



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109675552 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 201910112650.8

B01J 23/44 (2006.01)

(22) 申请日 2019.02.13

B01J 35/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/92 (2006.01)

申请公布号 CN 109675552 A

审查员 潘慧

(43) 申请公布日 2019.04.26

(73) 专利权人 苏州擎动动力科技有限公司

地址 215131 江苏省苏州市相城区太阳路
2266号2号厂房3层西侧

(72) 发明人 苏建敏 吴丹 范书琼 米诗阳
王秀 张晓华

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

B01J 23/42 (2006.01)

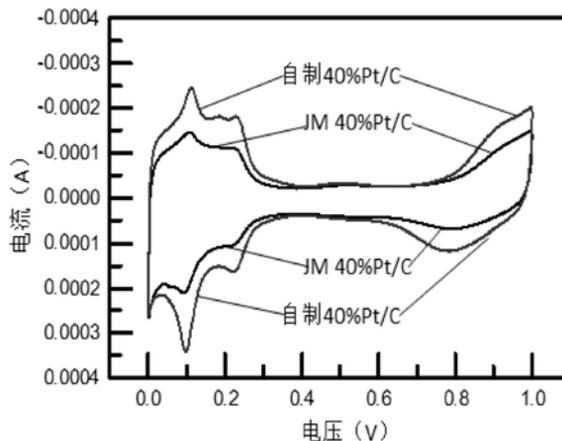
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种介孔碳负载贵金属催化剂及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及一种介孔碳负载贵金属催化剂及其制备方法和用途,所述方法包括将碳载体前驱体、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂混合,之后蒸发溶剂,经热处理和碳化处理得到所述催化剂,所述方法通过碳载体前驱体、软模板剂和贵金属前驱体间的协同作用及蒸发溶剂和热处理步骤的有效结合,提高了制备得到的催化剂上贵金属颗粒的分布和大小的均一性,本发明所述方法制备得到的碳负载贵金属催化剂的电化学性能优异,当贵金属选择Pt时,其循环伏安曲线的电化学活性面积为73.12-103.53m²/g,而目前商用的JM 40%Pt/C的循环伏安曲线的电化学活性面积为65.27m²/g。



1. 一种介孔碳负载贵金属催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法包括将碳载体前驱体、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂混合,之后蒸发溶剂,经热处理和碳化处理得到所述催化剂;

所述贵金属前驱体包含N、O或F基团中的任意一种或至少两种的组合;

所述贵金属前驱体与碳载体前驱体和/或软模板剂间形成氢键;

所述蒸发溶剂的终点为得到薄膜。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳载体前驱体、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂间的摩尔比为1:(0.1-0.8):(0.02-0.6):(10-60)。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述碳载体前驱体、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂间的摩尔比为1:(0.25-0.5):(0.1-0.5):(20-40)。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳载体前驱体包括树脂。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述碳载体前驱体包括酚醛树脂。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述软模板剂包括嵌段共聚物。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述软模板剂包括二嵌段和/或三嵌段。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述软模板剂包括P123和/或F127。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述贵金属前驱体的贵金属包括铂、钯、铑、银或钌中的任意一种或至少两种的组合。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述贵金属前驱体包括四氨合氯化铂、氯铂酸铵、氯亚铂酸铵、四氨合硝酸铂或四氨基氯化铂中的任意一种或至少两种的混合物。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述溶剂包括水和/或醇。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述醇包括乙醇和/或异丙醇。

13. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述蒸发溶剂的温度为15-30℃。

14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述蒸发溶剂的温度为15-25℃。

15. 如权利要求14所述的方法,其特征在于,所述蒸发溶剂的温度为25℃。

16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述热处理的温度为100-200℃。

17. 如权利要求16所述的方法,其特征在于,所述热处理的温度为140-180℃。

18. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述热处理的时间为0.5-6h。

19. 如权利要求18所述的方法,其特征在于,所述热处理的时间为1-4h。

20. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳化处理在惰性气氛下进行。

21. 如权利要求20所述的方法,其特征在于,所述惰性气氛包括氮气和/或氩气。

22. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳化处理的温度为850-1000℃。

23. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述碳化处理的温度为900-950℃。

24. 如权利要求23所述的方法,其特征在于,所述碳化处理的温度为900℃。

25. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将酚醛树脂、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂混合,得到混合溶液,所述软模板剂包括二嵌段和/或三嵌段,所述贵金属前驱体包含N、O或F基团中的任意一种或至少两种的组合,所述贵金属前驱体的贵金属包括铂、钯、铑、银或钌中的任意一种或至少两种的组合;

(2) 将步骤(1)得到的混合溶液在15-30℃下蒸发溶剂得到薄膜,将薄膜在100-200℃热处理0.5-6h,之后在850-1000℃下碳化处理得到所述催化剂。

26. 如权利要求1-25任一项所述方法制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂,其特征在于,所述贵金属的负载量为10-80wt%。

27. 如权利要求26所述的催化剂的用途,其特征在于,所述催化剂用于燃料电池催化。

一种介孔碳负载贵金属催化剂及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及贵金属电催化领域,尤其涉及一种介孔碳负载贵金属催化剂及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 能源安全、电力紧缺、环境污染,日益威胁着人类社会的可持续发展。鉴于质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)具有无污染、效率高、无噪声、积木化、工作温度低、可不间断工作等优点,只需添加氢气或富氢气体等燃料,即可源源不断提供电力,从而彻底解决长期使用化石能源所引起的能源、环境等问题,实现节能减排。燃料电池技术是具有能源革命意义的新一代能源动力技术,是一种可持续发展的能源资源。

[0003] 目前,质子交换膜燃料电池采用的催化剂主要是多孔碳担载铂及其合金。常规的多孔碳载体包含微孔、介孔和大孔,而常见的催化剂的制备方法包括微波法和浸渍法,采用微波法合成的催化剂,贵金属在碳载体表面占比高,贵金属颗粒较大,未能实现均匀分散;而采用浸渍法合成的催化剂,微孔和介孔内的贵金属含量较高,但是微孔内的催化剂在电化学反应中是无效的,所以贵金属未能充分利用。因此,如何提高铂的利用率,制备高活性的铂基催化剂是科研和工业界持续研究的主要课题。制备铂基催化剂的方法有很多种,如浸渍法、水热法和微波法等,对于常规碳载体,上述方法存在的问题是制备过程中,贵金属前驱体沉降不均匀,还原后的贵金属颗粒分布和大小不均一,铂颗粒利用率低,催化活性较低,且催化剂在催化反应的过程中,铂颗粒容易团聚,使得膜电极的性能衰减严重。

[0004] CN101406850A公开了一种磷-有序介孔碳载体的制备方法及其含此载体的燃料电池催化剂,所述制备方法以有序介孔二氧化硅为硬模板,碳化后的产物需用氢氟酸除去模板,合成方法复杂、成本高,不适合量产。

[0005] Liu ShouHeng等研究了有序介孔碳负载铂纳米颗粒应用于氧还原,有序介孔碳负载铂纳米颗粒的合成过程采用软模板法,合成过程中还需采用氢气还原铂前驱体,另外铂前驱体采用的是氯铂酸,(参见文献:“International journal of hydrogen energy,35(2010)8149-8154”)由其电镜图片看出铂颗粒未能均匀分布,电化学性能一般,未能超过商用JM Pt/C;另外其还研究了浸渍法合成的催化剂,铂颗粒团聚更为严重,氧还原活性很低。

[0006] CN107308933A公开了一种高分散贵金属催化剂在电化学析氢反应中的应用,所述高分散贵金属催化剂的制备过程为:以碳水化合物为原料,在过渡贵金属盐存在下,与软模板剂物理混合均匀,然后,在惰性气氛中,先在400~650℃下保温0.5~2h,再升温至700~1200℃煅烧2~12h,得到高分散贵金属催化剂;所述的软模板剂为三聚氰胺、二氰二胺、尿素或单氰,此方案制备得到的电催化剂的氧化还原活性不足,催化性能较差。

[0007] CN102064327A公开了一种直接甲醇燃料电池的阳极催化剂Pt/C的制备方法,所述方法包括下述步骤:(1)将催化剂载体活性炭进行羟基官能团功能化处理;(2)Pt水溶胶的制备:将含有羟基和醚键的非离子表面活性剂加入到 H_2PtCl_6 水溶液中,搅拌1-3小时后,加

入 NaBH_4 ,继续搅拌1-3小时,生成Pt水溶胶;(3)将步骤(1)中处理后的催化剂载体溶于醇溶剂中,超声10-30分钟,振荡均匀,搅拌0.5-3小时,将步骤(2)得到的Pt水溶胶滴加到催化剂载体醇溶液中,搅拌6~48小时后,将该混合液过滤,洗涤,产物在60℃下干燥2~6小时,即得直接甲醇燃料电池的阳极催化剂Pt/C,此方案的制备过程复杂,成本高,不利于工业化应用。

[0008] 上述方法虽然提供了一些碳负载贵金属催化剂及其制备方法,但仍然存在着制备得到的催化剂的活性不足,贵金属利用率较低,硬模板成本高的问题,因此,开发一种合成过程简单,成本低,且活性高的介孔碳负载贵金属催化剂的制备方法仍具有重要意义。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种介孔碳负载贵金属催化剂及其制备方法和用途,所述方法为软模板一步合成法,所述方法包括将碳载体前驱体、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂混合,之后蒸发溶剂,热处理,碳化处理得到所述催化剂,所述方法通过碳载体前驱体、软模板剂和贵金属前驱体间的协同作用及蒸发溶剂和热处理步骤的有效结合,提高了制备得到的催化剂上贵金属颗粒的分布和大小的均一性,通过碳化处理一方面除去软模板剂,形成稳定的介孔孔道结构,另一方面还原贵金属前驱体,使其转化为贵金属颗粒,均匀分布在碳载体上;本发明所述方法制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂的电化学性能优异,当贵金属选择Pt时,其循环伏安曲线的电化学活性面积为73.12-103.53 m^2/g ,而目前商用的JM 40%Pt/C的循环伏安曲线的电化学活性面积为65.27 m^2/g 。

[0010] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0011] 第一方面,本发明提供了一种介孔碳负载贵金属催化剂的制备方法,所述方法包括将碳载体前驱体、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂混合,之后蒸发溶剂,经热处理和碳化处理得到所述催化剂。

[0012] 所述贵金属前驱体包含N、O或F基团中的任意一种或至少两种的组合,所述组合示例性的包括N基团和O基团的组合、N基团和F基团的组合或N基团、O基团和F基团的组合等。

[0013] 本发明所述方法通过碳载体前驱体、软模板剂和贵金属前驱体间的协同作用及蒸发溶剂和热处理步骤的有效结合,提高了制备得到的催化剂上贵金属颗粒的分布和大小的均一性,通过碳化处理一方面除去软模板剂,形成稳定的介孔孔道结构,另一方面还原贵金属前驱体,使其转化为贵金属颗粒,均匀分布在碳载体上;本发明所述方法制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂的电化学性能优异,当贵金属选择Pt时,其循环伏安曲线的电化学活性面积为73.12-103.53 m^2/g ,而目前商用的JM 40%Pt/C的循环伏安曲线的电化学活性面积为65.27 m^2/g 。

[0014] 本发明所述方法选用包含N、O或F基团中的任意一种或至少两种的组的贵金属前驱体,所述贵金属前驱体可通过上述基团与碳载体前驱体和/或软模板间形成氢键,从而使得上述反应原料间形成自组装结构,使得制备得到介孔碳负载贵金属催化剂上,贵金属颗粒的分布和大小均一性良好,相对于采用氯铂酸等不含有上述基团的贵金属前驱体作为原料,其效果明显改善。

[0015] 优选地,所述碳载体前驱体、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂间的摩尔比为1:(0.1-0.8):(0.02-0.6):(10-60),例如1:0.1:0.3:60、1:0.25:0.1:20、1:0.5:0.5:40、1:

0.8:0.02:60或1:0.4:0.6:10等,优选为1:(0.25-0.5):(0.1-0.5):(20-40)。

[0016] 优选地,所述碳载体前驱体包括树脂,优选为酚醛树脂。

[0017] 本发明采用树脂作为碳载体前驱体,在热处理的过程中,树脂交联固化,形成介孔结构,将其进行碳化处理,除去软模板剂,同时还原贵金属前驱体,从而形成稳定的介孔孔道结构,还原形成的贵金属颗粒均匀负载在介孔孔道结构内,从而提高了催化剂的电化学活性面积。本发明制备得到的催化剂中95%以上的贵金属颗粒的粒径为1nm-1.5nm,贵金属颗粒的粒径较小,粒度分布均匀,因此贵金属颗粒间不易发生团聚,使得催化剂的寿命显著提高。

[0018] 本发明选用的树脂可与贵金属前驱体和/或软模板间形成氢键,从而使得在制备过程中,碳载体前驱体、贵金属前驱体和软模板间可形成氢键,从而形成自组装,使得制备得到的碳负载贵金属催化剂上贵金属颗粒的分布和大小更加均一。

[0019] 优选地,所述软模板剂包括嵌段共聚物,优选为二嵌段和/或三嵌段,进一步优选为P123和/或F127。

[0020] 本发明所述方法采用能与贵金属前驱体和/或碳载体前驱体间形成氢键的软模板剂,使得在制备过程中反应原料间进行自组装,从而改善制备得到的碳负载贵金属的催化剂上贵金属颗粒分布和大小的均一性,从而改善其催化性能。

[0021] 优选地,所述贵金属前驱体的贵金属包括铂、钯、铑、银或钌中的任意一种或至少两种的组合,所述组合示例性的包括铂和钯的组合、铂和铑的组合、铑和银的组合或钯和钌的组合等。

[0022] 本发明所述方法通过选用具有特定基团的贵金属作为贵金属前驱体,从而改善制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂上贵金属颗粒分布和大小的均一性,从而提高催化剂的性能,即制备含有相同贵金属的催化剂,本发明所述方法制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂上的贵金属颗粒的分布和大小更加均一,其催化性能也随之改善。

[0023] 优选地,所述贵金属前驱体包括四氨合氯化铂、氯铂酸铵、氯亚铂酸铵、四氨合硝酸铂或四氨基氯化铂中的任意一种或至少两种的混合物,所述混合物示例性的包括四氨合氯化铂和氯铂酸铵的混合物、氯亚铂酸铵和四氨合硝酸铂的混合物或四氨基氯化铂、氯铂酸铵和氯亚铂酸铵的混合物等。

[0024] 优选地,所述贵金属前驱体能与碳载体前驱体和/或软模板剂间形成氢键。

[0025] 本发明所述制备方法的制备过程中选取的贵金属前驱体能与碳载体前驱体和/或软模板剂间形成氢键,在氢键的作用下,使得制备得到的催化剂上贵金属颗粒的分布更加均一,从而延长催化剂的寿命和提高其电化学活性。

[0026] 优选地,所述溶剂包括水和/或醇。

[0027] 优选地,所述醇包括乙醇和/或异丙醇。

[0028] 优选地,所述蒸发溶剂的温度为15-30℃,例如15℃、16℃、17℃、18℃、19℃、20℃、21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃或30℃等,优选为15-25℃,进一步优选为25℃。

[0029] 优选地,所述蒸发溶剂的终点为得到薄膜。

[0030] 优选地,所述热处理的温度为100-200℃,例如100℃、120℃、140℃、160℃、180℃或200℃等,优选为140-180℃。

[0031] 本发明所述制备方法在温度为15-30℃条件下蒸发溶剂,温和的制备环境,使得贵金属前驱体、碳载体前驱体和软模板剂间进行组装,之后在100-200℃下热处理,发生聚合反应形成具有介观结构的聚合物。

[0032] 优选地,所述热处理的时间为0.5-6h,例如0.5h、1h、2h、3h、4h、5h或6h等,优选为1-4h。

[0033] 优选地,所述碳化处理在惰性气氛下进行。

[0034] 优选地,所述惰性气氛包括氮气和/或氩气。

[0035] 优选地,所述碳化处理的温度为850-1000℃,例如850℃、900℃、950℃或1000℃等,优选为900-950℃,进一步优选为900℃。

[0036] 作为本发明优选的技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0037] (1) 将酚醛树脂、软模板剂、贵金属前驱体和溶剂混合,得到混合溶液,所述软模板剂包括二嵌段和/或三嵌段,所述贵金属前驱体包含N、O或F基团中的任意一种或至少两种的组合,所述贵金属前驱体的贵金属包括铂、钯、铑、银或钌中的任意一种或至少两种的组合;

[0038] (2) 将步骤(1)得到的混合溶液在15-30℃下蒸发溶剂得到薄膜,将薄膜在100-200℃热处理0.5-6h,之后在850-1000℃下碳化处理得到所述催化剂。

[0039] 本发明所述方法的制备过程中,酚醛树脂、包含有N、O或F基团中的任意一种或至少两种的组的贵金属前驱体、软模板剂间的相互作用形成氢键,使其在溶剂中进行组装,之后蒸发溶剂,在100-200℃下热处理得到具有介观结构的聚合物,将介观结构的聚合物在惰性气氛下850-1000℃下碳化处理形成稳定的介孔孔道结构,同时还原贵金属前驱体得到贵金属颗粒,最终制得所述催化剂;本发明所述制备方法的制备过程操作简单,易于大规模生产。

[0040] 第二方面,本发明提供了如第一方面所述方法制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂,所述贵金属的负载量为10-80wt%,例如10wt%、20wt%、30wt%、40wt%、50wt%、60wt%、70wt%或80wt%等。

[0041] 本发明所述介孔碳负载贵金属催化剂的电化学性能优异,当贵金属选择Pt时,其循环伏安曲线的电化学活性面积为73.12-103.53m²/g;相较于目前商用的JM 40%Pt/C,其电化学性能明显提高。

[0042] 第三方面,本发明提供了如第二方面所述的催化剂的用途,所述催化剂用于燃料电池催化。

[0043] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0044] (1) 本发明所述方法通过碳载体前驱体、软模板剂和贵金属前驱体间的协同作用及蒸发溶剂和热处理步骤的有效结合提高了制备得到的催化剂上贵金属颗粒的分布和大小的均一性,通过碳化处理一方面除去软模板,形成稳定的介孔孔道结构,另一方面还原贵金属前驱体,使其转化为贵金属颗粒,均匀分布在碳载体上;本发明所述方法制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂的电化学性能优异,当贵金属选择Pt时,其循环伏安曲线的电化学活性面积为73.12-103.53m²/g,而目前商用的JM 40%Pt/C的循环伏安曲线的电化学活性面积为65.27m²/g;

[0045] (2) 本发明所述制备方法的制备过程操作简单,易于工业化应用。

附图说明

[0046] 图1是本发明所述制备方法的原理示意图；

[0047] 图2是图1中A区域的分子结构示意图；

[0048] 图3是本发明实施例1制备得到的自制40%Pt/C与对比例6所述的商用JM40%Pt/C的循环伏安曲线对比图。

具体实施方式

[0049] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

[0050] 本发明所述制备方法的原理示意图如图1所示，由图可以看出，制备过程中嵌段共聚物、树脂、贵金属前驱体在溶剂中溶解后，蒸发溶剂的过程中上述物质发生组装，随后进行热处理，上述物质间发生聚合反应形成聚合物，之后所述聚合物经碳化处理后热解生成本发明所述的催化剂。

[0051] 图2是图1中A区域的分子结构示意图；由图可以看出，贵金属前驱体中的N基团与树脂间形成氢键，嵌段共聚物也与树脂间形成氢键，因此贵金属前驱体能与树脂和/或嵌段共聚物间形成氢键对制备得到本发明所述催化剂具有重要意义。

[0052] 实施例1

[0053] 本实施例所述酚醛树脂通过下述方法制备得到：

[0054] (a) 将5g苯酚在42℃加热熔化，之后加入1.06gKOH，搅拌；

[0055] (b) 向步骤(a)得到的产物中加入8.6g(浓度为37wt%)甲醛溶液，之后在75℃水浴中反应100min；

[0056] (c) 加入盐酸调节步骤(b)得到的产物的pH至中性，离心分离，得到酚醛树脂。

[0057] 本实施例的介孔碳负载贵金属催化剂的制备方法：

[0058] (1) 将步骤(c)制备得到的酚醛树脂、8.2g P123、7.92g氯亚铂酸铵溶解在体积比为2:1的水和异丙醇的混合液中，得到混合溶液；

[0059] (2) 将步骤(1)得到的混合溶液在25℃下蒸发溶剂得到透明薄膜，将透明薄膜在180℃热处理1h，之后在氮气气氛下900℃下碳化处理3h得到所述催化剂，记为自制40%Pt/C，所得催化剂的贵金属负载量为40%。

[0060] 图3是本实施例制备得到的自制40%Pt/C和商用的JM 40%Pt/C的循环伏安曲线，由图可以看出，自制40%Pt/C的循环伏安曲线的积分面积明显大于商用的JM 40%Pt/C的积分面积；自制40%Pt/C对于Pt具有更优的分散性，同时通过计算循环伏安曲线中氢原子吸附区的电荷量，自制40%Pt/C具有更高的电化学活性面积，电催化性能明显优于商用JM 40%Pt/C。

[0061] 实施例2

[0062] 本实施例所述酚醛树脂通过下述方法制备得到：

[0063] (a) 将2.44g苯酚在42℃加热熔化，之后加入0.52gNaOH，搅拌；

[0064] (b) 向步骤(a)的产物中加入4.2g(浓度为37wt%)甲醛溶液，之后在80℃水浴中反应60min；

[0065] (c) 加入盐酸调节步骤(b)的产物的pH至中性，离心分离，得到酚醛树脂。

[0066] 本实施例的介孔碳负载贵金属催化剂的制备方法：

[0067] (1) 将步骤(c)制备得到的酚醛树脂、4g F127、1.09g二氯二氨钯溶解在体积比为1:1的乙醇和水的混合液中，得到混合溶液；

[0068] (2) 将步骤(1)得到的混合溶液在25℃下蒸发溶剂得到透明薄膜，将透明薄膜在140℃热处理4h，之后在氩气气氛下950℃下碳化处理5h得到所述催化剂，记为自制20%Pd/C，所得催化剂的贵金属负载量为20%。

[0069] 实施例3

[0070] 本实施例所述酚醛树脂通过下述方法制备得到：

[0071] (a) 将8g苯酚在42℃加热熔化，之后加入1.69gKOH，搅拌；

[0072] (b) 向步骤(a)的产物中加入13.76g(浓度为37wt%)甲醛溶液，之后在80℃水浴中反应80min；

[0073] (c) 加入盐酸调节步骤(b)的产物的pH至中性，离心分离，得到酚醛树脂。

[0074] 本实施例的介孔碳负载贵金属催化剂的制备方法：

[0075] (1) 将步骤(c)制备得到的酚醛树脂、13.11g F127、17.04g四氨合氯化铂溶解在体积比为2:1的水和乙醇的混合液中，得到混合溶液；

[0076] (2) 将步骤(1)得到的混合溶液在25℃下蒸发溶剂得到透明薄膜，将透明薄膜在150℃热处理3h，之后在氩气气氛下900℃下碳化处理3h得到所述催化剂，记为自制60%Pt/C，所得催化剂的贵金属负载量为60%。

[0077] 实施例4

[0078] 本实施例与实施例1的区别在于，将蒸发溶剂的温度替换为15℃，其他条件与实施例1相比完全相同。

[0079] 实施例5

[0080] 本实施例与实施例1的区别在于，将蒸发溶剂的温度替换为30℃，其他条件与实施例1相比完全相同。

[0081] 实施例6

[0082] 本实施例与实施例1的区别在于，将蒸发溶剂的温度替换为40℃，其他条件与实施例1相比完全相同。

[0083] 实施例7

[0084] 本实施例与实施例1的区别在于，将热处理的温度替换为100℃，其他条件与实施例1相比完全相同。

[0085] 实施例8

[0086] 本实施例与实施例1的区别在于，将热处理的温度替换为200℃，其他条件与实施例1相比完全相同。

[0087] 实施例9

[0088] 本实施例与实施例1的区别在于，将热处理的温度替换为140℃，其他条件与实施例1相比完全相同。

[0089] 实施例10

[0090] 本实施例与实施例1的区别在于，碳化处理的温度替换为950℃，其他条件与实施例1相比完全相同。

[0091] 实施例11

[0092] 本实施例与实施例1的区别在于,碳化处理的温度替换为850℃,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0093] 实施例12

[0094] 本实施例与实施例1的区别在于,碳化处理的温度替换为1000℃,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0095] 对比例1

[0096] 本对比例将实施例1中的7.92g氯亚铂酸铵替换为11g氯铂酸,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0097] 对比例2

[0098] 本对比例与实施例1的区别在于,步骤(1)中不加入P123,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0099] 对比例3

[0100] 本对比例与实施例1的区别在于,不进行25℃蒸发溶剂,将步骤(1)得到的混合溶液直接在180℃下热处理2h,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0101] 对比例4

[0102] 本对比例与实施例1的区别在于,不进行180℃热处理,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0103] 对比例5

[0104] 本对比例与实施例1相比,步骤(1)中不加入氯亚铂酸铵,其他条件与实施例1相比完全相同,制备得到的产物为纯碳,记为纯C,以此为载体,仍以氯亚铂酸铵为贵金属前驱体,通过浸渍法(将碳载体浸渍在贵金属溶液中,搅拌2h,之后在120℃干燥4h,在惰性气氛中,900℃下煅烧3h得到本对比例的催化剂)负载40%的铂(即采用与实施例1相同的负载量),记为40%Pt/纯碳,得到本对比例所述催化剂。

[0105] 对比例6

[0106] 本对比例将实施例2中的1.09g二氯二氨钯替换为0.87g的氯化钯,其他条件与实施例2相比完全相同。

[0107] 对比例7

[0108] 本对比例选用商用的JM40%Pt/C(品牌Johnson Matthey,型号Hispec4000,外观:黑色粉末,铂含量37-39%,含水量<2%,氯化物<300ppm,比表面积>130m²/g,堆实密度<0.25g/cc,粒径<4.5nm)作为对照。

[0109] 性能测试方法:

[0110] 实施例1-12和对比例1-7制备得到的催化剂的循环伏安曲线的测试方法如下所示:称取10mg催化剂,加20μL水湿润,加入100μL的nafion溶液(5wt.%)和500μL的水,超声分散40min。用移液枪吸取10μL浆料滴加到玻璃碳盘上,玻璃碳盘的几何表面积为0.196cm²,电极蒸干后备用。测试前,向0.1M硫酸电解液中通入氮气30min,然后进行循环伏安(CV)扫描,电压范围0-1V,参比电极为饱和甘汞电极。

[0111] 实施例1-3、对比例5制备得到的催化剂和对比例5制备得到的纯C的结构表征数据如表1所示:

[0112] 表1

	名称	贵金属负载量	比表面积 m ² /g	平均孔径 nm
实施例 1	自制 40%Pt/C	40%	720	4.2
实施例 2	自制 20%Pd/C	20%	755	4.1
实施例 3	自制 60%Pt/C	60%	694	4.5
对比例 5	纯 C	0	682	3.9
	40%Pt/纯 C	40%	479	3.2

[0114] 由上表可以看出,利用本发明所述方法制备得到的催化剂相对于制备得到的纯C,其比表面积和平均孔径均明显增大,从而丰富了制备得到的催化剂的物质传输通道,有利于提高三相反应的速率。

[0115] 实施例1-12和对比例1-7制备得到的催化剂的循环伏安曲线的电化学活性面积如表2所示:

[0116] 表2

	催化剂的电化学活性面积 (m ² /g)
实施例1	87.25
实施例2	58.19
实施例3	103.53
实施例4	85.25
实施例5	84.39
实施例6	79.48
实施例7	73.12
实施例8	85.13
实施例9	88.16
实施例10	82.27
实施例11	74.31
实施例12	78.93
对比例1	44.39
对比例2	26.29
对比例3	38.47
对比例4	36.65
对比例5	62.94
对比例6	31.23
对比例7	65.27

[0118] 由上表可以看出,实施例1、3-12制备得到的催化剂的电化学活性面积明显大于对比例1-5、7,说明本发明所述方法通过选用特定的碳载体前驱体、贵金属前驱体和软模板剂使得上述三者制备过程中形成组装,从而提升了制备得到的催化剂上贵金属分布和大小的均一性,从而使得催化剂的电化学活性面积增大。对比实施例1、4-6可以看出,蒸发溶剂的温度控制在15-25℃时,制备得到的催化剂的性能更好;对比实施例1、7-9可以看出,最佳的热处理温度为140-180℃,在上述温度下制备得到的催化剂的电化学活性更高;对比实施

例1、10-12可以看出最佳的碳化处理的温度为900-950℃,当温度<900℃或>950℃时,其制备得到的催化剂的电化学活性均有所下降。对比实施例2和对比例6可以看出,当贵金属为钯时,采用本发明所述方法制备得到的催化剂的电化学活性也明显优于采用氯化钯作为贵金属前驱体制备得到的催化剂的电化学活性。

[0119] 对比实施例1和对比例1可以看出,采用本发明所述的贵金属前驱体,其可与碳载体前驱体及软模板剂间形成氢键,从而增加制备得到的催化剂上贵金属分布和大小的均一性,而氯铂酸由于不含可与碳载体前驱体及软模板剂形成氢键的基团,由其制备得到的催化剂上贵金属颗粒的大小和分布都不均一,其电化学活性也较差;对比实施例1和对比例2可以看出,当反应原料中不加入软模板剂后,制备得到的催化剂的活性明显变差;对比实施例1和对比例3可以看出,不进行蒸发溶剂处理,直接进行热处理,所得催化剂的电化学活性明显变差,对比实施例1和对比例4可以看出,制备过程不进行热处理直接进行碳化处理,则其得到的催化剂的活性明显变差,对比实施例1和对比例5可以看出,本发明采用的一步软模板法制备得到的介孔碳负载贵金属催化剂相对于浸渍法制备的碳负载贵金属催化剂,其电化学活性明显改善,对比实施例1和对比例7可以看出,本发明所述方法制备得到的催化剂的活性明显优于商用的JM40%Pt/C催化剂。

[0120] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

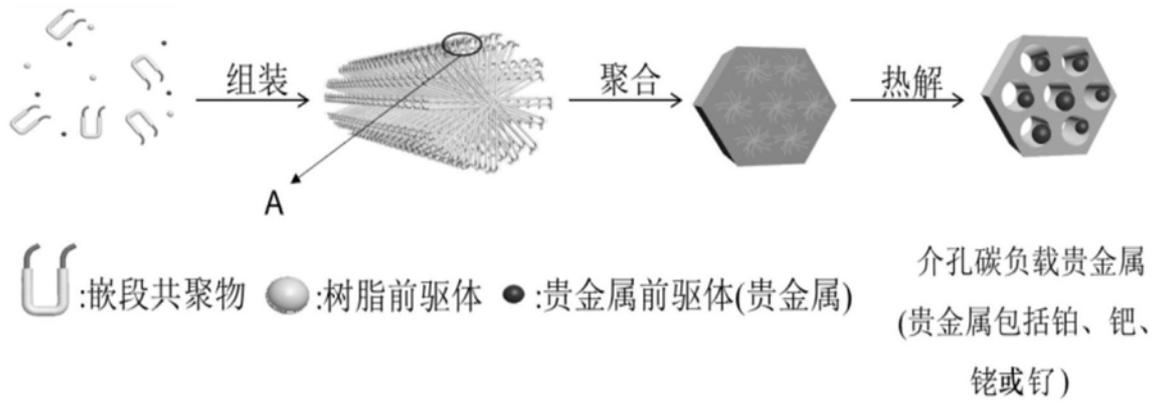


图1

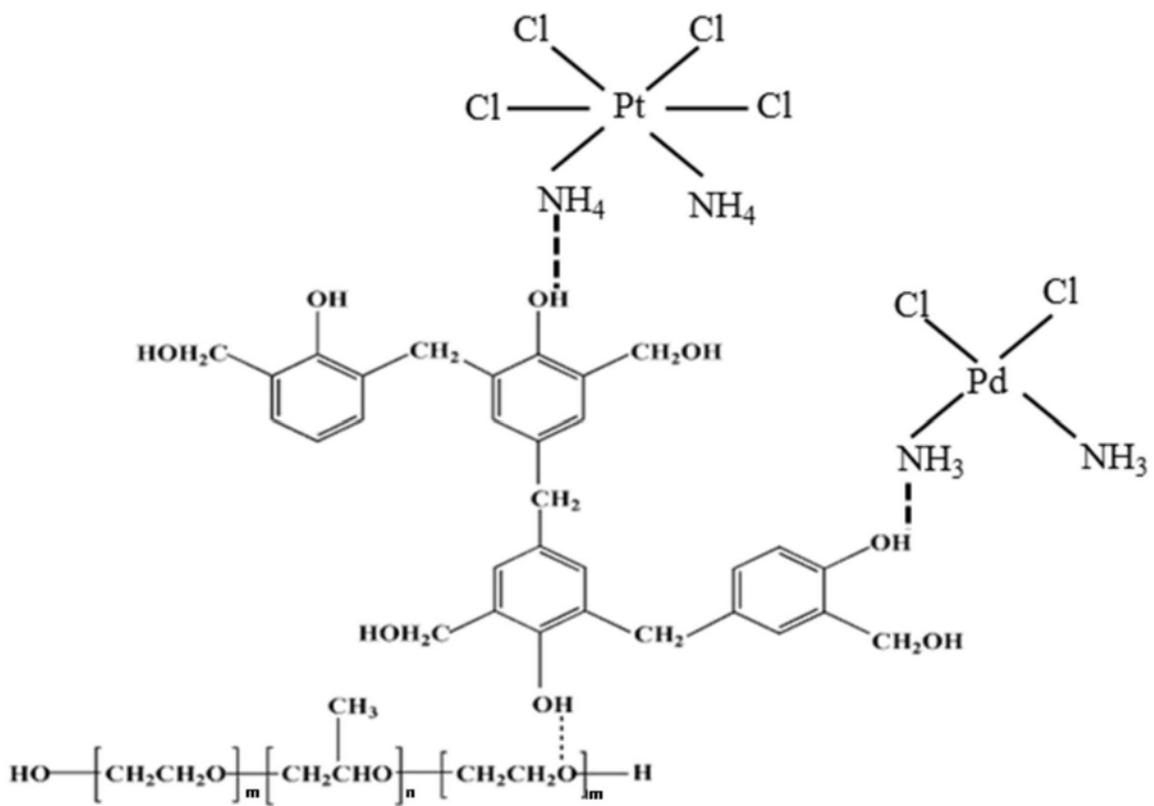


图2

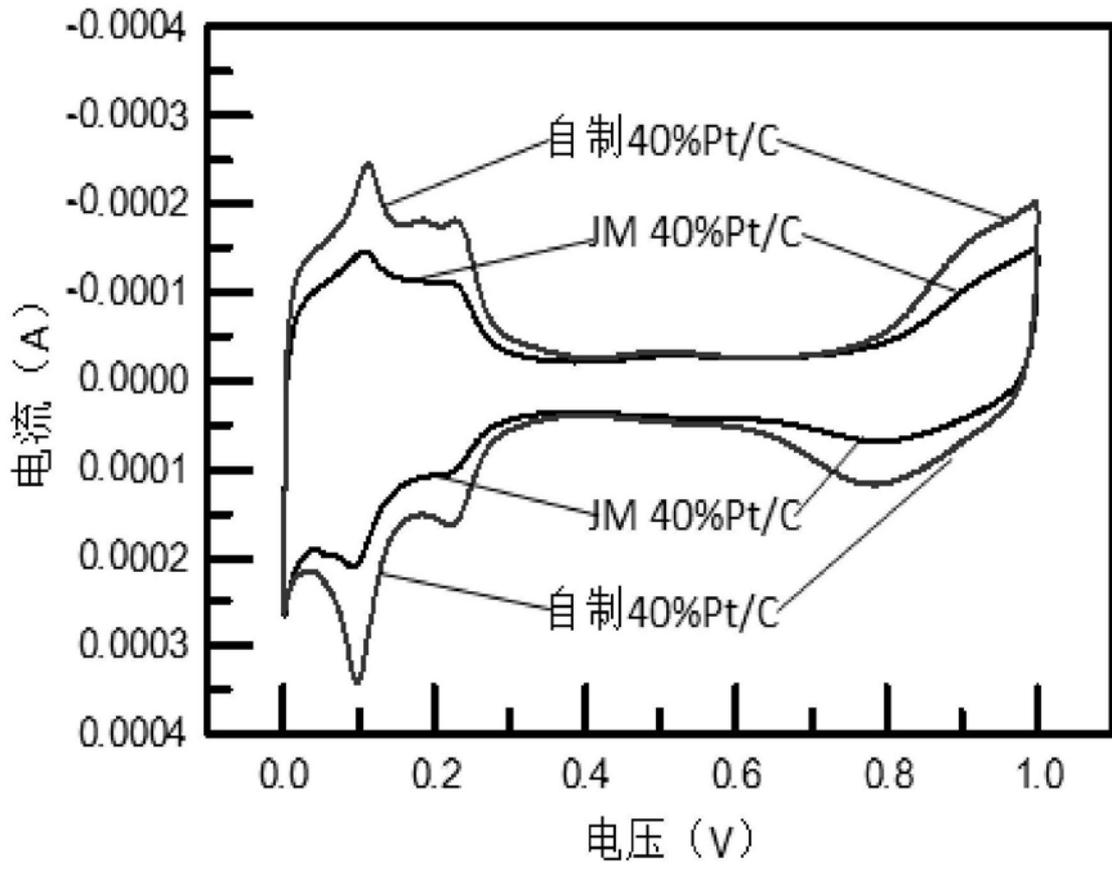


图3