

C₃N₄负载Ru催化氨硼烷水解产氢性能研究

王 琪, 范义如, 孙香荣, 邱素娇, 孙海杰, 邵冰琪

郑州师范学院, 河南 郑州
Email: sunhaijie406@163.com

收稿日期: 2021年6月1日; 录用日期: 2021年7月2日; 发布日期: 2021年7月12日

摘 要

采用浸渍化学还原法制备氮化碳负载Ru催化剂, 考察了还原剂NaBH₄用量、活性组分Ru的负载量等催化剂制备条件及转速、催化剂用量、反应温度等反应条件对Ru/C₃N₄催化剂催化NH₃BH₃水解产氢性能的影响。结果表明, 在活性组分前体RuCl₃与还原剂NaBH₄物质的量比为1:5, 活性组分Ru的负载量为0.4 wt.%, 催化剂用量为0.05 g, Ru/C₃N₄催化剂催化氨硼烷水解产氢的TOF为227.8 mol H₂·mol⁻¹Co·min⁻¹。反应温度越高, 反应物及产物传质越快, 氨硼烷活化分子数目越多, 氨硼烷产氢速率越快。催化剂用量越多, Ru活性位越多, 氨硼烷产氢的速率越快; 当转速为810 r/min, 外扩散限制消除, 氨硼烷产氢速率最快。Ru/C₃N₄催化剂催化氨硼烷水解产氢的活化能为39.20 kJ/mol, 说明Ru/C₃N₄催化氨硼烷水解产氢速率受温度影响极小。

关键词

钌, 氨硼烷, 氮化碳, 产氢

Ru/C₃N₄ Catalysts for Hydrogen Generation via Hydrolysis of NH₃BH₃

Qi Wang, Yiru Fan, Xiangrong Sun, Sujiao Qiu, Haijie Sun, Bingqi Shao

Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan
Email: sunhaijie406@163.com

Received: Jun. 1st, 2021; accepted: Jul. 2nd, 2021; published: Jul. 12th, 2021

Abstract

C₃N₄ supported Ru catalysts were synthesized with an impregnation-reduction method. The prepared catalysts were evaluated for the hydrogen generation via catalytic hydrolysis of BH₃NH₃. Effect of catalytic activity was investigated by varying the impregnated Ru loading, amount of NaBH₄ as reducing agent during the preparation procedure, and was studied under different reaction conditions, such as reduction temperature, amount of used catalyst as well as the stirring speed. It was found that the TOF of 227.8 mol H₂·mol⁻¹Ru·min⁻¹ was achieved by using 0.05 g of Ru/C₃N₄

with Ru loading of 0.4 wt%, while the molar ratio of $\text{RuCl}_3:\text{NaBH}_4$ was 1:5. Notably, with increasing reaction temperature, mass transfer of reactant and product was accelerated, and more BH_3NH_3 molecules were activated, leading to higher rate of hydrogen generation. In addition, more active sites of Ru were exposed with enhancing the amount of used catalyst, resulting in the enhancement of the reaction rate towards hydrogen formation as well. When the stirring speed was raised up to 810 r/min, external diffusion could be eliminated, leading to the highest reaction rate towards hydrogen generation. According to the kinetic study, the activation energy for hydrolysis of BH_3NH_3 towards hydrogen generation over $\text{Ru}/\text{C}_3\text{N}_4$ is $39.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This indicates that the reaction temperature has almost no effect on catalytic activity towards hydrogen generation.

Keywords

Ru, NH_3BH_3 , C_3N_4 , Hydrogen Generation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科技不断快速的进步, 当今世界的经济发展越来越快, 能源需求成为各种产业的中心环节, 使得化石能源严重匮乏。同时化石能源的过度使用造成了环境污染, 气候变暖等问题, 因此开发新绿色能源迫在眉睫。氢气是一种对环境非常友好的可再生能源, 不仅能够放出大量的热量, 且最终产物为水, 零污染[1]。但是由于缺乏安全、高效、廉价的储氢方式, 氢气的广泛使用一直受限。近年来, 化学氢化物(如 NaBH_4 、 NH_3BH_3 等)因其具有非常高的储氢含量, 体积小, 易运输等优点, 受到人们越来越多的关注[2]。然而室温下, 氨硼烷是白色晶体, 比较稳定[3]。因此, 开发低温高效催化氨硼烷水解产氢催化剂是氢能推广利用的重要环节之一。

氨硼烷水解产氢催化剂主要包括贵金属钌、铑、钯、金、银和铂等[4] [5]及非贵金属钴[6]、铜[7]、镍[8]等。其中, 金属 Ru 催化剂是催化氨硼烷水解效果最好的催化剂之一。但是金属粒子具有高的表面能, 易团聚, 颗粒极易长大, 导致活性位点减少。合适的载体可以分散金属粒子, 金属与载体之间相互作用能抑制金属粒子的聚结长大。炭黑、氧化铝、羟基磷灰石、石墨烯都被用作了 Ru 催化剂的载体。近年来, 氮化碳因其具有独特的稳定性和低廉的价格受到广泛关注, 它表面含有的氨基等官能团, 不仅可以有效地稳定金属纳米粒子, 而且还有利于氮化碳在极性水溶液中的分散[9]。因此, 本论文以氮化碳为载体用浸渍沉淀法制备了 $\text{Ru}/\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂, 考察了催化剂制备条件对氨硼烷催化氨硼烷水解产氢性能, 并优化了反应条件, 还进行了动力学分析, 计算反应的活化能。

2. 实验部分

2.1. 催化剂制备

以尿素为原料, 通过高温热聚合法制备载体氮化碳。具体过程如下: 称取 30 g 尿素放入洁净的坩埚中, 将坩埚放入马弗炉中, 加热至 773 K, 焙烧 2 小时。冷却至室温, 研磨成粉末, 所得淡黄色固体即为氮化碳载体。取 50 mL 0.004 mol/L 的三氯化钌溶液置于烧杯中, 开启搅拌, 加入 2 g C_3N_4 , 在 303 K 恒温吸附 30 min, 使 Ru^{3+} 均匀吸附在 C_3N_4 载体上。取 50 mL 0.008 mol/L NaBH_4 溶液加入滴液漏斗中, 在搅拌下将 NaBH_4 溶液滴入到上述三氯化钌和 C_3N_4 载体的悬浊液中, 滴完后继续搅拌 15 min 使反应完

全。然后抽滤，并用蒸馏水将沉淀洗至滤液 pH 为 7。在 333K 下将所得固体真空干燥 4 小时，研成粉末，即得 Ru 含量为 0.4 wt.% 的 Ru/C₃N₄ 催化剂。

2.2. 催化剂评价

采取排水集气法评价 Ru/C₃N₄ 催化剂催化氨硼烷水解产氢性能。取 0.50 g Ru/C₃N₄ 催化剂置于 100 mL 三颈烧瓶中，并快速倒入 50 mL 0.1 mol/L 氨硼烷溶液，迅速塞紧塞子，调节转速到 810 r/min，温度设置为 303 K，立刻计时，每隔 10 s 记一下排水体积。

2.3. 催化剂表征

用日本理学株式会社的 Ultima IV 型 X-射线衍射仪分析不同条件下制备的 Ru/C₃N₄ 催化剂的物相异同， 2θ 范围为 10°~90°。

3. 结果讨论

3.1. 催化剂制备条件

3.1.1. Ru 负载量

图 1 给出了不同 Ru 含量的 Ru/C₃N₄ 催化剂的 XRD 谱。由图可知， $2\theta = 27.5^\circ$ 的强衍射峰为载体氮化碳的特征衍射峰，未检测到金属 Ru 的特征衍射峰，说明金属 Ru 物相高分散在了载体氮化碳上，或金属 Ru 的颗粒太小，衍射峰太弥散。

图 2 给出了不同 Ru 含量的 Ru/C₃N₄ 催化剂催化氨硼烷产氢性能。可以看出，Ru/C₃N₄ 催化剂中 Ru 含量越多，金属 Ru 活性相越多，有越多的 Ru 活性位来吸附活化氨硼烷分子，Ru/C₃N₄ 催化剂的氨硼烷产氢速率越快。从 XRD 图可知活性组分 Ru 高度分散在氮化碳载体上，且微晶尺寸都很小，这意味着制备的 Ru/C₃N₄ 催化剂中金属 Ru 物相是单层或亚单层分散在氮化碳载体上，金属 Ru 的利用率最高，氨硼烷产氢速率与 Ru/C₃N₄ 催化剂中金属 Ru 含量成正比。综合考虑催化剂的活性、成本和及后续实验控制方便，最终选择了负载量为 0.4 wt.% 的 Ru/ZrO₂ 催化剂进行后续实验。

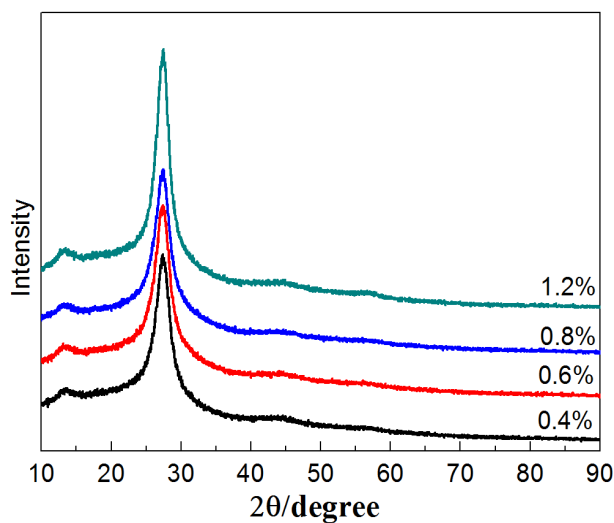


Figure 1. XRD patterns of Ru/C₃N₄ catalysts with the different Ru loadings for hydrogen generation via catalytic hydrolysis of NH₃BH₃

图 1. 不同 Ru 含量的 Ru/C₃N₄ 催化剂的 XRD 谱

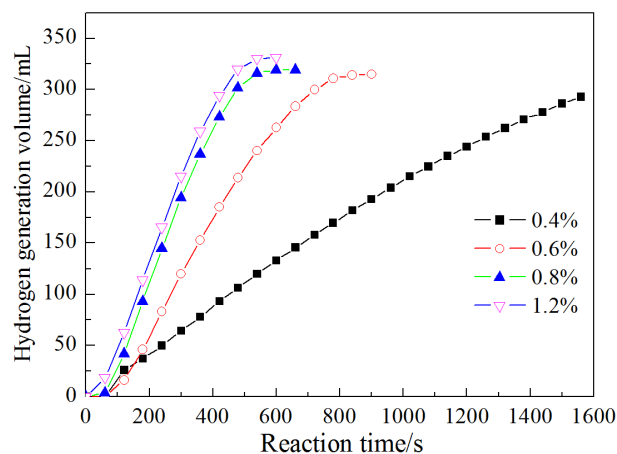


Figure 2. Performance of Ru/C₃N₄ catalysts with the different Ru loadings for hydrogen generation via catalytic hydrolysis of NH₃BH₃

图 2. 不同 Ru 含量的 Ru/C₃N₄ 催化剂催化 NH₃BH₃ 水解产氢性能

3.1.2. NaBH₄ 用量

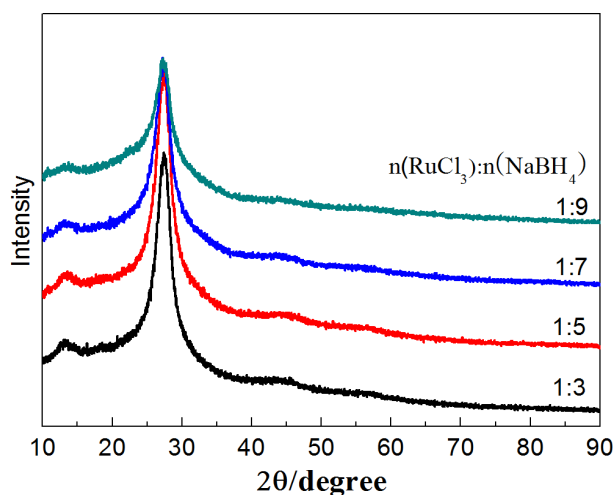


Figure 3. XRD patterns of Ru/C₃N₄ catalysts synthesized with different amount of used NaBH₄

图 3. 不同 NaBH₄ 用量制备的 Ru/C₃N₄ 催化剂的 XRD 谱

图 3 给出了不同 NaBH₄ 用量制备的 Ru/C₃N₄ 催化剂的 XRD 谱。可以看出，不同用量还原剂 NaBH₄ 制备的 Ru/C₃N₄ 催化剂也都只出现了载体氮化碳的特征衍射峰，表明了金属 Ru 在 C₃N₄ 载体上是呈单层或亚单层分散的，还表明了还原剂硼氢化钠用量不影响 Ru/C₃N₄ 催化剂的结构。

图 4 给出了在还原温度为 303 K、Ru/C₃N₄ 催化剂 Ru 含量为 0.4 wt.% 时，不同用量还原剂硼氢化钠制备的 Ru/C₃N₄ 催化剂催化氨硼烷产氢性能。可以看出，NaBH₄ 用量越多，还原活性组分前体 RuCl₃ 生成金属 Ru 活性相越多，金属 Ru 活性位越多，氨硼烷分子越易被活化进而发生表面脱氢化学反应，氨硼烷水解的速率越快。当 $n(\text{RuCl}_3)/n(\text{C}_3\text{N}_4)$ 为 1:5 时，C₃N₄ 载体上吸附的 Ru³⁺ 完全被还原为金属相，金属 Ru 活性位最多，Ru/C₃N₄ 催化剂催化氨硼烷水解产氢速率达到最快，这时 TOF 高达 227.8 mol H₂·mol⁻¹Co·min⁻¹。再增加 NaBH₄ 的量时，氨硼烷产氢的速率反而变慢。这可能是由于过量的硼氢化钠发

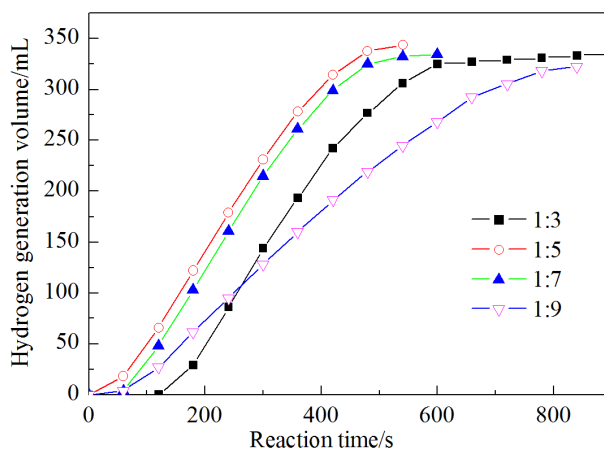


Figure 4. Performance of Ru/C₃N₄ catalysts synthesized with different amount of used NaBH₄ for hydrogen generation via catalytic hydrolysis of BH₃NH₃

图4. 不同NaBH₄用量制备的Ru/C₃N₄催化剂催化氨硼烷水解产氢性能

生了水解，生成的偏硼酸钠吸附在Ru覆盖了金属Ru活性位点，导致催化剂金属Ru活性位减少，氨硼烷水解产氢速率变慢。

3.2. 催化反应条件

3.2.1. 搅拌转速

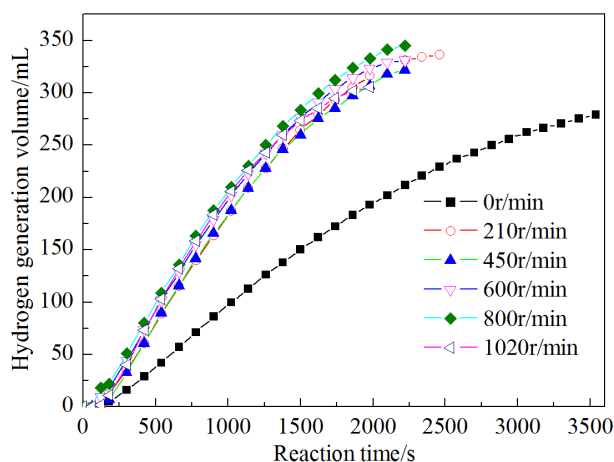


Figure 5. Performance of Ru/C₃N₄ catalysts with different stirring speed for hydrogen generation via catalytic hydrolysis of BH₃NH₃

图5. 不同搅拌速率下Ru/C₃N₄催化剂催化氨硼烷水解产氢性能

图5给出了0.5 g催化剂和303 K下，搅拌转速对Ru/C₃N₄催化剂催化氨硼烷水解产氢的性能的影响。可以看出，在转速为0 r/min时，NH₃BH₃分子水解反应速率最小，这是因为反应物氨硼烷及产物偏硼酸钠和氢受到的外扩散阻力较大，不能迅速地扩散到催化表面发生表面化学反应。随着转速不断地增大，氨硼烷产氢速率不断加快。当转速增大到810 r/min时，氨硼烷和产生的氢气外扩散阻力基本消除，氨硼烷分子可以很快扩散到催化剂表面，产生的氢气又能很快从催化剂表面脱附，此时氨硼烷水解产氢速率

达到最快。继续增大转速，产氢速率反而下降。孙海杰等[10]人发现转速太大会导致催化剂粘黏在反应器壁上，导致反应体系中可用催化剂量减少，产氢速率减慢。

3.2.2. 催化剂用量

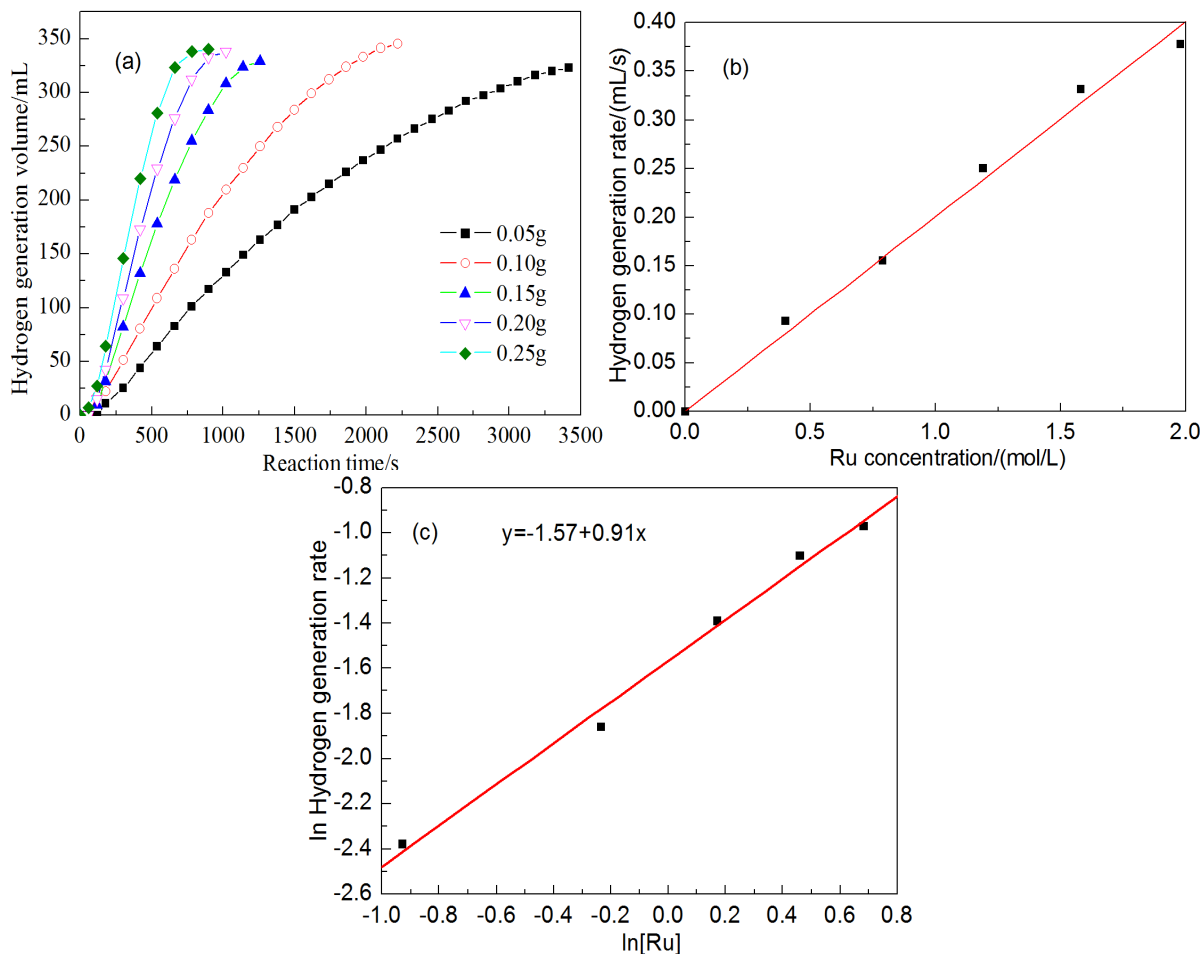


Figure 6. Performance of Ru/C₃N₄ catalysts with different catalyst amounts for hydrogen generation via catalytic hydrolysis of BH₃NH₃ (a), curves for hydrogen generation rate versus catalyst concentration (b), and the logarithmic plot of hydrogen generation rate versus the Ru concentration (c)

图 6. 不同量 Ru/C₃N₄ 催化剂催化硼氢化钠水解产氢性能(a), 水解产氢速率与 Ru 浓度之间的关系(b)及产氢速率与 Ru 浓度之间对数关系(c)

图 6(a)给出了 303 K、810 r/min 时，催化剂用量对 Ru/C₃N₄ 催化剂催化氨硼烷水解产氢性能的影响。可以看出，Ru/C₃N₄ 催化剂用量越多，氨硼烷水解产氢速率加快。这可能是由于催化剂用量越多，活化氨硼烷分子的金属 Ru 活性位越多。图 6(b)为不同用量 Ru/C₃N₄ 催化剂催化 BH₃NH₃ 水解产氢速率与 Ru 浓度之间的关系。可以看出，两者呈线性关系，说明反应在动力学控制下，已经消除外扩散的影响[11]，与搅拌转速结论一致。图 6(c)给出了产氢速率与 Ru 浓度之间的对数关系。根据速率方程 $r = k[AB]^n$ ， $\ln r = \ln k + n \ln [AB]$ ，因此，以 $\ln r$ 对 $\ln [AB]$ 作图，斜率为反应级数 n 。产氢速率的自然对数与 Ru 浓度的自然对数呈线性关系， n 为 0.91，表明该反应对催化剂浓度的反应级数为 0.91。朱玉玲等[12]用浸渍化学还原法制备了 Pd/PSK-Fe₃O₄ 催化剂，发现在该催化剂上氨硼烷水解反应对浓度的反应级数为一级。

3.2.3. 反应温度

图 7(a)给出了在 0.50 g 催化剂、810 r/min 下不同反应温度下 Ru/C₃N₄ 催化剂催化 NH₃BH₃ 水解产氢性能。可以看出, 反应的温度越高, 氨硼烷产氢的速率明显越快。这可能是由于温度的越高, 升温为活化氨硼烷分子提供了能量。温度越高, 活化氨硼烷分子的能级越高, 氨硼烷分子越易在催化剂表面发生表面化学反应生成氢气, 氨硼烷水解产氢速率越快。同时温度越高, 偏硼酸钠和吸附的氢越易从催化剂表面上脱附, 空的 Ru 活性位越多, 活化氨硼烷的分子数越多, 氨硼烷水解产氢速率加快。根据 Arrhenius 公式 $\ln k = \ln A - E_a/RT$, 其中 k 、 A 、 E_a 分别为速率系数、指前因子和活化能, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 得到一条直线, 直线斜率为 $-E_a/R$, 如图 7(b)所示。可以看出, $\ln k$ 和 $1/T$ 呈线性关系, 计算出该反应的活化能为 39.20 kJ/mol。表 1 对比了 Ru/C₃N₄ 催化剂与文献报道 Ru 催化剂的活化能。可以看出, 与文献报道的 Ru 基催化剂相比, Ru/C₃N₄ 催化剂催化硼氢化钠水解产氢反应具有较小活化能, 说明 Ru/C₃N₄ 催化剂可以极大降低了氨硼烷产氢反应的活化能, 具有良好的工业应用前景。

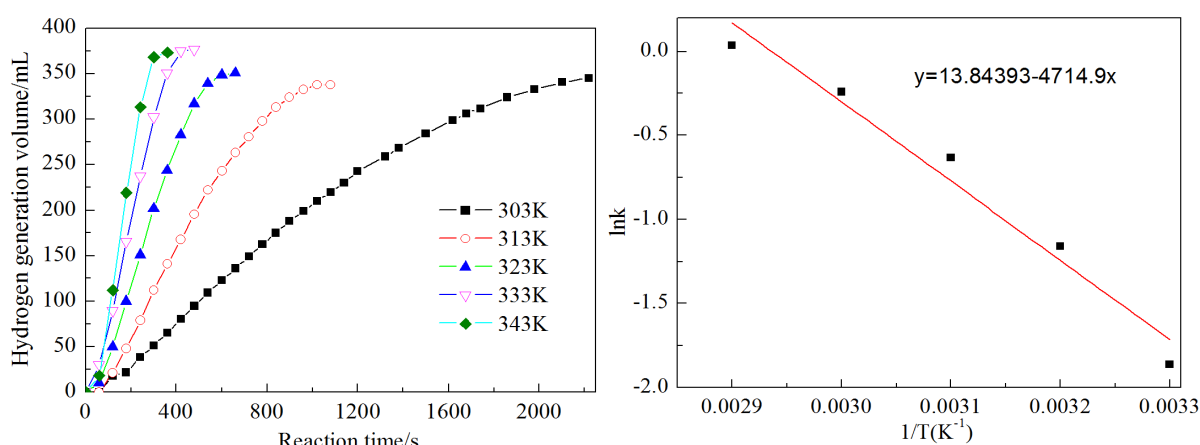


Figure 7. Performance of Ru/C₃N₄ catalysts under the different reaction temperature for hydrogen generation via catalytic hydrolysis of BH₃NH₃ (a) and Arrhenius curve (b)

图 7. 不同反应温度下 Ru/C₃N₄ 催化剂催化硼氢化钠水解产氢性能(a)及阿累尼乌斯曲线(b)

Table 1. Activation energy of different Ru catalysts for hydrogen generation via catalytic hydrolysis

表 1. 不同 Ru 催化剂催化氨硼烷水解产氢反应的活化能

Catalyst	E_a (kJ/mol)	Reference
Ru/Ce(OH)CO ₃	60.16	[13]
Ru/ND	50.7	[14]
Ru@SiO ₂	38.2	[15]
Ru/NGR	46	[16]
Ru/Ni-foam	40.51	[17]
Ru/C ₃ N ₄	39.2	This study

4. 结论

1) 活性组分前体 RuCl₃ 与还原剂 NaBH₄ 物质的量之比为 1:5, 活性组分 Ru 含量为 0.4 wt.% 时制备的 Ru/C₃N₄ 催化剂的金属 Ru 活性位最多, 催化氨硼烷水解制氢的速率最快, TOF 为 227.8 mol H₂·mol⁻¹Ru·min⁻¹。

2) 在 810 r/min, Ru/C₃N₄ 催化剂用量越多, 反应温度越高, 氨硼烷产氢速率越快。Ru/C₃N₄ 催化剂催化氨硼烷产氢速率最快。Ru/C₃N₄ 催化剂浓度反应级数为 0.91, 活化能为 39.20 kJ/mol。

基金项目

河南省科技攻关项目(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项目(S202012949001); 河南省高等学校重点科研项目(18A150018); 郑州师范学院环境催化科研创新团队(702010)。

参考文献

- [1] 徐宏坤, 陈梦寰, 潘亚熙, 彭薇薇, 张淑娟, 张翊青, 等. 纳米金属 Ru-Co 嵌入 UTO-66NH₂ 协同催化氨硼烷水解产氢研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2019, 41(1): 77-82.
- [2] 李慧珍, 王梵远, 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.
- [3] 李燕, 邓雨真, 俞晶铃, 黎四芳. 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.
- [4] Olu, P.-Y., Fabien, D., Giuseppe, C., Chatenet, M. and Job, N. (2015) Investigation of Platinum and Palladium as Potential Anodic Catalysts for Direct Borohydride and Ammonia Borane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **297**, 492-503. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.022>
- [5] Peng, S.G., Liu, J.C., Wang, F.Y. and Wang, F. (2015) An Improved Preparation of Graphene Supported Ultrafine Ruthenium (0) NPs: Very Active and Durable Catalysts for H₂ Generation from Methanolysis of Ammonia Borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 10856-10866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.113>
- [6] 杨宇雯, 冯刚, 卢章辉, 胡娜, 张飞, 陈祥树. 原位合成钴/还原氧化石墨烯纳米粒子催化氨硼烷制氢(英文) [J]. 物理化学学报, 2014, 30(6): 1180-1186.
- [7] 王海霞, 周丽敏, 陶占良, 陈军. 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.
- [8] 徐凤勤, 胡小飞, 程方益, 梁静, 陶占良, 陈军. 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] 桑琬璐, 李兰兰, 高若源, 王晨阳, 杨晓婧. 氨硼烷水解制氢催化剂载体的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(17): 27-33.
- [10] 孙海杰, 陈凌霞, 张玉凤, 安冬东, 刘聪. Co-B/ZrO₂ 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.
- [11] Hu, S.C. and Chen, Y.W. (1997) Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ruthenium Catalysts Supported on La₂O₃-ZnO Binary Oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 5153-5159. <https://doi.org/10.1021/ie970300y>
- [12] 朱玉玲, 郑修成, 刘蒲. 磁性花生壳负载钯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.
- [13] 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(英文) [J]. 无机化学学报, 2016, 32(10): 1816-1824.
- [14] Fan, G., Liu, Q., Tang, D., Li, X., Bi, J. and Gao, D. (2016) Nanodiamond Supported Ru Nanoparticles as an Effective Catalyst for Hydrogen Evolution from Hydrolysis of Ammonia Borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 1542-1549. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.083>
- [15] Yao, Q., Shi, W., Feng, G., Lu, Z.-H., Zhang, X., Tao, D., et al. (2014) Ultrafine Ru Nanoparticles Embedded in SiO₂ Nanospheres: Highly Efficient Catalysts for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Journal of Power Sources*, **257**, 293-299. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.122>
- [16] 张旭梅, 韩贺, 高庆玲, 刘阳, 李悦, 马晓艳. 钌/氮掺杂石墨烯催化硼氢化钠水解制氢的研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(1): 67-71.
- [17] 马瑜隆, 魏永生, 戴长庆. 电镀法制备 Ru/Ni-foam 催化剂及其催化硼氢化钠产氢性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018, 45(2): 10-15.