

硼氢化钠制氢技术

孙 雷,李 宁,王桂香,黎德育

(哈尔滨工业大学应用化学系,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:介绍了 NaBH_4 催化水解制氢机理, Pt-LiCoO₂、Ni_xB、Ru 催化剂的应用与制氢反应装置,金属钠、金属氢化物及电解法制备 NaBH_4 的工艺,分析了该技术的优势及需要解决的问题,并对其前景进行了展望。

关键词:硼氢化钠; 制氢; 燃料电池

中图分类号:TM911.42 文献标识码:A 文章编号:1001-1579(2004)05-0382-02

Hydrogen production from sodium borohydride

SUN Lei, LI Ning, WANG Gui-xiang, LI De-yu

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

Abstract: The mechanism of hydrogen generation, the application of catalysts, such as Pt-LiCoO₂, Ni_xB and Ru, and hydrogen generation reactor, processes of NaBH₄ preparation with metal Na method, metal hydride method and electrolysis method were introduced. The advantages and problems of this technology which needed to be settled were analyzed, and its prospect was proposed.

Key words: sodium borohydride; hydrogen production; fuel cell

氢气是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的重要燃料^[1]。 NaBH_4 制氢是一种安全、高效、实用性强的技术,通过 NaBH_4 水解可以直接生成润湿的氢气,而且产物中不含有 CO_x 、 SO_x 、 NO_x 等,特别适用于 PEMFC。

1 原理及反应装置

1.1 NaBH_4 制氢原理

NaBH_4 作为一种强还原剂与水发生反应,产生氢气和水溶性硼酸钠。该反应即使不添加任何催化剂仍可进行,但由于反应过程中 pH 值的不断升高而停止,只有加入适量的催化剂,才能使反应延续^[2-3]。 NaBH_4 有极强的还原性,它的水溶液极不稳定,当 pH < 9 时,水解反应即自发进行,因而须加入 NaOH,使溶液呈强碱性进行贮存。戎维仁等^[4]研究认为:NaOH 的引入抑制了 NaBH_4 的水解平衡,在常温下,当 pH = 8 时,经过半分钟, NaBH_4 就水解掉一半以上;而当 pH = 14 时, NaBH_4 溶液的半衰期可长达 430 d,完全可以满足实际应用。

1.2 NaBH_4 制氢催化剂的研究

为达到以足够快的速度制备氢气,人们研究了多种催化剂及酸碱度的影响。A. Levy 等^[5]研究了 Ni、Co 以及 Raney-Ni 和 Raney-Co,发现它们对 NaBH_4 水解反应都具有良好的催化作用;H. C. Brown 等^[6]研究了一系列的金属盐类后发现:钌(Ru)和铑(Rh)的金属盐类对 NaBH_4 水解的催化作用最强;C. A. Steven 等^[7-8]对 Ru 催化剂进行了深入研究,使用离子交换树脂负载 Ru 催化剂的方法,通过一系列实验对催化剂的制备方法、Ru 负载量、催化剂利用率、温度以及溶液 pH 值对 H₂ 生成速率的影响进行研究,发现:负载在阴离子交换树脂上的 Ru 催化剂比负载在阳离子交换树脂上的效率高。

K. Yoshitsugu 等^[9]研究了 Pt-LiCoO₂ 催化剂,并在 30 g 20% NaBH_4 (10% NaOH, 20% NaBH_4 , 70% H₂O) 溶液中加入含 Pt 量为 5 mg 的催化剂,得到 9.7×10^{-4} g/s (约 10 ml/s) 的制氢速率,但是其氢气的生成速率随时间的增加而上升,控制反应过程中氢气的生成速率难度很大。H. Dong 等^[10]研究发现,

作者简介:

孙 雷(1974-),男,黑龙江人,哈尔滨工业大学应用化学系硕士生,研究方向:电化学;

李 宁(1953-),女,黑龙江人,哈尔滨工业大学应用化学系教授,博士,研究方向:有色金属电化学、金属腐蚀与防护;

王桂香(1978-),女,山西人,哈尔滨工业大学应用化学系博士生,研究方向:电化学;

黎德育(1976-),男,广东人,哈尔滨工业大学应用化学系研究实习员,研究方向:有色金属电化学、电镀。