

Pt 基催化剂对金属氧化物助催化作用

苑慧萍, 郭 勋, 邱新平*, 朱文涛, 陈立泉

(清华大学 化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 介绍金属氧化物修饰 Pt 基催化剂作为直接甲醇燃料电池用阳极催化剂的研究工作, 重点阐述了催化剂的结构和组成对反应机理的影响, 探讨了存在的主要问题和发展前景。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 电催化机理; 过渡金属氧化物; Pt 基催化剂

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

阳极反应动力学过程缓慢一直是制约直接甲醇燃料电池 (DMFC) 商业化的主要问题之一。Pt 基催化剂对甲醇、乙醇等小分子醇类具有优越的电催化性能, 是现阶段直接醇燃料电池最高效的阳极催化剂。已有的研究表明, 在醇催化过程中, 一氧化碳中间体的氧化, 是整个催化过程决定速率的步骤, 同时活性中心 Pt 也很容易因为吸附 CO 中间体而导致中毒。若能有效地解决这个问题, 即可大幅度地提高催化剂的性能。目前采用的方法大多是添加助催化剂, 制备性能优良的 PM (M 为 Ru, Sn, Mo, Os 或 W 等亲氧元素) 二元或多元复合物作为阳极催化剂。Pt 基催化剂的活性不仅与合金元素的种类有关, 还与合金元素存在的物质形态有关。一些金属氧化物如水合 RuO_2 、 WO_3 、 SnO_2 、 MoO_3 等也能促进 Pt 对甲醇的电催化氧化活性。本质上讲, 这些氧化物主要是通过体相提供的氧离子或表面吸附的含氧物种氧化 Pt 表面吸附的 CO 中间体, 进而提高 CO 中间体的反应动力学^[1-4]。

氧化物的种类繁多, 性质各异, 它们会对金属催化剂显示出不同的效果。至今, 各种氧化物助剂的应用屡见不鲜, 但是, 广泛深入研究助催化作用机理的工作相对较少。而有关氧化物如何提高甲醇催化氧化动力学及促进 CO 电氧化也未形成被广泛接受的理论解释。据此, 作者着重研究了氧化物助催化剂 (RuO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 等) 对甲醇及 CO 电氧

化动力学的影响。另外, 利用现代纳米材料合成制备方法, 在充分考虑电池催化层电子电导率、质子电导率及物质传输速率 3 个因素的基础上, 构建性能优良的催化剂, 已成为直接甲醇燃料电池催化剂材料研究的主要方向。

1 碳载体包覆金属氧化物复合催化剂

作者此前尝试以金属氧化物 (CeO_2 、 ZrO_2) 修饰碳黑 (CB) 为载体制备 $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{C}$ 催化剂。采用浸渍还原法在碳黑表面沉积 CeO_2 或 ZrO_2 纳米颗粒, 再经过 NaHB_4 还原法负载粒径 5 nm 的 Pt 颗粒。实验表明, 这类催化剂在酸性和碱性溶液中, 较 Pt/C 催化剂对甲醇及 CO 电氧化都有明显的促进作用^[5-7]。在众多载体中, 碳黑是目前使用最为成熟的, 商业化 E-TEK 催化剂就是以 Vulcan-XC 72 作为催化剂载体的。碳黑具有优越的导电性, 在使用以碳黑为载体的催化剂制作膜电极 (MEA) 过程中无需加入导电剂。但由于它的微结构致密, 以致这类催化剂的动力学性能并非十分理想。近年来很多研究使用碳纳米管 (CNTs) 作为催化剂新型载体, 可在催化层中形成网状结构, 这不但能够促进反应过程的电子传递, 而且优良的扩散动力学更好地满足了甲醇电氧化的要求。以 CNTs 做载体替代碳黑制备催化剂, 更能满足直接甲醇燃料电池在高功率特性方面的需要。因此, 依据 DMFC 催化层内

电子电导、质子电导以及传质的3方面因素,作者提出了以金属氧化物包覆碳纳米管做载体的复合催化剂模型(见图1)。

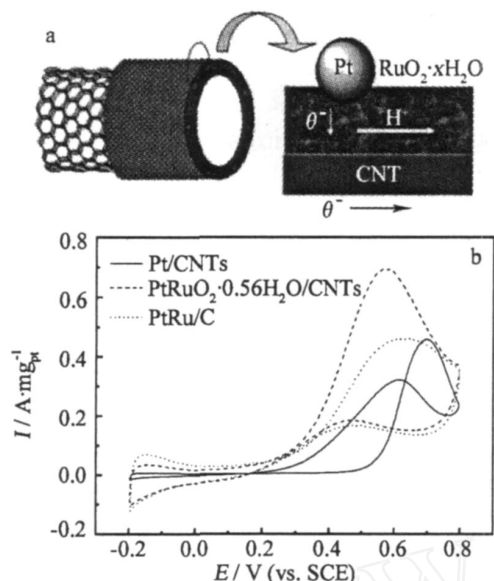


图1 金属氧化物包覆 Pt/CNTs 催化剂结构示意图 (a) 及 Pt/CNTs, PtRu/C 和 $\text{PtRuO}_2 \cdot 0.56\text{H}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中电氧化的循环伏安曲线^[8] (b)

Fig 1 Schematic representation of metal oxides covered Pt/CNTs catalysts (a) and cyclic voltammograms of methanol electrooxidation in $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solution (b)^[8]

由于水合氧化钌优越的质子和电子传导性,以其修饰的碳纳米管做载体的 Pt 基催化剂与使用其它种类氧化物修饰的催化剂相比,对甲醇电氧化活性最佳^[8]。Pt/Ru 摩尔比为 1:1 的 $\text{Pt}/\text{RuO}_2 \cdot 0.56\text{H}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 催化剂在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 的 HClO_4 溶液中甲醇氧化电位为 0.55 V (vs. SCE), 氧化峰电流较 PtRu/C 催化剂提高 1.5 倍。文献指出,水合氧化钌能够提供羟基物种促进 CO 的氧化^[9-11]。由溶胶凝胶法制备的 TiO_2 , 可以在多壁碳纳米管表面形成 4~5 nm 厚的均匀包覆层,以其作载体可以明显提高催化剂对乙醇的电氧化活性, Pt 与 TiO_2 的最佳摩尔比为 1:1^[12]。研究发现,将负载 TiO_2 的 Pt/CNT 催化剂再经热处理有助于增强 TiO_2 与 Pt 颗粒间的相互作用, TiO_2 的含量和热处理的温度共同影响催化剂氧化 CO 和乙醇的活性^[13]。热处

理会改变 TiO_2 表面羟基的含量,但关于 Pt 与 TiO_2 之间贵金属与载体的强相互作用还有待更深入的研究^[14]。

根据协同作用机理,主催化剂和助剂的微观结构构筑会对材料性能产生重大影响。三相界面的存在通常能够提高催化剂的活性。制备具有优化微观结构的材料,是合成这类催化剂的关键。作者采用简单、快速的微波合成加热法制备的 Pt 纳米颗粒具有细小均匀的粒径,可以自发吸附在表面经过氧化处理的 CNTs 上。当 CNTs 包覆 CeO_2 后, Pt 颗粒将更容易进入到 CeO_2 颗粒形成的空隙中,从而增加 Pt 与 CeO_2 的界面^[15]。基于同一思想,将 CNTs 用聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDMA) 予以修饰使其表面带正电荷,沉积 CeO_2 后,带负电的 Pt 纳米颗粒会选择吸附到带正电荷的位置,与 CeO_2 形成更多的界面。电化学实验结果表明,这种 Pt/ CeO_2 /CNTs 催化剂对甲醇电氧化具有很好的催化性能^[16]。

根据文献报道,有关 PtSn 二元催化剂的研究结果出现较大差异。主要存在两种观点:一是认为 Sn 能够促使 CO 等中间产物在较低的电位下氧化,从而提高甲醇电氧化的反应速率;另一种看法却认为 PtSn 对于甲醇电氧化的作用可以忽略不计甚至起到相反的作用。作者采用反胶束法合成了 PtSn 催化剂, XPS 分析表明,锡以 2 价和 4 价的形态存在^[17], 其对甲醇的氧化电位较商用的 PtRu/Vulcan-XC 72 有明显的降低。说明 Sn 的存在形式对催化剂的性能有较大的影响。在此基础上,又进一步制备了一系列的 Pt/ SnO_2 /CNTs 催化剂,同时研究它们对醇类分子的氧化反应。

总而言之,上述金属氧化物均可以促进 Pt 对甲醇、乙醇及 CO 的电氧化反应。氧化物在碳表面的分布、结构与种类、合成方法及用量都与催化性能有着明显的相互关系。这类催化剂为替代 Pt-Ru 体系开辟了新的研究方向。但目前采用的制备过程,有关碳载体上氧化物的尺寸、形貌、厚度等条件仍然较难控制,致使负载的 Pt 纳米颗粒部分活性位点可能因与碳载体接触不良而不能被有效利用,这也是今后此类催化剂合成要解决的主要问题。

2 电氧化机理

人们已经发现金属氧化物对甲醇及 CO 电氧

化的助催化作用,但有关催化剂性能以及电氧化过程的助催化反应机理还有待深入研究。

与 Pt 合金催化剂不同,上述制备的以氧化物包覆碳纳米管做载体的 Pt 催化剂,载 Pt 后均不经热处理,其 XRD 及 XPS 数据表明, Pt 的衍射峰和结合能都没有发生明显变化。这说明 Pt 的晶格参数和电子状态并没有受到氧化物的影响。

上述氧化物体系发生的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原变换反应,具有储存和释放氧的能力,在氧化铈中掺杂 Zr,可形成固溶体,维持相对较高的比表面积,同时提高氧空穴的浓度,增强氧在催化剂表面和本体中的迁移能力。研究还发现,通过添加复合氧化物 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 制得的 $\text{Pt-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{C}$ 催化剂,其对甲醇和 CO 电氧化的活性不如 $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$,说明 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 可调变的氧化数并没有显著增加催化剂的活性^[18]。

CO 剥离实验是研究 CO 在 Pt 表面电氧化机理的有效手段,对深入理解金属氧化物对甲醇及 CO 在 Pt 表面吸附、迁移及电化学反应过程的影响具有重要意义。作者重点研究了 $\text{Pt/CeO}_2/\text{CNTs}$ 表面的 CO 电氧化^[19],通过改变氧化铈的含量,实验温度和循环伏安扫描速率等方式研究了 CO 电氧

化出现双峰的来源和影响因素。认为较低电位的峰是由临位的 Pt 上吸附的 CO 和 CeO_2 表面的 OH 反应产生的,说明该氧化物是通过“双功能”机理起作用的^[20-21]。与合金催化剂不同,CO 在氧化物上不能发生吸附,必须从 Pt 表面扩散到与氧化物交界的位置才能被氧化。所以双峰的出现往往是由于氧化物含量较少导致与 Pt 颗粒接触不均匀而产生的。 CNTs 表面包覆 WO_3 的 CO 剥离曲线也证明了这一点^[22]。

这类氧化物的加入均能使 Pt 表面吸附的 CO 氧化电位向低电位方向移动,有利于提高催化剂的抗 CO 中毒能力。助催化剂的含量效应常比载体的含量效应更为敏感,当改变氧化物的种类及其含量时,CO 的氧化电位和峰形都不尽相同(图 2a),说明添加不同氧化物助催化作用的大小和方式都有区别。

甲醇的氧化机理比 CO 的复杂,虽然多数实验证明了 CO 是主要的中间产物,但是其它的脱氢中间产物仍然存在^[23-24],从甲醇电氧化的峰电位和峰形上很难分析氧化机理。而阻抗谱是研究有机小分子电氧化的有效方法。作者利用阻抗谱研究了以表面包覆不同氧化物(CeO_2 , TiO_2 , SnO_2)的碳纳

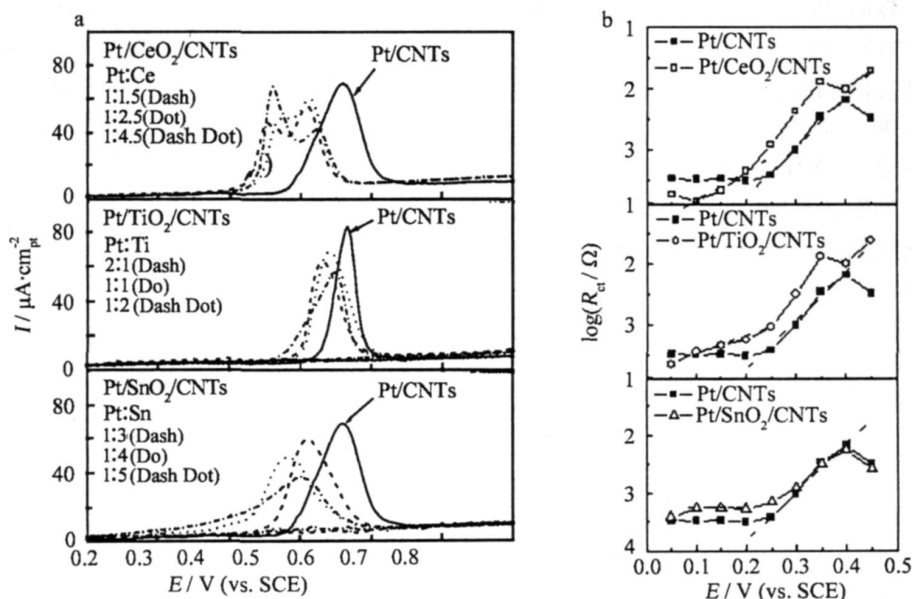


图 2 $\text{Pt/CeO}_2/\text{CNTs}$ ^[19]、 $\text{Pt/TiO}_2/\text{CNTs}$ 和 $\text{Pt/SnO}_2/\text{CNTs}$ 催化剂电氧化 CO 伏安曲线 (a) 及其拟合的甲醇电氧化电荷转移电阻 (b)^[25]

Fig 2 CO stripping voltammograms of the $\text{Pt/CeO}_2/\text{CNTs}$ ^[19], $\text{Pt/TiO}_2/\text{CNTs}$, and $\text{Pt/SnO}_2/\text{CNTs}$ catalysts (a) and the charge-transfer resistance of methanol electrooxidation as a function of the electrode potential (b)^[25]

米管作载体的 Pt 催化剂在硫酸溶液中甲醇的电氧化^[25]. 实验表明, 添加 CeO_2 的 Pt 催化剂性能最佳. 借助等效电路拟合得到甲醇氧化的电荷转移电阻 (R_{ct}), 发现添加氧化物后低电位区的 R_{ct} 明显降低, 说明 CeO_2 的加入减少了甲醇脱氢中间产物的积累, 促进了氧化. R_{ct} 减少的程度是由氧化物的种类决定的, 可见不同氧化物表面羟基的含量及其与 CO 氧化反应的活化能是不同的. 因此有必要对氧化物表面 OH 的特性及酸碱含量做进一步的研究. 大小均为 10 nm 左右的 CeO_2 , TiO_2 及 SnO_2 颗粒, CO_2 的 TPD 数据表明, 其表面碱量的顺序为 $\text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SnO}_2$, 与添加这类氧化物后催化剂甲醇电氧化性能的结果相符合^[25].

氧化物的助催化作用比较复杂, 影响因素也较多, 有关机理的研究还有许多工作要做. 如果能获得金属氧化物对 CO 及甲醇在 Pt 上吸附和氧化的影响规律, 并进一步建立电化学氧化的动力学模型, 通过微观结构调控, 设计动力学性能优良的催化剂, 对改善催化剂材料电化学三相界面的电子、质子传输性能等都将大有裨益.

3 金属氧化物—铂碳共混催化剂

通常金属氧化物的电子电导率较低, 当 Pt 与碳载体接触不良时, 势必会影响电化学反应过程中电子的传输, 造成一部分 Pt 不能有效利用. 倘若采用共混的方法, 即将氧化物与 Pt/C 催化剂直接物理混合来调控 Pt/C 催化剂的结构和活性, 即可在一定程度上避免 $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{C}$ 体系可能存在的部分 Pt 难以利用的问题, 同时提高 Pt 抗 CO 中毒能力. 使用金属氧化物纳米材料修饰、调控 Pt/C 催化剂的原理如图 3 所示. 氧化物颗粒均匀分散于 Pt/C 纳米颗粒的缝隙中, 形成大量 MO_x -Pt-C 三相界面, 从而沿着“双功能”机理大大加速 CO 吸附中间体的氧化.

电化学测试表明, $\text{Pt}/\text{C} + \text{CeO}_2$ 催化剂较之 Pt/C, 其于多种小分子醇的电氧化表现出更高的活性^[26]. 对比于 Pt/C 添加不同粒径的 CeO_2 发现, 20 nm 的 CeO_2 对 Pt/C 结构和活性的调控作用最佳. 说明氧化物与 Pt 的接触状态会显著影响催化剂的性能. 将 TiO_2 和 ZrO_2 的纳米颗粒与 Pt/C 催化剂直接混合, 或将 CeO_2 加入 PtRu/C 和 Pt/CNT 催化剂中^[27], 催化剂的活性同样得到明显提高, 说明这种直接物理混合的方法是普遍适用的. 共混后 CO

电氧化均显示单峰, 说明 Pt 与氧化物的接触比包覆的更加均匀. 依照这种方法, 氧化物颗粒的粒径尺寸也是需要着重考虑的因素之一.

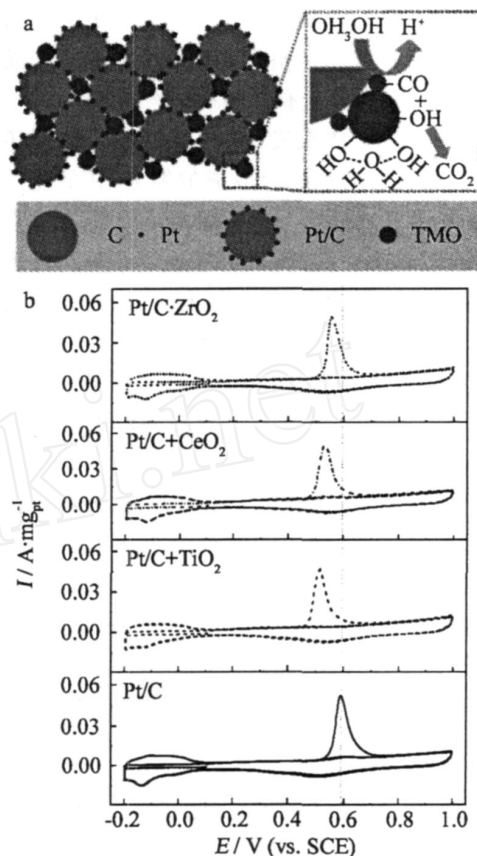


图 3 金属氧化物纳米颗粒调控 Pt/C 催化剂结构和活性作用机理示意 (a) 及 Pt/C、Pt/C + 20% (by mass) ZrO_2 、Pt/C + 20% (by mass) CeO_2 和 Pt/C + 20% (by mass) TiO_2 催化剂的 CO 电氧化曲线^[26] (b)

Fig 3 Schematic representation of catalyst layer structure of Pt/C nanoparticles mixed with metal oxides nanoparticles (a) and CO stripping voltammetry curves recorded in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ with a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for Pt/C, Pt/C + 20% (by mass) ZrO_2 , 20% (by mass) CeO_2 and Pt/C + 20% (by mass) TiO_2 catalysts^[26] (b)

其次, 氧化物对 Pt/C 纳米颗粒的“稀释”作用也会使得反应物 (小分子醇) 更容易扩散到催化剂 Pt 活性位的表面, 从而提高 Pt 的利用率. 测试发现, 由添加氧化物制成的 MEA, 如其阳极催化层添加纳米级的 ZrO_2 或 CeO_2 均能提高甲醇电氧化活

性和 Pt 的利用率. 但若氧化物的含量过多, 或分布不均匀也会增加电池内阻, 造成电池性能下降. 部分氧化物 (如 La_2O_3) 由于在燃料电池工作环境 (酸性电解质) 下会溶解, 提高催化层的孔隙度, 同样可以提高电氧化的效率^[28].

与颗粒状 TiO_2 相比, 二氧化钛纳米管 (TNT) 具有更大的比表面积和更好的光催化性能. 以其替代颗粒 TiO_2 与 Pt/C 催化剂共混, CO 剥离的起始氧化电位比掺入 TiO_2 颗粒的还要低 0.1 V. 热重分析结果表明, TNT 较锐钛矿型的 TiO_2 纳米颗粒含有更多的结构水, 为 CO 的电氧化提供了含氧物种, 大幅度地增强了该催化剂的抗 CO 中毒能力^[29]. 可利用改变不同热处理的温度, 来改变 TNT 结构水的含量, 发现 300 °C 热处理的结构水含量最佳. 既有利于中间产物的氧化, 又不会阻碍乙醇在催化剂层的传导^[30].

4 总结与展望

由添加不同金属氧化物制备的 Pt 基复合催化剂均能不同的程度提高该催化剂对甲醇、乙醇及 CO 的电氧化活性. 扩大 Pt 与氧化物颗粒的接触面, 是充分利用这一效应的关键. 作者认为金属氧化物是通过“双功能”机理起到助催化作用, 氧化物表面羟基的种类、数量均会影响助催化作用的强弱, 进而影响催化剂对 CO 及醇类分子的电氧化性能.

参考文献 (References):

- [1] Jayaraman Shrisudersan, Jaramillo Thomas F, Baek Sung-Hyeon, et al Synthesis and characterization of Pt-WO_3 as methanol oxidation catalysts for fuel cells[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(48): 22958-22966
- [2] Matsui Toshiaki, Fujiwara Katsuhiko, Okanishi Takeoh, et al Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts [J]. Journal of Power Sources, 2006, 155(2): 152-156
- [3] Ribeiro Nielson F P, Mendes Fabiana M T, Perez Carlos A C, et al Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al_2O_3 and ZrO_2 [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 347(1): 62-71.
- [4] Imai Tsutomu, Akita Tomoki, Yamazaki Shin-ichi, et al Comparative study of carbon-supported Pt/Mo-oxide and PtRu for use as CO-tolerant anode catalysts [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(2): 491-498
- [5] Li Jin-Feng, Qiu Xin-Ping Discuss on mechanism of CO electro-oxidation with $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ catalyst [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2007, 31(3): 209-211.
- [6] Bai Yu-Xia, Wu Jian-Jun, Qiu Xin-Ping, et al Electrochemical oxidation of ethanol on $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ catalyst [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(11): 1087-1090.
- [7] Wu Jian-Jun, Qiu Xin-Ping, Bai Yu-Xia, et al Electro-oxidation of ethanol on $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ electrocatalyst in alkaline media [J]. Journal of Hebei Normal University/Natural Science Edition, 2007, 31(1): 68-72
- [8] Cao Lin, Scheiba Frieder, Qiu Xin-Ping, et al Novel nanocomposite $\text{Pt/RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{carbon nanotube}$ catalysts for direct methanol fuel cells [J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45(32): 5315-5319.
- [9] Kennedy Brendan J, Smith Alison W. Reactivity of RuO_2 as a promoter for methanol oxidation [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1990, 293(1/2): 103-110.
- [10] Gasteiger Hubert A, Markovic Nenad, Cairns Elton J, et al Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys [J]. J Phys Chem, 1993, 97(46): 12020-12029.
- [11] Long Jeffrey W, Stroud Rhonda M, Swider-Lyons Karen E, et al How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation avoid PtRu bimetallic alloys [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(42): 9772-9776
- [12] Song Huan-Qiao, Qiu Xin-Ping, Li Fu-Shen, et al Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO_2 coated carbon nanotubes as support [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(6): 1416-1421.
- [13] Song Huan-Qiao, Qiu Xin-Ping, Li Fu-Shen Effect of heat treatment on the performance of TiO_2 -Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(10): 3708-3713.
- [14] Ocal Camen, Ferrer Salvador The strong metal-support interaction (SMSI) in Pt- TiO_2 model catalysts A new CO adsorption state on Pt-Ti atoms [J]. J Chem Phys, 1986, 84(11): 6474-6478
- [15] Wang Jian-She, Yu Shan-Shan, Xi Jing-Yu, et al Preparation of Pt/CeO_2 -CNTs through spontaneous adsorbing Pt nanoparticles onto CNTs aided by CeO_2 [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(7): B114-B118
- [16] Wang Jian-She, Xi Jing-Yu, Bai Yu-Xia, et al Structural designing of $\text{Pt-CeO}_2/\text{CNTs}$ for methanol electro-oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 555-560.
- [17] Bai Yu-Xia, Wu Jian-Jun, Qiu Xin-Ping, et al Preparation and performance of carbon supported platinum-tin catalyst for direct methanol fuel cell by reverse micelle method [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 64

- (6): 527-531.
- [18] Bai Yu-Xia, Wu Jian-Jun, Qiu Xin-Ping, et al Electrochemical characterization of $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$ and $\text{Pt-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{C}$ catalysts for ethanol electro-oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 73 (1/2): 144-149.
- [19] Yuan Hui-Ping, Guo Dao-Jun, Qiu Xin-Ping, et al The effect of CeO_2 on $\text{Pt/CeO}_2/\text{CNT}$ catalyst for CO electrooxidation [J]. *Fuel Cell*, 2009, 9 (2): 121-127.
- [20] Koper M T M, Lebedeva N P, Hemse C G M. Dynamics of CO at the solid/liquid interface studied by modeling and simulation of CO electro-oxidation on Pt and PtRu electrodes [J]. *Faraday Discuss*, 2002, 121: 301-311.
- [21] Maillard F, Gbaguen F, Hahn F, et al Electrooxidation of carbon monoxide at ruthenium-modified platinum nanoparticles: evidence for CO surface mobility [J]. *Fuel Cells*, 2003, 2 (3/4): 143-152.
- [22] Li Xiao-Xia, Qiu Xin-Ping, Zhao Long, et al Development of composite anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells [J]. *J Appl Electrochem*, DOI 10.1007/s10800-009-9877-3.
- [23] Housmans Tom H M, Wonders Ad H, Koper Marc T M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: An on-line electrochemical mass spectrometry study [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110 (20): 10021-10031.
- [24] Housmans Tom H M, Koper Marc T M. Methanol oxidation on stepped Pt [n(111) \times (110)] electrodes: A chronoamperometric study [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107 (33): 8557-8567.
- [25] Yuan Hui-Ping, Guo Dao-Jun, Qiu Xin-Ping, et al Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electrooxidation using electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188 (1): 8-13.
- [26] Xi Jing-Yu, Wang Jian-She, Yu Li-Hong, et al Facile approach to enhance the Pt utilization and CO-tolerance of Pt/C catalysts by physically mixing with transition-metal oxide nanoparticles [J]. *Chem Commun*, 2007, 16: 1656-1658.
- [27] Wang Jian-She, Deng Xiao-Zhi, Xi Jing-Yu, et al Promoting the current for methanol electro-oxidation by mixing Pt-based catalysts with CeO_2 nanoparticles [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170 (2): 297-302.
- [28] Wang Jian-She, Guo Xun, Song Cheng-Ying, et al Promoting methanol electro-oxidation through fabricating pore structure in Pt/CNTs catalyst layer by dissolving away premixed La_2O_3 particles [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25 (4): 767-772.
- [29] Song Huan-Qiao, Qiu Xin-Ping, Li Xiao-Xia, et al TiO_2 nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170 (1): 50-54.
- [30] Song Huan-Qiao, Qiu Xin-Ping, Guo Dao-Jun, et al Role of structural H_2O in TiO_2 nanotubes in enhancing Pt/C direct ethanol fuel cell anode electro-catalysts [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178 (1): 97-102.

Research Progress of Synergistic Effect of Metal Oxides on Pt-based Catalysts

YUAN Hui-ping, GUO Xun, QIU Xin-ping*, ZHU Wen-tao, CHEN Li-quan

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, the work of Pt-based catalysts modified by metal oxides as the anode catalysts of direct methanol fuel cell (DMFC) is reviewed. The relationship between the structure and the composition of the catalysts and the reaction mechanism, existing problems and developing direction are discussed.

Key words: direct methanol fuel cell; electrocatalysis mechanism; metal oxide; Pt-based catalyst