

炭载 Pd-Fe 合金催化剂的制备及电催化氧还原活性

王彦恩¹ 曹 爽^{*1} 刘书静¹ 冯 涛¹ 刘 宁¹ 唐亚文^{*2} 陆天虹²

(¹ 河北农业大学理学院, 河北农业大学现代科技学院, 保定 071000)

(² 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210097)

摘要: 研究了用 NH_4Cl 作配位剂的配位还原法来制备的 Pd-Fe/C 催化剂, 发现由于 NH_4Cl 能与 Pd 形成配合物, 使 PdCl_2 的还原电位负移, 与 FeCl_3 的还原电位接近, 从而在低温下制备得到了高合金化程度的 Pd-Fe/C 催化剂。XPS 表征结果表明: Pd 与 Fe 形成合金后, Pd 的电荷密度的减少, 增加了 Pd^0 的含量。因此, 得到的 Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性比用相同方法制得的 Pd/C 催化剂高, 而且该催化剂对甲醇氧化没有电催化活性。

关键词: 催化剂; 配位还原法; 还原电位; 合金化程度; 氧还原

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)01-0023-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.024

Carbon Supported Alloy Pd-Fe Catalyst: Preparation and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction

WANG Yan-En¹ CAO Shuang^{*1} LIU Shu-Jing¹ FENG Tao¹

LIU Ning¹ TANG Ya-Wen^{*2} LU Tian-Hong²

(¹ Department of Morden Science & Technology, College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding, Hebei 071000, China)

(² School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The Pd-Fe/C catalyst was prepared by the complexing reduction method using NH_4Cl as the complex agent at the low temperature. The high alloy Pd-Fe/C catalyst Pd and Fe could be prepared at low temperature due to the complex formation by NH_4Cl and Pd, which leads to a negative shift for the reduction potential of PdCl_2 , making the reduction potential of PdCl_2 closer to that of FeCl_3 . The XPS results show that the alloying of Pd with Fe could affect the binding energies of Pd and increase the content of Pd^0 in the catalyst. Thus, the electrocatalytic activity of the Pd-Fe/C catalyst obtained for the oxygen reduction is higher than that of the Pd/C catalyst prepared with the same method. Furthermore, this Pd-Fe/C catalyst has no electrocatalytic activity for the methanol oxidation.

Key words: catalyst; complexing reduction method; Pd-Fe/C catalyst; reduction potential; high alloy; oxygen reduction

0 前 言

DMFC 由于甲醇来源丰富、价格低廉、贮存与携带方便, 且能量密度高等特点, 有良好的应用前景^[1]。Pt/C 催化剂是目前 DMFC 中主要使用的阴极

电催化剂, 但 Pt 对甲醇氧化有很好的电催化活性, 甲醇渗透至阴极在阴极形成“混合电位”, 且甲醇氧化产物 CO 对催化剂有毒化作用而使 Pt/C 阴极催化剂对氧还原的电催化性能降低, 加上 Pt 资源有限^[2], 因此, 研究对氧还原有高电催化活性和价格低

收稿日期: 2014-05-12。收修改稿日期: 2014-10-17。

国家自然科学基金项目(No.21073094, 21273116, 61171015)和江苏高校优势学科建设工程(No.10KJB150007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: caoshuang96@163.com

廉的抗甲醇的 DMFC 的阴极催化剂,无论在基础研究领域还是对 DMFC 的商品化开发均具有极其重要的意义^[3-5]。

在众多催化剂中,Pd 催化剂对氧还原有好的电催化性能,但对甲醇氧化无电催化活性^[6]。而且与 Pt 相比,Pd 来源较丰富,价格便宜,因此,Pd 作为 DMFC 中的阴极催化剂引起了研究者广泛兴趣。但 Pd 催化剂对氧还原的电催化活性要比 Pt 催化剂低,因此,许多研究都集中在 Pd 基复合催化剂方面。载体上高度分散的 Pd-Fe 纳米颗粒,已经引起了人们的广泛重视^[7-25]。

这些有关 Pd 与过渡金属 Fe 形成合金化的催化剂,首先用传统化学方法还原,然后 500~900 °C 高温热处理促进合金形成^[7,21-22,26-27]。但是,高温热处理,会导致颗粒聚集,降低催化剂的表面积及催化活性。相比较而言,可以通过直接热分解有机金属前驱体获得 Pd-Fe 合金纳米颗粒^[10,24,28],但是此方法材料昂贵,限制了它的广泛应用。

本工作用配位还原法在低温下合成合金化程度较高、粒径较小的 Pd-Fe/C 催化剂,与 Pd/C 催化剂相比,Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的起始电位提高了将近 90 mV。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Vulcan XC-72 活性炭(美国 Cabot 公司)和 Nafion(全氟聚苯乙烯磺酸)溶液(5wt%,美国 Sigma-Aldrich 化学公司产品)均直接使用;氯化钯,上海试剂一厂,分析纯;其余试剂均为分析纯试剂,所有溶液均用三次蒸馏水配制。

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和常用的三电极电化学池进行。工作电极为瑞士万通的 Auto-Lap 旋转圆盘电极,其基体为玻碳电极(直径 3 mm),用 Pt 片作为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,文中所引用的电位均相对于 Ag/AgCl 电极。用高分辨电子显微镜(HRTEM,JEM-2100,加速电压 200 kV)表征了产物的形貌和微观结构。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)用 JY/T 015-1996 感耦等离子体原子发射光谱仪。X-射线衍射(XRD)测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA,Cu K α 射线源为光源($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)。紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱测量用德国 Perkin-Elmer 公司的

Lambda17 型 UV-Vis 吸收光谱仪进行。

1.2 催化剂的制备

将 4.78 mmol XC-72 活性炭加入 3.13 mL 0.450 4 mol·L⁻¹ 的 PdCl₂ 水溶液,超声 10 min,得活性炭和 PdCl₂ 的悬浊液。将 1.50 mmol NH₄Cl 和 2.02 mmol H₃BO₃ 溶解在 10 mL 水中,然后加入活性炭和 PdCl₂ 悬浊液中,搅拌均匀后再加入 3 mL 0.015 7 mol·L⁻¹ FeCl₃,继续超声 1 h,得到混合物悬浊液,将 1.06 mmol NaBH₄ 加入 10 mL 水中,搅拌、90 °C 水浴中,将上述悬浊液缓慢滴加到 NaBH₄ 水溶液中,继续搅拌 1 h,使 PdCl₂ 和 FeCl₃ 与还原剂 NaBH₄ 完全反应后,用三次蒸馏水洗多次,最后,在真空条件下 55 °C 干燥,即制得含质量分数为 20% Pd 的 Pd-Fe/C 催化剂。

Pd/C 催化剂的制备方法同上,只是不加 FeCl₃。

1.3 电化学测试

工作电极的制备:玻碳电极在使用前依次用 6# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 抛光粉抛光至镜面后,在三次蒸馏水中超声洗涤后备用。然后将 2.5 mg Pd/C 或 Pd-Fe/C 催化剂与 0.4 mL 水、0.3 mL 乙醇和 0.05 mL Nafion 溶液配制成悬浮液,超声分散 30 min,移取 3 μL 悬浮液至电极表面,50 °C 干燥后得工作电极。其 Pd 载量为 28 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

在进行电化学测量时,电解液为 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液,溶液温度控制在 30 $\pm$ 1 °C。线性扫描时,工作电极转速:2 000 r·min⁻¹,电位扫描速率:5 mV·s⁻¹。测量前,先通高纯氮 20 min,以除去溶液中的氧,在进行氧还原测量前,通氧 20 min,以使溶液中含饱和氧。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构与制备机理表征

图 1 为 PdCl₂ 溶液和 PdCl₂+NH₄Cl+H₃BO₃ 溶液的 UV-Vis 吸收光谱。由图可知,PdCl₂ 水溶液在 419,237 和 207 nm 处有 3 个特征吸收峰(曲线 a)。PdCl₂ 溶液中加入 NH₄Cl+H₃BO₃ 后,PdCl₂ 的特征吸收峰消失(曲线 b),而在 294 nm 处出现一个新的特征吸收峰。这是由于 NH₄Cl 在 H₃BO₃ 缓冲溶液中主要以 NH₃·H₂O 形式存在,NH₃·H₂O 与 Pd²⁺能形成 [Pd(NH₃)₄]²⁺配离子,因此,PdCl₂ 的特征吸收峰消失,而出现 [Pd(NH₃)₄]²⁺的特征吸收峰。这证明了 Pd²⁺在这种体系中能形成配合物。

图 2 为玻碳电极在含 0.005 5 mol·L⁻¹ PdCl₂ 和

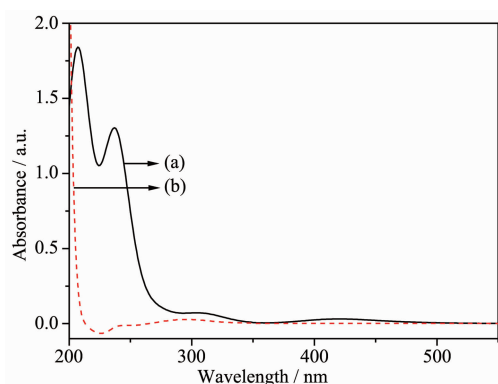


图 1 (a) PdCl_2 溶液和(b) $\text{PdCl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of PdCl_2 in (a) without NH_4Cl and H_3BO_3 and (b) with NH_4Cl and H_3BO_3 solution

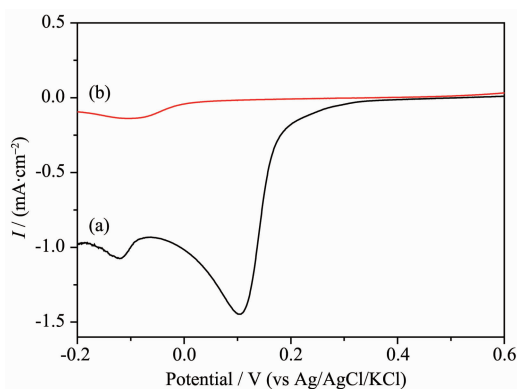


图 2 玻碳电极在含(a) $0.005\ 5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{PdCl}_2$ 和(b) $0.005\ 5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{PdCl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 的 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KCl}$ 溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig.2 Linear sweeping voltammograms of (a) $0.005\ 5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{PdCl}_2$ and (b) $0.005\ 5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{PdCl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ at the glassy carbon electrode ($0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KCl}$ solution)

$0.005\ 5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{PdCl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 的 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KCl}$ 水溶液的线性扫描伏安曲线。由图可见, PdCl_2 在纯水溶液中的起始还原电位位于 $0.2\ \text{V}$ 附近 (曲线 a), 而在含 $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 后起始还原电位位于 $0\ \text{V}$ 附近(曲线 b), 比 PdCl_2 纯水溶液中负移了 $300\ \text{mV}$ 左右。而 FeCl_3 在纯水溶液中和在含 $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液中的起始还原电位都位于 $-0.1\ \text{V}$ 附近。 PdCl_2 起始还原电位的负移, 是由于 PdCl_2 与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 形成配合物引起的。由于 PdCl_2 和 FeCl_3 起始还原电位差变小, 这意味着在 NH_4Cl 和 H_3BO_3 混合溶液中, Pd 和 Fe 基本上可在相同的电位下还原得到, 因此, 在 NH_4Cl 和 H_3BO_3 混合溶液中, 当用还原剂还原 PdCl_2 和 FeCl_3 时, Pd 和 Fe 基本上可同时还原出来,

成核和增长速率也基本相同。因此, Fe 较容易进入对方晶格形成合金, 使制得的 Pd-Fe/C 催化剂中 Pd-Fe 粒子的合金化程度较高。

图 3 为 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂的 EDS 谱。其中 2 种催化剂中 Pd 的质量百分数分别为 19.96% 和 20.03% , 表明加入的 Pd 和 Fe 几乎完全被还原出来。 Pd-Fe/C 催化剂 EDS 谱中 Pd 与 Fe 的原子比为接近 $3:1$, 与理论值很接近, 表明 Pd 和 Fe 几乎被完全还原出来, 并且图谱中没有发现 B 的残留。通过电感耦合等离子体测试制备的 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂中 Pd 和 Fe 的实际含量, 测试结果中 Pd 约为 19.89 和 19.19% , Fe 约为 3.3% , Pd 与 Fe 的原子比为接近 $3:1$ 。表明 Pd 和 Fe 几乎被完全还原出来, 与 EDS 测试结果基本一致。

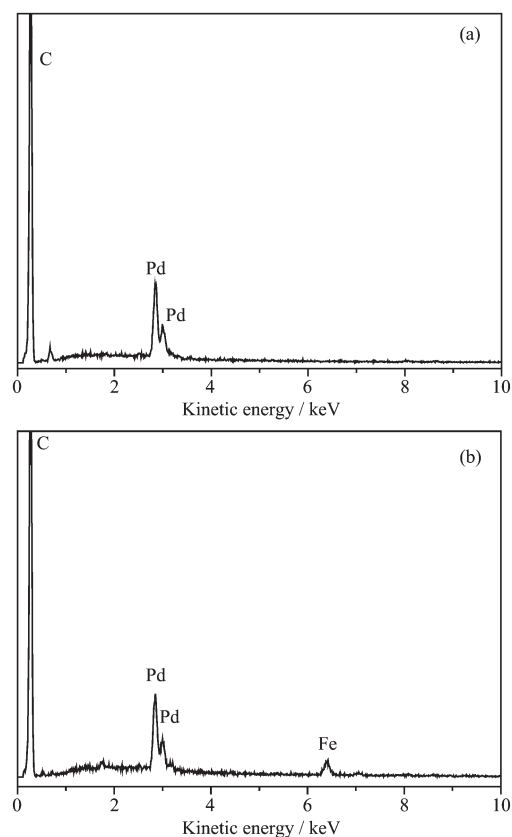


图 3 (a) Pd/C 和(b) Pd-Fe/C 催化剂的 EDS 谱

Fig.3 EDS spectrum of the (a) Pd/C and (b) Pd-Fe/C catalyst

图 4 为 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂的 XRD 图。在 Pd/C 催化剂的 XRD 图中 (曲线 a), 可观察到在 2θ 为 24.7° 处碳(002)晶面的衍射峰。其他衍射峰的 2θ 值为 39.68° , 45.42° , 67.10° 和 80.42° , 它们分别相应于具有面心立方结构的 Pd 晶体的 $\text{Pd}(111)$ 、 Pd

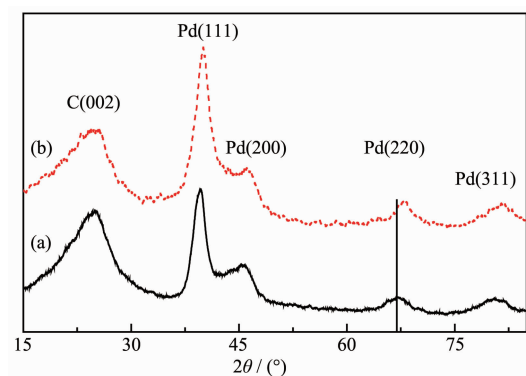


图 3 (a) Pd/C 和(b) Pd-Fe/C 催化剂的 EDS 谱
Fig.3 EDS spectrum of the (a)Pd/C and (b) Pd-Fe/C catalyst

(200)、Pd(220)和 Pd(311)的晶面衍射峰,表明 Pd/C 催化剂中的 Pd 粒子以面心立方结构形式存在。在 Pd-Fe/C 催化剂的 XRD 图中(曲线 b),Pd 衍射峰峰位比 Pd/C 催化剂的明显正移,这一方面表明 Pd-Fe/C 催化剂中的 Pd-Fe 粒子也具有面心立方晶体结构,另一方面,表明有部分 Fe 已进入 Pd 的晶格,与 Pd 形成合金,因为 Fe 的原子半径要比 Pd 小,因此,Fe 进入 Pd 晶格后,使 Pd 衍射峰的 2θ 值变大,发生晶格收缩。另外,在 Pd-Fe/C 催化剂的 XRD 图中没有观察到 Fe 或 Fe_2O_3 的特征峰,表明没有进入 Pd 晶格的 Fe 或 Fe_2O_3 是以无定形的形式存在。由 XRD 图计算得的 2 种催化剂的结构数据列于表 1。

表 1 Pd/C 及 Pd-Fe/C 催化剂的晶体结构参数
Table 1 Structure parameters of (a) Pd-Fe/C and (b) Pd-Fe/C catalysts

	Pd/C	Pd-Fe/C
Average size of Pd particles / nm	3.77	4.5
Lattice parameter / nm	0.389 0	0.386 5
Fe atomic fraction in PdFe / %	—	16.03
Relative crystallinity	1.18	1.64

由图 4 数据通过高斯拟合的方法^[29],由 Pd(220) 晶面衍射峰,利用公式(1),计算得 Pd-Fe/C 催化剂中 Pd-Fe 粒子的晶格常数是 0.386 5 nm,这与用高温 500 °C 热处理制备的合金 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂晶格常

数很接近,根据 Vegard 定律^[30],利用公式(2),计算得 Pd-Fe 合金中与 Pd 形成合金的 Fe 的原子分数(相对于 Pd)是 16.03%,而 Pd-Fe/C 催化剂的 EDS 谱图中得到 Pd 和 Fe 的原子比为 3:1,即 Fe 的原子分数为 25%,这说明在 Pd-Fe/C 催化剂中存在着 2 种形态的 Fe:一种为合金态,另一种为非合金态。而用普通 NaBH_4 还原方法制备得 Pd-Fe 催化剂中,与 Pd 形成合金的 Fe 的原子分数($x_{\text{Fe}}=3.7\%$)^[16],以上结果说明配位还原法可以制备高合金化的 Pd-Fe/C 催化剂,见表 2。

$$\alpha = \sqrt{2} \lambda / \sin \theta \quad (1)$$

$$\alpha = \alpha_0 - \kappa x_{\text{Fe}} \quad (2)$$

式中: α 为 Pd-Fe 合金的晶格常数, α_0 为纯 Pd 晶格常数(0.389 0 nm), κ 为常数(0.0156 nm), x_{Fe} 为与 Pd 形成合金的 Fe 的原子分数, λ 为射线源的入射波长(0.154 2 nm), θ 为衍射角。

如图 5 所示,用透射电镜(高倍 HRTEM)对制备的 Pd/C 和 Pd-Fe/C 催化剂进行了表征,从图 5 可以看到,催化剂中 Pd-Fe 粒子和 Pd 粒子良好的分散在碳载体上,并且尺寸分布集中,平均粒径 5 nm。HRTEM 的研究显示出 Pd-Fe 金属纳米粒子为均一的单相合金结构(图 5b)。

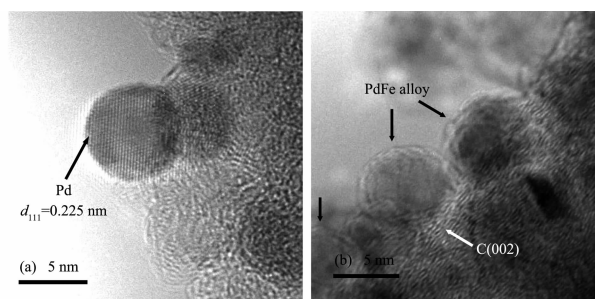


图 5 (a) Pd/C 和(b) Pd-Fe/C 催化剂的 HRTEM 图
Fig.5 HRTEM images of (a) Pd/C and (b) Pd-Fe/C catalysts

图 6 为 Pd/C、Pd-Fe/C 催化剂中 Pd3d 的 XPS 谱。在每个催化剂的 Pd3d 谱中都有 2 个谱峰,位于 336.0 和 341.0 eV 左右,分别对应于 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 和 $\text{Pd}3d_{3/2}$ 的结合能^[31-33]。由图可知,Pd-Fe/C 催化剂的

表 2 Pd-Fe/C 催化剂的组成
Table 2 Composition of Pd-Fe/C catalyst

	Atomic fraction of Fe in the Pd-Fe/C Catalyst / %	Atomic fraction of alloying Fe / %
Complexing reduction method	25	16
NaBH_4 reduction	25	3.7

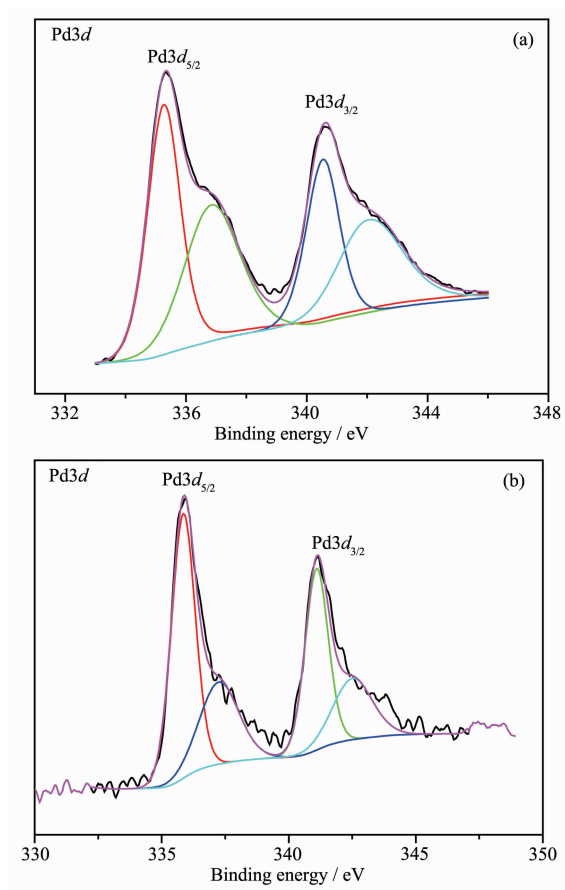


图 6 (a) Pd/C, (b) Pd-Fe/C 催化剂 Pd3d 的 XPS 谱
Fig.6 XPS spectra of (a) the Pd/C, (b) Pd-Fe/C- catalysts in the Pd3d region

Pd3d_{5/2} 结合能在 335.8 eV, 而 Pd/C 催化剂中 Pd3d_{5/2} 谱峰出现在 335.4 eV, 说明 Pd-Fe/C 催化剂中的 Pd3d_{5/2} 电子结合能比 Pd/C 高 0.43 eV, 表明了 Pd-Fe/C 催化剂中 Pd 的电荷密度的减少, 这是由于 Fe 的电负性强, 在 Pd-Fe 合金中, Pd 的电子部分转移到 Fe 上。Osaka 等^[34]也报道过相似的结论。这可能就是 Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化性能高于 Pd/C 催化剂的原因。

通过高斯拟合, 把每个 Pd3d_{5/2} 能谱峰分成 2 个对应于 335.5 和 337.5 eV 的谱峰, 它们对应 Pd⁰ 和 Pd^{II} 的结合能^[35]。而不同价态的 Pd 的含量通过高斯拟合峰的积分面积得到。Pd/C、Pd-Fe/C 催化剂中的不同价态的 Pd 的含量和结合能列于表 3 中。从表 3 中可以看出 Pd/C 催化剂中 Pd⁰ 的含量仅为 51.1%, 远小于 Pd-Fe/C 催化剂中的 Pd⁰ 的含量。许多研究已经证明 Pd 比 Pt 更易氧化^[36-37], Pd 作为电催化剂稳定性不高。然而 Fe 的加入, 有利于 Pd 抗氧化性能的增强, 因此, Pd 与 Fe 形成合金后, 增加了 Pd⁰

的含量而提高了 Pd 对氧还原的电催化活性。

表 3 不同形态的 Pd 的含量及其结合能

Table 3 Binding energies and relative intensities of Pd⁰ and Pd^{II}

Catalyst	Species	Binding energy of Pd3d _{5/2} / eV	Relative intensity / %
Pd/C	Pd ⁰	335.3	51.1
	Pd ^{II}	336.9	48.9
Pd-Fe/C	Pd ⁰	335.9	77.0
	Pd ^{II}	337.3	33.0

2.2 Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化性能

图 7 为不同催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中的线性扫描伏安曲线。由图可见, 在 Pd/C、Pd-Fe/C 催化剂电极上, 氧还原的起始还原电位分别为 0.50 V 和 0.59 V, Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的起始还原电位要比 Pd/C 催化剂正 90 mV, 表明 Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化性能要好于 Pd/C 催化剂。由 TEM 表征得 Pd-Fe/C 催化剂与 Pd/C 催化剂中 Pd 粒子的粒径相近, 因此, Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化活性高于 Pd/C 催化剂的原因不是 Pd 粒子结构引起的, Fe 与 Pd 之间合金化形成极大的提高了对氧还原的电催化活性。

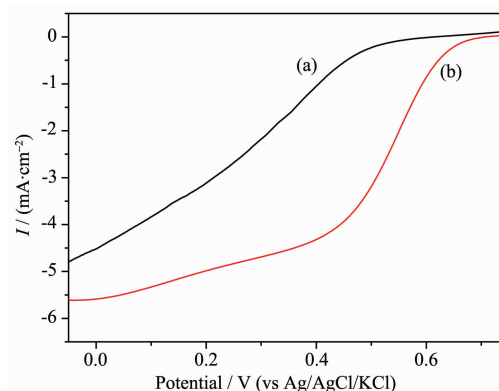


图 7 (a) Pd/C 催化剂和(b) Pd-Fe/C 催化剂电极在含饱和和氧的 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig.6 Linear sweep voltammograms of (a) the Pd/C and (b) Pd-Fe/C catalyst electrodes in the 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄ solution with saturated oxygen

图 8 是 Pd-Fe/C 催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液(a 曲线)和含甲醇的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液(b 曲线)中的线性扫描曲线。实验表明, 当电解液中有甲醇或没有甲醇时, Pd-Fe/C 催化剂在含饱和和氧的 HClO₄ 溶液中的线性扫描伏安曲线

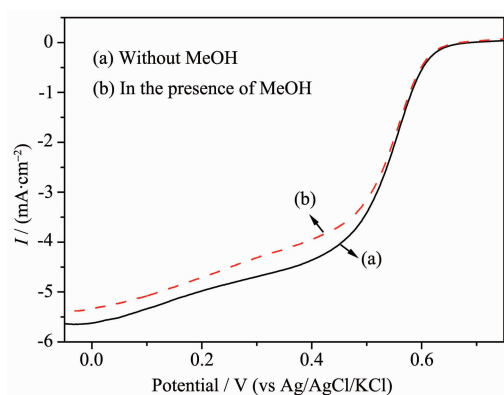


图 8 Pd-Fe/C 催化剂电极在含(a)非甲醇和(b)甲醇的氧气饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中的线性扫描曲线

Fig.8 Linear sweep voltammograms of the Pd-Fe/C catalyst electrodes in the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ solution (a) without MeOH and (b) in the presence of MeOH with saturated oxygen

基本一样,而且没有观察到甲醇的氧化峰,表明 Pd-Fe/C 催化剂对甲醇氧化没有电催化活性,因此,Pd-Fe/C 催化剂是一种很好的 DMFC 的阴极催化剂。

3 结 论

由于 NH_4Cl 能与 Pd 形成配合物,使 PdCl_2 还原电位负移,当用还原剂还原 PdCl_2 和 FeCl_3 时,由于 PdCl_2 和 FeCl_3 起始还原电位差变小,则 Pd 和 Fe 成核及增长速率也基本相同,Fe 较容易进入 Pd 晶格,从而在低温下制备了合金化程度较高的 Pd-Fe/C 催化剂。与 Pd 形成合金的 Fe 能增加 Pd 的电子云密度,使催化剂中 Pd^0 的含量增加,因此,提高了 Pd 催化剂对氧还原的电催化性能。

参考文献:

- [1] Appleby A J, Lloyd A C, Dyer C K. *Sci. Am.*, **1999**,**281**(1): 72-77
- [2] Zhang L, Zhang J J, Wilkinson D P, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**156**(2):171-182
- [3] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**,**56**(1-2):9-35
- [4] Demirci U B. *J. Power Sources*, **2007**,**173**(1):11-18
- [5] Wang B. *J. Power Sources*, **2005**,**152**(1):1-15
- [6] LI Xu-Guang(李旭光), XING Wei(邢巍), LU Tian-Hong(陆天虹), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2003**,**7**(24):1246-1250
- [7] Shao M H, Sasaki K, Adzic R R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(11):3526-3527
- [8] Song S Q, Wang Y, Tsiakaras P, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**78**(3/4):381-387
- [9] Jin Y X, Ma C N, Shi M Q, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**,**7**(4):3399-3408
- [10] Wang H, Ji S, Wang W, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**,**7**(4):3390-3398
- [11] Trinh Q T, Yang J H, Lee J Y, et al. *J. Catal.*, **2012**,**291**:26-35
- [12] Pires F I, Villullas H M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37** (22):17052-17059
- [13] Li A Z, Zhao X, Hou Y N, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**,**111**:628-635
- [14] Zhang Z Y, More K L, Sun K, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23** (6):1570-1577
- [15] Yin S B, Cai M, Wang C X, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(2):558-563
- [16] Neergat M, Gunasekar V, Rahul R. *J. Electroanal. Chem.*, **2011**,**658**(1/2):25-32
- [17] Alexeyeva N, Sarapuu A, Tammeveski K, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**(19):6702-6708
- [18] Yang J H, Zhou W J, Cheng C H, et al. *Appl. Mat. Interfaces*, **2010**,**2**(1):119-126
- [19] Wang W, Wang R F, Ji S, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195** (11):3498-3503
- [20] Tang Y W, Cao S, Chen Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**256** (13):4196-4200
- [21] Yeh Y C, Chen H M, Liu R S, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21** (17):4030-4036
- [22] Tarasevich M R, Zhutaeva G V, Bogdanovskaya V A, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**(15):5108-5118
- [23] Xu J, Lü X S, Li J D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**225**:36-45
- [24] Pan Y, Zhang F, Wu K, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(4):2993-3000
- [25] Wang C, Markovic N M, Stamenkovic V R. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(5):891-898
- [26] Vondrova M, Burgess C M, Bocarsly A B. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(9):2203-2212
- [27] Wang R, Liao S, Fu Z, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**, **10**(4):523-526
- [28] Li W Z, Haldar P. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**(6):1195-1198
- [29] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N. *J. Catal.*, **1995**, **154**(1):98-106
- [30] Antolini E, Cardellini F. *J. Alloys Compd.*, **2001**,**315**(1/2): 118-122
- [31] Zhang L, Lee K, Zhang J. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**(9): 3088-3094
- [32] Wang W, Zheng D, Du C, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**167** (2):243-249
- [33] Tang Y, Zhang L, Wang Y, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **162**(1):124-131
- [34] Tominaka S, Mommab T, Osaka T. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**(14):4679-4686
- [35] Dumbuya K, Denecke R, Steinruck H P. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**,**348**(2):209-213
- [36] Zhang L, Tang Y, Bao J, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**162** (1):177-179
- [37] Persson K, Ersson A, Jansson K, et al. *J. Catal.*, **2005**,**231** (1):139-150