

碳纳米管负载高分散 Pt 纳米颗粒的制备及表征

傅小波 余皓 彭峰* 王红娟 吕平

(华南理工大学化工与能源学院, 广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广州 510640)

关键词: 碳纳米管; 铂; 表面修饰; 电催化氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)06-1148-07

Preparation and Characterization of Highly Dispersed Platinum Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes

FU Xiao-Bo YU Hao PENG Feng* WANG Hong-Juan LU Ping

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangdong Provincial

Laboratory of Green Chemical Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: Platinum nanoparticles supported on carbon nanotubes (CNTs) were prepared by the chemical reduction method in solutions. The effects of reducing process and chemical modification of CNTs on the sizes and dispersion of nanoparticles were studied with SEM, TEM and XRD. It was demonstrated that the chemical modification of CNTs could improve their compatibility with solvents, hence the dispersibility of the platinum nanoparticles on CNTs. Among different reducing agents, including EG, NaBH_4 , HCHO and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, the smallest size, about 2.5 nm, and best dispersion of platinum nanoparticles were achieved by using EG as reductant under similar preparation conditions. The Pt/CNT catalyst prepared by EG reduction on H_2SO_4 -modified CNTs exhibited excellent electrocatalytic activity for the direct methanol oxidation.

Key words: carbon nanotube; platinum; surface modification; electrooxidation

近年来,碳纳米管(CNTs)^[1]作为新型催化剂载体方面的研究^[2-11]受到了广泛关注。由于碳纳米管具有纳米级卷曲的表面,与石墨烯相比其表面 π 键发生变化,从而导致新的电子结构^[12],因此碳纳米管负载的催化剂在涉及电子传输过程的催化过程中具有特别的吸引力。燃料电池电极催化剂就是其中典型的一类^[13-15]。已有研究者选用碳纳米管作为载体,将 Pt ^[16-19]、 PtRu ^[20,21]等具有催化活性的贵金属或其合金负载到碳纳米管上,展现出了很好的电催化氧化活性。

然而,到目前为止,制备用于燃料电池的具有均

匀尺寸和分散性的负载型纳米催化剂仍然是一项具有挑战性的工作。碳纳米管负载的贵金属催化剂一般可由胶体法^[22]、溶液还原法^[23-25]、浸渍法^[26]、电化学沉积法^[27]、气相沉积法^[28]以及超临界流体法^[8]等方法制备。其中还原法是较为常用的方法,它在碳载体的悬浮液中加入金属盐前驱体,通过加入还原剂使前驱体还原成单质金属(或合金)的纳米颗粒。对于 Pt 催化剂的制备, H_2PtCl_6 是常用的金属盐前驱体。而对于生成纳米粒子至关重要的还原剂的选择则较为多样,文献中有报道的包括甲醛^[17,23]、 NaBH_4 ^[24]、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ^[29]、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ^[30]、柠檬酸^[31]、乙二醇^[20,32]等。而在众

收稿日期:2006-01-13。收修改稿日期:2006-05-09。

广东省自然科学基金资助项目(No.031420),广州市科技计划项目资助项目(No.2003Z3-D2071)。

*通讯联系人。E-mail: cefpeng@scut.edu.cn

第一作者:傅小波,男,24岁,博士研究生;研究方向:工业催化与催化新材料。

多还原剂中何者对于生成分散性好、粒径小的纳米粒子更为有利,还未见系统的比较研究。最近的研究还表明,通过对碳纳米管进行表面修饰,如硝酸处理^[25]、硝酸-硫酸混酸处理^[25,26,33],可以明显提高金属颗粒在碳纳米管表面的分散性。Xing 报道若将表面修饰与声化学方法结合,则可以通过溶液还原法进一步提高纳米 Pt 粒子在碳管表面的分散性,制备出均匀分散的高负载量催化剂^[34]。

本工作对影响 Pt 纳米粒子在催化剂上分散性的因素进行了研究,考察了液相还原法中所用还原剂对 Pt 纳米粒子的粒径和分散性的影响,以及碳纳米管的表面修饰对催化剂分散性和电催化氧化甲醇效果的影响,在此基础上提出了制备 Pt/CNT 催化剂的最佳工艺。

1 实验部分

1.1 实验原料

氯铂酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 化学纯, Alfa Aesar 公司; 多壁碳纳米管(管径 10~20 nm, 长度约为 50 μm), 成都有机化学研究所; 其他试剂均为分析纯试剂。

1.2 碳纳米管的表面修饰

采用酸回流法对碳纳米管进行表面改性, 所用酸包括硝酸和浓硫酸。具体的反应条件可参考本课题组的前期工作^[35]。下文中将修饰后的碳管依修饰方法不同分别记为: 未修饰的原始碳管, CNT(p); 硝酸处理的碳管, CNT(N); 浓硫酸处理的碳管, CNT(S)。

1.3 碳纳米管负载 Pt 催化剂的制备

考察了乙二醇(EG)、甲醛(HCHO)、 NaBH_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 4 种还原工艺对所制备催化剂的影响。对于 EG 还原法, 典型过程为取 50 mg 碳管, 加入 10 mL $0.0095 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 水溶液与 25 mL 的 EG, 再加入 5 mL 的 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液, 搅拌均匀。在 130 $^\circ\text{C}$ 下还原 2 h, 之后自然降至室温, 用丙酮清洗过滤。滤得固体在 80 $^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 12 h。对于后三种工艺, 典型实验步骤如下: 称取 50 mg 经过表面修饰的碳管放入烧瓶中, 加入相应溶剂和 10 mL H_2PtCl_6 的水溶液($0.0095 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 混合均匀, 分别缓慢滴入适量的还原剂(NaBH_4 水溶液、 HCHO 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液), 在各自的还原温度下搅拌反应 3~4 h。催化剂洗涤干燥过程同上。

1.4 碳纳米管负载 Pt 催化剂的表征

采用 XRD(日本理学 D/max-III A 型)、透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM2010)、扫描电镜(LEO

1530VP)和牛津 INCA300 能量散射谱对催化剂进行了微观形貌、结构和成份的分析。TEM 测试条件为: 将催化剂超声分散到乙醇中, 滴加到表面镀碳的铜网微栅表面, 测试电压为 200 kV。SEM 测试条件为: 测试电压为 20 kV。XRD 测试条件为: Cu 靶, 石墨弯晶单色器滤波, 管压 30 kV, 电流 30 mA。

1.5 电化学性能测试

电催化氧化甲醇性能测试在 AUTOLAB PGSTAT30 电化学工作站(Eco. Chemie B.V 公司)上进行。测试条件为: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。对电极为铂片电极, 参比电极为银/氯化银电极, 为避免 Ag/AgCl 中 Cl^- 、 K^+ 等离子的干扰, 将其与电解池用液桥(电解质溶液)隔开。工作电极的基体为玻碳(GC)电极(直径 3 mm), 使用前用 1400# 金相砂纸打磨、 Al_2O_3 抛光呈镜面, 然后依次在 65% 浓盐酸、10% 的氢氧化钠、乙醇和 Milipore 超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 超声充分清洗。将待测催化剂分散于 4 mL 无水乙醇中, 加入 1 mL Nafion (5%wt) 溶液后, 配成悬浮分散体系($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 超声振荡 48 h 直到分散均匀, 然后用微型注射器取定量溶液滴加在玻碳电极的端面, 在红外灯下烤干。

2 结果与讨论

2.1 还原工艺对 Pt 纳米粒子粒径和分散性的影响

图 1 为使用硝酸化处理碳管所制备的各 Pt/CNT 催化剂样品的 XRD 图。由图可见, 每个样品在 $2\theta=25.8^\circ$ 处均出现石墨的 d_{002} 峰, 这说明制备过程中碳管结构未遭到破坏, 仍然保持规则的石墨层状结构。每个样品均出现了金属 Pt 的特征衍射峰: 39.76° (111), 46.48° (200), 67.70° (220) 和 81.44° (311), 表明金属 Pt 成功地被负载到碳纳米管上。由 Scherrer 公式:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \sin \theta}$$

计算得到 Pt 纳米颗粒的平均晶粒尺寸分别为 2.4 nm (Pt/CNT(N)-EG), 3.3 nm (Pt/CNT(N)-HCHO), 4.7 nm (Pt/CNT(N)- NaBH_4), 5.4 nm (Pt/CNT(N)- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。对于催化反应而言, 催化剂的比表面积是至关重要的参数。根据计算得到的颗粒粒径, 可以根据下式推知所制得的催化剂上 Pt 纳米晶的比表面积:

$$S = \frac{6 \times 10^4}{\rho d}^{[36]},$$

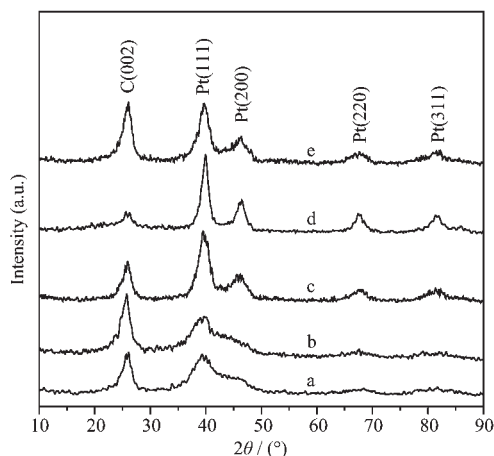
表 1 Pt/CNT 催化剂的制备工艺和 Pt 粒子粒径与结构参数

Table 1 Summary of preparation and characterization of Pt/CNT catalysts

Support	Reducing agent	Solvent	Reducing temperature / °C	d_{Pt}^1 / nm	d_{Pt}^2 / nm	S_{CSA} / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ECSA} / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	E / %
Pt/CNT(S)	EG	EG	130	2.3	2.1	139.9	100.1	72
Pt/CNT(N)	EG	EG	130	2.5	2.4	116.8	79.3	68
Pt/CNT(N)	HCHO	<i>i</i> -propyl alcohol + H ₂ O (1:1)	85	3.6	3.3	83.9	—	—
Pt/CNT(N)	NaBH ₄	EG	25	4.5	4.7	59.1	—	—
Pt/CNT(N)	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	60	6.1	5.4	51.7	—	—

d_{Pt}^1 : mean diameter of Pt nanoparticles obtained by TEM; d_{Pt}^2 : mean diameter of Pt crystallite obtained by XRD.

其中 $\rho=21.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 为 Pt 的密度。由表 1 可知, 用 EG 法得到的 Pt/CNT(N) 催化剂不仅 Pt 粒径最小, 同时具有最大的比表面积, 达 $116.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。



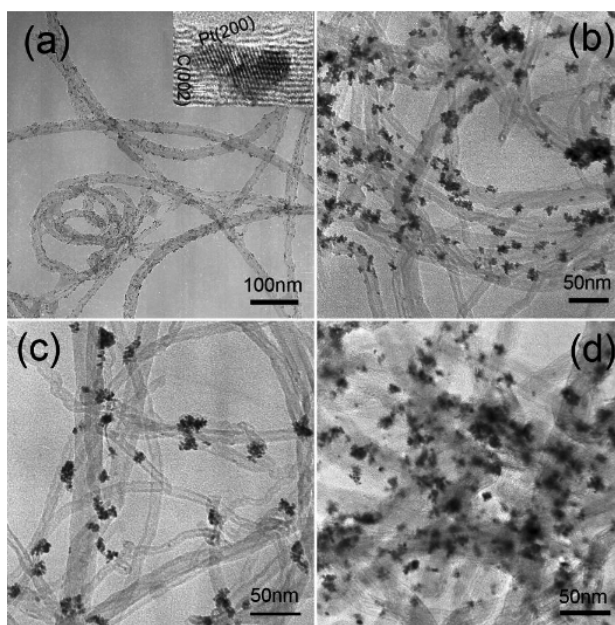
(a) Pt/CNT(N)-EG, (b) Pt/CNT(S)-EG,
(c) Pt/CNT(N)-HCHO, (d) Pt/CNT(N)-NaBH₄,
(e) Pt/CNT(N)-Na₂S₂O₃

图 1 不同方法制备的 Pt/CNT 催化剂的 XRD 图

Fig.1 Powder XRD patterns of Pt/CNT catalysts

不同方法制备的 Pt/CNT(N) 催化剂的 TEM 照片示于图 2 中。由图可见, 不同方法所制备的催化剂上 Pt 纳米粒子分散度明显不同。Pt/CNT(N)-EG 的 Pt 粒子分散性很好, 大部分以单颗粒形式均匀附着在碳纳米管管壁上, 几乎没有聚集现象。高分辨透射电镜观察表明所得纳米粒子为晶态的 Pt 颗粒。而 Pt/CNT(N)-HCHO、Pt/CNT(N)-NaBH₄ 和 Pt/CNT(N)-Na₂S₂O₃ 催化剂上的 Pt 颗粒均出现了不同程度的聚集, 负载的 Pt 以 Pt 晶粒团聚体的形式附着在碳管壁上。当进行催化反应时, 团聚的颗粒必然使实际的有效颗粒比表面积减小, 降低催化剂效率。

由于当晶粒度小于 5 nm 时, XRD 峰的宽化使得谢乐公式的准确性有所下降, 因此本文利用 TEM 对所制备 Pt/CNT(N) 催化剂上的 Pt 粒子粒径及其分



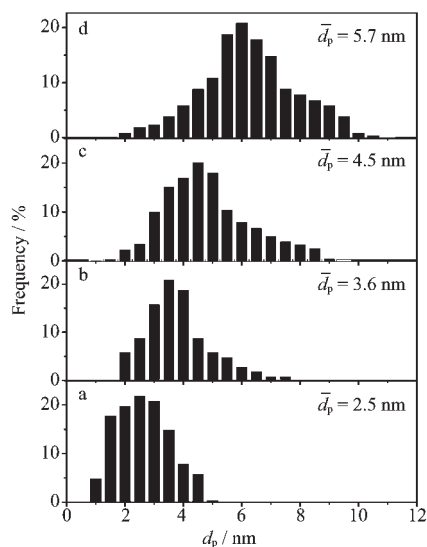
(a) Pt/CNT(N)-EG, (b) Pt/CNT(N)-HCHO,
(c) Pt/CNT(N)-NaBH₄, (d) Pt/CNT(N)-Na₂S₂O₃

图 2 Pt/CNT 催化剂的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Pt/CNT catalysts supported on CNTs

布做了进一步的统计分析。统计所采样本为 200~300 个粒子。粒径分布示于图 3 中, 统计结果及其与 XRD 所得数据的对比见于表 1。与 XRD 所得结果类似, 4 种方法所得 Pt 粒子的平均粒径从小到大依次为: Pt/CNT(N)-EG < Pt/CNT(N)-HCHO < Pt/CNT(N)-NaBH₄ < Pt/CNT(N)-Na₂S₂O₃, 同时其粒径分布也逐渐变宽。其中 Pt/CNT(N)-EG 的 Pt 粒子粒径约为 2.4 nm, 分布亦最窄, 表明用 EG 还原所得到的粒子均匀性最好。

以上结果表明, Pt/CNT 催化剂中铂粒子的粒径大小及分散性与其制备工艺密切相关。乙二醇为还原剂兼作溶剂可以很好的分散碳纳米管, 并使得铂前驱体在 CNT 上分布均匀, 获得细小的 Pt 粒子。而



(a) Pt/CNT(N)-EG, (b) Pt/CNT(N)-HCHO,
(c) Pt/CNT(N)-NaBH₄, (d) Pt/CNT(N)-Na₂S₂O₃

图 3 Pt/CNT 催化剂上 Pt 粒子的粒径分布

Fig.3 Distributions of diameters of Pt nanoparticles

通过选择还原剂,可以获得粒径分别在 2 nm、3 nm、4 nm 左右的 Pt 颗粒,从而可能方便地对 Pt 粒径加以调控。

2.2 碳纳米管表面修饰对负载 Pt 催化剂的影响

除了选择合适的还原工艺之外,碳纳米管的表面性质和在制备催化剂所用的悬浮液中的分散性也是影响最终 Pt 纳米颗粒分散度的重要因素。表面官能团化可以增加有利于纳米颗粒吸附的表面缺陷,显著改善碳纳米管在溶剂中的分散性,因此可以通过对碳管进行表面修饰提高催化剂的分散性^[37]。本课题组采用浓硫酸高温处理,有效地对多壁碳纳米管进行了表面修饰,引入了磺酸基等基团,对修饰机理利用红外光谱等手段进行了完整的表征^[35]。与常用的硝酸氧化处理^[23,24,26,33]相比,经浓硫酸处理的碳

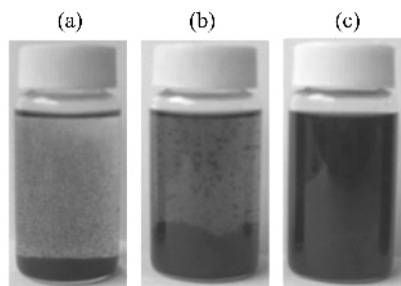


图 4 原始碳管(a)、HNO₃ 处理(b)和 H₂SO₄ 处理(c)碳管在乙醇中的分散性能

Fig.4 Pristine (a), HNO₃-treated (b) and H₂SO₄-treated (c) CNTs suspended in alcohol

管在溶剂中具有优异的分散性能。图 4 显示了 CNT(p)、CNT(N)和 CNT(S)在无水乙醇中的分散性。以 0.5 mg·mL⁻¹ 的浓度将碳管超声分散于无水乙醇中后静置一周,CNT(S)依然显示出良好的分散性,几乎无分层;而 CNT(p)和 CNT(N)均发生明显分层,这表明磺酸化的碳管与溶剂的相容性极好,这必将有利于还原反应的均一性,从而改善催化剂的分散性。

图 5 显示了 Pt/CNT(S)-EG 的 TEM 图片以及根据 TEM 统计得到的 Pt 颗粒粒径分布。与 Pt/CNT(N)-EG 类似,Pt/CNT(S)-EG 中的 Pt 颗粒也十分均匀的分散在碳纳米管表面,几乎没有团聚物。对 200~300 个颗粒样本进行统计得到图 5(b),显示 Pt 粒子的平均粒径为 2.3 nm,略小于 Pt/CNT(N)-EG 上的 Pt 粒子粒径。对 Pt/CNT(S)-EG 进行的 XRD 分析也得到了相同的结论。根据如图 1(a)所示的 Pt/CNT(S)-EG 的 XRD 图,可以由谢乐公式计算其上的 Pt 晶粒粒径,约为 2.1 nm,也小于 Pt/CNT(N)-EG 上用 XRD 方法得到的值。利用 SEM-EDS 对 Pt/CNT(S)-EG 和 Pt/CNT(N)-EG 进行了 Pt 含量的测定,两者 Pt 的含量

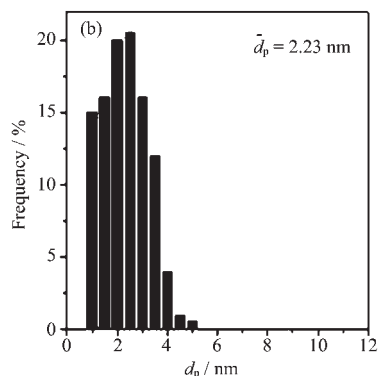
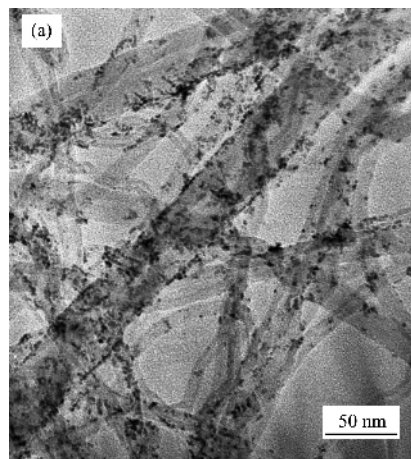


图 5 Pt/CNT(S)-EG 催化剂的 TEM 和粒径分布

Fig.5 TEM image (a) and size distribution (b) of Pt nanoparticles of Pt/CNT(S)-EG catalyst

分别为 25.7wt% 和 21.1wt%，这说明经过不同修饰的碳管对催化剂的负载量并没有明显的影响，反而略有提高。结合以上表征结果，可以推断，当采用硫酸修饰的碳管作为载体时，在相同的负载量下 Pt 粒子的粒度变细，这必然导致更高的催化剂粒子的分散度，即可以通过修饰方法的改进来提高 Pt/CNT 催化剂的负载均匀性，从而改善催化剂性能。下文中，还将通过电化学性质的差异证明这一点。

2.3 表面修饰对催化剂电催化氧化性能的影响

本文对硝酸氧化和浓硫酸处理两种修饰方法对所制得的 Pt/CNT 催化剂的电催化氧化活性进行了对比研究，发现两者体现出较大的差异。图 6 为负载量为 $14.5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时 (Pt/CNT(S)-EG)/GC、(Pt/CNT(N)-EG)/GC、(Pt/CNT(p)-EG)/GC 电极在甲醇溶液中的循环伏安(CV)曲线。在 3 种电极上，电位正向扫描时在峰电位 0.64 V 处，负向扫描在 0.51 V 处都可以观察到强的甲醇氧化峰。尽管甲醇在不同电极上都给出了类似的 CV 行为，但峰电流有很大的差别：甲醇在 (Pt/CNT(N)-EG)/GC 和 (Pt/CNT(p)-EG)/GC 的氧化峰电流分别是 $0.92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，而在 (Pt/CNT(S)-EG)/GC 电极上的氧化峰电流为 $1.43 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，相当于 (Pt/CNT(p)-EG)/GC 电极的 2.1 倍。以上结果说明碳纳米管作为载体制备的 Pt/CNT 催化剂具有很好的电催化氧化活性，这与文献^[23-25,33]中广泛报道的结论一致。更重要的是，表面修饰对催化剂的电催化氧化性能有重大影响：经硝酸和浓硫酸处理过的碳纳米管所制备的催化剂的活性均高于未经修饰的碳管；CNT(S)较 CNT(N)体现出更好的负载性

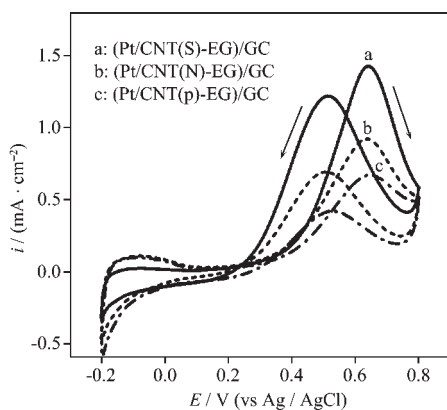


图 6 各种电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of various electrodes at $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ aqueous solution

能，(Pt/CNT(S)-EG)/GC 在 0.64 V 处的氧化峰电流为 (Pt/CNT(N)-EG)/GC 的 1.1 倍。为了排除电极制备过程中不同的催化剂含量所可能导致的动力学差异，我们考察了在不同的催化剂负载量下的催化剂比质量活性。定义比质量活性为 CV 正向扫描时 0.64 V 下的峰电流与所用电极上活性组分 Pt 的质量之比，表面修饰对比质量活性的影响如图 7 所示。两种电极的比质量活性随负载量均存在 1 个峰值，并且该峰值均出现在负载量为 $14.5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时。但无论在什么样的负载量下，(Pt/CNT(S)-EG)/GC 电极的比质量活性均高于 (Pt/CNT(N)-EG)/GC 电极。这再次佐证了上面关于修饰方法对电极活性影响的分析。

根据前面的催化剂结构表征分析，我们认为碳管表面修饰所导致的电催化活性的差异主要来自于活性 Pt 粒子分散度不同所导致的电催化剂利用效率的差异。电催化剂的电化学利用率可以用如下方法计算：

$$E = \frac{S_{\text{ECSA}}}{S_{\text{CSA}}} [38]$$

其中 S_{ECSA} 为催化剂的电化学比表面积，可以采用计算电极在 H_2SO_4 溶液中 CV 中氢的吸、脱附峰面积来确定。图 8 显示了两负载量为 $14.5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线。使用浓硫酸处理的碳管作为载体时， $-0.2 \sim -0.1 \text{ V}$ 间的氢吸附、脱附峰电流明显大于硝酸处理的碳管。据此 CV 曲线，计算得到 (Pt/CNT(S)-EG)/GC 和 (Pt/CNT(N)-EG)/GC 电极的电催化利用效率分别为 72% 和 68% (表 1)。这一效率差异导致了 (Pt/CNT(S)-EG)/GC 具有更优良的电催化性能。因此，在基于碳管的燃料电池用

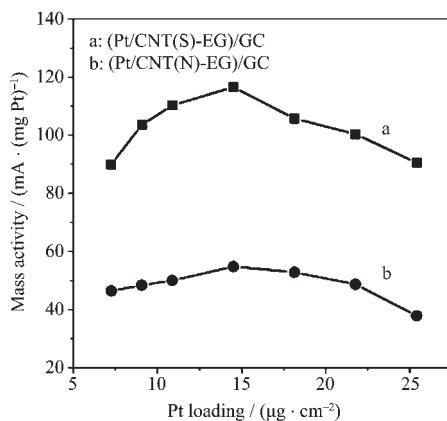
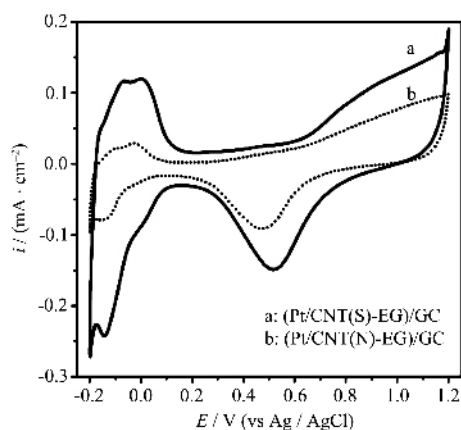


Fig.7 Effect of Pt loading on the electrocatalytic activity

图 8 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 CV 曲线Fig.8 Cyclic voltammograms of electrodes at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution

催化剂的制备过程中,选择合适的碳管修饰方法对于提高催化剂效率十分重要。

3 结 论

本文采用溶液还原法,以氯铂酸为前驱体,多壁碳纳米管为载体,制备了碳纳米管负载 Pt 纳米催化剂,并通过 XRD、TEM、SEM、EDS 等进行了表征。实验发现还原工艺对 Pt/CNT 催化剂中 Pt 纳米颗粒的粒径分布和负载的均匀性均有重要影响。从 Pt 纳米粒子分散性考虑,还原剂的从优到劣为:EG, HCHO, NaBH_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。本文考察了碳纳米管的表面修饰对 Pt 纳米催化剂负载的影响。碳纳米管的磺酸化修饰能够明显的提高金属 Pt 纳米颗粒的分散度,提高贵金属的利用效率。以磺酸化碳纳米管为载体,EG 还原法可以制备高度均匀、负载量高于 20%、粒径约为 2.3 nm 的 Pt 负载型催化剂。该催化剂表现出高的甲醇电催化氧化活性,具有作为直接甲醇燃料电池电极催化剂的应用潜力。

参考文献:

[1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**(6348):56~58
 [2] Chen H B, Lin J D, Cai Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**,**180** (3~4):328~335
 [3] Coq B, Planeix J M, Brotons V. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1998**,**173** (2):175~183
 [4] Serp P, Corrias M, Kalck P. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**,**253** (2):337~358
 [5] Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**,**187**(2):213~224

[6] Planeix J M, Coustel N, Coq B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**(17):7935~7936
 [7] Wildgoose G G, Banks C E, Compton R G. *Small*, **2006**,**2**(2): 182~193
 [8] Sun Z Y, Liu Z M, Han B X, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(7): 928~932
 [9] SHANG Hong-Yan(商红岩), XU Yong-Qiang(徐永强), ZHAO Hui-Ji(赵会吉), et al. *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal(China))*, **2004**,**18**(1):41~46
 [10] PENG Feng(彭峰), JIANG Jing-Wen(姜靖雯), WANG Hong-Juan(王红娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(2):231~235
 [11] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, et al. *Carbon*, **2002**,**40**(5):791~794
 [12] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, et al. *Nature*, **1998**,**391**(6662):59~62
 [13] Che G L, Lakshmi B B, Fisher E R, et al. *Nature*, **1998**,**393** (6683):346~349
 [14] LI Wen-Zhen(李文震), LIANG Chang-Hai(梁长海), XIN Qin(辛勤). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2004**,**25**(10): 839~843
 [15] Zhou Z H, Zhou W J, Xin Q, et al. *Catal. Today*, **2004**,**93**~**95**:523~528
 [16] Liu Z L, Lin X H, Lee J Y, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**(10): 4054~4060
 [17] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(26):6292~6299
 [18] TANG Ya-Wen(唐亚文), BAO Jian-Chun(包建春), ZHOU Yi-Ming(周益明), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(8):905~908
 [19] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. *Carbon*, **2004**,**42**(2): 436~439
 [20] Liu Z L, Lee J Y, Chen W X, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**(1): 181~187
 [21] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), YU Gui-Yan(俞贵艳), ZHAO Jie(赵杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(12):1497~1470
 [22] Watanabe M, Uchida M, Motoo S. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**,**229**:395~406
 [23] Huang J E, Guo D J, Yao Y G, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**,**577**(1):93~97
 [24] Yuan F L, Sasikumar G, Ryu H. *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, **2004**,**7**(4):311~315
 [25] Yu R Q, Chen L W, Liu Q P, et al. *Chem. Mat.*, **1998**,**10**(3): 718~722
 [26] Xue B, Chen P, Hong Q, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**(9): 2378~2381

- [27]He Z B, Chen J H, Liu D Y, et al. *Diam. Relat. Mat.*, **2004**, **13**(10):1764~1770
- [28]Zhang Y, Franklin N W, Chen R J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**,**331**(1):35~41
- [29]Shukla A K, Ravikumar M K, Neergat M, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **1999**,**29**(1):129~132
- [30]CHEN Gui-Ru(陈贵如), XU Cai-Lu(徐才录), MAO Zong-Qiang(毛宗强), et al. *Qinghua Daxue Xuebao(J. Tsinghua Univ. (Sci & Tech))*, **2001**,**41**(2):5~7
- [31]Guo J W, Zhao T S, Prabhuram J, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**,**50**(10):1973~1983
- [32]Liu Z L, Gan L M, Hong L, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **139**(1~2):73~78
- [33]DU Bing-Chen(杜秉忱), LIU Chang-Peng(刘长鹏), HAN Fei(韩 飞), et al. *Gaodeng Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2004**,**25**(10):1924~1927
- [34]Xing Y C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(50):19255~19259
- [35]Peng F, Zhang L, Wang H J, et al. *Carbon*, **2005**,**43**(11):2405~2408
- [36]Stonehart O. *J. Appl. Electrochem.*, **1992**,**22**:995~1001
- [37]Tasis D, Tagmatarchis N, Georgakilas V, et al. *Chem. -Eur. J.*, **2003**,**9**(17):4001~4008
- [38]Pozio A, De Francesco M, Cemmi A, et al. *J. Power Sources*, **2002**,**105**(1):13~19