硼氢化钠的电化学制备研究进展

周永全[1,2],房 艳[1],房春晖[1]
(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;
2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要: 对国内外电化学硼氢化的研究进行了综述。以电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠为主线探讨了电极材料、电解液组成、电解槽和隔膜及添加剂等因素对电化学硼氢化的影响。论述了研究电化学还原偏硼酸钠的机理和重现性,并对其更进一步研究进行了展望。

关键词: 硼氢化钠; 燃料电池; 电解; 综述
中图分类号: O613.81 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2012)04-0057-06

1 引 言

硼氢化钠($NaBH_4$)是常见的络合型氢化物。它是一种稳定而具有选择性的"万能还原剂",可用于醛类、酮类和酰氯类的还原,$NaBH_4$也是优良的储氢材料和氢燃料电池的首选氢源[1-2],与其它氢化物如NaH、MgH_2等相比,$NaBH_4$具有更高的储氢含量,其理论含氢量为10.8%[3],以氢燃料电池为载体的汽车发展潜力巨大[4]。直接硼氢化物燃料电池(DBFC)是一种以碱性$NaBH_4$溶液为阳极燃料的新型燃料电池。当一个硼氢根(BH_4^-)在电池阳极上完全氧化时,可以释放出8个电子:

$$BH_4^- + 8H_2O \rightarrow BO_2^- + 6H_2O + 8e \quad \varphi^0 = -1.24(\text{vs. SHE}) \qquad (1)$$

即在DBFC中,1 mol $NaBH_4$可提供8 mol电子,理论能量密度高达9.3 Wh/g。将$NaBH_4$和铝粉等共同使用还能实现更高效的氢的存储与释放[5],但$NaBH_4$的昂贵价格极大的限制了其在燃料电池中的大规模使用。

合成制备$NaBH_4$的传统方法有Schlesinger法、Bayer法、直接还原法、机械—化学还原结合法、辐射法等(可参考Wu等[6]及Santos等[7]的综述)。这些合成方法均含有较多的反应步骤,大多需要在高温高压下进行,操作条件比较苛刻,而且都需要消耗大量价格昂贵的化学还原剂,如Schlesinger法使用的氢化钠,Bayer法使用的金属钠,直接还原法和机械—化学还原结合法使用的氢化镁等。电化学还原硼酸盐溶液制取$NaBH_4$因其实验操作简单,不存在副产物及有毒有害气体释放等优点,可实现硼的循环利用,显著降低$NaBH_4$的使用成本。

国内外对$NaBH_4$的电化学生产工艺做了大量的研究工作。在电化学硼氢化过程中,电极材料、电解体系及添加剂等因素都会对硼氢化效果产生影响。本文对国内外电化学硼氢化的文献进行了较为系统的综述,对这些影响因素进行了讨论,并对进一步研究进行了展望。

2 电极材料

$NaBH_4$的电化制备最早可追溯到George

收稿日期: 2012-07-12; **修回日期:** 2012-10-12
基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-307)
作者简介: 周永全(1984-),男,在职博士,主要从事溶液结构和计算化学研究。E-mail: yongqzhou@163.com。
通信作者: 房春晖。E-mail: fangch@isl.ac.cn。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

等[8] 1958年的专利，该专利选择汞电极为阴极，采用牺牲阳极(M)的方法在有机介质条件中合成硼氢化物，阳极金属在阴极上形成汞齐，而其离子则在溶液中与 BH_4^- 形成 MBH_4 而沉积。Cooper[9] 对电解还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 的可能性进行了探索。认为 $NaBO_2$ 的还原是一个间接电催化氢化反应的机理，应选择具有析氢催化活性的阴极材料，并认为这类材料对 $NaBO_2$ 与初生态的氢之间的反应具有活化作用。石墨、Ni、Co、Ag、不锈钢、Fe、镍镀铁、Ta、Pt、Pd、Ir，复合结构金属如 Ni-B、Co-B 或者其混合物，都可以作为阴极材料。为增加电极的活性面积，提高 $NaBO_2$ 与电极表面的接触，通常将阴极材料设计为多孔结构，或者使用研细的金属颗粒如50～200孔的镍粉。Sharifian 等[10] 和 Hale 等[11] 继承和发展了 Cooper 的思路，制备了多种有机季铵和季磷类硼氢化物，即 $(R_1R_2R_3R_4)N^+BH_4^-$ 和 $(R_1R_2R_3R_4)P^+BH_4^-$，这里的 $R_{1\cdots4}$ 可以是烷基、羟烷基或烷氧基。发现 Ni、Co、Fe、Cu、Pt、Pd、Rh 及其他们的合金或混合物均可作为其阴极材料，阳极材料可以和阴极材料一致也可以不同。Amendola[12] 发现电化学还原 $NaBO_2$ 生成 $NaBH_4$ 的阴极材料可采用汞、汞齐或汞膜电极，电极材料中可含有碲或碲化物。同时，为了抑制氢气的产生，阴极中必须含有高氢过电位的材料，如 Bi、Pb、Sn、Ti、Cr、Ga、In 等。Hitoshi[13] 在2003年的专利中也建议使用 Ta、In、Pb 和 C 等氢超电势大于0.3 V 的阴极材料。孙彦平等[14] 采用三维电极和 DSA 电极以增大电极表面积，改善传质条件，以提高电化学反应速率，使电流效率达到30%以上。曹余良等[15] 公开了一种电解法制备硼氢化物的催化剂以及制备含有该催化剂的催化电极的方法，该催化剂为储氢合金、碳材料、金属硼化物中的一种，或其中两种或多种的混合物。由该催化剂粉末、添加剂及粘结剂混匀，制得的催化电极，其在碱性溶液中，其电流效率可达50%以上。Linehan[16] 进行了 $NaBO_2$ 的电化学直接还原研究，选择聚四氟乙烯/镍 $LaNi_5$ 镍/碳气体扩散电极作为阴极，结果表明聚四氟乙烯/镍具有较高的电流效率，在50 mA/cm^2 的电解条件下的最大电流效率可达2.9%。王建强[17] 则根据 $NaBO_2$ 能够发生直接电化学还原反应的机理，以氢超电势较大的石墨、Cu、Pb、Ti、Ti/PbO_2 和 Ti/MnO_2 为阴极材料，并发现 Ti/MnO_2 是最佳的电极材料，$NaBO_2$ 的转化率可达0.20%。另外，Wang 等[18] 还利用 Cu 作阴极材料电解还原 $NaBO_2$，转化率约为0.47%。赵家雄[19] 分别用 Ni、Pb、Zn、Cu 和 (ZnO，C)/Ni、(CuO，C)/Ni、(ZnO，MnO_2C)/Ni、(ZnO，CuO，C)/Ni、(PbO，C)/Ni、(MnO_2，C)/Ni、(TiO_2，C)/Ni、(Fe_3O_4，C)/Ni 等为阴极，采用直流和脉冲两种供电方式，发现以(ZnO MnO_2，C)/Ni 为阴极，采用脉冲供电方式电解，$NaBO_2$ 还原为 $NaBH_4$ 的转化率最大可达8.3%。Sanli[20] 等建立了以 Ag 为阴极、Pt/C 为阳极的过氧化 $NaBH_4$ 燃料电池，在电池电压为0.5 V 和电流密度为11 $mA\cdot cm^{-2}$ 时，其最大能量密度达7.0 m $W\cdot cm^{-2}$。直接充电(以 Ag 为阴极)24 h 后副产物 $NaBO_2$ 的转化率为10%，电解48 h 后其转化率可达17%。为回收 $NaBH_4$ 在存储和使用过程中因水解(式2)而产生的 BH_3OH^-，Sanli[21] 等发现利用循环伏安法在3.5% H_2O_2 和0.1 mol/L KI 混合溶液中处理过的银电极，用作阳极时对 $NaBH_4$ 的氧化性能最好，用作阴极时可将 BH_3OH^- 还原为 BH_4^-，而 BH_3OH^- 也通常被认为是硼酸盐氢化过程中的重要中间产物。

$$BH_4^- + H_2O \rightarrow BH_3OH^- + H_2\uparrow \qquad (2)$$

3 电解体系

3.1 电解液组成

常温下，$NaBH_4$ 在水溶液中会自动水解而生成氢气，其反应速度与溶液的 pH 和温度有关[22]。

$$NaBH_4 + 2H_2O = 4H_2 + NaBO_2 + 300\ KJ \qquad (3)$$

$$\lg t_{1/2} = pH - (0.034T - 1.92) \qquad (4)$$

式中 $t_{1/2}$ 是 $NaBH_4$ 半衰期(单位为 min)，T 是绝对温度。当 pH 值为8时，即使在常温下，

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$NaBH_4$ 溶液也会很快水解。因此，为了使 $NaBH_4$ 制氢能够得到实际应用，必须将其保持在强碱性溶液中。在 25℃和 pH 为 14 的情况下，$NaBH_4$ 溶液的半衰期为 430 d，可满足实际应用的要求。

在电解 $NaBO_2$ 溶液时，为保证 $NaBO_2$ 电化学还原生成的 $NaBH_4$ 能够稳定存在，不会因为其自发水解而被消耗，必须使电解液保持在强碱性条件下。因此，绝大多数的电解体系均选择 $NaBO_2$ 的碱性溶液，如早期的 Cooper[9] 便选择了 $NaBO_2$ 的碱性水溶液为阴极电解液，为保证有适当的导电性，阳极液中 $NaBO_2$ 的浓度最好为 0.1% ~5%，其中 $NaBO_2$ 的最大浓度取决于在电解操作条件下 $NaBO_2$ 的溶解度。阳极溶液为 NaOH 的水溶液。Sharifian 等[10] 发现在阴极池中，各种硼的氧化物如过硼酸盐、四硼酸盐和偏硼酸盐均可以作为电化学还原过程中的反应物。水溶液中 B_2O_3 的含量从 1% ~40% 之间，对应的盐的含量为 3% 到 40% 之间。在 Hale 等[11] 的专利中和 Cooper 及 Sharifian 的专利一样，其阴极液中碱性阴极液用以稳定生成的 $NaBH_4$，其中硼酸盐的含量为 1% ~40%。和其他人不一致的是，其阳极液为酸性溶液。其中，以镍电极为工作电极对1 mol/L NaOH 质量分数为 10% 的 $NaBO_2$ 溶液在电流密度为 0.5 $kA\cdot m^{-2}$的条件下电解 2 h，电化学还原 $NaBO_2$ 生成 $NaBH_4$ 的电流效率可达 20%。王振新等[23] 依据体系中较少量的水可能会抑制氢气的生成从而有利于偏硼酸根的还原，在饱和 $NaBO_2$ 的 95% 乙醇溶液中加入氢氧化钠，用作制备 $NaBH_4$ 的电解液。

3.2　电解槽及隔膜

根据异性电荷相互吸引的原理，带负电荷的 BO_2^- 将向阳极附近迁移，从而导致阴极附近 BO_2^- 浓度下降，阻碍其在阴极还原; BO_2^- 在阴极还原生成的 BH_4^- 也可能会迁移到阳极表面，发生氧化反应而被消耗; 在阳极上产生的氧气及活性氧自由基($^*OH$、O_2^* 及 O^* 等) 也很容易将生成的 BH_4^- 氧化。因此，需要在阳极和阴极之间安装电解隔膜。

在无隔膜存在的情况下，Park 等[24] 利用 Pd、硼掺杂的碳棒、Au 和 Pt 等电解 $NaBO_2$，发现在阴极溶液中只能得到 $NaBO_2$ 钠电化学还原生成 $NaBH_4$ 过程中的中间态产物硼砂。笔者认为，这也极有可能是在电解过程中生成的 BH_4^- 在没有隔膜的情况下扩散到阳极表面而氧化成了 $B(OH)_4^-$，随着电解的进行溶液的 pH 值逐渐降低，溶液中主要的硼酸根阴离子发生聚合，在适宜的 pH 下硼砂开始沉积[25]。常用的电解液隔膜有阴离子交换膜和阳离子交换膜。阳离子交换膜能够阻碍 BO_2^- 和 BH_4^- 向阳极迁移，因此电化学还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 通常选择阳离子交换膜。Cooper 等[9] 选择了阳离子选择性膜来分隔阴阳两个电极区，利用 Na^+ 穿过膜来起到电子载体的作用。在 Hale 等[11] 的专利中，也采用阳离子选择性膜，并发现Nafion^{TR}膜是适宜的分隔膜。Linehan[10] 也发现 Nafion^{TR}324 膜可用作两个电极池之间的隔膜。孙彦平[14]、王建强[17] 和赵家雄[19] 均采用阳离子膜作为分隔膜，具体是哪种隔膜则没有报道。在电解体系中绝大多数的电解都采用两区式隔膜电解槽，曹余良等[15] 还公开了用于电解制备硼氢化物的三电解槽系统，其由 3 个相互隔离的室组成，阳极室、阴极 A 室和阴极 B 室，阳极室与阴极 A 室采用阳离子交换膜隔开，而阴极 A 室与阴极 B 室采用多孔阴极隔开。该装置有利于增大反应物与电极内部的接触面积，通畅产物的扩散通道，同时为多孔阴极内部不同的电场环境提供了还原反应所需的必要条件，与传统电解槽相比，具有更高的电流效率。

3.3　电解液添加剂

在电解过程中，$NaBH_4$ 水解的副反应不利于 $NaBO_2$ 的电化学还原，通过向电解液中加入适当的添加剂，可以抑制氢气的生成。Martins 等[26] 通过循环伏安法，以 Ag/AgCl 为参比电极，研究了 $NaBH_4$ 在铂电极上的电化学氧化行为，发现硫脲(TU) 的加入会很大程度上抑制 $NaBH_4$ 的电化学氧化。据此，赵家雄[19] 通过向电解液中加入少量的 TU，同时加入少量 Na_2SiO_3 来抑制硫脲在碱性体系中的不可逆分

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

解，从而显著提高了其电解效率。在电解液中加入少量的表面活性剂可以改变电极的过电位，同时阻止溶液中的物质在电极表面的吸附和反应。如 Maoka 等[27]在电解液中添加适当量的四丁胺盐可以阻碍氢原子与阴极电极表面的吸附，从而抑制了水的电解，促进了 $NaBO_2$ 的电化学还原。在电解过程中加入适当的催化剂也可显著提高电流效率，如 Sharifian 等[10]发现在阴极池中加入镍粉时，$NaBO_2$ 的电化学还原成 $NaBH_4$ 的转化效率可达45%，不加时则显著降低到8%。王振新等[23]发现不同金属化合物（$CdCl_2$、$FeSO_4$、$ZnCl_2$、$CuSO_4$、$MgCl_2$、$MnSO_4$及 Ni_2SO_4）与阴极电解液组成的复配体系的汽油脱硫率相差较大，表明金属化合物在此脱硫体系中起着十分重要的作用。加入硫酸镍的电解液的脱硫效果最好，其脱硫率达到48.3%。笔者认为，这是由于汽油中硫化物的硫含有未成键的电子对，Ni^{2+} 具有空 d 轨道，使二者容易反应。当然，这可能是由于加入的这些过渡金属中的 d 轨道容易与电解生成的 BH_4^- 形成了稳定的硼氢化络合物[28-29]，从而显著的提高了硼氢化效率。

4 电化学还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 的反应机理

4.1 间接反应机理

Cooper[9]认为在其间接电催化氢化反应过程中，首先是 Na^+ 在阴极上放电生成新生态的 Na（以 Hg 作为阴极材料时，Na 能与 Hg 结合生成钠汞齐），新生态的 Na 具有很高的反应活性，能立即与 H_2O 迅速反应生成初生态氢，初生态的氢将 BO_2^- 还原成 BH_4^-，电极反应机理如下。

阴极： $NaBO_2 + 8Na^+ + 6H_2O + 8e \rightarrow NaBH_4 + 8NaOH$

阳极： $8NaOH \rightarrow 2O_2\uparrow + 4H_2O + 8Na^+ + 8e$

$8NaOH \rightarrow 8Na^+ + 8OH^-$

$8OH^- \rightarrow + 2O_2\uparrow + 4H_2O + 8e$

总反应： $BO_2^- + 2H_2O \rightarrow BH_4^- + 2O_2\uparrow$

不过，要使 Na^+ 能够在阴极还原，阴极电位应小于 -2.714 V（式5），因此该机理是值得怀疑的。

$$Na^+ + e \rightarrow Na \quad \varphi^\circ = -2.714V \qquad (5)$$

Hale 等[11]在其专利中提到由于同性电荷相互排斥的原理，带负电的偏硼酸根 BO_2^- 难以在阴极表面吸附，也认为 $NaBO_2$ 的还原并不是一个直接的电化学还原反应，而是一个间接电催化氢化反应。在电解碱性 $NaBO_2$ 水溶液的过程中，首先是在阴极催化剂作用下水分子电解产生氢气，生成的氢气与偏硼酸根反应生成硼氢根，提出的反应机理如下。

阴极： $BO_2^- + 6H_2O + 8e \rightarrow BH_4^- + 8OH^-$

阳极： $4H_2O \rightarrow 8H^+ + 2O_2\uparrow + 8e$

$(8OH^- + 8H^+ \rightarrow 8H_2O)$

总反应： $BO_2^- + 2H_2O \rightarrow BH_4^- + 2O_2\uparrow$

韦小茵等[30]在 NaOH 水溶液中利用三电极体系对硼砂在阴极上电化学还原生成 $NaBH_4$ 的特性进行了研究，评价了 Ni、Cu-Hg、Ag 电极的还原活性，认为 BO_2^- 在阴极还原是间接的电化学还原过程，阴极反应的本质是 H_2O 的电化学还原。研究还发现利用脉冲电源产生的适量正脉冲，可以实现 BO_2^- 阴离子在阴极表面的吸附，使还原易于进行。赵家雄[19]发现脉冲供电方式与直流供电模式相比电解 $NaBO_2$ 得到的 $NaBH_4$ 浓度更高，也在一定程度上证实了韦小茵等的研究结论。

4.2 直接反应机理

直接反应机理认为在碱性溶液中电解 $NaBO_2$ 时，BO_2^- 按反应（式6）在阴极上直接还原生成 BH_4^-，即可以通过 BO_2^- 在电极表面的直接电化学还原反应来制备 $NaBH_4$。不过，在 $NaBO_2$ 碱性溶液中 BO_2^- 的电化学还原反应与水电解析氢反应（式7）会在阴极表面相互竞争。因此，为保证 $NaBO_2$ 的电化学还原反应在阴极电极表面充分进行，就必须抑制水电解生成氢气的反应，这就必须要求阴极材料具有较高的析氢电位。

$$BO_2^- + 6H_2O + 8e \rightarrow BH_4^- + 8OH^- \quad \varphi^\circ = -1.24V \qquad (6)$$

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$
$$\varphi^\circ = -0.827\ 7V \qquad (7)$$

Hitoshi [13] 依据该机理，使用 Ta、In、Pb 和 C 等氢超电势大于 0.3 V 的阴极材料实现了电化学还原 $NaBO_2$。王建强 [17] 则根据 $NaBO_2$ 能够发生直接电化学还原反应的机理，通过分别以石墨、Cu、Pb、Ti、Ti/PbO_2 和 Ti/MnO_2 为阴极时 $NaBO_2$ 碱性溶液体系的稳态极化曲线，发现使用氢超电势较大的电极材料可得到 $NaBH_4$。Sanli 建立的以 Ag 为阴极，Pt/C 为阳极的 $NaBH_4$ 过氧化燃料电池，直接充电 24 h 后副产物 $NaBO_2$ 的转化率为 10%，电解 48 h 后其转化率可达到 17%。Shen 等 [31] 根据直接还原机理以 Pb、Ti 和 C 为阴极，通过电解由 13.2 g/L $NaBO_2$ 和 NaOH 混合溶液生成 $NaBH_4$，并利用电解后的混合液实现了煤水悬浊液(Coal Water Slurry) 的脱硫。

5　电化学还原的重现性

一些研究者重复了文献中报道的方法，在电解产物中不能得到 $NaBH_4$。如 Gyenge [32] 等对 1998 年前的研究进行了实验室重现，未检测到 BH_4^- 生成。这极有可能是生成的 BH_4^- 极少而无法检测到，也有人认为由于传统的碘量法会受到其他还原组分的影响而使得前人的研究过高的估计了溶液中的 BH_4^- 的含量 [33]。Gyenge 等 [32] 采用更为新颖的磷钨酸还原分析法及高灵敏度的循环伏安法等检测，均未检测到 $NaBH_4$。Lafferty 等 [34] 以 Pb、Au、Hg、Ti、Ag、Cu、Ni 等电极为阴极，利用氢氧化四烷铵改性电极的双电层，并采用方波脉冲方式供电，化学修饰阴极，以 6.3 mm 碳棒作阳极，在以 Nation 112 膜分隔的电解池中对 1998 ~ 2010 年间可见到的主要报道进行核实，用较为可信的循环伏安法检测均未发现 $NaBH_4$ 的生成。在一些电解过程中，预先加入的 $NaBH_4$ 的含量在电解后反而减少。

6　展　望

$NaBH_4$ 作为一种优良的还原剂，不仅在有机化学和无机化学领域有着广泛的应用，也是一种重要的燃料电池用氢源。与其它 $NaBH_4$ 的生产工艺相比，电解 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 可在常温常压下进行，具有操作简单方便，原料价格低等优势，而且可能实现 $NaBO_2$ 在 DBFC 中的循环使用，显著降低其使用成本。在国内外对电化学硼氢化的研究中，仍不能解决产率低、重现差等问题。目前，可以从以下几个角度展开研究。

1) 建立起可靠的 $NaBH_4$ 分析方法。常规的分析方法如碘量法、Ag-EDTA 法等由于受到其他还原组分的影响，会使得其分析得到的 BH_4^- 的浓度偏大，甚至得出错误的信息。循环伏安法、开路电压法等在分析上检测限低、灵敏度高，可实现实时在线检测，但也受到的 OH^- 离子浓度等的干扰。

2) 在电化学还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 过程中，电极材料会对电解效果产生直接影响，其影响已成为研究人员关注的重点和方向。

3) 对电化学还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 反应机理两种不同的观点，导致对电解条件特别是阴极材料选择要求不同，弄清偏硼酸根在阴极的还原机理至关重要。目前人们对 $NaBH_4$ 的氧化机理探索较多，运用了电化学原位光谱、量子化学从头计算法等手段，但对电化学还原 BO_2^- 的机理研究大多还存在于电化试验上的推断，机理认识不清楚。

4) 寻找对电解还原 $NaBO_2$ 具有催化活性的高效催化剂和电极修饰剂等，也是电解还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 研究的关键。

5) 大量研究表明，电解过程中隔膜是电化学硼氢化的关键，同时隔膜在直接硼氢化物燃料电池(DBFC) 中也至关重要。隔膜的选择和开发，也一直是各专利中的主要保密部分。

参考文献:

[1] Periasamy M, Thirumalaikumar P. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis [J]. J. Organomet. Chem., 2000, 609(1-2): 137-151.

[2] Arzac G M, Fernandez A, Justo A, *et al.* Optimized hydrogen generation in a semicontinuous sodium borohydride hydrolysis reactor for a 60W scale fuel cell stack [J]. J. Power

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Sources. , 2011,196 (9): 4388 – 4395.

[3] Li H W, Yan Y G, Orimo S, *et al*. Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage [J]. Energies, 2011, 4 (1): 185 – 214.

[4] Tollefson J. Fuel of the future? [J]. Nature, 2010, 464 (7293): 1262 – 1264.

[5] Dai H B, Ma G L, Xia H J, *et al*. Combined usage of sodium borohydride and aluminum powder for high-performance hydrogen generation [J]. Fuel Cells, 2011, 11 (3): 424 – 430.

[6] Wu Y, Jeffrey M T K, Ortega V. Review of chemical processes for the synthesis of sodium borohydride in doe cooperative agreement [R]. DE – FC36 – 04GO14, 2004: 1 – 26.

[7] Santos D M F, Sequeira C A C. Sodium borohydride as a fuel for the future [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15 (8): 3980 – 4001.

[8] George F, Huff G F H. Electrochemical method for the preparation of metal borohydrides [P]. US2855353, 1958.

[9] Cooper H B H. Electrolytic process for the production of alkali borohydrides [P]. US3734842 – A, 1973.

[10] Sharifian H, Dutcher J S. Quat. ammonium and quat. phosphonium borohydride(s) prepn, by electrolysis, useful in paper prodn, fuel cells, detection and tracing of organic cpds. in biological systems [P]. US4904357 – A, 1990.

[11] Hale C H, Sharifian H. Metal or organic onium borohydride prepn, using electrolysis cell having aq. acid anolyte and aq. metal or onium boron oxide catholyte [P]. US4931154 – A, 1991.

[12] Amendola S. Borohydride ion generation/consumption system for electric vehicle, has electrochemical cell to electrochemically reduce aqueous solution of oxidized form of borohydride ions, at alkaline pH to form borohydride ions [P]. US6497973 – B1, 2002.

[13] Hitoshi K M I. Method and apparatus for manufacturing boron hydride compound [P]. JP247088, 2003.

[14] 孙彦平,梁镇海. 电解法制备硼氢化物的工艺 [P]. CN1396307, 2002.

[15] 曹余良,杨汉西,光先勇,等. 一种电解制备硼氢化物的催化剂及催化电极的制备方法 [P]. CN1584123, 2004.

[16] Linehan S W. Novel Approaches to hydrogen storage: conversion of borates to boron hydrides [R]. Rohm and Haas Company, 2006: 1 – 22.

[17] 王建强. 电化学还原偏喷酸钠制备硼氢化钠初探 [D]. 太原: 太原理工大学, 2004.

[18] Wang J, Sun Y, Liang Z. Preliminary study on electrochemical reduction of sodium metaborate to produce sodium borohydride [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2006, 37(5): 539 – 542.

[19] 赵家雄. 电解偏硼酸钠合成硼氢化钠的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2008.

[20] Sanli A E, Kayacan 1, Uysal B Z, *et al*. Recovery of borohydride from metaborate solution using a silver catalyst for application of direct rechargable borohydride/peroxide fuel cells [J]. J. Power Sources., 2010, 195 (9): 2604 – 2607.

[21] Sanli A E, Aytac A, Uysal B Z, *et al*. Recovery of NaBH4 from BH_3OH^- hydrolyzed intermediate on the Agl surface treated with different electrochemical methods [J]. Catal Today, 2011, 170(1): 120 – 125.

[22] Amendola S C, Sharp-Goldman S L, Spencer N C, *et al*. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2000, 25 (10): 969 – 975.

[23] 王振新,汪树军,刘红研,等. 电化学制备硼氢化钠用于汽油脱硫的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(11): 6 – 9.

[24] Park E H, Uk Jeong S, Ho J, *et al*. Recycling of sodium metaborate to borax [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32 (14): 2982 – 2987.

[25] Zhou Y, Fang C, Fang Y, *et al*. Polyborates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 83 (1): 82 – 87.

[26] Martins J I, Nunes M C, Koch R, *et al*. Electrochemical oxidation of borohydride on platinum electrodes: The influence of thiourea in direct fuel cells [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(23): 6443 – 6449.

[27] Maoka T, Enyo M. The effect of surface active substances on the overpotential components of the Pd-H_2 electrode [J]. Surface Technology, 1979, 9(3): 147 – 157.

[28] Marks T J, Kolb J R. Covalent transition-metal, lanthanide, and actinide tetrahydroborate complexes [J]. Chem. Rev. 1977, 77(2): 263 – 293.

[29] Desrochers P J, Sutton C A, Abrams M L, *et al*. Electronic structure of Nickel(II) and Zinc(II) borohydrides from spectroscopic measurements and computational modeling [J]. Inorg. Chem., 2012, 51(5): 2793 – 2805.

[30] 韦小茵,张丽娟,梁锦进,等. 硼酸盐电化学还原特性研究 [J]. 化工技术与开发, 2003, 32(3): 1 – 3, 8.

[31] Shen Y, Sun T, Jia J. A novel desulphurization process of coal water slurry via sodium metaborate electroreduction in the alkaline system [J]. Fuel, 2012, 96(1): 250 – 256.

[32] Gyenge E L, Oloman C W. Electrosynthesis attempts of tetrahydridoborates [J]. J. Appl. Electrochem., 1998, 28 (10): 1147 – 1151.

[33] Mirkin M V, Bard A J. Voltammetric method for the determination of borohydride concentration in alkaline aqueous-solutions [J]. Anal. Chem., 1991, 63 (5): 532 – 533.

[34] McLafferty J, Colominas S, Macdonald D D. Attempts to cathodically reduce boron oxides to borohydride in aqueous solution [J]. Electrochim. Acta, 2010, 56(1): 108 – 114.

(下转第72页)

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[17] 施惠生,刘艳红. 膨润土对重金属离子 pb^{2+}、Zn^{2+}、Cr(Ⅵ)、Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 建筑材料学报,2006,9(5):507-510.
[18] 段丽丽,常青. 高分子重金属絮凝剂 CSAX 除铜、除浊性能研究[J]. 环境化学,2008,27(1):60-63.
[19] 宋京津,李科林. 微生物絮凝剂在重金属废水处理方面的研究进展[J]. 精细化工中间体,2011,41(2):14-16.
[20] 苏春彦,康春莉,郭平. 天然水中优势菌胞外聚合物及其中主要成分对铅的吸附[J]. 应用化学,2008,25(1):1-4.
[21] 郑怀礼,生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
[22] 嵇胜全,朱爱萍,潘颖楠. N-羧乙基壳聚糖对重金属汞离子絮凝效果的研究[J]. 工业水处理,2011,31(10):71-74.
[23] 计建洪. 离子交换树脂处理重金属污染的水[J]. 天津化工,2011,25(2):60-62.
[24] 徐婷婷,杨敏,于旭青,等. 离子交换技术在电解锰工业废水处理中的应用[J]. 污染防治技术,2009,22(3):62-64.
[25] Qdais H A,Moussa H. Removal of heavy metals from waste water by membrance processes a comparative study[J]. Desalination,2004,164(2):105-110.

Progress for Treatment of Wastewater Containing Heavy Metals

TIAN Su-yan
(*Qinghai Science and Technology Center of Production Saftey*, *Xining*, 810008, *China*)

Abstract: The wastewater containing heavy metals discharged was the main source of water pollution, which caused harm to human society. In this paper, the research status of treatment for wastewater containing heavy metals was overviewed. The common methods for treatment of heavy metals wastewater such as sedimentation, biological process, adsorption method, fiocculence and ion exchange technique were introduced and commented. At last, the future trends for treatment of heavy metals wastewater were also predicted.

Key words: Heavy metal ion; Wastewater treatment; Technology

(上接第62页)

Research Progress of Sodium Borohydride Electrochemical Preparation

ZHOU Yong-quan[1,2], FANG Yan[1], FANG Chun-hui[1]
(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes*, *Chinese Academy of Sciences*, *Xining*, 810008, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Science*, *Beijing*, 100049, *China*)

Abstract: In present paper, electrochemical hydroboration were reviewed, sodium borohydride synthesis with sodium metaborate through electrolysis were focused, and the effects of electrode materials, electrolyte, electrolytic cell, membrane and additives on the electrolysis were checked detailedly. Reproducibility and the mechanism for sodium metaborate electrochemical reduction are summarizes, some directions for further study were given.

Key words: Hydroboration; Fuel cells; Electrolysis; Review

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net