

Ni 添加对直接乙醇燃料电池 Pt 基 催化剂催化性能的影响

郭瑞华^{1,2,3}, 钱 飞^{1,3}, 安胜利^{1,3}, 张捷宇², 周国治², 莫逸杰^{1,3}

(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: 通过水热法制备出孔径分布范围 3.1~4.2 nm, 比表面积为 174.72 m²/g 的 CeO₂ 作为助催化剂, 以碳纳米管为载体, 采用微波辅助乙二醇法制备 PtNiCeO₂/C 催化剂, 探究 Ni 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)、比表面积及孔径分析仪 (BET)、扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 对所制备的 CeO₂ 及催化剂进行微观表征, 利用电化学工作站对所制备的催化剂进行电化学性能测试。结果表明, 添加 CeO₂ 且催化剂中 Pt 与 Ni 比例为 5:1 时, 制备的催化剂电催化性能最优, 其电化学活性表面积为 90.41 m²/g, 对乙醇催化氧化的峰电流密度值为 837.67 A/g, 1100 s 的稳态电流密度值为 178.33 A/g, 说明添加一定量的 Ni, 可提高催化剂的抗中毒能力和电催化性能。

关键词: 直接乙醇燃料电池(DFEC); 助剂 CeO₂; PtNiCeO₂/C 催化剂; 电催化

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2683-06

直接乙醇燃料电池 (DEFC) 以其燃料来源丰富、环境友好、电池原理简单受到人们广泛的关注和重视^[1-2]。DEFC 作为新型能源, 对解决环境污染和能源短缺问题有着巨大的潜力^[3]。虽然直接乙醇燃料电池已经逐渐被研究, 但其仍存在诸多问题, 诸如催化剂催化效率低、催化反应机理不清晰、催化剂易被中间产物毒化等等^[4-8]。目前, DEFC 的阳极和阴极有效催化剂以 Pt 为主, 由于 Pt 资源匮乏、价格高昂, 并且, 其催化效率也有待进一步提高。因此, 研究制备 Pt 基二元、三元、多元催化剂, 是开发低 Pt 高效 DEFC 催化剂的关键突破点^[9-12]。孙洪岩^[13]采用改良的 Bönemann 法制备 PtSnO₂/C 催化剂, 研究发现 SnO₂ 在低电位下易发生水解, 提供大量含氧基团, 促进中间产物进一步被氧化, 从而提高催化剂催化效率。尹晓娟^[14]等采用电沉积法制备 PtTiO₂/CNT 复合催化剂, 使 Pt 粒子均匀分散在 TiO₂ 网状表面, 增大了 Pt 粒子的分散度, 提高催化剂催化性能。Lamy^[15]等采用溶胶凝胶法制备 PtSn/C 催化剂, 研究表明 Sn 加入减小了 CO 的毒化作用, 显著提高催化剂的电催化能力。Spinace^[16]等人通过浸渍还原法制备 PtRu/C 催化剂, 发现 Pt 粒子更容易沉淀在 Ru/C 上, 并且随着 Ru 的

增加, 催化剂的催化效率也相应提高。Wang^[17]等用化学还原法制备 PtRuNi/C 和 PtRu/C 阳极催化剂, 在电化学活性表面积相同情况下, PtRuNi/C 对乙醇的催化活性比 PtRu/C 要高, 而且抗中毒能力也更强。虽然, 在 Pt 基催化剂中加入一种或几种过渡金属或者金属氧化物, 可以提高催化剂的催化活性, 降低催化剂中贵金属 Pt 的担载量, 但是, 其催化活性的提高只能促进乙醛向乙酸的转化, 对于 C-C 键的断裂并没有明显的帮助^[18]。

目前, 研究人员大都集中在 Pt 基催化剂中加入贵金属作为催化剂的第三组元, 如: Pt-M-Sn/C (M=Rh, Ru, Ir 等)^[19-22], 来提高催化剂对 CO₂ 的选择性, 促进催化反应中 C-C 键的断裂。但是, 此类金属仍属于贵金属, 资源稀少、价格昂贵, 难以推动直接乙醇燃料电池走向商业化。然而, 过渡金属 Ni 地壳含量丰富、价格低廉, 并且其 3d 电子轨道只有 8 个电子, 能级未被充满, 形成的 d 空穴易与反应物分子形成化学吸附键, 可加速催化反应的进行^[23,24]。目前, 在 Pt 基催化剂中添加非贵金属 Ni 的相关文献报道较少, 且其作用机理尚不清晰。

因此, 本研究以碳纳米管为载体, CeO₂ 为助剂,

收稿日期: 2018-08-20

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

利用微波辅助乙二醇法制备催化剂, 通过在 Pt 基催化剂中添加非贵金属 Ni, 明确 Ni 的添加量及作用机理, 旨在制备开发一种低 Pt 高效的 DEFC 阳极催化剂, 对开发直接乙醇燃料电池具有一定的理论指导意义。

1 实验

将一定量柠檬酸钠(分析纯, 天津市化学试剂三厂)和尿素(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司)溶解到去离子水中形成均匀混合溶液。搅拌条件下, 将溶解均匀的硝酸铈(分析纯, 包头稀土研究院)溶液缓慢滴入上述混合溶液中, 直到溶液变为淡黄色。再将上述淡黄色溶液加入反应釜, 放入烘箱 120 °C 下反应 39 h, 取出反应釜自然冷却到室温。抽滤, 去离子水冲洗后, 将滤饼在马弗炉中 300 °C 焙烧 4 h, 即可得到 CeO₂ 样品粉末。

将碳纳米管和上述 CeO₂ 按照质量比 1:2 加入烧杯, 再按一定比例加入 NiSO₄, 同时再加入乙二醇(分析纯, 天津市化学试剂三厂), 最后滴入一定量 H₂PtCl₆ 溶液, 边滴边搅拌使其混合均匀。然后将上述均匀溶液超声处理, 再进行微波加热反应, 沸腾 3 次后, 拿出空冷至室温。将上述溶液利用磁力搅拌器搅拌 24 h, 过滤, 干燥箱中干燥 20 h, 制得 4 组催化剂, 如表 1 所示。

用 0.3 μm 的 Al₂O₃ 粉将铂碳电极磨至镜面, 然后将电极在超声中用水和乙醇清洗。按照体积分数配制含有 20.00%乙醇(分析纯, 天津市化学试剂三厂)、73.75%水、6.25%含 5.00%Nafion(美国 Dupont 公司)的混合溶液, 再将催化剂加入到上述混合溶液中, 然后进行超声处理。移取 7 μL 催化剂混合溶液滴在电极的表面中心, 最后将制作好的电极在干燥箱中 50 °C 干燥 3 h, 制得工作电极。

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分析; 用中科鑫欣国际贸易有限公司生产的 Apollo 300 热场发射扫描电镜对所制备样品表面状态进行分析; 用金埃谱比表面积及孔径分析仪测试材料的比表面积和孔径分布; 运用荷兰生产的 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, 其中电化学活性表面积在 0.5 mol/L H₂SO₄ 的电解质溶液中测定, 扫描电位范围-0.30~ -0.20 V, 扫描速度 50 mV/s; 循环伏安曲线测试使用 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 1 mol/L C₂H₅OH 溶液, 电位范围 0.0~1.20 V, 扫描速度 50 mV/s; 计时电流曲线在 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 1 mol/L C₂H₅OH 溶液中测定, 初始电位 0.05 V, 测试电位 0.6 V, 测试时间 1100 s。在测试之前向所用溶液中通入 30 min 左右的 N₂, 以去除 O₂ 的影响。

2 结果与分析

2.1 CeO₂ 的微观表征

利用水热法, 通过工艺优化, 最终制得比表面积为 174.72 m²/g 的 CeO₂。图 1 为 CeO₂ 的 XRD 图谱, 由图可知, 测得 CeO₂ 的(111), (200), (220)和(311) 4 个晶面的特征峰与标准 CeO₂ 的特征峰值基本完全吻合, 说明制备 CeO₂ 为立方萤石结构, 并且具有较高的结晶度。

图 2 为 CeO₂ 的 SEM 形貌, 图中 CeO₂ 呈扫帚状, 且分布较为均匀, 这有利于提高催化剂的分散度, 从而提高催化剂的电催化性能^[20]。

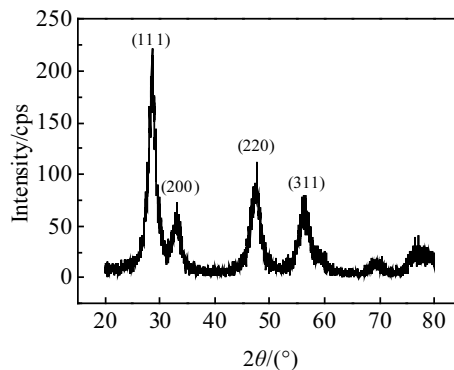


图 1 CeO₂ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of CeO₂

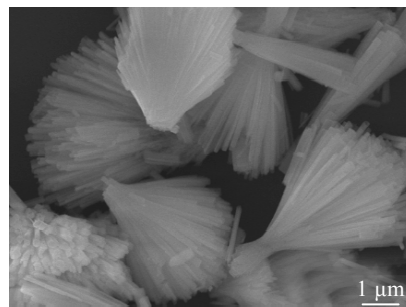


图 2 CeO₂ 的 SEM 形貌

Fig.2 SEM image of CeO₂

表 1 不同条件的 4 组催化剂

Table 1 Four groups of catalysts under different conditions

No.	Sample	Ni additive situation
1#	Pt/C	Not add
2#	PtCeO ₂ /C	Not add
3#	PtNiCeO ₂ /C	Pt/Ni=5:1
4#	PtNiCeO ₂ /C	Pt/Ni=3:1

图 3 是 CeO₂ 粉体的 N₂ 吸附及脱附曲线及 BJH 孔径分布曲线。从吸附及脱附等温线形状看, 有明显的脱附滞后, 脱附曲线约在 $P/P_0=0.45$ 处闭合, 经 BET(Brunauer-Emmett-Teller)模型计算得到 CeO₂ 比表面积为 174.72 m²/g。根据 BJH (Barren-Joyner-Hatenda)计算模型得出 CeO₂ 粉体的孔径分布, 从图中可以看出 CeO₂ 粉体孔径主要分布在 3.1~4.2 nm 之间, 属于介孔范围, CeO₂ 粉体样品平均孔径为 3.6 nm, 孔容为 0.035 cm³/(g·nm), 孔径分布集中, 且比表面积较大, 适合用作催化剂助剂。

2.2 催化剂微观表征

2.2.1 催化剂的 XRD 分析

图 4 为 4 组催化剂的 XRD 图谱。与标准 PDF 卡片对比, 4 组催化剂 XRD 图谱的典型特征峰数目与最高峰值所处角度与标准卡片基本一致。其中 2θ 为 26.1° 的衍射峰对应为碳纳米管的(002)晶面。对照 CeO₂ 标准 PDF 卡片可知, CeO₂ 所对应的衍射峰有 (111)、(200)、(220)、(311)晶面, 分别对应的 2θ 值为 28.5°、33.1°、47.5°、56.2°。对照 Pt 的标准 PDF 卡片可知, 金属 Pt 有(111), (200), (220) 3 个晶面, 分别对应 2θ 值为 40.1°, 46.5°, 68.7°。而在 PtNiCeO₂/C 催化剂中, PtNi 的特征峰角度略微向右偏移, 这可能是 Pt 和 Ni

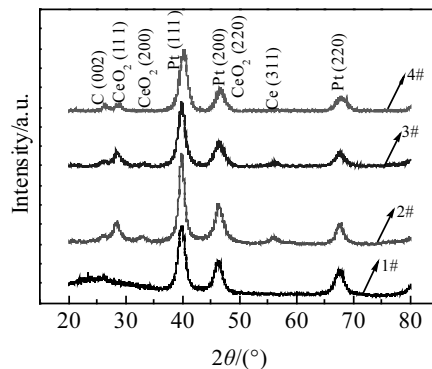


图 4 4 组催化剂的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of four catalysts

形成合金后, 由于晶格收缩使 PtNi 衍射峰角度略微增大^[25]。并且由图可知, 3#、4#催化剂中 Pt 衍射峰有明显宽化, 说明加入一定量的 Ni 可以减小 Pt 粒子的晶粒尺寸, 提高催化剂的分散度。根据文献[26], 在一定的粒径范围内, 随着 Pt 粒子粒径的减小, 催化剂电催化活性表面积也随之增大。

2.2.2 催化剂的扫描电镜 (SEM) 分析

图 5 为 4#催化剂的 SEM 图 EDS 面扫、点扫分析, 由图 5a 可以明显看出 CeO₂ 保持原貌。对应图 5a 的 EDS 面扫分析(如图 5b~5e 所示), 表明, C、Ce、Ni 和 Pt 分布均匀。为了进一步证明 Pt 的分布情况, 对图 5a 中 1、2 两点做了 EDS 点扫分析(如图 5f, 5g 所示), 可以看出, Pt、Ni 纳米粒子在 CeO₂ 表面分布较少, 分别占 10.03%和 2.47%。但是, 在 CeO₂ 附近, Pt、Ni 含量较高, 分别占 42.36%和 2.93%。由此表明, Pt、Ni 纳米粒子均匀地分布在碳纳米管表面, CeO₂ 负载在碳纳米管上。

2.3 催化剂性能分析

2.3.1 催化剂的电化学活性表面积

电化学活性表面积(ESA)是衡量 Pt 基催化剂电催化活性的一个重要因素^[27,28], 其能由酸液中 Pt 基催化剂表面 H 的脱附电量计算得到, 具体公式如下:

$$ESA=Q/(0.21 \times [Pt]) \quad (1)$$

$$Q=S/\nu \quad (2)$$

式中, Q 代表 H 脱附时的电量, [Pt]代表电极上 Pt 的载量, S 代表 H 脱附峰的面积, ν 代表扫描速度, 0.21 mC/cm² 是 H 吸附在单位表面积 Pt 上所需的电量。

图 6 为 4 组催化剂在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中的循环伏安曲线, 在 -0.30~-0.20 V 之间出现了 H 的吸附脱附峰。扣除双层电容的影响, 经过积分计算得到催化剂的电化学活性表面积 (ESA) 为 1#: 33.59 m²/g; 2#:

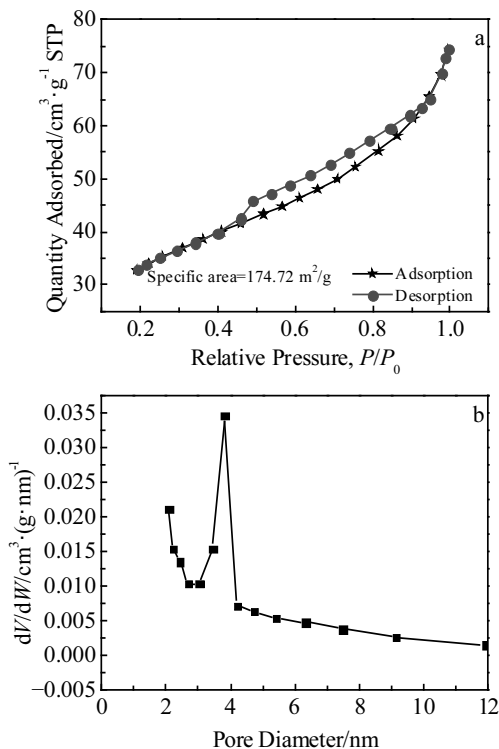


图 3 CeO₂ 的氮气吸附脱附曲线及 BJH 孔径分布曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption curves (a) and BJH pore size distribution curve (b) of CeO₂

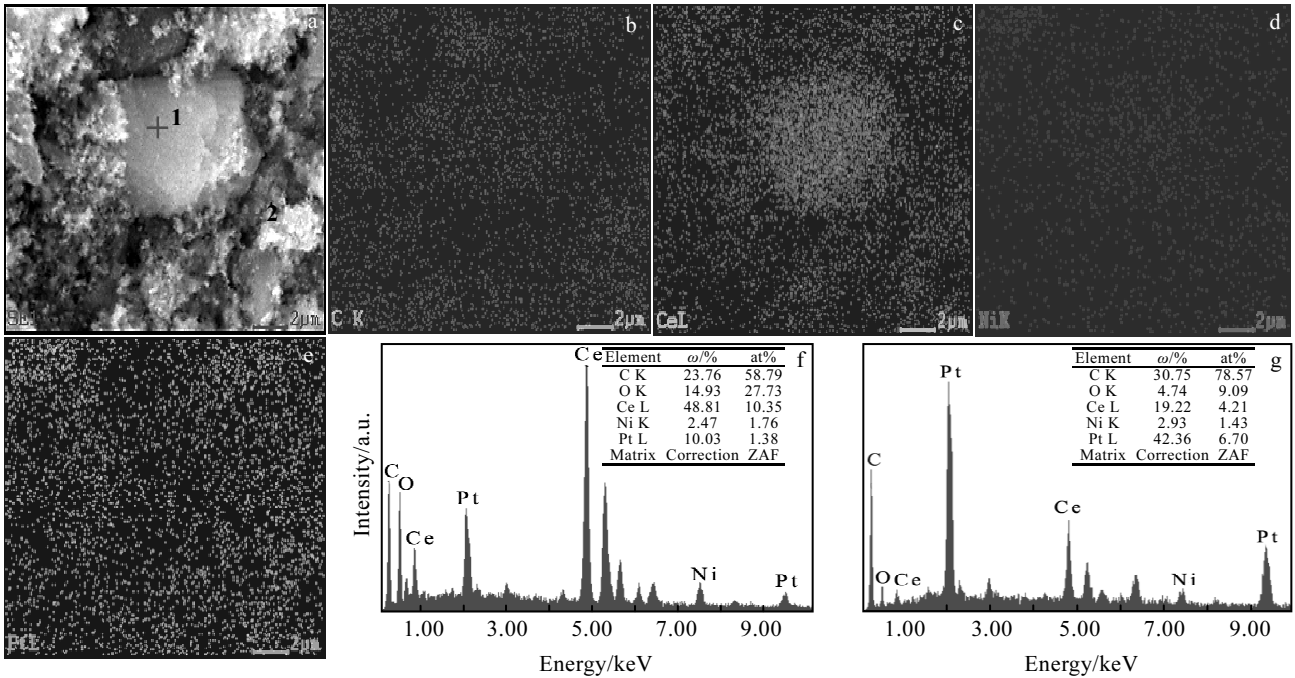


图 5 4#催化剂的 SEM 图和 EDS 面扫结果及图 5a 中点 1、2 的 EDS 分析结果

Fig.5 SEM image (a), EDS maps of C (b), Ce (c), Ni (d) and Pt (e), and EDS spectra of point 1 (f) and 2 (g) in Fig.5a for 4# catalyst

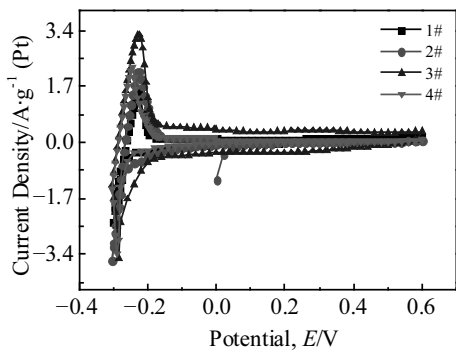


图 6 4 组催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 H 吸附脱附曲线

Fig.6 H adsorption and desorption curves of four groups of catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

41.75 m²/g; 3#: 90.41 m²/g; 4#: 43.78 m²/g。可知, 3# > 4# > 2# > 1#, 这是因为 CeO₂ 的添加有效地抑制 Pt 纳米粒子的团聚, 提高了催化剂的分散度, 从而增大了催化剂的电化学活性表面积。其中, 3# 催化剂 (Pt/Ni=5:1) 电化学活性表面积最大, 这是由于催化剂中 Ni 的 3d 轨道电子未排满, 容易失去部分电子转移给 Pt, 使 Pt 的核外电子排布趋于稳定, 减弱了 Pt 与类 CO 物种之间的吸附, 释放了更多的活性位点, 从而增强催化剂的电化学活性^[29]。

2.3.2 催化剂的乙醇循环伏安表征

图 7 为 4 组催化剂在 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速度为 50 mV/s, 电位范围为 0.0~1.2 V。从图中可以看出, 4 组催化剂在正扫时均产生 2 个氧化峰, 负扫时产生 1 个氧化峰^[30]。

由于正扫第 1 个峰对应乙醇完全氧化生成 CO₂ 的过程, 且氧化峰电流密度一般作为评估乙醇电化学氧

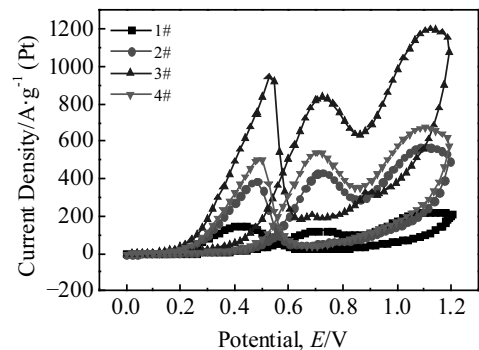


图 7 4 组催化剂在 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammetry curves of four groups of catalysts in 1 mol/L CH₃CH₂OH+0.5 mol/L H₂SO₄ solution

化的指标^[31], 因此使用正扫第 1 个峰的电流密度来评估催化剂的催化性能, 4 组催化剂对乙醇氧化的峰电流密度值分别为 1#: 124.33 A/g (Pt); 2#: 434.67 A/g (Pt); 3#: 837.67 A/g (Pt); 4#: 539.17 A/g (Pt)。可知, $3\# > 4\# > 2\# > 1\#$, 说明添加了 CeO_2 的 2#~4# 催化剂的峰电流密度值均大于 1# 催化剂, 原因是 CeO_2 的储放氧的能力和双功能机理, 可以脱除催化剂表面类 CO 物种的吸附, 释放出更多的活性位点, 从而促进催化反应的继续进行^[32,33]。其中, 3# 催化剂 (Pt/Ni=5:1) 的峰电流密度值最大, 达到了 837.67 A/g (Pt)。原因是, 添加一定量的金属 Ni, 在催化剂中部分 Ni 由于被氧化以 NiO 、 Ni(OH)_2 形式存在, 这些物种有利于脱除吸附在催化剂表面的类 CO 物种, 可有效提高催化剂的抗中毒能力^[34]。另外, 因为 Pt、Ni 电负性 Pt (2.28)、Ni (1.91) 有明显差距, 催化剂中 Ni 的 3d 轨道电子会部分传递给 Pt, 使 Pt 的 5d 电子轨道全部排满趋于稳定, 其结果是改变了催化剂中 Pt 表面的电子结构, 由此推测, 添加一定量的 Ni 可改善催化剂的催化性能^[35]。

2.3.3 催化剂的计时电流($I-t$)曲线分析

图 8 为 4 组催化剂在 1 mol/L $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+0.5$ mol/L H_2SO_4 溶液中的 $I-t$ 曲线, 测试初始电位是 0.05 V, 测试电位为 0.6 V, 测试时间为 1100 s。由图 8 可知, 在催化氧化反应过程中, 由于类 CO 物种的生成和积累, 对催化剂产生了毒化作用, 计时电流衰减速度较快, 但是, 200 s 之后的电流密度开始逐渐平缓, 最终稳定在 1100 s 附近, 所以该时间条件下的电流密度值可以作为判断催化剂稳定性及抗中毒能力的标准。4 组催化剂的稳态电流密度值分别为 1#: 26.50 A/g (Pt), 2#: 44.17 A/g (Pt), 3#: 178.33 A/g (Pt), 4#: 63.67 A/g (Pt), 稳态电流密度值大小顺序为 $3\# > 4\# > 2\# > 1\#$ 。由图可知, 3# 催化剂 (Pt/Ni=5:1) 的稳定性和抗中毒

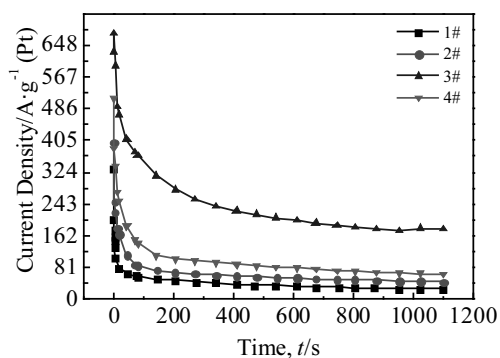


图 8 4 组催化剂在 1 mol/L $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+0.5$ mol/L H_2SO_4 溶液中的 $I-t$ 曲线

Fig.8 $I-t$ curves of four catalysts in 1 mol/L $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+0.5$ mol/L H_2SO_4 solution

能力最佳, 对乙醇的催化氧化效率最高, 与上述图 7 循环伏安曲线分析结果相吻合。

3 结 论

1) 用水热法制备比表面积为 174.72 m^2/g , 平均孔径约为 3.6 nm, 孔容约为 0.035 $\text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{nm})$ 的 CeO_2 , 处于介孔范围, 有利于催化剂的分散, 适合用作催化剂助剂。

2) 添加 CeO_2 的催化剂, 其电化学活性表面积、峰电流密度、稳定性均优于未添加。

3) Pt/Ni=5:1 时, 催化剂 $\text{PtNiCeO}_2/\text{C}$ 的性能最优, 其电化学活性表面积为 90.41 m^2/g , 峰电流密度值为 837.67 A/g (Pt), 稳态电流密度值为 178.33 A/g (Pt), 说明添加一定量的非贵金属 Ni, 可提高催化剂的催化效率。

参考文献 References

- [1] Luo Bin(罗彬), Zhou Debi(周德璧), Zhao Dapeng(赵大鹏) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(S3): 288
- [2] Zhao Yafei(赵亚飞), Ma Xianyin(马宪印), Li Yunhua(李云华) et al. *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2017, 47(1): 48
- [3] Zhu Ke(朱科), Chen Yanxi(陈延禧), Zhang Jiyan(张继炎). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2004, 28(3): 187
- [4] Wang Min, Wang Zhongwei, Wei Lu et al. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2017, 38(10): 1680
- [5] Song Shuqin(宋树芹), Wang Yi(王毅), Shen Peikang(沈培康). *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2007, 37(6): 457
- [6] Tang Yawen(唐亚文), Ma Guoxian(马国仙), Zhou Yiming(周益明) et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2008, 24(9): 1615
- [7] Wang Xuhong(王旭红), Yin Shilong(殷仕龙), Ma Guanyun(马冠云) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2015, 29(14): 11
- [8] Dos Reis R G C S, Colmati F. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2016, 20(9): 2559
- [9] Wan Zhaomin(万昭敏), Wei Xing(魏星), Peng Wei(彭伟) et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32(6): 1467
- [10] Feng Ligang, Zhao Xiao, Yang Jing et al. *Catalysis Communications*[J], 2011, 14(1): 10
- [11] Linares J J, Rocha T A, Zignani S et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(1): 620
- [12] Cai Chao(蔡超), Chen Yanan(陈亚男), Fu Kailin(傅凯林) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2017, 31(9): 20
- [13] 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
- [14] Yin Xiaojuan(尹晓娟). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Anhui: Anhui Normal University, 2006
- [15] Lamy C, Rousseau S, Belgsir E M *et al. Electrochimica Acta* [J], 2004, 49(22-23): 3901
- [16] Spinace E V, Neto A O, Linardi M. *Journal of Power Sources* [J], 2004, 129(2): 121
- [17] Zhang Jian, Yin Geping, Wang Zhenbo *et al. Journal of Power Sources*[J], 2006, 160(2): 1035
- [18] Vigier F, Coutanceau C, Hahn F *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2004, 563(1): 81
- [19] Takeguchi T, Wang G X, Muhamad E N *et al. ECS Transactions*[J], 2008, 16(2): 713
- [20] Kowal A, Li M, Shao M H *et al. Nature Materials*[J], 2009, 8(4): 325
- [21] Zhao L H, Mitsushima S, Ishihara A *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 2011, 32(11-12): 1856
- [22] Lee E, Park I S, Manthiram A. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(23): 10 634
- [23] Xin Qin(辛勤), Xu Jie(许杰). *Modern Catalytic Chemistry* (现代催化化学)[M]. Beijing: Science Press, 2016: 11
- [24] Xu Bin, Zhang Qitao, Yuan Saisai *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 260: 126
- [25] Zhao Jie(赵杰), Huang Siyu(黄思玉), Chen Weixiang(陈卫祥). *Journal of Zhejiang University(浙江大学学报)*[J], 2009, 43(5): 962
- [26] Wang Xiaogang, Xu Weilin, Zhou Xiaochun *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2009, 13(9): 1449
- [27] Seger B, Kamat P. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(19): 7990
- [28] Søgaard M, Odgaard M, Skou E M. *Solid State Ionics*[J], 2001, 145(1-4): 31
- [29] Huang Minghui(黄明辉), Jin Biyao(金碧瑶), Zhao Lianhua(赵莲花) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2017, 33(3): 563
- [30] Wang Xuhong(王旭红), Ji Wangjin(纪网金), Ruan Shidong(阮世栋) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*[J], 2015, 34(10): 2786
- [31] Huang Meihua, Jiang Yingying, Jin Chuanhong *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 125: 29
- [32] Lin Rui, Cao Chunhui, Zhang Haiyan *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(5): 4648
- [33] Xu Zhihua, Rao Lixia, Song Haiyan *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 2017, 38(2): 305
- [34] Zhou Xinwen, Zhang Ronghua, Zhou Zhiyou *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(14): 5844
- [35] Parreira L S, Da Silva J C M, D'Villa-Silva M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 96: 243

Effect of Ni Addition on the Catalytic Performance of Pt-based Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells

Guo Ruihua^{1,2,3}, Qian Fei^{1,3}, An Shengli^{1,3}, Zhang Jieyu², Zhou Guozhi², Mo Yijie^{1,3}

(1. Inner Mongolia University of Science & 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: The CeO₂ with a pore size distribution range of 3.1–4.2 nm and a specific surface area of 174.72 m²/g was prepared as a co-catalyst by hydrothermal method. The PtNiCeO₂/C catalyst was prepared by microwave assisted glycol method using carbon nanotubes as carrier. The effect of Ni addition on the electrocatalytic performance of Pt-based catalysts was investigated. The microstructures of the prepared CeO₂ and the catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET, SEM and EDS. The electrochemical performance of the prepared catalyst was characterized by electrochemical workstation. The results show that the catalyst prepared by adding CeO₂ with the ratio of Pt to Ni 5:1 has the best electrocatalytic activity. The electrochemically active surface area is 90.41 m²/g, the peak current density is 837.67 A/g, and the steady-state current density at 1000 s is 178.33 A/g, indicating that adding a certain amount of Ni can improve the anti-toxic ability and electrocatalytic performance of catalyst.

Key words: DEFC; additive CeO₂; PtNiCeO₂/C catalyst; electrocatalysis

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