



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972181 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710135257.1

(22)申请日 2017.03.08

(71)申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72)发明人 李冰 张存满 杨代军

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 林君如

(51)Int.Cl.

H01M 4/92(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

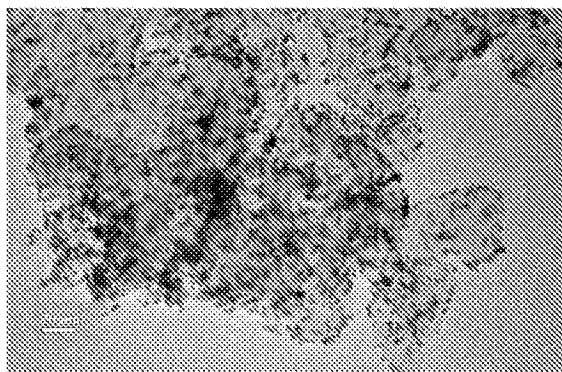
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂及其制备方法,所述的Pt基纳米线阴极催化剂包括碳载体,以及负载碳载体上的活性组分,所述活性组分为Pt纳米线或PtM合金纳米线,其中,M为过渡金属,其选自元素周期表B族和第IIIV族的元素中的一种;阴极催化剂用无模板法或模板法等液相还原制得Pt纳米线或PtM合金纳米线,然后易高导电性的碳载体负载主活性组分,即得到。与现有技术相比,本发明提供的Pt基纳米线阴极催化剂制备方法简单、纳米线结构均一、活性高、耐久性佳等。



1. 一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂,其特征在于,包括碳载体,以及负载碳载体上的活性组分,所述活性组分为Pt纳米线或PtM合金纳米线,其中,M为过渡金属,其选自元素周期表B族和第IIIV族的元素中的一种。

2. 根据权利要求1所述的一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂,其特征在于,所述阴极催化剂中,当活性组分为Pt纳米线时,Pt的含量占催化剂质量的0.1-99.9%,其余为碳载体;

当活性组分为PtM合金纳米线时,Pt的含量占催化剂的1-80wt%,过渡金属M占1-80wt%,其余为碳载体。

3. 根据权利要求2所述的一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂,其特征在于,当活性组分为Pt纳米线时,Pt的含量占催化剂质量的1-80%,更优选的,为10-50wt%,其余为碳载体;

当活性组分为PtM合金纳米线时,Pt的含量占催化剂的10-50wt%,过渡金属M占10-50wt%,其余为碳载体。

4. 根据权利要求1所述的一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂,其特征在于,过渡金属M为Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni或Cu。

5. 根据权利要求1所述的一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂,其特征在于,所述的碳载体选用比表面积 $50\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 的传统碳材料或新型碳基纳米材料,其中,传统碳材料包括活性炭,石墨或碳黑,新型碳基纳米材料包括纳米碳管、纳米碳纤维或碳纳米角。

6. 如权利要求1~5任一所述的车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(A) 取碳载体分散于水中,再加入 H_2PtCl_6 和甲酸,混合;

(B) 取步骤(A)得到的混合液置于通风橱中静置,过滤,洗涤至无Cl⁻检出为止,收集滤饼干燥,即得到目的产物Pt纳米线阴极催化剂。

7. 根据权利要求6所述的一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(A)中碳载体、 H_2PtCl_6 和甲酸的加入量之比为 $0.075\text{g}:(0.1\sim 0.2)\text{g}:(20\sim 50)\text{mL}$;

步骤(B)中的静置时间为48-90h,干燥条件为在70-90℃温度下真空干燥6-10h。

8. 如权利要求1~5任一所述的车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(a) 惰性气体保护下,取CTAB氯仿溶液、M的氯盐溶液和 H_2PtCl_6 溶液混合;

(b) 再往步骤(a)得到的混合液中注入 NaBH_4 的水溶液,反应至溶液呈深灰色;

(c) 转移步骤(b)得到的反应产物,洗涤,分离,干燥,得到活性组分PtM合金纳米线;

(d) 取碳载体与步骤(c)制得的活性组分PtM合金纳米线混合,即得到目的产物PtM合金纳米线阴极催化剂。

9. 根据权利要求8所述的一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂的制备方法,其特征在于,CTAB、M的氯盐、 H_2PtCl_6 和 NaBH_4 的加入量之比为 $(3-6)\times 10^{-4}\text{mol}:1\times 10^{-4}\text{mol}:1\times 10^{-4}\text{mol}:(0.3-0.6)\text{g}$ 。

10. 根据权利要求8所述的一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(c)中洗涤采用过量乙醇洗涤,干燥为置于60℃下真空干燥。

一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电催化与能源转化技术领域,尤其是涉及一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 燃料电池(Fuel Cell)是一种将燃料(如氢气、甲醇、乙醇)和氧化剂(如氧气、空气)的化学能直接转化为电能的装置。由于燃料电池能量转化不受卡诺循环的限制和环境友好等优点,燃料电池成为学术界和实业界关注的焦点。近年来,随着经济和社会的发展,能源与环境污染日益加剧,燃料电池成为未来汽车、分散电站、便携式电源的理想替代电源。

[0003] 通常的燃料电池有双极板,气体扩散层,电催化剂层和质子交换膜等4部分构成。其中,电催化剂是燃料电池的关键材料之一,是燃料电池反应的核心,同时也是低温燃料电池能否走向商业化的最关键因素之一(J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2408; Front. Biosci. 10 (2005) 492; Nano Lett. 4 (2004) 191; Electroanalysis 16 (2004) 145; Electrochem. Commun. 4 (2002) 743.)。一般认为,Pt是目前具有最后最高活性的单一金属催化剂,因而,目前普遍采用的燃料电池催化剂以贵金属Pt为主体(Langmuir 1999, 15, 7621; Chem. Mater. 2001, 13, 312)。但由于Pt的价格昂贵,资源匮乏,因而成为燃料电池商业化的一大障碍。为了克服Pt金属价格和储量对燃料电池商业化的影响,目前,研究者主要集中于两方面工作:降低燃料电池中Pt的负载量和开发新型燃料电池催化剂。

[0004] 同时,Pt作为燃料电池也有本身的一些缺陷和不足。譬如,氧气的电催化还原反应在Pt催化剂上具有较高的活性,但即便如此,Pt催化剂上的氧气电催化反应也不是一个完全的4电子过程,这不仅会影响到燃料电池的发电效率和能量利用效率。同时,其产生的中间物种 H_2O_2 会显著影响到质子交换膜的燃料电池催化剂的稳定性。同时,燃料中通常会含有一定量的CO等杂质气体,而Pt对CO极为敏感,这会造成质子交换膜燃料电池效率降低。此外,燃料电池中,不可避免的会发生部分的燃料渗透,这会在阴极Pt催化剂上发生反应,显著的影响到燃料电池的发电效率和电池的稳定性。因此,寻求新型催化剂以降低Pt的载量,同时提升其发电性能和耐久性,成为近期的研究热点之一。

[0005] 近几年来,国际上通过合成不同结构新型Pt基催化剂来提高催化剂活性和耐久性,并降低Pt载量。其中开发有序化Pt基催化剂,例如核壳(core-shell)、纳米线(nanowire)、纳米管(nanotube)、纳米线立体网状(nanowire networks)以及纳米线阵列(nanowire array)等,可以提高铂基催化剂的利用率、电化学比表面积、传质、催化剂活性和耐久性。如Wu等(J Power Sources, 194 (2009) 805)合成的PdPt@Pt/C催化剂作为甲醇燃料电池阳极时,其性能是商业Pt/C催化剂的3倍且具有很强的抗CO毒性;当作为氢空燃料电池阴极时,其发电性能高出商业Pt/C催化剂80%;Ma等(Catal Commun, 11 (2010) 434)合成的Pt_{shell}-Au_{core}/C催化剂作为氢空燃料电池阴极时,其发电性能高出商业Pt/C催化剂4~5倍;Saha等合成的Pt-SnC纳米线shell-Sn_{core}催化剂作为燃料电池催化剂具有很强的氧还

原活性,抗CO毒性以及较高的稳定性(J Power Sources,185 (2008) 1079);Chen等合成的碳纳米管Pt-Pd合金催化剂具有较高的比表面活性(specific activity)和比质量活性(mass activity),其氧还原活性和耐久性明显高于商业Pt/C催化剂(Angew Chem,Int Ed,46 (2007) 4060);Teng等(Chem Mater,19 (2007) 36)合成的三维纳米树枝状Pt-Ru合金催化剂对甲醇的氧化活性明显高于商业铂催化剂;Park等Electrochem Solid-State Lett,11 (2008) B71)通过MCM-41作为模板合成截面粒径3nm左右的Pt纳米线结构催化剂,测试结果表明该结构催化剂可以提高比表面活性和比质量活性;Chien等(Mater Chem Phys,103 (2007) 400)通过聚苯乙烯纳米球作为模板合成Pt,Pt-Ru纳米立体网络结构催化剂作为燃料电池催化剂,测试结果表明电池发电性能是传统纳米颗粒结构Pt,Pt-Ru催化剂的3~4倍,并且其耐久性也高于商业纳米颗粒催化剂;Choi等(Electrochim Acta,53 (2003) 5804)通过聚合物模板合成Pt纳米线结构催化剂,测试结果显示该结构催化剂可以提高甲醇氧化比质量活性;Koczur等(dv Mater,19 (2007) 2648)合成纳米线立体网络结构的Pt-Ru催化剂,该结构催化剂可以提高抗CO毒性以及对甲醇氧化活性。由此可见,Pt基纳米线催化剂和纳米线立体网络结构催化剂对甲醇具有很强的催化活性和较高的耐久性。然而,上述纳米线结构以及纳米立体网络结构催化剂的研究主要集中在甲醇燃料电池阳极,而对于氢空燃料电池的阴极研究相对较少;另外,上述催化剂的合成,多采用硬模板法,该合成方法主要有四方面的缺点,第一,由于硬模板连续性差,所以该方法合成的催化剂金属相互联结性低;第二,硬模板的去除通常使用氢氟酸,而氢氟酸的使用会对环境以及安全等问题造成严重威胁;第三,硬模板孔结构通常会制约纳米催化剂结构和尺寸;第四,硬模板通常价格昂贵,不易批量生产。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种车载燃料电池用高活性、高耐久性的Pt基纳米线阴极催化剂及其制备方法。

[0007] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0008] 一种车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂,包括碳载体,以及负载碳载体上的活性组分,所述活性组分为Pt纳米线或PtM合金纳米线,其中,M为过渡金属,其选自元素周期表B族和第IIIV族的元素中的一种。

[0009] 作为优选的实施方案,所述阴极催化剂中,当活性组分为Pt纳米线时,Pt的含量占催化剂质量的0.1-99.9%,其余为碳载体;

[0010] 当活性组分为PtM合金纳米线时,Pt的含量占催化剂的1-80wt%,过渡金属M占1-80wt%,其余为碳载体。

[0011] 作为更优选的实施方案,当活性组分为Pt纳米线时,Pt的含量占催化剂质量的1-80%,更优选的,为10-50wt%,其余为碳载体;

[0012] 当活性组分为PtM合金纳米线时,Pt的含量占催化剂的10-50wt%,过渡金属M占10-50wt%,其余为碳载体。

[0013] 作为优选的实施方案,过渡金属M为Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni或Cu。

[0014] 作为优选的实施方案,所述的碳载体选用比表面积50~1500m²/g的传统碳材料或新型碳基纳米材料,其中,传统碳材料包括活性炭,石墨或碳黑,新型碳基纳米材料包括纳

米碳管、纳米碳纤维或碳纳米角。

[0015] 车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (A) 取碳载体分散于水中,再加入 H_2PtCl_6 和甲酸,混合;

[0017] (B) 取步骤(A)得到的混合液置于通风橱中静置,过滤,洗涤至无Cl⁻检出为止,收集滤饼干燥,即得到目的产物Pt纳米线阴极催化剂。

[0018] 作为优选的实施方案,步骤(A)中碳载体、 H_2PtCl_6 和甲酸的加入量之比为0.075g:(0.1~0.2)g:(20~50)mL;

[0019] 步骤(B)中的静置时间为48~90h,干燥条件为在70~90℃温度下真空干燥6~10h。

[0020] 车载燃料电池用Pt基纳米线阴极催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (a) 惰性气体保护下,取CTAB氯仿溶液、M的氯盐溶液和 H_2PtCl_6 溶液混合;

[0022] (b) 再往步骤(a)得到的混合液中注入 NaBH_4 的水溶液,反应至溶液呈深灰色;

[0023] (c) 转移步骤(b)得到的反应产物,洗涤,分离,干燥,得到活性组分PtM合金纳米线;

[0024] (d) 取碳载体与步骤(c)制得的活性组分PtM合金纳米线混合,即得到目的产物PtM合金纳米线阴极催化剂。

[0025] 作为优选的实施方案,CTAB、M的氯盐、 H_2PtCl_6 和 NaBH_4 的加入量之比为 $(3-6) \times 10^{-4} \text{mol}:1 \times 10^{-4} \text{mol}:1 \times 10^{-4} \text{mol}:(0.3-0.6) \text{g}$ 。

[0026] 作为优选的实施方案,步骤(c)中洗涤采用过量乙醇洗涤,干燥为置于60℃下真空干燥。

[0027] 车载燃料电池阴极极所面临的活性、耐久性、成本问题,本发明针通过大量的实验,对Pt颗粒及Pt和M基纳米线(PtM-NWNS)进行了充分的比较;最后采用高耐久性的Pt或PtM合金的纳米线作为活性组分,同时以高导电性的石墨,碳黑等传统碳材料,以及纳米碳管,纳米碳纤维,碳纳米角为碳载体。这样可使活性组分和载体的耐久性同时提高。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0029] (1) 本发明的活性组分采用纳米线立体网络结构,其具有几十纳米的长度,当Pt基催化剂在燃料电池运行环境中不易溶解和团聚,从而能提高催化剂的耐久性,同时,纳米线立体网络结构能减少催化剂的活性位嵌入碳载体的微孔中,有利于电极反应过程中的传质,因而能提高催化剂的利用率。

[0030] (2) Pt还采用过渡金属M修饰(合金化),能使Pt-Pt间距缩短,使氧分子在Pt上吸附的机率大大增加,同时,d电子从Pt向另外一种金属转移,空的d态成为孤对电子的受体,增强了Pt对氧物种的吸附力,金属-氧相互作用更强,加速了O-O键的断裂,使氧还原速度加快,催化剂的性能得以提高。

[0031] (3) 与一般制备方法不同的是,本发明采用软模板或无模板技术,更容易和灵活控制燃料电池所用Pt基合金催化剂的结构和尺寸;并且软模板或无模板法环境友好,价格便宜,更容易大规模生产。

附图说明

[0032] 图1为PtCo纳米线催化剂制备示意图;

[0033] 图2为Pt纳米线催化剂的透射电子显微镜(TEM)图;

- [0034] 图3为Pt纳米线和商业Pt催化剂的耐久性比较；
[0035] 图4为Pt纳米线催化剂和商业催化剂的极化曲线；
[0036] 图5为PtCo纳米线催化剂的透射电子显微镜 (TEM) 图；
[0037] 图6为PtCo纳米线催化剂和商业催化剂的极化曲线；
[0038] 图7为PtCo纳米线催化剂和商业催化剂的稳定性比较；
[0039] 图8为软模板合成的PtCo纳米线催化剂扫描电子显微镜 (TEM) 图。

具体实施方式

[0040] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0041] 实施例1

[0042] 无模板法合成的Pt纳米线催化剂的发电性能和耐久性

[0043] 称取0.075g经预处理(前经过2.0mol/L盐酸在120℃回流处理8小时,5.0mol/L硝酸120℃回流处理8小时)的Vulcan XC-72R碳黑,放入100mL的烧杯中,加入30mL去离子水后在超声震荡仪中超声30min。取15mL浓度为10mg/mL的 H_2PtCl_6 水溶液,加入装有碳黑悬浊液的烧杯中;然后加入30mL甲酸,继续超声30min;再把上述混合液置于通风橱中静止72h;将得到的混合物在抽滤器中过滤,同时采用大量去离子水洗涤至无 Cl^- 检出为止,收集滤饼,置于80℃真空烘箱中干燥8h;即可得到最终的催化剂。

[0044] 本发明申请人经过大量的实验,合成出了Pt纳米线。如图2所示的TEM照片可见,该纳米线结构均匀一至,尺寸稳定,直径约3nm,长度约20-40nm。当还原剂用量较低时,Pt/C形成纳米颗粒结构催化剂;当还原剂用量较高时时,Pt形成纳米线结构,且Pt NWs/C的截面直径随着还原剂用量的增加而增大。当还原剂用量适宜时,形成的纳米线结构均匀一至;当反应时间较短时,形成较少的纳米线结构Pt/C催化剂;当反应时间较长时,形成较粗的纳米线结构且出现部分团聚的Pt/C催化剂;当反应时间适宜时,形成均一的纳米线结构Pt/C催化剂。由于纳米线结构的特性,Pt纳米线与Pt颗粒相比,不易发生聚焦长大、溶解和迁移,因而使主活性组分的耐久性更佳。这可以从图3(其中,图3A为商业Pt催化剂,图3B为本发明的Pt纳米线催化剂)的循环伏安曲线看出,经过1500次电势循环扫描后,Pt的电化学有效活性面积(ECSA)仅衰减了约3.1%。也就是说,采用Pt纳米线作为活性组分,催化剂更适合于在车载变工况下运行。

[0045] 为了考察各种合成条件的催化剂在的发电性能,以所述催化剂作为阴极,商业催化剂作为阳极,分别制备50cm²的MEA;进行极化曲线测试。从图4可见,Pt纳米线催化剂的发电性能明显高于商业Pt催化剂。

[0046] 实施例2:

[0047] 软模板法合成的PtCo纳米线催化剂的发电性能和耐久性,其合成示意图如图1所示。

[0048] 向250mL三颈圆底烧瓶中依次加入10mL浓度为40mM的CTAB氯仿溶液以及浓度为20mM的 CoCl_2 和 H_2PtCl_6 水溶液各5mL,持续搅拌30min后加入80mL去离子水,以搅拌速度1000rpm继续搅拌15min,用注射泵缓慢加入新制备10mL含0.4g NaBH_4 的水溶液到上述混合溶液中。全部反应过程在氮气保护下进行。加入 NaBH_4 溶液反应20min至溶液变为深灰色后,将反应产物转移至500mL烧杯中并加入过量乙醇,高速离心分离去除残余的CTAB,离心得到

的固体产物置于60℃真空烘箱中干燥12h得到PtM纳米线活性组分。

[0049] 再将上述得到的PtM (PtCo) 纳米线活性组分与经预处理后的碳载体进行简单的物理混合,即得到最终的阴极催化剂PtM NWNs/C。

[0050] 如图5所示的TEM照片可见,该纳米线结构均匀一至,尺寸稳定,直径约3nm,长度约10-40nm。还原剂用量对其结构和性能有很大影响。当还原剂用量较低时,PtCo形成纳米颗粒结构催化剂;当还原剂用量过高时,PtCo形成纳米颗粒,并出现严重的团聚;当还原剂用量适宜时,PtCo形成纳米线结构。图6是碳载PtCo纳米线催化剂作为阴极催化剂的发电性能,图6a代表全电池铂用量与发电性能的关系,图6b是阴极侧的铂用量与发电性能的关系,由图可以看出,碳载PtCo纳米线的发电性能明显高于商业催化剂。也考察了该催化剂的耐久性,由图7可以看出(其中,图7a为商业Pt催化剂,图7b代表本实施例合成的PtCo纳米线催化剂),碳载PtCo纳米线催化剂经过100h小时的耐久性测试,其衰退率低于商业催化剂,说明该催化剂的耐久性提高。

[0051] 实施例3:

[0052] 按实施例2所述软模板法合成的PtCo纳米线催化剂的发电性能和耐久性。

[0053] 如图8所示的SEM照片可见,该纳米线结构均匀一至,尺寸稳定,直径约10nm,长度约500-700nm。由于纳米线结构的特性,Pt纳米线与Pt颗粒相比,不易发生聚焦长大、溶解和迁移,因而使主活性组分的耐久性更佳。

[0054] 实施例4

[0055] 称取0.075g经预处理的纳米碳管,放入100mL的烧杯中,加入30mL去离子水后在超声震荡仪中超声30min。取10mL浓度为10mg/mL的 H_2PtCl_6 水溶液,加入装有碳黑悬浊液的烧杯中;然后加入20mL甲酸,继续超声30min;再把上述混合液置于通风橱中静止48h;将得到的混合物在抽滤器中过滤,同时采用大量去离子水洗涤至无 Cl^- 检出为止,收集滤饼,置于80℃真空烘箱中干燥8h;即可得到最终的催化剂。

[0056] 本实施例中的纳米碳管也可以采用纳米碳纤维或碳纳米角等新型碳基纳米材料替代。

[0057] 实施例5

[0058] 称取0.075g经预处理的Vulcan XC-72R碳黑,放入100mL的烧杯中,加入30mL去离子水后在超声震荡仪中超声30min。取10mL浓度为20mg/mL的 H_2PtCl_6 水溶液,加入装有碳黑悬浊液的烧杯中;然后加入50mL甲酸,继续超声30min;再把上述混合液置于通风橱中静止90h;将得到的混合物在抽滤器中过滤,同时采用大量去离子水洗涤至无 Cl^- 检出为止,收集滤饼,置于80℃真空烘箱中干燥8h;即可得到最终的催化剂。

[0059] 本实施例中的Vulcan XC-72R碳黑也可以采用活性炭或石墨等传统碳材料替代。

[0060] 实施例6

[0061] 软模板法合成的PtCo纳米线催化剂的发电性能和耐久性

[0062] 向250mL三颈圆底烧瓶中依次加入10mL浓度为30mM的CTAB氯仿溶液以及浓度为20mM的 CoCl_2 和 H_2PtCl_6 水溶液各5mL,持续搅拌30min后加入80mL去离子水,以搅拌速度1000rpm继续搅拌15min,用注射泵缓慢加入新制备10mL含0.3g NaBH_4 的水溶液到上述混合溶液中。全部反应过程在氮气保护下进行。加入 NaBH_4 溶液反应20min至溶液变为深灰色后,将反应产物转移至500mL烧杯中并加入过量乙醇,高速离心分离去除残余的CTAB,离心得到

的固体产物置于60℃真空烘箱中干燥12h得到PtM纳米线活性组分。

[0063] 再将上述得到的PtM (PtCo) 纳米线活性组分与经预处理后的碳载体进行简单的物理混合,即得到最终的阴极催化剂PtM NWNs/C。

[0064] 实施例7

[0065] 软模板法合成的PtCo纳米线催化剂的发电性能和耐久性

[0066] 向250mL三颈圆底烧瓶中依次加入10mL浓度为60mM的CTAB氯仿溶液以及浓度为20mM的CoCl₂和H₂PtCl₆水溶液各5mL,持续搅拌30min后加入80mL去离子水,以搅拌速度1000rpm继续搅拌15min,用注射泵缓慢加入新制备10mL含0.6g NaBH₄的水溶液到上述混合溶液中。全部反应过程在氮气保护下进行。加入NaBH₄溶液反应20min至溶液变为深灰色后,将反应产物转移至500mL烧杯中并加入过量乙醇,高速离心分离去除残余的CTAB,离心得到的固体产物置于60℃真空烘箱中干燥12h得到PtM纳米线活性组分。

[0067] 再将上述得到的PtM (PtCo) 纳米线活性组分与经预处理后的碳载体进行简单的物理混合,即得到最终的阴极催化剂PtM NWNs/C。

[0068] 实施例8

[0069] 与实施例2相比,除了将CoCl₂替换为TiCl₃外,其余均一样。

[0070] 实施例9

[0071] 与实施例2相比,除了将CoCl₂替换为NH₄VO₃外,其余均一样。

[0072] 实施例10

[0073] 与实施例2相比,除了将CoCl₂替换为Mn (NO₃)₂ · 6H₂O外,其余均一样。

[0074] 实施例11

[0075] 与实施例2相比,除了将CoCl₂替换为Fe (NO₃)₃ · 9H₂O外,其余均一样。

[0076] 实施例12

[0077] 与实施例2相比,除了将CoCl₂替换为乙酸镍 (Ni (CH₃COO)₂ · 4H₂O) 外,其余均一样。

[0078] 实施例13

[0079] 与实施例2相比,除了将CoCl₂替换为Cu (NO₃)₂ · 3H₂O外,其余均一样。

[0080] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

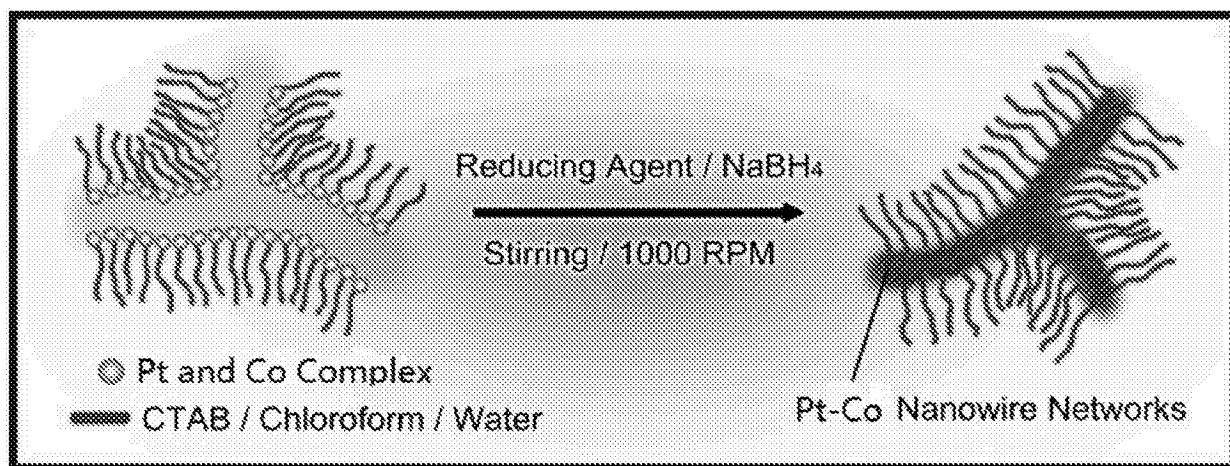


图1

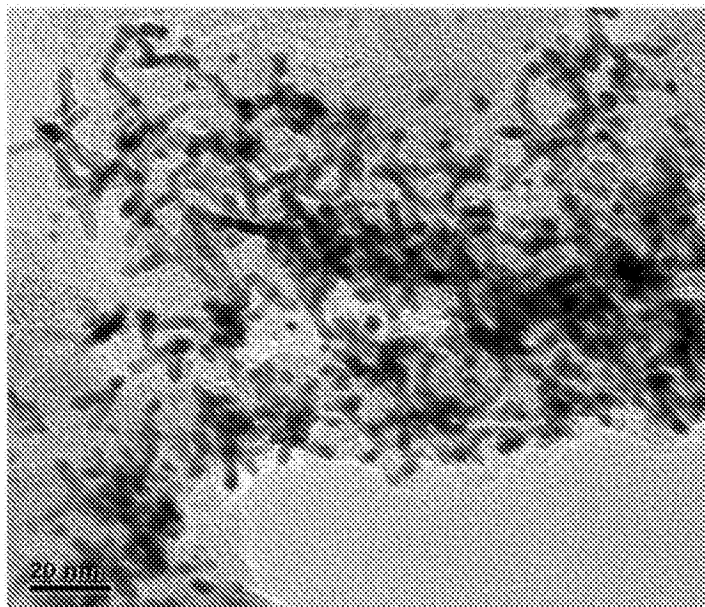


图2

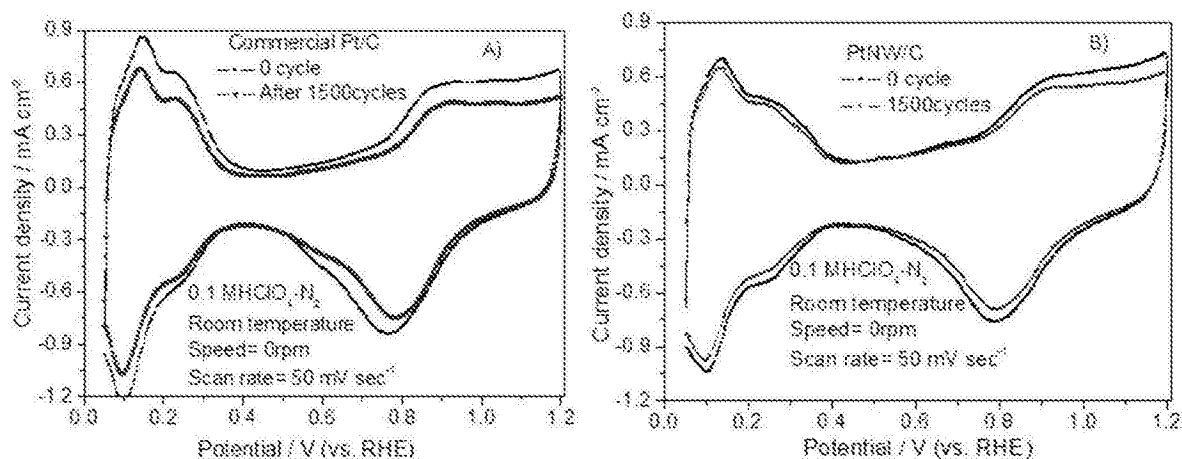


图3

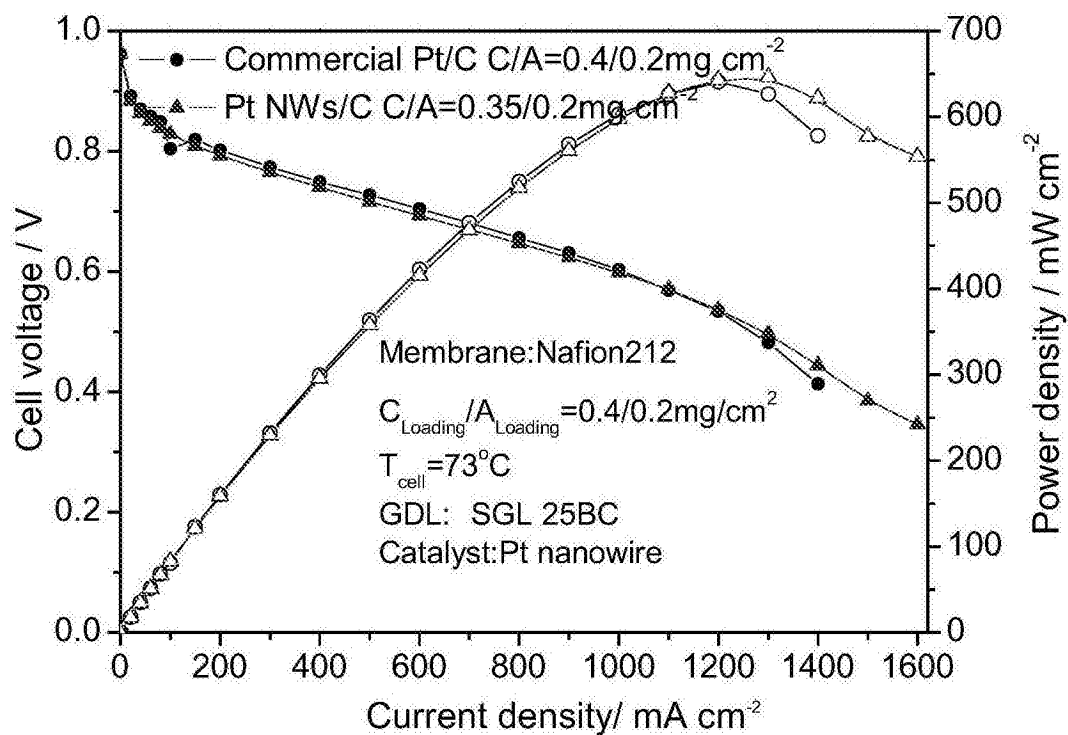


图4

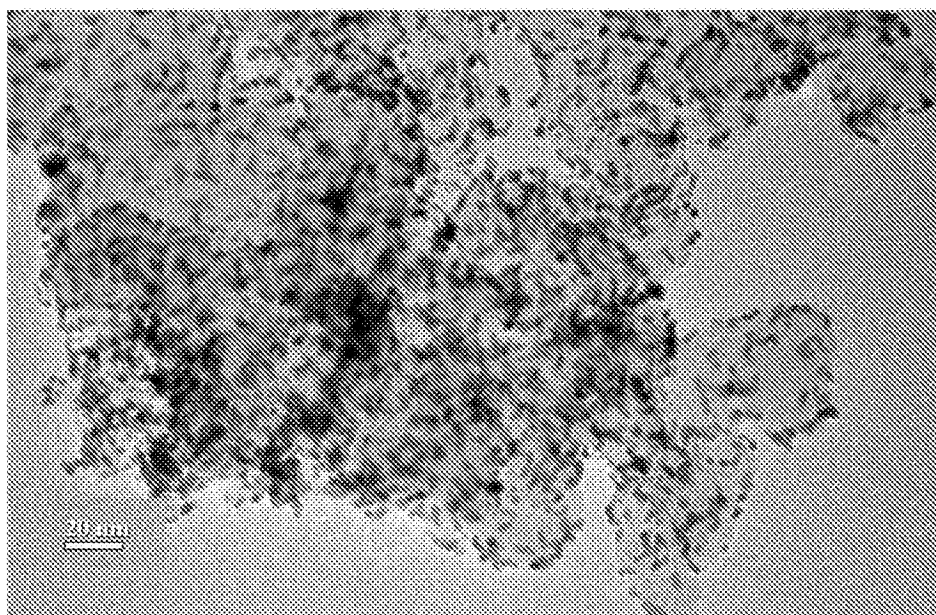


图5

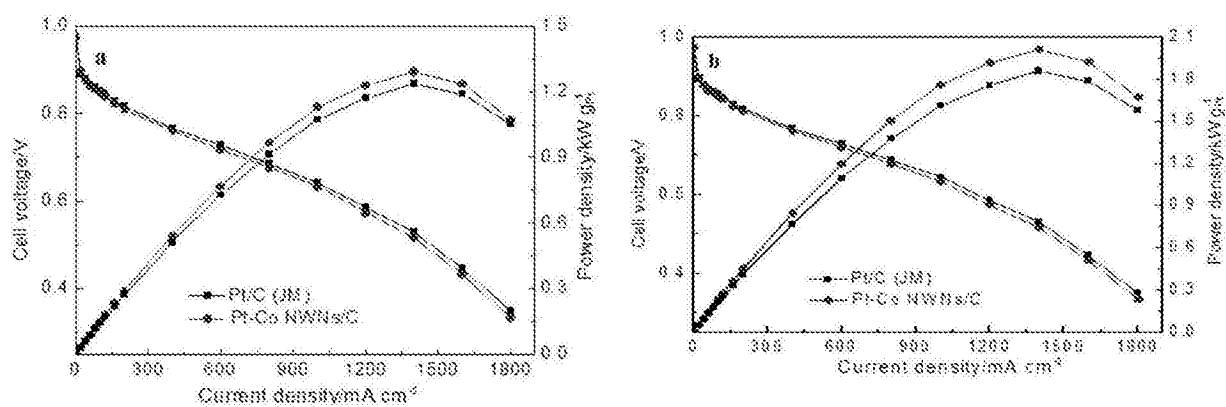


图6

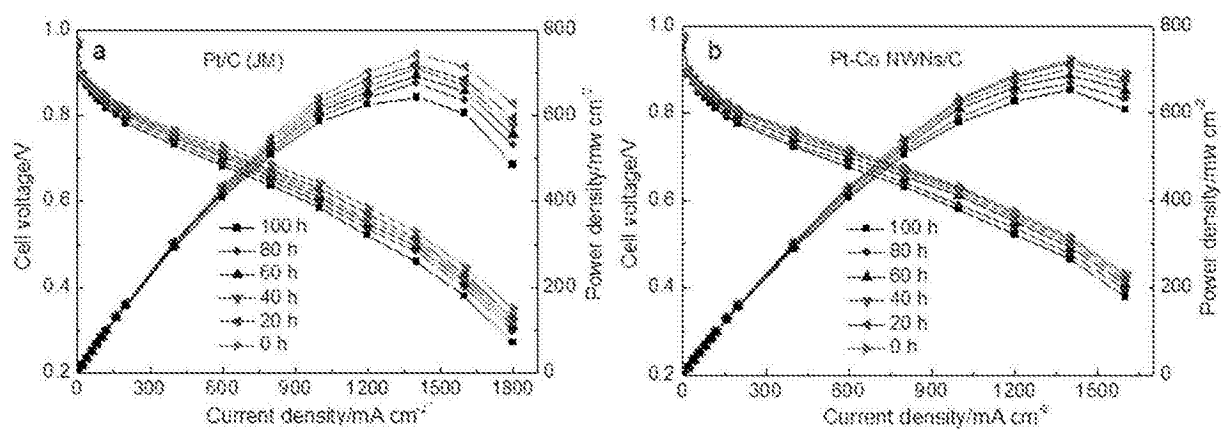


图7

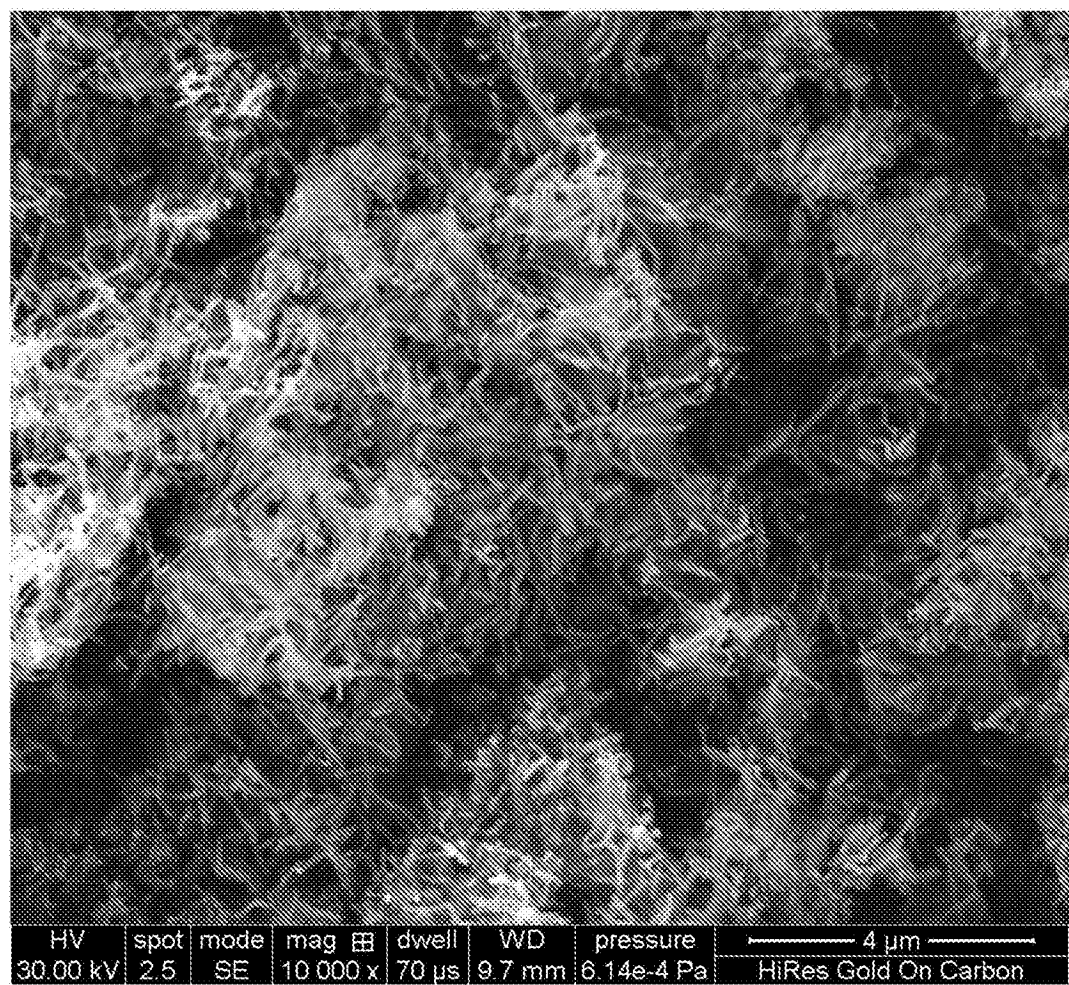


图8