

# 氧化铈空心球可控合成及其对 Pt 基催化剂电催化性能的影响

郭瑞华<sup>1,2,3</sup>, 莫逸杰<sup>2,3</sup>, 安胜利<sup>2,3</sup>, 张捷宇<sup>1</sup>, 周国治<sup>1</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 包头 014010; 3. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 包头 014010)

**摘要:** 采用水热合成法, 以碳球为模板, 改变焙烧升温速率, 控制影响铈物种的扩散、渗透及碳球结构的收缩率, 制备了单、双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球。通过微波辅助乙二醇还原氯铂酸法制备了 Pt-CeO<sub>2</sub>/RGO 催化剂, 研究了 CeO<sub>2</sub> 空心球的添加对 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)和电子能谱(EDAX)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)对 CeO<sub>2</sub> 及催化剂的微观结构进行了表征, 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: 单、双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的比表面积为 124.44 m<sup>2</sup>/g、140.95 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.014427 cm<sup>3</sup>/(g·nm)、0.018605 cm<sup>3</sup>/(g·nm), 孔径分布在 2~4 nm 范围内。催化剂中的 CeO<sub>2</sub> 保持原有的球形貌, Pt 纳米粒子主要分布在 CeO<sub>2</sub> 附近; 当 RGO:CeO<sub>2</sub>=1:2 时, 添加了双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的 Pt-CeO<sub>2</sub>/RGO 催化剂的电催化性能最优, 电化学活性表面积为 94.27 m<sup>2</sup>/g, 对乙醇氧化的峰电流密度值为 613.54 A/g, 1000 s 的稳态电流密度值为 135.45 A/g。

**关键词:** 直接乙醇燃料电池(DFEC); CeO<sub>2</sub> 空心球; 阳极催化剂; 催化氧化能力; 稳定性

中图分类号: TM911 文献标识码: A

## Cerium Oxide Hollow Sphere: Controllable Synthesis and Its Effect on Electrocatalytic Performance of Pt-based Catalysts

GUO Rui-hua<sup>1,2,3</sup>, MO Yi-Jie<sup>2,3</sup>, AN Sheng-Li<sup>2,3</sup>, ZHANG Jie-Yu<sup>1</sup>, ZHOU Guo-Zhi<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 3. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, China)

**Abstract:** By hydrothermal method using carbon sphere as template, single and double shell CeO<sub>2</sub> hollow spheres were prepared with specific surface area of 124.44 m<sup>2</sup>/g, 140.95 m<sup>2</sup>/g, pore volume of 0.014427 cm<sup>3</sup>/(g·nm), 0.018605 cm<sup>3</sup>/(g·nm), and pore size distribution in the range of 2 nm-4 nm. The Pt-CeO<sub>2</sub>/RGO catalysts were prepared by microwave-assisted reduction of chloroplatinic acid using ethylene glycol, and then the effect of the addition of CeO<sub>2</sub> hollow sphere on the electrocatalytic performance of Pt-based catalysts were investigated. The microstructure and catalysts property of CeO<sub>2</sub> were characterized by X-ray diffraction (XRD), specific surface area and pore size analyzer (BET), scanning electron microscopy (SEM)-electron spectroscopy (EDAX), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the electrochemical performance of the catalysts was tested by electrochemical workstation. The results show that the CeO<sub>2</sub> in the catalyst maintains the original spherical morphology and the Pt nanoparticles are mainly distributed near the CeO<sub>2</sub>. When RGO:CeO<sub>2</sub>=1:2, the Pt-CeO<sub>2</sub>/RGO

收稿日期: 2017-08-07; 收到修改稿日期: 2017-11-17

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)  
National Natural Science Foundation of China (51474133); Youth Talent Incubator Platform Funded Projects of School of Materials and Metallurgy of Inner Mongolia University of Science and Technology (2014CY012)

作者简介: 郭瑞华(1978-), 女, 硕士, 副教授. E-mail: grh7810@163.com

catalyst with double shell  $\text{CeO}_2$  hollow sphere shows the best electrocatalytic activity, with electrochemically active surface area at  $94.27 \text{ m}^2/\text{g}$ , peak current density at  $613.54 \text{ A/g}$ , and the steady-state current density of  $1000 \text{ s}$  at  $135.45 \text{ A/g}$ .

**Key words:** direct ethanol fuel cell (DEFC);  $\text{CeO}_2$  hollow sphere; anode catalyst; catalytic oxidation capacity; stability

直接乙醇燃料电池(DEFC)作为绿色能源, 由于其污染物排放低、能源密度高、操作便利, 受到了广泛关注, 是解决环境污染和能源危机的主要途径之一<sup>[1-5]</sup>。然而, Pt 作为乙醇氧化反应和氧化还原反应的传统催化剂, 价格昂贵, 易被类 CO 物种毒化, 严重降低了 Pt 基催化剂的效率, 制约着 DEFC 的开发及应用<sup>[6-11]</sup>。为了提高催化剂的电催化活性, 研究人员通过添加  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等金属氧化物, 利用其与贵金属之间的协同效应来提高催化剂的性能<sup>[12-20]</sup>。例如, Zhou 等<sup>[12]</sup>开发了  $\text{PtRu-MnO}_2/\text{CNTs}$  催化剂用于醇类氧化, 氧化电流高于未经氧化物修饰的  $\text{PtRu}/\text{CNTs}$  催化剂。Feng 等<sup>[19]</sup>研究了  $\text{Pd-WO}_3/\text{C}$  阳极催化剂用于直接甲酸燃料电池, 通过引入  $\text{WO}_3$  可以提高  $\text{Pd}/\text{C}$  催化剂的催化活性。根据 Bai 等<sup>[18]</sup>的报道,  $\text{ZrO}_2$  改性的  $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$  催化剂比  $\text{Pt}/\text{C}$  有更高的乙醇氧化电流。

在众多金属氧化物中,  $\text{CeO}_2$  具有萤石结构<sup>[21]</sup>, 其阳离子可在 +3 和 +4 氧化态之间切换, 具备充放氧的能力, 氧气浓度低时放氧, 氧气浓度高时储氧, 从而减弱类 CO 物种的吸附。另外,  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  具有双功能机理, 能在低电位时吸附含氧官能团  $-\text{OH}_{\text{ads}}$ , 高电位时能氧化 Pt 表面的 CO, 释放 Pt 表面的活性位点, 使催化反应能够继续进行。所以, 添加  $\text{CeO}_2$  能够增强催化剂的抗中毒性, 从而提高贵金属催化剂的利用效率。因此, Pt 基  $\text{CeO}_2$  复合催化剂引起了广泛关注。Scibioh 等<sup>[22]</sup>报道  $\text{CeO}_2$  和 Pt 对阳极电极甲醇氧化具有协同作用,  $\text{CeO}_2$  含量为 9wt% 的  $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$  催化剂显示出比  $\text{Pt}/\text{C}$  催化剂更高的甲醇氧化活性和稳定性。Zhou 等<sup>[23]</sup>通过模板法在碳纳米管(CNTs)上合成  $\text{Pt-CeO}_2$  复合材料。 $\text{Pt-CeO}_2/\text{CNTs}$  的催化活性和稳定性是  $\text{Pt}/\text{CNTs}$  催化剂的两倍。Masuda 等<sup>[24]</sup>通过 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)发现了由于  $\text{CeO}_x$  中  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ , 抑制了 Pt 氧化物的形成, 从而有效地提高了氧还原反应的发生率。Lin 等<sup>[25]</sup>通过质子交换膜燃料电池的一锅合成方法制备了  $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$  催化剂, 结果表明 CO 氧化活性大大提高。在 Liu 等<sup>[26]</sup>的研究中发现  $\text{CeO}_2$  的引入减小了 PtAu 纳米颗粒的尺寸, 增加了分散度, 并提高了电催化活性。目前,  $\text{CeO}_2$  的表面形貌及微观结构对电催化剂催化性能影响的报道较少。在  $\text{CeO}_2$  的众多微观结构中, 空心结构的  $\text{CeO}_2$  具有体积伸

缩性, 存在一定的纳米空间及大量的活性位点等优点, 已被广泛应用于催化、锂离子电池、纳米反应器、活性材料的保护及药物输送等领域<sup>[27-28]</sup>, 因此, 本研究从  $\text{CeO}_2$  的微结构入手, 用水热法制备了高比表面积的单、双壳层  $\text{CeO}_2$ , 通过微波法合成了  $\text{Pt-CeO}_2/\text{RGO}$  (RGO 代表还原态氧化石墨烯) 催化剂, 研究了不同壳层结构  $\text{CeO}_2$  对催化剂电催化性能的影响。对于开发用于燃料电池的新型高效、廉价的 Pt 基催化剂具有重要意义。

## 1 实验方法

### 1.1 样品的制备

#### 1.1.1 碳球模板的制备

称取  $0.089 \text{ mol}$  葡萄糖在磁力搅拌作用下溶解到去离子水中, 得到浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$  的葡萄糖溶液, 将溶液倒入反应釜并放入干燥箱中,  $180^\circ\text{C}$  反应  $24 \text{ h}$ , 随后待其冷却到室温, 抽滤, 将滤饼清洗并干燥后即可得到碳球模板。

#### 1.1.2 单、双壳层 $\text{CeO}_2$ 空心球的制备

单、双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球可通过控制焙烧升温速率获得, 具体操作如下: 称取  $0.05 \text{ mol}$  六水合硝酸铈溶于去离子水中, 随后倒入容量瓶进行定容, 得到浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$  的六水硝酸铈溶液。称取  $0.35 \text{ g}$  自制的 C 球模板分散到去离子水中, 量取  $70 \text{ mL}$  上述六水硝酸铈溶液, 两种溶液混合后搅拌均匀。将混合溶液倒入反应釜并放入干燥箱中,  $160^\circ\text{C}$  反应  $6 \text{ h}$ , 待其冷却到室温后抽滤, 将滤饼清洗并干燥后即可得到前驱体粉末, 将前驱体粉末放入马弗炉中, 设置升温速率为  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 待温度升至  $500^\circ\text{C}$  后, 保温  $1 \text{ h}$ , 之后随炉降温即可依次得到单壳层、双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球。

#### 1.1.3 催化剂的制备

取  $50 \text{ mL}$  乙二醇及自制的氧化石墨烯(GO)加入烧杯中, 再向杯内加(不加)制备好的  $\text{CeO}_2$  (RGO 与  $\text{CeO}_2$  的总质量为  $30 \text{ mg}$ , RGO 与  $\text{CeO}_2$  的比例见表 1), 再滴入  $2 \text{ mL}$  浓度为  $0.05 \text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液。超声处理  $30 \text{ min}$ 。然后将溶液微波处理  $70 \text{ s}$ , 取出冷却至不沸腾, 此过程循环 3 次。然后磁力搅拌过夜, 抽滤, 将滤饼清洗并干燥  $20 \text{ h}$ , 即可得到以下七组催化剂, 如表 1。

表 1 不同条件的七组催化剂  
Table 1 Different conditions of seven groups of catalysts

Number	Sample	CeO <sub>2</sub> additive situation	Weight ratio of RGO to CeO <sub>2</sub>
1#	Pt-CeO <sub>2</sub> / RGO	Add single shell CeO <sub>2</sub> hollow sphere	RGO:CeO <sub>2</sub> =1:1
2#	Pt-CeO <sub>2</sub> / RGO	Add single shell CeO <sub>2</sub> hollow sphere	RGO:CeO <sub>2</sub> =1:2
3#	Pt-CeO <sub>2</sub> / RGO	Add single shell CeO <sub>2</sub> hollow sphere	RGO:CeO <sub>2</sub> =1:3
4#	Pt-CeO <sub>2</sub> / RGO	Add double shell CeO <sub>2</sub> hollow sphere	RGO:CeO <sub>2</sub> =1:1
5#	Pt-CeO <sub>2</sub> / RGO	Add double shell CeO <sub>2</sub> hollow sphere	RGO:CeO <sub>2</sub> =1:2
6#	Pt-CeO <sub>2</sub> / RGO	Add double shell CeO <sub>2</sub> hollow sphere	RGO:CeO <sub>2</sub> =1:3
7#	Pt/ RGO	Not add CeO <sub>2</sub>	—

1.1.4 工作电极的制备

将玻碳电极抛光至表面光亮, 抛光后均用水和乙醇在超声波环境下清洗。配制乙醇/水/5% Nafion (体积比 20:73.75:6.25)的混合溶液。将 4 mg 催化剂与上述溶液混合, 配成浆液, 超声波处理 30 min, 使其充分分散。用微量取样器取 5  $\mu$ L 悬浮液滴涂到电极表面上, 40℃干燥 3 h, 完成工作电极的制备。

1.2 性能表征

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; 用金埃谱比表面积及孔径分析仪测试材料的比表面积、孔径和孔容; 用 XL30s-FEG 型场发射扫描电子显微镜观察催化剂的表面形貌, 同时利用 EDAX 能谱仪对催化剂的组成元素进行测试, 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含量及存在状态; 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, 铂丝为对电极, 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的电解质溶液中测定, 扫描电位范围-0.30~0.60 V, 扫描速度 50 mV/s; 循环伏安曲线在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 1 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中测试, 电位范围 0.0~1.6 V, 扫描速度 50 mV/s; 计时电流曲线在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 1 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 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 N<sub>2</sub>, 时间~30 min, 以去除 O<sub>2</sub> 的影响。

2 结果与讨论

2.1 CeO<sub>2</sub> 性能表征

2.1.1 CeO<sub>2</sub> 的 XRD 分析

图 1 是单、双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的 XRD 图谱。图中的(111)、(200)、(220)、(311)衍射峰与标准 PDF CeO<sub>2</sub> 的典型特征峰相对应, 且无杂峰, 证实所制备的 CeO<sub>2</sub> 均为立方萤石结构。样品材料衍射峰宽化说明所制备的 CeO<sub>2</sub> 是由较小的晶粒组成,

单壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的衍射峰强度较高说明其结晶度较好。

2.1.2 CeO<sub>2</sub> 的 SEM 分析

图 2 为单、双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的 SEM 照片, 由图可知, 两种 CeO<sub>2</sub> 皆呈现明显的球状形貌。球体的表面积较大, 有利于金属催化剂更为均匀的附着在其表面, 进而提高催化剂的电化学性能。

2.1.3 CeO<sub>2</sub> 的 TEM 分析

图 3 为 CeO<sub>2</sub> 的 TEM 照片, 由图可知, 制备的 CeO<sub>2</sub> 空心球呈现单、双壳层结构, 形成机理是: 在水热反应过程中, 碳球表面官能团和孔隙通道吸附了铈物种。在焙烧过程中, 当升温速率为 1℃/min

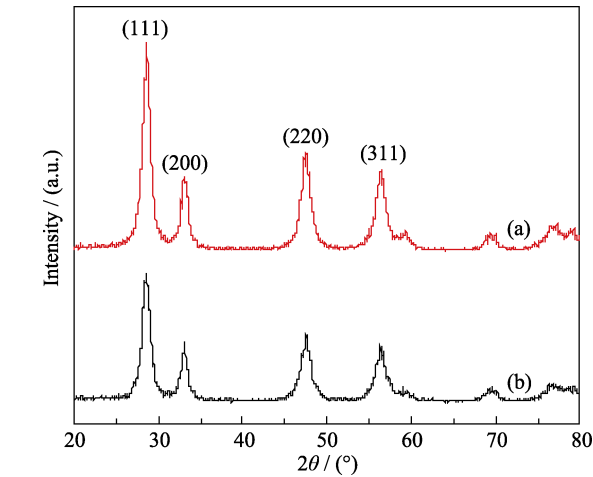


图 1 两种 CeO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of two kinds of CeO<sub>2</sub>  
(a) Single shell CeO<sub>2</sub>; (b) Double shell CeO<sub>2</sub>

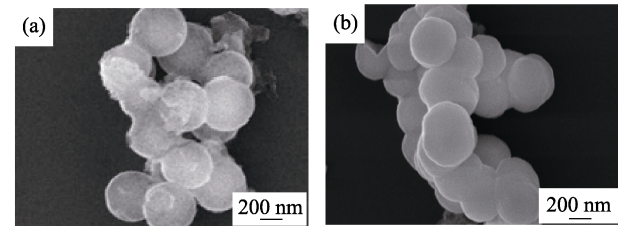


图 2 两种 CeO<sub>2</sub> 的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of two kinds of CeO<sub>2</sub>  
(a) Single shell CeO<sub>2</sub>; (b) Double shell CeO<sub>2</sub>

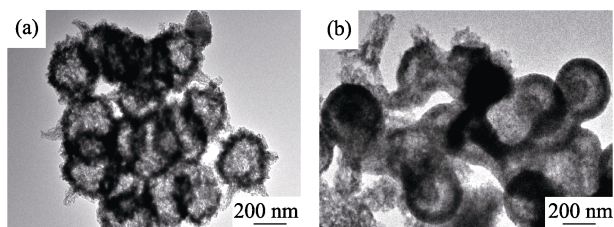
图3 两种 CeO<sub>2</sub> 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of two kinds of CeO<sub>2</sub>  
(a) Single shell CeO<sub>2</sub>; (b) Double shell CeO<sub>2</sub>

时, 碳球结构收缩速率低, 碳球与铈物种来不及分离便已完全燃烧, 结果形成了单层壳结构。当升温速率为 2°C/min 时, 提高升温速率加速了铈物种的扩散及渗透, 同时提高了碳球结构收缩率, 首先碳球表层发生燃烧, 引起未燃烧的碳球与表面吸附的铈物种发生分离, 生成最外层壳结构; 然后, 随着温度进一步升高, 碳球结构收缩变小直至完全燃烧, 使其与铈物种发生二次分离, 形成双壳层结构<sup>[29]</sup>。

### 2.1.4 CeO<sub>2</sub> 的比表面积及孔径分析

图 4 为单、双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的 N<sub>2</sub> 吸脱附及孔径分布曲线, 测试时使用液氮冷却, 并保持环境温度为 103 K。由图可知, 此等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型, H3 滞后环。经 BET(Brunauer-Emmett-Teller)模型分析计算得到单层壳 CeO<sub>2</sub> 空心球的比表面积为 124.44 m<sup>2</sup>/g, 双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的比表面积为 140.95 m<sup>2</sup>/g。由 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)模型得出单、双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的孔径均分布在 2~4 nm, 处于介孔区域, 孔容分别为 0.014427 cm<sup>3</sup>/(g·nm)、0.018605 cm<sup>3</sup>/(g·nm), 因此本文所制备的 CeO<sub>2</sub> 具备较好的综合性能。

## 2.2 催化剂性能表征

### 2.2.1 催化剂的扫描电镜(SEM)分析

图 5 为 2#催化剂的 SEM 照片及面扫、点扫分析结果。由图 5(a)可知, CeO<sub>2</sub> 保持原有球状形貌, 根据图 5(a)的面扫分析(图 5(b)~(d)), 可知催化剂中 C、Ce 和 Pt 分布均匀。为了进一步证明 Pt 的分布, 对图 5(a)中的点(1)/(2)进行点扫分析(如图 5(e)~(f)所示), 从图中可以看出 Pt 在 CeO<sub>2</sub> 表面分布较少, 占 8%, 在 CeO<sub>2</sub> 附近占 43%, 表明 Pt 纳米粒子均匀的分布在石墨烯的表面, CeO<sub>2</sub> 空心球担载在石墨烯上。

### 2.2.2 催化剂的 XPS 分析

图 6 为 2#、5#催化剂中 Ce<sub>3d</sub> 和 Pt<sub>4f</sub> 的 XPS 图谱。由于 2#催化剂及 5#催化剂的 Ce<sub>3d</sub> XPS 图谱 Ce<sup>3+</sup> 与 Ce<sup>4+</sup> 的结合能相差不大, 因此选 2#样品 Ce<sub>3d</sub> XPS 图谱为例。图中 Ce 元素中的 Ce<sup>4+</sup> 的结合能主要位于 882.31、885.13、900.98、904.21 和 916.62 eV 附近, 其中 916.62 eV 对应于 Ce<sup>4+</sup> 的“指纹峰”, 证明 Ce 元素主要以 Ce<sup>4+</sup> 存在。Pt<sub>4f<sub>7/2</sub></sub> 的金属态结合能理论值为 71.2 eV<sup>[30]</sup>, 两组样品结合能分别是 70.76、70.90 eV 接近理论值, 并且两组 Pt<sub>4f<sub>7/2</sub></sub> 和 Pt<sub>4f<sub>5/2</sub></sub> 对应的结合能分别为 70.7 和 74.07, 70.90 和 74.27 eV。第二组峰中 2#催化剂的 71.46、74.35 eV 和 5#催化剂的 71.46、74.27 eV, 对应于 PtO。通过积分面积/XPS 灵敏度因子计算, 结果如表 2 所示, 两组催化剂中 Pt 主要以金属态形式存在, 添加了双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球的催化剂中, Pt 金属态含量最高, 为 81.93%。

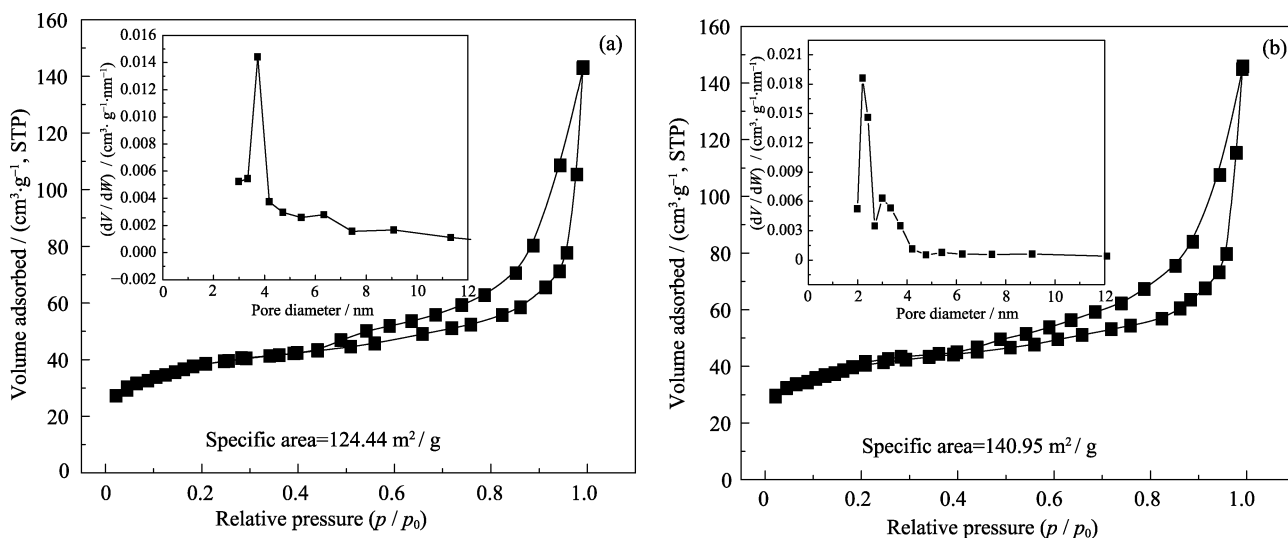
图4 两种 CeO<sub>2</sub> 的氮气吸脱附曲线与 BJH 孔径分布曲线

Fig. 4 Nitrogen sorption isotherms and BJH pore size distribution curves of two kinds of CeO<sub>2</sub>  
(a) Single shell CeO<sub>2</sub>; (b) Double shell CeO<sub>2</sub>



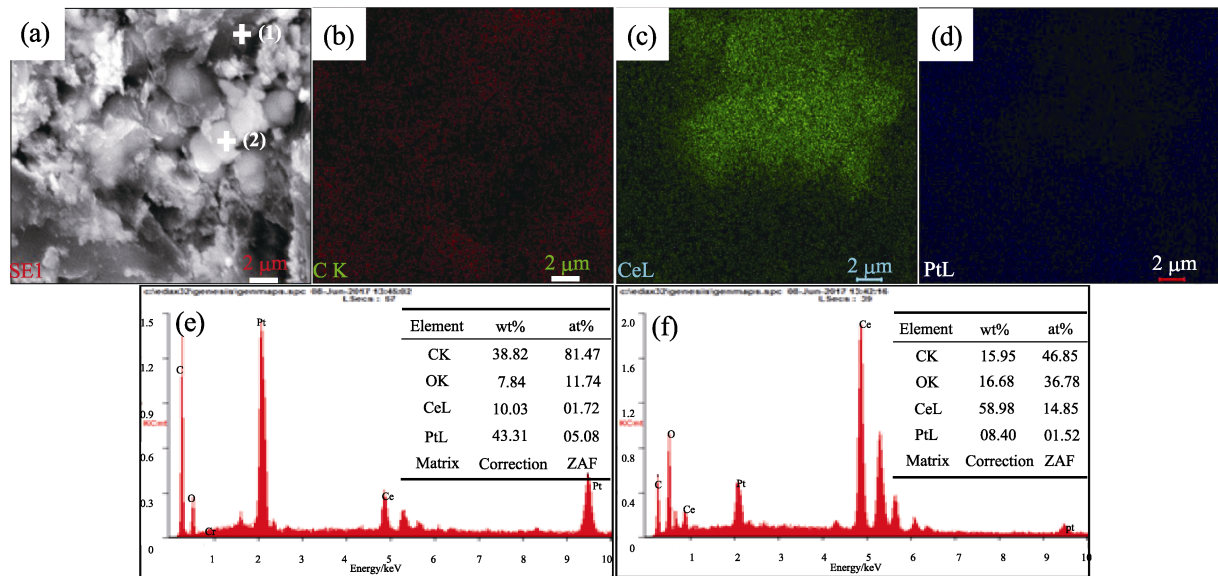


图 5 2#催化剂的 SEM 照片(a)和面扫分析结果(b)~(d)及图(a)中点(1)/(2)的 EDS 分析结果(e), (f)  
Fig. 5 (a) SEM image , (b-d) plane scan analysis and (e, f) EDS analysis of dot(1) and (2) from (a) for 2# catalyst

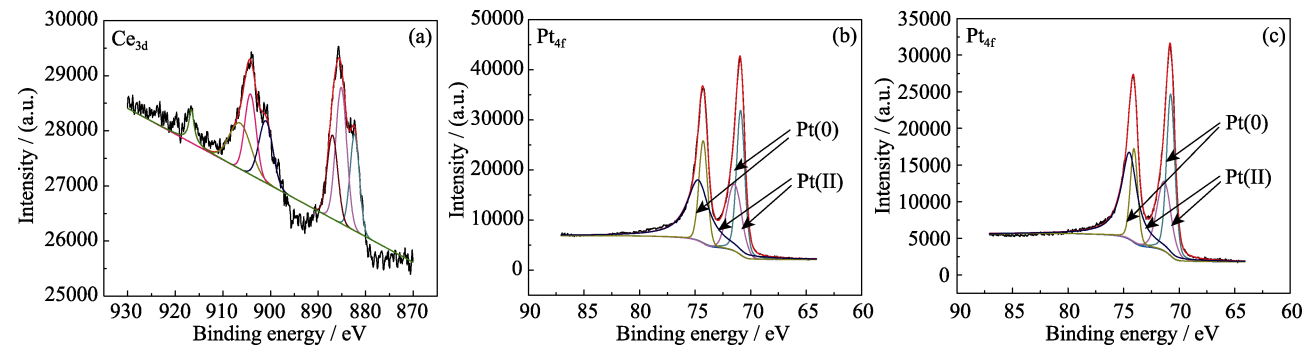


图 6 催化剂的 XPS 图谱  
Fig. 6 XPS spectra of catalysts  
(a) Ce<sub>3d</sub> XPS spectra of 2# catalyst; (b) Pt<sub>4f</sub> XPS spectra of 2# catalyst; (c) Pt<sub>4f</sub> XPS spectra of 5# catalyst

表 2 催化剂的 XPS 图谱分析数据				
Table 2 XPS data and the possible chemical states of catalysts				
Sample	Pt (0)/eV	Relative ratio/%	Pt (II)/eV	Relative ratio/%
2#	70.76, 74.07	74.73	71.46, 74.35	25.26
5#	70.90, 74.27	81.93	71.46, 74.27	18.06

2.2.3 催化剂的 XRD 分析

图 7 为催化剂的 XRD 图谱, 由图可知, 所有催化剂在  $2\theta=26.5^\circ$  附近有一个(002)的衍射峰, 这是石墨结构的有力证明, 表明氧化石墨烯已经被还原。此外, 2#、3#、5#、6#催化剂在  $2\theta=33.1^\circ$  附近出现了 CeO<sub>2</sub> 的(200)衍射峰, 而 1#、4#不明显, 这是 CeO<sub>2</sub> 的含量较低(RGO:CeO<sub>2</sub>=1:1)造成的, 但是 1#、2#、3#、4#、5#、6#催化剂都在  $2\theta=28.5^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.5^\circ$  和  $56.3^\circ$  出现了四个特征衍射峰, 分别对应的面心立方结构 CeO<sub>2</sub> 的(111)、(200)、(220) 和(311)晶面。由于催化剂 7#是没有加入 CeO<sub>2</sub> 的空白对照组, 所以 XRD 中没有 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰。各组催化剂在

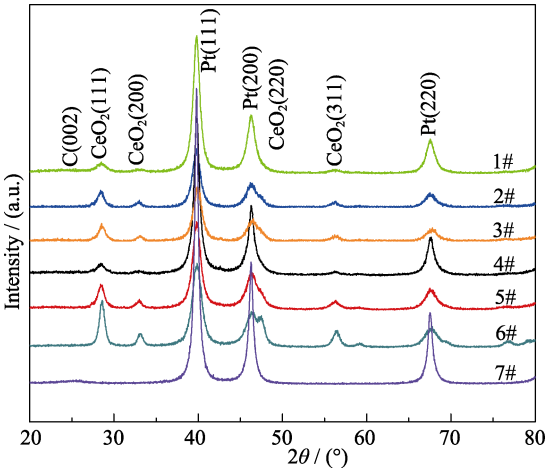


图 7 催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD patterns of catalysts  
 $2\theta=39.8^\circ$ 、 $46.2^\circ$  和  $67.5^\circ$  都出现了三个特征衍射峰, 分别对应 Pt 的(111)、(200)和(220)晶面。并且由图可知, 1#~6#催化剂中 Pt 的衍射峰有明显宽化, 说明加入单、双壳层 CeO<sub>2</sub> 空心球能够减小 Pt 纳米颗粒的

晶粒尺寸,也能提高其分散度。

## 2.2.4 催化剂的电化学活性表面积分析

电化学活性表面积(ESA)是衡量 Pt 基催化剂电化学催化活性的一个重要因素,可以通过酸液中 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,  $[Pt]$  代表电极上的 Pt 负载量,  $S$  代表 H 脱附峰的面积,  $\nu$  代表扫描速度,  $0.21 \text{ mC/cm}^2$  是 H 吸附在单位面积 Pt 上所需的电量。

图 8 是催化剂在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线,在  $-0.30 \sim -0.20 \text{ V}$  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): 1#为  $83.06 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 2#为  $79.70 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 3#为  $45.79 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 4#为  $99.82 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 5#为  $94.27 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 6#为  $57.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 7#为  $47.62 \text{ m}^2/\text{g}$ 。可知,添加了单、双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球的 1#和 4#催化剂电化学活性表面积较大。因此,添加适量的  $\text{CeO}_2$  空心球能够增加 Pt 粒子的分散度,有利于电化学活性表面积的提高。其中,4#催化剂的电化学活性表面积要大于 1#催化剂,这是因为,双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球具有更大的比表面积,可以更有效地抑制 Pt 纳米粒子的团聚,提高其分散度,从而扩大催化剂的电化学活性表面积,改善电催化剂对乙醇催化氧化的性能<sup>[29-33]</sup>。

## 2.2.5 催化剂对乙醇催化活性分析

图 9 是催化剂的循环伏安曲线。由于正扫第一个峰对应于乙醇完全氧化生成  $\text{CO}_2$  的过程,且氧化峰电流密度一般作为评估乙醇电化学氧化的指标<sup>[31]</sup>,所以选择正扫第一个峰的电流密度来评估催化剂的催化性能。催化剂对乙醇氧化的峰值电流密度: 1#为  $324.33 \text{ A/g}$ ; 2#为  $382.49 \text{ A/g}$ ; 3#为  $148.33 \text{ A/g}$ ;

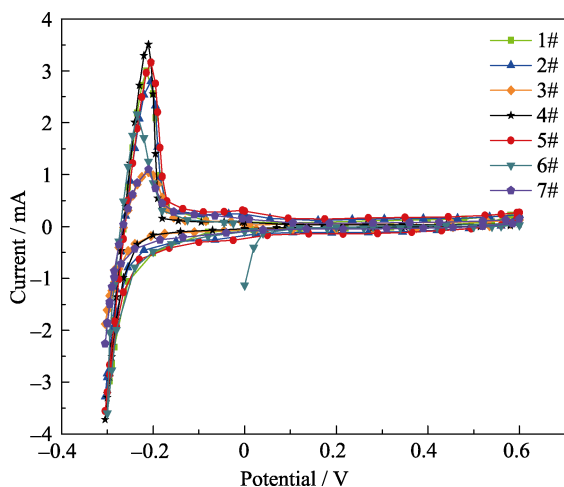


图 8 催化剂在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线  
Fig. 8 Cyclic voltammograms of catalysts in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

4#为  $434.66 \text{ A/g}$ ; 5#为  $613.54 \text{ A/g}$ ; 6#为  $354.5 \text{ A/g}$ ; 7#为  $296.67 \text{ A/g}$ 。由图 9(a)可看出, 2#催化剂的峰值电流密度较大; 由图 9(b)可看出, 5#催化剂的峰值电流密度较大。所以, 添加适量( $\text{RGO}:\text{CeO}_2=1:2$ )的  $\text{CeO}_2$  空心球有利于提高催化剂对乙醇氧化的峰电流密度。但是, 2#和 5#催化剂的电化学活性表面积(ESA)并不是最大的, 可见  $\text{CeO}_2$  的储放氧能力及  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  的双功能机理对催化剂催化效率起主导作用。另外, 5#催化剂的峰值电流密度高于 2#催化剂, 说明催化剂的催化活性随  $\text{CeO}_2$  空心球壳层数的增加而提高, 壳层数越多可为反应物与催化剂之间的接触提供更多的活性点, 提高反应效率<sup>[29,32]</sup>。因此添加了双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球的 5#催化剂具备最好的对乙醇催化氧化的性能。

## 2.2.6 催化剂对乙醇的催化稳定性分析

图 10 是催化剂的  $I-t$  曲线, 曲线均有下降趋势, 在反应初期由于  $\text{OH}_{\text{ads}}$  物种生成量较低, Pt 表面吸附

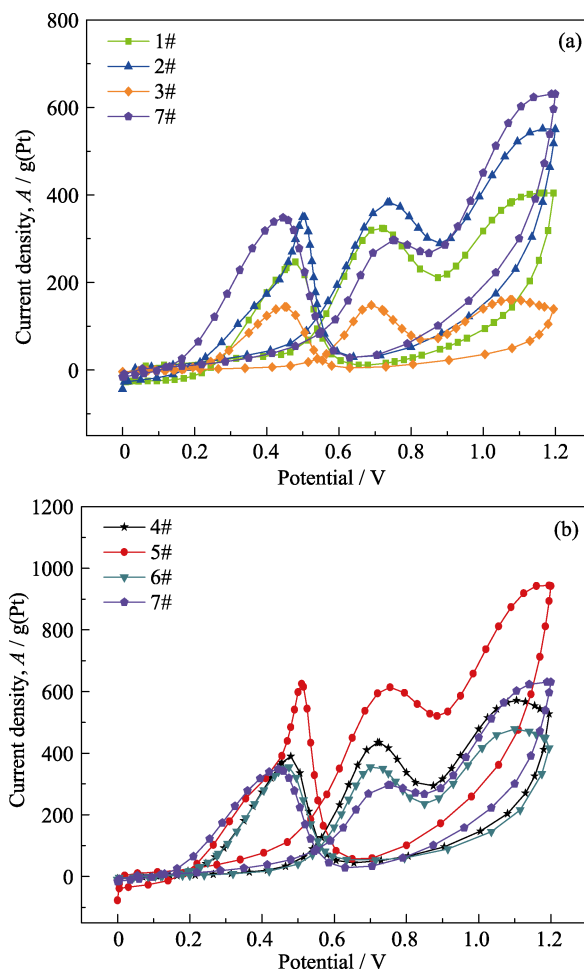


图 9 催化剂在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+1 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中的循环伏安曲线

Fig. 9 Cyclic voltammograms of catalysts in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+1 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
(a) Add single shell  $\text{CeO}_2$ ; (b) Add double shell  $\text{CeO}_2$

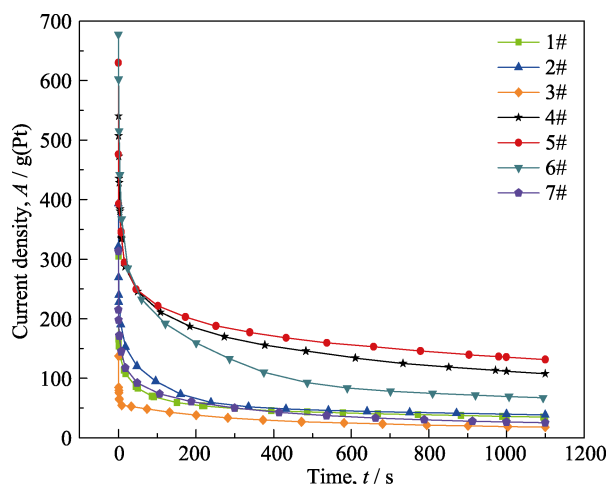


图 10 催化剂在 1 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ +0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的  $I$ - $t$  曲线

Fig. 10  $I$ - $t$  curves of catalysts in 1 mol/L  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

的类 CO 物种使电流密度急剧下降。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。当反应时间为 1000 s 时, 七组催化剂的稳态电流密度: 1#为 36.34 A/g; 2#为 39.67 A/g; 3#为 19.78 A/g; 4#为 111.83 A/g; 5#为 135.45 A/g; 6#为 69.5 A/g; 7#为 26.89 A/g。由此可知, 添加了单、双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球的 2#、5#催化剂的稳态电流密度较大。综合分析图 9 和图 10, 5#催化剂的稳定性及抗 CO 中毒能力最好, 对乙醇的催化氧化性能最佳。

### 3 结论

1) 采用水热法, 以碳球为模板合成  $\text{CeO}_2$ 。在焙烧过程中, 通过改变升温速率, 控制铈物种的扩散、渗透程度及碳球结构收缩率, 可获得单、双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球。

2) 通过研究  $\text{CeO}_2$  的引入量对催化剂催化活性的影响可知, 添加适量的  $\text{CeO}_2$  有利于提高催化剂的催化效率, 当  $\text{RGO}:\text{CeO}_2=1:2$  时, 催化剂对乙醇的催化氧化活性最佳, 稳定性及抗 CO 中毒能力最好。

3) 通过添加单、双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球, 研究其对催化剂性能的影响, 结果表明: 添加了双壳层  $\text{CeO}_2$  空心球的催化剂 5#的电化学性能最优秀, 电化学活性表面积为  $94.27 \text{ m}^2/\text{g}$ , 对乙醇氧化的峰电流密度值为  $613.54 \text{ A/g}$ , 1000 s 后的稳态电流密度达到  $135.45 \text{ A/g}$ 。

### 参考文献:

- [1] JEON M K, WON J Y, LEE K R, *et al.* Highly active PtRuFe/C catalyst for methanol electro-oxidation. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(9): 2163–2166.
- [2] RAHSEPAR M, PAKSHIR M, PIAO Y Z, *et al.* Synthesis and electrocatalytic performance of high loading active PtRu multi-walled carbon nanotube catalyst for methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 2012, **71**(1): 246–251.
- [3] KANG S, LIM S, PECK D H, *et al.* Stability and durability of PtRu catalysts supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(5): 4685–4693.
- [4] FENG L G, ZHANG J, CAI W W, *et al.* Single passive direct methanol fuel cell supplied with pure methanol. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(5): 2750–2753.
- [5] WANG ZHAO-MING, WEI XING, PENG WEI, *et al.* On-line electrochemical transmission infrared spectroscopic study of  $\text{Pb}^{2+}$  enhanced C–C bond breaking in the ethanol oxidation reaction. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2016, **32**(6): 1467–1472.
- [6] JENNINGS P C, POLLET B G, JOHNSTON R L. Theoretical studies of Pt-Ti nanoparticles for potential use as PEMFC electrocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(9): 3134–3139.
- [7] COCHELL T, MANTHIRAM A. Pt@PdxCuy/C core-shell electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Langmuir*, 2012, **28**(2): 1579–1587.
- [8] STASSI A, GATTO I, MONFORTE G, *et al.* The effect of thermal treatment on structure and surface composition of PtCo electrocatalysts for application in PEMFCs operating under automotive conditions. *Journal of Power Sources*, 2012, **208**(15): 35–45.
- [9] BLIZNAKOV S T, VUKMIROVIC M B, YANG L, *et al.* Pt monolayer on electrodeposited Pd nanostructures: advanced cathode catalysts for PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**(9): F501–F506.
- [10] FENG L G, ZHAO X, YANG J, *et al.* Electrocatalytic activity of Pt/C catalysts for methanol electrooxidation promoted by molybdovanadophosphoric acid. *Catalysis Communications*, 2011, **14**(1): 10–14.
- [11] LI MIN, LUO YUAN, XU WEI-JIA, *et al.* DMFC anode catalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Pt particles: synthesis and catalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **9**(32): 917–921.
- [12] ZHOU C M, WANG H J, PENG F, *et al.*  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  supported Pt and PtRu nanocatalysts for direct methanol fuel cells. *Langmuir*, 2009, **25**(13): 7711–7717.
- [13] TIMPERMAN L, FENG Y J, VOGEL W, *et al.* Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 2010, **26**(1): 7558–7563.
- [14] DHAVALA V M, KURUNGOT S. Tuning the performance of low-Pt polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes derived from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @Pt/C core-shell catalyst prepared by an *in situ* anchoring strategy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(13): 7318–7326.
- [15] FENG L G, YAN L, CUI Z M, *et al.* High activity of Pd- $\text{WO}_3$ /C catalyst as anodic catalyst for direct formic acid fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(5): 2469–2474.
- [16] TSIOUVARAS N, MARTINEZ-HUERTA M V, MOLINER R, *et al.* CO tolerant PtRu-MoO<sub>x</sub> nanoparticles supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **186**(2): 299–304.
- [17] ELEZOVIĆ N R, BABIĆ B M, RADMILOVIĆ V R, *et al.* Pt/C doped by MoO<sub>x</sub> as the electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 2008, **175**(1): 250–255.
- [18] BAI Y X, WU J J, XI J Y, *et al.* Electrochemical oxidation of eth-

- ethanol on Pt-ZrO<sub>2</sub>/C catalyst. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7(11)**: 1087–1090.
- [19] FENG L G, YANG J, HU Y, *et al.* Electrocatalytic properties of PdCeO<sub>3</sub>/C anodic catalyst for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37(6)**: 4812–4818.
- [20] ZHOU J H, HE J P, WANG T, *et al.* Synergistic effect of Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Re=Sm, Eu and Gd) on Pt/mesoporous carbon catalyst for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 2009, **54(11)**: 3103–3108.
- [21] SKORODUMOVA N V, BAUDIN M, HERMANSSON K. Surface properties of CeO<sub>2</sub> from first principles. *Physical Review B*, 2004, **69(7)**: 1–8.
- [22] SCIBIOH M A, KIM S K, CHO E A, *et al.* Pt-CeO<sub>2</sub>/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84(3/4)**: 773–782.
- [23] ZHOU Y, GAO Y F, LIU Y C, *et al.* High efficiency Pt-CeO<sub>2</sub>/carbon nanotubes hybrid composite as an anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(6)**: 1605–1609.
- [24] MASUDA T, FUKUMITSU H, FUGANE K, *et al.* Role of cerium oxide in the enhancement of activity for the oxygen reduction reaction at Pt-CeO<sub>x</sub> nanocomposite electrocatalyst - an *in situ* electrochemical X-ray absorption fine structure study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116(18)**: 10098–10102.
- [25] LIN R, CAO C H, ZHANG H Y, *et al.* Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37(5)**: 4648–4656.
- [26] LIU C W, WEI Y C, WANG K W. Surface condition manipulation and oxygen reduction enhancement of PtAu/C catalysts synergistically modified by CeO<sub>2</sub> addition and N<sub>2</sub> treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115(17)**: 8702–8708.
- [27] LI J Y, XIONG S L, PAN J. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of urchin-like core-shell copper oxide nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(21)**: 9645–9650.
- [28] DENG D, LEE J Y. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates for high capacity Li<sup>+</sup> ion storage. *Chemistry of Material*, 2008, **20(5)**: 1841–1846.
- [29] XU P F, YU R B, REN H, *et al.* Hierarchical nanoscale multi-shell Au/CeO<sub>2</sub> hollow spheres. *Chem Sci*, 2014, **5(11)**: 4221–4226.
- [30] DEIVARAJ T C, CHEN W X, LEE J Y. Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13(10)**: 2555–2560.
- [31] HUANG M H, JIANG Y Y, JIN C H, *et al.* Pt-Cu alloy with high density of surface Pt defects for efficient catalysis of breaking C–C bond in ethanol. *Electrochimica Acta*, 2014, **125(10)**: 29–37.
- [32] ZHOU Y, GAO Y F, LIU Y C, *et al.* High efficiency Pt-CeO<sub>2</sub>/carbon nanotubes hybrid composite as an anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(6)**: 1605–1609.
- [33] YU S P, LIU Q B, YANG W S, *et al.* Graphene-CeO<sub>2</sub> hybrid support for Pt nanoparticles as potential electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2013, **94(1)**: 245–251.