(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114921807 A
(43)申请公布日 2022.08.19

(21)申请号 202210620168.7
(22)申请日 2022.06.02
(71)申请人 江苏师范大学
地址 221100 江苏省徐州市铜山新区上海路101号
(72)发明人 魏永生 司司 付文英 卡盖·索音图 杜文晨 袁昀 梁宇欣
(74)专利代理机构 徐州创荣知识产权代理事务所(普通合伙) 32353
专利代理师 晏荣府
(51)Int.Cl.
C25B 11/075(2021.01)
C25B 1/14(2006.01)
C25B 11/02(2021.01)
C25D 3/34(2006.01)
C25D 5/54(2006.01)

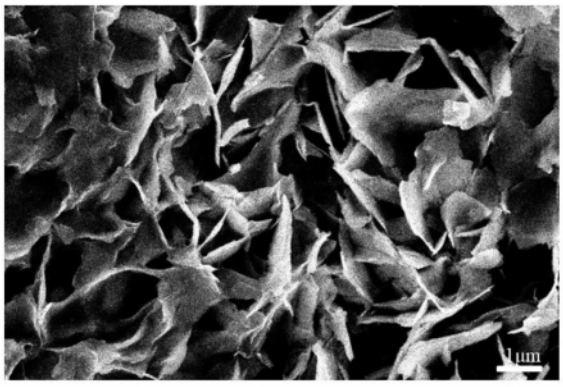
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种电解偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料及工艺

(57)摘要

本发明公开了一种电解偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料及工艺,其工艺为:采用流动泵在流动池中制备铅基膜电极,该流动池由聚丙乙烯制成,由Nafion膜隔开形成两个左右对称的空间,形成的两室分别进行50ml金属离子溶液和50mlNaBH4碱性溶液的流动更新。利用流动池制备催化剂,工艺简单,易放大,具有推广应用价值。



CN 114921807 A

1.一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于，制备方法包括以下步骤：流动池的两侧分别进行50ml浓度为0.025mol/L的$PbCl_2$溶液以及50ml浓度为0.1mol/L的$NaBH_4$碱液的流动更新12h，即镀膜的金属离子交换和还原的步骤同时进行。

2.根据权利要求1所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：使用Nafion膜制备铅基膜催化剂。

3.根据权利要求1所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：膜电极的大小为30-100mm，实际大小与模具相匹配。

4.根据权利要求1所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：该流动池由两块定制聚丙乙烯板制成，各板对应两边处上下各有一个2-5mm直径的孔，孔连接软管通过流动泵进行溶液更新。制备时将Nafion膜夹在两板中间并用螺丝将整个装置内部固定。由Nafion膜隔开形成两个左右对称的空间，形成的两室分别进行50ml $PbCl_2$溶液以及$NaBH_4$碱液的流动更新。

5.根据权利要求1所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：分隔成的左右两室大小一致都为长方体，长为30-100mm，宽为3-5mm，高度为30-100mm。

6.根据权利要求1所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：两板外长为50-120mm，外宽为6-8mm，高度为50-120mm。

一种电解偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料及工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料及工艺。该材料储氢性能优异，且制备装置具有流动的特殊结构，属于储氢材料、硼氢化钠再生领域。

背景技术

[0002] 硼氢化钠($NaBH_4$)是一种优良的储氢材料，其储氢密度可达10.8wt%，再生产物无污染，放氢纯度高，同时也是一种理想的燃料电池用氢源，在质子交换膜燃料电池(PEMFC)和直接硼氢化燃料电池(DBFC)系统中是很有前途的储氢候选材料，但其价格昂贵，产氢成本太高，再生困难，需要贵金属催化剂等问题制约了其发展。

目前国内外的学者们在电还原偏硼酸钠研究领域中，使用的参与反应的催化剂制备方法，主要有化学镀法，如张士民以铜片为基底化学镀了Eu-Ni-B稀土复合电极，何敏以铜片为基底化学镀了镍基、钴基稀土复合电极。过程发现，由于Nafion膜具有较强酸性，在长期电催化过程中性能稳定，这对降低成本和能耗，提高电解效率有极其重要的作用，故发明人选择以Nafion膜为基底。而金属催化剂也是膜电极的关键材料，对膜电极性能和稳定性有决定性影响。因此，为了降低极化过电位、电解电压和能耗，需要制备高活性、低过电位、性能稳定的电极催化材料。发明人所在课题组的前期工作中比较了几种非贵金属Pb、Sn、Bi、Zn、Cd、Cu等，得出Pb在电还原偏硼酸钠制备硼氢化钠的过程中的催化活性更好。综合上述情况，发明人选择制备铅基Nafion膜电极材料，前期尝试采用浸渍还原法、两室法以及流动镀法等制备方法，依次对比，逐步优化改善性能，发现流动池相较于前两者，能够实现金属液和还原液的持续循环，使液体充分反应，且流动镀出的铅基膜电极材料催化性能良好。

发明内容

[0007] 针对电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠过程中催化剂成本昂贵，生成硼氢化钠浓度较低的问题，本发明提出一种采用流动电解池电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠的膜催化剂材料。

[0008] 实现上述技术目的，达到上述技术效果，本发明通过以下技术方案实现：

[0009] 一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于，制备方法包括以下步骤：流动池的两侧分别进行50ml浓度为0.025mol/L的$PbCl_2$溶液以及50ml浓度为0.1mol/L的$NaBH_4$碱液的流动更新12h，即镀膜的金属离子交换和还原的步骤同时进行。

[0010] 作为本发明的进一步改进，所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：使用Nafion膜制备铅基膜催化剂。。

[0011] 作为本发明的进一步改进，所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：膜电极的大小为30-100mm，实际大小与模具相匹配。

[0012] 作为本发明的进一步改进，所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用

膜电极材料，其特征在于：该流动池由两块定制聚丙乙烯板制成，各板对应两边处上下各有一个2-5mm直径的孔，孔连接软管通过流动泵进行溶液更新。制备时将Nafion膜夹在两板中间并用螺丝将整个装置内部固定。由Nafion膜隔开形成两个左右对称的空间，形成的两室分别进行50ml $PbCl_2$溶液以及$NaBH_4$碱液的流动更新。

[0013] 作为本发明的进一步改进，所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：分隔成的左右两室大小一致都为长方体，长为30-100mm，宽为3-5mm，高度为30-100mm。

[0014] 作为本发明的进一步改进，所述的一种电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠储氢用膜电极材料，其特征在于：两板外长为50-120mm，外宽为6-8mm，高度为50-120mm。

附图说明

[0015] 图1为流动池(镀膜用)三维示意图；

图2为流动池镀膜工作示意图；

图3为流动池镀铅膜催化剂的SEM图；

图4为实施例1中在不同$PbCl_2$溶液浓度下制备的催化剂的性能优化图。

图5为实施例2中在不同电压下电解0.5h的线性伏安图。

图6为实施例3中电解电压为3V时流动电解不同时间的线性伏安图。

图7为实施例3中电解电压为3V时流动电解不同时间的$NaBH_4$生成速率图和法拉第效率图。

具体实施方式

[0019] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0020] 下面结合附图对本发明作详细的描述：

[0021] 如图1所示的是本发明的制备装置，制备装置包括两块定制聚丙乙烯板和螺丝，流动管道连接流动泵和本装置(如图2)，各板对应两边处上下各有一个2-5mm直径的孔，孔连接软管通过流动泵进行溶液更新。制备时将Nafion膜夹在两板中间并用螺丝将整个装置内部固定。由Nafion膜隔开形成两个左右对称的空间，形成的两室分别进行50ml $PbCl_2$溶液以及$NaBH_4$碱液的流动更新。图3是铅膜催化剂的SEM图，表明已制备出片层状的均匀结构。。

[0022] 实施例1：使用Nafion膜镀铅制备催化剂，尺寸为40*40mm，制备时将Nafion膜夹在两板中间并用螺丝将整个装置内部固定。在流动池的两侧分别是50ml的$PbCl_2$溶液和50ml浓度为0.1mol/L的$NaBH_4$碱液，利用流动泵固定流速，使两侧溶液流动更新12h，即镀膜的金属离子交换和还原的步骤同时进行，其中，$PbCl_2$溶液的浓度分别为0.0119、0.0148、0.0178、0.0237、0.025、0.027、0.030mol/L。再采用两电极电极体系，在常温、常压下，利用流动电解池在3.0V下电解$NaBO_2$碱液。

[0023] 实施例2：使用Nafion膜镀铅制备催化剂，尺寸为40*40mm，制备时将Nafion膜夹在两板中间并用螺丝将整个装置内部固定。在流动池的两侧分别是50ml浓度为0.025mol/L的$PbCl_2$溶液和50ml浓度为0.1mol/L的$NaBH_4$碱液，利用流动泵使两侧溶液流动更新12h，即镀

膜的金属离子交换和还原的步骤同时进行。再采用两电极电极体系，用上海辰华仪器公司生产的CHI660B电化学工作站作为电源供电，在常温、常压下，利用流动电解池在2.6、2.8、3.0、3.2、3.4V下分别电解$NaBO_2$碱液。

[0024] 实施例3：使用Nafion膜镀铅制备催化剂，尺寸为40*40mm，制备时将Nafion膜夹在两板中间并用螺丝将整个装置内部固定。在流动池的两侧分别是50ml浓度为0.025mol/L的$PbCl_2$溶液和50ml浓度为0.1mol/L的$NaBH_4$碱液，利用流动泵使两侧溶液流动更新12h，即镀膜的金属离子交换和还原的步骤同时进行。再采用两电极电极体系，用上海辰华仪器公司生产的CHI660B电化学工作站作为电源供电，在常温、常压下，电解电压为3V，利用流动电解池在0.5、1、1.5、2、2.5、3.5、4、4.5、5、5.5、6.5、7.5、8、20h下分别电解$NaBO_2$碱液。

[0025] 性能测试

[0026] 测定还原出的硼氢化钠的方法为：电解结束后，采用金电极为工作电极，汞-氧化汞电极为参比电极，石墨电极为对电极，三个电极同在阴极室中，利用线性伏安法或循环伏安法测试电解过后的溶液的硼氢化钠的浓度，测试电压范围为-0.8-0V，扫描速度为0.05V/s，通过扫描曲线是否在-0.5V左右处有无氧化峰判断是否生成硼氢化钠。

[0027] 如图4所示的对应于实施例1采用不同$PbCl_2$溶液浓度制备的催化剂的性能优化图，可以看出，在0.025mol/L浓度下制备的膜性能最优。

[0028] 如图5所示的对应于实施例2采用不同电压电解得到的电解液Lsv图，可以看出，在3V下电解峰值电流最大，硼氢化钠浓度最高。

[0029] 如图6所示的对应于实施例2中不同电解时间对电解的影响，可以看出，试验过程中电解时间越长，电流越高，硼氢化钠浓度越高，表明制备出的铅膜催化剂材料性能良好。

[0030] 如图7所示的对应于实施例2中不同电解时间的生成速率和法拉第效率图，可以看出，在8h内，硼氢化钠的浓度随着电解时间的增长而增大。但是，当电解时间达到20h，此时硼氢化钠浓度有一定的增加，但是法拉第效率明显降低，说明此时大部分电流已经没有用于电解偏硼酸钠。表明，在一定电解时间内，电解时间越久，生成硼氢化钠浓度越高，表明制备出的铅膜催化剂材料性能良好。

[0031] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

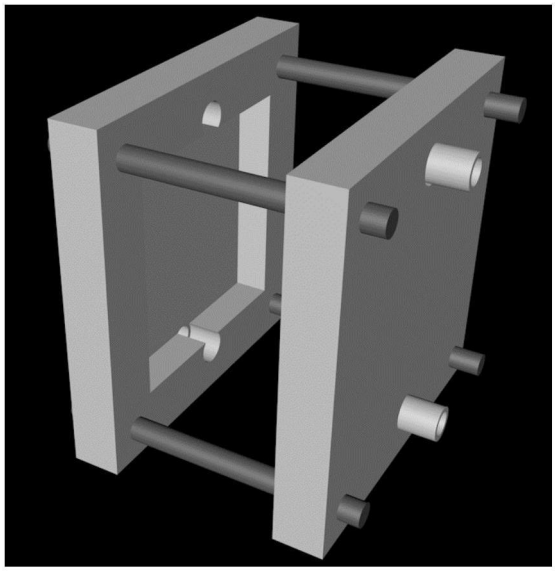


图1

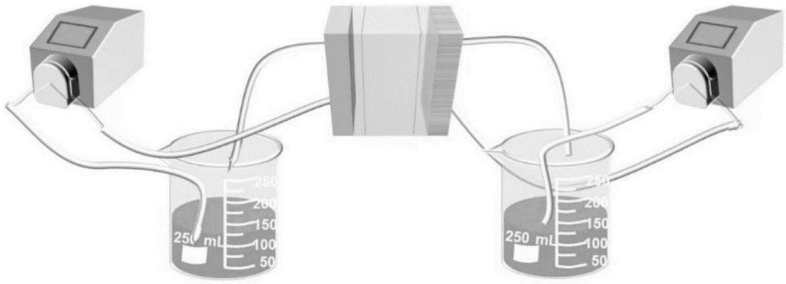


图2

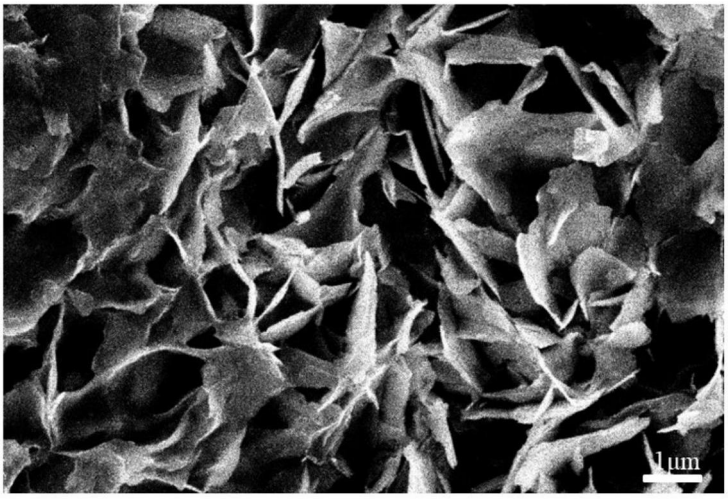


图3

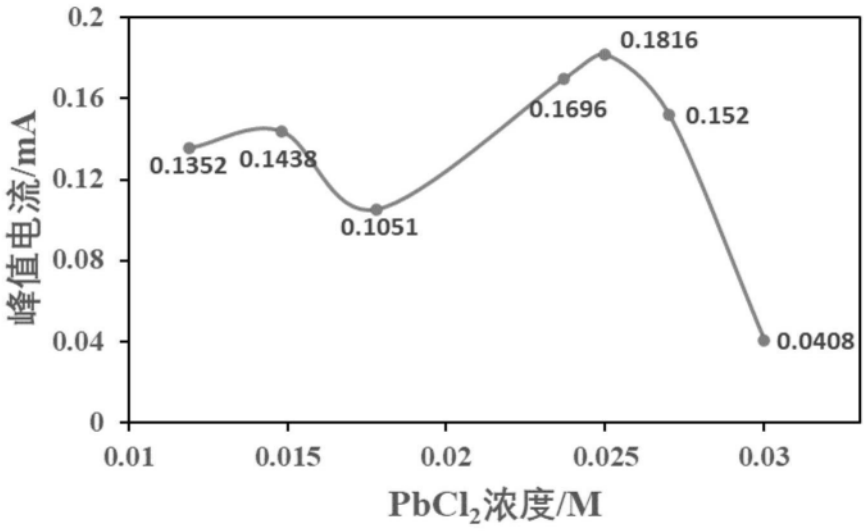

峰值电流/mA
0.2
0.16
0.12
0.08
0.04
0
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
PbCl2浓度/M
0.1352
0.1438
0.1051
0.1696
0.1816
0.152
0.0408

图4

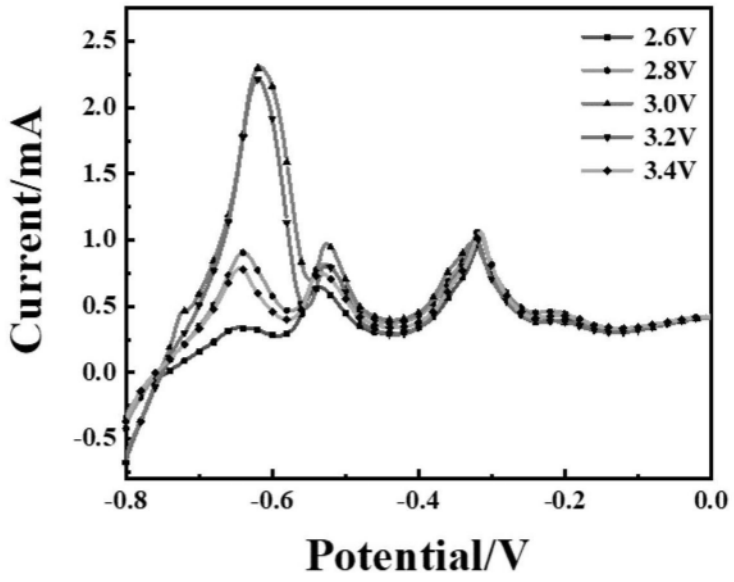

Current/mA
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Potential/V
2.6V
2.8V
3.0V
3.2V
3.4V

图5

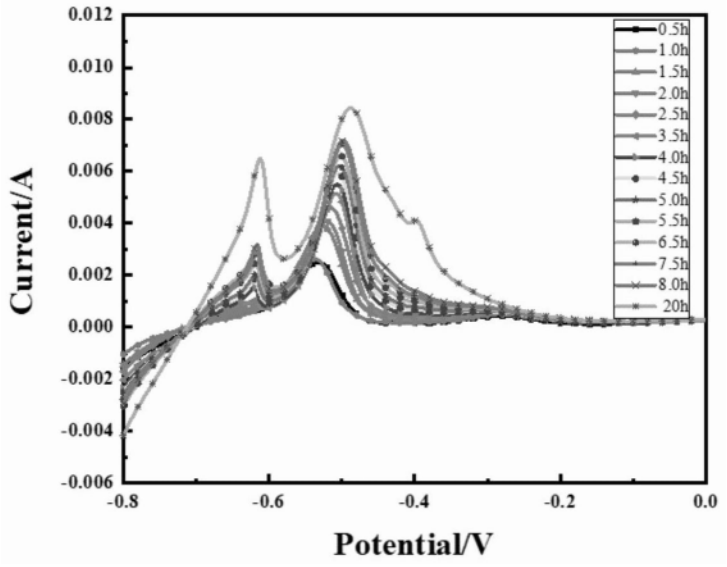

0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
-0.002
-0.004
-0.006
Current/A
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Potential/V
0.5h
1.0h
1.5h
2.0h
2.5h
3.5h
4.0h
4.5h
5.0h
5.5h
6.5h
7.5h
8.0h
20h

图6

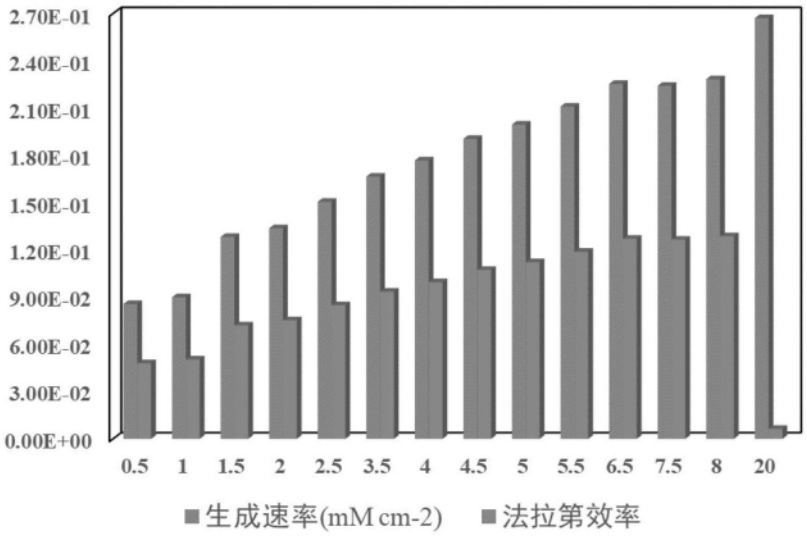

2.70E-01
2.40E-01
2.10E-01
1.80E-01
1.50E-01
1.20E-01
9.00E-02
6.00E-02
3.00E-02
0.00E+00
0.5
1
1.5
2
2.5
3.5
4
4.5
5
5.5
6.5
7.5
8
20
生成速率(mM cm-2)
法拉第效率

图7