

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C25B 11/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510014857.X

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1763251A

[22] 申请日 2005.8.24

[21] 申请号 200510014857.X

[71] 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号天津大学

[72] 发明人 王 为 张林森 李振亚

[74] 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所  
代理人 王 丽

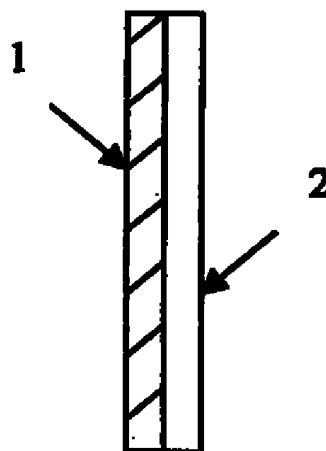
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

### [54] 发明名称

电催化析氢电极的结构、组成及制造方法

### [57] 摘要

本发明是一种电催化析氢电极的结构、组成及制造方法。电催化析氢电极的结构是由集流体层和催化层两部分复合而成，催化层主要由催化剂粉料与粘结剂混合而成，其中可加入导电剂粉料，也可不加导电剂粉料。本发明的全新结构的电催化析氢电极具有析氢催化活性高，电极性能稳定，寿命长等特点，可广泛用于氯碱工业，电解水工业、太阳能电解水制氢以及电化学储氢、制氢体系等中的电催化析氢电极。



1. 一种高效电催化析氢电极的结构，其特征是它是由集流体层和催化层两部分复合而成。
2. 如权利要求1所述的一种高效电催化析氢电极的结构，其特征是所述的集流体层的结构是平板状、拉网状、编织网状、多孔状或者波纹状。
3. 如权利要求2所述的一种高效电催化析氢电极的集流体层，其特征是所述集流体层的材料是导电性良好的单金属、金属合金、碳材料或者导电高分子材料。
4. 如权利要求3所述的一种高效电催化析氢电极的集流体层，其特征是所述单金属是铁、或者铜、或者银、或者镍、或者金、或者钴、或者铝、或者镁、或者锂、或者锰、或者锡、或者锌或者铅中的一种或者二种以上；所述的金属合金是铁基合金、或者银基合金、或者铜基合金、或者镍基合金、或者钴基合金、或者金基合金、或者铝基合金、或者镁基合金、或者锰基合金、或者锡基合金、或者锌基或者铅基合金中的一种或者二种以上；所述的碳材料是石墨、或者乙炔黑、或者碳黑、或者碳纤维中的一种或者二种以上；所述的导电高分子材料是聚苯胺、或者聚苯胺的搀杂物、或者聚酰胺、或者聚酰胺的搀杂物、或者聚吡咯、或者聚吡咯的搀杂物、或者聚噻吩、或者聚噻吩的搀杂物、或者聚乙炔或者聚乙炔的搀杂物中的一种或者二种以上。
5. 如权利要求1所述的一种高效电催化析氢电极的结构，其特征是所述的催化层的组成及其重量百分含量如下：

催化剂粉料	10~95%
粘结剂	5~90%
导电剂粉料	0~80%。
6. 如权利要求5所述的一种高效电催化析氢电极的结构，其特征是所述的催化剂粉料是单一成分的催化剂如铁粉、或者铂粉、或者镍粉、或者钴粉、或者钼粉、或者钨粉、或者锰粉、或者锡粉、或者钡粉、或者铈粉、或者钽粉、或者钇粉、或者稀土元素粉、或者铁基合金粉、或者钴基合金粉、或者镍基合金粉、或者钼基合金粉、或者钨基合金粉、或者锰基合金粉、或者锡基合金粉、或者铂基合金粉、或者钡基合金粉、或者铈基合金粉、或者钽基合金粉、或者钇基合金粉、或者稀土基合金粉中的一种或者是二种以上的复合；或者是担载型复合催化剂，其载体材料是石墨粉、或者活性炭粉、或者碳纤维、或者乙炔黑粉、或者碳黑粉、或者碳纳米管中的一种或者多种，担载于载体上的催化剂可以是上述所列单一成分催化剂中的一种或者多种。
7. 如权利要求5所述的一种高效电催化析氢电极的催化层，其特征是所述的粘结剂材料是水性粘结剂，或者非水系粘结剂，或者热熔性胶黏剂，或者无机胶黏剂，或者天然胶黏剂，或者紫外光固化型胶黏剂，或者无机胶黏剂或者是导电胶粘结剂中的一种或者多种。

8. 如权利要求 5 所述的一种高效电催化析氢电极的催化层，其特征是所述的导电剂粉料是石墨粉、或者活性炭粉、或者碳纤维粉、或者乙炔黑粉、或者碳黑粉、或者碳纳米管中的一种或者多种碳质材料；或是银粉、或者铜粉、或者铝粉、或者铬粉、或者钛粉、或者镁粉、或者锡粉、或者锌粉、或者铅粉、或者铋粉以及银基合金粉、或者铜基合金粉、或者铝基合金粉、或者铬基合金粉、或者钛基合金粉、或者镁基合金粉、或者锡基合金粉、或者锌基合金粉、或者铅基合金粉、或者铋基合金粉中的一种或者多种金属粉料。
9. 如权利要求 5 所述的高效电催化析氢电极的结构的制作方法，其特征是：按照催化层的组成和含量分别称取催化剂粉料及粘结剂，将二者充分混合均匀之后，在室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内加压，压制成催化层；若催化层中添加导电剂粉，则按照催化层的组成取催化剂粉、导电剂粉及粘结剂，将三者充分混合均匀之后，在室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内加压，压制成催化层。
10. 如权利要求 1 所述的一种高效电催化析氢电极的结构的制作方法，其特征是：采用在室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围下加压，将集流体层和制得的催化层压制到一起，制成所需形状的电催化析氢电极；或是采用粘结剂，将集流体层和制得的催化层连接到一起，制成所需形状的电催化析氢电极；或是将制得的催化剂粉料与粘结剂混合均匀后同集流体层一起放入模具中，在室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内加压，压制成所需形状的电催化析氢电极；或是将制得的催化剂粉料与粘结剂、导电剂粉料混合均匀后同集流体层一起放入模具中，在一室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内加压，压制成所需形状的电催化析氢电极。

## 电催化析氢电极的结构、组成及制造方法

### 技术领域

本发明属于电催化析氢领域，特别涉及一种电催化析氢电极的结构、组成及制造方法。

### 背景技术

电催化析氢电极在氯碱工业、电解水工业、太阳能电解水制氢以及电化学储氢、制氢体系中有着广泛的应用。目前工业上用于电催化析氢的电极主要有不锈钢电极、碳钢表面电镀镍或者镍基合金电极、钛网表面涂覆氧化钌电极等。但这些电极均存在着电催化析氢活性差，或者电极的稳定性差，或者电极易中毒、寿命短等不足。

### 发明内容

为了解决现有技术中的不足，本发明提供一种新型电催化析氢电极的结构、组成及制备方法。

本发明的高效电催化析氢电极的结构是由集流体层和催化层两部分复合而成。

所述的集流体层的结构可以是平板结构，或者拉网结构，或者编织网结构、或者多孔结构，或者波纹结构，等等。

所述的集流体层的材料是导电性良好的单金属、或者金属合金、或者碳材料、或者导电高分子材料。单金属是铁、或者铜、或者银、或者镍、或者金、或者钴、或者铝、或者镁、或者锂、或者锰、或者锡、或者锌、或者铅中的一种或者二种以上；金属合金是铁基合金、或者银基合金、或者铜基合金、或者镍基合金、或者钴基合金、或者金基合金、或者铝基合金、或者镁基合金、或者锰基合金、或者锡基合金、或者锌基、或者铅基合金中的一种或者二种以上；所述的碳材料是石墨、或者乙炔黑、或者碳黑、或者碳纤维中的一种或者二种以上；所述的导电高分子材料是聚苯胺、或者聚苯胺的掺杂物、或者聚酰胺、或者聚酰胺的掺杂物、或者聚吡咯、或者聚吡咯的掺杂物、或者聚噻吩、或者聚噻吩的掺杂物、或者聚乙炔、或者聚乙炔的掺杂物中的一种或者二种以上。

所述的催化层主要由催化剂粉料与粘结剂混合而成，其中可加入导电剂粉料，也可不加导电剂粉料。组成催化层的各组分的含量（按重量百分比计）如下：

催化剂粉料	10~95%
粘结剂	5~90%
导电剂粉料	0~80%



制得的催化剂粉料与粘结剂混合均匀后同集流体层一起放入模具中，在室温~1100℃的温度范围内加压，压制所需形状的电催化析氢电极；或是将制得的催化剂粉料与粘结剂、导电剂粉料混合均匀后同集流体层一起放入模具中，在室温~1100℃的温度范围内加压，压制所需形状的电催化析氢电极。

本专利提出的高效电催化析氢电极的制造过程如下：

#### 1) 催化剂粉料的制造

对单一成分的催化剂粉料，可采用冶金的方法或者物理的方法或者化学的方法制造。对多种组成的复合型催化剂粉料，制造方法之一是按照复合型催化剂的组成，将冶金的方法或者物理的方法或者化学的方法制造的单一成分的催化剂粉料中的二种或者多种均匀混合而成；制造方法之二是采用冶金的方法或者物理的方法或者化学的方法先制造出一种单一成分的催化剂粉，之后再在先期制造的单一成分的催化剂粉之上再采用冶金的方法或者物理的方法或者化学的方法制造出另一种组成不同的催化剂，依此类推，尚可制造出多种组成复合的复合型催化剂。对于担载型复合催化剂粉料，首先选取石墨粉或者活性炭粉或者碳纤维粉或者乙炔黑粉或者碳黑粉或者碳纳米管等中的一种或者多种为载体，之后可采用冶金的方法或者物理的方法或者化学的方法在其上担载上单一成分的催化剂中的一种或者多种，制造出担载型复合催化剂粉。

#### 2) 催化层的制备。

按照催化层的组成分别称取催化剂粉料及粘结剂，将二者充分混合均匀之后，在室温~1100℃的温度范围加压，压制一定厚度的催化层。若催化层中添加导电剂粉，则按照催化层的组成取催化剂粉、导电剂粉及粘结剂，将三者充分混合均匀之后，在室温~1100℃的温度范围内加压，压制一定厚度的催化层。

#### 3) 电催化析氢电极的制备。

电催化析氢电极的制造方法可有三种。方法之一是将集流体层和制得的催化层重叠在一起，在一定的温度下加压，将其压到一起，制成电催化析氢电极。方法之二是采用粘结剂，将集流体层和制得的催化层连接到一起，制成电催化析氢电极。方法之三是模具法，将混合均匀的催化剂粉、粘结剂（也可再加入导电剂粉）以及集流体层一起放入模具中，在一定的温度下加压，压制所需形状的电催化析氢电极。

本发明的全新结构的电催化析氢电极具有析氢催化活性高，电极性能稳定，寿命长等特点，可广泛用于氯碱工业，电解水工业、太阳能电解水制氢以及电化学储氢、制氢

体系等中的电催化析氢电极。

### 附图说明

图 1：实施例 1 电催化析氢电极的结构示意图；

图 2：实施例 2 电催化析氢电极的结构示意图。

### 具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步描述，但其对本发明无任何限制。

**实施例 1** 采用化学法制造活性炭粉担载金属镍催化剂粉末，并用其制成电催化析氢电极

1) 制造催化剂粉。称取活性炭粉 3 克，加入 15ml 的异丙醇中，超声分散 30min 之后，用氨水将溶液的 pH 值调到 9.0。向溶液中滴加约 20ml 的 0.5M 浓度的  $\text{NiCl}_2$  溶液。之后再向溶液中加入过量的水合肼，将溶液在 60 °C 恒温搅拌，直至溶液中的镍离子反应完全生成金属镍。反应完之后用一次水充分洗涤反应产物，烘干制得活性炭粉担载金属镍催化剂粉末。

2) 制造催化层。按照 2: 1 的重量比分别称取活性炭粉担载金属镍催化剂粉料和聚四氟乙烯乳液粘结剂，充分搅拌混合均匀后，在滚压机上、室温条件下压制成厚度为 0.5mm 的催化层。

3) 制造电催化析氢电极。采用镍网为集流体层 1，将制得的催化层 2 与镍网重叠在一起，在室温下加压，将催化层与镍网压合成一体，制造出结构如图 1 所示的电催化析氢电极。

经上述步骤制造的电催化析氢电极，在 5%NaCl 溶液中具有很好的析氢电催化活性。

上述粘结剂除聚四氟乙烯乳液外，还可以是脲醛树脂胶黏剂、水性聚氨脂胶黏剂、水性环氧树脂胶黏剂、羧甲基纤维素 (CMC)、聚乙烯醇 (PVA)、聚醋酸乙烯 (PK)、聚醋酸乙烯乳液胶黏剂、聚乙烯-醋酸乙烯乳液胶黏剂、聚丙烯酸脂乳液胶黏剂、橡胶胶乳胶黏剂、聚异丁烯酸甲酯 (PMMA)、聚偏乙烯-六氟丙烯、聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯酸酯 (PS)、过氯乙烯树枝 (PVC), 等等。

**实施例 2** 采用冶金的方法制备催化剂 Ni-Co 合金粉，并用其制成电催化析氢电极

1) 制造 Ni-Co 合金催化剂粉。按照 Ni-Co 合金的组成选取适量的金属镍和金属钴，放入熔炼炉中使其熔化并充分混合均匀。之后采用高速液流喷射的方法将熔融态 Ni-Co 合金液凝固成 Ni-Co 合金粉，制得催化剂粉。

2) 制造催化层。按照 20: 1: 5 的重量比分别称取 Ni-Co 合金粉、石墨粉和羧甲基

纤维素乳液，充分混合均匀后，50℃条件下压制成厚约 1mm 的膜，制得催化层。

3) 制造电催化析氢电极。采用多孔不锈钢板为集流体层 1，将制得的催化层 2 与多孔不锈钢板重叠在一起，在液压机上、80℃条件下将催化层与镍网压合成一体，制造出结构如图 2 所示的电催化析氢电极。

经上述步骤制造的电催化析氢电极，在 3%NaOH 溶液中具有很好的析氢电催化活性。

上述粘结剂除羧甲基纤维素乳液外，还可以是植物胶黏剂、动物胶黏剂、矿物胶黏剂、海洋生物胶黏剂，等等。

**实施例 3** 采用物理气相沉积的方法（简称 PVD 法）制备炭黑粉负载 Mo-Co 合金催化剂粉，并用其制成电催化析氢电极

1) 制造催化剂粉。按照 Ni-Co 合金的组成选取适量的金属镍和金属钴，放入钨舟并置于 PVD 设备的真空室内。同时将碳黑粉也放入 PVD 设备的真空室内。通电使钨舟内的金属镍和金属钴熔化并气化，使其均匀沉积到碳黑粉表面，制得炭黑粉负载 Mo-Co 合金催化剂粉。

2) 制造电催化析氢电极。按照 5: 5: 20 的重量比分别称取碳黑粉负载 Mo-Co 合金催化剂粉、活性炭粉和苯乙烯类热熔型胶黏剂，充分混合均匀后，部分放入模具的底部，再将作为集流体层的银网放入模具中，之后将余下碳黑粉负载 Mo-Co 合金催化剂粉、活性炭粉和聚四氟乙烯乳液混合物放入模具中，在 150℃下压制成为一体，制造出结构类似于图 2 的电催化析氢电极。

经上述步骤制造的电催化析氢电极，在 6%KOH 溶液中具有很好的析氢电催化活性。

上述粘结剂除苯乙烯类热熔型胶黏剂外，还可以是聚乙烯-醋酸乙烯型热熔型胶黏剂、聚氨脂型热熔型胶黏剂、聚酰胺热熔型胶黏剂、聚酯热熔型胶黏剂、聚烯烃热熔型胶黏剂，等等。

**实施例 4** 采用物理的方法制备 Ni、Mo 复合型催化剂粉，并用其制成电催化析氢电极

1) 制造 Ni、Mo 复合型催化剂粉。将纯金属镍放入真空气化炉中通电使其熔化并气化，冷凝之后制得镍金属粉。采用同样的方法将纯金属钼制成钼金属粉。

2) 制造催化层。将制得的镍金属粉、钼金属粉以及 MgO-磷酸盐胶黏剂按照 4: 2:



1 的重量比充分混合均匀后，在 800℃ 的温度下压制成为一体，制造出催化层。

3) 制造电催化析氢电极。以铅板为集流层 1，采用银导电胶，将制备的催化层 2 与集流层粘结到一起，制造出结构如图 1 所示的电催化析氢电极。

经上述步骤制造的电催化析氢电极，在 10%NaCl 溶液中具有很好的析氢电催化活性。

上述粘结剂除苯乙烯类热熔型胶黏剂外，还可以是硅酸盐类无机胶黏剂、磷酸盐型无机胶黏剂、MgO—磷酸盐胶黏剂、水玻璃胶黏剂、熔接玻璃胶黏剂、粘结陶瓷，等等。

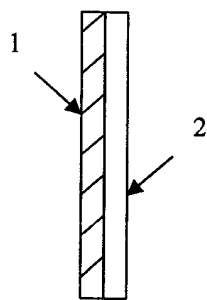


图 1

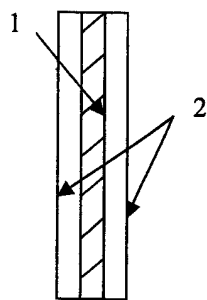


图 2