

催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 对 NaBH_4 水解放氢的影响

罗伟华¹, 郑雪萍¹, 陈光琦¹, 李平², 郑姣姣¹, 刘胜林¹

(1. 长安大学, 陕西 西安 710064)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 研究了催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 对 NaBH_4 水解放氢性能的影响。结果显示, 随着 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入量的增加, 掺杂 NaBH_4 试样的放氢速率明显加快。当 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的加入量相同时, 随着催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中 Nd_2O_3 含量的增加, 掺杂试样的放氢速率明显降低。对于放氢量的研究发现, 当 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入量增加时, 试样的放氢量有所增加, 但是增加幅度不大, 在所有的掺杂试样中, 掺杂量为 4% 的掺杂 $80\%\text{Co}_2\text{B}+20\%\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的试样的放氢量最大为 520 mL/g。SEM 的分析发现, 随着 NaBH_4 中掺杂量的增加, 试样的放氢速率变化明显, 然而试样的放氢量却没有明显变化。

关键词: 催化剂; NaBH_4 ; 水解放氢

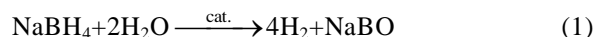
中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2557-04

随着经济的高速发展, 化石燃料储量正在迅速减少, 而且传统能源化石燃料的使用会产生大量有害物质, 对环境造成巨大影响。因此, 能源危机和环境问题是目前迫切需要解决的问题。氢能是一种储量丰富、来源广泛、能量密度高的绿色能源及能源载体, 正引起人们的高度重视^[1]。在氢能的实际应用中, 氢能的制备技术成为了急需解决的关键问题之一。

在众多的制氢材料中, 硼氢化钠因其储氢量高、反应条件温和、反应可控、放出的氢气纯度高、可以直接作为燃料电池的氢源等优点, 近些年来得到了广大研究人员的青睐。 NaBH_4 是化学工业中常用的还原剂, 最早由 Schlesinger 和 Brown 等合成^[2]。20 世纪 50、60 年代 Schlesinger 和 Brown 等意识到 NaBH_4 的潜在用途便对 NaBH_4 水解制氢反应进行了大量研究^[3]。Schlesinger 等的研究发现, NaBH_4 在水中会发生水解反应但其在碱性水溶液中的性质却极为稳定, 在适当的催化剂作用下, NaBH_4 溶液能发生如下的水解反应而释放氢气:



实验表明, 当比例为 (25%~30%) NaBH_4 + (75%~80%) H_2O 时, NaBH_4 的储氢容量可达到 5.3%~6.35%。

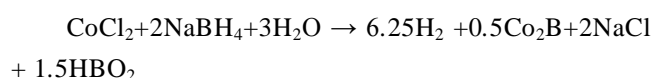
为了改善 NaBH_4 的放氢性能, 大量的工作集中在在了获得更好催化剂的研究上。例如, 日本丰田研发中心的 Kojima^[4] 研究小组采用超临界方法制备了 Nd_2O_3 负载的过渡金属 (Pt、Rh、Ru、Pd、Ni、Fe) 催化剂, 系统地

研究了过渡金属对 NaBH_4 制氢的催化活性的影响。结果显示在研究的过渡金属催化剂中, 以 $\text{Pt}-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂的放氢速率最高。在单金属组分催化剂基础上, Krishnan 等^[5] 进一步考察了 PtRu 双金属催化剂。与单组分 Pt 或 Ru 催化剂相比, 当以 5% 和 10% (质量分数) NaBH_4 溶液为反应原料时, 其活性提高了近 1 倍。此外, Schlesinger 等^[3] 首先研究了 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 等催化剂, 发现 CoCl_2 的催化性能最好。除了贵金属^[6,7]、过渡金属盐溶液等催化剂外^[8,9], 一些非贵金属催化剂最近也得到了快速发展, 例如 $\text{Ni}-\text{B}$ 和 $\text{Co}-\text{B}$ 等^[10-12] 催化剂。在这些催化剂中, $\text{Co}-\text{B}$ 以其优异的催化性能得到了研究人员的青睐。在此研究背景下, 此次研究将着重分析复合催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 不同配比以及加入量对 NaBH_4 常温下水解放氢性能的影响规律。

1 实验

1.1 催化剂的制备

首先将 2.1 g 硼氢化钠 (NaBH_4) 与 8 mL 水在三口烧瓶内制成水溶液, 然后称取 0.2 g 氯化钴 (CoCl_2) 并充分溶于水中, 最后将 CoCl_2 的水溶液加入到 NaBH_4 的水溶液中, 溶液的反应过程为:



反应结束后, 将烧瓶内的混合物进行过滤, 干燥, 最后获得 Co_2B 。

收稿日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50806007); 陕西省自然科学基金 (2014JM7262)

作者简介: 罗伟华, 男, 1977 年生, 博士, 讲师, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, 电话: 029-82337343, E-mail: weihual@chd.edu.cn

然后称量适量的 Co_2B 和 Nd_2O_3 放到装有研磨球的试样瓶中用手摇匀, 其中混合料与研磨球的质量比为 1:40, Nd_2O_3 在复合催化剂中所占的质量比为 10%, 20%, 30%, 40% 和 50%。

1.2 NaBH_4 碱溶液的配制

将 0.53 g 氢氧化钠加入到盛有 12 mL 水的小烧杯中制成强碱溶液, 然后再将 1.2 g 的 NaBH_4 加入到氢氧化钠的碱溶液中制成混合溶液。

1.3 硼氢化钠 (NaBH_4) 水解放氢

将称量好的复合催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入到三口烧瓶中, 然后注入 1.2 节中配好的碱溶液, 迅速盖好瓶塞, 三口烧瓶放入 30 °C 恒温水浴箱内, 利用排水法测量排出的氢气量以及放氢时间。然后绘制出放氢量-放氢时间曲线, 对比不同比例的复合催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 以及复合催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的量对硼氢化钠放氢量的影响规律, 并优化出具有最佳配比的复合催化剂以及加入量。

1.4 SEM 分析

试样在进行形貌分析之前均处于氩气保护中, 所采用的扫描电镜的型号为 S4800, 电压为 3 kV。

2 结果与讨论

图 1 给出了催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入量为 1% 时的 NaBH_4 催化水解的放氢量与放氢时间的关系曲线。由图可以看出随着催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中 Nd_2O_3 加入量的增加, NaBH_4 的放氢速率呈现出了一个先增加后减小的变化趋势, 当 Nd_2O_3 在催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中的加入量为 20% 时, NaBH_4 的放氢速度最快, 整个放氢持续时间为 480 s。当 Nd_2O_3 在催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中的加入量大于 20% 时, NaBH_4 试样的放氢速率随着 Nd_2O_3 的加入量的增加而减小。此外根据图 1 不难看出, 当 Nd_2O_3 在催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中的加入量为 20% 时, NaBH_4 的水解放氢量最大, 其次为 Nd_2O_3 加入量为 10% 的掺杂试样, Nd_2O_3 加入量为 50% 的掺杂试样的放氢量最小。

图 2 为催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入量为 2% 时的 NaBH_4 催化水解的放氢量与放氢时间的关系曲线。在所有的放氢试样中, 掺杂 90% $\text{Co}_2\text{B}+10\% \text{Nd}_2\text{O}_3$ 的试样的放氢速度最快。在所有的试样中, 当 Nd_2O_3 在 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中的 Nd_2O_3 含量为 10%、20% 和 30% 时, NaBH_4 的放氢量是最多的, 并且当 Nd_2O_3 的含量从 10% 增加到 50% 时, NaBH_4 的放氢速率呈现出了依次递减的变化规律。

图 3 给出的是催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入量为 3% 时的 NaBH_4 催化水解的放氢量与放氢时间的关系曲线。不难看出, 试样的放氢速率的变化规律与图 2 中试样的

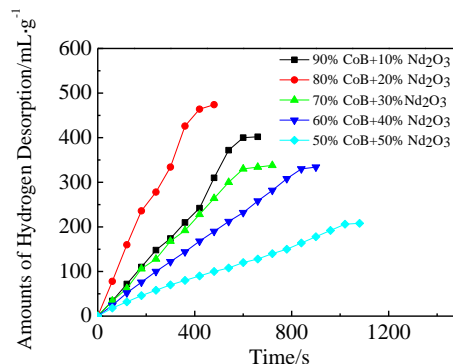


图 1 1% 催化剂 ($\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$) 时的放氢量-时间曲线
Fig.1 Curves of amount and time of hydrogen release for the samples doped with 1% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$

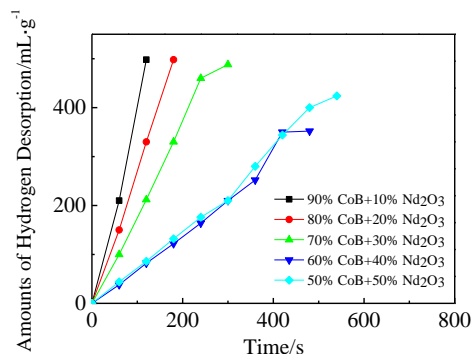


图 2 2% 催化剂 ($\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$) 时的放氢量-时间曲线
Fig.2 Curves of amount and time of hydrogen release for the samples doped with 2% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$

变化规律相同, 即随着催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中 Nd_2O_3 加入量的增加, 试样的放氢速率呈现出了一个逐步递减的趋势。不同的是, 掺杂 80% $\text{Co}_2\text{B}+20\% \text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 50% $\text{Co}_2\text{B}+50\% \text{Nd}_2\text{O}_3$ 的试样的放氢量是最大的。而其中掺杂 50% $\text{Co}_2\text{B}+50\% \text{Nd}_2\text{O}_3$ 的试样的放氢速率却是最小的。

在接下来的研究中, 掺杂 4% 和 5% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的 NaBH_4 试样的放氢性能被研究。图 4 和 5 分别给出了掺杂 4% 和 5% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的试样的放氢曲线。不难发现, 图 4 和 5 中的所有试样的放氢速率的变化规律和图 2 以及图 3 中试样的变化规律都相同, 随着催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中 Nd_2O_3 加入量的增加, NaBH_4 试样的放氢速率逐步降低。在图 4 中, 当 Nd_2O_3 在催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的含量为 20% 时, 试样的放氢量是最大的。而在图 5 中, 当 Nd_2O_3 在催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的含量为 10% 时, 试样的放氢量是最大的。此外对比所有掺杂试样可以发现, 当 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的加入量增加时, 具有相同 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 比例的试样的放氢速率都明显增大

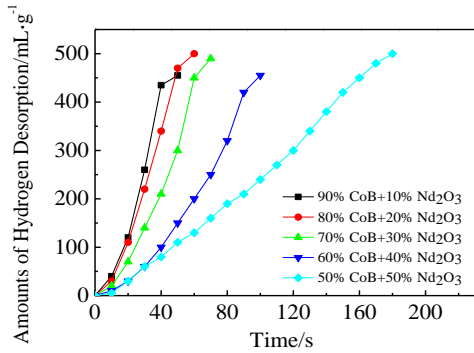


图 3 3% 催化剂 ($\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$) 时的放氢量-时间曲线

Fig.3 Curves of amount and time of hydrogen release for the samples doped with 3% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$

了,这说明,增加催化剂的 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的加入量可以明显提高 NaBH_4 试样的放氢速率。此外根据对 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中 Nd_2O_3 所占含量的分析发现,减少 Nd_2O_3 的加入量也有利于加快 NaBH_4 试样的放氢速率,然而 Nd_2O_3 的加入量也不能过于小,根据图 1 的研究结果可知,当 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中的 Nd_2O_3 的量为 2% 时,试样的放氢速率最大。在催化剂对 NaBH_4 放氢量影响规律的研究中发现,除了掺杂 1% 和 2% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的试样外,其它掺杂试样的放氢量受 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的加入量以及 Nd_2O_3 在 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中所占比例的影响不是很大。这些试样的放氢量比较接近。在所有的试样中,掺杂量为 4% 的掺杂 80% Co_2B +20% Nd_2O_3 的试样的放氢量最大,达到了 520 mL/g。和 NaBH_4 的理论放氢量 (NaBH_4 饱和水溶液的储氢量为 7.2%,即 829 mL/g) 相比还比较低,这主要的原因是水解过程中生成的水解产物将未反应的 NaBH_4 包围,阻碍了 NaBH_4 进一步水解。

为了分析催化剂对 NaBH_4 试样的放氢性能的影响原因,在接下来的研究中重点分析了掺杂 NaBH_4 试样放氢产物的微观结构。图 6 给出了掺杂试样放氢产物的 SEM 照片。通过对比可以发现,掺杂 80% Co_2B +20% Nd_2O_3 的 NaBH_4 试样放氢产物的微观结构随着掺杂量从 1%~5% 的不断加,放氢产物的片

状结果越来越明显 (图 6a~6e)。此外,根据图 1~图 5 分析的结果:随着掺杂量的不断增加, NaBH_4 试样的放氢速率明显增快,这说明,试样中这种片状结果的出现有利于提高试样的放氢速率。然而对比这 5 个试样的放氢量可以发现,试样的放氢量没有太明显的差别,试样的放氢量均处于 475~520 mL/g。因此得出: NaBH_4 中掺杂量的增加提高了试样的放氢速率,并且使得 NaBH_4 放氢产物的层状结构更加明显,然而对试样的放氢量却没有明显影响。

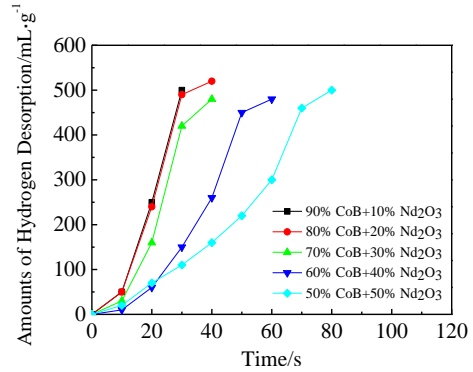


图 4 4% 催化剂 ($\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$) 时的放氢量-时间曲线

Fig.4 Curves of amount and time of hydrogen release for the samples doped with 4% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$

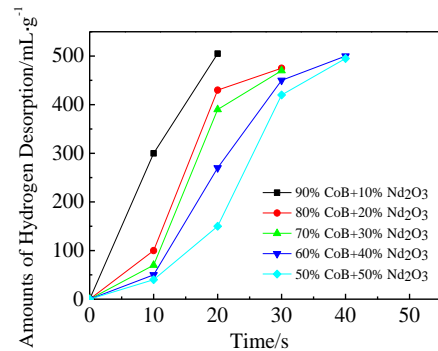


图 5 5% 催化剂 ($\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$) 时的放氢量-时间曲线

Fig.5 Curves of amount and time of hydrogen release for the samples doped with 5% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$

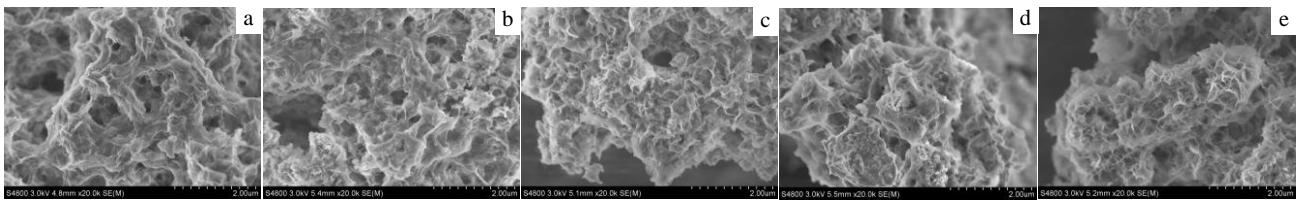


图 6 掺杂 80% Co_2B +20% Nd_2O_3 的 NaBH_4 试样放氢产物的 SEM 照片

Fig.6 SEM micrographs of hydrogen release product of 80% Co_2B +20% Nd_2O_3 with different doped amount of NaBH_4 : (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 4%, and (e) 5%

3 结 论

1) 除了掺杂 1% $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的试样外, 其它所有掺杂试样的放氢速率的变化规律都相同, 当 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的加入量相同时, 随着催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中 Nd_2O_3 含量的增加, 掺杂试样的放氢速率明显降低, 然而, 当催化剂 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 中 Nd_2O_3 含量相同时, 随着 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入量的增加, 掺杂 NaBH_4 试样的放氢速率明显加快。在所有的试样中, 掺杂量为 5% 的掺杂 90% Co_2B +10% Nd_2O_3 的 NaBH_4 试样的放氢速度最快, 这个放氢时间仅有 20 s。

2) 对于放氢量的研究发现, 当增加 $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 加入量时, 试样的放氢量有所增加, 然而增加幅度不大, 在所有的掺杂试样中, 掺杂量为 4% 的 80% Co_2B +20% Nd_2O_3 的试样的放氢量最大为 520 mL/g。

3) 随着掺杂量的增加, 试样结构中的片状结构越来越明显, 这种片状结构直接影响着 NaBH_4 试样的放氢速率。然而试样的放氢量与试样的片状结构没有明显的关系。

参考文献 References

[1] Gong J M, Liu D P, Xie Y M. *Natural Gas Chemical Industry*[J], 2010 (5): 71

- [2] Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E. *J Am Chem Soc*[J], 1953, 75: 205
- [3] Schlesinger H I, Brown Herbert C, Finholt A E *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 1953, 75: 215
- [4] Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2002, 27: 1029
- [5] Krishnan P, Yang T H, Lee W Y *et al.* *J Power Sources*[J], 2005, 143: 17
- [6] Kim I, Bong S, Woo S *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2011, 36: 1803
- [7] Zou Y C, Huang Y M, Li X *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2011, 36: 4315
- [8] Fan M Q, Liu S, Sun W Q *et al.* *Department of Materials Science and Engineering*[J], 2012, 46: 203
- [9] Delmas J, Laversenne L, Rougeaux I *et al.* *Int J Hydrogen Energy* [J], 2011, 36: 2145
- [10] Zhao J, Ma H, Chen J *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 4711
- [11] Fernandes R, Patel N, Miotello A *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2009, 92: 68
- [12] Xu D Y, Wang H Z, Guo Q J *et al.* *Fuel Processing Technology* [J], 2011, 92: 1606

Effect of Catalyst $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ on Hydrogen Generation of NaBH_4 Hydrolysis

Luo Weihua¹, Zheng Xueping¹, Chen Guangqi¹, Li Ping², Zheng Jiaojiao¹, Liu Shenglin¹

(1. Chang'an University, Xi'an 710064, China)

(2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ on hydrogen generation by hydrolysis of NaBH_4 was studied. The results indicate that the hydrogen release rate of doped NaBH_4 is accelerated markedly when the amount of $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ is increased. While, increasing the proportioning of Nd_2O_3 within $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$, the hydrogen release rate of the doped samples is decreased significantly. The hydrogen release amount of the doped sample increases slightly with the increase of $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$. Among all samples, the hydrogen release amount of 4% 80% Co_2B +20% Nd_2O_3 -doped NaBH_4 is the largest, 520 mL/g. With the increase of $\text{Co}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ amount, the hydrogen release rate of samples shows an obvious change; however, the hydrogen release amount of samples does not change evidently.

Key words: catalyst; NaBH_4 ; hydrogen generation by hydrolysis

Corresponding author: Luo Weihua, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-29-82337343, E-mail: weihual@chd.edu.cn