

Pt-Fe/GO 纳米催化剂的制备及其 电催化乙醇氧化性能研究

信震宇^{1,2,3}, 郭瑞华^{1,2,3}, 乌仁托亚^{1,2,3}, 王艳⁴,
安胜利^{1,2,3}, 张国芳¹, 关丽丽^{1,2}

(内蒙古科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室; 3. 轻稀土资源绿色
提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010; 4. 包头稀土研究院, 包头 014020)

摘要: 直接乙醇燃料电池(DEFEC)因其能量转换效率高、噪声低以及友好环境而受到广泛关注。然而, 这类电池仍面临催化剂成本高、稳定性差及催化活性低等问题。本研究选用氧化石墨烯(GO)作为载体, 以乙二醇为还原剂, 六水合氯铂酸为前驱体, 并引入非贵金属 Fe, 通过调节 Pt 与 Fe 的摩尔比, 利用微波加热合成法制备出二元合金催化剂 PtFe_x/GO($x=1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1$), 在 GO 载体上原位负载纳米晶粒。原子半径小的 Fe 固溶到 Pt 晶格中, 导致 Pt 晶格的相邻原子间距缩小, 晶格收缩, 从而形成 Pt-Fe 合金。当 $x=1/3$ 时, 催化剂表现出最优的催化活性, 其电催化活性面积为 69.84 m²/g, 氧化峰值电流密度为 858.42 A/g, 并且 Tafel 斜率较小。1100 s 的计时电流测试下, PtFe_{1/3}/GO 催化剂的稳态电流密度为 194.80 A/g, CO 的氧化峰电位为 0.554 V, 活化能为 18.37 kJ/mol, 800 圈测试后电流密度保持率为 80.48%, 优于商业 Pt/C(JM)催化剂。研究表明, 引入非贵金属 Fe 能够显著提升 Pt 基催化剂的催化活性和稳定性, 为 Pt 基催化剂材料的设计与潜在应用提供了重要的理论依据。

关键词: 直接乙醇燃料电池(DEFEC); 原位负载; 二元合金催化剂; 微波加热合成法

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)04-0379-09

Pt-Fe/GO Nanocatalysts: Preparation and Electrocatalytic Performance on Ethanol Oxidation

XIN Zhenyu^{1,2,3}, GUO Ruihua^{1,2,3}, WUREN Tuoya^{1,2,3}, WANG Yan⁴,
AN Shengli^{1,2,3}, ZHANG Guofang¹, GUAN Lili^{1,2}

(1. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 4. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014020, China)

收稿日期: 2024-09-09; 收到修改稿日期: 2024-11-29; 网络出版日期: 2024-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(51864040, 51962028, 52162010); 内蒙古自治区科技计划(2021GG0042); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才(NJYT22064); 内蒙古自治区自然科学基金(2022MS05018, 2022LHMS05021)
National Natural Science Foundation of China (51864040, 51962028, 52162010); Inner Mongolia Autonomous Region Science and Technology Program (2021GG0042); Inner Mongolia Autonomous Region Youth Science and Technology Excellence in Higher Education (NJYT22064); Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation Program (2022MS05018, 2022LHMS05021)

作者简介: 信震宇(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2670680269@qq.com

XIN Zhenyu (1998-), male, Master candidate. E-mail: 2670680269@qq.com

通信作者: 郭瑞华, 教授. E-mail: grh7810@163.com

GUO Ruihua, professor. E-mail: grh7810@163.com

Abstract: Direct ethanol fuel cells (DEFC) have garnered significant attention due to their high energy conversion efficiency, low noise levels, and environmental friendliness. However, these fuel cells still face challenges such as high catalyst costs, poor stability, and low catalytic activity. In this study, graphene oxide (GO) was utilized as support, glycol as reducing agent, and hexahydrate chloroplatinic acid as precursor to introduce non-noble metal iron (Fe). By adjusting the molar ratio of Pt to Fe, a series of PtFe_x/GO ($x=1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1$) binary alloy catalysts were synthesized using microwave-assisted heating, and nanocrystals were *in situ* loaded on GO support. Fe with small atomic radii was incorporated into the lattice of Pt, resulting in reduction in spacing between adjacent atoms and lattice contraction, forming Pt-Fe alloy. Electrochemical performance tests demonstrated that the catalyst specifically at $x=1/3$ exhibited optimal catalytic activity with an electrocatalytic active area of $69.84 \text{ m}^2/\text{g}$, an oxidation peak current density of 858.42 A/g , and a smaller Tafel slope. Its 1100 s steady stable current was 194.80 A/g , with CO oxidation peak potential of 0.554 V , activation energy of 18.37 kJ/mol , and current density retention rate of 80.48% after 800 cycles, all surpassing the performance of commercial Pt/C(JM). This study shows that incorporating the less expensive Fe can significantly enhance the catalytic activity and stability of Pt-based catalysts, providing important theoretical foundations for the design and potential applications of Pt-based catalyst materials.

Key words: direct ethanol fuel cell (DEFC); *in situ* load; binary alloy catalyst; microwave heating synthesis

目前,煤、石油和天然气等化石燃料仍然是工业领域的主要能源,然而,化石燃料大量消耗引发了严重的能源危机和环境污染问题^[1]。DEFC 是一种将乙醇作为燃料直接转化为电能的化学装置,具有能量转化率高、环保、易于运输和储存等优点^[2]。然而,目前乙醇催化氧化仍存在一些问题亟待解决,如 DEFC 的阳极催化剂仍以价格昂贵、资源稀缺的贵金属 Pt 基催化剂为主。此外,乙醇氧化过程中产生的中间产物(CO_{ads})会使催化剂中毒,导致催化剂出现稳定性变差、效率降低等问题,这严重阻碍了其工业化应用^[3-4]。因此,开发高效能、高稳定性的合金催化剂是推动 DEFC 进步的关键。

目前,研究人员大都集中在 Pt 基催化剂中加入亲氧贵金属(Ir、Rh、Ru、Os)作为催化剂的第三组元,如 Pt-M-Rh/C、Pt-M-Ru 等,通过合金化可以显著提高催化剂的催化性能^[5-7]。但是,此类金属仍是贵金属,难以推动催化剂迈向商业化。因此,采用非贵金属(Fe、Cu、Ni、Co 等)与 Pt 形成 Pt-M/C 合金催化剂成为当今科研人员研究的主要内容。黄思玉等^[8]采用金属置换反应制备了空心 PtCo/CNTs 催化剂。结果发现该催化剂纳米粒子均匀分散在碳纳米管上,具有较高的电催化活性。王帅^[9]采用微波多元醇法合成 Pt-M(Fe、Co、Ni)/C 催化剂,结果发现该催化剂纳米颗粒较小且在碳载体上高度分散,对甲醇氧化的催化效果良好,且具有较好的抗 CO 中毒的能力。Li 等^[10]采用微波法合成了一系列 $\text{Pt}_x\text{Mo}/\text{C}$ 催化剂,结果表明 $\text{Pt}_2\text{Mo}/\text{C}$ 催化剂对乙醇氧化催化

的效果最佳,且经过 150 圈的循环伏安测试后,峰值电流的保持率为 85.4%。这些工作都使催化剂的催化活性和抗中毒性有所提高,这是由于 Pt 与过渡态金属合金化后产生了协同效应及电子效应,改善了催化剂的性能。但研究人员很少测试催化剂的稳定性,且长期稳定性的机理研究还不够完善,需进一步研究。

Fe 元素在地壳中含量相对丰富,且与 Cu、Ni、Co 等过渡态金属元素相比,Fe 的成本较低、易于获得。目前,在 Pt 基催化剂中掺入过渡态金属 Fe 的相关文献报道较少,且其作用机理尚不明确。因此,本研究以含有丰富官能团的 GO 作载体,乙二醇作还原剂,六水合氯铂酸作前驱体,选用非贵金属 Fe 作为第二组元掺入,利用微波加热合成法制备 PtFe_x/GO 二元合金催化剂,探究了 Fe 的最佳添加量及作用机理。本工作为开发低成本、高性能及高稳定性的 Pt 基催化剂提供了一定的理论依据,并有望推动其工业化生产。

1 实验方法

1.1 试剂

六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 37\%(\text{Pt})$)购自天津科密欧化学试剂有限公司;六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\geq 99.7\%$)及乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 分析纯)均购自天津化学试剂三厂;GO 购自南京吉仓纳米有限公司;商业 Pt/C(JM)催化

剂(质量分数 30%)购自 Johnson Matthey 公司。

1.2 催化剂的制备

将 70 mg GO 倒入 85 mL 乙二醇溶液, 搅拌 10 min 使其充分溶解; 然后按不同 Pt、Fe 摩尔比称量 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并移取 4 mL 38.6 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入 45 mL 乙二醇溶液中, 用玻璃棒搅拌均匀, 超声 5 min; 接着将上述两种溶液充分混合后, 搅拌 30 min、超声 30 min 后放入微波炉(12-A 型)加热 80 s, 停 10 s, 再加热 60 s, 停 10 s, 重复该操作 3 次, 直至溶液沸腾 3 次, 然后取出溶液, 冷却至室温并持续搅拌 12 h。最后, 抽滤样品, 并用去离子水冲洗多次, 在 60 °C 干燥箱中干燥 2 h, 研磨备用, 将得到的材料命名为 PtFe_x/GO ($x=1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1) 催化剂。重复上述实验流程制备不掺杂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的样品, 材料命名为 Pt/GO 催化剂。实验所制备的样品中 Pt 的负载量为 30%(质量分数)。

1.3 表征方法

借助日本理学 Miniflex 600 型 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂结晶情况和物相组成。借助日本电子公司 JEM-2500SE 型透射电镜(TEM)观察样品形貌及粒径分布情况。采用英国 Thermo-Scientific 公司 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂中元素的表面电子状态及价态的变化。采用美国 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪分析催化剂中石墨烯的杂化状态和结构缺陷。

使用英国苏立强公司 1260A+1287A 型电化学测试系统测试催化剂的电化学性能。三电极体系中, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极(3.5 mol/L KCl)为参比电极, 玻碳电极为工作电极。配制 20.00%乙醇+73.75%去离子水+6.25% Nafion+4 mg 催化剂的混合浆液, 取 5 μL 滴在工作电极表面并自然干燥。电化学测试前, 均向测试溶液中通入大约 30 min 氮气, 排除溶液中氧气对实验的干扰。在 0.5 mol/L 硫酸溶液中测试电化学活性表面积, 电压范围-0.3~0.6 V, 扫描速度 50 mV/s。使用含有 0.5 mol/L 硫酸和 1 mol/L 乙醇的混合电解液测试循环伏安曲线, 电压范围 0~1.2 V, 扫描速度 50 mV/s。使用含有 0.5 mol/L 硫酸和 1 mol/L 乙醇的混合溶液, 进行计时电流测试, 起始电压为 0.6 V, 持续 1100 s。在 0.5 mol/L 硫酸溶液中测试催化剂的抗 CO 中毒性能, 电压范围 0~1.0 V, 扫描速度 50 mV/s, 测试前通入 20 min 10 mL/min CO 气体。在含有 0.5 mol/L 硫酸和 1 mol/L 乙醇的混合溶液中进行变温循环伏安测试, 电压范围 0~1.2 V, 扫描速度 50 mV/s, 测试温度范围 25~60 °C, 每 5 °C 为一个梯度。在含有 0.5 mol/L 硫酸和 1 mol/L 乙醇

的混合溶液中进行抗衰竭循环伏安测试, 循环测试圈数 800 圈, 电压范围 0~1.2 V, 扫描速度 50 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相组成和晶体结构分析

为探究各组催化剂的晶体结构, 对制备的 PtFe_x/GO 催化剂进行 XRD 测试。如图 1(a)所示, $2\theta=23.5^\circ$ 附近的衍射峰对应石墨烯的(002)晶面, 表明 GO 被还原成了石墨烯^[11]。 PtFe_x/GO 催化剂均在 $2\theta=39.8^\circ$ 、 46.4° 、 67.6° 及 81.8° 左右出现了 Pt 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面特征峰, 表明合成的催化剂为面心立方结构^[12]。图中没有出现 Fe 和其他杂质的特征峰, 且 PtFe_x/GO 催化剂的 Pt 衍射峰均向较高角度偏移, 这表明 Fe 进入到 Pt 晶格中替代了部分 Pt, 而 Fe 的原子半径小于 Pt^[13], 导致晶格收缩。上述结果表明金属 Pt 与 Fe 可能形成了 Pt-Fe 合金。

为进一步证实 Pt 与 Fe 形成了合金, 选择不受石墨烯载体影响的 Pt(220)晶面衍射峰的半峰全宽, 通过维加德定律计算催化剂的晶格常数^[14]。

$$\alpha = \sqrt{2} \lambda / \sin \theta_{\max} \quad (1)$$

式中, λ 为 X 射线波长(0.154056 nm), α 为晶格常数, $\theta_{\max}$ 为衍射峰的角度($^\circ$)。

PtFe_x/GO ($x=1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1) 的晶格常数分别为 0.3926、0.3921、0.3902、0.3897、0.3894 和 0.3892 nm, 比 Pt/GO 的晶格常数(0.398 nm)小。这是因为 Fe 原子固溶进 Pt 晶格中, 形成 Pt-Fe 合金, 缩短了 Pt 原子间的原始间距。用拉曼光谱仪进一步分析催化剂中 GO 的杂化状态和结构缺陷。如图 1(b)及图 S1 所示, 1350 cm^{-1} 附近的 D 峰代表碳原子晶格的缺陷, 1590 cm^{-1} 附近的 G 峰则代表碳原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动。通常用 D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 来衡量碳材料结构的无序度及缺陷度。Pt/GO 和 PtFe_x/GO ($x=1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1) 的 I_D/I_G 分别为 1.04、1.07、1.13、1.14、1.18、1.16、1.15, PtFe_x/GO 比未掺杂 Fe 的 Pt/GO 催化剂均有所提高, 并且掺入 Fe 引起 D 带和 G 带微弱红移^[15]。这可能是掺入的 Fe 原子移除了石墨烯中的碳原子, 或是少量的 Fe 电子与石墨烯的 π 电子相互作用, 改变了石墨烯中碳原子的电子密度, 导致局部应力增大形成裂纹, 进而形成新的空位缺陷。这些结构缺陷可以提供更多额外的活性位点作为催化反应的活性中心, 进而提高催化剂的活性。

2.2 催化剂的形貌与结构分析

对 $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂进行 TEM 表征, 进一步研究 Pt-Fe 合金纳米催化剂的晶粒大小及其分散程度。图 2(a)为 $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂的面扫 TEM 照片, 图 2(b~e)为 $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂的面扫 EDS 元素分布图, C、Fe、Pt 元素分布较为均匀, 且没有明显的团聚现象。图 2(f)为 $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂的选区电子衍射(SAED)图案, 计算结果显示, 从内到外的同心圆分别对应 Pt 面心立方晶体的(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 表明了 Pt-Fe 合金纳米催化剂的多晶性^[16]。此外, 从图中可以看出, 催化剂中 Pt 纳米粒子成功负载在 GO 上, 颗粒分布较为均匀, 没有明显团聚, 且 Fe 与 Pt 成功复合。通过电感耦合等离子体发射

光谱仪(ICP-OES)进一步探究 $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂的化学成分含量(图 S2), Pt、Fe、C 的质量分数与实验投料比接近。

图 S3 为各组催化剂的 TEM、高分辨率透射电镜(HRTEM)照片及其粒径分布柱状图。图 S3(a1~g1)中, 催化剂纳米颗粒分散均匀。各组催化剂随机选取 80~100 个晶粒, 统计粒径大小。Pt/GO 和 $\text{PtFe}_x/\text{GO}(x=1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1)$ 催化剂的平均粒径分别为 3.98、3.21、3.16、3.23、3.04、3.09、3.18 nm, PtFe_x/GO 催化剂的粒径均分布于 1~6 nm 之间, 且小于 Pt/GO 催化剂。值得注意的是, 催化剂的颗粒大小是影响催化性能的重要因素, 较小的颗粒具有更大的比表面积, 能提供更多的活性位点,

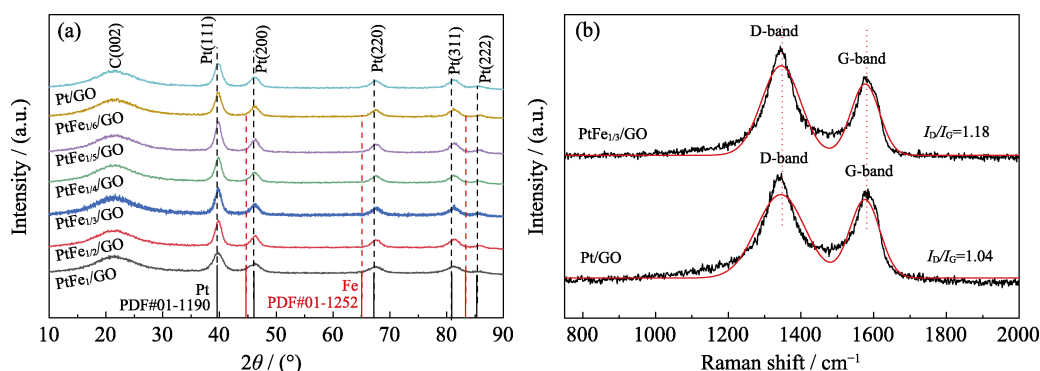


图 1 (a)催化剂的 XRD 图谱; (b) Pt/GO 和 $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂的拉曼光谱图

Fig. 1 (a) XRD patterns of catalysts; (b) Raman spectra of Pt/GO and $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ catalysts

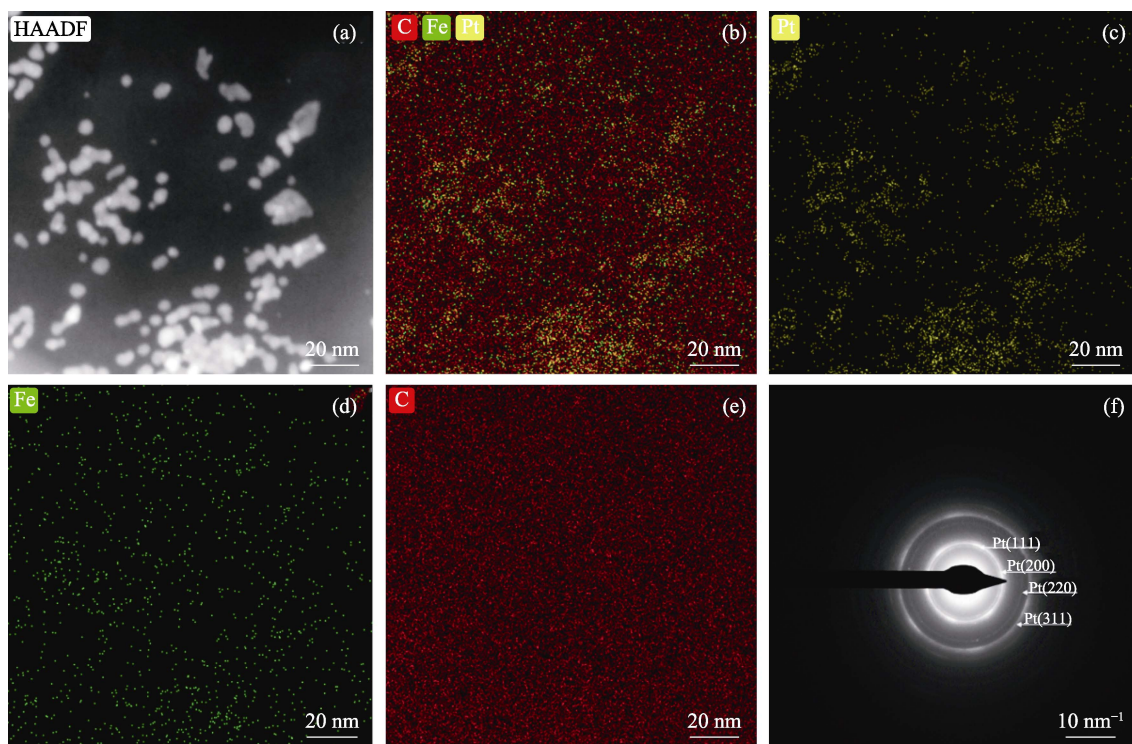


图 2 $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂的(a)面扫 TEM 照片、(b~e) EDS 元素图和(f) SAED 图案

Fig. 2 (a) Surface scanning TEM image, (b-e) EDS elemental mappings and (f) SAED pattern of $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ catalyst

从而提高催化剂的催化活性。其中, $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 催化剂的平均粒径(3.04 nm)与质子交换膜燃料电池最优 Pt 粒径(3 nm)最接近。图 S3(a2~g2)中, PtFe_x/GO 催化剂的 Pt(111)晶面间距(0.221~0.228 nm)均小于 Pt/GO(0.234 nm)。这是因为 Fe 原子半径小于 Pt 原子, 当部分 Fe 原子固溶到 Pt 晶格中时, 部分 Pt 原子产生压缩效应, 导致原子间距缩短, 这与 XRD 的分析结果一致。

2.3 催化剂的元素组成和化学价态分析

为分析 PtFe_x/GO 催化剂表面的电子价态及催化剂中 Pt 的存在状态, 对催化剂进行 XPS 测试(图 3), 结合能均以 C1s (284.8 eV)为基准进行校正^[17]。图 3(a)的 XPS 全谱图中, 样品仅包含 Pt、Fe、O、C 四种元素, 未检测到其他杂质元素。Pt4f XPS 谱图(图 3(b~d))中, 两个显著的衍射峰分别归属于 $\text{Pt4f}_{7/2}$ 和 $\text{Pt4f}_{5/2}$, 拟合结果(表 1)显示催化剂中 Pt 主要以 Pt(0)和 Pt(II)存在, 且 Pt(0)占比较高, Pt(II)主要以 Pt(OH)_2 和 PtO 的形式存在。Pt/C(JM)催化剂(图 3(b))中, $\text{Pt4f}_{7/2}$ 和 $\text{Pt4f}_{5/2}$ 对应 Pt(0)的结合能分别为 71.56 和 74.94 eV, 而对应 Pt(II)的结合能分别为 72.39 和 76.28 eV。Pt/GO 催化剂(图 3(c))中, $\text{Pt4f}_{7/2}$ 和 $\text{Pt4f}_{5/2}$ 对应 Pt(0)的结合能分别为 71.30 和 74.77 eV, 而对应 Pt(II)的结合能分别是 71.97 和 76.50 eV。PtFe_{1/3}/GO 催化剂(图 3(d))的 $\text{Pt4f}_{7/2}$ 和 $\text{Pt4f}_{5/2}$ 对应 Pt(0)的结合能

分别是 71.25 和 74.63 eV, 对应 Pt(II)的结合能分别是 71.87 和 75.17 eV。与 Pt/C(JM)催化剂相比, $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$ 中 $\text{Pt4f}_{7/2}$ 轨道峰的结合能显著右移(0.31 eV)。这归因于 Fe(1.83)和 Pt(2.28)之间的电负性差异, 导致电子从 Fe 向 Pt 转移, 增加了 Pt 原子的电子密度, 进而改变了 Pt4f 的电子性质^[18]。这有利于催化反应, 因为结合能降低削弱了 Pt 对中间产物 CO 和其他杂质的吸附能力, 从而优化了催化剂的电催化性能^[19]。

2.4 催化剂的电化学性能分析

为了探究 PtFe_x/GO 合金纳米催化剂的催化性能, 对催化剂进行 H 吸脱附测试。电化学活性表面积(ECSA)对电化学性能具有重要影响, ECSA 较大通常意味着反应速率更快和催化性能更好。ECSA 的计算公式如下:

$$\text{ECSA} = Q / 0.21 \times [\text{Pt}] \quad (2)$$

$$Q = \frac{S}{v} \quad (3)$$

其中, ECSA 为电化学活性表面积, 单位 m^2/g ; Q 是 H 吸脱附时的电量, 单位库仑(C); S 是吸附峰的面积, 单位 cm^2 ; $[\text{Pt}]$ 是电极的载 Pt 量; v 是扫描速度(0.05 V/s); 0.21 是 H 在 Pt 单位表面积吸附所需的电量, 单位 mC/cm^2 。

图 4(a)所示, -0.2 V 附近有正扫的 H 氧化峰出现;

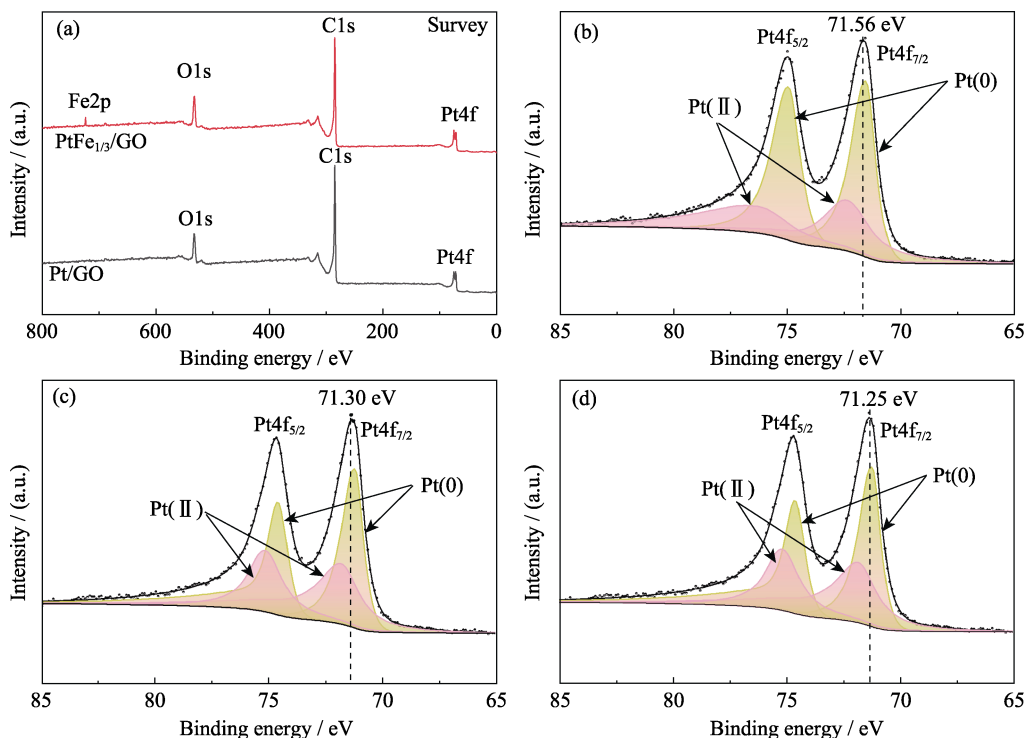


图3 催化剂的XPS图谱

Fig. 3 XPS spectra of catalysts

(a) Survey spectra of Pt/GO and $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$; (b-d) Pt4f spectra of (b) Pt/C(JM), (c) Pt/GO, and (d) $\text{PtFe}_{1/3}/\text{GO}$

表 1 催化剂的 Pt(0)和 Pt(II)含量拟合结果

Table 1 Fitting results of Pt(0) and Pt(II) contents in catalysts

Catalyst	Pt(0)/eV	Relative ratio/%	Pt(II)/eV	Relative ratio/%
Pt/C(JM)	71.56, 74.94	61.22	72.39, 76.28	38.78
Pt/GO	71.30, 74.77	56.10	71.97, 76.50	43.89
PtFe _x /GO	71.25, 74.63	57.41	71.87, 75.17	42.59

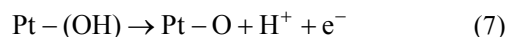
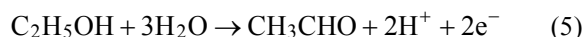
-0.3 V 附近出现了负扫的还原峰, 表明此反应为可逆反应。通过式(2, 3)计算得到 Pt/C(JM)、Pt/GO 和 PtFe_x/GO($x=1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1)催化剂的 ECSA 分别为 17.60、30.64、34.28、34.79、40.95、69.84、59.86 和 55.32 m²/g。与商业 Pt/C(JM)催化剂相比, 引入 Fe 后各组催化剂的 ECSA 均显著增大。这是因为引入 Fe 形成了 Pt-Fe 合金, Fe 修饰了 Pt 的表面电子结构, 引起了电子效应, 同时也产生了晶格压缩效应, 降低了 Pt 的 d 带中心能量, 加速了催化剂的 H 吸脱附速率, 从而提升了电催化性能。此外, 随着 Fe 含量增加, 催化剂的 ECSA 呈现先增后减的趋势。当 Fe 含量较少时, Fe 进入 Pt 晶格后, 两种金属间的协同作用不够明显, 而 Fe 含量较多时, 过量的 Fe 可能会从催化剂表层溶出, 覆盖 Pt 的活性位点, 从而降低了催化剂的活性。当 $x=1/3$ 时, 催化剂的 ECSA 最大。

为进一步探究 PtFe_x/GO 合金纳米催化剂的电催化性能, 进行了循环伏安测试。如图 4(b)所示, 催化剂正扫时出现两个氧化峰, 负扫时出现一个氧化峰。

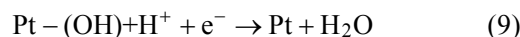
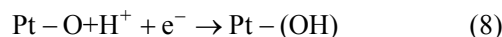
0.7 V 附近出现的第一个氧化峰对应乙醇被完全氧化成 CO₂, 反应方程如式(4)所示。因此, 正扫的第一个氧化峰的峰值电流密度可以作为评估催化剂性能高低的标准^[20]。



由于催化剂受到乙醇氧化中间产物 CO_{ads} 的影响, 催化剂被毒化, 因此随着电位增大, 峰值电流密度显著下降。当电位上升至 1.0~1.2 V 时, 出现第二个氧化峰, 此时乙醇氧化不完全, 生成乙酸或乙醛(式(5, 6)), 同时 Pt 因吸附-OH 被氧化为氧化物 Pt-O(式(7))。



负扫描过程中, Pt-O 被还原成了 Pt, 使催化剂的活性位点重新显露出来^[21-22], 因此在 0.3~0.5 V 出现了一个负扫的还原峰。



根据计算, Pt/C(JM)、Pt/GO 和 PtFe_x/GO($x=1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1)催化剂的峰值电流密度分别为 289.13、360.35、418.83、429.13、489.52、858.42、772.48 和 580.13 A/g。由此可以看出, 所制备的催化剂的峰值电流密度均高于 Pt/C(JM)催化剂。一方面是因为载体 GO 具有较大的比表面积, 可提供大

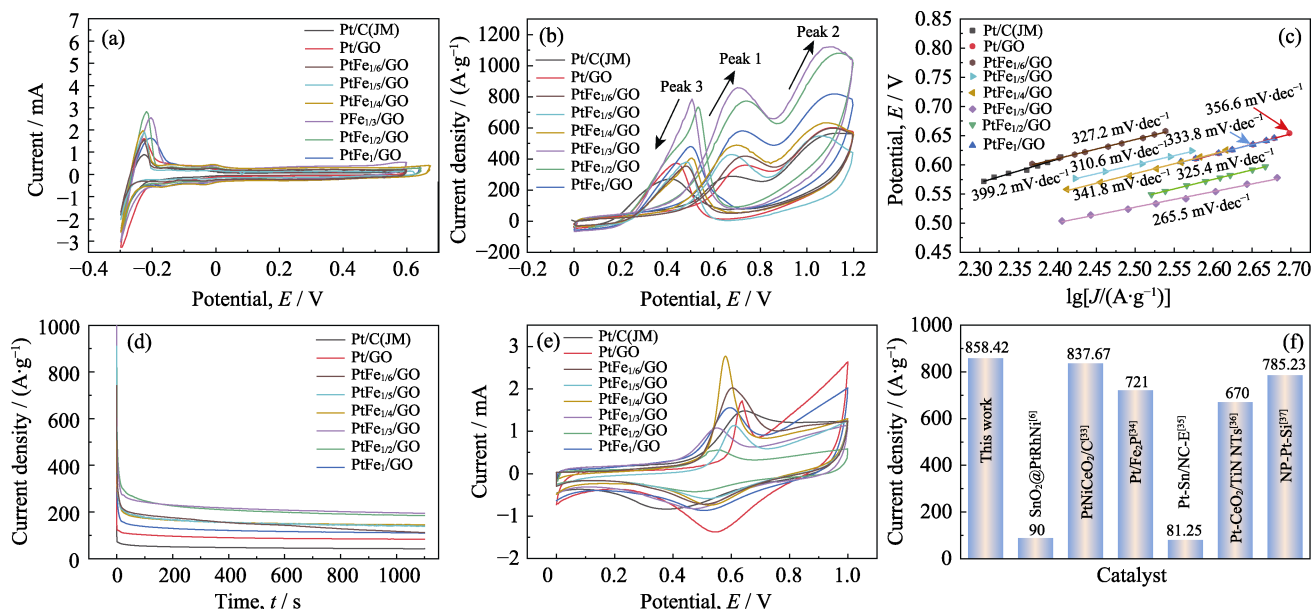


图 4 不同催化剂样品的(a)活性表面积曲线、(b)循环伏安曲线、(c) Tafel 斜率、(d) $I-t$ 曲线和 (e) CO 溶出曲线; (f) 本研究与文献的峰值电流密度比较^[6, 33-37]

Fig. 4 (a) Active surface area curves, (b) cyclic voltammetry curves, (c) Tafel slopes, (d) $I-t$ curves, and (e) CO dissolution curves for different catalyst samples; (f) Peak current density of this work compared with literature^[6, 33-37]

Colorful figures are available on website

量的活性位点,使乙醇的氧化还原反应加快、峰值电流密度增大^[23];另一方面,Pt与Fe合金化导致Pt原子发生晶格畸变,Pt的d带能级降低,促进了羟基物种的吸附,增强了对中间产物CO的氧化能力^[24]。而且Fe还有助于提高Pt粒子的分散性,暴露更多的活性位点,从而使催化剂拥有更优异的催化性能。随着Fe含量增加,催化剂的峰值电流密度呈现先增后减的趋势。当 $x=1/3$ 时,峰值电流密度达到最高。此时,Pt颗粒尺寸最小且分散最均匀,与杂质结合能力最低。此外,通过Tafel斜率进一步探究乙醇的催化氧化反应动力学(图4(c))。通常Tafel斜率越小,催化剂的催化活性越高。各组催化剂中,PtFe_{1/3}/GO催化剂拟合的Tafel斜率(265.5 mV/dec)最小,表明其活性物质和电子的转移速率最快,在乙醇催化氧化反应中性能最佳。

采用1100 s的计时电流测试研究催化剂在连续工作条件下的稳定性。如图4(d)所示,在电解初始阶段,电极与溶液界面处的双电层充电,导致电流密度显著升高,但在随后1 min内,各组催化剂的电流密度均迅速下降^[25]。这种现象可能是乙醇初期氧化过程中产生的OH_{ads}较少,同时生成的CO_{ads}中间产物吸附在电极表面,导致催化剂中毒。反应持续至1100 s时,Pt表面的中间物种(CO)达到吸附与脱附平衡,随之稳定的电流密度可用于评估催化剂的稳定性和抗毒化能力。Pt/C(JM)、Pt/GO和PtFe_x/GO($x=1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1$)催化剂的稳定电流密度分别为42.89、83.28、112.04、138.66、146.01、194.80、184.75和110.39 A/g。与商业Pt/C(JM)催化剂相比,本研究制备的催化剂展现出更高的稳定电流密度。当 $x=1/3$ 时,催化剂的稳定电流密度达到最高(194.80 A/g)。这表明该催化剂的稳定性及抗毒化能力最佳,对乙醇催化氧化效果最明显,与电

化学分析结果一致。

在催化反应过程中,中间产物CO会导致催化剂中毒。因此,需探究PtFe_x/GO催化剂在乙醇催化氧化反应中的抗CO中毒性^[26-27]。由图4(e)可知,Pt/C(JM)、Pt/GO和PtFe_x/GO($x=1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1$)催化剂的CO氧化峰电位分别为0.653、0.637、0.603、0.612、0.579、0.554、0.566和0.590 V。在乙醇的催化氧化过程中,催化剂的抗CO中毒能力与其CO氧化峰电位密切相关^[28]。电位越低,催化剂的抗CO中毒能力越强^[29-30]。随着Fe掺杂量增多,催化剂的CO氧化峰电位呈现先降低后升高的趋势,其中PtFe_{1/3}/GO催化剂最低,显示出最佳的抗CO中毒性能。此外,CO在Pt催化剂表面的吸附受到CO浓度、表面结构和表面缺陷等多种因素的影响。CO可通过线性、桥式或顶点吸附等多种方式吸附在Pt表面^[31]。掺入Fe后,Fe与Pt形成合金,导致Pt原子间距缩短,引起催化剂表面结构变化,改变了Pt表面对CO的吸附方式,使得CO主要以线性构型吸附在Pt原子上^[32]。吸附方式改变是催化剂表面CO吸附量减少的主要原因之一,从而有效降低了CO对催化剂的中毒效应。如图4(f)所示,PtFe_{1/3}/GO催化剂对乙醇氧化的峰值电流密度超过了近几年文献^[6, 33-37]报道的相关Pt基催化剂(表S1)。

为了探究催化剂在不同温度下对乙醇催化活性的影响,对每组催化剂进行变温循环伏安测试,测试范围为25~60 °C(玻碳电极最高使用温度)。图S4为各组催化剂在不同温度下的循环伏安曲线,图5(a)为拟合曲线。随着温度升高,氧化峰的峰值电流密度亦随之增加。这是因为在一定温度范围内,随着温度升高,乙醇在阳极上的催化速率加快,CO和CO₂加速生成与逸出,从而提升正向反应速度。

根据阿伦尼乌斯方程计算电流密度:

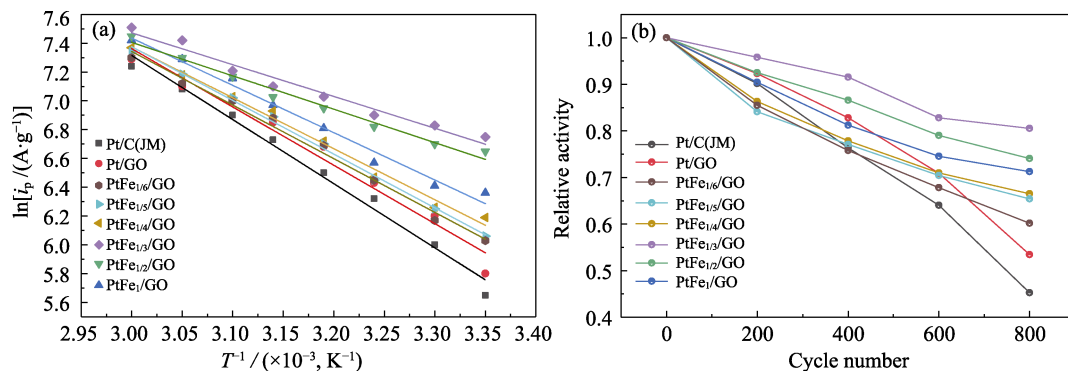


图5 不同催化剂的(a)变温循环伏安拟合曲线和(b)衰竭循环伏安拟合曲线

Fig. 5 (a) Variable temperature cyclic voltammetry fitting curves and (b) depletion cyclic voltammetry fitting curves for different catalysts
Colorful figures are available on website

$$i_p = K \exp[-(E_a / R) \times (1 / T)] \quad (10)$$

$$\ln i_p = -(E_a / R) \times (1 / T) + \ln K \quad (11)$$

式中, i_p 是峰值电流密度(A/g), R 是理想气体常数(8.314 J/(mol·K)), K 是玻尔兹曼常数(1.380649×10^{-23} J/K), E_a 是活化能(kJ/mol), T 是温度(K)。

对各组催化剂的变温曲线进行拟合, 计算斜率 $k(k = -E_a/R)$, 进而得到活化能(E_a)。活化能是评价催化剂催化性能的关键因素之一, 较低的活化能意味着催化剂对乙醇催化反应的促进作用更显著, 催化氧化效率越高^[38]。计算结果显示, Pt/C(JM)、Pt/GO 和 PtFe_x/GO($x=1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1) 催化剂的活化能分别为 40.08、33.65、31.01、30.92、29.34、18.37、19.29 和 27.27 kJ/mol。本研究制备的催化剂的活化能均低于商业 Pt/C(JM) 催化剂。这是因为形成的 Pt-Fe 合金引起了电子效应, 降低了 Pt 的 d 带能级, 这有助于 O_{ads} 和 OH_{ads} 物种吸附在 Pt 原子上, 以提高催化活性, 进而降低反应的活化能。特别是当 $x=1/3$ 时, PtFe_{1/3}/GO 催化剂的活化能达到最低(18.37 kJ/mol), 表现出最优的催化活性, 这与前文的电化学分析结果相符。

为了进一步评估催化剂的循环稳定性, 对催化剂进行了 800 圈衰竭循环测试(图 S5), 图 5(b) 为拟合曲线。经过 800 圈抗衰竭循环测试后, 各组催化剂的峰值电流密度均出现下降趋势。这一现象的原因在于催化氧化乙醇的过程中, 未完全氧化的中间产物(如 CO_{ads})会吸附在 Pt 催化剂的活性位点上, 导致催化剂中毒, 从而引起氧化电流密度下降。计算得到 Pt/C(JM)、Pt/GO 和 PtFe_x/GO($x=1/6$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、 1) 催化剂的乙醇氧化峰电流密度保持率分别为 45.20%、53.40%、60.13%、65.41%、66.46%、80.48%、74.09% 和 71.25%。与商业 Pt/C(JM) 催化剂相比, 本研究制备的催化剂的乙醇催化氧化电流密度保持率更高。这是因为与商业催化剂常用的载体炭黑相比, 本研究采用 GO 为载体, 其孔道和孔穴更加丰富, 可以提供更大的比表面积, 从而活性位点数量增加。此外, GO 载体上丰富的含氧官能团作为有效的锚定点, 有助于提高催化剂的稳定性^[39]。掺 Fe 的催化剂比纯 Pt 催化剂表现出更高的稳定性, 这可能是由于少量 Fe 氧化物提供了一定活性物质(OH_{ads}), 这些物质与中间产物(CO_{ads})进行反应生成 CO₂, 从而增强了催化剂的抗毒化能力^[40]。同时, 掺入 Fe 可以增强 Pt 与 GO 之间的相互作用, 进一步提高 Pt 纳米颗粒在载体上的稳定性。当 $x=1/3$ 时, 催化剂的乙醇催化氧化电流密度保持率达到 80.48%。

该催化剂平均粒径为 3.04 nm, 接近于最优 Pt 的粒径(3 nm), 这有助于增加活性位点和促进颗粒分散, 从而间接提高乙醇催化氧化反应的稳定性^[41]。最后为进一步探究反应后催化剂的形貌和结构变化, 使用 TEM 表征了循环测试后性能最佳的 PtFe_{1/3}/GO 催化剂。如图 S6(a~e)所示, 催化剂中 C、Fe、Pt 元素出现了局部团簇的现象。SAED 图案(图 S6(f))为环状结构, 说明循环后的催化剂仍为多晶结构。如图 S7 所示, 循环后的纳米晶粒出现局部分散不均匀的现象, 而且晶面间距和粒径大小均有所增大。催化剂颗粒团聚或增大会降低比表面积, 减少催化剂活性位点的数量, 进而导致催化剂的活性降低。这与长期循环稳定性测试结果相一致。

3 结论

1) 本研究采用一种简便、节能、环保且加热周期短的微波加热合成法, 制备了一系列高效的 PtFe_x/GO 纳米催化剂。XRD 分析结果显示, 在引入非贵金属 Fe 后, 没有检测到 Fe 的衍射峰, 而 Pt 的衍射峰出现一定角度的偏移, 这表明 Fe 原子进入 Pt 晶格中, 形成了 Pt-Fe 合金催化剂。

2) 掺入非贵金属 Fe 使催化剂具有较小的粒径和更加均匀的分散性。特别是当 $x=1/3$ 时, 催化剂的粒径降至 3.04 nm, 接近理论最优 Pt 粒径(3.0 nm)。这表明添加适量的 Fe 有助于减小催化剂粒径并提高分散性, 从而增加催化剂中 Pt 金属表面的活性位点, 有效提高催化剂的催化活性。

3) 掺杂非贵金属 Fe 不仅减少了贵金属 Pt 的用量, 还显著提升了催化性能。所制备的各组催化剂的催化性能均优于商业 Pt/C(JM) 催化剂。特别是当 $x=1/3$ 时, 催化剂展现出最优的催化活性。引入 Fe 不仅改变了 Pt 原子的电子结构及几何结构, 而且在 Pt-Fe 合金的协同作用下, 显著提高了直接乙醇燃料电池的电催化活性、稳定性及抗毒化能力。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240402> 查看。

参考文献:

- [1] SHI Y. Research on energy saving management models for coal-fired power plants in the context of new energy. *Smart Systems and Green Energy*, 2023, 5(1): 17.
- [2] LAERO C, FERRARI M D. Sweet potato as a bioenergy crop for fuel ethanol production: perspectives and challenges//RAY R C,

- RAMACHANDRAN S. Bioethanol production from food crops. London: Elsevier, 2019: 115–147.
- [3] HUANG L, ZAMAN S, TIAN X, *et al.* Advanced platinum-based oxygen reduction electrocatalysts for fuel cells. *Accounts of Chemical Research*, 2021, **54**(2): 311.
- [4] WANG Y, CHU F, ZENG J, *et al.* Single atom catalysts for fuel cells and rechargeable batteries: principles, advances, and opportunities. *ACS Nano*, 2021, **15**(1): 210.
- [5] SUN H, ZHAO L, YU F. Synthesis and characterization of Pt–V–SnO₂/C electrocatalysts for ethanol oxidation in acidic media. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, **8**(2): 2768.
- [6] GRUZEL G, PIEKARZ P, PAWLYTA M, *et al.* Preparation of Pt-skin PtRhNi nanoframes decorated with small SnO₂ nanoparticles as an efficient catalyst for ethanol oxidation reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(25): 22352.
- [7] ZHANG W, YANG Y, HUANG B, *et al.* Ultrathin PtNiM (M=Rh, Os, and Ir) nanowires as efficient fuel oxidation electrocatalytic materials. *Advanced Materials*, 2019, **31**(15): 1805833.
- [8] 黄思玉, 赵杰, 陈卫祥, 等. 空心 PtCo/CNTs 催化剂的合成及其电催化性能. 浙江大学学报(工学版), 2008, **42**(7): 1218.
- [9] 王帅. 微波合成 Pt-M/C 催化剂及其催化性能比较. 山东工业技术, 2017(13): 276.
- [10] LI L, YUAN X, XIA X, *et al.* The effect of Mo doping on the catalytic performance of Pt/C catalyst for ethanol oxidation. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(10): 1044.
- [11] GUO R, WANG J, AN S, *et al.* Effect of cerium oxide prepared under different hydrothermal time on electrocatalytic performance of Pt-based anode catalysts. *Journal of Rare Earths*, 2020, **38**(4): 384.
- [12] YI L, YU B, YI W, *et al.* Carbon-supported bimetallic platinum–iron nanocatalysts: application in direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(7): 8142.
- [13] TU W Z, LUO W J, CHEN C L, *et al.* Tungsten as “adhesive” in Pt₂CuW_{0.25} ternary alloy for highly durable oxygen reduction electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(6): 1908230.
- [14] CHEN Y, ZHOU Y, TANG Y, *et al.* Electrocatalytic properties of carbon-supported Pt–Ru catalysts with the high alloying degree for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(13): 4129.
- [15] ZHENG H, DENG D, ZHENG X, *et al.* Highly reversible Zn–air batteries enabled by tuned valence electron and steric hindrance on atomic Fe–N₄–C sites. *Nano Letters*, 2024, **24**(15): 4672.
- [16] SUN L, WANG H, EID K, *et al.* Shape-controlled synthesis of porous AuPt nanoparticles and their superior electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, **17**: 58.
- [17] FANG D, HE F, XIE J, *et al.* Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2020, **35**: 711.
- [18] SHI H L, WANG R Y, LOU M R, *et al.* A novel Pt/pyridine ionic liquid polyoxometalate/rGO tri-component hybrid and its enhanced activities for methanol electrooxidation. *Electrochim Acta*, 2019, **294**: 93.
- [19] ZHANG J, WANG J, LIU Y, *et al.* High-performance lithium iron phosphate with phosphorus-doped carbon layers for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(5): 2043.
- [20] ZHU T, HENSEN E J M, VAN SANTEN R A, *et al.* Roughening of Pt nanoparticles induced by surface-oxide formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(7): 2268.
- [21] HUANG M, JIANG Y, JIN C, *et al.* Pt–Cu alloy with high density of surface Pt defects for efficient catalysis of breaking C–C bond in ethanol. *Electrochimica Acta*, 2014, **125**: 29.
- [22] MAI T P, CHIKU M, HIGUCHI E, *et al.* Structure-controlled Rh/Sn/Pt ternary catalysts for complete oxidation reaction of ethanol to carbon dioxide. *ECS Transaction*, 2015, **69**(17): 675.
- [23] 郭瑞华, 朱国富, 安胜利, 等. 前驱体溶液 pH 对 Pt 基催化剂电催化性能的影响. 化工新型材料, 2021, **49**(S1): 224.
- [24] PENG H, REN J, WANG Y, *et al.* One-stone, two birds: alloying effect and surface defects induced by Pt on Cu_{2–x}Se nanowires to boost CC bond cleavage for electrocatalytic ethanol oxidation. *Nano Energy*, 2021, **88**: 106307.
- [25] MO Y, GUO R, AN S, *et al.* Preparation of broom strong cerium oxide and its effect on the performance of Pt based anode catalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **34**(11): 1991.
- [26] TIAN X L, ZHAO X, SU Y Q, *et al.* Engineering bunched Pt–Ni alloy nanocages for efficient oxygen reduction in practical fuel cells. *Science*, 2019, **366**(6467): 850.
- [27] ZOU L L, FAN J, ZHOU Y, *et al.* Conversion of PtNi alloy from disordered to ordered for enhanced activity and durability in methanol-tolerant oxygen reduction reactions. *NanoResearch*, 2015, **8**(8): 2777.
- [28] SARAVANAN C, MARKOVIC N M, HEAD-GORDON M, *et al.* Stripping and bulk Co electro-oxidation at the Pt electrode interface: dynamic Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, **114**(14): 6404.
- [29] SHI Y, MA Z R, XIAO Y Y, *et al.* Electronic metal-support interaction modulates single-atom platinum catalysis for hydrogen evolution reaction. *Nature Communications*, 2021, **12**: 3021.
- [30] WEI Z Z, YAO Z H, ZHOU Q, *et al.* Optimizing alkyne hydrogenation performance of Pd on carbon *in situ* decorated with oxygen-deficient TiO₂ by integrating the reaction and diffusion. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(12): 10656.
- [31] ZHU Y M, BU L Z, SHAO Q, *et al.* Structurally ordered Pt₃Sn nanofibers with highlighted antipoisoning property as efficient ethanol oxidation electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(5): 3455.
- [32] YAO Y, GUO R, AN S, *et al.* *In-situ* loaded Pt–Co high index facets catalysts: preparation and electrocatalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(1): 71.
- [33] 郭瑞华, 钱飞, 安胜利, 等. Ni 添加对直接乙醇燃料电池 Pt 基催化剂催化性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2019, **48**(8): 2683.
- [34] LIU J, ZHANG H, GONG H, *et al.* Polyethylene/polypropylene bicomponent spunbond air filtration materials containing magnesium stearate for efficient fine particle capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(43): 40592.
- [35] 汤俊平, 黄郁夫, 吴鹏, 等. 直接乙醇燃料电池阳极催化材料研究进展. 材料导报, 2023, **37**(S2): 532.
- [36] ZHOU Q, PAN Z, WU D, *et al.* Pt–CeO₂/TiN NTs derived from metal organic frameworks as high-performance electrocatalyst for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(21): 10646.
- [37] 卢娜丽, 李尧, 张磊, 等. 纳米多孔 Pt–Si 合金对乙醇的电催化氧化研究. 常熟理工学院学报, 2018, **32**(5): 19.
- [38] LIU H, WANG S, JIA F. Conversion of commercial Pt/C to clean Pt–Cu/C catalyst with high activity toward methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 2015, **184**: 331.
- [39] SUN Q, KIM S. Synthesis of nitrogen-doped graphene supported Pt nanoparticles catalysts and their catalytic activity for fuel cell. *Electrochimica Acta*, 2015, **153**(2): 566.
- [40] RIBADENEIRA E, HOYOS B A. Evaluation of Pt–Ru–Ni and Pt–Sn–Ni catalysts as anodes indirect ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **180**(1): 238.
- [41] GUO R, MO Y, AN S, *et al.* Controllable synthesis of cerium oxide hollow spheres and their influence on the electrocatalytic performance of Pt based catalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(7): 779.

补充材料:

Pt-Fe/GO 纳米催化剂的制备及其 电催化乙醇氧化性能研究

信震宇^{1,2,3}, 郭瑞华^{1,2,3}, 乌仁托亚^{1,2,3}, 王艳⁴,
安胜利^{1,2,3}, 张国芳¹, 关丽丽^{1,2}

(内蒙古科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室; 3. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010; 4. 包头稀土研究院, 包头 014020)

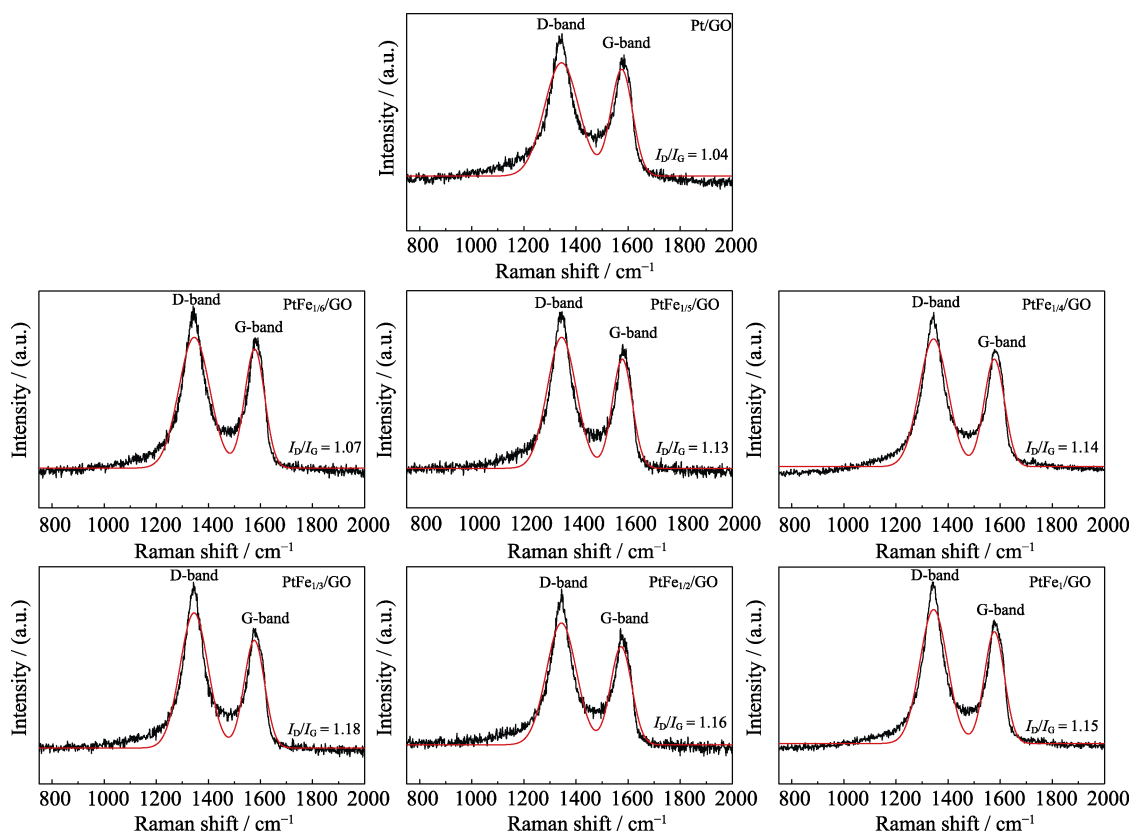


图 S1 催化剂的拉曼光谱图
Fig. S1 Raman spectra of catalysts

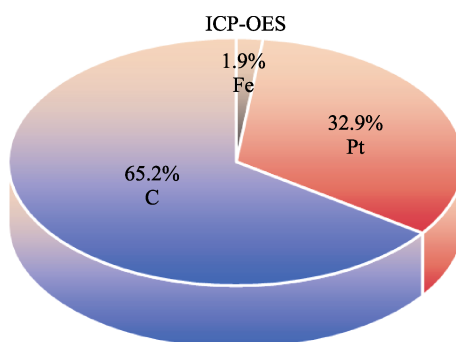


图 S2 PtFe_{1/3}/GO 催化剂的 ICP-OES 结果
Fig. S2 ICP-OES result of PtFe_{1/3}/GO catalyst

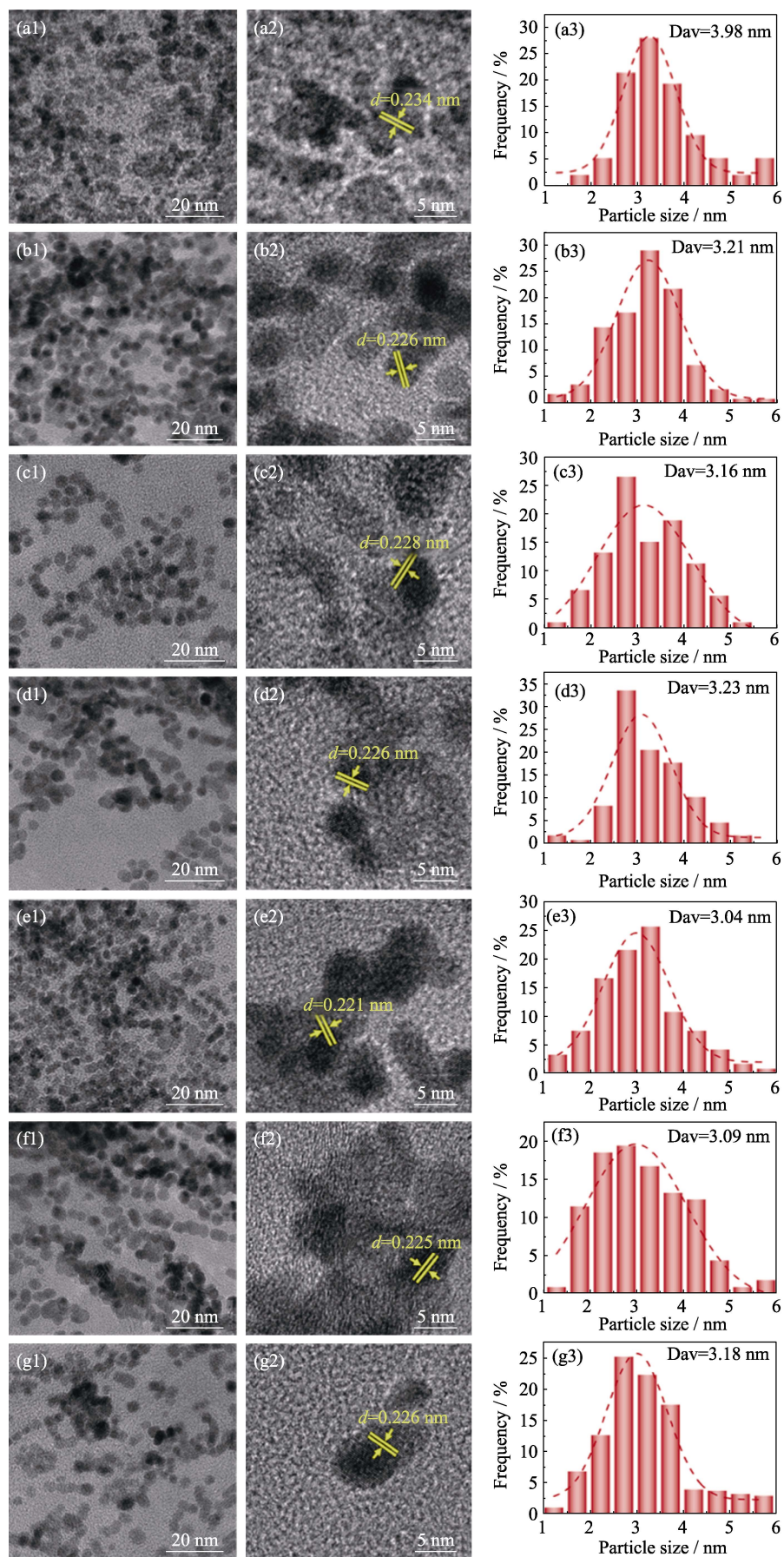
图 S3 Pt/GO 和 PtFe_x/GO 催化剂的 TEM、HRTEM 照片及粒径分布直方图

Fig. S3 TEM, HRTEM images and particle size distribution histograms of Pt/GO and PtFe_x/GO catalysts
 (a1-a3) Pt/GO; (b1-b3) PtFe_{1/6}/GO; (c1-c3) PtFe_{1/5}/GO; (d1-d3) PtFe_{1/4}/GO; (e1-e3) PtFe_{1/3}/GO; (f1-f3) PtFe_{1/2}/GO; (g1-g3) PtFe₁/GO

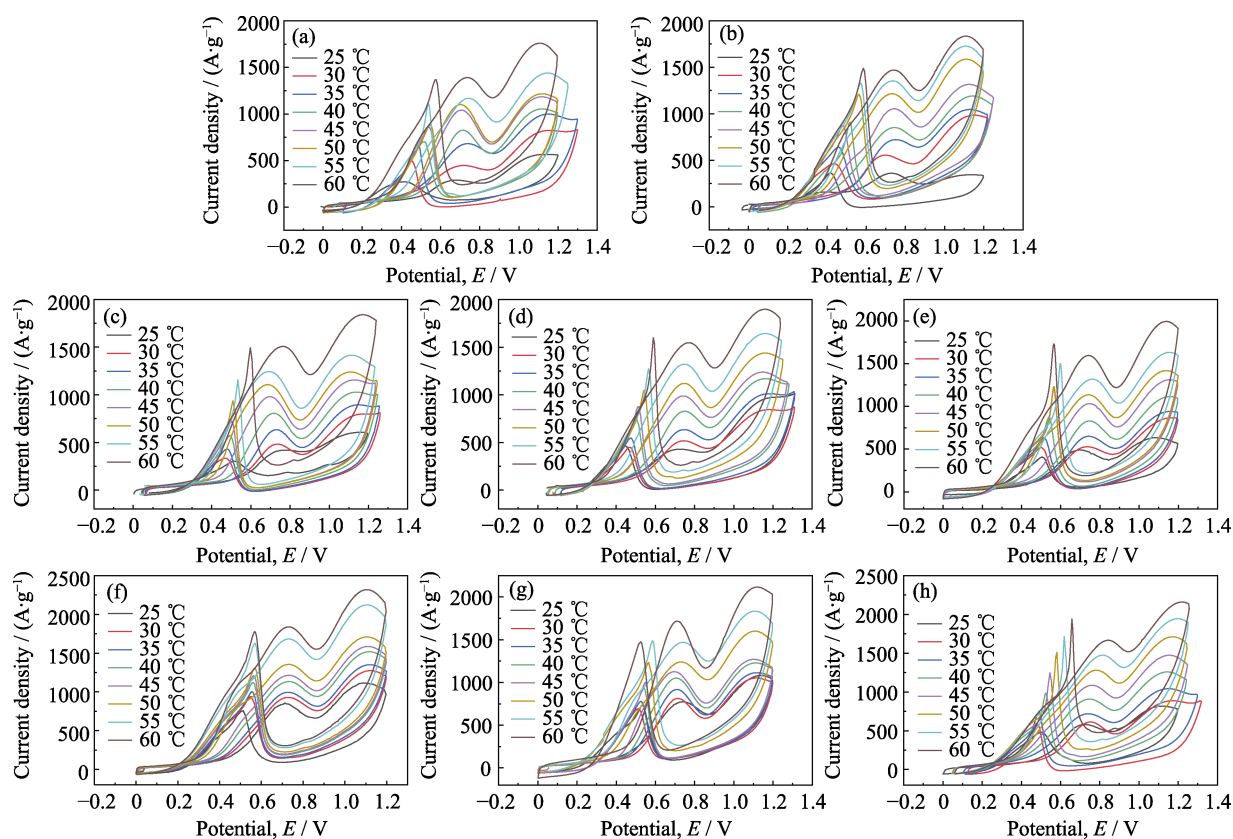


图 S4 催化剂的变温循环伏安曲线

Fig. S4 Variable temperature cyclic voltammetry curves of catalysts

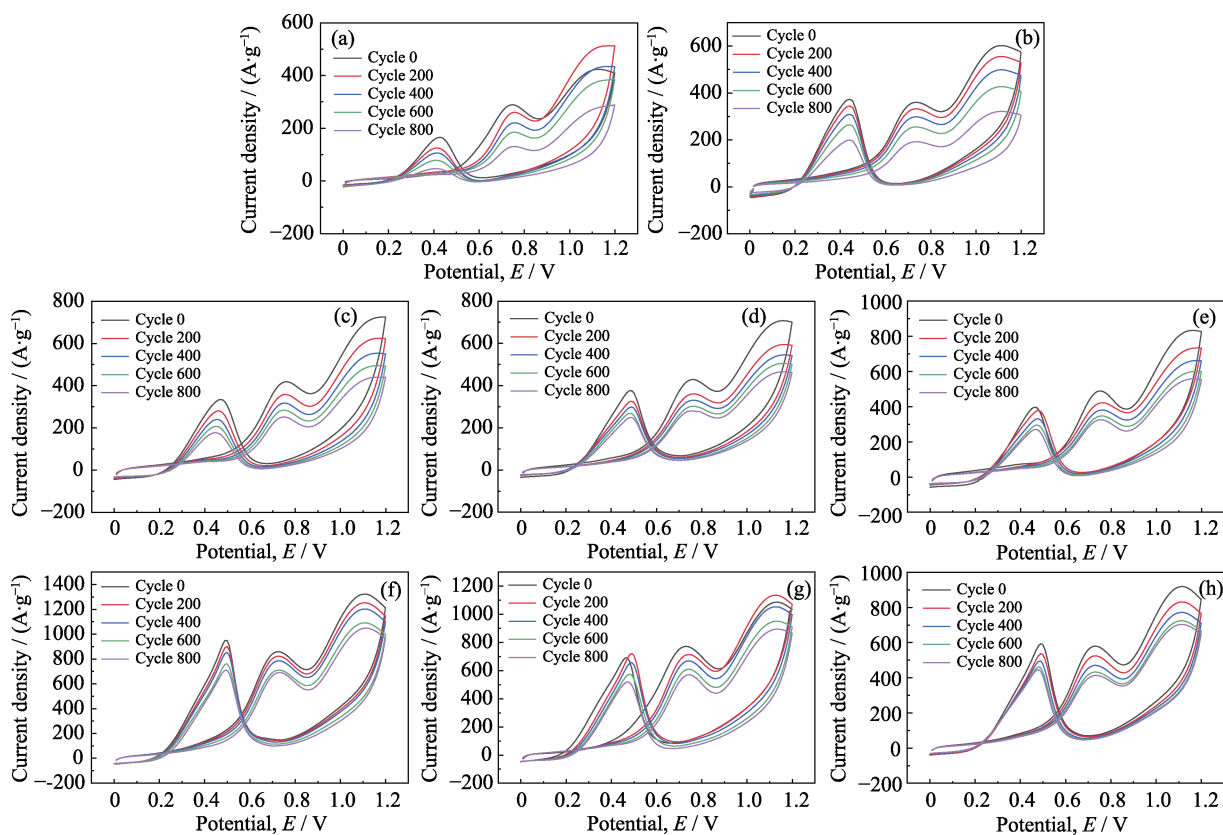
(a) Pt/C(JM); (b) Pt/GO; (c) PtFe_{1/6}/GO; (d) PtFe_{1/5}/GO; (e) PtFe_{1/4}/GO; (f) PtFe_{1/3}/GO; (g) PtFe_{1/2}/GO; (h) PtFe₁/GO

图 S5 催化剂的衰减循环伏安曲线

Fig. S5 Attenuated cyclic voltammetry curves of catalysts

(a) Pt/C(JM); (b) Pt/GO; (c) PtFe_{1/6}/GO; (d) PtFe_{1/5}/GO; (e) PtFe_{1/4}/GO; (f) PtFe_{1/3}/GO; (g) PtFe_{1/2}/GO; (h) PtFe₁/GO

表 S1 本研究与文献报道的 Pt 催化剂性能对比

Table S1 Comparison of performance of Pt-catalysts in this work and in literature

Sample	Active area/(m ² ·g ⁻¹)	Peak current density/(A·g ⁻¹)	Steady-state current density/(A·g ⁻¹)	Ref.
PtFe _{1/3} /GO	69.84	858.42	194.80	This Work
PtNiCeO ₂ /C	90.41	837.67	178.33	[S1]
Pt/Fe ₂ P	80	721	—	[S2]
Pt-Sn/NC-E	121.5	81.25	—	[S3]
SnO ₂ @PtRhNi	18	90	—	[S4]
Pt-CeO ₂ /TiNNTs	—	670	—	[S5]
NP-Pt-Si	—	785.23	87.56	[S6]

TiNNTs: Titanium nitride nanotubes

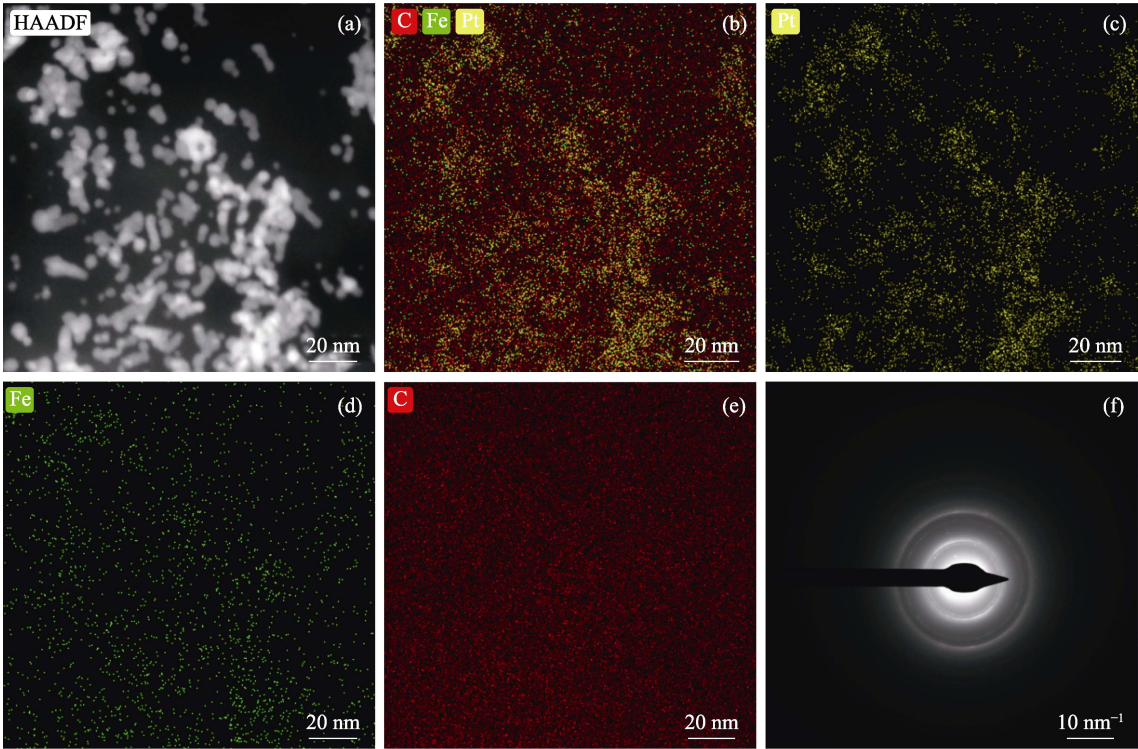


图 S6 循环测试后 PtFe_{1/3}/GO 催化剂的 TEM 照片

Fig. S6 TEM images of PtFe_{1/3}/GO after cyclic testing

(a) Surface scanning TEM image; (b-e) Surface EDS elemental mappings; (f) SAED pattern

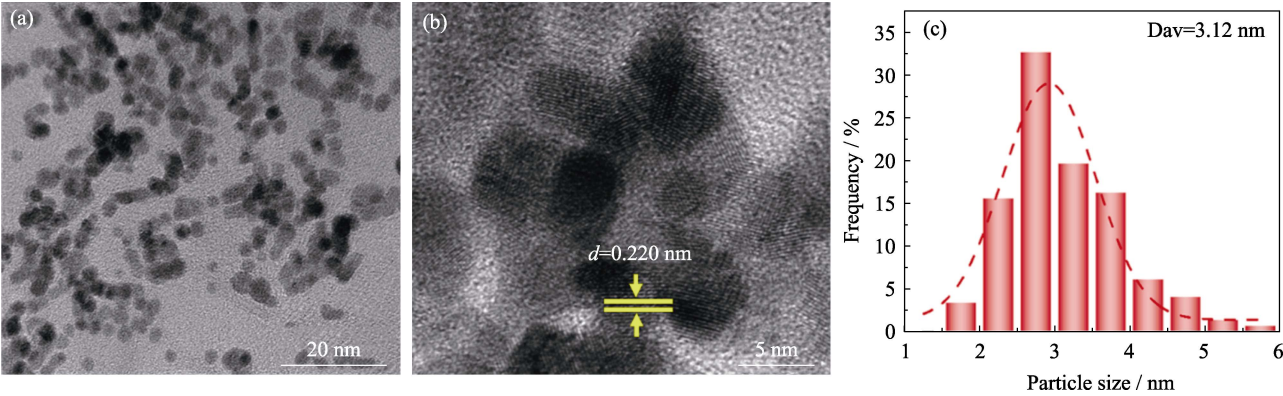


图 S7 循环测试后 PtFe_{1/3}/GO 催化剂的(a)TEM、(b)HRTEM 照片及(c)粒径分布直方图

Fig. S7 (a) TEM, (b) HRTEM images and (c) particle size distribution histogram of PtFe_{1/3}/GO catalyst after cyclic testing

参考文献:

- [S1] 郭瑞华, 钱飞, 安胜利, 等. Ni 添加对直接乙醇燃料电池 Pt 基催化剂催化性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2019, **48(8)**: 2683.
- [S2] LIU J, ZHANG H, GONG H, *et al.* Polyethylene/polypropylene bicomponent spunbond air filtration materials containing magnesium stearate for efficient fine particle capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(43)**: 40592.
- [S3] 汤俊平, 黄郁夫, 吴鹏, 等. 直接乙醇燃料电池阳极催化材料研究进展. 材料导报, 2023, **37(S2)**: 532.
- [S4] GRUZEL G, PIEKARZ P, PAWLYTA M, *et al.* Preparation of Pt-skin PtRhNi nanoframes decorated with small SnO₂ nanoparticles as an efficient catalyst for ethanol oxidation reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(25)**: 22352.
- [S5] ZHOU Q, PAN Z, WU D, *et al.* Pt-CeO₂/TiN NTs derived from metal organic frameworks as high-performance electrocatalyst for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(21)**: 10646.
- [S6] 卢娜丽, 李尧, 张磊, 等. 纳米多孔 Pt-Si 合金对乙醇的电催化氧化研究. 常熟理工学院学报, 2018, **32(5)**: 19.