第 34 卷第 11 期
2018 年 11 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.34 No.11
1991-1999

扫帚状氧化铈制备及其对 Pt 基阳极催化剂催化性能的影响

莫逸杰[1,2] 郭瑞华*[,1,2,3] 安胜利[1,2] 郭乐乐[1,2] 张捷宇[3] 周国治[3]

([1]内蒙古科技大学材料与冶金学院,包头 014010)

([2]内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室,包头 014010)

([3]上海大学材料科学与工程学院,上海 200072)

摘要:采用水热合成法,合成了比表面积为 175 $m^2 \cdot g^{-1}$,孔径在 2~4nm 范围内的扫帚状 CeO_2。通过微波辅助乙二醇还原氯铂酸法制备了 Pt-CeO_2/RGO 催化剂,探究扫帚状 CeO_2 的添加对 Pt 基催化剂电催化性能的影响。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、N_2 吸附-脱附、X 射线光电子能谱(XPS)对所制备的 CeO_2 及催化剂进行表征。利用电化学工作站对催化剂进行电化学性能测试。结果表明,催化剂中 CeO_2 保持原有扫帚状,Pt 纳米粒子均匀分布于石墨烯载体表面;当 m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:2 时,添加了扫帚状 CeO_2 的 Pt-CeO_2/RGO 催化剂的电催化性能最优,电化学活性表面积为 102.83 $m^2 \cdot g^{-1}$,对乙醇氧化的峰值电流密度为 757.17 $A \cdot g^{-1}$,1 000 s 的稳态电流密度为 108.17 $A \cdot g^{-1}$,对乙醇催化氧化反应的电荷转移电阻最小,活化能最低。

关键词:直接乙醇燃料电池(DEFC);阳极催化剂;扫帚状 CeO_2;催化性能;稳定性

中图分类号:TM911.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2018)11-1991-09

DOI:10.11862/CJIC.2018.247

High Specific Area Cerium Oxide: Synthesis and Effect on Catalytic Performance of Pt-Based Catalysts

MO Yi-Jie[1,2] GUO Rui-Hua*[,1,2,3] AN Sheng-Li[1,2] GUO Le-Le[1,2] ZHANG Jie-Yu[3] ZHOU Guo-Zhi[3]

([1]*School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou, Inner Mongolia* 014010, *China*)

([2]*Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou, Inner Mongolia* 014010, *China*)

([3]*College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai* 200072, *China*)

Abstract: A broom-like CeO_2 with a specific surface area of 175 $m^2 \cdot g^{-1}$ and a pore size of 2~4 nm was synthesized by hydrothermal method. The Pt-CeO_2/RGO catalyst was prepared by the microwave-assisted ethylene glycol reduction chloroplatinic acid method, and the effect of the addition of broom-like CeO_2 on the electrocatalytic performance of Pt-based catalysts was investigated. The prepared CeO_2 and catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption-desorption, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performance of catalysts was tested by electrochemical workstation. The results showed that the CeO_2 in the catalyst remains in the form of a broom, and the Pt nanoparticles are evenly distributed on the surface of graphene carrier. When the mass ratio of RGO to CeO_2 (m_{RGO}:m_{CeO_2}) is 1:2, the electrocatalytic performance of the Pt-CeO_2/RGO catalyst with broom-like CeO_2 is the best, the electrochemical active surface area was 102.83 $m^2 \cdot g^{-1}$, the peak current density of ethanol oxidation was 757.17 $A \cdot g^{-1}$, the steady-state current density of 1 000 s was 108.17 $A \cdot g^{-1}$, the charge transfer resistance of the catalytic oxidation reaction of ethanol is the smallest and the activation energy is the lowest.

Keywords: direct ethanol fuel cell; anode catalyst; broom-like CeO_2; catalytic performance; stability

收稿日期:2018-06-24。收修改稿日期:2018-08-15。

国家自然科学基金(No.51474133,51864040)和内蒙古自治区自然科学基金(No.2018LH02006)资助项目。

*通信联系人。E-mail:grh7810@163.com,Tel:13484725918

燃料电池是一种将燃料及氧化剂的化学能转变为电能的新型发电设备[1],具有高效、绿色环保、噪声低等优点[2]。直接乙醇燃料电池(DEFC)是以乙醇作为能量来源,通过化学反应转变为电能的设备[3]。而乙醇由于其来源广泛,无毒,渗透率低,能量密度高,可再生等优点而备受关注[4-5]。DEFC 因其具有环保、便携、操作便利等优势,它的开发研究可作为未来交通运输和便携式电子设备的电源[6-7]。目前对 DEFC 的研究鲜有突破性进展,原因主要是催化剂活性较低而成本较高[8-9]。因此,开发高效乙醇氧化电催化剂是直接乙醇燃料电池技术进步的关键[10-11]。

目前低温燃料电池常用的阳极催化剂是 Pt/C。然而,Pt 易被低温乙醇电氧化过程中产生的类 CO 中间体毒害[12]。通过添加 Rh[13]、Sn[14]和 Ni[15]等铂类助催化剂,可以减轻 CO 中毒的发生。二元 Pt-Rh 合金是 DEFC 中用于乙醇氧化的最先进的催化剂[16],但是 Rh 同样属于贵金属,因此限制了 PtRh 基催化剂在 DEFC 中的应用。有报道显示在 Pt/C 催化剂中直接添加金属氧化物(TiO_2[17],ZrO_2[18],MoO_2[19],CeO_2[20])能够有效地提高催化剂的抗 CO 中毒能力。其中,CeO_2 因其有 2 种有效作用机理而备受关注,一种是利用 Ce 的+3/+4 变价,将 CeO_2 看成储氧放氧的容器,O_2 浓度较低时放氧,较高时储氧,从而减弱 CO 的吸附反应;另一种是“双功能机理”,通常情况下是利用 CeO_2 表面吸附的含氧活性物质将 Pt 表面吸附的 CO 氧化,生成 CO_2 后逸出。具体是在低电位时吸附大量的含氧物种如-OH_{ads}。高电位时由 CeO_2 吸附的含氧物种-OH_{ads} 与 Pt 表面的 CO 进行氧化反应生成 CO_2。根据上述 2 种原因,稀土氧化物 CeO_2 利于 CO 的氧化脱除[21-23]。此外,氧化铈的低价格有助于降低 DEFC 的成本。因此,氧化铈是用于 Pt 基催化剂的有前景的助剂。近年来,微波辅助乙二醇还原法由于其具有所制备催化剂粒径小且分散度高,反应速度快,反应温度控制便利等优点,被广泛应用于碳载金属催化剂的制备[24-25]。因此,为了解决催化剂易被 CO 毒化,电催化性能较低等问题,以含有丰富官能团的石墨烯为载体,通过添加扫帚状 CeO_2 作为辅助催化剂,采用微波辅助乙二醇还原氯铂酸法制备 Pt-CeO_2/RGO 催化剂(RGO 代表还原态氧化石墨烯),探究扫帚状 CeO_2 的添加对 Pt 基催化剂电催化性能的影响,这对于开发新型的高效、廉价 Pt 基催化剂用于燃料电池具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 CeO_2 的制备

将 5.88 g 的柠檬酸钠溶于 80 mL 去离子水中,随后加入 2.4 g 尿素,在磁力搅拌下形成混合溶液。同时,称取 1.63 g 六水硝酸铈溶于 20 mL 去离子水中搅拌均匀后,将六水硝酸铈溶液缓慢滴入上述混合溶液中,搅拌 30 min,直到溶液变为淡黄色。将溶液置入反应釜并放入烘箱中,120 ℃下加热 39 h,然后降至室温。抽滤后得到氧化铈前驱体在 300 ℃焙烧 4 h,即可获得 CeO_2 样品粉末。

1.1.2 催化剂的制备

取 50 mL 乙二醇及自制的氧化石墨烯加入烧杯中,向杯内加制备好的 CeO_2 (m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:0,1:0.5,1:1,1:2,1:3,RGO 与 CeO_2 的总质量为 30 mg),再滴入浓度为 0.05 mol·L^{-1} 的 H_2PtCl_6 溶液。超声处理 30 min。随后将上述溶液微波加热 70 s,取出冷至不沸腾,此过程循环 3 次。然后磁力搅拌 12 h,抽滤,干燥 20 h,即可得到 5 组催化剂,如表 1 所示。其中 1# 为不加 CeO_2 的空白对照组。

表 1 五种催化剂的 RGO 与 CeO_2 质量比

Table 1 Mass ratios of RGO to CeO_2 for five kinds of catalysts

Catalyst	Catalyst sample	Mass ratio of RGO to CeO_2
1#	Pt/RGO	1:0
2#	Pt-CeO_2/RGO	1:0.5
3#	Pt-CeO_2/RGO	1:1
4#	Pt-CeO_2/RGO	1:2
5#	Pt-CeO_2/RGO	1:3

1.1.3 工作电极的制备

将玻碳电极依次用 1.0 和 3.0 μm 的 Al_2O_3 粉在麂皮抛光布上磨至镜面,抛光后均用水和乙醇在超声波环境下清洗。配制含乙醇、水和 5%(*w*/*w*) Nafion 溶液的混合溶液,体积分数分别为 20%、73.75%和 6.25%。将 4 mg 催化剂与上述溶液混合,配成浆液,超声波处理 30 min,使其充分分散。用微取样器移取 5 μL 悬浮液滴涂到电极表面上,40 ℃干燥 3 h,即制得工作电极。

1.2 性能表征

用日本 D/max-rB X 射线衍射仪对催化剂组成和结晶情况进行了分析,工作电压为 40 kV,工作电流为 15 mA,Cu *Kα* 射线源为光源,波长为 0.154 06

nm,扫描范围为 20°~80°;用中科鑫欣国际贸易有限公司的 Apollo 300 热场发射扫描电镜对所制备样品表面状态进行分析,加速电压为 20 kV,工作距离为 0.5 mm;用金埃谱比表面积及孔径分析仪测试材料的 N_2 的吸附-脱附, 计算 BET 比表面和孔径分布; 用英国 Thermo Scientific 生产的 ESCALAB 250 XI X 射线光电子能谱仪分析催化剂中各组成元素含量及存在状态;用荷兰生产的 IVIUM 电化学工作站对所制备催化剂进行电化学测试,测试使用三电极体系,铂丝对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电位均相对于饱和甘汞电极, 在测试之前向所用溶液中通入 N_2,时间约为 30 min,以此来去除 O_2 的影响。

2　结果与讨论

2.1　CeO_2 性能表征

根据前期预实验,选择在水热温度为 120 ℃,水热时间为 39 h, 焙烧温度为 300 ℃的条件下制备 CeO_2。图 1 为所制备 CeO_2 的 XRD 图,由图可知,样品材料的(111)、(200)、(220)和(311)衍射峰与标准 PDF 卡片上 CeO_2 的典型特征峰相对应,为立方萤石结构。样品材料的尖锐衍射峰表明制备的 CeO_2 纳米晶体具有较高的结晶度,并且没有出现杂质峰。

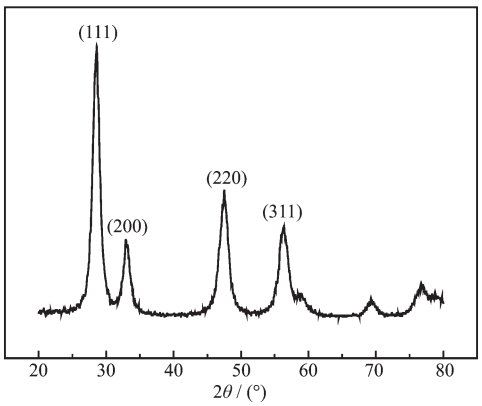
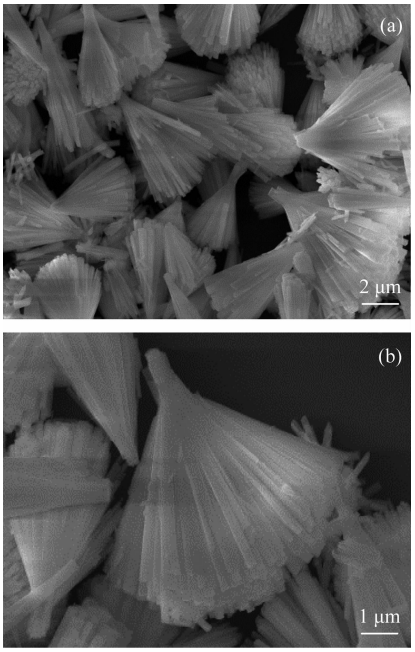


图 1　CeO_2 的 XRD 图

Fig.1　XRD pattern of CeO_2

图 2 为不同放大倍数的 CeO_2 SEM 图, 由图可知,CeO_2 呈现出扫帚状形态,纳米棒一端连接,另一端发散,且大小均匀分散性好。形成机理是:首先,反应物溶液于反应釜中结晶, 形成了许多 CeO_2 纳米晶体,随着反应过程的进行,这些纳米晶体在柠檬酸钠的协助下自主形成纳米棒。随着奥斯瓦尔德熟化过程的进行,许多纳米晶体在纳米棒表面形成并自组装。外部纳米粒子变大,内部纳米颗粒变小,最终由于纳米棒的外部和内部之间的晶体浓度差而消失,得到了具有多孔结构的纳米棒。同时,纳米棒之间的间隙逐渐收缩,变得彼此靠近,形成了多孔扫帚状结构[26]。扫帚状 CeO_2 特殊之处在于三维开放式结构,因此,有利于反应物与产物之间的扩散,且其具有多孔、大比表面积特性,有利于提高催化剂粒子的分散性,适合用作催化剂助剂。



(a) 5 000×; (b) 10 000×

图 2　不同放大倍数的 CeO_2 SEM 图

Fig.2　SEM images of CeO_2 with different magnifications

图 3 插图为 CeO_2 粉体样品的 N_2 吸附-脱附曲线。由图 3 可以看出,此等温线属于 IUPAC 分类中的Ⅳ型,H3 滞后环。当相对压力 p/p_0 较低时是单分子层吸附,相对压力不断升高,毛细管凝聚产生,在吸附脱附曲线上产生一个转折 (一般情况下 $p/p_0 \geq 0.4$)。经 BET(Brunauer-Emmett-Teller)模型分析计算

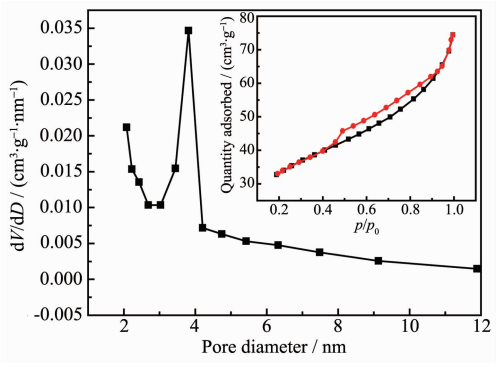


图 3　CeO_2 的氮气吸附-脱附曲线(插图)及 BJH 孔径分布

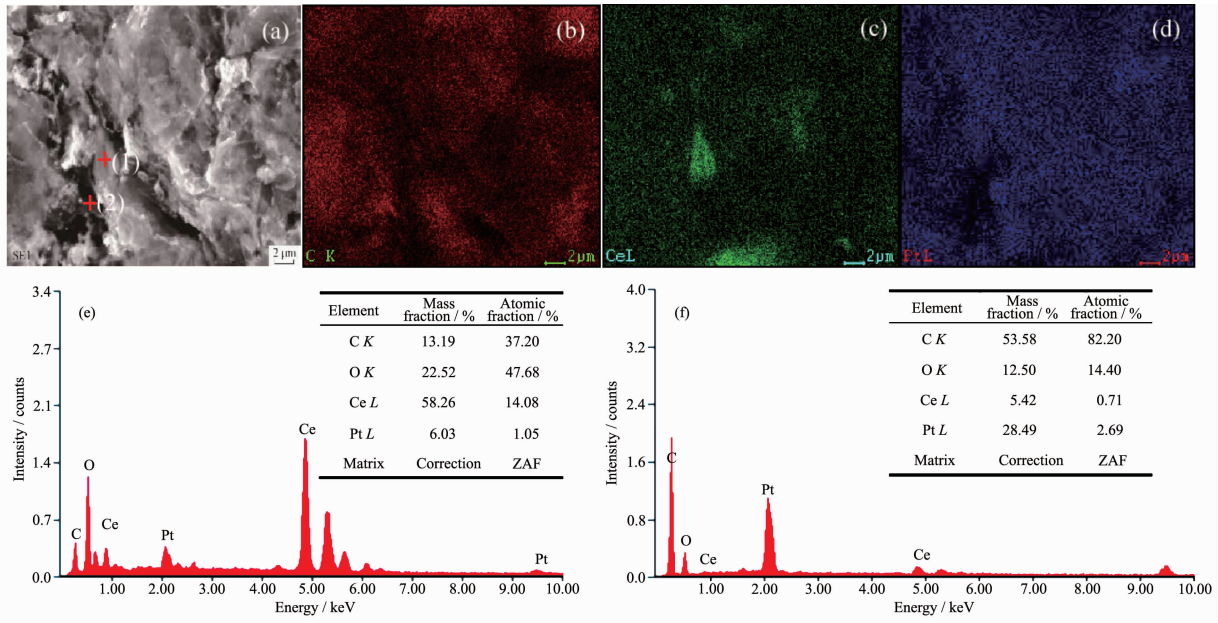
Fig.3　Nitrogen adsorption-desorption isotherm (inset) and BJH pore size distribution of CeO_2

得到氧化铈的比表面积为 175 $m^2 \cdot g^{-1}$。图 3 为 CeO_2 粉体样品的孔径分布曲线，由 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)模型得出氧化铈的孔径均在 2~4 nm，处于介孔区域，因此本文所制备的 CeO_2 具备较好的综合性能。

2.2 催化剂物理表征

2.2.1 催化剂的扫描电镜(SEM)表征

图 4 为 4# 催化剂的 SEM 照片及面扫、点扫分析，由图 4(a)可知，CeO_2 保持原有扫帚状形貌，对图 4(a)进行了面扫描分析(图 4(b)~(d))，可知催化剂中 C、Ce 和 Pt 分布均匀。为了进一步证明 Pt 的分布，对图 4(a)中的点(1)、(2)做了点扫分析(图 4(e), (f))，从图中可以看出 Pt 在 CeO_2 表面分布较少，约占 6%，在石墨烯载体表面约占 28%，表明 Pt 纳米粒子均匀地分布在石墨烯的表面，CeO_2 担载在石墨烯上。



Element	Mass fraction / %	Atomic fraction / %
C *K*	13.19	37.20
O *K*	22.52	47.68
Ce *L*	58.26	14.08
Pt *L*	6.03	1.05
Matrix	Correction	ZAF

Element	Mass fraction / %	Atomic fraction / %
C *K*	53.58	82.20
O *K*	12.50	14.40
Ce *L*	5.42	0.71
Pt *L*	28.49	2.69
Matrix	Correction	ZAF

图 4 4# 催化剂的 SEM 图 (a)、面扫分析结果 (b~d)和图 (a)中点(1)、(2)的 EDS 分析结果 (e, f)

Fig.4 SEM image (a), plane scan analysis (b~d) and EDS analysis of dot (1), (2) from (a) for 4# catalyst (e, f)

2.2.2 催化剂的 X 射线衍射(XRD)表征

图 5 为 5 种催化剂的 XRD 图，由图可知，所有催化剂在 2θ=26.5°附近有 1 个(002)的衍射峰，这是石墨结构的有力证明，表明氧化石墨烯已经被还原。此外，3#、4#、5# 催化剂在 2θ=33.1°附近出现了 CeO_2 的(200)衍射峰，而 2# 不明显，这是因为 CeO_2 的含量较低(m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:0.5)，在 XRD 中不能表现出来，但是 2#、3#、4#、5# 催化剂都在 2θ=28.5°、47.5°和 56.3°出现了另外 3 个特征衍射峰，分别对应面心立方结构 CeO_2 的(111)、(220)和(311)晶面。各组催化剂在 2θ=39.8°、46.2°和 67.5°都出现了 3 个特征衍射峰，分别对应 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面。并且由图可知，与 1# 相比，2#~5# 催化剂中 Pt 各晶面的衍射峰峰位并未偏移，说明 CeO_2 的加入并未改变 Pt 的晶格参数。同时，2#~5# 催化剂中 Pt 的衍射峰有明显宽化，说明加入扫帚状 CeO_2 能够减小 Pt 纳米颗粒的晶粒尺寸，也能提高其分散度。

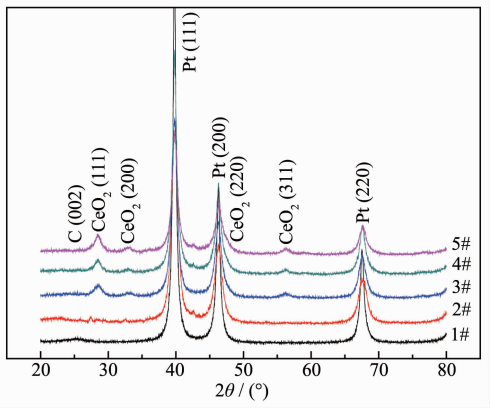


图 5 五种催化剂的 XRD 衍射图

Fig.5 XRD patterns of five kinds of catalysts

2.2.3 催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)表征

图 6 中是 5 种催化剂中 Ce3*d* 和 Pt4*f* 的 XPS 图谱。由于 2#~5# 催化剂 Ce3*d* XPS 图谱 Ce^{3+}与 Ce^{4+}的结合能相差不大，因此选 4# 样品 Ce3*d* XPS 图谱为例。从图中可以看出，Ce3*d* 中 Ce^{4+}的结合能主要位

于 882、885、900、904 和 917eV 附近，且在 917 eV 附近存在 Ce^{4+}的指纹峰[27],说明催化剂中主要以 Ce^{4+}存在。$Pt4f_{7/2}$ 金属态的结合能理论值为 71.2 eV[28],5 种催化剂结合能分别是 70.58、70.78、71.33、70.98 和 70.73 eV,接近理论值。同时由图可知,加入 CeO_2 的 2#~5# 催化剂 $Pt4f_{7/2}$ 峰位较 1# 催化剂正移,表明 Pt 和 CeO_2 之间有强的相互作用,使 Pt/CeO_2 间产生双功能机理,且能使 Pt 粒子分散得更为均匀,提高催化剂的催化性能[29-31]。图中 Pt 金属态 $Pt4f_{7/2}$ 峰和 $Pt4f_{5/2}$ 峰的结合能为 70.58 和 73.72 eV、70.78 和 74.53 eV、71.33 和 75.09 eV、70.98 和 74.83 eV、70.73 和 74.04 eV，而 Pt^{2+}的 $Pt4f_{7/2}$ 峰和 $Pt4f_{5/2}$ 峰的结合能为 71.32 和 74.53 eV、71.52 和 75.36 eV、71.92 和 74.64 eV、71.46 和 74.35 eV、71.35 和 74.47 eV,通过积分面积/XPS 灵敏度因子计算结果如表 2 所示，由表可以看出,5 种催化剂中 Pt 主要以金属态形式存在，当 m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:2 时,Pt 金属态含量最高。

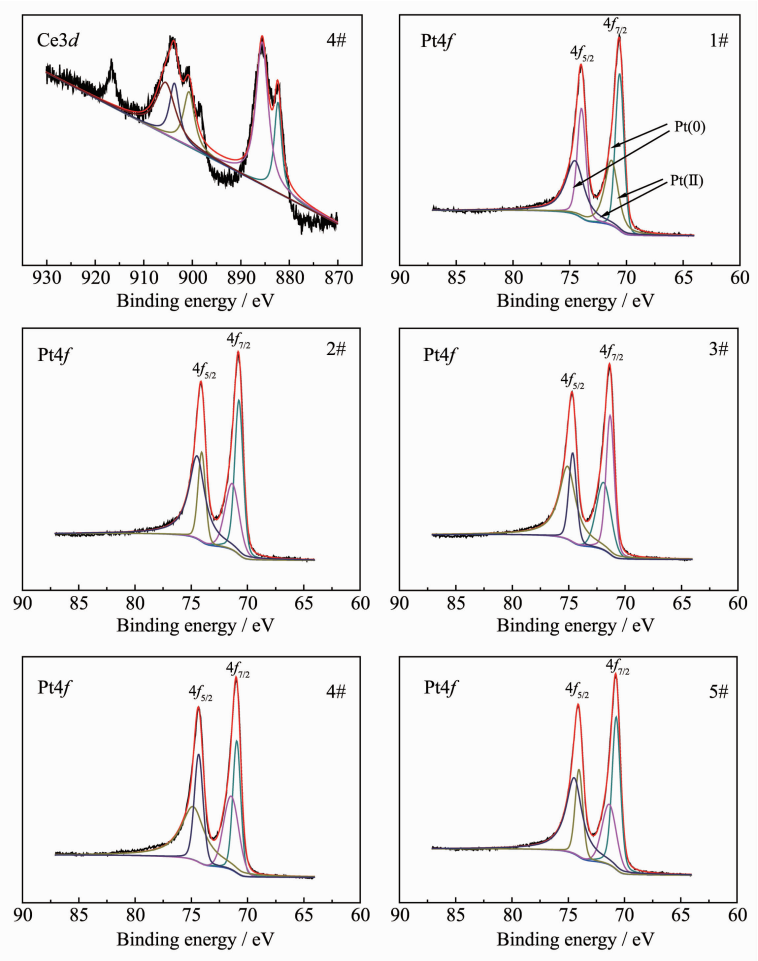


图 6　五种催化剂中 Ce3*d* 和 Pt4*f* 的 XPS 图谱

Fig.6　XPS spectra of Ce3*d* and Pt4*f* for five catalysts

表 2　五种催化剂的 XPS 图谱分析数据

Table 2　XPS data and the possible chemical states of five catalysts

Catalyst	Pt(0)	Relative ratio / %	Pt(Ⅱ)	Relative ratio / %
1#	70.93, 73.72	59.80	71.32, 74.53	40.19
2#	70.70, 74.53	69.00	71.52, 75.36	30.99
3#	71.70, 75.09	76.89	71.92, 74.64	23.10
4#	70.96, 74.83	82.43	71.46, 74.35	17.56
5#	70.83, 74.04	70.89	71.35, 74.47	29.10

2.3 催化性能分析

2.3.1 催化剂的电化学活性表面积

图 7 表示的是 5 种催化剂在饱和 N_2 的 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线,扫描速度是 50 mV·s^{-1},电位范围为–0.3~0.6 V。由图可以看出 5 种催化剂都在–0.3~–0.2 V 附近出现 H 的脱附峰。催化剂的电化学活性表面积(ESA)根据下式计算[32]:

$$ESA=Q_H/(0.21m_{Pt}),\ Q_H=S/v \quad (1)$$

式中,Q_H(C)代表 H 脱附时的电量,m_{Pt}(g)代表电极上担载的 Pt 的质量,S(mA·V)代表 H 脱附峰的面积,v(mV·s^{-1}) 代表扫描速度,0.21 mC·cm^{-2} 是 H 在 Pt 单位表面积吸附所需的电量。5 种催化剂的电化学活性表面积如表 3 所示。由表可以看出 5 种电催化剂的电化学活性表面积大小排序为 4#>3#>5#>2#>1#。由此可知,添加了扫帚状 CeO_2 的 2#~5# 催化剂的电化学活性表面积均大于 1# 催化剂, 这是由于扫帚状 CeO_2 具有多孔、大比表面积特性,可有效提高 Pt 纳米粒子的分散度,减小其粒径,从而提高催化剂的电化学活性表面积[33]。同时可知,4# 催化剂(m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:2)的电化学活性表面积最大,约为 1# 催化剂的 2 倍。在相同的 Pt 负载量下,催化剂的不同 ESA 是由于不同的 CeO_2 含量对 Pt 粒子分散度及载体电导率的影响导致的。当 m_{RGO}:m_{CeO_2}增加至 1:2 时,Pt 颗粒分散度最优,尺寸最合适,因此 ESA 增加了。但当 m_{RGO}:m_{CeO_2}超过 1:2 时, 载体的电导率受到很大影响,因此 ESA 降低。因此,添加适量的扫帚状 CeO_2 能够提高催化剂的电化学活性表面积。

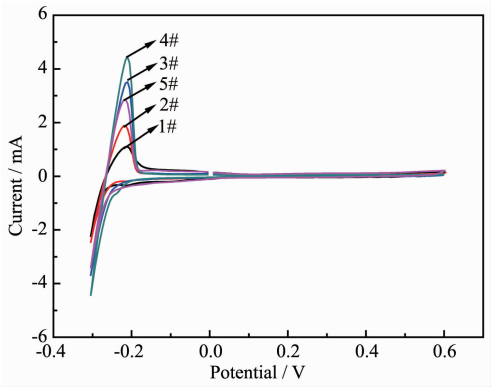


图 7 五种催化剂在饱和N_2 的 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammetric curves of five catalysts in 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution saturated with N_2

2.3.2 催化剂的乙醇循环伏安表征

图 8 为 5 种催化剂在 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中对乙醇电化学氧化的循环伏安曲线,扫描速度为 50 mV·s^{-1},电位范围为 0.0~1.2 V。从图中可以看出,5 种催化剂在正扫时产生 2 个氧化峰,负扫时产生 1 个氧化峰,并且其对应的氧化峰峰值电位相近。正扫时在 0.0~0.4 V 范围内,电流密度上升幅度较小;0.4~0.8 V 区域出现了电流密度峰值,主要对应乙醇完全氧化生成 CO_2,但在 0.7~0.9 V 区域,电流密度出现了下降;电位升高到 1.0~1.1 V 区域,出现乙醇氧化电流密度峰值,对应乙醇部分氧化生成乙醛和乙酸;在电位负扫区域,正扫时产生的氧化物(Pt-O)被还原,释放了表面活性位,对乙醇的催化氧化能力恢复。由于正扫第一个峰对应于乙醇完全氧化生成 CO_2 的过程,且氧化峰电流密度一般作为评估乙醇电化学氧化的指标[20],所以本文选择使用正扫第一个峰的电流密度来评估催化剂的催化性能。5 种催化剂对乙醇氧化的峰电流密度如表 3 所示,由表可以看出峰电流密度大小排序为 4#>3#>5#>2#>1#。可知, 添加了扫帚状 CeO_2 的 2#~5# 催化剂的氧化峰电流密度均高于 1# 催化剂,这是由于扫帚状 CeO_2 具有三维开放式结构,利于反应物与产物之间的扩散,且 CeO_2 的储–放氧作用以及 Pt/CeO_2 间的双功能机理提高了催化剂的抗 CO 中毒能力,从而有效提高了催化剂的催化效率。同时可知,4# 催化剂(m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:2)的峰电流密度

表 3 五种催化剂的电化学活性表面积、氧化峰电位及电流密度

Table 3 Electrochemical activity of five catalysts: active surface area, oxidation peak potential and current density

Catalyst	ESA / (m^2·g^{-1})	Oxidation peak potential / V	Peak current density / (A·g^{-1})	Steady current density / (A·g^{-1})
1#	47.62	0.735	137.00	20.50
2#	60.32	0.720	188.67	42.17
3#	95.24	0.725	552.83	49.34
4#	102.83	0.740	757.17	108.17
5#	84.95	0.730	311.67	49.00

最大，说明添加适量的扫帚状 CeO_2 有利于提高催化剂对乙醇氧化的峰值电流密度。因此,4# 催化剂(m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:2)具有较好的对乙醇催化氧化的能力。

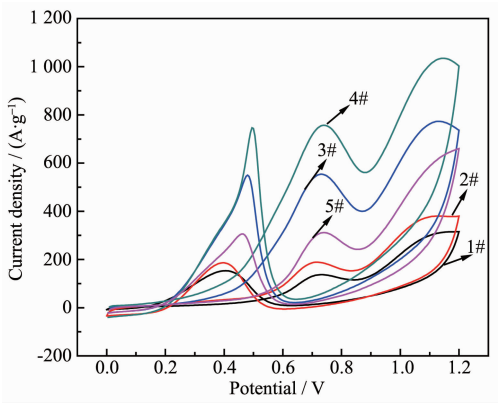


图 8　五种催化剂在 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig.8　Cyclic voltammetric curves of five catalysts in 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution

2.3.3　催化剂的 *I-t* 曲线表征

图 9 为 5 种催化剂在饱和 N_2 的 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的 *I-t* 曲线,测试电位为 0.6 V,测试时间为 1 100 s。由图可知,5 种曲线均有下降趋势，这是由于催化剂被乙醇氧化反应所产生的中间物种如 CHO_{ads} 和 CO_{ads} 等毒化,使电流密度急剧降低。随着反应的进行,Pt 表面吸附的中间物种氧化脱附与吸附过程趋于平衡，电流密度趋于稳定。当反应时间为 1 000 s 时,5 种催化剂的稳态电流密度如表 3 所示。由表可看出稳态电流密度大小顺序为 4#>3#>5#>2#>1#。综合分析图 9,4# 催化剂的稳定性及抗 CO 中毒能力最好，对乙醇的催化氧化性能最佳,与图 8 循环伏安分析相吻合。

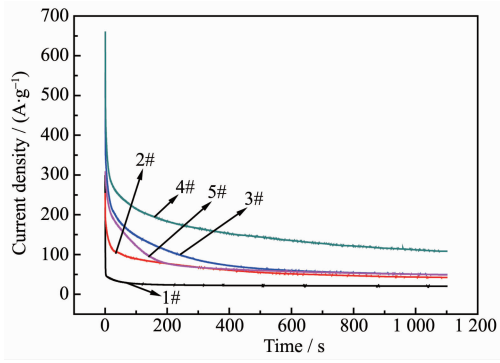
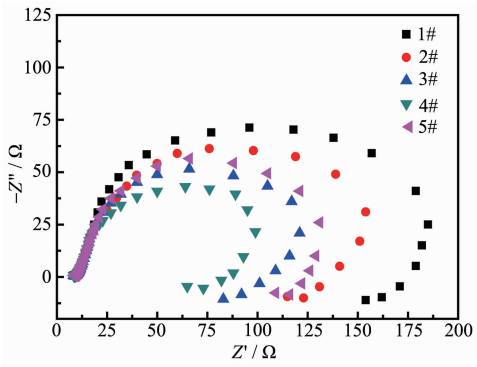


图 9　五种催化剂在饱和 N_2 的 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的 *I-t* 曲线

Fig.9　*I-t* curve of five catalysts in 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution

2.3.4　催化剂的电化学阻抗谱表征

图 10 为 5 种催化剂在 0.4 V 电位下及 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1}H_2SO_4 溶液中的交流阻抗 Nyquist 图,频率范围为 1×10^5~0.1 Hz;交流信号正弦波振幅为 10 mV。在醇类催化的交流阻抗 Nyquist 图中,右半圆的直径主要表示醇类催化反应中所产生的电荷转移电阻,其与醇类催化反应进行的难易程度相关[34]。因此,由图可知,添加了扫帚状 CeO_2 的 2#~5# 催化剂的电荷转移电阻均小于 1# 催化剂,这说明扫帚状 CeO_2 的加入提高了 Pt 颗粒的分散度,同时其三维开放式结构增强了催化剂的质子传导性,有利于电荷转移电阻的降低,乙醇的催化反应更容易进行。同时可看出，当 m_{RGO}:m_{CeO_2} 增加至 1:2 时,Pt 颗粒的分散度最好，催化剂的质子传导性最佳，因此电荷转移电阻最小，但当 m_{RGO}:m_{CeO_2} 为 1:3 时,电荷转移电阻又出现了增加,可以解释如下:当 CeO_2 添加过量时,其作为非导电性物质会对催化剂载体的导电性产生不良影响,因此催化剂的电荷转移电阻会随之增大,乙醇的催化反应较难进行。综合分析图 10,4# 催化剂的电荷转移电阻最小,乙醇的催化反应最容易进行,与上述循环伏安及计时电流曲线分析相吻合。



Frequency range: 1×10^5~0.1 Hz; Perturbing potential amplitude: 10 mV

图 10　五种催化剂在 0.4V 电位下及 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的交流阻抗 Nyquist 图

Fig.10　Nyquist plots of impedance spectroscopy for five catalysts in 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution at 0.4 V

2.3.5　催化剂的变温循环伏安曲线–阿伦尼乌斯方程

在 25~60 ℃范围内对 1#~5# 催化剂进行循环

伏安测试,电解液为 1 mol·L^{-1} CH_3CH_2OH+0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液,扫描速度为 50 mV·s^{-1},电位范围为 0.0~1.2V, 得到了 5 种催化剂的变温循环伏安曲线(图 11)。其阿伦尼乌斯方程为:

$$i_p=K\exp[-E_a/(RT)] \quad (2)$$

其中 i_p 是峰电流密度,R 是理想气体常数,K 是常数,E_a 是阿伦尼乌斯活化能,T 是温度。将(2)式变换可得:

$$\ln i_p=-E_a/(RT)+\ln K \quad (3)$$

由图 11 可知, 随温度的升高,5 种催化剂正扫第一个峰的峰值电流密度逐渐增大。这是由于随着温度在一定范围内升高,催化剂对乙醇催化氧化反应速率提高, 反应产物如 CO 或 CO_2 均以气体形式逸出,反应朝正向进行,提高了峰值电流密度。

$$C_2H_5OH+3H_2O \rightarrow 2CO_2+12H^++12e^- \quad (4)$$

以 $\ln i_p$ 对 $1/T$ 作图,拟合之后可以得到斜率 k,由 $k=-E_a/R$ 计算得到乙醇催化氧化的活化能 E_a,如图 11(f)所示。拟合之后得到各样品的斜率分别是-6.44、-5.82、-3.61、-2.50 和-4.62, 相应的活化能分别是 53.54、48.39、30.01、20.79 和 38.41 kJ·mol^{-1},其中 3# 和 4# 催化剂的活化能低于文献报道的 Pt/C 催化剂的 33 kJ·mol^{-1} [35]。同时可知,与 1# 相比,加入扫帚状 CeO_2 的 2#~5# 催化剂的活化能明显降低,反应更容易发生,且 4#(m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:2)的活化能最低,这与上述电化学测试的结论一致。

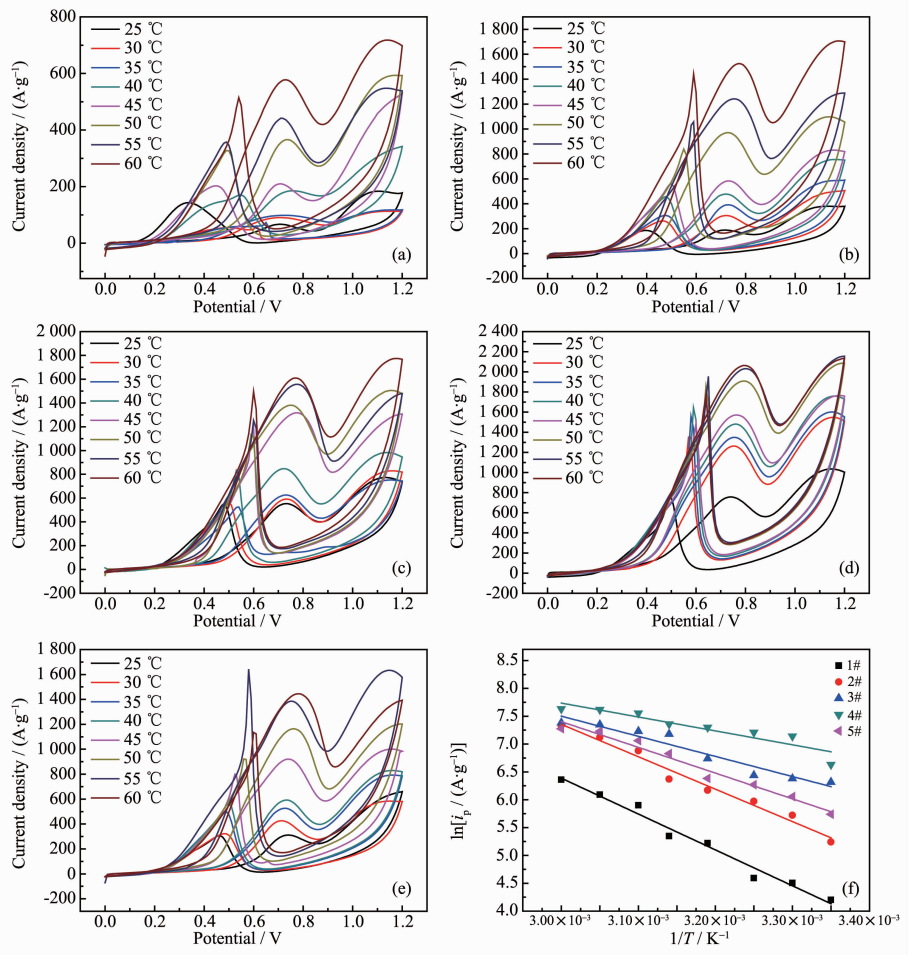


图 11 五种催化剂的变温循环伏安曲线 (a~e)及阿伦尼乌斯方程拟合曲线 (f)

Fig.11 Cyclic voltammetry at various temperatures (a~e) and fitting curves of Arrhenius equation (f) for five catalysts

3 结 论

采用水热法,以柠檬酸钠为形貌控制剂,根据奥斯瓦尔德熟化与晶体生长机制,合成了比表面积为 175 m^2·g^{-1}, 孔径在 2~4 nm 范围内的扫帚状 CeO_2。再采用微波辅助乙二醇还原氯铂酸法成功合成了Pt-CeO_2/RGO 催化剂。通过 XPS 测试证实了 Pt 纳米颗粒与 CeO_2 间存在强的相互作用。电化学性

能测试结果表明，添加扫帚状 CeO_2 催化剂的催化性能均优于未添加的催化剂。同时,催化剂的电催化性能取决于扫帚状 CeO_2 的添加量,当 m_{RGO}:m_{CeO_2}=1:2 时，催化剂对乙醇的催化氧化活性、稳定性最佳,乙醇在该催化剂上催化反应的电荷转移电阻最小,活化能最低。因此,Pt-CeO_2/RGO 催化剂可以作为直接乙醇燃料电池的廉价、高效的阳极催化剂。

参考文献:

[1] ZHAO Xiao-Lin(赵晓林), HANG Min-Fang(韩敏芳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), **2007**,**36**(S2):645-647

[2] WANG Xu-Hong(王旭红), ZHU Hui(朱慧), LIU Fei(刘飞), et al. *Materials Review*(材料导报 *A*:综述篇), **2013**,**27**(11):128-131

[3] ZHANG Hai-Yan(张海艳), CAO Chun-Hui(曹春晖), ZHAO Jian(赵健), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33**(2):222-229

[4] MA De-Na(马德娜), CHEN Wei(陈卫), JIAO Lian-Sheng(焦连升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **24**(11):1803-1806

[5] Linares J J, Rocha T A, Zignani S, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**(1):620-630

[6] YUAN Shan-Mei(袁善美), ZHU Yu(朱昱), NI Hong-Jun(倪红军), et al. *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2011**, **39**(1):15-18

[7] Eiji H, Tomonori T, Masanobu C, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**263**(1):280-287

[8] WANG Xu-Hong(王旭红), JI Wang-Jin(纪网金), RUAN Shi-Dong(阮世栋), et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), **2015**,**34**(10):2786-2791

[9] SUN Hong-Yan(孙洪岩), ZHAO Lian-Hua(赵莲花), YU Feng-Chun(余凤春), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(5):959-965

[10]ZHANG Xin-Wei(张新卫), ZHU Hong(朱红), GUO Zhi-Jun(郭志军), et al. *Journal of Beijing Jiaotong University*(北京交通大学学报), **2010**,**34**(6):95-99

[11]Zhu M Y, Sun G Q, Xin Q. *Electrochim. Acta*, **2009**,**54**(5):1511-1518

[12]Singh R N, Madhu, Awasthi R. *New and Future Developments in Catalysis*. Netherlands: Elsevier, **2013**:459-465

[13]Lu Q Q, Huang J S, Han C, et al. *Electrochim. Acta*, **2018**, **266**(1):305-311

[14]Kowal A, Li M, Shao M, et al. *Nat. Mater.*, **2009**,**8**(4):325-330

[15]Rubén R, María L, Elena P, et al. *Molecules*, **2016**,**21**(9):1225-1237

[16]Yang P P, Yuan X L, Hu H C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**,**28**(1):1704774

[17]Song H Q, Qiu X P, Guo D J, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **178**(1):97-102

[18]Ribeiro N F P, Mendes F M T, Perez C A C, et al. *Appl. Catal. A*, **2008**,**347**(1):62-71

[19]Ioroi T, Akita T, Yamazaki S, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**(1):491-498

[20]Yu S P, Liu Q B, Yang W S, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **94**(1):245-251

[21]Bai Y X, Wu J J, Qiu X P, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**,**73**(1/2):144-149

[22]Gojković S L, Vidaković T R, Durović D R. *Electrochim. Acta*, **2003**,**48**(24):3607-3614

[23]Tapan N A, Mustain W E, Gurau B, et al. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2004**,**7**(4):281-286

[24]Chen W X, Lee J Y, Liu Z L. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(25):3166-3169

[25]Song S, Wang Y, Shen P K. *J. Power Sources*, **2007**,**170**(1):46-49

[26]Xu B, Zhang Q, Yuan S S, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**,**260**(1):126-132

[27]Deivaraj T C, Chen W X, Lee J Y. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**(10):2555-2560

[28]Wang G J, Gao Y Z, Wang Z B, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(1):185-189

[29]Feng L G, Yang J, Hu Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(6):4812-4818

[30]Zhou Y K, Holme T, Berry J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(1):506-515

[31]Feng L G, Sun X J, Liu C P, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(3):419-421

[32]Lu L J, Nie Y, Wang Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(1):104-109

[33]Zhou Y, Gao Y F, Liu Y C, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(6):1605-1609

[34]Kim J H, Hac H Y, Oh I H, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**,**50**(2/3):801-806

[35]Meli G, Leger J M, Lamy C. *J. Appl. Electrochem.*, **1993**,**23**(3):197-202