

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201612072

www.whxb.pku.edu.cn

PtNiSnO₂/C的制备、表征及其电催化氧化乙醇活性

黄明辉¹ 金碧瑶¹ 赵莲花^{1,*} 孙世刚²¹延边大学理学院化学系, 吉林 延吉 133002; ²厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用改进的Bönnemann法成功制备了Pt/C、Pt-Ni_{1/3}/C、Pt-SnO₂/C、Pt-Ni_x-SnO₂/C ($x = 1/4, 1/3, 2/3, 1$)阳极电催化剂。利用X射线衍射(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)以及X射线光电子能谱(XPS)对催化剂晶型结构、表面形貌和表面电子结构进行了表征。运用线性扫描伏安(LSV)和电流密度-时间($j-t$)曲线进行电化学测试,研究了乙醇电催化氧化(EOR)活性。并用原位红外光谱(*in situ* FT-IR)研究了EOR过程中产物的分布。结果表明, Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C是由Pt-Ni合金和SnO₂两相组成。XPS结果表明,在Pt-SnO₂中添加微量的Ni, Pt表面电子结构发生了改变。电化学结果表明,三元催化剂的EOR活性均优于二元和纯Pt,其中Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C的EOR活性最佳。Ni和SnO₂的加入并没有显著提高乙醇C-C键的断裂能力,但是二者的协同作用在低电位(0.1 V)下加强了乙醛的进一步氧化,生成了乙酸。

关键词: 铂; 镍; 二氧化锡; 乙醇电氧化

中图分类号: O643; O646

Preparation and Characterization of Pt-Ni-SnO₂/C for Ethanol Oxidation Reaction

HUANG Ming-Hui¹ JIN Bi-Yao¹ ZHAO Lian-Hua^{1,*} SUN Shi-Gang²¹Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, Jilin Province, P. R. China;²State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces of Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A series of Pt/C, Pt-Ni_{1/3}/C, Pt-SnO₂/C and Pt-Ni_x-SnO₂/C ($x = 1/4, 1/3, 2/3, 1$) anode electro-catalysts have been synthesized by an improved Bönnemann method. The crystal structure, surface morphology and surface electronic structure were characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (HR-TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electro-catalytic activities were characterized by linear sweep voltammetry (LSV) and amperometric current density-time ($j-t$) curve techniques for ethanol oxidation reaction (EOR). *In situ* spectroelectrochemical studies have been used to identify adsorbed reaction intermediates and products (*in situ* Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR). XRD and HR-TEM analysis revealed two phases in the ternary Pt-Ni-SnO₂/C catalyst: Pt-Ni alloys and SnO₂. XPS results show that the electronic structure of the Pt in Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C might be changed due to the addition of Ni. The activity of Pt-Ni-SnO₂/C for EOR was found to be higher than that of Pt/C, Pt-Ni/C and Pt-SnO₂/C catalysts. The incorporation of Ni and SnO₂ did not significantly improve C-C bond breaking for complete oxidation of ethanol, but the synergy under the low potential (0.1 V) to strengthen the further oxidation of acetaldehyde, generate the acetic acid.

Key Words: Platinum; Nickel; Stannic oxide; Ethanol electricoxidation

Received: October 12, 2016; Revised: December 7, 2016; Published online: December 7, 2016.

*Corresponding author. Email: zhaolianhua@ybu.edu.cn; Tel/Fax: +86-433-2732292.

The project was supported by the Jilin Provincial Science and Technology Project of China (20120741) and Opening Foundation of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface of Xiamen University, China (201407).

吉林省科技发展计划项目(20120741)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(201407)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

燃料电池作为一种新型高效的替代能源,为解决能源短缺及环境污染问题有着巨大潜力。与内燃机和普通电池相比,燃料电池直接将化学能转化为电能,不通过热机过程,不受卡诺循环的限制;既可像电池一样安静、清洁地提供电力,又可像内燃机一样重新添加燃料¹。直接乙醇燃料电池(DEFCS)是以乙醇作为燃料,直接将化学能转化为电能的发电装置。由于DEFCS中乙醇作为燃料来源广泛、无毒、价格低廉、且能量密度高而备受关注^{2,3}。但是,目前DEFCS的商业化进展却缓慢,原因是催化剂Pt价格昂贵、资源匮乏;在乙醇的电催化氧化(EOR)反应过程中Pt易被中间产物CO中毒,影响其EOR活性。加之,乙醇完全氧化为CO₂是一个12电子的转移过程,需要C—C键的断裂;在酸性介质中反应产物主要是乙醛和乙酸,而不是完全氧化生成CO₂^{4,5}。目前DEFCS的阳极和阴极有效催化剂仍以铂为主^{6,7},由于铂的价格昂贵,资源匮乏,造成DEFCS成本很高,使其难以走向商业化⁸。加之,对电催化氧化乙醇的反应机理并不清晰,这限制了对催化剂体系的开发。因此,研制低Pt、高效阳极催化剂并阐明其电催化氧化机理是DEFCS亟待解决的课题。

Pt中加入一种或几种过渡金属制备Pt基催化剂,可以降低贵金属Pt的载量并提高其EOR活性,如二元合金催化剂PtSn⁹、PtRu¹⁰等。PtSn为DEFCS中乙醇氧化反应活性较高的阳极催化剂,Sn对Pt催化活性的提高是双功能机理和Pt与Sn之间相互作用改变电子结构的结果¹¹。尽管PtSn合金催化剂具有较强的EOR活性,在较低电位下,有效缓解CO毒化。但是,其电氧化活性的提高主要在于促进了乙醇向乙醛和乙酸的转化¹²,对CO₂的生成没有提供帮助。

目前,大多数研究者使用贵金属作为第三组元,如Pt-M-Sn/C(M = Ru, Rh, Ir, Pd等)¹³⁻¹⁶来改变Pt的结构并提高EOR活性。Kowal等¹⁴采用电流置换法制备了Pt-Rh-SnO₂/C三元催化剂,认为Pt用于吸附并解离乙醇分子,Rh用于C—C键的断裂,SnO₂解离水并提供OH_{ads}基团,与邻近Pt吸附的CO进一步反应生成CO₂,释放出Pt活性位。Zhao等¹⁵制备Pt-Ir-SnO₂催化剂得到较高的EOR活性及较高的CO₂选择性。

但是,贵金属的价格及其蕴藏量令人担忧。

Zhao等¹⁷采用改良的Bönnemann方法成功引入非贵金属V制备了阳极电催化剂PtVSnO₂/C,研究了其几何结构及电子结构的改变以及氧化锡和V的协同效应对EOR的影响。Spinacé等¹⁸用乙二醇作为还原剂制备了Pt-Sn-Ni/C,Ni可以提高Pt-Sn的电催化氧化乙醇的活性和稳定性。Ni可以提供氧化物物种作为助催化剂与Pd或Pt促进EOR活性和稳定性^{19,20}。Correa等²¹采用注入还原法制备了PtNiSn合金催化剂,Ni和Sn引入并未改变Pt晶格参数,但是减小了晶粒尺寸,PtNiSn的EOR活性优于PtSn。Almeida等²²采用热分解法制备PtSnNi催化剂,引入Ni使Pt和PtSn催化剂初始氧化电位负移并降低了CO物种中毒。并用高效液相色谱法(HPLC)分析了乙醇电催化氧化反应产物,结果表明Ni的加入促进了乙酸的生成。Parreira等²³用乙二醇还原引入Ni和Sn制备PtSnNi合金,改变了Pt的电子结构,表面氧化物/氢氧化物物种的增加,促进了EOR活性和稳定性;而且相对于0.5 V (PtNi)在较低电位生成乙醛和CO₂。

本文采用改良的Bönnemann方法成功引入非贵金属Ni制备了阳极电催化剂Pt-Ni-SnO₂/C。通过XRD、TEM、能量色散X射线谱仪(EDX)和XPS等技术进行物性表征,采用LSV和*i-t*等测试手段研究对乙醇的催化性能和稳定性,并采用电化学原位红外光谱(*in situ* FT-IR)研究了催化剂对乙醇的电催化氧化的过程,对其反应过程中生成的中间产物/产物进行了分析。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

四辛基溴化铵(C₃₂H₆₈NBr)、3-乙基硼氢化钾(C₆H₁₆BK)、二氯化铂(PtCl₂)、二氯化锡(SnCl₂)、三氯化铱(NiCl₃)、四氢呋喃(THF)、硝酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)和无水乙醇(CH₃CH₂OH)均为分析纯(百灵威科技有限公司)。碳黑(XC-72R型,Cabot公司),5% Nafion溶液(西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司);3 mm直径的玻碳电极(CHI型,上海辰华仪器有限公司)、温控式磁力搅拌器(江苏泰县分析仪器厂)、箱式电阻炉(RTX-3-9型,天津卫东电炉厂)、电热鼓风干燥箱(101-1A型,天津泰斯特仪器有限公司)、分析天平(AL-204型——梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。X射线衍射仪(XRD, Max-C, Rigaku)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM,

JEM-2100F, JEOL)、X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB MK)、恒温水浴锅(HH-2型, 金坛科析仪器有限公司)、傅里叶红外光谱仪(MCT-A型检测器和红外光源的Nexus 870 FT-IR, thermo Scientific)、电化学工作站(CHI-660D型, 上海辰华仪器有限公司)。

2.2 催化剂的制备

N(Oct)₄(BEt₃H)根据文献²⁴合成。称取0.5 mmol PtCl₂, x mmol NiCl₂ ($x = 0.5/4, 0.5/3, 1/3, 0.5$), 0.5 mmol SnCl₂在N₂气氛中以THF为溶剂, 在30–40 °C下溶解, 溶液呈黄棕色, 溶解完全后逐滴加入还原剂N(Oct)₄(BEt₃H)反应1 h, 溶液由黄棕色变为黑色说明金属Pt、Ni以及Sn等被还原, 再加入活性炭(40% (w))反应过夜得到黑色溶液。将得到的黑色液经抽滤、干燥后, 在300 °C下煅烧40 min, 冷却研磨即得到黑色的粉末催化剂Pt-Ni-SnO₂/C。n(Pt) : n(Ni) : n(SnO₂) = 1 : x : 1, 简称Pt-Ni _{x} -SnO₂/C。其中, $x = 1/4, 1/3, 2/3, 1$ 。为了比较, 同法制备了Pt/C、Pt-Ni/C和Pt-SnO₂/C催化剂。

2.3 Pt-Ni _{x} -SnO₂/C催化剂的物性表征

采用X射线衍射仪(XRD, Max-C, Rigaku)分析样品的晶相, 假设Pt(220)衍射峰不受碳载体和SnO₂干扰, 通过合适的Pt(220) XRD衍射峰得到晶格常数。高分辨透射电子显微镜(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL)对催化剂的微结构和形貌进行分析。利用透射电子显微镜上所附加的EDX对样品的微区化学成分进行分析, 本文用EDX测定催化剂中Pt、Ni、Sn等元素的相对含量。用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB MK)分析负载金属Pt的表面化学态。

2.4 工作电极的制备及其电化学测试

将直径为3 mm的玻碳电极(GC)先后用1.0、0.3、0.05 μm的Al₂O₃研磨粉研磨, 再将电极分别在H₂O₂、乙醇、去离子水中超声清洗、晾干。取催化剂5.0 mg, 按1 : 10的质量比加入浓度为5%的Nafion溶液, 用0.5 mL异丙醇稀释, 超声分散10 min, 形成墨状浆液。微型注射器吸取浆液7.5 μL, 均匀涂覆在玻碳电极上, 再用红外灯烤干即可, 并作为电化学测试的工作电极。对电极是Pt片, 参比电极是饱和甘汞电极(SCE), 电化学测试采用常规三电极体系的电解池在CHI660D型电化学工作站上进行。

2.5 电化学原位红外光谱研究

电化学原位傅里叶变换(*in situ* FT-IR)红外光谱

主要包括Nexus 870 FT-IR光谱仪(Nicolet)、配备液氮冷却的MCT-A型检测器和PARC-263型恒电位仪(美国EG&G公司)。实验在三电极体系电解池中进行, 参考电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极是铂黑电极。电化学实验前先通高纯氮气15 min以除去溶液中氧, 实验过程液面始终处于氮气气氛保护。

在红外光谱采集之前, 先将制备的电催化剂均匀地滴加在玻碳电极(GC)表面上, 并且尽量保证催化剂在GC上的电化学活性面积基本相同。滴加催化剂的电极需要在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中进行清扫, 清扫干净后在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹乙醇溶液中进行红外光谱实验。在采集光谱之前控制电位在1.2 V, 并停留5 s, 在这过程中摇动电极, 再将电位阶跃到-0.25 V, 等到电极附近的溶液重新达到平衡后开始压薄层, 并调节红外反射率至最大值, 最后采集单光束谱。本实验的参考电位(E_R)设定在-0.25 V, 并且首先采集, 研究电位(E_S)为-0.20 – 0.60 V, 电位间隔100 mV, 逐步改变研究电位 E_S^i , 并采集相应的单光束反射光谱 $R(E_S^i)$, 最后将电位设定在 E_R , 并采集单光束光谱 $R(E_R)$, 经差减归一化得到一系列研究电位下的谱图。

$$\frac{\Delta R}{R}(E_S^i) = \frac{R(E_S^i) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 不同组分催化剂的物相结构

图1A是Pt/C、Pt-SnO₂/C、Pt-Ni_{1/3}/C和Pt-Ni _{x} -SnO₂/C ($x = 1/4, 1/3, 2/3, 1$)催化剂的XRD谱图。由图1A可见, 除了 2θ 为24°附近碳(002)的衍射峰外, 在 2θ 为39°、46°、67°和81°处可以明显观察Pt面心立方体(FCC)的Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)和Pt(311)晶面的四个特征衍射峰。结果表明, SnO₂和Ni的加入没有明显改变催化剂Pt的晶型和结构。在Pt-SnO₂/C和Pt-Ni _{x} -SnO₂/C催化剂中, 34°和52°附近出现的是SnO₂的(101)和(211)衍射峰。另外, 在Pt-Ni_{1/3}/C和Pt-Ni _{x} -SnO₂/C ($x = 1/4, 1/3, 2/3, 1$)催化剂的XRD谱图中并未发现Ni的衍射峰, 其原因可能是Ni含量少或催化剂中Ni与Pt形成了合金所致。

观察Pt/C、Pt-SnO₂/C、Pt-Ni_{1/3}/C、Pt-Ni _{x} -SnO₂/C ($x = 1/4, 1/3, 2/3, 1$)催化剂的衍射谱图, Pt(220)衍

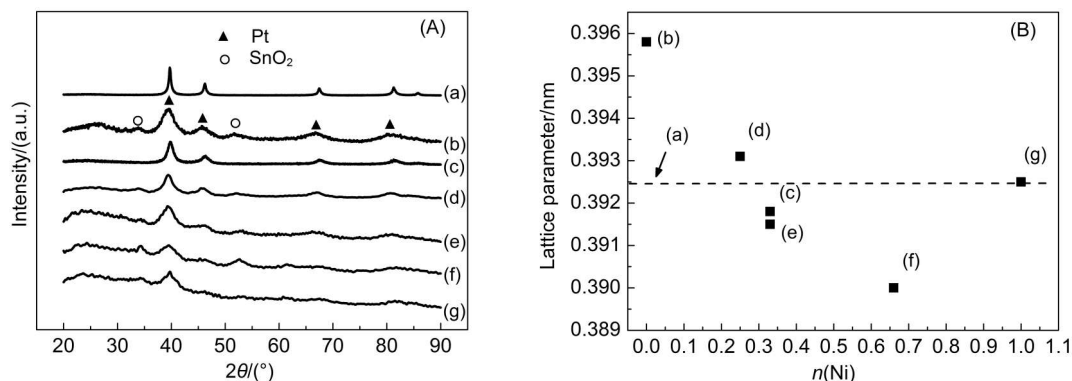


图1 不同组分催化剂的XRD谱图(A)和铂晶格参数对镍摩尔数的依存性(B)

Fig.1 XRD patterns of catalyst with different composites (A) and dependence of the FCC lattice parameter of the catalysts on Ni molar number (B)

(a) Pt/C, (b) Pt-SnO₂/C, (c) Pt-Ni_{1/3}/C, (d) Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C, (e) Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C, (f) Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C, (g) Pt-Ni-SnO₂/C

射峰位随着Ni的加入和含量的变大逐渐向高衍射角移动, 推测Pt与Ni之间存在相互作用。利用

Vegard定律²⁵计算得到Pt/C、Pt-SnO₂/C、Pt-Ni_{1/3}/C、Pt-Ni_x-SnO₂/C (x = 1/4, 1/3, 2/3, 1)催化剂中Pt粒

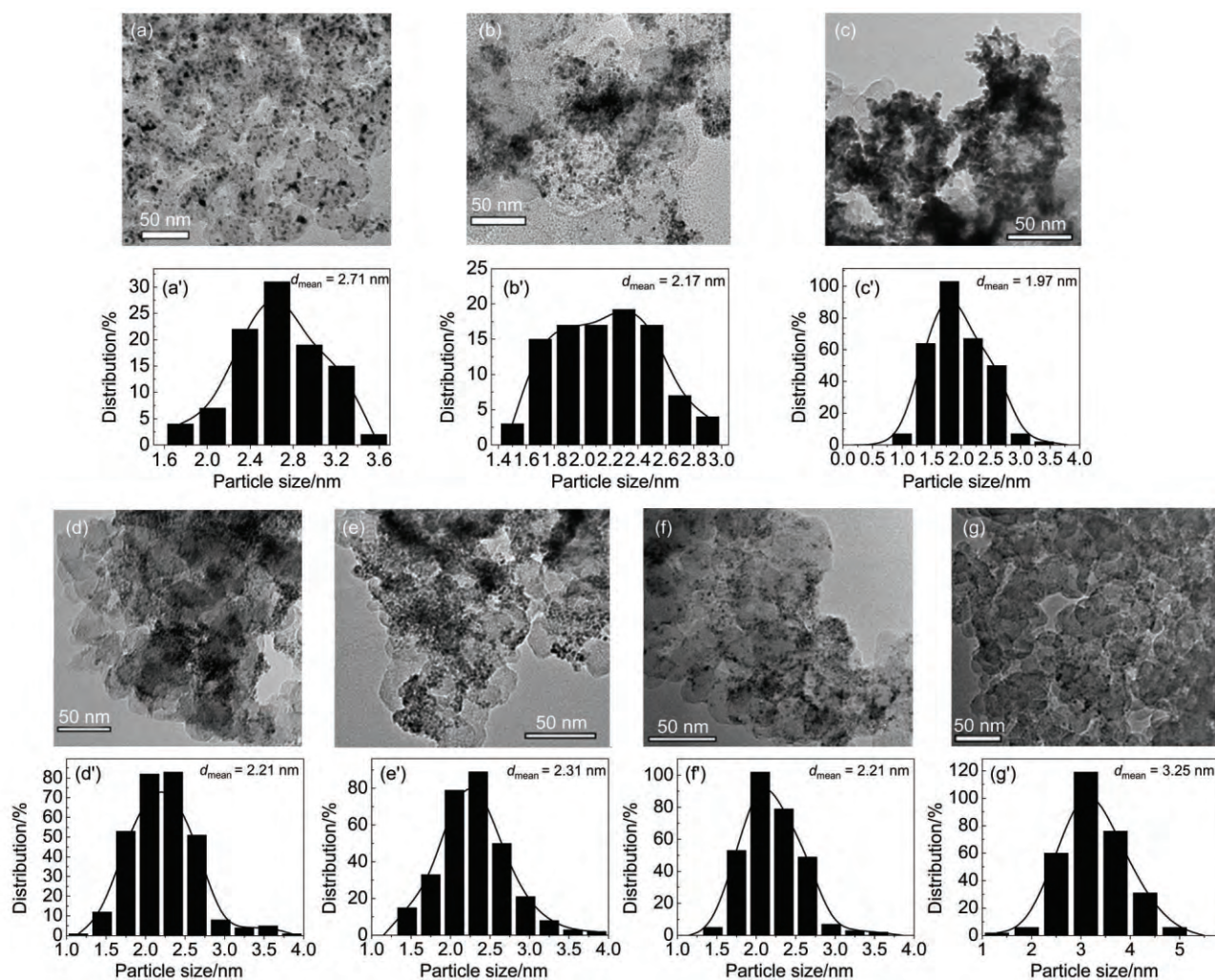


图2 不同组分催化剂的TEM图(a-g)和粒径分布图(a'-g')

Fig.2 TEM images (a-g) and particle size distributions (a'-g') of catalyst with different composites

(a, a') Pt/C, (b, b') Pt-Ni_{1/3}/C, (c, c') Pt-SnO₂/C, (d, d') Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C, (e, e') Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C, (f, f') Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C, (g, g') Pt-Ni-SnO₂/C

子的晶格常数(见图 1B), 分别为 0.3925、0.3958、0.3918、0.3931、0.3915、0.3900 和 0.3925 nm, 在催化剂体系中加入 Ni 组元使催化剂的晶格参数减小, 此结果证明 Pt 与 Ni 之间存在相互作用。

值得关注的是, 关于 Ni 对于 Pt/C 催化剂的添加效应, 衍射角的位移变化微弱 (67.64° , 67.52°), 晶格参数变化微小 (0.3925、0.3918 nm), 其正面促进作用不大; 而在 SnO₂ 存在下, 其正面效应非常显著 (衍射角: 66.95° , 66.52° ; 晶格参数: 0.3958, 0.3925 nm)。推测 SnO₂ 的存在, 可能促进 Pt 与 Ni 之间的相互作用。另外, SnO₂ 的加入, 导致较大的衍射角的变化和晶格参数的改变, 不排除存在 Pt 与 Sn 的相互作用的可能性²⁶。

图 2、3 分别为不同催化剂的 TEM 照片、粒径分布柱形图和 EDX 谱图。从 TEM 照片观察制备出的三元催化剂呈球形, 比较均匀地分散在碳载体上, 没有观察到大量的团聚现象; 选取 300 个催化

剂粒子测量后得到制备的催化剂的尺寸在 2–4 nm 范围内, 并且粒径分布比较狭窄, 在 Pt 的基础上添加 Sn 粒径尺寸变小, 而添加 Ni 粒径尺寸变大。由于在催化剂中金属 Ni 的含量较少, XRD 中并没有出现衍射峰, 因此采用 EDX 分析表明微量 Ni 的存在, 如表 1 所示各个组分催化剂的元素含量实际值较近似于理论值, 说明我们所选用的制备催化剂方法可以较好的将金属化合物还原。

图 4 为 Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C 催化剂的 HRTEM 照片, 观察照片中的团簇晶体剖面得知该催化剂主要有两种晶相存在, 其中颜色较深的团簇晶面间距为 0.3347 nm, 与 XRD 谱图中算得 SnO₂(110) $d_{110} = 0.3353$ nm 相近似, 说明该团簇为 SnO₂ 相²⁷。相对亮色的团簇晶面间距约为 0.2242 nm, 此结果接近于面心立方结构 Pt-Ni(111)的晶面间距 $d_{111} = 0.2240$ nm, 说明该团簇为 Pt-Ni 合金相²⁸。此结果进一步支持 Pt 与 Ni 之间存在相互作用形成了合金。粒径

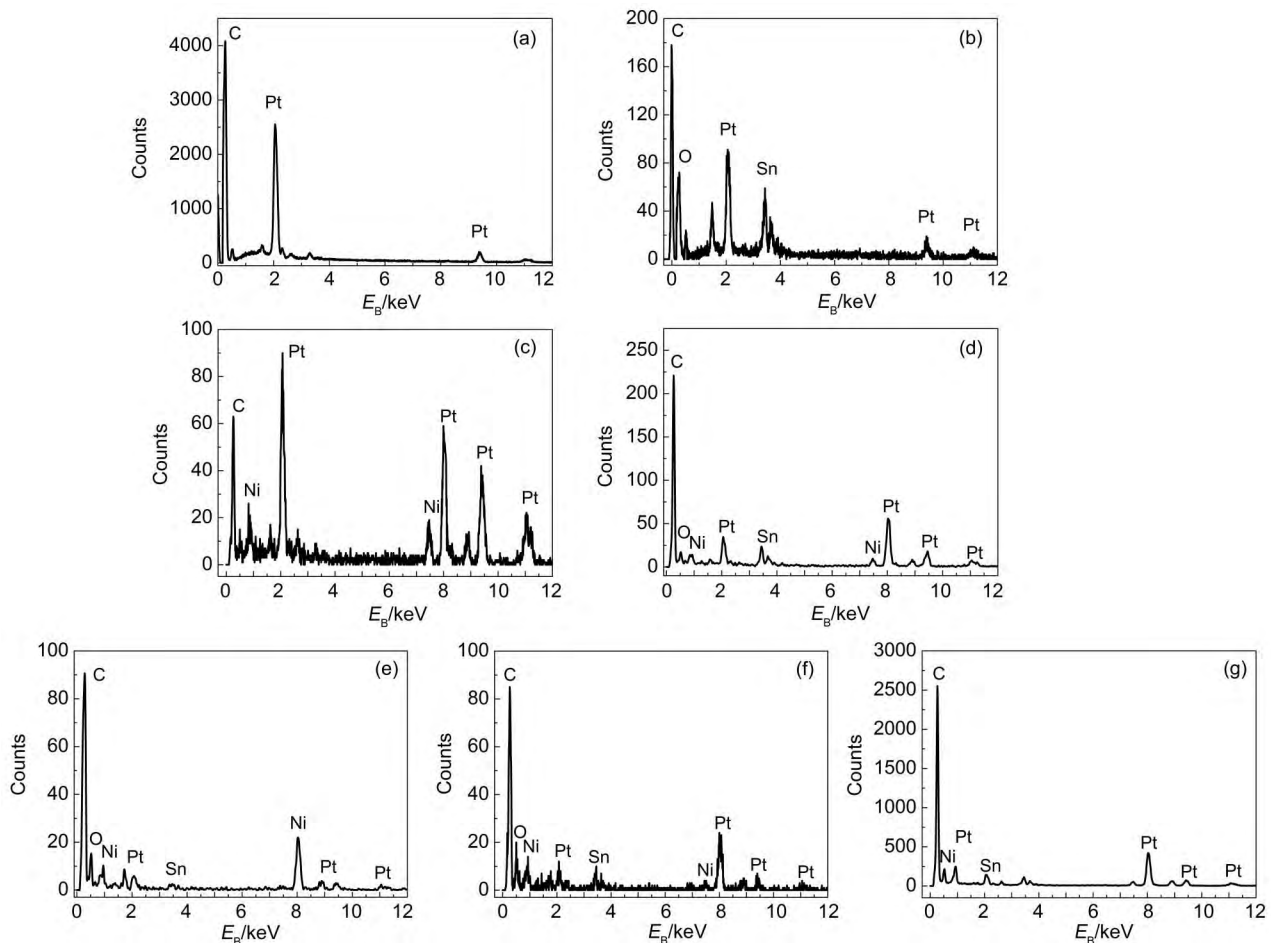


图 3 不同组分催化剂的 EDX 图

Fig.3 Energy dispersive X-ray (EDX) images of catalyst with different composites

(a) Pt/C, (b) Pt-SnO₂/C, (c) Pt-Ni_{1/3}/C, (d) Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C, (e) Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C, (f) Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C, (g) Pt-Ni-SnO₂/C

表1 不同催化剂的组成成分与粒径大小
Table 1 Compositional characterization of electrocatalysts and particle size distribution

Electrocatalyst	Pt/Ni/Sn atom ratio ^a	Pt/Ni/Sn atom ratio ^b	Particle size/nm ^c
Pt/C	100 : 0 : 0	100 : 0 : 0	2.71
Pt-Ni _{1/3} /C	75 : 25 : 0	75.3 : 24.7 : 0	2.17
Pt-SnO ₂ /C	50 : 0 : 50	55.7 : 0 : 44.3	1.97
Pt-Ni _{1/4} -SnO ₂ /C	44.4 : 11.2 : 44.4	42.0 : 17.0 : 41.0	2.21
Pt-Ni _{1/3} -SnO ₂ /C	42.9 : 14.2 : 42.9	51.0 : 12.0 : 37.0	2.68
Pt-Ni _{2/3} -SnO ₂ /C	37.5 : 25.0 : 37.5	40.1 : 17.8 : 42.1	2.31
Pt-Ni-SnO ₂ /C	37.5 : 25.0 : 37.5	40.0 : 29.0 : 31.08	3.25

^anominal composition; ^bEDX composition; ^cby TEM method

分布显示, Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C 催化剂的平均粒径为 2.59 nm。

图5为Pt-SnO₂/C和Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C催化剂的Pt 4f XPS能谱。观察少量Ni的加入使二元催化剂中Pt的4f轨道的电子结合能发生微小的改变, 电子结合能改变值为Pt(0) 0.20 eV。由此推测Ni的加入在一定程度上改变了催化剂中Pt的表面电子结构。其原因可能是在Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C中, 由于Pt、Ni的电负性Pt(2.28)、Ni(1.91)有差距, Ni的d轨道电子转移给Pt, 使Pt 5d全满趋稳定, 其结果是改变了Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C中Pt表面的电子结构²⁹。由此推测, Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C催化剂电子结构的改变可能影响其电化学活性。

3.2 不同组分催化剂在硫酸溶液中活性比较

图6为不同组分催化剂在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中的循环伏安曲线, 扫描范围是-0.25 - 1.0 V (vs SCE), 扫描速率为10 mV·s⁻¹。-0.25 - 0.05 V (vs SCE)上下两个峰为氢的脱/吸附峰, 0.05 - 0.55 V (vs SCE)为双电层区, 正扫过程中0.55 - 1.0 V (vs SCE)为氧吸附区, 负扫过程中0.7 - 0.35 V (vs SCE)为氧化物还原区。在Pt/C的基础上添加Sn双电层电流会变大, 氧化起始电位提前, 说明催化剂中有金属氧化物的存在, SnO₂可以解离H₂O产生更多的负离子OH⁻吸附在阳极表面, 使双电层电流变大, 产生更强的电场, 有利于乙醇在工作电极的双电层上进行电催化氧化反应。而在Pt/C的基础上添加Ni后氢的吸/脱附区和氧化物还原区电流值变大, 说明Ni可能与Pt只以合金的形式存在; 在Pt/C基础上引入Sn和Ni同时存在时, 不仅使双电层电流变大, 电流密度也整体加强, 尤为明显的是Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C三元催化剂。推测Sn和Ni的“协同效应”使Pt表面的电子结构与几何结构改变的同时有活性物种的存在可以加快乙醇氧化。

3.3 不同组分催化剂对乙醇的催化活性比较

图7为不同组分催化剂在30 °C下0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ C₂H₅OH溶液中测得的线性扫

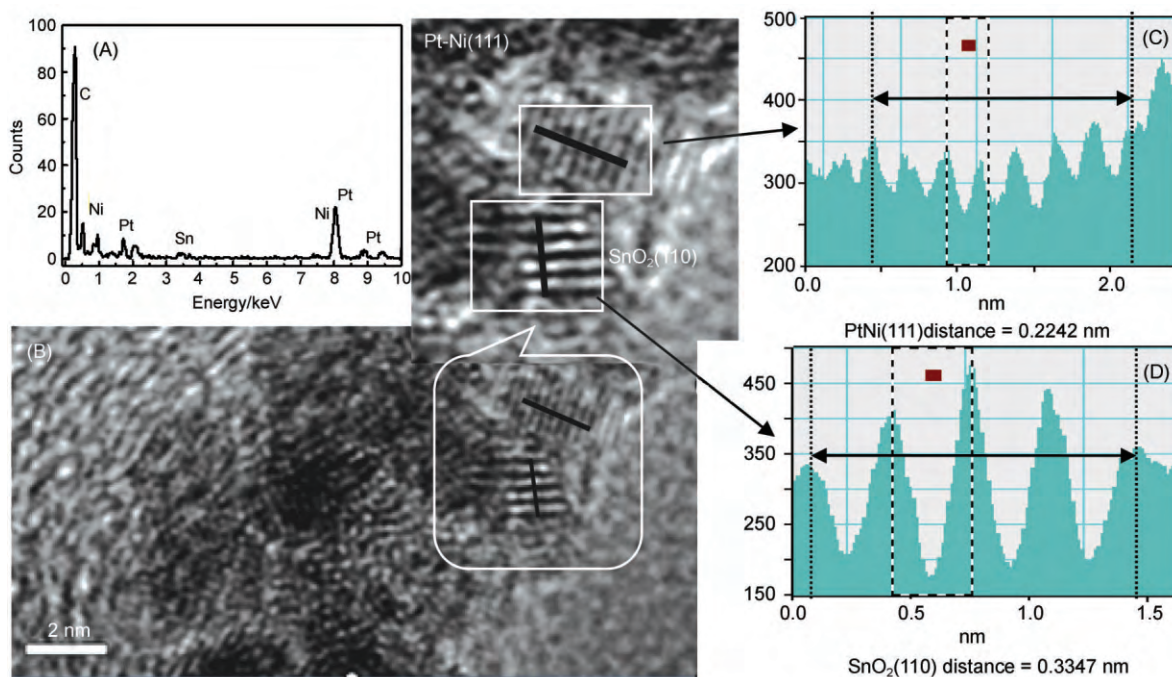


图4 Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C 催化剂的EDS图(A)和HRTEM照片(B)以及SnO₂和Pt-Ni的像素强度剖面图(C, D)
Fig.4 EDS (A) and HR-TEM (B) images of Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C and pixel intensity profiles (C, D) for the SnO₂ and Pt-Ni crystallites

描伏安曲线, 扫描范围在-0.25 - 0.8 V 之间, 扫描速率为 10 mV · s⁻¹。从测试的峰电流值可以看出, 乙醇氧化反应催化活性依次为: Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C > Pt-Ni-SnO₂/C > Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C > Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C > Pt-Ni_{1/3}C > Pt-SnO₂/C > Pt/C。从图中可以看出, SnO₂存在时, 乙醇的电催化氧化反应起始氧

化电位明显提前, 证明 SnO₂可以在低电位下解离水并提供活性-OH物种, 促进了低电位下 Pt 催化剂上乙醇电催化氧化反应动力学²⁶。而在 Pt 的基础上添加 Ni, 虽然初始氧化电位比 Pt-SnO₂/C 催化剂的更正, 但其峰电流值较高。图 7 中插图代表的是不同组分催化剂线性扫描图中峰电流值, 是 0.66 V 电位下的电流。相对于 1、2 元催化剂, Pt-Ni_x-SnO₂/C (x = 1/4, 1/3, 2/3, 1)三元催化剂的初始氧化电位更负, 乙醇氧化反应的峰电流更大, 并且随着 Ni 组分比例的变化呈“火山”型变化。由于乙醇的解离吸附活性位, C-C 间的断裂等电催化氧化反应是在 Pt 催化剂表面进行的, 而过多 Ni 的加入将减少 Pt 的活性位, 降低其电催化活性。

3.4 不同组分催化剂对乙醇的催化稳定性

图 8 为不同催化剂在 30 °C 下 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol · L⁻¹ C₂H₅OH 溶液中对乙醇电催化氧化的电流-时间曲线。从图中观察到由于双电层放电, 电流在最初的 5 s 内会出现一个很高的值, 但是随着时间增加, 电流值会逐渐下降, 这是因为在催化剂电催化氧化乙醇时生成的各种副产物会使催化剂中毒, 最后电流值会趋近于稳定。如图所示, 不同组分的催化剂上乙醇催化峰电流密度顺序为 Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C > Pt-Ni-SnO₂/C > Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C > Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C > Pt-Ni_{1/3}C > Pt-SnO₂/C > Pt/C。三元催化剂的活性高于二元、一元催化剂, Pt-

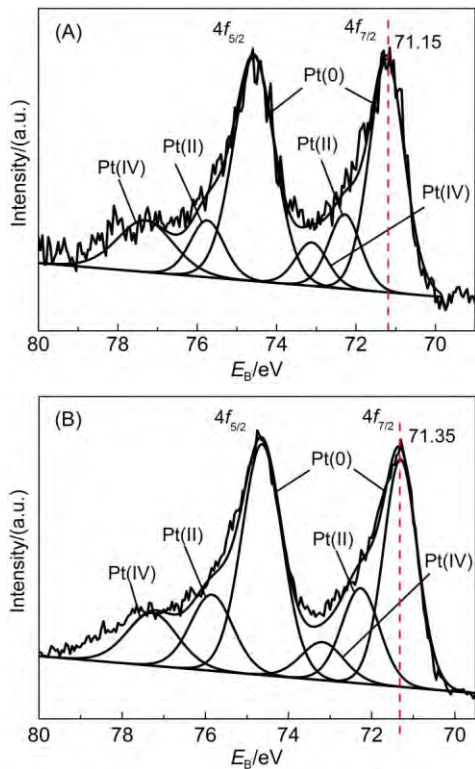


图 5 Pt-SnO₂/C (A)和Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C (B)的 Pt 4f XPS 谱
Fig.5 Pt 4f XPS spectra of Pt-SnO₂/C (A) and Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C (B)

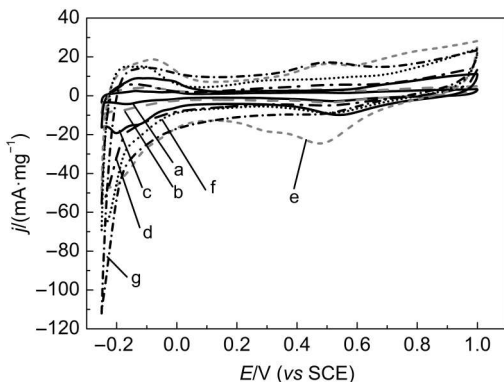


图 6 不同组分催化剂在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线
Fig.6 CV of 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte on different composites catalysts
scan rate: 10 mV · s⁻¹, 30 °C; (a) Pt/C, (b) Pt-SnO₂/C, (c) Pt-Ni_{1/3}/C, (d) Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C, (e) Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C, (f) Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C, (g) Pt-Ni-SnO₂/C

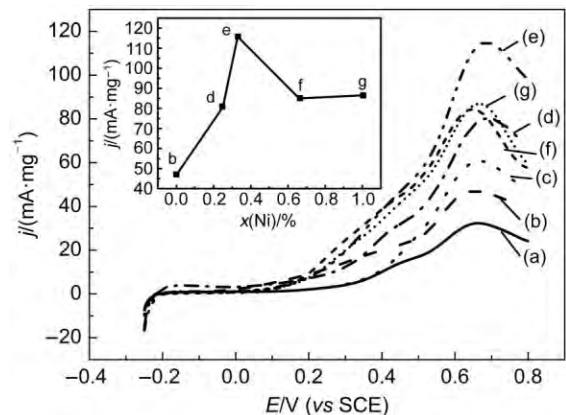


图 7 不同组分催化剂在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol · L⁻¹ C₂H₅OH 溶液中的线性扫描伏安曲线
Fig.7 LSV curves of ethanol oxidation on different composites catalysts recorded in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol · L⁻¹ C₂H₅OH electrolyte
scan rate: 10 mV · s⁻¹, 30 °C; (a) Pt/C, (b) Pt-SnO₂/C, (c) Pt-Ni_{1/3}/C, (d) Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C, (e) Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C, (f) Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C, (g) Pt-Ni-SnO₂/C. Inset is the influence of Ni molar fraction (x) on the mass activities for ethanol oxidation.

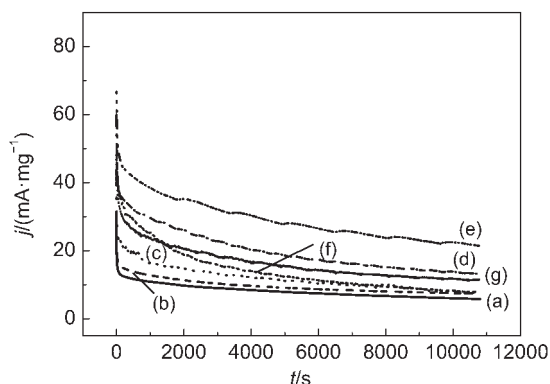


图8 不同组分催化剂在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中的电流密度-时间曲线

Fig.8 Amperometric $j-t$ curves for the electrooxidation of a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution on different composites catalysts

reaction conditions: $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, at 0.5 V (*vs* SCE), 30°C ; (a) Pt/C, (b) Pt-SnO₂/C, (c) Pt-Ni_{1/3}/C, (d) Pt-Ni_{1/4}-SnO₂/C, (e) Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C, (f) Pt-Ni_{2/3}-SnO₂/C, (g) Pt-Ni-SnO₂/C

Ni_{1/3}-SnO₂/C 催化剂显示出对乙醇电氧化的最佳催化活性和稳定性。Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C 的抗 CO 类中间产物中毒能力最强,其原因可能是: Ni 的引入可能占据了 Pt 的部分 5d 电子,削弱了 Pt 对 CO 等中间产物的吸附能力,此结果支持 XPS 结果的推测。

为了研究 Ni 的加入对 PtSnO₂/C 催化剂电催化氧化乙醇活性的影响,采用电化学 *in situ* FT-IR 方法采集了 PtSnO₂/C 和 PtNi_{1/3}SnO₂/C 催化剂对乙醇的电催化氧化产物(见图 9),测试的波数范围是 900–3000 cm^{-1} 。如图所示,2345 cm^{-1} 处负向峰归属为 CO₂ 非对称伸缩振动³⁰,该峰体现出乙醇被完全氧化反应释放 12 个电子的能力,可用于 CO₂ 的定量。1720 cm^{-1} 处的负向峰对应乙醛和乙酸中羰基(C=O)的伸缩振动³⁰,1401 和 1391 cm^{-1} 处的峰分别归属于乙酸和乙醛中甲基(CH₃)的变形振动³¹。

1280 cm^{-1} 处对应的是反应生成的乙酸中 C–O 键伸缩振动,常用于乙醇直接氧化为乙酸的选择定量分析³²。在 2050 cm^{-1} 处观察到线性吸附态的 CO (CO_L) 双极峰¹²。由于 CO 在催化剂上的吸附会出现异常红外效应,所以图中的 CO 峰位置出现了双峰的情况,其中负方向的峰可以看做参考电位下被解离的 CO,正方向的峰可以看做研究电位下所解离的 CO。由于 Stark 效应,吸附的 CO 与催化剂之间的 $d-\pi^*$ 反馈减弱,正向的 CO_L 所在的波数随电位增大而增大³³。

观察 1720 cm^{-1} 处的负向峰发现 PtNi_{1/3}SnO₂/C 催化剂出现吸收峰的研究电位(0.1 V (*vs* SCE))提前于 PtSnO₂/C(0.2 V (*vs* SCE))。1720 cm^{-1} 处的负向峰对应乙醛和乙酸中羰基(C=O)的伸缩振动,而低电位(0.1 V (*vs* SCE))主要是生成乙醛。而图 6(B)中,在观察到 0.1 V 有较为明显的 1280 cm^{-1} 乙酸的峰。其原因这可能是 Ni 和 SnO₂ 的协同效应使三元催化剂 PtNi_{1/3}SnO₂/C 在较低的电位下开始生成一定量乙醛和乙酸。

1720 cm^{-1} 处的负向峰发现 PtNi_{1/3}SnO₂/C 催化剂出现吸收峰的研究电位(0.1 V (*vs* SCE))提前于 PtSnO₂/C(0.2 V (*vs* SCE))。1720 cm^{-1} 处的负向峰对应乙醛和乙酸中羰基(C=O)的伸缩振动,而低电位(0.1 V (*vs* SCE))主要是生成乙醛。而图 9(B)中,在观察到 0.1 V 有较为明显的 1280 cm^{-1} 乙酸的峰。其原因可能是 Ni 和 SnO₂ 的协同效应使三元催化剂 PtNi_{1/3}SnO₂/C 在较低的电位下开始生成一定量乙醛和乙酸。

为了证明上文中对 Ni 和 SnO₂ 的协同效应以及初步分析不同催化剂在电催化氧化乙醇的反应产

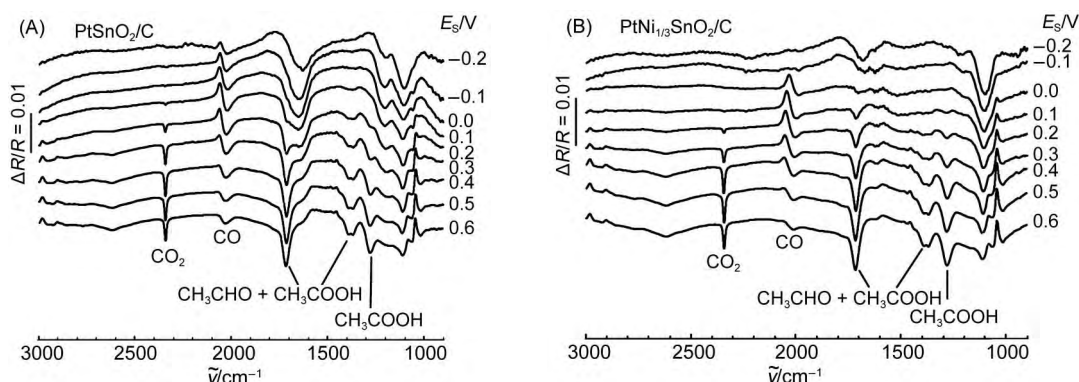


图9 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同催化剂表面乙醇氧化的原位红外吸收光谱图

Fig.9 *In situ* MS-FTIR spectra of samples for ethanol oxidation in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol and $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution from different catalysts

物, 将图中 2343 cm⁻¹处 CO₂ 峰的积分强度、1280 cm⁻¹处乙酸峰的积分强度和 1400 与 1720 cm⁻¹处乙酸加乙醛的积分强度面积之和作为纵坐标, 电位作为横坐标作图(见图 10)。如图 10 所示, 随着电位的升高几乎所有的产物积分峰强都在增大, 但是 CO₂ 的峰强在低电位下(≤ 0.3 V 或 0.4 V (vs SCE))增大的幅度较大, 而在高电位下(≥ 0.3 V 或 0.4 V (vs SCE))增大的幅度变小, 甚至有峰强减小的趋势。

反观 1280 cm⁻¹处乙酸的峰强和 1400 与 1720 cm⁻¹处乙酸加乙醛的峰强随着电位的增大而增大的趋势, 其原因可能是在较高的电位下(≥ 0.3 V 或 0.4 V (vs SCE))催化剂表面会生成含氧物种, 这种吸附态含氧物种会促进乙醇的直接氧化, 从而降低 CO₂ 的选择性。

Ni 和 SnO₂ 的加入并没有很大程度上增加 CO₂ 的选择性, 对乙醇电催化氧化反应还是主要经过 4 电子转移生成乙酸为主(≤ 0.6 V (vs SCE))。对比 PtSnO₂/C 和 PtNi_{1/3}SnO₂/C 催化剂, 发现 PtNi_{1/3}SnO₂/C

C 催化剂在 1280 cm⁻¹处乙酸的峰强和 1720 cm⁻¹处乙酸加乙醛的峰强在更负的电位(0.2 V)下就开始增强, 而且在低电位下增强的趋势大于 PtSnO₂/C 催化剂。此结果支持了 Ni 和 SnO₂ 的协同效应使三元催化剂 PtNi_{1/3}SnO₂/C 在较低的电位下开始生成乙醛和乙酸的推测。

4 结论

采用改进的 Bönemann 法成功制备了三元催化剂 Pt-Ni_x-SnO₂/C (x = 1/4, 1/3, 2/3, 1), 为了与之作对比, 用同法制备了 Pt/C、Pt-Ni_{1/3}/C、Pt-SnO₂/C 催化剂。电化学结果表明, 三元催化剂的 EOR 活性均优于二元和纯 Pt, 其中 Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C 的 EOR 活性最佳。XRD 和 HR-TEM 结果表明, Pt-Ni_{1/3}-SnO₂/C 是由 Pt-Ni 合金和 SnO₂ 两相组成。Sn 的加入使 Pt 的晶格常数变大, 微量 Ni 的引入使晶格常数减小。在 Pt-SnO₂ 中添加微量的 Ni, Pt 表面化学状态发生了改变。两者的协同效应促进了 EOR 活性。Ni 和 SnO₂ 的加入并没有显著的提高乙醇 C—C 键的断裂能力, 但是二者的协同作用在低电位下(0.1 V)加强了乙醛的进一步氧化, 生成了乙酸, 改变了以往大部分催化剂在电催化氧化乙醇时, 小于 0.6 V 时产物主要以乙醛为主, 大于 0.8 V 时产物主要以乙酸为主的情况。

References

- (1) Vigier, F.; Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Leger, J. M.; Lamy, C. *Top Catal.* **2006**, *40*, 111. doi: 10.1007/s11244-006-0113-7
- (2) Antolini, E. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 1. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.009
- (3) Roelofs, K. S.; Hirth, T.; Schiestel, T. *Mater. Science Eng. B* **2011**, *176*, 727. doi: 10.1016/j.mseb.2011.02.029
- (4) Li, H. Q.; Sun, G. Q.; Cao, L.; Jiang, L. H.; Xin, Q. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6622. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.056
- (5) Lamy, C.; Belgsir, E. M.; Léger, J. M. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31* (7), 799. doi: 10.1023/A:1017587310150
- (6) Tang, Y. W.; Ma, G. X.; Zhou, Y. M.; Bao, J. C.; Lu, L. D.; Lu, T. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1615. [唐亚文, 马国仙, 周益明, 包建春, 陆路德, 陆天虹. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1615.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080915
- (7) Chu, D. B.; Yin, X. J.; Feng, D. X.; Lin, H. S.; Tian, Z. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, *22*, 1238. [褚道葆, 尹晓娟, 冯德香, 林华水, 田昭武. 物理化学学报, **2006**, *22*, 1238.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20061013
- (8) Song, S. Q.; Chen, L. K.; Liu, J. G.; Wei, Z. B.; Xin, Q.

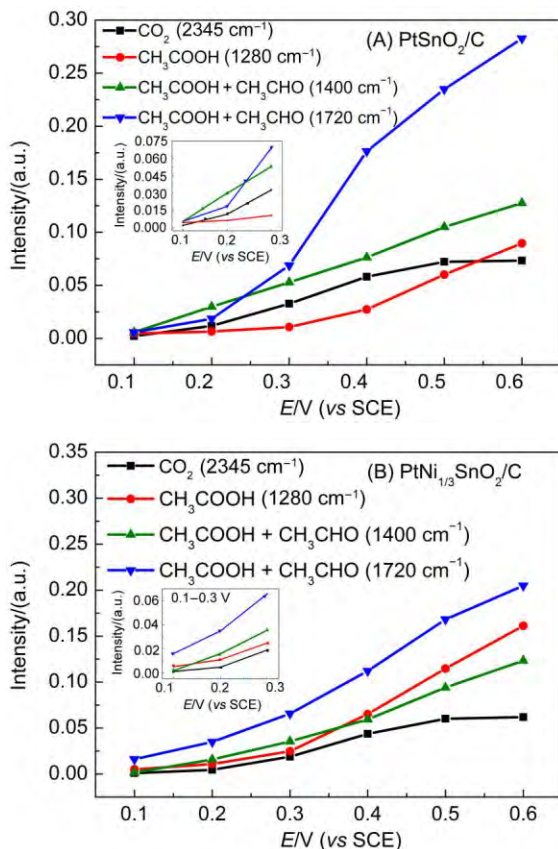


图 10 在不同催化剂下乙醇氧化产物的 FT-IR 谱峰强度积分图

Fig.10 Integrated band intensities of products for ethanol oxidation

- Electrochemistry* **2002**, 8 (1), 105. [宋树芹, 陈利康, 刘建国, 魏昭彬, 辛勤. 电化学, **2002**, 8 (1), 105.] doi:10.3969/j.issn.1006-3471.2002.01.018
- (9) Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Lamy, C.; Léger, J. M. *J. Power Sources* **2006**, 158, 18. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.027
- (10) Zhou, W.; Zhou, Z.; Song, S.; Li, W.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Appl. Catal. B* **2003**, 46, 273. doi: 10.1016/S0926-3373(03)00218-2
- (11) Hayden, B. E.; Rendall, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7738. doi: 10.1021/ja0214781
- (12) Vigier, F.; Coutanceau, C.; Hahn, F.; Belgsir, E. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 81. doi: 10.1016/j.jelechem.2003.08.019
- (13) Takeguchi, T.; Wang, G. X.; Muhamad, E. N.; Ueda, W. *ECS Transactions* **2008**, 16, 713. doi: 10.1149/1.2981907
- (14) Kowal, A.; Li, M.; Shao, M.; Sasald, K.; Vulcmirovic, M. B.; Zhang, J.; Marinkovic, N. S.; Liu, P.; Frenkel, A. I.; Adzic, R. R. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 325. doi: 10.1038/nmat2359
- (15) Zhao, L. H.; Mitsushima, S.; Ishihara, A.; Matsuzawa, K.; Ota, K. *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 1856. doi: 10.1016/S1872-2067(10)60297-5
- (16) Lee, E.; Park, I. S.; Manthiram, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 10634. doi: 10.1021/jp101843h
- (17) Jin, B. Y.; Sun, H. Y.; Zhao, L. H. *Electrochim. Acta* **2014**, 142, 223. doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.099
- (18) Spinacé, E. V.; Linardi, M.; Neto, A. O. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 365. doi: 10.1016/j.elecom.2005.02.006
- (19) Zhang, Z.; Xin, L.; Sun, K.; Li, W. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, 36, 12686. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.141
- (20) Bagchi, J.; Bhattacharya, S. K. *J. Power Sources* **2007**, 163, 661. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.063
- (21) dos Santos Correa, P.; da Silva, E. L.; da Silva, R. F.; Radtke, C.; Moreno, B.; Chinarro, E.; de Fraga Malfatti, C.; Kamarudin, M. Z. F.; Kamarudin, S. K.; Masdar, M. S.; Daud, W. R. W. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, 38, 9438. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.059
- (22) Almeida, T. S.; Kokoh, K. B.; De Andrade, A. R. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, 36, 3803. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.066
- (23) Parreira, L. S.; da Silva, J. C. M.; D’Villa-Silva, M.; Simoes, F. C.; Garcia, S.; Gaubeur, I.; Cordeiro, M. A. L.; Leite, E. R.; dos Santos, M. C. *Electrochim. Acta* **2013**, 96, 243. doi: 10.1016/j.electacta.2013.02.054
- (24) Bönemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Jousen, T.; Korall, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312. doi: 10.1002/anie.199113121
- (25) Radmilovic, V.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. *J. Catal.* **1995**, 154, 98. doi: 10.1006/jcat.1995.1151
- (26) Sun, H. Y.; Zhao, L. H.; Yu, F. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29, 959. [孙洪岩, 赵莲花, 余凤春. 物理化学学报, **2013**, 29, 959.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201303042
- (27) Sandoval-González, A.; Borja-Arco, E. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37, 1752. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.049
- (28) Sakamoto, R.; Kaoru, O. *J. Power Sources* **2014**, 269, 117. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.011
- (29) Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Sun, S. G.; Liu, J. G.; Tang, S. H.; Li, H. Q.; Zhou, B.; Xin, Q. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 5384. doi: 10.1016/j.electacta.2013.02.054
- (30) Gonzalo, G.; Nikolaos, T.; Elena, P.; Miguel, A. P.; Jose, L. G.; Fierro, M. V.; Martínez, H. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37, 7131. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.031
- (31) Wang, Q.; Sun, G. Q.; Jiang, L. H.; Xin, Q.; Sun, S. G.; Jiang, Y. X.; Chen, S. P.; Jusys, Z.; Behm, R. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2686. doi: 10.1039/B700676B
- (32) De Souza, R. F. B.; Parreira, L. S.; Rascio, D. C.; Silva, J. C. M.; Teixeira-Neto, E.; Calegari, M. L.; Spinace, E. V.; Neto, A. O.; Santos, M. C. *J. Power Sources* **2010**, 195, 1589. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.065
- (33) Lambert, D. K. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 623. doi: 10.1016/0013-4686(95)00349-5