

配体调控 Ni-Fe-B 催化剂的制备及 催化硼氢化钠水解产氢的研究

刘玉蕾 侯永江* 国洁 李博

(河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘 要 通过添加酒石酸配体制备了使双金属催化剂中不同组分配合比的可调节非晶态合金催化剂, 并对合成的镍-铁-硼-酒石酸(Ni-Fe-B-ta)双金属纳米颗粒进行了表征, 其比表面积为 $100.54\text{m}^2/\text{g}$ 。同时研究了催化剂在硼氢化钠(NaBH_4)水解制氢中的催化活性。研究表明, 添加酒石酸同时调控 2 种金属的催化剂大大提高了 NaBH_4 水解产氢的能力, 其最高产氢速率达到 $7300\text{mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$, 活化能为 $46.0\text{kJ}/\text{mol}$, 经过 3 次重复催化后, 该催化剂依然可以保持较高的催化活性。

关键词 镍-铁-硼纳米颗粒, 酒石酸, 硼氢化钠, 产氢

Preparation of ligand-controlled Ni-Fe-B catalyst and applicaion in hydrogen production of sodium borohydride

Liu Yulei Hou Yongjiang Guo Jie Li Bo

(School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and
Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract An amorphous alloy catalyst with adjustable ratio of different components in the bimetallic catalyst was prepared by adding tartaric acid ligand. The synthesized Ni-Fe-B-ta bimetallic nanoparticles were characterized. And the Ni-Fe-B-ta had an estimated Langmuir surface area of $100.54\text{m}^2/\text{g}$. The catalytic activity was also studied by catalyzing hydrogen hydrolysis of sodium borohydride. The experimental results shown that the addition of tartaric acid to the catalysts of both metals greatly improved the ability of NaBH_4 to produce hydrogen, and the maximum hydrogen production rate at room temperature reached $7300\text{mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$ with an activation energy of $46.0\text{kJ}/\text{mol}$. The cyclic test results shown that after 3 repeated catalytic tests, the catalyst can still maintain a high catalytic activity.

Key words Ni-Fe-B nanoparticle, tartaric acid, sodium borohydride, hydrogen production

近年来, 氢气被普遍认为是清洁能源, 而不是加速耗竭化石能源, 导致烟雾、酸雨和温室效应。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^[1-3]。开发商业上可行的氢储存和运输方法对氢作为能源载体的广泛应用至关重要。在各种储氢材料中, 硼氢化钠被认为是理想的储氢材料, 因为它具有非常有利的储氢量, 广泛的来源和低温条件下合适的氢生产速率^[4]。然而, 硼氢化钠水解的反应速度很慢, 因此选择合适的催化剂来加速反应被认为是至关重要和有吸引力的研究热点^[5]。

贵金属如铂(Pt)和钌(Ru)具有良好的催化活

性, 是此反应的理想催化剂^[6]。然而, 由于其成本高且丰度低, 这些金属降低了其实用性。所以有必要开发用于工业应用的非贵金属催化剂, 如过渡金属钴(Co)、镍(Ni)和它们的合金钴镍-磷(CoNi-P)^[7-8]、铁-镍-硼(Fe-Ni-B)^[9]和铁-钴(Fe@Co)^[10-11]。这些双金属纳米颗粒催化剂具有催化活性高、选择性好和耐久性好等优点, 已成为催化领域的研究热点^[12-15]。许多文章报道了通过控制 2 种金属的配合比来制备高效双金属催化剂以增强金属间的协同效应, Wu 等^[16-17]采用这种方法制备了镍-钴-硼(Ni-Co-B)和镍-铁-硼(Ni-Fe-B)催化剂。制备这

基金项目: 河北省自然科学基金项目(B2018208188); 河北省人社厅留学人员科技活动项目(CL201610); 河北省重大科技成果转化专项项目(18041409Z)

作者简介: 刘玉蕾(1993-), 女, 硕士, 主要研究方向为镍基双金属催化剂。

联系人: 侯永江(1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境科学与工程研究。

些非晶态合金催化剂广泛采用的技术是化学还原法^[18]。这种方法的缺点是一方面无法保证催化剂表面上的活性位点,另一方面在高放热反应过程中,形成的高温局部温度不可避免地导致颗粒聚集^[19-21]。为了克服这些问题,通常在制备非晶态合金催化剂过程中添加配体调节。Guo 等^[18,22]分别报道了乙二胺和水合肼调节的镍-硼(Ni-B)催化剂。但同时采用配体来调节 2 种不同金属催化剂还鲜见。

本研究采用酒石酸通过配体辅助化学还原法^[23]同时调控 2 种金属,制备了 Ni-Fe-B 催化剂。酒石酸可以调节催化剂表面上 Ni 和 Fe 的配合比,增强 Ni 和 Fe 之间的协同作用,并增加 Ni 在催化剂表面上的用量。由于 Ni 的高催化活性,催化剂表面上的活性位点数量增加,使 Ni-Fe-B 催化剂具有很高的活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化镍、六水合三氯化铁、氢氧化钠、硼氢化钾、硼氢化钠、无水乙醇、酒石酸,天津市永大化学试剂有限公司。

磁力搅拌器(CLJ2000 型),天津市兰力科化学电子高技术有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型),日本 JEOL 公司;X 射线衍射仪(XRD, D/max-2500 型),日本理学株式会社;氢气程序升温脱附仪(H_2 -TPD, TP-5076 型),中国天津市先权仪器有限公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, Perkin, PHI-1600 型),ESCA 公司;比表面测定仪(BET, autosorb iO₂ 型),美国康塔仪器公司;电热鼓风干燥箱(101-1AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 样品的制备

采用传统的化学还原法,称取 100mL(0.5mol/L)硼氢化钾逐滴进行还原 10mL(0.5mol/L)六水合三氯化铁和 10mL(0.5mol/L)六水合氯化镍的混合水溶液制备 Ni-Fe-B 纳米复合材料,所得催化剂命名为 Ni-Fe-B,然后将得到的黑色沉淀物 Ni-Fe-B 过滤,采用去离子水和乙醇洗涤数次,最后采用电热鼓风干燥箱(101-1AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司)60℃真空干燥,备用。

以相同的方式制备 Ni-Fe-B-ta 纳米复合材料,首先将酒石酸分别以 1:1 的配合比与六水合三氯化

铁和六水合氯化镍各自混合,并采用磁力搅拌器(CLJ2000 型,天津市兰力科化学电子高技术有限公司)搅拌 1h,使形成稳定的配合物。将以上得到的 2 种液体再混合,并采用硼氢化钾滴定,硼氢化钾与金属离子的摩尔配合比同样为 5:1 进行还原。将硼氢化钾溶液的 pH 调节至 12,反应温度应保持 0℃以防止剧烈反应,所得催化剂命名为 Ni-Fe-B-ta。然后将得到的黑色沉淀物 Ni-Fe-B-ta 过滤,采用去离子水和乙醇洗涤数次,最后采用电热鼓风干燥箱(101-1AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司)60℃真空干燥,备用。

1.3 样品的测试

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本 JEOL 公司)对样品进行测试。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2500 型,日本理学株式会社)分析催化剂的结构。采用氢气程序升温脱附仪(H_2 -TPD, TP-5076 型,中国天津市先权仪器有限公司)对样品进行氢气程序升温脱附测试。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2500 型,日本理学株式会社)对催化剂表面元素成分及化学价态进行分析。采用比表面测定仪(BET, autosorb iO₂ 型,美国康塔仪器公司)对催化剂进行比表面积测试分析。

催化剂硼氢化钠水解产氢速率测试。称取 1% (wt, 质量分数,下同)硼氢化钠和 4% 氢氧化钠溶液倒入三颈圆底烧瓶中,催化剂量为 10mg,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)40℃恒温水浴,并进行磁力搅拌。将生成的氢气收集在刻度瓶中,并采用水置换法确定其体积(即随时间变化的水高度),以 0.5min 的间隔记录氢气体积的变化。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

Ni-Fe-B-ta 的 TEM 图见图 1。从图可以看出,添加酒石酸后的 Ni-Fe-B-ta 催化剂颗粒大小均匀且分散良好,无团聚现象。酒石酸的添加使催化剂粒径变得更小,从而使其具有更大的比表面积。

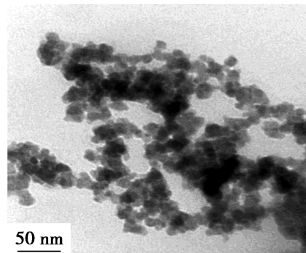


图 1 Ni-Fe-B-ta 的 TEM 图

2.2 XRD 分析

Ni-Fe-B 和 Ni-Fe-B-ta 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, Ni-Fe-B 和 Ni-Fe-B-ta 的 XRD 衍射无明显晶相峰, 且只有在 $2\theta = 45^\circ$ 附近出现 1 个弥散峰^[24-25], 它证实了 Ni-Fe-B 和 Ni-Fe-B-ta 都以无定形结构存在, 同时也说明了添加酒石酸对催化剂的非晶态结构没有改变。

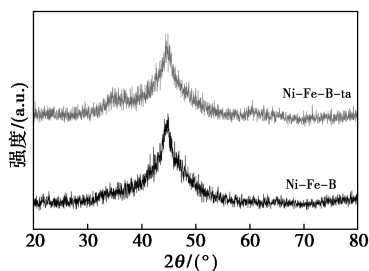


图 2 Ni-Fe-B 和 Ni-Fe-B-ta 的 XRD 谱图

2.3 H₂-TPD 分析

Ni-Fe-B-ta 和 Ni-Fe-B 的 H₂-TPD 谱图见图 3。从图可以看出, Ni-Fe-B 和 Ni-Fe-B-ta 分别在 555℃ 和 650℃ 附近出现 2 个峰, Ni-Fe-B-ta 脱附峰的峰面积大于 Ni-Fe-B, 且 2 个峰的形态相似、峰温相近, 而且 Ni-Fe-B-ta 具有更均匀的活性中心和更多的活性位点, 这表明在 Ni-Fe-B-ta 表面上存在更多的 Ni 原子。

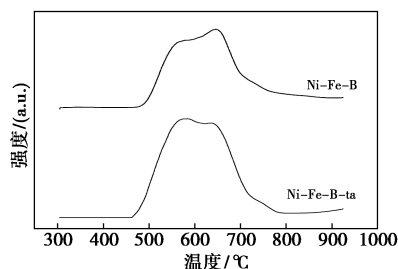


图 3 Ni-Fe-B-ta 和 Ni-Fe-B 的 H₂-TPD 谱图

2.4 XPS 分析

Ni-Fe-B-ta 和 Ni-Fe-B 的 XPS 谱图见图 4。从图 4(a)可以看出, 在 Ni_{2p_{3/2}} 层出现 2 个峰, 表明 Ni 分别存在于元素态和氧化态, 氧化态的 Ni 可能来自于在 XPS 测定之前制备过程中的部分氧化, Ni-Fe-B 中 Ni 元素的结合能为 851.9 eV, Ni-Fe-B-ta 催化剂中 Ni 元素的 BE 负移了 0.3 eV, 其结合能为 851.6 eV, 表明 Ni-Fe-B-ta 催化剂中 Ni 元素电子富集。从图 4(b)可以看出, Ni-Fe-B-ta 和 Ni-Fe-B 中 Fe_{2p_{3/2}} 的水平也获得了 2 个峰值, Ni-Fe-B 的 706.3 eV 和 710.8 eV 的峰分别代表元素铁和氧化铁, 与 Ni-Fe-B-ta 中的 BE 值相比, Ni-Fe-B 中的结

合能分别增加了 0.3 eV 和 0.4 eV, 这与更多的电子从 Fe 转移到 Ni 中有关。从图 4(c)可以看出, 在 B_{1s} 水平条件下, Ni-Fe-B-ta 和 Ni-Fe-B 表面都存在 2 种硼物质, 与纯的非晶态硼 (187.1 eV) 相比, Ni-Fe-B (187.4 eV) 和 Ni-Fe-B-ta (187.9 eV) 中硼元素的 BE 发生了正向变化, 表明部分电子从合金硼转移至 2 个样品中的金属 Ni 或 Fe。

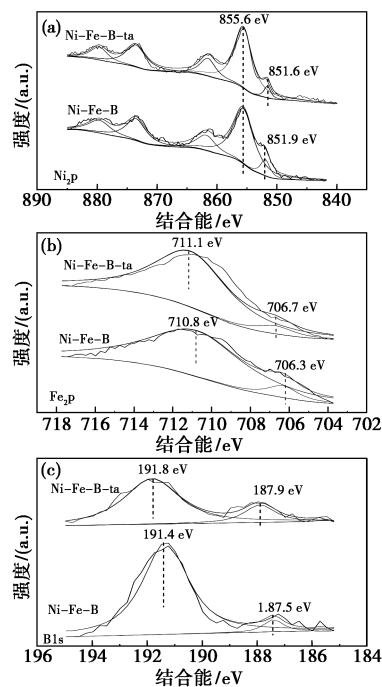


图 4 Ni-Fe-B-ta 和 Ni-Fe-B 的 XPS 谱图
[(a) Ni_{2p}; (b) Fe_{2p}; (c) B_{1s}]

同时还测定了样品的比表面积, 结果表明 Ni-Fe-B-ta 催化剂的比表面积更大为 100.54 m²/g, 大于无配体调控的 Ni-Fe-B 比表面积 72.92 m²/g, 这表明配体的加入使催化剂颗粒更细且均匀。

2.5 比表面积分析

Ni-Fe-B-ta 催化剂的比表面积为 100.54 m²/g, 大于无配体调控的 Ni-Fe-B 比表面积 72.92 m²/g, 这表明配体的加入使催化剂颗粒更细且均匀。

2.6 水解产氢效果分析

样品的产氢速率曲线见图 5。从图可以看出, Fe-B 催化剂对催化水解硼氢化钠基本没作用, 说明其催化活性很低; 而 Ni-B 则表现出很好的产氢速率, 说明在 Ni-Fe-B 催化剂中起催化作用的活性组分主要为镍; Ni-Fe-B-ta 对硼氢化钠水解表现出最高的产氢速率达到 7300 mL/(min·g), 具有较高的催化性能; 而 Ni-Fe-B 的最大产氢速率为 4160 mL/(min·g)。说明添加酒石酸能调节并使双金属催化剂中镍的含量增加。

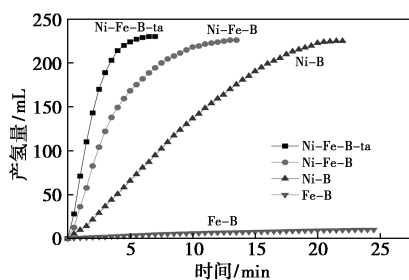


图 5 样品的产氢速率曲线图

不同反应温度对 Ni-Fe-B-ta 产氢量的影响见图 6。从图可以看出,硼氢化钠的水解反应对温度的选择很敏感,随着反应温度升高,硼氢化钠的水解反应速率显著加快,即在反应温度为 40℃ 条件下,反应速度最快,在反应时间为 6 min 条件下, Ni-Fe-B-ta 的产氢量已达到 230 mL。根据阿伦尼乌斯方程计算, Ni-Fe-B-ta 的活化能为 46.0 kJ/mol。Ni-Fe-B-ta 表现出高的催化活性的原因:添加酒石酸后催化剂中电子从 B 和 Fe 有效地转移到 Ni,活性中心镍更均匀的富集在 Ni-Fe-B-ta 上,使催化剂表面的镍含量增加。

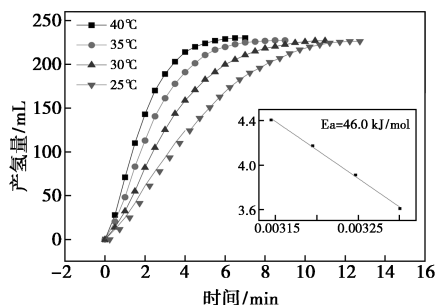


图 6 不同温度对 Ni-Fe-B-ta 产氢量的影响

Ni-Fe-B-ta 催化剂中 Ni 和 Fe 都具有磁性的,所以催化剂很容易从反应溶液中回收,待反应体系无氢气生成后,对 Ni-Fe-B-ta 催化剂进行过滤、完全洗涤和干燥,对催化剂的稳定性进行测试,见图 7,结果表明,在连续 3 个循环中, Ni-Fe-B-ta 催化剂能够成功进行水解,并保持 80% 左右的活性,这表明 Ni-Fe-B-ta 催化剂具有稳定的可重复使用性。

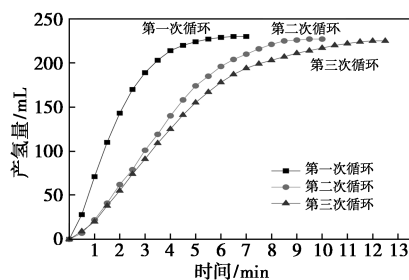


图 7 Ni-Fe-B-ta 产氢的长效活性曲线图

3 结论

(1) 采用酒石酸调节化学还原法,成功合成了高活性的 Ni-Fe-B-ta 双金属非晶态合金催化剂。

(2) 酒石酸配体可以有效调控获得 Ni-Fe-B-ta 催化剂更大的比表面积,最大达到 100.54 m²/g。

(3) 添加酒石酸同时,有效调控铁、镍用量,可以大大提高 Ni-Fe-B-ta 催化剂对硼氢化钠水解产氢的能力,对硼氢化钠的水解产氢速率达到了 7300 mL/(min·g),具有较高的催化性能,活化能为 46.0 kJ/mol。该方法似乎是通过共还原法制备双金属非晶态催化剂并控制使催化剂表面金属分布可调的有前途的方法。

(4) 经过 3 次重复催化, Ni-Fe-B-ta 催化剂对硼氢化钠水解产氢量依然可以保持 80% 左右的催化活性,具有较高的催化活性和重复使用价值。

参考文献

- [1] 孙海杰,黄振旭,王雅苹,等.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[J].化工新型材料,2018,46(1):102-105.
- [2] 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.
- [3] 杨兰,罗威,程功臻.氨硼烷水解制氢的研究进展[J].大学化学,2014,29(6):1-10.
- [4] Tang M Y, Xia F L, Gao C J, et al. Preparation of magnetically recyclable CuFe₂O₄/RGO for catalytic hydrolysis of sodium borohydride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(30):13058-13068.
- [5] Jadhav A R, Bandal H A, Kim H. NiCo₂O₄ hollow sphere as an efficient catalyst for hydrogen generation by NaBH₄ hydrolysis[J]. Materials Letters, 2017, 198:50-53.
- [6] Brack P, Dann S E, Wijayantha K G U. Heterogeneous and homogeneous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions[J]. Energy Science & Engineering, 2015, 3:174-188.
- [7] Kim D R, Cho K W, Choi Y Il, et al. Fabrication of porous Co-Ni-P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH₄ solution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(6):2622-2630.
- [8] Patel N, Fernandes R, Miotello A. Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution[J]. Journal of Catalysis, 2010, 271(2):315-324.
- [9] Glezer A M, Gorshenkov M V, Zhukov D G, et al. Pinning of nanocrystals growth at Fe-Ni-B amorphous alloy crystallization: atom probe investigations[J]. Materials Letters, 2015, 160:339-342.

- [10] Tsai C W, Chen H M, Liu R S, et al. Magnetically recyclable Fe@Co core-shell catalysts for dehydrogenation of sodium borohydride in fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(4): 3338-3343.
- [11] Bandal H A, Jadhav A R, Kim H. Cobalt impregnated magnetite-multiwalled carbon nanotube nanocomposite as magnetically separable efficient catalyst for hydrogen generation by NaBH₄ hydrolysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 1057-1067.
- [12] 黄珍霞, 梁峰, 张海军, 等. 含 Co 或 Ni 的双金属及三金属纳米颗粒的制备方法及其催化制氢性能[J]. *化学通报*, 2017, 80(7): 621-630.
- [13] Zhang H, Okumura M, Toshima N. Stable dispersions of PVP-Protected Au/Pt/Ag trimetallic nanoparticles as highly active colloidal catalysts for aerobic glucose oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(30): 14883-14891.
- [14] Zhang H, Haba M, Okumura M, et al. Novel formation of Ag/Au bimetallic nanoparticles by physical mixture of monometallic nanoparticles in dispersions and their application to catalysts for aerobic glucose oxidation[J]. *Langmuir*, 2013, 29(33): 10330-10339.
- [15] Zhang H, Toshima N. Glucose oxidation using Au-containing bimetallic and trimetallic nanoparticles[J]. *Catalysis Science Technology*, 2013, 3: 268-278.
- [16] Wu C, Bai Y, Liu D X, et al. Ni-Co-B catalyst-promoted hydrogen generation by hydrolyzing NaBH₄ solution for in situ hydrogen supply of portable fuel cells[J]. *Catalysis Today*, 2011, 170(1): 33-39.
- [17] Nie M, Zou Y C, Huang Y M, et al. Ni-Fe-B catalysts for NaBH₄ hydrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1568-1576.
- [18] Guo J, Hou Y J, Yang C H, et al. Effects of nickel ethylenediamine complex on the preparation of Ni-B amorphous alloy catalyst with ultrasonic assistance[J]. *Materials Letters*, 2012, 67(1): 151-153.
- [19] Wouterghem J, Morup S, Koch C J W, et al. Formation of ultra-fine amorphous alloy particles by reduction in aqueous solution[J]. *Nature*, 1986, 322: 622-623.
- [20] He Y, Qiao M, Hu H, et al. Characterization and catalytic behavior of amorphous Ni-B/AC catalysts prepared in different impregnation sequences[J]. *Applied Catalysis A*, 2002, 228(1/2): 29-37.
- [21] Li H, Li H X, Deng J F. Glucose hydrogenation over Ni-B/SiO₂ amorphous alloy catalyst and the promoting effect of metal dopants[J]. *Catalysis Today*, 2002, 74(1/2): 53-63.
- [22] Guo J, Hou Y J, Yang C H, et al. Preparation of Ni-B amorphous alloy catalyst from nickel hydrazine complex with ultrasonic assistance[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 16(1): 86-89.
- [23] Xiong Y, Siekkinen A R, Wang J, et al. Synthesis of silver nanoplates at high yields by slowing down the polyol reduction of silver nitrate with polyacrylamide[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 17: 2600-2602.
- [24] Fang J, Chen X Y, Liu B, et al. Liquid-phase chemoselective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over chromium-modified nanosized amorphous Ni-B catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 97-104.
- [25] Li H, Li H X, Deng J F. The crystallization process of ultra-fine Ni-B amorphous alloy[J]. *Materials Letters*, 2001, 50(1): 41-46.

收稿日期: 2018-06-04

修稿日期: 2019-08-27

(上接第 188 页)

- [2] 高健伟, 韦炳干, 薛源, 等. 地方性砷中毒地区环境砷暴露健康风险研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(2): 138-147.
- [3] 宣学金. 中国水砷污染危及近两千万人[J]. *中国三峡*, 2014(4): 100-103.
- [4] 邓西海. 凹凸棒土的改性及其对饮水中高砷吸附行为的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
- [5] 周奇. 粘土矿物的有机功能化及其重金属吸附特性研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2016.
- [6] 李静萍, 杨佳静, 管振杰, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性的凹凸棒黏土对 Cu²⁺ 的吸附性能[J]. *材料保护*, 2014, 47(9): 59-61; 9.
- [7] Manning B A, Goldbe R G S. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 2005-2011.
- [8] Theivarasu C, Mysamy S. Equilibrium and kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solution using cocoa (Theobroma cacao) shell as new adsorbent[J]. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2010, 2(11): 6284-6292.
- [9] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang. Characteristics of elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2/3): 366-373.
- [10] 彭英春. 凹凸棒石表面改性及其在复合材料中的应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [11] Yuh-Shan Ho, Augustine E Ofomaja. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(11): 3455-3461.
- [12] 王爱琴. 凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 8.
- [13] 李润卿. 有结构波谱分析[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 6.
- [14] Chen Hongxiang, Zheng Maosheng, Sun Hongying, et al. Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 445-446: 725-730.

收稿日期: 2018-06-13

修稿日期: 2019-07-07