

Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极的制备与表征

王 雯 黎学明* 杨文静 付银辉 李武林

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

摘要: 采用热分解氧化法, 在 Ni 基体上制备以 PdO 为中间层、RuO₂ 为活性层的 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极, 并通过 XPS、XRD、能量色散 X 荧光(EDXRF)、SEM、极化曲线、循环伏安法和交流阻抗谱等表征其组成、结构与电化学性能。结果表明, Pd 和 Ru 分别以 PdO 和 RuO₂ 的形式存在于 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极中, 其含量分别为 1.25wt% 和 1.71wt%; 在 363 K、11 mol·L⁻¹ NaOH 溶液、3 kA·m⁻² 电流密度下, Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极的析氢过电位比 Ni 电极和 Ni/RuO₂ 电极分别低 371 和 125 mV; 循环伏安法循环 72 h 后, 该复合型活性阴极双电层电容值减小 30.6%, 比 Ni/RuO₂ 电极表层结构更稳定; Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极的表面粗糙度大且无明显的裂纹存在, 与纯镍电极相比, 该复合型活性阴极比表面积增加了 31.12 倍。

关键词: 氯碱工业; 复合型活性阴极; 热分解氧化法; 析氢

中图分类号: O614.81⁺3; O614.82⁺3; O614.82⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1633-06

Preparation and Characterization of Ni/PdO/RuO₂ Composite Active Cathode for Chlor-Alkali Industry

WANG Wen LI Xue-Ming* YANG Wen-Jing FU Yin-Hui LI Wu-Lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030)

Abstract: Ni/PdO/RuO₂ and Ni/RuO₂ composite active cathodes were prepared by thermal decomposition and oxidation method. The composition, structure and electrochemical performance of Ni/PdO/RuO₂ composite active cathode, Ni/RuO₂ active cathode and pure nickel cathode were investigated by XPS, XRD, Energy-dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry (EDXRF), SEM, the polarization measurements, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. It is found that Pd and Ru elements in the Ni/PdO/RuO₂ composite cathode are mainly in the form of PdO and RuO₂ and these two elements account for 1.25wt% and 1.71wt% respectively. The electrochemical results show that Ni/PdO/RuO₂ composite cathode also exhibits high catalytic activity and stability. At the current density of 3 kA·m⁻², hydrogen evolution overpotential of Ni/PdO/RuO₂ composite active cathode is the lowest, which is about 125 mV lower than Ni/RuO₂ active cathode and 371 mV lower than that of pure nickel in 11 mol·L⁻¹ NaOH solution at 363 K. For active cathode treated by 72 h voltammetric cycles, the electric double layer capacitance of Ni/PdO/RuO₂ composite active cathode decreases about 30.6%. The roughness of Ni/PdO/RuO₂ composite active cathode is 32.12 times larger than that of the pure nickel cathode. Besides, there is no obvious cracked-mud.

Key words: chlor-alkali industry; composite active cathode; thermal decomposition and oxidation; hydrogen evolution

收稿日期: 2010-04-26。收修改稿日期: 2010-06-30。

重庆市科技攻关重点项目(No.CSTS, 2008AB4107)资助。

*通讯联系人。E-mail: xuemingli@cqu.edu.cn; 会员登记号: S06N5027M1006。

第一作者: 王 雯, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 应用电化学。

0 引言

氯碱工业是国民经济的重要组成部分,其电解产物烧碱产量已达 1 600 多万吨,年均增长率 16.9%,其中 40%的烧碱来源于离子膜法生产^[1]。随着离子膜和 DSA(dimensionally stable anode)阳极在氯碱行业的广泛应用,能耗已显著降低,使阴极析氢过电位过高的问题更加凸显出来。因此,为了进一步降低氯碱工业的能耗,研制析氢过电位低、稳定性好的阴极材料就显得尤为重要。

目前,用于氯碱工业的阴极主要有 Raney 镍电极、镍合金电极、镍基复合型电极等,其中以镍基复合型电极为主的具有高析氢活性和高稳定性的活性阴极倍受关注^[2-4]。复合型电极制备方法主要有电沉积法^[5-6]、水热法和电解沉积过程相结合法^[7]、热分解法等^[8-10],而通过热分解法获得的镍基活性阴极,因具有比表面积大^[11-13]、析氢过电位低^[14]、成分易控制、成本低廉、制备工艺简单等优势,而倍受人们关注。迄今,已制备出多种高效的活性阴极,但基体与活性层结合力仍需进一步改善,以延长电极使用寿命^[15-17]。若以银、钯或钯银氧化物为中间层加入到基体与活性层之间,则能增强基体与活性层的结合力,有效改善电极的抗电流逆转、稳定性、寿命等问题^[18]。因此,本工作采用热分解氧化法制备具有氧化钯中间层和二氧化钌活性层的 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极,通过 XPS、XRD、EDXRF、SEM、极化曲线、循环伏安法和交流阻抗等方法表征其组成、结构和电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氯化钌、硝酸钯、乙二醇、柠檬酸、氢氧化钠、氯化钠、碳酸钠、无水硫酸钠等均为分析纯;Ni 网由江苏江阴安凯特电化学设备有限公司提供。

SGM3817B 型可编程箱式高温炉(洛阳西格马仪器制造公司);ESCALAB 250 型 X 光电子能谱仪(美国 Thermo 公司);XRD-6000 型 X 射线衍射仪(Shimadzu 公司,Cu K α , $\lambda=0.15418$ nm);扫描电子显微镜(VEGA II LMU,捷克 TE SCAN 公司);QUANX 型 X 射线荧光能谱仪(美国 Thermo 公司);AUTOLAB PGSTAT30 恒电位仪(荷兰 Eco Chemie 公司)。

1.2 电极的制备

1.2.1 基材预处理和涂覆液配制

取氯碱工业用阴极基材纯 Ni 网(1×1 cm²),经喷砂处理后在 Na₂CO₃、Na₂SO₄、NaCl (质量浓度均为 4.5%)的混合溶液中碱洗、去脂、冲洗后,在沸腾的质量浓度为 10%草酸水溶液中酸蚀 2 h,取出冲洗干净,晾干备用。

中间层涂覆液组成: PdNO₃ 30 g·L⁻¹ (溶剂为二次蒸馏水),之后加入 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 进行酸化;活性层涂覆液组成: RuCl₃ 45 g·L⁻¹, 柠檬酸 500 g·L⁻¹ (溶剂为乙二醇)。

1.2.2 中间层制备

将中间层涂覆液均匀涂在已预处理好的镍基体上,先将其放入 100 °C 烘箱中烘 10 min,之后转入马弗炉中 400 °C 恒温焙烧 10 min,空冷后重复涂覆焙烧过程 4 次,最后一次焙烧时间延长至 0.5 h。

1.2.3 活性层制备

在经过前处理的镍网和涂覆完中间层的电极上分别均匀涂覆活性层涂覆液,放入 130 °C 烘箱中烘 10 min,之后转入马弗炉中 400 °C 恒温焙烧 10 min,空冷后重复涂覆焙烧过程 7 次,最后一次焙烧时间延长至 0.5 h。

1.3 电极表征

采用 X 光电子能谱仪对活性阴极表面涂层中元素价态进行分析,单色 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV),功率 150 W,500 μ m 束斑,能量分析器固定透过的 30 eV,采用污染碳 C1s($E_b=285.0$ eV)作能量校正;采用 X 射线衍射仪对活性阴极形成前后进行晶体结构分析,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 10°~80°,扫描速度为 4°·min⁻¹;采用 X 射线荧光能谱仪分析电极中 Pd、Ru 含量,电压 40 kV,电流 0.5 mA;利用扫描电子显微镜观察活性阴极形成前后的表面形态,电压 20 kV,放大倍数 3 000 倍。

1.4 电极性能测试

电化学性能测试采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,通过盐桥将其与电解液连通,辅助电极为铂电极,研究电极分别为 Ni、Ni/RuO₂ 和 Ni/PdO/RuO₂ 电极,电解液为 11 mol·L⁻¹ NaOH 溶液,测量温度 363 K。利用循环伏安法在扫描速度为 10 mV·s⁻¹,扫描范围为 -0.4~-1.8 V 下测定各研究电极的极化曲线,对比分析 Ni/PdO/RuO₂ 电极的析氢活性;交流阻抗法测定各电极在不同循环时间后的交流阻抗谱图,对比分析 Ni/PdO/RuO₂ 电极的稳定性和析氢性能,测试频率范围 0.1 Hz~100 kHz,振幅 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 复合型活性阴极的结构、组成与形貌分析

图1为 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极涂层中 Pd、Ru 元素的 XPS 谱。由 a 图可知,电极表面上的 Pd3d_{5/2} 和 Pd3d_{3/2} 峰均比较尖锐,峰位对应的结合能分别为 337.1 和 342.2 eV,与 PdO 峰结合能基本一致^[19-20],可以确定 Pd 元素以二价形式存在;从 b 图

可初步认为 Ru 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 2 个特征峰在 285.2 和 281 eV 位置上的吸收峰对应四价的 Ru,但 3d_{5/2} 可能重叠 Ru⁰ 特征峰^[21-24],仍有待进一步分析。为了进一步确认 Ru⁰ 是否存在,采用以 Ru 元素的另一特征峰 Ru3p 进行窄扫描,即 c 图,对照标准谱图发现 Ru3p_{3/2} 在 464.2 eV 处的峰对应四价 Ru,表明电极表面的 Ru 是以 RuO₂ 形式存在^[25]。

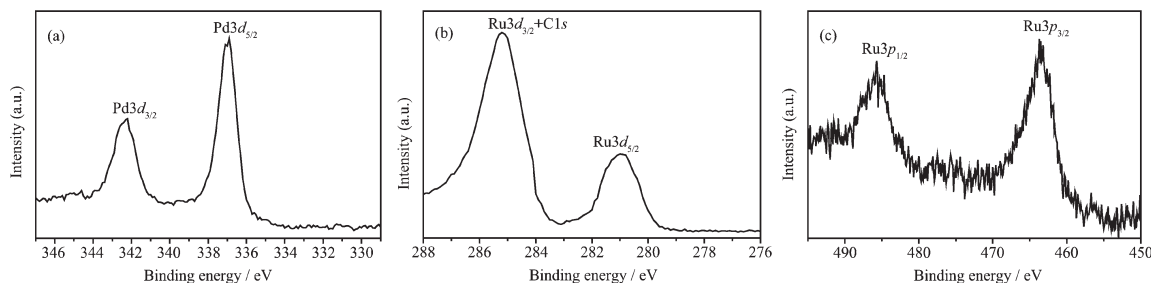


图1 复合型电极 Ni/PdO/RuO₂ 表层 Pd3d (a)、Ru3d (b)和 Ru3p (c) XPS 谱

Fig.1 XPS spectra of Pd3d (a), Ru3d (b) and Ru3p (c) in the surface of Ni/PdO/RuO₂ composite active cathode

图2为 Ni、Ni/PdO/RuO₂ 电极的 XRD 图。分析可知,Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极与 Ni 基相比在 $2\theta=28^\circ$ 和 $2\theta=34^\circ$ 处出现 2 个明显的衍射峰,对比 PDF 标准卡片 (65-6825), $2\theta=28^\circ$ 为 RuO₂ 的特征峰, $2\theta=34^\circ$ 处为 PdO 的特征峰,两特征峰很弱,说明 PdO 中间层和 RuO₂ 活性层比较薄,且含量较低,而该特征峰下的 PdO 和 RuO₂ 均属四方晶型,具有金属的特性,对析氢反应具有较好的电催化作用^[26]。由于这种结构上的相似性,PdO 中间层增强了 Ni 基与活性层之间的结合力,确保了 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极的稳定性,活性成分 RuO₂ 不易脱落。

由 X 射线荧光能谱仪对 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极中贵金属元素实际含量进行分析,结果表明,钯元素质量分数为 1.25%、钌元素质量分数为 1.71%。

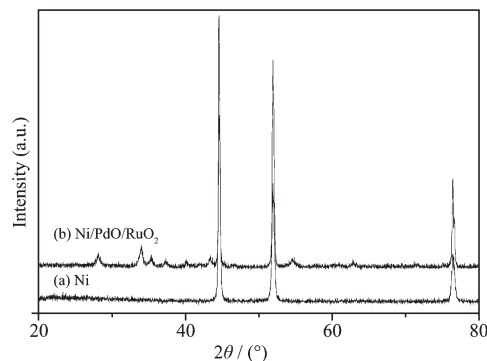


图2 Ni 网和 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Ni mesh and Ni/PdO/RuO₂ composite active cathode

图3给出不同类型阴极表面形貌的 SEM 图。分析表明,Ni 电极(a 图)表面平整而不均匀,无明显的结晶粒子,粗糙度很小;Ni/RuO₂ 复合电极(b 图)表

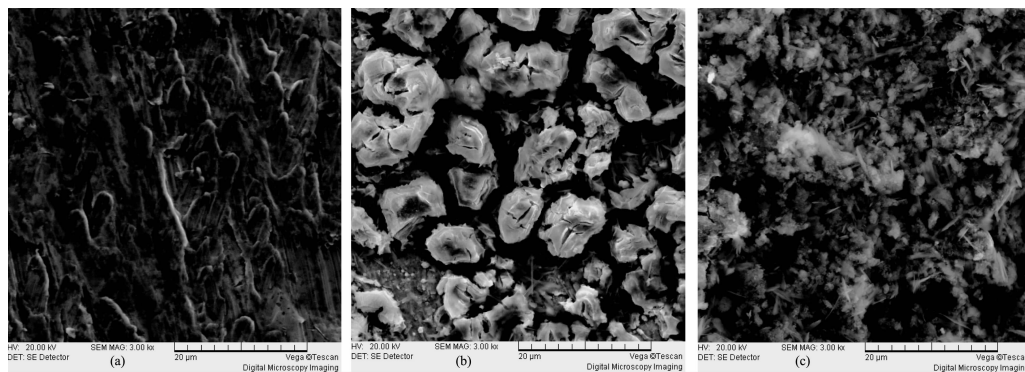


图3 纯 Ni 网(a)、Ni/RuO₂ (b)、Ni/PdO/RuO₂ (c)复合型电极表面 SEM 图

Fig.3 SEM images of Ni mesh (a), Ni/RuO₂ (b) and Ni/PdO/RuO₂ (c) composite active cathode

面凹凸不平,晶粒较大,且有很多裂缝,缝隙较大,电极耐腐蚀性不好,涂层容易脱落,同时抗电解产生的气体冲击力弱;Ni/PdO/RuO₂复合电极(c图)表面粗糙,晶粒尺寸为1~2 μm,分布致密,没有出现明显的裂纹,涂层不易脱落,这说明PdO中间层的加入能改善活性层RuO₂与Ni基体之间的结合力。

2.2 活性阴极的电化学特性

图4给出了Ni网、Ni/RuO₂、Ni/PdO/RuO₂复合型电极的阴极极化曲线,三类电极在工业生产中的电解过程一般在较大的电流密度(大于2 kA·m⁻²)下进行。表1中给出了三类电极在电流密度为3 kA·m⁻²下的析氢过电位η,表中的E_e表示析氢反应的平衡电极电位,其计算公式

$$E_e = \frac{RT}{F} \ln a_H = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{H_2O}}{f_{\pm} \cdot m_{OH^-}} \right) \quad (1)$$

其中f_±为平均活度系数,NaOH溶液的平均活度系数取值为0.679^[27],m_{OH⁻}为电解液中OH⁻的摩尔浓度。

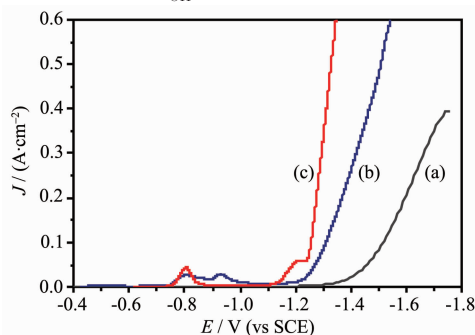


图4 在363 K下11 mol·L⁻¹ NaOH溶液中Ni mesh (a)、Ni/RuO₂(b)和Ni/PdO/RuO₂(c)复合型电极的阴极极化曲线

Fig.4 Polarization curves of Ni mesh(a), Ni/RuO₂ (b) and Ni/PdO/RuO₂ (c) electrodes in 11 mol·L⁻¹ NaOH solution at 363 K

由表1可以看出,在3 kA·m⁻²电流密度下,Ni/PdO/RuO₂电极比Ni/RuO₂电极析氢过电位低125

表1 在363 K下,纯Ni、Ni/RuO₂和Ni/PdO/RuO₂电极上析氢反应的过电位及平衡电极电位

Table 1 Values of the overpotential and equilibrium electrode potential for hydrogen evolution process on pure Ni, Ni/RuO₂ and Ni/PdO/RuO₂ electrodes at 363 K

Electrode	K_{H_2O} (T=363 K)	E_e / V	E / V	η / mV
Ni			-1.664	710
Ni/RuO ₂	3.8×10^{-13}	-0.954	-1.418	464
Ni/PdO/RuO ₂			-1.293	339

mV,比Ni网电极低371 mV,表明Ni/PdO/RuO₂复合电极具有较高的析氢催化活性。

由图4还可以看出,电流密度大于3 kA·m⁻²时,Ni/PdO/RuO₂阴极电位更正于Ni/RuO₂电极和Ni网电极,即Ni/PdO/RuO₂电极的析氢性能更好于Ni/RuO₂和Ni网电极,其原因可能是PdO中间层的加入,使得Ni/PdO/RuO₂复合型活性阴极的比表面积较Ni/RuO₂阴极和Ni网大大提高,从而降低真实电流密度,析氢过电位降低;同时,由于PdO具有高催化活性,PdO过渡层的加入使Ni/PdO/RuO₂复合电极的析氢性能比Ni/RuO₂电极更佳。

图5为纯Ni电极、Ni/RuO₂和Ni/PdO/RuO₂电

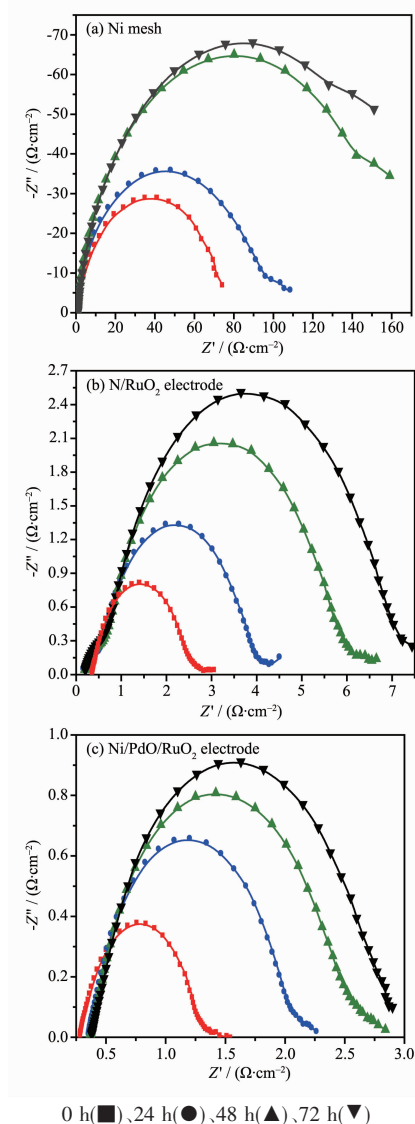


图5 Ni网阴极和活性阴极在循环伏安法循环不同时间后的交流阻抗谱

Fig.5 Nyquist plots of the impedance of Ni mesh and various cathodes at different voltammetric cycles

极在温度为 363 K、阴极极化电位为 -1.10 V(vs SCE) 下循环 0、24、48、72 h 后的交流阻抗谱。分析发现, Ni 网、Ni/RuO₂ 和 Ni/PdO/RuO₂ 电极在测量频率范围内都出现一个典型的阻抗半圆, 反映的是与双电层电容并联的电荷传递电阻^[28-30]。从阻抗半圆的直径可以看出, 在同一测试条件下, Ni/PdO/RuO₂ 复合电极上析氢的电荷传递电阻比纯 Ni 电极和 Ni/RuO₂ 电极小得多, 即析氢反应更容易在 Ni/PdO/RuO₂ 复合电极上进行。另外, 可用图 6 简单的 RC 等效电路对交流阻抗谱进行拟合, 其中 R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示电荷传递电阻, 并联双电层电容 CPE 表明“弥散效应”存在, 结果如表 2 所示。



图 6 电极阻抗曲线拟合所用等效电路

Fig.6 Equivalent circuit for fitting Nyquist plot of electrode

由表 2 可知, 纯 Ni 网阴极在氯碱工业电解液中的电荷传递电阻的变化率为 155%, Ni/RuO₂ 电极 为 143%, 而 Ni/PdO/RuO₂ 复合电极为 130%, 即 Ni/PdO/RuO₂ 复合电极的电荷传递电阻变化率小于 Ni/RuO₂ 电极电荷传递电阻变化率, 远小于 Ni 网电荷传递电阻变化率; 伏安法循环 72h 后, Ni/PdO/RuO₂ 复合电极的电荷传递电阻变化最小。由此可见, Ni/PdO/RuO₂ 复合电极涂层活性最为稳定。

表 2 交流阻抗谱图拟合参数

Table 2 Parameters obtained from fitted Nyquist plots

Electrode	t / h	$R_s /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct} /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$C_d /$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Ni/PdO/RuO ₂	0	0.290 3	1.073	0.037 23
	24	0.361 2	1.812	0.027 29
	48	0.372 5	2.339	0.028 92
	72	0.386 4	2.468	0.025 83
Ni/RuO ₂	0	0.164 3	0.730 4	0.022 82
	24	0.143 6	1.148	0.011 58
	48	0.151 2	1.644	0.009 731
	72	0.171 3	1.774	0.006 667
Ni	0	0.711 2	74.79	0.001 159
	24	0.303 3	99.59	0.001 199
	48	0.347 6	174.6	0.001 591
	72	0.712 4	190.7	0.001 163

R_s : Solution resistance; R_{ct} : Charge transfer resistance; C_d : Electric double layer capacitance.

已知纯汞电极的双电层电容值为 $20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并以此为基准计算电极的真实表面积^[31]。由 $S_{\text{real}} = C_d / (20 \mu\text{F})$ 和 $r_{\text{roughness}} = S_{\text{real}} / S_{\text{surface}}$ ($S_{\text{surface}} = 1 \text{ cm}^2$) 可知, Ni 网阴极、Ni/RuO₂ 和 Ni/PdO/RuO₂ 电极的粗糙度分别为 79.56、1140.85 和 1861.30, Ni/PdO/RuO₂ 复合型电极的粗糙度约是 Ni/RuO₂ 电极的 1.63 倍, 是纯 Ni 网电极的 32.12 倍, 表明电极中 PdO、RuO₂ 的存在增加了电极的表面粗糙度, 从而提高了析氢性能。从 $S_{\text{real}} \propto C_d$ 可知, 双电层电容值与真实表面积成正比关系, 循环伏安法循环 72 h 后, 纯 Ni 网的双电层电容值没有多大变化, Ni/RuO₂ 电极的双电层电容值减小 70.8%, 而 Ni/PdO/RuO₂ 电极的双电层电容值只减小 30.6%, 表明 PdO 中间层的加入使 Ni/PdO/RuO₂ 电极的表面结构不易被破坏, 大大提高电极稳定性和使用寿命, 其机理可能是因为 Pd 与 Ni 是同族元素, 与 Ru 是同一周期元素, Pd 与 Ni、Ru 的性质相似, 所以 PdO 的加入增强了 RuO₂ 活性涂层与 Ni 网基体的结合力, 改善电极的整体稳定性, 提高 Ni/PdO/RuO₂ 电极的抗电流冲击能力, 使活性层不易脱落。

3 结 论

(1) PdO 中间层的引入使得 Ni 基与外层 RuO₂ 之间的结合力增强, 从而使得 Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极的析氢过电位大幅度降低, 同时稳定性增强。

(2) Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极电极中 Pd、Ru 元素含量占电极质量分数分别为 1.25% 和 1.71%, 且起到提高稳定性和催化活性的主要形式分别为 PdO 和 RuO₂。

(3) Ni/PdO/RuO₂ 复合型活性阴极表面粗糙度比 Ni 网增大 31.12 倍, 是析氢性能提高的另一主要原因。

参考文献:

- [1] SUN Feng-Ge(孙丰阁). *Chinese J. Chemical Ind.(Zhongguo Huaxue Gongye)*, **2008**, *26*(8):4-8
- [2] Niedbala J, Budniok A. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*(18): 6191-6196
- [3] Gang W, Ning L, Chang S D, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, *83*(2/3):307-314
- [4] Hu W K, Lee J Y. *Int J. Hydrogen Energy*, **1998**, *23*(4):253-257

- [5] Kubisztal A, Budniok A, Lasia A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**32**(9):1211-1218
- [6] Kim D R, Cho K W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(6):2622-2630
- [7] Peng X, Kallum K, Stephanie N. *Chem. Commun.*, **2004**,**24**:2872-2873
- [8] Terezo A J, Pereira E C. *Electrochim. Acta*, **1999**,**44**(25):4507-4513
- [9] Profeti L P R, Profeti D, Olivi P. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(6):2747-2757
- [10] Fierro S, Kapaka A, Comninellis C. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**(1):172-174
- [11] Fachinotti E, Guerrini E, Tavares A C, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2007**,**600**(1):103-112
- [12] Loglio F, Innocenti M, Jarek A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2010**,**638**(1):103-112
- [13] V'azquez-G'omez L, Cattarin S, Guerrierol P. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**(28):8055-8063
- [14] Rashkov R, Arnaudova M, Avdeev G, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(5):2095-2010
- [15] LI Xiao-Ting(李晓婷), WANG Tao(汪 韬), SAI Xiao-Feng(赛晓峰), et al. *Chinese J. Laser & Optoelectronics Progress. (Zhongguo Jiguang & Guangdianzi Jinzhan)*, **2004**,**41**(12):31-33
- [16] Gómez de la Fuente J L, Pérez-Alonso F J, Martínez-Huerta M V. *Catal. Today*, **2009**,**143**(1/2):69-75
- [17] WANG Long-Sheng(汪龙盛), SU Li-Qing(苏丽琴), WANG Chun-Xia(王春霞). *Chinese J. Plating & Finishing(Zhongguo Diandu & Jingshi)*, **2007**,**29**(5):25-29
- [18] Antozzi A L, Bargioni C J, Calderara A, et al. *US Patent*: 2009194411. 2009-08-06.
- [19] Kim K S, Gossmann A F, Winograd N. *Anal. Chem.*, **1974**,**46**(2):197-200
- [20] Brun M, Berthet A, Bertolini J C, et al. *J. Electron. Spectros. Related Phenom.*, **1999**,**104**(1/2/3):55-60
- [21] Villullas H M, Mattos Costa F I, Bulhes L O S. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(33):12898-12903
- [22] Freitas R G, Oliveira R T S, Santos M C, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**(15):1906-1910
- [23] Freitas R G, Santos M C, Oliveira R T S, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**158**(1):164-168
- [24] Freitas R G, Marchesi L F, Oliveira R T S, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**171**(2):373-380
- [25] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd Ed.* Minnesota: Perkin-Elmer Corp., **1992**.107
- [26] Kotz E R, Stucki S. *J. Appl. Electrochem.*, **1987**,**17**(6):1190-1197
- [27] Kellenberger A, Vasilcsin N, Brandl W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**32**(15):3258-3265
- [28] Lasia A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1993**,**18**(7):557-560
- [29] YAO Ai-Li(姚爱丽), LÜ Gui-Qin(吕桂琴), HU Chang-Wen(胡长文). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(6):1099-1102
- [30] CAO Yin-Liang(曹寅亮), WANG Feng(王 峰), LIU Jing-Jun(刘景军), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(10):1979-1984
- [31] HENG Jiang-Feng(盛江峰), MA Chun-An(马淳安), ZHANG Cheng(张 诚). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(18):2087-2091