

氢传感器用铂电极的制备及性能研究

沈 月, 闻 明*, 李思颢, 刘继松, 吕 刚

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用浆料涂覆烧结法制备铂电极, 对比了基材处理方式(磁控溅射/喷砂)、铂黑(Pt_b)和氧化铂(PtO_2)粒径差异对电极形貌、附着力、方阻及电催化性能的影响。结果表明, 基材采用磁控溅射法制备的涂层表面结构优于喷砂法的涂层, 使其剥离强度均略高于喷砂处理的样品; 针对于粉末粒度, 需控制在一定范围内(即 Pt_b (350 nm)和 PtO_2 (350 nm)), 其制备的涂层表面易形成蜂窝状或絮状的微连接结构, 可显著降低方阻, 提高其附着力。对结构和附着力较好的 Pt_b/Pt 电极和 PtO_2/Pt 电极进行 CV 曲线分析, PtO_2/Pt 电极的电催化性能优于 Pt_b/Pt 电极。

关键词: 氢传感器; 铂电极; 电催化性能; 烧结; 形貌

中图分类号: TG146.3⁺⁴ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)02-0017-08

Preparation and properties of platinum electrode for hydrogen sensors

SHEN Yue, WEN Ming*, LI Si-xie, LIU Ji-song, LÜ Gang

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Platinum electrodes were prepared by slurry coating and sintering method. The effects of substrate treatment (magnetron sputtering/sand blasting), platinum black (Pt_b) and platinum oxide (PtO_2) particle size differences on electrode morphology, adhesion, square resistance and electrocatalytic properties were compared. The results showed that the surface structure of the coating by magnetron sputtering was better than that of the coating by sand blasting, and that the peel strength of that coating was slightly higher than that of the sample by sand blasting. For powder particle size, it needs to be controlled within a certain range (i.e., Pt_b (350 nm) and PtO_2 (350 nm)). The surface of the coating was easy to form a honeycomb or flocculent-like micro junction structure, which could significantly reduce the square resistance and improve the adhesion. The CV curves of Pt_b/Pt and PtO_2/Pt electrodes with better structure and adhesion showed that the electrocatalytic performance of PtO_2/Pt electrode was better than that of Pt_b/Pt electrode.

Key words: hydrogen sensor; Pt electrode; electrocatalytic performance; sintering; morphology

在全球化石能源日趋短缺和中国“双碳”目标大背景下, 我国能源系统经济化、清洁化、低碳化转型进程将进一步加快, 核能作为近零排放的清洁能源, 将具有更加广阔的发展空间。根据国家“十四五”规划纲要, 2025 年我国核电在运装机容量预计 7000 万千瓦左右, 2030 年将达 1.2 亿千瓦^[1-2];

预计到 2030 年中国将超越美国成为世界第一核电国家^[3]。

氢气爆炸是导致核电厂放射性外泄屏障的最后突破口, 是破坏安全壳完整性的罪魁祸首。因此, 安全壳内氢气浓度在线检测技术已成为当前核电厂安全评审重点关注的问题之一。为了满足《福岛核

收稿日期: 2021-08-18

基金项目: 昆明市科技计划重点项目(2019-1-G-25318000003405); 云南省科技计划项目中央引导地方科技发展资金计划(202207AA110009); 云南省创新团队项目(2019HC024); 昆明市稀贵金属溅射靶材科技创新团队项目(13020169)

第一作者: 沈 月, 女, 硕士, 高级工程师。研究方向: 铂电极的制备及性能研究。E-mail: sy@ipm.com.cn

*通讯作者: 闻 明, 男, 博士, 研究员。研究方向: 贵金属材料的制备及性能研究。E-mail: wen@ipm.com.cn

事故后核电站改进行动通用技术要求》，并结合我国核安全法规和核电厂设计要求，氢浓度监测传感器应具备：①耐高温、高湿、高辐照等极端恶劣环境条件；②灵敏度高、响应时间快；③使用维护方便，寿命长；④甚至在严重事故发生时仍能正常工作^[4-6]。电化学法测氢技术作为我国自主研发三代核电站严重事故下安全壳内氢气浓度监测装置改进或研发的重要攻关方向之一，其制备的传感器主要利用氢气在电极组表面发生电化学反应产生与氧分压成正比的电信号来测量样气中的氢气浓度。该类氢传感器主要包括铂感应电极、铂氧化物电极、浓硫酸电解质及气体渗透膜等^[3-9]，如图 1 示意。

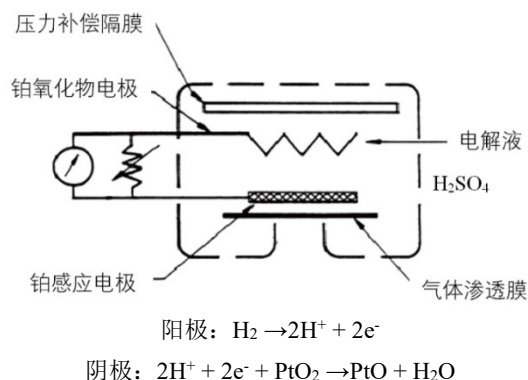


图 1 电力式测氢气示意图及化学反应式^[9]

Fig.1 Schematic of measuring hydrogen by power and chemical reactive equation

目前，国内研究的铂电极应用于燃料电池的居多^[10]，在高性能氢传感器铂电极的研究成果方面还不够显著。制备催化剂的方法可分为化学法与物理法，目前 Pt 及 PtO_2 催化剂的制备多为化学法^[11-15]。例如，Forrest 等^[14]通过对 C_3N_4 和 PtCl_2 或 PtCl_4 在水中热回流，在 C_3N_4 纳米碳片上沉积直径约为 2 nm 的氧化铂纳米颗粒催化剂。Cheng 等^[15]采用 TiCl_3 和饱和 NaCl 制备 TiO_2 前驱悬浮液，再加入 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液，经搅拌、洗涤、冷冻及加热等处理最终制得氧化铂团簇催化剂($\text{PtO}_x/\text{TiO}_2$)，且该催化剂在析氢反应(HER)中的活性是商业 Pt/C 的 8.42 倍。与化学法相比，物理法因其可控性和重复性较好、制备简单易行、环境友好等特点被广泛研究。物理法中的浆料烧结法因具有制备过程简单、制成的铂电极与敏感元件粘合性较好，成本较低，成为了商业用多孔铂电极的主要制备方法^[16]。

国内目前使用的核电用氢传感器均为进口，其电极制作方法无从知晓。为解决国产化的问题，本

文采用浆料烧结法在铂片或铂网电极上担载铂黑(Platinum black, 本文中简称为 Pt_b)或 PtO_2 粉末制备核电氢传感器用铂电极(即铂黑材料用阳极电催化剂和 PtO_2 纳米材料用于阴极电催化剂)，并重点研究该方法制备的电极表面形貌及物相，分析其附着力、方阻及电催化活性；为核电氢传感器用铂电极的制备提供支持。

1 实验

1.1 实验材料

铂基材：铂网丝径 0.09 mm，孔隙 80 目。铂黑：1# Pt_b 粒径范围 32~58 nm，平均粒径 48 nm，呈絮状分布的细小铂粉；2# Pt_b 粒径范围 147~588 nm，平均粒径 350 nm，呈球状的铂粉。 PtO_2 粉末：1#粒径范围 8.84~27.60 μm ，平均粒径 17.6 μm ，表面多孔结构颗粒状；2#粒径范围 169~699 nm，平均粒径 350 nm，颗粒状。有机载体 I 和 II 用于浆料调浆，200℃可完全挥发。以上材料或载体均由贵研铂业股份有限公司提供。

1.2 实验设备

喷砂机(青岛不二，J3X1010)。磁控溅射沉积系统(沈科仪，JGP-450B)。印刷填孔机(KEKO，P200AVFTH)；BTU 烧结炉(Btu International Inc，TFF92-8-90N24GT)。

1.3 制备方法

1) 基材前处理。喷砂处理或磁控溅射处理。喷砂样品采用喷砂机对铂网表面进行 0.25 MPa / 20 s 喷砂处理获得，其表面粗糙度为 1.541 μm ；磁控溅射样品采用磁控溅射仪对铂网进行 200 W / 30 min 的溅射处理获得，其表面粗糙度为 0.735 μm 。且预处理前后均经过 5 min 的酒精和丙酮超声清洗。

2) 浆料调制。将两种不同铂黑分别与载体 I 按照 70%固含量进行混合并充分研磨后制得 1# Pt_b 浆料和 2# Pt_b 浆料。将两种不同 PtO_2 粉末分别与载体 II 按照 65%固含量进行混合并充分研磨后制得 1# PtO_2 浆料和 2# PtO_2 浆料。

3) 涂覆和烧结。将不同种类的浆料用印刷填孔机涂覆于经前处理后的铂网表面，待红外热处理干燥后进行烧结。烧结工艺均为两次涂覆逐层降温烧结，其中铂黑浆料温度范围为 1200℃~800℃， PtO_2 浆料温度范围为 1200℃~500℃。

不同方法制备的样品如表 1 所列。

表 1 铂电极制备的制备方法

Tab.1 Sintering methods of Pt electrode

编号	基材前处理	粉末-粒径	载体	烧结温度
a [#]	喷砂	1 [#] Pt _b -48 nm	载体 I	1200°C~800°C
b [#]	磁控溅射			
c [#]	喷砂	2 [#] Pt _b -350 nm	载体 II	1200°C~500°C
d [#]	磁控溅射			
e [#]	喷砂	1 [#] PtO ₂ -17.6 μm	载体 II	1200°C~500°C
f [#]	磁控溅射			
g [#]	喷砂	2 [#] PtO ₂ -350 nm		
h [#]	磁控溅射			

1.4 表征和测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4300N 型)观察电极样品的形貌和微观结构。采用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'pert MRI)对电极样品的物相、晶体结构和取向进行分析。采用 90°剥离强度

试验机(华通, HT-889 型)定量分析剥离强度和脱落量两个指标共同表征涂层样品的附着力。用电阻测量仪(JG 晶格, ST2253 型)测定电极表面涂层样品的方阻值^[17]。采用电化学工作站(Metrohm Autolab 302N 型)测试电极样品的电催化性能。测试均在室温下进行, 采用三电极体系, 工作电极为 Pt_b/Pt 电极或 PtO₂/Pt 电极, 对电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液。测试前向电解液中通入 10 min 的饱和 N₂, 以保证电解液中不存在空气。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 SEM 形貌分析

1) Pt_b/Pt 电极。图 2 为不同方法制备的 Pt_b/Pt 电极的 SEM 图像。

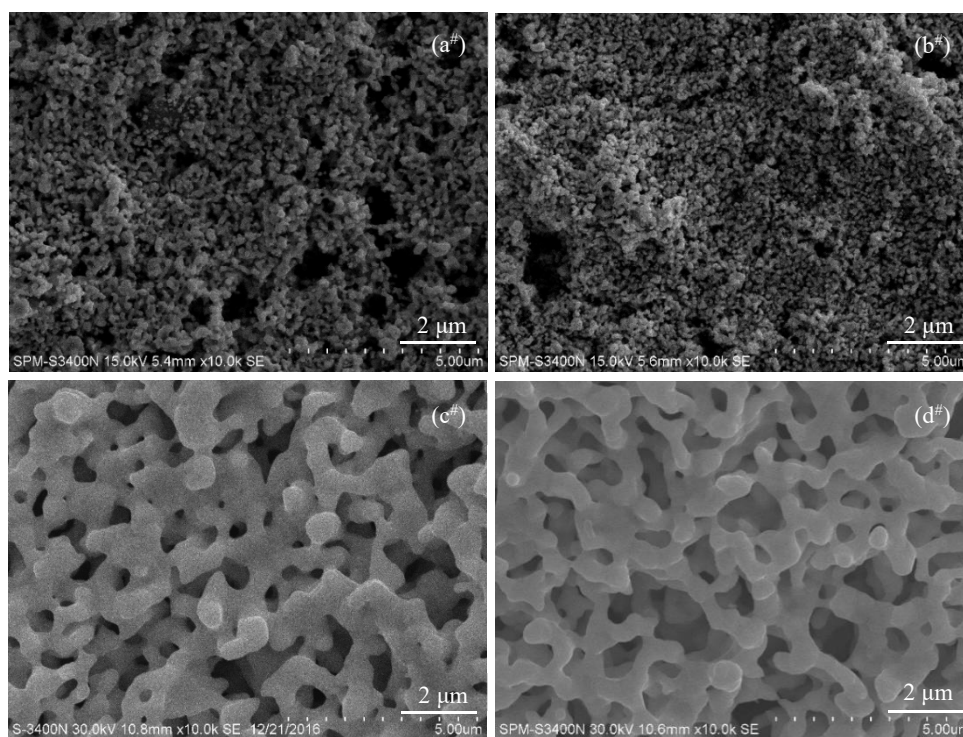
图 2 不同方法制备的 Pt_b/Pt 电极的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of Pt/Pt electrode prepared by different methods

a[#]和 b[#]电极样品表面呈颗粒状分布, 局部区域均出现微小裂纹、空洞或龟裂现象, 且样品 b[#]颗粒尺寸略小于样品 a[#], 如图 2(a[#])、(b[#])所示。细小颗粒状表面有利于比表面积的提高, 但表面缺陷的出现将可能导致涂层起皮甚至脱落, 影响涂层与基体

间的结合力。c[#]和 d[#]电极样品形成蜂窝状的骨架结构, 该结构的形成对于提高样品比表面积起关键作用, 有利于 Pt_b 电极催化性能的大幅提高。同时, 样品 c[#]和 d[#]的骨架连接处平滑、表面结构均匀、无裂纹、无基体裸露现象; 应用 Image-Pro Plus 图像处

理和分析软件对表面尺寸进行了测定, 样品 d[#] 的平均骨架宽度(460 nm)小于样品 c[#] (620 nm), 且骨架结构更加均匀, 如图 2(c[#])、(d[#])。

Pt₆/Pt 电极的形貌特点说明, 2[#]Pt₆-350 nm 制备的涂层因表面结构均匀、无缺陷及形成比表面积较大的蜂窝状骨架结构等特点, 总体优于 1[#]Pt₆-48 nm

制备的涂层; 磁控溅射前处理的涂层颗粒尺寸(或骨架宽度)均小于喷砂前处理的涂层样品, 使其拥有较大的比表面积。因此, 样品 d[#](即磁控溅射+2[#]Pt₆-350nm 浆料涂覆烧结)涂层微观结构较好。

2) PtO₂/Pt 电极。图 3 为不同方法制备的 PtO₂/Pt 电极的 SEM 图像。

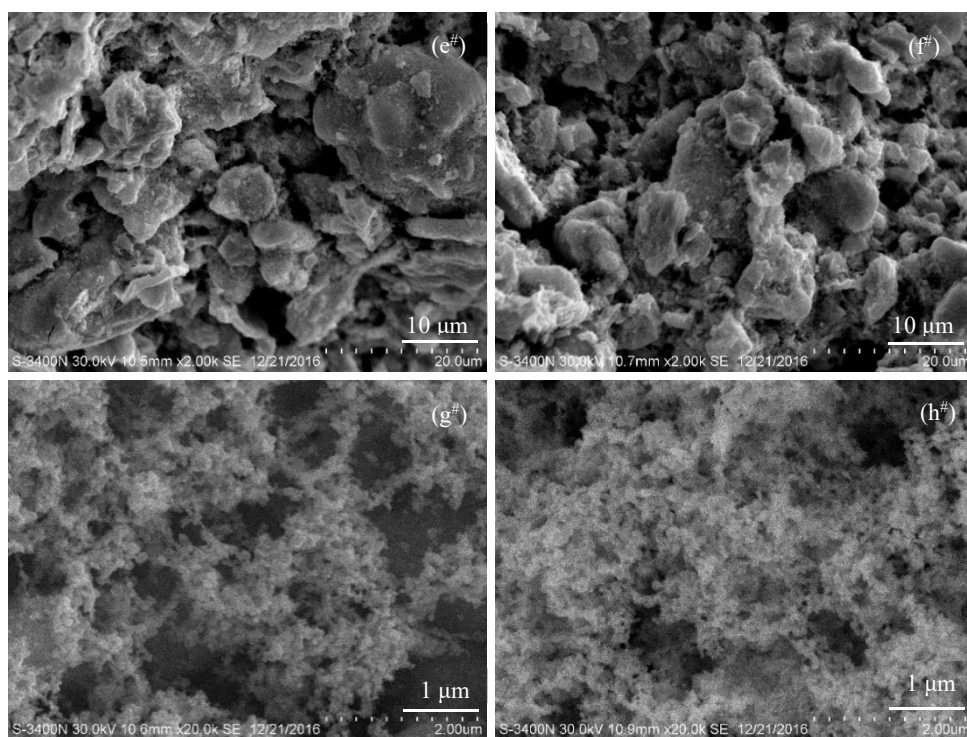


图 3 不同方法制备的 PtO₂/Pt 电极扫描图

Fig.3 Scannogram of PtO₂/Pt electrode prepared by different technologies

e[#]和 f[#]电极样品呈堆砌的颗粒状分布, 且样品 e[#]的颗粒团聚现象比样品 f[#]严重, 表面结构的均匀性较样品 f[#]差, 如图 3(e[#])、(f[#])所示。g[#]和 h[#]电极样品呈絮状分布, 且无明显团聚现象。但样品 g[#]表面局部区域出现基体裸露现象, 如图 3(g[#])所示, 这可能是喷砂前处理的较大粗糙度、1[#]PtO₂-17.6 μm 粉末的大颗粒尺寸与烧结温度匹配度较差, 使得 PtO₂粉与基体间结合力差, 致使局部区域出现脱落。样品 h[#]的微观结构较样品 g[#]更加均匀致密, 但仍出现烧结后留下的收缩空洞, 该缺陷的出现将会降低涂层间及涂层与基体间的结合力。

由 PtO₂/Pt 电极的形貌特点可知, 2[#]PtO₂-350 nm 粉末制备的涂层因表面颗粒尺寸细小、无团聚等特点总体优于 1[#]PtO₂-17.6 μm 粉末制备的涂层; 磁控溅射前处理的涂层表面结构均匀性优于喷砂前处理的涂层。因此, 样品 h[#](即磁控溅射+2[#]PtO₂-350 nm

浆料涂覆烧结)的涂层微观结构相对较好。

2.1.2 XRD 物相分析

分别对微观结构较好的电极 Pt₆/Pt(样品 d[#])和 PtO₂/Pt(样品 h[#])进行 XRD 物相分析, 如图 4 所示。

由图 4(a)可知, 涂层样品仅出现 Pt 的衍射峰, 与 Pt 的标准 PDF 卡片(编号: 04-0802)对比, Pt 为面心立方 Fm-3m(225), 且沿着(111)面形成明显的择优取向。由图 4(b)可知, 涂层样品中仅含有 Pt 和 PtO₂的衍射峰, 这是由于样品是在 Pt 基材上负载, XRD 分析的样品测试深度导致基材的成分有所反映。与 Pt 的标准 PDF 卡片(编号: 04-0802)对比, Pt 为面心立方 Fm-3m(225), 且沿着(111)面形成明显的择优取向; 与 PtO₂的标准 PDF 卡片(编号: 38-1355)对比, PtO₂为六方晶系 P-3m1(164), 且 PtO₂沿着(100)面形成明显的择优取向。

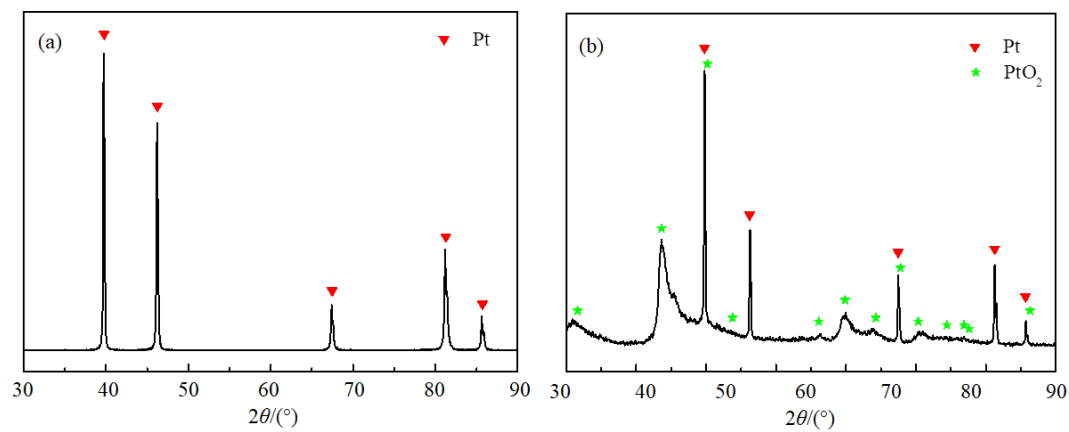


图 4 Pt_b/Pt 电极(a)和 PtO₂/Pt 电极(b)的 XRD 图谱
Fig.4 XRD pattern of Pt_b/Pt (a) and PtO₂/Pt (b) electrode

2.2 电学和力学性能测试

2.2.1 方阻测定

为了更真实的反应铂网上加载的 Pt_b 或 PtO₂ 涂层的方阻，按照《微电子技术用贵金属浆料测试方法 方阻测定》^[17]的要求，将其单独涂覆在陶瓷片上进行烧结以排除基材电阻对其影响，由此获得的涂层方阻结果如表 2 所列。

表 2 涂层的方阻测试值

Tab.2 The square resistance test value of the coating	
涂层原料	方阻/(mΩ/□)
1 [#] Pt _b	63.46
2 [#] Pt _b	25.87
1 [#] PtO ₂	42.04
2 [#] PtO ₂	34.48

由表 2 可知，对比铂黑涂层的方阻，2[#]Pt_b 小于 1[#]Pt_b(2[#]Pt_b 仅为 1[#]Pt_b 的 2/5)。这可能是由于 2[#]Pt_b 粉末制备的涂层样品形成了蜂窝状骨架结构，且均匀无缺陷，有利于涂层中电子传输和电荷导通，所以 2[#]Pt_b 涂层的方阻较 1[#]Pt_b 涂层的方阻大幅降低。对比 PtO₂ 涂层的方阻值，2[#]PtO₂ 涂层的方阻略低于 1[#]PtO₂ 涂层的方阻，这可能要与涂层的颗粒团聚及缺陷情况有关。

2.2.2 附着力测试

不同方法制备得到的电极的附着力测试结果如表 3 所列。由表 3 可见，Pt_b/Pt 电极的附着力均高于 PtO₂/Pt 电极。对于 Pt_b/Pt 电极，2[#]Pt_b/Pt 电极样品经剥离试验后未出现涂层脱落现象，且剥离强度明显高于 1[#]Pt_b/Pt 电极样品，这主要得益于 2[#]Pt_b/Pt 电极制备过程中浆料涂覆烧结后形成的蜂窝状骨架

表 3 不同电极的附着力

Tab.3 Adhesion of different electrodes					
编号	剥离强度/Pa	脱落程度*	编号	剥离强度/Pa	脱落程度*
a [#]	24665	微量脱落	e [#]	13660	少许脱落
b [#]	24980	微量脱落	f [#]	13835	微量脱落
c [#]	29400	未脱落	g [#]	22050	微量脱落
d [#]	30625	未脱落	h [#]	22685	基本不脱落

*注：脱落程度的量由少到多依次为：未脱落<基本不脱落<微量脱落<少许脱落<部分脱落。

PtO₂/Pt 电极，2[#]PtO₂/Pt 电极样品的剥离强度较 1[#]PtO₂ 电极大幅提高，且剥离实验后的脱落程度优于 1[#]PtO₂ 涂层。并且，磁控溅射前处理电极样品的剥离强度均略高于喷砂前处理的样品。这可能是磁控溅射前处理的粗糙度小于喷砂前处理的粗糙度，且烧结温度与磁控溅射后的粗糙度更匹配，使得其涂层与基底层结合力更好。由此得出，电极的附着力受基体活性层和粉末规格及状态的共同作用，且粉末规格及状态对涂层是否脱落起决定性作用。采用磁控溅射后分别由 2[#]Pt_b、2[#]PtO₂ 浆料涂覆烧结得到电极样品 d[#]、h[#]，附着力最好。

2.3 电催化性能测试

2.3.1 循环伏安曲线特征

选用微观结构相对较优、附着力相对较好的 Pt_b/Pt 电极样品 d[#]和 PtO₂/Pt 电极样品 h[#]进行电催化性能测试。图 5 是电极在不同扫描速度下对于硫酸溶液电催化的循环伏安曲线。由图 5 可见，随着扫描速度的降低，其双电层充电电流逐渐减小，表面效应造成的影响也越来越弱。在 N₂ 饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中，Pt_b/Pt 电极在 0.5~0.7 V 区间出现了

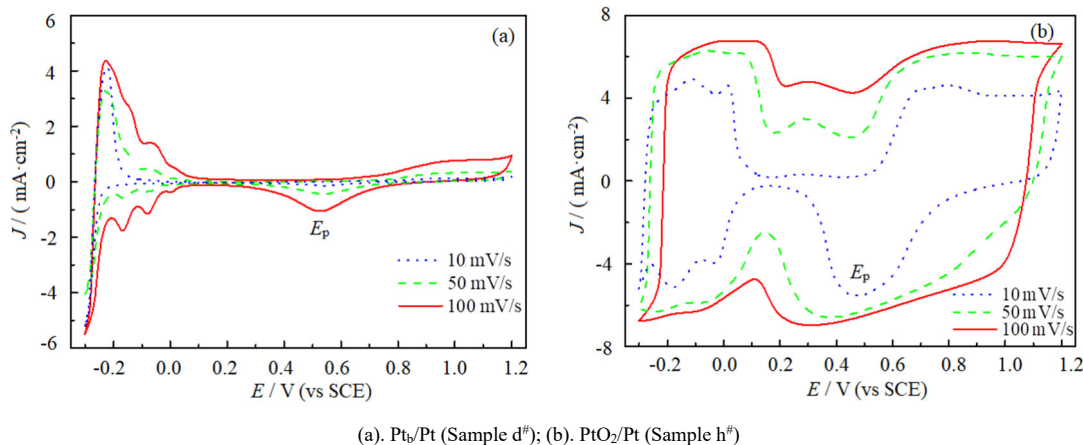


图 5 两种电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of 2 electrodes at different scanning rate

明显的氧还原峰(图 5(a)), PtO₂/Pt 电极在 0.2~0.5 V 区间出现了明显的氧还原峰(图 5(b)), 表明电极均具有氧还原活性^[18]。氧还原峰电位(E_p)是表征催化剂电催化活性的有效参数, 峰值电位越大, 催化反应的过电位越低, 对应的气体扩散电极性能越好^[19]。根据图 5(a)(b), 在 10 mV/s 条件下, Pt_b/Pt 电极的 E_p 值最高可达到 0.55 V, 对应的交换电流密度为 0.14 mA·cm⁻²; PtO₂/Pt 电极的 E_p 值最高可达到 0.47 V, 对应的交换电流密度为 5.54 mA·cm⁻²。PtO₂/Pt 电极的交换电流密度约为 Pt_b/Pt 电极的 40 倍, 表明 PtO₂/Pt 电极具有比 Pt_b/Pt 电极更高的氧还原电催化活性。随着扫描速度增加, 电极的 E_p 值逐渐负移, 交换电流密度也越大, 如图 5 所示。这主要是由于扫描速率越快, 暂态扩散层的厚度越薄, 扩散速率越快, 因而氧化峰电流密度越大。

2.3.2 电化学活性面积

采用循环伏安特性曲线上氢吸脱附峰的几何面积表征铂电极的电化学活性面积($ECSA$):

$$ECSA = \frac{S_H / V}{0.21 (\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}) \times m_{\text{Pt}}} \quad (1)$$

式中, S_H 为峰面积, A·V; V 为扫速, V/s; m_{Pt} 为铂的质量, g。

根据上述公式可计算得在 100 mV/s 条件下, Pt_b/Pt 电极和 PtO₂/Pt 电极的 $ECSA$ 分别为 0.42 和 0.46 m²/g。说明 PtO₂/Pt 电极的电催化性能优于 Pt_b/Pt 电极。主要得益于 PtO₂/Pt 电极表面的颗粒尺寸小于 Pt_b/Pt 电极, 催化剂粒径减小, 可提高其分散度, 从而大幅度提高表面原子相对于体相原子的比例来提高催化剂利用率, 提高电极的比质量活性^[20]。

2.3.3 电催化稳定性

为了考察铂电极的电催化稳定性, 采用循环伏安法分别比较两种电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中以 100 mV/s 的扫描速度, 扫描 1 圈(1st)和连续扫描 100 圈(100th)后的电化学活性面积(循环伏安曲线如图 6 所示), 计算其衰减率:

$$\text{衰减率} = (ECSA_{1st} - ECSA_{100th}) / ECSA_{1st} \quad (2)$$

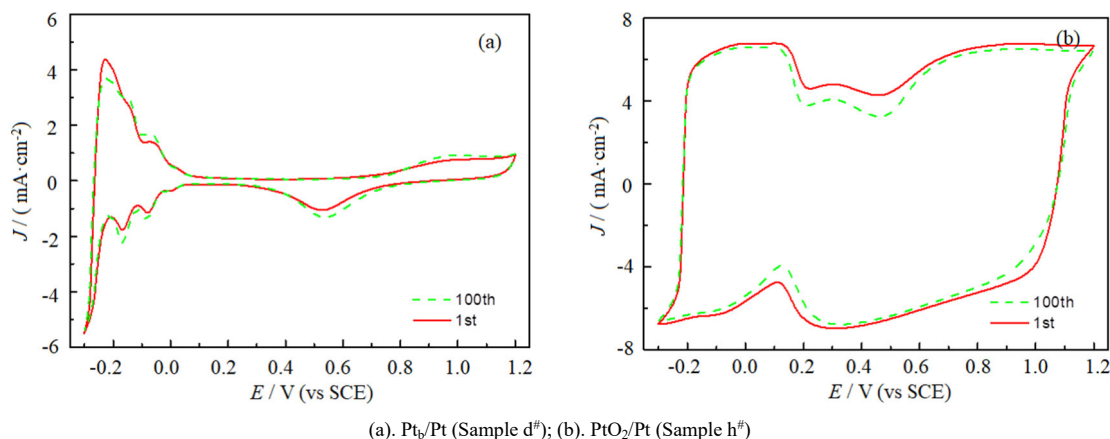


图 6 两种电极不同扫描周期下的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammetry curves of 2 electrodes at different scanning cycles

根据图6曲线计算, Pt_b/Pt 电极的衰减率为2.71%, PtO_2/Pt 电极的衰减率为2.02%。由此可知, PtO_2/Pt 电极的电化学稳定性优于 Pt_b/Pt 电极。铂及铂氧化物催化剂的老化行为可能与颗粒团聚、粒径增大、活性组分流失和迁移、表面组成变化有直接关系^[21-22]。

3 结论

1) 在前处理工艺中,磁控溅射法制备的涂层表面结构优于喷砂法的涂层,使其剥离强度均略高于喷砂前处理的样品。这可能是磁控溅射前处理的粗糙度较小,且烧结温度与磁控溅射后的粗糙度更匹配,使得其涂层与基底层结合力更好。

2) 粉末粒度需控制在一定范围内(Pt_b 350 nm、 PtO_2 350 nm),制备的涂层表面易形成蜂窝状或絮状的微连接结构,有利于涂层中电子传输和电荷导通,从而降低方阻;同时该结构的涂层与基体间能够形成较强的物理结合,使其附着力显著提高。

3) PtO_2/Pt 电极具有较大的电化学活性面积($0.46 \text{ m}^2/\text{g}$)、较低的衰减率(2.02%),其交换电流密度比 Pt_b/Pt 电极高约40倍,电催化性能优异。

参考文献:

- [1] 王宏庆, 马韦刚, 姜峨, 等. 核电厂非能动氢复合器研制[J]. 核动力工程, 2014(5): 113-116.
WANG H Q, MA W G, JIANG E, et al. Development of PWR passive autocatalytic hydrogen recombiners[J]. Nuclear Power Engineering, 2014(5): 113-116.
- [2] 余芳倩, “国和一号”带来自主研发革命[J]. 现代国企研究, 2020(11): 80-85.
YU F Q. “Guohe No.1” brings a revolution in independent research and development[J]. Modern SOE Research, 2020(11): 80-85.
- [3] 黄琨. 2030年超越美国!“华龙一号”逆袭 AP1000, 见证中国核电的历史性超越[EB/OL][2021-03-04]. <https://t.qianzhan.com/caijing/detail/200909-642c143f.html>.
HUANG K. Overtake USA by 2030! “Hualong No.1” is a counterattack to AP1000, witness China's nuclear power historical surpassing[EB/OL][2021-03-04]. <https://t.qianzhan.com/caijing/detail/200909-642c143f.html>.
- [4] 杜福伟. AP1000 核电厂氢气控制措施[J]. 科技视界, 2014(12): 259-260.
DU F W. The control measures of hydrogen in AP1000 nuclear power plant[J]. Science & Technology Vision, 2014(12): 259-260.
- [5] 陈龙. AP1000 核电厂安全壳内氢气风险缓解措施研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.
CHEN L. Research on hydrogen risk and hydrogen mitigation measurement of containment during severe accidents for AP1000[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2014.
- [6] 王宏庆, 马韦刚, 姜峨, 等. 一种基于催化反应电化学原理的氢气浓度传感器: CN10491414A[P]. 2017-03-08.
WANG H Q, MA W G, JIANG E, et al. A hydrogen concentration sensor based on the electrochemical principle of catalytic reaction: CN10491414A[P]. 2017-03-08.
- [7] WANG C, DAIMON H, ONODERA T, et al. A general approach to the size- and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen[J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2008, 47: 3588-3591.
- [8] 林千, 周全福. AP1000 核电厂氢气点火器功能分析[J]. 原子能科学技术, 2012(1): 89-93.
LIN Q, ZHOU Q F. Analysis of AP1000 hydrogen igniter performance[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012(1): 89-93.
- [9] 王占元. 先进核电站严重事故下氢浓度监测技术研究[J]. 仪器仪表用户, 2013(4): 44-46.
WANG Z Y. Research of containment hydrogen monitoring technique under severe accidents in advanced nuclear power plant[J]. Electronic Instrumentation Customers, 2013(4): 44-46.
- [10] 王志达, 甘源, 闫常峰, 等. 质子交换膜燃料电池催化剂纳米铂材料研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(4): 72-80.
WANG Zhi-da, GAN Yuan, YAN Chang-feng, et al. Research progress on Pt-based nanomaterials for ORR electrocatalysts of PEMFC[J]. Precious Metals, 2020, 41(4): 72-80.
- [11] 李飞杰. 一种多孔氧化铂催化剂的制备方法: CN108704640A[P]. 2018-10-26.
LI F J. A preparation method of porous platinum oxide catalyst: CN108704640A[P]. 2018-10-26.
- [12] 焦祝根. 一种纳米氧化铂催化剂的制备方法: CN108607547A[P]. 2018-10-02.
JIAO Z G. A preparation method for nanometer platinum oxide catalyst: CN108607547A[P]. 2018-10-02.
- [13] 郭翻坐. 纳米多孔铂负载于 TiO_2 光催化体系构筑及性能评价[D]. 大庆: 东北石油大学, 2019.

- GUO F Z. Construction and performance evaluation of nanoporous platinum on TiO_2 [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2019.
- [14] FORREST N, JIA E L, RENE M, et al. Platinum oxide nanoparticles for electrochemical hydrogen evolution: Influence of platinum valence state[J]. Chemistry - A European Journal, 2019, 25: 1-8.
- [15] CHENG X, LI Y H, ZHENG L R, et al. Highly active, stable oxidized platinum clusters as electro catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10: 2450-2458.
- [16] 韩庆, 胡劲, 蒋丹宇. 汽车氧传感器用电极材料的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(8):1746-1750.
- HAN Q, HU J, JIANG D Y. Electrode materials of automobile oxygen sensors[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(8): 1746-1750.
- [17] 全国有色金属标准化技术委员会. 微电子技术用贵金属浆料测试方法 方阻测定: GB/T 17473.3-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- SAC/TC 243. Test methods of precious metals pastes used for microelectronics - Determination of sheet resistance: *
- *****
- 【上接第 16 页】
- [14] GOTO T, VARGAS J R, HIRAI T. Preparation of iridium clusters by MOCVD and their electrochemical properties [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 217(96): 223-226.
- [15] GERFIN T, HÄLG W J, ATAMNY F, et al. Growth of iridium films by metal organic chemical vapour deposition [J]. Thin Solid Films, 1994, 241(1/2): 352-355.
- [16] 迟志高, 董越, 李晓东, 等. 无颗粒型银导电墨水的研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(4): 88-96.
- CHI Z G, DONG Y, LI X D, et al. Research progress of particle-free silver conductive ink[J]. Precious Metal, 2020, 41(4): 88-96.
- [17] DENG D Y, CHEN Z, HU Y, et al. Simple and green fabrication process of nano silver conductive ink and the application in frequency selective surface[J]. Nano-technology, 2019, 31: 105705.
- [18] 亢佳萌, 汪硕, 张兴业, 等. 纳米银导电墨水的制备及电极性能研究[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 80-85.
- KANG J M, WANG S, ZHANG X Y, et al. Preparation of nano silver conductive ink and study on electrode performance[J]. Precious Metal, 2017, 38(S1): 80-85.
- [19] ZHAO Y Z, DU D X, WANG Y H. Preparation of silver nanoparticles and application in water-based conductive inks[J]. International Journal of Modern Physics B, 2019, 33(32): 1950385.
- [20] LIU X, PAQUET C, KELL A J, et al. Silver molecular ink with low viscosity and low processing temperature: US 20190375958A1[P]. 2019-12-12.
- [21] YANG W D, LIST-KRATOCHYIL E J W, WANG C H. Metal particle-free inks for printed flexible electronics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(48): 15098.
- [22] CHOI H W, ZHOU T L, SINGH M, et al. Recent developments and directions in printed nanomaterials[J]. Nanoscale, 2015, 7(8): 3338-3355.
- [23] DONG Y, LI X D, LIU S H, et al. Facile synthesis of high silver content MOD ink by using silver oxalate precursor for inkjet printing applications[J]. The Solid Films, 2015, 89: 381-387.
- [24] BLACK K, SINGH J, MEHTA D, et al. Silver ink formulations for sinter-free printing of conductive films[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20814.
- [25] HAACKER G. New figure of merit for transparent conductors[J]. Journal of Applied Physics, 1976, 47(9): 4086-4089.