



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117403274 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 16

(21) 申请号 202311365728.X

(22) 申请日 2023.10.20

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72) 发明人 孙文平 郑鑫颖 潘洪革 高明霞
刘永锋

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

专利代理师 潘杰

(51) Int. Cl.

C25B 11/093 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

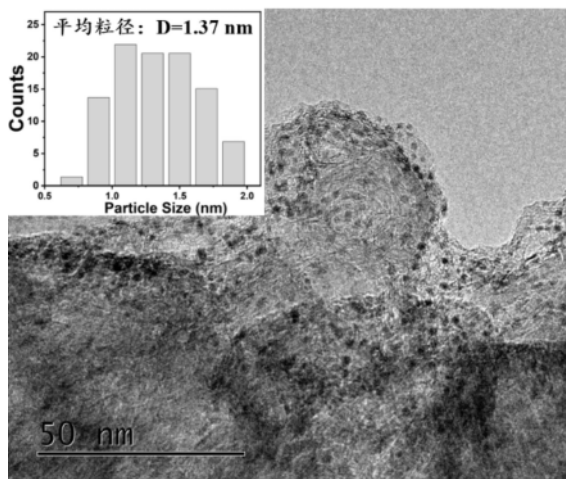
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种功能化炭黑载体、负载型电催化剂及制备方法

(57) 摘要

本发明属于电催化技术领域,具体涉及一种功能化炭黑载体、负载型电催化剂及制备方法。本发明功能化炭黑载体的制备方法包括以下步骤:将第一炭黑材料分散于溶剂中,加入过渡金属前驱体溶液,干燥,得到的粉末置于含氧氛围中进行第一热处理,再置于无氧氛围中进行第二热处理,得到功能化炭黑载体。本发明制备出具有较高缺陷密度和较强锚定金属能力的炭黑载体,能够使得所负载金属与载体间具有较强的相互作用,进一步稳定贵金属活性中心,避免在催化过程中贵金属发生迁移、团聚和脱落。同时,亲氧元素可作为助催化剂促进水的解离,进一步调节金属表面各中间体的结合强度,从而提高负载型电催化剂的催化活性及稳定性。



1. 一种功能化炭黑载体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1、将第一炭黑材料分散于溶剂中,获得第一炭黑分散液;
 - S2、向第一炭黑分散液中加入过渡金属前驱体溶液,得到第二炭黑分散液;
 - S3、干燥第二炭黑分散液,得到的粉末置于含氧氛围中进行第一热处理,获得初始功能化炭黑载体;
 - S4、将初始功能化炭黑载体置于无氧氛围中进行第二热处理,得到功能化炭黑载体。
2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述过渡金属前驱体溶液的浓度为0.01-10mol/L,所述过渡金属前驱体包括硝酸铬、硝酸锰、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铜和硝酸锌中的至少一种,所述过渡金属前驱体和第一炭黑材料的比例为0.1-1 mmol:1 g。
3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一热处理的温度为200-400 °C,时间为1-2 h。
4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,干燥第二炭黑分散液的方法包括40-90 °C下搅拌加热或冷却干燥。
5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第二热处理的温度为200-400 °C,时间为1-2 h,气体氛围为氩气氛围或氢气氛围。
6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,还包括第一炭黑材料的获取方法:

将未经处理的炭黑置于硝酸溶液中进行冷凝回流加热处理,处理后过滤洗涤至中性,真空干燥后得到第一炭黑材料;

优选地,所述硝酸溶液的浓度为6-12 M,冷凝回流加热温度为40-90 °C。
7. 一种功能化炭黑载体,其特征在于,通过如权利要求1-6任一项所述的制备方法获得,所述功能化炭黑载体包括炭黑和原子级分散的过渡金属氧化物团簇;

优选地,所述原子级分散的过渡金属氧化物团簇为 NiO_x 、 CoO_x 、 CrO_x 、 MnO_x 、 FeO_x 、 CuO_x 、 ZnO_x 中的至少一种。
8. 一种功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂,其特征在于,包括如权利要求7所述的功能化炭黑载体和贵金属纳米材料;

优选地,所述贵金属纳米材料为贵金属纳米颗粒、团簇或单原子,所述贵金属包括铂、钌、铈、铈、金、银、钯等中的至少一种,所述贵金属纳米材料的质量分数为0.01-60 wt%。
9. 一种如权利要求8所述的功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将贵金属分散液与如权利要求7所述的功能化炭黑载体进行复合、洗涤、干燥后得到所述功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂;

优选地,所述贵金属分散液通过液相还原法获得,所述液相还原法包括以下步骤:

将贵金属前驱体分散于乙二醇溶液中,加入氢氧化钠后进行水热反应;

进一步优选地,贵金属前驱体分散于乙二醇溶液中的浓度为1-10 g/L,贵金属前驱体与氢氧化钠的摩尔比为1:1-100,水热反应的温度为120-160 °C,水热反应的时间为1-6 h。
10. 如权利要求8所述的功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂在碱性析氢反应和/或氢氧化反应中的应用。

一种功能化炭黑载体、负载型电催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电催化技术领域,具体涉及一种功能化炭黑载体、负载型电催化剂及制备方法。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 碳材料由于其比表面积高、导电性好以及价格低廉等优点,成为负载型电催化剂载体的首选,在电解水和燃料电池等领域得以广泛应用。碳载体不仅能够分散金属活性中心提高金属原子利用率,而且有助于调控金属活性中心的电子结构,对构建高活性和高耐久性的负载型电催化剂是至关重要的。目前,大多数贵金属基电催化剂的研究都是以商用炭黑为载体,如乙炔黑、Vulcan XC-72等等。

[0004] 然而,传统炭黑材料几乎催化惰性、表面缺陷浓度不高,且与贵金属之间的相互作用不强,因此对贵金属催化剂性能提升作用有限。同时,贵金属催化位点在催化过程中易迁移、聚集和脱落,进而导致器件性能显著衰减,严重阻碍了高性能氢能转化器件的发展。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术的不足,本发明旨在提供一种功能化炭黑载体、负载型电催化剂及制备方法。本发明设计出一种新型功能化炭黑载体,其能够用于稳定负载的金属活性中心,以使得基于该功能化炭黑载体制备的电催化剂保持较好的催化活性和稳定性。

[0006] 为了实现上述目的,本发明是通过如下的技术方案来实现:

第一方面,本发明提供了一种功能化炭黑载体的制备方法,包括以下步骤:

S1、将第一炭黑材料分散于溶剂中,获得第一炭黑分散液;

S2、向第一炭黑分散液中加入过渡金属前驱体溶液,得到第二炭黑分散液;

S3、干燥第二炭黑分散液,得到的粉末置于含氧氛围中进行第一热处理,获得初始功能化炭黑载体;

S4、将初始功能化炭黑载体置于无氧氛围中进行第二热处理,得到功能化炭黑载体。

[0007] 第二方面,本发明提供了一种功能化炭黑载体,通过如第一方面所述的制备方法获得,所述功能化炭黑载体包括炭黑和原子级分散的过渡金属氧化物团簇。

[0008] 第三方面,本发明提供了一种功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂,其特征在于,包括如第二方面所述的功能化炭黑载体和贵金属纳米材料。

[0009] 第四方面,本发明提供了一种如第三方面所述的功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将制备的贵金属分散液与如第二方面所述的功能化炭黑载体进行复合、洗涤、干

燥后得到所述功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂。

[0010] 第五方面,本发明提供了如第三方面所述的功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂在碱性析氢反应和/或氢氧化反应中的应用。

[0011] 上述本发明的一种或多种技术方案取得的有益效果如下:

根据本发明所提供的功能化炭黑方法,能够制备出具有较高缺陷密度和较强锚定金属能力的炭黑载体材料。通过将第一炭黑分散液和过渡金属前驱体溶液混合,干燥后在含氧氛围中进行第一热处理,得到含有过渡金属氧化物修饰的初始功能化炭黑材料。该初始功能化炭黑材料中的过渡金属氧化物为亚纳米尺度。然后,并将该初始功能化炭黑材料置于氢气或氩气氛围下进行第二热处理,可以进一步降低过渡金属元素的价态,得到功能化炭黑载体。如此,基于此方法得到的功能化炭黑载体,能够进一步稳定贵金属活性中心,避免贵金属活性中心在催化过程中发生迁移、团聚和脱落,能够使贵金属保持较好的分散性,进而大幅度提升了基于该功能化炭黑载体制备的负载型电催化剂的催化效果。

附图说明

[0012] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0013] 图1为实施例1的NiO-CB-H₂、NiO-CB-Ar、NiO-CB和CB的XRD图谱;

图2为实施例1的NiO-CB、NiO-CB-H₂、NiO-CB-Ar的HAADF-STEM图;

图3为实施例1中Pt/NiO-CB-H₂的TEM图谱;

图4为实施例1的NiO-CB-H₂、NiO-CB-Ar和NiO-CB的XPS图谱;

图5为Pt/NiO-CB-H₂、Pt/NiO-CB-Ar、Pt/NiO-CB、Pt/CB和Pt/C的析氢LSV曲线;

图6为Pt/NiO-CB-H₂、Pt/NiO-CB-Ar、Pt/NiO-CB、Pt/CB和Pt/C的氢氧化LSV曲线;

图7为Pt/CoO-CB-H₂、Pt/CoO-CB-Ar、Pt/CoO-CB、Pt/CB和Pt/C的析氢LSV曲线;

图8为Pt/CoO-CB-H₂、Pt/CoO-CB-Ar、Pt/CoO-CB、Pt/CB和Pt/C的氢氧化LSV曲线。

具体实施方式

[0014] 本发明的第一种典型实施方式,一种功能化炭黑载体的制备方法包括以下步骤:

S1、将第一炭黑材料分散于溶剂中,获得第一炭黑分散液;

S2、向第一炭黑分散液中加入过渡金属前驱体溶液,得到第二炭黑分散液;

S3、干燥第二炭黑分散液,得到的粉末置于含氧氛围中进行第一热处理,获得初始功能化炭黑载体;

S4、将初始功能化炭黑载体置于无氧氛围中进行第二热处理,得到功能化炭黑载体。

[0015] 第一炭黑材料由商用炭黑材料通过硝酸预处理获得,具有较高的亲水性,并且含有丰富的表面缺陷位点。第一炭黑材料可以通过购买或制备获得。

[0016] 第一炭黑分散液的溶剂可以水或乙醇,例如,将第一炭黑材料分散于30ml乙醇溶液中,通过超声处理使其均匀分散,得到第一炭黑分散液。

[0017] 发明人发现,经过第一热处理得到的初始功能化炭黑载体,通过在氢气或氩气氛围下进行第二热处理,能够进一步降低过渡金属元素的价态,以使得该功能化炭黑载体能

够提供更多的活性位点,有利于吸附并稳定负载的贵金属纳米材料。

[0018] 该实施方式的一种或多种实施例中,所述过渡金属前驱体溶液的浓度为0.01-10mol/L,所述过渡金属前驱体包括硝酸铬、硝酸锰、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铜和硝酸锌中的至少一种,所述过渡金属前驱体和第一炭黑材料的比例为0.1-1 mmol:1 g。

[0019] 该实施方式的一种或多种实施例中,所述第一热处理的温度为200-400 °C,时间为1-2 h。经过第一热处理,硝酸盐被逐渐分解生成过渡金属氧化物,并原子级分散在炭黑载体上。

[0020] 该实施方式的一种或多种实施例中,干燥第二炭黑分散液的方法包括40-90°C下搅拌加热或冷却干燥。可采用多种方式对所述的第二炭黑分散液进行干燥。具体地,可以采用冷冻干燥的方法对第二炭黑分散液进行干燥,或者,也可将第二炭黑分散液置于水浴加热40-90°C条件下,加热搅拌将其烘干得到粉末。在采用水浴加热方式对第二炭黑分散液进行干燥的过程中,要持续的对其进行搅拌,以确保过渡金属能够均匀分散。

[0021] 该实施方式的一种或多种实施例中,所述第二热处理的温度为200-400 °C,时间为1-2 h,气体氛围为氩气氛围或氢气氛围。例如,将初始功能化炭黑载体置于管式炉中,并通入氢气并加热到300°C,加热1h。在第二热处理过程中,过渡金属氧化物中的过渡金属的价态降低,实现对其配位环境的调控,有利于提高基于功能化炭黑材料负载贵金属的电催化剂的催化活性。

[0022] 然而,如果第二热处理的温度高于400°C,则会出现过渡金属氧化物团聚的问题,不利于制备得到能够稳定负载贵金属活性中心的炭黑载体。

[0023] 该实施方式的一种或多种实施例中,还包括第一炭黑材料的获取方法:

将未经处理的炭黑置于一定浓度的硝酸溶液中进行冷凝回流加热处理一定时间后,过滤洗涤至中性,真空干燥后得到预处理的第一炭黑材料。

[0024] 进一步地,所述硝酸溶液的浓度为6-12 M,冷凝回流加热温度为40-90 °C。具体地,将商用炭黑在6 mol/L的硝酸溶液中处于50 °C下冷凝回流加热处理1 h后,过滤洗涤至中性,真空烘箱过夜干燥,得到预处理过的炭黑载体。

[0025] 通过将商用炭黑进行预处理,增加其表面亲水性以及缺陷位点数目,从而便于后续对炭黑进行功能化处理。

[0026] 本发明的制备方法实现了功能化炭黑载体的无污染、低成本、大规模制备。

[0027] 本发明的第二种典型实施方式,一种功能化炭黑载体,通过如第一种典型实施方式所述的制备方法获得,所述功能化炭黑载体包括炭黑和原子级分散的过渡金属氧化物团簇。

[0028] 基于第一种典型实施方式提供的制备方法得到的功能化炭黑载体具有原子级分散的过渡金属氧化物团簇,利用原子级分散的过渡金属氧化物团簇对炭黑表面进行功能化修饰,这种原子级分散的过渡金属氧化物团簇中的氧化物具有更高的负电荷和亲质子性,可以促进水的解离步骤,也可以优化所负载贵金属表面的氢中间体的吸附强度,有利于加快析氢和氢氧化反应的动力学,进而助力实现高效碱性析氢和氢氧化反应。

[0029] 优选地,所述过渡金属氧化物团簇为 NiO_x 、 CoO_x 、 CrO_x 、 MnO_x 、 FeO_x 、 CuO_x 、 ZnO_x 中的至少一种,其有利于增加炭黑载体表面缺陷程度,避免在催化过程中出现贵金属团聚等问题。

[0030] 本发明的第三种典型实施方式,一种功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂,

包括如第二种典型实施方式所述的功能化炭黑载体和贵金属纳米材料。

[0031] 所述功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂在碱性析氢反应和氢氧化反应中展现出高活性以及高稳定性。从调控助催化剂的配位环境角度出发,进而实现对活性金属中心的反向调控,为揭示催化剂的构效关系提供了一个新思路。

[0032] 优选地,所述贵金属纳米材料为贵金属纳米颗粒、团簇或单原子,所述贵金属包括铂、钌、铱、铑、金、银、钯等中的至少一种,所述贵金属纳米材料的质量分数为0.01-60 wt%。

[0033] 本发明的第四种典型实施方式,一种如第三种典型实施方式所述的功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂的制备方法,包括以下步骤:

将制备的贵金属分散液与如第二种典型实施方式所述的功能化炭黑载体进行复合、洗涤、干燥后得到所述功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂。

[0034] 优选地,所述贵金属分散液通过液相还原法获得,所述液相还原法包括以下步骤:
将贵金属前驱体分散于乙二醇溶液中,加入氢氧化钠后水热反应。

[0035] 进一步优选地,贵金属前驱体分散于乙二醇溶液中的浓度为1-10 g/L,贵金属前驱体与氢氧化钠的摩尔比为1:1-100,水热反应的温度为120-160 °C,水热反应的时间为1-6 h。

[0036] 本发明的第五种典型实施方式,如第三种典型实施方式所述的功能化炭黑负载贵金属的负载型电催化剂在碱性析氢反应和/或氢氧化反应中的应用。

[0037] 本发明的负载型电催化剂在碱性析氢反应和/或氢氧化反应中,展现出高活性和高耐久性,有助于水的裂解,进一步实现对氢中间体的调控,从而加快氢析出和氢氧化反应动力学。

[0038] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例与对比例详细说明本发明的技术方案。

[0039] 实施例1

一种NiO_x簇功能化炭黑负载铂贵金属催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 炭黑基底材料的预处理:

将2 g商用炭黑分散于80 ml浓硝酸中,80 °C冷凝回流6 h,稀释至一定浓度后,抽滤、离心洗涤至溶液pH=7,真空60 °C烘干,得到未功能化的炭黑载体,为CB。

[0040] (2) 过渡金属氧化物簇功能化炭黑:

取上述CB载体100 mg分散在60 ml去离子水中,超声处理使其均匀分散;随后在磁力搅拌下,滴加170 μl浓度为0.1 M硝酸镍前驱体溶液,进行均匀混合,水浴加热将溶液搅干;将得到的均匀混合物在马弗炉中进行热处理,以5 °C/min的升温速率至250 °C,保温1 h,得到NiO_x簇修饰的功能化炭黑基底材料,为NiO-CB;将上述粉末进行清洗,烘干后作为基础基底材料,再分别在H₂或Ar气氛中400 °C热处理1 h得到不同NiO_x簇结构的目标基底材料,分别为NiO-CB-H₂和NiO-CB-Ar。

[0041] (3) 功能化炭黑负载铂电催化剂的制备方法:

分别将步骤(2)得到的10 mg NiO-CB、NiO-CB-H₂和NiO-CB-Ar均匀分散于20 ml去离子水中,同时加入1.16 ml的浓度为1 g/L的铂团簇分散液,搅拌过夜,反应后经去离子水、乙醇反复离心洗涤3次。最后,将样品在60 °C的真空烘箱中过夜干燥,所得产物为功能化炭黑负载铂电催化剂,分别为Pt/NiO-CB、Pt/NiO-CB-H₂和Pt/NiO-CB-Ar。

[0042] 对比例1

将没有过渡金属前驱体溶液添加情况下得到的炭黑载体负载铂催化剂(为Pt/CB)作为对照催化剂,其余与实施例1相同。

[0043] 如图1所示,NiO-CB-H₂、NiO-CB-Ar和 NiO-CB 的XRD图谱中未出现任何物种的相关衍射峰,说明各基底材料中过渡金属氧化物以无定形的形式存在。

[0044] 如图2所示,NiO-CB、NiO-CB-H₂、NiO-CB-Ar的HAADF-STEM图中,能够观察到NiO簇,均为亚纳米尺度,NiO簇均匀分散在炭黑载体上。

[0045] 如图3所示,Pt/NiO-CB-H₂的TEM图中,在低倍数下未出现贵金属颗粒聚集现象,并且功能化炭黑负载铂电催化剂中铂的颗粒平均直径均在1.37 nm左右。

[0046] 如图4所示,NiO-CB、NiO-CB-H₂、NiO-CB-Ar的XPS结果中NiO-CB-H₂、NiO-CB-Ar相比NiO-CB中Ni的价态降低,说明氢气、氩气处理条件能够进一步降低过渡金属的价态。

[0047] 以实施例1制备的Pt/NiO-CB-H₂、Pt/NiO-CB-Ar、Pt/NiO-CB、对照例1制备的Pt/CB和商业Pt/C作为电催化剂,进行碱性析氢反应测试,在进行电化学测试前,先用粒径为不同尺寸的三氧化二铝粉(粒径从大至小)呈“8”字形对玻碳电极进行连续抛光,然后用乙醇和水对其进行清洗,获得干净的电极表面。

[0048] 分别取2 mg如上所述的电催化剂、0.49 mL乙醇、10 μ L Nafion (5 wt %)溶液超声2 h混合成均匀浆液,取10 μ L浆状液滴加到0.196 cm²的玻碳电极表面,金属负载量为0.2 mg/cm²,室温缓慢干燥后用作工作电极进行电化学测试。利用Chi 760E电化学工作站,在配有三电极体系的五口电化学池中进行电化学测试,其中碳棒和汞/氧化汞电极分别用作对电极和参比电极,电解液为1 M氢氧化钾水溶液。采用线性扫描伏安法(LSV)进行极化曲线的测试,工作电极转速为扫描速度为5 mV s⁻¹。在此测试前,工作电极首先以100 mV s⁻¹的扫描速度在0~0.3 V vs.RHE之间循环扫描6次。Pt/NiO-CB-H₂电催化剂的析氢反应电流密度为10 mA cm⁻²对应过电位为 42 mV,如图5所示。

[0049] 以实施例1制备的Pt/NiO-CB-H₂、Pt/NiO-CB-Ar、Pt/NiO-CB、对照例1制备的Pt/CB和Pt/C作为电催化剂,进行碱性氢氧化反应测试,同上述氢氧化极化曲线的测试区别在于电解液为0.1 M 氢氧化钾溶液,并且在测试前须持续通氢气30分钟至溶液饱和,同时在测试过程中不间断通入气体。除此之外,测量电位范围为-0.1~0.35 V (V vs.RHE)。Pt/NiO-CB-H₂的电催化剂的氢氧化反应的极限电流密度达2.97 mA cm⁻²,如图6所示。

[0050] 如图5所示,可以看出,Pt/CB电催化剂在50 mV过电位下的析氢反应电流为4.2 mA cm⁻²,明显低于Pt/NiO-CB-H₂、Pt/NiO-CB-Ar、Pt/NiO-CB电催化剂。同时,Pt/CB电催化剂在氢氧化反应中的极限电流密度为2.62 mA cm⁻²,性能明显低于Pt/NiO-CB-H₂、Pt/NiO-CB-Ar和Pt/NiO-CB电催化剂(如图6所示)。而且,如图5、6可知,Pt/NiO-CB-H₂、Pt/NiO-CB-Ar电催化剂的电化学活性优于Pt/NiO-CB电催化剂。

[0051] 实施例2

一种CoO_x簇功能化炭黑负载铂贵金属催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 炭黑基底材料的预处理:

将2 g商用炭黑分散于80 ml浓硝酸中,80 °C冷凝回流6 h,稀释至一定浓度后,抽滤、离心洗涤至溶液pH=7,真空60 °C烘干,得到未功能化的炭黑载体,为CB。

[0052] (2) 过渡金属氧化物簇功能化炭黑:

取上述载体100 mg分散在60 ml去离子水中,超声处理使其均匀分散;随后在磁力搅拌下,滴加290 μ l浓度为0.1 M硝酸钴前驱体溶液,进行均匀混合,50 $^{\circ}$ C水浴加热将溶液搅干;将得到的均匀混合物在马弗炉中进行热处理,以5 $^{\circ}$ C/min的升温速率至250 $^{\circ}$ C,保温30 mins,得到CoO_x簇修饰的功能化炭黑基底材料CoO-CB;将上述粉末进行清洗,烘干后作为基础样,再在H₂和Ar气氛中300 $^{\circ}$ C热处理1 h得到不同CoO_x簇结构的目标基底材料,分别为CoO-CB-H₂和CoO-CB-Ar。

[0053] (3) 功能化炭黑负载铂电催化剂的制备方法:

将步骤(2)得到的10 mg CoO-CB、CoO-CB-H₂和CoO-CB-Ar均匀分散于20 ml去离子水中,同时加入1.16 ml的浓度为1 g/L的铂团簇分散液,搅拌过夜,反应后经水、乙醇反复离心洗涤3次。最后,将样品在60 $^{\circ}$ C的真空烘箱中过夜干燥,所得产物为功能化炭黑负载铂的异质结构催化剂,分别为Pt/CoO-CB、Pt/CoO-CB-H₂和Pt/CoO-CB-Ar。

[0054] 对照例2:

将没有过渡金属前驱体溶液添加情况下得到的炭黑载体负载铂催化剂(为Pt/CB)作为对照催化剂,其余与实施例2相同。

[0055] 析氢反应测试以及氢氧化反应测试方法与上述相同。

[0056] 如图7和图8,可以看出,Pt/CB电催化剂的电催化活性明显低于Pt/CoO-CB-H₂、Pt/CoO-CB-Ar和Pt/CoO-CB电催化剂。

[0057] 实施例3

一种MnO_x簇功能化炭黑负载钌贵金属催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 炭黑基底材料的预处理:

将2 g商用炭黑分散于80 ml浓硝酸中,80 $^{\circ}$ C冷凝回流6 h,稀释至一定浓度后,抽滤、离心洗涤至溶液pH=7,真空60 $^{\circ}$ C烘干。

[0058] (2) 过渡金属氧化物簇功能化炭黑:

取上述载体100 mg分散在60 ml去离子水中,超声处理使其均匀分散;随后在磁力搅拌下,滴加560 μ l浓度为0.1 M硝酸锰前驱体溶液,进行均匀混合,50 $^{\circ}$ C水浴加热将溶液搅干;将得到的均匀混合物在马弗炉中进行热处理,以5 $^{\circ}$ C/min的升温速率至300 $^{\circ}$ C,保温30 min,得到MnO_x簇修饰的功能化炭黑基底材料MnO-CB;将上述粉末进行清洗,烘干后作为基础样,再在H₂或Ar气氛中300 $^{\circ}$ C热处理1 h得到不同MnO_x簇结构的目标基底材料,分别为MnO-CB-H₂和MnO-CB-Ar。

[0059] (3) 功能化炭黑负载钌电催化剂的制备方法:

将步骤(2)得到的10 mg MnO-CB、MnO-CB-H₂和MnO-CB-Ar均匀分散于20 ml去离子水中,同时加入1.16 ml由水合氯化钌为前驱体制备的贵金属分散液,搅拌过夜,反应后经水、乙醇反复离心洗涤3次。最后,将样品在60 $^{\circ}$ C的真空烘箱中过夜干燥,所得产物为功能化炭黑负载钌电催化剂。

[0060] 对照例3

将没有过渡金属前驱体溶液添加情况下得到的炭黑负载钌复合催化剂作为对照催化剂,其余与实施例3相同。

[0061] 析氢反应测试以及氢氧化反应测试方法与上述相同。

[0062] 实施例4

一种 ZnO_x 簇功能化炭黑负载铈贵金属催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 炭黑基底材料的预处理:

将2 g商用炭黑分散于80 ml浓硝酸中,80 °C冷凝回流6 h,稀释至一定浓度后,抽滤、离心洗涤至溶液pH=7,真空60 °C烘干。

[0063] (2) 过渡金属氧化物簇功能化炭黑:

取上述载体100 mg分散在60 ml去离子水中,超声处理使其均匀分散;随后在磁力搅拌下,滴加280 μl 浓度为0.1 M硝酸铈前驱体溶液,进行均匀混合,50 °C水浴加热将溶液搅干;将得到的均匀混合物在马弗炉中进行热处理,以5 °C/min的升温速率至300 °C,保温30 min,得到 ZnO_x 簇修饰的功能化炭黑基底材料 ZnO-CB ;将上述粉末进行清洗,烘干后作为基础样,再在 H_2 或Ar气氛中300 °C热处理1 h得到不同 ZnO_x 簇结构的目标基底材料,分别为 ZnO-CB-H_2 和 ZnO-CB-Ar 。

[0064] (3) 功能化炭黑负载铈电催化剂的制备方法:

将步骤(2)得到的10 mg ZnO-CB 、 ZnO-CB-H_2 和 ZnO-CB-Ar 均匀分散于20 ml去离子水中,同时加入1.16 ml由三氯化铈为前驱体制备的贵金属分散液,搅拌过夜,反应后经水、乙醇反复离心洗涤3次。最后,将样品在60 °C的真空烘箱中过夜干燥,所得产物为功能化炭黑负载铈电催化剂。

[0065] 对照例4:

将没有过渡金属前驱体溶液添加情况下得到的炭黑负载铈复合催化剂作为对照催化剂,其余与实施例4相同。

[0066] 析氢反应测试以及氢氧化反应测试方法与上述相同。

[0067] 实施例5

一种 CrO_x 簇功能化炭黑负载铂贵金属催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 炭黑基底材料的预处理:

将2 g商用炭黑分散于80 ml浓硝酸中,80 °C冷凝回流6 h,稀释至一定浓度后,抽滤、离心洗涤至溶液pH=7,真空60 °C烘干。

[0068] (2) 过渡金属氧化物簇功能化炭黑:

取上述载体100 mg分散在60 ml去离子水中,超声处理使其均匀分散;随后在磁力搅拌下,滴加290 μl 浓度为0.1 M硝酸铬前驱体溶液,进行均匀混合,50 °C水浴加热将溶液搅干;将得到的均匀混合物在马弗炉中进行热处理,以5 °C/min的升温速率至400 °C,保温30 min,得到 CrO_x 簇修饰的功能化炭黑基底材料 CrO-CB ;将上述粉末进行清洗,烘干后作为基础样,再在 H_2 或Ar气氛中350 °C热处理2 h得到不同 CrO_x 簇结构的目标基底材料,分别为 CrO-CB-H_2 和 CrO-CB-Ar 。

[0069] (3) 功能化炭黑负载铂电催化剂的制备方法:

将步骤(2)得到的10 mg CrO-CB 、 CrO-CB-H_2 和 CrO-CB-Ar 均匀分散于20 ml去离子水中,同时加入1.16 ml的浓度为1 g/L的铂团簇分散液,搅拌过夜,反应后经水、乙醇反复离心洗涤3次。最后,将样品在60 °C的真空烘箱中过夜干燥,所得产物为功能化炭黑负载铂电催化剂。

[0070] 对照例5:

炭黑负载铂复合催化剂的制备方法与对照例1相同,析氢反应测试以及氢氧化反

应测试方法与上述相同。

[0071] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

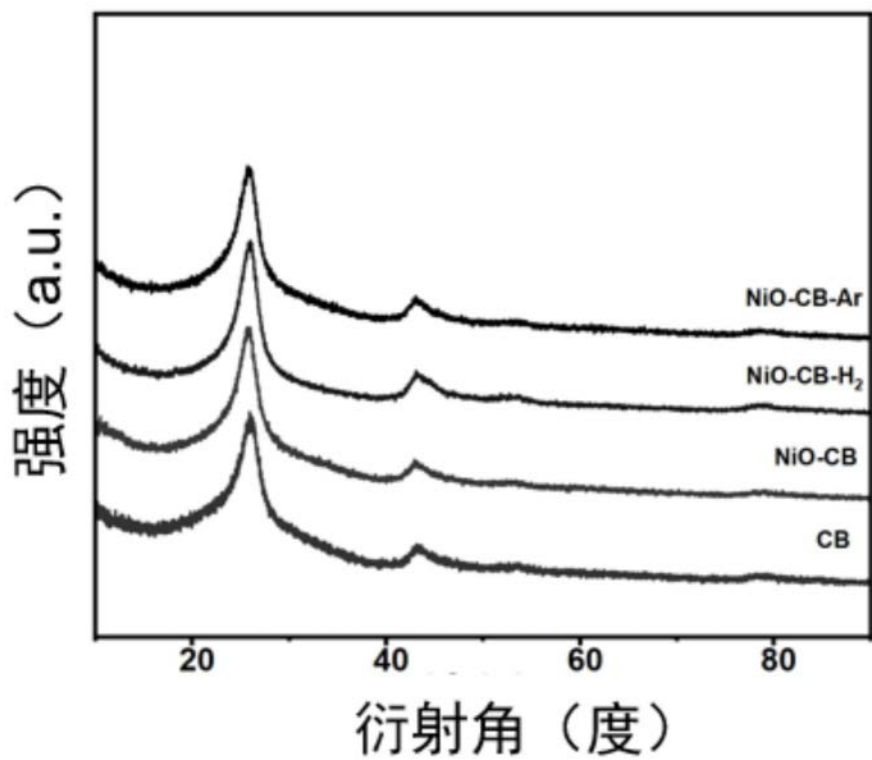


图1

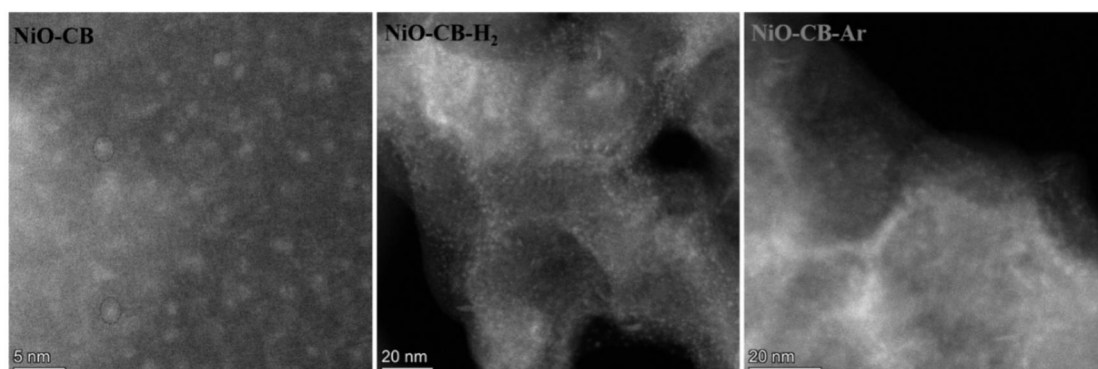


图2

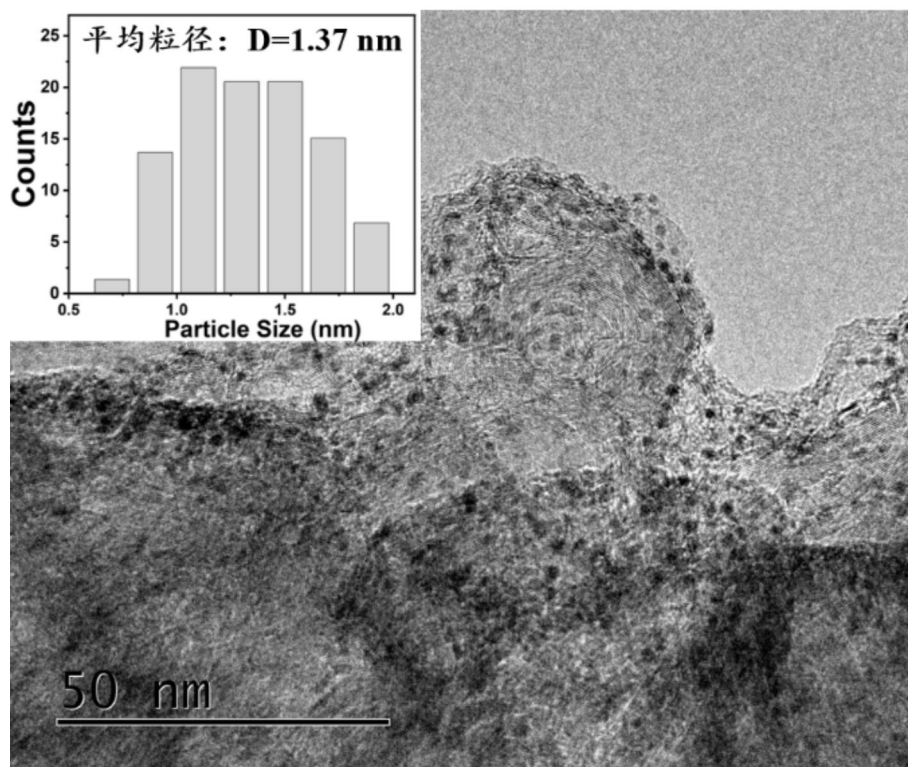


图3

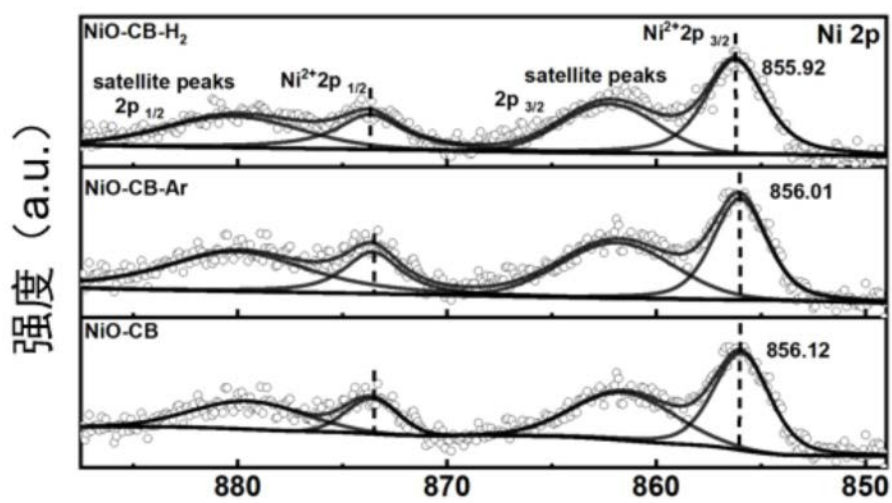


图4

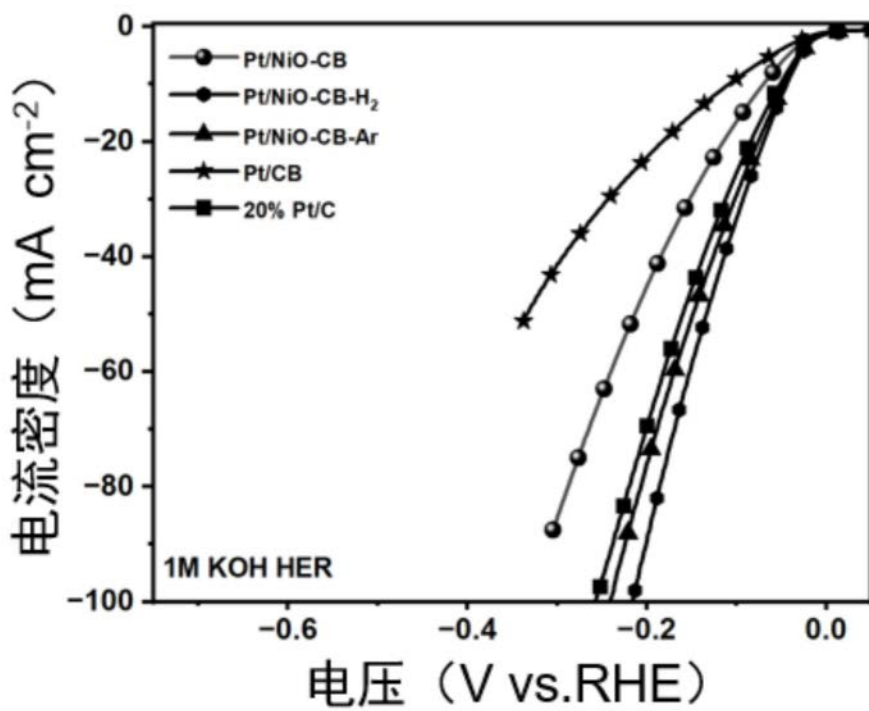


图5

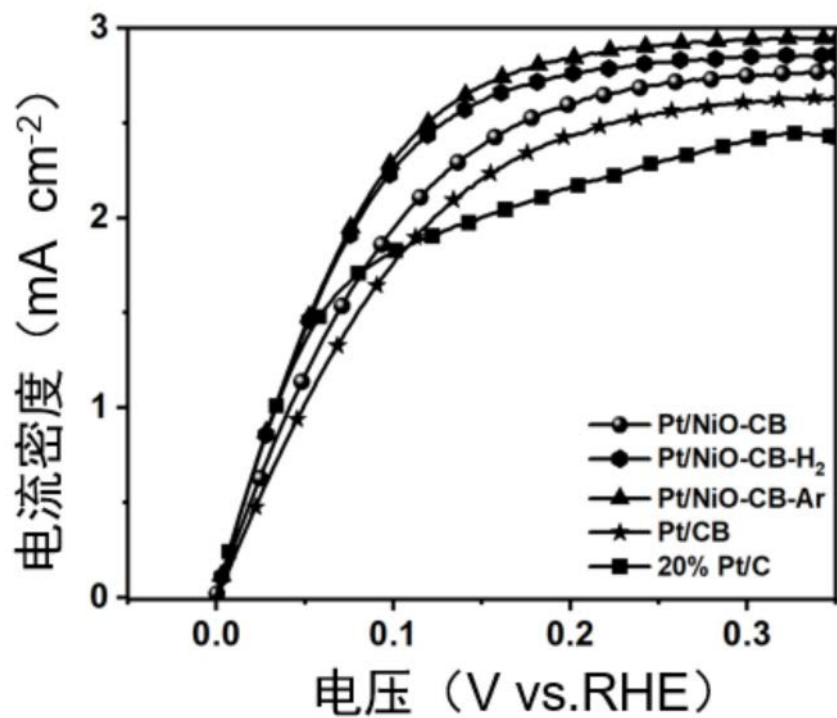


图6

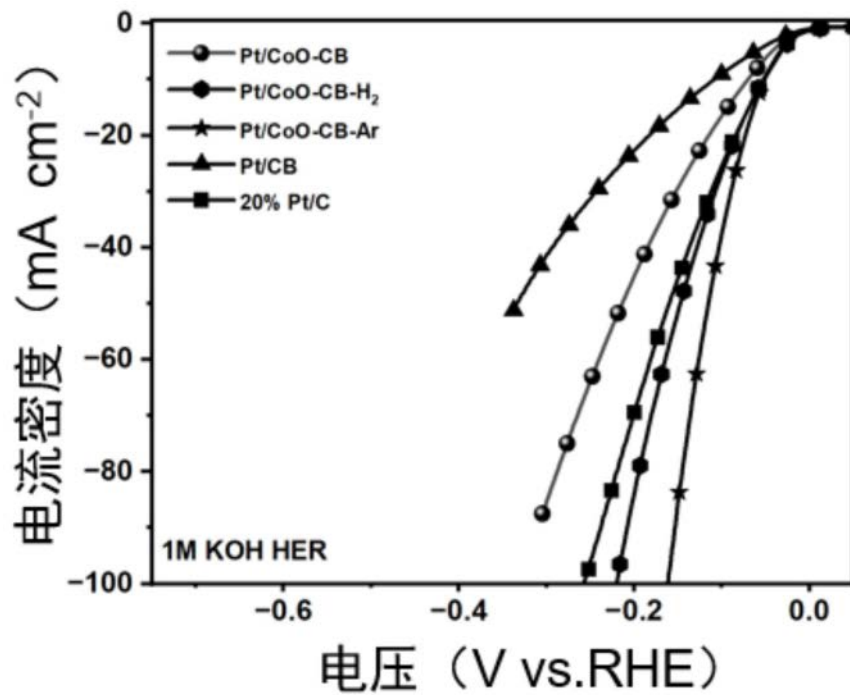


图7

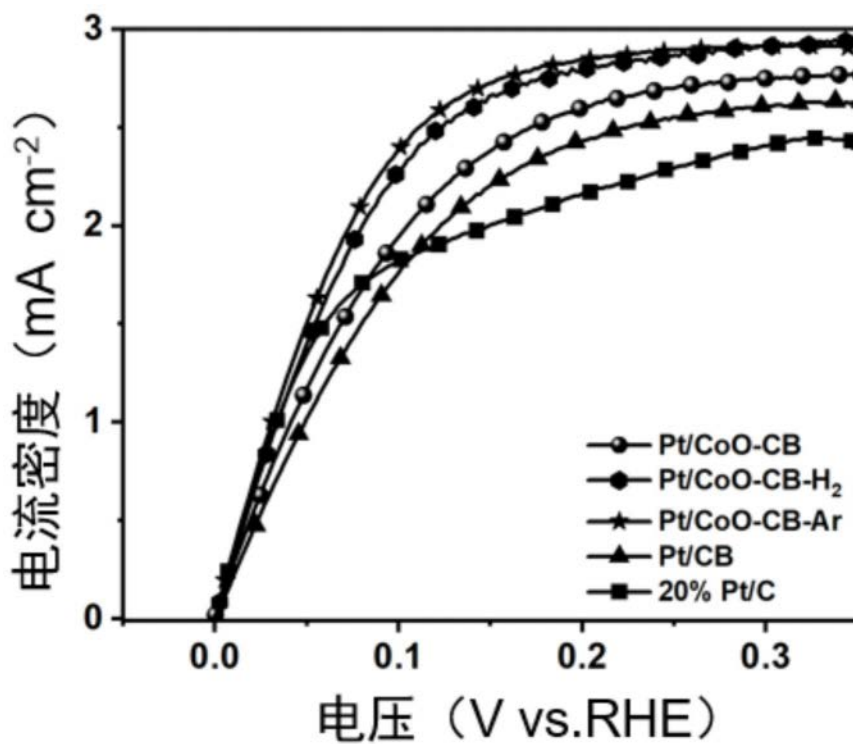


图8