



介孔碳化钨纳米片的制备与电催化性能

杨 威¹, 孙海标¹, 喻 洋¹, 佟明兴¹, 谢伟淼¹, 李国华^{1,2}

(1. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310032;

2. 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, 杭州 310032)

摘 要: 以钨酸钠为前驱体, 通过水热自组装合成钨酸纳米片, 再将其在氢气/甲烷混合气氛中还原碳化获得碳化钨纳米片。采用场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射、透射电子显微镜和氮吸附等手段对样品形貌、晶相、微结构和比表面积进行分析与表征; 采用粉末微电极和循环伏安法测试样品的电催化性能。结果表明: 样品颗粒为方形片状, 长和宽为 600~800 nm, 厚约 90 nm; 样品由碳化钨和碳化二钨组成; 纳米片由纳米颗粒和孔隙构成; 样品的比表面积为 31 m²/g, 平均孔径为 3.5 nm; 碳化钨纳米片呈介孔结构, 碳化钨纳米片对甲醇电催化氧化具有良好的活性, 并具有与铂类似的催化性能。

关键词: 碳化钨; 纳米片; 介孔; 电催化性能; 类铂性能

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation and electrocatalytic property of tungsten carbide nanoplate with mesoporosity

YANG Wei¹, SUN Hai-biao¹, YU Yang¹, TONG Ming-xing¹, XIE Wei-miao¹, LI Guo-hua^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. State Key Laboratory of Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Tungsten trioxide nanoplate was prepared by hydrothermal self-assembling method using sodium tungstate as precursor, then the nanoplate was reduced and carbonized under H₂ and CH₄ atmosphere to get tungsten carbide nanoplate. The morphology, crystal phase, microstructure and specific area of the samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, transmission electron microscopy and Brunauer–Emmett–Teller surface tester. The electrocatalytic property of the nanoplate was measured through power microelectrode approach with cyclic voltammetry using a three-electrode system in acidic aqueous solution. The results show that the morphology of the sample is regular square plate, with length and width of 600~800 nm and thickness of around 90 nm, respectively; the crystal phase of the sample is composed of monotungsten carbide and bitungsten carbide; the nanoplate constitutes of nanoparticles and pores; the specific area of the sample is 31 m²/g, and the average diameter of the pore is around 3.5 nm. The nanoplate with mesoporosity is active to methanol electrocatalytic oxidation, and its electrocatalytic property is similar to that of platinum.

Key words: tungsten carbide; nanoplate; mesoporosity; electrocatalytic property; platinum similarity

过渡金属碳化物(包括碳化钼、碳化钛、碳化钨、碳化钒等)具有独特的物理化学性能, 如机械强度高、

导电率高、热稳定和化学稳定性好^[1-2], 以及较好的催化活性等, 这些性能使其受到越来越多的关注。自发

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21173193, 213001154); 浙江省自然科学基金资助项目(Y4080209, Y406094); 浙江省绿色化学合成技术重点创新团队项目(G1201101001601/001); 浙江省贵金属催化材料与技术重点实验室开放基金资助项目

收稿日期: 2015-02-09; **修订日期:** 2015-06-08

通信作者: 李国华, 教授, 博士; 电话: 0571-88320418; E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

现碳化钨(WC)具有类铂电催化活性^[3]和抗CO中毒能力^[4]以来,国内外专家学者在碳化钨制备与应用性能方面开展了大量研究工作^[5-8],特别是在纳米碳化钨的形貌控制与性能研究方面已有关于WC纳米棒^[9]、WC微球^[10]和介孔空心球状WC^[11]的研究报道,普遍认为形貌控制可有效地提高WC的催化性能。

有研究表明^[12],与其他形貌的催化材料相比,二维结构的纳米片可提供大量的表面原子和更多的反应活性中心,是一种理想的催化剂结构。纳米片超薄的几何特征有利于催化反应过程中荷载子快速地从内部传输至表面,从而加快反应进程^[13]。介孔材料不仅具有较大的比表面积,较强的吸附能力,且相互联通的孔道能成为物质交换场所,可提高单位质量催化剂的催化效率;作为催化剂载体时,也可提升催化剂的性能^[14]。如WANG等^[15]以具有大比表面积的纳米链状介孔碳化钨作为铂的载体,制备的催化剂对甲醇的电催化氧化性能比商用Pt/C的性能好,并具有抗CO中毒的能力。胡仙超等^[16]以模板法制备的介孔碳化钨,载铂后对甲醇的电催化氧化表现出良好的活性和稳定性。REN等^[17]将Ni/Pt催化剂的Pt基底替换为WC,比较了Ni/WC与Ni/Pt对乙醇的降解反应,证明WC可替代Pt催化剂。

受上述研究工作启发,本文作者将水热自组装合成与原位还原碳化技术结合,制备了具有介孔结构的WC/W₂C纳米片,分析了这种结构与其电催化性能的关系,首次报道了介孔碳化钨纳米片的类铂电催化活性,为碳化钨催化材料的形貌控制与性能提高提供了一种新思路。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 前驱体制备

称取1.32 g 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产)溶于20 mL 去离子水,在搅拌条件下逐滴滴加于2 mol/L的HCl溶液中,调节pH为1,得到黄绿色溶胶,加入0.14 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产),搅拌0.5 h,转移至50 mL的简易反应釜内,100 °C恒温反应4 h,离心分离得到黄色沉淀,经去离子水多次洗涤至中性,最后用乙醇分散,60 °C干燥后研磨即得黄色前驱体粉末。

1.1.2 样品制备

取适量前驱体粉体置于石英舟内,将装有前驱体的石英舟推入管式电阻炉中进行还原碳化。还原碳化过程中,首先通入氮气30 min,以排除管式炉中的空气,再切换为氢气与甲烷的混合气体,其中,氢气与甲烷的体积比为2:3;同时,采用程序升温方式将管式炉的温度升高至设定温度,并恒温6 h;最后在氮气保护下降温至40 °C以下,从石英舟内取出粉末即得样品。

1.2 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌、晶相组成和微结构进行了表征。其中,使用Hitachi S-4700 II型场发射扫描电镜表征样品的显微形貌;采用荷兰PANalytical公司生产的X'Pert PRO型X射线衍射仪表征样品的晶相组成,X射线源为Cu靶, K_α 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),管电流40 mA,管电压40 kV,步长0.04°;采用荷兰Philips-FEI公司生产的300 kV高分辨透射电子显微镜(Tecna G2 F30 S-Twin)表征样品的微结构。

1.3 样品的电化学测试

电化学性能测试所用仪器为CHI660d型电化学工作站,测试过程采用三电极体系和循环伏安法,工作电极为填充了WC样品的粉末微电极(WC-PME),微电极微孔孔径为60 μm ,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为大面积(20 mm×10 mm)Pt片。在本实验中提到的电位均相对于SCE。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶相组成

图1(a)所示为前驱体的XRD谱。从图1(a)中可以看出,前驱体主要衍射峰的 2θ 为16.51°、25.63°、34.15°、34.93°和35.04°,可分别归属于钨酸($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的(020)、(111)、(200)、(002)和(131)晶面(PDF: 84-0886)。这说明前驱体为纯度较高的钨酸。上述晶面中,晶面(020)和(111)的峰强较高,这说明经水热法制备的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶度较高。

在图1(b)中,曲线b-1所示为钨酸前驱体经700 °C还原碳化6 h得到样品的XRD谱。在曲线b-1中, 2θ

为 31.49° 、 35.71° 、 48.25° 、 73.14° 和 75.56° 处的衍射峰可分别归属于碳化钨(WC)的(001)、(100)、(101)、(111)和(200)晶面(PDF: 72-0097); 2θ 为 37.71° 、 40.16° 和 61.74° 处的衍射峰可分别归属于碳化二钨(W_2C)的(002)、(101)、(110)晶面(PDF: 35-0776)。这说明 700°C 还原碳化所获得的样品由 WC 和 W_2C 两个物相组成。在图 1(b)中, 曲线 b-2 所示为前驱体经 750°C 还原碳化 6 h 得到的样品的 XRD 谱。曲线 b-2 中, 2θ 为 31.35° 、 35.46° 、 48.20° 、 63.87° 、 73.13° 和 75.59° 处的衍射峰可分别归属于 WC 的(001)、(100)、(101)、(110)、(111)和(200)晶面(PDF: 72-0097)。这说明 750°C 还原碳化所获得的样品的主要物相为 WC。

比较曲线 b-1 和 b-2 可知, 当还原碳化温度由 700°C 升至 750°C , W_2C 相的衍射峰基本消失, WC 相衍射峰明显增强。这反映样品 b-1 中 W_2C 相的存在是由于还原碳化过程不充分所致。随着温度的升高, 碳原子继续扩散进入样品晶格内, W_2C 则进一步转化为 WC。这说明在甲烷/氢气混合气氛中, 在 700°C 相对较低的温度下, 可通过适当延长反应时间或提高反应温度制备出纯度较高的 WC。综上所述, 前驱体在还原碳化反应中可能存在以下物相转变过程:

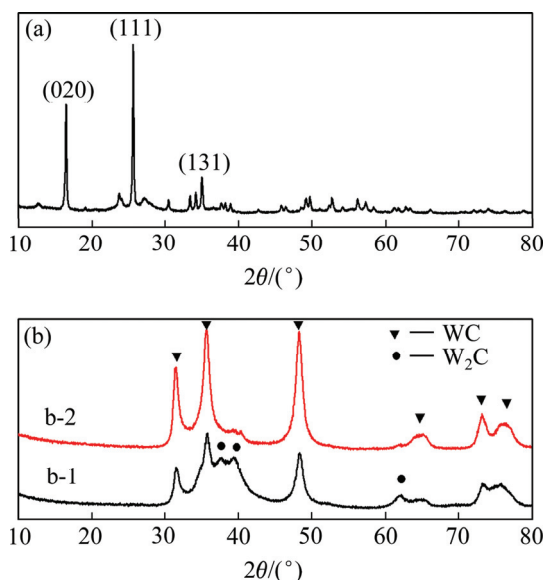
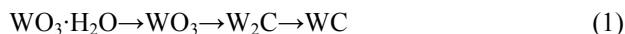


图 1 前驱体和样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of precursor(a) and sample(b)

2.2 样品形貌

图 2(a)所示为钨酸前驱体的 SEM 像。从图 2(a)可以看出, 样品的显微颗粒基本呈规则的方形片状结构, 片与片之间分散良好, 表面光洁, 边缘整齐, 片

的长和宽为 $600\sim 800\text{ nm}$, 厚为 90 nm 左右。图 2(b)所示为钨酸前驱体经 700°C 还原碳化后的 SEM 像。与图 2(a)相比, 样品的片状结构基本保持不变, 片的大小也未发生显著变化, 边缘整齐, 但表面不光洁, 出现大量孔隙。这说明经还原碳化后, 纳米片中有部分物质流失而导致大量孔隙的形成。图 2(c)所示为钨酸前驱体经 750°C 还原碳化后的 SEM 像。与图 2(b)相比, 图 2(c)中样品的颗粒呈不规则片状, 边缘变得不规整。由此可知, 700°C 左右是维持纳米片状形貌的较适合温度, 若还原碳化温度高于此温度, 侧前驱体的片状形貌难以保留。

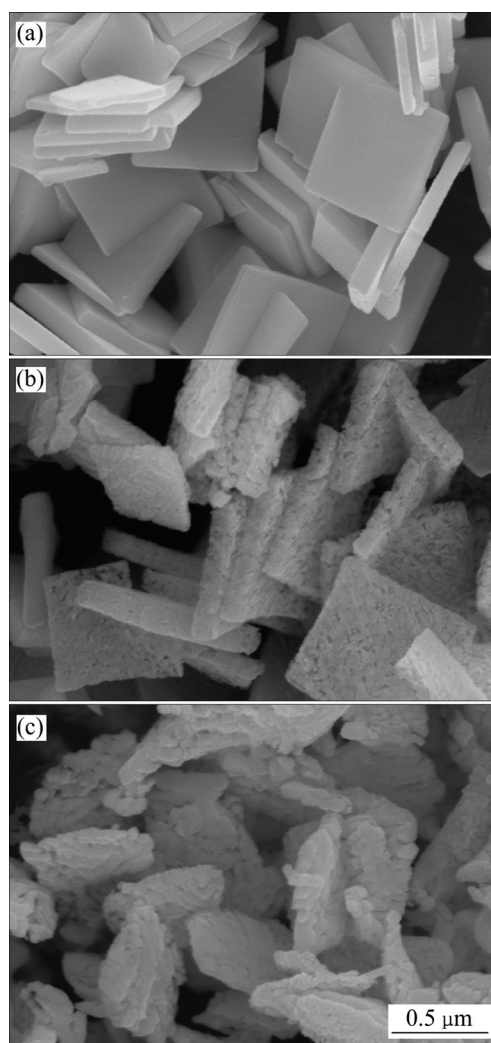


图 2 前驱体和不同碳化温度样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of precursor(a) and samples carbonized at temperatures of 700°C (b) and 750°C (c)

对比图 2(b)与图 2(c)可知, 两种样品虽然形貌存在差异, 但颗粒大小基本相近。这说明样品形貌与反应温度密切相关, 即温度升高, 规则形貌的纳米片向不规则形貌的纳米片转变。这种形貌变化与氧化钨的

晶体结构转变有关。钨酸前驱体($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)是以钨氧 $[\text{WO}_6]$ 八面体为基本结构单元, 其中, 4 个氧位于同一平面内与中心钨构成钨氧键, 另两个氧分别位于该平面两侧与钨构成钨氧键, 相邻两个 $[\text{WO}_6]$ 八面体通过一个桥氧连接构成了层状结构^[18], 位于 $[\text{WO}_6]$ 八面体两顶角的氧各与一氢相连, 形成 $[\text{WO}_5(\text{OH}_2)]$ 基本结构单元^[19], 该氢原子同时又与其他层内的 $[\text{WO}_5(\text{OH}_2)]$ 顶角氧形成氢键而相互作用, 如此形成二维的层状结构。

图 3 所示为 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水微结构的演变示意图。在高温($\geq 450^\circ\text{C}$)条件下, 层间的氢键因脱水而被破

坏, 脱去一个 H_2O 分子而形成 $[\text{W}-\text{O}-\text{W}]$ 桥氧连接, 即脱除一个水分子, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 随之转变为 WO_3 。在还原碳化过程中, 管式炉的温度逐渐升至设定温度, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱羟基速度缓慢, 脱去一分子水后, $[\text{WO}_6]$ 八面体层基本保持, 其晶格结构仅发生很小程度的扭曲。这是还原碳化后 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的片状结构在样品中仍然能够保持的原因。

2.3 样品的显微结构

图 4 所示为前驱体 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片和 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 纳米片样品的 TEM 像。纳米片样品呈方形薄片(见

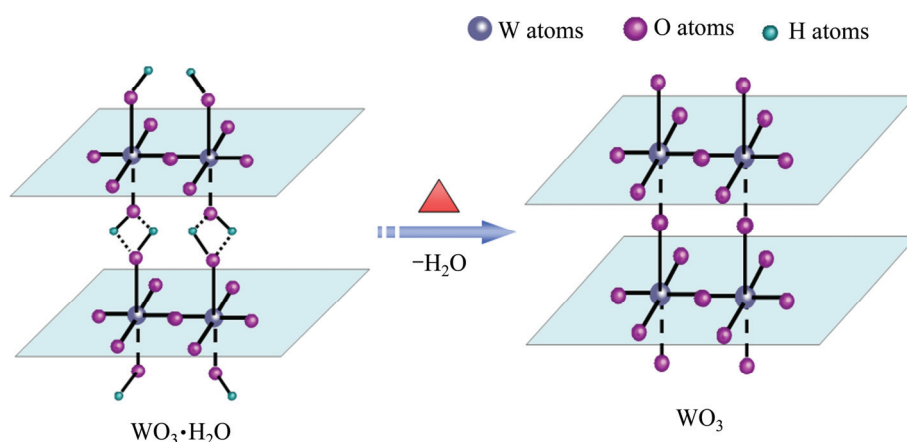


图 3 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水微结构演变示意图

Fig. 3 Schematic diagram of microstructure transformation of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydrolyzation

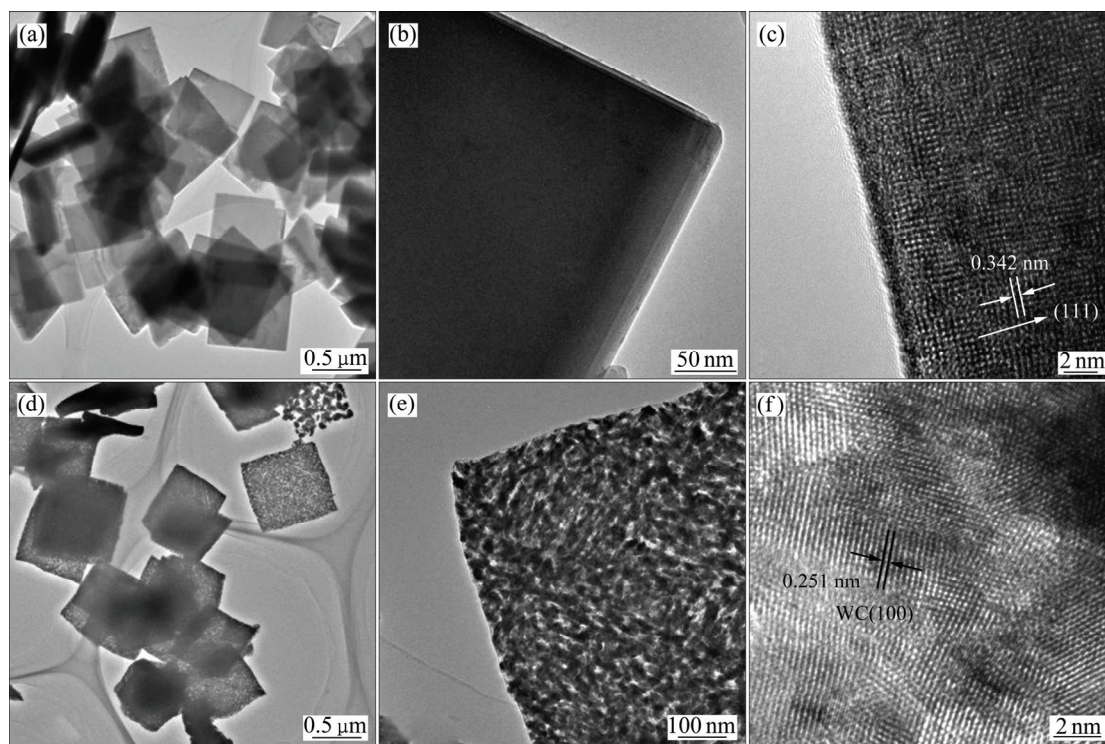


图 4 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米片和 $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 纳米片的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of samples of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoplates((a)–(c)) and $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ nanoplates((d)–(f))

图 4(a)), 大小为 600~800 nm, 厚度均匀, 约为 90 nm; 方形薄片的晶面间距为 0.342 nm(见图 4(c)), 这与 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的(111)晶面间距接近。

图 4(d)、(e)和(f)所示分别为前驱体经 700 °C 还原碳化得到的 WC/ W_2C 纳米片 TEM 像。从图 4(d)可以看出, 样品为片状结构, 且大小与前驱体(见图 4(a))基本相同; 经局部放大后可看出, 纳米片有明显孔隙结构, 即纳米片是由许多细小的晶粒连接而成(见图 4(e))。图 4(f)所示为图 4(e)的局部放大图, 从图 4(f)可观察到明显的不连续晶格条纹, 经测量其晶面间距为 0.251 nm, 与 WC(100)的晶面间距(PDF: 72-0097)接近, 也与 XRD 的结果相符。图 4(f)右上角的嵌入图所示为样品的选区电子衍射(SAED), 其结构花样为明显的同心圆环, 分别对应 WC(100)和(101)等晶面。

比较图 4(a)和 4(b)与图 4(d)和 4(e)中的样品形貌和微结构可知, 两者的整体形貌相似; 从图 4(d)中可清晰地看到, 纳米片由纳米尺度的细小颗粒构建而成, 且颗粒之间存在孔隙。这可能是钨酸在分解过程中, 水分子从样品表面逸出所致。此外, 在还原碳化过程中, 体系内产生的水(即钨酸脱除的 H_2O)能够与中间产物 WO_3 发生以下反应^[20]: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{WO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ 。 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 则以气体形式被反应尾气带走。因此, 造成部分 WO_3 的流失, 导致纳米片内形成大量的孔隙。

2.4 氮气等温吸附-脱附测试

图 5 所示为碳化钨纳米片的比表面积和孔径分布测试结果。其中: 图 5(a)所示为氮气吸附-脱附等温线, 图 5(b)所示为孔径分布曲线。从图 5 可看出, 在相对压力 p/p_0 为 0.5~0.9 区间出现明显的 H1 型滞后环, 此为典型 IV 型等温线, 经计算样品的比表面积为 $31.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。从图 5(a)中可看出, 碳化钨纳米片的平均孔径为 3.5 nm。上述结果充分说明碳化钨纳米片内具有介孔结构。

2.5 电化学性能

图 6 所示为碳化钨纳米片对甲醇电催化氧化的循环伏安曲线。测试过程是在 0.5 mol/L 甲醇和 1.0 mol/L 硫酸的电解液体系中进行, 测试时的扫描速率为 20 mV/s。图 6(b)所示为碳化钨纳米片在 1.0 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线。从图 6(b)可看出, 除了

析氢和析氧峰外, 没有出现其他峰。从图 6 可看出, 在正向扫描过程中, 曲线在电势为 0.66 V 处出现了第一个特征峰(I), 其峰电流大小为 $10.4 \mu\text{A}$, 对应于甲醇的电催化氧化反应; 在负向扫过程中, 曲线在电势为 0.49 V 处出现第二个特征峰(II), 其峰电流大小为 $10.1 \mu\text{A}$, 对应甲醇电催化氧化的中间产物的氧化反应^[21]。碳化钨纳米片对甲醇的电催化氧化出现的这种双氧特征峰结构与贵金属催化剂铂的特征相似^[22]。这说明介孔碳化钨纳米片具有类铂电催化性能。

对比图 6(a)与(b)可知, 碳化钨纳米片样品对甲醇的电催化氧化具有良好的电催化活性。这主要源于样品较大的比表面积和介孔结构, 尤其是介孔结构的存在一方面扩大了催化剂的比表面积, 有利于催化反应的进行; 另一方面, 介孔可作为传质的通道, 增大了甲醇与碳化钨的接触面积, 有利于提高催化剂的催化效率, 提升催化剂的性能。

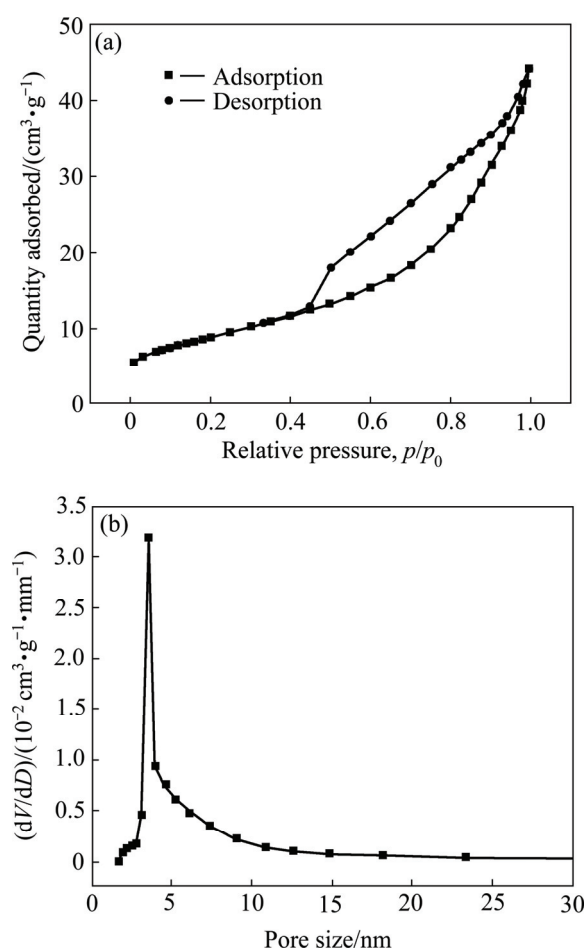


图 5 样品的氮气吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm(a) and pore size distribution(b) of sample

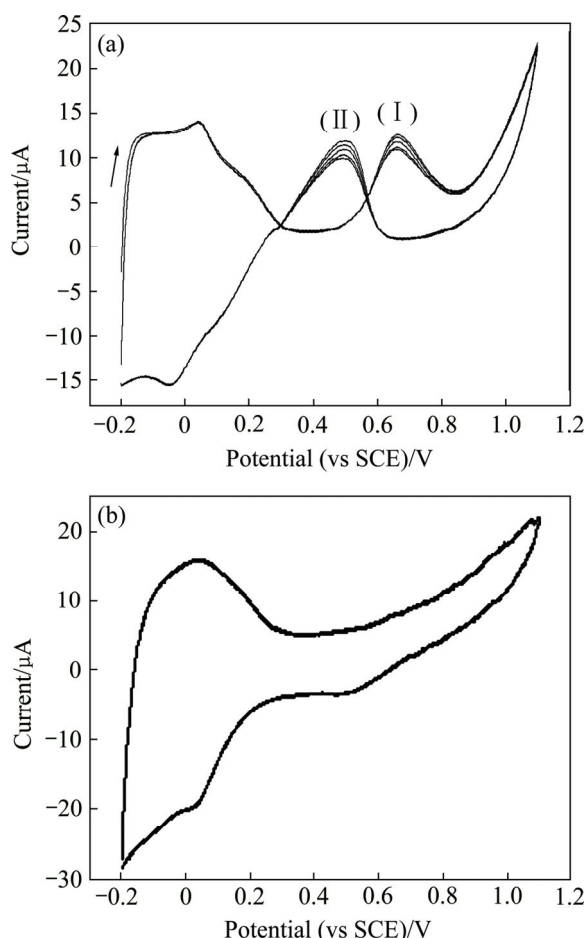


图6 WC/W₂C纳米片在酸性溶液中对甲醇的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammograms of WC/W₂C nanoplate for methanol in 0.5 mol/L CH₃OH(a) and 1.0 mol/L H₂SO₄(b) solutions (scanning rate of 50 mV/s)

3 结论

1) 将水热自组装与原位还原碳化技术结合可制备出具有介孔结构的碳化钨纳米片, 纳米片呈方形, 由碳化钨颗粒和空隙构成。

2) 碳化钨颗粒的晶相由 WC 和 W₂C 构成, 孔隙的平均孔径 3.5 nm, 属介孔范畴。

3) 介孔碳化钨纳米片对甲醇的电催化氧化具有良好的催化活性, 并体现出与铂催化剂相似的双氧化峰特征。这为制备催化活性高且具有类铂催化性能的碳化钨电催化材料奠定了基础。

REFERENCES

[1] XU Li-qiang, LI Shou-li, ZHANG Yu-xu, ZHAI Yan-jun.

Synthesis, properties and applications of nanoscale nitrides, borides and carbides[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(16): 4900–4915.

[2] LIU Ying, KELLY T G, CHEN J G, MUSTAIN W E. Metal carbides as alternative electrocatalyst supports[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(6): 1184–1194.

[3] LEVY R B, BOUDART M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. *Science*, 1973, 181(4099): 547–549.

[4] PALANKER V S, GAJYEV R A, SOKOLSKY D V. Adsorption and electro-oxidation of some compounds on tungsten carbide-their effect on hydrogen electro-oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22(2): 133–136.

[5] 曾江华, 袁定胜, 刘应亮, 陈景星, 谭三香. 碳化钨纳米晶合成及其电化学性能[J]. *催化学报*, 2008, 29(7): 607–611.

ZENG Jiang-hua, YUAN Ding-sheng, LIU Ying-liang, CHEN Jing-xing, TAN San-xiang. Synthesis of tungsten carbide nanocrystals and its electrochemical properties[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(7): 607–611.

[6] SHANMUGAM S, JACOB D S, GEDANKEN A. Solid state synthesis of tungsten carbide nanorods and nanoplatelets by a single-step pyrolysis[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(41): 19056–19059.

[7] YAN Zao-xue, CAI Mei, SHEN Pei-kang. Nanosized tungsten carbide synthesized by a novel route at low temperature for high performance electrocatalysis[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1646.

[8] 迟静, 李惠琪, 王淑峰, 李敏, 李建南, 王梅, 高旭杰. 直流电弧原位冶金制备粗晶碳化钨块体复合材料[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(5): 1262–1268.

CHI Jing, LI Hui-qi, WANG Shu-feng, LI Min, LI Jian-nan, WANG Mei, GAO Xu-jie. Coarse-grain bulk WC composites prepared by direct current arc in-situ metallurgy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(5): 1262–1268.

[9] YAN Ya, ZHANG Lan, QI Xiao-ying, SONG Hao, WANG Jing-yuan, ZHANG Hua, WANG Xin. Template-free pseudomorphic synthesis of tungsten carbide nanorods[J]. *Small*, 2012, 8(21): 3350–3356.

[10] GANESAN R, LEE J S. Tungsten carbide microspheres as a noble-metal-economic electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Angewandte Chemie — International Edition*, 2005, 44(40): 6557–6560.

[11] 陈赵扬, 马淳安, 赵峰鸣, 乔芸, 屠晓华. 缺碳型介孔空心球装碳化钨制备及其对甲醇氧化的电化学行为[J]. *化学学报*, 2010, 68(4): 320–324.

CHEN Zhao-Yang, MA Chun-An, ZHAO Feng-Ming, QIAO Yun, TU Xiao-hua. Synthesis of mesoporous tungsten carbide with low carbon content and its electrocatalysis toward methanol oxidation[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(4): 320–324.

- [12] LIU Ye, MA Ding, HAN Xiu-wen, BAO Xin-he, FRANDSEN W, WANG Di, SU Dang-sheng. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alunina[J]. *Material Letters*, 2008, 62(8/9): 1297–1301.
- [13] ZHOU Yong, TIAN Zhong-ping, ZHAO Zong-yan, LIU Qi, KOU Jian-hui, CHEN Xiao-yu, GAO Jun, YAN Shi-cheng, ZOU Zhi-gang. High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi_2WO_6 square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of CO_2 into renewable hydrocarbon fuel under visible light[J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2011, 3(9): 3594–3601.
- [14] CORMA A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(6): 2373–2419.
- [15] WANG Yi, SONG Shu-qin, SHEN Pei-kang, GUO Chun-xian, LI Chang-ming. Nanochain-structured mesoporous tungsten carbide and its superior electrocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(34): 6149–6153.
- [16] 胡仙超, 胡建冠, 孙洁, 李国华. 介孔碳化钨负载铂催化剂对甲醇氧化的电催化性能[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(12): 1286–1291.
- HU Xian-chao, HU Jian-guan, SUN Jie, LI Guo-hua. Mesoporous tungsten carbide supported Pt and their electro catalytic activity for methanol electro-oxidation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(12): 1286–1291.
- [17] REN Hui, HANSEN D A, STOTTLEMYER A L, KELLY T G, CHEN Jing-guang. Replacing platinum with tungsten carbide (WC) for reforming reactions: Similarities in ethanol decomposition on Ni/Pt and Ni/WC surfaces[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 390–398.
- [18] LI Y M, HIBINO M, MIYAYANIA M, KUDO T. Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 134(3/4): 271–279.
- [19] CHEN De-liang, GAO Lian, YASUMORI A, KURODA K, SUGAHARA Y. Size- and shape-controlled conversion of tungsten-based inorganic-organic hybrid belts to WO_3 nanoplates with high specific surface areas[J]. *Small*, 2008, 4(10): 1813–1822.
- [20] ASADA N, YAMAMOTO Y, SHIMATANI K, HONKAWA S, MIYAKE M[J]. *Metal Powder Report*, 1990, 45(1): 60–64.
- [21] CHOI J H, JEONG K J, DONG Y, HAN J, LIM T H, LEE J S, SUNG Y E. Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtAu for direct liquid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 71–75.
- [22] GUO Dao-jun, LI Hu-lin. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 60(1): 44–49.

(编辑 龙怀中)