



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103118779 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201180043773. 2

B01J 27/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 14

B01J 37/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 21/18 (2006. 01)

10176553. 5 2010. 09. 14 EP

H01M 4/90 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/054014 2011. 09. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02012/035501 EN 2012. 03. 22

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 B·埃瓦尔德 C·奎尔纳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01J 27/22 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

生产含碳载体的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种生产表面改性的含碳载体的方法,该方法包括下列步骤:(a) 将含碳载体与至少一种金属化合物、含碳-和/或氮的有机物质和任选分散介质混合;(b) 任选在 40-200° C 的温度下蒸发分散介质;(c) 将所述混合物加热至 500-1200° C 的温度,以在该含碳载体上形成金属碳化物、金属氮化物、金属碳氧化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物和/或金属碳氮化物。还提供了该表面改性的含碳载体的用途。

1. 一种生产表面改性的含碳载体的方法,包括下列步骤:
 - (a) 将含碳载体与至少一种金属化合物、含碳-和/或氮的有机物质和任选分散介质混合,
 - (b) 任选在 40-200° C 的温度下蒸发所述分散介质,
 - (c) 将所述混合物加热至 500-1200° C 的温度以在所述含碳载体上形成金属碳化物、金属氮化物、金属碳氧化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物和/或金属碳氮化物。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述金属盐选自过渡金属的氯化物、氧化物、氢氧化物和醇盐。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述过渡金属选自元素周期表第 4 周期的金属和第 4-6 族金属。
4. 根据权利要求 2 或 3 的方法,其中所述过渡金属选自钛、锆、钒、铌、钽、铬、钼、钨、铁、钴和镍。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中所述含碳载体选自导电性碳黑、石墨、石墨烯和碳纳米管。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中所述含碳载体的 BET 表面积为 30-1000m²/g。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中所述含碳-和氮的有机物质选自脲、乙二胺、乙醇胺、蜜胺、蜜白胺、蜜勒胺、其聚合物,通式 C_xN_y 的化合物,其中 x=1-6 且 y=1-6,还有式 C_xN_yH_zO_n 的有机化合物,其中 x=1-30,优选 1-6, y=1-30,优选 y=2-12, z=0-30,优选 z=0-10 以及 n=0-5,优选 n=0、1 或 2。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中金属盐与含碳-和氮的有机物质的摩尔比为 1:1-1:10。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其中所述溶剂为水、有机溶剂或不同有机溶剂的混合物。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中步骤 (b) 中溶剂的蒸发在旋转蒸发器、喷雾干燥器或桨式干燥器中进行。
11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法,其中步骤 (b) 中的加热在旋转管式炉中、使用微波辐射或者在等离子体中进行。
12. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法,其中加热在惰性气氛下进行。
13. 根据权利要求 1-12 中任一项生产的表面改性的含碳载体作为催化剂、作为电极中的耐腐蚀性填料或者作为催化活性金属的载体的用途。
14. 根据权利要求 13 的用途,其中所述载体用于电化学电池,尤其是燃料电池、电解电池或电池组中的催化活性金属。

生产含碳载体的方法

[0001] 本发明涉及一种生产例如在催化剂中用作催化活性材料的载体的包含碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物和 / 或氧碳氮化物官能化碳的材料的方法。本发明进一步涉及包含碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物和 / 或氧碳氮化物官能化碳的材料的用途。

[0002] 含碳载体例如用作非均相催化剂的催化活性材料的载体。在特殊实例中,这些载体用于电化学反应。碳载体(导电性碳黑)通常用于电化学应用中,因为它们具有足够好的导电性。导电性碳黑通常具有 $100\text{--}1500\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积,因此使得可以以细碎形式施用催化活性材料且还可以生产多孔电极层。后者对于确保电解质润湿以及也能输送原料和产物是重要的。然而,导电性碳黑作为载体的缺点是碳可能在高电势和 / 或高温下氧化成 CO_2 且电极结构或载体结构因此受损。这不可逆地损害性能且催化活性材料可能与该载体分离,结果它再也不能用于电化学反应。这例如描述于 Mayrhofer 等, J. Power Sources, 185 (2008), 734–739 中。

[0003] 过渡金属碳化物或氮化物因其耐热性和耐化学品性而己知用作基体材料且通常也是导电的。一些碳化物和氮化物也具有催化性能。例如,碳化钨已经作为不含铂的阳极催化剂在燃料电池中测试,但性能远低于类似的铂催化剂。因此,例如 Yang 和 Wang, Applied Physics Letter, 86 (2005), Art. 224104 描述了在 80°C 的温度下生产和测量具有在阳极侧具有 $0.48\text{mgWC}/\text{cm}^2$ 的电极和在阴极侧具有 $0.3\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ 的电极的电池。将氢气供入阳极侧并将空气供入阴极侧。在 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 下的功率为约 $110\text{mW}/\text{cm}^2$ 。与之相比,在阳极上具有 $0.05\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ (即 1/10 负载) 的电极的功率在其他方面相同的条件下为约 $160\text{mW}/\text{cm}^2$ 。这些差别在大于 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的高功率密度下变得特别明显。 WC 阳极仅仅获得 $1\text{A}/\text{cm}^2$, 而 Pt 阳极在 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ 下仍显示出大于 $750\text{mW}/\text{cm}^2$ 的功率。

[0004] 为了实现高催化活性,碳化物或氮化物必须非常细碎,即平均直径小于 10nm 。这可能导致在颗粒表面上的氧化反应,从而显著降低化学和 / 或电化学稳定性。过渡金属碳化物和氮化物通常具有小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的非常低 BET 表面积,这限制了它们作为催化活性金属的载体的用途,因为后者不能以足够细碎形式施用。

[0005] $\text{WO } 2006/002228$ 描述了一种其中将碳化钨或碳化钼用于改性碳载体表面的方法。这据说提高了碳化物和碳整个体系的稳定性。该方法包括借助 NaBH_4 还原载体上的金属,例如钨酸铵,并随后在 $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ 下热处理以形成碳化物。作为替换,在 Ti 的情况下还描述了在氮气(至多 1100°C) 下分解有机金属前体。

[0006] 该方法的缺点是局限于几种过渡金属碳化物,尤其是钨和钼,该合成的多步性质,必需超过 1000°C 的高温来制备碳化物,因为在低温下大比例的氧化物保留和 / 或沉积不会定量发生。在所要求的较高温下,也得到平均直径大于 50nm 的较大纳米颗粒。

[0007] 本发明的目的是提供一种借助过渡金属碳化物和 / 或氮化物改性碳载体表面以提高腐蚀稳定性的方法,该方法可以在较低温度下进行,借助该方法可以生产更高催化活性的细碎颗粒,该方法不仅可以用于钨和钼,而且可以用于其他金属并且在该方法中碳黑的初始性能,尤其是 BET 表面积、加工性和导电性,不会以不利方式改变。

[0008] 该目的由一种生产含碳载体的方法实现,该方法包括下列步骤:

[0009] (a) 将含碳载体与至少一种金属化合物、含碳-和/或氮的有机物质和任选分散介质混合,

[0010] (b) 任选在 40-200° C 的温度下蒸发所述分散介质,

[0011] (c) 将所述混合物加热至 500-1200° C 的温度以在所述含碳载体上形成金属碳化物、金属氮化物、金属碳氧化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物和/或金属碳氮化物。

[0012] 该含碳载体的表面借助本发明方法改性。该改性可以呈封闭层或多孔层形式或者作为该含碳载体的部分覆盖表面或者呈单个颗粒形式。由本发明方法生产的碳化物、氮化物、碳氮化物、氧氮化物、碳氧化物或氧碳氮化物颗粒也可以以部分或完全覆盖该含碳载体表面的多层存在。在下文中,为简化起见仅参考一层,但所有上述情形包括在内。

[0013] 借助本发明方法改性导致该载体的腐蚀稳定性提高。该碳通过在步骤(c)中生产的金属碳化物、金属氮化物、金属碳氧化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物和/或金属碳氮化物与该载体的表面键合且不再与该载体周围的氧气发生任何反应。以此方式可以降低或甚至完全避免该含碳载体的腐蚀。

[0014] 由于在步骤(a)中使用含碳-和/或氮的物质,该反应甚至在低于现有技术中的温度下定量进行且可以用于各种过渡金属。由于温度更低,该碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物和/或氧碳氮化物更为细碎,具有更高 BET 表面积且更具催化活性。与细碎的未负载碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物和/或氧碳氮化物相比,根据本发明生产的碳负载碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物和/或氧碳氮化物比这类未负载的化合物更具烧结和氧化稳定性。

[0015] 使用金属化合物,优选金属盐,及其与含碳-和/或氮的有机物质,任选使用分散介质,导致形成反应性前体物质,这使得更快速反应成为可能。此外,以挥发性化合物,例如氯化铵形式消除副产物对该反应具有有利影响。

[0016] 此外,实现大于 25m²/g 的 BET 表面积使得可以以细碎形式使用催化活性材料。这意味着该催化剂的催化活性表面不因在该载体表面上形成包含金属碳化物、金属氮化物、金属碳氧化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物和/或金属碳氮化物的层而显著改变且由此实现与碳负载催化剂的催化活性一致地高的催化活性。此外,由于该载体的腐蚀稳定性改善而可以实现使用该含碳载体生产的催化剂的更高长期稳定性。

[0017] 使用该含碳载体生产催化剂的另一优点是通过包含金属碳化物、金属氮化物、金属碳氧化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物和/或金属碳氮化物的层防止催化活性材料的排出,从而在操作过程中不因催化活性材料的排出而降低所生产的催化剂的催化活性。催化活性材料不与该载体分离这一事实也与催化活性材料颗粒因包含金属碳化物、金属氮化物、金属碳氧化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物和/或金属碳氮化物的层而更好地粘附于该载体这一事实有关。由于催化剂颗粒几乎不烧结且不与该载体分离,使用本发明含碳载体生产的催化剂颗粒的催化表面在长时间内保持稳定且例如该催化剂所用于的电极的性能保持在高水平。

[0018] 对于电化学应用,将催化活性材料施用于导电载体上或者与导电载体混合。作为载体通常使用碳,例如呈导电性碳黑、石墨或结构化碳如石墨烯或纳米管形式的碳。所用碳载体通常具有高比表面积(例如 BET 表面积),这使得通常以纳米颗粒存在的催化活性材料

颗粒的细分散成为可能。BET 表面积通常高于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 且可以高达 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。然而,这些碳载体,例如 BET 表面积为约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的 Vulcan XC72[®]或 BET 表面积为约 $850\text{m}^2/\text{g}$ 的 Ketjen Black EC 300J[®],具有的缺点是它们在例如出现高的超电势时非常快速地腐蚀。在石墨材料含量较高的碳情况下,腐蚀得到延缓。

[0019] 含碳载体的腐蚀例如可以通过使它们在水存在下,例如在氮气的潮湿料流中或者在电解质水溶液中,任选在升高的温度下经受 1V 以上的电势而比较。此时该碳转化成二氧化碳且可以测量形成的二氧化碳。温度越高且电势越高,则该含碳载体的腐蚀越迅速。因此,例如在 180°C 的温度下 15 小时之后在 1.1V 的电势下在 Vulcan XC72[®]的情况下约 60% 的碳因氧化成二氧化碳而腐蚀掉。在具有更低比表面积的碳黑,例如 BET 表面积为约 $53\text{m}^2/\text{g}$ 的 DenkaBlack[®]的情况下,该载体的腐蚀稳定性更高,因为碳黑中石墨材料的比例更高。该腐蚀在 1.1V 下 15 小时之后仅为 8% 的碳损失。在 1.2V 的电势和 180°C 的温度下,DenkaBlack[®]的碳损失在 1 小时后为 7%,在 5 小时后为 33% 且在 15 小时后为 73%。

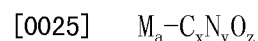
[0020] 除了使用具有更低 BET 表面积的碳载体以改善整个体系的腐蚀稳定性外,例如由 WO-A 2006/002228 已知含碳载体可以进行表面处理。表面处理提供了具有金属碳化物层的碳。作为产生金属碳化物层的金属,例如使用钛、钨或钼。为了产生该金属碳化物层,首先将金属盐溶液施用于该含碳载体的表面,然后将该金属盐还原成金属。然后加热该载体以将该金属转化成金属碳化物。加热形成金属碳化物层在 $850-1100^\circ\text{C}$ 的温度下进行。然而,已经发现如 WO-A 2006/002228 中所述生产的碳化物层不完全,即它包含仅在更高温度下,例如在 1500°C 下反应的基本呈氧化物的材料。此外,金属在第一步中的沉积不完全。表面处理必需高温的另一缺点是颗粒变得非常大,这可能尤其大大改变该载体的加工性能。此外,通过所述方法只能得到碳化物,并且这仅仅在选定的金属,尤其是钨或钼的情况下得到。其他金属如钛或锆倾向于在这些条件下氧化,或者仅在甚至更高温度下反应。

[0021] 纯碳化物同样已经描述为电催化剂的载体,但通常具有非常低的表面积,即 BET 表面积小于 $5\text{m}^2/\text{g}$,从而仅可在其上生产相对钝性的催化剂,因为催化活性材料可以以不太细碎的形式沉积。碳化钨作为不含铂的阳极催化剂的用途也因与铂基催化剂相比活性低而失败。

[0022] 本发明方法改性含碳载体的表面。该改性导致该载体的腐蚀稳定性提高。由于在步骤 (c) 中产生金属碳化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳氧化物、金属氧碳氮化物和 / 或金属碳氮化物,碳与该载体的表面键合且不再与该载体周围的氧气发生任何反应。以此方式可以降低和甚至完全避免该含碳载体的腐蚀。

[0023] 与其中在含碳载体上产生金属碳化物层的已知方法相反,本发明方法使得可以生产更大数目的化合物,例如各种金属碳化物或金属氮化物以及还有衍生于它们的混合相。

[0024] 使用含碳 - 和氮的有机物质和至少一种金属化合物导致在该含碳载体的表面上产生如下通式的包含一种或多种金属的碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物或氧碳氮化物:



[0026] 其中 $x+y+z=1$,

[0027] $x=0-1$,

[0028] $y=0-1$, 以及

[0029] $z=0-0.5$, 优选 $z<0.1$, 特别优选 $z=0$,

[0030] $a=0.05-20$, 优选 $0.3-10$ 。

[0031] M 表示一种或多种过渡金属, 优选一种或两种过渡金属, 尤其是元素周期表第 IV 周期以及第 4、5 和 6 族过渡金属。M 优选选自钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、镓、铋、钼、钨和钨。

[0032] 在进一步优选的实施方案中, 由于使用含碳 - 和氮的有机物质和至少一种金属化合物而在该含碳载体表面上产生的包含一种或多种金属的碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物或氧碳氮化物额外掺杂另一金属且可以由如下通式描述:

[0033] $D_b(M_a-C_xN_yO_z)$

[0034] 其中 $x+y+z=1$,

[0035] $x=0-1$,

[0036] $y=0-1$, 以及

[0037] $z=0-0.5$, 优选 $z<0.1$, 特别优选 $z=0$,

[0038] $a=0.05-20$, 优选 $0.3-10$,

[0039] $b=0.0001-1$, 优选 $b=0.001-0.1$, 特别优选 $b=0.01-0.05$, M= 一种或多种过渡金属, 优选一种或两种过渡金属, 尤其是周期表第 IV 周期以及第 4、5 和 6 族过渡金属, 优选选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W, 以及

[0040] D= 一种或多种金属, 优选一种或两种金属, 特别优选一种金属, 尤其是周期表第 1 和 2 族金属, 优选选自 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba; 特别优选 Li、Na、K 和 Ca。

[0041] 用于生产本发明催化剂的金属化合物优选选自金属配合物或金属盐, 例如过渡金属的卤化物、氧化物、氢氧化物和醇盐。当使用卤化物时, 优选氯化物。

[0042] 当要将不止一种金属用于改性含碳载体的表面时, 通常使用不同的金属化合物, 优选金属盐。优选金属化合物在每种情况下包含不同的金属, 但金属化合物的阴离子相同。然而, 还可以使用不仅包含不同金属而且包含不同阴离子的金属盐。

[0043] 用于生产本发明催化剂的特别优选金属盐是氯化物, 例如氯化钨、氯化钼、氯化钒、氯化铁、氯化锰、氯化铬, 还有氧化化合物, 尤其是七钨酸铵、六钼酸铵、氧化钒、氧化铁。醇盐, 例如异丙醇钛或丁醇锆也合适。

[0044] 可以用于生产表面改性的含碳载体的合适含碳载体例如是导电性碳黑、石墨、膨胀石墨、石墨烯或碳纳米管。特别优选将导电性碳黑用作含碳载体, 优选 BET 表面积为 $30-1000\text{m}^2/\text{g}$ 的导电性碳黑。特别优选 BET 表面积为 $30-250\text{m}^2/\text{g}$ 的导电性碳黑。作为导电碳黑, 可以使用本领域熟练技术人员已知且具有合适 BET 表面积的任何碳黑。通常使用的碳黑例如是炉法碳黑、焰黑或乙炔黑。

[0045] 可以用作含碳载体的优选碳黑例如是 BET 表面积为 $72\text{m}^2/\text{g}$ 的 SKW Carbon, BET 表面积为 $53\text{m}^2/\text{g}$ 的 DenkaBlack® 或来自 Evonik Degussa GmbH 的 BET 表面积为约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的 XMB206® 或 AT325®。具有更高 BET 表面积的碳黑, 例如 BET 表面积为 $850\text{m}^2/\text{g}$ 的 Ketjen Black® 或 BET 表面积为 $253\text{m}^2/\text{g}$ 的 Vulcan XC72® 同样是可能的。然而, 特别优选上述低表面积碳黑。

[0046] 为了生产表面改性的含碳载体, 在第一步骤 a) 中将含碳载体与至少一种金属化

合物、含碳 - 和 / 或氮的有机物质和任选溶剂混合。

[0047] 合适的含碳 - 和氮的有机物质是伯、仲、叔以及还有环状胺、酰胺、脲类, 例如脲、乙二胺、乙醇胺、蜜胺、蜜白胺、蜜勒胺、其聚合物如氰尿酸胺, 还有通式 C_xN_y 的化合物, 其中 $x=1-6$ 且 $y=1-6$, 例如 CN 、 C_3N_4 等。通常合适的是式 $C_xN_yH_zO_n$ 的有机化合物, 其中 $x=1-30$, 优选 $1-6$, $y=1-30$, 优选 $y=2-12$, $z=0-30$, 优选 $z=0-10$ 以及 $n=0-5$, 优选 $n=0, 1$ 或 2 。其中特别优选脲、乙二胺和蜜胺。

[0048] 含碳 - 和氮的有机物质的量优选选择得使金属化合物或所有金属化合物的总和与含碳 - 和氮的有机物质的摩尔比为 $1:1-1:20$, 尤其是 $1:5-1:10$ 。

[0049] 除了金属化合物以及含碳 - 和氮的有机物质外, 优选还加入溶剂以获得糊状组合物。合适的溶剂例如是水, 尤其当使用对水解不敏感的氯化物, 例如氯化铁时, 或者当使用氧化物, 例如钨酸盐或钼酸盐时; 或有机溶剂, 尤其是醇, 二醇, 例如甘醇类, 或多元醇, 酮, 醚, 当使用水解敏感性氯化物如四氯化钛、氯化钼、氯化钨及其混合物时。也可以使用两种或更多种不同溶剂的混合物。当使用醇时, 特别优选乙醇。

[0050] 为了通过在表面上形成金属碳化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属氧碳氮化物、金属碳氧化物和 / 或金属碳氮化物而改性含碳载体的表面, 在第三步骤 c) 中加热在 a) 中生产的任选已经在第二步骤 b) 中干燥的混合物。加热在 $500-1200^{\circ}C$, 优选 $700-900^{\circ}C$ 的温度下进行。将该混合物所加热到的温度尤其取决于所用金属化合物和含碳 - 和氮的有机物质。

[0051] 该混合物的加热例如可以在炉中进行。合适的炉例如为旋转球式炉。还可以使用旋转管式炉, 要么在分批操作中要么在连续操作中。

[0052] 除了使用炉外, 也可以使用等离子体或使用微波辐射来加热。

[0053] 特别是当通过在步骤 a) 中使用溶剂来生产糊时, 有利的是在步骤 b) 中的加热之前在 $40-100^{\circ}C$ 的温度下, 任选在低于 1 大气压的压力下或在真空中蒸发溶剂。为了蒸发溶剂, 可以使用任何合适的蒸发器或烘箱。因此, 例如可以在旋转蒸发器中由该混合物除去溶剂。作为替换, 还可以将在步骤 a) 中生产的混合物在喷雾干燥器中喷雾和干燥并在紧随喷雾干燥之后的步骤中将喷雾干燥的粉末加热至 $500-1200^{\circ}C$ 的温度。待喷雾悬浮液通常具有 1-30 重量%, 优选 5-15 重量% 的固体含量。该悬浮液通常在 $150-350^{\circ}C$ 的入口温度下喷雾; 该悬浮液非常快速冷却并且实际干燥步骤在通常为 $80-150^{\circ}C$ 的起始温度下进行。优选使用喷雾干燥器除去溶剂。

[0054] 在进一步优选的方案中, 所有步骤在桨式干燥器中进行。

[0055] 为了防止含碳载体的氧化, 优选在惰性气氛中进行在步骤 b) 中的加热。合适的惰性气氛例如是氮气气氛。作为替换, 特别是当使用等离子体时, 也可以使用稀有气体气氛, 例如氩气气氛。

[0056] 作为替换, 为生产碳化物或氮化物的加热也可以在反应性气氛中进行。例如, 该气氛可以包含烃, 例如甲烷或乙烷, NH_3 , 乙胺, H_2 或其混合物。此时与氮气或其他惰性气体的混合物也是可能的。然而, 优选氮气气氛。

[0057] 本发明方法使得可以生产基于该含碳载体的总质量包含 1-80 重量% 金属的表面改性的含碳载体。为了实现该含碳载体的稳定性的目标提高, 金属基于该含碳载体总质量的比例为至少 10 重量%, 优选约 20 重量%。为了不过大程度地改变该含碳载体的加工性,

金属基于碳量的比例优选不超过 50 重量 %。在高表面积碳黑如 KetjenBlack® 的情况下, 更高负载也是可能的, 但通常不超过 80 重量 %。

[0058] 与由现有技术已知的方法—其中将该含碳载体的碳用于生产金属碳化物层—相反, 使用含碳 - 和氮的有机物质使得可以通过在较低温度下的碳化或氮化进行表面改性。因此, 当将脲用作含碳 - 和氮的有机物质时, 例如 800° C 的温度对于产生碳化钨表面就够了, 而当要使用该含碳载体的碳产生碳化钨时, 要求 1500° C 的温度。

[0059] 使用含碳 - 和氮的有机物质也导致更快速的反应, 从而否则的话不能使用的化合物也是可能的。因此, 例如, 也可以借助钛、钪或锆的氮化物、碳化物和 / 或碳氮化物以及还有氧氮化物进行表面改性。

[0060] 碳化物、氮化物或混合相的产生可以通过调节金属化合物与含碳 - 和氮的有机物质的比例而调节。此外, 加热速率和最终温度、温度速率以及还有所用气氛在决定是得到碳化物、氮化物还是混合相 (碳氮化物、氧氮化物、氧碳氮化物、氧碳化物) 是关键。例如, 在钼 (由氯化钼 (V) 和 5 摩尔当量脲开始) 的情况下在 400° C 下仅形成无定形碳化钼, 在 600° C 下形成结晶 MoC 且在更高温度 (800° C) 下形成 Mo₂C。在 800° C 的反应温度下, 相组成可能通过提高脲的比例 (或者一般性地称为含碳 - 和氮的物质的摩尔过量) 而由 Mo₂C 移向 MoC。在另一实施例中, 在钒和改性碳黑表面的情况下, 得到纯负载型碳化钒 (VC), 而在未负载纳米颗粒的生产中形成碳氮化钒, 其中碳化物的比例在使用额外碳源时比仅使用氯化物和脲时要高 (参见下面的实施例 4 和 5)。

[0061] 根据本发明借助过渡金属碳化物或氮化物 (或碳氮化物) 对碳载体表面的改性提高了该载体的耐腐蚀性。如上所述, 这可以通过在升高的温度下施加电势而以加速方式测试。此时, 除去的碳量由形成的 CO₂ 量计算。

[0062] 当使用具有较低表面积, 即较高比例石墨材料的碳载体以提高稳定性时, 必须牢记沉积在其上的催化剂颗粒通常在一定程度上更大且大多数相互较为靠近, 这促进了随后的烧结以形成甚至更大的颗粒。在较大催化剂颗粒的情况下, 催化表面积与施加的催化剂量相比更小, 即施用于载体上的催化活性材料量中仅较小的比例可以催化利用, 因此该体系以质量为基准不太活泼。

[0063] 作为电化学反应的催化活性材料, 通常使用贵金属, 尤其是铂族金属, 例如铂、钯、钌、铑或铱或铂族金属的合金, 还有铜族金属, 例如铜、银或金或其合金。此外, 作为合金组分可以使用铂族或铜族金属以及还有过渡金属如镍、钴、钒、铁、钛、铬等, 在每种情况下单独或者与一种或多种其他金属组合。

[0064] 使用本发明载体生产的催化剂例如可以用于燃料电池中。该催化剂既可以用于阳极侧也可以用于阴极侧。特别是在阴极侧上必须使用也腐蚀稳定的活性阴极催化剂, 其中稳定性由载体本身的稳定性和催化剂颗粒与载体表面的相互作用二者确定。作为活性阴极催化剂, 通常使用合金催化剂。

[0065] 除了用作例如可以用于燃料电池中的电催化剂的载体外, 该含碳载体由于其改进的腐蚀稳定性例如还适合作为耐腐蚀性填料, 尤其是作为电极层中的填料, 作为催化活性材料, 例如贵金属如铂、钯或银, 过渡金属如镍、钴、钒、铁或钛, 这些金属的合金或这些金属中的一种或多种的氧化物的载体, 用于金属 - 空气电池组或例如用于电解水的电解电池中。然而, 根据本发明生产的含碳载体特别优选用于其中将含贵金属的催化活性材料施用

于根据本发明生产的含碳载体上的电催化剂中。

[0066] 当将该含碳载体用于生产催化剂,尤其是例如用于燃料电池中的电催化剂时,在形成表面改性之后冷却该表面改性的含碳载体并施加催化活性材料。催化活性材料的施加可以通过本领域熟练技术人员已知的任何方法进行。因此,例如可以通过由溶液沉积而施用该催化活性材料。为此,例如可以将包含催化活性材料的金属化合物溶于溶剂中。该金属可以以共价方式、离子方式或通过配位而键合。此外,还可以以还原方式、作为前体或在碱性条件下通过沉淀相应氢氧化物而沉积该金属。沉积催化活性材料的其他可能性是使用包含催化活性材料的溶液浸渍(初湿含浸)、化学气相淀积(CVD)或物理气相淀积(PVD)和本领域熟练技术人员已知可以借助其沉积催化活性材料的所有其他方法。当将铂族金属用作催化活性材料时,优选还原性沉淀该金属的盐。沉淀和洗涤之后进行干燥,以生产该催化剂。

[0067] 合适的催化活性材料例如为铂族金属(Pt, Pd, Ru, Rh, Ir)或铜族金属(Cu, Ag, Au),过渡金属(Ni, Co, V, Fe, Ti, Cr),这些金属的合金或包含至少一种铂族金属的合金。

[0068] 对于在燃料电池中用作阴极催化剂,该催化活性材料优选选自铂和钯以及这些金属的合金和包含这些金属中至少一种的合金。催化活性材料非常特别优选为铂或含铂合金。合适的合金化金属例如为镍、钴、铁、钒、钛、钨和铜,尤其是镍和钴。包含至少一种铂族金属的合适合金例如选自PtNi、PtFe、PtV、PtCr、PtTi、PtCu、PtPd、PtRu、PdNi、PdFe、PdCr、PdTi、PdCu和PdRu。特别优选铂-镍合金、铂-铁合金或铂-钴合金,或包含PtNi、PtCo或PtFe的三元合金。当将合金用作催化活性材料时,铂族金属在该合金中的比例优选为25-85原子%,优选40-80原子%,更优选50-80原子%,尤其是60-80原子%。

[0069] 除了所述合金外,还可以使用包含不止两种不同金属的合金,例如三元合金体系。

[0070] 当通过沉淀施加催化活性材料时,例如可以使用借助 NH_4OCH 或 NaBH_4 的还原性沉淀,例如在乙醇中由硝酸铂还原性沉淀铂。作为替换,在 H_2/N_2 中分解和还原,例如分解和还原与表面改性的含碳载体混合的乙酰丙酮化铂也是可能的。非常特别优选借助乙醇的还原性沉淀。在另一特别优选实施方案中,还原性沉淀借助甲酸盐,尤其是甲酸铵进行。

[0071] 当钯或含铂族金属的合金代替铂作为催化活性材料使用时,相应地施加催化活性材料。

[0072] 最后,该催化活性材料可以在碳化/氮化过程中直接施加,例如在过渡金属如钴或镍的情况下,其中在纯惰性气氛(例如 N_2 ,在 800°C 下)中形成金属钴或镍而不是碳化钴或氮化钴或者碳化镍或氮化镍。

[0073] 含碳载体的腐蚀可能导致颗粒与催化活性材料分离且因此导致该体系的性能降低。此外,催化剂颗粒也可以烧结,这导致催化活性表面积显著降低,同样导致性能降低。

[0074] 将含碳载体用于生产催化剂的另一优点是可以包含金属碳化物、金属氮化物和/或金属碳氮化物的层防止催化活性材料的排出,从而不因排出的催化活性材料而降低所生产的催化剂的催化活性。催化活性材料不与该载体分离这一事实也与催化活性材料颗粒因包含金属碳化物、金属氮化物和/或金属碳氮化物的层而更好地粘附于该载体这一事实有关。由于催化剂颗粒几乎不烧结且不与该载体分离,使用本发明含碳载体生产的催化剂颗粒的催化表面积在长时间内保持稳定且例如该催化剂所用于的电极的性能保持高水平。

[0075] 当将根据本发明生产的表面改性的含碳载体用于生产催化剂时,这些催化剂例如可以用于生产用于电化学电池,例如电池组、燃料电池或电解电池中的电极。具体实例是电极在燃料电池,例如质子交换膜燃料电池 (PEMFC)、直接甲醇燃料电池 (DMFC)、直接乙醇燃料电池 (DEFC) 等中的用途。该类燃料电池的应用领域是局部能源产生,例如家用燃料电池体系,还有移动应用,例如在机动车辆中。特别优选用于 PEMFC 中。

[0076] 除了用作电催化剂的载体外,碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物和 / 或氧碳氮化物改性的含碳材料可以用于电极中,尤其用作电极中的耐腐蚀性填料。通常但不必须包含任选负载在另一材料上的其他催化或电化学活性材料,例如金属氧化物、过渡金属等的该类电极又可以用于各种电化学电池,例如电池组、电解电池、燃料电池中。特别优选用于电池组中,其中尤其用于金属 - 空气电池组中。

[0077] 最后,碳化物、氮化物、碳氮化物、碳氧化物、氧氮化物和 / 或氧碳氮化物改性的含碳材料本身可以用作催化剂。任选包含其他元素的过渡金属碳化物,尤其是碳化钨,优选负载的碳化钨,可以在燃料电池 (PEMFC、DMFC、DEFC 等) 中用作阳极催化剂。其他催化应用是用作通过 Fischer-Tropsch 法制备烯烃的催化剂或在金属 - 空气电池组中用作阴极催化剂 (均用于氧气析氧反应 (OER) 以及特别优选用于氧气还原反应 (ORR)) 等。

实施例

[0078] 1) 生产实施例

[0079] 实施例 1 :借助使用脲来自氯化钨的碳化钨表面改性碳黑

[0080] 将 4.5g WCl_4 溶于 50ml 乙醇中。将 4.5g 脲在 50ml 乙醇中的溶液加入其中并将该混合物搅拌 30 分钟。然后加入 3.8g 碳黑 (来自 Evonik Degussa GmbH 的 AT325) 和另外 50ml 乙醇并将该混合物再搅拌 30 分钟。将该混合物在旋转蒸发器上浓缩,直到得到粘稠物质,然后将该物质在管式炉中于 $100^\circ C$ 下在氮气气氛下加热 2 小时,然后在 $850^\circ C$ 下加热 6 小时。以此方式产生的含碳载体的钨负载为 35% 且碳化物相 (WC) 的晶粒尺寸为 29nm。

[0081] 实施例 2 :借助使用脲来自七钨酸铵的碳化钨表面改性碳黑

[0082] 将 14g 七钨酸铵和 15.3g 脲溶于 300ml 水中。然后加入 10g 碳黑 (DenkaBlack) 并借助 Ultra-Turrax [®] 将该混合物在 8000rpm 下均化 15 分钟。将以此方式得到的混合物在旋转蒸发器上浓缩,直到得到粘稠物质,然后将该物质在管式炉中于 $100^\circ C$ 下在氮气气氛下加热 2 小时,然后在 $850^\circ C$ 下加热 6 小时。

[0083] 以此方式生产的含碳载体的钨负载为 37%,并且碳化物相 WC 和 W_2C 的晶粒尺寸分别为 19nm 和 29nm。BET 表面积为 $26m^2/g$ 。

[0084] 在如实施例 2 所述生产的材料情况下,在 1.2V 的电势和 $180^\circ C$ 的温度下碳损失 (基于存在的碳计算) 在 1 小时之后为 2%,在 5 小时之后为 8% 且在 15 小时之后为 21%。基于整个载体,这些值甚至低 1/2。与之相比,DenkaBlack [®] 的碳损失在仅 1 小时之后为 7%,在 5 小时之后为 33% 且在 15 小时之后为 73%,同样是在 1.2V 的电势和 $180^\circ C$ 的温度下。

[0085] 实施例 3 :借助使用脲来自氯化钒的碳化钒表面改性碳黑

[0086] 将 3.9g VCl_3 溶于 50ml 乙醇中。将 5.4g 脲在 50ml 乙醇中的溶液加入其中并将该混合物搅拌 30 分钟。然后加入 3.5g 碳黑 (来自 Evonik Degussa GmbH 的 AT325) 以及

还有另外 50ml 乙醇,并将该混合物再搅拌 30 分钟。将该混合物在旋转蒸发器上浓缩,直到得到粘稠物质,然后将该物质在管式炉中首先于 100° C 下在氮气气氛下加热 2 小时,然后在 850° C 的温度下同样在氮气气氛下加热 6 小时。

[0087] 以此方式生产的含碳载体的钒负载为 21%,并且碳化物相 (VC) 的晶粒尺寸为 53nm。

[0088] 实施例 4 :借助使用脲来自氧化钒的碳化钒表面改性碳黑

[0089] 将 4.1g 氧化钒 (V) 和 14.8g 脲分散于 250ml 水中。然后加入 2.5g 碳黑 (DenkaBlack®) 并借助 Ultra Turrax® 将该混合物在 8000rpm 下均化 15 分钟。将以此方式得到的混合物在旋转蒸发器上浓缩,直到得到粘稠物质,然后将该物质在管式炉中首先于 100° C 下在氮气气氛下加热 2 小时,然后在 850° C 下加热 6 小时。这之后冷却至室温。

[0090] 以此方式生产的含碳载体的钒负载为 53%。晶粒尺寸为约 80nm 且因此在一定程度上大于在由氯化钒生产的碳化钒情况下的晶粒尺寸 (参见实施例 3)。

[0091] 实施例 5 :使用脲由氯化钒制备碳化钒 (未负载)

[0092] 将 12.5g VCl_3 、23.8g 脲和作为额外碳源的 0.9g Vulcan XC72 碳黑 (Cabot Technologies) 加入 100ml 乙醇中。将该糊状混合物混合并在旋转球式炉中用氮气 (10 标准 l/h) 冲洗 30 分钟的同时惰性化。然后仍在氮气流下将该混合物以 2K/min 的加热速率加热至 80° C,然后以 1K/min 的加热速率加热至 300° C,最后以 3K/min 的加热速率加热至 800° C。在氮气气氛下将温度在 800° C 下维持 6 小时,然后将产物缓慢冷却至室温。

[0093] 该合成得到钒负载为 45 重量 % 的碳氮化钒;晶粒尺寸为 49nm。碳化物与氮化物比例为 1.6:1。

[0094] 在不使用额外碳源,即仅使用 VCl_3 和脲的替换制备方法中,在其他方面相同的试验条件下,同样形成碳氮化钒,但具有更高氮化物比例。

[0095] 实施例 6 :混合碳化物 $-\text{Fe}_{2.1}\text{Mn}_{0.9}\text{C}_1$

[0096] 将 41.8g 氯化铁 (III) (六水合物)、12.8g 氯化锰 (II) (四水合物)、96.8g 脲和 3.9g 碳黑 (来自 Cabot 的 Vulcan XC72) 分散于 400ml 乙醇中,在旋转球式炉中在氮气流 (10 标准 l/h) 下冲洗并混合 30 分钟。然后将该混合物以 2K/min 的加热速率加热至 80° C,再以 1K/min 的加热速率加热至 300° C,最后以 3K/min 的加热速率加热至 800° C,在 800° C 下维持 6 小时,然后冷却至室温。

[0097] 实施例 7 :具有金属掺杂的混合碳化物 $-\text{K}_{0.023}(\text{Fe}_{2.4}\text{Mn}_{0.6})\text{C}_1$

[0098] 将 0.08g 碳酸钾、39.77g 氯化铁 (III)、12.12g 氯化锰、264.85g 蜜胺和 100ml 乙醇一起称入 1000ml 熔凝硅石烧瓶中,然后在加入乙醇之后充分混合。将该混合物在旋转球式炉中在氮气气氛下在 40 标准 l/h 的通过量下煅烧。为此,首先将该混合物在环境温度下在旋转球式炉中通过旋转该炉而混合 30 分钟,在随后的步骤中在 180 分钟内加热至 300° C,然后在 150 分钟内进一步加热至 850° C 并在 850° C 下维持 240 分钟。然后冷却以此方式生产的载体。

[0099] 实施例 8 :碳氮化物—TaCN

[0100] 将 9.3g TaCl_5 、15.6g 脲和作为额外碳源的 0.6g Vulcan XC72 碳黑 (Cabot Technologies) 引入 100ml 乙醇中。将该糊状混合物混合并在旋转球式炉中用氮气 (10 标

准 1/h) 冲洗 30 分钟的同时惰性化。然后仍在氮气流下将该混合物以 2K/min 的加热速率加热至 80° C, 然后以 2K/min 的加热速率加热至 300° C, 最后以 3K/min 的加热速率加热至 800° C。仍在氮气气氛下将温度维持在 800° C 下 6 小时, 然后将该混合物缓慢冷却至室温。

[0101] 该合成得到钽负载为 75 重量 % 的碳氮化钽。碳化物与氮化物的比例为 1.8:1。

[0102] 省去碳黑形式的额外碳源, 即 TaCl₅ 和 5 摩尔当量脲在其他方面相同的试验条件下得到纯氮化钽。

[0103] 当提高脲和 / 或额外碳源的比例时, 碳化物比例增加。

[0104] 实施例 9 : 在 DenkaBlack® 碳黑上的 TiN

[0105] 将 7.6g 四氯化钛以小部分缓慢溶于 20ml 冰冷的乙醇中。将该溶液加入 10 摩尔当量脲 (24.0g) 和 3.8g DenkaBlack® 中, 将该糊状混合物混合并在旋转球式炉中用氮气 (10 标准 1/h) 冲洗 30 分钟的同时惰性化。为了进行煅烧, 在第一步中在 180 分钟内将该混合物加热至 300° C, 然后在 150 分钟内进一步加热至 800° C 并维持在 800° C 下 240 分钟。然后冷却以此方式生产的载体。

[0106] 氮化钛负载 (作为 TiN) 为 25 重量 % 且晶粒尺寸为 9.5nm。

[0107] 实施例 10 : 借助来自相应氯化物和脲的碳化钼 - 钨表面改性碳黑

[0108] 将 3.3g 六氯化钨 (VI)、2.3g 五氯化钼 (V) 和 4.9g 脲缓慢溶于 50ml 乙醇中, 然后加入 2.5g Vulcan XC72 (Cabot Technologies)。将该混合物混合并在旋转球式炉中在氮气 (10 标准 1/h) 下惰性化 30 分钟。通过以 2K/min 加热至 300° C, 然后以 3K/min 加热至 800° C 并将 800° C 维持 6 小时而进行在氮气气氛 (10 标准 1/h 氮气) 下的煅烧。然后在氮气下冷却产物。

[0109] 实施例 11 : 借助来自相应氧化物 (钨酸盐和钼酸盐) 和脲的碳化钼 - 碳化钨表面改性碳黑

[0110] 将 2.1g 钨酸铵、1.5g 钼酸铵和 4.9g 脲溶于 100ml 水中, 然后加入 2.5g Vulcan XC72 (Cabot Technologies) 并将该悬浮液借助 Ultra-Turrax® 均化 15 分钟。然后将该混合物在 40-50° C 和 40 毫巴下在旋转蒸发器上浓缩并在管式炉中在氮气 (40 标准 1/h) 下煅烧。为此, 首先在室温下惰性化该炉 30 分钟, 然后以 1K/min 的加热速率加热至 100° C, 然后以 3K/min 的速率加热至 850° C 并将该温度维持在 850° C 下 6 小时。然后在氮气下冷却产物。

[0111] 实施例 12 : 借助喷雾干燥和煅烧生产碳化钨改性的碳载体

[0112] 生产钨酸铵 (32.5g)、蜜胺 (80.5g) 和 DenkaBlack® (25g) 在 1L 水中的固体含量为约 13 重量 % 的悬浮液并借助 Ultra-Turrax® 均化 30 分钟。在喷雾干燥器中将该混合物在 250° C 的入口温度和 150° C 的出口温度下加工而得到粉末。

[0113] 将以此方式得到的喷雾干燥粉末在氮气 (40 标准 1/h) 下在管式炉中煅烧。为此, 首先在室温下将该炉惰性化 30 分钟, 然后以 1K/min 的加热速率加热至 100° C, 然后以 3K/min 的速率加热至 850° C 并将温度在 850° C 下维持 6 小时。然后在氮气下冷却产物。

[0114] 实施例 13 : 由氯化钴和脲表面改性碳黑载体和同时施用催化活性材料

[0115] 将 3.7g 氯化钴 (II) (六水合物) 和 4.6g 脲溶于 100ml 水中。向其中加入 4g

Vulcan XC72 碳黑。将该混合物混合并在旋转球式炉中用氮气 (10 标准 l/h) 冲洗 30 分钟的同时惰性化。通过以 2K/min 加热至 300° C, 然后以 3K/min 加热至 700° C 而进行在氮气下的煅烧。将该温度维持在 700° C 下 6 小时, 然后冷却产物。

[0116] 该方法也可以使用乙二胺 (EDA, 实施例 12-EDA) 或蜜胺类似地进行。还可以使用乙酸钴、氢氧化钴、硝酸钴或硫酸钴代替氯化钴。在所有情况下, 形成具有金属钴的氮改性碳载体 (晶粒尺寸为 10-60nm, 取决于最高温度—在 700° C 下为 10-25nm)。在这些替代工艺方案中, 特别优选以 5-10 的摩尔过量使用 EDA 或蜜胺和使用氯化钴或氢氧化钴。

[0117] 实施例 14 : 生产在按照实施例 1 表面改性的含碳载体上的电催化剂

[0118] 将 4.4g 在实施例 1 中生产的表面改性的含碳载体分散于 500ml 水中并借助 Ultra Turrax[®] 在 8000rpm 下均化 15 分钟。将 3.28g 硝酸铂溶于 100ml 水中并缓慢加入包含含碳载体的均化分散体中。然后向该混合物中加入 355ml 水和 285ml 乙醇并将该混合物在回流下加热 6 小时。在冷却过夜之后, 将该悬浮液过滤, 将固体用 3L 热水洗涤至无硝酸根并减压干燥。以此方式生产的催化剂的铂负载为 29.6% 且在 XRD 图案中的平均晶粒尺寸为 3.5nm。

[0119] 实施例 15 : 生产在按照实施例 3 表面改性的含碳载体上的电催化剂

[0120] 将 1.6g 在实施例 2 中生产的含碳载体分散于 100ml 水中并借助 Ultra Turrax[®] 在 8000rpm 下均化 15 分钟。将 0.69g 硝酸铂溶于 50ml 水中并缓慢加入包含含碳载体的分散体中。然后向该混合物中加入 105ml 水和 85ml 乙醇并将该混合物在回流下加热 6 小时。在冷却过夜之后, 将该悬浮液过滤, 将固体用 3L 热水洗涤至无硝酸根并减压干燥。铂负载为 30% 且在 XRD 图案中的平均晶粒尺寸为 3.5nm。

[0121] 2) 对比生产实施例

[0122] 对比例 1 : 在没有含 C/N 的有机物质下于 850° C 借助碳化钨表面改性碳黑

[0123] 将 5.9g 七钨酸铵溶于 580g 水中并向其中加入 16g 碳黑 (来自 Evonik Degussa GmbH 的 AT325)。借助 Ultra Turrax[®] 将该混合物在 8000rpm 下均化 30 分钟。将以此方式生产的悬浮液在旋转蒸发器上浓缩并在氮气气氛下在管式炉中首先于 400° C 下加热 1 小时, 然后在 850° C 下加热 6 小时。钨负载为 7%。在 XRD 图案中没有发现碳化钨相, 而是仅有 $H_2WO_4 \times H_2O$ 。

[0124] 在 1500° C 而不是 850° C 的煅烧温度下, 甚至在不使用脲或另一 C/N 源下形成碳化钨, 但这具有比实施例 1 中更大的晶粒。

[0125] 对比例 2 : 重新进行 WO 2006/002228 的制备—借助碳化钨表面改性碳黑

[0126] 该制备通过类似于 WO 2006/002228 中所述的方法进行。为此, 将 8g Vulcan XC72 悬浮于 1000g H_2O 中并借助 Ultra-Turrax 在 8000rpm 下均化 30 分钟。将 3.2g 钨酸铵溶于 200ml H_2O 中并缓慢加入该悬浮液中。将另外 750ml H_2O 加入该混合物中并将该混合物在回流下加热 4 小时。然后将 30.4g $NaBH_4$ 溶于 100ml 水中, 在 1 小时内在剧烈的气体放出下滴加并将该混合物在回流下再加热 20 分钟。将反应混合物过滤并用 2L H_2O 洗涤固体。将仍被水润湿的滤饼在管式炉中加热, 首先在 100° C 下加热 1 小时, 然后在 900° C 下加热 1 小时。仅可检测到痕量钨 (0.05%)。

[0127] 对比例 3 : 由钨酸铵和蜜胺生产碳化钨纳米颗粒

[0128] 将 6.5g 钨酸铵、22.5g 蜜胺和作为额外碳源的 0.3g Vulcan XC72 碳黑 (Cabot Technologies) 引入 100ml 水中。将该糊状混合物混合并在旋转球式炉中用氮气 (10 标准 l/h) 冲洗 30 分钟的同时惰性化。然后仍在氮气流下将该混合物以 2K/min 的加热速率加热至 300° C, 随后加热至 800° C (加热速率: 3K/min)。将温度维持在 800° C 下 6 小时 (N₂), 然后将产物缓慢冷却至室温。

[0129] 对比例 4: 生产在未改性碳黑上的电催化剂

[0130] 将 7.0g 碳黑 (来自 Evonik Degussa GmbH 的 AR325) 分散于 500ml 水中并借助 Ultra **Turrax**[®] 在 8000rpm 下均化 15 分钟。将 5.13g 硝酸铂溶于 100ml 水中并缓慢加入碳黑分散体中。然后向该混合物中加入 200ml 水和 800ml 乙醇并将该混合物在回流下加热 6 小时。在冷却过夜之后, 将该悬浮液过滤, 将固体用 2L 热水洗涤至无硝酸根并减压干燥。铂负载为 27.4% 且在 XRD 图案中的平均晶粒尺寸为 3.2nm。

[0131] 对比例 5: 生产在碳化钨纳米颗粒上的电催化剂

[0132] 将 4g 来自 SDC Materials 的纳米颗粒状碳化钨 (粒度 6nm) 分散于 50ml 水中并借助 Ultra **Turrax**[®] 在 8000rpm 下均化 15 分钟。将 5.13g 硝酸铂溶于 100ml 水并缓慢加入该碳黑分散体中。然后将 200ml 水和 900ml 乙醇加入该混合物中并将该混合物在回流下搅拌 6 小时。在冷却过夜之后, 将该悬浮液过滤, 将固体用 2L 热水洗涤至不含硝酸根并减压干燥。铂负载为 42% 且在 XRD 图案中的平均铂晶粒尺寸为 3.0nm。

[0133] 对比例 6: 生产在未改性碳黑上的 Ag 基电催化剂

[0134] 将 24g 碳黑载体 (SKW 乙炔黑) 分散于 2L 水中并借助 Ultra-Turrax (8000rpm) 均化 15 分钟。将 9.65g 硝酸银溶于 300ml 水中并加入碳悬浮液中。将该混合物引入氮气冲洗的搅拌设备中并再用氮气冲洗 15 分钟, 然后在约 5 分钟内滴加硼氢化钠溶液 (10.5g NaBH₄ 在 200ml 水中)。将该混合物在室温下再搅拌 2 小时。

[0135] 将该催化剂滤出, 用 1.5L 热水洗至无硝酸根并干燥。

[0136] 银负载为 20.1 重量 % 且在 XRD 图案中的平均晶粒尺寸为 40nm。

[0137] 3) 电化学表征

[0138] 实施例 16:

[0139] 借助旋转圆盘电极比较在各种载体上的电催化剂的耐腐蚀性 (在酸性介质中)

[0140] 电催化剂性能的降低可以借助加速老化测试估算。例如, 为此可以进行借助旋转圆盘电极 (RDE) 的测量。

[0141] 当将电催化剂用于例如可以用于汽车应用中的聚合物电解质燃料电池中时, 催化剂在酸性介质中的活性和稳定性是关键。

[0142] 对阴极反应, 即氧气还原反应的活性和稳定性研究特别令人感兴趣, 因为与阳极反应 (氢气氧化) 相比这通常以较大的过电压且因此以更大的性能降低进行。对于加速老化测试, 可以使该催化剂经受快速负荷变化和 / 或高电势 (>1V, 通常 >1.2V), 例如以快速电势循环 (扫描速率为 50-1000mV/s, 电势范围为约 0.5-1.4V, 几百个循环) 或恒定高的电势 (例如 1.4V, 100 小时) 的形式。可能的测试程序例如可以是首先就催化剂的氧气还原 (阴极反应) 测定催化活性, 然后进行电势循环并最后测量最终活性。

[0143] 测定活性的 RDE 测量在氧气饱和的 1M HClO₄ 中进行。将待检测催化剂施用于面积

为 1cm^2 的玻璃碳电极。负载为约 $15\text{--}20\ \mu\text{g}$ 活性组合物（例如铂）。铂片用作对电极。参比电极为汞 - 硫酸汞电极。相对于可逆氢电极 (RHE) 记录所有电势。在 5mV/s 的速度和 1600rpm 的圆盘旋转速度下进行 $50\text{--}950\text{mV}$ (RHE) 之间的 5 个循环。确定氧气还原方面的活性的评价在 900mV 下进行：形成在 900mV 下极限扩散电流和动力电流之积和之差的比例并将其归一化至铂的量。这得到质量 - 比活性。纯负载铂催化剂通常具有的氧气还原活性为 $100\text{--}120\text{mA/mg Pt}$ 。

[0144] 为了测定耐腐蚀性，在 $0.5\text{--}1.3\text{V}$ 之间进行 150 个电势循环（在氧气饱和的电解质中在 50mV/s 下），然后借助在 $50\text{--}950\text{mV}$ 之间的 5 个循环 (5mV/s) 再次进行活性测定。表 1 表明与初始活性相比，几个样品的活性在电势循环之后降低。

[0145] 清楚可见已经根据本发明表面改性的含碳载体上的催化剂比纯碳化钨和在未改性碳黑上的催化剂二者更稳定。

[0146] 表 1：在氧气还原方面的活性降低

[0147]

样品	在0.5-1.3V之间的150个循环之后相对于在0.9V下初始活性的活性降低(%)
在 30% WC/ 碳黑 AT325 上的 30% Pt(800°C, 豚), (实施例14)	-10%
在碳黑AT325上的30% Pt(对比例4)	-48%
在WC上的42% Pt(对比例5)	-35%

[0148] 实施例 17：电催化剂在碱性介质中的活性和稳定性对比

[0149] 除了电催化剂在要求在酸性介质中的高活性和选择性的聚合物电解质燃料电池中的应用外，还存在在碱性介质中的应用。这些例如包括金属 - 空气电池组。阴极反应此时也为氧气还原反应且催化剂在高电势下的稳定性必须满足需求要求。

[0150] 为了测定活性的 RDE 测量或加速老化测试在氧气饱和的 1M KOH 中进行。将待检测的催化剂施用于面积为 1cm^2 的玻璃碳电极。负载为约 $100\ \mu\text{g}$ 催化剂，即活性组合物的 20% 负载对应于约 $20\ \mu\text{g}$ 活性组分。铂片用作对电极。参比电极为汞 - 氧化汞电极。相对于可逆氢电极 (RHE) 记录所有电势。

[0151] 以 5mV/s 的速度和 1600rpm 的圆盘旋转速度进行 $50\text{--}1320\text{mV}$ (RHE) 之间的 10 个循环。

[0152] 常用于碱性介质中的电催化剂，即碳载银（对比例 6），仅在 $<860\text{mV}$ 的电势下显示出可测量的还原电流，即氧气还原的过电压为约 370mV 。仅在 759mV 的电势下获得 $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。此外，活性较快降低：在 $50\text{--}1320\text{mV}$ 之间的 10 次电势循环之后，该曲线已经再次偏移 33mV 达到更低电势。这表明需要更稳定和更具活性的催化剂。

[0153] 因为代替银使用钴，本发明催化剂（实施例 12）在避免额外使用昂贵的贵金属的同时显示出该改善。在相同负载下，起始电势可以偏移至约 885mV 。此外，氧气的还原在更低动力学阻碍下发生，因为该曲线非常陡。在 831mV 的电势下实现 $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度，即与银催化剂相比改进大于 70mV 。此外，该催化剂显著更稳定。在 10 次循环之后，该曲线仅向更低电势偏移 3mV 。

[0154] 若实施例 12 的催化剂使用乙二胺（实施例 12EDA）代替脲生产，则可以实现活性的进一步改善（在 -920mV 下起始；在 862mV 下达到 $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ ），而稳定性不会显著变坏（在 10 次循环之后偏移 4mV ）。

[0155] 表 2：在碱性介质中的活性降低

[0156]

样品	活性(在 -1mA 下的电势(mV))	在10次循环后的稳定性(在 $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的偏移(mV))
20% Co-N-C(实施例12)	831mV	-3mV(0.4%)
20% Co-N-C(实施例12-DEA)	862mV	-4mV(0.5%)
20%在SKW乙炔黑上的Ag(对比例6)	759mV	-33mV(4.4%)

[0157] 实施例 18：比较由各种方法制备的碳化物对于氢气氧化反应实例的催化活性（在燃料电池，PEMFC 中的阳极反应）

[0158] 通过铂催化剂在基本没有过电压下以优异方式催化氢气氧化反应；甚至非常低的负载，例如 $0.05\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ ，对此也足够。然而，由于铂的价格高，人们寻找非贵金属替代品用于阳极催化剂。碳化钨具有的电子态密度非常类似于铂，结果认为是替代铂作为催化剂，包括用于氢气氧化的催化剂的理想候选物。然而，该反应在比碳化钨更高的过电压下差得多地进行，这可以至少部分归因于过大的颗粒。

[0159] 氢气氧化反应象氧气还原反应一样可以借助 RDE 非原位表征。为此，将 $60\mu\text{g}$ 基于碳化钨的待检测催化剂施用于玻璃碳电极上。将 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 用作电解质。与实施例 16 相比，所有其他参数不变。此外，将由 5% 碳载 Pd 构成的催化剂（Heraeus#00537，负载在电极上 $=47\mu\text{g 催化剂}/\text{cm}^2$ ，即 $2.3\mu\text{g Pd}/\text{cm}^2$ ）用于对比。在每种情况下在 $20\text{mV}/\text{s}$ 的速度下在氢气饱和的电解质中进行在 -50mV 和 1000mV (RHE) 之间的两个循环。

[0160] Pd 催化剂类似于 Pt 基本立即氧化氢气并且甚至仅在 50mV 之后实现 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度，在约 100mV 之上实现约 $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 的平台（极限扩散电流），对应于约 $800\text{mA}/\text{mg Pd}$ 的值。

[0161] 在碳化钨的情况下，电极负载约高一个数量级。尽管如此，仅测量到非常小的电流（ $<0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ）。在所有情况下，在 $50\text{--}100\text{mV}$ (vs RHE) 的范围内达到平台，此时电流可以稍微增加。

[0162] 借助等离子体合成生产的市售未负载碳化钨（SDC Materials, 6nm 颗粒直径）基本没有显示电流（ $0.2\text{mA}/\text{mg WC}$ ，在 50mV 下）。相反，如对比例 3 所述制备的具有更大颗粒（约 20nm ）的纳米颗粒状碳化钨显示出更高的电流（ $1.3\text{mA}/\text{mg WC}$ ，在 50mV 下）。由本发明生产的表面改性的碳载体显示出甚至更大的电流以及还有较陡的增加。取决于准确的生产方法（例如使用氯化物或钨酸盐、碳黑载体类型），在 50mV 下的值为 $5\text{--}7\text{mA}/\text{mg WC}$ 。现有技术改性的载体（对比例 1 和 2）同样仅显示 $0.6\text{mA}/\text{mg}$ 左右的非常小电流。

[0163] 就氢气氧化而言在催化活性上的显著改善可以使用本发明借助碳化钨对碳载体的表面改性实现。对于其中要求细碎碳化物颗粒在载体表面上稳定分散的其他应用同样可以预期相应效果。