

电镀法制备 Ru/Ni-foam 催化剂及其催化硼氢化钠水解产氢性能研究

马瑜隆¹ 魏永生^{2*} 戴长庆³

(1. 唐山市第二中学, 河北 唐山 063021; 2. 江苏师范大学 物理与电子工程学院 氢能中心, 江苏 徐州 221116;
3. 北京化工大学 化学工程学院 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 氢能作为一种高效、环保的可再生能源, 具有广阔的应用前景, 通过催化剂使硼氢化钠(NaBH_4)水解产氢是一种安全、高效和实用性强的化学产氢技术。以电化学沉积方法制备的 Ru/Ni-foam (Ru/NF) 作为硼氢化钠水解制氢的催化剂, 研究了不同的反应温度、不同的硼氢化钠浓度、不同的反应 pH 以及催化剂稳定性 4 种因素对该催化反应的影响规律。结果表明: 用电镀方法得到的 Ru/NF 催化剂在 10% (质量分数) NaOH、15% NaBH_4 、室温条件下, 可以达到 1894 mL/(min·g) 的产氢速率, 具有很好的实际应用前景。

关键词: 硼氢化钠; 产氢; Ru/Ni-foam 催化剂; 产氢速率

中图分类号: TK91 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.02.002

引言

随着经济的快速发展, 能源短缺、环境污染等问题日益严重, 新能源和可再生能源的开发已经刻不容缓。氢能作为一种高效、环保的可再生能源, 具有广阔的应用前景。近年来, 世界各国都尝试探索开发一种安全、高效、方便、低成本、实用性强的制氢技术。硼氢化钠(NaBH_4)水解作为一种新型制氢技术, 具有储氢量高、氢气纯度高、可控性高、能源利用率高、安全可靠、可回收利用率高等优点^[1-3]。在碱性环境下 NaBH_4 水解产氢, 高性能的催化剂能够提高反应速度, 将 NaBH_4 及 H_2O 中的氢快速释放出来。近几年, 国内外很多研究人员都致力于制备高效的催化剂催化 NaBH_4 快速制氢。

20 世纪 50 年代的研究发现, 铁(Fe)、铈(Ce)、镍(Ni)、铜(Cu)、铂(Pt)、铑(Rh)、钌(Ru)等金属和金属盐对于 NaBH_4 水解具有很好的催化活性, 以铂、钌、铑等贵金属的催化作用最强, 但是由于贵金

属天然储量低、价格昂贵, 限制了催化剂的生产。为了降低催化剂的成本, 非贵金属基催化剂的研究越来越重要^[4-6], 但是非贵金属催化剂的活性和稳定性与贵金属相比还有较大差距, 如何将两者有效结合, 将非贵金属掺入到贵金属催化剂中改变催化剂的电荷结构和电子传输性能, 发挥二者的协同作用, 是目前催化剂研发过程中的一个热点。

以往 NaBH_4 制氢主要采用阴离子交换树脂为载体负载 Pt、Ru 等贵金属, 并将其作为催化剂^[7-11], 以提高生成氢气的速率。离子交换树脂质地较脆, 与水接触时容易吸水膨胀导致自身的碎裂、粉化, 使反应失控。而泡沫镍(Ni-foam)作为催化剂载体具有三维多孔、表面积大、结构强度高、与溶液分离快速等优点, 将它用作贵金属催化剂的载体并且形成合金, 可以有效提升催化剂的催化性能和耐久性能。有研究人员对泡沫镍基合金的硼氢化钠产氢性能进行了研究^[12-16], 但是催化剂的活性以及稳定性距离实际应用还有一定的差距, 需要进一步改进催化剂的活性和稳定性。

本文以电化学沉积方法制备的泡沫镍负载钌(Ru/NF)催化剂作为催化硼氢化钠水解制氢的研究对象, 研究了不同的反应温度、硼氢化钠浓度、反应 pH 以及催化剂稳定性这 4 种因素对其催化效率的影响规律, 并探究室温最优条件下 Ru/NF 催化剂的催化性能。

收稿日期: 2017-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(21606115/21703088/21776119); 江苏省自然科学基金(BK20140232/BK20160210)

第一作者: 男, 2001 年生, 高中生

* 通讯联系人

E-mail: weiys@jsnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验试剂

泡沫镍, 400 g/m², 深圳海波绿色公司; 氯化钌水合物 (RuCl₃ · 3H₂O, 99%), 氨基磺酸铵 (H₆N₂O₃S, 99%), 硼氢化钠 (NaBH₄, 99%), 氢氧化钠 (NaOH, 97%), 麦克林试剂公司; 乙醇 (CH₃CH₂OH, 99%), 盐酸 (HCl, 36%), 北京化工厂。实验过程中所用均为去离子水。

1.2 Ru/NF 催化剂的制备

首先将泡沫镍在 25 °C 的乙醇中超声 30 min, 除去表面的有机杂质, 再将其在室温条件下浸入 0.1 mol/L HCl 溶液中保持 30 min, 去除表面无机杂质。

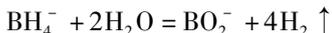
将泡沫镍浸入到含有氯化钌 (10 g/L) 和氨基磺酸铵 (60 g/L) 的电镀液中, 在 50 °C 下, 融入电镀电流密度为 200 mA/cm²。电镀方法得到的 Ru/NF 用乙醇和去离子水清洗, 去除催化剂表面的 NH₄⁺、Ru³⁺、Cl⁻ 和 SO₃²⁻。

1.3 催化剂的表征

使用日本日立公司的 HITACHI S-4700 对样品进行扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散谱 (EDS) 表征。采用德国布鲁克公司的 Bruker D8 X 射线衍射仪进行 XRD 表征, CuKα (λ = 0.15418 nm) 射线源, 扫描速度 10(°)/min。

1.4 产氢速率的测定

催化剂对硼氢化钠产氢速率的测定通过排水法收集气体得到。该反应的方程式为



为了确保测试数据的准确性, 每个条件下的测试均重复 3 次, 产氢速率通过单位时间内每 g 钌产生的氢气体积计算, 即对测量得到的气体体积与时间的坐标图进行线性拟合, 得到的斜率除以催化剂中 Ru 的质量, 产氢速率的单位为 mL/(min · g)。本文所使用的 Ru/NF 催化剂为片状结构, 平均每片质量约 45 mg, 包括泡沫镍、金属 Ru 以及少量杂质的质量。在稳定性循环测试的实验过程中, 由于存在催化剂少量脱落的现象, 质量会有 1 ~ 2 mg 的偏差。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的微观形貌及化学组成

由图 1(a) 可知, 泡沫镍结构是一种多孔的结构, 具有很大的比表面积, 在没有镀钌之前表面光滑。根据 Ru/NF 催化剂的 SEM 形貌 (图 1(b)) 可

知, Ru/NF 催化剂保持了多孔的结构, 具有很大的比表面积, 能够与反应溶液有很好的接触, 从而增大反应接触面积。镀钌后的催化剂表面比较粗糙, 说明钌均匀地附着在泡沫镍的表面。

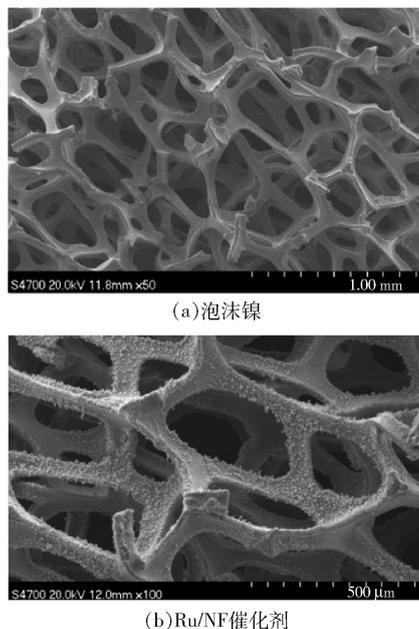


图 1 泡沫镍和 Ru/NF 催化剂的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of nickel foam and nickel-ruthenium foam

根据 Ru/NF 催化剂的能量色散谱图 (图 2) 可知, Ru/NF 催化剂含有一些杂质, 如 C、O、S、Fe, 但是催化有效组分 Ni 和 Ru 的含量占绝大部分。它是一种以 Ni 为框架, 表面附着有 Ru 的多孔型催化剂。合成的 Ru/NF 催化剂中 Ru 的质量分数为 36.50%, 原子数分数为 13.15%, Ni 的质量分数为 29.41%, 原子数分数达到了 18.23%。

泡沫镍和 Ru/NF 催化剂的 X 射线衍射谱图如图 3 所示, 根据卡片 PDF#04-0850 可知, 泡沫镍的曲线分别对应镍的 (111)、(200)、(220) 晶面, 说明该泡沫镍样品是面心立方构型, 电镀 Ru 之后, 得到 Ru/NF 催化剂, 峰位置向左偏移, 说明 Ru 的确沉积到泡沫镍表面, 并且形成了合金。

2.2 反应温度对 NaBH₄ 水解产氢的影响

配制质量分数 20% NaBH₄ 和 5% NaOH 的 20 mL 的水溶液, 加入 Ru/NF, 分别测试 NaBH₄ 在 35 °C、45 °C、55 °C、65 °C、75 °C 下产生氢气的速率 (图 4)。由图 4(a) 可知, 温度越高, 曲线的线性斜率越大, 产生氢气的速度越大, 但是当温度升高到 65 °C 和 75 °C 时, 反应速度过快, 难以控制。根据图 4(b) 可知, 产氢

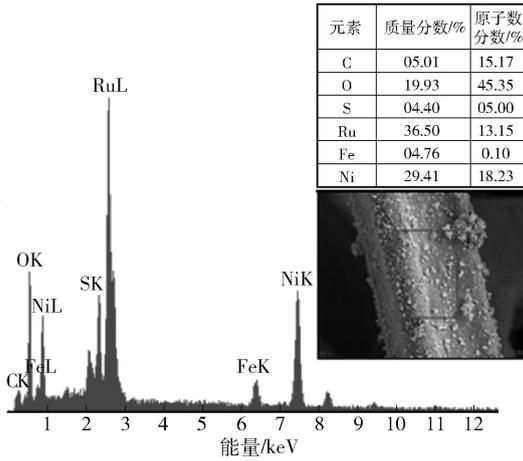


图2 Ru/NF 催化剂的能量色散谱图

Fig.2 Energy dispersive spectrum (EDS) of nickel-ruthenium foam

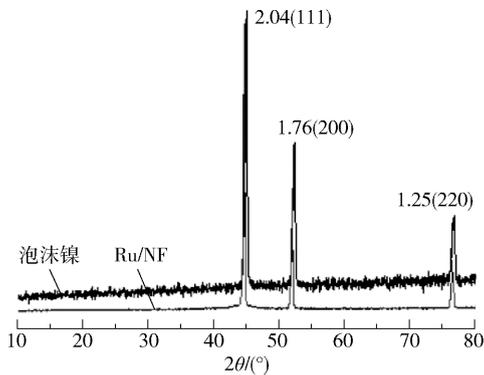


图3 泡沫镍和 Ru/NF 催化剂的 XRD 图像

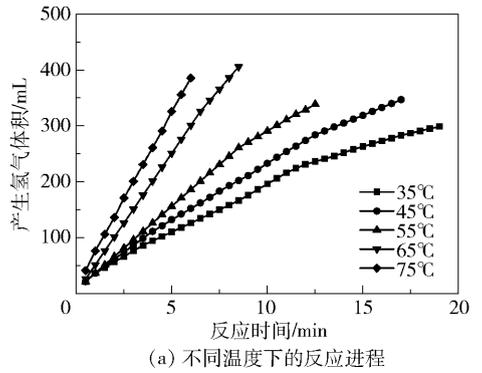
Fig.3 XRD patterns of nickel foam and nickel-ruthenium foam

速率随着反应温度的升高而升高,从 55 °C 到 65 °C,产氢速率上升幅度较大。反应在 35 °C、45 °C、55 °C、65 °C 条件下的产氢速率分别为 596 mL/(min·g)、1186 mL/(min·g)、1640 mL/(min·g)、2920 mL/(min·g),在反应温度为 75 °C 时,所采用催化剂产氢速率可达到 3810 mL/(min·g)。

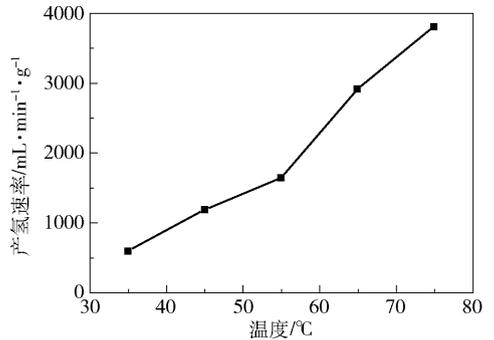
将图 4(b) 中的横坐标转化为绝对温度的倒数,纵坐标取自然对数,得到图 5,纵坐标中的 V 为产氢速率。对所得的数据点进行线性拟合,根据阿伦尼乌斯公式:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中, k 为速率常数, R 为摩尔气体常量, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为热力学温度 ($T(\text{K}) = 273.15 + t(\text{°C})$), E_a 为表观活化能, A 为指前因子(也称频率因子),是一个只由反应本身决定而与反应温度及系统中物质浓度无关的常数。式(1)的对数式为



(a) 不同温度下的反应进程



(b) 产氢速率与反应温度的关系

图4 不同温度下的反应进程和产氢速率与反应温度的关系

Fig.4 The reaction process at different temperatures and the relationship between the hydrogen production rate and the reaction temperature

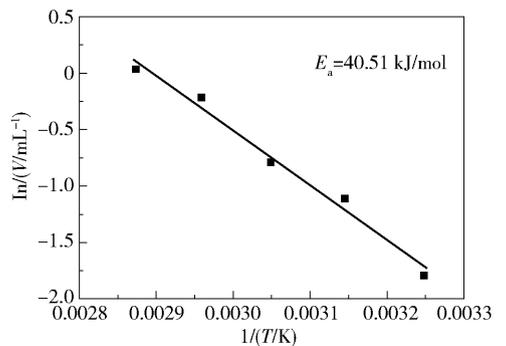


图5 Ru/NF 的活化能

Fig.5 Arrhenius plot to determine the activation energy of the nickel-ruthenium catalyst

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

根据图 5 中所得的斜率以及摩尔气体常量 R , 可以计算得到反应的活化能为 $40.51 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

2.3 NaBH₄ 浓度对 NaBH₄ 水解产氢的影响

分别配制 NaBH₄ 质量分数为 15%、20%、25%、30%、35%, NaOH 质量分数为 5% 的 20 mL 水溶液, 加入 Ru/NF, 将反应温度控制在 55 °C, 测试产生氢气的反应速率(见图 6)。根据图 6(a) 可知, NaBH₄

浓度越高,产生氢气的速度越慢,可能是因为高浓度的 NaBH_4 会影响溶液的黏度,使得产氢速率变慢。并且 NaBH_4 质量分数 25% 的溶液与 NaBH_4 质量分数 30% 的溶液在反应进行到 20 min 后产生氢气的体积趋于相同。由图 6(b)可知,在 NaBH_4 质量分数为 15% 到 25% 区间内,产氢速率迅速下降,但是在 NaBH_4 质量分数为 25% 到 30% 区间内,产氢速率下降比较缓慢。

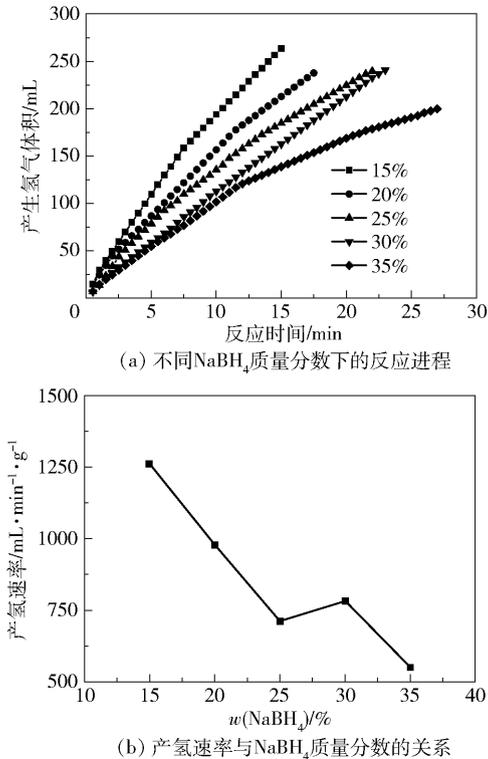


图 6 不同质量分数 NaBH_4 的反应进程和产氢速率与 NaBH_4 质量分数的关系

Fig. 6 The reaction process at different NaBH_4 concentrations and the relationship between hydrogen production rate and NaBH_4 concentration

2.4 NaOH 浓度对 NaBH_4 水解产氢的影响

配制 NaOH 质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、25%, NaBH_4 质量分数为 20% 的 20 mL 水溶液,加入 Ru/NF,将反应温度控制在 55 °C,测试产生氢气的速率(图 7)。根据图 7(a)可知,NaOH 浓度越高,表观检测到的氢气产生的速度越慢。根据图 7(b)可知,实际产氢速率随着 NaOH 浓度的增加呈现先增大后减小的火山趋势。当 NaOH 质量分数在 5% 到 10% 区间内,产氢速率是增加的,表明一定量的 OH^- 会促进 NaBH_4 水解;当 NaOH 质量分数大于 10% 时,产氢速率减小,表明过多的 OH^- 会增加溶

液黏度,抑制 NaBH_4 水解。

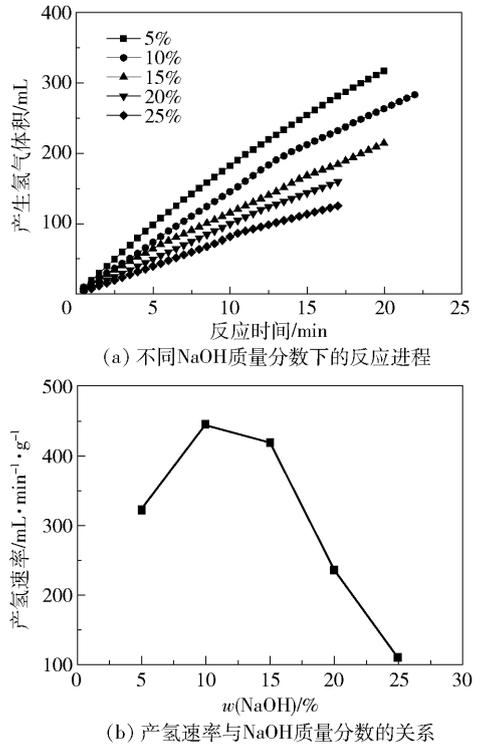


图 7 不同 NaOH 质量分数下的反应进程和产氢速率与 NaOH 质量分数的关系

Fig. 7 The reaction process of different NaOH concentrations and the relationship between hydrogen production rate and NaOH concentration

2.5 催化剂的稳定性

配制 NaBH_4 质量分数 20% 和 NaOH 5% 的 20 mL 水溶液,加入 Ru/NF,将温度控制在 55 °C,进行一次实验测定,待反应结束后(每次测试时间为 60 min)取出催化剂,进行清洗干燥处理,称量质量。重新配备新的反应溶液,将干燥后的催化剂重新加入反应溶液,重复上述实验 10 次,测试催化剂的稳定性(图 8)。根据图 8 可知,催化剂在 10 次循环测试后,活性衰减(第 10 次测试数值与第 1 次测试数值的差值除以第 1 次测试数值)仅 3.5%,表明催化剂的稳定性能十分优良。

2.6 催化剂在最优条件下的测试结果

根据 2.3 节和 2.4 节测试结果,配制 NaOH 质量分数 10%, NaBH_4 15% 的 20 mL 水溶液,加入 Ru/NF,室温条件下进行实验测定;待反应结束后,取出催化剂,进行清洗干燥处理,称量其质量。重复以上操作步骤 3 次,取实验数据的平均值,所得结果如图 9 所示。对图 9 中的数据进行处理得到产氢速率为 1894 mL/(min·g)。将 Ru/NF 催化剂所得到的产氢

速率以及反应活化能与已经报道的其他几种催化剂作比较(表1),发现 Ru/NF 催化剂的活化能最小,即反应更容易发生,产氢速率最大,说明 Ru/NF 催化剂的催化性能最佳,表明该催化剂具有很好的实际应用前景。

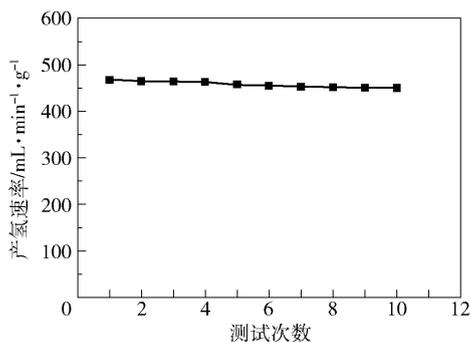


图8 测试催化剂的稳定性

Fig. 8 The stability of the Ru/NF catalyst

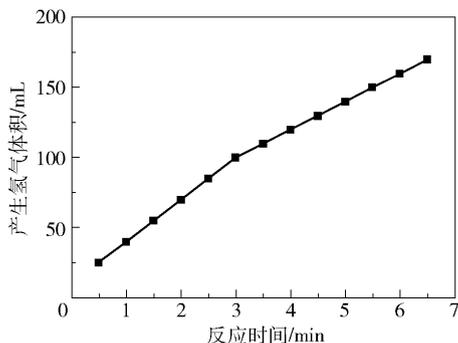


图9 最优条件下产氢

Fig. 9 Hydrogen production under optimal condition

表1 Ru/NF 与已报道的催化剂对于硼氢化钠产氢的催化性能对比

Table 1 Comparison of the hydrogen production rate of Ru/NF for hydrolysis of NaBH_4 with those of other reported catalysts

催化剂	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应活化能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	产氢速率/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$
Ru/NF	25	40.51	1894
ZIF-7 负载 CoB ^[1]	25	51.48	252.19
5% Ru on IRA-400 ^[6]	25	56	378
泡沫镍载钌 ^[13]	23.5	-	47.04
electrodeposited Co-P ^[17]	30	-	954
Co-Ni-P/Pd-TiO ₂ ^[18]	25	57	460
Ru/C ^[19]	25	67	162

3 结论

(1) 温度越高, NaBH_4 产氢速率越快; 随着

NaBH_4 浓度的增加, 产氢速率整体呈下降趋势; 随着 NaOH 浓度的增加, 产氢速率呈先增大后减小的火山趋势。

(2) 催化剂在 10 次循环测试后, 活性衰减仅为 3.5%, 表明催化剂具有优良的稳定性。

(3) 本文实验的探究结果表明, 用电镀方法制备的 Ru/NF 催化剂在 NaOH 质量分数 10%、 NaBH_4 15%、室温条件下, 可以达到 $1894 \text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 的产氢速率, 具有很好的实际应用前景。

参考文献:

- [1] 梁志花, 李其明, 李芳, 等. ZIF-7 负载 CoB 催化剂的制备及其在制氢中的应用[J]. 应用化工, 2016, 45(10): 1832-1835.
- Liang Z H, Li Q M, Li F, et al. The preparation of ZIF-7 supported CoB catalyst and its application in hydrogen generation[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(10): 1832-1835. (in Chinese)
- [2] Liu B H, Li Z P. A review: hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction[J]. J Power Sources, 2009, 187(2): 527-534.
- [3] Brown H C, Brown C A. New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride[J]. J Am Chem Soc, 1962, 84(8): 1493-1494.
- [4] Huang X K, Wu D F, Cheng D J. Porous Co_2P nanowires as high efficient bifunctional catalysts for 4-nitrophenol reduction and sodium borohydride hydrolysis[J]. J Colloid Interf Sci, 2017, 507: 429-436.
- [5] Wei Y S, Huang X K, Wang J Y, et al. Synthesis of bifunctional non-noble monolithic catalyst Co-W-P/carbon cloth for sodium borohydride hydrolysis and reduction of 4-nitrophenol[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(41): 25860-25868.
- [6] Wei Y S, Wang R, Meng L Y, et al. Hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 9945-9951.
- [7] Davis W D, Mason L S, Stegeman G. The heats of formation of sodium borohydride, lithium borohydride and lithium aluminum hydride[J]. J Am Chem Soc, 1949, 71: 2775-2781.
- [8] Kreevoy M M, Jacobson R W. The rate of decomposition of NaBH_4 in basic aqueous solutions[J]. Ventron Alembic, 1979, 15(2): 2-3.
- [9] Amendola S C, Sharp-goldman S L, Janjua M S, et al. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous

- borohydride solutions and Ru catalyst[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2000, 25(10): 969-975.
- [10] 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.
- [11] Xu D Y, Zhang H M, Ye W. Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst[J]. *Catal Commun*, 2007, 8(8): 1767-1771.
- [12] Wei Y S, Meng W, Wang Y, et al. Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by nanostructured Co-Ni-B catalysts[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42(9): 6072-6079.
- [13] 程杰, 叶锋, 王同涛, 等. 泡沫镍载钌催化硼氢化钠水解制氢[J]. *电化学*, 2008, 14(3): 269-272.
Cheng J, Ye F, Wang T T, et al. Hydrolysis of sodium borohydride by Ru-Ni foam catalyst[J]. *Electrochemistry*, 2008, 14(3): 269-272. (in Chinese)
- [14] 苏润华, 肖慧, 林坚标. 泡沫镍载铂催化硼氢化钠水解制氢[J]. *电源技术*, 2010, 34(9): 919-923.
Su R H, Xiao H, Lin J B. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with platinum catalysts loaded on nickel foam[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2010, 34(9): 919-923. (in Chinese)
- [15] 魏浩杰, 李山梅, 侯森森, 等. NaBH₄ 水解制氢泡沫镍载钌催化剂[J]. *北京科技大学学报*, 2010, 32(1): 96-99.
Wei H J, Li S M, Hou M M, et al. Ru-Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, 32(1): 96-99. (in Chinese)
- [16] Wang Y, Li G D, Wu S W, et al. Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using nanostructured Co-Ni-P catalysts[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42(26): 16529-16537.
- [17] Cho K W, Kwon H S. Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution[J]. *Catalysis Today*, 2007, 120(3/4): 298-304.
- [18] Rakap M, Kalu E E, Özkaz S. Cobalt-nickel-phosphorus supported on Pd-activated TiO₂ (Co-Ni-P/Pd-TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509(25): 7016-7021.
- [19] Zhang J S, Delgass W N, Fisher T S, et al. Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis[J]. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 772-781.

Preparation of a Ru/Ni-foam catalyst by an electroplating method and its catalytic performance in hydrogen production from sodium borohydride aqueous solution

MA YuLong¹ WEI YongSheng^{2*} DAI ChangQing³

(1. Tangshan No. 2 Middle School, Tangshan, Hebei 063021; 2. Hydrogen Technology Research Center, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116; 3. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite Materials, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hydrogen, as an efficient and environmentally friendly renewable energy source, has broad application prospects. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride in the presence of a catalyst is a popular technology. In this paper, a Ru/Ni-foam (Ru/NF) catalyst has been prepared by an electroplating method and used to catalyze the hydrolysis of sodium borohydride. The effects of varying the reaction temperature, sodium borohydride concentration, and the pH value, as well as the catalyst and stability have been studied. The results show that the hydrogen production rate of the Ru/NF catalyst is 1894 mL/(min·g) with 10wt% NaOH, and 15wt% NaBH₄ at room temperature. The Ru/NF catalyst thus has very good application prospects.

Key words: sodium borohydride; hydrogen generation; Ru/Ni-foam catalyst; hydrogen production rate

(责任编辑:吴万玲)