

Pt/MO_x/N-CNTs (M=Ce、Ti、Sn) 电催化剂的 制备及其甲醇氧化性能研究

何建廷, 陈康成, 黎汉生*

(北京理工大学化学与化工学院, 化学电源与绿色催化北京市重点实验室, 北京 100081)

摘要:以聚吡咯碳化得到的氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)为载体,采用一步法原位生长Pt和金属氧化物(MO_x, M为Ce、Ti、Sn)纳米颗粒,制备了Pt/MO_x/N-CNTs电催化剂。通过对其进行表征,考察了Pt/MO_x/N-CNTs中不同MO_x结构特性对其甲醇电催化氧化活性的影响。结果表明,Pt/CeO₂/N-CNTs具有优异的甲醇电催化氧化活性[722 A/g(Pt)],分别是Pt/TiO₂/N-CNTs和Pt/SnO₂/N-CNTs的1.36和1.59倍。此外,CO溶出伏安曲线分析结果表明,抗CO中毒性能由强到弱依次是Pt/CeO₂/N-CNTs、Pt/TiO₂/N-CNTs和Pt/SnO₂/N-CNTs。通过对比不同Pt/MO_x/N-CNTs的结构特性和甲醇电催化氧化性能,为直接甲醇燃料电池的工业化应用提供基础。

关键词:直接甲醇燃料电池;铂;金属氧化物;双功能效应;甲醇电催化氧化;抗CO中毒

中图分类号:TQ152;O641.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0177-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.034

Preparation of Pt/MO_x/N-CNTs (M=Ce, Ti or Sn) electrocatalysts and study on their performances in methanol oxidation

HE Jian-ting, CHEN Kang-cheng, LI Han-sheng*

(Beijing Key Laboratory for Chemical Power Source and Green Catalysis, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Nitrogen-doped carbon nanotubes (N-CNTs) prepared by carbonization of polypyrrole nanotubes (PPy-N-Ts) are used as carrier, Pt/MO_x/N-CNTs electrocatalysts are successfully prepared by one-step in-situ growth of both Pt and metal oxide (MO_x, M=Ce, Ti or Sn) nanoparticles. Through a series of characterization, the effects of different structural characteristics of MO_x in Pt/MO_x/N-CNTs on the activity of catalyst in electrocatalytic oxidation of methanol are investigated systematically. The results show that Pt/CeO₂/N-CNTs has an excellent electrocatalytic activity for methanol oxidation [722 A/g(Pt)], which is 1.36 and 1.59 times that of Pt/TiO₂/N-CNTs and Pt/SnO₂/N-CNTs, respectively. In addition, the stripping voltammetry curve of CO shows that the order of anti-CO poisoning ability from strong to weak is Pt/CeO₂/N-CNTs, Pt/TiO₂/N-CNTs and Pt/SnO₂/N-CNTs. The structural characteristics and methanol electrocatalytic oxidation performance of different Pt/MO_x/N-CNTs are compared, which provides a basis for the industrial application of direct methanol fuel cells.

Key words: direct methanol fuel cell; platinum; metal oxides; bifunctional effect; electrocatalytic oxidation of methanol; anti-CO poisoning

直接甲醇燃料电池(DMFCs)是一种将甲醇的化学能直接转化为电能的装置,具有转化效率高、能量密度高、易储存等优点,是最有应用前景的燃料电池之一^[1-2]。DMFCs目前面临的主要问题是如何在提高性能的同时降低成本,并进一步改善稳定性。甲醇氧化反应(MOR)的阳极决定了DMFCs的电池性能^[3-4]。在众多的MOR阳极催化剂中,Pt基催化剂被认为是最有效的电催化剂^[5-7]。目前,Pt基电催化剂存在Pt催化活性不足、稳定性差、易CO中毒等缺点,导致DMFC成本高、寿命短、效率达不到商业化要求等一系列问题^[8-9]。

CeO₂、TiO₂、SnO₂等金属氧化物(MO_x)成本低

且耐酸稳定性好。近年来,人们尝试在Pt基碳催化剂中引入这些MO_x为助催化剂,与Pt催化剂有强相互作用并具有协同效应,能提高Pt催化剂对MOR的活性、稳定性,有利于改善催化剂的抗CO中毒能力^[10]。在众多MO_x应用于MOR的研究中,最为广泛、性能最优异的便是CeO₂、TiO₂和SnO₂。Ce的价态可以自由转换,很容易形成氧缺位^[11-12]。如Lou等^[13]以聚二烯丙基二甲基氯化铵修饰的CNTs为载体,通过层层组装法制备了Pt/CeO₂/CNTs电催化剂,三者的协同作用使得其MA达到550 A/g(Pt)。在MOR中,TiO₂和SnO₂具有与CeO₂相似的Pt协同效应,分别作为Pt基电催化

收稿日期:2022-05-08;修回日期:2023-03-16

作者简介:何建廷(1997-),男,硕士研究生,研究方向为甲醇电催化氧化,hejianing_bit@163.com;黎汉生(1972-),男,博士,副教授,研究方向为能源化工,通讯联系人,hanshengli@bit.edu.cn。

剂被制备出来,对电催化剂的 MOR 性能有明显的改善效果^[14-16]。然而,不同 MO_x 对 Pt 基电碳催化剂 MOR 性能的影响的研究并不多。

鉴于此,笔者以 N-CNTs 为导电基底,采用共沉积-乙二醇还原一步耦合法分别将 Pt 和不同 MO_x 负载在 N-CNTs 上制备了 Pt/ MO_x /N-CNTs (M 分别为 Ce、Ti、Sn) 电催化剂。通过 XRD、TEM、ICP 等表征方法及电化学工作站对 3 种电催化剂的结构特性和电化学性能进行测试,探究了 MO_x 种类、特性对电催化剂表面结构及其电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

商业 Pt/C 电催化剂 (HISPEC 3000, 20% Pt), 北京壮仕科技有限公司生产; Vulcan XC-72R 炭黑 (CB), 苏州翼隆晟能源科技有限公司生产; 吡咯和 NaOH, 国药化学试剂有限公司生产; $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、甲基橙 (MO), 上海麦克林生化有限公司生产; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 上海阿达玛斯试剂有限公司生产; 乙二醇 (EG)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海阿拉丁生化科技有限公司生产; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海迈瑞尔化学技术有限公司生产; Nafion (质量分数为 5%), 阿法埃莎 (中国) 化学有限公司生产; 所有试剂均为分析纯试剂, 无需进一步纯化即可使用。所使用的水均为去离子水。

1.2 Pt/ MO_x /N-CNTs 电催化剂的制备

以模板法和高温热解法制备的 N-CNTs 为载体, 利用乙二醇还原原位共负载 Pt 和 MO_x 得到 Pt/ CeO_2 /N-CNTs 电催化剂。

N-CNTs 的制备参考文献[17]中所述方法。其典型的过程如下: 在带磁力搅拌的烧杯中依次加入 0.098 2 g MO、0.81 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 60 mL 去离子水, 室温完全溶解后, 逐滴加入 210 μL 吡咯单体, 聚合 24 h。经抽滤、乙醇洗涤、真空干燥得到 PPy-NTs。最后将其在管式炉中氩气氛下 700 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 得到 N-CNTs。

Pt/ MO_x /N-CNTs 电催化剂 (M 分别为 Ce、Ti、Sn) 的制备过程如图 1 所示 (以 Pt/ CeO_2 /N-CNTs 的制备过程为例)。首先, 在带磁力搅拌的三口烧瓶中依次加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、37.5 mg N-CNTs、50 mL 乙二醇溶液搅拌 10 min, 超声 1 h 后逐滴加入 370 μL 质量浓度为 33.6 mg Pt/mL 的 H_2PtCl_6 EG 溶液。搅拌 1 h 后, 加入 NaOH EG 溶液, 继续搅拌 30 min。在 140 $^\circ\text{C}$ 、 N_2 条件下反应 6 h。待反应结束后自然冷却至室温, 经离心、去离子水反复洗涤、真空干燥得到 Pt/ CeO_2 /N-CNTs 电催化剂。分别以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 SnCl_2 作为制备 TiO_x 、 SnO_2 的前驱体, 通过相似的操作方法制备了 Pt/ TiO_2 /N-CNTs、Pt/ SnO_2 /N-CNTs 电催化剂。Pt 和 M (M 分别为 Ce、Ti、Sn) 的理论摩尔比均为 1:1.1。

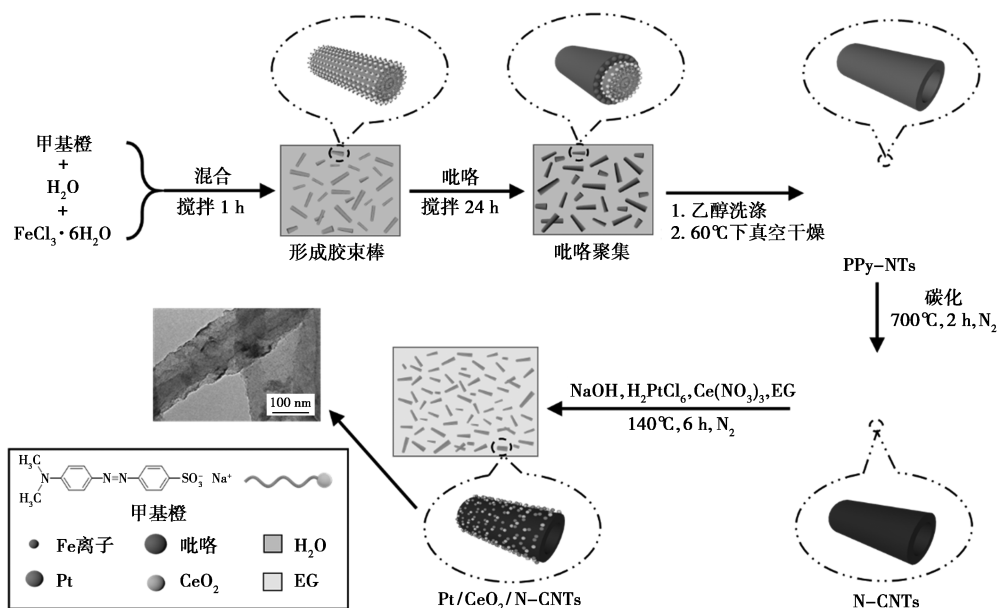


图 1 Pt/ CeO_2 /N-CNTs 电催化剂的制备流程

1.3 结构表征

利用日本 JEOL JEM-2800F 透射电子显微镜在 200 kV 下对样品进行 HRTEM 及 EDS 分析。利用

200 kV 下工作的透射电子显微镜 (JEOL JEM-1200EX) 对样品进行 TEM 分析。利用在 200 kV 下工作的 Cs 校正扫描电子显微镜 (TESCAN Mira

LMS)对样品进行 SEM 分析。利用 Rigaku Ultima IV 多功能薄膜 X 射线衍射仪对样品进行分析, CuK α 辐射。利用电感耦合等离子体-光学发射光谱仪(ICP-OES, Agilent725ES)测定样品的组成。利用 Thermo Fisher Science K-Alpha 探针谱仪对样品进行 XPS 分析, Al K α X 射线(1 486.6 eV)。XPS 采用 284.5 eV 处的 C1 峰校准 X 射线光电子能谱数据。

1.4 电化学性能测试

所有电化学实验均在 CHI760E 电化学分析仪上进行。采用标准的三电极系统,通过涂覆法制备工作电极。首先,将 4.0 mg 催化剂与 980 μ L 乙醇和 1 mL 水超声混合。然后加入 20 μ L Nafion 溶液,继续超声形成分散液。最后将其中 10 μ L 的分散液均匀滴在直径为 5 mm 的玻碳电极表面。在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中,以 50 mV/s 的扫描速率,在 -0.24 ~ 0.96 V vs. SCE 范围内连续活化 30 次。在测量之前,将稳定的 N₂ 气流鼓泡到溶液中,以去除电解液中的 O₂。电解液为含或不含 0.5 mol/L 甲醇的 0.5 mol/L 硫酸溶液。在 -0.2 V 的 0.5 mol/L 硫酸水溶液中浸泡电极,CO 鼓泡,可实现 CO 的吸附。吸附后,用氮气鼓泡从溶液中净化 CO。根据 H₂ 的吸附/脱附曲线计算电催化剂的 ECSA^[18]。

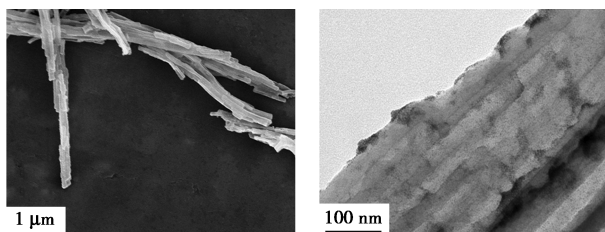
$$ECSA = [Q_H / (2.1 \times M_{Pt})] (m^2 / g_{Pt})$$

式中: Q_H 为放氢电量, C/m²; M_{Pt} 为电极上 Pt 的负载量, g/m²。

2 结果与讨论

2.1 Pt/MO_x/N-CNTs 电催化剂的结构特性

为了对比 Pt 与不同 MO_x 共负载在 N-CNTs 表面的结构,对 Pt/MO_x/N-CNTs (M 分别为 Ce、Ti、Sn) 电催化剂进行表征。3 种电催化剂的电镜图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, Pt/CeO₂/N-CNTs 上负载的纳米颗粒最为均匀,颗粒尺寸均一。Pt/TiO₂/N-CNTs 和 Pt/SnO₂/N-CNTs 电催化剂相较于 Pt/CeO₂/N-CNTs,其负载颗粒粒径明显要更大,说明 CeO₂ 对 Pt NPs 的生长具有一定的抑制作用。



(a) Pt/CeO₂/N-CNTs 的 SEM (b) Pt/CeO₂/N-CNTs 的 TEM

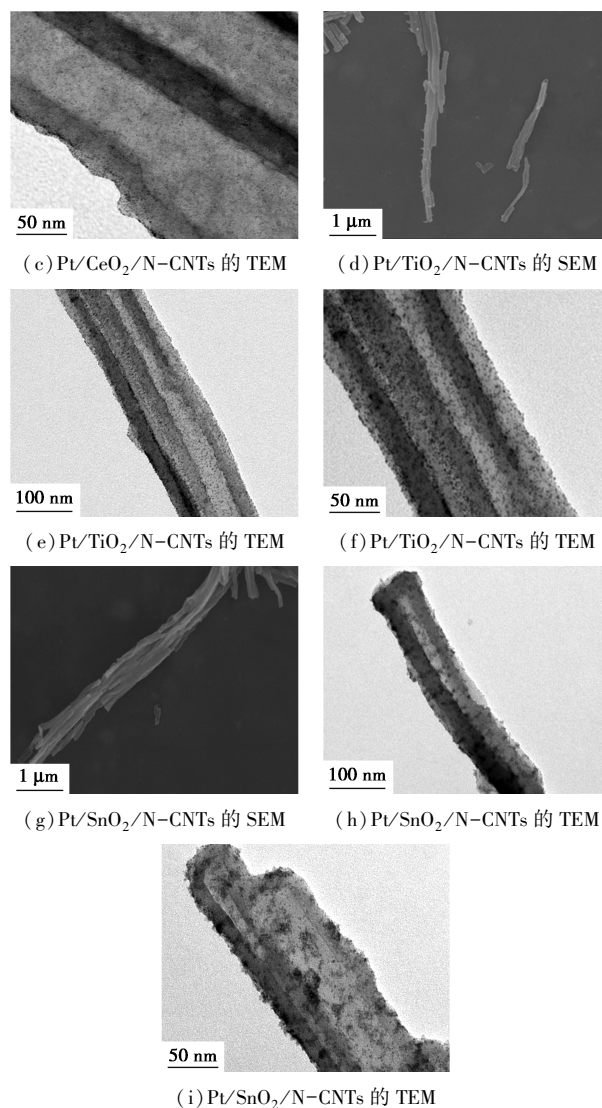


图 2 3 种电催化剂的电镜图

为了进一步确认电催化剂各组分的晶型结构,对 3 种电催化剂进行了 XRD 和 ICP 测试。电催化剂的 XRD 曲线如图 3 所示。Pt/MO_x/N-CNTs (M 分别为 Ce、Ti、Sn) 均有 3 个分别位于 2θ 为 39.76°、46.24° 和 67.45° 处的衍射峰,对应 Pt [PDF #04-0802] 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。Pt/CeO₂/N-CNTs 位于 2θ 为 28.55°、33.08°、47.48°、56.33°、69.40°、76.70° 和 79.07° 处的衍射峰,分别对应面心立方萤石结构的 CeO₂ [PDF #34-0394] (111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(222) 和 (420) 晶面。Pt/TiO₂/N-CNTs 位于 $2\theta = 27.45^\circ$ 处的衍射峰,对应钙钛矿型结构的 TiO₂ [PDF #21-1276] (110) 晶面。Pt/SnO₂/N-CNTs 位于 2θ 为 26.61°、33.89°、37.95° 处的衍射峰,分别对应 SnO₂ [PDF #41-1445] 的 (110)、(101) 和 (200) 晶面。根据 Scherrer 方程计算样品中 Pt 和 CeO₂ 颗粒的晶粒尺寸如表 1 所示。

从表 1 中可以看出, Pt/CeO₂/N-CNTs 上的 Pt NPs 的晶粒尺寸为 1.5 nm, Pt/TiO₂/N-CNTs 上 Pt 和 TiO₂ NPs 的晶粒尺寸分别为 2.6 nm 和 2.7 nm, 而 Pt/SnO₂/N-CNTs 上的 SnO₂ NPs 的晶粒尺寸为 2.3 nm。说明 N-CNTs 上负载的颗粒均为纳米级, CeO₂ 相比于 TiO₂ 更有利于抑制 Pt NPs 的生长。

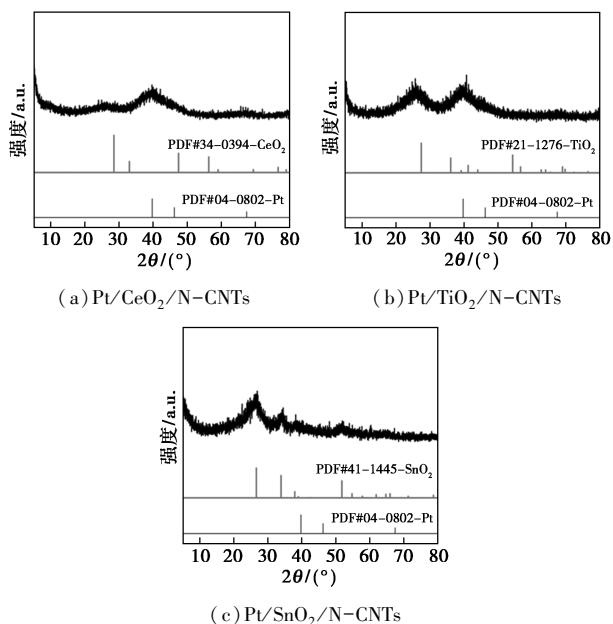


图 3 Pt/CeO₂/N-CNTs、Pt/TiO₂/N-CNTs 和 Pt/SnO₂/N-CNTs 电催化剂的 XRD 图谱

表 1 样品中 Pt 和 CeO₂ 颗粒的晶粒尺寸^①

样品	Pt 晶粒尺寸/nm	CeO ₂ 晶粒尺寸/nm
Pt/CeO ₂ /N-CNTs	1.5	—
Pt/TiO ₂ /N-CNTs	2.6	2.7
Pt/SnO ₂ /N-CNTs	—	2.3

注: ①根据 Scherrer 方程计算; “—”表示无法计算。

为了探究 N-CNTs 上负载 Pt 和 MO_x NPs 的具体含量, 对 Pt/MO_x/N-CNTs (M 为 Ce、Ti、Sn) 电催化剂进行了 ICP 测试, 结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, Pt/TiO₂/N-CNTs 上负载的 Pt NPs 最多, 但是其 TiO₂ 质量分数很低。说明 Pt/TiO₂/N-CNTs 表面基本上负载的 TiO₂ 少, 限制了 Pt 与 TiO₂ 的协同效应。

表 2 Pt/MO_x/N-CNTs (M 为 Ce、Ti、Sn) 电催化剂的 ICP 测试结果

样品	质量分数/%		n(Pt) : n(M)
	Pt	M	
Pt/CeO ₂ /N-CNTs	12.5	10.8	0.80
Pt/TiO ₂ /N-CNTs	18.6	1.2	3.82
Pt/SnO ₂ /N-CNTs	10.0	5.5	1.11

为了比较不同 Pt/MO_x/N-CNTs 上 MO_x 表面缺陷数量以及 Pt 与 MO_x 之间相互作用力强弱, 在相同制备条件下合成了 Pt/N-CNTs 和 Pt/CB 电催化剂, 并对制备的电催化剂进行 XPS 测试, 结果如图 4 所示。Pt/CeO₂/N-CNTs、Pt/TiO₂/N-CNTs、Pt/SnO₂/N-CNTs、Pt/N-CNTs 和 Pt/CB 电催化剂 XPS 分析的 Pt 4f 峰拟合结果如表 3 所示。从图 4(a)~图 4(e) 及表 3 可以看出, 对于 Pt/CB 电催化剂, Pt⁰ 的特征峰对应的结合能 (BE) 为 72.0 eV 和 75.4 eV, Pt²⁺ 的特征峰对应的结合能 (BE) 为 72.7 eV 和 76.1 eV。与 Pt/CB 的 Pt 4f 峰位置相比, Pt/N-CNTs 向 BE 减小的方向略有偏移, 表明 Pt 的电子态发生了变化, Pt 上电子密度增加, Pt-N 彼

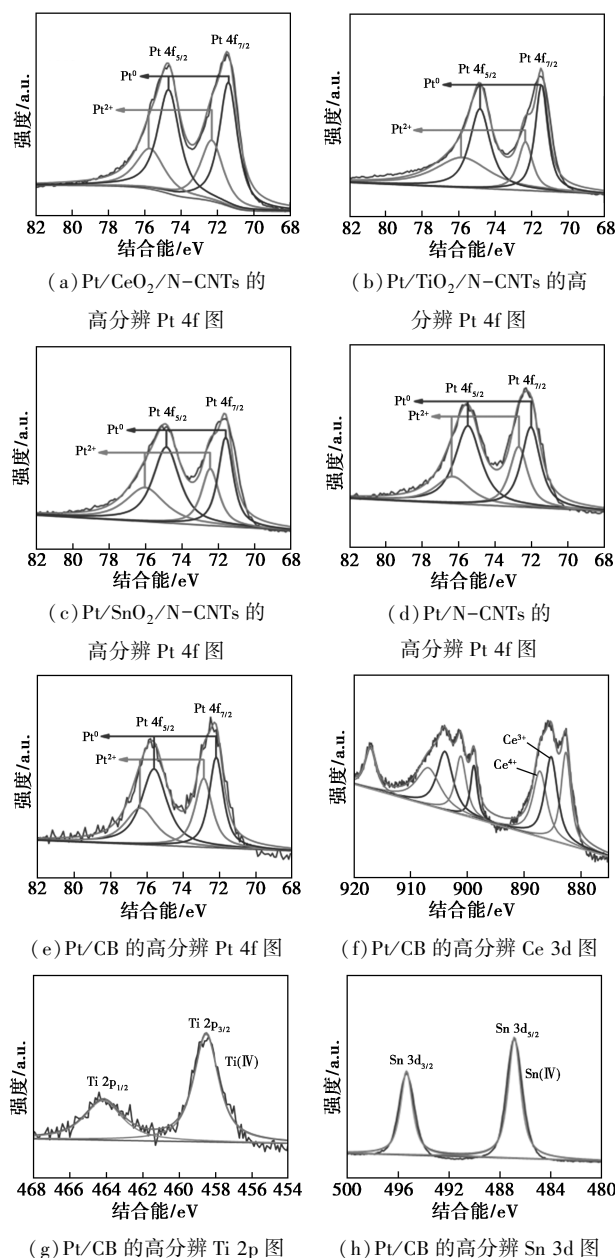


图 4 电催化剂的 XPS 测试结果

表3 Pt/CeO₂/N-CNTs、Pt/TiO₂/N-CNTs、Pt/SnO₂/N-CNTs、Pt/N-CNTs和Pt/CB电催化剂XPS分析的Pt 4f峰拟合结果

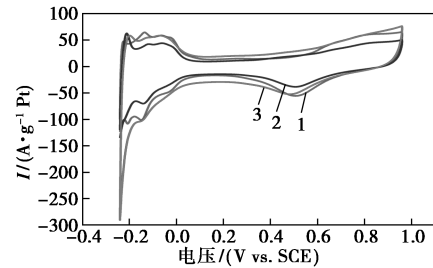
样品	Pt ⁰		Pt ²⁺	
	BE/eV	质量分数/%	BE/eV	质量分数/%
Pt/CeO ₂ /N-CNTs	71.5, 74.9	69.3	72.4, 75.8	30.7
Pt/TiO ₂ /N-CNTs	71.5, 74.8	56.0	72.3, 75.8	44.0
Pt/SnO ₂ /N-CNTs	71.6, 74.9	58.7	72.5, 76.0	41.3
Pt/N-CNTs	71.9, 75.3	62.3	72.7, 76.0	37.7
Pt/CB	72.0, 75.4	54.6	72.7, 76.1	45.4

之间存在相互作用力。此外,相比于Pt/N-CNTs, Pt/MO_x/N-CNTs(M为Ce、Ti、Sn)的Pt 4f峰位置均明显向BE减小的方向偏移,三者偏移程度由大到小依次为:Pt/TiO₂/N-CNTs、Pt/CeO₂/N-CNTs、Pt/SnO₂/N-CNTs。表明Pt和TiO₂的相互作用力最强,而Pt和SnO₂最弱。另一方面,Pt在Pt/CeO₂/N-CNTs电催化剂中主要以Pt⁰(约69.3%)的形式存在,其质量分数明显高于Pt/N-CNTs(约62.3%),Pt⁰质量分数的增加有利于甲醇电催化氧化过程。而在Pt/TiO₂/N-CNTs(约56.0%)和Pt/SnO₂/N-CNTs(58.7%)电催化剂中Pt⁰的存在要少得多,表明CeO₂的引入明显提升了Pt/CeO₂/N-CNTs中Pt⁰的相对质量分数。从图4(f)中可以看出,Pt/CeO₂/N-CNTs的XPS光谱包括8个Ce峰,说明Ce³⁺和Ce⁴⁺的氧化物共存^[19]。通过XPS得出了Ce³⁺在Ce种类中的质量分数为38%,表明CeO₂表面具有丰富的氧空位,有利于生成OH_{ads}促进CO的氧化脱落^[20]。从图4(g)中可以看出,以464.2 eV和458.5 eV为中心的结合能峰对应于Ti⁴⁺的特征峰Ti 2p_{1/2}和Ti 2p_{3/2},说明Ti在TiO₂中主要以Ti⁴⁺的形式存在。从图4(h)中可以看出,以495.3 eV和486.9 eV为中心的结合能峰对应于Sn⁴⁺的特征峰Sn 3d_{3/2}和Sn 3d_{5/2},SnO₂中的Sn主要以Sn⁴⁺的形式存在。因此,电催化剂中的CeO₂表面具有丰富的氧空位,相比之下CeO₂更容易生成OH_{ads},与Pt发生协同效应,从而改善电催化剂的性能。

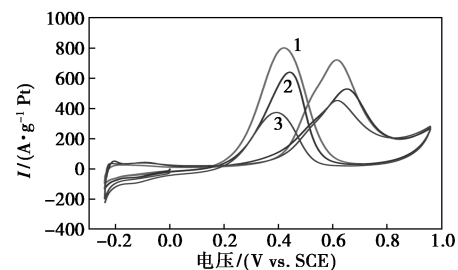
2.2 Pt/MO_x/N-CNTs电催化剂的电化学性能

为了比较不同Pt/MO_x/N-CNTs(M为Ce、Ti、Sn)电催化剂对甲醇氧化的电催化性能,考察了3种电催化剂结构特性对其电催化性能的影响,如图5、表4所示。从图5(a)中可以看出,与Pt/CeO₂/N-CNTs[85 m²/g(Pt)]相比,Pt/TiO₂/N-CNTs[73 m²/g(Pt)]和Pt/SnO₂/N-CNTs[76 m²/g(Pt)]

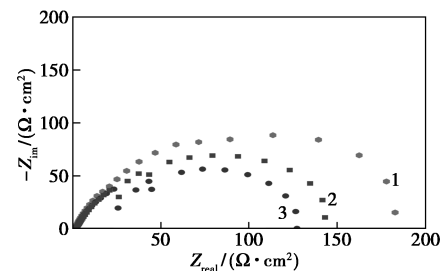
的ECSA略小,这是由于Pt/TiO₂/N-CNTs负载颗粒尺寸大,而Pt/SnO₂/N-CNTs表面颗粒团聚现象较为严重,导致Pt的活性表面积较小。



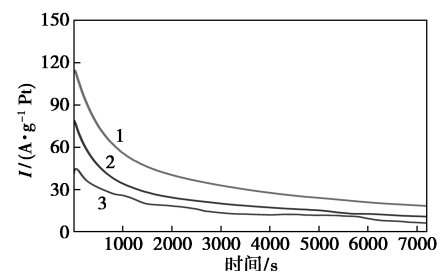
(a)在酸性介质(0.5 mol/L H₂SO₄)中的循环伏安曲线



(b)在甲醇酸性溶液中的循环伏安曲线



(c)在甲醇酸性介质中(0.5 mol/L H₂SO₄和0.5 mol/L CH₃OH的混合溶液)的Nyquist曲线



(d)在甲醇酸性介质(0.5 mol/L H₂SO₄和0.5 mol/L CH₃OH的混合溶液)中的计时电流曲线

1—Pt/CeO₂/N-CNTs;2—Pt/TiO₂/N-CNTs;3—Pt/SnO₂/N-CNTs

图5 电催化剂的电化学性能测试结果

表4 催化剂的电化学性能

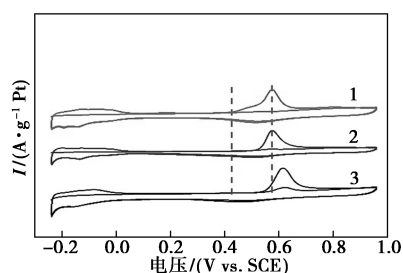
样品	ECSA/ (m ² ·g ⁻¹) (Pt)	MA/ (A·g ⁻¹) (Pt)	电化学 阻抗/ (Ω·cm ²)	稳态活性/ (A·g ⁻¹) (Pt)
Pt/CeO ₂ /N-CNTs	85	722	183	19
Pt/TiO ₂ /N-CNTs	73	530	127	11
Pt/SnO ₂ /N-CNTs	76	453	143	6

从图 5(b)中可以看出,电催化剂的甲醇氧化质量活性(MA)从大到小依次是:Pt/CeO₂/N-CNTs [722 A/g(Pt)]>Pt/TiO₂/N-CNTs [530 A/g(Pt)]>Pt/SnO₂/N-CNTs [453 A/g(Pt)],这归因于 Pt/CeO₂/N-CNTs 上的颗粒相比于 Pt/TiO₂/N-CNTs 和 Pt/SnO₂/N-CNTs 具有更好的分散性以及更多的氧空位。

图 5(c)显示了 3 种电催化剂的 Nyquist 曲线。容抗弧的直径反映着甲醇氧化反应过程中的电荷传递阻抗^[21]。结果表明,催化剂的电化学阻抗由大到小依次为 Pt/CeO₂/N-CNTs>Pt/TiO₂/N-CNTs>Pt/SnO₂/N-CNTs,这与 MO_x 自身导电性和 Pt 与 MO_x 间相互作用力强弱密切相关。由于 TiO₂、SnO₂ 半导体材料的特性,导电性能略好于 CeO₂。

从图 5(d)中可以看出,Pt/CeO₂/N-CNTs 的电流密度 [21 A/g(Pt)] 分别是 Pt/TiO₂/N-CNTs [11 A/g(Pt)] 和 Pt/SnO₂/N-CNTs [6 A/g(Pt)] 的 1.91 和 3.5 倍,表明相比于 Pt/TiO₂/N-CNTs 和 Pt/SnO₂/N-CNTs,Pt/CeO₂/N-CNTs 拥有更优异的电化学稳定性。这归功于 Pt 与 CeO₂ 之间的协同效应,改善了催化剂的电化学稳定性。

在 MOR 过程中,Pt 基催化剂表面会生成 CO,使 Pt 中毒失活。MO_x 与 Pt 之间具有强相互作用,能发挥协同效应促进 CO 氧化脱除。为了更直观的比较 Pt/MO_x/N-CNTs(M 为 Ce、Ti、Sn)电催化剂的抗 CO 中毒性能,采用 CO 溶出伏安法对 3 种催化剂进行了测试。Pt/MO_x/N-CNTs(M 为 Ce、Ti、Sn)电催化剂的 CO 溶出伏安曲线如图 6 所示。CO 溶出的起始电位和峰值电位可以用来评价电催化剂的抗 CO 中毒性能^[22]。从图 6 中可以看出,3 种电催化剂的 CO 溶出起始电位从高到低为 Pt/SnO₂/N-CNTs (0.54 V)>Pt/TiO₂/N-CNTs (0.52 V)>Pt/CeO₂/N-CNTs (0.43 V)。Pt/SnO₂/N-CNTs 电催化



1—Pt/CeO₂/N-CNTs;2—Pt/TiO₂/N-CNTs;3—Pt/SnO₂/N-CNTs

图 6 Pt/CeO₂/N-CNTs、Pt/TiO₂/N-CNTs 和 Pt/SnO₂/N-CNTs 电催化剂的 CO 溶出伏安曲线

剂的氧化溶出峰值电位位于 0.62 V,略大于 Pt/CeO₂/N-CNTs 和 Pt/TiO₂/N-CNTs 的 0.57 V。显而易见,电催化剂的抗 CO 性能依次为 Pt/CeO₂/N-CNTs、Pt/TiO₂/N-CNTs 和 Pt/SnO₂/N-CNTs,这与甲醇电催化氧化活性实验结果一致。

3 总结

以 N-CNTs 为载体,采用共沉积-乙二醇还原一步耦合法原位共负载 Pt 和 MO_x 得到 Pt/MO_x/N-CNTs(M 为 Ce、Ti、Sn)电催化剂。Pt/MO_x/N-CNTs 中 MO_x 对电催化剂性能的促进作用,与 Pt 和 MO_x 之间相互作用力、表面缺陷数量、氧化还原能力、导电性等因素密切相关,是他们共同作用的结果。在相同操作条件下制备的电催化剂中,Pt/CeO₂/N-CNTs 电催化剂对 MOR 质量活性为 722 A/g(Pt),分别是 Pt/TiO₂/N-CNTs 和 Pt/SnO₂/N-CNTs 的 1.36 和 1.59 倍,电流保持率(16.2%)明显高于 Pt/TiO₂/N-CNTs (13.9%) 和 Pt/SnO₂/N-CNTs (13.3%),具有优异的电催化性能和抗 CO 中毒能力。这归功于 CeO₂ NPs 表面缺陷更容易生成丰富的 OH_{ads},通过相界面氧化邻 Pt 表面吸附的 CO,从而在低电位下加快 CO 转化,是改善催化剂性能的关键因素。因此,CeO₂ 更适用于改善 Pt/MO_x/C 电催化剂对 MOR 性能,为 DMFC 阳极催化剂未来的设计与开发提供了科学依据。

参考文献

- [1] Meher S K, Rao G R. Polymer-assisted hydrothermal synthesis of highly reducible shuttle-shaped CeO₂: Microstructural effect on promoting Pt/C for methanol electrooxidation [J]. ACS Catalysis, 2017, 2(12): 2795-2809.
- [2] Yang C, Jiang Q, Huang H, et al. Polyelectrolyte-induced stereosynthesis of grain boundary-enriched platinum nanoworms on Ti₃C₂T_x MXene nanosheets for efficient methanol oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(21): 23822-23830.
- [3] Zhou Q, Wu J, Pan Z, et al. Pt supported on boron, nitrogen codoped carbon nanotubes (BNC NTs) for effective methanol electrooxidation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 33634-33640.
- [4] Yaqoob L, Noor T, Iqbal N. Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(5): 6550-6583.
- [5] Zhang L M, Wang Z B, Zhang J J, et al. Honeycomb-like mesoporous nitrogen-doped carbon supported Pt catalyst for methanol electrooxidation [J]. Carbon, 2015, 93: 1050-1058.
- [6] Robinson J, Labrador N Y, Chen H, et al. Silicon oxide-encapsulated platinum thin films as highly active electrocatalysts for carbon mon-

- oxide and methanol oxidation [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(12): 11423-11434.
- [7] Olabode T A, Amideddin N, Sarah C, *et al.* Platinum supported on early transition metal carbides: Efficient electrocatalysts for methanol electro-oxidation reaction in alkaline electrolyte [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 406: 126670.
- [8] Chen W, Xue J, Bao Y, *et al.* Surface engineering of nano-ceria facet dependent coupling effect on Pt nanocrystals for electro-catalysis of methanol oxidation reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122752.
- [9] Gu D M, Chu Y Y, Wang Z B, *et al.* Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 102(1-2): 9-18.
- [10] Li G Q, Wen P K, Gao C Q, *et al.* Effects of CeO₂ pre-calcined at different temperatures on the performance of Pt/CeO₂-C electrocatalyst for methanol oxidation reaction [J]. International Journal of Minerals, 2021, 28(7): 1224-1232.
- [11] Xu Z, Rao L, Song H, *et al.* Enhanced ethanol electro-oxidation on CeO₂-modified Pt/Ni catalysts in alkaline solution [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 305-312.
- [12] Ivanova A S. Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO₂ [J]. Kinetics & Catalysis, 2009, 50(6): 797-815.
- [13] Lou X, Chen J, Wang M, *et al.* Carbon nanotubes supported cerium dioxide and platinum nano-hybrids: Layer-by-layer synthesis and enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2015, 287: 203-210.
- [14] Antolini E. Photo-assisted methanol oxidation on Pt-TiO₂ catalysts for direct methanol fuel cells: A short review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 491-503.
- [15] Zhang J, Chen J, Zhou F, *et al.* Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon-TiO₂ composite as a high-performance electrocatalyst for methanol oxidation [J]. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2020, 18(1): 1-16.
- [16] Meihua H, Zhang J, Wu C, *et al.* Pt nanoparticles densely coated on SnO₂-covered multiwalled carbon nanotubes with excellent electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(32): 26921-26927.
- [17] Du X, Yang T, Jun L, *et al.* Microwave-assisted synthesis of SnO₂@polypyrrole nanotubes and their pyrolyzed composite as anode for lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(24): 15598-15606.
- [18] Dao D V, Le T D, Adilbish G, *et al.* Pt-loaded Au@CeO₂ core-shell nanocatalysts for improving methanol oxidation reaction activity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(47): 26996-27006.
- [19] Wang P, Cui H, Wang C. Ultrathin PtMo-CeO_x hybrid nanowire assemblies as high-performance multifunctional catalysts for methanol oxidation, oxygen reduction and hydrogen oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132435.
- [20] Kwon Y, Kim Y, Hong J W, *et al.* One-pot production of ceria nanosheet-supported PtNi alloy nanodendrites with high catalytic performance toward methanol oxidation and oxygen reduction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 25842-25849.
- [21] Hsing I M, Wang X, Leng Y. Electrochemical impedance studies of methanol electro-oxidation on Pt/C thin film electrode [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(5): A615-A621.
- [22] Merati Z, Parsa J B, Babaei-Sati R. Electrochemically synthesized polypyrrole/MWCNTs-Al₂O₃ ternary nanocomposites supported Pt nanoparticles toward methanol oxidation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(45): 20993-21005. ■
-
- (上接第 176 页)
- [15] Ahmad K, Ghatak H R, Ahuja S M, A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H₂ production through water splitting: A sustainable approach [J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 19(15): 100893.
- [16] Parul, Kamalpreet K, Rahul B, *et al.* Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(21): 103666.
- [17] Wei M, Lixun Z, Yang L. Facile assembled N, S-codoped corn straw biochar loaded Bi₂WO₆ with the enhanced electron-rich feature for the efficient photocatalytic removal of ciprofloxacin and Cr(VI) [J]. Chemosphere, 2021, 263(21): 127988.
- [18] Li Shan, Wang Zhaowei, Zhao Xiating, *et al.* Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst Fe₃O₄/BiOBr/BC under visible LED light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360(18): 600-611.
- [19] Wang Z, Cai X, Xie X, *et al.* Visible-LED-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin and ciprofloxacin by magnetic biochar modified flower-like Bi₂WO₆: The synergistic effects, mechanism insights and degradation pathways [J]. Science of the Total Environment, 2020, 764(10): 142879.
- [20] Nailing G, Ziyang L, Xiaoxu Z, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of a double conductive C/Fe₃O₄/Bi₂O₃ composite photocatalyst based on biomass [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304(4): 351-361.
- [21] Mohd A M, Bao L. Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261(2): 121190.
- [22] Chenyuan D, Fengbin S, Huan J, *et al.* Pre-accumulation and in-situ destruction of diclofenac by a photoregenerable activated carbon fiber supported titanate nanotubes composite material: Intermediates, DFT calculation, and ecotoxicity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400(2): 123225.
- [23] Tam D M, Jianzhi S, Anjan Deb, *et al.* Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394(2): 124856.
- [24] Honghong L, Qianru Z, Boxiong S. Application of biochar and its composites in catalysis [J]. Chemosphere, 2020, 240(1): 124842.
- [25] Zhe S, Xiaoliang W, Keqi Q. Bimetallic metal-organic frameworks anchored corn cob-derived porous carbon photocatalysts for synergistic degradation of organic pollutants [J]. Chemosphere, 2020, 259(1): 127389.
- [26] 刘翀, 刘丽来, 聂佳慧. 高活性碳球修饰 g-C₃N₄ 的制备及光催化性能 [J]. 高等学校化学学报. 2018, 39(7): 1411-1517. ■