

铂-氢钨青铜电极的制备及对氢氧化化的电催化

赵文文 杨 勇 张 华*

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 采用电化学还原法在表面改性的碳布上, 通过改变催化剂沉积顺序及氢钨青铜沉积时间制备铂-氢钨青铜复合催化剂, 所得电极作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)阳极。利用 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG)、扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安(CV)及单电池极化性能测试研究了催化剂的组成、沉积量、分散性及其对氢氧化化的电催化活性。实验结果表明, 氢钨青铜沉积时间及催化剂沉积顺序对电极催化性能有显著影响, 当氢钨青铜沉积时间为 10 min, 先沉积氢钨青铜、后沉积铂所得 Pt/H_xWO₃ 电极对氢氧化化具有最佳的催化活性。适量的氢钨青铜才能与铂形成较好的协同催化效应。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 电化学还原法; 氢钨青铜; 表面改性

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0314-07

Preparation of the Pt-H_xWO₃ Electrode and Electro-Catalysis for Hydrogen Oxidation

ZHAO Wen-Wen YANG Yong ZHANG Hua*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Anodes of proton exchange membrane fuel cell with platinum-hydrogen tungsten bronze (H_xWO₃) as composite catalysts were prepared by electrochemical reduction on the modified surface of carbon cloth. The catalysts were characterized by XRD, TG, SEM, CV and the single-cell polarization tests. The results showed that the order of electrochemical reduction and the deposition time of hydrogen tungsten bronze had major impacts on catalytic properties. When the deposition time of hydrogen tungsten bronze was 10min, the composite catalyst of Pt/H_xWO₃ exhibited the highest catalytic activity for hydrogen oxidation. A suitable amount of hydrogen tungsten bronze may exhibit better synergistic catalytic effect.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; electrochemical reduction; hydrogen tungsten bronze; surface modification

质子交换膜燃料电池作为低温(低于 100 °C)燃料电池,其电极反应需要低温条件下具有较高催化活性的催化剂来提高电极反应速率。目前碳担载铂及铂基复合催化剂是性能最好、使用最广泛的低温燃料电池催化材料。但是,铂等贵金属资源紧缺,价格昂贵制约了低温燃料电池的商业化发展。开发低廉、高效的催化剂已成为该领域的研究热点^[1-2]。近年来研究表明,铂与过渡金属或过渡金属氧化物复合可进一步提高催化剂的催化活性,也是降低铂使用量的有效途径。Hsieh 等研究 Pt 的多元合金(Pt 与

Fe、Ni、Co、Mo 等二元或三元合金)^[3-6]及 Pt 与过渡金属氧化物的复合催化剂 (Pt 与 WO₃、TiO₂、MoO₃、Cr₂O₃ 等复合)^[7-10]用作燃料电池电极催化材料。非化学计量过渡金属氧化物氢钨青铜 (H_xWO₃, 0 ≤ x ≤ 1) 由于具有特殊的空间隧道结构^[11-12],具有接受和给予质子的能力。氢钨青铜作为辅助催化剂与铂复合,其接受质子时有利于氢的氧化,可作为 PEMFC 阳极催化剂^[13];提供质子时有利于氧的还原,可作为 PEMFC 阴极催化剂^[14]。因此其作为质子交换膜燃料电池助催化剂材料具有较大的应用前景。

收稿日期:2011-07-20。收修改稿日期:2011-09-13。

江苏高校优势学科建设工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: huazhang@njut.edu.cn

已有文献广泛报道了氢钨/钨青铜的制备及应用^[15-21],其中李伟善等^[22-23]提出采用循环伏安法在玻碳电极表面制备铂-氢钨/钨青铜复合催化剂,发现氢钨/钨青铜($H_xMo(W)O_3$, $0 < x \leq 2$)可以明显提高铂对甲醇氧化及氧还原的催化活性。针对该实验方案中所得催化剂量少且不利于进行单电池性能测试等问题,我们前期工作已经探索采用电化学还原法在碳布表面沉积铂、氢钨青铜,将担载有催化剂的碳布作为质子交换膜燃料电池阳极,并取得了初步的实验成果。本文通过改善碳布表面的亲水性,调整电沉积参数,采用不同电沉积顺序在碳布表面制备复合催化剂。根据电化学性能测试结果确定制备具有较高催化活性电极的工艺参数,并探究该工艺条件下所得复合催化剂的协同催化机理。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

带有过渡层的碳布(E-TEK公司,碳布表面过渡层为Vulcan XC-72R碳粉与PTFE的混合物)、5wt% Nafion溶液(美国杜邦公司)、钨酸钠($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、硫酸(H_2SO_4 , 分析纯, 上海化学试剂有限公司)。实验所用溶液均由去离子水配制。

1.2 碳布表面预处理

配制Nafion溶液(5wt%, 50 μL)与无水乙醇的混合溶液1 mL, 采用玻璃点样毛细管(内径0.5 mm, 管长100 mm)将约80 μL 的混合液均匀涂覆在尺寸为1 cm $\times$ 1.3 cm带有过渡层的碳布表面并烘干。然后将5 mg碳粉、50 μL Nafion溶液、去离子水与无水乙醇混合液(体积比1:2)进行充分混合, 超声振荡30 min制成1 mL浆料, 按照以上方法将约160 μL 的浆料均匀涂覆到上述处理后的碳布上, 烘干冷却待用。

1.3 复合电极制备

采用电化学还原法在碳布上直接电沉积铂、氢钨青铜电催化剂。实验在三电极体系中进行, 以铂片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 工作电极为表面处理后的碳布, 实验所用碳布的有效工作面积为1 cm², 利用自制陶瓷夹具将表面涂覆有绝缘漆的银丝与碳布紧密接触并固定。实验过程中不断向电解液中通入氮气(N_2), 达到除氧的目的, 在-0.145 V恒压下, 控制铂、氢钨青铜的沉积时间

制备电极, 具体实验过程如下:

(1) H_xWO_3 电极: 以预处理后的碳布为基底, 在20 mmol $\cdot L^{-1}$ Na_2WO_4 +2 mol $\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, 电沉积氢钨青铜。

(2) Pt 电极: 以0.5 mmol $\cdot L^{-1}$ H_2PtCl_6 +2 mol $\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液为电解液, 在预处理后的碳布上电沉积铂。

(3) Pt/ H_xWO_3 复合电极: 以 H_xWO_3 电极为基底, 在0.5 mmol $\cdot L^{-1}$ H_2PtCl_6 +2 mol $\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液中再次电沉积铂, 称为Pt/ H_xWO_3 复合电极。

(4) H_xWO_3 /Pt 复合电极: 电极制备与Pt/ H_xWO_3 复合电极电沉积顺序相反, 即在Pt电极上再次电沉积氢钨青铜, 称为 H_xWO_3 /Pt 复合电极。

(5) Pt- H_xWO_3 复合电极: 以预处理后的碳布为基底, 在0.5 mmol $\cdot L^{-1}$ H_2PtCl_6 +20 mmol $\cdot L^{-1}$ Na_2WO_4 +2 mol $\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液中, 共沉积铂与氢钨青铜, 称为Pt- H_xWO_3 复合电极。

实验过程中控制铂的沉积时间恒定在15 min, 改变氢钨青铜沉积时间在0~15 min, 制备Pt、 H_xWO_3 、Pt/ H_xWO_3 、 H_xWO_3 /Pt 电极。另外, 制备Pt- H_xWO_3 电极时, 控制沉积时间分别为15、10、5 min。

1.4 催化剂表征

采用日本理学公司D Max/R B型X射线衍射仪对制得的催化剂样品进行表征, 碳布表面催化剂形貌及分散效果采用日本电子公司JSM-5900型扫描电子显微镜进行观察, 电极的电化学性能在Princeton Applied Research的PARSTAT2273型电化学综合测试仪上进行。采用PYRIS 1 TGA型热重分析仪, 在空气气氛中以5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 的升温速率至850 $^{\circ}C$, 并在850 $^{\circ}C$ 下保温10 min对电极样品进行热重分析, 从而确定铂催化剂在碳布表面的实际沉积量。

单电池极化性能测试采用热压法制备三合一膜电极组件(membrane electrode assemblies, MEA)并组装单电池, 单电池的有效工作面积为1 cm²。实验所得电极作为质子交换膜燃料电池阳极, 阴极催化材料采用E-TEK公司生产的20wt% Pt/C催化剂, 铂的担载量为0.5 mg $\cdot cm^{-2}$, 电解质采用处理后的Nafion117膜。经加湿处理后的氢气及氧气的流量分别为50、70 mL $\cdot min^{-1}$, 测试均在室温下进行。

采用循环伏安法研究电极催化剂对氢氧化化的催化活性, 测试在燃料电池运行状态下进行, 以E-TEK公司生产的20wt% Pt/C催化剂制备的电极同时作为对电极(CE)及参比电极(RE), 实验所得电极

作为工作电极(WE),扫描范围为 0~1.0 V(vs SHE),扫描速率为 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,经加湿处理后的氮气及氢气分别通过工作电极与对电极(参比电极),控制气体流量均为 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,测试在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 电极的制备

采用电化学还原法制备 H_xWO_3 , Pt, Pt- H_xWO_3 电极的电流-时间曲线如图 1 所示。制备氢钨青铜(H_xWO_3)电极时通过电极的电流最大,与我们前期工作所得实验结果相比,碳布经表面改性处理后沉积电流有了较大提高,说明改善碳布表面亲水性后更有利于氢钨青铜的沉积。随着氢钨青铜沉积时间的增加,至 500 s 左右沉积电流明显减小。这可能由于氢钨青铜属于半导体材料,先沉积的氢钨青铜降低了碳布表面的导电性,进而影响了氢钨青铜的进一步沉积。Pt- H_xWO_3 电极制备过程中通过电极的电流大于单独沉积 Pt 时的电流,说明氯铂酸发生还原的同时多钨酸根也得到一定程度的还原。对电流-时间曲线积分可得,制备 Pt 与 H_xWO_3 电极时通过电极的电量分别为 0.35C、0.65C。假设电极反应过程中通过电极的电子均参与还原反应,且所得氢钨青铜样品以 $\text{H}_{0.5}\text{WO}_3$ 计算,根据法拉第定律, Pt 电极中铂的负载量为 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, H_xWO_3 电极中氢钨青铜的负载量为 $3.14 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

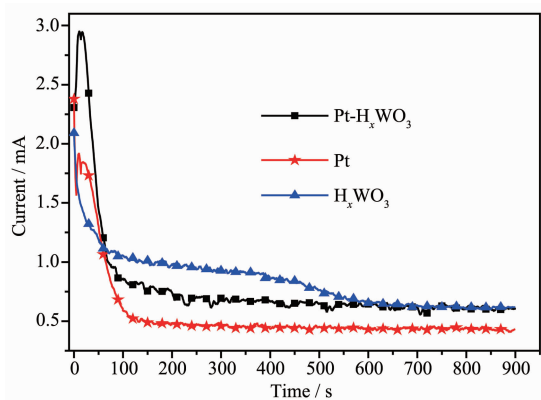


图1 H_xWO_3 电极, Pt 电极及 Pt- H_xWO_3 电极制备过程中的电流-时间曲线

Fig.1 Chronoamperograms for the preparation of H_xWO_3 , Pt and Pt- H_xWO_3 electrodes

同时,对 Pt 电极样品进行热重分析(见图 2),以准确地确定铂催化剂在碳布表面的实际沉积量。由图可见,电极样品受热分解失重主要分两个阶段:第一阶段在 50~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间,质量损失达到 4.8%,主

要为样品中的表面吸附水、PTFE 以及对碳布表面改性过程中添加的 Nafion 溶液的挥发;第二阶段在 500~800 $^{\circ}\text{C}$ 出现较大的质量损失(约为 92.6%),主要是碳布表面 Vulcan XC-72R 碳粉及碳布材料本身燃烧释放 CO_2 所引起的。当温度高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, TG 曲线逐渐平稳,说明电极样品中除电沉积所得铂催化剂外,其他材料均充分氧化、挥发,最终所得样品质量为 0.161 mg,即为碳布表面铂催化剂的实际沉积量。与上述计算所得的沉积量相比,有微量的下降,约 0.02 mg,这是由于沉积制备过程中有少量铂沉积在银丝(导线)上。这说明沉积制备电极过程中电流整体损失较小。

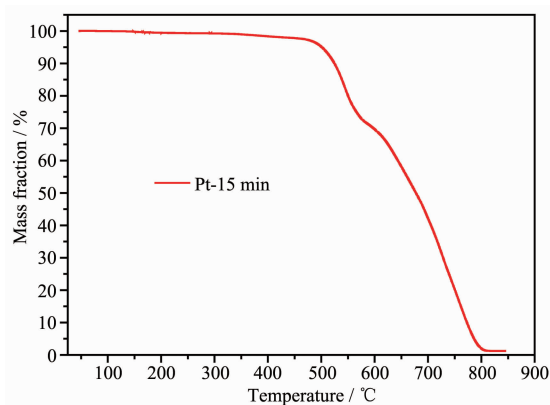


图2 Pt 电极的热重曲线

Fig.2 TG curve of Pt electrode

图 3 为制备 Pt/ H_xWO_3 和 H_xWO_3 /Pt 复合电极过程中分别后沉积 Pt 和 H_xWO_3 时的电流-时间曲线,由图可见,在氢钨青铜电极表面沉积铂时的电极电流明显大于单独直接电沉积铂。这是由于碳布表面均匀沉积一层氢钨青铜后,继续沉积铂时,部分氢

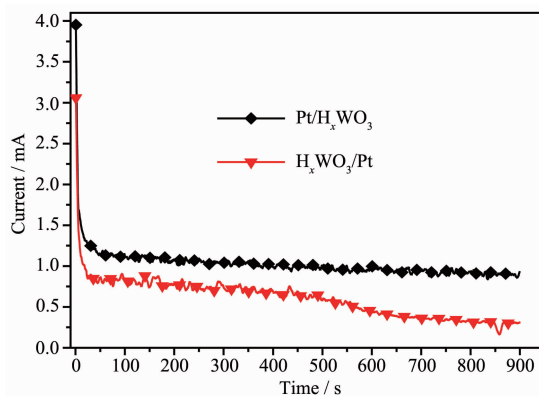


图3 Pt/ H_xWO_3 与 H_xWO_3 /Pt 电极制备过程中的电流-时间曲线

Fig.3 Chronoamperograms for the preparation of Pt/ H_xWO_3 and H_xWO_3 /Pt electrodes

钨青铜可能发生进一步还原,从而使电极电流有所增加,同时得到进一步还原的 H_xWO_3 具有更大的 x 值,这将有利于提高氢钨青铜脱嵌质子的能力,同时获得更高的离子电导率^[24]。以铂电极为基底沉积氢钨青铜,沉积电流与单独沉积 H_xWO_3 时基本相等,说明在铂催化层表面钨酸根离子的还原放电过程受到的影响较小。

2.2 催化剂的形貌及分散性

图4为 Pt、Pt- H_xWO_3 、Pt/ H_xWO_3 和 H_xWO_3 /Pt 四电极各催化层表面形貌。由图可见,铂电极中铂颗粒

呈针状(见图4a右上局部放大图),晶粒细而密,且分散均匀。从图4b可以看出,共沉积制备的 Pt- H_xWO_3 复合催化层中,催化剂粒径较大且出现明显团聚现象,这是由于两种电解液的共存互相影响了多钨酸与氯铂酸在电极表面的还原,使得电沉积颗粒的成核速度降低,晶核临界半径增大。图4c中, Pt/ H_xWO_3 电极催化剂颗粒粒径较小且分散较均匀,但较之于铂电极催化剂粒径有所变大。在 H_xWO_3 /Pt 电极中,后沉积的氢钨青铜覆盖了先沉积的铂催化层,电镜照片中几乎观察不到铂颗粒,如图4d所示。

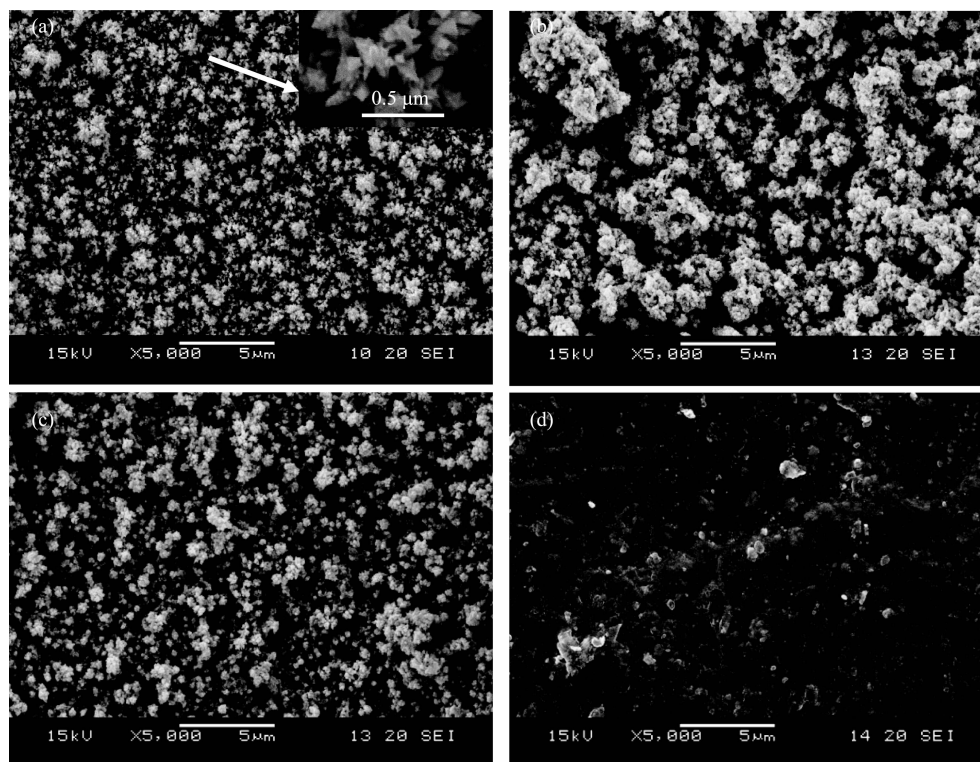


图4 (a)Pt, (b) Pt- H_xWO_3 , (c) Pt/ H_xWO_3 和(d) H_xWO_3 /Pt 电极的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of (a) Pt, (b) Pt- H_xWO_3 , (c) Pt/ H_xWO_3 and (d) H_xWO_3 /Pt

2.3 催化剂的组成

图5为采用不同沉积顺序且控制氢钨青铜沉积时间为15 min时,实验所得电极表面催化层的XRD图。从图中可以看出,5种电极催化剂在 $2\theta=18^\circ, 26^\circ$ 处均有明显的衍射峰, $2\theta=18^\circ$ 处对应的是碳布表面上的PTFE以及Nafion的衍射峰,两峰几乎重叠,这与纯PTFE和Nafion的衍射峰峰位一致^[25-26]。 $2\theta=26^\circ$ 处为碳布表面过渡层中XC-72R碳的衍射峰。Pt与Pt/ H_xWO_3 两电极在 $2\theta=40^\circ, 47^\circ, 68^\circ$ 处有显著的衍射峰,其分别归属Pt(111), (200)和(220)晶面的衍射峰。而Pt- H_xWO_3 与 H_xWO_3 /Pt电极中Pt衍射峰不明显,如前面分析,制备Pt- H_xWO_3 电极时

两种电解液的共存影响了氯铂酸根的还原过程;由SEM照片(图4d)得知, H_xWO_3 /Pt电极中后沉积的 H_xWO_3 覆盖在铂催化层表面,以至于XRD图中Pt衍射峰不明显。除铂电极以外,其余各电极在 $2\theta=39^\circ, 44^\circ$ 均出现衍射峰,分别归属 $WO_3(210)$ 、 $WO_3(211)$ 晶面的衍射峰。由于 H_xWO_3 可以认为是H质子嵌插到 WO_3 的刚性骨架中形成的,尺寸较小的氢质子并没有显著改变 WO_3 的晶体结构,因此XRD图中出现归属 WO_3 的衍射峰。同时由图可见,对应的衍射峰形宽阔且漫散,这可能是由于氢钨青铜结晶度较差,氢钨青铜颗粒过于细小,晶体中存在大量缺陷等。

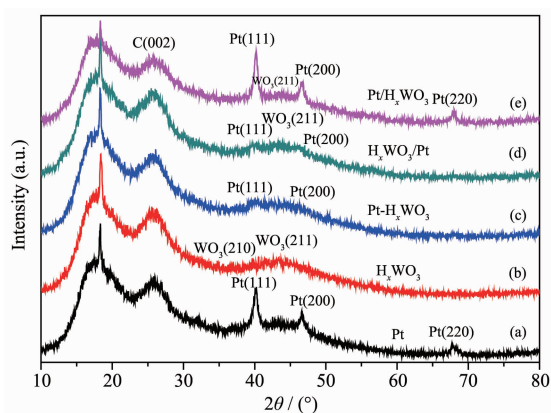


图 5 不同电沉积顺序制备电极催化剂的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of electro-catalysts prepared by different electrodeposition sequence

2.4 电化学性能测试

将氢钨青铜电沉积时间分别为 15、10、5 及 3 min 所制备的 4 组 H_xWO_3/Pt 电极作为燃料电池阳极,铂担载量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Pt/C 电极为阴极,经处理后的 Nafion117 膜为电解质进行单电池极化性能测试。如图 6 所示,随着氢钨青铜沉积时间的减少, H_xWO_3/Pt 电极性能逐渐提高,5 min 时性能达到最佳,电流密度和功率密度分别达到 $387 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $63 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。当沉积时间继续减少至 3 min 时,由于氢钨青铜的沉积量较少,进而与铂的协同催化效应不明显,电极电性能出现下降。其中沉积时间为 15 min 时,电极极化现象严重。根据上述 SEM 照片分析可知,随着氢钨青铜沉积量的增加,大部分铂颗粒被覆盖,减少了铂表面有效催化活性点,从而降低了电极三相反应区,影响了电极电性能。图 7 为不同共沉积时间所制备电极 $Pt-H_xWO_3$ 的单电池极化曲线,由图可见,不同沉积时间制备的电极单电池极化性能相差不大,说明共沉积时间对 $Pt-H_xWO_3$ 电极电催化性能影响较小。图 8 为不同氢钨青铜电沉积时间所得 Pt/H_xWO_3 电极的单电池极化曲线。当氢钨青铜沉积时间为 10 min 时电池的极化性能最佳,其最大电流密度和功率密度分别达到 $672 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $150 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。综上实验结果分析可知,适量的氢钨青铜作为辅助催化剂一方面可通过修饰铂表面的电子状态,与铂发生协同催化效应,提高铂的催化活性,另一方面铂表面吸附的氢原子可向氢钨青铜表面发生溢流效应。但氢钨青铜属于半导体材料,过量的氢钨青铜会显著降低催化剂导电性,进而制约其催化性能。

图 9 为采用不同沉积顺序且氢钨青铜沉积时

间为 10 min 时所得各电极单电池极化曲线。单电池极化数据表明,电沉积顺序对复合电极电性能有较

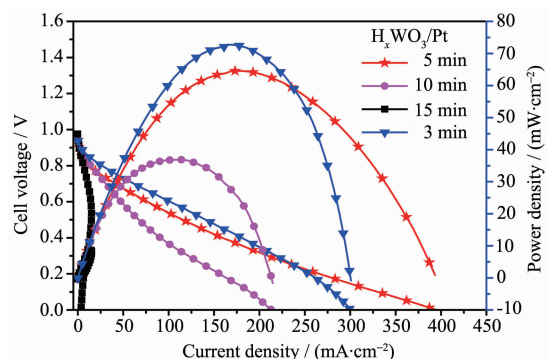
图 6 不同氢钨青铜电沉积时间所得 H_xWO_3/Pt 电极的单电池极化曲线

Fig.6 Polarization curves of single cells using H_xWO_3/Pt anode prepared by different hydrogen tungsten bronze deposition time

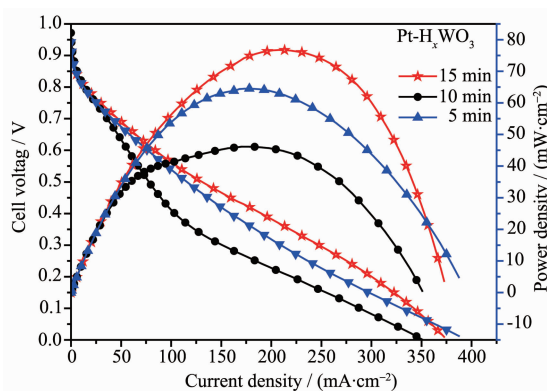
图 7 不同共沉积时间所得 $Pt-H_xWO_3$ 电极的单电池极化曲线

Fig.7 Polarization curves of single cells using $Pt-H_xWO_3$ anode prepared by different co-deposition time

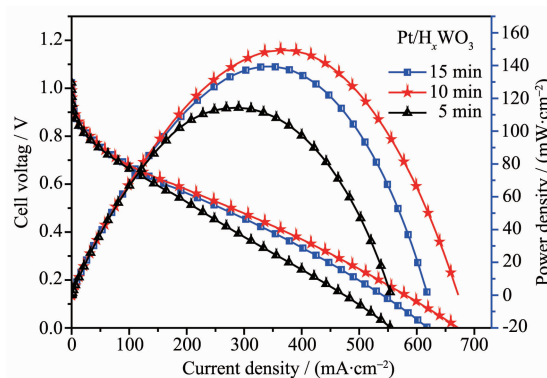
图 8 不同氢钨青铜电沉积时间所得 Pt/H_xWO_3 电极的单电池极化曲线

Fig.8 Polarization curves of single cells using Pt/H_xWO_3 anode prepared by different hydrogen tungsten bronze deposition time

大影响。其中 $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$ 电极的电催化性能明显高于其他复合电极,与铂电极相比,其电催化性能亦有一定程度的提高。根据前面分析可知,复合催化剂制备过程中电沉积顺序对催化剂颗粒的形貌、粒径及分散性有较大的影响。先沉积适量的氢钨青铜对铂的电沉积过程影响较小,且可与铂形成了良好

的协同催化效应。而对于先沉积铂再沉积氢钨青铜制得的 $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{Pt}$ 电极,铂颗粒被氢钨青铜催化层覆盖,使得电极电催化性能下降。共沉积过程中两种电解液的共存互相影响了铂与氢钨青铜的电沉积,进而影响了电极的电催化性能。

循环伏安曲线中氢脱附峰电量可用于反映催化剂对氢氧化化的催化活性^[27-28]。根据上述极化曲线分析可知,单电池性能较好的四电极依次为 $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$ 、 Pt 、 $\text{Pt}-\text{H}_x\text{WO}_3$ 及 $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{Pt}$ 。图 10 为上述四电极的 CV 曲线。根据图中氢脱附峰面积可得到氢脱附所对应的电量,四电极所对应电量分别为:110.0、85.6、20.5、18.6 mC,该测试结果与单电池极化测试一致,说明 $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$ 复合催化剂对氢氧化化具有较强的催化活性。

铂电极中铂颗粒呈针状,且分散性较好,该形貌使铂颗粒具有较大的比表面积,增加了铂表面催化活性点,进而有利于提高单电池性能。与铂电极相比,先沉积氢钨青铜后沉积铂所得电极性能更佳,这说明氢钨青铜可与铂形成良好的协同催化效应,进而提高铂的催化活性。氢的氧化属于提供质

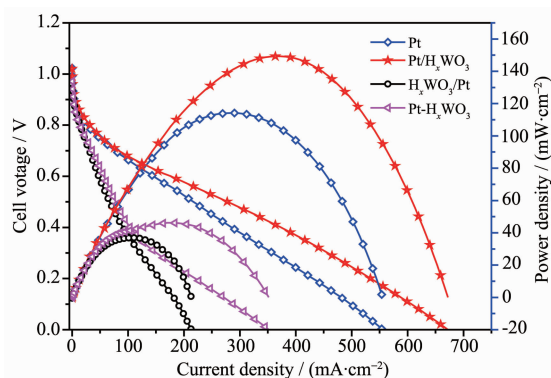


图9 氢钨青铜电沉积时间为 10 min 所得各电极单电池极化曲线

Fig.9 Polarization curves of single cells using platinum-hydrogen tungsten bronze anodic catalysts electro-deposited by 10 min

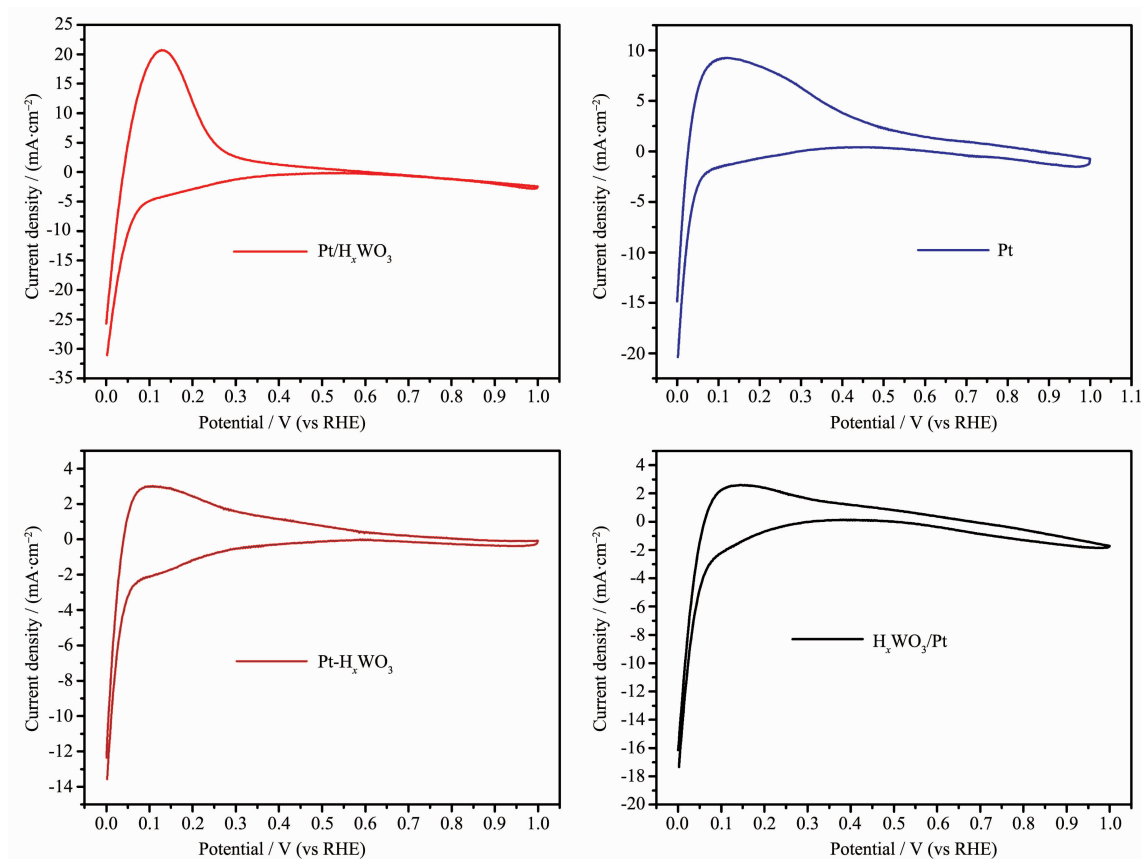


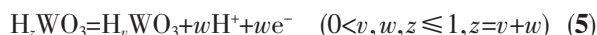
图 10 $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$ 、 Pt 、 $\text{Pt}-\text{H}_x\text{WO}_3$ 及 $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{Pt}$ 电极循环伏安曲线

Fig.10 Cyclic voltammogram for $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$, Pt , $\text{Pt}-\text{H}_x\text{WO}_3$ and $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{Pt}$ electrodes

子的电荷交换过程,反应过程如下:



铂表面吸附的氢原子可向氢钨青铜表面发生溢流效应,同时氢钨青铜特殊的空间隧道结构,使其具有一定脱嵌质子的能力^[29],在氢钨青铜表面可发生如下反应:



氢钨青铜结合铂表面没有被完全解离的吸附氢,因此提高了氢的氧化反应速率,同时氢钨青铜接受大量质子后具有提供质子的能力,质子通过电解质到达阴极与氧结合生成最终产物水,同时也提高了燃料电池的能量转换效率。

3 结 论

采用电化学还原法,在表面改性后的碳布上电沉积铂、氢钨青铜催化剂,调整电沉积顺序并控制氢钨青铜沉积时间制备铂-氢钨青铜电极。实验结果表明,氯铂酸和多钨酸在碳布上均得到一定程度的还原,获得铂-氢钨青铜催化层。电沉积顺序对催化剂颗粒形貌、粒径及分散性有较大影响,进而影响电极电催化性能。 $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$ 电极中,先沉积的氢钨青铜与铂形成良好的协同催化效应,使其具有较好的电催化性能;而 $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{Pt}$ 电极中,后沉积的氢钨青铜覆盖了部分铂颗粒,减少了铂的有效催化面积,降低了电极有效三相反应区,进而表现出较低的催化性能。氢钨青铜沉积时间亦对电极电催化性能有一定影响,当沉积时间为10 min时, $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$ 电极对氢氧化反应具有最佳催化活性。分析实验结果可知,适量的氢钨青铜与铂结合可形成协同催化效应,提高了铂对氢氧化的催化活性,同时也提高了燃料电池的能量转换效率。

参考文献:

- [1] YI Bao-Lian(衣保廉). *Fuel Cell-Principle·Technic·Application*(燃料电池-原理·技术·应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] XU Yan(徐燕), TIAN Jian-Hua(田建华), ZHANG Can(张灿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), 2005,21(10):1475-1478
- [3] Hsieh C T, Lin J Y. *J. Power Sources*, 2009,188(2):347-352
- [4] Endo K, Nakamura K, Katayama Y, et al. *Electrochim. Acta*, 2004,49(15):2503-2509
- [5] Fang B, Luo J, Njoki P N, et al. *J. Electrochem. Commun.*, 2009,11(6):1139-1141
- [6] Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl. Catal. B*, 2005,56(1/2):77-86
- [7] Ye J L, Liu J G, Zou Z G, et al. *J. Power Sources*, 2010,195(9):2633-2637
- [8] Triwahyono S, Jalil A A, Timmiati S N, et al. *Appl. Catal. A*, 2010,372(1):103-107
- [9] Maiyalagan T, Khan F N. *Catal. Commun.*, 2009,10(5):433-436
- [10] Miao Z L, Yu H M, Song W, et al. *Electrochem. Commun.*, 2009,11(4):787-790
- [11] Kenneth P R, Ramanan A, Whittingham M S. *J. Solid State Chem.*, 1992,96(1):31-47
- [12] Khyzhun O Y, Solonin Y M, Dobrovolsky V D. *J. Alloys Compd.*, 2001,320(1):1-6
- [13] Kulesza P J, Faulkner L R. *J. Electroanal. Chem.*, 1989,259(1/2):81-98
- [14] Tseung A C C, Chen K Y. *Catal. Today*, 1997,38(4):439-443
- [15] HUANG Qing-Dan(黄青丹), HUANG Hong-Liang(黄红良), LIN Zhi-Yong(林志勇), et al. *Chin. J. Power Sources*(Dianyuan Jishu), 2007,131(1):60-63
- [16] Ayyappan S, Rao C N R. *Mater. Res. Bull.*, 1995,30(8):947-951
- [17] Urretavizcaya G, Tonus F, Gaudin E, et al. *J. Solid State Chem.*, 2007,180(10):2785-2789
- [18] Miyakawa M, Hosono H, Kawazoe H. *Mater. Res. Bull.*, 1999,34(1):115-121
- [19] Castro F J, Tonus F, Bobet J L. *J. Alloys Compd.*, 2010,495(2):537-540
- [20] Huang Y J, Dai H H, Li W S, et al. *J. Power Sources*, 2008,184(2):348-352
- [21] YANG Hong-Yan(杨红艳), GUO Pan-Pan(郭盼盼), LI Wei-Shan(李伟善). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(Wuli Huaxue Xuebao), 2009,25(4):719-723
- [22] HUANG You-Ju(黄幼菊), LI Wei-Shan(李伟善), HUANG Qing-Dan(黄青丹), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 2007,28(5):918-921
- [23] LI Wei-Shan(李伟善), TIAN Li-Peng(田立鹏), DU Jun-Hua(都君华), et al. *Electrochemistry*(Dian Huaxue), 2009,15(4):418-425
- [24] Sahle W, Nygren M. *J. Solid State Chem.*, 1983,48(2):154-160
- [25] Park Y I, Kim J D, Nagai M. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000,19(18):1591-1594
- [26] REN Su-Zhen(任素贞), TANG Lin(唐林). *Battery*(Dianchi), 2010,40(2):96-99
- [27] Pozio A, Francesco M D, Cenni A, et al. *J. Power Sources*, 2002,105(1):13-19
- [28] Cheng X L, Yi B L, Han M, et al. *J. Power Sources*, 1999,79(1):75-81
- [29] Kulesza P J, Faulkner L R. *Colloids Surf.*, 1989,41:123-134