



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103022514 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201210519586.3

(22) 申请日 2012.12.06

(71) 申请人 中国科学院等离子体物理研究所
地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖路
350 号

(72) 发明人 张呈旭 胡觉 孟月东 王祥科

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

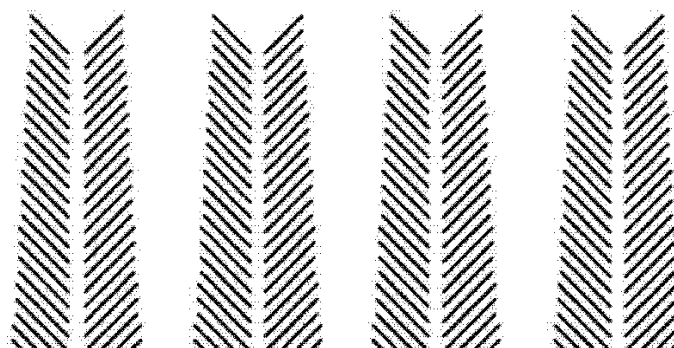
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,利用等离子体手段在燃料电池电极气体扩散层上直接生长鱼骨状碳纳米片层结构作为电极催化剂的载体,通过等离子体氛围中有效碳源浓度及速度的控制,制得高密度鱼骨状碳纳米载体。本发明方法高效、无毒、不污染环境,制得的高密度鱼骨状碳纳米载体能为燃料电池催化剂颗粒提供大量活性位点,提高催化剂纳米颗粒在载体上的分散性和结合度,是一种优良的燃料电池催化剂载体。本发明得到的鱼骨状碳纳米载体适用于燃料电池电极,特别适用于电解质膜燃料电池电极。



电极气体扩散层

1. 一种高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:具体步骤如下:

(1) 将电极气体扩散层置于基片台上,采用等离子体喷涂或等离子体溅射方法将金属催化剂负载到电极气体扩散层上,金属催化剂层厚度为 2-7nm;

(2) 将步骤(1)反应结束后负载有催化剂的电极气体扩散层置于电感耦合等离子体反应装置中,采用氨气等离子体对电极气体扩散层上的催化剂进行处理,使催化剂呈颗粒状均匀分布,氨气等离子体放电功率为 80-150W,电感耦合等离子体反应装置基片台温度保持在 350-400℃,电感耦合等离子体反应装置的反应腔体内气体压强为 10-20Pa;

(3) 步骤(2)中氨气等离子体处理完毕后,向电感耦合等离子体反应装置的腔体内通入氢气和甲烷混合气体,打开电源,开始等离子体放电,在电极气体扩散层上生长鱼骨状碳纳米载体,生长时间为 30-60min,高密度碳纳米载体的获得需要增大有效碳源的浓度及沉积速率,为此,保持等离子体放电功率为 200-250W,基片台偏压为 -75V- -100V;

(4) 放电结束后,关闭放电电源,基台偏压电源,基片台加热电源,通入保护气体氩气逐渐冷却样品。

2. 根据权利要求 1 所述的高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:所述的金属催化剂选自 304 不锈钢、铁中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:所述的电极气体扩散层采用碳纸或者负载有碳黑、碳纳米管、碳纳米纤维平整层的碳纸复合材料。

4. 根据权利要求 1 所述的高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:所述的氢气和甲烷混合气体比例为(2-4):1。

一种高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,所述鱼骨状碳纳米载体适用于燃料电池电极,特别适用于电解质膜燃料电池电极。

背景技术

[0002] 聚合物电解质膜燃料电池因其高效、清洁、低温的优点,被认为是最有前途、最有竞争力、最有可能实现产业化应用的燃料电池 [R. Borup, et al., Chem. Rev. 107 (2007) 3904; R. Dillon, et al., J. Power Sources 127 (2004) 112]。其中,直接醇类燃料电池具有效率高、污染小、燃料来源广等特点,是一种极具发展潜力和应用价值的燃料电池 [Y. Wang, et al., Electrochem. Commun. 5 (2003) 662; M. Sevilla, et al., Electrochim. Acta 54 (2009) 2234; E. Antolini, et al., J. Power Sources 170 (2007) 1]。电极作为燃料电池的关键部件,其电催化性能的优劣直接影响燃料电池的整体性能。当前,直接醇类燃料电池电极主要存在以下几个方面的问题:(1)醇类的氧化反应过慢,从而造成 Pt 催化剂用量过高,利用率低,电池成本较高;(2)在电池的工作过程中,碳载体材料被严重腐蚀,造成 Pt 团聚失去活性;(3)碳载体受腐蚀以及醇类氧化过程中产生的类 CO 中间体,造成催化剂中毒 [H. Liu, et al., J. Power Sources 155 (2006) 95; S. K. Kamarudin, et al., J. Power Sources 163 (2007) 743]。可见,发展稳定的碳载体材料、优化 Pt 电催化性能、提高 Pt 利用率是解决上述问题的关键。

[0003] 鱼骨状碳纳米片层结构的碳载体表面是暴露的石墨断层,能为电极催化剂颗粒的结合提供大量活性位点,使 Pt 等催化剂纳米颗粒更易于与之结合,提高催化剂纳米颗粒在载体上的分散性和结合度,是一种优良的燃料电池催化剂载体。可见,高密度鱼骨状碳纳米载体的制备是提高催化剂的电催化性能和电极的稳定性的的重要手段。

发明内容

[0004] 本发明公开了一种高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,利用等离子体手段在燃料电池电极气体扩散层上直接生长鱼骨状碳纳米片层结构作为电极催化剂的载体,通过等离子体氛围中,有效碳源浓度及速度的控制制得高密度鱼骨状碳纳米载体。

[0005] 为实现上述目的本发明采用的技术方案如下:

一种高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:具体步骤如下:

(1) 将电极气体扩散层置于基片台上,采用等离子体喷涂或等离子体溅射方法将金属催化剂负载到电极气体扩散层上,金属催化剂层厚度为 2-7nm;

(2) 将步骤(1)反应结束后负载有催化剂的电极气体扩散层置于电感耦合等离子体反应装置中,采用氨气等离子体对电极气体扩散层上的催化剂进行处理,使催化剂呈颗粒状均匀分布,氨气等离子体放电功率为 80-150W,电感耦合等离子体反应装置基片台温度保持在 350-400°C,电感耦合等离子体反应装置的反应腔体内气体压强为 10-20Pa;

(3) 步骤(2)中氨气等离子体处理完毕后,向电感耦合等离子体反应装置的腔体内

通入氢气和甲烷混合气体,打开电源,开始等离子体放电,在电极气体扩散层上生长鱼骨状碳纳米载体,生长时间为 30-60min,高密度碳纳米载体的获得需要增大有效碳源的浓度及沉积速率,为此,保持等离子体放电功率为 200-250W,基片台偏压为 -75V- -100V;

(4) 放电结束后,关闭放电电源,基台偏压电源,基片台加热电源,通入保护气体氩气逐渐冷却样品。

[0006] 所述的高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:所述的金属催化剂选自 304 不锈钢、铁中的一种。

[0007] 所述的高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:所述的电极气体扩散层采用碳纸或者负载有碳黑、碳纳米管、碳纳米纤维平整层的碳纸复合材料。

[0008] 所述的高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法,其特征在于:所述的氢气和甲烷混合气体比例为(2-4):1。

[0009] 本发明实现了在较低温度下(350-400℃)和较短时间内(30-60min)生长高密度鱼骨状碳纳米载体;高密度鱼骨状碳纳米载体的制备方法包括催化剂的氨气处理步骤、碳载体生长过程中有效碳源浓度及速度的控制步骤,这两个步骤是实现低温、短时间生长高密度鱼骨状碳纳米载体的先决条件。

[0010] 本发明的有益效果是:

本发明方法采用全等离子体手段,干式制备高密度鱼骨状碳纳米载体,高效、无毒、不污染环境;

在电极气体扩散层上直接生长高密度鱼骨状碳纳米载体,能减小碳载体与气体扩散层之间的接触电阻,有效保证电子传输路径通畅,并且避免膜电极制备过程中催化剂颗粒从气体扩散层上脱离、团聚;

本发明制得的鱼骨状碳纳米片层结构的碳载体表面是暴露的石墨断层,能为电极催化剂颗粒的结合提供大量活性位点,使 Pt 等催化剂纳米颗粒更易于与之结合,提高催化剂纳米颗粒在载体上的分散性和结合度,通过等离子体氛围中,有效碳源浓度及速度的控制提高鱼骨状碳纳米载体的密度,进一步提高催化剂的电催化性能和电极的稳定性,是一种优良的燃料电池催化剂载体。

附图说明

[0011] 图 1 鱼骨状碳纳米载体结构示意图。

[0012] 图 2 鱼骨状碳纳米载体密度分别为 4.0×10^9 和 $8.0 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 时负载 Pt 催化剂与商品化催化剂(HISPEC™ 4000 型 Pt/C 催化剂)的甲醇氧化性能比较示意图。

具体实施方式

[0013] 实施例 1:

将碳纸固定于磁控溅射装置基片台上,依次打开机械泵、分子泵,将反应腔体抽至本底真空(10^{-3} Pa 量级),打开真空阀,向腔体内通入氩气,通过气体质量流量计控制反应气体流量,调节并保持反应腔体内气体压强为 3Pa,采用高频等离子体磁控溅射方法将金属催化剂溅射到电极气体扩散层上,高频等离子体放电功率为 100W,金属催化剂层厚度为 6nm。将负载有催化剂的电极气体扩散层置于电感耦合等离子体反应装置中,采用氨气等离子体

对气体扩散层上的催化剂进行处理,使催化剂呈颗粒状均匀分布,氨气等离子体放电功率为 100W,基片台温度保持在 380℃,腔体内气体压强为 20Pa。氨气等离子体处理完毕后,向腔体内通入氢气和甲烷混合气体,氢气和甲烷比例为 3.5:1,打开电源,开始等离子体放电,保持等离子体放电功率为 250W,基片台偏压为 -75V,在电极气体扩散层上生长碳纳米载体,生长时间 60min,放电结束后,关闭放电电源,基台偏压电源,基片台加热电源,通入保护气体氩气逐渐冷却样品,即得高密度鱼骨状碳纳米载体。图 1 为鱼骨状碳纳米载体结构示意图,从图 1 可以看出本方法制备的鱼骨状碳纳米载体表面为暴露的石墨断层,能为电极催化剂颗粒的结合提供大量活性位点。图 2 为鱼骨状碳纳米载体密度分别为 4.0×10^9 和 $8.0 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 时负载 Pt 催化剂与商品化催化剂(英国庄信万丰公司生产 HISPEC™ 4000 型 Pt/C 催化剂)的甲醇氧化性能比较,通过图 2 可以看出鱼骨状碳纳米载体负载 Pt 催化剂的甲醇氧化性能优于商品化催化剂,并且,鱼骨状碳纳米载体密度较高时($8.0 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$)负载 Pt 催化剂的甲醇氧化性能较优。



图 1

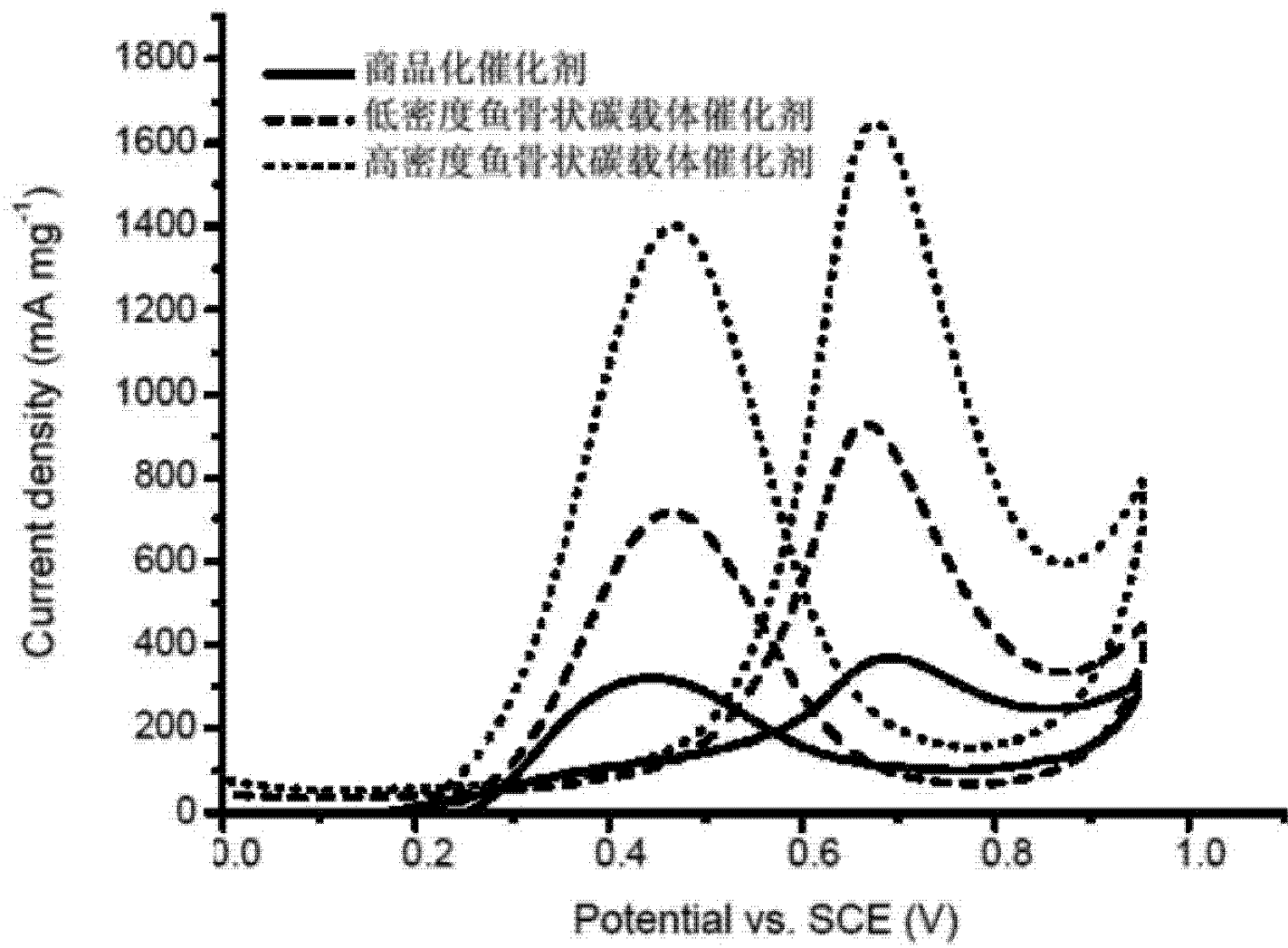


图 2