

非晶态合金 Ru-B/ZrO₂ 催化剂 催化硼氢化钠水解制氢性能的研究

孙海杰¹ 黄振旭¹ 王雅苹¹ 苏曼菲¹ 李永宇^{1*} 刘仲毅² 刘寿长²

(1. 郑州师范学院化学化工学院, 环境与催化工程研究所, 郑州 450044;

2. 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001)

摘 要 采用浸渍还原法制备了负载型非晶态合金 Ru-B/ZrO₂ 催化剂, 并考察了 ZrO₂ 织构性质、第四周期过渡金属助剂、催化剂量、反应温度和催化剂循环使用性能对 Ru-B/ZrO₂ 催化剂催化硼氢化钠水解产氢性能的影响。结果表明: 随载体 ZrO₂ 比表面积增加, Ru-B/ZrO₂ 催化剂比表面积增加, 活性组分 Ru-B 比表面积增加, 催化剂活性升高。第四周期过渡金属作助剂不利于 Ru-B/ZrO₂ 催化剂催化硼氢化钠产氢速率的提高。载体 ZrO₂ 比表面积为 90 m²/g, Ru-B/ZrO₂ 催化剂的比表面积最大为 86 m²/g。在 303 K 时, 0.005 g 该催化剂催化硼氢化钠水解产氢速率为 13264 mL/(min·g)(Ru), 活化能为 35.33 kJ/mol。循环使用 5 次后, 催化剂产氢速率仍保持初次速率的 88%。

关键词 硼氢化钠, 产氢, 钌, 硼, 二氧化锆

Hydrogen generation used amorphous alloy Ru-B/ZrO₂ catalyst from hydrolysis of sodium borohydride

Sun Haijie¹ Huang Zhenxu¹ Wang Yaping¹ Su Manfei¹ Li Yongyu¹

Liu Zhongyi² Liu Shouchang²

(1. Institute of Environmental and Catalytic Engineering, Department of Chemistry,

Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044; 2. College of Chemistry and

Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract A amorphous alloy Ru-B/ZrO₂ catalyst was prepared by impregnation-chemical reduction method, and the effects of texture properties of ZrO₂, the fourth period transition metals as promoter, the catalyst dosage, the reaction temperature and catalyst reusability on the performance of Ru-B/ZrO₂ were investigated. The results showed that the surface area of Ru-B/ZrO₂ increased with increasing that of the support ZrO₂, resulted in the increase of surface area of active component Ru-B and the activity of Ru-B/ZrO₂ catalyst. It was also found that the fourth period transition metals as promoter were not good for improving the activity of Ru-B/ZrO₂ catalyst. When the surface area of support ZrO₂ was 90 m²/g, the surface area of Ru-B/ZrO₂ was 86 m²/g. When the catalyst dosage was 0.005 g at 303 K, the hydrogen generation rate can reach 13264 mL/(min·g)(Ru) and the activation energy was 35.33 kJ/mol. Moreover, after five reused times this catalyst also maintained the hydrogen rate as high as 88% of initial rate.

Key words sodium borohydride, hydrogen generation, Ru, B, ZrO₂

由于煤炭、石油等化石燃料的大量消耗, 这些非可再生资源逐渐枯竭, 而人类对能源的需求量越来越高, 新能源的开发成为了各国发展的首要问题。氢能作为一种最为洁净的能源, 越来越受到人们的重视^[1-2]。氢气的含能为石油的 3 倍, 且燃烧后产物是水, 是最清洁的能源。

近年来, 贵金属催化剂由于具有良好的催化活性成为硼氢化钠水解制氢催化剂研究的热点, 尤其

以 Ru 的研究最为引人关注^[2]。Amendola 等^[3-4]用离子交换法制备了 Ru/IRA-400 树脂催化剂, 反应产氢速率达到了 6.3 mL/(s·g), 反应活化能为 56 kJ/mol。王涛等^[5]用置换镀的方法制备了泡沫镍负载的 Ru 催化剂, 发现该催化剂比离子交换树脂负载 Ru 催化剂具有更高的稳定性。Özkar 等^[6]用化学还原法制备了水相分散的纳米 Ru 颗粒催化剂, 发现该催化剂催化硼氢化钠水解反应活化能仅

基金项目: 国家自然科学基金(21273205 和 U1304204); 河南省科技攻关项目(162102210333); 河南省高等学校重点科研项目(16A150025)

作者简介: 孙海杰(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为多相催化。

联系人: 李永宇。

有 41kJ/mol。

非晶态合金催化剂具有优良的催化性能。本课题组一直从事苯选择加氢制环己烯负载型非晶态合金 Ru-B/ZrO₂ 催化剂的研究^[7-8]。在此基础上,本研究制备了负载型非晶态合金 Ru-B/ZrO₂ 催化剂,并考察了 ZrO₂ 织构性质、第四周期过渡金属助剂、催化剂量、反应温度和催化剂循环使用性能对 Ru-B/ZrO₂ 催化剂催化硼氢化钠水解产氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 ZrO₂ 载体和催化剂制备

ZrO₂ 载体的制备采用文献[9]报道的方法,ZrO_{2-x} 表示比表面为 $x\text{ m}^2/\text{g}$ 的 ZrO₂。

ZrO₂ 负载 Ru-B 催化剂采用浸渍-化学还原法制备,具体过程如下:取 1.5g RuCl₃·3H₂O 和一定量的第四周期过渡金属助剂前体[如 Cr(NO₃)₃·6H₂O、MnCl₂、Fe(NO₃)₂·6H₂O、Ni(NO₃)₃·6H₂O、Cu(NO₃)₃·6H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O 等]溶解于 100mL 蒸馏水中,金属助剂与 Ru 的摩尔比为 0.04:1,搅拌 5min 后,加入 3.5g 的自制 ZrO_{2-x},搅拌 30min,使 RuCl₃·3H₂O 和助剂前体吸附在 ZrO_{2-x} 载体上。然后向该溶液中滴加一定浓度的 NaBH₄ 溶液,滴加完成后,继续搅拌 5min,使反应完全。然后抽滤,并用蒸馏水洗涤,洗涤至滤液 pH=7,置于 60℃ 的烘箱烘干、所得黑色固体即 Ru-M(M=Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn)-B/ZrO_{2-x} 催化剂,取出备用。

1.2 催化剂的表征

催化剂物相分析在 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型,荷兰 PAN Nalytical 公司)上进行,Ni 滤光片,滤除 K β 线,Cu K α 射线($\lambda=0.15418\text{nm}$),管电压 40kV,管电流 40mA,扫描范围 5~90°,扫描步长 0.03°;催化剂形貌在透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2100 型,日本电子公司)上观察;催化剂织构性质在物理吸附仪(Nova 1000e 型,美国 Quantachrome 公司)上测试,样品在 150℃ 下真空预处理 2h,于 -196℃ 下 N₂ 静态吸附,采用比表面积检测法(BET)计算样品的比表面积(S_{BET})。

1.3 催化剂性能测试

取一定量催化剂加入到圆底三颈烧瓶中,并快速加入 15mL 1% NaBH₄ 溶液(含 5% NaOH 作稳定溶液),迅速密封,并设定反应温度、搅拌速率和加热功率,计时,生成的氢气用排水法收集,每隔一定时间记录用天平称量的排出水量。按照上述方法依

次考察 Ru-M(M=Cr、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn)-B/ZrO_{2-x} 催化剂催化硼氢化钠水解产氢的性能。

2 结果与讨论

2.1 不同织构性质 ZrO₂ 负载 Ru-B 催化剂催化硼氢化钠水解产氢的性能分析

图 1 给出了不同织构性质 ZrO₂ 负载 Ru-B 催化剂的 XRD 谱图。由图可知,所有样品都只出现了单斜相 ZrO₂ 特征衍射峰。虽然 Ru 的理论负载量为 16%,但所有的样品上都未出现金属 Ru 的特征衍射峰,表明 Ru-B 以非晶态合金存在。

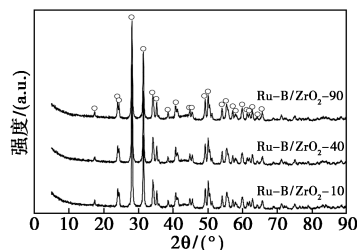


图 1 不同织构性质 ZrO₂ 负载 Ru-B 催化剂的 XRD 谱图

图 2 为 ZrO₂-90 和 Ru-B/ZrO₂-90 催化剂的 TEM 图片。由图可知,ZrO₂-90 由 10nm 左右圆形或椭圆形的 ZrO₂ 微晶组成。Ru-B/ZrO₂-90 上也只发现了 10nm 左右圆形或椭圆形的 ZrO₂ 微晶,说明 Ru-B 活性组分高分散在了 ZrO₂ 表面上。

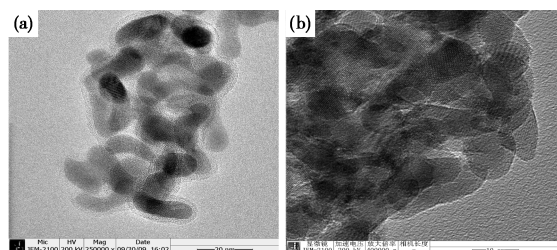


图 2 ZrO₂-90(a)和 Ru-B/ZrO₂-90(b)催化剂的 TEM 图

不同织构性质 ZrO₂ 负载 Ru-B 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 3(a)所示。由图可知,所有吸附等温线按 BDDT 分类属 IV 型,说明孔均为中孔。所有样品由吸附-脱附等温线构成的滞后环呈 H1 型,说明样品的中孔为大小均一的 ZrO₂ 微晶堆积而成的孔穴。根据 Kelvin 方程,滞后环的面积越大,催化剂孔越多,催化剂孔由多到少的顺序为 Ru-B/ZrO₂-90 > Ru-B/ZrO₂-40 > Ru-B/ZrO₂-10。BJH 孔径分布曲线如图 3(b)所示。由图可知,Ru-B/ZrO₂-10、Ru-B/ZrO₂-40 和 Ru-B/ZrO₂-90 的最可几孔径为 31、18 和 6nm 左右。表 1 给出了不同 ZrO₂ 负载 Ru-B 催化剂的织构性质,其中载体 ZrO₂

的比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ 。由表可知,随载体比表面积增加,催化剂的比表面积增加,最大为 $86\text{m}^2/\text{g}$ 。同时,催化剂的比表面积都比载体的比表面积略小,表明分散在载体 ZrO_2 表面上的 Ru-B 活性组分可能堵塞部分 ZrO_2 孔道。随载体比表面积增加,催化剂孔容增大,孔径减小。

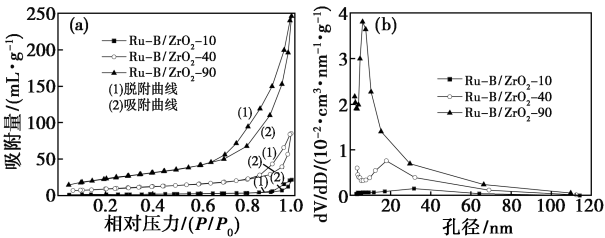


图 3 不同结构性质 ZrO_2 负载 Ru-B 催化剂的吸附-脱附等温线(a)和 BJH 孔径分布曲线(b)图

表 1 不同 ZrO_2 负载 Ru-B 催化剂的结构性质

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	最可几孔径/ nm
Ru-B/ ZrO_2 -10	9	0.03	31
Ru-B/ ZrO_2 -40	35	0.13	18
Ru-B/ ZrO_2 -90	86	0.23	6

图 4 显示了不同结构性质 ZrO_2 对试样催化硼氢化钠水解产氢性能的影响。由图可知,随 ZrO_2 比表面积的增加,Ru-B/ ZrO_2 催化剂催化硼氢化钠产氢量逐渐增加。这是因为,随着载体比表面积的增加,催化剂的比表面积也相应增加,活性组分 Ru-B 的比表面积增加,Ru-B/ ZrO_2 催化剂催化硼氢化钠产氢活性增加。Ru-B 活性组分在载体 ZrO_2 -90 上高分散,所以 Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂的比表面积最大,其催化硼氢化钠产氢的活性最高。Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂上硼氢化钠水解产氢的速率为 $13264\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{g})$ (Ru),为文献[10]报道 CoB/C 催化剂产氢速率的 10 倍。

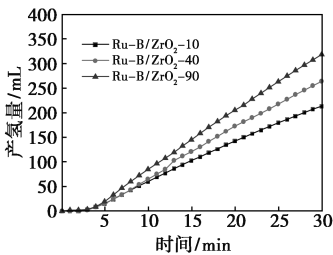


图 4 不同结构性质 ZrO_2 对试样催化硼氢化钠水解产氢性能的影响

2.2 不同助剂对 Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂催化硼氢化钠水解产氢性能的影响

不同助剂对 Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂催化硼氢化

钠水解产氢性能的影响如图 5 所示。由图可知,在 Ru 催化剂中分别加入第四周期过渡金属 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Co 和 Zn 后,Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂的活性降低。Fan 等^[11]发现在 Ru-B/ Al_2O_3 催化剂中加入 Co 助剂可以降低苯选择加氢制环己烯 Ru-B/ Al_2O_3 催化剂的活性,他们认为主要归结于以下两方面的原因:(1)加入 Co 物种覆盖了 Ru-B 活性组分导致催化剂活性降低;(2)加入 Co 物种可以改变 Ru 电子结构,降低 Ru-B 催化剂的活性。据此笔者推测,加入第四周期过渡金属后,这些助剂同样覆盖了 Ru-B 活性组分,同时改变了 Ru-B 催化剂的电子结构,因此 Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂的活性降低。

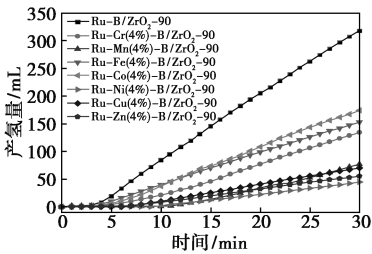


图 5 不同助剂对 Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂催化硼氢化钠水解产氢性能的影响

2.3 Ru-B/ ZrO_2 -90 用量对其催化硼氢化钠水解产氢性能的影响

Ru-B/ ZrO_2 -90 用量对其催化硼氢化钠水解性能的影响及其产氢速率与催化剂量曲线如图 6 所示。从图 6(a)可以看出,随 Ru-B/ ZrO_2 -90 用量的增加,硼氢化钠水解产氢量逐渐增加。从图 6(b)可以看出,硼氢化钠水解的产氢速率与催化剂量呈线性关系,说明硼氢化钠水解产氢速率对催化剂浓度为一级反应,且反应速率常数为 33.71s^{-1} 。因此,通过控制 Ru-B/ ZrO_2 -90 用量可以调控硼氢化钠的水解产氢速率,为调控硼氢化钠水解产氢速率提供了简便方法。

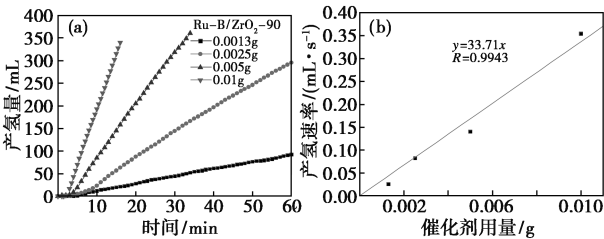


图 6 Ru-B/ ZrO_2 -90 用量对其催化硼氢化钠水解性能的影响(a)及其产氢速率与催化剂量曲线(b)图

2.4 反应温度对 Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂催化硼氢化钠水解性能的影响

反应温度对 Ru-B/ ZrO_2 -90 催化剂催化硼氢化钠水解

性能的影响及其 Arrhenius 曲线如图 7 所示。从图 7(a)可以看出,随着反应温度的升高,Ru-B/ZrO₂-90 催化硼氢化钠水解的产氢量逐渐增加。反应温度升高导致催化剂活性升高的主要原因有以下三方面:(1)根据 Arrhenius 方程,随反应温度升高反应速率常数增大,反应速率与反应速度常数成正比,硼氢化钠水解制氢反应产氢速率加快;(2)由菲克扩散定律可知,随反应温度升高,硼酸钠及其产物的传质速率加快,这就会使催化剂与反应物的接触机会增加,硼氢化钠水解制氢反应产氢速率加快;(3)随反应温度的升高,产物偏硼酸钠的溶解度将会增加,这就降低了它停留在催化剂表面的可能性,硼氢化钠水解制氢反应产氢速率加快。从图 7(b)可以看出,硼氢化钠水解产氢速率的自然对数对 1/T 作图,呈线性,并由此计算出硼氢化钠水解制氢的表观活化能为 35.33 kJ/mol。这比 Pd/Co 双金属纳米催化剂 (54 kJ/mol)^[12] 和 Pt/Cu 双金属纳米催化剂 (41 kJ/mol)^[13] 要低,表明 Ru-B/ZrO₂-90 催化剂是一种更高效的催化剂。

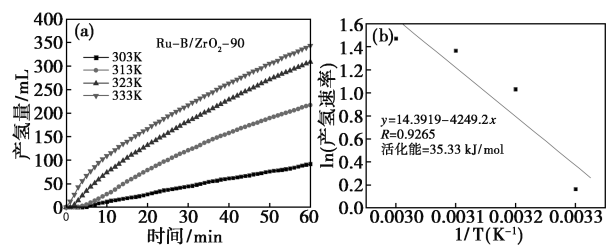


图 7 反应温度对 Ru-B/ZrO₂-90 催化硼氢化钠水解性能的影响(a)及其 Arrhenius 曲线图(b)

2.5 Ru-B/ZrO₂-90 的循环使用性能分析

将使用后的 0.005g 催化剂过滤回收,用蒸馏水洗涤后,再次用于硼氢化钠水解反应,考察 Ru-B/ZrO₂-90 的循环使用性能,如图 8 所示。催化剂在循环使用中的活性由 r_n/r_1 表示,其中 r_n 是第 n 次循环使用 Ru-B/ZrO₂-90 的平均产氢速率。由图可知,5 次循环后,Ru-B/ZrO₂-90 的产氢速率为初次产氢速率的 88%。循环使用将催化剂过滤、回收、干燥,称量,其质量为 0.0034g。这表明催化剂在使用过程中不可避免的损失是催化剂产氢速率降低的主要原因。

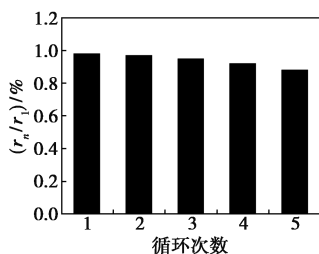


图 8 Ru-B/ZrO₂-90 的循环使用性能柱状图

3 结论

(1)随载体 ZrO₂ 比表面积的增加,Ru-B/ZrO₂ 的比表面积也增加,活性组分 Ru-B 的比表面积增加,Ru-B/ZrO₂ 催化硼氢化钠水解产氢速率加快。

(2)第四周期过渡金属作助剂不利于提高 Ru-B/ZrO₂ 催化硼氢化钠产氢速率。

(3)载体 ZrO₂ 的比表面积为 90m²/g,Ru-B/ZrO₂-90 的比表面积为 86m²/g,在 30℃ 时 0.005g 该催化剂催化硼氢化钠水解产氢速率为 13264mL/(min·g)(Ru),活化能为 35.33 kJ/mol。循环使用 5 次后,催化剂产氢速率仍保持初次速率的 88%,表明 Ru-B/ZrO₂-90 催化剂是一种更高效的催化剂。

参考文献

- [1] 徐东彦,张华民,叶威.硼氢化钠水解制氢[J].化学进展,2007,19(10):1598-1605.
- [2] 杨兰,罗威,程功臻.氢硼烷水解制氢的研究进展[J].大学化学,2014,29(6):1-10.
- [3] Amendola S C,Sharp-Goldman S L,Janjua M S,et al.An ultrasafe hydrogen generator:aqueous,alkaline borohydride solutions and Ru catalyst[J].J Power Sources,2000,85(2):186-189.
- [4] Amendola S C,Sharp-Goldman S L,Janjua M S,et al.A safe, portable,hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst[J].Int J Hydrogen Energy,2000,25(10):969-975.
- [5] 王涛,张熙贵,李巨峰,等.硼氢化钠水解制氢的研究[J].燃料化学学报,2004,32(6):723-728.
- [6] Öckar S,Zahmakian M.Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst[J].J Alloys Compd,2005,404-406:728-731.
- [7] 孙海杰,陈霞霞,李帅辉,等.Y₂O₃ 掺杂 ZrO₂ 对苯选择加氢制环己烯催化剂 Ru-La-B/ZrO₂ 性能的影响[J].应用化学,2014,31(11):1317-1322.
- [8] Sun H J,Li S H,Zhang Y X,et al.Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in continuous reaction device with two reaction reactors in serie over Ru-Co-B/ZrO₂ catalysts[J].Chinese J Catal,2013,34(8):1482-1488.
- [9] 刘仲毅,孙海杰,王栋斌,等.纳米 ZrO₂ 作分散剂的 Ru-Zn 催化剂上苯选择加氢制环己烯[J].催化学报,2010,31(2):150-152.
- [10] 蔡凡,沈晓晨,戴敏,等.CoB/C 催化硼氢化钠水解制氢的性能[J].无机化学学报,2013,29(4):689-696.
- [11] Fan G Y,Jiang W D,Wang J B,et al.Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over RuCoB/γ-Al₂O₃ without additive[J].Catal Commun,2008,10:98-102.
- [12] 赵万国,苏丽,周振宁,等.Pd/Co 双金属纳米颗粒的制备及催化制氢性能[J].物理化学学报,2015,31(1):145-142.
- [13] 周兴赞,李文绮,李文,等.Pt/Cu 双金属纳米颗粒的制备及其催化制氢活性[J].化学通报,2015,78(3):237-241.

收稿日期:2016-09-05

修稿日期:2016-10-21