

直接甲醇燃料电池关键材料的表面改性及其研究进展

何璧, 聂明, 李庆, 刘晓卫, 杜胜娟, 周倩,
廖羽佳, 王宏煜, 袁宇, 刘其阳, 李欢, 唐彬彬

(西南大学 材料与能源学部, 重庆 400715)

摘要: 直接甲醇燃料电池(DMFC)由于结构简单、能量密度大、无污染等优点,已经成为近年来国内外研究的热点之一。简要介绍了直接甲醇燃料电池的原理,重点概述了阳极催化剂和电解质膜这两个决定电池性能的关键材料的表面改性及其研究进展。介绍了提高直接甲醇燃料电池阳极催化剂催化活性的各种改性技术,如通过离子溅射法、分子束法等传统物理方法对电极表面进行修饰,在电极材料中掺杂对甲醇催化活性较好的纳米材料等。此外,还介绍了基于降低甲醇渗透率的 Nafion 膜改进技术,如通过等离子体蚀刻法等物理手段对膜表面进行改性,掺杂阻醇性能较好的无机化合物等。并介绍了几种具有应用前景的新型替代膜,如接枝膜、共混膜等。最后对直接甲醇燃料电池的发展应用进行了展望。

关键词: 表面改性; 阳极催化剂; 质子交换膜; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)03-0144-08

Research Progress and Surface Modification in Key Materials of Direct Methanol Fuel Cells

HE Bi, NIE Ming, LI Qing, LIU Xiao-wei, DU Sheng-juan, ZHOU Qian,
LIAO Yu-jia, WANG Hong-yu, YUAN Yu, LIU Qi-yang, LI Huan, TANG Bin-bin

(Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: Objective Direct methanol fuel cells (DMFC) have become the domestic and international research focus in recent years due to its many advantages, such as simple structure, high energy density and pollutionlessness. This paper reviewed the principle of DMFC and the study process of anode catalyst and proton exchange membrane was emphatically elaborated. The details in modification of the anode catalyst for improving its catalytic activity were introduced, for example, the modification of the electrode surface by physical methods such as ion sputtering and molecular beam method, and modification of the electrode material by

收稿日期: 2014-03-19; 修订日期: 2014-04-29

Received: 2014-03-19; Revised: 2014-04-29

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(201210635100, 201323003); 教育部基本科研业务费重点项目(XDJK2013B018); 重庆市自然科学基金重点资助项目(cstc2012jjB5011); 重庆市首批高等学校青年骨干教师资助计划(102060); 教育部基本科研业务项目学生项目(XDJK2014D001); 重庆木兰环保工程有限公司科技开发项目(2013039)

Fund: National Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship (201210635100, 201323003); Fundamental Research Funds for the Central Universities (XDJK2013B018); The authors gratefully acknowledge the support by the Project Supported by Chongqing City Natural Science Foundation of China (cstc2012jjB5011); Chongqing City Foundation for University Young Key Teachers (102060); Fundamental Research Funds for the Central Universities of the Students (XDJK2014D001); Technology Development Project of Chongqing Mulan Environment Protection Engineering Co. Ltd(2013039)

作者简介: 何璧(1989—), 江苏淮安人, 硕士, 主要研究方向为燃料电池新型催化材料的制备。

Biography: HE Bi(1989—), from Huaian, Jiangsu, Master, Research focus: preparation of catalytic materials for fuel cells.

doping with nanomaterials of higher methanol catalysis activity. Emphasis was laid on the studies on both Nafion membranes and the substitutes to remarkably reduce the methanol permeability, such as the modification over the membrane surface by physical means of plasma etching, and by doping with some methanol-resistant inorganic compounds. Several promising alternative membranes were introduced, such as the grafted membranes and blended membranes. Finally, the outlook of DMFC was proposed.

KEY WORDS: direct methanol fuel cell (DMFC); anode catalyst; proton exchange membrane

近年来,直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell,简称 DMFC)吸引了国内外学者越来越大的兴趣,在汽车及小型电动车领域的应用已经取得了很大的进展^[1]。在已知的燃料当中,甲醇是一种最有前景的有机燃料之一,与氢气等气体燃料相比,更易于储存和运输,并且能量密度较高,价格便宜^[2-3]。DMFC被认为是一种理想的便携式电源之一,在民用、军事、交通器用等领域具有宽广的发展前景和庞大的市场潜能^[4]。

尽管有关 DMFC 的研究已经取得了显著的成就,但是离大规模商业化还有一定的距离。阻碍 DMFC 发展应用的主要原因是,阳极甲醇的电催化活性低和甲醇渗透造成阴极混合电位影响电池性能^[5]。故一方面,可以对现有材料进行表面改性,比如提高阳极催化剂的真实比表面积,增加表面活性点,提高对甲醇的电化学活性;或者通过物理或化学方法对 Nafion 膜进行表面处理,使其具有阻醇性能。另一方面,可以对新材料进行研究与开发。

1 面临的主要问题及其解决办法

1.1 阳极催化剂

目前,限制 DMFC 推广的一个重要因素在于常温下甲醇在阳极表面的氧化迟缓,电催化活性较低^[6-7]。此外,甲醇及其氧化产生的某些吸附性较强的中间物在贵金属催化剂表面能够不断地积累,导致催化剂中毒,使甲醇氧化电流衰减迅速^[8-9]。负载在碳纤维纸或者其他石墨碳上的贵金属合金被认为是甲醇催化活性最高的催化剂^[10]。

1.1.1 非 Pt 基催化剂

目前广泛研究的甲醇电极催化剂主要是以碳载 Pt 为基础的二元或多元合金催化剂,此外,国内外学者也研究了一些非 Pt 基催化剂,主要种类见表 1。

对非 Pt 基催化剂的研究并不多见,主要是因为与 Pt 基催化剂相比,大多数的非 Pt 基催化剂对甲醇

表 1 非 Pt 基金属催化剂
Tab.1 The non-Pt metal catalysts

催化剂	相对于 Pt 的催化活性	特点
PdRu	0.8	抗 CO 毒化
PdCo	0.3	耐醇性
CoN ₄	0.8	较好的选择性
CoW	0.36	抗腐蚀性

的氧化活性和稳定性还远不能令人满意。Rebello 等^[11]通过热分解法制备了两种过渡金属氧化物 Ni-MnO_x 和 Fe-MnO_x,并测试了它们对甲醇氧化的催化活性。结果表明,在相同条件下,制得的 Ni-MnO_x 对甲醇的催化氧化性能明显高于 Fe-MnO_x;并且不同的焙烧温度会显著影响其催化性能,在 450 ℃焙烧温度下制得的 Ni-MnO_x 对甲醇氧化的催化活性最好,但与 Pt 基合金相比,其对甲醇的氧化速率还较为缓慢。

研究表明,有些金属碳化物,如钨碳化物、钼碳化物,能够有效地促进甲醇的氧化。Zellner 等^[12]通过电化学方法测试了 WC 催化甲醇氧化的性能,研究结果表明,在制得的 WC 表面,甲醇容易解离形成 CH₃O,且 WC 在高温下具有较高的催化稳定性。一般而言,工业上主要采用粉末冶金法来制备金属碳化物,即将金属、金属氧化物或金属氢化物以及一定量的碳在充满保护性气氛或者还原性气氛的炉中进行反应。目前研究人员开发了许多制备 WC 的新方法,但这些方法大多制备成本高、过程冗繁、耗时且所制得的产品纯度不高,比表面积小,不适合作为催化剂。本课题组采用交替微波加热法制备出了纳米尺寸的 WC。微波加热技术具有升温快、可控制和加热均匀等特点,课题组采用该技术制备了 WC 增强的多元复合 AuPd-WC/C 催化剂,制得的催化剂颗粒大小在纳米级,具有较大的比表面积。在含有 1 mol/L 甲醇的 1 mol/L KOH 水溶液中测试了 AuPd-WC/C 催化剂和 Pt/C 催化剂对甲醇的氧化性能,如图 1 所示。与商业 Pt/C 催化剂相比, AuPd-WC/C 复合催化剂具有更大的氧化峰电流,其峰电流密度为 78 mA/cm²,比 Pt/C

催化剂提高近 40 mA/cm^2 , 作为氧化甲醇的催化剂具有更好的催化活性与稳定性^[13]。本课题组对阳极催化剂的研究思路, 一方面是研究新型的金属碳化物作为催化剂载体, 选择 WC 作为载体, 主要是因为相对 C 而言, WC 不容易被腐蚀, 对甲醇有一定的催化能力, 并且比较便宜; 另外一方面是选择与 Pt 具有相似催化性能的过渡贵金属元素 (如 Au, Pd 等), 通过复合两种或两种以上的过渡金属, 形成具有较好协同作用的多元复合催化剂, 提高其对甲醇的催化活性。

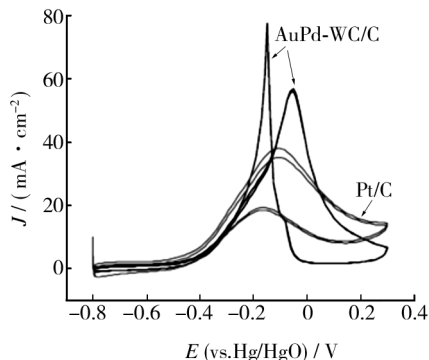


图1 甲醇氧化 AuPd-WC/C 和 Pt/C 电催化剂的循环伏安图
Fig.1 Cyclic voltammograms of the alcohol oxidation on AuPd-WC/C and Pt/C electrocatalysts

1.1.2 传统物理方法修饰电极表面

为了增强 Pt 基催化剂对甲醇的催化活性, 往往通过一些物理方法对催化剂的表面进行修饰, 从而增加其表面活性点, 进一步提高催化剂的电催化活性。传统的物理方法主要有离子溅射法、分子束外延法、离子束法等, 主要是通过向电极表面注入催化特性良好的元素, 来实现对电极表面的修饰。此类方法的优点是: 得到的镀层纯度较高, 而且膜层间的结合力也比较好, 能够得到均匀的、较大表面积薄膜, 有较广的应用范围。其缺点在于: 对设备要求较高, 很难进行工业化生产, 过程也比较复杂, 得到的镀层也仅仅是单一组分, 没有较高的电催化活性。

1.1.3 Pt 基二元催化剂

对催化材料的大量研究表明, 过渡金属形成的合金, 其合金成分之间能够具有较好的协同作用, 对甲醇的氧化具有优越的性能。根据 Brewer-Engel 价键理论^[14], 当合金是由两种或两种以上的过渡金属 (其中一类存在空的或半充满的 d 轨道, 另一类存在成对但不容易成键的 d 电子) 形成时, 将会显示出很好的电催化协同作用。

在众多的 Pt 基二元催化剂中, Pt-Ru 催化剂是研

究最多, 也是最为成熟的二元催化剂之一^[15-17], Ru, Sn, W, Mo 等作为共催化剂对甲醇在 Pt 表面的氧化有很高的催化活性^[18-21]。Pt-Sn 是仅次于 Pt-Ru 的二元催化剂, 但是对于 Sn 的沉积方式、助催化作用等目前都存在着争议, 我们更倾向于认为其主要是通过电子效应来实现催化作用的^[22-23]。600 s 计时电流法测试结果表明, Pt₅₀Ru₅₀/C 和 Pt/C 的电流密度分别为 18.8 A/g 和 2.74 A/g , 其衰减率 (相对其最高电流密度) 分别为 39.7% 和 86%, 这说明制得的 Pt₅₀Ru₅₀/C 的催化活性和稳定性远高于商业 Pt/C 催化剂。但是 Pt-Ru 等二元催化剂随着 DMFC 长时间的运转, 其稳定性和活性都会有所降低^[24]。这可能是由于复合的单一金属在强电解质中易于流失, 反应的中间产物不断积累等原因造成的。

金属 W 能够有效地促进甲醇在 Pt 表面的电催化氧化。一般认为, 这是因为 W 的氧化态 (WO_x) 能够在催化剂表面迅速转变, 大大增加电极表面的含氧基团, 在反应过程中易形成 H_xWO_3 , 可以实现质子的迅速转移。Shukla 等^[25]研究了 Pt_x-WO₃/C 对甲醇的催化氧化性能, 结果表明, 当催化剂中 Pt 与 W 的原子比为 3:1 时, 制得的催化剂对甲醇的催化氧化活性最好。

1.1.4 Pt 基三元以及多元催化剂

目前的研究重点是, 在 Pt-Ru 基础上再添加其它组分以改变催化剂的表面结构, 从而提高催化剂的活性和稳定性^[26], 如 Pt-Ru-W, Pt-Ru-Co, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-Os 等体系, 其中的某些催化剂表现出了比 Pt-Ru 更好的催化性能^[27-28]。Claude Lamy 等^[29]通过电化学沉积法制备了一系列 Pt-Ru-M 三元合金催化剂, 并测试了它们的催化氧化性能, 如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 在 0.1 mol/L 高氯酸和 1.0 mol/L 甲醇溶液中, Pt-Ru-Mo 三元催化剂对甲醇催化氧化性能更为优异。该催化剂的表面粗糙度小, 厚度也容易控制。在 450 mV 下, Pt-Ru-Mo 催化甲醇的氧化峰电流密度为 4.2 mA/mg , 与传统的 Pt-Ru 二元催化剂相比, 提高了近 2 个数量级。这是由于 Mo 的加入使得金属间的协同效应可以很好地将电子效应和双功能效应相结合, 而且一定程度上还会产生氢溢流效应。反应式为: $\text{MoO}_x + \text{Pt-H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{HMoO}_x + \text{Pt}$ 。MoO_x 在酸性介质中具有较好的稳定性和导电性, 已被广泛应用到阳极催化剂改性的研究当中。

以 PtRuOsIr^[30] 和 PtRuSnW^[31] 为代表的四元催化剂是近年来较为新颖的 DMFC 阳极催化剂, 利用此类

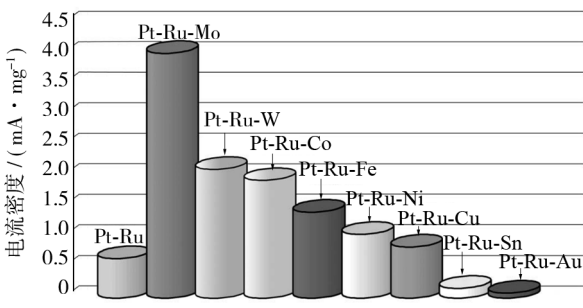


图2 不同种类的三元 Pt 基合金催化剂在 450 mV 下的氧化电流

Fig. 2 Oxidation current at the potential of 450 mV on different platinum-based ternary electrocatalysts

催化剂得到的半电池实验结果比同样条件下 PtRu 催化剂更好。

1.1.5 其它类型 Pt 基催化剂

金属 Pt 及 Pt 基合金催化剂表面生成的金属氧化物导电性较低,且耐酸或者耐碱性较差,故研究其他类型的 Pt 基催化剂很有必要^[32]。勾华等^[33]研究了稀土多金属氧酸盐 Na₁₃[Yb(TiW₁₁O₃₉)₂]·xH₂O 对铂电极表面修饰的影响,通过与裸铂电极的催化性能进行比较,发现加入多金属氧酸盐后,修饰电极对甲醇的催化活性要高得多,是商业催化剂的 4 倍。这可能是多金属氧酸盐能够在较低电势下吸附活性氧,加速了复合电极表面的中间产物 CO_{ad}氧化成 CO₂,促进了氧化反应的进行。

除了金属及其氧化物掺杂改性外,非金属的掺杂也是极为有效的改性方式之一。其中,对 B, N, P 等非金属元素的研究是近年来的研究热点^[34—35]。以 P 掺杂的多壁碳纳米管(MCNTs)作为 Pt 的催化剂载体,同未掺杂的催化剂相比,Pt/P-MCNTs 复合催化剂对甲醇的氧化具有更好的催化活性和稳定性^[36]。这是由于通过掺杂非金属元素,可以改变载体的结构,从而影响金属 Pt 的晶格或电子转移,能够改变反应中间产物的吸附方式,降低粒子的粒径,有效提高催化剂的利用率。

1.2 质子交换膜

DMFC 研究中另外一个尚未解决的问题是甲醇渗透量较大。目前使用的质子交换膜不能较好地阻止甲醇向阴极板进行渗透,不仅造成燃料的浪费,而且在阴极产生混合电位,导致电池效率下降^[37]。同时,系统反应产生的热量也促进了甲醇向阴极板的渗

透。

1.2.1 全氟磺酸膜

目前全氟膜已经实现商业化批量生产,应用也最为广泛,主要有美国杜邦公司生产的 Nafion 系列膜,日本旭化成公司生产的 Aciplex 膜以及美国道尔公司生产的 Dow 膜等,其中生产规模最大、应用性最强的是 Nafion 系列膜,其分子结构如图 3 所示^[38]。可以看到,Nafion 膜主要由疏水性的骨架以及大量的亲水性磺酸基团构成,通常来说,C—F 的键能要远远高于 C—H 键能,这也使得全氟磺酸膜具有较好的热稳定性和化学稳定性。但由于甲醇渗透问题以及高昂的成本^[38],DMFC 的发展受到了极大的制约。

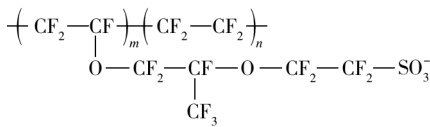


图3 Nafion 膜的分子结构式

Fig. 3 Membrane material molecular structure of Nafion

为了降低甲醇的渗透率以提高燃料的转化效率,对 Nafion 膜的研究成为了 DMFC 发展应用中一个非常重要的课题。目前主要通过以下几个方面进行解决:

- 1) Nafion 膜本身的改性。通过物理或者化学方法对 Nafion 膜表面进行改性,降低甲醇在质子膜中的扩散系数,可以有效阻隔甲醇分子到达阴极。由于质子能通过 Au, Pd 等金属内部到达阴极区,而甲醇不能透过,故可以通过等离子蚀刻法在 Nafion 膜表面修饰一层贵金属膜^[39]。Tricoli^[40]用 Cs⁺ 对 Nafion 膜进行修饰,结果发现其甲醇渗透率降低了很多,这是因为 Cs⁺ 可以替代膜中一部分的 H⁺, 其较大的离子半径和较强的憎水性可以有效地抑制膜的溶胀作用,通过对通道内部的作用来阻隔甲醇的渗透。L. J. Hobson 等^[41]通过低能电子束轰击法改变 Nafion 膜的表面结构,形成了厚度约为 1.5 μm 的阻醇薄层,形成的薄层传输通道变窄,能够阻止较大的甲醇分子渗透。
- 2) 无机/有机复合膜。可以在 Nafion 膜表面微孔中加入一些亲水性较好的无机化合物,如二氧化钛、二氧化硅、二氧化锆、杂多酸等^[42—43],不仅可以保持膜的润湿性,还可以改变物质传输通道的直径,既提高了质子电导率,又降低了甲醇在 Nafion 膜中的渗透率。Kima 等^[44]用聚苯乙炔(PPV)对 Nafion 膜进行修饰,结果发现,该修饰膜的甲醇渗透率随着前驱液

PPV 浓度升高而大幅度降低,远小于未修饰的 Nafion 膜。此外,还可以在 Nafion 膜靠近阳极一侧的表面修饰一层聚合物膜。Smit 等人^[45]电沉积一层聚吡咯在 Nafion 膜的表面与微孔中,由于聚吡咯自身具有催化氧化甲醇的性能,故进一步阻止了甲醇的渗透。

1.2.2 非氟的质子交换膜

针对全氟磺酸膜存在的问题,研究人员开发了许多非全氟化质子交换膜,如磺化聚醚砜、磺化聚苯醚酮、磺化聚酰亚胺等,其中磺化聚醚砜膜因具有优良的化学稳定性和低的甲醇渗透率而成为国内外研究的热点。非氟的质子传导聚合物膜虽然具有一定的阻醇功能,但本身没有质子传导能力,必须通过磺酸化或者掺杂小分子传导质子,提高其质子传导率、稳定性以及使用寿命^[46]。张守海等^[47]通过后磺化法制备了磺化含侧苯基杂萘联苯聚醚砜(SPPEs-P)膜,发现其拉伸强度能够达到 40 MPa 以上,与 Nafion-117 膜相比,具有较低的甲醇渗透系数以及较高的质子电导率。

质子交换膜发展的另外一个方向是开发无氟化质子交换膜,也就是碳氢聚合物膜,其本身没有质子传导能力,必须通过质子化处理来提高其电导率。为了进一步降低成本,一般选择在具有高稳定性的聚合物上引入一些强酸的基团,最具代表性的是在聚苯并咪唑(PBI)上引入 H_3PO_4 。Savinell 等^[48]将制成的 PBI 膜浸入高浓度的磷酸溶液中进行酸处理,之后再压制成膜。制得的膜具有良好的电导性、耐高温性、抗氧化性等特点,与 Nafion 膜相比,其电渗透系数很低,几近为零,具有较低的甲醇渗透率。

1.2.3 新型替代膜

为解决甲醇渗透量较大的问题,科研人员们还着眼于寻找 Nafion 膜的新型替代膜,即开发既有较高质子电导率,又能有效降低甲醇渗透率的替代膜。然而通常来说,这两者是相互矛盾的,一般膜的导电性好,其透过选择性往往比较差,反之亦然。

接枝膜是指通过辐射接枝法或等离子体法等对膜的表面结构以及内部通道进行改性,从而改善含水率和质子电导率,可以有效地降低 EW 值(1 mol 磺酸基团的树脂质量)和甲醇的渗透率等^[49]。Arico 等^[50]研究用等离子体法将苯乙烯接枝到微孔聚丙烯膜中,与用 γ 射线的辐射接枝法相比,不仅基底膜的表面,甚至在孔内都被接入苯乙烯。通过一段时间的磺化,这种接枝膜的质子电导率略低于 Nafion-117 膜,对甲醇的渗透性远小于 Nafion-117 膜。

近年来,对全陶瓷质子交换膜的研究也取得了不小的进展。潘牧等^[51]完成了磷钨酸(HPW)和氧化硅的超分子静电自组装,其中 HPW 为导电的负离子,实现了在无机陶瓷孔壁中形成有序的质子通道,在较高温度、完全不增湿条件下具有较高的电导率。

共混质子交换膜具有较好的质子电导性、阻醇性以及材料共混的稳定性。通过共混质子电导率、甲醇渗透率都较低的聚偏氟乙烯与质子电导率很高的聚苯乙烯磺酸,得到的膜质子电导率虽然比 Nafion 膜要低,但有效降低了甲醇渗透率。

其他替代膜,如 POP 膜、离子交联聚合物膜等,目前都存在不少问题,限制了其应用于 DMFC 中。

2 结语

目前对 DMFC 阳极催化剂的研究,除了寻找新的阳极催化剂体系以外,对 Pt 基催化剂的表面改性以及 Pt 基二元、多元合金催化剂的制备也是国内外主要的研究方向。一方面,寻找新型非 Pt 催化剂以降低 Pt 的用量,从而大幅降低成本,真正使得直接甲醇燃料电池能够实现商业化;另一方面,对 Pt 基催化剂进行表面修饰以及掺杂改性,以提高其催化活性和稳定性。提高质子交换膜的质子电导性与阻醇性是合成与改性的基本方向,主要包括对 Nafion 膜本身的改性以及掺杂改性、开发新型替代膜等,诸如此类的研究报道很多,但是关于膜耐久性的研究却显得不足,尤其是关于膜的抗氧化性的问题。在 DMFC 长期运行的过程中,一般会有中间产物 H_2O_2 的形成,其较强的氧化性对膜的性能会产生不利的影响,故在以后的工作中应侧重于此方面的研究。

综上所述,提高阳极催化剂对甲醇的催化活性及降低质子交换膜的甲醇渗透量依然是 DMFC 发展应用中很重要的问题。随着关键问题的解决及成本的大幅降低,在今后的几十年将是 DMFC 商业化、产业化的重要发展时期,预计其将首先在小型电动车、移动电源以及军用移动性设备等领域得到应用。随着世界各国在政策上、资金上对其商业化给予的极大支持以及研究者们不懈努力,直接甲醇燃料电池在日常生活中的大规模应用将不再遥远。

参考文献

[1] 刘卫锋,唐倩,衣宝廉,等. 燃料电池阴极催化剂的研究

- 进展[J]. 电源技术, 2002, 26(6): 457—461.
- LIU Wei-feng, TANG Qian, YI Bao-lian, et al. Research Progress on Cathode Electrocatalyst for Fuel Cells[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(6): 457—461.
- [2] MARTINEZ-HUERTA M V, RODRIGUEZ J L, TSIOUVARAS N, et al. Novel Synthesis Method of CO-Tolerant PtRu-MoO_x Nanoparticles: Structural Characteristics and Performance for Methanol Electrooxidation[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(13): 4249—4259.
- [3] 佟浩, 张艳玲, 朱佳佳, 等. Au/Si 载体负载单层 Pt 催化剂的制备及其电催化性能的研究[J]. 化学学报, 2012, 70(10): 1159—1165.
- TONG Hao, ZHANG Yan-ling, ZHU Jia-jia, et al. Preparation of Mono-layer Pt Catalyst Supported on Au/Si and Its Electrochemical Properties[J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(10): 1159—1165.
- [4] 罗远来, 梁振兴, 廖世军. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂研究进展[J]. 催化学报, 2010, 31(2): 141—149.
- LUO Yuan-lai, LIANG Zhen-xing, LIAO Shi-jun. Recent Development of Anode Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(2): 141—149.
- [5] 刘建国, 衣宝廉, 魏昭彬. 直接甲醇燃料电池的原理、进展和主要技术问题[J]. 电源技术, 2000, 25(5): 363—366.
- LIU Jian-guo, YI Bao-lian, WEI Zhao-bin. Principles, Progress, and Technical Problems of Direct Methanol Fuel Cells[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2000, 25(5): 363—366.
- [6] ZHU Jing, CHENG Fang-yi, TAO Zhan-liang, et al. Electrocatalytic Methanol Oxidation of Pt_{0.5}Ru_{0.5-x}Sn_x/C ($x=0 \sim 0.5$) [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 112: 6337—6345.
- [7] JEON M K, DAIMON H, LEE K R, et al. CO Tolerant Pt/WC Methanol Electro-oxidation Catalyst[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 2692—2695.
- [8] WU Yan-ni, LIAO Shi-jun, GUO Hai-fu, et al. High-performance Pd-PtRu/C Catalyst for the Anodic Oxidation of Methanol Prepared by Decorating Pd/C with a PtRu Shell[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 66—71.
- [9] WANG Yu-sheng, YANG Shin-yi, LI Shin-ming, et al. Three-dimensionally Porous Graphene-carbon Nanotube Composite-supported PtRu Catalysts with an Ultrahigh Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87: 261—269.
- [10] MCNICOL B D, RAND D A, WILLIAMS K R. Direct Methanol-air Fuel Cells for Road Transportation[J]. Journal of Power Sources, 1999, 83(1): 15—31.
- [11] REBELLO J S, SAMANT P V, FIGUEIREDO J L, et al. Enhanced Electrocatalytic Activity of Carbon-supported MnO_x/Ru Catalysts for Methanol Oxidation in Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(1): 36—40.
- [12] ZELLNER M B, CHEN J G. Surface Science and Electrochemical Studies of WC and W₂C PVD Films as Potential Electrocatalysts[J]. Catalysis Today, 2005, 99(3): 299—307.
- [13] 聂明, 曾志军, 李庆, 等. AuPdPt-WC/C 复合氧还原催化剂的制备与表征[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(6): 1—5.
- NIE Ming, ZENG Zhi-jun, LI Qing, et al. Preparation and Characterization of an AuPdPt-WC/C Composite Catalyst[J]. Journal of Southwest University(Natural Science Edition), 2013, 35(6): 1—5.
- [14] JAKI M M. Electrocatalysis of Hydrogen Evolution in the Light of the Brewerengell Theory for Bonding in Metals and Intermetallic Phases Electrochim [J]. Electrochim Acta, 1984, 29(11): 1539—1550.
- [15] ZHOU Chun-mei, PENG Feng, WANG Hong-juan, et al. Development of Stable PtRu Catalyst Coated with Manganese Dioxide for Electrocatalytic Oxidation of Methanol[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 1210—1213.
- [16] GODOI D R M, PEREZ J, VILLULLAS H. Effects of Alloyed and Oxide Phases on Methanol Oxidation of Pt-Ru/C Nanocatalysts of the Same Particle Size[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 8518—8525.
- [17] WANG De-li, ZHUANG Lin, LU Jun-tao. An Alloying-degree-controlling Step in the Impregnation Synthesis of PtRu/C Catalysts[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 111: 16416—16422.
- [18] WU G, SWAIDAN R, LI D, et al. Enhanced Methanol Electro-oxidation Activity of PtRu Catalysts Supported on Heteroatom-doped Carbon[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(26): 7622—7629.
- [19] MPOURMPAKIS G, ANDRIOTIS A N, VLACHOS D G. Identification of Descriptors for the CO Interaction with Metal Nanoparticles[J]. Nano Letters, 2010, 10: 1041—1045.
- [20] 史国玉, 王宗花, 夏建飞, 等. 电化学合成 PtCo/石墨烯复合催化剂及对甲醇的电催化氧化[J]. 化学学报, 2013, 71(2): 227—233.
- SHI Guo-yu, WANG Zong-hua, XIA Jian-fei, et al. Electrochemical Deposition of Graphene Supported PtCo Composite Catalysts for Electrocatalytic Methanol Oxidation[J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(2): 227—233.
- [21] WAKISAKA M, MITSUI S, HIROSE Y, et al. Electronic Structures of Pt-Co and Pt-Ru Alloys for CO-tolerant Anode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by EC-

- XPS[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 23489—23496.
- [22] WASMUS S, KUVER A. Methanol Oxidation and Direct Methanol Fuel Cells: A Selective Review[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 461(1): 14—31.
- [23] 周颖华, 岑树琼, 李则林, 等. 电沉积三维多孔 Pt/SnO₂ 薄膜及其对甲醇的电催化氧化[J]. 化学学报, 2007, 65(23): 2669—2674.
- ZHOU Ying-hua, CEN Shu-qiong, LI Ze-lin, et al. Electrodeposition of Pt/SnO₂ Films with Three-dimensional Pores for Electrocatalytic Oxidation of Methanol[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(23): 2669—2674.
- [24] MARTINEZ-HUERT M V, RODRIGUEZ J L, TSIOUVARAS N, et al. Novel Synthesis Method of CO-tolerant PtRu-MoO_x Nanoparticles; Structural Characteristics and Performance for Methanol Electrooxidation[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 4249—4259.
- [25] SHUKLA A K, RAVIKUMAR K. Methanol Electrooxidation on Carbon-supported Pt-WO_{3-x} Electrodes in Sulphuric Acid Electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25: 528—532.
- [26] YE Wei-chun, KOU Huan-huan, LIU Qin-ze, et al. Electrochemical Deposition of Au-Pt Alloy Particles with Cauliflower-like Microstructures for Electrocatalytic Methanol Oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 4088—4097.
- [27] WANG Xiao-guang, WANG Wei-min, QI Zhen, et al. Electrochemical Catalytic Activities of Nanoporous Palladium Rods for Methanol Electro-oxidation[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(19): 6740—6747.
- [28] LIU Zhao-lin, SU Fa-bing, ZHANG Xin-hui, et al. Preparation and Characterization of PtRu Nanoparticles Supported on Nitrogen-doped Porous Carbon for Electrooxidation of Methanol[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2011, 3: 3824—3830.
- [29] LAMY C, LIMA A, LERHUM V, et al. Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC)[J]. Journal of Power Sources, 2002, 105(2): 283—296.
- [30] PARK Kyung-won, CHOI Jong-ho, KWON Boo-kil, et al. Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(8): 1869—1877.
- [31] GURAU B, VISWANATHAN R, LIU R X, et al. Effect of Pt-Ru Alloy Composition on High-temperature Methanol Electro-oxidation[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(49): 9997—10003.
- [32] 聂森, 索双富, 谢晓峰. 喷涂方式在膜电极制备中的应用[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 69—72.
- NIE Miao, SUO Shuang-fu, XIE Xiao-feng. Application of Spraying Methods in Fabrication of Membrane Electrode Assembly[J]. Surface Technology, 2008, 37(4): 69—72.
- [33] 勾华, 伍远辉, 罗宿星. 稀土多金属氧酸盐修饰铂电极对甲醇电催化氧化的促进作用[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 38—40.
- GOU Hua, WU Yuan-hui, LUO Su-xing. Promotion on Rare Earth-Polyoxometalate Modified Platinum Electrode to Electrocatalytic Oxidation of Methanol[J]. Surface Technology, 2010, 39(2): 38—40.
- [34] WANG Y, SHAO Y Y, MATSON D W, et al. Nitrogen-doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing[J]. ACS Nano, 2010, 4(4): 1790—1798.
- [35] 王宗花, 史国玉, 夏建飞, 等. 直接甲醇燃料电池 Pt 基阳极催化剂的研究进展[J]. 化学学报, 2013, 71(9): 1225—1238.
- WANG Zong-hua, SHI Guo-yu, XIA Jian-fei, et al. Research Progress on Pt-based Anode Catalysts in the Direct Methanol Fuel Cell[J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(9): 1225—1238.
- [36] LIU Z W, PENG F, WANG H J, et al. Design of Pt Catalyst with High Electrocatalytic Activity and Well Tolerance to Methanol for Oxygen Reduction in Acidic Medium[J]. Catalysis Communications, 2012(29): 11—14.
- [37] KWON Y H, KIM S C, LEE S Y. Nanoscale Phase Separation of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone)/Poly(Ether Sulfone) Semi-IPNs for DMFC Membrane Applications[J]. Macromolecules, 2009, 42: 5244—5250.
- [38] NEBURCHILLOV V, MARTIN J, WANG H, et al. A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 169(2): 221—238.
- [39] HEJZE T, GOLLAS B R, SAUERBREY R K, et al. Preparation of Pd-coated Polymer Electrolyte Membranes and Their Application in Direct Methanol Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 140(1): 21—27.
- [40] TRICOLI V. Proton and Methanol Transport in Poly(Perfluorosulfonate) Membranes Containing Cs⁺ and H⁺ Cations[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(11): 3798—3801.
- [41] HOBSON L J, OZU H, YAMAGUCHI M, et al. Modified Nafion 117 as an Improved Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(8): A1185—A1190.
- [42] 成晓玲, 胡社军, 匡同春, 等. 纳米二氧化钛薄膜制备研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 1—8.
- CHENG Xiao-ling, HU She-jun, KUANG Tong-chun, et al.

- Research Progress in Preparation of the Nano TiO_2 Thin Films[J]. Surface Technology, 2005, 34(4): 1—8.
- [43] 胡慧萍, 张霞, 胡红英, 等. 改性 SiO_2 /磺化聚醚醚酮复合质子交换膜的形貌与性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(11): 1915—1918.
- HU Hui-ping, ZHANG Xia, HU Hong-ying, et al. The Study of Morphology and Properties of Modified SiO_2 /Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) Composite Proton Exchange Membranes[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(11): 1915—1918.
- [44] KIM H, KANG M S, LEE D H, et al. Proton Exchange Membranes with High Cell Performance Based on Nafion/Poly(p-Phenylene Vinylene) Composite Polymer Electrolyte[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 304(1): 60—64.
- [45] SMIT M A, OCAMPO A L, ESPINOSA-MEDINA M A, et al. A Modified Nafion Membrane with in situ Polymerized Polypyrrole for the Direct Methanol Fuel Cell[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124(1): 59—64.
- [46] WANG J T, WAINRIGHT J S, SAVINELL R, et al. A Direct Methanol Fuel Cell Using Acid-doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(7): 751—756.
- [47] 张守海, 赵文颖, 陈丽云, 等. 磺化含侧苯基杂萘联苯聚醚醚质子交换膜材料的合成与性能[J]. 功能材料, 2013, 44(18): 2633—2637.
- ZHANG Shou-hai, ZHAO Wen-ying, CHEN Li-yun, et al. Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(Phthalazinone ether Sulfone) Containing Pendant Phenyl Groups as Proton Exchange Membrane Materials[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(18): 2633—2637.
- [48] WAINRIGHT J S, WANG J T, WENG D, et al. Acid-doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(7): L121—L123.
- [49] 谢晓峰, 张迪, 毛宗强, 等. 质子交换膜的研究现状与进展[J]. 膜科学与技术, 2005, 25(4): 44—50.
- XIE Xiao-feng, ZHANG Di, MAO Zong-qiang, et al. The Current Status of Research and Development of Proton Exchange Membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2005, 25(4): 44—50.
- [50] ARICO A S, BAGLIO V, CRET P, et al. Investigation of Grafted ETFE-based Polymer Membranes as Alternative Electrolyte for Direct Methanol Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 123(2): 107—115.
- [51] TANG H L, PAN M, LU S F, et al. One-step Synthesized HPW/Meso-silica Inorganic Proton Exchange Membranes for Fuel Cells[J]. Chemical Communications, 2010, 46: 4351—4353.
- ~~~~~
- (上接第143页)
- [57] LUO J L, LIN C J, YANG Q, et al. Cathodic Disbonding of a Thick Polyurethane Coating from Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(4): 289—295.
- [58] 张丰, 赵君, 刘玲莉, 等. 管道3PE防腐层技术标准对比分析[J]. 油气储运, 2009, 28(7): 48—51.
- ZHANG Feng, ZHAO Jun, LIU Ling-li, et al. Comparison and Analysis on Technology Standards of 3PE Coating of Pipelines[J]. Oil & Gas Storage, 2009, 28(7): 48—51.
- [59] 刘政, 龚敏, 熊娟, 等. 极化电位对埋地管道涂层剥离的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 32—34.
- LIU Zheng, GONG Min, XIONG Juan, et al. Effect of Polarization Potentials on Coating Stripping of Buried Steel Pipelines[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 32—34.
- [60] LEE S H, OH W K, KIM J G. Acceleration and Quantitative Evaluation of Degradation for Corrosion Protective Coatings on Buried Pipeline: Part 1. Development of Electrochemical Test Methods[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(4): 778—783.
- [61] ELTAI ELSADIG O, SCANTLEBURY J D, KOROLEVA E V. Protective Properties of Intact Unpigmented Epoxy Coated Mild Steel under Cathodic Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(1): 8—13.
- [62] SØRENSEN P A, KILL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Anticorrosive Coatings: A Review[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2009, 6(2): 135—176.
- [63] LENG A, STRECKEL H, STRATMANN M. The Delamination of Polymeric Coatings from Steel. Part 2: First Stage of Delamination, Effect of Type and Concentration of Cations on Delamination, Chemical Analysis of the Interface[J]. Corrosion Science, 1999, 41(3): 579—597.
- [64] SØRENSEN P A, KILL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Influence of Substrate Topography on Cathodic Delamination of Anticorrosive Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(2/3): 142—149.
- [65] FESSLER R, MARKWORTH A J, PARKINS R N. Cathodic Protection Levels under Disbonded Coating[J]. Corrosion, 1983, 39(1): 20—25.