

## Pt 修饰的 Ni/C 催化剂电催化氧化乙醇性能

王星砾, 王 辉, 雷自强, 张 哲, 王荣方\*

西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃兰州 730070

**摘要:** 采用两步还原法制备了 Pt 修饰的 Ni/C 催化剂 (Ni@Pt/C), 并应用 X 射线衍射和透射电子显微镜对催化剂进行了表征. 结果表明, 载体上催化剂粒子呈两相复合结构, 具有较好的分散性, 平均粒径为 4.4 nm. 电化学测试表明, Ni@Pt/C 催化氧化乙醇的活性电流高达 0.37 A/mg, 是商业 Pt/C 催化剂的 2.33 倍, PtNi/C 合金催化剂的 1.78 倍, 显示出良好的催化性能.

**关键词:** 铂; 镍; 修饰型催化剂; 乙醇; 氧化; 燃料电池

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-05-31. 接受日期: 2011-07-07.

\*通讯联系人. 电话: (0931)7971533; 传真: (0931)7970359; 电子信箱: wrf38745779@126.com

基金来源: 教育部科学技术研究重点项目 (209129); 西北师范大学科技创新项目 (nwnu-kjcxgc-03-63).

## The Performance of Carbon-Supported Platinum-Decorated Nickel Electrocatalyst for Ethanol Oxidation

WANG Xingli, WANG Hui, LEI Ziqiang, ZHANG Zhe, WANG Rongfang\*

*Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education,*

*Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China*

**Abstract:** A carbon-supported platinum-decorated nickel electrocatalyst (Ni@Pt/C) was prepared by two-step reaction and characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and cyclic voltammetry. Based on the Pt mass, the Ni@Pt/C catalyst exhibits higher activity for ethanol oxidation than the commercial Pt/C catalyst and alloy PtNi/C catalyst. The peak current of Ni@Pt/C reaches 0.37 A/mg, which is 2.33 and 1.78 times as large as those of Pt/C and PtNi/C, respectively. This can be attributed to the modified electronic structure of the Pt surface layer in the Ni@Pt/C catalyst.

**Key words:** platinum; nickel; modified electrocatalyst; ethanol; oxidation; fuel cell

Received 31 May 2011. Accepted 7 July 2011.

\*Corresponding author. Tel: +86-931-7971533; Fax: +86-931-7970359; E-mail: wrf38745779@126.com

This work was supported by the Key Project of Chinese Ministry of Education (209129) and the Scientific and Technical Innovation Project of Northwest Normal University (nwnu-kjcxgc-03-63).

电催化材料是以燃料电池为代表的可再生能源产业发展亟待解决的瓶颈问题, 因此探索和开发新型燃料电池催化剂具有深远意义. 在新型催化剂研究中, 获取具有特定原子排列结构的催化表面十分重要. 因此, 采用修饰催化剂颗粒表面的方法来改进催化剂性能成为研究热点<sup>[1]</sup>. 纳米颗粒表面修饰方法包括表面包覆、局部化学修饰、机械化学修饰、外膜层修饰、高能量表面修饰、表面沉淀反应修饰

(如电化学沉积修饰)及其他新型表面修饰技术<sup>[2]</sup>. 从晶体生长学上看, 生长层的结晶学取向行为主要取决于沉积物-衬底结合面上晶格结构和原子间距的相互匹配情况<sup>[3]</sup>. 衬底材料对外延层的质量, 特别是对其结构的完善性影响很大.

人们对修饰型催化剂进行了研究. Adzic 课题组<sup>[4,5]</sup>利用欠电位在 Pd 表面沉积 Cu, 然后利用置换反应负载单层 Pt. Wang 等<sup>[6]</sup>将 Pt 修饰的 PdCo@Pd

纳米粒子用于氧还原,取得良好的效果. Wang 等<sup>[7,8]</sup>利用 Pt 来修饰 Pd 合金,使催化剂的活性和稳定性进一步增加. Chen 等<sup>[9]</sup>把 PtRu 金属颗粒沉积到 Nafion 修饰的碳纳米管上,所得催化剂对甲醇氧化具有较高的电催化活性和较高的抗 CO 中毒能力.

作为乙醇电催化氧化反应高效的催化剂, PtNi 合金广受关注<sup>[10–14]</sup>. 研究表明, Ni 的加入提高了 Pt 合金催化剂的催化性能和抗中毒能力,但 Ni 仅是一种添加成分, Pt 含量依然很高. Ni 和 Pt 同属面心立方晶系,从理论上来说,在合适的条件下, Pt 比较适合在 Ni 表面生长. 由此设想, Pt 修饰 Ni 纳米粒子表面结构,不仅可大大减少 Pt 的用量,同时由于金属间协同效应和电子效应,可以有效地提高复合催化剂的催化性能.

因此,本文采用两步还原法制备了 Pt 修饰的 Ni/C 催化剂 (Ni@Pt/C), 系统研究了其对乙醇氧化的电催化性能及催化机理.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

在 100 ml 圆底烧瓶中依次加入 303.8 mg NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (上海中秦化学试剂有限公司), 25 ml 三次水, 25 ml 乙醇 (安徽安特生物化学有限公司) 和 765.5 mg 柠檬酸钠 (Alfa Aesar), 搅拌后加入 KOH (天津市凯通化学试剂有限公司) 调节反应液至 pH ≈ 9, 再向圆底烧瓶中加入 15 ml 水合肼 (80%, 天津市元立化工有限公司) 和 300 mg 的碳载体 (Vulcan XC-72R), 搅拌 0.5 h 后装入反应釜, 在 120 °C 反应 4 h. 待反应结束后冷却, 洗涤, 抽滤, 用真空烘箱干燥后, 即得 Ni/C 前体.

在另一烧瓶中加入 2.91 ml 20 mg/ml H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (沈阳金科化学试剂有限公司) 和 30 ml 乙二醇 (EG, 阿拉丁), 用含 5% KOH 的 EG 溶液调节 pH ≈ 9 后, 加入制得的 100 mg Ni/C 前体, 搅拌并在 160 °C 反应 9 h, 过滤, 洗涤, 干燥, 得 Ni@Pt/C 催化剂, Pt 负载量为 18%.

在 100 ml 的圆底烧瓶中依次加入 30 ml EG 溶液, 9.22 mg NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 以及 3.02 ml 20mg/ml H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (其中 Pt: Ni 原子比为 3:1), 搅拌后加入 KOH 调节反应液的 pH ≈ 9, 再加入 100 mg 碳载体, 搅拌 0.5 h 后超声分散 0.25 h, 在 160 °C 油浴加热 10 h. 待反应结束后冷却, 洗涤, 抽滤, 在真空中干燥后, 得到 PtNi/C 催

化剂.

Pt/C 催化剂购自 Johnson Matthey 公司, 其中 Pt 的金属载量为 20%.

### 1.2 催化剂的表征

所得催化剂样品的透射电镜 (TEM) 照片在 JEOL JEM-2010 型 TEM 上测得. 样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析在 Shimadzu XD-3A 型 XRD 仪上进行, 射线源为 Cu K<sub>α</sub>.

### 1.3 电化学测试

催化剂的电化学性能测试在电化学工作站 (AutoLab PGSTAT128N) 上进行. 采用三电极体系, 对电极为铂片电极, 参比电极为 Ag/AgCl (3 mol/L KCl) 电极, 工作电极为玻碳圆盘电极 (直径为 5 mm). 工作电极制备如下: 5 mg 催化剂在 1 ml Nafion/乙醇 (0.25% Nafion) 溶液中超声分散 15 min, 然后用移液器将 8 μl 溶液滴到玻碳圆盘电极上, 干燥待用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的结构

图 1 为 Ni/C, 商业 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化

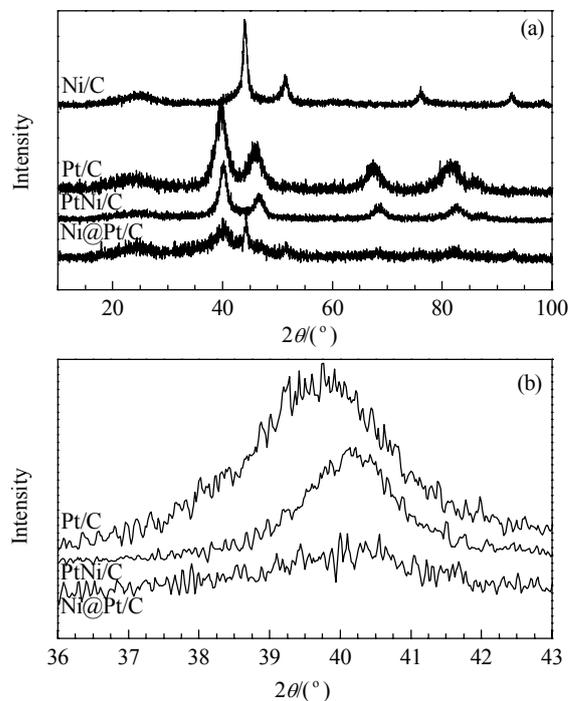


图 1 Ni/C, Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂的 XRD 谱 (a) 和 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂的 XRD 放大谱 (b)

Fig. 1. XRD patterns of Ni/C, Pt/C, PtNi/C, and Ni@Pt/C catalysts (a) and the enlarged XRD patterns of Pt/C, PtNi/C, and Ni@Pt/C catalysts (b).

剂样品的 XRD 谱. 由图 1(a) 可以看出, 所有样品在  $2\theta = 24.8^\circ$  处出现碳载体的衍射峰. Ni/C 样品在  $2\theta = 44^\circ, 51^\circ, 76^\circ$  和  $92^\circ$  附近出现衍射峰, 分别对应于 Ni 的 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面; 而 Pt/C 中 4 个晶面衍射峰分别在  $2\theta = 39.5^\circ, 46^\circ, 67^\circ$  和  $81.5^\circ$  附近. PtNi/C 也在  $2\theta = 40^\circ, 46.5^\circ, 68^\circ$  和  $82^\circ$  附近出现面心立方 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面衍射峰. 由图 1(b) 可见, 与 Pt/C 相比, PtNi/C 的 (111) 晶面衍射峰处于 Pt 和 Ni 的之间, 说明 Pt 和 Ni 形成了合金相<sup>[15,16]</sup>. 在 Ni@Pt/C 中, Ni 的 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面衍射峰与 Ni/C 的相似, Pt 的与 Pt/C 相似, 而与 PtNi/C 的明显不同, 说明在 Ni@Pt/C 中形成了 Pt 原子修饰的 Ni 金属颗粒表面, 而非合金状态. 但 Ni@Pt/C 中 Pt(111) 晶面衍射峰与 Pt/C 中的相比, 稍有正移. 这主要是由于在  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  被还原时, 新产生的 Pt 原子比较活泼, Ni 颗粒表面的原子会进入到 Pt 晶格所致<sup>[17]</sup>.

图 2 为 Ni@Pt/C 催化剂的 TEM 照片、粒径分布

图和 EDX 谱. 可以看出, Ni@Pt/C 催化剂均匀分散在碳载体上, 催化剂粒子近似呈球形. EDX 分析可知, 催化剂中含 C, Ni 和 Pt 三种元素, 其中 Pt: Ni 原子比为 1:3, 与理论值一致. 随机抽取 100 个催化剂粒子测量粒径, 如图 2(b) 所示, 粒子大小符合 Gauss 分布<sup>[18]</sup>, 平均粒径为 4.4 nm.

## 2.2 电化学性能

循环伏安法是一种灵敏的表面活性测试技术, 可以测试出催化剂表面原子的电化学性能. 图 3 为室温下不同催化剂在  $\text{N}_2$  饱和的  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, 由于 Ni 在酸性介质中被氧化为  $\text{Ni}^{2+}$ , 在电极电位为 0.1 V 附近产生了阳极电流. Ni@Pt/C 的循环伏安图与 Pt/C 的相似, 都具有吸氢/脱氢峰, 未出现因 Ni 的溶解而产生的阳极电流. 图 3(b) 为扫描 20 圈后 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂的循环伏安曲线. 可以看出, 在吸氢/脱氢电位范围内, Ni@Pt/C 的曲线与 Pt/C 的相似, 而明显不同

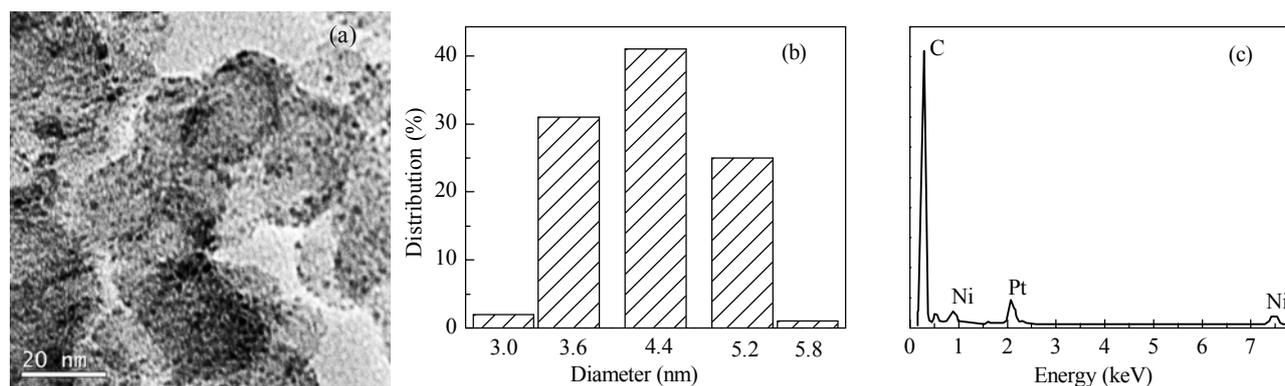


图 2 Ni@Pt/C 催化剂的 TEM, 粒径分布图和 EDX 谱

Fig. 2. The TEM image of Ni@Pt/C catalysts (a), histogram of particle size distribution of Ni@Pt/C (b), and EDX spectrum of Ni@Pt/C (c).

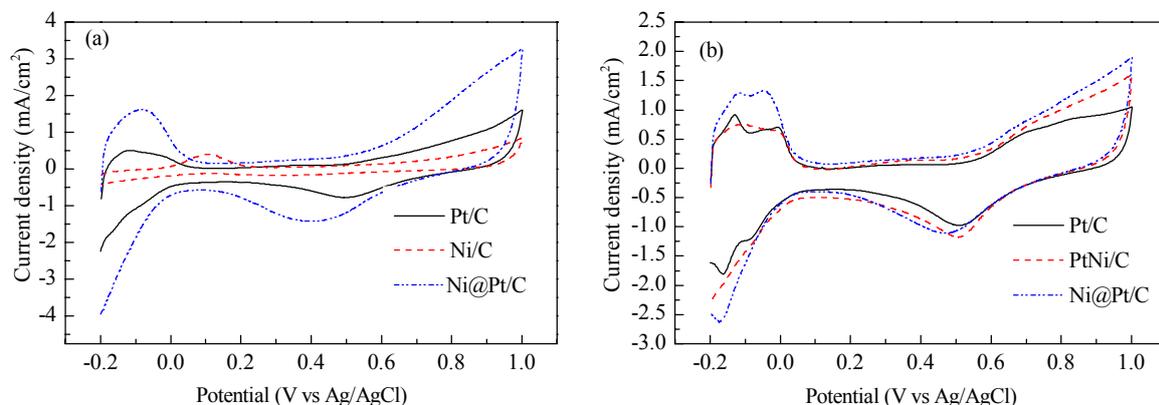


图 3 Pt/C, Ni/C 和 Ni@Pt/C 催化剂在  $\text{N}_2$  饱和的  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中第 1 圈循环伏安曲线和 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂在  $\text{N}_2$  饱和的  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中第 21 圈循环伏安曲线

Fig. 3. 1st cycle cyclic voltammograms of Pt/C, Ni/C, and Ni@Pt/C catalysts in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  solution under  $\text{N}_2$  atmosphere (a) and 21st cycle cyclic voltammograms of Pt/C, Ni/C and Ni@Pt/C catalysts in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  solution under  $\text{N}_2$  atmosphere (b). Scan rate =  $50 \text{ mV/s}$ .

于 PtNi/C, 进一步表明 Pt 修饰在 Ni 表面, 而 PtNi/C 中的 Pt 以合金形式存在.

通过吸氢/脱氢面积的平均值算得 Pt/C, PtNi/C, Ni@Pt/C 的电化学活性面积 (ECSA) 分别为 34.93, 37.61 和 64.77  $\text{m}^2/\text{g}^{[19]}$ . 可见, Ni@Pt/C 的 ECSA 是 Pt/C 的 1.85 倍, PtNi/C 的 1.72 倍. 较大的电化学活性面积预示着 Ni@Pt/C 催化剂具有较高的催化活性.

图 4 为室温下 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂在  $\text{N}_2$  饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  溶液中的循环伏安曲线. 可以看出, 在整个扫描范围内, Ni@Pt/C 催化剂的质量活性都比 Pt/C 和 PtNi/C 催化剂的大. 在正扫范围内, Ni@Pt/C 催化剂的质量活性达到 0.37 A/mg, 分别是 Pt/C 催化剂 (0.16 A/mg) 的 2.33 倍和 PtNi/C 催化剂 (0.21 A/mg) 的 1.78 倍. 为了更清晰地观察 3 种催化剂的起始电位, 图 4 的插入图是电位在 0.10~0.30 V 的放大伏安曲线. 可以看出, 3 种催化剂的起始电位大小顺序是: Pt/C > PtNi/C > Ni@Pt/C. 可见, Ni@Pt/C 催化剂具有更低的起始电位和更大的质量活性, 表明 Ni@Pt/C 催化剂对乙醇氧化具有较高的电催化活性<sup>[20]</sup>.

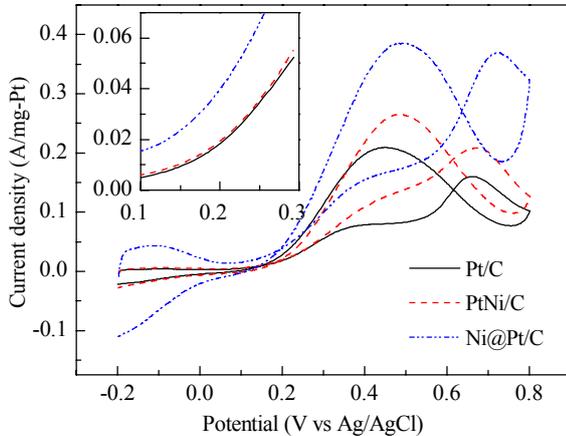


图 4 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂在  $\text{N}_2$  饱和的 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4. Cyclic voltammograms of Pt/C, PtNi/C, and Ni@Pt/C catalysts in 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  solution under  $\text{N}_2$  atmosphere. Scan rate = 50 mV/s.

为了考察 Ni@Pt/C 催化剂的稳定性, 本文采用计时电流技术测试了 3 种催化剂的稳定性, 结果见图 5. 可以看出, 1000 s 后 Ni@Pt/C 的电流密度为 0.0335 A/mg, 大于 Pt/C (0.0244 A/mg) 和 PtNi/C 催化剂 (0.0155 A/mg). 由此可见, Ni@Pt/C 催化剂的稳定

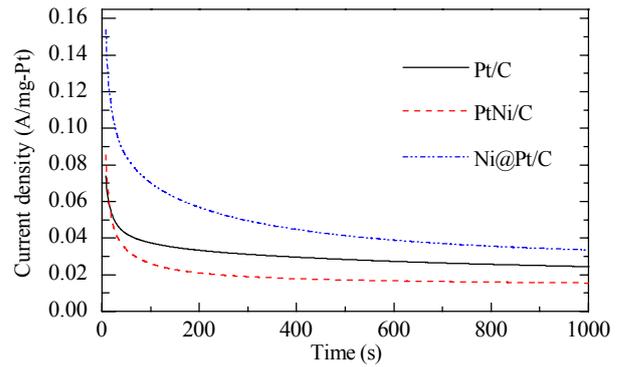


图 5 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂对乙醇氧化的计时电流曲线

Fig. 5. Chronoamperometry curves of Pt/C, PtNi/C, and Ni@Pt/C for ethanol oxidation, polarized at a constant potential of 0.4 V vs Ag/AgCl at room temperature.

性高于 Pt/C 和 PtNi/C 的稳定性.

催化剂抗 CO 中毒能力是衡量其性能的重要参数, 本文通过 CO 吸脱附实验考察了 Ni@Pt/C 催化剂的抗中毒性能. 图 6 为室温下, 在  $\text{N}_2$  饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, Pt/C 和 Ni@Pt/C 催化剂的 CO 吸脱附曲线, 吸附 CO 的时间为 5 min. 在第一圈扫描时, 两种催化剂在脱氢区 (-0.2~0.1 V vs Ag/AgCl) 都没有出现氢的脱附峰, 说明 CO 几乎占据了催化剂表面所

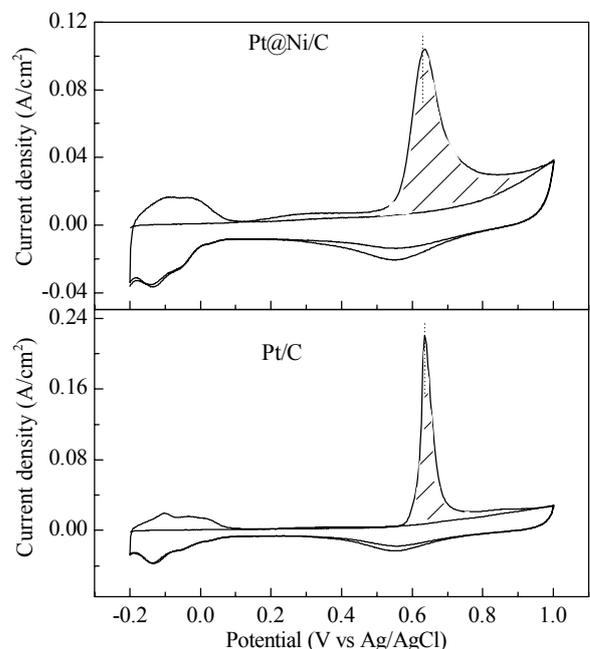


图 6  $\text{N}_2$  饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 Pt/C 和 Ni@Pt/C 催化剂上 CO 氧化的循环伏安曲线

Fig. 6. Cyclic voltammograms for CO electro-oxidation on the catalysts of Pt/C, Ni@Pt/C in an  $\text{N}_2$  saturated 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Scan rate = 50 mV/s.

有 Pt 的活性位. 在第二圈扫描中, 由于 CO 被氧化而脱附, 这些活性位得以恢复, 在吸氢区出现了氢的吸/脱附峰.

由图 6 还可以看出, Ni@Pt/C 催化剂电极上 CO 氧化的起始电位为 0.52 V, 峰电流密度为 0.11 A/mg, 而在 Pt/C 催化剂电极上二者分别为 0.58 V 和 0.22 A/mg. Ni@Pt/C 催化剂电极上较低的 CO 氧化起始电位和峰电流密度说明其抗 CO 中毒能力强. 此外, Pt/C 催化剂电极上 CO 氧化峰峰形较尖, 而 Ni@Pt/C 催化剂的较宽, 说明在 Ni@Pt/C 催化剂电极上 CO 的氧化发生在一个较宽的电位范围内, 进一步表明 Ni@Pt/C 催化剂对 CO 的氧化能力强.

Pt 利用率与其分散情况和 ECSA 有关. 用 CO 氧化峰计算催化剂的 ECSA 更真实, 如图 6 中阴影部分所示. 计算公式如下<sup>[21]</sup>:

$$ECSA = Q_{CO} / 420w$$

其中  $Q_{CO}$  为 CO 氧化吸附的电荷 ( $\mu\text{C}$ ), 420 为氧化单位面积的 CO 所需要的电荷量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ),  $w$  为 Pt 的金属载量. 计算得 Pt/C 和 Ni@Pt/C 催化剂的 ECSA 分别为 54.8 和 67.6  $\text{m}^2/\text{g}$ . 这进一步说明 Ni@Pt/C 催化剂具有较大电化学活性面积, 因而其催化活性较高.

Ni@Pt/C 催化剂具有的高活性和抗 CO 中毒能力源于它本身结构和组成. 首先, Pt 修饰在 Ni 颗粒表面, 在不降低 Pt 催化活性的前提下, 最大限度地提高了它的利用率<sup>[16]</sup>; 其次, Ni 的存在影响了 Pt 的电子结构, 二者产生协同效应, 使催化剂的活性和抗中毒能力提高<sup>[22]</sup>.

图 7 为室温下 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂在  $\text{N}_2$  饱和的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  溶液中的 Tafel 曲线 (根据稳态极化曲线所得, 在此未给出). 根据 Tafel 曲线斜率的变化, 可将其分成两个部分: (1) 低电位区, Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 的 Tafel 斜率分别为 132.5, 127.5 和 127.5 mV/dec, 三者相差不大, 与文献<sup>[23,24,25]</sup>值接近; (2) 高过电位区, Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 的 Tafel 斜率分别为 264.0, 240.0 和 220.0 mV/dec. Tripkovic 等<sup>[23]</sup> 提出乙醇氧化双路径机理, 即:

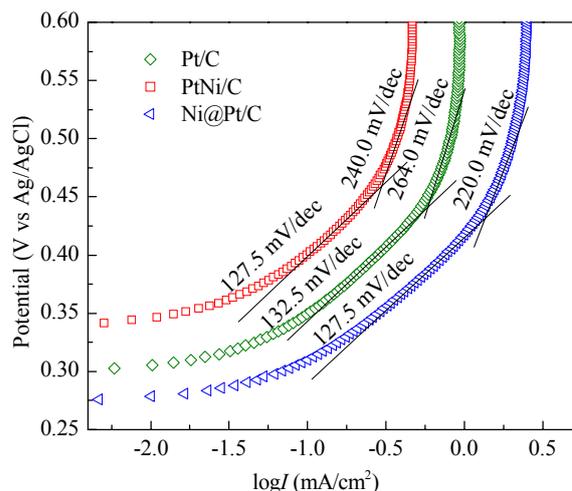
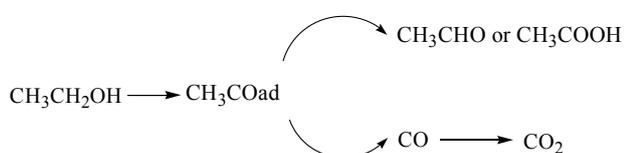


图 7 Pt/C, PtNi/C 和 Ni@Pt/C 催化剂在  $\text{N}_2$  饱和的 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  + 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中对乙醇氧化的 Tafel 曲线

Fig. 7. Tafel plots of ethanol oxidation reaction on Pt/C, PtNi/C, and Ni@Pt/C catalysts in 0.5 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  + 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution under  $\text{N}_2$  atmosphere. Scan rate = 1 mV/s.

在这些反应步骤中, 中间产物的氧化脱氢是反应的决速步骤, 因此交换电流的大小与催化剂表面  $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ad}}$  和  $\text{OH}_{\text{ad}}$  的覆盖度有关. 当电极电位在 0.4~0.5 V 时,  $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ad}}$  的覆盖度不变, 而  $\text{OH}_{\text{ad}}$  的覆盖度随电压升高而增加, 因此低的过电位区中 Tafel 曲线斜率在 130 左右. 随着电压升高, 可逆的  $\text{OH}_{\text{ad}}$  转变为不可逆的 PtOH, 甚至生成 PtO, 这些中间产物既可充当活性的, 又可充当非活性的, 在高的过电位区, 这些中间产物充当非活性的比例增多, 从而导致 Tafel 曲线斜率增大. 同时尽管 Ni@Pt/C 与 Pt/C 催化剂的 Tafel 斜率稍有变化, 但非常接近, 说明 Ni@Pt/C 与 Pt/C 催化剂具有相似的催化乙醇氧化的机理.

综上所述, Pt 修饰的 Ni 及其合金催化剂完全有可能成为新一代燃料电池催化剂. 但仍需对催化剂的修饰方式、Pt/Ni 比例以及详细的复合催化机理进行研究.

### 3 结论

采用两步还原法制备的 Ni@Pt/C 催化剂, 其颗粒分布均匀, 粒径约为 4.4 nm, 由 CO 脱附实验得到其电化学活性面积为 67.6  $\text{m}^2/\text{g}$ . 当 Pt 载量相同时, Ni@Pt/C 催化剂具有比 Pt/C 和 PtNi/C 催化剂更高的催化乙醇氧化反应的性能. 此外, 该催化剂催化氧化乙醇反应的机理与 Pt/C 相似. 该修饰型催化剂不仅

降低了Pt的用量,而且提高了其催化活性,有望应用于商业化直接乙醇燃料电池中。

### 参 考 文 献

- 1 Genorio B, Strmcnik D, Subbaraman R, Tripkovic D, Karapetrov G, Stamenkovic V R, Pejovnik S, Marković N M. *Nat Mater*, 2010, **9**: 998
- 2 李静海,胡英,袁权,何鸣元. 展望21世纪的化学工程. 北京: 化学工业出版社(Li J H, Hu Y, Yuan Q, He M Y. *Chemical Engineering in 21st Century*. Beijing: Chem Ind Press), 2004. 97
- 3 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料. 北京: 科学出版社(Meng G Y. *Chemical Vapor Deposition & New Inorganic Materials* Beijing: Science Press), 1984. 153
- 4 Gong K, Su D, Adzic R R. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**: 14364
- 5 Zhang J L, Vukmirovic M B, Sasaki K, Nilekar A U, Mavrikakis M, Adzic R R. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 12480
- 6 Wang D L, Xin H L, Yu Y C, Wang H S, Rus E, Muller D A, Abruna H D. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**: 17664
- 7 Wang R F, Li H, Ji S, Wang H, Lei Z Q. *Electrochim Acta*, 2010, **55**: 1519
- 8 Wang R F, Wang H, Wei B X, Wang W, Lei Z Q. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 10081
- 9 Chen S Z, Ye F, Lin W M. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 199
- 10 Spinacé E V, Linardi M, Neto A O. *Electrochem Commun*, 2005, **7**: 365
- 11 Ribadeneira E, Hoyos B H. *J Power Sources*, 2008, **180**: 238
- 12 Wang Zh B, Yin G P, Zhang J, Sun Y Ch, Shi P F. *J Power Sources*, 2006, **160**: 37
- 13 Bonesi A R, Moreno M S, Triaca W E, Castro Luna A M. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 5999
- 14 孙盾,何建平,周建华,王涛,狄志勇,丁晓春. 物理化学学报(Sun D, He J P, Zhou J H, Wang T, Di Zh Y, Ding X Ch, *Acta Phys-Chim Sin*), 2010, **26**: 1219
- 15 Zhang X B, Yan J M, Han S, Shioyama H, Xu Q. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 2778
- 16 Peng Z M, You H, Yang H. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**: 3734
- 17 Fu X Z, Liang Y, Chen S P, Lin J D, Liao D W. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1893
- 18 姜鲁华,周振华,周卫江,王素力,汪国雄,孙公权,辛勤. 高等学校化学学报(Jiang L H, Zhou Zh H, Zhou W J, Wang S L, Wang G X, Sun G Q, Xin Q. *Chem J Chin Univ*), 2004, **25**: 1511
- 19 Zhao J, Chen W X, Zheng Y F, Li X. *J Power Sources*, 2006, **162**: 168
- 20 Chen J W, Jiang C P, Lu H, Feng L, Yang X, Li L Q, Wang R L. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 341
- 21 Zhao Y Ch, Yang X L, Tian J N, Wang F Y, Zhan L. *J Power Sources*, 2010, **195**: 4634
- 22 Park K W, Choi J H, Kwon B K, Lee S A, Sung Y E, Ha H Y, Hong S A, Kim H, Wieckowski A. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 1869
- 23 Tripković A V, Popović K D, Lović J D. *Electrochim Acta*, 2001, **46**: 3163
- 24 Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 365
- 25 Xu C W, Shen P K, Ji M H, Zeng R, Liu Y L. *Electrochem Commun*, 2005, **7**: 1305