



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101395747 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 23

(21) 申请号 200680053693. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 12. 15

H01M 4/92 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/88 (2006. 01)

11/328, 147 2006. 01. 10 US

H01M 8/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 王维佳

2008. 09. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/047994 2006. 12. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/100375 EN 2007. 09. 07

(73) 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 保利纳·阿塔纳索瓦

里姆普尔·巴蒂亚 孙轶鹏

马克·H·汉普登-史密斯

詹姆斯·H·布鲁斯特

保罗·纳波利塔诺

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

权利要求书 2 页 说明书 50 页 附图 30 页

(54) 发明名称

合金催化剂组合物及制备和使用其的方法

(57) 摘要

本发明涉及包含配置在基体颗粒上的无机纳米颗粒的复合颗粒以及制造和使用其的方法。产生流动的气溶胶,其包括分散于气相中的前体介质的微滴。前体介质含有液体媒介物和至少一种前体。在有效将前体转化为基体上的纳米颗粒并形成复合颗粒的条件下将液体媒介物的至少一部分从前体介质的微滴中除去。

1. 一种形成复合颗粒的方法,其中所述方法包括下列步骤:

在第一装置中,喷雾干燥包含第一金属前体、第二金属前体、液体媒介物和对于基体颗粒的基体前体的前体介质,其中所述喷雾干燥蒸发所述液体媒介物的至少一部分以形成中间颗粒;和在不同于所述第一装置的反应器中,将所述中间颗粒加热至不大于 600℃ 的温度以形成复合颗粒,其中所述复合颗粒包括分散在所述基体颗粒上的合金纳米颗粒。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述中间颗粒包含所述基体颗粒和配置于其上的多种含有金属的组合物,并且其中所述含有金属的组合物的至少一种包括元素金属。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述中间颗粒包含所述基体颗粒和配置于其上的多种含有金属的组合物,并且其中所述含有金属的组合物的至少一种包括金属氧化物。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一金属前体包括铂并且所述第二金属前体包括选自如下的第二金属: 镍、钴、铁、铜、锰、铬、钇、铈、钼、钨、钽、铌、钽、铟、铪、铌、铪和金。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述前体介质进一步包括第三金属前体,该第三金属前体包括与所述第二金属不同的第三金属,所述第三金属选自:镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、铈、钼、钨、钽、锆、钛、钪、铟和金。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述前体介质进一步包括第四金属前体,该第四金属前体包括与所述第二和第三金属不同的第四金属,所述第四金属选自:镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、镱、钨、钼、铌、钽、锆、钇、铈、铟和金。

7. 权利要求 1 的方法, 其中将所述中间颗粒加热至不大于 500℃ 的温度。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述合金纳米颗粒具有 $1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 的平均粒径。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述基体颗粒包括具有 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 的以体积计的 d50 值的碳微粒。

10. 权利要求 1 的方法, 其中在给定基体颗粒上的邻近合金纳米颗粒间的平均距离为 $1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述前体介质包括基于所述前体介质的总重量的 1 ~ 10 重量%的所述基体前体。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述合金纳米颗粒包括金属的固溶体,其中所述金属选自下列组合:铂、锰和铁;铂、钯和锰;铂、钯、镍和钴;铂、钴和铜;铂、钴和铁;铂、铁和铜;铂、镍和铜;铂、镍和铁;铂、钯和铜;铂、钯和钴;铂、钯和铁;铂、镍和钴。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述第一金属前体包括铂,其中所述第二金属前体包括镍,其中所述前体介质进一步包括钴前体,并且其中所述合金纳米颗粒包括以式 $Pt_xNi_yCo_z$ 所表示的量的铂、镍和钴的固溶体,其中 x、y 和 z 分别表示存在于所述合金纳米颗粒中的铂、镍和钴的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由 Pt-Ni-Co 组成三元相图的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内,其中所述点 A、B、C 和 D 以 (x, y, z) 表示分别为 (0.55, 0.45, 0.00)、(0.55, 0.00, 0.45)、(0.25, 0.00, 0.75) 和 (0.25, 0.75, 0.00)。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述第一金属前体包括铂,其中所述第二金属前体包括镍,其中所述前体介质进一步包括钴前体,且其中所述合金纳米颗粒包括以式 $\text{Pt}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z$ 所表示的量的铂、镍和钴的固溶体,其中 x 、 y 和 z 分别表示存在于所述合金纳米颗粒中的铂、镍和钴的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由 Pt-Ni-Co 组成三元相图的点 E、F、G 和 H 所限定的组成区域内,其中所述点 E、F、G 和 H 以 (x, y, z) 表示分别为 $(0.40, 0.60, 0.00)$ 、

(0.40,0.00,0.60)、(0.20,0.00,0.80) 和 (0.20,0.80,0.00)。

合金催化剂组合物及制备和使用其的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂组合物。更具体而言,本发明涉及合金催化剂组合物,以及制备和使用这样的组合物的方法。

[0002] 关于联邦政府赞助的研究或开发的声明

[0003] 本发明在美国能源部所授予的合作协定 (Cooperative Agreement) No. DE-FC0402AL6762 下以美国政府的支持进行。

背景技术

[0004] 燃料电池是其中将来自化学反应的能量转化成直流电的电化学装置。在燃料电池的运行过程中,将燃料例如氢(或者液体燃料如甲醇)的连续流供应给阳极,同时将氧化剂例如空气的连续流供应给阴极。通过催化剂的作用,燃料在阳极氧化,导致电子的释放。这些电子随后通过外部负载传导到阴极,在阴极中再次通过催化剂的作用氧化剂被还原并且电子被消耗。从阳极到阴极的电子的恒流构成可用于做有用功的电流。

[0005] 最初,燃料电池催化剂由铂或者其它贵金属构成,因为这些材料是最活性的并且最能够经受燃料电池的腐蚀环境。后来,将这些贵金属分散在导电载体(例如,炭黑)的表面上以增加催化剂的表面积,这又增加反应活性部位的数目,导致电池效率的改进。随后发现,贵金属的某些合金呈现出增加的催化活性,从而进一步增加燃料电池效率。例如在美国专利 No. 4, 186, 110 (Pt-Ti、Pt-Al、Pt-Al-Si、Pt-Sr-Ti、Pt-Ce)、美国专利 No. 4, 316, 944 (Pt-Cr) 和美国专利 No. 4, 202, 934 (Pt-V) 中公开了一些催化合金。

[0006] 新近,对用于燃料电池应用的三元合金催化剂体系的兴趣不断增加。例如,美国专利 No. 4, 447, 506 公开了含贵金属的三元合金催化剂,其对氧的电化学还原的催化活性大于单独的负载的非合金化贵金属的催化活性的 2.5 倍。类似地,美国专利 4, 677, 092 和 4, 711, 829 公开了用于氧的电化学还原的三元合金催化剂,该催化剂具有有序结构以改善催化剂的稳定性和比活性。美国专利 No. 4, 794, 054 公开了具有面心立方晶格结构的 Pt-Fe-Co 三元合金和美国专利 No. 4, 970, 128 公开了 Pt-Fe-Co 三元有序合金。美国专利 No. 5, 068, 161 除了 Pt-Co-Cr 三元合金催化剂体系外还公开了几种 Pt-Ni 和 Pt-Mn 催化剂体系。美国专利 No. 5, 189, 005 公开了包含导电载体和负载于其上的具有有序结构的 Pt-Ni-Co 合金颗粒的铂合金催化剂。

[0007] 通常,合金催化剂通过湿法沉淀技术形成。通常,这些技术包括:混合预先形成的负载的 Pt/ 碳催化剂的溶液与两种或者多种金属前体的前体的溶液,任选地与 pH 调节化学物或者还原剂混合,和从所得混合物中除去液体以形成包含多种金属的沉淀。该第一步的目的典型地为确保负载的贵金属颗粒和合金元素的前体之间的均匀接触,典型地以胶体溶液提供的金属氧化物颗粒(参见美国专利 No. 4, 186, 110) 或者通过用所选的合金化金属或者金属氧化物的前体浸渍(参见美国专利 4, 316, 944 ;4, 447, 506 ;4, 711, 829 ;4, 970, 128 和 5, 178, 971)。在如美国专利 No. 5, 068, 161 所述的另一种方法中,将合金金属的前体溶解并连续地加到碳载体的悬浮液中,首先沉积铂族金属。在上面的所有情况下,随后将沉

淀剂在惰性或者还原气氛中加热至高温(600–1000℃)以将金属一起合金化并形成合金催化剂。由于具体的加热条件,制备无序或者有序的合金催化剂(参见美国专利 4,677,092; 4,711,829; 5,068,161; 5,178,971 和 5,189,005)。在所有这些情况下用于实现前体合金化的高温是需要的,因为分别形成的合金元素的金属氧化物或者金属纳米簇必须扩散到 Pt 纳米颗粒中以使合金化发生。然而,使用太高的温度可导致合金化的颗粒表面积的不希望的损失。美国专利 No. 5,178,971 公开了四元 Pt–Co–Ni–Cu 合金,和美国专利 No. 5,876,867 教导了通过将部分的合金碱金属从晶格结构中除去制造具有晶格空位型缺陷的结构的带有碱金属的 Pt 合金催化剂的方法。

[0008] 不期望地,为了实现一定程度的合金化以及对于在磷酸和聚合物电解质燃料电池中存在的强酸性条件所需的长期稳定性,所有这些形成合金催化剂的方法需要多个连续的浸渍/还原步骤和高温处理步骤,这导致不希望的合金颗粒的团聚。此外,由于利用多个制备步骤,形成的合金颗粒其颗粒与颗粒间是基本上不均匀的,导致总活性减少。因此,需要制造具有高活性部位分散、高活性、颗粒与颗粒间高度均匀性的二元、三元和四元合金的方法。此外,寻求能够发现具有非常高度的均匀性的新合金催化剂组合物的新方法,其含有与两种或多种碱金属成分合金化的选自 Pt 族的一种或多种金属。

[0009] 此外,尽管各种铂合金催化剂体系已经显示出用于燃料电池应用的希望,但是依然需要具有高催化活性的改进的催化剂组合物。

发明内容

[0010] 本发明涉及电催化剂组合物及其制造方法。在一个实施方式中,本发明涉及形成复合颗粒的方法,其中所述方法包括如下步骤:(a) 提供包含第一金属前体、第二金属前体、液体媒介物(任选地包括水)和对于基体颗粒的基体前体的前体介质;(b) 喷雾干燥前体介质以蒸发液体媒介物的至少一部分并形成中间颗粒;和(c) 在有效形成复合颗粒的条件下,将中间颗粒加热至不大于约 600℃ 的温度(例如,不大于约 500℃、不大于约 400℃ 或者不大于约 250℃),其中所述复合颗粒包括分散在所述基体颗粒上的合金纳米颗粒。所述中间颗粒任选地包括所述基体颗粒和配置于其上的多个含有金属的组合物,其中所述含有金属的组合物由第一和第二金属前体形成。所述含有金属的组合物至少一个任选地包括元素金属。另外地或者交替地,所述含有金属的组合物至少一个任选地包括金属氧化物。步骤(b)和(c)可基本上同时发生,例如通过喷雾热解。或者,步骤(b)至少部分地在步骤(c)之前发生。

[0011] 在另一个实施方式中,本发明涉及形成复合颗粒的方法,其中所述方法包括如下步骤:(a) 提供包含第一金属前体、第二金属前体、液体媒介物和对于基体颗粒的基体前体的前体介质;(b) 使前体介质雾化以形成包含液体混合物微滴的可流动气溶胶;和(c) 在有效至少部分地蒸发液体媒介物和形成复合颗粒的条件下将所述可流动的气溶胶加热至约 400℃~约 800℃ 的温度(任选地不大于约 700℃、不大于约 600℃ 或者不大于约 500℃),其中所述复合颗粒包括配置于所述基体颗粒上的合金纳米颗粒。在该实施方式中,步骤(b)任选地形成包含所述基体颗粒和配置于其上的多种含有金属的组合物中间颗粒,其中所述含有金属的组合物由第一和第二金属前体形成。任选地,所述含有金属的组合物至少一种包括元素金属。另外地或者交替地,所述含有金属的组合物至少一种包括金属氧化

物。在该实施方式中,步骤(b)和(c)优选地通过喷雾热解基本上同时发生。或者,步骤(b)至少部分地在步骤(c)之前发生。

[0012] 在任一实施方式中,所述合金纳米颗粒优选地由得自第一金属前体和第二金属前体的金属形成。任选地,所述第一金属前体任选地包括铂并且所述第二金属前体任选地包括选自如下的第二金属:镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、钼、钨、钒、铈、钽、铌、钯和金。因此,所述合金纳米颗粒任选地包括铂和所述第二金属的固溶体。在一个实施方式中,所述前体介质进一步包括第三金属前体,所述第三金属前体包括与所述第二金属不同的第三金属,所述第三金属选自:镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、钼、钨、钒、铈、钽、铌、钯和金。所述合金纳米颗粒任选地包括铂和所述第二与第三金属的固溶体。一方面,所述第二金属包括钴并且所述第三金属包括镍。所述前体介质任选地进一步包括第四金属前体,所述第四金属前体包括不同于所述第二和第三金属的第四金属,所述第四金属选自:镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、钼、钨、钒、铈、钽、铌、钯和金。在该实施方式中,所述合金纳米颗粒任选地包括铂和所述第二、第三与第四金属的固溶体。

[0013] 在各个实施方式中,所述合金纳米颗粒任选地具有约1nm~约10nm的平均粒度,例如约3nm~约5nm或者约1nm~约3nm。

[0014] 在给定的基体颗粒上的邻近的合金纳米颗粒之间的平均距离任选地为约1nm~约10nm。

[0015] 任选地,所述基体颗粒包括碳微粒(microparticle),其可具有以体积计约 $1\mu\text{m}$ ~约 $20\mu\text{m}$ 的d50值。

[0016] 所述前体介质任选地包括基于所述前体介质总重量约1~约10重量%的所述基体前体。

[0017] 所述合金纳米颗粒可包括无序合金、有序合金或其组合。

[0018] 在一个具体实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括锰,所述前体介质进一步包括铁前体,并且所述合金纳米颗粒包括铂、锰和铁的固溶体。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括钯,所述前体介质进一步包括锰前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、钯和锰的固溶体。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括钯,所述前体介质进一步包括镍前体和钴前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、钯、镍和钴的固溶体。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括钴,所述前体介质进一步包括铜前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、钴和铜的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $\text{Pt}_x\text{Co}_y\text{Cu}_z$ 所表示的量的铂、钴和铜的固溶体,其中x、y和z分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、钴和铜的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图8的点A、B、C和D,点E、F、G和H,点I、J、K和L或者点M、J、N和O所限定的组成区域内。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括钴,所述前体介质进一步包括铁前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、钴和铁的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $\text{Pt}_x\text{Co}_y\text{Fe}_z$ 所表示的量的铂、钴和铁的固溶体,其中x、y和z分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、钴和铁的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图9的点A、B、C和D,点E、F、G和H,或者点I、J、K和L所限定的组成区域内。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括铁,所述前体介质进一步包括铜前体,且所述合金纳米颗粒任选地包括铂、铁

和铜的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $Pt_xFe_yCu_z$ 所表示的量的铂、铁和铜的固溶体,其中 x 、 y 和 z 分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、铁和铜的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图 10 的点 A、B、C、D、E 和 F,点 G、H、I 和 J,或者点 A、K、L 和 M 所限定的组成区域内。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括镍,所述前体介质进一步包括铜前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、镍和铜的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $Pt_xNi_yCu_z$ 所表示的量的铂、镍和铜的固溶体,其中 x 、 y 和 z 分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、镍和铜的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图 11 的点 A、B、C 和 D,点 E、F、G 和 H,点 I、J、K 和 L 或者点 M、I、N 和 O 所限定的组成区域内。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括镍,所述前体介质进一步包括铁前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、镍和铁的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $Pt_xNi_yFe_z$ 所表示的量的铂、镍和铁的固溶体,其中 x 、 y 和 z 分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、镍和铁的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图 12 的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括钯,所述前体介质进一步包括铜前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、钯和铜的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $Pt_xPd_yCu_z$ 所表示的量的铂、钯和铜的固溶体,其中 x 、 y 和 z 分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、钯和铜的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图 13 的点 A、B、C、D、E 和 F,或者点 G、B、H 和 I 所限定的组成区域内。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括钯,所述前体介质进一步包括钴前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、钯和钴的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $Pt_xPd_yCo_z$ 所表示的量的铂、钯和钴的固溶体,其中 x 、 y 和 z 分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、钯和钴的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图 14 的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括钯,所述前体介质进一步包括铁前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、钯和铁的固溶体。在另一个实施方式中,所述第一金属前体包括铂,所述第二金属前体包括镍,所述前体介质进一步包括钴前体,且所述合金纳米颗粒包括铂、镍和钴的固溶体。在这方面,所述合金纳米颗粒任选地包括以式 $Pt_xNi_yCo_z$ 所表示的量的铂、镍和钴的固溶体,其中 x 、 y 和 z 分别表示合金纳米颗粒中存在的铂、镍和钴的摩尔分数,所述摩尔分数使得它们在由三元相图图 15 的点 A、B、C 和 D,或者点 E、F、G 和 H 所限定的组成区域内。

[0019] 在另一个实施方式中,本发明涉及电催化剂组合物,包括配置于基体颗粒表面上的多个合金纳米颗粒,其中所述多个合金纳米颗粒具有约 1 ~ 约 5nm (例如,约 1 ~ 约 4nm,约 1 ~ 约 3nm,约 1nm ~ 约 2.5nm,或者约 3nm ~ 约 5nm) 的数均粒径。与包括含有元素铂纳米颗粒的第二阴极电催化剂的 MEA 相比,当所述组合物以如果 0.1 ~ 0.5mg 活性相 /cm² 的负载量用作第一阴极电催化剂时,其优选地提供类似或者更好的性能,所述活性相包括所述合金纳米颗粒,其中所述第一阴极电催化剂包括比所述第二阴极电催化剂少至少 10% 的铂。所述电催化剂组合物可包括根据图 8-15 中的三元相图以上所述的具体合金组合物的任何一个。所述基体颗粒优选地包括碳微粒,该碳微粒任选地具有约 0.1 ~ 约 20 μ m 的粒径。所述基体颗粒上的邻近的合金纳米颗粒间的平均距离可为约 1 ~ 约 10nm。

[0020] 在另一个实施方式中,本发明涉及包括阳极、阳极进口、阴极、阴极进口以及将阳

极和阴极分开的膜的膜电极组件。阴极包括电催化剂层,该电催化剂层含有合金纳米颗粒并具有不大于约 0.5mg 活性种(例如,合金纳米颗粒)/cm²(例如,不大于约 0.45、不大于约 4、不大于约 3.5、不大于约 3、不大于约 2.5、不大于约 2、不大于约 1.5 或者不大于约 1.0mg 活性种/cm²)的合金纳米颗粒负载量。在阳极和阴极进口处 30psig(207kPa)的压力下,以 100%增湿的 510ml/分钟氢的阳极恒定流速和完全增湿的 2060ml/分钟空气的阴极流速下测量的,在约 400mA/cm²的恒定电流密度和 80℃下,所述膜电极组件具有至少约 0.5V(例如,至少约 0.6V、至少约 0.7V、至少约 0.75V、至少约 0.8V、至少约 1.0V 或者至少约 1.2V)的电池电压。优选地,所述电催化剂层具有不大于 0.4、不大于约 0.3、不大于约 0.2 或者不大于约 1mgPt/cm²的铂负载量。

[0021] 在另一个实施方式中,本发明涉及包括阳极、阳极进口、阴极、阴极进口以及将阳极和阴极分开的膜的膜电极组件。阴极包括电催化剂层,该电催化剂层含有合金纳米颗粒并具有不大于约 0.5mg 活性种/cm²(例如,不大于约 0.45、不大于约 4、不大于约 3.5、不大于约 3、不大于约 2.5、不大于约 2、不大于约 1.5 或者不大于约 1.0mg 活性种/cm²)的合金纳米颗粒负载量。在阳极和阴极进口处 30psig 的压力下,以 100%增湿的 510ml/分钟氢的阳极恒定流速和完全增湿的 2060ml/分钟空气的阴极流速下测量的,在约 600mA/cm²的恒定电流密度和 80℃下,所述膜电极组件具有至少约 0.5V(例如,至少约 0.6V、至少约 0.7V、至少约 0.75V、至少约 0.8V、至少约 1.0V 或者至少约 1.2V)的电池电压。优选地,所述电催化剂层具有不大于 0.4、不大于约 0.3、不大于约 0.2 或者不大于约 1mg Pt/cm²的铂负载量。

[0022] 在又一个实施方式中,本发明涉及包括阳极、阳极进口、阴极、阴极进口以及将阳极和阴极分开的膜的膜电极组件。阴极包括电催化剂层,该电催化剂层含有合金纳米颗粒并具有不大于约 0.5mg 活性种/cm²(例如,不大于约 0.45、不大于约 4、不大于约 3.5、不大于约 3、不大于约 2.5、不大于约 2、不大于约 1.5 或者不大于约 1.0mg 活性种/cm²)的合金纳米颗粒负载量。在阳极和阴极进口处 30psig 的压力下,以 100%增湿的 510ml/分钟氢的阳极恒定流速和完全增湿的 2060ml/分钟空气的阴极流速下测量的,在约 850mA/cm²的恒定电流密度和 80℃下,所述膜电极组件具有至少约 0.5V(例如,至少约 0.6V、至少约 0.7V、至少约 0.75V、至少约 0.8V、至少约 1.0V 或者至少约 1.2V)的电池电压。

附图说明

[0023] 通过下列非限制性附图,本发明将更好理解,其中:

[0024] 图 1 为根据本发明一个实施方式的电催化剂组合物的隧道电子显微照片(TEM);

[0025] 图 2A-E 为根据本发明另一个实施方式的电催化剂组合物的 TEM;

[0026] 图 3A-B 表示负载 Pt 合金的催化剂在后处理之前(A)和之后(B)的 X 射线衍射(XRD)图谱;

[0027] 图 4A-B 表示负载 Pt 合金的催化剂在后处理之前(A)和之后(B)的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像;

[0028] 图 5A-B 表示 40 重量% Pt 合金催化剂组合物(Pt₂Ni₁Co₁)在后处理之前(A)和之后(B)的 XRD 图;

[0029] 图 6A-B 表示图 5A-B 的 40 重量% Pt 合金催化剂组合物在后处理之前(A)和之后(B)的 TEM;

- [0030] 图 7 表示根据本发明的几个方面的可合金化的各种金属的非限制性的组；
- [0031] 图 8 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Co-Cu 组成三元相图；
- [0032] 图 9 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Co-Fe 组成三元相图；
- [0033] 图 10 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Fe-Cu 组成三元相图；
- [0034] 图 11 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Ni-Cu 组成三元相图；
- [0035] 图 12 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Ni-Fe 组成三元相图；
- [0036] 图 13 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Pd-Cu 组成三元相图；
- [0037] 图 14 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Pd-Co 组成三元相图；
- [0038] 图 15 表示根据本发明一方面的催化剂组合物的 Pt-Ni-Co 组成三元相图；
- [0039] 图 16A-C 表示 TEM 和场致发射 X 射线分析数据,显示由本发明的方法形成的组合物的高度均匀性；
- [0040] 图 17A-B 表示 XRD 和 TEM 数据,显示由本发明的方法形成的合金纳米颗粒的高度分散；
- [0041] 图 18 表示 $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{65}$ 的 XRD 图谱,显示高度分散的合金簇可通过本发明的方法实现；
- [0042] 图 19 表示 $\text{Pt}_{39}\text{Ni}_{54}\text{Fe}_7$ 的 XRD 图谱,显示高度分散的合金簇可通过本发明的方法实现；
- [0043] 图 20 表示含有由通过本发明的方法形成的合金组合物所组成的电极的单电池 MEA 的极化曲线；
- [0044] 图 21 表示如图 20 中的极化曲线,其中性能表示为质量活性的函数或者用 MEA 中 Pt 的总量归一化；
- [0045] 图 22 表示其中将 20 重量% Pt 合金电催化剂的性能与负载于碳上的纯的 20 重量% Pt 的性能比较的表；
- [0046] 图 23 表示合金阴极组合物在酸处理之前和之后的比较；
- [0047] 图 24 表示合金电催化剂在酸处理之前和之后的高分辨率 TEM 图像；
- [0048] 图 25 比较合金催化剂在酸处理之前和之后的 XRD 图；
- [0049] 图 26 表示含有本发明的合金电催化剂的 MEA 的长期测试的测试结果；和
- [0050] 图 27 表示比较两种电催化剂的单 MEA 性能的极化曲线。

具体实施方式

[0051] I. 介绍

[0052] 本发明涉及复合颗粒（例如合金电催化剂组合物）和制造复合颗粒的方法。一方面,本发明涉及使用喷雾转化法制造二元、三元、四元（或者更多元）的多元合金组合物。在该方法中,将最终合金组合物的所有前体溶解于含有分散的载体（即,基体）颗粒的溶剂中。该悬浮液的微滴形成,夹带在载气中,并且在有效导致溶剂蒸发的条件下通过高温炉不超过 100 秒的时间。随着溶剂蒸发,前体转化为配置于载体颗粒上的含有金属的组合物的均匀混合物。收集催化剂颗粒后,使其在惰性或者还原气氛下在 600°C 以下温度下经受热处理,由于通过喷雾转化法形成的含有金属的组合物的均匀混合,其足以实现期望的合金化程度。此外,和足够的合金化程度共同地实现了高度分散的合金相。令人惊讶地发现,低

至 250℃～500℃的后处理温度足以实现组分的合金化。根据本发明的方法,催化剂颗粒,特别是其合金颗粒,在颗粒与颗粒之间具有高度的均匀性,因为在喷雾转化设备中各个颗粒暴露于基本上相同的时间-温度分布曲线。

[0053] 其它方面,本发明涉及包含配置在基体颗粒表面上的多个合金纳米颗粒的电催化剂组合物,其中所述多个合金纳米颗粒具有约 1nm～约 5nm 的平均粒径。在该实施方式中,惊讶地和出乎意料地发现,与包含含有元素铂纳米颗粒的第二阴极电催化剂的 MEA 相比,当组合物以如果 0.1～0.5mg 活性相/cm² 的负载量用作第一阴极电催化剂时,其可提供类似或者更好的性能,所述活性相包括合金纳米颗粒,其中所述第一阴极电催化剂包括比所述第二阴极电催化剂少至少 10% 的铂。

[0054] 其它方面,本发明涉及几种特定的合金电催化剂组合物,其令人惊讶地和出乎意料地表现出用于燃料电池应用的高活性。本发明的合金电催化剂组合物具有极高程度的均匀性并且因此,比较少均匀的催化剂组合物具有较高程度的活性。本发明的电催化剂组合物的高度均匀性可通过用本发明方法的任一个形成电催化剂组合物而实现。

[0055] 图 1 表示根据本发明的一个实施方式制得的复合颗粒(例如,电催化剂组合物)的隧道电子显微照片(TEM),和图 2A-E 表示根据本发明的另一个实施方式的一组复合颗粒 100 的放大倍数增加的 TEM。图 2A 为一批粉末中多个复合颗粒 100 的 TEM。图 2B 为具有约 1.2 μm 尺寸的单个复合颗粒 104 的 TEM。图 2C 和 2D 为单个复合颗粒 104 的 TEM,其显示复合颗粒 104 是由许多附聚的较小复合纳米颗粒 101 构成。图 2E 为复合纳米颗粒 101(其为较大的复合颗粒 104 的一部分)的一部分的 TEM,在该复合纳米颗粒 101 上配置多个合金纳米颗粒 103。各个复合纳米颗粒 101 包括基本上为球形的基体颗粒 105 和配置于其上的多个合金纳米颗粒或者纳米晶体 103(在图 2D 和 2E 中可见)。图 2E 中所示的复合纳米颗粒 101 具有约 30nm 的直径。

[0056] II. 形成复合颗粒的方法

[0057] 在一个实施方式中,本发明涉及形成复合颗粒如电催化剂组合物的方法,所述方法包括如下步骤:(a) 提供包含第一金属前体、第二金属前体、基体颗粒和液体媒介物的前体介质;(b) 喷雾干燥所述前体介质以蒸发所述液体媒介物的至少一部分和形成中间颗粒;(c) 在有效形成复合颗粒的条件下,将所述中间颗粒加热到不大于约 600℃ 的温度,其中所述复合颗粒包括配置于所述基体颗粒的表面上的合金纳米颗粒。在该实施方式中,“喷雾干燥”是指有效的例如通过适度加热蒸发所喷雾干燥的组合物的至少一部分的条件下雾化。

[0058] 另一方面,通过喷雾热解形成复合颗粒。在这方面,本发明涉及形成复合颗粒如电催化剂组合物的方法,所述方法包括如下步骤:(a) 提供包含第一金属前体、第二金属前体、基体颗粒和液体媒介物的前体介质;(b) 使所述前体介质雾化以形成包含液体混合物微滴的可流动的气溶胶;和(c) 在对有效的至少部分地蒸发所述液体媒介物、分解前体、实现合金组分的均匀混合和形成复合颗粒的条件下,将所述可流动的气溶胶加热到约 400℃～约 800℃ 的温度,其中所述复合颗粒包括配置于所述基体颗粒上的合金纳米颗粒。

[0059] 前体介质

[0060] 如上所示,制造本发明的复合颗粒的方法包括提供“前体介质”的步骤,其在本文中定义为包括如下的可流动的介质:(1) 赋予介质流动性的足够量的液体媒介物;(2) 两种

或多种的金属前体 ; (3) 一种或者多种基体前体 ; 和 (4) 任选地, 一种或者多种添加剂或者其它组分。

[0061] 本文中所使用的未加修饰的术语“前体”是指在前体介质中至少短暂地具有第一形式的化合物, 其可转化为本发明的复合颗粒中的第二形式 (其不同于第一形式), 任选地通过第一形式和第二形式之间的一种或者多种中间形式。两种类型的前体都存在于所述前体介质中, 其包括 : (1) 金属前体 ; 和 (2) 基体前体。具体地说, 各金属前体转化为其相应的金属 (任选地通过金属氧化物中间体)。由金属前体形成的多种金属随后被合金化以形成合金纳米颗粒。类似地, 基体前体转化为其上配置合金纳米颗粒的基体颗粒, 典型地为基体微粒。

[0062] 因此, 在优选的实施方式中, 所述前体介质包括至少两种类型的前体 : (1) 用于形成合金纳米颗粒的至少两种金属前体 ; 和 (2) 用于形成基体颗粒的至少一种基体前体, 在最终的复合颗粒中所述合金纳米颗粒形成于所述基体颗粒上。前体介质中的金属前体和基体前体的相对比例取决于所要包含于复合颗粒中的合金纳米颗粒和基体颗粒的比例以及包含在前体介质中的那些材料的具体前体的性质而变化。选择包含于前体介质中的前体的量以提供在复合颗粒中最终材料例如合金和基体的所需量。例如, 如果复合颗粒要分别含有一定重量百分比的合金纳米颗粒和基体, 则考虑到在金属和基体前体转化为所得复合颗粒中的各自的合金纳米颗粒和基体中涉及的任何反应, 在前体介质中应使金属前体和基体前体的相对量适当地成比例以提供合适的重量分数。

[0063] 前体介质典型地包括以溶解状态和 / 或作为颗粒状前体的不超过约 50 重量 % 的前体, 并且优选不超过约 25 重量 % 的前体。然而, 在多数情况下, 前体介质包括至少 3 重量 % 的前体。当前体介质包含溶解的前体时, 前体介质典型地包括不超过 25 重量 % 的这种溶解的前体。

[0064] 前体介质还应具有有助于在喷雾处理过程中在产生气溶胶的步骤期间有效形成期望的前体介质微滴的性质。用于微滴产生的前体介质的期望性质可取决于前体介质的具体组成和用于产生气溶胶的微滴的具体装置而变化。对于微滴产生可为重要的一些性质包括液体媒介物的粘度和表面张力性质, 当存在固体时前体介质中的液体媒介物和固体的比例, 前体介质的粘度、流动性和密度。典型地, 当产生微滴时, 前体介质具有小于 1000 厘泊并且通常小于 100 厘泊的粘度。前体介质应足够稳定以避免在处理过程中前体介质中的颗粒 (例如, 基体颗粒) 的显著沉降。

[0065] 液体媒介物

[0066] 如上所示, 前体介质包括赋予介质流动性的液体媒介物。液体媒介物可以是对于处理待包含在前体介质中的前体和试剂以制成复合颗粒方便和相容的任何液体。液体媒介物可包括单一的液体组分, 或者可为两种或者多种液体组分 (其可以是或者可以不是彼此中互溶的) 的混合物。使用液体组分的混合物是有用的, 例如, 当前体介质包括多种前体 (例如, 金属前体和一种或者多种基体前体), 其中一种或者多种前体在一种液体组分中具有较高的溶解度和其它前体在另一种液体组分中具有较高的溶解度时。作为一个非限制性实例, 多种金属前体可在液体媒介物的第一液体组分中为更加可溶的, 和基体前体可在液体媒介物的第二液体组分中为更加可溶的, 但是液体媒介物的两种组分可以是互溶的使得液体媒介物仅具有包含第一液体组分、第二液体组分和溶解的前体的单液相。或者, 液体媒

介物可具有不互溶的两种液体组分,使得液体媒介物具有两个或者多个液相(例如乳液),其中一种或多种前体溶解于一种液相中,例如连续相,和其它前体溶解于第二液相中,例如乳液的分散相。

[0067] 在一些情况下,可选择液体媒介物以作为用于待包含在前体介质中的一种或者多于一种的前体的溶剂,使得在前体介质中,一种或者多于一种的前体的全部或者部分溶解在前体介质中。其它情况下,基于挥发性选择液体媒介物。例如,可选择具有高蒸汽压的液体媒介物使得在形成颗粒的过程中液体媒介物容易地从气溶胶的微滴向气相中蒸发并且除去。其它情况下,可根据液体媒介物的流体动力学性质如粘度特性选择液体媒介物。例如,如果要将一种或者多于一种的前体将以分散颗粒(如分散在液体媒介物中的胶体尺寸的颗粒)的形式包含在前体介质中,可选择具有相对高粘度的液体媒介物以抑制前体颗粒的沉降。作为另一个实例,当期望在产生气溶胶的过程中产生较小的前体介质的微滴时,可选择具有相对低粘度的液体媒介物。在另外的其它情况下,可选择液体媒介物以减少或者最小化在气溶胶产生或者复合颗粒的形成过程中复合颗粒的污染和/或不期望的副产物的产生,特别是当液体媒介物中使用有机组分时。

[0068] 液体媒介物可为水成液体、有机液体或者水成液和有机液体的组合。在多数情况下,水成液由于其低成本、相对安全和易于使用而通常优选地用作液体媒介物。例如,水具有不可燃的优点,并且当在颗粒形成过程中蒸发时不趋向于有助于形成可能使得处理复杂或者污染颗粒的副产物。而且,水成液是对于许多前体材料的良好溶剂,尽管对于一些材料获得期望水平的溶解度可涉及水成液的改性,如 pH 的调节。

[0069] 然而,在一些情况下,优选有机液体用于液体媒介物。这可为以下情况:例如,当期望在前体在水成液中不充分可溶时或者当水成液在其它方面对前体有害时的情况下将前体溶解到液体媒介物中。例如,有机液体媒介物对于溶液化许多有机或者有机金属前体材料可为必需的。

[0070] 基体前体

[0071] 此外,前体介质优选地包括一种或者多种基体前体。本文中所用的“基体前体”为可转化为或者形成复合颗粒中的基体颗粒的组合物。在优选的实施方式中,基体前体包括悬浮(例如,作为胶体悬浮体)于液体介质中的基体颗粒,例如基体纳米颗粒和/或微粒,当从所述前体介质除去液体媒介物时,该悬浮的基体颗粒形成复合颗粒的基体颗粒。其它方面,基体前体经历反应以提供用于复合颗粒的基体。例如,基体前体任选地在高温下热分解或者还原以形成复合颗粒中的基体。在另一个实施方式中,基体前体可无需反应而进行处理。例如,基体前体任选地初始溶于液体媒介物中,和当将液体媒介物从微滴中除去时,例如当形成复合颗粒时,形成基体前体的基体沉淀物。这可为以下情况:例如,当基体前体包括溶解在液体介质中的有机盐、有机化合物或者聚合物时,该有机盐、有机化合物或者聚合物当液体媒介物在形成复合颗粒的过程中蒸发时沉淀出来以形成基体的全部或者部分。

[0072] 可无需反应而进行处理的基体前体的另一个实例包括悬浮在液体媒介物中的固体基体材料。例如,在前体介质中基体前体可为胶体尺寸的基体颗粒形式,该胶体颗粒成为在形成复合颗粒过程中产生的复合颗粒的一部分,所述胶体颗粒为碳、导电金属、碳化物、氮化物或者金属氧化物颗粒。在另一种情况下,前体介质含有胶体聚合物颗粒,该胶体颗粒随后形成基体的全部或者部分。

[0073] 此外,如果对于随后的处理或者在最终的应用中的使用有用,则前体介质中的胶体颗粒可以为表面改性的或者官能化的。“官能化的”是指已将化学官能团连接到胶体颗粒的表面以提供一些特定的化学官能度。可设计这种化学官能度以帮助处理基体前体、帮助后续处理复合颗粒或者用于与复合颗粒打算用于的应用有关的一些目的。而且,颗粒基体前体可为胶体颗粒以外的其它形式,例如纤维、纳米管或者薄片的形式。作为另一个实例,这种颗粒基体前体可包括多孔颗粒,其提供在形成复合颗粒过程中纳米颗粒形成于其上的基体结构。固体颗粒基体前体形式的可为有用的材料的一些非限制性实例包括多孔陶瓷材料(如,多孔碳、石墨化碳、金属碳化物、金属氮化物、金属氧化物和其各种组合)。

[0074] 在特别优选的实施方式中,基体前体包括碳,任选地官能化的碳。优选地,在这方面,基体前体包括悬浮的改性炭黑颗粒。例如,在前体介质中基体前体可为胶体尺寸的碳颗粒,该胶体尺寸的碳颗粒成为在形成复合颗粒过程中产生的复合颗粒的基体。胶体尺寸的基体颗粒的一些在复合颗粒的形成过程中可以或不融合在一起或者凝聚。当前体介质包括胶体尺寸的基体颗粒例如碳颗粒时,前体介质任选地包括不大于 60、不大于 40 或者不大于 20 重量%的量的胶体尺寸的基体颗粒。而且,这种胶体尺寸的基体颗粒优选具有不大于约 300nm 的平均尺寸,例如不大于约 150nm、不大于约 100nm 或者不大于约 50nm。另外地或者交替地,基体前体任选地为不同于胶体尺寸的碳颗粒的形式或者除了胶状尺寸的碳颗粒之外的形式,如碳纤维、碳纳米管或者碳薄片形式。作为另一个实例,这种颗粒基体前体可包括多孔碳颗粒,其提供在形成复合颗粒的过程中合金纳米颗粒形成于其上的基体结构。

[0075] 在其它方面,基体前体包括能够在本发明的喷雾处理工艺中形成的任何导电成分的一种或者多种前体。其它潜在的基体前体的非限制性列表包括碳化硼的前体、硼化钽的前体、碳化钛的前体和还原的氧化钛的前体。如同上述的碳前体一样,在这些方面中,基体前体优选包括碳化硼、硼化钽、碳化钛和 / 或还原的氧化钛的一种或者多种的胶体尺寸的颗粒。

[0076] 金属前体

[0077] 如上所示,前体介质进一步包括两种或者多种金属前体。本文中所用的术语“金属前体”是指溶解或者分散在液体媒介物中并且可至少部分地转化为相应的元素金属(任选地通过金属氧化物中间体)的含有金属的化合物,其最终可合金化以形成配置在最终的复合颗粒中的基体上的合金纳米颗粒。

[0078] 在优选的实施方式中,金属前体经历反应以提供复合颗粒中的纳米颗粒。例如,金属前体任选地在高温下热分解或者还原以形成复合颗粒中的纳米颗粒。在另一个实施方式中,金属前体可无需反应而进行处理以形成纳米颗粒。例如,将金属前体任选地初始溶解在液体媒介物中,并且当从微滴除去液体媒介物时,例如,当形成复合颗粒时,形成金属前体的纳米颗粒沉淀物。这可为以下情况:例如,当金属前体包括溶解在液体媒介物中的无机成分,例如无机盐时,该无机成分当液体媒介物在形成复合颗粒的过程中蒸发时沉淀出来形成纳米颗粒的全部或者部分。作为另一个实例,金属前体任选地在形成复合颗粒的过程中可例如与液体介质一起挥发,并且随后冷凝形成纳米颗粒的全部或者部分。该实例的一个具体实施为使用对于纳米颗粒的无机盐或者无机化合物前体,其升华或者蒸发并随后冷凝以形成纳米颗粒,优选地在形成基体之前或者在形成基体过程中。

[0079] 如下面更详细地讨论的,将金属前体转化为它们相应的金属和 / 或金属氧化物的步骤可在使金属合金化以形成本发明的复合颗粒中的合金纳米颗粒的步骤之前或者与该步骤基本上同时发生。因而,一方面,金属向合金纳米颗粒的转化可在形成金属和 / 或金属氧化物的均匀混合物之后的步骤中发生。或者,将金属前体转化为它们相应的金属的步骤可与使金属合金化以形成合金纳米颗粒的步骤基本上同时地发生。这两个步骤可同时发生,例如在本发明的喷雾热解情况下,下面对其更详细的讨论。

[0080] 表 1 显示可用作金属前体并正常地经历反应以在形成复合颗粒之前或者在形成复合颗粒过程中形成相应的金属或氧化物的一些化合物的一些非限制实例。各个列出的金属前体为其提供成分的目标材料也列于表 1 中。

[0081] 表 1

[0082] 示例性金属前体

[0083]

目标材料	金属前体的实例
铂	氢氧化四氨合铂 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$), 氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 硝酸四氨合铂 (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$); 羟铂酸 ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$); 硝酸铂; 硝酸铂胺; 四氯化铂 (PtCl_4); 六羟基铂钠 ($\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$); 六羟基铂钾 ($\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$) 和 Na_2PtCl_4
钯	硝酸四氨合钯 ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$); 氯化钯 (II) (PdCl_2); 硝酸钯 (II) ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$); H_2PdCl_4 ; Na_2PdCl_4 ; $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$; $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ 和羧酸钯
钌	β -二酮酸钌; 硝酸亚硝酰基钌 ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$); 过钌酸钾 (K_3RuO_4); 过钌酸钠 (Na_3RuO_4); $(\text{NH}_4)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$; $\text{NH}_4\text{Ru}_2\text{O}_7$; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 和氯化钌 (RuCl_3)
金	氯化金 (AuCl_3) 和四氯金酸铵 ($(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$); 三水合四氯金酸氢
铜	羧酸铜; 醋酸铜 ($\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$); 氯化铜 (CuCl_2); 硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 和高氯酸铜 ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$)
铑	水合氯化铑 ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 水合六氯铑铵 ($(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铑 ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_2$)
钛	氯化钛 (III) (TiCl_3); 氯化钛 (IV) (TiCl_4) 和四氯·二氨合钛 ($\text{TiCl}_4(\text{NH}_3)_2$)
钒	氯化钒 (III) (VCl_3); 氯化钒 (IV) (VCl_4); 氟化钒 (VF_4) 和氧化钒铵 (NH_4VO_3)
锰	水合醋酸锰 (II) ($\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 水合醋酸锰 (III) ($\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 水合氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 和高锰酸钾 (KMnO_4)
铁	醋酸亚铁 ($\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$); 水合氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 水合硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 水合高氯酸亚铁 (II) ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 和水合高氯酸铁 (III) ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
钴	水合醋酸钴 ($\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 和水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
钨	氯氧化钨 (WOCl_4) 和氧化钨铵 ($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$)
锌	醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 氯化锌 (ZnCl_2); 甲酸锌 ($\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$) 和水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
锆	氯化锆 (ZrCl_4); 氢化锆 (ZrH_2) 和氧化二硝酸锆 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

铌	氯化铌 (NbCl_5) 和氢化铌 (NbH)
钼	氯化钼 ; 六羰基钼 ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) ; 仲钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ; 钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) 和醋酸钼二聚物 ($\text{Mo}[(\text{OCOCH}_3)_2]_2$)
锡	$\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
钨	OsCl_3
银	络合银盐 ($[\text{Ag}(\text{RNH}_2)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{R}_2\text{NH})_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{R}_3\text{N})_2]^+$, 其中 R = 脂肪族或者芳香族 ; $[\text{Ag}(\text{L})_x]^+$, 其中 L = ziridine, 吡咯, 吡啶, 咪唑, 嘧啶, 吡啶, 脂肪族取代的或者氨基取代的吡啶、咪唑、嘧啶、哌嗪、三唑等 ; $[\text{Ag}(\text{L})_x]^+$, 其中 L = 乙醇胺、甘氨酸、gormamides、乙酰胺或者乙腈 ; 硝酸银 (AgNO_3)
镍	硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) ; 硫酸镍 (NiSO_4) ; 镍胺络合物 ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_n^+$ ($n = 2, 3$)) ; 乙酰丙酮化镍 ($[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ 或者 $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$) ; 六氟乙酰丙酮化镍 ($\text{Ni}[\text{CF}_3\text{COCH} = \text{C}(\text{O}-)\text{CF}_3]_2$) ; 甲酸镍 ($\text{Ni}(\text{O}_2\text{CH})_2$) ; 醋酸镍 ($\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$)
铈	氯化铈 (IV) ; 水合六氯铈 (IV) 酸氢 ; 一水合六氯铈 (III) 酸铵
铬	硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) ; 氯化铬 (CrCl_3)
镨	氧化镨 (VII) ; 氯化镨 (III)
氧化铬	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 羧酸铬 ; 和草酸铬
氧化锰	KMnO_4 ; 硝酸锰 ; 醋酸锰 ; 羧酸锰 ; 烷氧基锰和 MnO_2
氧化钨	Na_2WO_4 和 W_2O_3
氧化钼	K_2MoO_4 和 MoO_2
氧化钴	钴 - 胺络合物 ; 羧酸钴和钴的氧化物
氧化镍	镍 - 胺络合物 ; 羧酸镍和镍的氧化物
氧化铜	铜 - 胺络合物 ; 羧酸铜和铜的氧化物
氧化铁	硝酸铁

[0084] 由于它们较低的成本,表 1 的一些优选前体包括硝酸盐、醋酸盐和氯化物。

[0085] 将金属前体转化为相应金属和 / 或金属氧化物 (合金化前) 的步骤可在本发明的许多步骤中的任何一个中发生。例如,金属或者金属氧化物 (任选地作为金属或者金属氧化物纳米颗粒) 可在产生气溶胶的步骤期间,和 / 或在一个或者多个后续处理步骤过程中形成。还期望金属或者金属氧化物可至少部分地在产生气溶胶的步骤前由金属前体形成。例如,当制备前体介质时,任选地形成金属或者金属氧化物。在该实施方式中,一种或多种金属或者金属氧化物至少部分地在由前体介质产生气溶胶的步骤之前由一种或者多种金属前体在前体介质中原位形成,下面对其更详细地讨论。

[0086] 在类似的方面中,一种或多种金属前体包括金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒。在这方面中,可向液体媒介物加入金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒,且前体介质包括分散于其中的金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒。在前体介质中,纳米颗粒可为胶体尺寸的金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒形式,该胶体颗粒在形成复合颗粒的过程中成为合金纳米颗粒的一部分。当前体介质包括胶体尺寸的金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒时,所述前体介质优选地包括不大于 60、不大于 40 或者不大于 20 重量%的量的胶体尺寸的金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒。而且,这种胶体尺寸的颗粒优选地具有不大于约 20nm 的平均尺寸且更优选地具有不大于约 5nm 的重均尺寸。已知很多形成金属纳米颗粒的方法。参见例如下列美国专利公开号 :2002 年 10 月 4 日提交的 US 2003/0148024A1 ;2002 年 10 月 4 日提交的 US2 003/0180451A1 ;2002 年 10 月 4 日提交的 US 2003/0175411 A1 ;2002 年 10 月 4 日提交的 US2003/0124259 ;2002 年 10 月 4 日提交的 US 2003/0108664 A1 和 2002 年 11 月 1 日提交的 US 2003/0161959 A1,将其全部引入本文作为参考。还参见美国临时专利申请序号

No. 60/643, 577 ;60/643, 629 和 60/643, 378, 其均在 2005 年 1 月 14 日提交, 将其全部引入本文作为参考。

[0087] 如上所述, 在合金化前由金属前体形成的金属和 / 或金属氧化物可为金属或者金属氧化物纳米颗粒形式。在其它方面, 直到合金化步骤期间或者之后, 由金属前体形成的金属和 / 或金属氧化物才形成金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒。相反, 由金属前体形成的金属和 / 或金属氧化物在合金化之前在基体颗粒的表面上均匀地混合。

[0088] X 射线衍射 (XRD) 技术可用于确定合金化程度。图 3A-B, 例如, 提供了在三元 PtNiCo 合金 ($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$) 形成过程中获得的 XRD 图。图 3A 提供了喷雾干燥的颗粒在合金化前的 XRD 图, 和图 3B 显示了催化剂颗粒, 即合金化后的 XRD 图。在图 3A 中无法找到 Pt fcc 相或者前体的峰, 这意味着金属前体已经完全地分解并且合金的前体均匀混合。然而, 尚未形成合金相。如图 3B 所示, 在还原气氛中在例如 $250^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 下后处理之后, 形成 Pt 合金 fcc 相, 如通过 X 射线衍射 (XRD) 以及表明合金形成的 Pt (111) 峰 $2\theta = 40.36$ 的位置和面心立方晶格常数 $a = 3.780 \text{ \AA}$ 所检测到的。为了对比, 纯 Pt 微晶的 Pt (111) 峰位置为 $2\theta = 39.8$ 。通过 XRD 峰宽化估计的合金粒径为 $d = 2.4 \text{ nm}$ 并且对应于合金颗粒的表面积为约 $154 \text{ m}^2/\text{g}$ 。为证实 XRD 数据, 后处理前的粉末的高分辨率 TEM 显示没有明显的微晶并且证实获得均匀的混合 (图 4A)。对于同样的粉末, 在通过在 250°C 下在还原气氛中加热催化剂进行的后处理步骤后, 形成高度分散的金属合金颗粒, 粒径为 $1\text{-}3 \text{ nm}$, 也如通过为证实 XRD 数据的显示高度分散的 TEM 观察到的 (图 4B)。

[0089] 如果纳米颗粒在合金化前形成, 基于电子显微术, 金属或者金属氧化物纳米颗粒具有小于约 5 nm 的数均颗粒直径, 并且典型地为 $1 \text{ nm} \sim 3 \text{ nm}$, 尽管对于一些应用较高的直径或者直径范围可为更优选的。本发明的方法的一个特别的优点为在合金化前制造具有约 $1 \text{ nm} \sim$ 约 3 nm 数均颗粒直径的均匀混合的金属或者金属氧化物结构的能力。对于载体上所负载的具有宽浓度范围的合金组合物 (碳上负载的 $1 \sim$ 约 80 重量%金属含量, 更优选约 $20 \sim 80$ 重量%金属和甚至更优选约 $40 \sim 80$ 重量%金属) 这是可证明的。图 5 和 6 用 40 重量% Pt 合金催化剂后处理前和后处理后的实验 XRD 和 TEM 数据阐明了上述内容。

[0090] 如果在合金化前形成金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒, 控制纳米颗粒的尺寸在本发明的方法中可为重要的, 因为金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒的尺寸通常与最终形成的合金纳米颗粒的尺寸相关。也就是说, 较大的金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒将倾向于最终形成较大的合金纳米颗粒, 并且较小的金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒将倾向于最终形成较小的合金纳米颗粒。对于本发明, 有通过基体结构和工艺条件的使用控制纳米颗粒的生长的显著能力。例如, 对于在气相中的生产, 在颗粒形成过程中, 通过在液体介质中使用较小的金属前体和基体前体的比例以及在处理过程中气溶胶在热区域中的较短的停留时间, 通常有利于较小的金属或者金属氧化物纳米颗粒。而且, 由于分布状态的纳米颗粒在基体结构的表面上的保持力, 对于本发明, 金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒可在形成金属和 / 或金属氧化物纳米颗粒的步骤期间或者之后经受额外的处理步骤以达到足够的合金化程度, 和使纳米颗粒的生长最小化至期望的尺寸, 例如通过在还原气氛热处理中相对低的温度 $250^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 以使较小纳米颗粒的区域的附聚或者聚结最小化和仍然获得这些材料的性能和耐久性所必需的足够的合金化程度。

[0091] 如上所述, 制造本发明的复合颗粒的方法形成配置于基体表面上的合金纳米颗

粒。因此,前体介质包括至少两种金属前体以形成至少两种不同的金属和 / 或金属氧化物,所述金属和 / 或金属氧化物可最终合金化以形成配置于本发明的复合颗粒中的基体上的合金纳米颗粒。在本发明的几个具体优选的实施方式中,前体介质包括两种、三种、四种、五种、六种或者更多种的金属前体以形成两种、三种、四种、五种、六种或者更多种相应的金属和 / 或金属氧化物的均匀混合物,其因此可合金化以形成包括两种、三种、四种或者更多种元素的合金颗粒,如二元、三元或四元合金纳米颗粒。

[0092] 添加剂

[0093] 除了上述的组分之外,前体介质任选地包括一种或者多种添加剂或者试剂。添加剂任选地包括表面活性剂、还原剂、氧化剂、一种或者多种聚合物和 / 或表面活性剂添加剂的一种或者多种。

[0094] 在本发明的一个方面,除了液体媒介物和前体之外,前体介质还包括一种或者多种试剂添加剂。本文所用的前体介质中的“试剂添加剂”或者“试剂”为不同于液体媒介物的材料,其以除了提供包含于最终形成的复合颗粒中的组分之外的理由而包含于前体介质中。相反,试剂添加剂起到有益于前体介质的配制或者在处理过程中有助于制造复合颗粒的另一目的。另一个目的添加剂的实例例如为加入以调节液体媒介物的溶液 pH 的碱或者酸材料。

[0095] 用于本发明的一些实施的试剂添加剂的一个重要实例为还原剂。任选的还原剂可为悬浮在液体媒介物中的颗粒形式,或者更可能地溶解于液体媒介物中。还原剂的目的是在复合颗粒形成的过程中帮助产生如下环境,该环境促进化学还原形式的材料的形成,该化学还原形式的材料是期望在形成复合颗粒时包括在复合颗粒中的材料的。例如,还原剂可促进金属前体的一种或者多种转化成相应的金属纳米颗粒。在前面的实施方式中,包括还原剂以促进金属氧化物、盐或者其它金属前体还原为期望的金属形式。还原剂不是必须还原氧化的材料以形成该材料的期望的还原形式,而是可简单的改变前体介质的化学性质以有利于该材料的还原形式的形成,例如通过清除或者以其它方式缚牢存在于该环境中的氧化材料。在一些实施中,当形成复合颗粒时,可通过在较高温度下处理气溶胶制得材料的还原形式而无需使用还原剂,但是使用还原剂允许在较低的温度下得到材料的期望的还原形式。一个重要的应用是当制备包括金属纳米颗粒和基体的颗粒,其含有在高温下不能有效处理的材料,所述高温对于在不使用还原剂时制备金属或者金属氧化物纳米颗粒可为需要的。例如,使用还原剂可允许处理温度维持在低于基体前体的熔化温度,或者低于基体材料自身的分解温度,而不使用还原剂时,处理温度将超过那些限度。

[0096] 作为在前体介质中包含还原剂的替换方案,还原剂可替代地包含在气溶胶的气相中,例如使用加入一些氢气作为还原剂的氮气相或者其它无氧的气体组成。在其它情况下,在气溶胶中使用非氧化的气相,例如纯氮气或者一些其它无氧的气体组成,甚至可在期望的较低温度下形成材料的还原形式。然而,通过在前体介质中包括还原剂,经常可避免在气相中使用非氧化的气相或者还原剂,并且空气可替代地用作气相。这是期望的,因为使用空气产生和处理气溶胶通常容易得多并且较少花费。还原剂优选地提供电子(被氧化)和 / 或为反应以结合氧或者产生与氧结合的分解产物的材料。所结合的氧经常以一种或者多种组分如水蒸汽、二氧化碳、一氧化碳、氮的氧化物和硫的氧化物的形式以气相离开。包括在前体介质中的还原剂任选地为含碳材料,来自还原剂的碳与氧反应形成二氧化碳和 / 或一

氧化碳。在优选的方面,基体前体包括碳并且基体前体的一部分可作为还原剂以促进一种或者多种金属前体转化为它们的相应的金属和 / 或金属氧化物。还原剂还可含有氢,其与氧反应生成水。表 2 显示了可包含在前体介质中,典型地溶解在液体媒介物中的还原剂的一些非限制性实例。

[0097] 表 2

[0098] 示例性还原剂

[0099]

材料	具体实例
胺	三乙胺 ; 氨基丙醇
硼烷	硼烷 - 四氢呋喃
硼烷加合物	三甲胺硼烷
硼氢化物	硼氢化钠 ; 硼氢化锂
氢化物	氢化锡 ; 氢化锂 ; 氢化铝锂
醇	甲醇、乙醇、异丙醇、萘品醇、叔丁醇、乙二醇、柠檬酸盐 (酯)、其它多元醇
硅烷	二氯硅烷
羧酸	甲酸
醛	甲醛、辛醛、癸醛、十二醛、葡萄糖
肼	肼、硫酸肼
磷化合物	连二磷酸

[0100] 表 3 显示可包括在前体介质中用于制造各种金属纳米颗粒的还原剂和金属前体的一些优选组合的非限制性实例。

[0101] 表 3

[0102] 示例性金属前体 / 还原剂组合

[0103]

金属前体	还原剂
大多数金属的硝酸盐	胺 (例如, 三乙胺)、乙二醇、醇 (萘品醇)、氨基丙醇
硝酸铜	长链醇、柠檬酸盐 (酯)、羧酸盐 (酯)
大多数金属的羧酸盐	胺 (例如, 三乙胺)、乙二醇、醇 (萘品醇)、氨基丙醇

[0104] 在本发明的一些实施中可包括在前体介质中的另一重要的还原剂添加剂为氧化剂。氧化剂的目的是,在形成复合颗粒的过程中帮助产生如下环境,该环境有助于产生包括在形成颗粒的过程中制造的颗粒中的材料的期望的氧化形式。氧化剂可提供除了当使用空气作为气相以制造气溶胶时可存在的氧以外的氧。或者,氧化剂可与非氧化性载气如纯的氮气组合使用,以提供受控量的氧以形成材料的期望的氧化形式。

[0105] 表 4 显示可包括在前体介质中,典型地溶解在液体媒介物中例如以帮助制造氧化物材料的一些氧化剂的非限制性实例。

[0106] 表 4

[0107] 氧化剂

[0108]

类型	实例	化学式
氧化胺	三甲胺 -N- 氧化物	Me_3NO
无机酸	硝酸、硫酸、王水	HNO_3 、 H_2SO_4 、 HNO_3/HCl
有机酸	羧酸	$\text{R}-\text{COOH}$
过氧化物	过氧化氢	HOOH
氧化膦	三辛基氧化膦	$\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$

臭氧		O ₃
硫的氧化物	二氧化硫	SO ₂
与氧气组合的氨		NH ₃ &O ₂

[0109] 前体介质中的前体、液体媒介物和添加剂的相对量将根据例如本发明要制造的复合颗粒的期望的组成和形态以及在气溶胶的产生过程中用于制备气溶胶的具体的进料而变化。然而,在多数情况下,液体媒介物以最大比例存在于前体介质中,前体介质典型地包括至少约 50 重量%的液体媒介物并且经常包括至少约 70 重量%的液体媒介物。

[0110] 一方面,前体介质包括一种或者多种聚合物和 / 或表面活性剂添加剂,例如,以促进其喷雾处理,所述聚合物和 / 或表面活性剂添加剂改性前体介质的性质。这种添加剂的非限制性列表列于下表 5 中。

[0111] 表 5

[0112] 聚合物和 / 或表面活性剂添加剂

[0113]

名称	厂商	CAS No.
Surfynol CT-324Dispersant	Air Products	68412-54-4
		111-76-2
Surfynol2502Surfactant	Air Products	182211-02-5
Surfynol CT-136Dispersant	Air Products	126-86-3
FC4434Fluoroaliphatic Polymeric Esters	3M	34590-94-8
Ethacryl P Dispersant	Lyondell	220848-20-4

[0114] 气溶胶的产生

[0115] 如上所述,在本发明的各种实施方式中,由前体介质产生烟雾或者气溶胶。本文所用的术语“气溶胶”是指包括分散相的气体分散体,其包括分散在气相中并且被气相所悬浮的多个微滴。因而,当产生气溶胶时,气溶胶具有分散在气相中并且被气相所悬浮的前体介质微滴的分散相。

[0116] 可使用任何雾化前体介质的技术(例如,将前体介质转化为分成细分散形式的微滴的气溶胶)制备气溶胶。在产生气溶胶的步骤期间,将前体介质的雾化微滴在气相中分散和悬浮。

[0117] 如前所述,在产生气溶胶的步骤中,前体介质的微滴形成、分散和悬浮在载气中以形成气溶胶。可使用用于将液体细分散以产生微滴的任何合适装置产生微滴。用于产生这种微滴的装置以各种名称被提及,包括液体雾化器、烟雾发生器、喷雾器和气溶胶发生器。用于产生气溶胶的技术和装置可根据应用而变化。

[0118] 用于产生微滴并将微滴和载气混合以形成气溶胶的装置的一个实例为超声波气溶胶发生器,其中超声波能量被用于形成或者辅助形成微滴。一种类型的超声波气溶胶发生器为喷嘴型的装置,喷嘴可超声激发以帮助形成细小尺寸和窄尺寸分布的微滴。超声波气溶胶发生器的另一个实例超声激发前体介质的储蓄器,导致雾化锥体成长,由其形成前体介质的微滴,并且微滴通过流动的载气冲走。储蓄器型的超声波气溶胶发生器可产生相对窄尺寸分布的非常小的微滴,并且优选用于当期望最终的复合颗粒为约 0.2 ~ 约 5 微米(重均粒径)时,并且特别是当期望颗粒的窄尺寸分布时的应用。例如在美国专利 No. 6,338,809 中描述了储蓄器型的超声波气溶胶发生器的例子,其全部内容引入本文作为参考,如同其全部内容在本文中全文阐述一般。尽管喷嘴型超声波气溶胶发生器和储蓄器

型超声波气溶胶发生器均产生相对窄尺寸分布的小微滴,但是储蓄器型通常产生更均匀尺寸的较细微滴。

[0119] 用于产生微滴的装置的另一个实例为喷雾喷嘴(非超声激发的)。存在几种不同类型的用于产生气溶胶中的微滴的喷雾喷嘴,并且新的喷雾喷嘴继续被开发。喷雾喷嘴的一些实例包括 2- 流体喷嘴,气体喷嘴和液体喷嘴。与超声波发生器相比,喷雾喷嘴发生器具有非常高的生产能力的优点。然而,使用喷雾喷嘴产生的微滴与通过超声波发生器产生的微滴相比,倾向于大得多并且具有宽得多的尺寸分布。因此,喷雾喷嘴优选用于制造相对大的复合颗粒。可使用的其它类型的微滴发生器包括旋转雾化器和使用超临界流体或者高压溶解气体的膨胀来提供微滴形成的能量的微滴发生器。在美国专利 No. 6,601,776 中公开了又一个用于产生微滴的方法,其全部内容引入本文作为参考,如同其全部内容在本文中全文阐述一般。

[0120] 应理解,不管使用什么类型的微滴发生器,最终产生的复合颗粒的尺寸不仅取决于通过发生器所产生的微滴的尺寸,而且取决于前体介质的组成(如前体介质中的前体的浓度和类型)。

[0121] 当开始产生气溶胶时,气溶胶具有全部、部分地或者主要地由用于产生气溶胶的载气所组成的气相。气相可具有由前体介质在产生气溶胶的过程中所提供的一些较少成分,例如在产生气溶胶的过程中来自一些液体媒介物的蒸发的一些液体媒介物蒸汽。载气可为任何方便的气体组成并且可为例如单组分气体组成(如纯氮气)或者多种气体组分的混合物(例如空气、或氮气和氢气的混合物)。然而,当处理气溶胶时,气相的组成将变化。例如,在形成颗粒的过程中,典型地通过由加热引起的蒸发,将液体媒介物从微滴除去到气相中。而且,如果前体介质含有反应性前体或者试剂,当前体或者试剂反应时,气相的组成将含有分解产物和反应副产物。在复合颗粒或者其中间颗粒的形成完结时,气溶胶将典型地包括改变的气相组成和复合颗粒的分散体。

[0122] 在一些实施中,用于产生气溶胶的载气为基本上非反应性的。例如,根据情况,气相可仅含有一种或者多种惰性气体,如氮气和/或氩气。当在处理过程中空气的氧组分不反应时,可使用空气作为非反应性载气。在其它情况下,载气包括在处理过程中且经常在形成复合颗粒的过程中反应的一种或者多种反应性组分。例如,载气和因此产生的气溶胶的气相可含有包括在颗粒中的材料的反应性前体(例如制造一些氧化物材料时的反应性氧气)或者反应性试剂(例如当制造一些金属材料或者含合金的材料时用作还原剂的氢气)。

[0123] 微滴的处理

[0124] 产生气溶胶后,优选地对气溶胶处理以:(1) 除去微滴中的液体媒介物的至少一部分;(2) 将基体前体转化为支撑载体颗粒;(3) 将金属前体转化为它们相应的金属和/或金属氧化物;和(4) 将由金属前体最终形成的金属合金化并且在基体颗粒上形成合金纳米颗粒。

[0125] 在处理步骤中,从微滴中除去液体媒介物并且形成中间颗粒(至少暂时地),该颗粒分散在气溶胶中。本文所用的术语“中间颗粒”是指由前体介质形成的颗粒,该颗粒尚未完全合金化。中间颗粒优选包括基体颗粒和配置在基体颗粒表面上的一种或者多种未合金化的金属和/或金属氧化物。

[0126] 例如通过蒸发液体媒介物以形成蒸发的媒介物可实现将液体媒介物从微滴中除

去,该蒸发的媒介物进入气相并与其混合。通过加热气溶胶帮助这种蒸发(本文中也被称为喷雾干燥的方法)。而且在处理步骤期间,气溶胶中的前体(例如,金属前体和/或基体前体)可进行制造中间颗粒和最终的复合颗粒所需的一种或者多种反应或者其它转变或改性。

[0127] 因而,处理步骤可包括,例如,前体的反应、材料相的再分布、结晶生长或者再生长、金属合金化(合金纳米颗粒相的形成)、基体相形成、基体颗粒和/或合金纳米颗粒的尺寸生长(如通过颗粒附聚和/或聚结)、组成改性、颗粒包覆等。在合金纳米颗粒的形成过程中,几种过程如与载体表面基团的相互作用、前体种的表面扩散、前体分解为金属或者金属氧化物种以及金属和金属氧化物簇的附聚可同时发生,虽然速度不同。取决于这些过程发生的相对速度,这些过程可导致不同尺寸的纳米颗粒的形成、它们在载体颗粒的表面上分布的分散和均匀性。例如,如果前体种的扩散和纳米颗粒的附聚的速度是占优势的且较快的过程(由处理温度和前体性质推动),则将形成具有大尺寸和较低活性比表面积纳米颗粒,而如果使用具有较低分解温度的前体和短的处理时间,则将形成高度分散的纳米颗粒。在形成合金纳米颗粒的情况下,取决于处理条件和反应气氛,除了上述过程以外,还可发生还原、离析和合金化过程,并且可产生各种形态的合金纳米颗粒。例如,与实现纳米颗粒元素的均匀混合和合金化所必需的时间相比,附聚合金纳米颗粒的过程可较快,并且在这种情况下,将形成具有较小活性表面积的大尺寸合金纳米颗粒。或者,如果合金化和还原过程同时发生并且由于所选择的处理条件使附聚最小化,则将形成提供用于催化反应的高比表面积的高度分散的合金纳米颗粒。在本发明的一个方面中,在相对干燥的条件下在载体的表面处形成合金纳米颗粒,在该载体表面处的表面种的扩散速度与经由当有利于纳米颗粒的表面扩散和潜在附聚时的液体合成路线的合成相比较低。

[0128] 在处理的中的的一些点处,金属纳米颗粒可由金属前体形成。例如,在气溶胶中形成的颗粒可未经历所有必需的化学反应或者形成期望的最终复合颗粒所必需的形态改性。在这种情况下,颗粒可从气溶胶中收集并经受后续热处理,在该热处理过程中可发生制造期望的最终颗粒所需的前体反应或者其它颗粒转变或者改性(包括合金化)。而且,形成期望的最终复合颗粒所需的所有前体和试剂可包括在气溶胶中,或者一种或多种前体或试剂可在后续处理步骤中单独地引入。

[0129] 中间颗粒或者复合颗粒的形成可在适于将液体媒介物从微滴除去到气溶胶的气相并且反应或者以其它方式处理前体以制造复合颗粒的装置中进行。形成复合颗粒过程中所提供的反应可包括,例如,前体的热分解、前体与其它材料的反应、试剂的反应、由金属前体形成的金属的合金化。在形成复合颗粒或者中间颗粒的过程中可发生的前体的其它处理可包括,例如,从液体媒介物中沉淀溶解的前体和融合颗粒前体。

[0130] 从微滴中除去液体媒介物、反应金属前体和合金化所得金属可在相同装置(例如,喷雾热解)或不同装置中(例如,喷雾干燥,随后烘箱加热)发生。因此,(a)除去液体媒介物以形成金属的均匀混合物和(b)使金属合金化以形成合金纳米颗粒的步骤可顺序地或者基本上同时地发生。

[0131] 在第一个方面中,除去液体媒介物的步骤通过蒸发液体媒介物和使蒸发的液体媒介物混合进气溶胶的气相中而发生。液体媒介物的蒸发优选通过例如在喷雾干燥器中将气溶胶加热至微滴的液体媒介物的大部分和优选基本上全部蒸发的温度而完成。喷雾干燥器

具有高生产能力的优点,这允许生产大量的颗粒。在一个实施方式中,除去液体媒介物的步骤包括例如在喷雾干燥器中将微滴加热至约 100℃~约 600℃(例如,约 100℃~约 500℃或者约 200℃~约 400℃)的最大温度至少约 1 秒的时间,例如至少 3 秒,至少约 20 秒或者至少 100 秒。同时,优选将金属前体转换为它们相应的金属(或者可能转化为金属氧化物中间体),其优选彼此均匀混合。来自金属前体的(非合金化的)金属的混合物的形成优选基本上在液体媒介物除去步骤中发生,尽管期望一种或者多种前体向它们相应的金属的一些转化可至少部分地在合金化步骤中发生。从微滴中除去液体媒介物可在反应器、炉中或者使用喷雾干燥设备进行,以制造中间颗粒,其被收集用于进一步处理。

[0132] 在一些情况下,通过从微滴中除去液体媒介物制得的中间颗粒可不具有明显的基体和金属纳米颗粒相,但是可含有尚未反应形成基体和/或金属或合金纳米颗粒的混合前体的单相。然而,在其它情况下,基体前体和/或金属前体可已处于分离的相中。通过从微滴中除去液体媒介物制得的中间颗粒,可随后经受在单独的反应器或者炉(例如,箱式炉、带式炉、盘式炉、旋转炉或者氢气炉)中的一个或者多个热处理步骤以反应前体并形成期望的基体和金属和/或使由金属前体形成的金属合金化和产生最终复合颗粒的合金纳米颗粒/基体结构。

[0133] 在该实施方式中,在中间颗粒上的混合金属(由金属前体形成)的合金化优选主要地或者全部地例如在与除去液体媒介物的装置(例如,喷雾干燥器)分开的或者多个反应器中在单独的步骤中发生。反应器是指其中实现材料的化学反应或者结构变化的装置。

[0134] 用于使中间颗粒上的金属合金化和形成最终的复合颗粒的反应器的类型可以广泛地变化。在优选的方面中,用于使中间颗粒上的金属合金化的反应器包括等离子体反应器、激光反应器或者热壁炉反应器。在其它方面中,反应器包括,例如,箱式炉、氢气炉、带式炉、旋转炉或者盘式炉,有或没有向炉中引入其它反应物或者控制炉气氛。

[0135] 在等离子体反应器中,气溶胶通过离子化的等离子体区域,其提供用于在气溶胶中实现反应、合金化和/或其它改性的能量。在激光反应器中,气溶胶通过激光束(例如,CO₂激光),其提供用于在气溶胶中实现反应、合金化和/或其它改性的能量。等离子体反应器和激光反应器具有能够达到非常高的温度的优点,但是均需要相对复杂的外围系统并且几乎没有能力在颗粒形成过程控制反应器内的条件。在热壁炉反应器中,加热元件加热反应器的内壁区域,以当气溶胶流经反应器时向气溶胶提供必需的能量。相对于火焰、等离子体和激光反应器,热壁炉反应器具有相对长的停留时间。而且,通过改变从反应器中不同加热区域中的加热元件的热量输入的温度和位置,有在颗粒形成过程中控制和改变反应器内的环境的显著能力。

[0136] 在替换实施方式中,液体媒介物除去步骤与合金化由金属前体形成的金属的步骤基本上同时发生。在该实施方式中,喷雾处理方法将除去液体媒介物(干燥)以形成中间颗粒和加热中间颗粒以形成本发明的复合颗粒组合在一个步骤中,例如,其中液体媒介物的除去和干燥中间颗粒向复合颗粒的转化(例如,由金属前体形成金属和/或合金化金属以形成合金纳米颗粒)两者基本上同时。该方法称为“喷雾热解”。在喷雾热解中,由金属前体形成金属的步骤和合金化金属的步骤基本上同时地发生。喷雾热解进一步描述于 2005 年 1 月 21 日提交的序号为 No. 60/645,985 的美国临时专利申请中,其全部内容引入本文作

为参考。

[0137] 应该注意, 在一些情况下, 在热处理过程中, 两种或者多种基体颗粒可融合在一起以形成具有分散于其上的金属和 / 或合金纳米颗粒的基体材料的连续结构, 如图 2D 和 2E 所示。如果期望具有离散的复合颗粒, 可将连续结构喷射研磨或者锤磨以形成分开的复合颗粒。

[0138] 喷雾转化或者喷雾热解是有价值的处理方法, 因为将颗粒升到高温一段短的时间。相对高的温度实现金属前体向最终的期望相 (金属组合物, 和最终合金纳米颗粒) 的转化, 而短的时间确保很少的表面扩散, 其可引起纳米尺寸的合金相的附聚。因此, 形成具有配置于其上的良好分散的纳米尺寸合金相颗粒的载体相。

[0139] 复合颗粒的收集和淬火

[0140] 在一个实施方式中, 本发明的方法包括在形成颗粒后收集复合颗粒的步骤。颗粒的收集可例如在形成复合颗粒之后立即进行或者在进一步处理气溶胶中的颗粒后进行。在颗粒的收集过程中, 将颗粒的至少部分并且优选基本上全部从气溶胶中分离。分离可通过任何固体 / 气体分离技术, 例如通过使用过滤器、旋风分离器、袋滤捕尘室、或者静电除尘器进行。

[0141] 在一个优选的实施方式中, 在颗粒的收集过程中, 复合颗粒从气溶胶的气相分离直接进入液体介质中。可通过将液体介质喷雾到气溶胶中将颗粒直接收集在液体介质内, 例如通过使用文丘里涤气器, 以在液体介质的微滴中捕获颗粒, 并随后收集含有颗粒的液体介质。可通过将颗粒撞击液体介质的“壁”内将颗粒直接地收集在液体介质内, 例如通过使用湿壁静电除尘器。液体介质的壁可例如为液体介质的流动膜或者片。气溶胶的气相可通过液体介质的壁, 或者气溶胶的流动可经受方向上的突然变化, 动量将颗粒带到液体介质的壁内。随后收集含有颗粒的液体物质。

[0142] 将颗粒直接地收集在液体介质内的一个优点是使这些颗粒处理为用于形成燃料电池电极的墨水简化。例如, 如果将颗粒直接收集在用于处理的类型的液体介质内, 这消除将收集和然后将收集的颗粒分散在液体介质中的需要。已将液体介质中的分散作为收集的一部分完成。将颗粒收集在期望的液体介质中之后, 可向液体介质中加入试剂 / 反应物用于期望的处理 (例如, 用于纳米颗粒或者基体的改性)。或者, 在收集颗粒时, 液体介质可已具有用于这种处理的一种或者多种试剂和 / 或反应物。

[0143] 在收集颗粒的过程中将颗粒直接收集在液体介质内的另一种变化中, 在收集颗粒的过程中使用的液体介质可为用于基体的一种或者多种材料的溶剂并且还含有用于进行纳米颗粒改性的一种或者多种反应物和 / 或试剂。这种改性可包括, 例如, 以前述方式的纳米颗粒或者基体的表面改性、组成改性和 / 或结构改性。例如, 液体介质可含有表面改性材料, 如分散剂, 其表面改性在收集的液体介质中的纳米颗粒。作为另一个实例, 用于收集的液体介质可包括用于将官能团连接到纳米颗粒表面的反应物, 或者用于组成改性纳米颗粒的反应物。

[0144] 在一个方面中, 本发明的方法包括在收集颗粒前将颗粒淬火的步骤。可进行颗粒的淬火以在形成颗粒后快速降低颗粒的温度。优选地, 复合颗粒的淬火发生于在液体介质中收集复合颗粒的步骤的约 1 秒内, 例如, 约 0.1 秒内, 约 0.01 秒内或者 0.001 秒内。这对于例如维持纳米颗粒或者基体的晶体结构以及避免或者限制晶体生长可为必要的。此外,

如果不希望在形成复合颗粒后使 Pt 合金纳米微晶附聚,可进行复合颗粒的淬火以快速降低颗粒的温度以防止 Pt 合金微晶附聚或者使得附聚最小化。

[0145] 在一个实施方式中,在气溶胶中形成复合颗粒,并且在颗粒的淬火过程中使用比气溶胶温度低的淬火气体以降低颗粒的温度。在该实施方式中,在形成颗粒后,例如通过注入与气溶胶的流动同向或者反向的淬火气流将淬火气体混合到气溶胶内。在多数情况下,淬火气体将含有仅降低颗粒的温度并且不与颗粒中的任何材料反应的非反应气体。然而,在一些情况下,淬火气体可含有与颗粒中的材料反应以在颗粒中形成新材料或者改性颗粒中的现有材料的氧化剂、还原剂或者前体。

[0146] 在本方法的另一个实施方式中,颗粒的淬火可使用液体介质进行。在这种情况下,颗粒的淬火和颗粒的收集可使用单一的液体介质在单个步骤中完成。当颗粒收集在液体介质中时,用于收集颗粒的液体介质还可对颗粒进行淬火。用于收集和淬火颗粒的液体介质可含有多种用于改性基体和 / 或纳米颗粒的材料。

[0147] III. 本发明的催化剂组合物

[0148] 概述

[0149] 上述制造催化剂的方法通常可应用于金属的多种组合。根据文献众所周知的是, Pt 与碱金属的合金化导致在氧还原反应 (ORR) 中和 / 或对于甲醇氧化 (PtRu 催化剂) 的活性的提高。对于这种效应的机理,存在各种假设。关于优选的反应路径,已经提出结构、几何和电子因素、以及合金的表面组成的影响。不限定本发明于任何具体的理论,有几种被认为对组合物对于氧还原反应是如何催化活性的具有影响的起作用因素。这些因素包括金属 - 氧 (M-O) 键强度、d- 带空位 (band vacancy)、几何形态 (例如, Pt-Pt 键距离)、微晶尺寸、合金相,和较少程度上的合金相的传导性。例如,在燃料电池阴极的氧还原反应中,据信决速步为 O-O 键的断裂,其受到在活性相表面处的金属 - 氧 (M-O) 键的强烈影响。太强的 M-O 相互作用减缓反应,因为需要更多的能量以释放产物 (H_2O), 导致表面键合的种。相反地,太弱的相互作用将导致氧太容易被取代,从而不反应,并且又导致反应速度下降。合金几何形态、金属微晶尺寸和相为其它的重要因素,并且与电子因素紧密相关,以决定金属合金微晶的总的电化学活性。

[0150] 由于缺乏对 ORR 活性的提高随元素的选择、电子和几何因素的组合以及现有制备方法的限制而变化的机理的了解,文献中的现有实例在公开和证明金属的何种组合的实例可在 ORR 中具有最佳活性方面有点具有随意和有限的范围。为建立选择用于 ORR 活性研究的元素和它们的组合的更加系统的方法,图 7 显示基于电子和几何因素 (E_{M-O} 键强度和原子半径) 的组合分成组的各种金属。如图 7 中所示,确定五组元素 (组 A、B、C、D、E)。各组的一种或者多种元素与第二组的一种或者多种元素的任意组合,和 / 或一组的一种或者多种元素与两个其它组的一种或者多种元素的组合,都在本发明的范围之内。在本发明的一个优选的实施方式中,组 D 的一种或者多种元素与 Pt 组合形成合金电催化剂。在本发明的另一个优选的实施方式中,组 C 的一种或者多种元素与 Pt 组合形成合金电催化剂。在本发明的又一个优选的实施方式中,组 C 和组 D 的一种或者多种元素的组合与 Pt 组合形成合金电催化剂。在本发明的又一个实施方式中,组 B、C、D 和 E 的一种或者多种元素可与 Pt 组合形成合金电催化剂。

[0151] 如上所述,在一个实施方式中,本发明涉及合金催化剂组合物,例如,电催化剂组

合物。一方面,本发明的催化剂组合物包括配置在基体颗粒的表面的多种合金纳米颗粒,其中所述多种合金纳米颗粒具有约 1nm~约 10nm 的 d50 值(以体积计)或者平均粒径,例如约 1nm~约 7nm,约 1nm~约 5nm,约 1nm~约 4nm,约 1nm~约 3nm,约 1nm~约 2.5nm 或者约 3nm~约 5nm。

[0152] 本发明还涉及任选地作为粉末的多个复合颗粒,例如电催化剂颗粒,包括配置在多个基体颗粒上的合金纳米颗粒。在这方面中基体颗粒优选地包括多孔微粒,其任选地包括纳米尺寸的聚集体。例如,所述多个基体颗粒具有基于电子显微术的大于约 0.1 μm 且小于约 20 μm 的数均颗粒直径,例如,大于约 0.5 μm 且小于约 10 μm ,所述基体颗粒各自任选地包括较小的基体纳米颗粒的集合体(如图 2D 和 2E 所示)。所述多个基体颗粒任选地具有基于体积的大于约 0.1 μm 且小于约 20 μm 的 d50 颗粒直径,例如,大于约 0.2 μm 且小于约 10 μm 或者大于约 0.2 μm 且小于约 5 μm ,其通过光散射技术测定。这些范围也适合于本发明的总体复合颗粒的尺寸,因为配置在基体颗粒上的合金纳米颗粒对于总体复合颗粒的尺寸贡献可以忽略。

[0153] 合金纳米颗粒的组成可根据本发明的各种替换实施方式而广泛变化。例如,合金纳米颗粒可包括铂和一种或者多种其它金属,其已形成合金。在一些方面,本发明涉及特定的合金组合物,其提供突出的催化性能。

[0154] 也就是说,在一个实施方式中,本发明涉及一种或者多种复合电催化剂颗粒。这种颗粒可例如通过下面讨论的本发明方法的任一种形成。然而,还期望这些颗粒可通过其它迄今尚未发现的方法形成。

[0155] 基体颗粒的组成和性质

[0156] 如前所述,本发明的电催化剂颗粒包括分散在基体颗粒上的合金纳米颗粒。本文所用的术语“基体颗粒”是指包括其上能够负载合金纳米颗粒的一种或者多种组分的颗粒。基体颗粒可包括一种或者多种组分(例如,添加剂),其独自存在时不能充分地负载合金纳米颗粒,但是与一种或者多种其它组分组合可能够负载纳米颗粒。在这方面中,基体颗粒包括多种组分。

[0157] 基体颗粒可包括一种或者多种无机组分、一种或者多种有机组分或者无机和有机组分两者。优选地,基体颗粒包括导电成分。例如,在各方面中,基体包括选自如下的组分:碳、碳化硼、硼化钽、碳化钛、还原的氧化钛、钛-钽氧化物复合物、和其组合。

[0158] 在本发明的一些方面中,可利用额外的载体相(例如,负载于载体颗粒上或者与其混合)以进一步增加基体颗粒的比表面积,从而改善含合金纳米颗粒的活性相的性能。增加载体颗粒表面积的载体相在本文中称为“内相”。内相可主要地或者独占地具有不同于活性种(例如,催化活性的合金纳米颗粒的最外部单层)的一种或者多种组分如金属或者金属氧化物。在本发明的一个实施方式中,该内相可作为活性种(例如,合金纳米颗粒)的额外载体,其可作为沉积在内相上的一个或者几个单层存在。内相可不同于载体相和/或分散在载体(例如,碳)相上。内相可在沉积活性种之前单独地形成或者与活性种的沉积同时形成。为发生这种情况,在本发明的一个实施方式中,内相(例如,金属氧化物)优选具有比金属前体低的分解温度和熔点,并且内相的前体具有使得以活性种沉积在其外表面上的方式形成内相的性质。可选择内相的组成,使得其在酸性条件和在燃料电池的运行条件下非常地耐腐蚀。因此,在燃料电池中的电催化剂的连续运行过程中,很少或者没有内相

的浸析或者形态的改变的发生。在一些方面中, Pt 合金相沉积在高度分散的金属氧化物内相(例如, MnO_x 、 SnO_x 、 ZnO 、 RuO_2 、 In_2O_3)、金属碳化物或者金属氮化物上, 其负载在载体颗粒上和/或与载体颗粒混合, 所述载体颗粒优选为碳载体颗粒。碳载体可为任何类型的炭黑、石墨化的碳或者用另一种载体组分如金属氧化物、金属碳化物或者金属氮化物掺杂或混合的碳、或者其组合。

[0159] 在优选的实施方式中, 基体颗粒包括碳。在另一个方面中, 基体颗粒基本上由碳构成。碳可为多种形式, 例如石墨碳、碳纳米管、炭黑、多孔碳、碳-60(巴奇球)、或其组合。

[0160] 在一个实施方式中, 最终形成的基体颗粒包括大于约 50 重量%的碳, 例如大于 60 重量%, 大于约 70 重量%, 大于约 80 重量%或者大于约 90 重量%, 基于基体颗粒的总重量。

[0161] 另外地或者交替地, 基体颗粒可包括碳化硼。任选地, 基体颗粒基本上由碳化硼构成。在一个实施方式中, 基体颗粒包括大于约 50 重量%的碳化硼, 例如大于 60 重量%, 大于约 70 重量%, 大于约 80 重量%或者大于约 90 重量%, 基于基体颗粒的总重量。

[0162] 另外地或者交替地, 基体颗粒可包括硼化钽。任选地, 基体颗粒基本上由硼化钽构成。在一个实施方式中, 基体颗粒包括大于约 50 重量%的硼化钽, 例如大于 60 重量%, 大于约 70 重量%, 大于约 80 重量%或者大于约 90 重量%, 基于基体颗粒的总重量。

[0163] 另外地或者交替地, 基体颗粒可包括碳化钛。任选地, 基体颗粒基本上由碳化钛构成。在一个实施方式中, 基体颗粒包括大于约 50 重量%的碳化钛, 例如大于 60 重量%, 大于约 70 重量%, 大于约 80 重量%或者大于约 90 重量%, 基于基体颗粒的总重量。

[0164] 另外地或者交替地, 基体颗粒可包括一种或多种还原的氧化钛。任选地, 基体颗粒基本上由一种或者多种还原的氧化钛构成。所述一种或者多种还原的氧化钛可为多种形式, 如 Ti_4O_7 或者 Ti_5O_9 、或者其组合。在一个实施方式中, 基体颗粒包括大于约 50 重量%的一种或多种还原的氧化钛, 例如大于 60 重量%, 大于约 70 重量%, 大于约 80 重量%或者大于约 90 重量%, 基于基体颗粒的总重量。

[0165] 在另一个方面中, 基体颗粒包括两种或者多种组成, 所述两种组成各自选自: 多孔碳、石墨化的碳、金属碳化物、金属氮化物、和金属氧化物。理想地, 基体颗粒具有例如至少约 $100^2/\text{g}$ 量级的高比表面积, 例如至少约 $300^2/\text{g}$ 或者至少约 $500^2/\text{g}$ 。

[0166] 如上所述, 期望基体颗粒总体上还可包括一种或多种添加剂。在一个非限制性实例中, 基体颗粒可含有 1-5%的硼, 其可改变碳载体的氧化电势。

[0167] 基体颗粒可进一步含有一种或者多种表面活性剂化合物, 如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、或者非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括烷基硫酸盐(酯)、烷基磺酸盐(酯)、烷基苯硫酸盐(酯)、烷基苯磺酸盐(酯)、脂肪酸、磺基丁二酸盐(酯)和磷酸盐(酯)。阳离子表面活性剂的实例包括季铵盐和烷基化的吡啶盐。非离子表面活性的实例包括烷基伯、仲和叔胺、烷醇酰胺、乙氧基化的脂肪醇、烷基酚聚乙氧基化物、脂肪酸酯、甘油酯、二醇酯、聚醚、烷基聚糖苷、和胺氧化物。此外, 两性离子表面活性剂(同一分子上具有阳离子和阴离子官能团的表面活性添加剂)可包括在基体内。实例包括甜菜碱, 如烷基羧酸铵(例如, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{R})\text{COO}^-]$)或者烷基磺酸铵(磺基-甜菜碱)如 $[\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-]$ 。实例包括: 正十二烷基-N-苄基-N-甲基甘氨酸 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-]$ 、N-烷基-N-苄基-N-甲基牛磺酸

[$C_nH_{2n+1}N^+(CH_2C_6H_5)(CH_3)CH_2CH_2SO_3^-$]、酰氨基甜菜碱 C(Zohar Dillia)-椰子酰氨基烷基甜菜碱、Amphosol CB3(Stepan Europe) 烷基酰氨基丙基甜菜碱、Amphoteen24(Akzo Nobel) C_{12} - C_{14} 烷基二甲基甜菜碱、Betadet SHR(Kao Corporation, S.A.)、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱(hydroxysultaine) 和 Dehyton MC(Cogis IB) 椰油酰氨基乙酸钠(sodium cocoamplioacetate)。可在 McCutcheons Emulsifiers and Detergents Vol. I, Int. Ed, 2002, The Manufacturing Confectioneer Publishing Co. (ISBN944254-84-5) 中找到可用作基体颗粒的一部分的表面活性剂(包括离子的、非离子聚合物的以及具有多种官能团的那些)的更完全的清单。

[0168] 取决于期望的应用,基体颗粒可具有很少的多孔性或者可具有显著的多孔性。多孔性任选地为开孔并且包括中孔性和微孔性。优选在 10-100nm 范围内的中孔性,且甚至更优选在 20-60nm 范围内的中孔性。在各种实施方式中,基体颗粒具有约 25 体积%到更优选地 35 体积%,到甚至更优选 50 体积%的孔隙率。孔隙率可通过使用具有高的表面积但是优选地不具有显著程度的微孔性的碳或者其它载体控制。参见,例如美国专利 No. 6, 280, 871、6, 881, 511, 其全部内容引入本文作为参考,和公布的美国专利申请 No. US2005/0233183A1 和 US2005/0233203A1, 其全部内容引入本文作为参考。高比例的微孔(例如,1-3nm 的孔径)通常是不期望的。

[0169] 基体颗粒起到其表面上负载合金纳米颗粒的作用。基体颗粒可简单地提供结构以在其上将合金纳米颗粒保持在期望的分散状态而不干预纳米颗粒在期望的应用中的适当功能。或者,基体颗粒还可为应用提供一些功能。基体颗粒可例如具有不同于合金纳米颗粒的功能,具有补充(compliment)合金纳米颗粒功能的功能或者具有与合金纳米颗粒相同的功能。

[0170] 如图 2C-2E 所示,基体颗粒任选地包括多个较小的基体纳米颗粒的附聚体。这些基体颗粒任选地具有大于约 5nm 的数均粒径,例如大于约 10nm,大于约 20nm,大于约 30nm,大于约 50nm 或者大于约 100nm,通过 TEM 和 / 或 SEM 测定。在范围上限方面,基体纳米颗粒任选地具有小于约 500nm 的数均粒粒径,例如小于约 250nm,小于约 100nm 或者小于约 50nm。在范围方面,基体纳米颗粒任选地具有约 5nm ~ 200nm 的数均粒径,例如约 5nm ~ 约 100nm,约 10nm ~ 约 50nm 或者约 20nm ~ 约 40nm。

[0171] 合金催化剂的组成和性质

[0172] 如上所述,本发明的复合颗粒(例如电催化剂颗粒)包括分散在基体颗粒的表面上的合金纳米颗粒。本文中所用的术语“合金纳米颗粒”是指包含多种金属的固溶体的纳米颗粒。合金纳米颗粒可包括置换合金(其中一种金属的原子被第二种主体金属的原子置换)、填隙式合金(其中由主体金属的最密堆积金属结构形成的空隙被第二种金属所占据)、或者两者的组合。合金纳米颗粒任选地包括有序的固溶体合金或者无序的固溶体合金。相反地,“中间颗粒”为由前体介质形成的颗粒,其为尚未完全合金化的颗粒。中间颗粒优选包括非合金化的均匀混合物,其包括至少一种含非元素金属的化合物(如金属氧化物)和优选地至少一种金属种。此外,中间颗粒可为无定形的并且不表现出结晶度。

[0173] 合金纳米颗粒的数均颗粒直径可通过电子显微镜表征。优选,合金纳米颗粒具有约 1nm ~ 约 10nm 的数均粒径(例如,直径),例如约 1nm ~ 约 5nm,约 1nm ~ 约 4nm,约 1nm ~ 约 3nm,约 1nm ~ 约 2.5nm 或者约 3nm ~ 约 5nm。

[0174] 复合催化剂颗粒中邻近合金纳米颗粒间的距离可根据电催化剂颗粒的期望的最终用途而广泛变化。在绝对数方面,复合颗粒中邻近合金纳米颗粒间的平均距离任选地小于约 30nm,例如小于约 20nm,小于约 10nm,小于约 5nm,小于约 3nm 或者小于约 2nm。在绝对数方面,复合颗粒中邻近纳米颗粒间的平均距离任选地大于约 1nm,例如大于约 3nm,大于约 5nm,大于约 10nm,大于约 20nm。

[0175] 一方面,本发明的合金纳米颗粒为球状的,意味着它们通常具有球形,即使不是完美的球形。任选地,大部分纳米颗粒具有球形、中空、棒、薄片、板状、立方或者三角形的形态。

[0176] 合金纳米颗粒和催化剂(纳米颗粒和基体颗粒)的总重量的最优重量比可主要地根据载体的表面积变化。在一个实施方式中,纳米颗粒和整个复合颗粒例如电催化剂组合物的平均重量比为约 5~约 95、或者约 10~90 或者约 20~约 80。纳米颗粒负载量还可使用“表面浓度”表示,在本文中定义为每单位面积的基体颗粒表面的合金纳米颗粒的质量。在这方面中,表面浓度任选地为约 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ ~约 $1\text{g}/\text{m}^2$,如约 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ ~约 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 或者约 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ ~约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 。另一方面,合金纳米颗粒负载量可以由基体表面积归一化的活性面积表示,在本文中称为“归一化的活性表面积”。在这方面中,归一化的活性面积任选地为约 0.01~约 0.8,例如约 0.05~约 0.5 或者约 0.1~约 0.3。

[0177] 纳米颗粒的元素组成可根据期望的应用和所期望的催化活性而广泛变化。在优选的实施方式中,合金纳米颗粒包括铂。此外,合金纳米颗粒包括第二金属,其任选地选自 Au、Ag、Rh、Pd、Ir、Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os、Zn、Co、Ni、Cu、Fe、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Sn、Sb 和 In。在另一个方面中,第二金属包括 Au。在另一个方面中,纳米颗粒包括选自 Ag、Rh、Pd 和 Ir 的第二金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os 和 Zn 的第二金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Co、Ni、Cu 和 Fe 的第二金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、In、Sb 和 Sn 的第二金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os、Zn、Co、Ni、Cu 和 Fe 的第二金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、钼、钨、钒、铈、钛、锆、钽、铌、钡和金的第二金属。

[0178] 在优选的实施方式中,合金纳米颗粒包括第三金属,其不同于第二金属。在一个方面中,例如,第三金属选自 Au、Ag、Rh、Pd、Ir、Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os、Zn、Co、Ni、Cu、Fe、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Sn、Sb 和 In。在另一个方面中,第三金属包括 Au。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Ag、Rh、Pd 和 Ir 的第三金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os 和 Zn 的第三金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Co、Ni、Cu 和 Fe 的第三金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、In 和 Sn 的第三金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os、Zn、Co、Ni、Cu 和 Fe 的第三金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、钼、钨、钒、铈、钛、锆、钽、铌、钡和金的第三金属。

[0179] 在另一个方面中,合金纳米颗粒包括四元合金。在这个方面中,合金纳米颗粒包括第四金属,其不同于所述第二和第三金属。在一个方面中,例如,第四金属选自 Au、Ag、Rh、Pd、Ir、Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os、Zn、Co、Ni、Cu、Fe、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Sn、Sb 和 In。在另一个方面中,第四金属包括 Au。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Ag、Rh、Pd 和

Ir 的第四金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os 和 Zn 的第四金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Co、Ni、Cu 和 Fe 的第四金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、In 和 Sn 的第四金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自 Mn、Cr、Ru、Re、Mo、W、V、Os、Zn、Co、Ni、Cu 和 Fe 的第四金属。在另一个方面中,合金纳米颗粒包括选自镍、钴、铁、铜、锰、铬、钨、铈、钨、钒、铈、铈、铈、铈、铈和金的第四金属。

[0180] 当然,本发明的合金纳米颗粒不限于两种、三种或四种金属的合金。在各种其它的实施方式中,合金纳米颗粒可包括 5、6、7 或者更多种金属,其任选地选自上面列出的金属。

[0181] 铂、第二金属、(任选的)第三金属和任选地额外金属的相对量可根据本发明催化剂颗粒的期望应用而广泛变化。然而,已经发现,具有某种比例的各种金属组合的合金纳米颗粒产生对催化各种化学过程具有令人惊讶的高活性的电催化剂颗粒。现在更详细地公开金属的这些优选的组合和比例。

[0182] 铂-钴-铜纳米颗粒

[0183] 在本发明的一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、钴和铜。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用例如在氧还原反应中可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0184] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、钴和铜可用式 $\text{Pt}_x\text{Co}_y\text{Cu}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、钴和铜的摩尔分数。

[0185] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 8 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C 和 D 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0186] 表 6

[0187] 点 A、B、C 和 D 所表示的摩尔分数

[0188]

点	x	y	z
A	0.55	0.45	0.00
B	0.55	0.35	0.10
C	0.25	0.65	0.10
D	0.25	0.75	0.00

[0189] 在这个方面中,合金纳米颗粒中铂的量在约 0.25 ~ 约 0.55 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.35 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.00 ~ 约 0.10 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0190] 根据本发明的这方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Co}_{\sim 0.50}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Co}_{\sim 0.75}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.39}\text{Co}_{\sim 0.54}\text{Cu}_{\sim 0.07}$ 。此处所用的符号“~”应解释为指 ± 约 0.02 摩尔百分比。

[0191] 在优选的方面中,合金催化剂的电催化剂活性可通过在具有液体硫酸电解质的 3 电极构造的半电池中测试电催化剂的氧还原活性而测定。在这个方面中,活性用质量活性表示,定义为 mA/mg Pt ,其中 mA 为氧还原反应所产生的最大电流,在对标准甘汞电极的 0.55V 下测量电势,用每单位重量的铂 (mg Pt) 归一化。质量活性为用每单位重量的 Pt (mg Pt) 归一化的合金电催化剂效果的量度。当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的

该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 45mA/mg Pt 的质量活性,如下表 26 所示。为了进行比较,非合金化的 Pt 呈现 26mA/mg Pt 的质量活性。

[0192] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 8 中所描述的三元组成相图中的点 E、F、G 和 H 所限定的组成区域内,其中点 E、F、G 和 H 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0193] 表 7

[0194] 点 E、F、G 和 H 所表示的摩尔分数

[0195]

点	x	y	z
E	0.50	0.25	0.25
F	0.50	0.00	0.50
G	0.25	0.00	0.75
H	0.25	0.25	0.50

[0196] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.00 ~ 约 0.25 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.25 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0197] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Co}_{\sim 0.25}\text{Cu}_{\sim 0.25}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Cu}_{\sim 0.50}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Co}_{\sim 0.10}\text{Cu}_{\sim 0.65}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Co}_{\sim 0.21}\text{Cu}_{\sim 0.54}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.39}\text{Co}_{\sim 0.07}\text{Cu}_{\sim 0.54}$ 。

[0198] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 35 ~ 约 45mA/mg Pt 的质量活性,如表 26 所示。

[0199] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 10 中所描述的三元组成相图中的点 I、J、K 和 L 所限定的组成区域内,其中点 I、J、K 和 L 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0200] 表 8

[0201] 点 I、J、K 和 L 所表示的摩尔分数

[0202]

点	x	y	z
I	0.75	0.05	0.20
J	0.75	0.00	0.25
K	0.55	0.00	0.45
L	0.55	0.05	0.40

[0203] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.55 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.00 ~ 约 0.05 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.20 ~ 约 0.45 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0204] 根据本发明的该方面的两种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.75}\text{Cu}_{\sim 0.25}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.61}\text{Cu}_{\sim 0.39}$ 。

[0205] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 40mA/mg Pt 的质量活性,如表 26 所示。

[0206] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 8 中所描述的三元组成相图中的点

M、J、N 和 O 所限定的组成区域内,其中点 M、J、N 和 O 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0207] 表 9

[0208] 点 M、J、N 和 O 所表示的摩尔分数

[0209]

点	x	y	z
M	0.75	0.25	0.00
J	0.75	0.00	0.25
N	0.20	0.00	0.80
O	0.20	0.80	0.00

[0210] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.20 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0211] 铂 - 钴 - 铁纳米颗粒

[0212] 在本发明的一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、钴和铁。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0213] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、钴和铁可用式: $\text{Pt}_x\text{Co}_y\text{Fe}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、钴和铁的摩尔分数。

[0214] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 9 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C 和 D 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0215] 表 10

[0216] 点 A、B、C 和 D 所表示的摩尔分数

[0217]

点	x	y	z
A	0.50	0.50	0.00
B	0.50	0.40	0.10
C	0.25	0.65	0.10
D	0.25	0.75	0.00

[0218] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.40 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.00 ~ 约 0.10 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0219] 根据本发明的该方面的两种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Co}_{\sim 0.50}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Co}_{\sim 0.75}$ 。

[0220] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 25 ~ 约 40mA/mg Pt 的质量活性,如表 27 所示。

[0221] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 9 中所描述的三元组成相图中的点

E、F、G 和 H 所限定的组成区域内,其中点 E、F、G 和 H 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0222] 表 11

[0223] 点 E、F、G 和 H 所表示的摩尔分数

[0224]

点	x	y	z
E	0.30	0.40	0.30
F	0.30	0.25	0.45
G	0.25	0.30	0.45
H	0.25	0.45	0.30

[0225] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.30 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.25 ~ 约 0.45 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.30 ~ 约 0.45 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0226] 根据本发明的该方面的特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Co}_{\sim 0.37}\text{Fe}_{\sim 0.38}$ 。

[0227] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 40 ~ 约 50mA/mg Pt 的质量活性,如表 27 所示。

[0228] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 9 中所描述的三元组成相图中的点 I、J、K 和 L 所限定的组成区域内,其中点 I、J、K 和 L 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0229] 表 12

[0230] 点 I、J、K 和 L 所表示的摩尔分数

[0231]

点	x	y	z
I	0.40	0.60	0.00
J	0.40	0.00	0.60
K	0.20	0.00	0.80
L	0.20	0.80	0.00

[0232] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.20 ~ 约 0.40 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.00 ~ 约 0.60 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.00 ~ 约 0.60 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0233] 铂-铁-铜纳米颗粒

[0234] 在本发明的一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、铁和铜。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0235] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、铁和铜可用式 $\text{Pt}_x\text{Fe}_y\text{Cu}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、铁和铜的摩尔分数。

[0236] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 10 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C、D、E 和 F 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C、D、E 和 F 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0237] 表 13

[0238] 点 A、B、C、D、E 和 F 所表示的摩尔分数

[0239]

点	x	y	z
A	0.50	0.50	0.00
B	0.50	0.40	0.10
C	0.30	0.60	0.10
D	0.30	0.45	0.25
E	0.25	0.50	0.25
F	0.25	0.75	0.00

[0240] 在这个方面中,当合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.40 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,并且当合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.00 ~ 约 0.10 摩尔百分比范围时,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。此外,在这个方面中,当合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.45 ~ 约 0.65 摩尔百分比范围,并且当合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.10 ~ 约 0.25 摩尔百分比范围时,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.30 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0241] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Fe}_{\sim 0.50}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.39}\text{Fe}_{\sim 0.54}\text{Cu}_{\sim 0.07}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.35}\text{Fe}_{\sim 0.60}\text{Cu}_{\sim 0.05}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Fe}_{\sim 0.75}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Fe}_{\sim 0.54}\text{Cu}_{\sim 0.21}$ 。

[0242] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 55mA/mg Pt 的质量活性,如表 28 所示。

[0243] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 10 中所描述的三元组成相图中的点 G、H、I 和 J 所限定的组成区域内,其中点 G、H、I 和 J 分别用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0244] 表 14

[0245] 点 G、H、I 和 J 所表示的摩尔分数

[0246]

点	x	y	z
G	0.30	0.25	0.45
H	0.30	0.00	0.70
I	0.25	0.00	0.75
J	0.25	0.25	0.50

[0247] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.30 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.00 ~ 约 0.25 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.45 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0248] 根据本发明的该方面的两种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Cu}_{\sim 0.75}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Fe}_{\sim 0.21}\text{Cu}_{\sim 0.54}$ 。

[0249] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 35 ~ 约 45mA/mg Pt 的质量活性,如表 28 所示。

[0250] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 10 中所描述的三元组成相图中的点 A、K、L 和 M 所限定的组成区域内,其中点 A、K、L 和 M 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0251] 表 15

[0252] 点 A、K、L 和 M 所表示的摩尔分数

[0253]

点	x	y	z
A	0.50	0.50	0.00
K	0.50	0.00	0.50
L	0.20	0.00	0.80
M	0.20	0.80	0.00

[0254] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.20 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0255] 铂-镍-铜纳米颗粒

[0256] 在本发明的一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、镍和铜。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0257] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、镍和铜可用式 $\text{Pt}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、镍和铜的摩尔分数。

[0258] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 11 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C 和 D 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0259] 表 16

[0260] 点 A、B、C 和 D 所表示的摩尔分数

[0261]

点	x	y	z
A	0.65	0.35	0.00
B	0.65	0.25	0.10
C	0.35	0.55	0.10
D	0.35	0.65	0.00

[0262] 在这方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.35 ~ 约 0.65 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.25 ~ 约 0.65 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.00 ~ 约 0.10 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0263] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.39}\text{Ni}_{\sim 0.54}\text{Cu}_{\sim 0.07}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.61}\text{Fe}_{\sim 0.39}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.45}\text{Ni}_{\sim 0.55}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Ni}_{\sim 0.50}$ 。

[0264] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 40mA/mg Pt 的质量活性,如表 29 所示。

[0265] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 11 中所描述的三元组成相图中的点 E、F、G 和 H 所限定的组成区域内,其中点 E、F、G 和 H 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0266] 表 17

[0267] 点 E、F、G 和 H 所表示的摩尔分数

[0268]

点	x	y	z
E	0.30	0.70	0.00

F	0.30	0.30	0.40
G	0.25	0.35	0.40
H	0.25	0.75	0.00

[0269] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.30 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.30 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.00 ~ 约 0.40 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0270] 根据本发明的该方面的特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt} \sim 0.25$ $\text{Ni} \sim 0.75$ 、 $\text{Pt} \sim 0.25$ $\text{Ni} \sim 0.54$ $\text{Cu} \sim 0.21$ 和 $\text{Pt} \sim 0.25$ $\text{Ni} \sim 0.38$ $\text{Cu} \sim 0.37$ 。

[0271] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 45mA/mg Pt 的质量活性,如表 29 所示。

[0272] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 11 中所描述的三元组成相图中的点 I、J、K 和 L 所限定的组成区域内,其中点 I、J、K 和 L 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0273] 表 18

[0274] 点 I、J、K 和 L 所表示的摩尔分数

[0275]

点	x	y	z
I	0.50	0.00	0.50
J	0.40	0.00	0.60
K	0.25	0.15	0.60
L	0.25	0.25	0.50

[0276] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.00 ~ 约 0.25 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.50 ~ 约 0.60 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0277] 根据本发明的该方面的两种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt} \sim 0.39$ $\text{Ni} \sim 0.07$ $\text{Cu} \sim 0.54$ 和 $\text{Pt} \sim 0.25$ $\text{Ni} \sim 0.21$ $\text{Cu} \sim 0.54$ 。

[0278] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 45mA/mg Pt 的质量活性,如表 29 所示。

[0279] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 11 中所描述的三元组成相图中的点 M、I、N 和 O 所限定的组成区域内,其中点 M、I、N 和 O 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0280] 表 19

[0281] 点 M、I、N 和 O 所表示的摩尔分数

[0282]

点	x	y	z
M	0.50	0.50	0.00
I	0.50	0.00	0.50
N	0.20	0.00	0.80
O	0.20	0.80	0.00

[0283] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.20 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量

在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0284] 铂-镍-铁纳米颗粒

[0285] 在本发明的一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、镍和铁。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0286] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、镍和铁可用式 $\text{Pt}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、镍和铁的摩尔分数。

[0287] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 12 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C 和 D 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0288] 表 20

[0289] 点 A、B、C 和 D 所表示的摩尔分数

[0290]

点	X	Y	Z
A	0.50	0.50	0.00
B	0.50	0.40	0.10
C	0.25	0.65	0.10
D	0.25	0.75	0.00

[0291] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.40 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铁的量在约 0.00 ~ 约 0.10 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0292] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Ni}_{\sim 0.75}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Ni}_{\sim 0.50}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.39}\text{Ni}_{\sim 0.54}\text{Fe}_{\sim 0.07}$ 。

[0293] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 50mA/mg Pt 的质量活性,如表 30 所示。

[0294] 铂-钯-铜纳米颗粒

[0295] 在本发明的一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、钯和铜。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0296] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、钯和铜可用式 $\text{Pt}_x\text{Pd}_y\text{Cu}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、钯和铜的摩尔分数。

[0297] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 13 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C、D、E 和 F 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C、D、E 和 F 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0298] 表 21

[0299] 点 A、B、C、D、E 和 F 所表示的摩尔分数

[0300]

点	X	Y	Z
A	0.50	0.25	0.25
B	0.50	0.00	0.50
C	0.45	0.00	0.55

D	0.25	0.20	0.55
E	0.25	0.40	0.35
F	0.35	0.40	0.25

[0301] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钯的量在约 0.00 ~ 约 0.40 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.25 ~ 约 0.55 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0302] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.39}\text{Pd}_{\sim 0.07}\text{Cu}_{\sim 0.54}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Pd}_{\sim 0.25}\text{Cu}_{\sim 0.25}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Pd}_{\sim 0.37}\text{Cu}_{\sim 0.38}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.25}\text{Pd}_{\sim 0.21}\text{Cu}_{\sim 0.54}$ 。

[0303] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 45mA/mg Pt 的质量活性,如表 31 所示。

[0304] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 13 中所描述的三元组成相图中的点 G、B、H 和 I 所限定的组成区域内,其中点 G、B、H 和 I 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0305] 表 22

[0306] 点 F、B、G 和 H 所表示的摩尔分数

[0307]

点	x	y	z
G	0.50	0.50	0.00
B	0.50	0.00	0.50
H	0.20	0.00	0.80
I	0.20	0.80	0.00

[0308] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.20 ~ 约 0.50 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钯的量在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的铜的量在约 0.00 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0309] 铂 - 钯 - 钴纳米颗粒

[0310] 在本发明的一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、钯和钴。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0311] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、钯和钴可用式 $\text{Pt}_x\text{Pd}_y\text{Co}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”各自表示存在于合金纳米颗粒中的铂、钯和钴的摩尔分数。

[0312] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 14 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C 和 D 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0313] 表 23

[0314] 点 A、B、C 和 D 所表示的摩尔分数

[0315]

点	x	y	z
A	0.80	0.20	0.00
B	0.80	0.00	0.20
C	0.60	0.00	0.40
D	0.60	0.40	0.00

[0316] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.60 ~ 约 0.80 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钯的量在约 0.00 ~ 约 0.40 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.00 ~ 约 0.40 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0317] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.65}\text{Pd}_{\sim 0.05}\text{Co}_{\sim 0.30}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.70}\text{Pd}_{\sim 0.20}\text{Co}_{\sim 0.10}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.60}\text{Pd}_{\sim 0.20}\text{Co}_{\sim 0.20}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.70}\text{Pd}_{\sim 0.10}\text{Co}_{\sim 0.20}$ 。

[0318] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 40mA/mg Pt 的质量活性,如表 32 所示。

[0319] 铂-镍-钴纳米颗粒

[0320] 在本发明的另一个方面中,合金纳米颗粒包括铂、镍和钴,包含在本发明的合金纳米颗粒中的这三种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0321] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、镍和钴可用式: $\text{Pt}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z$ 表示,其中“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、镍和钴的摩尔分数。

[0322] 在一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 15 中所描述的三元组成相图中的点 A、B、C 和 D 所限定的组成区域内,其中点 A、B、C 和 D 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0323] 表 24

[0324] 点 A、B、C 和 D 所表示的摩尔分数

[0325]

点	X	Y	Z
A	0.55	0.45	0.00
B	0.55	0.00	0.45
C	0.25	0.00	0.75
D	0.25	0.75	0.00

[0326] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.25 ~ 约 0.55 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.00 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.00 ~ 约 0.75 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0327] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.50}\text{Ni}_{\sim 0.25}\text{Co}_{\sim 0.25}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.30}\text{Ni}_{\sim 0.65}\text{Co}_{\sim 0.05}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.30}\text{Ni}_{\sim 0.5}\text{Co}_{\sim 0.15}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.30}\text{Ni}_{\sim 0.35}\text{Co}_{\sim 0.35}$ 。

[0328] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 40mA/mg Pt 的质量活性,如表 36 所示。

[0329] 在另一个方面中,这些摩尔分数在由附图的图 15 中所描述的三元组成相图中的点 E、F、G 和 H 所限定的组成区域内,其中点 E、F、G 和 H 用“x”、“y”和“z”的下列值表示。

[0330] 表 25

[0331] 点 A、B、C 和 D 所表示的摩尔分数

[0332]

点	X	Y	Z
E	0.40	0.60	0.00

F	0.40	0.00	0.60
G	0.20	0.00	0.80
H	0.20	0.80	0.00

[0333] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.20 ~ 约 0.40 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.00 ~ 约 0.60 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.00 ~ 约 0.60 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0334] 铂 - 钯 - 镍 - 钴纳米颗粒

[0335] 在本发明的另一个方面中,电催化剂组合物包括四元合金纳米颗粒。在一个方面中,例如,合金纳米颗粒包括铂、钯、镍和钴。包含在本发明的合金纳米颗粒中的这四种金属相对于彼此的量可广泛变化,尽管对于各种催化应用可特别优选这些元素的几种比例范围。

[0336] 存在于根据本发明的这方面的纳米合金中的铂、钯、镍和钴可用式: $\text{Pt}_w\text{Pd}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z$ 表示,其中“w”、“x”、“y”和“z”分别表示存在于合金纳米颗粒中的铂、钯、镍和钴的摩尔分数。

[0337] 在这个方面中,合金纳米颗粒中的铂的量在约 0.40 ~ 约 0.60 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钯的量在约 0.05 ~ 约 0.25 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的镍的量在约 0.05 ~ 约 0.30 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。合金纳米颗粒中的钴的量在约 0.05 ~ 约 0.30 摩尔百分比范围,基于合金纳米颗粒中的所有金属的总摩尔数。

[0338] 根据本发明的该方面的几种特别优选的合金纳米颗粒组合物的非限制性清单包括 $\text{Pt}_{\sim 0.40}\text{Pd}_{\sim 0.05}\text{Ni}_{\sim 0.30}\text{Co}_{\sim 0.25}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.40}\text{Pd}_{\sim 0.05}\text{Ni}_{\sim 0.25}\text{Co}_{\sim 0.30}$ 、 $\text{Pt}_{\sim 0.40}\text{Pd}_{\sim 0.25}\text{Ni}_{\sim 0.30}\text{Co}_{\sim 0.05}$ 和 $\text{Pt}_{\sim 0.60}\text{Pd}_{\sim 0.05}\text{Ni}_{\sim 0.30}\text{Co}_{\sim 0.05}$ 。

[0339] 当在三电极、半电池构造中测量时,根据本发明的该方面的合金纳米颗粒可呈现约 30 ~ 约 50 mA/mg Pt 的质量活性,如表 37 所示。

[0340] 复合颗粒的性质

[0341] 如上所述,复合颗粒(例如,电催化剂颗粒)可具有多种不同的粒径,其优选地通常与最终形成的基体颗粒(其可由多个附聚的纳米尺寸的基体颗粒构成)的粒径相对应,因为纳米颗粒对整体复合颗粒的尺寸基本上没有贡献。在一个实施方式中,本发明涉及具有大于约 0.1 μm 且小于约 20 μm (基于电子显微术)的数均颗粒直径的多种复合颗粒,例如大于约 0.5 μm 且小于约 10 μm ,大于约 0.1 μm 且小于约 10 μm 或者大于约 0.2 μm 且小于约 3 μm 。在其它实施方式中,所述多种复合颗粒具有大于约 0.1 μm 且小于约 20 μm 的 d50 颗粒直径,例如大于约 0.5 μm 且小于约 10 μm ,大于约 0.1 μm 且小于约 10 μm 或者大于约 0.2 μm 且小于约 3 μm ,基于体积,通过光散射技术测定。在又一个实施方式中,本发明涉及具有大于约 0.1 μm 且小于约 20 μm (基于电子显微术)的最大尺寸(例如,基本上为球形的复合颗粒的颗粒直径)的复合颗粒,例如大于约 0.5 μm 且小于约 10 μm ,大于约 0.1 μm 且小于约 10 μm 或者大于约 0.2 μm 且小于约 3 μm 。

[0342] 此外,复合颗粒优选为多孔的、具有与上面提到的关于基体颗粒描述的那些基本上相同的多孔性特性。

[0343] 复合颗粒还可具有多种粒度分布。在一个实施方式中,复合颗粒具有单峰粒径分布,表明粒径分布具有通常的高斯形式或者对数正态。或者,复合颗粒具有多峰粒径分布,表明有几种颗粒形成模式,并且因此产生 2 种或者多种颗粒群体的分布。

[0344] 此外,本发明的复合颗粒具有如图 16A-C 所示的高度均匀性,例如,第一个复合颗粒的组成基本上等同于第二个复合颗粒的组成(图 16A)。此外,亚微米颗粒内的各个亚微米区域基本上等同于相同微尺寸颗粒内的第二区域。也就是说,在亚微米尺度上获得了高度的均匀性,如图 16B 所示。而且,沉积在微米和亚微米尺寸颗粒内部的合金纳米颗粒(例如微晶)的组成基本上相同,如图 16C 所示。

[0345] 此外,本发明的复合颗粒(更具体地,其合金纳米颗粒)为各种催化或者电催化过程提供高活性。在优选的方面中,电催化剂活性可通过在具有液体硫酸电解质的三电极构造的半电池中测试电催化剂的氧还原活性而测定。在这个方面中,活性以质量活性表示,定义为 $\text{mA}/\text{mg Pt}$,其中 mA 为氧还原反应所产生的最大电流,在对标准甘汞电极的 0.55V 下测量电势,用每单位重量的铂(mg Pt)归一化。质量活性为用每单位重量的 $\text{Pt}(\text{mg Pt})$ 归一化的合金电催化剂效果的量度。高质量活性可通过增加活性部位的比活性或者通过增加活性相的表面积(例如,减少合金纳米颗粒的粒度)而实现。

[0346] 本发明的主题,制造合金电催化剂的方法容许形成作为具有小于 5nm ,甚至更优选地小于 3nm ,甚至更优选地小于 2nm ,和更优选地小于 1.5nm 的平均尺寸的合金纳米颗粒可用的高度活性的合金组合物。图 17A 表示碳上 20 重量%负载量的 PtNiCo 合金催化剂的 X 射线衍射图,其中 $\text{Pt}(111)$ 位置, $2\theta = 40.36^\circ$ (为了对比,纯 Pt 微晶的 $\text{Pt}(111)$ 峰位置为 $2\theta = 39.8^\circ$),这表明形成了合金微晶。而且,这些合金纳米颗粒具有约 2.4nm 的平均微晶尺寸,基于 XRD 峰宽。通过 TEM(图 17B)进行的平均合金纳米颗粒尺寸的估算,显示出 2.1nm 的类似结果。通常,平均纳米颗粒尺寸可通过 TEM 技术任选地结合 XRD 分析测定。

[0347] 这些结果表明本发明的制造方法提供独特的能力以实现具有获得的足够的合金化程度的合金纳米颗粒的高度分散和因此的活性部位的高比活性。图 18 和 19 中对于所选择的合金组合物 $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{65}$ (图 18)和 $\text{Pt}_{39}\text{Ni}_{54}\text{Fe}_7$ (图 19)所表示的 XRD 数据的实例说明,可通过喷雾转化方法实现高度分散的合金簇,然而该方法不限于任何金属的组合、载体上的金属负载量或者载体的性质(组成、表面积或者孔隙度)。对于微晶同时实现高度分散和高合金化程度的能力高度影响这些材料的电化学性能,如以质量活性(在液体电解质中,定义如上并示于表 26-37 中)测量的或者当将这些电催化剂配制成墨水并且作为电极沉积在聚合物电解质膜(PEM)或者气体扩散电极上并且在单个膜电极组件(MEA)燃料电池结构中测试时。

[0348] 因此,本发明的合金电催化剂的活性可另外地在单个燃料电池 MEA 中测量并且可根据 MEA 中所获得的电化学性能评估并且可用绝对性能(通过具有含合金电催化剂的电极的 MEA 获得的 mA/cm^2)和/或用归一化的性能(电极或者 MEA 中的 $\text{mA}/\text{mg Pt}$,或者作为选择用 gPt/KW ,例如,用以提供一定功率密度的 Pt 的量)表示。

[0349] 用于沉积所关心的合金催化剂组合物的墨水配方的非限制性实例如下:1g20 重量%的 Pt 合金/C 催化剂用 8ml 蒸馏水润湿。向该润湿的催化剂加入 10ml5 重量%的 NAFION 溶液(EW950)。将溶液容器置于 250W、40kHz 的超声搅拌器中 10 分钟。随后将墨水进一步配制成合适的流变能力并且通过例如喷雾、丝网印刷、喷墨以及本领域技术人员已知的其

它方法沉积在聚合物电解质膜 (PEM) 或者气体扩散电极 (GDL) 上。

[0350] 本发明主题的合金电催化剂在使用具有 NAFION™112 膜的 50cm² 的 MEA 的单个电池结构中测试,其中通过印刷 10 重量% Pt/C 电催化剂使用 0.05mg Pt/cm² 的标准阳极组成。标准测试条件如下:电池温度 80℃,阳极流速为完全增湿的 510ml/分钟氢的恒定流速且阴极流速为 2060ml/分钟空气,其对应于 1A/cm² 电流密度下 1.5H₂ 和 2.5 空气的化学计量比;阳极和阴极进口均使用 30psig 的压力;采用 100%增湿的空气和氢气,露点 80℃;测试在恒电流模式下进行,每个点 10 分钟,并且结果表示成极化曲线。可利用本领域技术人员已知的其它测试条件,例如在空气和氢气的固定和各种化学计量比下、反应物气体的各种增湿水平、压力和 / 或膜和 GDL 层的类型,以评价在单个燃料电池或者燃料电池组中合金电催化剂的性能。因此,本发明不限定为任何具体的测试条件或者任何具体的 MEA 结构。

[0351] 为优化作为电极和 MEA 一部分的合金电催化剂的性能,各种量的 NAFION™ 离聚物可用于墨水组合物和电极层中,如 0.3 ~ 0.67 的 NAFION™ 与碳的比。为优化含有合金电催化剂的电极结构,可使用 MEA 层层压的各种条件,如使用压力 (对 50cm²MEA 为 3000-8000 磅) 和温度如 130 ~ 150℃。

[0352] 图 20 表示如上所述测试的单电池 MEA 的极化曲线,所述单电池 MEA 含有由所选最佳性能的合金组合物组成的电极。阴极层含有相同量的催化剂负载量,并且在 0.2g 金属 / cm² 的相同金属负载量下,以维持相同的层厚。所有的 MEA 的阳极负载量是相同的,为 0.05mg Pt/cm²。数据清楚地表明,在高电压下,例如 0.75V 以上 (这因为较高的燃料利用对于燃料电池的操作是期望的),合金组合物的大多数具有较高的绝对性能,尽管它们具有低得多的 Pt 含量。

[0353] 图 21 表示图 20 中的极化曲线,其中性能表示为质量活性的函数或者用 MEA 中 Pt 的总量 (取决于合金中的 Pt 含量的阴极层中的 Pt 的量加对于所有的 MEA 恒定的阳极层中的 Pt 量) 归一化。数据清楚地表明合金组合物的归一化的性能在质量活性上提供最高到 2 倍的增加。

[0354] 因此,基于在一定负载量的 Pt/cm² 电极面积下的单电池 MEA 中在由极化曲线得到的选择的电势下获得的最大电流密度,或者在 gPt/KW 功率 (单燃料电池中实现一定功率特性所需的最小量 Pt) 方面可比较合金电催化剂。由于通常希望减少含于各种电催化剂中的昂贵的电催化剂组分例如 Pt 的量,较低的 gPt/kW 是期望的,因为可用较少量的 Pt 获得相同的功率。

[0355] 图 22 表示其中将 20 重量% Pt 合金电催化剂的性能与负载于碳上的纯 20 重量 Pt% 的性能在 0.8、0.75 和 0.7V 下以各种量度如质量活性和 gPt/kW 比较的表。在质量活性 (mA/Pt 阴极) 方面,合金催化剂的归一化的性能显著高于纯 Pt,并且对应于显著较低量的 Pt 金属以获得相同的功率密度 (gPt/kW),尤其在 0.8V 和 0.75V 下。

[0356] 在较低电压 0.7V 和以下, (见图 20、21 和 22),合金组合物的优点不明显并且在 0.65 和 0.6V 的操作电压下甚至更低。不限于任何理论,这很可能是由于合金微晶的亲水性质的增加引起的质量传输限制,和 / 或未结合在合金微晶中的过渡金属离子的沉积到碳载体表面上引起的阴极层中的欧姆损耗的增加。进一步地证实,含有合金组合物的阴极层的性能可通过用酸处理电催化剂而显著地改善,用酸处理电催化剂导致与碳表面结合且对合金纳米微晶形成没有贡献的表面离子种的除去。

[0357] 图 23 表示合金阴极组合物酸处理之前和之后的比较。合金组合物的性能在高电压 (0.9V 和以上) 未变化,表明未发生合金微晶相的变化。然而,较低电压 0.8V ~ 0.6V 下的性能处理后显著改善,并且在 gPt/kW 归一化性能方面,处理后的催化剂 MEA 提供在 0.8V 下的 0.8gPt/kW,0.75V 下的 0.5gPt/kW 和 0.7V 下的 0.4gPt/kW。

[0358] 图 24 表示合金电催化剂酸处理之前和之后的高分辨率 TEM 图,显示作为处理的结果微晶尺寸没有明显变化。通过将电催化剂粉末在 1M H_2SO_4 酸中处理 24 小时进行酸处理。如上所述,该处理的目的是通过除去未含于合金纳米颗粒中的金属氧化物种的一些而改变电催化剂的亲水性 / 憎水性和导电性质。

[0359] 图 25 比较了 20 重量%的 PtNiCo/C 催化剂在酸处理之前和之后的 XRD 图。 2θ (= 40.359) 和晶格参数 ($a = 3.872$) 的 Pt(111) 峰的位置与经受酸处理的粉末的相同峰, 2θ (= 40.287) 和晶格参数 ($a = 3.879$) 的 Pt(111) 的位置几乎相同,且接近于无序的 PtNiCo 合金的预计位置。此外,在相应的平均合金微晶尺寸 (对于合金在处理前估计为 2.36nm 并且处理后为 2.78nm) 中没有明显变化,表明作为酸处理的结果,未发生合金微晶的变化。

[0360] 合金电催化剂的长期耐久性是非常重要的特性,因为与负载纯 Pt 的电催化剂比较,基于合金的电催化剂的质量活性优点优选保持超过 2000 小时,更优选超过 5000 小时且甚至更优选超过 10000 小时。本发明主题的合金组合物展示出高度的耐久性。图 26 表示含有作为阴极催化剂的合金电催化剂的 MEA 的长期测试的测试结果。测试在 $400mA/cm^2$ 的恒电流密度下进行超过 900 小时,具有小于 6 微伏 / 小时的平均衰退速率。

[0361] 对于高功率的燃料电池应用,需要同时满足绝对和归一化性能要求,例如同时在给定的操作电压下实现高电流密度和用较少量的 Pt 或者其它昂贵的贵金属实现高电流密度。对于这些应用。所选择的活性组合物的高金属负载量的合金电催化剂具有特别强的好处。图 27 表示对两种电催化剂: $0.5mgPt/cm^2$ 阴极负载量的 50 重量% Pt/C 电催化剂和 $0.3mgPt/cm^2$ 负载量的 PtCoCu 合金组合物电催化剂,比较单 MEA 性能的极化曲线。根据本发明的一个实施方式制造的 PtCoCu 合金电催化剂以在层中几乎为 1/2 的 Pt 时展现出高的绝对性能。

[0362] 复合颗粒的应用

[0363] 本发明的复合颗粒具有各种应用,如在 PEM 燃料电池、高温燃料电池、碱式和磷酸燃料电池、直接甲醇燃料电池、电解装置、电池和利用本领域技术人员已知的电化学反应的其它装置中应用的电催化剂。

[0364] 本发明的复合颗粒在催化领域具有许多应用。例如,用于燃料电池的膜电极组件 (MEA) 的制造也可受益于使用含有使用本发明制造的纳米颗粒的墨水。MEA 在公布的美国专利申请 No. US2003/0198849A1 (2003 年 10 月 23 日公布) 中充分地描述,将其全部内容引入本文作为参考。例如,含有合金纳米颗粒 (例如,在基体颗粒上) 的墨水可以在聚合物电解质膜的电极基体上印刷,例如直接写入印刷,以形成电催化剂层。参见美国专利 No. 6,911,412B2,将其全部内容引入本文作为参考,其描述用于形成 MEA 电极的直接写入沉积方法。MEA 中使用的催化剂可为非常昂贵的 (例如,铂金属),使用合金纳米颗粒尺寸的催化剂颗粒制造 MEA 的能力可极大地减少制造 MEA 的成本。这种成本的降低可实现,因为纳米颗粒具有非常高的总表面积,其提供增加的催化效率并且由于合金相的形成而增加

每表面积比活性。此外，铂通常为昂贵的组分，就例如通过与花费较少的金属合金化减少纳米颗粒中的铂负载量来说，MEA 和燃料电池制造中所用的原料的总成本可显著减少。此外，当将 MEA 暴露于较高的操作温度和循环条件时，由于合金纳米颗粒的较高稳定性，含有合金的电催化剂的增加的表面积和表面物理性质的变化也可有助于 MEA 的性能改善，如在反应物气体的较低增湿水平下的操作和 / 或 MEA 和燃料电池的增加的耐久性。

[0365] 如图 27 中所示，根据本发明的各种实施方式制造的合金电催化剂在低 Pt 负载量下展现出高的绝对性能。因此，在另一个实施方式中，本发明涉及包含阳极、阳极进口、阴极、阴极进口以及将阳极和阴极分开的膜的膜电极组件。阴极包括含有合金纳米颗粒且具有不大于约 0.5mg 活性种（例如，合金纳米颗粒）/cm² 的合金纳米颗粒负载量（例如，不大于约 0.45，不大于约 4，不大于约 3.5，不大于约 3，不大于约 2.5，不大于约 2，不大于约 1.5，或者不大于约 1.0mg 活性种 /cm²）的电催化剂层。在阳极和阴极进口处 30psig (207kPa) 的压力下，以 100% 增湿的 510ml/ 分钟氢的阳极恒定流速和完全增湿的 2060ml/ 分钟空气的阴极流速下测量的，在约 400mA/cm² 的恒定电流密度和 80℃ 下，所述膜电极组件具有至少约 0.5V（例如，至少约 0.6V、至少约 0.7V、至少约 0.75V、至少约 0.8V、至少约 1.0V 或者至少约 1.2V）的电池电压。优选地，电催化剂层具有不大于 0.4、不大于约 0.3、不大于约 0.2 或者不大于约 1mgPt/cm² 的铂负载量。

[0366] 在另一个实施方式中，本发明涉及含有阳极、阳极进口、阴极、阴极进口、以及将阳极和阴极分开的膜的膜电极组件。阴极包括含有合金纳米颗粒并且具有不大于约 0.5mg 活性种 /cm²（例如不大于约 0.45、不大于约 4、不大于约 3.5、不大于约 3、不大于约 2.5、不大于约 2、不大于约 1.5 或者不大于约 1.0mg 活性种 /cm²）的合金纳米颗粒负载量的电催化剂层。在阳极和阴极进口处 30psig 的压力下，以 100% 增湿的 510ml/ 分钟氢的阳极恒定流速和完全增湿的 2060ml/ 分钟空气的阴极流速下测量的，在约 600mA/cm² 的恒定电流密度和 80℃ 下，所述膜电极组件具有至少约 0.5V（例如，至少约 0.6V、至少约 0.7V、至少约 0.75V、至少约 0.8V、至少约 1.0V 或者至少约 1.2V）的电池电压。优选地，电催化剂层具有不大于 0.4、不大于约 0.3、不大于约 0.2 或者不大于约 1mgPt/cm² 的铂负载量。

[0367] 在又一个实施方式中，本发明涉及包含阳极、阳极进口、阴极、阴极进口、以及将阳极和阴极分开的膜的膜电极组件。阴极包括含有合金纳米颗粒并且具有不大于约 0.5mg 活性种 /cm²（例如不大于约 0.45、不大于约 4、不大于约 3.5、不大于约 3、不大于约 2.5、不大于约 2、不大于约 1.5 或者不大于约 1.0mg 活性种 /cm²）的合金纳米颗粒负载量的电催化剂层。在阳极和阴极进口处 30psig 的压力下，以 100% 增湿的 510ml/ 分钟氢的阳极恒定流速和完全增湿的 2060ml/ 分钟空气的阴极流速下测量的，在约 850mA/cm² 的恒定电流密度和 80℃ 下，所述膜电极组件具有至少约 0.5V（例如，至少约 0.6V、至少约 0.7V、至少约 0.75V、至少约 0.8V、至少约 1.0V 或者至少约 1.2V）的电池电压。

[0368] 根据本发明的实施方式制造的合金纳米颗粒组合物还可在各种催化反应领域中具有广泛的应用如用作气相和液相催化反应中的非均相催化剂，而不限于任何具体的催化反应。

[0369] IV. 实施例

[0370] 本发明将通过下列非限制性实施例而被更好地理解。在各个实施例中，使用实验室规模的系统处理前体介质，该系统具有含有超声喷雾嘴的微滴发生器箱。

[0371] 方法实施例

[0372] 实施例 1-15

[0373] 碳基体颗粒上的 Pt-Co-Cu 合金纳米颗粒的合成

[0374] 在实施例 1-15 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、钴和铜合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0375] 具体地,将 1.02g 硝酸四氨合铂、0.64g 六水合硝酸钴和 1.3g 的 5/2 水合硝酸铜溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量 % Vulcan™XC72R(购自 Cabot Corporation) 的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中进行处理,或者可作为选择在具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器上制造。获得具有 20% Pt₂₅Co₁₀Cu₆₅/ 碳的组成的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0376] 合金化程度通过 X 射线衍射 (XRD) 技术测定。具体地,在衍射计上用具有 1.5405 Å (0.15405nm) 波长的 X 射线获得 XRD 衍射图。Pt 面心立方晶格结构的衍射峰与 (111)、(200) 和 (220) 面有关并且被用于计算晶体结构的类型。通过 fwhm (半高宽) 的计算,估计 Pt 微晶尺寸。通过 (111) 峰的位置向较低 d 间距移动,还显示出合金 (或者固溶体) 的形成。可形成无序的或者有序的固溶体。对于有序固溶体的 Pt 合金,观察到对应于 (100)、(110) 和 (210) 面的额外衍射峰。对于本发明主题的所有合金组合物,未观察到 Pt (100) 峰,表明在所制备和分析的负载催化剂中存在无序结构的合金。

[0377] 在实施例 1-15 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 26 中。表 26 还显示如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下电催化剂颗粒的质量活性。

[0378] 表 26

[0379] 碳基体颗粒上的 Pt-Co-Cu 合金纳米颗粒

[0380]

实施例	Pt (摩尔%)	Co (摩尔%)	Cu (摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
1	0.25	0.21	0.54	42.98
2	0.5	0.25	0.25	35.88
3	0.5	0.5	0	38.99
4	0.39	0.54	0.07	40.91
5	0.5	0	0.5	39.35
6	0.39	0.07	0.54	37.12
7	0.25	0.37	0.38	21.92
8	0.25	0	0.75	54.00
9	0.61	0.18	0.21	16.77
10	0.61	0	0.39	37.15
11	0.75	0	0.25	31.75
12	0.75	0.25	0	31.17
13	0.61	0.39	0	22.24
14	0.25	0.54	0.21	0.00
15	0.25	0.75	0	34.78

[0381] 实施例 16-30

[0382] 碳基体颗粒上的 Pt-Co-Fe 合金纳米颗粒的合成

[0383] 在实施例 16-30 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、钴和铁合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0384] 具体地,将 1.54g 硝酸四氨合铂、0.58g 六水合硝酸钴和 0.34g 的醋酸铁溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% VulcanTM XC72R(购自 Cabot Corporation)的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₂₅Co₃₇Fe₃₈/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0385] 在实施例 16-30 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 27 中。表 27 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下电催化剂颗粒的质量活性。

[0386] 表 27

[0387] 碳基体颗粒上的 Pt-Co-Fe 合金纳米颗粒

[0388]

实施例	Pt(摩尔%)	Co(摩尔%)	Fe(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
16	0.75	0	0.25	18.03
17	0.25	0.21	0.54	33.42
18	0.5	0.25	0.25	20.60
19	0.39	0.54	0.07	19.29
20	0.5	0	0.5	23.36
21	0.39	0.07	0.54	25.63
22	0.25	0.37	0.38	45.21
23	0.25	0	0.75	26.50
24	0.61	0.18	0.21	17.40
25	0.61	0	0.39	20.52
26	0.61	0.39	0	22.11
27	0.5	0.5	0	26.06
28	0.25	0.54	0.21	24.57
29	0.25	0.75	0	37.96
30	0.75	0.25	0	21.42

[0389] 实施例 31-45

[0390] 碳基体颗粒上的 Pt-Fe-Cu 合金纳米颗粒的合成

[0391] 在实施例 31-45 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、铁和铜合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0392] 具体地,将 1.53g 硝酸四氨合铂、0.34g 醋酸铁和 0.45g 的 5/2 水合硝酸铜溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% VulcanTMXC72R(购自 Cabot Corporation)的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₂₅Fe₂₁Cu₅₄/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0393] 在实施例 31-45 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 28 中。表

28 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0394] 表 28

[0395] 碳基体颗粒上的 Pt-Fe-Cu 合金纳米颗粒

[0396]

实施例	Pt(摩尔%)	Fe(摩尔%)	Cu(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
31	0.5	0.25	0.25	25.77
32	0.39	0.54	0.07	30.34
33	0.39	0.07	0.54	19.94
34	0.5	0	0.5	21.48
35	0.25	0.37	0.38	24.31
36	0.25	0	0.75	37.05
37	0.61	0.18	0.21	24.34
38	0.61	0	0.39	18.56
39	0.75	0	0.25	21.74
40	0.61	0.39	0	23.65
41	0.5	0.5	0	36.68
42	0.25	0.54	0.21	51.50
43	0.25	0.21	0.54	41.60
44	0.25	0.75	0	45.13
45	0.75	0.25	0	27.20

[0397] 实施例 46-59

[0398] 碳基体颗粒上的 Pt-Ni-Cu 合金纳米颗粒的合成

[0399] 在实施例 46-59 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、镍和铜合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0400] 具体地,将 1.53g 硝酸四氨合铂、0.57g 六水合硝酸镍和 0.45g 的 5/2 水合硝酸铜溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% Vulcan™XC72R(购自 Cabot Corporation)的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₂₅Ni₂₁Cu₅₄/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0401] 在实施例 46-59 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 29 中。表 29 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0402] 表 29

[0403] 碳基体颗粒上的 Pt-Ni-Cu 合金纳米颗粒

[0404]

实施例	Pt(摩尔%)	Ni(摩尔%)	Cu(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
46	0.25	0.21	0.54	40.21
47	0.5	0.25	0.25	29.27
48	0.39	0.54	0.07	36.43
49	0.5	0	0.5	30.08

50	0.39	0.07	0.54	32.67
51	0.25	0.37	0.38	33.37
52	0.61	0.18	0.21	23.18
53	0.61	0	0.39	25.72
54	0.75	0	0.25	21.71
55	0.61	0.39	0	30.10
56	0.5	0.5	0	33.37
57	0.25	0.54	0.21	36.28
58	0.25	0.75	0	42.99
59	0.75	0.25	0	25.39

[0405] 实施例 60-74

[0406] 碳基体颗粒上的 Pt-Ni-Fe 合金纳米颗粒的合成

[0407] 在实施例 60-74 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、镍和铁合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0408] 具体地,将 1.54g 硝酸四氨合铂、0.58g 六水合硝酸镍和 0.34g 硝酸铁溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% Vulcan™ XC72R(购自 Cabot Corporation) 的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₃₉Ni₅₄Fe₇/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0409] 在实施例 60-74 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 30 中。表 30 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0410] 表 30

[0411] 碳基体颗粒上的 Pt-Ni-Fe 合金纳米颗粒

[0412]

实施例	Pt(摩尔%)	Ni(摩尔%)	Fe(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
60	0.25	0.21	0.54	25.98
61	0.5	0.25	0.25	20.89
62	0.39	0.54	0.07	48.01
63	0.39	0.07	0.54	26.86
64	0.5	0	0.5	26.79
65	0.25	0.37	0.38	18.89
66	0.25	0	0.75	32.81
67	0.61	0.18	0.21	10.44
68	0.61	0	0.39	16.69
69	0.75	0	0.25	20.59
70	0.61	0.39	0	20.72
71	0.5	0.5	0	31.96
72	0.25	0.54	0.21	20.08
73	0.25	0.75	0	31.78
74	0.75	0.25	0	26.01

[0413] 实施例 75-89

[0414] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Cu 合金纳米颗粒的合成

[0415] 在实施例 75-89 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、钯和铜合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0416] 具体地,将 1.39g 硝酸四氨合铂、0.52g 硝酸四氨合钯和 0.41g 的 5/2 水合硝酸铜溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量 % Vulcan™XC72R(购自 Cabot Corporation) 的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₂₅Pd₂₁Cu₅₄/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0417] 在实施例 75-89 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 31 中。表 31 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0418] 表 31

[0419] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Cu 合金纳米颗粒

[0420]

实施例	Pt(摩尔%)	Pd(摩尔%)	Cu(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
75	0.25	0.21	0.54	40.69
76	0.5	0.25	0.25	30.47
77	0.39	0.54	0.07	22.74
78	0.39	0.07	0.54	38.50
79	0.5	0	0.5	33.06
80	0.25	0.37	0.38	36.96
81	0.25	0	0.75	32.04
82	0.61	0.18	0.21	26.38
83	0.61	0	0.39	24.06
84	0.75	0	0.25	23.56
85	0.75	0.25	0	23.21
86	0.61	0.39	0	17.63
87	0.5	0.5	0	21.62
88	0.25	0.54	0.21	23.75
89	0.25	0.75	0	23.64

[0421] 实施例 90-99

[0422] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Co 合金纳米颗粒的合成

[0423] 在实施例 90-99 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、钯和钴合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0424] 具体地,将 1.41g 硝酸四氨合铂、0.53g 硝酸四氨合钯和 0.53g 的六水合硝酸钴溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量 % Vulcan™XC72R(购自 Cabot Corporation) 的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组

成为 20% Pt₆₅Pd₅Cu₂₅/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0425] 在实施例 90-99 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 32 中。表 32 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0426] 表 32

[0427] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Co 合金纳米颗粒

[0428]

实施例	Pt(摩尔%)	Pd(摩尔%)	Co(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
90	65	5	30	36.33
91	77.5	17.5	5	35.76
92	70	20	10	34.91
93	60	20	20	34.47
94	70	10	20	34.41
95	77.5	5	17.5	33.20
96	60	30	10	33.08
97	60	10	30	32.78
98	90	5	5	30.23
99	80	10	10	18.11

[0429] 实施例 100-116

[0430] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Fe 合金纳米颗粒的合成

[0431] 在实施例 100-116 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、钯和铁合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0432] 具体地,将 1.41g 硝酸四氨合铂、0.53g 硝酸四氨合钯和 0.32g 的醋酸铁溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% VulcanTMXC72R(购自 Cabot Corporation)的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₆₀Fe₄₀/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0433] 在实施例 100-116 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 33 中。表 33 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0434] 表 33

[0435] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Fe 合金纳米颗粒

[0436]

实施例	Pt(摩尔%)	Pd(摩尔%)	Fe(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
100	60	0	40	36.09
101	65	5	30	33.99
102	60	10	30	32.89
103	60	20	20	32.86
104	70	0	30	31.63
105	80	0	20	31.44

106	60	30	10	31.32
107	90	5	5	31.30
108	65	30	5	31.24
109	70	20	10	31.10
110	77.5	17.5	5	30.06
111	70	10	20	29.48
112	80	10	10	29.36
113	77.5	5	17.5	29.00
114	70	30	0	28.84
115	80	20	0	27.30
116	60	40	0	16.53

[0437] 实施例 117-133

[0438] 碳基体颗粒上的 Pt-Mn-Fe 合金纳米颗粒的合成

[0439] 在实施例 117-133 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、锰和铁合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0440] 具体地,将 1.56g 硝酸四氨合铂、0.36g 硝酸锰和 0.35g 的醋酸铁溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% Vulcan™ XC72R(购自 Cabot Corporation)的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₆₀Mn₁₀Fe₃₀/碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0441] 在实施例 117-133 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 34 中。表 34 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0442] 表 34

[0443] 碳基体颗粒上的 Pt-Mn-Fe 合金纳米颗粒

[0444]

实施例	Pt(摩尔%)	Mn(摩尔%)	Fe(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
117	60	10	30	33.24
118	65	5	30	32.44
119	70	30	0	31.44
120	70	15	15	31.03
121	60	30	10	30.81
122	60	20	20	29.21
123	60	0	40	29.04
124	60	40	0	28.48
125	65	30	5	27.77
126	77.5	5	17.5	27.31
127	70	10	20	27.23
128	80	10	10	27.02
129	70	20	10	26.63
130	80	20	0	26.41
131	80	0	20	26.00
132	90	5	5	24.25
133	70	0	30	21.68

[0445] 实施例 134-146

[0446] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Mn 合金纳米颗粒的合成

[0447] 在实施例 134-146 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、钯和锰合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0448] 具体地,将 1.42g 硝酸四氨合铂、0.53g 硝酸四氨合钯和 0.32g 的硝酸锰溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% Vulcan™ XC72R(购自 Cabot Corporation)的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₅₀Pd₄₀Mn₁₀/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。在实施例 134-146 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 35 中。表 35 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0449] 表 35

[0450] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Mn 合金纳米颗粒

[0451]

实施例	Pt(摩尔%)	Pd(摩尔%)	Mn(摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
134	50	40	10	35.11
135	50	20	30	34.56
136	50	30	20	34.29
137	60	20	20	30.21
138	75	5	20	30.20
139	60	30	10	29.15
140	60	10	30	28.36
141	75	20	5	27.98
142	70	10	20	27.60
143	70	20	10	26.36
144	90	5	5	25.92
145	80	10	10	24.41
146	50	10	40	19.39

[0452] 实施例 147-155

[0453] 碳基体颗粒上的 Pt-Ni-Co 合金纳米颗粒的合成

[0454] 在实施例 147-155 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、镍和钴合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0455] 具体地,将 1.54g 硝酸四氨合铂、0.57g 六水合硝酸镍和 0.57g 的六水合硝酸钴溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% Vulcan™XC72R(购自 Cabot Corporation)的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₃₀Ni₅Co₆₅/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0456] 在实施例 147-155 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 36 中。

表 36 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0457] 表 36

[0458] 碳基体颗粒上的 Pt-Ni-Co 合金纳米颗粒

[0459]

实施例	Pt (摩尔%)	Ni (摩尔%)	Co (摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
147	30	5	65	36.51
148	30	5	65	37.10
149	90	5	5	25.15
150	30	65	5	36.90
151	75	25	0	29.72
152	25	75	0	37.67
153	75	0	25	26.69
154	25	0	75	36.33
155	50	25	25	30.58

[0460] 实施例 156-170

[0461] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Ni-Co 合金纳米颗粒的合成

[0462] 在实施例 156-170 中,根据本发明的一个方面合成包括配置在碳基体上的铂、钯、镍和钴合金纳米颗粒的电催化剂颗粒。

[0463] 将 1.35g 硝酸四氨合铂、0.13g 硝酸四氨合钯、0.63g 六水合硝酸镍和 0.75g 六水合硝酸钴溶解在 80ml 的蒸馏水中,随后将 18.2g 的含 22 重量% Vulcan™XC72R(购自 Cabot Corporation) 的碳悬浮液加入水中。在喷雾转化装置例如卧式管式反应器或者喷雾干燥器中,使用空气作为载气,通过超声喷雾嘴将所得混合物转化为气溶胶。气溶胶在设定在约 550℃ 的温度下的卧式管式炉中或者具有约 580℃ 的进口温度的喷雾干燥器中处理。获得组成为 20% Pt₄₀Pd₅Ni₂₅Co₃₀/ 碳的黑色粉末。粉末进一步在 300℃ 下在氮平衡的 5% 氢的气氛下还原 2 小时。

[0464] 在实施例 156-170 中形成的电催化剂颗粒中的纳米颗粒的组成提供于下表 37 中。表 37 还显示了如上限定的在三电极、半电池液体电解质结构中在对标准甘汞电极的 0.55V 下测得的电催化剂颗粒的质量活性。

[0465] 表 37

[0466] 碳基体颗粒上的 Pt-Pd-Ni-Co 合金纳米颗粒

[0467]

实施例	Pt (摩尔%)	Pd (摩尔%)	Ni (摩尔%)	Co (摩尔%)	在对 SCE 的 0.55V 下的 mA/mg Pt
156	40	5	25	30	47.75
157	40	25	30	5	38.15
158	60	5	30	5	37.38
159	40	5	30	25	37.13
160	55	20	20	5	34.40
161	40	30	25	5	33.47
162	60	5	5	30	31.17
163	40	25	5	30	26.98
164	60	10	15	15	26.66
165	40	30	5	25	23.74

166	85	5	5	5	20.99
167	70	5	5	20	20.04
168	40	15	30	15	15.98
169	60	30	5	5	14.02
170	70	20	5	5	12.25

[0468] 为了说明和描述的目的,提出了本发明的前述讨论。前述内容不意图将本发明限制为仅在本文中具体公开的形式。尽管本发明的描述已经包括一种或者多种实施方式以及某些实施、变化和改进的描述,但是其它实施、变化和改进在本发明的范围内,例如,可在理解本公开内容后的本领域技术人员的技术和知识范围内。意图在允许的程度上获得包括替换实施方式的权利,包括那些所要求保护的替换物、可互换的和 / 或等价的结构、功能、范围或者步骤,不管这样的替换物、可互换的和 / 或等价的结构、功能、范围或者步骤是否在本文中公开,而不意图公然贡献任何可授予专利权的主题。此外,关于本发明的任何方面的任何公开的实施方式、实施或者变化所描述的任何特征可以与本发明的相同或者任何其它方面的任何其它实施方式、实施或变化的一种或者多种特征的任何组合进行组合。例如,额外的处理步骤可包括在本文描述的或者在附图的任何一个中示出的方法实施方式的任意一个所公开的处理之前、期间或者之后的任何时候,只要该额外的步骤不是与本发明中所公开的处理不相容。而且,本文中描述的方法实施方式中的任意一个中所公开的处理步骤可与任何其它方法实施方式所描述的任何其它处理步骤组合。术语“包括”、“含有”、“包含”和“具有”及其变化意图为非限制性的,因为使用这种术语表明存在一些条件或者特征,但是不排除存在任何其它条件或者特征。除非另有表示,本文中所述百分比以重量计。

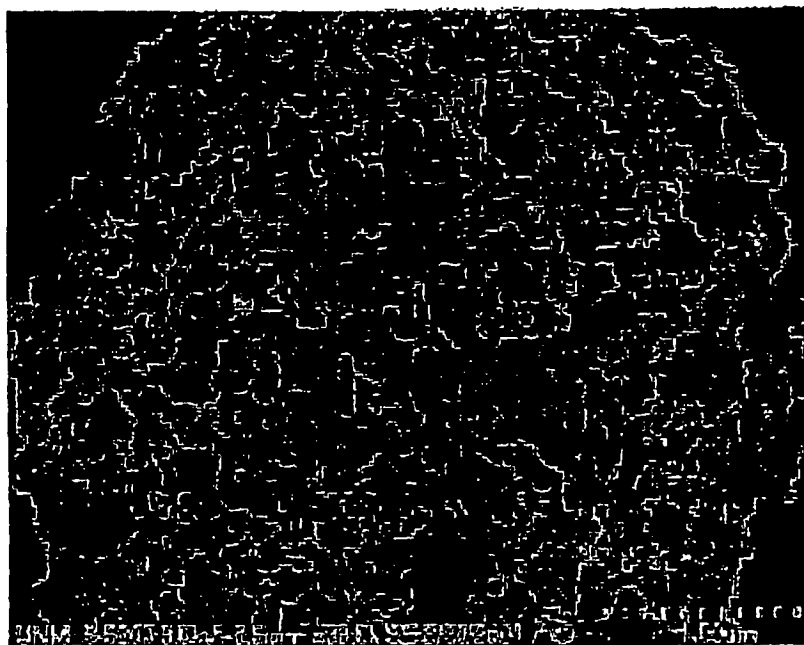
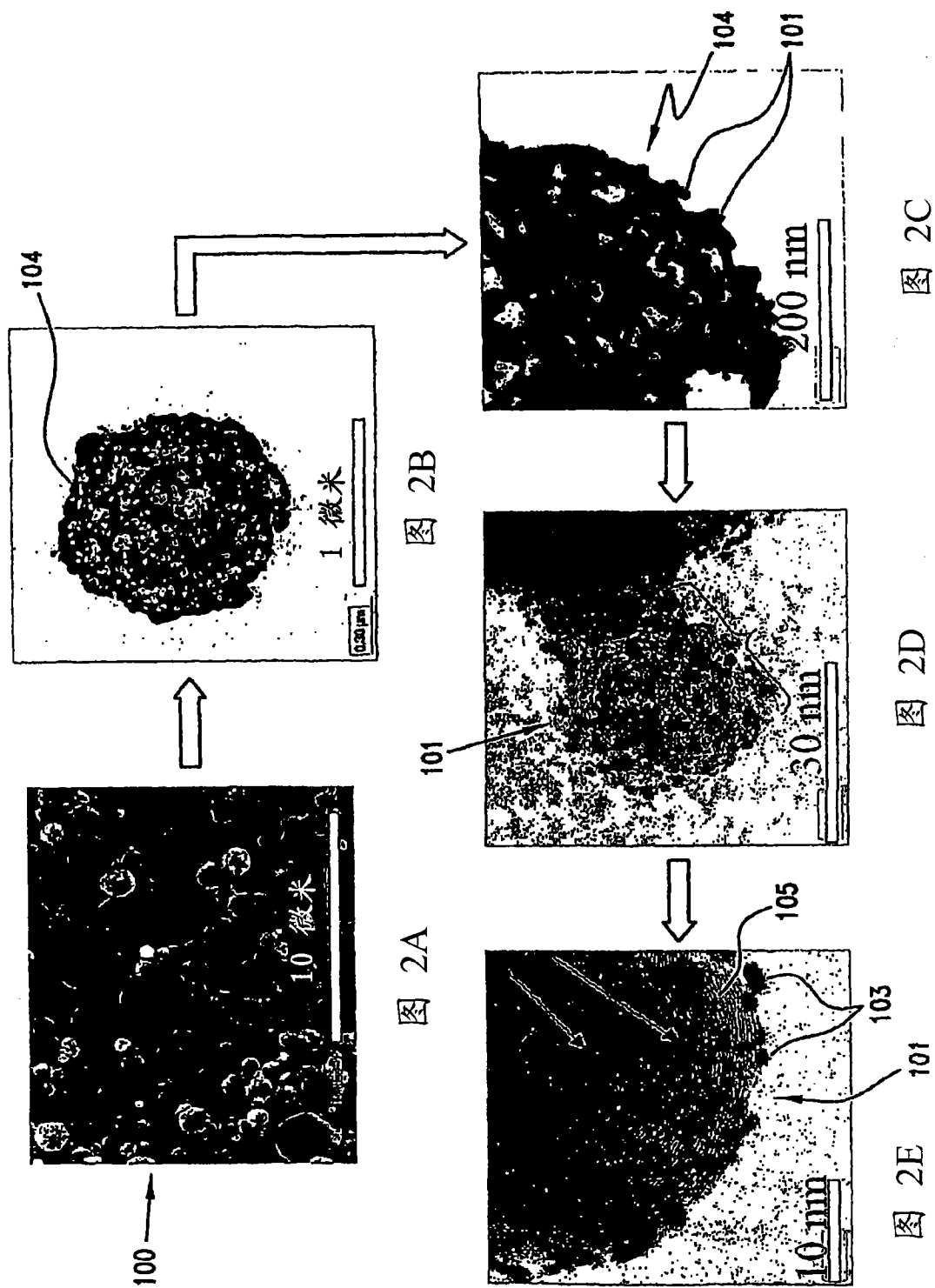


图 1



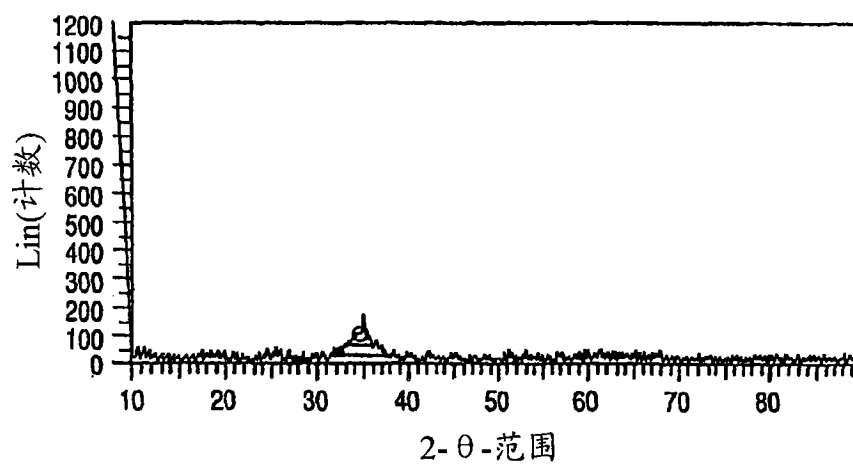
Pt 合金催化剂($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$)后处理前的 XRD 图

图 3A

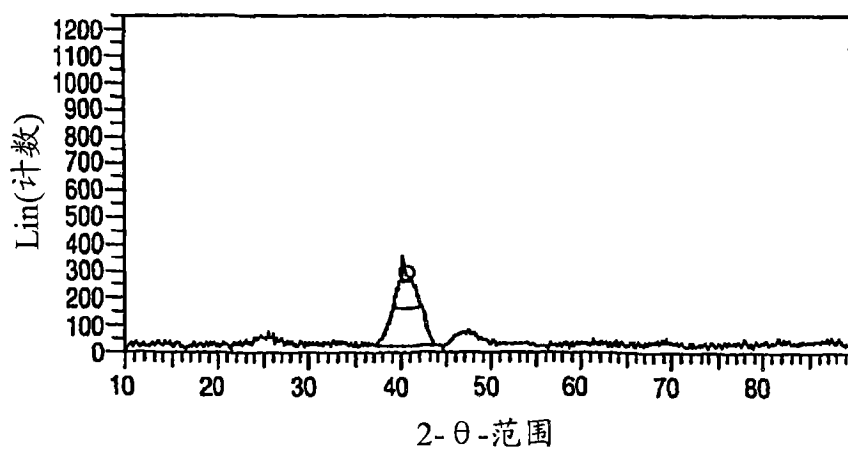
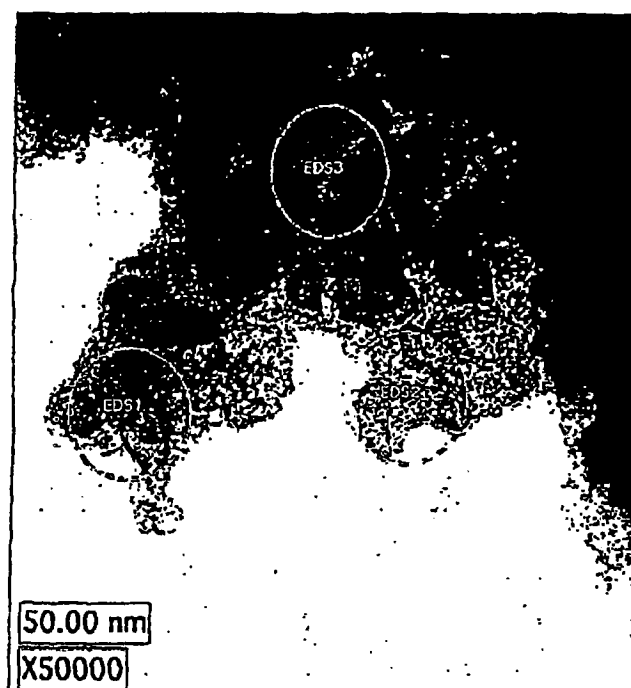
Pt 合金催化剂($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$)后处理后的 XRD 图

图 3B



Pt 合金催化剂($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$)后处理后的
TEM/EDS 图

图 4B



Pt 合金催化剂(Pt₂Ni₁Co₁)后处理前的
TEM/EDS 图

图 4A

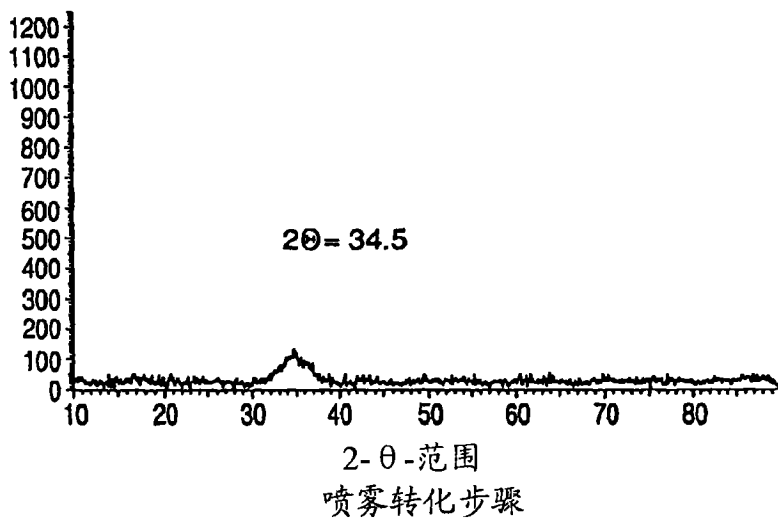
40 重量%的 Pt 合金催化剂($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$) 后处理前的 XRD 图

图 5A

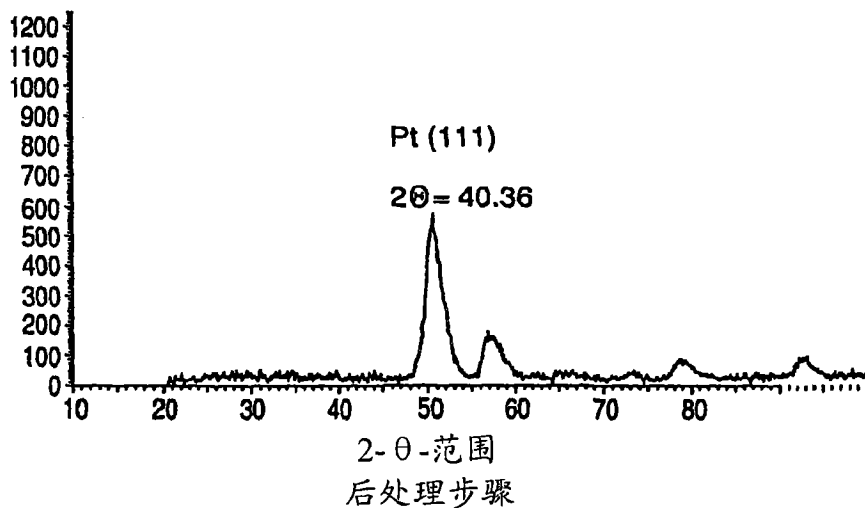
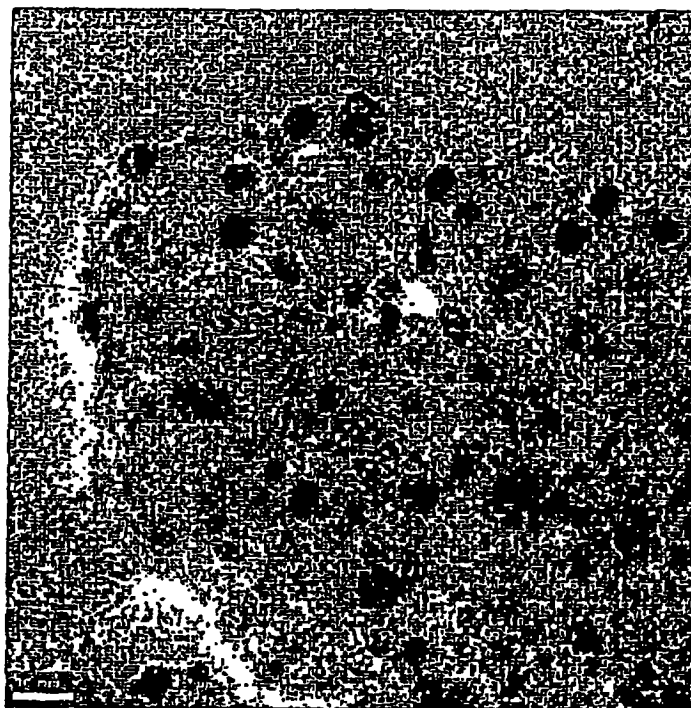
40 重量%的 Pt 合金催化剂($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$) 后处理后的 XRD 图

图 5B

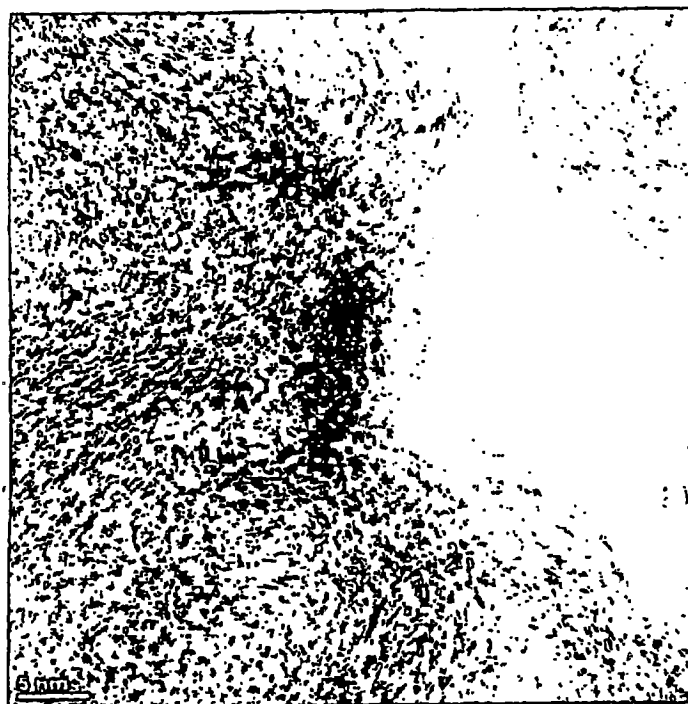
40 重量% Pt 合金催化剂($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$)
后处理后的 XRD 和 TEM 图



后处理步骤

图 6B

40 重量% Pt 合金催化剂($\text{Pt}_2\text{Ni}_1\text{Co}_1$)
后处理前的 XRD 和 TEM 图



喷雾转化步骤

图 6A

- 组 A: 与 Pt 相比, 较低的 E_{M-O} 和类似的原子半径 • {Au}
- 组 B: 与 Pt 相比, 类似的 E_{M-O} 和类似的原子半径
• {Ag, Rh, Pd, Ir}
- 组 C: 与 Pt 相比, 较高的 E_{M-O} 和类似的原子半径
• {Mn, Cr, Ru, Re, Mo, W, V, Os, Zn}
- 组 D: 与 Pt 相比, 较高的 E_{M-O} 和较小的原子半径
• {Co, Ni, Cu, Fe}
- 组 E: 与 Pt 相比, 较高的 E_{M-O} 和较大的原子半径
— {Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, In, Sb, Sn}

图 7

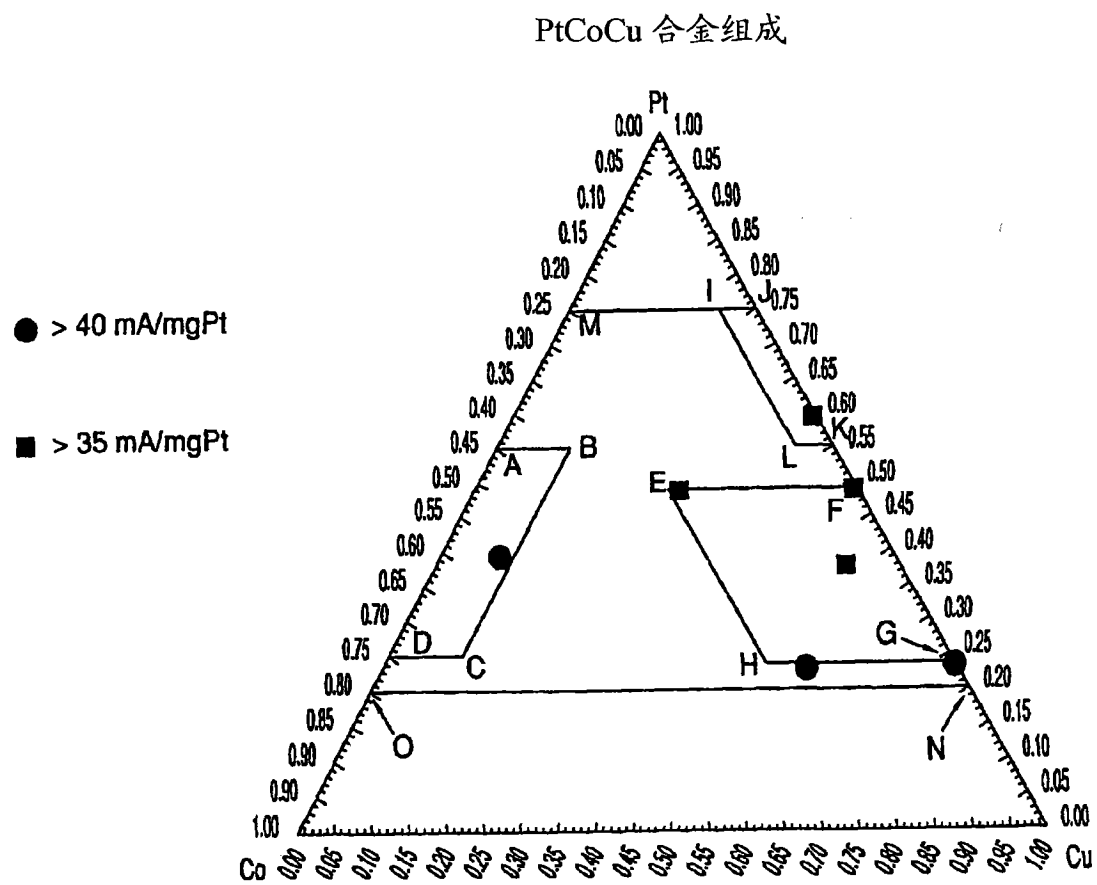


图 8

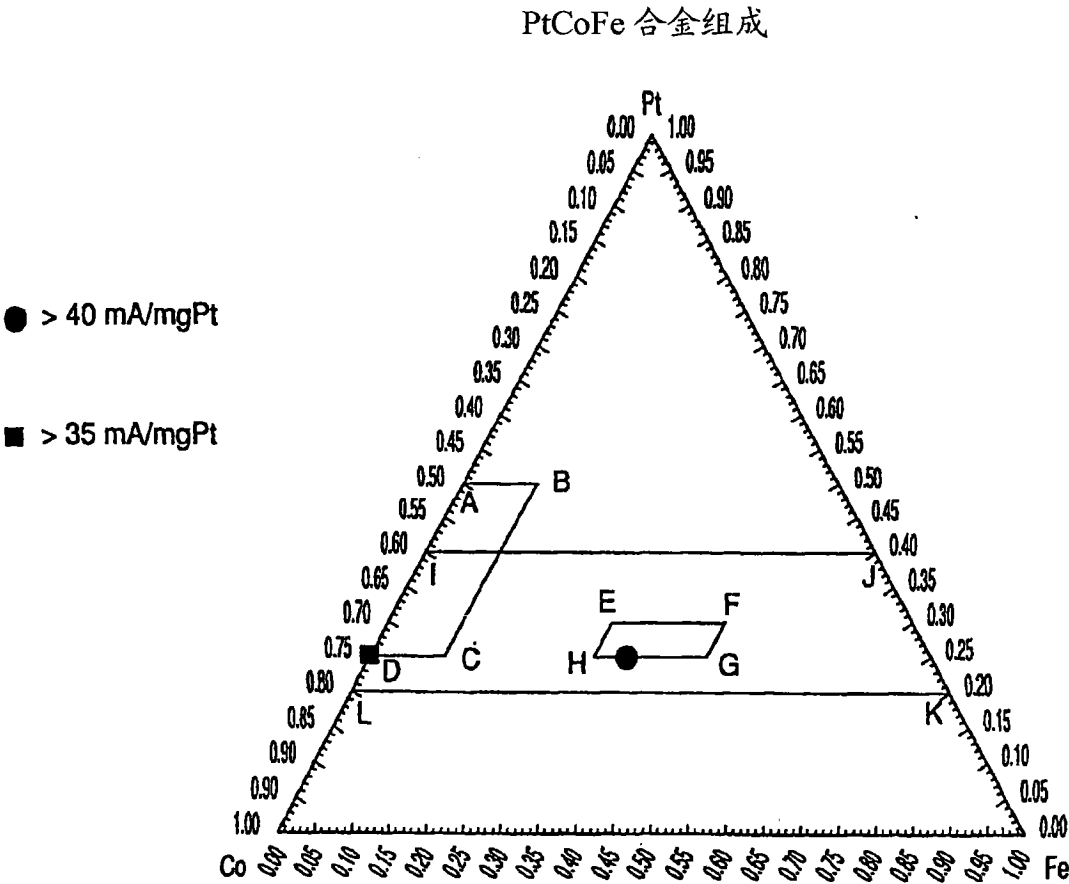


图 9

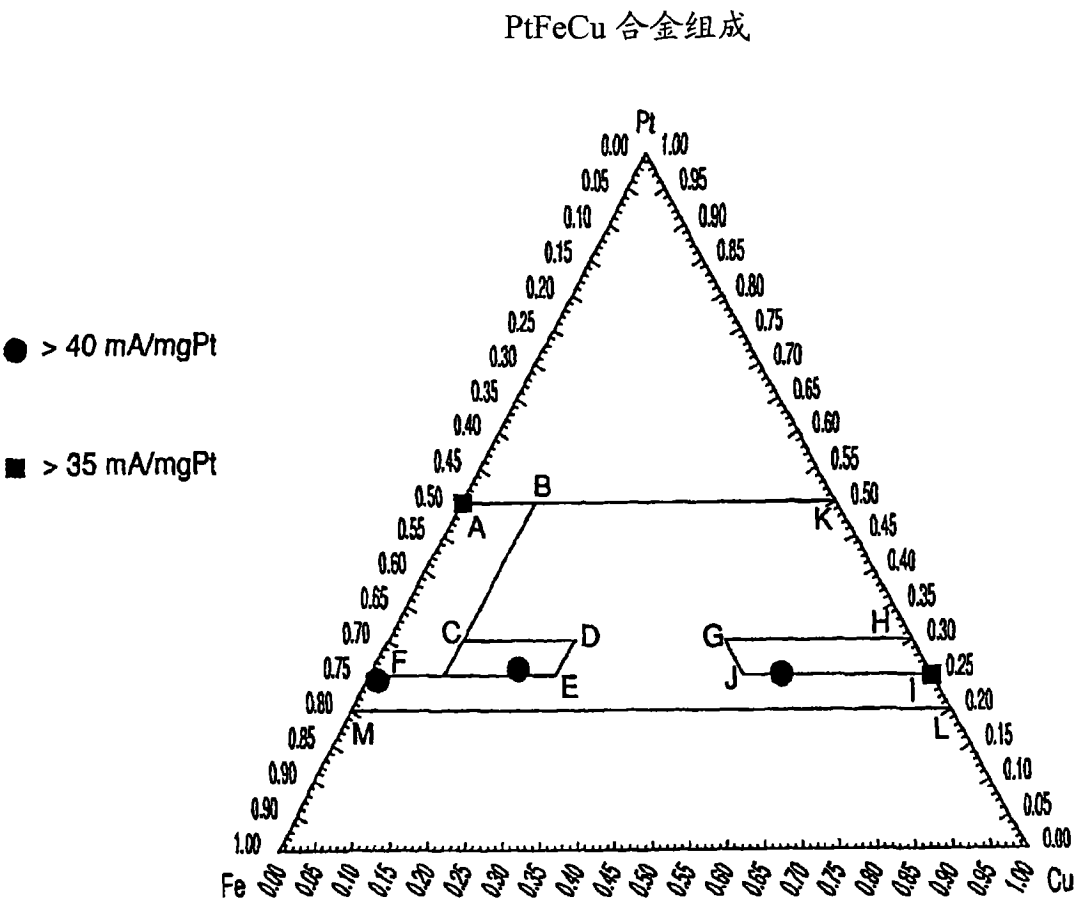


图 10

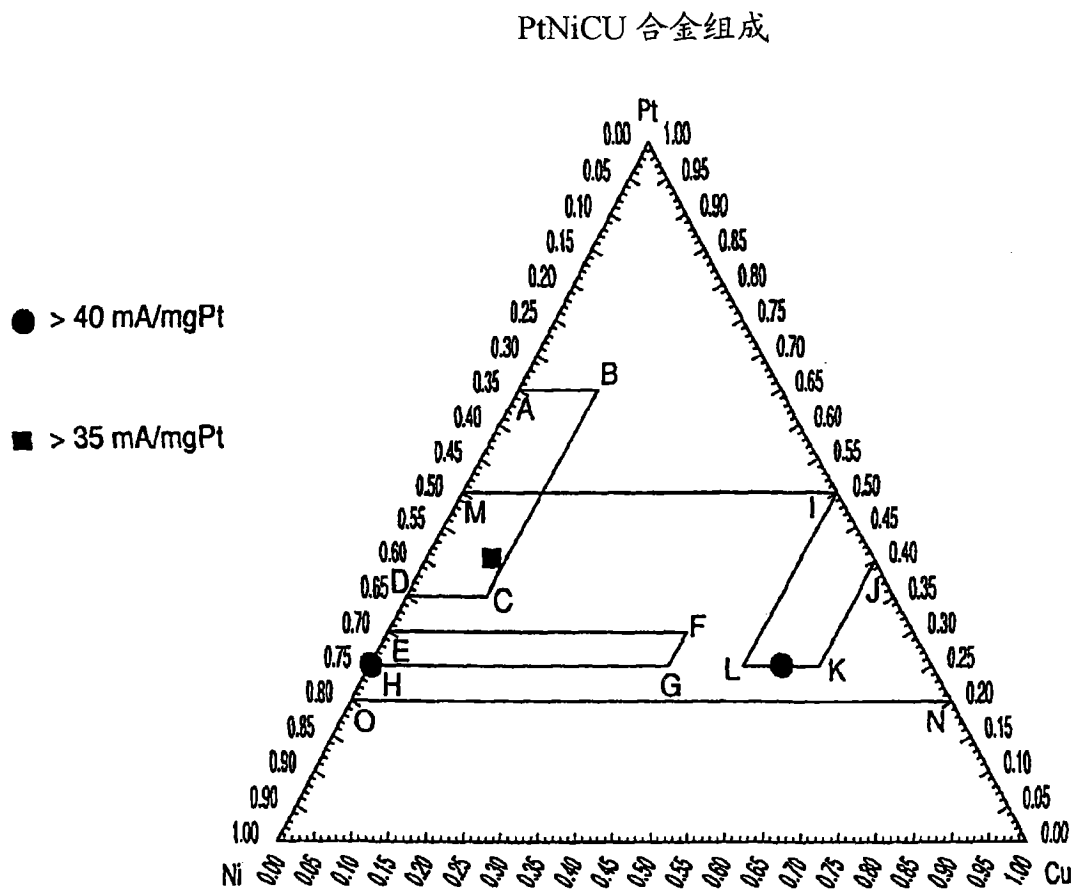


图 11

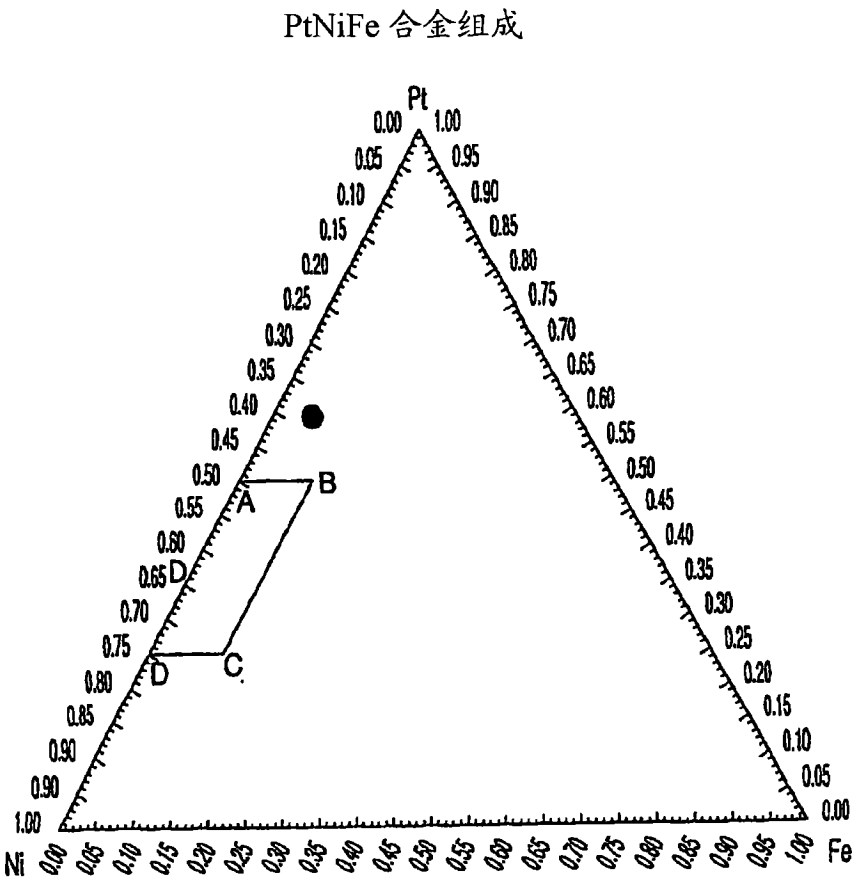


图 12

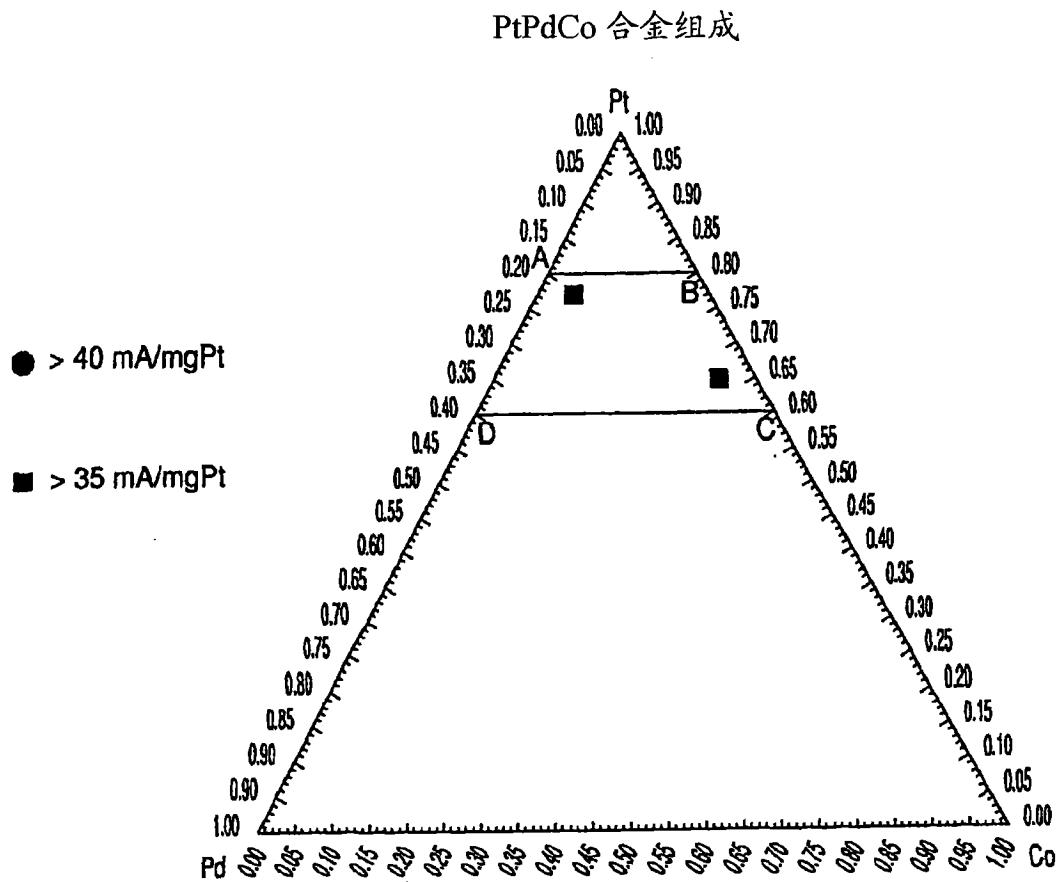


图 14

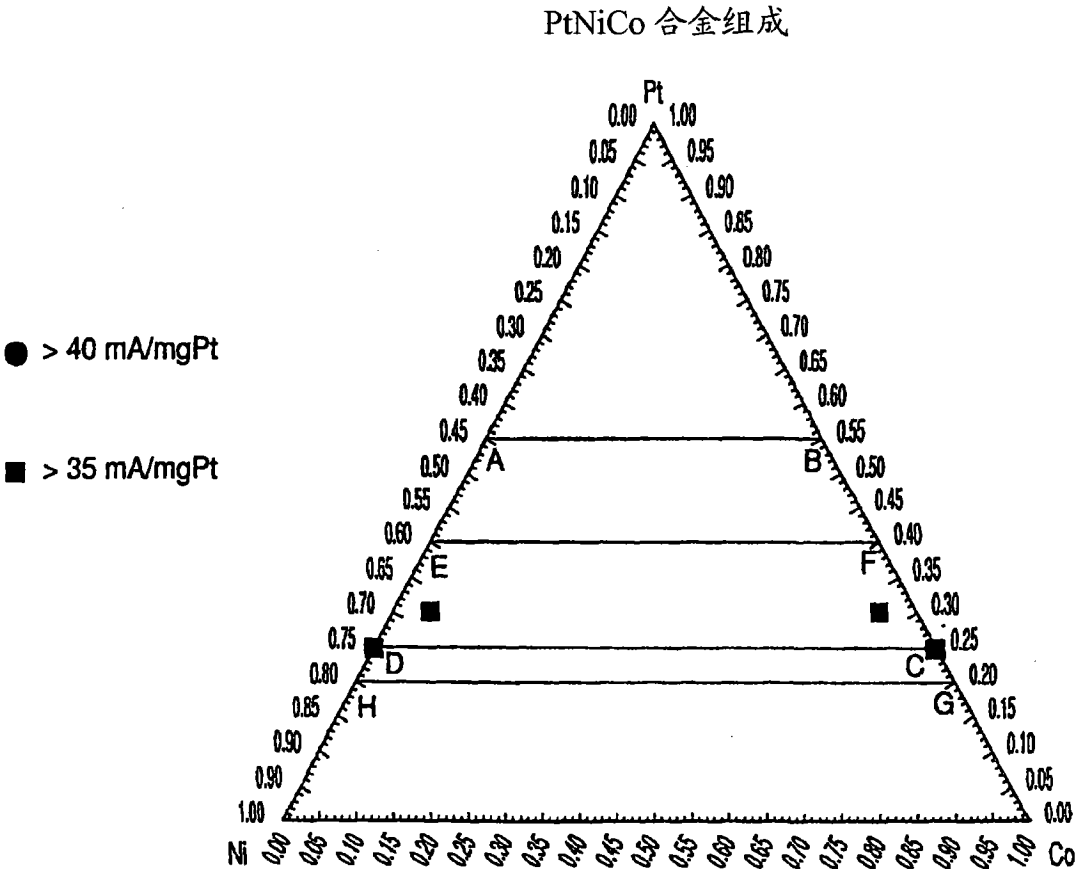


图 15



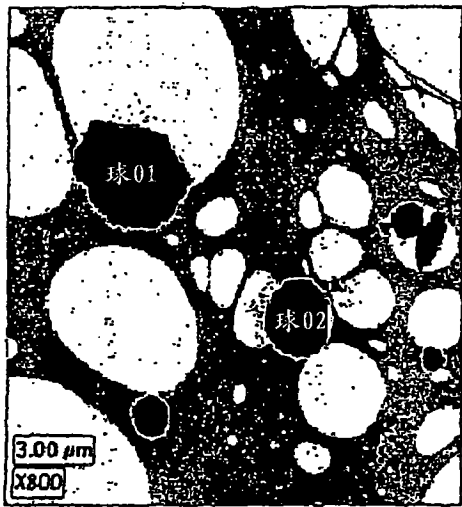
	A(%)	B(%)	C(%)
1	22	22	56
2	17	11	72
3	16	11	73
4	22	18	60
预计	25	25	50

图 16C



	A(%)	B(%)	C(%)
A	33	23	44
B	29	25	46
C	30	27	43
总面积	31	20	49
预计	25	25	50

图 16B



	A(%)	B(%)	C(%)
球 02	29	28	43
球 01	30	28	42
预计	25	25	50

图 16A

喷雾处理形成高度分散的合金纳米
高分辨率 TEM

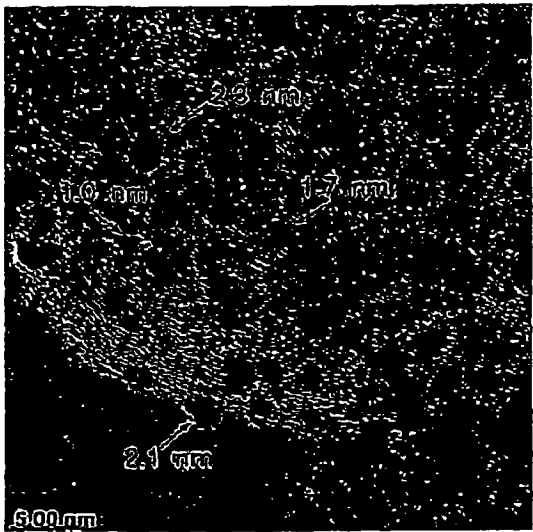


图 17B

喷雾处理形成高度分散的合金纳米颗粒的 XRD

20 wt. %PtNiCo/C

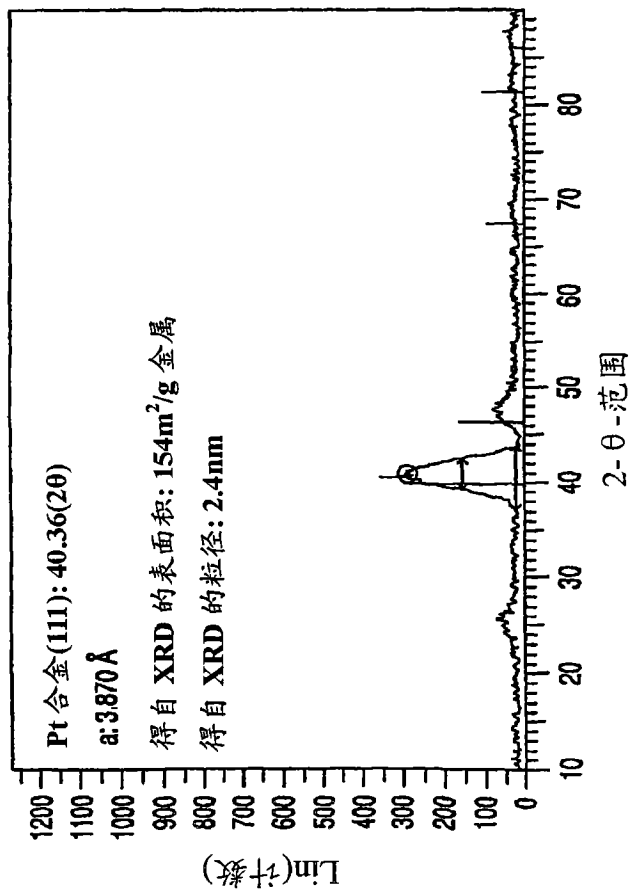


图 17A

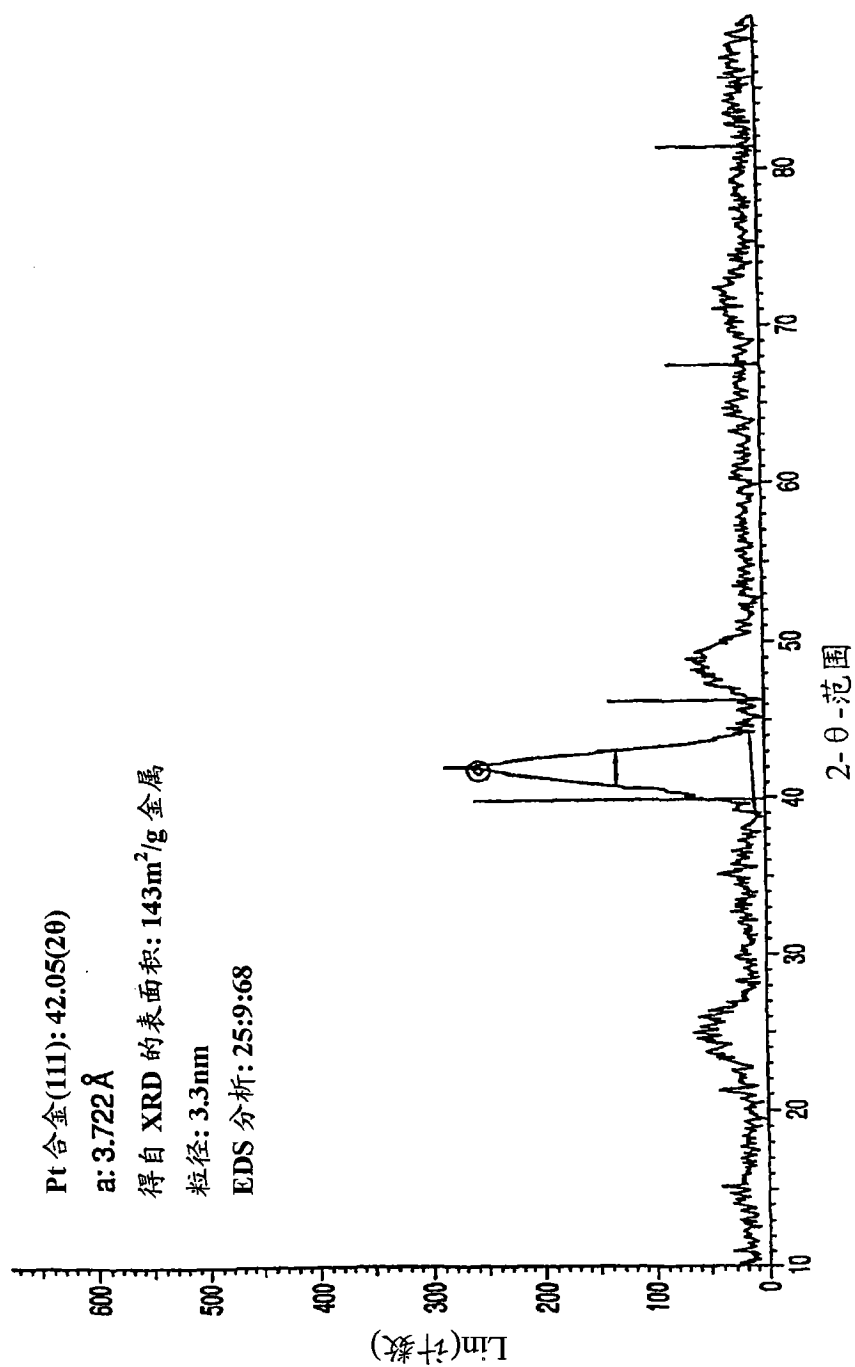
负载于碳上的 20% Pt₂₅Co₁₀Cu₆₅ 的 XRD 图

图 18

负载于碳上的 20 重量% Pt₃₉Ni₅₄Fe₇ 的 XRD 图

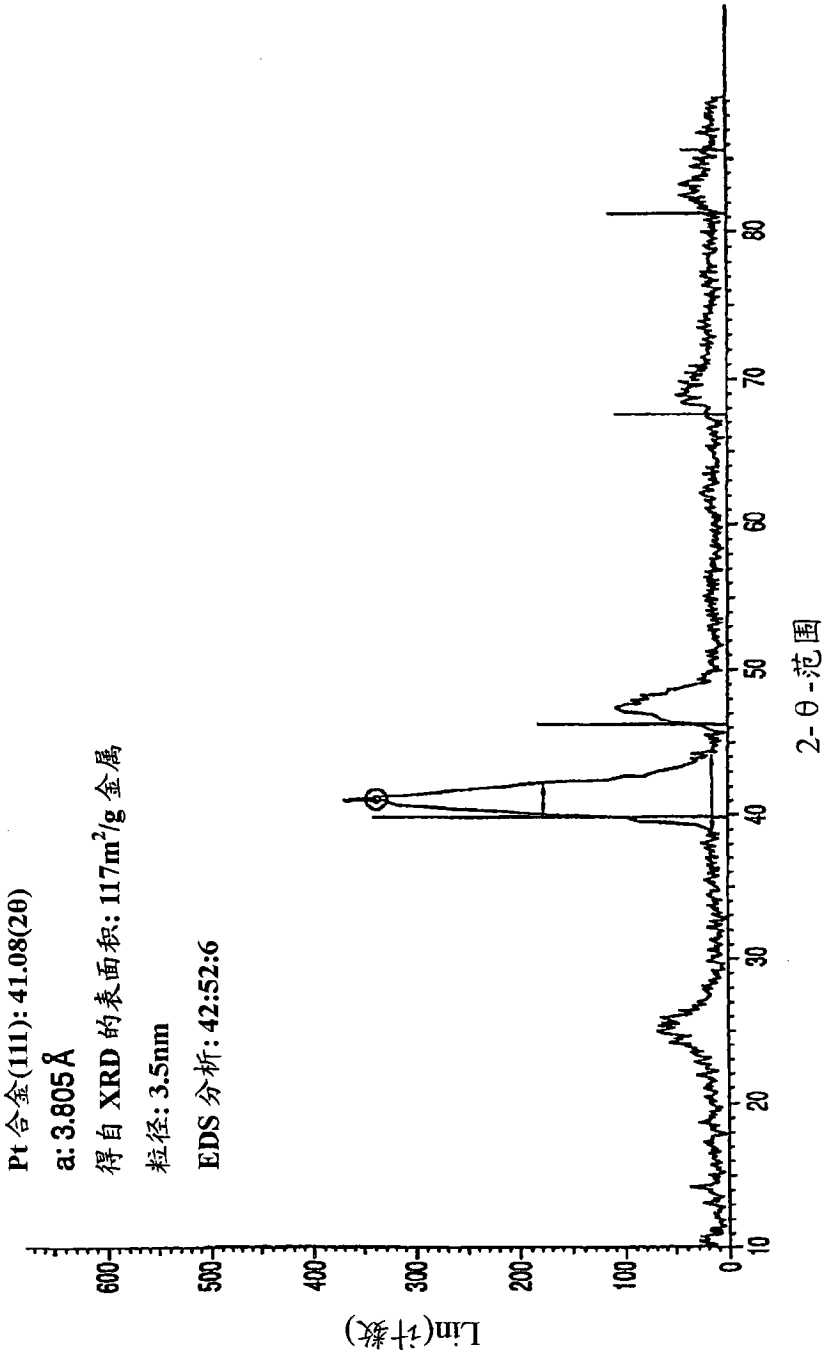


图 19

单个 MEA 结构中多数活性金属组合物的绝对性能

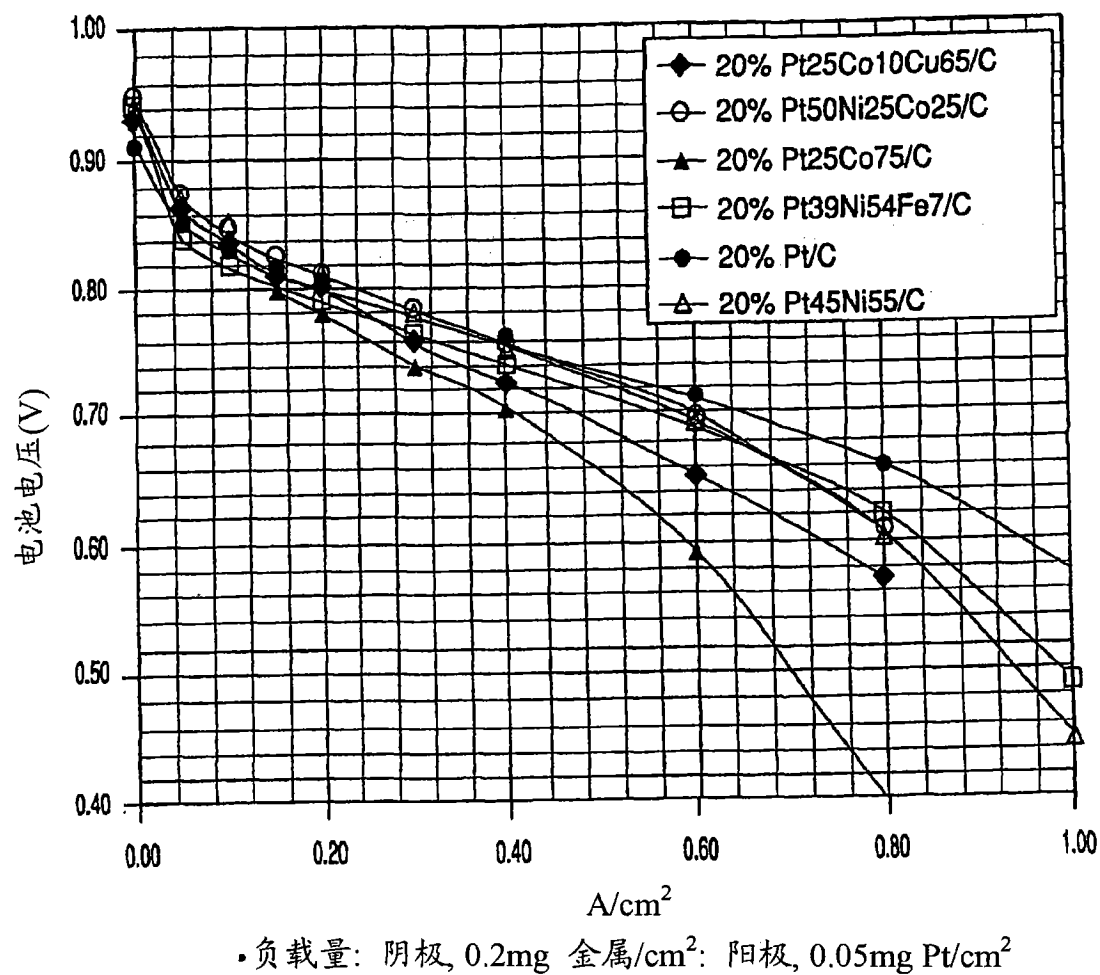
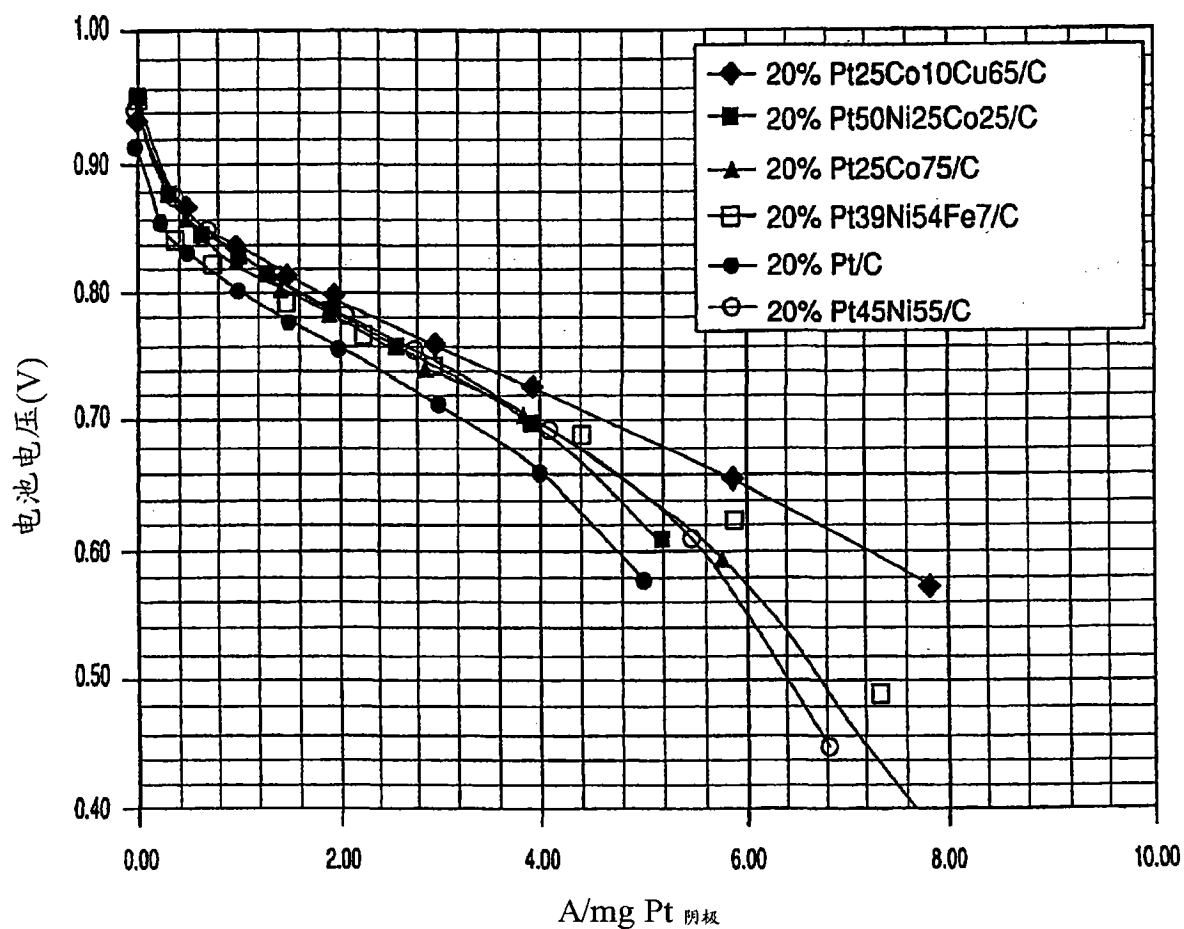


图 20

单个 MEA 结构中多数活性合金组合物用 Pt 含量归一化的性能



• 负载量: 阴极, $0.2\text{mg 金属}/\text{cm}^2$; 阳极, $0.05\text{mg Pt}/\text{cm}^2$

图 21

包含合金催化剂的阴极用 Pt 含量归一化的性能

	Pt 负载量 (阴极, mg/cm ²)	0.8 V		0.75 V		0.7 V	
		A/mg Pt 阴极	g Pt/kW	A/mg Pt 阴极	g Pt/kW	A/mg Pt 阴极	g Pt/kW
20% Pt/C	0.2	1	1.5	2.1	0.8	3.22	0.55
20% Pt25Co10Cu65/C	.01	1.87	0.98	3.22	0.61	4.62	0.45
20% Pt50Co25Ni25/C	0.154	1.60	1.04	2.78	0.63	3.86	0.48
20% Pt45Ni55/C	0.146	1.60	1.06	2.82	0.62	4	0.48
20% Pt25Co75/C	0.104	1.43	1.25	2.65	0.71	3.94	.052
20% Pt39Ni54Fe7/C	0.136	1.24	1.37	2.65	0.69	4.14	0.47

图 22

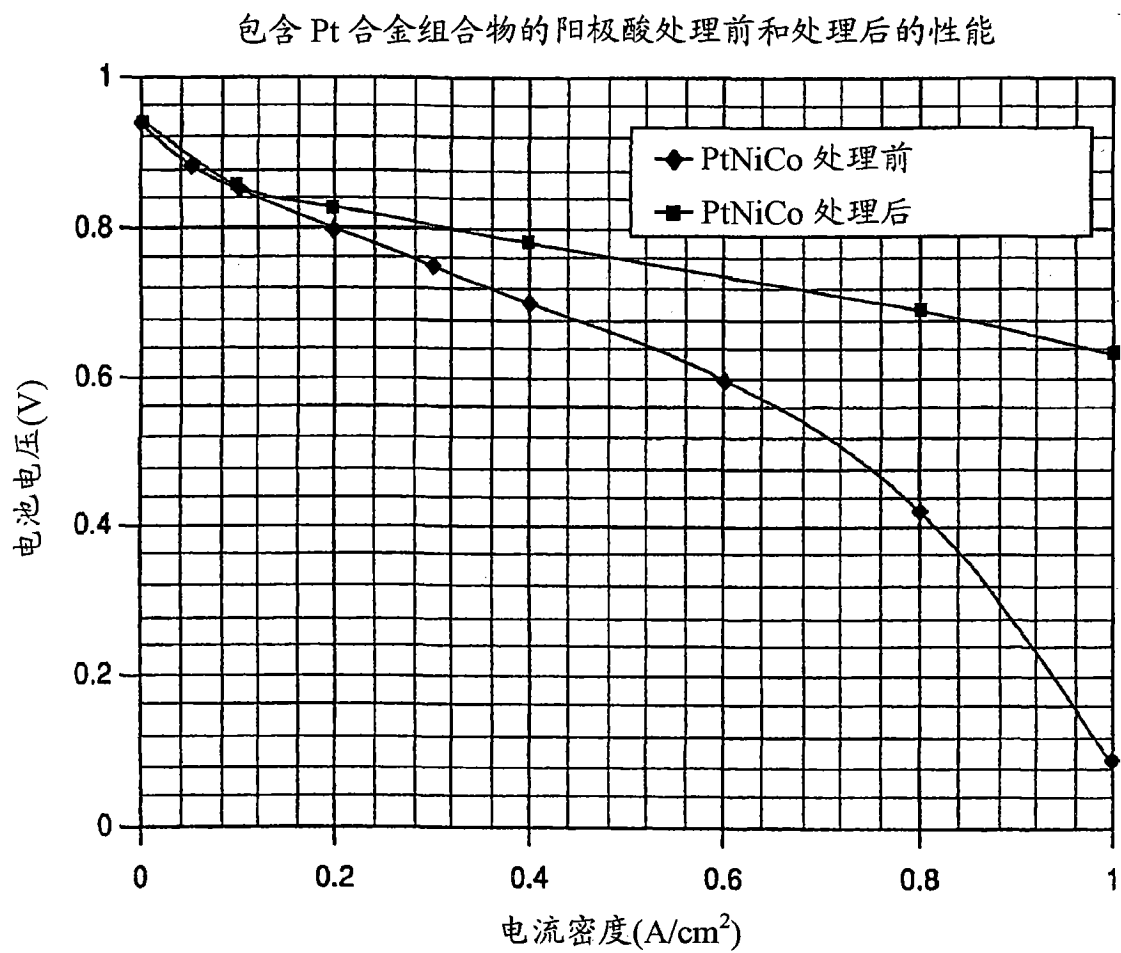
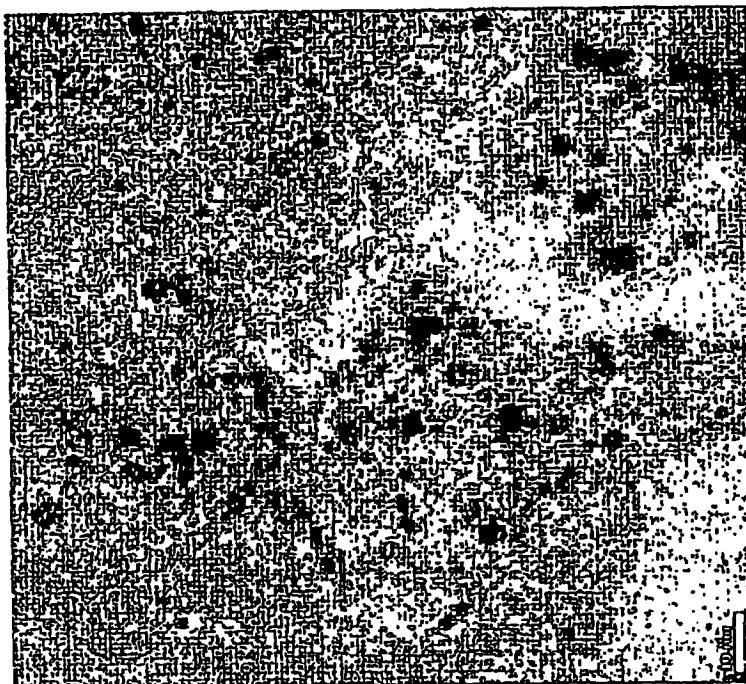


图 23

$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}(2:1:1)$ 合金催化剂处理后的
高分辨率 TEM



$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}(2:1:1)$ 合金催化剂处理前的
高分辨率 TEM

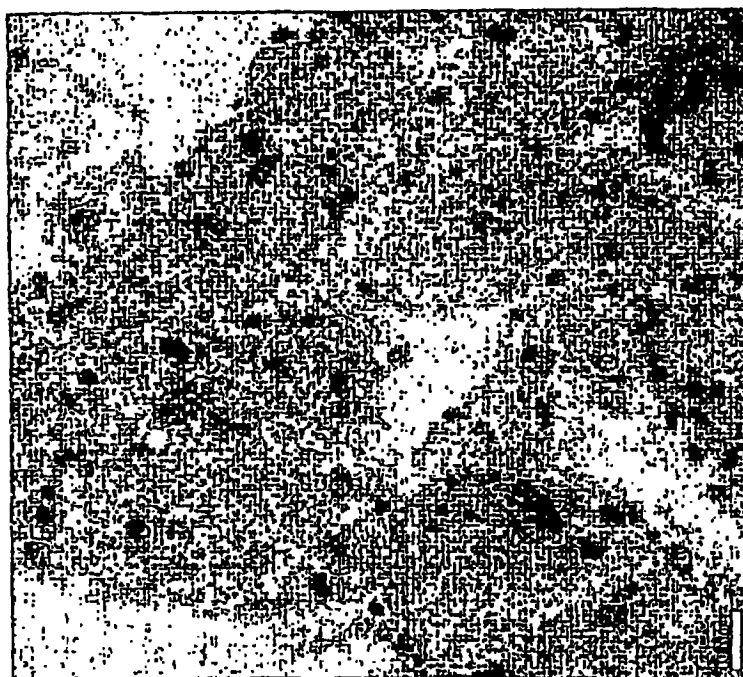


图 24

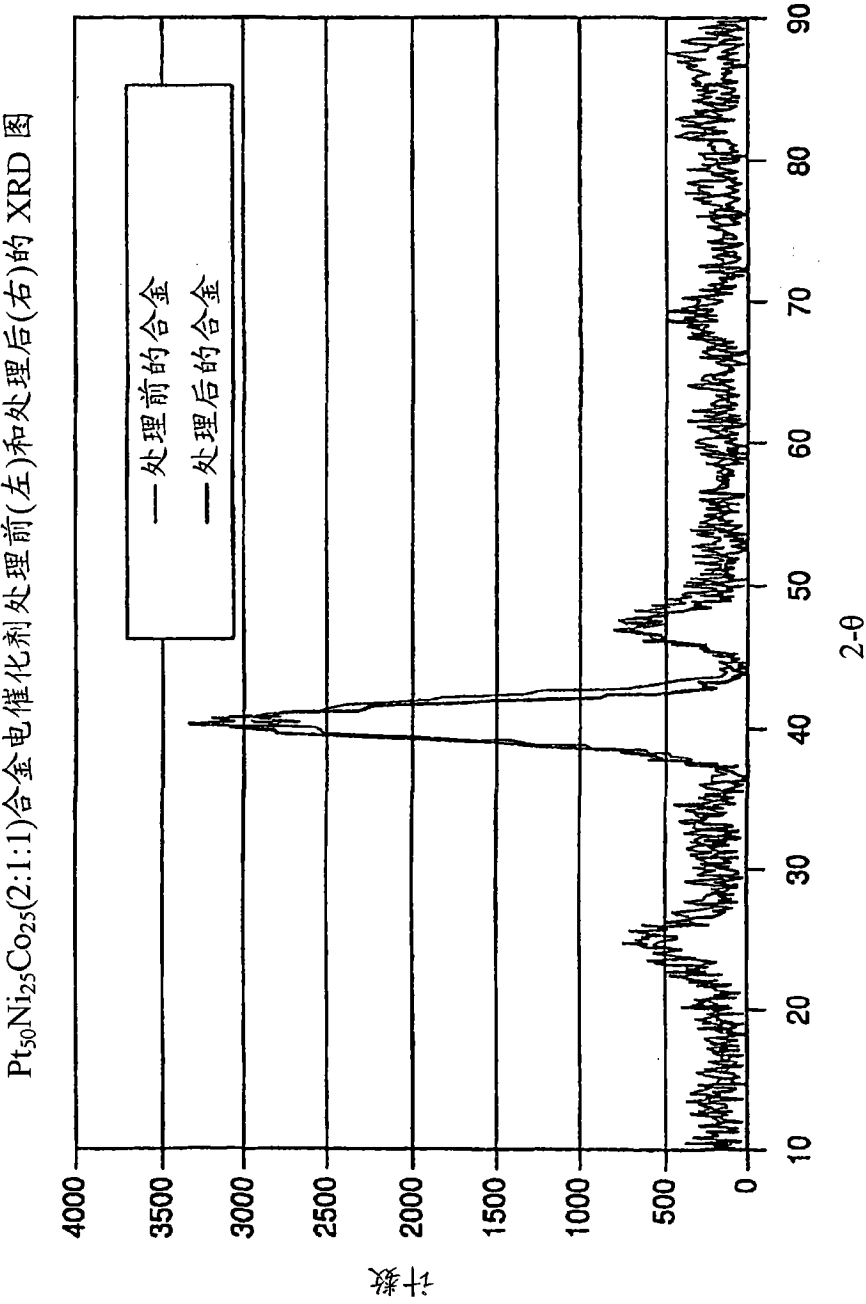


图 25

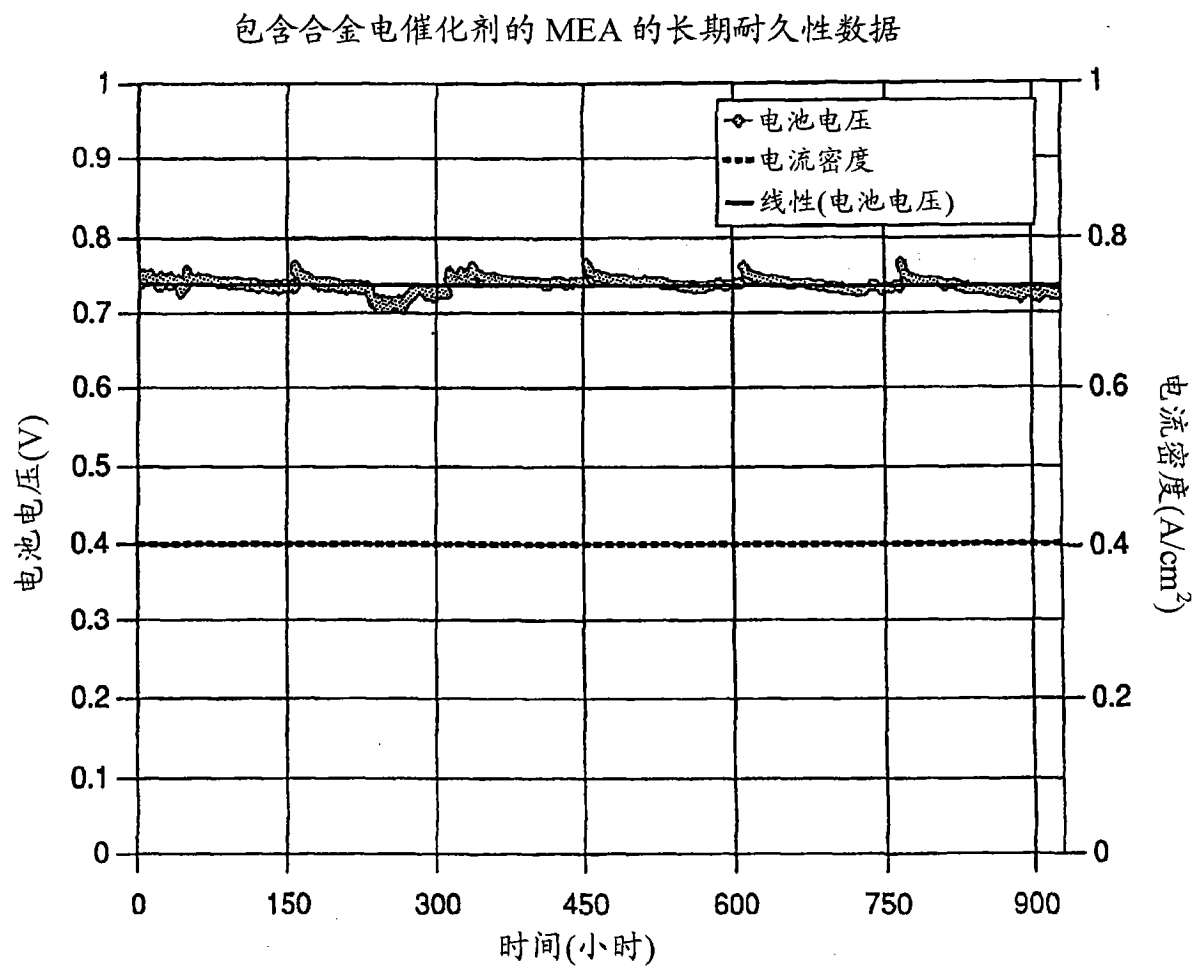


图 26

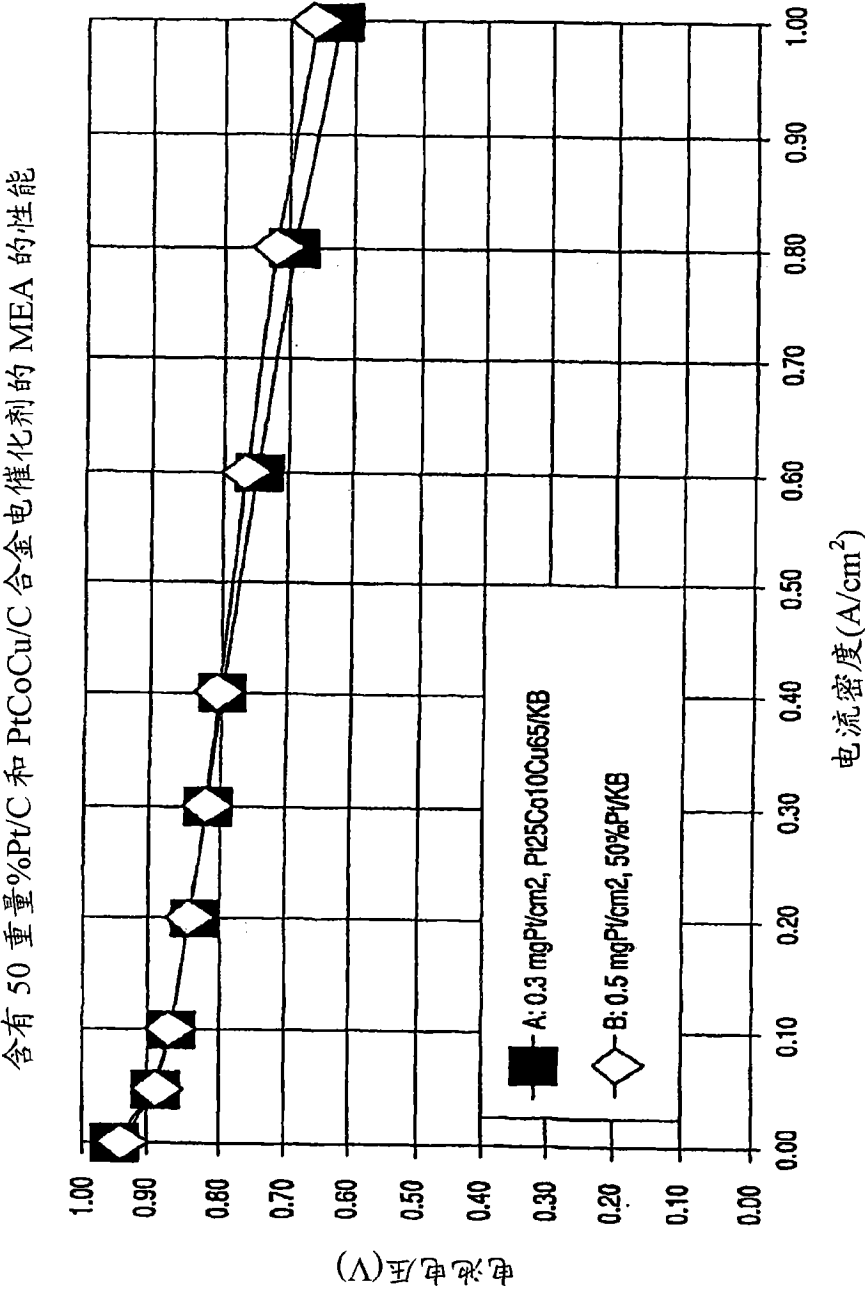


图 27