



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102974381 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201210504813. 5

(22) 申请日 2012. 11. 30

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街
5625 号

(72) 发明人 徐维林 孙秀娟 张玉微 阮明波
刘京

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006. 01)

H01M 4/90 (2006. 01)

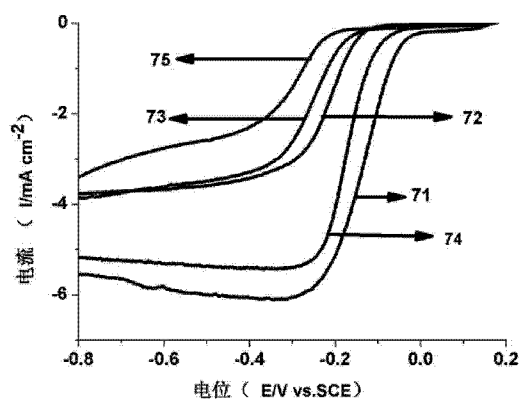
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂及其制备方法。解决现有技术中非金属氧还原催化剂制备成本高,催化性能低及稳定性差的技术问题。本发明的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂,该催化剂是以质量比为 1:10~20:5~10 取黑珍珠 2000、三聚氰胺和氟化铵为原料,通过研磨,溶解,于滑轨炉中高温处理相互作用而制备得到的。该氧还原催化剂的催化活性高,氧还原起始电位和半波电位都和商业铂含量为 20% 的炭载铂催化剂相当;由于制备过程中不会引入金属元素,稳定性较好。本发明提供的氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,制备成本较低,简单易行。本发明的催化剂适合于制备燃料电池,能够推进燃料电池的商业化进程。



1. 一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂,其特征在于,该催化剂是通过将氟元素和氮元素吸附在炭黑上,再通过化学反应,氟原子与炭黑中的碳原子形成离子态的碳氟键,氮原子掺杂进入炭黑的层状结构中,以吡咯氮,吡啶氮和石墨化氮的形式存在的。

2. 如权利要求1所述的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂,其特征在于,所述催化剂的碳、氮和氟原子的比例为 $10:1 \sim 5:0.5 \sim 1$ 。

3. 如权利要求1或2所述的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,其特征在于,该制备方法包括步骤1和步骤2a;或步骤1和步骤2b;或步骤1和步骤2c;其中:

步骤1、称取反应原料:黑珍珠2000、三聚氰胺和氟化铵;

步骤2a、

步骤2a-i:将称取的黑珍珠2000和三聚氰胺混合,放入玛瑙研钵或玛瑙球磨罐中研磨 $1 \sim 6$ 小时,再放入管式炉中,于 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 处理 $0.5 \sim 3$ 小时,得到氮掺杂的炭黑;

步骤2a-ii:将步骤2a-i中得到的氮掺杂的炭黑加入到氟化铵溶液中,搅拌 $12 \sim 24$ 小时,抽滤,干燥后,再将得到的混合物放入管式炉中,于 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 处理 $0.5 \sim 3$ 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂;

步骤2b、

步骤2b-i:将称取的黑珍珠2000加入到氟化铵的水溶液中,搅拌 $12 \sim 24$ 小时,抽滤,干燥后,再放入管式炉中,于 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 处理 $0.5 \sim 3$ 小时,得到氟掺杂的炭黑;

步骤2b-ii:将步骤2b-i中得到氟掺杂的炭黑和三聚氰胺混合,放入玛瑙研钵或玛瑙球磨机中研磨 $1 \sim 6$ 小时,再放入管式炉中,于 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 处理 $0.5 \sim 3$ 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂;

步骤2c、

将称取的黑珍珠2000和三聚氰胺混合,放入玛瑙研钵或玛瑙球磨机中研磨 $1 \sim 6$ 小时,再将得到的混合粉末加入到氟化铵的水溶液中,搅拌 $12 \sim 24$ 小时,抽滤,干燥后,再放入管式炉中,于 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 处理 $0.5 \sim 3$ 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂。

4. 如权利要求3所述的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,其特征在于,所述的反应原料黑珍珠2000、三聚氰胺和氟化铵的质量比为 $1:10 \sim 20:5 \sim 10$ 。

5. 如权利要求3所述的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,其特征在于,所述的管式炉为单温区滑轨炉。

6. 如权利要求4或5所述的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,其特征在于,所述的反应原料的研磨时间为4小时。

7. 如权利要求6所述的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,其特征在于,所述的将反应原料放入管式炉中处理的温度为 900°C 。

8. 如权利要求7所述的一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,其特征在于,所述的反应原料放入管式炉中的处理时间为1小时。

一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池技术领域,具体涉及一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 燃料电池是继水利发电、火力发电、核电之后的第四种发电系统。如质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池,由于具有环境友好、快速启动、无电解液流失、寿命长、功率密度和能量密度高等优点被认为是最可能实现商业化的电池。但目前制约燃料电池商业化的一个主要因素是阴极氧还原催化剂。碳载铂及铂合金催化剂是使用最广泛的燃料电池氧还原催化剂。但是,由于铂、钌等贵金属价格昂贵、资源紧缺,造成燃料电池的制作成本过高,严重限制了燃料电池的商业化进程。因此,开发低价、高效的非金属氧还原催化剂已成为燃料电池发展的迫切任务。

[0003] 近年来,人们主要致力于杂原子 N, B, S, P 等掺杂的炭材料非金属氧还原催化剂的研究。上述氧还原催化剂的制备成本较铂基催化剂的成本要低,但大多数的催化性能不及铂基催化剂。如王等人使用三聚氰胺和硼酸,炭纳米管为原料制备的硼、氮共掺杂的炭纳米管氧还原催化剂,由于硼、氮的协同作用,使其氧还原性能要高于单独氮或者硼掺杂的炭纳米管(Vertically Aligned BCN Nanotubes as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: A Synergetic Effect by Co-Doping with Boron and Nitrogen Angew. Chem. Int. Ed 2011(50):11756-11760)。然而,在这种催化剂的制备过程中,首先使用电化学沉积法制备硼砂三聚氰胺;其次是炭纳米管制备,需要使用 Si/SiO₂ 做基底, Fe/Ni 做催化剂。这样就在很大程度上增加了催化剂的制备成本;同时,还有可能掺杂进去金属元素,导致制备的催化剂稳定性变差。

发明内容

[0004] 本发明为解决现有技术中非金属氧还原催化剂催化性能低及稳定性差的技术问题,提供了一种具有良好稳定性和较高氧还原性能的氟、氮共掺杂炭黑催化剂及其制备方法。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0006] 一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂,该催化剂是通过将氟元素和氮元素吸附在炭黑上,再通过化学反应,氟原子与炭黑中的碳原子形成离子态的碳氟键,氮原子掺杂进入炭黑的层状结构中,以吡咯氮,吡啶氮和石墨化氮的形式存在的。

[0007] 在上述技术方案中,所述催化剂的碳、氮和氟原子的比例为 10:1 ~5:0.5 ~1。

[0008] 一种氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,该制备方法包括步骤 1 和步骤 2a;或步骤 1 和步骤 2b;或步骤 1 和步骤 2c;其中:

[0009] 步骤 1、称取反应原料:黑珍珠 2000、三聚氰胺和氟化铵;

[0010] 步骤 2a、

[0011] 步骤 2a-i :将称取的黑珍珠 2000 和三聚氰胺混合,放入玛瑙研钵或玛瑙球磨机中研磨 1 ~6 小时,再放入管式炉中,于 800~1000℃处理 0.5~3 小时,得到氮掺杂的炭黑;

[0012] 步骤 2a- i i :将步骤 2a- i 中得到的氮掺杂的炭黑加入到氟化铵溶液中,搅拌 12~24 小时,抽滤,干燥后,再将得到的混合物放入管式炉中,于 800~1000℃处理 0.5~3 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂;

[0013] 步骤 2b、

[0014] 步骤 2b-i :将称取的黑珍珠 2000 加入到氟化铵的水溶液中,搅拌 12~24 小时,抽滤,干燥后,再放入管式炉中,于 800~1000℃处理 0.5~3 小时,得到氟掺杂的炭黑;

[0015] 步骤 2b- i i :将步骤 2b-i 中得到氟掺杂的炭黑和三聚氰胺混合,放入玛瑙研钵或玛瑙球磨机中研磨 1 ~6 小时,再放入管式炉中,于 800~1000℃处理 0.5~3 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂;

[0016] 步骤 2c、

[0017] 将称取的黑珍珠 2000 和三聚氰胺混合,放入玛瑙研钵或玛瑙球磨罐中研磨 1 ~6 小时,再将得到的混合粉末加入到氟化铵的水溶液中,搅拌 12~24 小时,抽滤,干燥后,再放入管式炉中,于 800~1000℃处理 0.5~3 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂。

[0018] 在上述技术方案中,所述的反应原料黑珍珠 2000、三聚氰胺和氟化铵的质量比为 1:10~20:5~10。

[0019] 在上述技术方案中,所述的管式炉为单温区滑轨炉。

[0020] 在上述技术方案中,所述的反应原料的研磨时间为 4 小时。

[0021] 在上述技术方案中,所述的反应原料在管式炉中处理的温度为 900℃。

[0022] 在上述技术方案中,所述的反应原料在管式炉中的处理时间为 1 小时。

[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] 1、本发明提供的氟、氮共掺杂炭黑催化剂:是以黑珍珠 2000、三聚氰胺和氟化铵为原料,通过研磨,溶解及高温处理的方法而得到的。该催化剂在碱性环境下具有高的氧还原催化活性。并且,由于在制备的过程中,不会引入金属元素,稳定性较好,如实施例 1 制备的催化剂经过 50000 圈循环伏安后,与最开始相比,半波电位仅仅变化 5 mV。

[0025] 特别是,当制备得到的氟、氮共掺杂炭黑催化剂中的碳、氮和氟原子的比例为 10:1~5:0.5~1,将其在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行循环伏安测试,测得氧还原峰电位为 -300~-210 mV ;在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/s,测得其氧还原起始电位,半波电位与商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相当;

[0026] 2、本发明提供的氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,只需将反应原料通过研磨,溶解及高温处理的方法配合使用,便可以制得。因此,该方法简单易行;并且,使用的炭材料为炭黑,价格便宜,所以,制备成本较现有的非金属氧还原催化剂的成本还要低。另外,制备过程中使用玛瑙研钵或玛瑙球磨罐研磨反应原料,不会引入金属原子,该催化剂的在使用的过程中不会因为酸或碱的存在,而使其催化剂的稳定性受到影响,因此,本发明的催化剂具有较好的稳定性。如实施例 1 制备的催化剂经过 50000 圈循环伏安后,与最开始相比,半波电位仅仅变化 5 mV。因此,本发明的氧还原催化剂适合用于制备燃料电池,能够推进燃料电池的商业化进程。

[0027] 本方法对于氟、氮的掺杂顺序没有要求,先掺氟后掺氮、先掺氮后掺氟或者氟、氮同时掺杂制备的催化剂的催化性能都较好,都与商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相当。

[0028] 3、本发明提供的氟、氮共掺杂炭黑催化剂的制备方法,当反应原料的研磨时间为 4 小时,并于单温区滑轨炉中在 900℃ 下,处理 1 小时制备得到的碳、氮和氟原子的比例为 10:1:1 的催化剂,测试得到氧还原起始电位及半波电位最高,其氧还原起始电位可达到 40mV,半波电位为 -120mV,与负载型 Pt/C 催化剂相比,氧还原起始电位及半波电位更正,氧还原性能最高。

附图说明

[0029] 图 1 为实施例 1 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,扫速为 5mV/s,不同旋转速度下的线性扫描伏安曲线。

[0030] 图 2 为实施例 2 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,扫速为 5mV/s,不同旋转速度下的线性扫描伏安曲线。

[0031] 图 3 为实施例 3 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,扫速为 5mV/s,不同旋转速度下的线性扫描伏安曲线。

[0032] 图 4 中:

[0033] 41 为实施例 1 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氮气饱和下,扫速为 5mV/s 的线性扫描伏安曲线;

[0034] 42 为实施例 1 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,扫速为 5mV/s 的线性扫描伏安曲线。

[0035] 图 5 中:

[0036] 51 为实施例 2 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氮气饱和下,扫速为 5mV/s 的线性扫描伏安曲线。

[0037] 52 为实施例 2 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,扫速为 5mV/s 的线性扫描伏安曲线。

[0038] 图 6 中:

[0039] 61 为实施例 3 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氮气饱和下,扫速为 5mV/s 的线性扫描伏安曲线;

[0040] 62 为实施例 3 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,扫速为 5mV/s 的线性扫描伏安曲线。

[0041] 图 7 中:

[0042] 71 为实施例 1 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,转速为 1600 rpm/s,扫速为 5 mV/s 时的线性扫描伏安曲线;

[0043] 72 为实施例 2 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,转速为 1600 rpm/s,扫速为 5 mV/s 时的线性扫描伏安曲线;

[0044] 73 为实施例 3 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,转速为 1600 rpm/s,扫速为 5 mV/s 时的线性扫描伏安曲线;

[0045] 74 为商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和下,转速为 1600 rpm/s,扫速为 5 mV/s 时的线性扫描伏安曲线;

[0046] 75 为 BP 2000 在 900℃处理 1 小时制备的 BP 2000 催化剂在 0.1M KOH 溶液中,氧气饱和和下,转速为 1600 rpm/s,扫速为 5 mV/s 时的线性扫描伏安曲线。

[0047] 图 8 中:

[0048] 81,82,83,84 分别为实施例 1 制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂在经过 1,6000,20000,50000 圈循环伏安扫描后,转速为 1600 rpm/s,扫速为 5 mV/s 时的线性扫描伏安曲线。

[0049] 图 9 中:

[0050] 91,92 分别为商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂在经过 1 和 6000 圈循环伏安扫描后,在转速为 1600 rpm/s,扫速为 5 mV/s 时的线性扫描伏安曲线。

具体实施方式

[0051] 实施例 1

[0052] 将 0.1g 黑珍珠 2000 (以下简称 BP 2000)和 2g 三聚氰胺放入玛瑙球磨罐中,高速球磨 4 小时。待球磨罐温度降到室温后,将得到的混合均匀的粉末置于单温区滑轨炉中,于 900℃下高温处理 1 小时,得到氮掺杂的炭黑,待温度降到室温后,取出,备用。

[0053] 将得到的 0.05g 氮掺杂的炭黑加入到 0.5g 氟化铵的水溶液中,搅拌 12 小时,真空抽滤,干燥后,将得到的混合物放入单温区滑轨炉中,于 900℃下处理 1 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂。待温度降到室温后,取出,备用。通过 XPS 测试得到:碳、氮和氟原子的比例为 10:1:1。

[0054] 向 100 μ L 质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液中加入 5mg 上述制备的氟、氮共掺杂的炭黑催化剂,超声分散 30min,得到溶液;取 10 μ L 所述溶液滴涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极;以 SCE 电极作为参比电极、Pt 片作为对电极的三电极体系,在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行循环伏安测试,扫描速度为 50mV/s,结果参见图 4。由图 4 可知,实施例 1 制备的催化剂的氧还原峰电位为 -210mV。

[0055] 在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/s,结果参见图 1。由图 1 可知,实施例 1 制备的催化剂的氧还原起始电位为 40 mV,其半波电位为 -120 mV。实施例 1 和对比例商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相比,氧还原起始电位及半波电位更正。

[0056] 在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行稳定性测试,扫描速度为 200mV/s,在经过 1,6000,20000 和 50000 圈循环伏安扫描后,再向电解液中通氧气饱和,利用旋转圆盘进行线性伏安扫描,结果参见图 8。由图 8 可知,实施例 1 制备的催化剂经过 50000 圈循环伏安后,其稳定性非常好,以最开始相比,半波电位仅仅变化 5 mV。

[0057] 实施例 2

[0058] 将 0.1g BP 2000 加入到 1g 氟化铵的水溶液中,室温下搅拌 12 小时,真空抽滤,干燥。将得到的混合物放入普通管式炉中,在 900℃下处理 1 小时,得到氟掺杂的炭黑,待温度降到室温后,取出,备用。

[0059] 将得到的氟掺杂的炭黑 0.05g 和 1g 三聚氰胺放入玛瑙研钵中研磨 1h,再放入普通管式炉中,于 900℃下处理 1 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑,待温度降到室温后,取出,备用。通过 XPS 测试得到:碳、氮和氟原子的比例为 10:2:1。

[0060] 向 100 μ L 质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液中加入 5mg 上述制备的氟、氮共掺杂的催化剂,超声分散 30min,得到溶液;取 10 μ L 所述溶液滴涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极;以 SCE 电极作为参比电极、Pt 片作为对电极的三电极体系,在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行循环伏安测试,扫描速度为 50mV/s,结果参见图 5。由图 5 可知,实施例 2 制备的催化剂的氧还原峰电位为 -264 mV。

[0061] 在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/s,结果参见图 2。由图 2 可知,实施例 2 制备的催化剂的氧还原起始电位为 -51.2 mV,其半波电位为 -220 mV。其氧还原起始电位和半波电位都和商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相当。

[0062] 实施例 3

[0063] 将 0.1g BP 2000 和 2g 三聚氰胺放入玛瑙球磨罐中,高速球磨 4 个小时。待球磨罐温度降到室温后,将得到的混合均匀的粉末加入到 1g 氟化铵的水溶液中,室温下搅拌 12 小时,抽滤,干燥。将得到的混合物置于单温区滑轨炉中,于 900 $^{\circ}$ C 下高温处理 1 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑催化剂,待温度降到室温后,取出,备用。通过 XPS 测试得到:碳、氮和氟原子的比例为 10:5:1。

[0064] 向 100 μ L 质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液中加入 5mg 上述制备的氟、氮共掺杂的催化剂,超声分散 30min,得到溶液;取 10 μ L 所述溶液滴涂于玻碳电极上,室温晾干后,得到薄膜电极;以 SCE 电极作为参比电极、Pt 片作为对电极的三电极体系,在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行循环伏安测试,扫描速度为 50mV/s,结果参见图 6。由图 6 可知,实施例 3 制备的催化剂的氧还原峰电位为 -300 mV。

[0065] 在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/s,结果参见图 3。由图 3 可知,实施例 3 制备的催化剂的氧还原起始电位为 -57.7 mV,其半波电位为 -262mV。其氧还原起始电位和半波电位都和商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相当。

[0066] 实施例 4

[0067] 将 0.1g BP 2000 和 2g 三聚氰胺放入玛瑙球磨罐中,高速球磨 6 个小时。待球磨罐温度降到室温后,将得到的混合均匀的粉末置于单温区滑轨炉中,于 1000 $^{\circ}$ C 下高温处理 3 小时,得到氮掺杂的炭黑,待温度降到室温后,取出,备用。

[0068] 将得到的 0.05g 氮掺杂的炭黑加入到 0.5g 氟化铵的水溶液中,搅拌 24 小时,真空抽滤,干燥。

[0069] 将得到的混合物放入单温区滑轨炉中,于 1000 $^{\circ}$ C 下处理 3 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑,待温度降到室温后,取出,备用。通过 XPS 测试得到:碳、氮和氟原子的比例为 10:1:0.5。

[0070] 向 100 μ L 质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液中加入 5mg 上述制备的氟、氮共掺杂 BP 2000 催化剂,超声分散 30min,得到溶液;取 10 μ L 所述溶液滴涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极;以 SCE 电极作为参比电极、Pt 片作为对电极的三电极体系,在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行循环伏安测试,扫描速度为 50mV/s。

[0071] 在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/s。

[0072] 通过测试可知,实施例 4 制备的氟、氮共掺杂炭黑催化剂的氧还原峰电位,半波电位比商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂要正。

[0073] 实施例 5

[0074] 将 0.1g BP 2000 加入到 1g 氟化铵的水溶液中,室温下搅拌 18 小时,真空抽滤,干燥。

[0075] 将得到的混合物放入单温区滑轨炉中,在 800° C 下处理 0.5 小时,得到氟,掺杂的炭黑,待温度降到室温后,取出,备用。

[0076] 将得到的氟掺杂的炭黑 0.05g 和 1g 三聚氰胺放入玛瑙球磨罐中,高速球磨 1h,将得到的混合物在 800° C 下处理 1 小时,得到氟、氮共掺杂的炭黑,待温度降到室温后,取出,备用。通过 XPS 测试得到:碳、氮和氟原子的比例为 10:1:2。

[0077] 向 100 μ L 质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液中加入 5mg 上述制备的氟、氮共掺杂的催化剂,超声分散 30min,得到溶液;取 10 μ L 所述溶液滴涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极;以 SCE 电极作为参比电极、Pt 片作为对电极的三电极体系,在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行循环伏安测试,扫描速度为 50mV/s。

[0078] 在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/s。

[0079] 通过测试可知,实施例 5 制备的氟、氮共掺杂炭黑催化剂的氧还原峰电位,半波电位都和商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相当。

[0080] 对比例 1

[0081] 向 100 μ L 质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液中加入 1mg 商业 Pt/C (Pt 含量为 20%) 催化剂,超声分散 30min,得到溶液;取 10 μ L 所述溶液滴涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极;以 SCE 电极作为参比电极、Pt 片作为对电极的三电极体系。在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/,结果见图 3 中的曲线 31。由图 31 可知,对比例商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂的氧还原起始电位为 0mV,半波电位为 -169 mV。所以,实施例 1-5 中制备催化剂的氧还原起始电位及半波电位和商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂相当。

[0082] 在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中进行稳定性测试,扫描速度为 200mV/s,在经过 6000 圈循环伏安扫描后,再向电解液中通氧气饱和,利用旋转圆盘进行线性伏安扫描,结果参见图 9。由图 9 可知,商业铂含量为 20% 的 Pt/C 催化剂经过 6000 圈循环伏安后,以最开始相比,半波电位变化 30 mV。与实施例 1 制备的催化剂相比半波电位变化要大,说明本发明制备的催化剂的稳定性较好。

[0083] 对比例 2

[0084] 向 100 μ L 质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液中加入 5mg BP 2000 催化剂,超声分散 30min,得到溶液;取 10 μ L 所述溶液滴涂于旋转圆盘电极上,室温晾干后,得到薄膜电极;以 SCE 电极作为参比电极、Pt 片作为对电极的三电极体系。在经过氧气除氮的 0.1mol/L 的 KOH 溶液中利用旋转圆盘电极进行线性伏安测试,扫描速度为 5mV/s 结果见图 7 中的曲线 75。由图 75 可知,对比例 BP 2000 的氧还原起始电位为 -134 mV,半波电位为 -367mV。这就说明本发明中实施例 1-5 制备的催化剂的氧还原起始电位及半波电位要比 BP 2000 正的多。

[0085] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

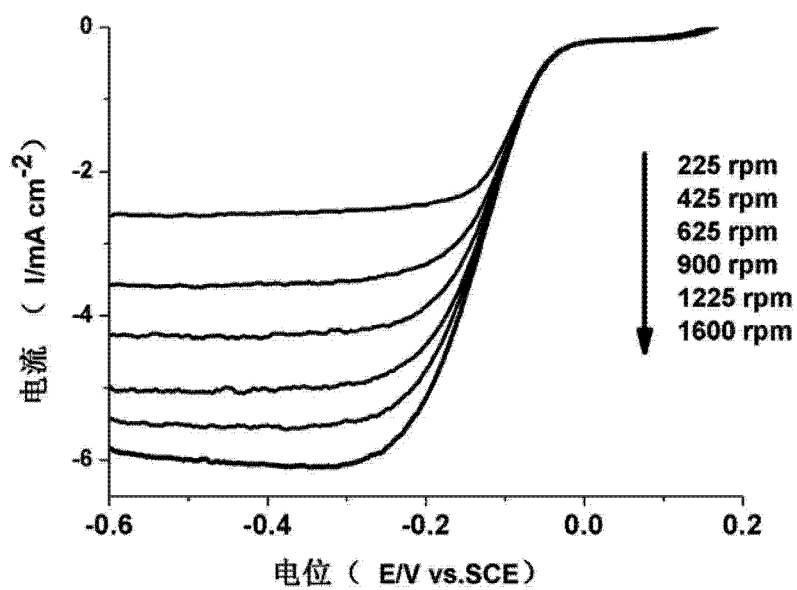


图 1

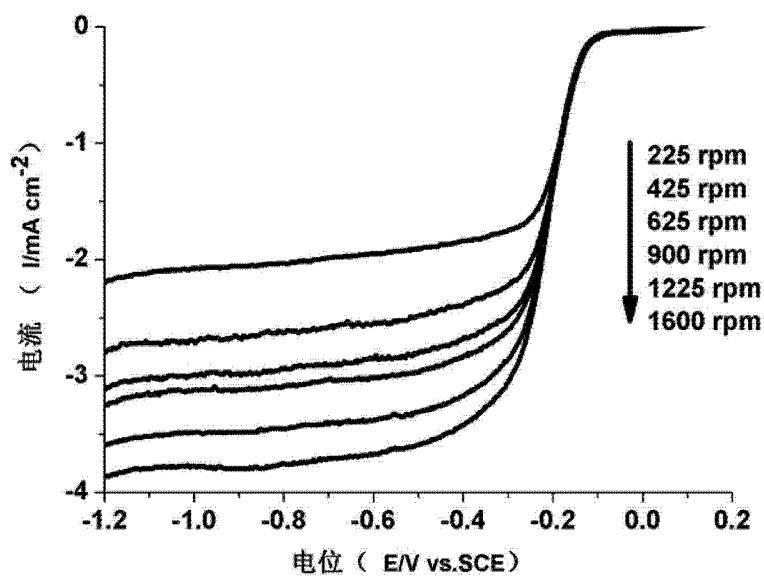


图 2

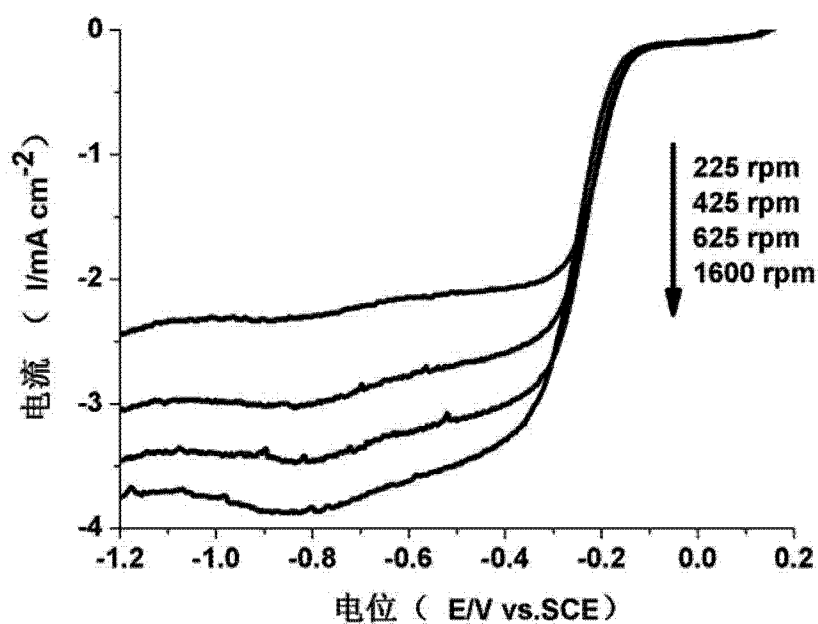


图 3

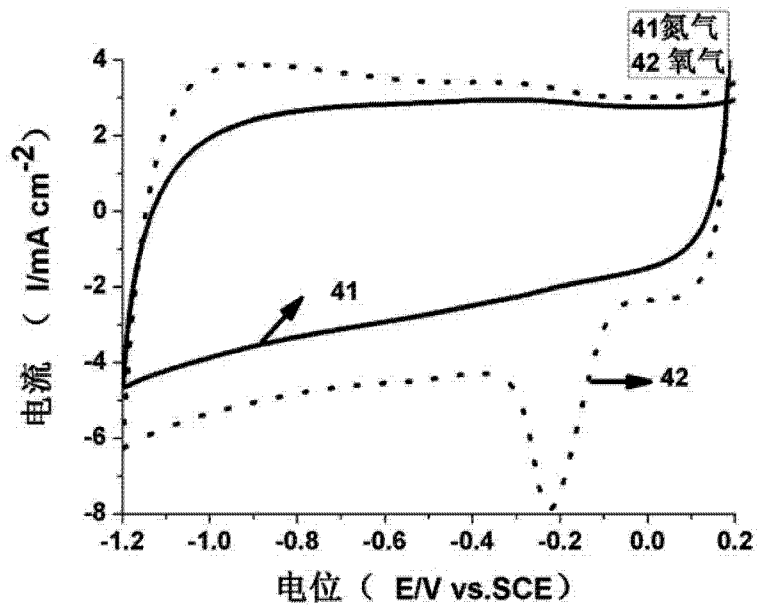


图 4

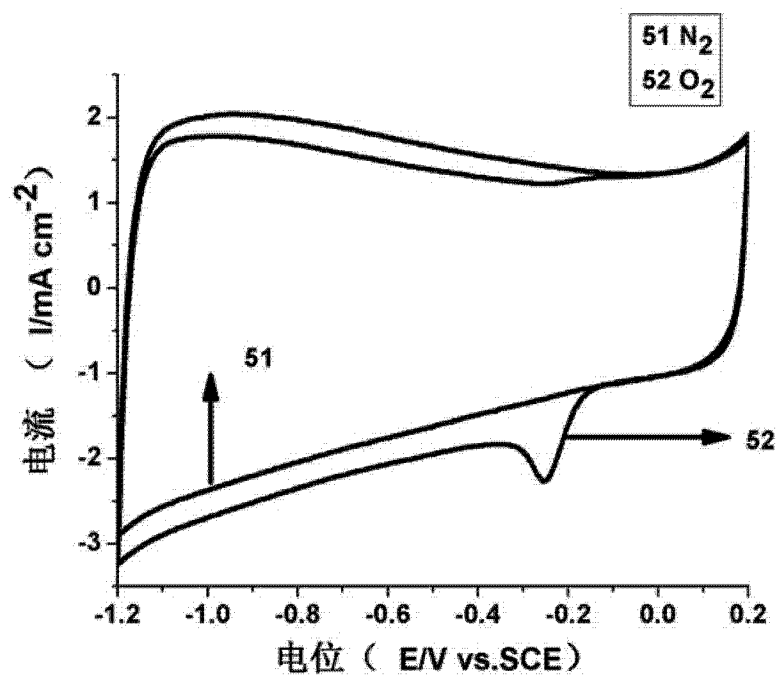


图 5

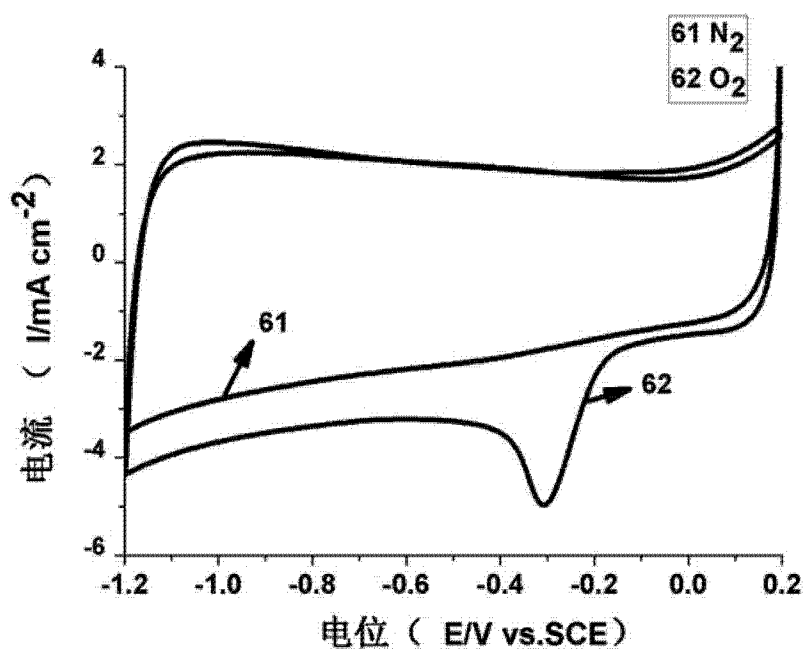


图 6

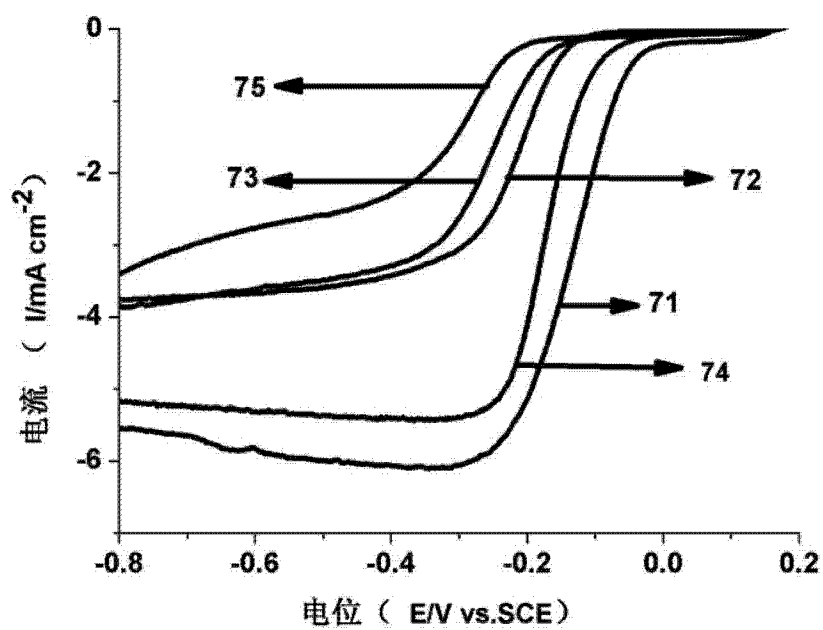


图 7

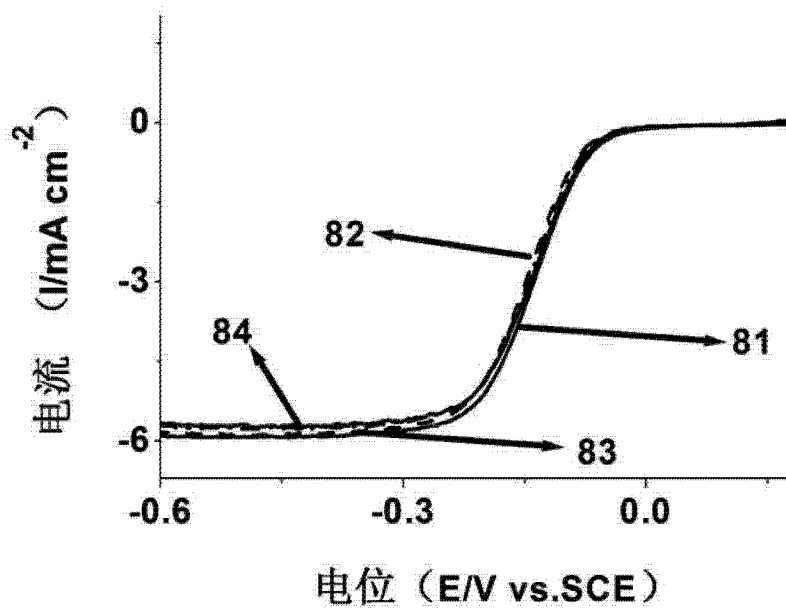


图 8

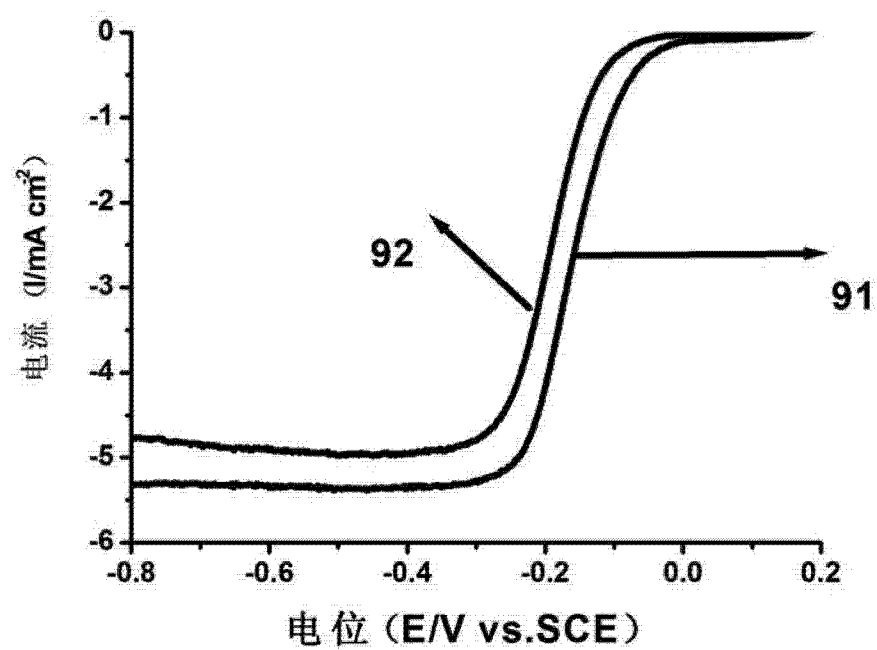


图 9