

DOI: 10.13208/j.electrochem.130418

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 110-115

Artical ID:1006-3471(2014)02-0110-06

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Pt/H-TiO<sub>2</sub> 催化剂制备及其甲醇电催化氧化性能

韩 金<sup>1</sup>, 周志有<sup>1\*</sup>, 汪 强<sup>1</sup>, 吕妙强<sup>1</sup>, 陈 驰<sup>1,2</sup>, 孙世刚<sup>1</sup>

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005; 2. 华东理工大学 化学工程国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 以四氯化钛为前驱体, 采用水热法合成二氧化钛纳米棒(TiO<sub>2</sub>, 白色), 在纯 H<sub>2</sub> 气氛, 将其 550 °C 热处理 2 h, 即得有氧缺陷和 Ti<sup>3+</sup> 填隙原子的二氧化钛纳米棒(H-TiO<sub>2</sub>, 灰黑色). 将 Pt 纳米粒子(~1.9 nm)负载于此两种二氧化钛纳米棒上, 制得 Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 催化剂. XRD 和 XPS 测试表明, 氢处理 TiO<sub>2</sub> 晶型没有变化, 仍属金红石型, 但增加了 Ti-OH 表面物种. 电化学测试表明, H-TiO<sub>2</sub> 载体能够增强氧在 Pt 表面的吸脱附能力, 从而提高其甲醇电催化氧化活性, Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极甲醇氧化峰电流密度为 Pt/TiO<sub>2</sub> 电极的 1.6 倍、Pt/C 电极的 2.1 倍.

**关键词:** 铂纳米粒子; TiO<sub>2</sub> 纳米棒; 氢处理; 甲醇电氧化; 氧缺陷; Ti<sup>3+</sup> 填隙原子

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

直接甲醇燃料电池(DMFC)能量密度大, 转化效率高, 启动快, 且易于小型化<sup>[1-3]</sup>, 在便携式移动电源领域有广阔的应用前景<sup>[4-7]</sup>. 燃料电池广泛使用铂基催化剂. 大量研究结果表明, 铂催化剂的甲醇氧化性能取决于铂纳米粒子大小<sup>[8]</sup>、形貌<sup>[9-10]</sup>、分散性以及铂催化剂载体<sup>[11-12]</sup>. 负载型铂催化剂在载体上的分散度对催化剂活性至关重要<sup>[13-14]</sup>. 传统铂催化剂炭黑载体有电化学惰性和较高的导电性等优点, 但炭黑表面与 Pt 纳米粒子的结合力较弱, 导致 Pt 纳米粒子易于在表面发生迁移、团聚, 甚至脱落. 近年, 非碳载体, 尤其惰性金属氧化物载体, 已有不少报道<sup>[15]</sup>, 如 Pt/TiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>、Pt/SnO<sub>2</sub><sup>[16]</sup> 和 Pt/CeO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>. 这些金属氧化物均可稳定铂纳米粒子的分散度, 防止其团聚.

TiO<sub>2</sub> 可在氢气气氛中于较高温度下被部分还原, 形成带氧缺陷的 TiO<sub>2-x</sub>, 还伴随着产生 Ti<sup>3+</sup> 填隙原子<sup>[18]</sup>, 从而增强导电性以及引起 TiO<sub>2</sub> 自身吸光度的变化, 增强可见光的吸收<sup>[19]</sup>. Chen 等<sup>[19]</sup>在 20 × 10<sup>5</sup> Pa 的氢气气氛下 200 °C 热处理 5 d 的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子, 其表面层可引入氧缺陷, 即得黑色 TiO<sub>2</sub>, 其带宽变窄, 增强可见光吸收, 大大提高了 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性. Wang 等<sup>[20]</sup>通过氢处理生长在导电玻璃上的金红石型 TiO<sub>2</sub> 纳米线阵列, 也得到黑色

TiO<sub>2</sub>, 显示了良好光解水效率. Naldoni 等<sup>[21]</sup>指出黑色 TiO<sub>2</sub> 有核壳形貌, 内核为锐钛矿晶型, 而表层即是原子比例失衡的结构; 其氧缺陷出现于本体锐钛矿晶型中, 原子比例失衡的表面纳米粒子几乎呈化学计量, 氧缺陷和表面原子比例失衡的协同作用导致了 TiO<sub>2</sub> 带宽变窄.

TiO<sub>2</sub> 作为燃料电池的电催化剂载体, 其导电性是首先必须解决的问题. 文献报道, 有两种方法可有效地提高 TiO<sub>2</sub> 的导电性: 引入合适的掺杂物质如(Nb<sup>5+</sup>)<sup>[22]</sup>或还原 TiO<sub>2</sub> 使其产生氧缺陷<sup>[23]</sup>. Park 等<sup>[24]</sup>通过氢处理 Nb 掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 作为聚合物电解质膜燃料电池催化剂的铂载体. Wang 等<sup>[25]</sup>也将掺杂 Nb 的 TiO<sub>2</sub> 进行了氢处理. 目前仍无将氢处理 TiO<sub>2</sub> 作为燃料电池有机小分子电催化氧化载体的研究.

本文制备了金红石型 TiO<sub>2</sub> 纳米棒(白色), 经高温氢处理可得带有氧缺陷的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒(H-TiO<sub>2</sub>, 灰黑色). 此两种 TiO<sub>2</sub> 载体负载铂纳米粒子, 可制得 Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 两种电催化剂, 并研究此两种电极氧吸附特性以及甲醇电催化氧化活性.

## 1 实 验

### 1.1 试剂与材料

四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>, AR), 浓盐酸 (HCl, 36% ~ 38%, AR), 氯铂酸 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR), 乙二醇 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, AR), 氢氧化钠 (NaOH, AR), 高氯酸 (HClO<sub>4</sub>, AR), 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH, AR), 氮气 (纯度 99.999%), Pt/C 催化剂 (20%, by mass). 配制溶液超纯水 (18.2 MΩ·cm).

## 1.2 金红石相 TiO<sub>2</sub> 纳米棒

据文献<sup>[26]</sup>, 将 30 mL 超纯水与 30 mL 浓盐酸混合, 缓慢滴加 3 mL 四氯化钛液体, 搅拌 1 h 得到无色透明的溶液. 将此溶液置入内嵌聚四氟乙烯的不锈钢反应釜, 180 °C 加热 8 ~ 12 h, 所得白色产物经超纯水离心洗涤数次, 60 °C 真空干燥箱干燥, 备用.

## 1.3 氢处理 TiO<sub>2</sub> 纳米棒

将 TiO<sub>2</sub> 置于石英管式炉, 通高纯氢气, 升温至 550 °C, 热处理 2 h, 冷却可得 H-TiO<sub>2</sub>.

## 1.4 Pt 纳米粒子、Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备

将 10 mL H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 乙二醇溶液 (19.3 mmol·L<sup>-1</sup>) 加入 10 mL NaOH 乙二醇溶液 (0.5 mol·L<sup>-1</sup>) 中, 搅拌 30 min, 140 °C 油浴加热 3 h, 空气冷却至室温 (继续搅拌). 用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 将溶液的 pH 调至 3 ~ 4, 离心分离, 超纯水离心洗涤 3 次, 将洗净的 Pt 纳米粒子分散在一定量的水中, 并加入一定量的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒, 经超声混均制得 Pt/TiO<sub>2</sub> 或 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 催化剂 (铂载量为 20 %).

## 1.5 催化剂的表征

使用 X 射线衍射仪 (Panalytical X'Pert Pro Super) 分析催化剂晶相结构, 衍射源 Cu K<sub>α</sub> 靶, 测试范围 10° ~ 90°, 步进扫描, 每步 0.6°, 步长 0.0167°, 每步停留时间 10 s, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA. 使用 X 射线光电子能谱仪 (Physical Electronics Quantum 2000) 测试催化剂表面元素状态, 单色 Al K<sub>α</sub> (1486.6 eV) 衍射源, 功率 23.2 W, 真空度大于 1.3332 × 10<sup>-6</sup> Pa. 使用 S-4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察 TiO<sub>2</sub> 纳米棒形貌. 使用 JEM-1400 型透射电子显微镜 (TEM) 表征、分析催化剂形貌和尺寸.

## 1.6 电化学测试

将 Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 催化剂浆液缓慢滴加在 GC 基底表面 (φ = 5 mm), 自然风干 (Pt 载量为 4 μg), 作为工作电极, 与镀铂黑铂片对电极、饱和

甘汞参比电极 (SCE) 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 或 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH 电解液组成三电极体系. 使用 PAP-263A 型恒电位仪 (EG&G) 测试电极电化学性能, 扫描速率 50 mV·s<sup>-1</sup>. 电化学测试前, 向溶液中通高纯氮气 15 min, 除去溶解氧. 所有测试都在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

氢处理还原 TiO<sub>2</sub>, 表面层可引入氧缺陷和 Ti<sup>3+</sup> 填隙原子, 从而导致 TiO<sub>2</sub> 的紫外-可见吸收谱位移, 其颜色上发生明显变化 (由白色变为灰黑色), 如图 1 所示. 图 2 为 TiO<sub>2</sub> 纳米棒和 H-TiO<sub>2</sub> 纳米棒的 XRD 谱图. 从图 2 中可以看出, 两种 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱峰与典型的金红石型 TiO<sub>2</sub> (JCPDS No. 88-1175) 完全一致, 这说明氢处理后 TiO<sub>2</sub> 的晶型没有发生变化. 据文献<sup>[20]</sup>报道, 其颜色变化主要是表面生成一层无定形的氧缺陷 TiO<sub>2</sub>.



图 1 TiO<sub>2</sub> (白色) 和氢处理 TiO<sub>2</sub> (灰黑色) 样品照片

Fig. 1 Photographs of TiO<sub>2</sub> (left, white color) and H-TiO<sub>2</sub> (right, black color)

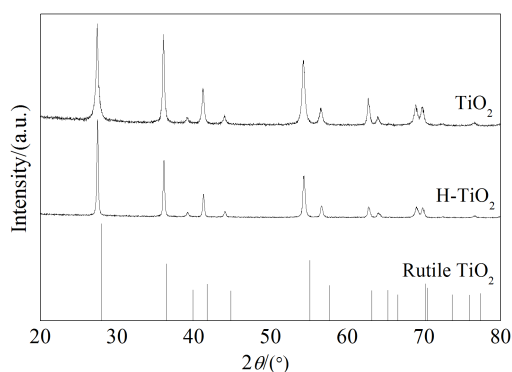


图 2 TiO<sub>2</sub> 纳米棒和 H-TiO<sub>2</sub> 纳米棒样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> and H-TiO<sub>2</sub> nanorods (the standard lines of rutile TiO<sub>2</sub> are also included)

## 2.2 XPS 表征

TiO<sub>2</sub> 和 H-TiO<sub>2</sub> 样品的 Ti 2p 和 O 1s 谱图如图 3 所示. 两者的 Ti 2p 谱峰基本一致, 458.4 eV 和 464.1 eV 处为 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 两个峰, 与典型的 TiO<sub>2</sub> 谱峰完全一致. 这说明氢处理前后 Ti 原子有相似的化学环境<sup>[20]</sup>, 而其 O 1s 谱峰有明显区别, H-TiO<sub>2</sub> 的 O 1s 谱峰发生宽化, 在高结合能区有一

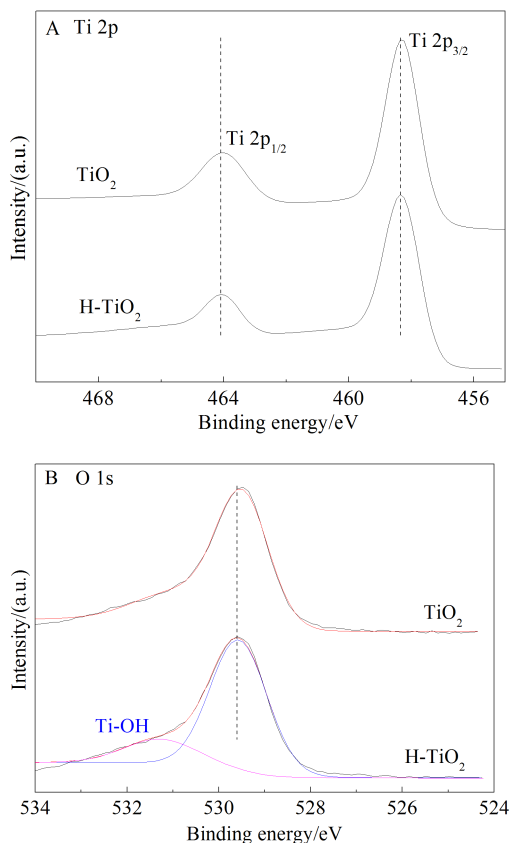


图 3 TiO<sub>2</sub> 纳米棒和 H-TiO<sub>2</sub> 纳米棒样品的 Ti 2p (A) 和 O 1s(B) XPS 谱图

Fig. 3 XPS data of Ti 2p (A) and O 1s (B) for TiO<sub>2</sub> and H-TiO<sub>2</sub> nanorods

个拖尾峰. 此宽峰可以分解为 529.6 eV 和 531.4 eV 处两个峰, 后者归属于 Ti—OH. 文献<sup>[27]</sup>报道, 比 TiO<sub>2</sub> 的 O 1s 峰的结合能高 1.5 ~ 1.8 eV 的谱峰为 Ti-OH 物种. 可以确定, H-TiO<sub>2</sub> 表面已形成羟基结构.

## 2.3 TEM 表征

图 4 为氢处理 H-TiO<sub>2</sub> 样品的 SEM 照片. 纳米棒的直径为 40 ~ 80 nm, 长度为几微米.

图 5 给出 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 样品 (A, A') 的 TEM 照片. 可以看出, H-TiO<sub>2</sub> 纳米棒上均匀覆盖了一层铂纳米粒子. 其铂纳米粒子的粒径分布较窄, 平均粒径为  $(1.9 \pm 0.4)$  nm (图 5B), 但在表面有一定程度的聚集现象.

## 2.4 电化学性能

### 1) 氢氧吸脱附

图 6 为 Pt/H-TiO<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/C 三种电极在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线. 各电极均显示出典型的 Pt 表面氢 (-0.25 ~ 0.10 V) 和氧 (0.35 ~ 0.70 V) 吸脱附峰. 电化学活性面积 (ESA) 依据扣除双电层的氢吸脱附电量估算, 即每平方厘米铂表面的氢吸脱附电量为 0.21 mC<sup>[28-29]</sup>. 图 6 电

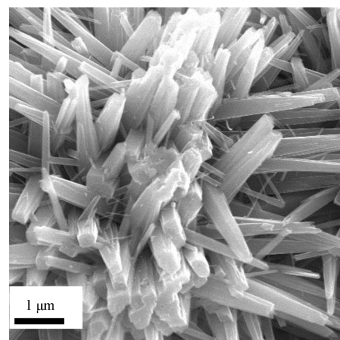


图 4 H-TiO<sub>2</sub> 样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of H-TiO<sub>2</sub> nanorods

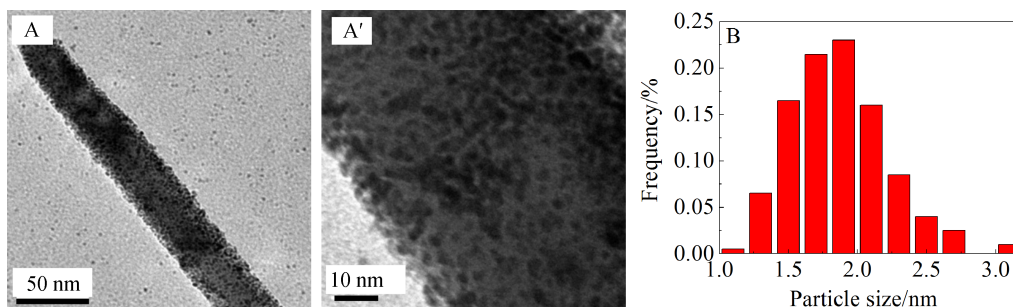


图 5 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 样品的 TEM 照片 (A. 低倍率, A'. 高倍率) 和 Pt 纳米粒子粒径分布图 (B)

Fig. 5 TEM images of Pt/H-TiO<sub>2</sub> catalysts (A. low-magnification, A'. high-magnification) and size histogram of Pt nanoparticles (B)

流已经用 ESA 归一化成电流密度. 据 ESA 和 Pt 的负载量, 可以计算出 Pt/H-TiO<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/C 的比表面积分别为 25 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>Pt、27.5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>Pt 和 71 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>Pt. 可见, 氢处理 TiO<sub>2</sub> 并没有改变 Pt 的分散性. Pt/C 电极分散性最好, 其在 0.06 ~ 0.24 V 较宽的双电层区是由高比表面炭黑载体引起的.

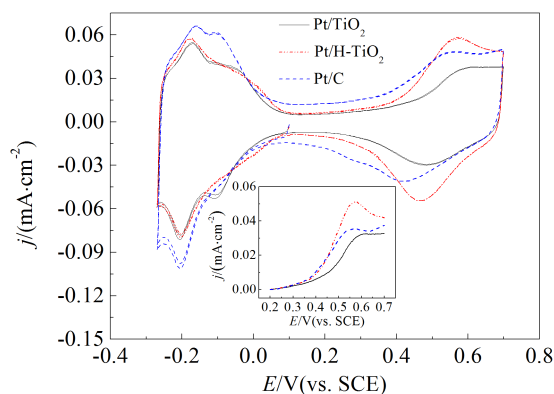


图 6 Pt/H-TiO<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/C 电极在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线 扫速: 50 mV·s<sup>-1</sup>

Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt/H-TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/C electrodes in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> solutions Scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>

值得注意的是, 在 0.35 ~ 0.7 V 的氧吸脱附区, 三种电极存在着很大的差别. Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极呈现出一对比较可逆的氧吸脱附峰, 并且氧吸脱附的电流都明显大于 Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/C 电极. 若扣除双层电容电流, Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极有更大的氧吸附电流 (插图). 定量的积分计算得出 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极的氧吸附电量密度 237 μC·cm<sup>-2</sup>, 为 Pt/TiO<sub>2</sub> 电极的 1.6 倍 (148 μC·cm<sup>-2</sup>), 也明显高于 Pt/C 电极 (181 μC·cm<sup>-2</sup>). 这表明氢处理 H-TiO<sub>2</sub> 载体增强了氧在 Pt 上的吸脱附能力, 且加速了其动力学过程 (正、负峰更可逆). 氧吸附增强可能与氢处理 TiO<sub>2</sub> 表面氧缺陷有关, 其使得表面电子密度增加. 而氧在铂表面吸附时, 电子是从 Pt 表面转移到氧原子上. 显然, 富有电子的 H-TiO<sub>2</sub> 会促进氧在铂表面的吸附.

## 2) 甲醇电催化氧化

图 7A 为 Pt/H-TiO<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/C 电极在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH 溶液中的循环伏安曲线 (电流已用 ESA 归一化). 从图中可以看出, 正向扫描时, Pt/C 电极在 0.52 V 处出现甲醇氧

化峰, 峰电流密度 1.04 mA·cm<sup>-2</sup>; 而 Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极, 分别为 1.36 和 2.21 mA·cm<sup>-2</sup>, 分别是 Pt/C 电极的 1.31 和 2.13 倍. Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极的反扫峰电流也明显高于 Pt/C 电极. 这表明 TiO<sub>2</sub> 负载铂有利于甲醇的氧化. 另外, Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极的正扫峰电流为 Pt/TiO<sub>2</sub> 电极的 1.63 倍, 峰电位提前 35 mV, 是由于 Pt/H-TiO<sub>2</sub> 吸附氧的能力高于 Pt/TiO<sub>2</sub> 的缘故.

图 7B 为三种电极的甲醇电催化氧化计时电流曲线, 调控电位为 0.40 V. Pt/H-TiO<sub>2</sub> 电极的甲醇氧化电流密度均维持在 Pt/TiO<sub>2</sub> 电极的 1.4 ~ 1.6 倍, Pt/C 电极的 2.3 ~ 2.4 倍. 显然, 氢处理 H-TiO<sub>2</sub> 载铂电极有更高的甲醇电催化氧化活性.

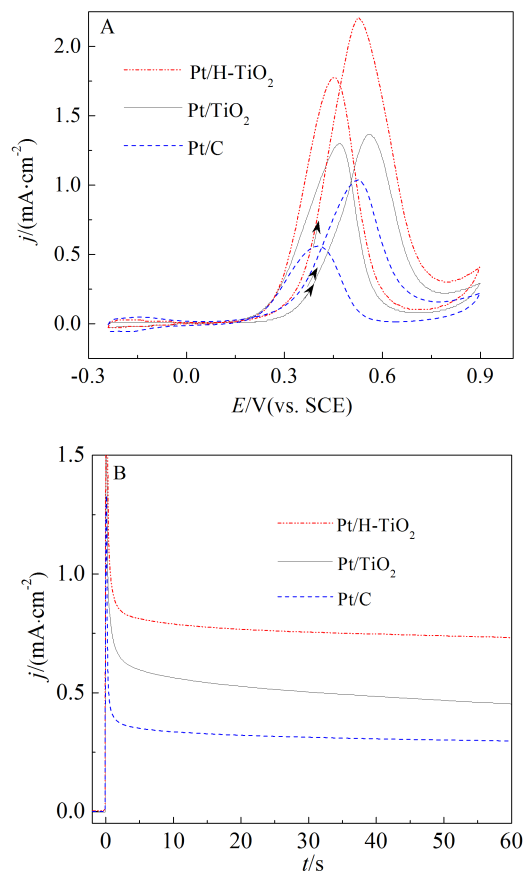


图 7 A. Pt/H-TiO<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/C 电极甲醇电催化氧化的循环伏安曲线 (50 mV·s<sup>-1</sup>); B. 0.4 V 控电位 *j*-*t* 曲线 电解液: 0.1 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>

Fig. 7 A. Cyclic voltammograms of Pt/H-TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/C electrodes for methanol oxidation, 50 mV·s<sup>-1</sup>; B. Current-time curves measured at 0.4 V Electrolyte: 0.1 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>

### 3 结 论

氢气氛下高温热处理金红石型  $\text{TiO}_2$  纳米棒(白色), 可得带有氧缺陷和  $\text{Ti}^{3+}$  填隙原子的  $\text{H-TiO}_2$  (灰黑色). 以此两种  $\text{TiO}_2$  为载体, 制得  $\text{Pt/TiO}_2$  和  $\text{Pt/H-TiO}_2$  催化剂.  $\text{H-TiO}_2$  增强了氧在铂表面的吸脱附, 使得  $\text{Pt/H-TiO}_2$  电极循环伏安曲线上氧吸脱附峰更可逆. 这可归因于氧缺陷增加了  $\text{TiO}_2$  表面的电子密度, 从而增强了负载  $\text{Pt}$  纳米粒子的氧吸附能力. 氧吸附能力的增强提高了  $\text{Pt/H-TiO}_2$  电极对甲醇电催化氧化活性, 其甲醇氧化峰电流密度分别为  $\text{Pt/TiO}_2$  和  $\text{Pt/C}$  电极的 1.6 倍和 2.1 倍. 氢处理  $\text{TiO}_2$  有望成为一种良好的燃料电池电催化剂载体.

### 参考文献(References):

- [1] Kim D B, Chun H J, Lee Y K, et al. Preparation of  $\text{Pt/NiO-C}$  electrocatalyst and heat-treatment effect on its electrocatalytic performance for methanol oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(1): 313-320.
- [2] Basri S, Kamarudin S K, Daud W R W, et al. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell(DMFC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 7957-7970.
- [3] Dillon R, Srinivasan S, Aricò A S, et al. International activities in DMFC R&D: Status of technologies and potential applications[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1/2): 112-126.
- [4] Abida B, Chirchi L, Baranton S, et al. Preparation and characterization of  $\text{Pt/TiO}_2$  nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106(3/4): 609-615.
- [5] Kim H J, Kim D Y, Han H, et al.  $\text{PtRu/C-Au/TiO}_2$  electrocatalyst for a direct methanol fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(1): 484-490.
- [6] Ji M B, Wei Z D, Chen S G, et al. A novel anode for preventing liquid sealing effect in DMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(6): 2765-2770.
- [7] Knights S D, Colbow K M, St-Pierre J, et al. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1/2): 127-134.
- [8] Paoletti C, Cemmi A, Giorgi L, et al. Electro-deposition on carbon black and carbon nanotubes of  $\text{Pt}$  nanostructured catalysts for methanol oxidation[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183(1): 84-91.
- [9] Yu X, Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of  $\text{Pt/C}$  catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(1): 145-154.
- [10] Lee E P, Peng Z, Chen W, et al. Electrocatalytic properties of  $\text{Pt}$  nanorods supported on  $\text{Pt}$  and  $\text{W}$  gauzes[J]. ACS Nano, 2008, 2(10): 2167-2173.
- [11] Halder A, Sharma S, Hegde M S, et al. Controlled attachment of ultrafine platinum nanoparticles on functionalized carbon nanotubes with high electrocatalytic activity for methanol oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(4): 1466-1473.
- [12] Gan L, Lv R, Du H, et al. High loading of  $\text{Pt-Ru}$  nanocatalysts by pentagon defects introduced in a bamboo-shaped carbon nanotube support for high performance anode of direct methanol fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(2): 355-358.
- [13] Liu Z L, Ling X Y, Su X D, et al. Preparation and characterization of  $\text{Pt/C}$  and  $\text{Pt-Ru/C}$  electrocatalysts for direct ethanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 149:1-7.
- [14] Vogel W. Size contraction in  $\text{Pt/C}$  and  $\text{PtRu/C}$  commercial E-TEK electrocatalysts: An *in situ* X-ray diffraction study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(35): 13475-13482.
- [15] Shanmugam S, Gedanken A. Carbon-coated anatase  $\text{TiO}_2$  nanocomposite as a high-performance electrocatalyst support[J]. Small, 2007, 3(7): 1189-1193.
- [16] Saha M S, Li R Y, Sun X L. Composite of  $\text{Pt-Ru}$  supported  $\text{SnO}_2$  nanorods grown on carbon paper for electrocatalytic oxidation of methanol[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2229-2234.
- [17] Mattos L V, Noronha E. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on  $\text{Pt/CeO}_2$  catalysts: The effect of the reaction conditions and reaction mechanism[J]. Journal of Catalysis, 2005, 233(2): 453-463.
- [18] Bonanni S, Ait-Mansour K, Harbich W, et al. Effect of the  $\text{TiO}_2$  reduction state on the catalytic  $\text{CO}$  oxidation on deposited size-selected  $\text{Pt}$  clusters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(7): 3445-3450.
- [19] Chen X, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331(6018): 746-750.
- [20] Wang G, Wang H, Ling Y, et al. Hydrogen-treated  $\text{TiO}_2$  nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting[J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 3026-3033.

- [21] Naldoni A, Allieta M, Santangelo S, et al. Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18): 7600-7603.
- [22] Morris D, Dou Y, Rebane J, et al. Photoemission and STM study of the electronic structure of Nb-doped TiO<sub>2</sub> [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 13445-13457.
- [23] Bartholomew R F, Frankl D R. Electrical properties of some titanium oxides[J]. *Physical Review*, 1969, 187(3): 828-833.
- [24] Park K W, Seol K S. Nb-TiO<sub>2</sub> supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(9): 2256-2260.
- [25] Wang Y J, Wilkinson D P, Zhang J. Synthesis of conductive rutile-phased Nb<sub>0.06</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub> and its supported Pt electrocatalysts (Pt/Nb<sub>0.06</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub>) for the oxygen reduction reaction[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(4): 1187-1194.
- [26] Kumar A, Madaria A R, Zhou C. Growth of aligned single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on arbitrary substrates and their application in dye-sensitized solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(17): 7787-7792.
- [27] McCafferty E, Wightman J P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1998, 26(8): 549-564.
- [28] Solla-Gullon J, Rodriguez P, Herrero E, et al. Surface characterization of platinum electrodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(10): 1359-1373.
- [29] Trasatti S, Petrii O A. Real surface area measurements in electrochemistry[J]. *Pure and applied chemistry*, 1991, 63(5): 711-734.

## Preparation of Pt/H-TiO<sub>2</sub> Catalyst with Improved Catalytic Performance for Methanol Electrooxidation

HAN Jin<sup>1</sup>, ZHOU Zhi-you<sup>1\*</sup>, WANG Qiang<sup>1</sup>, LV Miao-qiang<sup>1</sup>, CHEN Chi<sup>1,2</sup>, SUN Shi-gang<sup>1</sup>

(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

**Abstract:** White TiO<sub>2</sub> nanorods were synthesized by hydrothermal method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor. As-synthesized TiO<sub>2</sub> nanorods were further subjected to high-temperature (550 °C) heat treatment for 2 h under H<sub>2</sub> atmosphere to prepare gray black hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> (H-TiO<sub>2</sub>) nanorods with oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> interstitial atoms. The Pt nanoparticles of 1.9 nm were supported on these two types of TiO<sub>2</sub> nanorods to form Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/H-TiO<sub>2</sub> catalysts. XRD data indicates that the crystal structure of TiO<sub>2</sub> was still reserved as rutile after hydrogen treatment, but the surface was covered by some Ti-OH species, as evidenced by XPS test. Electrochemical tests demonstrate that the oxygen vacancies of H-TiO<sub>2</sub> can enhance the adsorption/desorption of oxygen on Pt nanoparticles, which promotes the electrocatalytic activity of H-TiO<sub>2</sub> towards methanol oxidation. As a result, the peak current density of methanol oxidation on Pt/H-TiO<sub>2</sub> was 1.6 and 2.1 times those of methanol oxidation on Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/C, respectively.

**Key words:** platinum nanoparticles; TiO<sub>2</sub> nanorods; hydrogen treatment; methanol electrooxidation; oxygen vacancy; Ti<sup>3+</sup> interstitial atom