



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102784652 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201210308909. 4

(22) 申请日 2012. 08. 28

(71) 申请人 青岛农业大学

地址 266109 山东省青岛市城阳区长城路
700 号

(72) 发明人 昌晶

(74) 专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有
限公司 37101

代理人 崔滨生

(51) Int. Cl.

B01J 23/83 (2006. 01)

C01B 3/06 (2006. 01)

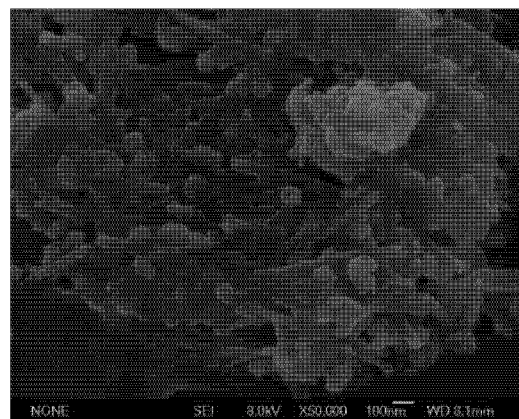
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂及其制备方法和在硼氢化物水解制氢中的应用

(57) 摘要

本发明提供了一种 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂及其制备方法和在硼氢化物水解制氢中的应用, 所述催化剂以凹凸棒石为载体, 利用浸渍还原法制备 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂, 本发明以 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂代替了贵金属 Pd 和 Pt 催化剂, 在达到催化效果相似的前提下, 降低了催化剂成本; 本发明有效避免了 Co-Ce-B 的团聚以及催化剂活性组分的脱落; 本发明还具有操作简便、条件温和、工艺和设备简单、对环境无污染、活性组分不易脱落、氢气产率高、可回收利用次数多和成本低的优点; 其在催化水解硼氢化钠碱性溶液中显示了很高的反应活性, 有利于工业化生产, 在便携式制氢领域具有较好的应用前景。



1. 一种 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂,其特征在于所述催化剂以凹凸棒石为载体,负载活性组分 Co-Ce-B,其中凹凸棒石的质量百分含量为 70-95%, Co-Ce-B 的质量百分含量为 5-30%,其中 Co+Ce :B 的摩尔比为 0.75-2 :1, Ce :Co 的摩尔比为 0.01-1.5 :1。

2. 根据权利要求 1 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂,其特征在於:所述凹凸棒石呈长棒状,其长度为 800~1200nm,宽度为 30-60nm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的制备方法,其特征在於所述方法包括以下步骤:

取筛分好的凹凸棒石放入马弗炉中进行活化,分别配制摩尔浓度为 0.1-10mol/l 钴盐和 0.1-10mol/l 铈盐溶液,钴盐铈盐总质量占凹凸棒石质量的 20-85%;将所述凹凸棒石完全并均匀浸渍于所述钴盐和铈盐溶液后,将其置于超声波清洗器中 1~4h,然后将浸渍后的凹凸棒石置于恒温干燥箱中 100-200℃干燥;干燥后取出研磨并过 100-300 目筛得到浸渍好钴盐和铈盐的凹凸棒石粉体;

配制 NaBH₄ 溶液逐滴滴加到所述凹凸棒石粉体中,Co²⁺ 和 Ce³⁺ 还原为单质 Co 和单质 Ce,与元素 B 形成 Co-Ce-B 活性组分,将负载活性组分的凹凸棒石洗涤后干燥研磨,备用。

4. 根据权利要求 3 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的制备方法,其特征在於:所述钴盐为硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴或氯化钴中的一种,所述铈盐为硝酸铈、硫酸铈、碳酸铈或氯化铈中的一种。

5. 根据权利要求 3 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的制备方法,其特征在於:所述的凹凸棒石在马弗炉内的恒温煅烧温度为 300-700℃。

6. 根据权利要求 3 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的制备方法,其特征在於:所述硼氢化物为硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化钙或硼氢化钡。

7. 根据权利要求 3 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的制备方法,其特征在於:所述催化剂在使用前在 60~100℃下进行真空干燥,干燥时间为 1~16h。

8. 根据权利要求 6 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂在用于硼氢化物水解制氢中的应用。

9. 根据权利要求 8 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂在用于硼氢化物水解制氢中的应用,其特征在於:所述催化剂在 15wt. %NaOH 浓度的溶液中产氢速率最快。

10. 根据权利要求 8 所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂在用于硼氢化物水解制氢中的应用,其特征在於:所述催化剂在 8wt. % NaBH₄ 浓度的溶液中产氢速率最快。

一种 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂及其制备方法和在硼氢化物水解制氢中的应用

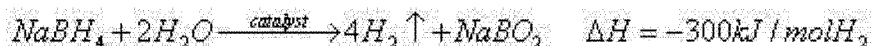
技术领域

[0001] 本发明属于便携式制氢技术领域,具体涉及一种 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂及其制备方法和在硼氢化物水解制氢中的应用。

背景技术

[0002] 氢气是一种来源广泛、高效、清洁的燃料及能源载体。现已被人们广泛看作是一种理想的绿色能源,但是氢能源的发展同样也存在许多需要亟待解决的问题。其中,安全高效而且低成本的氢储存运输技术的开发是制约氢能广泛应用的关键之一。目前常用的氢气储存方式有高压气态储氢、低温液态储氢及金属氢化物储氢等。但这些贮氢方式在贮氢密度方面尚无法满足氢能要求的问题。因此利用硼氢化物作为贮氢介质,并通过硼氢化物与水反应来制取氢气,这种制氢方法引起了人们的广泛关注。

[0003] 在相对温和的反应条件下,利用比较简单的反应装置,硼氢化物与水反应就可以得到高纯度的氢气,并且具有方法简便以及安全性高等优点。其中硼氢化钠因其贮氢密度高,稳定,不易分解等特性成为储氢的首选材料,而且,硼氢化钠水解制氢还具有良好的可控性,因为只要当 NaBH_4 溶液接触到催化剂时,其水解反应就可以很快发生,其反应过程如下:



而当 NaBH_4 与催化剂脱离接触时,其水解反应会立刻停止。

[0004] 目前,研究发现多数催化剂可用于催化水解硼氢化钠。研究发现 Pt (Kojima, 2002, 1029)、Ru (Amendolat, 2000, 969) 等贵金属催化剂的催化效果好,能提供高效的氢气制备速率,但它们同时具有的成本高和易失活等缺陷限制了其应用。而普通金属如 Co 和 Ni 等被广泛研究应用于催化硼氢化钠水解制备氢气,如 Ni-B (Dong, 2003, 1095)、Co-B (Kim, 2004, 263) 等,但其活性和稳定性不够理想,而催化剂的活性和稳定性是评价催化剂优劣的重要指标。

发明内容

[0005] 针对现有技术中硼氢化物水解制氢所用催化剂存在的上述问题,本发明的目的是提供一种 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂及其制备方法和在硼氢化物水解制氢中的应用,采用本发明所述技术方案不仅可以降低催化剂的成本,提高催化剂的活性,而且制备方法简便,产氢速率高。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用下述技术方案予以实现:

一种 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂,所述催化剂以凹凸棒石为载体,负载活性组分 Co-Ce-B,其中凹凸棒石的质量百分含量为 70-95%,Co-Ce-B 的质量百分含量为 5-30%,其中 (Co+Ce):B 的摩尔比为 0.75-2:1,Ce:Co 的摩尔比为 0.01-1.5:1。

[0007] 对上述技术方案的进一步改进:所述凹凸棒石呈长棒状,其长度为 800~1200nm,

宽度为 30-60nm。

[0008] 本发明还提供了所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

取筛分好的凹凸棒石放入马弗炉中进行活化,分别配制摩尔浓度为 0.1-10mol/l 钴盐和 0.1-10mol/l 铈盐溶液,钴盐铈盐总质量占凹凸棒石质量的 20-85%;将所述凹凸棒石完全并均匀浸渍于所述钴盐和铈盐溶液后,将其置于超声波清洗器中 1~4h,然后将浸渍后的凹凸棒石置于恒温干燥箱中 100-200℃干燥;干燥后取出研磨并过 100-300 目筛得到浸渍好钴盐和铈盐的凹凸棒石粉体;

配制 NaBH_4 溶液逐滴滴加到所述凹凸棒石粉体中, Co^{2+} 和 Ce^{3+} 还原为单质 Co 和单质 Ce,与元素 B 形成 Co-Ce-B 活性组分,将负载活性组分的凹凸棒石洗涤后干燥研磨,备用。

[0009] 对上述技术方案的进一步改进:所述钴盐为硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴或氯化钴中的一种,所述铈盐为硝酸铈、硫酸铈、碳酸铈或氯化铈中的一种。

[0010] 对上述技术方案的进一步改进:所述的凹凸棒石在马弗炉内的恒温煅烧温度为 300-700℃。

[0011] 对上述技术方案的进一步改进:所述硼氢化物为硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化钙或硼氢化钡。

[0012] 对上述技术方案的进一步改进:所述催化剂在使用前在 60~100℃下进行真空干燥,干燥时间为 1~16h。

[0013] 本发明还提供了所述的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂在用于硼氢化物水解制氢中的应用。

[0014] 对上述技术方案的进一步改进:所述催化剂在 15wt. %NaOH 浓度的溶液中产氢速率最快。

[0015] 对上述技术方案的进一步改进:所述催化剂在 8wt. % NaBH_4 浓度的溶液中产氢速率最快。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点和积极效果是:

1、本发明通过采用高催化活性的金属 Co 以及助催化剂 Ce 制备所述 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂,代替了价格昂贵的贵金属 Pd 和 Pt,而本发明所述催化剂的反应活化能跟贵金属催化剂反应活化能的相近,为 40.5KJ/mol,在达到催化效果相似的前提下,本发明明显降低了催化剂成本。

[0017] 2、本发明使用凹凸棒石颗粒作为载体,凹凸棒石颗粒具有特殊的纤维结构,表现出良好的分散性、耐酸碱性和阳离子可交换性,可方便的实现颗粒的表面改性,提升催化剂的选择性和活性以及循环使用的稳定性。

[0018] 3、本发明利用凹凸棒石的高比表面积及强结合力,扩大 Co-Ce-B 与载体的结合面,有效避免了 Co-Ce-B 的团聚以及催化剂活性组分的脱落。

[0019] 4、本发明还具有操作简便、条件温和、工艺和设备简单、对环境无污染、活性组分不易脱落、氢气产率高、可回收利用次数多(大于 10 次)和成本低的优点。其在催化水解硼氢化钠碱性溶液中显示了很高的反应活性,有利于工业化生产,在便携式制氢领域具有较好的应用前景。

[0020] 结合附图阅读本发明的具体实施方式后,本发明的其他特点和优点将变得更加清

楚。

附图说明

- [0021] 图 1 为本发明实施例 1 中凹凸棒石经活化后的扫描电子显微镜照片。
- [0022] 图 2 为本发明实施例 1 中 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的扫描电子显微镜照片。
- [0023] 图 3 为本发明实施例 1 中 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的透射电子显微镜照片。
- [0024] 图 4 为本发明实施例 2 中 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的扫描电子显微镜照片。
- [0025] 图 5 为本发明实施例 2 中使用不同质量 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的产氢效果图。
- [0026] 图 6 为本发明实施例 3 中催化剂多次使用的产氢效率图。
- [0027] 图 7 为本发明实施例 4 不同 NaOH 浓度的氢气生成动力学曲线图。
- [0028] 图 8 为本发明实施例 5 不同 NaBH_4 浓度的水解产氢速率的影响图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案作进一步详细的说明。

[0030] 本发明所用原料为：六水硝酸铈颗粒(分析纯)、硼氢化钠颗粒(分析纯)、六水硝酸钴颗粒(分析纯)、六水氯化钴颗粒(分析纯)和凹凸棒石颗粒(甘肃临泽产)。

[0031] 实施例 1 :Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的制备

采用 200 目的标准筛对凹凸棒石颗粒进行筛分,取筛分好的凹凸棒石 2.0g,放入马弗炉中进行 500℃活化,过 200 目筛备用,活化后的凹凸棒石颗粒扫描电镜照片如图 1 所示,从图 1 可观察到,凹凸棒石颗粒呈长棒状,棒形颗粒的粗细分布区间较广,其长度为 800~1200nm,宽度为 30-60nm。分别称取 0.68g 六水硝酸钴和 0.43g 六水硝酸铈,分别加 10ml 去离子水溶解,配制摩尔浓度均为 0.2mol/l 钴盐和 0.1mol/l 铈盐溶液,用于浸渍所述凹凸棒石颗粒。将凹凸棒石颗粒与钴盐和铈盐混合液置于超声波清洗仪中超声震荡 2h,使凹凸棒石完全并均匀浸渍所述催化剂溶液。然后置于电热恒温干燥箱中 100℃干燥 6h,干燥后取出研磨,备用。

[0032] 称取 0.09g NaBH_4 ,用去离子水溶解,配制溶液的浓度为 3mol/l 的溶液,逐滴滴加到已浸渍好钴盐和铈盐的凹凸棒石粉体中,将 Co^{2+} 和 Ce^{3+} 还原为单质 Co 和单质 Ce,并与元素 B 形成无定形 Co-Ce-B 凹凸棒石催化剂。洗涤后放入真空干燥箱中 80℃干燥 12h,干燥后研磨,过 100 目筛备用。

[0033] 本实施例制得的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的电子扫描电镜(SEM)照片如图 2 所示,其透射电子显微镜(TEM)照片如图 3 所示。从图 2 和图 3 均可观察到,粒径约 20-80nm 的 Co-Ce-B 粒子分散良好,均匀负载在呈长棒形的凹凸棒石颗粒表面。

[0034] 实施例 2

采用 300 目的标准筛对凹凸棒石颗粒进行筛分,取筛分好的凹凸棒石 1.5g,放入马弗炉中进行 50-400℃活化,过 300 目筛备用。分别称取 0.55g 的六水氯化钴和 0.43g 六水硝酸铈,分别加 5ml 去离子水溶解,配制摩尔浓度均为 0.4mol/l 的钴盐和 0.2mol/l 铈盐溶液,将凹凸棒石和配置好的钴盐和铈盐溶液混合后,置于超声波清洗器中 3h 对凹凸棒石颗粒进行浸渍,使凹凸棒石完全并均匀浸渍上催化剂溶液。然后置于电热恒温干燥箱中 80℃干燥 6h,干燥后取出研磨,备用。

[0035] 称取 NaBH_4 0.08g 用去离子水溶解, 配制溶液的浓度为 1mol/l 的溶液, 逐滴滴加到已浸渍好钴盐和铈盐的凹凸棒石粉体中, 的将 Co^{2+} 和 Ce^{3+} 还原为单质 Co 和单质 Ce, 并与元素 B 形成无定形 Co-Ce-B 凹凸棒石催化剂。洗涤后放入真空干燥箱中 100°C 干燥 10h, 干燥后研磨, 过 200 目筛备用。

[0036] 本实施例制得的 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂的电子扫描电镜 (SEM) 照片如图 4 所示, 从图 4 中看出, 长棒形的凹凸棒石颗粒团聚在一起, Co-Ce-B 粒子分散良好, 均与负载在凹凸棒石颗粒表面。

[0037] 采用以上制备方法制备 Co-Ce-B/ 凹凸棒石催化剂, 图 5 为催化剂在不同质量时对水解产氢影响的效果图。从图 5 中可以看到, 随着催化剂投放质量的增加, 产氢速率明显升高, 相同时间内的产氢量也明显增加。

[0038] 实施例 3

催化剂的制备方法如实施例 1 所示, 以 8wt. % NaBH_4 +4wt. %NaOH 为反应液, 取 0.50g 经过研磨的所述 Co-Ce-B 凹凸棒石催化剂, 与 10mL 上述反应液在 25°C 水浴温度下进行反应, 催化剂活性随着使用次数的增多逐渐降低。把催化剂重复回收利用 10 次, 不同反应次数的氢气生成动力学曲线如图 6 所示。图 6 显示本实施例制得的催化剂在 10 次循环反应的制氢效率图, 在产氢量相同的前提下, 催化剂的活性逐渐降低, 但降幅不大, 第 1 次的反应时间为 27 分钟, 第 10 次反应时间为 36 分钟, 循环性能良好。实验结果表明催化剂回收利用 10 次产氢效果仍较好。

[0039] 实施例 4

催化剂的制备方法如实施例 1 所示, 以 8wt. % NaBH_4 +NaOH 为反应液, NaOH 浓度分别为 0wt. %、2wt. %、4wt. %、6wt. %、8wt. %、10wt. %、12wt. %、15wt. %、17wt. %、20wt. %。取 0.50g 经过研磨的所述 Co-Ce-B 凹凸棒石催化剂, 与 10ml 所述反应液在 25°C 水浴温度下反应, 因 NaOH 浓度不同反应时间不同, 不同 NaOH 浓度的氢气生成动力学曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 溶液中 15wt. %NaOH 浓度的溶液产氢速率最快, 达到了 0.33L/min · g, 而 0wt. %NaOH 浓度的溶液产氢速率最慢。全部反应完成需要 90 分钟。

[0040] 实施例 5

催化剂的制备方法如实施例 2 所示, 以 NaBH_4 +4wt. %NaOH 为反应液, NaBH_4 浓度分别为 2wt. %、5wt. %、8wt. %、10wt. %、15wt. %、20wt. %。取上述经过研磨的所述凹凸棒石负载的 Co-Ce-B 凹凸棒石催化剂 0.50g, 与 10mL 所述反应液在 25°C 水浴温度下反应, 因 NaOH 浓度不同反应时间不同, 不同 NaBH_4 浓度的水解产氢速率的影响如图 8 所示。由图 8 可知, 溶液中 8wt. %NaOH 浓度的溶液产氢速率最快, 达到了 0.34L/min · g。

[0041] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案, 而非对其进行限制; 尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明, 对于本领域的普通技术人员来说, 依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改, 或者对其中部分技术特征进行等同替换; 而这些修改或替换, 并不使相应技术方案的本质脱离本发明所要求保护的技术方案的精神和范围。

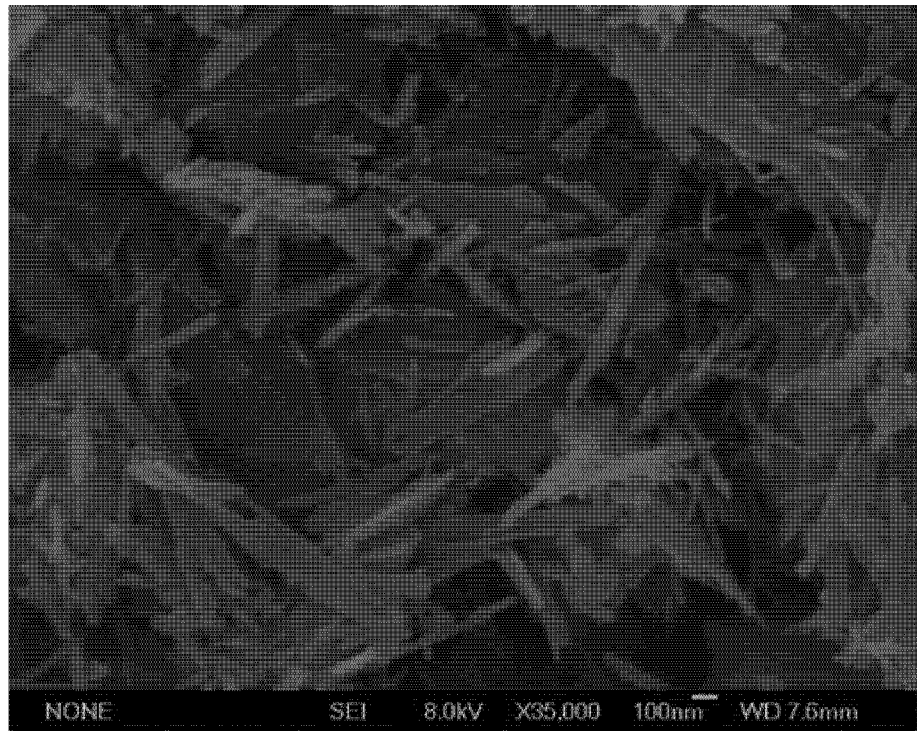


图 1

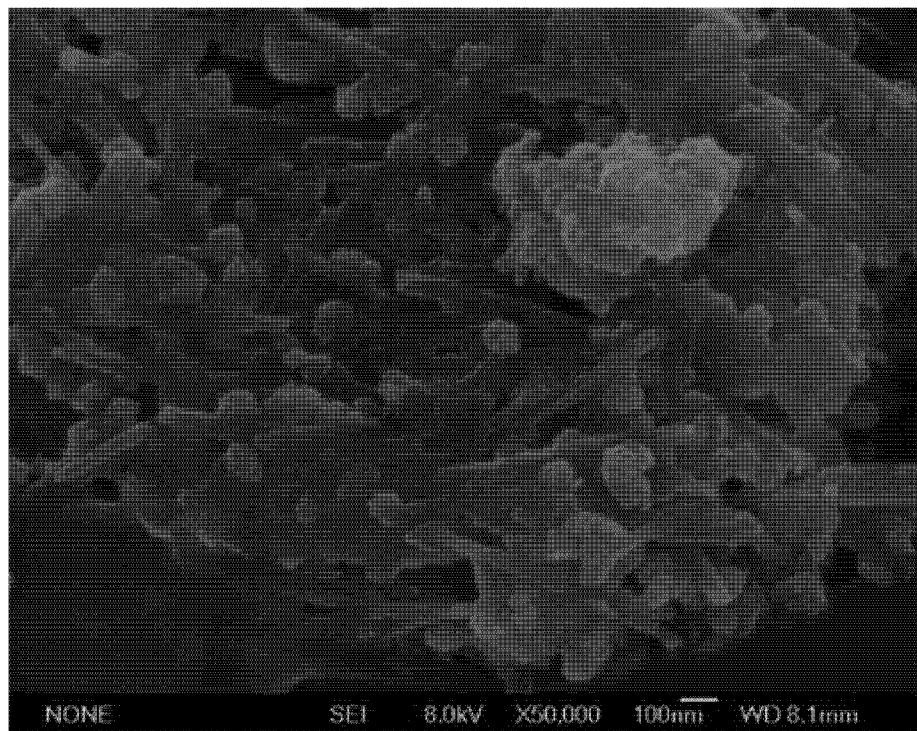


图 2

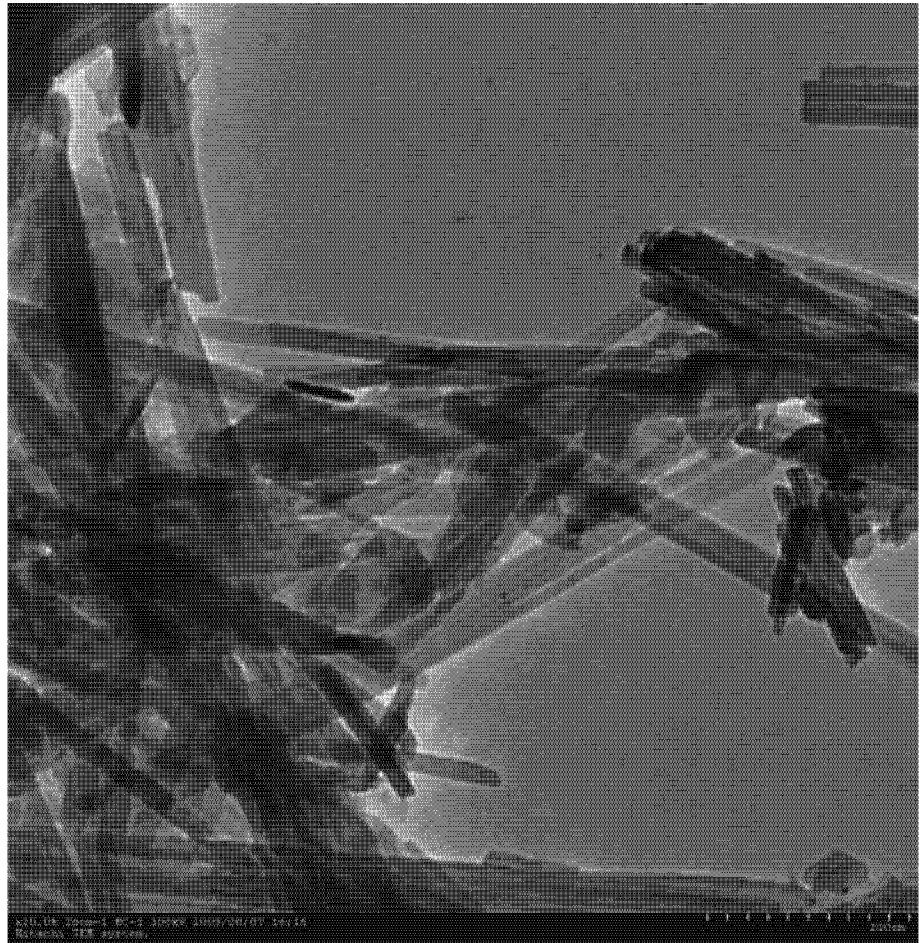


图 3

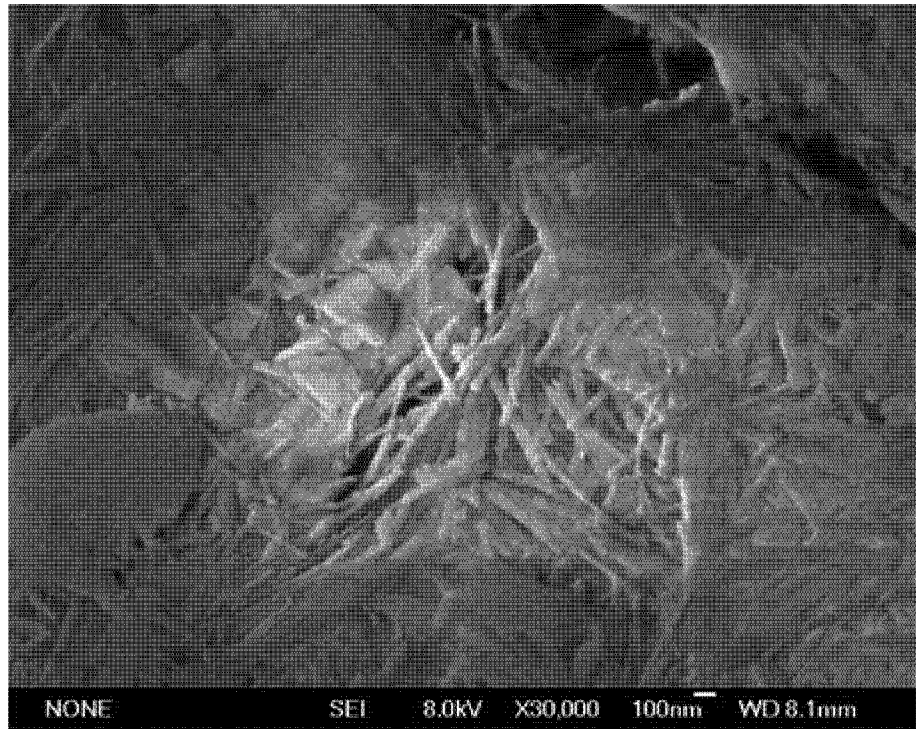


图 4

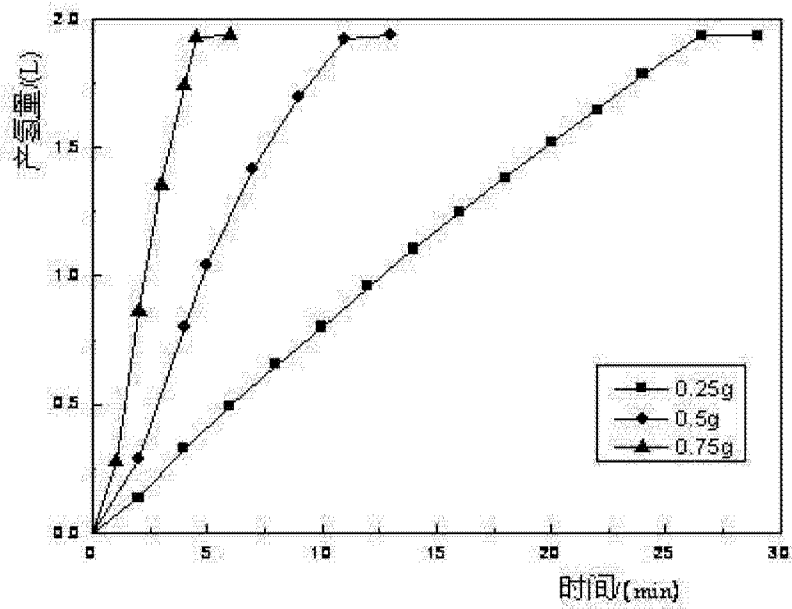


图 5

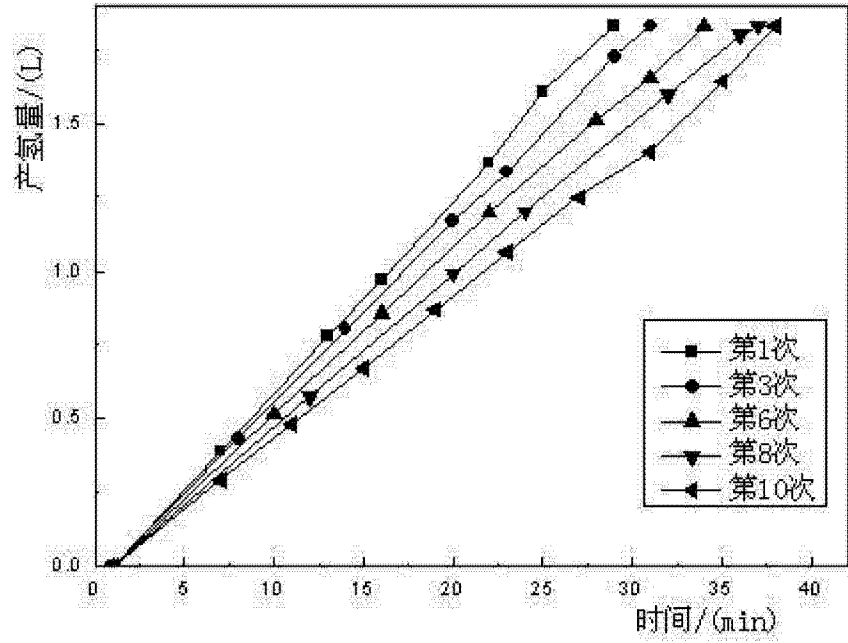


图 6

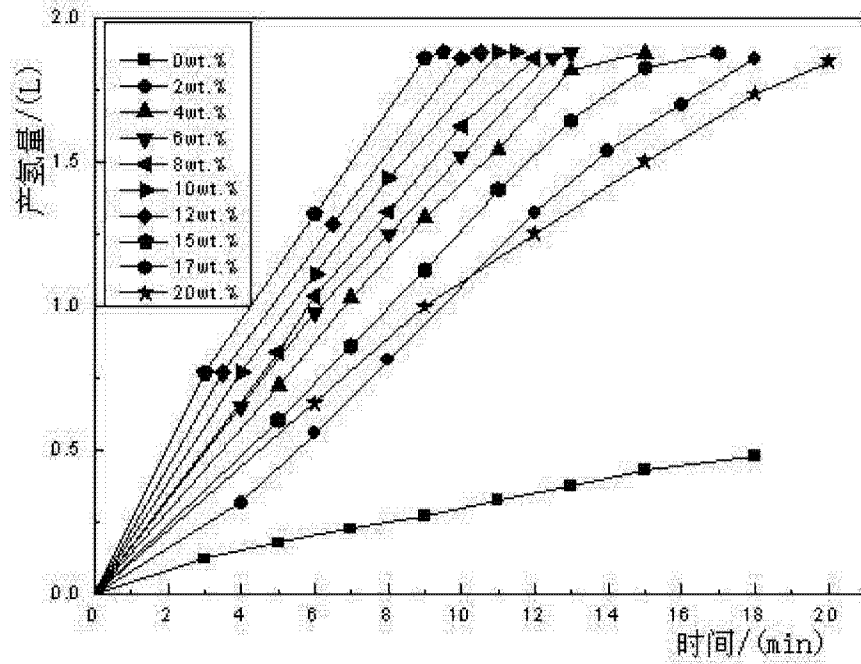


图 7

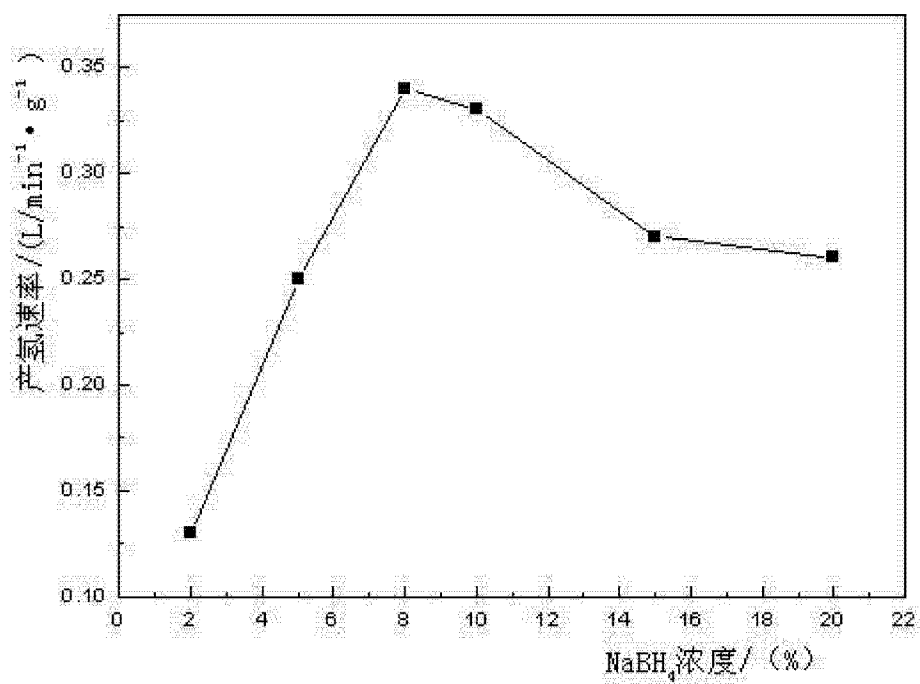


图 8