

發明專利說明書

※申請案號：096105653

※IPC 分類：C01B 31/04 C23C 16/511 C23C 16/26 H01M 4/96

一、發明名稱：

於奈米碳基材上被覆觸媒的方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其係採先對奈米碳基材進行純化步驟，再利用微波醇化方法，以使具有氯鉑酸之乙二醇溶液內之鉑觸媒粒子被覆在奈米碳基材上。本發明以一種較低成本的方式，形成具有高密度吸附鉑觸媒粒子的奈米碳基材，進而提供更優異的儲氫能力與一種更有效率的燃料電池電極材料。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第1圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明係有關一種於奈米基材上被覆觸媒的方法，特別是指一種以微波聚醇法於奈米碳基材上被覆觸媒的方法。

【先前技術】

[0002] 對現代人來說電器用品的使用成為一種生活必需品，且低污染性的電力也成為日漸枯竭的石油的另一種能源出路。但試觀目前電力的來源一般大部分倚賴核能供電，但核子反應爐的高成本與穩定性以及冷卻水所造的地球生態浩劫如車諾比核爆與珊瑚礁死亡，讓學者無不汲汲營營尋覓另一種替代性能源，以解決目前大部分倚賴核能發電的現況。

[0003] 燃料電池為一種將化學能轉變為電能的自發性電化學系統(galvanic cell)，因此只要燃料不斷地供應電力就能夠持續輸出，而決定燃料電池效率的重要因素之一就是電極材料的儲氫能力，鑑此增加電極材料上吸附量成為燃料電池的關鍵技術之一。

[0004] 燃料電池之基材一般以碳基材為主，而近幾年更以奈米級碳基材特別是奈米碳管具有質輕、高強度、高韌性、高表面積、高熱傳導性等優異特性，成為現有碳基材電極之替代材。而目前在奈米碳管上沈積作為將氫分子轉化為氫原子之觸媒粒子之方式可區分為濺鍍法與溶膠凝膠兩種，使用濺鍍法時，需利用濺鍍機設備以及昂貴的白金鈹材，來以濺鍍法將鉑(Pt)金屬觸媒粒子沈積在奈米碳管上，其製作成本較高，而以溶膠凝膠法將Pt金屬觸媒粒子沈積在奈米碳管上時，卻有著附著度差、附著量少，與製程費時之缺點(製程需3-4小時)。

[0005] 有鑑於此，本發明遂針對上述習知技術之缺失，提出一種嶄新的奈米碳基材被覆觸媒方法，以有效克服上述之該等問題。

【發明內容】

[0006] 本發明之主要目的在提供一種於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其係利用純化與微波聚醇法的搭配，以大幅度縮減於奈米碳基材上被覆金屬觸媒所需的時間與成本，並且更提高奈米碳基材吸附金屬觸媒的能力。

[0007] 本發明之另一目的在提供一種於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，當將利用本發明所製備出之吸附有觸媒的奈米碳基材作為燃料電池之電極時，能夠大幅度提升燃料電池的效能。

[0008] 本發明之再一目的在提供一種於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其係利用較低的製作成本，製作出高觸媒吸附率的優良奈米碳基材，進而大幅度提升奈米碳基材的應用範疇。

[0009] 為達上述之目的，本發明提供一種於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其包含有下列步驟，首先提供一奈米碳基材；接續，對奈米碳基材進行微波消化處理，以將奈米碳基材純化；最後將奈米碳基材置於一具有氯鉑酸之乙二醇溶液中，並以利用微波聚醇法，將具有氯鉑酸之乙二醇溶液中的鉑觸媒粒子被覆在奈米碳基材上。

[0010] 底下藉由具體實施例詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

【實施方式】

[0011] 請參閱第1圖，其係本發明之主要步驟流程示意圖，其中在下列的說明中係採奈米碳管代表奈米碳基材，但是並不以此限制本發明之奈米碳基材需為奈米碳管，於此係先聲明。

[0012] 首先如步驟S1所示，提供作為奈米碳基材之奈米碳管，其管徑為40-60nm；接續，如步驟S2所述，對奈米碳管進行熱退火處理，以去除奈米碳管上的非晶質含碳粒子；接續，如步驟S3所示，對奈米碳管進行微波消化處理，以使奈米碳管純化，並破壞奈米碳管表面產生COOH官能基，以增加奈米碳管微孔中作為氫儲存之孔吸附位置，並完全去除原來用來成長

- 奈米碳管且存留在碳管內的金屬觸媒；再如步驟S4所述，利用乙醇及去離子水清洗奈米碳管數次，再以0.1微米(μm)之聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)濾膜來進行過濾，隨後並加以乾燥，以獲得純化後的奈米碳管。
- [0013] 接續，再如步驟S5所示，將經純化後之奈米碳管置於含有氯鉑酸之乙二醇溶液中，以微波聚醇法將氯鉑酸中鉑觸媒粒子被覆在奈米碳管上，其中利用微波聚醇法可快速溶解氯鉑酸，同時將鉑金屬觸媒快速還原沈積沈積在奈米碳管上，以增加金屬觸媒的附著度，也就提升Pt金屬觸媒粒子在奈米碳管中之吸附量，進而增加奈米碳管之儲氫能力。
- [0014] 最後，如步驟S6所述，利用去離子水反覆洗滌奈米碳管數次，再以0.1微米(μm)之聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)濾膜來進行過濾，隨後並加以乾燥，以獲得白金粒子被覆的奈米碳管。
- [0015] 以下，係以具體實施例來進一步闡明本發明之實施步驟。
- [0016] 取經過退火處理之多層管壁奈米碳管試樣，加入30毫升(mL)濃度為5 M的硝酸溶液進行純化，並置於微波消化容器內，以進行二階段微波消化。其中第一階段之微波消化之升溫時間為5分鐘(min)，而第二階段之微波消化之持溫時間為30分鐘，功率設定在500瓦(W)，溫度為100°C。
- [0017] 在經過微波消化後，利用乙醇及去離子水清洗奈米碳管數次，再以0.1微米(μm)之聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)濾膜來進行過濾，隨後並加以乾燥，以獲得純化後的奈米碳管。
- [0018] 取27mL的乙二醇(ethylene glycol)溶液與3mL去離子水混合成30mL的乙二醇稀釋液。接著，取適當分散劑如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)與十二烷基硫酸鈉(Sodium dodecyl sulfate, SDS)以等比例加入上述之乙二醇稀釋液中，並加熱至60°C攪拌混合均勻，其中聚乙烯吡咯烷酮(PVP)係用以控制鉑奈米粒子之大小，使鉑奈米粒子能均勻分散，而SDS則是奈米碳管之分散劑，可讓鉑更均勻分佈在奈米碳管上。再加入 10^{-4} M氯鉑酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及0.04g奈米碳管並置於超音波震盪機內於20°C下震盪30min，使之均勻混合。
- [0019] 將上述經過震盪之溶液倒入100mL Teflon微波消化罐中，以利用微波聚醇法將氯鉑酸中鉑觸媒粒子被覆在奈米碳管上，其中微波聚醇功率為100~500W，溫度(合成溫度)為120~180°C，合成時間約在10~30min。
- [0020] 隨後，利用去離子水反覆洗滌奈米碳管數次，再以0.1微米(μm)之聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)濾膜來進行過濾，隨後並加以乾燥，以獲得白金粒子被覆的奈米碳管。
- [0021] 請一併參閱第2(a)、(b)圖與第3圖，其係分別為本發明所製備出的已被覆觸媒奈米碳管的掃描式電子顯微鏡(SEM)與TEM影像圖，與尚未被覆觸媒之奈米碳管的SEM影像圖，由圖中可明顯發現本發明可在奈米碳管上大量地被覆鉑觸媒粒子。
- [0022] 綜上所述，本發明係利用退火處理與微波消化處理對奈米碳基材進行純化，以去除非晶質含碳粒子與破壞奈米碳基材表面產生COOH官能基，並增加奈米碳基材中吸附位置，再以微波聚醇法將氯鉑酸中鉑觸媒粒子被覆在奈米碳基材上。本發明以相較於習知技術更為簡便、低成本與快速的方式，在奈米碳基材上被覆上更稠密的金屬觸媒，進而提供一種更有效率的燃料電池電極材料與更優異的儲氫能力。
- [0023] 唯以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍。故即凡依本發明申請範圍所述之特徵及精神所為之均等變化或修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

- [0024] 第1圖係為本發明之流程步驟示意圖。
- [0025] 第2(a)圖係為利用本發明所製備出的已被覆觸媒奈米碳管的掃描式電子顯微鏡影像圖。
- [0026] 第2(b)圖為利用本發明所製備出的已被覆觸媒奈米碳管的TEM影像圖。
- [0027] 第3圖係為尚未被覆觸媒之奈米碳管的掃描式電子顯微鏡影像圖。

【主要元件符號說明】

七、申請專利範圍：

1. 一種於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其包含有下列步驟：提供一奈米碳基材；對該奈米碳基材進行一熱退火處理，以去除該奈米碳基材上的非晶質含碳粒子；以硝酸溶液對該奈米碳基材進行微波消化處理，以將該奈米碳基材純化，並破壞該奈米碳基材表面，以產生COOH官能基，增加該奈米碳基材中吸附位置；以及將該奈米碳基材置於一具有氯鉑酸之乙二醇溶液中，以利用微波聚醇法，將該氯鉑酸之乙二醇溶液中的鉑觸媒粒子被覆在該奈米碳基材上。
2. 如申請專利範圍第1項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中對該奈米碳基材進行微波消化處理步驟後，更可對該奈米碳基材進行數次清洗、過濾與乾燥步驟。
3. 如申請專利範圍第2項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該過濾步驟係利用0.1微米(μm)之聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)濾膜來進行。
4. 如申請專利範圍第2項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該清洗步驟係利用乙醇與去離子水來達成。
5. 如申請專利範圍第1項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該奈米碳基材為奈米碳管。
6. 如申請專利範圍第1項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該硝酸的濃度為5M。
7. 如申請專利範圍第6項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該微波消化處理步驟的升溫時間為5分鐘，而持溫時間為30分鐘，設定的功率為500瓦。
8. 如申請專利範圍第1項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該具有氯鉑酸之乙二

醇溶液中更添加有鉑奈米粒子分散劑。

9. 如申請專利範圍第8項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該鉑奈米粒子分散劑為聚乙烯吡咯酮(PVP)。

10. 如申請專利範圍第8項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中在該微波聚醇法過程前，可先將該混合有奈米碳基材之氯鉑酸乙二醇溶液置於超音波震盪機在20°C下震盪30 min。

11. 如申請專利範圍第1項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中在該氯鉑酸之乙二醇溶液中的鉑觸媒粒子被覆於該奈米碳基材上之步驟後，更可對該奈米碳基材進行數次清洗、過濾與乾燥步驟。

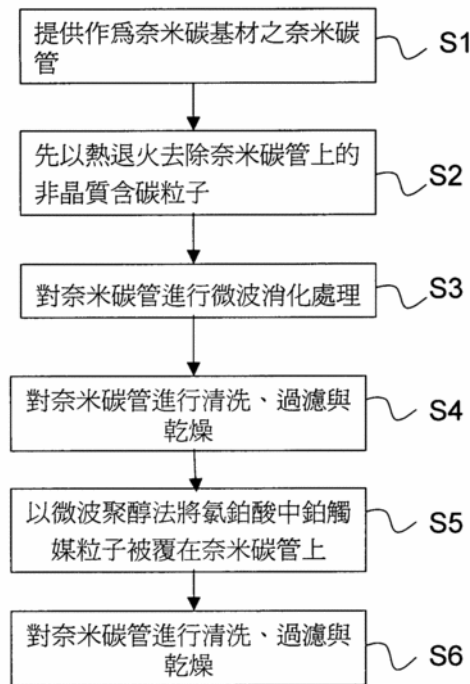
12. 如申請專利範圍第11項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該過濾步驟係利用0.1微米(μm)之聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)濾膜來進行。

13. 如申請專利範圍第11項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該清洗步驟係利用去離子水來達成。

14. 如申請專利範圍第1項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中該具有氯鉑酸之乙二醇溶液中更包含有十二烷基硫酸鈉。

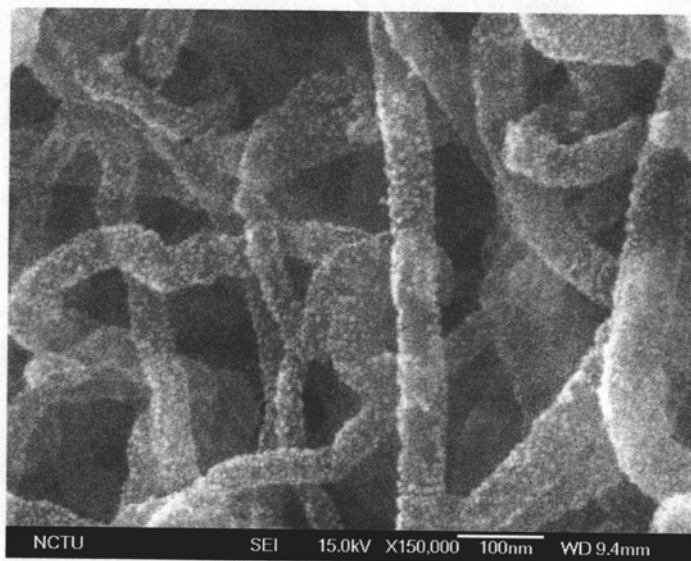
15. 如申請專利範圍第1項所述之於奈米碳基材上被覆觸媒的方法，其中在該微波聚醇法步驟中所使用的功率為100~500W，溫度為120~180°C，合成時間約在10~30min。

八、圖式：



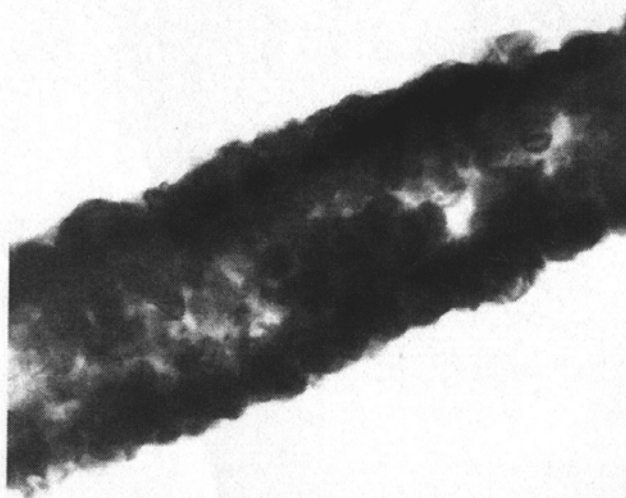
第1圖

第1圖



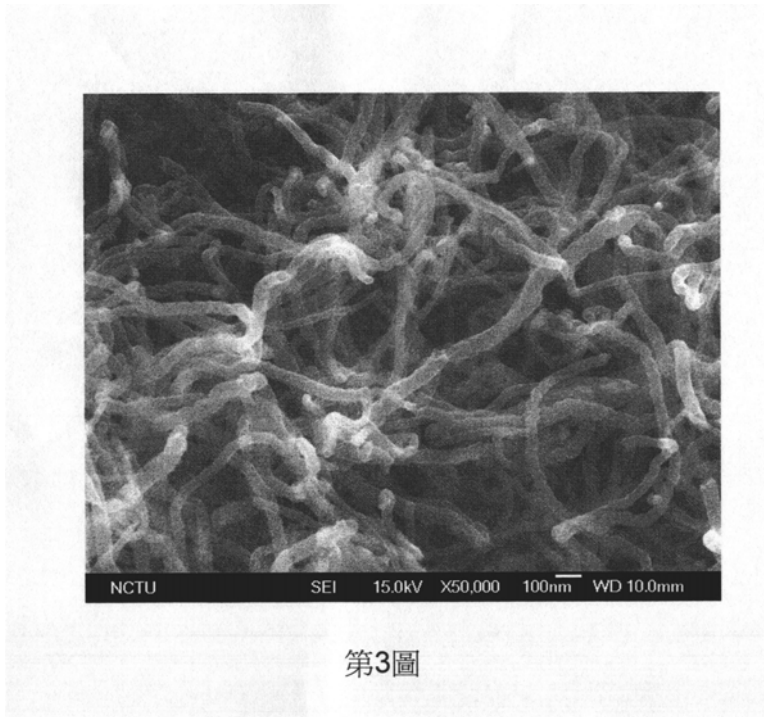
第2 (a) 圖

第2 (a) 圖



第2 (b) 圖

第2 (b) 圖



第3圖