

直接有机小分子燃料电池氢钼 / 钨青铜 修饰铂电催化剂

李伟善*, 田立鹏, 都君华, 黄红良, 李 伟, 张礼霞,
杨红艳, 郭盼盼, 周智慧, 向兴德, 傅 昭

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 减少铂用量和提高铂的抗中毒能力, 是直接有机小分子燃料电池实用化过程期待解决的难题, 由此而引发了广泛的研究, 迄今已先后建立了许多的解决方案. 作者也提出了基于氢钼 / 钨青铜 ($H_xMo(W)O_3$, $0 < x < 2$) 修饰铂的新方法. $H_xMo(W)O_3$ 借助其质子嵌脱作用, 既能显著提高铂对有机小分子的氧化以及氧还原的催化活性, 同时利用 $H_xMo(W)O_3$ 与铂的优化组合又可显著降低铂的用量. 本文综述作者近年来有关 $H_xMo(W)O_3$ 修饰铂的制备及其电催化活性和应用的诸多研究结果.

关键词: 氢钼青铜; 氢钨青铜; 铂; 修饰; 燃料电池; 有机小分子; 电催化剂

中图分类号: TG911.4

文献标识码: A

氢氧燃料电池是未来氢经济时代氢能应用的关键技术之一. 由于氢的制备、储存和运输等工艺程序的普及应用涉及到许多基础和技术的问题, 其解决还需经历漫长的路程^[1-4], 探索氢的替代燃料如甲醇、甲酸等有机小分子^[5], 或者开发具有高附加值的新型燃料电池如化学共生^[6]及微生物燃料^[7-8]等成为近年来之热门课题.

以高氢含量的醇类如甲醇、乙醇等, 或其他有机小分子如甲醛、甲酸等替代氢的直接有机小分子燃料更具实际意义. 这些燃料在常温常压下是液体, 易于储存和运输, 用之于燃料电池, 不仅便于作为大型的汽车动力电源, 也便于作为便携式电子设备的电源. 更重要的是, 这些燃料能够从可再生能源如木材、农作物等原料制得. 与二次电池相比, 直接有机小分子燃料电池还具有能量密度高的特性. 例如, 直接甲醇燃料电池的能量密度可望超过目前能量密度最高的二次电池—锂离子电池 (300 ~ 350 Wh/L) 10 倍以上^[9].

直接有机小分子燃料电池实用化进程的障碍

主要是贵金属铂的使用问题. 铂是最有效的燃料电池电催化剂^[10], 但由于燃料氧化中间体的强吸附作用, 铂作为阳极催化剂, 易受有机小分子氧化中间体毒化^[11]; 由于有机小分子易穿透质子交换膜, 阴极铂催化剂同样存在中毒问题^[12-13]. 此外铂资源贫乏, 价格昂贵, 广泛应用必须降低其用量^[14].

现今, 已经提出了许多措施解决催化剂中毒问题, 涉及的机理主要包括: 1) 改变贵金属表面或吸附中间体的电子性质; 2) 改变表面的几何构型, 减少反应分子的吸附位; 3) 提供可氧化吸附中间体的物种. 其中, 研究最广而被认为最具抗中毒能力的催化剂是以 Pt 为基础的 PRu 合金^[15-17]. 与 Pt 相比, Ru 表面能在较低的电位下解离水, 从而使 Pt/Ru 合金的催化性质优于纯 Pt. 它凭借 Pt 和 Ru 的协同作用降低中间体的氧化电势. 与此类似的是发展 Pt 与其他元素 (包括 Ti、W、Mo、Sn 等) 的合金, 但这些合金的催化活性都不如 PRu 合金.

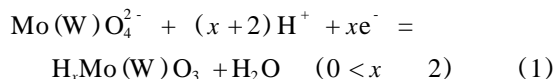
作者发现氢钼 / 钨青铜 ($H_xMo(W)O_3$, $0 < x$

2) 对铂的电催化活性有明显的促进作用, H_xMo

(W)O₃ 借助质子嵌脱作用,能够显著提高铂对甲醇氧化及氧还原的催化活性,同时利用 H_xMo(W)O₃ 与铂的优化组合又可显著降低铂的用量. 本文介绍作者近年来的诸多研究结果.

1 H_xMo(W)O₃ 的形成和性质

对 H_xMo(W)O₃,其 Mo或 W 氧化态均低于正价,所以 H_xMo(W)O₃ 可由含正价的 Mo或 W 化合物制得. 图 1 给出了铂电极在含和不含 0.05 mol·L⁻¹ Na₂MoO₄ 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线. 可以看出在含 Na₂MoO₄ 的硫酸溶液中,由于钼酸盐在铂电极上被还原以及还原产物的氧化导致表征氢和吸附氢的氧化峰消失了,说明此时铂电极表面完全被钼酸盐的还原产物所覆盖. 钼酸盐在 0.2 V 处开始还原,0 V 处出现还原峰. 如在 -0.1 V 下恒电位电解钼酸盐,可以观察到电极上有有色沉积物生成. 钨酸盐也有类似的行为. 红外和拉曼光谱证实,该有色沉积物为氢钼/钨青铜,相应的还原反应方程式可表示为:



式中,Mo(W)O₄²⁻ 乃表示 MoO₄²⁻ 或 WO₄²⁻, H_xMo(W)O₃ 则表示 H_xMoO₃ 或 H_xWO₃,以下同.

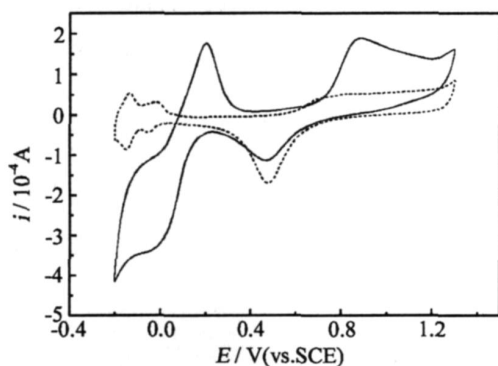


图 1 铂电极在含 (实线) 和不含 (虚线) 0.05 mol·L⁻¹ Na₂MoO₄ 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the platinum electrode in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solutions with (solid line) and without (dash line) 0.05 mol·L⁻¹ Na₂MoO₄ scan rate: 100mV·s⁻¹

图 2 给出了 H_xWO₃ 的红外光谱图. 谱图表明质子以 O—H 的形式存在于催化剂中. 其强吸收峰

出现在 3150~3450 cm⁻¹ 处. 而 H_xWO₃ 的 OH 弯曲振动吸收峰则分别出现在 1503 和 1635 cm⁻¹ 处. 由此可知,氢钨青铜是以 H_xWO₃ 的形式而非以水合物 WO₃·xH₂O 的形式存在. 其钨和羟基形成的键 (W—OH 或者 OH₂) 的红外吸收峰分别出现在 1403 (H_xWO₃), 1486 (Pt-H_xWO₃) cm⁻¹ 处. 分子中各 W=O 键的红外吸收出现在 958 cm⁻¹ 处. 其对称和不对称的低频和低频伸缩振动吸收峰分别出现在 958 和 1114 cm⁻¹ 处. 710 cm⁻¹ 处的吸收峰可归因于 O—W—O 键的伸缩和弯曲振动. 但 ν(W—O—W) 的伸缩振动偏移至 817 cm⁻¹.

从 H_xMoO₃ 看,Mo 的氧化态主要是 Ⅲ 价,分子式中的 x=2;而 H_xWO₃ 之 W 氧化态主要是 Ⅵ 价,分子式中的 x=1. 图 3 示出 H_xWO₃ 拉曼光谱,出现的 4 处明显拉曼峰,分别位于 451 cm⁻¹, 515 cm⁻¹, 694 cm⁻¹ 和 801 cm⁻¹. 451 cm⁻¹ 处的峰是典型的 O=W(V) 伸缩振动峰,694 cm⁻¹, 801 cm⁻¹ 归属于 O—W(VI)—O 的伸缩振动.

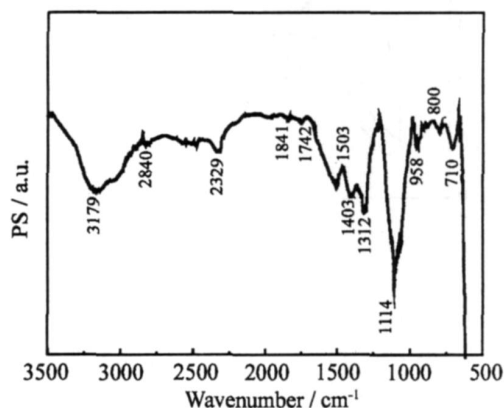


图 2 H_xWO₃ 的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of the H_xWO₃

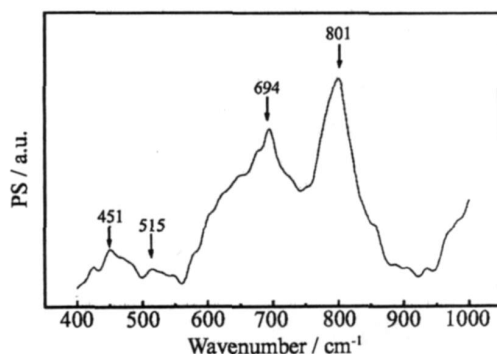


图 3 H_xWO₃ 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of H_xWO₃

氢钼 / 钨青铜中的钼 / 钨元素可以多种氧化态存在, 氧化态的种类、含量与形成条件如溶液酸碱度、还原方式 (电还原方法或还原剂种类及浓度) 有关^[18]. 由于不同氧化态之间能够相互转化, 使之具有质子嵌脱功能:

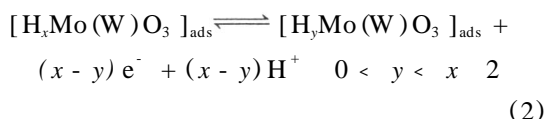


图 4 是由循环伏安法在玻碳表面电沉积制备的 Pt 和 $Pt-H_xMoO_3$ 电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线. 与 Pt 相比, $Pt-H_xMoO_3$ 除了具有 Pt 催化剂的特征外, 在 0.2 V 左右还出现了一对可逆的氧化还原峰, 表征氢钼青铜的氧化还原, 说明 H_xMoO_3 能够与 Pt 一起共沉积, 并同时表现出可逆的质子嵌脱功能.

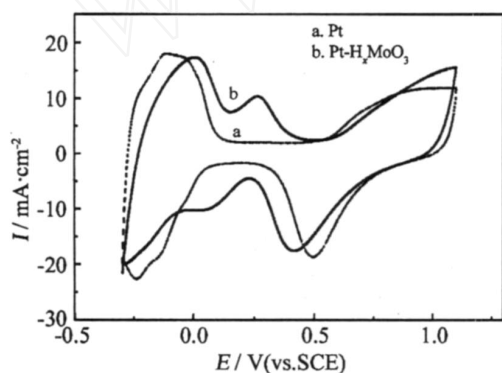


图 4 Pt 和 $Pt-H_xMoO_3$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammograms of the Pt and $Pt-H_xMoO_3$ electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

以氢钼 / 钨青铜为支撑体负载铂, 可以得到分散均匀的细小铂颗粒. 图 5 示出在覆盖和未覆盖 H_xWO_3 的玻碳电极上电沉积铂的扫描电镜照片. 可以明显看出, 在 H_xWO_3 支撑体上沉积得到的铂颗粒要比直接在玻碳上电沉积得到的铂颗粒小得多.

显然, 以铂与氢钼 / 钨青铜共沉积, 或以氢钼 / 钨青铜为支撑体负载铂, 制备铂催化剂均可减少铂的用量.

2 有机小分子的催化氧化

铂经氢钼 / 钨青铜修饰后, 对有机小分子氧化表现出高的催化活性. 修饰方法有 3 种, 一是表面修饰, 即在铂表面形成氢钼 / 钨青铜^[19]; 二是共沉积^[20-21], 即应用电化学或化学方法同时还原 6 价钼 / 钨化合物和铂盐; 三是以氢钼 / 钨青铜为支撑体负载铂^[22].

图 6 是铂电极在不同溶液中的电位扫描伏安曲线, 扫描范围是 $-0.2 \sim 1.4 \text{ V}$. 据图, 说明如次: 1) 硫酸溶液 (a), 在 -0.2 V 处可观察到质子的还原电流, 0.62 V 附近出现铂的氧化电流; 2) 含钼酸盐的硫酸溶液 (b), 对照曲线 a 即可认定此处钼酸盐在铂电极上也发生了还原反应以及还原产物 (氢钼青铜) 的氧化; 3) 含甲醇的硫酸溶液 (c), 在 -0.2 V 附近电流大小与曲线 a 的相当, 但从 0.5 V 开始出现甲醇氧化电流; 4) 含钼酸盐和甲醇的硫酸溶液 (d), 其于 -0.2 V 处的电流与曲线 b 的相当, 表明该体系钼酸盐也在铂上还原. 此外可以看出, 从 0.3 V 开始, 在同一电位下曲线 d 的电流比其他曲线的电流总和大得多, 表明了铂表面经沉积氢钼青铜后对甲醇氧化有更强的催化作用.

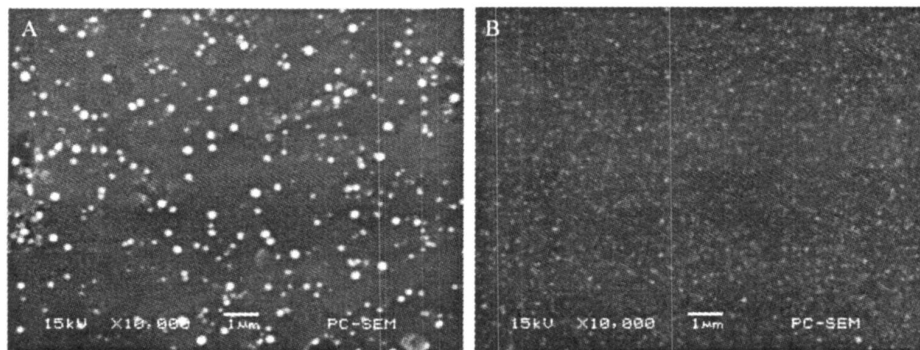


图 5 Pt/GC (A) 和 Pt/H_xWO_3 / GC (B) 电极的扫描电镜照片

Fig 5 SEM images of the Pt/GC (A) and Pt/H_xWO_3 / GC (B) electrodes

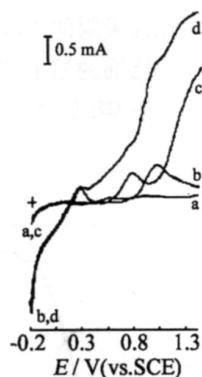


图 6 铂电极在不同电解液中的线性电位扫描曲线

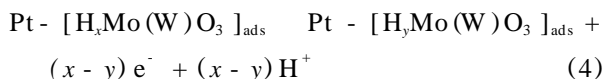
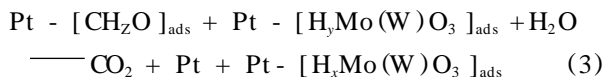
Fig 6 Linear sweeping voltammograms of the Pt electrode in various electrolyte solutions

a $3.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; b $a + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{MoO}_4$; c $a + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$; d $b + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$, scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 7 示出铂与钼青铜共沉积复合物对甲醇、甲酸和甲醛氧化的催化作用. 其中, 铂催化剂 (Pt) 是直接 在玻碳电极上电沉积制得, 其他 2 个电极: Pan-Pt 是在聚苯胺修饰的玻碳电极上沉积铂, Pan-Pt- H_xMoO_3 是在聚苯胺修饰的玻碳电极上共沉积铂和氢钼青铜制得. 可以看出, Pan-Pt- H_xMoO_3 催化剂对甲醇、甲酸和甲醛的催化氧化电流比铂催化剂的大许多, 表明氢钼青铜与铂的共沉积确实提高了铂的催化活性.

氢钼/钨青铜对铂催化氧化有机小分子的促进作用可归因于氢钼/钨青铜的质子接受功能. 由于氢钼/钨青铜含着较高价态的钼或钨, 易从有机小分子的氧化中间体接受质子, 可比拟为从氢钼/钨

青铜溢出氢氧根离子, 使铂上吸附的中间体更易氧化, 从而提高铂抗氧化中间体中毒能力:



$$2 > x > y > 0, \quad z = 0, 1, 2, 3$$

以下以 CO 为例验证氢钼/钨青铜修饰铂电极对有机小分子氧化中间体的抗中毒能力^[22]. 图 8 是在覆盖和未覆盖氢钼青铜的玻碳电极上电沉积铂得到的催化剂 (分别标记为 Pt/GC 和 Pt/ H_xWO_3 /GC) 在经一氧化碳饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的线性电位扫描曲线. 可以看出, 一氧化碳在 Pt/ H_xWO_3 /GC 电极上的氧化起始电位比在 Pt/GC 的提前 150 mV , 氢钼青铜对提高铂的抗一氧化碳中毒作用不言而喻.

3 催化氧还原

经氢钼/钨青铜修饰的铂对氧还原同样有强的催化活性^[21, 24]. 图 9 是以玻碳电极为基底由电沉积法制备的铂、共沉积 Pt- H_xWO_3 及 H_xWO_3 电极在氧饱和和硫酸溶液中的线性电位扫描伏安曲线. 可以看出, Pt- H_xWO_3 (b) 电极上的氧还原电流要比 Pt (a) 的大, 而在 H_xWO_3 (c) 电极上氧不发生还原. 反观曲线 a 和 b, 可以得出, H_xWO_3 促进了铂对氧还原的催化. 其作用机理可解释为: 氢钼/钨青铜的质子供给功能. 含较低价态钼或钨的氢钼/钨青铜质子含量较高, 易于提供 (溢出) 质子, 使铂上吸附的氧易于还原:

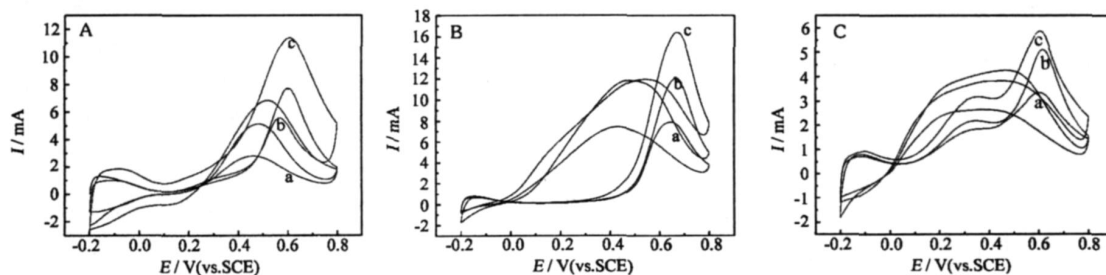


图 7 沉积的 Pt (a), Pan-Pt (b) 和 Pan-Pt- H_xMoO_3 (c) 电极在含有机小分子 (A: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇, B: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醛, C: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蚁酸) 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中循环伏安曲线

Fig 7 Cyclic voltammograms of deposited Pt (a), Pan-Pt (b) and Pan-Pt- H_xMoO_3 (c) electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions containing small organic molecules (A: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methanol, B: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ formaldehyde, C: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ formic acid) scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

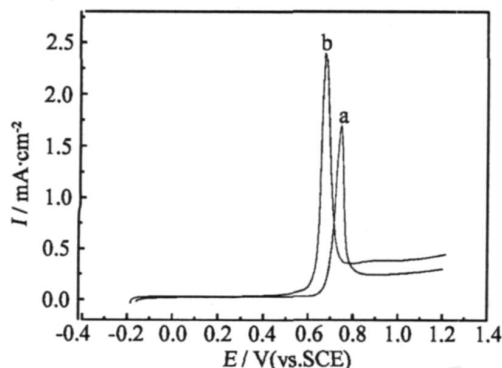
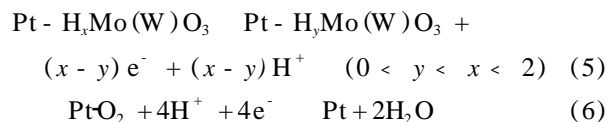


图 8 一氧化碳的溶出伏安图

Fig 8 CO stripping voltammograms of the Pt/GC (a) and Pt/ H_xWO_3 /GC (b) electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

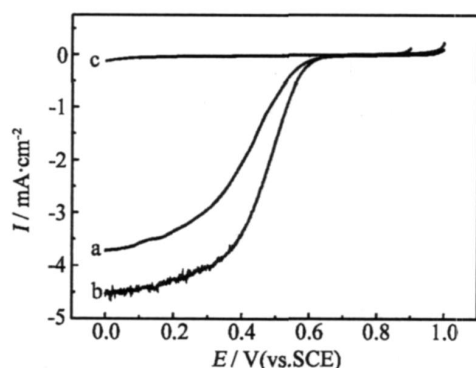


图 9 Pt (a)、共沉积 $\text{Pt-H}_x\text{WO}_3$ (b) 及 H_xWO_3 (c) 电极在氧饱和硫酸溶液中于 Pt(a)、 $\text{Pt-H}_x\text{WO}_3$ (b) 和 H_xWO_3 (c) 电极上的线性电位扫描伏安曲线

Fig 9 Linear sweeping voltammograms of the Pt (a), $\text{Pt-H}_x\text{WO}_3$ (b) and H_xWO_3 (c) electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions saturated with O_2 rotating rate: 600 r/min ; scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

经氢钼/钨青铜修饰的铂电极在催化氧还原的过程中,表现出良好的耐甲醇能力。图 10 是共沉积 $\text{Pt-H}_x\text{WO}_3$ 电极在含与不含甲醇的氧饱和溶液中的线性电位扫描伏安曲线。可以看出,溶液中少量甲醇的存在对氧的还原基本没有影响。这一现象可由 $\text{Pt-H}_x\text{WO}_3$ 对甲醇氧化的强催化作用解释。研究表明,在未经氢钼/钨青铜修饰的铂电极上,如有甲醇

吸附会立即被氧化成强吸附的中间体,使铂失去活性。而在氢钼/钨青铜修饰的铂上,吸附的中间体即能进一步氧化成二氧化碳,始终保持铂表面干净,利于氧的还原。

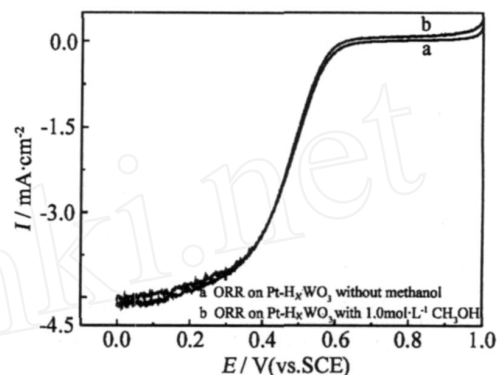


图 10 $\text{Pt-H}_x\text{WO}_3$ 电极在氧饱和和不含甲醇硫酸溶液中的线性电位扫描伏安曲线

Fig 10 Linear sweeping voltammograms of the $\text{Pt-H}_x\text{WO}_3$ in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution saturated with oxygen and without (a) and with (b) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ rotating rate: 600 r/min , scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

4 稳定性

与氢钼青铜相比,氢钼青铜在酸性溶液中不稳定^[24]。图 1 实验表明,在高电位下氢钼青铜完全脱氢转化成易溶于酸的三氧化钼,可见它的不稳定性。图 11 是 Pt 和 $\text{Pt-H}_x\text{MoO}_3$ 电极在含甲醇的硫酸溶液中 0.6 V (vs SCE) 极化条件下的计时电流曲线。可以看出,极化初期, $\text{Pt-H}_x\text{MoO}_3$ 电极上的甲醇氧化电流明显比 Pt 电极上的大,表明 H_xMoO_3 对铂催化活性的促进作用,但极化后期, $\text{Pt-H}_x\text{MoO}_3$ 电极的甲醇氧化电流逐渐减小,最终接近 Pt 电极上的电流值,至此该电极的 H_xMoO_3 已经几乎损失了。

氢钼青铜的不稳定性可借助与具有质子导电功能的材料复合予以解决^[25-26]。图 12 是用聚苯胺作基底的 Pt 和 $\text{Pt-H}_x\text{MoO}_3$ 电极在含甲醇硫酸溶液中 0.6 V (vs SCE) 极化条件下的计时电流曲线。如图, $\text{Pt-H}_x\text{MoO}_3$ 电极的甲醇氧化电流明显比 Pt 电极的要大许多,而且电流衰减率也小,表明该电极的 H_xMoO_3 在聚苯胺作用下具有良好的稳定性。

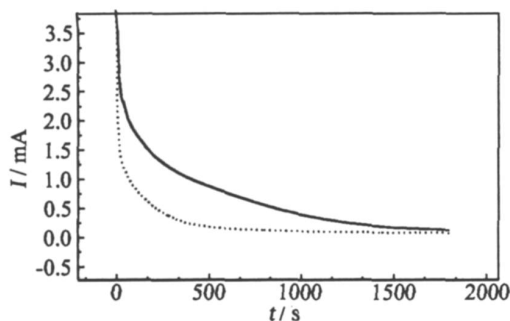


图 11 Pt和 $\text{Pt-H}_x\text{MoO}_3$ 电极在含甲醇硫酸溶液中的计时电流曲线

Fig 11 Chronoamperometric plots of the Pt (dot line) and $\text{Pt-H}_x\text{MoO}_3$ (solid line) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions at 0.6 V (vs SCE)

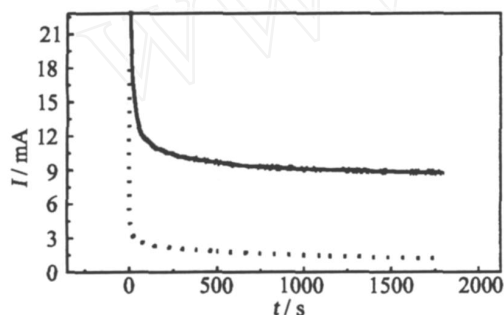


图 12 Pan-Pt和 $\text{Pan-Pt-H}_x\text{MoO}_3$ 电极在含甲醇硫酸溶液中的计时电流曲线

Fig 12 Chronoamperometric plots of the Pan-Pt (dot line) and $\text{Pan-Pt-H}_x\text{MoO}_3$ (solid line) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions at 0.6 V (vs SCE)

5 展 望

氢钼/钨青铜因其包含钼或钨的多种氧化态而具有可逆的质子嵌脱功能,可以利用它与铂通过多种组合制成直接有机小分子燃料电池催化剂。在催化剂的质子嵌入过程中,氢钼/钨青铜起质子接受体的作用,从而提高了铂抗有机小分子氧化中间体中毒能力,保持铂对有机小分子氧化的催化活性;而在脱出质子过程中则起质子供给体作用,同时提高铂对氧还原的催化活性。此外,以氢钼/钨青铜为支撑体负载铂还能起到分散铂的作用,因而减少铂的用量,并可同时用作燃料电池阳极和阴极催化剂,使膜电极的组装简单化。因而,这一类氢钼/钨青铜修饰的铂催化剂对直接有机小分子燃料电池

具有特殊的意义,为解决此种燃料电池面临的问题提供了新的途径。但是,要达到最佳的效果,在氢钼/钨青铜与铂的组合、膜电极的组装方式、以及相关机理的更深入认识等方面,还需开展大量的研究工作。

参考文献 (References):

- [1] Lei J F (雷建飞), Li W S (李伟善). Photoelectrocatalytic performance of arrayed porous TiO_2/Ti [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25: 1173-1178.
- [2] Lu D S, Li W S. Electrochemical codeposition of magnesium and nickel alloy for hydrogen storage [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 117: 395-398.
- [3] Zhou L, Lu D S, Li W S, et al. Improvement in cyclic stability of rare-earth-based hydrogen storage alloys prepared by twin-roller rapid quenching process [J]. *J Alloy and Compounds*, 2007, 432: 338-342.
- [4] Lu D S, Li W S, Hu S J, et al. Uniform nanocrystalline AB5-type hydrogen storage alloy: preparation and properties as negative materials of Ni/MH battery [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31: 678-682.
- [5] Du J H, Xu X H, Li H, et al. Electrocatalytic oxidation of formic acid on molybdate-modified platinum electrode [J]. 2002, 8(4): 420-426.
- [6] Li W S, Lu D S, Luo J L, et al. Chemicals and energy co-generation from direct hydrocarbons/oxygen proton exchange membrane fuel cell [J]. *J Power Sources*, 2005, 145(2): 376-382.
- [7] Zhang L X, Zhou S G, Zhuang L, et al. Microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae* biofilm [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1641-1643.
- [8] Zhang L X, Liu C S, Zhuang L, et al. Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24: 2825-2829.
- [9] Service R F. Shrinking fuel cells promise power in your pockets [J]. *Science*, 2002, 296(5571): 1222-1224.
- [10] Yang Y Y, Sun S G. Effects of Sb adatoms on kinetics of electrocatalytic oxidation of HCOOH at Sb-modified $\text{Pt}(100)$, $\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}(110)$, $\text{Pt}(320)$, $\text{Pt}(331)$ surfaces—An energetic modeling and quantitative analysis [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(48): 12499-12507.
- [11] Tong Y Y, Kim H S, Babu P K, et al. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(3): 468-473.

- [12] Heinzl A, Baragan V M. A review of the state of the art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells [J]. J Power Sources, 1999, 84 (1): 70-74
- [13] Huang Q M, Zhang Q L, Huang H L, et al Methanol permeability and proton conductivity of Nafion membranes modified electrochemically with polyaniline [J]. J Power Sources, 2008, 184: 338-343
- [14] Ren X, Piotr Z, Sharon T. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory [J]. J Power Sources, 2000, 86: 111-116
- [15] Lu Q, Yang B, Zhuang L, et al Anodic activation of PtRu/C catalysts for methanol oxidation [J]. J Phys Chem B, 2005, 109 (5): 1715-1722
- [16] Xue X Z, Liu C P, Xing W, et al Physical and electrochemical characterizations of PtRu/C catalysts by spray pyrolysis for electrocatalytic oxidation of methanol [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153 (5): E79-E84
- [17] Zhou Z H, Li W S, Guo P P, et al Catalytic activity and stability toward methanol oxidation of PtRu/CNTs prepared by adsorption in aqueous solution and reduction in ethylene glycol [J]. J Solid State Electrochem, DOI 10.1007/s10008-009-0831-4
- [18] Lu J, Du J H, Li W S, et al Formation and oxidation of hydrogen molybdenum bronze on platinum electrode in sulfuric acid solution [J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15 (6): 703-706
- [19] Li W S, Tian L P, Huang Q M, et al Catalytic oxidation of methanol on molybdate-modified platinum electrode in sulfuric acid solution [J]. J Power Sources, 2002, 104: 281-288
- [20] Wu Y M, Li W S, Lu J, et al Electrocatalytic oxidation of small organic molecules on polyaniline-Pt- H_xMoO_3 [J]. J Power Sources, 2005, 145 (2): 286-291
- [21] Guo P P (郭盼盼), Huang Y J (黄幼菊), Yang H Y (杨红艳), et al Preparations of composite electrodes of Pt with H_xWO_3 and catalytic activity toward oxygen reduction reaction [J]. Electrochemistry, 2008, 14 (4): 398-401
- [22] Yang H Y, Guo P P, Li W S. Electrodeposition preparation and activity of CO-resistant catalyst Pt- H_xWO_3 for methanol oxidation [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25: 719-23
- [23] Huang Y J, Dai H H, Li W S, et al Electrodeposition preparation of Pt- H_xWO_3 composite and its catalytic activity toward oxygen reduction reaction [J]. J Power Sources, 2008, 184: 348-352
- [24] Huang Y J, Dai H H, Li W S, et al Electrodeposition preparation of Pt- H_xWO_3 composite and its catalytic activity toward oxygen reduction reaction [J]. J Power Sources, 2008; 184: 348-52
- [25] Lu J, Li W S, Du J H, et al Co-deposition of Pt- H_xMoO_3 and its catalysis on methanol oxidation in sulfuric acid solution [J]. J New Materials for Electrochem Systems, 2005, 8: 5-14
- [26] Li W, Huang Q D, Huang Y J, et al Electrodeposition preparation of Nafion-Pt- H_xMoO_3 and its activity toward methanol oxidation [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17: s132-s135
- [27] Li W S, Lu J, Du J H, et al Electrocatalytic oxidation of methanol on polyaniline-stabilized Pt- H_xMoO_3 in sulphuric acid solution [J]. Electrochem Commun, 2005, 7: 406-410

Platinum Modified with Hydrogen Molybdenum / Tungsten Bronze as Electrocatalysts for Direct Small Organic Molecule Fuel Cell

LI Wei-shan^{*}, TIAN Li-peng, DU Jun-hua, HUANG Hong-liang,
LI Wei, ZHANG Li-xia, YANG Hong-yan, GUO Pan-pan, ZHOU Zhi-hui,
XIANG Xing-de, FU Zhao

(School of Chemistry and Environment & Key Lab of Electrochemical Technology on
Energy Storage and Power Generation in Guangdong Universities, Guangzhou 510006, China)

Abstract: There are several problems that limit the application of direct small organic fuel cell, including the use of precious platinum and the activity loss of platinum due to the intermediates poisons from the oxidation of small organic molecules. These problems have attracted wide interest and many solutions have been proposed. We have developed a new method to reduce the platinum usage and improve its activity, based on the modification of platinum with hydrogen molybdenum / tungsten bronze ($H_xMo(W)O_3$, $0 < x \leq 2$). The proton insertion / desertion into or out of $H_xMo(W)O_3$ can improve the activity of platinum toward the oxidation of small organic molecule as well as oxygen reduction. On the other hands, the usage of platinum can be reduced by its composite with $H_xMo(W)O_3$. In this paper, our recent work on the preparation and electrocatalytic activity of platinum modified with $H_xMo(W)O_3$ was reviewed.

Key words: hydrogen molybdenum bronze; hydrogen tungsten bronze; platinum; modification; fuel cell; small organic; electrocatalyst