



引用格式:高海丽,何里烈,张勇,等.不同制备方法对 Pt/石墨烯电催化性能的影响[J].轻工学报,2017,32(2):71-77.

中图分类号:O643 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.2.011

文章编号:2096-1553(2017)02-0071-07

不同制备方法对 Pt/石墨烯电催化性能的影响

Effects of different preparation methods on the electro-catalytic performance of Pt/Graphene

高海丽,何里烈,张勇,张胜利,夏同驰,王昊

GAO Hai-li, HE Li-lie, ZHANG Yong, ZHANG Sheng-li, XIA Tong-chi, WANG Hao

关键词:

Pt/石墨烯;有机溶胶法;硼氢化钠还原法;甲醇氧化;电催化活性

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

Key words:

Pt/Graphene; organic sol method; sodium borohydride reduction method; methanol oxidation; electro-catalytic activity

摘要:以氧化石墨为载体前驱体,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为络合剂,分别采用有机溶胶法和硼氢化钠还原法同时还原氧化石墨烯和氯铂酸制备 Pt/石墨烯(分别简称为 Pt/Gr-OS 和 Pt/Gr-SR).利用 TEM 和 XRD 对所制备催化剂的形貌、粒径大小、粒径分布进行表征和分析,并采用循环伏安法和计时电流法对催化剂的电催化性能进行测试.结果表明,与 Pt/C 催化剂相比,采用上述两种制备方法得到的 Pt/Gr 催化剂分散性都较高,且 Pt/Gr-OS 的分散性优于 Pt/Gr-SR;Pt/Gr-OS 具有较小的粒径、较大的电催化活性比表面积,对甲醇氧化具有较高的电催化性能,分别是 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的 1.7 倍和 3.8 倍,且具有较高的稳定性.

收稿日期:2016-04-23

基金项目:国家自然科学基金项目(U1404201);河南省高校科技创新团队支持计划项目(16IRTSTHN016);郑州轻工业学院校级青年骨干教师培养对象资助计划项目(2013XGGJS007);郑州轻工业学院研究生科技创新基金项目(2015002);郑州轻工业学院大学生科技活动资助项目(2016014)

作者简介:高海丽(1981—),女,河南省周口市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为新能源材料与电催化.

Abstract: Pt/Gr catalysts were prepared via both organic sol method and sodium borohydride reduction method (denoted as Pt/Gr-OS and Pt/Gr-SR, respectively) with graphene oxide (GO) as carrier precursor and chloroplatinic acid with polyvinyl pyrrolidone (PVP) as complexing agent. TEM and XRD were used to characterize the morphology, particle size, and size distribution, and the electro-catalytic performance of the catalysts for methanol oxidation was also investigated by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results showed that compared with Pt/C, the Pt/Gr catalysts obtained by using both of the methods had high dispersion and Pt/Gr-OS had higher dispersion than Pt/Gr-SR; Pt/Gr-OS had smaller particle size, larger electrochemical activity specific surface area, and higher electro-catalytic performance on methanol oxidation. The electro-catalytic performance of Pt/Gr-OS was 1.7 and 3.8 times as those of Pt/Gr-SR and Pt/C catalysts, respectively. In addition, Pt/Gr-OS had higher stability than Pt/Gr-SR and Pt/C.

0 引言

直接甲醇燃料电池(DMFCs)具有能量转换效率高、操作温度低、携带方便、结构简单、燃料来源丰富等优点^[1],近年来备受关注,成为燃料电池研究的方向和热点之一.金属Pt以其优异的催化性能,成为DMFCs阴、阳极催化剂最常用的活性组分,但由于Pt资源稀少、价格高昂,在一定程度上阻碍了DMFCs的商业化进程.因此,减小催化剂粒径、提高其分散性和降低催化剂中Pt载量是目前催化剂研究的重要目标.

载体材料对于催化剂的形貌、粒径分布、粒径大小等有重要影响,所以新型载体的开发是目前研究的热点.除了常见的活性炭载体外,近年来石墨烯以其高导电性、大比表面积等优点^[2],成为燃料电池催化剂的优良载体.目前,研究人员已使用多种方法来制备石墨烯负载Pt基催化剂.笔者在前期研究工作中,采用柠檬酸钠做络合剂,在乙二醇中同时还原 H_2PtCl_6 和氧化石墨烯,制备了Pt/RGO催化剂^[3].Pt/RGO对甲醇氧化的电催化活性和稳定性高于Pt/C和Pt/CNT.H. Q. Ji等^[4]采用电沉积法制备了还原氧化石墨烯负载PdPt催化剂,其在碱性介质中对甲醇氧化有很好的电催化性能.C. C. Kung等^[5]使用硼氢化物还原法制备了

PtRu/3D-Gr,该催化剂对甲醇氧化有优异的催化性能和抗中毒能力.Z. X. Yan等^[6]使用间歇微波加热法制备了碗状石墨烯负载Pt催化剂,其对甲醇氧化的电催化活性和稳定性高于Pt/C.

综上所述,目前可以用来制备Pt/石墨烯(Pt/Gr)的方法很多,但是关于制备方法对Pt/Gr催化剂本身性能的影响之研究报道很少,尤其是有机溶胶法和硼氢化钠还原法对制备的Pt/Gr催化剂的粒径大小、粒径分布、电催化性能等的影响鲜有报道.本文拟以氧化石墨为载体前驱体,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为络合剂,分别采用有机溶胶法和硼氢化钠还原法制备Pt/Gr催化剂,通过分析所制催化剂对甲醇氧化电催化性能的影响,确定催化剂的适宜制备方法,以期得到高性能的Pt/Gr催化剂.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

主要材料:乙二醇、PVP、KOH、无水甲醇、 $NaNO_3$ 和 H_2O_2 ,天津市风船化学试剂科技有限公司产;氯铂酸,沈阳市金科试剂厂产;浓 H_2SO_4 ,洛阳市化学试剂厂产;硼氢化钠, $KMnO_4$,天津市北辰化学试剂有限公司产.所用试剂均为分析纯.Vulcan XC-72碳粉(比表面积 $247\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),美国卡博特公司产;石墨粉(纯度99.9%),青岛恒胜石墨有限公司产.

主要设备:CHI604E 电化学工作站,上海辰华仪器厂;DHG 型鼓风干燥箱,生元仪器有限公司;DZF 型真空干燥箱,北京市永明医疗仪器厂;SHZ-D(Ⅲ) 循环水式真空泵型,巩义市英峪予华仪器厂;KQ-50B 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;TG16-WS 型湘仪离心机,成都英希科技有限公司;AL204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.2 催化剂制备

氧化石墨的制备:氧化石墨的制备与笔者前期工作^[3]中制备氧化石墨的方法相同。所得产物进行冷冻干燥,得到氧化石墨样品。

Pt/Gr 催化剂采用以下两种方法制备。

1) 有机溶胶法制备 Pt/Gr 催化剂:称取 200 mg 氧化石墨放入圆底烧瓶中,然后加入 30 mL 乙二醇,超声均匀后加入适量 PVP,搅拌均匀;向溶液中加入 $0.0386 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯铂酸-乙二醇溶液,然后用 KOH-乙二醇溶液调节反应液使其 $\text{pH} > 10$,于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 6 h 后,进行洗涤抽滤;最后将产物冷冻干燥 24 h,得到 Pt/Gr 催化剂,标记为 Pt/Gr-OS。

2) 硼氢化钠还原法制备 Pt/Gr 催化剂:称取 200 mg 氧化石墨放入烧杯中,加入 30 mL 蒸馏水,超声分散均匀,然后向其中加入适量 PVP,搅拌均匀后向溶液中加入 $0.0386 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯铂酸-乙二醇溶液;接着滴加适量新鲜配置的硼氢化钠水溶液,常温下反应 12 h;待反应完全后,进行洗涤抽滤,直到无 Cl^- 为止;最后将产物冷冻干燥 24 h,得到 Pt/Gr 催化剂,标记为 Pt/Gr-SR。

对比样品 Pt/C 催化剂的制备:以碳粉为载体,采用硼氢化钠还原法制备质量分数为 20% 的 Pt/C 催化剂。

1.3 催化剂表征

XRD 测试:采用 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 辐射,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

样品的形貌和粒径观察在 TEM 上进行,测试电压为 200 kV。样品制备方法:将少量催化剂超声分散到无水乙醇中,然后将悬浮液滴到铜网上,接着在红外灯下烘干。用电感耦合等离子体质谱仪进行催化剂组成测试:称取 1 mg 催化剂溶于 10 mL 的王水中,然后用去离子水将溶液稀释到 0.01 mg/mL 进行 Pt 的含量测试。

1.4 电催化性能评价

电催化性能测试在电化学工作站上进行:称取 2 mg 催化剂样品,分散于 1 mL Nafion 溶液中,然后放入超声波清洗器,使其分散均匀。接着用微型取样器移取 $6 \mu\text{L}$ 溶液,涂在玻碳电极表面,将其在室温下晾干作为测试的研究电极。以铂丝电极作为辅助电极,将 Ag/AgCl 电极作为测试的参比电极。在自始至终通入 N_2 的条件下,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3OH 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中测试催化剂对于甲醇氧化的电催化活性。电催化性能测试在室温条件下进行,扫描的电位范围是 $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$,扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 3 种催化剂的 XRD 分析

图 1 为 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 这 3 种催化剂的 XRD 图。由图 1 可以看出,相比较氧化石墨在 10° 左右的衍射峰, Pt/Gr-OS 和 Pt/Gr-SR 催化剂在 $2\theta = 24^\circ$ 出现了一个宽衍射峰,与文献^[7]报道一致,说明氧化石墨已被还原成石墨烯^[8]。Pt/C 催化剂在 $2\theta = 24.5^\circ$ 有一个明显的 C(002) 衍射峰。3 种催化剂在 2θ 为 $39.7^\circ, 46.5^\circ, 67.7^\circ$ 和 81.1° 处均出现面心立方 (fcc) Pt 的 (111), (200), (220) 和 (311) 衍射峰,说明氯铂酸已被还原成 Pt。与 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 相比, Pt/Gr-OS 的 Pt 衍射峰明显宽化,说明 Pt/Gr-OS 的粒径较小、分散性较高。根据 Pt(220) 衍射峰,用谢乐公式^[8]可以计算出催化

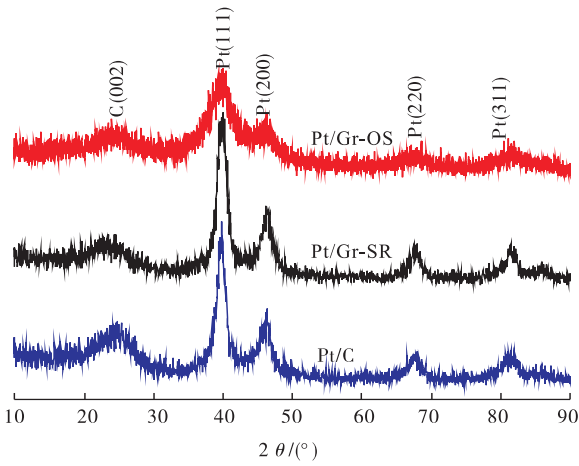


图1 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR and Pt/C catalysts

剂的晶粒大小. Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的平均粒径分别为 2.1 nm, 2.4 nm 和 2.9 nm. 由以上内容可知, 采用有机溶胶法和硼氢化钠还原法都可以同时还原氧化石墨烯和氯铂酸制备 Pt/Gr 催化剂, 但是采用有机溶胶法

制备的催化剂粒径小于硼氢化钠还原法制备的催化剂. 另外, 对比 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 可以看出, 采用同样方法制备的 Pt/C 和 Pt/Gr, 以石墨烯作载体的 Pt 催化剂的粒径和分散性均小于以碳作载体的 Pt 催化剂, 这是由石墨烯的高比表面积与石墨烯和 Pt 的强相互作用引起的^[9]. 由此推断采用有机溶胶法制备的 Pt/Gr 催化剂将具有较高的电催化性能.

2.2 3 种催化剂的 TEM 分析

图2为 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的 TEM 图和相应的粒径分布图. 从图 2a) 和图 2b) 可以看出, Pt/Gr-OS 和 Pt/Gr-SR 中 Pt 纳米粒子都可以均匀地分散在石墨烯表面, 且以石墨烯为载体的 Pt 催化剂的分散性明显高于以碳为载体的催化剂, 这是由于 Pt 纳米粒子和石墨烯载体间具有较强的相互作用^[9], 而这种强相互作用会影响 Pt 的催化性能. 从图 2d) — f) 中可以看出, Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化

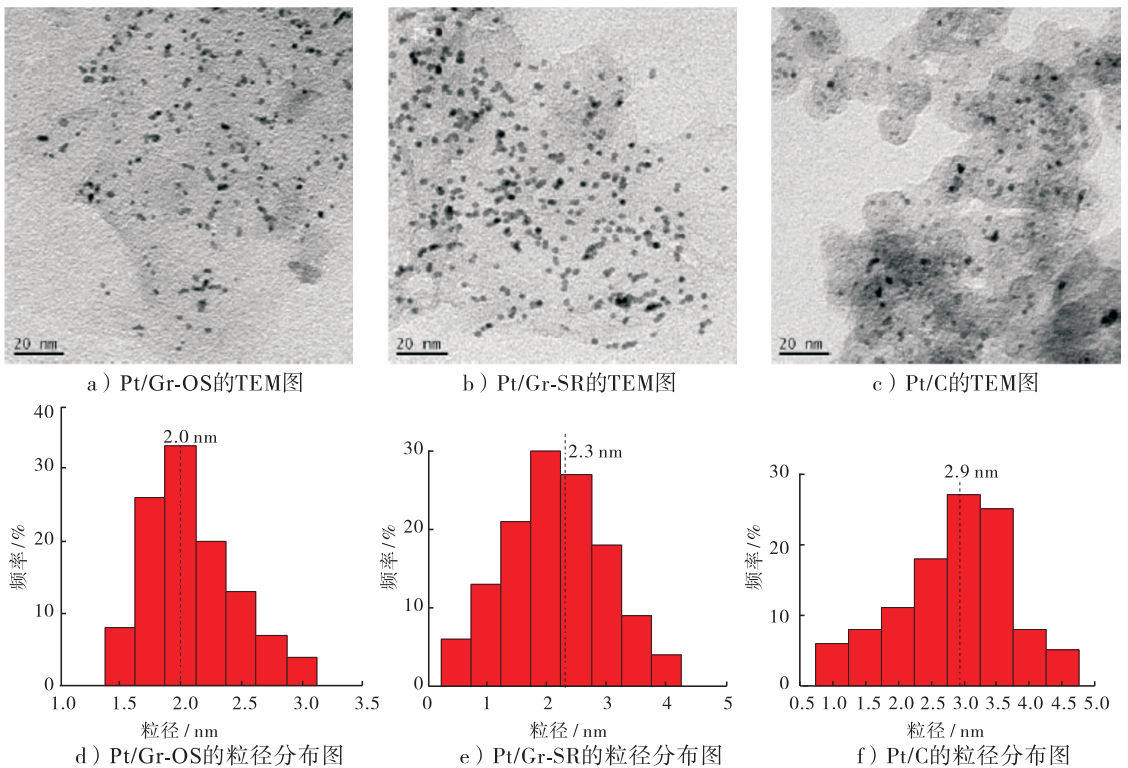


图2 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的 TEM 图和相应的粒径分布图

Fig. 2 TEM images of Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR and Pt/C, and the corresponding particle size distribution

剂的平均粒径分别为 2.0 nm, 2.3 nm 和 2.9 nm, 与 XRD 分析计算的结果几乎一致。

采用 ICP-MS 测试了 3 种催化剂中的 Pt 含量, 得到 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的实际 Pt 负载量分别为 18.7%, 18.3% 和 19.6%, 与理论值相符。

2.3 3 种催化剂的电催化性能分析

图 3 为 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图。3 种催化剂在电位 $-0.20 \sim 0.11 \text{ V}$ 范围内均出现明显的氢吸脱附峰, 其峰值大小分别为 $0.071 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, $0.054 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $0.032 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, 其中, Pt/Gr-OS 的氢吸脱附峰值最大, Pt/C 的氢吸脱附峰值最小。根据下式可计算出催化剂的电化学活性表面积^[10]:

$$ECSA = \frac{Q_H}{0.21 \times m_{\text{Pt}}}$$

式中, Q_H 为所测得的氢的脱附峰面积 ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$), m_{Pt} 是负载到电极表面催化剂的质量/g。由上式计算出 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 的 ECSA 值分别为 $169.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $116.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $75.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见, 3 种催化剂的电化学活性表面积的大小顺序为 Pt/Gr-

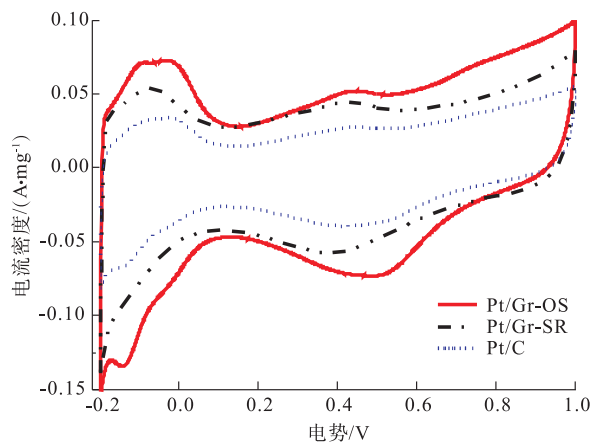


图 3 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR and Pt/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

OS > Pt/Gr-SR > Pt/C。其中 Pt/Gr-OS 的 ECSA 值最大, 分别是 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 的 1.5 倍和 2.3 倍。这是由采用有机溶胶法制备的 Pt/Gr 具有最小的粒径和较好的分散性所致。而 ECSA 值与催化剂的电催化活性有关, 其值越大表明催化剂的电催化活性越高, 由此推断 3 种催化剂的电催化活性顺序是 Pt/Gr-OS > Pt/Gr-SR > Pt/C。

图 4 为 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安图。从图 4 可以看出, 3 种催化剂在 0.65 V 左右均出现较强的正扫峰 (I_f), 在 0.5 V 左右出现反扫峰 (I_b)。一般认为, I_f 是甲醇氧化峰, 而 I_b 是中间产物 CO_{ad} 氧化峰^[11]。Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的 I_f 值分别为 $0.38 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, $0.22 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $0.10 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, 其中 Pt/Gr-OS 催化剂对甲醇氧化峰的峰电流最大, 分别是 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的 1.7 倍和 3.8 倍, 因此 Pt/Gr-OS 催化剂对甲醇氧化的电催化活性较高。另外, Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和

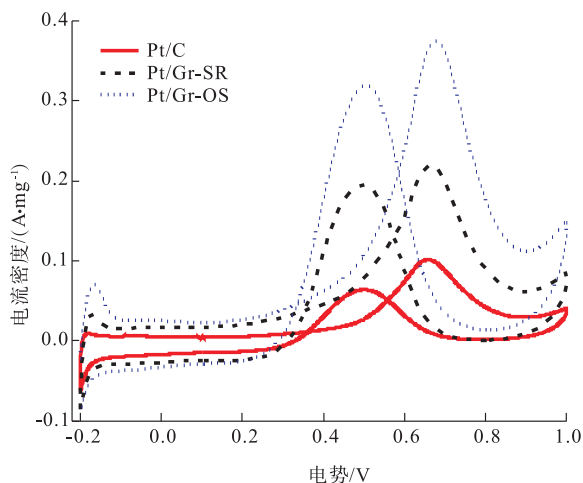


图 4 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR and Pt/C catalysts in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

Pt/C 催化剂对甲醇氧化电催化的起始电位分别为 0.15 V, 0.17 V 和 0.20 V. 与 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂相比, Pt/Gr-OS 催化剂对甲醇氧化的起始电位分别负移了 20 mV 和 50 mV, 表明 Pt/Gr-OS 催化剂对甲醇氧化具有较高的电催化性能. 3 种催化剂对甲醇氧化的电催化活性的大小顺序为 Pt/Gr-OS > Pt/Gr-SR > Pt/C, 与其 ECSA 值顺序一致. 这是由于 Pt/Gr-OS 催化剂具有最小的粒径和较好的分散性, 能提供较多的 Pt 活性位进行甲醇氧化反应, 所以其电催化性能较好.

2.4 3 种催化剂的稳定性能分析

为了评价催化剂的稳定性, 采用计时电流法测试了催化剂在 0.6 V 条件下对甲醇氧化的计时电流曲线, 结果见图 5. 由图 5 可以看出, 测试开始阶段, Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的电流密度都急剧下降, 这是由于催化剂被甲醇氧化反应的中间产物所毒化^[12], 然后随

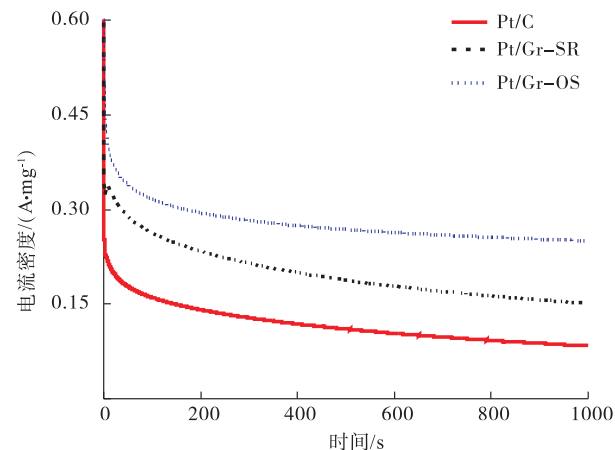


图 5 Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂
0.6 V 条件下在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中
对甲醇氧化的计时电流曲线

Fig. 5 Chronoamperometry curves of methanol
oxidation on Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR and Pt/C catalysts
at 0.6 V in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 CH_3OH solution

着时间的延长逐渐趋于稳定. Pt/Gr-OS 催化剂在整个测试过程中的电流密度明显高于 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂. Pt/Gr-OS, Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂在 1000 s 处的稳定电流密度值分别 $0.25 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, $0.15 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $0.08 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, 说明采用有机溶胶法制备的催化剂具有较高的稳定性, 也表明以石墨烯作载体的 Pt 催化剂稳定性高于以碳作载体的 Pt 催化剂.

3 结论

本文以氧化石墨为载体前驱体, PVP 为络合剂, 分别采用有机溶胶法和硼氢化钠还原法同时还原氧化石墨烯和氯铂酸, 成功制备了催化剂 Pt/Gr-OS 和 Pt/Gr-SR. 与作为对照的 Pt/C 催化剂相比, 采用上述两种制备方法得到的催化剂分散性都较高, 且 Pt/Gr-OS 催化剂的分散性优于 Pt/Gr-SR 催化剂; Pt/Gr-OS 催化剂具有较小的粒径、较大的电化学活性比表面积, 从而对甲醇氧化具有较高的电催化性能, 分别是 Pt/Gr-SR 和 Pt/C 催化剂的 1.7 倍和 3.8 倍, 且具有较高的稳定性. 这表明, 以 PVP 为络合剂的有机溶胶法是制备石墨烯载 Pt 催化剂的有效方法, 可减小 Pt 的粒径、提高分散性, 从而使 Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化具有较高的电催化性能.

参考文献:

- [1] LEE Y H, LEE G, SHIM J H, et al. Monodisperse PtRu nanoalloy on carbon as a high-performance DMFC catalyst [J]. Chem Mater, 2006, 18 (18): 4209.
- [2] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. Nature Mater, 2007, 6(3): 183.
- [3] 高海丽, 李小龙, 贺威, 等. 一步法制备还原态氧化石墨烯载铂纳米粒子及其对甲醇氧化的电催化性能 [J]. 物理化学学报, 2015, 31 (11): 2117.

- [4] JI H Q, LI M G, WANG Y L, et al. Electrodeposition of graphene-supported PdPt nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity [J]. *Electrochem Commun*, 2012, 24: 17.
- [5] KUNG C C, LIN P Y, XUE Y, et al. Three dimensional graphene foam supported platinum-ruthenium bimetallic nanocatalysts for direct methanol and direct ethanol fuel cell applications [J]. *J Power Sources*, 2014, 256: 329.
- [6] YAN Z X, HE G Q, JIANG Z F, et al. Mesoporous graphene-like nanobowls as Pt electrocatalyst support for highly active and stable methanol oxidation [J]. *J Power Sources*, 2015, 284: 497.
- [7] WANG X M, LIAN J, WANG Y. The effect of Sn on platinum dispersion in Pt/graphene catalysts for the methanol oxidation reaction [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(26): 14288.
- [8] ENSAFI A A, JAFARI-ASL M, REZAEI B. A new strategy for the synthesis of 3-D Pt nanoparticles on reduced graphene oxide through surface functionalization, application for methanol oxidation and oxygen reduction [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 130: 397.
- [9] GEORGAKILAS V, GOURNIS D, TZITZIOS V, et al. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles [J]. *J Mater Chem*, 2007, 17(26): 2679.
- [10] ZHOU Y K, HE B L, ZHOU W J, et al. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(2): 257.
- [11] PRABHURAM J, MANOHARAN R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid [J]. *J Power Sources*, 1998, 74(1): 54.
- [12] GAO H L, LIAO S J, LIANG Z X, et al. Anodic oxidation of ethanol on core-shell structured Ru@PtPd/C catalyst in alkaline media [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(15): 6138.