

氧还原电催化剂 Pt/WO₃-C 的制备及稳定性研究

郭富荣¹, 田建华¹, 胡 敏², 单忠强¹

(天津大学 1. 化工学院; 2. 计算机科学与技术学院, 天津 300072)

摘 要: 采用化学沉淀法由 HCl-Na₂WO₄ 制备 WO₃-C 复合载体, 通过微波辅助乙二醇还原法制备 Pt/WO₃-C 复合载体催化剂。研究了 WO₃ 含量以及热处理温度对 Pt/WO₃-C 催化剂性能的影响, 采用 X 射线衍射、透射电子显微镜和能量散射光谱对 Pt/WO₃-C 的物化结构和组成进行了表征。结果表明, WO₃ 的最佳含量为 10wt%, N₂ 气氛中热处理适宜温度为 250℃。所制备的 Pt/WO₃-C 催化剂中 WO₃ 以单斜晶型存在, Pt 颗粒的平均粒径为 2.77 nm。通过循环伏安法和单质子交换膜燃料电池极化曲线测试了 Pt/WO₃-C 催化剂的电化学性能, 证实了 Pt 与 WO₃ 之间存在协同催化作用, 与 Pt/C 催化剂相比, Pt/WO₃-C 的催化活性和稳定性都有明显改善。

关 键 词: 氧还原; Pt/WO₃-C; 热处理; 稳定性

中图分类号: TQ136 文献标识码: A

Synthesis of Pt/WO₃-C as Catalyst for Oxygen Reduction Reaction and Its Evaluation of Stability

GUO Fu-Rong¹, TIAN Jian-Hua¹, HU Min², SHAN Zhong-Qiang¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. School of Computer Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The WO₃-C hybrid materials were prepared by chemical precipitation reaction of hydrochloric and sodium tungstate in carbon suspension. Pt nanoparticles were deposited by microwave-assisted polyol process on WO₃-C. Influences of WO₃ contents and heat-treatment temperature on the catalytic activity for oxygen reduction and the single proton exchange membrane fuel cell performance were analyzed systematically. X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscope (TEM) and energy dispersion spectrometry (EDS) were used to characterize the Pt/WO₃-C catalysts. The results show that the optimum content of WO₃ is 10wt%, and heat-treatment temperature in N₂ flow is 250℃. WO₃ presents as monoclinic phase and about 2.77 nm Pt metal crystallites disperse on WO₃-C. Cyclic voltammetry and polarization curves of single cells are investigated to measure the electrocatalytic activity. The synergistic catalytic effect is found between Pt and WO₃. The Pt/WO₃-C catalysts are more active for oxygen reduction than traditional Pt/C. The accelerated potential cycling test and single cell life test indicate that the Pt/WO₃-C catalysts possess substantially enhanced stability in comparison with Pt/C catalysts.

Key words: oxygen reduction reaction; Pt/WO₃-C; heat treatment; stability

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是未来发电装置最有前景的竞争者^[1-3]。PEMFC 阴极氧还原是高度

不可逆的电极过程, 目前普遍采用负载型 Pt/C 催化剂催化^[4-6]。负载 Pt/C 是氧还原反应的高效催化剂,

收稿日期: 2013-01-10; 收到修改稿日期: 2013-03-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2009CB220105)

National Basic Research Program of China (973 Program) (2009CB220105)

作者简介: 郭富荣(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: guofurong1987@163.com

通讯作者: 田建华, 教授. E-mail: jhtian@tju.edu.cn

但由于 Pt 与 C 之间极弱的相互作用(范德华作用力),以及碳载体的腐蚀溶解($C+2H_2O \rightarrow CO_2+4H^++4e^-$, $E=0.207V_{RHE}$)^[6-7], Pt/C 催化剂的活性会随着反应的进行逐步下降。为了解决这一问题,以过渡金属氧化物(如氧化铟锡^[8]、 TiO_2 ^[9-10]、 NbO_2 ^[11]、非化学计量钛氧化物^[12-14]等)为新型载体的研究日益增多。在燃料电池苛刻的运行条件下,即高温、高湿、高氧浓度和低 pH,过渡金属氧化物中的金属元素因处于高氧化状态而更加耐腐蚀,具有更好的物理和化学稳定性。并且这些金属氧化物与 Pt 金属间存在较强的相互作用,可以修饰其电子结构,产生协同催化效果。

作为过渡金属的氧化物,钨氧化物因具有多种稳定的氧化态而广泛应用于化学和电化学领域中。其中,六价钨氧化物 WO_3 最稳定。 WO_3 是 n 型半导体,带隙为 2.6~2.8 eV,具有良好的电子导电性,而其水合化合物 H_nWO_3 ($0 < n < 1$) 具有质子导电能力,这对 PEMFC 的电极过程非常有利。Chhina 等^[15]制备了 Pt/ WO_3 催化剂,并通过热重分析和电化学循环氧化证明其热稳定性和电化学稳定性高于 Pt/C 催化剂。Ye 等^[16]采用间歇微波热分解法制备了 WO_3 -C 复合载体,其载铂催化剂对甲醇氧化的电催化活性及稳定性有较大提高。Liu 等^[17]研究也证明 Pt/ WO_3 在酸性介质中对氧还原催化活性以及电子传递能力与传统 Pt/C 相比都有明显改善。

本工作以 Na_2WO_4 和炭黑为原料,采用 HCl 化学沉淀法制备了 WO_3 -C 复合载体,并通过微波辅助乙二醇还原法将 Pt 负载在载体上,形成 Pt/ WO_3 -C 复合催化剂。优化了 Pt/ WO_3 -C 的组成和制备工艺,并评价了其综合性能。

1 实验部分

1.1 WO_3 -C 复合载体及 Pt/ WO_3 -C 催化剂的制备

将一定体积的 0.5 mol/L Na_2WO_4 ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 天津市化学试剂四厂)溶液加入到 VulcanXC72 炭黑(美国 Cabot 公司)水悬浮液中。在磁力搅拌下逐滴滴加过量的 0.5 mol/L HCl 溶液,持续搅拌反应 12 h。将悬浮液过滤,并用无水乙醇、去离子水充分洗涤多次,在真空干燥箱中 80℃ 烘干。所得产物转入管式炉中,在 N_2 气氛下 500℃ 煅烧 6 h,获得稳定的 WO_3 -C 复合载体。

采用微波辅助乙二醇还原法制备 Pt 载量为 20wt% 的 Pt/C 及 Pt/ WO_3 -C 催化剂。准确称取一定质量的载体,加入一定体积的乙二醇、一定浓度的

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (沈阳市金科试剂厂)乙二醇溶液,磁力搅拌结合超声混合,使其充分分散均匀,并用 0.5 mol/L NaOH 溶液调节悬浊液的 pH 值至碱性。放入微波炉,在 700 W 功率下反应 60 s。冷却后用 0.5 mol/L HCl 溶液将悬浊液的 pH 值调到 3~4,持续磁力搅拌 12 h 后,真空抽滤上述混合体系,并加入大量去离子水多次洗涤滤饼。所得催化剂在 70℃ 下真空干燥,制得催化剂样品(文中未标注来源的试剂均为天津市江天化工技术有限公司产品)。

将制备好的 Pt/ WO_3 -C 催化剂放入管式电炉中,在 N_2 气氛下 250℃、400℃ 分别灼烧 2 h。

1.2 催化剂的物理表征

采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂的晶型结构进行测定。所用管电压为 40 kV,管电流为 200 mA,使用 $CuK\alpha$ ($\lambda=0.1541$ nm)射线源,扫描速度 8°/min,扫描范围 2θ 为 10°~90°。电催化剂中 Pt 晶粒的大小按谢乐(Scheerer)公式计算: $d=k\lambda/(B\cos\theta)$ 。式中, d 为晶粒尺寸, Scheerer 常数 k 为 0.9, λ 为入射光波长,取值为 0.1541 nm, B 为衍射峰半峰宽, θ 为衍射角。

催化剂的粒径分布采用日本 JEOL 公司的 JEM-100CXII 型透射电子显微镜(TEM)进行表征,加速电压为 200 kV。采用 OXFORD-ISIS300 能谱仪(EDS)对催化剂进行表面元素含量的分析。

1.3 催化剂的电化学性能表征

1.3.1 循环伏安法

循环伏安实验在德国 Zahner 公司 IM6e 电化学工作站进行。工作电极的制备方法如下:准确称取 5 mg 催化剂,分散于 0.45 mL 异丙醇、50 μ L 5wt% Nafion 溶液(美国 Dupont 公司)中,超声 30 min 混合均匀,形成墨水状浆液。准确移取 10 μ L 浆液涂布在玻碳电极(有效面积 0.196 cm²)表面,在 70℃ 烘箱中干燥后室温下测试。以 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液为电解液,辅助电极是 Pt 丝,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电位扫描范围为 -0.25~1.1 V,扫描速率为 50 mV/s。

采用循环伏安法进行电化学加速老化实验,来快速评估催化剂的稳定性。将所制备的催化剂在 -0.25~1.1 V 中进行循环伏安实验,测试其初始性能以及循环 600 次后的电化学性能。

通常, Pt 电催化性能的改变体现在 Pt 电化学比表面积(ESA)的变化上。可通过氢的吸脱附峰区域来计算催化剂中 Pt 的电化学比表面积,从而选用 Pt 电化学比表面积的降低来表征催化剂性能的衰减,如公式(1)所示:

$$ESA = Q_H / (2.1 \times M_{Pt}) \quad (1)$$

其中, Q_H 为循环伏安曲线上氢的氧化脱附峰电量(C), 2.1 C/m^2 表示氧化吸附在 Pt 表面单层氢时所需要的电量, M_{Pt} 是工作电极中 Pt 的载量(g)。

1.3.2 单体 PEMFC 性能测试

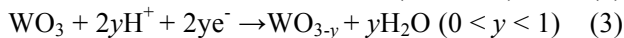
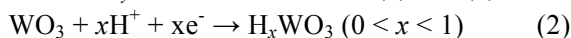
单电池极化曲线的测试采用单体 PEMFC 进行。膜电极(MEA)有效面积为 4 cm^2 , 单面 Pt 载量为 0.4 mg/cm^2 , 所用的质子交换膜为 Nafion1135 膜(美国 Dupon 公司)。MEA 采用热压法制备, 热压条件为 0.3 MPa 、 140°C 和 60 s , 然后将 MEA 组装成单体 PEMFC, 经过强制活化后进行性能测试。活化条件是电池温度 50°C , H_2 和 O_2 的加湿温度分别为 75°C 和 65°C , H_2 和 O_2 压力分别为 0.10 和 0.12 MPa , H_2 和 O_2 流量为 20 和 15 mL/min , 电流密度 0.5 A/cm^2 , 运行时间 4 h 。然后电池升温至 70°C , H_2 和 O_2 的加湿温度升为 85°C 和 75°C , 压力升为 0.28 和 0.30 MPa , 气体流量调节为 35 和 20 mL/min , 电流密度 1.0 A/cm^2 , 稳定运行 2 h 后, 电池以 300 mA/cm^2 运行 10 h , 以此为一个运行周期, 每一周期后测试电流密度-电压关系曲线的变化。

2 结果与讨论

2.1 Pt/WO₃-C 催化剂的组成和结构

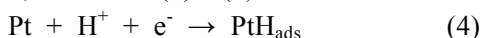
首先制备了 WO_3 与 C 的质量比分别为 5:75、10:70 和 20:60 的 WO_3 -C 复合载体, 其在 0.5 mol/L H_2SO_4 中的循环伏安曲线如图 1(a)所示。以此三种复合载体制备的三种 Pt/WO₃-C 催化剂, Pt 含量均为 20wt%, WO_3 含量分别为 5wt%、10wt%和 20wt%, 其在 0.5 mol/L H_2SO_4 中的循环伏安曲线如图 1(b)所示。

从图 1(a)可以看到, 与不含 WO_3 的 Vulcan XC72C 电极不同, 复合载体在低于 0.2 V 的电位扫描范围内出现了多组氧化峰和还原峰, 这与文献报道一致^[18], WO_3 与 H^+ 反应可以形成两种稳定的钨青铜化合物, $\text{H}_{0.18}\text{WO}_3$ 和 $\text{H}_{0.35}\text{WO}_3$, 以及亚化学计量的钨氧化物 WO_{3-y} , 相应的反应式如式(2)和式(3)所示:



由于形成不同价态钨的氧化物, 使循环伏安依次出现多个部分重叠的氧化或还原峰, 且随着 WO_3 含量的增加, 各峰值电流和电量随之增大。

图 1(b)是不同 WO_3 含量的 Pt/WO₃-C 电极的循环伏安曲线, 可以看到 WO_3 含量越高, 位于 -0.20 V 附近的还原峰值电流越大。说明这部分电量是 Pt 原子上氢的吸附反应以及氢在 WO_3 的表面溢出效应的联合贡献, 见反应式(4)和(5)^[18-20]。



对于氧还原过程, 由图 1(a)和(b) 看出, WO_3 对氧电极过程比较惰性, 但是形成的 Pt/WO₃-C 催化剂的氧还原催化活性有明显改善。位于 0.42 V 附近的氧还原峰值电流随 WO_3 含量的增加而增大, 与 Pt/C 相比, 氧还原峰值电位还发生正移, 峰型更宽, 还原峰面积更大。也就是说, WO_3 与 Pt 的相互作用能够削弱 Pt-O 间的键能, 有效促进氧原子的脱附, 从而提高阴极氧还原反应的速率。

由氢在 Pt 上的吸脱附峰面积可计算出催化剂中 Pt 的电化学比表面积。当 WO_3 含量分别为 0、5 wt%、10wt%和 20wt%时, 扣除双层电量和由图 1(a)计算出的 WO_3 产生的氧化电量, 由公式(1)计算出催化剂电活性组分 Pt 的电化学活性面积 ESA 分别为 70.90、77.01、89.43 和 $88.89 \text{ m}^2/\text{g}$ 。随着 WO_3 含量的增大, Pt 的电化学比表面积逐渐增大, 10wt% WO_3 的 Pt/WO₃-C 催化活性最高。

分别以 Pt/C 和 Pt/WO₃-C 为催化剂制备的膜电极在同一单电池工作条件下的极化曲线(图 2)。显然, PEMFC 的性能受 WO_3 含量的影响, 当 WO_3 含量为 10wt%时, 电池输出性能最佳, 在电流密度为 1250 mA/cm^2 时, 达到最大功率密度 561.3 mW/cm^2 。添加一定质量的 WO_3 有利于电池性能的提高, 但过量

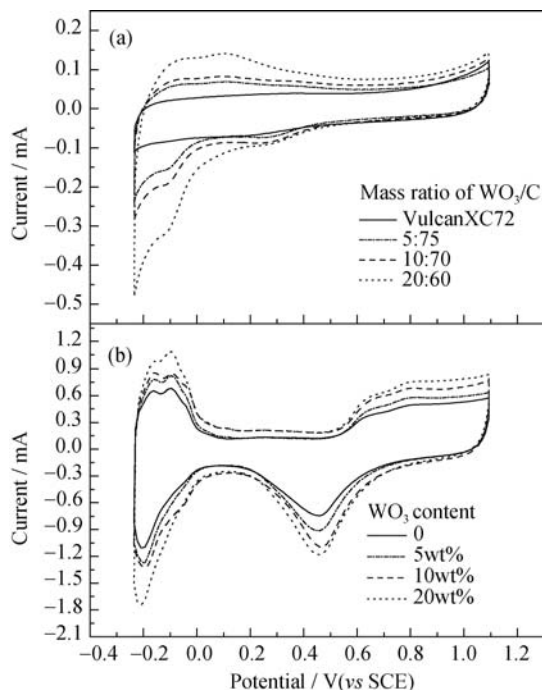


图 1 不同质量比的 WO_3 -C 复合载体(a)和不同 WO_3 含量的 Pt/WO₃-C 催化剂(b)的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of WO_3 -C supports with different mass ratio (a) and Pt/ WO_3 -C catalysts with different contents of WO_3 (b) in the 0.5 mol/L H_2SO_4 solution (Scan rate: 50 mV/s)

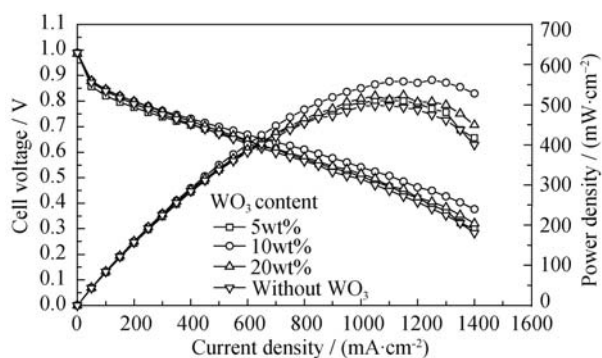


图 2 不同 WO_3 含量的 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ 催化剂的极化曲线
Fig. 2 Polarization curves of $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ catalysts with different WO_3 contents

Under the condition of $T_{\text{O}_2}=75^\circ\text{C}$, $T_{\text{H}_2}=85^\circ\text{C}$, $T_{\text{cell}}=70^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=0.3\text{ MPa}$, $P_{\text{H}_2}=0.28\text{ MPa}$, $C_{\text{O}_2}=20\text{ mL/min}$, $C_{\text{H}_2}=35\text{ mL/min}$

的 WO_3 载体反而会因电子导电性等原因影响电池输出功率密度。

2.2 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ 催化剂的热处理对性能的影响

微波乙二醇法合成的 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ 于 N_2 气氛中热处理, 热处理温度为 250°C 和 400°C 。热处理可以修饰 Pt 纳米粒子的电子结构, 改善催化性能, 进而改善金属及氧化物的电化学催化作用^[21]。

图 3 为热处理前后样品的循环伏安曲线。根据图 3 和图 1(a) 计算的 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ 的电化学比表面积由热处理前 $89.43\text{ m}^2/\text{g}$ 分别变为热处理后 $96.83\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $72.24\text{ m}^2/\text{g}$ 。 250°C 热处理使 Pt-WO_3 结合力增强且丰富了 Pt-WO_3 界面, 同时释放出更多的 Pt 活性位。而 400°C 灼烧后, 由于催化剂粒径增大造成比表面积损失大于金属-载体间相互作用提高带来的效应, 使得其氧还原电流相对减小。

图 4 是 Pt/C 及 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ 催化剂的 TEM 照片, 可以清晰地看到, 引入 WO_3 抑制了 Pt 颗粒的团聚, Pt 颗粒在 $\text{WO}_3\text{-C}$ 复合载体上分布更为均匀。由图 4

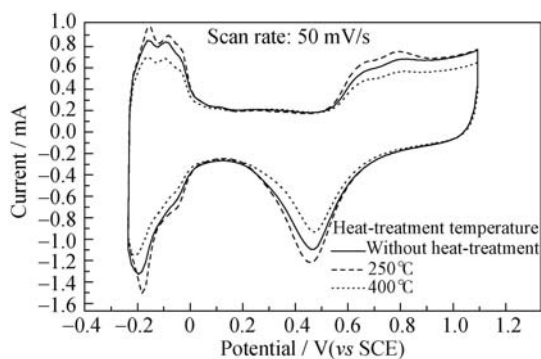


图 3 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ 催化剂热处理前后的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ catalysts heat-treated at different temperatures

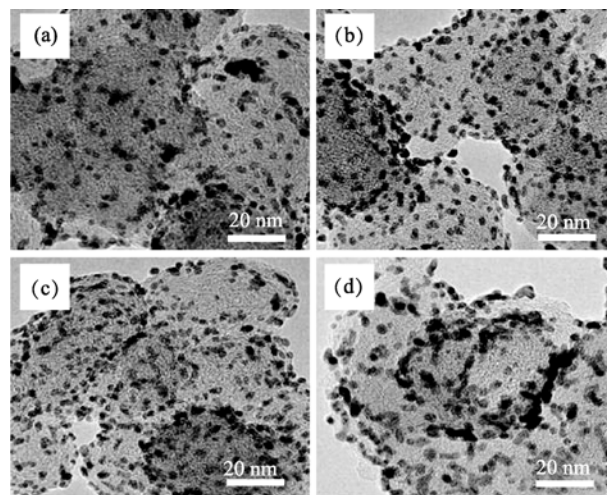


图 4 Pt/C (a)、未经 N_2 热处理的 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ (b)、 250°C N_2 中热处理的 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ (c) 和 400°C N_2 中热处理的 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ (d) 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of Pt/C (a), unheat-treated $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ (b), $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ heat-treated at 250°C (c) and at 400°C (d) in N_2 flow

可知在 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ 中 Pt 的平均粒径约为 2.76 nm , 与 Pt/C 催化剂 2.80 nm 相近, 且粒径分布窄。在 N_2 气氛中经 250°C 热处理后, Pt 的平均粒径约为 2.77 nm , 颗粒大小及分布范围变化不大。而经 400°C 灼烧后, Pt 粒径变为 3.14 nm , 颗粒增大, 使得其氧还原活性减小。

图 5 是催化剂的 EDS 图谱和对应各元素的含量。Pt 的载量与实验设计值 $20\text{ wt}\%$ 十分接近。图 6 是各催化剂的 XRD 图谱。在 2θ 值约为 40° 、 46° 、 68° 和 80° 处所有催化剂均出现了 Pt 的 (111)、(200)、

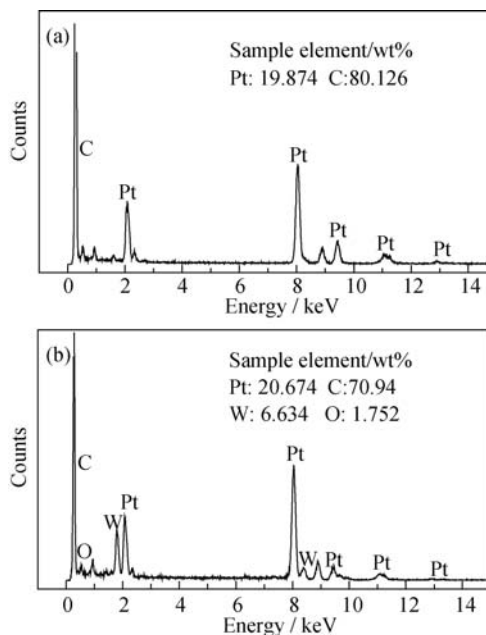


图 5 Pt/C (a) 及 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ (b) 的 EDS 图谱
Fig. 5 EDS spectra of Pt/C (a) and $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ (b)

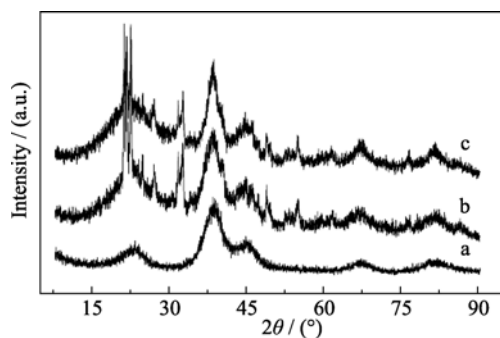


图 6 Pt/C(a)、未经 N₂ 热处理的 Pt/WO₃-C(b)以及 250°C N₂ 中热处理的 Pt/WO₃-C(c)的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of Pt/C(a), Pt/WO₃-C without heat-treatment (b) and with heat-treatment at 250°C in N₂ flow(c)

(220)和(311)晶面衍射峰,说明 Pt 呈面心立方结构。在 Pt/WO₃-C 及 250°C 热处理后的 Pt/WO₃-C 催化剂中,位于 23°、33°、40°、49°、54°、61°和 76°处存在着单斜晶型 WO₃ 的衍射峰^[20]。位于 23°的衍射峰是 VulcanXC72 炭黑的(002)和 WO₃(020)的复合峰。XRD 测试表明实验制备的 Pt/WO₃-C 催化剂具有高结晶度,且具有 Pt 的面心立方晶型以及 WO₃ 的单斜晶型,两者并未形成结晶。经 250°C 热处理后未发现其它晶型产生。

从 XRD 图谱中可以看到, Pt 晶面的各衍射峰都很宽,表明在各催化剂中 Pt 纳米颗粒很小。选择不受载体干扰的 Pt(220)晶面特征峰,利用谢乐公式计算 Pt 晶粒的大小,各催化剂粒径均在 2.70 nm 左右,与 TEM 结果一致。

2.3 Pt/C 及 Pt/WO₃-C 催化剂的稳定性能测试

采用基于循环伏安法的加速老化实验对催化剂的稳定性能进行表征。各催化剂加速老化实验过程中的循环伏安曲线如图 7 所示。从图 7 可以看到,循环 600 次后 Pt/C、未经热处理的 Pt/WO₃-C 催化剂和 250°C 热处理的 Pt/WO₃-C 催化剂的氧还原峰值电流分别由 0.70、1.10 和 1.25 mA 降低至 0.30、0.65 和 0.80 mA; 催化剂的电化学比表面积分别由 70.90、89.43 和 96.83 m²/g 降至 32.70、51.23 和 61.63 m²/g, 降幅依次为 53.88%、42.71%和 36.35%。可见,加入 WO₃ 后,由于 Pt-金属氧化物之间的协同催化作用明显提高了催化剂的氧还原活性和循环稳定性。

为了研究实际运行条件下催化剂稳定性的变化,电池以 300 mA/cm² 恒电流放电,在高温高压下连续工作 10 h 为一周期,然后测量极化曲线。图 8 是第 2 周期和第 3 周期后测量的极化曲线,从图中可以看出, Pt/C、Pt/WO₃-C 和经 250°C 热处理后的 Pt/WO₃-C 其最大功率密度分别由 497.7、561.3 和 575.0 mW/cm² 下降至 459.9、537.1 和 556.6 mW/cm²,

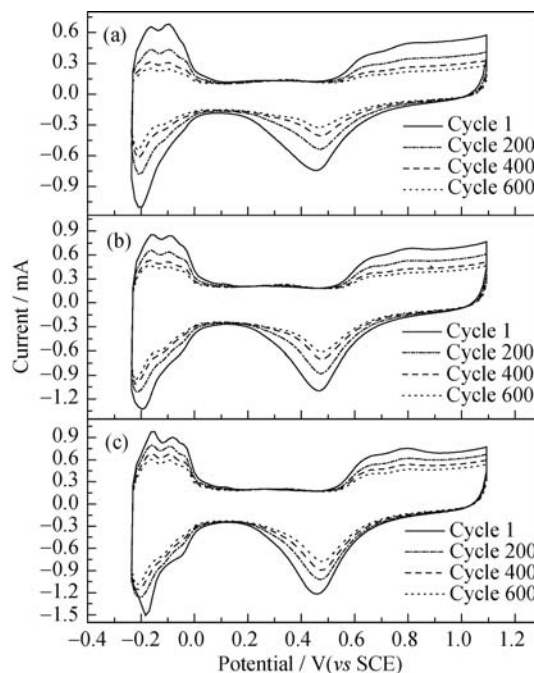


图 7 Pt/C(a)、未经 N₂ 热处理的 Pt/WO₃-C(b)以及 250°C N₂ 中热处理的 Pt/WO₃-C(c)催化剂加速老化实验循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of Pt/C(a), Pt/WO₃-C without heat-treatment (b) and with heat-treatment at 250°C in N₂ flow(c) during the accelerated potential cycling test in the 0.5 mol/L H₂SO₄ solution (Scan rate : 50 mV/s)

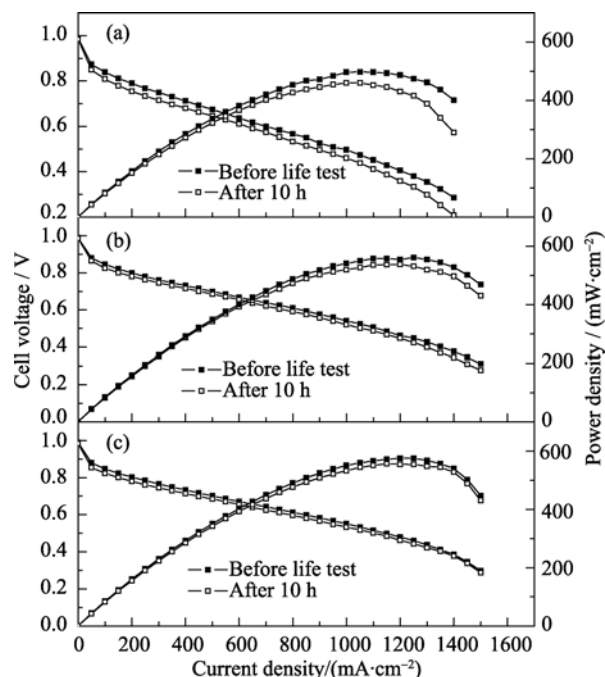


图 8 单电池寿命测试前后电压-电流和功率密度-电流曲线
Fig. 8 The single cell performance of Pt/C(a), Pt/WO₃-C without heat-treatment (b) and with heat-treatment at 250°C in N₂ flow(c) before and after the life test (10 h)

Under the condition of $T_{O_2}=75^\circ\text{C}$, $T_{H_2}=85^\circ\text{C}$, $T_{\text{cell}}=70^\circ\text{C}$, $P_{O_2}=0.3\text{ MPa}$, $P_{H_2}=0.28\text{ MPa}$, $C_{O_2}=20\text{ mL/min}$, $C_{H_2}=35\text{ mL/min}$

分别衰减了 7.59%、4.31% 和 3.20%。可见采用 250℃ 热处理后的 Pt/WO₃-C 催化剂, 单体 PEMFC 具有更高和更稳定的输出功率。

3 结论

采用化学沉淀法由 HCl-Na₂WO₄ 制备 WO₃-C 复合载体, 然后通过微波辅助乙二醇还原法合成了 Pt/WO₃-C 催化剂。循环伏安和单体 FEMFC 实验结果确定了复合载体 Pt/WO₃-C 催化剂中 WO₃ 的最佳含量为 10wt%, N₂ 气氛中热处理温度为 250℃。TEM 测试表明 Pt/WO₃-C 催化剂中 Pt 的平均粒径为 2.77 nm, 且粒径分布范围窄、无明显的团聚现象。XRD 测定结果表明 Pt/WO₃-C 催化剂中 WO₃ 为单斜晶型且结晶度高。

通过 WO₃-C 和 Pt/WO₃-C 电极在硫酸介质中的循环伏安特性确定了 WO₃ 与 Pt 之间的相互作用以及对氢和氧电极过程的贡献。基于循环伏安法的电化学加速老化实验以及单体 PEMFC 高温高湿高氧压条件下连续工作性能的测试结果表明, Pt/WO₃-C 催化剂的电化学比表面积下降了 36.35%, 最大功率密度降低了 3.20%, 而单一碳载体的 Pt/C 催化剂分别降低了 53.88% 和 7.59%, 催化剂的稳定性有明显改善。

参考文献:

- [1] Emadi A, Rajashekara K, Williamson S S, *et al.* Topological overview of hybrid electric and fuel cell vehicular power system architectures and configurations. *IEEE T. Veh. Technol.*, 2005, **54**(3): 763–770.
- [2] Hwang J J, Wang D Y, Shih N C. Development of a lightweight fuel cell vehicle. *J. Power Sources*, 2005, **141**(1): 108–115.
- [3] Yang S T, Cao Z X, Zhang Y F. Preparation and characteristic of new type nano rare earth electrocatalyst for PEMFC. *J. Inorg. Mater.*, 2004, **19**(4): 921–925.
- [4] Xu Y, Tian J H, Luo W H, *et al.* Reprocessing of the ineffective Pt/C catalysts in PEMFC. *Chin. J. Power Sources*, 2006, **30**(5): 349–351.
- [5] Shao Y Y, Liu J, Wang Y, *et al.* Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(1): 46–59.
- [6] Shrestha S, Liu Y, Mustain W E. Electrocatalytic activity and stability of Pt clusters on state-of-the-art supports: a review. *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 2011, **53**(3): 256–336.
- [7] Roen L M, Paik C H, Jarvic T D. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**(1): A19–A22.
- [8] Chhina H, Campbell S, Kesler O. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 2006, **161**(2): 893–900.
- [9] Huang S Y, Ganesan P, Popov B N. Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Appl. Catal., B-Environ.*, 2011, **102**(1/2): 71–77.
- [10] Liu X, Chen J, Liu G, *et al.* Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO₂/C catalysts. *J. Power Sources*, 2010, **195**(13S1): 4098–4103.
- [11] Sasaki K, Zhang L, Adzic R R. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**(1): 159–167.
- [12] Ioroi T, Siroma Z, Fujiwara N, *et al.* Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**(2): 183–188.
- [13] Ioroi T, Senoh H, Yamazaki S, *et al.* Stability of corrosion-resistant Magnéli-phase Ti₄O₇-supported PEMFC catalysts at high potentials. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(4): B321–B326.
- [14] Slavecheva E, Nikolova V, Petkova T, *et al.* Electrocatalytic activity of Pt and PtCo deposited on ebonex by BH reduction. *Electrochim. Acta*, 2005, **50**(27): 5444–5448.
- [15] Chhina H, Campbell S, Kesler O. *Ex situ* evaluation of tungsten oxide as a catalyst support for PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(6): B533–B539.
- [16] Ye J L, Liu J G, Zou Z G, *et al.* Preparation of Pt supported on WO₃-C with enhanced catalytic activity by microwave-pyrolysis method. *J. Power Sources*, 2010, **195**(9): 2633–2637.
- [17] Liu Y, Shrestha S, Mustain W E. Synthesis of nanosize tungsten oxide and its evaluation as an electrocatalyst support for oxygen reduction in acid media. *ACS Catal.*, 2012, **2**(3): 456–463.
- [18] Kulesza P J, Faulkner L R. Electrocatalysis at a novel electrode coating of nonstoichiometric tungsten(VI, V) oxide aggregates. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **110**(15): 4905–4913.
- [19] Kulesza P J, Faulkner L R. Reactivity and charge transfer at the tungsten oxide/sulfuric acid interfaces: nonstoichiometric tungsten(VI, V) oxide films as powerful electroreduction catalysts. *Colloids Surf.*, 1989, **41**: 123–134.
- [20] Shim J, Lee C R, Lee H K, *et al.* Electrochemical characteristics of Pt-WO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*, 2001, **102**(1/2): 172–177.
- [21] Zhang Z H, Wang X G, Cui Z M, *et al.* Pd nanoparticles supported on WO₃-C hybrid material as catalyst for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 2008, **185**(2): 941–945.