

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 12 日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/251306 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 32/205 (2017.01) **B01J 21/18** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/108259
- (22) 国际申请日: 2024 年 7 月 29 日 (29.07.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202311295382.0 2023年9月28日 (28.09.2023) CN
202410874263.9 2024年6月27日 (27.06.2024) CN
- (71) 申请人: 深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司 (SHENZHEN BTR NEW ENERGY TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.)
[CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山区龙田街

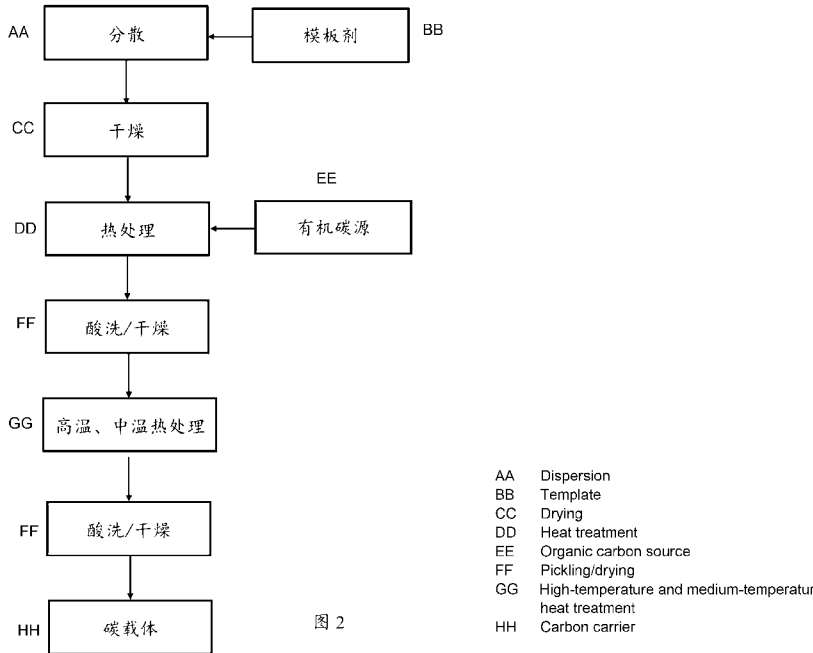
道老坑社区宝兰路 26 号贝特瑞科技园 1 栋 A2001, Guangdong 518122 (CN)。

(72) 发明人: 马畅(MA, Chang); 中国广东省深圳市坪山区龙田街道老坑社区宝兰路 26 号贝特瑞科技园 1 栋 A2001, Guangdong 518122 (CN)。颜聿聪(YAN, Yucong); 中国广东省深圳市坪山区龙田街道老坑社区宝兰路 26 号贝特瑞科技园 1 栋 A2001, Guangdong 518122 (CN)。李子坤(LI, Zikun); 中国广东省深圳市坪山区龙田街道老坑社区宝兰路 26 号贝特瑞科技园 1 栋 A2001, Guangdong 518122 (CN)。黄友元(HUANG, Youyuan); 中国广东省深圳市坪山区龙田街道老坑社区宝兰路 26 号贝特瑞科技园 1 栋 A2001, Guangdong 518122 (CN)。

(74) 代理人: 深圳紫藤知识产权代理有限公司 (PURPLEVINE INTELLECTUAL PROPERTY

(54) Title: CARRIER MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 载体材料及其制备方法



(57) Abstract: A carrier material and a preparation method therefor. The preparation method comprises the following steps: dispersing a template in a metal salt mixed solution to obtain a first product with a specific concentration; subjecting the first product to low-temperature vacuum drying to obtain a second product; mixing the organic carbon source with the second product to obtain a third product; subjecting the third product to a first heat treatment under vacuum or inert gas conditions to obtain a fourth product; washing and drying the fourth product in a pickling solution to obtain a fifth product; and subjecting the fifth product to a second heat treatment to

[见续页]

(SHENZHEN) CO., LTD.); 中国广东省深圳市前海深港合作区南山街道听海大道5059号前海鸿荣源中心A座2401, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 根据申请人的请求, 在条约第21条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。

obtain a carrier material. The microscopic particles of the carrier material are configured to have a plurality of pores and a plurality of cavities, wherein the pores are in communication with the exterior of the microscopic particles, and the cavities are isolated from the exterior of the microscopic particles; and the ratio of the mass of the carrier material to the total volume of the pores is defined as a pore characteristic value, the ratio of the mass of the carrier material to the total volume of the cavities is defined as a cavity characteristic value, and the pore characteristic value of the carrier material is smaller than the cavity characteristic value of the carrier material.

(57) 摘要: 一种载体材料及其制备方法。其中, 制备方法包括如下步骤: 将模板剂分散于金属盐混合溶液中以获得特定浓度的第一产物; 对第一产物进行低温真空干燥以获得第二产物; 将有机碳源与第二产物混合以获得第三产物; 在真空或惰性气体的条件中对第三产物进行第一次热处理以获得第四产物; 对第四产物在酸洗液中进行洗涤并干燥以获得第五产物; 对第五产物进行第二次热处理以获得载体材料; 其中, 载体材料的微观颗粒被构造为具有多个孔和多个腔, 其中, 孔与微观颗粒的外部连通, 腔与微观颗粒的外部隔绝; 将载体材料的质量与孔的总体积的比值定义为孔特征值; 将载体材料的质量与腔的总体积的比值定义为腔特征值; 载体材料的孔特征值小于载体材料的腔特征值。

说明书

发明名称: 载体材料及其制备方法

[0001] 本申请要求于2024年6月27日提交的申请号为202410874263.9的中国专利申请以及2023年9月28日提交的申请号为202311295382.0的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本申请涉及燃料电池的技术领域，尤其涉及一种载体材料及其制备方法。

背景技术

[0003] 膜电极是燃料电池中的核心部件，膜电极中的催化剂能将化学能转化为电能。气体、电子、质子三种组分在催化剂表面发生电化学反应生成水并向连接负载器件供能。膜电极中设置有承载催化剂的载体材料，其在承载催化剂同时为电化学反应提供质子、反应气体和水的连续传输通道。

[0004] 载体材料的微观颗粒往往被构造为多孔结构以使载体材料具有较大的比表面积，这样就会为催化剂中的贵金属颗粒提供更多的附着点位，同时为催化反应提供反应场所。

技术问题

[0005] 本申请实施例提供一种载体材料及其制备方法，以解决现有膜电极的传质阻力较大的问题。

技术方案

[0006] 本申请实施例是这样实现的，提供一种载体材料的制备方法，包括如下步骤：

[0007] 将模板剂分散于金属盐混合溶液中获得特定浓度的第一产物；

[0008] 对第一产物进行低温真空干燥以获得第二产物；

[0009] 将有机碳源与第二产物混合以获得第三产物；

[0010] 在真空或惰性气体的条件中对第三产物进行第一次热处理以获得第四产物；

[0011] 对第四产物在酸洗液中进行洗涤并干燥以获得第五产物；

[0012] 对第五产物进行第二次热处理以获得载体材料；

[0013] 其中，载体材料的微观颗粒被构造为具有多个孔和多个腔，其中，孔与微观颗粒的外部连通，腔与微观颗粒的外部隔绝；

[0014] 将载体材料的质量与孔的总体积的比值定义为孔特征值；将载体材料的质量与腔的总体积的比值定义为腔特征值；载体材料的孔特征值小于载体材料的腔特征值。

[0015] 依据本申请上述实施例提供的载体材料的制备方法，本申请实施例还提供一种载体材料，由上述的载体材料的制备方法所制备。

[0016] 相应的，本申请实施例还提供一种燃料电池的膜电极，包括前述的载体材料。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0018] 图1是本申请实施例提供的一种的燃料电池的结构示意图；

[0019] 图2是本申请实施例提供的一种载体材料的制备方法的主要步骤示意图；

[0020] 图3是本申请实施例提供的一种催化层的微观结构示意图；

[0021] 图4是本申请实施例提供的一种载体材料和催化剂粒子结合时的结构示意图；

[0022] 图5是本申请实施例提供的一种催化层的制备方法的主要步骤示意图；

[0023] 图6是EIS测试的等效电路的结构示意图；

[0024] 图7是本申请实施例提供的一种载体材料的孔特征值与质量传输阻抗的规律示意图；

[0025] 图8是本申请实施例提供的一种载体材料的腔特征值与ECSA保持率的规律示意图。

[0026] 附图标记的含义：

[0027] 100、极板；

[0028] 200、扩散层；

[0029] 300、质子膜；

[0030] 400、催化层；410、载体材料；420、催化剂颗粒。

具体实施方式

- [0031] 下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例，都属于本申请保护的范围。此外，应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用于限制本申请。
- [0032] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域中的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。
- [0033] 在本申请中，在未作相反说明的情况下，使用的方位词如“上”和“下”通常是指装置实际使用或工作状态下的上和下，具体为附图中的图面方向；而“内”和“外”则是针对装置的轮廓而言的。另外，在本申请的描述中，术语“包括”是指“包括但不限于”。用语第一、第二、第三等仅仅作为标示使用，并没有强加数字要求或建立顺序。
- [0034] 在本申请中，“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B的情况。其中A，B可以是单数或者复数。
- [0035] 在本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“一种或多种”、“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如，“a，b，或c中的至少一项(个)”，或，“a，b，和c中的至少一项(个)”，均可以表示：a，b，c，a-b(即a和b)，a-c，b-c，或a-b-c，其中a，b，c分别可以是单个，也可以是多个。
- [0036] 本申请的各种实施例可以以一个范围的形式存在；应当理解，以一范围形式的描述仅仅是因为方便及简洁，不应理解为对本申请范围的硬性限制；因此，应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如，应当认为从1到6的范围描述已经具体公开子范围，例如从1到3，从1

到4，从1到5，从2到4，从2到6，从3到6等，以及所述范围内的单一数字，例如1、2、3、4、5及6，此不管范围为何皆适用。另外，每当在本文中指出数值范围，是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。

[0037] 参照图1所示，本申请的燃料电池包括：两个极板100设置于它们之间的膜电极。其中，膜电极包括：质子膜300、催化层400和扩散层200。本申请的燃料电池中除了催化层400以外的各部分的功能、构成和制备方法为本领域一般技术人员所熟知的常规方案，亦非本申请改进的重点，在此不加赘述。

[0038] 本申请的技术方案如下：

[0039] 第一方面，参照图2所示，本申请实施例提供一种载体材料的制备方法，包括如下主要步骤：

[0040] S110：将模板剂分散于金属盐混合溶液中以获得特定浓度的第一产物。

[0041] 具体而言，模板剂包括碳量子点、纳米氧化铝、纳米氧化硅、纳米氧化镁、纳米氧化钙、纳米碳酸钙中的一种或两种以上混合物。

[0042] 金属盐混合溶液中金属盐包括硝酸铁、硝酸铬、硝酸钴、硝酸镍、硝酸锌、硝酸镁、氯化铁、氯化钴、氯化镍、氯化锌、氯化镁、硫酸铁、硫酸铁、硫酸铁、硫酸锌、硫酸镁的一种或多种。

[0043] 金属盐混合溶液中混合溶剂包括异丙醇、乙二醇、正丁醇、N-甲基吡咯烷酮、乙醇中的一种或多种与蒸馏水的混合物。

[0044] 更具体的，混合溶剂中蒸馏水与有机溶剂的体积比的取值范围包括1至20。

[0045] 模板剂与金属盐混合溶液在室温中密封搅拌均匀获得第一产物，步骤S110的作用在于获得特定排列方式的模板剂，同时使得模板剂上面均匀附着金属盐。

[0046] 步骤S110中的金属盐混合溶液的溶液浓度范围包括10mg/mL至100mg/mL，进一步可选的浓度范围包括20mg/mL至50mg/mL。

[0047] 步骤S110中的第一产物的特定浓度范围包括10wt.%至50wt.%，进一步可选的浓度范围包括20wt.%至40wt.%。

[0048] S120：对第一产物进行低温真空干燥以获得第二产物。

[0049] 具体的，第二产物为模板剂金属盐混合物。

- [0050] 低温真空干燥的温度范围包括 -40°C 至 10°C ，进一步可选的温度范围包括 -30°C 至 -10°C 。
- [0051] S130：将有机碳源与第二产物混合以获得第三产物。
- [0052] 具体而言，有机碳源包括沥青、糖、重油、脂肪酸、聚乙烯醇、聚酰胺、环氧树脂、酚醛树脂、有机盐等物质及其衍生物中的一种或多种。
- [0053] 更具体的，有机碳源与第二产物的质量比为0.1至3。
- [0054] 步骤S130的作用在于不破坏模板剂排列方式前提下与有机碳源混合。
- [0055] S140：在真空或惰性气体的条件中对第三产物进行第一次热处理以获得第四产物。
- [0056] 具体而言，步骤S140中第一次热处理在真空或惰性气体的条件中进行，惰性气体包括氩气、氮气中的一种或两种。
- [0057] 更具体的，步骤S140中第一次热处理的升温速度的取值范围包括 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，热处理温度的取值范围包括 200°C 至 1000°C 。
- [0058] 进一步可选的，第一次热处理的升温速度的取值范围包括 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，热处理温度的取值范围包括 500°C 至 700°C 。
- [0059] 步骤S140的作用可将有机碳源碳化，得到特定孔、腔体结构，其中，孔的来源包括模板剂的造孔效果以及金属盐催化造孔，而碳源本身缩水碳化过程中产生孔或腔。第四产物为具有特定孔、腔体结构的碳粉。
- [0060] 步骤S140的作用可使模板剂与金属盐共同作用形成具有一定孔、腔结构的产物。
- [0061] S150：对第四产物在酸洗液中进行洗涤并干燥以获得第五产物。
- [0062] 具体而言，酸洗液包括盐酸、硝酸、高氯酸、硫酸、醋酸、氢氟酸的一种或多种。
- [0063] 酸洗液的物质的量浓度的取值范围包括 0.2mol/L 至 5mol/L ，进一步可选的，酸洗液的物质的量浓度的取值范围包括 0.5mol/L 至 2mol/L 。
- [0064] 步骤S150的目的在于除去大部分的金属盐和模板剂。
- [0065] S160：对第五产物进行第二次热处理以获得载体材料。

- [0066] S160的目的在于部分孔会随石墨化过程封闭形成腔，部分腔体残留的金属盐与碳发生反应形成孔结构，同时金属会发生不同程度的催化石墨化作用，增加材料的石墨化程度。
- [0067] 具体而言，步骤S160主要包括如下步骤：
- [0068] S161：对第五产物进行惰性氛围下高温热处理以获得中间产物。
- [0069] 具体的，惰性氛围气体包括氩气、氮气中的一种或两种。
- [0070] 步骤S161中高温热处理的升温速率的取值范围包括1℃/min至20℃/min，热处理温度的取值范围包括1000℃至2600℃。
- [0071] 进一步可选的，高温热处理的升温速率的取值范围包括5℃/min至10℃/min，热处理温度的取值范围包括1400℃至1900℃。
- [0072] S162：对中间产物进行冷却处理。
- [0073] 具体的，冷却处理采用自然冷却至常温的方式。
- [0074] S163：对冷却处理后的中间产物进行氧化性氛围下中温热处理，冷却后获得载体材料。
- [0075] 具体的，氧化性氛围气体包括二氧化碳、含氧氧化气氛(空气，水蒸气，氧气，臭氧等)、氨气中的一种或多种。
- [0076] 步骤S163中中温热处理的升温速率的取值范围包括1℃/min至20℃/min，热处理温度的取值范围包括150℃至500℃。
- [0077] 进一步可选的，中温热处理的升温速率的取值范围包括1℃/min至15℃/min，热处理温度的取值范围包括200℃至400℃。
- [0078] 采用以上步骤S160的热处理方案，控制载体材料410的孔特征值和腔特征值。
- [0079] 其中，高温热处理提高碳材料结晶程度，结晶程度越高，耐腐蚀能力增强，比表面积降低，碳材料会在高温状态下发生结构重整变化，表面类石墨微晶片层会在这个过程中进行聚合、重排，孔结构(孔径、孔容等)会在过程中发生变化，其中一部分孔会成为腔。同时高温还会使得一些金属盐逃逸出，造成新的孔、腔结构。

- [0080] 中温热处理对材料进行氧化改性处理，该工序会使材料固定碳含量降低，氧、氢、氮(根据合成条件)元素含量提升，对应基团含量提高以便于贵金属颗粒附着。并且还会使得孔结构连通性提高，部分腔结构转为孔结构。
- [0081] 第二方面，参照图3和图4所示，本申请实施例提供一种载体材料410，该载体材料410主要为催化层400中催化剂颗粒420(贵金属颗粒，比如Pt纳米颗粒)提供载体，该载体材料410为粉体材料。
- [0082] 具体而言，本申请的载体材料410的微观颗粒被构造为具有多个孔和多个腔，其中，孔与微观颗粒的外部连通，腔与微观颗粒的外部隔绝；将载体材料410的质量与孔的总体积的比值定义为孔特征值；将载体材料410的质量与腔的总体积的比值定义为腔特征值；其中，载体材料410的孔特征值小于载体材料410的腔特征值。
- [0083] 作为可选方案，载体材料410至少由碳材料构成。
- [0084] 碳材料的传质能力与孔的大小和种类有关，通常孔径在2nm及以上时，传质过程中能与外界连通空间更容易持续稳定发生反应且能及时将生成的水排开，保证反应的持续进行，这些空间被称为孔，包括交联孔、通孔和盲孔。这些孔的表面积可以通过气体吸附法进行检测分析。
- [0085] 除了这些孔之外，载体材料410的微观颗粒中可能还有一些封闭空间，这些孔的孔径较小($\leq 2\text{nm}$)或是与外表面不相通而导致流体不能渗入，在采用气体吸附法和压汞法等测定方法无法有效测出这些空间，在工况下很难作为持续稳定的电化学反应发生场所。
- [0086] 因此，本申请的载体材料的微观颗粒中的孔，当孔径小于等于2nm时，流体已经很难进入，因此，也可以将孔径小于等于2nm的孔也划归为本申请中所定义的腔。也即本申请中所称的“与载体材料410的微观颗粒外部隔绝”是以流体不能有效流入作为标准的，也即本申请中所称的“与载体材料410的微观颗粒外部隔绝”的“腔”既包含完全不与载体材料410的微观颗粒外部连通的封闭空间，也包含这些虽然与载体材料410的微观颗粒外部连通但是孔径小于等于2nm的孔(非封闭空间)。

- [0087] 具有较大孔特征值的碳材料在高电流密度工况下，极大改善传质能力，降低传质阻力，合适的孔结构会延缓催化剂水淹及气体扩散孔道被堵塞现象，此外高腔特征值的载体材料410在启停等工况下表现出更高的载体材料410耐久性。
- [0088] 这种优化了孔与腔的多孔碳材料同样可能应用于其他涉及传质传荷过程的领域，比如锂电池、钠离子电池、药物搭载等。
- [0089] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值与腔特征值的比值的取值范围包括0.005至0.045。
- [0090] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值与腔特征值的比值的取值范围包括0.0102至0.0163，更具体包括0.014至0.015，或者0.0145至0.0148。
- [0091] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值与腔特征值的比值的取值范围包括0.0232至0.0384，更具体包括0.020至0.030，或者0.025至0.028。
- [0092] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值与腔特征值的比值的取值范围包括0.0090至0.0180，更具体包括0.012至0.013，或者0.0125至0.0129。
- [0093] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值的取值范围可以为 $0.250\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.450\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0094] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值的取值范围可以为 $0.260\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.350\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0095] 在一些实施例中，载体材料410的腔特征值的取值范围可以为 $10.00\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $50.00\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0096] 在一些实施例中，载体材料410的腔特征值的取值范围可以为 $20.00\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $40.00\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0097] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值的取值范围可以为 $0.256\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.298\text{g}/\text{cm}^3$ ；同时，载体材料410的腔特征值的取值范围可以为 $18.306\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $24.902\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0098] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值的取值范围可以为 $0.375\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.418\text{g}/\text{cm}^3$ ；同时，载体材料410的腔特征值的取值范围可以为 $10.897\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $16.105\text{g}/\text{cm}^3$ 。

- [0099] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值的取值范围可以为 $0.260\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.350\text{g}/\text{cm}^3$ ；同时，载体材料410的腔特征值的取值范围可以为 $19.306\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $30.026\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0100] 在一些实施例中，载体材料410的孔特征值的取值可以为0.284、0.319或者0.399。
- [0101] 在一些实施例中，载体材料410的腔特征值的取值可以为14.298、19.306或者24.902。
- [0102] 在一些实施例中，载体材料410的比表面积取值范围可以为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。作为更进一步的选择，载体材料410的比表面积取值范围可以为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0103] 在一些实施例中，载体材料410的粒径取值范围可以为 100nm 至 $2\mu\text{m}$ 。作为更进一步的选择，载体材料410的粒径取值范围可以为 200nm 至 800nm 。
- [0104] 在一些实施例中，载体材料410的压实密度的取值范围可以为 $0.05\text{g}/\text{mL}$ 至 $0.80\text{g}/\text{mL}$ 。作为更进一步的选择，载体材料410的压实密度的取值范围可以为 $0.10\text{g}/\text{mL}$ 至 $0.50\text{g}/\text{mL}$ 。
- [0105] 在一些实施例中，载体材料410的电导率的取值范围可以为 $6.4\text{S}/\text{cm}$ 至 $26.5\text{S}/\text{cm}$ 。
- [0106] 在一些实施例中，载体材料410的固定碳含量的取值范围可以为84.5%至97.2%。
- [0107] 为定量表示碳材料中有利于发生传质反应孔的结构特征，本申请设定孔特征值 ρ_A 作为可表示载体材料中可稳定发生传质反应孔含量的特征值，设定腔特征值 ρ_{Ir} 作为可表示载体材料中不可稳定发生传质反应腔含量的特征值；其推导公式如下：

$$\rho_{Id} = \frac{m}{V_{Id}} \quad \text{公式1}$$

$$\rho_T = \frac{m}{V_{Id} + V_{Ir}} \quad \text{公式2}$$

$$\rho_C = \frac{m}{V_{Id} + V_A + V_{Ir}} \quad \text{公式3}$$

[0108] 公式1中： ρ_{id} 指理想单晶石墨的理论真密度(为2.266g/cm³)， m 指理想单晶石墨的质量， V_{id} 指质量为 m 理想单晶石墨的体积。

[0109] 公式2中： ρ_T 指载体材料的真密度， m 指载体材料的质量， V_{id} 指质量为 m 理想单晶石墨的体积， V_{ir} 指质量为 m 载体材料的腔体积。

[0110] 公式3中： ρ_C 指载体材料的压实密度， m 指载体材料的质量， V_{id} 指质量为 m 理想单晶石墨的体积， V_A 指质量为 m 载体材料的孔体积， V_{ir} 指质量为 m 载体材料的腔体积。

[0111] 其中对于特定孔结构的载体材料如公式4、5所示。

$$V_A = \frac{m}{\rho_C} - \frac{m}{\rho_T} \quad \text{公式4}$$

$$V_{Ir} = \frac{m}{\rho_T} - \frac{m}{\rho_{Id}} \quad \text{公式5}$$

[0112] 则孔特征值 ρ_A 、腔特征值 ρ_{ir} 特征值如公式6、7所示。

$$\frac{1}{\rho_A} = \frac{1}{\rho_C} - \frac{1}{\rho_T} \quad \text{公式6}$$

$$\frac{1}{\rho_{Ir}} = \frac{1}{\rho_T} - \frac{1}{\rho_{Id}} \quad \text{公式7}$$

[0113] 以上介绍了本申请中孔特征值和腔特征值的计算公式，所以通过指载体材料的真密度 ρ_T 、指载体材料的压实密度 ρ_C 和理想单晶石墨的理论真密度 ρ_{id} 即可以计算得出本申请中的孔特征值和腔特征值。

[0114] 第三方面，参照图5所示，本申请实施例提供一种利用上述载体材料制备催化层的方法，包括如下步骤：

[0115] S210：取定量贵金属前驱体溶解于有机溶剂中，在剧烈搅拌下加定量的载体材料410，密封搅拌均匀后、干燥后得到第六产物。

[0116] 具体而言，S210中有机溶剂包括乙醇、异丙醇、乙二醇、正丁醇中的一种或多种。

[0117] 步骤S210中贵金属前驱体包括氯铂酸、氯铂酸钾、氯亚铂酸钾、二氯化铂、四氯化铂、二氯四氨合铂、二(乙酰丙酮)铂中的一种或多种。

- [0118] 步骤S210中的贵金属前驱体的物质的量浓度范围包括0.1mol/L至5mol/L，进一步可选的范围包括1mol/L至2mol/L。
- [0119] S210中剧烈搅拌的转速为300–1000rpm/min。
- [0120] S220：取第六产物，在特定浓度H₂与惰性气体混合气体氛围下进行加热还原，得到特定贵金属含量的碳粉(第七产物)。
- [0121] 具体而言，S220中特定浓度H₂可以为H₂与Ar或H₂与N₂的任意比值混合气。
- [0122] 步骤S220中加热还原的升温速度的取值范围包括1°C/min至20°C/min，进一步可选的取值范围5°C/min至10°C/min；加热还原的温度范围200°C至900°C，进一步可选的取值范围300°C至400°C。
- [0123] S230：取定量第七产物，经酸洗液洗涤、干燥得到含铂的催化剂。
- [0124] 具体而言，S230中酸洗液包括硝酸、高氯酸、醋酸中的一种或多种。
- [0125] S230中酸洗液的物质的量浓度范围包括0.2mol/L至5mol/L，进一步可选的范围包括0.5mol/L至2mol/L。
- [0126] 可以理解的是，燃料电池催化层400的传质能力与碳材料孔的大小、种类有关，传质过程中与外界连通的空腔和孔道内持续稳定发生反应且能及时将生成的水排开，保证反应的持续进行。经高温处理的有机生物物质前驱体受热分解碳化，在模板剂的作用下产生相应孔结构，并在金属盐的催化下，表面类石墨微晶片层分子进行聚合、重排，规整度和有序度不断提高而趋向石墨化，最终形成具有一定石墨化程度的多孔碳结构。
- [0127] 具体而言，以孔特征值 ρ_A 作为可表示载体材料中可稳定发生传质反应孔含量的特征值，孔特征值 ρ_A 越小，载体材料可稳定发生传质反应的能力越强，由催化层400反应产生的水更容易排出，进而降低反应发生场所被水淹而抑制氧的进入的风险。
- [0128] 除了这些孔之外，载体材料410中还有一些与外表面不相通，且流体不能渗入的腔，这些腔在电化学反应初期不直接影响催化层400性能，也无法通过气体吸附法进行检测分析，但在启动停止等高电位工况下，这些腔的存在会加剧载体材料的腐蚀。

- [0129] 具体而言，以腔特征值 ρ_{lr} 作为可表示该结构的特征参数，用来评估与外表面不相通，且流体不能渗入的腔的状况，腔特征值 ρ_{lr} 越大，腔结构越少，对应耐腐蚀的高石墨化组分越多，在启动停止等高电位工况下载体材料具有更强的耐腐蚀性能。
- [0130] 第四方面，上述的载体材料在燃料电池的膜电极中的应用，使得膜电极具有优异的传质能力。
- [0131] 本申请的有益效果在于：提供了一种通过控制孔特征值和腔特征值以改善由载体材料构成的膜电极的传质阻力的载体材料及其制备方法。
- [0132] 以下结合具体实施例对本申请的技术方案进行进一步的说明。
- [0133] 实施例1
- [0134] (1)取碳量子点分散于10mg/mL硝酸铁的异丙醇混合溶液中，室温下密封搅拌，得到10wt.%的模板剂混合液(第一产物)；其中，硝酸铁的异丙醇混合溶液中水和异丙醇的体积比的比值为0.5。
- [0135] (2)取第一产物，在-40℃低温真空干燥得到模板剂金属盐混合物(第二产物)。
- [0136] (3)在第二产物中加入重油，室温下密封搅拌获得第三产物；其中，重油与第二产物的质量比的比值为0.1。
- [0137] (4)在氮气的条件中，对第三产物进行第一次热处理，采用合肥科晶的KSL-1700L箱式炉，第一次热处理的升温速率1℃/min，温度为200℃，冷却取出后获得第四产物。
- [0138] (5)将第四产物加入0.2mol/L盐酸溶液中进行酸洗、纯化，过滤及干燥获得碳粉(第五产物)。
- [0139] (6)将第五产物在氩气氛围下进行第二次热处理(高温热处理)，设备选用弗拉德石墨化炉，高温热处理的升温速率为10℃/min，温度为1600℃，自然冷却至常温，然后在二氧化碳氛围下进行中温热处理，中温热处理的升温速率为10℃/min，温度为200℃，冷却后得到载体材料，将本实施例的载体材料定义为C1。
- [0140] (7)将载体材料在500rpm/min转速下加到1mol/L氯铂酸的乙醇溶液中，密封搅拌均匀并干燥后获得第六产物。

[0141] (8)将第六产物在H₂(20 % Ar)气体氛围下进行加热还原获得第七产物，设备采用郑州博纳的管式炉，加热还原的升温速率为5℃/min，温度为200℃。

[0142] (9)将第七产物在1mol/L盐酸溶液中酸洗、纯化，过滤及干燥得到含铂的催化剂，将本实施例的含铂催化剂定义为C1-cat。

[0143] 实施例2-10

[0144] 实施例2-10与实施例1的区别之处在于(1)中所得到的模板剂混合液(第一产物)的质量浓度不同。

[0145] 表1实施例2-10中模板剂混合液(第一产物)的质量浓度

实施样品	模板剂混合液（第一产物）的质量浓度（wt.%）	载体材料	含铂催化剂
实施例2	14	C2	C2-cat
实施例3	20	C3	C3-cat
实施例4	24	C4	C4-cat
实施例5	27	C5	C5-cat
实施例6	31	C6	C6-cat
实施例7	35	C7	C7-cat
实施例8	38	C8	C8-cat
实施例9	40	C9	C9-cat
实施例10	50	C10	C10-cat

[0146] 实施例11-19

[0147] 实施例11-19与实施例1的区别之处在于(1)中硝酸铁的异丙醇混合溶液的浓度不同。

[0148] 表2硝酸铁的异丙醇混合溶液的浓度

实施样品	硝酸铁的异丙醇混合溶液的浓度（mg/mL）	载体材料	含铂催化剂
------	-----------------------	------	-------

实施例1	10	C1	C1-cat
实施例11	15	C11	C11-cat
实施例12	20	C12	C12-cat
实施例13	30	C13	C13-cat
实施例14	40	C14	C14-cat
实施例15	45	C15	C15-cat
实施例16	52	C16	C16-cat
实施例17	65	C17	C17-cat
实施例18	85	C18	C18-cat
实施例19	100	C19	C19-cat

- [0149] 以下对本申请的测试方法进行说明。
- [0150] 1)碳材料比表面积测试方法：
- [0151] 在恒温低温下，采用ASAP2460麦克比表测试仪，测定不同相对压力时的气体在固体表面的吸附量后，基于布朗诺尔-埃特-泰勒吸附理论及其公式(BET公式)求得试样单分子层吸附量，从而计算出材料的比表面积SA。
- [0152] 2)孔特征值与腔特征值的测试方法：
- [0153] 随机获取载体材料，通过Pentapycnm5200e真密度测试仪测得 ρ_T ，通过GeoPyc-1365麦克振实密度测试仪测得 ρ_c (压力与膜电极制备压力相同为1MPa)，由公式6、7及理想单晶石墨的理论真密度 ρ_{id} (为2.266g/cm³)，得到碳材料孔特征值 ρ_A 、腔特征值 ρ_{Ir} 。
- [0154] 3)载体材料粒度的测试方法：
- [0155] 通过马尔文3000激光粒度仪测试载体材料的粒度。颗粒在各个方向产生的散射光强度分布取决于颗粒的尺寸，大颗粒为小散射角，小颗粒为大散射角，从而利用激光衍射的散射光强度分布得到颗粒的粒径分布。
- [0156] 4)催化剂铂含量的测试方法：
- [0157] 通过将定量催化剂样品加入王水消解，过滤、定容，由ICP光谱仪测试元素含量ICP-Pt。
- [0158] 5)催化剂电化学活性面积及保持率的测试方法：

[0159] 通过三电极系统测试载体材料所制备的催化剂性能，称取定量催化剂并依次加入5% Nafion溶液、去离子水及异丙醇。超声使浆液混合均匀。按照电极表面催化剂担载量为 $20\mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，取分散好的浆液分别均匀地加到圆盘电极表面，干燥后作为工作电极。将工作电极、参比电极和对电极置于电解池中，组成三电极体系。其中，参比电极为RHE可逆氢电极，对电极为大面积Pt片，电解质为饱和的0.1M HClO_4 溶液。

[0160] 测试循环伏安曲线。先以 $20\text{mV}/\text{s}$ 的扫描速度对催化剂进行活化，直至氢脱附峰面积不再增加时，以 $20\text{mV}/\text{s}$ 的速度扫描10圈，电位扫描范围为 $1.0\text{V} \sim 1.5\text{V}$ vs RHE。选取稳定后的循环伏安曲线，对其氢脱附峰($0.05\text{V} \sim 0.4\text{V}$ vs RHE)进行积分，得到面积S，按公式8计算电化学活性面积ECSA：

$$ECSA = \frac{100 \cdot S}{C \cdot V \cdot M} \quad \text{公式8}$$

[0161] 公式8中：ECSA指电化学活性面积，单位为平方米每克(m^2/g)，S指氢脱附区的积分面积，单位为安伏($\text{A} \cdot \text{V}$)，C指光滑Pt表面吸附氢氧化吸附电量常数，取 0.21 毫库仑每平方厘米($0.21\text{mC}/\text{cm}^2$)，V指扫描速度，单位为毫伏每秒(mV/s)，M指电极上Pt的质量，单位为克(g)。

[0162] 在 $1.0\text{V} \sim 1.5\text{V}$ vs RHE范围内循环10000Cycles，并记录工作电极循环伏安法测试前后电化学活性面积保持率。

[0163] 6)催化层质量传输阻抗的测试方法：

[0164] 通过电池测试台架测试碳材料制备催化层单电池性能，所用膜电极阳极催化剂载量 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，阴极催化剂载量 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。经过充分活化后，阻抗测试在电池运行温度 80°C ，湿度100RH%，电池背压 $150\text{kPa}/150\text{kPa}$ 的条件下进行，接入负载使电流达到 $2\text{A}/\text{cm}^2$ ，在电流控制模式下，施加10%的扰动电流，频率为 $10000\text{Hz} \sim 0.5\text{Hz}$ 。

[0165] 参照图6所示，EIS测试所得到的奈奎斯特图通过图6所示的等效电路进行拟合，通过有限的Warburg阻抗元件对质量传输阻抗进行表征。

[0166] SA、固定碳、电导率、孔特征值、腔特征值、理想密度、真密度和压实密度的检测结果如表3所示。

[0167] ICP-Pt、ECSA、ECSA保持率以及质量传输阻抗的检测结果如表4所示。

[0168] 表3

样品	SA	固定碳	电导率	孔特征	腔特征	理想密度	真密度	压实密度
单位	(m ² /g)	wt%	(S/cm)	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³
实施例1	404.8	91.4	11.07	0.319	39.210	2.266	2.142	0.278
实施例2	463.68	93.2	12.74	0.368	34.151	2.266	2.125	0.314
实施例3	883.68	94.1	16.43	0.452	51.221	2.266	2.170	0.374
实施例4	1062.79	92.1	15.42	0.285	21.955	2.266	2.054	0.250
实施例5	1319.56	88.6	17.23	0.272	18.029	2.266	2.013	0.240
实施例6	1459.56	87.8	19.87	0.494	60.353	2.266	2.184	0.403
实施例7	1639.51	88.2	22.76	0.260	15.081	2.266	1.970	0.230
实施例8	1536.65	85.4	24.49	0.163	7.496	2.266	1.740	0.149
实施例9	1502.91	84.9	22.37	0.350	30.089	2.266	2.107	0.300
实施例10	1266.37	84.2	19.24	0.418	47.878	2.266	2.164	0.350
实施例11	1188.88	92.3	10.32	0.311	23.408	2.266	2.066	0.270
实施例12	1040.38	93.6	13.74	0.406	45.588	2.266	2.159	0.342
实施例13	1005.28	94.2	23.38	0.236	13.016	2.266	1.930	0.210
实施例14	974.01	94.7	27.35	0.521	54.160	2.266	2.175	0.420
实施例15	904.21	95.3	13.48	0.337	25.947	2.266	2.084	0.290
实施例16	762.04	97.3	16.39	0.481	57.440	2.266	2.180	0.394
实施例	467.71	96.5	17.36	0.192	9.247	2.266	1.820	0.174

17								
实施例18	672.84	94.6	8.34	0.390	42.423	2.266	2.151	0.330
实施例19	484.99	92.7	6.39	0.225	11.036	2.266	1.880	0.201

[0169] 表4

催化剂	ICP-Pt	ECSA	ECSA 保持率	质量传输阻抗
	(wt.%)	(m ² /g)	(%)	Ω.cm ² @2A/cm ²
C1-cat	48.1	66.7	83.1	0.69
C2-cat	46.2	93.5	83.18	0.686
C3-cat	46.2	92.3	76.71	0.882
C4-cat	48.2	71.2	80.16	0.622
C5-cat	48.4	71.3	78.47	0.616
C6-cat	48.4	79.1	62.54	1.131
C7-cat	48.3	73.1	77.54	0.563
C8-cat	47.8	69.2	71.34	0.574
C9-cat	47.9	89.5	83.84	0.637
C10-cat	49.2	94.4	81.95	0.772
C11-cat	48.2	77.8	81.26	0.628
C12-cat	47.6	90.3	82.33	0.754
C13-cat	48.3	70.4	76.83	0.613
C14-cat	47.8	67.6	73.82	0.974
C15-cat	47.4	83.1	82.93	0.642
C16-cat	48.1	79.1	69.86	1.023
C17-cat	49.2	70.8	72.88	0.553
C18-cat	48.6	96.2	83.42	0.727
C19-cat	47.5	67.8	75.71	0.562

[0170] 结合实施例1-19和表3-4的检测结果可知，载体材料孔的来源包括模板剂的造孔以及金属盐的催化造孔，本申请实施例主要改变模板剂混合液的质量浓度以及金属盐混合溶液的浓度，二者共同作用对造孔/造腔均起作用，所获得的载体材料的孔特征值为0.15-0.52g/cm³，腔特征值约为7-60g/cm³，所能达到的ICP-Pt为46.2-49.2wt.%，ECSA为66.7-96.2g/cm³，ECSA保持率为62.54-83.84%，质量传输阻抗为0.553-1.1312A/cm²@Ω.cm²，根据所需要达到的ECSA保持率以及

质量传输阻抗，筛选适应本申请的孔特征值与腔特征值，从而实现采用孔特征值与腔特征值代表膜电极的传质能力。

- [0171] 结合实施例6和实施例9以及表4的检测结果显示，实施例6的比表面积为 $1459.56\text{m}^2/\text{g}$ ，ECSA为 $79.1\text{m}^2/\text{g}$ ，ECSA保持率为62.54%，质量传输阻抗为 $1.131\Omega\cdot\text{cm}^2@2\text{A}/\text{cm}^2$ ；实施例9的比表面积为 $1502.91\text{m}^2/\text{g}$ ，ECSA为 $89.5\text{m}^2/\text{g}$ ，ECSA保持率为83.84%，质量传输阻抗为 $0.637\Omega\cdot\text{cm}^2@2\text{A}/\text{cm}^2$ ；实施例6和实施例9属于具有相近比表面积的载体材料，但二者的ECSA保持率与质量传输阻抗差异明显，表明载体材料构成的膜电极的传质差异较大。
- [0172] 结合在同一金属盐条件下，改变模板剂混合液的浓度，所制备的载体材料有助于在模板上附着更均匀的金属盐，以便在第一次热处理过程中能够与碳源充分接触，形成一定的模板剂相连或相近的孔或腔体。若模板剂混合液的质量浓度过大，则可能导致金属盐在模板上分散不够均匀，则无法实现上述造孔过程。如果金属盐不经过模板剂直接作用于碳源上，则会产生大量不连通的微孔及腔体。
- [0173] 在相同浓度模板剂的条件下，改变金属盐混合溶液的浓度，可实现在第二次热处理过程中，金属盐可起到催化石墨化作用，有助于提高传质过程的稳定性；另外残留的金属盐还可起到造孔剂的作用，将一些细小的微孔打通形成孔，降低腔结构比例，增大了腔特征值，便于提高石墨化程度，应用在启动停止等高电位工况下，该载体材料具有更强的耐腐蚀性。
- [0174] 结合实施例1-19、表4及图7的检测结果显示，本申请所制备的载体材料的孔特征值与质量传输阻抗存在一定的规律，随着孔特征值的增加，在趋势上质量传输阻抗同步增加，但是在变化过程中会存在突变值，因此对孔特征值做进一步的筛选，孔特征值在 $0.25-0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 之间，可获得具有较高的质量传输阻抗的载体材料，膜电极的传质能力良好。而孔特征值超过 $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 时，质量传输阻抗急剧上升，导致膜电极极化曲线上电流密度迅速下降，进而导致膜电极功率密度降低；而当孔特征值小于 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 时，质量传输阻抗变化不够明显。

- [0175] 结合实施例1-19、表4及图8的检测结果可知，本申请所制备的载体材料的腔特征值与ECSA保持率存在一定的规律，随着腔特征值的增加，在趋势上ECSA保持率先增加后逐渐降低，因此腔特征值的优选范围为10-50g/cm³。
- [0176] 综上所述，膜电极的传质能力与碳材料孔的大小、种类有关，传质过程中与外界连通的空腔和孔道内持续稳定发生反应且能及时将生成的水排开，保证反应的持续进行。经高温处理的有机生物质前驱体受热分解碳化，在模板剂的作用下产生相应孔结构，并在金属盐的催化下，表面类石墨微晶片层分子进行聚合、重排，规整度和有序度不断提高而趋向石墨化，最终形成具有一定石墨化程度的多孔碳结构，使得膜电极的传质能力较优异。
- [0177] 以上对本申请实施例所提供的载体材料及其制备方法进行了详细介绍，本文中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想；同时，对于本领域的技术人员，依据本申请的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，综上所述，本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

权利要求书

[权利要求 1]

一种载体材料的制备方法，包括如下步骤：

将模板剂分散于金属盐混合溶液中以获得特定浓度的第一产物；

对所述第一产物进行低温真空干燥以获得第二产物；

将有机碳源与所述第二产物混合以获得第三产物；

在真空或惰性气体的条件中对所述第三产物进行第一次热处理以获得第四产物；

对所述第四产物在酸洗液中进行洗涤并干燥以获得第五产物；

对所述第五产物进行第二次热处理以获得所述载体材料；

其中，所述载体材料的微观颗粒被构造为具有多个孔和多个腔，其中，所述孔与所述微观颗粒的外部连通，所述腔与所述微观颗粒的外部隔绝；

将所述载体材料的质量与所述孔的总体积的比值定义为孔特征值；

将所述载体材料的质量与所述腔的总体积的比值定义为腔特征值；

所述载体材料的孔特征值小于所述载体材料的腔特征值。

[权利要求 2]

如权利要求1所述的载体材料的制备方法，其中，

所述载体材料的孔特征值的取值范围包括 $0.250\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.450\text{g}/\text{cm}^3$ ；和/或所述载体材料的腔特征值的取值范围包括 $10.00\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $50.00\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[权利要求 3]

如权利要求1所述的载体材料的制备方法，其中，

所述模板剂包括碳量子点、纳米氧化铝、纳米氧化硅、纳米氧化镁、纳米氧化钙、纳米碳酸钙中的一种或多种；

所述金属盐混合溶液中金属盐包括硝酸铁、硝酸铬、硝酸钴、硝酸镍、硝酸锌、硝酸镁、氯化铁、氯化钴、氯化镍、氯化锌、氯化镁、硫酸铁、硫酸铁、硫酸铁、硫酸锌、硫酸镁的一种或多种；

所述金属盐混合溶液中混合溶剂包括异丙醇、乙二醇、正丁醇、N-甲基吡咯烷酮、乙醇中的一种或多种与蒸馏水的混合物；

所述金属盐混合溶液的溶液浓度范围包括10mg/mL至100mg/mL，
所述特定浓度的第一产物的浓度范围包括10wt.%至50wt.%。

[权利要求 4]

如权利要求1所述的载体材料的制备方法，其中，
所述有机碳源包括沥青、糖、重油、脂肪酸、聚乙烯醇、聚酰胺、环氧树脂、酚醛树脂、有机盐及其衍生物中的一种或多种；
将所述有机碳源与所述第二产物混合以获得第三产物中，所述有机碳源与所述第二产物的质量比的取值范围包括0.1至3。

[权利要求 5]

如权利要求1所述的载体材料的制备方法，其中，
所述在真空或惰性气体的条件中对所述第三产物进行第一次热处理以获得第四产物中，所述第一次热处理的升温速度的取值范围包括1°C/min至20°C/min，热处理温度的取值范围包括200°C至1000°C。

[权利要求 6]

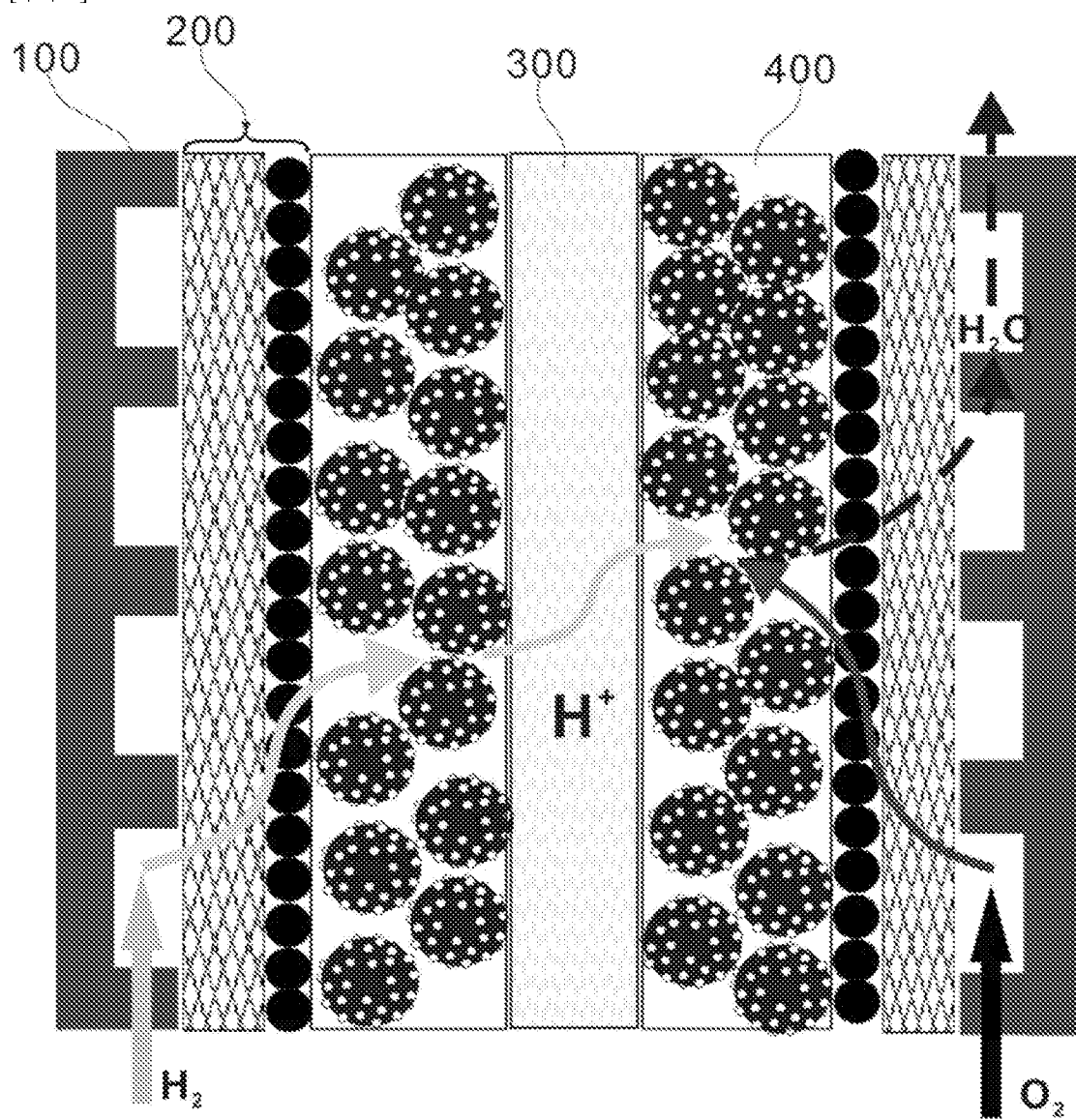
如权利要求1所述的载体材料的制备方法，其中，
所述酸洗液包括盐酸、硝酸、高氯酸、硫酸、醋酸、氢氟酸的一种或多种；
所述酸洗液的物质的量浓度的取值范围包括0.2mol/L至5mol/L。

[权利要求 7]

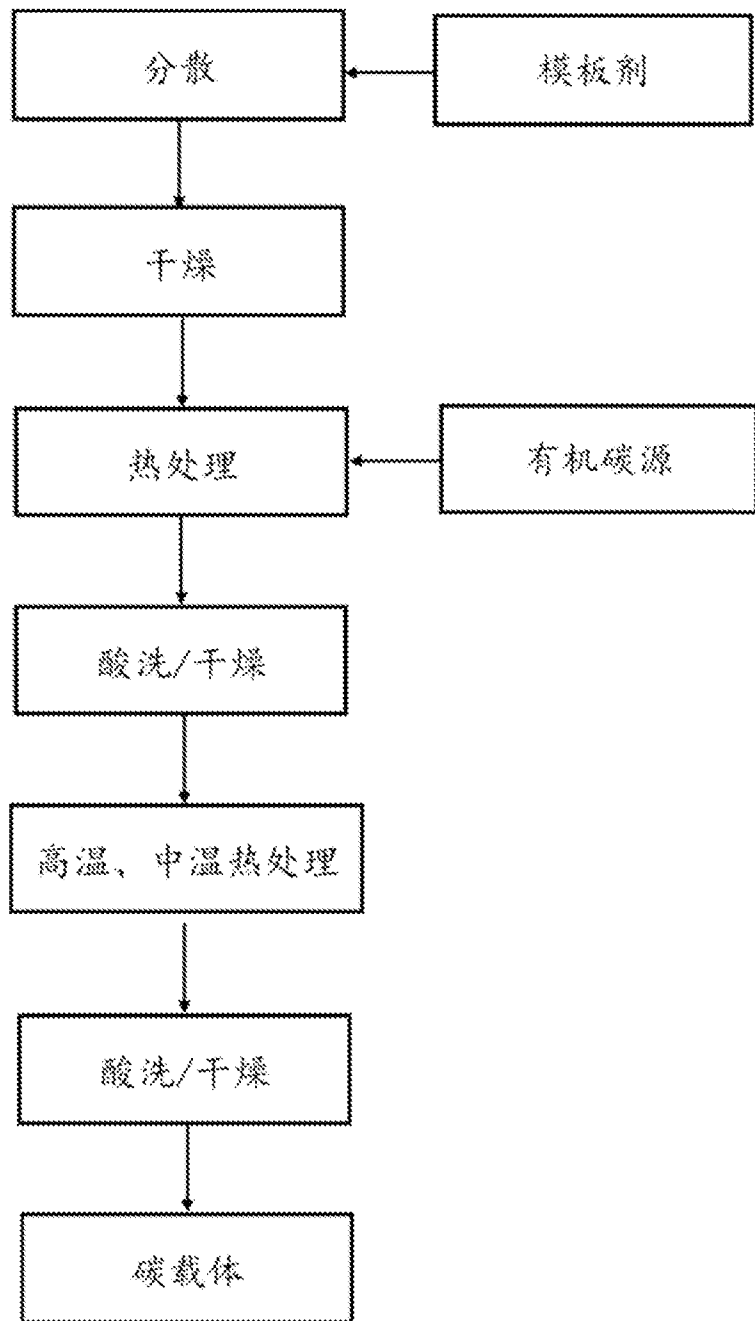
如权利要求1至6中任意一项所述的载体材料的制备方法，其中，
对所述第五产物进行第二次热处理以获得所述载体材料，包括如下步骤：
对所述第五产物进行惰性氛围下高温热处理以获得中间产物；
对所述中间产物进行冷却处理；
对冷却处理后的中间产物进行氧化性氛围下中温热处理以获得所述载体材料；
其中，所述高温热处理的升温速率的取值范围包括1°C/min至15°C/min，热处理温度的取值范围包括1000°C至3000°C；所述中温热处理的升温速率的取值范围包括1°C/min至15°C/min，热处理温度的取值范围包括100°C至600°C。

- [权利要求 8] 一种载体材料，所述载体材料的微观颗粒被构造为具有多个孔和多个腔，其中，所述孔与所述微观颗粒的外部连通，所述腔与所述微观颗粒的外部隔绝；
- 其中，
- 将所述载体材料的质量与所述孔的总体积的比值定义为孔特征值；
- 将所述载体材料的质量与所述腔的总体积的比值定义为腔特征值；
- 其中，所述载体材料的孔特值小于所述载体材料的腔特征值。
- [权利要求 9] 如权利要求8所述的载体材料，其中，
- 所述载体材料的孔特征值的取值范围包括 $0.250\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.450\text{g}/\text{cm}^3$ ；和/或所述载体材料的腔特征值的取值范围包括 $10.00\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $50.00\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [权利要求 10] 如权利要求8所述的载体材料，其中，
- 所述载体材料的比表面积取值范围包括 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ ；
- 和/或所述载体材料的粒径的取值范围包括 100nm 至 $2\mu\text{m}$ ；
- 和/或所述载体材料的压实密度的取值范围包括 $0.05\text{g}/\text{mL}$ 至 $0.80\text{g}/\text{mL}$ ；
- 所述载体的电导率的取值范围包括 $6.4\text{S}/\text{cm}$ 至 $26.5\text{S}/\text{cm}$ ；
- 所述载体的固定碳含量的取值范围包括 84.5% 至 97.2% 。
- [权利要求 11] 一种燃料电池，包括权利要求8至10任意一项所述的载体材料。
- [权利要求 12] 如权利要求8-10任意一项所述的载体材料在燃料电池的膜电极中的应用。

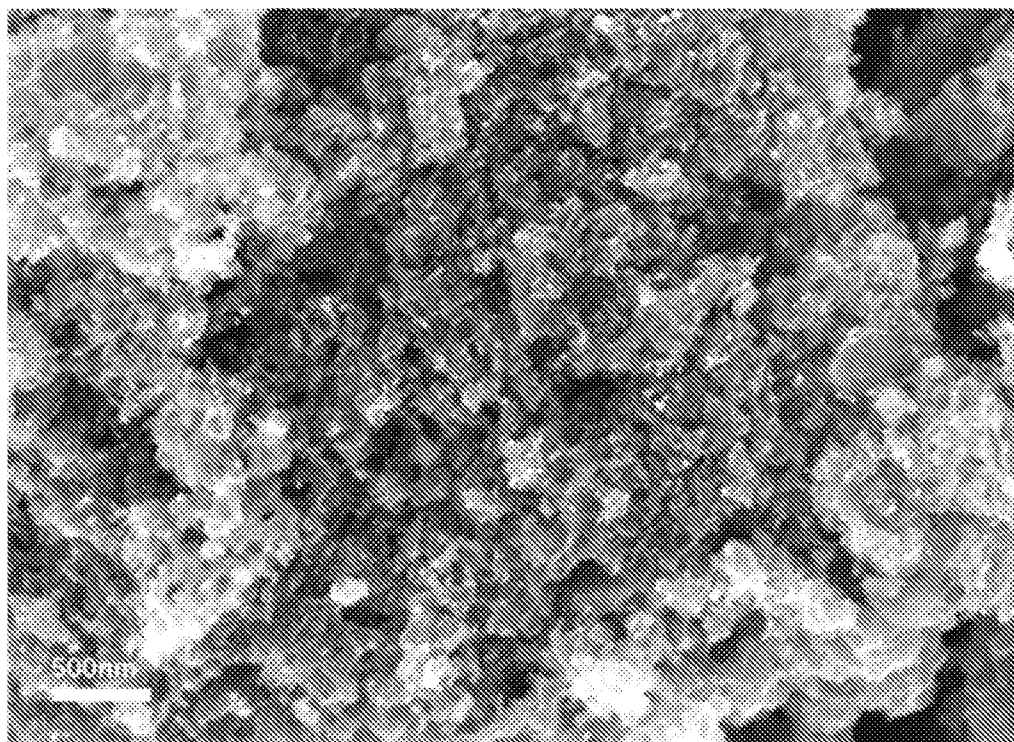
[图 1]



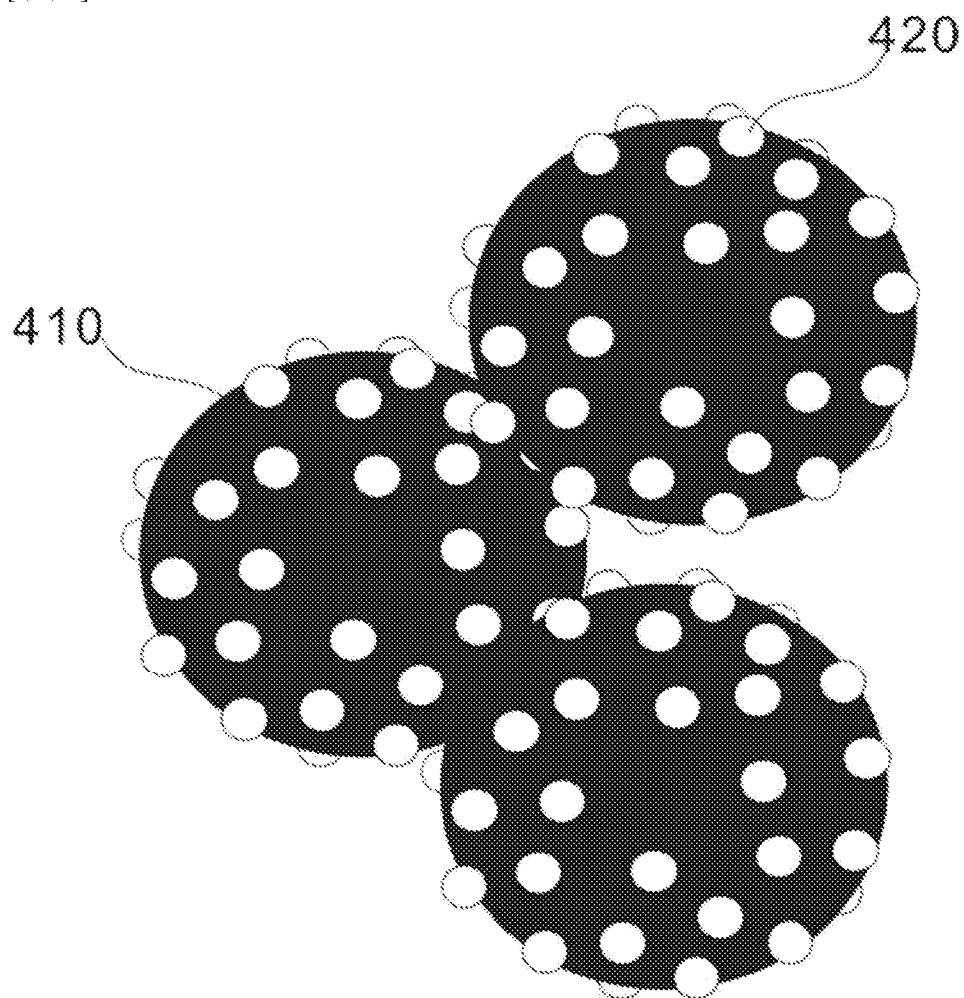
[图 2]



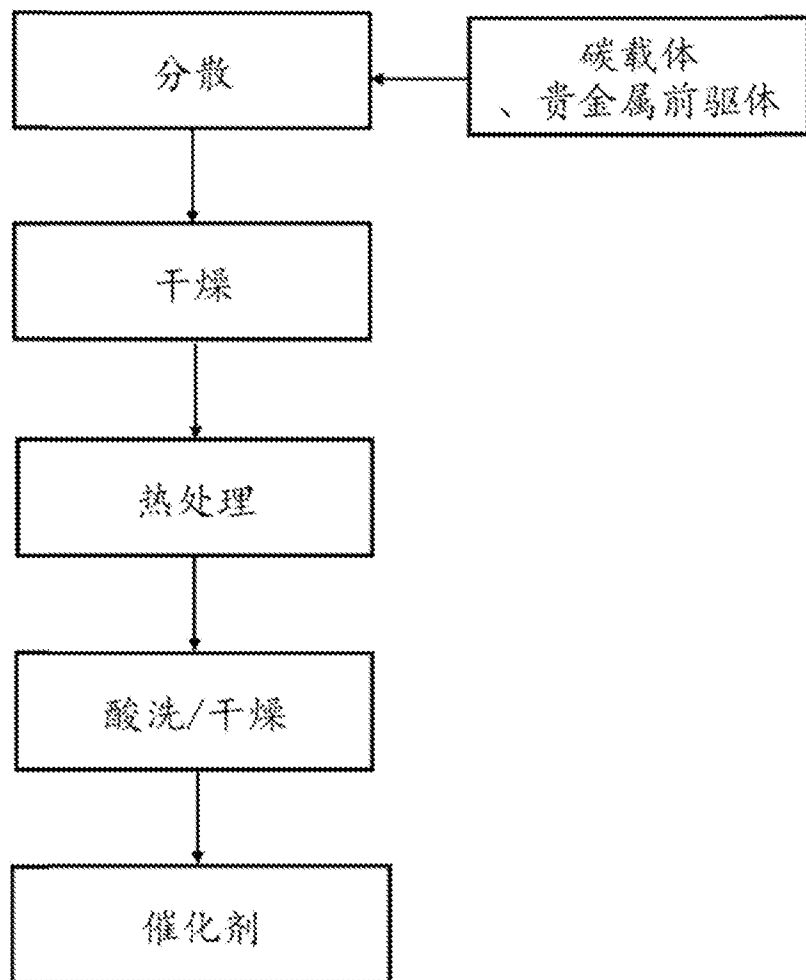
[图 3]



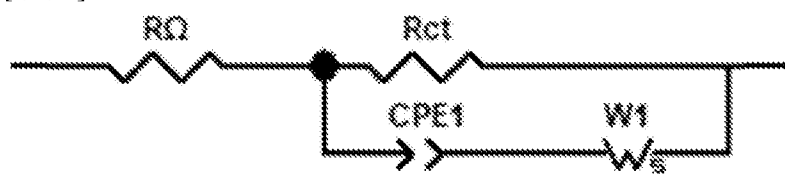
[图 4]



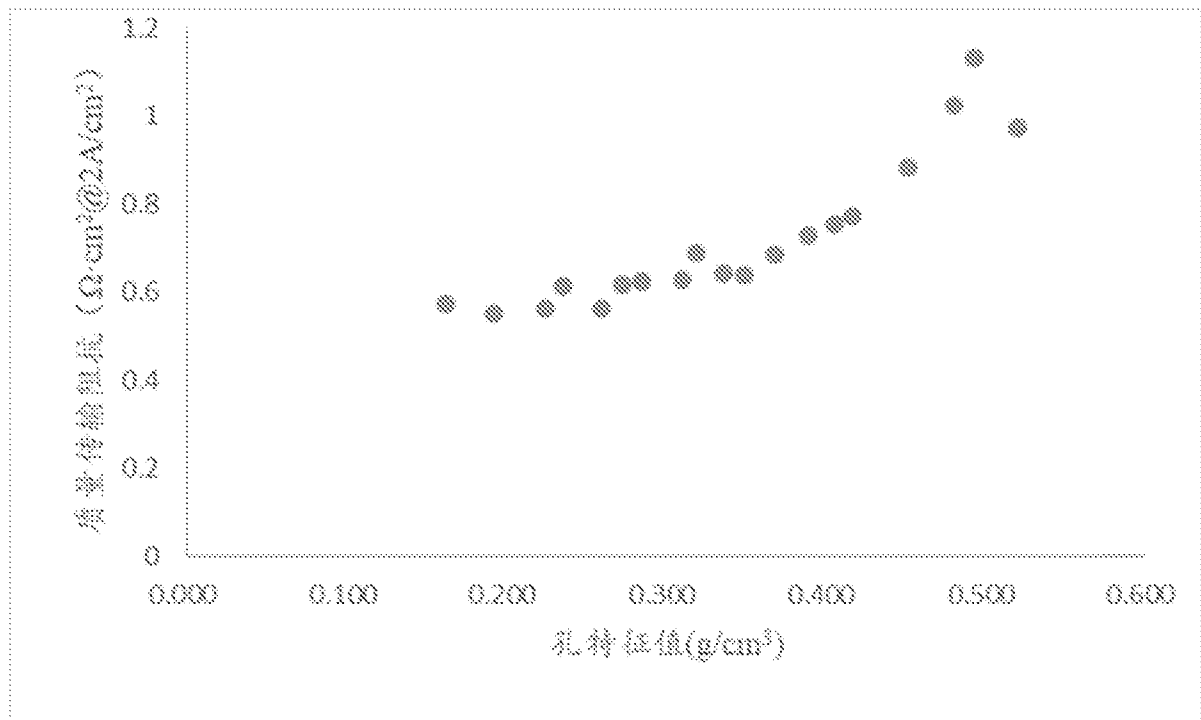
[图 5]



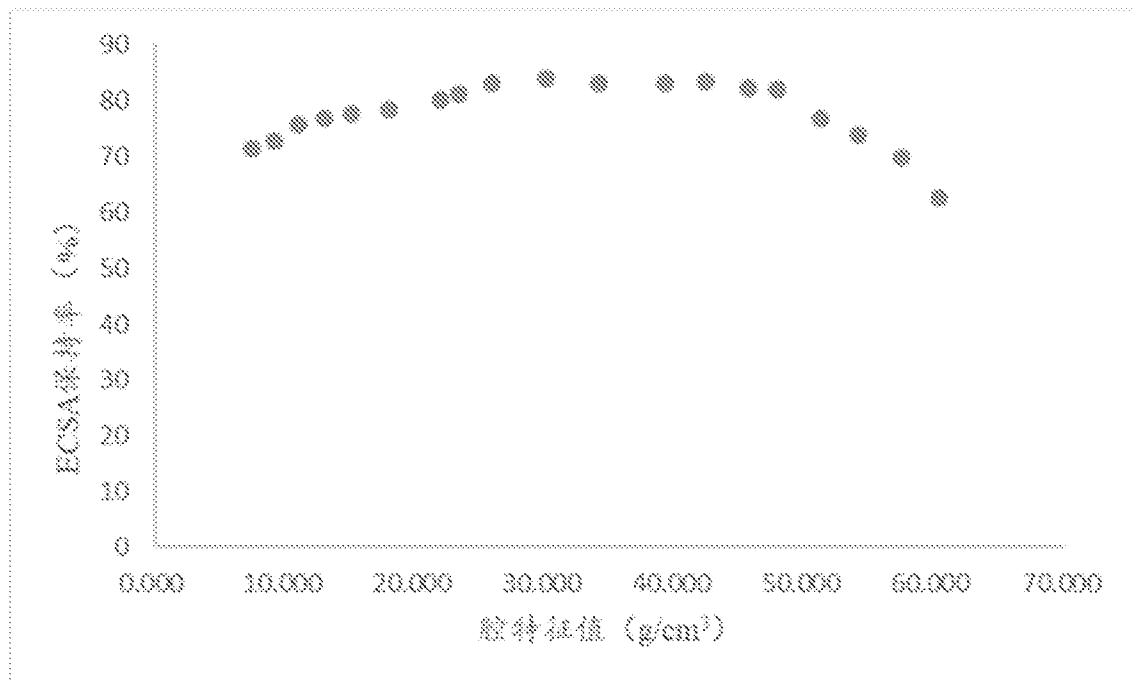
[图 6]



[图 7]



[图 8]

细则 26,
12.08.2024细则 26,
12.08.2024

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/108259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 32/205(2017.01)i; B01J 21/18(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C01B B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; ISI_WEB OF SCIENCE: 深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司, 燃料电池, 膜电极, 载体, 催化剂, 通孔, 开孔, 介孔, 中孔, 交联孔, 盲孔, 闭孔, 微孔, 腔, 孔径分布, 模板, 碳量子点, 炭量子点, 氯化铁, 硝酸铁, 硫酸铁, fuel cell, membrane electrode, carrier, support, catalyst, mesoporous, through hole, micropore, closed pore, blind hole, pore size distribution, template, carbon quantum, FeCl3, Fe(NO3)3, Fe2(SO4)3		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009098442 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 April 2009 (2009-04-16) description, paragraphs 11-13, 32, 39, and 75-77, and table 1	1-12
A	CN 115487847 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 December 2022 (2022-12-20) description, paragraphs 8-25	1-12
A	CN 101636226 A (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC et al.) 27 January 2010 (2010-01-27) description, page 2, paragraphs 7-11, and page 3, paragraphs 1-7	1-12
A	CN 1636634 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 July 2005 (2005-07-13) description, paragraphs 21-32	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 October 2024		Date of mailing of the international search report 17 October 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/108259

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HUANG, Yiyin et al. "Synergistic Supports Beyond Carbon Black for Polymer Electrolyte Fuel Cell Anodes" <i>CHEMCATCHER</i> , 03 September 2018 (2018-09-03), pages 4497-4508 ISSN: 1867-3880, page 4500, left-hand column, paragraphs 5-7, and right-hand column, paragraphs 8-10	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/108259

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
US	2009098442	A1	16 April 2009	US	8114372 B2	14 February 2012
				KR	20090038638 A	21 April 2009
				KR	101473319 B1	16 December 2014

CN	115487847	A	20 December 2022	None		

CN	101636226	A	27 January 2010	DE	112007001284 T5	20 May 2009
				DE	112007001284 B4	13 July 2017
				US	2010021366 A1	28 January 2010
				US	7892515 B2	22 February 2011
				WO	2007143404 A2	13 December 2007
				WO	2007143404 A3	14 February 2008
				CN	101636226 B	01 January 2014

CN	1636634	A	13 July 2005	US	2005129604 A1	16 June 2005
				US	7220697 B2	22 May 2007
				KR	20050049153 A	25 May 2005
				US	7402544 B2	22 July 2008
				JP	2005154268 A	16 June 2005
				JP	4431027 B2	10 March 2010
				KR	708642 B1	18 April 2007
				CN	100486704 C	13 May 2009

A. 主题的分类

C01B 32/205(2017.01)i; B01J 21/18(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01B B01J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT;ISI_WEB OF SCIENCE; 深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司, 燃料电池, 膜电极, 载体, 催化剂, 通孔, 开孔, 介孔, 中孔, 交联孔, 盲孔, 闭孔, 微孔, 腔, 孔径分布, 模板, 碳量子点, 炭量子点, 氯化铁, 硝酸铁, 硫酸铁, fuel cell, membrane electrode, carrier, support, catalyst, mesoporous, through hole, micropore, closed pore, blind hole, pore size distribution, template, carbon quantum, Fe-Cl3, Fe(NO3)3, Fe2(SO4)3

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2009098442 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD) 2009年4月16日 (2009 - 04 - 16) 说明书第11-13、32、39、75-77段、表1	1-12
A	CN 115487847 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2022年12月20日 (2022 - 12 - 20) 说明书第8-25段	1-12
A	CN 101636226 A (通用汽车环球科技运作公司等) 2010年1月27日 (2010 - 01 - 27) 说明书第2页7-11段、第3页1-7段	1-12
A	CN 1636634 A (三星SDI株式会社) 2005年7月13日 (2005 - 07 - 13) 说明书第21-32段	1-12

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年10月9日

国际检索报告邮寄日期

2024年10月17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

吴晗

电话号码 (+86) 0512-88997886

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	Yiyin Huang 等. "Synergistic Supports Beyond Carbon Black for Polymer Electrolyte Fuel Cell Anodes" CHEMCATCHEM, 2018年9月3日 (2018 - 09 - 03), 第4497-4508页 ISSN: 1867-3880, 第4500页左栏第5-7段、右栏第8-10段	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/108259

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2009098442	A1	2009年4月16日	US	8114372	B2	2012年2月14日
				KR	20090038638	A	2009年4月21日
				KR	101473319	B1	2014年12月16日
-----				-----			
CN	115487847	A	2022年12月20日	无			
-----				-----			
CN	101636226	A	2010年1月27日	DE	112007001284	T5	2009年5月20日
				DE	112007001284	B4	2017年7月13日
				US	2010021366	A1	2010年1月28日
				US	7892515	B2	2011年2月22日
				WO	2007143404	A2	2007年12月13日
				WO	2007143404	A3	2008年2月14日
				CN	101636226	B	2014年1月1日
-----				-----			
CN	1636634	A	2005年7月13日	US	2005129604	A1	2005年6月16日
				US	7220697	B2	2007年5月22日
				KR	20050049153	A	2005年5月25日
				US	7402544	B2	2008年7月22日
				JP	2005154268	A	2005年6月16日
				JP	4431027	B2	2010年3月10日
				KR	708642	B1	2007年4月18日
				CN	100486704	C	2009年5月13日
-----				-----			