



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910898 B

(45)授权公告日 2020.01.31

(21)申请号 201710088326.8

(22)申请日 2017.02.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910898 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南
通大街145号哈尔滨工程大学科技处
知识产权办公室

(72)发明人 叶克 马孝坤 曹殿学 王刚

程魁 王贵领

(51)Int.Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

(56)对比文件

Fan Yang等.Electrodeposition of

palladium on carbon nanotubes modified
nickel foam as an efficient
electrocatalyst towards hydrogen peroxide
reduction.《Journal of Power Sources》
.2015,第298卷第38-45页.

Aylin Aytac等.Electrooxidation of
hydrogen peroxide and sodium borohydride
on Ni deposited carbon fiber electrode
for alkaline fuel cells.《international
journal of hydrogen energy》.2011,第36卷第
10013-10021页.

Shin-ichi Yamazaki等.A fuel cell with
selective electrocatalysts using hydrogen
peroxide as both an electron acceptor and
a fuel.《Journal of Power Sources》.2007,第
178卷第20-25页.

审查员 王臻

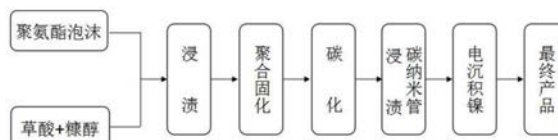
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

催化 H_2O_2 电氧化的碳修饰泡沫碳负载Ni催
化剂的制备方法

(57)摘要

本发明提供的是一种催化 H_2O_2 电氧化的碳修饰泡沫碳负载Ni催化剂的制备方法。将草酸加入到糠醇溶液中,将聚氨酯泡沫浸渍到上述溶液中得到聚氨酯泡沫复合物;固化后的泡沫复合物在600-900℃煅烧;用丙酮和超纯水清洗干燥;碳源溶于乙醇溶液中,然后将处理好的泡沫碳浸入,取出后干燥制得碳修饰泡沫碳电极;电沉积Ni,得到碳修饰泡沫碳负载Ni催化电极。此催化电极拥有独特的三维立体网状结构,使Ni催化剂拥有更大的比表面积和更多的电化学活性中心位,从而提高了电极的催化活性,且原材料储量丰富易得,价格低廉,解决了直接过氧化氢燃料电池阳极成本高,燃料利用率低和催化活性差的问题。



1. 一种催化 H_2O_2 电氧化的碳修饰泡沫碳负载Ni催化剂的制备方法,其特征是:

(1) 称取1.0g草酸加入20mL糠醇溶液中,将0.1g聚氨酯泡沫浸渍上述溶液30min,得到聚氨酯泡沫复合物;

(2) 在保证碳源在聚氨酯泡沫中均匀分布的情况下适度挤压,然后在140℃的恒温箱中聚合固化1h;

(3) 将固化后的泡沫复合物在850℃且氮气气氛保护下的管式炉中高温煅烧1h、其中氮气的纯度:99.999%;流量:30mL/min,最后在氮气保护下自然冷却至室温后得到泡沫碳;

(4) 称取50mg多孔碳纳米管溶于50mL乙醇溶液中,超声2h得到悬浊液,将处理好的泡沫碳浸入上述悬浊液1-2min,取出后在60℃恒温箱里干燥20min,重复上述步骤三至四次后,制得多孔碳纳米管修饰泡沫碳电极;

(5) 配制电沉积Ni的电解质溶液浓度为0.4mol/L NH_4Cl 、0.5mol/L H_3BO_3 和0.1mol/L NiCl_2 ;

(6) 在三电极体系下对上述电解质溶液施加-20mA的恒定阴极电流电沉积3600s,得到多孔碳纳米管修饰泡沫碳负载Ni催化电极。

催化 H_2O_2 电氧化的碳修饰泡沫碳负载Ni催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明提供的是一种直接过氧化氢燃料电池阳极催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 燃料电池是一种将燃料的化学能直接转化为电能的高效发电装置,由于其不受卡诺循环的限制,能源转化效率高达70%左右,且反应产物主要为水和二氧化碳(CO_2),对环境污染小,所以是一种高效的清洁能源。在发电、家用电源、交通运输、便捷式电源、备用电源等领域展现了广阔的应用前景。

[0003] H_2O_2 作为一种无碳的能量载体既可以作为燃料又可以做氧化剂。存储在 H_2O_2 中的化学能可以通过直接过氧化氢燃料电池转化为电能,产物是 O_2 和 H_2O ,整个过程为零碳排放和对环境无污染。因此,以 H_2O_2 为绿色无毒、可再生、存储运输方便(液态)、电化学活性高、不依赖于化石燃料的新型燃料的直接过氧化氢燃料电池成为了真正“绿色和零碳排放”发电装置,这对于新型清洁能源的发展具有非常重要的意义。 H_2O_2 呈弱酸性,且在碱性介质中不能长期稳定存在,会发生自分解反应。此外, H_2O_2 电氧化反应产生氧气,大量的气泡会聚集在电极表面,覆盖催化剂的电化学活性位,从而阻碍催化反应的进一步进行,影响电解液的传质。由此可见,适用于碱性介质中 H_2O_2 电氧化反应的催化剂除了具备一般催化剂所要具备的基本条件外,还应具有特殊的3D电极结构。为此,需要探索高活性、高稳定性的催化过氧化氢电氧化的廉价三维催化电极。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高活性、高稳定性且廉价、具有独特三维立体网状结构的催化 H_2O_2 电氧化的碳修饰泡沫碳负载Ni催化剂的制备方法。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:

[0006] (1) 称取1.0-2.5g草酸加入20-50mL糠醇溶液中,将0.1-0.2g聚氨酯泡沫浸渍在前述溶液中20-30min,得到聚氨酯泡沫复合物;

[0007] (2) 在100-150℃的恒温箱中聚合固化1-3h;

[0008] (3) 将固化后的泡沫复合物在600-900℃且氮气气氛保护下的管式炉中煅烧1h,最后在氮气保护下自然冷却至室温后得到泡沫碳;

[0009] (4) 称取50-100mg碳源溶于50mL乙醇溶液中,超声2-4h得到悬浊液;将处理好的泡沫碳浸入所述悬浊液中1-2min,取出后在60-100℃恒温箱里干燥20-30min,重复步骤(4)三至四次后,制得碳修饰泡沫碳电极;

[0010] (5) 配制电沉积Ni的电解质溶液浓度为0.4mol/L NH_4Cl 、0.5mol/L H_3BO_3 和0.1mol/L NiCl_2 ;

[0011] (6) 在三电极体系下对所述电解质溶液施加恒定的阴极电流-20mA,电沉积1800-3600 s,得到碳修饰泡沫碳负载Ni催化电极。

[0012] 本发明还可以包括:

[0013] 所述碳源为碳纳米管,也可用活性炭、炭黑或碳纤维代替碳纳米管。

[0014] 本发明提供了一种将Ni电沉积于MWNTs修饰泡沫碳骨架上,制备稳定且廉价的新型三维网状结构的催化 H_2O_2 电氧化阳极催化剂。提高了 H_2O_2 电氧化的催化性能,克服了集流体在碱性溶液中不稳定,利用率低等缺点,解决了直接过氧化氢燃料电池阳极催化活性差的问题。

[0015] 本发明的优点在于泡沫碳是具有三维网状结构的多孔碳材料,我们利用其密度小、孔隙率高、耐高温、耐腐蚀、易加工等优点,在泡沫碳上修饰MWNTs使其具有高的导电性和大的比表面积;MWNTs修饰泡沫碳后的表面是不均匀且粗糙不平的,这些高度多孔的网络结构可以为催化剂镍的电沉积提供一个开放的三维骨架;此外,高的电子导电率和稳定性使得 MWNTs修饰泡沫碳成为Ni催化剂理想的支撑结构和电极集流体,且无需使用粘结剂和导电剂,提高了催化活性和稳定性,解决了直接过氧化氢燃料电池阳极催化活性差的问题。

附图说明

[0016] 图1是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极制备流程图。

[0017] 图2a是泡沫碳基体的扫描电镜图;图2b是MWNTs修饰泡沫碳的扫描电镜图;图2c和图2d是电沉积Ni后不同放大倍率下的扫描电镜图。

[0018] 图3是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极的EDX元素区域分析图。

[0019] 图4是泡沫碳(Carbon foam),MWNTs修饰泡沫碳(Carbon foam@MWNTs)和MWNTs 修饰泡沫碳负载Ni催化电极(Carbon foam@MWNTs/Ni)的XRD图。

[0020] 图5是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极在 0.8mol/L H_2O_2 溶液中不同KOH浓度下催化 H_2O_2 电氧化的循环伏安曲线图(扫速为 50mV/s)。

[0021] 图6是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极在 4.0mol/L KOH溶液中不同 H_2O_2 浓度下催化 H_2O_2 电氧化的循环伏安曲线图(扫速为 50mV/s)。

具体实施方式

[0022] 为了更好的说明本发明工艺的效果,下面以具体实例加以说明:

[0023] 图1是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极制备流程图,具体流程如下:

[0024] (1)称取 1.0g 草酸加入 20mL 糠醇溶液中,将 0.1g 聚氨酯泡沫($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$)浸渍上述溶液 30min ,得到聚氨酯泡沫复合物;

[0025] (2)在保证碳源在聚氨酯泡沫中均匀分布的情况下适度挤压,然后在 140°C 的恒温箱中聚合固化 1h ;

[0026] (3)将固化后的泡沫复合物在 850°C 且氮气(纯度: 99.999% ;流量: 30mL/min)气氛保护下的管式炉中高温煅烧 1h ,最后在氮气保护下自然冷却至室温后得到泡沫碳;

[0027] (4)称取 50mg 碳纳米管(MWNTs)溶于 50mL 乙醇溶液中,超声 2h 得到悬浊液,将处理好的泡沫碳浸入上述悬浊液 $1\text{--}2\text{min}$,取出后在 60°C 恒温箱里干燥 20min ,重复上述步骤三至四次后,制得MWNTs修饰泡沫碳电极;

[0028] (5)配制电沉积Ni的电解质溶液浓度为 0.4mol/L NH_4Cl 、 0.5mol/L H_3BO_3 和 0.1mol/L NiCl_2 ;

[0029] (6)在三电极体系下对上述电解质溶液施加恒定的阴极电流(-20mA)电沉积

3600s,得到MWNTs修饰泡沫碳负载Ni (Carbon foam@MWNTs/Ni) 催化电极。

[0030] 对MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极 (Carbon foam@MWNTs/Ni) 进行如下性能测试:

[0031] 1、以Carbon foam@MWNTs/Ni为工作电极,石墨棒为辅助电极,饱和Ag/AgCl电极为参比电极组成三电极体系对H₂O₂电氧化的催化性能进行测试。在4.0mol/L KOH和0.2mol/L H₂O₂溶液中,0.6V vs.Ag/AgCl电位下,催化H₂O₂电氧化的电流密度达到0.6A/cm²。

[0032] 2、以Carbon foam@MWNTs/Ni为工作电极,石墨棒为辅助电极,饱和Ag/AgCl电极为参比电极组成三电极体系对H₂O₂电氧化的催化性能进行测试。在4.0mol/L KOH和0.4mol/L H₂O₂溶液中,0.6V vs.Ag/AgCl电位下,催化H₂O₂电氧化的电流密度达到0.8A/cm²。

[0033] 3、以Carbon foam@MWNTs/Ni为工作电极,石墨棒为辅助电极,饱和Ag/AgCl电极为参比电极组成三电极体系对H₂O₂电氧化的催化性能进行测试。在最佳浓度4.0mol/L KOH和0.8mol/L H₂O₂溶液中,0.6V vs.Ag/AgCl电位下,催化H₂O₂电氧化的电流密度达到1.2A/cm²。

[0034] 图2a-图2d分别是泡沫碳基体(图2a)、MWNTs修饰泡沫碳(图2b)以及电沉积Ni后不同放大倍率下的扫描电镜图(图2c和图2d)。图2a是泡沫碳的SEM图。如图所示,泡沫碳呈多孔的三维网状结构,泡沫碳骨架上附着一些颗粒状的碳,造成电极表面的不均匀和凹凸不平。图2b是MWNTs修饰泡沫碳的SEM图。如图2b所示,部分MWNTs团聚成颗粒状均匀分散在泡沫碳骨架上,增加了骨架表面的粗糙程度以及导电性,这些高度多孔的三维网状结构为催化剂Ni的电沉积提供一个开放的三维骨架。图2c和2d分别为电沉积Ni后不同放大倍率下的SEM图,如图2c所示,低放大倍率的SEM图显示电沉积镍后,Ni在泡沫碳的表面分布均匀且紧密。如图2d所示,高倍率的SEM图表明电沉积的Ni表面呈现出凹凸不平的结构,由许多大小不一的颗粒组成。

[0035] 图3是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极的EDX元素区域分析图。如图所示,在0.7 keV、0.8keV、7.4keV、8.3keV位置分别出现了Ni L1、Ni La、Ni Ka、Ni Kb特征峰,表明金属Ni沉积在了泡沫碳表面,另外,图中也明显地出现C Ka的特征峰。

[0036] X射线衍射分析用于进一步的确定制备电极的组成与结构,图4是泡沫碳(Carbon foam), MWNTs修饰泡沫碳(Carbon foam@MWNTs)和MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极(Carbon foam@MWNTs/Ni)的XRD图。如图所示,泡沫碳及MWNTs修饰泡沫碳电极都出现了两个衍射峰,分别位于 $2\theta=24.4^\circ$ 和 43.6° ,这是典型的碳衍射峰因而证明了碳的存在。除此之外, MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极的XRD图谱还表现出三个尖锐的衍射峰,分别位于 $2\theta=44.2^\circ, 51.8^\circ$ 和 76.2° 。根据标准Ni的XRD晶体光谱卡片(JCPDS card No.04-0850),它们分别对应于金属Ni的(111), (200)和(220)晶面衍射。这表明,通过一步电沉积法制备的Ni催化剂是以金属Ni的形式存在的。此外,当电沉积完Ni后,泡沫碳基体的主要衍射峰强度急剧降低,表明了电催化剂Ni均匀且致密地覆盖在泡沫碳电极上。

[0037] 图5是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极在0.8mol/L H₂O₂溶液中不同KOH浓度下催化H₂O₂电氧化的循环伏安曲线图(扫速为50mV/s)。从图中可以明显看出,随着KOH浓度的增加,在相同电极电位下氧化电流密度先增大后减小。当KOH浓度为4.0mol/L时, MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极催化H₂O₂电氧化的催化性能最佳,0.6V vs.Ag/AgCl 电位下,氧化电流密度达到1.2A/cm²。

[0038] 图6是MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极在4.0mol/L KOH溶液中不同H₂O₂浓度下催

化 H_2O_2 电氧化的循环伏安曲线图(扫速为 50mV/s)。如图所示,随着 H_2O_2 浓度的增加,在相同电极电位下氧化电流密度先增大后减小。当 H_2O_2 浓度为 0.8mol/L 时,MWNTs修饰泡沫碳负载Ni催化电极催化 H_2O_2 电氧化的催化性能最佳, 0.6V vs. Ag/AgCl 电位下,氧化电流密度达到 1.2A/cm^2 。

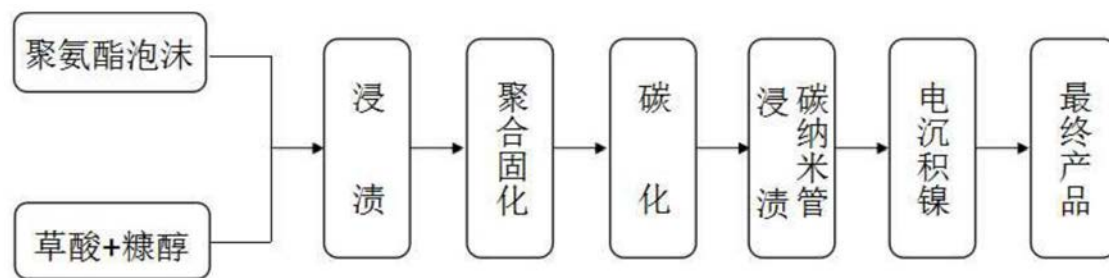


图1

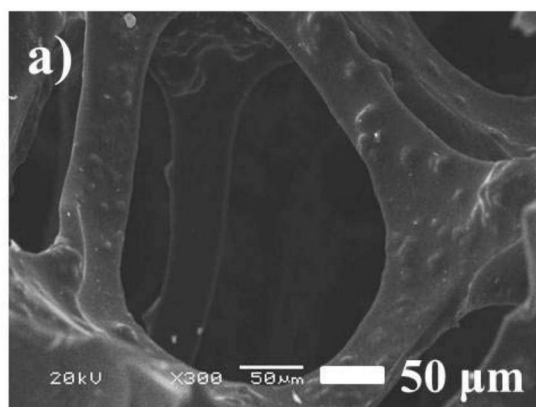


图2a

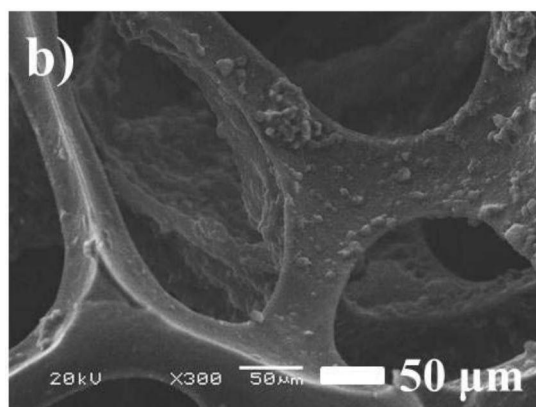


图2b

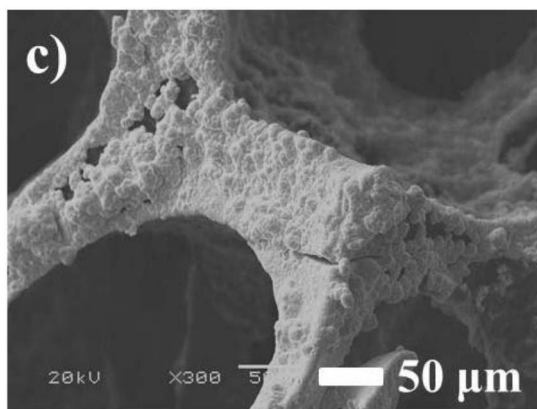


图2c

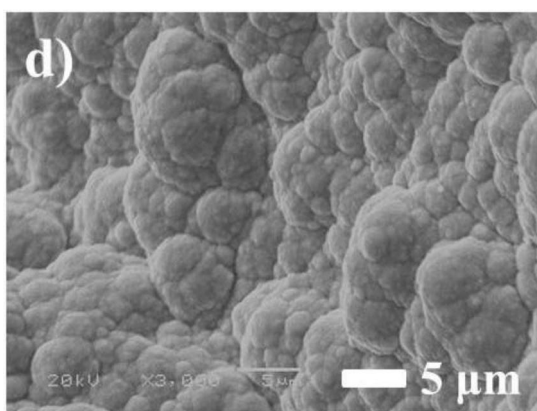


图2d

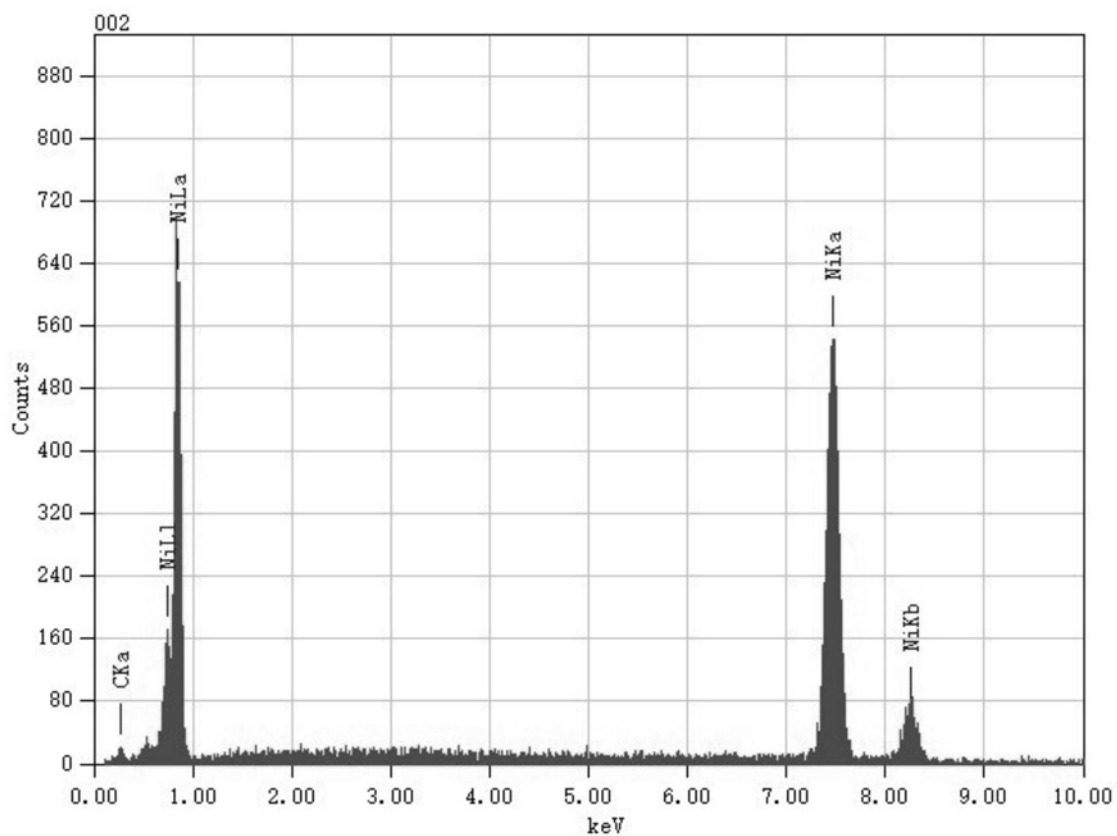


图3

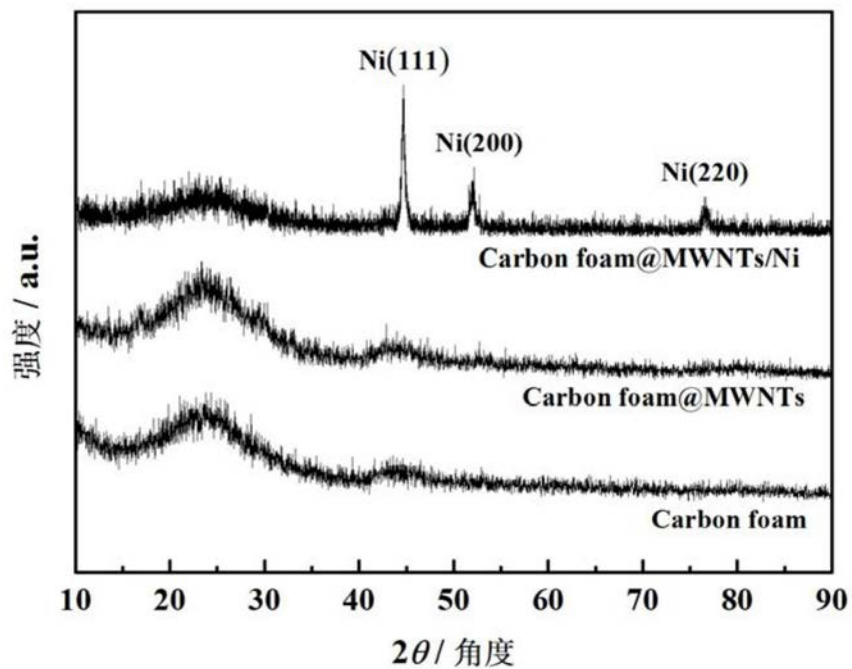


图4

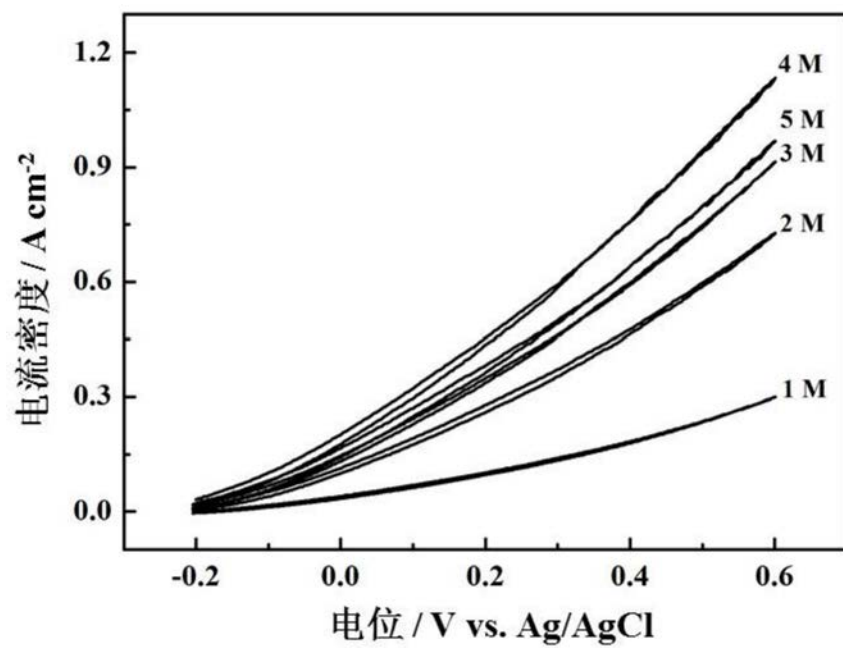


图5

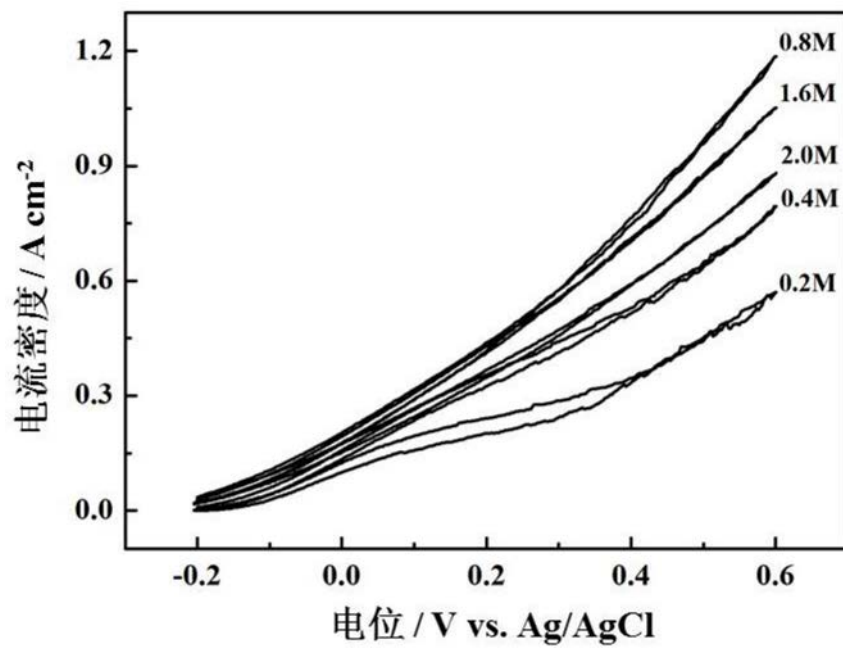


图6