

研究与开发

第四周期过渡金属催化硼氢化钠分解制氢研究*

孙海杰¹, 陈凌霄¹, 黄振旭¹, 李晓燕¹, 李永宇¹, 刘仲毅², 刘寿长²

(1. 郑州师范学院化学化工学院, 环境与催化工程研究所, 河南郑州 450044; 2. 郑州大学化学与分子工程学院)

摘要:考察了 MnSO_4 、 FeSO_4 、 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl 等盐原位还原催化硼氢化钠的水解制氢性能, 实验确定催化硼氢化钠水解制氢活性高低顺序: $\text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{FeSO}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{MnSO}_4$, 并发现这与第四周期过渡金属 d 轨道上的电子数有密切关系。硼氢化钠分解产氢速率与 FeSO_4 、 CoCl_2 和 NiCl_2 用量成正比, 说明催化硼氢化钠水解产氢的活性中心为过渡金属, 且硼氢化钠水解产氢反应对盐的用量为一级反应。实验计算出 FeSO_4 、 CoCl_2 和 NiCl_2 催化硼氢化钠分解制氢反应的活化能分别为 52.01、46.33、58.70 kJ/mol, 发现硼氢化钠产氢速率与活化能之间没有必然联系。

关键词: 过渡金属; 硼氢化钠; 氢气; 活化能

中图分类号: TQ128.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2017)05-0014-04

Fourth period transition metals for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution

Sun Haijie¹, Chen Lingxia¹, Huang Zhenxu¹, Li Xiaoyan¹, Li Yongyu¹, Liu Zhongyi², Liu Shouchang²

(1. Institute of Environmental and Catalytic Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University)

Abstract: The performances of fourth period transition metals from in situ reduction of their salts (MnSO_4 , FeSO_4 , CoCl_2 , NiCl_2 , and CuCl_2 etc.) for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution were investigated. Results showed that the order of their activity for catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution to hydrogen was $\text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{FeSO}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{MnSO}_4$. This was closely related to the electron number of d orbits of the transition metals for those salts. The rate of hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution was proportional to the amount of FeSO_4 , CoCl_2 , and NiCl_2 used. It suggested that the active sites for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution were the transition metals respectively. Moreover, the reaction of hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for the amount of those salts was first-order reaction. The activation energy of hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using FeSO_4 , CoCl_2 , and NiCl_2 were 52.01 kJ/mol, 46.33 kJ/mol, and 58.70 kJ/mol, respectively. This indicated that there was no direct correlation between the rate of hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution and the activation energy.

Key words: transition metals; sodium borohydride; hydrogen; activation energy

由于煤炭、石油等化石燃料的大量消耗, 这些非可再生资源逐渐枯竭, 而人类对能源的需求越来越大, 新能源的开发成为了各国发展的首要课题^[1-2]。氢作为一种较为洁净的能源, 越来越受到人们的重视。氢气的含能为石油的 3 倍, 且氢气燃烧后的产物是水, 具有清洁环保的优势。

硼氢化钠水解制氢技术具有储氢效率高、氢气纯度高、反应启动快、速率容易控制、安全性高、副产物可回收利用等突出的优点而备受关注。硼氢化钠

水解的催化剂主要有过渡金属纳米粒子, 主要为 Pd、Pt、Fe、Co、Ni 和 Cu 等。其中贵金属 Pd^[3]和 Pt^[4]具有很高的催化活性, 然而贵金属价格昂贵、资源稀缺, 因此目前研究主要集中在非贵金属催化剂方面。蔡凡等^[5]用化学镀法制备了 CoB/C 催化剂, 该催化剂催化硼氢化钠水解产氢速率可达 2 503 mL/(min·g Co)。曲健林等^[6]用浸渍-化学还原法制备了棉秆活性炭基 Co-B 催化剂, 该催化剂催化硼氢化钠水解产氢速率可达 12.06 L/(min·g Co)。吴乐乐等^[7]用浸渍-还原

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21273205, U1304204)、河南省科技攻关项目(162102210333)、河南省高等学校重点科研项目(16A150025)、河南省高校科技创新团队支持计划项目(16IRTSTHN001)。

法制备了 Co-Ce-B/分子筛催化剂,该催化剂催化硼氢化钠产氢速率可达 0.786 L/(min·g 催化剂)。这些研究表明第四周期过渡金属是催化硼氢化钠水解产氢良好的催化剂。

目前,硼氢化钠水解产氢速率与第四周期过渡金属性质之间关系的研究还鲜见报道。因此,笔者在相同条件下考察了 MnSO_4 、 FeSO_4 、 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 等盐原位还原催化硼氢化钠水解制氢性能,探讨了第四周期过渡金属 d 轨道与上述盐催化硼氢化钠水解产氢性能之间的关系,以及活化能与硼氢化钠水解产氢速率之间的关系。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

原料与试剂: NaOH (分析纯,天津市科密欧试剂有限公司), NaBH_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:WSJB-03 型磁力搅拌器、1204027S 型电子天平、FA114 型分析电子天平、SHZ-D 型循环水真空泵、KQ-C 型玻璃仪器气流烘干机。

1.2 催化剂性能评价

称取一定量的 MnSO_4 (或 FeSO_4 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2)加入 250 mL 的圆底烧瓶中并置于水浴锅中,调节反应温度为 303 K,搅拌速率为 420 r/min,加热功率为 300 W。配制 0.28 mol/L NaBH_4 和 1.39 mol/L NaOH 混合溶液,取 30 mL 该溶液在水浴锅中恒温至 303 K。将该溶液迅速倒入圆底烧瓶,反应开始时计时,生成的氢气用排水法收集,排出的水用天平测定质量并通过计算机记录相应的反应时间。

2 结果与讨论

2.1 盐种类的影响

图 1a 为 MnSO_4 、 FeSO_4 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 在物质的量为 0.004 mol 时的原位还原催化硼氢化钠水解制氢性能。由图 1a 可知,在各盐的物质的量相同时, FeSO_4 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 等盐原位还原对硼氢化钠分解制氢有明显的催化作用,而 MnSO_4 对硼氢化钠分解制氢无催化作用,实验得到催化硼氢化钠水解制氢活性由高到低的顺序: $\text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{FeSO}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{MnSO}_4$ 。

图 1b 为催化剂 d 轨道与产氢速率之间的关系。由图 1b 可以看出,随着 d 电子数增加,产氢速率先增大后减小,呈火山型曲线。说明过渡金属催

化硼氢化钠水解产氢的活性与 d 轨道的电子结构有密切关系,最佳为 Co 的 d^7 轨道。

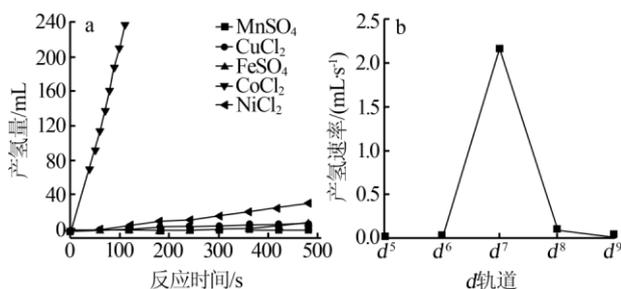


图 1 不同盐原位还原催化硼氢化钠分解产氢性能(a)及金属 d 轨道与产氢速率之间关系(b)

2.2 盐用量的影响

图 2a 为 FeSO_4 在不同用量下催化硼氢化钠分解产氢性能。由图 2a 可知,随着 FeSO_4 质量浓度的不断增加,硼氢化钠分解产氢速率随之增加。

图 2b 为 FeSO_4 用量与产氢速率之间的关系曲线。由图 2b 可知,硼氢化钠分解产氢速率与 FeSO_4 的质量浓度成正比,说明硼氢化钠水解产氢反应对催化剂浓度为一级反应。根据一级反应速率方程 $r=k\rho$ (r 为反应速率, k 为速率常数, ρ 为催化剂浓度),可得到硼氢化钠水解反应的反应速率常数为 0.009 6 s⁻¹。

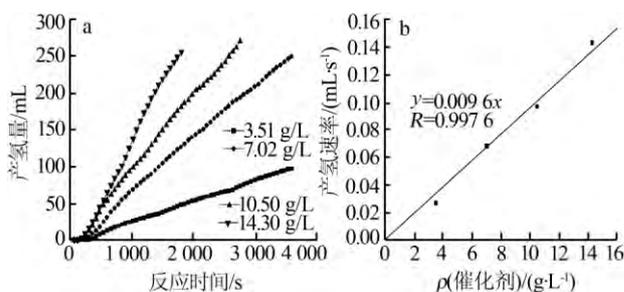


图 2 不同用量 FeSO_4 催化硼氢化钠分解产氢性能(a)及 FeSO_4 用量与产氢速率关系曲线(b)

图 3a 为 CoCl_2 在不同用量下催化硼氢化钠分解产氢性能。由图 3a 可以看出,随着 CoCl_2 的质量浓度不断增加,硼氢化钠的分解产氢速率也相应增加。

图 3b 为 CoCl_2 用量与产氢速率之间的关系曲线。由图 3b 可知,硼氢化钠分解产氢速率与 CoCl_2 的质量浓度成正比,说明硼氢化钠水解产氢反应对催化剂浓度为一级反应。根据 $r=k\rho$,可得到硼氢化钠水解反应的反应速率常数为 0.68 s⁻¹。

图 4 为 NiCl_2 在不同用量下催化硼氢化钠分解产氢性能。由图 4a 可知,随着 NiCl_2 质量浓度的不断增加,硼氢化钠的分解产氢速率也相应增加。

图 4b 是 NiCl_2 用量与产氢速率之间的关系曲线。由图 4b 可知, 硼氢化钠分解产氢速率与 NiCl_2 的质量浓度成正比, 说明硼氢化钠水解产氢反应对催化剂浓度为一级反应。根据 $r=k\rho$ 关系, 可得到硼氢化钠水解反应的反应速率常数为 0.0289 s^{-1} 。

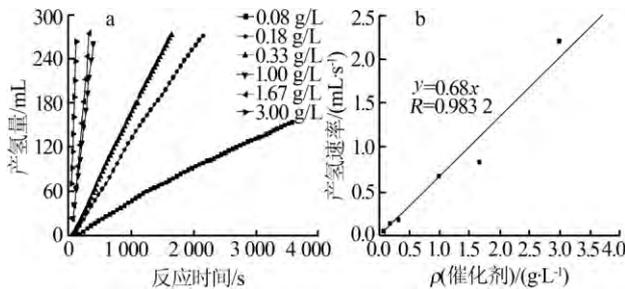


图 3 不同用量 CoCl_2 催化硼氢化钠分解产氢性能 (a) 及产氢速率与 CoCl_2 用量关系曲线 (b)

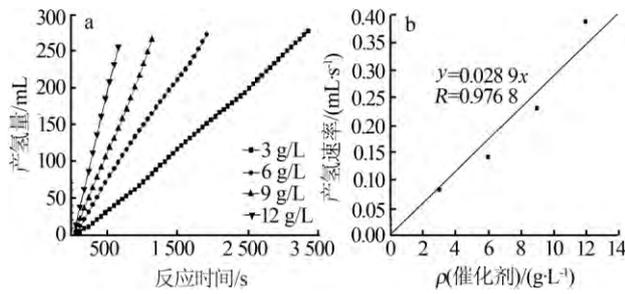


图 4 不同用量 NiCl_2 催化硼氢化钠分解产氢性能 (a) 及产氢速率与 NiCl_2 用量关系曲线 (b)

图 5 为 CuCl_2 在不同用量下催化硼氢化钠分解产氢性能。由图 5 可知, 随着 CuCl_2 的浓度的不断增加, 硼氢化钠分解产氢速率增加。但在相同量 CuCl_2 催化下, 产氢速率都出现了不同程度的停滞。停滞现象是由于生成的铜、硼粒子不断增大及 Cu 催化剂团聚附着在容器内壁形成 Cu 镜, 阻止了反应的进一步发生造成的, 如图 6 所示。

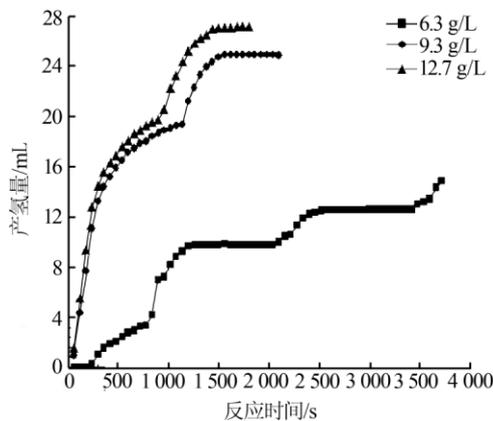


图 5 CuCl_2 催化硼氢化钠分解产氢性能

综上所述, FeSO_4 、 CoCl_2 和 NiCl_2 用量与硼氢化

钠产氢速率呈线性关系。说明硼氢化钠水解活性位主要为 Fe 、 Co 和 Ni 等过渡金属, 催化剂活性位越多, 硼氢化钠水解产氢速率越快。这也表明通过控制催化剂用量可以简便地控制硼氢化钠水解产氢的速率。

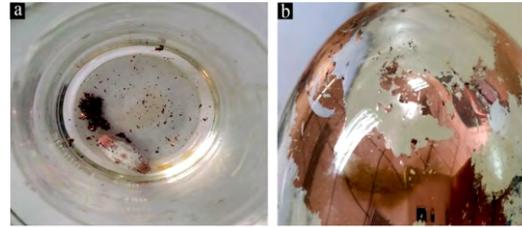


图 6 Cu 催化剂团聚 (a) 及 Cu 镜 (b)

2.3 反应温度的影响

图 7 为不同反应温度下 FeSO_4 原位还原催化硼氢化钠分解产氢性能及 Arrhenius 曲线。由图 7a 可以看出, 随着反应温度的升高, FeSO_4 原位还原催化硼氢化钠分解的活性逐渐升高, 产氢速率逐渐增大。从图 7b 可以看出, 产氢速率 (k) 的自然对数对 $1/T$ 作图呈线性, 计算得知 FeSO_4 作用下的反应的活化能 (E_a) 为 52.01 kJ/mol 。

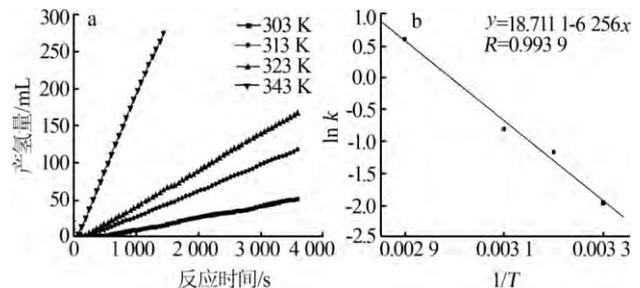


图 7 不同反应温度下 FeSO_4 原位还原催化硼氢化钠分解产氢性能 (a) 及 Arrhenius 曲线 (b)

图 8 为不同反应温度下 CoCl_2 催化硼氢化钠分解产氢性能及 Arrhenius 曲线。从图 8a 可以看出, 随着反应温度的升高, CoCl_2 催化硼氢化钠分解的活性逐渐升高, 产氢速率逐渐增大。从图 8b 可以看出, 产氢速率的自然对数对 $1/T$ 作图呈线性, 计算得知 CoCl_2 作用下的反应的活化能是 46.33 kJ/mol 。

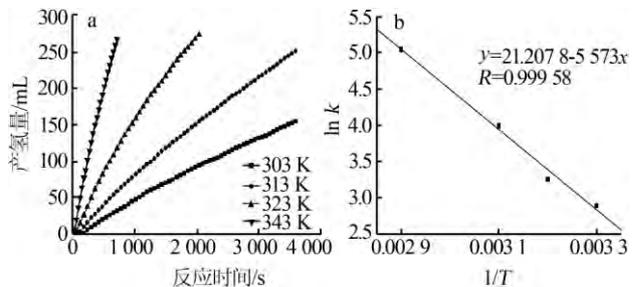


图 8 不同温度下 CoCl_2 催化硼氢化钠分解产氢性能 (a) 及 Arrhenius 曲线 (b)

图9为不同反应温度下NiCl₂催化硼氢化钠分解产氢性能及Arrhenius曲线。从图9a可以看出,随着反应温度的升高,NiCl₂催化硼氢化钠分解的活性逐渐升高,产氢速率逐渐增大。从图9b可以看出,产氢速率的自然对数对1/T作图呈线性,计算得知NiCl₂作用下的反应的活化能为58.7 kJ/mol。

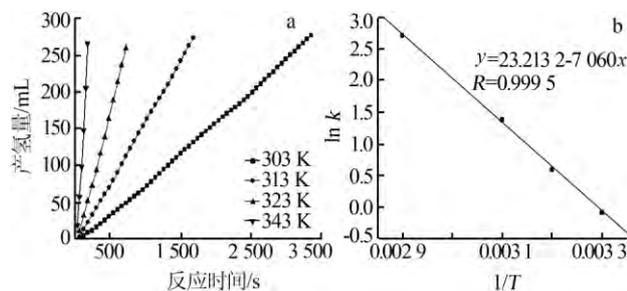


图9 不同温度下NiCl₂催化硼氢化钠分解产氢性能(a)及Arrhenius曲线(b)

综上所述,升高反应温度,FeSO₄、CoCl₂和NiCl₂原位还原催化硼氢化钠水解产氢速率均增大。升高温度导致硼氢化钠产氢速率影响显著的主要原因:1)从Arrhenius方程 $k=A\exp(-E_a/RT)$ 可以看出,温度越高,反应速率常数越大。反应物浓度一定时,反应速度常数越大,反应速率越大,因此硼氢化钠水解产氢速率越快;2)副产物NaBO₂极易附着在催化剂表面,阻止反应的进一步发生,升高温度可使副产物NaBO₂的溶解度增加避免反应过程中NaBO₂的析出对催化剂产生不利影响,从而加快硼氢化钠水解产氢速率。

图10为0.004 mol的FeSO₄、CoCl₂和NiCl₂作催化剂时硼氢化钠产氢速率与活化能之间的关系。

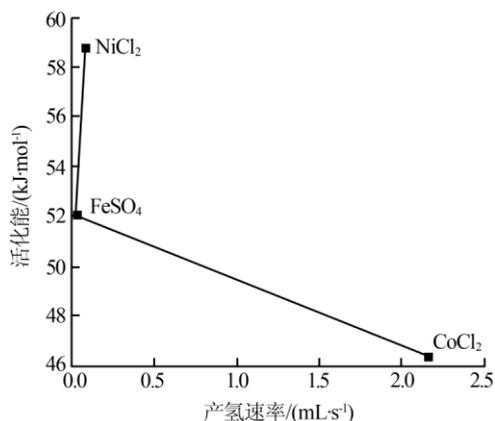


图10 硼氢化钠产氢速率与活化能之间的关系

由图10可见,催化剂的产氢速率与表观活化能之间没有关系。根据Arrhenius方程 $E_a=RT^2(d\ln k/dT)$ 可以看出,表观活化能仅表示速率常数的自然对数对温度作图所得曲线的斜率,与催化剂的活性没有必然的联系。

3 结论

1) MnSO₄、FeSO₄、CoCl₂、NiCl₂、CuCl₂原位还原催化硼氢化钠水解产氢活性顺序为CoCl₂>NiCl₂>FeSO₄>CuCl₂>MnSO₄,并发现这与第四周期过渡金属的d轨道上的电子数有密切关系。

2) 硼氢化钠水解产氢速率与盐FeSO₄、CoCl₂和NiCl₂用量成正比,说明硼氢化钠水解产氢反应对催化剂用量为一级反应,还说明催化硼氢化钠水解产氢的活性中心为过渡金属Fe、Co和Ni。

3) FeSO₄、CoCl₂和NiCl₂原位还原催化硼氢化钠水解产氢反应的活化能分别为52.01、46.33、58.70 kJ/mol,通过作图发现硼氢化钠产氢速率与活化能之间没有必然联系。

参考文献:

- [1] 徐东彦,张华民,叶威.硼氢化钠水解制氢[J].化学进展,2007,19(10):1598-1605.
- [2] 张翔,孙奎斌,周俊波.硼氢化钠水解制氢技术研究进展[J].无机盐工业,2010,42(1):9-12.
- [3] 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):142-145.
- [4] 周兴赞,李文绮,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.
- [5] 蔡凡,沈晓晨,戴敏,等.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):689-696.
- [6] 曲健林,韩敏,张秀丽,等.棉杆活性炭负载Co-B催化剂催化硼氢化钠水解制氢的性能[J].化工学报,2015,66(1):105-113.
- [7] 吴乐乐,李传,邓文安.新型硼氢化钠水解制氢催化剂的制备与性能研究[J].化工新型材料,2014,42(8):57-60.

收稿日期:2016-11-18

作者简介:孙海杰(1982—),男,博士,讲师。主要研究方向为芳香烃加氢催化剂的开发和工业应用,已公开发表文章34篇,申请国家发明专利7项。

通讯作者:孙海杰、李永宇

联系方式:sunhaijie406@163.com,liyongyu@zznu.edu.cn.