

# 直接甲醇燃料电池阳极催化剂及载体的研究现状及展望

李贵贤<sup>1</sup>, 王首登<sup>1</sup>, 李艳茹<sup>1</sup>, 祁建军<sup>1</sup>, 李红伟<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>兰州理工大学, 石油化工学院, 甘肃 兰州

<sup>2</sup>甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州

Email: \*lhwezqy@163.com

收稿日期: 2021年8月9日; 录用日期: 2021年9月9日; 发布日期: 2021年9月16日

## 摘要

我国十四五规划中将清洁能源摆在重要位置, 其中甲醇由于其良好的贮氢能力、价格低廉、来源丰富而被誉为“液态阳光”。在燃料电池领域可以作为氢气的良好替代品, 因此被认为是最有应用前景的燃料电池技术之一。直接甲醇燃料电池还具有体积小、质量轻、结构简单、安全性高等特点, 非常适用于便携式移动电源, 也被认为是最有可能替代锂离子电池的电池。本文综述了直接甲醇燃料电池阳极催化剂的催化机理、催化剂和载体的研究进展, 并结合当前研究进展阐述了直接甲醇燃料电池未来的发展趋势。

## 关键词

直接甲醇燃料电池, 阳极催化剂, 载体

# Research Progress and Prospect of Anodic Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells

Guixian Li<sup>1</sup>, Shoudeng Wang<sup>1</sup>, Yanru Li<sup>1</sup>, Jianjun Qi<sup>1</sup>, Hongwei Li<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

<sup>2</sup>Gansu Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering, Lanzhou Gansu

Email: \*lhwezqy@163.com

Received: Aug. 9<sup>th</sup>, 2021; accepted: Sep. 9<sup>th</sup>, 2021; published: Sep. 16<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In China's 14th Five-Year Plan, clean energy is placed in an important position, among which me-

\*通讯作者。

文章引用: 李贵贤, 王首登, 李艳茹, 祁建军, 李红伟. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂及载体的研究现状及展望[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(5): 283-293. DOI: 10.12677/hjct.2021.115038

thanol is known as “liquid sunshine” because of its good hydrogen storage capacity, low price and abundant sources. It can be used as a good substitute for hydrogen in the field of fuel cell, so it is considered as one of the most promising fuel cell technologies. Direct methanol fuel cell also has the characteristics of small size, light weight, simple structure and high safety, which is very suitable for portable mobile power supply, and is also considered as the most likely alternative to lithium ion battery. In this paper, the reaction mechanism, catalyst and support research progress of direct methanol fuel cell are reviewed, and the future development trend of direct methanol fuel cell is described based on the current research progress.

## Keywords

Direct Methanol Fuel Cell, Anode Catalyst, Carrier

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

目前,世界能源消费主要依赖煤炭、汽油、天然气等不可再生能源,这给能源开发带来沉重负担,对环境也造成了严重威胁[1] [2] [3] [4] [5],全球气候变化已成为威胁人类可持续发展的重大挑战之一。

中国作为全球最大的碳排放国,在应对气候变化中责任重大,中国的工业增长经历了内部市场改革并从中国市场供应石油以外的化石燃料。由于“十一五”和“十二五”期间小型火电机组运行均已实现相应指标,“十三五”规划的执行力度需放宽并制定新的标准,在过去的两个五年计划中,能源效率提高了15%, $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ 平均降低了90%,PM2.5平均降低了96%。2020年9月,中国政府承诺将提高国家自主贡献力度,采取更加有力的政策和措施, $\text{CO}_2$ 排放力争于2030年前达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和。实现碳达峰、碳中和的中长期气候目标已成为中国重大战略[6]。目前超过一半的煤电产能在中国,为实现中国2060年碳中和目标和全球1.5℃气候变化目标的关键战略是迅速减少对煤炭的使用[7]。将二氧化碳催化制备为甲醇(2019年中国/世界各产地产量为70/1.1亿吨)是减少全球二氧化碳排放的一种有效的技术方法,尽管这种方法比合成气合成甲醇更昂贵,但是该方法合成的二氧化碳排放量比其他合成方法要低,此外中国政府重视更清洁的空气和水,并可能将这种方法视为解决燃料替代和减少二氧化碳的双重问题[8]。

因此,燃料电池应运而生,传统的燃料电池一般采用氢作为燃料,虽然氢具有高燃烧焓和零排放的优点,但是其运输储存的安全问题尚未解决,因此其商业化发展受到了很大的限制,作为氢燃料的替代品甲醇拥有热值低、辛烷值高、汽化潜热大等优点,直接甲醇燃料电池工作温度较低且受到温度影响相对较小而受到越来越多的关注,且从能源获得的难易程度来看中国甲醇资源丰富,目前全国四省一市(山西、陕西、甘肃、贵州、上海)试点推广甲醇汽车加注站,其配套设施也在逐步完善,2019年,3月19日,工信部等八部委联合印发了《关于在部分地区开展甲醇汽车应用的指导意见》,提出将加快完善甲醇汽车产业政策、技术标准,推动产业合理布局,加快甲醇汽车制造体系建设,并提高市场应用水平,因此直接甲醇燃料电池被认为是一种很有发展前景的技术[9]。目前直接甲醇燃料电池是新能源汽车动力系统最理想的动力系统,其优点在于:基础设施建设及改造成本低;现有汽油储存罐化学液体清洗后可储存甲醇;原材料丰富而且易获取;甲醇为化学加工后废料,资源丰富而且价格低廉;甲醇属一般化学品,易运输储存便携;组件和使用成本低;无需高压储存系统。从能源安全、能源综合利用及环保角度

出发,我国政府颁布多项政策扶持,燃料电池汽车将迎来爆发式增长。燃料电池在过去的几十年里发展迅猛,由于它具有比功率、比能量较高等特点,且其在发电的过程中产生的污染小,符合绿色能源的要求,燃料电池也被认为是能缓解和改善当前能源和环境危机的一种有效途径[10][11][12]。然而目前直接甲醇燃料电池还面临着成本高、活性差、稳定性差等问题,因此本文对其催化剂的反应机理、催化剂和载体的研究进展进行了相关综述,并结合当前研究进展阐述了直接甲醇燃料电池未来的发展趋势。

## 2. 直接甲醇燃料电池的催化反应机理

燃料电池是一种将燃料在电极和电解质界面上将化学能转化为电能的装置,其不经过热机过程且不受卡诺循环的限制,能量转化效率较高,产生的噪音和污染可忽略不计[13]。燃料电池技术种类繁多,其中直接甲醇燃料电池(DMFC)是一种很有前景的研究方向,这是由于甲醇具有方便储藏、易处理、反应条件温和等特性,此外,甲醇价格低廉,可以从生物质和农产品等可持续资源中获得[14]。其总反应原理如图 1:

甲醇氧化反应(阳极):



氧化还原反应(阴极):



总反应:

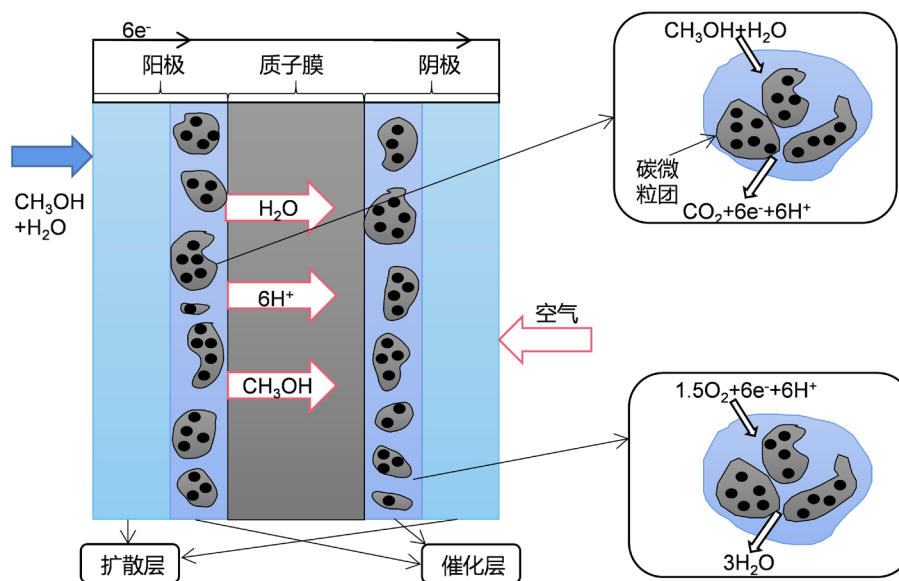


Figure 1. Reaction mechanism of direct methanol fuel cell

图 1. 直接甲醇燃料电池反应机理

直接甲醇燃料电池的催化机理可分为两步,一个是阴极的氧气还原反应(ORR 反应),另一个是阳极的甲醇氧化反应(MOR 反应),其中阳极 MOR 反应随着催化剂种类的不同发生的反应机理也不尽相同。

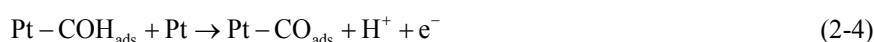
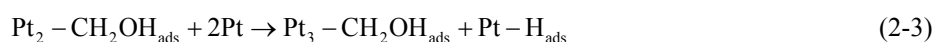
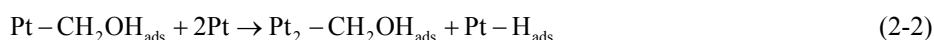
直接甲醇燃料电池可以在酸性和碱性条件下工作,其在碱性环境下工作的腐蚀性低于酸性环境,但在酸性环境下不受贵金属作为催化剂的限制,因此开发一种高效、不易中毒、廉价、稳定的 MOR 反应催化

剂势在必行。Pt 催化剂对 MOR 反应表现出良好的催化性能,但其成本高且易中毒因而受到了极大的限制,为了解决这个问题许多科研学者们对 Ru、Ir、Ni、Pd、Au 等金属与铂的合金进行了深入的研究[15]-[20]。研究表明 Ru、Ir 等金属的加入对 CO<sub>ads</sub> 有很强的氧化能力从而有效解决 CO 中毒问题,然而 Pt、Ru 等贵金属极为稀缺,一种更为廉价的以非贵金属为主催化剂或者低含量贵金属为主催化剂的电催化剂有待被研究。

### 3. 直接甲醇燃料电池阳极催化剂

#### 3.1. 铂基催化剂

铂(Pt)基催化剂对甲醇氧化反应(MOR)、氧还原反应(ORR)表现出了优异的双功能性,是目前使用最广泛的直接甲醇燃料电池的催化剂,亦是目前唯一商业化生产的燃料电池催化剂。Pt/C 催化剂是商用燃料电池的阳极催化剂,但是其在 MOR 反应中易 CO 中毒,其中毒机理如下:



虽然铂基催化剂成本高、储量有限,但由于其催化性能较高在短期内仍不可替代[21],因此优化结构、改变组成和载体改性是提高 Pt 基催化剂活性、稳定性和耐毒性的常用方法。

从优化结构方面出发, Pt 基催化剂向多维纳米层面展开了许多研究,例如与 0 维纳米结构相比, Pt-1D 纳米结构如纳米棒(NRs)、纳米线(NWs)和纳米管(NTs)等结构对 MOR 和 ORR 反应具有更高的催化活性。导致多维纳米结构效果好的原因可以归结于晶体的各向异性、高纵横比、晶体的位错和点缺陷(增加了价键的不饱和性,容易与反应物分子作用,表现出活性较高),且晶粒小,分散度大,故多维纳米结构表现出更好的催化活性。另外 C. Coutanceau 等[22]发现 Pt 纳米晶面上 CO 在 Pt(111)面上的氧化速度比在 Pt(100)面上快,这也就意味着使更多 Pt(111)面暴露出来对 CO 中毒有着良好的抑制作用。基于高效的原子利用、开放的空间结构和多样的合金成分, Pt 基催化剂表现出了比商业同类产品更优越的活性、稳定性和抗中毒能力[23]。

从改变其组成的方向出发,虽然 Pt 单金属表现出了良好的活性和稳定性,但是由于单 Pt 催化剂抗 CO 中毒能力有限,因此为了得到有高电催化活性的催化剂往往选择在 Pt 中添加其他金属元素,如 Ru [24]、Rh [24]、Ir [25]、Pd [26]、Co [27]、Bi [28]、W [29]、Sn [30]等。

目前探明的 Pt 在地壳中的储量仅有 39,000 t,由于其储量的稀缺导致其成本也相应的急剧提高,而目前一台 100 kW 的燃料电池汽车需要大约 100 gPt,开展低铂、非铂催化剂的研究有着极其重要的意义。

#### 3.2. 非铂基催化

##### 3.2.1. 钯基催化剂

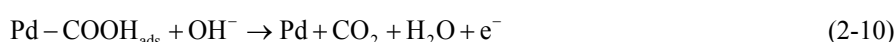
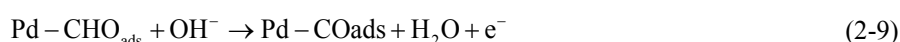
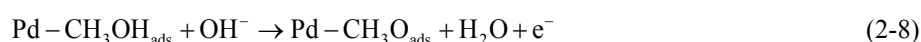
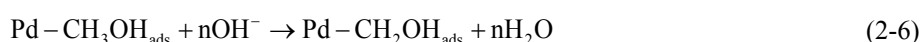
钯(Pd)具有与 Pt 相似的电子结构和晶格参数,因此引起了人们的广泛关注。Pd 纳米结构是碱性直接甲醇燃料电池(ADMFCs)中活性较高的非铂阳极电催化剂,其电催化性能依赖于其形貌结构和组成。

从改变其形貌结构方向出发,由于空心结构可以通过增大钯的比表面积来提高钯的利用率,因此一维多孔 Pd 纳米管在催化和电催化方面受到了广泛的关注。目前,常用的 Pd 纳米管合成方法有软模板、硬模板、和自模板,在这三种方法中,自模板方法具有显著的优势,由于其在合成过程中不使用表面活性剂,可以有效地构建一个清洁的催化表面,既避免了模板去除步骤也简化了合成过程[31]。如 Yin S 等 [32]报道了一种柔性合成 Au@Pd 核壳介孔纳米粒子(Au@mPd NFs)的方法,该方法以聚合物胶束组装结构(polymeric micelle-assembled structures)为模板来诱导空隙的形成,合成的 Au@mPd NFs 具有良好的电

催化活性和稳定性。

此外化学组成对提高其电催化性能也有及其重要的作用,引入廉价和亲氧金属(如 Fe、Co、Ni、Ru、Sn 和 Ag)来加速 CO 中间体的电氧化可以在 MOR 过程中有效保护 Pd 的活性,从而增加 Pd 纳米结构的抗毒能力、提高其活性和稳定性。

Pd 基催化剂在低分子有机物阳极氧化过程中的催化活性较高[33] [34],其反应原理如下:



### 3.2.2. 其他金属催化剂

1) 铱基催化剂:与 Pd 基催化剂相比, Ir 基催化剂的研究相对较少, Ir 基催化剂具有以下优点,一是, Ir 具有较高的催化活性,在酸性介质中对  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{CO}_{\text{ads}}$  具有很强的氧化能力,而且还将具有很强的稳定性;二是, Ir 的价格相比 Pt 极为廉价, Ir 的使用可以进一步降低 Pt 的用量,从而降低成本[15]。J Ma 等[35]采用沉淀法合成了具有不同 Ir/S 原子比的铱硫属化合物,这些硫系催化剂对氧还原反应(ORR)表现出很强的催化活性,并具有较高的甲醇耐受性。

2) 金基催化剂:事实上, Au 是唯一具有吸热氧吸附能的金属,因此对大多数氧化反应都是惰性的。为了克服这些问题,金催化剂研究的一个重要思路是设计和制造具有规则几何形状和可调控电子结构的多元纳米晶体,包括介孔金银网络、纳米孔金和中空金纳米颗粒等。其中仅包含顶点和边缘的金纳米框架是一种催化效能优异的催化剂,通过最大化利用活性原子、电解质和表面电子态来替代 Pt 基和 Pd 基的 MOR 催化剂。Xiong L 等[36]通过 one-pot 法来制备超薄八面体  $\text{Au}_3\text{Ag}$  纳米框架。得到的  $\text{Au}_3\text{Ag}$  纳米框架用于电催化甲醇氧化时,其比活性为  $3.38 \text{ mAcm}^{-2}$ ,是商业 Pt/C 的 3.9 倍。

3) 镍基催化剂:镍基催化剂稳定性高,成本低且其氧化物容易氧化 MOR 过程形成的中间产物,镍可以与其他过渡金属形成镍合金、镍配合物、镍纳米粒子等方法来作为甲醇燃料电池的阳极催化剂[37]。Md Ariful Ahsan 等[38]人通过将相应的金属离子吸附到纤维素基纸巾上,然后高温碳化两步过程合成  $\text{NiCu}@C$  电催化剂。该纳米复合材料  $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}/C$  对 HER、OER 和 ORR 反应表现出接近最佳的结合能,并表现出良好的三功能催化活性,且优于商用 Pt 和  $\text{RuO}_2$  催化剂。

此外不同体系的非贵金属催化剂的制备方法不同,过渡金属大环化合物、过渡金属氮化物、过渡金属碳化物主要集中于高温热处理方法,而硫族化合物、非铂贵金属催化剂主要采用有机溶液法或浸渍法[15]。Wan-Kuen Jo 等[39]制备了一种非贵金属双金属  $\text{M-N}_x\text{-C}$  电催化剂,用于酸性介质中的高效氧还原反应,与 Pt/C 催化剂相比,所制备的催化剂具有良好的耐甲醇性和长期稳定性。前驱体是制备催化剂过程中必须考虑的因素,不同前驱体(包括有机前驱体和无机前驱体、不同价态前驱体)对制备出来的催化剂性能有很大影响。另外,载体是否处理对制备催化剂也有很大的影响。

## 4. 直接甲醇燃料电池催化剂的载体

载体在燃料电池催化剂上的最初目的是为了降低贵金属的用量来降低催化剂的成本,如通常将金属纳米颗粒负载在碳材料上,可以最大限度地增加其表面积,减少金属的使用量。然而载体还对催化剂的

分散度、稳定性、锚定性能和原子利用率有着较大的影响,从而影响着催化剂性能见表 1;另外载体也影响着燃料的传质过程,如燃料是否与催化剂活性位点充分接触,以及物质的传输速度都与载体有着直接或间接的联系,因此载体的优化选择是燃料电池里一个非常重要的研究部分。此外有些载体并不单单是作为惰性载体存在的,它可能起着协同催化的作用。

选择一个好的 DMFC 催化剂的载体,主要考虑以下几个方面[40]: 1) 较高导电率; 2) 有足够的稳定性和抗腐蚀性; 3) 合适的比表面积及孔结构,提供高活性表面积,能均匀负载活性物质、锚定金属催化剂,为催化反应提供场所; 4) 制备方便,成本低; 5) 少量或不含有任何催化剂中毒的杂质。

**Table 1.** Comparison of catalyst performance under different support  
**表 1.** 不同载体下各催化剂性能比较

序号	电极	电流密度( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	峰值电位(V)	电活性表面积( $\text{m}^2\text{g}^{-1}\text{Pt}$ )	参考文献
1	Pt/C	1.78	0.697	66.67	[41]
2	PtRu/C	3.37	0.647	56.50	[41]
3	PtRuCo/C		0.347	233.33	[41]
4	PtRu/XC-72	30.00	0.647		[42]
5	PtRu/CN-doped		0.484	45.80	[43]
6	Pt/Pd 薄膜	0.558	0.540	203.10	[44]
7	PtPd/RGO	0.271	0.520	61.81	[44]
8	Pt <sub>32</sub> Cu <sub>68</sub> 纳米线		0.444	70.20	[45]
9	Pt <sub>60</sub> Cu <sub>40</sub> 微米线	4.50	0.494	53.00	[46]
10	Pt/GO-PVP	70.00	0.400		[47]

#### 4.1. 炭黑

炭黑(carbon black),又名炭黑,是一种无定形碳。是一种轻、松而极细的黑色粉末,表面积非常大,范围从 10~3000  $\text{m}^2/\text{g}$ ,且生产成本较低是应用最为广泛的载体之一。

目前,在各种碳载体中,炭黑因其具有高比表面积、高导电性和介孔结构等特点而成为最常用的载体,炭黑的主要成分是 C,此外还有少量的氢、氧、硫、灰分等。炭黑有很多种,如乙炔黑、科琴超导炭黑、黑珍珠(BP)、Vulcan XC-72(R)等,其中 Vulcan XC-72(R)具有良好的导电性和高比表面积,是制备商用电催化剂中最常用的一种。M.J. Lázaro 等[48]发现 Vulcan XC-72(R)作为载体的电催化性能较好,且对其进行表面化学性质改性会得到电催化性能更好的载体,因此改变炭黑表面化学性质也是提高催化剂载体性能的有效方法之一。

#### 4.2. 多维碳

多维碳载体材料是一种具有特殊空间结构的碳载体,如:中孔碳、碳纳米管、空心碳、碳卷、碳纳米分子筛、碳纳米笼等。

其中最常见的是碳纳米管(CNTs),它是一种主要由碳六边形组成的单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状壳层结构,相邻的同轴圆柱之间层间距相似,CNTs分为有序的CNTs和无序的CNTs,其中有序的CNTs的电催化性能最佳。CNTs具有高比表面积、高导电性、独特的空间立体结构和电化学稳定性而被视为是一种很有潜力的燃料电池催化剂的载体材料。为了极大的提高碳纳米管材料的电催化性能,目前使用最广泛的方法是N掺杂,通过N的掺杂得到的催化剂活性位点增加了,载体与金属粒子之间的

相互作用也增强了,形成的金属团簇变小了,导致其比表面积增大和电化学活性提升。如 Hff A 等[49]采用低温热法制备了氮掺杂碳纳米管(N-CNT),并将其作为双金属催化剂 PtRu 和 Pt 纳米颗粒的载体材料。此外,合成的 PtRu/N-CNT 在 MOR 中具有长期稳定性。

### 4.3. 石墨烯与氧化石墨烯

石墨烯(Graphene)是一种以  $sp^2$  杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新材料,其在导电,光学和力学上表现出了优异的性能。

如今,许多科学家对石墨烯和石墨烯基支撑物非常感兴趣[50][51][52],近年来石墨烯基材料作为载体的研究趋势如下图 2。在这种背景下,由于石墨烯[53]具有良好的导电性和良好的性能,铂基 NPs 与石墨烯的结合进行了各种研究[54]。因为氧化石墨烯(GO)和石墨烯基材料在水和少数有机溶剂中高度分散[55][56][57][58]。多年来,已经报道了许多不同比例和形态的 PtCo 催化剂催化甲醇[59][60][61]的电氧化反应。HY A 等[62]采用石墨烯模板合成钯纳米板作为直接甲醇燃料电池的新型电催化剂,合成的 Pd 纳米片具有较高的比表面积/质量比,具有优势的 110 活性晶面并增强了石墨烯的电子转移,与商用的 Vulcan XC-72 相比石墨烯负载的 Pd 纳米粒子(分别为 PdNPs/V 和 PdNPs/G)表现出了优异的电催化活性,稳定性和耐甲醇电氧化性能。

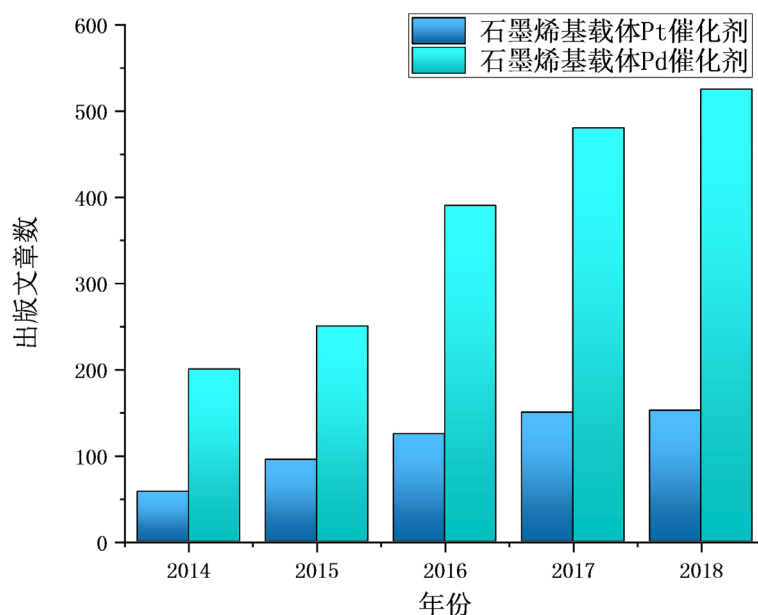


Figure 2. Research trends of graphene-based materials [63]

图 2. 石墨烯基材料研究趋势[63]

氧化石墨烯具有独特的性能,包括高导电性、大表面积、高机械稳定性、化学稳定性和热稳定性。由于表面含氧基团,氧化石墨烯负载的多金属 NPs 被用作有效的催化剂,Hakan Burhan 等[27]以不同比例合成了氧化石墨烯基铂钴纳米粒子( $Pt_{100-x}Co_x@GO$  NPs),并将合成的纳米粒子直接用作甲醇氧化反应(MOR)的高效电催化剂,相比其他制备的  $NPsPt_{75}Co_{25}@GO$  NPs 具有最高的金属效用(89.38%),此外,在  $Pt_{75}Co_{25}@GO$  NPs 中,铂的金属状态更强(83.1%),因此对  $CH_3OH$  的活化也更有效。

## 5. 结论与展望

综上所述,目前直接甲醇燃料电池研究最成熟的催化剂仍然是 Pt 基催化剂,其中 Pt、Ru 是催化性

能较为优异的催化剂,而在载体方面目前研究最多的是炭黑,由于其成本较低,导电性能优异而被广泛用于直接甲醇燃料电池阳极催化剂,而石墨烯作为一种新兴载体由于其独特的性能也开始被广泛关注。

目前世界能源紧张,碳排放的问题也有待解决,寻找一种新型能源作为化石能源的替代品是大势所趋,而氢能作为一种清洁、高效的能源受到极大的关注,作为储氢材料的甲醇,由于其原材料易得,且是目前碳中和的下游产品能兼顾能源和碳排放问题,加上我国政策的大力支持未来甲醇燃料电池的研究会越来越充分。

然而目前直接甲醇燃料电池除了成本问题还面临着活性低、稳定性差的问题。因此从催化剂角度则应该从以下几个方面着手:

- 1) 研究低铂催化剂、非铂催化剂,以降低燃料电池中贵金属催化剂的铂载量;
- 2) 研究抗毒、高稳定性催化剂;
- 3) 研究亲氧金属如 Fe、Co、Ni、Ru、Sn 和 Ag 作为其助催化剂。

从载体的角度来看,发展趋势如下:

- 1) 通过调整催化剂的立体结构来增大催化剂活性位点;
- 2) 通过研究元素的掺杂(如 P、N、S 等)来引入极性或化学吸附位点,来达到提高活性物质的利用率的效果。

## 参考文献

- [1] Dongmulati, N. and Maimaitiyiming, X. (2020) Low-Cost Polyaniline Coated Carbonized Materials as Support for Pt-Based Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells (DMFC). *Materials Express*, **10**, 1892-1899. <https://doi.org/10.1166/mex.2020.1823>
- [2] Pieta, I.S., Rathi, A., Pieta, P., Nowakowski, R., Hołdyski, M., Pisarek, M., Kaminska, A., Gawande, M.B. and Zboril, R. (2019) Electrocatalytic Methanol Oxidation over Cu, Ni and Bimetallic Cu-Ni Nanoparticles Supported on Graphitic Carbon Nitride. *Applied Catalysis B*, **244**, 272-283. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.072>
- [3] Reddy, A., Gowda, S.R., Shaijumon, M.M., et al. (2012) Hybrid Nanostructures for Energy Storage Applications. *Advanced Materials*, **24**, 5045-5064. <https://doi.org/10.1002/adma.201104502>
- [4] Sahoo, N.G., Pan, Y., Li, L., et al. (2012) Graphene-Based Materials for Energy Conversion. *Advanced Materials*, **24**, 4203-4210. <https://doi.org/10.1002/adma.201104971>
- [5] Steinlechner, C. and Junge, H. (2018) Nachhaltige Produktion von Methan aus CO<sub>2</sub> mithilfe von Sonnenlicht. *Angewandte Chemie*, **130**, 44-46. <https://doi.org/10.1002/ange.201709032>
- [6] 郭扬, 吕一铮, 严坤, 田金平, 陈吕军. 中国工业园区低碳发展路径研究[J]. 中国环境管理, 2021, 13(1): 49-58.
- [7] Cui, R.Y., Hultman, N., Cui, D., et al. (2021) A Plant-by-Plant Strategy for High-Ambition Coal Power Phaseout in China. *Nature Communications*, **12**, Article No. 1468. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21786-0>
- [8] 吕海波. 二氧化碳制甲醇——碳减排的新方向[J]. 气体分离, 2011(5): 12-13.
- [9] Gao, Y., Liu, J.L. and Bashir, S. (2020) Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells to Demonstrate China's Renewable Energy Renewable Portfolio Standards within the Framework of the 13th Five-Year Plan. *Catalysis Today*, **374**, 135-153.
- [10] Duan, C., Kee, R., Zhu, H., et al. (2019) Highly Efficient Reversible Protonic Ceramic Electrochemical Cells for Power Generation and Fuel Production. *Nature Energy*, **4**, 230-240. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0333-2>
- [11] Mari, E., Tsai, P.C., Eswaran, M., et al. (2020) Efficient Electro-Catalytic Oxidation of Ethylene Glycol Using Flower-Like Graphitic Carbon Nitride/Iron Oxide/Palladium Nanocomposite for Fuel Cell Application. *Fuel*, **280**, Article ID: 118646. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118646>
- [12] Arakishvili, N., Tkeshelashvili, T., Dumbadze, N., et al. (2020) Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(phenylene sulfone) Based Phase-Separated Multiblock Copolymers for PEMFC Application. *Bayreuth Polymer Symposium 2019*, Bayreuth.
- [13] Ren, X., Wang, Y., Liu, A., et al. (2020) Current Progress and Performance Improvement of Pt/C Catalysts for Fuel Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 24284-24306.
- [14] Bhunia, P., et al. (2020) Electrochemistry, Reaction Mechanisms, and Reaction Kinetics in Direct Methanol Fuel Cells.



In: *Direct Methanol Fuel Cell Technology*, Elsevier, Amsterdam, 443-494.

- [15] 李冰, 马新建, 乔锦丽, 等. 基于非铂催化剂的质子交换膜燃料电池研究[M]. 上海: 同济大学出版社, 2017: 47-91.
- [16] Liang, H., Zhang, X., Wang, Q., *et al.* (2018) Shape-Control of Pt-Ru Nanocrystals: Tuning Surface Structure for Enhanced Electrocatalytic Methanol Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 1142-1147. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12353>
- [17] Huang, W., Wang, H., Zhou, J., *et al.* (2015) Highly Active and Durable Methanol Oxidation Electrocatalyst Based on the Synergy of Platinum-Nickel Hydroxide-Graphene. *Nature Communications*, **6**, Article No. 10035. <https://doi.org/10.1038/ncomms10035>
- [18] Ren, G., Zhang, Z., Liu, Y., *et al.* (2020) Facile Synthesis of Composition-Controllable PtPdAuTe Nanowires as Superior Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *Chemistry—An Asian Journal*, **15**, 98-105. <https://doi.org/10.1002/asia.201901456>
- [19] Guo, W.H., Yao, X.Z., Peng, L.Y., *et al.* (2020) Platinum Monolayers Stabilized on Dealloyed AuCu Core-Shell Nanoparticles for Improved Activity and Stability on Methanol Oxidation Reaction. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 836-840. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.06.018>
- [20] Li, H., Lu, S., Sun, J., *et al.* (2018) Phase-Controlled Synthesis of Nickel Phosphide Nanocrystals and Their Electrocatalytic Performance for the Hydrogen Evolution Reaction. *Chemistry—A European Journal*, **24**, 11748-11754. <https://doi.org/10.1002/chem.201801964>
- [21] Kim, H.J., Ahn, Y.-D., Kim, J., *et al.* (2020) Surface Elemental Distribution Effect of Pt-Pb Hexagonal Nanoplates for Electrocatalytic Methanol Oxidation Reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, **41**, 813-819.
- [22] Coutanceau, C., Urchaga, P. and Baranton, S. (2012) Diffusion of Adsorbed CO on Platinum (100) and (111) Oriented Nanosurfaces. *Electrochemistry Communications*, **22**, 109-112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.06.002>
- [23] Huang, L., Jadoon, S., Wang, Z., *et al.* (2021) Synthesis and Application of Platinum-Based Hollow Nanoframes for Direct Alcohol Fuel Cells. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **37**, Article ID: 2009035.
- [24] Huang, T.H., Halothia, D.B., Lin, S., *et al.* (2020) The Ethanol Oxidation Reaction Performance of Carbon-Supported PtRuRh Nanorods. *Applied Sciences*, **10**, 3923. <https://doi.org/10.3390/app10113923>
- [25] Nb, A., Sr, A., Wz, A., *et al.* (2020) Highly Efficient Methanol Oxidation on Durable PtIr/MWCNT Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 6447-6460. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.176>
- [26] Shi, L. (2019) Preparation of Pt-Pd/PANI/Graphene Nanosheets Composites as Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cell. *International Journal of Electrochemical Science*, **14**, 7104-7115. <https://doi.org/10.20964/2019.08.29>
- [27] Burhan, H., Ay, H., Kuyuldar, E., *et al.* (2020) Monodisperse Pt-Co/GO Anodes with Varying Pt:Co Ratios as Highly Active and Stable Electrocatalysts for Methanol Electrooxidation Reaction. *Scientific Reports*, **10**, Article No. 6114. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63247-6>
- [28] Zhao, F., Ye, J.Y., Yuan, Q., *et al.* (2020) Realizing a CO-Free Pathway and Enhanced Durability in Highly Dispersed Cu-Doped PtBi Nanoalloys towards Methanol Full Electrooxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 11564-11572. <https://doi.org/10.1039/D0TA03330H>
- [29] Kianfar, S., Golikand, A.N. and Zarenezhad, B. (2020) Bimetallic-Metal Oxide Nanoparticles of Pt-M (M: W, Mo, and V) Supported on Reduced Graphene Oxide (rGO): Radiolytic Synthesis and Methanol Oxidation Electrocatalysis. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **11**, 287. <https://doi.org/10.1007/s40097-020-00366-6>
- [30] Aramesh, N., Hoseini, S.J., Shahsavari, H.R., *et al.* (2020) PtSn Nanoalloy Thin Films as Anode Catalysts in Methanol Fuel Cells. *Inorganic Chemistry*, **59**, 10688-10698. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01147>
- [31] Yin, S.W., Chen, P., Jin, P.J. and Chen, Y. (2020) Porous Pd-PdO Nanotubes for Methanol Electrooxidation. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 2000534. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000534>
- [32] Yin, S., Wang, Z., Liu, S., *et al.* (2021) Flexible Synthesis of Au@Pd Core-Shell Mesoporous Nanoflowers for Efficient Methanol Oxidation. *Nanoscale*, **13**, 3208-3213. <https://doi.org/10.1039/D0NR08758K>
- [33] Dobrovetska, O., Saldan, I., Orovčik, L., *et al.* (2019) Electrocatalytic Activity of Pd-Au Nanoalloys during Methanol Oxidation Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 4444-4456. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.029>
- [34] Li, Z.R., Shen, T., Hu, Y.Z., Chen, K., Lu, Y., Wang, D.L., *et al.* (2021) Progress on Ordered Intermetallic Electrocatalysts for Fuel Cells Application. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **37**, Article ID: 2010029. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202010029>
- [35] Ma, J., Ai, D., Xie, X., *et al.* (2011) Novel Methanol-Tolerant Ir-S/C Chalcogenide Electrocatalysts for Oxygen Reduction in DMFC Fuel Cell. *Particuology*, **9**, 155-160. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.015>

- [36] Xiong, L., Sun, Z., Zhang, X., *et al.* (2019) Octahedral Gold-Silver Nanoframes with Rich Crystalline Defects for Efficient Methanol Oxidation Manifesting a CO-Promoting Effect. *Nature Communications*, **10**, Article No. 3782. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11766-w>
- [37] Sunitha, M., Durgadevi, N., Sathish, A., *et al.* (2018) Performance Evaluation of Nickel as Anode Catalyst for DMFC in Acidic and Alkaline Medium. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **46**, 592-599. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30026-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30026-4)
- [38] Yang, P., Stamenkovic, V., Somorjai, G.A., *et al.* (2015) Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces.
- [39] Wkj, A., Smb, C., Del, D., *et al.* (2020) Cobalt- and Iron-Coordinated Graphitic Carbon Nitride on Reduced Graphene Oxide: A Nonprecious Bimetallic M-N-C Analogue Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media. *Applied Surface Science*, **531**, Article ID: 147367.
- [40] 孙世刚, 陈胜利, 等. 电催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020: 242-253.
- [41] Hao, L., Kang, D., Hui, W., *et al.* (2011) Carbon-Supported Pt-RuCo Nanoparticles with Low-Noble-Metal Content and Superior Catalysis for Ethanol Oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, **6**, 1058-1065.
- [42] Maiyalagan, T., Alaje, T.O. and Scott, K. (2012) Highly Stable Pt-Ru Nanoparticles Supported on Three-Dimensional Cubic Ordered Mesoporous Carbon (Pt-Ru/CMK-8) as Promising Electrocatalysts for Methanol Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 2630-2638. <https://doi.org/10.1021/jp210266n>
- [43] Panagiotis, T., *et al.* (2017) Pt/CN-Doped Electrocatalysts: Superior Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation Reaction and Mechanistic Insight into Interfacial Enhancement. *Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, **203**, 541-548. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.055>
- [44] Hoseini, S.J., Bahrami, M. and Dehghani, M. (2014) Formation of Snowman-Like Pt/Pd Thin Film and Pt/Pd/Reduced-Graphene Oxide Thin Film at Liquid-Liquid Interface by Use of Organometallic Complexes, Suitable for Methanol Fuel Cells. *Rsc Advances*, **4**, 13796-13804. <https://doi.org/10.1039/c4ra01625d>
- [45] Zhong, G., *et al.* (2016) Composition-Tunable PtCu Alloy Nanowires and Electrocatalytic Synergy for Methanol Oxidation Reaction. *The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials and Interfaces*, **120**, 10476-10484.
- [46] Qiu, H.J., *et al.* (2015) Aligned Nanoporous Pt-Cu Bimetallic Microwires with High Catalytic Activity toward Methanol Electrooxidation. *Acs Catalysis*, **5**, 3779-3785. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00073>
- [47] Dadelen, Z., Yldz, Y., Eri, S., *et al.* (2017) Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability of Pt Nanoparticles Decorated on GO-PVP Hybrid Material for Methanol Oxidation Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **219**, 511-516. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.014>
- [48] Lazaro, M.J., Calvillo, L., Celorrio, V., *et al.* (2011) Study and Application of Carbon Black Vulcan XC-72R in Polymeric Electrolyte Fuel Cells.
- [49] Hff, A., Mka, B., Fpa, B., *et al.* (2020) Application of N-Doped Carbon Nanotube-Supported Pt-Ru as Electrocatalyst Layer in Passive Direct Methanol Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 25307-25316. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.254>
- [50] Wei, Q., Liu, T., *et al.* (2019) Three-Dimensional N-Doped Graphene Aerogel-Supported Pd Nanoparticles as Efficient Catalysts for Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol. *Rsc Advances*, **9**, 9620-9628. <https://doi.org/10.1039/C9RA00230H>
- [51] Liu, J.W., *et al.* (2018) Recent Progress in Graphene-Based Noble-Metal Nanocomposites for Electrocatalytic Applications. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1800696.
- [52] Demirkan, B., *et al.* (2019) Composites of Bimetallic Platinum-Cobalt Alloy Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid. *Scientific Reports*, **9**, Article No. 12258. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48802-0>
- [53] Gao, H., Yuan, C., He, Z., *et al.* (2020) Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Pt-Decorated Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Graphene Nanosheets with Visible Light Assistance. *Energy Technology*, **8**, Article ID: 2000210. <https://doi.org/10.1002/ente.202000210>
- [54] Shi, C. and Maimaitiyiming, X. (2021) FeNi-Functionalized 3D N, P Doped Graphene Foam as a Noble Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **2021**, Article ID: 158732. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158732>
- [55] He, C. and Tao, J. (2016) Pt Loaded Two-Dimensional TaC-Nanosheet/Graphene Hybrid as an Efficient and Durable Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **324**, 317-324. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.105>
- [56] Kou, R., Shao, Y., Mei, D., *et al.* (2011) Stabilization of Electrocatalytic Metal Nanoparticles at Metal-Metal Oxide-Graphene Triple Junction Points. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 2541.

- 
- <https://doi.org/10.1021/ja107719u>
- [57] Gil-Castell, O., Santiago, S., Pascual-Jose, B., *et al.* (2020) Performance of Sulfonated Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Polyelectrolytes for Direct Methanol Fuel Cells. *Energy Technology*, **8**, Article ID: 2000124. <https://doi.org/10.1002/ente.202000124>
- [58] Lolak, N., Kuyuldar, E., Burhan, H., *et al.* (2019) Composites of Palladium-Nickel Alloy Nanoparticles and Graphene Oxide for the Knoevenagel Condensation of Aldehydes with Malononitrile. *ACS Omega*, **4**, 6848-6853. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00485>
- [59] Liu, H., Li, C., Chen, D., *et al.* (2017) Uniformly Dispersed Platinum-Cobalt Alloy Nanoparticles with Stable Compositions on Carbon Substrates for Methanol Oxidation Reaction. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 11421. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10223-2>
- [60] Baronia, R., Goel, J., Kaswan, J., *et al.* (2018) PtCo/rGO Nano-Anode Catalyst: Enhanced Power Density with Reduced Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cell. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, **7**, 27. <https://doi.org/10.1007/s40243-018-0134-8>
- [61] Baronia, R., Goel, J. and Singhal, S.K. (2019) High Methanol Electro-Oxidation Using PtCo/Reduced Graphene Oxide (rGO) Anode Nanocatalysts in Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **19**, 4315-4322. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16344>
- [62] Hy, A., Liang, G.A., Yz, B., *et al.* (2019) Graphene-Templated Synthesis of Palladium Nanoplates as Novel Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell. *Applied Surface Science*, **466**, 385-392. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.050>
- [63] Ali, A. and Shen, P.K. (2019) Recent Advances in Graphene-Based Platinum and Palladium Electrocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 22189-22217. <https://doi.org/10.1039/C9TA06088J>