

用于质子交换膜燃料电池抗 CO 的 Pt-CeO₂/C 催化剂的制备和表征张海艳^{1,2}, 林 瑞^{1,3,b}, 曹春晖^{1,3}, 马建新^{1,2,3,a}¹ 同济大学新能源汽车工程中心, 上海 201804² 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237³ 同济大学汽车学院, 上海 201804

摘要: 采用一步沉淀法, 制备了纳米级 Pt-CeO₂/C 电催化剂。透射电镜和 X 射线衍射表征结果表明, 制备的催化剂 Pt 颗粒均匀分散于碳载体表面, 其粒径主要分布于 1.5~2.5 nm。将 Pt-CeO₂/C 催化剂制备成质子交换膜燃料电池膜电极, 经循环伏安和单电池极化曲线测试发现, Pt-CeO₂/C 催化剂性能与 Pt/C 催化剂的相当。一氧化碳消除伏安测试和单电池的抗一氧化碳性能测试结果表明, Pt-CeO₂/C 催化剂具有很好的抗一氧化碳氧化性能。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 抗一氧化碳中毒; 铂; 二氧化铈; 电化学比表面积; 一氧化碳消除伏安测试

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-12-14. 接受日期: 2011-01-05.

^a 通讯联系人. Tel/Fax: (021) 69589355; E-mail: jxma@tongji.edu.cn

^b 通讯联系人. Tel/Fax: (021)69589355; E-mail: ruilin@tongji.edu.cn

基金来源: 教育部新教师基金(20070247055); 节能与环保汽车创新引智基地"111 计划"(B08019); 同济大学青年优秀人才基金(2006KJ022); 上海市重点学科建设项目(B303).

Preparation and Characterization of CO Tolerance Pt-CeO₂/C Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

ZHANG Haiyan^{1,2}, LIN Rui^{1,3,b}, CAO Chunhui^{1,3}, MA Jianxin^{1,2,3,a}¹ Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, China² School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China³ School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China

Abstract: The nano-scale Pt-CeO₂/C catalyst was prepared by the co-precipitation method. The results of transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis show that the average size of Pt-CeO₂/C noble metal particles (1.5~2.5 nm) is highly dispersed on the carbon supports. Pt-CeO₂/C and a commercial Pt/C catalyst from Johnson Matthey Company were investigated by cyclic voltammetry and CO-stripping experiment. The cyclic voltammetry test shows that the Pt-CeO₂/C catalyst has similar electrochemical surface area to Pt/C, which indicates that the home-made Pt-CeO₂/C catalyst has high electrocatalytic activity for hydrogen oxidation. From the CO-stripping experiment, the Pt-CeO₂/C catalyst showed very high CO tolerant activity compared to the Pt/C catalyst. We also fabricated the membrane electrode assembly with Pt-CeO₂/C or Pt/C catalyst on the anode (the cathode also used the Pt/C catalyst) and found that Pt-CeO₂/C catalyst showed higher performance than Pt/C catalyst. A tentative mechanism was proposed for a possible role of Ce as a co-catalyst in the Pt/C system for CO electrooxidation.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; carbon monoxide tolerance; platinum; ceria; electrochemical surface area; carbon monoxide-stripping

Received 14 December 2010. Accepted 5 January 2010.

^a Corresponding author. Tel/Fax: +86-21-69589355; E-mail: jxma@tongji.edu.cn

^b Corresponding author. Tel/Fax: +86-21-69589355; E-mail: ruilin@tongji.edu.cn

This work was supported by the Doctoral Program of Higher Education (20070247055), the 111 Project (B08019), the Program for Young Excellent Talents at Tongji University (2006KJ022), and the Shanghai Leading Academic Discipline Project (B303).

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因具有室温快速启动、无电解质流失、比功率和比能量高等优点而备受关注^[1]。然而 PEMFC 的产业化依然面临诸多挑战, 如阴极侧氧气的电催化氧化动力学过程较慢, 阳极电催化剂易被杂质气体毒化等。电催化剂的性能直接影响燃料电池的稳定性、使用性和制备成本, 是研制燃料电池的关键材料之一, 目前广泛使用的是 Pt 基催化剂。PEMFC 的燃料氢多来自重整气, 重整气中 0.0001% 的 CO 就足以使 Pt/C 催化剂中毒失效^[2], 从而导致电池性能大幅下降。添加第二种活性组分可有效缓解 Pt 催化剂的中毒。已见报道的催化剂有 PtRu^[3-8], PtMo^[9-12], PtSn^[13,14], PtW^[15], PtIr^[16], PtRuOs^[17], PtRuW^[18] 和 PtSnMo^[19] 等。其中 PtRu/C 催化剂性能最优, 是使用最普遍的阳极催化剂, 但价格比较昂贵, 因此探索成本低廉、制备方法简单的抗 CO 中毒催化剂显得尤为重要。过渡金属的添加因具有双金属间的协同效应而起到防止 Pt 颗粒聚集的作用, 有助于催化剂稳定性的提高^[20,21]。此外, 今年的十二五《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006-2020年)》中也把制备高效、长寿命的抗 CO 电催化剂作为一个重要的研究方向。

我国稀土资源丰富, 其中 Ce 因其特殊的萤石结构而备受关注, 在还原气氛中很容易被氧化为低价或缺氧型氧化物。它具有储放氧功能, 可提高催化剂效率; CeO₂ 和贵金属之间有协同作用, 可同时促进 CO 氧化和 NO_x 的还原, 其中还原态 Ce 和氧空位在界面起重要作用, 可促进转化反应和烃类水蒸气反应, 从而提高 CO 和烃类的转化率。由于上述优点 CeO₂ 已广泛用于汽车尾气净化^[22], 甲醇低温裂解^[23] 和燃料电池电极材料^[22-29] 等。如 Pu 等^[26] 研究表明 Ce_xPr_{1-x}O₂ 对 CO, CH₃OH, CH₄ 具有很好的氧化能力。Bai 等^[24] 采用两步法合成了 Pt-CeO₂/C 催化剂用于直接甲醇燃料电池中, 发现其抗 CO 中毒性能与 PtRu/C 相似。Xu 等^[27] 将 CeO₂ 应用于 Pt/C 催化剂中, 发现 Ce 的添加使得催化剂上乙醇、丙三醇和乙二醇等醇类物质的氧化活性增加。Yu 等^[23] 发现 CeO₂ 的添加可提高直接甲醇燃料电池阴极催化剂的富氧性和抗甲醇性。Wang 等^[28] 制备了纳米 CeO₂ 均匀混合的 CeO₂-Pt/CNTs 催化剂。结果表明, CeO₂ 的添加使得催化剂上甲醇氧化电流大大提高, 同时 CeO₂ 又使得 CO 的电催化氧化的动力学活性显著提高。这可

能是由于燃料电池在高电流密度条件下, 导致供氧不足, 使电池的性能降低, 而 Pt-CeO₂/C 电催化剂活性较高, 这可能是由于 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 在不同条件下可以贮存/释放氧, 使 Pt 催化剂的储氧量增加所致。在高电流密度条件下释放氧, 供燃料电池发电所需, 所以电池性能提高; 在低电流密度条件下运行时, 由于供应的气量比较充足, 过量的氧可以被纳米级 Pt-CeO₂/C 电催化剂储存, 以备高电流密度下释放出来供电池发电之需。

然而上述报道大多将 Ce 用于阴极催化剂以提高其抗甲醇性能或提高氧的传递性能, 而应用于提高阳极抗 CO 能力的报道却很少。因此本文采用乙二醇还原法一步制备 Pt-CeO₂/C 催化剂, 在保证催化剂活性较高的前提下, 提高其抗 CO 性能, 同时还初步探讨了其抗 CO 中毒机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验所用的碳载体为 XC-72 碳黑 (Cabot 公司, 比表面积为 238 m²/g)。氯铂酸, 硝酸(亚) 铈, 乙二醇和异丙醇均为 AR 试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司; 5% Nafion 溶液和 Nafion-212 膜购自 DuPont 公司。

XC-72 预处理: 用 2.0 mol/L 盐酸在 120 °C 回流处理 4 h, 以去除硫等无机杂质; 用 5.0 mol/L 硝酸在 120 °C 回流进行表面氧化处理 4 h, 以增加表面官能团。过滤, 用去离子水洗涤, 于 100 °C 真空干燥 12 h。

采用乙二醇还原法制备催化剂^[29]。称取一定量预处理过的 XC-72, 并在乙二醇溶液中超声振荡 30 min 制得碳浆, 在快速搅拌下向其中加入 25 ml 0.5 mol/L 的氯铂酸溶液和 0.12 g 硝酸铈, 其中 Pt/(Pt+Ce) 为 40% (质量比), Ce/(Pt+Ce) 为 20% (质量比)。Ce 含量是优化后得到。搅拌浆料 3 h 以上至形成均匀浆液。在 N₂ 保护下滴加 2.0 mol/L 的 NaOH, 调节 pH 至 12, 升温至 120 °C 还原 3 h, 待浆液冷却后, 用 5.0 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 至 3。过滤所得黑色产物用大量去离子水洗涤, 于 80 °C 真空干燥 8 h, 即制得 Pt-CeO₂/C 催化剂。

1.2 催化剂的表征

样品的物相表征在 D/max 2550VB3+/PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (日本理学株式会社) 上进行, 辐射

源为 Cu K_{α} , 管压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 20^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速率 $10^{\circ}/\text{min}$.

采用 JEM-2010 透射电子显微镜 (TEM, 日本电子光学公司) 对催化剂金属粒径及分布进行观察. 加速电压 200 kV, 采用铜网微栅样品架, 样品在无水乙醇中超声分散, 然后负载到样品架上制成电镜样品.

电感耦合等离子体质谱 (ICP) 分析采用美国 Agilent 公司的 7500A ICP 仪进行.

1.3 催化剂的电催化性能评价

催化剂的电催化性能评价在上海辰华 CHI104P 电化学工作站上进行, 采用美国 PINE 公司的 AFMS-LXF 型旋转圆盘电极及装置. 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 涂有催化剂层的玻碳电极为工作电极.

电极催化层的制备过程如下. 将 2.0 mg 催化剂加入 5 ml 称量瓶中, 然后加入 1 ml 质量比为 1:30 的 5% Nafion 溶液和甲醇溶液, 混合超声 30 min. 分散均匀后用微量进样器抽取混合液 10 μl , 滴加到玻碳电极表面, 干燥后进行循环伏安测试, 电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 扫描范围为 0~1.2 V (vs. RHE), 扫描速率为 50 mV/s, 工作温度为室温.

1.4 催化剂的电池性能评价

膜电极的制备及组装见文献[30]. 膜电极面积为 50 cm^2 , 阳极催化剂为自制 Pt-CeO₂/C 催化剂, 载量为 0.4 mg/cm^2 , 阴极催化剂采用 40%Pt/C (Johnson Matthey 公司), 载量为 0.4 mg/cm^2 , 电解质膜采用 Nafion-112 膜 (DuPont 公司). 电池温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 反应气为 H_2 和空气的混合气, 其流量分别为 500 和 2000 ml/min, 压力为 0.1 MPa. 进行 CO 杂质对单电池性能影响测试时采用含有 0.0005% CO 的 H_2 . 反应气经燃料电池反应后尾气中 CO_2 采用天美科技有限公司 GC7890 II 型气相色谱仪分析, 载气为 Ar, 色谱柱为 φ 3 mm \times 3 m 不锈钢柱, 以 TDX-01 为担体.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1 是 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂的 XRD 谱. 从图可以看出, 在 39 $^{\circ}$, 46 $^{\circ}$, 67 $^{\circ}$, 和 81 $^{\circ}$ 处出现特征衍射峰, 分别归属为 Pt 的 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面, 并且 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂上各 Pt 衍射峰强度和位置变化不大. 通过 Scherrer 公式计算得 Pt/C 和

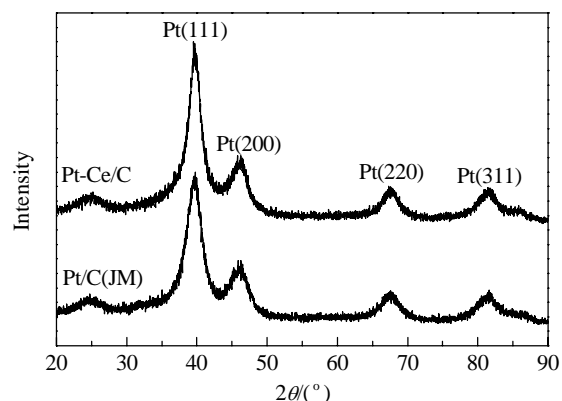


图 1 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Pt/C and Pt-CeO₂/C catalysts.

Pt-CeO₂/C 催化剂上 Pt 粒径分别为 2.3 nm 和 3.2 nm, 可见 Ce 添加并未使催化剂上 Pt 粒径明显增大. 尽管上述样品中未出现 Ce 物种衍射峰, 这可能是由于 Ce 进入 Pt 的晶格, 或 Ce 含量较低, 并且以无定形的形态存在.

图 2 和图 3 分别为催化剂的 TEM 照片及 Pt 粒径分布柱状图. 由图可见, Pt/C 催化剂的平均粒径为 2.5 nm, 主要分布在 1.5~3.5 nm; Pt-CeO₂/C 催化剂平均粒径为 2.5 nm, 主要分布在 1.5~3.0 nm, 与 Pt/C 催化剂相近. 这与 XRD 表征结果一致. 另外, Pt-CeO₂/C 催化剂上 Pt 金属颗粒粒径均匀, 高度分散于碳载体表面上. 但通过 TEM 仍不能区分 Pt 和 Ce 的晶相.

2.2 催化剂的电催化性能

2.2.1 对 H₂ 的氧化活性

图 4 为 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂在硫酸溶液中的循环伏安曲线. 可以看出, Pt-CeO₂/C 催化剂氢脱附峰面积和 Pt/C 催化剂的相近, 但其双电层部分更宽. 从氢的氧化脱附峰计算^[31]得到催化剂 Pt-CeO₂/C 和 Pt/C 的电化学比表面积 (见表 1) 分别为 34.7 和

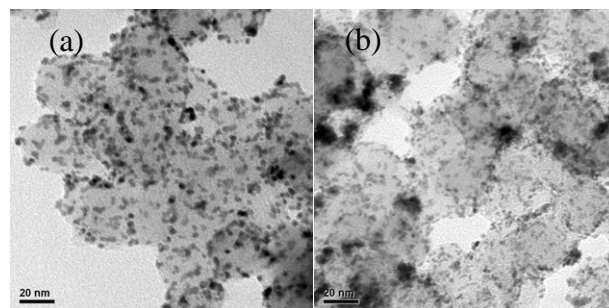


图 2 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂的 TEM 照片

Fig. 2. TEM images for Pt/C (a) and Pt-CeO₂/C (b).

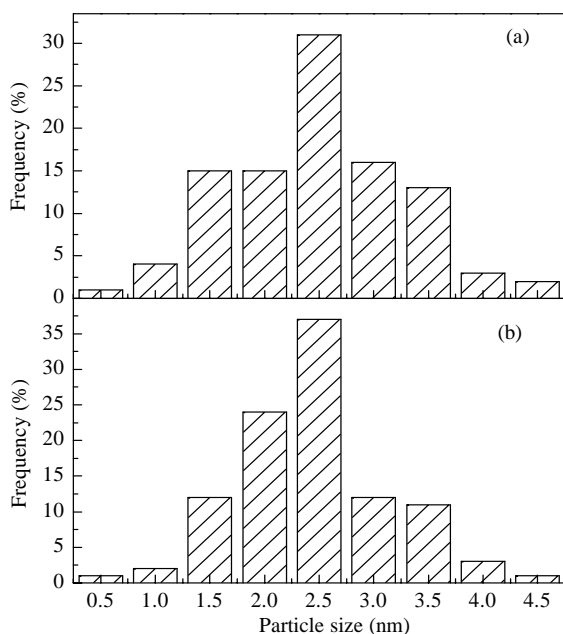


图 3 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂的粒径分布柱状图

Fig. 3. Particle size distribution for Pt/C (a) and Pt-CeO₂/C (b).

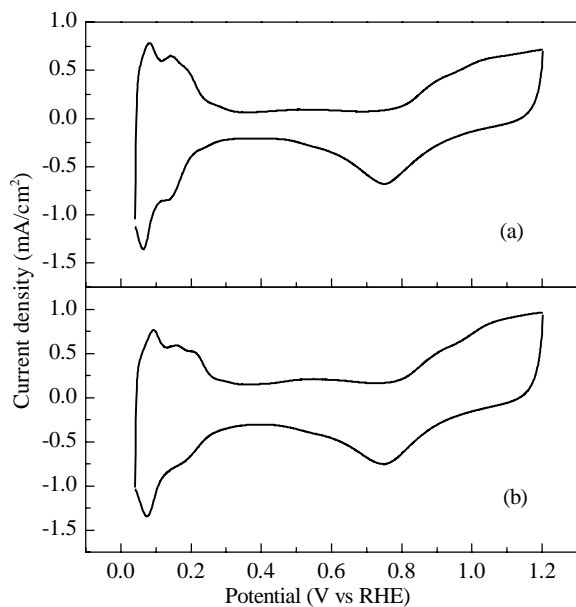


图 4 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂的循环伏安曲线 (0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of Pt/C (a) and Pt-CeO₂/C (b) catalysts. Reaction conditions: N₂-purged 0.5 mol/L H₂SO₄ electrolyte, room temperature, sweep rate 50 mV/s.

32.5 m²/g. 由于氢的氧化主要与贵金属催化剂颗粒的大小形态和比表面积有关,而结合前文可知,Ce 的添加对 Pt 颗粒大小和分散影响不大,可推测在 Pt/C 催化剂中添加一定量 Ce,对氢的氧化活性影响不大。

表 1 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂氢吸脱附峰面积和电化学生活性比表面积比较

Table 1 Comparison of the integral area of hydrogen oxidation desorption peak (Q_H) and hydrogen electrochemistry surface area (ECSA_H) of the Pt/C and Pt-CeO₂/C catalysts

Catalyst	Q_H (mC/cm ²)	ECSA _H (m ² /g Pt) ^a
Pt/C	2.06	34.7
Pt-CeO ₂ /C	1.93	32.5

^aECSA_H = $Q_H / (0.21 \times [Pt])$, [Pt] = 0.03 mg/cm².

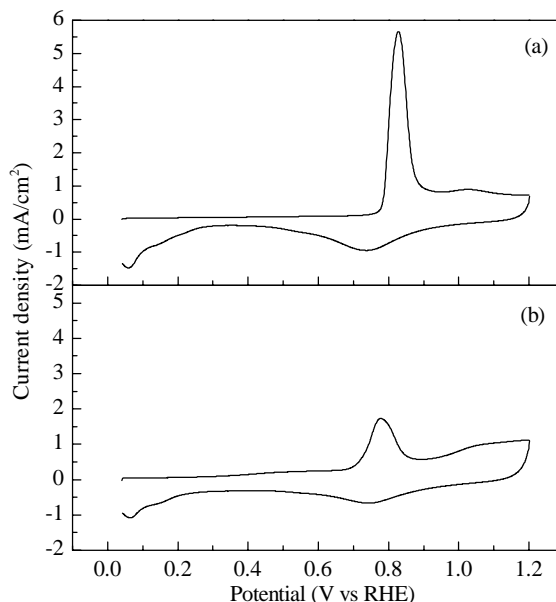


图 5 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂的 CO 氧化脱除循环伏安曲线

Fig. 5. CO-stripping voltammograms for Pt/C (a) and Pt-CeO₂/C (b) catalysts. Reaction conditions: 0.5 mol/L H₂SO₄ electrolyte, room temperature, sweep rate 50 mV/s.

2.2.2 对 CO 的氧化活性

先向 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中通入 N₂ 30 min 以去除 O₂, 固定电压为 0.1 V, 再通入 CO 20 min 达到饱和, 使 CO 在电极表面完全吸附, 停止通 CO, 然后再次通入 N₂ 以驱赶溶液中的 CO, 在 0~1.2 V 进行循环伏安测试扫描。

图 5 是 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂的 CO 氧化脱除循环伏安实验测试曲线。扫描第一次循环时由于 CO 饱和吸附而占据了催化剂活性位, 所以 0~0.2 V 范围内没有氢的氧化脱附峰, 第一次循环到高电势处是 CO 的氧化脱附峰, 不同催化剂的氧化电势不同。

由图 5 可见, CO 在 Pt/C 上的催化氧化起始于约 0.75 V, 在约 0.83 V 达到峰值; 而 Pt-CeO₂/C 上的氧化起始于约 0.65 V, 在 0.7~0.8 V 达到峰值, 两者相差约

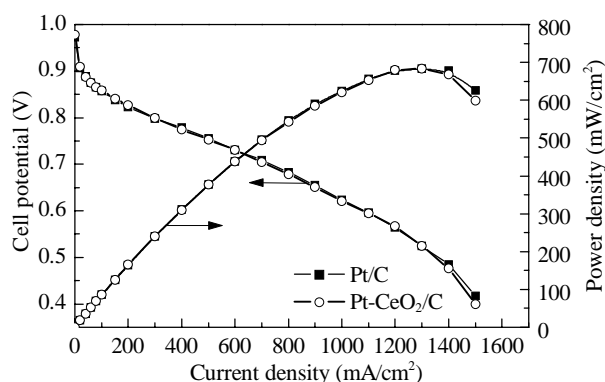


图 6 使用不同阳极催化剂的单电池极化曲线

Fig. 6. Polarization curves of single cell with different anode catalysts. Reaction conditions: cell temperature 80 °C; H₂/Air = 500/2000 ml/min; 100% relative humidity; Pt/C cathode, anode/cathode = 0.4 mg/cm².

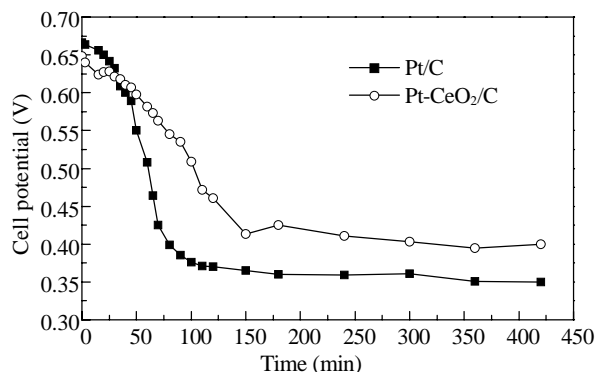


图 7 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 为阳极催化剂单电池 CO (0.0005%) 测试的 V-t 曲线图

Fig. 7. V-t curves of single cell with Pt/C or Pt-CeO₂/C as the anode catalyst. Reaction conditions: cell temperature 80 °C; H₂(CO 0.0005 %)/air = 500/2000 ml/min, 100% relative humidity, Pt/C cathode, anode/cathode = 0.4 mg/cm², active area 50 cm².

80 mV. 还可以看出, Pt-CeO₂/C 催化剂的峰值电流密度较 Pt/C 下降了约 4 mA/cm², 并且 CO 的氧化峰也明显变宽. 这说明 Ce 的添加不仅抑制了 CO 的吸附, 而且也使得 CO 的氧化性能有所提高, 从而有助于提高催化剂的抗 CO 毒害能力.

2.3 催化剂的单电池测试

图 6 是燃料电池的单电池极化曲线, 阳极分别为 Pt/C 和 Pt-CeO₂/C 催化剂, 阴极均为 Pt/C 催化剂, 载量均为 0.4 mg/cm². 由图可见, Pt-CeO₂/C 与 Pt/C 催化剂均在 0.525 V 时达到了 1300 mA/cm² 的最高电流密度, 可见两个催化剂作为阳极时单电池性能相近, 这与图 3 结果一致 (Pt-CeO₂/C 和 Pt/C 催化剂相比, 电

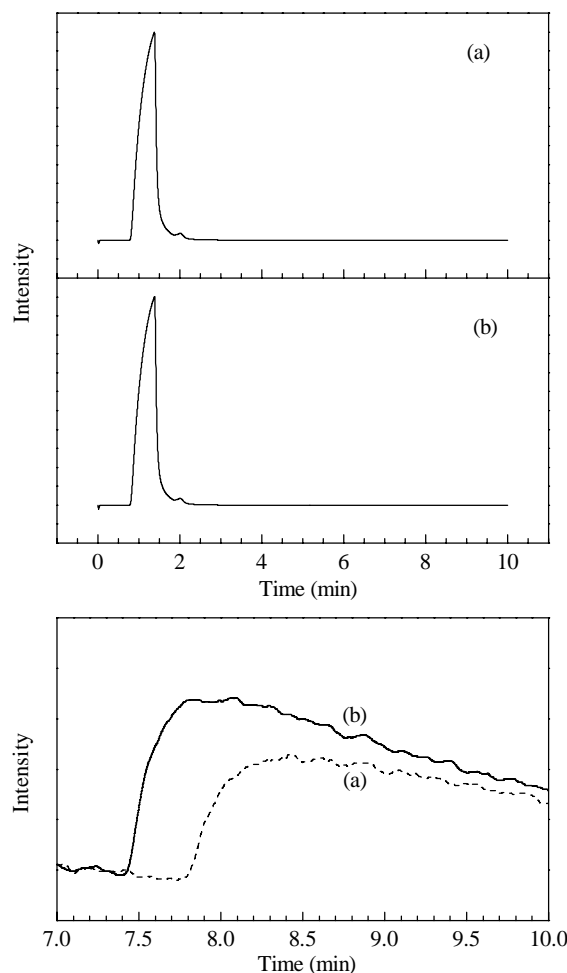


图 8 单电池的尾气气相色谱分析图

Fig. 8. Gas chromatographic analysis of the exhaust of single cell. (a) H₂; (b) H₂ + 0.0005% CO.

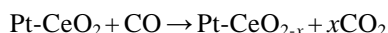
化学比表面基本不变); 进一步说明适量 Ce 的掺杂未降低 Pt/C 催化剂的电催化活性.

图 7 是单电池抗 CO 中毒的测试结果. 由图可见, 当 Pt/C 为阳极催化剂时, 在电流密度固定为 800 mA/cm² 时, 运行 100 min 后 Pt/C 催化剂电池的电压便降至 0.35 V, 变化斜率达 3.0 mV/min; 而以 Pt-CeO₂/C 催化剂为阳极催化剂时, 运行相同时间后, 单电池电压降至 0.51 V, 变化斜率为 1.39 mV/min, 电压下降趋势相对缓慢. 可见, Pt-CeO₂/C 催化剂具有一定的抗 CO 毒害能力.

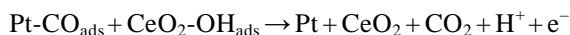
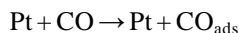
图 8 是 Pt-CeO₂/C 为阳极催化剂时, 纯 H₂ 及 H₂ + 0.0005% CO 经燃料电池反应后尾气中 CO₂ 含量. 其中 1~2 min 为 H₂ 峰, 7~9 min 为 CO₂ 峰. 由于反应气中 CO 的含量比 H₂ 的低很多, 所以在谱图中看不出 CO

峰. 放大后方可观察到 CO₂ 的脱出峰. 可见在本文条件下, 无论原料气中是否含有 CO 都能检测到一定含量的 CO₂. 但 H₂ 中含 CO 时的 CO₂ 峰面积明显大于不含 CO 的. 后者之所以出现 CO₂ 峰, 是由于非在线采样时, 含 CO₂ 的空气不可避免进入取样器所致. 可见含 CO 的 H₂ 经反应后生成了 CO₂. 因此 Ce 的添加确实可起到抗 CO 中毒的作用, 其原因可能在于^[32]:

(1) CeO₂ 可促进 CO 氧化, 被吸附的 CO 与 CeO₂ 提供的活性表面氧反应, 而 Pt 的存在, 又能够促进 CeO₂ 对 CO 的氧化反应, 即



(2) Pt-CeO₂ 催化剂上 CO 氧化遵循双功能机理, 即 CO 先在 Pt 表面吸附, 水在 CeO₂ 表面上解离产生 -OH_{ads}, 然后吸附的 CO 与 -OH_{ads} 反应生成 CO₂, 即



3 结论

采用乙二醇还原法一步制备了 Pt-CeO₂/C 催化剂, 方法简单. 所得催化剂上 Pt 颗粒为 1.5~2.5 nm, 并均匀地担载在碳载体表面, 与商业 Pt/C 催化剂 Pt 颗粒粒径接近. 循环伏安测试结果表明, 当 Ce 含量为 20% 时, Pt-CeO₂/C 催化剂与 Pt/C 催化剂的催化活性相当, 但前者抗 CO 性能更高. Ce 的添加可明显地提高 Pt 催化剂的抗 CO 中毒的能力, 有利于降低燃料电池的运行成本, 尤其是燃料成本, 有利于 PEMFC 汽车的商业化.

参 考 文 献

- Varcoe J R, Slade R C T. *Fuel Cells*, 2005, **5**: 187
- Klaiber T. *J Power Sources*, 1996, **61**: 61
- Bracchini C, Indovina V., De Rossi S, Giorgi L. *Catal Today*, 2000, **55**: 45
- Maillard F, Bonnefont A, Chatenet M, Guétaz L, Doisneau-Cottignies B, Roussel H, Stimming U. *Electrochim Acta*, 2007, **53**: 811
- Watanabe M, Uchida M, Motoo S. *J Electroanal Chem*, 1987, **229**: 395
- Boxall D L, Deluga G A, Kenik E A, King W D, Lukehart C M. *Chem Mater*, 2001, **13**: 891
- 李巧霞, 周小金, 李金光, 徐群杰. 物理化学学报 (Li Q X, Zhou X J, Li J G, Xu Q J. *Acta Phys-Chim Sin*), 2010, **26**: 1488
- 徐群杰, 周小金, 李巧霞, 李金光. 物理化学学报 (Xu Q J, Zhou X J, Li Q X, Li J G. *Acta Phys-Chim Sin*), 2010, **26**: 2135
- 李莉, 徐柏庆. 物理化学学报 (Li L, Xu B Q. *Acta Phys-Chim Sin*), 2005, **21**: 1132
- Pozio A, Giorgi L, Antolini E, Passalacqua E. *Electrochim Acta*, 2000, **46**: 555
- Grgur B N, Markovic N M, Ross P N. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 2494
- Ioroi T, Akita T, Yamazaki S, Siroma Z, Fujiwara N, Yasuda K. *Electrochim Acta*, 2006, **52**: 491
- Massong H, Wang H, Samjeské G, Baltruschat H. *Electrochim Acta*, 2000, **46**: 701
- Crabb E M, Marshall R, Thompsett D. *J Electrochem Soc*, 2000, **147**: 4440
- Shim J, Lee C R, Lee H K, Lee J S, Cairns E J. *J Power Sources*, 2001, **102**: 172
- Ioroi T, Kitazawa N, Yasuda K, Yamamoto Y, Takenaka H. *J Electrochem Soc*, 2000, **147**: 2018
- Liu R, Iddir H, Fan Q, Hou G, Bo A, Ley K L L, Smotkin E S, Sung Y E, Kim H, Thomas S, Wieckowski A. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 3518
- Strasser P, Fan Q, Devenney M, Weinberg W H, Liu P, Norskov J K. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 11013
- Eungie L, Arun M, Arumugam M. *Electrochim Acta*, 2010, **56**: 1611
- Yu X W, Ye S Y. *J Power Sources*, 2007, **172**: 145
- 罗远来, 梁振兴, 廖世军. 催化学报 (Luo Y L, Liang Zh X, Liao Sh J. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 141
- Scibioh M A, Kim S K, Cho E A, Lim T, Hong S A, Ha H Y. *Appl Catal B*, 2008, **84**: 773
- Yu H B, Kim J H, Lee H I, Scibioh M A, Lee J, Han J, Yoon S P, Ha H Y. *J Power Sources*, 2005, **140**: 59
- Bai Y X, Wu J J, Qiu X P, Xi J Y, Wang J S, Li J F, Zhu W T, Chen L Q. *Appl Catal B*, 2007, **73**: 144
- Zhou Y, Gao Y F, Liu Y C, Liu J R. *J Power Sources*, 2010, **195**: 1605
- Pu Z Y, Liu X S, Jia P A, Xie Y L, Lu J Q, Luo M F. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 15045
- Xu C W, Zeng R, Shen P K, Wei Z D. *Electrochim Acta*, 2005, **51**: 1031
- Wang J S, Deng X Z, Xi J Y, Chen L Q, Zhu W T, Qiu X P. *J Power Sources*, 2007, **170**: 297
- Li B, Qiao J L, Yang D J, Zheng J S, Ma J X, Zhang J J, Wang H J. *Electrochim Acta*, 2009, **54**: 5614
- 李冰, 林瑞, 杨代军, 张存满, 沈猛, 马建新. 机械工程学学报 (Li B, Lin R, Yang D J, Zhang C M, Shen M, Ma J X. *J Mechan Eng*), 2009, **45**: 75
- Pozio A, De Francesco M, Cemmi A, Cardellini F, Giorgi L. *J Power Sources*, 2002, **105**: 13
- Scibioh M A, Kim S K, Cho E A, Lim T H, Hong S A, Ha H Y. *Appl Catal B*, 2008, **84**: 773