



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103501901 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201280010740. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 02. 08

B01J 29/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 32/00(2006. 01)

61/440, 663 2011. 02. 08 US

B01J 37/02(2006. 01)

B01J 37/08(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/000371 2012. 02. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/107838 EN 2012. 08. 16

(71) 申请人 国家科学研究学院

地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 郭礼凯 米歇尔·勒菲弗

弗雷德里克·让

吉恩-波尔·杜德勒特

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 武晶晶 杨淑媛

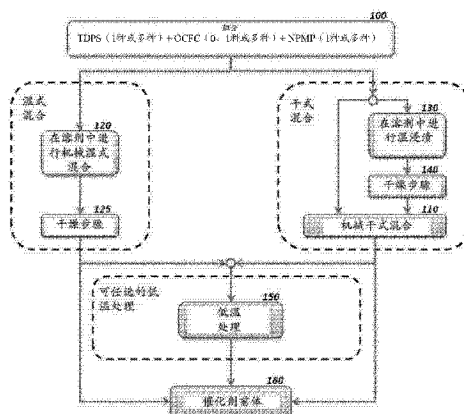
权利要求书3页 说明书29页 附图14页

(54) 发明名称

使用热可分解的多孔载体制成的催化剂

(57) 摘要

在此提供了一种催化剂前体,该催化剂前体具有:一种热可分解的多孔载体、一种有机涂敷/填充化合物、以及一种非贵金属前体,其中,该有机涂敷/填充化合物以及该非贵金属催化剂前体涂敷和/或填充了该热可分解的多孔载体的孔。



1. 一种催化剂前体,包括:
一种热可分解的多孔载体;
一种有机涂敷 / 填充化合物;
一种非贵金属前体;
其中该有机涂敷 / 填充化合物以及该非贵金属催化剂前体涂敷和 / 或填充了该热可分解的多孔载体的孔。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体、该非贵金属前体、或该有机涂敷 / 填充化合物中的至少一种包含氮。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体是微孔性的并且是选自下组的一种或多种载体,该组由以下各项组成:金属有机骨架结构材料、共价有机骨架结构材料、聚合物有机骨架结构材料、微孔有机聚合物类、内在微孔聚合物类、以及微孔聚合物类。
4. 如权利要求 3 所述的催化剂前体,其中,该金属有机骨架结构材料包括一种沸石咪唑酯骨架结构材料。
5. 如权利要求 4 所述的催化剂前体,其中,该沸石咪唑酯骨架结构材料包括 ZIF-8。
6. 如权利要求 4 所述的催化剂前体,其中,该沸石咪唑酯骨架结构材料的金属包括锌。
7. 如权利要求 3 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体包括一种金属有机骨架结构材料并且该金属是选自下组中的一种或多种,该组由以下各项组成:锌、钴、锰、镁、铁、铜、铝、以及铬。
8. 如权利要求 1 至 7 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体具有大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积。
9. 如权利要求 8 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体具有大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积。
10. 如权利要求 9 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体具有大于 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积。
11. 如权利要求 1 至 10 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体是在 100°C 至 1200°C 范围内的温度下在惰性气氛中其质量损失在 20% 与 90% 之间的一种多孔载体。
12. 如权利要求 11 所述的催化剂前体,其中,该热可分解的多孔载体是在 100°C 至 1200°C 范围内的温度下在惰性气氛中其质量损失为至少 50% 的一种多孔载体。
13. 如权利要求 1 至 12 中任一项所述的催化剂前体,其中,该非贵金属前体是一种铁或钴的前体。
14. 如权利要求 13 所述的催化剂前体,其中,该非贵金属前体是一种铁的前体。
15. 如权利要求 14 所述的催化剂前体,该催化剂前体具有基于该催化剂前体的总重量的大约 0.2wt% 至大约 5wt% 或更多的铁负载。
16. 如权利要求 15 所述的催化剂前体,该催化剂前体具有基于该催化剂前体的总重量的大约 1-2wt% 的铁负载。
17. 如权利要求 1 至 16 中任一项所述的催化剂前体,其中,该非贵金属前体是非金属的盐或非金属的有机金属络合物。
18. 如权利要求 17 所述的催化剂前体,其中,该非贵金属前体是 Fe(II) 乙酸盐。

19. 如权利要求 1 至 18 中任一项所述的催化剂前体,其中,该非贵金属前体以及该有机涂敷 / 填充化合物是同一种分子。

20. 如权利要求 1 至 19 中任一项所述的催化剂前体,其中,该有机涂敷 / 填充化合物包括一种多芳香结构。

21. 如权利要求 20 所述的催化剂前体,其中,该有机涂敷 / 填充化合物是选自下组,该组由以下各项组成:茚四羧酸二酐、1,10-菲咯啉、茚四羧酸二酰亚胺、以及聚吡咯或聚苯胺及其混合物。

22. 如权利要求 1 至 21 中任一项所述的催化剂前体,其中,有机涂敷 / 填充化合物与热可分解的多孔载体的质量比是大约 95 : 5 至大约 5 : 95。

23. 一种通过热解如权利要求 1 至 22 所述的催化剂前体所制备的催化剂,其中,所述催化剂前体已被热解,使得该催化剂的微孔表面积实质性地大于催化剂前体的微孔表面积,其条件是当该热可分解的多孔载体、该非贵金属前体以及该有机涂敷 / 填充化合物不是氮前体时,该热解是在一种气体的存在下进行的,该气体是一种氮前体。

24. 如权利要求 23 所述的催化剂,其中,该热解温度是在 300°C 与 1200°C 之间。

25. 如权利要求 24 所述的催化剂,其中,该热解温度是至少 700°C。

26. 如权利要求 24 和 25 所述的催化剂,其中,在热解过程中的质量损失是大于 50%。

27. 如权利要求 26 所述的催化剂,其中,在热解过程中的质量损失是大于 80%。

28. 一种催化剂,包括

一种微孔碳载体并且具有至少 80wt% 的碳含量和至少 500m²/g 的总表面积;以及负载为至少 0.2wt% 的一种非贵金属,其中该非贵金属 - 离子是通过形成这些催化部位的一种吡啶型或吡咯型结构而与该微孔载体相接触,其中该催化剂在结合到一个膜电极组件中时在 0.8V 的无内阻电池电压下展示出大于 100A/cm³ 的体积活度。

29. 如权利要求 23 至 28 中任一项所述的催化剂,该催化剂具有基于该催化剂的总重量的大约 0.5wt% 或更多的氮含量。

30. 如权利要求 23 至 29 中任一项所述的催化剂,该催化剂为:氧还原催化剂、用于过氧化氢电还原的催化剂、用于过氧化氢歧化的催化剂、或用于 CO₂ 还原的催化剂。

31. 如权利要求 23 至 29 所述的催化剂,该催化剂为一种氧还原催化剂。

32. 一种用于生产催化剂前体的方法,该方法包括:

a. 提供一种或多种热可分解的多孔载体、一种或多种非贵金属前体、以及可任选地一种或多种有机涂敷 / 填充化合物;并且

b. 用该可任选的有机涂敷 / 填充化合物以及该非贵金属前体来涂敷和 / 或填充该热可分解的多孔载体的这些微孔,使得该催化剂前体的表面积在该有机涂敷 / 填充化合物以及该非贵金属前体不存在时是实质性地小于该热可分解的多孔载体的表面积。

33. 如权利要求 32 所述的方法,进一步包括:

c. 将所述催化剂前体热解,使得该催化剂的微孔表面积实质性地大于该催化剂前体的微孔表面积,其条件是当该热可分解的多孔载体、该非贵金属前体以及该有机涂敷 / 填充化合物不是氮前体时,该热解是在一种气体的存在下进行的,该气体是一种氮前体。

34. 如权利要求 32 所述的方法,其中,该热解温度是在 300°C 与 1200°C 之间。

35. 如权利要求 32 所述的方法,其中,该热解温度是至少 700°C。

36. 如权利要求 32-34 所述的方法,其中,在热解过程中的质量损失是大于 50%。
37. 如权利要求 36 所述的方法,其中,该在热解过程中的质量损失是大于 80%。
38. 如权利要求 33-36 所述的方法,其中,该热可分解的多孔载体其质量损失是在 20%与 90%之间。
39. 如权利要求 33-37 所述的方法,其中,该非贵金属前体包括铁或钴。

使用热可分解的多孔载体制成的催化剂

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请依据 35U. S. C. § 119(e) 来要求于 2011 年 2 月 8 日提交的、标题为“使用热可分解的多孔载体制成的催化剂 (CATALYSTMADEUSINGTHERMALLYDECOMPOSABLEPOROUSSUPPORTS)”的美国临时专利申请序列号 61/440663 的权益, 该美国临时专利申请通过引用以其全部内容结合在此。

背景

[0002] 本披露的主题涉及催化剂前体、催化剂、以及生产这些催化剂前体和催化剂的方法。更确切地说, 本发明涉及非贵金属催化剂。此类材料可以用于在燃料电池中进行氧还原反应, 这些燃料电池包括酸性或碱性聚合物电解质膜燃料电池、微生物燃料电池、以及金属 - 空气电池。

[0003] 聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 是内燃机和可再充电电池的现今有前景的发电替代方案之一。它们的优点包括使用点零排放, 这对于汽车推进来说是尤其有吸引力的。此外, 与可再充电电池不同, PEM 燃料电池系统允许车辆快速加油并提供可与常规的汽油机车辆相比的行驶里程。虽然这项技术在过去几十年已经明显成熟, 但 PEM 燃料电池系统的高成本仍是它们广泛的商业使用的一个主要障碍, 特别是对于汽车推进来说。

[0004] 由于 PEMFC 的操作温度相当低 (大约 80°C), 催化剂在推动反应动力学以产生所希望的高功率密度上起着关键作用。广泛接受的是, 用于当前 PEM 燃料电池的阴极中的铂基催化剂是这些系统高成本的关键贡献者之一。根据对递交给美国能源部年度绩效审查 (U. S. DOE Annual Merit Review) 的 PEMFC 系统的大规模生产成本的众多研究以及过去 5 年内进行的独立研究, Pt- 基电极独自占据了 PEMFC 堆的大约一半的成本。用于解决这个问题的两种方法是: 或者降低铂负载, 同时维持高功率和耐久性性能; 亦或用性能良好的、成本更低的替代物来整体替换铂基电催化剂, 例如像基于非贵过渡金属的电催化剂。

[0005] 最近对 PEM 燃料电池研究的工作已经放在了低成本非贵金属催化剂 (NPMC) 的发展中。为了获得用于在燃料电池中进行氧还原的一种非贵金属催化剂, 典型地使用碳载体 (该碳载体在惰性气氛中是不热可分解的)、氮源以及非贵金属前体 (NPMP)。

[0006] NPMC 合成的一种方法一直是使用氮源 (如氨)、有机化合物、铁基或钴基化合物、以及碳载体 (该碳载体在惰性气氛中是不热可分解的)。这些催化剂是通过用铁前体 (如乙酸铁 (II) (FeAc)) 和氮源来浸渍多孔碳黑载体 (该多孔碳黑载体在惰性气氛中是不热可分解的)、随后在惰性或反应性气氛中进行热解而获得的。如果是用以替换当前所使用的昂贵的铂基催化剂的话, 对用于在聚合物电解质膜燃料电池中进行氧还原反应的这些低成本的非贵金属催化剂 (NPMC) 的整体性能的重大改进是必要的。NPMC 的最艰难的挑战之一是在有效的燃料电池电压 (例如像 0.6V 或更高) 下实现更高的功率密度。

概述

[0007] 描述了使用热可分解的多孔载体 (TDPS) 制成的多种催化剂及其制造方法。还描述了多种催化剂前体组合物及其制造。

[0008] 在一个方面中, 催化剂前体包括: 一种热可分解的多孔载体; 一种有机涂敷 / 填充

化合物；一种非贵金属前体；其中该有机涂敷 / 填充化合物以及该非贵金属催化剂前体涂敷和 / 或填充了该热可分解的多孔载体的孔。

[0009] 在一个或多个实施例中，该热可分解的多孔载体、该非贵金属前体、或该有机涂敷 / 填充化合物中的至少一种包含氮。

[0010] 在任一个以上实施例中，该热可分解的多孔载体是微孔性的并且是选自下组的一种或多种载体，该组由以下各项组成：金属有机骨架结构材料、共价有机骨架结构材料、聚合物有机骨架结构材料、微孔有机聚合物类、内在微孔聚合物 (polymer of intrinsic microporosity) 类、以及微孔聚合物类。

[0011] 在任一个以上实施例中，该金属有机骨架结构材料包括一种沸石咪唑酯骨架结构材料 (zeolitic imidazolate framework)，并且例如，该沸石咪唑酯骨架结构材料包含 ZIF-8。

[0012] 在任一个以上实施例中，该沸石咪唑酯骨架结构材料的金属包含锌。

[0013] 在任一个以上实施例中，该热可分解的多孔载体包括一种金属有机骨架结构材料并且该金属是选自下组的一种或多种，该组由以下各项组成：锌、钴、锰、镁、铁、铜、铝、以及铬。

[0014] 在任一个以上实施例中，该热可分解的多孔载体具有大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积，或该热可分解的多孔载体具有大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积，或该热可分解的多孔载体具有大于 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积。

[0015] 在任一个以上实施例中，该热可分解的多孔载体是这样一种多孔载体，它在 100°C 至 1200°C 范围内的温度下在惰性气氛中损失了它在 20% 与 90% 之间的质量，或该热可分解的多孔载体是这样一种多孔载体，它在 100°C 至 1200°C 范围内的温度下在惰性气氛中损失了其质量的至少 50%。

[0016] 在任一个以上实施例中，该非贵金属前体是一种铁或钴的前体。

[0017] 在任一个以上实施例中，催化剂具有基于该催化剂前体的总重量的大约 0.2wt% 至大约 5wt% 或更多的铁负载，或基于该催化剂前体的总重量的大约 1-2wt% 的铁负载。

[0018] 在任一个以上实施例中，该非贵金属前体是一种非贵金属的盐或一种非贵金属的有机金属络合物，并且例如，该非贵金属前体是 Fe(II) 乙酸盐。

[0019] 在任一个以上实施例中，该非贵金属前体以及该有机涂敷 / 填充化合物是同一种分子。

[0020] 在任一个以上实施例中，该有机涂敷 / 填充化合物包括一种多芳香结构 (poly-aromatic structure)。

[0021] 在任一个以上实施例中，该有机涂敷 / 填充化合物是选自下组，该组由以下各项组成：茚四羧酸二酐、1,10-菲咯啉、茚四羧酸二酐亚胺、以及聚吡咯或聚苯胺及其混合物。

[0022] 在任一个以上实施例中，有机涂敷 / 填充化合物与热可分解的多孔载体的质量比是大约 95 : 5 至大约 5 : 95。

[0023] 在另一个方面中，催化剂通过将如上所述的催化剂前体热解来制备，其中该催化剂前体已被热解，这样使得该催化剂的微孔表面积实质性地大于催化剂前体的微孔表面积，其条件是该热解是在存在一种气体的情况下执行的，当该热可分解的多孔载体、该非贵金属前体以及该有机涂敷 / 填充化合物不是氮前体时，该气体是一种氮前体。

[0024] 在一个或多个实施例中,热解温度是在 300°C 与 1200°C 之间,或该热解温度是至少 700°C。

[0025] 在任一个以上实施例中,在热解过程中的质量损失是大于 50%或在热解过程中的该质量损失是大于 80%。

[0026] 在另一个方面中,催化剂包括:一种微孔碳载体并且具有至少 80wt% 的碳含量和至少 500m²/g 的总表面积;以及在至少 0.2wt% 的负载下的一种非贵金属,其中该非贵金属-离子是通过形成催化部位的一种吡啶型或吡咯型结构而与该微孔载体相接触,其中在该催化剂结合到一个膜电极组件中时在 0.8V 的无内阻 (iR-free) 电池电压下展示出大于 100A/cm³ 的体积活度。

[0027] 在任一个以上实施例中,该催化剂具有基于该催化剂的总重量的大约 0.5wt% 或更多的氮含量。

[0028] 在任一个以上实施例中,该催化剂是一种氧还原催化剂、一种用于过氧化氢电还原的催化剂、一种用于过氧化氢歧化的催化剂、或一种用于 CO₂ 还原的催化剂。

[0029] 在另一个方面中,用于生产一种催化剂前体的一种方法,该方法包括:提供一种或多种热可分解的多孔载体、一种或多种非贵金属前体、以及可任选的一种或多种有机涂敷/填充化合物;并且用这种可任选的有机涂敷/填充化合物以及该非贵金属前体涂敷和/或填充该热可分解的多孔载体的微孔,这样使得该催化前体的表面积实质性地上小于在该有机涂敷/填充化合物以及该非贵金属前体不存在时的该热可分解的多孔载体的表面积。

[0030] 在一个或多个实施例中,该方法进一步包括将该催化剂前体热解,这样使得该催化剂的微孔表面积实质性地上大于该催化剂前体的微孔表面积,其条件是该热解是在一种气体存在的情况下执行的,当该热可分解的多孔载体、该非贵金属前体以及该有机涂敷/填充化合物不是氮前体时,该气体是一种氮前体。

[0031] 在任一个以上实施例中,该方法具有在 300°C 与 1200°C 之间的热解温度,或热解温度是至少 700°C。

[0032] 在任一个以上实施例中,该方法在热解过程中具有大于 50% 的质量损失或在热解过程中具有大于 80% 的质量损失。

[0033] 在任一个以上实施例中,该热可分解的多孔载体在热解过程中损失了它在 20% 与 90% 之间的质量。

[0034] 在任一个以上实施例中,该非贵金属前体包含铁或钴。

附图简要说明

[0035] 本发明参照以下附图进行描述,这些附图仅作为实例来呈现并且并不旨在限制本发明。

[0036] 图 1 是展示根据一个或多个实施例的一种用于制备催化剂前体的方法的示意图。

[0037] 图 2 是展示根据一个或多个实施例的一种热解催化剂前体以便获得电催化剂组合物的方法的示意图。

[0038] 图 3 是展示了具有使用根据本发明的一个或多个实施例的催化剂制成的阴极(星形)或使用碳黑载体制备的非贵金属催化剂(NPMC)制成的阴极的膜电极组件(MEA)(圆形)、以及供参考用的商用的铂基 MEA(Gore5510PREMEA,方形)的极化曲线(填充符号)和功率密度曲线(空心符号)的图。

[0039] 图 4 是展示了根据一个或多个实施例的催化剂（星形）和使用碳黑载体制备的非贵金属催化剂（NPMC）（圆形）的在体积电流密度（以 $A_{cm^{-3}}$ 表示）方面的塔菲尔曲线的图。所有的塔菲尔曲线都被转换成 U. S. DOE 的参考条件： H_2 和 O_2 的 1 巴绝对压力； $80^\circ C$ 的燃料电池温度，和 100% 的 RH；0.8V 的无内阻电池电压。在 0.8V 无内阻下的体积活度（volumetric activity）要求对塔菲尔斜率的外推并且是这种线性外推与 0.8V 无内阻轴线的相交点。还示出了 U. S. DOE 针对非 Pt 催化剂在 U. S. DOE 参考条件下的体积活度的 2010 年和 2015 年目标（分别是，大的圆形和大的星形）。

[0040] 图 5 是展示了使用碳黑载体制备的非贵金属催化剂（NPMC）（A 和 B）和根据本发明的一个或多个实施例的催化剂（C 和 D）的结构和形态的一组扫描电子显微镜（SEM）图像。

[0041] 图 6 是对应于热可分解的多孔载体（ZIF-8，（A 和 B））、使用 ZIF-8 制备的催化剂前体（C 和 D）的所选择的数据（塔菲尔曲线、X-射线衍射图、XPS N1s 窄扫描光谱、以及 TEM 图像）的总结。

[0042] 图 7 是展示了具有使用根据本发明的一个或多个实施例的催化剂制成的阴极的 MEA 的极化曲线和塔菲尔曲线（插图）的图。用于所有催化剂的有机涂敷 / 填充化合物（OCFC）和热可分解的多孔载体（TDPS）分别是 1,10-菲咯啉和 ZIF-8。对于所有催化剂来说，催化剂前体中的 OCFC/TDPS 质量比是 20/80。非贵金属前体（NPMP）是乙酸亚铁（FeAc），并且对于所有催化剂来说，催化剂前体中的标称铁负载是 1wt%。将所有催化剂首先在 $1050^\circ C$ 在氩气中热解 60 分钟，然后在 $950^\circ C$ 在氨气中热解如图例中所指明的不同的持续时间。所有的燃料电池测试都是在相同的条件下进行的： H_2/O_2 ， $80^\circ C$ 的燃料电池温度，在阳极侧和阴极侧处的 15psig 的背压，0.3slpm 的 H_2 和 O_2 气体流速，以及 100% 的 RH。所使用的阴极催化剂负载是大约 $1mg_{cm^{-2}}$ ，并且离聚物 - 催化剂比是 1.5，阳极 GDE 是 $0.5mg_{Pt,cm^{-2}}$ 46wt% Pt/C，并且所使用的聚合物电解质膜是 N117。

[0043] 图 8 示出了图 7 中示出的催化剂的微孔表面积对在 $950^\circ C$ 在氨中进行的热解（第 2 次热解）的持续时间的图。

[0044] 图 9 是展示了具有使用根据一个或多个实施例的催化剂制成的阴极的 MEA 的极化曲线和塔菲尔曲线（插图）的图。用于所有催化剂的有机涂敷 / 填充化合物（OCFC）和热可分解的多孔载体（TDPS）分别是 1,10-菲咯啉和 ZIF-8。催化剂前体中的 OCFC/TDPS 质量比对于每种催化剂来说是不同的并且是如图例中所指明的。非贵金属前体（NPMP）是乙酸亚铁（FeAc），并且对于所有催化剂来说，催化剂前体中的标称铁负载是 1wt%。将所有催化剂首先在 $1050^\circ C$ 在氩气中热解 60 分钟，然后在 $950^\circ C$ 在氨气中热解不同的持续时间。对于每个 OCFC/TDPS 质量比而言，仅示出了具有最高催化活性的催化剂。所有的燃料电池测试都是在相同的条件下进行的： H_2/O_2 ， $80^\circ C$ 的燃料电池温度，在阳极侧和阴极侧处的 15psig 的背压，0.3slpm 的 H_2 和 O_2 气体流速，以及 100% 的 RH。所使用的阴极催化剂负载是大约 $1mg_{cm^{-2}}$ ，并且离聚物 - 催化剂比是 1.5，阳极 GDE 是 $0.5mg_{Pt,cm^{-2}}$ 46wt% Pt/C，并且所使用的聚合物电解质膜是 N117。

[0045] 图 10 是展示了具有使用根据一个或多个实施例的催化剂制成的阴极的 MEA 的极化曲线的图。用于所有催化剂的有机涂敷 / 填充化合物（OCFC）和热可分解的多孔载体（TDPS）分别是 1,10-菲咯啉和 ZIF-8。催化剂前体中的 OCFC/TDPS 质量比是 20/80。非贵金属前体（NPMP）是乙酸亚铁（FeAc），并且对于所有催化剂来说，催化剂前体中的标称铁负

载是 1wt%。将所有催化剂首先在 1050°C 在氩气中热解 60 分钟,然后在 950°C 在氨气中热解 15 分钟。所有的燃料电池测试都是在相同的条件下进行的: H_2/O_2 , 80°C 的燃料电池温度,在阳极侧和阴极侧处的 15psig 的背压,0.3slpm 的 H_2 和 O_2 气体流速,以及 100% 的 RH。所使用的阴极催化剂负载是如图例中所指明的并且离聚物 - 催化剂比是 1.5,阳极 GDE 是 $0.5mg_{Pt}cm^{-2}46wt\% Pt/C$,并且所使用的聚合物电解质膜是 NRE211。

[0046] 图 11 是展示了在 H_2/O_2 和 $H_2/$ 空气燃料电池测试中在 0.5V 的电池电压下在 100 小时的时期内,具有使用根据一个或多个实施例的催化剂制成的阴极的 MEA 的电流密度的图。用于所有催化剂的有机涂敷 / 填充化合物 (OCFC) 和热可分解的多孔载体 (TDPS) 分别是 1,10-菲咯啉和 ZIF-8。对于所有催化剂来说,催化剂前体中的 OCFC/TDPS 质量比是 20/80。非贵金属前体 (NPMP) 是乙酸亚铁 (FeAc),并且对于所有催化剂来说,催化剂前体中的标称铁负载是 1wt%。一种催化剂是首先在 1050°C 在氩气中热解 60 分钟,然后在 950°C 在氨气中热解 15 分钟,而另一种催化剂仅仅是在 1050°C 在氩气中热解 60 分钟 (参见图例)。所有的燃料电池测试都是在相同的条件下进行的: H_2/O_2 , 80°C 的燃料电池温度,在阳极侧和阴极侧处的 30psig 的背压,0.3slpm 的 H_2 和 O_2 气体流速,以及 100% 的 RH。所使用的阴极催化剂负载是大约 $4mgcm^{-2}$,并且离聚物 - 催化剂比是 1.5,阳极 GDE 是 $0.5mg_{Pt}cm^{-2}46wt\% Pt/C$,并且所使用的聚合物电解质膜是 N117。

[0047] 图 12 是展示了具有使用根据一个或多个实施例的催化剂制成的阴极的 MEA 的极化曲线和对应于所使用的催化剂及其合成方法的所选择的数据和信息 (OCFC、TDPS、催化剂前体中的 OCFC/TDPS 质量比、NPMP、催化剂前体中的 NPM 含量、催化剂前体混合方法、热解数据、以及可任选的处理信息) 的一组图。用于所有催化剂的热可分解的多孔载体 (TDPS) 是 ZIF-8。燃料电池测试条件和 MEA 信息是如对应的图中所指明的。燃料电池温度是 80°C。对于所有气体和 100% 的 RH 来说,气体流速是 0.3slpm。离聚物 - 催化剂比对于所有催化剂来说是 1.5,阳极 GDE 是 $0.5mg_{Pt}cm^{-2}46wt\% Pt/C$ 。

[0048] 图 13 是展示了使用碳黑载体制备的非贵金属催化剂 (NPMC) (A) 和根据一个或多个实施例的催化剂 (B) 的结构的一组透射电子显微镜 (TEM) 图像。

[0049] 图 14 示出了 ZIF-8/1,10-菲咯啉 /Fe 质量比为 80/20/1 的催化剂前体的在 (A) 400°C、(B) 700°C、(C) 850°C、以及 (D) 1050°C 在氩气中热解 60 分钟后所获得的塔菲尔曲线、XRD、XDSN1s 扫描、以及 TEM 图像。

详细说明

定义

[0050] 如在此所使用,“催化剂”意指引发或促进化学反应或电化学反应的一种物质;推进给定反应的动力学的一种物质。

[0051] “催化剂前体”是可以在适当处理条件下从其产生催化剂的一种物质。

[0052] “热解”意指在存在或不存在气体 (真空) 的情况下,一种物质通过加热而形成一种或多种其他物质的转化。热解可以发生在一种惰性气体 (例如, Ar 或 N_2) 或一种反应性气体 (例如, NH_3 、 O_2 、空气、 CO_2 或 H_2) 中。有机物的热解产生气体产物和 / 或液体产物并留下碳含量更丰富的固体残渣。

[0053] M/N/C-催化剂是包含碳 (C)、氮 (N) 以及形成分子催化部位的中心的非贵金属 (M) 的电催化剂。

[0054] 如在此所使用,“非贵金属”是除贵金属以外的一种金属。本领域普通技术人员通常认为贵金属是钌、铑、钯、铱、铂以及金。

[0055] 多孔材料根据它们的大小被分类为若干种类。根据 IUPAC 表示法(参见 J. 鲁格罗尔等人的纯化学和应用化学,66 期(1994)1739-1758 页(J. Rouquerol et al., Pure & Appl. Chem, 66(1994)1739-1758)),微孔材料具有小于 2nm 的孔径(或宽度),中孔材料具有在 2nm 与 50nm 之间的孔径(或宽度),而大孔材料具有大于 50nm 的孔径(或宽度)。

电催化剂

[0056] 为了使非贵金属催化剂与 PEM 燃料电池中用于氧还原反应的 Pt 基催化剂竞争,它们理想的是具有以下三个特征中的一个或多个;(i) 高的体积活性,(ii) 优异的质量传递特性以及 (iii) 高的耐久性。特征 (i) 和 (ii) 是实现高的功率密度所相关的。

[0057] 适用于氧还原反应中的电催化剂在微孔碳载体上含有大量催化部位。因此,这些催化剂含有高密度的活性部位。在同一催化剂中可存在不同种类的活性部位,但认为(而不受此解释束缚)用于氧还原的所有活性部位包括一种碳多芳香结构、至少一个非贵金属离子、以及至少四个氮原子。在不受理论束缚的情况下,认为氮原子结合于碳原子和/或金属离子,从而导致吡啶型或吡咯型 N 原子。还认为,每个活性部位的中心在某种程度上类似于卟啉分子或酞菁分子的中心,对后两种分子而言所有氮原子都为吡咯型。最后,认为这些活性部位与微孔的壁具有电子接触。此类催化剂被称为“M/N/C 催化剂”类型。

[0058] 在一个或多个实施例中,微孔载体是包含微孔的一种载体。例如,微孔载体可具有超过大约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的微孔表面积。在此,“微孔”指的是大小小于或等于 2nm ($\leq 2\text{nm}$) 的孔。大多数微孔载体通常还包括中孔(大小在 2nm 与 50nm 之间)和大孔(大小 $> 50\text{nm}$) 以及大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的总表面积。这样,微孔载体具有由微孔、中孔以及大孔提供的一个“总”表面积。如在此所使用,一种物质的“微孔表面积”是这种物质的由其微孔提供的表面积。“总”表面积(例如,微孔表面积、中孔表面积以及大孔表面积)可以通过本领域众所周知的多种方法来确定。例如,通过测量 N_2 吸附等温线并利用布鲁诺-埃梅特-特勒(BET) 方程对它进行分析并且通过使用狭缝孔模型(康塔公司(Quantachrome) 软件)应用淬火固体密度泛函理论来确定孔大小分布。

[0059] 在一个或多个实施例中,微孔载体是一种高度微孔性载体。例如,“高度微孔性载体”可以是微孔表面积超过大约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、超过 $750\text{m}^2/\text{g}$ 、超过 $1000\text{m}^2/\text{g}$; 超过 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 并高达 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的一种微孔载体。已使用碳黑载体(这些碳黑载体在惰性气氛中不是热可分解的)制备了 M/N/C- 催化剂。基于碳黑的 M/N/C- 催化剂(如使用 Black Pearls2000 制成的那些)具有比在此所述的电催化剂更低的总表面积($750\text{m}^2/\text{g}$ 对 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 或更高)

[0060] 在一个或多个实施例中,催化剂包括基于该催化剂的总重量的高达大约 10wt% 的非贵金属。在一个或多个实施例中,催化剂具有基于 M/N/C 催化剂的总重量的在大约 0.2wt% 与大约 5.0wt% 之间、或大约 0.2wt%、或 1.0wt% 或 5.0wt% 或更多的铁负载。在多个更具体的实施例中,M/N/C 催化剂具有基于该催化剂的总重量的大约 3wt% 的铁负载。

[0061] 如以上所指出,M/N/C 催化剂包含一种非贵金属前体(NPMP)。应理解,可以使用非贵金属的一种混合物。非贵金属的实例包括原子序数在 22 与 32 之间、在 40 与 50 之间、或在 72 与 82 之间但排除原子序数 44-47 和 75-79 的金属。在一个或多个实施例中,非贵金属是铁、钴、铜、铬、锰或镍。在一个或多个实施例中,非贵金属是铁或钴。

[0062] M/N/C 催化剂可以包含基于该催化剂的总重量的在大约 0.5wt% 至大约 10.0wt% 之间的氮。在多个实施例中,催化剂具有基于该催化剂的总重量的大约 0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%、3.0wt%、4.0wt%、5.0wt%、6.0wt%、7.0wt%、8.0wt%、或 9.0wt%、或更多的、由氮前体所提供的氮含量。这个氮含量可以通过本领域已知的多种方法(例如,x 射线光电子光谱法)来测量。

[0063] 所披露的 M/N/C- 催化剂在燃料电池中展示的催化活性比使用碳黑载体(这些碳黑载体在惰性气氛中不是热可分解的)制备的催化剂的催化活性高两倍或三倍。以 276A/cm³(在至少一个测试的测定实例中),它们超过了由美国能源部(U. S. DOE)设定的 2010 年体积活性为 130A/cm³ 的目标,并且很接近所设定的 2015 年 300A/cm³ 的目标。此外,并且其中存在这些新颖的非贵金属催化剂的主要优点,即:这些催化剂的性能已在高的电流密度下大大改善,这与使用碳黑载体(这些碳黑载体在惰性气氛中不是热可分解的)制备的催化剂所观察到的行为不同。换句话说,功率密度已得到实质性地增加。

电催化剂前体

[0064] 还描述了电催化剂的前体及其制造方法。催化剂前体包括:(i) 一种热可分解的多孔载体(TDPS);(ii) 一种非贵金属前体(NPMP);以及(iii) 一种有机涂敷/填充化合物(OCFC),该有机涂敷/填充化合物可任选地含有氮,涂敷和/或填充了该 TDPS 的孔。

[0065] 适用于催化剂前体中的一种 TDPS 至少含有微孔,但也可含有其他孔大小。TDPS 的一个特征是它起初含有多孔的结构(骨架结构材料或其他),但该 TDPS 可以热分解(同时伴随有质量损失)而提供具有提高的碳含量的一种多孔结构。通过举例,TDPS 可以在 300°C 与 1200°C 之间的温度下在惰性气氛中具有至少 20% 并且高达 90% 的质量损失。TDPS 可以被热解成具有按重量计大于大约 60%、或按重量计大于 70% 或 80% 或 85% 的碳的一种高碳含量的结构。相比之下,典型的碳黑可以在 300°C 与 1200°C 之间的温度下在惰性气氛中具有高达大约 5% 的最大质量损失。很显然,当在惰性气氛中加热达到 1200°C 的温度时,碳黑未经历显著的(如果有的话)变化或分解。典型的碳黑所经历的质量损失主要与吸附的水和有机小分子的去除有关。相比之下,根据一个或多个实施例的在制备催化剂中的显著质量损失引起催化剂前体发生变化,这些变化可以增加催化部位的密度并形成提供更好的质量传递特性的催化剂形态。示例性 TDPS 包括金属有机骨架结构材料(MOF)类、共价有机骨架结构材料(COF)类、多孔聚合物类或内在微孔聚合物(PIM)类、超高交联聚合物(HCP)类或其他。MOF 和 COF 有时被称为配位聚合物或聚合物有机骨架结构材料(POF)。

[0066] 金属有机骨架结构材料(MOF)是其中金属-有机配体的相互作用产生了具有超过活性炭和沸石的创纪录表面积的多孔配位网络的材料。金属有机骨架结构材料(MOF)的一个特征是其高孔隙度(空隙体积占总体积的分数)和高比表面积。典型的总表面积可以在从 100m²/g 至 5000m²/g 的范围内。然而,最近的文献已报道了超过 10000m²/g 的表面积。MOF 形成三维晶体结构,这些三维晶体结构支持内径在从 0.1 纳米至数纳米的范围内的明确定义的孔。基于锌、钴、锰、镁、铁、铜、铝以及铬的 MOF 是已知的并且可用作 TDPS。通过 Zn(II) 亦或 Co(II) 与咪唑酯型链环的共聚而制备的沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF)是合适的 MOF 的实例。ZIF 晶体结构是基于铝硅酸盐沸石,其中四面体 Si(Al) 和桥接 O 分别用过渡金属离子和咪唑酯链环来替换。示例性 MOF 包括由巴斯夫公司(BASF)以商品名 Basolite、ZIF-1 至 ZIF-12 以及其他(锌基和钴基 MOF)出售的咪唑锌骨架结构材料、以及

由西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich) 以商品名 Basosiv 出售的甲酸镁骨架结构材料。

[0067] ZIF 衍生的催化剂导致显著改善的功率性能。示例性 ZIF 具有来自巴斯夫公司的商标名 Basolite™Z1200, 它具有化学式 $ZnN_4C_8H_{12}$, 在文献中通常被称为 ZIF-8。ZIF-8 具有高的 BET 表面积 ($1800\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 并且是几乎完全微孔的)、11.6 埃的孔大小, 其中这些孔的开口仅仅是 3.4 埃。当含有 ZIF-8 的催化剂前体在大约 850°C 或更高的温度下进行热处理时, 作为 ZIF-8 中的金属的锌被方便地去除并且由此消除了一个处理步骤。这种 TDPS 的其他特征是它的 (i) 低碳含量 (42wt%), (ii) 电绝缘性以及 (iii) 分解温度 (500°C - 600°C)。在催化剂前体中使用 ZIF 作为具有非贵金属前体 (NPMP) 和有机涂敷 / 填充化合物 (OCFC) 的一种热可分解的多孔载体 (TDPS) 允许该催化剂克服 M/N/C- 催化剂先前所经历的质量传递限制, 这些 M/N/C- 催化剂是使用不在惰性气氛中热分解的多孔载体 (如碳黑、炉黑、活性炭、有序中孔碳、石墨等等) 制成的。

[0068] 共价有机骨架结构材料 (COF) 是另一类多孔聚合物材料, 这些多孔聚合物材料由多孔的、晶态的、共价键组成, 通常具有刚性结构、异常的热稳定性 (对高达 600° 的温度) 以及低密度。COF 是多孔的和晶态的, 并且完全由已知用于形成强共价键的轻元素 (例如, H、B、C、N 以及 O) 形成。这些 COF 展现出永久孔隙度, 其比表面积超过众所周知的沸石和多孔硅酸盐的比表面积。典型的表面积是大于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 并且典型地在大约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 与 $5000\text{m}^2/\text{g}$ 之间。众多周知的 COF 合成路线是一种硼缩合反应, 该硼缩合反应是在多种硼酸 (boronic acid) 之间的一种分子脱水反应。在 COF-1 的情况下, 三个硼酸分子会聚来形成一个平面六元 B_3O_3 (环硼氧烷) 环, 而同时消去了三个水分子。另一类具有常规孔隙度和高表面积的高性能聚合物骨架结构材料是基于三嗪材料, 这些三嗪材料可以通过芳腈在离子热条件下 (在高温 (400°) 下的熔融的氯化锌) 的动态三聚反应来实现。CTF-1 是这种化学作用的一个很好的例子。另一类 COF 可以通过苯胺与苯甲醛的亚胺缩合来获得, 该亚胺缩合导致亚胺键的形成而同时消去了水。COF-300 是这种类型的 COF 的一个例子。

[0069] 微孔聚合物是含有直径小于 2nm 的孔的一种有机聚合物材料, 该有机聚合物材料可以用作热可分解的多孔结构。此类聚合物可以包括内在微孔聚合物 (PIM) 或超高交联聚合物 (HCP)。可以在以下论文以及其中的参考文献中找到一些实例, 该论文通过引用以其全部内容结合在此。(MG. 施瓦布, 美国化学会志, 2009 年, 131 期, 7216 页 (MG. Schwab, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 7216))。微孔聚合物的有序度可以变化并且可以是非晶态的。微孔聚合物典型地具有大约 1000 - $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0070] 如以上所指出, 催化剂前体包含一种非贵金属前体 (NPMP)。可以使用 NPMP 的一种混合物。可以使用技术人员已知的在先前技术的催化剂中有用的任何 NPMP (例如, 通过吸附或浸渍而产生的那些)。

[0071] 非贵金属的实例包括原子序数在 22 与 32 之间、在 40 与 50 之间、或在 72 与 82 之间但排除原子序数 44-47 和 75-79 的金属。在一个或多个实施例中, 非贵金属是铁、钴、铜、铬、锰或镍。在一个或多个实施例中, 非贵金属是铁或钴。

[0072] 在一个或多个实施例中, NPMP (乙酸铁 (II)) 构成大约 3wt% 的催化剂前体并且典型地在 0.6wt% 与 6.0wt% 的范围内。取决于 NPMP 中所存在的非贵金属的量, 催化剂前体包含在大约 0.05wt% 与大约 5.0wt% 之间的非贵金属。在一个或多个实施例中, 催化剂前体具有由 NPMP 提供的大约 0.2wt%、0.5wt%、1.0wt%、2.5wt%、3.0wt%、3.5wt%、4.0wt%

或 4.5wt% 或更多的非贵金属含量。在一个或多个实施例中，催化剂前体具有基于该催化剂前体的总重量的大约 0.2wt% 或更多的铁负载。在多个更具体的实施例中，催化剂前体具有基于该催化剂前体的总重量的大约 1wt% 的铁负载。请注意，由于在热处理过程中的挥发性化合物的重量损失，非贵金属在催化剂前体中的 wt% 低于在最终催化剂中的 wt%。

[0073] 如在此所使用，“非贵金属前体”或 NPMP 是在热解过程中为催化剂提供非贵金属离子的一种分子。NPMP 可以含有仅一种非贵金属离子或若干非贵金属离子的一种混合物。如以上所指出，催化剂的活性部位包含至少一种非贵金属离子。

[0074] NPMP 可以是有机金属的或无机的。NPMP 可以是非贵金属的盐或非贵金属的有机金属络合物。NPMP 的非限制性实例包括以下大类（其中在括号内给出每类中的更具体的实例）：金属乙酸盐类和乙酰丙酮化物类（Fe(II) 乙酰丙酮化物、乙酸铁、乙酸钴、乙酸铜、乙酸铬、乙酸锰、乙酸镍）；金属硫酸盐类（Fe(II) 硫酸盐）；金属氯化物（Fe(II) 氯化物）；金属硝酸盐类（Fe(II) 硝酸盐）；金属草酸盐类（Fe(II) 草酸盐）；金属柠檬酸盐类（Fe(II) 柠檬酸盐）；Fe(II) 乙二胺硫酸盐；金属卟啉类（Fe 四甲氧基苯基卟啉、Fe4-羟基-苯基卟啉、中位四-苯基 Fe 卟啉、八乙基 Fe 卟啉、Fe 五氟苯基卟啉）；茂金属类（二茂铁、二茂钴）；金属酞菁类（酞菁钴、酞菁铁）；四氮杂轮烯类（四氮杂轮烯钴）；金属氧化物类；金属氮化物类；金属碳化物类；金属氢氧化物类（氢氧化铁）；溅镀在微孔载体上的金属；以及以上这些的混合物。

[0075] NPMP 的其他非限制性实例包括卟啉钴类，如 Co 四甲氧基苯基卟啉（TMPP）；在热解的茚四羧酸二酐（PTCDA）上的 Fe 四甲氧基苯基卟啉（TMPP）；Fe 酞菁类； $(K_3Fe(CN)_6)$ ；Fe 和 Co 四苯基卟啉；Co 酞菁类；Mo 四苯基卟啉；碳黑上的金属 / 聚邻苯二胺；金属卟啉；氮化钼；乙二胺钴；六氰合金属酸盐（hexacyanometallate）类；吡咯、聚丙烯腈以及钴；四氮杂轮烯钴；以及钴有机络合物。

[0076] 在一个或多个实施例中，这些 NPMP 还可以是一种氮前体。

[0077] 如以上所指出，这些催化剂前体包含一种有机化合物，该有机化合物被称为有机涂敷 / 填充化合物（OCFC）。催化剂前体中的其他组分也可以是有机的。还可以使用多种 OCFC 的一种混合物。NPMP 可以是 OCFC，例如，该 NPMP 和该 OCFC 可以是同一种分子（在这种情况下，该分子可以是有机金属分子）。

[0078] OCFC（含氮或不含氮）用于涂敷和 / 或填充 TDPS 粒子的孔。OCFC 是碳基的（例如，有机的），这样使得它可以与 TDPS 起反应，从而成为催化部位的结构单元。如本领域普通技术人员将认识到，只要 OCFC 满足以上所指出的要求和角色，那么 OCFC 的确切性质因此对本发明的催化剂不是很重要。

[0079] 在一个或多个实施例中，OCFC 可以包括一种多芳香结构，即，由多个环（这些环由一系列相连的碳原子形成）构成的一种结构，所述环优选地是芳基环，如 C6 环，例如苯。这些环可以更容易地构造活性部位并且延展在热解过程中形成的微孔碳载体内的石墨微晶（如果存在的话）的边缘上所发现的石墨薄片（如果存在的话），以便在催化剂的微孔中提供所希望的碳多芳香结构。

[0080] 可以使用不同类型的 OCFC。第一种类型包括含有碳原子、但不含有氮原子的分子。此类 OCFC 的类别的非限制性实例包括多环芳族烃或其衍生物。在这些类别中的 OCFC 的非限制性实例包括茈和茈四羧酸二酐。

[0081] 第二种类型的 OCFC 包括在其结构中含有碳原子和氮原子二者的分子。此类 OCFC 的类别的非限制性实例包括菲咯啉类、三聚氰胺以及氰尿酸。

[0082] 再一种类型的 OCFC 包括在其分子结构中含有碳原子、氮原子以及至少一个金属原子的分子。此类 OCFC 的类别的非限制性实例包括金属-菲咯啉络合物类、金属-酞菁类、以及金属-卟啉类。

[0083] OCFC 可以是来自第一、第二和 / 或第三种上述类型的 OCFC 的 OCFC 的任何组合。

[0084] 在一个或多个实施例中,该 OCFC 可以是一种氮前体。也是氮前体的 OCFC 的非限制性实例包括以下大类(其中在括号内给出具体实例):菲咯啉类(1,10-菲咯啉、红菲绕啉二磺酸二钠盐水合物、4,7-二苯基和 5,6-二甲基菲咯啉、4-氨基菲咯啉);酞菁类;卟啉类、吡嗪类(四-2-吡啶基吡嗪、二氢吡啶基吡嗪);酞腈类(4-氨基-酞腈);吡啶类(2,2':6',2''-三联吡啶、4'-(4-甲基)-2,2':6',2''-三联吡啶、6,6''-二溴-2,2':6',2''-三联吡啶、6''-二溴-2,2':6',2''-三联吡啶、氨基吡啶);三聚氰胺类、四氮杂轮烯类;六氮杂苯并菲;四甲腈;苯-1,2,4,5-四甲腈;6-吡啶-2-基-[1,3,5]三嗪-2,4-二胺;氨基酸类;聚吡咯;以及聚苯胺。

[0085] 不含氮原子并且因此不是氮前体的 OCFC 的非限制性实例包括以下大类(其中在括号内给出具体实例):茈类(茈-四羧酸-二酐(PTCDA));环己烷;苯;甲苯;并五苯;晕苯;通过球磨转化为大小 < 2nm 的无序碳的石墨;多环芳烃类(包括茈、并五苯、晕苯等等);以及煤焦油或石油沥青(这些是用于碳纤维生产的商业过程的原材料并且具有高含量的多环芳烃类)。

[0086] 在一个或多个实施方案中,OCFC 是茈-四羧酸-二酐、1,10-菲咯啉、茈-四羧酸-二酐亚胺、或聚丙烯腈或其混合物。一些实例是含氮的,如 1,10-菲咯啉、四-苯甲腈;一些实例是不含氮的,如 PTCDA、碳黑、石墨;导电聚合物聚吡咯、聚苯胺;酚醛树脂,以及离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺)。

[0087] 为了形成催化剂前体,将 OCFC(含氮或不含氮)与 NPMP(是非贵金属催化剂的源)使用某种形式的机械混合相混合来涂敷和 / 或填充 TDPS 的孔。虽然混合可导致对 TDPS 中的一些或全部孔的填充,但填充这些微孔不是绝对必要的。涂敷该 TDPS 的一部分就足够了。在催化剂前体的热解过程中,TDPS、OCFC 以及 NPMP 分解(质量损失 > 60%)来形成一种独特的结构,该结构在其微孔内部含有非常高密度的催化部位以及优异的质量传递特性。

[0088] OCFC 与 TDPS 在热处理之前的质量比可以在按重量计从 95 : 5 的 OCFC : TDPS 至大约 5 : 95 的 OCFC : TDPS 的范围内。在一个或多个实施例中,OCFC 的负载按重量计是 50% 或更少。在一个或多个实施例中,OCFC 的负载是大约 10wt% 至大约 40wt%。在一个或多个实施例中,OCFC 与 TDPS 的质量比是大约 40 : 60、大约 30 : 70、大约 25 : 75、大约 20 : 80 或 15 : 85。

[0089] 将三种组分(即,至少一种热可分解的多孔载体(TDPS)、至少一种非贵金属前体(NPMP)以及可任选的(无、一种或多种)有机涂敷 / 填充化合物(OCFC)通过行星球磨或其他混合技术混合在一起来获得一种催化剂前体,该催化剂前体随后在一种惰性气氛(如氮或氩)中或在一种反应性气氛(如 NH₃、CO₂ 或 H₂)中被热解,这取决于所使用的 NPMP 和 / 或 OCFC 的选择。当将氩选为热解过程中的气体时,可能通过使催化剂经受过在反应性气体

(例如像 NH_3 或 CO_2) 中的第二热解来进一步改善该催化剂。可替代地,可以使用不同于热解的第二处理来实现类似的效果,例如像用于产生活性炭的已知方法。参见,例如,玛希, A& 罗德里格斯-雷诺索, F(2006) 激活过程:热或物理. 活性炭(第 243-321 页). 英国牛津大学:爱思唯尔科学][玛希, A& 罗德里格斯-雷诺索, F(2006). 激活过程:化学. 活性炭(第 322-365 页). 英国牛津大学:爱思唯尔科学 (Marsh, A&Rodríguez-Reinoso, F(2006). Activation Processes:Thermal or Physical. Activated Carbon(pp. 243-321). Oxford, UK :Elsevier Science][Marsh, A&Rodríguez-Reinoso, F(2006). Activation Processes: Chemical Activated Carbon(pp. 322-365). Oxford, UK :Elsevier Science), 来自补充材料,该参考案通过引用以其全部内容结合在此。在一些实施例,这些催化剂前体经受两个相继的热解:第一个在 Ar 中且第二个在 NH_3 中。这三种组分的混合还可以通过湿浸渍法来进行。

[0090] TDPS 在热解过程中分解并且形成具有显著改善的质量传递特性的碳结构。虽然不受任何特定理论或操作模式的束缚,但由于因热解过程中催化剂前体的分解所引起的碳结构的显著变化,而观察到改善的质量传递特性(优于使用不在惰性气氛中热分解的多孔碳载体如碳黑所制备的在先的 M/N/C 催化剂)。当将不在惰性气氛中热分解的一种多孔碳载体(如微孔碳黑并且具体来说是固有地具有不良质量传递特性的 Black Pearls2000)用作催化剂前体中的微孔载体时,该多孔碳载体在热解后在很大程度上是完整的并且因此不在该催化剂中引起改善的质量传递特性。相比之下,TDPS 经受显著的质量损失(例如,大于大约 60% wt),该质量损失还引起结构的重大重排,该重排形成具有改善的质量传递性能的一种微孔性的且主要是碳质的载体。在一些实施例,整体催化剂前体经历与起始质量相比,按重量计大于大约 80%、或 75%或 70%或 65%或 60%的质量损失。另外,对于所生成的催化剂来说,与使用不在惰性气氛中热分解的多孔碳载体制备的 M/N/C- 催化剂相比,TDPS 和 OCFC 的分解和气化同时导致在该催化剂中的活性部位的甚至更高的浓度。最终结果是在 PEM 燃料电池中具有前所未有的功率性能的一种非贵金属催化剂。

[0091] 基于热解过程中的 TDPS 分解的催化剂前体所经历的质量损失非常不同于基于不在惰性气氛中热分解的多孔碳载体(如碳黑及其他)的催化剂前体的质量损失。对于不在惰性气氛中热分解的多孔碳载体来说,催化剂前体在热解过程中用于获得最佳活性的质量损失与 OCFC 在催化剂前体中的质量分数是基本上相同的,例如,该催化剂前体的质量损失几乎完全是由于 OCFC 的分解并且该多孔碳载体在热解过程中的质量损失是不显著的。在此,对于基于 TDPS 的催化剂来说,导致最佳催化活性和质量传递特性的质量损失远远超过仅仅 OCFC 在催化剂前体中的质量分数。例如,对于含有大约 20wt% 的 OCFC 的一种催化剂前体来说,热解过程中的最佳质量损失是大约 85%。这是 TDPS、OCFC 以及 NPMP 的组合分解的结果。

[0092] 当 TDPS、NPMP 以及 OCFC 不是氮前体时,必要的氮原子是由热解过程中所使用的一种气体来提供。因此在这种情况下,该气体本身是一种氮前体。认为催化剂前体中的 OCFC、TDPS 以及 NPMP 在热解过程中作为一个整体起反应,以便在该催化剂中产生所希望的催化部位。这种催化部位的形成不同于在基于不在惰性气氛中热分解的多孔碳载体(如碳黑及其他)的催化剂中的催化部位的形成,因为该催化剂中的碳载体和催化部位是在热解过程中形成的,而在使用不在惰性气氛中热分解的多孔碳载体(如碳黑及其他)制成的催化

剂中的碳载体是存在于催化剂前体中并且保持贯穿热解过程和最终催化剂。

[0093] 这个过程还已经引起了 NPMP 和氮前体（不管它是 TDPS、NPMP、OCFC 还是用于热解的气体）起反应并且将它们的一些或全部的非贵金属和氮原子让给催化部位。因此，这些活性催化部位是由来自 TDPS 和 / 或 OCFC 和 / 或 NPMP 的碳、来自 TDPS 和 / 或 OCFC 和 / 或 NPMP 和 / 或热解气体的氮、以及来自 NPMP 的非贵金属形成的。

[0094] 在一个或多个实施例中，氮前体和 NPMP 在热解过程中分解。TDPS、NPMP 以及 OCFC 的分解顺序取决于它们对应的分解温度并且对于每种组合将是不同的。在一个或多个实施例中，该 TDPS 最后一个分解。例如，在一种具体催化剂前体中，NPMP（乙酸铁（II））在大约 190°C 至 200°C 下第一个分解，随后是 OCFC（1,10-菲咯啉）在大约 200°C 至 300°C 下分解并且最后 TDPS（ZIF-8）在大约 500°C 至 600°C 下分解。另外，在分解过程中，TDPS 损失质量，放出气体和 / 或液体产物并且最终随着温度增加而变成一种高度微孔的碳质载体。因此，催化剂的微孔表面积在热解过程中变得实质性地大于催化剂前体的微孔表面积。换句话说，如在此所述的催化剂的微孔表面积实质性地大于催化剂前体的微孔并且具体来说是表面积，该催化剂前体起初具有比 OCFC 和 NPMP 不存在时的 TDPS 实质性地更低的表面积。在极端情况下，催化剂的微孔表面积可以几乎高达或高于 OCFC 和 NPMP 不存在时的 TDPS 的微孔表面积。

[0095] 在热解后的催化剂的非贵金属含量可以通过本领域已知的多种方法（例如，中子激活分析）来测量。

[0096] 催化剂可包含基于该催化剂的总重量的在大约 0.5wt% 至大约 10.0wt% 之间的氮。在一个或多个实施例中，催化剂具有基于该催化剂的总重量的大约 0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%、3.0wt%、4.0wt%、5.0wt%、6.0wt%、7.0wt%、8.0wt% 或 9.0wt% 或更多的由氮前体所提供的氮含量。这个氮含量可以通过本领域已知的多种方法（例如，x 射线光电子光谱法）来测量。

[0097] 如果 TDPS 是碳基的，那么催化剂中的碳含量基于该催化剂的总重量通常是大约 80wt% 或更多。该催化剂可以包含在大约 80wt% 与大约 99.9wt% 之间的碳。应指出，碳通常包含一些氧（通常在 0.5% wt 与 5% wt 之间）。如果 TDPS 具有低的碳含量，那么催化剂的碳含量可以是更低的，这是因为该碳含量将主要仅由用于涂敷和 / 或填充 TDPS 的孔的 OCFC（以及可任选的 NPMP）来提供。

[0098] 由基于 TDPS 的催化剂前体制备的催化剂享有某些优点。非限制性实例包括更高的催化部位密度、改善的质量传递特性、以及在燃料电池中的改善的操作。首先，实现了更高的催化部位密度，这很大程度上是由于催化剂前体并且具体来说 TDPS 在热解过程中经历的高质量损失。其次，该催化剂具有好得多的质量传递特性，这是由于它对气体和水的更高的渗透性。第三，在惰性气氛中的仅一次热解后所产生的催化剂在燃料电池操作中展现了改善的稳定性。

[0099] 该催化剂前体可以通过这三种组分（例如，TDPS、NPMP 以及 OCFC）的混合来制备。该催化剂前体必须至少含有至少一种 TDPS 和至少一种 NPMP。该催化剂前体可以含有选自每个组分类别的两个或更多个种类的一种混合物。例如，催化剂前体可以含有 MOF（TDPS）、菲咯啉和 PTCDA（OCFC）、乙酸铁（II）以及卟啉钴（NPMP）的一种混合物。

[0100] 在一个或多个实施例中，催化剂是一种氧还原催化剂、一种用于过氧化氢歧化的

催化剂、或一种用于 CO₂ 还原的催化剂。已对如在此所述而制备的一种催化剂测量了 H₂O₂ 歧化反应。本发明的催化剂对于过氧化氢歧化和 CO₂ 还原可以是有用的,这是因为对于从热处理中或在不进行热处理的情况下获得的非贵金属催化剂(金属-N₄ 分子作为酞菁类)来说已知的是, O₂ 电还原反应和 H₂O₂ 化学歧化反应的活性遵循相同的趋势,即,如果催化剂对一种反应显示高的活性,那么它也将对另一种反应显示高的活性。此外,还已知的是, CO₂ 电还原是通过金属大环化合物来催化的,在这些金属大环化合物中金属离子被配位至位于多芳基骨架结构材料中的 4 个氮原子,这是类似于被提出用于供氧还原使用的当前催化部位的结构的一种结构。

[0101] 在多个更具体的实施例中,该催化剂是一种氧还原催化剂。这样一种催化剂在主要包括聚合物电解质膜 (PEM) 的各种低温燃料电池(如 H₂/O₂ 聚合物电解质膜燃料电池、直接醇类燃料电池、直接甲酸燃料电池、以及甚至碱性燃料电池或微生物燃料电池)的阴极处将是有用的。这样一种催化剂在各种一次和二次金属-空气电池组(包括锌-空气电池组)的阴极处可以是有用的。在一个或多个实施例中,该催化剂可以充当用于贵金属催化剂的载体,这些贵金属催化剂在氧还原反应中用作常规的催化剂。

[0102] 可以在 PEM 燃料电池、碱性燃料电池、或微生物燃料电池的阴极处并且在金属-空气电池组中的阴极处使用 M/N/C 催化剂。在阴极催化剂负载为 4mg/cm² 的情况下,可与 Pt 基阴极的电流密度相比的电流密度是用这种催化剂可实现的。

制作 M/N/C- 催化剂的方法

[0103] 参照图 1 描述了制作催化剂前体的方法。在步骤 100 中将一种或多种 TDPS(热可分解的多孔载体)、一种或多种 NPMP(非贵金属前体)、以及含氮或不含氮的一种或多种(或无)OCFC(有机涂敷/填充化合物)组合。如在步骤 110 中,可以将这些组分干式组合并且然后在机械干式混合机中混合。

[0104] 机械混合指的是涉及碾磨系统、研磨系统或磨粉系统(像行星球磨机、高能球磨机(有时称为振动器磨机))或其他类型如声波混合、冷冻混合等等的混合。此类方法的实例包括任何形式的球磨或反应球磨(包括但不限于行星球磨)以及共振声混合。行星球磨是一种低能材料加工技术,该技术涉及具有以行星状运动旋转的研磨介质的一个容器。行星球磨使用摩擦效应和冲击效应二者来彻底混合所有组分并用一种 NPMP 和 OCFC 的混合物涂敷和/或填充 TDPS 的微孔,同时使得 TDPS 的一些或全部的微结构相对不受影响。共振声混合是使用低频高强度的声能用于混合的一种方法。共振声混合可以在存在或不存在研磨介质的情况下进行。考虑其他形式的混合,只要它实现混合步骤的目的即可,该目的是在于形成所有这些组分的紧密混合物,而同时分散 NPMP 和 OCFC 并且涂敷和/或填充微孔载体的孔,该微孔载体是一种 TDPS。可以对 NPMP、OCFC 以及 TDPS 的干粉混合物执行机械混合(步骤 110)。可替代地,如在步骤 120 中,可以在湿条件下通过处于溶液中的 NPMP 和 OCFC 以及处于在此溶液中的悬浮液中的 TDPS 执行机械混合。在后一种情况下,随后在步骤 125 中将混合物干燥,以便提供催化剂前体 160。在另一个实施例中,将处于溶液中的 NPMP 和 OCFC 以及处于悬浮液中的 TDPS 并入一种溶剂中(步骤 130),并且随后在步骤 110 中机械干式混合之前进行干燥(步骤 140)。

[0105] 可任选地,在机械混合(步骤 110)之后或在干燥(步骤 125)之后变成一种催化剂前体之前,可以执行一个低温处理(步骤 150)。该低温处理的目的是:(i) 液化 OCFC 和

/ 或 NPMP, 以便增强它们到 TDPS 的孔中的渗透和 / 或更好地分散 OCFC 和 / 或 NPMP 贯穿整体混合物; (ii) 使 OCFC 和 / 或 NPMP 聚合; (iii) 使 OCFC 与 NPMP 络合; 或 (iv) 将 OCFC 和 / 或 NPMP 化学结合到 TDPS 上。在一个或多个实施例中, 低温处理所要求的反应时间和温度将由本领域普通技术人员很容易地确定。在一个或多个实施例中, 低温处理可以在从大约 50°C 至大约 500°C 范围内的温度下执行。

[0106] 在一个或多个实施例中, 通过混合 (例如, 球磨) 或在存在或不存在研磨介质的情况下通过共振声混合来用 OCFC 和 NPMP 涂敷和 / 或填充 TDPS 的微孔。在多个更具体的实施例中, 球磨是行星球磨。

[0107] 可以将 NPMP 和 OCFC 一起亦或单独地引入一个混合机中, 以便涂敷和 / 或填充 TDPS 的微孔。可以在催化剂前体的制备中使用一种或多种 NPMP、OCFC 和 / 或 TDPS。

[0108] 参照图 2 描述一种产生催化剂的方法。该方法包括: (A) 提供包含一种或多种 TDPS、一种或多种 NPMP、以及一种或多种 (或无) OCFC 的一种催化剂前体, 其中该 TDPS 的微孔是用 OCFC 和 / 或 NPMP 涂敷和 / 或填充的, 这样使得该催化剂前体的微孔表面积实质性地小于 OCFC 和 / 或 NPMP 不存在时的 TDPS 的微孔表面积 (步骤 200); 并且 (B) 使用单步热解 (仅涉及步骤 210) 亦或多步热解 (涉及步骤 220 和可任选的 230) 来将该催化剂前体热解, 这样使得催化剂的微孔表面积实质性地大于催化剂前体的微孔表面积 (步骤 210-230)。可任选地, 该方法还可以包括 (C) 可任选的后处理 (步骤 240)。

[0109] 对于单步热解亦或多步热解来说, 执行热解的气氛可以是: 一种含氮的反应性气体或蒸汽, 其非限制性实例是 NH_3 、HCN 以及 CH_3CN ; 一种不含氮的反应性气体或蒸汽, 其非限制性实例是 CO_2 、 H_2O 以及空气; 一种惰性气体或蒸汽, 其非限制性实例是 N_2 和 Ar; 或含氮或不含氮的反应性气体或蒸汽与惰性气体或蒸汽的任何混合物。

[0110] 如在此所使用, 含氮的反应性气体或蒸汽是将在热解过程中起反应以便为催化剂提供一个氮原子并且还可以取决于所使用的气体而形成孔隙度的一种含氮的气体或蒸汽。如在此所使用, 不含氮的反应性气体或蒸汽是仅形成孔隙度的一种不含氮的气体或蒸汽。如在此所使用, 惰性气体是将在不会在热解温度下与催化剂前体 / 催化剂起反应的一种气体。

[0111] 单步热解仅涉及一个热处理步骤 (步骤 210)。如果催化剂前体 (步骤 200) 是含氮的, 那么可以在惰性气体或蒸汽、含氮的反应性气体或蒸汽、或不含氮的气体或蒸汽中执行热解。如果催化剂前体 (步骤 200) 不含氮, 那么必须在含氮的反应性气体或蒸汽中执行热解。

[0112] 多步热解涉及 (热处理) / (可任选的粒子细化) / (可任选的金属浸出) 的两个或更多个周期。如果催化剂前体 (步骤 200) 是含氮的, 那么可以在惰性气体或蒸汽、含氮的反应性气体或蒸汽、或不含氮的气体或蒸汽中执行多步热解内的任一周期中的热处理步骤 (步骤 220)。如果催化剂前体 (步骤 200) 是不含氮的, 那么必须在含氮的反应性气体或蒸汽中执行多步热解内的两个或更多个周期中的至少一个热处理步骤 (步骤 220)。多步热解内的每个周期可以含有一个可任选的粒子细化步骤和 / 或金属浸出步骤 (步骤 230)。

[0113] 在步骤 210 或 220 中, 在足以使催化剂前体热解的温度下对该催化剂前体进行加热。可以使用具有或不具有中间平稳段的倾斜升温将催化剂前体加热到一个设定温度, 或可以将它直接插入到在该设定温度的炉加热区中。在一个或多个实施例中, 热解所要求的

反应时间和温度将由本领域普通技术人员很容易地确定。在一个或多个实施例中,热解可以在从大约 300°C 至大约 1200°C 范围内的温度下执行。在一些实施例中,热解在大于大约 700°C 的温度下执行。

[0114] 在来自单步热解(步骤 210)亦或多步热解(步骤 220 和可任选的步骤 230 的两个或更多个周期)的这个或这些热解热处理之后,获得催化剂 250。

[0115] 可以执行可任选的后处理(步骤 240)来调节或增强催化剂 250 的特性。这些可任选的后处理可以涉及粒子细化和/或金属浸出和/或一个后热处理。

[0116] 粒子细化指的是减少材料中的粒子大小的过程。用于执行粒子细化的方法的一些非穷尽的实例包括球磨和研磨。球磨可以是高能(例如,振动器磨机或振动磨机)的、亦或低能(例如,行星球磨机或立式磨机)的。用研磨介质进行的共振声混合也可以用于粒子细化。可以使用一个研钵和研杵、或用来产生精细粉末的任何类型的研磨机来执行研磨。在多步热解的步骤 230 中,粒子细化的目的是获得用于热解的一种更精细粉末,以便使该粉末与热解气体的反应性最大化。在可任选的后处理的步骤 240 中,粒子细化的目的是获得一种更精细粉末,该精细粉末具有更高的活性并且将为了更好的性能而产生更平滑且更均匀的催化剂墨水。

[0117] 金属浸出指的是从一种材料中去除金属杂质的过程。用于执行金属浸出的方法的一些实例是酸洗和碱洗。可以使用采用酸(例如像 H_2SO_4 或 HCl) 的酸溶液(例如 pH0-pH4)来执行酸洗。可以使用采用碱(例如像 KOH 或 $NaOH$) 的碱溶液(例如, pH10-pH14)来执行碱洗。金属浸出可以执行任意次数以便实现所希望的效果。具体来说,当 TDPS 是例如 MOF 时,热解可能将留下来自源 TDPS 的微量金属。在其中 MOF 包含多种非挥发性(在热解温度下)金属(如钴和锰)的情形下,情况可尤其如此。在多步热解的步骤 230 中,金属浸出的目的是去除起源于 TDPS 的金属杂质和/或起源于 NPMP 的过量的和不活跃的非贵金属。在可任选的后处理的步骤 240 中,金属浸出的目的是去除所有过量的和不活跃的金属杂质以及不稳定的催化部位。

[0118] 后热处理指的是催化剂粉末在惰性气体或蒸汽或反应性气体或蒸汽中经历热处理以去除该催化剂粉末中的任何微量酸性残留物和/或改变催化剂粉末的表面的表面官能性以便或多或少形成亲水性或疏水性的过程。在一个或多个实施例中,后热处理所要求的反应时间和温度将由本领域普通技术人员很容易地确定。在一个或多个实施例中,后热处理可以在从大约 300°C 至大约 1200°C 范围内的温度下执行。在一个或多个实施例中,后热处理在大于大约 500°C 的温度下执行。在一些实施例中,后热处理气体是 H_2 。

[0119] 使用锌基 MOF(例如像 ZIF-8)所进行的过程的一个优点是,在取决于 MOF 的大约 850°C 或更高的温度下,在含有锌基 MOF 的催化剂前体的热处理过程中,锌被作为挥发性化合物很方便地去除。使用 ZIF 微孔结构(并且具体来说,ZIF-8)制备的样品在热解后含有大约 0.5wt% 的锌。酸洗使这个数字降低至 0wt%。

[0120] 为了在燃料电池中使用,对催化剂进行处理以便形成该燃料电池的阴极的一部分。这典型地通过彻底混合该催化剂和一种离聚物(如 Nafion[®])来实现。离聚物-催化剂质量比必须进行调整并且取决于该催化剂,但可以由本领域普通技术人员很容易地确定。最佳的离聚物-催化剂质量比可以在大约 0.5 与大约 4 之间的范围内。燃料电池的电流密度可以通过增加催化剂的负载来增加。因此,只要质量传递损失是可接受的,本发明的

催化剂的负载就可以增加。

[0121] 如果所获得的催化剂的导电特性对于燃料电池中的最佳性能来说不是足够的,那么可以添加给定比例的导电粉末,例如,碳黑或在酸性介质(对于所有 PEM 燃料电池来说)或碱性介质(对于碱性燃料电池来说)中不发生腐蚀的任何导电粉末。

[0122] 其他目的、优点以及特征在阅读其具体实施例的以下非限制性描述时将变得更加清楚,该描述仅参照附图通过举例给出。

实例

实例 1. 对比性电催化剂的合成。

[0123] 根据勒菲弗等人的[科学 32471(2009)](Lefevre et al. [Science32471(2009)])中所述制备了对比性电催化剂。简单地说,将碳载体(Black Pearls2000)、有机化合物(1, 10-菲咯啉)以及铁前体(乙酸亚铁)的混合物(具有的碳载体/有机化合物质量比为 50/50 并且铁含量为 1wt%)进行球磨来形成一种催化剂前体。将经过球磨的混合物首先在 1050°C 在氩气中热解 60 分钟,随后在 950°C 在氨中热解,在氨中热解的时间对应于这两次热解的大约 50% 的组合质量损失。所生成的粉末是该催化剂。

实例 2. M/N/C-电催化剂的合成。

[0124] 简单地说,将热可分解的多孔载体(TDPS)、ZIF-8、有机涂敷/填充化合物(OCFC)、1, 10-菲咯啉、以及一种非贵金属前体(乙酸亚铁)的混合物(的 TDPS/OCFC 质量比为 80/20 并且铁含量为 1wt%)进行球磨来形成一种催化剂前体。将经过球磨的混合物首先在 1050°C 在氩气中热解 60 分钟,随后在 950°C 在氨中热解,在氨中热解的时间对应于这两次热解的大约 87% 的组合质量损失。所生成的粉末是该催化剂。

实例 3. 关于催化剂特性的处理条件的评估。

[0125] 可以通过使用测试用燃料电池进行燃料电池测试来评定阴极催化剂的性能。在本发明的实施例中用于评定催化剂的测试用燃料电池是一种单-MEA 测试用燃料电池。该单-MEA 测试用燃料电池由金属端板、集电器以及用于阳极侧和阴极侧二者的石墨气体流场板组成。它具有用于阳极气体和阴极气体的输入和输出。它包括使用螺栓和螺母、亦或使用可以直接拧进这些端板之一的螺纹孔中的螺栓将测试用燃料电池紧固在一起的手段(means)。为了组装测试用燃料电池,将膜电极组件(MEA)放置在阳极气体流场板与阴极气体流场板之间,这样使得 MEA 的阳极和阴极被很好地定位并且与这些石墨气体流场板的气体流道对齐。另外,将具有与 MEA 的阳极和阴极的形状和大小准确地匹配并且对齐的切口(cut-out)的 Teflon 垫圈(它们还充当间隔片)放置在 MEA 的任一侧上。这些垫圈用来防止一旦燃料电池被紧固在一起就在其任一侧上发生的任何气体泄漏,而同时控制被直接施加在 MEA 的活性区域(即,由电极限定的区域)上的压缩作用,以便允许在电接触与透气性之间具有很好的平衡。MEA 是通过将由涂敷有催化剂墨水并且经过干燥的气体扩散层(GDL)组成的阳极和阴极气体扩散电极(GDE)热压到质子交换膜(PEM)的任一侧上来制备的。该催化剂墨水是通过将该催化剂与一种离聚物溶液和多种溶剂混合来制备的。可以将催化剂墨水使用许多方法(如喷涂、刮刀法或仅仅将该墨水直接滴在 GDL 上并让它干燥)中的一种涂覆到 GDL 上,如同本发明的多个实施例中那样。

[0126] 在图 3 中示出了具有用如实例 2 中所制备的催化剂制成的阴极的膜电极组件(MEA)(星形)、具有用如实例 1 中所制备的催化剂(先前最活跃的铁基催化剂)制成的阴

极的 MEA (圆形)、以及商用的 Pt 基 MEA (Gore5510PRIMEA, 方形) 的极化和功率密度曲线。所有的燃料电池测试都是在相同的条件下进行的: H_2/O_2 , 80°C 的燃料电池温度, 在阳极侧和阴极侧处的 15psig 的背压, 0.3slpm 的 H_2 和 O_2 气体流速, 以及 100% 的 RH。对于用基于 NPMC 的阴极制成的 MEA 来说, 所使用的阴极催化剂负载是大约 4mgcm^{-2} 并且离聚物 - 催化剂比是 1.5, 阳极 GDE 是 $0.5\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}46\text{wt}\% \text{Pt}/\text{C}$, 并且所使用的聚合物电解质膜是 NRE211。Gore5510PRIMEAMEA 的阴极处的铂负载是 0.4mgcm^{-2} 。在 0.6V 的电池电压下, 具有用实例 2 的催化剂制成的阴极的 MEA 展示了与用实例 1 的先前最活跃的铁基催化剂制成的 MEA 相比, 增加到将近 2.4 倍的电流密度 (1.25Acm^{-2} 对 0.53Acm^{-2}) 和功率密度 (0.75Wcm^{-2} 对 0.32Wcm^{-2})。这使得非贵金属催化剂的催化剂性能很接近目前技术水平的商用 Pt 基阴极 (Gore5510PRIMEA, 方形) 的功率性能, 该 Pt 基阴极在相同的燃料电池操作条件下产生大约 0.9Wcm^{-2} 。此外, 峰值功率密度与 0.45Wcm^{-2} 相比翻倍达到 0.91Wcm^{-2} 并且峰值功率电压对于使用实例 2 和实例 1 的电催化剂制备的 MEA 也分别从 0.37V 增加到 0.45V。

[0127] 为了帮助理解有助于在 PEMFC 中所测量的改善的功率性能的因素, 对所选择的催化剂进行多个化学和物理表征, 这些化学和物理表征包括氮吸附/解吸等温线 (使用 QSDFT 进行的 BET 表面积和孔隙度测定法)、x-射线光电子光谱法 (XPS)、中子激活分析 (NAA)、热失重分析 (TGA)、粉末 x-射线衍射 (XRD)、扫描电子显微术 (SEM)、以及透射电子显微术 (TEM)。将 (i) 在氩中的单次热解以及 (ii) 第一次在氩中且第二次在氨中的两次热解对 ZIF-8/1, 10-菲咯啉/Fe 质量比为 80/20/1 的催化剂前体的效果相比较。

[0128] 进行初始研究来评估不同的热解温度对催化剂的影响。在图 14 上示出在 400°C (A)、 700°C (B)、 850°C (C) 以及 1050°C (D) 在氩中加热了一个小时的催化剂前体的塔菲尔曲线、XRD、XPSN1s 窄扫描以及 TEM 图像并且在表 1 中总结性能结果。对于使用在各种温度 (400°C 、 700°C 、 850°C 以及 1050°C) 在氩中单次热解 1 小时所制成的催化剂来说, 已发现, 在 1050°C 产生最活跃的催化剂, 其在 0.9V 的无内阻电池电压下具有 1.8Ag^{-1} 的动力电流 (参见图 14D)。然而, 这种催化剂展示出不良的质量传递, 如通过更低电压下的低电流密度来证实 (参见图 14D 和表 1)。在 1050°C 在 Ar 中进行的热解实现了可比得上 (在 2-3 倍内) 先前报道的使用碳黑载体制备的铁基催化剂的催化活性的催化活性, 而无需在氨中进行第二热解, 该第二热解是先前用于实现高催化活性的一个主要步骤。

Ar- 仅在 700°C 热 解	ZIF-8	1,10-菲咯 啉	FeAc(1 wt(%))	Ar	-	16.1	0.32	6.71	29.8	0.4	106	0	57
------------------------	-------	--------------	------------------	----	---	------	------	------	------	-----	-----	---	----

Ar- 仅在 850°C 热 解	ZIF-8	1,10-菲咯 啉	FeAc(1 wt(%))	Ar	-	9.4	0.38	2.48	55.0	10	273	209	94
------------------------	-------	--------------	------------------	----	---	-----	------	------	------	----	-----	-----	----

Ar- 仅在 1050°C 热 解	ZIF-8	1,10-菲咯 啉	FeAc(1 wt(%))	Ar	-	3.7	0.65	0.06	69.9	283	478	504	46
-------------------------	-------	--------------	------------------	----	---	-----	------	------	------	-----	-----	-----	----

Ar+NH ₃ - 热解	ZIF-8	1,10-菲咯 啉	FeAc(1 wt(%))	Ar	NH ₃	5.3	0.78	0.01	87	1250	964	814	184
----------------------------	-------	--------------	------------------	----	-----------------	-----	------	------	----	------	-----	-----	-----

实例 1	Black Pearls 1,10-菲咯啉	FeAc(1 wt%)	Ar	NH ₃	2.4	0.44	0	50	429	767	605	162
2000	味											

[0129] 催化剂前体（即，在热解之前经过球磨的混合物）和在 Ar 中在四个不同的温度下热解的四种催化剂（图 14A 至图 14D 以及表 1 中的首四个条目）的物理和化学表征表明：

(i) 球磨改变了 ZIF-8 的结构 (比较图 6A 和 6C 中的 X-射线衍射图与图 6B 和 6D 中的 TEM 图像), (ii) 在 400°C 在 Ar 中进行的热解似乎对催化剂前体中的先前变形的 ZIF-8 (该 ZIF-8 重新获得其原始结构) 具有退火效应 (比较图 6C 中的 X-射线衍射图与图 14A 的 X-射线衍射图), (iii) 在 Ar 中在 700°C、850°C 或 1050°C 进行的热解使 ZIF-8 分解 (从 TGA 分析中得到证实, 未示出), 但该 ZIF-8 似乎转化为各种碳质肺泡状结构 (参见图 14B 至图 14D 中的 TEM 图像), (iv) 在热解过程中的质量损失随着增加的热解温度而增加 (参见表 1), (v) 氮的量 (以 % 计) 随着增加的热解温度而减少 (参见表 1), (vi) 锌含量随着增加的热解温度而减少, 其中当在 1050°C 在 Ar 中热解时, 仅仅留下微量锌 (参见表 1), 并且 (vii) 微孔 (孔大小 < 2nm) 的表面积随着增加的热解温度而增加, 该热解温度超过高到足以进行 ZIF-8 分解的温度 (参见表 1)。

[0130] 接下来, 在 Ar 中热解了 1 小时的在图 14A-14D 示出的四种催化剂中的每一种都经历了第 2 次热解, 这次在 NH₃ 中在 950°C 进行了两个或更多个不同的热解时间。由于在 1050°C 在 Ar 中热解的催化剂在氨中进行第二热解后导致最活跃的催化剂, 因此对另外的热解时间 (2 分钟、3.5 分钟、5 分钟、10 分钟、以及 15 分钟) 进行研究以便找到一个最佳值。其中, 导致最高催化活性的催化剂是首先在 1050°C 在 Ar 中热解 1 小时、随后在 950°C 在氨中热解 15 分钟的一种催化剂 (参见图 7 中的曲线 5)。对于第一热解和第二热解来说, 后者在每个热解过程中所经历的质量损失分别是 67% 和 61%, 整体质量损失是 87%。动力活性在 0.9V 的无内阻下是 16.5Ag⁻¹ 而在 0.8V 的无内阻下是 1250Ag⁻¹。已发现, 催化活性对在氨中进行的热解过程中的质量损失 (24% 至 61%) 是相对不敏感的 (在 0.9V 的无内阻下, 13.0 至 16.5Ag⁻¹), 这与以下事实是一致的: 所有这些催化剂具有大约相同的微孔 (孔大小 > 2nm) 表面积 (814-1079m²g⁻¹), 而不论热解时间或在热解过程中的质量损失如何 (参见图 8)。

[0131] 针对先前使用碳黑载体制备的最活跃的铁基催化剂 (图 5A 和 5B) 以及根据本发明的一个或多个实施例的催化剂 (图 5C 和 5D) 所获得的 SEM 图像展示了这两种催化剂之间的形态差异。图 5A 和 5B 示出了先前使用碳黑载体制备的最活跃的铁基催化剂的典型形态 (致密菜花型), 而图 5C 和 5D 示出了根据一个或多个实施例的催化剂的不同形态, 该不同形态具有带皱折表面的看似穿孔的粒子。图 5C 和 5D 提示虽然催化剂前体中的 ZIF-8 粒子热分解, 但它们中的很多不会分裂。而是, 这些 ZIF-8 粒子被转化为具有可能类似于原始 ZIF-8 粒子的形状的碳粒子, 但具有改变了的表面和孔隙度特征。

[0132] 从 TEM 图像中可以观察到碳结构的多种差异, 如图 13A 和 13B 中所示。来自碳黑载体的非贵金属催化剂 (NPMC) 的 TEM 图像 (13A) 示出了一种团聚的微粒结构, 而使用热可分解的多孔载体制备的 M/N/C 催化剂的 TEM 图像 (13B) 示出了可以互联并且具有一些外部开口的一种肺泡状结构。

[0133] 在图 9 中示出了在使标称铁含量保持为 1wt% 的同时, 对催化剂前体中的 ZIF-8/1, 10-菲咯啉质量比 (90/10、80/20、75/25、50/50、75/25) 的影响的研究。在 0.6V 的无内阻下的催化活性和电流密度二者都随着菲咯啉含量增加, 在 20wt% 达到最大值 (图 9 中的曲线), 随后随着增加的非咯啉含量逐渐减少, 其中 75wt% 是最坏的情况 (参见曲线 6, 图 9)。因此, 已发现, 在规定的热条件下, 最佳 ZIF-8/1, 10-菲咯啉质量比是 80/20。

[0134] 然后, 使用后一个质量比, 对催化剂前体中的标称铁含量 (0.5wt%、1.0wt% 以及

1.5wt%)的影响进行了研究。以0.5wt%和1.5wt%制成的催化剂的催化活性低于以1wt%制成的那些催化剂的催化活性,尽管0.6V的无内阻下的电流密度是可比较的。因此,对于此系统来说已发现,最佳标称铁含量是1wt%。使用催化剂的NAA进行的测量(ZIF-8/1, 10-菲咯啉/Fe质量比是80/20/1,第1次热解在1050°C在Ar中进行60分钟,随后是第2次热解在950°C在NH₃中进行15分钟)展现了大约3wt%的催化剂本体铁含量。当铁被从催化剂前体中完全省去时,催化活性比该催化剂前体低了超过三个数量级,从而强调了铁的重要性。

[0135] 通常针对NPMC所报道的一个对比性参数是就 $\text{Acm}^{-3}_{\text{阴极}}$ 而言,ORR的体积活性。图4示出了具有用根据本发明的一个实施例的催化剂制成的阴极的MEA(星形)以及用先前使用碳黑载体制备的最活跃的铁基催化剂制成的阴极的MEA(标记为勒菲弗等人(2009年))(圆形)的塔菲尔曲线。还示出以供参考的是由U.S. DOE在0.8V的无内阻电池电压下为用于ORR的NPMC分别设定的2010年和2015年体积活性目标,即130和 $300\text{Acm}^{-3}_{\text{阴极}}$ 。这些目标是针对特定的燃料电池操作条件而定义的;这些条件是:(i)80°C的燃料电池操作温度,(ii)H₂和O₂的1巴的绝对压力,以及(iii)100%的RH。由于体积活性目标是在0.8V的无内阻(处于塔菲尔曲线的动力区域范围外的一个电压)下定义的,因此要求塔菲尔斜率的外推(图4中的虚线)。图4示出了与勒菲弗等人(2009年)相比,体积活性近三倍增长到 $276\text{Acm}^{-3}_{\text{阴极}}$,非常接近2015年的目标。

[0136] 使用Nafion® NRE211膜(约25μm厚)执行燃料电池测试,其目的是:通过优化催化剂负载来在无内阻(与欧姆电阻相关的电压降)校正的实际燃料电池电压下展示最大功率密度。使用后面的这个膜使得质子阻力最小化并且更好地反映出在原型和商用H₂/空气燃料电池中实际使用了哪一种。测试了大约 1mgcm^{-2} 、 2mgcm^{-2} 、 3mgcm^{-2} 、 4mgcm^{-2} 以及 5mgcm^{-2} 的催化剂负载。大约 4mgcm^{-2} 的催化剂负载(图10的曲线4)在0.6V与0.8V之间的电池电压下产生最高的电流密度(参见图10)。

[0137] 最后,使用以下两种催化剂执行了在0.5V的电池电压下在H₂/O₂和H₂/空气中使用Nafion® N117膜的100小时耐久性测试:(i)经历了2次热解的一种催化剂(ZIF-8/1, 10-菲咯啉/Fe质量比是80/20/1,第1次热解在1050°C在Ar中进行60分钟,随后第2次热解在950°C在NH₃中进行15分钟);(ii)以及仅仅经历了一次热解的一种催化剂(ZIF-8/1, 10-菲咯啉/Fe质量比是80/20/1,仅仅在1050°C在Ar中进行60分钟的热解)。在图11中呈现的在H₂/O₂中的耐久性测试结果表明,如上所述经历了2次热解的催化剂比在Ar中经历了单次热解的催化剂经历更多的活性衰减。对于在H₂/空气中执行的耐久性测试来说,得到相同的观察结果。最好的耐久性能是由在Ar中经历了单次热解并在H₂/Air中进行测试的催化剂实现的,这在100小时内0.5V的电池电压下经历了电流密度15%的下降。最后,还针对经历了在Ar中的单次热解、随后进行酸洗和再次热处理的一种催化剂(未示出),执行了在0.5V的电池电压下在H₂/空气中使用Nafion® NRE211膜进行的100小时耐久性测试。执行了在2:1H₂O:HCl的一种溶液中的酸洗的两个周期,随后在每个周期后进行过滤、冲洗以及干燥。然后,将经过酸洗的粉末在500°C在Ar中再次热处理1个小时,以便去除微量酸。后者导致了改善的耐久性,其电流密度仅仅具有8%的下降。

[0138] 总的来说,使用以下各项的混合物制备了用于聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)

的铁基阴极催化剂:(i) 热可分解的多孔载体 (ZIF-8, 一种金属有机骨架结构材料), (ii) 有机涂敷/填充化合物 (1,10-菲咯啉, 一种小的含氮有机分子), 以及 (iii) 非贵金属前体 (乙酸亚铁, 一种铁化合物)。将该混合物球磨, 随后热解两次, 首先在 1050°C 在氩中进行, 随后在 950°C 在氨中进行。用本文中最好的催化剂制成的 PEMFC 阴极在有效的燃料电池电压 (高于 0.6V) 下产生可与商用的铂基阴极相比的高功率密度, 其中峰值功率密度是 0.91 瓦特/平方厘米阴极。其 276 安培/立方厘米阴极的体积活度对于用于在 PEMFC 中进行氧还原反应的一种非贵金属催化剂来说是迄今为止所报道的最高的、并且在 U. S. DOE 的 2015 年目标 (300 安培/立方厘米阴极) 的力所能及的范围内。

实例 4. M/N/C 催化剂的制备。

[0139] 使用各种不同的 OCFC 和 NPMP 并且使用一系列处理条件来制备 M/N/C 催化剂。

[0140] 使用图 1 和图 2 中所描述的方法制得催化剂的实例。在图 12 中示出了多条极化曲线。将出现在图 12 的三张图中的这些极化曲线编号并且用于制作其对应的阴极催化剂的方法的详情是在附表 2 中可获得的。这些实例包括使用单步方法制成的一种催化剂 (实例 3、11-14) 以及使用多步方法制成的若干催化剂 (除实例 3、11-14 之外的所有实例)。一些催化剂是使用可任选的后处理制成的 (实例 3 和实例 5), 一些催化剂在两次热解之间进行酸洗, 以便去除来自热可分解的多孔载体的过量金属 (实例 15-16), 而一些催化剂是在不进行该可任选的后处理的情况下制成的 (实例 1、2、4 以及 6-14)。使用多步方法制成的催化剂中的一些是使用 NH₃ 气体热解的 (实例 1、2、5-10 以及 15-16), 并且一种催化剂是使用 CO₂ 热解的 (实例 4)。用于催化剂的催化剂前体之一是在不进行球磨的情况下使用湿浸渍步骤制备的 (实例 8), 其他催化剂前体是在不进行在先的湿浸渍步骤的情况下使用球磨制备的 (实例 2、7 以及 12-14), 并且其他催化剂前体是使用一个湿浸渍步骤和一个球磨步骤制备的 (实例 1、3-6、9-10 以及 15-16)。用于制作一种催化剂的非贵金属是钴 (实例 1) 并且铁用于制作其他催化剂 (实例 2-7 以及 9-16)。除了将金属以 NPMP 的形式引入催化剂前体中之外, 还可以将该金属经由 OCFC 引入 (实例 13-14) 或可以将它经由 TDPS 引入 (实例 15-16)。一些催化剂的催化剂前体中的标称非贵金属负载是 1wt% (实例 1-7), 而一者具有 0.5wt% (实例 9), 一者具有 1.5wt% (实例 10), 一者具有 2wt% (实例 13), 一者具有 6.4wt% (实例 14), 一者具有 8wt% (实例 16) 并且另一者具有 16wt% (实例 15)。应指出的是, 一种催化剂 (实例 8) 是以 0wt% 的非贵金属负载制成的, 以便展示催化剂前体中的非贵金属含量对于获得活性催化剂的重要性。用于制作一些催化剂 (实例 1、3-5 以及 8-10) 的有机涂敷/填充化合物 (OCFC) 是 1,10-菲咯啉, 对于其他催化剂 (实例 6 和 7) 它是 TPTZ, 并且对于另一种催化剂 (实例 2) 它是 PTCDA。OCFC 还可以是多种聚合物 (如聚丙烯腈 (PAN) 和菲咯啉) 的组合 (实例 11), 或是单独的 (如聚苯胺 (PANI)) (实例 12)。还可以使用其他类型的 MOF。Basolite Z1200 用于实例 1-14 而 Basolite F300 用于实例 15-16。最后, 对于一些催化剂来说, OCFC 与热可分解的多孔载体的质量比是 80/20 (实例 1-5 以及 8-10), 在其他催化剂中, 该质量比是 10/90 (实例 6 和 7) 并且在其他催化剂中, 该质量比是 50/50 (实例 14 和 16)。

表 2

用 ZIF-8 作为 TDPS 和不同的 OCFC、NPMP 以及可任意的处理制成的催化剂的实例

样品#	OCFC	TDPS	OCFC/TDPS 质量比	NPMP	催化剂前体中的 NPMP 含量	催化剂前体混合方法	第 1 次热解在 1050°C 在 Ar 中进行 60 分钟 (是/否)	第 2 次热解是 950°C (是/否) (所使用的 的气体)	可任意的处理
1	菲咯啉	ZIF-8	20/80	Co Ac	1 wt%	浸渍+干燥+球磨	是	是 NH ₃	无

2	PTC DA	ZI F-8	20/80	Fe Ac	1 wt%	仅干式球 磨	是	是 NH ₃	无
3	菲咯 咪	ZI F-8	20/80	Fe Ac	1 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	否	在第 1 次热解 后进行酸洗 (HCl) + 在 500°C 的后热 处理
4	菲咯 咪	ZI F-8	20/80	Fe Ac	1 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	是 CO ₂	无

5	菲咯啉 Zl F-8	20/80	Fe Ac	1 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	是 NH ₃	在第2次热解 后进行酸洗 (HCl) + 在 500°C 的后热 处理
---	------------------	-------	----------	-------	--------------	---	----------------------	---

6	TPPT Zl F-8	10/90	Fe Ac	1 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	是 NH ₃	无
7	TPPT Zl F-8	10/90	Fe Ac	1 wt%	仅干式球 磨	是	是 NH ₃	无

8	菲咯 咪	ZI F-8	20/80	No ne	0 wt%	仅浸渍	是	是 NH ₃	无
9	菲咯 咪	ZI F-8	20/80	Fe Ac	0.5 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	是 NH ₃	无
10	菲咯 咪	ZI F-8	20/80	Fe Ac	1.5 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	是 NH ₃	无

11	菲咯 咪 + PAN	ZI F-8	20/20/ 80	Fe Ac	1 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	否	无
----	------------------	-----------	--------------	----------	-------	--------------	---	---	---

12	PAN 1	ZI F-8	20/80	Fe Ac	1 wt%	仅干式球 磨	是	否	无
13	FePc	ZI F-8	20/80	---	2 wt%	仅干式球 磨	是	否	无

14	FePc	ZI F-8	50/50	---	6.4 wt%	仅干式球 磨	是	否	无
----	------	-----------	-------	-----	---------	-----------	---	---	---

15	菲咯 咪	F-3 00	20/80	---	16 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	是 NH ₃	第 1 次热解后 进行酸洗
16	菲咯 咪	F-3 00	50/50	---	8 wt%	浸渍+干燥 +球磨	是	是 NH ₃	第 1 次热解后 进行酸洗

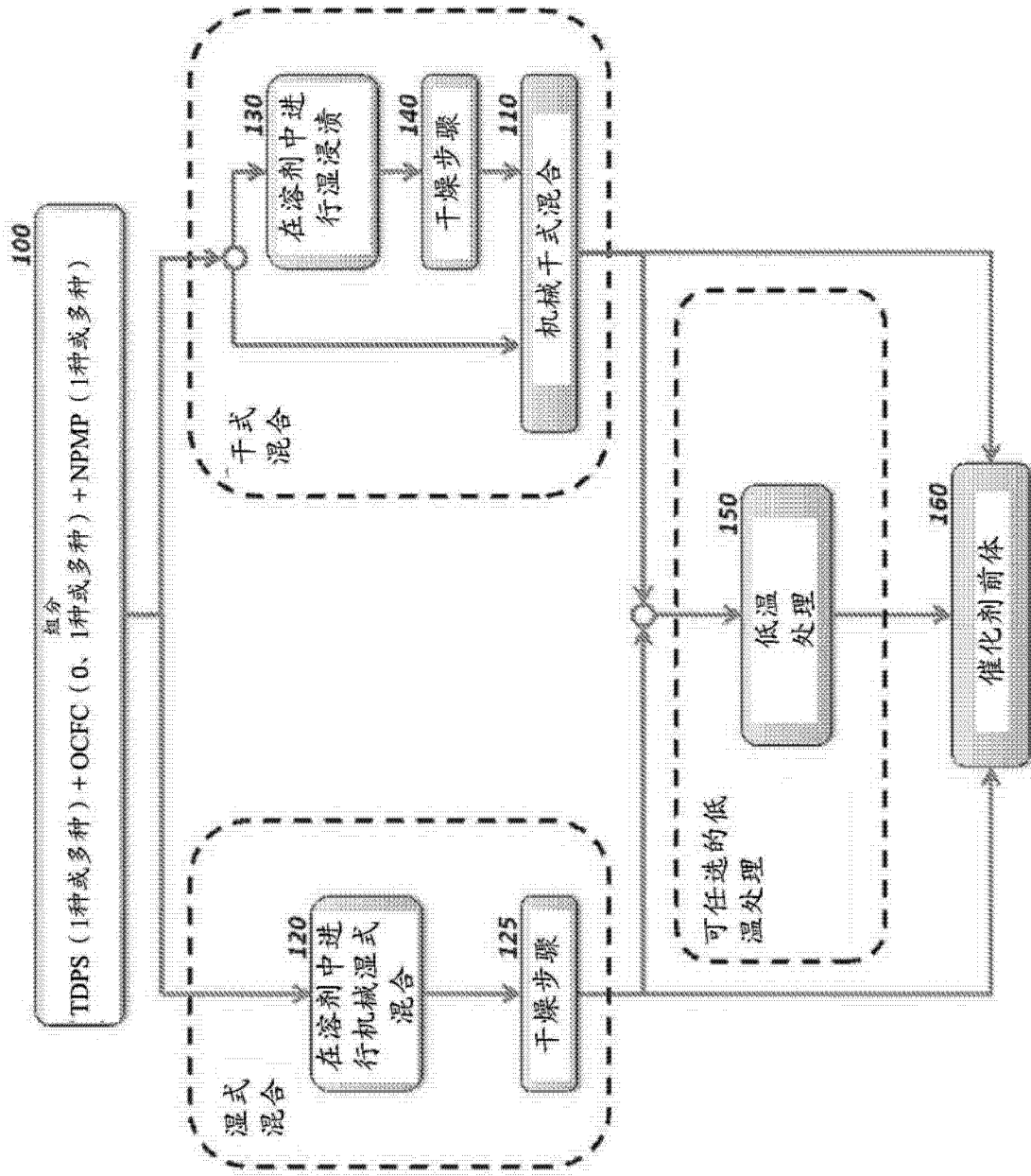


图 1

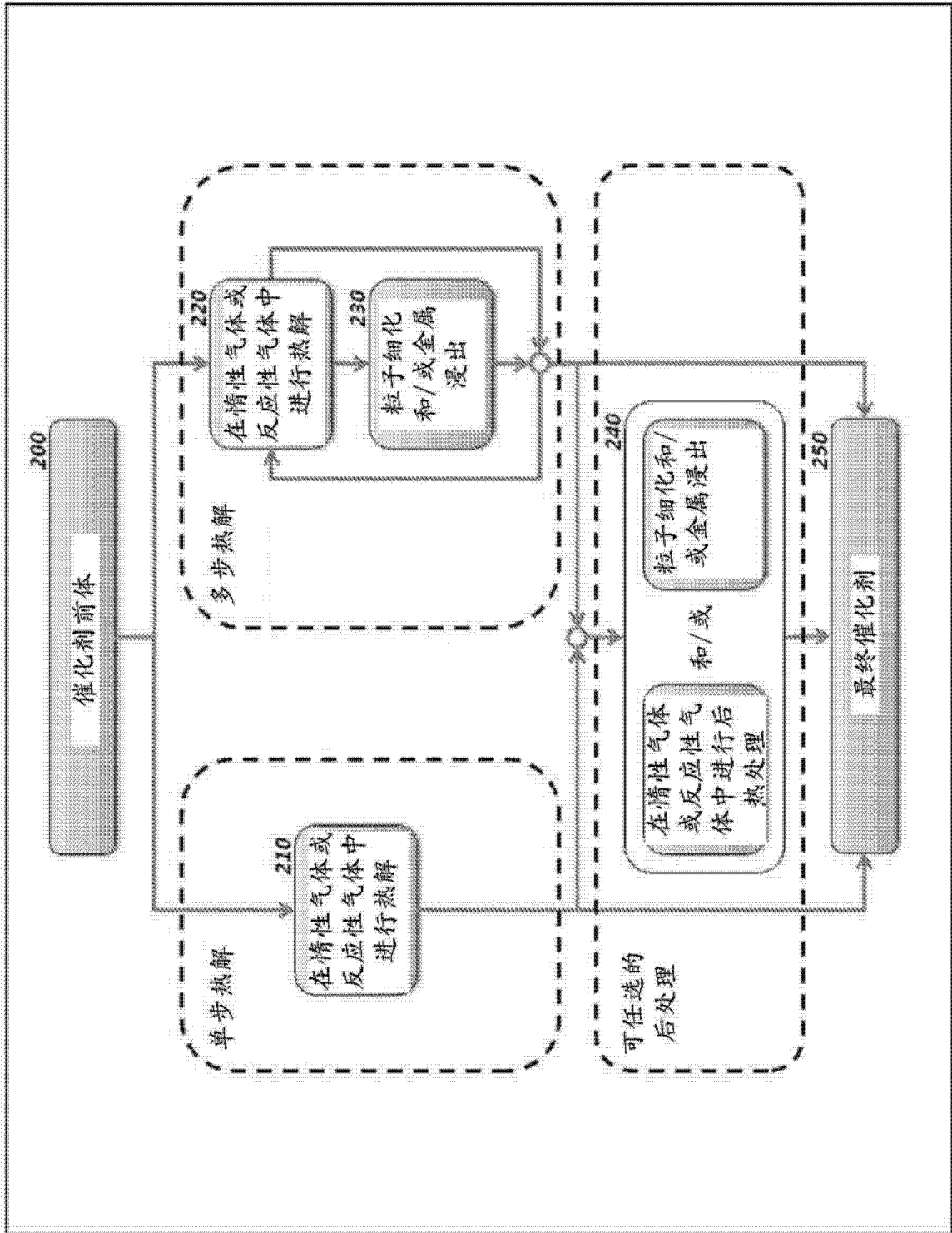


图 2

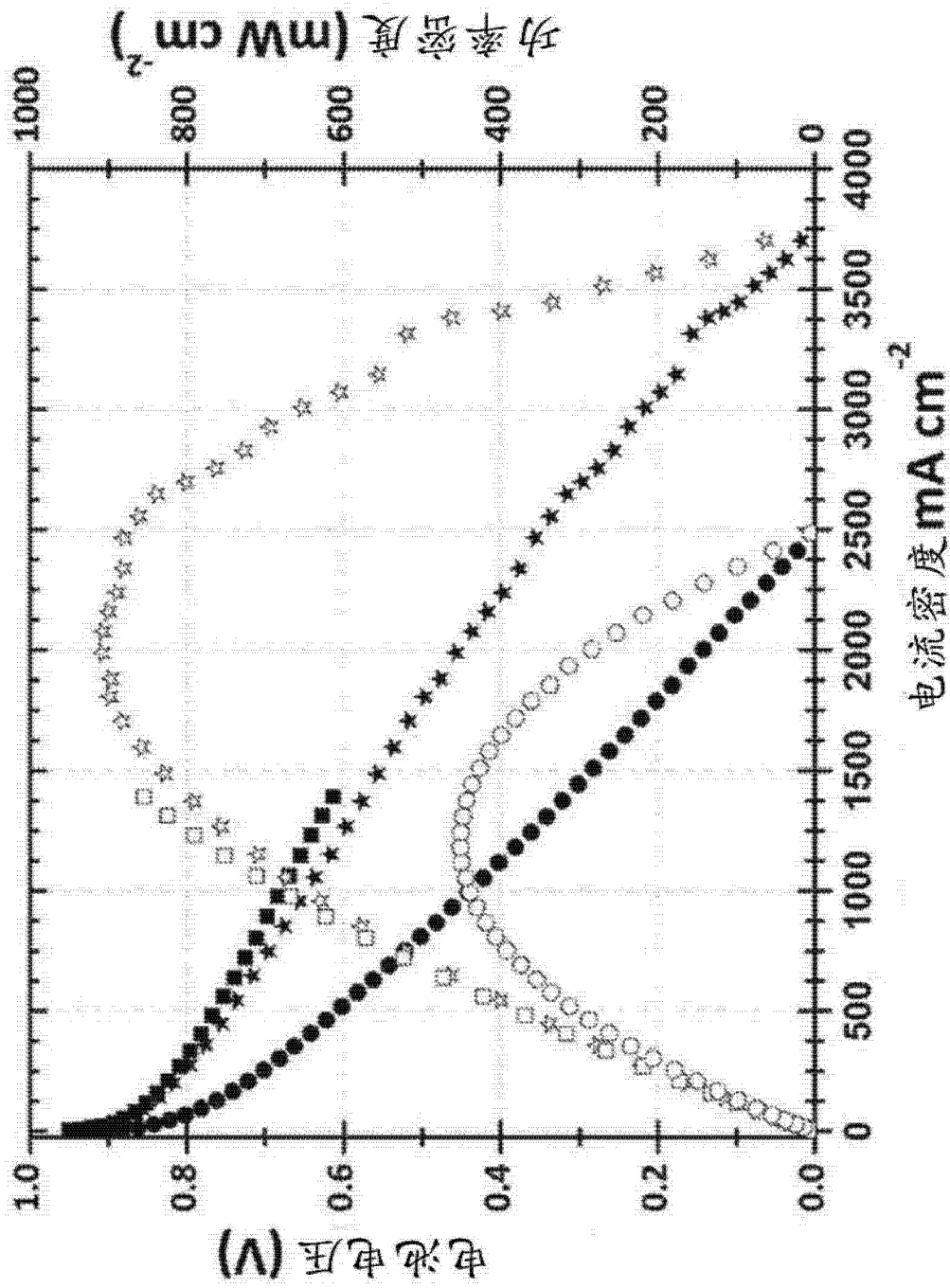


图 3

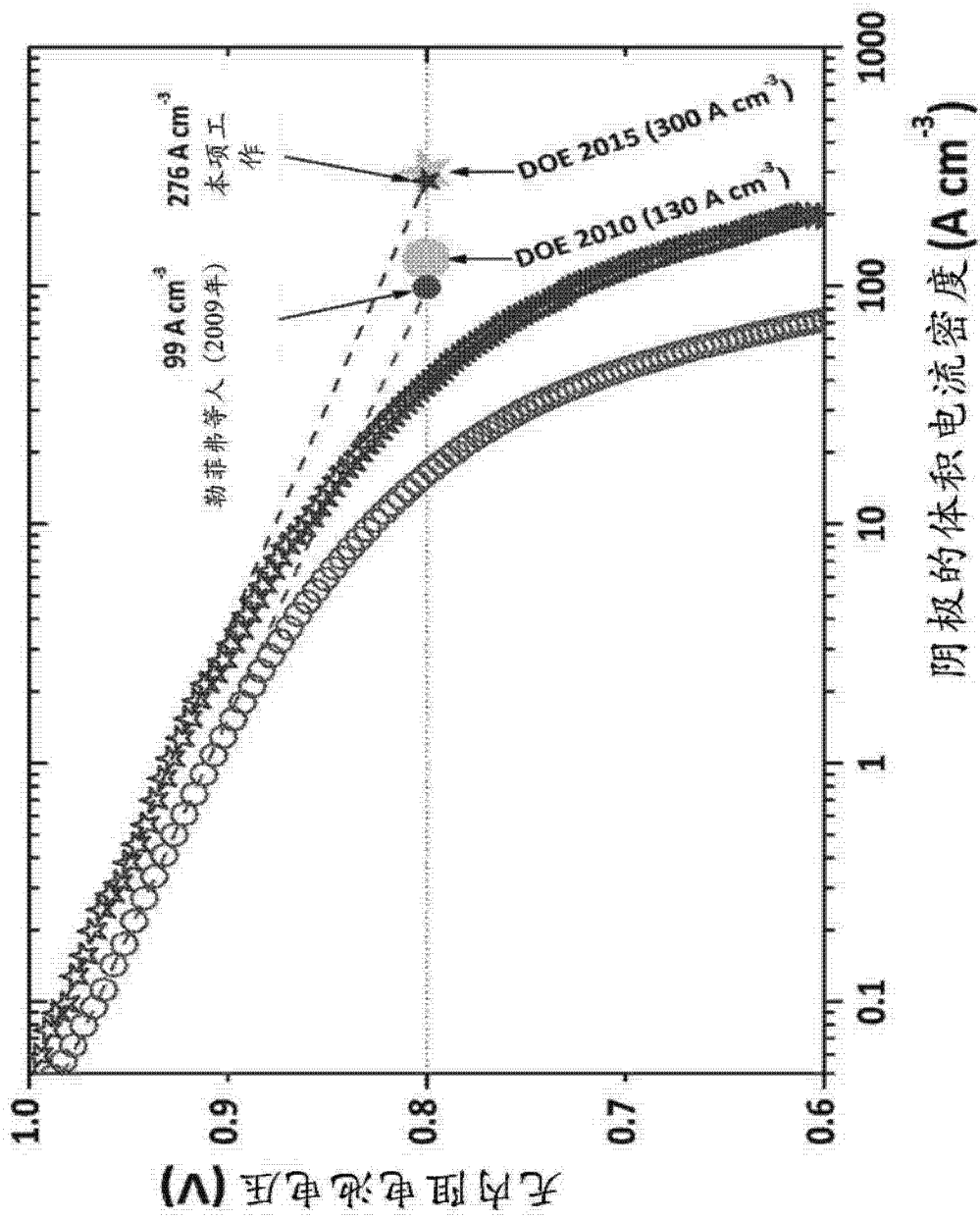


图 4

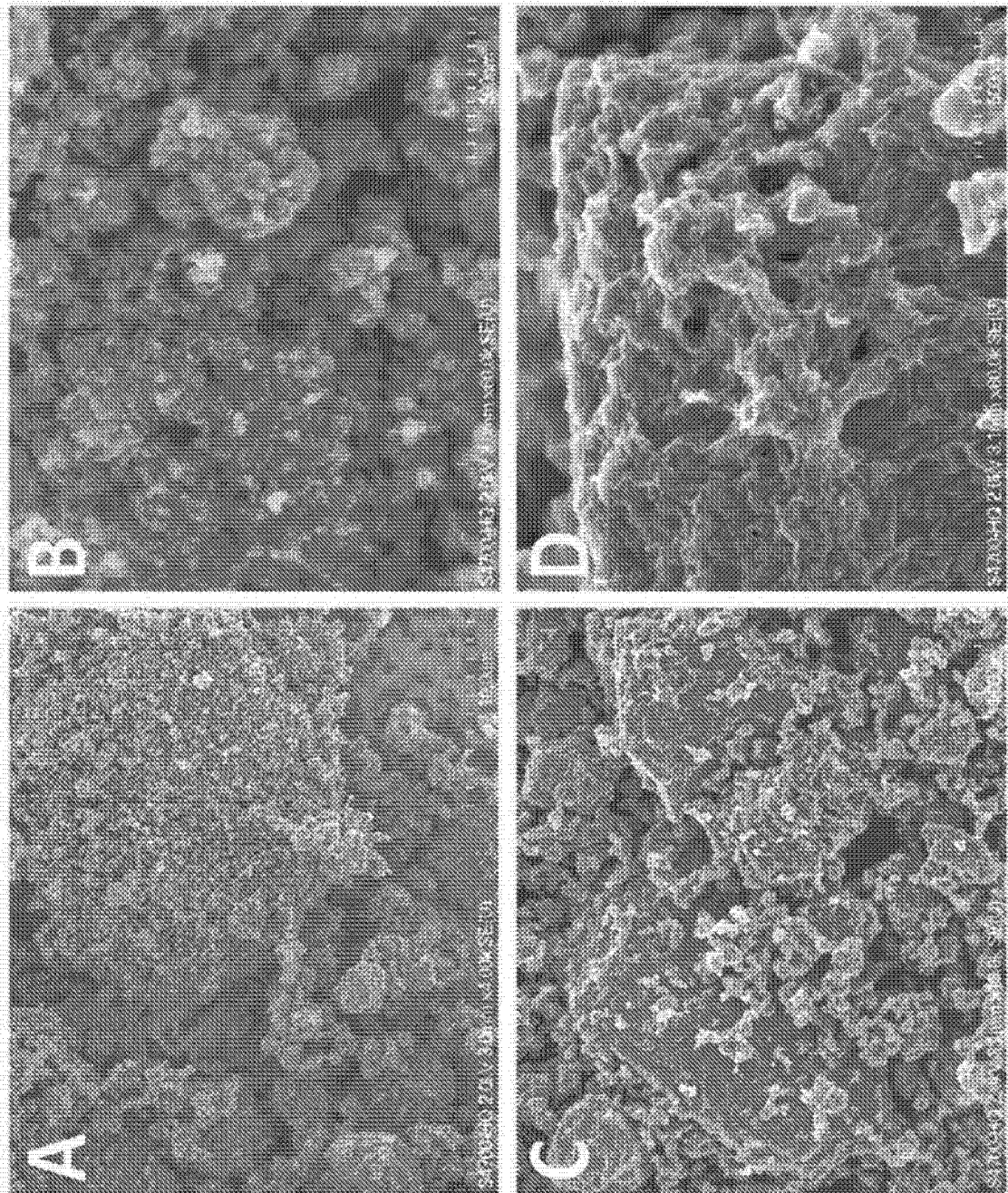


图 5

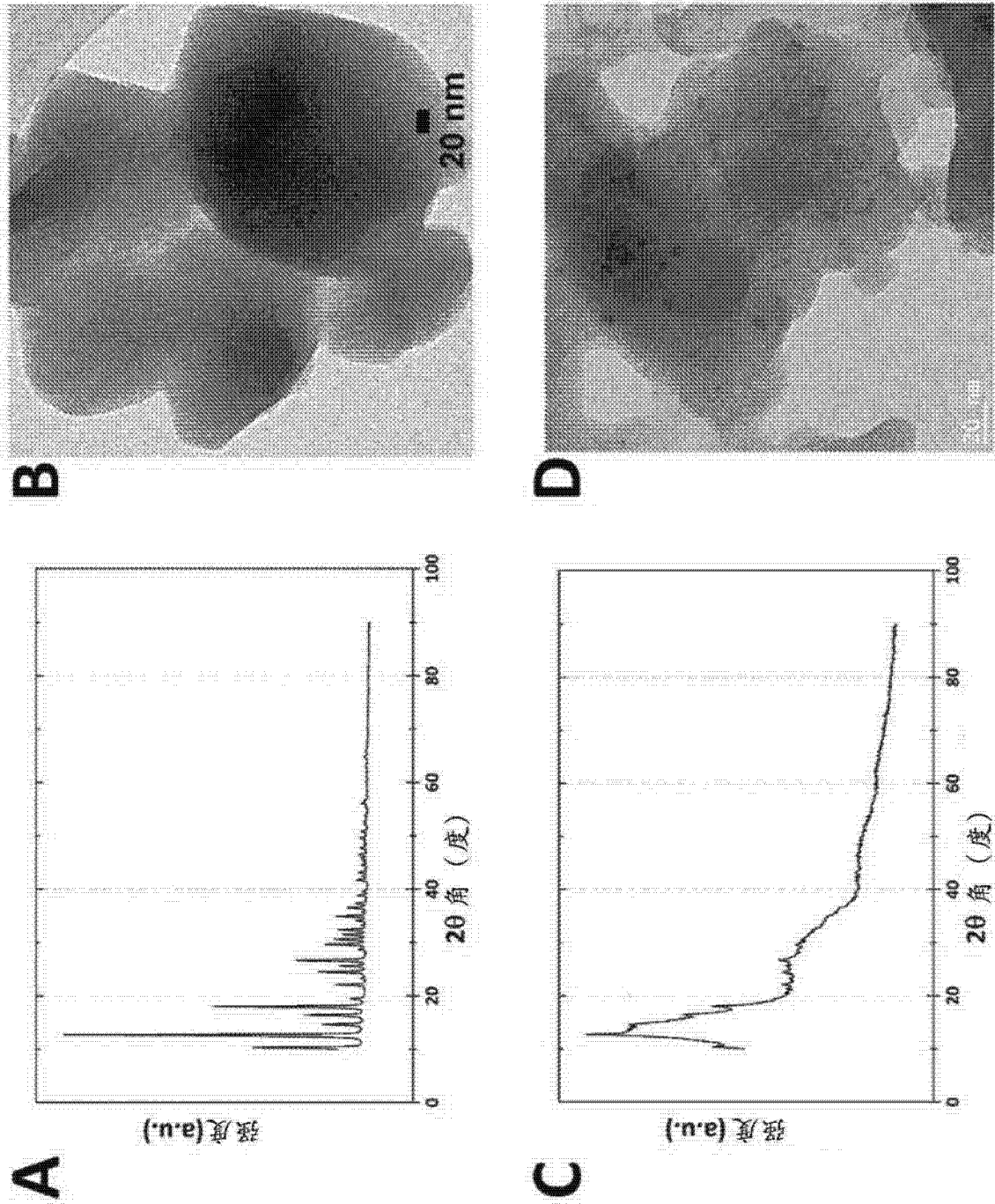


图 6

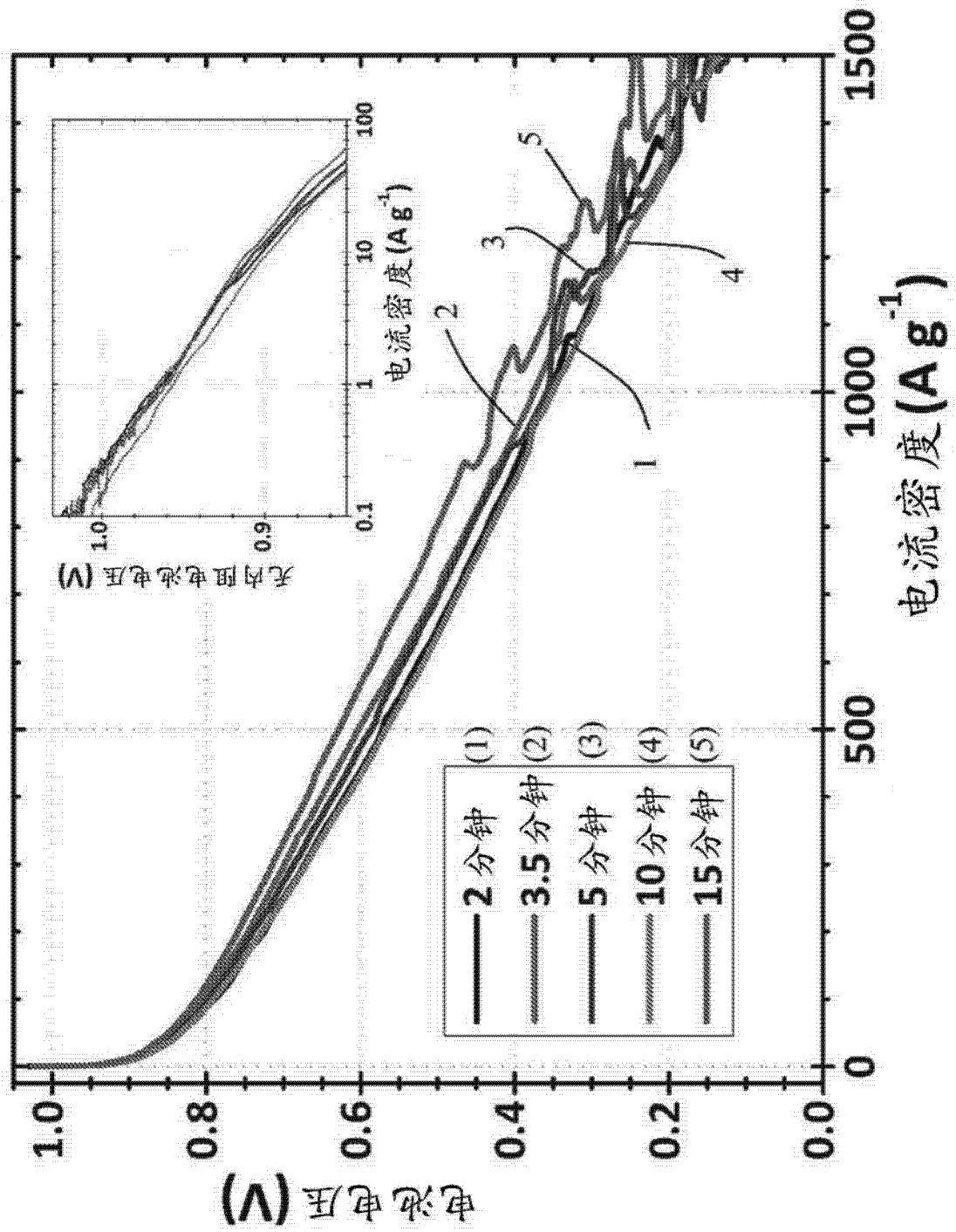


图 7

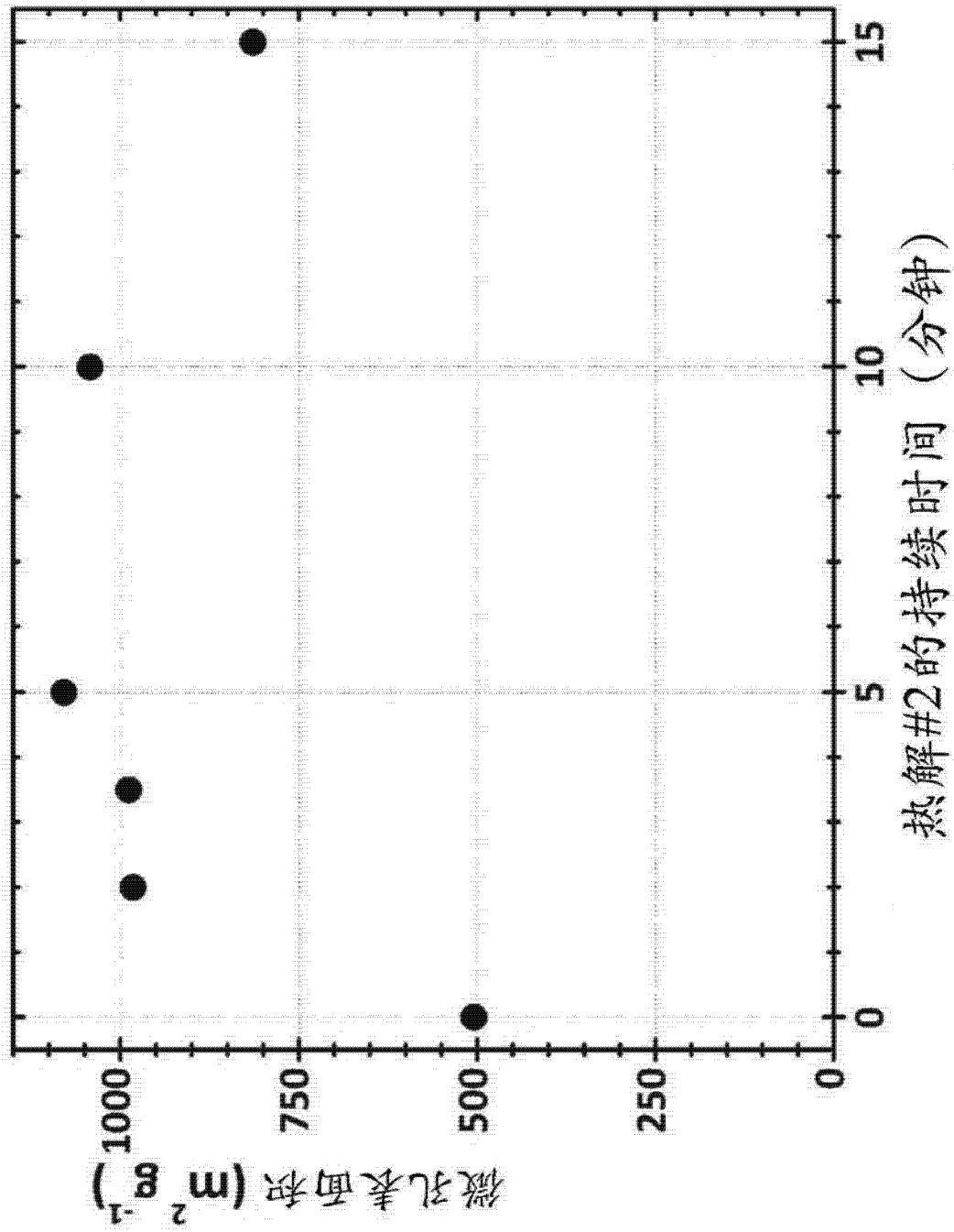


图 8

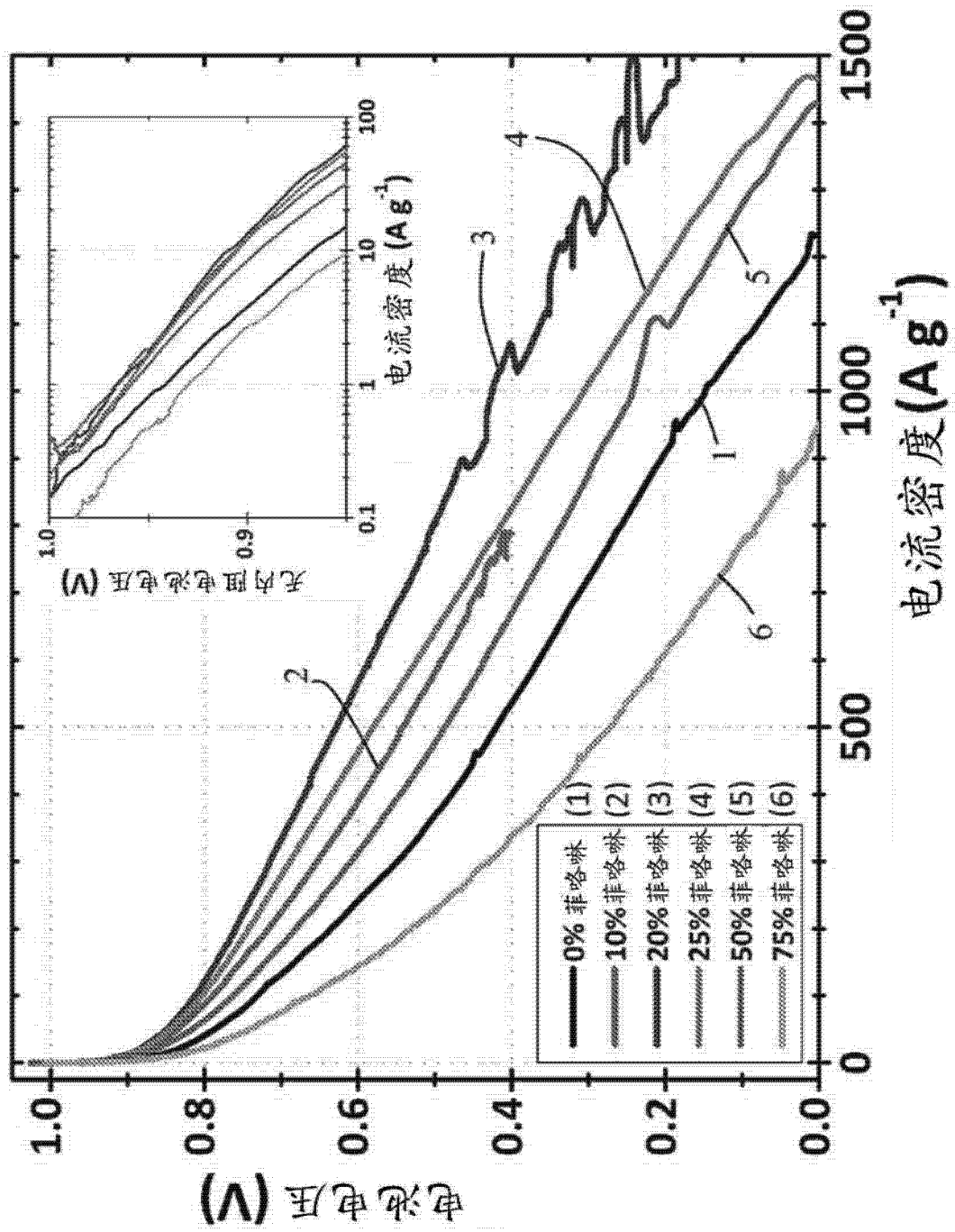


图 9

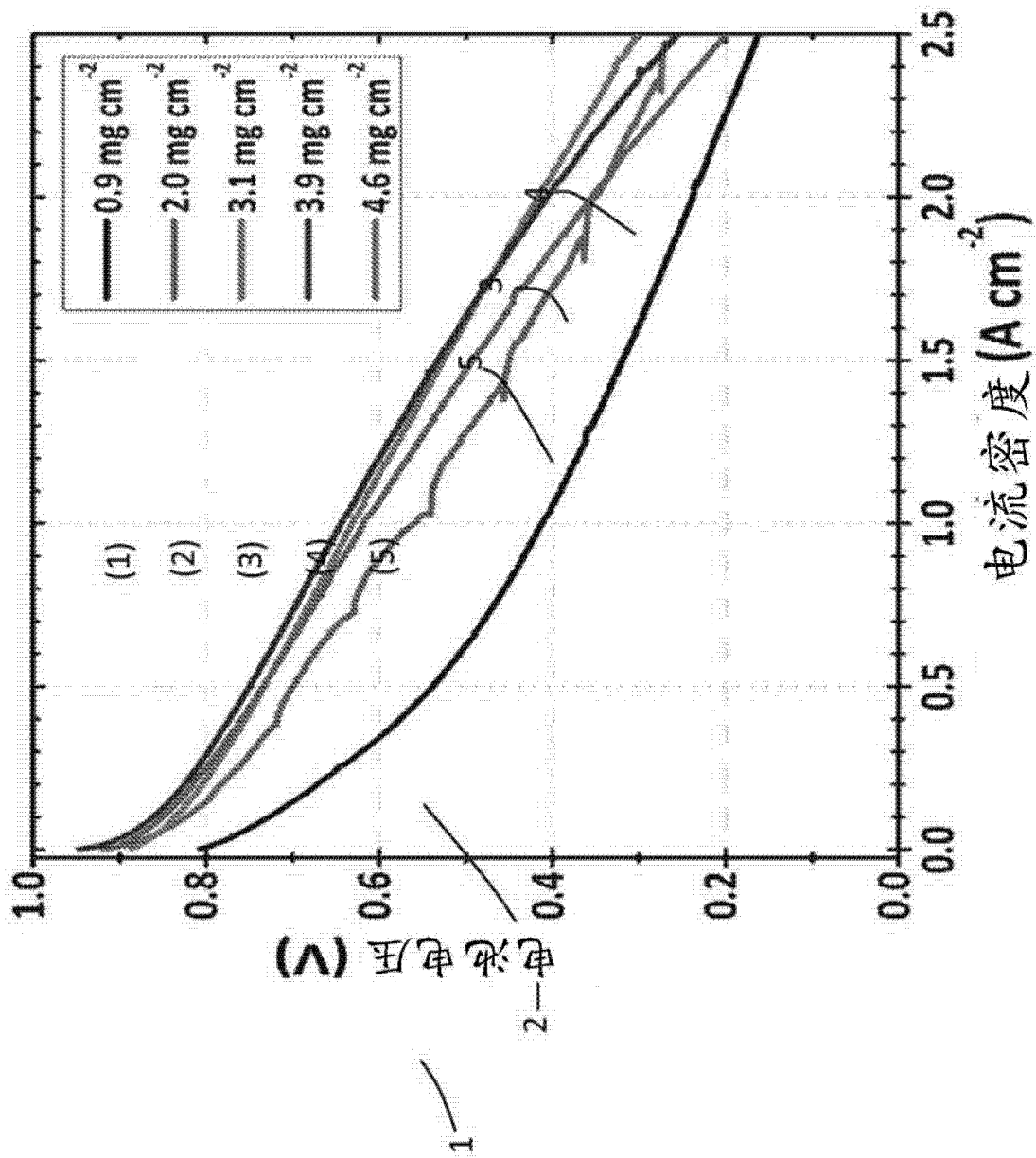


图 10

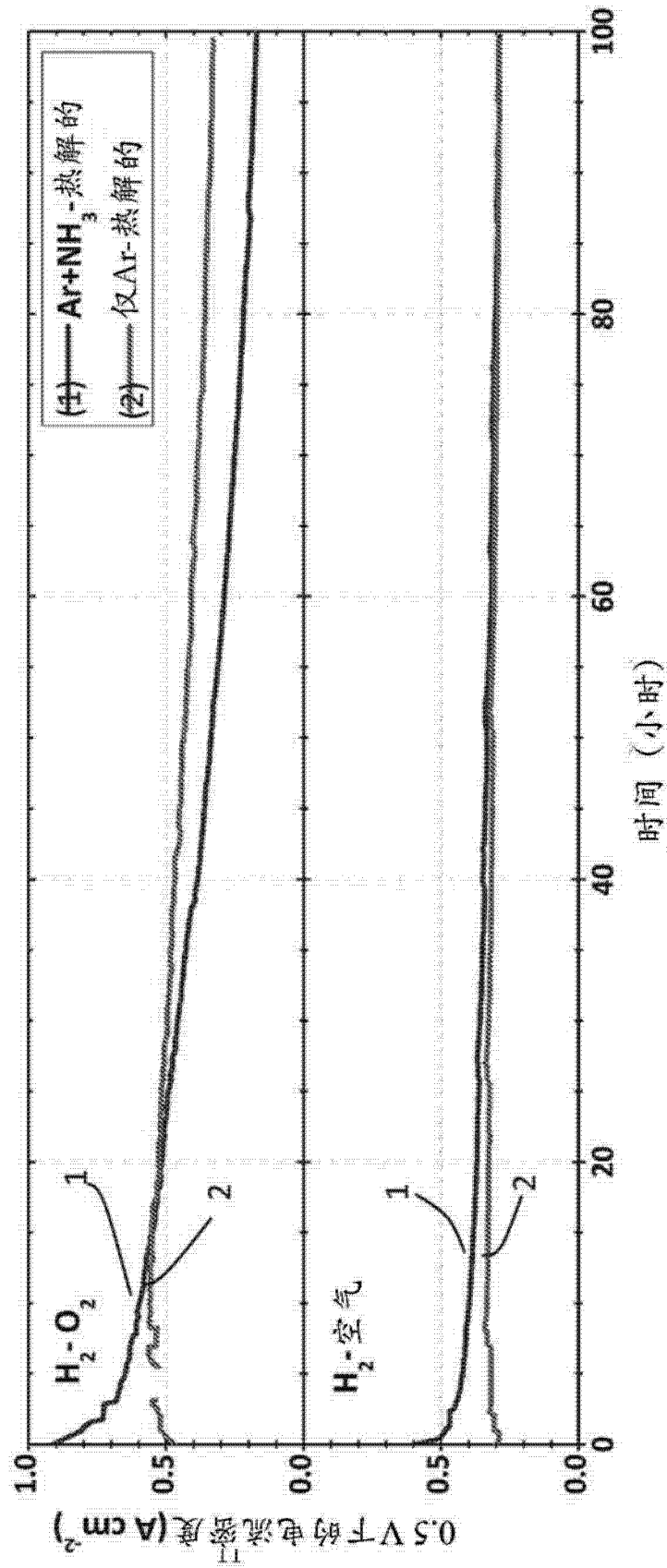


图 11

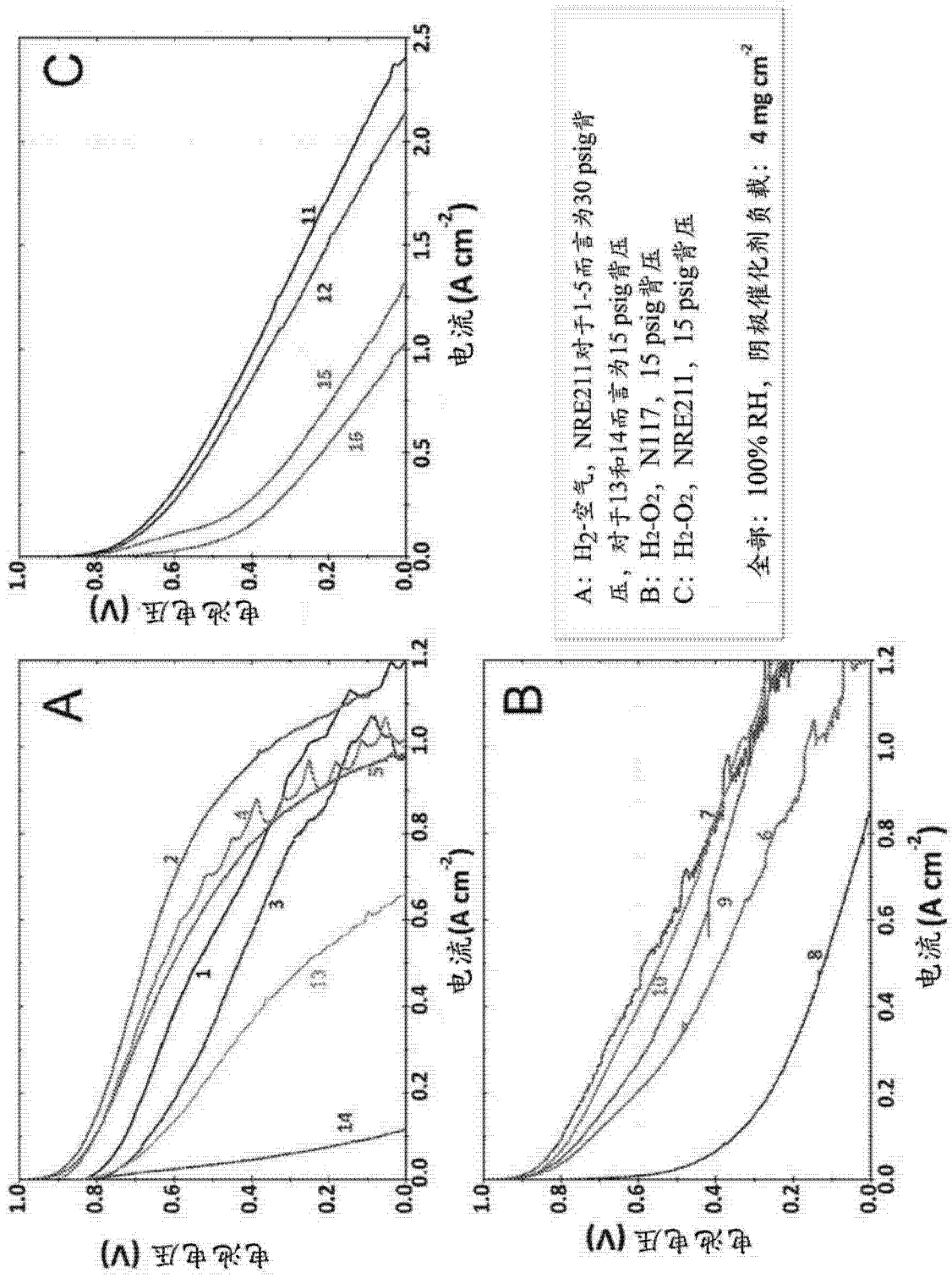


图 12

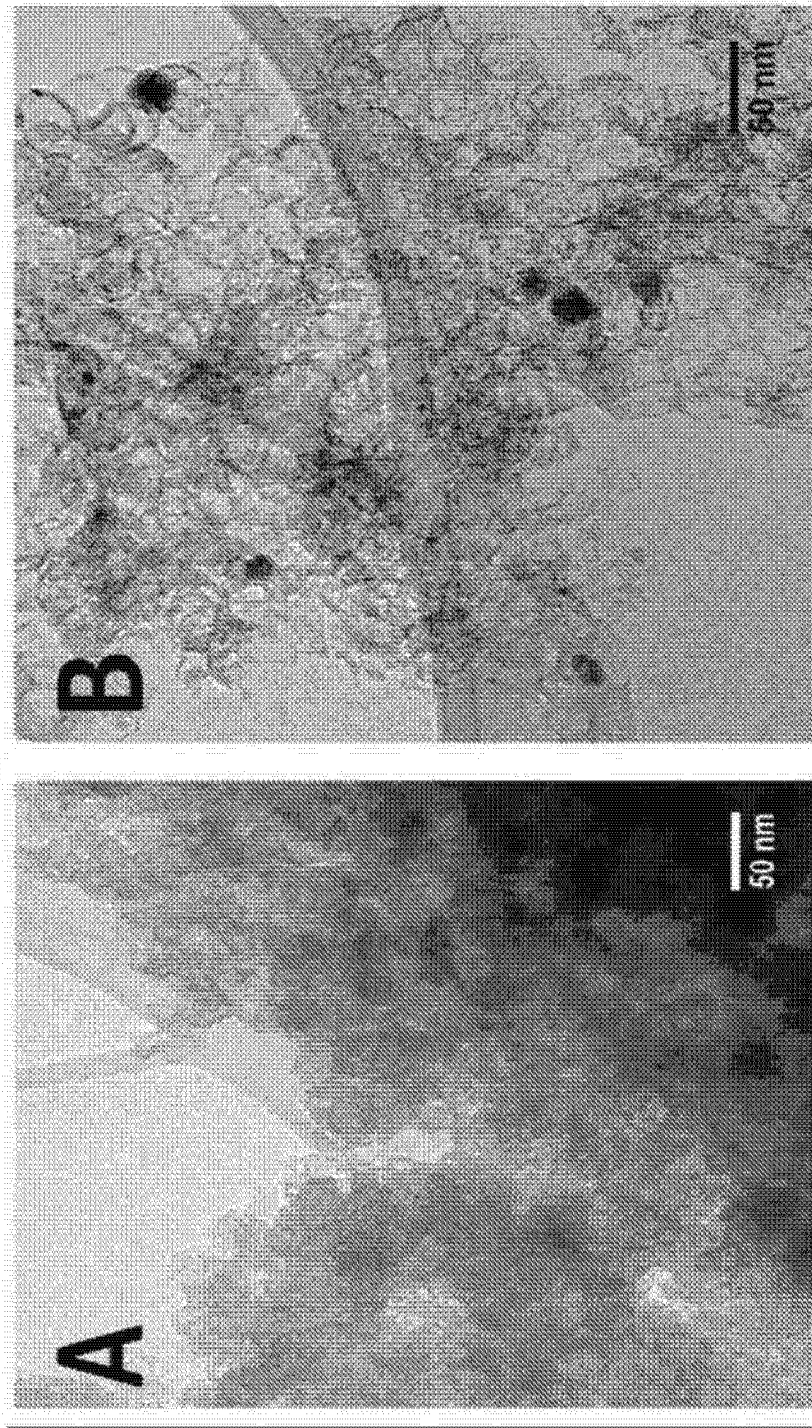


图 13

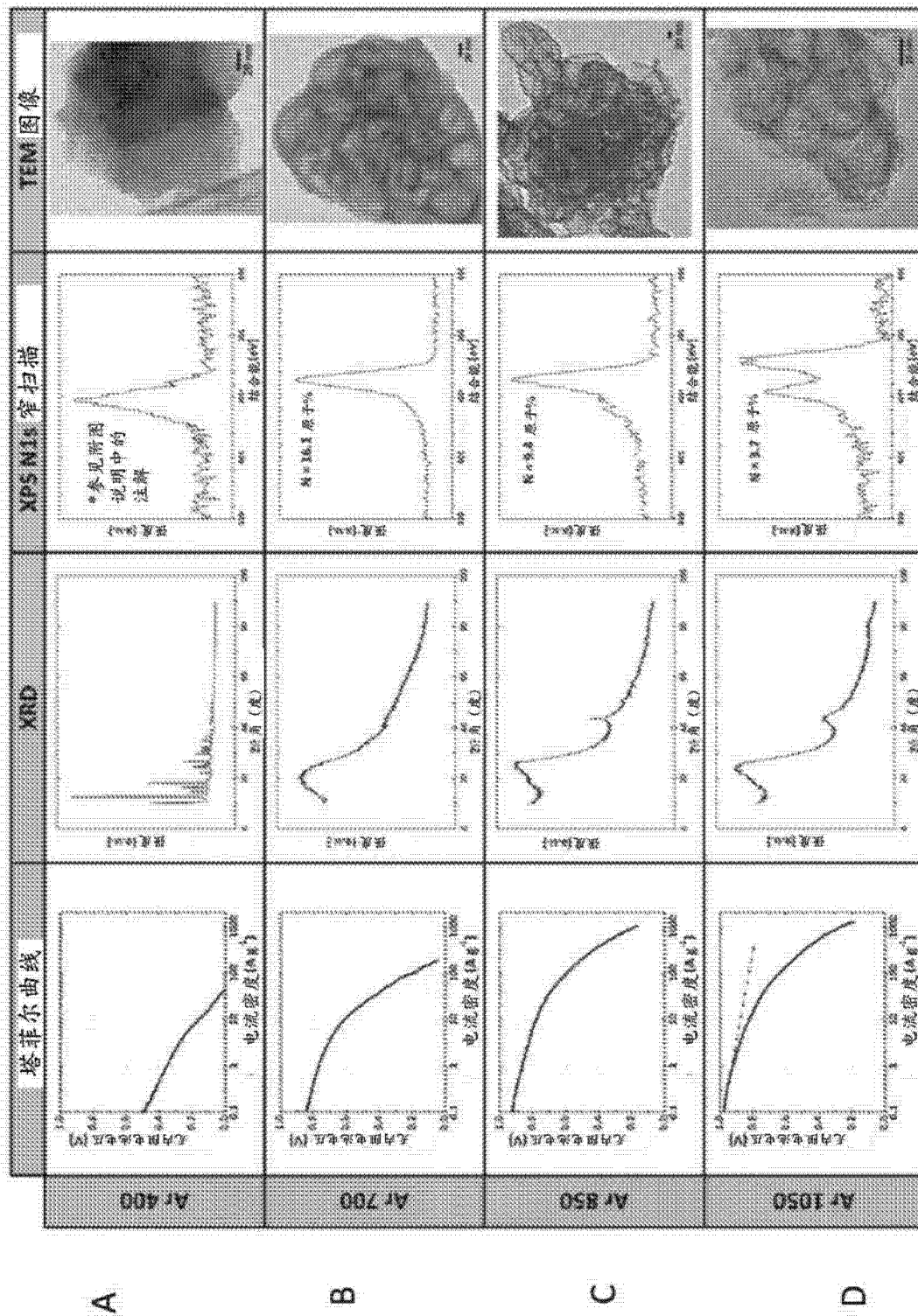


图 14