

文章编号: 1007-8827(2011)03-0229-08

# (Pt/Sn)-碳纳米管复合物的电催化性能

闫学杰, 常东军, 李智辉, 王艳, 王晓敏

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 以碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)为载体、乙二醇和甲酸钠为还原剂,采用浸渍法制备了不同 Pt/Sn 原子比的(Pt/Sn)-CNT 复合物。通过 X-射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对碳纳米管负载金属颗粒过程中的显微结构变化进行了研究。结果表明:Pt、Sn 粒子在碳纳米管上高度分散,粒径分布在 3.5 nm ~ 6.5 nm 之间,Sn 元素以 Pt-Sn 合金和 SnO<sub>2</sub> 结构存在。循环伏安(CV)测试表明:Pt/Sn 原子比为 2.5:1 ~ 3.5:1 时,(Pt/Sn)-CNT 复合物的催化活性和抗毒化能力最佳。(Pt/Sn)-CNT 复合物中 CNTs 保持了完整结构,对 Pt、Sn 粒子起到了稳定性作用,有利于提升(Pt/Sn)-CNT 复合物对甲醇的氧化活性。

**关键词:** (Pt/Sn)-碳纳米管;电催化性;微观结构

**中图分类号:** TB 333

**文献标识码:** A

## 1 前言

直接甲醇燃料电池(DMFC)是一种高效、清洁和低碳的商业化重点发展的新型能源<sup>[1]</sup>。高活性、长寿命的电极催化剂是 DMFC 的核心,一般采用高负载量的铂基催化剂<sup>[2]</sup>。作为电极催化剂载体应具备良好的导电性能、较大的比表面积以及优异的抗腐蚀性等特点<sup>[3]</sup>。与常用的炭黑载体材料相比,炭纳米材料,诸如:炭微球、炭纳米分子筛、碳纳米管等由于具有独特的结构和电子特性而被作为催化剂载体得到了广泛的研究<sup>[4-6]</sup>。其中炭微球用于催化剂载体可以有效减小对甲醇传质的阻力;炭纳米分子筛规整的中孔孔道结构有利于反应物及产物的传质,从而提高了催化剂的比活性。碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)具有较大的比表面积、独特的管状结构及由连续的 sp<sup>2</sup> 杂化提供的独特电子特性,能与表面负载的金属活性相产生一种特殊的载体-金属相互作用,因而更多地应用于电催化剂领域<sup>[7-8]</sup>。

Che 等<sup>[9]</sup>通过浸渍法在 CNTs 上负载 Pt,所制催化剂显示出对甲醇具有高效的催化氧化活性。Rajesh 等<sup>[10]</sup>通过半电池评价 CNTs 负载 Pt 金属系列的催化活性,表明 CNTs 做为载体的催化活性优越于 XC-72。Liu 等<sup>[11]</sup>采用微波法得到的(Pt/Sn)-CNT 复合物具有与商品化(Pt/Ru)-C(E-TEK)相近的 DMFC 电池性能。Britto 等<sup>[12]</sup>应用从头计算法

与密度泛函理论,进行分子动力学模拟计算,得出了 CNTs 中弯曲的五边形及表面六边形缺陷是催化还原反应(ORR)活性提高的缘由。目前,碳铂催化剂的研究主要集中于甲醇氧化过程中铂金属中毒导致催化活性降低的问题<sup>[13]</sup>。添加二元金属改善催化剂活性成为合成控制的主流研究,包括 Mo、Ru、Sn、Pd、Ir 等<sup>[14-15]</sup>。同时,有关二元金属微观结合方式及其比例的改变对 CNTs 催化活性影响也成为深层次研究的趋势。He 等<sup>[16]</sup>研究得出 Pt-Sn 二元催化剂的催化活性比纯铂更具有抗 CO 中毒能力;Habi-bi 等<sup>[17]</sup>也通过实验证明了 Pt-Ru 和 Pt-Ir 能够高效地促进甲醇的氧化。

本研究以 CNTs 为载体,选用成本较低的 Sn 作为第二相金属添加剂,考察不同 Pt/Sn 原子比对(Pt/Sn)-CNT 复合物电催化活性的变化趋势,进而确定最佳 Pt/Sn 原子比对载体 CNTs 的催化活性影响,并结合微观结构信息探索催化活性与载体结构之间的内在关联。

## 2 实验

### 2.1 (Pt/Sn)-CNT 复合物的制备与物性表征

首先对实验所用 CNTs(北京纳辰科技发展有限公司)进行预处理<sup>[18]</sup>。

以乙二醇和甲酸钠作为还原剂、CNTs 为载体,

收稿日期:2011-05-06; 修回日期:2011-05-26

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持项目(NECT-08-0888),山西省自然科学基金(20100011033-2)。

通讯作者:王晓敏,教授。Tel/Fax: +86-351-6018639, E-mail: wangxiaomin@tyut.edu.cn

作者简介:闫学杰(1984-),男,河北沧州人,硕士研究生,主要从事新型炭材料研究。E-mail: yanxuejie888@163.com

采用浸渍还原法制备了 8 种不同 Pt/Sn 原子比的 (Pt/Sn)-CNT 复合物(表 1)。

(Pt/Sn)-CNT 复合物制备工艺:称取一定量的 CNTs(经过预处理)在乙二醇中超声振荡成碳浆;然后根据金属原子比加入一定量的氯铂酸和氯化亚锡溶液,再加入 2.0 mL 浓度为 0.2 mol/L 甲酸钠溶液;在惰性气体保护下滴加 0.5 mol/L 的 NaOH (EG 溶液),调节浆液 pH 至 10;升温至 130 ℃ 还原 10 h,然后降至室温;过滤得到黑色产物,用大量去离子水洗涤,80 ℃ 真空干燥 20 h,即得 (Pt/Sn)-CNT 复合物。

采用 Y-2000 型 X-射线衍射仪(XRD,CuKα 为辐射源)测试样品的晶体结构;采用透射电子显微镜(TEM)和能谱仪(EDS)对其微观形貌及成分组成进行表征。

表 1 不同 Pt/Sn 原子比的 (Pt/Sn)-CNT 复合物

Table 1 The different atomic ratios of Pt/Sn in the hybrids

| Pt:Sn   | 0.5:1 | 1:1 | 1.5:1 | 2:1 | 2.5:1 | 3:1 | 3.5:1 | 4:1 |
|---------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| Samples | 1#    | 2#  | 3#    | 4#  | 5#    | 6#  | 7#    | 8#  |

2.2 电化学性能测试

采用 Autolab PGSTAT 302 电化学工作站对不同 Pt/Sn 原子比的 (Pt/Sn)-CNT 复合物进行电化学性能测试。

测试条件:称取微量的 (Pt/Sn)-CNT 复合物与一定质量分数 5% 的 Nafion 及乙醇,超声波振荡使其混合均匀,然后用微量进样器多次涂在 D=4 mm 的玻碳电极上,待溶剂挥发即可得到均匀的催化层,此电极作为工作电极。对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电解质溶液分别为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 CH<sub>3</sub>OH+0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合液。测试前向电解液中通氮气 30 min 驱除溶解氧,测试过程继续向溶液上方通氮气以保证惰性气氛。测试在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为不同 Pt/Sn 原子比 (Pt/Sn)-CNT 复合物样品的 XRD 衍射图谱。其中 2θ=25°~27° 处出现了 CNTs (002) 晶面衍射峰<sup>[19]</sup>。8 种样品均具有 Pt 面心立方 (fcc) 晶格结构<sup>[9]</sup>。在 2θ 为 34.13° 和 52.21° 处,分别出现了 SnO<sub>2</sub> (101) 和 SnO<sub>2</sub> (200) 晶

面衍射峰<sup>[20]</sup>,说明样品中存在 SnO<sub>2</sub> 成分。SnO<sub>2</sub> 的存在能为甲醇和 CO 在较低电位下氧化提供条件<sup>[16]</sup>。整个 XRD 衍射图谱中没有出现 Sn 的特征衍射峰,说明样品中锡主要以 Pt-Sn 合金和氧化物的形式存在。

通过计算得出样品的金属粒子尺寸、晶胞参数、分散度和比表面积(表 2)。由表 2 可看出,1#~8# 样品随着 Pt 含量的增加,所载金属粒子的粒径逐渐增大。

Pt-Sn 合金的晶胞参数越大,其对甲醇的吸脱附能力越强<sup>[21-23]</sup>,在低电位的电化学活性就相对较好<sup>[24]</sup>。但当 Pt 粒径很小时,在较低的电位就被氧化,从而在表面形成大量—OH,活性点减少,抑制甲醇在低电位区的解离吸附<sup>[25]</sup>。Pt 粒子粒径越大其比表面积就越小,其活性中心数目相应也较少,进而导致总表面覆盖度降低,催化活性同样也降低。Pt 颗粒的尺寸还影响其所暴露的晶面,以及表面吸附基团的种类和数量,是影响贵金属 Pt 的利用效率和电化学活性的重要参数。文献[26]报道 DMFC 中甲醇的氧化对于 Pt 粒子存在最佳粒径,即 4 nm~6 nm。显然,样品 5#、6#、7# 具备催化性能较优的条件。

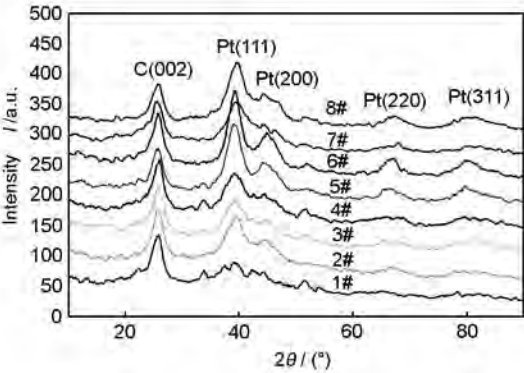


图 1 1#~8#样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of specimens from 1 to 8

3.2 微观形貌分析

图 2 为 (Pt/Sn)-CNT 复合物的 TEM 照片。由图可知,在复合物制备过程中 CNTs 的形貌没有改变,担载在 CNTs 上的金属粒子的粒径在 10 nm 以下。应用统计学方法计算出 TEM 图像中 Pt-Sn 金属颗粒粒径平均大小、分散度和比表面积等数据(表 3)。由表 3 可知,金属粒子的平均粒径在 4.0 nm~6.5 nm 之间,分散性较好。这可以认为是

表 2 1#~8#样品的金属粒子的晶胞参数、平均粒径、分散度和比表面积

Table 2 Lattice parameter, mean particle size, dispersity, specific area of specimens from 1# to 8#

| Samples | 2θ/(°) | Cell parameters | L/nm | D <sub>xrd</sub> /nm | Dispersity | φ/% | Specific area |
|---------|--------|-----------------|------|----------------------|------------|-----|---------------|
| 1#      | 65.43  | 0.3978          |      | 3.613                | 41.87      |     | 91.27         |
| 2#      | 66.32  | 0.3942          |      | 3.938                | 38.41      |     | 84.65         |
| 3#      | 65.58  | 0.3964          |      | 3.727                | 40.73      |     | 89.54         |
| 4#      | 66.01  | 0.3953          |      | 3.967                | 38.13      |     | 83.11         |
| 5#      | 66.31  | 0.3943          |      | 4.628                | 31.19      |     | 72.43         |
| 6#      | 66.87  | 0.3932          |      | 4.743                | 30.57      |     | 71.21         |
| 7#      | 67.54  | 0.3910          |      | 5.421                | 23.18      |     | 57.03         |
| 8#      | 67.11  | 0.3919          |      | 5.873                | 19.96      |     | 51.18         |

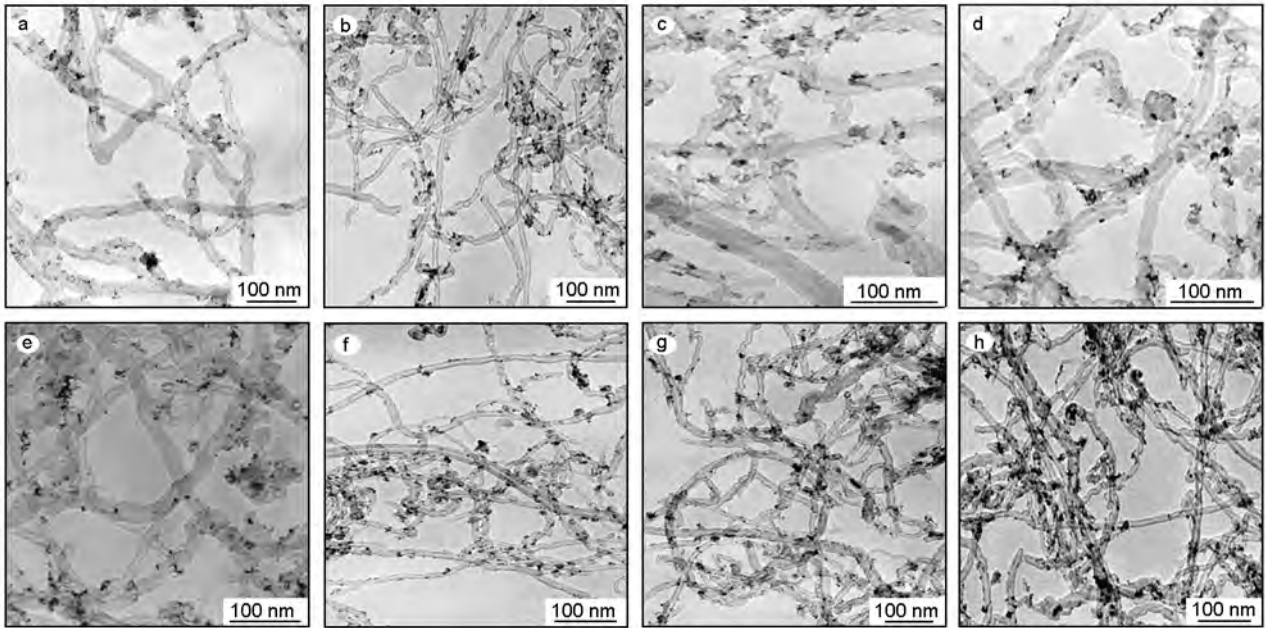


图 2 Pt-Sn/ CNTs 样品的 TEM 照片: (a) 1#; (b)2#; (c)3#; (d)4#; (e)5#; (f)6#; (g)7#; (h)8#

Fig. 2 TEM images of Pt-Sn/ CNTs: (a) 1#; (b)2#; (c)3#; (d)4#; (e)5#; (f)6#;(g)7#; (h)8#

表 3 Pt-Sn 的颗粒大小,分散度和比表面积

Table 3 The sizes, dispersity and specific area of Pt-Sn particles

| Samples | D <sub>sem</sub> /nm | Dispersity | φ/% | Specific area |
|---------|----------------------|------------|-----|---------------|
| 1#      | 4.0                  | 37.56      |     | 83.52         |
| 2#      | 4.4                  | 33.71      |     | 75.49         |
| 3#      | 4.2                  | 35.87      |     | 79.64         |
| 4#      | 4.5                  | 32.73      |     | 73.81         |
| 5#      | 5.2                  | 26.12      |     | 61.78         |
| 6#      | 5.3                  | 25.03      |     | 60.97         |
| 7#      | 5.9                  | 18.94      |     | 48.85         |
| 8#      | 6.3                  | 16.17      |     | 44.39         |

预处理后 CNTs 表面含有丰富的含氧官能团,如羟基、羧基等<sup>[27]</sup>,对所搭载的 Pt-Sn 粒子具有强的吸附作用,进而保障了 (Pt/Sn)-CNT 样品的稳定性。1#样品的金属粒子平均粒径最小,而 8#样品的金属粒子平均粒径最大。1#~8#样品随着 Pt/Sn 原子比

的逐渐增大,金属颗粒粒径也逐渐递增,导致其分散度不断降低,比表面积减小。当 Pt/Sn 原子比高于 3:1 时,CNTs 表面金属颗粒团聚现象明显,出现较大的金属颗粒(图 2(g,h))。究其原因可能是大量被还原的金属粒子快速聚集成晶粒,并且不断地生长,使得金属粒子的粒径不断地变大,其变化趋势与 XRD 测试结果基本符合。

3.3 电化学性能分析

图 3 为 (Pt/Sn)-CNT 复合物修饰工作电极置于 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中得到的循环伏安曲线。由图可看出:尽管 8 种电极样品的峰电位略有偏差,6#电极样品的峰电流还是呈现出高的 Pt 氧化物还原峰(约 0.46V 处,对 SCE),对应的峰电流密度为 10.04 mA/cm<sup>2</sup>,居 8 种电极之首;同时高于相同 Pt/Sn 原子比的 (Pt/Sn)-C 对应的峰电流密度<sup>[28]</sup>;同



表 4 样品的循环伏安参考值

Table 4 The reference of specimens about CV

| Samples                                                   | 1#           | 2#            | 3#            | 4#            | 5#             | 6#             | 7#            | 8#            |
|-----------------------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| Reduction peak current $J/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   | 3.14         | 4.06          | 5.68          | 7.13          | 8.69           | 10.04          | 8.34          | 4.22          |
| Reduction peak voltage $V/V$                              | 0.520        | 0.513         | 0.492         | 0.415         | 0.436          | 0.457          | 0.473         | 0.497         |
| Range of current density $J/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | -4.35 ~ 6.64 | -6.04 ~ 11.31 | -7.36 ~ 14.13 | -11.7 ~ 18.61 | -14.51 ~ 25.26 | -14.62 ~ 27.92 | -11.6 ~ 21.03 | -7.01 ~ 13.06 |

时,6#电极样品电流密度的变化区间也最大,为  $42.54\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。由此说明 8 个电极样品中,6#样品的催化活性最好。从表 4 中得知,1#~6#样品的 Pt 氧化物还原峰的峰电流密度和电流密度是单调递增的,说明 1#~6#样品的电催化活性是逐渐变大的;相反,6#~8#样品的 Pt 氧化物还原峰的峰电流密度和电流密度的变化则为递减,说明其催化活性逐渐变小。因此,1#~8#样品的催化效果随 Pt/Sn 原子比的不断增大(即 Sn 含量逐渐减小),先是一个递增过程,到达 6#样品催化活性最高点,然后又递减。

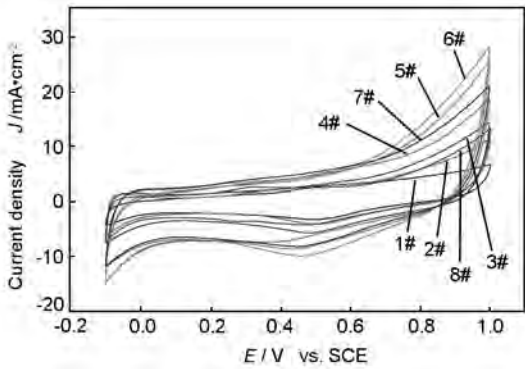


图 3 1#~8#样品在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图  
Fig.3 Cyclic voltammograms of specimens from 1 to 8 in  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

图 4 为 (Pt/Sn)-CNT 复合物修饰工作电极在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线图。图中正向扫描中的电流峰归因于 Pt 对甲醇的电氧化<sup>[29]</sup>,所产生的峰为甲醇在电极上氧化反应中间产物 CO 的吸附峰,而负向扫描时所产生的峰为吸附态  $\text{CO}_{\text{ads}}$  氧化成  $\text{CO}_2$  时的脱附峰。6#样品的正扫甲醇氧化峰(约  $0.78\text{ V}$  处,对 SCE)的峰电流密度为  $93.68\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,明显高于其他样品的正扫甲醇氧化峰的峰电流密度;正扫甲醇电氧化峰的起始电位为  $0.102\text{ V}$ ,相对其他样品来说较低;正扫和负扫产生的峰电位差  $\Delta V_p$  为  $0.202\text{ V}$ ,处于一个较小的状态。在正向扫描过程中,6#样品的电流密度增大的最快,在  $0.4\text{ V}$  处,所产生的电流密度就

达到了  $19.78\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。从正扫起始电位、正扫甲醇氧化峰峰电流密度、正扫和负扫峰电位差和电流密度变化的快慢可以说明 Pt/Sn 原子比为 3:1 的 6#样品催化性能更好,与相同 Pt/Sn 原子比的 (Pt/Sn)-C 复合物相比, (Pt/Sn)-CNT 复合物的催化活性更高<sup>[30]</sup>。另外,由图还可知,1#~6#样品的正扫甲醇氧化峰的峰电流密度呈递增趋势,而正扫和负扫产生的峰电位差  $\Delta V_p$  则是逐减趋势;亦即,1#~6#样品的电催化活性也是一个递增过程。而 6#~8#样品的正扫甲醇氧化峰的峰电流密度则是逐渐变小,且正扫和负扫产生的峰电位差  $\Delta V_p$  逐渐增大,说明其催化活性逐渐变小。由此得出,1#~8#样品的催化活性随着 Pt 含量增加,先呈现递增趋势,在 Pt/Sn 原子比为 3:1 时(6#)样品到达催化活性最高值,然后变为递减趋势。其测试结果与在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中测试得出的结果基本一致。

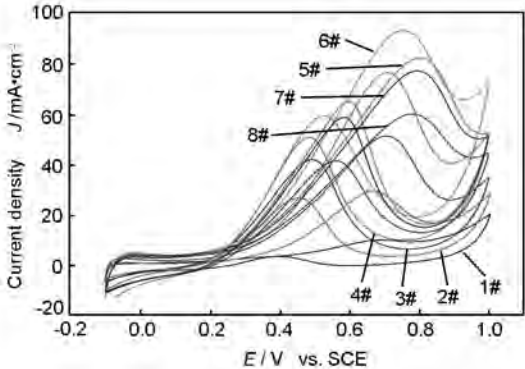


图 4 1#~8#样品在  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{OH}$  溶液中的循环伏安图  
Fig.4 Cyclic voltammograms of specimens from 1# to 8# in  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{OH}$  solution

基于图 3 和图 4 可以认为:(Pt/Sn)-CNT 复合物电化学活性的提高是因为引入的 Sn 与 Pt 形成了 Pt-Sn 合金和 Sn 的氧化物。Pt-Sn 合金能够降低中间产物 CO 的吸附能,起到了活化吸附态  $\text{CO}_{\text{ads}}$  作用<sup>[31]</sup>; Sn 的氧化物能够在较低电位下提供  $-\text{OH}_{\text{ads}}$ <sup>[32]</sup>,增大了 CO 被氧化成  $\text{CO}_2$  的几率;CNTs

作载体又可使金属颗粒与甲醇的反应接触面积大幅增加<sup>[27]</sup>,各种因素的协同效应结果提高了催化活性。随 Pt/Sn 原子比逐渐增大,Pt-Sn 合金化程度进一步提高,(Pt/Sn)-CNT 样品的催化活性随之提高(1#~6#);而在 6#~8#样品中,催化活性逐渐减小,其因在于:当 Pt/Sn 原子比高于一定值时,金属颗粒大量团聚使其尺寸超出最佳尺寸范围,同时生成的 Sn 氧化物量也过低,导致其分散度和比表面积过小,从而降低了其催化活性。

图 5 是 1#~8#样品在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的交流阻抗 Nyquist 图。由图可看出:1#~8#样品的交流阻抗谱均在高频区出现阻抗弧,而在低频区为直线,说明催化反应受电子转移控制和扩散控制。在高频区阻抗弧的直径通常代表膜层的阻抗,由电子通过膜发生欧姆极化引起,阻抗弧的直径越小代表膜的传荷电阻越小<sup>[33]</sup>。图 5 中各样品在高频区的阻抗弧弧度、阻抗弧直径、电荷阻力和电子转移速度的变化趋势如图 6 所示。由图 6 可以看出 1#~8#样品在高频区阻抗弧的弧度有先增大后减小的趋势,而对应的阻抗弧的直径则是先减小后增大,其中 6#样品的阻抗弧的直径最小。这说明在催化反应中的电子转移电阻也是减小

后增大,而电子转移速度则是先增大后减小,其中 6#样品的电子转移速度最大。图 7 为图 5 中各样品在低频区直线的斜率、扩散阻力和扩散速率变化示意图。从图中明显看出低频区的直线斜率是先增大后减小,其中 6#样品的斜率最大,说明活性物质催化反应过程中的扩散电阻先是先下降而后上升,而活性物质的扩散速度则是先增大而后减小,其中 6#样品的扩散速度达到最大值。

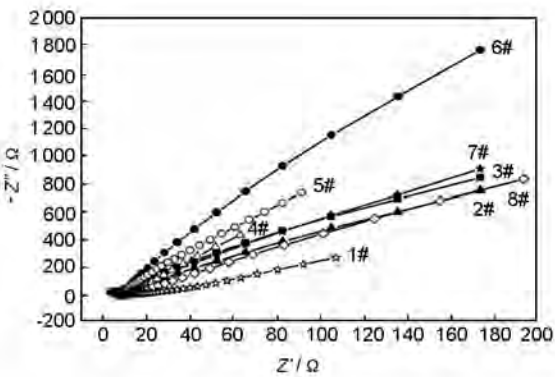


图 5 1#~8#样品在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的阻抗图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of specimens from 1 to 8 in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

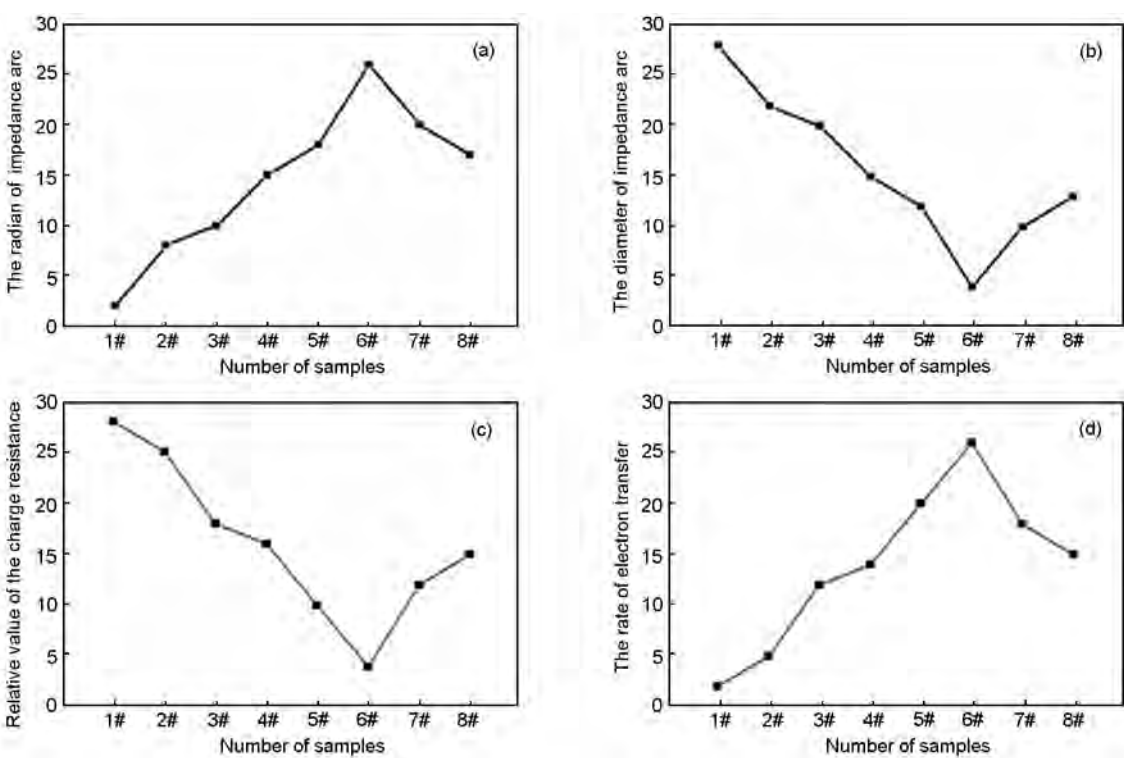


图 6 阻抗弧高频区各参数的变化示意图:(a) 阻抗弧的弧度;(b) 阻抗弧的直径;(c) 电荷阻力;(d) 电子转移速度

Fig. 6 The diagram of the parameter changes in high frequency of impedance arc: (a) the radian of impedance arc; (b) the diameter of impedance arc; (c) the charge resistance; (d) the rate of electron transfer

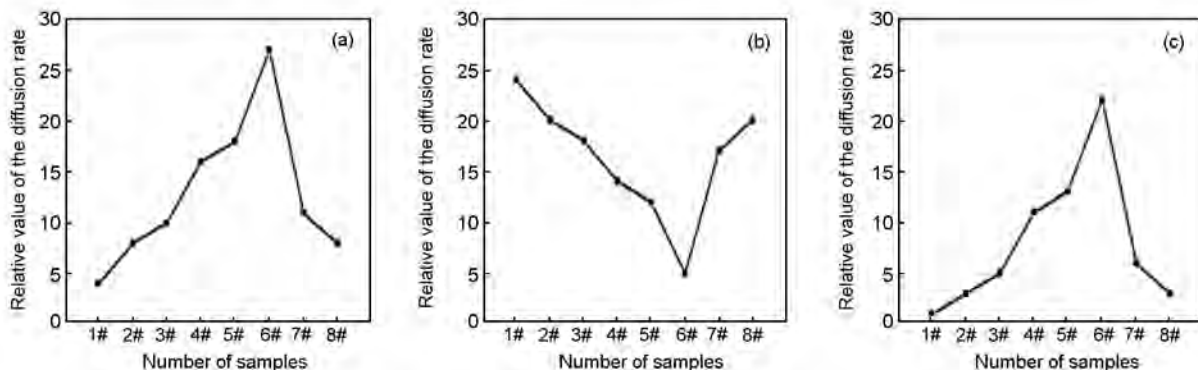


图7 阻抗弧低频区各参数的变化示意图: (a)直线的斜率; (b)扩散阻力; (c)扩散速率

Fig. 7 The diagram of the parameter changes in low frequency of impedance arc:

(a) slope of the line; (b) the diffusion resistance; (c) the diffusion rate

综合分析可知,6#样品(Pt:Sn=3:1)的接触电阻以及电荷传质阻力最小,活性物质扩散速度最大。可以认为:6#样品的Pt-Sn合金含量较高,Sn进入Pt晶格后,成为空穴的捕获中心,使电子和空穴有效地分离,从而提高了催化效率,表现为阻抗弧半径较小;1#~8#样品中由于Sn的氧化物的不断减少,从而使质子在催化剂层中的传质阻力减少,加之Pt-Sn合金的作用使得6#样品表现出最佳电化学活性。与(Pt/Sn)-C复合物相比较,(Pt/Sn)-CNT复合物中的CNTs具有特殊的电子性能和较高的石墨化程度,使其导电率远远高于(Pt/Sn)-C,因此在电化学测试中,电极反应中电子传输阻力较低的(Pt/Sn)-CNT复合物表现出较佳的催化活性<sup>[34]</sup>。亦即,(Pt/Sn)-CNT复合物随着Sn含量的不断减少,催化活性呈现一个先增大后减小的趋势。由于6#样品(Pt:Sn=3:1)在8个样品中表现出最佳的催化效果,因此Sn元素的最佳含量应控制在3.5:1(Pt:Sn)~2.5:1(Pt:Sn)之间。

## 4 结论

(1) 利用浸渍还原法,可制得(Pt/Sn)-CNT复合物。其中负载于CNTs表面的金属颗粒分散均匀,尺寸在3.5 nm~6.5 nm之间,符合最佳催化粒径范围。

(2) (Pt/Sn)-CNT复合物中Sn元素主要以Pt-Sn合金和Sn氧化物的形式存在,它们降低了CO的吸附能力,提供了在低电位下的 $\text{—OH}_{\text{ads}}$ ,进而抑制了催化剂的CO中毒;CNTs的高比表面积使其金属颗粒与甲醇的接触面积大幅提高,进而增强了(Pt/Sn)-CNT复合物对甲醇的氧化活性。

(3) 在(Pt/Sn)-CNT复合物中,CNTs较高的导电率降低了Pt-Sn二元催化剂电极反应中的电子传输阻力;当Sn载量在2.5:1(Pt:Sn)~3.5:1(Pt:Sn)的范围时,(Pt/Sn)-CNT复合物的电荷传质阻力达到最小值,活性物质扩散速度达到最大值,呈现出最佳的催化活性状态。

## 参考文献

- [1] Li X L, Faghri A. Local entropy generation analysis on passive high-concentration DMFC(direct methanol fuel cell) with different cell structures[J]. Energy, 2011, 36(1): 403-414.
- [2] Lin J Y, Lin C Y, Liu S K, et al. Characterization of electroless Ni-based alloys for use in bipolar plates of direct methanol fuel cells[J]. Surface and Coating Technology, 2010, 205(7): 2251-2255.
- [3] Selvarani G, Maheswari S, Sridhar P, et al. Carbon-supported Pt-TiO<sub>2</sub> as a methanol-tolerant oxygen-reduction catalyst for DMFCs[J]. Journal of Electrochemical Society, 2009, 11: 1354-1360.
- [4] Hasani S, Mohammad M, Masoud S, et al. Novel nanofiber-based triple-layer proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(10): 4599-4603.
- [5] Shao Z G, Lin W F, Zhu F Y, et al. Novel electrode structure for DMFC operated with liquid methanol[J]. Electrochemistry Communication, 2006, 8(1): 5-8.
- [6] Jung H Y, Kang U, Park J K. Effect of binder content in cathode on performance of DMFC based on sulfonated poly(ether ether ketone)[J]. Chemical Engineering Communication, 2011, 198(6): 796-804.
- [7] Liang C, Nagami C, Maruyama T, et al. Effect of addition of organic microspheres on proton conductivity property of sulfonated poly(arylene ether sulfone) membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6): 3739-3745.

- [8] Guo J S, Sun G Q, Wang Q, et al. Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells[J]. Carbon, 2006, 44(1): 152-157.
- [9] Che G L, Lakshmi B B, Fisher E R, et al. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production [J]. Nature, 1998, 393: 346-351.
- [10] Rajesh B, Thampi K R, Bonard J M, et al. Carbon nanotubes generated from template carbonization of polyphenyl acetylene as the support for electrooxidation of methanol[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(12): 2701-2707.
- [11] Liu Z L, Lin X H, Lee J Y, et al. Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells[J]. Langmuir, 2002, 18(10): 4054-4061.
- [12] Britto P J, Santhanam K S V, Rubio A, et al. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes[J]. Advanced Materials, 1999, 11(2): 154-157.
- [13] Zhou W J, Li W Z, Song S Q, et al. Bi-and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(2): 217-223.
- [14] Zhang X Y, Li D, Dong D H, et al. One-step fabrication of ordered Pt-Cu alloy nanotube arrays for ethanol electro-oxidation [J]. Material Letters, 2010, 64(10): 1169-1172.
- [15] Anna I, Carolyn T, Ye S Y, et al. Pt-SnO<sub>2</sub>-Pd/C electrocatalyst with enhanced activity and durability for the oxygen reduction reaction at low Pt loading: The effect of carbon support type and activation[J]. J Phys Chem, 2010, 114(51): 16488-16504.
- [16] He D P, Mu S C, Pan M, et al. Perfluorosulfonic acid-functionalized Pt/carbon nanotube catalysts with enhanced stability and performance for use in proton exchange membrane fuel cells [J]. Carbon, 2011, 49(1): 82-88.
- [17] Habibi B, Pournaghi-Azar M H, Abdolmohammad-Zadeha H, et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on mono and bimetallic composite films; Pt and Pt-M (M= Ru, Ir and Sn) nanoparticles in poly (o-aminophenol) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(7): 2880-2892.
- [18] 赵新生, 孙公权, 姜鲁华, 等. 碳纳米管负载 PtSn 阳极催化剂对乙醇的电催化氧化性能研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(7): 1304-1308.
- (ZHAO Xin-sheng, SUN Gong-quan, JIANG Lu-hua, et al. Electrocatalytic properties of multi-wall carbon nanotubes- supported Pt-Sn anodic catalyst for ethanol electro-oxidation [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(7): 1304-1308.)
- [19] Flavio C, Ermete A, Ernesto R G. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(28): 5496-5503.
- [20] Kuang Q, Li S F, Xie Z X, et al. Controllable fabrication of SnO<sub>2</sub>-coated multiwalled carbonnanotubes by chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2006, 44(7): 1166-1172.
- [21] Radmilovic V, Richardson T J, Chen S J, et al. Carbon-supported Pt - Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub>/CO mixtures. Part I. Microstructural characterization[J]. J Catal, 2005, 232(1): 199-207.
- [22] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N, et al. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation[J]. J Catal, 1995, 154(1): 98-106.
- [23] Wang X M, Yao Y L, Yang X W, et al. Structure characterization of Pt/CMS composite nanoparticles[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 6(46): 318-319.
- [24] Guo J W, Zhao T S, Prabhuram J, et al. Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 1973-1983.
- [25] Jae H K, Sung M C, Sang H N, et al. Influence of Sn content on Pt-Sn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization and electrocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82(2): 89-102.
- [26] Frelink T, Visscher W, Van J A R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol[J]. J Electroanal Chem, 1995, 385(2): 65-71.
- [27] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(26): 6292-6299.
- [28] Godoi D R M, Perez J, Villullas H M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 3394-3401.
- [29] Su F B, Zeng J H, Yu Y S, et al. Template synthesis of microporous carbon for direct methanol fuel cell application[J]. Carbon, 2005, 43: 2366-2369.
- [30] Zhou W J, Zhou B, Li W Z, et al. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts[J]. J Power Sources, 2004, 126(2): 16-33.
- [31] Tripkovic A V, Popovic K D, Lovic J D, et al. Promotional effect of Snad on the ethanol oxidation at Pt<sub>3</sub>Sn/C catalyst[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 1030-1033.
- [32] Cui X Z, Cui F M, He Q J, et al. Graphitized mesoporous carbon supported Pt-SnO<sub>2</sub> nanoparticles as a catalyst for methanol oxidation[J]. Fuel, 2009, 10: 1016-1022.
- [33] Choi B G, Park H, Park T J, et al. Solution chemistry of self-assembled graphene nanohybrids for high-performance flexible biosensors[J]. Nano, 2010, 4(5): 2910-2918.
- [34] Han D M, Guo Z P, Zeng R, et al. Multiwalled carbon nanotube-supported Pt/Sn and Pt/Sn/PMo<sub>12</sub> electrocatalysts for methanol electro-oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 2426-2434.



# The electrocatalytic properties of (Pt/Sn)-CNT hybrids

YAN Xue-jie, CHANG Dong-jun, LI Zhi-hui, WANG Yan, WANG Xiao-min

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Shanxi Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** (Pt/Sn)-CNT hybrids with different Pt/Sn atom ratios were prepared by impregnation using a mixed solution of chloroplatinic acid and stannous chloride using carbon nanotubes (CNTs) as the supporting material, and ethylene glycol and sodium formate as reducing agents. X-ray diffraction and transmission electron microscopy were used to characterize the microstructure of the materials and showed that Pt, Sn particles were highly dispersed on CNTs with a particle size range between 3.5-6.5 nm. Sn existed both in a Pt-Sn alloy and also as  $\text{SnO}_2$ . Cyclic voltammetry analysis indicated that the atomic ratios of Pt/Sn in the materials with the best electro-catalytic activity and anti-toxic abilities were between 2.5:1 and 3.5:1. CNTs helped improve the electrocatalytic activity for methanol oxidation.

**Keywords:** (Pt/Sn)-CNT hybrids; Electro-catalytic activity; Microstructure

**Foundation item:** New Century Excellent Talents in University (NECT-08-0888) and Natural Science Foundation of Shanxi Province (20100011033-2).

**Corresponding author:** WANG Xiao-min, Professor. E-mail: wangxiaomin@tyut.edu.cn

**Author introduction:** YAN Xue-jie (1984-), male, Master Student, engaged in research of new carbon materials. E-mail: yanxuejie888@163.com

## 纳米植物炭黑

上海海诺炭业有限公司是专业生产超细天然植物炭黑的厂家,在大别山区投资建造 80 门炭窑,专业烧制高温竹炭,植物炭,导电炭,橡木白炭,活性炭。并在上海青浦工业园区建有微米植物炭粉和纳米植物炭粉生产线,利用军工设备和技术专业生产纳米竹炭粉,纳米植物炭粉,纳米植物炭黑,导电炭粉,纳米椰壳活性炭粉,木炭粉,橡木白炭粉。产品经英国马尔文激光粒度仪和德国新帕泰克粒度仪检测,颗粒均匀,球形度高,分布窄,最细粒径可达 2 nm,广泛用于国防,军工,化工,食品,纺织化纤,粘胶短纤,涤纶长丝,竹炭纤维,多孔陶瓷,塑料,橡胶,聚氨酯,海绵,涂料,导电油墨,电池电容,净水,着色剂,抗静电材料,发热材料,功能性材料等。纳米竹炭粉和纳米竹炭浆主要用于粘胶短纤,丙纶,涤纶长丝的生产,可纺性好,已批量出口台湾和日本。

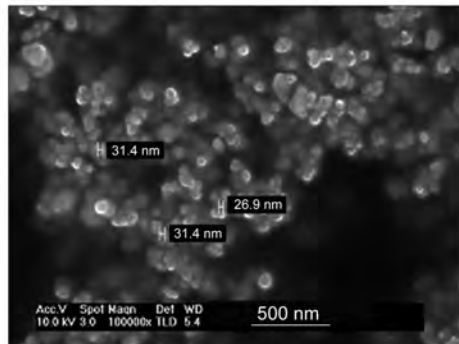
纳米天然植物炭黑已批量出口欧盟,用于食品添加剂。

我公司采用物理法生产的超细炭粉,植物型,纯天然,无污染,是真正的绿色环保产品,经国家检测,产品具有强大的比表面积和吸附性,导电性强,活化性高,易分散。碘吸附值大于 1200 mg/g,亚蓝大于 260 mg/g,比表面积大于 1300  $\text{m}^2/\text{g}$ ,负离子浓度 7150 个/ $\text{cm}^3$ ,远红外线发射率 92%,导电率 0.2  $\Omega/\text{cm}$ 。

我公司座落在上海青浦工业园区,有自营进出口权和自主知识产权,是国家特种超细粉体工程技术中心上海超细炭粉产业化实验基地。

### 主要产品

- 一. 2000 目~12500 目植物炭粉,纳米植物炭黑,纳米植物炭浆;
- 二. 1500 目~12500 目竹炭粉,涤纶长纤用纳米竹炭粉,短丝用纳米竹炭粉,纳米竹质活性炭粉;
- 三. 1500 目~12500 目木炭粉,纳米木炭粉,纳米木质活性炭粉;
- 四. 2000 目~12500 目脘长炭粉,纳米脘长炭粉;
- 五. 2000 目~12500 目椰壳活性炭粉,纳米椰壳活性炭粉;
- 六. 植物导电炭黑,纳米植物导电炭黑;
- 七. 2000 目~12500 目橡木炭粉,纳米橡木炭粉;
- 八. 纳米麻杆炭粉;
- 九. 绝缘植物炭粉,纳米植物绝缘炭浆;
- 十. 超级活性炭 (BET:2500-3200  $\text{m}^2/\text{g}$ )



生产厂家:上海海诺炭业有限公司 生产地址:上海青浦工业园区外青松公路 5000 号 公司网址:www.shhny.cn

联系人:李继仙 电话:021-59700798, 13816485851 传真:021-59700782 E-mail:xianrenlj123@sina.com