

• 研究论文 •

直接甲醇燃料电池阳极催化剂的新体系: 纳米 TiO₂-CNT-PtNi 复合纳米催化剂

褚道葆^{*,a} 冯德香^a 张金花^a 林华水^b 胡维玲^b 田昭武^b

^(a) 安徽师范大学化学与材料科学学院 安徽省功能性分子固体重点实验室 芜湖 241000)

^(b) 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用电合成前驱体 Ti(OEt)₄ 直接水解法和电化学扫描电沉积法制备纳米 TiO₂-CNT-PtNi 复合纳米催化剂. 透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)测试结果表明, 纳米 PtNi 合金粒子(平均粒径 8 nm)均匀地分散在纳米 TiO₂-CNT 复合膜的三维网络结构中. 通过暂态电化学方法研究表明, 复合纳米催化剂的电化学活性比表面积为 90 m²/g, 对甲醇氧化具有很高的电催化活性和稳定性, 常温常压下甲醇氧化峰电位为 0.67 和 0.44 V, 当温度为 60 °C 时, 氧化峰电位负移至 0.64 和 0.30 V, 氧化峰电流密度高达 1.38 A/cm². 复合纳米催化剂对甲醇电氧化的高催化活性和稳定性可归因于多元复合纳米组分的协同催化作用, 这种作用导致 CO 在复合纳米催化剂上的弱吸附, 从而避免了催化剂的中毒.

关键词 直接甲醇燃料电池; 阳极催化剂; 纳米 TiO₂; 碳纳米管; 纳米 PtNi 合金粒子; 复合纳米催化剂; 甲醇电氧化; 扫描电沉积

Novel System of Direct Methanol Fuel Cell Anode Catalysts: NanoTiO₂-CNT-PtNi Complex Catalysts

CHU, Dao-Bao^{*,a} FENG, De-Xiang^a ZHANG, Jin-Hua^a LIN, Hua-Shui^b
HU, Wei-Ling^b TIAN, Zhao-Wu^b

^(a) Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids, College of Chemistry and Materials Science,
Anhui Normal University, Wuhu 241000)

^(b) State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The nanoTiO₂-CNT-PtNi complex catalysts were prepared by the direct hydrolysis of electro-synthetic precursor Ti(OEt)₄ and electrochemical scan electrodepositing method. The results of XRD and SEM show that the PtNi nanoparticle of average size 8 nm was dispersed uniformly on nanoTiO₂-CNT complex film surface. The electrocatalytic activity of the nanoTiO₂-CNT-PtNi complex catalysts was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiogram. The results indicated that the nanoTiO₂-CNT-PtNi complex catalysts with Pt loading of 0.32 mg/cm² exhibited high electrochemically active surface area of 90 m²/g and very high electrocatalytic activity and stability for electro-oxidation of methanol. The oxidation peak potential of methanol was 0.67 and 0.44 V at room temperature in atmosphere pressure, respectively, and shifted to 0.64 and 0.30 V at 60 °C and the oxidation peak current of methanol was 1.38 A/cm². The high electrocatalytic activity and good stability can be attributed to the synergistic catalytic effect of nano-composite, which leads to the weak adsorption of CO on complex nanostructure catalysts, avoiding poisoning of the catalysts.

* E-mail: dbchu@sina.com

Received January 17, 2005; revised April 4, 2005; accepted July 28, 2005.

国家自然科学基金(No. 20476001)和安徽省自然科学基金(No. 00045317)资助项目.

Keywords direct methanol fuel cell; anode catalyst; nanocrystalline TiO_2 ; carbon nanometer tube; PtNi alloy particle; complex catalyst; electro-oxidation of methanol; scan electrodeposition

直接甲醇燃料电池(DMFC)采用甲醇为燃料, 不仅具有来源丰富, 价格便宜, 常温下为液体, 易于携带和储存等优点, 而且相对于其他有机燃料而言, 甲醇具有较高的电氧化活性, 因而成为燃料电池研究中的热点课题^[1-6]. 目前, DMFC 所用的阳极催化剂一般为 Pt, 但单一的 Pt 催化剂对甲醇氧化的电催化活性低, 且甲醇氧化中间产物易使铂催化剂中毒^[7], 研究高催化活性和能抗中毒的阳极催化剂一直是发展 DMFC 的关键性课题. 一些研究组已报道过 PtRu^[8], PtNi^[1,8], PtWO_x^[2], PtSn^[3], PtMo^[9], PtRuMo^[10], PtRuCo^[10,11], PtRuOsIr^[7] 等二元和多元阳极催化剂以及非 Pt 系催化剂^[12]. 但这些催化剂的催化性能和稳定性尚不能令人完全满意, 有的在起初阶段表现了较高的活性, 但运行很短的时间后活性即开始下降, 另一些虽然有稳定的催化活性, 但其催化能力始终不高, 还有一些象 PtSn, PtWO_x 在酸性介质中不稳定. 因此, 进一步研究性能更好的甲醇氧化电催化剂是十分必要的. 纳米 TiO_2 (nano TiO_2) 在酸、碱介质中有极好的稳定性, 是一种性能优良的电催化剂和催化剂载体^[13]. 碳纳米管(CNT)具有独特的电学、热导和力学性能^[14], 作为 Pt 及其合金催化剂载体可增加催化活性^[5]. 本文采用电合成前驱体 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 直接水解法^[15]和电化学扫描电沉积法制备 nano TiO_2 -CNT-PtNi 复合纳米催化剂, 使用 TEM 和 XRD 方法表征了复合纳米催化剂的形貌和结构, 并运用循环伏安和计时电位法研究了复合纳米催化剂对甲醇氧化的电催化活性和稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂 H_2SO_4 , H_2PtCl_6 , 无水乙醇, 甲醇, 丙酮等均为分析纯, 多壁碳纳米管(MWCNT)由厦门大学化学系提供, Ti 金属用 TA₁ 型纯钛(纯度 99.5%). 电解液用二次水配制. 电化学研究使用 CHI660A 电化学工作站(美国 CHI 公司)和 LK98 型微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高科技有限公司). TEM 表征用 Model S-520 电子显微镜(Hitachi, Japan), XRD 表征用 Lab XRD-6000 X 射线衍射仪(SHMADZU, Japan), Cu K α ($\lambda=1.5406$ nm) 40 kV 系统, 扫描速度 2 (°)/min.

1.2 实验方法

采用电合成前驱体 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 直接水解法^[15,16]制备 TiO_2 纳米溶胶, 取 3 mL TiO_2 纳米溶胶加入活化处理过并经超声分散的 5 mg CNT 乙醇溶液制成纳米 TiO_2 -

CNT 复合溶胶, 通过提拉法将纳米 TiO_2 -CNT 溶胶均匀覆在已处理好的 Ti 电极上, 干燥后马弗炉中恒温 723 K 焙烧 30 min, 重复 4~5 次制得 Ti 基纳米 TiO_2 -CNT (Ti/nano TiO_2 -CNT)复合膜电极(表观面积为 0.06 cm²), 复合膜中 nano TiO_2 与 CNT 的质量比约为 3:1, 然后在 0.01 mol/L H_2PtCl_6 +0.03 mol/L NiCl_2 的水溶液中控制电位 -0.8~0.05 V 条件下扫描电沉积 PtNi 合金纳米粒子分散在 nano TiO_2 -CNT 膜上制成 nano TiO_2 -CNT-PtNi 复合纳米催化剂修饰电极 (Ti/nano TiO_2 -CNT-PtNi), 通过控制循环扫描次数来控制合金的沉积量, 并由沉积电量计算 PtNi 载量, 经循环扫描电沉积 30 次得到的修饰电极铂载量为 0.32 mg/cm², 镍载量为 0.29 mg/cm², 四种组分的质量比约为 nano TiO_2 :CNT:Pt:Ni=3.9:1.3:1.1:1. 电化学研究采用常规三电极体系的电解池进行测量, 测试分别在 1 mol/L H_2SO_4 和 2 mol/L CH_3OH +1 mol/L H_2SO_4 溶液中进行, 测量前通高纯 Ar 气 20 min 以除去溶解氧. 通过 CHI660A 电化学工作站得到的测试结果由联机计算机进行数据处理.

2 结果与讨论

2.1 复合纳米催化剂的 TEM 和 XRD 表征

图 1(a)为 nano TiO_2 -CNT-Pt 催化剂的 XRD 衍射图, 图中存在锐钛矿(anatase)型 nano TiO_2 晶型的衍射峰(分别为[101], [004], [200], [211], [204]晶面), 同时出现铂的宽化峰, 说明 Pt 的粒径为纳米级, 最强峰的 2θ 衍射角为 39.76°, 其次出现在 47.89°, 68.42°, 81.20°处, 分别为 Pt 的[111], [200], [220], [311]晶面衍射峰, 所得结果与文献相同^[4-6]. Pt 粒子为面心立方结构, 晶粒大小根据 Pt 的[111]衍射峰按谢乐方程 $D=0.89\lambda/B\cos\beta$ ($\lambda=0.154056$ nm, B 为半峰宽)计算为 10 nm 左右. CNT 的衍射峰与纳米 TiO_2 的 101 面衍射峰($2\theta=25.243^\circ$)正好重合. 图 1(b)为 nano TiO_2 -CNT-PtNi 复合催化剂的 XRD 衍射图, 图中很清楚地显示了 Pt 的特征晶面衍射峰, 与 (a)相比(b)中 Pt 的[111], [200], [220], [311]晶面衍射峰 2θ 角向增大方向漂移, 分别为 40.15°, 48.06°, 68.78°, 83.72°, 说明因 Ni 的加入改变了 Pt 的晶格参数, 晶粒大小根据 Pt 的[111]衍射峰按谢乐方程计算得出扫描电沉积分散在 nano TiO_2 -CNT 膜上的 PtNi 合金纳米粒子平均粒径为 8 nm 左右. 图 1(b)中并没有出现 Ni 衍射峰, 这主要是因为催化剂的合金粒子中混合了非晶态的镍氧化物如 NiO, Ni(OH)₂ 和 NiOOH^[17]. 而 PtNi 合金粒子中铂的 2θ 值发生了改变, Pt(111)面的衍射角发生了正移,

表明一部分 Ni 已填充到 Pt 的晶格里面形成了部分 PtNi 合金^[18]。Jalan 和 Taylor^[19]认为, 在 PtM/C 电催化剂中, 由于 Pt 与过渡金属 M 的合金化, 导致 Pt 晶格收缩即 Pt-Pt 距离减少, 有利于氧分子吸附、解离, 从而提高了 PtM/C 电催化剂的活性。

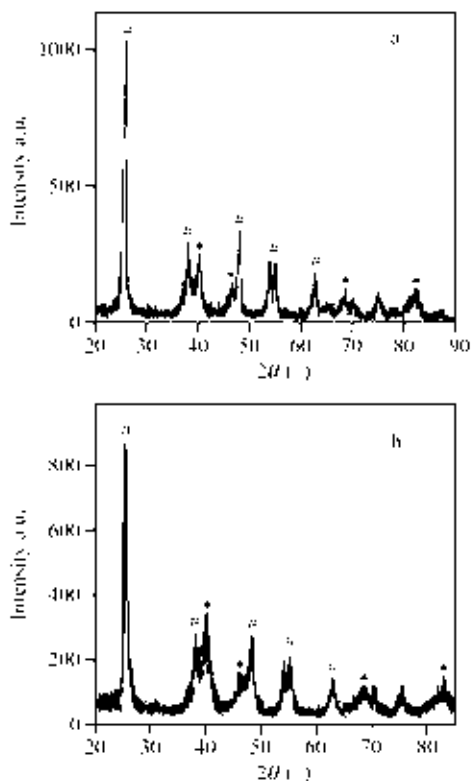


图 1 nanoTiO₂-CNT-Pt (a)和 nanoTiO₂-CNT-PtNi (b)复合催化剂的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of nanoTiO₂-CNT-Pt (a) and nanoTiO₂-CNT-PtNi (b) complex catalysts

#—nanoTiO₂; *—nano Pt

图 2(a)为 nanoTiO₂-CNT-Pt 的 TEM 形貌图, 可见扫描电沉积 Pt 纳米粒子和 nanoTiO₂ 分散在碳纳米管表面, 平均粒径为 10 nm, 但稍有团聚现象。图 2(b)为 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂的 TEM 形貌图。由图可见, nanoTiO₂-PtNi 粒子均匀分散在交织成网状的碳纳米管表面, 平均粒径大约 8 nm, 且粒径大小分布范围较窄, 其平均粒径与 XRD 计算得到的结果相一致, 催化剂粒径小且分散均匀, 其真实比表面积增大, 电催化活性升高且稳定性较好。

2.2 nanoTiO₂-CNT-Pt 复合催化剂在硫酸溶液中的电化行为

图 3(a)为 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂(载 Pt 量为 0.32 mg/cm²)在 1.0 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安(CV)曲线, 并和 nanoTiO₂-CNT-Pt 三元复合催化剂(图 3b, 载 Pt 量为 0.32 mg/cm²)的 CV 行为进行对比。由图可见, 在

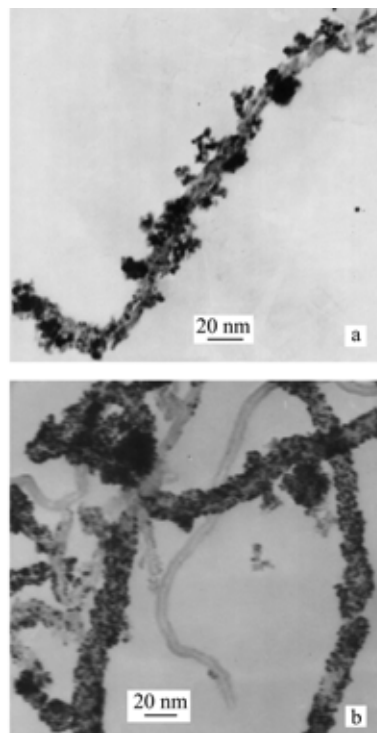


图 2 nanoTiO₂-CNT-Pt (a)和 nanoTiO₂-CNT-PtNi (b)复合催化剂的 TEM 形貌

Figure 2 TEM images of nanoTiO₂-CNT-Pt (a) and nanoTiO₂-CNT-PtNi (b) complex catalysts

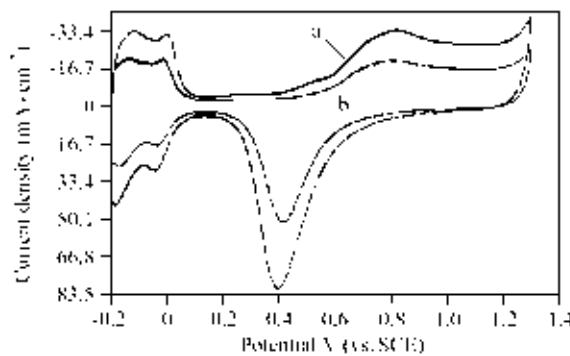


图 3 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂在 1.0 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Figure 3 Cyclic voltammograms of nanoTiO₂-CNT-PtNi complex catalysts in 1.0 mol/L H₂SO₄ solution

Scan rate: 100 mV/s. (a) nanoTiO₂-CNT-PtNi; (b) nanoTiO₂-CNT-Pt

-0.14 和 0.0 V 左右分别观察到两对氢吸、脱附电流峰。氢在 Pt 表面的吸附电量为 210 μC·cm⁻², 不随扫描速度的改变而改变, 通过 CV 曲线积分求得 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂上的氢吸附总电量(Q_H)为 5.85 × 10⁴ μC, 从而计算得到 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂的电化学活性比表面积为 90.0 m²/g。从图 3 中还能明显看出, 四元复合纳米催化剂的氢吸、脱附电流峰和 Pt 的氧化还原峰^[20]显著大于三元复合催化剂, 这说明在

nanoTiO₂-CNT 复合膜上扫描电沉积 PtNi 合金纳米粒子进一步提高了复合催化剂的电化学活性比表面积和电催化活性. 在-0.2~1.3 V 电位范围内经反复循环扫描没有发现 PtNi 合金粒子中 Ni 的溶解, 这与文献[21]的观察是一致的, 说明 Ni 已进入 Pt 的晶格, 在 nanoTiO₂-CNT 膜中所形成的 PtNi 合金其稳定性很高.

2.3 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂对甲醇的电催化氧化

图 4(a)为 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂(载 Pt 量为 0.32 mg/cm²)在 2.0 mol/L methanol+1.0 mol/L H₂SO₄ 混合液中的循环伏安曲线. 电位正扫时, 在 0.67 V 出现甲醇的氧化峰, 峰电流密度达到 516 mA/cm², 电位负扫时, 在 0.44 V 出现甲醇的第二个氧化峰. 比较 nanoTiO₂-CNT-Pt 催化剂的 CV 行为(图 4b)发现, 复合催化剂的甲醇氧化峰电位负移约 30 mV, 峰电流密度大幅度增加, 这表明 PtNi 合金纳米粒子的形成提高了复合催化剂对甲醇氧化的电催化活性.

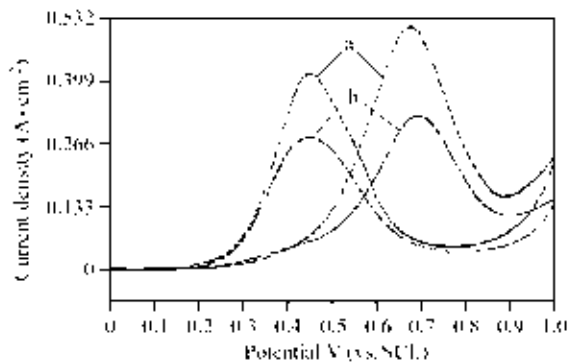


图 4 甲醇在复合催化剂上电催化氧化的循环伏安曲线
Figure 4 Cyclic voltammograms of electrocatalytic methanol oxidation on the complex catalysts in 2.0 mol/L methanol + 1.0 mol/L H₂SO₄

Scan rate: 100 mV/s. (a) nanoTiO₂-CNT-PtNi; (b) nanoTiO₂-CNT-Pt

图 5 为 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂在不同温度下的循环伏安曲线, 随着温度的增加, 甲醇氧化峰电位不断负移, 氧化峰电流密度显著提高, 当温度为 60 °C 时(图 5 曲线 1), 甲醇氧化起始电位负移至 0.14 V, 氧化峰电位负移至 0.64 和 0.30 V, 甲醇氧化峰电流密度则高达 1.38 A/cm². 显然, 提高温度有利于甲醇的电氧化.

图 6 为室温下电位恒定在 0.40 V (vs. SCE) 时复合纳米催化剂在 2.0 mol/L methanol+1.0 mol/L H₂SO₄ 溶液中的计时电流曲线. 由图可见, 甲醇的氧化电流在开始的 500 s 内从 380 A·(g Pt)⁻¹ 下降到 334 A·(g Pt)⁻¹ 之后电流基本稳定, 放电 30 min 后电流密度仍保持初始电流密度的 79%, 达到或好于最近文献报道值^[4].

nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合纳米催化剂对甲醇电氧化的高催化活性和稳定性主要是由下面几种因素决定的:

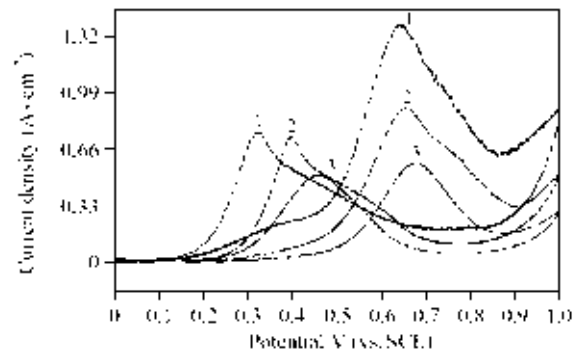


图 5 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合催化剂在不同温度下的循环伏安曲线

Figure 5 Cyclic voltammograms of the nanoTiO₂-CNT-PtNi complex catalysts at different temperatures in 2.0 mol/L methanol + 1.0 mol/L H₂SO₄

Scan rate: 100 mV/s. (1) 60 °C; (2) 40 °C; (3) 20 °C

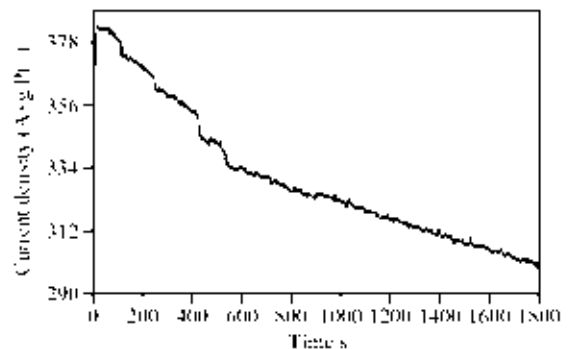


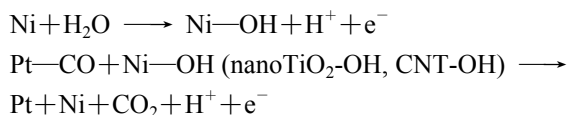
图 6 nanoTiO₂-CNT-PtNi 复合纳米催化剂在 2.0 mol/L methanol+1.0 mol/L H₂SO₄ 溶液中的计时电流曲线

Figure 6 Polarization current vs. time plot of nanoTiO₂-CNT-Pt-Ni in 2.0 mol/L methanol + 1.0 mol/L H₂SO₄ at room temperatures

The applied potential was 0.4 V (vs. SCE) for 1800 s

(1)扫描电沉积在 nanoTiO₂-CNT 复合膜上的 PtNi 合金纳米粒子具有好的分散度和巨大的电化学活性比表面积 (90 m²/g), 从而大幅度提高了 Pt 的利用率和活性; (2) PtNi 合金纳米粒子的平均粒径约 8 nm, 比 nanoTiO₂-CNT-Pt 中的 Pt 粒径小且分布范围较窄, 使复合纳米催化剂的电催化活性得到进一步改善^[22]; (3)过渡金属 Ni 加入到 Pt 中形成 PtNi 合金纳米粒子导致 Pt 晶格收缩即 Pt-Pt 距离减小, 有利于氧分子吸附、解离, 降低了水的活化氧化电位, 使 H₂O 在较低电位下发生活化并解离成活性氧物种, 从而提高了电催化剂的活性; 同时, Ni 在合金粒子中是以各种氧化态和氢氧化态的形式存在, 各种化合态的镍加速了 Pt-CO 与含氧物种的反应, 从而更快地氧化除去使 Pt 中毒的各种含碳中间产物^[1]; (4)由于 Pt 和 TiO₂ 之间强烈的相互作用改变了 Pt 表面的电子特性从而降低了 CO 在 Pt 表面的化学吸附强度^[23], 提高了催

化剂对甲醇的氧化性能; (5) nanoTiO₂ 和 CNT 表面因纳米粒子的表面效应导致活性很高而吸附有大量含氧物种, 促进了 CO 氧化为 CO₂ 的反应. 复合纳米催化剂表面存在多功能活性中心, 甲醇的吸附和 C—H 键的活化及脱质子过程主要是在 Pt 活性位上进行的, 水的吸附和活化解离是在 Ni 和 Pt 上进行的, 在反应的过程中镍转移电子给铂^[9], 最终吸附的含碳中间产物和 OH_{ads} 相互作用完成整个阳极反应^[24]. 可能的反应机理如下:



3 结论

采用电合成前驱体 Ti(OEt)₄ 直接水解法和电化学扫描电沉积法制备纳米 TiO₂-CNT-PtNi 复合纳米催化剂, 纳米 PtNi 合金粒子(平均粒径 8 nm)均匀地分散在纳米 TiO₂-CNT 复合膜的三维网络结构中, 复合纳米催化剂的电化学活性比表面积为 90 m²/g, 对甲醇氧化具有很高的电催化活性和稳定性, 常温常压下甲醇氧化峰电位为 0.67 和 0.44 V, 当温度为 60 °C 时, 甲醇氧化起始电位为 0.14 V, 氧化峰电位负移至 0.64 和 0.30 V, 氧化峰电流密度高达 1.38 A/cm². 复合纳米催化剂对甲醇电氧化的高催化活性和稳定性可归因于多元复合纳米组分的协同催化作用.

References

- Mathiyarasu, J.; Remona, A. M.; Mani, A.; Phani, K. L. N.; Yegnarman, V. *J. Solid State Electrochem.* **2004**, 8(12), 968.
- Yang, L. X.; Bock, C.; MacDougall, B.; Park, J. *J. Appl. Electrochem.* **2004**, 34(4), 427.
- Honma, I.; Toda, T. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150(12), A1689.
- (a) Chen, W. X.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(1), 42 (in Chinese). (陈卫祥, Lee J. Y., 刘昭林, 化学学报, **2004**, 62(1), 42.)
(b) Chen, W. X.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Chem. Commun.* **2002**, 21, 2588.
(c) Peng, C.; Cheng, X.; Zhang, Y.; Chen, L.; Fan, Q.-B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2004**, 20(4), 436 (in Chinese). (彭程, 程璇, 张颖, 陈玲, 范钦柏, 物理化学学报, **2004**, 20(4), 436.)
- (a) He, Z.; Chen, J.; Liu, D. Tang, H. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 85, 396.
(b) Che, G.; Lakshmi, B. B.; Flsher, E. R.; Martin, C. R. *Nature* **1998**, 393, 346.
- Reddington, E.; Sapienza, A. G.; Viswanathan, R.; Saranapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. *Science* **1998**,

- 280, 1735.
- (a) Gloaguen, F.; Leger, J. M.; Lamy, C. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 1052.
(b) Thomas, H.; Stuve, E. M. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150(11), E571~E577.
- Choi, J. H.; Park, K. W.; Kwon, B. K.; Sung, Y. E. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150(7), A973.
- Nato, A. O.; Giz, M. J.; Perez, J.; Ticlancli, E. A.; Gonzalez, E. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149(3), A272.
- Lamy, C.; Lima, A.; LeRhum, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. *J. Power Sources* **2002**, 105, 283.
- Lamy, C.; Rousseau, S.; Belgsir, E. M.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. *Electrochim. Acta* **2004**, 47, 3901.
- Burstein, G. T.; Bamett, C. J.; Kucemak, A. R. J.; Williams, K. R. *J. Electrochem. Soc. Lett.* **1996**, 143, L139.
- (a) Mbindyo, J. K. N.; Rusling, J. F. *Langmuir* **1998**, 14, 7027.
(b) Chu, D. B.; Sheng, G. X.; Zhou, X. F.; Lin, C. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23(4), 678 (in Chinese). (褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌键, 高等学校化学学报, **2002**, 23(4), 678.)
(c) Chu, D. B.; Li, X. H.; Liu, X. Y.; Yao, W. L. *Chin. J. Chem.* **2004**, 22, 1231.
(d) Chu, D. B.; Li, X. H.; Feng, D. X.; Gu, J. S.; Sheng, G. X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(24), 2403 (in Chinese). (褚道葆, 李晓华, 冯德香, 顾家山, 沈广霞, 化学学报, **2004**, 62(24), 2403.)
- (a) Wilder, R. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. *Nature* **1998**, 391, 59.
(b) Teri, W. O.; Jin, L. H.; Philip, K.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, 391, 62.
(c) Ruoff, R. S.; Lorents, D. C. *Carbon* **1995**, 33, 925.
- (a) Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Mater. Res. Bull.* **2002**, 37, 1851.
(b) Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2769.
- (a) Gu, J. S.; Chu, D. B.; Zhou, X. F.; Sheng, G. X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61(9), 1405 (in Chinese). (顾家山, 褚道葆, 周幸福, 沈广霞, 化学学报, **2003**, 61(9), 1405.)
(b) Chu, D. B.; Yao, W. L.; Gu, J. S.; Li, X. H.; Sheng, G. X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, 25(11), 2137 (in Chinese). (褚道葆, 姚文俐, 顾家山, 李晓华, 沈广霞, 高等学校化学学报, **2004**, 25(11), 2137.)
- Arico, A.; Creti, P.; Kim, H.; Mantegna, R.; Giordano, N.; Antonucci, V. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 143, 1795.
- Rolison, D. R.; Hagans, P. L.; Swider, K. E.; Long, J. W. *Langmuir* **1999**, 15, 774.
- Jalan, V. M.; Taylor, E. J. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130(11), 2299.
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, New York, Wiley, **1980**, p. 538.
- Wilson, M. S.; Derouin, V. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 28, 1203.
- Cha, S. Y.; Lee, W. M. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146(11), 4055.
- Wakabayashi, N.; Uchida, H.; Watanabe, M. *J. Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, 5(11), E62.
- Tian, F. M.; Falconer, J. L. *J. Catal.* **1990**, 123, 443.

(A0501171 LI, L. T.; ZHENG, G. C.)