

Pd/BiOCl 高效室温催化甲醛产氢性能研究

欧玉静^{1,2}, 李少鹏^{1,2}, 毕迎普^{2*}

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 精细石油化工中间体国家工程中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 利用浸渍-还原法制备 BiOCl 纳米片负载的钯纳米颗粒催化剂 (Pd/BiOCl), 对室温催化氧化 HCHO 产氢性能进行了研究, 并与纯 Pd 纳米颗粒催化效果进行了对比. 研究结果表明, Pd/BiOCl 催化剂在有效降低贵金属 Pd 用量情况下 (仅为 2% wt), 仍表现出比纯 Pd 纳米颗粒更高的催化 HCHO 产氢的性能. 此外, 通过进一步优化甲醛浓度、氢氧化钠浓度、氧气浓度和反应温度等参数, Pd/BiOCl 催化氧化 HCHO 产氢速率最高可达到 200 mL/(min * g_{catalyst}). 进一步研究结果表明, Pd/BiOCl 催化 HCHO 产氢反应的活化能仅为 15.2 kJ/mol, 远低于无催化剂条件下甲醛产氢的活化能 65 kJ/mol.

关键词: 甲醛; 氢气; 催化剂; Pd/BiOCl

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因具有启动速度快、工作温度低、能量转化效率高等一系列优点广泛应用于电车、可移动电源和军用特种电源等领域^[1-3]. 但纯净氢能源持续供应困难, 限制着 PEMFC 实现商业化的应用^[4-5]. 相对于甲醛室温制备氢气, 传统的烃类重整制氢、电解水制氢、醇类制氢、硼氢化物制氢和生物质制氢成本高, 需消耗不可再生能源并且产生 CO、CO₂, 对环境存在一定的污染等缺点^[6-10]. 所以结合本课题组以贵金属为催化剂^[11-13], 提出了一种高效率、低成本在室温下可以连续产生纯净氢气的制备方法. 但存在贵金属用量大, 催化甲醛产氢过程中金属纳米颗粒会自团聚等缺点. 为了减少贵金属的用量以及阻止金属纳米颗粒在反应过程中自团聚, 我们采用负载方法制备出了性能更优异的催化剂.

BiOCl 是一种半导体材料, 虽然比表面积不大, 但是有着特殊地层状结构, 层间距一般在几个纳米之间, 是典型的层状纳米材料. 由于层状化合物在离子交换、吸附、分离、催化等领域具有很大的应用前景^[14-16], 因此我们利用 BiOCl 作为载体, 通过浸渍-还原法制备出 Pd/BiOCl 催化剂, 进一步优化

甲醛浓度、氢氧化钠浓度、氧气浓度、Pd 颗粒负载量和温度的反应参数, Pd/BiOCl 催化甲醛产氢速率可达到 200 mL/(min * g_{catalyst}), 并且在 10 h 之内产氢速率保持稳定.

1 实验部分

1.1 催化剂制

试剂: 硝酸铋、氯化钾、氯化钡、氢氧化钠和甲醛, AR, 国药集团.

BiOCl 纳米片制备: 将 1 mmol 五水硝酸铋和 1 mmol 氯化钾溶解于 15 mL 去离子水中, 室温搅拌 30 min 得到乳白色液体, 转移到 20 mL 聚四氟乙烯内衬中, 160 °C 加热 24 h, 将得到的白色胶体用乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 离心分离, 60 °C 烘干.

Pd/BiOCl 催化剂制备: 将 1 g BiOCl 纳米片和一定体积氯钡酸溶于 20 mL 去离子水中, 在不断搅拌下滴加新配制的 NaBH₄ 水溶液, 将溶液中钯离子还原并使其负载到 BiOCl 纳米片上, 搅拌 2 h, 离心, 用去离子水和乙醇充分洗涤, 80 °C 烘干 6 h 得到 Pd/BiOCl 催化剂.

收稿日期: 2015-08-02; 修回日期: 2015-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (21303232) 和甘肃省自然科学基金 B(148RJZA003) (National Natural Science Foundation of China (21303232) and Natural Science Foundation of Gansu province B(148RJZA003)).

作者简介: 欧玉静 (1968-), 女, 博士, 副教授. E-mail: ouyujing0509@sina.com (Ou Yu-jing (1968-), Femal, Doctor, Associate Professor.

E-mail address: ouyujing0509@sina.com).

* 通讯联系人, E-mail: yingpubi@licp.cas.cn.

1.2 催化剂表征

扫描电镜 (SEM) 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-670F, JEOL), 加速电压 5.00 kV. 透射电镜 TEM 采用日本株式会社生产的 JEM1200-EX 型透射电子显微镜, 加速电压为 80 kV. X 射线衍射仪 (XRD) 是采用飞利浦公司生产的 X'pert MPD 型 X 射线衍射仪来检测样品的晶型结构, 采用铜靶 $K\alpha$ 辐射源, 管电压为 50 kV, 扫描范围是 10° 到 60° , 扫描速率为 $0.067^\circ/\text{s}$. X 射线光电子能谱分析 (XPS) 在 ESCALAB250xi 光电子能谱上测定.

1.3 催化剂的性能测试

将 50 mL 氢氧化钠溶液和 15 mg 催化剂加入到体积为 600 mL 的带橡皮塞密封的细口瓶中, 随着 50 mL 甲醛水溶液加入到反应体系, 催化氧化甲醛反应即刻启动, 每 5 min 用微量进样器在反应器中

抽取一定量气体检测氢气产量. 所产氢气以氩气为载体, 以 TCD 热导池为检测器在 GC112A 型气相色谱仪上定性定量分析测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 SEM 和 TEM 结果分析 图 1 为 Pd/BiOCl 催化剂的 SEM 和 TEM 照片. 图 1-A 和图 1-B 是制备的 BiOCl 纳米片, 可以观察到由均一片状纳米粒子组成, 长度 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 厚度 $200 \sim 300 \text{ nm}$, 纳米片表面非常光滑. 图 1-C 为 Pd(2%)/BiOCl 的 TEM 照片, 在图中可以看到纳米片表面粗糙度增加, 有大量球形粒子, 可以证明 Pd 纳米颗粒均匀沉积在 BiOCl 纳米片的表面. 图 1-D 是 Pd(2%)/BiOCl 的 HRTEM 照片, Pd 纳米颗粒均匀分布在 BiOCl 纳米片表面, 有利于其在多相催化中的应用^[17].

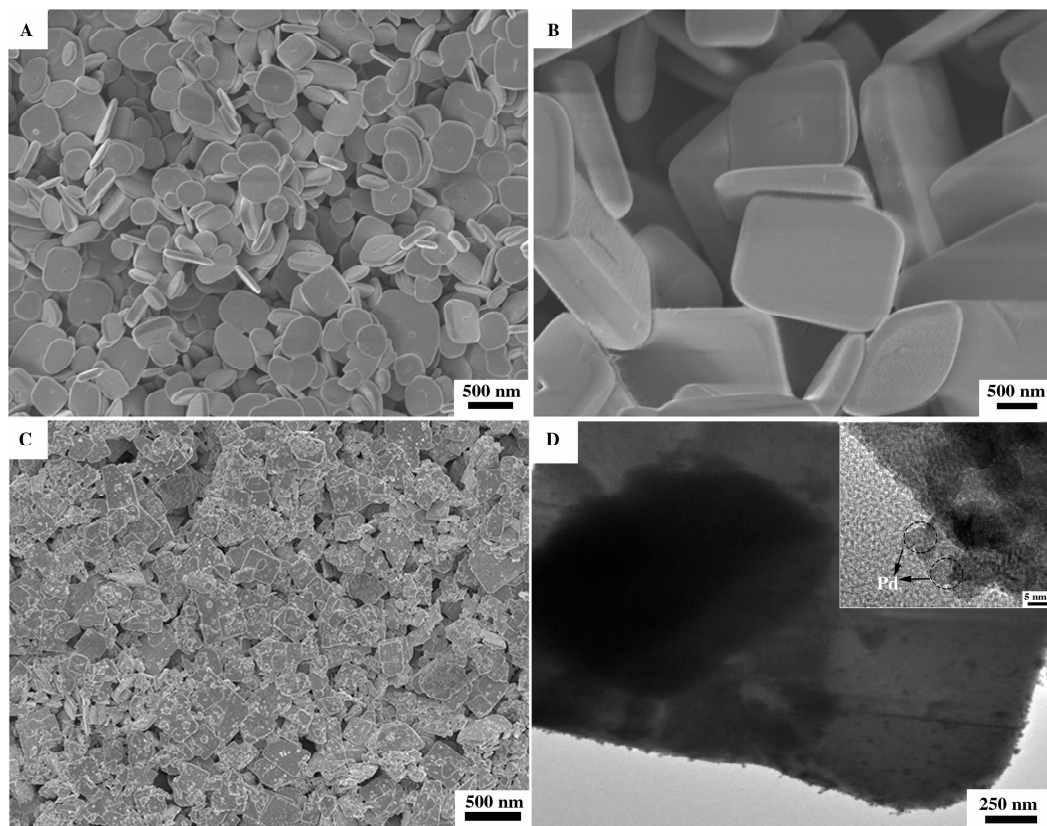


图 1 (A), (B) BiOCl 纳米片的 SEM 照片; (C) Pd/BiOCl 的 SEM 照片; (D) Pd/BiOCl 的 TEM 照片

Fig. 1 (A), (B) SEM images of BiOCl nanosheets; (C) SEM images of Pd/BiOCl; (D) TEM images of Pd/BiOCl

2.1.2 XRD 分析结果 图 2 为 Pd/BiOCl 催化剂的 XRD 谱图. 可以看出制备的 BiOCl 纳米片在 $2\theta = 12.0^\circ, 24.2^\circ, 26.0^\circ, 32.6^\circ, 33.6^\circ, 41.0^\circ$ 和 46.7° 处出现很强的衍射峰, 分别对应于正方晶系

的 BiOCl (001), (002), (101), (110), (102), (112) 和 (200) 晶面 (JCPDS 82-485). Pd/BiOCl 催化剂在 XRD 谱图中特征衍射峰与 BiOCl 纳米片没有明显变化, 只是峰强有不同程度降低, 可能是 Pd

纳米颗粒与 BiOCl 载体相互作用影响. 在 Pd/BiOCl 图谱中未出现 Pd 特征衍射峰, 说明 Pd 粒子是小颗粒, 高度分散在载体表面.

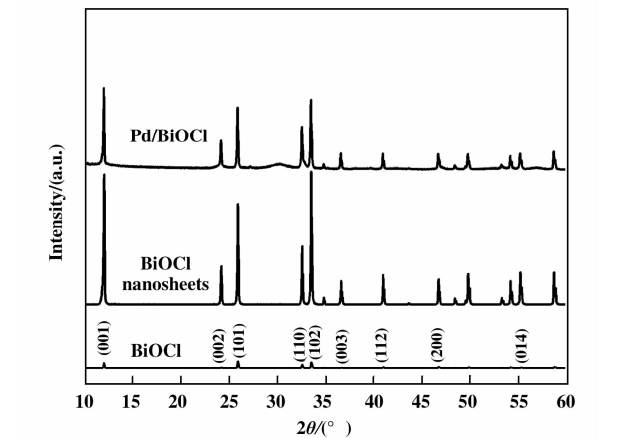


图 2 Pd/BiOCl 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the Pd/BiOCl catalyst

2.1.3 XPS 分析结果 为了进一步验证 Pd 纳米颗粒的存在, 我们对所制备的复合催化剂进行了 XPS 表征. 图 3 是 Pd/BiOCl 催化剂的 XPS 全谱和 Pd 3d 的高分辨率 XPS 谱. 全谱中 O 1s、Cl 2p 和 Bi 4f 对应的是载体 BiOCl 纳米片. 在 Pd 3d 谱图中 Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2} 的结合能分别为 340.88 eV 和 335.48 eV, 证明了 Pd 的化学价为 0 价^[18], 即金属态. 说明在催化氧化甲醛过程中纳米钯颗粒为催化反应中心.

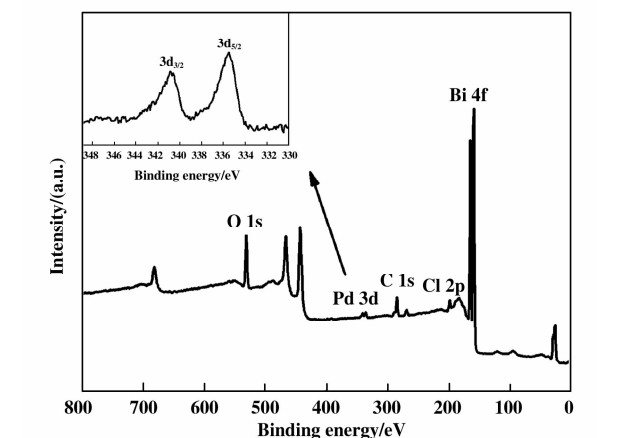


图 3 Pd/BiOCl 催化剂的 XPS 全谱以及 Pd 3d XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of Pd/BiOCl catalyst and Pd 3d XPS spectra

2.2 产氢性能的影响

2.2.1 不同催化剂对产氢性能的影响 图 4 是 25

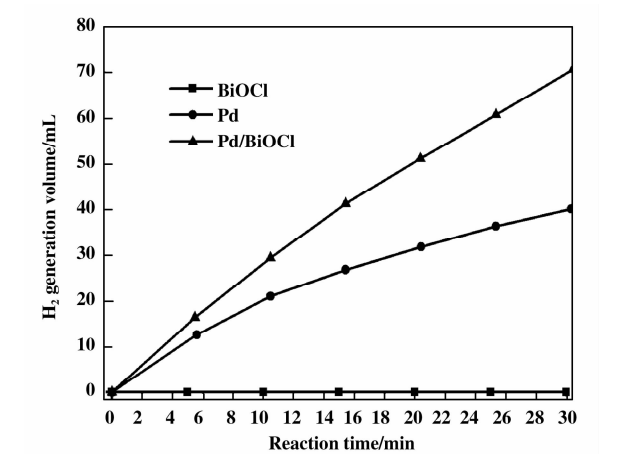


图 4 不同催化剂对产氢性能的影响

Fig. 4 The effects of various catalysts on hydrogen production

℃不同催化剂催化甲醛产氢性能情况, 每组反应条件为 0.6 mol/L 甲醛, 1.0 mol/L 氢氧化钠和 15 mg 催化剂. 在图中可以看出加入载体 BiOCl 没有氢气产生, 说明载体对甲醛没有催化活性. 在 30 min 反应时间内 Pd 颗粒催化甲醛产生 40.1 mL 氢气, 在相同反应时间内 Pd/BiOCl 催化甲醛产生 70.6 mL 氢气, 说明 Pd/BiOCl 催化剂比 Pd 纳米颗粒有更高催化氧化甲醛的性能. 载体 BiOCl 可有效阻止 Pd 纳米颗粒团聚, 使 Pd 纳米颗粒更为均匀分散, 增大反应物和催化剂的接触面积, 可大幅度提升 Pd/BiOCl 催化性能.

2.2.2 Pd 负载量对产氢性能的影响 为了考察 Pd 负载量对产氢性能的影响, 图 5 是 Pd 负载量为 1%、2%、3% 和 5% Pd/BiOCl 催化甲醛产氢的结

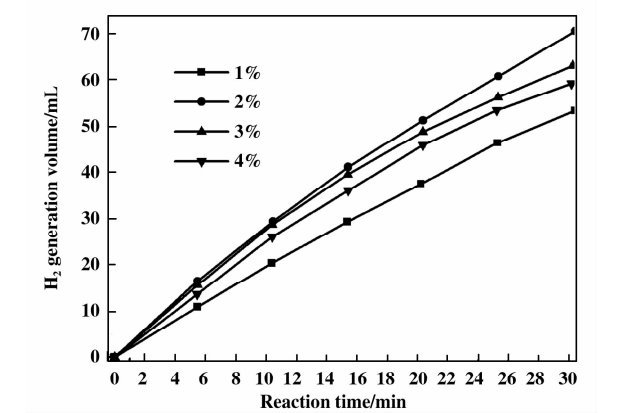


图 5 不同 Pd 负载量对产氢性能的影响

Fig. 5 The effects of Pd/BiOCl with different palladium loading on hydrogen production

果. 反应条件为 0.6 mol/L 甲醛, 1.0 mol/L 氢氧化钠和 15 mg 催化剂, 反应温度为 25 ℃. 在相同实验条件下, Pd 负载量为 2% 催化性能最好. 随着 Pd 负载量增加为 3%, 催化产氢速率会有一些下降, Pd 负载量为 5%, 催化产氢速率会进一步降低. 这可能是 Pd 负载量较大时, Pd 纳米颗粒会团聚, 减少了催化剂的活性位点, 影响了 Pd/BiOCl 催化活性.

2.2.3 甲醛浓度对产氢性能的影响 图 6 表示不同浓度的甲醛对产氢性能的影响. 当甲醛浓度由 0.2 mol/L 增加到 0.6 mol/L 时, 氢气产量达到最大值(71.0 mL), 甲醛浓度进一步增加到 0.9 mol/L 后, 产氢量会明显减小. 这是由于甲醛浓度过大时, 康尼扎罗反应会同时发生, 甲醛被催化为甲醇和甲酸. 因此, 过高浓度的甲醛并不能提高氢气产生量, 过多的甲醛会在氢氧化钠作用下发生康尼扎罗反应被消耗^[19-21].

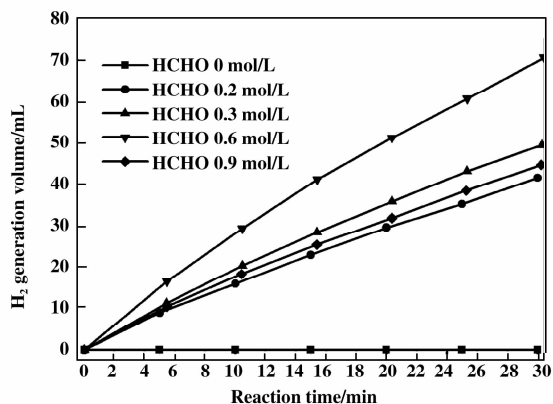


图 6 甲醛浓度对产氢性能的影响

Fig. 6 The effect of HCHO concentrations on hydrogen production

2.2.4 氢氧化钠浓度对产氢性能的影响 图 7 展示的是不同浓度的氢氧化钠对 Pd/BiOCl 催化甲醛产氢性能的影响. 实验条件为: 0.6 mol/L 甲醛和 15 mg 催化剂. 在 25 ℃ 下通过加入不同浓度氢氧化钠来分析催化产氢的性能. 由结果得出结论: 当无氢氧化钠加入时没有氢气产生, 当有一定浓度氢氧化钠加入反应即刻启动立即释放出氢气. 随着氢氧化钠浓度由 0.5 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时, 氢气产生速率达到最大值 200 mL/(min * g_{catalyst}). 然而, 随着氢氧化钠浓度的进一步增加, 氢气产生量会逐渐降低. 这是由于氢氧化钠浓度过高时, 存在产氢竞争反应康尼扎罗反应会消耗一部分的甲醛, 阻碍了氢气产生.

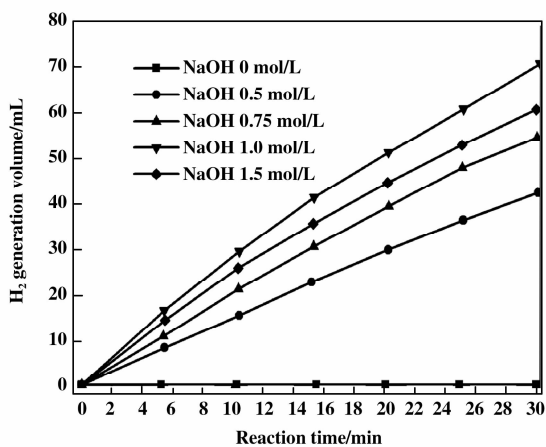


图 7 氢氧化钠浓度对产氢性能的影响

Fig. 7 The effect of sodium hydroxide concentrations on hydrogen production

2.2.5 氧气浓度对产氢性能的影响 氧气浓度对 Pd/BiOCl 催化甲醛室温产氢有很大影响, 图 8 所示, 在纯氧中甲醛产氢速率可以大幅提高, 但是在氮气氛围下产氢的速率却非常低, 在 30 min 的反应时间内只生成了 15 mL 的氢气, 而当在纯氧气的条件下, 产氢速率可以大幅度提高, 30 min 内制得了 248 mL 的氢气, 这比在氮气氛围内提高了 15 倍以上, 根据推测, 由于氧气的存在可以促进甲醛氧化生成甲酸, 同时促进反应进行, 加速氢气的产生. 然而, 氧气在甲醛产氢反应过程中起到的具体作用没有完全研究清楚, 仍在进一步研究中.

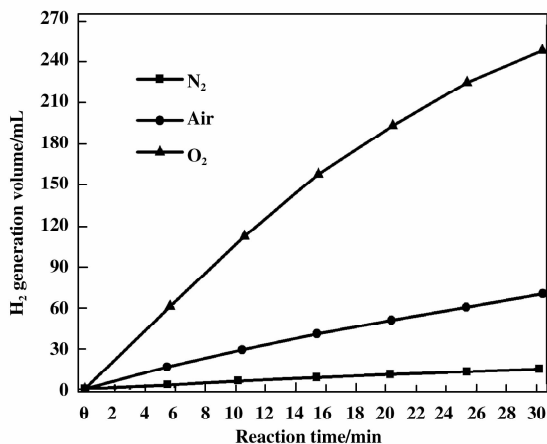


图 8 氧气浓度对产氢性能的影响

Fig. 8 The effect of oxygen concentrations on hydrogen production

2.2.6 反应温度对产氢性能的影响 图 9-A 是 10 ℃ 到 25 ℃ 温度范围内催化甲醛的产氢量. 在图中

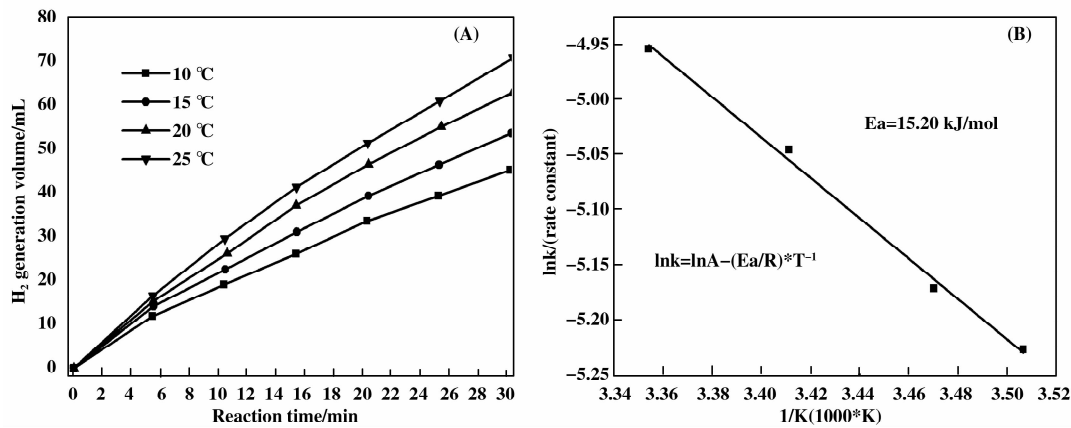


图 9(A) 温度对产氢性能的影响; (B) Pd/BiOCl 催化氧化甲醛产氢的活化能
Fig. 9 (A) Effect of reaction temperature on the hydrogen production;
(B) The calculation of activation energy over Pd/BiOCl

可以看出随着温度的升高氢气产生速率逐渐增大. 当反应温度由 10 °C 上升到 25 °C 时, 平均氢气产生速率由 115 增加到 200 mL/(min * g_{catalyst}). 由于在 10 °C 到 25 °C 温度范围内氢气产生速率是常数, 所以催化甲醛产氢的反应是一个零级反应, 反应速率方程式:

$$k = A \exp(-E/RT), \quad \text{Eq. (1)}$$

其中 r 是反应速率, A 是指前因子, E 是反应活化能, R 代表气体常数, T 是反应温度. 由 Eq. (1) 方程式的变形公式 $\ln k = (-E_a/R)/T + \ln A$ 得出 $\ln k$ 和 $1/T$ 是线性关系, 由图 9-B 的斜率计算出 Pd/BiOCl 催化甲醛产氢活化能为 15.2 kJ/mol, 与不加入催化剂相比, 无催化剂的甲醛制氢活化能为 65 kJ/mol^[22], 从而可表明 Pd/BiOCl 催化剂降低了甲醛产氢的活化能.

2.2.7 催化剂的稳定性 图 10 说明了复合型 Pd/BiOCl 催化剂能有效的催化甲醛水溶液在室温下产生氢气. 同时存在的问题是若催化剂的稳定性很差, 则仍然不能满足实际应用的需求. 图 10 研究了在 600 min 内, Pd/BiOCl 催化剂催化甲醛产生氢气的情况, 并与等量的 Pd 纳米颗粒催化产氢情况进行了对比. 当 Pd/BiOCl 催化剂加入到反应体系中 600 min 内, 氢气产生速率可达到 205 mL/(min * g_{catalyst}), 在之后的反应过程中氢气产生速率有不同程度的升高降低, 但在 600 min 反应时间内, 产生氢气的平均速率没有明显的大幅度下降, 总体仍然保持在 200 mL/(min * g_{catalyst}). 但是, Pd 纳米颗粒在催化甲醛反应过程中颗粒本身极易团聚, 进而影

响了氢气产生速率. 因此, 在相同实验条件下 Pd 纳米颗粒催化甲醛产氢, 在 600 min 的反应时间内, 催化产氢速率由 152 下降到 31 mL/(min * g_{catalyst}), 无法满足长时间持续稳定供应纯氢气的要求. 对比两组实验数据, Pd/BiOCl 催化剂表现出了优异的催化性能, 并且在较长的时间内保持较高的产氢速率, 可以满足实际应用的需要.

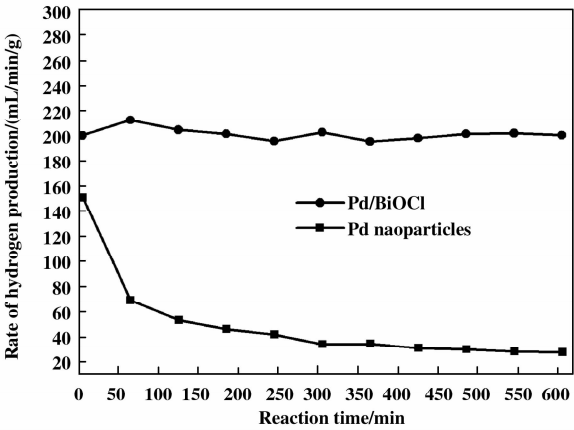
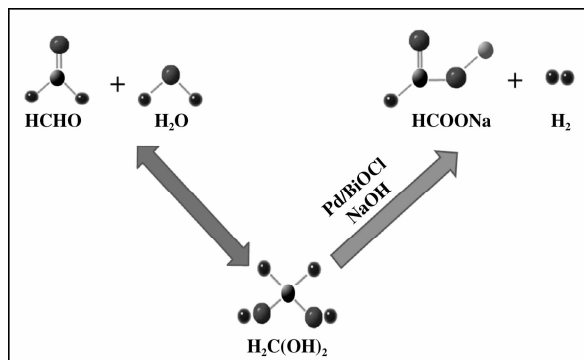


图 10 Pd/BiOCl 和 Pd 纳米颗粒催化产氢性能的稳定性
Fig. 10 Stability of the Pd/BiOCl catalyst and Pd nanoparticles for the H₂ production

2.2.8 反应机理的探讨 甲醛水溶液在碱性条件下会发生 Cannizzaro 反应, 生成生成一分子羧酸和一分子醇的有机歧化反应^[22-23]. 甲醛氧化产氢作为副反应存在, 在加入 Pd/BiOCl 催化剂下促进甲醛脱氢反应(图示 1), 水溶液中甲醛分子立刻就会与水分子反应形成甲二醇, 接着甲二醇被 Pd/BiOCl 催化转化

为氢气和甲酸分子,而且由于反应是在碱性溶液中进行,甲酸会立刻形成甲酸钠盐溶解于水溶液中,因此得到的最终产物为甲酸钠和氢气.其中,氢气分子是由甲醛和水分子各提供一个氢原子组成^[24].



图示 1 Pd/BiOCl 催化甲醛产氢的反应机理示意图

Scheme 1 Schematic illustration of the hydrogen generation over Pd/BiOCl catalyst from formaldehyde

3 结论

用浸渍-还原法制备了负载型纳米钯催化剂,复合型催化剂与 Pd 颗粒催化剂相比有效阻止了在反应过程中纳米颗粒间自团聚的发生,提高了纳米粒子之间的分散性,使反应物和催化剂之间的接触面积有很大提高,更重要的是降低了贵金属用量,提高了催化剂利用率.由于反应条件温和,甲醛和催化剂廉价易得,这种室温制氢的方法可以满足质子交换膜燃料电池的商业化应用.

参考文献:

- [1] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects [J]. *J Pow Sour*, 2001, **102**(1): 242–252.
- [2] Cowey K, Green K J, Mepsted G O, *et al*. Portable and military fuel cells [J]. *Curr Opin Sol St M*, 2004, **8**(5): 367–371.
- [3] Ahluwalia R K, Wang X, Rousseau A, *et al*. Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles [J]. *J. Pow Sour*, 2004, **130**(1): 192–201.
- [4] Schiermeier Q. Hydrogen hopes (special report) [J]. *Nature*, 2007, **449**(3): 110–111.
- [5] Nam J H, Kaviani M. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single-and two-layer PEMFC diffusion medium [J]. *Int J Heat Mass Tran*, 2003, **46**(24): 4595–4611.
- [6] a. Eberle U, Felderhoff M, Schueth F. Chemical and

physical solutions for hydrogen storage [J]. *Ang Chem Int Edit*, 2009, **48**(36): 6608–6630.

b. Li Bo (李波), Lv Gong-xuan (吕功煊). Cosensitized TiO₂ with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light—Structural similarity of dyes and their dual promoting effect (不同染料共敏化 TiO₂ 可见光分解水产氢性能研究—染料结构相似性与双重促进效应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 181–191.

c. Peng Shao-qin (彭绍琴), Liu Xiao-yan (刘晓燕), Ding Min (丁敏), *et al*. Preparation of CdS-Pt/TiO₂ composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation (复合光催化剂 CdS-Pt/TiO₂ 制备及可见光光解海水制氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 459–466.

d. An Wei-jia (安伟佳), Cui Wen-quan (崔文权), Liu Li (刘利), *et al*. Bismuth oxyhalides compound photocatalyst (卤氧化铋光催化剂的复合改性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 483–492.

- [7] a. Xi Jing-yu (席靖宇), Lu Gong-xuan (吕功煊). Investigation of partial oxidation of ethanol to hydrogen over CuZnNi catalysts (CuZnNi 催化剂乙醇部分氧化制氢的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化) [J]. 2001, **15**(3): 191–196.

b. Yang Yu (杨俞), Xia Long-fei (夏龙飞), Fan Ze-yun (范泽云), *et al*. Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on Cu/TiO₂ (纳米 Cu 的高分散制备及其对 Cu/TiO₂ 光催化分解水制氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182–187.

c. Peng Shao-qin (彭绍琴), Ding Min (丁敏), Yi Ting (易婷), *et al*. Photocatalytic hydrogen evolution in the presence of pollutant methylamines over Pt/ZnIn₂S₄ under visible light irradiation (污染物甲胺为电子给体可见光下 Pt/ZnIn₂S₄ 光催化制氢) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 466–473.

- [8] Sahler S, Konnerth H, Knoblauch N, *et al*. Hydrogen storage in amine boranes: Ionic liquid supported thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane [J]. *Int J Hydro Ener*, 2013, **38**(8): 3283–3290.

[9] Nielsen M, Alberico E, Baumann W, *et al*. Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide [J]. *Nature*, 2013, **495**(7439): 85–89.

- [10] Wesselbaum S, vom Stein T, Klankermayer J. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homo-

- geneous ruthenium-phosphine catalyst [J]. *Ang Chem Int Edit*, 2012, **124**(30): 7617–7620.
- [11] Bi Y, Hu H, Lu G, *et al.* Efficient generation of hydrogen from biomass without carbon monoxide at room temperature-Formaldehyde to hydrogen catalyzed by Ag nanocrystals [J]. *Int J Hydro Ener*, 2010, **35**(13): 7177–7182.
- [12] Bi Y, Lu G. Nano-Cu catalyze hydrogen production from formaldehyde solution at room temperature [J]. *Int J Hydro Ener*, 2008, **33**(9): 2225–2232.
- [13] Hu H, Jiao Z, Ye J, *et al.* Highly efficient hydrogen production from alkaline aldehyde solutions facilitated by palladium nanotubes [J]. *Nano Energy*, 2014, **8**: 103–109.
- [14] Mohn C E, Stølen S. Influence of the stereochemically active bismuth lone pair structure on ferroelectricity and photocatalytic activity of Aurivillius phase Bi_2WO_6 [J]. *Phys Rev B*, 2011, **83**(1): 014103.
- [15] Zhu L P, Liao G H, Bing N C, *et al.* Self-assembled 3D BiOCl architectures: tunable synthesis and characterization [J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, **12**(11): 3791–3796.
- [16] Lei Y, Wang G, Song S, *et al.* Synthesis, characterization and assembly of BiOCl nanostructure and their photocatalytic properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2009, **11**(9): 1857–1862.
- [17] Liu Chun-xiu (刘春秀), Wang Jiang (王 奖), Jia Meilin (贾美林), *et al.* The research of oxidation of glyoxal to glyoxylic acid over gold catalyst (金催化剂上乙二醛氧气氧化合成乙醛酸的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 322–327.
- [18] Perera S, Zelenski N A, Pho R E, *et al.* Rapid and exothermic solid-state synthesis of metal oxyhalides and their solid solutions via energetic metathesis reactions [J]. *J Sol Sta Chem*, 2007, **180**(10): 2916–2925.
- [19] An Hui, Du Yi, Wang Cong, *et al.* Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br and I) [J]. *Rare Met*, 2008, **27**(3): 243–250.
- [20] Fleisch T H, Zajac G W, Schreiner J O, *et al.* An XPS study of the UV photoreduction of transition and noble metal oxides [J]. *Appl Surf Sci*, 1986, **26**(4): 488–497.
- [21] Cannizzaro S, Justus Liebigs. *Ann Chem*, 1853, **88**: 129–130.
- [22] Swain C G, Powell A L, Sheppard W A, *et al.* Mechanism of the cannizzaro reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 1979, **101**(13): 3576–3583.
- [23] Alexander E R. Studies on the Mechanism of the cannizzaro Reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 1947, **69**(2): 289–294.
- [24] Heim L E, Schlörner N E, Choi J H, *et al.* Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde [J]. *Nat Commun*, 2014, **5**.

Performance of Highly Efficient Hydrogen Production by Alkaline Formaldehyde Solutions over Pd/BiOCl at Room Temperature

OU Yu-jing^{1, 2}, LI Shao-peng^{1, 2}, BI Ying-pu^{2*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis & Selective Oxidation, National Engineering Research Center for Fine Petrochemical Intermediates, Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The catalyst Pd/BiOCl was prepared by the impregnation-reduction method, the hydrogen production performance was studied on the room temperature. By comparing the pure Pd nanoparticles and Pd/BiOCl catalyze the formaldehyde to produce hydrogen under the same response condition, and Pd/BiOCl has better catalyzed performance. By further optimizing the reaction parameters such as the amount of the palladium in BiOCl, formaldehyde concentrations, NaOH concentrations, oxygen concentrations and temperature, the hydrogen generation rate over Pd/BiOCl was up to 200 mL/(min · g_{catalyst}). The activation energy for the hydrogen generation reaction was calculated to be 15.2 kJ/mol, which was much lower than the previously reported value of 65 kJ/mol, for no catalyst participation.

Key words: formaldehyde; hydrogen; catalyst; Pd/BiOCl