

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.06.012

直接乙醇燃料电池研究进展

卢浩滋^{1,2}, 杨映², 谢勇¹, 余刚²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 直接乙醇燃料电池的研究受到广泛的关注, 但是乙醇反应机理较为复杂, 目前乙醇直接燃料电池的效率很低。乙醇催化效率的提高研究目前主要集中在催化剂的选择、使用和对渗透膜的改进上。结合报道和课题组对 Pt 基纳米线的相关研究, 就乙醇直接燃料电池研究的现状、存在的问题以及未来的前景进行了综述。

关键词: 乙醇; 渗透膜; 电催化; 氧化; 燃料电池

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)06-0065-07

Research on the Direct Ethanol Fuel Cell and Its Recent Development

LU Haozi^{1,2}, YANG Ying², XIE Yong¹, YU Gang²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The research of direct ethanol fuel cell has attracted widespread attention. However, due to the complexity of ethanol reaction mechanism, the efficiency of ethanol direct fuel cell is very low at the present stage. Currently, the improvement of catalytic efficiency of ethanol is mainly focused on the selection and use of catalysts and the improvement of the permeation membrane. Based on the information of these reports and our group's study of Pt-based nanowires, a review has been made of the status quo, existing problems and future prospects of the ethanol direct fuel cell.

Keywords: ethanol; permeable membrane; electrocatalysis; oxidation; fuel cell

1 研究背景

能源问题是 21 世纪的最大挑战之一。为了减少人类对化石燃料的依赖, 发展可持续能源技术是一项非常重要的研究。其中, 以氢为燃料的质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 取得了很大成功, 但其所需要氢气的生产、储存、保管、运输、罐装重整等过程都很复杂, 并且对安全性、气密性等要求都很高, 这给氢燃料电池的维护带来了很大的困难。因此, 许多研究者开

始关注直接甲醇燃料电池 (direct methanol fuel cell, DMFC), 与氢燃料电池相比, 直接甲醇燃料电池易于储存, 甲醇具有成本低、运输和储存方便、热值较高 (6 kWh/kg, 汽油热值为 10~11 kWh/kg)^[1] 等优点, 成为许多国家研究和开发的热点, 且已取得一定的成绩。如英国的 Shell 研究中心和日本的 Hitachi 实验室等都已经制出了甲醇燃料电池^[2]。但甲醇有较高的毒性且易挥发, 对人体的神经和血液系统影响较大, 它经消化道、呼吸道或皮肤摄入都会产生毒性反应, 甲醇蒸气能损害人的呼吸道黏膜和视力, 甲醇对 Nafion

收稿日期: 2017-02-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51271074)

作者简介: 卢浩滋 (1991-), 男, 湖南长沙人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为智能包装与纳米功能材料,

E-mail: 315513862@qq.com

通信作者: 谢勇 (1964-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 主要从事功能包装材料及包装防伪技术方面的教学与研究, E-mail: hutxy@126.com

膜的高渗透率以及产生的 CO 导致 Pt 催化剂中毒。因此,要想实现醇类燃料电池在手机、笔记本电脑以及电动车等可移动电源领域的应用,探索用其他醇替代高毒性的甲醇是很有必要的。

近年来,替代甲醇作为直接燃料的有机小分子醇类引起了广泛的关注,用乙二醇、异丙醇、丙三醇、丁醇替代甲醇都有研究者进行尝试,并引起了人们的关注^[3]。例如 V. K. Puthiyapura 等^[4]对丁醇作为直接醇类燃料电池的燃料进行了研究。而在众多有机小分子醇类中,乙醇具有无毒、来源丰富、渗透率相对于甲醇较低、理论能量密度高等优点。但是由于乙醇的电催化氧化过程中间产物较多,期间产生的 CO 易引起催化剂中毒而降低催化剂活性,并且由于 C—C 键中较小的电子亲和能、电离能使其难以断裂,因此很难使乙醇完全氧化成为 CO₂^[5]。本文结合近年来对乙醇电催化研究的相关文献以及课题组对 Pt 基纳米线催化剂的研究,对乙醇的电催化氧化的机理以及研究现状进行综述,拟对乙醇电催化氧化应用的现状、存在的问题以及未来的前景进行探讨。

2 直接乙醇燃料电池

直接乙醇燃料电池的原理如图 1 所示^[6]。

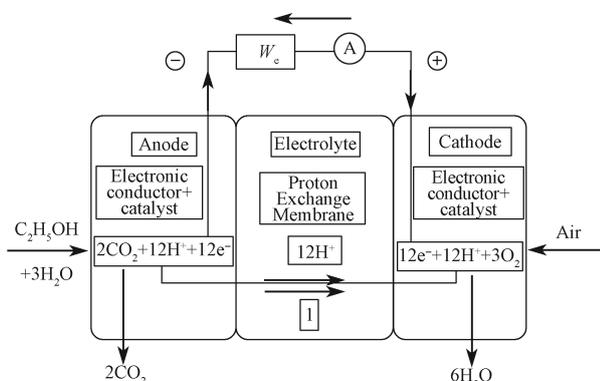
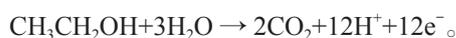


图 1 直接乙醇燃料电池工作原理示意图

Fig. 1 A schematic diagram of the working principle of the direct ethanol fuel cell

将预处理过的乙醇溶液输送至装置阳极进行氧化反应,生成 CO₂ 和 H₂O,同时释放出电子和氢离子,氢离子透过 Nifon 膜与通过外电路到达阴极的电子在阴极与氧气反应生成水。理论上乙醇完全氧化反应为如下形式:

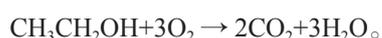
阳极反应为



阴极反应为



总电池反应为



由于乙醇的氧化反应是一个 12 电子转移的过程,其产生的电流应远大于甲醇 6 个电子转移过程所产生的电流。根据相关反应物的标准生成吉布斯函数,经过计算得,直接乙醇燃料电池的理论能量密度为 8.01 kW·h/kg,能量效率为 0.97^[3],较直接甲醇电池的能量密度 (6.00 kW·h/kg) 与能量效率 (0.96) 相比,具有明显的优势。

在直接乙醇燃料电池的研究中,国内外学者已有了许多阶段性成果。Zhou W. J. 等^[7]研究了不同碳载 Pt 基金属或双金属电催化剂对乙醇的电催化氧化活性,其活性由大到小依次为: PtSn/C、PtRu/C、PtW/C、PtPd/C、Pt/C。DEFC 单池测试结果表明,Sn、Ru、W 和 Pd 的存在能降低乙醇在 Pt 上氧化的过电位,并提高 Pt 的催化活性。孙良良等^[8]在室温下,通过电位置换反应在固体氧化物燃料电池的 Ni-YSZ (钇掺杂氧化锆) 阳极表面制备海胆状 Pd 催化层,该阳极相比于传统 Ni-YSZ 阳极,燃料电池的最高功率和稳定性都获得了较大的提升。在实际应用方面,日本日产集团研发了一款型号为 e-NV200 的汽车,该汽车以乙醇为直接燃料为 24 kW·h 的电池充电,续航里程可超过 600 km^[9]。

尽管有了较大突破,但研究者发现直接乙醇燃料电池的转化效率远远没有理论计算的那么高。这是因为乙醇催化氧化机理复杂,中间产物有 CO、CH₃COH、CH₃CHO、CH₃CO 等,较多的中间产物导致催化效率大大降低。因此,近年来,研究者对提高乙醇的电催化氧化效率进行了探索,主要围绕对渗透膜与催化剂的改进。

3 渗透膜

Nafion 膜是一种应用于燃料电池的聚四氟乙烯的阳离子交换膜。由于 Nafion 膜在乙醇溶液中溶胀系数增加,导致电解质膜与催化层发生脱离,乙醇渗透质子交换膜,因而造成电池内阻增加、氧化效率降低而使得催化效率下降和电池失效等问题。因此,有研究者从渗透膜的问题着手试图提高乙醇的催化氧化效率,提高渗透膜的性能。目前主要是将 Nafion 膜通过掺杂得到非全氟磺酸膜的可替代膜,改善其性能。目前可用于 DEFC 的非全氟磺酸膜主要基于聚酰亚胺、聚砜聚苯并咪唑、磺化聚醚醚酮的复合质子交换膜^[7]。例如倪红军等^[10]将 Nafion 膜与 SiO₂ 相结合制成复合膜,经掺杂处理后乙醇的渗透系数比未经任何处理的 Nafion 膜的乙醇渗透系数下降一半。J. P. Janhnke 等^[11]使用一对反渗透膜,并用酵母细胞持续发酵生成乙醇而制成了一个特殊的直接乙醇燃

料电池。该电池采用的反渗透膜像一个净化器, 只允许不带电荷的小分子通过而阻碍其他物质的通过。研究发现, 起初该装置运行良好, 但是几天后, 电池产生的乙酸反透过反渗透膜, 杀死酵母导致反应停止而使电池失效。J.P. Janhnke 等^[11] 因此引入了一个改善室, 在改善室中, 乙酸转变成乙酸盐, 以防止乙酸的累积使其浓度增大, 从而透过反渗透膜到达发酵室。此外, 研究者还发现由于直接乙醇电池的高度敏感性, 发酵室内产生的低浓度氨基酸扩散限制了电池的使用期。

4 乙醇电氧化催化剂

4.1 铂基催化剂

4.1.1 铂催化剂

Pt 催化剂对乙醇的催化效果存在尺寸效应和结构效应^[3]。Pt 纳米粒子越小, 比表面积越大, 催化剂活性也越大。但研究发现, 粒子小到一定程度时并不能继续提高催化剂的活性。因此, 不同结构、尺寸的催化剂材料对于乙醇的催化效果有很大不同。李艳艳等^[12] 用线性扫描电沉积方法在玻碳电极或多壁碳纳米管表面制备出铂纳米立方体, 其尺寸约为 38 nm, 乙醇在该催化剂上较商业碳负载铂催化剂更易转化为乙酸, 且表现出较强的 CO 吸附能力。J. Flórez-Montaño 等^[13] 在 0.5 mol 的硫酸条件下, 使用纳米介孔结构的铂 (nanostructured mesoporous platinum catalysts, MPPt) 作为催化剂, 采用一种新型的电化学质谱装置, 使用了循环伏安法和计时电流法结合的技术, 对乙醇电氧化的电化学行为和质谱特征进行了研究, 探讨了其反应机理 (见图 2)。研究者指出在酸性介质下, 水解反应和乙醇脱氢的第一步为反应的速率控制步骤, 并得到 CO₂ 最高的转化效率约为 11%。

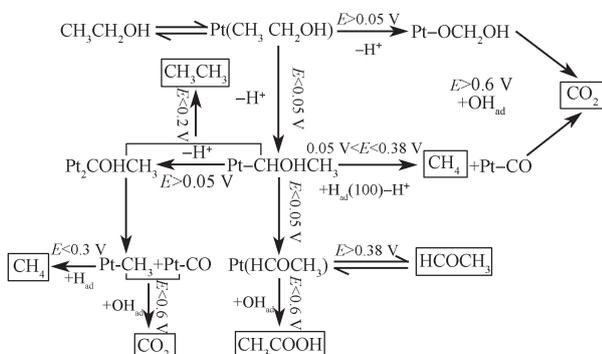


图 2 乙醇在纳米介孔 Pt 催化剂 (MPPt) 催化下的电氧化反应机理

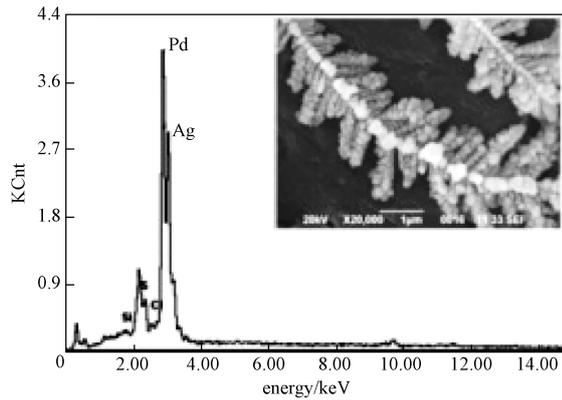
Fig. 2 A mechanism diagram of the ethanol electrooxidation under the effect of the nano mesoporous Pt catalyst (MPPt)

4.1.2 铂合金催化剂

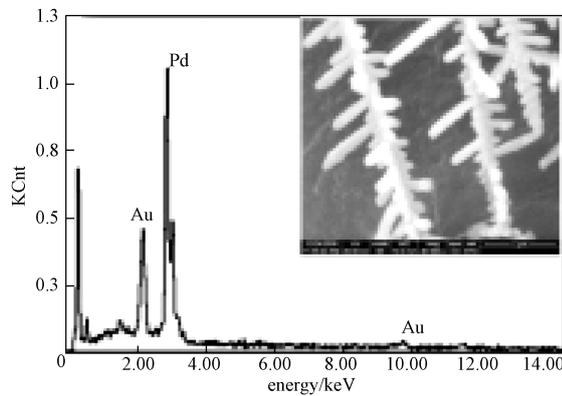
Pt 是燃料电池中使用最为广泛的催化剂材料, 但由于其价格昂贵, 并且单质 Pt 催化剂在使用时吸附 CO 而产生自毒化现象, 使得其活性点位降低而导致催化效率降低。因此, 添加其他金属元素, 以改善 Pt 单质催化剂性能和降低催化剂成本的研究也是一个热门的研究方向。由于添加了其他元素, Pt 与其他金属之间形成协同效应, 使得催化剂与吸附物间 (如一OH 和 CO) 的作用力增强而提升对乙醇的催化氧化性能^[14]。许志花等^[15] 采用复合电沉积法制备了 Ni 和 CeO₂ 复合镀层, 然后利用 Ni 置换铂前驱体中 Pt 的方法制备了纳米 CeO₂ 修饰的 Pt/Ni 电催化剂 (Pt/Ni-CeO₂)。实验表明 CeO₂ 的含量是影响乙醇电催化氧化性能的主要因素, 且随着 CeO₂ 含量的增大, 催化活性先增强后减弱。王琳琳等^[16] 采用一步还原法和两步还原法制备了炭黑为负载的 Pt-Sn 双金属催化剂, 并探究其对乙醇的电催化氧化性能, 研究发现在 Pt 与 Sn 原子数之比为 3、pH 值为 12、PVP 与 Sn 质量之比为 15、还原温度为 35 °C 的最佳制备条件下, 由两步还原法制备的 Pt₃Sn/C 催化剂对乙醇氧化的电化学活性最高。除此之外, Pt 基二元催化剂 Pt-Cu^[17]、Pt-Ru^[17-19]、Pt-Pd^[20]、Pt-Sn^[21]、Pt-Mo^[22]、Pt-Sb^[23]、Pt-W^[20]、Pt-Rh^[24-25] 等皆有学者进行了相关研究。

之前, 本课题组对纳米线的合成与制备进行了较多研究, 对其他醇类如甲醇的催化也有相关研究。例如, 课题组已成功利用变频及单频交流电沉积法, 在自制的金微电极上成功制备出了 Pd-Ag、Pd-Au、Au-Pt 合金纳米线和纳米枝晶, 其中具有代表性的研究成果如图 3 和图 4 所示。

在合金纳米线及纳米枝晶的制备方面, 课题组已实现在尺寸、形貌以及成分上对纳米材料的控制。通过调节交流电的波形、电压、频率、离子比以及添加剂等, 可以得到目标纳米材料。所制备的 Au-Pd 合金纳米枝晶, 最小尺寸在 40 nm 左右, w(Pd) 在 25%~80% 之间可调。而 Au-Pt 合金纳米枝晶最小尺寸在 150 nm 左右, w(Pt) 在 8%~95% 之间可调, 并且对甲醇催化应用取得了良好的效果。此外, 在众多合成纳米线的方法中, 溶剂热法简单易操作, 可控性较高, 不需要加入任何模板或外加场, 使其颇具优势且前景很好。且课题组采用无模板溶剂热法成功合成了成分可控的超细 Pt-Cu 合金纳米线, 并通过 EDX、SEM、TEM、XRD、XPS 及电化学测量等方法, 系统地研究了合金纳米线的合成条件、生长机理、催化活性稳定性与成分之间的关系、催化机理。

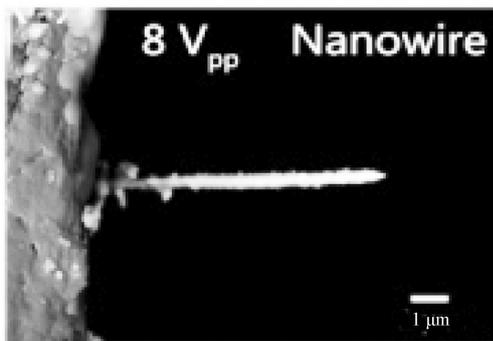


a) Pd-Ag 合金纳米线

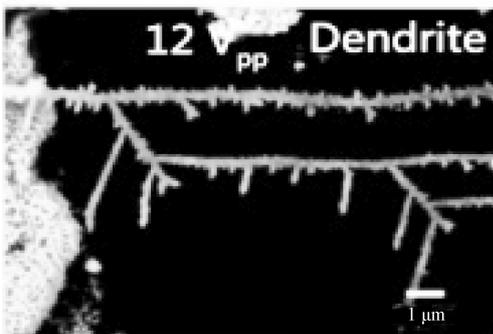


b) Pd-Au 合金纳米线

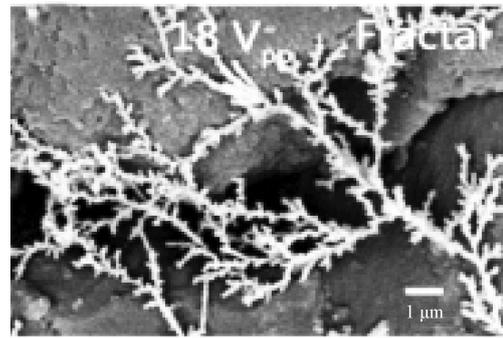
图3 Pd-Ag 和 Pd-Au 合金纳米线的 SEM 图和 EDX 谱图
Fig. 3 SEM and EDX spectrograms of Pd-Ag and Pd-Au nanowires obtained under different deposition conditions



a) 8 V



b) 12 V



c) 18 V

图4 不同峰值电压下的 Au-Pt 合金纳米枝晶 SEM 图
Fig. 4 SEM diagrams of nano dendrites of Au-Pt alloy at different voltages

课题组获得了以下研究结果。

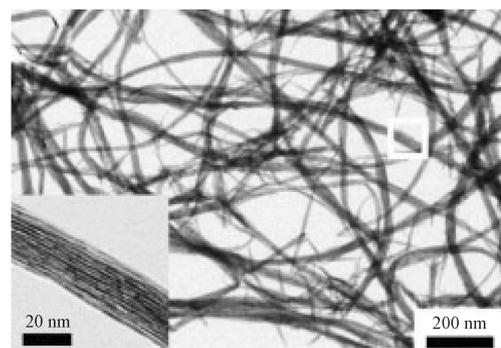
1) Pt-Cu 纳米线的生长机理为晶格取向生长机理。其 Pt-Cu 纳米线的最佳合成条件如下：EG/DMF 体积比为 4:6，KOH 质量为 500 mg，在 170 °C 的反应温度下反应 8 h。

2) Pt-Cu 纳米线为面心立方合金相结构。单根 Pt-Cu 纳米线线束直径范围为 (25 ± 9) nm。其形貌和成分与各物质初始浓度有关。

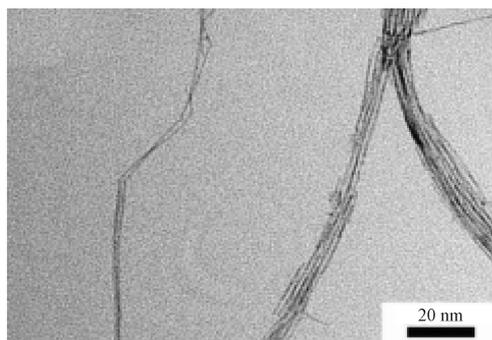
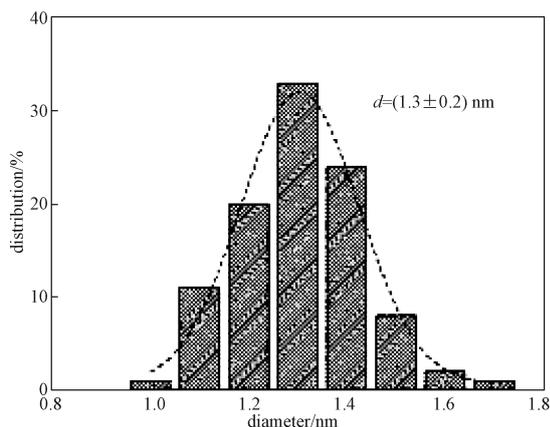
3) 在对甲醇进行催化氧化的研究中，Pt-Cu 合金纳米线充分展现出双金属相关的催化协同效应。在课题组的研究中，Pt₃₂Cu₆₈ 合金纳米线对甲醇氧化反应的电催化活性最高，稳定性最好，其质量电流密度能达到 707 mA/mg。

4) 在抗 CO 中毒测试实验中，得知由于 Pt 和 Cu 的双官能团协同效应，Pt 晶格中掺入 Cu 原子形成合金，Cu 提供了 CO 的操纵位点，正是因为相较于 Pt，Cu 与 CO 的结合更加紧密，降低了 Pt 催化剂的活性位点对 CO 的吸附而引起的中毒，从而提高了纳米线的催化性能。

图 5 为合成的 Pt-Cu 纳米线 TEM 及线径分布图。从图 5c 中可以看到，纳米线高度单分散，线径分布很窄，约为 (1.3 ± 0.2) nm。据本课题组所知，这可能是至今为止所合成的最小尺寸的 Pt-Cu 纳米线。



a) Pt₃₂Cu₆₈ 纳米 TEM 图

b) Pt₃₂Cu₆₈ 纳米 TEM 图c) Pt₃₂Cu₆₈ 纳米线径分布图图 5 Pt₃₂Cu₆₈ 纳米线 TEM 及线径分布图Fig. 5 TEM and wire diameter distribution diagram of Pt₃₂Cu₆₈ NWs

总之, Pt-Cu 合金纳米线不仅减少了 Pt 的负载量, 降低了催化剂成本, 而且其催化活性高, 耐用性好。

4.2 非铂基催化剂

催化剂的改进除了围绕 Pt 基催化剂设计外, 寻找替代 Pt 作为乙醇催化氧化的催化剂的研究也在不断深入。Pd 储藏量较 Pt 丰富, 且因在碱性溶液中, Pd 基催化剂性能优于 Pt 基催化剂^[26-27], 因此除了 Pt 基催化剂之外, Pd 基催化剂的研究也是一大热门。柳鹏等^[28]通过电沉积法在碳纸表面制备了 Pd 枝状银微纳米结构, 再将其置入 0.002 mol/L 的四氯钨酸钾溶液中, 置于恒温 277 K 的冰箱中, 于不同的时间取出, 得到负载有不同钨含量的枝状银-钨复合材料 (Ag_xPd_y-Fr)。结果表明, 乙醇在该材料上的氧化起始电位较低, 仅为 0.71 V, 比 Pd/C 低 0.08 V, 这导致电置换反应时间过长, 消耗的贵金属钨增多, 并且对乙醇的电催化效率过低, 此外, 由于过程复杂, 钨的含量也不好控制。郭盼等^[29]将 Pd 纳米粒子负载到石墨烯材料上, 由于石墨烯巨大的比表面积 (2 630 m²/g^[30])、较多的纳米空穴和活性位点, 使其作为新的催化剂载体在燃料电池中得到了广泛使用^[31-32]。郭盼等将制得的石墨烯-钨 (GO-Pd)

复合材料与碳黑-钨 (VX-72-Pd) 复合材料以电化学活性表面积为指标进行了比较 (通常采用氢的吸附脱附峰来评定电化学活性面积^[33]), 由测试结果看出 RGO-Pd 材料的峰面积明显大于 VX-72-Pd 的, 即 RGO-Pd 拥有更大的活性面积。因此, RGO-Pd 复合材料有可能成为很好的替代 Pt 基催化剂, 成为醇类燃料电池的催化剂。但目前石墨烯难以大规模制得且价格昂贵, 以后的发展还有很长一段路要走。

5 结论与展望

由已有文献可知, 提高乙醇的电催化氧化效率, 需从渗透膜、催化剂的改进两方面入手, 其中催化剂又分为 Pt 基催化剂和非 Pt 基催化剂两大类。不管哪类催化剂, 其有效活性点位、抗 CO 中毒能力及如何有效使 C—C 键断裂, 都是直接影响催化效率的关键因素。纳米线与块状纳米材料相比, 一维纳米线材料在性能上更好。由于一维纳米线材料的比表面积大及量子限域效应, 具有独特的电学^[34-36]、热学^[37-40]、机械学^[41-43]以及光学^[44-45]性质, 故而尺寸、成分及结晶性可控的一维纳米线材料是一个新型且值得研究其结构、性质及应用的系统。目前, Pt 基催化剂还无法替代, 而又因对乙醇的电催化氧化研究, 可借鉴其他醇类电催化氧化研究, 因此, 工作上也是一脉相承。对于乙醇电催化的研究, 课题组打算在改进制备的 Pt-Cu、Pt-Fe 等合金纳米线基础上, 对乙醇催化应用进行相关机理研究与探索。本课题组认为, 通过分散纳米线束的方法, 合金纳米线的催化性能仍有很大的提升空间, 这也是课题组未来工作的一部分。此外, 除了双金属催化剂, 再加入第三种金属 (如钨与镍) 构成新的催化体系, 其相关催化机理、协同效应及纳米线的形貌控制等都值得探索。

参考文献:

- [1] AN L, ZHAO T S, LI Y S. Carbon-Neutral Sustainable Energy Technology: Direct Ethanol Fuel Cells[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 50: 1462-1468.
- [2] WEE J H. Applications of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(8): 1720-1738.
- [3] 饶路, 姜艳霞, 张斌伟, 等. 乙醇电催化氧化[J]. 化学进展, 2014, 26(5): 727-736.
RAO Lu, JIANG Yanxia, ZHANG Binwei, et al. Electrocatalytic Oxidation of Ethanol[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(5): 727-736.

- [4] PUTHIYAPURA V K, DAN J L B, RUSSELL A E, et al. Biobutanol as Fuel for Direct Alcohol Fuel Cells: Investigation of Sn-Modified Pt Catalyst for Butanol Electro-Oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(20): 12859-12870.
- [5] MANN J, YAO N, BOCARSLY A B. Characterization and Analysis of New Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 22(25): 10432.
- [6] LAMY C, LIMA A, LERHUN V, et al. Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC)[J]. Journal of Power Sources, 2002, 105(2): 283-296.
- [7] ZHOU W J, LI W Z, SONG S Q, et al. Bi- and Tri-Metallic Pt-Based Anode Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(1/2): 217-223.
- [8] 孙良良, 刘丽丽, 罗凌虹, 等. 采用简易方法合成直接乙醇固体氧化物燃料电池海胆状 Pd 催化层 [J]. 燃料化学学报, 2016, 44(5): 607-612.
SUN Liangliang, LIU Lili, LUO Linghong, et al. Facile Synthesis of Flower-Like Pd Catalyst for Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cell[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(5): 607-612.
- [9] 李忠东. 日产推出世界第一款固体氧化物燃料电池车型 [J]. 汽车与配件, 2016(37): 38-39.
LI Zhongdong. Nissan Launched the World First Solid Oxide Fuel Cell Vehicles[J]. Automobile & Parts, 2016(37): 38-39.
- [10] 倪红军, 吕灿灿, 张成进, 等. 直接乙醇燃料电池用 Nafion/SiO₂ 复合膜的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 65-66.
NI Hongjun, Lü Cancan, ZHANG Chengjin, et al. Preparation and Properties of Nafion/SiO₂ Composite Membrane of Direct Ethanol Fuel Cell[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(10): 65-66.
- [11] JAHNKE J P, BENYAMIN M S, SUMNER J J, et al. Using Reverse Osmosis Membranes to Couple Direct Ethanol Fuel Cells with Ongoing Fermentations[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(46): 12091-12098.
- [12] 李艳艳, 饶路, 姜艳霞, 等. 多壁碳纳米管负载铂立方体的制备及对乙醇电催化氧化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(2): 408-413.
LI Yanyan, RAO Lu, JIANG Yanxia, et al. Electrooxidation of Ethanol on Platinum Nanocubes Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(2): 408-413.
- [13] FLÓREZ-MONTAÑÓ J, GARCÍA G, GUILLÉN-VILLAFUERTE O, et al. Mechanism of Ethanol Electrooxidation on Mesoporous Pt Electrode in Acidic Medium Studied by a Novel Electrochemical Mass Spectrometry Set-Up[J]. Electrochimica Acta, 2016, 209: 121-131.
- [14] ZHOU Z Y, HUANG Z Z, CHEN D J, et al. High-Index Faceted Platinum Nanocrystals Supported on Carbon Black as Highly Efficient Catalysts for Ethanol Electrooxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(2): 411-414.
- [15] 徐志花, 饶丽霞, 宋海燕, 等. CeO 修饰的 Pt/Ni 催化剂在碱性溶液中对乙醇电催化氧化性能的增强 [J]. 催化学报, 2017, 38(2): 305-312.
XU Zhihua, RAO Lixia, SONG Haiyan, et al. Enhanced Ethanol Electro-Oxidation on CeO-Modified Pt/Ni Catalysts in Alkaline Solution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 305-312.
- [16] 王琳琳, 王赟, 廖卫平, 等. 炭黑负载 Pt-Sn 双金属催化剂对乙醇的电催化氧化性能 [J]. 分子催化, 2015, 29(1): 35-44.
WANG Linlin, WANG Yun, LIAO Weiping, et al. Ethanol Electrocatalytic Oxidation Performance of Carbon Black-Supported Pt-Sn Bimetallic Catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2015, 29(1): 35-44.
- [17] ZHANG X, LI D, DONG D, et al. One-Step Fabrication of Ordered Pt-Cu Alloy Nanotube Arrays for Ethanol Electrooxidation[J]. Material Letters, 2010, 64(10): 1169-1172.
- [18] SPINACE E V, NETO A O, VASCONCELOS T R R, et al. Electro-Oxidation of Ethanol Using PtRu/C Electrocatalysts Prepared by Alcohol-Reduction Process[J]. Journal of Power Sources, 2004, 137(1): 17-23.
- [19] SPINACE E V, NETO A O, LINARDI M. Electro-Oxidation of Methanol and Ethanol Using PtRu/C Electrocatalysts Prepared by Spontaneous Deposition of Platinum on Carbon-Supported Ruthenium Nanoparticles[J]. Journal of Power Sources, 2004, 129(2): 121-126.
- [20] ZHOU W J, ZHOU B, LI W Z, et al. Performance Comparison of Low-Temperature Direct Alcohol Fuel Cells with Different Anode Catalysts[J]. Journal of Power Sources, 2004, 126(1/2): 16-22.
- [21] ZHOU W J, ZHOU B, LI W Z, et al. Direct Ethanol Fuel Cells Based on PtSn Anodes: the Effect of Sn Content on Fuel Cell Performance[J]. Journal of Power Sources, 2005, 140(1): 50-58.
- [22] JEONG D W, JANG W J, SHIM J O, et al. A Comparison Study on High-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Fe/Al/Cu and Fe/Al/Ni Catalysts Using Simulated Waste-Derived Synthesis Gas[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2014, 16(4): 650-656.
- [23] SILVA M R D, ÂNGELO A C D. Synthesis and

- Characterization of Ordered Intermetallic Nanostructured PtSn/C and PtSb/C and Evaluation as Electrodes for Alcohol Oxidation[J]. *Electrocatalysis*, 2010, 1(2/3): 95-103.
- [24] ZHANG L, IYYAMPERUMAL R, YANCEY D F, et al. Design of Pt-Shell Nanoparticles with Alloy Cores for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9168-9172.
- [25] ZHU H, ZHANG S, GUO S, et al. Synthetic Control of FePtM Nanorods ($M=Cu, Ni$) to Enhance the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(19): 7130-7133.
- [26] XIA B Y, WU H B, LI N, et al. One-Pot Synthesis of Pt-Co Alloy Nanowire Assemblies with Tunable Composition and Enhanced Electrocatalytic Properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12): 3797-3801.
- [27] XIA B Y, WU H B, WANG X, et al. One-Pot Synthesis of Cubic PtCu₃ Nanocages with Enhanced Electrocatalytic Activity for the Methanol Oxidation Reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34): 13934-13937.
- [28] 柳 鹏, 林顺蛟, 杨明龙, 等. 枝状银-钯复合材料的制备及电催化氧化乙醇性能研究 [J]. *稀有金属*, 2017, 41(6): 635-640
LIU Peng, LIN Shunjiao, YANG Minglong, et al. Preparation of Silver-Palladium Fractal Composite for Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Media[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(6): 635-640.
- [29] 郭 盼, 谷 宁, 王旭红, 等. 石墨烯-纳米钯复合材料对乙醇的电催化氧化研究 [J]. *分析科学学报*, 2014, 30(4). doi: 10.13526/j.issn.1006-6144.2014.04.005.
GUO Pan, GU Ning, WANG Xuhong, et al. Graphene-Pd Nanocomposites as Enhanced Electrocatalysts for Electro-Oxidation of Ethanol[J]. *Journal of Analytical Science*, 2014, 30(4). doi: 10.13526/j.issn.1006-6144.014.04.005.
- [30] 隋慧文, 刘满仓, 张 浩. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用 [J]. *化工设计通讯*, 2016, 42(1): 58-59.
SUI Huiwen, LIU Mancang, ZHANG Hao. Preparation of Graphene, Function and Its Application in Chemistry[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2016, 42(1): 58-59.
- [31] 尹 竞, 廖高祖, 朱冬韵, 等. G-C₃N₄/石墨烯复合材料的制备及光催化活性的研究 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(3): 735-740.
YIN Jing, LIAO Gaozu, ZHU Dongyun, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of G-C₃N₄/RGO Composite[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(3): 735-740.
- [32] 徐秀娟, 秦金贵, 李 振. 石墨烯研究进展 [J]. *化学进展*, 2009, 35(12): 2559-2567.
XU Xiujuan, QIN Jingui, LI Zhen. Research Advances of Graphene[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(12): 2559-2567.
- [33] LIANG H W, CAO X, ZHOU F, et al. A Free-Standing Pt-Nanowire Membrane as a Highly Stable Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(12): 1467-1471.
- [34] ZHANG Z, SUN X, DRESSELHAUS M S, et al. Electronic Transport Properties of Single-Crystal Bismuth Nanowire Arrays[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(7): 4850.
- [35] YANSON A, BOLLINGER G R, BROM H E V D, et al. Formation and Manipulation of a Metallic Wire of Single Gold Atoms[J]. *Nature International Weekly Journal of Science*, 1998, 395(6704): 783-785.
- [36] HUANG Y, DUAN X, CUI Y, et al. Gallium Nitride Nanowire Nanodevices[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(2): 101-104.
- [37] BUFFAT P, BOREL J P. Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles[J]. *Physical Review A*, 1976, 13(6): 2287-2298.
- [38] WU Y, YANG P. Melting and Welding Semiconductor Nanowires in Nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(7): 520-523.
- [39] PAN Z W, DAI Z R, XU L, et al. Temperature-Controlled Growth of Silicon-Based Nanostructures by Thermal Evaporation of SiO Powders[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(13): 2507-2514.
- [40] PENG H Y, PAN Z W, XU L, et al. Temperature Dependence of Si Nanowire Morphology[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(5): 317-320.
- [41] HALL E O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results[J]. *Proceedings of the Physical Society Section B*, 2002, 64(6): 495.
- [42] SCHIØTZ J, DITOLLA F D, JACOBSEN K W. Softening of Nanocrystalline Metals at Very Small Grain Sizes[J]. *Nature*, 1998, 391(6667): 561-563.
- [43] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes[J]. *Science*, 1997, 277(5334): 1971-1975.
- [44] WOLKIN M V, JORNE J, FAUCHET P M, et al. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: the Role of Oxygen[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(1): 197-200.
- [45] WANG J, GUDIJKSEN M S, DUAN X, et al. Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires[J]. *Science*, 2001, 293(5534): 1455-1457.

(责任编辑: 申 剑)