



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106960962 B

(45)授权公告日 2019.11.15

(21)申请号 201710284291.5

审查员 李根

(22)申请日 2017.04.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106960962 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(73)专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72)发明人 朱红 刘阳 王芳辉

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限责任公司 11237

代理人 耿小强

(51)Int.Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

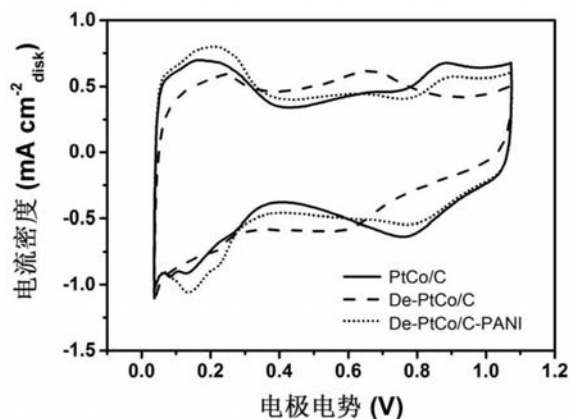
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,属于燃料电池催化剂技术领域,包括载体和活性组分,载体由聚苯胺包覆炭黑,活性组分为具有核壳型结构的铂钴金属,其中铂钴合金为核,铂为壳;聚苯胺包覆炭黑的载体60重量%~80重量%;具有核壳型结构的铂钴金属20重量%~40重量%;铂钴合金的核中,铂和钴的原子比为1:0.5~1:3。本发明聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,在载体上包覆聚苯胺,有效降低脱合金过程中酸对碳载体的损伤,在后续催化剂使用的过程中,聚苯胺比碳载体优先氧化,能够延长脱合金催化剂的使用寿命;可以大大提高催化剂的催化效率和贵金属的利用率,将促进燃料电池的发展。



1. 一种聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,包括载体和活性组分,其特征在于:所述载体由聚苯胺包覆碳黑,所述活性组分为具有核壳型结构的铂钴金属,其中铂钴合金为核,铂为壳;聚苯胺包覆碳黑的载体60重量%~80重量%;具有核壳型结构的铂钴金属20重量%~40重量%;所述铂钴合金的核中,铂和钴的原子比为1:0.5~1:3;

其制备步骤如下:

(1) 碳载体前处理:称取适量碳载体,分散于浓酸中处理,然后用去离子水洗涤至中性,抽滤,烘干,研磨成粉末备用;

(2) 碳-聚苯胺的制备:称取步骤(1)处理后的碳粉,均匀分散于 HClO_4 溶液中,冰浴条件下,加入苯胺的水溶液,磁力搅拌,将过硫酸铵溶于 HClO_4 溶液中,缓慢滴加进反应体系,0℃下反应一段时间,反应结束后,洗涤抽滤,烘干,研磨成粉末后,80℃下烘干,按上述步骤合成碳:聚苯胺质量比为1:0.5~1:2的碳-聚苯胺复合载体;

(3) 采用微波加热辅助乙二醇- NaBH_4 还原的方法制备催化剂:将步骤(2)中得到的碳-聚苯胺复合载体分散至乙二醇中,乙二醇除作为还原剂还能够抑制催化剂粒径的生长,超声使其混合均匀,在分散有碳-聚苯胺复合载体的乙二醇溶液中,按Pt:Co原子比为1:0.5~1:3分别加入 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /EG溶液和 CoCl_2 /EG溶液,得到混合溶液,磁力搅拌下,用KOH/EG将上述混合溶液pH值调节为9~11,称取过量 NaBH_4 溶于乙二醇中,缓慢滴加至反应体系,待反应至无气泡产生后,在130℃~180℃微波加热还原,反应0.5~2h,反应结束后,离心,洗涤,抽滤,烘干,得到固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂,研磨成粉末;

(4) 将步骤(3)得到的固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂通过酸蒸汽或酸溶液进行脱合金处理,然后离心洗涤至溶液呈中性,经干燥后得到目标催化剂,即聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂。

2. 根据权利要求1所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述具有核壳型结构的铂钴金属的粒径分布在2~4nm。

3. 根据权利要求2所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述具有核壳型结构的铂钴金属在载体上均匀分散。

4. 根据权利要求3所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述步骤(1)中,所述浓酸为浓 HNO_3 ;所述步骤(1)中,所述用去离子水洗涤至中性的具体步骤如下:在油浴加热130℃下处理0.5h,反应结束后倒入去离子水中冷却稀释,然后,抽滤,洗涤。

5. 根据权利要求4所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述步骤(2)中,所述碳粉为0.2g,所述 HClO_4 的浓度为1mol/L;所述步骤(2)中,所述的苯胺与过硫酸铵的摩尔比为1:1。

6. 根据权利要求5所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述步骤(3)中,所述KOH/EG的浓度为2mol/L。

7. 根据权利要求6所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述步骤(4)中,所述的脱合金为气相脱合金或者液相脱合金。

8. 根据权利要求7所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述气相脱合金为:在聚四氟乙烯反应釜中加入适量挥发性酸后,将装有聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂的砂芯坩埚置于反应釜中,保持酸的液面低于砂芯3cm,封装后的反

应釜放入烘箱中加热,反应结束后冷却至室温;所得的脱合金催化剂均水洗至中性并置于烘箱中烘干。

9.根据权利要求8所述的聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂,其特征在于:所述液相脱合金为:将聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂置于1mol/L H_2SO_4 溶液中,室温下浸泡6h;所得的脱合金催化剂水洗至中性,置于烘箱中烘干后得到De-PtCo/C-PANI。

一种聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种燃料电池催化剂及其制备方法,特别涉及聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂及其制备方法,属于燃料电池催化剂技术领域。

技术背景

[0002] 燃料电池一般以氢气作为燃料,其阴极催化剂主要是铂系催化剂,但是铂资源有限,价格昂贵,阻碍着燃料电池的市场化进程。

[0003] 核-壳型纳米结构催化剂是将一种金属纳米微粒包覆在另一种金属纳米微粒的外层,二者间通过化学键或是其他的作用力连接在一起。它除了具有几种金属粒子单独存在时自身的性质之外,还具备一些多种金属结合后产生的新特性,比单一金属粒子的催化活性更好。采用相对廉价的过渡金属作为核,将铂(Pt)像皮肤一样包覆在核的外层,大大降低了催化剂中Pt的用量;同时产生的金属间协同作用也会帮助调整氧的表面吸附,改善氧还原反应(ORR)催化性能。

[0004] US20100197490介绍了一种铂包覆非贵金属制备核壳催化剂的一种方法,该方法先将Fe、Co、Ni、W、Cu等非贵金属的盐,用化学还原的方法还原成2-10nm的颗粒,在空气中干燥后,升温600℃到800℃,进行退火处理,退火时间因不同金属而定。退火完成后,将该纳米颗粒浸入铂盐溶液中,利用电化学置换法在非贵金属颗粒的表面沉积一薄层Pt壳,从而制备核-壳型纳米催化剂。该方法虽然能做出完整的核壳型催化剂,但操作流程复杂,需消耗大量能源,制备成本高。

[0005] CN200610019303介绍了一种用化学置换法制备核壳催化剂的一种方法,该方法是将非贵金属盐配制成溶液,加入一定量的表面活性剂,然后向混合溶液中加入过量的还原剂,制成非贵金属的纳米金属溶液,再向非贵金属的纳米金属溶液中加入贵金属盐溶液进行化学置换,得到贵金属包裹在非贵金属纳米颗粒表面的核壳结构催化剂溶液,得到非担载型核壳催化剂。最后在非担载型核壳催化剂溶液中加入碳载体进行吸附,得到担载型核壳催化剂。该方法的优点是操作过程简单,制备成本低,但催化剂粒径偏大,而且催化剂仅靠吸附作用与碳载体连接,很容易在电化学反应过程中脱落,从而降低催化效率。

[0006] 用脱合金法制备铂基合金催化剂,是基于金属对电氧化还原电位的不同,利用电化学方法除去铂基合金上的较活泼金属,来制备表面富含Pt的核-壳型或结构更为复杂的纳米微粒。通常,脱合金操作是将合金催化剂直接放入强酸中进行脱合金处理,然后再放入去离子水中进行洗涤。而在强酸处理过程中会造成碳载体的损伤,不利于催化剂的寿命。

[0007] 因此,提供一种载体损伤减小,催化剂使用寿命长的燃料电池催化剂及其制备方法就成为该技术领域急需解决的技术难题。

发明内容

[0008] 本发明的目的之一在于提供一种载体损伤减小,催化剂使用寿命长的燃料电池催

化剂。

[0009] 本发明的上述发明目的是通过以下技术方案达到的：

[0010] 一种聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂，包括载体和活性组分，其特征在于：所述载体由聚苯胺包覆碳黑，所述活性组分为具有核壳型结构的铂钴金属，其中铂钴合金为核，铂为壳；聚苯胺包覆碳黑的载体60重量%~80重量%；具有核壳型结构的铂钴金属20重量%~40重量%；所述铂钴合金的核中，铂和钴之间的原子比为1:0.5~1:3。

[0011] 优选地，所述具有核壳型结构的铂钴金属的粒径分布在2~4nm。

[0012] 优选地，所述具有核壳型结构的铂钴金属在载体上均匀分散。

[0013] 本发明的另一目的是提供一种上述聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂的制备方法。

[0014] 本发明的上述发明目的是通过以下技术方案达到的：

[0015] 一种聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂的制备方法，其具体步骤如下：

[0016] (1) 碳载体前处理：称取适量碳载体，分散于浓酸中处理，然后用去离子水洗涤至中性，抽滤烘干，研磨成粉末备用；

[0017] (2) 碳-聚苯胺的制备：称取步骤(1)处理后的碳粉，均匀分散于HClO₄溶液中，冰浴条件下，加入苯胺的水溶液，磁力搅拌，将过硫酸铵(APS)溶于HClO₄溶液中，缓慢滴加进反应体系，0℃下反应一段时间，反应结束后，洗涤抽滤烘干，研磨成粉末后，80℃下烘干，按上述步骤合成碳：聚苯胺(C:PANI)质量比为1:0.5~1:2的碳-聚苯胺复合载体(C-PANI)；

[0018] (3) 采用微波加热辅助乙二醇-NaBH₄还原的方法制备催化剂：将步骤(2)中得到的碳-聚苯胺(C-PANI)复合载体分散至乙二醇(EG)中，乙二醇除作为还原剂还能够抑制催化剂粒径的生长，超声使其混合均匀，在上述均质溶液中，按Pt:Co原子比为1:0.5~1:3分别加入H₂PtCl₆·6H₂O/EG溶液和CoCl₂/EG溶液，磁力搅拌下，用KOH/EG将上述混合溶液pH值调节为9~11，称取过量NaBH₄溶于10mL乙二醇中，缓慢滴加至反应体系，待反应至无气泡产生后，在130℃~180℃微波加热还原，反应0.5~2h，反应结束后，离心洗涤抽滤烘干，得到固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂(PtCo/C-PANI)，研磨成粉末；

[0019] (4) 将步骤(3)得到的固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂通过酸蒸汽或酸溶液进行脱合金处理，然后离心洗涤至溶液呈中性，经干燥后得到目标催化剂，即聚苯胺包覆碳载体的铂基脱合金燃料电池催化剂。

[0020] 优选地，所述步骤(1)中，所述浓酸为浓HNO₃。

[0021] 优选地，所述步骤(1)中，所述用去离子水洗涤至中性的具体步骤如下：在油浴加热130℃下处理0.5h，反应结束后倒入去离子水中冷却稀释，然后抽滤洗涤。

[0022] 优选地，所述步骤(2)中，所述碳粉为0.2g，所述HClO₄的浓度为1mol/L。

[0023] 优选地，所述步骤(2)中，所述的苯胺与过硫酸铵(APS)的摩尔比为1:1。

[0024] 优选地，所述步骤(3)中，所述KOH/EG的浓度为2mol/L。

[0025] 优选地，所述步骤(3)中，通过调节超声时间、pH值、前驱体混合时间、反应温度和时间来控制催化剂粒径大小及其在载体上的分布情况，其中反应温度不高于180℃，过高的反应温度会使乙二醇变质，溶液变为亮黄色。

[0026] 优选地，所述步骤(4)中，所述的脱合金为气相脱合金或者液相脱合金。

[0027] 优选地,所述气相脱合金为:在聚四氟乙烯反应釜中加入适量挥发性酸后,将装有聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂的砂芯坩埚置于反应釜中,保持酸的液面低于砂芯3cm。封装后的反应釜放入烘箱中加热,反应结束后冷却至室温;所得的脱合金催化剂均水洗至中性并置于烘箱中烘干。

[0028] 优选地,所述液相脱合金为:将聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂置于1mol/L H_2SO_4 溶液中,室温下浸泡6h;所得的脱合金催化剂水洗至中性,置于烘箱中烘干后得到De-PtCo/C-PANI。

[0029] 优选地,所述的脱合金处理分为气相脱合金与液相脱合金两种情况,气相脱合金使用挥发性的浓 HNO_3 、 HCl ,反应时间为10~60min;液相脱合金使用稀 H_2SO_4 。

[0030] 优选地,所述的稀 H_2SO_4 溶液的浓度为0.5mol/L~2mol/L,反应时间为3~12h。

[0031] 通过对最终产物进行结构表征,证明有效制备了包覆聚苯胺的碳载体;该方法制备催化剂的活性金属组分负载在碳的表面上,粒径分布在2~4nm,且在载体上均匀分散;脱合金处理后有效去除表层的Co原子,制备得到以铂钴合金为核、铂层为壳的核壳型纳米燃料电池催化剂。

[0032] 本发明与现有技术相比,具有以下增益效果:

[0033] (1)微波辅助乙二醇-硼氢化钠还原法制备催化剂,能够在保证催化剂粒径及分布均匀的同时有效还原前驱体中的Co离子,提高原子利用率;

[0034] (2)适度脱合金制备核壳型催化剂,能够有效提高催化剂的活性及稳定性,此外去除表层的过渡金属原子,能够降低游离离子对燃料电池膜材料的损伤;

[0035] (3)在载体上包覆聚苯胺,有效降低脱合金过程中酸对碳载体的损伤,在后续催化剂使用的过程中,聚苯胺比碳载体优先氧化,能够延长脱合金催化剂的使用寿命;本发明可以大大提高催化剂的催化效率和贵金属的利用率,将促进燃料电池的发展。

[0036] 下面通过附图和具体实施例对本发明做进一步说明,但并不意味着对本发明保护范围的限制。

附图说明

[0037] 图1为本发明实施例1中合成的碳-聚苯胺(C-PANI)复合载体的FTIR谱图。

[0038] 图2为本发明实施例1中脱合金后De-PtCo/C-PANI的透射电镜照片。

[0039] 图3为本发明实施例1中脱合金前后PtCo/C-PANI、De-PtCo/C-PANI催化剂的XPS谱图。

[0040] 图4为本发明实施例1中De-PtCo/C-PANI催化剂与未包覆聚苯胺的De-PtCo/C催化剂脱合金后的CV测试图。

具体实施方式

[0041] 实施例1

[0042] (1)称取2g碳(碳黑)载体,分散于200ml浓 HNO_3 中,在油浴加热130℃下处理0.5h,反应结束后倒入去离子水中冷却稀释,然后抽滤洗涤,在60℃的真空烘箱中烘干,研磨成粉末备用;

[0043] (2)碳-聚苯胺的制备:称取步骤(2)中所得碳粉0.2g,均匀分散于40ml 1mol/L

HClO₄溶液中,冰浴条件下,加入20ml含有0.1~0.4g苯胺的水溶液,磁力搅拌;将0.2450~0.98g的过硫酸铵(APS)溶于1mol/L HClO₄溶液中(苯胺与过硫酸铵的摩尔比为1:1),缓慢滴加进反应体系,0℃下反应10h,反应结束后,洗涤抽滤烘干,研磨成粉末后,80℃烘1h,按上述步骤合成碳:聚苯胺(C:PANI)质量比为1:0.5~1:2的碳-聚苯胺复合载体(C-PANI);

[0044] (3)称取步骤(2)所得碳-聚苯胺复合载体80mg,超声分散于40ml乙二醇(EG)中,在上述均质溶液中,按Pt:Co原子比为1:0.5~1:3分别加入H₂PtCl₆·6H₂O/EG溶液和CoCl₂/EG溶液,磁力搅拌下,用2mol/L KOH/EG将上述混合溶液pH值调节为10,称取1.5g NaBH₄,溶于10mL乙二醇中,缓慢滴加至反应体系,待反应至无气泡产生后,在160℃微波加热还原,反应0.5h,反应结束后,离心洗涤抽滤烘干,得到固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂(PtCo/C-PANI),研磨成粉末;

[0045] (4)将步骤(3)得到的催化剂进行气相脱合金:在聚四氟乙烯反应釜中加入5ml挥发性酸后,将装有聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂的砂芯坩埚置于反应釜中,保持酸的液面低于砂芯3cm,封装后的反应釜放入烘箱中60℃加热,反应时间为10~60min,反应结束后冷却至室温;所得的脱合金催化剂水洗至中性,置于烘箱中烘干后得到De-PtCo/C-PANI。

[0046] 图1为本实施例步骤(2)制备得到的碳-聚苯胺复合载体(C-PANI复合载体)的FTIR(傅氏转换红外线光谱分析仪(Fourier Transform infrared spectroscopy))谱图,1560cm⁻¹和1475cm⁻¹的振动吸收峰分别是醌环和苯环中C=C与C=N的伸缩振动峰,1293cm⁻¹和1238cm⁻¹的吸收峰对应着醌式与苯式结构的C-N伸缩振动峰。1135cm⁻¹和796cm⁻¹分别是苯环的C-H面内和面外弯曲振动特征吸收谱带,796cm⁻¹的特征峰说明苯胺的聚合是1,4对位聚合,聚苯胺分子呈链状结构。与碳和聚苯胺(PANI)的谱图相比,C-PANI复合载体官能团的特征峰与PANI的类似,证明了C上生长着PANI,同时说明C上PANI的化学结构并未发生根本变化。

[0047] 图2为本实施例步骤(4)制备得到的脱合金后De-PtCo/C-PANI的透射电镜照片(JEOL J-3100透射电子显微镜,在200kV下放大2850000倍)。从图2可以看出制备的催化剂颗粒粒径为2-4nm,且在载体上分散均匀。

[0048] 图3为本实施例脱合金前后催化剂的XPS(X射线光电子能谱技术)谱图分析,从上到下分别为PtCo/C-PANI、De-PtCo/C-PANI的XPS谱图。通过XPS表面元素分析,脱合金后位于780~800ev之间(对应Co 2p结合能)的峰变小,近乎消失;而70~80ev之间(对应Pt 4f结合能)的峰未发生明显变化。这表明催化剂表层的Co原子被有效脱去,形成以Pt为壳的核壳结构催化剂。此外,脱合金后530~540ev位置(对应O 1s)的峰变小,这是由于催化剂表面Co的氧化物也在酸处理的过程中被除去。

[0049] 图4为本发明实施例1中De-PtCo/C-PANI催化剂与未包覆聚苯胺的De-PtCo/C催化剂脱合金后的CV测试图,未包覆聚苯胺的PtCo/C催化剂脱合金制备的De-PtCo/C在0.6V位置出现了载体的氧化峰;而包覆聚苯胺的PtCo/C-PANI催化剂脱合金制备的De-PtCo/C-PANI的CV图中0.6V位置的载体氧化峰明显减小,同时氢吸附峰明显变大,这说明酸处理后De-PtCo/C-PANI催化剂暴露出更多的Pt催化位点,同时包覆聚苯胺后能够有效降低酸处理对载体的损伤,有利于催化剂的长效使用。

[0050] 实施例2

[0051] (1) 称取2g碳(无定形碳)载体,分散于200ml浓HNO₃中,在油浴加热130℃下处理0.5h,反应结束后倒入去离子水中冷却稀释,然后抽滤洗涤,在60℃的真空烘箱中烘干,研磨成粉末备用;

[0052] (2) 碳-聚苯胺的制备:称取步骤(1)所得碳粉0.2g,均匀分散于40ml的浓度为1mol/L的HClO₄溶液中,冰浴条件下,加入20ml含有0.1~0.4g苯胺的水溶液中,磁力搅拌,将0.2450~0.98g过硫酸铵(APS)溶于1mol/L的HClO₄溶液中(苯胺与过硫酸铵的摩尔比为1:1),缓慢滴加进反应体系,0℃下反应10h,反应结束后,洗涤抽滤烘干,研磨成粉末后,80℃烘1h,按上述步骤合成C:PANI质量比为1:0.5~1:2的碳-聚苯胺复合载体(C-PANI);

[0053] (3) 称取步骤(2)所得碳-聚苯胺复合载体80mg,超声分散于40ml乙二醇(EG)中,在上述均质溶液中,按Pt:Co原子比为1:0.5~1:3分别加入H₂PtCl₆·6H₂O/EG溶液和CoCl₂/EG溶液,磁力搅拌下,用2mol/L的KOH/EG将上述混合溶液pH值调节为10,称取1.5g的NaBH₄,溶于10mL的乙二醇中,缓慢滴加至反应体系,待反应至无气泡产生后,在160℃微波加热还原,反应0.5h,反应结束后,离心洗涤抽滤烘干,得到固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂(PtCo/C-PANI),研磨成粉末;

[0054] (4) 将步骤(3)得到的固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂(PtCo/C-PANI)进行液相脱合金:将聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂置于1mol/L H₂SO₄溶液中,室温下浸泡6h;所得的脱合金催化剂水洗至中性,置于烘箱中烘干后得到De-PtCo/C-PANI。

[0055] 实施例3

[0056] (1) 称取2g碳载体,分散于200ml浓HNO₃中,在油浴加热130℃下处理0.5h,反应结束后倒入去离子水中冷却稀释,然后抽滤洗涤,在60℃的真空烘箱中烘干,研磨成粉末备用;

[0057] (2) 碳-聚苯胺的制备:称取步骤(1)所得碳粉0.2g,均匀分散于40ml的1mol/L的HClO₄溶液中,冰浴条件下,加入20ml含有0.1~0.4g苯胺的水溶液中,磁力搅拌,将0.2450~0.98g过硫酸铵(APS)溶于1mol/L HClO₄溶液中(苯胺与过硫酸铵的摩尔比为1:1),缓慢滴加进反应体系,0℃下反应10h,反应结束后,洗涤抽滤烘干,研磨成粉末后,80℃烘1h,按上述步骤合成C:PANI质量比为1:0.5~1:2的碳-聚苯胺复合载体(C-PANI);

[0058] (3) 称取步骤(2)所得碳-聚苯胺复合载体80mg,超声分散于40ml乙二醇(EG)中,在上述均质溶液中,加入CoCl₂/EG溶液,磁力搅拌下,用2mol/L的KOH/EG将上述混合溶液pH值调节为10,称取1.5g的NaBH₄,溶于10mL乙二醇中,缓慢滴加至反应体系,待反应至无气泡产生后,在130℃微波加热还原,反应0.5h,反应结束后,在反应液中按Pt:Co原子比为1:0.5~1:3加入H₂PtCl₆·6H₂O/EG溶液,在130℃下微波加热10min,反应液冷却至室温后离心洗涤抽滤烘干,得到固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂(PtCo/C-PANI),研磨成粉末。

[0059] (4) 将步骤(3)得到的固体的聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂(PtCo/C-PANI)进行液相脱合金:将聚苯胺包覆碳载体的铂钴合金催化剂置于1mol/L H₂SO₄溶液中,室温下浸泡6h;所得的脱合金催化剂水洗至中性,置于烘箱中烘干后得到De-PtCo/C-PANI。

[0060] 本发明针对现有技术中存在的不足,通过包覆导电聚合物对催化剂的载体进行保护,之后通过酸溶液或酸蒸汽对催化剂进行脱合金处理,制备得到的核壳结构脱合金催化剂其载体损伤减小,有利于延长催化剂的使用寿命。

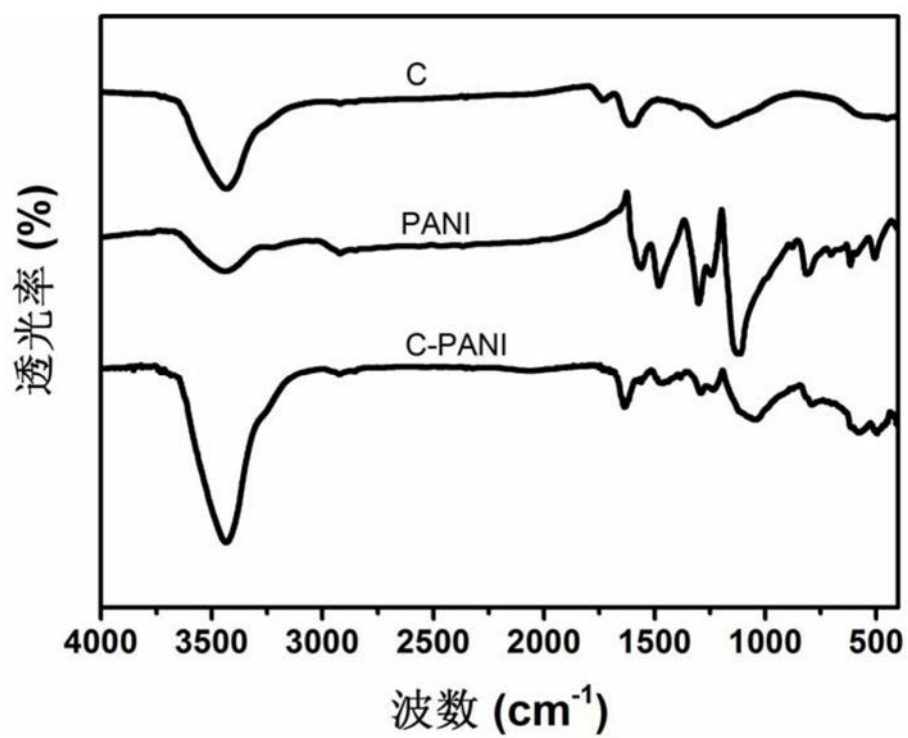


图1

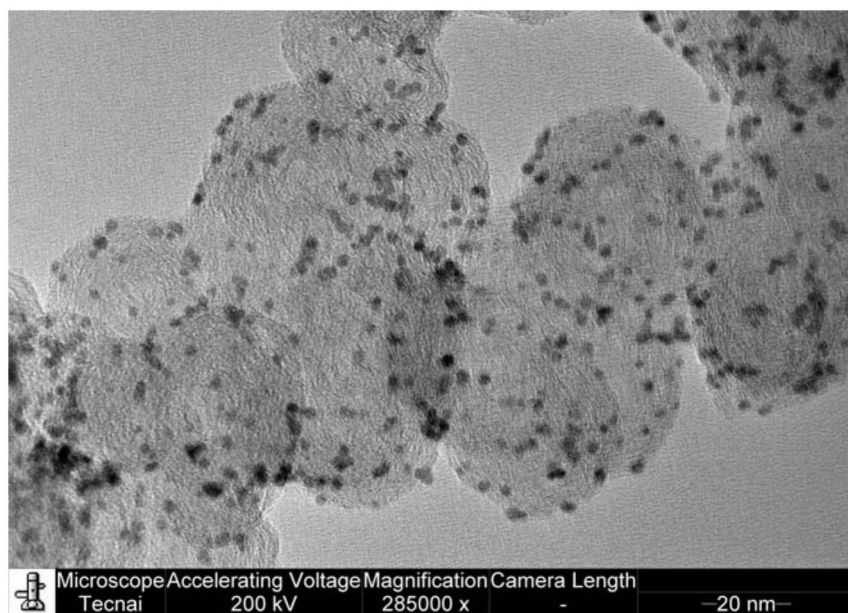


图2

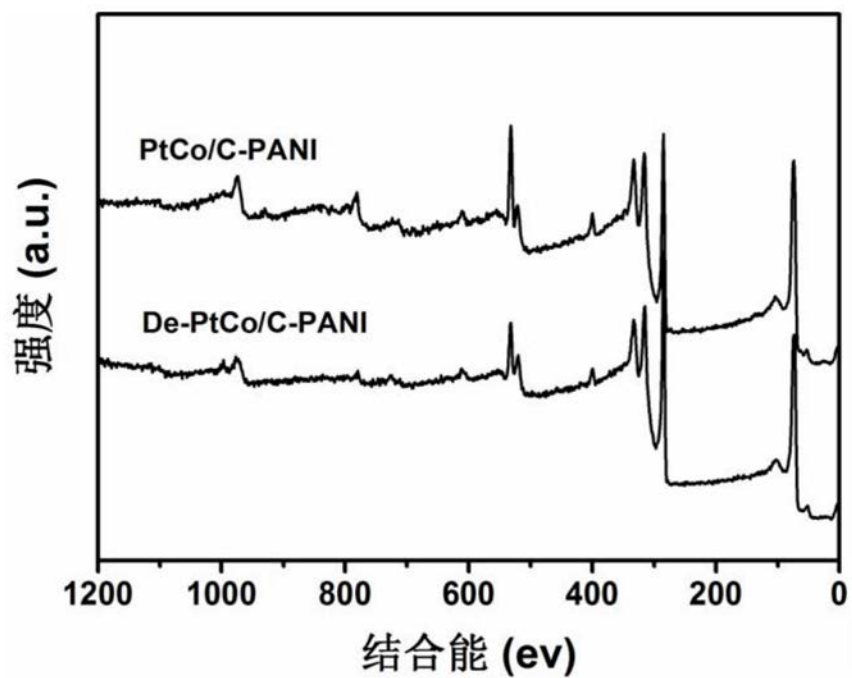


图3

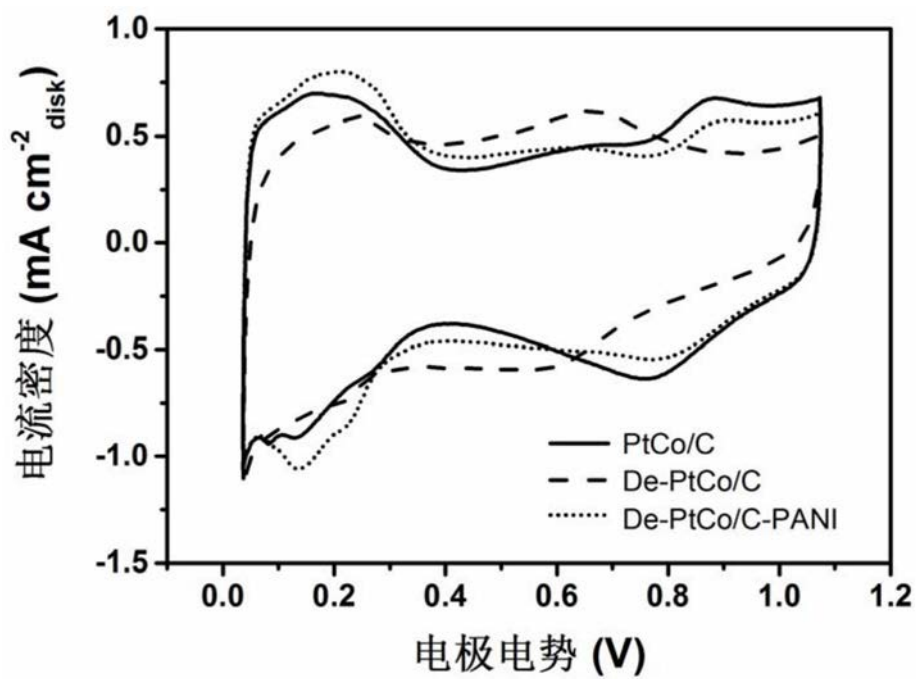


图4