



SBA-15负载钌基纳米粒子催化 氨硼烷水解制氢

石倩玉, 杨玉美, 王小萌, 于雅娜, 王 茜, 魏 磊

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘 要: 采用高温氧化、氢气还原、气相磷化法在SBA-15载体上分别制备了RuO₂、Ru和RuP三类钌基纳米催化剂, 并将其应用于催化氨硼烷水解制氢。通过场发射扫描电镜、透射电镜、X射线衍射、电感耦合等离子体发射光谱仪对催化剂微观形貌、物相、元素含量进行分析; 研究氨硼烷浓度、催化剂用量、反应温度和循环使用对催化剂性能的影响。结果表明: RuP催化活性最高, 其次为Ru和RuO₂。水解反应相对于氨硼烷浓度和催化剂用量分别为零级和一级动力学关系, Ru催化下的表观活化能低于RuP的。经过四次循环使用后, Ru/SBA-15和RuP/SBA-15的催化活性均有所衰减。

关键词: 钌基纳米粒子; 氨硼烷; 催化水解; 制氢; 动力学

文章编号: 1004-0609(2022)-07-2042-08

中图分类号: O643

文献标志码: A

引文格式: 石倩玉, 杨玉美, 王小萌, 等. SBA-15负载钌基纳米粒子催化氨硼烷水解制氢[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 2042–2049. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-39651

SHI Qian-yu, YANG Yu-mei, WANG Xiao-meng, et al. SBA-15 supported ruthenium-based nanoparticles for catalytic hydrolysis of ammonia borane to generate hydrogen[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 2042–2049. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-39651

为了应对日益严峻的能源与环境危机, 新能源的开发和利用已在全球范围内掀起热潮, 并被世界各国列入重大战略性发展计划。与传统化石能源相比, 氢能源具有易获取、高热值、无污染、零排放等突出特点^[1-3]。近些年, 我国政府大力推进氢能开发与应用, 指导构筑氢能产业。一个全球性的“氢经济”社会即将来临。

利用储氢材料可控放氢是一种实用性很强的现场制氢方式, 也是便携式、分布式、车载燃料电池系统的最佳供氢方式之一。在众多储氢材料中, 氨硼烷(NH₃·BH₃)的储氢密度高达19.6%(质量分数), 远高于水合肼(8.0%)、甲酸(4.4%)、硼氢化钠(10.7%)、铝氢化物(5%~11%)、氢化镁(6.45%)等储

氢物质^[4-5]。氨硼烷热解产氢通常需要较高的温度(300~500℃), 且热解过程中伴随生成氨、乙硼烷、环硼氮烷等有害气体副产物, 具体反应如式(1)所示:



在催化剂存在时, 氨硼烷在室温条件下即可发生水解产氢, 且无任何杂质气体生成, 因而引起人们的广泛关注。该制氢技术尤其适用于便携式、分布式和移动式燃料电池单元^[6-7]。

催化剂是制约氨硼烷水解制氢技术实际应用的关键因素之一。催化剂的组成、活性、循环使用寿命、综合成本等是重点关注的几个方面。考虑到回收再利用, 人们通常选择固态非均相催化剂, 以过

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(B2017408042); 河北省省属高等学校基本科研业务研究项目(JYQ202002)

收稿日期: 2021-01-10; **修订日期:** 2021-12-26

通信作者: 魏 磊, 副教授, 博士; 电话: 0316-2188370; E-mail: weilei@lfnu.edu.cn

渡金属纳米催化剂为主。为了解决纳米粒子(Nanoparticles, NPs)因高表面能易团聚的问题,研究者们通常将其担载于多孔载体上(如分子筛、石墨烯、活性炭、多孔树脂)。负载型催化剂不但能保证纳米粒子的分散,还能使催化剂更易于回收。张磊等^[8]和桑琬璐等^[9]分别对氨硼烷水解制氢常用的金属催化剂和载体材料进行了较为详细的综述。

钌(Ru)是一种典型的过渡金属,其特殊核外电子排布和给/受电子特性赋予它优异的催化活性。同时,钌基催化剂(如Ru、RuB、RuCo、RuRh)更是氨硼烷水解制氢领域中的典型代表^[10-12]。然而,钌基磷化物催化氨硼烷水解制氢却鲜见报道。本文以SBA-15分子筛为载体材料,采用气相磷化法担载RuP NPs,并与RuO₂、Ru NPs催化剂进行了对比。通过一系列测试表征对所制备催化剂微观形貌、物相、反应动力学和循环使用寿命等方面进行研究。

1 实验

1.1 材料

实验所用主要试剂为氨硼烷(NH₃BH₃,纯度90%,上海阿拉丁化学试剂公司)、氯化钌(RuCl₃·H₂O,纯度99.9%,上海思域化工)、次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O,AR,天津化学试剂供销公司)、无水乙醇(CH₃CH₂OH,AR,天津化学试剂供销公司)。SBA-15分子筛作为催化剂载体材料,比表面积为550~600 m²/g,购于南京先丰纳米材料科技有限公司。去离子水为实验室自制,电阻率大于18 MΩ·cm。

1.2 催化剂制备

将1.00 g氯化钌溶解于200 mL无水乙醇中,再加入4.00 g SBA-15载体,室温下连续搅拌5 h使Ru³⁺充分吸附于SBA-15载体之上。再对悬浊液进行低温加热促使乙醇完全挥发,所得固体经研磨后置于马弗炉内500 ℃下焙烧2 h,即得黑色RuO₂/SBA-15样品。

将上述RuO₂/SBA-15置于管式炉内,500 ℃下在氢气环境中热处理2 h后获得Ru/SBA-15催化剂。

取1.00 g RuO₂/SBA-15与0.55 g次磷酸钠均匀混合后装入瓷舟内,300 ℃下在氮气环境中热处理2 h,所得产物经去离子水充分洗涤和真空干燥后得RuP/SBA-15催化剂。

1.3 催化剂表征与性能测试

本实验中制备了RuO₂/SBA-15、Ru/SBA-15和RuP/SBA-15三类催化剂。通过X射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance型)对催化剂物相结构进行鉴定,使用Cu K_α射线(λ=0.154 nm)。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, ZEISS SUPRA 55型)和透射电子显微镜(TEM, HITACHI H-7650型)对SBA-15及钌基纳米粒子微观形貌进行表征。通过电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES, PE-7000DV)对催化剂中元素含量进行准确分析。

如文献[13]所示,将一定量的催化剂分散于5.0 mL某一浓度的氨硼烷溶液中,采用排水法记录反应过程中氢气随反应时间的累计生成量。反应过程中通过数字式恒温水浴精确控制反应温度。体系的产氢速率(Hydrogen generation rate, HGR)定义为单位时间内单位质量的催化剂作用下氢气的生成量(mL/(min·g))。通过HGR值可直接判断催化剂对氨硼烷水解的催化活性强弱。测试过程中,着重探究不同氨硼烷浓度、不同催化剂浓度、不同反应温度和循环使用等条件对反应动力学和催化剂性能的影响规律。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物相与形貌分析

首先,对所制备的三种钌基催化剂进行XRD分析,结果如图1所示。在2θ=21.8°附近的宽峰为SBA-15的衍射峰,说明其成分为低结晶度的SiO₂(JCPDS 27-0605),RuO₂/SBA-15、Ru/SBA-15、RuP/SBA-15的衍射峰表明所制备钌基催化剂分别为RuO₂(JCPDS 65-2824)、单质Ru(JCPDS 65-7646)、RuP(JCPDS 44-1016),且未检测出高于仪器检测限对应量的其他晶相^[14-16]。样品RuP/SBA-15在2θ=43.5°附近有一较弱的宽峰,说明所制备的RuP结晶度较差,主要呈现无定形结构。另外,在

磷化产物 XRD 谱中未发现 RuO_2 的衍射峰。根据 XRD 结果认为所得各个钌基化合物为单一物相, 由 ICP-AES 测得样品中的 Ru 和 P 含量, 通过计算得出三种催化剂中 RuO_2 、Ru、RuP 的质量分数分别为 11.5%、8.5% 和 10.7%。

图 2 所示为所用 SBA-15 载体和所负载钌基纳米粒子的微观形貌。由图 2(a) 可知, SBA-15 载体为纤维棒状, 外径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。结合图 2(b) 可知, SBA-15 载体内部为并排通孔结构, 通孔直径约为 5 nm 。图 2(b)、(c)、(d) 所示分别为 RuO_2 、Ru、RuP NPs 的 TEM 像, 粒径尺寸 $5\sim 10\text{ nm}$, 且已嵌入在 SBA-15 孔道中。

2.2 氨硼烷浓度对产氢速率的影响

所制备 $\text{RuO}_2/\text{SBA-15}$ 、 $\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ 三种催化剂对氨硼烷水解产氢性能测试结果如图 3 所示。测试过程中, 将一定量的催化剂分散于 5.0 mL 浓度为 0.20 mol/L 氨硼烷(AB)溶液中, 通过循环水控制反应温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。其中, $\text{RuO}_2/\text{SBA-15}$ 、

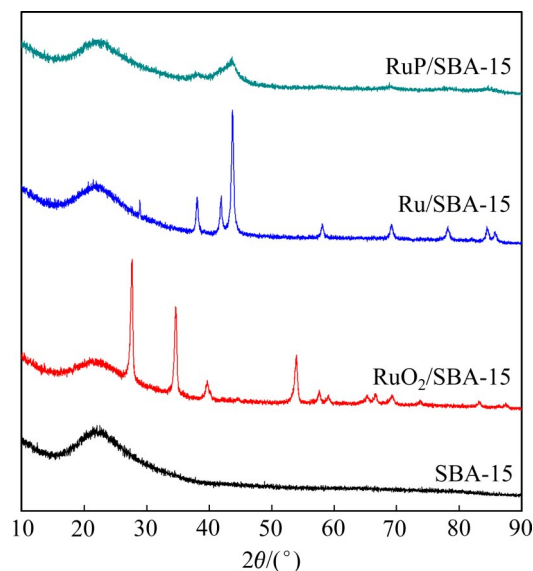


图1 SBA-15 载体与所制备钌基催化剂的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of SBA-15 and prepared Ru-based catalysts

$\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ 的用量分别为 10 mg 、 40 mg 、 10 mg 。对图 3 中线性数据点进行拟合后计算可知, 在上述测试条件下, RuO_2 、Ru、RuP

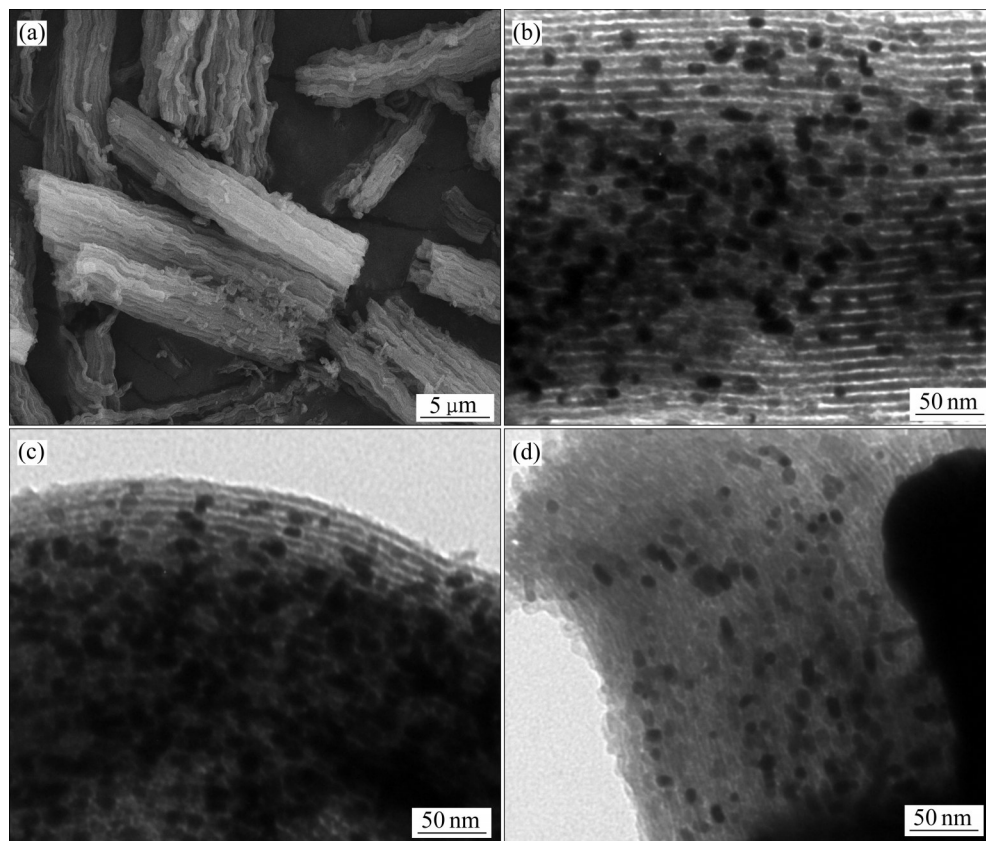


图2 SBA-15 载体的 FE-SEM 微观形貌及所制备 $\text{RuO}_2/\text{SBA-15}$ 、 $\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ 的 TEM 像

Fig. 2 FE-SEM image of SBA-15(a) and TEM images of prepared $\text{RuO}_2/\text{SBA-15}$ (b), $\text{Ru}/\text{SBA-15}$ (c) and $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ (d)

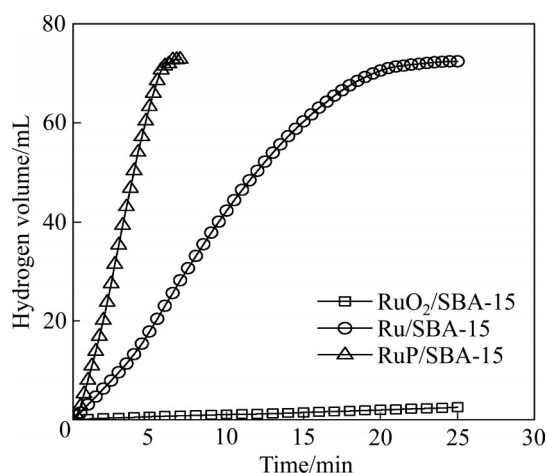


图3 所制备 $\text{RuO}_2/\text{SBA-15}$ 、 $\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ 催化氨硼烷水解产氢性能

Fig. 3 Catalyst performance of prepared $\text{RuO}_2/\text{SBA-15}$, $\text{Ru}/\text{SBA-15}$, $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ for ammonia borane hydrolysis to generate hydrogen

催化氨硼烷水解产氢速率分别为 $0.08 \text{ L}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 、 $1.25 \text{ L}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 和 $12.92 \text{ L}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 。

综上所述,三种钌基催化剂的活性由强到弱依次为 $\text{RuP} > \text{Ru} > \text{RuO}_2$ 。根据文献报道,过渡金属磷化物可看作二元合金催化剂,在磷元素的影响之下,金属催化位点的电子活性大幅增加^[17-18]。另外,无定形合金催化剂结晶度差,晶间缺陷多,易暴露出更多的活性位点。

后续研究中,重点考察了 $\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 和 $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ 催化下不同反应条件对体系产氢速率的影响规律。图4(a)和(b)所示分别为氨硼烷浓度对体系催化产氢速率的影响及动力学分析结果。由图4(a)和(b)可知,随着氨硼烷浓度的增加,体系总产氢量同步增加,但单位时间内的氢生成量(k , mL/min)无明显变化。如图4(c)所示,将 $\ln k$ 与相应氨硼烷浓度对数值($\ln c_{\text{AB}}$)进行线性拟合可知, $\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 和 $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ 催化下的反应级数分别为 -0.004 和 0.15 ,说明氨硼烷浓度对水解反应而言为零级动力学关系^[10-12, 19-21]。

2.3 催化剂用量和反应温度对体系产氢速率影响

首先,固定氨硼烷浓度为 0.1 mol/L ,反应温度为 25°C 。图5(a)和(b)所示为不同催化剂($\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 和 $\text{RuP}/\text{SBA-15}$)用量对体系产氢速率的影响。由

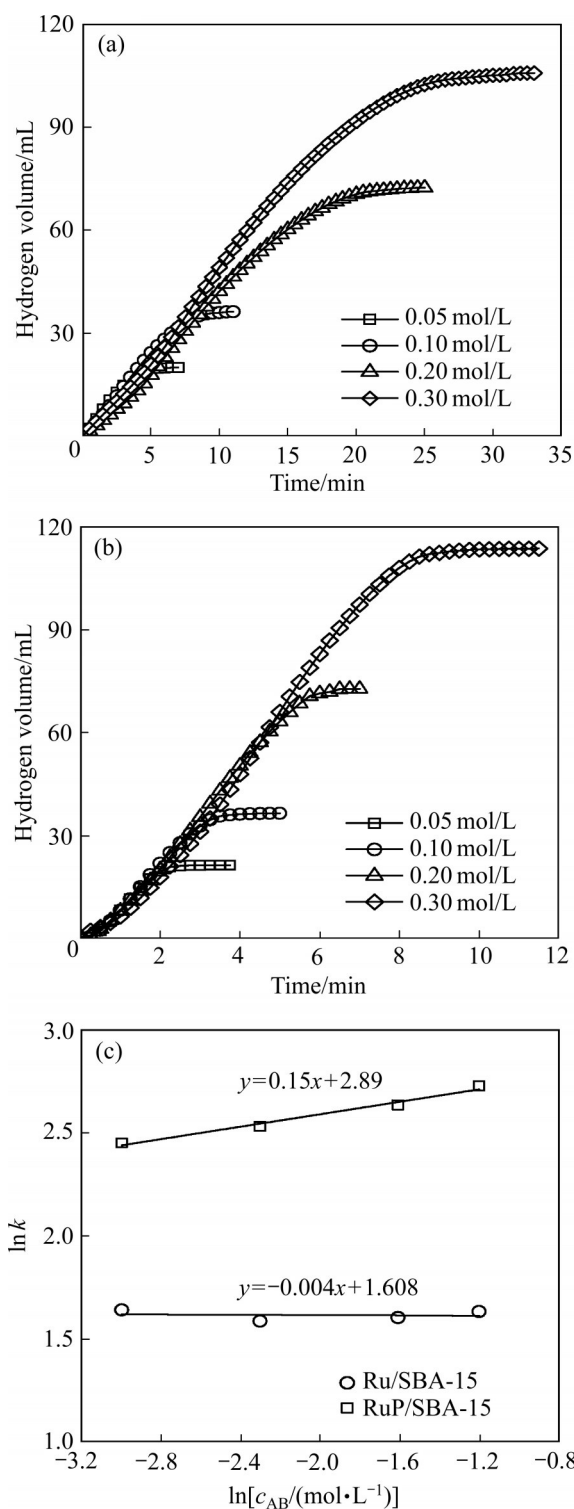


图4 氨硼烷浓度对产氢速率的影响及反应动力学分析 ($\text{Ru}/\text{SBA-15}$ 用量 40 mg , $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ 用量 10 mg , 25°C)

Fig. 4 Effect of ammonia borane concentration on HGR ((a), (b)) and reaction kinetic analyses ($\text{Ru}/\text{SBA-15}$ dosage of 40 mg ; $\text{RuP}/\text{SBA-15}$ dosage of 10 mg ; 25°C)(c)

图5(a)和(b)可知,随着催化剂用量的增加,体系产氢速率也随之不断提升,这符合文献报道中的普遍

规律。如图5(c)所示, $\ln k$ 与相应催化剂浓度对数值之间呈较好的线性关系, Ru/SBA-15和RuP/SBA-15催化下的反应级数分别为1.10和1.12, 这说明催化剂用量对水解反应而言为一级动力学关系^[10-12, 19-21]。

当催化剂用量固定时, 体系的反应温度对产氢速率起着决定性的作用。图6所示为不同反应温度下Ru/SBA-15(40 mg)和RuP/SBA-15(10 mg)催化氨硼烷水解产氢的性能曲线及表观活化能结果。由图6(a)和(c)可知, 体系产氢速率随反应温度的升高而增加。在RuP/SBA-15催化下, 20、25、30、35℃时体系的产氢速率分别为8.38、12.92、18.08、23.31 L/(min·g)。氨硼烷催化水解过程的表观活化能通过Arrhenius公式计算^[13]:

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

式中: k 为单位时间内氢气生成量(mL/min); k_0 为速率常数; R 为摩尔气体常数(8.31 kJ/(mol·K)); T 为温度(K); E_a 为表观活化能(J/mol)。由图6(b)和(d)计算可得, Ru/SBA-15和RuP/SBA-15催化氨硼烷水解的表观活化能分别为39.9和51.1 kJ/mol。由于催化剂组成不同, 其 E_a 值不同。综上所述, Ru/SBA-15的表观活化能虽然小于RuP/SBA-15的, 但催化活性远不及RuP/SBA-15。

2.4 循环使用对催化剂活性的影响

催化剂循环使用寿命是实际应用过程中最为关注的因素之一, 是对催化剂进行综合性能评价的重要指标。对实验中所制备的Ru/SBA-15和RuP/SBA-15进行四次循环测试, 氨硼烷浓度固定为0.2 mol/L, 反应温度为25℃。在循环测试过程中通过高速离心回收催化剂, 并使用稀硝酸对催化剂进行洗涤。图7所示为所制备Ru/SBA-15与RuP/SBA-15的循环使用性能测试结果。由图7可知, 经过四次循环使用后, Ru/SBA-15和RuP/SBA-15的催化活性分别降至初始活性的70.4%和76.5%。在循环测试过程中催化剂性能衰减普遍存在于众多文献当中, 造成活性衰减的主要原因在于反应后硼化物(如 $B_xO_y \cdot nH_2O$)在催化剂表面的富集和对活性位点的

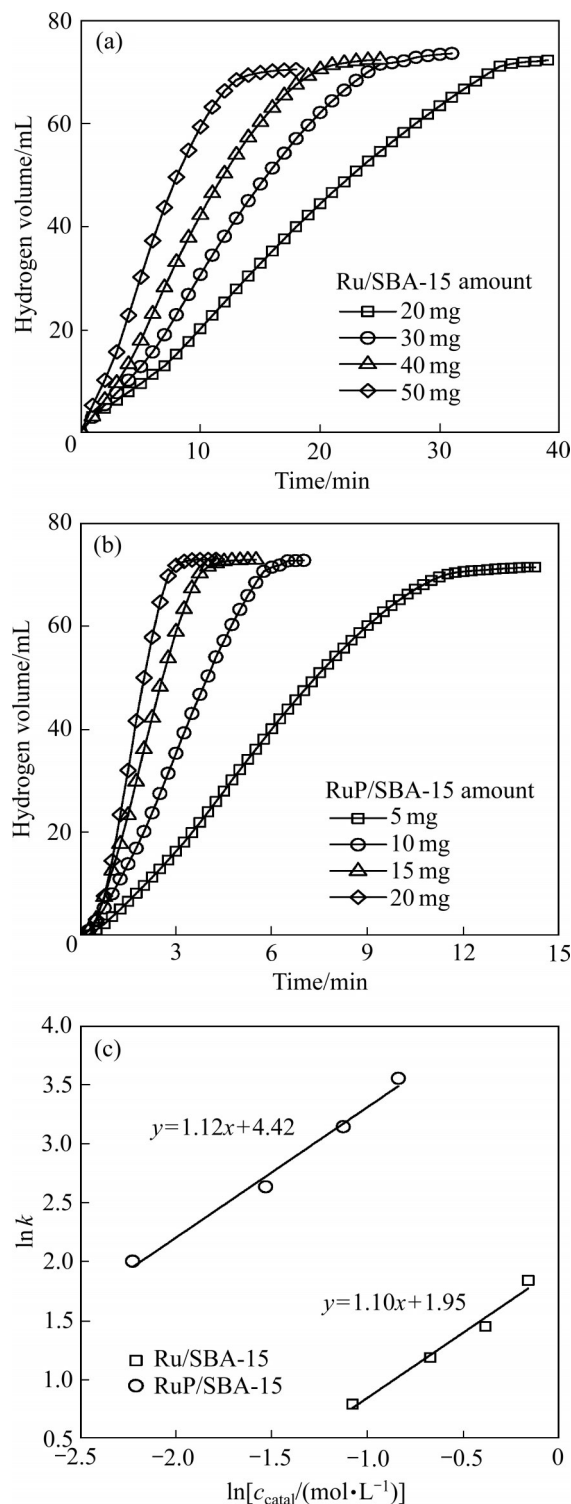


图5 催化剂用量对产氢速率的影响及动力学分析 ($c_{AB}=0.1$ mol/L, 25℃)

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on HGR((a), (b)) and kinetic analyses(c) ($c_{AB}=0.1$ mol/L, 25℃)

的遮盖效应^[22-23]。在本文作者近期的工作中^[24], 通过扫描电镜证实了污染物在催化剂表面的富集和遮盖现象。

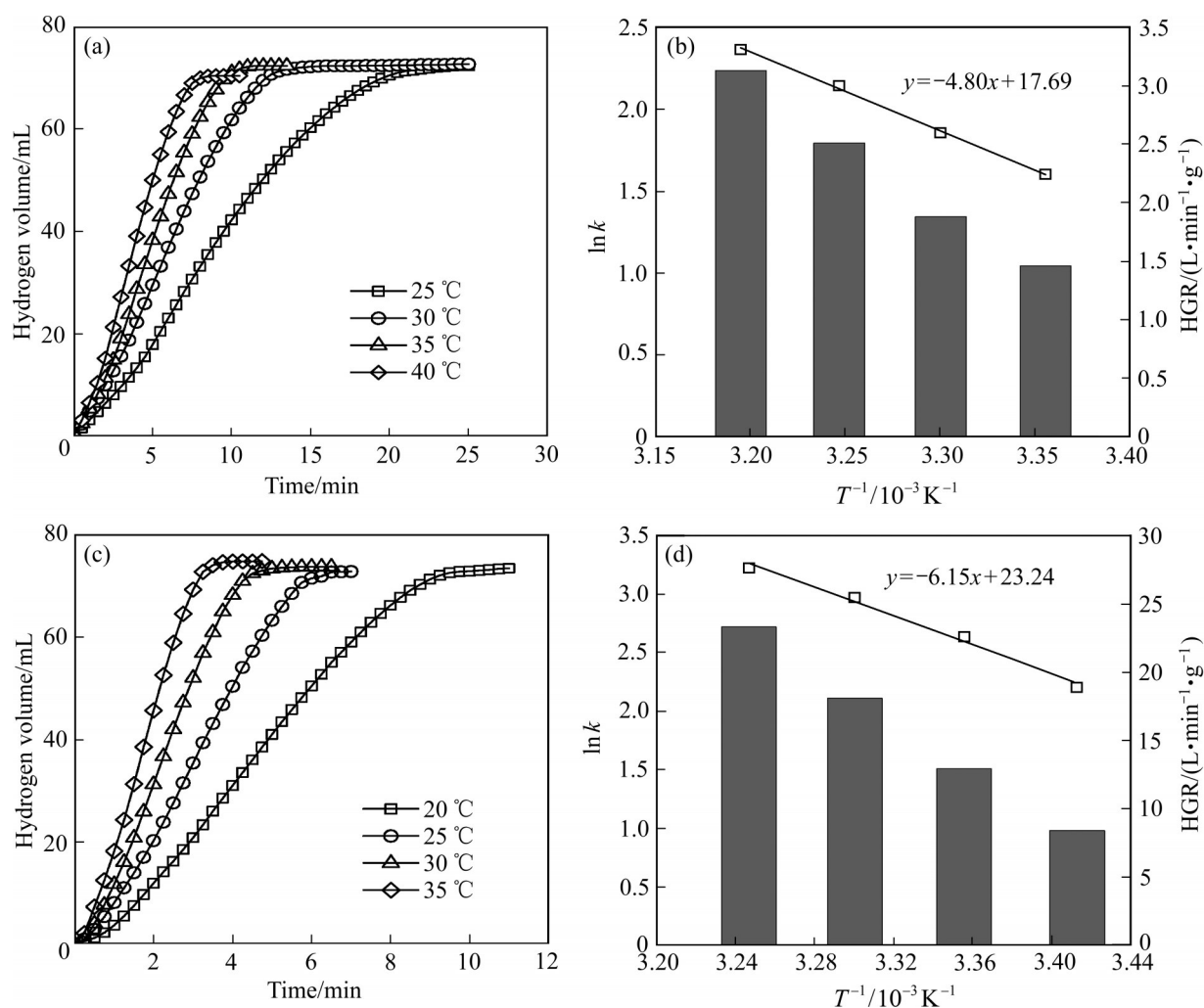


图6 使用不同催化剂时反应温度对体系产氢速率的影响及表观活化能分析

Fig. 6 Effect of reaction temperature on HGR((a), (c)) and apparent activation energy calculation((b), (d)) with different catalysts: (a), (b) Ru/SBA-15; (c), (d) RuP/SBA-15

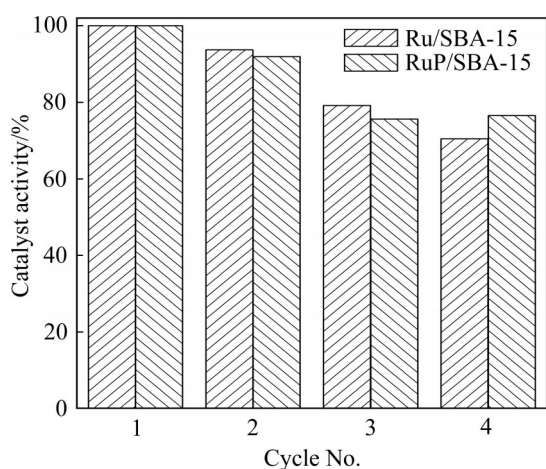


图7 所制备 Ru/SBA-15 与 RuP/SBA-15 的循环使用性能测试结果($c_{AB}=0.20 \text{ mol/L}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 7 Reusable stability of prepared Ru/SBA-15 and RuP/SBA-15 for AB hydrolysis ($c_{AB}=0.20 \text{ mol/L}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

3 结论

1) 高效催化剂的开发是氨硼烷水解制氢技术实用化的关键因素之一。本工作通过高温焙烧、氢气还原、气相磷化在 SBA-15 载体上分别制备了分散性良好的 RuO_2 、Ru、RuP 纳米粒子催化剂。

2) 钌基催化剂对氨硼烷水解制氢活性由强到弱依次为 $\text{RuP} > \text{Ru} \gg \text{RuO}_2$ 。室温下, RuP/SBA-15 催化氨硼烷水解产氢速率高达 $12.92 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{g})$ 。所制备催化剂可循环使用, 多次使用后其活性保持率较高, 具有良好的实际应用前景。

REFERENCES

- [1] 毛宗强. 氢能—21 世纪的绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
MAO Zong-qiang. Hydrogen energy in the 21st century [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] DUNN S. Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(3): 235–264.
- [3] MOMIRLAN M, VEZIROGLU T N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(7): 795–802.
- [4] AKBAYRAK S, ÖZKAR S. Ammonia borane as hydrogen storage materials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(40): 18592–18606.
- [5] DEMIRCI U B. Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15): 9978–10013.
- [6] HUA T Q, AHLUWALIA R K. Off-board regeneration of ammonia borane for use as a hydrogen carrier for automotive fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(19): 14382–14392.
- [7] YEO S, KIM Y, LEE J H, KIM K, JANG J H, HONG S A, NAM S W, YOON C W. Promotional effects of oxygen-containing additives on ammonia borane dehydrogenation for polymer electrolyte membrane fuel cell applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(36): 21786–21795.
- [8] 张磊, 涂倩, 陈学年, 等. 氨硼烷释氢纳米金属催化剂的研究[J]. *化学进展*, 2014, 26(5): 749–755.
ZHANG Lei, TU Qian, CHEN Xue-nian, et al. Nano metal catalysts in dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(5): 749–755.
- [9] 桑琬璐, 李兰兰, 高若源, 等. 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.
SANG Wan-lu, LI Lan-lan, GAO Ruo-yuan, et al. Progress in catalyst support for hydrogen generation of ammonia borane[J]. *Materials Review*, 2017, 31(17): 27–33.
- [10] ZHONG F Y, WANG Q, XU C L, et al. Ultrafine and highly dispersed Ru nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanosheets: Efficient catalysts for ammonia borane hydrolysis[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 326–332.
- [11] YANG K Z, ZHOU L Q, XIONG X, et al. RuCuCo nanoparticles supported on MIL-101 as a novel highly efficient catalysts for the hydrolysis of ammonia borane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 1–8.
- [12] RAKAP M. PVP-stabilized Ru-Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649: 1025–1030.
- [13] BASU S, BROCKMAN A, GAGARE P, et al. Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 238–243.
- [14] YAN W F, PETKOV V, MAHURIN S M, et al. Powder XRD analysis and catalysis characterization of ultra-small gold nanoparticles deposited on titania-modified SBA-15[J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(6): 404–408.
- [15] LIU S Q, LIU R Q, ZHANG Y H, et al. Development of a 3D ordered macroporous RuO₂ electrode for efficient pyrazole removal from water[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124471.
- [16] GUAN Q X, SUN C P, LI R G, et al. The synthesis and investigation of ruthenium phosphide catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 14(1): 114–117.
- [17] WU J, YANG R Z, YAN W N. Phosphorus-doped hierarchical porous carbon as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(26): 12941–12951.
- [18] FERNANDES R, PATEL N, MIOTELLO A. Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(7): 2893–2900.
- [19] RAKAP M, KALU E E, ÖZKAR S. Polymer-immobilized palladium supported on TiO₂ (Pd-PVB-TiO₂) as highly active and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of unstirred ammonia-borane solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(2): 1448–1455.
- [20] WEN L, ZHENG Z, LUO W, et al. Ruthenium deposited on MCM-41 as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(11): 1345–1350.
- [21] RACHIERO G P, DEMIRCI U B, MIELE P. Facile synthesis by polyol method of a ruthenium catalyst supported on γ -Al₂O₃ for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Catalysis Today*, 2011, 170(1): 85–92.
- [22] ZHUANG D W, DAI H B, ZHONG Y J, et al. A new reactivation method towards deactivation of honeycomb ceramic monolith supported cobalt-molybdenum-boron

- catalyst in hydrolysis of sodium borohydride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(30): 9373–9381.
- [23] YOUSEF A, BROOKS R M, EL-HALWANY M M, et al. A novel and chemical stable Co-B nanoflakes-like structure supported over titanium dioxide nanofibers used as catalyst for hydrogen generation from ammonia borane complex[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(1): 285–293.
- [24] WEI L, LIU Q, LIU S, et al. 3D porous Ni-Zn catalyst for catalytic hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane[J]. Functional Materials Letters, 2020, 13(1): 1950093.

SBA-15 supported ruthenium-based nanoparticles for catalytic hydrolysis of ammonia borane to generate hydrogen

SHI Qian-yu, YANG Yu-mei, WANG Xiao-meng, YU Ya-na, WANG Qian, WEI Lei

(College of Chemistry and Materials Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, China)

Abstract: In this work, SBA-15 supported RuO₂, Ru and RuP nanoparticles (NPs) were prepared via high temperature oxidation, hydrogen reduction and gas-phase phosphorization, respectively. The prepared Ru-based NPs were used as catalysts for ammonia borane (AB) hydrolysis to generate hydrogen. Typically, a series of characterization including field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) were conducted to analyze the microscopic morphology, phase structure and chemical composition of the catalysts. The effects of AB concentration, catalyst amount, reaction temperature and recycling on the catalyst performance were investigated. The results show that RuP NPs present the highest catalytic activity, followed by Ru NPs and RuO₂ NPs. Kinetic analyses indicate that AB hydrolysis catalyzed by the RuP/SBA-15 is zero-order with respect to AB concentration and first-order relative to catalyst concentration. Compared with the RuP NPs, catalysis hydrolysis of AB using the Ru NPs shows lower apparent activation energy. After recycling four times, catalytic activities of the Ru/SBA-15 and RuP/SBA-15 decrease to some extent.

Key words: hydrogen generation; Ru-based nanoparticles; ammonia borane; catalytic hydrolysis; kinetics

Foundation item: Project (B2017408042) supported by the Nature Science Foundation of Hebei Province, China; Project(JYQ202002) supported by the Fundamental Research Funds for the Universities in Hebei Province, China

Received date: 2021-01-10; **Accepted date:** 2021-12-26

Corresponding author: WEI Lei; Tel: +86-316-2188370; E-mail: weilei@lfnu.edu.cn

(编辑 龙怀中)