



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95104915.1

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996年11月13日

H01M 4/88

[22]申请日 95.5.10

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 董绍俊 姜荣中

H01M 4/90

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热修饰法制备高稳定催化氧还原的电极

[57]摘要

本发明属于热修饰法制备高稳定催化氧还原的电极。本发明选用四苯基卟啉铁（或钴）作催化剂，在玻璃碳表面对金属卟啉进行热修饰用一步法将活性催化中心接着在电极上，所得电极对氧还原反应具有高的催化活性和稳定性。

权 利 要 求 书

1. 一种热修饰法制备高稳定催化氧还原的电极,其特征是选用四苯基卟啉铁(或钴)作催化剂,采用玻璃碳作电极材料,制备方法是将玻璃碳电极于重铬酸钾的浓硫酸中浸泡过夜、洗净,用 300 目 MgO 也可以用 $1\ \mu\text{m}\ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将玻璃碳表面抛光,用 0.5 g~0.2 g Fe TPP 粉置于玻璃碳电极表面,用另一片玻璃碳电极的光滑表面相互研磨,使其均匀、紧密地分布在两片电极的表面上;将涂好的玻璃碳电极平放入石英管中,在 N_2 气中套上封帽,使其有一定密封性,另将管式炉中的大石英管通 N_2 后,将密封的小石英管置入其中,在 N_2 气保护下缓缓升温至 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,恒温 0.5~2 小时,冷却至室温,取出用蒸馏水洗净,干燥,制得热修饰的四苯基铁(或钴)卟啉化学修饰电极((Fe TPP/Gc)_h)。

说 明 书

热修饰法制备高稳定催化氧还原的电极

本发明属于热修饰法制备高稳定催化氧还原的电极。

金属大环配合物对氧的还原反应具有很高的催化活性,是可能替代贵金属铂作为催化剂实现常温燃料电池有希望的材料。但是,这类化合物对氧的催化很不稳定,若将这类配合物吸附在活性碳载体上,在惰性气氛中进行高温热处理可改善其催化稳定性,经热处理后得到一种粉状催化剂,由于它完全不溶于水和有机溶剂,要制成实用的电极很困难。国际电分析化学杂志 205,233(1986)公开了在碳支持体上裂解过滤金属螯合物对分子氧还原的影响,国内武汉大学学报也发表了经热处理的卟啉化合物对氧电极反应的催化作用。但由于粉状颗粒表面的多孔性和粗糙度,所制备的电极不能用于催化氧还原的研究和表征。

本发明的目的是在玻璃碳表面对金属卟啉进行热修饰,用一步法将活性催化中心接着在电极上,所得电极对氧还原反应具有高的催化活性和稳定性。

本发明选用四苯基卟啉铁(或钴)作催化剂,采用玻璃碳作电极材料,制备方法是将玻璃碳电极于重铬酸钾的浓硫酸中浸泡过夜、洗净,用 300 目 MgO 也可以用 $1\ \mu\text{m}\ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将玻璃碳表面抛光,用 0.5 g~0.2 g Fe TPP 粉置于玻璃碳电极表面,用另一片玻璃碳电极的光滑表面相互研磨,使其均匀、紧密地分布在两片电极的表面上;将涂好的玻璃碳电极平放入石英管中,在 N_2 气中套上封帽,使其有一定密封性,另将管式炉中的大石英管通 N_2 后,将密封的小石英管置入其中,在 N_2 气保护下缓缓升温至 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,恒温 0.5~2 小时,冷却至室温,取出用蒸馏水洗净,干燥,制得热修饰的四苯基铁(或钴)卟啉化学修饰电极((Fe TPP/Gc)_h)。

将 Fe TPP/Gc 经 500℃ 热修饰一小时所得到的电极 (Fe TPP/Gc)_h, 对催化还原分子氧的稳定性很高, 其催化峰发生在 +0.05 V 处, 经连续 1000 次电位循环扫描, 催化氧还原的电流基本不变, 比以往极通的数据高 2 个数量级以上。

将四苯基卟啉经 800℃ 热修饰得到的电极在 0.05 mol/L H₂SO₄ 中经连续 3000 次电位循环扫描, 催化分子氧还原的峰电流不变, 极其稳定。

用质谱分析, 证明了在加热修饰过程中四苯基卟啉铁(或钴)失去了周围四个苯环 Moss buav 谱证明只剩下内 N₄ 环和中心金属铁(或钴)原子, 保持了催化活性, 用 ESCA, 证明修饰剂中的 N 原子和电极表面的 C 原子之间发生了化学键合作用。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1: 取一玻璃碳电极在重铬酸钾的浓硫酸中浸泡过夜、洗净, 用 300 目 MgO 将玻璃碳表面抛光, 用 0.5 g Fe TPP 粉置于玻璃碳电极表面, 用另一片玻璃碳电极的光滑表面相互研磨, 使其均匀, 紧密地分布在两片电极的表面上, 将涂好的玻璃碳电极平放入石英管中, 在 N₂ 气中套上封帽, 使其有一定密封性, 另将管式炉中的大石英管通 N₂ 后, 将密封的小石英管置入其中, 在 N₂ 气保护下缓缓升温至 500℃, 恒温 1 小时, 冷却至室温, 取出用蒸馏水洗净、干燥得到热处理的四苯基铁卟啉化学修饰电极。

实施例 2: 用 1 μm 的 α-Ae₂O₃ 将玻璃碳表面抛光, 用 0.2 g Co TPP 粉于两玻璃碳片之间研磨升温至 600℃, 恒温 1.5 小时, 其余步骤同实施例 1, 得到热处理的四苯基钴卟啉化学修饰电极。

实施例 3: 用 300 目 MgO 将玻璃碳表面抛光用 0.3 g Fe TPP 粉, 升温至 550℃, 恒温 0.5 小时, 其余步骤同实施例 1, 得到热处理

的四苯基铁卟啉化学修饰电极。

实施例 4: 用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将玻璃碳表面抛光, 用 0.4 g Co TPP 粉, 升温到 800℃, 恒温 1 小时, 其余步骤同实施例 1, 得到热处理的四苯基钴卟啉化学修饰电极。