

基于不同碳载体的直接乙醇燃料电池阳极 Pt 基催化剂的制备及性能表征

郭瑞华^{1,2,3}, 景晓环^{1,3}, 李慧琴¹, 安胜利^{1,3}, 张捷宇², 周国治², 张国芳¹

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(2. 上海大学, 上海 200072)

(3. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 采用活性炭、介孔碳、碳纳米管和石墨烯为催化剂载体, 添加 CeO₂ 作为助催化剂, 用微波辅助乙二醇还原氯铂酸法制备了 5 组催化剂。利用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDAX)、比表面积及孔径分析 (BET) 仪及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等对 CeO₂ 及催化剂进行微观结构表征; 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, 以石墨烯为载体并加入 CeO₂ 助催化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, 其电化学活性表面积为 86.83 m²/g, 峰电流密度为 751.03 A/g, 且对乙醇催化氧化的活化能最低, 1100 s 时的稳态电流密度值为 67.33 A/g。

关键词: 直接乙醇燃料电池; 碳载体; 电催化剂; 催化氧化性能

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2284-08

直接乙醇燃料电池(Direct ethanol fuel cell, DEFC)是将化学能直接转换为电能的发电装置^[1], 是一种高效、环境友好的新型能源, 普遍受到世界各国研究人员的重视, 对解决“能源短缺”和“环境污染”两大难题具有深远的意义^[2-4]。DEFC 是集能源、材料等为一体的、具有高效与洁净特色的新能源装置^[5], 有望应用于诸多方面, 如汽车、国防通讯和便携式移动电源等^[6], 具有潜在的应用前景。但是, 目前 DEFC 的研究尚未取得重大突破, 原因是电极动力学过程进行得较为缓慢, 使得 Pt 表面的活性位被反应副产物(类 CO 物种)占据, 致使催化剂中毒^[7]。目前, 乙醇催化氧化所使用的催化剂主要依赖贵金属, 但其价格昂贵, 资源匮乏, 造成 DEFC 成本很高, 使其难以走向商业化^[8-12]。因此, 探索一系列具有高催化活性, 抗 CO 中毒能力强, 制造成本较低的新型电催化剂是 DEFC 技术进步的关键^[13]。研究人员在催化剂中加入金属氧化物, 制备得到新型电催化剂^[14]。在众多金属氧化物中, CeO₂ 具有萤石结构^[15], 其阳离子可在+3 价和+4 价氧化态之间转化, 具备良好的储放氧能力, 所以添加 CeO₂ 可提高催化剂的抗中毒能力。

为了抑制催化剂中活性组分的团聚, 通常将活性组分负载在载体材料上, 这样可有效提高催化剂的利

用率。在众多载体材料中, 碳材料由于具有较高比表面积、合理的孔隙结构以及良好的电子传导能力等特点, 成为了催化剂载体材料的首选^[16-18]。燃料电池催化剂载体材料在很大程度上直接影响着催化剂纳米粒子的大小、分布及催化剂的利用率, 所以说催化剂载体是影响催化剂乃至整个电池性能的关键因素。目前, 研究人员大多集中在研究催化剂活性组分上, 而对其载体方面的研究却鲜见报道。

因此, 采用平行实验的方法, 分别以活性炭、介孔碳、碳纳米管和石墨烯 4 种碳材料为催化剂载体, 添加 CeO₂ 作助催化剂, 采用微波辅助乙二醇还原氯铂酸法制备催化剂, 系统分析探究碳载体种类对 Pt 基催化剂催化性能的影响, 旨在寻求理想的催化剂载体, 对研究开发 DEFC 具有一定的指导意义。

1 实验

采用水热反应法制备 CeO₂, 首先将柠檬酸钠溶解到去离子水中, 搅拌 10 min 后加入一定量的尿素, 形成均匀的混合溶液。然后将六水硝酸铈溶解到去离子水中得到六水硝酸铈水溶液, 缓慢将六水硝酸铈水溶液滴入混合溶液中, 搅拌至溶液呈淡黄色。再将制备好的溶液倒入反应釜中, 置于鼓风干燥箱中 120 °C

收稿日期: 2018-07-15

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, E-mail: grh7810@163.com

加热 39 h。最后空冷至室温抽滤获得前驱体，300 °C 焙烧 4 h，制备得到 CeO₂ 粉体。

将不同碳载体和上述自制的 CeO₂ 加入到装有乙二醇溶液的烧杯中(碳载体和 CeO₂ 的质量比为 1:2)，同时滴入 H₂PtCl₆ 溶液混合均匀，然后将混合溶液超声 30 min 后，将其置于微波炉中微波 80 s 后取出冷却至不沸腾，此过程循环 3 次，将上述得到的溶液搅拌 12 h，过滤干燥，制得 5 组催化剂，见表 1。

将玻碳电极抛光至表面光亮，抛光后用水和乙醇在超声波环境下清洗。配制含 20.00%乙醇+73.75%水+6.25%含 5.00% Nafion(体积分数)的混合溶液。将适量催化剂与上述溶液混合、超声，使其充分分散。用微量移液器移取悬浮液滴涂于电极表面，40 °C 干燥 3 h，即完成工作电极制备。

利用日本 D/max-rB X 射线衍射仪对催化剂组成和结晶情况进行测试分析；利用金埃谱比表面积及孔径分析仪测试材料的比表面积、氮气的吸附脱附和孔径分布；利用 XL30s-FEG 型场发射扫描电子显微镜观察 CeO₂ 和催化剂的表面形貌，利用 EDAX 能谱仪对催化剂的组成元素进行分析；利用英国 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存在状态；利用荷兰生产的 IVIUM 电化学工作站对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氮气，时间约为 30 min，以此去除 O₂ 的影响。

2 结果与分析

2.1 CeO₂ 微观结构分析

图 1a 是放大 5000 倍的 CeO₂ 粉体 SEM 照片。从图中可以看出，CeO₂ 呈现出扫帚状形态，其微观结构是由纳米束一端连接，另一端发散而形成，且大小均匀、分散性好，扫帚状 CeO₂ 特殊之处在于其三维开放式结构，具有较高的比表面积。图 1b 为 CeO₂ 对应的 XRD 谱图，图中 CeO₂ 的衍射峰与标准 PDF 卡片的

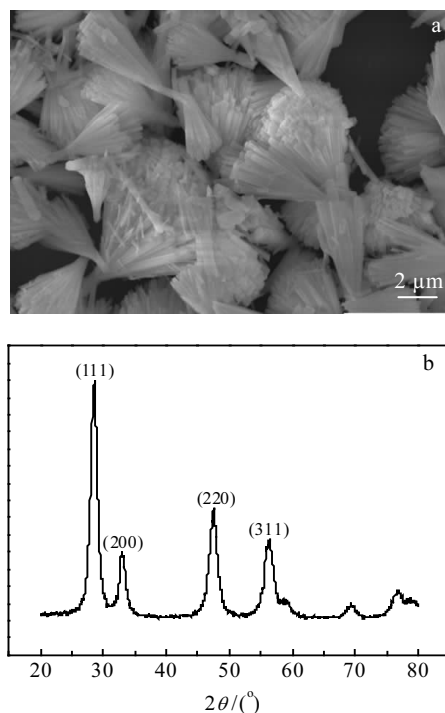


图 1 CeO₂ 微观结构 XRD 图谱

Fig.1 SEM image (a) and XRD pattern (b) of CeO₂

典型特征峰值相对应，其中 28.5°、33.3°、48.0°和 56.0°附近分别对应面心立方结构 CeO₂ 的(111)、(200)、(220)和(311) 4 个晶面衍射峰，无杂峰的出现，且衍射峰强度较高，说明用水热反应法制备的 CeO₂ 为立方萤石结构，且结晶度较高。

图 2 为 CeO₂ 的氮气吸脱附曲线及 BJH 孔径分布曲线，测试时使用液氮冷却，并保持样品测试温度为 77 K。由图 2 可以看出，此等温线是 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 1 个转折。经 BET (Brunauer-Emmett-Teller)模型分析计算得到 CeO₂ 的比表面积为 174.72 m²/g。由 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)模型得出 CeO₂ 的孔径分布主要集中于 2~4 nm 范围内，平均孔径为 2.62 nm。因此，将本研究所制备的 CeO₂ 用作催化剂助剂。

2.2 催化剂物理性能表征

2.2.1 催化剂的 XRD 表征

通过 Scherrer 公式，选择受其他晶面衍射影响较小的 Pt(220)晶面衍射峰计算平均 Pt 粒子尺寸，见表 2。计算公式如下：

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

表 1 不同条件的 5 组催化剂

Table 1 Different conditions of the five groups of catalysts

Sample	CeO ₂ additive situation	Carrier	Catalyst
0#	Not added	GO	Pt/G
1#	Added	AC	Pt-CeO ₂ /AC
2#	Added	MC	Pt-CeO ₂ /MC
3#	Added	CNTs	Pt-CeO ₂ /CNTs
4#	Added	GO	Pt-CeO ₂ /G

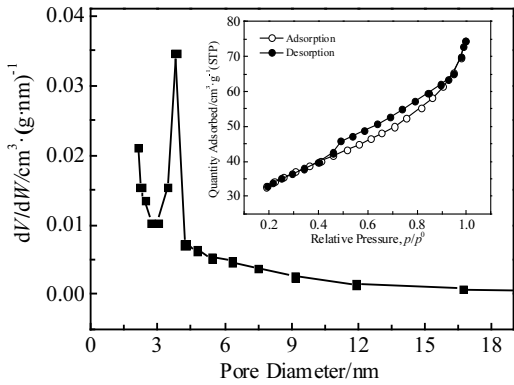


图 2 CeO₂ 的氮气吸脱附曲线及 BJH 孔径分布曲线

Fig.2 BJH pore size distribution curve of CeO₂ and nitrogen adsorption-desorption curves (inset)

表 2 5 组催化剂的 Pt 粒子尺寸

Table 2 Pt particle size of the five groups of catalyst

Sample	0#	1#	2#	3#	4#
Particle size/nm	8.79	8.32	6.74	5.13	4.31

式中, k 为 Scherrer 常数, 取 0.89; λ 为 X 射线波长, 取 0.15 nm; β 代表样品衍射峰半宽高, 单位为 (rad); θ 为衍射角, 单位为 ($^{\circ}$).

图 3 为 5 组催化剂的 XRD 谱图。由图可知, 1#~4# 催化剂在 $2\theta=28.5^{\circ}$ 、 33.3° 、 48.0° 和 56.0° 附近出现了面心立方结构 CeO₂ 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面衍射峰。5 组催化剂在 $2\theta=39.8^{\circ}$ 、 46.3° 和 67.5° 附近均出现了 3 个特征衍射峰, 分别对应于 Pt 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 表明 CeO₂ 的添加没有引起 Pt 衍射峰的偏移, CeO₂ 的加入对 Pt 的晶格结构没有太大影响。0#~4# 催化剂 Pt 衍射峰的半峰宽逐渐宽化, 衍射峰强度逐渐减弱, 从表 2 可以看出, 5 组催化剂的 Pt 粒子尺寸逐渐减小, 且以石墨烯为载体的 4# 催化剂 Pt 粒子尺寸最小为 4.31 nm。

2.2.2 催化剂的扫描电镜分析

图 4 为 4# 催化剂的 SEM 照片及 EDS 元素面、点分析。由图 4a 可知, CeO₂ 保持原有扫帚状形貌, 对图 4a 进行了 EDS 元素面扫分析 (如图 4b~4d 所示), 可知, 催化剂中 Ce、C 和 Pt 分布均匀。为了进一步证明 Pt 的分布情况, 对图 4a 中的点 (1) 和 (2) 做了点扫分析 (如图 4e 和 4f 所示), 可以看出, Pt 主要分布在 CeO₂ 表面, 其相对含量为 49.67%, Pt 在 CeO₂ 附近分布较少, 占 26.44%, 表明 CeO₂ 的添加为 Pt 纳米粒子提供了更好的载体, 有利于 Pt 的分散。

2.2.3 催化剂 XPS 分析

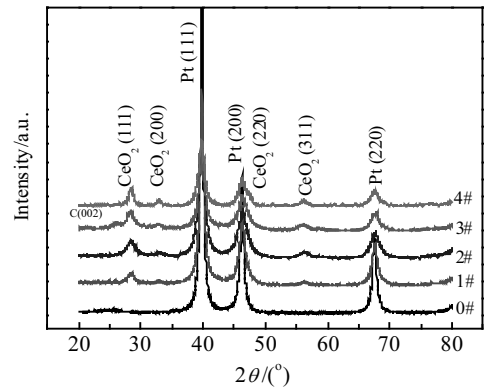


图 3 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of catalysts

图 5 为 5 组催化剂中 Ce 3d 和 Pt 4f 的 XPS 谱图, 通过 XPS 测试分析元素价态。由于 3# 催化剂与其他催化剂的 Ce 3d XPS 图谱 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 的结合能相差不大, 因此选用 3# 样品 Ce 3d XPS 图谱分析。图中 Ce 元素中的 Ce⁴⁺ 的结合能主要位于 882.24、885.62、900.81、904.44 和 916.97 eV 附近, 其中在 916.62 eV 左右对应于 Ce⁴⁺ 的“指纹峰”, 证明 Ce 元素主要以 Ce⁴⁺ 存在。Pt 4f_{7/2} 的金属态结合能理论值为 70.90 eV^[19], 5 组催化剂 Pt 的金属态结合能分别是 70.93、71.14、71.21、71.33 和 71.85 eV, 均接近理论值, 并且 5 组催化剂在结合能为 70.93 eV (Pt 4f_{7/2}) 和 73.72 eV (Pt 4f_{5/2})、71.14 eV (Pt 4f_{7/2}) 和 74.51 eV (Pt 4f_{5/2})、71.21 eV (Pt 4f_{7/2}) 和 74.54 eV (Pt 4f_{5/2})、71.33 eV (Pt 4f_{7/2}) 和 74.66 eV (Pt 4f_{5/2}) 及 71.85 eV (Pt 4f_{7/2}) 和 75.72 eV (Pt 4f_{5/2}) 处对应的是典型的金属态 Pt 特征峰, 表明 5 组催化剂的金属态 Pt 的结合能均正移, 可能是由于 Pt 与 CeO₂ 之间存在着相互作用^[20,21]。5 组催化剂为 71.32 和 74.53 eV、72.07 和 75.4 eV、72.04 和 75.24 eV、72.21 和 75.54 eV 及 72.35 和 75.24 eV 处是典型的氧化态 PtO 特征峰。

2.3 催化剂电化学性能分析

2.3.1 催化剂电化学活性表面积分析

电化学活性表面积 (ESA) 是衡量 Pt 基催化剂的电催化活性的一个重要因素, 其可由 Pt 基催化剂表面 H 的脱附电量计算得到, ESA 表征催化剂的电化学活性表面积, 计算公式如下:

$$ESA = \frac{Q_s \times 10^{-4}}{Q_c \times [Pt]} \quad (2)$$

式中, Q_s 是 H 吸附和脱附于循环伏安曲线上消耗的微库伦电荷量, 由积分曲线得到; $[Pt]$ 是电极上 Pt 的担载量为 30%; Q_c 是单层饱和氢覆盖在 Pt 表面所需的电荷, 为 210 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

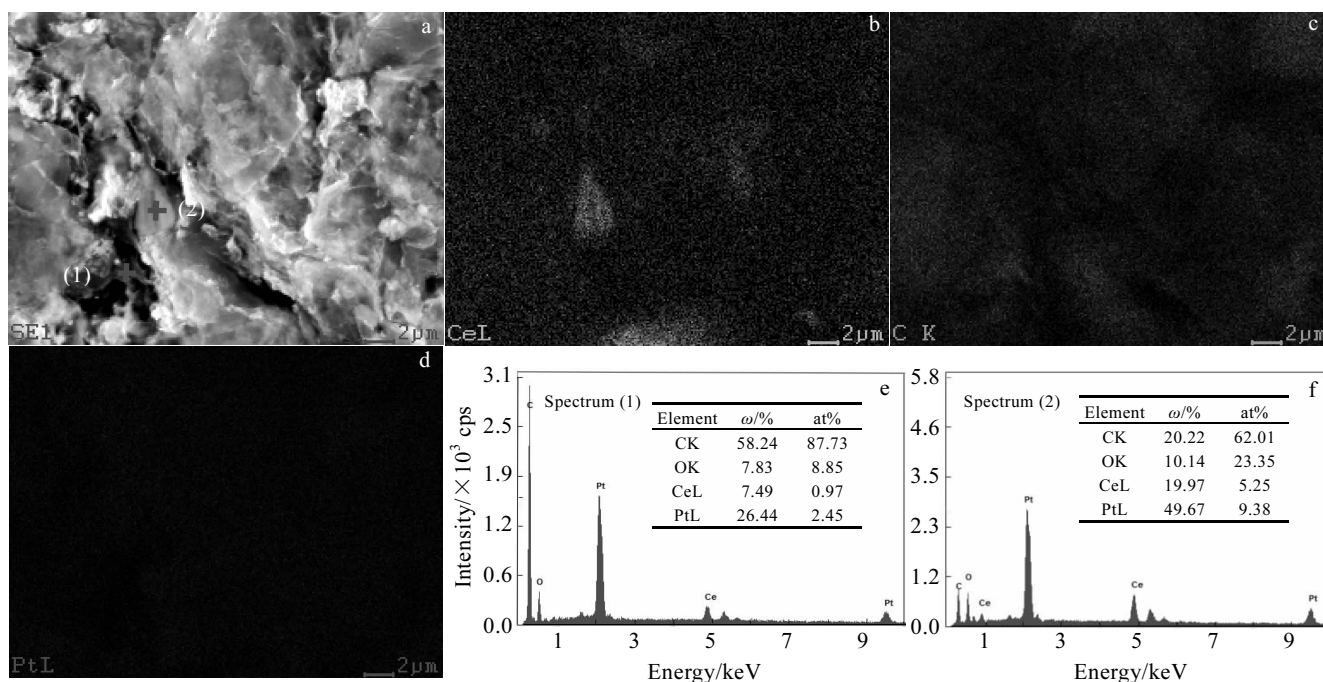


图 4 催化剂的 SEM 照片、EDS 元素面扫描及 EDS 能谱分析

Fig.4 SEM image (a), EDS element mapping (b-d), and EDS analysis of spectrum (1) (e) and spectrum (2) (f) in Fig.4a for the catalyst

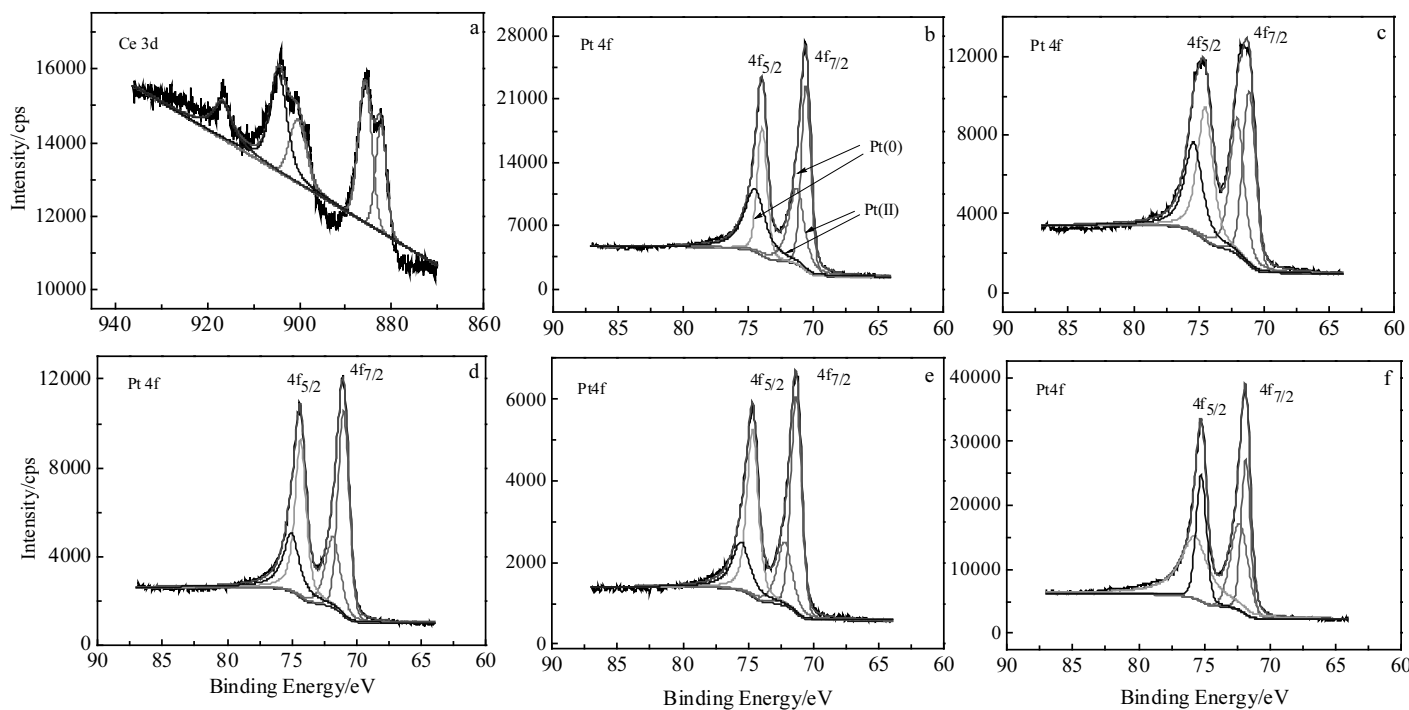


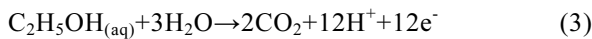
图 5 催化剂 Ce 3d 和 Pt 4f 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of catalysts Ce 3d (a) and Pt 4f (b-f): (b) 0#, Pt/G; (c) 1#, Pt-CeO₂/AC; (d) 2#, Pt-CeO₂/MC; (e) 3#, Pt-CeO₂/CNTs; (f) 4#, Pt-CeO₂/G

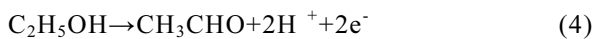
图 6 是 5 组催化剂在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线, 以 50 mV/s 的扫描速度扫描 10 圈, 在 -0.30~-0.10 V 之间出现了 H 的吸附脱附峰。除去双层电容的影响, 经过积分计算得到催化剂(0#~4#)的电化学活性表面积 ESA 分别为: 12.20、15.14、41.51、58.06 和 86.83 m²/g, ESA 排列次序为 4#>3#>2#>1#>0#。根据图 6 和表 2 可知, 对比 4#和 0#催化剂, 4#催化剂的电化学活性表面积较大, 这是由于 4#催化剂 Pt 粒子尺寸较小, 为 4.31 nm, 说明添加 CeO₂ 可提高催化剂粒子的分散度, 从而有效地抑制 Pt 纳米粒子团聚。对比 4 组不同载体催化剂(1#~4#)的电化学活性表面积, 其中, 以石墨烯为载体的催化剂其电化学活性表面积最大, 这是由于 4#催化剂 Pt 粒子尺寸最小, 表明石墨烯用作载体, 其高电导率及大比表面积可有效提高催化剂粒子的分散度。同时, 石墨烯含有的高活性含氧官能团可将 Pt 纳米粒子锚定于其表面^[22], 阻碍了催化剂粒子的迁移团聚。

2.3.2 催化剂的乙醇循环伏安表征

图 7 是 5 组催化剂在 1.0 mol/L CH₃CH₂OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中进行乙醇循环伏安(CV)测试。5 组催化剂均出现 2 个正扫方向的氧化峰和 1 个负扫方向的氧化峰, 正扫方向第 1 个氧化峰(峰 1)直接反映了催化剂活性的高低, 是评估乙醇催化氧化的指标^[23]。其主要对应于乙醇氧化生成 CO₂:



第 2 个氧化峰(峰 2)则对应于乙醇氧化生成乙醛和乙酸:



此外, 在正扫方向, -OH 吸附在 Pt 催化剂表面, 使其被氧化:

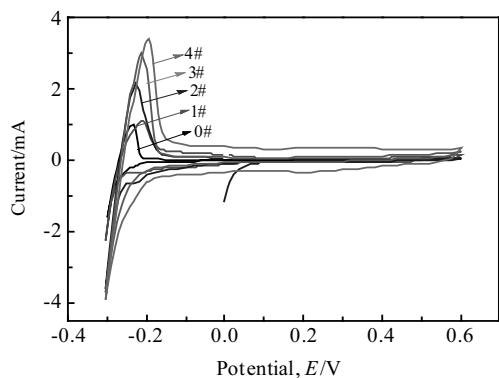
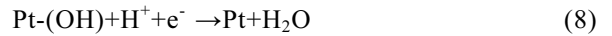
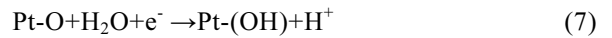


图 6 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammetry curve of catalyst in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution



负扫方向的氧化峰(峰 3)是由于反应的中间氧化产物(如 Pt-O)被还原而出现的, 从而释放了 Pt 表面活性位, 重新出现了峰电流密度值:



0#~4# 5 组催化剂的峰电流密度值分别为 137.01、148.33、324.33、434.66 和 751.03 A/g, 峰电流密度值排列次序为 4#>3#>2#>1#>0#。对比 5 组催化剂峰电流密度值可知, 以石墨烯为载体且添加 CeO₂ 的 4#催化剂的峰电流密度值最大为 751.03 A/g, 说明 CeO₂ 的添加提高了催化剂的催化活性, 其能够氧化脱除吸附在催化剂表面的类 CO 物种^[24]。石墨烯具有二维平面结构, 其表面和边缘位置存在丰富的含氧官能团, 充足的含氧官能团对于祛除 Pt 邻近位上的毒性类 CO 物种起到关键作用。因此, 含氧官能团可有效地提高催化剂的抗中毒能力^[25], 从而提高了催化剂的催化效率。

2.3.3 催化剂的变温循环伏安曲线-阿伦尼乌斯方程

对 5 组催化剂进行乙醇循环伏安法测试, 得到了 30~50 °C 之间不同温度下的变温循环伏安曲线。根据阿伦尼乌斯方程:

$$i_p = k \exp\left(-\frac{W}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

式中, i_p 是峰电流密度, R 是气体常数且 $R = 8.314$ J/(mol·K), k 是玻尔兹曼常数, W 是阿伦尼乌斯活化能, T 是温度。

$$\ln i_p = -\frac{W}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k \quad (10)$$

图 8 是 5 组催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L CH₃CH₂OH 中测试的变温乙醇循环伏安曲线。由图得

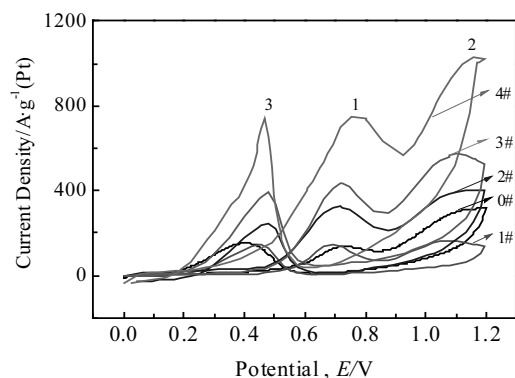


图 7 催化剂在 1.0 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线
Fig.7 Cyclic voltammetry curves of catalysts in 1.0 mol/L CH₃CH₂OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

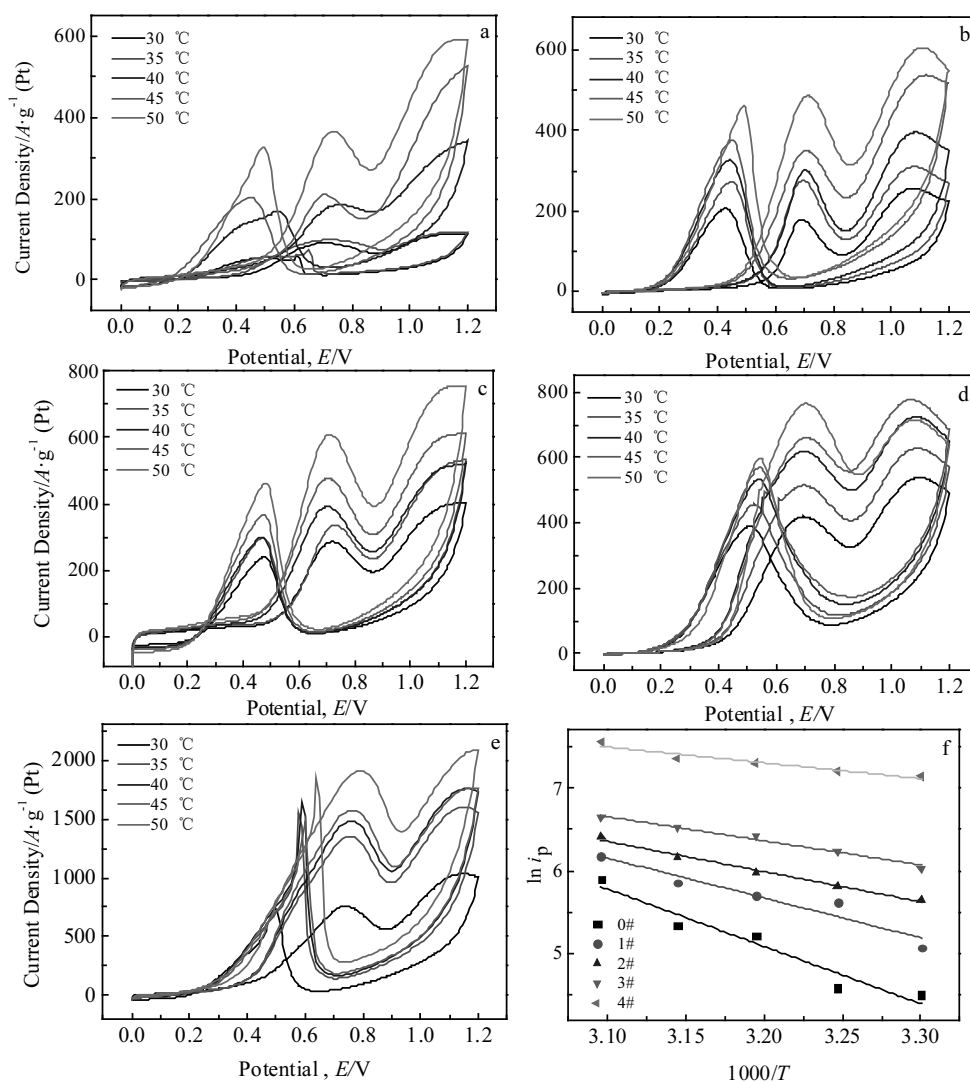
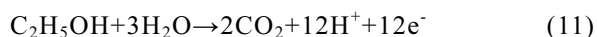


图 8 催化剂的变温循环伏安曲线及拟合曲线

Fig.8 Cyclic voltammety curve and fitting curve of catalysts: (a) 0#, Pt/G; (b) 1#, Pt-CeO₂/AC; (c) 2#, Pt-CeO₂/MC; (d) 3# Pt-CeO₂/CNTs; (e) 4# Pt-CeO₂/G; (f) fitting curves

知,随着温度在一定范围内升高,峰电流密度值逐渐增大,原因是随温度在一定范围内升高,在阳极处乙醇催化氧化反应速率提高,反应产物无论是 CO₂ 还是 CO 均以气体形式逸出,反应向正方向进行,如式(11)所示,使峰电流密度值增加。



根据 $\ln i_p$ 和 $1000/T$ 做图,拟合之后可以得到斜率,由 $k = -W/R$ 计算得到乙醇催化氧化的活化能 W 。拟合之后得到 0#~4# 的斜率分别是 -6.90、-4.81、-3.64、-2.92 和 -1.90,相应的 5 组催化剂的活化能分别是: 27.27、21.09、17.63、15.68 和 13.40 kJ/mol,活化能大小顺序为 4#<3#<2#<1#<0#。显然,以石墨烯为载体的 4# 作为催化剂,对乙醇进行催化氧化,其反应活化能最低。

2.3.4 催化剂的计时电流曲线表征

图 9 是 5 组催化剂在 1.0 mol/L CH₃CH₂OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中测试的计时电流曲线 ($I-t$),其常用来研究催化剂的稳定性和抗中毒性。初始 1 s 内双电层充电,产生了很高的电流密度,但随后 5 组催化剂的电流密度都呈现出了衰减的趋势,原因是在反应初期 OH_{ads} 物种生成量较低,Pt 表面吸附的类 CO 物种使电流密度急剧下降,导致了中毒。随着反应的进行,Pt 表面吸附的类 CO 物种氧化脱附与吸附过程趋于平衡,电流密度趋于稳定。当反应经过 1100 s 极化后,0#~4# 5 组催化剂的稳态电流密度分别为 14.17、20.50、38.33、44.17 和 67.33 A/g,稳态电流密度大小排序为 4#>3#>2#>1#>0#。对比 5 组催化剂,CeO₂ 的添加明显提高了催化剂的稳态电流密度。同时,以石墨烯作为载体的 4# 催化剂,其稳态电流密度高于其

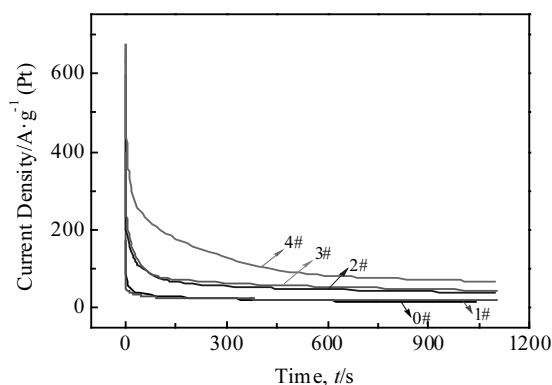


图 9 催化剂在 1.0 mol/L CH₃CH₂OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的计时电流曲线

Fig.9 *I-t* curves of catalysts in 1.0 mol/L CH₃CH₂OH + 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

他,说明 4#催化剂稳定性及抗中毒能力最好,对乙醇的催化氧化性能最优,与上述循环伏安分析结果一致。

3 结 论

1) 采用水热反应法,以柠檬酸钠为形貌控制剂,合成了比表面积为 174.72 m²/g 的 CeO₂,其孔径集中在 2~4 nm 范围内,作催化剂助剂。

2) 采用微波辅助乙二醇还原氯铂酸法制备了不同碳载体的 Pt 催化剂,系统研究了载体种类对催化剂电化学性能的影响。5 组催化剂对乙醇的催化性能顺序为 4#>3#>2#>1#>0#,其中,以石墨烯为载体的 4#催化剂电化学性能最优,其电化学活性表面积为 86.83 m²/g,峰电流密度为 751.03 A/g,且乙醇催化氧化的活化能最低为 13.40 kJ/mol,稳态电流密度为 67.33 A/g,表明石墨烯是理想的催化剂载体。

参考文献 References

- [1] Badwal S P S, Giddey S, Kulkarni A *et al.* *Applied Energy*[J], 2015, 145: 80
- [2] Zhan Qing(湛菁), Lu Erju(陆二聚), Cai Meng(蔡梦) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2017, 32(1): 11
- [3] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B *et al.* *Nature Materials*[J], 2005, 4(5): 366
- [4] Sun Hongyan(孙洪岩), Zhao Lianhua(赵莲花), Yu Fengchun(余凤春). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2013, 29(5): 959
- [5] Guo Ruihua(郭瑞华), Zhang Jieyu(张捷宇), Zhou Guozhi(周

- 国治) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 383
- [6] Rao Lu(饶路), Jiang Yanxia(姜艳霞), Zhang Binwei(张斌伟) *et al.* *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2014, 26(5): 727
- [7] D'Villa-Silva M, Simões F C, Souza R F D *et al.* *ECS Transactions*[J], 2011, 41(1): 1299
- [8] Jennings P C, Pollet B G, Johnston R L. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2012, 14(9): 3134
- [9] Cochell T, Manthiram A. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*[J], 2012, 28(2): 1579
- [10] Stassi A, Gatto I, Monforte G *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 208(2): 35
- [11] Bliznakov S T, Vukmirovic M B, Yang L *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159(9): F501
- [12] Feng Ligang, Zhao Xiao, Yang Jing *et al.* *Catalysis Communications*[J], 2011, 14(1): 10
- [13] Sharma S, Pollet B G. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 208(2): 96
- [14] Wang Yanjie, Wilkinson D P, Zhang Jiujun. *Chemical Reviews*[J], 2011, 111(12): 7625
- [15] Skorodumova N V, Baudin M, Hermansson K. *Physical Review B*[J], 2004, 69(7): 428
- [16] Tang Shuihua(唐水花), Sun Gongquan(孙公权), Qi Jing(齐静) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2010, 31(1): 12
- [17] Wang Li(王丽), Ma Junhong(马俊红). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2014, 30(7): 1267
- [18] Zhang Mingxia, Liu Shuang, Li Li *et al.* *Journal of Energetic Materials*[J], 2016, 35(3): 1
- [19] Allen G C, Tucker P M, Capon A *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry & Interfacial Electrochemistry* [J], 1974, 50(3): 335
- [20] Liu Chenwei, Wei Yuchen, Wang Kuanwen. *Electrochemistry Communications*[J], 2009, 11(7): 1362
- [21] Kongkanand A, Kuwabata S, Girishkumar G *et al.* *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*[J], 2006, 22(5): 2392-6.
- [22] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2009, 39(1): 228
- [23] Zhou Yu, Gao Yanfang, Liu Yucheng *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(6): 1605
- [24] Schierbaum K D. *Surface Science*[J], 1998, 399(1): 29
- [25] Liang Qingsheng, Zhang Li, Cai Maolin *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 111(6): 275

Preparation and Characterization of Anode Pt-based Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells Based on Different Carbon Carriers

Guo Ruihua^{1,2,3}, Jing Xiaohuan^{1,3}, Li Huiqin¹, An Shengli^{1,3}, Zhang Jieyu², Zhou Guozhi², Zhang Guofang¹

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(3. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, China)

Abstract: Activated carbon, mesoporous carbon, carbon nanotubes and graphene were used as catalyst carriers, CeO₂ was added as cocatalyst, and five groups of catalysts were prepared by microwave-assisted glycol reduction of chloroplatinic acid. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion X-ray analysis (EDAX), specific surface area and pore size analyzer (BET), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the microstructure of CeO₂ and catalysts. The electrochemical performance of the catalysts was tested by electrochemical workstation. The results show that the catalyst synthesized with graphene as the carrier and CeO₂ as the co-catalyst has the best activity, stability and resistance to poisoning for the catalytic oxidation of ethanol. The electrochemical active area is 86.83 m²/g, and the peak current density is 751.03 A/g. The activation energy for the catalytic oxidation of ethanol is the lowest and the steady state current density at 1100 s is 67.33 A/g.

Key words: direct ethanol fuel cell; carbon carrier; electrocatalyst; catalytic oxidation performance

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