

棒状 CeO₂ 负载 Pt 催化剂的合成及其电化学性能研究

任红艳^{1,2}, 刘郑娟¹, 许珊^{1*}, 王晓来^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过水热法合成棒状纳米 CeO₂ (CeO₂-R), 并将 Pt 纳米颗粒负载于 CeO₂ 表面, 制得甲醇燃料电池的阳极催化剂 Pt/CeO₂-R. 通过结构与形貌表征, 结果表明, Pt/CeO₂-R 中 CeO₂ 的暴露晶面为 (111) 和 (002) 晶面, 改变了 Pt 周围的电子结构, 进而降低了 Pt-CO_{ads} 的键能, 释放出更多的活性位. 另外, Pt 纳米颗粒在 CeO₂-R 表面分散更均匀. 利用电化学工作站测试阳极催化剂 Pt/CeO₂-R 在酸性溶液中的电化学性能, 证明 Pt/CeO₂-R 催化剂的甲醇电氧化性能与抗 CO 毒害能力较颗粒状 CeO₂ 负载 Pt 催化剂 (Pt/CeO₂-P) 都有很大的提高, 证明 CeO₂-R 作为 Pt 纳米颗粒的载体用于直接甲醇燃料电池的阳极反应具有发展潜力.

关键词: 棒状 CeO₂; 甲醇氧化; 循环伏安法; Pt 纳米颗粒

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

当今社会, 能源短缺与环境污染日益加剧, 发展清洁、高效、可持续的新能源成为全世界共同关注的焦点. 为了获得稳定持久的能源供应和保护生态环境, 新能源的研发受到普遍重视, 而燃料电池正是缓解能源危机的一种可行方案.

直接甲醇燃料电池是指以甲醇溶液为燃料, 以空气或氧气为氧化剂, 将化学能直接转化为电能的一种发电装置, 产物为 CO₂ 和水. 甲醇是分子量最小的醇, 反应活性较高, 原料丰富, 价格低廉, 并且便于运输. 直接甲醇燃料电池的工作温度低, 能量转化率高, 在一定程度上降低了对石油和煤炭资源的依赖, 促进了清洁能源的多元化^[1], 在便携式电子产品和轻型电动车等领域拥有广阔的应用前景^[2-4]. 直接甲醇燃料电池有以下两个缺点: 一方面甲醇氧化反应的中间产物 CO 物种 (-CH₃O、-CH₂O、-CHO 和 -CO) 会毒害电极, 另一方面甲醇通过质子交换膜渗透到阴极, 产生混合电位, 会降低电池的开路电压及电池效率. 为了解决电极中毒问题, 研究者在催化剂中引入了其它金属或金属氧化物. 引入辅助元素不但能提高催化剂的活性, 还能提高催化剂的稳定性. PtRu^[5-6] 是目前研究最多的催化剂体系, 也是目前商业催化剂采用的体系. 为了进一步降低催化剂的成本, 一些研究人员将目光转移到一些非贵金属辅助元素 (如 PtNi^[7-8]、Pt-

Co^[9-11] 和 PtSn^[12-13]), 以及金属氧化物 (如 Pt/TiO₂^[14-15]、Pt/MnO₂^[16]). 与金属氧化物促进甲醇电氧化是基于协同效应: 一方面金属氧化物的加入, 改变了周围的电子密度, 弱化了 CO_{ads} 在上的吸附力, 释放出更多的活性位; 另一方面, 由于双金属机制, 金属氧化物吸附的 OH_{ads} 氧化了 CO_{ads}, 提高了电化学反应活性.

金属氧化物中, CeO₂ 因其优越的氧化还原性能、储氧功能以及对金属的高分散度备受关注. CeO₂ 在酸性溶液中的溶解度小, 使其成为贵金属的理想替代物. 在中掺入 CeO₂ 不仅可以降低 Pt 的负载量, 还可以增强甲醇的电氧化活性以及抗 CO 中毒能力^[16]. 近年来, 研究者将 CeO₂ 应用于直接甲醇燃料电池的阳极催化剂中, 取得了很好的效果. Sun 等^[17] 报道 Pt/Fe₃O₄-CeO₂ 催化剂能改善甲醇电氧化活性和稳定性. Guo 等^[18] 用反胶术法制备了 Pt/CeO₂-MWCNTs, 该催化剂在直接甲醇燃料电池阳极反应中呈现出很高的催化活性与抗 CO 中毒的能力. Lin 等^[19] 通过一锅法将 CeO₂ 掺入 Pt/C 催化剂中并将其归属为一种优越的电化学阳极材料. 由于 CeO₂ 的形貌对其活性有很大的影响, 研究者对于 CeO₂ 的形貌进行了各种研究. Mai 等^[20] 选择性的制备了多面体状、棒状与立方体状的纳米

收稿日期: 2015-04-08; 修回日期: 2015-04-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (NO. 21103205) 和中国科学院"西部之光"项目 (2013 年) 资助.

作者简介: 任红艳 (1986-), 女, 硕士, 从事燃料电池催化剂的研究.

* 通讯联系人, Tel: 0931-4968308, 4968082; E-mail: xushan@licp.cas.cn, xlwang@licp.cas.cn.

CeO₂, 并证明了在 400 °C 下其立方体状产物具有最优越的储放氧能力. 贾昆明等^[21]采用水热合成法制备出 Au/CeO₂ 催化剂, 考察了催化剂载体的不同形貌对 CO 催化氧化反应活性的影响, 并证明棒状和多面体氧化铈作为载体时的催化剂活性比立方体作为载体时的活性高.

我们通过水热还原法将 Pt 纳米颗粒沉积于 CeO₂-R 表面, 得到与 CeO₂ 的复合物 (Pt/CeO₂-R), 通过实验证明, 制得的催化剂与 Pt/CeO₂-P 相比, 具有更高的电化学活性、稳定性以及抗 CO 中毒能力.

1 实验部分

1.1 Pt/CeO₂-R 催化剂的合成

称取 0.868 g 硝酸铈, 在聚四氟乙烯反应釜加入 5 mL 水溶解, 不断搅拌, 依次加入 11.78 g 氢氧化钾、35 mL 水, 继续搅拌直至形成乳白色悬浊液. 将所得混合物转入不锈钢高压釜, 放入烘箱, 100 °C 下反应 24 h. 经过过滤, 洗涤, 烘干得到淡黄色 CeO₂.

取 30 mg CeO₂, 30 mL 乙二醇, 10 mL K₂PtCl₆ (0.01 mol/L) 溶液, 将 3 者在不断搅拌的条件下混合于 100 mL 的烧杯中, 用 KOH (2 mol/L) 的乙二醇溶液调节 pH 值至 8~9, 超声 30 min, 继续搅拌 5 h, 转入聚四氟乙烯高压反应釜, 置于 150 °C 的烘箱中反应 5 h. 经抽滤, 洗涤, 干燥得到 Pt/CeO₂-R 催化剂.

1.2 表征与测试

1.2.1 表征手段 使用型号为 X'Pert PRO 的 X

射线衍射分析仪, 以 CuK_α 为 X 射线源, 在 40 kV 与 40 mA 条件下对样品进行表征. 样品的角度扫描范围是 10°~80°, 扫描速度为 10°/min, 扫描梯度为 0.03°. 表征样品形貌的透射电子显微镜的型号为 JEM-1200EX. 测定催化剂中各金属含量的原子吸收仪型号为 analyticjena contr AA 700.

1.2.2 电化学测试 所采用的电化学工作站型号为 μAutolab III. 样品的电化学特性用循环伏安法测量. 电化学测试采用三电极体系: 玻碳电极作工作电极, 铂丝电极作对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极. 工作电极的制备方法如下: 玻碳电极在使用前, 需要在麂皮上用 50 nm 的氧化铝抛光液抛光, 并分别用水和乙醇超声洗涤. 称取 5 mg 的样品超声 15 min 分散到 1 mL 无水乙醇中, 取 10 μL 滴涂到直径为 3 mm 的玻碳电极上. 然后取 3 μL 稀释的 Nafion 溶液滴涂到样品上固定. Nafion 溶液 Nafion 原溶液用十倍的无水乙醇稀释得到的. 电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 1.0 mol/L CH₃OH 混合溶液.

2 结果讨论

2.1 TEM 分析

使用透射电子显微镜表征了催化剂的结构与形貌, 如图 1 所示. 图中 (a) 是 CeO₂-R, 长度大约为 20~30 nm, 其高分辨显示在内嵌图中, 可以看出 CeO₂-R 的晶格间距是 0.31 nm, 主要暴露面是 (111) 面. (b) 是 Pt/CeO₂-R 的高分辨, 可以看出, Pt 在样品中主要是以 (111) 晶面存在的, 是面心立

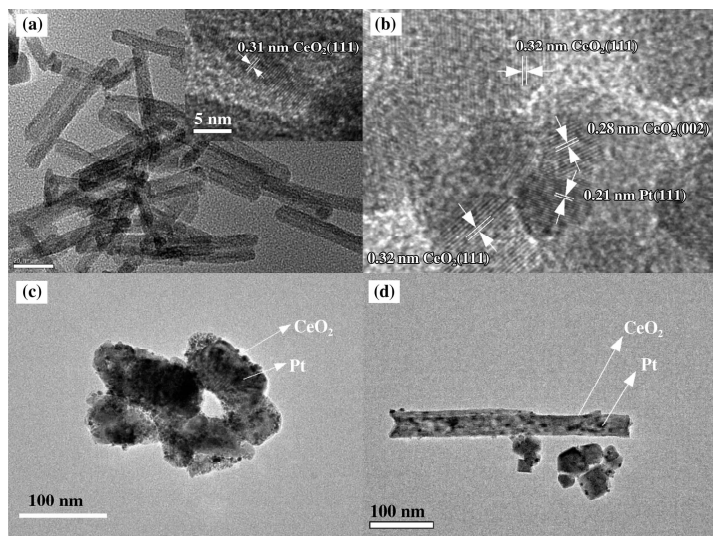


图 1 TEM 图

Fig. 1 TEM images of (a) CeO₂-R (inset is the high resolution of CeO₂-R), (b) high resolution of Pt/CeO₂-R, (c) Pt/CeO₂-P, (d) Pt/CeO₂-R

方结构，而晶面间距由原来的 0.31 nm 的(111)晶面变为 0.32 nm 的(111)面，晶面间距的增大，表明 Ce₂O₃ 组分增多，催化剂更活泼，且 CeO₂(002)晶面也暴露出来了，表明 Pt 与 CeO₂-R 的接触，使得 CeO₂-R 的结构发生改变。(c)中可以看出，负载于 CeO₂-P 上的 Pt 纳米颗粒较大，发生了团聚。(d)中可以观察到 Pt 纳米颗粒均匀的分散到了 CeO₂-R 的表面，并且 Pt 的粒径较小。由于 Pt 的团聚将直接导致能够参加反应的原子数减少，进而导致电化学活性面积的降低。这说明 CeO₂-R 比 CeO₂-P 更适合做 Pt 催化剂的载体。

2.2 XRD 谱图分析

图 2 为所得催化剂与对比样的 XRD 谱图。从图中可以观察到 Pt 与 CeO₂ 两相的存在，衍射峰出现在 40.1°、46.6°、68.1°和 81.8°，分别对应于 Pt (111)、(200)、(220)和(311)晶面，可以确定 Pt 的晶体结构为面心立方结构。Pt 在两样品中的衍射峰位置无变化，但是 Pt/CeO₂-R 的 Pt(111)衍射峰有明显的展宽，由此我们可以推测 CeO₂-R 做载体对于 Pt 的晶型没有影响，但可以降低 Pt 纳米颗粒的团聚，减小 Pt 颗粒的粒径。衍射角度为

28.7°、33.2°、47.5°、56.4°、59.2°、69.6°、76.8°和 78.9°的衍射峰分别对应于 CeO₂(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面，与纯 CeO₂ 的衍射峰位置一致，表明 CeO₂ 仍然保持原有的萤石结构。

2.3 电化学性质

2.3.1 活性面积 电化学活性面积可以由样品在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中测得的循环伏安曲线中的脱氢峰在扣除双电层以后的面积计算得来。计算公式为：

$$SECSA = Q_H / (210 \times W)$$

其中 SECSA 的单位是 m² g^{-1Pt}，W(μg)代表玻碳电极上的质量，Q_H(μC)是氢脱附的电量，210(μC cm⁻²)代表在干净的铂表面氧化单层的所需要的电量。

$$Q_H = S / v$$

这里 S 代表脱氢峰的积分面积，v 代表扫速。
图 3 显示的是样品的电化学活性面积。Pt/CeO₂-R 和 Pt/CeO₂-P 的电化学活性面积分别是 41.5 m² g^{-1Pt} 和 10.4 m² g^{-1Pt}，可以看出 Pt/CeO₂-R 的电化学活性面积远远高于 Pt/CeO₂-P，这是因为前者 Pt 纳米颗粒的粒径较小，与 TEM 所得结果一致。

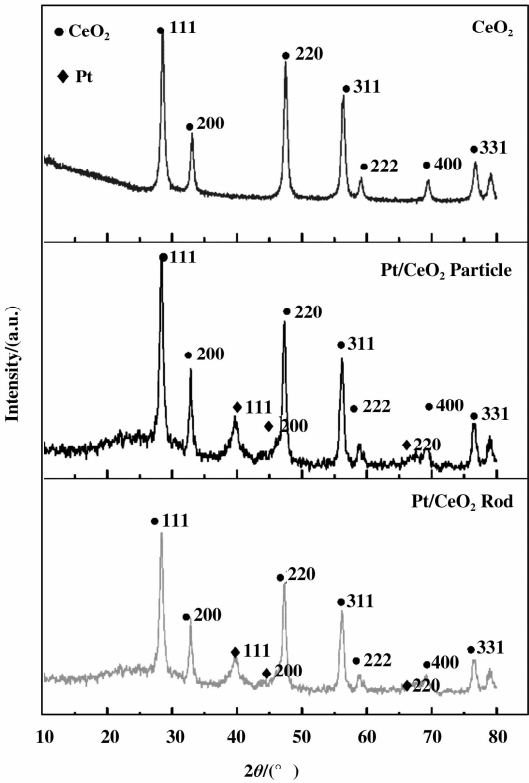


图 2 Pt/CeO₂-R、Pt/CeO₂-P 和 CeO₂-R 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of Pt/CeO₂-R, Pt/CeO₂-P and CeO₂-R

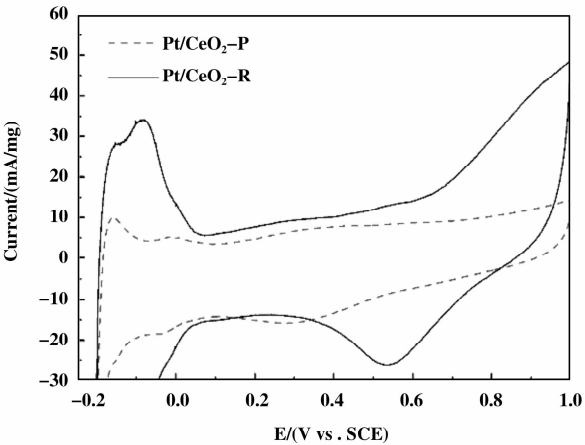


图 3 Pt/CeO₂-R 和 Pt/CeO₂-P 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中以 50 mV/s 扫描的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammetry (CV) curves of the Pt/CeO₂-R and Pt/CeO₂-P catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄ aqueous solution with a scan rate of 50 mV/s

2.3.2 比活性 图 4 是样品在 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 1.0 mol/L CH₃OH 溶液中测得的循环伏安曲线，分别是电化学活性面积和质量归一化后得到的图形，这两个图反映的分别是样品的面积比活性和质

量比活性. 图4a中 Pt/CeO₂-R 和 Pt/CeO₂-P 面积比活性分别是 2.3 和 1.6 mA/cm². 图4b中 Pt/CeO₂-R 和 Pt/CeO₂-P 的质量比活性分别是 850 和 145 mA/mg. 比活性越大, 甲醇电氧化反应速度越快, 对应的样品的电催化活性越高. 因此, 两图都

说明 Pt/CeO₂-R 的电催化活性明显高于 Pt/CeO₂-P. 这是由于 CeO₂-R 与 Pt 纳米粒子的充分接触, 使得 CeO₂-R 的暴露晶面变为更有活性的晶面, 更进一步说明 CeO₂-R 是一种优良的电化学催化剂载体.

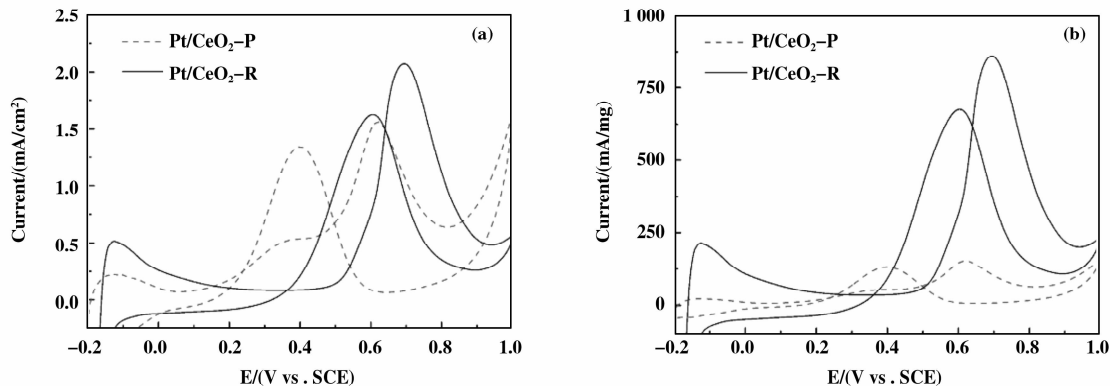


图4 Pt/CeO₂-R 和 Pt/CeO₂-P 在 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L CH₃OH 溶液中以 50 mV/s 扫描的循环伏安曲线

Fig. 4 Voltammetry curves for Pt/CeO₂-R and Pt/CeO₂-P catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L CH₃OH solution with a scan rate of 50 mV/s

2.3.3 CO 溶出 由于 CO 物种是甲醇电氧化过程的主要中间产物, 因此对 CO 的脱附能力也是判断催化剂优劣的一个重要指标. CO 溶出测试是在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1.0 mol/L CH₃OH 溶液中进行的, 测试结果如图 5 所示. 从图中观察到 Pt/CeO₂-R 和 Pt/CeO₂-P 的溶出电位分别是 0.5 V 和 0.6 V. Pt/CeO₂-R 的溶出电位较低, 说明在较低电位下 CO 物种就能从催化剂上脱附出来, 释放出更多的活性位

来参与电催化反应, 因此 CeO₂-R 取代 CeO₂-P 作为催化剂的载体能够改善催化剂的性能. 另外, Pt/CeO₂-R 的峰电流密度 (198 mA/mg) 高于 Pt/CeO₂-P (102 mA/mg), 表明 Pt/CeO₂-R 对 CO 有更强的脱附能力, 反映了 Pt/CeO₂-R 的电化学活性是优于 Pt/CeO₂-P 的.

2.3.4 稳定性 所制催化剂的稳定性是用计时电流法在 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1.0 mol/L CH₃OH 溶液中测试的, 结果显示在图 6 中. 从图中可以看出, 两样品的电流在前 500 s 内都急剧下降, 表明催化剂的活性迅速降低, 这一般被认为是催化剂被毒化

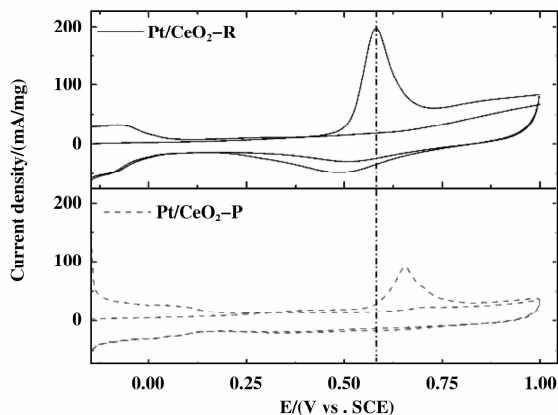


图5 Pt/CeO₂-R 和 Pt/CeO₂-P 在 0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L CH₃OH 溶液中以 50 mV/s 扫描的 CO 溶出曲线

Fig. 5 CO-stripping voltammetry for Pt/CeO₂-R and Pt/CeO₂-P catalysts at 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1.0 mol/L CH₃OH solution with a scan rate of 50 mV/s

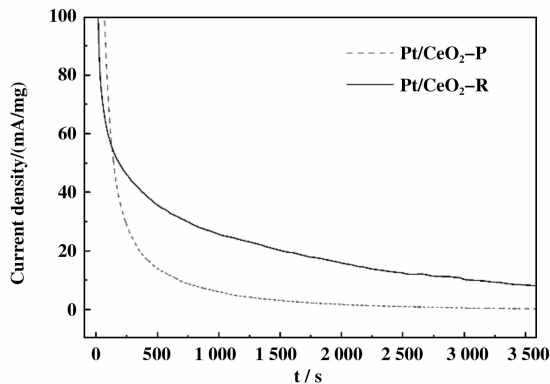
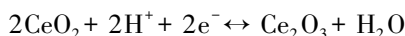
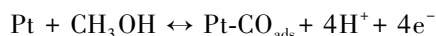


图6 Pt/CeO₂ 和 Pt/CeO₂-P 在中的电流-时间曲线

Fig. 6 Current-time plots of the Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂-P catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1.0 mol/L CH₃OH solution.

的缘故. 500 s 后基本达到稳定状态, Pt/CeO₂-R 的电流一直高于 Pt/CeO₂-P, 说明 Pt/CeO₂-R 具有更好的稳定性和更优越的抗 CO 中毒能力, 适合长时间的使用. 因此 CeO₂-R 作为直接甲醇燃料电池阳极催化剂的载体是具有广泛应用前景的, 有助于实现直接甲醇燃料电池的商业化.

2.3.5 反应机制 通常用协同效应来解释 CeO₂-R 对 Pt 催化剂的促进效应: 一方面由于 Pt 负载于 CeO₂-R 上, Pt 与 CeO₂-R 的充分接触改变了 Pt 的电子结构, 使得 Pt-CO_{ads} 的键能降低, CO 更易脱附出来. 另一方面, CeO₂ 能够提供氧原子, 促进所吸附的 CO 物种的氧化^[21], 从而达到去除 CO 物种的目的, 反应机制可以通过以下过程解释:



通过 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 对的氧化还原反应, CO 物种可以迅速脱离 Pt 纳米颗粒的表面, 释放出更多的 Pt 空位, 增加了电催化反应的活性位, 从而提高了甲醇电氧化的催化活性, 使得催化剂的稳定性也有所提高.

3 结论

通过水热法将 Pt 纳米颗粒负载于 CeO₂-R 上, 制备出 Pt/CeO₂-R 催化剂. 采用多种手段对进行表征和分析, 得出以下结论: Pt 纳米颗粒均匀的分散于 CeO₂-R 表面, CeO₂-R 与 Pt 纳米粒子的充分接触, 使得 CeO₂ 的暴露晶面变为更有活性的晶面. 电化学测试表明, 在较低电位下 CO 物种就能从 Pt/CeO₂-R 催化剂上脱附出来, 释放出更多的活性位, 表现出优越的甲醇电氧化性能与抗 CO 中毒能力. 通过计时电流法测试表明, 在 3 600 s 后 Pt/CeO₂-R 催化剂仍具有较高的催化活性, 更适合长时间使用. 因此 CeO₂-R 作为 Pt 纳米颗粒的载体, 用于直接甲醇燃料电池阳极反应具有广泛的应用前景.

参考文献:

- [1] Wu Wei (吴伟). Master dissertation of nanjing university of aeronautics and astronautics(南京航空航天大学硕士论文)[D]. 2007.
- [2] a. Chang H, Kim J R, Cho J H, *et al.* Materials and processes for small fuel cells[J]. *Sol Sta Ion*, 2002, **148** (3/4): 601-606.
b. Kong X Q, Tang X J, Xu S, Wang X L. Preparation

of CuO-ZnO/Al₂O₃ by sol-gel autocombustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 159-165.

c. Zhang Y J, Deng J L, Zhang S J, *et al.* Investigation on CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 235-241.

- [3] a. Yi Bao-lian(衣宝廉). Fuel cell: fundamental, technology and prospect. (燃料电池的原理、技术状态与展望)[J]. *Chin Batt Ind*(电池工业), 2003, **8**(1): 16-22.

b. Wang Y, Liao W P, Suo Z H. Methanol electrocatalytic oxidation performance of carbon black-supported Pt-Fe bimetallic catalyst[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 356-361.

- [4] Wang Guo-xiong(汪国雄), Sun Gong-quan(孙公权), Xin Qin(辛勤), *et al.* Direct methanol fuel cell(直接甲醇燃料电池)[J]. *Physics* (物理), 2004, **33**(3): 165-169.

- [5] Aricò A S, Baglio V, Di B A, *et al.* Analysis of the high-temperature methanol oxidation behaviour at carbon-supported Pt-Ru catalysts[J]. *J Electr Chem*, 2003, **557**: 167-176.

- [6] Deivaraj T C, Lee J Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications- a comparative study[J]. *J Pow Sour*, 2005, **142** (1/2): 43-49.

- [7] Matanović I, Garzon F H, Henson N J, *et al.* Theoretical study of electrochemical processes on Pt-Ni alloys[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(21): 10640-10650.

- [8] Deivaraj T C, Chen W, Lee J Y, *et al.* Preparation of Pt-Ni nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol[J]. *J Mater Chem*, 2003, **13**(10): 2555-2560.

- [9] Liu L, Pippel E, Schol R, *et al.* Nanoporous Pt Co alloy nanowires: fabrication, characterization, and electrocatalytic properties[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**(12): 4352-4358.

- [10] Bertin E, Garbarino S, Ponrouch A, *et al.* Synthesis and characterization of PtCo nanowires for the electro-oxidation of methanol[J]. *J Pow Sour*, 2012, **206**: 20-28.

- [11] Qiu H, Zou F. Nanoporous PtCo surface alloy architecture with enhanced properties for methanol electrooxidation[J]. *Acs Appl Mater & Inter*, 2012, **4**(3): 1404-1410.

- [12] Melke J, Schoekel A, Dixon D C, *et al.* Ethanol oxidation on carbon-supported Pt, PtRu, and PtSn catalysts studied by operando X-ray absorption spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(13): 5914-5925.

- [13] Massong H, Wang H S, Samjeske G, *et al.* The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt (111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO [J]. *Electrochim Acta*, 2000, **46**(5): 701–707.
- [14] Gojkovic S L, Babic B M, Radmilovic V R, *et al.* Nb-doped TiO₂ as a support of Pt and Pt-Ru anode catalyst for PEMFCs [J]. *J Electro Chem*, 2010, **639** (1/2): 161–166.
- [15] Yoo S J, Lee K S, Cho Y H, *et al.* Electrocatalytic Properties of TiO₂-embedded Pt nanoparticles in oxidation of methanol: particle size effect and proton spillover effect [J]. *Electrocatal*, 2011, **2**(4): 297–306.
- [16] a. Xie J, Li X, Yu Z, *et al.* Synthesis and study of lambda-MnO₂ supported Pt nanocatalyst for methanol electro-oxidation [J]. *Rare Metals*, 2010, **29**(2): 187–192.
b. Wei R C, Chen H L, Zhang X M. Treatment of glyphosate wastewater containing high concentration formaldehyde by the catalytic wet air oxidation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 323–332.
c. Li H J, Jiang X Y, Zhang X M. Non-thermal-plasma combined with selective catalytic reaction of NO by CH₄ over CuO/CeO₂/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 157–164.
d. Lin J M, Fu M L, Zhu W B, *et al.* An investigation of surface reactive species on MnO_{x(0.4)}-CeO₂ catalyst towards soot oxidation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 165–173.
- [17] Sun H, You J, Yang M, *et al.* Synthesis of Pt/Fe₃O₄-CeO₂ catalyst with improved electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *J Power Sour*, 2012, **205**: 231–234.
- [18] a. Guo D J, Cui S K, Sun H, *et al.* Preparation of Pt-CeO₂/MWNT nano-composites by reverse micellar method for methanol oxidation [J]. *J Nanopar Res*, 2009, **11**(3): 707–712.
b. Liu H Y, Fei Z Y, Dai Y, *et al.* Structure characterization and catalytic performance of high surface area Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts in HCl oxidation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 329–335.
- [19] Lin R, Cao C, Zhang H, *et al.* Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2012, **37**(5): 4648–4656.
- [20] Mai H X, Sun L D, Zhang Y W, *et al.* Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(51): 24380–24385.
- [21] Jia Kun-ming (贾昆明), Zhang Hui-li (张慧丽), Li Wen-cui (李文翠). Effect of the morphology of the ceria support on the activity of Au/CeO₂ catalysts for CO oxidation (氧化铈形貌对 Au/CeO₂ 催化剂催化氧化 CO 反应活性的影响) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2008, **29**(11): 1089–1092.
- [22] Zhu Fu-yun (朱富云), Shao Zhi-gang (赵志刚), Ni Hong-jun (倪红军), *et al.* IR of Pt and PtRu catalysts for methanol oxidation reaction (Pt 与 PtRu 催化剂上甲醇氧化反应的红外光谱) [J]. *Pow Supp Technol* (电源技术), 2007, **131**(9): 709–712.

Rod-like Ceria Supported Pt as Catalysts for Methanol Oxidation

REN Hong-yan^{1,2}, LIU Zheng-juan¹, XU Shan^{1*}, WANG Xiao-lai^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The rod-like CeO₂ prepared by hydrothermal method was employed as a support for Pt nanoparticles to produce Pt/CeO₂-R catalysts for methanol oxidation. Through the structural and morphological characterizations by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), the exposed crystal of CeO₂-R was observed to be (111) and (002) plane, which changed the electronic structure around Pt and weakened the bond energy of Pt-CO_{ads}. In addition, Pt nanoparticles dispersed more evenly on the surface of CeO₂-R. The electrochemical properties were performed in acid solution, using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The results showed that the Pt/CeO₂-R catalysts exhibited excellent methanol electro-oxidation performance and super CO tolerance properties. Rod-like CeO₂ have been proved to be an attractive support for Pt nanoparticles for methanol oxidation.

Key words: rod-like CeO₂; methanol oxidation; cyclic voltammetry; Pt nanoparticles