

2008-08-28

Hydrolysis of Sodium Borohydride by Ru-Ni Foam Catalyst

Jie CHENG

Feng YE

Tong-tao WANG

Jing-jing LI

Yong-liang WANG

Xin-dong WANG

Recommended Citation

Jie CHENG, Feng YE, Tong-tao WANG, Jing-jing LI, Yong-liang WANG, Xin-dong WANG. Hydrolysis of Sodium Borohydride by Ru-Ni Foam Catalyst[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 269-272.

DOI: 10.61558/2993-074X.1904

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)03-269-04

泡沫镍载钌催化硼氢化钠水解制氢

程 杰, 叶 锋, 王同涛, 李晶晶, 王永亮, 王新东*

(北京科技大学物理化学系, 北京 100083)

摘要: 应用化学镀法制备泡沫镍载钌 (Ru) 催化剂, 以其用于燃料电池硼氢化钠 (NaBH_4) 水解即时供氢. 该催化剂具有稳定高效的活性和稳定性能, 而泡沫镍的预处理是一重要步骤. 研究了制氢过程中 NaBH_4 浓度、反应温度及使用次数对产氢速率的影响. 结果表明: 产氢速率随温度的升高快速上升, 当反应温度从 15°C 升高到 60°C , 产氢速率增加了十几倍; 在 NaBH_4 浓度为 20% 的 3% NaOH 溶液中, 使用载 Ru 量为 3% 的催化剂, 于 23.5°C 常压下, 水解 NaBH_4 , 其产氢速率达到 $0.784 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. 这种容易制备的催化剂在多次使用后仍显示出较高的活性.

关键词: NaBH_4 ; 制氢; 载 Ru 催化剂; 反应装置; 燃料电池

中图分类号: TM911

文献标识码: A

H_2 是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的理想燃料^[1,2]. 但使用中存在许多困难, 主要是缺乏可直接利用的便捷供氢方法和安全、高效、经济、轻便的储氢技术. 近年来, 利用水解碱或碱土金属氢化物制氢引起了广泛的关注, 其中 NaBH_4 水解制氢被认为是一种安全、方便、实用性强的方法. NaBH_4 水解可以直接生成湿润的 H_2 , 而且产物中不含有 CO_x 、 SO_x 、 NO_x 等物质, 特别适用于 PEMFC^[1-6]. 其最大的优点是常温下 NaBH_4 的碱溶液于空气中能稳定存在达数月之久, 且在催化剂的作用下即可快速的产生 H_2 , 但如一旦与催化剂分离, 析氢反应就立即停止. 因此该反应可以提供一种安全和快速的供氢方法^[2,6].

自上世纪 50 年代, 已有许多使用催化剂水解 NaBH_4 产 H_2 的研究, H. C. Brown^[2] 等早期研究了

FeCl_3 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 等各类催化剂, 指出 CoCl_2 的催化性能最好, 在 25°C , 10 min 内可释放 97% 的氢气, 并且认为真正起催化作用的是钴的硼化物. 进一步研究发现, 铂系^[3-5] 金属盐类如氯铂酸对 NaBH_4 水解也有很高的催化活性. 注入 NaBH_4 溶液后即被迅速还原为极细的金属铂微粒, 而正是金属铂微粒对 NaBH_4 水解有很高的催化活性. A. Levy^[3] 等研究了 Ni-Co 等系列的金属盐类后发现: 钌 (Ru) 和铑 (Rh) 的金属盐类对 NaBH_4 水解的催化作用最强. 使用不同催化剂, 氢气的生成速率不同. 表 1 比较了各种金属催化剂催化水解 NaBH_4 速率. 可以看出钌和铑对 NaBH_4 溶液水解半衰期达到 0.3 min, 在所研究金属催化剂中催化性能是最好的.

表 1 不同金属催化剂对 NaBH_4 溶液水解半衰期的影响

(实验条件: 25°C 、常压, 催化剂浓度 0.100 mol/L , 5 mL NaBH_4 浓度 0.593 mol/L , 45 mL)

Tab 1 Effect of the half life of different metal catalysts in NaBH_4 solution

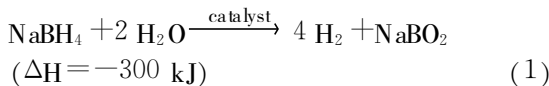
Metal	Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Compound	FeCl_3	CoCl_2	NiCl_2	RuCl_3	RhCl_3	PdCl_2	OsO_4	IrCl_3	H_2PtCl_6
Half life/min	38	9	18	0.3	0.3	180	18.5	28	1

以往用于 NaBH_4 制氢的催化剂载体主要是阴离子交换树脂,其上担载 Ru、铂 (Pt) 等贵金属,但离子交换树脂质地较脆,反应过程中催化剂颗粒容易脱落,严重情况下因树脂碎裂,使反应失控.泡沫镍具有多孔性,且其机械性能远好于离子交换树脂,据此本文选择泡沫镍作为催化剂 Ru 的载体.

1 实验

1.1 NaBH_4 水解原理

NaBH_4 在强碱性水溶液中于催化剂作用下的水解析氢反应如下^[2]:



这是一个放热反应,每产生 1 mol 的 H_2 放出 75 kJ 热量.研究表明,溶液的 pH 值和反应温度对产氢反应速率都有较大的影响^[8].在某些情况下正好可以利用该反应释放的热无需外加热源使系统适当加温以提高产氢的速率.上述析氢速率可由以下经验式计算:

$$\lg t_{1/2} = \text{pH} - (0.034T - 1.92) \quad (2)$$

式中 $t_{1/2}$ 是 NaBH_4 水解的半衰期,以 min 为计量单位; T 是绝对温度 K.

1.2 实验方法

按图 1 装置,将配制好的 NaBH_4 碱溶液和泡沫镍载 Ru 催化剂盛入反应器,反应产生的氢气经导气管排出.系统温度由水浴控制,制氢速率由排水法测量.

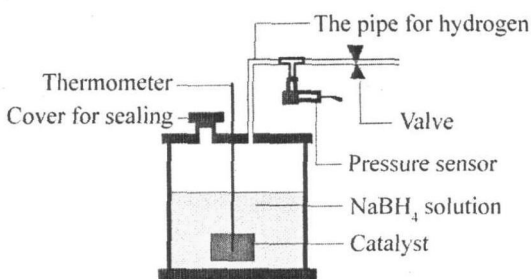


图 1 硼氢化钠水解制氢反应器示意

Fig 1 Schematic representation of the reactor for hydrolysis of sodium borohydride

1.3 泡沫镍载 Ru 催化剂的制备

1) 泡沫镍的预处理

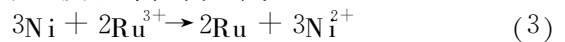
将面密度 400 g/m^2 的泡沫镍 (格林尼克公司) 浸泡在无水乙醇中,于 45°C 下超声波机械振荡 1 h 以上,充分清洗其表面油污.经去离子水超声振荡片刻后浸在 0.01 mol/L 盐酸溶液中,于 35°C 下超

声振荡 30 min,再经去离子水超声振荡清洗干净以除其表面的氧化物等无机杂质,但清洗时间不宜过长,因为镍能与盐酸反应.将处理后的泡沫镍 (呈纯银灰色,颜色均一),在室温下通风干燥 10 h 放入封装袋内备用.

2) Ni 上化学镀 Ru

将泡沫镍放入 RuCl_3 镀液 (Ru 含量 $\geq 37.3\%$,产地云南),注视镀液的颜色由棕褐变成蓝紫,再变为浅绿色,当镀液颜色不再变化时便认为置换反应完全.

以上反应可表示如下:



2 结果与讨论

2.1 泡沫镍载 Ru 催化剂的 SEM 表征

图 2 是载 Ru 量为 3% 的泡沫镍催化剂的 SEM 照片.如图可见,以化学镀制备的具有催化活性的 Ru 是分散附着在 Ni 基体上,但其金属 Ru 并没有完全覆盖住泡沫镍基体,说明该催化剂的 Ru 载量还有增加的空间.然而实验表明,在化学镀镍上最大载 Ru 量仅为 6%.从图 2c、2d 可以看到,镀层金属 Ru 呈多孔性的附着在泡沫镍基体上.这种分散的多孔的催化剂能较大限度地提高催化剂 Ru 的利用率,以及溶液中反应物和产物离子的扩散速率.

2.2 泡沫镍载 Ru 催化剂性能及其影响因素

1) NaBH_4 浓度

图 3 示出,在不同浓度的 NaBH_4 碱溶液 (用量 20 mL 3% NaOH) 中,载 Ru 量为 3% 的泡沫镍催化剂,于 23.5°C 、常压下,其产氢速率随 NaBH_4 浓度的变化.

如图 3 当 NaBH_4 溶液浓度为 1% ~ 20% 时,其产氢速率按每克催化剂计算在 $0.784 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上.实际使用过程中,为了提高系统的能量密度,希望 NaBH_4 溶液浓度越高越好;但如果 NaBH_4 浓度超过 20%,则产氢速率迅速下降,因为过高的 NaBH_4 浓度使得溶液的粘度增大,严重影响到了溶液中 BH_4^- 的扩散速率,导致反应产氢速率变慢.因此,本文选择 20% NaBH_4 溶液用于制氢.

2) 温度

图 4 给出以泡沫镍载 Ru 量为 3% 的催化剂,在 20 mL NaBH_4 浓度为 20% 的 3% NaOH 溶液中常压制氢,产氢速率随反应温度的变化.

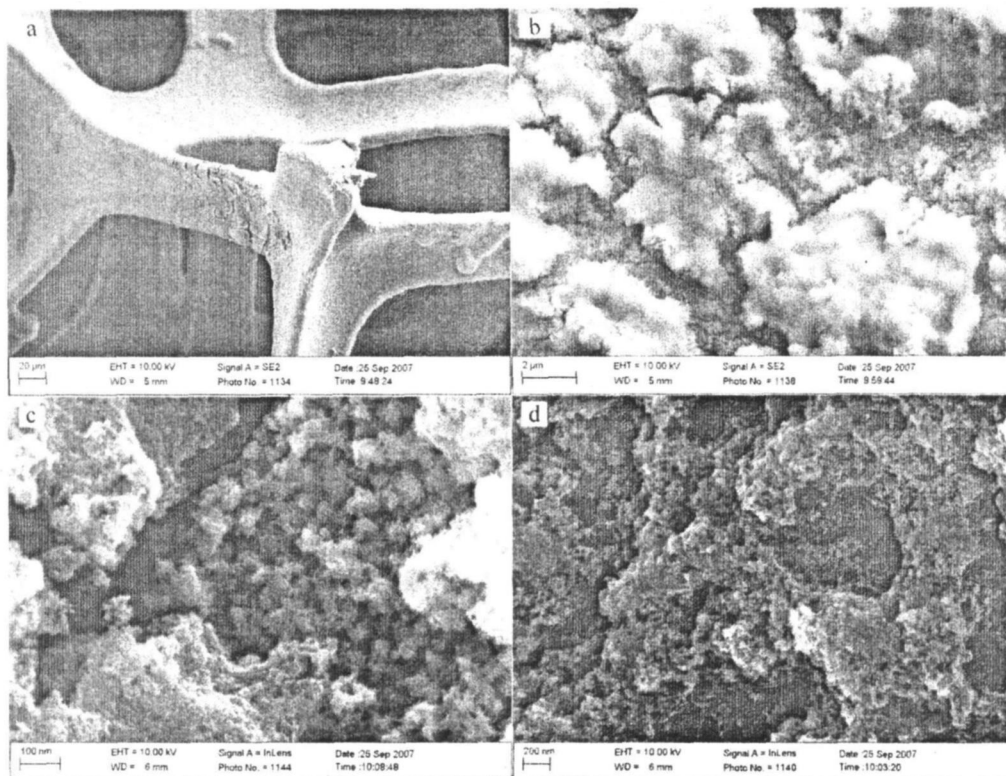


图 2 载 Ru 量为 3% (by mass) 的泡沫镍催化剂 SEM 照片

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the 3% Ru (by mass) loading on Ni foam catalyst

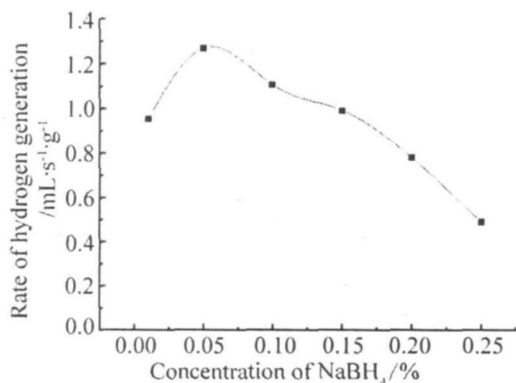


图 3 硼氢化钠水解产氢速率随 NaBH₄ 浓度的变化关系

Fig. 3 The rate of hydrogen generation as a function of NaBH₄ concentrations by hydrolysis of NaBH₄

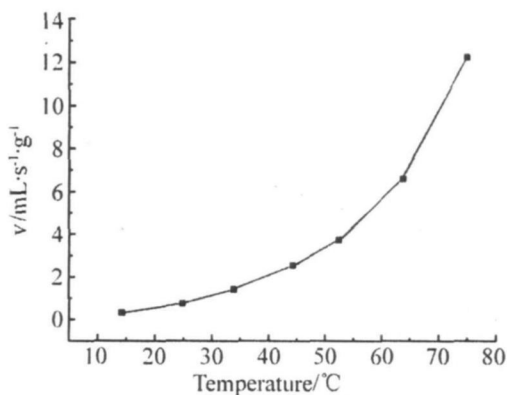


图 4 硼氢化钠水解产氢速率随反应温度的变化关系

Fig. 4 The rate of hydrogen generation as a function of temperature for the hydrolysis of NaBH₄

由图可见,反应温度对产氢速率的影响非常明显,从 15 °C 升至 60 °C,产氢速率猛增几十倍(从 0.32 mL·s⁻¹·g⁻¹到 12.2 mL·s⁻¹·g⁻¹),但实验表明,当温度超过 60 °C 时,会因反应器散热问题而使反应处于失控状态。由于该反应过程是放热,所以其制氢反应器的设计需要充分考虑散热问题,务求产生的热量与散出的热量相当,制氢反应才会平稳地进行。

3) 泡沫镍载 Ru 催化剂的稳定性

以泡沫镍载 Ru 量为 3% 的催化剂,在 20 mL NaBH₄ 浓度为 5% 的 3% NaOH 的溶液中于 25 °C、常压下作制氢实验测试,每天测试 1h 连续 10 次实验后,结果如图 5 所示。

图 5 示明,上述泡沫镍载 Ru 催化剂经 10 次使用后,仍然保持了较高的催化活性,其析氢速率仅衰减了 3-8%。性能衰减的主要原因是制氢过程

强烈机械振荡使附着在泡沫镍表面的 Ru 颗粒脱落所致。

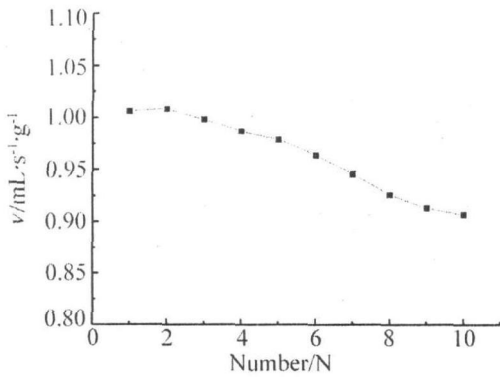


图 5 催化剂使用次数对泡沫镍载 Ru 催化剂稳定性的影响

Fig 5 Stability as a function of used times for the Ru(3%) - Ni foam catalyst

3 结 论

由化学镀法制备的泡沫镍载 Ru 催化剂具有较高的活性和稳定性能,而泡沫镍的预处理是保证催化剂具有较高活性和稳定性的重要步骤。温度对制氢速率的影响很大,当反应温度从 15℃ 升高到 60℃,产氢速率增加了几十倍(从 0.32 mL·s⁻¹·g⁻¹ 到 12.2 mL·s⁻¹·g⁻¹)。产氢的过程是放热反应,因此反应器的设计需要考虑体系的热量平衡。以载 Ru 量为 3% 的催化剂,在 NaBH₄ 浓度为 20% 的 3% NaOH 溶液中,于 23.5℃、常压下,水解 NaBH₄ 其产氢速率达 0.784 mL·s⁻¹·g⁻¹。

Hydrolysis of Sodium Borohydride by Ru-Ni Foam Catalyst

CHENG Jie YE Feng WANG Tong-tao LI Jing-jing WANG Yong-liang WANG Xin-dong*
(Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper presented a method of hydrogen generation from sodium borohydride solution for fuel cells. The Ru-Ni foam catalyst which was prepared by chemical plating showed strong activity and stability. The pretreatment of Ni foam before chemical plating was very important for the catalyst's strong activity and stability. This easy-to-prepared catalyst exhibited a good activity after being used several times. The effects of NaBH₄ concentration, temperature and used times on the hydrogen generation rate were investigated. The results showed that the rate was remarkably increased with the temperature rising and the rate increased more than ten times when the temperature of reaction rised from 15℃ to 60℃. In the view point of practical application, the NaBH₄ concentration of 15% ~ 20% kept relatively high rate of hydrogen generation and relatively high hydrogen storage efficiency. The rate could reach to 0.784 mL·s⁻¹ with every gram catalyst of 3% Ru loading when the NaBH₄ concentration was 20% and the NaOH concentration was 3% at 23.5℃.

Key words: NaBH₄; hydrogen generation; Ru loading catalyst; generator; fuel cells

参考文献 (References):

- [1] Yi Baolian. The efficient and friendly way of generating power for fuel cells [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [2] 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(1): 215-219.
- [3] Zhang Q, Smith G M, Wu Y. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in an integrated reactor for hydrogen generation [J]. Int J Hydro Energy, 2007, 32(18): 4731-4735.
- [4] Steven C A, Stefanie L S, Janjua M S, et al. A safe portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst [J]. Int J Hydro Energy, 2000, 25(10): 969-975.
- [5] 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(2): 186-189.
- [6] Kojima Y K, Suzuki Y, Fukumoto K, et al. Development of a 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride [J]. J Power Sources, 2004, 125(1): 22-26.
- [7] Pinto A M F R, Falcao D S, Silva R A, et al. Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors [J]. Int J Hydro Energy, 2006, 31(10): 1341-1347.
- [8] Zhang J S, Zheng Y, Gore J P, et al. Sodium borohydride hydrogen generation system; Part 1: Experimental study [J]. J Power Sources, 2007, 165(2): 844-853.