

科研与开发

NaBH₄ 溶液催化制氢的阴离子效应研究

白莹^{1,2}, 吴锋^{1,2}, 吴川^{1,2}, 包丽颖¹, 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: 研究了 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 阴离子对 NaBH₄ 溶液现场制氢反应的影响, 发现在制氢反应过程中存在着生成金属硼化物和生成金属氢氧化物的竞争反应。当溶液中阴离子为 Cl⁻ 时, 金属离子在催化 NaBH₄ 溶液制氢反应时将与硼结合, 促使其活化成为高活性金属硼化物, 能有效促进制氢反应; 当溶液中的阴离子为 NO₃⁻ 时, 将诱导金属离子生成没有催化活性的金属氢氧化物, 抑制制氢反应。

关键词: 燃料电池; 硼氢化钠; 制氢; 阴离子效应

中图分类号: TM911.48

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)10-0040-03

Anion-effect on hydrogen generation from sodium borohydride solution

BAI Ying^{1,2}, WU Feng^{1,2}, WU Chuan^{1,2}, BAO Li-ying¹, 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: The anion effect of Cl⁻ and NO₃⁻ on hydrogen generation from sodium borohydride solution was studied. It is found that there are two competitive reactions, which produce metal borides and metal hydroxides, respectively. Cl⁻ can help produce metal borides in the solution, which generates high activities to accelerate the following hydrolytic reaction. While NO₃⁻ can induce the producing of metal hydroxides, which has no catalytic activities and will suppress the hydrogen generation reaction.

Key words: fuel cell; sodium borohydride; hydrogen generation; anion effect

能源结构有向以天然气、氢气等气体燃料为主进行转变的趋势^[1]。燃料电池可以提供固定电源或不间断电源, 而是否能方便地实现氢气的现场供给又是制约燃料电池应用的关键问题之一。目前化学制氢的方法大多需要催化剂的参与, 开发性能优良的长寿命制氢催化剂是化学制氢中的一个关键问题^[2]。贵金属粉末能促进 NaBH₄ 分解产生氢气 (NaBH₄ + 2H₂O → NaBO₂ + 4H₂)^[3], 由碳或金属氧化物负载的金属铂^[4-6]、由 IRA400 离子交换树脂负载的钨^[7]等催化剂都对 NaBH₄ 有良好催化活性, 反应的副产物 NaBO₂ 可以回收重新制备 NaBH₄, 能够形成循环过程。NaBH₄ 现场制氢还具有储氢量高、氢气纯度高、产率高等优点^[2]。过渡金属如 Ni、Co 等对 NaBH₄ 水解反应也有一定的催化作用^[8], 但其活性偏低。采用溶液法合成的 Co-B 合金不仅成本

比贵金属更低, 而且具有优良的催化活性^[9], 但在反应过程中存在着副反应, 反应产生的氢气并未被收集利用。若能在催化床中直接采用 NaBH₄ 与金属离子反应, 则不仅能将 Co-B 合成过程中产生的氢气利用上, 还能使催化剂的装填更加灵活; 由此合成的金属硼化物还可以对后继的制氢反应进行催化。笔者采用连续化制氢的反应模式, 系统地考察了 Cl⁻ 离子和 NO₃⁻ 离子对 Co²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺ 等金属离子在催化 NaBH₄ 现场制氢反应过程中的影响。

1 实验部分

1.1 连续化制氢反应

将 $4.2 \times 10^{-3} \sim 2.1 \times 10^{-2}$ mol 的金属氯化物或金属硝酸盐预先置入自制反应器的催化床中, 再采用 LC-Frank 100 型低压恒流泵, 以 10 mL/min 的进

收稿日期: 2006-07-09

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

作者简介: 白莹(1975-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为洁净能源与绿色电池材料; 吴川(1974-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为洁净能源与绿色电池材料, 通讯联系人, 010-68912657, chuanwu@bit.edu.cn。

料速度,将 NaBH₄ 溶液(质量分数 5%)持续泵入到反应器中进行反应。反应制得的氢气经过洗气罐洗去残留的碱和水,再经湿式流量计进行累积产氢量的计量。

金属硼化物的连续化制氢实验采用 100 mg 金属硼化物作为催化剂,所用的反应物为质量分数 10% 的 NaBH₄ 溶液。为准确计量金属硼化物的用量,样品在使用前均经过了 48 h 的真空干燥,称量误差控制在 1% 以内。其余步骤同上。

1.2 粉末 X 射线衍射

将连续化制氢实验后的沉淀产物过滤,用去离子水进行洗涤,然后经真空干燥处理后,仔细研磨并压制成片,采用 Rigaku X-3000 型 X 射线衍射仪进行结构表征(Cu K_α 靶)。扫描范围为 5°~85°,扫描速率为 5(°)/min,步长为 0.02°。

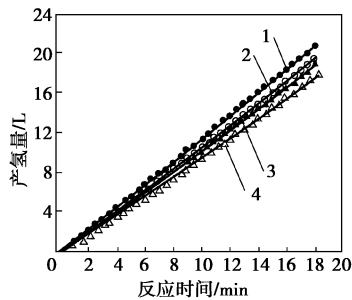
1.3 物理吸附测试与比表面计算

采用 ASAP 2010 型比表面分析仪(Micromeritics Instrument 公司)对样品进行物理吸附测试,所用的吸附气体为氮气,计算 BET 比表面积(m²/g)。

2 结果与讨论

2.1 不同阴离子对 Co²⁺ 活性的影响

分别采用 CoCl₂ 和 Co(NO₃)₂ 作为催化剂来进行制氢反应。图 1 是以 CoCl₂ 为催化剂、不同 Co²⁺ 用量时的氢气产量随时间变化曲线。



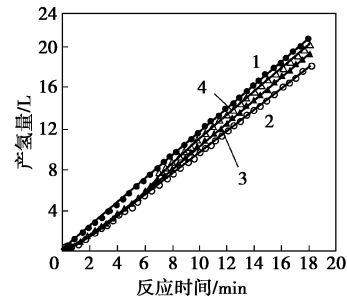
Co²⁺ 用量/mol: 1—理论值; 2— 2.1×10^{-2} ; 3— 8.4×10^{-3} ; 4— 4.2×10^{-3}

图 1 不同 CoCl₂ 用量时的氢气产量随时间变化的曲线

尽管 Co²⁺ 的用量最高相差 5 倍,但氢气产量相差不多,而且均与理论值接近。这表明反应速率很快,所泵入的 NaBH₄ 溶液可被立即反应掉,能达到连续化现场制氢的效果。在 Co²⁺ 用量为 4.2×10^{-3} mol 时,尽管金属离子的用量很低,但已经可以达到较高的氢气产量。当 Co²⁺ 的用量增至 8.4×10^{-3}

mol 时,氢气产量有所增加,Co²⁺ 含量增加使制氢性能得以提高。但继续增加 Co²⁺ 的用量至 2.1×10^{-2} mol,氢气产量已没有显著变化。这表明当 Co²⁺ 的用量增至 8.4×10^{-3} mol 以上时,已很好地满足催化制氢的要求。在这些反应中,溶液中的 Cl⁻ 并没表现出对氢气产量有影响。

图 2 是以 Co(NO₃)₂ 为催化剂、不同 Co²⁺ 用量时的氢气产量随时间变化曲线。



Co²⁺ 用量/mol: 1—理论值; 2— 2.1×10^{-2} ; 3— 8.4×10^{-3} ; 4— 4.2×10^{-3}

图 2 不同 Co(NO₃)₂ 用量时的氢气产量随时间变化的曲线

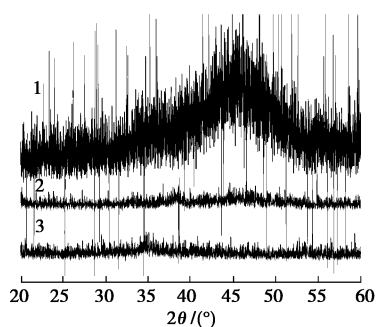
当阴离子为 NO₃⁻ 时,最大氢气产量与采用 Cl⁻ 为阴离子时的最大产氢量没有明显差异。由于 Co²⁺ 对 NaBH₄ 溶液具有催化活性,制氢性能似乎应随着 Co²⁺ 含量的增加而提高,但阴离子为 NO₃⁻ 时,随着 Co²⁺ 用量的增加,NaBH₄ 的氢气产量反而呈下降趋势;Co²⁺ 用量为 4.2×10^{-3} mol 时的氢气产量最大,而当 Co²⁺ 用量增加 5 倍至 2.1×10^{-2} mol 时的氢气产量反而最小。这表明当采用 NO₃⁻ 为阴离子时,氢气产量随 Co²⁺ 用量增加而减少;相比之下,阴离子为 Cl⁻ 时,氢气产量随 Co²⁺ 用量增加而增加。

因此上述现象说明体系中的阴离子对制氢反应有着不可忽视的影响。研究还发现,当以 Ni²⁺ 和 Fe³⁺ 为 NaBH₄ 溶液制氢催化剂时,Cl⁻ 和 NO₃⁻ 对氢气产量的影响作用也与此类似。

2.2 不同阴离子对制氢反应固相产物的影响

为了探求 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 等不同阴离子对制氢反应的影响,分别将 NiCl₂、CoCl₂、FeCl₃、Ni(NO₃)₂、Co(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃ 对 NaBH₄ 溶液催化制氢反应后的固相产物进行收集,经过洗涤、干燥后,对其进行结构表征。其中 NiCl₂ 和 CoCl₂ 的固相产物为黑色;FeCl₃ 的固相产物为黑褐色;Ni(NO₃)₂、Co(NO₃)₂ 和 Fe(NO₃)₃ 的固相产物则分别呈现蓝绿色、粉色和黄褐色。

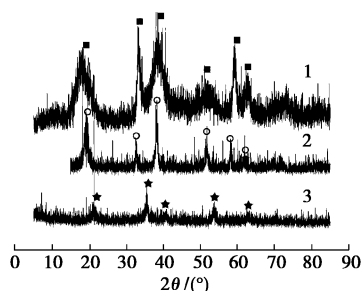
图 3 为金属氯化物催化 NaBH_4 溶液制氢后的固相产物 XRD 谱图。



1— NiCl_2 ; 2— CoCl_2 ; 3— FeCl_3

图 3 金属氯化物固相产物的 X 射线衍射谱

除 NiCl_2 的固相产物出现了一个代表无定形 Ni_xB 的衍射峰以外, CoCl_2 和 FeCl_3 的制氢产物均没有明显的衍射峰, 几种固相产物都呈现出非晶态。而与此不同的是, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 在制氢过程中均产生了晶态固相产物, 出现了明显的晶体衍射, 分别对应于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等金属氢氧化物, 如图 4 所示。



1— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; 2— $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 3— $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
 • $\text{Ni}(\text{OH})_2$; ° $\text{Co}(\text{OH})_2$; * $\text{Fe}(\text{OH})_3$

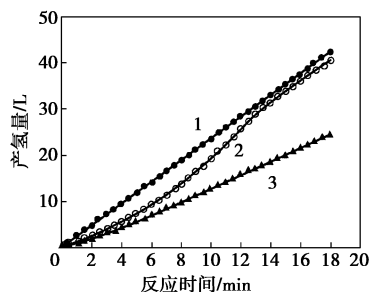
图 4 金属硝酸盐固相产物的 X 射线衍射谱

显然, Cl^- 的存在诱导 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 在与 NaBH_4 溶液的反应中生成了非晶态的金属硼化物, 而 NO_3^- 的存在诱导 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 在与 NaBH_4 溶液的反应中生成了晶态的金属氢氧化物。

2.3 不同阴离子对制氢催化剂的活化机理

将图 3 和图 4 中 NiCl_2 、 CoCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 在催化 NaBH_4 溶液制氢反应后的固相产物分别采用 1.1 节中的连续制氢模式进行催化活性的考察, 所用固相产物的量均为 0.5 g。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的固相产物分别为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, 均没有催化制氢活性。而 NiCl_2 和 CoCl_2 的固相产物(分别为 Ni_xB 与 Co_xB)具有催化制氢活性, 其产氢量随反应时间的变化关系如图 5 所示; 在

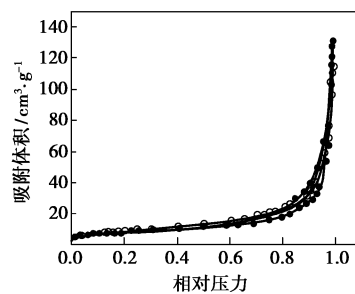
连续式制氢模式下, Co_xB 与 Ni_xB 所催化的制氢反应在 18 min 内的产氢量可分别超过 40 L 和 20 L, 显示了非常好的催化活性。



1—理论值; 2— Co_xB ; 3— Ni_xB

图 5 Ni_xB 与 Co_xB 制氢反应氢气产量与时间关系

Ni_xB 与 Co_xB 的物理吸附曲线如图 6 所示。



• Co_xB ; ° Ni_xB

图 6 固相产物 Ni_xB 与 Co_xB 的氮气吸附曲线

2 条曲线均表现为典型的 III 类吸附曲线, 属于吸附力较弱的非孔固体, 其比表面积分别为 $32.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $28.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 如此高的比表面积可以增加催化剂颗粒与 NaBH_4 溶液的接触面, 从而使制氢反应更为迅速, 其中 Co_xB 催化的制氢反应所产生的氢气已经非常接近理论产氢量(见图 5), 显示了良好性能。

由此可见, 当溶液中的阴离子为 Cl^- 时, 金属离子在催化 NaBH_4 溶液制氢反应时将与硼结合, 促使其活化为催化活性更强的金属硼化物, 这与 Schlesinger^[10] 的推测是一致的。而后继的制氢反应则主要由金属硼化物来催化完成, 因此始终能够有效地促进 NaBH_4 溶液制氢反应的进行。

当采用金属硝酸盐的时候, NO_3^- 将诱导金属离子生成没有催化活性的金属氢氧化物, 并且与生成金属硼化物的反应进行竞争, 最终是前者占据优势; 当金属离子用量增加时, NO_3^- 的量同时也增加, 这种诱导效应更为明显。即使有少量的金属硼化物在竞争反应中生成, 体系中大量的氢氧化物也会将其覆盖或包裹住, 从而抑制 NaBH_4 溶液制氢反应的进行。

(下转第 44 页)

滤、洗涤,在 120℃ 下干燥 4 h,500℃ 下焙烧 3 h,得到水热-草酸联合改性的 USY 分子筛。

1.2 载体制备

将 USY 与拟薄水铝石粉、田菁粉、去离子水、稀硝酸按一定的比例混合,搅拌均匀,挤条,在 120℃ 干燥 5~8 h,500℃ 焙烧 5~6 h 后,研磨至 40~60 目的颗粒,得到催化剂的载体。

1.3 催化剂制备

采用等体积饱和浸渍法制备加氢精制催化剂,配制一定浓度的硝酸镍和偏钨酸铵共浸渍溶液,浸渍载体 1~2 h,在浸渍过程中搅拌几次,浸渍后于 120℃ 烘箱中干燥 6~8 h,然后在 500℃ 的马弗炉中焙烧 3~4 h,筛分至 40~60 目的颗粒,得到加氢精制催化剂。催化剂中活性金属氧化物的质量分数:WO₃ 24.0%,NiO 6.0%。催化剂的 NH₃-TPD(程序升温脱附)采用实验室自制装置测定。

1.4 催化剂的预硫化

催化剂在反应活性评价和表征前经过湿法预硫化处理,硫化剂为质量分数 3.0% 的二硫化碳与 97.0% 的环己烷,压力 4.0 MPa,质量空速 2.0 h⁻¹,氢油比 360:1。

1.5 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在中压固定床微反装置上进行,催化剂装量为 1.0 g,反应原料采用模型化合物,进行喹啉的加氢脱氮(HDN)反应,组成(质量分数)为:喹啉 1.8438%、二苯并噻吩 1.7242%、苯酚 0.294%、1,2,3,4-四氢萘 20.00%、正十四烷 76.138%。催化剂装入不锈钢管反应器中,经预硫化后,通入氢气,用微量泵打入模型化合物分段收集

产物。反应压力 6 MPa,质量空速 2.0 h⁻¹,氢油比 600:1。反应产物用 3420 气相色谱仪(北京分析仪器厂)进行分析,OV-101 毛细管柱,50 m, FID 检测器。

2 结果与讨论

2.1 草酸加入量对 Y 分子筛 HDN 性能的影响

催化剂的脱氮活性与其酸度存在一定的关系,酸度一定时,酸强度适中,脱氮活性则较高。由表 1 可知,随草酸加入量的增大,喹啉转化率呈峰形变化,即先增大后减小。其原因可能是草酸的加入量多时,Y 分子筛的结构被部分破坏,使所制备相应催化剂总酸量较少,导致催化剂 HDN 活性有所降低,尽管如此,喹啉的转化率也达到了 93.1%。说明加入草酸改性的 Y 分子筛为载体的催化剂具有较好的 HDN 活性。

表 1 草酸加入量对喹啉转化率的影响

| 草酸加入量/g·g ⁻¹ | 0 | 0.04 | 0.12 | 0.20 | 0.28 | 0.36 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 喹啉转化率/% | 89.0 | 94.5 | 95.1 | 98.8 | 99.9 | 93.1 |

2.2 草酸处理温度对 Y 分子筛反应性能的影响

在其他条件不变,反应温度为 280℃ 和 300℃ 条件下,草酸处理温度对催化剂加氢精制性能的结果如表 2 所示。

表 2 草酸不同处理温度时喹啉的转化率 %

| 草酸处理温度/℃ | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|----------|------|------|------|------|------|
| 280℃ 反应 | 91.5 | 97.5 | 97.7 | 97.9 | 97.8 |
| 300℃ 反应 | 86.9 | 96.2 | 95.7 | 95.5 | 95.2 |

(上接第 42 页)

参考文献

- [1] Hefner III R A. Toward sustainable economic growth: The age of energy gases[J]. Int J Hydro Ener, 1995, 20(12): 945-948.
- [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] Brown H C, Brown C A. New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride[J]. J Am Chem Soc, 1962, 84: 1493-1494.
- [4] 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.
- [5] Bai Y, Wu C, Wu F, et al. Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution [J]. Materials Letters, 2006, 60(17/18): 2236-2239.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 白莹, 吴锋, 吴川, 等. Co-B 合金在 NaBH₄ 现场催化制氢中的应用研究[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 28-31.
- [10] Schlesinger H I. Preparation of alkali metal compounds: US, 2461661 [P]. 1949-01-09. ■