脉冲微波辅助化学还原合成 Pt/C 催化剂及其电催化氧还原性能

王喜照^{1,2} 郑俊生^{1,2} 符 蓉^{1,3} 马建新^{1,2,*}⁽¹⁾同济大学新能源汽车工程中心, 上海 201804; ⁽²⁾同济大学汽车学院, 上海 201804;⁽³⁾华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 采用脉冲微波辅助化学还原法制备了质子交换膜燃料电池(PEMFC)用 Pt/C 催化剂. 通过透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)等分析技术对催化剂的微观结构和形貌进行了表征, 并利用循环伏安(CV)、线性扫描(LSV)和恒电位测量等方法评价了催化剂催化氧还原性能. 在此基础上制备了膜电极(MEA)并组装成单电池, 考察了制备的 Pt/C 催化剂作为阴极催化剂材料的电催化性能. 结果表明, 脉冲微波辅助化学还原法是一种制备 PEMFC 催化剂的有效方法, 溶液 pH 值和微波功率对 Pt 颗粒直径和分散有重要影响. TEM 和 XRD 结果显示, 当溶液 pH 值为 10 且微波功率为 2 kW 时, Pt 纳米粒子较均匀地分散在碳载体上, 粒径分布在 1.3–2.4 nm 之间, 平均粒径为 1.8 nm. CV、LSV 和恒电位测试结果表明, 该催化剂电化学比表面积(ESA)为 55.6 m²·g⁻¹, 具有良好的催化氧还原反应活性和稳定性. 单电池测试结果表明, 在溶液 pH 值为 10 条件下, 微波功率为 2 kW 时制备的催化剂作阴极催化剂时, 单电池最高功率密度为 2.26 W·cm⁻²·mg⁻¹, 高于微波功率为 1 kW 时的最高功率密度(2.15 W·cm⁻²·mg⁻¹)和 Johnson Matthey 催化剂的最高功率密度(1.89 W·cm⁻²·mg⁻¹).

关键词: 脉冲微波辅助化学还原; 微波功率; pH 值; 燃料电池; Pt/C 催化剂; 氧还原反应

中图分类号: O643

Pulse-Microwave Assisted Chemical Reduction Synthesis of Pt/C Catalyst and Its Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity

WANG Xi-Zhao^{1,2} ZHENG Jun-Sheng^{1,2} FU Rong^{1,3} MA Jian-Xin^{1,2,*}⁽¹⁾Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji university (Jiading Campus), Shanghai 201804, P. R. China;⁽²⁾School of Automotive Studies, Tongji University (Jiading Campus), Shanghai 201804, P. R. China; ⁽³⁾School of Resource and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

Abstract: We prepared a Pt/C catalyst for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) by pulse-microwave assisted chemical reduction synthesis. The microstructure and morphology of the as-prepared catalyst was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The catalyst's electrocatalytic performance in the oxygen reduction reaction (ORR) was measured by cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), and constant potential polarization. The results indicate that pulse-microwave assisted chemical reduction synthesis is an efficient method to prepare PEMFC catalysts and that the pH and the microwave power largely influence the size and dispersion of Pt nanoparticles. At pH 10 and at a microwave power of 2 kW, the Pt nanoparticles were found to be uniform in size and the Pt nanoparticles size ranged between 1.3 and 2.4 nm with an average size of 1.8 nm. Additionally, the Pt nanoparticles were found to be highly dispersed on the surface of the carbon support. The electrochemical measurements showed that the electrochemical surface area (ESA)

Received: July 19, 2010; Revised: October 26, 2010; Published on Web: November 24, 2010.

* Corresponding author. Email: jxma@tongji.edu.cn; Tel: +86-21-69589480.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21006073), Shanghai Leading Academic Discipline Project, China (B303), and China Postdoctoral Science Foundation (20080440645, 200902250).

国家自然科学基金(21006073), 上海市重点学科项目(B303)和博士后科学基金(20080440645, 200902250)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

of the catalyst was $55.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and the catalyst exhibited superior performance and stability in the ORR. The maximum power density of the single cell was $2.26 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$ for the catalyst prepared at a microwave power of 2 kW and a pH of 10 as the cathode material. The maximum power density was higher than that of the catalyst prepared using a microwave power of 1 kW ($2.15 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$) and also higher than that of the catalyst from Johnson Matthey ($1.89 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Key Words: Pulse-microwave assisted chemical reduction; Microwave power; pH value; Fuel cell; Pt/C catalyst; Oxygen reduction reaction

质子交换膜燃料电池(PEMFC)以其工作温度低、无电解质腐蚀、比功率高和环境友好等优点,在电动汽车、便携式电子设备和固定电站等方面有着广阔的应用前景^[1-4].目前PEMFC主要采用碳载铂(Pt/C)作为电催化剂,Pt/C催化剂中Pt纳米颗粒的大小和分散性对催化活性有重要影响^[5],制备具有适宜粒径和良好分散性的Pt/C催化剂对推进燃料电池产业化有着重要意义.

化学还原法是制备燃料电池催化剂常用的方法^[6-7],通常先将催化剂前驱体和载体充分混合,然后以化学还原剂还原或在氢气气氛中高温还原.该方法虽然操作简单,但是制备过程冗长,且较难以控制催化剂的粒径.微波场作为一种独特的作用方式应用于催化剂的制备表现出明显的优越性^[8-10].微波加热具有迅速、均匀等优点,能极大地缩短制备时间和提高反应效率.微波辅助多元醇制备Pt/C催化剂结合了微波加热和多元醇工艺的优点,是一种快速有效制备金属催化剂的方法^[11-14].Wang等^[14]用持续微波加热的方式制备Pt/C催化剂,制备的催化剂在直接甲醇燃料电池甲醇氧化反应过程中显示了较高的催化活性.然而,持续微波加热易导致金属纳米粒子因长时间处在高温环境中而长大,限制了催化活性的提高.本文利用脉冲微波加热的方式调控反应温度,以缩短金属粒子暴露在高温环境下的时间,从而达到制备适宜粒径和良好分散性的Pt/C催化剂的目的.此外,微波功率直接决定着反应的升温速率,升温速率又影响着金属纳米粒子的成核和生长,进而影响着金属纳米粒子的大小和分散.溶液的pH值对金属纳米粒子的形成同样有重要影响^[15],因此,本文也研究了微波功率和溶液pH值对Pt纳米粒子粒径大小与分散的影响,并与商用催化剂(Johnson Matthey, HiSPEC 4000)比较了氧还原反应性能.

1 实验

1.1 催化剂制备

称取0.25 g 活性碳 Vulcan XC-72,加入30 mL 乙二醇溶液,超声震荡30 min.在磁力搅拌条件下用注射器注入4.2 mL的 H_2PtCl_6 乙二醇溶液($0.077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),再加入一定量NaOH乙二醇溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).之后把混合液置于微波反应器中并设置其工作条件:工作时间10 s,弛豫时间180 s,该过程重复6次,微波功率选择1 kW或2 kW.然后向微波反应器中通入 N_2 ,10 min钟后启动微波反应器.待反应结束,取出溶液进行抽滤洗涤,得到的样品在70 °C条件下真空干燥2 h,即得Pt质量分数为20%的Pt/C催化剂.实验中加入不同量的NaOH乙二醇溶液后,对应溶液的pH值分别为8、9、10和11,设置微波功率为2 kW.在溶液pH值为10且微波功率为1 kW和2 kW条件下制得的催化剂分别记作Pt/C-1kW和Pt/C-2kW.商用催化剂为Pt质量分数为40%的Pt/C催化剂,记作Pt/C-JM.

1.2 催化剂表征及圆盘电极测试

通过透射电镜(TEM, JEM-2010, 加速电压为200 kV,点分辨率为0.24 nm)直接观测粒子形貌,用X射线衍射仪(XRD,日本理学D/max-RB)计算催化剂颗粒直径大小.

电化学分析在电化学测试系统(CHI730C)上进行.工作电极制备过程如下:称取2 mg催化剂,加入0.72 g 甲醇和0.08 g Nafion (Dupont, 质量分数5%)溶液,然后超声分散30 min,用微量进样器抽取10 μL 该混合液,涂于直径为5 mm的玻碳电极表面,待自然干燥,即得所需工作电极.采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 溶液作为电解液,以涂有催化剂的玻碳电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极构成三电极体系.循环伏安(CV)测试条件:通 N_2 至饱和,扫描电位区间为1.0 – -0.2 V,扫描速率为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.线性扫描(LSV)测试条件:通 O_2 至饱和,负向扫描,扫描电位区间为1.0–0.0 V,扫描速度为 $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$,圆盘转速为 $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.恒电

位极化曲线测试时通 O_2 至饱和, 电位为0.0 V, 测试时间为100 h.

1.3 膜电极制备及单电池测试

称取适量催化剂, 依次加入去离子水、Nafion溶液和异丙醇溶液, 之后超声分散30 min, 待成墨水状后喷涂在Nafion膜(Dupont, NR212)上. 其中催化剂在膜上的表观面积为 50 cm^2 . 之后把Nafion膜翻面, 以同样方法配制和喷涂该面. 最后把两面涂有催化剂的Nafion膜与两张经过整平处理的碳纸(Toray, TGP-H-090)一起封装, 即成所需膜电极(MEA). 制作三片MEA, 阳极均为Pt/C-JM, Pt载量均为 $0.4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 阴极分别为Pt/C-JM、Pt/C-1kW和Pt/C-2kW. 因为脉冲微波辅助化学还原法制得的催化剂和商用催化剂Pt质量分数的差别, 阴极Pt/C-JM、Pt/C-1kW和Pt/C-2kW中Pt载量分别为0.4、0.2和 $0.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. 单电池测试条件: 单电池运行温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 空气和氢气相对湿度均为100%, 进气压力均为0.08 MPa, 空气和氢气的化学计量比分别为2.5和1.2. 测试前膜电极先进行24 h活化, 测试时各点稳定后记录数据, 绘制极化曲线.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表观形貌

图1(a-d)为不同pH值条件下制备的催化剂的TEM图, 其中黑色小颗粒为Pt纳米粒子, 浅色背景为碳载体. pH值为8、9、10和11条件下制备的Pt纳米粒子平均粒径分别为2.7、2.2、1.8和3.1 nm. 可以发现, 在pH值为8、9、10时, 随着pH值的升高, Pt纳

米粒子的粒径逐渐变小, 并且Pt纳米粒子的均匀性和在碳载体上的分散程度越来越好. 在pH值为10时Pt纳米粒子有最小的平均粒径和最佳的分散性. 而当pH值升高到11时, 负载在碳载体上的Pt颗粒较少, 而且有团聚现象. Pt纳米粒子较为均一的粒径和良好的分散有利于催化性能的提高^[16-17]. 这说明脉冲微波辅助化学还原合成Pt/C催化剂过程中, 溶液pH值对Pt纳米粒子的粒径和分散性有重要影响. Bock等^[18]指出反应中乙二醇主要被氧化为乙醇酸, 当溶液为碱性时, 乙二醇氧化产物的存在形式主要为乙醇酸盐, 它对金属粒子起到保护作用, 有利于获得粒径细小分散均匀的金属纳米粒子. 另外, 当溶液pH值在11以上时, 碳黑表面带负电, 不利于生成的 $PtCl_6^{2-}$ 和 $Pt(OH)_6^{2+}$ 离子吸附在碳载体上^[19]. 这可能是pH值为11条件下Pt纳米粒子负载量小的原因.

由图1(c, e, f)可知, 脉冲微波制备的催化剂中Pt纳米粒子粒径细小, 且较为均匀地分散在碳载体表面, 没有出现明显的团聚现象, 而Pt/C-JM中Pt纳米粒子相对较大且分散性较差. 在微波辅助化学还原过程中, 乙二醇具有较高的介电常数(常温下为41.4), 在微波场中可以被快速加热, 有利于提高反应体系的升温速率. 升温速率快, 反应速率也快, 初始成核数目就越多, 晶核周围的贵金属前驱物就消耗越快. 这降低了金属粒子长大的机率, 有利于获得较为细小的金属纳米颗粒. 另外, 微波具有一定穿透性, 在微波场中反应体系可以均匀受热, 避免反应体系温度不均, 有利于得到分散均匀的金属纳

图1 在pH值为8 (a), 9 (b), 10 (c), 11 (d)条件下制备的Pt/C催化剂和Pt/C-1kW (e), Pt/C-JM (f)的TEM照片
Fig.1 TEM images of Pt/C catalysts synthesized at pH values of 8 (a), 9 (b), 10 (c), 11 (d), and Pt/C-1kW (e) and Pt/C-JM (f)

表1 Pt/C-2kW, Pt/C-1kW 和 Pt/C-JM 的 Pt 粒径和电化学比表面积(ESA)

Table 1 Pt particle sizes and the electrochemical surface areas (ESA) of Pt/C-2kW, Pt/C-1kW, and Pt/C-JM

Catalyst	Pt size by TEM (nm)	Pt size by XRD (nm)	ESA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Pt/C-JM	3.2	3.4	32.9
Pt/C-2kW	1.8	1.9	55.6
Pt/C-1kW	2.7	2.8	41.5

米粒子. 在通常的持续微波合成中, 微波加热时间较长, 会使得金属纳米粒子因长时间暴露在高温环境下而长大. 如 Wang 等^[14]报道, 微波持续加热 90 s 制备 Pt/C 催化剂, Pt 纳米粒子粒径分布在 3.0–5.0 nm 之间. 脉冲微波加热过程中, 在微波加热时间内金属纳米粒子能快速成核, 而在豫驰时间内金属粒子的生长受到抑制, 这可能是用脉冲微波方法制备的 Pt 纳米粒子粒径较小的原因. 由图 1(c, e) 可知, 相对 Pt/C-1kW 而言, Pt/C-2kW 中 Pt 纳米粒子分散较均匀, 粒径分布在 1.3–2.4 nm 之间, 平均粒径为 1.8 nm (见表 1), 而 Pt/C-1kW 中 Pt 纳米粒子颗粒粒径分布在 1.5–4.0 nm 之间, 平均粒径为 2.7 nm, 这说明微波功率对 Pt 纳米粒子的大小和分散有重要影响. 制备 Pt/C-1kW 和 Pt/C-2kW 过程中, 红外测温仪显示反应体系最高温度分别为 127 和 142 °C, 可以看出, 反应体系的温度与微波功率影响有关. 相比 1 kW 的微波功率, 2 kW 微波功率能使反应体系较快吸收能量, 有助于提高反应体系的升温速率, 进而获得细小的金属纳米粒子.

图 2 为 Pt/C-JM、Pt/C-1kW 和 Pt/C-2kW 催化剂的 XRD 图, 可以看出, 在 2θ 为 39.9°、46.5°、67.8° 和 81.2° 处出现了相应于 Pt 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面衍射峰. 从衍射结果看, Pt/C-1kW 和 Pt/C-2kW

图2 Pt/C-2kW, Pt/C-1kW 和 Pt/C-JM 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of Pt/C-2kW, Pt/C-1kW, and Pt/C-JM

催化剂都表现出面心立方结构的 Pt 晶粒特征峰^[20], 说明脉冲微波辅助化学还原法可制备结晶良好的 Pt/C 催化剂. Pt/C-JM 衍射峰尖锐, 而 Pt/C-1kW 和 Pt/C-2kW 催化剂的衍射峰发生宽化, 这主要是由于 Pt 晶粒平均尺寸降低所致. 选择不受炭黑衍射峰影响的 Pt(220) 晶面峰, 通过 Scherrer 公式^[21] 计算出各催化剂中 Pt 粒子的平均粒径, 其计算结果如表 1 所示. 可以发现, XRD 结果与 TEM 结果基本吻合.

2.2 电化学性能

图 3a 为不同 pH 值条件下制备的催化剂的 CV 曲线. 负向扫描过程中, 在 0.05 – -0.2 V 电位区间出现了明显的氢吸附峰电流. 在正向扫描过程中, 也能观察到对应的氢脱附峰电流. 由图 3a 可知, pH 值不大于 10 时, 氢吸脱附峰电流随着 pH 值的增加而增大, 当 pH 值为 10 时, 氢吸脱附峰电流达到最大值, 当 pH 值为 11 时, 氢吸脱附峰电流有下降趋势. CV 图中氢吸脱附电流峰可反映出电化学比表面积 (ESA), ESA 越大, Pt 粒子暴露部分的面积越大, 参与反应的机率就越大, 进而催化活性可以得到改

图3 不同 pH 值(a)和不同微波功率(b)条件下催化剂的 CV 曲线

Fig.3 CV curves of Pt/C catalyst prepared at different pH values (a) and in different microwave powers (b)
(a) microwave power of 2 kW; (b) pH value of 10

图4 Pt/C-2kW, Pt/C-1kW和Pt/C-JM在O₂饱和0.5 mol·L⁻¹ HClO₄溶液中的LSV曲线

Fig.4 LSV curves of Pt/C-2kW, Pt/C-1kW, and Pt/C-JM in O₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄ solution

善。ESA与Pt纳米粒子的粒径和分散有关, 粒子粒径较小且分散较为均匀有利于提高ESA。ESA结果与Pt纳米粒子的粒径和在碳载体上的分散是相符的, 这说明合适的pH值是脉冲微波辅助化学还原制备高活性催化剂的一个必要条件。

图3b是Pt/C-JM、Pt/C-1kW和Pt/C-2kW催化剂的CV曲线, 理论上1 cm²光滑Pt表面发生氢单层吸附所需电荷是210 μC^[22]。根据CV图中氢原子吸脱附峰计算了Pt/C-JM、Pt/C-1kW和Pt/C-2kW催化剂的ESA, 计算结果见表1。Pt/C-2kW有最高的ESA (55.6 m²·g⁻¹), 高于Pt/C-1kW (41.5 m²·g⁻¹)和Pt/C-JM (32.9 m²·g⁻¹)。ESA结果说明脉冲微波辅助化学还原制备催化剂的ESA高于商用催化剂, 也说明微波功率对催化剂的活性有重要影响。

图4为Pt/C-JM、Pt/C-1kW和Pt/C-2kW催化剂的氧还原性能的线性扫描(LSV)比较, 由图4可知, Pt/C-2kW有最高的还原电流(阴极电流以负值表

图5 Pt/C-2kW在O₂饱和0.5 mol·L⁻¹ HClO₄溶液中0.0 V (vs SCE)电位下极化曲线

Fig.5 Constant potential polarization curve of Pt/C-2kW at constant potential of 0.0 V (vs SCE) in O₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄ solution

图6 Pt/C-2kW, Pt/C-1kW和Pt/C-JM分别作阴极时的单电池极化曲线

Fig.6 Polarization curves of Pt/C-2kW, Pt/C-1kW, and Pt/C-JM as cathode materials of single cell

示), 其次是Pt/C-1kW和Pt/C-JM, 这与ESA结果一致。图5为Pt/C-2kW催化剂的恒电位极化曲线, 可以发现, 在0.0 V恒电位条件下经过100 h测试, 电流密度没有明显的衰减, 说明Pt/C-2kW催化剂有较好的稳定性。

2.3 单电池测试

图6为Pt/C-JM、Pt/C-1kW和Pt/C-2kW分别作PEMFC阴极催化剂的单电池的极化曲线。在低电流密度区, Pt/C-JM、Pt/C-1kW和Pt/C-2kW的电流密度基本一致。在高电流密度区, 相同电压条件下Pt/C-2kW有最大电流密度, 其次是Pt/C-JM和Pt/C-1kW。另外, Pt/C-2kW的最高功率密度为2.26 W·cm⁻²·mg⁻¹, 高于Pt/C-1kW的2.15 W·cm⁻²·mg⁻¹和Pt/C-JM的1.89 W·cm⁻²·mg⁻¹。可以看出, 最高功率密度与ESA结果一致。相比于商用催化剂, 脉冲微波辅助化学还原法制备的催化剂有较高的功率密度, 说明脉冲微波辅助化学还原法是制备PEMFC催化剂的有效方法。Pt/C-2kW的最高功率密度高于Pt/C-1kW, 表明Pt/C-2kW氧还原反应活性高于Pt/C-1kW, 这说明合适的微波功率有利于催化活性的提高。

3 结论

脉冲微波辅助化学还原法是一种制备PEMFC催化剂的有效方法。脉冲微波辅助化学还原法制备的Pt/C催化剂相对于Johnson Matthey催化剂具有较小的颗粒直径和较大的电化学比表面积。电化学性能测试表明该催化剂有良好的氧还原反应活性和稳定性。同时, 溶液pH值和微波功率对Pt粒子大小及其分散性有重要影响。合适的pH值是制备高

活性催化剂的必要条件,微波功率影响反应体系的升温速率,适当的微波功率有利于粒径均一分散良好的Pt纳米粒子的形成.当溶液pH值为10且微波功率为2 kW时,脉冲微波辅助化学还原制备的催化剂具有均一的粒径,其平均粒径为1.8 nm,并均匀分散在碳载体表面.单电池测试表明,在溶液pH值为10的条件下,微波功率为2 kW时制备的催化剂最高功率密度为 $2.26 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$,高于1 kW微波功率下制备的催化剂的最高功率密度($2.15 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$).

致谢:感谢中山大学先进能源材料研究室沈培康教授对本工作的支持.

References

- 1 Jia, Y. Q.; Wang, H. W. *J. Power Sources*, **2006**, **155**: 3192
- 2 Appleby, A. J.; Goulkes, F. R. *Fuel cell handbook*. New York: van Nostrand Reinhold, 1989: 12–284
- 3 Kazim, M. *Int. J. Energy Convers. Mgmt.*, **2000**, **42**: 7634
- 4 Dyer, C. K. *J. Power Sources*, **2002**, **106**: 31
- 5 Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science*, **1996**, **272**: 1924
- 6 Deivaraj, T. C.; Lee, J. Y. *J. Power Sources*, **2005**, **142**: 43
- 7 Park, G. G.; Yang, T. H.; Yoon, Y. G.; Lee, W. Y.; Kim, C. S. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2003**, **28**(6): 645
- 8 Chen, W. X.; Zhao, J.; Yang, L. J.; Liu, Z. L. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **91**: 124
- 9 Zhao, J.; Chen, W. X.; Zheng, Y. F.; Li, X.; Xu, Z. D. *J. Mater. Sci.*, **2006**, **41**: 5514
- 10 Yoshida, S.; Sano, M. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **433**: 97
- 11 Liu, Z. L.; Yang, L. J.; Chen, W. X.; Han, M.; Gan, L. *Langmuir*, **2004**, **20**(1): 181
- 12 Chu, Y. Y.; Wang, Z. B.; Gu, D. M.; Yin, G. P. *J. Power Sources*, **2010**, **195**: 1799
- 13 Song, S. Q.; Wang, Y.; Shen, P. K. *J. Power Sources*, **2007**, **170**: 46
- 14 Wang, H. W.; Dong, R. X.; Chang, H. Y.; Liu, C. L.; Chen, Y. W. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**: 830
- 15 Liang, Y.; Liao, D. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 317 [梁 营, 廖代伟. 物理化学学报, **2008**, **24**: 317]
- 16 Wang, Z. B.; Yin, G. P.; Shi, P. F. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**: 2406
- 17 Liu, Z. L.; Gan, L. M.; Liang, H.; Chen, W. X.; Lee, J. Y. *J. Power Sources*, **2005**, **139**: 73
- 18 Bock, C.; Paquet, C.; Couillard, M.; Botton, G. A.; MacDougall, B. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 8028
- 19 Xiao, C. J.; Hu, S.; Fu, Z. H.; Luo, Y. M.; Wang, H. Y. *Appl. Chem. Indus.*, **2007**, **36**: 855
- 20 Li, W. Z.; Liang, C. H.; Zhou, W. J.; Qiu, J. S.; Zhou, Z. H.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 6292
- 21 Raadmilovic, V.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. *J. Catal.*, **1995**, **154**: 98
- 22 Liu, Z. L.; Lee, J. Y.; Han, M.; Chen, W. X.; Gan, L. M. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 2453