聚乙酰苯胺修饰碳纳米管载铂催化剂对甲醇电催化氧化

赵彦春^{1,*} 兰黄鲜^{1,2} 邓彬彬¹ 田建袅¹ 杨秀林¹ 王凤阳¹¹ 广西师范大学化学化工学院, 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西 桂林 541004;² 广西煤炭科学研究所, 南宁 523003)

摘要: 以原位化学聚合的聚乙酰苯胺/多壁碳纳米管(PAANI-MWCNTs)复合纳米材料为载体, 采用硼氢化钠还原法将 Pt 纳米粒子担载到 PAANI-MWCNTs 复合纳米材料表面, 制备了 Pt/PAANI-MWCNTs 复合纳米催化剂. 样品的结构和形貌用紫外-可见(UV-Vis)光谱、拉曼光谱、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)进行了表征. 结果表明, 聚乙酰苯胺与碳纳米管之间存在较强的 π - π 相互作用, 使其能牢固地吸附于多壁碳纳米管表面, 对碳纳米管的结构完整性和导电性有一定的改善作用. 同时, 金属 Pt 纳米颗粒较为均匀地分散在 PAANI-MWCNTs 表面, 粒径分布范围较窄. 采用循环伏安法和计时电流法在酸性溶液中研究了 Pt/PAANI-MWCNTs 催化剂对甲醇的电催化氧化活性, 结果表明 Pt/PAANI-MWCNTs 复合纳米催化剂比用混酸处理的碳纳米管载铂催化剂对甲醇呈现出更高的电催化氧化活性和更好的抗中毒能力及稳定性.

关键词: 直接甲醇燃料电池; 聚乙酰苯胺; 多壁碳纳米管; 载 Pt 催化剂; 电催化性能

中图分类号: O643; O646

Electrocatalytic Oxidation of Methanol with Poly(*N*-acetylaniline) Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Supported Pt CatalystsZHAO Yan-Chun^{1,*} LAN Huang-Xian^{1,2} DENG Bin-Bin¹ TIAN Jian-Niao¹YANG Xiu-Lin¹ WANG Feng-Yang¹

¹Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, Ministry of Education of China, College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Province, P. R. China;

²Guangxi Coal Scientific Institute, Nangni 523003, P. R. China)

Abstract: A novel process to prepare well-dispersed Pt nanoparticles on poly(*N*-acetylaniline) functionalized multiwalled carbon nanotubes (Pt/PAANI-MWCNTs) using chemical *in situ* polymerization and reduction is reported. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy as well as Raman spectroscopy were used to characterize the catalyst. We found that PAANI can easily immobilize onto the MWCNTs because of a strong interaction with the basal plane of graphite *via* π -stacking. The Pt particles supported on the PAANI-MWCNTs are uniformly dispersed with a narrow particle size distribution. The electrocatalytic activity of the Pt/PAANI-MWCNTs towards the oxidation of methanol was investigated using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results indicate that the Pt/PAANI-MWCNTs catalysts exhibit higher electrocatalytic activity, better anti-poisoning ability, and good stability during methanol oxidation in comparison to the Pt/MWCNTs for acid oxidation (Pt/AO-MWCNTs).

Key Words: Direct methanol fuel cell; Poly(*N*-acetylaniline); Multiwalled carbon nanotubes; Pt catalyst; Electrocatalytic performance

Received: December 18, 2009; Revised: April 28, 2010; Published on Web: June 28, 2010.

*Corresponding author. Email: yanchunzh@yahoo.cn; Tel: +86-773-5846279.

The project was supported by the Young Science Foundation of Guangxi, China (0728043), Guangxi Ministry of Education Foundation, China ([2006]26) and Innovation Plan in Graduate Education of Guangxi, China (2009106020703M49).

广西青年科学基金(0728043)、广西教育厅科研项目(桂教科研[2006]26 号)和广西壮族自治区研究生教育创新计划(2009106020703M49)资助项目

碳纳米管具有独特的中空管腔结构和优异的电子性质、吸附性能、力学及热力学稳定性能等优点,被认为是优良的催化剂载体之一^[1-2].在直接甲醇燃料电池(DMFC)阳极催化剂的制备中,以碳纳米管为载体,催化剂主要以负载 Pt 基金属(如 Pt、PtRu、PtSn 等)为主^[3-4].为了增加金属微粒的负载量,使主催化剂粒子能均匀地分散在其表面上,碳纳米管一般需要酸化处理,这在一定程度上破坏了碳纳米管结构的完整性,使其导电性有所降低^[5].将碳纳米管直接以芳香族小分子或者聚合物基分子非共价功能化成为改进载体性能的主要途径之一^[6-8].导电聚合物由于具有单体廉价、易制备、高的比表面积、高稳定性等优点,作为催化剂载体近年来受到广泛关注,且以纳米结构的导电聚合物负载纳米簇状 Pt 微粒制得的复合催化剂,金属微粒的分散性得到了一定的提高,催化剂对甲醇表现出了良好的电催化活性^[9].因此,将导电聚合物与导电性能优良的碳纳米管复合,以此作为 Pt 基金属载体应用于 DMFC 阳极的催化剂,不仅可以获得催化剂高比表面积的特性,也可以使催化剂颗粒较为均匀地分散在载体表面,提高催化剂的利用率^[10].聚乙酰苯胺(PAANI)为聚苯胺的衍生物之一,具有良好的导电性和氧化还原特性,在生物传感器应用方面在过去几年已经有较深入的研究,但在电催化领域研究的相对较少^[9].本文利用聚乙酰苯胺大 π 键的分子体系与碳纳米管侧壁较强的 π - π 相互作用,制得了聚乙酰苯胺修饰多壁碳纳米管(MWCNTs)的复合物(PAANI-MWCNTs),并以其为载体,负载金属 Pt 微粒制备了 Pt/PAANI-MWCNTs 复合催化剂,利用 UV-Vis、拉曼光谱等手段揭示了这种复合纳米催化剂的构建过程,并考察了纳米复合催化剂对甲醇的电催化氧化的活性,抗中毒能力和稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及表征

实验所用高氯酸、过硫酸铵、乙醇均为分析纯,由广东汕头市西陇化工厂生产;N-乙酰苯胺和 5% (w)的 Nafion 溶液,分析纯,Alfa Aesar 公司生产;多壁碳纳米管(MWCNTs),中国科学院成都有机化学研究所生产;石墨粉、硼氢化钠和氯铂酸,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司生产;实验用水为二次蒸馏水.磁力搅拌器(H01-1C 型),上海梅颖仪器仪表制造有限公司生产;真空干燥箱(DZF-6050

型),上海精宏实验设备有限公司生产;超声波清洗器(KQ118),江苏昆山市超声仪器有限公司生产.

称取 0.4042 g MWCNTs(PAANI/MWCNTs 质量比为 0.5),加入到 15 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ N-乙酰苯胺的高氯酸溶液中,室温下超声 30 min,将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸铵(APS)溶液缓慢滴入上述溶液,磁力搅拌 30 min,静置 24 h,过滤并用乙醇、蒸馏水反复洗涤,70 °C 干燥 12 h.所得样品标记为 PAANI-MWCNTs.称取 20 mg PAANI-MWCNTs 加入到 2.56 mL $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 水溶液中,磁力搅拌 1 h 后缓慢滴加 5 mL $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼氢化钠溶液,常温下反应 0.5 h,过滤,并用乙醇反复洗涤,70 °C 干燥 24 h.标记为 Pt/PAANI-MWCNTs.作为对比,我们也按上述步骤分别制备了混酸($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$)处理的多壁碳纳米管和原始的多壁碳纳米管修饰 Pt 催化剂,分别标记为 Pt/AO-MWCNTs 和 Pt/Raw-MWCNTs.所有样品的载 Pt 量均为 20% (w).

复合催化剂电极的制备方法如下:用直径为 3 mm 的玻碳电极作为催化剂电极的基体,实验前将玻碳电极以不同粒径的 Al_2O_3 粉末抛光至镜面,分别在无水乙醇、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 、二次蒸馏水中清洗干净,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中, $-0.2 - 1.0 \text{ V}$ 电位区间以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率扫描至得到稳定的循环伏安图.称取催化剂 2 mg,加入到 400 μL 50% 的乙醇水溶液中,超声 30 min,移取 5 μL 墨状浆液至预先处理过的玻碳电极表面,红外灯烘干,再滴涂 5 μL 5% 的 Nafion 溶液,红外灯烘干.

用 SEM (飞利浦 FEI QUANTA200FEG(荷兰)) 和 TEM (FEI TECNAI G2 12(荷兰))观察样品的表面形貌及粒径分布.样品的 XRD 测试在 Rigaku D/max22500(日本理学)上进行($\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$,管电压 40 kV,管流 100 mA,扫描速率 $8 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$).用 TU1901 型紫外-可见及 invia, Renishaw 型接曼光谱仪(英国)研究聚乙酰苯胺与碳纳米管的组装过程.

1.2 电化学性能测试

电化学测试在三电极体系的电化学池中进行.工作电极为 Pt/PAANI-MWCNTs, Pt/AO-MWCNTs 以及 Pt/Raw-MWCNTs,辅助电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).本文中所给出的电位值均相对于此电极.每次实验前,在电解液中通入高纯氮 15 min 以除去电解液中溶解的氧.

2 结果与讨论

2.1 聚乙酰苯胺修饰 MWCNTs 的紫外及拉曼光谱分析

图 1 为聚乙酰苯胺与多壁碳纳米管复合前后的紫外-可见光谱. 从图 1 中可以看出, 聚乙酰苯胺在 330 和 650 nm 处出现两个明显的吸收峰, 分别对应于苯环的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁. 修饰了 PAANI 之后的 PAANI-MWCNTs 曲线出现了蓝移, 并且峰型出现了宽化, 表明聚合物的 π 轨道和多壁碳纳米管侧壁 π 键发生了相互作用, 在多壁碳纳米管和苯环之间存在一定的共轭效应, 多壁碳纳米管上的不饱和双键相当于一个供电子基, 可以通过 π 轨道提供电子云密度给聚合物链, 故吸收波长发生蓝移, 向低波方向移动^[11].

为了进一步考察 PAANI-MWCNTs、AO-MWCNTs 和 Raw-MWCNTs 三种载体的表面结构, 我们对三种催化剂载体进行了拉曼光谱测试(图 2). 从图中可看出三种载体都表现出类似的拉曼散射模式, 在 1340 cm^{-1} (D 带) 峰附近的峰归属为无序石墨结构, 在高频峰 1567 cm^{-1} (G 带) 附近出现的峰对应于一个分裂 E_{2g} 伸展模式的石墨, 这反映了碳纳米管中的碳原子中 sp^2 的杂化结构^[12]. I_D/I_G 的比值可以作为衡量功能化后的碳纳米管能否保持完整结构的一个重要指标. 三种载体 AO-MWCNTs、PAANI/MWCNTs 和 Raw-MWCNTs 在拉曼光谱中的 I_D/I_G 比值分别为 0.71、0.51 和 0.43, 这表明通过 π 堆积固定或包覆在 MWCNTs 侧壁的 PAANI 没有影响碳纳米管的表面结构. 相反修饰 PAANI 后的 MWCNTs 的 I_D/I_G 比值和 AO-MWCNTs 相比明显

图 1 PAANI-MWCNTs (a)、PAANI (b) 和 MWCNTs (c) 的紫外-可见光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of PAANI-MWCNTs (a), PAANI (b), and MWCNTs (c)

图 2 AO-MWCNTs (a)、Raw-MWCNTs (b) 以及 PAANI-MWCNTs (c) 的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of AO-MWCNTs (a), Raw-MWCNTs (b), and PAANI-MWCNTs (c)

下降, 表明原始纳米管的部分表面缺陷被 PAANI 所覆盖, 另一方面, AO-MWCNTs 的 I_D/I_G 的比值为 0.71, 远高于原始多壁碳纳米管的 0.43, 这和文献报道结果^[13]基本一致. I_D/I_G 的比值说明酸处理的多壁碳纳米管的羧酸活性位点, 对多壁碳纳米管的表面结构造成巨大破坏, 这将会降低多壁碳纳米管的电导率和耐腐蚀性^[5]. 相比之下, 用 PAANI 功能化后的碳纳米管不仅保存了多壁碳纳米管的完整性及电子结构, 而且提供了较多的活性官能团, 活性官能团增多的多壁碳纳米管表面有利于 Pt 的沉积和分散.

2.2 复合催化剂的形貌及结构

图 3 为 Pt/AO-MWCNTs 及 Pt/PAANI-MWCNTs 催化剂的 SEM 形貌图. 从图 3A 可知, Pt 纳米粒子在酸处理过的 MWCNTs 表面负载量虽然较多, 但明显出现较大尺寸的 Pt 团聚体, 不利于 Pt 微粒释放出活性中心位点, 降低了其催化活性. 在图 3B 中, PAANI 组装在 MWCNTs 表面, 使 MWCNTs 呈现出较为粗糙的微观表面, MWCNTs 的比表面积得到进一步的提高, 从而大大提高了 Pt 的负载效率. 当 MWCNTs 表面经 PAANI 组装后再负载 Pt 时, 可清楚地观察到 Pt 颗粒能够较为均匀地分散在 PAANI-MWCNTs 表面, 粒径较小, 且尺寸分布范围较窄, 也表明 PAANI 对 Pt 粒子在碳纳米管上的分散和固定起到比较重要的作用.

图 4 为 Pt/AO-MWCNTs 及 Pt/PAANI-MWCNTs 催化剂的 TEM 照片. 从图中可以看出, Pt 微粒均不同程度地负载在 PAANI-MWCNTs 及 AO-MWCNTs 表面上, 相比之下, Pt 催化剂颗粒较为均匀地负载

图3 Pt/AO-MWCNTs (A)及 Pt/PAANI-MWCNTs (B)催化剂的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of Pt/AO-MWCNTs (A) and Pt/PAANI-MWCNTs (B) catalysts

图4 Pt/AO-MWCNTs (A)及 Pt/PAANI-MWCNTs (B)催化剂的 TEM 照片
Fig.4 TEM images of Pt/AO-MWCNTs (A) and Pt/PAANI-MWCNTs (B) catalysts

在聚合物载体上, 具有较好的分散性, 粒径较小, 没有明显的团聚现象, 其平均粒径约为 5 nm.

图5为 Pt/PAANI-MWCNTs 和 Pt/AO-MWCNTs 的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 两种样品衍射峰位置基本一致, 在 $2\theta=25.7^\circ$ 附近都出现的衍射峰, 可归属为 MWCNTs 的 C(002)衍射峰^[14], 在 2θ 为 40.1° , 46.7° , 68.1° , 81.3° , 85.9° 处的衍射峰分别对应于 Pt 的 (111), (200), (220), (311) 及 (222) 晶面衍射峰, 表明催化剂中 Pt 粒子为面心立方结构^[15-16]. 此外, Pt/PAANI-MWCNTs 催化剂对应的 Pt 衍射峰出现宽化现象. 根据 Debye-Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/B\cos\theta$ ^[17], 可计算出催化剂中 Pt 粒子的平均粒径. 式中, D 为粒子粒径 (nm), λ 为射线源的入射波长 ($\lambda=0.1541$ nm), B 为半峰宽, θ 为衍射角. 计算得到 Pt/PAANI-MWCNTs 复合催化剂中 Pt 粒子的平均粒径为 5 nm, 与 TEM 表征结果基本一致. Pt/AO-MWCNTs 催化剂上 Pt 微粒的平均粒径约为 7 nm.

2.3 催化剂的电催化氧化活性

图6为两种电极分别在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线 (扫描速率: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). 从图中可以看出, 在 $-0.2 - 1.0 \text{ V}$ 的电位范围内两种电极的循

环伏安曲线基本相似, 均在 -0.2 V 附近出现了氢的吸脱附峰, 0.5 V 附近出现了铂氧化膜的还原峰. 以氢的吸附峰对应的电量 $0.21 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为换算因子^[18], 计算得出 Pt/PAANI-MWCNTs 及 Pt/AO-MWCNTs 催化剂的电化学活性表面积分别约为 42.5 和 $24.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 对于 Pt/PAANI-MWCNTs 电极来说, 其电化学活性表面积明显大于 Pt/AO-MWCNTs 催化剂,

图5 催化剂 Pt/PAANI-MWCNTs (a)和 Pt/AO-MWCNTs (b)的 XRD 图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of Pt/PAANI-MWCNTs (a) and Pt/AO-MWCNTs (b) catalysts

图6 两种电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammograms of two electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution
scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

这可能与 Pt 微粒在 PAANI-MWCNTs 载体上的高度分散状态有关. Pt 微粒在电极表面的高度分散, 使催化剂电极的真实表面积增大, 在催化反应中有利于催化性能的提高.

图 7 是三种不同催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线图, 从图中可以看出, 甲醇的起始氧化电位在 0.40 V 左右, 当电势正向扫描时, 在 0.68 V 左右出现了甲醇氧化的最大电流峰, 当电势负向扫描时, 在 0.48 V 左右出现了二次氧化电流峰, 这与文献报道^[19]相一致. 甲醇在三种催化剂上的一次氧化峰电位基本一致, 但 Pt/PAANI-MWCNTs 催化剂的最大电流峰值为 $287.8 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$, 为 Pt/AO-MWCNTs 催化剂的 1.8 倍, 是 Pt/Raw-MWCNTs 催化剂的 2.7 倍. 这种显著

图7 甲醇在三种电极上的循环伏安图
Fig.7 Cyclic voltammograms of methanol on the three electrodes
electrolyte: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methanol;
room temperature; scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

差异主要来源于 Pt 纳米粒子在载体上不同的分散程度和不同的金属粒径所致. 以单纯的 AO-MWCNT 作 Pt 微粒载体时因其本身表面高活性极易相互团聚, 一定程度上降低了比表面积, 牺牲了其特有的高比表面特性, 使得 Pt 微粒除了少部分以一次颗粒负载在 AO-MWCNTs 表面, 更多的则是大量一次粒子相互之间团聚形成的团聚体粒子负载在表面. 而 PAANI 的存在使 Pt 在载体上的分散性大大提高, 这可能是由于 PAANI 与 Pt 或 Pt 的前驱体离子之间存在一种或多种物理或化学相互作用, 起到了固定一次 Pt 微粒的作用, 从而改善了粒子间团聚现象而达到均匀分散的表面状态. 这种处于均匀分散状态的细小颗粒的 Pt 负载型催化剂对甲醇电催化氧化表现出较高的催化活性或抗中毒性^[20]. 此外, 一次氧化峰电流 I_f 和二次氧化峰电流 I_b 之比 I_f/I_b 是衡量催化剂抗中毒能力的一个重要指标^[21], I_f/I_b 的比值越大, 说明该催化剂抗中毒能力越好, 图 7 中曲线 a 的 I_f/I_b 为 1.35, 曲线 b 的 I_f/I_b 为 1.03, 曲线 c 的 I_f/I_b 为 0.93. 这些差别说明, 在 Pt/PAANI-MWCNTs 上更容易发生甲醇的电催化氧化反应. 有研究表明^[22], 因为 PAANI 的憎水亲和力, PAANI 能显著降低甲醇和相应的碳水化合物反应中间体之间的吸附强度, 使甲醇和反应中间体易于从铂表面解离和提取, 而且 PAANI 良好的提供-接受电子的能力可以捕获、富集和转变一些基团, 如 $-\text{OH}$, 从而加速反应. 由此可见, PAANI 加快了吸附 CO 转化为 CO_2 的速度, 减少了 Pt 的中毒现象, PAANI 作为一种良好的 Pt 催化剂载体, 对甲醇的催化氧化产生良好的协同效应.

为了进一步探讨催化剂对甲醇催化氧化的衰减性能, 本文进行了计时电流测试. 图 8 为不同催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的计时电流曲线. 由图 8 可见, 实验开始时, 其氧化电流都有明显的下降趋势, 这主要是因为随着甲醇氧化的不断进行, Pt 氧化甲醇的毒性中间产物不断在电极表面累计的缘故, 但是一定时间之后, 中间产物的吸附和脱附达到平衡, 氧化电流密度趋于稳定状态. 从图中也可观察到从始至终 Pt/PAANI-MWCNTs 催化剂的电流密度大于其它两种催化剂, 且阳极氧化电流密度的下降速率明显小于其他两种催化剂, 即使时间超过 500 s , 在 Pt/PAANI-MWCNTs 电极上的阳极氧化电流密度均比 Pt/AO-MWCNTs 电极上阳极氧化电流密度高两倍以上. 这表明

图 8 三种电极在酸性溶液中对甲醇氧化的计时电流曲线

Fig.8 Chronoamperometric curves of three electrolytes for methanol electro-oxidation in acid media

voltage: 0.68 V, 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH solution,
electrolyte: 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄

PAANI 的加入能有效提高 Pt 催化剂对甲醇阳极氧化时的抗中毒性和稳定性.

3 结 论

采用一种可以有效地将 Pt 纳米粒子均匀担载到碳纳米管表面的新方法,即以 PAANI 修饰碳纳米管的复合物为载体,担载 Pt 微粒后制得复合催化剂 Pt/PAANI-MWCNTs,制备方法具有简单、快速和高效等特点,所合成的 Pt 纳米粒子粒径均匀. PAANI 的独特结构对 Pt 纳米粒子在碳纳米管表面的分散与固定起关键作用,因此,通过调控 PAANI 的吸附量,有可能控制活性位点的数量,进而调节 Pt 纳米粒子在碳纳米管表面的颗粒度和分散度.所构建的 Pt/PAANI-MWCNTs 复合纳米催化剂对甲醇具有良好的电催化氧化活性.实验结果对于燃料电池高性能阳极催化剂的制备具有一定的应用价值.

References

- 1 Che, G. L.; Lakschmi, B. B.; Fisher, E. R.; Martin, C. R. *Nature*, **1998**, **393**: 346
- 2 Li, W. Z.; Liang, C. H.; Qiu, J. S.; Zhou, W. J.; Han, H. M.; Wei, Z. B.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Carbon*, **2002**, **40**: 791
- 3 Zhao, Z.; Fang, X.; Li, Y.; Wang, Y.; Shen, P. K.; Xie, F.; Zhang, X. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**: 290
- 4 Prabhuram, J.; Zhao, T. S.; Tang, Z. K.; Chen, R.; Liang, Z. X. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 5245
- 5 Wang, J.; Yin, G.; Shao, Y.; Wang, Z.; Gao, Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 5784
- 6 Li, X.; Liu, Y.; Fu, L.; Cao, L.; Wei, D.; Wang, Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**: 2431
- 7 Park, S.; Yoon, S. W.; Choi, H.; Lee, J. S.; Cho, W. K.; Kim, J.; Park, H. J.; Yun, W. S.; Choi, C. H.; Do, Y.; Choi, I. S. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**: 4588
- 8 Liu, M.; Zhu, T.; Li, Z.; Liu, Z. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 9670
- 9 Zhao, Y. C.; Lan, H. X.; Tian, J. N.; Yang, X. L.; Wang, F. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(10): 2050 [赵彦春, 兰黄鲜, 田建泉, 杨秀林, 王凤阳. 物理化学学报, **2009**, **25**(10): 2050]
- 10 Zhao, Y.; Yang, X.; Tian, J. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**: 7114
- 11 Jiang, C. M.; Lin, X. Q. *J. Power Sources*, **2007**, **164**: 49
- 12 Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Phys. Rep.*, **2005**, **409**: 47
- 13 Tian, Z. Q.; Jiang, S. P.; Liang, Y. M.; Shen, P. K. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 5343.
- 14 Terrones, M.; Hsu, W. K.; Schilder, A.; Terrones, H.; Grobert, N.; Hare, J. P.; Zhu, Y. Q.; Schwoerer, M.; Prassides, K.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Appl. Phys. A*, **1998**, **66**: 307
- 15 Ang, L. M.; Hor, T. S. A.; Xu, G. Q.; Tung, C. H.; Zhao, S. P.; Wang, J. L. S. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 2115
- 16 Mu, Y. Y.; Liang, H. P.; Hu, J. S.; Jiang, L.; Wan, L. J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 22212
- 17 Radmilovic, V.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. *J. Catal.*, **1995**, **154**: 98
- 18 Poh, C. K.; Lim, S. H.; Pan, H.; Lin, J.; Lee, J. Y. *J. Power Sources*, **2008**, **176**: 70
- 19 Golabi, S. M.; Nozad, A. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, **521**: 161
- 20 Napporn, W. T.; Laborde, H.; Léger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, **404**: 153
- 21 Avila-Garcia, I.; Plata-Torres, M.; Dominguez-Crespo, M. A.; Ramirez-Rodriguez, C.; Arce-Estrada, E. M. *J. Alloy. Compd.*, **2007**, **434–435**: 764
- 22 Hrapovic, S.; Liu, Y.; Male, K. B.; Luong, J. H. T. *Anal. Chem.*, **2004**, **76**: 1083