



(10) 授权公告号 CN 111465447 B

(45) 授权公告日 2024.06.14

(21) 申请号 201880068713.8

(22) 申请日 2018.10.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111465447 A

(43) 申请公布日 2020.07.28

(30) 优先权数据  
17197763.0 2017.10.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/078752 2018.10.19

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/081374 DE 2019.05.02

(73) 专利权人 贺利氏德国有限两合公司  
地址 德国哈瑙

(72) 发明人 M·内塞尔伯格 F·哈什  
R·舍弗勒 F·艾维纳  
M·诺伊许茨

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 唐秀玲 林柏楠

(51) Int.Cl.  
B01J 23/42 (2006.01)  
B01J 37/03 (2006.01)  
B01J 37/04 (2006.01)  
B01J 37/16 (2006.01)  
B01J 35/33 (2024.01)  
B01J 35/45 (2024.01)  
H01M 4/90 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1318873 A, 2001.10.24  
Han-Ik Joh et.al.Preparation of Pt/C  
electrocatalysts using an incipient  
precipitation method.《Korean Journal of  
Chemical Engineering》.2010,第27卷(第1期),

审查员 孟令泉

权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

制备负载型铂颗粒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备催化剂组合物的方法,其中在水性介质中用铂化合物浸渍碳颗粒形式的载体材料,使浸渍的载体材料与水性介质中的还原剂接触,同时在3.5-6.0的pH和至少50000的搅拌器雷诺数下搅拌。

1. 一种制备催化剂组合物的方法,其中
  - (i) 在水性介质中用铂化合物浸渍碳颗粒形式的载体材料,
  - (ii) 使浸渍的载体材料与水性介质中的还原剂接触,同时在3.5-6.0的pH和75000-180000的搅拌器雷诺数下搅拌。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中载体材料是炭黑、活性炭、热解碳、石墨、碳化物衍生的碳、碳纳米管、石墨烯、中孔碳、氮和/或硼掺杂的碳或这些碳材料中至少两种的混合物,和/或其中铂化合物是铂(II)或铂(IV)化合物。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中载体材料的浸渍在 $\leq 6$ 的水性介质的pH下进行。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中载体材料的浸渍在 $\leq 6$ 的水性介质的pH下进行。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中步骤(ii)中的还原剂是甲酸、金属硼氢化物、碱金属氢化物、氢、金属硫代硫酸盐、醛、肼、水合肼、盐酸肼或抗坏血酸、或这些还原剂中至少两种的混合物。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中步骤(ii)中的搅拌器雷诺数为90000-150000和/或步骤(ii)中的水性介质的pH为4.5-5.6。
7. 根据权利要求5所述的方法,其中步骤(ii)中的搅拌器雷诺数为90000-150000和/或步骤(ii)中的水性介质的pH为4.5-5.6。
8. 根据权利要求6所述的方法,其中步骤(ii)中的水性介质的pH为4.9-5.3。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤(ii)中的水性介质的pH为4.9-5.3。
10. 根据权利要求1至4、7至9中任一项所述的方法,其中步骤(ii)中的水性介质具有20 $^{\circ}\text{C}$ -95 $^{\circ}\text{C}$ 的温度 $T_{\text{R}}$ 。
11. 根据权利要求5所述的方法,其中步骤(ii)中的水性介质具有20 $^{\circ}\text{C}$ -95 $^{\circ}\text{C}$ 的温度 $T_{\text{R}}$ 。
12. 根据权利要求6所述的方法,其中步骤(ii)中的水性介质具有20 $^{\circ}\text{C}$ -95 $^{\circ}\text{C}$ 的温度 $T_{\text{R}}$ 。
13. 一种电化学电池,其包含根据权利要求1至12中任一项所述的方法得到的催化剂组合物。
14. 燃料电池或电解池,其包含根据权利要求1至12中任一项所述的方法得到的催化剂组合物。
15. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法得到的催化剂组合物作为用于电化学反应的催化剂的用途。
16. 根据权利要求15所述的用途,其中电化学反应是氧的电化学还原、氢的电化学氧化、由水电化学形成氧或由水电化学形成氢。

## 制备负载型铂颗粒的方法

[0001] 本发明涉及负载型铂颗粒的制备及其在燃料电池或电解池中作为催化剂的用途。

[0002] 已知施加到载体材料如碳上的铂颗粒被用作燃料电池(例如质子交换膜(PEM)燃料电池)或电解池(例如用于水电解)的催化剂。作为组分,这些负载型催化剂组合物包含催化活性材料(铂颗粒)和载体材料(例如碳颗粒),其通常也以颗粒的形式存在。通过该催化剂体系催化的反应是表面反应。因此可用的铂表面至关重要,应尽可能大(可及铂表面的最大值)。这意味着使铂颗粒尽可能小,以便获得最大的表面积与体积之比。然而,这些铂颗粒的减小的粒度导致在所使用的电化学环境中较低稳定性。因此,一方面有必要将铂颗粒设计得足够大以获得足够的稳定性,但又要使其尽可能小以便获得足够高的化合物活性(即电流,其在给定电压下标准化为铂化合物)。

[0003] 为了最大化电化学活性铂表面(所有电化学可及的铂颗粒表面的总和),需要将铂颗粒在载体上尽可能均匀地分布并且具有高度分散性。此外,应该选择合成条件,使得铂颗粒主要在载体上形成,同时如果可能的话,避免形成未负载的铂颗粒附聚物。

[0004] J.C.Meier等人,Beilstein J.Nanotechnol.,2014,5,S.44-67描述了用于燃料电池的催化剂组合物,其包含碳作为载体材料和铂颗粒。碳负载的铂颗粒的性质总结在表1中。铂颗粒的粒度通过TEM图像测定。由于用这种方法只考虑了非常有限数量的铂颗粒,并且由于不能可靠地捕获例如存在于载体材料孔中的铂颗粒,因此TEM无法允许可靠地测定铂颗粒的粒度分布。根据该出版物的表1,在 $\text{HClO}_4$ 中铂颗粒的平均粒度为3-4nm的情况下,测定的化合物活性介于0.32A/mg Pt和0.35A/mg Pt之间,这是通过TEM测定的。响应于铂颗粒的平均粒度进一步减小至1-2nm,可以获得大于0.40A/mg Pt的化合物活性。然而,由于非常小的粒度,铂颗粒的稳定性显著降低。

[0005] 用于制备碳负载的铂颗粒的许多方法是已知的,参见例如K.B.Kokoh等人的概述文章,Catalysts,2015,5,310-348页。在碳载体上形成铂颗粒可以例如通过微乳液法、多元醇法或如下方法进行:首先用铂化合物浸渍载体,然后将该铂化合物还原为金属铂。

[0006] 在微乳液法的情况下,通常使用表面活性剂,其可以吸附在形成的铂颗粒的表面上并且必须在使用负载型铂颗粒作为催化剂之前将其除去。

[0007] 在多元醇方法的情况下,多元醇(例如乙二醇)充当溶剂和还原剂。响应于多元醇的氧化,产生与形成的铂颗粒的表面相互作用从而稳定颗粒的化合物。在使用负载型铂颗粒作为催化剂之前,必须通过适当的处理(例如热处理或用酸洗涤)除去这些吸附的化合物。

[0008] 如上所述,还已知首先用铂化合物作为前体浸渍分散在水性介质中的碳基载体材料(浸渍步骤),然后将存在于载体材料上的铂化合物还原为金属铂(还原步骤)。

[0009] 对于还原步骤,可以将已浸渍有铂化合物的载体材料从水性介质中除去并进行干燥,以便随后在较高温度下用还原气体如氢气进行处理。然而,这会导致相邻的铂颗粒的附聚,从而导致不希望的粒度增加,这也是难以控制的。

[0010] 或者,可以在水性介质中还原存在于载体材料上的铂化合物。例如, $\text{NaBH}_4$ 、甲酸、氢( $\text{H}_2$ )、硫代硫酸钠、甲醛或肼可用作还原剂。

[0011] US 2006/0099483 A1描述了一种制备载体材料的方法,可以在该载体材料上施加催化剂颗粒。例如,在该方法中将无机氧化物如 $\text{SiO}_2$ 与碳基材料(例如炭黑或活性炭)混合并进行热处理。可以通过浸渍过程将金属颗粒施加至所得载体材料上,随后进行还原。载体材料的无机氧化物可通过用酸或碱处理而再次部分除去。

[0012] 本发明的一个目的是通过一种方法来制备负载型铂颗粒(即存在于载体材料上),该方法可以容易且有效地进行,并且将颗粒尽可能均匀地分布并高度分散在载体上,如果可能的话,同时避免形成未负载的附聚铂颗粒。本发明的另一个目的是提供基于负载型铂颗粒的催化剂组合物,其具有良好的催化性能,特别是高的化合物活性。

[0013] 本发明通过制备催化剂组合物的方法来解决,其中

[0014] (i) 在水性介质中用铂化合物浸渍碳颗粒形式的载体材料,

[0015] (ii) 使浸渍的载体材料与水性介质中的还原剂接触,同时在3.5-6.0的pH和至少50000的搅拌器雷诺数下搅拌。

[0016] 作为本发明的一部分,已经认识到,当在还原步骤(ii)中维持上述两个条件时,即3.5-6.0的pH和至少50000的足够高的搅拌器雷诺数(即水性介质的充分湍动混合),可以实现金属铂颗粒在载体材料上的高度分散,同时未负载的铂颗粒的百分比非常低。如果没有维持这些工艺参数之一,这可导致金属铂颗粒在载体材料上的不均匀分布和/或未负载的铂颗粒附聚物的形成,如下面的实施例所示。

[0017] 如本领域技术人员已知的,雷诺数代表搅拌技术领域液体介质的搅拌强度的量度(在本文中也称为搅拌器雷诺数)。如果搅拌器雷诺数的值大于10000,则认为液体介质已经湍动地混合。

[0018] 然而,作为本发明的一部分,必须显著地超过湍动混合的下限。结合本发明pH范围,这导致负载型颗粒非常高的分散度,同时非常有效地抑制未负载的铂颗粒的形成。

[0019] 可以充当铂颗粒的载体的碳颗粒形式的合适的载体材料是本领域技术人员通常已知的。

[0020] 可以以示例性方式提及的是炭黑,例如乙炔黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑或热裂炭黑,活性炭,热解碳,石墨,碳化物衍生的碳,碳纳米管,石墨烯,中孔碳,氮或硼掺杂的碳或这些碳材料中至少两种的混合物。

[0021] 碳基载体材料优选具有高BET表面,以便以此方式支持形成精细分散的铂颗粒。载体材料的BET表面为例如至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ ,例如 $10\text{-}2000\text{m}^2/\text{g}$ 或 $50\text{-}1500\text{m}^2/\text{g}$ 或 $150\text{-}1300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0022] 碳基载体材料可以任选是多孔的。载体材料的孔体积例如为至少 $0.1\text{ml}/\text{g}$ ,更优选至少 $0.2\text{ml}/\text{g}$ 或至少 $0.3\text{ml}/\text{g}$ ,例如 $0.1\text{-}4.0\text{ml}/\text{g}$ 或 $0.2\text{-}3.5\text{ml}/\text{g}$ 或 $0.3\text{-}3.0\text{ml}/\text{g}$ 。

[0023] 这些载体材料是可商购的,或者可以通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0024] 可用于浸渍载体材料并随后还原成金属铂的铂化合物是本领域技术人员已知的。

[0025] 铂化合物是例如Pt(II)或铂(IV)化合物,例如Pt(II)或Pt(IV)盐或者Pt(II)或Pt(IV)络合物或者Pt有机金属化合物。六氯铂酸或该酸的盐,硝酸铂,卤化铂,乙酰丙酮铂或草酸铂或这些化合物中至少两种的混合物可以被称为示例性铂化合物。

[0026] 如果通过本发明方法产生的金属铂颗粒仍然包含合金元素,则除了铂化合物之外,还可以将一种或多种金属化合物添加到水性介质中。在这种情况下,充当载体材料的碳

颗粒不仅被铂化合物浸渍,而且还被另外的金属化合物浸渍。该另外的金属化合物可以是例如以下金属之一的化合物:Ru,Pd,Ir,Cr,Co,Ni,Cu,Fe,Mn,W,V。该另外的金属化合物可以是例如盐、络合物或有机金属化合物。

[0027] 水性介质的水含量优选大于50体积%,更优选大于70体积%。

[0028] 对于浸渍步骤,可以将碳基载体材料和将要沉积在载体材料上的铂化合物同时以及一个接一个地引入水性介质中。首先,将载体材料分散在例如水性介质中,然后计量加入铂化合物(例如以水溶液的形式)。

[0029] 用铂化合物浸渍碳基载体材料的合适条件是本领域技术人员已知的。优选在浸渍步骤期间搅拌水性介质。从而搅拌功率可以在宽范围内变化。例如,浸渍步骤也可以在搅拌器雷诺数为至少50000或至少75000或甚至至少90000(例如50000-200000或75000-180000 90000-150000)下进行。或者,也可以在小于50000的搅拌器雷诺数下进行浸渍步骤。

[0030] 浸渍步骤期间水性介质的pH可以在宽范围内变化。在浸渍步骤期间,水性介质具有例如最大6.0的pH。

[0031] 在浸渍步骤中,水性介质的温度例如20°C-95°C,优选为40°C-90°C或60°C-80°C。在该温度T下水的密度和动态粘度用于确定步骤(i)期间的搅拌器雷诺数。

[0032] 存在于铂化合物中的铂与载体材料的质量比例如1/10-8/10,更优选2/10-7/10。

[0033] 在水性介质中,载体材料的存在量例如为0.05重量%-2.5重量%,更优选0.1重量%-2.0重量%。

[0034] 选择浸渍步骤的持续时间,使得足够量的铂化合物可以沉积在充当载体材料的碳颗粒上。本领域技术人员可以基于常规测试来确定合适的时间。

[0035] 在浸渍步骤中,铂化合物吸附在载体材料上,即在碳颗粒的表面上。在多孔碳颗粒的情况下,这也可以是内表面,即位于孔内部的表面。步骤(i)的结果是获得浸渍的载体材料。

[0036] 如上所述,在还原步骤(ii)中,通过在3.5-6.0的pH和至少50000的搅拌器雷诺数下搅拌,使浸渍的载体材料与水性介质中的还原剂接触。

[0037] 通过与还原剂接触,金属铂颗粒在载体材料上(即在碳颗粒的表面上)形成。通过本发明方法制备的催化剂组合物包含金属铂颗粒,例如以5-60重量%,更优选15-50重量%或25-50重量%的量。

[0038] 在搅拌技术领域,搅拌器雷诺数代表了对液体介质搅拌强度的量度。如果搅拌器雷诺数的值大于10000,则认为液体介质已被湍动地混合。基于以下公式,以已知方式确定搅拌器在温度 $T_R$ 下的雷诺数:

$$[0039] \quad R = (\rho * N * D^2) / \eta$$

[0040] 其中

[0041] R是搅拌器雷诺数,

[0042]  $\rho$ 是在温度 $T_R$ 下水的密度,单位为 $\text{kg}/\text{m}^3$ ,

[0043] N是搅拌器的速度,单位为转每秒,

[0044] D是搅拌器的最大直径,

[0045]  $\eta$ 是在温度 $T_R$ 下水的动态粘度,单位为 $\text{kg}/(\text{m} * \text{s}^2)$ 。

[0046] 水的密度和动态粘度随温度的变化通常是已知的。搅拌器的最大直径D垂直于搅拌轴确定。

[0047] 在还原步骤(ii)期间,可以使用常规的搅拌器搅拌水性介质。通过调节足够高的搅拌速度,确保在搅拌器雷诺数为至少50000的情况下进行还原。例如锚定式搅拌器,螺杆式搅拌器,盘式搅拌器,叶轮搅拌器,桨式搅拌器或倾斜叶片式搅拌器可以称为合适的搅拌器。

[0048] 步骤(ii)可以在本领域技术人员已知的普通反应器中进行。

[0049] 在步骤(ii)中,在步骤(ii)中使用的最大搅拌器直径D与反应器的最大内径 $r_{\text{反应器}}$ 的比为至少0.4,更优选至少0.5或至少0.6。在优选的实施方式中,适用以下条件:

[0050]  $0.3 \leq D/r_{\text{反应器}} < 1.0$ ;

[0051] 更优选地:

[0052]  $0.4 \leq D/r_{\text{反应器}} \leq 0.98$

[0053] 或者

[0054]  $0.5 \leq D/r_{\text{反应器}} \leq 0.90$ 。

[0055] 本领域技术人员可以基于其专业知识来确定在步骤(ii)中水性介质(用其填充反应器)的合适填充水平。例如,填充高度H和反应器的最大内径 $r_{\text{反应器}}$ 满足以下条件:

[0056]  $0.5 \leq H/r_{\text{反应器}} < 2.0$ 。

[0057] 为了进行步骤(i)和(ii),优选使用相同的反应器和相同的搅拌器。

[0058] 甲酸、金属硼氢化物(例如碱金属硼氢化物,例如 $\text{NaBH}_4$ 和 $\text{LiBH}_4$ ),碱金属氢化物(例如氢化钠),氢( $\text{H}_2$ ),金属硫代硫酸盐(例如碱金属硫代硫酸盐,例如 $\text{NaS}_2\text{O}_3$ ),醛(例如甲醛),醇(例如一羟基醇,例如异丙醇),肼,水合肼,盐酸肼或抗坏血酸或这些还原剂中至少两种的混合物例如可以用作还原剂。

[0059] 本领域技术人员可以根据其专业知识,根据所使用的还原剂确定还原步骤的合适温度 $T_R$ (即还原步骤(ii)期间水性介质的合适温度)。步骤(ii)中水性介质的温度 $T_R$ 例如为 $20^\circ\text{C}$ - $95^\circ\text{C}$ ,更优选 $30^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$ 或 $50^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ 。在该温度 $T_R$ 下水的密度和动态粘度用于确定搅拌器雷诺数。

[0060] 步骤(ii)中的搅拌器雷诺数优选为至少75000,更优选至少90000。在优选的实施方案中,搅拌器雷诺数为50000-200000,更优选75000-180000,甚至更优选90000-150000。

[0061] 步骤(ii)中水性介质的pH优选为4.5-5.6,更优选4.9-5.3。

[0062] 通过还原,存在于作为载体材料的碳颗粒上的铂化合物被还原为金属铂,并且金属纳米颗粒在载体材料上(即在碳颗粒上)形成。如果载体材料中已经浸渍了其他金属化合物,则可以通过还原获得铂合金,例如铂合金,其包含一种或多种以下金属:Ru,Pd,Ir,Cr,Co,Ni,Cu,Fe,Mn,W,V。

[0063] 在铂化合物还原成金属铂颗粒(可以是单质铂或铂合金)之后,可以将催化剂组合物从水性介质中分离出来,并且可以通过常规方法进行干燥。

[0064] 可以通过上述方法获得具有非常好的催化性能,特别是非常高的化合物活性的催化剂组合物。

[0065] 因此,本发明还涉及一种催化剂组合物,其包含

[0066] -碳颗粒形式的载体材料,

[0067] -金属铂颗粒,其存在于载体材料上,以及通过小角度X射线散射确定的体积加权粒度分布为 $d_{10}$ 值 $\geq 2.0\text{nm}$ 且 $d_{90}$ 值 $\leq 7.0\text{nm}$ 。

[0068] 在一个优选的实施方案中,铂颗粒的体积加权粒度分布具有中值 $d_{50}$ ,其为 $3.0-5.0\text{nm}$ ,更优选 $3.5-4.5\text{nm}$ 。

[0069] 优选地, $d_{10} \geq 2.0\text{nm}$ 且 $d_{90} \leq 6.5\text{nm}$ ,更优选 $d_{10} \geq 2.3\text{nm}$ 且 $d_{90} \leq 6.0\text{nm}$ 。

[0070] 优选地,铂颗粒的粒度分布的 $d_{10}$ , $d_{90}$ 和 $d_{50}$ 值满足以下条件:

[0071]  $(d_{90}-d_{10})/d_{50} \leq 1.0$

[0072] 甚至更优选地,适用以下条件:

[0073]  $0.5 \leq (d_{90}-d_{10})/d_{50} \leq 1.2$

[0074] 或者

[0075]  $0.6 \leq (d_{90}-d_{10})/d_{50} \leq 0.9$

[0076] 催化剂组合物包含金属铂颗粒,例如以 $5-60$ 重量%,更优选 $15-50$ 重量%或 $25-50$ 重量%的量。

[0077] 优选地,除了不可避免的杂质之外,铂颗粒不包含其他金属元素(即铂以单质形式存在)。在替代方案中,铂也可以以铂合金的形式存在。铂合金可以包含例如一种或多种以下金属:Ru,Pd,Ir,Cr,Co,Ni,Cu,Fe,Mn,W,V。

[0078] 关于碳基载体材料的优选性质,可以参考以上陈述。

[0079] 炭黑,例如乙炔黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑或热裂炭黑,活性炭,热解碳,石墨,碳化物衍生的碳,碳纳米管,石墨烯,中孔碳,氮或硼掺杂的碳或这些碳材料中至少两种的混合物可以以示例性方式提及。

[0080] 载体材料优选具有至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $150\text{m}^2/\text{g}$  auf,例如 $10-2000\text{m}^2/\text{g}$ 或 $50-1500\text{m}^2/\text{g}$ 或 $150-1300\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面。载体材料可以任选地是多孔的。载体材料的孔体积例如为至少 $0.1\text{ml}/\text{g}$ ,更优选至少 $0.2\text{ml}/\text{g}$ 或至少 $0.3\text{ml}/\text{g}$ ,例如 $0.1-4.0\text{ml}/\text{g}$ 或 $0.2-3.5\text{ml}/\text{g}$ 或 $0.3-3.0\text{ml}/\text{g}$ 。

[0081] 催化剂组合物优选由至少 $90$ 重量%,更优选至少 $95$ 重量%或甚至至少 $98$ 重量%的碳基载体材料和铂颗粒组成。

[0082] 铂颗粒的表面优选不含表面活性物质。

[0083] 在优选的实施方案中,催化剂组合物可以通过上述本发明方法获得。

[0084] 此外,本发明涉及包含上述催化剂组合物的电化学电池,特别是燃料电池或电解池。

[0085] 燃料电池可以是例如质子交换膜(PEM)燃料电池,例如氢或甲醇-PEM燃料电池。电解池优选为用于水电解的电解池,特别是PEM水电解池。

[0086] 此外,本发明涉及上述组合物作为电化学反应的催化剂的用途。

[0087] 该电化学反应例如是氧的电化学还原(“氧还原反应”,ORR),氢的电化学氧化(“氢氧化反应”,HOR),由水电化学形成氧(“析氧反应”,OER)或由水电化学形成氢(“析氢反应”,HER)。

[0088] 下面详细说明本发明中使用的测量方法。

[0089] 雷诺数:

[0090] 在温度 $T_R$ 下搅拌器雷诺数的确定基于以下公式进行:

[0091]  $R = (\rho * N * D^2) / \eta$

[0092] 其中

[0093] R是搅拌器雷诺数，

[0094]  $\rho$ 是在温度 $T_r$ 下水的密度，单位为 $\text{kg}/\text{m}^3$ ，

[0095] N是搅拌器的速度，单位为转每秒，

[0096] D是搅拌器的最大直径，

[0097]  $\eta$ 是在温度 $T_r$ 下水的动态粘度，单位为 $\text{kg}/(\text{m} * \text{s}^2)$ 。

[0098] 水的密度和动态粘度随温度的变化通常是已知的。搅拌器的最大直径D垂直于搅拌轴确定。

[0099] pH值的测定：

[0100] pH的测定是通过配备了InLab Reach Pro-425电极的Mettler Toledo SevenCompact进行的。电极类型：pH组合电极；隔膜类型：陶瓷；参比电解液：3mol/l KCl；轴材料：玻璃；参比电极：Ag/AgCl。

[0101] 测量前先对电极进行校准。

[0102] 粒度分布,  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  和  $d_{90}$  值：

[0103] 通过小角度X射线散射确定粒度分布。

[0104] “Bragg-Brentano”设备X' Pert Pro在透射几何中运行，主光束由反射镜提供，以产生平行光束。将催化剂材料(10-20mg)施加在透射样品架中的两个聚酯薄膜箔之间。测定基质需要带有相应载体材料的样品架。辐射源是具有40kV&40mA的标准激发和0.1542nm的波长的Cu X射线管。

[0105] 借助PANalytical EasySAXSSoftware (2.0版) 评估去除基质后获得的散射曲线。粒度分布曲线是通过算法计算的，其在该软件中实现。原理是，得自测量的散射曲线I(q)通过以下积分与粒度分布DV(R)相关联：

$$[0106] \quad I(q) = \int_{R=0}^{R=R_{Max}} D_V(R) \cdot R^3 \cdot I_0(q, R) dR$$

[0107] 使用的符号定义如下：

[0108] q: 散射矢量

[0109]  $D_V(R)$ : 体积加权粒度分布

[0110] R: 颗粒半径

[0111] 由于上述等式的间接傅里叶变换对测量数据中的噪声高度敏感，因此测定的 $D_V(R)$ 是基于迭代过程进行的。由该测定得出的分布曲线 $D_V(R)$ 表示体积加权粒度分布(根据颗粒体积的分布)；这与数量加权粒度分布 $D_N(R)$ 关联如下：

$$[0112] \quad D_V(R) \sim \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot D_N(R)$$

[0113] 为了用 $D_V(R)$ 函数确定粒度分布，假定存在均一的、非相互作用的球形颗粒的集合。该算法使用间接傅里叶变换，在以下参考文献中对此进行了描述：D.I.Svergun等人，Acta Cryst., A44, 1988, 244-250页。从而不对分布曲线的形状进行假设。获得颗粒体积加权尺寸分布。

[0114]  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  和  $d_{90}$  值可以基于铂颗粒的粒度分布来确定。 $d_x$  值指定了低于该粒度的颗粒

的体积加权部分x(以%为单位)。

[0115] 电化学测量的测量设置:

[0116] 电化学参数的测量,例如化合物活性和电化学活性表面,是通过旋转圆盘电极(RDE)进行的。

[0117] 所有测量均在测量池中在室温下使用Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>参比电极(Schott Instruments GmbH)、铂丝网作为对电极和恒电位仪进行,测量池包含三个在0.1M HClO<sub>4</sub>电解液中的特氟龙容器。

[0118] 将20μl催化剂水分散体施加至已预先抛光至镜面光洁度(mirror finish)的具有玻璃化碳基质(直径:5mm;0.196cm<sup>2</sup> Pine Research Instrumentation AFE5T050GC)的样品体上,并在空气气氛中密闭干燥。以这种方式制备的样品具有14μg<sub>Pt</sub>cm<sup>-2</sup>的贵金属电荷,并被固定到旋转电极(Pine Research Instrumentation AFMSRCE)上。所有的测量,电化学活性表面的测定以及化合物活性的测定均借助补偿的电解质电阻来进行。为此,在测量之前分别在4kHz、5kHz、6kHz下测定电解质电阻的欧姆百分数的平均值,并通过恒电位仪的“iR补偿”功能将其补偿至2欧姆的残余电阻。

[0119] 电化学表面的测定(EASA):

[0120] 电化学活性表面是由测得的氢欠电位沉积的电荷确定的。在电位进给速率(potential feed rate)为50mVs<sup>-1</sup>的氩气饱和电解液中的极化曲线可达到这一目的。从电流随时间的积分中减去电化学双层电容后即电荷。假定200μCcm<sup>-2</sup>作为确定铂表面的换算因子。

[0121] 化合物活性的测定:

[0122] 由氧饱和电解质中的阴离子极化曲线确定化合物活性,电位进给速度为50mVs<sup>-1</sup>,圆盘电极的旋转速度为1600min<sup>-1</sup>,扣除氩中的极化曲线之后。

[0123] BET表面:

[0124] BET表面通过使用BET方法借助在77K下的氮吸着来测定。

[0125] 孔体积:

[0126] 孔体积借助在77K下的氮吸着和P/P<sub>0</sub>=0.99的相对压力测定。

[0127] 本发明将基于以下实施例更详细地描述。

## 实施例

[0128] 实施例1

[0129] 浸渍步骤(i):

[0130] 将6g以**Vulcan**<sup>®</sup> XC72-R商购的BET表面为约250m<sup>2</sup>/g的炭黑用100ml水制成浆状,放入双壳反应器中,并加水至2L。将搅拌器雷诺数设置为100854,并将悬浮液加热至70℃。保持1小时后,计量加入40g的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>硝酸溶液(10重量%的Pt),随后在恒定的混合和温度下保持1小时。

[0131] 还原步骤(ii):

[0132] 通过添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,将水性介质的pH设置为5.1的值。然后加入充当还原剂的甲酸。搅拌器雷诺数为100854,水性介质的温度为70℃。最大搅拌器直径D与反应器最大内径r<sub>反应器</sub>的比为0.69。在还原过程中,存在于碳颗粒上的铂化合物被还原为金属铂。得到碳颗粒,其上

负载有金属铂颗粒。0.5小时后,从水性介质中过滤出催化剂组合物,并在氮气气氛下在110℃下干燥。催化剂组合物中的铂含量为40重量%。

[0133] 催化剂组合物的TEM图像以不同的放大倍数拍摄。这些TEM图像如图1和2所示。

[0134] 从图1可以看出,其仅以高放大倍数示出了几个碳颗粒,金属铂颗粒在充当载体材料的碳颗粒上高度均匀地分布,并且高度分散。

[0135] 从图2可以看出,与图1相比,其显示出明显更多的碳颗粒,其中铂颗粒几乎全部负载在碳颗粒上。因此几乎完全抑制了未负载的和附聚的铂颗粒的形成。

[0136] 可以从TEM中看到的还原步骤的工艺条件和负载型催化剂组合物的性质总结在下表1中。

[0137] 铂颗粒的粒度分布是通过小角度X射线散射测定的。 $d_{10}$ ,  $d_{50}$ 和 $d_{90}$ 值是根据粒度分布测定的。此外,对于实施例1的催化剂组合物,测定了电化学活性表面(EASA)和化合物活性。

[0138] 结果总结在下表2中。

[0139] 对比例1

[0140] 在对比例1中,在与实施例1相同的工艺条件下制备催化剂组合物,但是具有以下偏差:在还原步骤(ii)期间,水性介质的pH为8.0。对比例1的搅拌器和反应器对应于实施例1的搅拌器和反应器。

[0141] 催化剂组合物的TEM图像以不同的放大倍数拍摄。这些TEM图像如图3和4所示。

[0142] 从图3中可以看出,该图仅以高倍数示出了几个碳颗粒,与实施例1的样品相比,存在于碳颗粒上的金属铂颗粒的分散度明显较差。从图4可以看出,与图3相比,图4显示了明显更多的碳颗粒,大多数铂颗粒被负载在碳颗粒上。

[0143] 可以从TEM图像中看到的还原步骤的工艺条件和负载型催化剂组合物的性质总结在下表1中。

[0144] 铂颗粒的粒度分布是通过小角度X射线散射确定的。 $d_{10}$ ,  $d_{50}$ 和 $d_{90}$ 值是根据粒度分布确定的。此外,对于实施例1的催化剂组合物,测定了电化学活性表面(EASA)和化合物活性。

[0145] 结果总结在下表2中。

[0146] 对比例2

[0147] 在对比例2中,在与实施例1相同的工艺条件下制备催化剂组合物,但是具有以下偏差:在还原步骤(ii)中,搅拌器雷诺数为40419。对比例2的搅拌器对应于实施例1的搅拌器,但是在不同的搅拌器雷诺数下操作。对比例2的反应器也对应于实施例1中使用的反应器。

[0148] 催化剂组合物的TEM图像以不同的放大倍数拍摄。这些TEM图像如图5和6所示。

[0149] 从图5中可以看出,该图仅以高放大倍数示出了几个碳颗粒,存在于碳颗粒上的金属铂颗粒具有高的分散度。但是,从图6可以看出,形成了大量未负载的附聚铂颗粒。

[0150] 可以从TEM图像中看到的还原步骤的工艺条件和负载型催化剂组合物的性质总结于下表1中。

[0151] 表1:还原步骤的工艺条件和Pt颗粒的性质

	实施例 1	对比例 1	对比例 2
[0152] 还原步骤(ii)期间的 pH	5.1	8.0	5.1
还原步骤(ii)期间的搅拌器雷诺数	100854	100854	40419
Pt 颗粒在碳颗粒上的分散水平(来自 TEM 图像)	非常好	平均	非常好
未负载的 Pt 颗粒的百分比(来自 TEM 图像)	非常低	低	非常高

[0153] 如表1所示,仅当还原步骤的pH和搅拌器雷诺数在本发明的范围内时,才获得负载型铂颗粒的高分散度,同时实际上完全避免了未负载的铂颗粒。

[0154] 当在搅拌器雷诺数太低的情况下进行还原时,存在于碳颗粒上的铂颗粒显示出很高的分散度,但是有很大比例的未负载铂颗粒(即不存在于碳颗粒上),参见对比例2。

[0155] 当还原以非常高的雷诺数进行时(即根据本发明),但pH不符合本发明,则未负载的Pt附聚物的百分比可保持相对低,但负载在碳上的铂颗粒的分散度不高。

[0156] 对于实施例1和对比例1的样品(即,以主要负载的方式存在铂颗粒的样品),测定了铂颗粒的粒度、电化学活性表面和化合物活性。结果示于表2中。

[0157] 表2:Pt颗粒的粒度、EASA和化合物活性

[0158]	实施例1	对比例1
$d_{10}$ [nm]	2.6	3.0
$d_{50}$ [nm]	3.8	5.3
$d_{90}$ [nm]	5.2	19.0
$(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$	0.7	3.0
电化学活性表面 (EASA) [ $m^2/g$ ]	65	50
化合物活性 [A/g Pt]	464	374

[0159] 借助于本发明催化剂组合物获得了明显高于400A/g Pt的化合物活性。尽管该化合物具有非常高的活性,但该组合物仅具有极低百分比的直径小于2nm的非常小的Pt颗粒(请参见实施例1中的 $d_{10}$ 值),这对Pt颗粒在燃料电池或电解池的高度腐蚀条件下的稳定性具有正面作用。

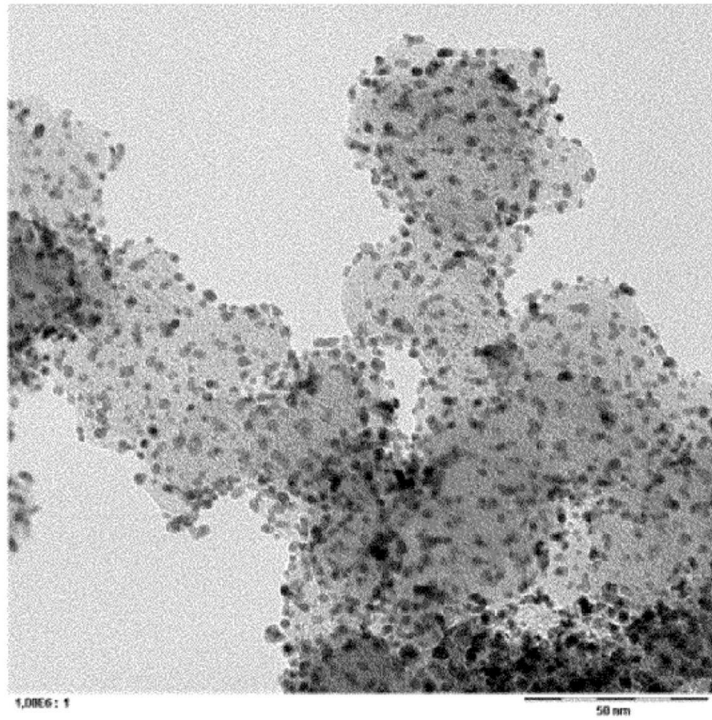


图1

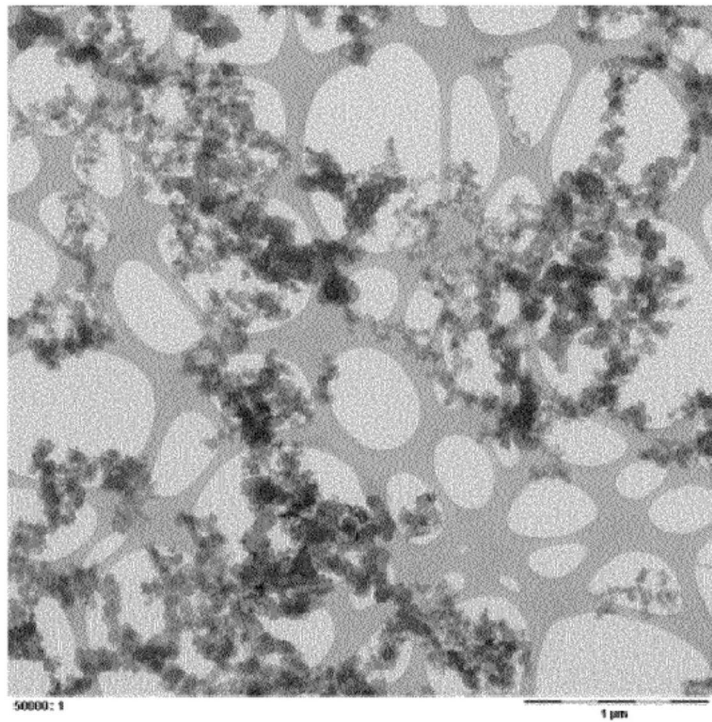


图2

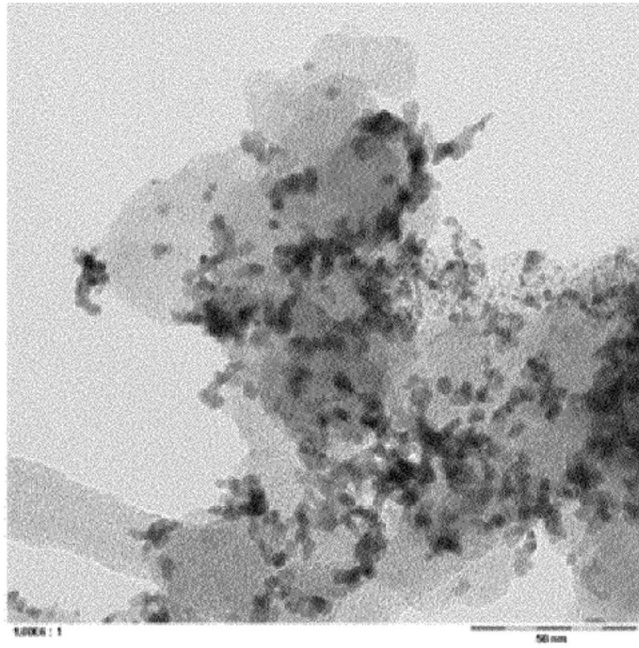


图3

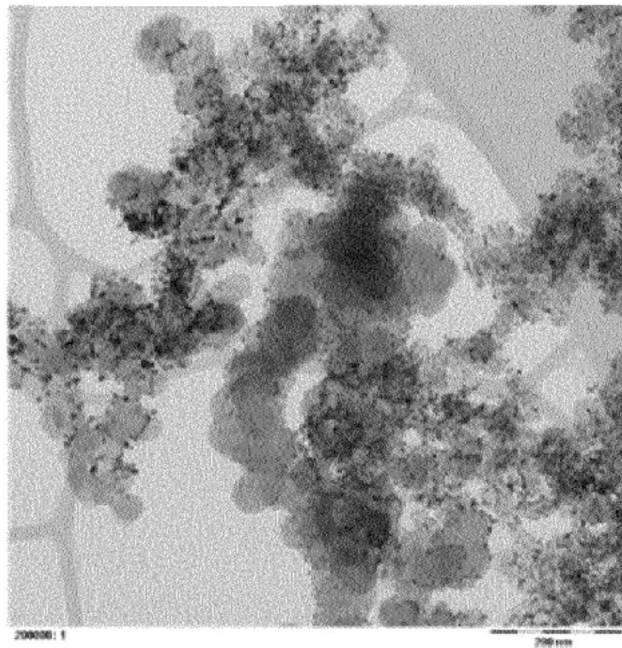


图4

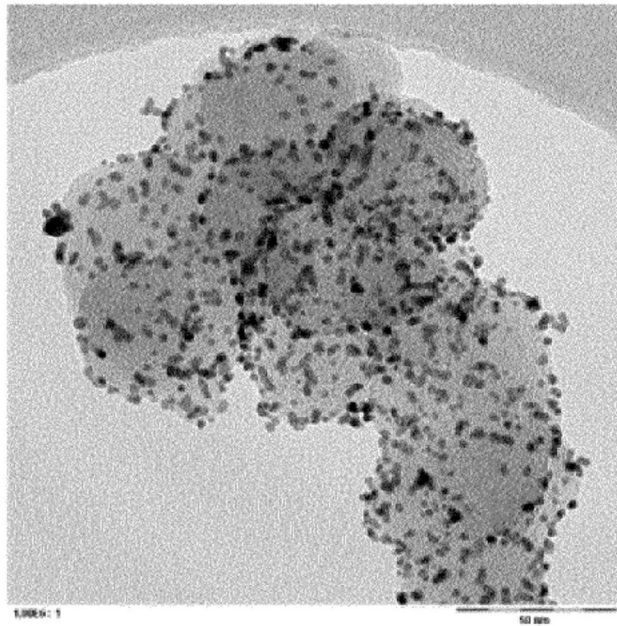


图5

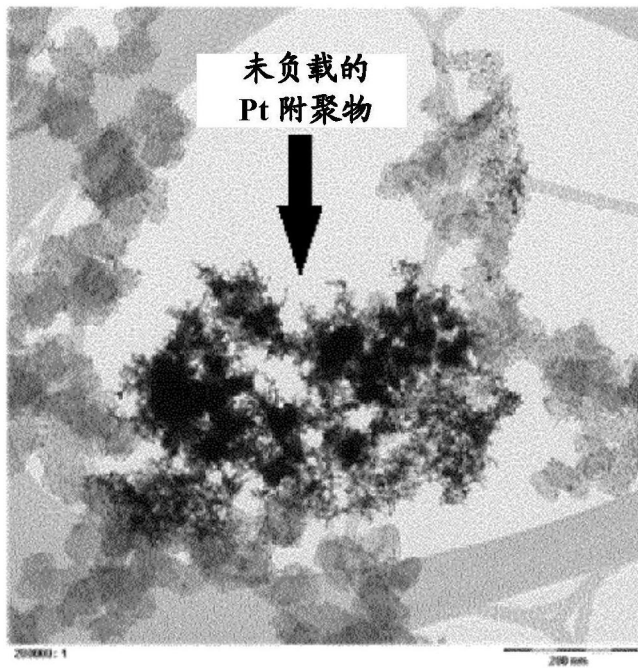


图6