



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935870 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710214033.X

(22)申请日 2017.04.01

(71)申请人 青岛大学

地址 266061 山东省青岛市崂山区香港东路7号

(72)发明人 王宗花 于婧 张立学

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 董洁

(51)Int.Cl.

H01M 4/90(2006.01)

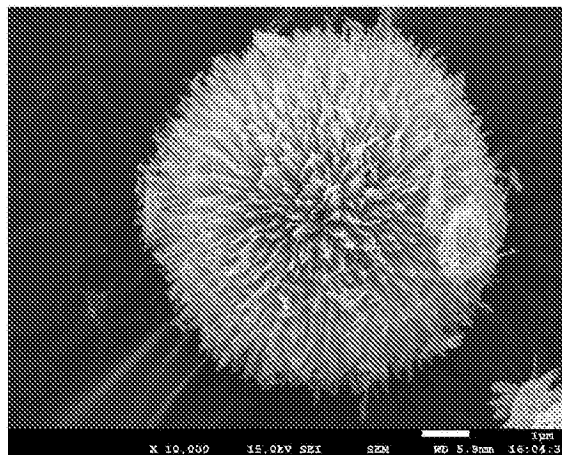
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种基于油包水反相微乳法制备镍钴氧化物催化剂的制备及应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于油包水反相微乳法制备镍钴氧化物催化剂的制备及应用,包括NiCo₂O₄前驱体的配制:配制A溶液,所述A溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)、助表面活性剂、镍盐和钴盐,滴加水将A溶液搅拌至透明;配制B溶液,所述B溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)和助表面活性剂,加入氨水调节B溶液至设定pH,将B溶液搅拌至透明;将A溶液和B溶液搅拌混合均匀,加入氨水控制pH不变形成反相微乳液,再进行加热,冷却后分离、干燥得到NiCo₂O₄前驱体;(2)NiCo₂O₄材料的制备:将NiCo₂O₄前驱体进行焙烧,得到海胆状NiCo₂O₄材料。



1. 一种基于油包水反相微乳法制备 NiCo_2O_4 材料的方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) NiCo_2O_4 前驱体的配制:

配制A溶液,所述A溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)、助表面活性剂、镍盐和钴盐;在搅拌条件下滴加水直至A溶液澄清透明;

配制B溶液,所述B溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)和助表面活性剂,加入氨水调节B溶液至设定pH;将B溶液搅拌至透明;

将A溶液和B溶液搅拌混合均匀,加入氨水控制pH不变形成反相微乳液,再进行加热,冷却后分离、干燥得到 NiCo_2O_4 前驱体;

(2) NiCo_2O_4 材料的制备:将 NiCo_2O_4 前驱体进行焙烧,得到海胆状 NiCo_2O_4 材料。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征是,步骤(1)中,所述油相为环己烷、正己烷、正辛烷或其他烷烃类。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征是,步骤(1)中,所述助表面活性剂为正丁醇、正己醇、正戊醇或其他醇类。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征是,步骤(1)中,所述镍盐包括卤化镍、硫酸镍、硝酸镍或其他镍盐;所述钴盐包括卤化钴、硫酸钴、硝酸钴或其他钴盐。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征是,步骤(1)中,所述pH范围为9~10。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征是,步骤(1)中,所述加热温度为60~120℃,时间为3~24h;所述干燥为真空冷冻干燥,干燥时间为4~15h。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征是,步骤(1)中,A溶液中,油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)、助表面活性剂、镍盐和钴盐总量的添加比例为:(2~30)mL:(200μL~5mL):(0.5~30)mL:(0.2~6)mmol,其中镍盐与钴盐的摩尔比为1:2;

B溶液中,油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)、助表面活性剂、氨水的添加比例为:(2~30)mL:(200μL~5mL):(0.5~30)mL:(1~10)mL。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征是,步骤(2)中,所述焙烧是在空气条件下,温度是200~700℃,时间是1~5h,焙烧升温速率为1~20℃/min。

9. 采用权利要求1~8中任一项所述的方法制备得到的具有海胆状纳米结构的 NiCo_2O_4 材料,其特征是:该 NiCo_2O_4 材料具有球体以及沿所述球体中心呈放射状分布的纳米棒,每个纳米棒的一端与球体相连,呈现海胆状,其中,所述球体的直径为300~1000nm,纳米棒的长度为200~800nm,纳米棒的直径为10~40nm。

10. 权利要求9所述的海胆状纳米结构的 NiCo_2O_4 材料在制备氧还原反应催化剂的用途。

一种基于油包水反相微乳法制备镍钴氧化物催化剂的制备及应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料、能源技术领域,具体涉及一种基于油包水反相微乳法制备镍钴氧化物催化剂的制备及应用。

背景技术

[0002] 燃料电池由于副产物少,被广泛应用于生产和生活中。但是动力学缓慢的阴极氧还原反应限制燃料电池的高效应用。氧还原的反应可以通过两个过程进行能量交换:(1)两电子传输,中间产物是过氧化氢;(2)四电子传输,无中间产物,最终产物为水。第二种途径能量转化更高,反应更高效,是人们想要达到的。铂催化剂性能优异,但价格昂贵限制了其在催化上的大量应用。所以开发高活性的非贵金属催化剂材料是现在人们研究的重点。

[0003] 尖晶石类氧化物是一种具有独特物理性质和化学性质的新型无机金属材料,A为二价阳离子,如 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等;B为三价阳离子,如 Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} 等。结构中 O^{2-} 离子作立方紧密堆积,其中A离子填充在四面体空隙中,B离子在八面体空隙中,即 A^{2+} 离子为4配位,而 B^{3+} 为6配位。A与B元素比例为1:2。由于尖晶石氧化物具有独特的晶体结构,可被利用在固体燃料电池、固体电解质、传感器、高温加热材料等诸多领域,成为化学、物理和材料等领域的研究热点。

[0004] 尖晶石结构的 $NiCo_2O_4$ 由于具有丰富的氧气吸附活性位点,因此具有较为优良的电化学活性。通过不同的制备方法可以得到纳米管、纳米片、纳米棒、花状和海胆状等不同形貌的 $NiCo_2O_4$ 材料,从而产生电催化性能的差别。而其中具有海胆状结构的 $NiCo_2O_4$ 由于其的特殊形貌,则有着较大的比表面积,更有利于电子的传导,氧气吸附及扩散,作为氧还原反应(ORR)催化剂更吸引人关注。目前大部分制备 $NiCo_2O_4$ 材料的方法是采用共沉淀法,但共沉淀法大多数情况会造成沉淀剂的多余浪费,并且产率较低,颗粒大小不均匀或者发生团聚进而会影响催化性能。

[0005] 因此,现有技术中对于海胆状 $NiCo_2O_4$ 纳米级材料生产效率较低的问题,尚缺乏有效的技术方案。

发明内容

[0006] 为了克服上述不足,本发明的第一个目的是提供一种采用油包水反相微乳制备可催化氧还原的海胆状镍钴尖晶石氧化物的制备方法,通过该制备方法得到的海胆状 $NiCo_2O_4$ 材料的产率较高。

[0007] 本发明采用的技术方案如下所述:

[0008] 一种基于油包水反相微乳法制备海胆状 $NiCo_2O_4$ 材料的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) $NiCo_2O_4$ 前驱体的配制:

[0010] 配制A溶液,所述A溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)、助表面活性剂、镍盐和钴盐;在搅拌条件下滴加水直至A溶液澄清透明;

[0011] 配制B溶液,所述B溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)和助表面活性剂,加入氨水调节B溶液至设定pH;将B溶液搅拌至透明;

[0012] 将A溶液和B溶液搅拌混合均匀,加入氨水控制pH不变形成反相微乳液,再进行加热,冷却后分离、干燥得到 NiCo_2O_4 前驱体;

[0013] (2) NiCo_2O_4 材料的制备:将 NiCo_2O_4 前驱体进行焙烧,得到海胆状 NiCo_2O_4 材料。

[0014] 步骤(1)中,所述油相为环己烷、正己烷、正辛烷或其他烷烃类。

[0015] 所述双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)为表面活性剂,浓度为 $2\text{mM/L} \sim 10\text{mM/L}$ 。

[0016] 所述助表面活性剂为正丁醇、正己醇、正戊醇或其他醇类。

[0017] 所述镍盐包括卤化镍(例如氯化镍)、硫酸镍、硝酸镍或其他镍盐。

[0018] 所述钴盐包括卤化钴(例如氯化钴)、硫酸钴、硝酸钴或其他钴盐。

[0019] 所述pH范围为 $9 \sim 10$ 。

[0020] 所述加热温度为 $60 \sim 120^\circ\text{C}$,时间为 $3 \sim 24\text{h}$ 。

[0021] 所述干燥为真空冷冻干燥,干燥时间为 $4 \sim 15\text{h}$ 。

[0022] 步骤(2)中,所述焙烧是在空气条件下,温度是 $200 \sim 700^\circ\text{C}$,时间是 $1 \sim 5\text{h}$,焙烧升温速率为 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0023] 本发明的第二个目的是提供一种采用上述方法制备得到的具有海胆状纳米结构的 NiCo_2O_4 材料。

[0024] 本发明的第三个目的是提供一种上述海胆状纳米结构的 NiCo_2O_4 材料在制备氧还原反应催化剂的用途。

[0025] 与现有技术相比,本发明的技术方案具有如下有益效果:

[0026] 1.与现有技术相比,本发明方法简单,快速、成本低,可控制温度或焙烧时间等。

[0027] 2.原料便宜易得,采用反相微乳法加热合成再焙烧合成的催化剂展现出良好的ORR催化活性和反应稳定性能。同时对环境无污染,具有重要的经济价值和社会意义。

[0028] 3.本发明制备方法简单、催化效率高、实用性强,易于推广。

[0029] 4.相比共沉淀法制备的 NiCo_2O_4 ,颗粒尺寸更均匀;并且采用等量盐所做材料 NiCo_2O_4 ,该方法制备的 NiCo_2O_4 产率较高,为共沉淀法的 $2 \sim 3$ 倍,且做氧还原测试的起始电位稍大,且极限电流稍大,并且可以较早的到达极限电流平台。

附图说明

[0030] 图1为实施例1所得的材料 NiCo_2O_4 的X射线衍射(XRD)图像。

[0031] 图2和图3为实施例1所得的材料 NiCo_2O_4 的扫描透射电镜(SEM)图像。

[0032] 图4为实施例1所得的材料 NiCo_2O_4 与Super P混合物在充氧的 0.1mol/L KOH 溶液下以旋转盘电极为基底的不同转速下线性扫描曲线。

具体实施方式

[0033] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

[0034] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根

据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作和/或它们的组合。

[0035] 术语解释:

[0036] 氧还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 几乎是所有燃料电池、金属-空气电池的首选阴极反应,也是许多金属腐蚀过程中的主要反应。

[0037] 正如背景技术所介绍的,采用现有技术的制备方法得到的海胆状 NiCo_2O_4 材料具有产率低等技术问题,为解决如上的技术问题,本发明提出了一种基于油包水反相微乳法制备海胆状 NiCo_2O_4 材料的方法。

[0038] 反相微乳法通常是利用两种互不相溶的溶剂如油类,在表面活性剂、助表面活性剂的作用下在宏观上形成均一但微观上不均匀的、各向同性的、透明的、具有纳米尺度应微区的液-液均相热力学稳定体系。其中反应物水溶液为分散相,表面活性剂为乳化剂,不溶于水的非极性物质为分散介质,形成水包油 (O/W) 或油包水型 (W/O) 的微乳液。而且通过调节微乳化的表面活性剂、反应物浓度以及微乳液的组成来控制目标产物的成核、生长,以获得各种尺寸的单分散的纳米颗粒。

[0039] 具体技术方案如下:

[0040] 一种基于油包水反相微乳法制备海胆状 NiCo_2O_4 材料的方法,包括以下步骤:

[0041] 第一步骤: NiCo_2O_4 前驱体的配制:

[0042] 配制A溶液,所述A溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB)、助表面活性剂、镍盐和钴盐;在搅拌条件下滴加水直至A溶液澄清透明;

[0043] 配制B溶液,所述B溶液包括油相、双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB) 和助表面活性剂,加入氨水调节B溶液至设定pH;将B溶液搅拌至透明;

[0044] 将A溶液和B溶液搅拌混合均匀,加入氨水控制pH不变形成反相微乳液,再进行加热,冷却后分离、干燥得到 NiCo_2O_4 前驱体;

[0045] 在第一步骤中,为了能够制备得到理想形貌的海胆状 NiCo_2O_4 纳米材料,选择合适的表面活性剂非常重要,本发明根据两个方面选取表面活性剂,一方面,在配制微乳液时,为了形成理想效果的油包水反相微乳液,所选择的表面活性剂的亲水亲油平衡值 (HLB) 应该为3~18,否则无法形成理想效果的微乳液;另一方面,以该表面活性剂起控制形貌作用生成海胆状纳米结构的材料。基于以上两个方面,本发明采用DDAB作为表面活性剂,用来制备得到海胆状纳米结构的 NiCo_2O_4 材料。

[0046] 另外,助表面活性剂和油相也起着十分重要的作用。在本发明的一些优选的技术方案中,所述助表面活性剂为正丁醇、正己醇、正戊醇,所述油相为环己烷、正己烷、正辛烷。在本发明最优选的技术方案中,所述助表面活性剂为正丁醇,所述油相为环己烷或正己烷。

[0047] 在本发明的一些优选的技术方案中,所述镍盐包括卤化镍 (例如氯化镍)、硫酸镍、硝酸镍或其他镍盐;所述钴盐包括卤化钴 (例如氯化钴)、硫酸钴、硝酸钴或其他钴盐。

[0048] 在本发明的一些优选的技术方案中,本发明的微乳液体系中的各个原料用量如下:

[0049] A溶液中,油相、双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB)、助表面活性剂、镍盐和钴盐总量的添加比例为:(2~30) mL:(200 μ L~5mL):(0.5~30) mL:(0.2~6) mmol,其中镍盐与钴盐的

摩尔比为1:2。

[0050] B溶液中,油相、双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)、助表面活性剂、氨水的添加比例为:(2~30)mL:(200 μ L~5mL):(0.5~30)mL:(0.1~10)mL。

[0051] 其中,双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)的浓度为2mmol/L~10mmol/L。

[0052] 只有选择合适的表面活性剂、助表面活性剂、油相和水溶液及其各个原料的配比量,才能制备出理想的反相微乳液,进而制备得到理想形貌和理想性能的纳米材料,同时使得纳米材料的产率较高。

[0053] 在本发明的一些优选的技术方案中,所述pH为9~10,pH的大小影响反相微乳液的稳定性,及氨水中所提供的前驱体原料OH⁻的量。若pH小于9或大于10时,得到有絮凝物沉淀的浑浊体系,不能形成透明的微乳液,进而使得纳米材料的产率较低。

[0054] 在本发明的一些优选的技术方案中,所述加热温度为60~120℃,时间为3~24h。

[0055] 本发明的A溶液水相是盐溶液,B溶液的水相是氨水,在AB反相微乳液混合搅拌过程中,反相微乳颗粒由于布朗运动,胶束颗粒会不断的聚集和解聚集,并且交换两个胶束颗粒中液相的组分,首先在反相微乳颗粒的水核中形成镍钴氢氧化物的晶核,在后续升温陈化过程中,晶核逐渐长大,当镍钴氢氧化物的晶核尺寸与反相微乳颗粒大小相当时,由于反相微乳颗粒的限域作用使镍钴氢氧化物晶核生长停止,因此可以达到控制晶核尺寸的目的。

[0056] 在本发明的一些优选技术方案中,所述干燥采用真空冷冻干燥,干燥时间为4~24h。采用真空冷冻干燥目的就是后将处理残留的一些有机物和水分在抽真空冷冻的条件下固态升华形式挥发,有效防止毛细管力作用而导致的颗粒团聚,使颗粒较小并保持较好的分散状态。

[0057] 第二步骤:NiCo₂O₄材料的制备:将NiCo₂O₄前驱体进行焙烧,得到海胆状NiCo₂O₄材料。

[0058] 在本发明一些优选的技术方案中,所述焙烧是在空气条件下,温度是200~700℃,时间是1~5h,焙烧升温速率为1~20℃/min。

[0059] 通过以上方法制备得到的具有海胆纳米结构的NiCo₂O₄材料。该NiCo₂O₄材料具有球体以及沿所述球体中心呈放射状分布的纳米棒,每个纳米棒的一端与球体相连,呈现海胆状,其中,所述球体的直径为300~1000nm,纳米棒的长度为200~800nm,纳米棒的直径为10~40nm。该NiCo₂O₄材料在制备氧还原反应催化剂具有良好的前景。作为碱性电催化剂构成三电极体系用于其氧还原性能的测试,工作电极为修饰NiCo₂O₄复合材料催化剂的玻碳电极,参比电极为饱和甘汞电极,对电极是Pt丝电极、以0.1M KOH作为电解液构成三电极体系。作为工作电极的尖晶石复合材料活性物质包括NiCo₂O₄和活性炭,其质量比是8:2。

[0060] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例与对比例详细说明本发明的技术方案。

[0061] 实施例1

[0062] 配制A溶液,称取0.5mmol Ni(NO₃)₂,1mmol Co(NO₃)₂,再加入3ml环己烷,4.66mL DDAB(浓度为2mmol/L),2.34mL正丁醇,滴加水搅拌0.5h直至溶液澄清透明。配制B溶液,加入3ml环己烷,4.66mL DDAB(浓度为2mmol/L),2.34mL正丁醇,加入氨水调pH为9~10,搅拌0.5h。再将两种溶液混合好,加氨水调制pH为9~10。由透明变不透明。搅拌半小时后倒入反

反应釜中60℃加热24h后取出离心冲洗,真空冷冻干燥24h。接下来放入管式炉中焙烧,在空气中升温至300℃保持3h,升温速率为5℃/min。最后得到海胆状纳米结构的NiCo₂O₄,质量大约为0.253g,产率是89.3%,产率(%)=生成目标产物的NiCo₂O₄质量/投加镍盐和钴盐的质量×100%。焙烧后得到的催化剂用常规三电极体系在0.1mol/L KOH溶液中进行电化学催化性能测试。工作电极的制备:取8mg粉体催化剂及2mg Super P加入到含有0.05mL 5% Nafion的1mL水溶液中,超声分散30min,体系呈墨水状,用移液管吸取5μL滴加在4cm²无孔石墨板上,自然干燥后制得工作电极。在充氧及充氮的0.1mol/L KOH溶液中,应用旋转圆盘电极,ORR催化性能及动力学性能通过线性扫描伏安曲线(LSV)来表现,先在扫描速率50mV/s下进行活化,再在扫描速率10mV/s下进行测试。

[0063] 对比例1共沉淀方法制备得到的纳米NiCo₂O₄

[0064] 将3mLNaOH溶液(2mol/L)在磁力搅拌下滴入到0.5mmol硝酸镍和1mmol硝酸钴的混合溶液(60mL)中。80℃下搅拌30min后停止搅拌陈化12h,用去离子水、无水乙醇离心清洗,60℃干燥。在马弗炉中以5℃/min的升温速度于400℃煅烧3h制备得到纳米材料NiCo₂O₄,质量约为0.122。其中,所述纳米材料NiCo₂O₄的产率为51.3%。

[0065] 图1为实施例1所得的催化剂材料NiCo₂O₄的X射线衍射(XRD)图像,从图像可以看出结构为尖晶石结构。

[0066] 图2和图3为实施例1所得的催化剂材料NiCo₂O₄的扫描透射电镜(SEM)图像,该材料形貌为海胆状纳米结构,该海胆状纳米结构具有球体以及沿所述球体中心呈放射状分布的纳米棒,每个纳米棒的一端与球体相连,所述球体的直径为300~1000nm,纳米棒的长度为200~800nm,纳米棒的直径为10~40nm。

[0067] 图3为催化剂材料NiCo₂O₄与Super P混合材料在充氧的0.1mol/L KOH的旋转圆盘电极为基底的不同转速下的线性扫描曲线,在电压0.2~1.0V范围内,电流密度随转速的增大而增大。相比于现有技术中共沉淀方法制备得到的材料NiCo₂O₄,做氧还原测试的起始电位稍大,且极限电流稍大,并且可以较早的到达极限电流平台。

[0068] 实施例2

[0069] 配制A溶液,称取0.5mmol Ni(NO₃)₂,1mmol Co(NO₃)₂,再加入4mL环己烷,4mL DDAB(浓度为4mmol/L),2mL正丁醇,滴加水搅拌0.5h直至溶液澄清透明。配制B溶液,加入4mL环己烷,4mL DDAB(浓度为4mmol/L),2mL正丁醇,加入氨水调pH为9~10,搅拌0.5h。再将两种溶液混合好,加氨水调制pH为9~10。由透明变不透明。搅拌半小时后倒入反应釜中80℃加热24h后取出离心冲洗,真空冷冻干燥12h。后放入管式炉中于焙烧,在空气中升温至400℃保持3h,升温速率为10℃/min。最后得到海胆状纳米结构的NiCo₂O₄,质量约为0.232g,产率是85%。产物形貌与实施例1相同。焙烧后得到的催化剂用常规三电极体系在0.1mol/L KOH溶液中进行电化学催化性能测试。工作电极的制备:取8mg粉体催化剂及2mg Super P加入到含有0.05mL 5% Nafion的1mL水溶液中,超声分散30min,体系呈墨水状,用移液管吸取5μL滴加在4cm²无孔石墨板上,自然干燥后制得工作电极。在充氧及充氮的0.1mol/L KOH溶液中,应用旋转圆盘电极,ORR催化性能及动力学性能通过线性扫描伏安曲线(LSV)来表现,先在扫描速率50mV/s下进行活化,再在扫描速率10mV/s下进行测试。经过电化学测试后得的该材料催化效果优异。

[0070] 实施例3

[0071] 配制A溶液,称取1mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,2mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,再加3ml正己烷,4.66mL DDAB (浓度为6mmol/L),2.34mL正丁醇,滴加水搅拌0.5h直至溶液澄清透明。配制B溶液,加入3ml 环己烷,4.66mL DDAB (浓度为6mmol/L),2.34mL正丁醇,加入氨水调pH为9~10,搅拌0.5h。再将两种溶液混合好,加氨水调制pH为9~10。由透明变不透明。搅拌半小时后倒入反应釜中60℃加热24h后取出离心冲洗,真空冷冻干燥24h。后放入管式炉中于焙烧,在空气中升温至500℃保持2h,升温速率为10℃/min。最后得到海胆状纳米结构的 NiCo_2O_4 ,质量约为0.504g,产率是85.6%。产物形貌与实施例1相同。焙烧后得到的催化剂用常规三电极体系在0.1mol/L KOH溶液中进行电化学催化性能测试。工作电极的制备:取8mg粉体催化剂及2mg Super P加入到含有0.05mL 5%Nafion的1ml水溶液中,超声分散30min,体系呈墨水状,用移液管吸取5 μL 滴加在4cm²无孔石墨板上,自然干燥后制得工作电极。在充氧及充氮的0.1mol/L KOH溶液中,应用旋转圆盘电极,ORR催化性能及动力学性能通过线性扫描伏安曲线(LSV)来表现,先在扫描速率50mV/s下进行活化,再在扫描速率10mV/s下进行测试。经过电化学测试后得的该材料催化效果优异。

[0072] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

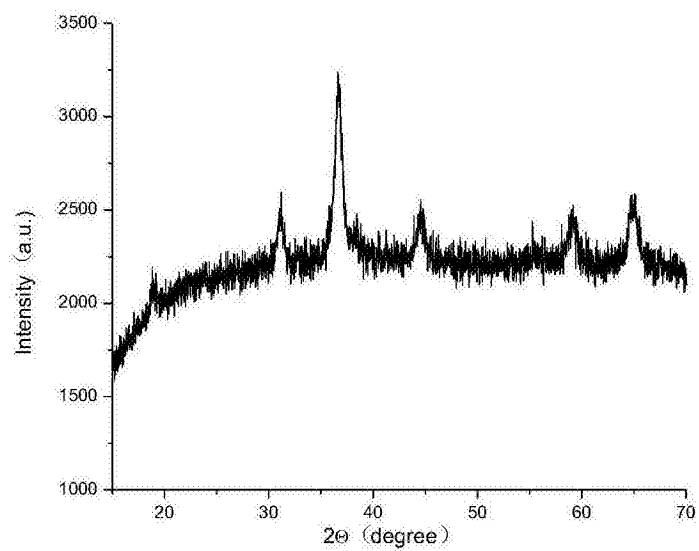


图1

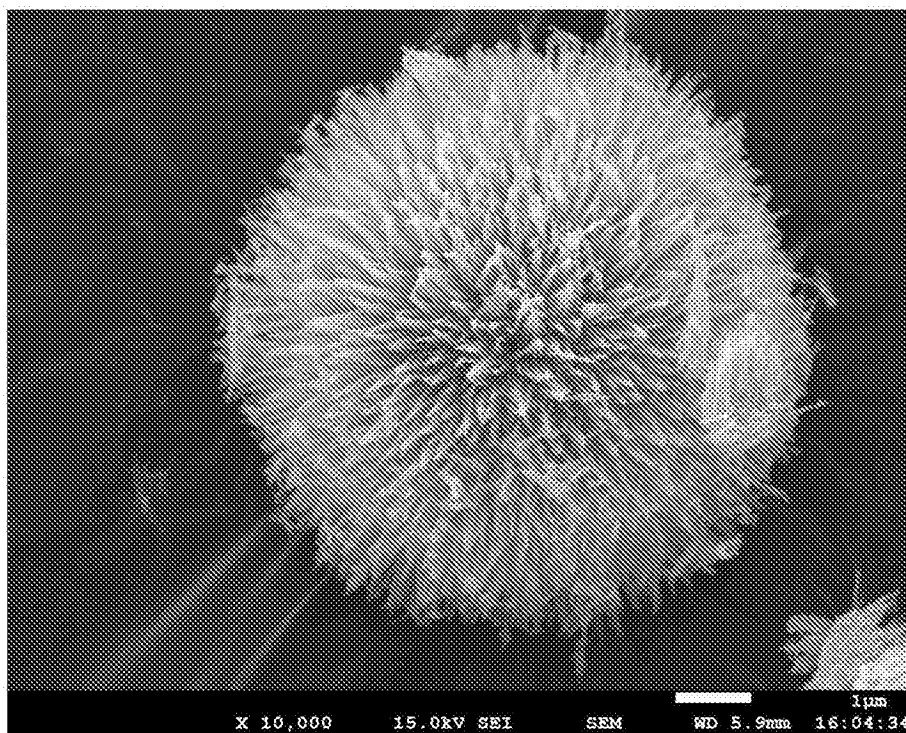


图2

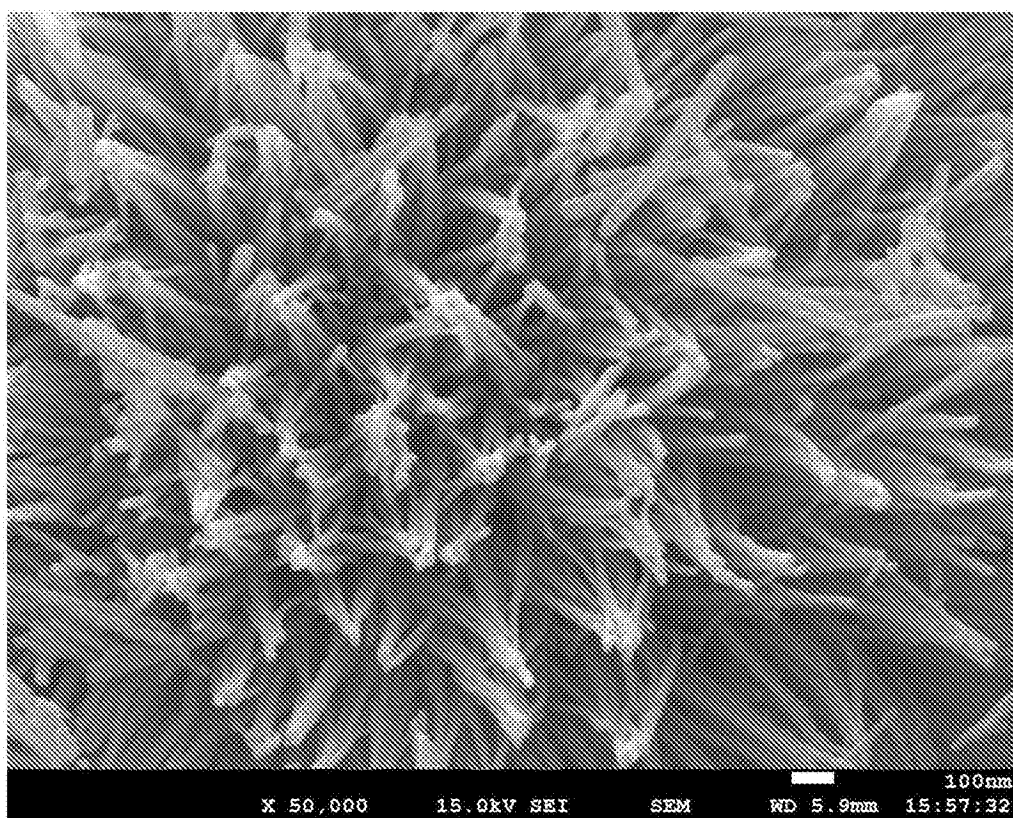


图3

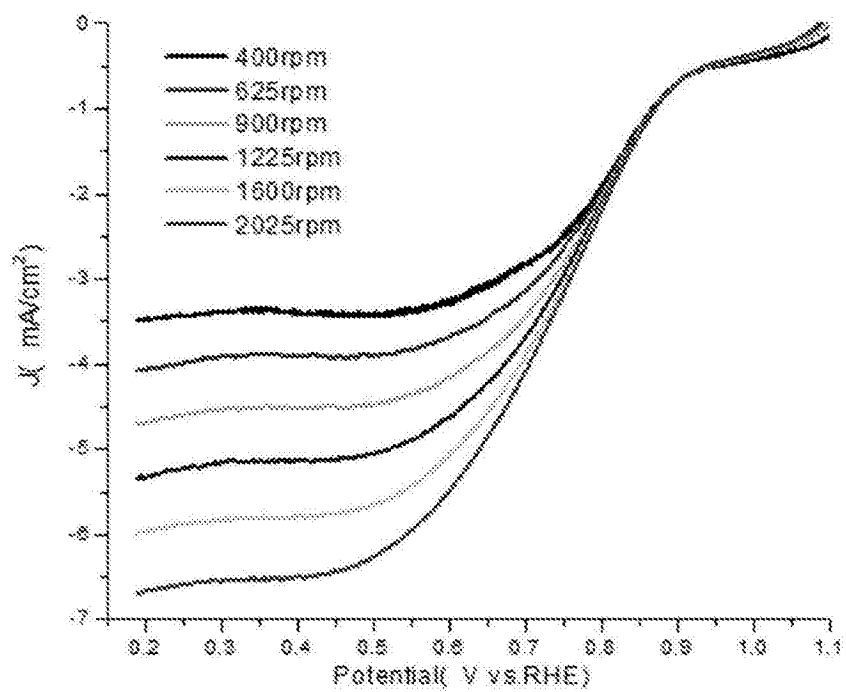


图4