

文章编号: 1000-5862(2020)04-0424-05

# 羟基磷灰石负载 Ru 催化氨硼烷产氢性能研究

孙海杰<sup>1</sup>, 刘欣改<sup>1</sup>, 陈志浩<sup>2\*</sup>, 陈凌霄<sup>1\*</sup>, 刘冉冉<sup>1</sup>, 梅洋洋<sup>1</sup>

(1. 郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州 450044; 2. 中国烟草研究院郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 采用浸渍-还原法制备了 Ru/羟基磷灰石(HAP) 催化剂, 并考察了 Ru 负载量、还原剂硼氢化钠的用量、还原温度以及反应条件对催化剂 Ru/HAP 催化  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  水解产氢的影响。结果表明: 当 Ru 的负载质量分数为 0.3%、Ru 与还原剂硼氢化钠的物质的量比为 1.0:2.2、还原温度为 303 K 时, Ru/HAP 催化剂催化  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  水解产氢的转化频率  $T_{OF}$  为  $125 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Ru} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当搅拌转速为  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 外扩散限制消除, 产氢速率最大。产氢速率与催化剂浓度成正比, 氨硼烷水解产氢反应由催化剂界面反应控制。Ru/HAP 催化剂催化  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  水解产氢反应对催化剂浓度反应级数为 0.8。随着反应温度的升高, 氨硼烷产氢速率系数增大, 副产物偏硼酸钠越易从催化剂表面脱附, 产氢速率逐渐增大。反应动力学计算表明 Ru/HAP 催化剂催化  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  水解产氢反应对氨硼烷浓度为 0 级反应, 活化能为  $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词:** Ru; 羟基磷灰石; 氨硼烷; 产氢

**中图分类号:** TQ 127.2    **文献标志码:** A    **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.04.15

## 0 引言

近年来, 由于能源短缺问题不断加重, 寻找绿色环境友好型能源, 已成为当前十分紧迫的任务<sup>[1]</sup>。氢能由于具有能量密度高、来源广、燃烧产物无污染等优点, 被普遍认为是全球最纯净的能源<sup>[2-3]</sup>。氨硼烷含氢质量分数高达 19.6%, 且在常温常压下能够稳定存在, 被认为是有吸引力的储氢材料之一<sup>[4]</sup>。氨硼烷释氢可以为便携式电源、电动汽车等提供氢源<sup>[5]</sup>。最方便的一种释氢方式是催化氨硼烷水解, 在催化剂作用下该反应 1 分子氨硼烷可以在常温下、短时间内释放出 3 分子  $\text{H}_2$ <sup>[6]</sup>。但对氨硼烷水解制氢催化剂的研发是氨硼烷储氢技术的关键<sup>[7]</sup>。

过渡金属(贵金属和非贵金属) 催化剂是氨硼烷水解的主要催化剂<sup>[8]</sup>, 其中 Ru 催化剂引起了人们的广泛关注<sup>[9]</sup>。目前被广泛研究的负载型金属 Ru 催化剂既可降低成本又可提高催化活性<sup>[5]</sup>。载体对金属 Ru 催化剂催化氨硼烷水解产氢具有重要意义<sup>[10]</sup>。近年来, 羟基磷灰石作为催化剂载体引起了人们的兴趣<sup>[11]</sup>。因此, 本文以羟基磷灰石为载体, 用

浸渍-还原法制备了 Ru/HAP 催化剂, 并研究其催化氨硼烷水解产氢的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (贵研铂业股份有限公司, 分析纯) 羟基磷灰石(默隆(上海)实业有限公司, 分析纯)  $\text{NaBH}_4$  (天津市科密欧试剂有限公司, 分析纯),  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (河南普赛化工产品有限公司, 分析纯)。

### 1.2 催化剂制备

配置  $50 \text{ mL } 0.0712 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶液, 加入 4 g 羟基磷灰石, 超声分散 30 min。然后在搅拌转速为  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  和还原温度为 303 K 下将  $50 \text{ mL } 0.1200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaBH}_4$  溶液滴加至上述混合溶液中, 滴加完后再搅拌 15 min。然后进行抽滤, 用蒸馏水洗涤至滤液为中性为止。在  $360^\circ\text{C}$  温度下真空干燥 2 h, 研磨成粉, 即得负载 Ru 质量分数为 9% 的 Ru/ $\text{ZrO}_2$  催化剂。改变  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的用量、还原温度、还原剂硼氢化钠物质的量, 考察制备条件对 Ru/ $\text{SiO}_2$  催化剂催化氨硼烷水解产氢性能的影响。

收稿日期: 2020-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(21908203), 国家级大学生创新创业训练计划(201912949002), 河南省科技攻关课题(192102210139), 河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2019GGJS252), 河南省高等学校重点科研课题(18A150018) 和郑州师范学院环境催化科研创新团队基金(702010) 资助项目。

作者简介: 孙海杰(1982-) 男, 河南长葛人, 副教授, 博士, 主要从事物理化学和催化化学研究。E-mail: sunhaijie406@163.com

通信作者: 陈志浩(1986-) 男, 河南郑州人, 工程师, 博士, 主要从事催化化学研究。E-mail: chenzh@ztnr.com.cn

陈凌霄(1968-) 女, 河南郑州人, 教授, 博士, 主要从事精细化工研究。E-mail: clingxia@vip.163.com

### 1.3 催化剂评价

用排水集气法对 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解性能进行评价. 称取 0.5 g 催化剂加入三颈烧瓶中, 调节搅拌转速为  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应温度为 303 K, 加入 50 mL  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨硼烷溶液, 开始计时, 每 30 s 记 1 次排水量.

### 1.4 催化剂表征

催化剂物相在 X-射线衍射仪(日本理学株式会社, Ultima IV) 上进行, 扫描使用  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 管电压为 40 kW, 管电流为 40 mA, 扫描角  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ . 催化剂形貌观测在透射电镜(日本电子株式会社, JEOL JEM2100) 上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备条件

图 1(a) 给出了不同 Ru 负载量 Ru/HAP 催化剂

的 XRD 图. 从图 1(a) 可看出, 在所有催化剂上只出现了六方相  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  特征衍射峰(PDF: 09-0432) 这说明 Ru 活性组分高度分散在 HAP 载体上. 图 1(b) 给出了不同 Ru 负载量 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢的性能. 从图 1(b) 可看出, 随 Ru 负载量增加, Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解制氢的速率逐渐增加, 这说明活化氨硼烷水解产氢的活性位主要是金属 Ru. 由 XRD 谱图可知, 不同的 Ru 负载量的 Ru/HAP 催化剂的 Ru 活性组分均高度分散在 HAP 载体上, 可以被充分有效地利用. 因此, 随着 Ru 负载量增加, 活化氨硼烷水解产氢的 Ru 活性位逐渐增加, Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢速率逐渐增加. 综合考虑催化剂的活性和贵金属的价格, 最终选择负载 Ru 的质量分数为 0.3% 的 Ru/ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行后续实验.

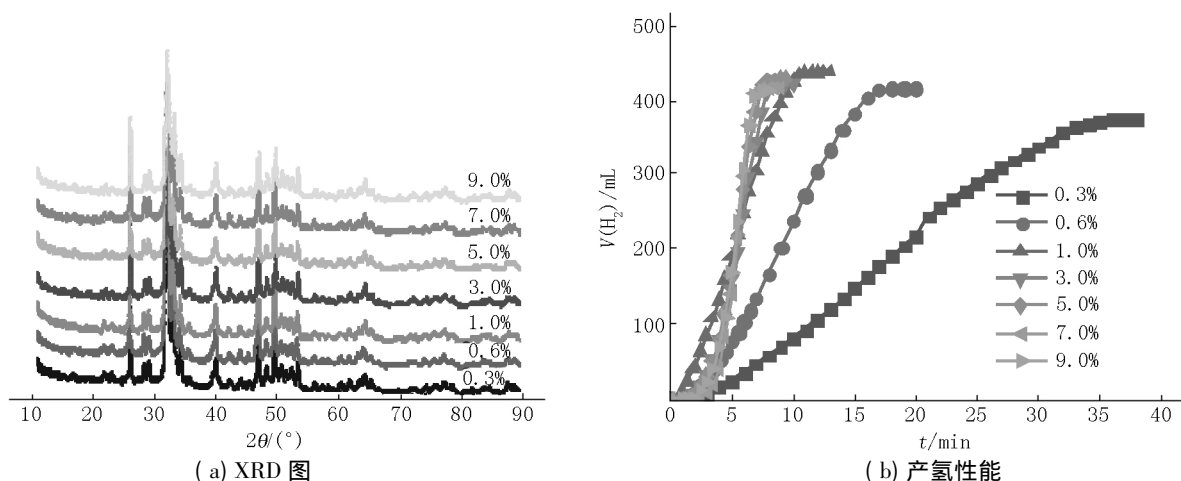


图 1 不同 Ru 负载量 Ru/HAP 催化剂的 XRD 图及其催化氨硼烷水解产氢性能

图 2(a) 给出了不同用量还原剂  $\text{NaBH}_4$  制备的 Ru/HAP 催化剂的 XRD 图. 从图 2(a) 可看出, 在不

同  $\text{NaBH}_4$  用量制备的 Ru/HAP 催化剂上都只出现了六方相  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  特征衍射峰, 这说明  $\text{NaBH}_4$

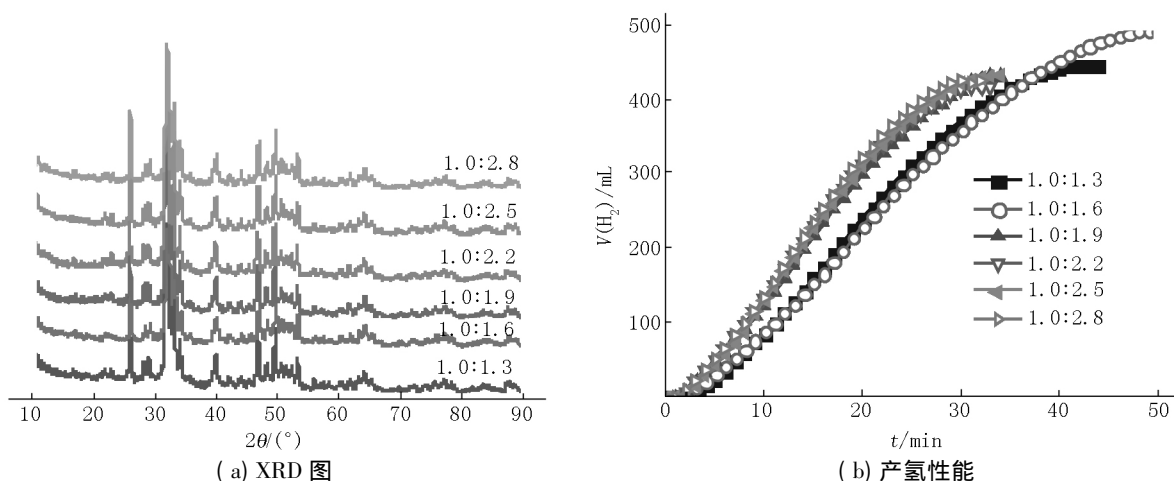
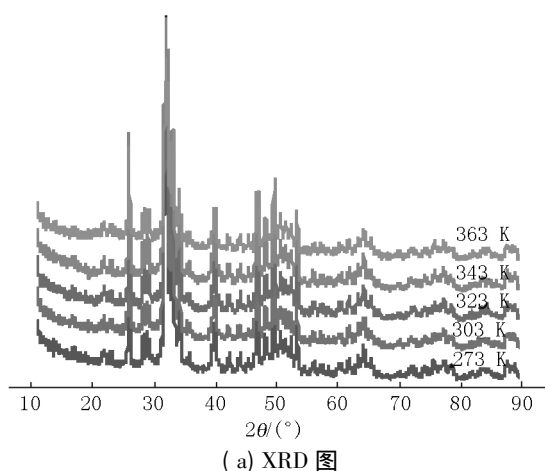


图 2 不同还原剂  $\text{NaBH}_4$  用量制备的 Ru/HAP 催化剂的 XRD 图及其催化氨硼烷水解产氢性能

的用量不影响 Ru 活性组分的分散度, Ru 活性组分高度分散在 HAP 载体上. 图 2(b) 给出了使用不同用量还原剂  $\text{NaBH}_4$  制备 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢的性能. 从图 2(b) 可看出, 随着  $\text{NaBH}_4$  量的增加, 氨硼烷水解产氢速率逐渐增加. 当 Ru 与  $\text{NaBH}_4$  的物质的量比为 1.0:2.2 时, 氨硼烷水解产氢的速率最大, 这说明此时前驱体  $\text{RuCl}_3$  被完全还原为金属 Ru. 再增加  $\text{NaBH}_4$  的用量, 氨硼烷水解产氢的速率几乎不变, 这说明在考察范围内过量的  $\text{NaBH}_4$  不影响 Ru/HAP 催化剂性能.

图 3(a) 给出了在不同还原温度下制备的 Ru/HAP 催化剂的 XRD 图. 从图 3(a) 可看出, 在不同还



原温度下制备的 Ru/HAP 催化剂样品上都只出现了六方相  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  特征衍射峰, 未出现金属 Ru 的特征衍射峰, 这说明 Ru 高度分散在载体 HAP 上. 图 3(b) 给出了在不同还原温度下制备的 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢性能. 从图 3(b) 可看出, 随着还原温度升高, 制备的 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢的速率几乎不变. 在一般情况下, 随还原温度升高, Ru 的粒径长大, 会导致催化剂活性降低<sup>[12]</sup>. 这说明以 HAP 做载体可有效抑制 Ru 的粒径长大. Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢的转化频率  $T_{OF}$  为  $125 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Ru} \cdot \text{min}^{-1}$ , 高于文献[13-14]报道的贵金属 Ru 催化剂.

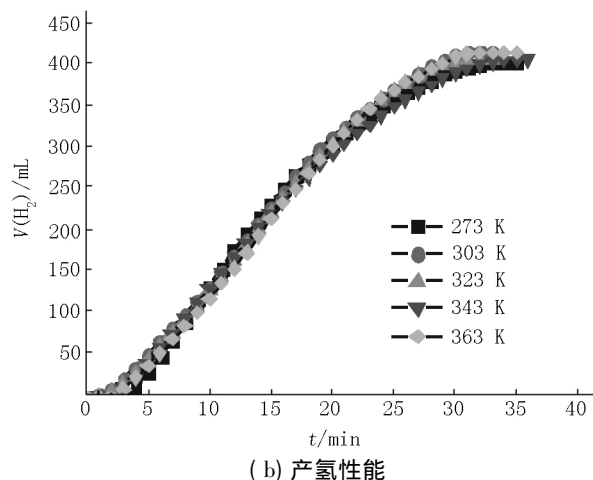


图 3 在不同还原温度下制备的 Ru/HAP 催化剂的 XRD 图及其催化氨硼烷水解产氢性能

## 2.2 反应条件

图 4 给出了在不同搅拌速率下 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢的性能. 从图 4 可看出, 随搅拌速率增加, 氨硼烷向催化剂表面的传质及产物氢气和偏硼酸钠从催化剂表面脱附速率加快, 氨硼烷水解产氢速率逐渐增加. 当搅拌速率为  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 氨硼烷水解产氢速率最大. 再增加搅拌速率, 氨硼烷水解产氢速率几乎不变, 这说明当搅拌转速为  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时外扩散限制消除.

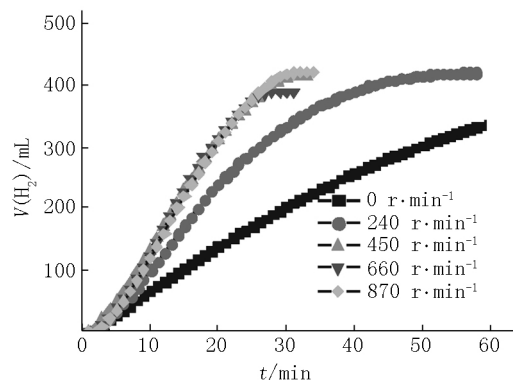


图 4 在不同搅拌速率下 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢性能

图 5(a) 给出在不同用量下 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢的性能. 从图 5(a) 可看出, 随着 Ru/HAP 催化剂量的增加, 氨硼烷水解产氢速率逐渐增大. 这表明可以通过调节 Ru/HAP 催化剂的用量来控制氨硼烷水解产氢的速率. 图 5(b) 给出了 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢速率与催化剂用量之间的关系. 从图 5(b) 可看出, 催化剂用量与氨硼烷水解产氢速率呈线性关系, 这说明在该反应条件下氨硼烷水解产氢反应在催化剂界面控制下已消除内外控制的影响<sup>[15]</sup>. 图 5(c) 给出了产氢速率与催化剂浓度的对数关系. 从图 5(c) 可看出, 以产氢速率的对数对催化剂浓度的对数作图并拟合, 得到了 1 条斜率为 0.8 的直线, 这表明氨硼烷水解产氢反应对催化剂浓度的反应级数为 0.8. 刘蒲等<sup>[16]</sup>发现磁性花生壳负载的钌催化剂催化氨硼烷水解产氢反应对催化剂浓度的反应级数为 1.0.

图 6(a) 给出了在不同反应温度下 Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢的性能. 从图 6(a) 可看出, 随反应温度升高, Ru/HAP 催化剂催化氨硼烷水解产氢速率逐渐增加. 这可能有 2 方面的原因: (i)

反应温度越高,氨硼烷向催化剂表面的传质及生成的氢气从催化剂表面脱附速率越快,氨硼烷水解产氢速率越大;(ii)反应温度越高,氨硼烷水解副产物偏硼酸钠在水中的溶解度越大,越容易从催化剂表面脱附,氨硼烷水解产氢速率越大<sup>[17]</sup>。图6(b)给出了Ru/HAP催化剂催化氨硼烷水解产氢的Arrhenius曲线。从图6(b)可看出, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系,由直线的斜率可以求得催化剂Ru/HAP催化氨硼烷制氢的活化能为 $44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,比文献报道的

$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup>、 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[19]</sup>和 $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ <sup>[20]</sup>催化剂催化氨硼烷水解的活化能都低。这说明本文制备的Ru/HAP催化剂极大降低了氨硼烷水解产氢的活化能,具有较好的催化性能。图6(c)给出了Ru/HAP催化剂催化氨硼烷水解反应的0级反应模型,其中 $c_0$ 为氨硼烷的初始浓度, $c_t$ 为氨硼烷的即时浓度。从图6(c)可看出,在不同反应温度下 $c_0 - c_t$ 与时间 $t$ 呈线性关系,所以Ru/HAP催化剂催化 $\text{BH}_3\text{NH}_3$ 水解产氢对氨硼烷属于0级反应,与文献[17]报道一致。

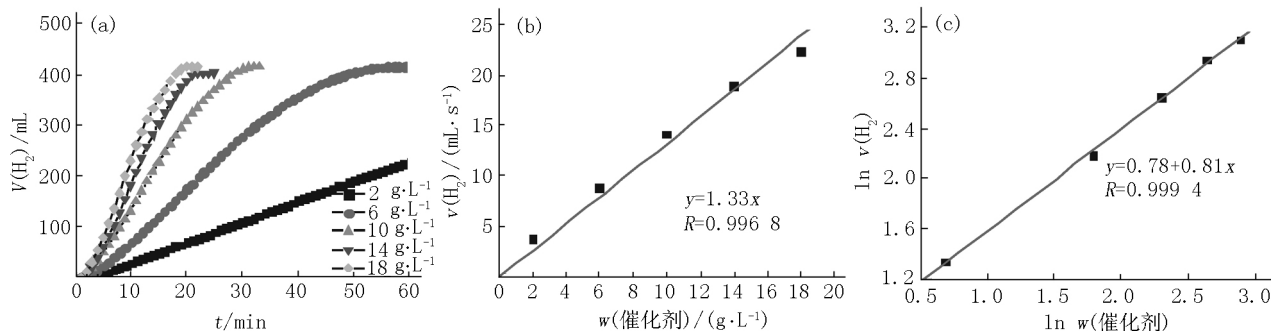


图5 在不同用量下Ru/HAP催化剂催化氨硼烷水解产氢性能

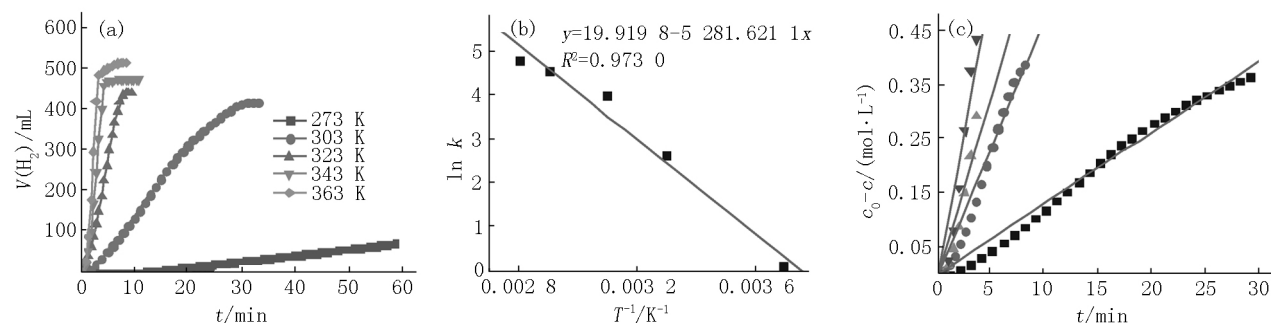


图6 在不同反应温度下Ru/HAP催化剂催化氨硼烷水解产氢性能(a)、Arrhenius曲线(b)及零级反应模型(c)

### 3 结论

1) 当Ru的负载质量分数为0.3%、Ru与还原剂硼氢化钠的物质的量比为1.0:2.2、还原温度为303 K时,Ru/HAP催化剂催化 $\text{BH}_3\text{NH}_3$ 水解的转化频率为 $125\text{ mol H}_2\cdot\text{mol Ru}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

2) 当搅拌转速为 $450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,外扩散限制消除,产氢速率最大。产氢速率与催化剂用量成正比,氨硼烷水解反应由催化剂界面反应控制。随着反应温度的升高,氨硼烷产氢速率系数增大,副产物偏硼酸钠越易从催化剂表面脱附,产氢速率逐渐增大;

3) Ru/HAP催化剂催化 $\text{BH}_3\text{NH}_3$ 水解产氢反应对氨硼烷浓度为0级反应,活化能为 $44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

### 4 参考文献

[1] 孙海杰,陈凌霄,张玉凤,等. 钴-硼/二氧化锆催化剂催

化硼氢化钠水解制氢研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(3): 72-76.

[2] 孙海杰,陈凌霄,黄振旭,等. 第四周期过渡金属催化硼氢化钠水解制氢研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(5): 14-17.

[3] 孙海杰,黄振旭,王雅苹,等. 非晶态合金Ru-B/ZrO<sub>2</sub>催化剂催化硼氢化钠水解制氢性能的研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1): 102-105.

[4] 张磊,涂倩,陈学年,等. 氨硼烷释氢纳米金属催化剂研究[J]. 化学进展, 2014, 26(5): 750-756.

[5] 李燕,邓雨真,俞晶灵,等. 氨硼烷分解制氢及其再生的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(12): 5330-5338.

[6] 杨晓婧,尚伟,李兰兰,等. 金属催化氨硼烷研究进展[J]. 电源技术, 2014, 38(7): 1387-1389.

[7] 张帅,王斯瑶,姜召,等. 静电纺丝技术在氨硼烷水解脱氢催化剂制备中的应用[J]. 化工进展, 2019, 38(7): 3194-3206.

[8] 杨兰,罗威,程功臻. 氨硼烷水解制氢的研究进展[J]. 大学化学, 2014, 26(6): 1-10.

[9] 陈健民,卢章辉,熊丽华. Ru/Ce(OH)CO<sub>3</sub>纳米复合材料催化氨硼烷水解产氢[J]. 无机化学学报, 2016, 32

- (10): 1816-1824.
- [10] 桑婉璐, 李兰兰, 高若源, 等. 氨硼烷水解制氢催化剂载体的研究进展 [J]. 材料导报, 2017, 31(9): 27-33.
- [11] Zhang Peng, Wu Tianbin, Jiang Tao, et al. Ru-Zn supported on hydroxyapatite as an effective catalyst for partial hydrogenation of benzene [J]. Green Chem, 2013, 15: 152-159.
- [12] 孙海杰, 陈凌霄, 黄振旭, 等. 还原介质和还原温度对 Ru-Zn 催化苯选择加氢制环己烯性能的影响 [J]. 化工进展, 2017, 36(8): 2962-2970.
- [13] Cao Nan, Luo Wei, Cheng Gongzhen, et al. One-step synthesis of graphene supported Ru nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(27): 11964-11972.
- [14] Basua S, Brockmana A, Gagare P, et al. Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis [J]. J Power Sources, 2009, 188(1): 238-243.
- [15] Hu Sungcheng, Chen Yuwen. Partial Hydrogenation of benzene to cyclohexene on ruthenium catalysts supported on  $\text{La}_2\text{O}_3$ -ZnO binary oxides [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(12): 5153-5159.
- [16] 朱玉玲, 郑修成, 刘蒲. 磁性花生壳负载钌催化剂的制备及催化氨硼烷释氢性能 [J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2019, 32(2): 276-280.
- [17] Dong Hua, Yang Hanxi, Ai Xinping, et al. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst [J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28(10): 1095-1100.
- [18] Giovanni P R, Umit B D, Philippe M, et al. Facile synthesis by polyol method of a ruthenium catalyst supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. Catal Today, 2011, 170(1): 85-92.
- [19] Can H, Metin Ö. A facile synthesis of early monodisperse ruthenium nanoparticles and their catalysis in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage [J]. Appl Catal B: Environmental, 2012, 125(3): 304-310.
- [20] Kohsuke M, Kohei M, Hiromi Y, et al. Ru and Ru-Ni nanoparticles on  $\text{TiO}_2$  support as extremely active catalysts for hydrogen production from ammonia-borane [J]. ACS Catal, 2016, 6(5): 3128-3135.

## The Performance of Ru/HAP Catalysts for Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane

SUN Haijie<sup>1</sup>, LIU Xingai<sup>1</sup>, CHEN Zhihao<sup>2\*</sup>, CHEN Lingxia<sup>1\*</sup>, LIU Ranran<sup>1</sup>, MEI Yangyang<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering Zhengzhou University Zhengzhou Henan 450044, China;

2. Zhengzhou Tobacco Research Institute, China Tobacco Zhengzhou Henan 450001, China)

**Abstract:** Hydroxyapatite (HAP) supported Ru catalysts are synthesized with an impregnation-reduction method using  $\text{NaBH}_4$  as the reducing agent. The prepared catalysts are evaluated for the hydrogen generation via catalytic hydrolysis of  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ . Effect of catalytic activity is investigated by varying the impregnated Ru loading, amount of reducing agent, reduction temperature as well as the reaction conditions. It is found that the  $T_{OF}$  of  $125 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Ru} \cdot \text{min}^{-1}$  is achieved by adjusting Ru loading to be 0.3% at 303 K of reaction temperature, while the molar ratio of Ru:  $\text{NaBH}_4$  is 1.0:2.2. Moreover, when the stirring speed is enhanced to be  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , external diffusion can be eliminated, leading to the highest reaction rate towards hydrogen generation. In addition, catalytic activity increases with enhancing the amount of used catalyst, indicating that catalytic hydrolysis of  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  towards hydrogen production is controlled by the interfacial reaction over the catalyst surface. And the reaction order of catalytic hydrolysis of  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  to the concentration of applied catalyst is calculated to be 0.8. Furthermore, with increasing the reaction temperature, it gets more suitable for the desorption of  $\text{NaBO}_2$ , the side product of hydrolysis of  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  from the catalyst surface. This leads to the enhancement of the reaction rate towards hydrogen formation. According to the kinetic calculation, it suggests that the hydrolysis of  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  towards hydrogen generation over Ru/HAP is a zero order reaction in responding to the concentration of  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ . The activation energy is  $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Key words:** Ru; hydroxyapatite; ammonia borane; hydrogen generation

(责任编辑: 刘显亮)