

氧化铈掺杂对 Pt/CNTs 电催化氧化甲醇的影响

李贵贤^{1,2}, 祁建军^{1,2}, 李红伟^{1,2*}, 王首登^{1,2}, 周怀荣^{1,2}, 王东亮^{1,2}
(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;
2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:采用 CeO₂ 对碳纳米管 (CNTs) 进行改性, 然后利用乙二醇还原法制备了 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂, 考察了 CeO₂ 的掺杂量对催化剂性能的影响。结果表明, 所获得的 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂极大地促进了甲醇的解离吸附过程, 且具有快速电极动力学、高催化电流密度和稳定性, 同时其抗 CO 中毒性能也得到显著提升, 为直接甲醇燃料电池阳极 Pt 基催化剂的工业化奠定了一定的理论基础。

关键词: 氧化铈; 铂基催化剂; 甲醇氧化; 载体

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0161-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.030

Effect of cerium oxide doping on performance of Pt/CNTs in electrocatalytic oxidation of methanol

LI Gui-xian^{1,2}, QI Jian-jun^{1,2}, LI Hong-wei^{1,2*}, WANG Shou-deng^{1,2},
ZHOU Huai-rong^{1,2}, WANG Dong-liang^{1,2}

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Gansu Provincial Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Industry, Lanzhou 730050, China)

Abstract: CeO₂ is used to modify carbon nanotubes (CNTs), and then Pt/CeO₂-CNTs catalysts are prepared with the ethylene glycol reduction method. The effect of CeO₂ doping on the performance of catalyst is evaluated. It is shown that the obtained Pt/CeO₂-CNTs catalyst greatly promotes the dissociation and adsorption process of methanol, and has fast electrode kinetics, high catalytic current density and stability. Its anti-CO poisoning performance has also been significantly improved. The study lays a certain theoretical foundation for the industrialization of Pt-based catalysts in the anode of direct methanol fuel cells.

Key words: cerium oxide; Pt-based catalysts; oxidation of methanol; supports

燃料电池在解决环境污染和能源短缺等问题上具有巨大的潜力^[1], 直接甲醇燃料电池 (DMFC) 作为一种新型的能量转换装置, 具有成本低、环境友好、能量密度高 (6.13 kW·h/kg)、与现有的汽油基础设施相匹配、易储运等优点, 引起了人们的广泛关注^[2]。近年来, 铂基催化剂是甲醇电催化氧化 (MOR) 的最佳选择^[1,3-5], 然而 Pt 催化剂高昂的成本和动力学缓慢已成为制约其广泛商业应用的主要问题, 因此, 如何制备高性能的 Pt 基催化剂十分关键。

目前, 基于电子效应和表面应变效应原理, 构筑 Pt 与其他廉价金属如 Cu^[6]、Ni^[7]、Sn^[8]、Co^[9] 的二元或三元合金催化剂, 是一种提高 Pt 催化剂活性的有效途径。Burhan 等^[10] 合成了基于石墨烯氧化物

的 PtCo 纳米颗粒 (Pt_{100-x}Co_x@GO NPs), 催化剂结构为面心立方, Pt 颗粒在氧化石墨烯上分布均匀, 用于甲醇氧化反应时, 其性能较商用 Pt⁰/Co 催化剂优势显著, 这是由于 Co 的引入增加了 d 轨道的重叠, 导致 d 带中心的能量降低, 同时削弱了 Pt 的 d 轨道和 CO 的 p* 轨道发生相互作用, 压缩应变和 d 带的下移均导致 CO 吸附能减弱, 暴露了更多的 Pt 活性位点^[10-13]。

Guo 等^[14] 通过电化学置换和 NaClO 刻蚀方法合成了一种高活性 PdPt 多孔纳米线 (PNWs), 这种多孔结构的 PNWs 与 Pt/C 相比, 前者具有更高的电化学表面积 (ECSA), 其中 Pd₂₁Pt₇₉ 对甲醇氧化效果最好, 是 Pt/C 的 1.45 倍, 这归因于吸附态的 OH_{ads} 和 Pt 活性位点的协同作用。Wang 等^[15] 采用一锅

收稿日期: 2022-01-11; 修回日期: 2022-10-09

基金项目: 甘肃省青年科技基金计划项目 (20JR10RA189)

作者简介: 李贵贤 (1966-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为催化工程, lgxywf@163.com; 李红伟 (1988-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为催化反应工程, 通讯联系人, lhwyzy@163.com。

两步还原法合成了一种石墨烯负载的 PtFeCo 合金纳米催化剂, Pt 与 Fe、Co 的合金化有助于提高贵金属的利用率, 通过工艺条件优化, $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{19}@G-7\%$ 的质量活性高达 $1\ 758.2\ \text{mA}/\text{mg}$, 与商用 Pt/C 相比, 得到的 $\text{Pt}_{52}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{19}@G-7\%$ 显示出优异的抗 CO 中毒性能和稳定性。

利用金属氧化物表面的氧空位和吸附氧促进甲醇氧化中间碳质体向 CO_2 的转化, 也是一种提高催化剂性能的有效途径。Kumar 等^[16] 先采用大藻类聚合物介导的方法合成了介孔 CeO_2 纳米粒子, 然后采用种子介导的化学还原过程在介孔 CeO_2 纳米结构上负载粒径 $5\sim 10\ \text{nm}$ 的 Pt NPs, 结果表明, Pt/ CeO_2 纳米粒子中氧空位的形成与介孔结构的协同作用使其电催化活性得到显著提升。Wang 等^[17] 采用原位生长方法在石墨烯薄片 (GNs) 上成功合成了一种杆状 $\text{CeO}_2(\text{NR}\text{CeO}_2)$, 该 NRCeO_2 起到了防止石墨烯堆积的隔离作用, 当长出棒状 CeO_2 并带有铂纳米颗粒的石墨烯薄片连续堆叠在一起时, 形成了三维的叠层 Pt- $\text{NR}\text{CeO}_2/\text{GNs}$ 复合结构, 与其他催化剂的电化学测试结果相比, 设计的 3D Pt- $\text{NR}\text{CeO}_2/\text{GNs}$ 催化剂的 ECSA 最高 ($72.6\ \text{m}^2/\text{g}$), 催化甲醇氧化的电流密度最大 ($498\ \text{mA}/\text{mg}$)。另外, Yu 等^[18] 制备了一种石墨烯- CeO_2 的杂化物, 并将其作为铂纳米颗粒的载体, 实验结果表明, 由于 Pt 与 CeO_2 之间的强相互作用, 该催化剂对甲醇氧化和氧还原的电催化活性大大提高, 其中, CeO_2 质量分数为 7% 的 Pt- CeO_2 催化剂催化性能最佳。

综上所述, 人们尽管通过方法创新、载体改性、助剂优化等手段对甲醇电催化氧化所涉及的 Pt 基催化剂进行了大量研究, 但依旧存在活性低、成本高、抗 CO 中毒性能差等问题阻碍其商业化发展。针对上述问题, 笔者以 Pt 为催化活性组分, 利用 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的可逆转变特性和较高的氧空位浓度^[19-20], 将该金属氧化物 (CeO_2) 掺入催化剂载体 (CNTs) 中, 通过控制 CeO_2 的形貌结构, 增加金属吸附位点, 以提高催化剂表面的氧浓度和催化剂的电催化性能, 并深入探究了 CeO_2 掺杂量对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 碳载体的处理

实验操作开始前, 所有玻璃器皿均采用去离子水清洗干净并风干, 整个实验过程均使用去离子水。

在室温条件下, 称取一定量的碳纳米管 (CNTs) 置于烧杯内, 加入混合酸溶液 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 体积比为 1:1) 超声处理 0.5 h 使其分散均匀, 然后磁力搅拌 24 h 后进行抽滤、洗涤, 待滤液洗至中性后放入干燥箱中于 60°C 下干燥 6 h 即可。酸洗的目的是去除附着在碳上的杂质, 并在碳表面生成一些官能团 (如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等)。

1.2 催化剂的制备

称取 60 mg 经处理的 CNTs 置于烧杯中, 加入 40 mL 去离子水作为溶剂, 配置为悬浮液; 然后将一定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH (矿化剂) 依次加入上述悬浮液, 超声半小时待均匀分散后将此悬浮液转入反应釜中, 进行水热反应, 反应结束后先冷却, 然后依次进行抽滤、干燥、研磨, 即可得到掺杂 CeO_2 的 CNTs, 装瓶待用, 记为 $\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 。

采用乙二醇还原法, 在碱性条件下制备 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 催化剂。取 40 mg $\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 和 30 mL 乙二醇置于烧杯, 超声分散 0.5 h 后加热回流搅拌 4 h, 期间加入提前配制的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 用 KOH 溶液调节 pH 至 10。待反应完成后将溶液冷却至室温, 然后用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次后抽滤干燥, 便得到 Pt/ $\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 催化剂。根据 CeO_2 掺杂量的不同, 5 组催化剂分别被命名为 Pt/ $_{6\%}\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 、Pt/ $_{9\%}\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 、Pt/ $_{12\%}\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 、Pt/ $_{15\%}\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 和 Pt/ $_{18\%}\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 。

1.3 催化剂电化学性能测试

准确称取 2 mg 制备的催化剂置于干净的离心管中, 首先用移液器移取 400 μL 去离子水、450 μL 无水乙醇及 50 μL Nafion 溶液装入离心管中配成催化剂悬浮液, 并用封口膜进行密封; 然后超声分散 30 min, 形成分散均匀的墨状浆液。用移液器移取 5 μL 的浆液于直径为 4 mm 的洁净玻碳电极上, 在 30°C 下干燥 2 h, 接着通过移液器移取 5 μL 的浆液再次滴加于洁净玻碳电极, 待干燥后即可完成工作电极的制备。

取提前配好的 1 mol/L CH_3OH 溶液+0.1 mol/L KOH 溶液于电解槽中, 通入高纯氮气置换溶液中所含氧气, 半小时后关闭氮气, 开始催化剂电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

Pt/ $\text{CeO}_2\text{-CNTs}$ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所

示。由图 1 中可以看出, 26.3° 处的衍射峰为碳纳米管所对应的特征峰。5 组样品在 39.8° 和 46.2° 的 2 个特征峰说明其均有面心立方 (fcc) 金属结构, 与面心立方结构 Pt 的 {111} 和 {220} 面相对应。根据 Debye-Scherrer 方程, 相应峰的宽度可说明纳米颗粒具有较小尺寸 ($D = K\lambda/\beta\cos\theta$)。此外, 28.9、33.1、47.3° 和 56.5° 分别对应 CeO₂ 的 {111}、{200}、{220} 和 {311} 晶面, 证明制备的 CeO₂ 为典型的立方萤石结构^[16,18]。在 CeO₂ 掺杂量为 12% 时 Pt 的结晶度最好, 这也是催化加成氧化性能最好的主要原因。当半径较小的 Pt 原子加入后, CeO₂ 的衍射峰没有发生偏移, 说明 Pt 的加入并没有引起 CeO₂ 发生晶格畸变。

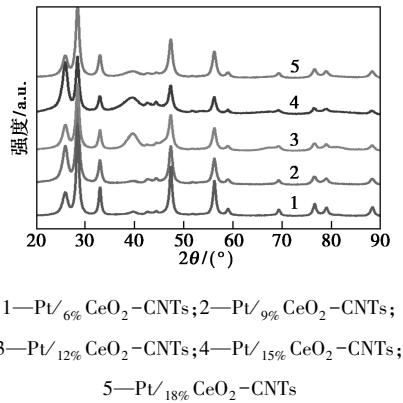
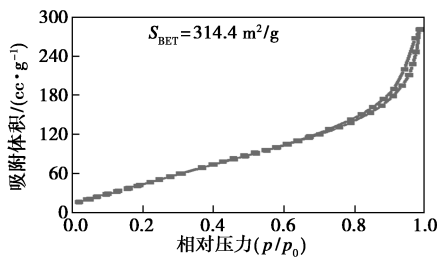


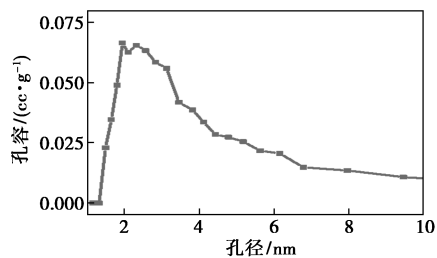
图 1 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂的 XRD 谱图

2.2 N₂ 物理吸/脱附结果分析

图 2(a) 为 Pt/12% CeO₂-CNTs 催化剂的 N₂ 物理



(a) N₂ 物理吸/脱附等温线



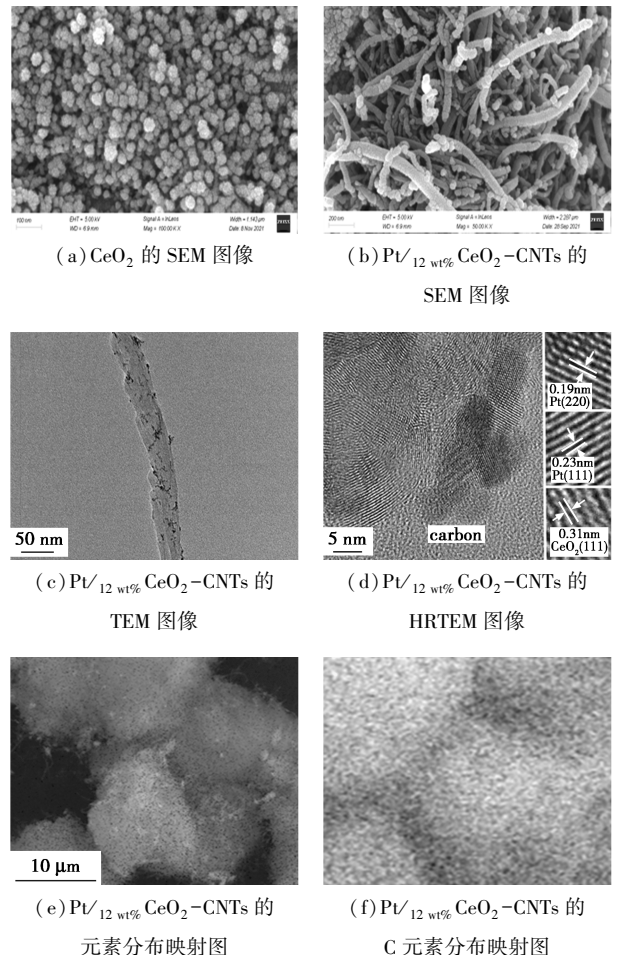
(b) 孔径分布图

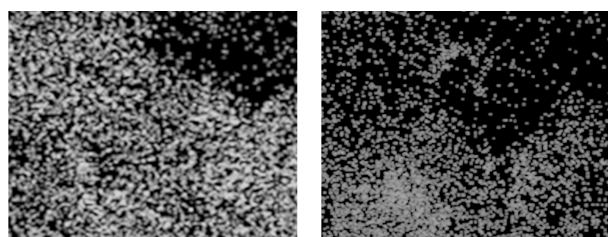
图 2 Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 催化剂的 N₂ 物理吸/脱附等温线及孔径分布

吸/脱附等温线, 图 2(b) 为其孔径分布图。由图 2(a) 可知, 吸脱附等温曲线为 IV 型曲线, 在 p/p_0 为 0.7~0.8 时有一个滞后回滞环。从图 2(b) 可以看出, Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 催化剂为多孔结构; 另外, 经测定其比表面积为 314.4 m²/g, 说明多孔结构提高了甲醇的质量传递速率, 从而间接提升了催化剂的性能。

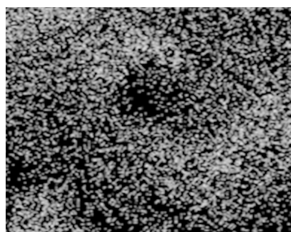
2.3 催化剂形貌分析

图 3 显示了 Pt/CeO₂-CNTs 纳米催化剂的形态演化, 结果表明纳米颗粒均匀地分散在碳纳米管上。图 3(a) 和图 3(b) 分别为 CeO₂ 和 Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的 SEM 图像, 从图 3(a) 中可以看出, 制备的氧化铈为纳米花状结构, 这种纳米花状结构不仅增加了 Pt 原子的负载位点, 还增大了甲醇传质速率, 促进了甲醇氧化的速率。图 3(c) 为 Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的 TEM 图像, 从图中可以清晰地看到掺杂的 CeO₂ 和负载的 Pt 原子均匀分布在碳纳米管上, 原子平均粒径约 3.93 nm。图 3(d) 为 Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的 HRTEM 图像, 由图 3(d) 可知, 小颗粒是具有 {111} 晶面的 Pt 纳米颗粒, 这与上述分析 Pt 为面





(g) Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的 Pt 元素分布映射图
(h) Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的 Ce 元素分布映射图



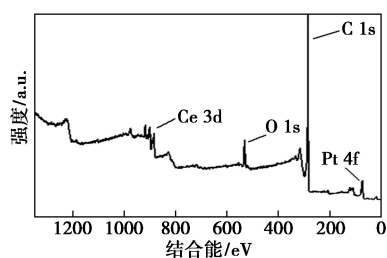
(i) Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的 O 元素分布映射图

图 3 CeO₂、Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的形貌表征及元素分布图

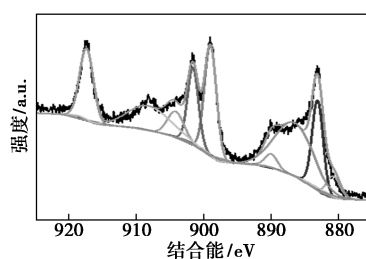
心立方金属结构的结果一致,纳米花状 CeO₂ 暴露出 {220} 和 {111} 晶面,也与 XRD 分析结果一致。图 3(e)~(i) 为 Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 的元素分布映射图,图中可以清楚地看到 C、Pt、Ce、O 分散均匀,无团聚现象。

2.4 XPS 结果分析

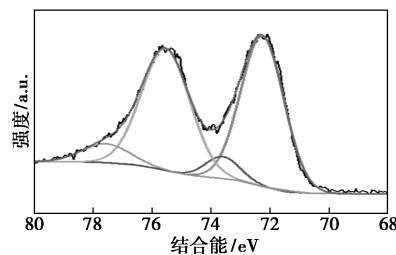
Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 催化剂的 XPS 谱图如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,催化剂所含元素有 C、O、Ce、Pt 4 种。从图 4(b) 中可以看出,Ce 为 +3 与 +4 价共存,这也证实了 Ce 的可逆转变特性,881.45、886.36 eV 对应的特征峰为 Ce³⁺ 的峰,884.53、888.96、902.48、907.15、917.25 eV 处对应的特征峰均为 Ce⁴⁺ 的峰,这种可逆特性增加了晶格氧与氧空位浓度,有利于甲醇催化氧化的进行。从图 4(c) 中可以看出,72.06、75.83 eV 对应的峰为金属 Pt⁰ 的特征峰,73.23、76.36 eV 对应的峰为 Pt²⁺ 的特征峰,说明催化剂中 Pt 以 0 价与 +2 价共存,而起催化作用的主要是 Pt⁰,较高占比的 Pt⁰ 是催化剂活性优异的关键。



(a) XPS 全谱图



(b) Ce_{3d} 的 XPS 能谱图



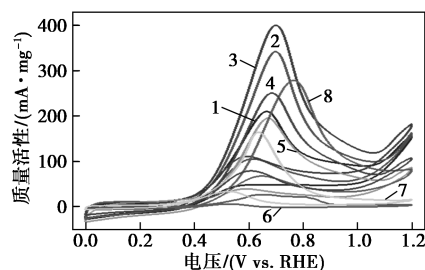
(c) Pt_{4f} 的 XPS 能谱图

图 4 Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 催化剂的 XPS 能谱图

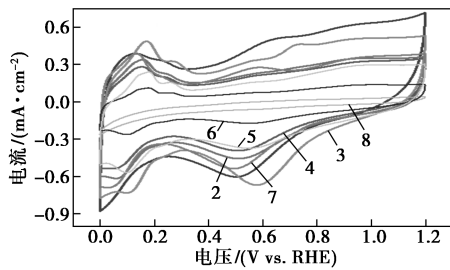
2.5 电化学性能评价

2.5.1 CV 曲线分析

图 5(a) 为 Pt/CeO₂-CNTs、Pt/CeO₂、Pt/CNTs、Pt/C JM 在 1 mol/L 甲醇+0.1 mol/L KOH 溶液中测得的 CV 曲线,扫描速率为 50 mV/s。从图 5(a) 中可以看出,随着 CeO₂ 掺杂量的增加,甲醇氧化电流密度逐渐增大,在 CeO₂ 掺杂量为 12% 时,Pt/CeO₂-CNTs 催化剂的峰值电流最大,达到了 399.9 mA/mg,其原因是 CeO₂ 的引入引起了催化活性位点周围氧空位与吸附氧浓度增大,加速了 CO 向 CO₂ 的转化,从而提高了催化剂催化甲醇氧化活性。当继续增加 CeO₂ 掺杂量后,甲醇氧化电流密度呈下降趋势,这是由于 CeO₂ 的掺杂量增加导致载体导电性下降,所以催化剂性能降低,说明 CeO₂ 的最佳掺杂量为 12%。直接以 CeO₂ 为载体制备的 Pt/CeO₂ 催化剂峰值电流密度只有 26.785 mA/mg,主要原因是 CeO₂ 的弱导电性直接影响了催化剂的性能。而直接以 CNTs 为载体制备的 Pt/CNTs 催化剂峰值电流密度为 164.13 mA/mg,性能低于商业 Pt/C JM 催



(a) 1 mol/L 甲醇+0.1 mol/L KOH 溶液



(b) 0.1 mol/L KOH 溶液

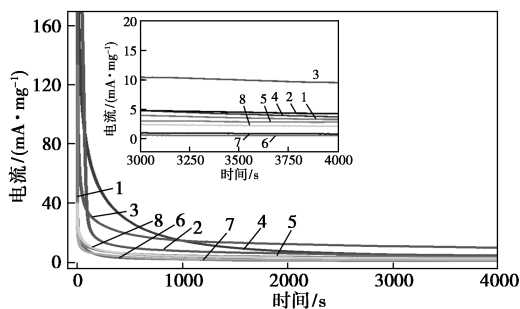
1—Pt/6% CeO₂-CNTs; 2—Pt/9% CeO₂-CNTs;
3—Pt/12% CeO₂-CNTs; 4—Pt/15% CeO₂-CNTs;
5—Pt/18% CeO₂-CNTs; 6—Pt/C JM; 7—Pt/CNTs; 8—Pt/CeO₂

图 5 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂的 CV 曲线

剂的原因是 Pt 负载量较低。从图 5(b) 中可以看出, Pt/12% CeO₂-CNTs 催化剂的电化学活性面积最大, 这与上述性能测试得到的最大电流密度所对应。

2.5.2 IT 曲线分析

图 6 为 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂、Pt/CeO₂、Pt/CNTs、Pt/C JM 在 1 mol/L 甲醇+0.1 mol/L KOH 溶液中进行 4 000 s 反应测得的 IT 曲线, 扫描速率为 50 mV/s。从图 6 中可以直观地看出, Pt/12% CeO₂-CNTs 稳定性最好, 反应至 500 s 后趋于稳定, 直至反应结束, 电流密度基本没有衰减, 而 Pt/15% CeO₂-CNTs 催化剂在反应前 1 000 s 电流密度高于 Pt/12% CeO₂-CNTs, 1 000~4 000 s 电流一直趋于下降趋势, 说明稳定性较差, 这是由于 CeO₂ 的过量掺杂导致催化剂载体导电性减弱, 从而减缓了电子的传递, 以致催化剂稳定性降低。



1—Pt/6% CeO₂-CNTs; 2—Pt/9% CeO₂-CNTs;
3—Pt/12% CeO₂-CNTs; 4—Pt/15% CeO₂-CNTs;
5—Pt/18% CeO₂-CNTs; 6—Pt/CeO₂; 7—Pt/C JM; 8—Pt/CNTs

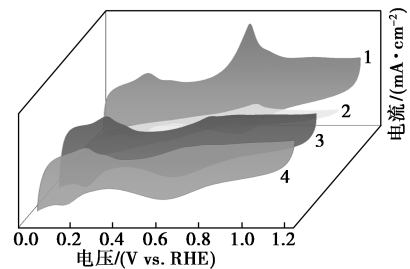
图 6 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂、Pt/CeO₂、

Pt/CNTs、Pt/C JM 在 1 mol/L 甲醇+
0.1 mol/L KOH 溶液中测得的 IT 曲线

2.5.3 CO 溶出曲线分析

图 7 为 Pt/CNTs、Pt/C JM、Pt/CeO₂、Pt/CeO₂-

CNTs 催化剂在 0.1 mol/L KOH 溶液中测得的 CO 溶出曲线, 扫描速率为 50 mV/s, 测试时先往 KOH 溶液中通入氮气半小时排除溶液中所含氧气, 然后通入 CO 至溶液饱和后进行测试。从图 7 中可以看出, 制备的 Pt/12% CeO₂-CNTs 催化剂氧化 CO 起始电位为 0.686 V, 低于 Pt/C JM 催化剂的 27 mV, 说明制备的催化剂具有优良的氧化 CO 的性能。



1—Pt/12% CeO₂-CNTs; 2—Pt/CeO₂; 3—Pt/CNTs; 4—Pt/C JM

图 7 Pt/CNTs、Pt/C JM、Pt/CeO₂、Pt/12 wt% CeO₂-CNTs 催化剂在 0.1 mol/L KOH 溶液中测得的 CO 溶出曲线

2.5.4 不同催化剂性能测试结果分析

表 1 为催化剂性能测试数据, 从表 1 中可以看出, 甲醇催化电流密度随着 CeO₂ 掺杂量的增加呈现上升趋势, 在掺杂量为 12% 时达到最高值, 电化学活性面积也最大, 在继续增加掺杂量后电化学性能降低, 这是因过量的 CeO₂ 掺杂导致催化剂的导电性降低, 直接用 CeO₂ 作载体的催化剂性能更差, 归因于 CeO₂ 的不稳定性和弱导电性。而比表面积较大的 CNTs 作载体时电流密度低于商业 Pt/C JM 催化剂, 这是因为实验室制备的催化剂 Pt 负载率低于商业催化剂所致。

表 1 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂、Pt/CeO₂、Pt/CNTs、Pt/C JM 性能测试数据

催化剂种类	峰值电流/(mA·mg ⁻¹)	ECSA/(m ² ·g ⁻¹)
Pt/6 wt% CeO ₂ -CNTs	209.50	35.43
Pt/9 wt% CeO ₂ -CNTs	340.95	43.78
Pt/12 wt% CeO ₂ -CNTs	399.90	58.26
Pt/15 wt% CeO ₂ -CNTs	250.55	38.56
Pt/18 wt% CeO ₂ -CNTs	195.45	31.22
Pt/CNTs	164.13	18.58
Pt/CeO ₂	26.785	—
Pt/C JM	278.75	37.44

3 结论

(1) 采用先用水热法对 CNTs 进行 CeO₂ 掺杂,

然后采用乙二醇还原法负载 Pt, 制备了 Pt/CeO₂-CNTs 催化剂, 并考察了 CeO₂ 掺杂量对催化剂性能的影响, 发现 CeO₂ 掺杂量为 12% 时最佳。

(2) CeO₂ 和负载的 Pt 原子均匀分布在碳纳米管上, 原子平均粒径约 3.93 nm, CeO₂ 增加了 Pt 原子的负载位点, 还增大了甲醇传质速率, 促进了甲醇氧化的速率。

(3) Ce 以 +3 与 +4 价共存, Ce 的可逆特性增加了晶格氧与氧空位浓度, 促进了甲醇电催化氧化; 而催化剂中 Pt 以 0 价与 +2 价共存, Pt⁰ 的占比较高, 这也是催化剂活性优异的关键。

(4) Pt/12% CeO₂-CNTs 催化剂催化甲醇氧化性能最佳, 峰值电流密度为 399.90 mA/mg, 其甲醇电氧化活性是 Pt/C JM 催化剂的 1.43 倍, 在运行了 4 000 s 后电流密度仍有 9.83 mA/mg, 稳定性大幅提高。

CeO₂-CNTs 复合材料可作为一种 DMFC 催化剂的有效负载材料, 这为直接甲醇燃料电池阳极 Pt 基催化剂的工业化奠定了一定的理论基础。

参考文献

- [1] Javan H, Asghari E, Ashassi-Sorkhabi H, *et al.* Nickel nanoparticles decorated on carbon quantum dots as a novel non-platinum catalyst for methanol oxidation; a green, low-cost, electrochemically-synthesized electrocatalyst [J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 217: 25-32.
- [2] Copruz A R, Wood K N, Pylypenko S, *et al.* Effect of nitrogen post-doping on a commercial platinum-ruthenium/carbon anode catalyst [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248(7): 296-306.
- [3] Shaom M K, Shanmugam R, Umeshbabu E, *et al.* Activated ZrC promotes the methanol electro-oxidation activity and enhances poison tolerance of Pt nanoparticles in acidic medium [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(24): 7207-7211.
- [4] An Y, Ijaz H, Huang M, *et al.* The one-pot synthesis of CuNi nanoparticles with a Ni-rich surface for the electrocatalytic methanol oxidation reaction [J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(5): 1646-1651.
- [5] Khan, Khan L, Khan S I, *et al.* Shape-control synthesis of PdCu nanoparticles with excellent catalytic activities for direct alcohol fuel cells application [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 349: 4-6.
- [6] Chen G, Yang X, Xie Z, *et al.* Hollow PtCu octahedral nanoalloys: Efficient bifunctional electrocatalysts towards oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction by regulating near-surface composition [J]. *Colloid Interface Sci*, 2020, 562: 244-251.
- [7] Song T, Gao F, Zhang Y, *et al.* Efficient polyalcohol oxidation electrocatalysts enabled by PtM (M = Fe, Co, and Ni) nanocubes surrounded by (200) crystal facets [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(17): 9842-9848.
- [8] Aramesh N, Hoseini S J, Shahsavari H R, *et al.* PtSn nanoalloy thin films as anode catalysts in methanol fuel cells [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(15): 10688-10698.
- [9] Chen S, Li M, Gao M, *et al.* High-performance PtCo nanoframes for fuel cell electrocatalysis [J]. *Nano Letters*, 2020, 20: 1974-1979.
- [10] Burhan H, Ay H, Kuyuldar E, *et al.* Monodisperse Pt-Co/GO anodes with varying Pt:Co ratios as highly active and stable electrocatalysts for methanol electrooxidation reaction [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 4-7.
- [11] Shi H, Liao F, Zhu W, *et al.* Effective PtAu nanowire network catalysts with ultralow Pt content for formic acid oxidation and methanol oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(32): 16071-16079.
- [12] Thota A, Boga K, Narayan R, *et al.* Synthesis of star shaped electroactive, LEB state aniline oligomer and its high performing Pt and Pt-Au nanocatalyst for MOR [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(21): 11066-11078.
- [13] Zhang F, Wang Z, Xu K Q, *et al.* Highly dispersed ultrafine Pt nanoparticles on nickel-cobalt layered double hydroxide nanoarray for enhanced electrocatalytic methanol oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(33): 16302-16310.
- [14] Guo T, Xiang H, Li W, *et al.* Synthesis of Ultrathin and Composition-Tunable PdPt Porous Nanowires with Enhanced Electrocatalytic Performance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(7): 2901-2909.
- [15] Wang H, Zhang K, Qiu J, *et al.* Ternary PtFeCo alloys on graphene with high electrocatalytic activities for methanol oxidation [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(17): 9824-9832.
- [16] Kumar P S M, Thiripuranthagan S, Imai T, *et al.* Pt nanoparticles supported on Mesoporous CeO₂ Nanostructures obtained through green approach for efficient catalytic performance towards ethanol electrooxidation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11290-11299.
- [17] Wang W, Lu X, Zhu M, *et al.* Rod-shaped CeO₂ intercalated Graphene for supporting Pt composite as Anode catalysts for DMFCs [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 1338-1342.
- [18] Yu S P, Liu Q, Yang W, *et al.* Graphene-CeO₂ hybrid support for Pt nanoparticles as potential electrocatalyst for direct methanol fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 94: 245-251.
- [19] Feng Z, Zhang M, Ren Q, *et al.* Design of 3-dimensionally self-assembled CeO₂ hierarchical nanosphere as high efficiency catalysts for toluene oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 18-25.
- [20] Yang S, Yang H, Zou H, *et al.* Palladium nanoparticles anchored on NCNTs @ NGS with a three-dimensional sandwich-stacked framework as an advanced electrocatalyst for ethanol oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability*, 2018, 6(30): 14717-14724.
- [21] Maia L N T, Bachb L G, Bui Q B, *et al.* Ultra-small platinum nanoparticles deposited graphene supported on 3D framework as self-supported catalyst for methanol oxidation [J]. *Synthetic Metals*, 2020, 263: 116355-116361.
- [22] Wang W, Wang J, Yuan P, *et al.* Facile solvothermal fabrication of polypyrrole sheets supported dendritic platinum-cobalt nanoclusters for highly efficient oxygen reduction and ethylene glycol oxidation [J]. *Colloid Interface Sci*, 2018, 530: 394-402. ■