文章编号：0253-2409(2014)06-0763-06

新型碳纤维负载直接乙醇燃料电池 Pt-SnO_2阳极催化剂的性能研究

王旭红[1,2]，朱　慧[1,2]，黄金山[2]，纪网金[2]，骆秀淇[2]

(1. 常州大学 材料科学与工程学院，江苏 常州　213164；
2. 常熟理工学院 化学与材料工程学院，江苏 常熟　215500)

摘　要：采用静电纺丝技术制备了碳纤维基纳米 Pt-SnO_2 阳极催化剂(Pt/Sn 原子比为 3)。通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)等技术对该催化剂进行了表征，并采用循环伏安法对其在乙醇燃料电池中的阳极催化活性进行了评价。结果表明，纳米 Pt-SnO_2 催化剂均匀地分散在碳纤维骨架上；随着烧结温度的升高，碳纤维载体的致密度越高、导电性能越好。电催化性能测试表明，烧结温度为 800 ℃时催化剂的峰电流密度最大，达到 0.11 A/cm^2，抗中毒能力也最强。单电池的发电性能表明，在一定的乙醇浓度下，1.0 mL/min 进样流速具有最优的发电效率。

关键词：直接乙醇燃料电池；静电纺丝；碳纤维；Pt-SnO_2；阳极催化剂

中图分类号：TM911.4　　**文献标识码**：A

Performance of carbon fiber supported Pt-SnO_2 anode catalyst for direct ethanol fuel cell

WANG Xu-hong[1,2], ZHU Hui[1,2], Huang Jin-shan[2], JI Wang-jin[2], LUO Xiu-qi[2]

(1. *School of Materials Science and Engineering*, *Changzhou University*, *Changzhou*　213164, *China*;
2. *School of Chemistry and Materials Engineering*, *Changshu Institute of Technology*, *Changshu*　215500, *China*)

Abstract: Nano Pt-SnO_2 anode catalyst (with a Pt/Sn atomic ratio of 3) supported on carbon fiber was synthesized via electrospinning technology. The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM); its activity for ethanol oxidation as an anode in direct ethanol fuel cell was evaluated through cyclic voltammogram (CV). The results showed that nano Pt-SnO_2 catalyst is uniformly scattered around the skeleton of vesicular carbon fiber. The carbon fiber exhibits higher density, better conductive performance with the increase of sintering temperature. The electrocatalytic test results indicated that at a sintering temperature of 800 ℃, the catalyst exhibits the best peak current density (0.11 A/cm^2) and the strongest tolerance to CO. Single cell power performance test suggests that highest power generation efficiency can be achieved with an injection velocity of 1.0 mL/min with proper ethanol concentration.

Key words: direct ethanol fuel cell; electrospinning; carbon fiber; Pt-SnO_2; anode catalyst

燃料电池(FC)是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的电化学装置。燃料电池是继火电、水电与核电后的第四种发电方式，发电过程不是燃料的直接燃烧，发电效率不受卡诺循环限制，CO、CO_2、SO_2、NO_x及未燃尽的有害物质排放量降低[1~4]。因此，燃料电池是集能源、化工、材料与自动化控制等新技术为一体的，具有高效与洁净特色的新能源[5,6]。

直接乙醇燃料电池(DEFC)阳极催化剂通常以碳[7]作为载体，但碳容易引起催化剂中毒和催化剂团聚，降低催化剂的利用率，碳纤维是有机纤维经高温炭化、活化制备而成的一种多孔性纤维状吸附材料，比表面积高、孔径分布窄、孔径尺寸微小，具有比粒状活性炭更大的吸附容量和更快的吸附动力学性能。碳纤维作为催化剂颗粒的载体可以在炭电极上提高催化剂的利用率。Zheng 等[8]制备 Pt/ACF 催化剂通过多元醇的合成直接用于醇类燃料电池。Pt 分散在 ACF 上且有良好的晶体取向，这可能是由于 Pt 粒子和 ACF 的金属-载体间有强烈的相互作用。因此，碳纤维是一种具有高性能的催化剂载体[9]。

静电纺丝法是给聚合物溶液或熔体施加外加电场，使其在静电场中流动、变形、细化，再经溶剂蒸发、固化而得到纤维状物质的过程[10]。与传统的微波法[11]、共沉法[11]、溶胶-凝胶法[12]、硼氢化物还原法[13]等制备的 DEFC 催化剂相比，静电纺丝是一种简单、稳定的制备聚合物纤维的方法，并且其形貌可

收稿日期：2013-12-19；**修回日期**：2014-02-23。

基金项目：江苏省自然科学基金(BK2007704)。

联系作者：朱慧，Tel：13812981831，E-mail：keying716@gmail.com。

控[14]。静电纺丝技术制备的碳纤维复合纳米催化剂具有高分散性、催化剂利用率高的特点,尤其在最近几年研究报道较少。

实验采用静电纺丝技术结合烧结法制备碳纤维为载体的纳米 Pt-SnO_2 阳极催化剂。用 XRD、SEM 和 FT-IR 表征催化剂的结构并测试其催化性能。

1 实验部分

取聚丙烯腈溶于 *N*,*N*-二甲基甲酰胺中(质量比 1∶9),90 ℃搅拌回流 4 h,冷却后加入四氯化锡($SnCl_4 \cdot 5H_2O$,分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司)和氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$,分析纯,阿拉丁),保证溶液中 Pt/Sn 原子比为 3,搅拌至全部溶解,得到前驱体溶液。采用静电纺丝技术制备聚丙烯腈基复合纤维(距离为 15 cm,施加电压为 15 kV)。将制备的复合纤维置于真空干燥箱中 80 ℃真空干燥24 h。将复合纤维置于真空管式炉内以 2 ℃/min 升温至 300 ℃,保温 2 h 预氧化后通入 N_2,继续升温至 700 ~ 900 ℃恒温 3 h 炭化,在 N_2保护下自然降温至室温。制得碳纤维基 Pt-SnO_2阳极催化剂。

通过 X 射线衍射仪 D/max-2200/PC,Rigaku 公司,日本)对催化剂粉体进行分析;通过红外光谱仪(NICOLET380, Thermo 公司,美国)表征薄膜表面官能团;用扫描电子显微镜(S-3400N,HITACHI 公司,日本)和透射电镜(JEM-1230,电子公司,日本)对粉体进行表面形貌与能谱分析。

采用三电极体系,以修饰有催化剂的石墨电极为研究电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),Pt 丝为辅助电极,在 1.0 mol/L CH_3CH_2OH 与 0.5 mol/L H_2SO_4 介质中,在 25 ℃及 N_2 气氛保护下,采用电化学工作站(PARSTAT 2273,Princeton Applied Research,美国)在扫描速率 50 mV/s,电位 −0.3 ~ 1.4 V 评价催化剂对乙醇的电催化氧化性能。以碳纤维基 Pt-SnO_2 为阳极,Nafion117 膜为电解质膜,Johnson Mattey 公司的 Pt/XC-72R (质量分数 40% Pt)为阴极催化剂,炭纸为载体,16 MPa 下热压 180 s 成型[15],冷却后成为 MEA 膜电极组件,测试单电池的性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构分析

图 1 是不同烧结温度下碳纤维的红外光谱谱图。由图 1 可知,未经烧结 PAN 纳米纤维在 2 243 cm^{-1}处出现了腈基吸收峰,经过 700、800、900 ℃ N_2气氛烧结后,腈基的吸收峰消失。烧结后在 3 100 和3 400 cm^{-1}处出现的两个峰可能是由于碳纤维吸附空气中的水造成的。红外光谱谱图说明实验已制备出碳纤维。图 2 为不同烧结温度下碳纤维基 Pt-SnO_2催化剂的 XRD 谱图。

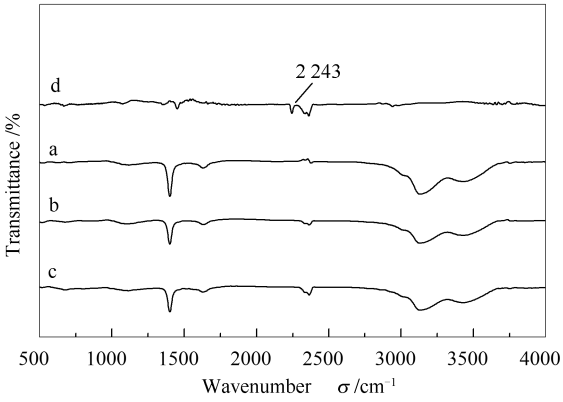


图 1 不同烧结温度下碳纤维基体的红外光谱谱图

Figure 1 FT-IR spectra of the carbon fibers sintered at different temperatures

a: 700 ℃; b: 800 ℃; c: 900 ℃; d: unsintered

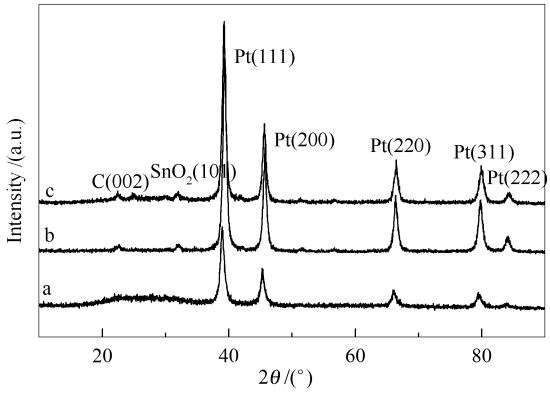


图 2 不同烧结温度下碳纤维基 Pt-SnO_2催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the carbon fiber supported Pt-SnO_2 catalysts sintered at different temperatures

a: 700 ℃; b: 800 ℃; c: 900 ℃

由图 2 可知,在约 23°处,出现了载体碳纤维基的(002)衍射峰。随着烧结温度的升高,碳的衍射峰越来越明显,碳纤维的结晶性能越来越好。由图 2 还可以看出,大部分的 Sn 以氧化态形式存在。SnO_2的衍射峰可以看出,随着烧结温度的增加,SnO_2的峰越来越明显,结晶性越来越好。Pt 纳米粒子以(111)晶面为主峰的良好晶型结构,随着烧结温度的增加,Pt 的结晶性能越来越好。由图 2 中 Pt 的各个晶面衍射峰可以判定 Pt 催化剂具有面心立方(fcc)结构。从不受干扰的 Pt(220)衍射峰计算出不同烧结温度制备的碳纤维基 Pt-SnO_2催化剂 Pt 的晶胞参数在 0.397 94 ~ 0.397 35 nm,对比单晶 Pt 的晶胞

参数0.392 24 nm，发现加入的 Sn 有部分与 Pt 形成合金，导致 Pt 的晶格参数增大。通过对 Pt（220）衍射峰进行精细扫描（1(°)/min），用 Sherrer 公式计算出碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂的平均粒径分别为 11.067 nm（700 ℃）、13.793 nm（800 ℃）、15.204 nm（900 ℃）。随着烧结温度的升高，Pt 纳米粒子的结晶性能越来越好，粒子晶粒粒径也越来越大。

图 3 为不同烧结温度碳纤维基的 SEM 照片。由图 3 可知，未烧结 PAN 纳米纤维是圆柱状的，外形十分光滑。纳米纤维均匀且杂乱的缠绕在一起，纤维直径在 700 nm 左右。经过不同的烧结温度热处理后（图 3（b）～（d）），碳纤维的直径缩小到 300 nm。这是由于随着温度的升高，煅烧过程中有机相消失了。这和红外光谱谱图的结果是一致的。由图 3（b）～图 3（d）比较可得出，随着烧结温度的升高，纤维直径不断变小，说明随着烧结温度的升高和有机相的挥发，碳链之间的结合越紧密，碳纤维的收缩率越大，纤维越致密，直径越小。

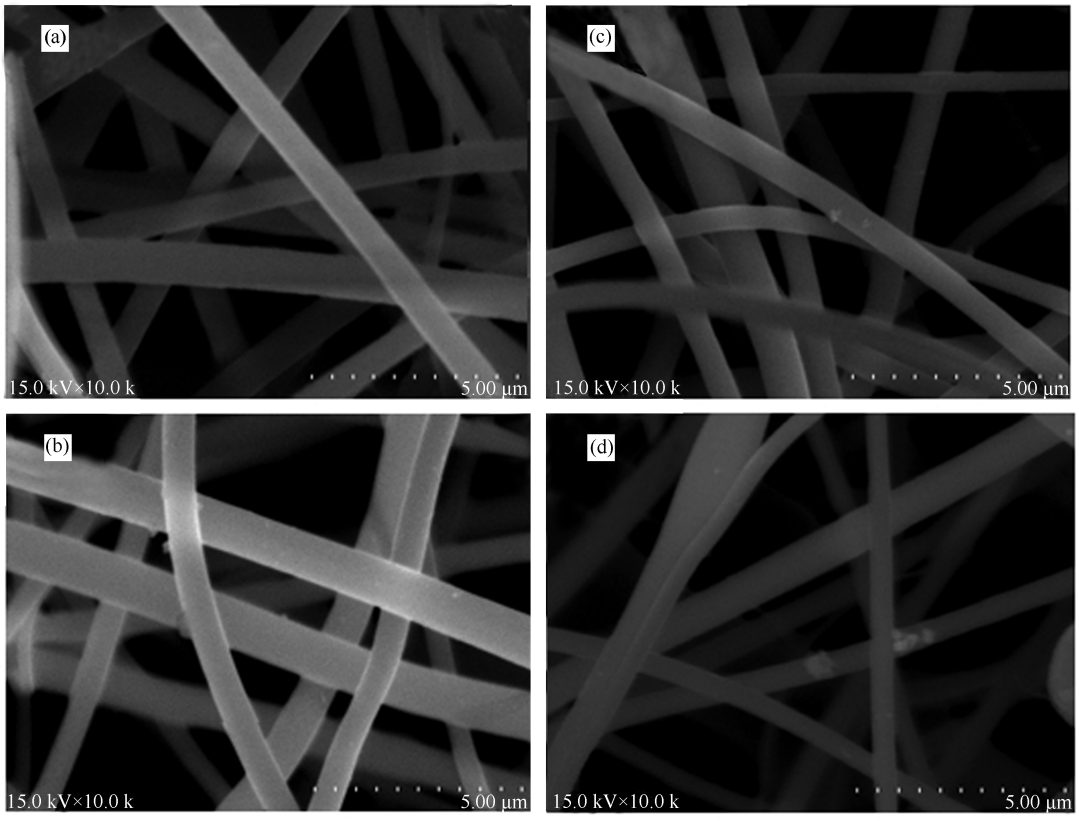


图 3　不同烧结温度下碳纤维基体的 SEM 照片

Figure 3　SEM images of the carbon fibers sintered at different temperatures

（a）：unsintered；（b）：700 ℃；（c）：800 ℃；（d）：900 ℃

图 4 为 300 ℃预氧化，800 ℃烧结得到的 Pt-SnO_2 阳极催化剂 TEM 照片，由图 4 可以看出，Pt-SnO_2 纳米粒子均匀分散在碳纤维上。在前驱液制备过程中，催化粒子融入到 PAN 中，后经过静电纺丝和烧结工艺，使得 PAN 炭化，而催化粒子则紧密附着在碳纤维上。由图 4 可知，催化剂粒子粒径在 12 nm 左右，这与 XRD 谱图上通过 Scherrer 公式计算出的晶粒粒径一致。图 5 为热处理的复合纤维 EDS 谱图。由图 5 可知，复合纤维的主要元素 C、O、Pt 和 Sn。Pt∶Sn 原子比为1.16∶0.38，这接近规定值 3∶1。综上表明，Pt、SnO_2 纳米粒子经过静电纺丝和烧结后成功负载在碳纤维上。

2.2　催化剂的电催化性能表征

图 6 为不同烧结温度的碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂的循环伏安曲线。图 6 中峰 1、2 为正扫过程中的氧化峰。其中，峰 1 为乙醇氧化生成二氧化碳所形成；峰 2 为乙醇生成乙醛和乙酸所形成。而峰 3 则为负扫过程中的氧化峰。这与 Minoru 等[16]采用质谱伏安法（MSCVs）分析发现的结果是一致的。另外，正扫时 Pt 会由于吸附–OH 而被氧化。

$$Pt-(OH) \rightarrow Pt-O + H^+ + e^- \quad (1)$$

但当电位负扫时，氧化物又被还原：

$$Pt-O+H_2O+e^- \rightarrow Pt-(OH)+H^+ \quad (2)$$

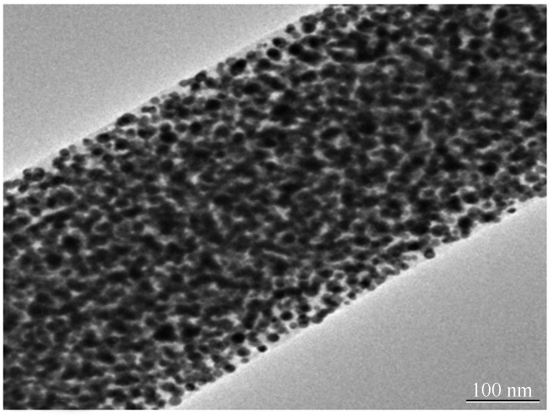


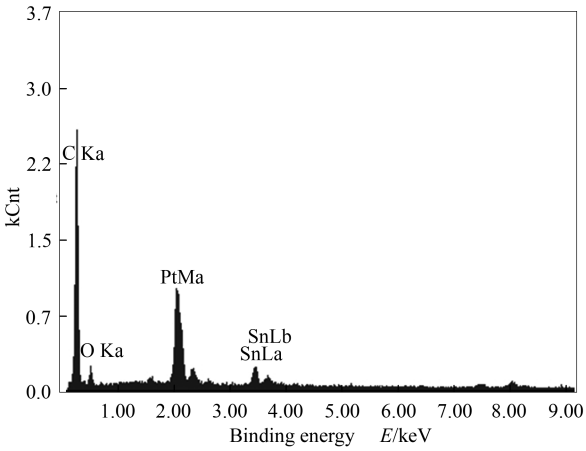
图 4 碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂 TEM 照片

Figure 4 TEM image of the carbon fiber supported Pt-SnO_2 catalyst sintered at 800 ℃

$$Pt-(OH)+H^++e^- \rightarrow Pt+H_2O \quad (3)$$

于是,Pt 电极表面重新获得了活性,甚至更纯净的催化剂表面,使得负扫时会产生比正扫时更高的峰电流值和更低的峰电位(峰 3)。

由图 6 可知,随着烧结温度的升高,催化剂的起始电位先减小后增加。当烧结温度为 800 ℃时,催化剂的起始电位最低,达到 0.79 V。起始电位的明显负移,说明烧结温度为 800 ℃时,催化剂的起电更为容易,催化性能更佳。随着烧结温度的升高,催化剂的氧化还原峰都越来越明显,当烧结温度为 800 ℃时峰电流密度最大,达到 0.11 A/cm^2。I_f(峰 2 值)/I_b(峰 3 值)显示了催化剂的抗中毒能力[17]。从图 6 可以计算出,当烧结温度为 800 ℃时,I_f/I_b 值为 1.22,显著大于其他烧结温度的催化剂,说明此时催化剂的抗中毒能力最好。



Element	*w*/%	Atom ratio *r* /%
C *K*	74.47	91.75
O *K*	7.26	6.72
Sn *L*	3.03	0.38
Pt *L*	15.23	1.16
Matrix	Correction	ZAF

图 5 碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂的 EDS 谱图

Figure 5 EDS spectrum of the carbon fiber supported Pt-SnO_2 catalyst sintered at 800 ℃

图 7 为不同烧结温度的碳纤维基 Pt-SnO_2 电催化剂石墨电极在 1.0 mol/L CH_3CH_2OH + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中电位为 0.4 V 下的电流时间曲线(CA)。当电位稳定在 0.4 V 时,由于乙醇在催化剂表面的不断氧化,反应中间产物(如 CO_{ads})开始不断积累,从而会导致催化剂中毒。具体表现为曲线上电流的降低。

由图 7 可知,在整个过程中,对不同烧结温度制备的碳纤维基 Pt-SnO_2 电催化剂来说,随着氧化时间的延长,乙醇氧化电流开始时的下降趋势都比较快,然后下降幅度逐渐减慢,最后趋于平缓。由图 7 可以看出,相对于 700 和 900 ℃,烧结温度为800 ℃的 Pt-SnO_2 阳极催化剂在经过长时间放电后仍保持较高的电流值,此外电流波动也小,说明烧结温度为 800 ℃的 Pt-SnO_2 催化剂的抗中毒能力、电催化氧化活性均优于其他烧结温度下的催化剂,这与循环伏安的测试结果是一致的。

图 8 为不同烧结温度的碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 和 1.0 mol/L C_2H_5OH 溶液中电压为 0.4 V 时的交流阻抗图。由图 8 可知,两个电极的 EIS 谱均由高频部分的小半圆和低频部分的斜线两部分组成。其中,高频区的小半圆是由乙醇在电极表面上的电化学反应引起的,其半径与电极的电化学活性有关,而低频区的斜线反映了乙醇在溶液中的扩散。由图 8 还可知,随着烧结温度的升高,碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂的石墨电极的电子转移阻抗(R_{Ct})逐渐减小,分别为 5.22、2.37、0.31 Ω。这主要是由于随着烧结温度的升高,催化剂内有机相挥发更为彻底,使得其结构更为紧密。在电流传递过程中,转换的热能较少,电流传递效果

更佳，从而测得的交流阻抗值较小。

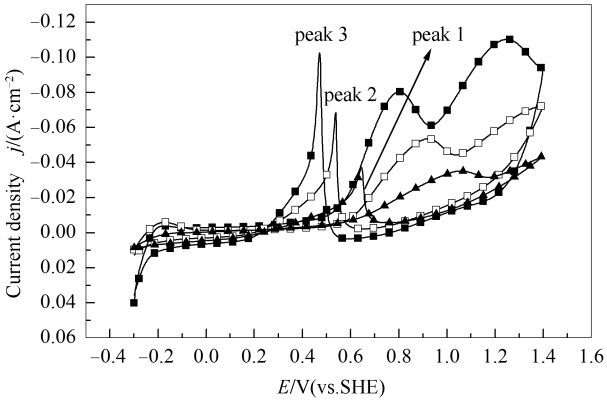


图 6　不同烧结温度的碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂的循环伏安曲线

Figure 6　Cyclic voltammetry curves of the carbon fiber supported Pt-SnO_2 catalysts sintered at different temperatures recorded in 1.0 mol/L CH_3CH_2OH and 0.5 mol/L H_2SO_4 with a scan rate of 50 mV/S

▲: 700 ℃; ■: 800 ℃; □: 900 ℃

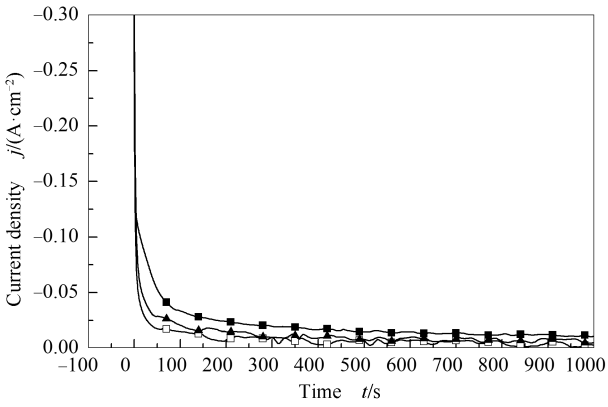


图 7　不同烧结温度下碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂计时电流图

Figure 7　Chronoamperometric profiles of the carbon fiber supported Pt-SnO_2 catalysts sintered at different temperatures recorded at 0.4 V in 1.0 mol/L CH_3CH_2OH and 0.5 mol/L H_2SO_4 with a scan rate of 50 mV/S

▲: 700 ℃; ■: 800 ℃; □: 900 ℃

通过上述 XRD、SEM、循环伏安、计时电流等测试结果分析总结得出，当预氧化温度为 300 ℃、烧结温度为 800 ℃下得到的 Pt-SnO_2 电催化剂结晶度好，均匀且紧密地分散在具有多孔结构的碳纤维上，电催化测试也显示了此条件下的催化剂具有最优的电催化性能及抗中毒能力。因此，采用该催化剂组装单电池并进行发电性能测试。

图 9 是不同溶液流量对单电池性能的影响。乙醇流量分别为 0.2、0.5、1.0、3.0、6.0 mL/min，温度为 80 ℃，溶液采用 0.5 mol/L H_2SO_4 + 1 mol/L C_2H_5OH 溶液，阴极氧气流量为 100 mL/min，测定电池性能。

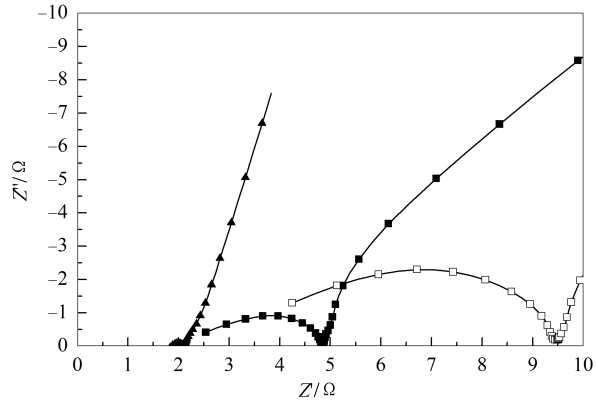


图 8　不同烧结温度下碳纤维基 Pt-SnO_2 催化剂交流阻抗图

Figure 8　Impedence patterns of the carbon fiber supported Pt-SnO_2 catalysts sintered at different temperatures recorded at a fixed potential of 0.4 V, in 1.0 mol/L CH_3CH_2OH and 0.5 mol/L H_2SO_4 with a scan rate of 50 mV/S

□: 700 ℃; ■: 800 ℃; ▲: 900 ℃

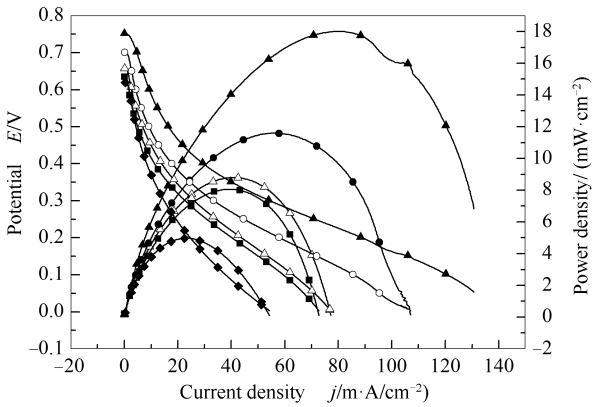


图 9　不同溶液流量下单电池性能曲线

Figure 9　Polarization and power density curves of a single DEFC with different ethanol injection velocities at 80 ℃ in a solution of 0.5 mol/L H_2SO_4 and 1.0 mol/L C_2H_5OH with a oxygen flow rate of 100 mL/min

■: 6.0 mL/min; ○: 3.0 mL/min;

▲: 1.0 mL/min; △: 0.5 mL/min; ◆: 0.2 mL/min

由图 9 可知，在低流量时，如 0.2 mL/min，反应生成的中间产物、二氧化碳及其他产物，不能及时随溶液排出阳极，这造成催化剂更易中毒。另外，由于二氧化碳可能覆盖催化剂活性位，抑制乙醇在催化剂活性位上的吸附、解离和氧化，从而导致电池性能较差，尤其是在高电流密度时，由于反应物不能及时传输到催化活性位或由于产物不能及时脱离催化活性位，结果造成部分催化活性位被覆盖，容易使反应中断。由图 9 还可知，当流量高于 1.0 mL/min 时，DEFC 性能有所下降。这可能是由于高流量使得阳

极室乙醇溶液更新迅速,相对低流量而言,电解质膜阳极侧和阴极侧的乙醇浓差较大,这将使得乙醇渗透量增加,结果导致 DEFC 性能下降[18]。综合以上实验结果,阳极侧乙醇水溶液浓度明显影响直接乙醇燃料电池开路电压和电池性能,乙醇溶液进样流量对 DEFC 性能也有一定的影响。从直接乙醇燃料电池的性能角度考虑,在一定的乙醇浓度下,1.0 mL/min进样流量最优。

3 结 论

通过静电纺丝技术结合烧结技术制备了碳纤维基纳米 Pt-SnO_2阳极催化剂(Pt/Sn 的原子比为 3)。催化剂粒子均匀且紧密地附着在碳纤维载体上。通过循环伏安法、计时电流法等测试表明,随着烧结温度的升高,碳纤维载体的直径越小、致密度越高、导电性能越好。电催化性能测试表明,烧结温度为 800 ℃,催化剂的氧化还原峰最明显,峰电流密度最大,达到 0.11 A/cm^{-2}。催化剂的电催化性能最优,抗中毒能力也最强。单电池的发电性能表明,在一定的乙醇浓度下,1.0 mL/min 进样流量具有最优的发电效率。

参考文献

[1] NI H J, LV C C, WANG X H. Study on Pt-SnO_2/C electrode prepared by different content of Nafion for new direct ethanol fuel cells[J]. J Adv Mater Res, 2011, **399**(4): 1408-1411.

[2] CASTROLUNA A M, BONESI A, TRAICA W E. Investigation of a Pt-Fe/C catalyst for oxygen reductionreaction in direct ethanol fuel cells[J]. J Nanopart Res, 2010, **10**(12): 357-365.

[3] 徐明丽, 张正富, 杨显万. 纳米材料及其在电催化领域的研究进展[J]. 材料导报, 2006, **20**(7): 2-6.
(XU Ming-li, ZHANG Zheng-fu, YANG Xian-wan. Progress of research on nanomaterial used in electro-catalysis[J]. Materials Review, 2006, **20**(7): 2-6.)

[4] 罗彬, 周德璧, 赵大鹏, 刘军, 王珏, 王俊杰. 直接乙醇燃料电池阳极催化材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007, **21**(9): 288-291.
(LUO Bin, ZHOU De-bi, ZHAO Da-peng, LIU Jun, WANG Jue, WANG Jun-jie. Research on anode catalysts for direct ethanol fuel cell[J]. Materials Review, 2007, **21**(9): 288-291.)

[5] 黄明宇, 倪红军, 周一丹, 朱昱, 骆兵. 质子交换膜燃料电池的研究与应用[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2005, **4**(4): 10-13.
(HUANG Ming-yu, NI Hong-jun, ZHOU Yi-dan, ZHU Yu, LUO Bing. The research on PEMFC and its application[J]. Journal of Nantong University(Natural Sciences Edition), 2005, **4**(4): 10-13.)

[6] APPLEBY A J. Fuel cell technology: Status and future prospects[J]. Energy, 1996, **21**(7/8): 521-653.

[7] LAMY C, ROUSSEAU S, BELGSIR E M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts[J]. Electrochimica Acta, 2004, **49**(22/23): 3901-3908.

[8] ZHENG H T, LI Y L, CHEN S X, SHEN P K. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation[J]. J Power Sources, 2006, **163**(1): 371-375.

[9] 袁善美, 朱昱, 倪红军, 黄明宇. 直接乙醇燃料电池研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, **1**(4): 15-18.
(YUAN Shan-mei, ZHU Yu, NI Hong-jun, HUANG Ming-yu. Research progress on direct ethanol fuel cell[J]. Journal of New Chemical Materials, 2011, **1**(4): 15-18.)

[10] 张朝群. 聚丙烯腈基复合纳米材料的制备及性能研究[D]. 吉林:吉林大学化学学院, 2011.
(ZHANG Chao-qun. Preparation and applied studied of PAN-based nanocomposite[D]. Ji Lin: College of Chemistry, Jilin University, 2011.)

[11] ZHANG X W, ZHU H, GUO Z J. Sulfated SnO_2 modified multi-walled carbon nanotubes-A mixed proton-electron conducting support for Pt catalysts in direct ethanol fuel cells[J]. J Power Sources, 2011, **196**(6): 3048-3053.

[12] YU L H, XI J Y. CeO_2 nanoparticles improved Pt-based catalysts for direct alcohol fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, **37**(10): 5938-5947.

[13] YONGPRAPAT S, THERDTHIANWONG A, THERDTHIANWONG S. Au/C catalyst prepared by polyvinyl alcohol protection method for direct alcohol alkaline exchange membrane fuel cell application[J]. J Appl Electrochem, 2012, **42**(8): 483-490.

[14] NETO A O, TUSI M M, DE OLIVEIRA POLANCO N S, DA SILVAA S G, SANTOSB M C D, SPINACÉ E V. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, **36**(17): 10522-10526.

[15] THEPKAEW J, THERDTHIANWONG A. Effect of pre-treatment approach of a carbon support on activity of PtSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells[J]. J Appl Electrochem, 2011, **41**(9): 435-444.

[16] MINORU U, HIROMASAS, ISAMU U. Alcohol electrooxidation at Pt and Pt-Ru sputtered electrodes under elevated temperature and pressurized conditions[J]. J Power Sources, 2008, **179**(2): 489-496.

[17] 王旭红, 袁善美, 朱昱, 倪红军. 碳纤维基 PtSn 催化剂直接乙醇燃料电池制备及性能研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(12): 1454-1458.
(WANG Xu-hong, YUAN Shan-mei, ZHU Yu, NI Hong-jun. Preparation and performance research of PtSn catalystsupported on carbon fiber for direct ethanol fuel cells[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(12): 1454-1458.)

[18] DEIVARAJ T C, LEE J Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications-A comparative study[J]. J Power Sources, 2005, **142**(1/2): 43-49.