



Mo_qRu_yX_z(X=S, Se, Te)纳米簇电催化还原氧的性能对比研究

刘世斌 刘 洁 孙彦平* 李一兵 段东红 张忠林

(太原理工大学洁净化工研究所, 太原 030024)

关键词: 氧电还原; 过渡金属簇硫族化合物; 电催化剂; 性能

中图分类号: O613.5; O614.61²; O614.82¹; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1127-06

Electrocatalytic O₂ Reduction Performance on Mo_qRu_yX_z (X=S, Se, Te) Nano-cluster in Methanol-containing Electrolyte

LIU Shi-Bin LIU Jie SUN Yan-Ping* LI Yi-Bing DUAN Dong-Hong ZHANG Zhong-Lin

(Institute of Clean Technique for Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: The performance of electrocatalytic oxygen reduction on Mo-Ru-X (X=S, Se, Te) was investigated. The catalysts were synthesized by the carbonyl complexes decomposition method. The activities of the catalysts were measured by potentiodynamic and AC impedance. The micro-structures and compositions were characterized by XRD, TEM and EDS. Transmission electron microscopy (TEM) measurements reveal that the catalyst material is of amorphous Ru cluster chalcogenides in the nanoscale range. The electrochemical experiments show that the activity of Mo-Ru-Se is the highest, and peak current density is 3.32 mA·cm⁻². However, Mo-Ru-Se is sensitive to methanol in methanol-containing electrolyte, and the activity decreased with the increasing of methanol concentration. The activity of Mo-Ru-S is poorer than Mo-Ru-Se, the peak current density is 2.80 mA·cm⁻², the behavior of methanol effect on the activity is similar to Mo-Ru-Se. The tolerant-methanol performance of Mo-Ru-Te is the best in the three, but activity is not high, peak current density is 2.69 mA·cm⁻² only.

Key words: oxygen electro-reduction; transition metal cluster chalcogenides; electro-catalyst; property

直接甲醇燃料电池存有两个较为突出的技术问题,即:阳极催化剂活性低和甲醇渗透^[1-4]。针对“甲醇渗透”(cross-over)问题有两种解决途径:一、使用低甲醇渗透率电解质膜(阻醇膜),二、使用抗甲醇氧还原电催化剂^[4]。目前,多数改性或新型膜材料的阻醇率有一定提高,然而膜的电导率等指标不够理想^[5-7]。抗甲醇氧还原催化材料的开发研究正逐渐受到重视^[4]。因过渡金属纳米簇硫族化合物电催化剂的活性、抗甲醇性、稳定性高、成本低逐渐得到青睐,

是有竞争力的Pt替代催化材料^[7-15]。

过渡金属纳米簇硫族化合物M_qM'_yX_z的金属核M'多为Ru,掺杂元素M多为Mo、W等,硫族元素多为S、Se、Te。催化剂中硫族原子可能在金属簇外配合,为Ru金属核提供键合力,使之相互结合,因此Mo_qRu_yX_z的活性、抗甲醇性等有赖于硫族元素^[16]。然而,不同硫族元素Mo_qRu_yX_z的催化活性、抗甲醇性能及甲醇影响规律尚不清晰。Alonso-Vante等^[16-22]认为,Mo_qRu_yX_z(其中0.02<q<0.04,1<y<3,z≈2y,X为

收稿日期:2006-01-09。收修改稿日期:2006-03-31。

国家自然科学基金资助项目(No.20476067)、山西省自然科学基金资助项目(No.20041021)。

*通讯联系人。E-mail: ypsun@tyut.edu.cn

第一作者:刘世斌,男,42岁,硕士,教授;研究方向:电催化。

S、Se、Te)之中 X 以 Se 的催化活性和抗甲醇性较高。Christensen 等^[23] 则认为硫族元素以 S 元素较为适宜。因此,不同硫族元素的 $\text{Mo}_q\text{Ru}_y\text{X}_z$ 电催化性能的系统研究很有必要。

为此,本文以 $\text{Mo}_q\text{Ru}_y\text{X}_z$ (其中 $0.02 < q < 0.04, 1 < y < 3, z \approx 2y$) 体系为比较基准,评价不同硫族元素催化剂的活性和抗甲醇性,为 $\text{Mo}_q\text{Ru}_y\text{X}_z$ 系催化材料硫族元素筛选、催化机理及新型电催化剂开发提供实验依据。

1 实验部分

1.1 催化剂的合成

催化剂制备过程参照文献^[18]:三口烧瓶加入 100 mL 间二甲苯溶剂,通 30 min 氮气,除去溶剂中溶解氧气,放入 36 mg Se(或 S, Te, 北京益利化学试剂公司产)粉,加热至溶剂沸点(139 °C),恒温 30 min,降温至 40 °C,加入羰基金属 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Aldrich) 4.2 mg 及 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich) 95.2 mg,继续加热至沸腾,回流 20 h,回流中不断搅拌、通入氮气。反应结束后,抽虑分离产物和溶剂,丙酮洗涤滤饼数次,室温干燥 20 h,即可得到黑色粉末状催化剂。

1.2 电极制备

工作电极为旋转圆盘电极,圆盘材质为玻璃碳,使用前用 Al_2O_3 悬浮液充分擦拭电极表面,置于丙酮中浸泡 20 min,除去电极表面的杂质,Millipore 超纯水中超声洗涤 2~3 次,烘干。

称取 2.0 mg 催化剂粉末,加 2 mL 超纯水混合,超声波均化 15 min,使粉末均匀分散,取 6 μL 悬浊液涂覆于干净电极表面,空气中 40 °C 干燥。配置浓度为 0.219 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Nafion 水溶液,超声均化 15 min,取 8.2 μL 涂于催化剂薄层上,空气中 40 °C 干燥 24 h,90 °C 烘烤 20 min 形成薄膜电极。

1.3 电化学测试

催化剂活性及抗甲醇性分别采用动电位扫描和交流阻抗两种电化学方法表征。活性实验装置为三电极体系,旋转圆盘电极为工作电极, Pt 丝环为对电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极(Mercury Sulfate Electrode)为参比电极,电解液为 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸 + $n \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇,甲醇浓度分别为 0、0.2、1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。动电位扫描速率 25 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 0.6 V 到 -0.6 V(vs MSE, 下文同此)。测试前通氧气 20 min,使电解液中氧达到饱和(25 °C),后继续适量通 O_2 保持氧气浓度。交流阻抗电位根据动电位实验氧还原起始电位值设

定,通常设为 -0.2 V,频率扫描范围 10 Hz~100 kHz。电极催化剂载量为 6 μg 。

电化学系统为美国 PAR 公司产 VMP2 型多通道恒电位仪及 AFMSRXE-536 型旋转圆盘电极。旋转圆盘电极转速 $r=1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测定数据均由 EC-Lab 软件处理, Origin Pro7.5 软件做出曲线。

1.4 催化剂表征

XRD 表征催化剂晶相结构,仪器型号 D/max-2500,日本 Rigaku 公司产,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$,管压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 85^\circ$ 。SEM(JSM-6700 场发射扫描电镜)和 TEM 表征催化剂微观形貌。EDS 测定催化剂元素及其比例。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

图 1 为 Mo-Ru-S 的 4 万倍扫描电镜照片,右上角为 15 万倍电镜照片。从图中可以看到,许多微粒相互聚集构成一个形状不规则的颗粒,颗粒直径约几微米。这些微粒相互紧密堆砌,大小不很均匀,平均值约为 150 nm。图 2A 为 Mo-Ru-Se 照片,有许多球状微粒松散地堆在一起,它们分散性良好,平均直径约 300 nm,图 2A 内部 15 万倍照片显示,球状微粒表面布满了许多小突,表面并不光滑。图 2B 是 Mo-Ru-Se 微粒透射电镜照片。可以看出,颗粒中的球状微粒并非单晶,而是许多 1~3 nm 微晶无规则排列的聚集体,其中,所谓微晶就是 Ru 纳米金属核与 Se 的结合单元。图 3 显示, Mo-Ru-Te 微粒分散性较差,微粒与微粒之间堆砌严重,相互团聚成为粒径较大的颗粒,放大的微粒表面形貌与 Mo-Ru-Se 类似,表明此催化剂微观结构与 Mo-Ru-Se 相似。液氮吸附法比表面积分别为, Mo-Ru-S 为 2.8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Mo-

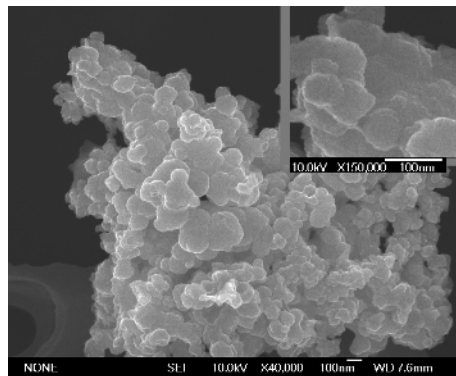


图 1 Mo-Ru-S 样品 SEM 照片

Fig.1 SEM photograph of Mo-Ru-S

Ru-Se 为 $3.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Mo-Ru-Te 为 $2.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

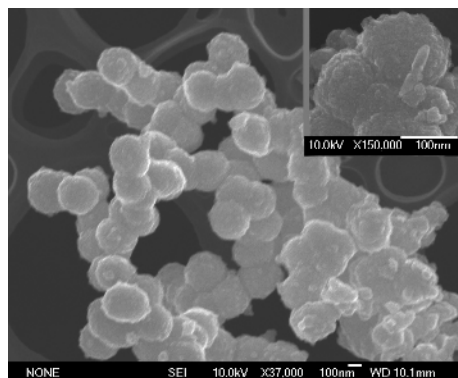


图 2A Mo-Ru-Se 样品 SEM 照片

Fig.2A SEM photograph of Mo-Ru-Se on the copper net

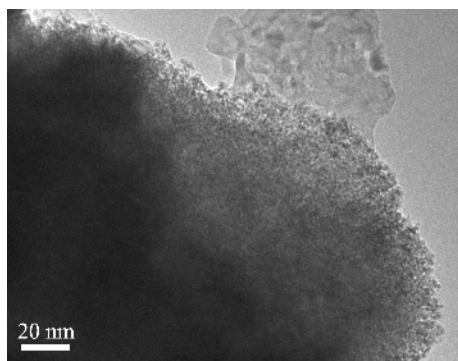


图 2B Mo-Ru-Se 样品 TEM 照片

Fig.2B TEM image of Mo-Ru-Se

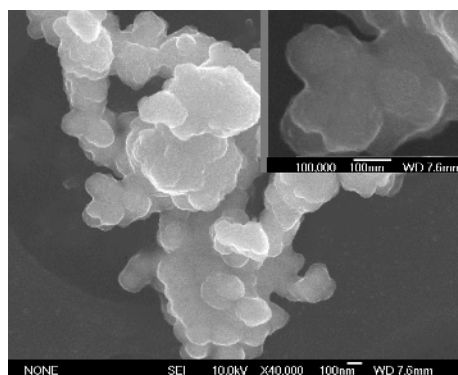


图 3 Mo-Ru-Te 样品 SEM 照片

Fig.3 SEM photograph of Mo-Ru-Te

图 4 为 Mo-Ru-Se 催化剂样品能谱图,对谱图中各元素峰面积归一化处理得知,催化剂中 Ru、Mo 及 Se 元素比例与原料配比基本吻合,其具体原子比为 $\text{Mo}_{0.04}\text{Ru}_{1.9}\text{Se}_{3.7}$ 。图谱中出现的 C 及 O 元素是簇合物中遗留羰基^[19]。其它两样品中元素比例亦与原料配比吻合,原子比例分别为 $\text{Mo}_{0.04}\text{Ru}_{1.8}\text{S}_{3.7}$ 、 $\text{Mo}_{0.04}\text{Ru}_{1.9}\text{Te}_{3.7}$ 。

图 5 为 3 种催化剂样品的 XRD 图谱。从衍射峰位置来看,3 种样品的结构有一定相似性,它们都在

36° 左右开始出峰,峰宽约 14° ,峰值位置大约在 $41^\circ \sim 43^\circ$ 。图中衍射峰表明样品中存在晶体物象,证明以上所述微晶确实存在,只是由于粒径达到纳米级使得衍射峰宽化。3 个样品的最大衍射峰与块状金属 Ru(101)晶面的(42°)基本吻合,因 Ru 簇内掺杂了 Mo 原子,使其衍射峰有一定位移,但受硫族元素影响峰位移并不一致。从本 XRD 谱图峰位置和峰形判断,与文献^[18,23]对 $\text{Mo}_q\text{Ru}_y\text{Se}_z$ (其中 $0.02 < q < 0.04, 1 < y < 3, z \approx 2y$)测试结果相一致,说明本实验合成的 3 种催化剂样品与 Alonso-Vante 等^[23]合成的 Ru 纳米簇硫族化合物属于一类物质。Mo-Ru-Se 样品衍射峰最宽,说明其晶粒粒径最小,Mo-Ru-Te 的峰较宽较矮,其晶粒小且晶化程度较低。

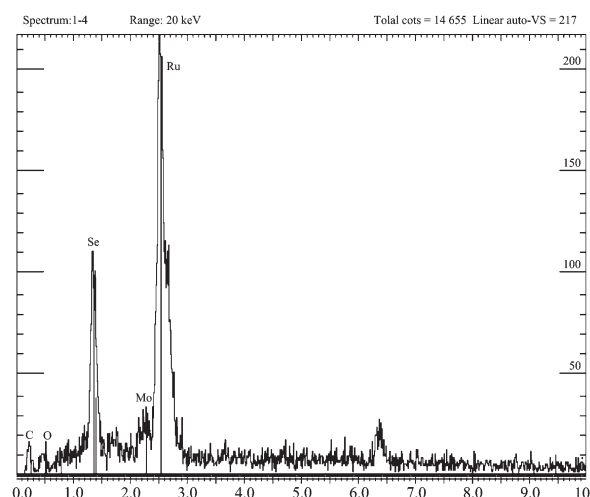


图 4 Mo-Ru-Se 样品 EDS 能谱图

Fig.4 EDS spectrum of synthesized Mo-Ru-Se compound

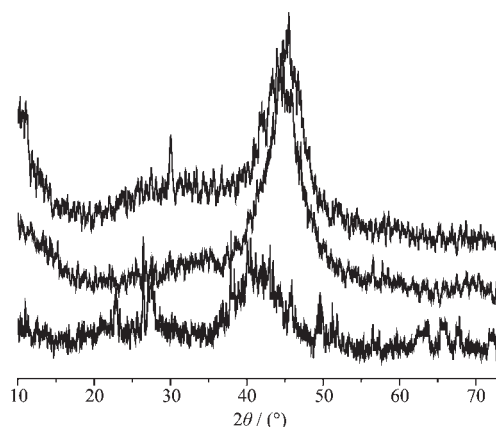


图 5 Mo-Ru-S, Mo-Ru-Se 和 Mo-Ru-Te 样品的 XRD 数据图谱

Fig.5 XRD spectrum of Mo-Ru-S, Mo-Ru-Se and Mo-Ru-Te (up Mo-Ru-S, middle Mo-Ru-Se, down Mo-Ru-Te)

2.2 电化学测试结果

2.2.1 动电位测试结果及讨论

图 6 是 3 种催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中动电位扫描曲线。如图所示, Mo-Ru-Se 氧还原起始电位为 -0.1 V , Mo-Ru-S 为 -0.2 V 、Mo-Ru-Te 为 -0.3 V , 起始还原过电位以 Mo-Su-Se 最低; 按单位质量催化剂电流为基准, 峰电流大小顺序为 $j_{\text{Mo-Ru-Se}} > j_{\text{Mo-Su-S}} > j_{\text{Mo-Ru-Te}}$, 按电流密度计, Mo-Su-Se 为 $3.32 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Mo-Ru-S 为 $2.80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Mo-Ru-Te 为 $2.69 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 大小顺序仍为 $i_{\text{Mo-Ru-Se}} > i_{\text{Mo-Ru-S}} > i_{\text{Mo-Ru-Te}}$ 。

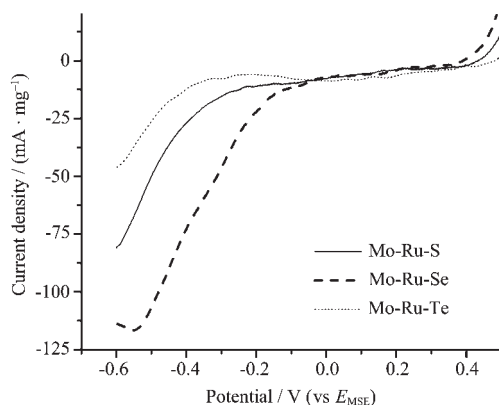


图 6 3 种催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中的动电位图

Fig.6 Potentiodynamic spectrum of synthesized Mo-Ru-S, Mo-Ru-Se and Mo-Ru-Te in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

甲醇存在情况如图 7、8 所示, 3 种催化剂电流密度都比无甲醇时有所降低。甲醇浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Mo-Ru-Se 峰电流密度为 $2.38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 峰电位为 -0.1 V , Mo-Ru-S 分别为 $1.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 -0.2 V , Mo-Ru-Te 分别为 $0.80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 -0.3 V , 电流密

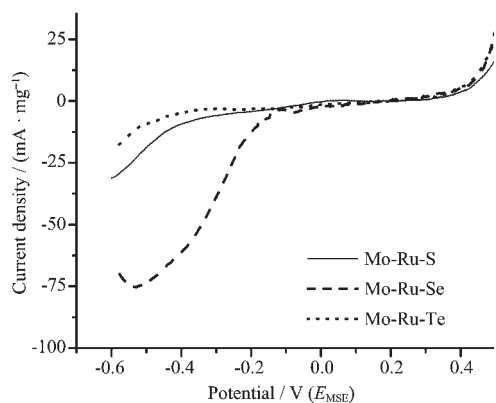


图 7 3 种催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇中的动电位图

Fig.7 Potentiodynamic spectrum of synthesized Mo-Ru-S, Mo-Ru-Se and Mo-Ru-Te in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$

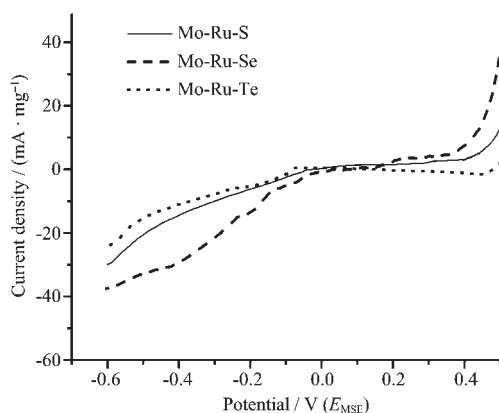


图 8 3 种催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇中的动电位图

Fig.8 Potentiodynamic spectrum of synthesized three different catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$

度大小顺序与无甲醇电解质情形相同。但是, 极化曲线斜率有明显区别, Mo-Ru-Se 斜率最大, 相应的, Tafel 常数最小, 其它两者较为相近。甲醇浓度达到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 峰电流密度大小顺序与前两种情况仍然相同, Tafel 常数仍以 Mo-Ru-Se 最小。对比同种催化剂在 3 种甲醇浓度下的电流密度, Mo-Ru-Se 的电流密度随甲醇浓度增大三者的比值为 $3:2:1$, Mo-Ru-S 的为 $2.3:1:1$, 而 Mo-Ru-Te 的为 $1.6:1.1:1$ 。Mo-Ru-Se 受甲醇浓度影响最为严重, Mo-Ru-Te 则几乎不受影响。

2.2.2 交流阻抗法结果及讨论

图 9 是 Mo-Ru-S 在不同甲醇浓度氧饱和电解液中电位为 -0.2 V 的阻抗法测试结果。从谱图曲线看, 3 条阻抗曲线的弧线形状有所不同, 无甲醇圆弧半径小, 有甲醇的圆弧半径大, 半圆弧的高度随甲醇浓度提高而增大, 也就是说, 甲醇浓度增大电极反应

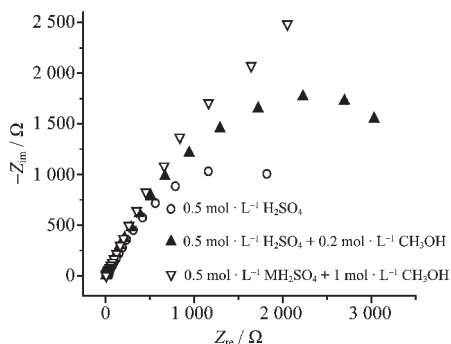


图 9 在不同甲醇浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中 Mo-Ru-S 的阻抗图谱

Fig.9 Impedance spectrums of Mo-Ru-S in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with varied concentration of methanol

的法拉第电阻增大。

图 10 是 Mo-Ru-Se 在不同电解液环境中的阻抗图谱,可以看出,有无甲醇存在的阻抗曲线形状明显不同,无甲醇时阻抗曲线基本呈半圆弧状,有甲醇存在时呈字母 S 状,在高频区虚部阻抗值增加缓慢,然后增速逐渐增大,再后又进入缓慢增长区, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇下图谱的这种倾向更为明显。

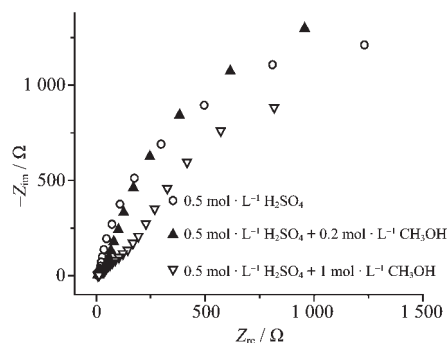


图 10 在不同甲醇浓度的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中 Mo-Ru-Se 的阻抗图谱

Fig.10 Impedance spectrums of Mo-Ru-Se in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with varied concentration of methanol

图 11 是催化剂 Mo-Ru-Te 的阻抗图谱,3 条曲线都基本呈半圆弧状,有无甲醇的阻抗曲线基本相同,并未因甲醇存在或其浓度增高而发生明显改变,这表明该催化剂在氧还原催化过程中受甲醇影响很小。甲醇对 3 种催化剂的影响规律与动电位实验相同。

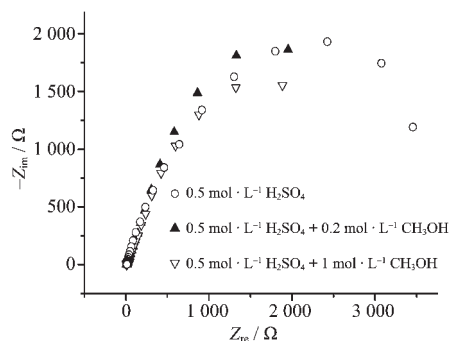


图 11 不同甲醇浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中的 Mo-Ru-Te 阻抗图谱

Fig.11 Impedance spectrums of Mo-Ru-Te in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with varied densities of methanol

2.2.3 交流阻抗等效电路模拟结果及讨论

用 Zsimp Win 软件对 3 种催化剂在不同实验条件下阻抗数据进行模拟,得出等效电路,如图 12 所示,其中 C_i 表示电容, R_i ($i=1\sim 6$) 表示电阻。3 种催化剂在没有甲醇存在时,阻抗等效电路模型为 $R_1(C_2R_2)$

(C_3R_3)(C_4R_4)(C_5R_5), 加入甲醇后 Mo-Ru-S 、 Mo-Ru-Se 催化剂阻抗等效电路成为 $R_1(C_2R_2)(C_3R_3)(C_4R_4)(C_5R_5)(C_6R_6)$, 而 Mo-Ru-Te 等效电路未发生变化。电解液中加入甲醇后含 S, Se 催化剂的等效电路多出一组 (CR), 在一定程度上能够反映电极表面反应过程和过程的差别。分析认为,多组 (CR) 串联反映了催化剂表面氧还原反应过程是多个基元反应的组合,且多为串联方式;有甲醇存在时,在原来电路基础上增加一组 (CR),表明甲醇存在改变了电极过程,甲醇参与了某一基元反应或增加了新基元反应。

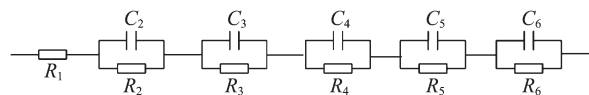


图 12 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸 + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇中的阻抗模拟电路

Fig.12 Electrocircuit model of impedance spectrum of catalysts

研究表明, Ru 纳米簇硫族化合物的氧还原机理以直接四电子机理为主^[17],表面上 OH_{ads} 生成速率较低,被稳定吸附体(如 CO_{ads})覆盖的活性中心恢复速率较低,因此活性中心的吸附态甲醇覆盖率主要取决于表面上可吸附甲醇的活性中心所占据的比例。三种硫族元素的电负性存在 $\text{S}, \text{Se} > \text{Te}$ 关系,因而金属 Ru 核的正电性不同,存在 Mo-Ru-S 和 $\text{Mo-Ru-Se} > \text{Mo-Ru-Te}$ 关系,结合能和可吸附甲醇的活性中心比例也有类似关系^[19],因对甲醇的敏感性及其反应阻抗的增长幅度出现 Mo-Ru-S 、 Mo-Ru-Se 高于 Mo-Ru-Te 现象。因吸附呈非均匀吸附,电解液中甲醇浓度越高,电催化剂表面上可吸附甲醇的活性中心覆盖率越高,氧还原活性中心数越少,反应电阻越大。

3 结 论

含有不同硫族元素的 $\text{Mo}_q\text{Ru}_y\text{X}_z$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 氧还原性能明显不同。 Mo-Ru-Se 起始氧还原电位最高,为 -0.1 V ,无甲醇下峰电流最大,为 $3.32 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,但受甲醇影响较明显,甲醇浓度越高抑制作用越显著; Mo-Ru-S 起始还原电位及电流较低,分别为 -0.2 V 和 $2.80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,甲醇影响规律同 Mo-Ru-Se ,但影响程度稍弱; Mo-Ru-Te 起始还原电位最低,为 -0.3 V ,峰电流最小,为 $2.69 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,但抗甲醇性强。在甲醇浓度为 $0\sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围,电流密度存在 $i_{\text{Mo-Ru-Se}} > i_{\text{Mo-Ru-S}} > i_{\text{Mo-Ru-Te}}$ 关系。

参考文献:

- [1] Chu D, Jiang R Z. *Solid State Ionics*, **2002**,**148**:591~599
- [2] Martınez-Juarez A, Sanchez L, Chinarro E, et al. *Solid State Ionics*, **2000**,**135**:525~528
- [3] Shukla A K, Raman R K, Choudhury N A, et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, **2004**,**563**:181~190
- [4] Yang H, Christophe C, Jean-Michel L, et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, **2005**,**576**:305~313
- [5] Hamlen R P. *US*. 5849428, **1998**.
- [6] Rao N, Andersen T P, Ge P. *Solid State Ionics*, **1994**,**72**:334~338
- [7] Malakhov I V, Nikitenko S G, Savinova E R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:1670~1676
- [8] Shukla A K, Neergat M, Parthasarathi B, et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, **2001**,**504**:111~119
- [9] Bungs M, Alonso-Vante N, Tributsch H, et al. *Phys. Chem.*, **1990**,**94**:521~526
- [10] Lamy C, Rousseau S, Belgsir E M, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:3901~3908
- [11] Ermete A, Raimundo R, et al. *Electrochimica Acta*, **2002**,**48**:263~270
- [12] Min M, Cho J, Cho K, et al. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**:4211~4217
- [13] Mukerjee S, Srinivasan S. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**,**357**:201~205
- [14] Mukerjee S, Srinivasan S, Soriaga M P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**:1409~1414
- [15] Ramirez-Ray S D, Solorza-Feria O, Ordonez-Regil E, et al. *Nano-Structured Materials*, **1998**,**10**(8):1337~1346
- [16] Alonso-Vante N, Tributsch H, Solorza-Feria O. *Electrochimica*, **1995**,**40**(5):567~576
- [17] Alonso-Vante N, Tributsch H. *Nature*, **1986**,**323**:431~432
- [18] Solorza-Feria O, Ellmer K, Giersig M, et al. *Electrochim. Acta*, **1994**,**39**:1647~1653
- [19] Alonso-Vante N, Bogdanoff P, Tributsch H. *J. Catalysis*, **2000**,**190**:240~246
- [20] Alonso-Vante N, Malakhov I V, Nikitenko S G, et al. *Electrochimica Acta*, **2002**,**47**:3807~3814
- [21] Gonzalez-Cruz R, Solorza-Feria O. *J. Solid State Electrochem.*, **2003**,**7**:289~295
- [22] Jaegermann W, Pettenkofer C, Alonso Vante N, et al. *Phys. Chem.*, **1990**,**94**:513~520