

Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢研究

孙海杰 陈凌霞* 蔡文娟 陈红霞 龚文婷 宿晓云

(郑州师范学院化学化工学院, 郑州 450044)

摘 要 利用化学浸渍-还原法制备出了 Ru-B 催化剂, 考察了催化剂的制备条件和反应条件对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢性能的影响。结果表明: 当活性组分前体 $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和还原剂 NaBH_4 的物质的量比为 1:7, 还原温度为 303K 时, 制得的 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢性能最佳。当催化剂浓度为 0.17g/L, 反应温度为 303K, NaBH_4 浓度为 0.22mol/L, NaOH 浓度为 0.01mol/L, 转速为 540r/min 时, Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢的速率可达 1740mL H_2 /(min·g)。还发现 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢的速率与催化剂用量呈线性关系, 计算得到 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢反应的活化能为 23.58kJ/mol。

关键词 钌, 硼, NaBH_4 , 制氢

Ru-B catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride

Sun Haijie Chen Lingxia Cai Wenjuan Chen Hongxia Gong Wenting Xiu Xiaoyun

(Institute of Environmental and Catalytic Engineering, Department of Chemistry,
Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044)

Abstract Ru-B catalysts were prepared by a impregnation-chemical reduction method. The effects of catalyst preparation conditions and reaction conditions on hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride over Ru-B catalysts were investigated. The results showed that when the ratio of the active component precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to the reducing agent NaBH_4 was 1:7 and the reduction temperature was 303 K, the prepared Ru-B catalyst exhibited the best performance for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. The hydrogen generation rate from hydrolysis of sodium borohydride over Ru-B catalyst reached 1740mL H_2 /(min·g) under the condition of 0.17g/L of the catalyst concentration, 303K of the reaction temperature, 0.22mol/L of the NaBH_4 concentration, 0.01mol/L of the NaOH concentration and 540r/min of stirring rate. It was found that the hydrogen generation rate from hydrolysis of sodium borohydride over Ru-B catalyst was linear with the amount of Ru-B catalyst. The calculated apparent activation energy of sodium borohydride hydrolysis over Ru-B catalyst was 23.58kJ/mol.

Key words Ru, B, NaBH_4 , hydrogen generation

随着人口的增长和环境污染的加剧, 能源危机日益凸显, 开发无污染、可再生新能源已成为当前最迫切的任务之一。 H_2 作为一种环保高效的能源受到了各国科研工作者的的高度重视。储氢释氢材料的开发是氢能开发利用的瓶颈技术之一^[1]。目前, 科学家们研究出来的储氢方法有很多, 其中最受人们关注的是利用化学氢化物储氢, 而其中 NaBH_4 由于储氢密度高、安全和运输方便等优点受到国内外科研人员的重视。开发高效催化 NaBH_4 水解制氢

催化剂是 NaBH_4 释氢技术的核心^[2-3]。

用于 NaBH_4 水解产氢的催化剂包括非贵金属(包括 Fe、Co 和 Ni 等)^[4] 和贵金属催化剂(包括 Ru^[5]、Pd^[6] 和 Pt^[7] 等)。贵金属催化剂由于具有高效性和稳定性的突出优点引起了研究者的关注。其中, Ru 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢效果最佳^[8]。Su 等^[9] 用 H_2 还原法制备了 Ru/ Al_2O_3 催化剂, 在 298K 下, 获得了 65.5mL H_2 /(min·g) 的 NaBH_4 水解产氢速率, 在该催化剂上反应活化能为 41.8kJ/mol。

基金项目: 河南省科技攻关项目(192102210139); 河南省高等学校重点科研项目(18A150018); 郑州师范学院环境催化科研创新团队(702010); 郑州师范学院大学生创新实验计划项目(DCZ2017014)

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

联系人: 陈凌霞(1968-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为精细化工。

彭淑鸽等^[10]用离子交换法制备了蒙脱石负载的钌纳米簇催化剂,在温度为 298K 时,获得了 636mL $\text{H}_2/(\text{min}\cdot\text{g})$ 的 NaBH_4 水解产氢速率。程杰等^[11]用化学镀法制备了泡沫 Ni 负载的钌催化剂,在温度为 298K,获得了 114mL $\text{H}_2/(\text{min}\cdot\text{g})$ 的 NaBH_4 水解产氢速率。

本研究采用制备方法简单、易于工业化的化学还原法制备了纳米 Ru-B 催化剂,并考察了催化剂的制备条件和反应条件对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢性能的影响,开发出了高效可控催化 NaBH_4 水解制氢 Ru-B 催化体系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

本实验 Ru-B 催化剂的制备按以下方法进行。称取 1.3g $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于小烧杯中,溶解于 20mL 蒸馏水中。设置水浴温度(还原温度)为设定温度,将 $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液放置在恒温水浴中,转速为 900r/min。称取一定量 NaBH_4 于烧杯中,加入 20mL 蒸馏水配制成溶液,倒入到滴液漏斗中。将 NaBH_4 溶液逐滴滴加到 $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,滴加完后,继续搅拌 10min 使反应完全。然后抽滤,洗涤至滤液呈中性。真空干燥,即得 Ru-B 催化剂。

1.2 催化剂评价

取一定量催化剂加入到圆底三颈烧瓶中,设定水浴温度为反应温度。将 30mL 0.15mol/L NaBH_4 和 0.01mol/L NaOH 混合溶液置于水浴中加热至反应温度。待温度达到反应温度后,将 NaBH_4 和 NaOH 混合溶液迅速倒入到三颈烧瓶中,设定转速,计时,生成的 H_2 用排水法收集,每隔一定时间记录天平称量的排水量。

1.3 催化剂表征

催化剂物相分析在 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV 型,日本理学公司)上进行, Ni 滤光片,滤除 $\text{K}\beta$ 线, Cu K_α 射线($\lambda = 0.15418\text{nm}$),管电压 40kV,管电流 40mA,扫描范围 $5\sim 90^\circ$,扫描步长 0.03° 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备的影响因素

2.1.1 还原剂 NaBH_4 用量

还原剂 NaBH_4 用量对 Ru-B 催化剂结构的影响见图 1。由图可见,所有样品上都只出现了金属 Ru 的特征衍射峰。随还原剂 NaBH_4 用量的增加,衍射峰的宽度变大,说明催化剂颗粒半径变小。根

据 Scherrer 公式计算出 $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NaBH_4 的物质的量比分别为 1:3、1:5、1:7 和 1:9 时制备的 Ru-B 催化剂的粒径依次为 3.4nm、3.2nm、2.8nm 和 2.7nm。这表明还原剂 NaBH_4 的用量能够影响 Ru-B 催化剂的粒径。

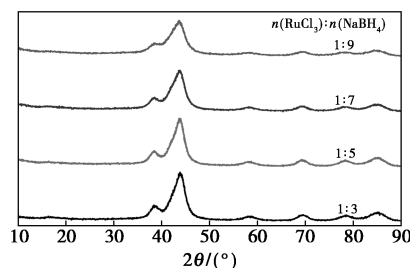


图1 还原剂 NaBH_4 用量对 Ru-B 催化剂结构的影响

还原剂 NaBH_4 用量对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢性能的影响见图 2。由图可见,随着 NaBH_4 用量的增加, Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢的速率明显加快。当 $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NaBH_4 的物质的量比达到 1:7 时, NaBH_4 水解产氢速率达到最大。但继续增加 NaBH_4 用量, NaBH_4 水解产氢速率几乎不变。结合表征,这可能是由以下两方面的原因引起的:(1) XRD 结果表明随着 NaBH_4 用量的增加, Ru-B 催化剂的粒径逐渐减小, Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢速率越快。Eom 等^[12]也发现 Ni-B 催化剂的粒径越小,单位时间内 NaBH_4 水解产氢的体积越多。当 $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NaBH_4 的物质的量比继续增加到 1:7 时, Ru-B 催化剂的粒径变化很小,它催化 NaBH_4 水解产氢的速率也变化很小。(2) NaBH_4 用量越多, Ru^{3+} 还原越彻底, Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢速率越快。当 $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NaBH_4 的物质的量比达到 1:7 时, Ru^{3+} 还原完全, NaBH_4 水解产氢速率达到最大。继续增加 NaBH_4 用量, NaBH_4 水解产氢速率几乎不变。

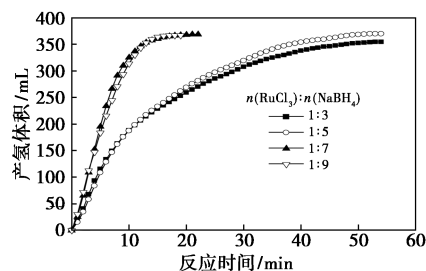


图2 还原剂 NaBH_4 用量对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢性能的影响

2.1.2 还原温度

在 $\text{RuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NaBH_4 的物质的量比为

1:7 的条件下,考察还原温度对 Ru-B 催化剂结构的影响,结果见图 3。

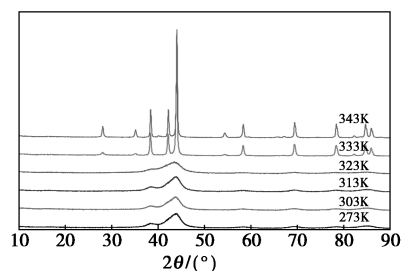


图 3 还原温度对 Ru-B 催化剂结构的影响

由图可见,所有样品中都只出现了金属 Ru 的特征衍射峰。随还原温度的升高,金属 Ru 衍射峰的衍射强度逐渐增强,衍射峰的宽度逐渐变窄,说明催化剂的粒径逐渐增大。由 Scherrer 公式计算出还原温度分别为 273K、303K、313K、323K、333K 和 343K 时制备的 Ru-B 催化剂的粒径依次为 2.3nm、2.8nm、3.6nm、4.1nm、28.2nm 和 39.1nm。这说明还原温度越高所制 Ru-B 催化剂的粒径越大。

在 $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NaBH_4 的物质的量比为 1:7 的条件下,进一步考察还原温度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢性能的影响,结果见图 4。

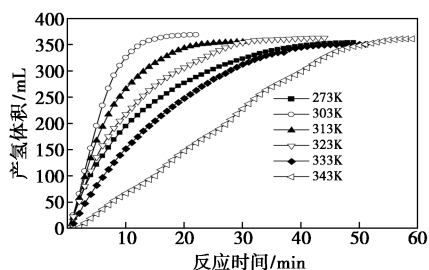


图 4 还原温度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢性能的影响

由图可见,随还原温度的升高,Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢速率先升高后降低。当还原温度为 303K 时,Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解制氢速率最快。结合 XRD 表征结果,这可能与 Ru-B 催化剂的粒径有关。由 XRD 结果可知,还原温度 303K 时所制 Ru-B 催化剂的粒径为 2.8nm。这说明催化 NaBH_4 水解产氢的 Ru-B 催化剂最佳粒径为 2.8nm,该反应为结构敏感型反应^[13]。再升高还原温度,所制 Ru-B 催化剂的粒径急剧增大,其催化 NaBH_4 水解制氢速率降低。

2.2 反应条件的影响因素

2.2.1 NaBH_4 浓度

在 NaBH_4 物质的量一定的条件下,考察

NaBH_4 浓度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢性能的影响,结果见图 5。由图可见,随 NaBH_4 溶液浓度的增大,Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢的速率加快。但当 NaBH_4 浓度达到 0.22mol/L 时,Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解的产氢速率最快。之后再增加 NaBH_4 浓度, NaBH_4 水解产氢速率几乎没有变化。产生这种现象的可能原因是:(1) NaBH_4 反应物浓度越大,与 Ru-B 催化剂碰撞机会就越多,产氢速率越快;(2)当反应物 NaBH_4 的物质的量一定时, NaBH_4 溶液浓度越高,碱性越强,产氢速率越慢。

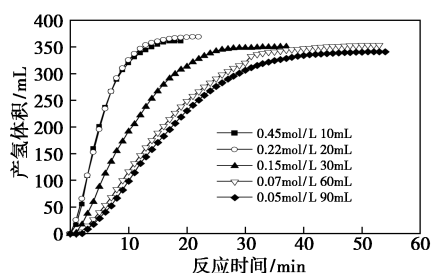


图 5 NaBH_4 浓度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢性能的影响

2.2.2 稳定剂 NaOH 浓度

稳定剂 NaOH 浓度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢性能的影响见图 6。

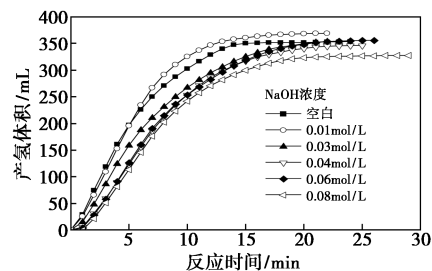


图 6 稳定剂 NaOH 浓度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢性能的影响

由图可见,随 NaOH 浓度的增加,Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢速率先升高后趋于平缓。NaOH 浓度为 0.01mol/L 时,Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢速率最快。继续增加 NaOH 浓度,Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢速率逐渐降低。刘吉平等^[14]也发现了类似的现象。这表明在 NaBH_4 浓度一定的条件下适量增加稳定剂 NaOH,不仅有利于提高 NaBH_4 的稳定性,而且有助于提高 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢的速率。

2.2.3 转速

转速对 Ru-B 催化剂催化 NaBH_4 水解产氢性

能的影响见图 7。

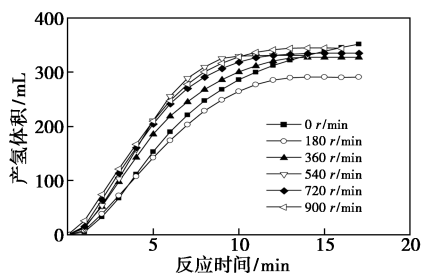


图7 转速对 Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢性能的影响

由图可见,当转速从 0 增至 540r/min 时,Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率逐渐加快。但继续增加转速,产氢速率却略有降低。当转速低于 540r/min 时,反应物 NaBH₄ 外扩散制约产氢速率。反应物 NaBH₄ 很难扩散到催化剂表面,Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率低。当搅拌速率为 540r/min 时,外扩散消除,反应物 NaBH₄ 可以及时扩散到催化剂表面,Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率最高。当转速超过 540r/min 时,部分催化剂颗粒在高速飞转搅拌下很容易被打到反应器壁上,粘附在反应器的器壁上,因此 Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率反而降低。

2.2.4 Ru-B 催化剂用量

Ru-B 催化剂用量对催化 NaBH₄ 水解产氢性能的影响见图 8(a)。由图可见,随 Ru-B 催化剂用量增加,Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率逐渐加快。Ru-B 催化剂用量与产氢速率之间的关系见图 8(b)。由图可见,Ru-B 催化剂用量与 NaBH₄ 水解产氢速率呈线性关系。这说明在该反应条件下

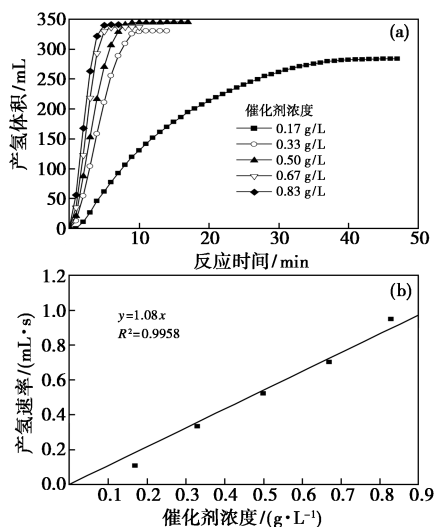


图8 Ru-B 催化剂用量对催化 NaBH₄ 水解产氢性能的影响(a)及 Ru-B 催化剂浓度与产氢速率的关系图(b)

已经消除外扩散的影响。同时,在该反应条件下,调节 Ru-B 催化剂用量可以控制 NaBH₄ 水解产氢的速率,这为控制产氢速率提供了简易的方法。

2.2.5 反应温度

反应温度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢性能的影响及 Arrhenius 曲线见图 9。

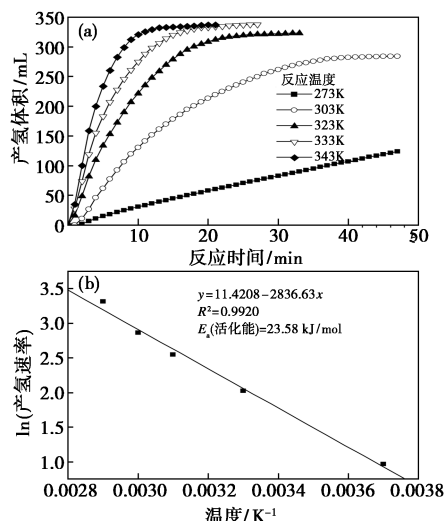


图9 反应温度对 Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢性能的影响(a)及 Arrhenius 曲线图(b)

由图 9(a)可见,随反应温度的升高,Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢速率逐渐加快。这主要可以归结于以下两方面的原因:(1)根据 Arrhenius 公式 $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$,温度越高,反应速率常数越大。反应物浓度一定的条件下,速率常数越大,反应速率越大,因此 NaBH₄ 水解产氢速率逐渐加快。(2)升高温度有利于增大副产物 NaBO₂ 在水中的溶解度,避免副产物 NaBO₂ 析出而粘附在催化剂表面,进而阻止反应发生。因此 NaBH₄ 水解产氢速率逐渐加快。在催化剂浓度为 0.17g/L,反应温度为 303K,NaBH₄ 浓度为 0.22mol/L,NaOH 浓度为 0.01mol/L,转速为 540r/min 时,Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率可达 1740mL H₂/(min·g)。这超出了目前文献[9-11]报道的 Ru 基催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率。

由图 9(b)可见,Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢速率的自然对数对 1/T 作图,呈现出很好的线性关系,并由此计算出 Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的活化能为 23.58kJ/mol。

3 结论

(1)当活性组分前体 RuCl₃·6H₂O 和还原剂

NaBH₄ 的物质的量比为 1:7, 还原温度为 303K 时, 制得的 Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢性能最佳。

(2) 当催化剂浓度为 0.17g/L, 反应温度为 303K, NaBH₄ 浓度为 0.22mol/L, NaOH 浓度为 0.01mol/L, 转速为 540r/min 时, Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率可达 1740mL H₂/(min·g)。且该反应条件下 Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢的速率与催化剂用量呈线性关系, 这为调控 NaBH₄ 水解产氢速率提供了简便的方法。

(3) Ru-B 催化剂催化 NaBH₄ 水解产氢反应的活化能为 23.58kJ/mol。

参考文献

- [1] Muir S S, Yao X D. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36: 5983-5987.
- [2] 梁艳, 王平, 戴洪斌. 硼氢化钠催化水解制氢[J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2220-2221.
- [3] 蔡凡, 沈晓晨, 戴敏. 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): 689-691.
- [4] 孙海杰, 陈凌霄, 黄振旭, 等. 第四周期过渡金属催化硼氢化钠分解制氢研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(5): 14-17.
- [5] 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]. 化工新材料, 2018, 46(1): 102-105.

- [6] 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.
- [7] 周兴赞, 李文琦, 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.
- [8] Liang Y, Dai H B, Ma L P, et al. Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 3023-3028.
- [9] Su C C, Lu M C, Wang S L, et al. Ruthenium immobilized on Al₂O₃ pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride[J]. RSC Advances, 2012, 2(5): 2073-2079.
- [10] 彭淑鸽, 高紧紧, 郭永克, 等. 层状材料负载钌纳米簇及催化性能[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2011, 32(1): 5-7.
- [11] 程杰, 王新东. 钌催化硼氢化钠水解制氢的研究[J]. 电源技术, 2008, 32(9): 577-579.
- [12] Eom K, Cho K, Kwon H. Effects of electroless deposition conditions on microstructures of cobalt phosphorous catalysts and their hydrogen generation properties in alkaline sodium borohydride solution[J]. J Power Sources, 2008, 180: 484-490.
- [13] 孙海杰, 陈凌霄, 黄振旭, 等. Ru-Zn 催化剂在苯选择加氢制环己烯反应中的粒径效应[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(10): 1969-1976.
- [14] 刘吉平, 吴光波. 硼氢化钠的制备及水解制氢[J]. 化工进展, 2009, 28(s): 208-213.

收稿日期: 2018-11-02

(上接第 239 页)

- [2] 谢红梅, 贺毅, 许尊炼, 等. 农业有机废弃物对废水中 Cr⁶⁺ 吸附效果的研究[J]. 云南农业大学学报: 自然科学版, 2010, 25(2): 178-182.
- [3] 陈素红. 玉米秸秆的改性及其对六价铬离子吸附性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [4] Ong S T, Lee C K, Azuela Z. Removal of basic and reactive using ethylenediamine modified rice hull[J]. Bio Resource Technology, 2011, 98: 92-99.
- [5] Gong R M, Jin Y B, Sun J, et al. Preparation and utilization of rice straw bearing carboxyl groups for removal of basic from aqueous solution[J]. Dyes and Pigments, 2010, 76: 19-24.
- [6] 王明娣, 刘芳, 刘世亮, 等. 不同磷含量和秸秆添加量对褐土镉吸附解吸的影响[J]. 生态环境学报, 2010, 19(4): 803-808.
- [7] 邢泽炳, 孙凤坤, 郭玉明, 等. 柠条活性炭结构表征与性能研究[J]. 生物质化学工程, 2016, 50(2): 34-38.
- [8] 李际会. 小麦秸秆炭改性活化及其氮磷吸附效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- [9] 兰天, 张辉, 刘源, 等. 玉米秸秆生物炭对 Pb²⁺、Cu²⁺ 的吸附特征与机制[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(2): 368-375.

- [10] 李沛辰, 毋伟, 张丰松, 等. 秸秆生物炭的结构特征及其对 17β-雌二醇的吸附性能[J]. 环境科学研究, 2015, 28(8): 1260-1266.
- [11] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5): 1001-1008.
- [12] 李树兰, 刘杰, 曾青青, 等. 响应面法优化油菜秸秆髓芯对水中 Cd²⁺ 的吸附作用[J]. 净水技术, 2016, 35(1): 48-53; 60.
- [13] Chen S H, Yuen Q Y, Gabo B Y, et al. Equilibriums and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified waste residue[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349: 256-264.
- [14] Lin J W, Zhan Y H, Z L, et al. Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant modified zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 102-111.
- [15] 贾佳祺, 李坤权, 张雨轩, 等. 棉秆基活性炭的制备及其对 2,4-二硝基苯酚的吸附[J]. 环境工程学报, 2013, 12(7): 4666-4671.

收稿日期: 2018-10-09

修稿日期: 2019-11-26