

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G01N 27/333

G01N 27/407 C25B 9/10

C25B 11/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00126531.8

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306206A

[22]申请日 2000.9.13 [21]申请号 00126531.8

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 王玉江 于春波 华凯峰 吕翔宇

李影 董殿洪 陆天虹 薛祚霖

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 全氟磺酸离子交换膜电极的制备方法

[57]摘要

本发明属于全氟磺酸离子交换膜电极的制备方法。该方法是将胶体金，铂催化剂用喷枪喷至多孔聚四氟乙烯膜上，红外烘干后，用丙酮淋洗，除去乳液中的表面活性剂，再在一定温度下烧结，将用无水乙醇稀释的全氟磺酸离子交换膜乳液涂在催化剂表面，然后将全氟磺酸离子交换膜放置在催化剂表面，在一定温度和压力下压制，最后将聚四氟乙烯膜脱落，制得催化剂-全氟磺酸离子交换膜电极。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种全氟磺酸离子交换膜电极的制备方法, 其特征在于将胶体 Pt, Au 催化剂由喷枪喷至多孔聚四氟乙烯膜上, 催化剂的载量为 $4\sim 6\text{mg}/\text{cm}^2$, 红外烘干后, 用丙酮淋洗, 除去乳液中的表面活性剂, 再在 $180^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ 下烧结, 用无水乙醇稀释全氟磺酸离子交换膜乳液, 配成浓度为 $5\%\sim 20\%$ (体积比) 的溶液, 将该溶液涂在催化剂表面, 用量为 $0.2\sim 0.4\text{ml}/\text{cm}^2$, 然后将全氟磺酸离子交换膜压在催化剂表面, 在 130°C 放置 $3\sim 10$ 分钟, 再在此温度下以 $10\sim 30$ 千克力/ cm^2 的压力压制 $2\sim 10$ 分钟, 最后将聚四氟乙烯膜脱落。

说 明 书

全氟磺酸离子交换膜电极的制备方法

本发明属于全氟磺酸离子交换膜电极的制备方法。

恒电位电解型气体传感器具有检测气体种类多，浓度范围宽，体积小，价格低，可用于现场监测等优点。由于液态电解质传感器有漏液现象，响应时间长等缺点，人们开始将注意力转移到固体电解质传感器的研究。目前，国际上该类传感器应用最广的固体电解质是美国杜邦公司生产的全氟磺酸离子交换膜（商品名为 Nafion 膜）。因此制备催化活性高，性能稳定的催化剂—Nafion 膜电极是影响传感器性能的关键。

关于制备催化剂—Nafion 膜电极的方法主要有以下四种。(1)化学沉积法；(2)真空喷溅法；(3)浸渍法；(4)机械压制法。其中，美国分析化学 393（1999）43 公开了一种通过化学沉积制备催化剂—Nafion 膜电极的方法。该方法是将 Nafion 膜固定于容器的中部，使其上部装有氯铂酸或氯金酸溶液，下部装有还原剂溶液，控制沉积的时间，以获得不同催化剂载量的催化剂—Nafion 膜电极。但这种方法制备电极的最大缺点是催化剂与 Nafion 膜接触不牢，使用中易发生脱落，造成传感器的信号衰减。

本发明的目的是提供一种全氟磺酸离子交换膜的方法。该方法是将胶体金，铂催化剂用喷枪喷至多孔聚四氟乙烯膜上，红外烘干后，用丙酮淋洗，除去乳液中的表面活性剂，再在一定温度下烧结，将用无水乙醇稀释的 Nafion 乳液涂在催化剂表面，然后将 Nafion 膜放置在催化剂表面，在一定温度和压力下压制，最后将聚四氟乙烯膜脱落制得催化剂—Nafion 膜电极。

本发明的制备方法是：将胶体 Pt, Au 催化剂由喷枪喷至多孔聚四氟乙烯膜上。催化剂的载量为 $4\sim 6\text{mg}/\text{cm}^2$ ，红外烘干后，用丙酮淋洗，除去乳液中的表面活性剂，再在 $180^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ 下烧结，用无水乙醇稀释 Nafion 乳液，配成浓度为 $5\%\sim 20\%$ （体积比）的溶液，将该溶液涂在催化剂表面，用量为 $0.2\sim 0.4\text{ml}/\text{cm}^2$ 。然后将 Nafion 膜压在催化剂表面，在 130°C 放置 $3\sim 10$ 分钟，再在此温度下以 $10\sim 30$ 千克力/ cm^2 的压力压制 $2\sim 10$ 分钟，最后将聚四氟乙烯膜脱落。

用此法制备的催化剂—Nafion 膜电极，经过沸水煮，滤纸吸干，再煮等连续的处理，催化剂仍没有脱落，这充分说明催化剂与膜的接触非常牢固。由于本发明是先将催化剂喷涂到聚四氟乙烯膜上，这样便于对催化剂进行预处理。一定温度的烧结有利于催化剂性质的稳定。另外，四氟膜的脱落有利于导线的引出，并降低了气体到达催化剂表面的时间。将该法制备的电极装成全固态的气体传感器，对毒性气体进行监测，考察其寿命，两个月信号没有发生衰减，而且传感器的灵敏度较高，重复性较好。

可见，本发明制备的催化剂—Nafion 膜电极中催化剂层不会随着膜的膨胀，收缩而发生龟裂；催化剂的性能稳定，催化剂的活性较高；操作方便，重复性较好。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：将 13mg 胶体金催化剂由喷枪喷至一片半径为 1cm 的多孔聚四氟乙烯膜上。红外烘干后，用丙酮淋洗除去乳液中的表面活性剂，然后在 180°C 下烧结。用无水乙醇稀释 Nafion 乳液，配成浓度为 5% 的溶液，涂在催化剂表面，用量为 $0.4\text{ml}/\text{cm}^2$ 。将处理好的 Nafion 膜压在催化剂表面，在 130°C 放置 3 分钟，以 20 千克力/ cm^2 压制 5 分钟，最后将聚四氟乙烯膜脱落。压好的电极体装好全固态气体传感器。对 SO_2 气体进行监测，其灵敏

度达到 0.75uA/ppm。监测两个月，信号不发生衰减。

实施例 2：将 18mg 胶体金催化剂由喷枪喷至一片半径为 1cm 的多孔聚四氟乙烯膜上。红外烘干后，用丙酮淋洗除去乳液中的表面活性剂，然后在 200℃下烧结。用无水乙醇稀释 Nafion 乳液，配成浓度为 15% 的溶液，涂在催化剂表面，用量为 0.3ml/cm²。将处理好的 Nafion 膜压在催化剂表面，在 130℃放置 6 分钟，以 10 千克力/cm²压制 10 分钟，最后将聚四氟乙烯膜脱落。压好的电极体装好全固态气体传感器。对 SO₂ 气体进行监测，其灵敏度达到 0.72uA/ppm。监测两个月，信号不发生衰减。

实施例 3：将 15mg 胶体金催化剂由喷枪喷至一片半径为 1cm 的多孔聚四氟乙烯膜上。红外烘干后，用丙酮淋洗除去乳液中的表面活性剂，然后在 240℃下烧结。用无水乙醇稀释 Nafion 乳液，配成浓度为 20% 的溶液，涂在催化剂表面，用量为 0.2ml/cm²。将处理好的 Nafion 膜压在催化剂表面，在 130℃放置 10 分钟，以 30 千克力/cm²压制 2 分钟，最后将聚四氟乙烯膜脱落。压好的电极体装好全固态气体传感器。对 SO₂ 气体进行监测，其灵敏度达到 0.7uA/ppm。监测两个月，信号不发生衰减。

实施例 4：将 12mg 胶体铂催化剂由喷枪喷至一片半径为 1cm 的多孔聚四氟乙烯膜上，红外烘干后，用丙酮淋洗除去乳液中的表面活性剂，然后在 180℃下烧结。用无水乙醇稀释 Nafion 乳液，配成浓度为 20% 的溶液，涂在催化剂表面，用量为 0.3ml/cm²。将处理好的 Nafion 膜压在催化剂表面，在 130℃放置 6 分钟，以 25 千克力/cm²压制 5 分钟，最后将聚四氟乙烯膜脱落。压好的电极体装好全固态气体传感器。对 CO 气体进行监测，其灵敏度达到 1.2uA/ppm。监测两个月，信号不发生衰减。

实施例 5：将 15mg 胶体铂催化剂由喷枪喷至一片半径为 1cm 的多孔聚四氟乙烯膜上。红外烘干后，用丙酮淋洗除去乳液中的表面活性剂，然后在

200℃下烧结。用无水乙醇稀释 Nafion 乳液，配成浓度为 10%的溶液，涂在催化剂表面，用量为 0.3ml/cm²。将处理好的 Nafion 膜压在催化剂表面，在 130℃放置 2 分钟，以 30 千克力/cm²压制 2 分钟，最后将聚四氟乙烯膜脱落。压好的电极体装好全固态气体传感器。对 CO 气体进行监测，其灵敏度达到 1.3uA/ppm。监测两个月，信号不发生衰减。

实施例 6：将 18mg 胶体铂催化剂由喷枪喷至一片半径为 1cm 的多孔聚四氟乙烯膜上。红外烘干后，用丙酮淋洗除去乳液中的表面活性剂，然后在 240℃下烧结。用无水乙醇稀释 Nafion 乳液，配成浓度为 5%的溶液，涂在催化剂表面，用量为 0.4ml/cm²。将处理好的 Nafion 膜压在催化剂表面，在 130℃放置 10 分钟，以 10 千克力/cm²压制 10 分钟，最后将聚四氟乙烯膜脱落。压好的电极体装好全固态气体传感器。对 CO 气体进行监测，其灵敏度达到 1.25uA/ppm。监测两个月，信号不发生衰减。