

# 预置活性物前驱体脉冲电沉积制备 DMFC 电极

刘世斌, 孙彦平, 牛忠义, 张忠林, 郝晓刚, 王秀光

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

**摘要:** 预先将活性物前驱体置于碳黑层的 Nafion 微粒体内, 利用脉冲电沉积法, 使 Pt 或 Pt 合金优先沉积于 Nafion 与碳黑的接合部, 以提高催化剂层贵金属的有效率。实验采用循环伏安法 (CV) 测定电极电催化活性, 用 XRD、EDS、TEM 技术表征催化剂微观结构及金属微粒的元素组成。结果表明,  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=3:1$ ,  $w_{\text{PtRu}}/w_{\text{C}}=40\%$ , Pt、Ru 原子比为 1:1, 金属微粒的比表面积为  $92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、粒径为 3.2 nm, 甲醇峰电流密度达到  $82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 活性物的有效率达到 79.1%。

**关键词:** 脉冲电沉积; 前驱体预置; 多孔催化电极; 甲醇燃料电池

**中图分类号:** TM911.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)06-1066-05

膜电极 (MEA) 是直接甲醇燃料电池的核心部件, 其性能对电池放电行为和发电成本有重要影响。而催化剂层结构是 MEA 性能的关键影响因素<sup>[1-3]</sup>。“薄膜法” (thin film method) 是目前流行的催化剂层制备方法, 其活性物有效率仅为 42%<sup>[2]</sup>, 是 DMFC 贵金属 Pt 载量居高不下的主要原因之一<sup>[3]</sup>。

众所周知, 处于三相区的活性物方为有效活性物<sup>[2,3-6]</sup>。因此, 将活性物选择性的锚定于碳载体与质子导体 (如 Nafion) 接合部成为提高活性物有效率的关键。为了提高催化剂层中贵金属有效率, 一些研究者对担载活性物的方法做了有益的尝试<sup>[3-10]</sup>。但是催化剂层内活性 Pt 的有效率并不高。如何同时达到负载的活性物微粒粒径达到 3~6 nm、在碳黑表面分布均匀、有效率高要求, 仍是制备 MEA 的重要问题<sup>[3]</sup>。

电沉积法是一种能将纳米级微粒附着于任意形状导电基板的简便方法, 具有沉积物与基体结合牢固、电阻小、尺寸可控等优点。但金属离子在基板表面沉积的定位性较差。本实验旨在利用脉冲电沉积的优点, 采用将活性物前驱体预置于碳黑间的 Nafion 微粒体内的方法解决电沉积法定向性问题, 使金属离子在电还原时优先沉积于 Nafion 比邻碳黑表面, 保证金属微粒高比例地锚定于三相区。因活性物前驱体载量不受离子交换容量限制, 制备工艺简单, 并能保证金属微粒粒径的均匀度。本研究着重考察脉冲断电与通电时间比例、脉冲周期、金属与碳载体质量比以及 Pt、Ru 原子比对电极催化氧化甲醇的活性影响。为电沉积担载活性物法制备 MEA 提供适宜的工艺参数, 为多孔

基板电沉积制备纳米微粒的理论研究提供实验依据。

## 1 实验

工作电极为碳纸支撑的催化剂层。碳纸 (Toray, 日本) 用 PTFE 处理, PTFE 干基含量 15%。取适量 VulcanXC-72 碳黑、PTFE 乳液、异丙醇和 Millipore 超纯水混合, 机械搅拌 20 min, 得到油墨状混合物。然后, 将墨汁均匀涂于碳纸, 空气中 90 °C 干燥, 350 °C 下烘烤 30 min。分别称取适量  $(\text{SO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$  (或  $\text{RuCl}_3$ )、Nafion 乳液混合, 并加入适量异丙醇、乙二醇和 Millipore 超纯水, 密闭容器内 50 °C 放置 24 h, 加入适量碳黑超声振荡 30 min, 得到含 Pt 前驱体的墨汁。将该墨汁涂于以上碳黑层的表面, 空气气氛 90 °C 下烘干, 120 °C 热压 60 s, 至此得到活性物前驱体预置于多孔碳载体层的电沉积工作电极。

电沉积于三电极体系中进行, 电解液为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 对电极为 Pt (312 型) 电极, 参比电极为饱和甘汞电极。电沉积用仪器为美国 PAR 公司产 VMP2 多通道电化学工作站。电极的催化活性采用循环伏安 (CV) 法表征。电解液为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ , 扫描前通入氮气 30 min, 扫描速率为 5 mV/s。

电沉积金属微粒晶型用 XRD 表征 (Cu K $\alpha$ , 40 kV, 100 mA, 7°/min,  $2\theta=30^\circ\sim 85^\circ$ ; 在  $2\theta=64^\circ\sim 71^\circ$  间以 1°/min 扫描)。催化剂微观形貌用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察, 型号 JEM22010LEO438VP (加速电压 200 kV, 点分辨率 0.19 nm); 活性物的元素组成由 EDS 测定。

收稿日期: 2009-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20676088)

作者简介: 刘世斌, 男, 1963 年生, 教授, 太原理工大学洁净化工研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6111062, E-mail: sbliu@tyut.edu.cn

## 2 脉冲电沉积基本原理

晶核形成速率一般取决于金属离子还原过电位，可表示为： $v=k_1\exp(-k_2/\eta_a)$ ，其中  $k_1$ 、 $k_2$  是常数， $\eta_a$  是过电位<sup>[9]</sup>。对直流电沉积过程，过电位可表示为<sup>[9]</sup>： $\eta_{a,DC}=\eta_0\ln(j_{DC}/j_0)$ ，其中  $\eta_0$  是交换电流密度  $j_0$  对应的过电位。而脉冲电沉积过程的过电位<sup>[10]</sup>为

$$\eta_{a,PC}=\eta_{a,DC}+\eta_0\ln(t_{off}/t_{on}+1) \quad (1)$$

该方程表明，晶核生成速率是电流密度、断电与通电时间比值的函数。其中，断电与通电时间比例是提高脉冲电沉积晶核生成速率的关键因素，且比值越大晶核生成速率越大。

## 3 结果与讨论

### 3.1 断电与通电时间的比值对电极催化活性的影响

图 1 为不同断电与通电时间的比值（即  $t_{off}/t_{on}$ ）所制得的电极（ $n_{Pt}:n_{Ru}=1:1$ ， $w_{PtRu}/w_C=40\%$ ， $w_{Nafion}/w_C=20\%$ ，金属负载量为  $1.6\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}$  电解液中循环伏安曲线。由图可见， $t_{off}/t_{on}$  为 1:1、2:1 和 5:1 时，电极峰电流基本相同，约  $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ （以电极几何面积计，下同）；甲醇电氧化起始电位基本相同，为  $0.32\text{ V}$ （vs SE，下同）左右； $t_{off}/t_{on}$  为 3:1 时，电极峰电流密度最高，为  $63\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，甲醇电氧化起始电位最低，为  $0.24\text{ V}$ 。

图 2 是不同  $t_{off}/t_{on}$  电极的 XRD 图谱。图中在  $39^\circ$  处的 Pt(111)衍射峰峰高及峰宽差别不很大；在  $68^\circ$  处的 Pt(220)晶面特征峰略有不同，其中  $t_{off}/t_{on}=3:1$  电极的衍射峰半峰宽略大，说明沉积物的粒径较小，由 Scherrer 公式估算约  $3.2\text{ nm}$ ，而其它条件的粒径为  $9\sim 14\text{ nm}$ 。设晶粒为球形，则  $t_{off}/t_{on}=3:1$  沉积金属微粒比表面积为  $89\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $t_{off}/t_{on}=3:1$  制备的电极活性高于其它电极的主要原因是粒径较小，反应面积较大。

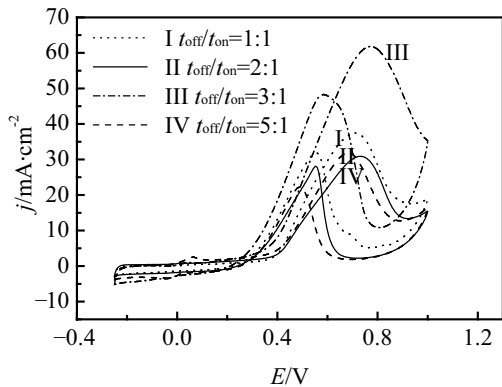


图 1 脉冲  $t_{off}/t_{on}$  对多孔催化电极活性的影响

Fig.1 Effect of  $t_{off}/t_{on}$  on MeOH electro-oxidation performance on the porous catalyst electrodes

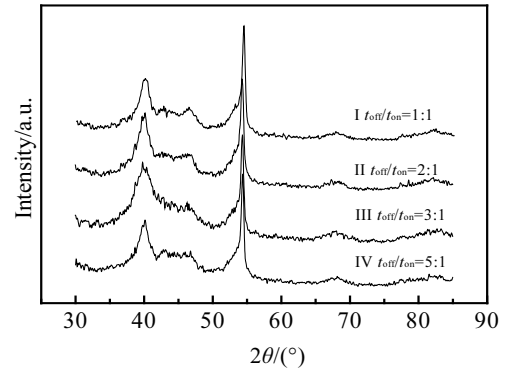


图 2 不同  $t_{off}/t_{on}$  电沉积多孔催化电极的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the porous catalyst electrodes prepared by pulse electro-deposition at the different  $t_{off}/t_{on}$

### 3.2 脉冲周期对电极电催化活性的影响

图 3 为  $t_{off}/t_{on}=3:1$  不同脉冲周期电沉积电极的活性实验结果，其他实验参数同上。周期不同制得的电极活性明显不同， $400\text{ ms}$  的电极活性最高，峰电流密度为  $71\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， $800\text{ ms}$  的电极活性次之， $120\text{ ms}$  的电极活性最低。脉冲周期过低和过高都不能获得催化活性较高的电极。

图 4 是不同脉冲周期电沉积电极的 XRD 图谱。在沉积周期为  $120\text{ ms}$  和  $400\text{ ms}$  下制得的电极在  $39^\circ$ 、 $46^\circ$ 、 $68^\circ$  和  $81^\circ$  处都出现块状 Pt 单质的特征峰，在  $68^\circ$  处两电极显示出不同的衍射峰宽， $400\text{ ms}$  时在此处的衍射峰半峰宽略大， $120\text{ ms}$  的则较窄，根据 Scherrer 公式计算，前者粒径为  $3.2\text{ nm}$ ，后者粒径为  $15.4\text{ nm}$ 。 $400\text{ ms}$  电极活性高于其它电极的主要原因也是粒径较小，反应面积较大。该实验结果表明，除断电与通电时间的比值外，脉冲周期对沉积微粒粒径也有明显影响，电极供电周期应作为脉冲电沉积的重要参数。

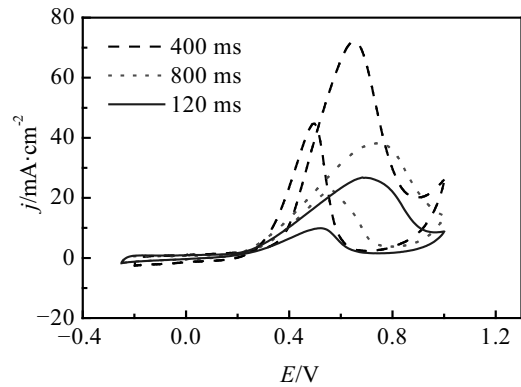


图 3 脉冲周期对多孔催化电极活性的影响

Fig.3 Effect of pulse period on methanol oxidation performance on porous catalyst electrode  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.5\text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ , at  $25^\circ\text{C}$

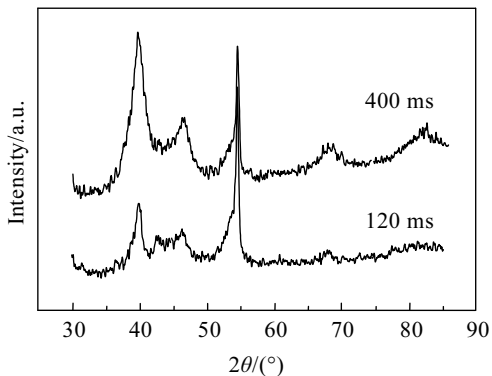


图 4 不同脉冲周期多孔催化电极的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the porous catalyst electrodes prepared by the pulse electro-deposition method at different periods

断电与通电时间的比值、脉冲周期对离子传递速率和沉积速率的相对大小有影响,进而改变沉积物微观形貌。通电时间过长和断电时间过短都会使脉冲电沉积趋等同于直流电沉积。断电的目的是增加离子向电极表面扩散的时间,提高基体表面的金属离子浓度,如果过短则显现不出断电的效果,过长则沉积过程的工作效率过低。不过,断电与通电时间的比值并不能确定断电时间的长短,应与周期一同考虑。在一定的断电与通电时间的比值下,周期越小表明电沉积过程越接近于直流电沉积,相反,则在通电单个工作时间段内也趋近于直流电沉积,都具有离子沉积速率高于向基体表面扩散速率的倾向,其结果是晶核生长速率高于成核速率,沉积微粒堆砌或聚并,微粒在基板表面的分布以及粒径分布的不均匀性。对甲醇氧化电催化剂来讲,较小的活性物颗粒(纳米尺度)和均匀分布被证明对电极活性和稳定性是有利的<sup>[3]</sup>。实验表明,可通过断电与通电时间的比值和脉冲周期达到调节沉积微粒的分布和粒径大小;晶核生成速率越快,沉积微粒的分散密度越高,分布越均匀,粒径越小。

### 3.3 Pt、Ru 原子比对电极催化活性的影响

图 5 是不同 Pt、Ru 原子比电极 ( $w_{PtRu}/w_C=40\%$ ,  $w_{Nafion}/w_C=20\%$ , 金属担载量为  $2.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 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。从图中可以看出,当 Pt、Ru 原子比为 1:1 时,电极对甲醇电氧化的活性最高,峰电流密度远远高于其它原子比的电极,达到  $82 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,而且甲醇电氧化起始电位较低,为  $0.22 \text{ V}$ 。

根据“双功能机理<sup>[11]</sup>,催化剂表面有两类活性位,Pt 原子活性位主要进行吸附态甲醇分子的解离,Ru 原子活性位进行水分子的活性分解生成  $-\text{OH}_{\text{ad}}$ ,在 Pt 与 Ru 的原子比为 1:1 时,Pt 原子解离甲醇的速率与 Ru

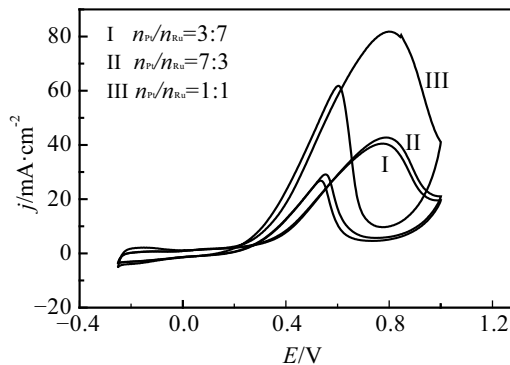


图 5 不同 Pt、Ru 原子比对多孔催化电极活性的影响

Fig.5 Effect of the atom ratio of Pt to Ru in the porous catalyst electrodes on the methanol oxidation performance ( $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.5 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ , at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

原子分解水分子的速率较为匹配,甲醇电氧化速率最大。对于 Pt 原子比较大的情形,甲醇解离生成中间体  $-\text{CO}_{\text{ad}}$ 、 $-\text{CHO}_{\text{ad}}$  的速率较大,而 Ru 分解水分子生成  $-\text{OH}_{\text{ad}}$  的速率因活性位少相对较低,催化剂表面出现中间体  $-\text{CO}_{\text{ad}}$  积累,催化剂表面甲醇电氧化速率降低;反之,吸附态甲醇分子解离速率减小,  $-\text{OH}_{\text{ad}}$  的生成速率较大,甲醇电氧化速率因甲醇解离速率的减小而受到限制。

图 6 是不同 Pt、Ru 原子比电极的 XRD 图谱。从图中可以看出,随着 Ru 含量的增加,  $39^\circ$  处衍射峰有正移现象, Ru 原子比超过 50% 后, Pt 的特征峰减弱,这是由于 Pt、Ru 原子半径不同, Pt 的原子半径为  $0.183 \text{ nm}$ ,而 Ru 的原子半径为  $0.189 \text{ nm}$ ,不同量 Ru 掺入 Pt 晶格中,对 Pt 晶格造成不同程度的膨胀,但当 Ru 的原子比超过 50% 后 Pt 晶格遭到破坏, Pt 的特征峰减弱或消失。Pt、Ru 原子比为 1:1 时,样品在  $39^\circ$  处的衍射峰较为明显,峰形较为完整,说明在这一原子比的合金微粒仍以 Pt 面心立方晶系存在,表面以 Pt(111)晶面居多,用  $68^\circ$  衍射峰半峰宽计算微粒的粒径为  $3.1 \text{ nm}$ 。

图 7 是 Pt、Ru 原子比为 1:1 催化电极的 EDS 谱图。该图表明, Pt-Ru/C 催化剂中确实存在 Pt、Ru 2 种元素,此外也存在较大比例的 C、S、O 元素,其中 S、O 元素的特征峰来自 Nafion 乳液。经计算,2 种元素的实际原子比为  $52.6:47.4$ ,与设定的活性物前驱体的原子比基本吻合。其它原子比电极的 EDS 数据也有类似结果。这表明,预置活性物前驱体的脉冲电沉积法可以按预定的元素原子比制得纳米金属微粒。

### 3.4 活性物与碳载体质量比对电极催化活性的影响

图 8 是不同金属与碳载体质量比 ( $w_{PtRu}/w_C$ ) 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。电极其它参数为:  $n_{Pt}/n_{Ru}=1:1$ ,  $w_{Nafion}/w_C$

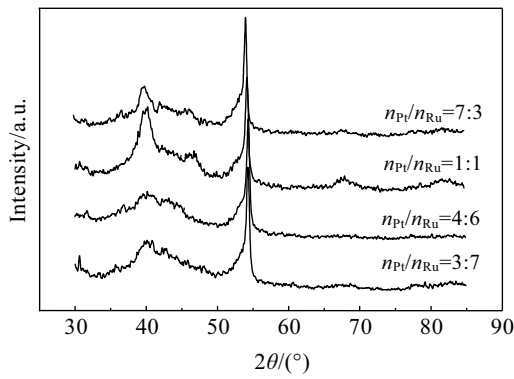


图 6 不同的 Pt、Ru 原子比多孔催化电极的 XRD 图谱  
Fig.6 XRD patterns of the porous catalyst electrodes prepared with different atom ratio of Pt to Ru

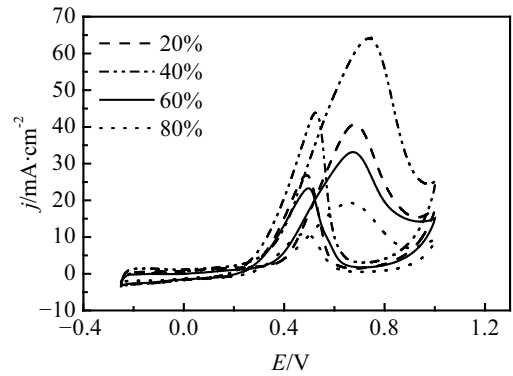


图 8 金属与碳黑质量比对多孔催化电极活性的影响  
Fig.8 Effect of the mass ratio of metal to carbon black in the porous catalyst electrodes on the methanol oxidation performance (0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L CH<sub>3</sub>OH, at 25 °C)

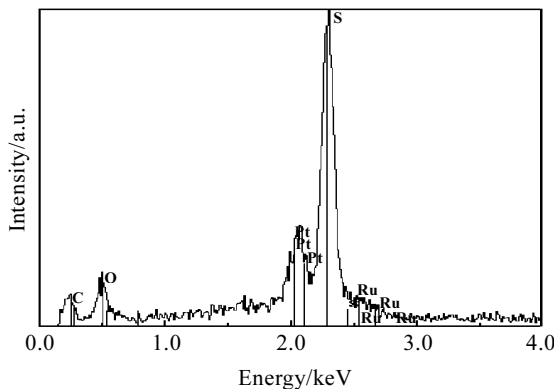


图 7 Pt、Ru 原子比为 1:1 时多孔催化电极的 EDS 图谱  
Fig.7 EDS spectra of the porous catalyst electrodes prepared by the pulse electro-deposition method with  $n_{Pt}:n_{Ru}=1$

$w_{PtRu}/w_C=20\%$ , 金属载量  $1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可以看出, 当  $w_{PtRu}/w_C=40\%$  时电极活性最高, 20% 时电极活性略差, 80% 时电极活性最差, 其中比例为 40% 时电极的峰电流密度为  $65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 峰电位为  $0.76 \text{ V}$ 。

图 9 是催化剂碳载体上金属沉积物透射电镜照片。由图可以看出, 当金属的质量比例较低时(如  $w_{PtRu}/w_C=20\%$ ), 电沉积形成的金属微粒的粒径大小和在活性碳表面的分布都不够均匀, 在较大面积的碳黑表面上没有金属微粒; 当金属比例为  $w_{PtRu}/w_C=40\%$  时, 金属微粒的粒径和分布都较均匀, 且分布密度较高, 经估算金属粒子的直径约为  $2.9 \text{ nm}$ ; 然而, 当金属比例  $w_{PtRu}/w_C=80\%$  时, 金属粒子的粒径大小和位置的分布也不够均匀, 甚至出现金属微粒的堆砌。3 幅照片的差别反映出金属比例为  $w_{PtRu}/w_C=40\%$  时, 活性物的比表面积高于其它比例的电极, 这正是出现以上活性表征结果的主要原因。

金属颗粒的均匀分布有利于传质和电荷传递速率在三维多孔催化剂层空间内分布的均匀化。活性物表面反应消耗的甲醇要通过催化剂层孔隙供给, 产生的电子要通过碳黑形成的电路输出, 局部位置传质通量过高则浓差极化严重, 电子电流过大则欧姆极化严

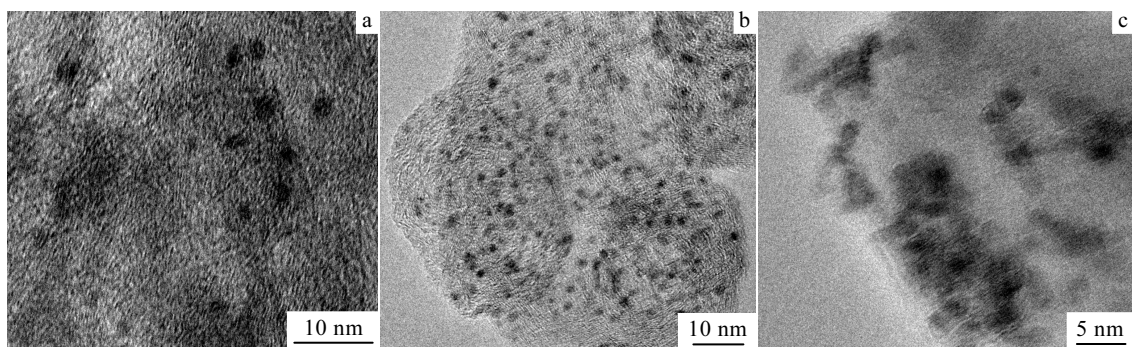


图 9 不同金属与碳载体质量比多孔催化电极的 TEM 照片  
Fig.9 TEM images of porous catalyst electrodes with different  $w_{PtRu}/w_C$  prepared by electro-deposition: (a)  $w_{PtRu}/w_C=20\%$ , (b)  $w_{PtRu}/w_C=40\%$ , and (c)  $w_{PtRu}/w_C=80\%$

重。金属粒子的分布均匀化可大幅度降低催化剂层内的浓差和欧姆极化,也可提高活性物的质量比活性。

### 3.5 电沉积法活性物与 Pt<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>/C 本征活性的对比

表 1 是 CO 吸附电量法和 XRD 方法测定的  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}$  =3:1 时金属粒子的尺寸和比表面积数据。因方法本身的误差可以认为表中数据是一致的,这就是说,所述电极制备方法得到的金属微粒的电化学比表面积等于几何比表面积(XRD 估算法),由此证明所有沉积金属粒子都有畅通的电子传输路径与电子收集层相通。而这一点正是本方法的优点之一<sup>[2]</sup>。

在 Pt、Ru 原子比为  $n_{\text{Pt}}:n_{\text{Ru}}=1:1$ ,  $w_{\text{PtRu}}/w_{\text{C}}=40\%$ ,  $w_{\text{Nafion}}/w_{\text{C}}=20\%$ , 金属担载量为  $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=3:1$  时,单位面积电极峰电流密度为  $82 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,此时活性物表面积计的电流密度为  $44.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。本实验室是在玻碳电极上进行相同实验条件的电沉积及循环伏安活性表征,本征电流密度为  $56.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。相对于催化剂本征动力学数据,所述方法催化剂层的金属活性物有效率为 79.1%,明显高于薄膜法的 42%<sup>[2]</sup>。

表 1 不同方法催化剂层比表面积计算结果  
Table 1 Special surface of catalyst layer measured by different methods

Methods	Size/nm	Specific surface/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Coulomb	3.08	90
XRD	3.2	86

## 4 结 论

### Preparation of Electrodes for Direct Methanol Fuel Cell by Pulse Electro-Deposition of Pregnant Active Precursors in Porous Carbon Layer

Liu Shibin, Sun Yanping, Niu Zhongyi, Zhang Zhonglin, Hao Xiaogang, Wang Xiuguang  
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** A new method of directly charging active metal nano-particles was developed so as to be used to improve the efficiency of depositing precious metals in catalytic layer. The precursors of active material were impregnated in porous carbon black layer in advance, and Pt or Pt alloy were firstly deposited on the surfaces of carbon black nearby Nafion particles by the pulse electro-deposition method. The performances of the electrodes were characterized by CV, and the structure and composition of deposited nano-particles by XRD, TEM and EDS. The optimum condition of the preparing process is  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=300:100$ ,  $w_{\text{PtRu}}/w_{\text{C}}=40\%$  (mass fraction),  $n_{\text{Pt}}:n_{\text{Ru}}=1:1$  (atom ratio). The specific surface is  $92 \text{ m}^2/\text{g}$ , particle size 3.2 nm. Methanol peak value of current density reaches  $82 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The efficiency of Pt-M in porous catalytic layers is much higher than that of thin film electrode method, reaching about 79.1%.

**Key words:** pulse electro-deposition; precursor impregnation; porous catalytic electrode; methanol electro-oxidation

Biography: Liu Shibin, Professor, Institute of Clean Technique for Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6111062, E-mail: sbliu@tyut.edu.cn

1) 预置活性物前驱体脉冲电沉积多孔电极制备方法可通过改变脉冲通/断电时间的比值、周期、活性物与载体质量比等手段改变沉积物的粒径大小及其在碳黑表面的分布。在适宜的参数数值范围内,晶核生成速率越快,沉积微粒的分散密度越高,在载体表面的分布越均匀,粒径越小。活性物可以是纯 Pt 或 Pt 合金,元素原子比例可通过活性物前驱体原子比预先设定。

2) 预置活性物前驱体脉冲电沉积法较适宜的制备工艺条件为:  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}=3:1$ ,  $w_{\text{PtRu}}/w_{\text{C}}=40\%$ ,  $n_{\text{Pt}}:n_{\text{Ru}}=1:1$ 。该条件范围内,可在碳黑载体层中沉积出粒径为 2~4 nm 合金或纯金属微粒,与活性物的本征电流密度相比,多孔催化基层内 Pt 基合金的利用率达到 79.1%。

### 参考文献 References

- [1] Cacciola G *et al.* *Power Sources*[J], 2001, 100: 67
- [2] Litsterl S, McLean G. *Power Sources*[J], 2004, 130: 61
- [3] Verbrugge M W. *Electrochem Soc*[J], 1994, 14: 46
- [4] Vilambi N R K *et al.* *US Patent*, 5084144[P], 1992
- [5] Thompson S D *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2001, 46:1657
- [6] Taylor E J *et al.* *Electrochem Soc*[J], 1992, 139: L4515
- [7] Kinoshita K, Stonehart P. *Modern Aspect Electro*[J], 1977: 12
- [8] Kinoshita K. *Carbon: Electrochemical and Physiochemical Properties*[M]. New York: Wiley, 1977
- [9] Choi K H *et al.* *Power Sources*[J], 1998, 75: 230
- [10] Supudinan S *et al.* *CN Patent*, 1167544A[P], 1997
- [11] Radmilović V *et al.* *Catalysis*[J], 1995, 154: 98