

文章编号: 1006-4710(2013)04-0416-05

石墨烯负载铂基催化剂的制备及其对甲醇的电催化性能

路蕾蕾, 杜宝中, 刘杰

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 采用 Hummers 液相氧化法合成氧化石墨(GO), 采用浸渍还原法一步还原氧化石墨和贵金属盐, 制备了石墨烯负载铂(Pt/Gr)及不同配比的石墨烯载 PtCe 合金(PtCe/Gr)催化剂, 对催化剂进行物理表征, 用电化学方法研究了催化剂对甲醇的电催化氧化性能。TEM 结果表明以石墨烯为载体制备的 Pt/Gr 和 PtCe/Gr 催化剂分散良好, 催化剂粒径分别为 2.2 nm 和 2.5 nm。与 XC-72 为载体制备的催化剂相比, 在对甲醇电氧化的性能上 Pt/Gr 比 Pt/XC-72 的催化活性和稳定性更高。与单一金属的 Pt/Gr 相比, PtCe/Gr 对甲醇具有更高的活性和稳定性。不同配比 PtCe/Gr 合金催化剂对甲醇电氧化催化活性顺序为 $Pt_3Ce_7/Gr > Pt_7Ce_3/Gr > Pt_8Ce_2/Gr > Pt/Gr$ 。由各个催化剂在甲醇溶液中的 $i-t$ 曲线可知, Pt_3Ce_7/Gr 也是抗毒化能力最强的合金催化剂。

关键词: 石墨烯; 铂铈合金催化剂; 电催化氧化; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation and Electrocatalytic Performances for Methanol of Graphene Supported Platinum Based Catalysts

LU Leilei, DU Baozhong, LIU Jie

(Faculty of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Graphite oxide (GO) was synthesized by Hummers liquid phase oxidation method. Graphene supported platinum (Pt/Gr) and PtCe alloy catalysts (PtCe/Gr) of different proportions were prepared by one-step impregnation reduction method of graphite oxide and precious salt as precursors. The catalysts were characterized by physical and electrochemical methods for methanol electro-oxidation. TEM images indicate the as-prepared Pt/Gr and PtCe/Gr catalysts are well dispersed and the mean particle sizes are 2.2 nm and 2.5 nm, respectively. It is found that Pt/Gr showed higher electrocatalytic activity and stability for methanol electro-oxidation compared with Pt/XC-72 catalyst. Furthermore, PtCe/Gr showed better electrocatalytic activity and stability for methanol compared with single metal Pt/Gr catalyst. Different proportions of PtCe/Gr showed different catalytic activity in the orders of $Pt_3Ce_7/Gr > Pt_7Ce_3/Gr > Pt_8Ce_2/Gr > Pt/Gr$. By $i-t$ curves of each catalyst in methanol solution, Pt_3Ce_7/Gr alloy catalyst also demonstrates the best anti-poisoning ability and will be a promising anode catalyst for DMFC.

Key words: graphene; PtCe alloy catalyst; electrocatalytic oxidation; direct methanol fuel cell

直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)是直接氧化型燃料电池的首选类型之一^[1], 近年来取得了较快发展, 但阳极催化剂甲醇电催化活性低、成本高的问题仍然是制约其商业化的瓶颈

之一。

研究人员尝试通过向贵金属中掺杂加速 CO 等氧化物^[2-4]、采用非 Pt 基金属代替 Pt 金属^[5-7]、寻找新型催化剂载体^[8-10]等途径提高阳极催化的利用

收稿日期: 2013-08-10

基金项目: 陕西省教育厅科研计划基金资助项目(2010JK752); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20116118120017); 西安理工大学高学历人员科研启动基金资助项目(108210911)。

作者简介: 路蕾蕾, 女, 博士, 讲师, 研究方向为燃料电池、电催化。E-mail: lullxaut@xaut.edu.cn。

率和稳定性从而提高其活性并降低贵金属用量。在负载型催化剂中载体起着至关重要的作用。石墨烯(Graphene)具有优异的电子传导性和巨大的比表面积($2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$)具备作为燃料电池催化剂载体的先决条件,近几年引起了研究人员的广泛关注。作为催化剂载体的石墨烯常由 Hummer's 法^[11]制备,其表面含有大量的羧基、羟基、环氧基等官能团,为催化剂的负载提供了大量的活性点位。Wang H W 等^[12]报道了一种还原氧化石墨烯包覆的碳布为载体的 Pt-Ru 纳米催化剂,可以获得粒径更小,分布更均匀的 Pt-Ru 纳米粒子。Li Y J 等^[13]制得铂/化学转化石墨烯,与铂/多壁碳纳米管相比,具有更高的电化学活性面积和更好的耐 CO 毒化能力。Yu S P 等^[14]制备了石墨烯-CeO₂ 混合物负载铂纳米粒子催化剂,对甲醇氧化和氧还原反应的催化活性比石墨烯载铂提高很多。但是铂在石墨烯表面的分散性和利用率仍需进一步改善,同时,关于石墨烯载铂催化剂中二元金属的掺杂及其对甲醇的电催化性能的影响也有待进一步研究。

本研究采用改进的 Hummers 法合成氧化石墨,利用浸渍还原法实现对氧化石墨和催化剂前驱体的一步还原,制得了均匀分散的 Pt/Gr 和不同配比的 PtCe/Gr 合金催化剂,并对其电化学性能进行了研究。为深入研究石墨烯负载铂基催化剂的性能,促进 DMFC 商业化进程奠定了一定的理论基础。

1 实验

1.1 主要试剂及仪器

1.1.1 主要试剂

石墨粉(光谱纯,国药集团化学试剂有限公司);Vulcan XC-72(分析纯,美国 Cabot 公司);氯铂酸钾(分析纯,贵研铂业股份有限公司);七水合氯化亚铈、硝酸钠、高锰酸钾(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);过氧化氢(30%,国药集团化学试剂有限公司)。

1.1.2 主要仪器

CHI-750D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);TGL-16C 台式离心机(上海安亭科学仪器厂);JEM-3010 高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社);XRD-6100 型 X 射线衍射仪(日本岛津)。

1.2 氧化石墨的制备

氧化石墨的合成采用改进的 Hummer 法^[15]。在干燥的烧杯中加入 230 mL 浓硫酸和 5 g 硝酸钠,放在冰浴中冷却至体系的温度低于 5℃,加入 10 g 石墨粉并搅拌均匀,将 30 g 高锰酸钾慢慢加入烧杯

中,控制体系温度不超过 20℃。将烧杯置于 35℃ 左右的恒温水浴中,均匀搅拌 2 h 后缓慢加入 460 mL 超纯水,反应液温度维持在 98℃ 左右。继续搅拌 15 min 后加入 1.4 L 超纯水使反应终止,同时加入 25 mL 30% 的双氧水,这时溶液从棕黑色变为鲜亮的黄色,趁热过滤,并用 2 L 稀盐酸(1:10 体积比)对产物进行洗涤。随后用超纯水充分洗涤至滤液中无硫酸根离子(BaCl₂ 溶液检测)。将产物在 65℃ 的烘箱中干燥,即可得到氧化石墨。

1.3 石墨烯载铂及铂铈合金催化剂的制备

1.3.1 石墨烯载铂催化剂的制备

采用浸渍还原法制备石墨烯载铂催化剂^[16]。将 20 mg 氧化石墨加入到 20 mL 超纯水中,超声 1 h 后用离心机除去未剥离开氧化石墨。将 2.5 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的 K₂PtCl₄ 溶液加入 50 mL 乙二醇中,与氧化石墨水溶液混合均匀并搅拌 0.5 h,使各组分充分混合均匀。在搅拌下将混合液在 100℃ 加热 6 h,使氧化石墨和 K₂PtCl₄ 充分还原。反应结束后生成黑色沉淀,将沉淀离心并用水洗涤 5 次后置于 60℃ 的真空烘箱中干燥,即可得到石墨烯载铂催化剂(Pt/Gr)。为便于比较 Pt/Gr 与常规燃料电池催化剂的性能,用同样的方法制备了 Vulcan XC-72 炭黑担载铂催化剂(Pt/XC-72)。

1.3.2 石墨烯负载铂铈合金催化剂(PtCe/Gr)的制备

方法同上,只是在添加 K₂PtCl₄ 乙二醇溶液的同时添加不同体积(按铂铈摩尔比计算)的 0.03 mol·L⁻¹ 的 CeCl₃ 乙二醇溶液。

1.4 催化剂的物理表征

采用 JEM-3010 型透射电子显微镜(TEM)对催化剂的负载金属粒子大小、颗粒度和颗粒分布进行观察,加速电压 300 kV。采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪分析催化剂的晶相结构和晶粒大小,衍射源为 Cu K 靶($\lambda = 0.154\ 2\ \text{nm}$),测试角度为 5°~90°,扫描速度为 10°/min。

1.5 催化剂对甲醇的电催化性能测试

催化剂对甲醇的电催化性能测试采用三电极体系进行,其中工作电极为负载了所制备催化剂的玻碳电极($d = 3\ \text{mm}$)。具体制备过程为:精确称取 2 mg 催化剂,加入 1 mL 超纯水,超声分散至形成均匀墨水状浆液。用微量移液器移取 6 L 浆液滴于清洁的玻碳电极表面,置于 50℃ 烘箱中烘干。再移取 6 L 质量百分比为 0.05% 的 Nafion 溶液滴在催化剂表面,室温干燥,即得工作电极。参比电极为汞-硫酸亚汞电极,对电极为铂片电极,电解液为 0.5 mol·L⁻¹ 的

H_2SO_4 溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。电化学测试前向电解液中通入氮气驱除溶解氧,在 $0.05 \sim 1.2 \text{ V}$ (vs. RHE) 范围内进行循环伏安 (Cyclic voltammetry, CV) 扫描,扫描速度为 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。所有电化学测试均在室温下,在 CHI750D 电化学工作站上进行。如无特殊声明,文中所给电位均为氢标电位。

2 结果与讨论

2.1 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 催化剂的物理表征

图 1 是石墨粉和氧化石墨 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 的 X 射线衍射图。由图 1 可见,在 11.5° 位置出现了氧化石墨特征峰表示成功合成了氧化石墨。

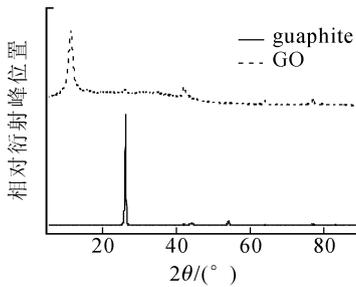
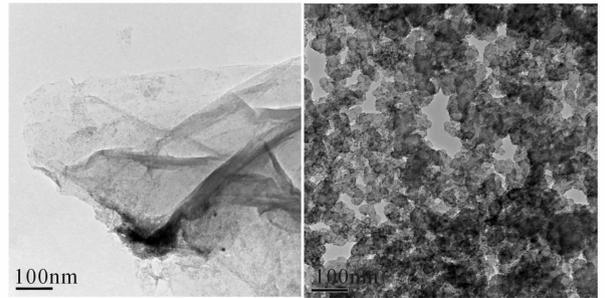


图 1 石墨粉和氧化石墨(GO)的 XRD 图

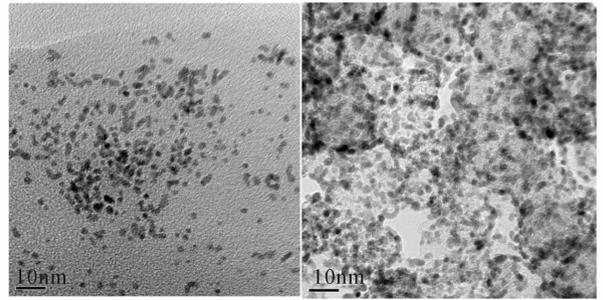
Fig. 1 XRD patterns of graphite and graphene oxide (GO)

采用 TEM 对 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 催化剂的形貌和组分进行了表征。图 2 中 A1、A2 和 B1、B2 分别是 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 的低倍率和高倍率透射电镜图, A3 和 B3 分别是 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 的能量散射 X 射线光谱图(EDS)。由 TEM 图可见,石墨烯为透明蝉翼状的薄膜, Pt 纳米粒子在石墨烯上的分布比较均匀。Pt/Gr 和 Pt/XC-72 催化剂的粒径均为 2.2 nm 粒径。由 EDS 谱图可知,催化剂成分组成是 Pt, Cu, C 元素。其中, C 元素来自于石墨烯或 Vulcan XC-72, Cu 元素来自于用于负载催化剂的铜网。EDS 结果表明,附着在石墨烯表面的催化剂为 Pt 纳米颗粒, Pt/Gr 中的 Pt 载量为 35% 而 Pt/XC-72 催化剂中的 Pt 载量为 33%, 表示已经成功的将 Pt 负载到石墨烯和 Vulcan XC-72 的表面。在反应体系中,由于氧化石墨烯具有相当数量的羟基,羧基等活性基团,这些活性基团作为成核点,使得 Pt 纳米粒子可以在其表面原位成核生长,吸附在氧化石墨烯的表面,这样不仅可以阻止碳片之间的相互堆砌,而且还具有催化功能,在较低的温度下催化乙二醇还原氧化石墨烯,最终得到石墨烯负载铂催化剂^[16]。

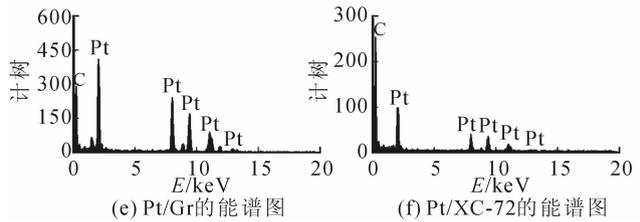


(a) Pt/Gr 催化剂的 TEM

(b) Pt/XC-72 催化剂的 TEM



(c) Pt/Gr 催化剂的高分辨 TEM (d) Pt/XC-72 催化剂的高分辨 TEM



(e) Pt/Gr 的能谱图

(f) Pt/XC-72 的能谱图

图 2 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 催化剂的 TEM 图和能谱图

Fig. 2 TEM images and EDS spectra of Pt/Gr and Pt/XC-72

2.2 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 催化剂对甲醇电催化性能对比研究

图 3 是 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 催化剂对甲醇电催化氧化的 CV 曲线。从图 3 可以看出,在正扫过程中 Pt/XC-72 催化剂的 CV 从 0.52 V 开始出现甲醇的氧化电流,峰电位为 0.91 V ,峰电流为 0.39 mA/cm^2 。与 Pt/XC-72 相比 Pt/Gr 催化剂上起峰电位负移至 0.47 V ,峰电位为 0.93 V ,峰电流增加至 0.52 mA/cm^2 。甲醇在铂表面发生电催化氧化时,首先在低电位区间发生解离吸附,产生的中间产物能够稳定吸附在铂的表面使催化活性降低,在高电位区间这些毒性中间产物可以被氧化,释放铂表面活性位,使得溶液中的甲醇可以在铂表面直接氧化。甲醇在 Pt/Gr 上电氧化的氧化峰起峰电位比 Pt/XC-72 更负,且峰值更高,说明 Pt/Gr 具有更好的抗毒化能力,可以在较低电位将毒性中间产物氧化,从而使甲醇可以在更宽的电位范围内发生直接氧化。另一方面,正负峰电流 (I_f/I_b) 的比值也是衡量催化剂抗毒化能力的一个指标,该比值越大催化剂的抗毒化能力越高。从图 3 计算得知, Pt/Gr 上正扫与负

扫的峰电流比值为 1.58,而 Pt/XC-72 为 0.72,同样证实了 Pt/Gr 的抗毒化能力优于 Pt/XC-72。

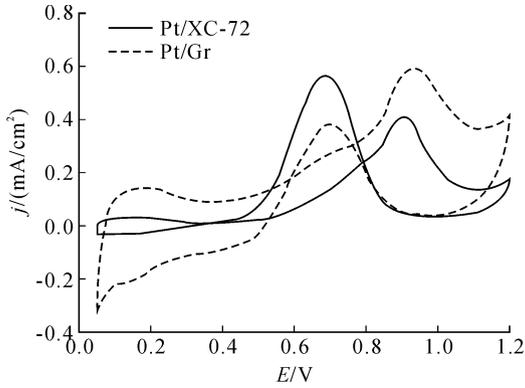


图3 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的 CV 曲线,扫描速率 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$
ig.3 CV curves of Pt/XC-72 and Pt/Gr in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution, scan rate, $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

催化剂的稳定性通常用 $i \sim t$ 曲线表征以反映催化剂的抗毒化能力。图 4 是 Pt/Gr 和 Pt/XC-72 催化剂对甲醇电催化氧化的 $i \sim t$ 曲线。Pt/Gr 电极催化甲醇氧化反应所产生的电流密度在整个测试过程中始终高于 Pt/XC-72 催化剂, $i \sim t$ 曲线终点处甲醇在 Pt/Gr 上的氧化电流比 Pt/XC-72 高出 58%。同样证实了 Pt/Gr 具有较高的催化活性和抗毒化能力。主要是因为通过化学还原法制备的石墨烯由于不完全还原而残留的含氧活性基团,如羟基,羧基及环氧基团等可以在一定程度上促进 CO_{ad} 的氧化,而且该石墨烯可以降低水的解离电位,从而使 Pt 表面能够在较低电位发生 OH_{ad} 的吸附,增强了对毒性物种如 CO_{ad} 的氧化能力^[17-18]。综上所述,Pt/Gr 催化剂对甲醇的电催化氧化活性和耐久性均高于 Pt/XC-72 催化剂。

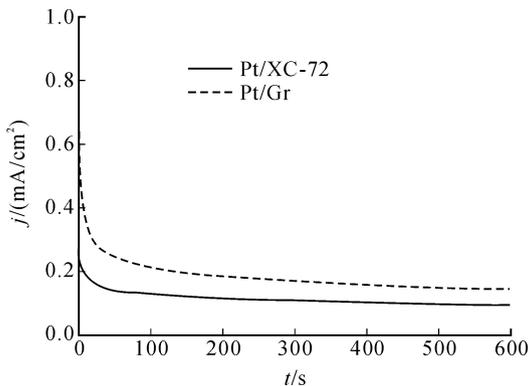


图4 Pt/XC-72 和 Pt/Gr 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中 0.8 V 氧化的 $i \sim t$ 曲线
Fig.4 $i \sim t$ curves of Pt/XC-72 and Pt/Gr in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution at 0.8 V

2.3 PtCe/Gr 合金催化剂的表征及其对甲醇的电催化性能研究

2.3.1 PtCe/Gr 合金催化剂的表征

图 5 是 PtCe/Gr 合金催化剂的 TEM 图。由图 5 可见,PtCe 合金粒子在石墨烯上具有较好的分散性,PtCe 颗粒近似球形,平均粒径约为 2.5 nm 。由于石墨烯具有很大的比表面积,PtCe 颗粒几乎没有团聚现象。

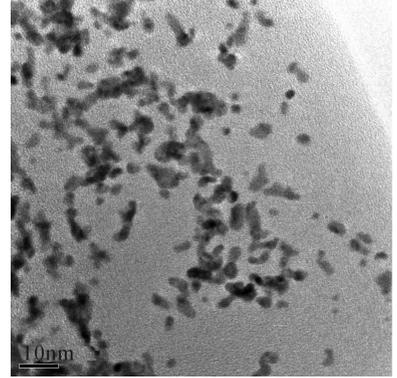


图5 PtCe/Gr 合金催化剂透射电镜图
Fig.5 TEM image of PtCe/Gr alloy catalyst

2.3.2 PtCe/Gr 合金催化剂对甲醇的电催化性能研究

图 6 是不同配比的 PtCe/Gr 合金催化剂对甲醇电催化氧化的 CV 曲线。由图 6 可以看出,各催化剂在正扫和负扫时分别在 0.9 V 和 0.7 V 的位置附近出现甲醇的氧化峰。与 Pt/Gr 电极相比,PtCe 合金催化剂催化甲醇氧化所产生的峰电流密度均高于 Pt/Gr 电极。其中, $\text{Pt}_3\text{Ce}_7/\text{Gr}$ 催化剂上甲醇电氧化峰电流最高,达到 $0.95 \text{ mA}/\text{cm}^2$,为纯 Pt/Gr 上峰电流的 1.8 倍。不同配比的 PtCe/Gr 合金催化剂对甲醇的活性大小顺序为 $\text{Pt}_3\text{Ce}_7/\text{Gr} > \text{Pt}_7\text{Ce}_3/\text{Gr} > \text{Pt}_8\text{Ce}_2/\text{Gr} > \text{Pt}/\text{Gr}$ 。上述结果表明, $\text{Pt}_3\text{Ce}_7/\text{Gr}$ 催化剂对甲醇的电催化氧化活性最高。

图 7 是不同配比的 PtCe/Gr 合金催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中 0.8 V 氧化的 $i \sim t$ 曲线。由图 7 可以看出,测试初期各催化剂的电流密度都急剧下降,这是电位阶跃瞬间电极由暂态向稳态过渡的双电层充电过程。随着时间的延长,电流逐渐趋于稳定状态,在整个过程中 $\text{Pt}_3\text{Ce}_7/\text{Gr}$ 催化剂的电流密度始终高于其他催化剂,表明 $\text{Pt}_3\text{Ce}_7/\text{Gr}$ 催化剂具有较高的催化活性和抗毒化能力,与 CV 曲线的结果一致。以上结果证实,Ce 的添加有助于提高石墨烯载铂催化剂对甲醇电催化的催化能力,这可能是由于催化剂组分间的电子效应所致。在 PtCe 复合催化剂中 Ce 可以将一部分电

子转移给 Pt, 削弱了 Pt 与毒性中间体的结合强度, 提高了催化剂的抗毒化能力^[19]。

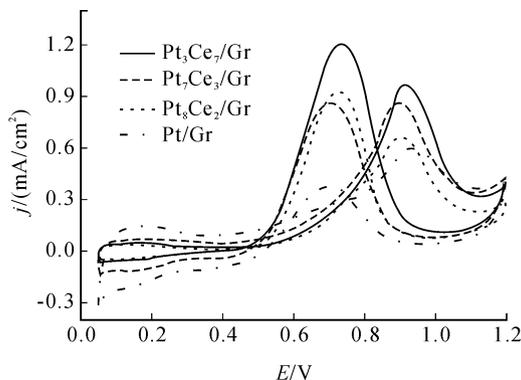


图 6 不同配比的 PtCe/Gr 合金催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的 CV 曲线, 扫描速率 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 6 CV curves of different ratio PtCe/Gr alloy catalyst in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution, scan rate, $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

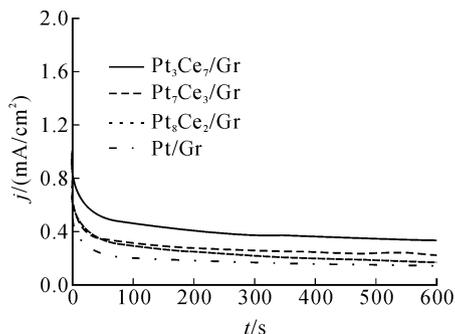


图 7 不同配比的 PtCe/Gr 合金催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中 0.8 V 氧化的 $i \sim t$ 曲线

Fig. 7 $i \sim t$ curves of different ratios of PtCe/Gr alloy catalyst in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution at 0.8 V

3 结论

本研究采用石墨烯作为催化剂载体, 采用浸渍还原法制备了 Pt/Gr、Pt/XC-72 和不同配比的 PtCe/Gr 合金催化剂, 探讨了催化剂对甲醇电催化氧化性能的影响, 阐明了催化剂组成与性能之间的关系。主要结论为:

1) 以石墨烯为载体制备的 Pt/Gr 催化剂比以 XC-72 为载体制备的 Pt/XC-72 催化剂对甲醇具有更高的活性和稳定性;

2) 在石墨烯载铂催化剂中掺杂了金属 Ce, 并对合成的催化剂进行了进一步的物理表征和电化学性能测试。发现 Ce 的添加可以提高石墨烯载铂催化剂对甲醇的催化活性和稳定性。不同配比 PtCe/

Gr 合金催化剂对甲醇电氧化催化活性顺序为 $\text{Pt}_3\text{Ce}_7/\text{Gr} > \text{Pt}_7\text{Ce}_3/\text{Gr} > \text{Pt}_8\text{Ce}_2/\text{Gr} > \text{Pt}/\text{Gr}$ 。同时, $\text{Pt}_3\text{Ce}_7/\text{Gr}$ 也是抗毒化能力最强的合金催化剂。

参考文献:

- [1] Thomas S C, Ren X M, Gottesfeld S, et al. Direct methanol fuel cells; progress in cell performance and cathode research [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (22-23): 3741-3748.
- [2] Maiyalagan T, Alaje T O, Scott K. Highly stable Pt-Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt-Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2630-2638.
- [3] Chu D, Jiang R Z. Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148 (3-4): 591-599.
- [4] Yang L X, Bock C, MacDougall B, et al. The role of the WO_x ad-component to Pt and PtRu catalysts in the electrochemical CH₃OH oxidation reaction [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, 34(4): 427-438.
- [5] Singh R N, Sharma T, Singh A, et al. Perovskite-type La_{2-x}Sr_xNiO₄ ($0 \leq x \leq 1$) as active anode materials for methanol oxidation in alkaline solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2322-2330.
- [6] Raghuvver V, Viswanathan B. Can La_{2-x}Sr_xCuO₄ be used as anodes for direct methanol fuel cells [J]. *Fuel*, 2002, 81(17): 2191-2197.
- [7] Tharamani C N, Mayanna S M. Studies on the development and characterization of Ni-Cr alloys for fuel cell applications [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2006, 9(9): 412-414.
- [8] Chai G S, Yoon S B, Yu J S, et al. Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(22): 7074-7079.
- [9] Song Y Y, Li Y, Xia X H. One-step pyrolysis process to synthesize dispersed Pt/carbon hollow nanospheres catalysts for electrocatalysis [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(2): 201-205.
- [10] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48 (42): 7752-7777.
- [11] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [12] Wang H, Du J, Yao Z, et al. Facile fabrication, characterization of Pt-Ru nanoparticles modified reduced graphene oxide and its high electrocatalytic activity for methanol electro-oxidation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 57-61.