

[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

## 碳纳米管表面修饰程度对碳纳米管载 Pt 电催化性能的影响

陈煜<sup>1</sup> 唐亚文<sup>1</sup> 孔令涌<sup>2</sup> 刘长鹏<sup>3</sup> 邢巍<sup>3</sup> 陆天虹<sup>1,3\*</sup><sup>1</sup>南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097; <sup>2</sup>深圳市纳米港有限公司, 深圳 518057;<sup>3</sup>中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

**摘要** 比较了用不同温度的浓 HNO<sub>3</sub> 处理的碳纳米管(CNTs)作载体的 Pt(Pt/CNTs)对甲醇氧化的电催化活性. 结果表明浓 HNO<sub>3</sub> 处理使 CNTs 表面修饰上的含氧基团对 CNTs 上沉积 Pt 粒子的平均粒径有较大影响. 表面修饰程度适当时, 制得的 Pt/CNTs 中 Pt 粒子较小, 因此, 对甲醇氧化的电催化活性较高. 而表面修饰程度过大, 易使 Pt 粒子团聚, 从而降低 Pt/CNTs 催化剂对甲醇氧化的电催化活性.

**关键词:** 碳纳米管, Pt, 催化剂, 甲醇

**中图分类号:** O646

## Effect of Surface Modification Extent of Carbon Nanotubes on Electrocatalytic Performance of Carbon Nanotubes Supported Pt catalyst

CHEN, Yu<sup>1</sup> TANG, Ya-Wen<sup>1</sup> Kong, Ling-Yong<sup>2</sup> LIU, Chang-Peng<sup>3</sup> XING, Wei<sup>3</sup> LU, Tian-Hong<sup>1,3\*</sup><sup>1</sup>College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, P. R. China; <sup>2</sup>Nanoport Ltd. Inc. of Shenzhen, Shenzhen 518057, P. R. China; <sup>3</sup>Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, P. R. China)

**Abstract** Based on the synthesis and purification of carbon nanotubes (CNTs), CNTs were treated with concentrated HNO<sub>3</sub> solution at 50, 75, and 100 °C for 5 h. After CNTs were treated in concentrated HNO<sub>3</sub> solution at 75 °C for 5 h, suitable amount of hydrophilic O-containing surface groups would be formed so that the average size of the Pt particles deposited on the CNTs surface is small, about 3.7 nm, leading to the good electrocatalytic activity of the Pt/CNTs catalyst for the methanol oxidation. If the treatment temperature is as low as 50 °C, the amount of the hydrophilic O-containing surface groups formed on CNTs is small so that the Pt particles formed on CNTs would be easy to aggregate. If the treatment temperature is as high as 100 °C, the amount of the hydrophilic O-containing surface groups formed on CNTs is large and the CNTs would be opened. Then, the Pt particles formed on CNTs would be concentrated near the fractures and form large Pt particles, leading to the low electrocatalytic activity of the Pt/CNTs catalyst for the methanol oxidation.

**Keywords:** Carbon nanotubes, Pt, Catalyst, Methanol

在质子交换膜燃料电池(PEMFC)和直接甲醇燃料电池(DMFC)中, 一般使用的催化剂为碳载 Pt 或 Pt 基复合催化剂, 有许多因素, 如催化剂的组分、粒

子大小、相对结晶度、电催化活性、比表面积等都能影响催化剂性能. 另外, 炭载体对催化剂的性能也有很大的影响<sup>[1]</sup>. 过去一般用活性炭或炭黑作载体, 近

Received: July 18, 2005; Revised: September 28, 2005. \*Correspondent, E-mail: tianhonglu@263.net; Tel: 025-83598031.

国家重点基础研究发展规划 (973)(G2000026408), 国家高技术研究发展规划 (863)(2003AA517060), 国家自然科学基金(20373068、20433060、20573057), 江苏省科技厅高新技术基金(BG2003022), 江苏省教育厅高校自然科学基金(JH02-080、05KJ150061)及国家“211”工程重点资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

年来,由于一类新型的碳材料,CNTs的出现,特别是CNTs具有独特结构、合适的表面积、低的电阻和高的稳定性,可吸附大小适合其内径的分子等特点<sup>[2]</sup>,使人们开始研究以CNTs作载体的Pt或Pt基复合催化剂的性能<sup>[3-6]</sup>.但CNTs作为催化剂载体也有一定的缺点,如CNTs有很强的疏水性而不能被水浸润,因此,金属催化剂不易牢固地沉积粘附在CNTs上.已经发现,如用HNO<sub>3</sub>等强氧化剂来处理CNTs,能在CNTs表面修饰上亲水的含氧基团,因而能增加金属催化剂粒子在CNTs表面的附着强度<sup>[7-10]</sup>.本文在制备和纯化CNTs的基础上,研究了CNTs表面修饰含氧基团的程度对Pt/CNTs结构和对甲醇氧化的电催化活性的影响.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

5%(w)Nafion溶液为Aldrich化学公司产品,其余所有试剂均为分析纯,所有溶液均用三次蒸馏水配制.电化学测量用CHI600(美国CHI仪器公司)电化学分析仪和常规的三电极体系的电化学池进行.透射电镜(TEM)用TEM-200CX仪(日本电子公司)检测.X射线衍射(XRD)测量用D/max-rC型转靶X射线衍射仪(日本理学公司)进行,管电压40 kV,管电流100 mA,Cu K<sub>α</sub>射线源为光源.BET比表面积用美国Micromeritics公司产ASAP22010自动吸附仪测定,样品测定前在真空中120 °C下脱气2 h.X射线能谱(EDS)用JSM-5610LV-VANTAGE型X射线能谱仪(美国Noran公司)检测.电感耦合等离子(ICP)光谱用大色散全谱直读ICP光谱仪(美国利曼-徕伯斯公司)检测.红外光谱在Nexus 670 FT-IR型仪(Nicolet公司)上进行.

### 1.2 CNTs的制备及预处理

**催化剂的制备** 称取0.58 g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、1.612 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的混合物,放入装有20 mL水的烧杯中,然后加入适量的有机发泡剂不断搅拌使之完全溶解,加热直至粘稠,移至已升温到200 °C的马弗炉中,20 min后将马弗炉升温至800 °C焙烧2 h,断电冷却至室温,得到催化剂粉末.

**CNTs合成** 称取一定量的催化剂平铺在石英舟里,然后将石英舟放入水平石英管中部.反应前先用N<sub>2</sub>赶走石英管里的空气,在加热到预设温度后,通入氢气使催化剂活化40 min,然后通入甲烷与氢气的混合气体,在催化剂作用下甲烷被催化裂解生

成直径为20~40 nm,长度为1~50 μm的碳纳米管.

**CNTs提纯** CNTs合成后,通入氮和氧混合气体(体积比20:1),并控制适当的高温 and 反应时间,用氧气除去纳米碳颗粒、无定形碳、石墨碎片等.随后在继续保持高温下通氮气30 min,以除去CNTs表面过多的含氧官能团.最后将CNTs置于浓HCl中,在室温下搅拌5 d以除去Co、Ni、La等催化剂.

图1为提纯前后CNTs的TEM图.由图1a可观察到,在经高温氧气和HCl处理前,CNTs中含不少杂质.但在处理后(图1b),这些碳杂质已被很好地除去.经ICP分析,发现提纯后的CNTs中的金属Co含量为2.34 mg·g<sup>-1</sup>,金属Ni含量为1.12 mg·g<sup>-1</sup>,金属La含量为5.2 μg·g<sup>-1</sup>.这表明提纯后的CNTs中的Co、Ni、La等催化剂已被基本除尽.

**碳纳米管预处理** 将提纯后的CNTs各120 mg分别移入50、75和100 °C的20 mL浓HNO<sub>3</sub>中搅拌5 h后,洗涤、干燥.用不同温度浓HNO<sub>3</sub>处理后的CNTs分别标记为CNTs-50、CNTs-75和CNTs-100.

### 1.3 Pt/CNTs催化剂的制备

将60 mg CNTs-50、CNTs-75、CNTs-100分别与20 mL水和2 mL 0.0386 mol·L<sup>-1</sup>的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液混合,超声震荡30 min后,置于70 °C水浴中,搅拌,通高纯氮气30 min以除去溶解氧.缓缓滴加10 mL一定浓度的多聚甲醛和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的混合溶液后,在高纯N<sub>2</sub>保护下冷凝回流,搅拌2.5 h,以保证H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>能完全还原.抽滤后,用水洗到无Cl<sup>-</sup>为止.85 °C真空干燥20 h,得到的Pt/CNTs催化剂分别标记为Pt/CNTs-50、Pt/CNTs-75、Pt/CNTs-100催化剂.EDS分析表明(以E-ETK 20%Pt/C催化剂为参比)这些催化剂中Pt含量均为18.0%(w).

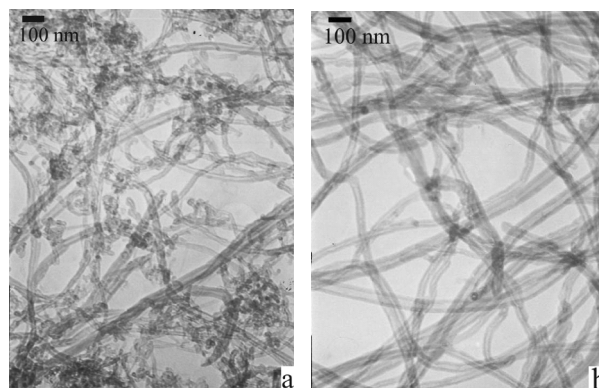


图1 提纯前(a)后(b)CNTs的TEM图

Fig.1 TEM images of CNTs (a) before and (b) after purification

#### 1.4 电化学性能测试

在电化学池中,对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极.工作电极的制备如下:将直径 3 mm 的玻碳(GC)电极(表观面积为  $0.07 \text{ cm}^2$ )依次用 5# 金相砂纸,  $0.3 \mu\text{m}$  和  $0.05 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉磨至镜面,随后在超声波中依次用水、丙酮和乙醇清洗.再称 8 mg CNTs 或 Pt/CNTs 催化剂与 4 mL 含 20%乙醇 + 73.75%水+6.25%含 5%Nafion 的混合溶液(体积比)混合,将催化剂配成  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的悬浮液.超声波分散 30 min,移取  $4.95 \mu\text{L}$  悬浮液至电极表面,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥,制得 CNTs/GC 工作电极或 Pt/CNTs/GC 工作电极. Pt/CNTs/GC 工作电极表面的 Pt 载量为  $28 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,催化层厚度约  $0.2 \mu\text{m}$ .在测量 CNTs/GC 电极上 CNTs 的电化学行为时,电解液为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液.在测量 Pt/CNTs/GC 电极对甲醇氧化的电催化活性时,电解液为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$  溶液.电化学测量都在  $(36\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  下进行,电位扫描速率为  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt/CNTs 催化剂的结构表征

CNTs-50、CNTs-75、CNTs-100 的 BET 比表面积分别为  $72$ 、 $77$  和  $103 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .由此可见,随  $\text{HNO}_3$  处理温度的升高,CNTs 比表面积增加.特别在经  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  浓  $\text{HNO}_3$  处理后,CNTs 比表面积急剧增加,这表明大量的 CNTs 被切断以及端口被打开,引起 CNTs 的比表面积急剧增加.

图 2 为 3 种不同 Pt/CNTs 催化剂的 XRD 谱.所有催化剂在  $2\theta$  为  $26.1^\circ$  处都出现了 CNTs 的衍射峰<sup>[1]</sup>,在  $2\theta$  为  $39.7^\circ$ 、 $46.4^\circ$ 、 $67.6^\circ$ 、 $81.4^\circ$  处都分别出现了对应于 Pt 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面的衍射峰,表明所得到的 Pt 粒子为面心立方结构<sup>[2]</sup>.用 Scherrer 公式<sup>[3]</sup>可计算出 Pt 晶粒的平均粒径,所得结果列于表 1.

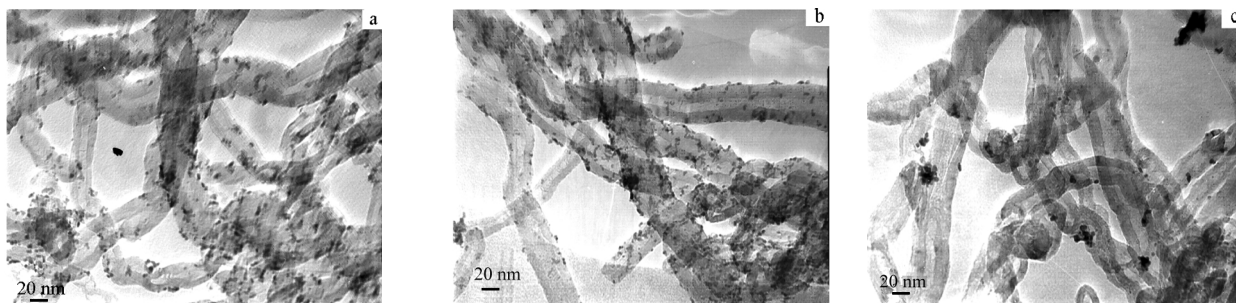


图 3 不同 Pt/CNTs 催化剂的 TEM 照片

Fig.3 The TEM images of (a)Pt/CNTs-50, (b)Pt/CNTs-75 and (c)Pt/CNTs-100 catalysts

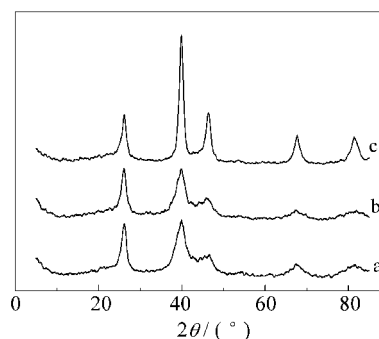


图 2 不同 Pt/CNTs 催化剂的 XRD 谱

Fig.2 The XRD spectra of (a) Pt/CNTs-50,

(b) Pt/CNTs-75 and (c) Pt/CNTs-100 catalysts

Pt/CNTs-50, Pt/CNTs-75 and Pt/CNTs-100 catalysts are the catalysts with CNTs treated in concentrated  $\text{HNO}_3$  solution at 50, 75 and  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively.

表 1 不同 Pt/CNTs 催化剂中 Pt 粒子平均粒径

Table 1 The average size of the Pt particles in different Pt/CNTs

| Catalyst    | $d_{\text{XRD}}/\text{nm}$ | $d_{\text{TEM}}/\text{nm}$ |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| Pt/CNTs-50  | 4.0                        | 4.2                        |
| Pt/CNTs-75  | 3.6                        | 3.8                        |
| Pt/CNTs-100 | 11.9                       | 8.1                        |

图 3 为 3 种不同 Pt/CNTs 催化剂的 TEM 照片.统计图 3 中不同催化剂中 Pt 粒子的平均粒径的结果与 XRD 得到的结果基本上一致,所得的结果也列于表 1.由表 1 可见,不同 Pt/CNTs 催化剂中 Pt 粒子平均粒径依次为 Pt/CNTs-100 > Pt/CNTs-50 > Pt/CNTs-75. CNTs 在  $\text{HNO}_3$  处理后,在其表面能生成 OH、COOH 等含氧官能团,它们使 CNTs 具有较好的亲水性而增加了 CNTs 在水相的分散度,而且它们能成为沉积金属的活性位点<sup>[4]</sup>.但当氧化处理的温度太高时,在 CNTs 表面生成较多含氧基团的同时,CNTs 还会被切断和端口被打开.因此,当  $\text{HNO}_3$  处理的温度较低,如  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时,表面修饰的含氧基团较少,因此沉积金属的活性位点也较少,所以形成的

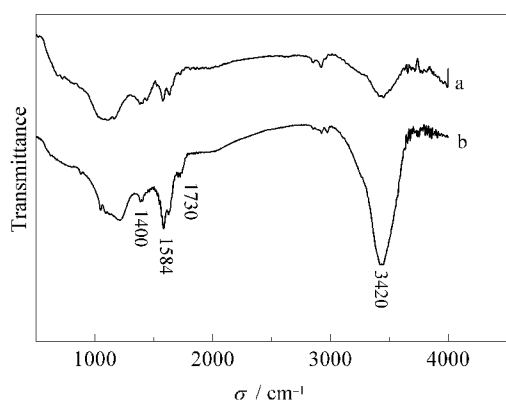


图4 用浓  $\text{HNO}_3$  处理前(a)后(b)CNTs的红外光谱图  
**Fig.4 The IR spectra of CNTs (a) without treatment and (b) treated with concentrated  $\text{HNO}_3$  solution at 75 °C for 5 h**

Pt 粒子较大. 但温度太高, 如 100 °C 时, 许多 CNTs 被切断和端口被打开, Pt 粒子基本上沉积于 CNTs 的裂口和端口处, Pt 粒子的团聚比较严重而使 Pt 粒子较大. 因此, 75 °C 的处理温度比较合适, 此时, CNTs 表面修饰的含氧基团较多, 而被切断和端口被打开的较少, 因此, Pt/CNTs-75 催化剂中的 Pt 粒子较小, 而且分散性也较好.

图4为用浓  $\text{HNO}_3$  处理前后 CNTs 的红外光谱图. 在  $3420 \text{ cm}^{-1}$  处出现的是 OH 的伸缩振动吸收峰, 在  $1730 \text{ cm}^{-1}$  处的弱峰为 C=O 的伸缩振动吸收峰;  $1584 \text{ cm}^{-1}$  处的单峰为羧酸根的反对称伸缩振动吸收峰,  $1400 \text{ cm}^{-1}$  处的双峰为羧酸根的对称伸缩振动吸收峰, 其强度一般弱于反对称伸缩振动吸收峰<sup>[14-15]</sup>. 由图可见, 经过浓  $\text{HNO}_3$  在 75 °C 处理后的 CNTs 的 OH 伸缩振动吸收峰和羧酸根的反对称伸缩振动吸

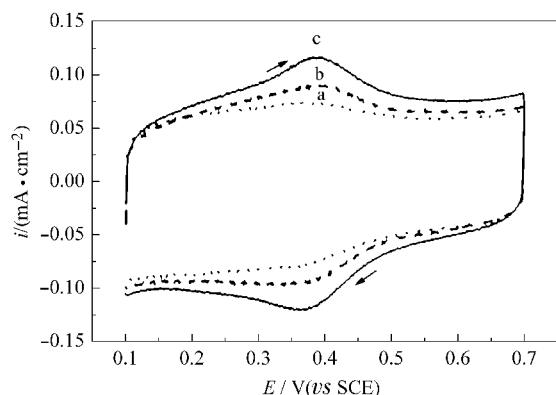


图5 不同 CNTs/GC 电极在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线  
**Fig.5 The cyclic voltammograms of (a)CNTs-50/GC, (b)CNTs-75/GC and (c)CNTs-100/GC electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution**

收峰明显增强(图4b), 这表明 CNTs 经  $\text{HNO}_3$  处理后的确引入了含氧官能团.

图5为 CNTs-50/GC、CNTs-75/GC 和 CNTs-100/GC 电极在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线. 在 0.38 V 左右的一对氧化还原峰分别相应于 CNTs 表面 OH 的氧化峰和 CNTs 表面 COOH 的还原峰<sup>[16-17]</sup>, 说明 CNTs 经浓  $\text{HNO}_3$  处理后, 的确在 CNTs 表面生成了含氧基团. 其次, 氧化还原峰峰电流随  $\text{HNO}_3$  处理温度的升高而增大, 证明 CNTs 的表面含氧基团的量随  $\text{HNO}_3$  处理温度的升高而增加. 此外, 双电层充电电流随  $\text{HNO}_3$  处理温度升高而增加, 表明随  $\text{HNO}_3$  处理温度的升高, CNTs 的断裂和端口打开的程度增加, 因此 CNTs 的比表面积增加<sup>[18-19]</sup>, 这与用 BET 法测定比表面积的结果是一致的.

## 2.2 不同 Pt/CNTs 催化剂对甲醇氧化的电催化活性

图6为不同 Pt/CNTs/GC 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线. 在所有的循环伏安曲线中, 电位正扫方向上的甲醇氧化峰都出现在 0.63 V 左右, 但峰电流不同. 相应于 Pt/CNTs-50、Pt/CNTs-75 和 Pt/CNTs-100 催化剂的峰电流分别为  $18.4$ 、 $19.6$  和  $8.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 表明对甲醇氧化的电催化活性依次为 Pt/CNTs-75 > Pt/CNTs-50 > Pt/CNTs-100. 早期研究表明<sup>[20-21]</sup>, 当 Pt 粒子的平均粒径在 3 nm 左右时, 炭载 Pt 催化剂对甲醇氧化的电催化活性最高. 如 Pt 粒子的平均粒径大于 3 nm 时, 炭载 Pt 催化剂电催化活性会随 Pt 粒子粒径的增大而降低.

图7为不同 Pt/CNTs/GC 催化剂电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 电位

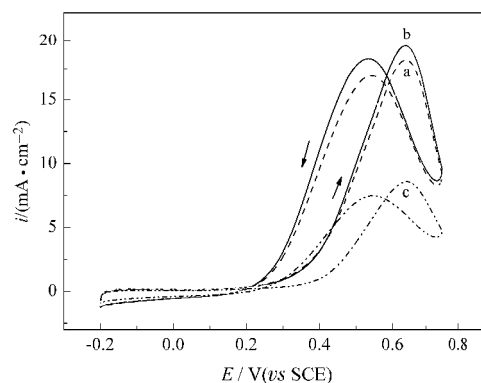


图6 不同 Pt/CNTs/GC 电极的循环伏安曲线  
**Fig.6 The cyclic voltammograms of (a)Pt/CNTs-50/GC, (b)Pt/CNTs-75/GC, (c)Pt/CNTs-100/GC electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  solution**

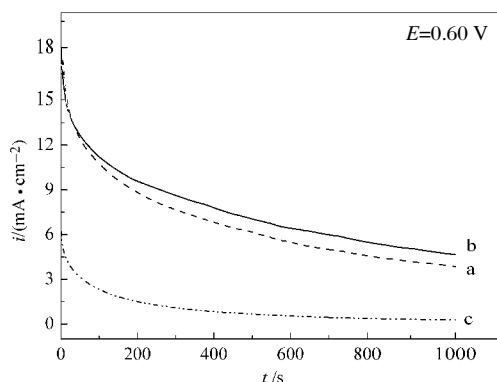


图7 不同 Pt/CNTs 催化剂电极在的计时电流曲线  
**Fig.7 The chronoamperometric curves of (a)Pt/CNTs-50, (b)Pt/CNTs-75 and (c)Pt/CNTs-100 catalyst electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution**

恒定在 0.60 V 时的计时电流曲线。由图可见,在达到相对稳定状态时,电流密度依次为 Pt/CNTs-75 > Pt/CNTs-50 > Pt/CNTs-100,这进一步表明对甲醇氧化的电催化活性依次为 Pt/CNTs-75 > Pt/CNTs-50 > Pt/CNTs-100。

### 3 结论

在合成、纯化CNTs的基础上,通过对用浓 $\text{HNO}_3$ 在不同温度下处理后的CNTs结构表征以及通过Pt/CNTs催化剂对甲醇氧化的电化学性能的测量结果表明,CNTs经浓 $\text{HNO}_3$ 在 $75^\circ\text{C}$ 处理5h后,在表面形成适量亲水性的含氧基团,这有利于在CNTs上沉积得到粒子较小和分散性较好的Pt粒子,因此,得到的Pt/CNTs-75催化剂对甲醇氧化有较高的电催化活性。而当CNTs经浓 $\text{HNO}_3$ 在 $100^\circ\text{C}$ 处理5h后,在表面形成过量的含氧基团,而且大量的CNTs割断和端口被打开,Pt粒子主要沉积在裂口和打开的端口处,造成Pt粒子的严重聚集,而使Pt粒子的平均粒径较大,所以得到的Pt/CNTs-100催化剂对甲醇氧化的电催化活性较低。

### References

- 1 He, Z. B.; Chen, J. H.; Liu, D. G.; Tang, H.; Deng, W.; Kuang, Y. *F. Mat. Chem. Phys.*, **2004**, *85*(2-3): 396
- 2 Zou, H. B.; Dong, X. F.; Lin, W. M. *Battery*, **2004**, *34*(2):126 [邹汉波,董新法,林维明. 电池(*Dianchi*), **2004**, *34*(2):126]
- 3 Cheng, P.; Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Cai, Q. R. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, *19*(5): 765 [陈萍,张鸿斌,林国栋,蔡启瑞. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1998**, *19*

- (5): 765]
- 4 Jiang, Q.; Zhao, Y.; Lu, X. Y.; Yu, Z. L. *Acta Chim. Sin.*, **2004**, *62*(8): 829 [江奇,赵勇,卢晓英,于作龙. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2004**, *62*(8): 829]
- 5 Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Cai, Q. R. *J. Xiamen Univ. (Natural Science)*, **2001**, *40*(2): 387 [张鸿斌,林国栋,蔡启瑞. 厦门大学学报(*Xiamen Daxue Xuebao*), **2001**, *40*(2): 387]
- 6 Wang, C.; Wa, J. M.; Wang, X.; Tang, J. M.; Haddon, R. C.; Yan, Y. *Nano Lett.*, **2004**, *4*(2): 345
- 7 Hu, C. G.; Wang, W. L.; Liao, K. J.; Liu, G. B.; Wang, Y. T. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*(10): 1731
- 8 Wang, W. L.; Wu, Z. H.; Liao, K. J.; Liu, G. B.; Wan, B. Y.; Wang, Y. T. *Micronanoelectronic Technol.*, **2003**, *13*(7-8): 517 [王万录,吴子华,廖克俊,刘高斌,万步勇,王永田. 微纳电子技术(*Weina Dianzhi Jishu*), **2003**, *13*(7-8): 517]
- 9 Chen, G. R.; Xu, C. L.; Mao, Z. Q.; Hu, C. J.; Wei, B. Q.; Liang, J.; Wu, D. H.; Xu, J. M. *J. Tsinghua Univ. (Sci. & Tech.)*, **2001**, *41*(2): 5 [陈贵如,徐才录,毛宗强,胡长建,魏秉庆,梁吉,吴德海,徐景明. 清华大学学报(*Qinghua Daxue Xuebao*), **2001**, *41*(2): 5]
- 10 Yao, Y. L.; Zhang, D.; Xia, X. H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *20*(5): 531 [姚彦丽,张岱,夏兴华. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(5): 531]
- 11 Zhu, H.; Ge, F. J.; Kang, X. H.; Yang, Y. G.; Xu, Y. H. *Electrochem.*, **2003**, *9*(4): 445 [朱红,葛奉娟,康晓红,杨玉国,许韵华. 电化学(*Dianhuaxue*), **2003**, *9*(4): 445]
- 12 Pozio, A.; Francesco, M. D.; Cemmi, A.; Cardellini, F.; Giorgi, L. *J. Power Sources*, **2002**, *105*(1): 13
- 13 White, J. H.; Sammells, A. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*(2): 2167
- 14 Niu, J. L.; Zou, H. L.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, *20*(1): 1 [牛佳莉,邹红玲,张锦,刘忠范. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(1): 1]
- 15 Deng, M. G.; Zhang, Z. A.; Hu, Y. D.; Wang, B. H.; Yang, B. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, *20*(4): 432 [邓梅根,张治安,胡永达,汪斌华,杨邦朝. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(4): 432]
- 16 Hu, C. G.; Wang, W. L.; Liao, K. J.; Liu, G. B.; Wang, Y. T. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*(10): 1731
- 17 Luo, H. X.; Shi, Z. J.; Li, N. Q.; Gu, Z. N.; Zhuang, Q. K. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2000**, *21*(9): 1372 [罗红霞,施祖进,李南强,顾镇南,庄乾坤. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, *21*(9): 1372]
- 18 Liu, Z.; Lin, X.; Lee, J. Y.; Zhang, W.; Han, M.; Gan, L. M. *Langmuir*, **2002**, *18*(10): 4054
- 19 Ahn, J. H.; Jane, Y.; Matthew, L.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *J. Power Sources*, **2003**, *119*(121): 16
- 20 Frelink, T.; Visscher, W. J. *Electroanal. Chem.*, **1995**, *382*(1-2): 65
- 21 Stoyanova, A.; Naidenov, V.; Petrov, K.; Nikolov, I.; Vitanov, T.; Budevski, E. *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, *29*(10): 1197