

2008-11-28

CeO₂/Pt Composite Electrodes and Their Catalytic Performance

Ying FU

Zi-dong WEI

Yong-chao FENG

Xin-li MA

Ming-jia LIAO

Chao LIAO

Jie ZHANG

See next page for additional authors

Recommended Citation

Ying FU, Zi-dong WEI, Yong-chao FENG, Xin-li MA, Ming-jia LIAO, Chao LIAO, Jie ZHANG, Huan ZHANG. CeO₂/Pt Composite Electrodes and Their Catalytic Performance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 407-410.

DOI: 10.61558/2993-074X.1931

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

CeO₂/Pt Composite Electrodes and Their Catalytic Performance

Authors

Ying FU, Zi-dong WEI, Yong-chao FENG, Xin-li MA, Ming-jia LIAO, Chao LIAO, Jie ZHANG, and Huan ZHANG

Corresponding Author(s)

Zi-dong WEI(zdwei@cqu.edu.cn)

文章编号: 1006-3471(2008)04-0407-04

CeO₂/Pt 复合电极及其电催化特性

符颖^{1,2}, 魏子栋^{1,2,3*}, 冯永超², 马兴立²,
廖明佳², 廖超², 张捷³, 张环³(重庆大学 1 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室;
2 化学化工学院; 3 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 应用恒电位沉积 (psd) 和电位脉冲沉积 (ppd) 法在 Pt 基底制备 CeO₂/Pt 复合电极, 用能量色散 X 射线光谱 (EDX) 和 X 射线衍射 (XRD) 检测 CeO₂ 纳米粒子的成分和结构, 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察样品形貌. 结果表明: CeO₂ 颗粒细小、致密. 在 KOH 溶液中, CeO₂/Pt 对甲醇氧化和氧还原有电催化作用; 若在稀硫酸中溶除 CeO₂/Pt 电极 (ppd) 的部分 CeO₂, 则电极的电催化作用进一步增强.

关键词: 二氧化铈; 电沉积; 甲醇氧化; 氧还原; 铂

中图分类号: O643.361

文献标识码: A

氧化铈具有较高的储氧 (OSC) 释氧能力、较强的氧化还原性能, 常用于汽车尾气净化以及固体氧化物燃料电池的助催化剂^[1-3]. CeO₂ 或含 Ce 的氧化物对乙醇的氧化及氧的还原均有一定电催化作用^[4-5]. 目前 CeO₂ 超细颗粒主要制备方法有溶胶凝胶、共沉淀和水热等. 但存在某些不足, 如溶胶凝胶法成本高、时间长, 沉淀法于其制备过程, 会导致颗粒团聚, 水热法对设备要求苛刻^[6]等. 电化学沉积法是制备纳米颗粒、纳米线的常用方法, 制备过程不需要高温焙烧, 避免了颗粒团聚^[7]. 本文应用恒电位沉积 (psd) 和电位脉冲沉积 (ppd) 法在 Pt 基底上制备 CeO₂/Pt 复合电极, 并比较了 CeO₂/Pt 电极 (psd) 和 CeO₂/Pt 电极 (ppd) 对甲醇氧化和氧还原的电催化能力.

1 实验

以抛光 Pt 片作基底 (工作电极, 面积 10 mm × 10 mm), 铂丝为对电极, 在硝酸铈和硝酸铵电解液中 (pH 5~6), 分别由恒电位 (psd) 和电位脉冲 (ppd) 法电沉积 CeO₂ 制备 CeO₂/Pt 电极. 使用 CHI 660B 电化学工作站 (上海辰华) 测定上述电极电化学性能, 参比电极 Hg/HgO. X 射线衍射仪

(XRD-D/MAX2200) 表征 CeO₂/Pt 物相, 场发射扫描电镜 (FESEM-FEINova 400 nova) 观察其形貌.

2 结果与讨论

2.1 电极表征

图 1 是 1.2 V 下经历 85 s 电沉积的 CeO₂/Pt 电极 (psd) 的 EDX 谱图. 如图所示, 除了出现微弱的 S 杂质峰外, 各强谱峰分别表征于 Ce, O, Pt 的元素峰. 图 2 是 CeO₂/Pt (psd) (a) 和 CeO₂/Pt (ppd) (b) 的 XRD 谱图, 实验条件分别为: (psd) 在 1.2 V

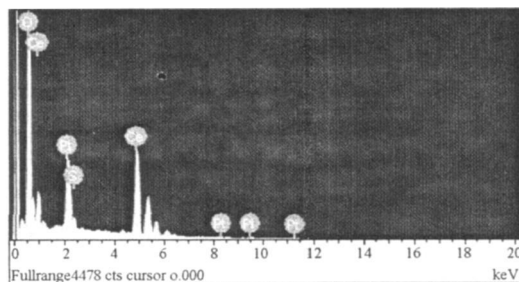


图 1 CeO₂/Pt 电极 (psd) EDX 谱图

Fig 1 EDX spectrum of the CeO₂/Pt (psd) electrodes prepared at 1.2 V for 85 s

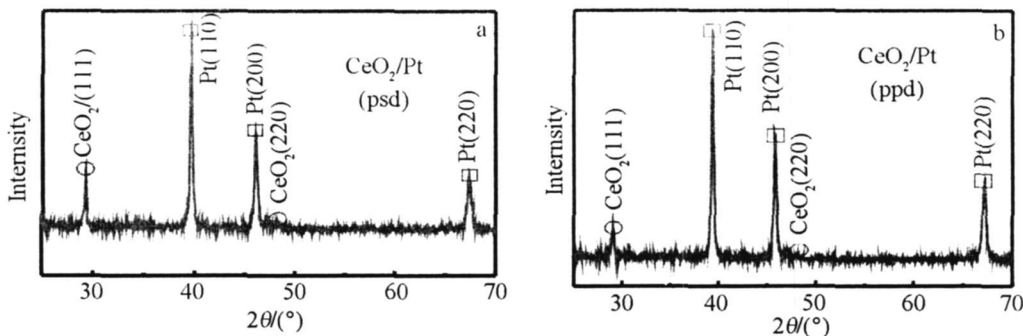


图 2 CeO₂/Pt (psd) (a)和 ppd-CeO₂/Pt (ppd) (b)XRD谱图

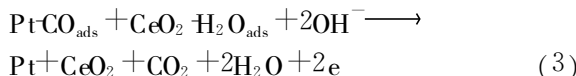
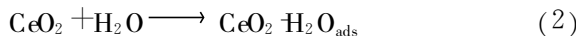
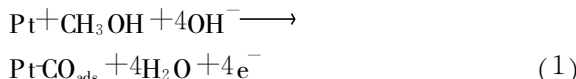
Fig 2 XRD spectra of the CeO₂/Pt (psd) (a) and CeO₂/Pt (ppd) (b) electrode prepared at 1.2 V for 85 s

下持续电沉积 85 s (ppd)在 1.8 V持续电沉积 8 ms再于 0.5 V下持续 20 ms 交替时间为 130 ms 图中于 28.5°和 46°处显示的衍射峰依次表征 CeO₂的 (111)和 (220)晶面.据 Scherrer公式,算得 (psd)和 (ppd)的 CeO₂纳米粒子粒径各约为 30 nm 和 21 nm.

2.2 甲醇电催化氧化

图 3是在 1.2 V下经不同时间电沉积的 CeO₂/Pt电极在 1 mol/L KOH 溶液中的甲醇氧化曲线和在 2 mA/cm²恒电流下的计时电位曲线.由图 3可见,对电沉积时间为 85 s的 CeO₂/Pt电极,其甲醇氧化起峰早,电流大;电沉积时间太短或太长,该电极的活性都不理想.原因可能是:Pt为甲醇脱氢的电催化活性位,而 CeO₂的富氧物种 (H₂O_{ads})起着清除甲醇氧化中间毒性物 CO的作

用,其电极反应类似于 PtRu的双功能机理^[8],设想如下:



诚然,倘如 CeO₂电沉积量偏少,不足以提供足够的活性氧化 CO_{ads},而沉积量过多,又将覆盖 Pt的活性位,降低脱氢效率.因此,CeO₂在 Pt表面的覆盖度及均匀分散性对甲醇氧化有着至关重要的作用.

图 4为上述 CeO₂/Pt (psd)和 CeO₂/Pt (ppd)的 SEM 照片.无论是 psd方法还是 ppd方法制备的 CeO₂纳米粒子,CeO₂层都显得致密,这不利于甲

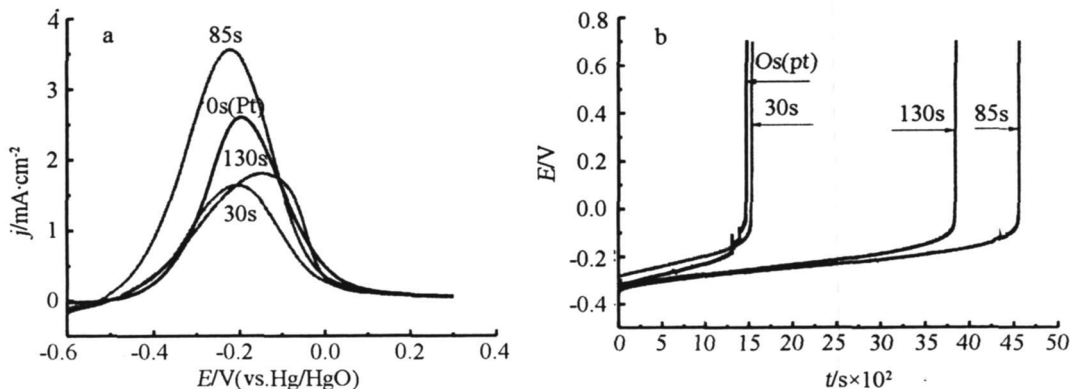


图 3 于 1.2V下电沉积的 CeO₂/Pt电极 (psd)在 1 mol/L KOH和 1 mol/L甲醇溶液中的线性扫描曲线 (a)和计时电位曲线 (b)

Fig 3 Cyclic voltammetry curves (a) and chronopotentiometric curves (b) of methanol oxidation in the solution containing 1.0 mol·L⁻¹ methanol + 1.0 mol·L⁻¹ KOH CeO₂/Pt (psd) on electrodes prepared at 1.2 V for 0 s 30 s 85 s and 130 s

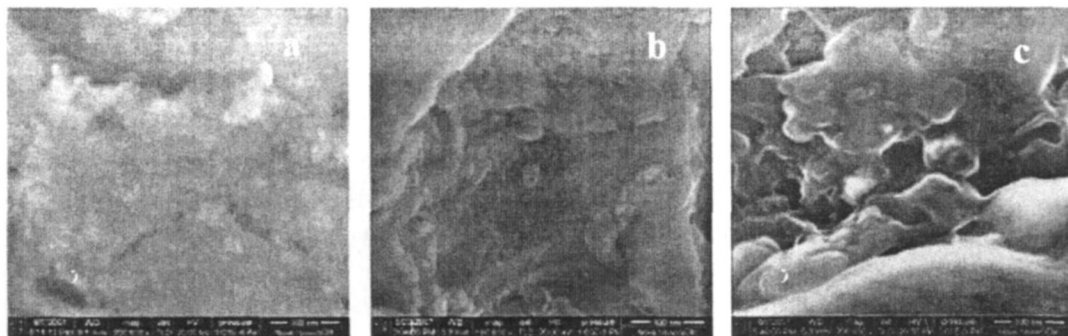


图 4 CeO_2/Pt (psd) (a) 和 CeO_2/Pt (ppd) (b) 的 SEM 及 CeO_2/Pt (ppd) 经稀硫酸部分溶解 CeO_2 后 (c) 的 SEM

Fig 4 SEM images of the CeO_2/Pt (psd) (a) CeO_2/Pt (ppd) (b) electrodes and the CeO_2/Pt (ppd) after part dissolution of CeO_2 in a dilute H_2SO_4

醇氧化. 图 4c 是将 4b 置于稀硫酸中在 -0.2 V 电位下溶解 500 s 后的扫描电镜图. 从中看出, 溶解后, 电极表面变得疏松.

图 5 给出碱性溶液于甲醇在上述 3 种 CeO_2/Pt 电极 (见图 4) 及 Pt 电极上氧化的线性扫描曲线. 从图 5 看出, Pt 电极中引入 CeO_2 , 对甲醇电催化氧化确有促进作用, 而当致密 CeO_2 层部分溶解后, 该电极对甲醇电催化氧化还可进一步增强.

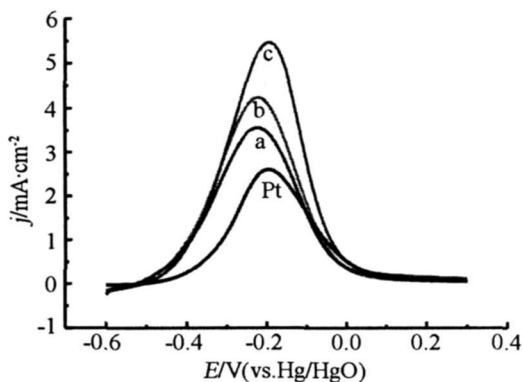


图 5 CeO_2/Pt 和 Pt 电极在 1 mol/L KOH 和 1 mol/L 甲醇溶液中的线性伏安扫描曲线

CeO_2/Pt a) psd b) ppd c) 经稀硫酸部分溶解 CeO_2 后的 (ppd)

Fig 5 LSV curves of CeO_2/Pt and Pt electrodes in 1 mol/L methanol in 1 mol/L KOH solution a) psd, b) ppd, c) after part dissolution of CeO_2 in a dilute H_2SO_4 of the CeO_2/Pt (ppd)

Pt 电极和 Pt 电极上的电催化还原线性伏安扫描曲线. 据图, 于 Pt 电极引入 CeO_2 也同样对氧电催化还原有促进作用, 部分 CeO_2 溶解后, 也可进一步增强在电极上的还原作用. 可见 CeO_2 存在, 亦可增加电极的储氧能力, 这对溶解氧能力差的水溶液尤为重要. 但应指出, 由于致密 CeO_2 层会堵塞氧气从溶液本体向电极表面输送, 这就是为什么需要将致密的 CeO_2 部分溶解, 以便进一步增强该电极电催化活性 (包括甲醇氧化和氧还原) 的原因.

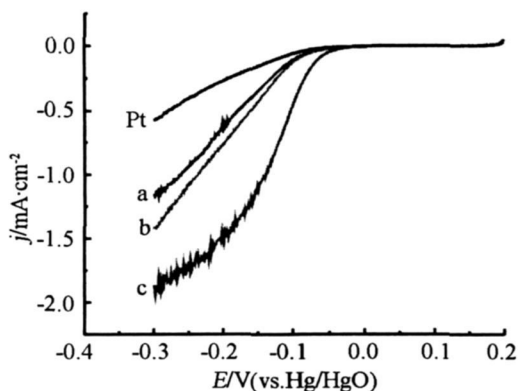


图 6 CeO_2/Pt 和 Pt 电极在 1 mol/L KOH 溶液中电催化还原氧的线性伏安扫描曲线

a) psd b) ppd c) 经稀硫酸部分溶解 CeO_2 之后 (ppd)

Fig 6 LSV curves of oxygen electro reduction catalyzed by CeO_2/Pt and Pt electrodes in 1 mol/L KOH solution a) psd b) ppd, c) after part dissolution of CeO_2 in a dilute H_2SO_4 of the CeO_2/Pt (ppd)

2.3 氧电催化还原

图 6 是碱性溶液中氧在上述 a, b, c 3 种 $\text{CeO}_2/$

3 结 论

CeO_2/Pt 复合电极对甲醇电催化氧化和氧电催化还原都有促进作用,电极的致密 CeO_2 层经部分溶解后,电催化作用进一步增强. CeO_2 在甲醇氧化和氧还原中的电催化增强作用源自 CeO_2 有富氧储氧的能力,并分别起着清除中间毒性物 CO 和收集富集氧气的作用;过度致密的 CeO_2 会削弱催化剂电催化作用,因而,不利于目标反应的进行.

参考文献 (References):

- [1] Daturi M, Finocchio E, Binet C, et al. Reduction of high surface area $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 9186-9194.
- [2] Bera P, Gayen A, Hegde M S, et al. Promoting effect of CeO_2 in combustion synthesized Pt/ CeO_2 catalyst for CO oxidation [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6122-6130.
- [3] Natile M M, G. lisenti A. $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ nanocomposite powders: synthesis, characterization and reactivity [J]. *Chem Mater* 2005, 17: 3403-3414.
- [4] Yu H B, Kim J H, Lee H I, et al. Development of nanophase $\text{CeO}_2\text{-Pt/C}$ cathode catalyst for direct methanol fuel cell [J]. *J Power Sources* 2005, 140: 59-65.
- [5] Xu C W, Rong Z, Shen P K, et al. Synergistic effect of CeO_2 modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation [J]. *Electrochim Acta* 2005, 51: 1031-1035.
- [6] Zhou K B, Yang Z Q, Yang S. Highly Reducible CeO_2 Nanotubes [J]. *Chem Mater* 2007, 19: 1215-1217.
- [7] Guillou N, Nistor L C, Fuess H, et al. Microstructural studies of nanocrystalline CeO_2 produced by gas condensation [J]. *Nanostruct Mater* 1997, 8: 545.
- [8] Li L L, Wei Z D, Qi X Q, et al. Chemical oscillation in electrochemical oxidation of methanol on Pt surface [J]. *Sci in China Ser B*, 2008, 51(4): 322-332.

CeO_2/Pt Composite Electrodes and Their Catalytic Performance

FU Ying^{1,2}, WEI Zidong^{1,2,3*}, FENG Yongchao², MA Xinli²,
LIAO Mingjia², LIAO Chao², ZHANG Jie³, ZHANG Huan³

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. School of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In this paper, the cerium oxide (CeO_2) nanoparticles were electrochemically deposited on a Pt electrode by potentiostatic deposition (psd) and potential pulse deposition (ppd) to form CeO_2/Pt composite electrodes CeO_2/Pt (psd) and CeO_2/Pt (ppd). The properties of the CeO_2 were characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the CeO_2 nanoparticles prepared by psd and ppd were homogeneous and dense. The methanol oxidation reaction (MOR) and oxygen reduction reaction (ORR) on the Pt electrode were enhanced with the introduction of CeO_2 into Pt. In addition, the catalytic capability of the CeO_2/Pt electrode can be further improved after dissolution of part of CeO_2 on the composite electrode in H_2SO_4 . The enhanced catalysis of CeO_2/Pt electrode was observed due to the oxygen storage capability of CeO_2 which helps to oxidize off CO in the MOR and to supply more oxygen to the electrode in the ORR.

Key words: CeO_2 ; pulse electrodeposition; methanol oxidation; oxygen reduction reaction; platinum