

# SnO<sub>2</sub> 对氧还原催化剂(Ag,Pd,Pt)催化活性的增效研究

王梦雪,王建设,程相林,赵建宏,宋成盈,王留成

(郑州大学 化工与能源学院,郑州 450001)

**摘要:**为进一步提高催化剂(Ag,Pd 和 Pt)对氧还原反应(ORR)的催化活性,通过原位还原法将催化剂选择性沉积在碳纳米管(CNTs)负载的 SnO<sub>2</sub> 表面,制得相应复合催化剂,同时制备了将 SnO<sub>2</sub> 溶解处理的催化剂以作比较.电化学测试结果显示,SnO<sub>2</sub> 可显著改善贵金属催化剂 ORR 催化活性,表明利用 SnO<sub>2</sub> 提高表面负载金属催化剂 ORR 活性有普适意义.

**关键词:**氧还原反应;电催化剂;SnO<sub>2</sub>;Ag;Pd;Pt

**中图分类号:**O413

**文献标志码:**A

氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)在燃料电池、金属空气电池等能量储存和转化技术中都发挥着关键作用<sup>[1-5]</sup>.贵金属催化剂是研究最广泛的一类 ORR 催化剂,尚面临着进一步提高催化活性的问题.为此,人们通过调控催化剂形貌、尺寸、组成等<sup>[6]</sup>改善 ORR 活性.此外,引入助催化剂(如 TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>, SnO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>等)也是提高贵金属催化剂活性的有效方法,该方法还可同时改善稳定性,这可归因于助催化剂的优越耐蚀性.

本课题组前期研究表明,利用 Sn(OH)<sub>2</sub> 还原作用可实现 Pt<sup>[10]</sup>或 Au<sup>[11]</sup>纳米颗粒在 SnO<sub>2</sub> 表面的原位沉积,所得催化剂尺寸均匀,其中 Pt/SnO<sub>2</sub> 催化剂可同时提高催化剂对乙醇电氧化的催化活性和循环稳定性<sup>[12]</sup>.鉴于这类结构中催化剂颗粒与 SnO<sub>2</sub> 的较强作用及 SnO<sub>2</sub> 的优良耐蚀性,推测此类催化剂用于 ORR 反应将会有较好的循环稳定性,但 SnO<sub>2</sub> 对金属催化剂活性提高尚没有系统研究.为验证 SnO<sub>2</sub> 对此类结构催化剂贵金属成分的助催化作用,本研究选择 Ag、Pd、Pt 作为主催化剂,系统评价了所得系列催化剂的 ORR 催化活性,表明 SnO<sub>2</sub> 可显著改善催化剂的催化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电化学工作站(CHI660B 型,上海辰华仪器公司);Pine 型旋转圆盘电极装置(美国 Pine 公司);AFE3T050GC 型旋转圆盘电极(美国 Pine 公司).

所用碳纳米管(CNTs)型号为 TNSM5,购自中科时代纳米有限公司;其余试剂皆为分析纯.

### 1.2 催化剂的制备

**CNTs 的氧化处理:**为提高 CNTs 的亲水性,将 CNTs 首先进行氧化处理.取 1 g CNTs 加入含有 40 mL 浓硝酸(68%,质量分数)及 200 mL 蒸馏水的烧杯中,超声分散 30 min 后抽滤、洗涤至中性,将滤饼干燥后,研磨备用.

**催化剂的制备:**催化剂采用原位还原法制备,即利用 Sn(OH)<sub>2</sub> 表面的 Sn<sup>2+</sup> 的还原性将 Ag、Pd 和 Pt 的前驱体还原在 Sn(OH)<sub>2</sub> 表面,然后将 Sn(OH)<sub>2</sub> 热处理转化为 SnO<sub>2</sub>.以 SnO<sub>2</sub> 表面负载 Ag 为例,首先将

收稿日期:2018-11-26;修回日期:2019-04-15.

基金项目:河南省自然科学基金(182300410263)

作者简介:王梦雪(1993-),女,河南洛阳人,郑州大学硕士研究生,研究方向为电催化.

通信作者:王建设(1975-),男,河南滑县人,郑州大学副教授,主要从事电催化研究,E-mail:wangjs07@zzu.edu.cn.

1.414 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 加入到含 2 mL HCl(37%,质量分数,下同)和 80 mL 蒸馏水的锥形瓶中配制溶液,加入 680 mg 已处理的 CNTs 超声 30 min.在磁力搅拌下滴加 NaOH 稀溶液至溶液 pH 为 7,制得 Sn(OH)<sub>2</sub>/CNTs.抽滤并用蒸馏水洗涤至滤液无 Cl<sup>-</sup> 检出,将滤饼 Sn(OH)<sub>2</sub>/CNTs 重新分散到蒸馏水中.取 951 mg AgNO<sub>3</sub> 溶于 30 mL 蒸馏水中,在磁力搅拌下滴加至上述 Sn(OH)<sub>2</sub>/CNTs 分散液中,使 Ag<sup>+</sup> 被位于表面的 Sn(OH)<sub>2</sub> 还原,然后将分散液过滤、洗涤、干燥、研磨,得到 Ag-Sn(OH)<sub>2</sub>/CNTs 粉末.将所得粉末分成两份,一份分散于蒸馏水中,并加入 10 mL 盐酸(37%)溶去 Sn(OH)<sub>2</sub>,得到 Ag/CNTs 催化剂;另一份在 250 °C 空气中加热 3 h,使 Sn(OH)<sub>2</sub> 转化为 SnO<sub>2</sub>,然后在 100 °C 经 H<sub>2</sub> 还原 1 h,得到 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs 催化剂.

采用类似方法制得 Pd/CNTs, Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pt/CNTs, Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 催化剂.制备 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 时,采用 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 与负载在 CNTs 上的 Sn(OH)<sub>2</sub> 反应,然后将 Sn(OH)<sub>2</sub> 转化为 SnO<sub>2</sub>.Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 制备方法参见文献[10].Pd/CNTs 和 Pt/CNTs 制备与 Ag/CNTs 相似,均用 HCl 溶去相应的 Sn(OH)<sub>2</sub>.

### 1.3 催化剂的 XRD 和 ICP 测试

利用 X 射线粉末衍射仪(D8 Advance 型,德国布鲁克公司)分别采集催化剂 Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs, Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 及 Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 X 射线衍射(XRD)图谱.利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, iCAP6000 SERIES 系统,美国 Thermo 公司)测得上述催化剂的贵金属含量,分别为 42.3%和 27.1%,9.4%和 5.9%及 10.2%和 5.7%.

### 1.4 催化剂的电化学表征

浆料的配制:按催化剂与 Nafion 固含比 4 : 1 配制浆料.取 1 mg 催化剂,加入含 5% Nafion 的 100 μL 无水乙醇溶液中,超声分散 30 min.用移液枪取催化剂浆料约 20 μL,涂在工作电极(GC, *d* = 5 mm)表面,并经红外灯干燥.其他催化剂浆料采用相同方法配制和涂覆.因各催化剂中金属含量不同,实际涂覆时不同催化剂浆料取液量不同,以保证电极表面金属理论涂量均为 50 μg · cm<sup>-2</sup>.

催化剂的电化学测试:通过电化学工作站采用三电极体系对催化剂进行电化学表征.涂有催化剂的 GC 电极为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,文中所标电势均相对于 SCE 电极电势,测试温度为 25 °C.首先,在 N<sub>2</sub> 气氛下将电极在 0.1 mol/L KOH 溶液中以 50 mV · s<sup>-1</sup> 进行循环伏安(CV)扫描速至稳定,然后通入 O<sub>2</sub> 30 min,在 O<sub>2</sub> 气氛下以 10 mV · s<sup>-1</sup> 进行线性电位扫描(LSV),扫描区间为 -0.8 ~ 0.1 V,转速依次设为 400、900、1 600 和 2 500 r · min<sup>-1</sup>.极化曲线电流以 mA · cm<sup>-2</sup> 为单位,通过实测电流与电极几何面积(0.196 cm<sup>2</sup>)进行折算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 XRD 图

图 1 中(a)、(b)和(c)分别为 Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs, Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 及 Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 XRD 图.由图可知,6 个催化剂的 XRD 图中,26.4°均有一峰,可归属为 CNTs 石墨结构的(002)晶面衍射.6 个催化剂的 XRD 图均显示 SnO<sub>2</sub> 的衍射峰,分别位于 33.9°、52.0°和 62.5°,对应于(101)、(211)和(310)晶面.其中 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs, Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 SnO<sub>2</sub> 衍射峰强度均显著高于对应的 Ag/CNTs, Pd/CNTs 和 Pt/CNTs 的峰强度,表明后 3 个催化剂中 SnO<sub>2</sub> 只是部分去除.

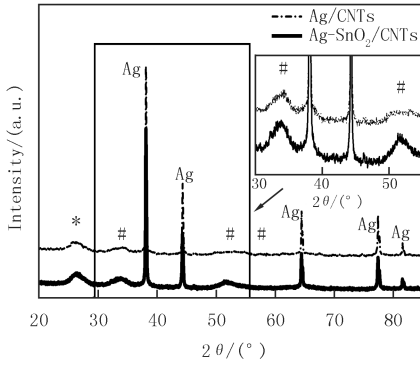
Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 XRD 图中 Ag 的衍射峰分别位于 38.0°、44.2°、64.4°、77.4°和 81.5°,对应于(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面;Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 XRD 图中 Pd 的衍射峰分别位于 40.0°、46.5°、68.1°和 82.0°,对应于(111)、(200)、(220)和(311)晶面;Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 XRD 图中 Pt 的衍射峰分别位于 39.8°、46.1°、67.8°和 81.6°,对应于(111)、(200)、(220)和(311)晶面.以上结果表明,原位还原法制备贵金属催化剂具有普适性,不需额外用还原剂即可实现 Ag、Pd 和 Pt 的还原沉积.

值得说明的是,利用上述方法已成功制得 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs<sup>[10]</sup> 和 Au-SnO<sub>2</sub>/CNTs<sup>[11]</sup>,高分辨透射电子显微镜(HRTEM)显示 Pt 和 Au 均选择性负载在 SnO<sub>2</sub> 表面.鉴于本文重在考察 SnO<sub>2</sub> 的助催化作用,因此未对催化剂形貌进行分析和表征.

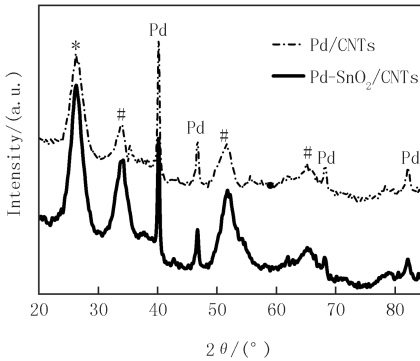
### 2.2 催化剂的电化学表征

#### 2.2.1 催化剂的 CV 表征

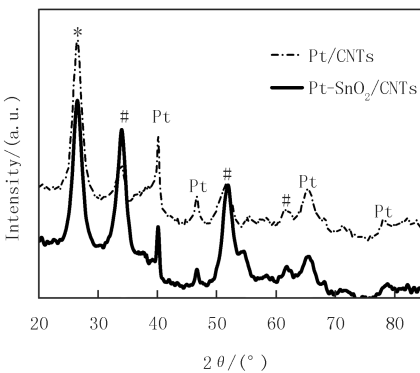
图 2 为系列催化剂的 CV 图,图中各催化剂特征峰表明催化剂成功制备.图 2(a)为催化剂 Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 CV 曲线,图 2(b)为 Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 CV 曲线.通过 CV 曲线中 Ag 或 Pd 的氧化物还原峰可计算 Ag 或 Pd 的电化学活性面积(Electrochemically active surface areas, 简称 EASA),从而了解催化剂颗粒的分散状态.



(a) Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs



(b) Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs

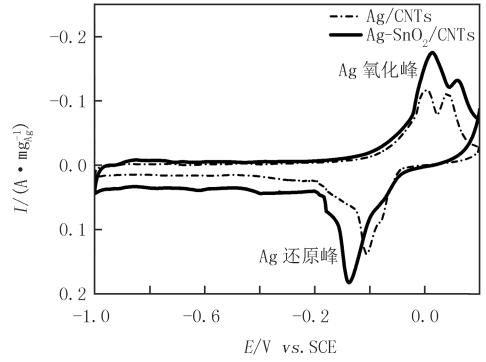


(c) Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs

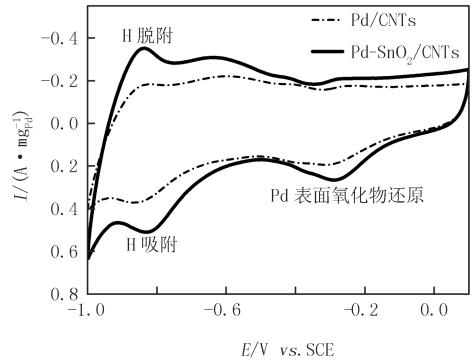
\* 和 # 分别表示 CNTs 石墨结构和 SnO<sub>2</sub> 的衍射峰.

图 1 催化剂的 XRD 图

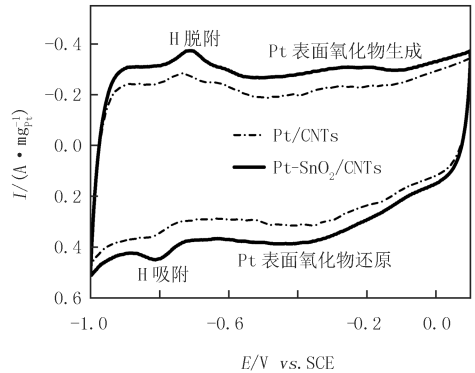
Fig.1 XRD patterns of samples



(a) Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs



(b) Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs



(c) Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs

图 2 催化剂在 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的 CV 图, 扫速为 50 mV · s<sup>-1</sup>

Fig.2 CV curves of catalysts 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KOH solution. Sweeping rate:50 mV · s<sup>-1</sup>

计算公式为  $EASA = Q_0 / q_0$  [13-14], 其中,  $Q_0$  为根据 CV 曲线中 Ag 或 Pd 氧化物还原峰积分面积计算所得表面电荷量<sup>[15]</sup>;  $q_0$  为 Ag 或 Pd 表面单层氧化物还原所需电荷量, 即  $130 \mu C \cdot cm^{-2}$  或  $430 \mu C \cdot$

$\omega^{-2}$ [16-17].经计算,催化剂 Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs 中 Ag 的 EASA 分别为  $18.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$  和  $25.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ ,催化剂 Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 中 Pd 的 EASA 分别为  $12.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$  和  $18.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ .

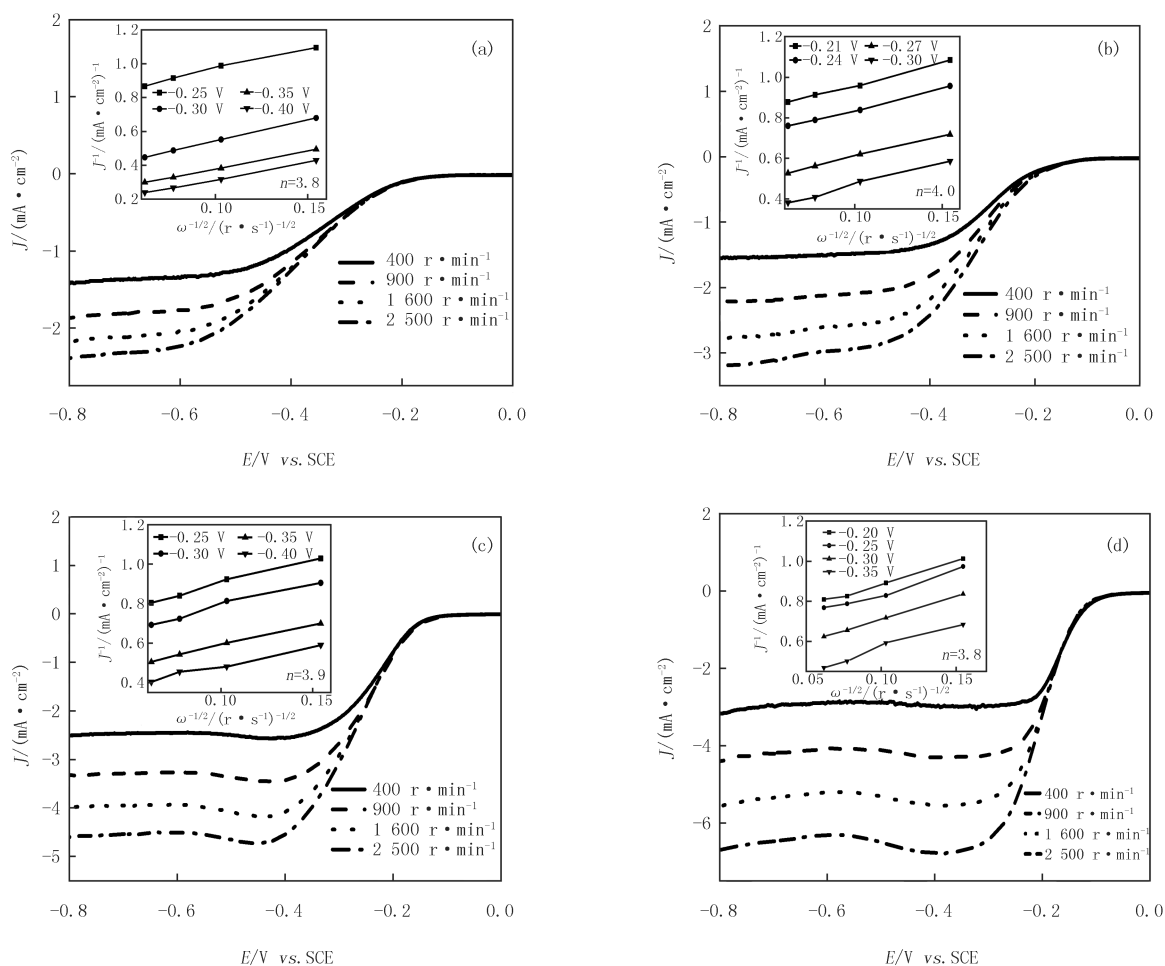
图 2(c)为催化剂 Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 CV 曲线.因 Pt 氧化物还原峰不明显,Pt 的 EASA 可通过其表面吸附氢的脱附电量来估算[18].计算表明,催化剂 Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 中 Pt 的 EASA 分别为  $19.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$  和  $30.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ .

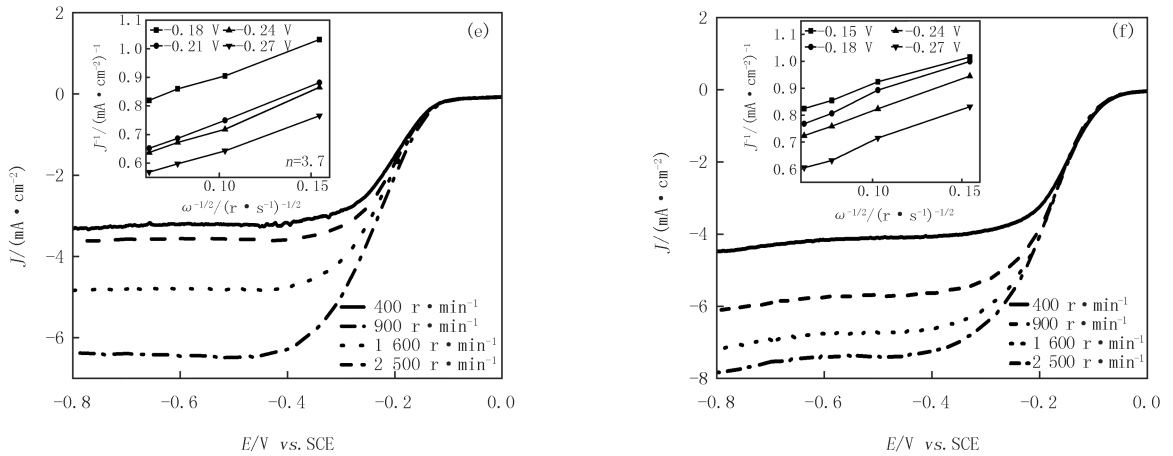
以上结果表明,催化剂 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs、Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 中金属的 EASA 均大于 Ag/CNTs、Pd/CNTs 和 Pt/CNTs 中 EASA,这可能是因后者制备过程用 HCl 溶解 Sn(OH)<sub>2</sub> 时部分金属颗粒发生了团聚.

### 2.2.2 催化剂的 LSV 表征

人们常希望催化剂表面 ORR 反应遵循四电子途径,即  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ ,实际电子转移数可通过 Koutecky-Levich 方程计算[19],即  $J^{-1} = J_L^{-1} + J_K^{-1} = B^{-1}\omega^{-1/2} + J_K^{-1}$ ,其中  $J_L$  为极限电流密度; $J_K$  为动力学电流密度; $\omega$  为工作电极的旋转角速度, $B = 0.62nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}$ ,其中  $n$  为 ORR 转移电子数, $F$  为法拉第常数, $C_0$  为标准大气压下 O<sub>2</sub> 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的饱和浓度[20-21],其值为  $1.26 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , $D_0$  为 O<sub>2</sub> 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的扩散系数[22],其值为  $1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $\nu$  为电解液的动力学黏度系数,其值为  $1.09 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

图 3 为系列催化剂表面 ORR 反应的 LSV 图,其中插图均为相应催化剂在不同转速下对应的  $J_L^{-1} \sim \omega^{-1/2}$  关系曲线.选动力学控制与扩散控制并存电位区间,利用 Koutecky-Levich 方程算得各催化剂的转移电子数分别为 3.8 (Ag/CNTs)、4.0 (Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs)、3.9 (Pd/CNTs)、3.8 (Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs)、3.7 (Pt/CNTs) 和 3.8 (Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs),表明 3 组催化剂催化 ORR 反应皆为四电子途径.





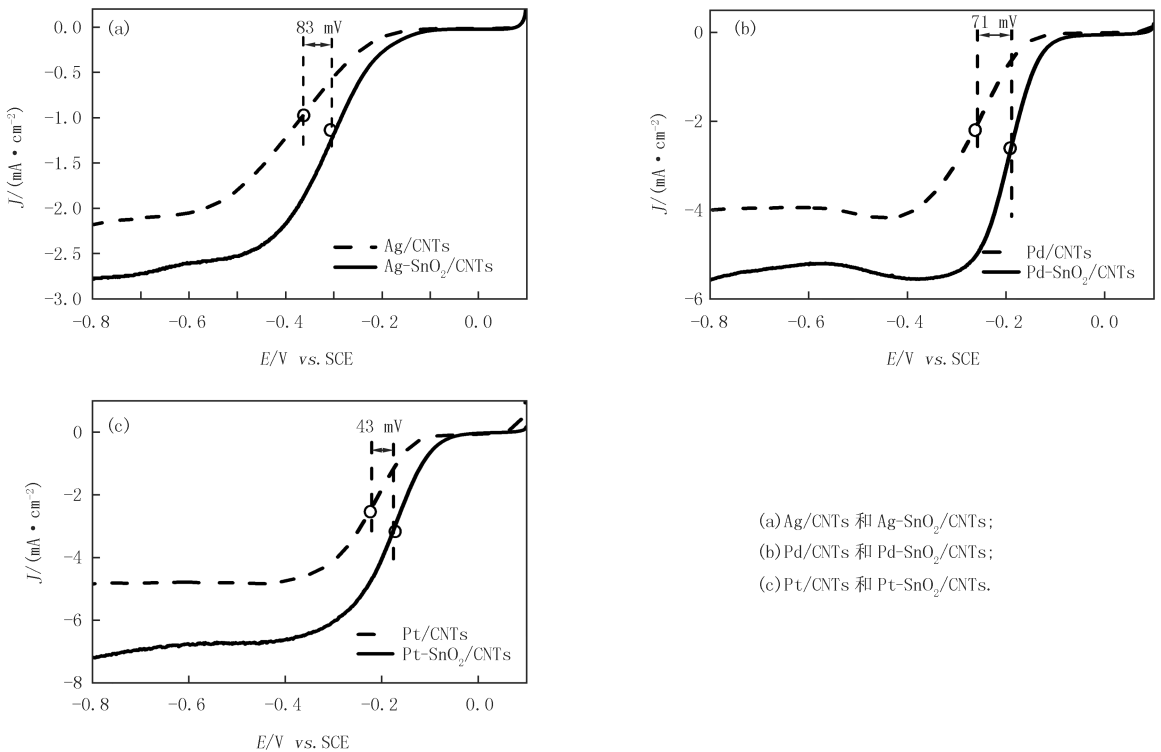
插图为对应  $J_L^{-1} \sim \omega^{-1/2}$  曲线

图3 催化剂 Ag/CNTs(a)、Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs(b)、Pd/CNTs(c)、Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs(d)、Pt/CNTs(e) 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs(f) 在 O<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Ag/CNTs(a), Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs(b), Pd/CNTs(c), Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs(d), Pt/CNTs(e) and Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs(f) in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH solution

### 2.2.3 SnO<sub>2</sub> 对 Ag, Pd 和 Pt 的 ORR 活性增效分析

为分析 SnO<sub>2</sub> 对贵金属催化剂的活性增效,从图 3 中选择 1 600 r·min<sup>-1</sup> 时每组催化剂 ORR 极化曲线进行比较,如图 4 所示。



(a) Ag/CNTs 和 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs;  
(b) Pd/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs;  
(c) Pt/CNTs 和 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs.

图4 催化剂在 1 600 r·min<sup>-1</sup> 时 ORR 极化曲线的比较

Fig.4 Comparison of ORR polarization curves of catalysts at 1 600 r·min<sup>-1</sup>

从图 4(a)可知,催化剂 Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的半波电位分别比 Ag/CNTs 高 83 mV.与图 4(a)结果相似,图 4(b)中 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs 和图 4(c)中 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 的半波电位也比 Pd/CNTs 和 Pt/CNTs 分别高 71 mV 和 43 mV.考虑到 Ag/CNTs、Pd/CNTs 和 Pt/CNTs 中仍有 SnO<sub>2</sub> 残留,可以认为,若 SnO<sub>2</sub> 完全去除,含 SnO<sub>2</sub> 催化剂(Ag-SnO<sub>2</sub>/CNTs、Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd-SnO<sub>2</sub>/CNTs)比 Ag/CNTs、Pd/CNTs 和 Pt/CNTs 的

活性会更大,这说明 SnO<sub>2</sub> 对 Ag,Pd 和 Pt 均有显著的助催化作用,将这些金属组分沉积在 SnO<sub>2</sub> 表面可明显改善催化剂 ORR 活性。

虽然本文 Ag,Pd 和 Pt 3 种催化剂均能被 SnO<sub>2</sub> 提升氧还原性能,因 O<sub>2</sub> 在每种金属表面的吸附特性不同,且当前研究尚未对催化机理有深入认知,因此作者不敢冒昧解释.为说明可能涉及的复杂因素,暂用 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 为例简要说明,如图 5 所示.首先,SnO<sub>2</sub> 表面的 Ag,Pd 和 Pt 作为主催化剂不可避免与基底存在电子相互作用<sup>[22]</sup>,该作用可影响 O<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附及 OH 脱附形成 OH<sup>-</sup>,进而影响催化剂活性;其次,SnO<sub>2</sub> 有利于 Ag,Pd 和 Pt 的分散,并且自身具有一定 ORR 催化活性,可提供更多的电化学活性位点<sup>[9]</sup>;第三,SnO<sub>2</sub> 表面吸附产物 OH 可能对主催化剂表面 O<sub>2</sub> 吸附形成 OH 及 OH 脱附形成 OH<sup>-</sup> 有一定影响,进而影响催化活性<sup>[23]</sup>.

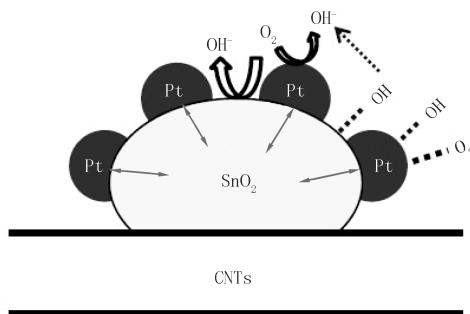


图 5 Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs 催化 ORR 反应可能涉及因素示意图  
Fig.5 Schematic illustration of interactions involved in ORR reaction on Pt-SnO<sub>2</sub>/CNTs

### 3 结 论

通过原位还原法制得了 SnO<sub>2</sub> 表面负载的 Ag,Pd 和 Pt 催化剂,催化剂 ORR 催化活性因引入 SnO<sub>2</sub> 而显著提升,表明利用该催化剂结构实现 SnO<sub>2</sub> 对 Ag,Pd 和 Pt 的活性增效有普适意义。

### 参 考 文 献

- [1] CHANDRAN P,GHOSH A,RAMAPRABHU S.High-performance platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell[J].Scientific Reports,2018,8(1):3591.
- [2] 温仕芳,李玲玉,高书燕.N,S 双掺杂碳纳米材料的合成及 ORR 性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2015,43(4):69-73.
- [3] TAHMASEBI S,MCMATH A A, Van Drunen J, et al.Catalytic duality of platinum surface oxides in the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions[J].Electrocatalysis,2017,8(4):301-310.
- [4] 石敏,张庆,牛璐,等.氮掺杂石墨烯的制备及其氧还原电催化性能[J].河南师范大学学报(自然科学版),2015,43(2):74-79.
- [5] KUMAR S,KISHORE B,MUNICHANDRAIAH N.Electrochemical studies of non-aqueous Na-O<sub>2</sub> cells employing Ag-RGO as the bi-functional catalyst[J].RSC Advances,2016,6(68):63477-63479.
- [6] HIGUCHI E,OKADA K,CHIKU M, et al.Electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction of Au core/Pt shell nanoparticle loaded carbon black catalyst with different core sizes[J].Electrochimica Acta,2015,179:100-107.
- [7] LI J,ZHOU H,HAN Z, et al.Oxygen vacancy on TiO<sub>2</sub> promoted the activity and stability of supported Pd nanoparticles for oxygen reduction reaction[J].Journal of Materials Chemistry A,2018,6(5):2264-2272.
- [8] Yousaf A B,IMRAN M,UWTONZE N, et al.Enhanced electrocatalytic performance of Pt<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub> alloys supported on CeO<sub>2</sub>/C for methanol oxidation and oxygen reduction reactions[J].The Journal of Physical Chemistry,2017,121(4):2069-2079.
- [9] COGNARD G,OZOUF G,BEAUGER C, et al.Pt nanoparticles supported on niobium-doped tin dioxide:impact of the support morphology on Pt utilization and electrocatalytic activity[J].Electrocatalysis,2017,8(1):51-58.
- [10] WANG J S,LI J J,YANG C C.In situ preparation and the characterization of Pt/SnO<sub>2</sub>[J].Chinese Chemical Letters,2012,23(3):371-374.
- [11] WANG J S,XI J Y,ZHANG L, et al.Synthesis of highly active SnO<sub>2</sub> CNTs supported Pt-on-Au composite catalysts through site-selective electrodeposition for HCOOH electrooxidation[J].Electrochimica Acta,2013,112:480-485.
- [12] LI J J,WANG J S,GUO X, et al.Improving the stability and ethanol electro-oxidation activity of Pt catalyst selectively anchoring Pt particles on carbon-nanotubes-supported-SnO<sub>2</sub>[J].Fuel Cells,2012,12(5):898-903.
- [13] SUN X,LI W H,MI H W, et al.Nitrogen and sulfur co-doped graphene supported PdW alloys as highly active electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J].International Journal of Hydrogen Energy,2018,43(11):5530-5540.
- [14] WANG M,LIU R J,ZHANG S S, et al.Controlled synthesis of silver micro/nanoleaves for oxygen reduction and CO<sub>2</sub> reduction[J].Jour-

- nal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18 (8): 5763-5769.
- [15] HUANG J P, LI Y, YANG S H, et al. Synthesis of three-dimensional Pt-Ag aerogels and their electrocatalytic performance toward oxygen reduction reaction[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(5): 1063-1071.
- [16] BAMPOS G, KONDARIDES D I, BEBELIS S. Pd-Zn/C bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2018, 48(6): 675-689.
- [17] SHI Q, ZHANG P, LI Y, et al. Synthesis of open-mouthed, yolk-shell Au@AgPd nanoparticles with access to interior surfaces for enhanced electrocatalysis[J]. Chemical Science, 2015, 6: 4350-4357.
- [18] KAEWSAI D, YEAMDEE S, SUPAJAROON S, et al. ORR activity and stability of PtCr/C catalysts in a low temperature/pressure PEM fuel cell: effect of heat treatment temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10): 5133-5144.
- [19] GE X M, SUMBOJA A, WUU D, et al. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advance of catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(8): 4643-4667.
- [20] THANH T D, CHUONG N D, HIEN H V, et al. CuAg@Ag core shell nanostructure encapsulated by N doped graphene as a high-performance catalyst for oxygen reduction reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(5): 4672-4681.
- [21] JI D, WANG Y, CHEN S G, et al. Nitrogen-doped graphene wrapped around silver nanowires for enhanced catalysis in oxygen reduction reaction[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22(7): 2287-2296.
- [22] MANIKANDAN M, VEDARAJAN R, KODIYATH R, et al. Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructure with high energy {113} facet as Pt-support for improved oxygen reduction reaction[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2017, 17(5): 2929-2936.
- [23] Zhang N, Zhang S, Du C Y, et al. Pt/Tin Oxide/Carbon nanocomposites as promising oxygen reduction electrocatalyst with improved stability and activity[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 413-419.

## Promoting effect of SnO<sub>2</sub> on the catalytic activity of oxygen reduction catalyst (Ag, Pd, Pt)

Wang Mengxue, Wang Jianshe, Cheng Xianglin, Zhao Jianhong, Song Chengying, Wang Liucheng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** To further improve the catalytic activity of metal catalysts (Ag, Pd and Pt) for Oxygen Reduction Reaction (ORR), in-situ reduction strategy was employed to selectively depositing catalysts on SnO<sub>2</sub> supported by carbon nanotubes (CNTs). Corresponding catalysts for comparison were also prepared by dissolving SnO<sub>2</sub> from the above mentioned catalysts. Electrochemical characterization showed that SnO<sub>2</sub> can evidently improve the ORR activity of metal catalysts (Ag, Pd and Pt), indicating that introducing SnO<sub>2</sub> is of great significance for improving the ORR activity of SnO<sub>2</sub>-supported metal catalysts.

**Keywords:** Oxygen Reduction Reaction; electro-catalysts; SnO<sub>2</sub>; Ag; Pd; Pt

[责任编辑 赵晓华 陈留院]