

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610144177.4

[51] Int. Cl.

C25B 11/00 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 101191237A

[22] 申请日 2006.11.29

[21] 申请号 200610144177.4

[71] 申请人 中国石油天然气集团公司

地址 100724 北京市西城区六铺炕街 6 号

共同申请人 中国石油大学（北京）

[72] 发明人 黄海燕 俞 英

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司

代理人 刘天语

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种制氢储氢一体化电极制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种可以在电解水制氢与有机物电催化储氢技术中应用的一种制氢储氢一体化电极制备方法。利用分步化学法将电催化剂银汞合金镀于离子交换膜上，与离子交换膜结合为一体而成复合电极。其中分步化学方法是指先通过浸渍还原法在离子交换膜上镀上银，然后再采用化学沉积法或浸渍还原法形成银汞合金。本发明电极用于电解水制氢-有机物加氢储存的过程，利用了银汞形成合金的条件温和，且汞的氢超电势较高，可以很好的抑制析氢，提高主反应的速度，易于制备，本发明制备的合金电极电流效率可以达到 35-40%，电流效率有明显提高。

1、一种制氢储氢一体化电极制备方法，其特征在于，利用分步化学法将电催化剂银汞合金镀于离子交换膜上，与离子交换膜结合为一体而成复合电极。

2、根据权利要求1所述的制氢储氢一体化电极制备方法，其特征在于，其中分步化学方法是指先通过浸渍还原法在离子交换膜上镀上银，然后再采用化学沉积法或浸渍还原法形成银汞合金。

3、根据权利要求2所述的制氢储氢一体化电极制备方法，其特征在于，其中浸渍还原法在离子交换膜上镀银的条件为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.002—0.02mol/L，浸渍温度 50—90℃，浸渍时间 30—60 分钟，甲醛浓度 0.1—2%，还原温度 50—90℃，还原时间 5—120 分钟。

4、根据权利要求2所述的制氢储氢一体化电极制备方法，其特征在于，其中浸渍还原法形成银汞合金的条件为 HgCl_2 浓度 0.002—0.02mol/L，浸渍温度 30—90℃，浸渍时间 30—90 分钟， SnCl_2 浓度 0.1—6%，还原温度 20—90℃，还原时间 5—120 分钟。

5、根据权利要求2所述的制氢储氢一体化电极制备方法，其特征在于，其中化学沉积法形成银汞合金的条件为 HgCl_2 浓度 0.005—0.02mol/L， SnCl_2 浓度 1—6%，反应温度 20—90℃，反应时间 2—6 小时。

一种制氢储氢一体化电极制备方法

技术领域

本发明涉及一种可以在电解水制氢与有机物电催化储氢技术中应用的一种制氢储氢一体化电极制备方法。

背景技术

氢能因其清洁、高效、丰富，被认为是新世纪最具潜力、无污染、环保型绿色能源。各种开发和利用氢能的研究一直受到业内的重视。而氢能的开发和利用是以氢能的存储为前提的。将水电解制氢与有机物电催化储氢复合为一体，利用离子交换膜电极通过电化学过程实现，在电化学过程中，阳极发生水的电解反应，使水电解产生的质子在阴极与不饱和有机物发生电化学加氢反应而实现氢的储存。

专利申请 200410033882.8 公开了一种将水的电解作为阳极，在阴极进行有机物电催化加氢反应，将氢“负载”于有机物上，利用离子交换膜电极使水电解产生的质子在阴极上被原位利用，从而采用“准原位”合成技术将制氢与储氢结合起来的方法。离子交换膜是一类可高效传递质子的有机高聚物，其传输质子的能力（其离子电导与稀硫酸溶液相仿）强，在离子交换膜电极中，质子在阳、阴极间的传递依赖离子膜，因此对非水介质当中的电解，有利于降低电荷的传输阻力。

上述的制氢与储氢耦合技术中通常使用的电极是有机物加氢电催化剂与离子交换膜结合的复合电极，电极选择性、电流效率有待进一步改善，在抑制析氢，提高主反应的速度，改善电流效率方面有待改善。

发明内容

本发明目的在于提供一种在抑制析氢，主反应的速度提高，电流效率方面改善的制氢储氢一体化电极制备方法。

本发明采用以下技术方案实现：

利用分步化学法将电催化剂银汞合金镀于离子交换膜上，与离子交换膜结合为一体而成复合电极。

其中分步化学方法是指先通过浸渍还原法在离子交换膜上镀上银，然后再采用化学沉积法或浸渍还原法形成银汞合金。

本发明还采用以下技术方案实现：

其中浸渍还原法在离子交换膜上镀银的条件为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.002—0.02mol/L，浸渍温度 50—90℃，浸渍时间 30—60 分钟，甲醛浓度 0.1—2%，还原温度 50—90℃，还原时间 5—120 分钟。

其中浸渍还原法形成银汞合金的条件为 HgCl_2 浓度 0.002—0.02mol/L，浸渍温度 30—90℃，浸渍时间 30—90 分钟， SnCl_2 浓度 0.1—6%，还原温度 20—90℃，还原时间 5—120 分钟。

其中化学沉积法形成银汞合金的条件为 HgCl_2 浓度 0.005—0.02mol/L， SnCl_2 浓度 1—6%，反应温度 20—90℃，反应时间 2—6 小时。

本发明电极用于电解水制氢-有机物加氢储存的过程，利用了银汞形成合金的条件温和，且汞的氢超电势较高，可以很好的抑制析氢，提高主反应的速度，易于制备，本发明制备的合金电极电流效率可以达到 35-40%，电流效率有明显提高。

具体实施方式

本发明所用到的电极的制备方法是分步法制备合金电极。首先通过浸渍还原法在离子交换膜上镀银，然后再采用化学沉积法或浸渍还原法形成银汞合金。

浸渍还原法在离子交换膜上镀银过程为：配好一定浓度的银铵络盐溶液，及一定浓度的甲醛溶液；把选定的离子膜装配在反应器中，把预热好的银铵络盐溶液加入到反应器中，使金属络盐氧化剂在膜表面恒温浸渍；浸渍结束后，倒出溶液，用去离子水稍微冲洗反应器内表面后，把预热好的甲醛溶液倒入反应器进行还原；还原时间结束后，从反应器中取出膜依次进行清洗、

干燥、称量、保存。

用浸渍还原法制备电极的技术参数优选为： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.002—0.02mol/L，浸渍温度 50—90℃，浸渍时间 30—60 分钟，甲醛浓度 0.1—2%，还原温度 50—90℃，还原时间 5—120 分钟。。

化学沉积法银汞合金过程主要为：准备镀好银的离子交换膜，配置一定浓度的金属盐溶液和还原剂溶液预先加热到反应温度；在一定的反应温度下进行化学沉积反应，反应时间结束后，取出膜电极用超声波清洗器清洗（一般为 5min 左右即可）；反应条件优选为： HgCl_2 浓度 0.005—0.02mol/L， SnCl_2 浓度 1—6%，反应温度 20—90℃，反应时间 2—6 小时。

浸渍还原法制备电极的过程为：配好一定浓度的金属络盐溶液，及一定浓度的 NaBH_4 溶液；把选定的离子膜装配在反应器中，把预热好的金属络盐溶液加入到反应器中，使金属络盐氧化剂在膜表面恒温浸渍；浸渍结束后，倒出溶液，用去离子水稍微冲洗反应器内表面后，把预热好的 NaBH_4 溶液倒入反应器进行还原；还原时间结束后，从反应器中取出膜依次进行清洗、干燥、称量、保存。

用浸渍还原法制备银汞合金电极的技术参数优选为： HgCl_2 浓度 0.002—0.02mol/L，浸渍温度 30—90℃，浸渍时间 30—90 分钟， SnCl_2 浓度 0.1—6%，还原温度 20—90℃，还原时间 5—120 分钟。

本发明还提供以下具体实施例。

实例中用于加氢反应的不饱和有机物为苯，该气-液反应的条件为：

苯储罐温度 20-90 °C；

水储罐温度 20-90 °C；

电解温度 20-90 °C；

通入苯的载气流速 40-100ml/min，通入水的载气流速 40-100ml/min；

电解测试介质：浓度为 0.005-1 mol/l 的硫酸溶液；

参比电极：饱和甘汞电极；

实施例 1:

采用浸渍还原法在离子交换膜上镀银：配好银铵络盐溶液 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.01mol/L ，及 1%的甲醛溶液；把经过称量的 Nafion 膜装配在反应器中，把预热好的金属络盐溶液加入到反应器中，控温在 60°C ，超声恒温浸渍大约 40 分钟，使金属络盐氧化剂在膜表面浸渍；浸渍结束后，倒出溶液，用去离子水稍微冲洗反应器内表面后，把预热到 60°C 的甲醛溶液倒入反应器进行还原，还原反应时间 1.0 小时；还原结束后，从反应器中取出膜依次进行清洗、干燥、称量、保存。

采用化学沉积法制备银汞合金：准备镀好银的离子交换膜，配置一定浓度的金属盐溶液和还原剂溶液预先加热到反应温度；在一定的反应温度下进行化学沉积反应，反应时间结束后，取出膜电极用超声波清洗器清洗（一般为 5min 左右即可）；反应条件优选为： HgCl_2 浓度 0.01mol/L ， SnCl_2 浓度 4%，反应温度 50°C ，反应时间 3 小时。

以上方法得到的银汞合金电极，利用气/液相苯加氢—水电解反应装置进行电化学反应，反应中电解温度和加湿水蒸气为 70°C ，参比电极为饱和甘汞电极；电解测试介质：阴极为苯蒸气，被氮气携带从进气口进入阴极，流速 60ml/min ；阳极室为 0.5mol/L 硫酸。

反应产物利用色谱进行分析，可得到苯加氢的产物环己烷和环己烯，同时也存在副产物氢气，电流效率达 35%。

实施例 2:

采用与实施例 1 相同的浸渍还原法在离子交换膜上镀银：取别条件为：银铵络盐溶液 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.015mol/L ，0.8%的甲醛溶液；反应器控温在 50°C ，超声恒温浸渍大约 40 分钟，预热到 50°C 的甲醛溶液倒入反应器进行还原，还原反应时间 0.5 小时。

采用浸渍还原法制备银汞合金电极：配好一定浓度的 HgCl_2 溶液和 SnCl_2 溶液；把选定的离子膜装配在反应器中，把预热好的 HgCl_2 溶液加入到反应器

中，恒温浸渍；浸渍结束后，倒出溶液，用去离子水稍微冲洗反应器内表面后，把预热好的 SnCl_2 溶液倒入反应器进行还原；还原时间结束后，从反应器中取出膜依次进行清洗、干燥、称量、保存。

用浸渍还原法制备银汞合金电极的技术参数优选为： HgCl_2 浓度 0.01mol/L ，浸渍温度 60°C ，浸渍时间 50 分钟， SnCl_2 浓度 4%，还原温度 60°C ，还原时间 40 分钟。

以上方法得到的离子交换膜上镀铂电极，利用图 1 的气/液相苯加氢—水电解反应装置进行电化学反应，反应中电解温度和加湿水蒸气为 70°C ，参比电极为饱和甘汞电极；电解测试介质：阴极为苯蒸气，被氮气携带从进气口进入阴极，流速 60ml/min ；阳极室为 0.5mol/L 硫酸。

反应产物利用色谱进行分析，可得到苯加氢的产物环己烷和环己烯，同时也存在副产物氢气，电流效率达 40%。

实施例 3

采用与实施例 1 相同的浸渍还原法在离子交换膜上镀银：取别条件为：银铵络盐溶液 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.002mol/L ，2% 的甲醛溶液；反应器控温在 90°C ，超声恒温浸渍大约 30 分钟，预热到 50°C 的甲醛溶液倒入反应器进行还原，还原反应时间 5 分钟。

采用化学沉积法制备银汞合金：准备镀好银的离子交换膜，反应条件优选为： HgCl_2 浓度 0.005mol/L ， SnCl_2 浓度 6%，反应温度 20°C ，反应时间 6 小时。

实施例 4

采用与实施例 1 相同的浸渍还原法在离子交换膜上镀银：取别条件为：银铵络盐溶液 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.2mol/L ，0.1% 的甲醛溶液；反应器控温在 50°C ，超声恒温浸渍大约 40 分钟，预热到 50°C 的甲醛溶液倒入反应器进行还原，还原反应时间 2 小时。

采用与实施例 1 相同的浸渍还原法制备银汞合金电极：参数优选为： HgCl_2

浓度 0.002mol/L, 浸渍温度 90℃, 浸渍时间 30 分钟, SnCl_2 浓度 6%, 还原温度 20℃, 还原时间 120 分钟。

实施例 5

采用与实施例 4 相同的浸渍还原法在离子交换膜上镀银: 取别条件为: 银铵络盐溶液 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度 0.2mol/L, 0.1%的甲醛溶液; 反应器控温在 50℃, 超声恒温浸渍大约 40 分钟, 预热到 50℃的甲醛溶液倒入反应器进行还原, 还原反应时间 2 小时。

采用与实施例 4 相同的浸渍还原法制备银汞合金电极: 参数优选为: HgCl_2 浓度 0.02mol/L, 浸渍温度 30℃, 浸渍时间 90 分钟, SnCl_2 浓度 0.1%, 还原温度 90℃, 还原时间 5 分钟。

本发明在同样条件下体供了银汞合金研究电极。以上电化学反应为液-液反应时, 反应装置的设计原理相同, 只是令阴极板外侧与阴极反应室相通。

实验以镀铂的离子交换膜电极为研究电极, 制备方法与实施例 1 相近, 以饱和甘汞电极为参比电极, 金属铂片为辅助电极。电解液是 0.5mol/L 的 H_2SO_4 溶液。 N_2 作为载气 (80 mL/min), 实验温度 70℃。

色谱分析表明, 可得到苯加氢的产物环己烷和环己烯, 同时也存在副产物氢气, 电流效率达 15%, 与实施例 1、2 的结果相比, 电流效率很低。