应来防止 WC 表面积炭), 直接采用急冷技术获得 WC 粉末样品 (记为 WC_2)^[19].

1.3 碳化钨粉末微电极的制备

将直径为 $60 \mu\text{m}$ 的铂丝一端与导线相连, 另一端与玻璃管熔封在一起, 将封有铂丝的一端磨平抛光制成铂微盘电极, 然后将 Pt 微电极放入沸腾的王水中进行腐蚀, 控制腐蚀的时间得到深度为 $60 \mu\text{m}$ 的空穴, 然后将腐蚀好的 Pt 微电极与 WC 粉末充分挤压和研磨, 在空穴内填实 WC 粉末, 即制成碳化钨粉末微电极 (WC-PME)^[20].

1.4 电化学测试

电化学测试所用的仪器为 CHI660B 型电化学工作站, 测试过程在三电极体系中进行, 其中工作电极室与对电极室之间用多孔陶瓷隔膜隔开. 工作电极为 WC-PME, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 对电极为大面积 Pt 片. 在本文中提到的电位均相对于 SCE, 峰电流已扣除背景电流. 实验测试在 $(313 \pm 0.1) \text{K}$ 下进行, 电解液为含 $0.001 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NP 的 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液. 在测试之前电解液先鼓 N_2 30 min, 以除去电解液中的溶解氧.

2 结果与讨论

2.1 WC 粉体的 XRD 分析和形貌表征

图 1 为两种不同制备方法制得的 WC 粉末 XRD 图谱. 从图谱上可以看到, 2θ 为 31.60° 、 35.76° 和 48.40° 处有 3 个最强的衍射峰, 分别对应 WC 的 (001)、(100) 和 (101) 这 3 个晶面; 此外, 有几处相对较弱的衍射峰, 其 2θ 值依次为

64.06°、65.90°、73.26°、75.44°和 76.96°，分别为 WC 晶面 (110)、(002)、(111)、(200) 和 (102)。两种粉末的 X 射线衍射数据中的 2θ 值与 25-1047 标准数据的 2θ 值相比基本一致，这说明上述样品的物相组成均以 WC 相为主，两种 WC 在物相上没有明显的差异。但 WC₁ 比 WC₂ 的衍射峰强度弱，相反，WC₂ 的半峰宽度比 WC₁ 小，这说明 WC₁ 具有更细的晶粒度。

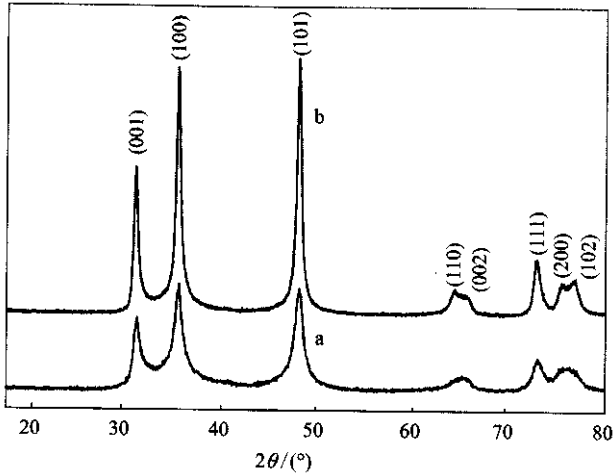


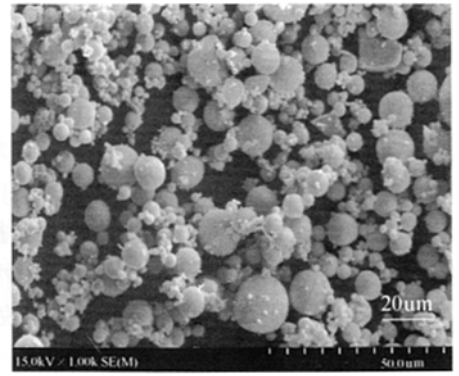
Fig. 1 XRD patterns of tungsten carbides
a—WC₁; b—WC₂

表 1 是两种 WC 粉末 EDS 图谱的化学组成分析。WC₁ 中碳占粉末质量的 4.65%，WC₂ 中碳占粉末质量 5.69%。结合 XRD 分析表明，两种粉末都以 WC 为主相，WC₁ 中的含碳量小于 WC₂，显然 WC₁ 表面的积炭要比 WC₂ 少，所以 WC 粉末制备后期采用 H₂ 除炭比 CO₂ 气氛抑制积炭更有效。粉末中有一定量的氧存在，这可能是试样暴露大气后部分高活性碳化钨晶粒在空气中氧化所致。

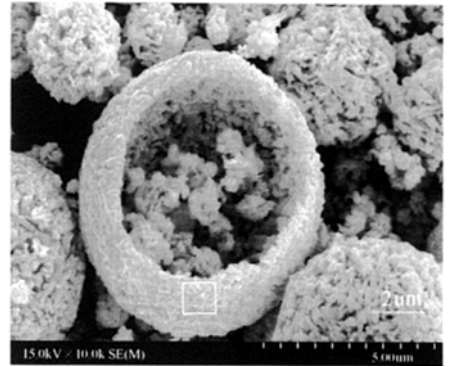
Table 1 Chemistry element of different tungsten carbides by EDS

Element	WC ₁ / % (mass)	WC ₂ / % (mass)
C	4.65	5.69
O	0.98	0.97
W	94.37	93.34

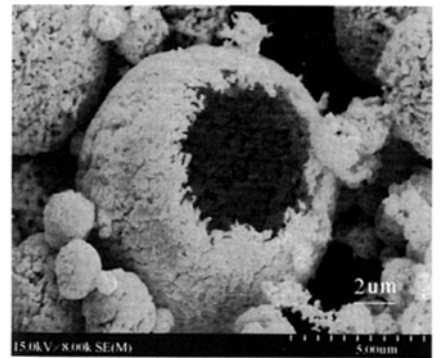
图 2 为样品的 SEM 照片，其中图 2 (a) 为经喷雾干燥工艺处理后的 AMT 前躯体形貌，由图 2 (a) 可知，所制备的 AMT 前躯体具有球形、表面光滑、粒度均匀 (3~12 μm) 的特性，适合于后期的气固反应工艺操作。图 2 (b) 为 WC₁ 粉体的表面形貌，样品中球形颗粒为空心结构，而且球体



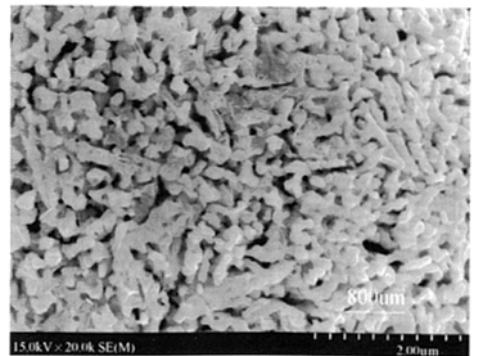
(a) AMT



(b) WC₁



(c) WC₂



(d) meso-porosity on surface of WC₁

Fig. 2 SEM images of different powders

表面布满了凹凸不平的孔隙，球中有少量团簇颗粒

均匀分散. 图 2 (c) 为 WC₂ 粉体的表面形貌, 所制备的粉末也为空心结构, 但与 WC₁ 形貌相比, 其结构为中空球形. 图 2 (d) 为 WC₁ 球体表面部位的放大, 从图中可以看出, 球体表面由大小不一的短柱状小颗粒构成, 短柱状小颗粒之间由形状各异、大小不等的孔隙构成, 这些孔隙大多在 200 nm 以下, 属于介孔范畴, 孔隙之间相互连接, 并将球体内的空洞与外部连通. 从总体来说两种 WC 粉末基本继承了偏钨酸铵前驱体粉末的形貌特征, 表面具有介孔结构, 通过不同的气氛进行气固反应和不同的后处理工艺, 粉末的形貌和织构略显不同.

2.2 α-硝基萘在 WC 粉末微电极上的电还原性能

图 3 给出了 NP 在两种不同 WC 粉末微电极上的线性扫描曲线. 两条曲线在电位 -0.24 V 左右都出现了一个 NP 电还原极化峰, 其中 NP 在 WC₁-PME 上的还原峰电流达到 2.4 μA, 比在 WC₂-PME 上的还原峰电流高出 9 倍多. 由此可见, WC 粉末的制备方法导致了其电催化性能的差异, 而这种差异与两种 WC 粉末的晶粒度和形貌结构密切相关. 显然, 在 WC 制备后期采用 H₂ 除炭比用 CO₂ 气氛抑制积炭更有效, 所以 WC₁ 具有更清洁的表面, 有利于 NP 电催化还原的进行.

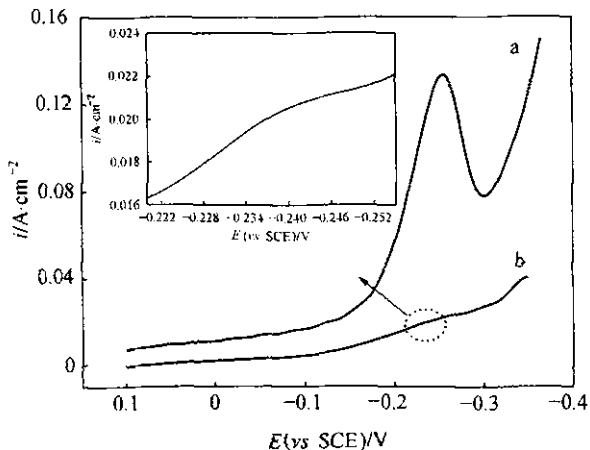


Fig. 3 Linear sweep voltammograms of different WC-PMEs in 0.001 mol · L⁻¹ α-nitronaphthalene (NP) + 1.0 mol · L⁻¹ H₂SO₄ at scan rate of 50 mV · s⁻¹
a—WC₁-PME; b—WC₂-PME

为此, 在以下的实验中, 选择对 NP 电还原性能较好的 WC₁-PME 为研究对象, 探讨其在 NP 体系中的电催化性能.

图 4 为 NP 在 WC₁-PME 上的循环伏安图, 从图中可以看出, WC₁-PME 在纯硫酸溶液中除析氢

峰外, 没有其他相应的电流峰, 析氢电位在 -0.27 V 附近. 加入 NP 后, 出现了明显的阴极电流峰, 表明 NP 在 WC₁-PME 上发生了阴极还原反应. 对比图 4 (a) 和 (b) 可以发现, NP 还原峰电位在 -0.24 V 左右, 此时析氢电位负移至 -0.35 V 以后, 表明 WC₁-PME 上 NP 和 H⁺ 的还原存在着竞争反应, NP 在竞争中占优势, 反向扫描时无氧化峰出现, 表明该反应为不可逆反应.

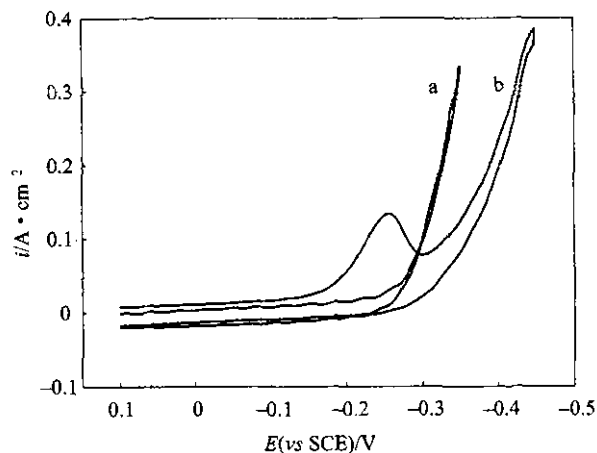


Fig. 4 Cyclic voltammograms of NP on WC₁-PME at scan rate of 50 mV · s⁻¹
a—1.0 mol · L⁻¹ H₂SO₄; b—0.001 mol · L⁻¹ NP+1.0 mol · L⁻¹ H₂SO₄

2.3 α-硝基萘在 WC₁-PME 上的电还原稳定性

图 5 为 WC₁-PME 在含有 0.001 mol · L⁻¹ NP 的 H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 在电解液温度为 40℃, 扫描速度为 100 mV · s⁻¹, 电极电势在 -0.45 ~ 0.10 V 范围内扫描 100 个循环, 观察电极电流的变化情况. 从图 5 可以看到, NP 的还原反应在 WC₁-PME 上的第 1 个循环时的电流比其他各循环周都要高出很多, 主要原因是电极静置于反应溶液后, NP 已经扩散到 WC 多孔粉末微电极的孔内部, 大大增加了电极的催化反应面积, 提高了催化剂的利用率, 导致峰电流最大. 而从第 2 个循环开始, 峰电流下降并趋于稳定, 这是由于孔内部的 NP 已经被消耗, 而外层溶液未扩散到孔内部就已经在液固界面反应, 电极反应的有效面积减少, 第 2 个循环 NP 的还原峰电流密度值仍达到了 0.097 A · cm⁻²; 当第 100 个循环时, 其还原峰电流密度下降至 0.089 A · cm⁻², 循环伏安曲线中的第 100 个循环与第 2 个循环中的电流值基本没有变化, 衰减量仅为 8.6%, 说明该 WC₁-PME 在 NP 的酸性溶液中具有很稳定的电催化性能. 峰电流衰减的原

因可能是由于反应溶液浓度的轻微下降和反应产物在电极表面的吸附造成的。

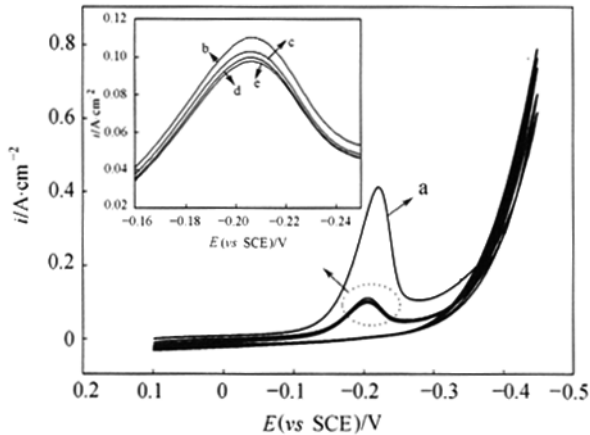


Fig. 5 Cyclic voltammograms of WC₁-PME in 0.001 mol · L⁻¹ NP + 1.0 mol · L⁻¹ H₂SO₄ at scan rate of 100 mV · s⁻¹
a—1st cycle; b—2nd cycle; c—10th cycle; d—50th cycle; e—100th cycle

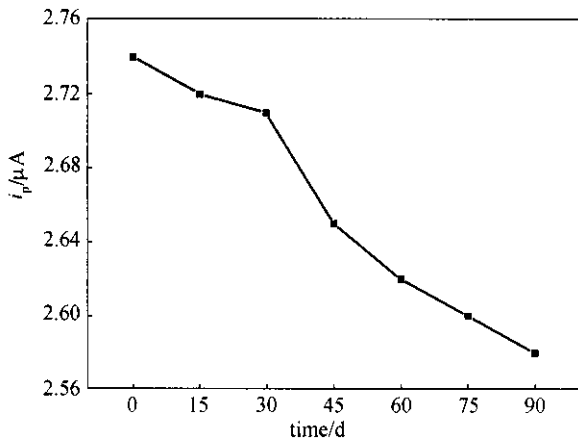


Fig. 6 Effect of storage period on NP cathodic peak current on WC₁-PME at room temperature ($C_{NP} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_{H_2SO_4} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; scan rate 100 mV · s⁻¹)

图 6 为 WC₁-PME 在室温暴露放置不同时间后, NP 的还原峰电流变化曲线。可以发现, WC₁-PME 放置 90 天后, NP 的还原峰电流与第 1 次测试相比, 衰减量仅为 5.8%, WC₁ 依然保持很高的催化活性, 说明用该粉末制备的微电极当暴露在空气中时其化学性质较为稳定。

3 结 论

(1) 以喷雾干燥处理的 AMT 为前驱体, 采用 CH₄/H₂ 和 CO/CO₂ 为还原碳化气氛都能制备出

WC 粉末, 两种 WC 都继承了前驱体的形貌, 并且具有介孔结构, 但它们的微细结构、形貌略显不同。

(2) 通过循环伏安和线性扫描等方法研究了酸性溶液中两种介孔结构 WC 对 NP 电还原过程中的电催化行为。结果表明, 以 CH₄/H₂ 为气氛所制备的 WC 具有更高的电催化活性, 其原因可能是该种 WC 粉末具有更清洁的表面和更大的比表面积。

(3) WC₁ 具有很好的化学稳定性, 经过 100 个循环的电还原反应, 用 WC₁ 制备的微电极对 NP 的还原峰电流基本上没有衰减, 在空气中暴露放置 90 天后, NP 的还原峰电流衰减量仅为 5.8%, 依然保持很高的电催化活性。

References

- [1] Gaziev G A, Krylov O V, Roginskii S Z. Dehydrogenation of cyclohexane on certain carbides, borides, and silicides. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1961, 140: 863-869
- [2] Levy R B, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, 181: 547-548
- [3] Bohm H. New non-noble metal anode catalysts for acid fuel cells. *Nature*, 1970, 227: 483-484
- [4] Ma Chun'an, Zhang Wenkui, Chen Danhong, Zhou Bangxing. Preparation and electrocatalytic properties of tungsten carbide electrocatalysts. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2002, 12 (6): 1015-1019
- [5] Ma Chun'an, Gan Yongping, Chu Youqun, Huang Hui, Chen Danhong, Zhou Bangxing. Electro-oxidation behavior of tungsten carbide electrode in different electrolytes. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2004, 14 (1): 11-14
- [6] Ma Chun'an (马淳安), Yang Zuwang (杨祖望), Zhou Yunhong (周运鸿), Zha Quanxing (查全性). Research on the waterproof gas-diffusion electrode of tungsten carbide. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 1990, 6 (5): 622-628
- [7] Ma Chun'an (马淳安), Zhou Yunhong (周运鸿), Zha Quanxing (查全性). Electrochemical stability of tungsten carbide catalyst. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 1990, 7 (2): 74-76
- [8] Ma Chun'an (马淳安), Huang Ye (黄焯), Tong Shaoping (童少平), Zhang Weimin (张维民). The catalytic behavior of tungsten carbide for the electroreduction on *p*-nitrophenol. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2005, 21 (7): 721-724
- [9] Zheng Huajun (郑华均), Ma Chun'an (马淳安), Huang Jianguo (黄建国). Preparation of nanostructure tungsten carbide thin films and its catalytic property in methanol oxidation. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, 56 (5): 947-950

- [10] Zhang Yongfan (章永凡), Lin Wei (林伟), Wang Wenfeng (王文峰), Li Junqian (李俊钱). A first principle study on the phase stability and chemical bonding of the 3d transition metal carbides. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2004, **62**: 1041-1048
- [11] Keller V, Wehrer P, Garin F, Ducros R, Maire G. Catalytic activity of bulk tungsten carbides for alkane reforming (II); Catalytic activity of tungsten carbides modified by oxygen. *J. Catal.*, 1997, **166**: 125-135
- [12] Ross P N, Stonehart P. The relation of surface structure to the electrocatalytic activity of tungsten carbide. *J. Catal.*, 1977, **48**: 42-59
- [13] Burstein G T, Barnett C J, Kucernak R J. Anodic oxidation of methanol using a new base electrocatalyst. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (7): 139-143
- [14] Ma Chun'an (马淳安). Introduction to Synthetic Organic Electrochemistry (有机电化学合成导论). Beijing: Science Publication, 2002
- [15] Ma Chun'an (马淳安), Chu Youqun (褚有群), Tong Shaoping (童少平), Mao Xinbiao (毛信表), Li Meichao (李美超), Zhu Yinghong (朱英红). Green electrochemical synthesis of *p*-aminophenol and industrialization. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (12): 1971-1975
- [16] Ma Chun'an (马淳安), Zhang Wenkui (张文魁), Huang Hui (黄辉), Gan Yongping (甘永平), Mao Xinbiao (毛信表), Li Meichao (李美超), Chen Litao (陈丽涛). A study on scale-up of the electrochemical reduction of nitrobenzene to *p*-aminophenol. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2001, **15** (5): 453-457
- [17] Ma Chun'an (马淳安), Zhang Wenkui (张文魁), Huang Hui (黄辉), Gan Yongping (甘永平), Liu Meixing (刘美星), Tong Shaoping (童少平). Study on electrochemical reduction properties of nitrobenzene. *Electrochemistry (China)* (电化学), 1999, **5** (4): 395-400
- [18] Ma Chun'an (马淳安), Chu Youqun (褚有群), Zhu Yinghong (朱英红), Xu Zhihua (徐志花). Electrochemical reduction of nitrobenzene on the WC electrode in acidic solution. *Electrochemistry (China)* (电化学), 2004, **10** (3): 298-302
- [19] Ma Chun'an (马淳安), Zhang Weimin (张维民), Li Guohua (李国华). Preparation of hollow global tungsten carbide (WC) catalysts with meso-porosity and its characterization. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2005, **63** (12): 1151-1154
- [20] Cachet-Vicier C, Vicier V, Cha C S. Electrochemistry of power material studied by means of the cavity microelectrode (CME). *Electrochim. Acta*, 2001, **47**: 181-189