

文章编号: 1000-5862(2021)03-0226-07

原位还原第四周期过渡金属盐催化 氨硼烷水解产氢研究

孙海杰¹, 王 琪¹, 陈志浩^{2*}, 陈凌霄¹, 秦 皓¹, 彭智昆^{3*}

(1. 郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州 450044; 2. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001;
3. 郑州大学河南先进科学研究院, 河南 郑州 450003)

摘要: 该文探究了原位还原第四周期过渡金属盐(FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 ZnCl_2) 催化氨硼烷水解产氢性能, 发现它们催化氨硼烷水解产氢活性由高至低依次为 $\text{CuCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{ZnCl}_2$, 这些盐催化氨硼烷水解产氢速率与它们及其相应金属组成电对的标准还原电极电势呈近似线性关系, 这说明标准还原电势越高, 相应金属盐越易被还原为金属, 对应金属催化剂催化氨硼烷水解产氢的活性越高. 在原位还原 CuCl_2 、 CoCl_2 和 NiCl_2 催化剂中分别存在金属 Cu 、 Co 和 Ni 物相, 催化氨硼烷水解产氢速率较快. 原位还原 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷水解产氢的最佳搅拌速率分别为 210、480 和 210 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 最佳用量分别为 0.001 0、0.000 5 和 0.002 0 mol, 转化频率(T_{OF}) 分别为 104.9 $\text{mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Co} \cdot \text{min}^{-1}$ 、21.6 $\text{mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Ni} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 217.2 $\text{mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Cu} \cdot \text{min}^{-1}$. 动力学计算结果表明原位还原 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷水解产氢的活化能分别为 35.65 和 6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 原位还原 CoCl_2 催化剂具有磁性, 易与反应液分离, 且团聚不明显, 循环使用性能显著优于原位还原的 CuCl_2 .

关键词: 氨硼烷; 氢气; 过渡金属; 钴; 镍; 铜

中图分类号: TM 911 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.03.02

0 引言

随着科学技术的不断进步, 人类对能源的需求越来越大, 但石油、煤炭等不可再生资源日益枯竭, 人类对新能源的开发日益迫切. 在大量自然资源被消耗的同时, 不可避免地产生了大量污染物, 环境污染问题日益严重, 对绿色新能源的需求日益强烈^[1]. 氢含能量为 $120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是石油的 3 倍, 且来源广泛, 其在完全燃烧后的反应产物没有污染, 因此氢能开发利用被视为未来能源结构转向低碳环保的重要方式^[2]. 但是氢能的安全高效存储和快速释放是目前制约其推广应用的难题^[3]. 氨硼烷是硼氮化合物中储氢量较高的储氢材料之一, 其含氢质

量分数为 19.6%, 且其分解温度适中、对环境友好、制氢纯度高, 是具有良好应用前景的储氢材料^[4]. 但是在室温下氨硼烷比较稳定, 只有在合适的催化剂且适当的条件下才能使其快速地分解释氢. 因此, 开发在温和条件下催化氨硼烷产氢的催化剂成为研究的热点^[5].

过渡金属催化剂(包括贵金属 Ru 、 Pd 、 Pt 、 Rh 等和非贵金属 Co 、 Ni 、 Cu 、 Fe 等) 是目前氨硼烷水解产氢催化剂研究的热点^[6], 其中非贵金属催化剂更受人们青睐, 因为它们具有来源丰富、价格低廉等优势. 黄维等^[7]用溶剂热法合成了具有沸石咪唑酯结构的 Co-ZIF-9 催化剂, 发现它具有良好的催化氨硼烷水解制氢的性能. 徐凤勤等^[8]用化学还原法制备了蜂窝状的分级多孔碳负载 Ni 催化剂, 发现它对氨

收稿日期: 2020-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(201908203), 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), 河南省大学生创新创业训练计划(S202012949001), 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, 河南郑州人, 副教授, 博士, 主要从事物理化学、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, 高级工程师, 博士, 主要从事物理化学、多相催化及化学工艺方面的研究. E-mail: chenzh@ztir.com.cn

彭智昆(1988—) 男, 河南安阳人, 讲师, 博士, 主要从事物理化学及多相催化研究. E-mail: pengzhikun@zzu.edu.cn

硼烷水解制氢反应有良好的催化剂活性.程军等^[9]将 Co-Ni-B 合金掺入金属框架化合物 Cu-BTC 中制备了 Co-Ni-B/Cu-BTC 催化剂,该催化剂具有良好的催化氨硼烷水解产氢性能.杨昆等^[10]用硼氢化钠作还原剂制备了 CuMo 纳米催化剂,该催化剂具有良好的催化氨硼烷产氢性能.本文系统研究了原位还原第四周期过渡金属盐 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 ZnCl_2 催化氨硼烷制氢的活性规律,并优化了原位还原 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 催化氨硼烷产氢的反应条件,考察了原位还原 CoCl_2 、 CuCl_2 催化剂的循环使用性能.

1 实验部分

1.1 试剂

主要试剂有 NH_3BH_3 (河南普赛化工产品有限公司)、 FeCl_2 (上海麦克林生化科技有限公司)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (成都化学试剂厂)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (广东汕头市西陇化工厂)、 CuCl_2 (天津化学试剂三厂)、 ZnCl_2 (天津风船化学试剂科技有限公司),它们均为分析纯试剂.

1.2 催化剂评价

用排水集气法评价原位还原 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 ZnCl_2 催化氨硼烷水解产氢性能.以 CoCl_2 为例,将三颈烧瓶置于水浴锅中,加入适量的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,调节搅拌转速为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (机械搅拌、聚四氟搅拌桨),当水浴温度达到 303 K 时加入 $50 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨硼烷溶液,开始计时,每隔一定时间记录排水量.待测定完成后,用磁铁吸附催化剂,将反应液除去,继续加入氨硼烷溶液,进行原位还原 CoCl_2 催化剂循环使用性能测定.原位还原 CoCl_2 催化剂循环使用性能测定完成后,离心分离反应液,继续加入氨硼烷溶液,进行原位还原 CuCl_2 等催化剂循环使用性能测定.根据反应过程动力学曲线(产氢体积对时间作图)线性拟合计算反应速率.因为氨硼烷产氢速率对氨硼烷浓度为 0 级反应^[11],反应速率即为速率常数.以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,斜率为 $-E_a/R$,可得氨硼烷产氢反应的活化能 E_a .催化剂转化频率(T_{OF})计算公式为 $T_{OF} = 0.1V_{\text{H}_2}/(22.4tn_M)$,其中 V_{H_2} 为最大的产氢体积, t 为在达到最大产氢体积时的反应时间, n_M 为在催化剂中 Co、Ni 或 Cu 的物质的量.

1.3 催化剂表征

原位还原第四周期过渡金属盐催化剂表征方法参考文献[12-13].用日本理学株式会社的 Ultima IV 型 X-射线衍射仪分析原位还原第四周期过渡金

属盐催化剂物相, $\text{Cu } K\alpha$ 射线扫描,管电压为 40 kW ,管电流为 40 mA , 2θ 取值范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$.

2 结果与讨论

图 1 给出了原位还原第四周期过渡金属盐催化氨硼烷水解产氢的性能.从图 1 可看出,原位还原第四周期过渡金属盐 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 ZnCl_2 催化氨硼烷水解产氢活性由高至低依次为 $\text{CuCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{ZnCl}_2$.图 2 给出了氨硼烷产氢速率与第四周期过渡金属盐和其相应金属组成电对的标准还原电极电势之间的关系.由图 2 可看出,原位还原 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 ZnCl_2 催化氨硼烷水解产氢速率与这些盐和其相应金属组成电对的标准还原电极电势呈近似线性关系,这说明若盐及其相应金属组成电对的标准还原电极电势越高,则盐越容易被还原为相应的金属,其催化氨硼烷产氢的速率越快.图 3 给出了原位还原第四周期过渡金属盐催化剂的 XRD 图.由图 3 可看出,在还原的 FeCl_2 催化剂上出现了 Fe_2B 合金的特征衍射峰,这说明原位还原 FeCl_2 的物相可能是 Fe_2B 合金;在还原的 CoCl_2 催化剂上出现了金属 Co 的特征衍射峰,这说明原位还原 CoCl_2 的物相可能是金属 Co;在还原 NiCl_2 催化剂上出现了 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和金属 Ni 的特征衍射峰,这说明原位还原 NiCl_2 的物相可能是 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和金属 Ni;在还原 CuCl_2 催化剂上出现了 Cu_2O 和金属 Cu 的特征衍射峰,这说明原位还原 CuCl_2 的物相可能是 Cu_2O 和金属 Cu;在还原 ZnCl_2 催化剂上出现了 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰,这说明原位还原 ZnCl_2 的物相可能是 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.在还原 CuCl_2 、 CoCl_2 和 NiCl_2 催化剂中分别存在金属 Cu、金属 Co 和金属 Ni 物相,这说明这些盐相对容易被还原为金属,其催化氨硼烷产氢速率较快,这与电极电势分析结果一致.

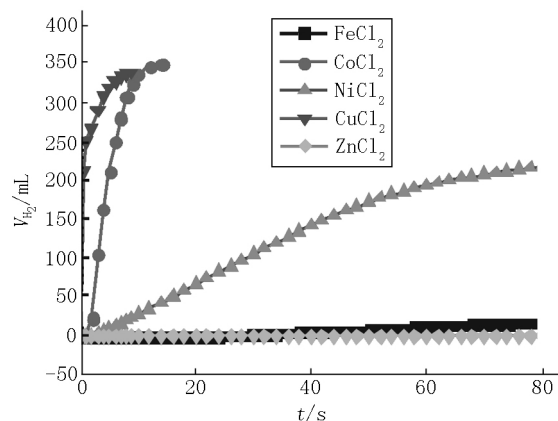


图1 原位还原第四周期过渡金属盐催化氨硼烷产氢性能

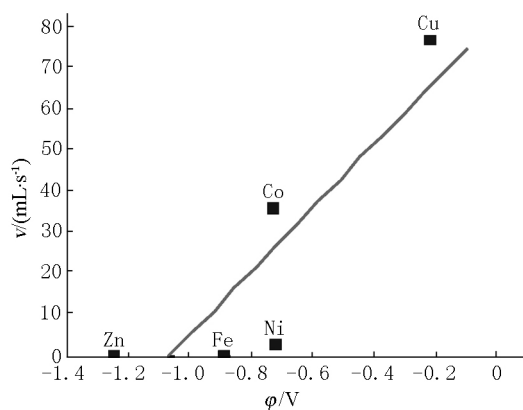


图2 氨硼烷产氢速率与第四周期过渡金属盐和其相应金属组成电对的标准还原电极电势之间的关系

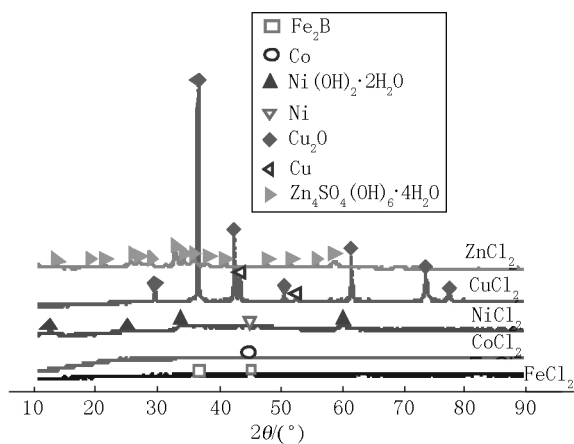


图3 原位还原第四周期过渡金属盐催化剂的XRD图

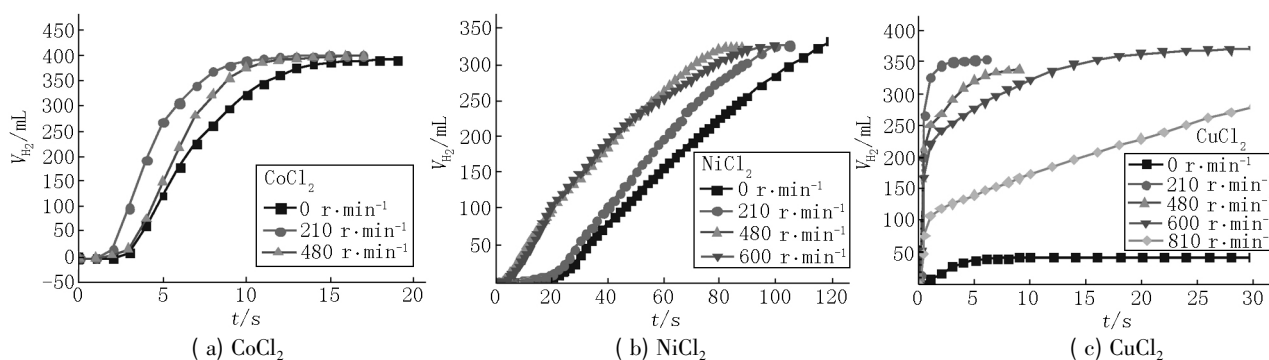


图4 在不同搅拌速率下原位还原 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷水解产氢性能

图5给出了不同量 CoCl_2 (见图5(a))、 NiCl_2 (见图5(b))和 CuCl_2 (见图5(c))在相应最佳搅拌速率下原位还原催化氨硼烷产氢的性能.由图5可看出,随 CoCl_2 用量增加,氨硼烷产氢速率逐渐增加.当 CoCl_2 用量为 0.0010 mol 时氨硼烷产氢速率最大,转化频率 T_{OF} 为 $104.9 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Co} \cdot \text{min}^{-1}$.若再增加 CoCl_2 用量,则氨硼烷产氢速率反而降低,且最大产氢量也减少.这可能是由于原位还原 CoCl_2 消耗了大量的氨硼烷,导致了氨硼烷浓度降低,氨硼烷产氢速率降低,最大产氢量减小.在不

图4给出了在不同搅拌速率下原位还原 CoCl_2 (见图4(a))、 NiCl_2 (见图4(b))和 CuCl_2 (见图4(c))催化氨硼烷水解产氢性能.由图4可看出,随搅拌转速的提高,原位还原 CoCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷产氢的活性逐渐升高.当搅拌转速为 $210 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,原位还原 CoCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷产氢活性最高,这说明 $210 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌转速消除了外扩散限制.若继续增加搅拌转速,则原位还原 CoCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷产氢活性逐渐降低.这主要因为搅拌速率太大容易导致水气化,阻碍液相与催化剂固相间的传质,导致催化剂活性降低^[14].同时,若搅拌速率太快,则部分催化剂会被甩到反应器器壁上而黏附在上面,导致催化剂活性降低^[15].随搅拌转速的提高,原位还原 NiCl_2 催化氨硼烷产氢活性逐渐升高.当搅拌转速为 $480 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,原位还原 NiCl_2 催化氨硼烷产氢活性最高.继续增加搅拌转速,原位还原 NiCl_2 催化氨硼烷产氢活性也略有降低.原位还原 CoCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷产氢的最佳搅拌转速比原位还原 NiCl_2 的更小,这可能是因为伴随氨硼烷产氢产生动量与搅拌一样可以消除外扩散的影响.原位还原 CoCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷产氢速率比原位还原 NiCl_2 的更大,伴随前2者产氢产生动量消除外扩散限制的程度比后者更大.因此,前2者消除外扩散所需的搅拌转速比后者更低.

同量 NiCl_2 原位还原催化氨硼烷产氢反应中也发现了类似的现象.当 NiCl_2 用量为 0.0005 mol 时氨硼烷产氢速率最大,转化频率 T_{OF} 为 $21.6 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Ni} \cdot \text{min}^{-1}$.随 CuCl_2 量增加,氨硼烷产氢速率逐渐增加.当 CuCl_2 用量为 0.0020 mol 时氨硼烷产氢速率最大,转化频率 T_{OF} 为 $217.2 \text{ mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Cu} \cdot \text{min}^{-1}$.再增加 CuCl_2 用量,氨硼烷产氢速率几乎不变.这可能是由于原位还原金属 Cu 活性太高,增加的金属 Cu 催化剂抵消了还原 CuCl_2 消耗氨硼烷的影响.表1列出了部分氨硼烷产氢催化剂的转化频

率.从表1可以看出,原位还原的 CuCl_2 和 CoCl_2 催化氨硼烷水解产氢的转化频率显著高于文献报道的

催化剂,而且原位还原的 CuCl_2 和 CoCl_2 催化剂不用单独制备催化剂,具有操作简便、成本低的特点.

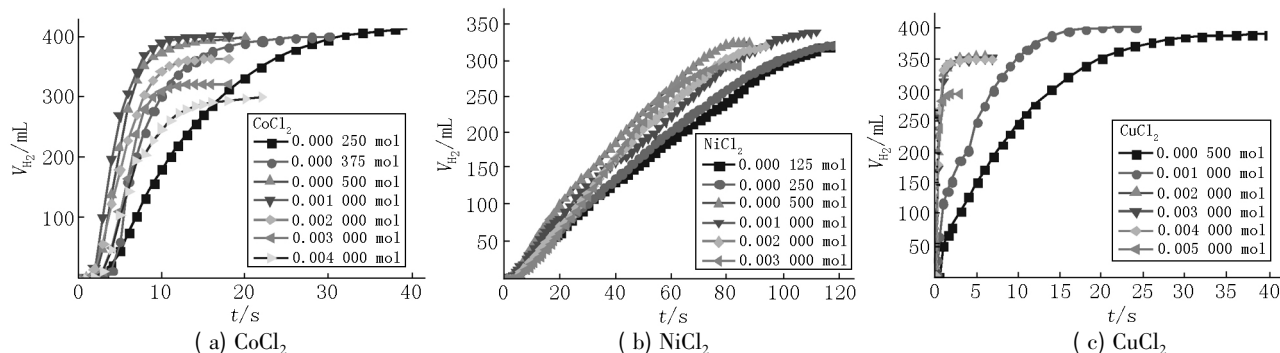


图5 不同量 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 原位还原催化氨硼烷产氢性能

图6(a)、(c)、(e)分别给出了在不同温度下原位还原 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷产氢性能.从图6(a)、(c)、(e)可看出,随反应温度升高,原位还原 CoCl_2 、 FeCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷产氢速率都逐渐升高.这可能有2个方面的原因:(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^[16];(ii)反应温度越高越有利于氨硼烷水解的副产物偏硼酸钠从催化剂表面脱附,使氨硼烷水解产氢速率越大^[17].图6(b)、(d)、(f)给出了原位还原 CoCl_2 、 FeCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷水解产氢的 Arrhenius 曲线.从图6(b)、(d)、(f)可看出, $\ln k$ 与 $1/T$ 均呈线性关系,由直线的斜率可以求得原位还原 CoCl_2 、 FeCl_2 和 CuCl_2 催化氨硼烷制氢的活化能分

别为 35、65 和 6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.从图6(e)可以看出,反应温度对原位还原 CuCl_2 催化氨硼烷水解产氢速率影响较小,这也反映出了 CuCl_2 催化氨硼烷水解反应的活化能较小,与计算结果一致.表1给出了不同催化剂催化氨硼烷水解产氢反应的表现活化能.从表1可看出,原位还原的 CuCl_2 催化氨硼烷水解产氢的表现活化能显著低于文献报道的催化剂,这说明原位还原的 CuCl_2 可以极大降低氨硼烷水解产氢的表现活化能,提高氨硼烷水解产氢的速率.虽然 Co/RGO 和 CuCo/MIL-101-4-U 催化氨硼烷水解产氢的活化能比原位还原 CoCl_2 略低,但 RGO (还原石墨烯)和 MIL-101 (多孔有机骨架材料)制备工艺复杂、成本昂贵,因此原位还原的 CuCl_2 和 CoCl_2 催化剂具有良好的工业应用前景.

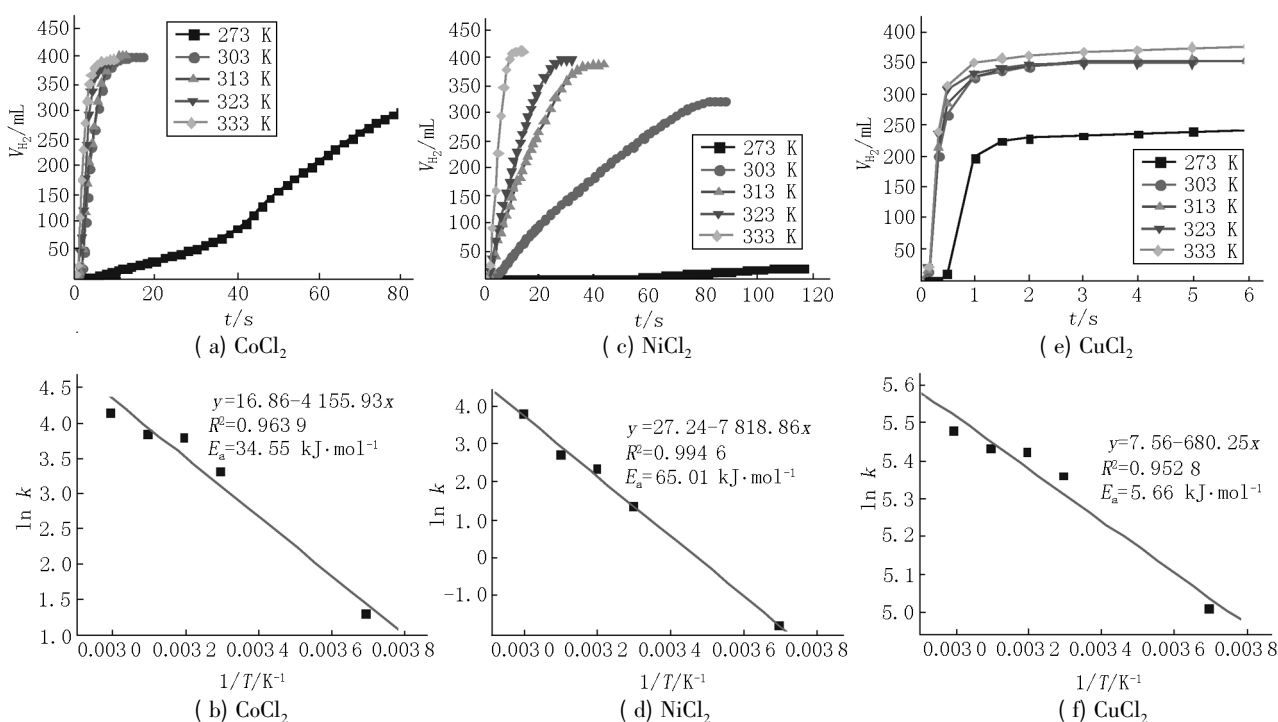


图6 在不同温度下 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2 原位还原催化氨硼烷产氢性能及其相应的 Arrhenius 曲线图

表 1 不同催化剂催化氨硼烷水解产氢反应的转化频率 T_{OF} 和表观活化能 E_a

催化剂	$T_{OF}/(\text{molH}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{催化剂} \cdot \text{min}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	文献
Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.3	62	[18]
$\text{Co}_{0.75}\text{B}_{0.25}$		41	[19]
Intrazelite Co nanoclusters		56	[20]
Ag@Ni/graphene	77.0	50	[21]
Ag@Co/graphene	102.4	20	[21]
Co/RGO	6.9	27	[22]
$\text{Cu}_{0.2}\text{@Co}_{0.8}$ /graphene	8.4	51	[23]
Ni powder		70	[24]
CuO-I		49	[25]
$\text{Co}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ /NPs		38	[26]
$\text{Cu}_{0.2}\text{@Co}_{0.8}$		59	[27]
$\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$	14.9	51	[10]
$\text{Ni}_{0.19}\text{Cu}_{0.81}$	2.7	33	[28]
CuCo/MIL-101-4-U	51.7	31	[29]
Cu@Co/rGO	8.4	51	[23]
$\text{Cu}_{0.49}\text{Co}_{0.51}$ /C	45.0	52	[30]
$\text{Cu}_{0.4}\text{@Co}^{0.5}\text{Ni}_{0.1}$		36	[31]
$\text{Cu}_{0.3}\text{@Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.6}$	10.5	39	[32]
原位还原 CoCl_2	104.9*	35	本文
原位还原 NiCl_2	21.6*	65	本文
原位还原 CuCl_2	217.2*	6	本文

注: * . 反应温度为 303 K.

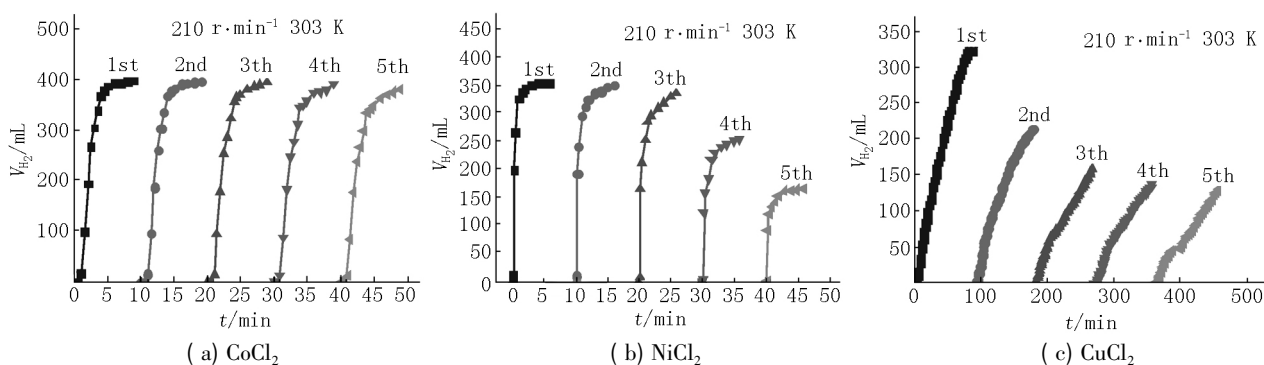


图 7 原位还原的催化剂循环使用性能

3 结论

1) 原位还原 FeCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 ZnCl_2 催化氨硼烷水解产氢活性由高至低依次为 $\text{CuCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{ZnCl}_2$. 它们催化氨硼烷水解产氢的速率与它们及其相应金属组成电对的标准还原电极电势呈近似线性关系, 这说明若标准还原电极电势越高, 则其相应金属盐越易还原为金属, 对应的金属催化剂催化氨硼烷水解产氢的活性越高. 在 原位还原 CuCl_2 、 CoCl_2 和 NiCl_2 催化剂中分别存在

图 7(a) 给出了原位还原 CoCl_2 催化剂的循环使用性能. 由图 7(a) 可看出, 在循环使用 5 次过程中, 原位还原 CoCl_2 催化氨硼烷产氢活性仅略微降低. 原位还原 CoCl_2 催化剂具有磁性, 易与反应液分离, 在分离过程中催化剂损失较少, 且原位还原 CoCl_2 催化剂团聚现象不明显, 这可能是原位还原 CoCl_2 催化剂具有良好循环使用性能的原因. 图 7(b) 给出了原位还原 CuCl_2 催化剂的循环使用性能. 由图 7(b) 可看出, 在循环使用前 3 次原位还原的 CuCl_2 催化剂活性略微降低, 但从循环使用第 4 次开始催化剂活性显著降低. 在实验中观察到原位还原的 CuCl_2 催化剂循环使用过程与反应液分离困难, 催化剂损失较多, 这是导致原位还原的 CuCl_2 催化剂循环使用性能差的原因. 图 7(c) 给出了原位还原 NiCl_2 催化剂的循环使用性能. 由图 7(c) 可看出, 原位还原 NiCl_2 催化剂活性衰减非常快, 这可能与金属 Ni 催化剂本身的性质有关. Yao Qilu 等^[33] 发现 Ni/石墨烯催化剂在循环使用中活性也衰减非常快. 他们还发现稀土金属氧化物可以显著提高 Ni/石墨烯催化剂的活性和稳定性. 这为本文改进原位还原 NiCl_2 催化剂提供了有益借鉴.

金属 Cu、金属 Co 和金属 Ni 物相, 催化氨硼烷水解产氢速率较快;

2) 原位还原 0.001 0 mol CoCl_2 催化剂在 210 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌转速下的 T_{OF} 为 104.9 $\text{mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Co} \cdot \text{min}^{-1}$; 原位还原 0.000 5 mol NiCl_2 催化剂在 480 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌转速下的 T_{OF} 为 21.6 $\text{mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Co} \cdot \text{min}^{-1}$; 原位还原 0.002 0 mol CuCl_2 催化剂在 210 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌转速下的 T_{OF} 为 217.2 $\text{mol H}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{Co} \cdot \text{min}^{-1}$. 原位还原 CoCl_2 催化剂由于具有磁性, 易与反应液分离, 其循环使用性能显著优于原位还原的

CuCl₂;

3) 动力学计算表明原位还原 CoCl₂、NiCl₂ 和 CuCl₂ 催化氨硼烷水解产氢的活化能分别为 35、65 和 6 kJ · mol⁻¹.

4 参考文献

- [1] 李慧珍,王芃远,陈学年. 氨硼烷:一种高性能化学储氢材料 [J]. 科学通报, 2014, 59(19): 1823-1837.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 孙海杰,黄振旭,王雅苹,等. 非晶态合金 Ru-B/ZrO₂ 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.
- [5] 张帅,王斯瑶,姜召,等. 静电纺丝技术在氨硼烷水解制氢催化剂制备中的应用 [J]. 化工进展, 2019, 38(7): 3194-3206.
- [6] 杨晓婧,尚伟,李兰兰,等. 金属催化氨硼烷制氢研究进展 [J]. 电源技术, 2014, 38(7): 1387-1389.
- [7] 黄维,胡娜,桂田,等. 沸石咪唑酯骨架结构材料 Co-ZIF-9 催化氨硼烷水解制氢 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版, 2015, 39(4): 404-410.
- [8] 徐凤勤,胡小飞,程方益,等. 多孔碳负载镍纳米颗粒的制备及催化氨硼烷水解制氢 [J]. 无机化学学报, 2015, 31(1): 103-108.
- [9] 程军,邹勇进,向翠丽,等. 纳米多孔 Co-Ni-B/Cu-BTC 复合材料的制备及其催化水解氨硼烷的研究 [J]. 功能材料, 2016, 47(6): 6152-6157.
- [10] 杨昆,姚淇露,卢章辉,等. 快速合成廉价 CuMo 纳米粒子高效催化氨硼烷水解产氢 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(5): 993-1000.
- [11] 陈建民,卢章辉,熊丽华. Ru/Ce(OH)CO₃ 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.
- [12] Lu Zhanghui, Li Jinping, Zhu Aaili. Catalytic hydrolysis of ammonia borane via magnetically recyclable copper iron nanoparticles for chemical hydrogen storage [J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(13): 5330-5337.
- [13] Yao Qilu, Lu Zhanghui, Jia Yushuai, et al. In situ facile synthesis of Rh nanoparticles supported on carbon nanotubes as highly active catalysts for H₂ generation from NH₃BH₃ hydrolysis [J]. Int J Hydrogen Energy, 2015, 40(5): 2207-2215.
- [14] Basu S, Brockman A, Gogare P, et al. Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis [J]. Journal of Power Sources, 2009, 188(1): 238-243.
- [15] 孙海杰,陈秀丽,黄振旭,等. NaOH 浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响 [J]. 化工学报, 2016, 67(4): 1324-1332.
- [16] 邵阳阳,靳惠明,俞亮,等. Mo 掺杂 Co-B 非晶态合金的制备及催化硼氢化钠水解制氢性能 [J]. 材料导报, 2020, 34(2): 2063-2066.
- [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] Xu Qiang, Chandra M. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia-borane at room temperature [J]. J Power Sources, 2006, 163(1): 364-370.
- [19] Simagina V I, Komova O V, Ozerova A M, et al. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 394(1/2): 86-92.
- [20] Rakap M, Özkaz S. Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane using intrazeolite cobalt(0) nanoclusters catalyst [J]. Int J Hydrog Energy, 2010, 35(8): 3341-3346.
- [21] Yang Lan, Luo Wei, Cheng Gongzhen. Graphene-supported Ag-based core-shell nanoparticles for hydrogen generation in hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(16): 8231-8240.
- [22] 杨宇雯,冯刚,卢章辉,等. 原位合成钴/还原氧化石墨烯纳米粒子催化氨硼烷制氢 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(6): 1180-1186.
- [23] Du Yeshuang, Cao Nan, Yang Lan. One-step synthesis of magnetically recyclable rGO supported Cu@Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane [J]. New J Chem, 2013, 37(10): 3035-3042.
- [24] Cheng Fangyi, Ma Hua, Li Yueming. Ni_{1-x}Pt_x (x = 0 ~ 0.12) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane [J]. Inorg Chem, 2007, 46(3): 788-794.
- [25] Feng Xiaoge, Chen Ximeng, Qiu Pengtao, et al. Copper oxide hollow spheres: synthesis and catalytic application in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(45): 20875-20881.
- [26] Filiz C B, Figen K A, Pişkin S. Dual combining transition metal hybrid nanoparticles for ammonia borane hydrolytic dehydrogenation [J]. Applied Catalysis A: General, 2018,

- 550: 320-330.
- [27] 王海霞,周丽敏,陶占良,等. Cu@Co 纳米颗粒合成及催化氨硼烷水解放氢性能 [J]. 功能材料与器件学报, 2015, 21(4): 7-12.
- [28] 张以敏,姜浩锡. 超临界流体沉积技术制备负载型金属催化剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1825-1831.
- [29] Liu Penglong, Gu Xiaojun, Kang Kai, et al. Highly efficient catalytic hydrogen evolution from ammonia borane using the synergistic effect of crystallinity and size of noble-metal-free nanoparticles supported by porous metal-organic frameworks [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9(12): 10759-10767.
- [30] Bulut A, Yurderi M, Ertas İ E, et al. Carbon dispersed coppercobalt alloy nanoparticles: a cost-effective heterogeneous catalyst with exceptional performance in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 121-129.
- [31] Zhang Hao, Wang Xiaofeng, Chen Chengcheng, et al. Facile synthesis of Cu@CoNi core-shell nanoparticles composites for the catalytic hydrolysis of ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(36): 12253-12261.
- [32] Qiu Fangyuan, Dai Yiling, Li Li, et al. Synthesis of Cu@FeCo core-shell nanoparticles for the catalytic hydrolysis of ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 436-441.
- [33] Yao Qilu, Lu Zhanghui, Yang Yuwen, et al. Facile synthesis of graphene-supported Ni-CeO_x nanocomposites as highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. Nano Research, 2018, 11(8): 4412-4422.

The Hydrogen Production from Catalytic Hydrolysis of BH₃NH₃ over the Fourth Period Transition Metals of In-Situ Reduction

SUN Haijie¹, WANG Qi¹, CHEN Zhihao^{2*}, CHEN Lingxia¹, QIN Hao¹, PENG Zhikun^{3*}

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

2. Zhengzhou Tobacco Research Institute, China National Tobacco Corporation Zhengzhou Henan 450001, China;

3. Henan Institutes of Advanced Technology Zhengzhou University Zhengzhou Henan 450003, China)

Abstract: The fourth period transition metal catalysts are synthesized by in-situ reduction of FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ and ZnCl₂. And the prepared catalysts are evaluated for hydrolysis of BH₃NH₃ towards hydrogen production. It is found that the catalytic activity over the tested transition metal catalysts is ranked as CuCl₂ > CoCl₂ > NiCl₂ > FeCl₂ > ZnCl₂, which depends linearly on their corresponding standard electric potential and indicates that higher standard electric potential leads to the easier reduction of the corresponding metal salt. This further improves the catalytic activity of hydrolysis of BH₃NH₃ towards hydrogen production. When 0.001 0 mol CoCl₂, 0.000 5 mol NiCl₂ and 0.002 0 mol CuCl₂ are in-situ reduced and applied for the catalytic experiments, the optimum stirring rate is 210, 480 and 210 rpm, respectively. And the T_{of} obtained over Co, Ni and Cu catalysts is 104.9 mol H₂ · mol⁻¹Co · min⁻¹, 21.6 mol H₂ · mol⁻¹Ni · min⁻¹ and 217.2 mol H₂ · mol⁻¹Cu · min⁻¹, respectively. According to the kinetic calculation, the E_a over the in-situ reduced CoCl₂, NiCl₂ and CuCl₂ is 35, 65 and 6 kJ · mol⁻¹, respectively. Furthermore, magnetic properties are detected over the in-situ reduced CoCl₂ catalyst, which is easily separated from reaction environments. And no obvious aggregation is observed. More importantly, the reusability of Co catalyst is clearly superior to that observed over in-situ reduced CuCl₂ catalyst.

Key words: BH₃NH₃; hydrogen generation; transition metals; Co; Ni; Cu

(责任编辑: 刘显亮)