



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103566961 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201310530980. 1

(22) 申请日 2013. 10. 30

(71) 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区人民北路 2999
号

(72) 发明人 乔锦丽 石晶晶 徐攀 卿欣
周学俊

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 翁若莹 王婧

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006. 01)

H01M 4/90 (2006. 01)

H01M 4/88 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂及其制备
和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂及其制备和应用。所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的前驱体包括质量含量为 20 ~ 85% 的模板剂、质量含量为 10 ~ 75% 的含氮化合物和质量含量为 5 ~ 50% 的过渡金属盐。本发明在过渡金属存在的条件下高温碳化含氮化合物, 形成高氮含量的吡啶氮和石墨氮 (N_x-C) 复合结构, 显著提高对氧的催化活性; 本发明通过酸洗去除氮掺杂介孔碳催化剂中的过渡金属, 从而避免了含过度金属催化剂在强酸和强碱条件下的失活 (腐蚀), 具有稳定性高, 不易中毒等特点, 在燃料电池以及金属 - 空气电池、超级电容器、储能电池微生物燃料电池处理废水等领域具有良好的应用前景。

1. 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其特征在于,其前驱体包括质量含量为 20 ~ 85%的模板剂、质量含量为 10 ~ 75%的含氮化合物和质量含量为 5 ~ 50%的过渡金属盐。

2. 如权利要求 1 所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其特征在于,所述的模板剂为直径为 5-500nm 的纳米二氧化硅、直径为 5-500nm 的碳酸钙、直径为 5-500nm 的氧化铝或直径为 5-500nm 的氧化镁。

3. 如权利要求 1 所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其特征在于,所述的含氮化合物为聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)、聚乙烯吡咯烷酮、4-氨基安替比林、N-N'-亚甲基双丙烯酰胺以及以上化合物中的一种或几种。

4. 如权利要求 1 所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其特征在于,所述的过渡金属盐为硫酸亚铁、硫酸铁、硝酸铁、硫酸钴、硝酸钴、硫酸铈、硝酸铈、硫酸锰、硫酸镍、磷钨酸和磷钼酸中的一种以上。

5. 权利要求 1-4 中任一项所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

第一步:将模板剂、含氮化合物和过渡金属盐溶于溶剂中,超声 6 ~ 8h,干燥,得前驱体,所述的前驱体中含氮化合物的质量含量为 10 ~ 75%,过渡金属盐的质量含量为 5 ~ 50%,模板剂的质量含量为 20 ~ 85%,上述的质量含量以前驱体的总质量为基准,

第二步:将第一步所得的前驱体在惰性气体气氛保护下升温至 600 ~ 1000℃焙烧还原处理 1 ~ 3h,得一次碳化材料;

第三步:将第二步所得的一次碳化材料用过量酸液于室温下酸洗处理 12 ~ 24h,离心、去离子水清洗后干燥,得含氮介孔碳材料;

第四步:将第三步所得的含氮介孔碳材料用过量硫酸于 25 ~ 80℃下再次酸洗处理 6 ~ 8h,离心、去离子清洗后干燥,并再次在惰性气体气氛保护下升温至 600 ~ 1000℃焙烧还原处理 1 ~ 3h,得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂。

6. 如权利要求 5 所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法,其特征在于,所述第一步中的溶剂为水、甲醇、乙醇、丙酮或四氢呋喃。

7. 如权利要求 5 所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法,其特征在于,当所述第一步中的模板剂为二氧化硅时,所述第三步中的酸液为氢氟酸;当所述第一步中的模板剂为碳酸钙、氧化铝或氧化镁时,所述第三步中的酸液为硫酸、盐酸或硝酸。

8. 一种应用权利要求 1-4 中任一项所述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂制备燃料电池用膜电极结合体的方法,其特征在于,具体步骤为:将上述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂分散到分散剂溶液中,经过超声,得到催化剂溶液;将催化剂溶液转移到玻碳电极上,自然晾干,得到燃料电池用膜电极结合体。

9. 如权利要求 8 所述的制备燃料电池用膜电极结合体的方法,其特征在于,所述的燃料电池为质子交换膜燃料电池、碱性聚合物膜燃料电池、直接碱性有机小分子液体燃料电池、金属-空气电池、超级电容器、储能电池或微生物燃料电池。

10. 如权利要求 8 所述的制备燃料电池用膜电极结合体的方法,其特征在于,所述的燃料电池用膜电极结合体上金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的负载量为 40-800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于碳催化剂及其制备和应用领域,特别涉及一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在全球石油、煤炭储量减少和环境污染日益严重的大背景下,燃料电池因其高效、环保等优点而成为最具发展前景的新一代动力电源。目前制约燃料电池大规模应用的原因,主要是来自于以铂系金属为主的贵金属氧阴极催化剂的高昂成本。

[0003] 近几十年内,研究者致力于非贵金属催化剂的研究,以期从根本上解决催化剂成本对燃料电池商业化的影响。以铁、钴等过渡金属元素为中心原子的氮掺杂碳材料显示出了良好的电催化活性 [Electrochimica Acta, 53, 4937 (2008)]。但是相比铂基催化剂,在强酸、强碱性介质下,由于过渡金属的存在,该类催化剂稳定性不高,催化活性衰减过快,不能满足燃料电池商业化应用的需求。

[0004] 有研究 [J. Phys. Chem. C, 11 (3), 1444 (2007)] 表明过渡金属仅仅起到促进催化活性位的形成,本身并不作为催化活性中心。特别是在热解过程中,过渡金属的作用主要是作为一个次级组成部分或是活性炭形成时的催化增长剂,在碳纳米结构形成过程中提高和稳定含氮基团,或是增加催化剂结构中边层的数量。因此, Gong 等 [Science 323, 760 (2009)] 合成了垂直式氮掺杂碳纳米管阵列 (VA-NCNTs), 并通过电化学反应将其中的金属溶解去除,首次得到了无金属 (Metal-free) 氮掺杂碳材料催化剂 VA-NCNTs, 并在碱性溶液中显示出较高的催化活性。随后,大量的氮掺杂的碳纳米管 [Electrochimica Acta. 59, 8 (2012)]、石墨烯 [J. Power Source. 218, 168 (2012)]、炭黑 [Electrochemistry Communications. 13, 593 (2011)] 等无金属催化剂在碱性条件下显示出良好的催化活性。由于氮掺杂碳基催化剂不含有过渡金属元素,因而避免了燃料电池强酸或强碱性操作条件下带来的耐久性差(腐蚀性)问题。同时,该类催化剂还具有价格低廉、不受“甲醇跨界效应”影响的优点,因而被认为是具有应用前景的燃料电池用催化剂。但是目前报道的无金属氮掺杂催化剂多用于碱性介质中,而商业化的燃料电池大多采用酸性质子交换膜,因此制得在酸性条件下具有良好催化活性和稳定性的无金属氮掺杂碳材料催化剂具有重要意义。此外,该类催化剂还存在制备方法复杂、条件要求苛刻,不适于工业化生产等缺陷。

[0005] 通常认为,高比表面积、高孔隙度以及适宜的孔结构有利于促进氧气等的物质传输,进而提高催化剂的催化活性。模板法因可以得到可控结构、特定形貌的碳材料而被广泛应用于电化学领域。但是由于催化活性较低,由模板法得到的碳材料多用作其他贵金属或非贵金属催化剂的载体 [Chem. Mater. 17, 3960 (2005)]。此外,通过对模板法合成的介孔碳材料进行杂原子掺杂以提高其催化活性,进而使其能够独立作为催化剂的研究却未见报道。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种具有较高的活性和稳定性的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂及其制备和应用。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其特征在于,其前驱体包括质量含量为 20 ~ 85% 的模板剂、质量含量为 10 ~ 75% 的含氮化合物和质量含量为 5 ~ 50% 的过渡金属盐,上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0008] 优选地,所述的模板剂为直径为 5-500nm 的纳米二氧化硅、直径为 5-500nm 的碳酸钙、直径为 5-500nm 的氧化铝或直径为 5-500nm 的氧化镁。

[0009] 优选地,所述的含氮化合物为聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)、聚乙烯吡咯烷酮、4-氨基安替比林和 N-N'-亚甲基双丙烯酰胺中的一种或几种。

[0010] 优选地,所述的过渡金属盐为硫酸亚铁、硫酸铁、硝酸铁、硫酸钴、硝酸钴、硫酸铈、硝酸铈、硫酸锰、硫酸镍、磷钨酸和磷钼酸中的一种以上。

[0011] 本发明还提供了上述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

[0012] 第一步:将模板剂、含氮化合物和过渡金属盐溶于溶剂中,超声 6 ~ 8h,干燥,得前驱体,所述的前驱体中含氮化合物的质量含量为 10 ~ 75%,过渡金属盐的质量含量为 5 ~ 50%,模板剂的质量含量为 20 ~ 85%,上述的质量含量以前驱体的总质量为基准;

[0013] 第二步:将第一步所得的前驱体在惰性气体气氛保护下升温至 600 ~ 1000℃ 焙烧还原处理 1 ~ 3h,得一次碳化材料;

[0014] 第三步:将第二步所得的一次碳化材料用过量酸液于室温下酸洗处理 12 ~ 24h,离心、去离子水清洗后干燥,得含氮介孔碳材料;

[0015] 第四步:将第三步所得的含氮介孔碳材料用过量硫酸于 25 ~ 80℃ 下再次酸洗处理 6 ~ 8h,离心、去离子清洗后干燥,并再次在惰性气体气氛保护下升温至 600 ~ 1000℃ 焙烧还原处理 1 ~ 3h,得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂。

[0016] 优选地,所述第一步中的溶剂为水、甲醇、乙醇、丙酮或四氢呋喃。

[0017] 优选地,所述第二步和第四步中的惰性气体为氮气或氩气。

[0018] 优选地,当所述第一步中的模板剂为二氧化硅时,所述第三步中的酸液为氢氟酸;当所述第一步中的模板剂为碳酸钙、氧化铝或氧化镁时,所述第三步中的酸液为硫酸、盐酸或硝酸。

[0019] 本发明还提供了应用上述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂制备燃料电池用膜电极结合体的方法,其特征在于,具体步骤为:将上述的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂分散到分散剂溶液中,经过超声,得到催化剂溶液;将催化剂溶液转移到玻碳(GC)电极上,自然晾干,得到燃料电池用膜电极结合体。

[0020] 优选地,所述的燃料电池为质子交换膜燃料电池、碱性聚合物膜燃料电池、直接碱性有机小分子液体燃料电池、金属-空气电池、超级电容器、储能电池或微生物燃料电池。

[0021] 优选地,所述的分散剂为去离子水、乙醇或异丙醇与质量百分比浓度为 5wt% 的 Nafion 溶液(美国 Aldrich 公司,溶剂为甲醇)的混合溶剂,其中去离子水、乙醇或异丙醇和 Nafion 溶液的质量比为 100:1-1000:1。

[0022] 优选地,所述的燃料电池用膜电极结合体上金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的负

载量为 40–800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0024] (1) 本发明为在过渡金属存在的条件下高温碳化含氮化合物,形成高氮含量的吡啶氮和石墨氮 ($\text{N}_x\text{-C}$) 复合结构,显著提高对氧的催化活性;

[0025] (2) 本发明通过酸洗的方法将第二步中所述过渡金属去除,避免了催化剂在强酸、强碱的应用条件下失活(腐蚀)等缺陷,提高了催化剂的稳定性;

[0026] (3) 本发明采用模板法,制得的催化剂具有高比表面积和适宜孔结构,有利于氧气等物质的传递;

[0027] (4) 本发明以价格低廉的含氮化合物为碳源和氮源,复合一定量的过渡金属盐,在惰性气氛下经过两次碳化和两次酸洗,采用模板法制得具有高催化活性和稳定性的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂。该催化剂应用于燃料电池用膜电极结合体。本发明制备方法简单,容易操作、成本低,极大减少了对贵金属 Pt 的依赖,克服了非贵金属催化剂的使用所带来的腐蚀问题,在酸性及碱性燃料电池以及金属-空气电池、超级电容器、储能电池微生物燃料电池处理废水等领域具有良好的应用前景。

附图说明

[0028] 图 1 为以聚乙烯亚胺为含氮化合物,不同过渡金属前驱体的无金属氮掺杂介孔碳催化剂在酸性介质中的极化曲线图,其中电极载量为 $400\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$;

[0029] 图 2 为以聚乙烯亚胺为含氮化合物,不同过渡金属前驱体的无金属氮掺杂介孔碳催化剂在碱性介质中的极化曲线图,其中电极载量为 $81\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$;

[0030] 图 3 为以硫酸亚铁为过渡金属前驱体,不同含氮化合物的无金属氮功能化介孔碳催化剂在酸性介质中的极化曲线图,其中电极载量为 $400\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$;

[0031] 图 4 为以硫酸亚铁为过渡金属前驱体,不同含氮化合物的无金属氮功能化介孔碳催化剂在碱性介质中的极化曲线图,其中电极载量为 $81\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$;

[0032] 图 5 为以硫酸亚铁为过渡金属前驱体,聚乙烯亚胺为含氮化合物,经过不同处理过程的无金属氮掺杂介孔碳催化剂在酸性介质中的极化曲线图,其中电极载量为 $400\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

[0033] 图 6 为以硫酸亚铁为过渡金属前驱体,聚乙烯亚胺为含氮化合物,经过不同处理过程的无金属氮掺杂介孔碳催化剂在碱性介质中的极化曲线图,其中电极载量为 $81\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$;

[0034] 图 7 为以硫酸亚铁为过渡金属前驱体,聚乙烯亚胺为含氮化合物,不同载量的氮掺杂介孔碳催化剂在酸性介质中的极化曲线图;

[0035] 图 8 为以硫酸亚铁为过渡金属前驱体,聚乙烯亚胺为含氮化合物,不同载量的氮掺杂介孔碳催化剂在碱性介质中的极化曲线图;

具体实施方式

[0036] 为使本发明更明显易懂,兹以优选实施例,作详细说明如下。

[0037] 实施例 1

[0038] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其前驱体包括质量含量为 46% 的模板剂

直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 20% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 34% 的过渡金属盐七水合硫酸亚铁, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0039] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为: 将聚乙烯亚胺和二氧化硅配制成 50% 的 PEI 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液, 称取 0.7448g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9g 50% 的 PEI 水溶液, 并将其与 5g 20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀, 超声 8h 后于 85℃ 烘箱内干燥过夜, 并研成粉末, 得催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中, 在 N_2 气氛保护下以 20℃ /min 升温速率升高至 800℃ 条件下焙烧还原处理 1h, 得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的 40% HF 溶液在室温下酸洗 24h, 离心、去离子水清洗后干燥, 得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 80℃ 下再次酸洗处理 8h, 离心、去离子清洗后干燥, 并再次在惰性气体气氛保护下升温至 800℃ 焙烧还原处理 1h, 得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{FeSO}_4/\text{PEI} = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0040] 实施例 2

[0041] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂, 其前驱体包括质量含量为 40% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 18% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 42% 的过渡金属盐硫酸铁, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0042] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为: 将聚乙烯亚胺和二氧化硅配制成 50% 的 PEI 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液, 称取 1.071g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 0.9g 50% 的 PEI 水溶液, 并将其与 5g 20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀, 超声 8h 后于 85℃ 烘箱内干燥过夜, 并研成粉末, 得催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中, 在 N_2 气氛保护下以 20℃ /min 升温速率升高至 800℃ 条件下焙烧还原处理 1h, 得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的 40% 的 HF 溶液在室温下酸洗 24h, 离心、去离子水清洗后干燥, 得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 80℃ 下再次酸洗处理 8h, 离心、去离子清洗后干燥, 并再次在惰性气体气氛保护下升温至 800℃ 焙烧还原处理 1h, 得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{PEI} = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0043] 实施例 3

[0044] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂, 其前驱体包括质量含量为 45% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 20 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 35% 的过渡金属盐硫酸钴, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0045] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为: 将聚乙烯亚胺和二氧化硅配制成 50% 的 PEI 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液, 称取 0.7526g CoSO_4 和 0.9g 50% 的 PEI 水溶液, 并将其与 5g 20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀, 超声 8h 后于 85℃ 烘箱内干燥过夜, 并研成粉末, 得催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中, 在 N_2 气氛保护下以 20℃ /min 升温速率升高至 800℃ 条件下焙烧还原处理 1h, 得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的 40% 的 HF 溶液在室温下酸洗 24h, 离心、去离子水清洗后干燥, 得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 80℃ 下再次酸洗处理 8h, 离心、去离子清洗后干燥, 并再次在惰性气体气氛保护下升温至 800℃ 焙烧还原处理 1h, 得无

金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{Co}(\text{SO}_4)/\text{PEI} = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0046] 实施例 4

[0047] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其前驱体包括质量含量为 (39) % 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 18% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 43% 的过渡金属盐 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0048] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为:将聚乙烯亚胺和二氧化硅配制成 50% 的 PEI 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液,称取 1.0821g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9g50% 的 PEI 水溶液,并将其与 5g20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀,超声 8h 后于 85°C 烘箱内干燥过夜,并研成粉末,得所需催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中,在 N_2 气氛保护下以 20°C /min 升温速率升高至 800°C 条件下焙烧还原处理 1h,得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 40% 的 HF 溶液在室温下酸洗 24h,离心、去离子水清洗后干燥,得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 80°C 下再次酸洗处理 8h,离心、去离子清洗后干燥,并再次在惰性气体气氛保护下升温至 800°C 焙烧还原处理 1h,得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PEI} = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0049] 实施例 5

[0050] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其前驱体包括质量含量为 46% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 21% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 (33) % 的过渡金属盐 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0051] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为:将聚乙烯亚胺和二氧化硅配制成 50% 的 PEI 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液,称取 0.7398g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9g50% 的 PEI 水溶液,并将其与 5g20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀,超声 8h 后于 85°C 烘箱内干燥过夜,并研成粉末,得所需催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中,在 N_2 气氛保护下以 20°C /min 升温速率升高至 800°C 条件下焙烧还原处理 1h,得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 40% 的 HF 溶液在室温下酸洗 24h,离心、去离子水清洗后干燥,得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 80°C 下再次酸洗处理 8h,离心、去离子清洗后干燥,并再次在惰性气体气氛保护下升温至 800°C 焙烧还原处理 1h,得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{PEI} = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0052] 实施例 6

[0053] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其前驱体包括质量含量为 (46) % 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 20% 的含氮化合物 PDDA (聚二烯丙基二甲基氯化铵, Sigmaaldrich, 409030-1L, Mw :400,000-5000,000) 和质量含量为 34% 的过渡金属盐 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0054] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为:将 PDDA 和二氧化硅配制成 20% 的 PDDA 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液;称取 0.7078g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 2.25g20% 的 PDDA 水溶液,并将其与 5g20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀,超声 8h 后于 85°C

烘箱内干燥过夜,并研成粉末,得催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中,在 N_2 气氛保护下以 $20^\circ C/min$ 升温速率升高至 $800^\circ C$ 条件下焙烧还原处理 1h,得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 40% 的 HF 溶液在室温下酸洗 24h,离心、去离子水清洗后干燥,得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 $80^\circ C$ 下再次酸洗处理 8h,离心、去离子清洗后干燥,并再次在惰性气体气氛保护下升温至 $800^\circ C$ 焙烧还原处理 1h,得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($FeSO_4/PDDA = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0055] 实施例 7

[0056] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其前驱体包括质量含量为 63% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 28% 的含氮化合物 PAMPA (聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸), Sigmaaldrich, 191973-250G, Mw :200,000) 和质量含量为 9% 的过渡金属盐 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0057] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为:将 PAMPA 和二氧化硅配制成 15% 的 PAMPA 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液;称取 0.1509g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 3g 15% 的 PAMPA 水溶液,并将其与 5g 20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀,超声 8h 后于 $85^\circ C$ 烘箱内干燥过夜,并研成粉末,得所需催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中,在 N_2 气氛保护下以 $20^\circ C/min$ 升温速率升高至 $800^\circ C$ 条件下焙烧还原处理 1h,得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 40% 的 HF 在室温下酸洗 24h,离心、去离子水清洗后干燥,得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 $80^\circ C$ 下再次酸洗处理 8h,离心、去离子清洗后干燥,并再次在惰性气体气氛保护下升温至 $800^\circ C$ 焙烧还原处理 1h,得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($FeSO_4/PAMPA = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0058] 实施例 8

[0059] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其前驱体包括质量含量为 54% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 24% 的含氮化合物 N-N'-MA (N-N'-亚甲基双丙烯酰胺, 国药, 30117826, Mw :154.17) 和质量含量为 22% 的过渡金属盐 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0060] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为:将二氧化硅配制成 20% 的 SiO_2 水溶液;称取 0.4057g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 0.45g N-N'-MA (, 并将其与 5g 20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀,超声 8h 后于 $85^\circ C$ 烘箱内干燥过夜,并研成粉末,得所需催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中,在 N_2 气氛保护下以 $20^\circ C/min$ 升温速率升高至 $800^\circ C$ 条件下焙烧还原处理 1h,得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 40% 的 HF 溶液在室温下酸洗 24h,离心、去离子水清洗后干燥,得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 $80^\circ C$ 下再次酸洗处理 8h,离心、去离子清洗后干燥,并再次在惰性气体气氛保护下升温至 $800^\circ C$ 焙烧还原处理 1h,得所需的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($FeSO_4/N'-N-MA = 1/3-800-800$ 催化剂)。

[0061] 实施例 9

[0062] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂,其前驱体包括质量含量为 46% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 20% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 34% 的过渡金属盐七水合硫酸亚铁,上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0063] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为：将聚乙烯亚胺和二氧化硅配制成 50% 的 PEI 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液，称取 0.7448g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9g50% 的 PEI 水溶液，并将其与 5g20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀，超声 8h 后于 85℃ 烘箱内干燥过夜，并研成粉末，得催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中，在 N_2 气氛保护下以 20℃ /min 升温速率升高至 800℃ 条件下焙烧还原处理 1h，得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的 40% HF 溶液在室温下酸洗 24h，离心、去离子水清洗后干燥，得未二次酸洗的含氮介孔碳材料， $\text{FeSO}_4/\text{PEI} = 1/3-800-800-$ 未二次酸洗。

[0064] 实施例 10

[0065] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂，其前驱体包括质量含量为 46% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 20% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 34% 的过渡金属盐七水合硫酸亚铁，上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0066] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为：将聚乙烯亚胺和二氧化硅配制成 50% 的 PEI 水溶液和 20% 的 SiO_2 水溶液，称取 0.7448g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9g50% 的 PEI 水溶液，并将其与 5g20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀，超声 8h 后于 85℃ 烘箱内干燥过夜，并研成粉末，得催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中，在 N_2 气氛保护下以 20℃ /min 升温速率升高至 800℃ 条件下焙烧还原处理 1h，得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的 40% HF 溶液在室温下酸洗 24h，离心、去离子水清洗后干燥，得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 80℃ 下再次酸洗处理 8h，离心、去离子清洗后干燥，得未二次加热的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂， $\text{FeSO}_4/\text{PEI} = 1/3-800-800-$ 未二次加热。

[0067] 实施例 11

[0068] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂，其前驱体包括质量含量为 46% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 20% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 34% 的过渡金属盐 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0069] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为：将二氧化硅和 PEI 配制成 20% 的 SiO_2 水溶液和 50% 的 PEI 水溶液，称取 0.7448g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9g50% 的 PEI 水溶液，并将其与 5g20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀，超声 8h 后于 85℃ 烘箱内干燥过夜，并研成粉末，得所需催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中，在 N_2 气氛保护下以 10℃ /min 升温速率升高至 700℃ 条件下焙烧还原处理 1h，得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 40% 的 HF 在室温下酸洗 24h，离心、去离子水清洗后干燥，得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量浓度为 0.5M 的硫酸于 80℃ 下再次酸洗处理 8h，离心、去离子清洗后干燥，并再次在惰性气体气氛保护下升温至 600℃ 焙烧还原处理 1h，得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{FeSO}_4/\text{PEI} = 1/3-700-600$ 催化剂)。

[0070] 实施例 12

[0071] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂，其前驱体包括质量含量为 40% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 30% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 30% 的过渡金属盐 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，上述的质量含量以

前驱体的总质量为基准。

[0072] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为：将二氧化硅和 PEI 配制成 20% 的 SiO_2 水溶液和 50% 的 PEI 水溶液，称取 0.7448g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1.5g 50% 的 PEI 水溶液，并将其与 5g 20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀，超声 8h 后于 85℃ 烘箱内干燥过夜，并研成粉末，得所需催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中，在 N_2 气氛保护下以 10℃ /min 升温速率升高至 800℃ 条件下焙烧还原处理 1h，得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 40% 的 HF 在室温下酸洗 24h，离心、去离子水清洗后干燥，得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于 80℃ 下再次酸洗处理 8h，离心、去离子清洗后干燥，并再次在惰性气体气氛保护下升温至 800℃ 焙烧还原处理 1h，得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{FeSO}_4/\text{PEI} = 1/5-800-800$ 催化剂)。

[0073] 实施例 13

[0074] 一种无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂，其前驱体包括质量含量为 46% 的模板剂直径为 35nm 的二氧化硅、质量含量为 20% 的含氮化合物 PEI (聚乙烯亚胺, Sigmaaldrich, 408700-250ML, Mw :2000) 和质量含量为 34% 的过渡金属盐 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，上述的质量含量以前驱体的总质量为基准。

[0075] 上述无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的制备方法为：将二氧化硅和 PEI 配制成 20% 的 SiO_2 水溶液和 50% 的 PEI 水溶液，称取 0.7448g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9g 50% 的 PEI 水溶液，并将其与 5g 20% 的 SiO_2 水溶液在搅拌的条件下混合均匀，超声 6h 后于 60℃ 烘箱内干燥过夜，并研成粉末，得所需催化剂前驱体。将上述前驱体置于石英舟中，在 N_2 气氛保护下以 30℃ /min 升温速率升高至 600℃ 条件下焙烧还原处理 1h，得到一次碳化产物。将一次碳化产物用过量的浓度为 20% 的 HF 在室温下酸洗 12h，离心、去离子水清洗后干燥，得含氮介孔碳材料。将上述含氮介孔碳材料用过量的浓度为 0.5M 的硫酸于室温下再次酸洗处理 7h，离心、去离子清洗后干燥，并再次在惰性气体气氛保护下升温至 800℃ 焙烧还原处理 1h，得无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂 ($\text{FeSO}_4/\text{PEI} = 1/3-600-800$ 催化剂)。

[0076] 实施例 14

[0077] 将异丙醇和重量浓度为 5% 的 Nafion 溶液按照重量比 250 :1 混合，得到异丙醇和 Nafion 的混合溶液，把 4mg 的实施例 1-10 所得的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂分散到 2ml 异丙醇和 Nafion 的混合溶液中，在超声作用下得到催化剂溶液。用微量移液枪移取 10 μl (碱性条件下) 或 50 μl (酸性条件下) 上述催化剂溶液转移到一个面积为 0.2475 cm^2 的 GC 电极上，在空气中自然晾干后制备成负载实施例 1-10 所得的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的燃料电池用膜电极结合体，催化剂负载量为 80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (碱性条件) 和 400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (酸性条件)。

[0078] 无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的电化学性能测试运用旋转环盘技术 (RDE) 在传统的三电极体系中进行。碱性条件下电解液为 0.1M KOH，酸性条件下电解液为 0.5M H_2SO_4 ，工作电极为负载实施例 1-10 所得的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的燃料电池用膜电极结合体，参比电极为饱和甘汞电极，对电极为 Pt 丝电极。室温下的线性扫描极化曲线如图 1-6 所示。

[0079] 实施例 15

[0080] 将异丙醇和重量浓度为 5% 的 Nafion 溶液按照重量比 250 :1 混合，得到异丙醇

和 Nafion 的混合溶液,把 4mg 的实施例 1 所得的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂分散到 2ml 异丙醇和 Nafion 的混合溶液中,在超声作用下得到催化剂溶液。用微量移液枪移取 5-100 μ l 上述催化剂溶液转移到一个面积为 0.2475 cm^2 的 GC 电极上,在空气中自然晾干后制备成负载实施例 1 所得的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的燃料电池用膜电极结合体,催化剂的载量为 40-800 μ g/ cm^2 。无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的电化学性能测试运用旋转环盘技术 (RDE) 在传统的三电极体系中进行。碱性条件下电解液为 0.1M KOH,酸性条件下电解液为 0.5M H_2SO_4 ,工作电极为负载不同载量实施例 1 所得的无金属掺杂氮功能化介孔碳催化剂的燃料电池用膜电极结合体,参比由极为饱和甘汞电极,对电极为 Pt 丝电极。室温下的线性扫描极化曲线如图 7-8 所示。

[0081] 本发明的说明书附图中,所有的电位值均已换算为相对于标准氢电极的电位。从图 1-8 可以发现,本发明中制备的催化剂具有较高的活性和稳定性。从图 1-4 可以发现,在前驱体不同的催化剂中,以 FeSO_4 为金属盐前驱体和以 PEI 为含氮化合物前驱体的 FeSO_4 -PEI 催化剂在酸碱性介质中均显示出了最佳的催化活性,同以其他金属盐和含氮化合物为前驱体的催化剂相比,无论是起峰电位还是半波电位都得到极大改善,同时表现更高的极限电流密度。以其制备的气体扩散电极在 0.5M H_2SO_4 和 0.1M KOH 电解质溶液中的起峰电位、半波电位和电流密度分别为 0.83V(相对于标准氢电极)、0.68V、4.9 mA cm^{-2} 和 0.19V、0.04V 和 5.0 mA cm^{-2} 。从图 5 和图 6 可以发现,不同处理过程的催化剂中,经过二次酸洗和二次加热的催化剂在酸性和碱性介质中均显示出了最佳的催化活性,其半波电位提高了 80mV(酸性介质中)和 30mV(碱性介质中),极限扩散电流增大了 20%。此外,图 7 和图 8 显示适当增加载量可以提高催化剂的催化活性,载量为 80 μ g/ cm^2 和 400 μ g/ cm^2 的电极分别在酸性和碱性介质中显示了最佳的催化活性。

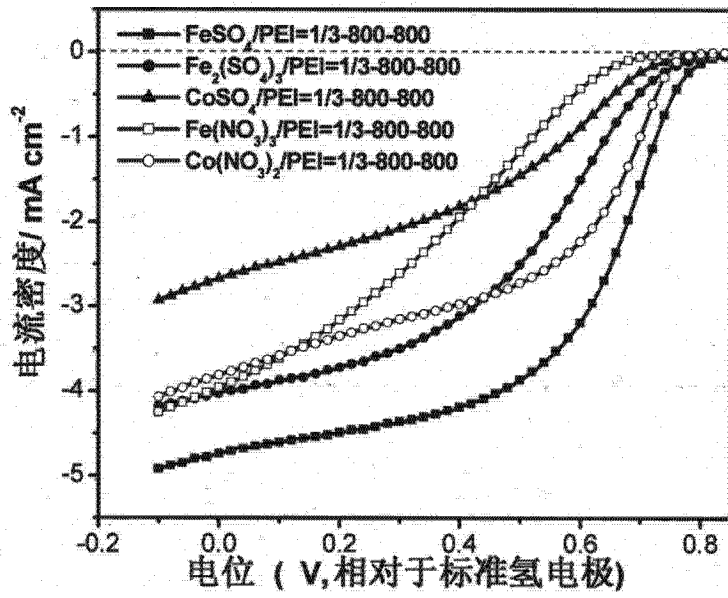


图 1

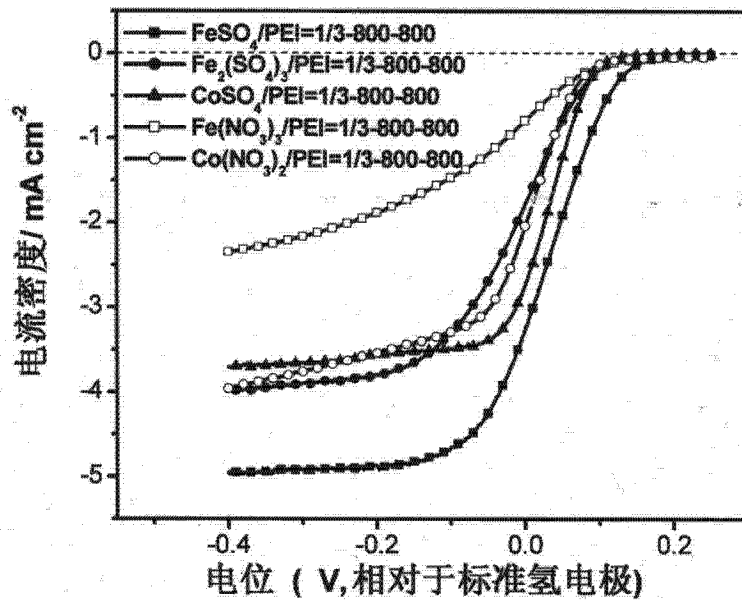


图 2

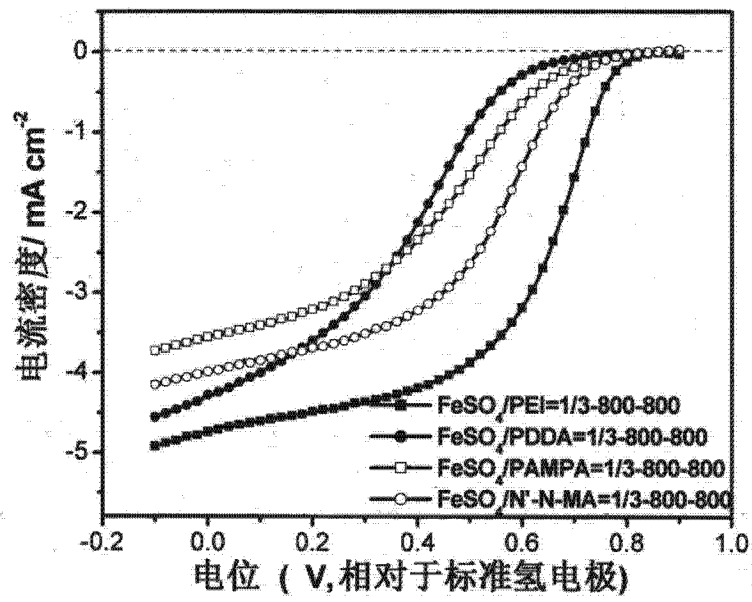


图 3

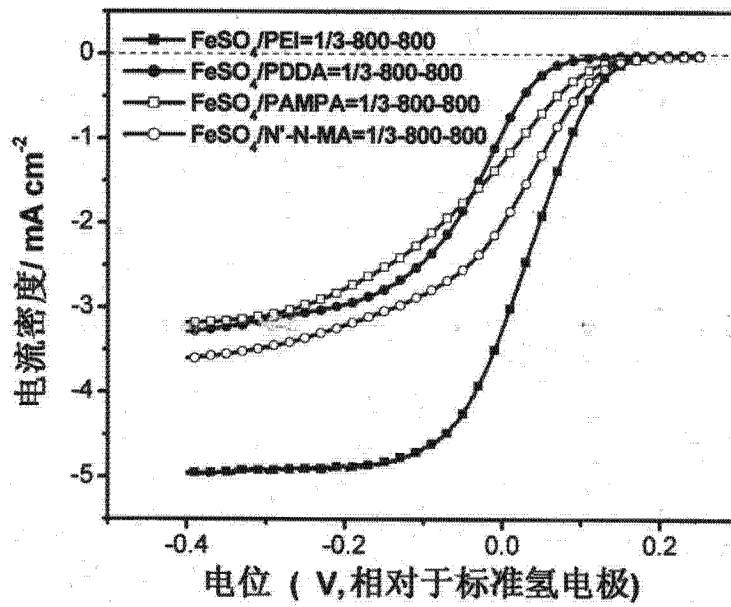


图 4

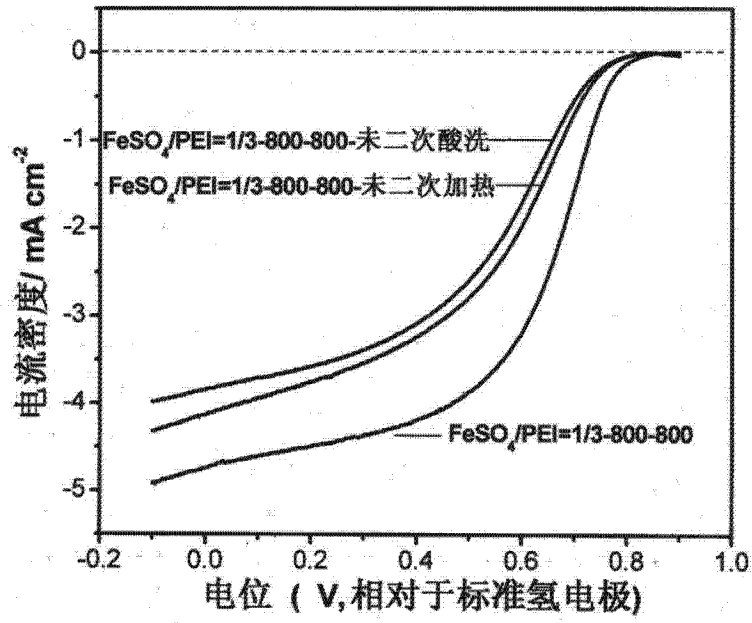


图 5

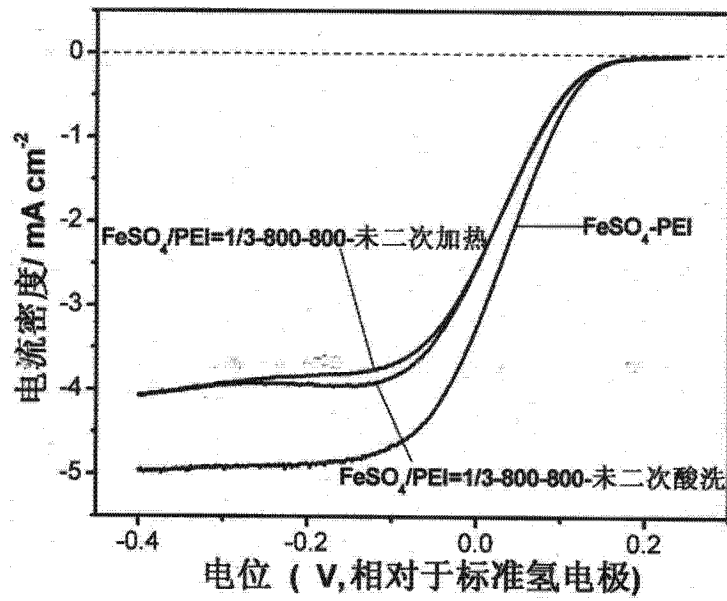


图 6

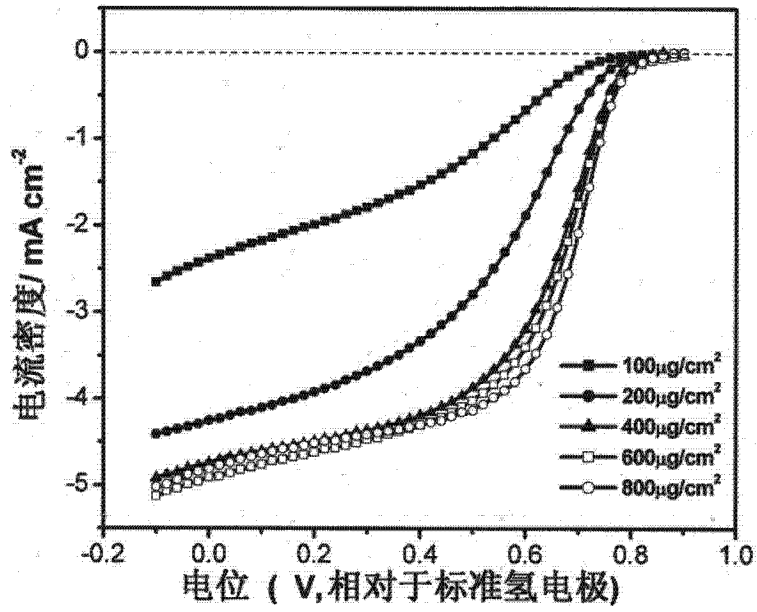


图 7

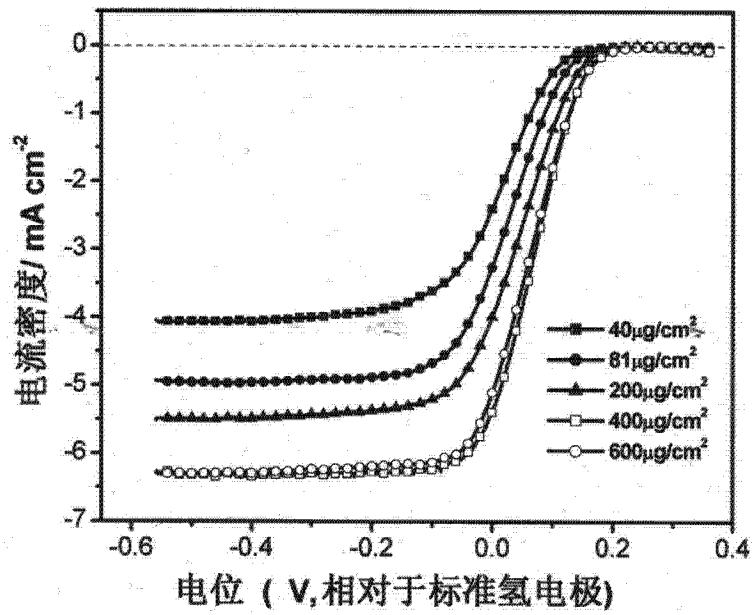


图 8