

催化与分离提纯技术

# 高性能 PtNi/CNTs 合金催化剂的构筑 及其对甲醇的电催化

范宗良<sup>1,2</sup>, 蒯永成<sup>1,2</sup>, 郭鹏<sup>1,2</sup>, 王首登<sup>1,2</sup>, 李艳如<sup>1,2</sup>, 李贵贤<sup>1,2</sup>, 李红伟<sup>1,2\*</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 以多壁碳纳米管 (MWCNTs) 为载体、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  为铂源、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  为镍源、硼氢化钠和乙二醇为还原剂, 采用一锅法制备了一种 PtNi/CNTs 合金电催化剂。采用 XRD、SEM、TEM、HRTEM、XPS、ICP-OES 和 Raman 对催化剂结构进行了表征。采用循环伏安法 (CV)、计时安培法 ( $i-t$ ) 和 CO 溶出曲线法评价了催化剂的电化学活性与稳定性。结果表明, PtNi/CNTs 对甲醇电催化氧化反应 (MOR) 具有优异的电催化性能, 其峰值电流密度和稳态电流密度分别是商业 Pt/C 的 5.89 倍和 38.97 倍, PtNi/CNTs 还表现出良好的稳定性, 主要归因于碳纳米管独特的结构与双金属合金的协同效应。

**关键词:** 直接甲醇燃料电池; 阳极 Pt 催化剂; 电催化; 甲醇氧化; 催化技术

中图分类号: TQ152; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 09-1976-09

## Construction of high-performance PtNi/CNTs alloy catalyst and its electrocatalysis of methanol

FAN Zongliang<sup>1,2</sup>, XI Yongcheng<sup>1,2</sup>, GUO Peng<sup>1,2</sup>, WANG Shoudeng<sup>1,2</sup>,  
LI Yanru<sup>1,2</sup>, LI Guixian<sup>1,2</sup>, LI Hongwei<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering of Gansu Province, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** A PtNi/CNTs alloy electrocatalyst was prepared from one-pot reaction of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as carrier,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  as platinum source, and  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  as nickel source, with sodium borohydride and ethylene glycol as reducing agents. The catalyst obtained was then characterized by XRD, SEM, TEM, HRTEM, XPS, ICP-OES and Raman, and evaluated by cyclic voltammetry (CV), time-amperometric method ( $i-t$ ) and CO-stripping method for analyses on the electrochemical activity and stability. The results showed that PtNi/CNTs exhibited excellent electrocatalytic performance for methanol oxidation reaction (MOR), with peak current density and steady-state current density 5.89 times and 38.97 times that of commercial Pt/C, respectively. PtNi/CNTs also showed good stability, which was mainly attributed to the unique structure of carbon nanotubes and the synergistic effect of bimetallic alloys.

**Key words:** direct methanol fuel cell; anode Pt catalyst; electrocatalysis; methanol oxidation; catalysis technology

随着社会的快速发展, 各国对能源的需求量越来越大, 伴随产生的环境问题也日益严重, 开发新型、可持续、环境友好的能量转化技术与器件已成

为势在必行的发展策略<sup>[1-5]</sup>。直接甲醇燃料电池 (DMFC) 是一种直接将储存在甲醇中的化学能转化为电能的新型能量转化装置, 具有结构简单、能

收稿日期: 2022-11-29; 定用日期: 2023-03-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221095

基金项目: 甘肃省基础研究创新群体项目 (22JR5RA219)

作者简介: 范宗良 (1969—), 男, 副教授, E-mail: fanzl@lut.edu.cn。联系人: 李红伟 (1988—), 男, 副教授, E-mail: lihongwei@lut.edu.cn。

量密度高、充放电快、环境友好等优势,近年来备受关注<sup>[6-9]</sup>。但 DMFC 阳极甲醇氧化反应 (MOR) 受限于缓慢的动力学过程和过高的反应能垒等因素,很大程度上降低了 DMFC 的能量转化效率,导致 DMFC 至今尚未实现大规模商业化应用,究其根本原因在于阳极电催化 MOR 的催化剂活性低、成本高、抗 CO 中毒性能差。因此,开发高效、稳定的 DMFC 阳极催化剂,对于推动 DMFC 产业化应用至关重要。

目前, Pt 基电催化剂已被证实在电催化甲醇氧化过程中表现出优异的电催化性能,但 Pt 负载量高、催化活性低、抗 CO 中毒性能差等诸多问题尚未得到很好的解决<sup>[10-16]</sup>。具体归因于以下三点:(1) 单晶 Pt 材料与含氧物种的结合能较高,使得含氧物种难以从催化剂表面脱附,导致 MOR 动力学过程缓慢,从而影响甲醇燃料电池的整体性能。(2) 成本高,作为 MOR 最常用的催化剂, Pt 储量低,负载率高,成本高昂。(3) 稳定性差,阳极氧化反应过程中产生 CO\* (“\*”表示吸附态中间体)等吸附态碳质中间体,极易占据表面活性位点,导致 Pt 催化剂发生中毒失活。基于上述分析可知,纯 Pt 催化剂显然不能满足 DMFC 大规模商业化发展的要求。目前,大量研究致力于通过将贵金属(如 Pt)与其他亲氧金属(M = Ru、Sn、Co、Cu、Fe 和 Ni 等)合金化<sup>[17-21]</sup>,利用合金催化剂的“双功能催化机制”改善 MOR 活性与抗 CO 中毒能力,同时降低催化剂制备成本<sup>[22-23]</sup>。双功能机制认为<sup>[24-25]</sup>,催化剂表面是由 Pt 和亲氧金属 M 两个活性中心构成的合金, Pt 表面一般吸附甲醇脱氢产生的碳质中间体(如 CH<sub>3</sub>O\*、CO\*等),而亲氧金属 M 促进水的解离产生\*OH 物种来加快 CO\*的氧化脱除。同时,亲氧金属 M 的引入可有效调节 Pt 表面的电子结构性质,从而降低碳质中间体在 Pt 活性位的吸附能。因此,构建 Pt-M 合金催化剂不仅可以减少贵金属 Pt 的使用量,降低催化剂成本,还可改善 Pt-M 合金催化剂电催化 MOR 的活性和稳定性。当前,在该领域研究最多的 Pt-M 合金催化剂主要为 Pt-Ru<sup>[26-27]</sup>、Pt-Co<sup>[28-29]</sup>和 Pt-Ni<sup>[30-31]</sup>等。其中,由于 Ni 储量丰富,来源广泛,具有较低的电负性,且基于 Ni 的合金材料还具有良好的耐腐蚀性和优良的导电性而备受关注<sup>[32-33]</sup>。FAN 等<sup>[34]</sup>通过简单的两步法合成了 P 掺杂的 PtNi 凹立方体纳米晶体(P-PtNi CNC),与 PtNi CNC 催化剂相比, PtNi CNC 催化剂表现出更高的 MOR 电催化活性和更长的长期稳定性,这是由于 P 掺杂提高了\*OH 的吸附能,增强了催化剂的抗 CO 中毒能力。HU 等<sup>[35]</sup>在室温下高效合成了具有均匀尺寸分布的中空介孔 Pt-Ni 纳米球。

该催化剂具有较大的电催化活性面积,与商业 Pt 电催化剂相比,大大提高了 Pt 利用率,同时提高了催化剂的稳定性。LU 等<sup>[36]</sup>采用有机溶液工艺,以乙胺为封盖剂,采用多元醇还原乙酰丙酮铂制备粒径可控、分布窄、分散良好的纳米颗粒(NPs)(PtNi NPs,优化后的 Pt 与 Ni 原子个数比为 1:1 的碳载 Pt<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>合金电催化剂(Pt<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C)在 0.7 V [vs.标准氢电极(RHE)]下的 MOR 电流密度是 Pt/C 催化剂的 1.7 倍。尽管取得了一些进展,但仍需要开发简单有效的生产具有优异电催化性能的 Pt 基催化剂的方法。

多壁碳纳米管(MWCNTs)因具有较高的电导率、良好的化学惰性、高的氧化稳定性、优异的导电性和较大的比表面积(实测比表面积 121.68 m<sup>2</sup>/g<sup>[37]</sup>)等,而成为金属纳米粒子最合适的载体<sup>[38-39]</sup>。针对甲醇电催化氧化过程中,催化剂活性差、成本高、易中毒等问题,本文以 MWCNTs 为载体、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>•6H<sub>2</sub>O 为铂源、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O 为镍源、硼氢化钠与乙二醇为共还原剂,采用一锅法合成了 PtNi/CNTs 合金电催化剂,利用 XRD、SEM、TEM、HRTEM、XPS、ICP-OES 和 Raman 对催化剂的结构进行表征与分析,考察了催化剂对甲醇的电催化活性,同时评估了其稳定性。对 DMFC 阳极 MOR 电催化剂的理性设计和可控构筑具有一定的理论价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>•6H<sub>2</sub>O, AR, MWCNTs (简称 CNTs, 质量分数 95%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, AR, 上海山浦化工股份有限公司; NaOH、乙二醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)、CH<sub>3</sub>OH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (质量分数 98%)、HCl (质量分数 36%)、HNO<sub>3</sub> (质量分数 68%)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (质量分数 3%)、HF (质量分数 40%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; Nafion 膜溶液(质量分数 5%)、商业 Pt/C (Pt 质量分数 20.0%, 简称 Pt/C), 上海河森电气有限公司; 硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>), AR, 武汉朋和科技有限公司; N<sub>2</sub>、CO (体积分数均为 99.99%), 兰州裕隆气体股份有限公司; 去离子水, 自制。所有试剂和气体源均为 AR, 无需进一步纯化。

CHI 660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; ATA-1B 型旋转圆盘电极, 泰州市银河仪器厂; Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司; Gemini 300 型扫描电子显微镜, 德国蔡司公司; Talos F200X 型透射电子显微镜, Thermo Scientific K-Alpha+ 型光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; AGILENT ICP-OES 5110 型元素分析仪, 美国安捷伦科技有限公司; HORIBA LabRAM HR Evolution

型拉曼光谱仪, 法国 Jobin Yvon 公司; 康塔 Autosorb IQ 型比表面及孔隙度分析仪, 美国康塔仪器公司。

### 1.2 催化剂制备

CNTs 预处理: 在三口烧瓶中先加入 2 g 原始 CNTs, 再加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (180 mL, 1 mol/L) 和  $\text{HNO}_3$  (60 mL, 1 mol/L) 混合溶液, 超声 0.5 h 使其分散均匀, 然后于 60 °C 下加热回流 2 h, 待冷却至室温后, 抽滤, 用去离子水洗涤后, 于 60 °C 真空干燥 12 h 后, 研磨备用。

催化剂制备: 以 PtNi/CNTs 的制备为例, 具体步骤为: 在三口烧瓶中先加入 25 mg  $\text{NaBH}_4$ , 再加

入 25 mL  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , 剧烈搅拌下依次加入前驱体溶液 [1.06 mL 浓度为 0.01931 mol/L 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  水溶液、1.49 mL 浓度为 0.01376 mol/L 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  水溶液, 按照投料量计算, Pt 理论负载量 (以载体质量计, 下同) 为 20%, Ni 理论负载量为 6% (以载体质量计, 下同)] 和预处理后的 CNTs (20 mg), 超声和搅拌各 0.5 h, 100 °C 下加热回流 2 h, 反应完成后于室温下继续搅拌 12 h, 抽滤, 用去离子水洗涤后, 于 70 °C 真空干燥 12 h 后, 研磨备用。Pt/CNTs 的制备方法同上, 只是不加入镍源。PtNi/CNTs 的制备过程示意图如图 1 所示。

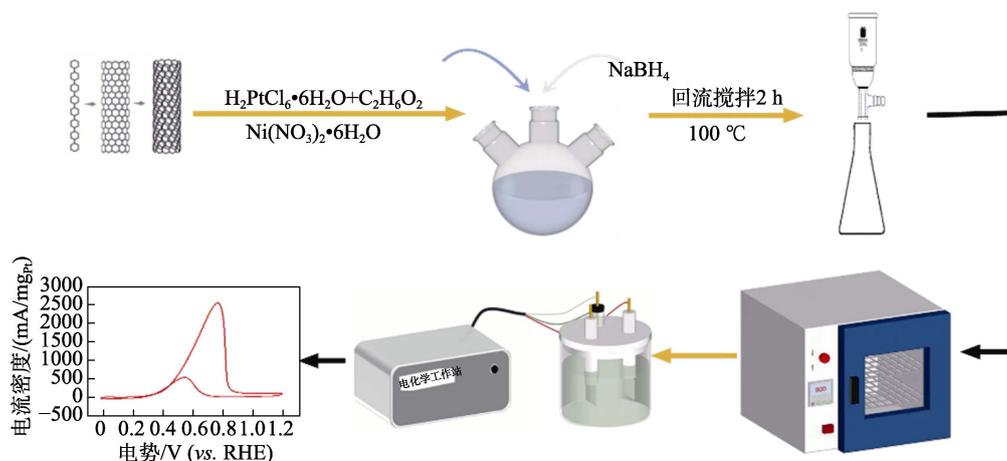


图 1 PtNi/CNTs 催化剂制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PtNi/CNTs catalyst preparation process

### 1.3 表征

XRD 测定:  $\text{Cu K}\alpha$  辐射 ( $\lambda = 15.42 \text{ nm}$ ), 扫描范围为  $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ 。X 射线发生器最大输出功率: 3 kW; X 射线光管:  $\text{Cu}$  靶, 陶瓷 X 光管, 2.2 kW; X 射线光管焦斑大小:  $0.4 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 。

SEM 测定: 肖特基场发射电子枪; 分辨率:  $1.0 \text{ nm}@15 \text{ kV}$ 、 $1.6 \text{ nm}@1 \text{ kV}$ ; 电子光路: 镜筒内电子束无交叉光路; 加速电压:  $0.02 \sim 30.0 \text{ kV}$ , 10 V 步进连续可调; 探针束流:  $3 \text{ pA} \sim 20 \text{ nA}$ , 稳定度优于 0.2%/h; 放大倍数为  $10 \sim 1000000$  倍; 物镜: 电磁/静电复合透镜。

TEM 测定: 最大放大倍数为 110 万倍; 最大加速电压为 200 kV; 点分辨率为 0.25 nm; 线分辨率为 0.14 nm; 最小竖斑尺寸为 0.2 nm。

XPS 测定: 激发源为  $\text{Al K}\alpha$  射线 ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ), 电压为 12 kV。真空度为  $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ , 单色化  $\text{Al K}\alpha$  源, 束流: 6 mA。扫描模式: 恒定分析器能量模式 (CAE); 仪器功函数: 4.2; 结合能扫描范围  $0 \sim 1000 \text{ eV}$ ; 全谱扫描: 通能为 100 eV, 步长为 1 eV;

窄谱扫描: 通能为 50 eV, 步长为 0.1 eV。

ICP 测定: 采用常规消解-微波消解法进行 ICP 测定。称取一定量样品于聚四氟乙烯 (PTFE) 容器中, 加入 5 mL 浓硝酸、3 mL  $\text{HCl}$ 、1 mL  $\text{HF}$ 、2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 密封放在微波消解炉中, 1200 W 下升温 20 min 至 130 °C, 保持 5 min, 升温 20 min 至 180 °C, 保持 40 min, 冷却至室温测试; 将冷却后的溶液转移到 25 mL 塑料容量瓶中, 最后用去离子水定容, 依次测试消解好的溶液的质量浓度, 超出曲线范围的稀释 100 倍后测试。

Raman 测定: 拉曼位移范围为  $200 \sim 2100 \text{ nm}$ ; 焦长为 800 mm。

BET 测定: 孔隙度  $0.35 \sim 500 \text{ nm}$ ; 比表面积  $> 0.0005 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

### 1.4 催化剂电化学性能评价

采用传统的三电极体系测试催化剂的电化学性能, 具体为电化学工作站和旋转圆盘电极构成的系统。以饱和  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$  电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 涂覆有催化剂的玻碳电极 (GCE, 直径 4.0 mm,  $0.1256 \text{ cm}^2$ ) 为工作电极, 电位以 RHE 为标准电极。

工作电极制备方法如下: 准确称量催化剂 2.0 mg, 依次向催化剂中加入 450  $\mu\text{L}$  无水乙醇、500  $\mu\text{L}$  去离子水和 50  $\mu\text{L}$  Nafion 膜溶液, 然后超声分散 0.5 h, 形成均匀的催化剂悬浮液。测试时, 用微型移液枪将 10  $\mu\text{L}$  (质量浓度为 2 g/L) 催化剂悬浮液涂覆在预处理过的玻碳电极表面, 室温下晾干后测试。

采用循环伏安法 (CV) 和电化学活性面积 (ECSA) 评价催化剂的 MOR 活性; 用计时电流法 ( $i-t$ ) 评价催化剂的 MOR 稳定性; 用 CO 溶出曲线法评价催化剂的抗 CO 中毒能力。

CV 测试: 电解液为  $\text{N}_2$  饱和的 1 mol/L KOH + 1 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液; 室温下, 以 50 mV/s 的扫速, 在 0~1.2 V 电位范围进行循环伏安曲线测试 (10 圈), 取稳定后数据作为催化剂 MOR 活性的评价依据。

$i-t$  测试: 电解液为  $\text{N}_2$  饱和的 1 mol/L KOH + 1 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液; 室温下, 在扫速为 50 mV/s, 电位为 -0.2 V 条件下, 测试 0~4000 s 的计时电流密度, 取 4000 s 后数据作为催化剂 MOR 稳定性的评价依据。

CO 溶出曲线测试: 电解液为  $\text{N}_2$  饱和的 1 mol/L KOH 溶液; 室温下, 以 50 mV/s 的扫速, 在 0~1.2 V 范围内进行循环伏安曲线测试 (10 圈)。先将催化剂工作电极吸附 CO 20 min, 然后通入高纯氮气 20 min, 以赶走溶液中的 CO, 而此时工作电极表面的 CO 仍然吸附在催化剂上, 之后作循环伏安曲线测试 10 圈, 记录第 1 圈的 CO 氧化峰起始电位及峰面积, 作为催化剂抗 CO 中毒能力的评价依据。

ECSA 测试: 电解液为  $\text{N}_2$  饱和的 1 mol/L KOH 溶液, 室温下, 在扫速为 50 mV/s, 电位范围为 0~1.2 V 条件下进行循环伏安曲线测试 (10 圈), 取稳定后数据的数值作为催化剂 MOR 活性的评价依据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 2 为 Pt/CNTs、PtNi/CNTs 催化剂的 XRD 谱图。如图 2 所示, 在  $2\theta=26.0^\circ$ 、 $42.2^\circ$  处的衍射峰对应于碳纳米管石墨结构 (002)、(100) 晶面 (JCPDS No. 41-1487)。在 Pt/CNTs 催化剂上观察到面心立方结构 Pt 的特征峰, 在  $2\theta=39.8^\circ$ 、 $46.3^\circ$ 、 $67.5^\circ$  和  $81.3^\circ$  处分别对应于 Pt 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS No. 04-0802)。而 PtNi/CNTs 催化剂由于形成了 PtNi 合金, 在 XRD 谱图中没有出现明显的单金属 Pt 或 Ni 的特征峰。PtNi/CNTs 催化剂在  $2\theta=40.3^\circ$ 、 $46.7^\circ$  和  $69.6^\circ$  处的衍射峰分别对应于面心立方晶格的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。纯镍在  $2\theta=41.5^\circ$ 、 $58.4^\circ$  和  $71.0^\circ$  出现特征峰 (JCPDS No. 45-1027)。PtNi/CNTs 催化剂衍射峰的  $2\theta$  介于纯铂

和纯镍之间, 表明通过在 Pt 晶格中掺入较小的 Ni 原子, 缩短了 Pt—Pt 键, 形成了 Pt-Ni 合金。另外, PtNi/CNTs 催化剂的典型衍射峰均向高角度偏移, 且 Pt 典型 (111) 晶面的衍射峰宽度增加, 说明 PtNi/CNTs 中原子半径较小的 Ni 原子已经掺入原子半径较大的 Pt 原子之间, 导致 Pt 的晶格收缩, 改变了它们的电子结构, 这一结果也证实在 PtNi/CNTs 催化剂中形成了 Pt-Ni 合金。由于 Ni 原子半径比 Pt 原子半径小 11%<sup>[40]</sup>, Ni 取代 Pt 的过程通常发生在熔融状态, 且衍射峰的移动越明显, 表明合金化程度越好<sup>[41]</sup>。XRD 结果表明, 本研究成功制备了结晶性良好的 PtNi/CNTs 合金催化剂。

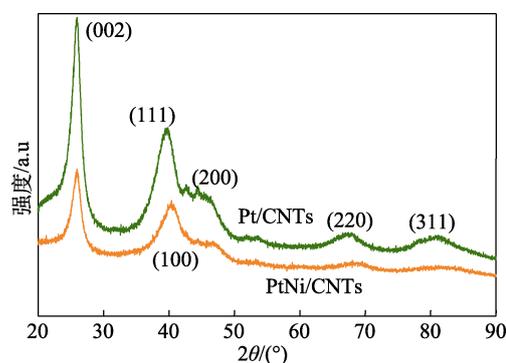


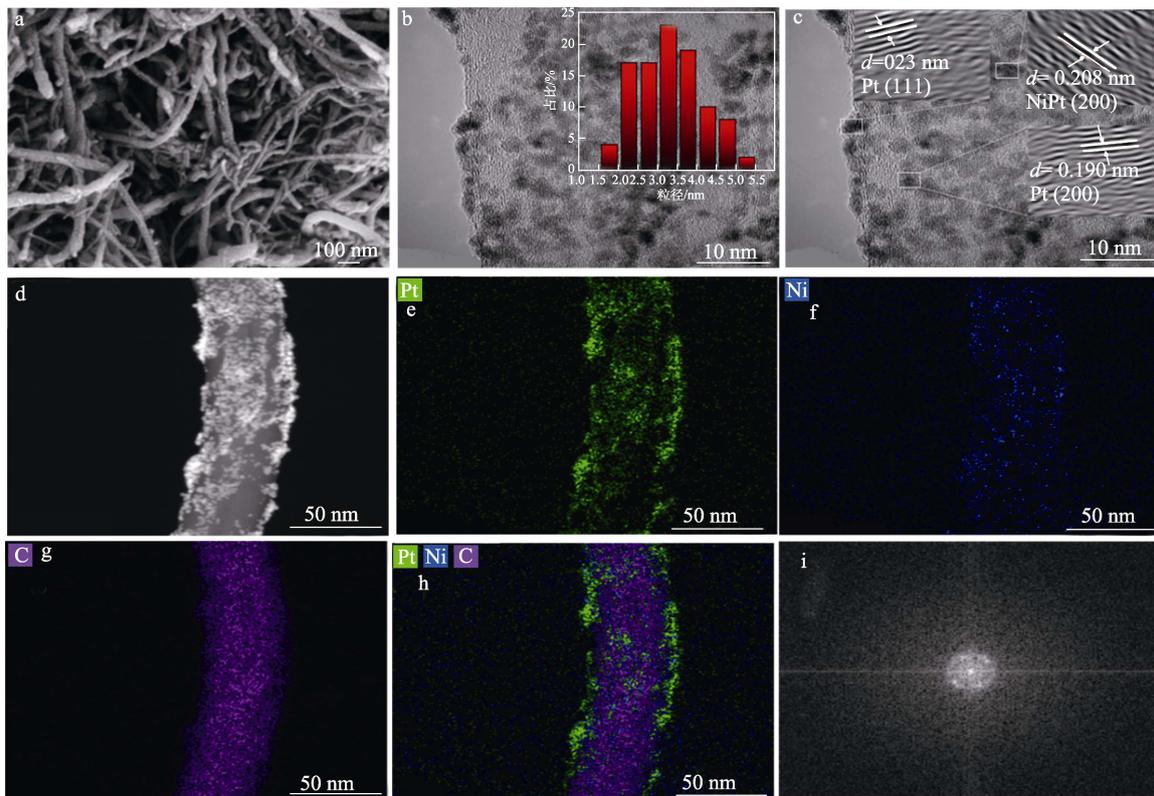
图 2 Pt/CNTs、PtNi/CNTs 催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of Pt/CNTs and PtNi/CNTs catalyst

### 2.2 SEM、TEM 和 Mapping 分析

图 3 为 PtNi/CNTs 催化剂的形貌特征及元素分布图。从图 3a 可以明显观察到, 碳纳米管具有典型的管状结构, 说明合成过程中载体的结构未被破坏, 载体的管状结构可提供较大的比表面积, 有利于金属粒子负载及分散。从图 3b 可以清晰地观察到, 金属粒子在碳纳米管表面分散均匀, 说明碳纳米管经预处理增加的含氧官能团能很好地锚定金属粒子, 大大提高了 Pt 金属的利用率, 增加了电化学活性面积, 提高了催化剂的活性及稳定性。经 TEM 结果统计计算, PtNi 合金的平均粒径为 3.28 nm (图 3b 插图), PtNi/C 催化剂的粒径处于合适的粒径范围内<sup>[42]</sup>, 有利于获得最佳的电化学性能<sup>[43]</sup>。由图 3c 可见, PtNi/CNTs 中晶格间距为 0.208 nm, 其在面心立方 Ni (0.203 nm) 的 (011) 面和 Pt (0.224 nm) 的 (111) 面之间, 说明 PtNi/CNTs 中原子半径较小的 Ni 原子已经掺入原子半径较大的 Pt 原子之间, 进一步证明在 PtNi/CNTs 催化剂上形成了 PtNi 合金, 与 XRD 分析结果一致。图 3d~h 为 PtNi/CNTs 催化剂选区的 TEM 和元素映射图, 可以看出, PtNi/CNTs 催化剂中含有 Pt、Ni、C 3 种元素, 且元素分布较为均匀, 无明显团聚现象。图 3i 显示出, 催化剂具有明

显斑点和环的多晶特征，这些斑点和环可对应 PtNi 合金的 (111) 晶面。选定区域电子衍射 (SAED)

图案的亮度表明 PtNi 合金表面的良好结晶度，与 XRD 分析结果一致。



a—SEM 图；b—TEM 图（插图为粒径分布）；c—HRTEM 图；d—选区 TEM 图；e、f、g—分别为 Pt、Ni、C 元素映射图；h—Pt、Ni、C 元素映射图；i—选定区域电子衍射 (SAED) 图

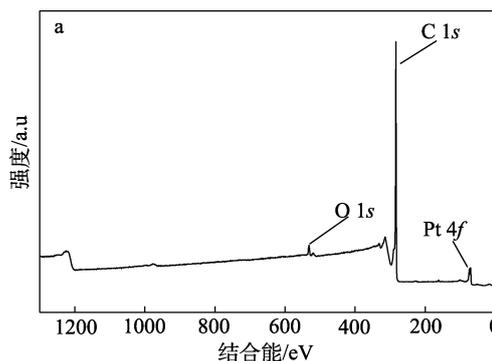
图 3 PtNi/CNTs 催化剂的形貌特征及元素分布图

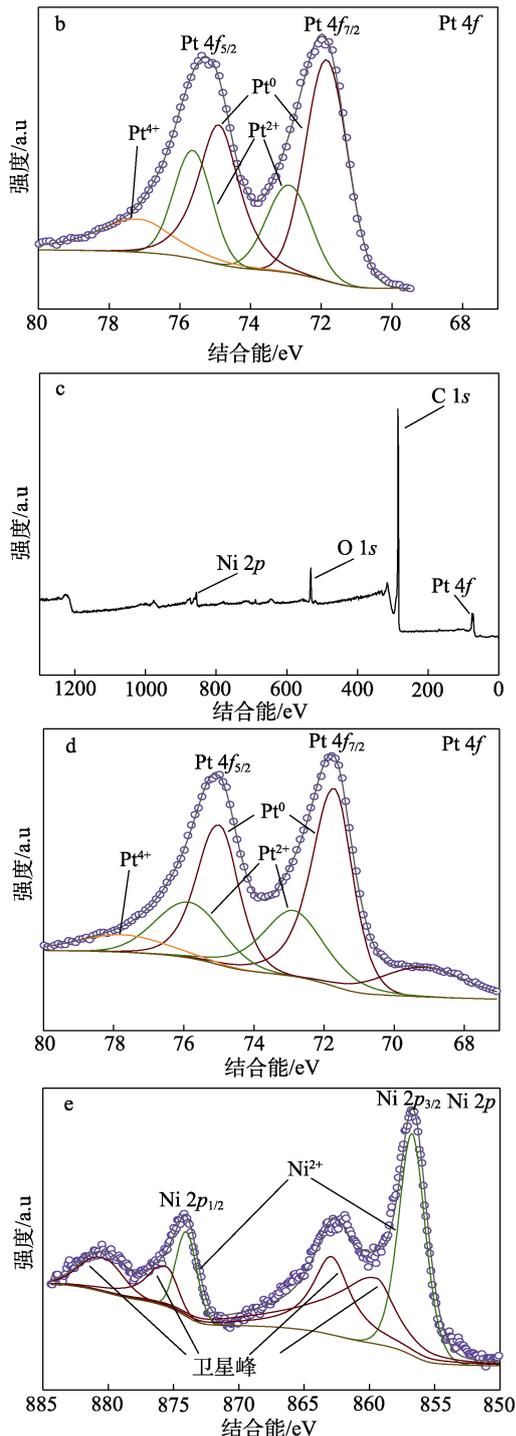
Fig. 3 Morphological characteristics and elemental distribution of PtNi/CNTs catalyst

### 2.3 XPS 分析

通过 XPS 分析了 PtNi/CNTs 催化剂的元素组成和化学状态。图 4 为 Pt/CNTs、PtNi/CNTs 催化剂的 XPS 谱图。图 4a 和 c 两种催化剂的 XPS 全谱中，结合能 74.50、285.20、532.80 和 856.80 eV 处峰分别对应 Pt 4f、C 1s、O 1s 和 Ni 2p，其中，C 主要来源于碳纳米管载体，Pt 和 Ni 为活性组分，O 的存在是由于空气中的氧气被吸附在催化剂表面。通过对两种催化剂的窄谱扫描图拟合，分析主要元素的价态及含量分布。图 4b 中，结合能 71.85 eV 处为 Pt<sup>0</sup> 的特征峰，结合能 74.89、76.55 eV 处为 Pt<sup>2+</sup> 的特征峰，结合能 77.75 eV 处为 Pt<sup>4+</sup> 的特征峰。图 4d 中，结合能 71.70 eV 处为 Pt<sup>0</sup> 的特征峰，与 Pt/CNTs 催化剂（图 4b）相比，Pt<sup>0</sup> 特征峰向低结合能方向移动约 0.15 eV，表明电子从 Ni 部分转移至 Pt 表面，此时，Pt 的表面状态为电子富集态<sup>[44]</sup>。同时，Ni 的引入降低了 Pt 的结合能，导致 Pt 的 d 带中心下移，并促进费米能级向更高的态密度发展，削弱了 CO 的吸附，从而促进了 CO 的氧化和脱附<sup>[45]</sup>，提高了

抗 CO 中毒的能力；结合能 72.87、75.85 eV 处为 Pt<sup>2+</sup> 的特征峰，结合能 77.72 eV 处为 Pt<sup>4+</sup> 的特征峰，结果表明，两种催化剂中 Pt<sup>0</sup>、Pt<sup>2+</sup> 和 Pt<sup>4+</sup> 共存。在电催化 MOR 过程中，Pt<sup>0</sup> 是催化活性中心，Pt<sup>0</sup> 的含量越高，催化剂的活性越高，Pt 的实际利用率也越高；而 Pt<sup>2+</sup> 与 Pt<sup>4+</sup> 是制备过程中未被完全还原的 Pt 前驱体<sup>[46]</sup>。图 4e 中，结合能 856.73、874.01 eV 处特征峰归属于催化剂表面氧化产生的 Ni<sup>2+</sup>。从 XPS 结果来看，掺杂 Ni 可以改变 Pt 的电子结构，从而优化其电催化性能。





Pt/CNTs 催化剂: a—全谱; b—Pt 4f 分谱; PtNi/CNTs 催化剂: c—全谱; d—Pt 4f 分谱; e—Ni 2p 分谱

图 4 Pt/CNTs、PtNi/CNTs 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of Pt/CNTs and PtNi/CNTs catalysts

### 2.4 Raman 分析

图 5 为预处理后 CNTs 的 Raman 光谱图。从图 5 可以看出, 1357 和 1583  $\text{cm}^{-1}$  处峰分别对应 CNTs 的 D 带和 G 带, 其中 D 带可归因于  $sp^3$  杂化碳原子的无序振动, G 带归因于  $sp^2$  杂化碳原子的拉伸振动。一般情况下, 碳的无序程度可以用  $I_D/I_G$  (D 带和 G 带峰强度比) 来衡量,  $I_D/I_G$  值越大, 样品中的

缺陷越多, 无序程度越大<sup>[47-48]</sup>。未经处理的 CNTs 的  $I_D/I_G$  为 0.84<sup>[49]</sup>。经过预处理后,  $I_D/I_G$  增加至 0.86, 表明  $sp^2$  碳原子减少, 这意味着结构中部分  $sp^2$  杂化碳原子转化为  $sp^3$  杂化结构。从 Raman 结果来看, CNTs 经过预处理后, 其表面碳原子的无序程度有所增加, 更有利于金属粒子的负载及分散。

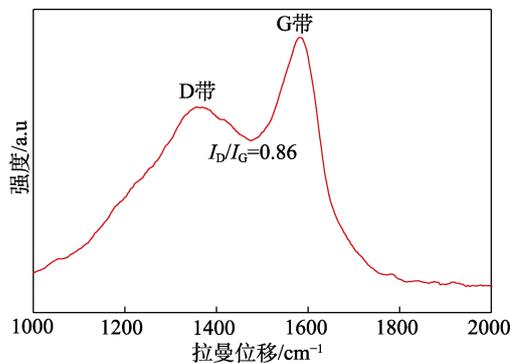


图 5 预处理后 CNTs 的 Raman 谱图  
Fig. 5 Raman spectra of CNTs after pretreatment

### 2.5 MOR 活性评价

采用循环伏安法 (CV) 评价催化剂的 MOR 电催化活性。正向阳极峰值电流密度 ( $I_f$ ) 与反向阳极峰值电流密度 ( $I_b$ ) 的比值作为一个重要指标, 用于评估 MOR 中 Pt 基催化剂的毒物耐受性<sup>[50-51]</sup>。在正向扫描区间, 观察到的峰属于甲醇氧化; 在负向扫描区间, 观察到的峰属于碳质中间体的氧化。 $I_f/I_b$  值代表催化剂抗 CO 中毒能力,  $I_f/I_b$  值越大, 说明催化剂抗 CO 中毒能力越好<sup>[52]</sup>。

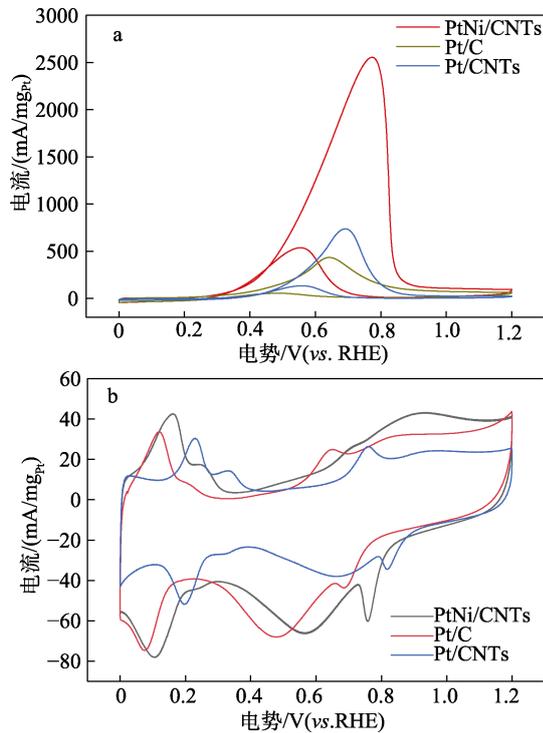
另外, 催化剂的电化学活性面积 (ECSA) 也是衡量催化剂 MOR 活性的重要参数之一。通过分析 ECSA 数据可知: (1) ECSA 数值可代表催化剂的活性中心, ECSA 数值越大, 催化剂活性中心数量越多, 催化剂活性越高<sup>[53]</sup>。(2) ECSA 数值与催化剂几何比表面积数值的比值可代表催化剂中贵金属的实际利用率<sup>[54-55]</sup>, ECSA 数值越大, 催化剂中贵金属的实际利用率越高。

$$ECSA = Q_H / ([Pt] \times 0.21) \quad (1)$$

式中:  $[Pt]$  为玻碳电极表面涂有催化剂的量,  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ;  $Q_H$  为根据氢的吸脱附峰计算得到的平均电量,  $\text{mC}/\text{cm}^2$ ; 0.21 为在 Pt 表面氧化一单分子层氢气所需的电量,  $\text{mC}/\text{cm}^2$ 。

图 6 为 PtNi/CNTs、Pt/C 和 Pt/CNTs 催化剂的 MOR 活性图。由图 6a 可见, PtNi/CNTs 表现出最高的 MOR 峰值电流密度 2556.18  $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  (以 Pt 的质量计), 大于 Pt/CNTs (737.36  $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ) 和 Pt/C (434.25  $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ), 并且是商业 Pt/C 的 5.89 倍, 也大于大多数文献报道值<sup>[56-57]</sup>。由图 6b 可见, 相对

于 Pt/CNTs 和 Pt/C, PtNi/CNTs 拥有较大的电化学生活性面积, 原因可能是镍对铂的电子修饰。



A — CV 图; b — ECSA 图

图 6 PtNi/CNTs、Pt/C 和 Pt/CNTs 催化剂的 MOR 活性  
Fig. 6 MOR activity of PtNi/CNTs, Pt/C and Pt/CNTs catalysts

表 1 为催化剂的电化学性能测试数据。

表 1 催化剂的电化学性能测试数据

Table 1 Test data of electrochemical performance of catalysts

样品	MOR 峰值电流密度/ (mA/mg <sub>Pt</sub> )	电化学活性面积/ (cm <sup>2</sup> /mg)	MOR 稳态电流密度/ (mA/mg <sub>Pt</sub> )	CO 起始氧化电位/ V(vs. RHE)	<i>I<sub>a</sub></i> / <i>I<sub>b</sub></i>	参考文献
PtNi/CNTs	2556.18	533.4	390.45	0.233	4.45	本文
Pt/CNTs	737.36	360.6	11.26	0.267	7.76	本文
Pt/C	434.25	342.3	10.02	0.272	5.48	本文
PtNi(OH) <sub>2</sub> /rGO-4	1236	641	—	—	—	[56]
PtNWs/SL Ni(OH) <sub>2</sub>	680	274	—	—	—	[57]

注：“—”代表无此项数据。下同。

由表 1 可知, Ni 的引入使得 MOR 峰值电流密度显著增加, 说明提升了催化剂的 MOR 活性, 电化学活性面积的增加可以从微观角度很好地证明这一点, 电化学活性面积是根据 MOR 过程中交换的电荷量来计算的, 它表示电极表面实际可用于化学反应的面积, 它同样决定了反应速率的大小, 一般情况下, 反应速率和电化学活性面积的大小呈正相关。其次, CO 起始氧化电位的提前和稳态电流密度的增加, 说明催化剂的抗 CO 中毒性能得到提升。

综上所述, 催化剂的活性和稳定性的提高可能是由于 PtNi 合金与碳纳米管之间的协同作用。

表 2 为催化剂的 ICP-OES 表征数据。

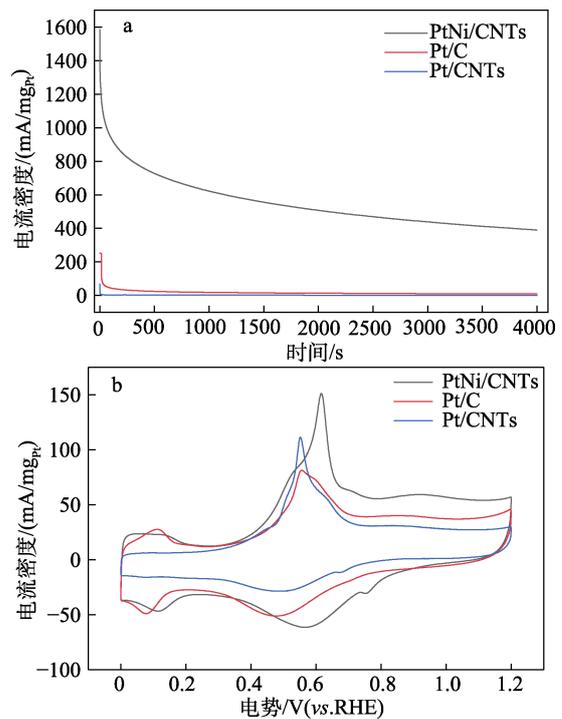
表 2 催化剂的 ICP-OES 表征数据  
Table 2 ICP-OES characterization data of catalysts

样品	ICP 结果 (质量分数/%)		理论金属负载量 (质量分数/%)		<i>n</i> (Pt) : <i>n</i> (Ni)	
	Pt	Ni	Pt	Ni	理论值	实测值
PtNi/CNTs	17.89	1.73	20	6	1 : 1	约 3 : 1
Pt/CNTs	17.63	—	20	—	—	—
Pt/C	20.0	—	—	—	—	—

如表 2 所示, 用 ICP-OES 法测定了催化剂的 Pt-Ni 物质的量比和碳载体上的金属负载量。PtNi/CNTs 和 Pt/CNTs 催化剂的理论 Pt 负载量均为 20%, 实际 Pt 负载量两者也基本一致。PtNi/CNTs 催化剂中 *n*(Pt) : *n*(Ni)理论值为 1 : 1, 实测值约为 3 : 1, 出现较大偏差的原因可能是制备过程中 Ni 的流失量大于 Pt 的流失量, 而且根据文献<sup>[58]</sup>报道, 相同条件下 Ni 要比 Pt 更难被还原, 因此, *n*(Pt) : *n*(Ni)的实测值与理论值会出现较大偏差。

### 2.6 MOR 稳定性评价

MOR 电催化剂的耐久性是衡量其实际应用价值的另一个重要参数, 通过 *i-t* 曲线测试来评估催化剂的 MOR 长期电化学稳定性<sup>[34]</sup>。图 7 为 PtNi/CNTs、Pt/C 和 Pt/CNTs 催化剂的 MOR 稳定性。



a—*i-t* 曲线; b—CO 溶出曲线

图 7 PtNi/CNTs、Pt/C 和 Pt/CNTs 催化剂的 MOR 稳定性  
Fig. 7 MOR stability of PtNi/CNTs, Pt/C and Pt/CNTs catalysts

由图 7a 可见, 催化剂在测试初始阶段有较大的起始电流, 随后先快速下降后趋于稳定。极化电流在初始阶段迅速下降, 是由于在 MOR 期间形成了中间物质。通常在进行计时电流测试时, 电势跃阶瞬间会产生双电层充电电流, 从而产生较大的瞬时电流, 该电流会随时间的延长快速衰减, 建立稳定的双电层结构, 并逐渐达到稳态极化, 稳态电流代表了甲醇在该电位下氧化产生的稳态电催化氧化速率。

由图 7a 可知, 所有催化剂在 0 ~ 100 s 内电流密度急速下降, 在 100 ~ 1000 s 内电流密度缓慢下降, 1000 s 后电流密度趋于稳定, 之后以极缓慢的速率下降, PtNi/CNTs 在 4000 s 时电流密度仍有 390.45 mA/mg<sub>Pt</sub>, 是商业 Pt/C 的 38.97 倍。PtNi/CNTs 不管是初始电流密度还是最终电流密度均高于其他催化剂, 不仅说明其电催化 MOR 速率始终高于其他催化剂, 还说明其抗 CO 中毒能力强, 稳定性优于其他催化剂。

用 CO 溶出法评价了催化剂的抗 CO 中毒能力。CO 是甲醇电催化氧化过程中产生的主要催化剂毒物, 极易占据 Pt 活性位点, 导致催化剂失活及失稳。一般来说, CO 氧化起始电位和 CO 氧化峰值电位的值越低, 催化剂抗 CO 中毒的能力越强。由图 7b 可见, CO 溶出曲线均有两个氧化还原峰。将 0.4 ~ 0.5 V (vs. RHE) 的低电位剥离峰标记为“Ni”, 对应于 CO 在接近表面 Ni 位点的 Pt 位点上的电氧化; 将 0.7 V (vs. RHE) 左右的较高电位的剥离峰标记为“Pt”, 对应于 CO 在 Pt 位点群的电氧化。3 种催化剂的 CO 起始氧化电位如表 1 所示。

由表 1 可知, PtNi/CNTs 的 CO 起始氧化电位为 0.233 V, 低于商业 Pt/C (0.272 V), 较低的起始电位表明, 吸附在 PtNi 纳米颗粒表面的 CO 更易被去除, CO 氧化峰出现在较低的电位是由于吸附在 PtNi 纳米颗粒上的 CO 优先氧化和去除, 表明 PtNi/CNTs 具有更优异的抗 CO 中毒能力, 其原因为: (1) Ni 的引入改变了 Pt 的电子结构, 使 CO 等中间产物的氧化过电位降低; (2) Ni 可以在更低电位下促使水发生分解, 生成含氧物种 OH<sub>ads</sub>, 含氧物种 OH<sub>ads</sub> 能够及时氧化 CO<sub>ads</sub>, 从而释放 Pt 的活性位点, 降低了催化剂中毒率, 提升了催化剂的稳定性。

### 3 结论

本文紧密围绕 MOR 电催化剂存在的活性低、成本高、稳定性差等难题, 采用简单的一锅法设计并合成了具有良好电催化性能的 PtNi/CNTs 合金催化剂, 对 DMFC 阳极 MOR 电催化剂的理性设计和可控构筑具有一定的理论价值, 研究结论如下:

(1) 以硼氢化钠与乙二醇为还原剂, 采用一锅法合成的催化剂金属纳米粒子粒径较小且分布较为集中。Ni 的加入可有效降低甲醇氧化过电位, 改变催化剂的电子结构, 阻止 Pt 粒子的迁移和团聚, 减小催化剂的粒径, 增加催化剂电催化活性面积, 并且显著提高了 Pt<sup>0</sup> 的相对含量, 降低了贵金属 Pt 的用量。

(2) PtNi/CNTs 因具有合金结构, 可将电催化 MOR 过程中产生的含碳物质快速氧化, 降低催化剂活性位点被 CO 毒害的几率, 从而提高催化剂的活性及稳定性。

(3) PtNi/CNTs 合金电催化剂上 MOR 峰值电流密度和稳态电流密度分别是商业 Pt/C 的 5.89 倍和 38.97 倍, 主要归因于碳纳米管独特的结构与双金属合金结构之间的协同效应。

### 参考文献:

- [1] XIA Z X, ZHANG X M, SUN H, *et al.* Recent advances in multi-scale design and construction of materials for direct methanol fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104048-104058.
- [2] ZHANG Y, JANYASUPAB M, LIU C W, *et al.* Three dimensional PtRh alloy porous nanostructures: Tuning the atomic composition and controlling the morphology for the application of direct methanol fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(17): 3570-3575.
- [3] TIWARI J N, TIWARI R N, SINGH G, *et al.* Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(5): 553-578.
- [4] RIZO R, ARAN-AIS R M, PADGETT E, *et al.* Pt-richcore/Sn-richsubsurface/Ptskin nanocubes as highly active and stable electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(10): 3791-3797.
- [5] MA S Y, LI H H, HU B C, *et al.* Synthesis of low Pt-based quaternary PtPdRuTe nanotubes with optimized incorporation of Pd for enhanced electrocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5890-5895.
- [6] QU X M, YOU L X, TIAN X C, *et al.* CeO<sub>2</sub> nanorods with high energy surfaces as electrocatalytical supports for methanol electrooxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 1078-1084.
- [7] CHEN Y G, WANG J J, MENG X B, *et al.* Pt-SnO<sub>2</sub>/nitrogen-doped CNT hybrid catalysts for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC): Effects of crystalline and amorphous SnO<sub>2</sub> by atomic layer deposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238: 144-149.
- [8] GENG S, TIAN F Y, LI M G, *et al.* Activating interfacial S sites of MoS<sub>2</sub> boosts hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Nano Research*, 2021, 15(3): 1809-1816.
- [9] WANG C, SHANG H Y, LI J, *et al.* Ultralow Ru doping induced interface engineering in MOF derived ruthenium-cobalt oxide hollow nanobox for efficient water oxidation electrocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129805.
- [10] LI Y M, TANG L H, LI J H. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(4): 846-849.
- [11] GARCIA-MATEOS F J, CORDERO-LANZAC T, BERENGUER R, *et al.* Lignin-derived Pt supported carbon (submicron) fiber electrocatalysts for alcohol electro-oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 211: 18-30.
- [12] ZHANG D F, ZHANG C S, CHEN Y M, *et al.* Support shape effect on the catalytic performance of Pt/CeO<sub>2</sub> nanostructures for methanol

- electrooxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 139: 42-47.
- [13] WATANABE M, MOTOO S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms[J]. *Electroanalytical Chemistry and Interracial Electrochemistry*, 1975, 60(3): 267-273.
- [14] LI Z J, JIANG X, WANG X R, *et al.* Concave PtCo nanocrosses for methanol oxidation reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119135-119142.
- [15] ARAMESH N, HOSEINI S J, SHAHSAVARI H R, *et al.* PtSn nanoalloy thin films as anode catalysts in methanol fuel cells[J]. *Inorganic Chemistry* 2020, 59(15): 10688-10698.
- [16] DU N N, WANG C M, LONG R, *et al.* N-doped carbon-stabilized PtCo nanoparticles derived from Pt@ZIF-67: Highly active and durable catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Nano Research*, 2017, 10(9): 3228-3237.
- [17] CHEN L, ZHOU L Z, LU H B, *et al.* Shape-controlled synthesis of planar PtPb nanoplates for highly efficient methanol electro-oxidation reaction[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(64): 9138-9141.
- [18] LIU A M, YANG Y N, SHI D J, *et al.* Theoretical study of the mechanism of methanol oxidation on PtNi catalyst[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 123(1): 108362.
- [19] XU L T, LV Y H, LI X W. N-doped carbon-stabilized Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles as an efficient catalyst for methanol electro-oxidation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 617: 126411-126418.
- [20] HUANG L, ZHANG X P, WANG Q Q, *et al.* Shape-control of Pt-Ru nanocrystals: Tuning surface structure for enhanced electrocatalytic methanol oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3): 1142-1147.
- [21] BARONIA R, GOEL J, SINGHAL S K. High methanol electro-oxidation using PtCo/reduced graphene oxide (rGO) anode nanocatalysts in direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(7): 4315-4322.
- [22] ZHANG J, YANG H Z, YANG K L, *et al.* Monodisperse Pt<sub>3</sub>Fe nanocubes: Synthesis, characterization, self-assembly, and electrocatalytic activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(21): 3727-3733.
- [23] HSIEH C T, LIN J Y. Fabrication of bimetallic Pt-M (M = Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(2): 347-352.
- [24] LAMY C, LIMA A, LERHUN V, *et al.* Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105(2): 283-296.
- [25] WANG Z B, ZUO P J, WANG G J, *et al.* Effect of Ni on PtRu/C catalyst performance for ethanol electrooxidation in acidic medium [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(16): 6582-6587.
- [26] JIANG J H, KUCERNAK A. Synthesis of highly active nanostructured PtRu electrocatalyst with three-dimensional mesoporous silica template[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(3): 623-626.
- [27] LIAO S J, HOLMES K A, TSAPRILIS H, *et al.* High performance PtRu<sub>r</sub> catalysts supported on carbon nanotubes for the anodic oxidation of methanol[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3504-3505.
- [28] WANG D L, XIN H L L, HOVDEN R, *et al.* Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature Materials*, 2012, 12(1): 81-87.
- [29] ZHOU K L, WANG C H, WANG Z L, *et al.* Seamlessly conductive Co(OH)<sub>2</sub> tailored atomically dispersed Pt electrocatalyst with a hierarchical nanostructure for an efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(9): 3082-3092.
- [30] ZHAO K, QIAN T J, BAI X Y, *et al.* PtNi multi-branched nanostructures as efficient bifunctional electrocatalysts for fuel cell [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55(34): 344001.
- [31] YANG P P, YUAN X L, HU H C, *et al.* Solvothermal synthesis of alloyed PtNi colloidal nanocrystal clusters (CNCs) with enhanced catalytic activity for methanol oxidation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(1): 1704774.
- [32] AN M C, DU L, DU C Y, *et al.* Pt nanoparticles supported by sulfur and phosphorus Co-doped graphene as highly active catalyst for acidic methanol electrooxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 285: 202-213.
- [33] LIU Z W, LI P, ZHAI F Q, *et al.* Amorphous carbon modified nano-sized tungsten carbide as a gas diffusion electrode catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(87): 70743-70748.
- [34] FAN A X, QIN C G, ZHAO R X, *et al.* Phosphorus-doping-tuned PtNi concave nanocubes with high-index facets for enhanced methanol oxidation reaction[J]. *Nano Research*, 2022, 15(8): 6961-6968.
- [35] HU Y J, SHAO Q, WU P, *et al.* Synthesis of hollow mesoporous Pt-Ni nanosphere for highly active electrocatalysis toward the methanol oxidation reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 18: 96-99.
- [36] LU S Q, LI H M, SUN J Y, *et al.* Promoting the methanol oxidation catalytic activity by introducing surface nickel on platinum nanoparticles[J]. *Nano Research*, 2018, 11(4): 2058-2068.
- [37] REN Z F (任志峰), LAN Y C (蓝玉成), WANG Y (王洋). *Aligned carbon nanotubes: Physics, concepts, fabrication and devices*[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2014.
- [38] GHASEMI M, ISMAIL M, KAMARUDIN S K, *et al.* Carbon nanotube as an alternative cathode support and catalyst for microbial fuel cells[J]. *Applied Energy*, 2013, 102: 1050-1056.
- [39] ZHANG M M, YAN Z X, XIE J M. Core/shell Ni@Pd nanoparticles supported on MWCNTs at improved electrocatalytic performance for alcohol oxidation in alkaline media[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 237-243.
- [40] ANTOLINI E. The oxygen reduction on Pt-Ni and Pt-Ni-M catalysts for low-temperature acidic fuel cells: A review[J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(12): 3747-3769.
- [41] CHEN Y Z, MA Y Y, ZHOU Y Q, *et al.* Enhanced methanol oxidation on PtNi nanoparticles supported on silane-modified reduced graphene oxide[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(10): 6638-6649.
- [42] KINOSHITA K J. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(3): 845-848.
- [43] NESSELBERGER M, ASHTON S, MEIER J C, *et al.* The particle size effect on the oxygen reduction reaction activity of Pt catalysts: Influence of electrolyte and relation to single crystal models[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(43): 17428-17433.
- [44] DING X, LI M, JIN J L, *et al.* Graphene aerogel supported Pt-Ni alloy as efficient electrocatalysts for alcohol fuel oxidation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(5): 2687-2691.
- [45] LV Q Y, REN X F, LIU L F, *et al.* Theoretical investigation of methanol oxidation on Pt and PtNi catalysts[J]. *Ionics*, 2019, 26(3): 1325-1336.
- [46] SANTIAGO J M, HERNANDEZ-PICHARDO M L, LARTUNDO-ROJAS L, *et al.* Methanol electro-oxidation on Pt-carbon vulcan catalyst modified with WO<sub>x</sub> nanostructures: An approach to the reaction sequence using DEMS[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 56(1): 161-167.
- [47] CHEN X, LU K C, LIN D H, *et al.* Hierarchical porous tubular biochar based sensor for detection of trace lead (II)[J]. *Electroanalysis*, 2020, 33(2): 473-482.
- [48] GARCIA G, KOPER M. Stripping voltammetry of carbon monoxide oxidation on stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline solution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(25): 3802-3811.