

科研与开发

Co-B 合金在 NaBH₄ 现场催化制氢中的应用研究

白莹^{1,2}, 吴锋^{1,2}, 吴川^{1,2}, 衣宝廉³, 张华民³

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081;
3. 中国科学院大连化学物理研究所燃料电池工程中心, 辽宁大连 116023)

摘要:采用溶液法制备了 Co-B 前驱物, 并经过不同温度的处理得到了一系列的 Co-B 合金。对 Co-B 合金的结构表征发现, 随着热处理温度的增加, Co-B 前驱物经历了一个由非晶态向晶态的转变过程, 同时比表面呈逐渐下降的趋势。X 射线衍射结果表明, Co_xB 合金在 400℃ 下生成了 CoB、Co、α-Co 的混合相, 并在温度升高到 600℃ 以上完全转化为立方晶系的金属 Co。在 500℃ 下处理的 Co-B 合金, 其主相为高活性的 CoB, 因而具有最佳的催化活性, 在催化 NaBH₄ 的水解反应时每克催化剂可得到近 3.0 L/min 的制氢速率。

关键词:质子交换膜燃料电池; Co-B 合金; NaBH₄; 制氢

中图分类号: TM911.48

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)04-0028-04

Study on Co-B alloys for on-board hydrogen generation from sodium borohydride

BAI Ying^{1,2}, WU Feng^{1,2}, WU Chuan^{1,2}, YI Bao-lian³, ZHANG Hua-min³

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center for High Technology Green Materials, Beijing 100081, China;

3. Fuel Cell R&D Center, Dalian Institute of Physical Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Co-B precursor was prepared via a solution reaction method, and Co-B alloys were obtained by heating their precursor at various temperature. Structural characterizations showed that the precursor experienced a phase transition from an amorphous phase to crystal phases, and the corresponding BET surface area got a tendency to decrease with increasing heating temperature. XRD results indicated that at 400℃, Co-B alloy was at a mixed phase of CoB, Co and α-Co, and the mixed phase would be entirely converted into a cubic cobalt phase when temperature was more than 600℃. The Co-B alloy treated at 500℃ had a major phase of high active CoB, and thus has the best catalytic activity, which can achieve a hydrogen generation rate near 3.0 L/min by per gram catalyst when accelerating the hydrolytic reaction of NaBH₄.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; Co-B alloy; NaBH₄; hydrogen generation

燃料电池的最佳燃料为氢^[1], 研究形势对制氢的方便性和灵活性提出了新的要求。NaBH₄ 在饱和水溶液中的质量分数可达 35%, 此时其储氢量质量分数为 7.4%, 此外 NaBH₄ 水溶液的制氢反应可在低温下引发, 反应速度快且完全, 氢气纯度高, 成为一种有吸引力的方式^[2]。某些贵金属在水解制氢反应中表现出良好的催化性能^[3-5], 能使 NaBH₄ 迅速释放出氢气, 并且达到很高的氢气产率。但贵金属成本较高, 出于降低成本的考虑, 有必要研究更为廉价的替代催化剂。过渡金属如 Ni、Co 等的价格相对较低, 且均对 NaBH₄ 水解反应有一定的催化作

用^[6], 但其活性偏低。笔者采用溶液法, 合成了 Co-B 合金, 并对其在不同温度的热处理, 系统研究了 Co-B 合金在 NaBH₄ 水解制氢反应中的催化活性与其结构变化的关系, 探讨了 NaBH₄ 现场制氢技术在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 中的应用。

1 实验部分

1.1 样品合成

样品合成采用溶液反应法, 试剂均为分析纯。将 0.02 mol CoCl₂ 溶液预先置入烧瓶中, 再放到磁力搅拌器上。将溶质质量分数为 5% 的 NaBH₄ 溶液以

收稿日期: 2006-02-04

基金项目: 国家“973”计划(2002CB211800); 北京理工大学优秀青年教师基金资助计划(000Y05-21)

作者简介: 白莹(1975-), 女, 博士, 讲师, 主要从事洁净能源与绿色电池材料的研究; 吴锋(1951-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料化学与应用, 通讯联系人, 010-68912508。

10 mL/min 的滴加速度加入到 CoCl₂ 溶液中,并不断搅拌,控制搅拌速率不低于 500 r/min,使气泡散去,得到黑色无定形 Co-B 化合物沉淀。将上述沉淀过滤,并用去离子水反复清洗,直至洗液用硝酸银检验不产生白色沉淀。将过滤后的沉淀于 90℃ 下真空干燥 12 h,即得到 Co-B 前驱物。再将前驱物分别在 200、300、400、500、550、600、700℃ 的温度下进行 4 h 程序升温的热处理,再经自然降温过程后,即得到一系列具有不同结构的 Co-B 合金催化剂。

1.2 结构表征

采用 Rigaku X-3000 型 X 射线衍射仪(XRD)对所合成样品的结构进行表征,所用靶为 CuK_α,扫描范围为 20°~90°,步长为 0.02°,扫描速率为 5°/min。样品在测试前均经过仔细研磨,并压制成片。

样品的吸附等温线采用物理吸附法,于 -196℃ 下在 ASAP 2010 表面分析仪(Micromeritics Instrument 公司)上测定,所用吸附气体为氮气。被测样品的比表面均通过 BET 方法进行计算。

1.3 催化活性测试

对 Co-B 合金催化剂的评价采用如下方法:称取 100 mg 的 Co-B 合金,预先置入自制的制氢反应器中;再以 10 mL/min 的进料速度,将 NaBH₄-NaOH 溶液加入到反应器中;反应产生的氢气经过洗气罐后,进入流量计。为了准确计量 Co-B 合金的用量,所制备的 Co-B 合金在使用前经过了 48 h 的真空干燥,称量误差控制在 1% 以内。

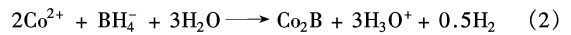
2 结果与讨论

2.1 Co-B 合金的 X 射线衍射谱图

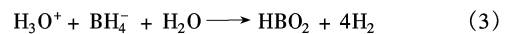
尽管碱金属硼氢化物能够把一些金属盐还原为金属^[7],但当与钴盐反应的时候,却只能得到相应的硼化物,而与之对应的副反应则是硼氢化物的分解反应:



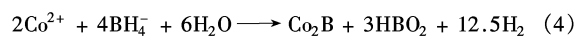
在 NaBH₄ 现场制氢的研究中,上述的副反应实际上是我们所需要的主反应。对于钴盐来说,这一反应可以分为 2 个阶段,首先是 2 个 Co²⁺ 离子与 1 个 BH₄⁻ 离子发生反应,产生 Co-B 沉淀,并释放出部分氢气:



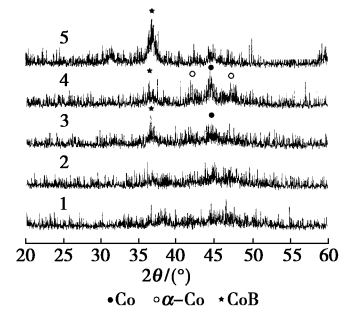
上式所产生的水合质子将立即与更多的 BH₄⁻ 发生反应,生成偏硼酸,并释放出更多的氢气:



将(2)和(3)两式相加得到总的反应式^[8]:



由图 1 可以看出,90℃ 时预处理的 Co-B 合金没有明显的衍射信号。随着热处理温度的升高,Co-B 合金的衍射峰逐渐尖锐,表明前驱物的结构逐渐结晶化,产生由无定形相到晶相的转变。到 400℃ 时,出现了 2 种金属 Co 的衍射峰,即分属于立方晶系的 Co 和六方晶系的 α-Co。



1—90℃; 2—200℃; 3—300℃; 4—400℃; 5—500℃

图 1 不同热处理温度的 Co-B 合金 X 射线衍射谱图

此外在 90~500℃ 逐渐出现了 CoB 的衍射峰;当热处理温度由 90℃ 升高到 300℃ 时出现较弱的 CoB 衍射峰;当温度由 400℃ 升高到 500℃ 时,出现了较强的 CoB 主峰,而 Co 和 α-Co 的衍射峰强度则明

(上接第 27 页)

[25] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic co-ordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N²)tetraammine cobalt(III) perchlorate(BNCP) and its new transition metal(Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues[J]. J Hazard Mater, 2005, 120(1/2/3): 25-35.

[26] 邓敏智, 杜衡, 赵凤起, 等. 四唑盐的制备及其在固体推进剂中的应用初探[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(3): 53-55.

[27] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 四唑类化合物的金属盐作为微烟推进剂燃烧催化剂的研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(1): 30-33.

[28] 张建国, 张同来, 郁开北. [Cd(ATZ)₄(H₂O)₂](PA)₂·2H₂O 的合成、晶体结构和热分解机理研究[J]. 化学学报, 2001, 84(12):

84-90.

[29] Shinde P D M, Salnke R B. Some transition metal of 4,6-dinitrobenzofuroxan: synthesis, characterization and evaluation of their properties [J]. Propellants Explos Pyrotech, 2003, 28(2): 77-82.

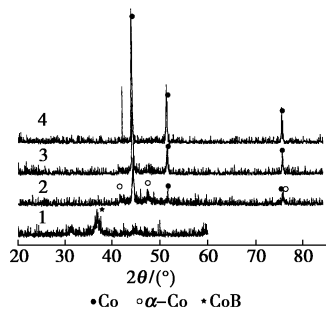
[30] 陈太林. 硝酸胂镍制备工艺研究[J]. 火工品, 1998(4): 35-36.

[31] 宋江闯, 张同来, 张建国, 等. [Ni(NH₂NHCO₂CH₃)₃](NO₃)₂·H₂O 的制备、晶体结构和热分解机理[J]. 化学学报, 2003, 61(9): 1444-1448.

[32] 马桂霞, 张同来, 韶兵, 等. [Mn₂(SCZ)₃](PA)₂·H₂O 的晶体结构及热分解机理[J]. 结构化学, 2004, 23(4): 445-451.

[33] 邵兵, 杨永明, 杨利, 等. [C₆H₂(NO₂)₃OK]_n 的晶体和分子结构 [J]. 含能材料, 2001, 9(3): 122-124. ■

显减弱,表明此时主相为 CoB。早期研究认为,CoCl₂ 与 NaBH₄ 反应生成的黑色沉淀为 Co₂B,其组成为金属 Co 和 CoB 的混合物^[9];结合本文 Co-B 化合物的 XRD 谱图变化可推知,Co-B 前驱物的组成为少量的金属 Co 和 Co_xB($x = 1 \sim 2$)。



1—500℃;2—550℃;3—600℃;4—700℃

图 2 高温热处理后 Co-B 合金的 X 射线衍射谱图

在图 2 中,当温度升高到 550℃时,CoB 的衍射峰消失,表明 CoB 已经基本完全分解,而生成 Co 和 α-Co 的混合物。继续升温至 600℃以上,则出现六方晶系的 α-Co 向立方晶系的 Co 的结构转变,最终完全生成立方晶系的 Co。

由于大多数金属硼化物的非金属-金属原子半径比大于 0.59,根据海格(Hägg)经验规则,硼原子倾向于占据金属三角棱体和挤入立方间隙中,并且优先选择前者^[10]。实验制备的 Co_xB 属于过渡金属的单硼化合物,其硼原子百分比为 33%~50%。在这一浓度范围内,硼原子与三角棱体顶角的 6 个最邻近的原子配位。在这样的多面体排列中,某些硼原子有其他的硼原子作为第二邻近的原子,形成 B-B 间距为 170~190 pm 的单链和支链。因此,这样的硼化物中原子间作用较强,只有当温度较高的时候才会分解产生金属 Co 和 B₂O₃。由于 B₂O₃ 在高温下已经完全挥发,最终只留下了金属 Co。

2.2 Co-B 合金的比表面分析

Co-B 化合物的吸附均为典型的 III 类吸附曲线,属于吸附力较弱的非孔固体,所得到的金属硼化物 BET 比表面随热处理温度的变化如图 3 所示。

随着热处理温度的升高,Co-B 化合物的 BET 比表面呈现下降趋势。这一方面是由于当温度升高时,无定形态的 Co_xB 逐渐向晶态转变;另一方面,Co_xB 随温度升高逐渐发生分解,生成的金属 Co 在高温下的烧结程度增加,致使颗粒进一步生长,从而导致比表面进一步下降。对于 Co-B 化合物而言,当热处理温度从 200℃升高到 500℃时,样品的比表

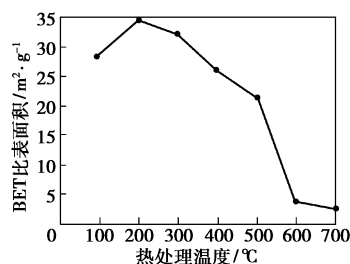
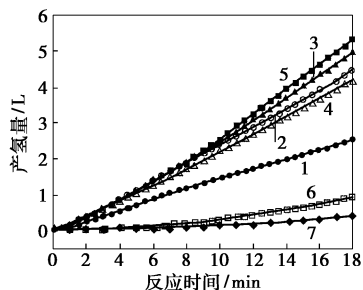


图 3 Co-B 合金的比表面随热处理温度的变化曲线

面从 34.76 m²/g 下降到 21.43 m²/g;继续提高热处理温度至 600℃以上,则比表面降低到 4.00 m²/g 以下,说明 Co-B 化合物逐渐发生了结晶化反应,这与 X 射线衍射的结果是相互映证的。

2.3 Co-B 合金的催化活性评价

考虑到现场制氢需要连续化的氢气供给,因此对 Co-B 合金催化性能表征采用了连续化制氢模式,所有制氢反应均在室温下完成。从图 4 可看出,在 500℃之前,随着热处理温度的提高,Co-B 合金的制氢性能有明显改善,产氢量呈上升趋势。由于温度升高使样品的晶体结构更加完整,可认为具有部分结晶化的 Co-B 合金的制氢性能要优于非晶态的 Co-B 合金。在 500℃之后,随着热处理温度的升高,Co-B 合金的比表面已经出现数量级的下降,大大削弱了催化剂与反应物的接触。另外,由于 Co-B 化合物的活性中心在 Co 原子上,而高温使得 Co_xB 分解产生金属 Co,失去了大量的活性中心。热处理温度升高到 600℃以上时,催化剂中已完全失去了活性物 CoB,而仅仅依靠金属 Co 的微弱活性参与制氢反应,从而导致催化性能急剧下降;其产氢量甚至远低于 90℃干燥处理的 Co-B 合金。



1—90℃;2—200℃;3—300℃;4—400℃;5—500℃;6—600℃;7—700℃;所用 Co-B 合金质量均为 100 mg

图 4 连续化制氢反应中,产氢量随时间的变化曲线

图 5 为 Co-B 合金平均制氢速率与样品热处理温度的关系图。可以看到,在焙烧到 500℃时,样品

的制氢性能最好;而在焙烧到400℃时,样品的制氢性能比焙烧到300℃时有所回落。这是因为在400℃时,样品中的主相为立方晶系和六方晶系的金属Co,其催化活性比Co-B化合物要低。

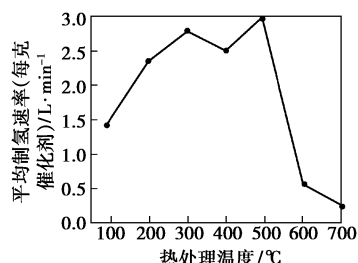


图5 平均制氢速率随Co-B合金热处理温度的变化曲线

2.4 NaBH₄连续化制氢的应用分析

从图5还可以看出,若以1g Co-B合金作为NaBH₄制氢催化剂,即使经历了700℃过高的温度处理而失去了大量的活性物,也可以得到0.24 L/min的制氢速率,根据PEMFC功率与供氢量的关系,当氢的利用率为100%的时候,这一制氢速率可持续供给一个功率为39 W的PEMFC。而当热处理温度为500℃时,得到了有较好晶态的CoB合金,1g这样的合金可得到近3.0 L/min的制氢速率,在氢的利用率为100%时可为一个480 W左右的PEMFC提供燃料。当增加Co-B合金用量时,可方便地对制氢速率进行调整,从而适应不同功率PEMFC的需要。

3 结论

采用溶液法制备了Co-B前驱物,并经过不同温度的处理得到了一系列的Co-B合金,发现随着热处理温度的增加,Co-B前驱物经历了一个由非晶态向晶态的转变过程,同时比表面呈逐渐下降的趋势。Co_xB合金随温度升高而生成了CoB、Co、

α-Co的混合物,并在温度升高到600℃以上时完全转化为立方晶系的金属Co。

以NaBH₄为制氢原料,Co-B合金为催化剂的现场制氢方式是一种灵活快捷的制氢技术。在500℃下处理的Co-B合金,其主相为高活性的CoB,具有最佳的催化活性;在催化NaBH₄的水解反应时每克催化剂可以得到近3.0 L/min的制氢速率,具备为PEMFC持续供氢的能力;而改变Co-B合金用量和NaBH₄进料量,还可灵活调节制氢反应,适应不同功率PEMFC的需要。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池-原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 6.
- [2] 吴川, 张华民, 衣宝廉. 化学制氢技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 423-429.
- [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: 186-189.
- [4] Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, et al. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide[J]. Int J Hydro Ener, 2002, 27: 1029-1034.
- [5] Wu C, Zhang H M, Yi B L. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells[J]. Catal Today, 2004, 93/94/95: 477-483.
- [6] Kim J H, Lee H, Han S C, et al. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance[J]. Int J Hydro Ener, 2004, 29: 263-267.
- [7] Schlesinger H I. Preparation of Alkali Metal Compounds: US, 2461661 [P]. 1945-01-09.
- [8] Levy A, Brown J B, Lyons C J. Catalyzed hydrolysis of sodium borohydride[J]. Ind Eng Chem, 1960, 52: 211-214.
- [9] Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E, et al. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen[J]. J Am Chem Soc, 1953, 75: 215-219.
- [10] Burton J J, Garten R. Advanced materials in catalysis[M]. 2nd ed. London: London Academic Press, 1977. ■

徐端夫院士悼念活动在京举行

2006年4月7—11日在中国科学院化学研究所举行了对徐端夫院士的追思活动。徐端夫院士于2006年4月5日在北京逝世,享年71岁。徐端夫先生1934年4月10日生于浙江省杭州市,1956年北京大学化学系毕业,1956年起就职于中国科学院化学研究所,历任研究实习员、助理研究员、副研究员、研究员,1995年当选为中国工程院院士,为第九、十届全国人民代表大会代表。徐端夫院士2004年开始任《现代化工》编委会高级顾问,任高级顾问以来,徐端夫院士对《现代化工》期刊非常关心,对期刊的发展提出了很多的建设性意见。

徐端夫先生毕生追求真理,追求进步,热爱祖国,热爱人民,具有崇高的道德品质;在学术上,他勤奋好学,锲而不舍,不断创新,成就斐然;在教书育人方面,他对学生工作上严格要求,生活上热情帮助,为国家培养了一批杰出的中青年科技人才。他严谨治学、精益求精,具有实事求是的科学精神,是我国当代卓越的高分子科学家、教育家。(本刊编辑部)