

核壳结构 Cu@CoW 的合成和对硼氨配合物水解的催化性能

戴 敏¹ 沈晓晨¹ 王 青¹ 王志斌² 赵 斌^{*1} 丁维平¹

(¹ 南京大学介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 分别以硼氨配合物和硼氢化钠为还原剂合成了核壳结构的 Cu@CoW 三元合金催化剂和非核壳结构的 CuCoW 三元合金催化剂, 25 °C 下, Cu_{0.4}@Co_{0.5}W_{0.1} 三元合金催化剂对于硼氨配合物水解反应的 TOF(转换频率)值达到 0.369 0 mol_{H₂}·mol_{cat}⁻¹·s⁻¹, 明显高于非核壳结构的 Cu_{0.4}Co_{0.5}W_{0.1} 催化剂, 接近 Pt, Pd 等贵金属的催化活性, 反应的活化能为 49 kJ·mol⁻¹。与非核壳结构的 CuCoW 合金相比, 核壳结构的 Cu@CoW 三元合金催化剂的催化性能及稳定性均有明显提高。

关键词: 核壳结构; 合金; 硼氨配合物; 多相催化; 产氢

中图分类号: O643.36; TQ128^{+.2}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4961(2014)10-2375-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.346

Synthesis of Core/Shell Structured Cu@CoW Catalyst and Its Catalytic Properties for Hydrolysis of Ammonia Borane Aqueous Solution

DAI Min¹ SHEN Xiao-Chen¹ WANG Qing¹ WANG Zhi-Bin² ZHAO Bin^{*1} DING Wei-Ping¹

(¹Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The core/shell structured Cu@CoW and non-crystalline CuCoW alloy were synthesized under mild conditions with NH₃BH₃ (AB) and NaBH₄ as reductant respectively. The catalytic properties were studied on the hydrolysis of AB aqueous solution. The TOF (turn over frequency) of Cu_{0.4}@Co_{0.5}W_{0.1} catalyst for AB hydrolysis reaction at 25 °C reached 0.369 0 mol_{H₂}·mol_{cat}⁻¹·s⁻¹, which was much higher than Cu_{0.4}Co_{0.5}W_{0.1} and close to the noble-metal based catalysts, such as Pt, Pd, etc. The activation energy of this catalyst was 49 kJ·mol⁻¹. Compared with the non-core/shell structured CuCoW alloy, the Cu@CoW catalyst showed apparent improvements in activity, stability and reusability. The Cu@CoW catalysts with low cost, easy preparation and simply being recovered are suitable for practical application.

Key words: core/shell structure; alloy; ammonia borane; heterogeneous catalysis; hydrogen generation

收稿日期: 2014-05-04。收修改稿日期: 2014-07-01。

江苏省自然科学基金(No.BK2010387)、国家自然科学基金(No.41172239)、中央高校基础科研业务费专项基金(No.1118020513; 1106020513)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: binzhao@nju.edu.cn

0 引言

能源问题是 21 世纪最重要的主题之一。随着化石燃料的快速消耗,以及由此带来的环境问题日益严重,寻求可再生的、可替代化石能源的清洁能源迫在眉睫。氢作为一种清洁能源载体已吸引了越来越多人的关注^[1],但氢气的安全储存和快捷获取是制约其大规模应用的主要因素^[2]。传统的储氢方法如高压储氢、碳材料储氢、金属氢化物储氢等方式已不能满足目前的需要。硼氢配合物(NH_3BH_3 , 简称 AB)以其具有高储氢量(19.6wt%)、室温下非常稳定、环境友好等优点从而特别适合于为便携式移动设备提供氢源^[3-4]。只要加入合适的催化剂,室温下即可实现水解制氢,这也为其应用提供了有利条件。1 mol 的 AB 完全水解可产生 3 mol 的 H_2 , 其反应方程式如下:



由于 AB 的水溶液非常稳定,因此设计、制备高性能催化剂就成为硼氢配合物水解产氢应用的研究焦点^[5-8]。

目前,用于 AB 产氢的催化剂主要有两类,一类为贵金属催化剂^[9-12],其性能突出,但其高昂的价格及有限的储量限制了其大规模应用。另一类是基于 Fe、Ni、Cu、Co 等的非贵金属催化剂^[13-16],此类催化剂储量丰富,成本低廉,尽管与贵金属催化剂相比催化活性较低,但通过合金化可以显著提升其催化活性^[17-20]。由于以 Fe、Co、Ni 等金属组成的合金具有一定的磁性,可方便地对催化剂进行磁分离,对于催化剂的重复使用及控制产氢都有着极大的优势。

催化剂的组成和结构对其性能有着重要影响。Fernandes 等^[21]认为向 Co-B 合金中掺入 Cu、Cr、Mo、W 等元素形成三元合金催化剂,可有效改善其对 AB 水解产氢的催化性能,这些元素在调节 Co-B 电子状态的同时,也充当 Lewis 酸位点有效吸附 OH^- 从而促进 AB 水解。在特定结构的催化剂合成及其对性能影响方面也已经有多报道,Chen 等^[22]利用多元醇还原法制备了不同组成的 $\text{Co}_{1-x}\text{@Pt}_x$ 双金属催化剂,其对 AB 水解均表现出良好的催化活性,以 $\text{Co}_{0.32}\text{@Pt}_{0.68}$ 活性最好,远高于其他组成的 $\text{Co}_{1-x}\text{@Pt}_x$ 双金属催化剂和单金属 Co、Pt 催化剂。Xu 等^[23]在温和条件下以 AB 为还原剂制备了核壳结构的 Cu@Co 双金属催化剂并应用于 AB 水解反应,通过优化 Cu、Co 的相对比例可以获得最佳的催化活性。Xu 等^[24]以

AB 为还原剂通过一步法原位合成了三金属 Au@CoFe 核壳结构催化剂,其对 AB 水解产氢活性远高于单金属 Au、Co、Fe 和双金属 AuCo、AuFe、CoFe 催化剂。Zhang 等^[25]利用超声辅助法制备了不同结构(花状、项链状、卫星状)的 Pt-CeO₂ 的催化剂,其对 AB 水解产氢活性和重复性差异巨大,以花状 Pt-CeO₂ 性能最好。可见,有效调节催化剂的组成和结构对提升催化剂性能至关重要。

目前,基于非贵金属的核壳结构三元合金催化剂还鲜有报道,在 Fernandes^[21]研究的基础上,向 Cu@Co 催化剂中引入 W 作为改性元素,其性能将有望得到较大提升。

本文分别以 AB 和 NaBH_4 为还原剂制备了核壳结构的 $\text{Cu}_x\text{@Co}_y\text{W}_z$ 和非核壳结构的 $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{W}_z$ (x, y, z 分别为 3 种组分的物质的量分数)三元合金催化剂,并将其用于 AB 水解产氢。该催化剂具有磁分离性质,我们也进一步研究了其循环使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂

硼氢配合物 (NH_3BH_3 , AR, 90%) 购买自 Sigma-Aldrich 公司,聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30, AR)购买自国药集团化学试剂公司,钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR)、醋酸钴($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR)、醋酸铜($\text{Cu}(\text{Ac})_2$, AR)、硼氢化钠(NaBH_4 , AR)和无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR)均购买自南京化学试剂有限公司。

1.2 核/壳结构 $\text{Cu}_x\text{@Co}_y\text{W}_z$ 三元合金催化剂的制备

分别取一定体积的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 、 Na_2WO_4 溶液(浓度均为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)于烧瓶中,加入计算量的 $0.7273 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PVP 溶液 ($n_{\text{metal ion}}:n_{\text{PVP}}=1:15$, 以 PVP 单体计),振荡 15 min 后加入 $0.3240 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AB 水溶液($n_{\text{metal ion}}:n_{\text{AB}}=1:10$)作为该反应的原位还原剂。在 25°C 下振荡反应,待无气泡产生后磁分离,分别用水及无水乙醇洗涤,在 50°C 下真空干燥 12 h。

为了对组成进行优化,我们按照类似步骤制备了以下两个系列的 $\text{Cu}_x\text{@Co}_y\text{W}_z$ 催化剂:

① 固定 Co-W 比例为 5, 研究铜含量的改变对催化剂性质的影响: $\text{Cu}_x\text{@Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, y:z=5$, 均为原料投料的物质的量的比)。

② 固定 Cu 含量为 0.4, 研究 Co-W 比例对催化剂性质的影响: $\text{Cu}_x\text{@Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.4, y=0, 0.15, 0.45, 0.50, 0.56, 0.6$, 均为原料投料比)。

1.3 非核壳结构 $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{W}_z$ 三元合金催化剂的制备 (x, y, z 分别为 3 种组分的摩尔分数)

作为比较,我们也以 NaBH_4 为还原剂制备了非核壳结构的 $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{W}_z$ 三元合金催化剂,其余条件均与上述三元核壳结构催化剂相同。

1.4 催化剂表征

催化剂的形貌通过 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜研究,加速电压为 200 kV。X 射线粉末衍射 (XRD) 测试在 Philips 公司的 X'Pert Pro X 射线衍射仪上进行,入射光源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),加速电压 40 kV,管电流为 40 mA。X 射线光电子能谱在 PHI 公司的 PHI 5000 VersaProbe 能谱仪上测试,采用 Al $K\alpha$ 射线作为激发光源 ($h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$),利用 $\text{C}1s=284.6\ \text{eV}$ 进行荷电校正,并使用 XPSPEAK 软件对光谱进行分峰拟合,为了证实其核壳结构,我们对样品进行了 30 s 的 Ar^+ 离子溅射,并对溅射前后的样品进行了对比。

1.5 催化产氢性质研究

步骤与催化剂的制备过程类似,只是催化剂在

反应过程中原位生成。在反应容器中直接加入所需计算量的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 、 Na_2WO_4 溶液(浓度均为 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),催化剂的总当量为 $0.047\ 89\ \text{mmol}$,加入 $1.0\ \text{mL}\ 0.727\ 3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PVP 溶液,振荡 15 min 后加入 $4.0\ \text{mL}\ 0.324\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AB 水溶液,并开始记录产氢的体积,此时催化剂即开始生成并开始催化 AB 水解产氢。反应体系用恒温水浴控制温度稳定在 $(25\pm 0.05)\ ^\circ\text{C}$,加入反应液时即开始计时,生成的氢气用排水法收集,排出的水用天平测定质量并通过计算机记录相应的反应时间。将反应后的催化剂磁分离、多次洗涤,重新进行上述催化反应,评价催化剂的重复使用性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征及产氢性能

图 1(A)是以 AB 为还原剂制备的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 样品的 TEM 照片,该样品具有明显的核壳结构,核的直径约为 3~5 nm,壳的厚度约为 4~6 nm,证实以 AB 为还原剂的确可以制备出核壳结构的三元合金

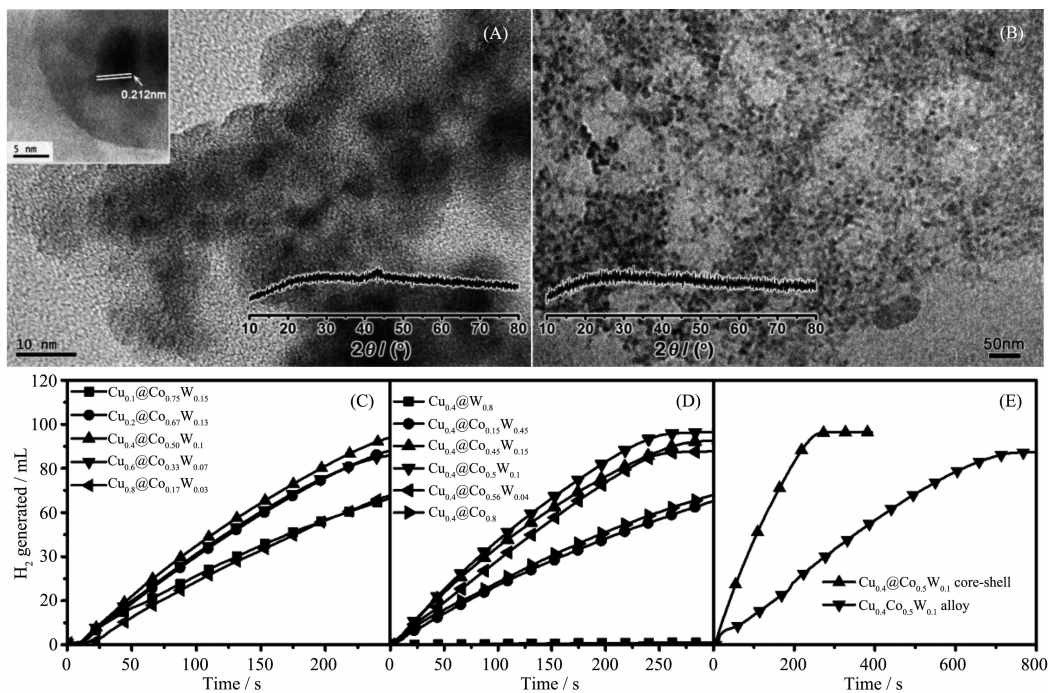


图 1 (A): $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$, (B): $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 合金的 TEM 照片,内插图分别为样品的 XRD 图; (C): 组成为 $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, y=z=5$) 催化剂对于 AB 的水解产氢活性; (D): 组成为 $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.4, y=0, 0.15, 0.45, 0.50, 0.56, 0.6$) 催化剂对于 AB 的水解产氢活性; (E): $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 与 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 合金对于 AB 的催化产氢活性比较

Fig.1 TEM images of (A): $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ and (B): $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ alloy, the inset are the corresponding XRD patterns, (C): the catalytic performance of $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, y=z=5$), (D): the catalytic performance of $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.4, y=0, 0.15, 0.45, 0.50, 0.56, 0.6$) on the hydrolysis of AB, (E): the comparison of the catalytic properties between $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ and $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ alloy

催化剂。从图 1(A)中所附的高分辨电镜图中可以看到,核的部分能观察到明显的晶格条纹,晶面间距为 0.212 nm,对应于 Cu 的(111)晶面(0.209 nm, PDF No. 04-0836),壳层无明显晶格条纹,应为非晶态结构。图 1(B)是以 NaBH_4 为还原剂制备的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 样品的电镜照片,该样品由粒径为 2~8 nm 的粒子组成,未观察到核壳结构的产物,且高分辨电镜中也观察不到晶格条纹,证实以 NaBH_4 为还原剂得不到核壳结构的产物,仅得到该组成的非晶态合金。内插于图 1 (A)、(B)中的 XRD 图表明无论是核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 还是非核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 均未出现任何衍射峰,尽管样品 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 的核部分存在晶体结构,但由于核的尺寸较小且被非晶态结构的壳层所包裹,XRD 测试仍未能检出。结合电镜测试结果,我们认为 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 为非晶态结构合金,这与文献中报道的以 NaBH_4 为还原剂通过液相还原法制备 NiB, CoB 等催化剂的结构一致^[26-27]。

体系中各离子的标准电极电势分别为: $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)=0.159\text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0.520\text{ V}$, $E^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co})=-0.277\text{ V}$, $E^\ominus(\text{WO}_4^{2-}/\text{W})=-1.01\text{ V}$ 。AB 的还原性较弱, Xu 等^[23]报道过在含有 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 的盐溶液中加入 AB,只有 Cu^{2+} 可以被 AB 还原。电对 $\text{WO}_4^{2-}/\text{W}$ 的电极电势比 Co^{2+}/Co 更负,所以 WO_4^{2-} 最初也不会被 AB 还原,所以在我们的反应体系中最初也只有 Cu^{2+} 被还原,且还原速率较慢,从而可生成结构较为规整的 Cu 晶核。Xu 等^[23,28]认为在新生成的 Cu 晶核表面可以吸附 AB 解离出来的活性氢,其还原性非常强,可以进一步将溶液中的 Co^{2+} 、 WO_4^{2-} 还原,且活性氢与 Co^{2+} 、 WO_4^{2-} 的反应速率很快,因而壳层部分的 Co、W 均以非晶态形式存在。溶液中发生的分步还原的反应过程实现了核壳结构的最终形成。活性氢可与溶液中的氢离子反应生成氢气,实验过程中也能观察到反应开始时溶液中并无气泡生成,溶液颜色逐渐变深(Cu 晶核形成)而后气泡逐渐放出(反应现象见

图 2(A)),此实验现象与前面的分析一致。当还原剂换为强还原性的 NaBH_4 时,溶液中的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 WO_4^{2-} 可同时与 NaBH_4 迅速发生反应,从而形成非晶态结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 合金。

图 1(C)是组成为 $\text{Cu}_x@\text{Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, y,z=5$) 的样品对于 AB 水解产氢的活性图。从图中可看出,铜含量的改变对催化剂的性能有着重要影响,其中样品 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 具有最佳活性,产氢速率达 $0.3958\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$,其 TOF 值达 $0.3690\text{ mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。增加或减少铜的含量催化活性均会降低,因此铜的最佳比例为 0.40。

我们进一步固定铜的物质的量分数为 0.40,通过改变 Co 和 W 的物质的量之比来研究 Co 与 W 的最佳组成,此系列的催化剂组成为 $\text{Cu}_x@\text{Co}_y\text{W}_z$ ($x=0.4, y=0, 0.15, 0.45, 0.50, 0.56, 0.6$)。其活性如图 1 (D)所示,组成为 $\text{Cu}_{0.4}@\text{W}_{0.6}$ 的二元合金催化剂几乎无活性,随着 Co-W 比例的增加其催化活性逐渐提高,当 $y=0.5, z=0.1$ 时(即组成为 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$),其产氢速率达最大值,继续增大 Co-W 比例活性缓慢下降,但仍高于组成为 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.6}$ 的二元合金催化剂的活性。说明三元合金催化剂 $\text{Cu}@\text{CoW}$ 活性优于二元合金催化剂 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.6}$ 。

图 1 (E)为核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂与合金结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 对于 AB 水解产氢活性的对比图, $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 明显具有更高的催化活性,而且在反应过程中,产氢速率保持稳定。而非核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂则随着催化反应的进行,产氢速率逐渐下降,表明非晶态结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂易于团聚而导致催化剂性能降低,这也进一步说明 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂的稳定性优于非核壳结构的合金催化剂。

表 1 列出一些已报道的 AB 水解反应对应催化剂的活性数据,与文献值相比 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂的催化活性具有显著优势,其 TOF 甚至可以超过一

表 1 AB 催化水解产氢活性数据比较

Table 1 Comparison of the catalytic performance of $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ with reference data

Catalysts	$n_{\text{catalyst}} / n_{\text{AB}}$	TOF / ($\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Activation energy / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Reference
10wt% Co/ Al_2O_3	0.018	0.038 33	62	[6]
10wt% Co/C	0.018	0.048 67	—	[6]
Pt black	0.018	0.231 5	—	[6]
2wt% Pd/ Al_2O_3	0.018	0.023 17	—	[6]
PtO ₂	0.018	0.347 2	—	[6]

Continued Table 1

Pd black	0.018	0.011 17	—	[6]
Ru/C	—	—	76	[9]
Ru	—	—	54	[10]
Rh	0.004	—	67	[12]
Pd/Zeolite	0.020	0.104 2	56	[29]
Au@Co	0.020	0.228 3	—	[30]
Co/Zeolite	0.020	0.089 33	56	[31]
Ru/C	—	—	60.4	[32]
$\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$	0.037	0.126 5	—	this work
$\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$	0.037	0.369 0	49	this work

些贵金属及其合金催化剂(如 Pt、Pd、Au@Co 等)。

基于上述实验结果,我们对优化后的组成为 $\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 的催化剂进行了进一步的研究。

2.2 催化剂的分离回收及重复使用

$\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 的原位生成、催化 AB 水解产氢及分离过程如图 2(A)所示,反应开始的时候溶液的颜色逐渐由淡蓝色变为棕黄色,表明 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ ; 随着颜色进一步变为棕褐色, Cu^+ 被还原为 Cu 核,在 Cu 核表面吸附的活性氢开始还原 Co^{2+} 及 WO_4^{2-} 离子,生成核壳结构三元合金催化剂,在该催化剂表面迅速发生 AB 的催化水解反应,生成大量

气泡。由于该催化剂具有一定磁性,因此反应完成后很容易利用磁铁对其进行分离。

为研究催化剂的重复使用能力,我们将磁分离后的 $\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 和 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 分别用纯水洗涤后重新用于 AB 催化水解反应,套用结果如图 2(B) (C)所示,图 2(D)为二者套用过程的活性比较。与非核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂相比,核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂每次套用活性都远好于前者,且套用 5 次后其活性仍能保持初始活性的 22%,远高于非核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂(12%),说明其具有更好的重复使用能力。

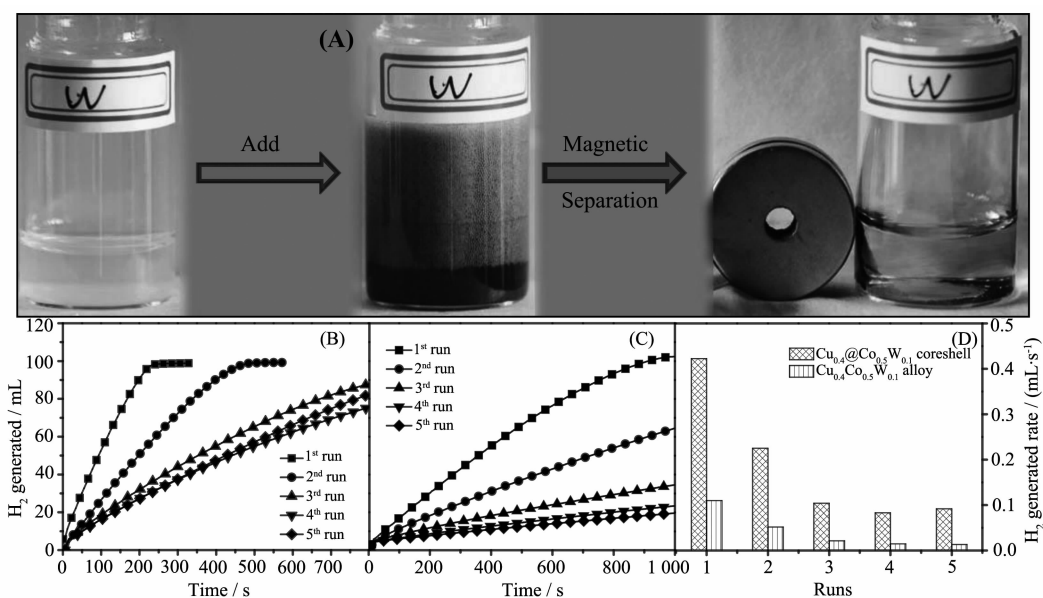


图 2 (A) $\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂制备过程的现象及磁分离; (B) $\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 、(C) $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 的重复使用情况, (D) 二者重复使用性能的比较

Fig.2 (A) The phenomenon during the preparation of $\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ and its magnetic-separation; study of the reusability of the (B) $\text{Cu}_{0.4}@ \text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ and (C) $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ catalysts; (D) the comparison of the reusability of the two catalysts

2.3 催化剂的 XPS 表征

图 3 为样品 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 在 Ar^+ 离子溅射前后的 XPS 谱图。通过对各元素的 XPS 谱进行分峰拟合后得知, Ar^+ 离子溅射前 Co、W、Cu 元素均以氧化态形式存在, 溅射后均出现元素态。对 $\text{Co}2p$ 谱带进行分峰拟合的结果如图 3(A) 所示, 其中 $\text{Co}2p_{3/2}$ 谱带中拟合出的位于 781.0 eV 处的峰为 Co^{2+} (CoO 或 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 因二者结合能相近, 因此通过 XPS 难以区分), 785.6 eV 处对应的峰为 Co^{2+} 的卫星峰, Ar^+ 离子

溅射后新增 778.0 eV 处的峰, 归属为元素态 Co。 $\text{W}4f$ 谱带分峰拟合的结果如图 3(B) 所示, 其中 $\text{W}4f_{7/2}$ 谱带中拟合出的位于 34.7 eV 处的峰归属为 W 的氧化物, 36.0 eV 处的峰为 WO_4^{2-} , Ar^+ 离子溅射后新增 31.5 eV 处的峰, 归属为元素态 W。图 4 (C) 为 $\text{Cu}2p$ 的分峰拟合结果, 其中 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 谱带中拟合出的位于 933.0 eV 处的峰归属为 Cu_2O , Ar^+ 离子溅射后该峰发生明显偏移, 出现在 932.3 eV 处, 归属为元素态 Cu。

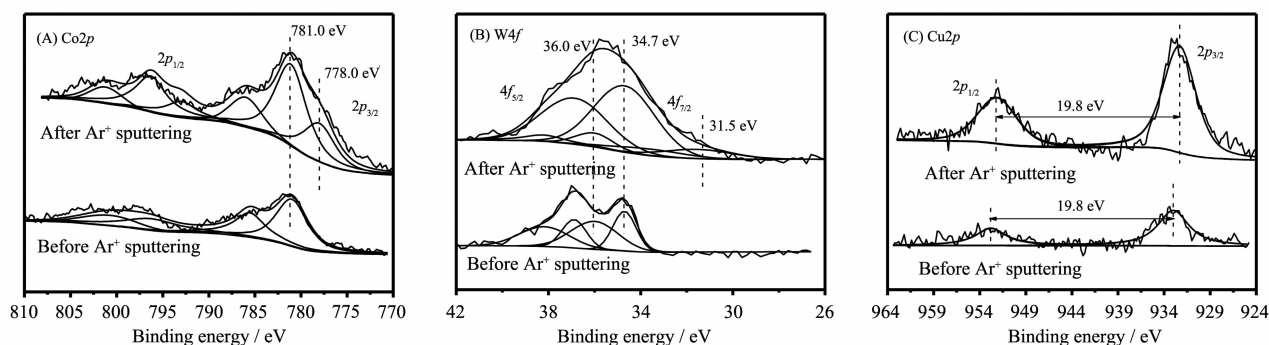


图 3 催化剂 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ Ar^+ 溅射前后的 XPS 谱图对比: (A) $\text{Co}2p$ 谱带, (B) $\text{W}4f$ 谱带, (C) $\text{Cu}2p$ 谱带

Fig.3 Comparison of XPS spectra of $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ before and after Ar^+ ion sputtering: (A) $\text{Co}2p$ bands, (B) $\text{W}4f$ bands and (C) $\text{Cu}2p$ bands

样品溅射之前由于样品制备及预处理过程中难以避免接触空气, 而且低氧化态的 Co、W 极易发生氧化, 因此溅射前样品主要处于氧化态。对样品进行 Ar^+ 离子溅射后, 由于催化剂的表面氧化层被部分剥离, 因此溅射后均出现元素态。此外, 溅射后 $\text{Cu}2p$ 谱仅出现元素态 Cu 的峰, 可以认为通过 Ar^+ 离子溅射处于核的铜被剥离出来, 从而使其信号强度增加, 间接证明了 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 为核壳结构, 这与高分辨电镜的结果一致。

Ar^+ 离子溅射前后 XPS 测定的各元素表面组成之比也发生了一定的变化, 溅射前表面组成为 $n_{\text{Co}}:n_{\text{W}}:n_{\text{Cu}}=15.60:1.00:3.09$, 溅射后表面组成变为 $n_{\text{Co}}:n_{\text{W}}:n_{\text{Cu}}=14.80:1.00:3.31$, Cu 含量明显增加, 这也是 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 为核壳结构的另一证据。

2.4 对 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 的初步动力学研究

根据 Arrhenius 公式:

$$k = A \exp[-E_a/(RT)]$$

其中 k 为速率常数, A 为指前因子, E_a 为表观活化能, R 为理想气体常数, 取值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, T 为反应温度。

我们分别在 298, 303, 308, 313, 318 K 下对核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 进行产氢活性测试, 其产氢速率曲线如图 4 所示。内插图是各温度下的速率常数的对数 ($\ln k$) 与温度倒数 ($1/T$) 的关系曲线, 由斜率及 Arrhenius 公式即可计算出 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 的表观活

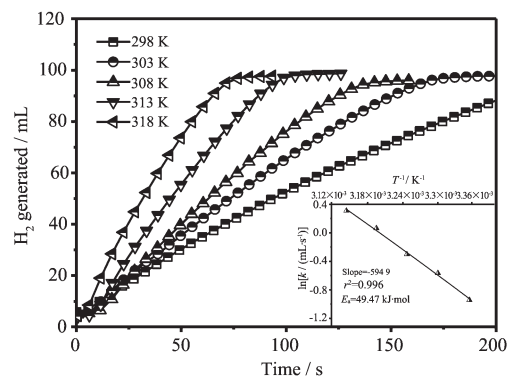


图 4 $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂在不同温度下的反应活性, 内插图为表观活化能测定

Fig.4 Catalytic properties of $\text{Cu}_{0.4}@\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ at different temperatures, the inset is to determine the apparent activation energy

化能为 $E_a=49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。与表 1 中所列文献中报道的数据相比,接近甚至低于贵金属如 Ru、Pd 及其合金的活化能^[6,29,33]。

3 结 论

本文通过一步法合成了核壳结构的 Cu@CoW 和非核壳结构的 CuCoW 三元合金催化剂,并研究了其对于硼氨配合物水解反应的催化活性。结果表明,在 25 ℃下,优化组成的 $\text{Cu}_{0.4}\text{@Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂产氢速率达 $0.395 \text{ 8 mL}\cdot\text{s}^{-1}$,TOF 值为 $0.369 \text{ 0 mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,明显高于非核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂,其活性甚至超过某些贵金属催化剂。 $\text{Cu}_{0.4}\text{@Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂在该条件下对于 AB 催化水解反应的表现活化能 E_a 为 $49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。与非核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂相比,核壳结构的 $\text{Cu}_{0.4}\text{@Co}_{0.5}\text{W}_{0.1}$ 催化剂具有更好稳定性及重复使用性能。该催化剂成本低廉,制备方便,易于磁分离,适合于实际应用。

参考文献:

- [1] Louis S, Andreas Z. *Nature*, **2001**,**414**:353-358
- [2] Wojciech G, Peter P E. *Chem. Rev.*, **2004**,**104** (3):1283-1315
- [3] Anne S, Alasdair P M R, Ian M. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**(7):4079-4124
- [4] Veeraraghavan P R, Pravin D G. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(19):7810-7818
- [5] Chandra M, Xu Q. *J. Power Sources*, **2006**,**156**(2):190-194
- [6] Xu Q, Chandra M. *J. Alloys Compd.*, **2007**,**446-447**:729-732
- [7] Wang P, Kang X D. *Dalton Trans.*, **2008**,**40**:5400-5413
- [8] Umegaki T, Yan J M, Zhang X B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(5):2303-2311
- [9] Basu S, Brockman A, Gagare P, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **188**(1):238-243
- [10] Metin Ö, Sahin S, Özkar S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, **34**(15):6304-6313
- [11] Durap F, Zahmakiran M, Özkar S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(17):7223-7230
- [12] Zahmakiran M, Özkar S. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**89** (1/2):104-110
- [13] Umegaki T, Yan J M, Zhang X B, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(24):8209-8214
- [14] Metin, Özkar S. *Energy Fuel*, **2009**,**23**(7):3517-3526
- [15] Clark T J, Whittell G R, Manners I. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46** (18):7522-7527
- [16] Yan J M, Zhang X B, Han S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(12):2287-2289
- [17] Fernandes R, Patel N, Miotello A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**92**(1/2):68-74
- [18] Fernandes R, Patel N, Miotello A, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**,**298**(1/2):1-6
- [19] Patel N, Fernandes R, Miotello A. *J. Power Sources*, **2009**, **188**(2):411-420
- [20] Fernandes R, Patel N, Miotello A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(7):2893-2900
- [21] Fernandes R, Patel N, Miotello A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(3):2397-2406
- [22] Yang X J, Cheng F Y, Tao Z L, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(6):2785-2789
- [23] Jiang H L, Akita T, Xu Q. *Chem. Commun.*, **2011**,**47** (39):10999-11001
- [24] Kengo A, Jiang H L, Tomoki A, et al. *Nano Res.*, **2011**,**4** (12):1233-1241
- [25] Wang X, Liu D P, Song S Y, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**:10207-10209
- [26] Jeong S U, Cho E A, Nam S W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**32**(12):1749-1754
- [27] Retnamma R, Novais A Q, Rangel C M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**(16):9772-9790
- [28] Wang Y, Toshima N. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**(27):5301-5306
- [29] Rakap M, Özkar S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35** (3):1305-1312
- [30] Yan J M, Zhang X B, Akita T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(15):5326-5327
- [31] Rakap M, Özkar S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35** (8):3341-3346
- [32] Basu S, Zheng Y, Varma A, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(7):1957-1963
- [33] Chen G Z, Desinan S, Rosei R, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**, **18**(25):7925-7930