

直接甲醇燃料电池中阳极催化剂的研究进展

彭程¹, 程璇², 张颖¹, 陈羚¹, 范钦柏³

(1. 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 美国气体技术研究院, 伊利诺伊斯 60018)

摘要: 从铂基合金催化剂、以导电聚合物为载体的复合催化剂和含氮的大环配合物的开发等三个方面重点综述了直接甲醇燃料电池(DMFC)中阳极催化剂的研究进展, 同时简要概述了 DMFC 中甲醇渗透对电池性能的影响及其解决方案。有关研究表明, 合金组成、催化剂载体以及大环配合物对阳极催化剂的催化活性和稳定性有着直接的影响。尽管目前已经进行了大量的关于甲醇在阳极催化剂上的作用机理的研究工作, 但还未形成共识。另外, 利用新的合成方法制备高分散的催化剂也是阳极催化剂发展的重要方向。同时, 还须从根本上解决甲醇在 Nafion 膜中的渗透问题。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 阳极催化剂; 甲醇渗透; 甲醇氧化

中图分类号: TM 911.4 文献标识码: B 文章编号: 1002-087 X(2003)05-0470-05

Recent progress in anode catalysts of direct methanol fuel cells

PENG Cheng¹, CHENG Xuan², ZHANG Ying¹, CHEN Ling¹, FAN Qin bai³

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China; 3. Gas Technology Institute, Des Plaines, IL 60018, USA)

Abstract: It was mainly reviewed that the recent research progress in anode catalysts of direct methanol fuel cells (DMFC) in three categories: (1) Pt-based anode catalysts, (2) composite catalysts with conducting polymers as a carrier; (3) catalysts with nitrogen-containing large-ring coordinate compounds. The effect of anode catalysts on cell performance was discussed by briefly describing the methanol crossover problem, its influence and possible solutions in DMFC. It is demonstrated that the composition of alloy, type of carrier, and large ring coordinate compounds are directly linked to activity and stability of anode catalysts. Significant researches were carried out in methanol oxidation in DMFC, the mechanism of methanol oxidation at surface of anode catalysts, but, no common agreement is reached so far. In addition, the synthesis of highly disperse anode catalysts by new methods becomes an important research direction. To improve DMFC performance by optimizing anode catalysts, it is desirably to minimize and ultimately eliminate the methanol crossover problems.

Key words: direct methanol fuel cells (DMFC); anode catalyst; methanol crossover; methanol oxidation

氢气是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的最好燃料, 由于氢气在储存、运输以及供应方面存在着一些难以克服的困难, 使得氢气用作燃料不是很实用, 因此, 从实用的角度来看, 液体燃料应是最佳的。

甲醇来源丰富, 价格便宜, 易携带和储存, 并且可以利用现有的燃料供应系统。因而直接利用甲醇作为燃料的质子交换膜直接甲醇燃料电池(DMFC)已经变得比常规氢燃料电池更具

有吸引力。DMFC 结构简单、质量轻、体积小、比能量高、维修方便、容易操作, 是便携式电子设备、移动电话和电动汽车理想的动力源。然而, 长期以来 DMFC 的商业化却受到了两个关键问题的困扰^[1]: (1) 阳极对甲醇的电催化性能差; (2) 由于甲醇的渗透使阴极性能衰退。为了解决这些问题, 人们对催化剂的选择和甲醇渗透问题进行了大量的研究工作。

目前, DMFC 所用的电催化剂均以铂为主催化剂成分, 因为只有铂才具有足够的电催化活性(对于两个电极反应均具有电催化活性)以及在强酸性化学环境中良好的耐腐蚀性能使得它可长期工作。但是铂的价格较为昂贵, 且资源匮乏, 使得 DMFC 的成本居高不下, 限制了其大规模的应用。

当前在 DMFC 催化剂方面研究的重点主要集中于: (1) 提高铂的有效利用率, 降低其用量; (2) 改善其性能衰退问题; (3)

收稿日期: 2002-12-15

作者简介: 彭程(1972—), 男, 湖北省人, 博士生, 主要研究方向为质子交换膜直接甲醇燃料电池中电催化剂的制备及其性能。

Biography: PENG Cheng (1972—), male, candidate for Ph D.

联系人: 程璇

寻找新的价格较低的非贵金属催化剂。本文将着重介绍 DMFC 中阳极催化剂方面的研究进展,并对所存在的甲醇渗透问题进行简要的分析。

1 阳极催化剂的开发

为了寻找性能优良的阳极催化剂,人们对甲醇(CH_3OH)的电催化氧化性能进行了大量的研究。目前,研究工作主要集中在两个方面:一是研究其在电极上的吸附和氧化机理;二是着眼于电催化剂的催化性能。显然电极的表面性质和表面结构是决定电极的电催化性能的最重要因素,因此人们希望通过研究不同的电极表面性质和表面结构对 CH_3OH 电催化氧化的催化性能的影响,从而找到合适的具有高催化活性和高稳定性的电极,以便应用于实际的 DMFC 中。

在单金属电极中铂电极对甲醇的氧化呈现最高的活性,但随着极化过程的不断进行,其活性会大大降低(一般认为某些中间产物 CO 和 COH 吸附在电极表面,能使电极失去活性即发生毒化现象)。因此必须研制出适合 DMFC 的新型电催化剂。目前采用的主要方法有三种:(1)采用铂合金;(2)利用酞菁和卟啉配合物;(3)以导电聚合物作为载体形成复合催化剂。

1.1 铂基合金催化剂

1.1.1 二元合金

(1) Pt-Ru 合金

在铂合金中,Pt-Ru 电极对 CH_3OH 氧化的电催化效果最好。大量研究表明:Pt-Ru 合金对甲醇的催化活性要比纯 Pt 高。Gasteiger 等人^[2]通过研究 Pt-Ru 合金表面小有机分子的电氧化过程发现含氧物种在 Ru 位上的成核电位要比在纯 Pt 表面上低 0.2~0.3 V,这种促进效应一般认为可归因于双功能机理。Frelink 等^[3,4]通过椭圆光度曲线和微分电化学质谱 (DEMS) 研究进一步证实了这种双功能机理的作用。最近 XPS 研究结果也表明^[5]Pt-Ru 合金中不存在配位体效应而只存在双功能机理。

McBreen 等人^[6]对 Pt-Ru 合金电极进行了原位 X-ray 吸收研究后认为,Ru 的掺入改变了 Pt 的面心立方晶格中的 d 电子结构。除了 McBreen 研究小组的工作外,其它一些原位技术的研究也充分证实了 Pt-Ru 合金中电子效应的存在。Iwasita 等人^[7]报道在相同的 CO 覆盖度下 Pt-Ru 合金上吸附的 CO 的波数要比纯 Pt 上吸附的 CO 的波数高,这种效应应归因于 Pt-Ru 合金上的 CO 的化学吸附能较低(电子效应所致)。Frelink 等^[8]测试了纯 Pt 和 Pt-Ru 电极上线型吸附的 CO 的振动频率并研究其随着覆盖度的变化关系,进一步证实了 Pt-Ru 合金中电子效应的存在。

Gasteiger 等人^[9]研究了 Pt-Ru 合金上甲醇氧化随温度变化的关系,结果发现:低温时,甲醇氧化的决速步骤是甲醇的吸附和脱氢过程,而高温时,决速步骤则转移到表面吸附的 CO 和表面含氧物种之间的表面反应。从电位阶跃后的时间-电流曲线上看,Pt-Ru 合金电极上 CH_3OH 的氧化电流衰减要比纯 Pt 电极上的慢,表明 Pt-Ru 合金电极对毒物的敏感性要比纯 Pt 电极的小。另外,红外光谱的研究也表明毒物对 Pt-Ru 毒化程度比纯 Pt 的要小,并且与纯 Pt 电极相比,Pt-Ru 合金电极上

CH_3OH 氧化的过电位较低,这都表明了 Pt-Ru 合金的催化活性比纯 Pt 的要高。

Gasteiger^[10]还研究了室温下 CO 在 Pt-Ru 合金表面上的电氧化过程,结果发现最优体组成为 $N_{\text{Pt}}:N_{\text{Ru}}=1:1$ (原子百分比)。然而对不同温度下 Pt-Ru 合金电极上^[9]和模型系统^[11]中的甲醇电氧化研究则表明室温下最优的表面组成为 10% Ru (原子百分比),而在 60 °C 时则为 40%。

Ren 等^[12]利用 Pt-Ru 合金催化剂进行了电池性能测试并获得了很好的实验结果:在 130 °C 工作温度和 0.5 V 的工作电压下,其电流密度高达 $670 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

由此可见,Ru 与 Pt 形成合金后不仅可以通过双功能机理加速甲醇氧化的动力学过程,而且还可能通过电子效应影响其动力学过程。

(2) Pt-Sn 合金

与上述 Pt-Ru 合金催化剂的研究相比,Pt-Sn 合金催化剂的研究要复杂得多,许多结果不吻合,有的甚至还相互矛盾。例如 Jassen 等^[13]和 Watanabe 等^[14]分别发现通过电沉积形成的光滑 Pt-Sn 合金电极比纯 Pt 电极的电催化活性提高了 50~100 倍,但是其它研究小组^[15,16]却报道了相当小的甚至负增长的催化活性。对于碳载 Pt-Sn 电极,不同的制备方法则表现出不同的催化活性。Arico 等^[17]研究了碳载 Pt-Sn 电极在硫酸介质中的甲醇氧化行为,发现在催化剂制备和电极活化过程中电极表面均生成了稳定的锡的氧化物,这些电极表面的氧化物对甲醇的电催化氧化有着重要的影响。

Campbell 和 Parsons^[18]发现通过纯粹表面吸附 Sn 金属原子所形成的 Pt-Sn 合金电极对甲醇的氧化有阻碍作用。而 Janssen 等人^[19]则发现 Pt-Sn 合金对甲醇电氧化具有促进作用且最高活性的表面组成为 10% (原子百分比)。最近的研究结果^[20]表明该合金不仅可以促进 Pt 电极对甲醇的氧化活性而且还可以改善其催化活性的稳定性。

关于 Pt-Sn 合金电极对甲醇电氧化的促进机理,也还存在一些争议。Mikhailova 等^[21]通过对 Pt-Sn 合金电极上甲醇的电催化氧化过程的研究把 Sn 的促进作用归因于双功能机理。Frelink 等^[4]通过椭圆光度曲线研究发现:当有甲醇存在时电极表面 Sn 的氧化物不再存在,从而进一步证实了双功能机理。而 Janssen 等^[19]则认为 Sn 的促进作用来自于电子效应(或配位体效应)。最近,XPS 研究^[5]发现:在 Pt-Sn 合金中 Sn 原子通过电子转移改变了 Pt 原子周围的电子环境,从而证实了电子效应的存在。

因此,对于 Pt-Sn 合金电极,不同研究者的结果差异较大。有些人认为 Pt-Sn 的催化活性比 Pt 好,有些人的结果则表明 Pt-Sn 的催化活性比 Pt 差,这些结果的差异可能与不同研究者采用不同的电极处理方法和不同的实验条件有关。

(3) Pt-Mo 合金

1965 年 Shropshire^[22]首先报道在 Pt 表面吸附 Mo 可促进 Pt 电极对甲醇的电催化氧化,并且还发现:在低电位下,有 Mo 存在时的电流密度比没有 Mo 存在时的电流密度要高 10^4 倍,从而证实了 Mo 对甲醇氧化具有催化作用。Kita 研究小组^[23]

也发现了 Pt-Mo 合金对甲醇氧化具有促进作用。但是他们认为这种促进作用不是源于 Mo 的催化作用而是源于其氧化还原性。Anderson 等人^[24]还从理论上预测了 Pt-Mo 合金对甲醇电催化氧化的活性。

除了以上合金外,其它二元合金如 Pt-W^[25]、Pt-Re^[26]、Pt-Pb^[27]等对甲醇的氧化也表现出一定的催化活性,但是目前公认的在二元合金体系中活性最高的还是 Pt-Ru 合金。

1.1.2 三元和四元合金

虽然在双组分体系中,Pt-Ru 合金的催化活性最高,但是通过在此基础上再添加另外一种或几种组分来进一步改善其活性表面相的吸附性质也是一种合理思路。因此,人们将合金催化剂的研究拓展到了三元和四元合金体系。目前,对三元合金体系的研究主要集中在 Pt-Ru-W、Pt-Ru-Os 和 Pt-Ru-Mo。

对 Pt-Ru-W 三元体系的 XRD 测试结果显示:样品形成单一的面心立方相且 W 和 Ru 以无定形氧化物的形式存在^[28]。燃料电池性能测试结果表明:Pt-Ru-W 的性能在所测试的时间范围内比商用 Pt-Ru (E-TEK 公司)和纯 Pt (E-TEK 公司)的性能好。同时,Pt-Ru-W 三元合金表现出比 Pt-Ru 合金更好的催化活性^[29]。

最近,Liama^[30]等人研究了三元合金体系对甲醇的电氧化活性的影响,结果发现 Pt-Ru-Mo 对甲醇的电氧化活性不仅比 Pt-Ru 高而且稳定性也要比其好。EDX 分析表明其对甲醇电氧化的较高活性可能源于少量的 Mo 金属的出现(原子百分比接近于 5%)。

依据双功能机理,由于 Os 的亲氧性比 Ru 的更强,因此 Pt-Ru-Os 三元合金将会进一步促进对电极表面吸附的 CO 的氧化,从而加速对甲醇的电催化氧化过程。Key 和 Liu^[31,32]相继研究了该三元体系,结果证实该体系确实表现出很好的电催化活性。

为了探索更复杂的组成,Reddington 等人^[33]发展了一种利用荧光酸碱指示剂对三元和四元合金催化剂进行迅速筛选的组合筛选法,结果发现当 Pt-Ru-Os-Ir 合金化学组成为 Pt(44)/Ru(41)/Os(10)/Ir(5)(括号内为原子百分比)时的催化活性最好,并且通过测试燃料电池性能证实了其对甲醇的电催化活性远远高于 Pt-Ru 二元合金体系。Gurau^[34]也对 Pt-Ru-Os-Ir 四元合金进行了研究,通过 XRD 测试发现该四元催化剂主要由面心立方纳米晶相构成,同时还存在少量的无定形相,并认为该四元体系对甲醇呈现高的催化活性是由于 Ir 的添加加速了甲醇中 C-H 键的活化,从而促进了其对甲醇的电催化氧化过程。同时他们还发现该四元体系可有效地抑制甲醇渗透。

1.2 复合催化剂(以导电聚合物为载体)

除了研究合金催化剂外,人们还利用导电聚合物作为 Pt 催化剂的载体来研究氢气和有机小分子的阳极氧化,因为这种复合催化剂在相对低的 Pt 载量下表现出与 Pt 相似甚至更好的电催化活性。比如:Lamy 等人^[35]曾报道 Pt 载量为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的聚苯胺(Pani)电极对 H_2 的电催化活性与纯 Pt 相当。另外,利用导电聚合物作为 Pt 催化剂的载体可提高电极抗 CO 毒化的性能。比如:Napporn 研究小组^[36]通过分析红外反射光

谱发现分散在 Pani 载体上的 Pt 电极上的毒化效应比纯 Pt 电极上的毒化效应要小。关于这种抗毒化效应人们提出了几种解释:有的认为在 Pt 微粒上形成强吸附物种的可能性比较小^[37],有的则认为 Pt 微粒与导电聚合物基体之间相互作用减少了强化学吸附物种的形成^[38]。

聚苯胺是研究关于甲醇电催化氧化复合催化剂中常用的导电聚合物。聚苯胺是一种纤维状材料,具有高的粗糙度,可使催化剂高分散地分布在其表面。最近 Lima 等^[30]研究了三元复合催化剂 Pani/Pt-Ru-X(X 代表 Au、Co、Cu、Fe、Mo、Ni、Sn、W)对甲醇的电催化氧化性能的影响,结果发现 Pani/Pt-Ru-Mo 在电位低于 500 mV(相对于可逆氢电极)时对甲醇的氧化表现出最高的电催化活性,该复合催化剂在此电位范围内的甲醇氧化电流密度是 Pani/Pt-Ru 复合催化剂的 10 倍,而且在电位低于 550 mV 范围内稳定性较好。

聚吡咯(Ppy)也是复合催化剂研究中所使用的一种导电聚合物。Strike 等^[39]利用 Ppy-Pt 复合催化剂研究了甲醇的电催化氧化过程,发现 Ppy-Pt 对甲醇的电催化氧化具有很高的活性,并且,与纯铂和镀铂的金电极相比表现出了更好的抗毒化能力。Ppy-Pt 复合催化剂对甲醇氧化的高活性可能来源于金属和聚合物间的相互作用(阻止了强吸附化学物种的形成),也可能来源于导电聚合物膜对表面介体偶($\text{Pt}^0/\text{Pt}^{2+}$)的稳定作用。最近 Bouzek 等人^[40]研究了通过不同制备方法所获得的 Ppy-Pt 复合催化剂上甲醇的电氧化过程,并且对这些复合材料的催化活性进行了表征,结果发现利用 Pt 修饰的 Ppy 膜电极不仅对甲醇的电氧化具有很高的电催化活性,而且稳定性也比较好。

1.3 酞菁和卟啉配合物

卟啉和酞菁配合物可以作为甲醇在 Pt 电极上电氧化的助催化剂,因为它们自身存在许多氧化还原步骤并且被吸附的大环化合物在催化剂载体上具有一定的横向迁移率,这样,氧化还原物种在表面的扩散可促进氧化吸附在 Pt 表面的 CO 分子。

文献中曾报道过 IrTPP(TPP:四苯基卟啉)和 RhTPP 对 CO 氧化的电催化活性的研究,但是关于过渡金属大环配合物对甲醇电催化氧化活性的研究相对比较少。Gotz 等发现当配合物 NiPCTSA(PCTSA:酞菁四磺酸)和 CoPC(PC:酞菁)热解后其助催化性能明显增加。另外在氮气中热解过渡金属配合物后发现^[31]Pt/NiPCTSA 表现出很好的甲醇电氧化活性(比 Pt 和 Pt-Ru 的电催化活性强)。

2 甲醇对质子交换膜的渗透

目前,DMFC 的商业化所面临的另一个重要问题是甲醇对质子交换膜的渗透。Wang 等^[41]发现甲醇在氧气和合适的催化剂(比如 Pt)的作用下发生异相氧化,从而在阴极产生混合电位,使阴极电位降低,并且阴极被从阳极渗透过来的甲醇所毒化。通过甲醇渗透对 DMFC 性能的影响研究^[42]表明甲醇渗透可产生大约 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的性能损失,其具体大小与操作条件有关系。Gottesfeld 等还发现甲醇通过 Nafion 117 膜的渗透与电流密度有关系,当以 0.5 mol/L 甲醇作为燃料时在 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下几乎检测不到甲醇的渗透现象。这可能是

由于在高电流密度下阴极产生大量的水阻止了甲醇的进一步渗透。

为了减少由于甲醇渗透导致的阴极性能损失,目前有两种解决方案:(1)开发新的能减少甲醇渗透的聚合物电解质膜。最近 Jorissen 等^[43]研究了聚芳基复合膜的性能,结果发现这种膜不仅具有很好的化学稳定性和热稳定性,而且还具有很好的质子导电性和低的甲醇渗透特性。除了研究这种由酸碱聚合物混合而形成的复合膜外,人们对其它复合膜体系[比如:含有磷酸锆、二氧化硅、沸石等无机物的复合膜和含有聚苯并咪唑(PBI)和 Nafion 的复合膜]也进行了大量的探索;(2)开发新的阴极催化剂,既不催化甲醇的异相氧化过程,同时其自身也不会受到甲醇的毒化。最近 Reeve 等^[44]研究了一系列过渡金属硫化物的氧化还原活性和甲醇容忍性,结果发现组成为 RhRu_{5.9}S_{4.7}的阴极催化剂不仅具有很好的氧化还原活性,而且还具有良好的甲醇容忍性。为了解决甲醇对质子交换膜渗透的问题,人们除了对过渡金属硫化物进行过研究外,对大环配合物(包括其衍生物)、铂基合金和过渡金属氧化物也进行了大量的研究工作,并取得了一定的进展,我们有理由充分相信在不久的将来甲醇渗透问题可以得到彻底的解决。

3 结语

阳极催化剂的研究对于促进质子交换膜直接甲醇燃料电池(DMFC)的应用和开发有着重大的意义。研究表明不同的合金组成、不同的催化剂载体以及不同的大环配合物对阳极催化剂的催化活性有着直接的影响。所以制备催化活性高、稳定性好的阳极催化剂仍将是 DMFC 研究工作者今后所追求的目标。尽管人们已经进行了大量的关于甲醇在阳极催化剂上的作用机理的研究工作,然而目前关于甲醇在阳极催化剂上的催化机理还未形成共识,无法获得统一的指导性理论。因此,进一步加强这方面的基础研究,充分了解其反应机理,对于合成性能优良的阳极催化剂具有重要的指导意义。另外,利用新的合成方法制备高分散的催化剂也是阳极催化剂发展的重要方向。同时,如何解决甲醇在 Nafion 膜中的渗透也是 DMFC 研究工作者所关注的核心问题。

参考文献:

- [1] LIU Li, PU Cong, VISNANATHAN R, *et al.* Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(24): 3 657—3 663.
- [2] GASTEIGER H A, MARKOVIC N, ROOS P N, *et al.* Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11-12): 1 825—1 832.
- [3] FRELINK T, VISSCHER W, COX A P, *et al.* Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at Pt and Ru- and Sn-promoted Pt [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(10): 1 537—1 543.
- [4] FRELINK T, VISSCHER W, VAN VEEN J A R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt [J]. *Surf Sci*, 1995, 335: 353—360.
- [5] SHUKLA A K, ARICO A S, ELKHATIB K M, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinumized carbons [J]. *Appl Surf Sci*, 1999, 137: 20—29.
- [6] MUKERJEE S, MCBREEN J. Proc 2nd International Symp. on New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems [R]. Montreal, Canada: O Savadoga, P R Roberga, 1977. 548—559.
- [7] IWASITA T, NART F C, VIELSTICH W. FTIR study of the catalytic activity of a 85: 15 Pt-Ru alloy for methanol oxidation [J]. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1990, 94: 1 030—1 034.
- [8] FRELINK T, VISSCHER W, VAN VEEN J A R. Measurements of the Ru surface content of electrocodeposited Pt-Ru electrodes with the electrochemical quartz crystal microbalance: Implications for methanol and CO electrooxidation [J]. *Langmuir*, 1996, 12: 3 702—3 708.
- [9] GASTEIGER H A, MARKOVIC N, ROOS P N, *et al.* Temperature-dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(7): 1 795—1 783.
- [10] GASTEIGER H A, MARKOVIC N, ROOS P N, *et al.* CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(2): 617—625.
- [11] IWASITA T, HOSTER H, JOHN-ANNACKER A, *et al.* Methanol oxidation on Pt-Ru electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 522—529.
- [12] REN Xiaoming, WILSON M S, GOTTESFELD S. High performance direct methanol polymer electrolyte fuel cells [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(1): L 12—L 16.
- [13] JANSSEN M M P, MOOLHUYSEN J. Platinum-tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying [J]. *Electrochim Acta*, 1976, 21: 861—868.
- [14] WATANABE M, FURUUCHI Y, MOTOO S. Electroanalysis by ad-atoms: part ④ preparation of ad-electrodes with tin ad-atoms for methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells [J]. *J Electroanal Chem*, 1985, 191: 367—375.
- [15] FRELINK T, VISSCHER W, VAN VEEN J A R. Effect of Sn on Pt/C catalysts for the methanol electro-oxidation [J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39: 1 871—1 875.
- [16] BRITINS-CATTANEO B, IWASITA T. Electrocatalysis of methanol oxidation by adsorbed tin on platinum [J]. *J Electroanal Chem*, 1987, 238: 151—161.
- [17] ARICO A S, ANTONUCCI V, GIORDANO N, *et al.* Methanol oxidation on carbon-supported platinum-tin electrodes in sulfuric acid [J]. *J Power Sources*, 1994, 50: 295—309.
- [18] CAMPBELL S A, PARSONS R. Effect of Bi and Sn adatoms on formic acid and methanol oxidation at well defined platinum surfaces [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1992, 88: 833—841.
- [19] JANSSEN M M P, MOOLHUYSEN J. State and action of the tin atoms in platinum-tin catalyst for methanol fuel cells [J]. *J Catal*, 1977, 46: 289—296.
- [20] ABDEL RAHIM M A, KHALIL M W, HASSAN H B. Platinum-tin alloy electrodes for direct methanol fuel cells [J]. *J Appl Elec-*

- trochem, 2000, 30: 1 151—1 155.
- [21] MIKHAILOVA A A, OSETROVA N N, VASSILIEV Yu B. Electrocatalysis of methanol oxidation on Pt-Sn bimetallic alloy [J]. *Elektrokhimiya*, 1977, 13: 518—522.
- [22] SHROPSHIRE J A. The catalyst of the electrochemical oxidation of formaldehyde and methanol by molybdates [J]. *J Electrochem Soc*, 1965, 112: 465—469.
- [23] NAKAJIMA H, KITA H. Role of surface molybdenum species in methanol oxidation on the platinum electrode [J]. *Electrochim Acta*, 1990, 35: 849—853.
- [24] ANDERSON A B, GRANTSCHAROVAL E, SEONG S. Systematic theoretical study of alloys of platinum for enhanced methanol fuel cell performance [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 2 075—2 082.
- [25] SHEN P K, TSEUNG A C C. Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 3 082—3 089.
- [26] HABLE C T, WRIGHTON M S. Electrocatalytic oxidation of methanol by assemblies of platinum/tin catalyst particles in a conducting polyaniline matrix [J]. *Langmuir*, 1991, 7: 1 305—1 309.
- [27] BEDEN B, KARDIGAN F, LAMY C, *et al.* Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum-based binary electrodes [J]. *J Electroanal Chem*, 1981, 127: 75—85.
- [28] ROTH C, GOETZ M, FU ESS H. Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods [J]. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 793—798.
- [29] GOETZ M, WENDT H. Composite electrocatalysts for anodic methanol and methanol-reformate oxidation [J]. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 811—817.
- [30] LIMA A, COUTANCEAU C, LEGER J M, *et al.* Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation [J]. *J Apply Electrochem*, 2001, 31: 379—386.
- [31] KEY K L, LIU R, PU C, *et al.* Methanol oxidation on single phase Pt-Ru-Os ternary alloys [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1 543—1 548.
- [32] LIU L, VISWANATHAN R, LIU R, *et al.* Methanol oxidation on nafion spin-coated polycrystalline platinum and platinum alloys [J]. *Electrochem Solid State Lett*. 1998, 1: 123—125.
- [33] REDDINGTON E, SAPIENZA A, GURAU B, *et al.* Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts [J]. *Science*, 1998, 280: 1 735—1 737.
- [34] GURAU B, VISWANATHAN R, LIU R, *et al.* Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 9 997—10 003.
- [35] CROISSANT M J, NAPPOM T, LEGER J M, *et al.* Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 2 447—2 457.
- [36] NAPPORN W T, LEGER J M, LAMY C. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide at lower potentials on platinum-based alloys incorporated in polyaniline [J]. *J Electroanal Chem*, 1996, 408: 141—147.
- [37] OCON E P, LEGER J M, LAMY C, *et al.* Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum dispersed in polyaniline conducting polymers [J]. *J Appl Electrochem*, 1989, 19: 462—464.
- [38] GHOLAMIAN M, CONTRACTOR A Q. Oxidation of formic acid at platinum microparticles dispersed in a polyaniline matrix. Influence of long-range order and metal-polymer interaction [J]. *J Electroanal Chem*, 1990, 289: 69—83.
- [39] STRIKE D J, DE ROOIJ N F, KOUDELKA-HEP M, *et al.* Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum microparticles in polypyrrole [J]. *J Appl Electrochem*, 1992, 22: 922—926.
- [40] BOUZEK K, MANGOLD K M, JUTTNER K. Electrocatalytic activity of platinum modified polypyrrole films for the methanol oxidation reaction [J]. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 501—507.
- [41] WANG J T, WASMUS S, SAVINEU R. Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in a direct methanol fuel cell [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1 233—1 239.
- [42] KUVER A, VOGEL I, VIELSTICH W. Distinct performance evaluation of a direct methanol SPE fuel cell. A new method using a dynamic hydrogen reference electrode [J]. *J Power Sources*, 1994, 52: 77—80.
- [43] JÖRISSEN L, GOGEL V, KERRES J, *et al.* New membranes for direct methanol fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2002, 105: 267—273.
- [44] REEVE R W, CHRISTENSEN P A, DICKINSON A J, *et al.* Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 4 237—4 250.



AGM 隔板

山东羲和诚实业有限公司, 位于山东省西部, 中原
油田腹地。公司现生产的产品有: 玻璃球、超细玻璃纤维
棉、离心玻璃棉、AGM 隔板等。

随着 VRLA 技术的不断发展与完善, AGM 隔板得到更广泛的应用。该公司生产的 AGM 隔板, 具有纯度高、电阻低、孔径小、拉伸强度大、孔率高、吸酸值高、化学性能稳定等优点, 性能指标远远超过了行业标准 JB/T 7630.1-98。

羲和诚公司建厂 10 余年来, 始终不渝地贯彻“以义为本、以和为贵、以诚为信”的经营理念, 以“诚信”赢得市场。

公司地址: 山东莘县古云镇工业园区

邮政编码: 252429

联系电话: 0635-7888357

传真: 0635-7888257

联系人: 李小姐