

醋酸镍促进硼氢化钠水解制氢的研究

庞美丽¹, 吴川^{*1,2}, 吴锋^{1,2}, 白莹^{1,2}, 刘丹宪¹

(1. 北京理工大学化工与环境学院 北京 100081;

2. 国家高技术绿色材料发展中心 北京 100081)

摘要: 硼氢化钠水解制氢具有安全、装置简单和能量密度高等优点, 因此被广泛研究。碱性硼氢化钠在常温下可稳定存在, 加入催化剂、促进剂可控制其制氢速率。本文研究了醋酸镍作为碱性硼氢化钠水解制氢促进剂的活性, 研究表明: 醋酸镍的促进活性良好, 并且随着促进剂量的增加而提高, 促进剂活性最好所需的最小量为 $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。

关键词: 燃料电池; 硼氢化钠; 制氢; 促进剂; 醋酸镍

Study on Promotive Hydrolysis of Sodium Borohydride by Nickel Acetate

PANG Meili¹, WU Chuan^{1,2}, WU Feng^{1,2}, BAI Ying^{1,2}, LIU Danxian¹

(1. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing

100081, China; 2. National Development Center for High-Tech Green Materials, Beijing 100081,

China)

Abstract: Hydrogen generation from sodium borohydride solution has advantages of safety, simple apparatus and high energy density, so it is widely researched. A alkaline of sodium borohydride is stable in air at ambient temperature, so we can control the rate of hydrogen generation by adding catalyst and promotor. This paper studied the activity of nickel acetate as promotor in hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. Research suggested that nickel acetate has good promotor activity which improved with the amounts of promotor. Minimum consumption of nickel acetate is 0.7774g, which is best for promotor.

Keywords: Fuel cell; sodium borohydride; hydrogen generation; promotor; nickel acetate

1 引言

燃料电池作为一种新型的发电方式, 由于能量转化效率高、对环境友好、比能量和比功率高而受到极大的关注。质子交换膜燃料电池工作温度低、启动速度快、功率密度高, 具有巨大的应用潜能, 是目前被研究的最深入和最广泛的一种燃料电池。可再生能源氢气作为质子交换膜电池的燃料可实现零排放, 具有广阔的市场前景, 但自然界中的氢多以化合态存在, 因此寻找氢源和安全、高效、经济和轻便的储氢技术成为当今的热点。近年来, 化学储氢被广泛的研究, 硼氢化钠作为一种强还原剂可在水中发生水解反应, 反应式如下^[1]: $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2 \uparrow + 300\text{KJ}$ 。

NaBH_4 碱性饱和水溶液体系的理论储氢量为 10.9%, 实际可达 7%, 并且由 NaBH_4 制得的氢纯度高, 湿度大, 符合质子交换膜燃料电池的要求, NaBH_4 的强碱性溶液可在空气中放置数月之久而不发生变质, 反应副产物 NaBO_2 偏磷酸钠可还原再生且对环境无害, 基于这些优点, NaBH_4 是到比较理想的氢源^[2]。

根据 Kreevoy^[3] 提出的经验公式: $\lg t_{1/2} = \text{pH} - (0.034T - 1.92)$

式中: $t_{1/2}$ —— NaBH_4 的半衰期 (min); T——是绝对温度(K)。

可知, 当 $\text{pH}=14$ 时, 温度为 25°C 时半衰期为 430d, 我们向强碱性的 NaBH_4 中加入催化剂就可控制氢气的产生。为了使硼氢化钠碱性溶液快速制氢, 因而寻找高效的催化剂成为一个热点, Schlesinger 等^[4] 首先

基金来源: 国家重点基础研究发展规划项目(973 计划)(No. 2009CB220100); 国家自然科学基金项目(No. 20806010)

通讯作者: 吴川, chuanwu@bit.edu.cn

作者简介: 庞美丽 (1984-), 女 (汉), 山西人, 硕士生, 主要研究方向为制氢催化剂

Biography: PANG Meili(1984-), female, master student

对非贵金属盐类催化剂进行了研究,发现氯化钴表现出优良的催化活性。早在1962年Brown等^[5]发现铂系金属盐类作为硼氢化钠水解制氢的催化剂活性非常高。但从经济实用的角度出发,价格低廉的非贵金属催化剂的更具吸引力。Akdin^[6]等研究发现醋酸钴的催化活性稍差于氯化钴,制氢速率可达到35.2L.min/g,而目前非贵金属催化剂的研究主要集中在Co基和Ni基催化剂,因此本实验着重研究了不同用量的醋酸镍作为促进剂的制氢量。

2 实验方法

分别称取 13.2×10^{-3} mol、 6.6×10^{-3} mol、 4.4×10^{-3} mol、 3.3×10^{-3} mol、 2.6×10^{-3} mol的醋酸镍放入干燥的反应器内,用少量的去离子水润湿,电磁搅拌,搅拌速度不小于500r/min,然后在蠕动泵的作用下将100ml 5% NaBH_4 -1%NaOH溶液逐滴加入反应器内,进料时间设为20min。每0.5min记录流量计的刻度,通过流量计来测量制氢体积,从而计算制氢量。

3 结果与讨论

本实验测量了不同用量的醋酸镍的制氢量,来比较不同量促进剂的促进能力,寻求醋酸镍促进活性最好时的最少用量,试验结果如图1所示。

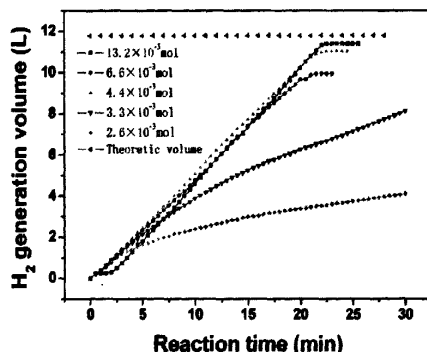


图1 不同用量催化剂作用下硼氢化钠水解制氢量随时间变化的关系

Fig. 1 Hydrogen generation volume by catalyst with different quantity as time

从上图可以看到,反应很迅速,几乎没有滞后反应。当用量仅 2.6×10^{-3} mol为时,也有氢气产生,制氢效率为36%,说明醋酸镍对硼氢化镍水解制氢有影响。用量为 4.4×10^{-3} mol、 6.6×10^{-3} mol、 13.2×10^{-3} mol的三条曲线除总的制氢量略有不同外,在初始阶段几乎是重合的,用量 4.4×10^{-3} mol为时,制氢效率为达到93%;而用量增加为 13.2×10^{-3} mol时,制氢效率也提高到97%,表现出良好的连续化制氢性能。

4 结论

醋酸镍对硼氢化钠水解制氢有促进作用,其用量对制氢效率影响较大。当量为 4.4×10^{-3} mol时,制氢效率也可达93%,因此最低用量为 4.4×10^{-3} mol。

参考文献:

- [1] Wu C, Wu F, Bai Y, et al. Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution [J]. Mater Lett, 2005, 59: 1748-1751.
- [2] 吴川, 张华民, 衣宝廉. 化学制氢技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17 (3): 423-429.
- [3] Kreevoy M M, Jacobson R W. The rate of decomposition of sodium borohydride in basic aqueous solutions [J]. Ventron Alembic, 1979, 15: 2-3.
- [4] 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]. Journal of the American Chemical Society, 1953, 75: 215-219.
- [5] Brown H C, Brown H C. New highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride [J]. Journal of the American Chemical Society. 1962, 84: 1493-1494.
- [6] Akdim O, Demirci U B, Muller D, et al. Cobalt(II) salts, performing materials for generating hydrogen from sodium borohydride [J]. International Journal of hydrogen energy, 2009, 34: 2631-2637.