

有序介孔碳的微波快速合成和表面修饰及其负载性能

王道军 王 涛 周建华 孙 盾 狄志勇 何建平*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 以低聚合度酚醛树脂为碳源、三嵌段共聚物 F127($M_w=12\,600$, $\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$)为模板导向剂,以微波辐照替代传统的烘箱热聚合,在常见功率下(400~800 W)快速(15~60 min)聚合,并高温碳化获得介孔碳。XRD、TEM、低温 N_2 吸脱附等测试表明所得样品具有高度有序的介孔结构,比表面积和孔容分别可达 $614\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.47\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。合成的介孔碳经 NaBH_4 和胶体钯溶液两步修饰处理,表面被活化并沉积了 Pd 颗粒,导电性和亲水性均得到改善,载 Pt 的量和分散性明显提高, Pt/C 催化剂的电化学活性面积由 $4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $29\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 介孔碳; 微波; 修饰; 胶体钯

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0305-08

Ordered Mesoporous Carbon: Rapid Microwave-Assisted Synthesis, Surface Modification and Loading Performance

WANG Dao-Jun WANG Tao ZHOU Jian-Hua SUN Dun DI Zhi-Yong HE Jian-Ping*

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Ordered mesoporous carbon (OMC) was synthesized using low-polymerization-degree phenolic resin as carbon precursor, and triblock copolymer F127($M_w=12\,600$, $\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$) as a structure-directing agent by microwave irradiation heating method. XRD, TEM and low temperature nitrogen adsorption results show that the as-prepared OMC possess highly ordered mesoporous structure with BET surface area of $614\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and pore volume of $0.47\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. The OMC surface modification with respective NaBH_4 and colloid palladium solution results in activated and deposited Pd particles on the surface. Due to the enhanced conductivity and hydrophilicity of carbon surface, well-dispersed and high-loading Pt nanoparticles were obtained, as evidenced by the increase of electrochemically active surface area from 4 to $29\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: mesoporous carbon; microwave; surface modification; colloid palladium

介孔氧化硅材料如 MCM^[1-2]、HMS^[3]、MSU^[4]和 SBA^[5-6]等常被用作硬模板合成有序介孔碳。该法将碳前驱体渗透至氧化硅模板的介孔中,随后热聚合、碳化、去除硅模板,因其制备过程较长而限制了介孔碳的进一步应用^[7]。为此,人们致力于直接合成孔径分布集中的有序介孔碳材料^[7-9]。如热固性的碳前驱体和热可分解的表面活性剂组成的纳米复合物直接

碳化,可以得到具有高度有序二维六方介孔结构的碳膜^[10-12]。值得一提的是,赵东元等^[13-14]以三嵌段共聚物 F127 为模板,酚醛树脂为碳源,采用溶剂蒸发诱导自组装的方法,直接合成了有序介孔碳 C-FDU 系列,这种方法简化了实验过程,节省了合成成本,便于大规模生产。

用溶剂蒸发诱导自组装方法合成的介孔碳润湿

收稿日期:2009-07-20。收修改稿日期:2009-11-30。

国家自然科学基金(No.50871053)和航空科学基金(No.2007ZF52061)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jianph@nuaa.edu.cn; Tel: 025-52112900

第一作者:王道军,男,25岁,在读硕士研究生;研究方向:新能源材料。

性能较差,在超声波作用下有时不能完全分散^[15],因此需要通过表面修饰提高其负载性能。已有的研究表明^[16-20],经稀土金属氧化物浸泡修饰后的介孔碳,其负载 Pt 性能大大提高,对甲醇或乙醇的电化学氧化有较高的活性。如果在微波法负载 Pt 的过程中添加一定量的表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),还可改善碳载体的润湿性,获得 Pt 颗粒分散较好的 Pt/C 催化剂^[15],使氢的电化学氧化电流显著增大。

传统的催化活化法和混合聚合物碳化法制备的介孔碳结构不规整,孔径分布较宽,而模板碳化法可以有效控制孔结构和孔径分布,有着广泛应用前景^[21-24]。本工作在简单的软模板法的基础上,寻求比烘箱热聚合更高效的碳前驱体处理方法。微波辐照可以快速、均匀地加热,省时、高效,特别适用于工业化生产。目前,微波辐照已用于介孔氧化硅材料的合成^[25-27]。本工作主要研究介孔碳的微波快速合成条件及其表面修饰对载 Pt 性能的影响。在以低聚合度酚醛树脂为碳源、F127 为模板导向剂,通过溶剂蒸发诱导自组装制备介孔碳的过程中,以微波辐照代替传统的烘箱热聚合,在 1 h 内快速完成聚合(传统的烘箱热聚合需要 24 h),再进一步高温碳化,合成了高度有序的介孔碳材料,并研究了聚合时间和功率对样品结构的影响。为进一步提高介孔碳负载性能,我们尝试 NaBH₄ 和胶体钯溶液两步修饰处理,使介孔碳 Pt 颗粒的分散性和担载量明显提高,Pt/C 催化剂的电化学活性面积也由 4 m²·g⁻¹ 增加到 29 m²·g⁻¹。

1 实验部分

1.1 试剂

F127($M_w=12600$, PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆, Sigma-Aldrich 公司);苯酚及甲醛(上海久亿化学试剂有限公司);无水乙醇(南京化学试剂有限公司);硼氢化钠(国药集团化学试剂有限公司);去离子水(自制);胶体钯溶液,具体配方如下:在槽内注入 130 mL 去离子水,加入 60 mL 浓盐酸(36%~38%),在搅拌下加入 6 mL Futuron 活化剂(锡钯胶体复合体,4~5 mL·L⁻¹),加 10 mL 去离子水至所需容量,加热至操作温度,搅拌均匀后便可使用。

1.2 有序介孔碳的快速制备

1.0 g 模板剂 F127 溶于 16.0 g 乙醇溶液中,搅拌 1 h 形成透明液体,再取 5.0 g 酚醛树脂的乙醇溶液(质量分数为 20%,按文献^[14]的方法制备)缓慢滴加

到透明溶液中,搅拌 10 min 使其混合均匀,将混合物转移到平底蒸发皿中,在室温(25 °C)下溶剂蒸发过夜,转移至微波条件下聚合,形成柔软薄膜。聚合在美的 MG-5021MW1 家用微波炉中进行,聚合时间 15~60 min,聚合功率 240~800 W。聚合后的薄膜刮下放入瓷舟,在通有氮气气流(20 mL·min⁻¹)的气氛管式炉中进行碳化:350 °C 保温 3 h,700 °C 保温 2 h,升温速率严格控制在 1 °C·min⁻¹。所得样品标记为 C-x-y(x,y 分别代表聚合功率和时间),如 C-640-45 为在 640 W 下,聚合 45 min,然后再经高温碳化所得的介孔碳样品。

1.3 有序介孔碳的表面修饰及负载

有序介孔碳的表面修饰:取一定量的样品,经 NaBH₄ 和胶体钯溶液两步修饰处理。先在 NaBH₄ 溶液中浸泡、搅拌过夜,分离、干燥后,再在胶体钯溶液中浸泡、搅拌 1 d,分离、干燥后备用。所得样品记为 NaBH₄-Pd-C。

微波还原法负载 Pt:量取 1.4 mL 0.038 mol·L⁻¹ 氯铂酸的乙二醇溶液,加入到 20 mL 乙二醇中,形成淡黄色的溶液。用 2.5 mol·L⁻¹ 氢氧化钠的乙二醇溶液调节 pH>9。称量 40 mg 介孔碳,添加至 Pt 前驱体溶液中,超声波作用 30 min 将上述混合物充分分散均匀。所得的悬浮液放置在微波炉的中央,调节微波功率至 640 W,加热 60 s,停止 10 s,再加热 60 s。待其自然冷却后,再用 0.2 mol·L⁻¹ 的盐酸水溶液调节 pH=3,促使 Pt 纳米粒子的沉降。离心分离,用丙酮充分洗涤。在 80 °C 下真空干燥 12 h,即得 Pt/C 催化剂,其中 Pt 的理论质量分数为 20%。经修饰的介孔碳也按同样的方法负载 Pt,所得样品记为 Pt/NaBH₄-Pd-C。

1.4 有序介孔碳的结构及电化学性能表征

结构性能测试:XRD 测试在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行。阳极转靶用 Cu 靶 K α 辐射, Ni 滤光片滤波($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$),靶电流 50 mA,靶电压 30 kV,闪烁计数器记录 X 射线的强度。低角扫描范围为 0.65°~10°,扫描速度为 0.4°·min⁻¹,广角扫描范围为 10°~90°,扫描速度为 2°·min⁻¹,扫描范围 2 θ =0°~90°。TEM 表征在 FEI Technai 20 型透射电子显微镜上进行透射电镜观察,加速电压为 200 kV,EDX 谱图由其附件进行表征。BET 测试在 Micromeritics ASAP 2010 自动吸附仪上进行。水滴在碳表面接触角测试在 SL200B 接触角仪上进行。电导率在连接万用表(Keithley 6514 system electrome-

ter)的四探针仪(Wentworth Laboratories probe station)上进行测试。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, Jarrell-Ash 1100)用于分析催化剂中Pt、Pd元素的含量。

负载性能测试:将5.0 mg催化剂、1 mL无水乙醇和50 μL Nafion(全氟聚苯乙烯磺酸)溶液(DuPont, 5%)超声波震荡30 min成浆液,用微量进样器移取25 μL 滴于有效面积为0.125 cm^2 的玻碳电极表面作为工作电极。以铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液为电解液,采用CHI 660C电化学工作站进行循环伏安(CV)曲线测定,扫描范围是-0.22~0.98 V(vs SCE),扫描速度为20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 有序介孔碳的微波快速合成

以酚醛树脂低聚体为碳源,表面活性剂F127为模板导向剂自组装形成透明薄膜,用微波辐照代替烘箱热聚合,再经高温碳化获得有序介孔碳。选取微波功率640 W,改变聚合时间,所得介孔碳低角XRD图如图1a所示。聚合时间从15 min到60 min,样品在 0.9° 左右均有一个较明显的衍射峰。比较而言,C-640-15和C-640-30的衍射峰较弱,有序结构较差,而C-640-45和C-640-60的衍射峰较强,有序结构较好。说明聚合时间以45~60 min为宜。所得有序介孔碳的结构进一步被TEM证实。从图2(a,b,c)中可以看出,这些样品在[110]方向均为高度有序的介孔孔道。C-640-60(图2c)的结构有一定的坍塌,有序度相对C-640-45(图1a)较差。这可能是由于微波聚合时间太长导致辐照能量过度,在一

定程度上破坏了样品的结构。图3(a,b)是所得样品的 N_2 吸脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)。从3a中可见,所有样品的吸脱附曲线类似,在相对压力 $p/p_0=0.5$ 左右有一个明显的 H_1 型滞后环,表明这些样品均为介孔材料。图3b显示这些样品的孔径分布较窄。结合TEM图和表1的孔结构参数,C-640-45的有序孔道结构较好,比表面积可达 $560\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容可达 $0.42\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,固定功率为640 W,在15到60 min的聚合时间内,均可获得有序介孔结构的碳材料,而45 min时介孔结构更好。

同样,选取微波聚合时间45 min,改变聚合功率获得一系列不同结构的介孔碳,其低角XRD图见图1b。聚合功率为240 W时,样品在 $0.5^\circ\sim 2^\circ$ 的低角范围内无衍射峰,说明该样品结构无序。这可能是由于聚合功率太小导致辐照能量不足,样品聚合度低,高温碳化后结构坍塌。聚合功率从400 W增加到800 W,样品在 0.9° 左右均有一个较明显的衍射峰,表征了高度有序的介孔结构。图2(d,e,f)的TEM图进一步表明这些样品均具有高度有序的孔道结构。图3(c,d)的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线表明这些样品均为介孔材料,且有较窄的孔径分布。可见,固定时间为45 min,在400到800 W的聚合功率内,均可获得有序介孔结构的碳材料。综合不同聚合时间和功率下所得样品的结构参数(表1),C-800-45的比表面积和孔容均最大,分别可达 $614\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.47\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

通过研究聚合条件对介孔碳结构的影响,可以看出,在常见功率下(400~800 W)通过微波辐照快速(15~60 min)聚合溶剂蒸发诱导所得样品,并经高温煅烧得到了具有高度有序介孔结构的碳样品。与烘箱热聚合碳^[28]有序介孔结构一致,孔结构参数接近。

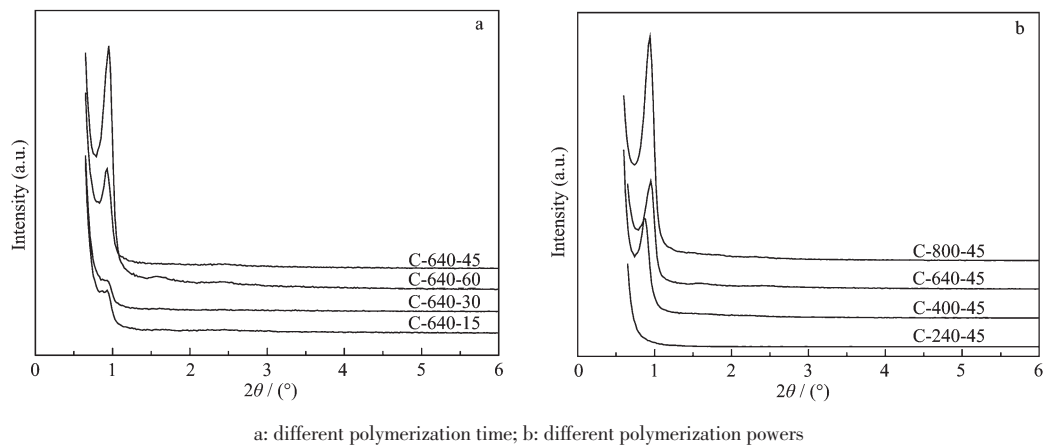
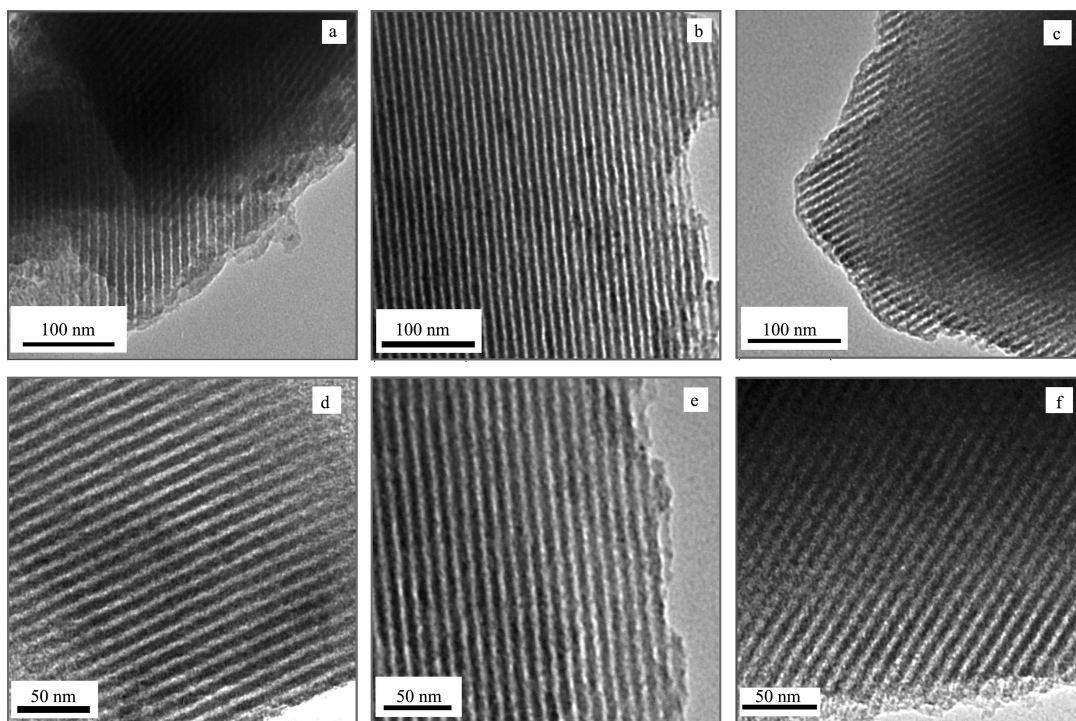


图1 微波快速合成样品的低角XRD图

Fig.1 Low-angle XRD patterns of samples rapid synthesized by microwave



a: C-640-30; b: C-640-45; c: C-640-60; d: C-400-45; e: C-640-45; f: C-800-45

图 2 微波快速合成样品在[110]方向的 TEM 图

Fig.2 TEM images of samples rapid synthesized by microwave viewed from [110] directions

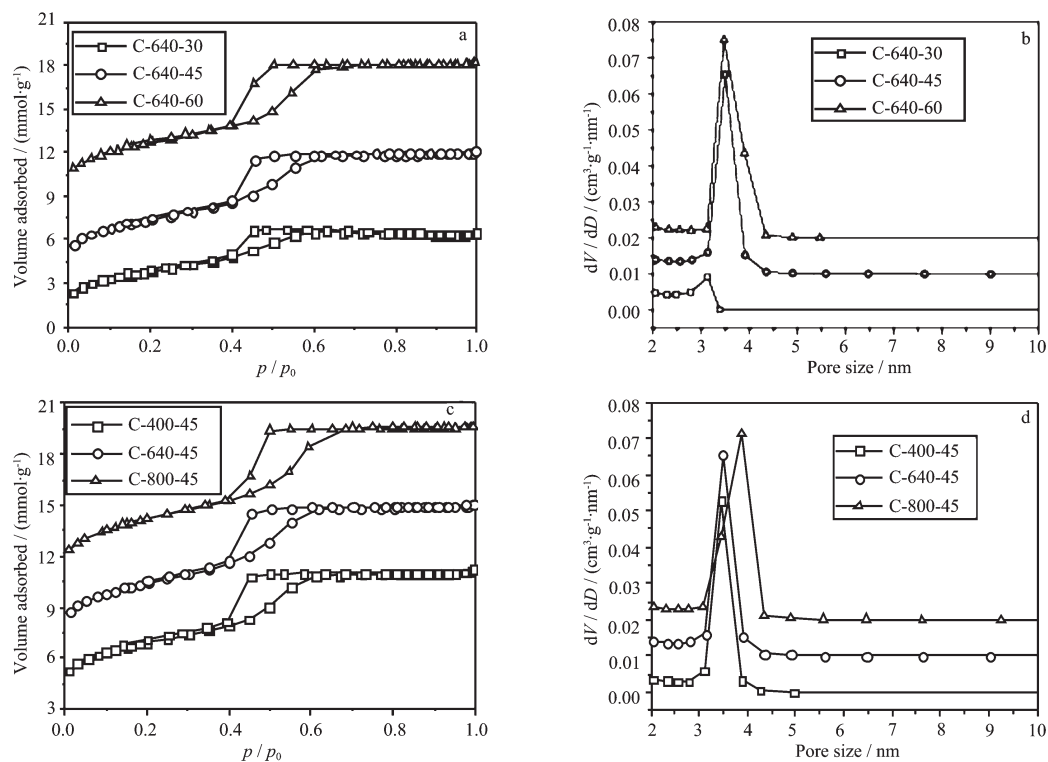


图 3 微波快速合成样品的 N_2 吸脱附曲线(a, c)及孔径分布曲线(b, d)

Fig.3 N_2 adsorption/desorption isotherms(a, c) and the corresponding pore size distribution (b, d) for carbon samples rapid synthesized by microwave method

表 1 微波快速合成样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of samples rapid synthesized by microwave method

Samples	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}} / \text{nm}$	Mesoporous ratio / %
C-400-45	520	0.39	3.00	55.44
C-640-30	508	0.33	2.58	48.06
C-640-45	560	0.42	2.99	55.23
C-640-60	508	0.42	3.33	64.01
C-800-45	614	0.47	3.08	51.75

2.2 有序介孔碳的负载性能

通过溶剂蒸发诱导合成的有序介孔碳,其亲水性较差^[15]。为使合成的碳载 Pt 以后对氢电化学氧化有更高的活性,对其进行了 NaBH_4 和胶体钯溶液两步表面修饰。所得样品记为 $\text{NaBH}_4\text{-Pd-C}$,载 Pt 后记为 $\text{Pt/NaBH}_4\text{-Pd-C}$ 。图 4 是 Pt/C 和 $\text{Pt/NaBH}_4\text{-Pd-C}$ 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系下的 CV 曲线。从图中曲线明显可以看出典型的 H_2 电化学吸附和脱附峰。电位正扫时 CV 曲线于 -0.08 V 附近出现氢的氧化(脱附)峰,电位负扫时于 -0.12 V 附近出现氢还原(吸附)峰。依据图中 Pt 的氢吸脱峰,扣除双电层电流的影响,按下式计算 Pt 催化剂的电化学活性面积(S_{EA})^[29-30]: $S_{\text{EA}} = Q_{\text{H}} / (M_{\text{Pt}} Q_{\text{Href}})$ 。截取峰面积可以计算出氢原子的吸附电量 Q_{H} ,根据 1 cm^2 铂表面有 1.3×10^{15} 个氢原子,可计算出单位面积铂表面吸附的电荷量 $Q_{\text{Href}} = 0.21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。表 2 给出了表面修饰前后碳载 Pt 催化剂的电化学参数。经修饰, Pt 催化剂的电化

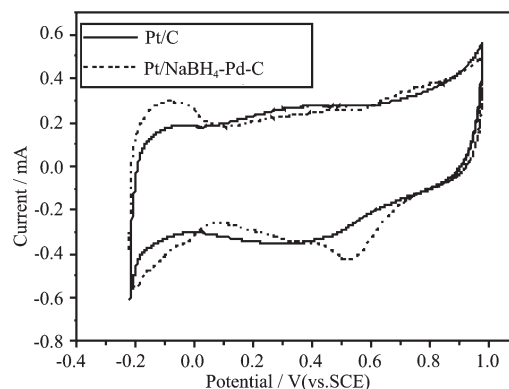


图 4 碳表面修饰前后 Pt 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系下的 CV 曲线

Fig.4 CV curves for Pt/C and Pt/NaBH₄-Pd-C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

学活性面积由 $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对氢的电化学氧化活性明显提高。

表 2 由 CV 曲线获得的碳表面修饰前后 Pt 催化剂的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the Pt catalysts obtained from CV curves

Samples	Actual loading(from ICP) / %		$M_{\text{Pt}} / \text{mg}$	Q_{H} / mC	$S_{\text{EA}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
	Pt	Pd			
Pt/C	2.90	0	0.023 8	0.2	4
Pt/NaBH ₄ -Pd-C	18	1.20	0.023 8	1.5	29

2.3 有序介孔碳的表面修饰

为了分析两步表面修饰的作用,对表面修饰前后碳样品分别进行了水滴接触角测试(图 5)和电导率测试(表 3)。由图 5 及表 3 可见,经 NaBH_4 和胶体钯溶液两步表面修饰,水滴在碳表面的接触角从 122° 减小到 69° ,表明碳的亲水性得到了明显改善;由表 3 可知,经两步修饰后,碳的电导率由 $0.085 6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 增加到 $0.248 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,导电性明显提高。图 6 和图 7 分别是表面修饰前后碳样载 Pt 的 TEM 图和能谱图。表面修饰前的碳样亲水性差, Pt 颗粒只有微量负载, TEM 图(图 6a)中几乎看不到 Pt 颗粒,该区

域的能谱图(图 7a)表明 Pt 的相对含量只有 $1.6 \text{ wt}\%$,由 ICP-AES 数据(表 2)可知 Pt 的实际含量为 2.90% ,远低于理论含量(20%);表面修饰后的碳样亲水性明显改善,由 TEM 图(图 6b)可见, Pt 颗粒的担载量明显提高,且分散均匀,该区域的能谱图(图 7b)表明 Pt 的相对含量为 $20.60 \text{ wt}\%$,由 ICP-AES 数据(表 2)可知 Pt 的实际含量为 18% ,接近理论含量(20%)。这表明经 NaBH_4 和胶体钯溶液两步表面修饰后,碳载 Pt 的量和分散性均明显提高。图 8 进一步证明所载 Pt 为晶体颗粒,面心立方结构^[15](由 Pt 的 4 个衍射晶面证实),而胶体钯溶液修饰时沉积的

Pd 颗粒未以晶体状态存在^[31](Pd 的衍射晶面不明显)。

未经修饰的介孔碳表面是明显憎水的(图 5a),不利于高活性纳米粒子的吸附。采用还原性的 NaBH₄ 溶液处理后,憎水的碳表面(图 5a)残留 BH₄⁻ 等还原性基团,处于一种活化状态^[31-32],利于一些活性物质在碳表面吸附、还原;用胶体钯溶液进一步修饰时,Pd²⁺在碳表面还原、沉积(图 7b、图 8)。而碳表面 Pd 粒子的沉积(表 2,图 7b)又改善了其导电性(表

3),从而使其载 Pt 后表现出更好的电化学性能^[33](图 4)。经两步修饰处理,碳表面的亲水性也明显改善(图 5b),在微波法负载 Pt 和制作电极测试时,样品溶液经超声后分散均匀,在电极上成膜性良好,电化学性能进一步提高(图 4)。总之,经两步修饰处理,碳载体的导电性和亲水性均明显改善,从而使其载 Pt 的量和分散性均明显提高,Pt/C 催化剂对氢氧化物的电化学活性明显提高。

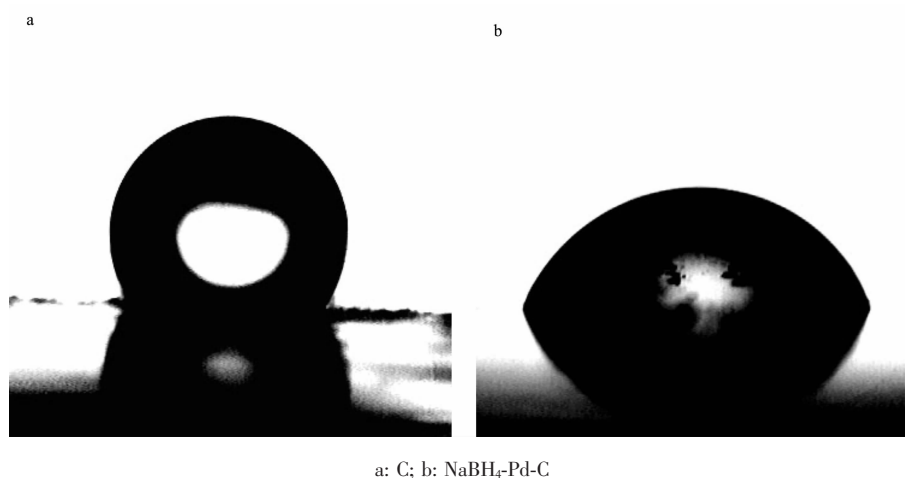


图 5 表面修饰前后水滴在碳上的宏观低倍放大照片

Fig.5 Macroscopic low-magnification photomicrographs for C and NaBH₄-Pd-C(b)

表 3 表面修饰前后碳样的接触角和电导率数据

Table 3 Contact angle and conductivity data for C and NaBH₄-Pd-C

Samples	Contact angle / (°)	σ / (S·m ⁻¹)
C	122	0.085 6
NaBH ₄ -Pd-C	69	0.248

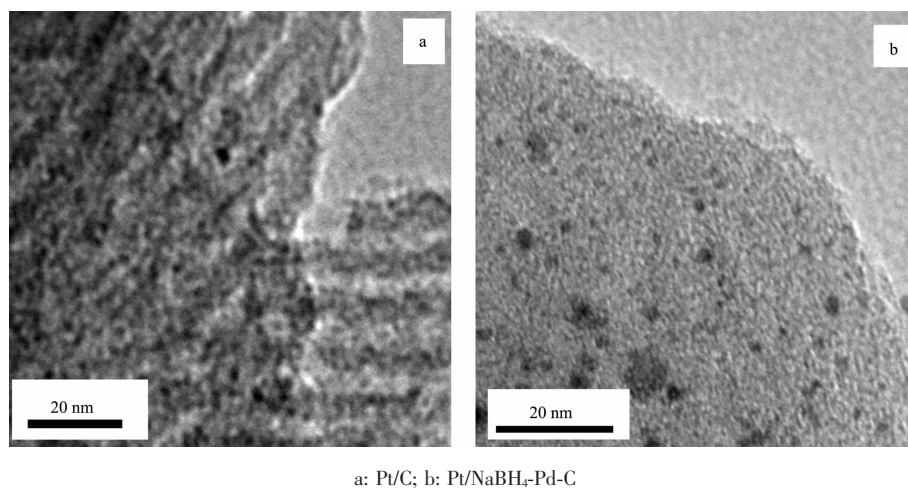


图 6 表面修饰前后碳载 Pt 的 TEM 图

Fig.6 TEM images of Pt/C and Pt/NaBH₄-Pd-C

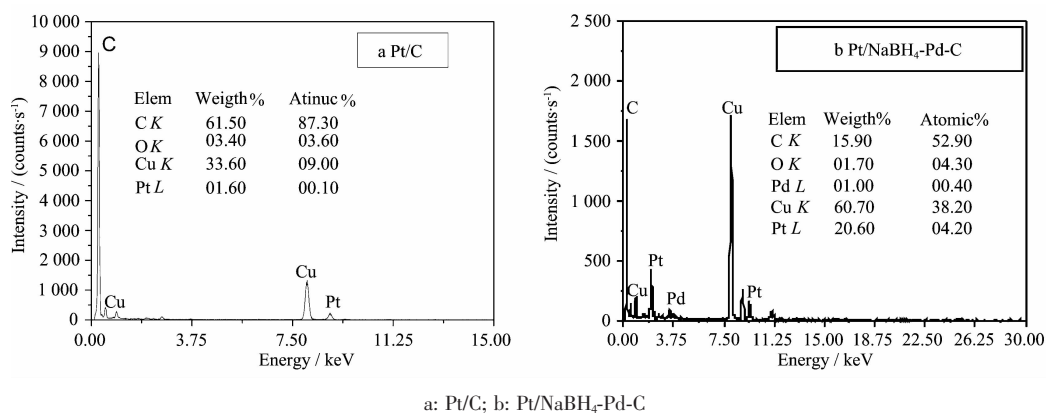
a: Pt/C; b: Pt/NaBH₄-Pd-C

图7 表面修饰前后碳载 Pt 的 EDX 谱图

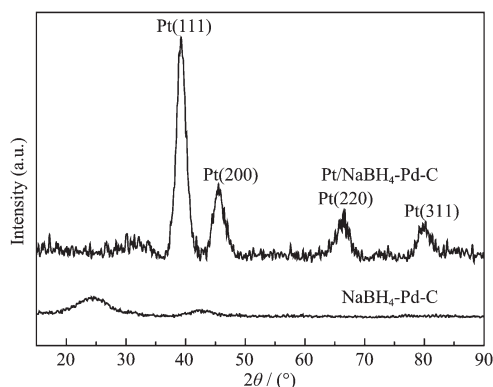
Fig.7 EDX spectra of Pt/C and Pt/NaBH₄-Pd-C

图8 表面修饰碳载 Pt 前后的广角 XRD 图

Fig.8 Wide-angle XRD patterns of NaBH₄-Pd-C and Pt/NaBH₄-Pd-C

3 结 论

本工作在溶剂蒸发诱导自组装制备有序介孔碳的过程中,以省时、高效的微波辐照替代传统的热聚合,在常见功率下(400~800 W)使溶剂蒸发诱导所得样品快速(15~60 min)聚合,并经高温碳化得到具有高度有序二维六方介孔结构的碳样品。微波辐照大大缩短了溶剂蒸发诱导所得样品的聚合时间(聚合时间由 24 h 缩短为不到 1 h),设备简单。经 NaBH₄和胶体钯溶液两步修饰处理,介孔碳憎水的表面被活化,使得 Pd 颗粒在表面沉积,导电性和亲水性均明显提高(水滴在碳表面的接触角从 122°减小到 69°),载 Pt 性能也相应改善,所得催化剂对氢氧化化的电化学活性面积由 4 m²·g⁻¹ 增加到 29 m²·g⁻¹。

参考文献:

[1] Ryoo R, Joo S H, Jun S. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:7743-

7746

- [2] Xia Y, Mokaya R. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:1553-1560
- [3] Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, **1995**,**267**:865-867
- [4] Kim S S, Pinnavaia T J. *Chem. Commun.*, **2001**,2418-2419
- [5] Joo S H, Choi S J, Oh I, et al. *Nature*, **2001**,**412**:169-172
- [6] LI Liang(李 良), CHU Ning-Jie(褚宁杰), JING Hong-Xiao(金红晓), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**10**(23):1753-1757
- [7] Lee J, Kim J, Hyeon T. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:2073-2094
- [8] Wan Y, Yang H F, Zhao D Y. *Acc. Chem. Res.*, **2006**,**39**:423-432
- [9] Han B H, Zhou W, Sayari A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:3444-3445
- [10] Liang C D, Hong K L, Guiochon G A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:5785-5789
- [11] Tanaka S, Nishiyama N, Egashira Y, et al. *Chem. Commun.*, **2005**,2125-2127
- [12] Liang C D, Dai S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**128**:5316-5317
- [13] Zhang F, Meng Y, Gu D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:13508-13509
- [14] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:7053-7059
- [15] Zhou J H, He J P, Ji Y J, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**:4691-4695
- [16] Xu C W, Shen P K. *J. Power Sources*, **2005**,**142**:27-29
- [17] Xu C W, Zeng R, Shen P K, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**, **51**:1031-1035
- [18] Bai Y X, Wu J J, Qiu X P, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**73**:144-149
- [19] Bai Y X, Wu J J, Xi J Y, et al. *Electrochemistry*, **2005**,**7**:1087-1090
- [20] Tang Z C, Lu G X. *J. Power Sources*, **2006**,**162**:1067-1072
- [21] LI Hong-Fang(李红芳), XI Hong-An(席红安), YANG Xue-Lin(杨学林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue*

- Xuebao*), **2006**,**22**(4):714-718
- [22]ZHANG Chuan-Xiang(张传香), HE Jian-Ping(何建平), ZHOU Jian-Hua(周建华), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(6):603-608
- [23]WANG Tao(王涛), HE Jian-Ping(何建平), ZHANG Chuan-Xiang(张传香), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(12):2314-2320
- [24]WANG Tao(王涛), ZHOU Jian-Hua(周建华), WANG Dao-Jun(王道军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(10):2155-2160
- [25]Hwang Y K, Chang J S, Kwon Y U, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**,**68**:21-27
- [26]Fantini M C A, Matos J R, Cides da Silva L C, et al. *Sci. Eng. B:Solid*, **2004**,**112**:106-110
- [27]Smeulders G, Meynen V, Baelen G V, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:3042-3048
- [28]Meng Y, Gu D, Zhang F Q, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**: 4447-4464
- [29]Pozio A, Francesco M D, Cemmi A, et al. *J. Power Sources*, **2002**,**105**:13-19
- [30]Yang R Z, Xiu X P, Zhang H R, et al. *Carbon*, **2005**,**43**:11-16
- [31]Zhu Y, Kang Y Y, Zou Z Q, et al. *Eletrochemistry*, **2008**,**10**: 802-805
- [32]Das J, Patra S, Yang H. *Chem. Commun.*, **2008**,4451-4453
- [33]Zhao G W, He J P, Zhang C X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:1028-1033