

## WC/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的微结构及性能研究

郑遗凡<sup>1,2</sup>, 陆月萍<sup>1,2</sup>, 莫卫民<sup>1,2</sup>, 李国华<sup>2</sup>, 赵娜<sup>1,2</sup>

(浙江工业大学 1. 分析测试中心; 2. 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

**摘要:** 以纳米 TiO<sub>2</sub> 为载体, 偏钨酸铵为钨源, 经机械球磨后制备成 WC/TiO<sub>2</sub> 前驱体, 将前驱体在 900℃, 甲烷/氢气气氛下碳化还原, 获得了系列 WC/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料. 采用 XRD、SEM、HRTEM、STEM-Z 衬度像、EDS-Mapping 方法对样品的晶相、微观结构、化学成份及空间分布进行了系统表征; 采用三电极体系粉末微电极方法测试了样品在碱性溶液中的电化学催化活性, 结果表明: 随着碳化还原时间的延长, 样品中钨的物相由 WO<sub>3</sub>→WO<sub>2</sub>→W→W<sub>2</sub>C、WC 发生变化; 碳化钨晶粒在 20 nm 以下且分布于载体 TiO<sub>2</sub> 表面; 还原碳化 6h 样品电化学性能最佳, 此时活性相以 WC 和 W<sub>2</sub>C 为主, 晶粒最细且均匀分布于稳定的金红石载体表面.

**关键词:** 碳化钨; 二氧化钛; 纳米复合材料; 微结构表征

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Microstructure Characterization and Electrocatalytic Properties of WC/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites

ZHENG Yi-Fan<sup>1,2</sup>, LU Yue-Ping<sup>1,2</sup>, MO Wei-Min<sup>1,2</sup>, LI Guo-Hua<sup>2</sup>, ZHAO Na<sup>1,2</sup>

(1. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** WC/TiO<sub>2</sub> precursor was fabricated by ball-milling a mixture of titania and ammonium metatungstate, then WC/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were obtained after carbonization under CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> atmosphere at 900℃. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, HRTEM, STEM and EDX, and their electrocatalytic activities were measured by microelectrode approach with three electrodes in basic solution. The results show that the crystal phase of tungsten species in the samples changes according to the following order: WO<sub>3</sub> → WO<sub>2</sub> → W → W<sub>2</sub>C or WC in the carbonization process. The tungsten carbide nanoparticles, which are decorated on the surface of titania, generally have a diameter less than 20 nm. The sample carbonized for 6h mainly have two catalytic active phases of very small size, namely WC and W<sub>2</sub>C, which are uniformly dispersed on the surface of TiO<sub>2</sub> particles. The electrocatalytic measurement shows the sample is most active.

**Key words:** tungsten carbide; titania; nanocomposite; microstructure characterization

碳化钨具有独特的电催化性能、抗中毒能力和可替代 Pt 等贵金属催化剂等特性<sup>[1-3]</sup>, 在催化领域可应用于加氢和脱氢等催化反应<sup>[4-8]</sup>, 但其催化活性与 Pt 等贵金属相比较低<sup>[9-10]</sup>, 因此, 如何提高催化活性是碳化钨走向实际应用的关键. 纳米二氧化钛具有无毒、稳定性好和抗氧化能力强等特性<sup>[11]</sup>,

在化学催化、光催化和气体传感器方面都有良好的应用性能<sup>[12]</sup>, 也是良好的催化剂载体. 王晓娟等报道了 WC/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料制备与性能研究方面的探索性工作<sup>[13]</sup>, 但在复合材料微结构对电化学性能影响方面未开展系统的研究工作. 本工作在原位 XRD 研究结果<sup>[6,14]</sup>的基础上, 制备了系列 WC/TiO<sub>2</sub>

收稿日期: 2010-02-04; 收到修改稿日期: 2010-03-28

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4080209, Y406094); 浙江省科技计划项目(2007F70039)

Nature Science Foundation of Zhejiang Province(Y4080209, Y406094); Science and Technology Project of Zhejiang Province(2007F70039)

作者简介: 郑遗凡(1964—), 博士, 教授. E-mail: zhengyifan@zjut.edu.cn

通讯联系人: 陆月萍. E-mail: yuepinglu@126.com

复合材料,系统分析了物相、微观结构和成份及成分空间分布等演变规律,并结合电催化活性提出了制备 WC/TiO<sub>2</sub> 复合材料的工艺条件,为制备高催化活性的 WC/TiO<sub>2</sub> 复合材料提供了理论借鉴.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

试剂:对硝基苯酚(PNP),硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),以上试剂均为市售,分析纯.高纯氢气(H<sub>2</sub>≥99.999%),甲烷(CH<sub>4</sub>≥99.9%).去离子水(自制).

原料:纳米二氧化钛(广州华力森有限公司),偏钨酸铵(AMT)((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>•6H<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>≥88%,湖南株洲硬质合金厂).

仪器设备:行星式球磨机(QM-3SP4J 南京大学仪器厂),管式电阻炉(自制),电化学工作站(CHI-620B 上海辰华仪器公司).

按  $n(W):n(Ti)=1:2$  的比例称取适量的偏钨酸铵和二氧化钛,用行星式球磨机在 300 r/min 的条件下球磨 4h,从中取出 15g 样品置于石英舟内,然后放置于管式炉中. N<sub>2</sub> 以 100mL/min 通入管式炉 30min 后,改通总量为 100mL/min V(H<sub>2</sub>):V(CH<sub>4</sub>)=4:1 混合气体,同时以 15℃/min 的速率升温到 900℃,碳化还原一段时间后在 N<sub>2</sub> 保护下冷却至室温.

### 1.2 表征方法

在 PANalytical X'Pert PRO 上进行 X 射线衍射(XRD)分析,采用 Cu Kα,工作电压 40kV,电流 40 mA,检测器用超能探测器. XRD 微结构分析、定量计算均采用 Rietveld 全谱拟合结构分析专业软件 Maud 2.046. 微区形貌和成份分析采用场发射扫描电镜(SEM)(Hitachi S-4700 II)和 X 射线能谱仪(EDS)(Thermo Noran Vantage-ESI). 高分辨透射电镜采用 FEI Tecnai G2 F30 S-TWIN 300 kV 场发射透射电子显微镜,应用仪器配置的高角环形暗场附件(HAADF-STEM)和一体化 X 射线能谱器 EDAX Analyzer (DPP-II)进行微区形貌、成份及元素像分析(Mapping).

扫描透射(STEM)Z 衬度像分析即利用聚焦后原子尺度高亮度场发射电子束斑在多相样品上扫描,用高角度环形暗场探测器(HAADF)接收被高角散射的电子,将电子散射强度转换成电流强度调制成像.

### 1.3 电化学性能测试

样品的电化学性能测试采用三电极体系,工作电极为不同反应时间得到的催化剂粉末电极,辅助电极为 1cm<sup>2</sup> 的 99.99% Pt 片,参比电极为饱和甘汞

电极(Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl),电势为 0.242 V. 循环伏安法测试在室温下用 N<sub>2</sub> 饱和的 0.5 mol/L NaCl 溶液中进行,考察所获得的系列样品对硝基苯酚的还原性能.

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 是载体、前驱体及分别碳化还原 2、4、6、8h 样品的 XRD 图谱. 根据 XRD 结果用 Maud 2.046 软件进行 Rietveld 全谱拟合分析得到各反应时间样品的各物相及含量,见表 1,表中晶粒度选用各物相最强晶面对应的值. 从图 1a 和表 1 的结果可以看出前驱体以锐钛矿为主占 63.6%,金红石相占 35.2%,晶粒度分别为 37.0 和 75.4nm. 同时,从图 1a 中可以看出较弱的 WO<sub>3</sub> (PDF:85-2460)的特征峰,根据计算其含量约占 1.2%,这说明偏钨酸铵与 TiO<sub>2</sub> 在混合球磨过程中除主体为非晶态外有部分结晶生成了 WO<sub>3</sub>,其晶粒度由于峰太弱误差大而未列出. 图 1b 为还原 2h 的 XRD 图谱,从中可看出样品由 WO<sub>3</sub> 被还原为 WO<sub>2</sub>(PDF:86-0134),TiO<sub>2</sub> 的晶相和含量均无明显变化,锐钛矿晶粒度基本不变,而金红石晶粒度增大到 95.6nm,本阶段未见钨的其它物相. 图 1c 为还原 4h 的样品,从中可看出,WO<sub>2</sub> 已被完全还原为单质 W(PDF:89-2676),但未被碳化,其含量有 5.0wt%,晶粒度较细约 12.7nm,锐钛矿相明显减少到 5.6wt%,金红石相含量显著增加到 89.4wt%,这表明锐钛矿已基本转化为金红石,金红石晶粒度迅速长大达 165.7nm. 图 1d 为还原 6h 的样品,此时 W 的特征峰完全消失,钨相已被碳化形成 W<sub>2</sub>C 相(PDF:79-0743)和 WC 相(PDF:73-0471),WC 含量 1.6%稍大于 W<sub>2</sub>C 的含量 1.3wt%,两者晶粒度都非

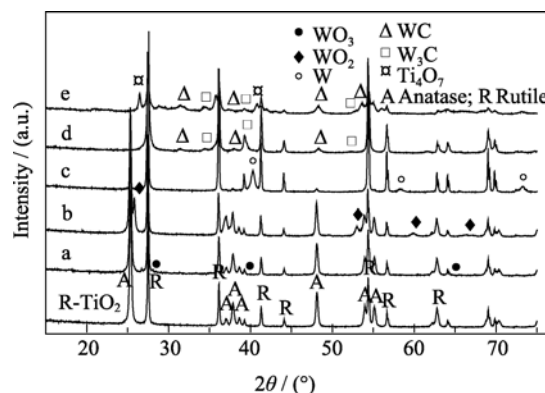


图1 不同碳化还原时间产物的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples carbonized for different times

(a) Precursor; (b) 2h; (c) 4h; (d) 6h; (e) 8h

表 1 不同还原时间样品的物相、组成及晶粒度  
Table 1 Composition and grain size of the samples carbonized for different times

Carbonized time	Anatase		Rutile		WO <sub>3</sub>		WO <sub>2</sub>		W		W <sub>2</sub> C		WC		Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	
	wt %	D/nm	wt %	D/nm	wt %	D/nm	wt %	D/nm	wt %	D/nm	wt %	D/nm	wt %	D/nm	wt %	D/nm
Precursor	63.6	37.0	35.2	75.4	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2h	63.2	39.4	31.9	95.6	—	—	4.9	21.8	—	—	—	—	—	—	—	—
4h	5.6	48.3	89.4	165.7	—	—	—	—	5.0	12.7	—	—	—	—	—	—
6h	—	—	97.1	80.3	—	—	—	—	—	—	1.3	10.2	1.6	13.2	—	—
8h	—	—	26.3	39.8	—	—	—	—	—	—	1.8	17.5	2.1	18.5	69.8	33.6

常小, 分别为 10.2 和 13.2nm. 此阶段锐钛矿相已完全消失, TiO<sub>2</sub> 以单一的金红石相存在, 其晶粒度减小到 80.3nm. 本阶段非常有意义的是 W<sub>2</sub>C 和 WC 总含量偏低, 总数只有 2.9wt%, 推断部分碳化钨以非晶态形式存在. 细小的活性相和适中大小的载体形成了较有利的负载结构. 当样品碳化到 8h 时, 碳化钨物相仍以 W<sub>2</sub>C 和 WC 为主, 其含量分别增加到 1.8 wt% 和 2.1wt%, 两者比例和碳化 6h 的样品相似, 两者的晶粒度都明显增大, 分别为 17.5 和 18.5nm, 金红石相结构不稳定分解, 大部分转变为对称性低的三斜晶系非化学计量比的 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (PDF:50-0787), 含量 69.8wt%, 晶粒较小, 平均 33.6nm. 残留金红石晶粒度缩小到 39.8nm, 此时负载结构已不稳定.

2.2 SEM 及 EDS 分析

图 2 为载体、前驱体和不同还原时间样品的微观形貌. 载体 TiO<sub>2</sub> 的颗粒界限清晰, 大小均匀, 以短柱状和等轴状两种形状为主, 如图 2(a)所示. 图 2(b)是经球磨后前驱体的形貌, 与载体相比颗粒边

缘不规则, 并有明显的团聚现象; 结合 XRD 分析结果, 小颗粒部分为氧化钨颗粒, 较大颗粒为氧化钛, 总体晶粒大小与 XRD 计算结果较吻合. 图 2(c)是样品碳化还原 2h 的 SEM 照片, 与前驱体相比, 样品颗粒粒径稍微变大, 颗粒边缘界限较前者清晰. 图 2(d)是碳化还原 4h 的样品形貌, 与碳化还原 2h 样品相比, 粒径明显增大, 根据 XRD 计算结果此时锐钛矿晶粒度已达 165.7nm, 两者结果较一致; 图 2(e)为还原 6h 的样品形貌, 从图中可清楚地看到, 在大颗粒的表面及边缘分布着一些细小的颗粒. 为了验证其成分, 采用 X 射线能谱仪(EDS)点分析方法分别对图 2(e)中点 1 和 2 进行成分分析, 结果如图 3 所示. (Pt 来自扫描电镜样品表面喷镀的导电膜). 从成分结果可以判断氧化钛基本以 TiO<sub>2</sub> 形式出现, 结合 XRD 分析结果可以判定为金红石. 由于 EDS 对 C 检测特点, C 含量稍偏高. 图中点 1 大颗粒为金红石为主, 点 2 小颗粒为碳化钨相, 结合 XRD 分析结果可以判定为 WC 及 W<sub>2</sub>C. 图 2(f)为还原 8h 样品的形貌, 它

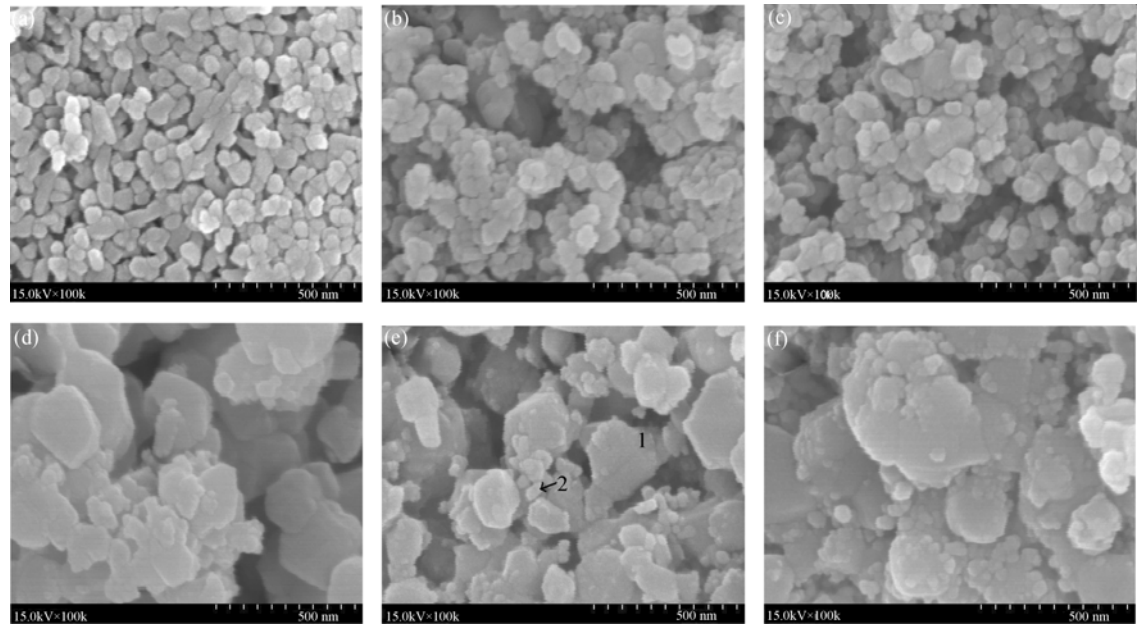


图 2 不同碳化还原时间样品的 SEM 形貌  
Fig. 2 SEM images of the samples carbonized for different times  
(a) Support; (b) Precursor; (c) 2h; (d) 4h; (e) 6h; (f) 8h

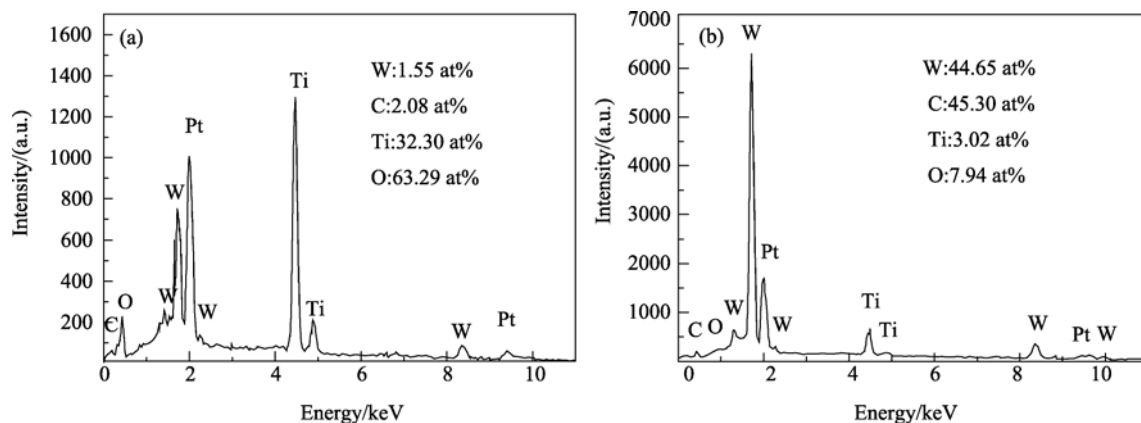


图 3 图 2(e)中点 1 和 2 处的 EDS 能谱图

Fig. 3 EDS patterns for spots 1 and 2 as symbolized in Fig. 2(e)

(a) Spot 1; (b) Spot 2

保留了还原 6h 的外形, 但大颗粒周围有较多的次级小颗粒, 经能谱的点分析证实其成分仍以氧化钛为主. 根据 XRD 分析结果判定其物相应为非化学计量比的  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  以团聚为主, 其成因系载体金红石不稳定分解而成, 部分保留了原来金红石载体外形, 活性相以 WC 及  $\text{W}_2\text{C}$  为主, 晶粒比还原 6h 样品的已明显变大.

### 2.3 STEM 和 HRTEM 分析

为了精确表征载体和活性相碳化钨的晶粒大小及空间分布关系, 选择了还原碳化 6 和 8h 具有碳化钨活性相的样品进行高分辨透射电镜分析和扫描透射(STEM)Z 衬度像分析. 图 4 是还原反应 6 和 8h 样品的扫描透射(STEM)Z 衬度像, 衬度反映样品上对应点的高角电子散射强度, 根据载体和活性相主成分, 碳化钨比氧化钛有更强的电子散射, 图像中更亮. 为确保结果可靠, 用仪器自带的一体化 X 射线能谱仪进行微区点分析, 证实白色颗粒为碳化钨晶粒, 灰色的大颗粒是载体氧化钛. 晶粒小的碳化钨总体覆盖在晶粒非常大的载体氧化钛表面. 还原

6h 时碳化钨颗粒更细, 比较均匀地覆盖在载体表面, 如图 4(a)所示, 而还原 8h 时碳化钨颗粒明显变大并出现了比较明显的团聚, 分布也不均匀, 如图 4(b)所示, 这与 SEM 分析结果基本吻合.

图 5 为还原 6 和 8h 样品的高分辨透射电镜(HRTEM)照片. 图 5(a)为还原 6h 样品的晶格像, 载体为大晶粒的金红石, 晶粒发育. 对箭头所示暗色颗粒进行放大, 其晶格条纹像见右上角, 用仪器自带软件精确测量其间距为 0.257nm 左右, 判断为 WC(100)晶面. 浅色部分测量其晶格条纹间距为 0.324nm, 与金红石  $\text{TiO}_2(110)$  晶面间距一致. 还原 6h 样品的图 5(a)金红石上负载大小不一的碳化钨晶粒, 总体晶粒较小, 这与 XRD 的实验结果一致. 图 5(b)为还原 8h 样品的晶格像, 图中右下部分为载体氧化钛, 其晶格扭曲较大, 边缘和四周都为其它晶体, 成分仍以氧化钛为主, 根据 XRD 分析结果判定为无化学计量比的  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , 暗色部分钨含量很高, 推断为碳化钨晶粒, 其大小比还原 6h 的碳化钨晶粒明显增大.

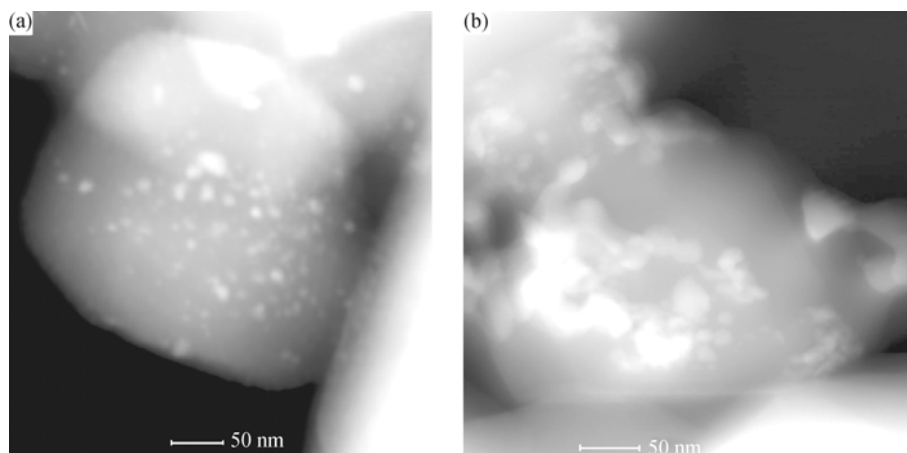


图 4 还原 6h (a)和 8h (b)样品的 STEM 照片

Fig. 4 STEM images of the sample carbonized for 6h (a) and 8h (b)

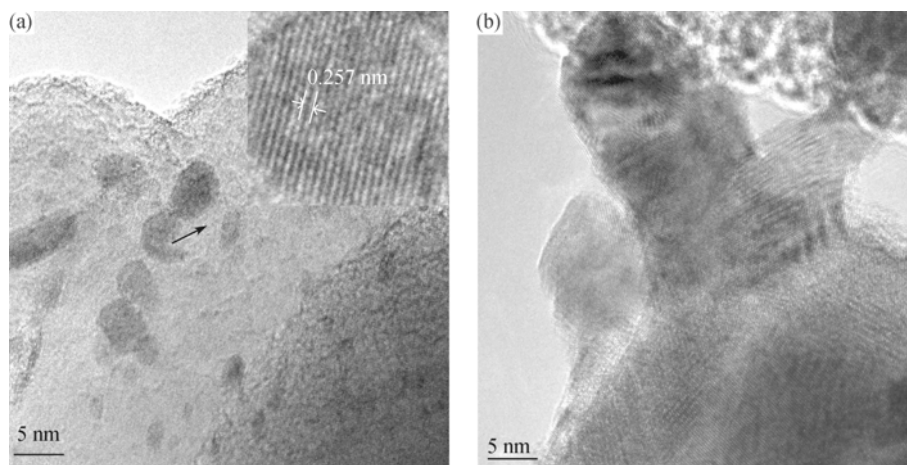


图 5 还原 6h (a)和 8h (b)样品的 HRTEM 照片

Fig. 5 HRTEM images of the sample carbonized for 6h (a) and 8h (b)

## 2.4 扫描透射(STEM)模式下的 EDS 成分 Mapping 分析

STEM 表征除直接进行 Z 衬度像分析碳化钨和氧化钛的空间分布外, 还可与透射电镜一体化的 X 射线能谱 EDAX Analyzer (DPP-II) 仪对最佳微结构样品(还原 6h)进行微区元素像分析. 图 6 为还原 6h 样品的 STEM 图及局部放大后各种元素的面分布图(Mapping 像). 从图 6 左边 a 区 STEM 像可以看出, 还原 6h 的 WC/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料由许多直径 100nm 左右的球组成, 球体成分为金红石, 球体表面有许多白色的小颗粒分布. 为了更好的确定这些小颗粒的组成, 选取区域 1 进行 EDS 的 Mapping 分析, 有 Ti、O、C 和 W 的 L 和 M 线, 选取元素结果见图 6 右侧部分. 从图可看出球体表面白色部分和 W、C 比较吻合, 尤其是 W 元素和白色部分基本一致, 说明白色部分就是碳化钨. 而灰色部分则与 Ti 较吻合, 说明是氧化钛. 选取图中白色部分十字点进行成分分析, 采集的 EDS 图见图 7, 从图 7 中可

以看出钨的含量非常高, 其它为 Ti 和 O、C(Cu 元素是从样品支持 Cu 网带入). 图 6 和图 7 可以确定还原 6h 的 WC/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料是由碳化钨颗粒包覆在载体氧化钛表面的较理想的负载结构.

## 2.5 电化学性能测试

不同还原碳化时间的 WC/TiO<sub>2</sub> 样品电化学性能如图 8 所示. 从图 8 中可看出, 还原碳化 2h 样品的峰电位为 0.640V, 峰电流为 18.58 $\mu$ A; 还原碳化 4h 样品的峰电位为 0.487V, 峰电流为 39.49 $\mu$ A; 还原碳化 6h 样品的峰电位为 0.405V, 峰电流为 82.46 $\mu$ A; 还原碳化 8h 样品的峰电位为 0.634V, 峰电流为 16.01 $\mu$ A. 依据还原峰电势越负电催化活性越好的原则, 还原碳化 6h 样品的峰电位为 0.405V, 其电催化性能最好, 还原碳化 4h 样品的性能次之, 然后是还原碳化 2h 的样品, 最差为还原碳化 8h 的样品. 结合 XRD 分析结果, 当还原碳化 2 和 4h 时, 样品中以氧化钨或金属钨为主, 活性相碳化钨还没有生成, 因此样品的电催化活性低; 当还原碳化 6h 时, 样品

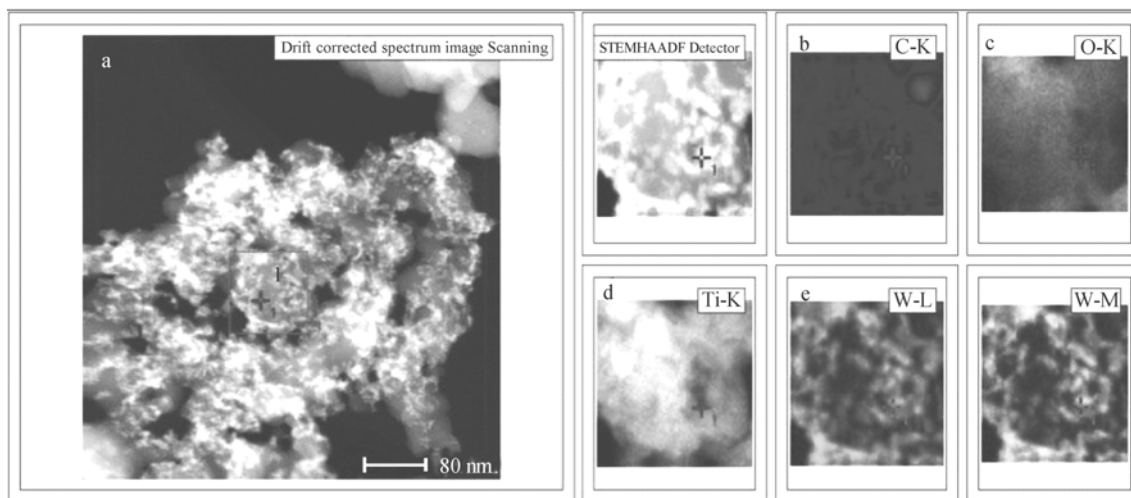


图 6 还原 6h 样品 EDS 各元素面分布图, b: C 元素; c: O 元素; d: Ti 元素; e: W 元素

Fig. 6 EDS results of C(b), O(c), Ti(d), and W(e) element distributions in the sample carbonized for 6h

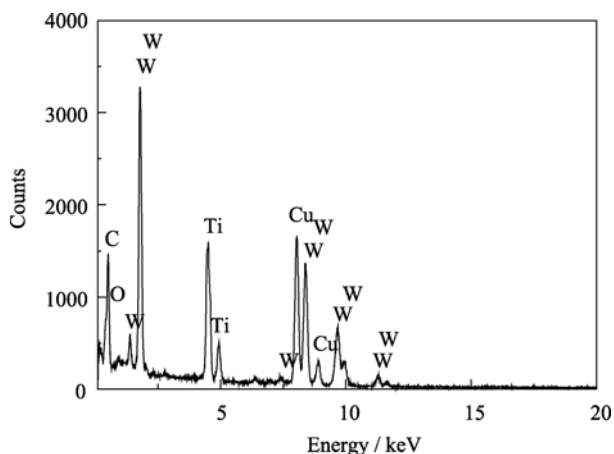
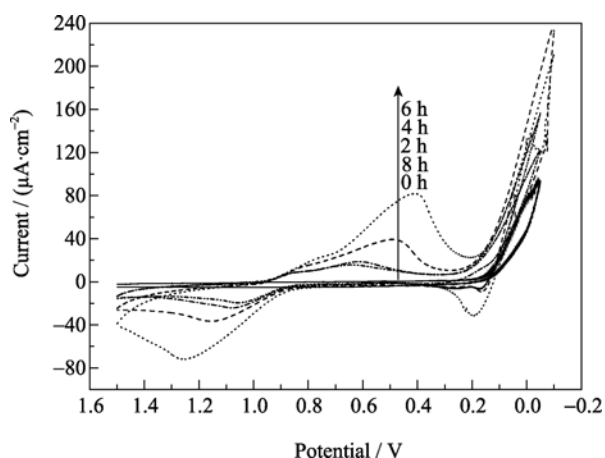


图 7 图 6(a)中区域 1 的 EDS 能谱图

Fig. 7 EDS pattern of the region 1 as shown in Fig 6.(a)

图 8 样品在对硝基苯酚和 1mol/L 碱性溶液中循环伏安图  
Fig. 8 Cyclic voltammograms for p-nitrophenol of the samples in basic solution

中活性相碳化钨已大量形成, 呈细小晶粒较均匀地分布于载体金红石表面, 活性相分散性好, 与载体构成了较理想的负载型复合结构; 当碳化还原时, 载体金红石相不稳定而分解, 变成了晶粒细小非化学计量比的  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , 残余金红石晶粒也迅速变细, 同时活性相组分变化不大但晶粒度明显变大, 双重因素造成负载结构变差, 电化学活性降低.

### 3 结论

以纳米  $\text{TiO}_2$  为载体, 偏钨酸铵作为钨源, 采用机械球磨法制备了前驱体, 经  $900^\circ\text{C}$  甲烷/氢气气氛下碳化还原, 制备出具有不同晶相组成的系列样品. 通过对上述样品的系统表征和电化学性能测试, 可以得到如下结论:

1)随着还原时间的延长, 样品中钨的物相经历了  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{WC}$  的演变过程; 样品还原时间 4h 后, 钨的物相才开始由氧化钨还原碳

化生成以  $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{WC}$  为主的活性相; 还原碳化 6h 时样品中的碳化钨晶粒最细, 分散均匀.

2)随着碳化还原时间的延长, 载体经历了锐钛矿(为主)、金红石混合相(2h)→金红石(为主)、锐钛矿混合相(4h)→纯金红石相(6h)→ $\text{Ti}_4\text{O}_7$ (为主)、金红石混合相演变, 金红石相晶粒度也从中等→粗→中等→细.

3)当碳化还原 6h 时, 样品中活性相碳化钨的晶粒细小、分散均匀, 载体则为晶粒中等的金红石相组成, 碳化钨晶粒均匀地覆盖在金红石表面, 形成较理想的负载结构, 此时样品的电催化活性最佳. 这说明样品的电催化活性不仅与晶相组成有关, 也与样品的微结构有关. 这可为制备高性能电催化剂提供借鉴.

### 参考文献:

- [1] Xiao T, Hanif A, York A P E, *et al.* Study on preparation of high surface area tungsten carbides and phase transition during the carburization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**(14): 3522–3529.
- [2] Levy R B, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, **181**(4099): 547–549.
- [3] Voevodin A A, Zabinski J S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. *Composites Science and Technology*, 2005, **65**(5): 741–748.
- [4] Meng H, Shen E K. The beneficial effect of the addition of tungsten carbides to Pt catalysts on the oxygen electroreduction. *Chem. Commun.*, 2005, **5**(35): 4408–4410.
- [5] 马淳安, 张维民, 李国华, 等(MA Chun-An, *et al.*). 介孔结构空心球状 WC 粉体催化剂的制备与表征. 化学学报(Acta Chim Sinica), 2005, **63**(12): 1151–1154.
- [6] Ma C A, Brandon Nigel, Li G H. Preparation and formation mechanism of hollow microspherical tungsten carbide with mesoporosity. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(26): 9504–9508.
- [7] Bennett L H, Cuthill J R, McAlister A J, *et al.* Electronic and catalytic properties of tungsten carbide. *Science*, 1975, **187**(4179): 858–859.
- [8] Gu D D, Shen Y F. Direct laser sintered WC-10Co/Cu nanocomposites. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(13): 3971–3978.
- [9] Zellner M B, Chen J G. Surface science and electrochemical studies of WC and  $\text{W}_2\text{C}$  PVD films as potential electrocatalysts. *Catal. Today*, 2005, **99**(3/4): 299–307.
- [10] McIntyre D R, Burstein G T, Vossen A. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide. *J. Power Sources*, 2002, **107**(1): 67–73.
- [11] Jing L Q, Sun X J, Xin B F, *et al.* The preparation and characterization of La doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(10): 3375–3382.
- [12] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等(WANG Yan-Qin, *et al.*). 掺杂过渡金属离子的  $\text{TiO}_2$  复合纳米粒子光催化剂-罗丹明 B 的光催化降解. 高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.), 2000, **21**(6): 135–137.
- [13] 王晓娟, 马淳安, 郑遗凡, 等(WANG Xiao-Juan, *et al.*). WC /  $\text{TiO}_2$  纳米复合材料的制备及其电催化性能. 化学学报(Acta Chim. Sinica), 2009, **67**(5): 367–371.
- [14] Zheng Y F, Liu H Z, Liu Z J, *et al.* In situ X-ray diffraction study of reduction processes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -based ammonia-synthesis catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009, **182**(9): 2385–2391.