(19) 中华人民共和国国家知识产权局

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101657921 B
(45) 授权公告日 2013.06.12

(21) 申请号 200880012148.X

(22) 申请日 2008.03.17

(30) 优先权数据
60/911,368 2007.04.12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009.10.15

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2008/057179 2008.03.17

(87) PCT申请的公布数据
WO2008/127828 EN 2008.10.23

(73) 专利权人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 托马斯・E・伍德
拉多斯拉夫・阿塔纳索斯基
艾莉森・K・施默克尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int.Cl.
H01M 4/88(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)

(56) 对比文件
WO 2006/083029 A1,2006.08.10, 全文 .
WO 2006/121191 A1,2006.11.16, 全文 .
US 2004/0236157 A1,2004.11.25, 全文 .

审查员 蒲俊红

权利要求书3页 说明书21页

(54) 发明名称

高性能、高耐用非贵重金属燃料电池催化剂

(57) 摘要

本发明涉及非贵重金属燃料电池阴极催化剂、含有这些催化剂的燃料电池、以及制备这些催化剂的方法。所述燃料电池阴极催化剂为可含有过渡金属的高度氮化的碳材料。所述高度氮化的碳材料可载于纳米颗粒基底上。

CN 101657921 B

1. 一种制备高度氮化的碳燃料电池阴极催化剂的方法，该方法包括 ：

a) 在基本惰性的气氛中，使包含至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物和至少一种过渡金属盐的混合物进行热解和聚合以形成含金属的聚合物 ；以及

b) 在存在氮活化剂的情况下通过加热所述含金属的聚合物来热活化所述含金属的聚合物以形成高度氮化的碳燃料电池阴极催化剂，该高度氮化的碳燃料电池阴极催化剂含有金属。

2. 根据权利要求 1 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述聚合包括在已经惰性化的气氛中加热所述混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，该方法还包括步骤 c) ：

c) 利用金属移除剂洗涤所述高度氮化的碳燃料电池阴极催化剂以形成洗涤过的燃料电池阴极催化剂，该洗涤过的燃料电池阴极催化剂含有比所述高度氮化的碳燃料电池阴极催化剂更少的过渡金属。

4. 根据权利要求 3 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述洗涤过的燃料电池阴极催化剂仅含有痕量的过渡金属。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中将所述至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物和所述至少一种过渡金属盐混合以引起或完成所述混合物的聚合。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述热活化步骤在无水条件下进行。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述至少一种过渡金属盐选自 Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Ni(II)、Cu(II) 的无水盐，或它们的任何组合。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述至少一种过渡金属盐选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物、金属氟化物、金属乙酸盐、金属硝酸盐、金属亚硝酸盐、金属碳酸盐、金属氰化物、金属氢氧化物、金属磷酸盐、金属亚磷酸盐、金属亚硫酸盐、金属硫酸盐，或者它们的任何组合。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物选自含有核结构的化合物，所述含有核结构的化合物选自苯、萘、芴、蒽、吡啶、喹啉。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物选自 ：

2- 硝基苯胺、

3- 硝基苯胺、

4- 硝基苯胺、

2- 甲基 -3- 硝基苯胺、

2- 甲基 -4- 硝基苯胺、

2- 甲基 -5- 硝基苯胺、

2- 甲基 -6- 硝基苯胺、

4- 甲基 -2- 硝基苯胺、
4- 乙基 -2- 硝基苯胺、
2- 氯 -4- 硝基苯胺，
2- 甲基 -4- 硝基苯胺、
2- 氨基 -4- 硝基苯酚、
3- 甲基 -4- 硝基苯酚、
2- 氨基 -4- 硝基甲苯、
2- 氨基 -4- 氯 -5- 硝基甲苯、
2,6- 二氯 -4- 硝基苯胺、
2,6- 二溴 -4- 硝基苯胺、
4,5- 二氯 -2- 硝基苯胺、
4-(苯甲氧基)-5- 溴 -2- 硝基苯胺、
4-(叔丁基)-3- 硝基苯胺、
4- 苯甲氧基 -2- 硝基苯胺、
4- 甲氧基 -3- 硝基苯胺、
5- 溴 -4- 甲基 -2- 硝基苯胺、
5- 氯 -2- 甲氧基 -4- 硝基苯胺、
5- 乙氧基 -4- 氟 -2- 硝基苯胺、
5- 硝基 -1- 萘胺、
2- 氨基 -7- 硝基芴、
4- 硝基邻苯二甲酰亚胺、
2- 氨基 -5- 硝基吡啶，或
它们的任何组合。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中在所述混合物中所述至少一种过渡金属盐与所述至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物的重量比为 10 ∶ 1 至 1 ∶ 10。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述混合物还包含至少一种辅助性含氮化合物，所述辅助性含氮化合物选自卟啉、硝基苯基偶氮化合物、菲咯啉、哌嗪、吡咯、咪唑，以及这些化合物的金属络合物。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述混合物还包含至少一种辅助性含氮化合物，所述辅助性含氮化合物选自血卟啉二氢氯化物、卟啉、原卟啉、5,10,15,20- 四 (4- 吡啶基) 卟啉、5,10,15,20- 四 (1- 甲基 -4- 吡啶鎓) 卟啉四 (对 - 甲苯磺酸盐)、5,10,15,20- 四 (4- 三甲基铵苯基) 卟啉四 (对 - 甲苯磺酸盐)、内消旋 - 四 (N- 甲基 -4- 吡啶基) 卟啉铁、4-(4- 硝基苯基偶氮) 儿茶酚、4-(4- 硝基苯基偶氮)-1- 萘酚、4-(4- 硝基苯基偶氮) 间苯二酚、5- 硝基 -1,10- 菲咯啉、二氨基顺丁烯二腈及其衍生物、1-(4- 硝基苯基)-1H- 咪唑、1-(4- 硝基苯基)-1H- 吡咯、1-(4- 硝基苯基)-3- 吡咯烷基 -2- 吡唑啉 -5- 酮、1-(4- 硝基苯基) 甘油、1-(4- 硝基苯基) 哌嗪、它们的任何过渡金属络合物，或它们的任何组合。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述热解步骤在

基本上不存在质子酸的情况下进行。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述混合物还包含至少一种纳米颗粒基底并且其中所述燃料电池阴极催化剂为负载的燃料电池阴极催化剂。

16. 根据权利要求 15 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中在所述混合物中所述至少一种过渡金属盐与至少一种纳米颗粒基底的重量比为 10 ∶ 1 至 1 ∶ 10。

17. 据权利要求 15 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中包含所述至少一种纳米颗粒基底的材料选自 ：

a) 碳 ；或

b) Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、B 或 Si 的二元或三元碳化物、氮化物或硅化物，或者它们的任何组合 ；或

c) a) 和 b) 的任何组合。

18. 据权利要求 15 所述的制备燃料电池阴极催化剂的方法，其中所述至少一种纳米颗粒基底选自 Ti、Ta 或 W 的碳化物、硅化物或氮化物，或它们的任何组合。

19. 一种由权利要求 1 所述的方法制备的燃料电池阴极催化剂，其包含高度氮化的碳聚合物，该高度氮化的碳聚合物是如下混合物的催化活化反应产物，所述混合物包含至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物和至少一种过渡金属盐，其中所述高度氮化的碳聚合物提供强催化功能，该强催化功能不取决于所述燃料电池阴极催化剂的金属含量。

20. 根据权利要求 19 所述的燃料电池阴极催化剂，其中所述燃料电池阴极催化剂仅含有痕量的过渡金属。

21. 根据权利要求 19 或 20 所述的燃料电池阴极催化剂，其中所述至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物选自含有核结构的化合物，所述含有核结构的化合物选自苯、萘、芴、蒽、吡啶、喹啉。

22. 根据权利要求 19 或 20 所述的燃料电池阴极催化剂，其中所述高度氮化的碳聚合物包含石墨状结构。

23. 根据权利要求 19 或 20 所述的燃料电池阴极催化剂，其中所述高度氮化的碳聚合物包含芳香族碳质的石墨结构，该芳香族碳质的石墨结构含有多氮芳香性环。

24. 一种负载的燃料电池阴极催化剂，其包含负载在至少一种纳米颗粒基底上的根据权利要求 19 至 23 中任一项所述的催化剂。

25. 据权利要求 24 所述的负载的燃料电池阴极催化剂，其中所述至少一种纳米颗粒基底选自 ：

a) 碳 ；或

b) Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、B 或 Si 的二元或三元碳化物、氮化物或硅化物，或者它们的任何组合 ；或

c) a) 和 b) 的任何组合。

26. 一种燃料电池，其包含根据权利要求 19 至 23 中任一项所述的燃料电池阴极催化剂或根据权利要求 24 或 25 所述的负载的燃料电池阴极催化剂。

高性能、高耐用非贵重金属燃料电池催化剂

[0001]　根据能源部授权的合作协议 DE-FC36-03G013106 的规定，本发明得到美国政府支持。政府对本发明拥有某些权利。

[0002]　相关专利申请

[0003]　本专利申请要求2007年4月12日提交的美国临时专利申请60/911368的优先权，该文献的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0004]　本发明涉及可用于燃料电池以及其它电化学装置的膜电极组件中的非贵重金属催化剂，以及它们作为燃料电池阴极催化剂的功能。

背景技术

[0005]　燃料电池是电化学能量转化装置，此类装置是在存在电解质的情况下利用外部供给燃料（例如氢）和氧化剂（例如氧气）来催化生成电。由于燃料电池没有直接通过燃烧来使燃料和氧化剂进行混合，因此与内部燃烧产生剂来讲相比，它们产生能量更高效并且危害性流出物更少。一般来讲，只要保持燃料和氧化剂的流动，燃料电池就可连续工作。这种特征，与它们不含移动部件相结合，加强了它们在远程位置（例如太空船、隔离的气象站、难以接近的农村位置等等）作为可靠电源的实用性。

[0006]　质子交换膜 (PEM) 燃料电池，有时称为聚合物电解质膜燃料电池，通常包含膜电极组件 (MEA)，由设置在一对催化剂层之间的电解质膜形成，催化剂层相应地设置在一对气体扩散层 (GDL) 之间。在典型的 PEM 燃料电池中，氢在 MEA 的阳极侧被氧化以形成质子和电子，同时氧气在 MEA 的阴极侧通过与质子和电子的反应被还原以形成水和热。电解质膜将质子从阳极传送至阴极，同时电子流通过外部电路从阳极流向阴极以提供电源。

[0007]　商业以及大规模的燃料电池应用仍面临某些阻碍，其中多种阻碍围绕催化剂和催化剂层的性能。例如，为了获得所需的工作电压，催化剂层通常需要大量的诸如铂之类的贵重金属，该特征增加了材料成本。另外，在高电压时，多种可用的金属催化剂可与水、氧气、和／或其它的污染物发生反应，从而降解催化剂的活性并且限制燃料电池的使用寿命。因此，一直需要能够改善燃料电池的性能、降低材料成本、或提高催化剂的耐久性的替代的催化剂材料。

发明内容

[0008]　铂、铂合金、以及碳载体的铂一直是燃料电池应用中的催化剂选择，这是因为铂具有以下的独特组合：非常适合氧化－还原 (redox) 催化作用的电子结构以及良好的酸稳定性。然而，铂的可获得性和成本问题，及其本身在所需的较高电压（如，大于约 0.65 伏）下发生氧化，支持以下观点，即将铂作为燃料电池催化剂减到最少或甚至消除。在一个方面，将铂催化剂减到最少或消除可能受使用非贵重金属燃料电池催化剂的影响。

[0009]　本公开涉及非贵重金属燃料电池催化剂和组分、包含这些催化剂和组分的燃料电

池、以及制备这些催化剂和组分的方法。具体地讲，本公开提供用于氧化还原的燃料电池阴极催化剂，其包括纳米颗粒基底上支承的非贵重金属阴极催化剂。在一个方面，本发明提供制备燃料电池阴极催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

[0010] a) 使包含至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物和至少一种过渡金属盐的混合物在基本惰性的气氛中进行热解以形成含金属的聚合物；

[0011] b) 在存在氮活化剂的情况下，通过加热来活化含金属的聚合物以形成含金属的燃料电池阴极催化剂；以及

[0012] c) 可任选地，利用金属移除剂洗涤含金属的燃料电池阴极催化剂以形成洗涤过的燃料电池阴极催化剂。

[0013] 当含硝基、含氨基的芳族化合物和过渡金属盐在存在纳米颗粒基底的情况下热解时，可形成负载的燃料电池阴极催化剂。因此，本发明的另一个方面提供了制备负载的燃料电池阴极催化剂的方法，该方法包括：

[0014] a) 在基本上惰性的气氛下热解混合物，所述混合物包含：

[0015] i) 至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物；

[0016] ii) 至少一种过渡金属盐；以及

[0017] iii) 至少一种纳米颗粒基底；

[0018] 以形成载体含金属聚合物；

[0019] b) 在存在氮活化剂的情况下，通过加热来活化载体含金属聚合物以形成含金属的负载的燃料电池阴极催化剂；以及

[0020] c) 可任选地，利用金属移除剂洗涤含金属负载的燃料电池阴极催化剂以形成洗涤过的负载的燃料电池阴极催化剂。

具体实施方式

[0021] 如本文所提供的，本发明涉及非贵重金属燃料电池催化剂和组分、以及制备和使用它们的方法。具体地讲，本公开提供非贵重金属燃料电池阴极催化剂材料、以及纳米颗粒基底上支承的非贵重金属燃料电池阴极催化剂。例如，本文公开的非贵重金属燃料电池催化剂的具体方面包括（但不限于）以下方面：1) 使硝基苯胺或相关的芳族分子在存在金属盐（例如氯化铁、氯化钴）的情况下进行聚合，随后将聚合物进行热活化以生成极具活性的燃料电池催化剂；以及 2) 制备和使用诸如 TiC、$TiSi_{1.95}$、或 TiN 之类的导电纳米颗粒材料，该材料载有非贵重金属燃料电池催化剂以形成极其耐用的、高度活性的、载体非贵重金属燃料电池催化剂。

[0022] 本发明的一个方面提供了制备燃料电池阴极催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

[0023] a) 使包含至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物和至少一种过渡金属盐的混合物在基本惰性的气氛下进行热解以形成含金属的聚合物；以及

[0024] b) 在存在氮活化剂的情况下活化含金属的聚合物以形成含金属的燃料电池阴极催化剂；

[0025] 因此，步骤 a) 基本上涉及在存在至少一种过渡金属盐的情况下使至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物在基本惰性的气氛中通过加热进行热解以形成含金属的聚合物。

步骤 b) 基本上涉及进一步处理含金属的聚合物以形成活化的含金属的聚合物，其也被称为含金属的燃料电池催化剂。

[0026] 如本文所用，术语“含金属的”，例如在术语“含金属的聚合物”和“含金属的燃料电池催化剂”中，是指包含过渡金属的材料。含金属的聚合物或含金属的燃料电池催化剂还可任选地包含非过渡金属。例如，含金属的聚合物或含金属的燃料电池催化剂可任选地包含贵重金属。

[0027] 在活化步骤后，可利用金属移除剂（例如水性酸或任何其它合适的金属移除剂）洗涤含金属的燃料电池阴极催化剂以形成洗涤过的燃料电池阴极催化剂。在一些实施例中，洗涤过的燃料电池阴极催化剂基本上不含过渡金属。术语“基本上不含”过渡金属旨在反映燃料电池阴极催化剂在利用金属移除剂进行洗涤过的步骤后将仅含有痕量的过渡金属。然而，在其它实施例中，可基于洗涤步骤的期间或程度、在洗涤步骤中使用水性酸时该溶液的 pH、以及类似的变量从含金属的燃料电池阴极催化剂中移除任何所需量的过渡金属，以获得洗涤过的燃料电池阴极催化剂，该洗涤过的燃料电池阴极催化剂与未进行洗涤步骤的含金属的燃料电池阴极催化剂相比含有较少的过渡金属。

[0028] 本发明的催化剂和方法的另一个方面是使用贵重金属作为本文所公开的催化剂的任选组分。在此方面，可通过将贵重金属用作燃料电池催化剂体系中的组分的任何已知的方式任选地使用或掺入至少一种贵重金属。例如，可将至少一种贵重金属沉积至按照本文所公开的方法制备的纳米颗粒载体非贵重金属催化剂上。作为另外一种选择，也可以在待热解的混合物中提供至少一种贵重金属，使得贵重金属在含金属的聚合物材料或活化的含金属的聚合物形成时被掺入到其中。在此方面，可通过任何公开或已知的方式无限制地掺入任选的贵重金属。

[0029] 一般来讲，高温分解 / 聚合步骤可持续任意长的时间，包括直至挥发性副产物的产生已基本上停止或已完全停止的一段时间。术语“基本上”停止是指包括在高温分解温度下仍有仅痕量的挥发性副产物产生的时候。通常，可在热解前将含硝基、含氨基的芳族化合物和过渡金属盐紧密或充分混合。虽然紧密结合的组合物或混合物通常被认为是有利的，但这不是必需的。例如，当达到聚合温度时，可用于本发明的含硝基、含氨基的芳族化合物中的大部分将形成包含过渡金属盐的熔体。在另一方面，如果需要，还可在基本上不存在质子酸的情况下进行高温分解 / 聚合步骤。

[0030] 在本发明的另一方面，在加热以及聚合步骤之前均匀混合以下试剂可能是非常有利的，这些试剂包括含硝基、含氨基的芳族化合物、过渡金属盐、以及任何其它的组分。在此方面，当混合物中的特定试剂随温度增加不溶于熔融的混合物中时，或当芳族化合物和 / 或辅助性化合物在聚合的引发之前没有完全熔融时，均匀混合试剂看起来是特别有益的。例如，当在存在纳米颗粒基底的情况下进行聚合时，或当辅助性化合物或金属络合物包含在不溶于熔融的中间混合物的物质时，均匀混合是有益的。可通过多种方式实现均匀混合，这些方式包括（但不限于）研磨或磨损试剂混合物。在该混合步骤中，可在混合之前或加热以引起或完成聚合之前，将所有试剂的组合在一起研磨，或将诸如成对的试剂之类的子组合在一起研磨。在本发明的另一个方面，诸如通过研磨之类的高能混合可用于引发试剂的聚合。通常，在此方面，在高能混合之后，可通过热处理完成聚合。在另一个方面，如果需要，还可在基本上不存在质子酸的情况下进行高温分解 / 聚合步骤。

[0031] 在基本惰性的气氛中使包含至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物和至少一种过渡金属盐的混合物进行热解，以形成含金属的聚合物。术语“基本惰性”的气氛是指包括已使得比空气更具惰性的气氛。在此方面，这些反应的可用气氛可简称为已“惰性化”的气氛。例如，根据理解，干燥的空气包含约 21％的氧气和约 78％的氮气，因此本发明中基本惰性的气氛可包含少于约 75％的空气、少于约 50％的空气、少于约 25％的空气、少于约 20％的空气、少于约 15％的空气、少于约 10％的空气、少于约 5％的空气、或少于约 2％的空气。基本惰性的气氛中的其余部分通常为加入的诸如氮气或氩气之类的惰性气体。不需在纯的氮气或氩气气氛下、或使用专门的 Schlenk 或真空管设备进行这些高温分解反应。可使用简单的设备进行聚合，例如，通过将含有待热解的试剂的烧杯和松散贴合的铝箔盖（中央有小孔以允许引入氮气）装配在一起。通常，用氮气流吹扫烧杯并且在热板上进行加热同时保持平缓的氮气流。

[0032] 一般来讲，可通过在基本惰性的气氛中将含硝基、含氨基的芳族化合物和过渡金属盐的混合物加热到至少约 150℃的温度来进行高温分解 / 聚合步骤。例如，该高温分解步骤还可在至少约 200℃、至少约 300℃、至少约 400℃、至少约 500℃、至少约 600℃、或至少约 700℃的温度下进行。在此方面，例如，可通过在约 150℃至约 700℃、约 175℃至约 500℃、约 200℃至约 400℃、约 225℃至约 375℃、或约 275℃至约 350℃的温度下加热硝基氨基芳族化合物和过渡金属盐进行高温分解 / 聚合步骤。一旦聚合反应明显停止后，可使用在更高温度继续加热，例如，以确保完全反应或有助于消除可以在该温度下挥发的杂质。在此方面，例如，可在基本惰性的气氛中通过不止一个加热步骤来完成高温分解，例如，在第一时间段将含硝基、含氨基的芳族化合物和过渡金属盐的混合物在基本惰性的气氛中加热至约 350℃至约 450℃的第一温度，随后在第二时间段将所得的热解产物在基本惰性的气氛中加热至约 550℃至约 650℃的第二温度。

[0033] 活化步骤通常是通过加热至相对高的温度来进行，例如，至少约 300℃或至少约 400℃，同时使含金属的聚合物与氮活化剂相接触。在一个方面，氮活化剂包含至少一种挥发性含氮化合物，包括在室温下汽化或挥发的化合物以及可在活化条件下挥发的化合物。如果需要，氮活化剂还可任选地包含诸如氩气之类的惰性稀释剂。合适的含氮化合物的实例包括（但不限于）氨气、氮气、乙腈、吡啶、氰化氢、氰、吡咯、吡咯烷、喹啉、四氢喹啉、哌啶、或它们的任何组合。构成氮活化剂的含氮化合物的组合的实例包括诸如 NH_3/N_2、NH_3/ 乙腈、N_2/HCN 等之类的混合物。尽管不受理论的束缚，但看起来氨气在某些程度上为碳的蚀刻提供了有益效果，从而开放了孔并且提供了较高的表面积。尽管氮气可单独用作氮活化剂，但所得催化剂的活性通常没有使用氨气或氨气 / 氮气的混合物时高。再有，尽管不受理论的束缚，据信活化步骤的一个方面是将氯化物以含氮和含氯化合物的形式从含金属的聚合物中移除，例如氯化铵，可在高温下从活化的样品中升华。在一个方面，活化步骤可在无水条件下进行。

[0034] 一般来讲，可在存在氮活化剂的情况下将含金属的聚合物加热到至少约 300℃的温度来进行活化步骤。例如，可在至少约 350℃、至少约 400℃、至少约 500℃、至少约 600℃、至少约 700℃、至少约 800℃、至少约 900、至少约 950℃、或至少约 1000℃的温度下进行该活化步骤。在另一方面，可在存在氮活化剂的情况下将含金属的聚合物加热到约 600℃至约 1000℃、约 700℃至约 1000℃、约 800℃至约 1000℃、约 800℃至约 950℃、或约 850℃至

约 950℃的温度下进行该活化步骤。

[0035] 根据某些含硝基、含氨基的芳族化合物以及某些过渡金属盐的种类，聚合反应本身看起来在约 150℃至约 500℃的温度范围内引发，或甚至在该范围之外引发，这取决于含硝基、含氨基的芳族化合物和过渡金属化合物的具体组合。例如，当含硝基、含氨基的芳族化合物为 4- 硝基苯胺并且使用无水氯化亚铁 (II) 或氯化亚钴 (II) 作为过渡金属盐时，首先将该混合物加热至介于约 275℃和约 300℃之间的温度来熔融 4- 硝基苯胺，该液化的混合物开始冒烟，然后该混合物膨胀并且固化，且伴有明显的气体释放。通常在约 400℃的氮气气氛中进行继续加热，然后从约 400℃加热至约 600℃，然后接着在约 900℃至约 950℃的 N_2/NH_3 下进行活化步骤。

[0036] 在另一个方面，多种不同的非贵重过渡金属盐可用于高温分解 / 聚合步骤中，这些盐包括 (但不限于)Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Ni(II)、Cu(II) 的盐、或它们的任何组合。因此，术语“非贵重”过渡金属不包括钌、锇、铑、铱、钯、铂、金、或银。使用的非贵重过渡金属盐通常为无水盐，但这不是必需的。可使用非贵重金属的无水金属盐或含水金属盐 (水合物)，当温度增加并且引发高温分解 / 聚合步骤时含水盐通常会热脱水。术语“盐”旨为非限制性的并且涵盖任何相应氧化态的金属化合物，而不管该化合物是以固态还是以溶液中的盐形式存在。更确切地，该术语旨在涵盖可以盐或不以盐存在的配位化合物。合适盐的实例包括 (但不限于) 金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物、金属氟化物、金属乙酸盐、金属硝酸盐、金属亚硝酸盐、金属碳酸盐、金属氰化物、金属氢氧化物、金属磷酸盐、金属亚磷酸盐、金属亚硫酸盐、金属硫酸盐、或者它们的任何组合。

[0037] 尽管不受理论的束缚，据认为非贵重金属盐起到路易斯酸的作用，这是因为它们能够以某种方式与含硝基、含氨基的芳族化合物进行配位，尽管进行配位的方式不是已知的，并且有助于增加本文公开的聚合物以及催化剂中的氮气含量。金属也可能作为某种类型的模板，当进行高温分解 / 聚合时可有助于在浓缩的芳族分子之间形成氮富集域。这种模板可有助于在分子尺寸上限定多孔的三维结构，该结构在活化和移除金属盐后可变得更加多孔。因此，含金属的聚合物、称为含金属的燃料电池阴极催化剂的“活化的”含金属的聚合物、以及洗涤过的含金属的燃料电池阴极催化剂均可被描述为“高度氮化的碳”或 HNC。此外，尽管不期望受理论的束缚，但据认为在待热解的混合物中掺入含氮化合物，以及在加热混合物和进行聚合时保持氮气，可有助于在分子尺寸上限定氮富集的、多孔的三维结构。

[0038] 在本发明中可使用任何数量的含硝基、含氨基的芳族化合物，包括不止一种这类化合物的组合、以及具有宽泛的其它取代基范围的化合物。在本发明中可使用包含芳核 (还包含至少一个硝基和至少一个与其相连的氨基) 的任何化合物，包括包含选自下列核结构的化合物 ：苯、萘、芴、蒽、吡啶、喹啉等。

[0039] 在另一个方面，含硝基、含氨基的芳族化合物通常可被除硝基和氨基之外的多种取代基进行进一步的取代。合适的取代基包括 (但不限于) 烷基、烷氧基、芳氧基、卤素基团、或它们的组合。可使用包含其他取代基的芳族化合物，该其他取代基可具有任何的大小、重量或电子特性。此外，可使用取代的芳族化合物的任何位置异构体，但在一个方面，具有对硝基和对氨基取代基的化合物看起来效果非常好。该芳族化合物可包含 1、2、3、或甚至更多个芳环，并且这些环可以是稠合的或简单交联的。在另一方面，碳环以及杂环的芳族化合物极为奏效。例如，可使用包含苯、吡啶以及其它芳族部分的芳族化合物。

[0040] 合适的含硝基、含氨基的芳族化合物可选自2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2-甲基-3-硝基苯胺、2-甲基-4-硝基苯胺、2-甲基-5-硝基苯胺、2-甲基-6-硝基苯胺、4-甲基-2-硝基苯胺、4-乙基-2-硝基苯胺、2-氯-4-硝基苯胺、2-甲基-4-硝基苯胺、2-氨基-4-硝基苯酚、3-甲基-4-硝基苯酚、2-氨基-4-硝基甲苯、2-氨基-4-氯-5-硝基甲苯、2,6-二氯-4-硝基苯胺、2,6-二溴-4-硝基苯胺、4,5-二氯-2-硝基苯胺、4-(苯甲氧基)-5-溴-2-硝基苯胺、4-(叔-丁基)-3-硝基苯胺、4-苯甲氧基-2-硝基苯胺、4-甲氧基-3-硝基苯胺、5-溴-4-甲基-2-硝基苯胺、5-氯-2-甲氧基-4-硝基苯胺、5-乙氧基-4-氟-2-硝基苯胺、5-硝基-1-萘胺、2-氨基-7-硝基芴、4-硝基邻苯二甲酰亚胺、2-氨基-5-硝基吡啶、或者它们的任何组合。

[0041] 本发明的另一方面涉及使用至少一种任选的辅助性含氮化合物作为待热解的混合物、以及含硝基、含氨基的芳族化合物和过渡金属盐的助剂。可使用的合适的辅助性含氮化合物包括各种卟啉、硝基苯基偶氮化合物、菲咯啉、哌嗪、吡咯、咪唑等、以及这些化合物的金属络合物。此外,可使用辅助性含氮化合物和/或这类化合物的金属络合物的组合。在此方面,可按照本文所述的相同方式加热和活化含有辅助性含氮化合物的混合物,以便形成含金属的燃料电池阴极催化剂,该催化剂由于使用任选的助剂而具有定制的特性。还可使用移除金属的任选洗涤步骤来提供洗涤过的燃料电池阴极催化剂,该催化剂由于使用任选的助剂而具有定制的特性。在一些实施例中,洗涤过的燃料电池阴极催化剂可基本上不含过渡金属。

[0042] 辅助性含氮化合物的实例包括(但不限于)血卟啉二氢氯化物、卟啉、原卟啉、5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉、5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶鎓)卟啉四(对-甲苯磺酸盐)、5,10,15,20-四(4-三甲基铵苯基)卟啉四(对-甲苯磺酸盐)、内消旋-四(N-甲基-4-吡啶基)卟啉铁、4-(4-硝基苯基偶氮)儿茶酚、4-(4-硝基苯基偶氮)-1-萘酚、4-(4-硝基苯基偶氮)间苯二酚、5-硝基-1,10-菲咯啉、二氨基顺丁烯二腈二氨基顺丁烯二腈以及其衍生物、1-(4-硝基苯基)-1H-咪唑、1-(4-硝基苯基)-1H-吡咯、1-(4-硝基苯基)-3-吡咯烷基-2-吡唑啉-5-酮、1-(4-硝基苯基)甘油、1-(4-硝基苯基)哌嗪、它们的任何过渡金属络合物、或这些化合物的任何组合(包括它们的过渡金属络合物的组合)。例如,这些含氮化合物的络合物可包括Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Ni(II)、Cu(II)等的络合物。此外,尽管不期望受理论的束缚,据认为在待热解的混合物中掺入其他的含氮化合物、和/或这些化合物的金属络合物,在混合物被加热和进行聚合时可有助于结合和保持氮气,这继而可有助于在分子尺寸的石墨状的高度氮化的碳(HNC)上限定氮富集的、多孔的三维结构。因此,据信这类化合物有能力在其形成时结合或掺入到三维结构中。

[0043] 除了可存在任何的含金属物质之外,本发明的HNC材料主要由碳和氮构成,其中大部分氮的存在形式为氨基氮。尽管如此,这些材料仅具有非常弱的碱性。这是因为这些催化剂的芳族结构中的大部分氮紧邻至少一个其它的氮。例如,在同一芳环中通常有多于一个的氮。因此,尽管针对包含碳和氮的非贵重金属燃料电池催化的现有技术提出在吡啶类构型中具有氮的必要性,即,每个芳环中最多只具有一个氮,但本发明的催化剂材料可包含芳族结构,其中芳环中存在不止一个的氮。这些含多个氮的芳环的存在往往会抑制高度氮化的碳催化剂的碱性。这些含多个氮的芳环的特性可利用诸如吡嗪、哒嗪和嘧啶之类的

化合物进行模拟。吡嗪的pKa为0.37,嘧啶的pKa为1.1,并且哒嗪的pKa为2.1。这与多种碱性吡啶的芳族分子形成明显对比。例如,吡啶的pKa为约5.2,喹啉的pKa为约5.14,菲咯啉的pKa为约5,苯喹啉的pKa为约5.0,并且异喹啉的pKa为约5.14。包含这些吡啶部分的含碳的共轭物质将期望具有类似大小的pKa值。

[0044] 本发明的HNC材料可包含芳族含碳的、石墨结构的材料,该材料含有多氮芳环。结果是本发明的材料,尽管是高度氮化的,但与仅包含吡啶氮的化合物相比碱性较小。尽管不受理论的束缚,但据信在高度氮化的碳催化剂中对于强效催化剂作用的需要在于它们是足够弱的碱,以致于不会在酸性燃料电池的酸性环境中强效地结合质子。利用极弱的碱性氮生成HNC材料的结果是产生了含氮的活性位点,该位点具有较多的亲氧性以及较少的亲质子性。据信,用于吸附和活化燃料电池反应中的氧气的活性位点包含这些亲氧性、低碱性氮。

[0045] 可通过测定这些材料的硫酸氢盐的酸性来测定本发明的催化剂中的氮位点的碱性。该酸性可用于表征本发明的材料并且使用以下工序进行测定:将3.0g干燥的、酸洗的、去离子水洗涤过的催化剂(按照实例中所述进行制备)悬浮于10.0g的去离子水(去离子水的pH大于5.4并且小于6.0)中。利用标准的、校准的pH电极测定该分散体的pH。得自该测定的pH值在本文中被称为"HNC酸度值"。应用于本发明的材料的测定证明了这些高度氮化的碳催化剂的弱碱性。对于本发明的材料,HNC的酸度值通常小于3.0、小于2.75、或小于2.5。

[0046] 本公开的另一个方面涉及待热解的混合物中的组分的重量比。当描述组分的重量比或任何比率时,该比率是基于描述所组分的总量,而不管是单一化合物还是不止一种的化合物构成了该组分。一般来讲,在待热解的混合物中,至少一种过渡金属盐与至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物的重量比可为约10:1至约1:10、约5:1至约1:5、约2:1至约1:5、或约2:1至约1:2。在待热解的混合物中,至少一种过渡金属盐与至少一种任选的辅助性含氮化合物的重量比可为约10:1至约1:10、约10:1至约1:5、约10:1至约1:2、约5:1至约1:5、或约2:1至约1:2。

[0047] 如本文所公开的,可利用金属移除剂洗涤含金属的燃料电池阴极催化剂以形成洗涤过的燃料电池阴极催化剂。在一些实施例中,洗涤过的燃料电池阴极催化剂基本上不含过渡金属,或具有降低的过渡金属含量。在一个方面,水性酸为方便的金属移除剂。然而,任何可结合至、络合至、或者说是移除金属阳离子的合适的金属移除剂可用于该步骤,该金属移除剂包括(但不限于):水性酸、铵或碱性金属的羧酸盐、多元醇的碱性溶液等。例如,铵或碱性金属的羧酸盐包括(但不限于)诸如铵、钠、或钾的酒石酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、醛糖二酸盐(aldarate)、丙二酸盐、苹果酸盐、琥珀酸盐、戊二酸盐、柠檬酸盐等的化合物,其中包括它们的任何组合。多元醇的碱性溶液的实例包括(但不限于)碱-糖混合物、碱-乙二醇混合物、或碱-三乙醇胺混合物等。当金属移除剂为水性酸时,在洗涤步骤中可使用任何水性的**Brønsted**(质子)酸,包括强酸或弱酸。另外,可使用无机(矿)酸或有机酸。合适的酸的实例包括(但不限于)HCl、HBr、HI、H_2SO_4、H_2SO_3、HNO_3、$HClO_4$、$[HSO_4]^-$、$[HSO_3]^-$、$[H_3O]^+$、$H_2[C_2O_4]$、HCO_2H、$HClO_3$、$HBrO_3$、$HBrO_4$、HIO_3、HIO_4、FSO_3H、CF_3SO_3H、CF_3CO_2H、CH_3CO_2H、$B(OH)_3$等等,其中包括它们的任何组合。

[0048] 本发明的催化剂在酸洗后通常主要包含碳和氮。在未使用纳米颗粒基底的那些实

施例中，催化剂通常包含大于2重量％、大于4重量％、大于6重量％、或大于8重量％的氮。在涉及使用纳米颗粒基底的那些实施例中，催化剂的氮含量可根据纳米颗粒基底的含量而变化。在这些情况下，期望催化剂包含大于1重量％的氮、大于2.5重量％的氮、大于4重量％、或甚至5重量％的氮。

[0049] 尽管这些非贵重金属阴极催化剂的活性是高的，但当使用碳作为导电、酸稳定的基底时，通过活性随时间的衰减来测定耐久性可受到不利的影响。已知碳载体具有氧化不稳定性，这通常会限制它们在燃料电池环境中的耐久性。例如，对于碳燃料电池催化剂上的铂而言，这种不稳定性导致其活性随时间而降低。除碳之外的纳米颗粒基底可用作本发明的非贵重金属阴极催化剂的平台。在此方面，例如，本发明还提供了制备负载的燃料电池阴极催化剂的方法，该方法包括：

[0050] a) 在基本惰性的气氛中热解包含以下物质的混合物：

[0051] i) 至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物；

[0052] ii) 至少一种过渡金属盐；以及

[0053] iii) 至少一种纳米颗粒基底；

[0054] 以形成载体含金属的聚合物；以及

[0055] b) 在存在氮活化剂的情况下活化载体含金属的聚合物以形成含金属负载的燃料电池阴极催化剂；

[0056] 在活化步骤之后，可利用诸如水性酸之类的金属移除剂接触或洗涤含金属的负载的燃料电池阴极催化剂以形成洗涤负载的燃料电池阴极催化剂。在一些实施例中，洗涤负载的燃料电池阴极催化剂基本上不含过渡金属。然而，在其它实施例中，可基于洗涤步骤的间期或程度、在洗涤步骤中使用的水性酸的pH、以及类似的变量从载体含金属的聚合物中移除任何量的过渡金属，以获得载体金属阴极催化剂，该载体金属阴极催化剂包含多种量的过渡金属，并且与未进行洗涤步骤的含金属的燃料电池阴极催化剂相比具有较少的金属含量。

[0057] 当在存在纳米颗粒基底的情况下进行聚合时，该纳米颗粒基底可用作聚合物的载体。术语纳米颗粒基底仅指使用本文限定的纳米级材料作为基底，其上可载有聚合物，并且基底通常包含导电材料。术语纳米颗粒基底通常是指导电的纳米级材料，例如碳、TiC、$TiSi_{1.95}$、或TiN。这些材料可用于制造纳米结构化的元件。例如，纳米颗粒的碳化物，如纳米颗粒的TiC、WC、SiC或它们的任何组合，可用作本文公开的燃料电池催化剂的导电和稳定载体。可按照本文所公开的方法将非贵重金属催化剂沉积至这些定制的载体中的任何一个上。尽管当纳米级载体颗粒之上载有非贵重金属高度氮化的碳催化剂时其粒度会增加，但这些材料仍称为纳米级催化剂。因此，本发明的纳米级催化剂包含纳米级载体颗粒和载体聚合物催化剂（含过渡金属的聚合物催化剂或基本上不含金属的聚合物催化剂）。

[0058] 在本发明的另一方面，当在存在纳米颗粒基底的情况下进行高温分解步骤时，至少一种过渡金属盐与至少一种纳米颗粒基底的重量比可为约10：1至约1：10、约5：1至约1：5、约3：1至约1：3、或约3：1至约1：1。在包含至少一种纳米颗粒基底的这些混合物中，至少一种过渡金属盐与至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物的重量比可为约10：1至约1：10、约5：1至约1：5、约2：1至约1：5、或约2：1至约1：2。另外在包含至少一种纳米颗粒基底的这些混合物中，待热解的混合物中的至少一种

过渡金属盐与至少一种任选的辅助性含氮化合物的重量比可为约 10 ∶ 1 至约 1 ∶ 10、约 10 ∶ 1 至约 1 ∶ 5、约 10 ∶ 1 至约 1 ∶ 2、约 5 ∶ 1 至约 1 ∶ 5、或约 2 ∶ 1 至约 1 ∶ 2。如前所述，当描述组分的重量比或任何比率时，该比率是基于所描述组分的总量，而不管是单一化合物还是不止一种的化合物构成了该组分。

[0059] 一般来讲，在不存在任何纳米颗粒载体材料的情况下进行高温分解步骤、活化步骤、以及任选的洗涤步骤时，用于进行这些步骤的合适参数与公开的那些基本相同。

[0060] 多种纳米颗粒基底载体可用于本发明的此方面中。例如，通常纳米颗粒基底可包含 Ti、Ta 或 W 的碳化物、硅化物、或氮化物、或它们的任何组合。然而，基底载体材料并不限于这些碳化物、硅化物、或氮化物。例如，至少一种纳米颗粒基底可包含或可选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、B、或 Si 的二元或三元碳化物、氮化物、或硅化物、或者它们的任何组合，这些物质基本上为纳米颗粒的形式。通过将合适的材料描述为二元或三元碳化物、氮化物、或硅化物，目的在于包括，例如，这些金属中的任何一种的二元碳化物、二元氮化物、以及二元硅化物、或者这些材料的任何组合。另外，术语三元是指包括其中两种不同的金属与碳、氮、或硅中的任何一种相结合的三元材料，并且是指包括其中单一金属与碳、氮、或硅中的任何两种相结合的三元材料。因此，三元材料可选自二元金属碳化物、二元金属氮化物、二元金属硅化物、金属碳氮化物、金属碳硅化物、金属氮硅化物、或它们的任何组合。GDL 上的 TiSi 型纳米颗粒可为燃料电池应用提供导电非常稳定的层。

[0061] 使用简单的缩略词“HNC”来表示根据本发明制备的高度氮化的碳材料，该材料是含金属的或不含金属的，催化剂的合适实例包括纳米颗粒载体材料，例如 HNC-TiC、HNC-TiN、HNC-$TiSi_{1.95}$、HNC-$Ti_{30}Si_{70}$、HNC-WC、HNC-SiC、和 HNC-C，并且未载于纳米颗粒上的聚合物催化剂也简单地表示为 HNC。

[0062] 一旦制备后，就可利用本领域已知的任何方法将本发明的催化剂颗粒的分散体沉积至背衬层或气体扩散层 (GDL) 上。例如，可使用分散体涂布方法，例如浸涂、喷涂、旋涂、刀涂或刮涂、刮棒涂布、辊涂、和倾涂 (即，将液体倾倒在表面上并且使液体在表面上流动)、或这些方法的任何组合。作为另外一种选择，可将分散体的涂层简单地刷至背衬层或 GDL 上。在一个方面，本发明的催化剂颗粒的分散体可制备为油墨分散体。例如，可将催化剂颗粒与四氟乙烯 - 全氟 -3,6- 二氧 -4- 甲基 -7- 辛烯磺酸共聚物的水分散体 (可以商品名 NAFION 得自 DuPont(Wilmington,DE)) 混合。可将该混合物涂布至诸如碳纸载体之类的基底上，该基底先前已利用气体扩散微层进行了涂布。然后可将这种催化剂涂布的、气体扩散微层涂布的碳纸用作膜电极组件 (MEA) 的阴极催化剂和气体扩散层 (GDL)。MEA 中使用的剩余组分可为质子交换膜和阳极催化剂层，例如涂布至碳纸气体扩散层上的铂 / 碳 - 分散的油墨。可将 MEA 中的组分粘结在一起以确保良好的接触。作为另外一种选择，可利用上述分散体涂布方法中的任何一种将催化剂油墨涂布至衬片上，随后利用贴花工艺转移至 PEM，以提供催化剂涂布的膜 (CCM)。在另一方面，可直接将催化剂油墨涂布至 PEM 上以形成 CCM。任何确保在 GDL、催化剂以及 PEM 之间形成紧密接触的合适方法可用于本发明中。

[0063] 本发明此方面的实例可见于以下情况中 ：在存在无水氯化亚铁 (II) 的情况下将 4- 硝基苯胺在纳米颗粒 TiC 上进行聚合，随后在 N_2/NH_3 中进行热处理，从而产生了具有优异的耐用性的催化剂。利用 TiC 作为沉积基底进行制备的样品在 0.6V 时具有活性 (如从偏振曲线中所提取的)，当样品经受恒定电压 (0.65V) 时活性在最初的 40 小时内稳定地增加，

并且在 0.6V 时的电流（如从偏振曲线中所提取的，该曲线是在 0.65V 的电位恒定保持期间内定期测得）在超过 900 多小时的测定期间基本保持恒定。利用多种膜电极组件（MEA）和不同的阴极催化剂，包括根据本发明的阴极催化剂，产生电流密度对时间的坐标图形式，对该坐标图形式中的数据进行检查。利用 TiC 作为基底制备的样品，尽管不具有和利用高表面区域碳制备的样品同样高的初始活性，但仍具有及其稳定的活性。例如，在连续测定大约 70 小时之后，利用纳米颗粒 TiC 作为催化剂载体制备的样品在任何实例的 0.6V 处具有最大的电流。

[0064] 在一个实例中，在 75℃的饱和条件下，500sccm 的氢气流向阳极并且 500sccm 的空气流向阴极同时在阳极和阴极上均具有 30 磅 / 平方英寸的背向压力，燃料电池在该条件下工作 100 小时之后，在 0.6V 下可产生的电流大于或等于约 0.015A/cm^2 的初始电流的约 100％。在另一个实例中，在 75℃的饱和条件下，500sccm 的氢气流向阳极并且 500sccm 的空气流向阴极同时在阳极和阴极上均具有 30 磅 / 平方英寸的背向压力，燃料电池在该条件下工作 800 小时之后，在 0.6V 下可产生的电流大于或等于约 0.015A/cm^2 的初始电流的约 100％。

[0065] 在另一方面，本发明还提供了包含任何一种根据本发明的负载的燃料电池阴极催化剂的膜电极组件（MEA）以及燃料电池。例如，本公开提供了燃料电池阴极催化剂，该催化剂包含混合物（包含至少一种含硝基、含氨基的芳族化合物、至少一种过渡金属盐以及可任选的至少一种纳米颗粒基底的）的热解产物，其中

[0066] 高温分解是在基本惰性的气氛中进行；

[0067] 热解产物是在存在氮活化剂的情况下通过加热来活化；以及

[0068] 可任选地，利用金属移除剂洗涤活化的热解产物。

[0069] 在另一个方面，可将本公开的催化剂作为顶层沉积至任何数量的居间薄膜层上，在本发明的催化剂沉积之前这些居间薄膜层本身被沉积至气体扩散微层涂布的碳纸上。然后可将这种多层结构用作膜电极组件（MEA）的阴极催化剂和气体扩散层（GDL）。

[0070] 当本发明的催化剂沉积至上述的居间薄膜层上时，它们可通过催化剂颗粒的分散体沉积至背衬层或气体扩散层（GDL）上，该层已利用任何数量的居间薄膜层（例如碳、氮、过渡金属等等）进行涂布，涂布方式与上述沉积至不具有居间涂层的背衬或 GDL 上的方式相同，例如浸涂、喷涂、旋涂、刀涂或刮涂等等。在一个方面，例如，气体扩散微层涂布的碳纸可在物理气相沉积（PVD）系统中经受初始的处理步骤或处理环境，其中 PVD 系统包括碳靶以及通常基本上不含贵重金属的过渡金属靶。通过将 PVD 系统抽空至低压来生成第一处理环境，然后导入气体，直至达到合适的操作压力。用于第一处理环境的合适气体的实例包括可以沉积氮进行使用的含氮气体、氢气、氩气、以及它们的任何组合。尤其合适的含氮气体包括（但不限于）：氮气；氨气；含氮的挥发性有机化合物，例如吡啶、乙腈、吡咯、吡咯烷或喹啉；或它们的任何组合。可在例如美国专利号 5,338,430、5,879,827、5,879,828、6,040,077、6,319,293、以及 6,482,763 中描述的任何合适装置中进行真空沉积。

[0071] 当本文规定范围时，所述范围旨在包括该范围内的每个可能的数字，且包括该范围的端点。例如，组分 A 相对组分 B 的摩尔比可跨越约 0.5 至约 1.5 的范围的公开内容是指组分 A 相对组分 B 的摩尔比可选自约 0.5、约 0.6、约 0.7、约 0.8、约 0.9、约 1.0、约 1.1、约 1.2、约 1.3、约 1.4、或约 1.5。

[0072]　对于本文公开的任何具体的化合物，所提供的化合物的任何通用结构或任何通用名字涵盖可由特定系列的取代基产生的所有构象异构体、位置异构体、以及立体异构体。因此，该通用结构还涵盖所有的对映体、非对映体、以及为对映体形式或外消旋形式的其它光学异构体、以及立体异构体的混合物，而这根据上下文的需要而定。

[0073]　虽然在本发明的实施或测试中可以使用与本文所述相似或等价的方法、合成法、以及材料，但本文描述了典型的方法、合成法、以及材料。合适的方法和材料。

[0074]　为了更加清晰地定义本文使用的术语，提供了以下定义。当以引用的方式并入本文的任何文献所提供的任何定义或用法与本文提供的定义或用法冲突时，以本文提供的定义或用法为准。

[0075]　“纳米级颗粒”或“纳米颗粒”通常用于指具有至少一种等于或小于约 150nm 的尺寸或者具有约 150nm 或更小的微晶尺寸的材料颗粒，所述尺寸由标准 2θX 射线衍射扫描的衍射峰半宽度来测量。在另一方面，所述纳米颗粒可具有至少一种等于或小于约 100nm、约 50nm、或约 25nm 的尺寸，或者具有约 100nm 或更小、约 50nm 或更小、或约 25nm 或更小的微晶尺寸，所述尺寸由标准 2θX 射线衍射扫描的衍射峰半宽度来测量。这些尺寸的表述不旨在应用于任何可在本文公开的条件下形成或积聚的聚集体、簇、团聚物、或该种类型颗粒的组合中的尺寸。这些尺寸可容易地侵入至微米或微米尺寸的范围(大于约 1000nm)，因此诸如纳米级或纳米颗粒之类的术语相对于颗粒的簇或聚集体而言是非限制性的。

[0076]　在本发明的另一方面，尽管不期望受理论的束缚，但使用本文公开的非常小的纳米颗粒的团聚物或簇看起来可提供一些实际的有益效果。例如，当非常小的纳米颗粒充分结晶以致具有低阻抗时，聚集体或簇形式的纳米颗粒通常为电子以容易的方式移向电极提供导电通路。此外，聚集体形式的纳米颗粒通常比未凝聚的纳米颗粒更容易处理和操作。

[0077]　“非贵重金属”是指除钌、锇、铑、铱、钯、铂、金、或银之外的金属。

[0078]　“盐”是非限制性的并且旨在涵盖任何相应氧化态的任何金属化合物，而不管该化合物是以固态还是以溶液中的盐形式存在，因此包括可以盐或不以盐存在的配位化合物。

[0079]　术语“HNC”以及相关联的诸如“高度氮化的碳材料”等之类的术语旨在描述根据本发明制备的材料和/或根据本发明的任何形式的催化剂，例如载体或非载体的或者含金属或不含金属的，没有限制，且不管该催化剂材料的具体结构如何，并且不管根据本发明制备的材料的任何离散结构是否可以进行测定。

[0080]　下面的缩略词可用于实例和整个公开内容中：

[0081]　h，小时；

[0082]　min，分钟；

[0083]　℃，摄氏度；

[0084]　°F，华氏度；

[0085]　mL，毫升；

[0086]　L，升；

[0087]　cm，厘米；

[0088]　in，英寸；

[0089]　V，伏；

[0090]　mV，毫伏；

[0091] A,安培；

[0092] mA,毫安；

[0093] kW,千瓦；

[0094] s,秒；

[0095] g,克；

[0096] mg,毫克；

[0097] μm,微米；

[0098] kg,千克；

[0099] lb,磅；

[0100] psig,磅/平方英寸；

[0101] mtorr,毫托；

[0102] lpm,升/分；

[0103] cfm,立方英尺/分；

[0104] HEPA,高效颗粒空气[过滤器]；

[0105] RT,室温；

[0106] SCCM,标准立方厘米/分钟,也可写为标准 cm^3/min；

[0107] CCB,催化剂涂布的背衬；

[0108] GDL,气体扩散层；

[0109] MEA,膜电极组件；

[0110] FC,燃料电池；

[0111] PEM,质子交换膜或聚合物电解质膜；

[0112] redox,还原-氧化或氧化-还原；

[0113] BPP,双极性板；

[0114] CCM,催化剂涂布的膜；

[0115] FTL,流体传送层;以及

[0116] DCC,扩散器/集电器。

[0117] 另外,下面的缩略词可用于实例以及整个公开内容中,详细描述如下:G,试剂的磨削;DM,干磨;WM,湿磨;TIR,热诱导反应;BW,碱洗;AW,酸洗;F1,第一烧制;F2,第二烧制;以及 S,超声波降解。

[0118] 与燃料电池技术有关的通用参考文献包括以下这些:1)M.K.Debe 的"Novel catalysts,catalyst support and catalyst coated membranemethods"(新型催化剂、催化剂载体以及催化剂涂覆膜方法)(Handbook of Fuel Cells,Fundamentals,Technology and Applications,第 3 卷,编辑 W.Vielstich,A.Lamm 和 H.Gasteiger,John Wiley 和 Sons,第 576 页及后续页);2)Markovic 等人的 Oxygen Reduction Reaction onPt and Pt Bimetallic Surfaces:A Selective Review(Pt 和 Pt 双金属表面上的氧化还原反应:选择性评论),Fuel Cells(2001 年,第 1 卷,第 2 期(105-116 页));3)Paulus 等人的 Oxygen Reduction onCarbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Catalysts(碳负载 Pt-Ni 和 Pt-Co 催化剂的氧化还原)(J.Phys.Chem.B,2002 年,第 106 期(4181-4191 页);以及 4)M.Lefevre,J.P.Dodelet,J.Phys.Chem.B,104(2000)11238 和 F.Jaouen,S.Marcotte,J.P.Dodelet,

G. Lindbergh, J. Phys. Chem. B, 107(2003)1376。

[0119] 与燃料电池催化剂有关的专利、公布的专利申请、以及专利申请包括以下这些：1）美国专利号 4,812,352；5,039,561；5,176,786；和 5,336,558，这些专利关注微结构；2）美国专利申请公开号 US2005/0069755，描述了包含纳米结构的燃料电池阴极催化剂；3）美国专利号 5,079,107；4,985,386；5,593,934；5,872,074，描述了燃料电池催化剂；以及 4）提交于 2005 年 10 月 12 日的美国专利申请 No. 11/248,441，描述了某些纳米结构化的薄膜催化剂。

[0120] 下文的实例进一步说明了本发明，这并不能以任何方式被理解为对本发明的范围加以限制。相反，应当清楚地理解，可以利用多种其它方面、实施例、修改形式和它们的等同物。在阅读了本说明书之后，这些其它方面、实施例、修改形式和它们的等同物可以为本领域内的技术人员所理解，而不脱离本发明的精神和／或所附的权利要求书的范围。

[0121] 实例

[0122] 除非另外指明，在制备、表征、以及使用本发明的材料和组分中使用的通用工序如下。

[0123] 下文的试剂可得自以下指定的源：4-硝基苯胺、无水氯化钴、无水氯化亚铁、4-(4-硝基苯基偶氮）儿茶酚和 2-硝基苯胺（马萨诸塞州 Ware Hill 的 Alfa Aesar）；C55 碳（Shawinigan Black, Grade C55，德克萨斯州 Baytown, LP 的 Chevron Phillips Chemical Co.）；血卟啉二氢氯化物（英国兰开夏郡的 Avocado Research Chemicals, Ltd.,）；纳米颗粒 TiC（科罗拉多州 Longmon 的 Nanomaterials Research 公司）；无水氯化铁（德国 Darmstadt 的 Merck KGaA）；以及 TiN(Grade C；H. C. 马萨诸塞州 Newton 的 Starck, Inc.)。使用的其它试剂可得自威斯康星州，Milwaukee 的 AldrichChemical Co. 或者它们可利用已知的方法进行合成。

[0124] 按如下所述进行制备下述试剂。

[0125] $TiSi_{1.95}$。通过热合金工艺来制备高导电性的金属间合金 $TiSi_{1.95}$（原子组成），如下所述。通过在氩气 /H_2 气氛下的 ARC 炉中将硅块（34.687g，99.9999％（金属基，马萨诸塞州 Ware Hill 的 Alfa Aesar）和钛海绵（115.313g，Alfa Aesar）熔在一起来形成合金。然后将该合金锭碾成粗粉和颗粒，其可被进一步研磨至所需的粒度。通过使碾碎的材料通过 20 微米的网孔可获得约 20 微米或更小的粒度。

[0126] $Ti_{30}Si_{70}$。通过在玻璃瓶中剧烈摇动 577.89g 硅粉（99％，325 目；威斯康星州，Milwaukee 的 Sigma-Aldrich 公司）和 422.11g 钛粉（99.5％，325 目，威斯康星州，Milwaukee 的 Cerac Specialty Metals）可形成原子比率为 70 ：30（硅：钛）的硅和钛的均匀固体颗粒混合物。利用 201pm 的氩气使该粉末混合物进行雾化并且将该混合物沿轴向送入由得自 Tekna Plasma Systems（加拿大 Quebec）的 PL-35RF 喷枪产生的 $Ar/H_2/He$ 热等离子体中。然后利用 10cfm 沿径向注入的氩气流对蒸发的硅 / 钛金属蒸汽进行淬火。粉末进料速率介于 2 和 5g/min 之间并且施加 50kW 的板能量来形成颗粒。在旋风除尘器中处理这些颗粒并且随后在反转射流过滤器（HEPA）处进行收集。然后将收集的纳米颗粒缓慢地暴露于空气（200 毫托，30 分钟）以允许表面逐渐氧化。

[0127] 利用单独的处理步骤制备催化剂

[0128] 参见表 1，该表中所列的催化剂材料是通过一系列的单一制备或加工步骤来制备，

每个步骤以及用于指定该步骤的相应缩略词在下文进行详细描述。按表 1 中列出的顺序进行加工步骤。用于烧制表 1 中列出的每个实例的细节也在下文中进行提供。

[0129] 试剂的磨削 (G)。将列出的前体的组合或混合物进行初始或完全混合以提供看起来相对均匀的混合物，然后利用碳化钨研钵和研杵进行磨削直至该混合物在外观和颜色上非常均匀。

[0130] 干磨 (DM)。通过磨削进行预混合后，然后利用 SPEX 2000 型的摇动研磨器、碳化钨末端表面和碳化物小球 (新泽西州 Metuchen 的 Spex CertiPrep Inc.) 来研磨样品。

[0131] 热诱导反应 (TIR)。当通过磨削、干磨、或两者将试剂进行混合和匀化后，将试剂的混合物装入具有特氟隆搅拌棒的烧杯，该烧杯配有松散贴合的铝盖，铝盖中央具有小孔以允许在热处理期间引入氮气。利用氮气彻底地吹扫该烧杯，然后将该烧杯在热板上进行加热，同时保持平缓的氮气流。超过约 150℃至约 200℃后，该混合物变黑并且液化，同时利用搅拌棒缓慢的搅拌该混合物。在约 275℃和约 300℃之间，液化的混合物开始冒烟同时该混合物溶胀和膨胀，并且硬化，同时伴有明显的气体释放。通过利用热风枪 (型号 2Z045，Dayton Heat Gun，伊利诺斯州芝加哥的 Dayton Electric Manufacturing) 加热烧杯的外部来提供额外的热量直至气体停止释放。将所得的材料在氮气流中进行冷却并且随后通过利用刮刀刮擦来移除。

[0132] 碱洗 (BW)。通过利用去离子水将 25mL 的浓缩氢氧化铵稀释成 500mL 来制备溶液，然后通过利用该溶液进行沉淀 / 滗析以洗涤热诱导的反应混合物。

[0133] 烧制 (F 序号)。在管炉中进行烧制，处理气体从中穿过。对于每个实例的烧制气体处理计划表描述于下文中。在具有不止一个烧制步骤的实例中，F1 为第一烧制步骤，F2 为第二烧制步骤，并且 F3 为第三烧制步骤。

[0134] 湿磨 (WM)。将样品与 1700g 的 0.25 英寸的氧化锆研磨介质 (半径 - 末端圆柱体，俄亥俄州 Solon 的 Zircoa 公司) 和 570g 去离子水在 1- 夸脱的聚乙烯广口瓶中进行混合，并且利用 Sweco 磨削研磨机 (型号 K18/5，肯塔基州 Florence 的 Sweco) 将该混合物进行振动研磨约 24 小时。通过沉淀 / 滗析来分离该材料。

[0135] 酸洗 (AW)。通过将样品浸于约 300g 的硫酸溶液中 24 小时来进行酸洗，该硫酸溶液是通过将 100g 浓硫酸在 800g 去离子水中进行稀释来制备的。利用滗析将样品从酸中分离，然后利用 2 升去离子水通过沉淀 / 滗析来进行洗涤。使样品在约 130℃下干燥 12 小时。

[0136] 超声波降解 (S)。利用超声能量 (利用 Sonic Materials Inc，型号 VX750 的超声发生器产生) 对 2.15g 材料在 100g 去离子水中的搅拌样品进行处理约 10 分钟。然后将该超声处理过的材料在 130℃的烘箱进行干燥。

[0137] 表 1. 催化剂及其制备的加工步骤的实例

[0138]

实例	前体试剂	顺序加工步骤
1	8.10 克无水 $FeCl_3$ 5.4 克 2-硝基苯胺 3.68 克 C55 碳	G，TIR，G，BW，WM，F，AW
2	8.23 克无水 $FeCl_3$ 5.39 克 4-硝基苯胺 3.50 克 C55 碳	G，TIR，G，BW，WM，F，AW
3	8.91 克无水 $FeCl_3$ 3.02 克 2-硝基苯胺 3.05 克 4-硝基苯胺 4.10 克 C55 碳	G，TIR，G，BW，WM，F，AW
4	4.46 克无水 $FeCl_2$ 16.58 克 4-硝基苯胺 3.0 克 C55 碳	G，TIR，G，F1，WM，F2，AW

[0139]

5	4.46 克无水 $FeCl_2$ 16.58 克 4-硝基苯胺 3.0 克 C55 碳	G，TIR，G，F1，WM，F2，AW，S
6	4.46 克无水 $FeCl_2$ 16.58 克 4-硝基苯胺 0.5 克 4-(4-硝基苯基偶氮)儿茶酚	G，TIR，G，F1，WM，F2，AW，S
7	4.46 克无水 $FeCl_2$ 18.02 克 4-硝基苯胺 3.0 克纳米颗粒 TiC	G，TIR，G，F1，G，F2，WM，AW，S
8	1.5 克无水 $FeCl_2$ 1.4 克 4-硝基苯胺 1.5 克血卟啉二氢氯化物	G，DM，TIR，G，F1，DM，F2，AW，S
9	8.53 克无水氯化钴 5.25 克 4-硝基苯胺 2.57 克 C55 碳	G，TIR，G，BW，WM，F，AW
10	3.43 克无水氯化亚铁 22.47 克 4-硝基邻苯二甲酰亚胺 3.00 克 C55 碳	G，TIR，G，F1，WM，F2，WM，F3，AW，S
11	4.46 克无水氯化亚铁 18.02 克 4-硝基苯胺 5.0 克 $TiSi_{1.95}$	G，TIR，G，F1，WM，F2，AW，S
12	4.46 克无水氯化亚铁 18.02 克 4-硝基苯胺 4.46 克 $Ti_{30}Si_{70}$	G，TIR，G，F1，WM，F2，AW，S
13	4.46 克无水氯化亚铁 18.02 克 4-硝基苯胺 15.77 克 TiN	G，TIR，G，F1，WM，F2，AW，S
对比物实例 1	6.0 克 TiC	WM，G，F，S

[0140] 烧制计划表以及其他的制备细节

[0141] 实例 1

[0142]　根据表 1 来制备实例 1 的催化剂材料。然后使该材料经受以下的烧制计划表：利用氮气吹扫 1 小时；在氮气下以 3.2℃ /min 加热至 400℃；在 80％的 N_2/20％的 H_2 的气流中将 400℃保持 2 小时；在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中以 1.67℃ /min 加热至 900℃并且在 75％的 N_2/25％的 NH_3 中在 900℃保持 2 小时；冷却，然后从炉中移除。

[0143]　进行酸洗、利用去离子水洗涤并且干燥，然后通过 X 射线荧光光谱发现该样品包含约 4.4 重量％的氮和 93.3 重量％的碳。

[0144]　实例 2

[0145]　按表 1 中所示来制备实例 2 的催化剂材料。然后根据实例 1 中所用的相同烧制计划表来烧制该材料。

[0146]　实例 3

[0147]　按表 1 中所示来制备实例 3 的催化剂材料。然后根据实例 1 中使用的相同烧制计划表烧制该材料。

[0148]　进行酸洗、利用去离子水洗涤并且干燥，然后通过 X 射线荧光光谱发现该样品包含约 9.9 重量％的氮和 87.6 重量％的碳。预计 HNC 酸度值小于 3。

[0149]　实例 4

[0150]　按表 1 中所示来制备实例 4 的催化剂材料。然后根据以下的计划表将该材料煅烧至 800℃：在氮气流下以 6℃ / 分钟从室温加热至 400℃；在 80％的 N_2/20％的 H_2 的气流中在 400℃保持 1 小时；以 8℃ / 分钟加热至 500℃并且在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中在 500℃保持 1 小时；以 8℃ / 分钟加热至 800℃并且在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中在 800℃保持 1 小时；在从炉中移除前进行冷却。

[0151]　进行酸洗、利用去离子水洗涤并且干燥，然后通过 X 射线荧光光谱发现该样品包含约 10.3 重量％的氮和 88.1 重量％的碳。预计 HNC 酸度值小于 3。

[0152]　实例 5

[0153]　按表 1 中所示来制备实例 5 的催化剂材料。根据实例 4 中使用的相同烧制计划表进行第一烧制。根据以下计划表进行第二烧制：在氮气流中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃；在氮气流中在 400℃保持 2 小时；在 50％的 N_2/25％的 NH_3 以及 25％的 N_2 的气流中于 2 小时内从 400℃加热至 950℃，该气流被鼓入到维持在 40℃下的乙腈烧瓶中；在该气流中在 950℃保持 1 小时；冷却，然后在从炉中移除。

[0154]　预计 HNC 酸度值小于 2.75。

[0155]　实例 6

[0156]　按表 1 中所示来制备实例 6 的催化剂材料。然后根据实例 5 中使用的相同烧制计划表来烧制该材料。

[0157]　预计 HNC 酸度值小于 2.5。

[0158]　实例 7

[0159]　按表 1 中所示来制备实例 7 的催化剂材料。根据以下计划表进行第一烧制：在氮气流中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃；在氮气流中在 400℃保持 2 小时；在氮气流中以 8℃ /min 加热至 600℃；在氮气流中在 600℃保持 1 小时；使其冷却。根据以下计划表进行第二烧制：在氮气流中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃；在氮气流中在 400℃保持 2 小时；在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中以 8℃ /min 加热至 950℃；在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气

流中在 950℃保持 1 小时；冷却，然后在从炉中移除。

[0160] 实例 8

[0161] 按表 1 中所示来制备实例 8 的催化剂材料。根据以下计划表进行第一烧制：在氮气流中以 6℃ /min 从室温加热至 600℃并且在氮气流中在 600℃保持 1 小时；使其冷却。根据与实例 7 中使用的第二烧制相同的烧制计划表来进行该第二烧制。

[0162] 预计 HNC 酸度值小于 2.75。

[0163] 实例 9

[0164] 按表 1 中所示来制备实例 9 的催化剂材料。根据以下计划表进行烧制：在氮气流中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃；在 80％的 N_2/20％的 H_2 的混合物中在 400℃保持 2 小时；在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中使温度以 8℃ /min 升至 850℃；并且在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中在 850℃保持 1 小时。

[0165] 实例 10

[0166] 按表 1 中所示来制备实例 10 的催化剂材料。与第一湿磨步骤中使用的 24 小时不同，第二湿磨步骤进行 84 小时。根据以下计划表进行第一烧制：在氮气中以 6℃ /min 从室温加热至 600℃；在 600℃保持 1 小时；然后冷却。根据以下计划表进行第二和第三烧制：在氮气中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃；在 80％的 N_2/20％的 H_2 的混合物中在 400℃保持 2 小时；在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中使温度以 8℃ /min 升至 900℃；在 N_2 中在 900℃保持 1 小时；在氮气气氛下进行冷却。

[0167] 实例 11

[0168] 按表 1 中所示来制备实例 11 的催化剂材料。根据以下计划表进行第一烧制：在氮气中以 6℃ /min 从室温加热至 600℃；在氮气中在 600℃保持 1 小时；使其冷却。根据以下计划表进行第二烧制：在氮气中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃；在 80％的 N_2/20％的 H_2 的混合物中在 400℃保持 2 小时；在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中使温度以 8℃ /min 升至 950℃；在 N_2/NH_3 的气流中在 950℃保持 1 小时；使其在 N_2/NH_3 的气流中冷却。

[0169] 实例 12

[0170] 按表 1 中所示来制备实例 12 的催化剂材料。根据以下计划表进行第一烧制：在氮气中以 6℃ /min 从室温加热至 600℃；在 600℃保持 1 小时；使其冷却。根据以下计划表进行第二烧制：在氮气中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃；在 80％的 N_2/20％ H_2 的混合物中在 400℃保持 2 小时；在 75％的 N_2/25％的 NH_3 的气流中使温度以 8℃ /min 升至 950℃；在 N_2/NH_3 的气流中在 950℃保持 1 小时；在 N_2/NH_3 的气流中冷却。

[0171] 实例 13

[0172] 按表 1 中所示来制备实例 13 的催化剂材料并且根据实例 12 所述的工序进行烧制。

[0173] 比较例 1

[0174] 按表 1 中所示来制备比较例 1 的催化剂材料并且根据以下计划表进行烧制：在氮气中以 6℃ /min 从室温加热至 400℃，在氮气中在 400℃保持 2 小时；在 75％的 N_2/25％ NH_3 的气流中以 8℃ /min 加热至 950℃；在 N_2/NH_3 的气流中在 950℃下保持 1 小时；使其在 N_2/NH_3 的气流中冷却。

[0175] 利用表 1 中的催化剂材料制备膜电极组件 (MEA)

[0176] 通过将10-13%(按重量计)的水性NAFION分散体、催化剂颗粒、和去离子(DI)水混合来制备根据表1加工的催化剂颗粒的分散体。对于实例1-7,这些成分的重量比分别为约10(水性NAFION分散体)比约1.5(催化剂颗粒)比约10(DI水)。对于实例8-11,这些成分的重量比分别为约8(水性NAFION分散体)比约2(催化剂颗粒)比约8(DI水)。然后将该混合物在热板上加热至约100℃达约30分钟,随后冷却,并且在冷却后搅拌该样品。将约85至约98毫克(干重)催化剂油墨分散体涂层用手刷到大约50-cm^2大小的GDL样品[碳纸载体(可以商品名AVCARB P50碳纤维纸从马萨诸塞州Lowell的BallardMaterial Products商购获得),该载体预先经过疏水性处理并且涂有气体扩散微层]上。将该涂布样品在约110℃在真空(约25Hg)下干燥大约20分钟。该催化剂涂布的背衬(CCB)被用作膜电极组件(MEA)的阴极催化剂和气体扩散层(GDL)层。

[0177] 阳极催化剂层包括涂布在碳纸气体扩散层上的铂/碳分散油墨。这种碳纸气体扩散层是通过将气体扩散微层涂布在碳纤维纸(可以商品名AVCARB™P50碳纤维纸张从马萨诸塞州Lowell的Ballard MaterialProducts商购获得)的一侧上进行制备的,该碳纤维纸已经过疏水性处理。阳极催化剂铂的填充量在约0.3毫克铂/cm^2至约0.4毫克铂/cm^2的范围内。所选择的垫圈用于阳极和阴极上约25%至约30%的压缩。采用静压,在132℃-138℃(270° F-280° F)和1,361-1,814千克(3,000-4,000磅)下,将阳极和阴极催化剂粘结到一对浇铸的**Nafion**®膜(分别为大约30微米厚,1000EW)上10分钟。将所得的MEA布置在带具四螺线型流场(得自Fuel Cell Technologies)的标准50-cm^2的燃料电池测试夹具中。

[0178] <u>催化剂活性测试</u>

[0179] 利用以下步骤来测量由新催化剂材料制备的每一个MEA的催化活性。这些测量涉及使用稳压器(可以商品名SOLARTRON CELLTEST1470从田纳西州Oak Ridge的Solartron Analytical商购获得)和软件包(可以商品名CORWARE™从国北卡罗来纳州outhern Pines的ScribnerAssociates,Inc.商购获得)在氧气下记录偏振曲线。在50、20、10和5毫伏/秒的扫描速率下记录循环伏安。为了比较催化活性,比较是采用5毫伏/秒的扫描速率在相同的电压下进行的。

[0180] 如下所述利用两种不同的条件来测量氧气下的催化活性。

[0181] 条件(i).将氢气和氧气流分别以约500标准cm^3/min(SCCM)的流速引至燃料电池的阳极侧和阴极侧。在75℃下进行电化学测定,此时在环境压力(0psig)下阳极和阴极上均具有约132%的相对湿度。

[0182] 条件(ii).将氢气和氧气流分别引至燃料电池的阳极侧和阴极侧,流速分别为约180标准cm^3/min(SCCM)和335SCCM。阳极的背向压力为大约30psig,并且阴极的背向压力为大约50psig。在80℃以及大约100%的相对湿度下进行电化学测定。

[0183] 表2总结了两种不同测试条件(上文描述为条件(i)和条件(ii))下,实例1至13的催化剂材料中的每一种在4mA/cm^2和80mA/cm^2下所测得的电压。表2中记录的电压可得自在5mV/s的扫描速率下进行的循环伏安测试,同时证明了本发明的催化剂的氧化还原活性。

[0184] <u>表2.在氧气下的催化剂活性</u>

[0185]

实例	80mA/cm² 的电池电压（V）	80mA/cm² 的电池电压（V）	4mA/cm² 的电池电压（V）	4mA/cm² 的电池电压（V）
	条件(i)	条件(ii)	条件(i)	条件(ii)
1	0.35	0.50	0.62	0.71
2	0.49	0.60	0.68	0.77
3	0.47	0.57	0.71	0.74
4	0.52	0.64	0.73	0.78
5	0.62	0.71	0.77	0.83
6	0.63	0.71	0.79	0.86
7	0.42	0.59	0.70	0.78
8	0.61	0.40	0.77	0.82
9	0.28	0.40	0.47	0.58
10	0.47	0.63	0.73	0.79
11	0.30	0.51	0.65	0.73
12	0.53	0.64	0.74	0.78
13	0.02	0.42	0.67	0.69
比较例 1	不适用	0.13	0.33	0.50

[0186] 利用 TiC 作为催化剂基底的耐久性测试

[0187] 表 3 提供了对于从偏振曲线中记录的约 0.6V 下的电流密度 (A/cm^2) 进行比较的数据，所述偏振曲线是利用下文的耐久性测试方案获得的。通过在固定电压 (0.6V-0.65V) 设置电池 5 小时来进行耐久性测试。在每个 5 小时的电位恒定保持之前或之后，进行两次 5mV/s 下的循环伏安测试（也称为偏振曲线）。在该测试期间，将氢气和空气流分别以 500SCCM 的流速引至燃料电池的阳极侧和阴极侧。阳极和阴极的背向压力均为约 30psig。在 75℃以及约 100％的相对湿度下进行电化学测定。

[0188] 表 3. 催化剂活性的扩展测试。

[0189]

实例	在约 0.6V 时的电流 (A/cm^2)[§]			
	初始	50 小时之后	100 小时之后	800 小时之后
5	0.0837	0.0216	0.0118	--
7	0.0155	0.0183	0.0175	0.0177

[0190]　§ 从偏振曲线中提取。

[0191]　如实例 7(表 3) 的纳米颗粒 TiC 载体催化剂的性能所示,包含实例 7 的催化剂材料的燃料电池工作 50 小时之后在 0.6V 下能够产生的电流大于或等于约 0.015A/cm^2 的初始电流的约 100%、工作 100 小时之后在 0.6V 下能够产生的电流大于或等于约 0.015A/cm^2 的初始电流的约 100%、或甚至工作 800 小时之后在 0.6V 下能够产生的电流大于或等于约 0.015A/cm^2 的初始电流的约 100%。因此,50 小时之后在 0.6V 下产生的电流为 0.0155A/cm^2 的初始电流的约 118%,100 小时之后在 0.6V 下产生的电流为 0.0155A/cm^2 的初始电流的约 113%,800 小时之后在 0.6V 下产生的电流为 0.0155A/cm^2 的初始电流的约 114%。该性能可与表 3 中的实例 5 数据的碳基催化剂的性能进行比较,从而反映出在相同时间段上的性能下降。对于实例 5 的催化剂,50 小时之后在 0.6V 下产生的电流为 0.0837A/cm^2 的初始电流的约 26%,100 小时之后在 0.6V 下产生的电流为 0.0837A/cm^2 的初始电流的约 14%。由于高衰减速率,因此在 800 小时之前终止了测试。