

银锡双金属催化剂的制备及其对氧还原的催化性能

唐梅香 易清风*

(湖南科技大学化学化工学院 湘潭 411201)

摘 要 在乙醇为溶剂和还原剂、碳粉为载体的体系中,采用水热法将 Ag^+ 或 $\text{Ag}^+ - \text{Sn}^{2+}$ 还原,形成纳米多孔网状结构的 Ag 或 Ag-Sn 双金属纳米颗粒,制备碳粉负载的 Ag/C 和 Ag-Sn/C 催化剂。利用循环伏安和线性扫描技术,研究了碱性溶液中这些催化剂对氧还原反应(ORR)的电活性。研究表明,Ag/C 和 Ag-Sn/C 对 ORR 均表现出强的电催化活性,它们对 ORR 的起始电位约 0.05 V(vs. Ag/AgCl)。在 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 催化剂上,ORR 的电流密度为 $2.87 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (800 r/min),高于 Ag/C。Levich 方程分析表明,在 Ag-Sn/C 催化剂上,ORR 转移电子数明显大于 Ag/C,说明在 Ag-Sn/C 催化剂上,氧气能够较为彻底被还原。此外,在甲醇存在下,Ag/C 和 Ag-Sn/C 对 ORR 的活性基本保持不变,表明它们对甲醇有较强的耐受力。

关键词 银锡双金属,银电极,氧还原,水热法

中图分类号:O614.1; O614.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)10-1176-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20566

氧还原反应(ORR)是重要的电催化反应之一,因为其在金属腐蚀^[1]和电化学能量转换系统^[2],特别是在燃料电池中扮演着非常重要的角色。氧的电极反应具有很高的超电势,在很小的电流密度下($1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$),氧电极的阳极反应与阴极反应的超电势均超过 0.4 V,因此开发高活性的催化剂是加速氧还原反应的重要途径^[3]。为改进阴极催化剂的活性,人们将单金属与其它金属结合,制备出双金属^[4-9]和三元金属^[10]的新型催化剂。文献^[9]报道了碳纳米管负载 Pt 与 Pt-Co 双金属催化剂,采用循环伏安技术在质子交换膜燃料电池中测试其电催化活性,发现 Pt-Co/MWCNT 双金属纳米颗粒的催化活性高于 Pt/MWCNT 催化剂。Wei 等^[11]制备了 Pd/C、Pd-Co/C 催化剂,在酸性溶液中测试催化剂对 ORR 的活性,并得出在 pH 值为 9、温度为 390 K 时,Pd-Co/C 催化剂对 ORR 的活性高于 Pd/C 催化剂。进一步发现对氧还原的活性不仅很大程度上依赖催化剂本身的性质,而且与催化剂的表面状态结构有很大关系。Lee 等^[12-13]制备了不同形貌的银纳米颗粒并测试对 ORR 的活性,结果表明,较小的三角形纳米银具有更好的催化活性。Lee 等^[14]通过高温还原法制备出碳载 Ag-Mg 双金属催化剂(Ag-Mg/C),通过与 Pt/C、Ag/C 比较,Ag-Mg(3:1)/C 对 ORR 的催化活性最佳。银除了与 Pt、Pd、Au 等贵金属形成双金属之外^[15-17],也与非贵金属形成双金属,如 Co^[18]、Mg 和 Mn^[19],所形成的 Ag 基双金属对氧还原的催化活性均有所提高。我们采用电解法,制备了聚苯胺修饰的 Ag-Co 双金属催化剂,其对 ORR 具有强的电活性,而且对甲醇具有很强的耐受力^[20]。

本文以乙醇为溶剂和还原剂,采用水热法制备出 Ag 及 Ag-Sn 二元金属纳米催化剂,研究了它们的表面形貌,用循环伏安与线性扫描技术测试了它们在碱性溶液中对 ORR 的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸银(分析纯,西陇化工),锡粒,无水乙醇(分析纯,天津大茂化学试剂厂),氢氧化钠(分析纯,西陇化工),Nafion 溶液,碳粉(VXC-72,成都有机所)。

样品的表现形貌和能谱分析(EDS)在 SU8000 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)上进行,

2012-12-05 收稿,2013-02-28 修回

国家自然科学基金(20876038)、湖南省自然科学基金省市联合基金(10JJ9003)和湖南省高校创新平台开放基金(11K023)资助项目

通讯联系人:易清风,教授;Tel:0731-58290045;Fax:0731-58290509;E-mail:yqfyy2001@hust.edu.cn;研究方向:电化学与新型纳米电极材料

采用 Ultima IV Multipurpose X-Ray Diffraction System(日本理学)分析样品的晶体结构。电化学测试在 AutoLab PGSTAT30/FRA(荷兰,Eco Chemie,B.V.)电化学仪器上进行。

1.2 催化剂的制备与表征

首先将一定量的碳粉在浓盐酸溶液中浸泡 24 h 以去除杂质,过滤并洗涤至中性,在 80 ℃ 下干燥得到处理后的碳粉。将锡粒与一定量的稀硝酸反应,待反应完全后直接干燥,得到乳白色锡的硝酸盐。然后将 0.40 mmol 硝酸银与 x mmol 锡的硝酸盐溶于 100 mL 无水乙醇,加入 77.3 mg 处理好的碳粉,超声 0.5 h,记为 A 液。另外称取 2 g NaOH 溶于 50 mL 无水乙醇,记为 B 液。在搅拌下将 B 液缓慢倒入 A 液,发现有絮状物质生成。最后将混合液转移至高压反应釜内,于 180 ℃ 下反应 2 h,冷至室温后,将反应物移出并过滤洗涤至中性,干燥,得到 Ag-Sn/C 复合催化剂,当 x 为 0.044、0.1、0.17 和 0.27 时,催化剂分别为 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 、 $\text{Ag}_{95}\text{Sn}_5/\text{C}$ 、 $\text{Ag}_{93}\text{Sn}_7/\text{C}$ 和 $\text{Ag}_{91}\text{Sn}_9/\text{C}$,Ag 与 Sn 原子比由 EDS 分析得出。作为对比,在同样条件下用 0.40 mmol 硝酸银制备出 Ag/C 催化剂。

1.3 电极的制备与测试

首先用 0.3 μm 的氧化铝将玻碳电极($\Phi 4$ mm)表面打磨成镜面,再在纯水中超声 5 min,水洗,凉干后备用。称取 Ag-Sn/C 催化剂 5 mg,将其与 1 mL 无水乙醇、50 μL Nafion 溶液混合,超声分散 1 h 形成浆液。移取 15 μL 浆液均匀涂在玻碳电极表面,自然条件下干燥得到 Ag-Sn/C 电极。同样条件下制备 Ag/C 电极。

电化学研究在三电极体系中进行,铂片为对电极,参比电极为氯化银(饱和氯化钾)电极,处理好的上述玻碳电极为工作电极,电解液是 1 mol/L NaOH 溶液。采用 ATA-IB 旋转圆盘电极控制转速。测试前向电解液中通 N_2 气至少 20 min 以除去溶解氧,测试过程中溶液上方始终保持 N_2 气氛。电极在测试前,均于 1 mol/L NaOH 溶液中循环扫描至稳定,电位范围 $-0.9 \sim 0.9$ V(Ag/AgCl)。所有测试在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂的表征

图 1 为 2 个典型样品 Ag/C 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 的扫描电子显微镜照片。从图 1 可以看出,Ag/C 与 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 催化剂颗粒分布比较均匀,粒径在 30 ~ 40 nm 之间。进一步从图 1C 中看出,颗粒之间相互连接在一起形成了一种多孔的网状结构,这种结构表明催化剂颗粒并不是简单地分散在碳颗粒表面上。催化剂颗粒之间的这种相互连接有效地防止了颗粒之间的团聚,从而保证了它们催化活性的稳定性。虽然在水溶液体系中的水热法是制备纳米多孔材料的常见方法^[21],但本文采用非水的乙醇体系也能得到类似结构的纳米颗粒,而且颗粒尺寸更小,从而其活性表面积更大。

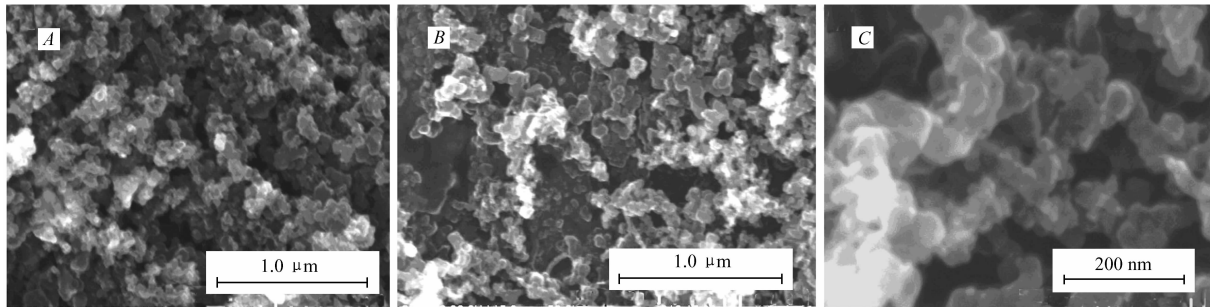


图 1 Ag/C(A)和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ (B)的扫描电子显微镜照片(C)及(B)的放大图(C)

Fig. 1 SEM images of Ag/C(A) and $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ (B) catalysts

The magnified image of (B) is shown in (C)

图 2 为双金属 Ag-Sn/C 样品的 XRD 谱图。其中 $24^\circ \sim 27^\circ$ 间出现了碳粉的晶面的衍射峰。在 2θ 为 38.18° 、 44.45° 、 64.72° 和 77.72° 处为 Ag 的晶面衍射峰。在 2θ 为 36.50° 、 38.03° 、 64.40° 和 81.60° 处,

出现了 Sn 的衍射峰。在 $\text{Ag}_{93}\text{Sn}_7/\text{C}$ 和 $\text{Ag}_{91}\text{Sn}_9/\text{C}$ 中出现了微弱的 SnO_2 衍射峰 (33.12°), 没有观察到 Ag 和 Sn 的合金相。

2.2 催化剂电化学特性

图3为碱性溶液中, Ag/C 与双金属 Ag-Sn/C 循环伏安曲线。从图3可以看出, Ag/C 电极 CV 曲线表现出典型的银电极特征, 正向扫描时, 电位在约 0.25 V 时开始出现银的氧化电流; 逆向扫描时, 在 0.49 和 0.1 V 的 2 个还原峰分别为高价银(II)氧化物和低价银(I)氧化物的还原过程。而双金属 Ag-Sn/C 的 CV 曲线比较复杂, 虽然其氧化与还原峰的位置与 Ag/C 差不多, 但其强度变化很大。 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 和 $\text{Ag}_{95}\text{Sn}_5/\text{C}$ 的氧化峰和还原峰电流密度均比 Ag/C 要大, 但其它双金属的峰电流密度均比 Ag/C 的小。结果表明, 少量 Sn 的加入有助于 Ag 的分散, 但 Sn 的量继续增大, 可能会形成较多的 Sn 氧化物, 降低了催化剂颗粒的导电性, 从而使其氧化还原电流下降。

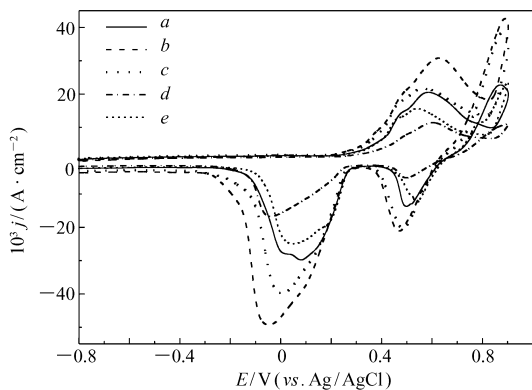


图3 Ag/C 与 Ag-Sn/C 在 1 mol/L NaOH 溶液中的循环伏安曲线 ($v = 50 \text{ mV/s}$)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Ag/C and Ag-Sn/C in 1 mol/L NaOH with a scan rate of 50 mV/s

a. Ag/C; b. $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$; c. $\text{Ag}_{95}\text{Sn}_5/\text{C}$; d. $\text{Ag}_{93}\text{Sn}_7/\text{C}$; e. $\text{Ag}_{91}\text{Sn}_9/\text{C}$

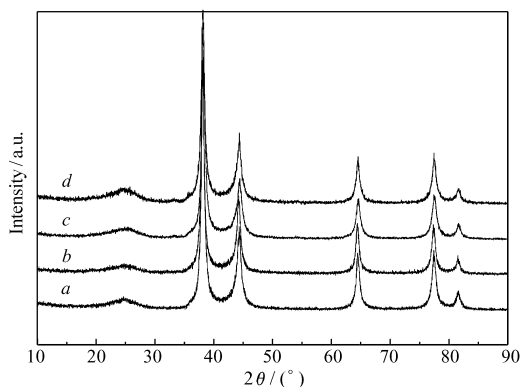


图2 双金属 Ag-Sn/C 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the Ag-Sn/C samples

a. $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$; b. $\text{Ag}_{95}\text{Sn}_5/\text{C}$; c. $\text{Ag}_{93}\text{Sn}_7/\text{C}$; d. $\text{Ag}_{91}\text{Sn}_9/\text{C}$

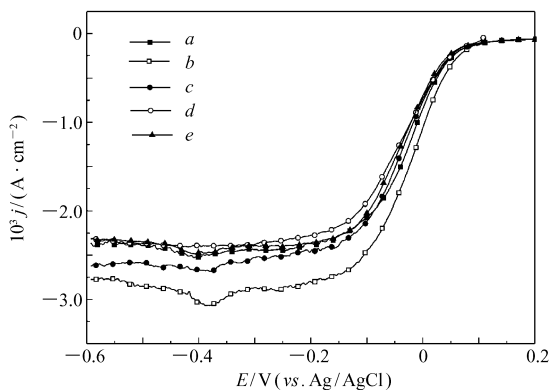


图4 Ag/C 与 Ag-Sn/C 在氧气饱和的 1 mol/L NaOH 溶液中的线性扫描曲线

Fig. 4 Linear scan voltammograms of Ag/C and Ag-Sn/C in O_2 -saturated 1 mol/L NaOH

$\omega = 800 \text{ r/min}$, $v = 5 \text{ mV/s}$

a. Ag/C; b. $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$; c. $\text{Ag}_{95}\text{Sn}_5/\text{C}$; d. $\text{Ag}_{93}\text{Sn}_7/\text{C}$; e. $\text{Ag}_{91}\text{Sn}_9/\text{C}$

图4为 Ag/C 与 Ag-Sn/C 催化剂在电极旋转速度为 800 r/min 时对氧还原反应的极化曲线。结果显示, ORR 在所制备的催化剂上的起始电位约为 0.05 V, 在电位为 -0.15 V 之后均呈现平稳的扩散电流, Ag/C 电极本身对氧还原也具有明显的活性, 在 800 r/min 时, Ag/C 的 ORR 极限扩散电流密度 j_d 为 $2.44 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 左右, 而 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 、 $\text{Ag}_{95}\text{Sn}_5/\text{C}$ 、 $\text{Ag}_{93}\text{Sn}_7/\text{C}$ 和 $\text{Ag}_{91}\text{Sn}_9/\text{C}$ 的 j_d 值分别约为 2.87×10^{-3} 、 2.53×10^{-3} 、 2.37×10^{-3} 和 $2.39 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。结果表明, $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 电极对 ORR 的电流密度最大, 具有较好的电催化活性, 说明在银纳米材料中加入少量的锡可以增加纳米银电极对氧还原的电催化活性, 原因可能是 O_2 更容易在 Sn 纳米颗粒上吸附并断裂 O—O 键, 形成吸附态原子 O, 后者接着转移至 Ag 颗粒表面进行还原反应^[18]。

图5A和B为不同电极转速下 Ag/C 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 催化剂的氧还原的稳态极化曲线。从图中可以看出, 随着转速的增加, ORR 的极限扩散电流密度均呈现相应的增大。这是因为在电极旋转速度不断增加时, 氧气的扩散速率加快, 更易与催化剂接触。由于 ORR 主要是一个动力学控制的过程, 所以在恒定的

电极转速下,ORR 电流密度在增加到一定值后基本保持不变。进一步比较图 5A 和 B 发现,在同一转速下,双金属 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 的 ORR 电流密度要大于 Ag/C 。

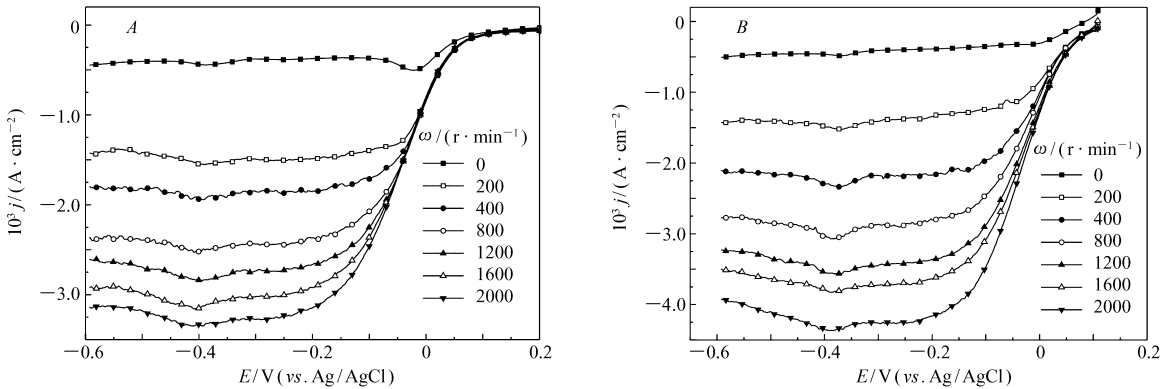


图 5 Ag/C (A) 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ (B) 在氧气饱和的 1 mol/L NaOH 溶液中的稳态极化曲线($v = 5 \text{ mV/s}$)

Fig. 5 Polarization curves of Ag/C (A) and $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ (B) in O_2 -saturated 1 mol/L NaOH with a scan rate of 5 mV/s

图 6 为在 Ag/C 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 电极上,ORR 极限电流密度与转速的关系($j_d \sim \omega^{1/2}$)图。从图中可看出,随 $\omega^{1/2}$ 无限趋于 0 时,电流密度并不趋向于 0, 电流密度分别接近 0.6×10^{-3} 和 $0.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 左右,与静止电极上的 ORR 电流密度基本一致。催化剂对氧还原的电子转移数 n 可以通过 Levich 方程(1)确定^[18]:

$$j_d = 0.62nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}c_0 \tag{1}$$

式中, j_d 为 ORR 的极限电流密度, F 为法拉第常数, D_0 为氧气扩散系数, ω 为旋转速率, v 为溶液运动粘度, c_0 为氧气在电解液中的溶解度。

图 6 所示的直线表明, $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 催化剂的 Levich 直线斜率为 0.082, 是 Ag/C 催化剂的 Levich 斜率(0.056)的 1.46 倍。根据 Lima 等^[18]的报道,在 Ag/C 催化剂上 ORR 的转移电子数为 2.7, 由此推算在 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 上 ORR 的转移电子数为 3.94, 接近 4, 表明在银纳米颗粒中加入一定量的金属锡, 催化剂对氧还原的转移电子数明显增加, 从而有利于氧直

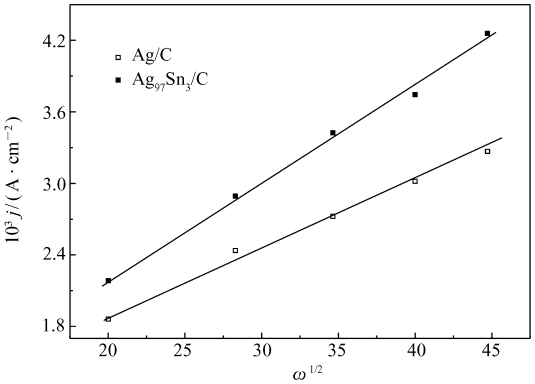


图 6 电流密度与电极转速 $\omega^{1/2}$ 的 Levich 关系图

Fig. 6 Levich plots of the current density vs $\omega^{1/2}$

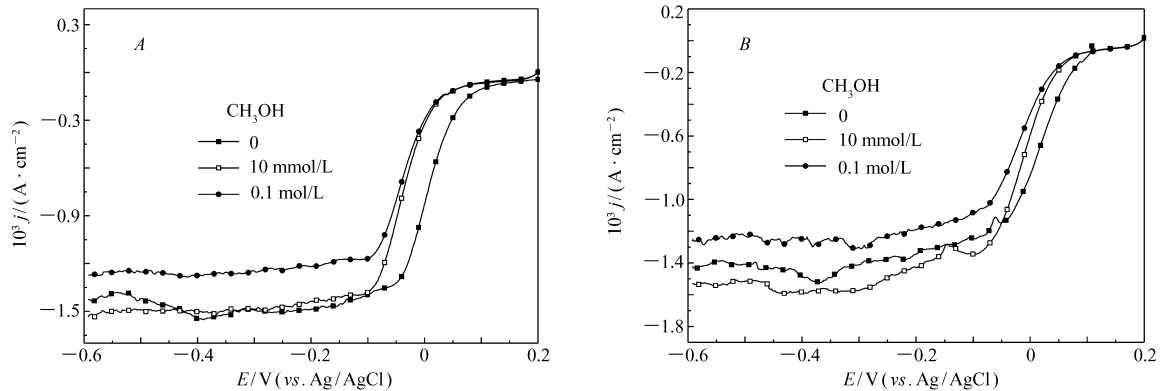


图 7 Ag/C (A) 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ (B) 分别在氧气饱和的 1 mol/L NaOH (bare) 以及含 CH_3OH 溶液中的稳态极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of Ag/C (A) and $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ (B) in O_2 -saturated 1 mol/L NaOH (bare) and CH_3OH containing solution

$v = 5 \text{ mV/s}$, $\omega = 200 \text{ r/min}$

接还原为水,减少了过氧化物等中间产物的形成,这对于燃料电池阴极的稳定放电是非常重要的。

为了研究催化剂对甲醇的耐受力,测定了在甲醇存在下 Ag/C 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 电极对 ORR 的电活性。图 7 为在 0.01 mol/L 与 0.1 mol/L 甲醇存在下催化剂对 ORR 的极化曲线。图 7 表明,甲醇存在下,ORR 从开始到电位为 -0.1 V 左右这一区间,ORR 的电流密度有少量下降;而在电位小于 -0.1 V 时,如果甲醇浓度较低(0.01 mol/L),则在这一电位区间内的电流密度与纯 NaOH 溶液基本一致;但甲醇浓度较高时(0.1 mol/L),在这一区间内的电流密度有少量下降。此外,图 7 中没有出现甲醇的氧化峰,表明在 ORR 的电位区间内, Ag/C 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 催化剂对甲醇氧化无活性。结果表明, Ag/C 和 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 催化剂对甲醇具有较强的耐受性,适用于无膜体系的 ORR 电极材料,具有较重要的实际意义。

3 结 论

以碳粉(C)为载体,乙醇为溶剂与还原剂,利用水热法合成了不同比例银锡的双金属纳米催化剂颗粒 Ag/C 和 Ag-Sn/C ,在碱性溶液中测试了它们对氧还原的电催化活性。结果表明, Ag/C 和 Ag-Sn/C 对 ORR 均表现出强的电催化活性,其中 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 对 ORR 的电流流密度较高;ORR 在 $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ 上的电子转移数高于在 Ag/C 上的,接近于 4 电子过程。催化剂对甲醇的耐受力研究表明,甲醇在 Ag/C 和 Ag-Sn/C 催化剂上没有相应的氧化峰,ORR 的电流密度没有明显下降,表明所制备的催化剂对甲醇具有优异的耐受力,能够适合无膜条件下直接醇燃料电池的阴极材料。

参 考 文 献

- [1] CHEN Wei, ZHOU Shujun, QI Gang, *et al.* Applied Electrochemistry[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2008: 145-164 (in Chinese).
陈伟, 邹淑君, 齐刚, 等. 应用电化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2008: 145-164.
- [2] YI Baolian. Fuel Cell[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 265 (in Chinese).
衣宝廉. 燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 265
- [3] Carl H Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich. Electrochemistry[M]. 2nd Ed. CHEN Yanxia, XIA Xinghua, CAI Jun, *et al* Trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 265 (in Chinese).
卡尔·H·哈曼, 安德鲁·哈姆内特, 沃尔夫·菲尔施蒂希. 电化学[M]. 第2版. 陈艳霞, 夏兴华, 蔡俊, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2009: 265.
- [4] Atwana M H, Northwooda D O, Gyenge E L. Evaluation of Colloidal Ag and Ag-alloys as Anode Electrocatalysts for Direct Borohydride Fuel Cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**: 3116-3125.
- [5] Ma Y W, Liu Z R, Wang B L, *et al.* Preparation of Graphene-supported Pt-Co Nanoparticles and Their Use in Oxygen Reduction Reactions[J]. *New Carbon Mater*, 2012, **24**: 250-257.
- [6] Neergat M, Gunasekar V, Rahul R. Carbon-supported Pd-Fe Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR) and Their Methanol Tolerance[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, **658**: 25-32.
- [7] Maghsodi A, Milani H M R, Dehghani M M, *et al.* Exploration of Bimetallic Pt-Pd/C Nanoparticles as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**: 6353-6357.
- [8] Lee C L, Syu C C. Electrochemical Growth and Oxygen Reduction Property of Ag Nanosheet Arrays on a Ti/TiO₂ Electrode [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**: 15068-15074.
- [9] Vinayan B P, Lmran Jafri R, Nagar R, *et al.* Catalytic Activity of Platinum-Cobalt Alloy Nanoparticles Decorated Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in PEMFC [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**: 412-421.
- [10] Zhang H J, Jiang Q Z, Sun L L, *et al.* 3D Non-precious Metal-based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Acid Media[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 6295-6302.
- [11] Wei Y C, Liu C W, Chang Y W, *et al.* The Structure-activity Relationship of Pd-Co/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 1864-1871.
- [12] Lee C L, Syu C M, Chiou H P, *et al.* Silver Triangular Nanoplates as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Electrochem Commun*, 2010, **12**: 1609-1613.
- [13] Lee C L, Syu C M, Chiou H P, *et al.* High-yield, Size-controlled Synthesis of Silver Nanoplates and Their Applications as Methanol-tolerant Electrocatalysts in Oxygen Reduction Reaction[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**: 10502-10512.
- [14] Lee H K, Shim J P, Shim M J, *et al.* Oxygen Reduction Behavior with Silver Alloy Catalyst in Alkaline Media[J]. *Mater Chem Phys*, 1996, **45**: 238-242.

- [15] Feng Y Y, Ma J H, Zhang G R, *et al.* Dealloyed Carbon-supported PtAg Nanostructures: Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Electrochem Commun*, 2010, **12**:1191-1194.
- [16] Lee C L, Chiou H P, Chang K C, *et al.* Carbon Nanotubes-supported Colloidal Ag-Pd Nanoparticles as Electrocatalysts Toward Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**:2759-2764.
- [17] El-Deab M S, Sotomura T, Ohsaka T. Oxygen Reduction at Electrochemically Deposited Crystallographically Oriented Au (100)-like Gold Nanoparticles[J]. *Electrochem Commun*, 2005, **7**:29-34.
- [18] Lima F H B, De Castro J F R, Ticianelli Edson A. Silver-cobalt Bimetallic Particles for Oxygen Reduction in Alkaline Media[J]. *J Power Sources*, 2006, **161**:806-812.
- [19] Kostowskyj M A, Kirk D W, Thorpe S J. Ag and Ag-Mn Nanowire Catalysts for Alkaline Fuel Cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**:5666-5672.
- [20] Yi Q F, Song L H. Polyaniline-Modified Silver and Binary Silver-Cobalt Catalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. *Electroanalysis*, 2012, **24**:1655-1663.
- [21] Yi Q F, Zuo G K K. Nanoporous Pt Catalyst Modified by Sn Electrodeposition for Electrochemical Oxidation of Formaldehyde[J]. *Chinese J Chem*, 2012, **30**:151-156.

Synthesis and Electrocatalysis Activity of Silver-Tin Bimetallic Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

TANG Meixiang, YI Qingfeng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract Carbon-loaded Ag or Ag-Sn bimetallic nanoparticles were prepared by the hydrothermal process, in which Ag^+ or $\text{Ag}^+ + \text{Sn}^{2+}$ dissolved in ethanol were reduced to Ag or binary Ag-Sn nanoparticles by ethanol as the reduction agent. The morphological features of the catalysts show a typical nanoporous structure. Cyclic voltammetry and steady state polarization measurements were used to investigate the electroactivity of the samples for oxygen reduction reaction (ORR). The results show that both Ag/C and Ag-Sn/C exhibits a high electrocatalysis activity, with the onset potential of ca. 0.05 V (*vs.* Ag/AgCl) and a high current density for the ORR. Levich analysis shows that the binary Ag-Sn/C possesses a much greater electron number for ORR than Ag/C. Among the prepared samples, the $\text{Ag}_{97}\text{Sn}_3/\text{C}$ catalyst displays the highest current density for oxygen reduction reaction. In addition, the Ag/C and Ag-Sn/C catalysts exhibit strong tolerance towards methanol.

Keywords binary silver-tin bimetallic, silver electrode, oxygen reduction, hydrothermal method