

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 8/02

H01M 8/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133256.5

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1343019A

[22] 申请日 2001.9.17 [21] 申请号 01133256.5
[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 邢 巍 刘晶华 陆天虹

[74] 专利代理机构 长春科学专利代理有限公司
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 甲醇电催化氧化促进剂的制备方法

[57] 摘要

本发明属于甲醇电催化氧化促进剂的制备方法。采用稀土氧化物与硫酸溶液混合,再于水浴中超声震荡制备甲醇阳极电催化氧化促进剂,由于提高了甲醇阳极电催化氧化速度,因此使相同电位下阳极工作电流显著增加。本促进剂稳定性好,制备方法简便易行,无需特殊设备,重现性好。

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. 一种甲醇电催化氧化促进剂的制备方法，其特征在于将稀土氧化物与浓度为 0.1-2.5 摩尔/升的硫酸溶液混合，稀土氧化物与硫酸的摩尔比为 1:3.5-6.3，在 30-70℃ 水浴中超声震荡 2-20 分钟制备甲醇电催化氧化促进剂。

2. 如权利要求 1 所述的甲醇电催化氧化促进剂的制备方法，其特征在于所述稀土氧化物为氧化钪、氧化铈或氧化镧。

说 明 书

甲醇电催化氧化促进剂的制备方法

技术领域：本发明属于甲醇电催化氧化促进剂的制备方法。

背景技术：直接甲醇燃料电池(DMFC)由于具有燃料成本低，易于携带等优点，已成为国际性的研究热点之一。在DMFC中，甲醇动力学反应较慢是影响DMFC实际应用的主要问题之一。为了增加甲醇在阳极电催化氧化的速度，人们采用的方法之一是在电解液中添加促进剂，如硅钨酸，A.S.Arigo等[A.S.Arigo, et al., Electrochim. Acta., 39(1994)]以硅钨酸溶于水的方法制备了甲醇阳极电催化氧化促进剂，结果表明，阳极自然电位降低约130mV，甲醇阳极电催化氧化过电位得到降低。但此方法存在一个不足，即由于硅钨酸分子较大，在高过电位下吸附在电极表面而阻挡了甲醇在电极上的吸附，使反应速度反而降低。

发明内容：本发明的目的是提供一种甲醇电催化氧化促进剂的制备方法，该方法以稀土氧化物为原料，采用将稀土氧化物溶解于硫酸溶液的方法得到甲醇电催化氧化促进剂，从而提高甲醇在阳极电催化氧化的交换电流密度，增加DMFC阳极对甲醇的催化活性。

本发明将稀土氧化物与浓度为0.1-2.5摩尔/升的硫酸溶液混合，稀土氧化物与硫酸的摩尔比为1:3.5-6.3，在30-70℃水浴中超声震荡2-20分钟制备甲醇电催化氧化促进剂，稀土氧化物为氧化钪、氧化铈或氧化镧。

由于本发明将稀土氧化物与硫酸溶液混合，在水浴中超声震荡制成促进剂，使得电池的电解液中加入该促进剂后稀土水合离子均匀吸

附在铂电极表面，在原有反应区界面处形成第三相，所构成的极性定向排列改变了固/液界面的电场结构，使得甲醇分子更易吸附到电极表面而失氢，从而加快甲醇电催化氧化速度。实验结果表明，采用稀土作为甲醇电催化氧化的促进剂大大提高了甲醇阳极反应电流。

本发明采用稀土作为甲醇电催化氧化促进剂的方法与以往报道的各种电解液添加促进剂的方法相比具有如下的优点：(1) 制备方法简便易行，无需特殊设备；(2) 甲醇阳极电催化氧化速度大大增加；(3) 促进剂稳定性好；(4) 重现性好。

具体实施方式：

实施例 1：将氧化镉与浓度为 0.1 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化镉与硫酸的摩尔比为 1:3.5，在 30℃ 水浴中超声震荡 2 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 16%。

实施例 2：将氧化镉与浓度为 1.1 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化镉与硫酸的摩尔比为 1:6.3，在 50℃ 水浴中超声震荡 12 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 18%。

实施例 3：将氧化镉与浓度为 2.5 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化镉与硫酸的摩尔比为 1:4.9，在 70℃ 水浴中超声震荡 20 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 17%。

实施例 4：将氧化铈与浓度为 0.1 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化铈与硫酸的摩尔比为 1:3.5，在 30℃ 水浴中超声震荡 2 分钟制成甲醇

电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 44%。

实施例 5：将氧化铈与浓度为 1.1 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化铈与硫酸的摩尔比为 1:4.6，在 50℃水浴中超声震荡 12 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 42%。

实施例 6：将氧化铈与浓度为 2.5 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化铈与硫酸的摩尔比为 1:6.3，在 70℃水浴中超声震荡 20 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 45%。

实施例 7：将氧化钽与浓度为 0.1 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化钽与硫酸的摩尔比为 1:3.5，在 30℃水浴中超声震荡 2 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 27%。

实施例 8：将氧化钽与浓度为 1.1 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化钽与硫酸的摩尔比为 1:6.3，在 50℃水浴中超声震荡 12 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 25%。

实施例 9：将氧化钽与浓度为 2.5 摩尔/升的硫酸溶液混合，氧化钽与硫酸的摩尔比为 1:5.1，在 70℃水浴中超声震荡 20 分钟制成甲醇电催化氧化促进剂。将此促进剂加入到硫酸/甲醇电解液中，以光滑铂

作为工作电极，恒电位于 0.5V(相对饱和甘汞电极)进行计时电流测量，1000 秒后的甲醇阳极反应电流比空白提高 29%。