

快速焦耳热合成铂钴电催化剂与 酸性电解水析氢催化

滕越¹, 王 缔¹, 聂元弘¹, 吴自强¹, 徐 斌¹, 张佳乐², 陈海强², 郑亚荣^{2*}

(1. 国网安徽省电力有限公司, 安徽 合肥 230022; 2. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 质子交换膜电解水 (PEMWE) 技术被视为获取绿色氢能的关键技术。然而, PEMWE 器件通常在强酸性和大电流密度条件下运行, 阴极催化材料当前仍过度依赖贵金属铂 (Pt), 从而限制了其大规模应用。因此, 急需开发具有低 Pt 含量且高效稳定的析氢催化剂。利用焦耳热技术, 在碳黑载体上快速制备了铂钴合金催化剂 (PtCo/C)。采用多种表征手段对 PtCo/C 催化剂的形貌和电子结构进行了深入分析。电化学测试结果表明, 该催化剂在酸性介质中表现出优异的电解水析氢性能, 三电极体系中实现在 10 mA/cm² 电流密度下过电位仅为 31 mV。由该催化剂构建的 PEMWE 器件, 其性能与商用 Pt 催化剂相媲美, 提供了一种快速、高效的低 Pt 替代材料制备策略。

关键词: 焦耳加热; 纳米颗粒; 析氢反应; 铂基催化剂; 质子交换膜电解水

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0201-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.034

Fast Joule heating synthesis of platinum-cobalt electrocatalyst for acidic hydrogen evolution reaction

TENG Yue¹, WANG Di¹, NIE Yuan-hong¹, WU Zi-qiang¹, XU Bin¹, ZHANG Jia-le²,
CHEN Hai-qiang², ZHENG Ya-rong^{2*}

(1. State Grid Anhui Electric Power Co., Ltd., Hefei 230022, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE) is regarded as a key technology for green hydrogen production. However, PEMWE devices typically operate under harsh conditions of strong acidity and high current densities, and the cathode catalysts still rely heavily on the scarce noble-metal platinum (Pt). Therefore, the development of highly efficient and stable hydrogen evolution reaction (HER) catalysts with low Pt content is urgently needed. Here, a Pt-Co alloy catalyst supported on carbon (PtCo/C) was fast prepared using Joule-heating technology. The morphology and electronic structure of PtCo/C were systematically characterized using various techniques. Electrochemical tests indicate that the catalyst exhibits excellent HER performance in acidic media, achieving an overpotential of only 31 mV at a current density of 10 mA · cm⁻² in a three-electrode system. The PEMWE device assembled with this cathode catalyst shows performance comparable to commercial Pt catalyst. This work provides a fast and efficient strategy for the preparation of low-Pt alternative catalysts for PEMWE applications.

Key words: Joule heating; nanoparticles; hydrogen evolution reaction; platinum-based catalyst; proton exchange membrane water electrolysis

随着全球能源结构转型和环境问题日益严重, 氢能作为一种清洁高效的能源载体的地位日益凸显。氢能可以通过燃料电池技术转化为电能, 广泛应用于电力、化工和交通运输等领域^[1-3]。水电解制氢因其高纯度和无污染特性, 受到众多制氢技术的青睐^[4-5]。在各种商业水电解槽中, 质子交换膜水电解槽 (PEMWE) 以其紧凑的设计、高效率 and 产生高纯度 H₂ 的特点而脱颖而出^[6-8]。然而, 由 20%~60% Pt/C 组成的商业催化剂, 虽然在 PEMWE 中有效促进析氢反应 (HER), 但含有高含量的 Pt, 显著增加了成本并阻碍了该技术的经济可行性^[9-12]。因

此, 开发具有高催化活性、高稳定性和低 Pt 含量的 HER 催化剂至关重要。

过渡金属 (如 Co、Ni 和 Fe) 凭借其卓越的氧化还原性能、丰富的储量以及经济的成本, 展现出巨大的潜力^[13]。将 Pt 与过渡金属结合可以调节 *d* 轨道中心, 并促进 H· 和 OH· 的吸附和解吸过程。它们可以通过相互作用来调节 Pt 的电子结构, 从而也可以达到减少 Pt 负载量和提高催化活性的效果^[14]。其中, Pt 基金属催化剂 (如 Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Fe 等) 因其巨大的应用潜力, 正受到广泛关注。通过将 Pt 与过渡金属形成合金相, 不仅能借助金属间的电子效

收稿日期: 2025-11-11; 修回日期: 2026-06-30

基金项目: 国网安徽省电力有限公司科技项目 (52120524000M)

作者简介: 滕越 (1989-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为氢电耦合, 591782518@qq.com; 郑亚荣 (1990-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为低维纳米材料开发及能源转换, 通讯联系人, yrzhang@hfut.edu.cn。

应和协同效应,优化催化活性位点的电子结构,从而提升对 HER 的催化动力学^[15];还能通过引入过渡金属显著降低催化剂中 Pt 的原子占比,在保证 PEMWE 系统电解性能(如电流密度、稳定性)的前提下,大幅削减贵金属带来的成本压力,为 PEMWE 技术的商业化推广提供可行的材料解决方案。

目前,合成碳负载 Pt 基合金主要有 2 种方法:一种是在将金属盐前驱体负载到碳载体之前将其还原,这便于精确控制形貌^[16];另一种方法是将湿浸渍的前驱体还原到碳载体上^[17]。尽管后一种方法操作简便,能够应用于大规模合成,但它可能需要适当控制烧结和冷却过程,因为纳米颗粒(NPs)的成核、生长和聚集都是时间依赖的扩散过程^[18]。因此,焦耳加热方法,一种由焦耳效应产生的瞬时高温驱动的工艺,在过去几年中受到了越来越多的关注^[19-20]。这种方法可以在几秒甚至几毫秒内达到高达 3 000 K 的温度,有效地克服了传统加热方法的局限性。而瞬时加热和超快冷却有效地避免了纳米颗粒的团聚,从而为合成超小纳米颗粒提供了可能^[21-22]。

鉴于此,我们使用焦耳加热方法将超小的 PtCo 纳米颗粒固定在碳黑衬底上。均匀且分散良好的微小合金纳米颗粒提供了丰富的活性位点,并具有接近最大的表面暴露。另外,在酸性介质中进行电化学 HER 测试,在三电极体系下,在 10 mA/cm² 时,过电势为 31 mV,优于商业化 Pt/C。由其构建的 PEMWE 器件,Pt 负载量为 0.28 mg/cm²,在达到 2 A/cm² 时电压为 1.68 V,并且在 1 A/cm² 工况下运行上百小时,电压衰减速率仅为 15.4 μ V/h。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 麦克林生化科技有限公司)、氯铂酸水合物($\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 麦克林生化科技有限公司)、多孔氧化铱催化剂(IrO_2 , Ir 质量分数为 70%, 动量绿色能源有限公司)、铂碳催化剂(Pt/C, Pt 质量分数为 60%, 苏州晟尔诺科技有限公司)、碳黑(卡博特有限公司)、质子交换膜(Nafion 212, 苏州晟尔诺科技有限公司)、全氟磺酸树脂(Nafion 质量分数为 5%, 百灵威有限公司)、异丙醇(阿拉丁有限公司)、硫酸(H_2SO_4 , 国药集团)、无水乙醇(国药集团)。

1.2 仪器

焦耳加热装置(CIS-JH3.3-P 型, 合肥原位高

科有限公司);扫描电子显微镜(Zeiss Meilin Compact, 5 kV, 日立公司);透射电子显微镜(Hitachi H7700 型, 100 kV, 日立公司);X 射线衍射仪(X-Pert PRO MPD, 荷兰帕纳科公司);高速离心机(HERMLE Z 236 型, 上海安亭有限公司);AUTOLAB 电化学工作站(PGSTAT302N 型, 瑞士万通公司);旋转蒸发仪(BUCHI 型, 步琦仪器设备上海有限公司);PEM 夹具(合肥动量守恒公司);电感耦合等离子体质谱(Agilent Technologies 7500, 安捷伦科技公司);新威尔电化学工作站。

2 实验方法

2.1 前驱体的制备

室温下,在 20 mL 去离子水中依次加入 102 mg $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 60 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加入 254 mg 碳黑,其重量为前驱体中总金属重量的 4 倍,然后将混合物超声处理 2 h, 搅拌 12 h, 保证分散均匀, 获得前驱体溶液;将前驱体溶液利用旋转蒸发器以 80℃, 100 r/min、200 mbar 的速度干燥混合物, 收集得到的样品, 将固体充分研磨, 得到前驱体粉末。

2.2 PtCo/C 催化剂的制备

取 20 mg 前驱体粉末加入石墨管中, 置于焦耳加热仓中, 抽真空至 -0.05 MPa, 然后通入 H_2/Ar (95% Ar, 5% H_2) 至 0.10 MPa, 通气 5 min。之后进行焦耳还原, 选择快速脉冲模式, 温度限定为 3 200℃, 时间限定为 5 s, 电压设置为 40 V, 电流设置为 500 A。设定 3 个脉冲, 通过改变脉冲导通时间, 改变反应温度, 同时设置截止时间为 50 ms, 运行程序后记录反应过程的最高温度。将石墨管中的样品收集, 最终得到用于 PEMWE 阴极材料的 PtCo/C 催化剂。用同样的方法, 通过调节 Pt 和 Co 金属盐摩尔比, 可制备出不同组成的 PtCo/C 催化剂。催化剂的 Pt、Co 比例通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)定量。

2.3 电化学测试

电化学测试所使用的工作电极为玻碳电极(GCE, 圆盘面积为 0.196 cm²), 饱和 Ag/AgCl、碳棒分别为参比电极和对电极。测试在氢气饱和的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中进行, 电势最终都转化为可逆氢电极电势(RHE), 计算公式为 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + 0.198 - iR$ 。R 是通过电化学阻抗测试的溶液电阻。

催化剂分散液制备方法: 取 2 mg 催化剂加入到 400 μ L 异丙醇和 20 μ L 的 Nafion 溶液中, 超声

30 min 以上,使催化剂分散均匀。取 20 μL 催化剂分散液滴在圆盘电极上,室温烘干,电极表面催化剂负载量为 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$,旋转圆盘电极转速为 $1\ 600 \text{ r}/\text{min}$,循环伏安法(CV)扫速 $100 \text{ mV}/\text{s}$,线性扫描伏安法(LSV),扫速 $5 \text{ mV}/\text{s}$ 。

2.4 电解水性能测试

为评估 PtCo/C 催化剂的实际应用潜力,本研究制备了膜电极组件,并在 PEMWE 中测试了其性能,其有效面积为 5 cm^2 。首先制备催化剂墨水:以商业 Pt/C(质量分数为 60%) 和 PtCo/C 作为阴极催化剂, IrO_2 样品作为阳极催化剂;墨水组分还包括 5% Nafion 溶液(阳极用 $15 \mu\text{L}$,阴极用 $60 \mu\text{L}$)、2 mL 异丙醇。将上述混合物超声分散 30 min 后,最终得到分散均匀的催化剂墨水。其中阴极商业 Pt/C 和 PtCo/C 催化剂中 Pt 的负载量约为 $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 和 $0.28 \text{ mg}/\text{cm}^2$,阳极 IrO_2 催化剂的负载量约为 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

将 N 212 质子交换膜放在加热台上,加热台温度为 70°C ,使用喷枪将阴阳极催化剂油墨分别均匀喷涂在膜的两侧,以制成催化剂涂层膜,其中喷涂面积为 $2.2 \text{ cm} \times 2.2 \text{ cm}$ 。分别采用钛毡和碳纸作为阳极与阴极的多孔集流体,将涂覆催化剂的质子交换膜与集流体组装成膜电极组件后,在 1 MPa 压力、 80°C 下热压 3 min。PEMWE 的测试温度为 80°C ,同时用蠕动泵将去离子水以 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 的流速泵入电解池。使用新威尔电化学工作站测试极化曲线,测试电流密度范围为 $0 \sim 4 \text{ A}/\text{cm}^2$;长期稳定性测试在 80°C , $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的条件下进行。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的形貌结构

本研究利用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)对制备的催化剂前驱体及 PtCo/C 催化剂的形貌及分散性进行了表征。如图 1 所示,旋转蒸发所得的催化剂前驱体样品 TEM 图像中,仅观察到碳载体的形貌特征,未见明显金属颗粒,表明

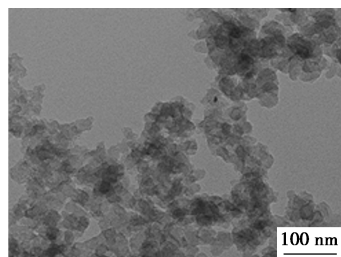
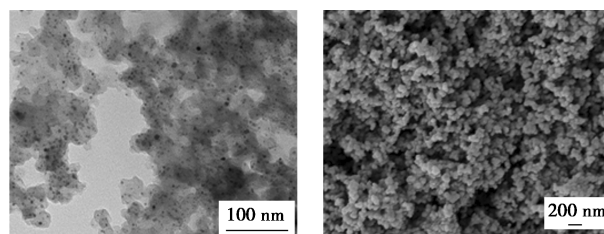


图 1 PtCo/C 前驱体的 TEM 图

金属前驱物在载体表面分散均匀,这为后续制备高分散性的碳载 PtCo/C 合金催化剂奠定了基础。

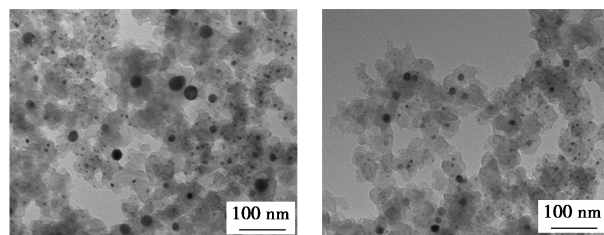
通过焦耳热处理手段,PtCo 纳米颗粒可成功负载在碳载体上,TEM 图像[图 2(a)]清晰地显示,合成的金属颗粒均匀地负载在碳载体上,且颗粒尺寸较小,平均尺寸约为 3 nm 。由图 2(b)的 SEM 图像可以看出,颗粒整体形貌规整且无明显形貌差异,其尺寸分布集中。这种纳米级尺寸的均一性有助于暴露更多活性位点,从而提升贵金属利用率和催化性能。



(a) PtCo/C(922°C) 的 TEM 图 (b) PtCo/C(922°C) 的 SEM 图

图 2 PtCo/C 的形貌表征图

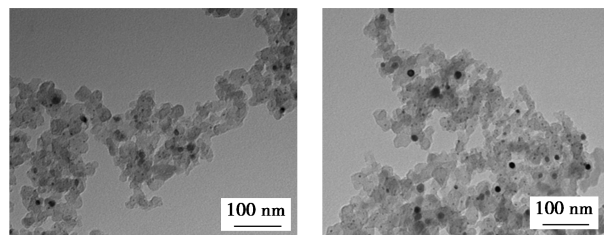
为研究焦耳热处理温度对颗粒形貌的影响,分别在 $1\ 068$ 、 $1\ 111^\circ\text{C}$ 下进行了催化剂制备。如图 3 所示,随着温度升高时,颗粒明显团聚并呈现尺寸增大趋势,表明过高处理温度会加剧原子扩散与团聚过程,导致粒径增大、分散性下降。优化焦耳热处理温度区间($900 \sim 930^\circ\text{C}$)可在保持还原速率的同时有效抑制团聚,制备得到均匀且尺寸较小的合金颗粒。



(a) PtCo/C($1\ 068^\circ\text{C}$) (b) PtCo/C($1\ 111^\circ\text{C}$)

图 3 不同温度制备的 PtCo/C 透射图

此外,通过调节 Pt/Co 摩尔比研究了合金组成对颗粒形貌的影响。如图 4 所示,相较于其他金属比例的合金体系(PtCo_2/C 和 $\text{Pt}_2\text{Co}/\text{C}$),PtCo/C 催



(a) PtCo_2/C (900°C) (b) $\text{Pt}_2\text{Co}/\text{C}$ (913°C)

图 4 不同比例的 PtCo/C 透射图

剂合金颗粒在碳载体上的分散性更优,而其他金属比例合金纳米颗粒在碳载体表面的负载均匀性则相对较差。

为深入探究 PtCo/C 的组成结构,我们选取焦耳加热温度为 922℃ 时制备的样品,对材料进行球差校正透射电子显微镜(Cs-corrected TEM)表征。如图 5(a)所示,低倍 Cs-corrected TEM 图像表面合金颗粒均匀负载在活性炭表面,颗粒大小约 3 nm。高分辨 Cs-corrected TEM 图像[图 5(b)]显示合金颗粒清晰的晶格条纹,晶格间距约为 2.2 Å,对应于 PtCo/C 合金中的 Pt(111)晶面,证实了 PtCo/C 合金的成功制备,同时也印证了 Co 并未以单质形式析出。图 5(c)为高分辨电子衍射快速傅里叶变换(FFT)图像,进一步印证了这一结果。另外,扫描透射电子显微镜-能量色散谱(STEM-EDS)元素映射图像,如图 5(d)所示,Pt、Co 元素在颗粒中均匀分布,表明金属间形成稳定合金结构而非相分离体系。同时,我们通过 ICP 进行化学元素分析检测,检测其中的金属元素占比,确定催化剂中 Pt 和 Co 的具体质量分数。根据数据,得出 PtCo/C 中 Pt 质量分数 8%,Co 质量分数 3.3%。

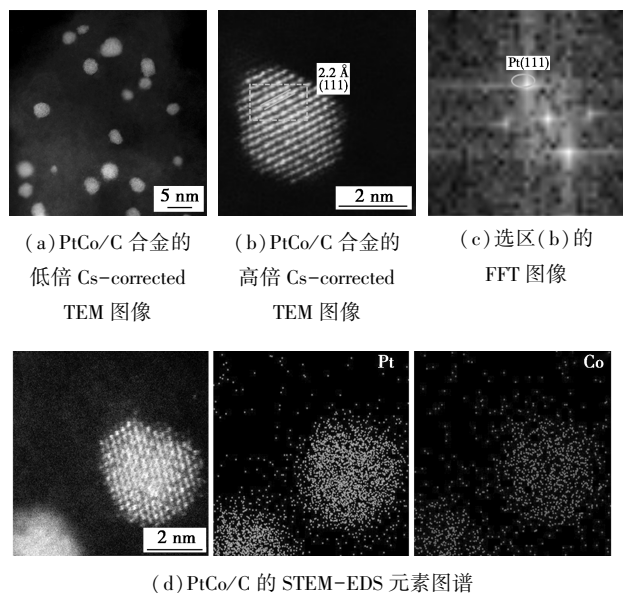


图 5 PtCo/C 的元素表征图

3.2 PtCo/C 的 XRD 与 XPS 表征

利用 X 射线衍射(XRD)对所制备催化剂的物相进行了分析(图 6)。所制备的 PtCo/C 催化剂的 XRD 出现了与 Pt 相似的特征峰 Pt(200)、Pt(220)和 Pt(111)晶面,没有发现金属 Co 或氧化钴的衍射峰,表明在焦耳热处理的瞬时高温还原过程中,金属前驱物被充分还原且未出现分离相。与纯 Pt 的

XRD 标准卡片(PDF#89—0647)相比,PtCo/C 的衍射峰位置发生了明显的偏移,这种偏移现象是由于 Co 成功引入 Pt 晶格,导致晶格间距变大,XRD 峰位置向大角度偏移,从而证实了 PtCo 合金相的形成。

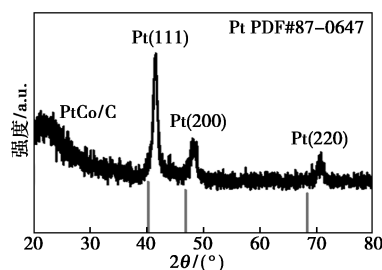


图 6 PtCo/C 样品的 XRD 谱图

为进一步确定样品的元素组成与化学价态,对 PtCo/C 样品进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析(图 7)。从图 7(a)XPS 全谱数据中可以看出,催化剂中存在 Pt、Co、C 与 O。其中,从图 7(b)可以看出,高分辨 C 1s 谱可拟合为 3 种主要化学环境,分别是 C—C(284.73 eV)、C—N/O(285.94 eV)和 C—O(290.15 eV)。对于图 7(c)Pt 4f 区,其中 Pt 4f_{5/2}和 Pt 4f_{7/2}峰可进一步拟合 2 组峰,71.73 eV 和 75.03 eV 低结合能峰归属为金属态 Pt,而位于 72.17 eV 和 75.61 eV 的较高结合能峰则对应部分氧化态 Pt。通过对各价峰面积进行积分,金属态 Pt 元素占主导比例,表明焦耳热实现对 Pt 前驱体的高效还原。如图 7(d)所示,Co 的 2p 谱图主要归因于 Co²⁺和金属钴,位于 779.3 eV 和 795.6 eV 处的峰可以归因于 Co⁰的 2p_{3/2}和 2p_{1/2}态,位于 782.2 eV

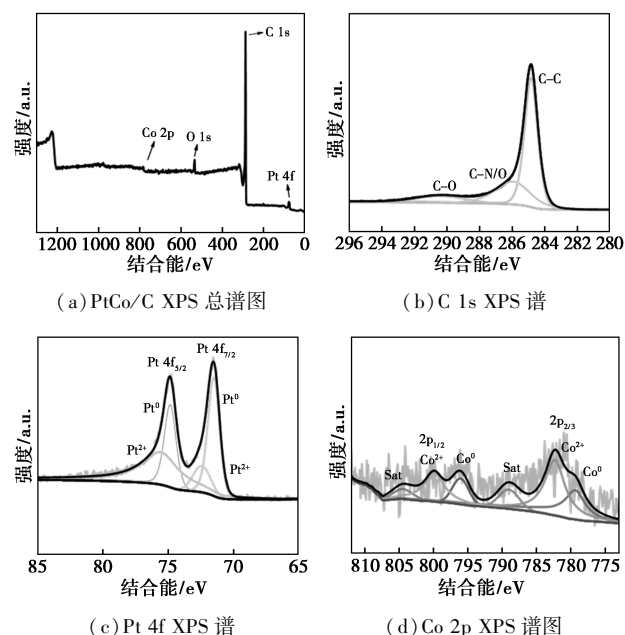


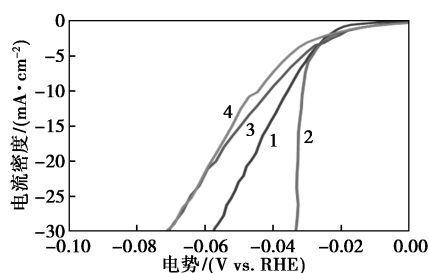
图 7 PtCo/C 的 XPS 谱图

和 796.0 eV 处的峰可以归因于 Co^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 态。另外,出现在 788.9 eV 和 804.4 eV 的 2 个激振峰是 Co 的卫星峰,标记为“Sat”。

3.3 电化学性能测试

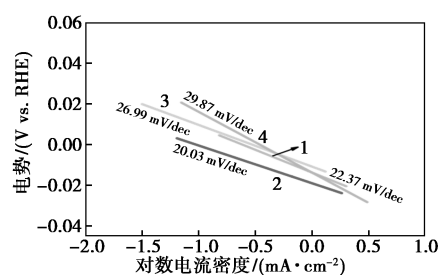
为了评估催化剂的电化学性能,采用碳棒和 Ag-AgCl 电极作为体系中的对电极和参比电极,负载催化剂的玻碳电极作为工作电极,在 H_2 饱和的 0.5 mol/L H_2SO_4 电解质的三电极体系中,对制备的样品进行 HER 测试。图 8(a) 显示了不同金属比例 PtCo/C 催化剂的 LSV 曲线。从图中可以看出,当 Pt 与 Co 摩尔比为 1:1 时,催化剂在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下过电势仅为 31 mV,表现出最佳的催化活性,优于商业化 Pt/C 催化剂。为进一步探究催化剂的本征催化活性,通过 Tafel 斜率分析其 HER 动力学特征。一般而言,Tafel 斜率越小,反应越容易进行。由图 8(b) 可以看出 PtCo/C 的 Tafel 斜率值为 20.03 mV/dec,显著低于其他催化剂,表明 PtCo/C 具有较优的电催化动力学特征。此外,催化剂的电导率对其催化活性同样具有显著影响。电化学阻抗谱(EIS)是评估催化剂电荷传递特征的常用方法。能奎斯特图的半轴弧半径不仅与催化反应动力学过程直接相关,还与催化剂自身的电导率紧密关联,可通过该参数直观反映催化体系的电荷传递阻力。如图 8(c) 所示,为探究催化剂在 HER 过程中的动态电阻特征,所有催化剂的能奎斯特图均在 -0.224 V 相对 RHE 的电位下测试获得。基于 EIS 数据的拟合结果可知,PtCo/C 相较于商业催化剂,表现出更小的电子交换电阻(R_{ct}),表明其具有更快的电子传输能力和更优的界面反应动力学。

此外,为考察催化剂的电化学活性面积,通过循环伏安曲线,可获取 PtCo/C 与商业化 Pt/C 催化剂的双电层电容(C_{dl})数据。结果如图 8(d) 所示,PtCo/C 催化剂的 C_{dl} 值为 $75 \text{ mF}/\text{cm}^2$,远大于商业 Pt/C 催化剂 $30 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 的 C_{dl} 值。这一结果表明,PtCo/C 催化剂具有更大的电化学活性表面积和更



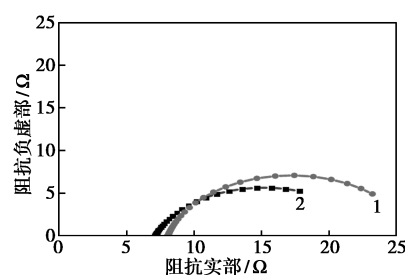
1—60%商业 Pt/C;2—PtCo/C;3— $\text{Pt}_2\text{Co}/\text{C}$;4— PtCo_2/C

(a) 不同催化剂的 LSV 图



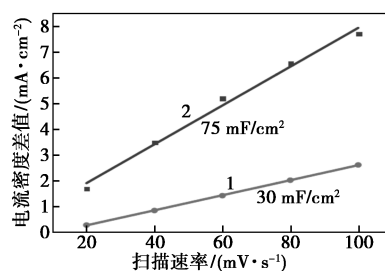
1—60%商业 Pt/C;2—PtCo/C;3— $\text{Pt}_2\text{Co}/\text{C}$;4— PtCo_2/C

(b) 不同催化剂的 Tafel 斜率图



1—PtCo/C;2—60%商业 Pt/C

(c) 不同催化剂的能奎斯特图



1—PtCo/C;2—60%商业 Pt/C

(d) 不同催化剂的电化学双层电容数据

图 8 PtCo/C 与对比催化剂的电化学性能数据

多可利用的催化活性位点,从而进一步验证了其优异的 HER 催化性能。

为了评估电催化剂的实际潜力,组装了一个 PEMWE 器件,其中商业 Pt/C 或者 PtCo/C 作为阴极电催化剂,结合质子交换膜和阳极商业 IrO_2 ,用于纯水电解。 $\text{IrO}_2 \parallel \text{PEM} \parallel \text{PtCo}/\text{C}$ 膜电极组件 (MEAs) 在 80°C 下运行的极化曲线[图 9(a)]显示出优异的性能。具体而言,在 1.68 V 和 1.70 V 的电池电压下分别实现了 $2 \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $3 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的产氢电流密度,这低于商业 Pt/C (1.77 V 和 1.79 V) 作为阴极时的数值,表明 PtCo/C 具有优异的电解水活性。为了研究 PtCo/C 的稳定性,在 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 电流密度下进行的长期稳定性测试。如图 9(b) 所示,在 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 工况下,PtCo/C 可保持近 1 000 h 的高稳定性,且电压没有明显上升,经计算得电压衰减速率仅为 $15.4 \mu\text{V}/\text{h}$,充分证明了其优异的电化学耐久性。

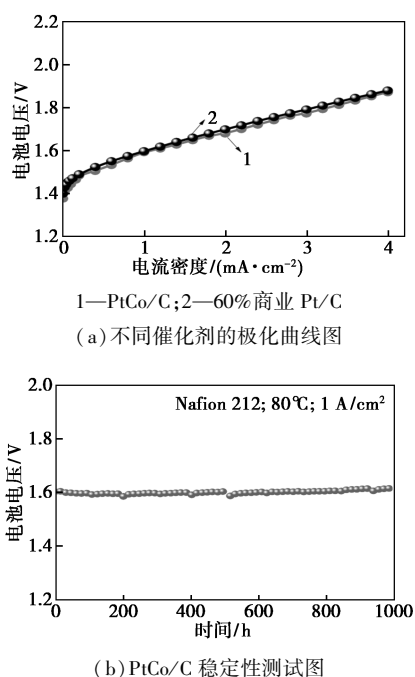


图 9 PtCo/C 的电解水性能测试图

在稳定性测试之后,对电极材料进行了进一步的表征。通过图 10 可以清晰地看到 PtCo/C 催化剂的形貌保持了显著的完整性和均匀性,几乎没有观察到明显的形貌变化或结构降解,有力地印证了 PtCo/C 具有优异的长期运行稳定性。

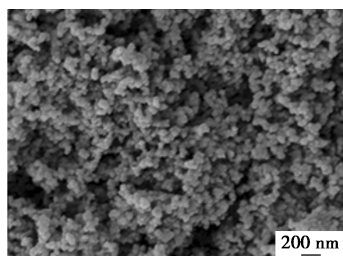


图 10 PtCo/C 稳定性测试后的 SEM 图

4 结论

本研究基于焦耳加热技术,快速制备了高分散的碳载 PtCo/C 合金纳米颗粒催化剂。焦耳热处理过程中,瞬时升温与快速冷却相结合,有效避免了金属原子的团聚与碳载体的结构损伤,实现了金属物种在载体表面的均匀分布与稳定锚定。碳黑载体具有高比表面积和丰富的孔隙结构,进一步促进了金属颗粒的分散与固定,从而显著提升了金属原子的暴露率和催化利用率。在三电极体系对催化剂进行电化学性能研究,结果表明优化后的 PtCo/C 催化剂具有优异的酸性 HER 活性,在 10 mA/cm^2 时过电势为 31 mV,优于商业化 Pt/C。同时,在 PEMWE 器

件中,仅需 1.68 V 的电压即可达到 2 A/cm^2 的电流密度,并在 1 A/cm^2 电流密度下可保持近 1 000 h 的高稳定性运行,表现出优异的器件稳定性。本研究为开发高性能、低成本电解水阴极材料提供了一种快速且具有普适性的制备策略,对推动质子交换膜电解水制氢技术的发展具有重要意义。

参考文献

- [1] Chatenet M, Pollet B G, Dekel D R, *et al.* Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4583–4762.
- [2] Boettcher S W. Introduction to green hydrogen[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(23): 13095–13098.
- [3] Qiu C, Xu Z, Chen F Y, *et al.* Anode engineering for proton exchange membrane water electrolyzers[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(2): 921–954.
- [4] King L A, Hubert M K A, Capuano C, *et al.* A non-precious metal hydrogen catalyst in a commercial polymer electrolyte membrane electrolyser[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(11): 1071–1074.
- [5] Chen S, Liu H, Teng Y, *et al.* Optimized iridium-molybdenum oxides for acidic oxygen evolution reaction via potential control[J]. Next Energy, 2025, 8: 100260.
- [6] Zheng Y R, Vernieres J, Wang Z, *et al.* Monitoring oxygen production on mass-selected iridium-tantalum oxide electrocatalysts[J]. Nature Energy, 2022, 7(1): 55–64.
- [7] Jana R, Chowdhury G, Malik S, *et al.* Pt/Co₃O₄ surpasses benchmark Pt/C: An approach toward next generation hydrogen evolution electrocatalyst[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(8): 5613–5621.
- [8] Tao H B, Liu H, Zheng N F, *et al.* The gap between academic research on proton exchange membrane water electrolyzers and industrial demands[J]. Nature Nanotechnology, 2024, 19(8): 1074–1076.
- [9] Zhao Z, Liu H, Gao W, *et al.* Improving hydrogen evolution reaction efficiency through lattice tuning[J]. Nano Research, 2024, 17(7): 5907–5913.
- [10] Liu D, Li X, Chen S, *et al.* Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Nature Energy, 2019, 4(6): 512–518.
- [11] Liu Z, Yu X, Xue H, *et al.* A nitrogen-doped CoP nanoarray over 3D porous Co foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(21): 13242–13248.
- [12] Mahmood J, Li F, Jung S M, *et al.* An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(5): 441–446.
- [13] Guo F, Macdonald T J, Sobrido A J, *et al.* Recent advances in ultralow-Pt-loading electrocatalysts for the efficient hydrogen evolution[J]. Advanced Science, 2023, 10(21): e2301098.

(下转第 213 页)

泡 5 d 内的 R_c 值维持在较高范围, 在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 浸泡 10 d 后下降至 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 浸泡 15 d 后迅速下降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明空白涂层的物理屏蔽性能逐渐下降而失去防护性能; 而复合涂层试样初期的 R_c 值在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上, 浸泡 30 d 后下降至 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 浸泡 90 d 后涂层 R_c 值仍维持在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上, 涂层具有良好的屏蔽介质的性能。综上, 复合涂层试样的 R_c 值均高于空白叶片涂料涂层, 表明添加改性填料提高了物理屏蔽防护性能, 所制备的复合涂层具有更长久的防护性能。

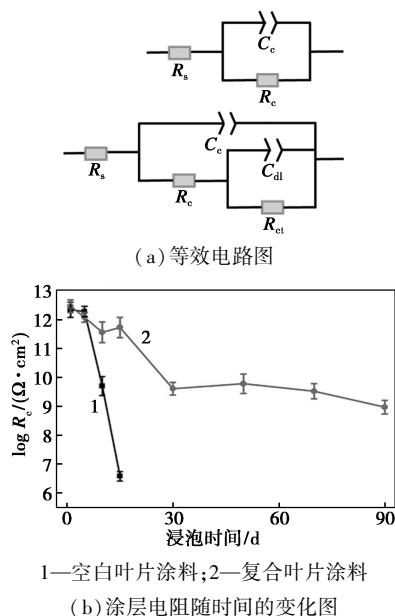


图 9 等效电路图与涂层电阻随时间的变化图

4 结论

本文针对风电叶片除冰问题, 提出制备镧改性

铁氧体吸波复合涂层的解决方案。以硫酸铁为铁源, 以氯化镧为稀土源, 通过共沉淀法可制备稀土改性铁氧体。通过 SEM、FT-IR、XRD 成功证明了改性铁氧体的制备。复合涂层的吸波温升结果表明, 镧的加入能有效改善铁氧体的吸波性能, 在镧与铁摩尔比为 1:19 时吸波温升最显著。并且此时复合涂层还具有较高的附着力、优异的耐磨性、耐冲击性与物理屏蔽性。

参考文献

- [1] 贺方云. 如何推动风力发电产业发展更加高效、智能、环保[J]. 中国商界, 2025, (3): 124-126.
- [2] 王聪, 黄洁亭, 张勇, 等. 风电机组叶片结冰研究现状与进展[J]. 电力建设, 2014, (2): 6.
- [3] 赵静, 王选仓, 辛磊, 等. 用于微波除冰的吸波骨料选择及路面吸波功能层设计[J]. 材料导报, 2024, 38(12): 82-89.
- [4] De Mello L B, Varanda L C, Sigoli F A, et al. Co-precipitation synthesis of (Zn-Mn)-co-doped magnetite nanoparticles and their application in magnetic hyperthermia[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 698-705.
- [5] Talebniya S, Sharifi I, Saeri M R, et al. Study of cation distribution and magnetic properties of $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{and Cu}$) nanoparticles[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2022, 35(3): 899-908.
- [6] 王丽丽, 彭希虹, 林叶红, 等. 共沉淀法制备锰锌铁氧体及其磁性性能研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2016, 32(4): 35-39.
- [7] 褚海荣, 陈平, 于祺, 等. $\text{FeCo}/\text{石墨烯}$ 的制备和吸波性能[J]. 材料研究学报, 2018, 32(3): 161-167.
- [8] 赵爽. 锰酸镧掺杂及复合吸波材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [9] 韩畅. SiC/EP 复合材料的固化特性与电气性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2024. ■

(上接第 206 页)

- [14] Zhou K L, Wang C, Wang Z, et al. Seamlessly conductive $\text{Co}(\text{OH})_2$ tailored atomically dispersed Pt electrocatalyst with a hierarchical nanostructure for an efficient hydrogen evolution reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(9): 3082-3092.
- [15] Li Z, Niu W, Yang Z, et al. Boosting alkaline hydrogen evolution: The dominating role of interior modification in surface electrocatalysis[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(9): 3110-3118.
- [16] Wu J, Gross A, Yang H. Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent[J]. Nano Letters, 2011, 11(2): 798-802.
- [17] Li B, Wang J, Gao X, et al. High performance octahedral PtNi/C catalysts investigated from rotating disk electrode to membrane electrode assembly[J]. Nano Research, 2018, 12(2): 281-287.
- [18] Li M, Hu Z, Li H, et al. Pt-Ni alloy nanoparticles via high-tempera-

ture shock as efficient electrocatalysts in the oxygen reduction reaction[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(6): 8243-8250.

- [19] Yao Y, Huang Z, Xie P, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. Science, 2018, 359(6383): 1489-1494.
- [20] Zhang Y, Wang Z, Wang L, et al. Ultra-small high-entropy alloy as multi-functional catalyst for ammonia based fuel cells[J]. Small, 2024, 20(43): 2400892.
- [21] Kim M, Kim Y, Kim G, et al. Synthesis of sulfur-doped PtRuNi alloy catalyst for efficient hydrogen evolution reaction[J]. Small Methods, 2025, 11(9): e0131.
- [22] Shi W, Li Z, Gong Z, et al. Transient and general synthesis of high-density and ultrasmall nanoparticles on two-dimensional porous carbon via coordinated carbothermal shock[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 2294. ■