



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111933960 B

(45) 授权公告日 2022.01.18

(21) 申请号 202010828931.6

CN 108899558 A, 2018.11.27

(22) 申请日 2020.08.18

CN 108767276 A, 2018.11.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107331877 A, 2017.11.07

申请公布号 CN 111933960 A

CN 106328960 A, 2017.01.11

(43) 申请公布日 2020.11.13

CN 111430737 A, 2020.07.17

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学(深圳)

CN 110783577 A, 2020.02.11

地址 518000 广东省深圳市南山区桃源街  
道深圳大学城哈尔滨工业大学校区

US 2019067706 A1, 2019.02.28

US 9825308 B1, 2017.11.21

(72) 发明人 袁群惠 高姣姣 陈伊麦 桂雅雯

Deli Wang et al. Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction

(74) 专利代理机构 深圳市添源知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44451

electrocatalysts.《nature materials》.2012,

代理人 罗志伟

张莉莉等.基于金属沸石咪唑酯骨架的含氮碳材料的催化氧还原性能.《中国有色金属学报》.2018,

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

审查员 焦玉娜

(56) 对比文件

CN 109301264 A, 2019.02.01

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

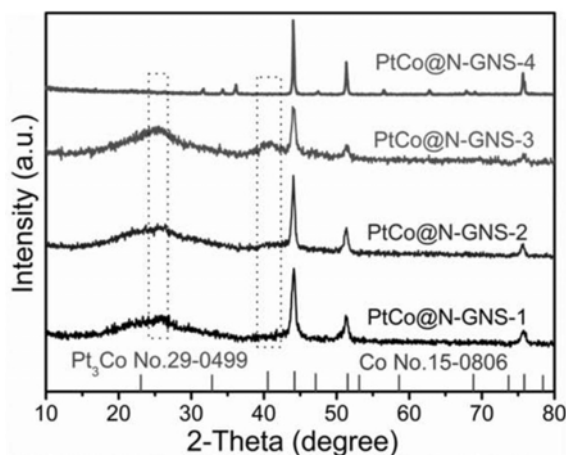
(54) 发明名称

一种PtCo@N-GNS催化剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种PtCo@N-GNS催化剂及其制备方法与应用。本发明采用锌金属沸石咪唑化合物在Co<sup>2+</sup>和Pt<sup>4+</sup>的存在下室温进行水解,结合管式炉烧结等工艺制备。此材料的特点是,锌金属的蒸发产生了更多孔洞,使得材料暴露出更多的活性位点;另外,被石墨烯层包裹的钴铂合金粒子可以有效地抑制合金的腐蚀,进一步提高材料的催化稳定性。将该材料修饰在玻碳电极上,通过循环伏安法和线性扫描伏安法测试,最优材料的氧还原和乙醇氧化的质量活性分别为

3.01 A mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>和 1.96 A mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>。本发明工艺简单,成本低廉,且催化剂显示出远高于商业铂/碳催化剂的催化活性和耐久性,具有良好的应用前景。



1. 一种PtCo@N-GNS催化剂的制备方法,其特征在于,该催化剂包括二维多孔氮掺杂碳以及包覆在多孔氮掺杂碳内部的PtCo合金和金属Co,包括如下步骤:

步骤一、合成沸石咪唑酯骨架材料ZIF-8;

步骤二、将钴盐,铂盐溶液和ZIF-8分散在溶液中,搅拌,离心,洗涤,真空干燥后得到PtCo@ZIF-8:氯铂酸钾,六水合硝酸钴,ZIF-8晶体粉末的用量分别为:0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴,ZIF-8晶体粉末0.65g;分散载体和硝酸钴,氯铂酸钾的溶剂为去离子水;反应时间是24h;搅拌速度为500rpm;离心分离的转速为8000rpm;洗涤的溶剂是去离子水和无水乙醇;洗涤的次数是三次;产物在真空干燥温度为60℃,干燥时间是12h;

步骤三、将步骤二得到的PtCo@ZIF-8置于管式炉中煅烧得到氮掺杂碳纳米材料负载的PtCo@N-GNS;

步骤四、将步骤三得到的材料置于酸溶液中浸泡,即得到催化剂PtCo@N-GNS。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤一中,合成ZIF-8的原料为六水合硝酸锌和2-甲基咪唑,分散原料的溶剂为甲醇,金属盐和配体的摩尔比为1:4,反应时间为24h,搅拌速度为500rpm;离心分离的转速为8000rpm,洗涤的溶剂是甲醇,洗涤次数是三次;得到的产物真空干燥温度是60℃,干燥时间是12h。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤三中,煅烧过程中保持N<sub>2</sub>氛围,煅烧的温度为700~1000℃,煅烧时间为2h,升温速率为5℃/min。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,煅烧的温度为800℃。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤四中,盐酸浓度为2.0mol/L,酸性刻蚀时间为12h。

6. 一种PtCo@N-GNS催化剂,其特征在于,通过权利要求1-5任一项所述的制备方法制备得到。

7. 权利要求6所述的催化剂在乙醇燃料电池催化反应中的应用,其特征在于,在阳极发生乙醇氧化反应,阴极发生氧还原反应。

## 一种PtCo@N-GNS催化剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池技术领域,具体涉及一种PtCo@N-GNS催化剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 以氢气或小分子有机物为燃料的燃料电池由于具有能量转换效率高,毒性低的优点,被认为是下一代清洁能源系统的最有希望的候选产品。发展燃料电池技术的关键是研究用于阳极燃料氧化反应和阴极氧还原反应(ORR)的高效稳定的电催化剂。众所周知,商业Pt/C和其他贵金属Pt基催化剂及其合金被认为是最优异的燃料电池电催化剂。但是,由于成本和稳定性等问题,使得Pt/C的大规模应用受到限制。因此,开发低成本,高催化活性的催化剂对于未来燃料电池的技术发展至关重要。

[0003] 尽管Pt基催化剂存在价格昂贵,资源有限,易毒化等问题,但从实用价值出发,Pt基材料仍然被认为是燃料电池最佳催化剂。目前,主要从两个方面来实现Pt基催化剂的成本降低、催化活性提高和耐久性增强:(1)Pt基合金催化剂;(2)制备单分散的Pt催化剂。合金化是提高Pt催化性能的一个重要手段,将Pt与过渡金属合金化,可以缩短Pt-Pt间的晶格间距,从而减少氧还原过程中中间产物与活性位点的亲和力,进一步提高氧还原的性能。而制备单分散的Pt或单原子分散的Pt,可以提高贵金属的利用率,从而降低催化剂的成本。另外,采用石墨烯包裹的合金粒子可以有效地抑制金属的溶解,从而提高催化剂的稳定性。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对燃料电池催化剂现有技术中存在的不足,提供一种具有氧还原和乙醇氧化高效双功能的PtCo@N-GNS催化剂及其制备方法与应用。

[0005] 本发明以ZIF-8为模板,分别以氯铂酸钾和硝酸钴为铂源和钴源,采用简单的水解反应制得含有Pt、Co双金属的金属-有机骨架材料(PtCo@ZIF-8),并经过进一步热处理,得到了氮掺杂碳包覆的铂钴纳米颗粒(PtCo@N-GNS)。此法制备的纳米复合材料具有良好的化学稳定性,优异的导电性和较高的比表面积等优点,可以提高材料的电化学性能;同时,碳层的包覆有效缓解金属颗粒的团聚问题,使所得纳米粒子均匀分散在石墨化碳纳米片上,保证了PtCo@N-GNS纳米复合材料的结构稳定性,也使得PtCo粒子的催化活性得到保障。

[0006] 解决本发明的技术问题所采用的技术方案如下:

[0007] 首先,本发明提供了一种低铂负载的PtCo@N-GNS双功能催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一、合成沸石咪唑酯骨架材料ZIF-8;

[0009] 步骤二、将钴盐,铂盐溶液和ZIF-8分散在溶液中,搅拌,离心,真空干燥后得到PtCo@ZIF-8;

[0010] 步骤三、将步骤二得到的PtCo@ZIF-8置于管式炉中煅烧得到氮掺杂碳纳米材料负载的PtCo@N-GNS;

[0011] 步骤四、将步骤三得到的材料置于酸溶液中浸泡,即得到高性能催化剂PtCo@N-GNS。

[0012] 优选地,在所述步骤一中,合成ZIF-8的原料为六水合硝酸锌和2-甲基咪唑,分散原料的溶剂为甲醇,金属盐和配体的摩尔比为1:4,反应时间为24h,搅拌速度为500rpm;离心分离的转速为8000rpm,洗涤的溶剂是甲醇,洗涤次数是三次;得到的产物真空干燥温度是60℃,干燥时间是12h。

[0013] 优选地,在所述步骤二中,钴盐溶液为六水合硝酸钴,铂盐溶液为氯铂酸钾,载体ZIF-8与六水合硝酸钴的质量比为1:1.2~1:3,氯铂酸钾的质量为0.01g;分散载体和硝酸钴,氯铂酸钾的溶剂为去离子水;反应时间是24h;搅拌速度为500rpm;离心分离的转速为8000rpm;洗涤的溶剂是去离子水和无水乙醇;洗涤的次数是三次;产物在真空干燥温度为60℃,干燥时间是12h。

[0014] 通过大量的实验发现,特别优选地,采用0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴,ZIF-8晶体粉末(0.65g),催化剂展示一个最佳的ORR性能和EOR性能,性能有最大幅度的提升。

[0015] 优选地,在所述步骤三中,煅烧的PtCo@ZIF-8为不同钴含量的PtCo@ZIF-8,煅烧过程中保持N<sub>2</sub>氛围,煅烧的温度为700~1000℃,煅烧时间为2h,升温速率为5℃/min。

[0016] 通过大量的实验发现,特别优选地,温度较低,材料中的Zn会大量存在并覆盖活性位点,温度过高会使得材料的结构发生破坏,活性位点大量流失,最佳的温度为800℃,得到的活性位点展示最佳的ORR性能和EOR性能。

[0017] 优选地,在所述步骤四中,盐酸浓度为2.0mol/L,酸性刻蚀时间为12h。

[0018] 本发明进一步提供了一种低铂负载的PtCo@N-GNS双功能催化剂,由上述的制备方法制备得到。在氮掺杂碳纳米片上高分散、高催化活性的PtCo合金和Co纳米颗粒。

[0019] 本发明进一步提供了催化剂在乙醇燃料电池催化反应中的应用,该催化剂用于乙醇燃料电池反应,在阳极发生乙醇氧化反应,阴极发生氧还原反应。本发明制备的PtCo@N-GNS与商业Pt/C相比具有很好的催化活性,稳定性,耐久性以及抗甲醇毒性。

[0020] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0021] 1、本发明利用来源丰富的氮源和锌盐,制备了具有丰富孔结构的氮掺杂多孔碳材料。该方法制备工艺简单,原料丰富可控,具有较高的规模化生产价值。

[0022] 2、本发明在高温煅烧过程中,催化剂载体中产生的氮掺杂碳本身具有还原性,无须外加还原剂,可原位还原Pt、Co金属离子。

[0023] 3、本发明制备的PtCo@N-GNS与商业Pt/C相比具有很好的催化活性,稳定性,耐久性以及抗CO或中间产物毒性。

## 附图说明

[0024] 图1为实施例一、实施例二、实施例三、实施例四的X-射线衍射图;

[0025] 图2为实施例三中PtCo@N-GNS-3的扫描电镜图;

[0026] 图3为实施例三中PtCo@N-GNS-3的透射电镜图;

[0027] 图4为实施例一、实施例二、实施例三、实施例四、对比例1所制得的催化剂以及商业化Pt/C的氧还原极化曲线图;

[0028] 图5为实施例一、实施例二、实施例三制得的催化剂以及商业化Pt/C的乙醇氧化循环伏安曲线图；

[0029] 图6为实施例五、实施例六、实施例七、实施例八所制得的催化剂的氧还原极化曲线图；

[0030] 图7为实施例五、实施例六、实施例七、实施例八所制得的催化剂的乙醇氧化循环伏安曲线图。

### 具体实施方式

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下通过实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0032] 本发明提供了一种低铂负载的PtCo@N-GNS双功能催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0033] 步骤一、合成沸石咪唑酯骨架材料ZIF-8，将六水合硝酸锌和2-甲基咪唑分散在甲醇中，金属盐和配体的摩尔比为1:4，反应时间为24h，搅拌速度为500rpm；离心分离的转速为8000rpm，洗涤的溶剂是甲醇，洗涤次数三次；得到的产物真空干燥的温度是60℃，干燥时间是12h。

[0034] 步骤二、将一定质量的钴盐和铂盐分散到溶液中，加入ZIF-8充分混合，搅拌反应的速度为500rpm，搅拌反应时间为24h；离心分离的转速为8000rpm，洗涤的溶剂是去离子水，洗涤次数三次；得到的产物真空干燥的温度是60℃，干燥时间是12h。

[0035] 步骤三、将合成得到的PtCo@ZIF-8置于管式炉中煅烧得到氮掺杂碳纳米材料负载的PtCo@N-GNS；制备PtCo@N-GNS材料时，前驱体为不同Co含量的PtCo@ZIF-8，煅烧过程中保持N<sub>2</sub>氛围，煅烧温度为700~1000℃，煅烧时间为2h，升温速率为5℃/min。

[0036] 步骤四、将步骤三得到的材料置于酸溶液中浸泡，即得到高性能催化剂PtCo@N-GNS。

[0037] 下面通过具体的实例对本发明作进一步说明。

[0038] 实施例一：

[0039] (1) ZIF-8的合成

[0040] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑，分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后，在500rpm转速下反应24h；8000rpm下离心分离，甲醇洗涤三次；产物在60℃真空干燥12h。

[0041] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0042] 将0.01g氯铂酸钾和0.75g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中，同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中，最后将两种溶液充分混合，搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次，60℃真空干燥12h。

[0043] (3) PtCo@N-GNS的合成

[0044] 称取适量上述产物置于管式炉中，氮气保护下，以升温速率为5℃/min升温至800℃并保持2h，得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h，移除未反应的金属，再用去离子水离心分离三次，置于60℃真空干燥箱干燥12h，得到最终样品，记为PtCo@N-GNS-

1。

[0045] 实施例二：

[0046] (1) ZIF-8的合成

[0047] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60℃真空干燥12h。

[0048] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0049] 将0.01g氯铂酸钾和1.0g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60℃真空干燥12h。

[0050] (3) PtCo@N-GNS的合成

[0051] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5℃/min升温至800℃并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用去离子水离心分离三次,置于60℃真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为PtCo@N-GNS-2。

[0052] 实施例三：

[0053] (1) ZIF-8的合成

[0054] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60℃真空干燥12h。

[0055] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0056] 将0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60℃真空干燥12h。

[0057] (3) PtCo@N-GNS的合成

[0058] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5℃/min升温至800℃并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用去离子水离心分离三次,置于60℃真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为PtCo@N-GNS-3。

[0059] 实施例四：

[0060] (1) ZIF-8的合成

[0061] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60℃真空干燥12h。

[0062] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0063] 将0.01g氯铂酸钾和2.0g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60℃真空干燥12h。

[0064] (3) PtCo@N-GNS的合成

[0065] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5°C/min升温至800°C并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用纯水离心分离三次,置于60°C真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为PtCo@N-GNS-4。

[0066] 其中,图1为实施例一、实施例二、实施例三、实施例四的X-射线衍射图;图2为实施例三中PtCo@N-GNS-3的扫描电镜图;图3为实施例三中PtCo@N-GNS-3的透射电镜图。

[0067] 实施例五:

[0068] (1) ZIF-8的合成

[0069] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60°C真空干燥12h。

[0070] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0071] 将0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60°C真空干燥12h。

[0072] (3) PtCo@N-GNS-700的合成

[0073] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5°C/min升温至700°C并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用纯水离心分离三次,置于60°C真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为PtCo@N-GNS-700。

[0074] 实施例六:

[0075] (1) ZIF-8的合成

[0076] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60°C真空干燥12h。

[0077] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0078] 将0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60°C真空干燥12h。

[0079] (3) PtCo@N-GNS-800的合成

[0080] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5°C/min升温至800°C并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用去离子水离心分离三次,置于60°C真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为PtCo@N-GNS-800。

[0081] 实施例七:

[0082] (1) ZIF-8的合成

[0083] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60°C真空干燥12h。

[0084] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0085] 将0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉

末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60℃真空干燥12h。

[0086] (3) PtCo@N-GNS-900的合成

[0087] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5℃/min升温至900℃并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用纯水离心分离三次,置于60℃真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为PtCo@N-GNS-900。

[0088] 实施例八:

[0089] (1) ZIF-8的合成

[0090] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60℃真空干燥12h。

[0091] (2) PtCo@ZIF-8的合成

[0092] 将0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60℃真空干燥12h。

[0093] (3) PtCo@N-GNS-1000的合成

[0094] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5℃/min升温至1000℃并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用纯水离心分离三次,置于60℃真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为PtCo@N-GNS-1000。

[0095] 对比例一:

[0096] (1) ZIF-8的合成

[0097] 将4.42g六水合硝酸锌和4.92g 2-甲基咪唑,分别溶解于25mL甲醇中形成澄清溶液。两种溶液均匀混合后,在500rpm转速下反应24h;8000rpm下离心分离,甲醇洗涤三次;产物在60℃真空干燥12h。

[0098] (2) Co@ZIF-8的合成

[0099] 将0.01g氯铂酸钾和1.5g六水合硝酸钴分散于50mL去离子水中,同时ZIF-8晶体粉末(0.65g)分散于另一50mL去离子水中,最后将两种溶液充分混合,搅拌24h。产品用去离子水洗涤三次,60℃真空干燥12h。

[0100] (3) Co@N-GNS的合成

[0101] 称取适量上述产物置于管式炉中,氮气保护下,以升温速率为5℃/min升温至800℃并保持2h,得到烧结产物。将烧结后的产物置于2M HCl中浸泡12h,移除未反应的金属,再用纯水离心分离三次,置于60℃真空干燥箱干燥12h,得到最终样品,记为Co@N-GNS。

[0102] 对各实施例和对比例制备的催化材料的性能进行测试。

[0103] 电化学测试使用的是三电极系统进行。工作电极是涂有催化剂的玻碳电极,其中催化剂为实施例1-8,商业化Pt/C,对比例1所制得的催化剂,对电极是铂片,参比电极是Ag/AgCl电极。测试ORR时,电解液为氧气饱和的0.1M HClO<sub>4</sub>水溶液。测试EOR时,电解液为0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和0.5M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH的混合溶液。电极上催化剂薄层制备步骤如下:取4mg催化剂加300μL乙醇和100μL Nafion溶液(0.5wt.%),超声分散30min,用10μL的移液枪取4μL分散均匀的悬



浮液滴到光洁的玻璃碳电极上,在红外干燥后即可测试,电化学性能测试结果如图4-7所示。

[0104] 从图4氧气饱和下在0.1M  $\text{HClO}_4$ 溶液中得到的不同Co含量催化剂的ORR曲线图可以看出:在包括商业Pt/C的六种催化剂中,当Co含量为1.5g时,催化剂PtCo@N-GNS-3展示了一个最佳的ORR性能,半波电位为0.93V,超越了商用的20%Pt/C催化剂(半波电位为0.85V)。

[0105] 从图5在0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和0.5M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的混合溶液中得到的不同Co含量催化剂的EOR的CV曲线图可以看出:在包括商业Pt/C的四种催化剂中,当Co含量为1.5g时,催化剂PtCo@N-GNS-3展示了一个最佳的EOR性能,质量活性达到 **$1.96 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$** ,远超越了商用的20%Pt/C催化剂(质量活性为 **$0.12 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$** )。

[0106] 另外,从图6氧气饱和下在0.1M  $\text{HClO}_4$ 溶液中得到的不同煅烧温度催化剂的ORR极化曲线和图7的EOR的CV结果显示,温度较低,材料中的Zn会大量存在并覆盖活性位点,温度过高会使得材料的结构发生破坏,活性位点大量流失,最佳的温度为800°C。

[0107] 以上所述仅为本发明的实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

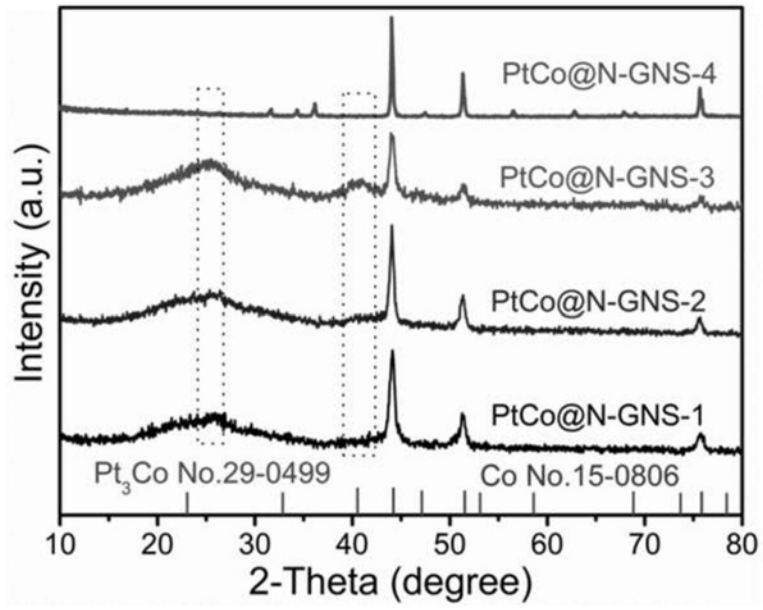


图1

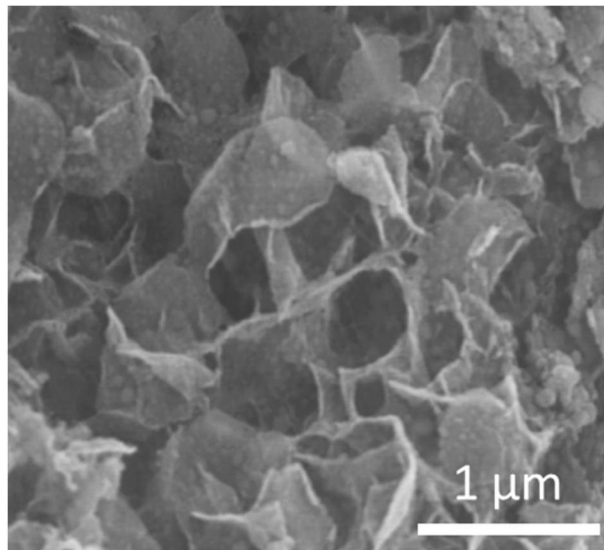


图2

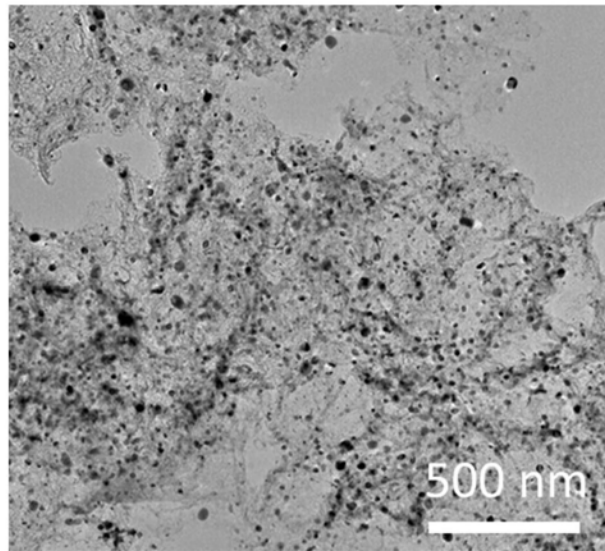


图3

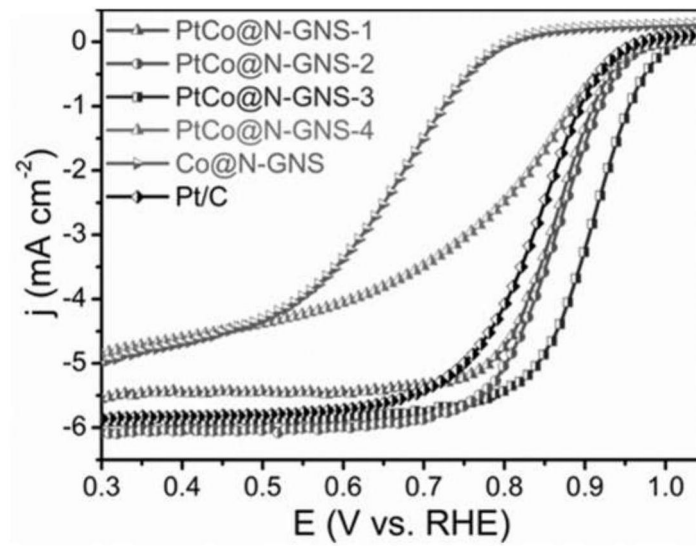


图4

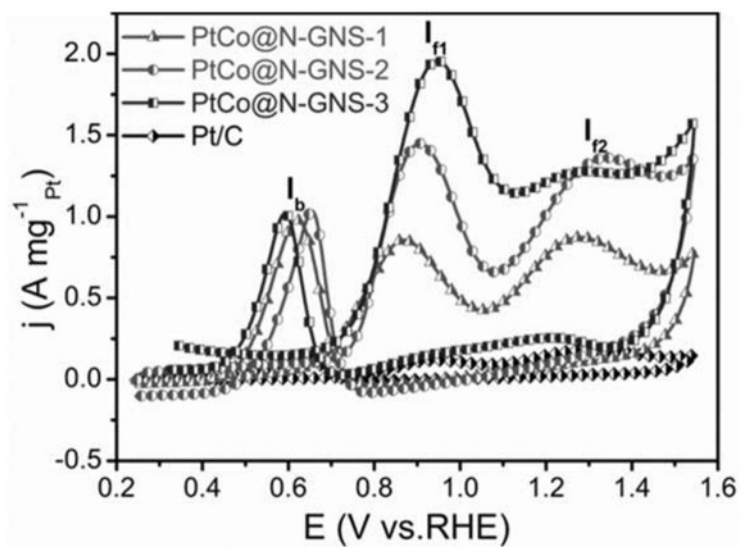


图5

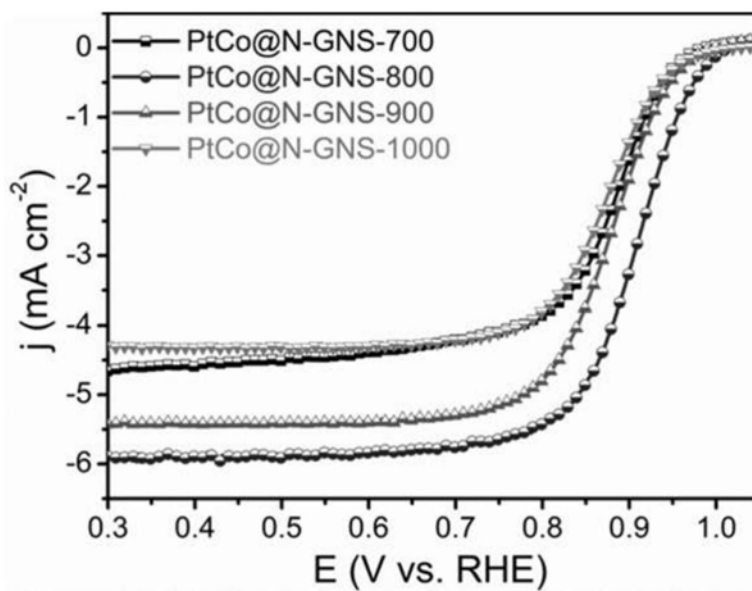


图6

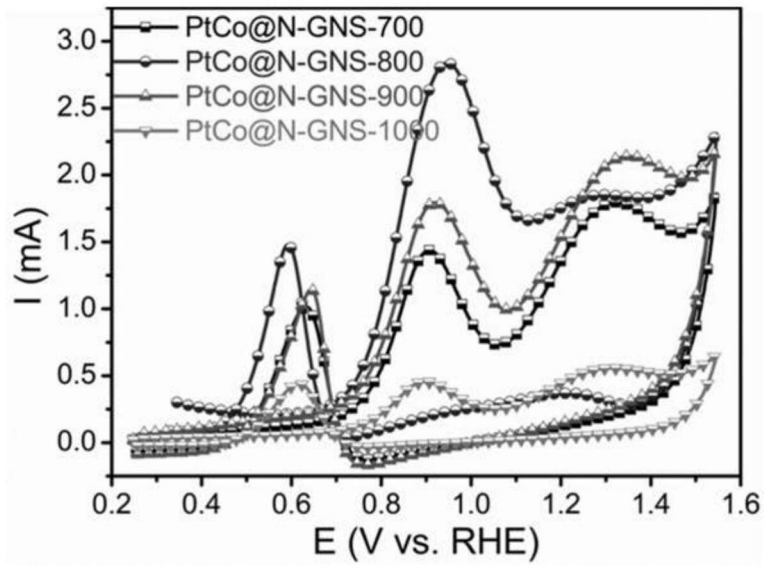


图7