

## 表面强化及功能化

## PtPb/C 催化剂的制备及其对甲酸电氧化的催化性能

刘双任, 陈金伟, 朱雪婧, 张洁, 江义武, 王瑞林

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065)

**摘要:** 目的 通过 Pb 元素的添加来提高 Pt/C 催化剂电催化氧化甲酸的性能。方法 通过乙二醇协助硼氢化钠还原法, 以氯铂酸为 Pt 源和硝酸铅为 Pb 源制备不同原子比的  $Pt_xPb/C$  催化剂。采用 X 射线衍射光谱法(XRD)和透射电子显微镜技术(TEM)表征样品的晶体结构和颗粒形貌; 采用循环伏安法表征样品催化氧化甲酸的性能。结果 利用乙二醇协助硼氢化钠还原法成功制得了 Pt 和 Pb 原子比不同的  $Pt_xPb/C$  催化剂, XRD 和 TEM 测试结果表明这些样品均为 Pt 的面心立方结构, 且颗粒大小均一、分散均匀, 其平均粒径为 4 nm 左右。循环伏安测试结果表明  $Pt_xPb/C$  催化剂催化氧化甲酸的性能优于商业 Pt/C 催化剂的催化性能, 且受 Pt 和 Pb 原子比的影响, 当原子比为 5 : 1 时, 其对氧化甲酸的催化性能最好, 峰电位对应的 Pt 的比质量活性达到 2000 mA/(mg Pt), 远远高于商业 Pt/C, 同时计时电流曲线表明其具备良好的稳定性。结论 Pb 原子的加入影响了 Pt 原子的电子结构, 与 Pb 对 Pt 的协同作用共同促进了 CO 等中间产物在 Pt 表面的快速氧化, 降低了催化氧化甲酸的初始电位, 促使甲酸在低电位直接氧化为  $CO_2$  和  $H_2O$ , 提高了其催化氧化甲酸的峰电流, 有效减轻了 Pt 中毒, 提高了其催化活性。

**关键词:** 燃料电池; 甲酸; 铂; 铅; 电氧化

中图分类号: TQ138.2; TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)06-0044-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.009

## Preparation of PtPb/C Catalyst and Its Electro-oxidation Catalytic Performance for Formic Acid

LIU Shuang-ren, CHEN Jin-wei, ZHU Xue-jing, ZHANG Jie, JIANG Yi-wu, WANG Rui-lin

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the electro-oxidation catalytic performance of Pt/C catalyst for formic acid by adding the Pb

收稿日期: 2015-01-27; 修订日期: 2015-02-10

**Received :** 2015-01-27; **Revised :** 2015-02-10**基金项目:** 国家自然科学基金(21306119); 四川省科技支撑计划(2013FZ0034, 2013JY0150); 四川大学优秀青年学者基金(2013SCU04A23); 东方电气集团有限公司项目(13H0844); 中物院科研基金(HG2012039, KF13007)**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (21306119), the Provincial Natural Science Foundation of Sichuan (2013FZ0034, 2013JY0150), the Outstanding Young Scientist Foundation of Sichuan University (2013SCU04A23) and the Financial Support from the China Academy of Engineering Physics (HG2012039, KF13007)**作者简介:** 刘双任(1989—), 男, 山东人, 硕士, 主要研究燃料电池。**Biography:** LIU Shuang-ren(1989—), Male, from Shandong, Master graduate student, Research focus: fuel cell research.**通讯作者:** 王瑞林(1960—), 男, 江苏人, 博士, 教授, 主要从事新能源材料的研究。**Corresponding author:** WANG Rui-lin(1960—), Male, from Jiangsu, Ph. D., Professor, Research focus: new energy materials research.

element. **Methods** The  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  catalysts with different atomic ratios were prepared by an ethylene glycol-assisted  $\text{NaBH}_4$  reduction method. The structure and morphology of the catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), electrochemical performances were investigated by cyclic voltammetry. All electrochemical measurements were carried out in a conventional three-electrode electrochemical cell at 25 °C using cyclic voltammetry (CV) on a CHI 760B. **Results** The results of XRD and TEM showed that all prepared catalysts displayed typical character of Pt face center cubic phase with an average size of Pt nanoparticles at 4 nm which had an uniform dispersion on carbon support. The  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  catalysts had better electro-catalytic activity for formic acid electrocatalytic oxidation than that of JM-Pt/C. The electro-catalytic activity was affected by the atomic ratios of Pt and Pb. In addition, when the atomic ratio was 5 : 1, the  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  catalyst showed the highest peak current density (mass activity) of 2000 mA/mg Pt with better stability. **Conclusion** The adding of Pb atoms affects the electronic structure of Pt atoms. With the assistance of Pb to Pt, the rapid oxidation, such as CO, is promoted the intermediate products on the surface of Pt. In addition, the synergistic effect reduce the initial electric potential of catalyzing oxidation formic acid, promote formic acid directly oxidated as  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , improve the peak current of catalyzing oxidation formic acid, effectively deduce the poisoning of Pt, and enhance its catalytic activity.

**KEY WORDS:** fuel cell; formic acid; platinum; lead; electro-oxidation

随着能源危机和环境问题日趋严峻,燃料电池以其高效、洁净等优点引起了人们的广泛关注。在众多燃料中,甲酸因具有毒性小、不易燃烧、运输方便、有较高的理论电压(1.45 V)和较低的氧化电位以及在 Nafion 膜中的渗透率较低等优点,近年来受到研究者的广泛关注与研究<sup>[1]</sup>。

对于甲酸的电氧化,Pt 显示出较高的催化活性,并且 Pt 在酸中有较好的耐腐蚀性和化学稳定性。然而,甲酸在 Pt 电极上的电氧化以“间接途径”为主,中间毒化产物 CO 的产生使 Pt 中毒,电催化性能下降<sup>[2]</sup>。为了减弱 CO 对 Pt 催化剂的毒化作用,从而提高甲酸氧化活性,在 Pt 催化剂中加入第二种组分是一种可行的途径。目前研究较多的 Pt 基二元合金催化剂有 Pt-Au<sup>[3-4]</sup>,Pt-Pd<sup>[5-6]</sup>,Pt-Bi<sup>[7-8]</sup>,Pt-Ru<sup>[9-10]</sup>,Pt-Pb<sup>[11-12]</sup>等,其中 Pt-Pb 表现出较好的电催化活性和抗 CO 能力。Buzzo 等<sup>[13]</sup>利用溶胶凝胶法制备了 Pt 和 Pb 原子比分别为 9 : 1, 3 : 1, 1 : 3 和 1 : 9 四种催化剂,并研究了其催化氧化甲酸的性能,结果表明原子比为 1 : 3 时催化氧化甲酸的性能最佳。由此可知,不同原子比的二元合金催化剂催化氧化甲酸的活性不同。此外,催化剂的颗粒大小和分散性也影响了催化剂的催化活性,而它们又受制备方法和工艺的影响。Uhm 等<sup>[12]</sup>利用欠电位沉积法制备了 Pb 修饰的 Pt 电极来催化氧化甲酸,结果显示多层状的  $\text{PtPb}_{\text{upd}}$  在 0.4 V 时的功率密度为 120 mW/cm<sup>2</sup>,并且在恒定负载 0.52 V 的条件下,可以保持稳定的电流密度 110 mA/cm<sup>2</sup>。Zhao 等<sup>[14]</sup>利用自牺牲模板法合成了铂-铅空心球的网络,其催化氧化甲酸的活性显著增强,其中,  $\text{Pt}_{33}\text{Pb}_{67}\text{HNs}/\text{C}$  在 0.2 V (vs. SCE) 扫描速度相同时的电流密度是同样方法制备的 Pt/C 的 8 倍。

文中采用乙二醇协助的硼氢化钠还原法<sup>[15-16]</sup>制备了不同原子比的  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂,并研究了其对甲酸电氧化的催化性能。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

将 40 mg 处理后的碳载体加入 20 mL 乙二醇 (EG) 溶液中,超声分散均匀,随后加入一定原子比的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (沈阳有色金属公司出品) 和  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液 (金属的质量占催化剂总质量的 20%), 室温下超声和磁力搅拌均匀后,通氩气排氧,同时升温至 30 °C 后,逐滴滴加溶解在 EG 中的  $\text{NaBH}_4$  溶液,恒温反应 3 h 后,用大量的去离子水和乙醇反复洗涤至滤液为中性,80 °C 真空干燥过夜。同时,采用 Johnson Matthey 公司 (JM) 的商用 Pt/C 催化剂作为比较对象。

### 1.2 物理性能表征

#### 1.2.1 XRD 表征

在 DX-2000 型 X 射线衍射仪 (丹东方圆公司出品) 上进行 X 射线衍射 (XRD) 分析。采用  $\text{CuK}\alpha$  射线源,波长 0.514 nm,工作电压 40 kV,管电流 25 mA,扫描速度 0.06 (°)/s。

#### 1.2.2 透射电镜分析

在美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2F20 型透射电子显微镜上表征。测试方法:向少量样品粉末中加入无水乙醇,超声分散 30 min 后,将所得浆液滴加到载有碳膜的铜网上,然后送入样品室进行观察。

### 1.3 电化学性能测试

称取 5 mg 催化剂加入到 1.0 mL 异丙醇、1.0 mL 去离子水和 50  $\mu\text{L}$  5% (质量分数) Nafion 溶液中,超声分散 30 min,采用微量进样器取 5  $\mu\text{L}$  催化剂浆液均匀滴在预先打磨抛光好的玻碳电极 ( $\phi=3\text{ mm}$ ) 上,烘干待用。

电化学测试在上海辰华 CHI 600B 上进行,采用传统的三电极体系,其中工作电极为上述制备好的电极,对电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),文中所给的电位均为相对于该参比电极的电位。测试溶液分别为 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{HCOOH}$  混合溶液。测试前通氮气排氧 30 min,所有测试均在室温下 ( $25\pm 1$ )  $^{\circ}\text{C}$  进行。循环伏安扫描速率为 50 mV/s,计时电流在 0.4 V 电位下进行测试,扫描范围为 1000 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表面形貌与结构分析

图 1 为不同原子比  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂和 JM-Pt/C 催化剂的 XRD 图谱。衍射角  $2\theta$  为  $25.2^{\circ}$  的衍射峰对应碳载体 XC-72R 的 (002) 晶面衍射峰。从图 1 中可以看出, JM-Pt/C 催化剂和笔者制备的  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂均有明显的 Pt 特征峰,且为面心立方结构;和 JM-Pt/C 做对比后,笔者未能在  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂中发现 Pb 及其氧化物的衍射峰,而只是观察到 Pt (111) 晶面和 Pt (200) 晶面的衍射峰不同程度地增强。产生这种现象的原因可能是 Pb 以两种形式存在,一种以无定形的形式,另一种与部分 Pt 原子形成 Pt-Pb 合金。通过 Scherrer 公式计算平均晶粒尺寸,其结果为:

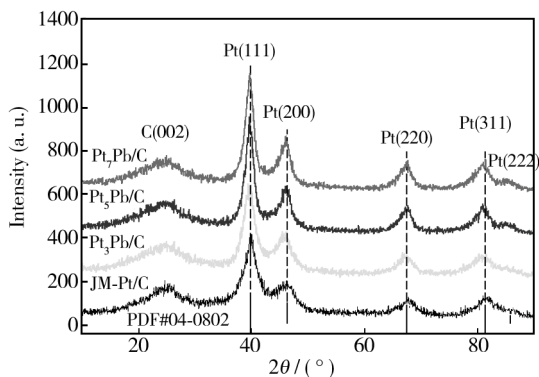


图 1 JM-Pt/C 和  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of commercial Pt/C and  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  catalysts

JM-Pt/C 3.2 nm;  $\text{Pt}_7\text{Pb}/\text{C}$  3.2 nm;  $\text{Pt}_5\text{Pb}/\text{C}$  3.6 nm;  $\text{Pt}_3\text{Pb}/\text{C}$  3.9 nm。可以看出,  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂,平均晶粒尺寸不同,且随着 Pb 原子含量的增加而增大,这可能是因为 Pb 原子取代部分 Pt 原子形成 Pt-Pb 合金, Pb 的共价半径为  $1.47\times 10^{-10}\text{ m}$ ,大于 Pt 的共价半径  $1.3\times 10^{-10}\text{ m}$ ,从而导致了  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂粒径增大。

图 2 为  $\text{Pt}_5\text{Pb}/\text{C}$  催化剂的 TEM 图像,图中灰色部分为 XC-72R 碳载体,黑点为负载的 Pt-Pb 颗粒。从图 2 中可以看出, Pt-Pb 催化剂颗粒有轻微团聚且形状不规则,这主要是由于催化剂颗粒较小而表面能较大造成的;另外还可以看到, Pt-Pb 颗粒在碳载体上分布比较均匀。

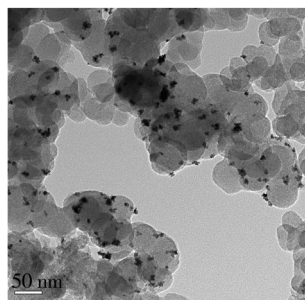


图 2  $\text{Pt}_5\text{Pb}/\text{C}$  催化剂的 TEM 图像

Fig. 2 TEM image of  $\text{Pt}_5\text{Pb}/\text{C}$  catalyst

### 2.2 电化学表征分析与讨论

图 3 为  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  和 JM-Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线。由图 3 可以看出,在氢区, JM-Pt/C 催化剂出现了两个氢的吸脱附峰,这与 Pt 在硫酸中的标准循环伏安曲线一致,说明 Pt/C 催化剂有更多 Pt 的活性位置,吸脱附氢的能力较好。而  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂的氢吸脱附峰较小,尤其是  $\text{Pt}_3\text{Pb}/\text{C}$  催化剂并没有出现氢的吸脱附峰,说明  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂并没有较多的吸脱附氢的活性位置,吸附氧化氢的能力较弱。导致这种结果的原因可能有以下 3 点: 1) 催化剂表面暴露的 Pt 原子数目随着 Pb 含量的升高而降低,即 Pb 的存在会造成 Pt 表面被部分覆盖使得 Pt 的电化学活性面积降低; 2) 由于 Pb 的加入导致 Pt 颗粒的晶面生长取向发生变化,即暴露的晶面吸脱附氢的能力较弱; 3) Pb 含量的增加引起的 Pt 颗粒尺寸的长大,导致 Pt 的电化学活性比表面积降低。另外,  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂扫描曲线的双电层区比起商业 JM-Pt/C 的明显加宽。这可能是因为: 1) 所使用的碳载体经过混酸处理,在其表面存在大量含氧官能团; 2) 所制备的  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂颗粒更小,分散性更好,从而增大了该催化剂的比表面积。

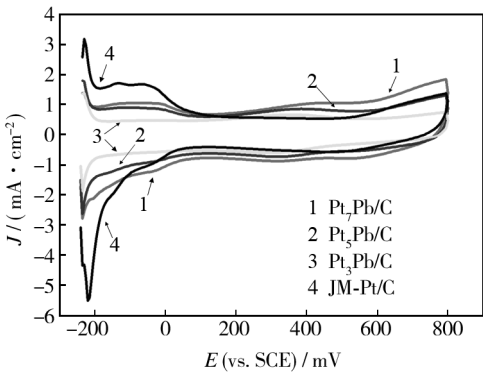


图 3 JM-Pt/C 和 Pt<sub>x</sub>Pb/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的扫描曲线(扫描速度为 50 mV/s)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of JM-Pt/C and Pt<sub>x</sub>Pb/C electrodes in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at a scan rate of 50 mV/s

图 4 为 JM-Pt/C 和 Pt<sub>x</sub>Pb/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L HCOOH 混合液中的循环伏安曲线。从图 4 中可以看出,甲酸在 Pt 上电氧化时,在 250 mV 有一个直接氧化的峰,但是因为直接氧化的量很少,所以峰电流很小,对应的 Pt 的电流密度仅为 138 mA/mg Pt,更多的是 700 mV 时中间产物的氧化峰。而 Pt<sub>x</sub>Pb/C 催化剂有利于甲酸按照一步反应进行直接氧化,减少中间产物的生成。其起始氧化电位均负移,降低了过电位;其峰电位在 300 mV 左右;对应的 Pt<sub>7</sub>Pb/C 催化剂的比质量活性为 1626 mA/mg Pt; Pt<sub>5</sub>Pb/C 催化剂的比质量活性为 2001 mA/mg Pt; Pt<sub>3</sub>Pb/C 催化剂为 1036 mA/mg Pt。由此可见,Pb 的加入在低电位区间氧化电流有很大提高,加快了直接氧化的过程,在 250 mV 处的电流密度大大提高。三种催化剂的催化氧化甲酸的性能均优于商业的 JM-Pt/C 催化剂,但是并非 Pb 的比例越高,其催化性能

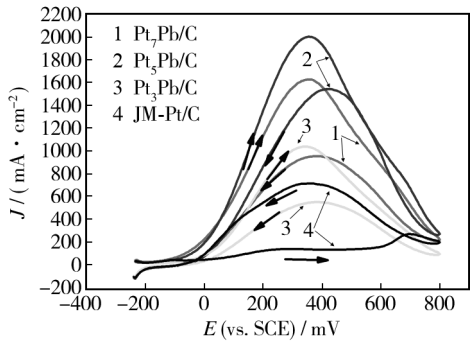


图 4 JM-Pt/C 和 Pt<sub>x</sub>Pb/C 在 0.5 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CV 扫描曲线(扫描速度为 50 mV/s)

Fig. 4 Cyclic votammograms of JM-Pt/C and Pt<sub>x</sub>Pb/C catalysts in 0.5 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at the scan rate of 50 m V/s

越好,当 Pt 和 Pb 原子比为 5 : 1 时,该催化剂催化氧化甲酸的活性最高,达到商业 Pt/C 的 14.5 倍。

图 5 是 JM-Pt/C 催化剂和 Pt<sub>x</sub>Pb/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L HCOOH 溶液中,350 mV 下的计时电流曲线。从图 5 可以看出,JM-Pt/C 催化剂和 Pt<sub>3</sub>Pb/C 催化剂电流下降较慢,稳定性较好,但是稳态电流密度较小;Pt<sub>7</sub>Pb/C 催化剂电流密度下降最快,可见稳定性最差;Pt<sub>5</sub>Pb/C 催化剂的起始电流最大,稳态电流密度较高,相对稳定性好。

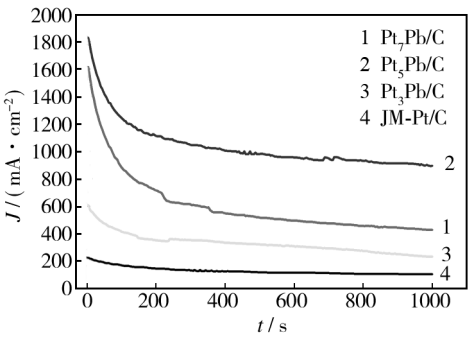


图 5 JM-Pt/C 和 Pt<sub>x</sub>Pb/C 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L HCOOH 溶液中 350 mV,25 ℃ 条件下的计时电流扫描曲线

Fig. 5 Chronoamperometry curves of JM-Pt/C and Pt<sub>x</sub>Pb/C catalysts. Test conditions: 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L HCOOH solution, potential held at 350 mV(vs. SCE) , at 25 ℃

对比 JM-Pt/C 催化剂在甲酸溶液中的电催化活性,在低电位下,甲酸分解生成吸附态的 CO 是主要的毒化物质,在氢吸附区和双电层区域都有毒化的情况发生,在 Pt 表面未被 CO 覆盖的区域,HCOOH 直接氧化为 CO<sub>2</sub>,而在高电位下,甲酸根则是主要产物,最终氧化成 CO<sub>2</sub>。CO 除了部分毒化作用外,也有一部分随着电位的增加,与 OH<sup>-</sup> 反应生成 CO<sub>2</sub>。由于甲酸在 Pt 催化剂表面解离吸附过程中形成了一系列表面吸附物种,因此,很有可能其中的一种或多种中间产物,在 Pt 原子表面强烈吸附,封锁了 Pt 催化剂的表面活性位置,阻碍了甲酸的解离吸附,从而造成了催化剂的中毒。Pt<sub>x</sub>Pb/C 催化剂之所以能够很好地电催化氧化甲酸,且自身没有中毒,可能是由于:1) 金属间化合物 Pt-Pb 能够在低电位下氧化 HCOOH 生成 CO<sub>2</sub>; 2) Pt-Pb 中两原子之间的相互接触引起了催化剂表面电子的变化,降低了费米能级,进而促进吸附在 Pt 上的 CO 更快氧化,从而有效地减轻了中毒。

### 3 结论

1) 通过乙二醇协助硼氢化钠还原法制备了不同



原子比的  $\text{Pt}_x\text{Pb}/\text{C}$  催化剂, 而形貌和电化学测试结果表明: 笔者制备了粒径小, 分散均匀, 催化性能高的催化剂。

2)  $\text{Pb}$  的加入提高了  $\text{Pt}/\text{C}$  催化剂催化氧化甲酸的催化活性, 且这种作用与  $\text{Pt}$  和  $\text{Pb}$  原子比密切相关, 其中,  $\text{Pt}_5\text{Pb}/\text{C}$  催化剂的催化氧化甲酸的催化活性及稳定性最佳, 峰电位对应的  $\text{Pt}$  的比质量活性达到  $2000 \text{ mA}/\text{mg Pt}$ , 远远超过了商业  $\text{Pt}/\text{C}$ 。

## 参考文献

- [1] CAPON A, PARSONS R. Oxidation of Formic-acid at Noble-metal Electrodes; I. Review of Previous Work [J]. *Electroanalytical Chemistry*, 1973, 44(1): 1—7.
- [2] RICE C, HA S Y, MASEL R I, et al. Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 83—89.
- [3] BAO Z Y, LEI D Y, JIANG R, et al. Bifunctional  $\text{Au}@\text{Pt}$  Core-Shell Nanostructures for in Situ Monitoring of Catalytic Reactions by Surface-enhanced Raman Scattering Spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 9063—9070.
- [4] BAI Y C, ZHANG W D, CHEN C H, et al. Carbon Nanotubes-supported  $\text{PtAu}$ -alloy Nanoparticles for Electro-oxidation of Formic Acid with Remarkable Activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 509(3): 1029—1034.
- [5] HONG P, LUO F, LIAO S J, et al. Effects of  $\text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{Pd}/\text{C}$  and  $\text{PdPt}/\text{C}$  Anode Catalysts on the Performance and Stability of Air Breathing Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8518—8524.
- [6] WU Y N, LIAO S J, SU Y L, et al. Enhancement of Anodic Oxidation of Formic Acid on Palladium Decorated  $\text{Pt}/\text{C}$  Catalyst [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6459—6462.
- [7] SAEZ A, EXPOSITO E, SOLLA-GULLON J, et al. Bismuth-modified Carbon Supported Pt Nanoparticles as Electrocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 105—111.
- [8] BAUSKAR A S, RICE C A. Spontaneously Bi Decorated Carbon Supported Pt Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 152—157.
- [9] JUSYS Z, SCHMIDT T J, DUBAU L, et al. Activity of  $\text{PtRuMeO}_x$  ( $\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$  or  $\text{V}$ ) Catalysts Towards Methanol Oxidation and Their Characterization [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105(2): 297—304.
- [10] GUO J W, ZHAO T S, PRABHURAM J, et al. Preparation and Characterization of a  $\text{PtRu}/\text{C}$  Nanocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(4): 754—763.
- [11] YU X, PICKUP P G. Pb and Sb Modified  $\text{Pt}/\text{C}$  Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(24): 7354—7361.
- [12] UHM S, CHUNG S T, LEE J. Activity of Pt Anode Catalyst Modified by Underpotential Deposited Pb in a Direct Formic Acid Fuel Cell [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(8): 2027—2031.
- [13] BUZZO G S, ORLANDI M J B, TEIXEIRA-NETO E, et al. On the Proportion of Pb and Pt in Carbon-Supported Electrocatalysts [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2011, 6(9): 3768—3775.
- [14] ZHAO X, ZHU J, CAI W, et al. Pt-Pb Hollow Sphere Networks: Self-sacrifice-templating Method and Enhanced Activity for Formic Acid Electrooxidation [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(6): 1763—1767.
- [15] CHEN J, WANG G, WANG X, et al. Synthesis of Highly Dispersed Pd Nanoparticles with High Activity for Formic Acid Electro-oxidation [J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(12): 1553—1558.
- [16] CHEN J, LI Y, GAO Z, et al. Ultrahigh Activity of Pd Decorated  $\text{Ir}/\text{C}$  Catalyst for Formic Acid Electro-oxidation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 37(10): 24—27.

(上接第 26 页)

- [14] 李亚宁, 张文彦, 李广忠, 等. SP700 钛合金表面纳米孔结构制备 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(10): 520—522.  
LI Ya-ning, ZHANG Wen-yan, LI Guang-zhong, et al. Preparation of Nanoporous-structure Thin Film on SP700 Titanium Alloy Surface [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(10): 520—522.
- [15] 张文彦, 李广忠, 奚正平, 等. 钛合金阳极氧化法制备自组装纳米多孔结构薄膜 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(2): 356—359.  
ZHANG Wen-yan, LI Guang-zhong, XI Zheng-ping, et al. Self-assembled Nanoporous Titania Layers on Ti Alloy by Anodic Oxidation [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(2): 356—359.