



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910899 B

(45)授权公告日 2020.07.03

(21)申请号 201710108662.4

H01M 4/92(2006.01)

(22)申请日 2017.02.27

B82Y 30/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910899 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 广西大学

地址 530007 广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路100号

(72)发明人 尹诗斌 陆家佳 张力上 罗林 沈培康

(74)专利代理机构 北京中誉威圣知识产权代理有限公司 11279

代理人 朱志宽 李秋琦

(51)Int.Cl.

H01M 4/88(2006.01)

(56)对比文件

CN 104174392 A,2014.12.03,

CN 101656313 A,2010.02.24,

CN 103157519 A,2013.06.19,

JP 2003129832 A,2003.05.08,

Xiao Ding, Shibin Yin等.FeN stabilized FeN@Pt core-shell nanostructures for oxygen reduction reaction.《Journal of Materials Chemistry A》.2015,第3卷(第8期),第4462-4469页.

审查员 李祥

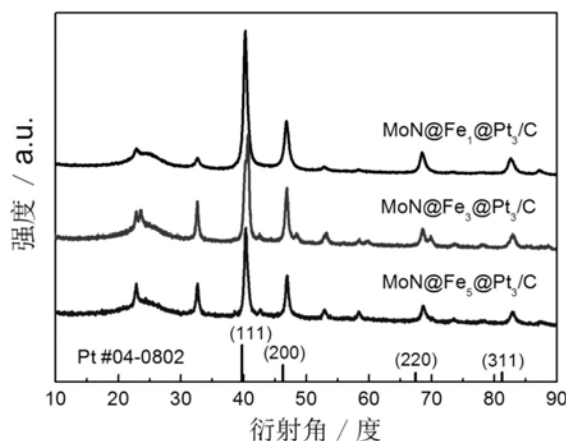
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,包含以下操作步骤:(1)将载体和金属前驱体加入溶剂中,搅拌,加还原剂还原,过滤、清洗、干燥,得到初级产品;(2)置于高温反应炉中,通入气体煅烧,即得氮掺杂的纳米合金催化剂;(3)去合金化处理,得到氮掺杂双壳层结构的纳米催化剂。本发明的催化剂在0.9伏的氧还原质量活性是商业20wt%Pt/C催化剂的5~19倍,该方法制备的催化剂具有更高的氧还原催化性能,为质子交换膜燃料电池的大规模应用奠定了技术基础。



1. 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,其特征在于,包含以下操作步骤:

(1) 催化剂的还原:将载体和金属前驱体加入溶剂中,搅拌,再加入还原剂,加热40~200摄氏度还原0.1~100小时,将还原所得混合物过滤、清洗、干燥,得到初级产品;所述的载体为碳黑、碳纳米管、碳纤维、碳纳米棒、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、活性炭、多孔碳中的任意一种或几种的组合;其中,所述金属前驱体组合方式有:铂铁钨、铂铁钼、铂铁钒、铂钴钨、铂钴钼、铂钴钒、铂镍钨、铂镍钼、铂镍钒、钨铁钨、钨铁钼、钨铁钒、钨钴钨、钨钴钼、钨钴钒、钨镍钨、钨镍钼、钨镍钒、铂铁钴、铂铁镍、铂钴镍、铂钨钼、铂钨钒、铂钼钒、钨铁钴、钨铁镍、钨钴镍、钨钨钼、钨钨钒、钨钼钒、铂钨铁、铂钨钴、铂钨镍、铂钨钨、铂钨钼或铂钨钒;组合中的三种元素之间的摩尔比1~10:1~20:1~20;所述铂为铂盐,所述铂盐为乙酰丙酮铂、六氯铂酸铵、六氯铂酸钾、六氯铂酸钠、四氯铂酸钾、氯亚铂酸钠、四氯化铂、硝酸铂、四氨合硝酸铂或氯化四氨合铂;所述钨为钨盐,所述钨盐为氯化钨、乙酸钨、氯亚钨酸铵、氯钨酸钾、硫酸钨、硝酸亚钨、四氯钨酸钠、四氯钨酸钾、四溴钨酸钾、二溴化钨、三氟乙酸钨、乙酰丙酮钨、二氯二氨钨、四氨基硝酸钨、六氟乙酰丙酮钨、三苯基膦醋酸钨、四(三苯基膦)钨、双(苄腈)二氯化钨、二(三苯基膦)氯化钨、三(苄亚基丙酮)二钨、双(二亚苄基丙酮)钨、三(二亚苄基丙酮)二钨、(1,5-环辛二烯)二氯化钨、(1,3-双(二苯基膦)丙烷)氯化钨或1,2-二(二苯基膦基)乙烷二氯化钨;所述铁为铁盐,所述铁盐为三氯化铁、氯化亚铁、乙酰丙酮铁、铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚硝基亚铁氰化钠、二茂铁、硝酸铁、柠檬酸铁、柠檬酸铁铵、草酸高铁铵、草酸亚铁、六氰合铁酸钾、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵或硫酸高铁铵;所述钴为钴盐,所述钴盐为氯化钴、乙酸钴、磷酸钴、酞菁钴、钴氰化钾、六氰钴酸钾、六氨基氯化钴、高氯酸钴、硝酸钴、氟化钴、碘化钴、溴化钴、亚硝酸钴钠、草酸钴、硫酸钴、硫酸亚钴、硫酸钴铵、环烷酸钴或乙酰丙酮钴;所述镍为镍盐,所述镍盐为氯化镍、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮酸镍、乙酸镍、溴化镍、碘化镍、硫酸镍、硝酸镍、硫酸镍铵、次磷酸镍、硝酸镍铵、氨基磺酸镍、碱式碳酸镍、甲酸镍、二茂镍、二(三苯基膦)溴化镍或双(三苯基膦)氯化镍;所述钨为钨盐,所述钨盐为偏钨酸铵、钨酸铵、钨酸钾、钨酸钠、磷钨酸钠、六氯化钨、六羰基钨、异丙醇钨;所述钼为钼盐,所述钼盐为四钼酸铵、七钼酸铵、二钼酸铵、钼酸钠、磷钼酸铵、磷钼酸钠、氯化钼、钼酸锂、钼酸钾、六羰基钼、乙酰丙酮钼或异丙醇钼;所述钒为钒盐,所述钒盐为偏钒酸铵、偏钒酸钠、偏钒酸钾、正钒酸钠、氯化钒、四氯化钒、钒酸钠、乙酰丙酮钒、三异丙醇氧钒、乙酰丙酮氧钒、三异丙氧基氧化钒或氧化二乙酰丙酮合钒;

(2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)所得初级产品置于高温反应炉中,并通入气体进行高温煅烧,即得氮掺杂的纳米合金催化剂;

所述的高温煅烧程序分为两个步骤:第一步是在20~350摄氏度通入还原性气体,煅烧的温度为250~350摄氏度,煅烧时间0.1~10小时;第二步是在350~1000摄氏度通入氨气与惰性气体的混合气,煅烧的温度为500~1000摄氏度,煅烧时间0.1~10小时,混合气中氨气的比例任意且不为零;所述的还原性气体为氢气与惰性气体的混合气,其中氢气的比例任意且不为零;所述的惰性气体为氮气、氦气、氩气中的任意一种或几种的组合;

(3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂进行去合金化处理,得到氮掺杂双壳层结构的纳米催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的溶剂为去离子水、乙醇、异丙醇、乙二醇中的任意一种或几种的组合。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的载体与金属前驱体中含有的金属的质量比是0.25~99:1。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的加热的方式为水浴加热、油浴加热、沙浴加热或高温反应釜加热中的任意一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的还原剂为硼氢化钠、硼氢化钾、水合肼、甲酸、乙酸中的任意一种或几种的组合;所述的干燥是在真空或惰性气体保护下加热至50~120摄氏度干燥12小时;所述的惰性气体为氮气、氦气、氩气中的任意一种或几种的组合。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述的去合金化是通过电化学和酸洗的方式实现。

一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米催化剂的制备方法,特别涉及一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 目前,随着能源需求的不断增长和环保意识的不断增强,急需开发清洁的能源转换技术。质子交换膜燃料电池提供了一种有希望的清洁能源转换途径,但是其商业化存在成本高和稳定性差等问题。铂是质子交换膜燃料电池高效的催化剂,但是,由于其在地壳中的含量极低,且在汽车工业中的需求日益增长,所以研究者致力于开发高效的非贵金属催化剂和低含量贵金属催化剂。

[0003] 公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,发明一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,旨在得到一种工艺简洁、成本低、催化性能好的氮掺杂双壳层结构纳米催化剂。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供的技术方案如下:

[0006] 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,包含以下操作步骤:

[0007] (1) 催化剂的还原:将载体和金属前驱体加入溶剂中,然后超声搅拌,再加入还原剂,加热还原,将还原所得混合物过滤、清洗、干燥,得到初级产品;

[0008] (2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)所得初级产品置于高温反应炉中,高温反应炉可程序控温,并通入气体进行高温煅烧,即得氮掺杂的纳米合金催化剂;

[0009] (3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂进行去合金化处理,得到氮掺杂双壳层结构的纳米催化剂。

[0010] 其中,步骤(1)中所述的载体为碳黑、碳纳米管、碳纤维、碳纳米棒、石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、活性炭、多孔碳中的任意一种或几种的组合;所述的溶剂为去离子水、乙醇、异丙醇、乙二醇中的任意一种或几种的组合。

[0011] 其中,步骤(1)中所述的金属前驱体为由I类和II类金属前驱体组成,所述的I类为铂盐和/或钯盐,II类为铁盐、钴盐、镍盐、钨盐、钼盐或钒盐中的一种或两种混合。

[0012] 其中,所述金属前驱体组合方式有:铂铁钨,铂铁钼,铂铁钒,铂钴钨,铂钴钼,铂钴钒,铂镍钨,铂镍钼,铂镍钒,钯铁钨,钯铁钼,钯铁钒,钯钴钨,钯钴钼,钯钴钒,钯镍钨,钯镍钼,钯镍钒,铂铁钴,铂铁镍,铂钴镍,铂钨钼,铂钨钒,铂钼钒,钯铁钴,钯铁镍,钯钴镍,钯钨钼,钯钨钒,钯钼钒,铂钯铁,铂钯钴,铂钯镍,铂钯钨,铂钯钼,铂钯钒;组合中的三种元素之间的摩尔比1~10:1~20:1~20。

[0013] 其中,所述的铂盐为氯铂酸、乙酰丙酮铂、六氯铂酸铵、六氯铂酸钾、六氯铂酸钠、四氯铂酸钾、氯亚铂酸钠、四氯化铂、硝酸铂、四氨合硝酸铂、氯化四氨合铂;所述的钯盐为

氯化钯、乙酸钯、氯亚钯酸铵、氯钯酸钾、硫酸钯、硝酸亚钯、四氯钯酸钠、四氯钯酸钾、四溴钯酸钾、二溴化钯、三氟乙酸钯、乙酰丙酮钯、二氯二氨钯、四氨基硝酸钯、六氟乙酰丙酮钯、三苯基膦醋酸钯、四(三苯基膦)钯、双(苄腈)二氯化钯、二(三苯基膦)氯化钯、三(苄亚基丙酮)二钯、双(二亚苄基丙酮)钯、三(二亚苄基丙酮)二钯、(1,5-环辛二烯)二氯化钯、(1,3-双(二苯基膦)丙烷)氯化钯、1,2-二(二苯基膦基)乙烷二氯化钯;所述的铁盐为三氯化铁、氯化亚铁、乙酰丙酮铁、铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚硝基亚铁氰化钠、二茂铁、硝酸铁、柠檬酸铁、柠檬酸铁铵、草酸高铁铵、草酸亚铁、六氰合铁酸钾、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵、硫酸高铁铵;所述的钴盐为氯化钴、乙酸钴、磷酸钴、酞菁钴、钴氰化钾、六氰钴酸钾、六氨基氯化钴、高氯酸钴、硝酸钴、氟化钴、碘化钴、溴化钴、亚硝酸钴钠、草酸钴、硫酸钴、硫酸亚钴、硫酸钴铵、环烷酸钴、乙酰丙酮钴;所述的镍盐为氯化镍、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮酸镍、乙酸镍、溴化镍、碘化镍、硫酸镍、硝酸镍、硫酸镍铵、次磷酸镍、硝酸镍铵、氨基磺酸镍、碱式碳酸镍、甲酸镍、二茂镍、二(三苯基膦)溴化镍、双(三苯基膦)氯化镍;所述的钨盐为偏钨酸铵、钨酸铵、钨酸钾、钨酸钠、磷钨酸、磷钨酸钠、钨硅酸、六氯化钨、六羰基钨、异丙醇钨;所述的钼盐为钼酸、四钼酸铵、七钼酸铵、二钼酸铵、钼酸钠、磷钼酸、磷钼酸铵、磷钼酸钠、氯化钼、钼酸锂、钼酸钾、六羰基钼、乙酰丙酮钼、异丙醇钼;所述的钒盐为偏钒酸铵、偏钒酸钠、偏钒酸钾、正钒酸钠、氯化钒、氧化钒、四氯化钒、钒酸钠、乙酰丙酮钒、三异丙醇氧钒、乙酰丙酮氧钒、三异丙氧基氧化钒、氧化二乙酰丙酮合钒。

[0014] 其中,步骤(1)中所述的载体与金属前驱体中含有的金属的质量比是0.25~99:1。

[0015] 其中,步骤(1)中所述的加热还原的温度是40~200摄氏度,还原时间0.1~100小时;所述的加热的方式为水浴加热、油浴加热、沙浴加热或高温反应釜中的任意一种。

[0016] 其中,步骤(1)中所述的还原剂为硼氢化钠、硼氢化钾、水合肼、甲酸、乙酸中的任意一种或几种的组合;所述的干燥是在真空或惰性气体保护下加热至50~120摄氏度干燥12小时;所述的惰性气体为氮气、氦气、氩气中的任意一种或几种的组合。

[0017] 其中,步骤(2)中所述的高温煅烧程序分为两个步骤:第一步是在20~350摄氏度通入还原性气体,煅烧的温度为250~350摄氏度,煅烧时间0.1~10小时;第二步是在350~1000摄氏度通入氢气与惰性气体的混合气,煅烧的温度为500~1000摄氏度,煅烧时间0.1~10小时,混合气中氢气的比例任意且不为零;所述的还原性气体为氢气与惰性气体的混合气,其中氢气的比例任意且不为零;所述的惰性气体为氮气、氦气、氩气中的任意一种或几种的组合。

[0018] 其中,步骤(3)中所述的去合金化是通过电化学和酸洗的方式实现。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0020] 本发明技术方案通过调节金属前驱体的比例和高温煅烧工艺来共同实现调控催化剂中的氮含量并控制壳层厚度,所得催化剂形貌均匀,具有良好的催化活性和电化学稳定性,可大幅度降低质子交换膜燃料电池的成本。在0.1摩尔/升饱和氧高氯酸溶液中,本发明的催化剂在0.9伏的氧还原质量活性是商业20wt%Pt/C催化剂的5~19倍,该方法制备的催化剂具有更高的氧还原催化性能,为质子交换膜燃料电池的大规模应用奠定了技术基础。

附图说明

[0021] 图1为本发明制备方法工艺流程图。

[0022] 图2为本发明实施例1、实施例2、实施例3制备所得铂铁钼体系催化剂的X射线衍射图。

[0023] 图3为在0.1摩尔/升饱和氧高氯酸溶液中,本发明实施例1、实施例2、实施例3制备所得铂铁钼体系催化剂和商业20wt%Pt/C催化剂在0.9伏的氧还原质量活性的对比图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0025] 实施例1

[0026] 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,操作步骤如下:

[0027] (1) 催化剂的还原:取2毫升浓度42毫克/毫升的氯铂酸水溶液,19毫克的三氯化铁和12毫克的七钼酸铵溶于50毫升的去离子水中,即得金属前驱体溶液,然后向金属前驱体溶液中加入200毫克碳黑,超声搅拌分散得到悬浊液,然后将其移至50摄氏度的恒温油浴锅中磁力搅拌,接着加入27毫克的硼氢化钠还原24小时,过滤并用去离子水清洗,所得滤渣在60摄氏度真空干燥12小时得到固体粉末,即为初级产品;

[0028] (2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)中所得初级产品置于坩埚中,放入高温反应管式炉中,先通入氢气体积分数为5%的氢气/氩气混合气体,以每分钟5摄氏度的速度从室温加热到300摄氏度,然后保温煅烧1小时;接着通入氨气,以每分钟5摄氏度的速度从300摄氏度加热到600摄氏度,然后保温煅烧1小时,自然冷却至室温,得到氮掺杂的纳米合金催化剂;

[0029] (3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂置于0.5摩尔/升的硫酸溶液中搅拌4小时,然后步骤(1)中的过滤、清洗、干燥步骤,即得氮掺杂双壳层结构的MoN@Fe₁@Pt₃/C纳米催化剂。

[0030] 实施例2

[0031] 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,操作步骤如下:

[0032] (1) 催化剂的还原:取1.7毫升浓度42毫克/毫升的氯铂酸水溶液,48毫克的三氯化铁和11毫克的七钼酸铵溶于50毫升的去离子水中,即得金属前驱体溶液,然后向金属前驱体溶液中加入200毫克碳黑,超声搅拌分散得到悬浊液,然后将其移至50摄氏度的恒温油浴锅中磁力搅拌,接着加入32毫克的硼氢化钠还原24小时,过滤并用去离子水清洗,所得滤渣在60摄氏度真空干燥12小时得到固体粉末,即为初级产品;

[0033] (2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)中所得初级产品置于坩埚中,放入高温反应管式炉中,先通入氢气体积分数为5%的氢气/氩气混合气体,以每分钟5摄氏度的速度从室温加热到300摄氏度,然后保温煅烧1小时;接着通入氨气,以每分钟5摄氏度的速度从300摄氏度加热到600摄氏度,然后保温煅烧1小时,自然冷却至室温,得到氮掺杂的纳米合金催化剂;

[0034] (3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂置于0.5摩尔/升的硫酸溶液中搅拌4小时,然后步骤(1)中的过滤、清洗、干燥步骤,即得氮掺杂双壳层结构的

MoN@Fe₃@Pt₃/C纳米催化剂。

[0035] 实施例3

[0036] 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,操作步骤如下:

[0037] (1) 催化剂的还原:取1.5毫升浓度42毫克/毫升的氯铂酸水溶液,71毫克的三氯化铁和9毫克的七钼酸铵溶于50毫升的去离子水中,即得金属前驱体溶液,然后向金属前驱体溶液中加入200毫克碳黑,超声搅拌分散得到悬浊液,然后将其移至50摄氏度的恒温油浴锅中磁力搅拌,接着加入37毫克的硼氢化钠还原24小时,过滤并用去离子水清洗,所得滤渣在60摄氏度真空干燥12小时得到固体粉末,即为初级产品;

[0038] (2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)中所得初级产品置于坩埚中,放入高温反应管式炉中,先通入氢气体积分数为5%的氢气/氩气混合气体,以每分钟5摄氏度的速度从室温加热到300摄氏度,然后保温煅烧1小时;接着通入氨气,以每分钟5摄氏度的速度从300摄氏度加热到600摄氏度,然后保温煅烧1小时,自然冷却至室温,得到氮掺杂的纳米合金催化剂;

[0039] (3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂置于0.5摩尔/升的硫酸溶液中搅拌4小时,然后步骤(1)中的过滤、清洗、干燥步骤,即得氮掺杂双壳层结构的MoN@Fe₅@Pt₃/C纳米催化剂。

[0040] 实施例4

[0041] 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,操作步骤如下:

[0042] (1) 催化剂的还原:取16.4毫升浓度20毫克/毫升的四氯化铂水溶液,23毫克的氯化钴和11毫克的偏钒酸铵溶于50毫升的去离子水中,即得金属前驱体溶液,然后向金属前驱体溶液中加入50毫克氧化石墨烯,超声搅拌分散得到悬浊液,然后将其移至40摄氏度的恒温水浴锅中磁力搅拌,接着加入131毫克的硼氢化钾还原100小时,过滤并用去离子水清洗,所得滤渣在80摄氏度真空干燥12小时得到固体粉末,即为初级产品;

[0043] (2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)中所得初级产品置于坩埚中,放入高温反应管式炉中,先通入氢气体积分数为5%的氢气/氩气混合气体,以每分钟5摄氏度的速度从室温加热到250摄氏度,然后保温煅烧10小时;接着通入氨气,以每分钟5摄氏度的速度从250摄氏度加热到500摄氏度,然后保温煅烧10小时,自然冷却至室温,得到氮掺杂的纳米合金催化剂;

[0044] (3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂置于0.5摩尔/升的硫酸溶液中搅拌6小时,然后步骤(1)中的过滤、清洗、干燥步骤,即得氮掺杂双壳层结构的VN@Co₁@Pt₁₀/Graphene纳米催化剂。

[0045] 实施例5

[0046] 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,操作步骤如下:

[0047] (1) 催化剂的还原:取0.8毫升浓度2.5毫克/毫升的氯化钼水溶液,63毫克的三氯化铁和20毫克的七钼酸铵溶于50毫升的去离子水中,即得金属前驱体溶液,然后向金属前驱体溶液中加入225毫克碳纳米管,超声搅拌分散得到悬浊液,然后将其移至200摄氏度的恒温沙浴锅中磁力搅拌,接着加入40毫克的硼氢化钾还原0.1小时,过滤并用去离子水清洗,所得滤渣在120摄氏度真空干燥12小时得到固体粉末,即为初级产品;

[0048] (2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)中所得初级产品置于坩埚中,放入高温反应管

式炉中,先通入氢气体积分数为5%的氢气/氩气混合气体,以每分钟5摄氏度的速度从室温加热到350摄氏度,然后保温煅烧0.1小时;接着通入氨气,以每分钟5摄氏度的速度从350摄氏度加热到1000摄氏度,然后保温煅烧0.1小时,自然冷却至室温,得到氮掺杂的纳米合金催化剂;

[0049] (3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂置于0.5摩尔/升的硫酸溶液中搅拌12小时,然后步骤(1)中的过滤、清洗、干燥步骤,即得氮掺杂双壳层结构的 $\text{MoN@Fe}_{20}\text{@Pd}_1/\text{CNTs}$ 纳米催化剂。

[0050] 实施例6

[0051] 一种氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的制备方法,操作步骤如下:

[0052] (1) 催化剂的还原:取1.3毫升浓度2.5毫克/毫升的硫酸钼水溶液,7毫克的乙酸镍和15毫克的钨酸铵溶于50毫升的去离子水中,即得金属前驱体溶液,然后向金属前驱体溶液中加入237毫克活性炭,超声搅拌分散得到悬浊液,然后将其移至90摄氏度的水浴锅中磁力搅拌,接着加入6毫克的硼氢化钠还原2小时,过滤并用去离子水清洗,所得滤渣在50摄氏度真空干燥12小时得到固体粉末,即为初级产品;

[0053] (2) 催化剂的高温煅烧:将步骤(1)中所得初级产品置于坩埚中,放入高温反应管式炉中,先通入氢气体积分数为5%的氢气/氩气混合气体,以每分钟5摄氏度的速度从室温加热到300摄氏度,然后保温煅烧1小时;接着通入氨气,以每分钟5摄氏度的速度从300摄氏度加热到800摄氏度,然后保温煅烧5小时,自然冷却至室温,得到氮掺杂的纳米合金催化剂;

[0054] (3) 去合金化处理:将步骤(2)所得氮掺杂的纳米合金催化剂置于0.5摩尔/升的硫酸溶液中搅拌24小时,然后步骤(1)中的过滤、清洗、干燥步骤,即得氮掺杂双壳层结构的 $\text{W}_{20}\text{N@Ni}_1\text{@Pd}_1/\text{活性炭}$ 纳米催化剂。

[0055] 所得氮掺杂双壳层结构纳米催化剂的电化学性能测试:

[0056] (1) 分别称取5毫克本发明实施例1~实施例3制备的催化剂和5毫克商业20wt% Pt/C催化剂,分别放入1毫升的Nafion溶液中,所述Nafion溶液由20微升购自杜邦公司的5wt% Nafion溶液和980微升乙醇混合配制而得,超声15分钟,然后用进样器取10微升的浆液滴在旋转圆盘电极上,待干燥后用PINE电化学工作站进行电化学测试。

[0057] (2) 测试条件均如下:碳棒作为对电极,银/氯化银电极作为参比电极,圆盘电极作为工作电极,组成三电极测试体系,以0.1摩尔/升的高氯酸水溶液为电解液。

[0058] 图2是本发明实施例1~实施例3制备所的铂铁钼体系催化剂的X射线衍射图。

[0059] 图3是本发明实施例1~实施例3制备所的铂铁钼体系催化剂和商业20wt% Pt/C催化剂在0.9伏的氧还原质量活性的对比图;从图3中我们可以看出,本发明制备所得催化剂具有优良的氧还原催化活性,在0.1摩尔/升饱和氧高氯酸溶液中,本发明的催化剂在0.9伏的氧还原质量活性是商业20wt% Pt/C催化剂的5~19倍,可大幅度降低质子交换膜燃料电池的成本。

[0060] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及

各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

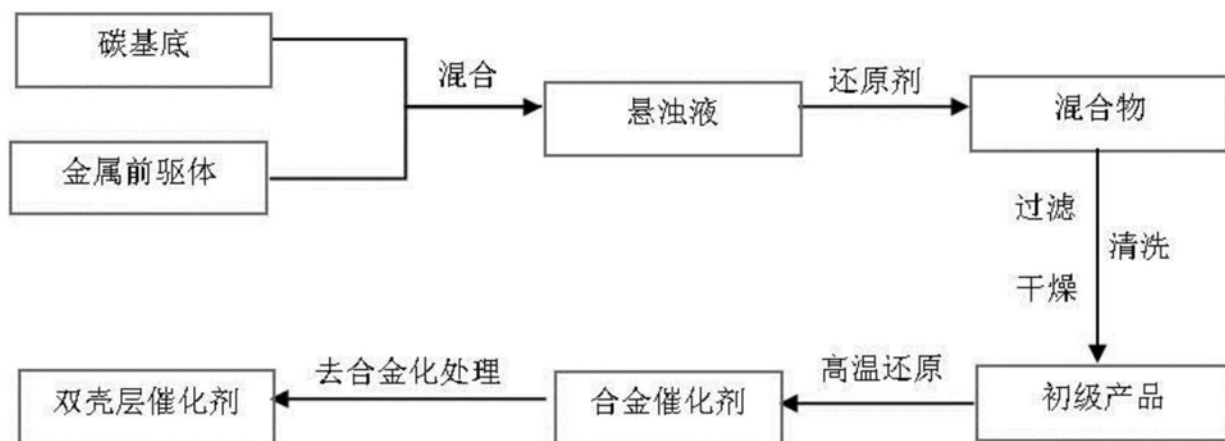


图1

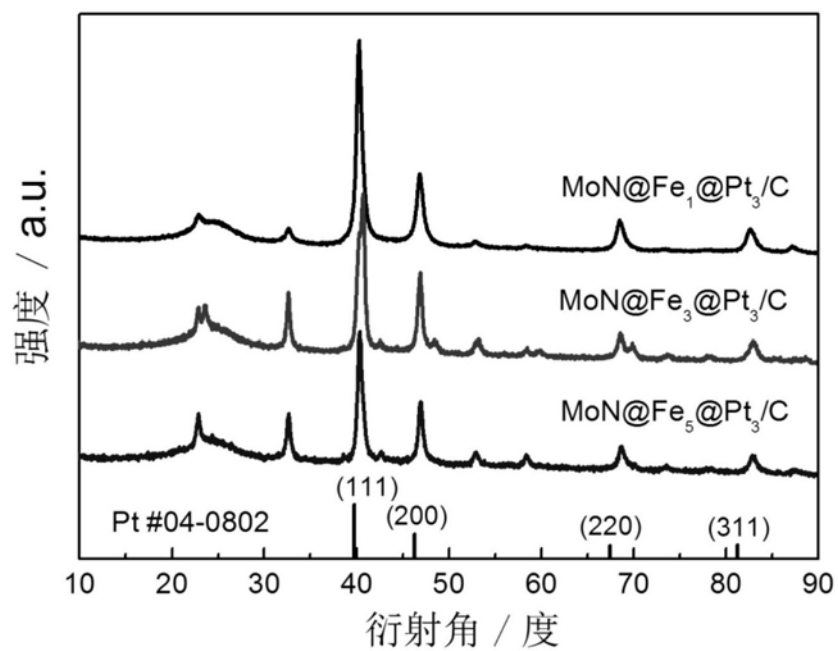


图2

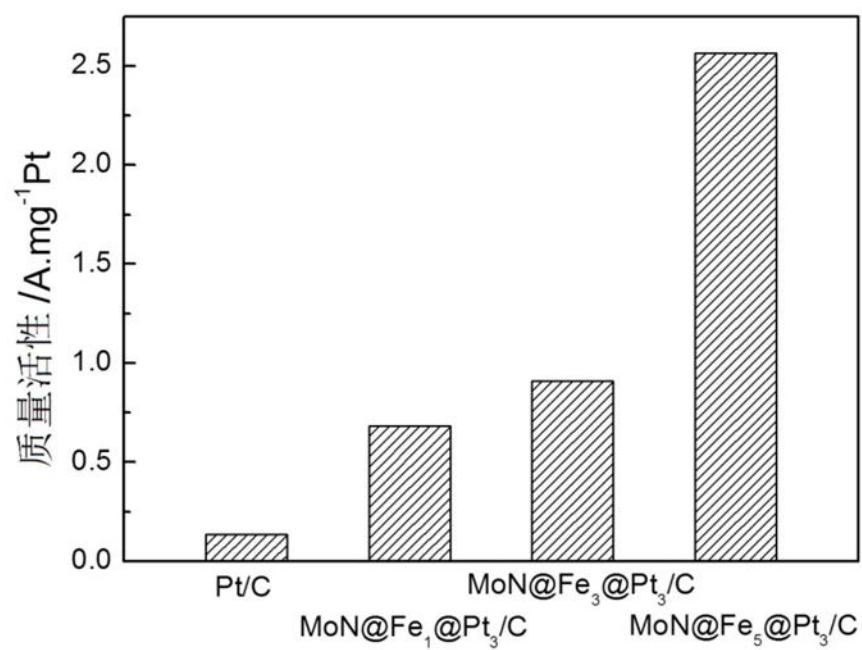


图3