

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C25B 11/06

C25B 11/12 C25B 3/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02116452.5

[43] 公开日 2002 年 12 月 25 日

[11] 公开号 CN 1386909A

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02116452.5

[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 董绍俊 申 燕 刘健允 刘柏峰

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜
碳电极的制备方法

[57] 摘要

本发明属于高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法,利用卟啉与杂多酸的协同催化作用,从而提高卟啉对 O₂ 的电催化效率;即将 4-氨基苯甲酸功能化处理的碳电极插入到含卟啉的缓冲溶液中进行电化学扫描,得到卟啉修饰电极;清洗后,放入含杂多酸的缓冲溶液中进行循环伏安扫描,如此重复该两步过程,得到卟啉/杂多酸多层膜修饰碳电极;由于电极采用共价预修饰,所得到的膜稳定、有序,可以实现氧的 4 电子还原;而且耐酸、耐高温;该修饰电极是燃料电池阴极理想材料。

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

1. 一种高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法, 其特征在于, 基底预修饰: 选择预修饰材料为 4-氨基苯甲酸浓度为 1 ~ 100 mM, 支持电解质高氯酸锂浓度为 100 mM, 将两者同时溶于无水乙醇或者无水乙腈溶液中, 铂片作为对电极; 无水乙醇或者无水乙腈溶液中以 Ag/Ag^+ 为参比电极, 水溶液中以 Ag/AgCl 为参比电极; 玻璃碳、碳纤维、或石墨电极作为修饰基底;

电极制作过程如下:

1) 在室温下把干净的碳电极浸入到上述电解质溶液中, 在 0 ~ 1.4 V 电位范围内, 在 10 mV/s 的扫速下进行循环电位扫描, 冲洗, 得到富含羧基官能团的单分子前体膜修饰碳电极;

2) 将修饰有该前体膜的碳电极浸入到含 0.5 ~ 10 mM 四甲基吡啶钴卟啉或四甲基吡啶铁卟啉的 100 mM 醋酸缓冲液中 $\text{pH}=3.3 \sim 3.8$, 在 0.4 ~ -0.4 V 范围内以 10 ~ 100 mV s^{-1} 的扫速进行循环伏安扫描; 取出电极, 水冲洗;

3) 再将 2) 所得电极转移到含 0.5 ~ 10 mM 磷二钨十八酸、硅钨十二酸或者磷二钼十八酸的 100 mM 硫酸溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 10 ~ 100 mV s^{-1} 的扫速进行循环伏安扫描; 取出电极, 冲洗;

4) 重复 2)、3) 两步操作, 即可得到卟啉 / 杂多酸多层膜修饰电极。

2. 如权利要求 1 所述的高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法, 其特征在于将富含羧基官能团的单分子前体膜修饰碳电极浸入到甲基吡啶钴卟啉。

3. 如权利要求 1 所述的高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法, 其特征在于将富含羧基官能团的单分子前体膜修饰碳电极浸入到四甲基吡啶铁卟啉。

4. 如权利要求 1 所述的高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备

方法,其特征在于将2)所得电极转移到磷二钨十八的硫酸溶液中。

5. 如权利要求1所述的高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法,其特征在于将2)所得电极转移到硅钨十二酸的硫酸溶液中。

6. 如权利要求1所述的高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法,其特征在于将2)所得电极转移到磷二钼十八硫酸溶液中。

7. 如权利要求1所述的高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法,其特征在于选择四甲基吡啶钴卟啉或四甲基吡啶铁卟啉与磷二钨十八、硅钨十二或磷二钼十八进行多层修饰。

高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法

技术领域：高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法。

背景技术：随着现代化工业的飞速发展和进步，燃料电池也得到了蓬勃发展。尤其是对 H_2-O_2 燃料电池的研究，迫切需要一种高效节能的阴极催化剂材料，从而实现其对 O_2 的四电子还原，避免中间产物 H_2O_2 的生成。卟啉和酞菁化合物是常用的氧还原催化剂 [*Inorg. Chem.* 1995, *Langmuir.* 1997]。但这些物质大多数只能催化 O_2 的 2 电子还原生成 H_2O_2 或其混合物。Anson 小组 [*Anal. Chem.* 1981] 曾设计用双重催化剂即面-面二聚体 Co 卟啉来实现 O_2 的 4 电子还原。但这种催化剂不稳定，尤其在燃料电池酸性、高温的工作条件下，很容易分解。 O_2 的还原反应主要是受电极表面结构，即分子取向的影响 [*J. P. C. (B)* 2000, 104, 3116]。Porter 曾报道垂直于电极表面的卟啉比平躺的卟啉对 O_2 还原有较高的催化效率 [Zak, J. ; Yuan, H. P. ; Ho, M. ; Woo, L. K. ; Porter, M. D. *Langmuir* 1993, 9, 2772]。卟啉在固体材料上的固定可以精确控制其取向，但文献报道方法一般步骤繁琐，而且需要的卟啉衍生物较难合成。

近年来兴起的多层膜技术为材料科学的发展提供了较好的方法。通过层层组装，可以得到有序，稳定，组成可控的分子材料。

发明内容：本发明的目的是提供一种高效催化氧还原卟啉/杂多酸多层膜碳电极的制备方法。

本发明的目的是这样实现的，利用卟啉与杂多酸的协同催化作用，从而提高卟啉对 O_2 还原的电催化效率。即将 4-氨基苯甲酸功能化的碳电极插入到含卟啉的电解质溶液中进行电化学扫描，得到卟啉多层膜修饰电极；清洗后，放入含杂多酸电解质溶液中进行电化学扫描。以此重复该两步过程，即得到卟啉 / 杂多酸多层膜修饰电极。

由于 4-氨基苯甲酸在碳电极上共价连接, 可使电极表面得到一层稳定而富含负电荷的前体膜。因此所得到的电极较稳定, 且卟啉 / 杂多酸膜的生长电化学生可控, 得到的膜有序性较好, 利于实现 O_2 的四电子还原, 而且多层膜的重现性好, 并适用于多种碳基底上的组装。

本发明基底预修饰: 选择预修饰材料为 4-氨基苯甲酸浓度为 1 ~ 100 mM, 支持电解质高氯酸锂浓度为 100 mM, 将两者同时溶于无水乙醇或者无水乙腈溶液中, 铂片作为对电极; 无水乙醇或者无水乙腈溶液中以 Ag/Ag^+ 为参比电极, 水溶液中以 $Ag/AgCl$ 为参比电极; 玻璃碳、碳纤维、或石墨电极作为修饰基底;

修饰步骤如下:

在室温下把干净的碳电极浸入到上述电解质溶液中, 在 0 ~ 1.4 V 电位范围内, 在 10 mV/s 的扫速下进行循环电位扫描, 冲洗, 得到富含羧基官能团的单分子前体膜修饰碳电极, 将修饰有该前体膜的碳电极浸入到含 0.5 ~ 10 mM 四甲基吡啶钴卟啉 (CoTMPyP) 或四甲基吡啶铁卟啉 (FeTMPyP) 的 100 mM 醋酸缓冲液中 pH=3.3 ~ 3.8, 在 0.4 ~ -0.4 V 范围内以 10 ~ 100 $mV s^{-1}$ 的扫速进行循环伏安扫描; 取出电极, 水冲洗后, 再转移到含 0.5 ~ 10 mM 磷二钨十八酸 (简称 P_2W_{18}) 或硅钨十二酸 (简称 SiW_{12}) 或者磷二钼十八酸 (简称 P_2Mo_{18}) 的 100 mM 硫酸溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 10 ~ 100 $mV s^{-1}$ 的扫速进行循环伏安扫描; 取出电极, 冲洗, 以此重复后两步操作, 即可得到卟啉 / 杂多酸多层膜修饰电极。

本发明所得到的卟啉 / 杂多酸多层膜碳电极可高效催化氧还原。将 $P_2W_{18}/CoTMPyP$ 多层膜碳电极放入到空气饱和 pH 4.0 的醋酸缓冲溶液中即可实现 O_2 的四电子还原。对于 $SiW_{12}/CoTMPyP$ 则实现 O_2 的两电子还原。

本发明所述的卟啉 / 杂多酸多层膜修饰碳电极, 制备方法简单、快速, 易操作, 修饰条件温和, 所需的卟啉和杂多酸修饰剂均为市售, 原料易得。而且修饰膜极其稳定, 可用于燃料电池氧阴极材料的研究和开发。选择不同结构的杂多酸, 制得的多层膜碳电极材料对 O_2 的催化产物不同。由于采用碳电极, 与

贵金属电极相比，电位窗较宽，可研究的对象广泛。

具体实施方式如下：

实施例 1：4-氨基苯甲酸修饰玻璃碳电极。将干净的玻璃碳电极放入 1 mM 4-氨基苯甲酸 + 100 mM 高氯酸锂的无水乙醇溶液中，用 Ag/Ag⁺为参比电极在 0 ~ + 0.9 V 电位范围内，以 10 mV/s 的扫速循环电位扫描 30 分钟，取出电极冲洗，制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极；然后将电极放入 0.5 mM CoTMPyP+100 mM 醋酸缓冲溶液中 pH=3.3 在 0.4 ~ -0.4 V 范围内以 50 mV/s 的扫速循环伏安扫描，取出电极水清洗后接着放入 0.5 mM P₂W₁₈+100 mM 硫酸溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 50 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描，以此重复后两步操作得到 P₂W₁₈/CoTMPyP 多层膜电极。

实施例 2：SiW₁₂/CoTMPyP 多层膜修饰石墨电极对 O₂的催化还原，4-氨基苯甲酸修饰石墨电极同实施例 1；将 4-氨基苯甲酸的修饰电极放入 10 mM CoTMPyP+100 mM 醋酸缓冲溶液中 pH=3.3 在 0.4 ~ -0.4 V 范围内以 100 mV/s 的扫速循环伏安扫描，取出电极水清洗后接着放入 10 mM+100 mM 硫酸溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 100 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描，以此重复后面操作得到 SiW₁₂/CoTMPyP 多层膜电极。

实施例 3：P₂W₁₈/FeTMPyP 多层膜修饰碳纤维电极对 O₂的催化还原。4-氨基苯甲酸修饰玻璃碳电极。将干净的玻璃碳电极放入 50 mM 4-氨基苯甲酸 + 100 mM 高氯酸锂的无水乙醇溶液中。用 Ag/Ag⁺为参比电极在 0 ~ + 0.9 V 电位范围内，以 10 mV/s 的扫速循环电位扫描 30 分钟，取出电极冲洗；然后将 4-氨基苯甲酸修饰电极放入 1 mM FeTMPyP+100 mM 醋酸缓冲溶液中 pH=3.8 在 0.4 ~ -0.4 V 范围内以 10 mV/s 的扫速循环伏安扫描，取出电极水清洗后接着放入 1 mM P₂W₁₈+100 mM 硫酸溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 10 mV/s 的扫速进行循环伏安扫描，以此重复后面操作得到 P₂W₁₈/FeTMPyP 多层膜电极。

实施例 4：SiW₁₂/FeTMPyP 多层膜修饰玻璃碳电极对 O₂的催化还原。4-氨基苯甲酸的修饰同实施例同 3。将 4-氨基苯甲酸电极放入 4 mM FeTMPyP+100 mM 醋

酸缓冲溶液中 pH=3.8 在 0.4 ~ -0.4 V 范围内以 20mV/s 的扫速循环伏安扫描。取出电极水清洗后接着放入 4 mM SiW_{12} +100 mM 硫酸缓冲溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 20 mV/s 的扫速循环伏安扫描，以此重复后面操作得到 $\text{SiW}_{12}/\text{FeTMPyP}$ 多层膜电极。

实施例 5:将干净的玻璃碳电极放入 100 mM 4-氨基苯甲酸 + 100 mM 高氯酸锂的无水乙腈溶液中。用 Ag/Ag^+ 为参比电极在 0 ~ + 0.9 V 电位范围内，以 10 mV/s 的扫速循环电位扫描 30 分钟，取出电极冲洗后，将 4-氨基苯甲酸电极放入 6 mM CoTMPyP + 100 mM 醋酸缓冲溶液中 pH=3.5 在 0.4 V ~ -0.4 V 范围内以 80 mV/s 的扫速循环伏安扫描；取出电极水清洗后接着放入 6 mM P_2Mo_{18} + 100 mM 硫酸缓冲溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 80 mV/s 的扫速循环伏安扫描，以此重复后面操作得到 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}/\text{CoTMPyP}$ 多层膜电极。

实施例 6: $\text{P}_2\text{Mo}_{18}/\text{FeTMPyP}$ 多层膜修饰石墨电极对氧的催化还原, 4-氨基苯甲酸的修饰同实施例 5；将 4-氨基苯甲酸电极放入 8 mM CoTMPyP + 100 mM 醋酸缓冲溶液中 pH=3.5 在 0.4 V ~ -0.4 V 范围内以 40 mV/s 的扫速循环伏安扫描。取出电极水清洗后接着放入 8 mM P_2Mo_{18} +100 mM 硫酸缓冲溶液中在 0.3 ~ -0.3 V 范围内以 40 mV/s 的扫速循环伏安扫描，以此重复后面操作得到 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}/\text{FeTMPyP}$ 多层膜电极。