

# 直接乙醇燃料电池阳极催化剂 Pt-CeO<sub>2</sub>/C 的制备与性能表征

郭瑞华<sup>1,2</sup>, 张捷宇<sup>1</sup>, 周国治<sup>1</sup>, 安胜利<sup>2</sup>, 莫逸杰<sup>2</sup>

(1. 上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

(2. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

**摘 要:** 用水热合成法, 以葡萄糖为原料在不添加有机物模板剂的前提下, 制备了尺寸可控的中空碳球为催化剂载体, 加入自制的孔径在 30~40 nm 范围内, 比表面积为 126 m<sup>2</sup>/g 的花状 CeO<sub>2</sub> 为助剂, 用微波辅助乙二醇还原氯铂酸法合成了催化剂。利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、红外光谱 (IR)、X 射线衍射 (XRD)、比表面 (BET) 对所制备的载体及助剂进行了表征, 利用电化学工作站对所制备的催化剂进行了电化学性能测试。表征结果为, 所制备的碳球粒径分布的范围是 0.4~0.9 μm, 表面含有 -OH, -C=O, -COOH 含氧官能基。电化学测试表征结果为, 添加了花状 CeO<sub>2</sub> 的 Pt-CeO<sub>2</sub>/C 催化剂的催化性能, 稳定性和抗中毒能力比传统的 Pt/C 更优秀。随着碳球载体粒径的减小, 催化剂的催化性能, 稳定性及抗中毒能力随之增强。葡萄糖浓度为 0.5 mol/L, 水热反应时间为 4 h 条件下合成的碳球作载体, 并加入花状 CeO<sub>2</sub> 为助剂合成的催化剂对乙醇的催化氧化具有最佳的活性、稳定性及抗中毒能力。

**关键词:** 直接乙醇燃料电池(DFEC); 中空碳球; CeO<sub>2</sub>; 电催化

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0383-06

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<sup>[1]</sup>, 具有高效、绿色环保、稳定性强、噪声低等优点<sup>[2]</sup>。直接乙醇燃料电池 (DEFC) 是以乙醇作为能量来源并将其所含化学能转变为电能的设备, 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<sup>[3,4]</sup>。DEFC 因其具有环保、便携、操作便利等优势, 在手机、笔记本电脑等移动设备中有广泛的潜在应用<sup>[5,6]</sup>。目前对 DEFC 的研究鲜有突破性进展, 原因是: 电极动力学过程缓慢, 使 Pt 表面的活性位被反应副产物——类 CO 物占据, 产生中毒现象; 乙醇中 C—C 键裂解较困难, 因此其充分氧化成 CO<sub>2</sub> 的 12 电子迁移过程较难进行, 这使得乙醇的氧化效率不高<sup>[7]</sup>。目前对乙醇催化氧化所用的电极材料以 Pt 及 Pt 基为主<sup>[8,9]</sup>, 但是 Pt 属于贵金属, 且 Pt 催化剂的催化效率不高, 这使 DEFC 难以走向商业化<sup>[10,11]</sup>。因此, 探索具有高催化活性, 抗 CO 中毒能力强, 制造成本低廉的新型电催化剂是直接乙醇燃料电池技术进步的关键<sup>[12]</sup>。科研人员通过加入充当催化剂载体的金属氧化物, 得到了新型电催化剂<sup>[13,14]</sup>。在金属氧化物中, 二氧化铈由于一些特有的优良性质,

得到了人们的广泛关注。二氧化铈的晶体结构是立方萤石结构, 该结构的特征为, 晶体结构中氧矩阵的改变不会引起阳离子亚晶格的畸变, 即当二氧化铈通过以下反应产生氧空位的时候:  $\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{CeO}_{2-x} + x/2\text{O}_2$ , 其结构仍能保持不变, 这种性质称为氧气存储性能<sup>[15]</sup>。所以, 二氧化铈能够充当氧存储器, 使其可作为载体或催化剂在众多的催化反应中发挥独有的作用<sup>[16]</sup>。

使 Pt 充分分布在载体材料表面, 是减少 Pt 使用量并增强其催化效率的有效方法。DEFC 使用的催化剂载体大多是介孔碳、碳纳米管以及石墨烯等, 但这类材料的制备过程复杂, 其中有机物原料会造成环境污染, 且成本较高。因此, 本实验从直接乙醇燃料电池(DFEC)催化剂的载体材料入手, 以葡萄糖为原料在不添加有机物模板剂的前提下, 制备出尺寸可控, 单分散的中空碳球作为催化剂载体, 以水热合成法制备出高比表面积的花状 CeO<sub>2</sub> 为助剂, 探究载体材料的不同制备条件以及所添加花状 CeO<sub>2</sub> 助剂对电催化剂催化性能的影响。

## 1 实 验

首先配制 0.5, 1 mol/L 的葡萄糖溶液, 搅拌 10 min,

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51474133); 内蒙古科技大学材料与冶金学院青年人才孵化器平台资助项目 (2014CY012)

作者简介: 郭瑞华, 女, 1978 年生, 硕士, 副教授, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, 电话: 0472-6896119, E-mail: grh7810@163.com

倒入反应釜并放于干燥箱中, 在 180 °C 条件下加热 4 或 6 h。取出反应釜冷至室温, 随后离心, 在 80 °C 下干燥 4 h, 最终制得实验所需载体碳球。

称取一定量的葡萄糖和丙烯酰胺溶解到去离子水中, 再加入六水硝酸铈, 搅拌成透明溶液。然后加入氨水, 直至 pH 值为 10, 继续搅拌 5 h。将溶液置入反应釜并放入烘箱中, 180 °C 下加热 48 h, 然后待其降至室温, 抽滤。将滤饼放入烘箱中 80 °C 烘干。研磨所得产物, 并置于马弗炉中 400 °C 焙烧 4 h, 即可获得  $\text{CeO}_2$  样品粉末。

取 50 mL 乙二醇及一定量自制的碳球加入烧杯中, 再向杯内加(不加)制备好的  $\text{CeO}_2$ , 再滴入  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液。超声 30 min, 随后将上述溶液微波 70 s, 取出冷至不沸腾, 此过程循环 3 次。然后磁力搅拌一夜, 过滤, 最后干燥 20 h, 即可得到 4 组催化剂, 如表 1。

将玻碳电极抛光至镜面, 抛光后用水和乙醇在超声环境下清洗。配制含 20%乙醇+73.75%水+6.25%含 5%Nafion 的混合溶液。将适量催化剂与上述溶液混合, 超声。移取上述催化剂悬浮液涂在电极表面上, 40 °C 干燥 3 h, 工作电极制备完成。

用中科鑫欣国际贸易有限公司生产的 Apollo 300 热场发射扫描电镜以及日本电子公司 JEM-2010F 型透射电子显微镜对所制备样品表面及内部状态进行分析, 用 Nano Measurer 1.2 分析了不同条件下碳球材料

的粒径分布情况, 用德国生产的 TENSOR 傅里叶变换红外光谱仪对样品表面官能团进行了分析, 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  $\text{N}_2$ , 时间约为 30 min, 以此来去除  $\text{O}_2$  的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂载体的性能表征

#### 2.1.1 碳球载体性能表征

图 1 是葡萄糖浓度为 0.5 mol/L, 时间为 4 h 条件下得到的碳球红外光谱。由图可知, 1725 和 1615  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰为  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动, 1000~1300  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰为  $\text{C}-\text{OH}$  的拉伸振动和  $-\text{OH}$  的弯曲振动, 1704  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于  $-\text{COOH}$  的振动, 由此可知该条件下制备的碳球表面含有大量含氧官能团, 增强了碳球的亲水性和稳定性<sup>[17]</sup>。

图 2a~2c 是不同条件下制备的碳球 SEM 照片。由图可知, 0.5 mol/L, 4 h 条件下制备的碳球分散性及均匀性最好, 粘结程度最低。

图 3a~3c 为碳球粒径分布图, 由图可知, 0.5 mol/L,

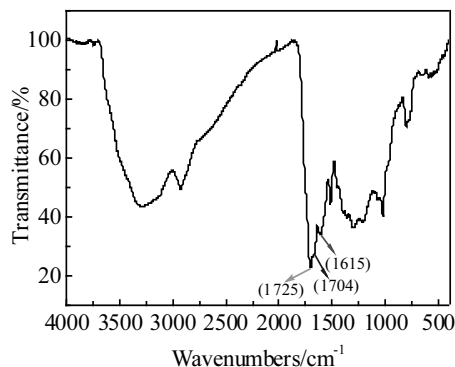


图 1 碳球 (0.5 mol/L, 4 h) 的红外光谱

Fig.1 Infrared spectrum of carbon sphere (0.5 mol/L, 4 h)

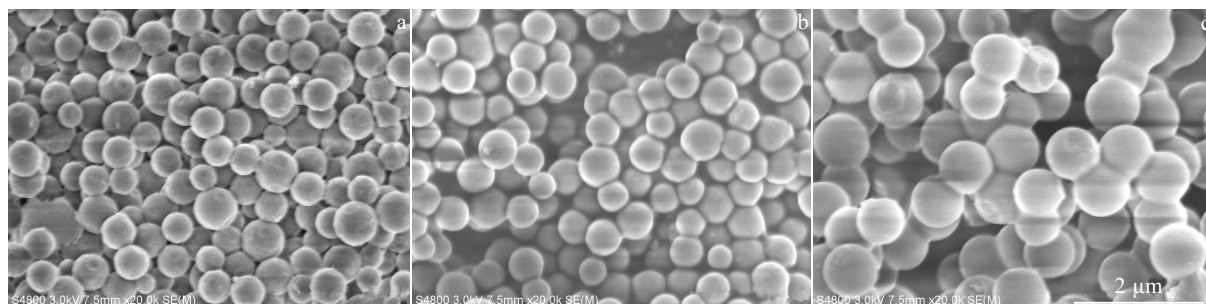


图 2 不同条件下制备的碳球 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the carbon spheres prepared under different conditions: (a) 0.5 mol/L, 4 h; (b) 1 mol/L, 4 h; (c) 1 mol/L, 6 h

表 1 4 组催化剂的不同条件  
Table 1 Different conditions of the four groups of catalysts (1#~4#)

Sample	$\text{CeO}_2$ additive situation	Preparation conditions of carbon ball carrier		
		Glucose concentration/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Hydrothermal temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Hydrothermal time/h
1#	Add	0.5	180	4
2#	Add	1.0	180	4
3#	Add	1.0	180	6
4#	Not add	0.5	180	4

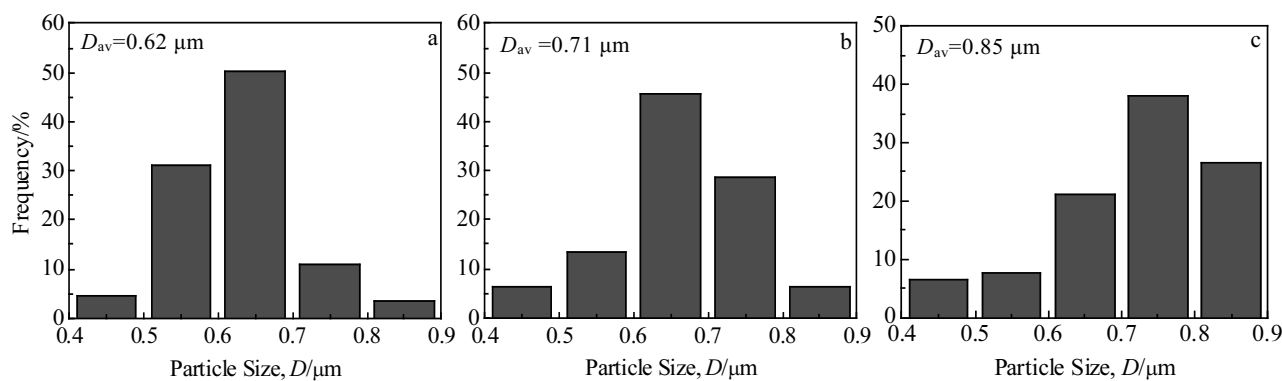


图 3 碳球的粒径分布图

Fig.3 Particle size distribution of carbon spheres: (a) 0.5 mol/L, 4 h; (b) 1 mol/L, 4 h; (c) 1 mol/L, 6 h

4 h 条件下制备的碳球平均粒径最小 (0.62 μm), 且粒径分布最为集中, 说明该条件下制备的碳球分散性最好, 与 SEM 结果一致。

图 4 是所制备碳球的 TEM 照片。由图可知, 碳球为空心构造, 呈现出单分散形态, 是由碳颗粒汇聚产生的。碳球材料表面粗糙程度较高, 因此, 本实验所制备的碳球适宜充当催化剂载体材料。

#### 2.1.2 CeO<sub>2</sub> 性能表征

根据前期预实验, 水热温度 180 °C, 时间 48 h, 焙烧温度 400 °C 条件下制备的 CeO<sub>2</sub> 具备较大比表面积 (126 m<sup>2</sup>/g)。图 5 为该条件下制备的 CeO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱, 由图可知, 样品材料的(111)、(200)、(220)和(311)衍射峰与标准 PDF 卡片上的 CeO<sub>2</sub> 的典型特征峰相对应, 为立方萤石结构。

图 6 为 CeO<sub>2</sub> 的 SEM 照片。由图可知, 此条件下制备的 CeO<sub>2</sub> 呈花状, 其原因为 Ce<sup>4+</sup>-多羟基化合物氧化还原体系可使丙烯酰胺在多羟基物质上聚集长大, 并且最终长大成表面镶嵌-NH<sub>2</sub>基团的共聚物分子, 水解后带正电荷, 吸引了带负电荷的水合氢氧化铈, 使分子间的组装过程自发进行, 最终得到了拥有大比表面花状 CeO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>。

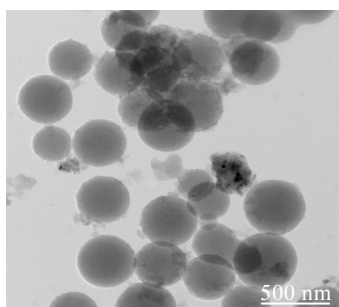


图 4 碳球 TEM 照片

Fig.4 TEM image of the carbon spheres (0.5 mol/L, 4 h)

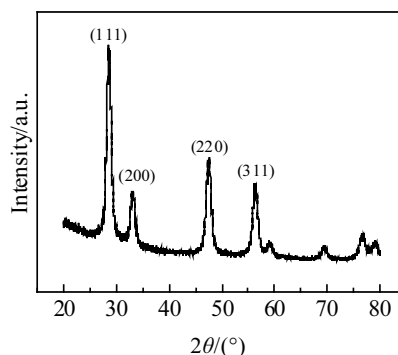
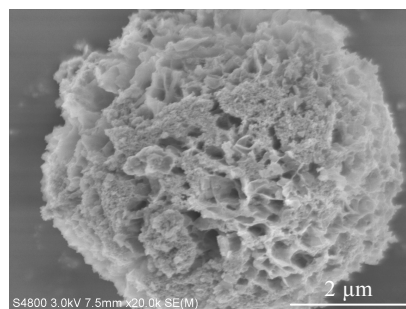
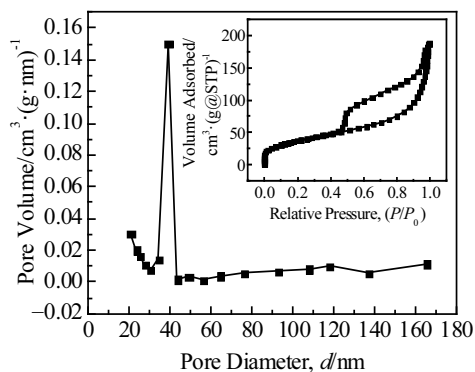
图 5 CeO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱Fig.5 XRD pattern of CeO<sub>2</sub> (400 °C, 48 h)图 6 CeO<sub>2</sub> 的 SEM 照片Fig.6 SEM image of CeO<sub>2</sub> (400 °C, 48 h)

图 7 为 CeO<sub>2</sub> 的氮气吸脱附曲线及 BJH (Barren-Joyner-Hatenda) 孔径分布曲线。从吸脱附等温线形状看, 属 IUPAC 类型中的 IV 型, H3 滞后环。根据 BJH 计算模型得出了 CeO<sub>2</sub> 的孔径分布, 从图中可以看出 CeO<sub>2</sub> 粉体的脱附孔径分布较集中, 处于 30~40 nm, 平均孔径为 36.5 nm, 且 CeO<sub>2</sub> 的孔容为 0.15 cm<sup>3</sup>/(g·nm), 处于介孔范围, 因此本实验所制备的 CeO<sub>2</sub> 具备较好的综合性能。

图 7 BJH 孔径分布曲线及 CeO<sub>2</sub> 的氮气吸脱附曲线Fig.7 BJH pore size distribution curve of CeO<sub>2</sub> (400 °C, 48 h) and nitrogen adsorption-desorption (inset)

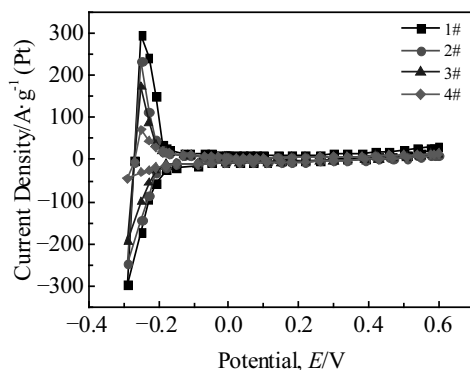
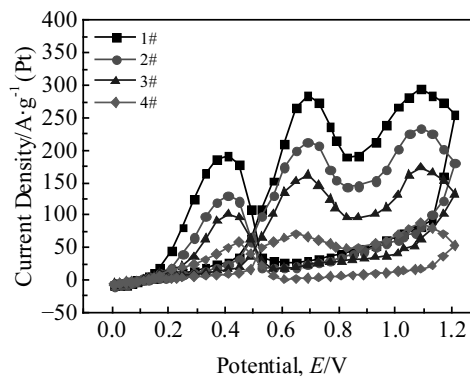
## 2.2 催化性能分析

### 2.2.1 催化剂的电化学活性表面积

图 8 是 4 种催化剂在饱和 N<sub>2</sub> 的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速度是 50 mV/s, 电位范围为 -0.3~0.6 V。由图可知, 4 种催化剂在 -0.3~-0.2 V 附近出现 H 的吸脱附峰。电化学活性表面积 (electrochemically active surface area, ESA) 是衡量 Pt 基催化剂的电化学催化活性的一个重要因素<sup>[19,20]</sup>, 扣除双层电容的影响, 计算得出 4 种不同催化剂的电化学活性表面积, 1#: 87.34 m<sup>2</sup>/g; 2#: 65.73 m<sup>2</sup>/g; 3#: 56.69 m<sup>2</sup>/g; 4#: 14.21 m<sup>2</sup>/g。

### 2.2.2 催化剂的乙醇循环伏安表征

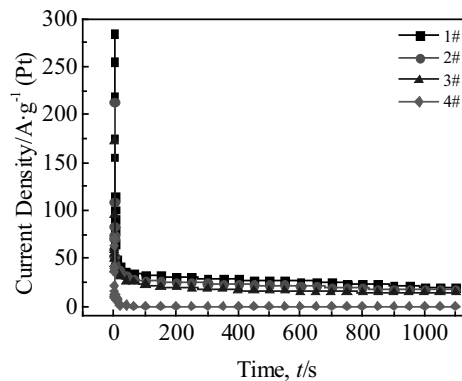
图 9 为 4 种催化剂在 1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中对乙醇电化学氧化的循环伏安曲线, 扫描速度 50 mV/s, 电位范围 0.05~1.2 V。由图可知, 4 种催化剂都在正扫时产生 2 个氧化峰, 在负扫时为 1 个氧化峰。氧化峰的电流密度一般作为评估乙醇电化学氧化的指标<sup>[21]</sup>, 4 种催化剂对乙醇氧化的

图 8 4 种催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线Fig.8 Cyclic voltammetry curves of four catalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution图 9 4 种催化剂在 1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线Fig.9 Cyclic voltammetric curves of four catalysts in 1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

峰电流密度分别为 1#: 285.56 A/g(Pt); 2#: 213.43 A/g(Pt); 3#: 173.89 A/g(Pt); 4#: 71.31 A/g(Pt), 4 种电催化剂峰电流密度的大小排序为 1#>2#>3#>4#。结果表明, 电催化剂 1# 具备较好的对乙醇催化氧化性能。

### 2.2.3 催化剂的 I-t 曲线的表征

图 10 中表示的是 4 种催化剂在饱和 N<sub>2</sub> 的 1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 I-t 曲线, 初始电位 0.05 V, 测试电位 0.6 V, 时间 1100 s。由图可知, 因双电层的充电效应, 1~2 s 的电流密度较高, 大于 2 s 后, 中间生成物 (CO<sub>ads</sub>) 使催化剂中毒, 电流密度都呈衰减趋势, 到 1000 s 后的电流密度呈稳态, 所以用该时间下的电流密度作为判断电催化剂稳定性及抗中毒能力的依据。4 种电催化剂的稳态电流密度为 1#: 21.31 A/g(Pt), 2#: 16.67 A/g(Pt), 3#: 14.56 A/g(Pt), 4#: 0.11 A/g(Pt), 由此可知, 电催化剂 1# 对乙醇催化氧化的稳态电流密度最高, 对乙醇催化氧化的稳定性

图 10 4 种催化剂在 1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 I-t 曲线Fig.10 I-t curves of four catalysts in 1 mol/L CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH+0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

以及抗中毒能力最佳, 与图 8, 图 9 的结果相吻合。

综合图 8, 图 9, 图 10 可知, 葡萄糖浓度越小, 水热反应时间越短, 碳球粒径越小, 比表面积越大, 其对 Pt 纳米粒子的吸附能力越强, 其催化性能也越好。同时, 加入了花状 CeO<sub>2</sub> 的电催化剂的催化性能比未加的好, 原因是花状 CeO<sub>2</sub> 的比表面积大, 使 Pt 纳米粒子能较好的吸附在其表面<sup>[22]</sup>; 另外, Pt 纳米粒子和 CeO<sub>2</sub> 之间存在的协同作用提高了 Pt-H 的溢出率, 释放了 Pt 纳米粒子表面的活性位点, 并且能够使催化剂中的 Pt 纳米颗粒具有更小的尺寸和更高的分散度<sup>[23]</sup>, 从而增强了其催化氧化性能。

#### 2.2.4 催化剂的 CO 溶出电化测试

图 11 是 4 种催化剂在 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CO 循环伏安曲线, 扫描速度为 50 mV/s。由图可知, 4 种催化剂氧化 CO 的氧化峰电位分别为 1#: 0.425 V; 2#: 0.455 V; 3#: 0.485 V 和 4#: 0.530 V。氧化峰电位 1#<2#<3#<4#。由于催化剂的 CO 氧化峰电位越负, 抗中毒能力越强。所以可知, 电催化剂 1# 的抗 CO 中毒能力最强。原因是葡萄糖浓度越小, 水热反应时间越短, 碳球粒径越小, 比表面积越大, 其抗中毒能力越强。花状 CeO<sub>2</sub> 助剂的加入, 可以使 CO 在更低的电位处被氧化, 加快了 Pt 纳米粒子表面活性位点的释放, 也提高了电催化剂的抗中毒能力。

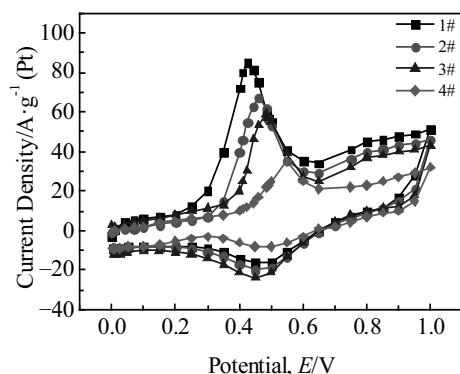


图 11 4 种催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CO 溶出实验

Fig.11 CO dissolution test of four catalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

### 3 结 论

1) 使用葡萄糖为碳源在不添加有机物模板剂的前提下, 使用水热法制备了尺寸可控的中空碳球为催化剂载体, 碳球尺寸分布在 0.4~0.9 μm, 表面含有 -OH, -C=O, -COOH 含氧官能团。葡萄糖浓度为 0.5 mol/L, 水热反应时间为 4 h 条件下得到的碳球分散度最佳, 粒径尺寸分布最为均匀。

2) 使用水热合成法制备了比表面积为 126 m<sup>2</sup>/g 且形貌为花状的 CeO<sub>2</sub> 助剂, 其孔径分布较为集中, 分布在 30~40 nm 范围内, 平均孔径为 36.5 nm, 孔容为 0.15 cm<sup>3</sup>/g·nm。

3) 循环伏安曲线(CV)、计时电流曲线 *I-t* 和 CO 溶出曲线结果表明: 4 种催化剂对乙醇的催化性能顺序为 1#>2#>3#>4#。与未添加花状 CeO<sub>2</sub> 助剂的电催化剂 4# 相比, 添加了花状 CeO<sub>2</sub> 助剂的电催化剂 1#、2#、3# 对乙醇的催化氧化能力和抗中毒能力更强。葡萄糖浓度越小, 水热反应时间越短, 碳球粒径越小, 比表面积越大, 催化剂的催化性能, 稳定性及抗中毒能力越强。0.5 mol/L, 4 h 条件下所制备的碳球为载体材料的 1# 催化剂的催化氧化活性、稳定性以及抗中毒能力最佳, 其电化学活性表面积为 87.34 m<sup>2</sup>/g, 峰电流密度为 285.56 A/g (Pt), 稳态电流密度为 21.31 A/g (Pt), CO 氧化峰电位为 0.425 V。

#### 参考文献 References

- [1] Zhao Xiaolin(赵晓林), Hang Minfang(韩敏芳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(2): 645
- [2] Zhu Yu(朱 昱), Wang Xingxing(汪兴兴), Ni Hongjun(倪红军) et al. *Journal of Nantong University*(南通大学学报)[J], 2009, 8(1): 5
- [3] Lamy C, Rousseau S, Belgsir M et al. *Electrochim Acta*[J], 2004, 49(5): 3901
- [4] Antolini E. *J Power Sources*[J], 2007, 170(13): 1
- [5] Yuan Shanmei(袁善美), Zhu Yu(朱 昱), Ni Hongjun(倪红军) et al. *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2011, 39(1): 15
- [6] Li Lin(李 琳), Yuan Xianxia(原鲜霞), Xia Xiaoyun(夏小芸) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2014, 29(10): 1044
- [7] Rodrigo F, De Souza, Júlio César M et al. *ECS Trans*[J], 2011, 41(1): 1293
- [8] Cai Zhiquan(蔡志泉), Zhang Min(张 敏), Meng Yuyang(孟煜阳) et al. *Chemical Research and Application*(化学研究与应用)[J]. 2014, 26(4): 1615
- [9] Zhu Yu(朱 昱), Zhou Yanqin(周燕琴), Wei Jindong(魏金栋) et al. *Modern Chemical Industry*(现代化工)[J], 2016, 36(4): 19
- [10] Wang Yongzhen(王永祯), Wang Yong(王 勇). *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2014, 29(3): 231
- [11] Zhang Min(张 敏), Cai Zhiquan(蔡志泉), Chen Meiqiong(陈妹琼) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J],

- 2014, 38(5): 936
- [12] Zhu Mingyuan, Sun Gongquan, Li Huanqiao *et al. Chinese J Catal*[J], 2008, 10(8): 765
- [13] Surbhi Sharma, Bruno G Pollet. *J Power Sources*[J], 2012, 208(29): 96
- [14] Wang Yanjie, Wilkinson David P, Zhang Jiujun. *Chem Rev*[J], 2011, 111(5): 7625
- [15] Ivanova A S. *Kinet Catal* [J], 2009, 50(54): 797
- [16] Benjaram Reddy M, Ataullah Khan. *Catal Surv Asia*[J], 2005, 9(17): 155
- [17] Jin Xiuzhi(靳秀芝), Han Tao(韩 涛), Tang Yanhua(唐艳华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(1): 101
- [18] Li Yuan(李 苑), Luo Laitao(罗来涛). *Journal of the Chinese Rare Earths Society*(中国稀土学报)[J], 2009, 27(1): 2
- [19] Seger B, Kamat P V. *J Phys Chem*[J], 2009, 113(19): 7990
- [20] Sogaard M, Odgaard M, Skou E M. *Solid State Ionics*[J], 2001, 145(14): 31
- [21] Zhou Yu, Gao Yanfang, Liu Yuchen *et al. J Power Sources*[J], 2010, 195(9): 1605
- [22] Yu Shuping, Liu Qiubo, Yang Wensheng *et al. Electrochim Acta*[J], 2013, 94(5): 245
- [23] Huang Meihua, Jiang Yingying, Jin Chuanhong *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 125(10): 29

## Preparation and Characterization of Pt-CeO<sub>2</sub>/C as Catalyst for Direct Ethanol Fuel Cell

Guo Ruihua<sup>1,2</sup>, Zhang Jieyu<sup>1</sup>, Zhou Guozhi<sup>1</sup>, An Shengli<sup>2</sup>, Mo Yijie<sup>2</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy & Materials Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:** Size controllable hollow carbon spheres used as catalyst carrier were prepared by hydrothermal synthesis with glucose as the raw material without adding organic template, the self-made flower-like CeO<sub>2</sub> with a pore size in the range of 30 ~ 40 nm and a specific surface area of 126 m<sup>2</sup>/g was added as auxiliary catalyst, and a catalyst was prepared by microwave-assisted reduction of chloroplatinic acid with ethylene glycol. The prepared catalyst carrier and auxiliary catalyst were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and specific surface area (BET). The electrochemical performance of the prepared catalyst was tested by electrochemical workstation. The results show that the size distribution of the carbon spheres is between 0.4 and 0.9 μm and the surface contains -OH, -C=O, -COOH oxygen-containing functional groups. The results of electrochemical tests show that compared with the traditional Pt/C catalyst, Pt-CeO<sub>2</sub>/C catalyst with the addition of flower-like CeO<sub>2</sub> has better catalytic activity, stability and anti-CO poisoning capacity. With the decrease of the size of the carbon sphere carrier, the catalytic performance, stability and anti-CO poisoning ability of the catalyst is enhanced. The catalyst, using the carbon spheres prepared under the condition of glucose concentration of 0.5 mol/L and hydrothermal reaction time of 4 h as the carrier and the floral CeO<sub>2</sub> as the auxiliary catalyst, has the best activity, stability and anti-CO poisoning capacity for the catalytic oxidation of ethanol.

**Key words:** direct ethanol fuel cell; hollow carbon spheres; CeO<sub>2</sub>; electrocatalysis

Corresponding author: Guo Ruihua, Master, Associate Professor, School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-6896119, E-mail: grh7810@163.com