

文章编号: 1001-3555(2015)01-0035-10

# 炭黑负载 Pt-Sn 双金属催化剂对乙醇的电催化氧化性能

王琳琳, 王 贇, 廖卫平, 索掌怀\*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

**摘要:** 采用一步还原法(乙二醇为还原剂)与两步还原法(在聚乙烯吡咯烷酮 PVP 保护下, 先用硼氢化钠还原制备 Sn 溶胶, 沉积 Pt 后用乙二醇还原)制备了炭黑负载 Pt-Sn 双金属催化剂, 利用循环伏安法和计时电流法考察了催化剂制备方法、Pt/Sn 原子比、溶液 pH 值、PVP/Sn 质量比、反应介质等对乙醇室温电催化氧化活性和稳定性的影响。以 X 光衍射、透射电镜及电化学活性面积测定对所得催化剂进行了表征。发现引入 Sn 明显提高了 Pt 催化剂对乙醇的电催化活性与稳定性, 两步还原法得到的 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂具有更小的颗粒尺寸, 更大的电化学活性面积及更高的乙醇氧化活性与稳定性。与酸性介质相比, 该催化剂在碱性介质中的电化学活性更好。

**关键词:** 铂-锡双金属催化剂; 乙醇氧化; 电催化; 活性; 稳定性

**中图分类号:** O646; O643.3

**文献标志码:** A

与直接甲醇燃料电池相比, 直接乙醇燃料电池具有能量密度高、原料毒性小、来源广泛、环境友好等优点, 是较为理想的液体燃料电池, 目前已引起人们的关注<sup>[1]</sup>。然而, 乙醇氧化需要 C—C 键断裂, 并且需要经过 12 个电子转移才能完全氧化生成 CO<sub>2</sub>, 这使其电催化氧化机理变得复杂<sup>[2]</sup>。热力学分析表明, 当温度 < 100 °C, 乙醇氧化为 CO<sub>2</sub> 和水时, 乙醇的最大转换效率低于 14%, 这使燃料电池的工作效率较低<sup>[3]</sup>。目前, 用于直接乙醇燃料电池的阳极催化剂主要是 Pt 基催化剂<sup>[4-6]</sup>。但纯 Pt 并不是一种有效的催化剂, 因为一些表面中间产物, 特别是强吸附 CO 容易导致 Pt 中毒失活, 使用寿命下降。此外, Pt 资源匮乏、价格昂贵也导致催化剂成本偏高。因此, 如何进一步提高 Pt 催化剂对乙醇电催化氧化的活性与稳定性是一个重要的研究课题<sup>[4-6]</sup>。

在 Pt 电极材料中添加少量金属组成二元或三元催化剂, 不仅可以提高催化剂的电催化活性与稳定性<sup>[7-12]</sup>, 同时也能降低 Pt 的用量, 提高 Pt 的有效利用率, 延长其使用寿命。自 Hable 等<sup>[13]</sup>发现 Pt-Sn 催化剂具有良好的乙醇电催化氧化活性以来, 许多工作集中于该催化剂<sup>[14-19]</sup>。研究表明, 炭载体本性、催化剂组成与制备方法、Pt 粒子尺寸大小与形貌、反应介质等因素对乙醇电催化氧化反应活

性、选择性及稳定性有显著影响。Almeida 等<sup>[19]</sup>研究了微波加热和热分解两种制备方法对 Pt-Sn 催化剂活性的影响, 发现微波加热合成得到的催化剂颗粒更小、催化乙醇的氧化电流更大, 说明制备方法影响催化剂的性能。孙世刚等<sup>[2]</sup>认为第二金属 Sn 能在更低的电位下提供含氧化物种来氧化 Pt 位上吸附的毒性中间体; 而 Sn 与 Pt 的合金化也有利于乙醇分子中 C—C 键的断裂。这些都有利于提高 Pt 的氧化性能。但对氧化过程中 Sn 的作用本质仍不是很清楚, Pt 与 Sn 的组分配比也有待细致的研究。我们采用化学还原法制备了商品炭黑负载 Pt-Sn 双催化剂, 考察了制备条件对乙醇电催化活性与稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

实验药品: 炭黑 (Vulcan XC-72, Cabot 公司生产); 氯铂酸钾 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 二氯化锡 (分析纯, 天津博迪化工股份有限公司); 乙二醇 (分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司); 硼氢化钠 (化学纯, 含量 ≥ 96.0%, 国药集团化学试剂有限公司)。

收稿日期: 2014-10-06; 修回日期: 2014-12-30.

基金项目: 国家自然科学基金(20973148, 21273193); 山东省自然科学基金(ZR2011BM024).

作者简介: 王琳琳(1990-), 女, 硕士生. E-mail: 18364500160@163.com.

\* 通讯联系人, 索掌怀, Tel: 0535-6902514, E-mail: zhsuo@ytu.edu.cn.

Pt-Sn 双金属催化剂的制备采用两种化学还原法:

乙二醇一步还原法<sup>[20]</sup>(同时还原 Pt 和 Sn): 取 0.5 g 炭黑加到一定量乙二醇中搅拌 30 min, 按一定比例依次加入氯铂酸钾溶液和二氯化锡溶液, 室温下搅拌 2 h. 用 NaOH 的乙二醇溶液调节 pH=12, 在 130 °C 下加热搅拌 5 h. 待反应结束后, 抽滤、洗涤至滤液中无氯离子. 所得固体置于 80 °C 真空干燥, 即得到 Pt-Sn/C-EG 催化剂. 其中 Pt 的质量分数为 5%, Sn 含量通过 Pt/Sn 原子比来控制, 本实验选用 Pt/Sn=1:1, 2:1, 3:1 和 4:1.

硼氢化钠-乙二醇两步还原法<sup>[18]</sup>(先还原 Sn 再还原 Pt): 取一定量二氯化锡溶液, 在 PVP 保护剂存在下, 加入 0.1 mol/L 硼氢化钠溶液, 维持一定温度(10、35 和 60 °C), 还原 30 min 得到 Sn 溶胶. 将所得 Sn 溶胶分散在乙二醇中, 并加入氯铂酸钾溶液, 继续搅拌 30 min. 加入炭黑后, 用 NaOH 的乙二醇溶液调节 pH=12, 在 130 °C 下加热搅拌 3 h. 反应结束, 抽滤、洗涤至滤液中无氯离子. 所得固体置于 80 °C 真空干燥, 即得到 Pt-Sn/C 催化剂. 同法制备了 Pt/C 催化剂. PVP 含量由 PVP/Sn 确定. 本实验选择 PVP/Sn=5, 10, 15 和 20.

## 1.2 催化剂表征

所有催化剂的物相分析在 XRD-6100 型 X 光粉末衍射(XRD)仪(日本岛津公司). 以 Cu K $\alpha$  射线为光源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 6°/min, 扫描范围 15°~85°.

利用 JEOL JEM-1400 型透射电子显微镜(TEM, 日本理学电子株式会社)观察所得催化剂的形貌与粒子大小分布. 研细后的粉末试样先分散在无水乙醇中超声 3~5 min, 然后滴在镀有碳的铜网上进行测试, 加速电压为 80 kV.

## 1.3 电化学性能测试

在 LK3200A 电化学工作站(天津兰立科公司)评价 Pt-Sn/C 催化剂对乙醇的电催化氧化性能, 反应在室温下进行. 采用三电极体系, 其中玻碳电极( $\phi$ 4 mm)由仪器生产厂商提供, 辅助电极为面积 1 cm<sup>2</sup> Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 参比电极与电解质溶液采用毛细管连接, 并使之尽量靠近工作电极. 为考察反应介质的影响, 反应分别在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 1.0 mol/L KOH 溶液中进行, 乙醇浓度 1.0 mol/L. 循环伏安法测试时, 扫描速率 50 mV · s<sup>-1</sup>, 扫描范围-0.2~1.3V. 采用计时电

流法于峰电位处测试催化剂的稳定性, 采样间隔 0.5 s, 采样时间 1 h.

工作电极的制作方法与前文<sup>[21]</sup>所述方法相同. 即称取 3 mg 催化剂于 100  $\mu$ L 5% Nafion 溶液(DuPont 公司)中, 超声分散 20 min 制得催化剂浆液, 移取此浆液 10  $\mu$ L 于玻碳电极上, 并均匀涂抹于玻碳电极整个表面, 待自然风干后即制得工作电极. Pt 的负载量为 2.4 mg/cm<sup>2</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt-Sn/C-EG 催化剂对乙醇的电化学活性

Camara 等<sup>[23]</sup>利用 FTIR 方法研究了乙醇在 Pt-Ru 电极上的氧化行为, 认为乙醛, 乙酸及 CO<sub>2</sub> 是乙醇氧化的主要产物, 所需电子转移数目分别为 2, 4 和 12, 因此难易程度明显不同. 正如图 1 所示,

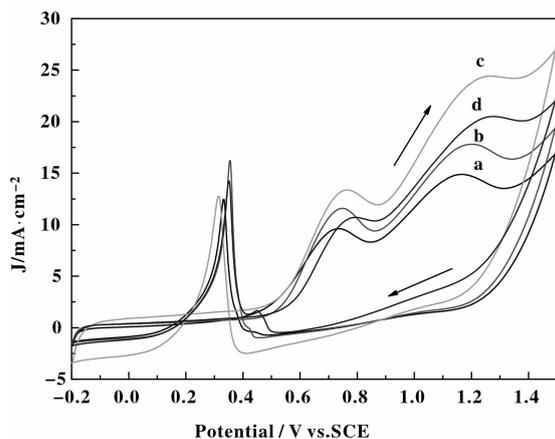


图 1 不同 Pt/Sn 原子比的 Pt-Sn/C-EG 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中的 CV 曲线

Fig. 1 CV curves of Pt-Sn/C with different Pt/Sn atomic ratios in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solution

(a) Pt/Sn = 1:1; (b) Pt/Sn = 2:1; (c) Pt/Sn = 3:1; (d) Pt/Sn = 4:1

在酸性介质中, 乙醇有 3 个氧化峰. 在 0.7 V 左右首先出现的氧化峰对应乙醇氧化到乙醛. 随后氧化产物吸附在催化剂表面使得电流下降, 随着电位增大会在 1.2 V 左右出现第 2 个氧化峰, 对应乙醇氧化到乙酸. 在负扫时 CO 等中间产物被还原, 活性位增多, 在 3 V 左右乙醇继续氧化, 可能对应乙醇氧化为 CO<sub>2</sub>. 虽然不同 Pt/Sn 原子比的 4 种 Pt-Sn/C-EG 催化剂的起始电位均在 0.5 V, 但当 Pt/Sn=3:1 时, 所得催化剂的峰电流密度明显高于其它催化剂. 这与文献<sup>[14-16]</sup>等结果相同. 一般认为,

在乙醇氧化过程中,乙醇分子先吸附在 Pt 活性位上,然后脱去与羟基相连的碳原子上的 3 个 H. 在  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  合金中,3 个 Pt 原子周围有 1 个 Sn 原子,乙醇在相邻的 3 个 Pt 原子上脱氢,Sn 及其氧化物提供含氧物种并氧化含碳中间产物,从而释放 Pt 活性位,使得反应持续进行<sup>[2]</sup>.

实验发现,  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-EG}$  催化剂的电化学活性随溶液 pH 值的增大先上升再下降. 当溶液 pH=12 时,该催化剂具有最大的乙醇氧化峰电流密度(图 2). 这是因为 pH 值升高提高了金属的还原速度<sup>[24]</sup>,而还原速度影响金属离子的大小和分散均匀性. 由于 Pt 前驱体在溶液中通常以  $\text{PtCl}_6^{2-}$  或者  $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$  形式存在,当 pH 大于 12 时,强碱性条件并不利于 Pt 在炭黑表面的吸附.

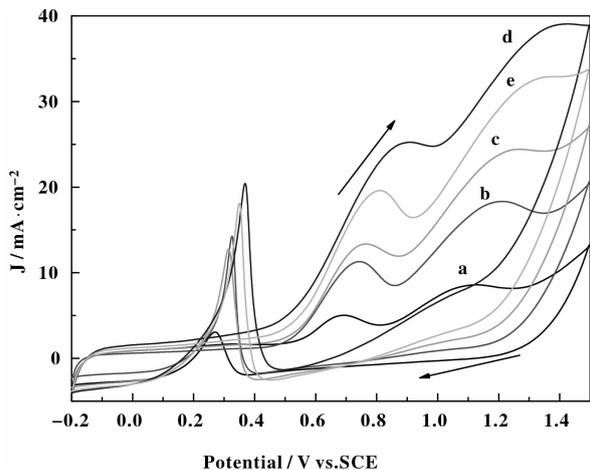


图 2 不同 pH 值下  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-EG}$  催化剂在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中的 CV 曲线

Fig. 2 CV curves of  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-EG}$  catalysts prepared at different pH values in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution (a) pH = 9; (b) pH = 10; (c) pH = 11; (d) pH = 12; (e) pH = 13

## 2.2 $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ 催化剂的电化学活性

在两步还原法制备  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  催化剂的过程中,发现还原温度对催化剂催化性能有明显影响. 图 3 是在 10、35 及 60  $^\circ\text{C}$  下以硼氢化钠还原  $\text{SnCl}_2$  溶液得到 Sn 溶胶,并进一步制得  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  催化剂对  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  氧化的 CV 曲线. 虽然 3 种催化剂的初始电位相近,但是乙醇氧化的峰电流随还原温度的增加而明显减小.

在电化学活性测试中,发现峰电流密度随循环扫描次数发生变化,并以此用来评价催化剂的电化

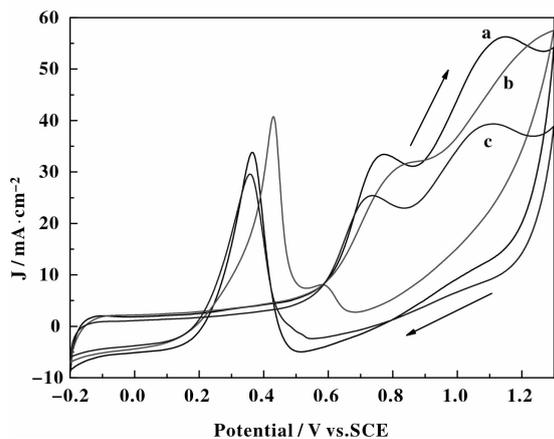


图 3 不同温度下制备的  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  催化剂在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of (a)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-10}$ , (b)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-35}$ , (c)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-60}$  in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution

学稳定性. 由图 4 可以看出,在扫描 30 圈以内 3 种催化剂的氧化峰电流变化次序为  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-10} > \text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-35} > \text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-60}$ ,即  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-10}$  具有最高

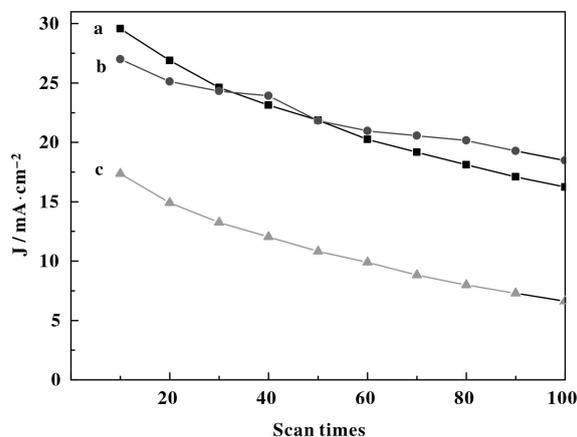


图 4 (a)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-10}$ , (b)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-35}$ , (c)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-60}$  催化剂在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中峰电流密度随循环扫描次数的变化

Fig. 4 Current density as a function of scan times on (a)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-10}$ , (b)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-35}$ , (c)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-60}$  in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution

的电化学活性;而 30 圈之后,  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-35}$  催化剂的活性明显好于  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-10}$ . 反应温度升高,加快了还原速度,降低大粒径 Sn 的形成. 但是过高的还原温度会使还原剂  $\text{NaBH}_4$  发生水解,使还原性能降低. 这说明,虽然  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C-35}$  催化剂的初始电化学活性较低,但是其稳定性更好.

计时电流法也常用来测试催化剂的电化学稳定性. 图5是3种催化剂在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中电位为0.7 V、扫描时间为3 000 s以内的计时电流曲线. 由图可知, 在初始阶段, 3种催化剂给出的电流均很高, 但都迅速下降,

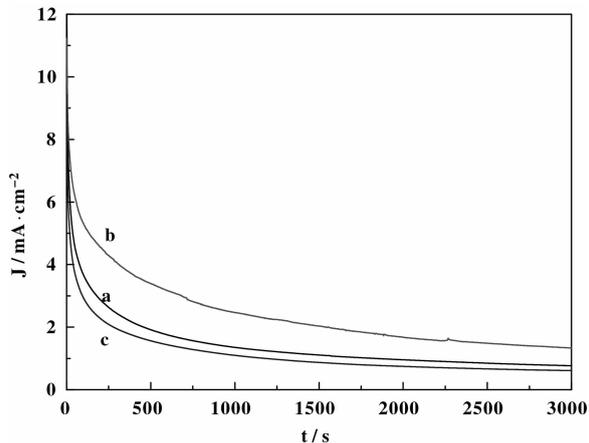


图5 (a)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-10$ , (b)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-35$ , (c)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-60$  催化剂在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中的计时电流曲线

Fig. 5 Chronoamperograms of (a)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-10$ , (b)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-35$ , (c)  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-60$  catalysts in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution

这归因于乙醇氧化的中间产物在催化剂表面的吸附, 导致催化剂活性位被覆盖, 电流降低. 随后, 电流下降缓慢并趋于稳定. 对比3种催化剂, 扫描3 000 s时  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-35$  催化剂给出的电流密度( $1.29 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )分别是  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-10$  ( $0.74 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )和  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}-60$  ( $0.60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )的1.7倍和2.1倍, 具有较好的电催化稳定性.

实验发现, 在制备 Sn 溶胶时, 必须加入一定量的 PVP 作为保护剂, 而 PVP 用量对所得催化剂的电化学性能有明显影响. 图6显示, 乙醇氧化峰电流的变化规律为  $\text{PVP}/\text{Sn} = 5 < \text{PVP}/\text{Sn} = 20 < \text{PVP}/\text{Sn} = 10 < \text{PVP}/\text{Sn} = 15$ . PVP 中的  $=\text{NH}$  官能团能够捕获 Sn 纳米粒子, 从而提高 Sn 粒子的分散性和稳定性, 阻止纳米粒子的聚集. 过多或过少 PVP 均不利于 Sn 溶胶的形成与稳定. 邵正峰等<sup>[25]</sup>发现 PVP 可以提高 Pd 纳米粒子的分散性, 但是 PVP 的存在使催化剂颗粒难以负载在载体上. 石玲玲等<sup>[26]</sup>在研究 PVP 保护的纳米金溶胶时也发现 PVP 用量少时, PVP 不能完全包裹纳米金粒子, 其稳定作用并不明显; 而当 PVP 用量过大时, PVP 分子中的高分子链发生桥连并相

互链结, 使已包裹的粒子产生聚结, 也会形成平均尺寸相对较大的金粒子.

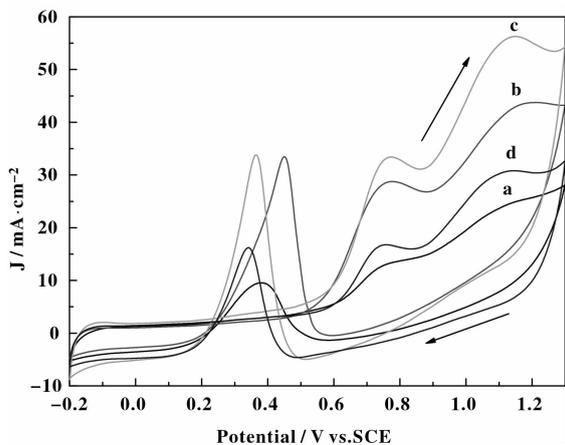


图6 不同 PVP/Sn 比时所得  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  催化剂在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中的 CV 曲线  
Fig. 6 CV curves of  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  catalysts with different PVP/Sn ratios in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution  
(a)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 5$ ; (b)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 10$ ; (c)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 15$ ;  
(d)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 20$

图7显示, 虽然4种催化剂对乙醇氧化的峰电流密度均随循环扫描次数而下降, 但当扫描100圈时, 由  $\text{PVP}/\text{Sn} = 15$  制备的  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  催化剂不仅具有最高的电催化活性, 而且仅下降约30%, 表明该催化剂的稳定性也较好.

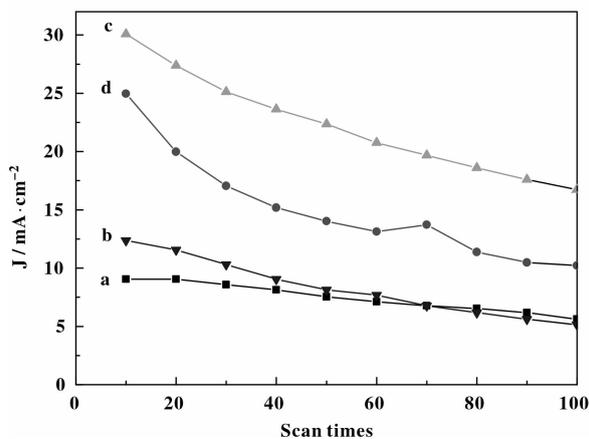


图7 不同 PVP/Sn 下  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  催化剂在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液中峰电流密度随循环扫描次数的变化  
Fig. 7 Current density as a function of scan times on  $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$  catalysts with different PVP/Sn ratios in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1.0 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  solution  
(a)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 5$ ; (b)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 10$ ; (c)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 15$ ;  
(d)  $\text{PVP}/\text{Sn} = 20$

### 2.3 Pt/C、Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 和 Pt<sub>3</sub>Sn/C 的电化学活性

图 8 为 3 种催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中的 CV 曲线. 可以看到, 乙醇氧化的初始电位相差并不大, 但是氧化峰电位和峰电流明显不同. Pt<sub>3</sub>Sn/C 的峰电流密度 (30.19 mA · cm<sup>-2</sup>) 最大, 分别是 Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG (22.71 mA · cm<sup>-2</sup>)

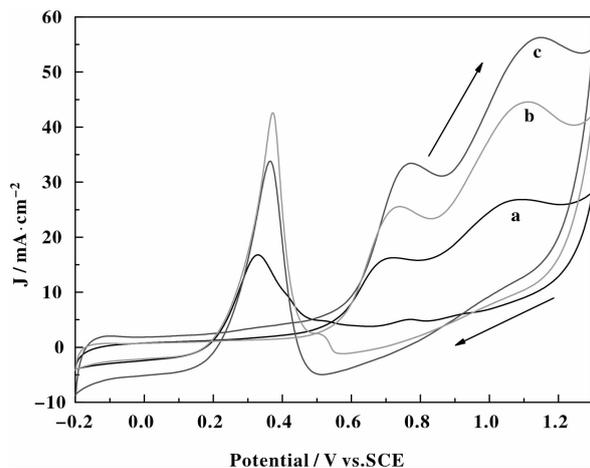


图 8 Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 和 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中的 CV 曲线  
Fig. 8 CV curves of (a) Pt/C, (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG and (c) Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solution

的 1.3 倍, Pt/C (13.20 mA · cm<sup>-2</sup>) 的 2.3 倍, 说明 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂有最好的催化活性. 因为单金属 Sn 对乙醇没有氧化活性, 而且图中双金属催化剂对乙醇的氧化曲线与单金属 Pt/C 的曲线基本吻合, 所以推断在双金属催化剂表面形成了合金, 与 XRD 结果相同.

乙醇氧化峰电流密度随扫描圈数的变化曲线 (图 9) 也表明 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂具有较好的电化学活性. Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG, Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂的计时电流曲线如图 10 所示. 可以看到, 电流在初始 1 000 s 内迅速下降, 之后基本稳定, Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂的电流始终是最高的. 在 1 h 时, Pt<sub>3</sub>Sn/C 的电流密度为 2.35 mA · cm<sup>-2</sup>, 分别是 Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG (1.82 mA · cm<sup>-2</sup>) 的 1.3 倍、Pt/C (1.24 mA · cm<sup>-2</sup>) 的 1.9 倍. 两步还原得到的 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂有最好的电催化活性和稳定性.

### 2.4 反应介质的影响

反应介质对 Pt-Sn/C 催化剂对乙醇的电催化性

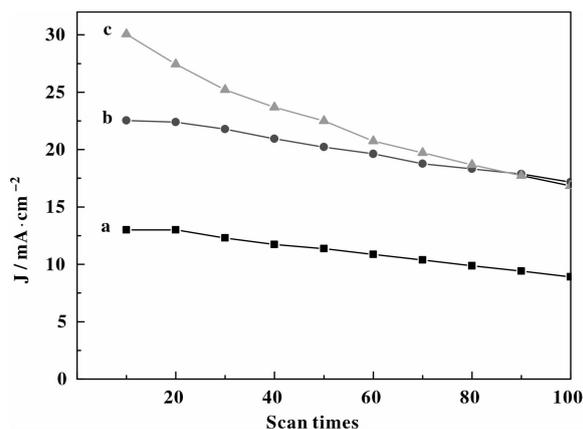


图 9 (a) Pt/C, (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG, (c) Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中峰电流密度随循环扫描次数的变化  
Fig. 9 Current density as a function of scan times on (a) Pt/C, (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG and (c) Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solution

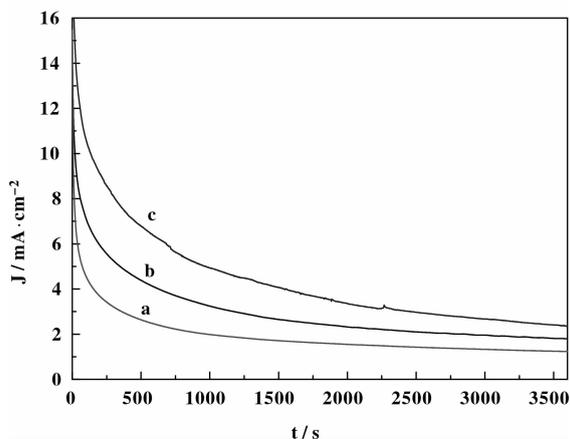


图 10 Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG, Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液中的计时电流曲线  
Fig. 10 Chronoamperograms of (a) Pt/C, (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG and (c) Pt<sub>3</sub>Sn/C in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH solution

能也有很大影响<sup>[27-29]</sup>. 实验比较了 Pt/C 及 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 1.0 mol/L KOH 溶液中对乙醇的电催化活性 (图 11), 相应的峰电流密度及末电流密度数据列于表 1. 可以看出, 在碱性介质中, Pt-Sn/C 催化剂对乙醇氧化的起始电位更低, 而峰电流密度更大, 表明该催化剂在碱性介质中对乙醇的电催化氧化能力更强, 这是由于在不同介质中乙醇氧化的机理不同所致. 碱性介质更有利于乙醇 C—C 键的断裂<sup>[27]</sup>. 气相色谱分析结果显示, 在酸性介质中, 乙醇氧化的产物主要是乙醛、

乙酸及其它副产物. 而在碱性条件下, 产物主要是乙醛. 由于乙醇氧化到乙醛所需电子数目最

少<sup>[2, 23]</sup>, 反应最容易进行. 碱性介质中的实验结果也证实了这一结论.

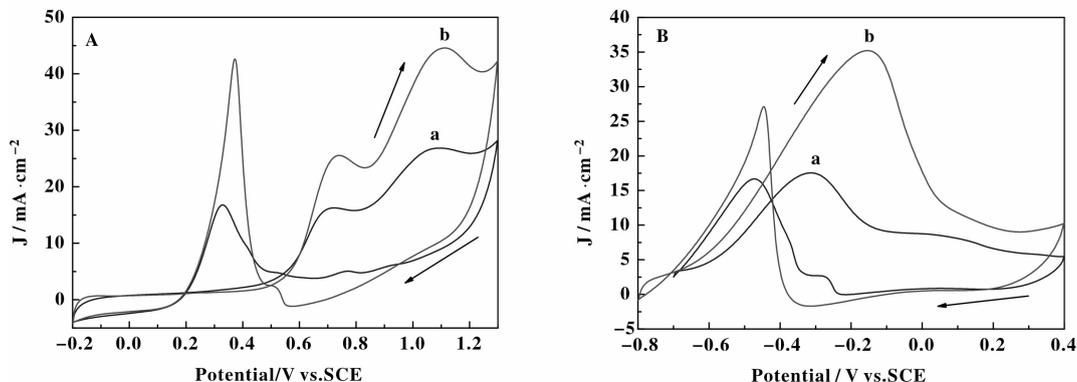


图 11 (a) Pt/C 及(b) Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂在 (A) 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液及(B) 1.0 mol/L KOH 溶液中对乙醇氧化的 CV 曲线

Fig. 11 CV curves of (a) Pt/C and (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts for ethanol oxidation in (A)0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and in (B) 1.0 mol/L KOH solution

表 1 Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液及 1.0 mol/L KOH 溶液中对乙醇的电催化氧化活性

Table 1 Electrocatalytic oxidation activities of ethanol on Pt/C and Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and in 1.0 mol/L KOH solutions

Reaction medium	Pt/C catalyst		Pt <sub>3</sub> Sn/C catalyst	
	Peak current density /(mA · cm <sup>-2</sup> )	Final current density /(mA · cm <sup>-2</sup> )	Peak current density /(mA · cm <sup>-2</sup> )	Final current density /(mA · cm <sup>-2</sup> )
0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16.16	1.19	25.64	1.83
1.0 mol/L KOH	17.28	0.72	35.43	0.88

## 2.5 催化剂表征

图 12 为 Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 及 Pt<sub>3</sub>Sn/C 3 种催化剂的 XRD 谱图. Pt/C 催化剂在  $2\theta = 39.9^\circ, 46.7^\circ, 67.5^\circ, 81.3^\circ$  处的 4 个衍射峰分别对应 Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311) 面心立方结构. 引入金属 Sn 明显使 Pt 特征衍射峰发生偏移和宽化. 虽然没有观察到 Sn、SnO<sub>2</sub> 等的特征衍射峰, 但在  $2\theta = 38.9^\circ, 45.2^\circ, 65.9^\circ, 79.3^\circ$  出现 4 个新衍射峰, 分别归属于 Pt<sub>3</sub>Sn 相 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面<sup>[14-17]</sup>, 说明用乙二醇一步还原法制得的 Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 催化剂中形成了 Pt<sub>3</sub>Sn 合金. 而在硼氢化钠-乙二醇两步还原法制备的 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂中, 仅观察到非常宽化的 Pt(111) 晶面, 没有 Pt<sub>3</sub>Sn 相生成, 这可能是由于硼氢化钠还原制备的 Sn 溶胶中 Sn 粒子尺寸小, 被均匀分散到 Pt 晶

格中.

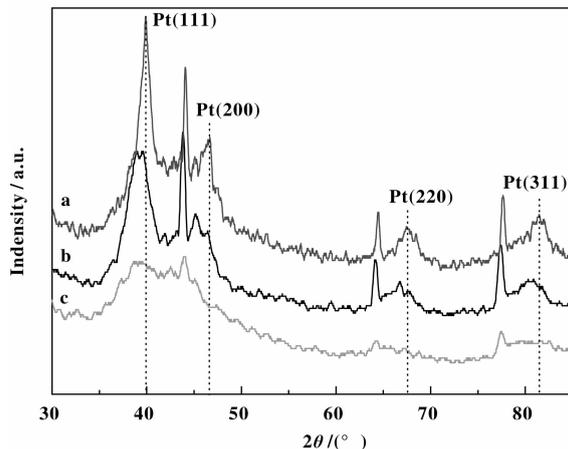


图 12 Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 及 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 12 XRD patterns of (a) Pt/C, (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG and (c) Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts

通过 Scherrer 公式估算 Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 催化剂中 Pt 颗粒尺寸分别为 4.6 nm 和 3.5 nm, 而 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂由于 Pt(111) 峰严重宽化, 难以用 Scherrer 公式计算颗粒尺寸。

从 Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 及 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂的 TEM 照片(图 13)可以看到, 加入 Sn 后催化剂颗粒明显减小。选取 100 个催化剂颗粒进行统计分析,

得出 3 种催化剂的平均粒径分别为 2.5, 2.0 和 1.5 nm, 这比由 XRD 谱图得到的粒径明显偏小。这是因为 XRD 只能表征出粒子较大的颗粒, 而 TEM 则可以看到所有尺寸的粒子。引入 Sn 不仅使 Pt 粒子尺寸更小、分散更均匀, 而且使其电化学活性面积增大, Pt 活性位数目增加, 电化学活性提高。

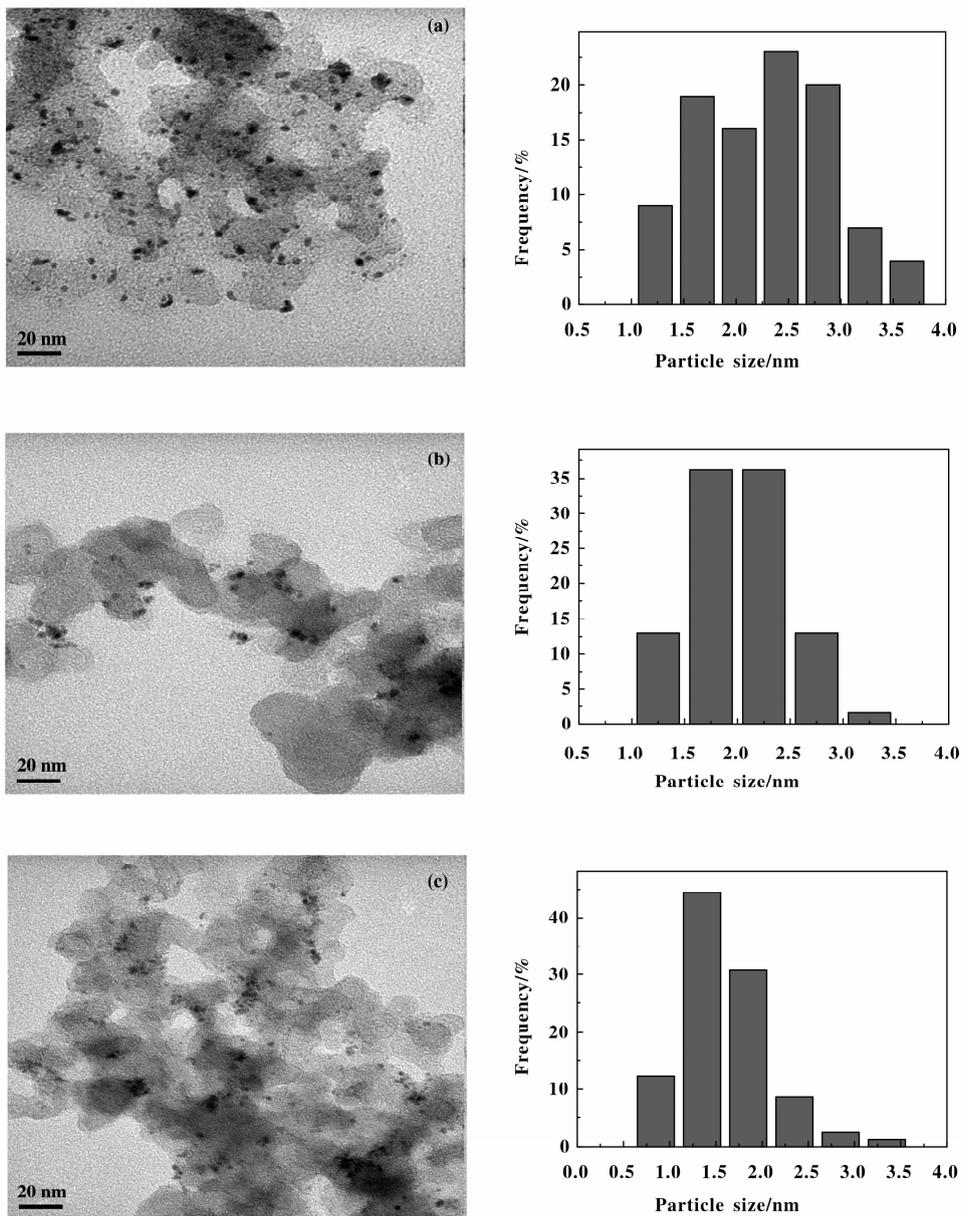


图 13 Pt/C(a), Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG(b) 及 Pt<sub>3</sub>Sn/C(c) 样品的 TEM 照片

Fig. 13 TEM images of (a) Pt/C, (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG and (c) Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts

催化剂的电化学活性面积(ECSA)可以反应催化剂表面原子的催化性能。ECSA 可以通过催化剂

在酸性介质中 CV 曲线的氢解离吸附峰面积, 按如下公式计算<sup>[21]</sup>:  $ECSA = QH / (0.21 \times 10^{-3} C \times m_{Pt})$

式中,  $0.21 \times 10^{-3} C$  是常数, 表示光滑 Pt 表面单层氢原子在催化剂表面的电荷吸附量(理论电量); QH—氢原子在催化剂表面的电荷吸附量;  $m_{Pt}$ —催化剂中 Pt 的质量.

图 14 为 Pt/C、Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 和 Pt<sub>3</sub>Sn/C 3 种催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CV 曲线. 可以看到, 在 -0.2 ~ 0.1 V 区间内都出现氢的氧化峰, 其中 Pt<sub>3</sub>Sn/C 对氢的吸附峰最大, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 次之, 而 Pt/C 最差.

利用图 14 中给出的氢吸附峰面积计算了 Pt/C、Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG、Pt<sub>3</sub>Sn/C 3 种催化剂的 ECSA 值, 所得结果列于表 2. 可以看出, 两步还原法制备的 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂具有最大的电化学活性表面积 (31.47 m<sup>2</sup>/g), 分别是 Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 的 3.8 倍和 Pt/C 的 4.6 倍. 较大的比表面积表明催化剂表面有更多的活性位及更好的电催化活性.

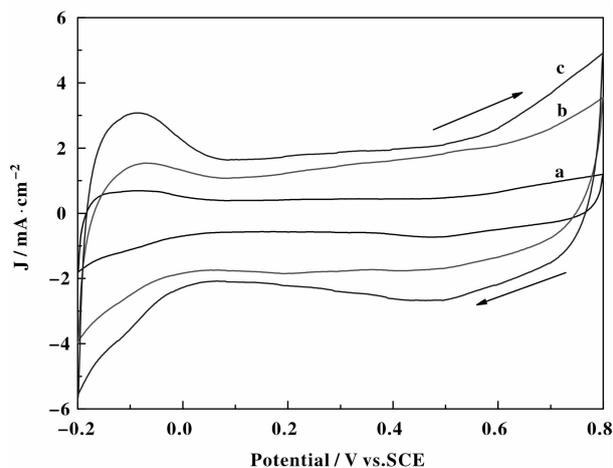


图 14 Pt/C、Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 和 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 CV 曲线

Fig. 14 CV curves of (a) Pt/C, (b) Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG and (c) Pt<sub>3</sub>Sn/C samples in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

表 2 Pt/C、Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 及 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂的电化学数据

Table 2 The electrochemical data of Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG and Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts

Samples	Peak current density /(mA · cm <sup>-2</sup> )	Onset potential /V	Final current density /(mA · cm <sup>-2</sup> )	ECSA /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
Pt/C	16.12	0.51	1.24	6.77
Pt <sub>3</sub> Sn/C-EG	25.44	0.54	1.82	8.23
Pt <sub>3</sub> Sn/C	33.34	0.56	2.35	31.47

### 3 结论

分别采用乙二醇一步还原法和硼氢化钠-乙二醇两步还原法制备了商用炭黑负载 Pt-Sn 双金属催化剂, 优化了制备条件. 发现在 Pt/Sn = 3, pH = 12, PVP/Sn = 15, 还原温度 35 °C 的最佳制备条件下, 由两步还原法制备的 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂对乙醇氧化的电化学活性最高. XRD, TEM 及 ECSA 测定结果显示, Sn 的加入明显影响催化剂的颗粒尺寸及分散程度. 与 Pt/C 及 Pt<sub>3</sub>Sn/C-EG 相比, Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂具有更小的颗粒尺寸及更大的活性比表面积, 催化剂表面形成更多的 Pt 活性位, 能更加有效的促进乙醇的氧化. 依据 Pt<sub>3</sub>Sn/C 催化剂对乙醇氧化的峰电流密度随扫描圈数的变化及其计时电流曲线, 发现该催化剂也具有更好的电化学稳定性.

### 参考文献:

- [1] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells [J]. *J Power Sour*, 2007, **170**(1): 1–12.
- [2] Sun Shi-gang (孙世刚), Chen Sheng-li (陈胜利). *Electrocatalysis (电催化)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 2013. 407–408.
- [3] Song Shu-qin (宋树芹), Wang Yi (王毅), Shen Pei-kang (沈培康). Thermodynamic and kinetic considerations for ethanol electrooxidation in direct ethanol fuel cells [J]. *Chin J Catal (催化学报)*, 2007, **28** (9): 752–754.
- [4] a. Qian Q Y, Yang C, Zhou Y G, *et al.* Efficient C-C bond cleavage in ethanol electrooxidation on porous Pt catalysts [J]. *J Electro Chem*, 2011, **660** (1): 57–63.  
b. Xu Xiao-bo, Pu Xue-ling, Yuan Shao-jun, *et al.* Preparation and application of core-shell Pe/TiO<sub>2</sub> catalyst

- for ammonia oxidation process[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 75–81.
- c. Zhang Xue-qin, He Nian-zhi, Xiao Mei-tian, *et al.* Asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate on Pe-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 342–348.
- [5] a. Chen A, Holt-Hindle P. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(6): 3767–3804.
- b. Song Ai-ying, Lv Gong-xuan. Support effect on the catalytic activity of Pe catalysts in catalytic wet air oxidation of methylamine[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 436–449.
- [6] a. Seweryn J, Lewera A. High selectivity of ethanol electrooxidation to carbon dioxide on platinum nanoparticles in low temperature polymer electrolyte membrane direct ethanol fuel cell [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **144**: 129–134.
- b. Zhang Rong, Liu Lu, Ma Fei, *et al.* Preparation and electrocatalytic activity of transition metal/nitrogen doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(6): 553–563.
- [7] Zhou W J, Li M, Zhang L, *et al.* Supported PtAu catalysts with different nano-structures for ethanol electrooxidation [J]. *Electro Acta*, 2014, **123**: 233–239.
- [8] Camara G A, De Lima R B, Iwasita T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition [J]. *Electro Comm*, 2004, **6**(8): 812–815.
- [9] Silva-Junior L C, Maia G, Passos R R, *et al.* Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO<sub>2</sub> during ethanol electrooxidation [J]. *Electro Acta*, 2013, **112**: 612–619.
- [10] Ammam M, Easton E B. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation [J]. *J Power Sour*, 2013, **222**: 79–87.
- [11] Corradini P G, Antolini E, Perez J. Activity, Short-term stability (poisoning tolerance) and durability of carbon supported Pt-Pr catalysts for ethanol oxidation [J]. *J Power Sour*, 2014, **251**: 402–410.
- [12] Hable C T, Wrighton M S. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix [J]. *Langmuir*, 1993, **9**(11): 3284–3290.
- [13] Lamy C, Rousseau S, Belgsir E M, *et al.* Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts [J]. *Electro Acta*, 2004, **49**(22/23): 3901–3908.
- [14] Jiang L, Colmenares L, Jusys Z, *et al.* Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO<sub>x</sub>/C catalysts with varied Pt: Sn ratio [J]. *Electro Acta*, 2007, **53**(2): 377–389.
- [15] Kim J H, Choi S M, Nam S H, *et al.* Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2008, **82**(1/2): 89–102.
- [16] García-Rodríguez S, Somodi F, Borbáth I, *et al.* Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn-Pt interaction: Application in CO and ethanol electrooxidation reactions [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2009, **91**(1/2): 83–91.
- [17] Wang X D, Stöver J, Zielasek V, *et al.* Colloidal synthesis and structural control of PtSn bimetallic nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(17): 11052–11061.
- [18] López-Suárez F E, Bueno-López A, Eguiluz K I B, *et al.* Pt-Sn/C catalysts prepared by sodium borohydride reduction for alcohol oxidation in fuel cells: Effect of the precursor addition order [J]. *J Power Sour*, 2014, **268**: 225–232.
- [19] Almeida T S, Palma L M, Leonello P H, *et al.* An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts [J]. *J Power Sour*, 2012, **215**: 53–62.
- [20] Liu B, Chia Z W, Lee Z Y, *et al.* The importance of water in the polyol synthesis of carbon supported platinum-tin oxide catalysts for ethanol electrooxidation [J]. *J Power Sour*, 2012, **206**: 97–102.
- [21] Wang Yun (王贇), LiaoWei-ping (廖卫平), SuoZhang-huai (索掌怀). 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.
- [22] Magee J W, Zhou W P, White M G. Promotion of Pt surfaces for ethanol electro-oxidation by the addition of small SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Activity and mechanism [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2014, **152/153**: 397–402.
- [23] Camara G A, de Lima R B, Iwasita T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy [J]. *J Electro Chem*, 2005, **585**(1): 128–131.

- [24] Lin Kai (林凯), Chen Dan-dan (陈丹丹), Xin Jiaying (辛嘉英), *et al.* Progress of supported gold nanoparticles catalyzed oxidation of glucose [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1):89-95.
- [25] Shao Zheng-feng (邵正峰), Li Chuang (李闯), Liang Chang-hai (梁长海), *et al.* Preparation of Pd-Fe catalysts via galvanic replacement reaction and their catalytic hydrogenation performance [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1):47-53.
- [26] Shi Ling-ling (石玲玲), Liu Ke-zeng (刘克增), Suo Zhang-huai (索掌怀). Selective oxidation of glucose in the presence of PVP-protected colloidal gold solutions [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2010, **31**(6): 661-665.
- [27] Christensen P A, Jones S W M, Hamnett A. In Situ FT-IR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116** (46): 24681-24689.
- [28] Baranova E A, Padilla M A, Halevi B, *et al.* Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: Correlation between structure and catalytic properties [J]. *Electro Acta*, 2012, **80**: 377-382.
- [29] Dimos M M, Blanchard G J. Evaluating the Role of Pt and Pd catalyst morphology on electrocatalytic methanol and ethanol oxidation [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114** (13): 6019-6026.

## Ethanol Electrocatalytic Oxidation Performance of Carbon Black-supported Pt-Sn Bimetallic Catalysts

WANG Lin-lin, WANG Yun, LIAO Wei-ping, SUO Zhang-huai\*  
(*Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China*)

**Abstract:** The Pt-Sn bimetallic catalysts supported on Vulcan XC-72 with various Pt/Sn ratios were prepared by one-step reduction process using ethylene glycol as reduction agent and by two-step reduction process using sodium borohydride reduction and PVP as stabilizer to tin colloid and sequential deposition of Pt reduced by ethylene glycol reduction. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical surface area (ECSA). The activities and stabilities for electrocatalytic oxidation of ethanol on the catalysts were evaluated by cyclic voltammetry measurements and chronoamperometry at room temperature in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and in 1.0 mol/L KOH solution. The influences of preparation parameters such as Pt/Sn ratios, pH values, reduction temperature, PVP content, and reaction medium were studied. The results demonstrated that the addition of Sn into the Pt catalyst promotes the electrochemical activity and stability of ethanol oxidation. The Pt<sub>3</sub>Sn/C catalyst prepared by two-step method showed the superior performance in comparing with the Pt/C and Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts obtained by one-step method, attributing to its smaller particles, larger electrochemical surface area and therefore higher activity and stability. The activity in acidic solution is higher than in alkaline solution.

**Key words:** platinum-tin bimetallic catalyst; ethanol oxidation; electrocatalysis; activity; stability