



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114570384 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 08

(21) 申请号 202011398406.1

(22) 申请日 2020.12.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114570384 A

(43) 申请公布日 2022.06.03

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山
路457-41号

(72) 发明人 王素力 李焕巧 孙公权

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

专利代理师 马驰

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1990101 A, 2007.07.04

CN 110890558 A, 2020.03.17

CN 109860642 A, 2019.06.07

CN 105903479 A, 2016.08.31

CN 104174392 A, 2014.12.03

US 2005235776 A1, 2005.10.27

CN 1428882 A, 2003.07.09

CN 108899558 A, 2018.11.27

CN 110518257 A, 2019.11.29

CN 108470920 A, 2018.08.31

US 2010018346 A1, 2010.01.28

US 2007161501 A1, 2007.07.12

闫世友等. 热处理对多元醇法制备的PtRu/C电催化剂的影响.《催化学报》.2009,第30卷(第11期),第1109-1113页.

审查员 何晓英

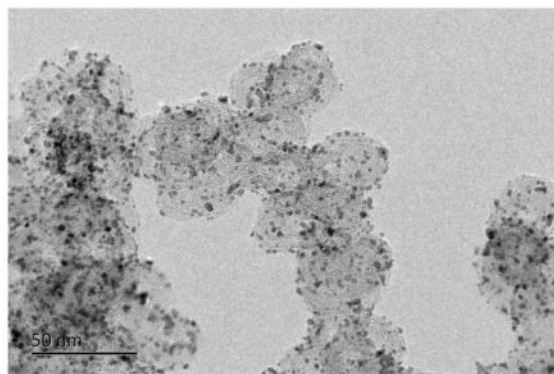
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种铂钴合金催化剂制备和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种铂钴合金催化剂的制备方法,属于新能源材料与应用技术领域。该制备方法首先将含有钴前体的C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇溶液滴加到导电碳载体的C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇溶液中,在适当的条件下得到CoO_x/C前体,然后继续加入Pt前体的C2-C6的二元醇或C3-C6的三元醇溶液,调整反应条件将Pt还原获得CoO_x@Pt/C中间体,经过滤、洗涤、烘干后,获得PtCoO_x/C催化剂中间体;最后在还原性气氛中升温活化获得PtCo/C合金。该方法制备的Pt/Co相对含量可调控,PtCo纳米颗粒平均粒径小,尺寸分布窄,均匀分散在碳载体表面,无明显团聚现象,催化反应活性高,可用于燃料电池、电化学传感器、金属空气电池等领域。



1. 一种铂钴合金催化剂的制备方法,具体步骤如下:

1) 将导电碳载体分散在C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇溶液中,调节溶液的pH=7.2-8;

2) 将钴前体溶解在C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇溶液中并滴加至步骤1)的碳分散液中,升温至80-120℃反应1-4小时,得到 CoO_x/C 前体;

3) 降至室温,继续加入Pt前体的C2-C6的二元醇或C3-C6的三元醇溶液,调节反应体系的pH=11-14,继续升温至110-150℃反应将Pt还原,获得 $\text{CoO}_x@\text{Pt}/\text{C}$ 中间体;

4) 经过滤、洗涤、烘干后,获得 PtCoO_x/C 催化剂中间体;

5) 在还原性气氛中升温活化获得PtCo/C合金;

金属颗粒的粒径分布为1.0-8.0 nm,平均粒径为2-5 nm;

所述C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、异戊二醇中的一种或二种以上的混合物。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述碳载体包括碳黑、碳纳米管、碳纤维,石墨烯、还原的氧化石墨烯、中孔碳中的一种或二种以上的混合物,载体的比表面积为200~2500 m^2/g ;碳载体在醇中的质量浓度为0.1-5 g/L;

所述Co前体为氯化钴、硝酸钴、醋酸钴、乙酰丙酮钴中的一种或二种以上的混合;

钴前体在醇中的质量浓度以Co计为0.2-0.45g/L;

所述铂金属前体为氯铂酸、氯铂酸钾、氯铂酸钠、乙酰丙酮铂、二氨基二硝基铂中的一种或二种以上;

铂前体在醇中的质量浓度以纯Pt计为0.5-4.5 g/L。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

以碳载体的醇溶液的量10 mL计,所述Co前体溶液滴加至碳载体醇溶液中的速度为0.1-1 mL/min;

搅拌速率为400-1000 rpm。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述还原性气氛中升温活化的温度区间为300-900℃,时长为1-6小时;

所述还原性气氛气体为 H_2 、CO中的一种或二种。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:

所述还原性气氛中升温活化的温度区间为500-800℃。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

碱为NaOH、KOH中的一种或二种。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

PtCo双金属与碳的质量比范围为2:8-9:1;Pt:Co原子比范围为1:3~3:1。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所制备PtCo合金催化剂晶格常数为3.70-3.9Å。

9. 一种权利要求1-8任一所述制备方法制备获得的催化剂。

10. 一种权利要求9所述的催化剂在燃料电池、电化学传感器或金属空气电池中的应用。

一种铂钴合金催化剂制备和应用

[0001] 技术领域：本发明属于新能源材料与应用技术领域，特别涉及到一种铂钴合金催化剂的制备方法。

背景技术：

[0002] 贵金属铂在燃料电池、石油化工等诸多化工行业中发挥着重要的作用。然而由于全球的铂储量有限、价格昂贵，限制了规模化应用。以质子交换膜燃料电池为例，电催化剂是质子交换膜燃料电池的核心材料之一，燃料电池性能与电催化剂的性能密切相关。贵金属Pt是目前质子交换膜燃料电池阴极ORR用催化剂首选的活性成分，但面临Pt用量大、运行寿命短、成本过高的现状，大规模应用受到限制。目前铂基电催化剂的工作重点多集中在提高改善催化剂活性、铂利用率、降低铂载量、提高催化剂稳定性等方面。有研究表明，通过引入助剂形成二元或多元的合金催化剂可大幅提高催化剂的催化活性和稳定性，降低Pt的用量，提高Pt的利用效率。如PtM过渡金属合金(M=Co、Ni和Fe)催化剂的ORR活性较单一Pt催化剂可提高1-2个数量级。

[0003] PtM多元合金催化剂中，由于大多数Pt前体盐的还原电势(0.7-0.9V)远远高于过渡金属前体盐的还原电势(M的还原电位一般在-0.2到0.4V之间)，导致PtM合金催化剂制备过程中，Pt和M的还原动力学行为差异较大，难以同步还原沉积，Pt和M组分易发生相分离，导致活性组分分布不均，影响贵金属Pt的催化活性和利用率。以PtCo合金催化剂为例，多数Co前体的还原电位在-0.25~-0.3V左右，通常液体还原剂如乙二醇、乙醇、甲酸等难以实现Pt和Co的同步共还原，获得PtCo合金结构。如何获得组成、结构可控的PtCo合金催化剂仍存在挑战。CN 111755707 A公开了一种PtCo/C催化剂的制备方法，通过预先将钴盐的水溶液和螯合剂柠檬酸钠溶液混合，经搅拌后形成均一、稳定的溶胶；然后再加入铂碳，经搅拌、超声分散后用氨水调节体系pH值至8-12使得Co沉积至Pt/C催化剂上；经溶剂挥发后，获得黑色凝胶，在高温惰性气氛中还原煅烧获得PtCo/C合金催化剂。该方法需要以预先制备好的Pt/C电催化剂为原料，反应步骤复杂，且催化剂中活性组分(Pt)受限于所采用Pt/C原料中Pt固有载量，催化剂组分调变困难；此外，反应过程中采用的螯合剂柠檬酸钠难以从催化剂中去除，影响后续电催化反应。CN 108899558 A公开一种PtCo/C电催化剂的一锅制备方法，通过将碳载体分散到去离子水中获得载体的悬浮液，然后在磁力搅拌下将Pt和Co的前驱体依次加入载体悬浮液中，搅拌均匀后，直接加入还原剂甲醛将Pt还原，然后将反应液冷却，过滤并用去离子水洗涤，过滤、干燥得的PtCo/C电催化剂前驱体，将PtCo/C前驱体经高温还原得到PtCo/C合金催化剂。CN106058275B基于液相还原均匀沉积和热处理途径制备PtCo纳米电催化剂的方法，通过碱性条件下借助十二烷基磺酸钠、柠檬酸三钠和谷氨酸钠改善碳载体在乙二醇中的分散，利用碱液将Pt和Co的前体沉积至碳载体上获得中间体，再通过滴加硼氢化钠溶液还原沉积，经洗涤分离纯化，最后在气体保护下进行热处理后得到PtCo合金催化剂。CN110600752A公开了一种借助H₂气相热还原制备碳载Pt合金催化剂的方法，通过利用沉淀剂或螯合剂分别将Pt前驱体和非贵金属前体固定在碳载体表面，然后将碳载的混合前驱体在H₂气氛下热解还原，得到Pt合金催化剂。

[0004] 综述,上述PtCo合金催化剂的制备方法中,为获得PtCo/C或其它多组元PtM/C合金催化剂,多采用碱性水溶液实现Pt、M共沉积或先沉积Pt得到Pt/C、后续再沉积M的方式,获得包含有Pt、M组分的催化剂中间体,然后再采用强还原剂如 NaBH_4 或氢气进行还原,获得PtM合金结构。以水为反应溶剂,惰性的碳载体在水中分散性较差,易发生堆叠团聚,不利于后续金属纳米颗粒的高分散沉积,导致Pt纳米颗粒团聚严重,利用率低;此外,Pt、M共沉积或先制备Pt/C、后续沉积Co的方法容易导致大量的M还原沉积在Pt的外表面上覆盖Pt活性位,从而影响贵金属Pt的活性和利用效率。

[0005] 针对上述问题,本发明提出以有机小分子醇为反应溶剂,保证导电碳载体材料在反应溶剂中良好的分散性,避免碳载体的堆叠团聚现象,以利于后续Pt和Co物种在碳载体表面的均匀沉积;利用 $\text{Co}(\text{OH})_x$ 溶度积小,易沉积的特点,通过碳载体表面弱碱性调控($\text{pH}=7.2-8$),首先实现 $\text{Co}(\text{OH})_x$ 物种在碳载体表面的高效沉积;升温反应老化一段时间后得到 CoO_x/C 前体,降至室温,继续加入Pt的前体,利用 CoO_x 颗粒表面的碱性使Pt原位沉积在 CoO_x 外表面,继续升温反应将Pt还原,并将 CoO_x 限域在Pt的内核区,获得 $\text{CoO}_x@/\text{Pt}/\text{C}$ 中间体,经过滤、洗涤、烘干后,获得组分均匀混合、载体表面均匀分散的 PtCoO_x/C 催化剂中间体;进一步在还原性气氛中还原获得PtCo/C合金催化剂。基于 PtCoO_x/C 催化剂中间体的反应途径制备的PtCo/C催化剂中,Pt外表面不会被Co或其它Co物种过度覆盖,Pt外表面可优先暴露,用于后续催化反应;此外,该方法制备的Pt/Co相对含量可调控,PtCo纳米颗粒的粒径小,尺寸分布窄(1-8nm),平均粒径约为2-5纳米,尺寸分布窄,均匀分散在碳载体表面,无明显团聚现象,催化活性高。

发明内容:

[0006] 本发明的目的在于提供一种铂钴合金催化剂的制备方法及应用。本发明以C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇为反应溶剂,保证导电碳载体材料在反应溶剂中良好的分散性,避免碳颗粒的堆叠团聚现象,以利于后续Co和Pt在碳载体表面的均匀沉积;利用 $\text{Co}(\text{OH})_x$ 溶度积小,易沉积的特点,通过碳载体表面弱碱性调控($\text{pH}=7.2-8$),首先实现 $\text{Co}(\text{OH})_x$ 物种在碳载体表面的高效沉积;升温反应老化一段时间后得到 CoO_x/C 前体,降至室温,继续加入Pt的前体,利用 CoO_x 颗粒表面的碱性使Pt原位沉积在 CoO_x 颗粒的外表面,调节反应体系的 pH 至强碱性($\text{pH}=11-14$),继续升温反应将Pt还原,将 CoO_x 限域在Pt的内核区,获得 $\text{CoO}_x@/\text{Pt}/\text{C}$ 中间体,经过滤、洗涤、烘干后,获得组分均匀混合、载体表面均匀分散的 PtCoO_x/C 催化剂中间体;进一步在还原性气氛中还原获得PtCo/C合金催化剂。基于 PtCoO_x/C 催化剂中间体的反应途径制备的PtCo/C催化剂中,Pt外表面不会被Co或其它Co物种过度覆盖,Pt外表面可优先暴露,用于后续催化反应;此外,该方法制备的Pt/Co相对含量可调控,PtCo纳米颗粒平均粒径小,约为2-5纳米,尺寸分布窄(1-8nm),均匀分散在碳载体表面,无明显团聚现象,催化反应活性高。

[0007] 本发明提供了一种铂钴合金催化剂的制备方法,具体步骤如下:

[0008] 1) 将导电碳载体分散在C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇溶液中,调节溶液的 $\text{pH}=7.2-8$;

[0009] 2) 将钴前体溶解在C2-C6的二元醇和/或C3-C6的三元醇溶液中并滴加至步骤1)的碳分散液中,升温至80-120℃反应1-4小时,得到 CoO_x/C 前体;

[0010] 3) 降至室温,继续加入Pt前体的C2-C6的二元醇或C3-C6的三元醇溶液,调节反应体系的pH至强碱性(pH=11-14),继续升温至110-150°C反应将Pt还原,获得CoO_x@Pt/C中间体;

[0011] 4) 经过滤、洗涤、烘干后,获得PtCoO_x/C催化剂中间体;

[0012] 5) 在还原性气氛中还原获得PtCo/C合金。

[0013] 本发明提供的所述一种铂钴合金催化剂的制备方法中,所述醇包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、异戊二醇中的一种或二种以上的混合物。

[0014] 本发明提供的所述一种铂钴合金催化剂的制备方法中,所述碳载体包括碳黑、碳纳米管、碳纤维,石墨烯、还原的氧化石墨烯、中孔碳中的一种或二种以上的混合物,载体的比表面积为200~2500m²/g;碳载体在醇中的质量浓度为0.1-5g/L;

[0015] 所述Co前体为氯化钴、硝酸钴、醋酸钴、乙酰丙酮钴中的一种或二种以上的混合;

[0016] 以碳载体的醇溶液的量10mL计,所述Co前体溶液滴加至碳载体醇溶液中的速度为0.1-1mL/min;

[0017] 搅拌速率400-1000rpm;

[0018] 钴前体在醇中的质量浓度(以Co计)为0.2-0.45g/L;

[0019] 所述铂金属前体为氯铂酸、氯铂酸钾、氯铂酸钠、乙酰丙酮铂、二氨基二硝基铂中的一种或二种以上;

[0020] 铂前体在醇中的质量浓度(以纯Pt计)为0.5-4.5g/L。

[0021] 本发明提供的所述一种铂钴合金催化剂的制备方法中,所述还原性气氛中升温活化的温度区间为300-900°C,优选为500-800°C,时长为1-6小时。

[0022] 所述还原性气氛气体为H₂、CO中的一种或二种。

[0023] 本发明提供的所述一种铂钴合金催化剂的制备方法中,碱为NaOH、KOH中的一种或二种以上。

[0024] 本发明提供的所述一种铂钴合金催化剂的制备方法中,所制备PtCo双金属与碳的质量比范围为2:8-9:1;Pt:Co原子比范围为1:3~3:1;金属颗粒的粒径分布1.0-8.0nm,平均粒径约为2-5纳米。

[0025] 本发明提供的所述一种铂钴合金催化剂的制备方法中,所制备PtCo合金催化剂晶格常数为3.70-3.90Å。

[0026] 与现有PtCo/C合金催化剂的制备方法相比,本发明具有以下优点:

[0027] a) 本发明基于有机小分子醇制备的PtCo/C合金催化剂的步骤简单,操作方便、环境友好、耗时短;

[0028] b) 碱性环境中,碳载体表面易吸附负电荷,在小分子醇溶剂中保持高度分散状态,避免堆叠和团聚;其次碳载体表面进行碱性修饰后有利于后续Co前体的均匀沉积,避免催化剂颗粒团聚;

[0029] c) 基于PtCoO_x/C催化剂中间体的反应途径制备的PtCo/C催化剂中,Pt外表面不会被Co或其它Co物种过度覆盖,Pt外表面可优先暴露,利于后续催化反应;

[0030] d) 该方法制备的Pt/Co相对含量可调控,PtCo纳米颗粒的粒径小,平均约为2-5纳米(取决于PtCo在碳载体上的质量分数),尺寸分布窄,均匀分散在碳载体表面,无明显团聚现象,催化反应活性高,有较好的催化活性,可用于燃料电池、电化学传感器、金属空气电池

等领域。

附图说明：

[0031] 图1是本发明实施例1所得PtCo/XC-72R(40wt%)的透射电镜(TEM)照片。

[0032] 图2是本发明实施例1所得PtCo/XC-72R的XRD谱图。

[0033] 图3是本发明实施例1所得PtCo/XC-72R在氮气和氧气饱和的0.1MHC10₄溶液中的CV和氧还原(ORR)的电化学极化曲线。

[0034] 图4是本发明实施例2所得不同组成的PtCo/EC300J-50wt%的XRD谱图。

[0035] 图5是本发明实施例3所得PtCo/EC300J-60wt%的TEM图。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体的实施例对本发明作进一步的说明,以更好的理解本发明。

[0037] 对比例1:

[0038] 将60毫克Vulcan XC-72R碳粉分散在60毫升乙二醇中,将10毫升包含有30毫克Co(以纯Co计)的CoCl₂·6H₂O和10ml包含有30mgPt的氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)的乙二醇溶液混合后,滴加至碳的乙二醇溶液中,利用KOH的乙二醇溶液调节反应体系的pH=13,搅拌条件下升温至110度继续反应4小时,降至室温,反应完成后,降至室温,利用2升的热去离子水多次抽滤、洗涤,得到PtCoO_x/XC粉末;将PtCoO_x/XC粉末在5vol%H₂-95vol%Ar气氛中800°C恒温1个小时,得到PtCo/XC催化剂,其中Pt和Co原子比为1:1,PtCo在XC-72R碳上的总金属质量载量为40wt%。XRD显示所合成的PtCo/XC催化剂晶格常数约为3.920埃,表明该催化剂中Co含量较低,PtCo合金化程度低。TEM显示该催化剂的粒径范围约为3-20nm,平均粒径约为9nm。

[0039] 实施例1:

[0040] 将60毫克Vulcan XC-72R碳粉分散在30毫升乙二醇中,超声分散均匀后利用NaOH调节溶液的pH至7.5,将100毫升包含有40毫克Co(以纯Co计)的CoCl₂·6H₂O的乙二醇溶液中滴加至碱性的碳分散液中,以碳载体的醇溶液的量10mL计,Co前体的滴加速度为每分钟1毫升,搅拌条件下(搅拌速度为800rpm)升温至110度继续反应4小时,降至室温,将包含有30mgPt的氯铂酸的乙二醇溶液(30毫升)加入上述反应体系中,用NaOH调节反应体系的pH=12,升温至130度,将Pt还原,反应完成后,降至室温,利用2升的热去离子水多次抽滤、洗涤;将滤饼放入真空烘箱中60°C干燥10小时,得到CoO_x@Pt/C中间体粉末;将CoO_x@Pt/C中间体在5vol%H₂-95vol%Ar气氛中800°C恒温5个小时获得PtCo合金结构,得到PtCo/XC合金催化剂,其中Pt和Co原子比为1:1,PtCo在XC-72R碳上的总金属质量载量为40wt%;图1和图2分别为所制备的PtCo/C催化剂的TEM照片和XRD谱图。由图1可以看出,2-4纳米的PtCo金属纳米颗粒均匀分散在XC-72R碳载体表面,没有明显的颗粒聚集和散落现象;基于XRD谱图中Pt(111)的衍射峰的位置和宽度可知所制备PtCo/C催化剂的晶格常数为3.850埃,晶粒尺寸约为4.0纳米。

[0041] 将所得到的催化剂采用旋转圆盘电极进行电化学活性评价,具体步骤如下:准确称量5mg左右所制的PtCo/XC催化剂,与20微升Nafion(5wt%)溶液与5毫升乙醇混合,超声得到均匀分散的催化剂浆液,然后移取10微升催化剂浆液涂覆在面积为0.19625平方厘米

的GC旋转圆盘电极上,烘干即得到工作电极。催化剂电化学活性面积的测试方法为在通有高纯氮气的0.1M的高氯酸水溶液中记录催化剂的循环伏安(CV)曲线,具体做法为以50mV/s的扫速从0伏扫描到1.2伏。通过获得CV曲线上氢吸附-脱附峰区(0-0.4V)的积分面积可以计算出Pd/C催化剂电化学活性面积(ECSA),该值与PtCo纳米颗粒的粒径及催化剂颗粒内Pt、Co微区分布有关,催化剂的粒径小,催化剂颗粒外表面暴露的Pt越多,其ECSA就越大。氧还原活性的测试方法为在通氧气饱和的0.1M高氯酸水溶液中以10mV/s的扫速从0伏扫描到1V得到氧还原曲线。图3为所得PtCo/C催化剂在氮气和氧气饱和的0.1M高氯酸溶液中的CV和氧还原极化曲线。由此曲线计算所得该催化剂的ECSA达 $60\text{m}^2/\text{g}$,0.9V电势下对应的ORR反应的Pt质量活性为 $350\text{mA}/\text{mg}$,分别约为商品Pt/C-JM(40%)的1.2倍和2倍。

[0042] 实施例2:

[0043] 将50毫克EC-300J碳粉分散在25毫升乙二醇中,超声分散均匀后利用NaOH调节溶液的pH至8,分别将50毫升包含有20毫克、15毫克、及10毫克Co(以纯Co计)的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙二醇溶液中滴加至碱性的碳分散液中,以碳载体的醇溶液的量10mL计,Co前体的滴加速度为每分钟0.5毫升,搅拌条件下升温至90度继续反应4小时,降至室温,将包含有45mg Pt的氯铂酸的乙二醇溶液(10毫升)加入上述反应体系中,用NaOH调节反应体系的pH=14,升温至120度,将Pt还原,反应完成后,降至室温,利用2升的热去离子水多次抽滤、洗涤;将滤饼放入真空烘箱中 60°C 干燥8小时,得到 $\text{CoO}_x@Pt/C$ 中间体粉末;将 $\text{CoO}_x@Pt/C$ 中间体在10vol% H_2 -90vol%Ar气氛中 500°C 恒温2个小时获得PtCo合金结构,得到PtCo/EC-300J合金催化剂,其中Pt和Co原子比依次为3:1、2:1和1:2,PtCo在XC-72R碳上的总金属质量载量为60wt%;图4为所制备的三种Pt:Co比例的PtCo/EC-300J催化剂的XRD谱图。由图4可以看出,随着PtCo/C合金催化剂中Co含量逐渐增加,Pt晶格发生明显收缩,相应衍射峰的位置依次明显右移,表明该方法可有效调变PtCo/EC-300J催化剂中Pt和Co的相对含量,从而获得不同的催化活性。基于XRD谱图计算上述三种组成的PtCo/EC-300J的晶粒尺寸依次为3.0纳米、3.1纳米和2.0纳米。

[0044] 实施例3:

[0045] 将40毫克EC-600J碳粉分散在10毫升丙三醇中,超声分散均匀后利用NaOH调节溶液的pH至7.3,分别将80毫升包含有30毫克Co(以纯Co计)的醋酸Co的丙三醇溶液中滴加至碱性的碳分散液中,以碳载体的醇溶液的量10mL计,Co前体的滴加速度为每分钟1毫升,搅拌条件下((搅拌速度为1000rpm))升温至110度继续反应3小时,降至室温,将包含有48mg Pt的氯铂酸的丙三醇溶液(20毫升)加入上述反应体系中,用NaOH调节反应体系的pH=13,升温至140度,将Pt还原,反应完成后,降至室温,利用4升的热去离子水多次抽滤、洗涤;将滤饼放入真空烘箱中 60°C 干燥8小时,得到 $\text{CoO}_x@Pt/C$ 中间体粉末;将 $\text{CoO}_x@Pt/C$ 中间体在10vol% H_2 -90vol%Ar气氛中 700°C 恒温6个小时获得PtCo合金结构,得到PtCo/EC-600J(60wt%)合金催化剂。图5为该样品的TEM图片,由该图可以看出,2-4纳米的PtCo金属纳米颗粒均匀分散在碳载体表面,没有明显的颗粒聚集和散落现象。

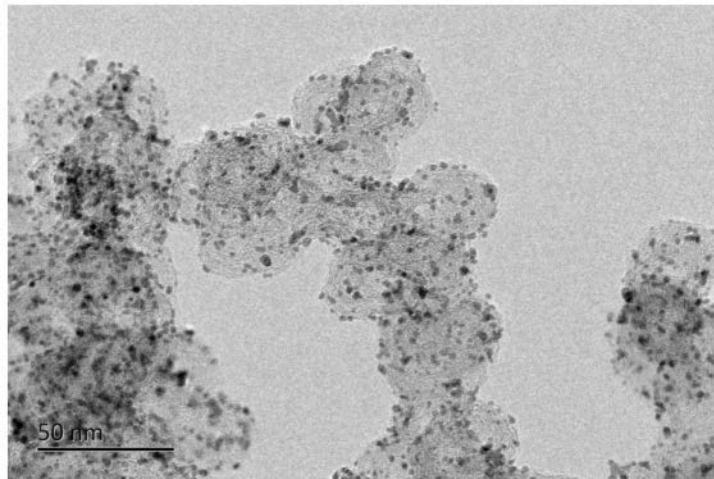
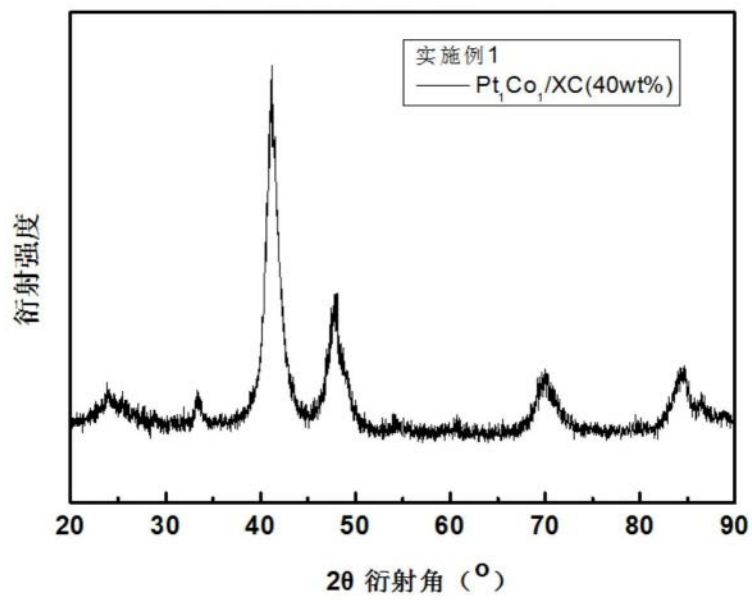


图1



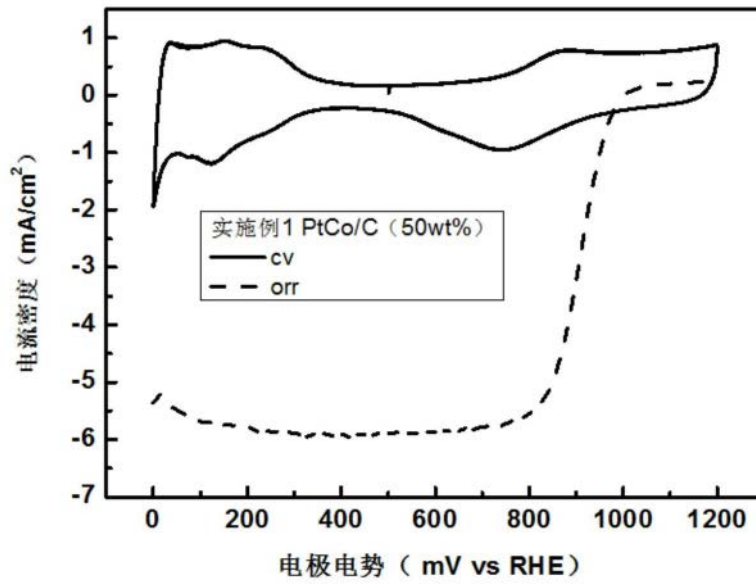


图3

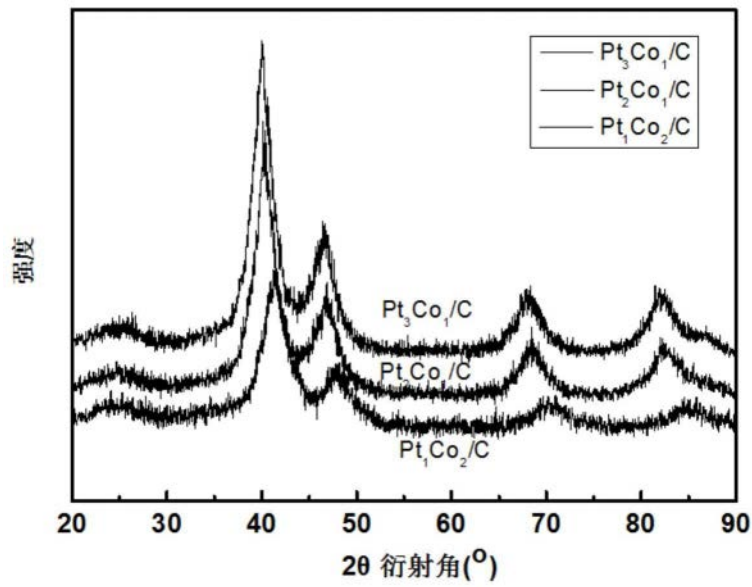


图4

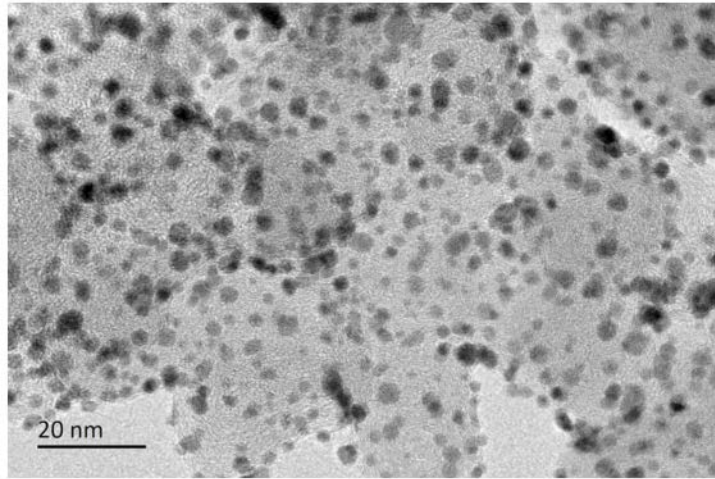


图5