



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104941689 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201510367588.9

H01M 4/88(2006.01)

(22)申请日 2015.06.26

H01M 4/92(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 石实

申请公布号 CN 104941689 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(73)专利权人 湖南农业大学

地址 410128 湖南省长沙市芙蓉区农大路1号

(72)发明人 苏招红 李朝荣 周文新 姜令芸
熊远福 周铁安

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 生启

(51)Int.Cl.

B01J 31/30(2006.01)

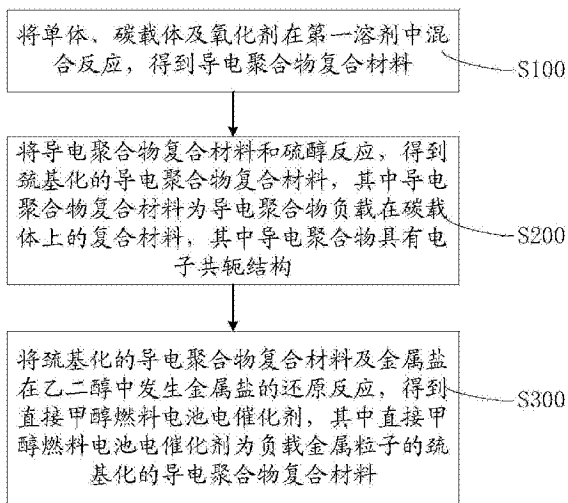
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,包括步骤:将导电聚合物复合材料和硫醇反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料,其中导电聚合物复合材料为导电聚合物负载在碳载体上的复合材料,其中导电聚合物具有电子共轭结构;将巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐在乙二醇中发生金属盐的还原反应,得到直接甲醇燃料电池电催化剂,其中直接甲醇燃料电池电催化剂为负载金属粒子的巯基化的导电聚合物复合材料。该制备方法利用巯基化的导电聚合物复合材料原位还原金属盐,操作步骤简单,效率高,绿色环保,提高了金属粒子的分散性和稳定性,其金属颗粒分散性高、粒径小为2-5nm,可用于直接甲醇燃料电池,且具有高电活性和高稳定性。



1. 一种直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,其特征在于,包括步骤:

将导电聚合物复合材料和硫醇采用微波合成法反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料,其中所述导电聚合物复合材料为导电聚合物负载在碳载体上的复合材料,其中所述导电聚合物具有电子共轭结构;其中所述导电聚合物复合材料的制备步骤包括:将单体、碳载体及氧化剂在第一溶剂中采用微波合成法混合反应,得到所述导电聚合物复合材料;其中所述单体为苯胺、吡咯及噻吩中的任意一种,所述硫醇为2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑;及

将所述巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐采用微波合成法在乙二醇中发生金属盐的还原反应,利用巯基化的导电聚合物复合材料原位还原金属盐,得到所述直接甲醇燃料电池电催化剂,其中所述金属盐为氯铂酸盐和三氯化钨中的两种或氯铂酸盐,所述直接甲醇燃料电池电催化剂为负载金属粒子的巯基化的导电聚合物复合材料。

2. 根据权利要求1所述的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,其特征在于,所述氧化剂为过硫酸铵或氯化铁,所述第一溶剂为硫酸和乙醇的混合溶剂。

3. 根据权利要求1所述的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,其特征在于,所述碳载体为碳纳米管、石墨烯及碳纤维布中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,其特征在于,所述将导电聚合物复合材料和硫醇反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料的步骤具体包括:

将所述导电聚合物复合材料和所述硫醇在第二溶剂中反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料,其中第二溶剂为乙醇和硫酸的混合溶剂。

5. 根据权利要求1所述的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括:

将所述巯基化的导电聚合物复合材料及所述金属盐在所述乙二醇中混合后的pH值调节至8-10。

直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池电催化剂技术领域,特别是涉及一种直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 直接甲醇燃料电池是一种可将化学能转换为电能的新型环保装置,具有价格较便宜、原料来源广泛、储存和运输比较安全等优点。然而直接甲醇燃料电池使用的贵金属催化劑十分稀缺、价格昂贵;采用碳载体如碳黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等负载型催化劑可大大降低贵金属负载量,同时提高其利用率,但是这类载体本身的缺陷使贵金属纳米颗粒大,且使贵金属纳米颗粒出现较大程度的团聚现象而严重影响催化效率。

发明内容

[0003] 基于此,有必要提供一种得到的贵金属纳米颗粒分散性高且粒径小的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法。

[0004] 一种直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,包括步骤:

[0005] 将导电聚合物复合材料和硫醇反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料,其中所述导电聚合物复合材料为导电聚合物负载在碳载体上的复合材料,其中所述导电聚合物具有电子共轭结构;及

[0006] 将所述巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐在乙二醇中发生金属盐的还原反应,得到所述直接甲醇燃料电池电催化剂,其中所述直接甲醇燃料电池电催化剂为负载金属粒子的巯基化的导电聚合物复合材料。

[0007] 上述直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,利用巯基化的导电聚合物复合材料原位还原金属盐,操作步骤简单,效率高,绿色环保,得到的直接甲醇燃料电池电催化剂为负载金属粒子的巯基化的导电聚合物复合材料,提高了金属粒子的分散性和稳定性,其金属颗粒分散性高、粒径小为2-5nm,可用于直接甲醇燃料电池,且具有高电活性和高稳定性,催化甲醇的氧化电流达 140mA mgPt^{-1} 。

[0008] 在其中一个实施例中,所述导电聚合物复合材料的制备步骤包括:

[0009] 将单体、碳载体及氧化剂在第一溶剂中混合反应,得到所述导电聚合物复合材料。

[0010] 在其中一个实施例中,所述单体为苯胺、吡咯及噻吩中的任意一种,所述氧化剂为过硫酸铵或氯化铁,所述第一溶剂为硫酸和乙醇的混合溶剂。

[0011] 在其中一个实施例中,所述将单体、碳载体及氧化剂在第一溶剂中混合反应,得到所述导电聚合物复合材料的步骤采用微波合成法。

[0012] 在其中一个实施例中,所述碳载体为碳纳米管、石墨烯及碳纤维布中的任意一种。

[0013] 在其中一个实施例中,所述硫醇为2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑。

[0014] 在其中一个实施例中,所述金属盐为氯铂酸盐和三氯化钨中的两种或氯铂酸盐。

[0015] 在其中一个实施例中,所述将导电聚合物复合材料和硫醇反应,得到巯基化的导

电聚合物复合材料的步骤具体包括：

[0016] 将所述导电聚合物复合材料和所述硫醇在第二溶剂中反应，得到巯基化的导电聚合物复合材料。

[0017] 在其中一个实施例中，所述将导电聚合物复合材料和硫醇反应，得到巯基化的导电聚合物复合材料的步骤，及所述将巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐在乙二醇中发生金属盐的还原反应，得到所述直接甲醇燃料电池电催化剂的步骤均采用微波合成法。

[0018] 在其中一个实施例中，所述将巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐在乙二醇中发生金属盐的还原反应，得到所述直接甲醇燃料电池电催化剂的步骤还包括：

[0019] 将所述巯基化的导电聚合物复合材料及所述金属盐在所述乙二醇中混合后的pH值调节至8-10。

附图说明

[0020] 图1为一实施方式的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法的步骤示意图；

[0021] 图2为实施例1制得的直接甲醇燃料电池电催化剂的透射电镜图；

[0022] 图3为实施例1制得的直接甲醇燃料电池电催化剂的循环伏安图。

具体实施方式

[0023] 为了便于理解本发明，下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的较佳的实施例。但是，本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0024] 参照图1，一实施方式的直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法，包括：

[0025] 步骤S100：将单体、碳载体及氧化剂在第一溶剂中混合反应，得到导电聚合物复合材料。

[0026] 其中，导电聚合物复合材料为导电聚合物负载着碳载体上的复合材料；导电聚合物具有电子共轭结构，其稳定性好、柔韧性好、导电性能可调及成本低等优点。

[0027] 在其中一个实施例中，反应结束后分离得到沉淀物为离心分离。

[0028] 在其中一个实施例中，步骤S100具体为：将碳载体分散在第一溶剂中，再加入苯胺和氧化剂混合反应，得到导电聚合物复合材料。

[0029] 优选的，碳载体分散在第一溶剂中碳载体的质量浓度为1mg/mL。

[0030] 优选的，在单体、碳载体、氧化剂及第一溶剂的混合物中单体的浓度为0.01~0.1mol/L。

[0031] 优选的，在单体、碳载体、氧化剂及第一溶剂的混合物中氧化剂的浓度为0.01~0.1mol/L。更优选的，氧化剂的浓度与单体的浓度相同。

[0032] 在其中一个实施例中，单体为苯胺、吡咯及噻吩中的任意一种。由于单体容易氧化颜色变深，因此使用前需要进行纯化处理。如对苯胺进行纯化的具体步骤为：对苯胺在加热和氮气保护的条件下进行蒸馏，然后对得到的馏分继续蒸馏，直到馏分为无色，在4℃中避光保存备用。

[0033] 在其中一个实施例中，第一溶剂为乙醇和硫酸的混合溶剂。优选的，第一溶剂为体

积比为1:1的无水乙醇和0.2mol/L硫酸的混合液。

[0034] 在其中一个实施例中,氧化剂为过硫酸铵或氯化铁。优选的,氧化剂为过硫酸铵。

[0035] 在其中一个实施例中,碳载体为碳纳米管、石墨烯及碳纤维布中的任意一种。优选的,碳载体为碳纳米管,碳纳米管为一维纳米材料,重量轻,六边形结构连接完美,具有许多异常的力学、电学和化学性能。

[0036] 在其中一个实施例中,对碳纳米管进行纯化处理;具体步骤为:将多壁碳纳米管加入5mol/L的盐酸中,在90℃恒温搅拌回流2小时,然后抽滤至滤液呈中性,在30℃真空干燥箱中烘干备用。

[0037] 在其中一个实施例中,将单体、碳载体及氧化剂在第一溶剂中混合,得到导电聚合物复合材料的步骤采用微波合成法。采用微波合成法,受热均匀,反应时间短,效率高,且绿色环保。

[0038] 在其中一个实施例中,步骤S100具体为:将单体、碳载体及氧化剂在第一溶剂中混合,在微波反应器中反应5-20分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到导电聚合物复合材料。

[0039] 步骤S200:将导电聚合物复合材料和硫醇反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料,其中导电聚合物复合材料为导电聚合物负载在碳载体上的复合材料,其中导电聚合物具有电子共轭结构。

[0040] 在其中一个实施例中,将导电聚合物复合材料和硫醇反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料的步骤,具体为:将导电聚合物复合材料和硫醇在第二溶剂中反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料,其中第二溶剂为乙醇和硫酸的混合溶剂。

[0041] 优选的,第二溶剂为体积比为1:1的无水乙醇和0.2mol/L硫酸的混合液。

[0042] 在其中一个实施例中,在导电聚合物复合材料、硫醇及第二溶剂的混合物中导电聚合物复合材料的浓度为1mg/mL。

[0043] 在其中一个实施例中,在导电聚合物复合材料、硫醇及第二溶剂的混合物中硫醇的质量浓度为0.1-50mg/L。

[0044] 在其中一个实施例中,将导电聚合物复合材料和硫醇反应,得到巯基化的导电聚合物复合材料的步骤采用微波合成法,通过微波辅助硫醇和导电聚合物相互作用,得到巯基化的导电聚合物复合材料。在其中一个实施例中,硫醇为2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole,DMcT)。具体的,如DMcT的巯基和聚苯胺/碳纳米管复合材料的氧化态聚苯胺的类烯烃电子共轭结构相互作用,得到巯基化的聚苯胺/碳纳米管。

[0045] 在其中一个实施例中,步骤S200具体为:将导电聚合物复合材料及硫醇在第二溶剂中混合,在微波反应器中反应5-20分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到巯基化的导电聚合物复合材料。优选的,步骤S200在微波反应器中反应5-10分钟。

[0046] 步骤S300:将巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐在乙二醇中发生金属盐的还原反应,得到直接甲醇燃料电池电催化剂,其中直接甲醇燃料电池电催化剂为负载金属粒子的巯基化的导电聚合物复合材料。

[0047] 其中,巯基化的导电聚合物复合材料作为载体,同时使金属盐在载体上原位还原,利用巯基化的导电聚合物复合材料提高金属粒子的分散性和稳定性。

[0048] 其中,乙二醇可加速金属盐的还原,还能作为一种稳定剂抑制还原得到的金属粒子在反应中的团聚长大。

[0049] 其中,直接甲醇燃料电池电催化剂为负载金属粒子的巯基化的导电聚合物复合材料,巯基化的导电聚合物复合材料上负载的金属颗粒分散性高且粒径小。金属颗粒为纳米颗粒,颗粒大小为2-5nm。

[0050] 在其中一个实施例中,步骤S300具体为:将巯基化的导电聚合物复合材料分散在乙二醇中,再和金属盐溶液混合,在微波反应器中反应5-30分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到上述直接甲醇燃料电池电催化剂。采用微波合成,制备时间短,效率高,绿色环保,且能显著提高贵金属纳米颗粒的分散性和负载量,减小金属纳米颗粒的尺寸。优选的,步骤S300在微波反应器中反应20-30分钟。

[0051] 在其中一个实施例中,步骤S300还包括步骤:将巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐在乙二醇中混合后的pH值调节至8-10。具体的,pH值调节至8-10的步骤在巯基化的导电聚合物复合材料及金属盐在乙二醇中混合之后,且在微波反应器中反应之前。具体的,pH值调节所用的溶液为1mol/L的KOH溶液。

[0052] 在其中一个实施例中,金属盐为氯铂酸盐和三氯化钨中的两种或氯铂酸盐。在其中一个实施例中,氯铂酸盐为氯铂酸钾或氯铂酸钠。优选的,氯铂酸盐为氯铂酸钾。

[0053] 在其中一个实施例中,巯基化的导电聚合物复合材料分散在乙二醇中,巯基化的导电聚合物复合材料的质量浓度为1mg/mL。

[0054] 在其中一个实施例中,巯基化的导电聚合物复合材料的质量(g)与金属盐中的金属离子的摩尔数比为2500:1。

[0055] 可以理解,步骤S100可以省略,直接以导电聚合物复合材料为原料,进行步骤S200及步骤S300。

[0056] 上述直接甲醇燃料电池电催化剂的制备方法,利用巯基化的导电聚合物复合材料原位还原金属盐,操作步骤简单,效率高,绿色环保,得到的直接甲醇燃料电池电催化剂为负载金属粒子的巯基化的导电聚合物复合材料,提高了金属粒子的分散性和稳定性,其金属颗粒分散性高、粒径小为2-5nm,可用于直接甲醇燃料电池,且具有高电活性和高稳定性,催化甲醇的氧化电流达 140mA/mgPt^{-1} 。

[0057] 以下为具体实施例。

[0058] 实施例1

[0059] 将苯胺在加热和氮气保护的条件下进行蒸馏,然后对得到的馏分继续蒸馏,直到馏分为无色,在4℃中避光保存备用。

[0060] 将0.5g多壁碳纳米管(深圳纳米港有限公司,纯度>95%,直径20-40nm),加入150mL 5mol/L的盐酸,在90℃恒温搅拌回流2小时,然后抽滤至滤液呈中性,在30℃真空干燥箱中烘干备用。

[0061] 将多壁碳纳米管超声分散在第一溶剂中,其中第一溶剂为体积比为1:1的无水乙醇和0.2mol/L硫酸的混合液,多壁碳纳米管的质量浓度为1mg/mL。再加入苯胺和过硫酸铵超声分散,其中在苯胺、多壁碳纳米管、过硫酸铵及第一溶剂的混合物中,过硫酸铵的浓度与苯胺的浓度均为0.1mol/L,然后在微波反应器中反应5分钟,其中微波反应器的功率为

800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到导电聚合物复合材料。

[0062] 将导电聚合物复合材料超声分散在第二溶剂中,其中第二溶剂为体积比为1:1的无水乙醇和0.2mol/L硫酸的混合液,导电聚合物复合材料的质量浓度为1mg/mL。再加入DMcT超声分散,其中在导电聚合物复合材料、DMcT及第二溶剂的混合物中硫醇的质量浓度为50mg/L,然后在微波反应器中反应5分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到巯基化的导电聚合物复合材料。

[0063] 将巯基化的导电聚合物复合材料超声分散在乙二醇中,巯基化的导电聚合物复合材料的质量浓度为1mg/mL。再加入77.2mmol/L的氯铂酸钾超声分散,用1mol/L的KOH溶液调节溶液pH值至8,其中巯基化的导电聚合物复合材料的质量(g)与金属盐中的金属离子的摩尔数比为2500:1,在微波反应器中反应20分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到上述直接甲醇燃料电池电催化剂。

[0064] 实施例2

[0065] 实施例2与实施例1的不同之处在于,单体为吡咯,氧化剂为氯化铁,在吡咯、多壁碳纳米管、氯化铁及第一溶剂的混合物中,氯化铁的浓度与吡咯的浓度均为0.1mol/L,然后在微波反应器中反应20分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到导电聚合物复合材料。

[0066] 将导电聚合物复合材料超声分散在第二溶剂中,再加入DMcT超声分散,其中在导电聚合物复合材料、DMcT及第二溶剂的混合物中硫醇的质量浓度为5mg/L。

[0067] 实施例3

[0068] 实施例3与实施例1的不同之处在于,单体为噻吩,碳载体为石墨烯,将导电聚合物复合材料超声分散在第二溶剂中,再加入DMcT超声分散,然后在微波反应器中反应10分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到巯基化的导电聚合物复合材料。

[0069] 将导电聚合物复合材料超声分散在第二溶剂中,再加入DMcT超声分散,其中在导电聚合物复合材料、DMcT及第二溶剂的混合物中硫醇的质量浓度为0.1mg/L。

[0070] 实施例4

[0071] 实施例4与实施例1的不同之处在于,碳载体为碳纤维布,将巯基化的导电聚合物复合材料超声分散在乙二醇中,再加入77.2mmol/L的氯铂酸钠超声分散,用1mol/L的KOH溶液调节溶液pH值至10,其中巯基化的导电聚合物复合材料的质量(g)与金属盐中的金属离子的摩尔数比为2500:1,在微波反应器中反应30分钟,其中微波反应器的功率为800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到上述直接甲醇燃料电池电催化剂。

[0072] 实施例5

[0073] 实施例5与实施例1的不同之处在于,将巯基化的导电聚合物复合材料超声分散在乙二醇中,再加入等体积的77.2mmol/L氯铂酸钾与48.6mmol/L三氯化钨超声分散,用1mol/L的KOH溶液调节溶液pH值至9,其中巯基化的导电聚合物复合材料的质量(g)与金属盐中的金属离子的摩尔数比为2500:1,在微波反应器中反应30分钟,其中微波反应器的功率为

800W,反应结束后分离得到沉淀物,再依次用无水乙醇和水洗涤,干燥,得到上述直接甲醇燃料电池电催化剂。

[0074] 将实施例1得到的直接甲醇燃料电池电催化剂作透射电镜测试,得到透射电镜图如图2所示。由图2可知,直接甲醇燃料电池电催化剂为负载铂金属粒子的巯基化的聚苯胺/多壁碳纳米管复合材料,其负载的铂颗粒分散性高,且铂颗粒的粒径小,颗粒的大小为2-5nm。

[0075] 将实施例1得到的直接甲醇燃料电池电催化剂作电催化性能测试。采用电化学工作站的三电极体系,其中对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为采用实施例1得到的直接甲醇燃料电池电催化剂的修饰电极,该修饰电极的制备方法具体为:在玻碳电极表面滴加10 μ L的1mg/mL直接甲醇燃料电池电催化剂的乙醇分散液,烤干,再滴加1 μ L的0.05%Nafion溶液(全氟聚苯乙烯磺酸溶液),烤干得到。所用的电解溶液为1mol/L甲醇和0.5mol/L硫酸的混合溶液,扫描电位区间为0V至0.85V,扫速为50mV/s,得到的循环伏安图如图3所示,由图3可知,直接甲醇燃料电池电催化剂催化甲醇的氧化电流达140mA mg_{Pt}⁻¹(1mg直接甲醇燃料电池电催化剂对应的氧化电流),说明直接甲醇燃料电池电催化剂具有高电活性和高稳定性。

[0076] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0077] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

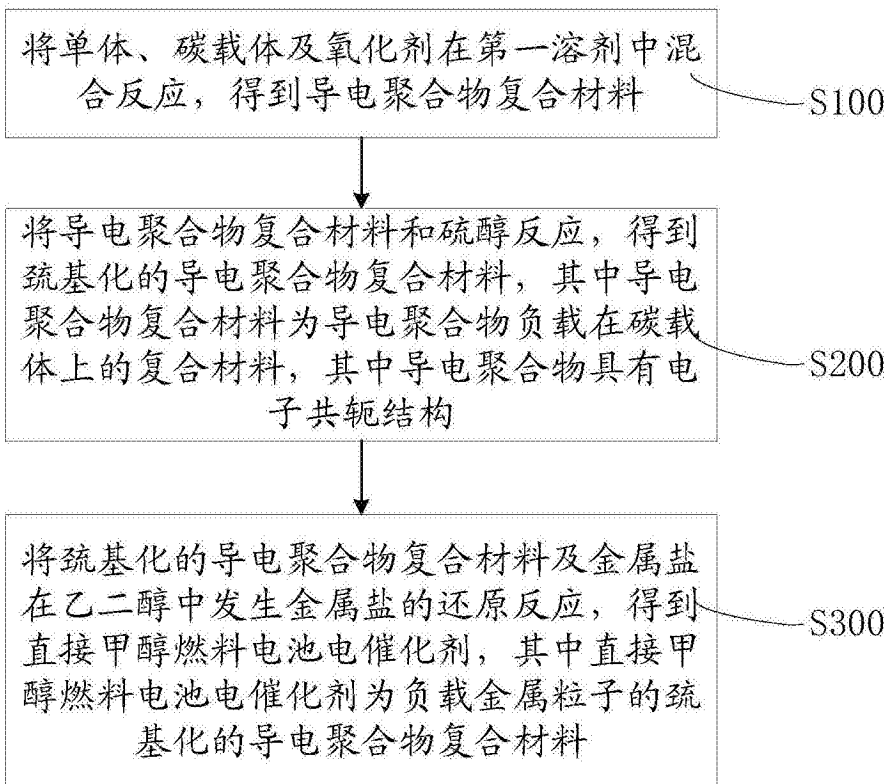


图1

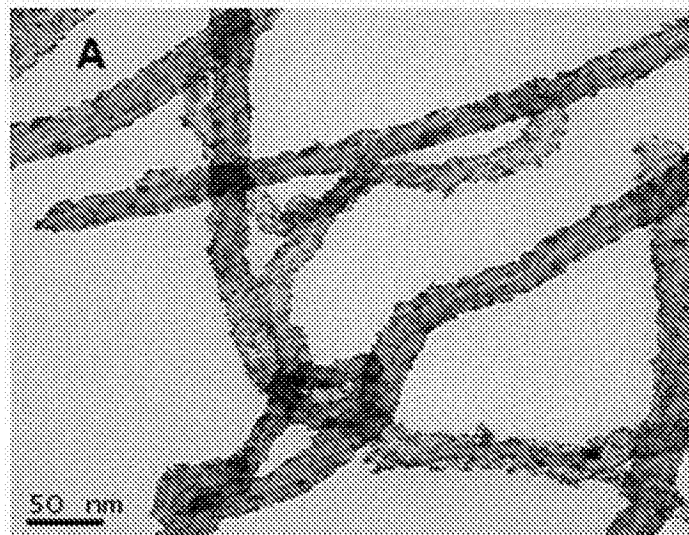


图2

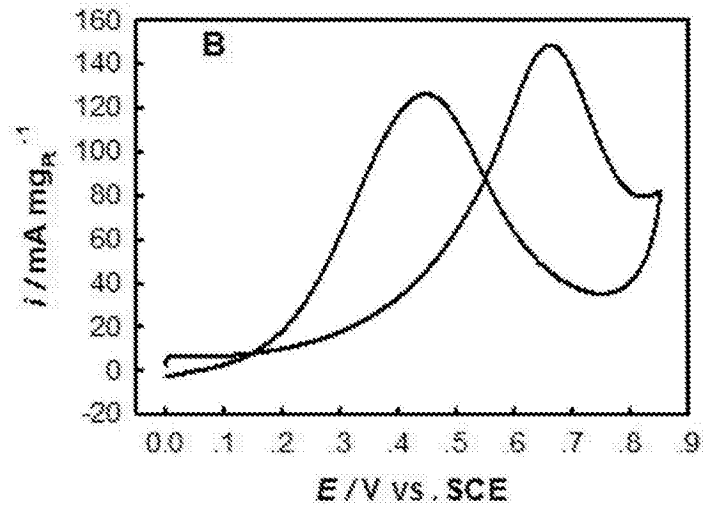


图3