

Hydrogen evolved from hydrolysis of ammonia borane with limited water supply in presence of light-weighted catalysts

Chang-Chen Chou (周昶辰), Cheng-Hong Liu (劉政宏), Bing-Hung Chen (陳炳宏)*

Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University, Tainan 70101 Taiwan

*Corresponding Author's E-mail: bkchen@mail.ncku.edu.tw

摘要

眾多儲氫方式中，化學氫化物由於可有效的提高氫氣儲存密度而備受重視。美國能源局期望重量氫氣密度在2010年能達到4.5 wt%及在2015年能達到5.5 wt%。而在化學氫化物中，硼烷氫具有約19.6 wt%的高儲氫密度而成為化學氫化物中的主要研究對象。

本研究中，利用去離子水作為限量試劑使硼烷氫進行水解反應放出氫氣。硼烷氫先與自行合成的 $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ 觸媒進行高能球磨混合，接著以不同水量、不同流速、溫度及不同觸媒添加量進行實驗。

關鍵字：硼烷氫、儲氫、球磨、觸媒、水解。

1 前言

近幾十年來由於能源的消耗越來越快速，且石化燃料造成的溫室效應及氣候變遷，使得世界各國開始尋找替代或再生能源。

在眾多替代能源中，由於氫氣與氧氣燃燒後主要產物為水，對環境不具危害，使得氫能成為替代能源的研究對象之一。

氫氣儲存主要分成四大類：高壓氫氣鋼瓶、液態氫、金屬氫化物、化學氫化物。化學氫化物具有高儲氫密度因此在儲氫中成為主要研究對象。而在化學氫化物中硼烷氫具有19.6 wt%的高儲氫密度，且可利用水解或熱解方式放出氫氣，因此硼烷氫在近幾年來成為熱門的研究對象。

2 實驗與結果討論

2.1 $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ 觸媒的製備

秤取適量的氯化亞鈷粉末溶解在去離子水中，加入適量的陽離子交換樹脂IR-120攪拌進行離子交換約一個小時，將溶液去除後可見粉紅色觸媒，之後放入110

°C的烘箱一天進行除水後即得 $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ 觸媒 (圖 1) [1]。

2.2 硼烷氫與 $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ 觸媒混合物

秤取少量的 $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ 觸媒與適量的硼烷氫於球磨瓶中，使用高能球磨機進行球磨20分鐘使兩者混合，球磨後可得淺粉紅色的均勻混合物 (圖 2)。

2.3 放氫系統裝置

將硼烷氫與 $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ 觸媒混合物置入三頸燒瓶中，使用微量注射針筒由上方注入去離子水，並插入溫度偵測器觀察放氫過程溫度曲線的變化，氫氣會經由冷凝管通往氫氣流量計而從電腦軟體讀取到氫氣流量曲線的變化 (圖 3、4) [2]。

2.4 產物分析

將水解反應後的產物以冷凍乾燥機乾燥兩天後進行X光繞射分析儀(XRD)、傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)及固態硼譜核磁共振儀(Solid-state ^{11}B NMR) (圖 5)的分析以確認在不同水量跟不同流速下的水解產物組成。

2.5 圖

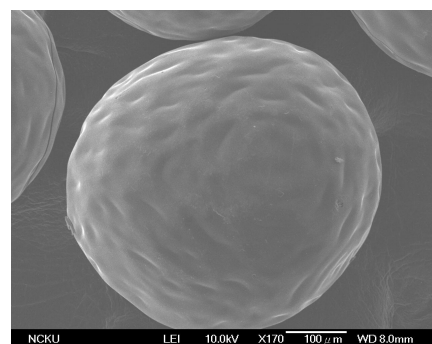


圖 1： $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ 觸媒。

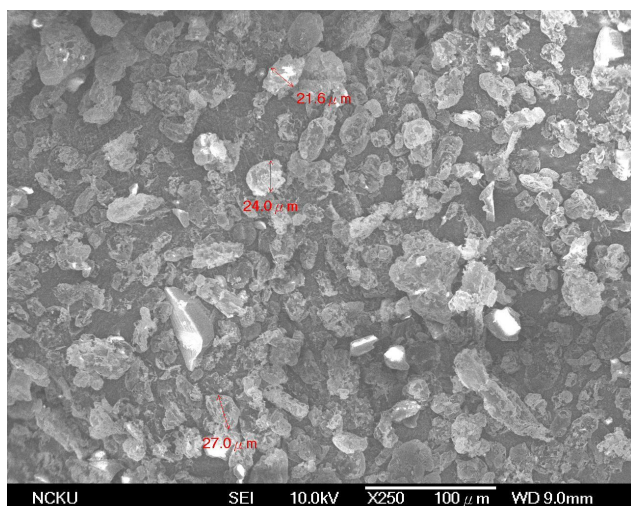


圖 2：硼烷氨與 Co^{2+} /IR-120 觸媒混合物的 SEM 圖。

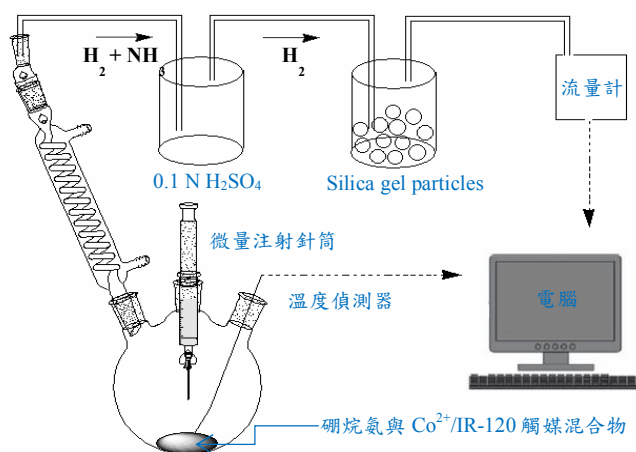


圖 3：放氫系統裝置。

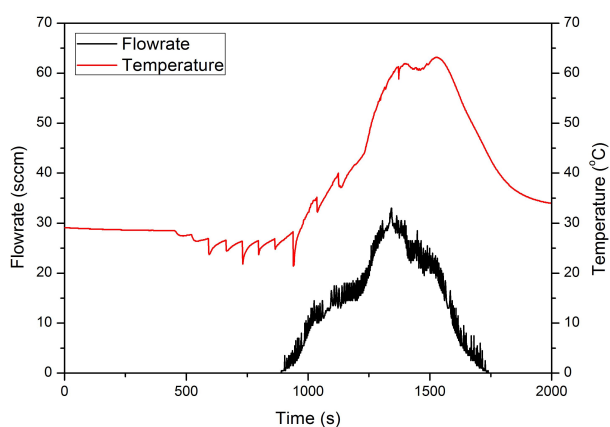


圖 4：硼烷氨水解過程的放氫曲線及溫度曲線 (水對硼烷氨莫耳比為2.57；流速為0.938 g/hr)。

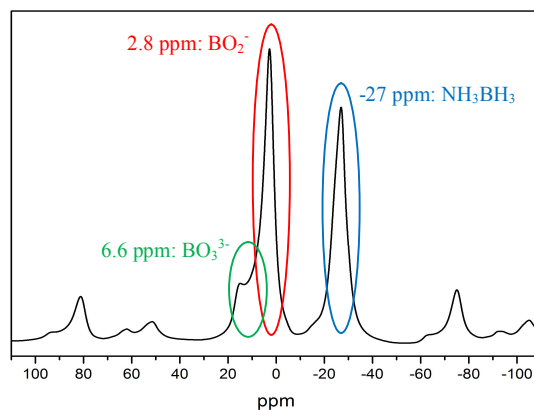


圖 5：硼烷氨水解後產物的固態核磁共振圖譜 (水對硼烷氨莫耳比為1.28；流速為1.118 g/hr)。

3 結論

從SEM圖中可以看出硼烷氨與 Co^{2+} /IR-120觸媒在球磨後混合均勻，大小約為20至25微米。另外從放氫曲線與溫度曲線中，溫度升高氫氣釋放量也隨之增加，因此溫度對於硼烷氨水解反應是正向影響。最後由X光繞射分析儀、傅立葉轉換紅外線光譜儀及固態核磁共振儀可得知硼烷氨水解後的產物為硼酸(H_3BO_3)與偏硼酸(HBO_2)的混合物。

參考文獻

- [1] C. L. Hsueh, C. Y. Chen, J. R. Ku, S. F. Tsai, Y. Y. Hsu, F. Tsau, and M. S. Jeng. "Simple and fast fabrication of polymer template-Ru composite as a catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution", *Journal of Power Sources*, **volume 177**, pp. 485-492, 2008
- [2] C. H. Liu, Y. C. Wu, C. C. Chou, B. H. Chen, C. L. Hsueh, J. R. Ku and F. Tsau. "Hydrogen generated from hydrolysis of ammonia borane using cobalt and ruthenium based catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, **volume 37**, pp. 2950-2959, 2012