

纳米晶态硼化钴的合成及其催化氨硼烷高效制氢

金智康¹ 韦童¹ 许超² 贾洪柏² 宋俊杰¹ 祝宏亮¹ 杜向博文¹
彭正鑫¹ 王刚¹ 刘军² 丁宏云² 何凡² 王敏² 李仁宏^{*1}

(¹浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

(²安吉国千环境科技有限公司, 湖州 313300)

摘要: 采用简单的煅烧工艺合成了纳米硼化钴(CoB)晶体,并首次研究了纳米CoB晶体在氨硼烷溶液水解制氢过程中的催化活性。研究发现,纳米CoB晶体具有较高的催化活性,在室温条件下其转换频率(TOF)为 $35.3 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,优于同等条件下贵金属Pt催化剂(TOF=29.3 $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。此外,循环测试8次后纳米硼化物晶体的催化制氢性能没有发生衰减。进一步研究发现CoB表面的Co⁰物种是催化制氢的活性位点,而表面的B物种位点能够有效辅助Co⁰位点实现协同催化氨硼烷制氢。

关键词: 硼化钴; 氨硼烷; 催化制氢; 协同作用

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)12-2392-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.242

Synthesis of Nanocrystalline Cobalt Boride for Efficient Catalytic Hydrogen Production via Ammonia Borane Hydrolysis

JIN Zhi-Kang¹ WEI Tong¹ XU Chao² JIA Hong-Bo² SONG Jun-Jie¹

ZHU Hong-Liang¹ DU Xiang-Bo-Wen¹ PENG Zheng-Xin¹ WANG Gang¹

LIU Jun² DING Hong-Yun² HE Fan² WANG Min² LI Ren-Hong^{*1}

(¹School of Materials Science & Engineering, Zhejiang SCI-TECH University, Hangzhou 310018, China)

(²Anji Goachniewe Enviro Technology Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang 313300, China)

Abstract: In this paper, a simple calcination process was used to synthesize nanocrystalline cobalt boride (CoB), which was employed to catalyze the hydrolysis of ammonia borane solution at room temperature. Specifically, it was found that the CoB exhibited high performance with a turnover frequency (TOF) of $35.3 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, which is superior to platinum (TOF=29.3 $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). It still possessed excellent catalytic hydrogen production performance after repeated testing for 8 times. We found that Co⁰ species on the surface of CoB is a possible catalytic active site, and the boron site on the surface can effectively assist the Co⁰ site to achieve the synergistic catalytic hydrogen production from ammonia borane.

Keywords: CoB; ammonia borane; catalytic hydrogen production; synergistic effect

收稿日期:2022-05-23。收修改稿日期:2022-10-11。

国家自然科学基金(No.22172143,21872123,52102316)资助。

*通信联系人。E-mail:lirenhong@zstu.edu.cn

0 引言

氢能是一种清洁可持续、无污染、热值高、分布广泛的新能源,有望替代传统的化石燃料。但是,目前氢能主要来源于化石能源,在生产过程中依然会产生碳排放,对环境造成污染。同时,在运输和储存氢气的过程中也存在严重的安全问题。氨硼烷是一种可以快速释放大量氢气并且不含碳的储氢材料,其理论含氢量高达19.6%。采用先进催化技术从氨硼烷溶液中获得高纯氢有望提供一种氢气制、储、运、用一体化新模式,实现“按需在线制氢和用氢”,巧妙解决氢气储运成本高、用氢安全方面的问题。然而,氨硼烷水溶液在常温下化学性质稳定,不易发生水解反应。举例而言,1 mol·L⁻¹的氨硼烷在25℃惰性气体中可以稳定保存80 d^[1]。因此,亟需开发新型催化剂加速氨硼烷在室温下的水解制氢反应。

目前,研究人员主要利用铂^[2]、钌^[3]、钨^[4]等贵金属作为氨硼烷水解的高效催化剂,但同时人们也发现钴、镍等非贵金属粒子对氨硼烷水解也具有好的催化活性^[5]。Kang等^[6]使用模板法制备了无定形Co-Ni-B非晶多孔球,其中Ni_{10.0}Co_{74.5}B_{15.5}性能最佳,催化氨硼烷的转换频率(TOF)为6.5 min⁻¹。Yang等^[7]将无定形CuCo合金纳米粒子负载在氮化硼纳米纤维上,得益于Cu与Co之间的协同作用,Cu_{0.4}Co_{0.6}/BNNF的催化氨硼烷水解产氢速率高达3 387.1 mL·min⁻¹·g⁻¹。然而,无定形金属和负载型催化剂在多次循环后会发​​生形貌坍塌或金属活性位点脱落的现象,导致催化性能急剧下降。相比于无定形催化剂,晶态的过渡金属硼化物由于其表面存在稳定的电子结构、耐酸耐碱的化学性质以及类贵金属的催化性能,在催化氨硼烷水解产氢方面有着广泛的应用前景,但苛刻的制备条件极大地限制了其实际应用。

我们采用一步锡热法制备了硼化钴(CoB)等过渡金属硼化物,并测试其催化氨硼烷室温水解性能。其在室温条件下的TOF值为35.3 mol_{H₂}·mol_{cat}⁻¹·min⁻¹,优于同等条件下贵金属Pt催化剂(TOF=29.3 mol_{H₂}·mol_{cat}⁻¹·min⁻¹),重复循环测试8次后依然保持稳定的催化性能。利用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、电子顺磁共振(EPR)等测试手段研究了催化剂的形貌结构并进一步对催化机理进行了探索。研究发现CoB表面被

氨硼烷还原的Co⁰是催化制氢反应的活性位点^[8],而以B₂O₃和B⁰形式存在的表面B物种能够有效辅助Co⁰位点催化氨硼烷产氢^[9]。

1 实验部分

1.1 实验原料

氨硼烷、二氯化钴、二氯化镍、三氯化铁、五氯化钼、三氯化铬、五氯化钒、二氯化锰、二氧化钛、二氧化锆、硼化钨、无定形硼粉、锡粉、氯化钠、氯化钾,均购自阿拉丁试剂有限公司,纯度为分析纯。溶剂为去离子水。

1.2 催化剂制备

采用锡热法制备CoB催化剂。称取1 mmol CoCl₂、1.5 mmol Sn、6 mmol无定形硼粉。其中CoCl₂作为钴源,无定形硼粉作为硼源和还原剂,Sn作为助还原剂以及反应溶剂。三者充分研磨,将研磨后的样品放入管式炉内煅烧,氢氩气(5% H₂)氛围,升温速率为5℃·min⁻¹,800℃保温8 h。随后用1 mol·L⁻¹ HCl溶液洗涤多余的Sn以及B₂O₃,再使用去离子水多次清洗,直至洗涤液pH=7,将所得固体烘干于研磨备用,即为纳米CoB晶体。使用相同的方法制备了NiB和FeB。

采用高温熔盐法制备CrB₂、MoB₂、VB₂、MnB₄。称取物质的量之比为1:8的过渡金属氯化物(1 mmol)和硼氢化钠(8 mmol),加入0.5 g熔盐(NaCl、KCl物质的量之比1:1),将三者充分研磨,将研磨后的样品放入管式炉内煅烧,氢氩气(5% H₂)氛围,升温速率为5℃·min⁻¹,800℃保温8 h。随后用去离子水将多余的熔盐洗去。将所得固体烘干备用。

同样采用高温熔盐法制备TiB₂、ZrB₂。称取并混合物质的量之比为1:5的过渡金属氧化物(1 mmol)和硼粉(5 mmol),加入0.5 g熔盐,将三者充分研磨,将研磨后的样品放入管式炉内煅烧,氮气氛围,升温速率为5℃·min⁻¹,1 000℃保温2 h,制备得到TiB₂、ZrB₂。文中若无特别指出,则除TiB₂、ZrB₂合成温度为1 000℃以外,其余硼化物合成温度均为800℃。

1.3 材料表征

XRD图采用Bruker D8型X射线衍射仪测试,辐射源为Cu Kα,波长为0.154 nm,工作电压30 kV,工作电流30 mA,扫描范围为15°~80°,扫描速度为5(°)·min⁻¹。TEM图采用FEI Tecnai G2 F20型透射电子显微镜,点分辨率0.23 nm,线分辨率0.14 nm,最

大加速电压 200 kV。SEM图采用蔡司 Sigma 300 型扫描电子显微镜测试,能谱仪型号为 Smart EDX,分辨率 1.0 nm,最大加速电压 30 kV。XPS 谱图采用 Thermo Scientific K-Alpha+ 型 X 射线光电子能谱仪测试, X 射线源为单色化 Al K α 源(1 486.6 eV),其结合能参考表面无定型碳 C1s 在 284.8 eV 处的峰,以修正电荷效应引起的位移。采用 Bruker EPR A-300 电子顺磁共振光谱仪检测氨硼烷溶液水解反应过程中产生的自由基。以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作自由基捕获剂,测试参数:中心场设置为 3 507 G,扫描宽度为 100 G,微波桥微波频率为 9.86 GHz,功率为 20 mW,信号通道调制频率为 100 kHz,转换时间为 20 ms,测试温度为室温 25 $^{\circ}$ C。

1.4 催化性能测试

催化水解氨硼烷溶液制氢的反应容器是 55 mL 的石英管。称量并加入 5.0 mg 催化剂粉末,随后加入 5 mL 反应溶液,使用硅胶密封塞密封以确保反应容器的气密性,将石英管置于 25 $^{\circ}$ C 恒温水浴搅拌器内反应。为确保测试精确性,使用 10 mmol \cdot L $^{-1}$ 的低浓度氨硼烷溶液进行测试,每隔 1 min 使用气体微量进样器抽取 400 μ L 气体,并使用 GC-TCD 气相色

谱仪检测 H $_2$ 的含量。

循环测试:将首次反应后的液体进行离心,使用强磁铁吸引固定 CoB,同时去除离心上清液,固体催化剂用去离子水洗涤后即可进行第 2 次实验,反应条件与第 1 次相同,如此进行多次重复实验。

2 结果与讨论

2.1 材料表征和催化性能测试

通过 XRD 研究了不同温度合成的 CoB 的晶相结构,结果如图 1a 所示,由图可知,800 $^{\circ}$ C 下制备的 CoB 的衍射峰都与单斜晶相的 CoB(PDF No.65-2596)对应,未观察到杂质,说明合成了较为纯的 CoB 晶体。其中,在 41.15 $^{\circ}$ 处出现的峰为(111)主晶面,CoB 晶体空间群为 *Pnma*,通过计算得知晶胞参数 $a=0.5254$ nm, $b=0.3043$ nm, $c=0.3956$ nm。通过 Scherrer 公式计算得知 CoB 的平均晶粒尺寸为 39.9 nm。并且伴随着合成温度的下降,CoB 的结晶性也越来越差。SEM 图显示样品为片状 CoB 组成的网络结构(图 1b)。线性扫描显示 CoB 表面仅存在 Co 和 B 元素(图 1b 插图)。图 1c 和 1d 是 CoB 的 TEM 图及其晶格解析图,晶格间距 0.199 和 0.219 nm 分别对应

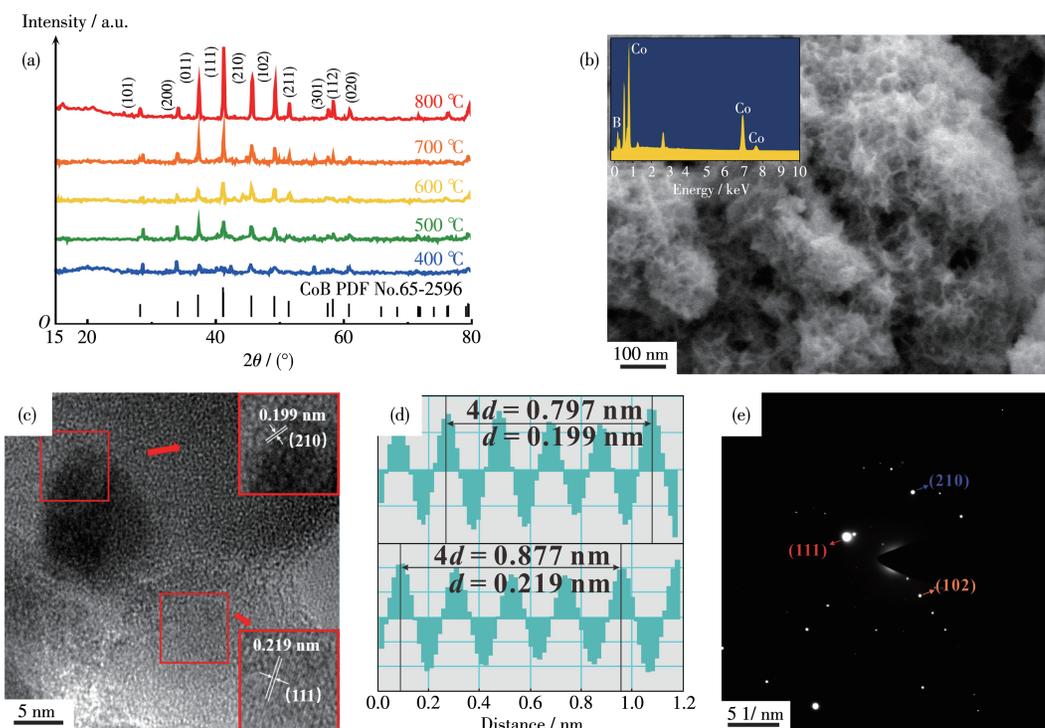


图1 (a) 400~800 $^{\circ}$ C合成的 CoB 的 XRD 图; CoB 的(b) SEM 图(插图为 EDS 谱图)、(c) TEM 图、(d) (210)和(111)晶面间距及 (e) 选区电子衍射花样图

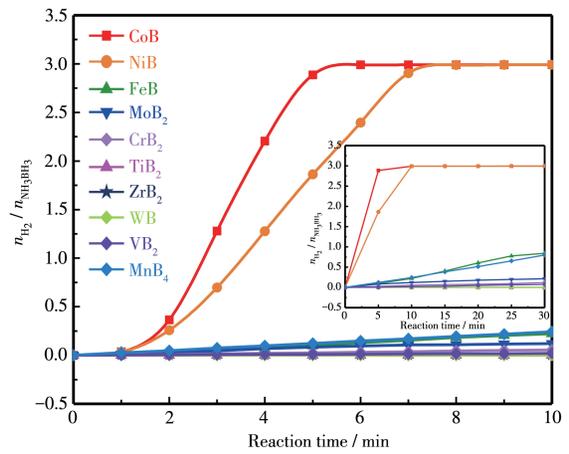
Fig.1 (a) XRD patterns of CoB synthesized at 400-800 $^{\circ}$ C; (b) SEM image (Inset: EDS spectrum), (c) TEM images, (d) (210) and (111) plane spacings, and (e) selective electron diffraction pattern of CoB

CoB的(111)和(210)晶面。从选区电子衍射图(图1e)中观察到分别属于(111)、(202)和(102)晶面的衍射斑,这也证实了CoB纳米粒子的成功合成。

CoB与其他硼化物催化氨硼烷溶液水解制氢的性能如图2所示,在各类硼化物中,CoB的性能优于同样具备正交结构的NiB和FeB,其中CoB在5 min内的 H_2 、 NH_3BH_3 物质的量之比($n_{H_2}/n_{NH_3BH_3}$)为3,表明氨硼烷已完全反应,而NiB在7 min才到达反应终点;TiB₂等具有二维结构的MB_x型硼化物即使在30 min仍然未到反应终点,说明其它MB_x对氨硼烷溶液的催化活性较差。

对不同煅烧温度合成的CoB进行催化性能测试发现,随着合成温度的下降,CoB的结晶度下降,催化活性却有所提升。这是因为无定形的CoB表面能够暴露出更多的活性位点Co⁰。催化剂稳定性是重要的性能评价指标之一,我们对不同的催化材料进行了循环实验。图3b表明400℃下合成的CoB在循

环过程中存在明显的反应速率衰减问题,在经历8次循环后只保留了初始性能的74.0%。图3b~3e为



Inset: hydrogen production curves in 30 min
图2 不同硼化物催化氨硼烷溶液的产氢曲线
Fig.2 Hydrogen production curves of ammonia borane solution catalyzed by different borides

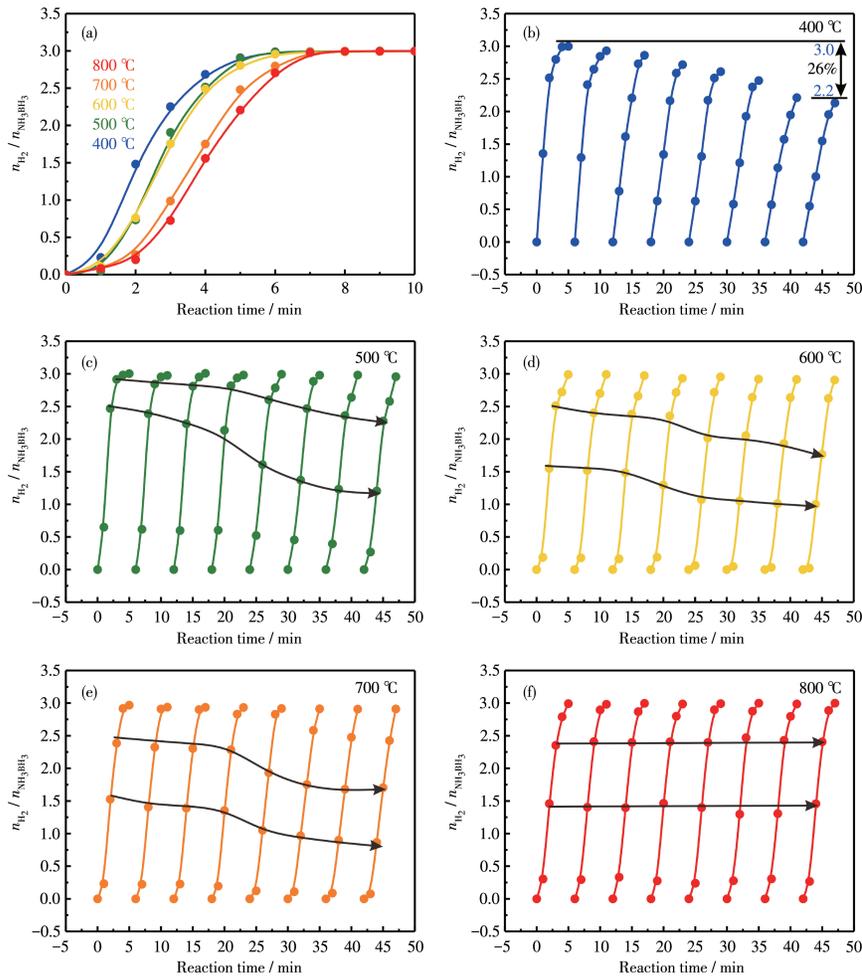


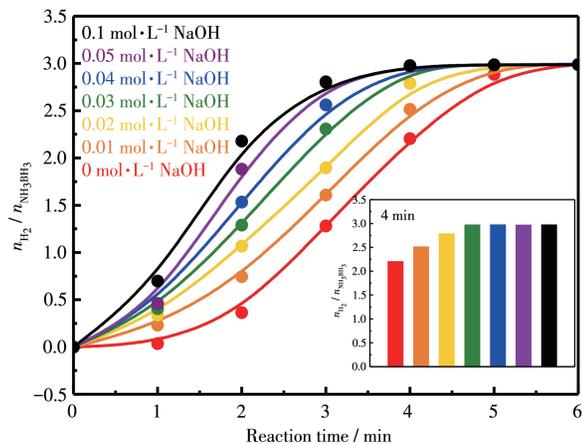
图3 400~800℃合成的CoB的(a)产氢曲线和(b~f)产氢循环曲线
Fig.3 (a) Hydrogen production curves and (b-f) hydrogen production cyclic curves of CoB synthesized at 400-800℃

500~700 °C制备的CoB的循环曲线,其经过8次循环后仍能在5 min内到达反应终点,但是反应过程中性能却在下降(如图3c~3e中黑线所示的反应速率的变化趋势)。图3f为800 °C煅烧合成的CoB,在8次循环后仍具有良好的活性,并且在反应过程中也未出现活性下降的情况。以上结果证明结晶程度是影响催化剂稳定性的重要因素。后文中所用的CoB均为800 °C煅烧所得。

根据文献报道,碱性介质的引入可以加速氨硼烷水解,从而加速产氢速率^[10]。通过调节溶液中NaOH的浓度发现,随着碱浓度的增加,催化速率不断提高。其稳定产氢时的斜率可以反映催化速率,从不加NaOH(红色曲线)的斜率(0.84)到引入0.1 mol·L⁻¹ NaOH(黑色曲线)的斜率(1.48)可知,催化速率在引入NaOH后提升0.8倍。同时观察到不加NaOH的反应在0~1 min时出现了平台期,而引入NaOH后平台逐渐消失。以上结果说明碱性介质的引入不仅能够提高催化反应的速率,而且能使反应提前发生,据此推测氢氧根离子(OH⁻)在反应中扮演着重要的角色。当NH₃BH₃与NaOH的物质的量浓度之比调节至1:3时(图中绿色曲线),反应在4 min已达到终点,而继续升高该比例至1:10,反应终点

没有继续提前,这一结果表明当OH⁻的浓度高于NH₃BH₃的3倍时即为过量。

催化剂表面元素的电子状态对催化效果有着重要的影响,通过XPS研究CoB催化剂表面的化学性质。从CoB的XPS全谱图观察到催化剂表面由Co、B、O三种元素构成(图5a)。图5b为催化反应前



Inset: corresponding histogram

图4 不同NaOH浓度下CoB催化氨硼烷溶液的产氢曲线
Fig.4 Hydrogen production curves of ammonia borane solution catalyzed by CoB at different concentrations of NaOH solution

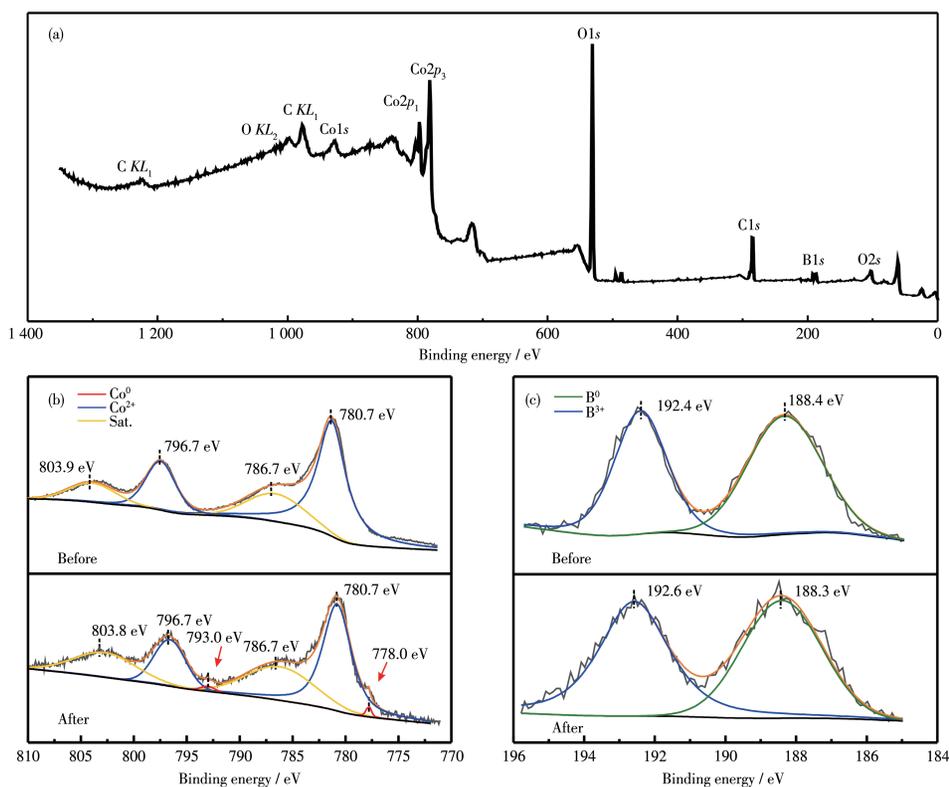


图5 CoB的XPS谱图: (a)全谱图;催化反应前后(b)Co2p和(c)B1s谱图

Fig.5 XPS spectra of CoB: (a) full spectrum; high-resolution (b) Co2p and (c) B1s spectra before and after catalytic reaction

后的Co2p谱图,观察到的2个自旋轨道峰分别对应Co2p_{3/2}和Co2p_{1/2}轨道并且伴随卫星峰,其中反应前在780.7和796.7 eV处出现的峰对应Co²⁺的特征峰。相比之下,催化反应后Co2p谱图中Co⁰的含量(红线指出)有显著的增加,这是由于氨硼烷具有微弱的还原性,将表面的Co²⁺部分还原成了Co⁰[18]。Co⁰与Ni⁰对氨硼烷水解有催化作用[5],而其他零价过渡金属对氨硼烷溶液鲜有催化作用。综上所述,推理出在催化体系中产生的Co⁰是催化氨硼烷水解反应的活性位点。

2.2 催化机理探究

为了验证Co⁰为活性位点这一推断,对CoB表面进行了氧化和还原处理。首先将一部分CoB在还原气氛下煅烧,还原CoB表面以生成Co⁰。再将另外一部分CoB在过氧化氢溶液中浸泡,消除表面存在的Co⁰。图6a表明表面被还原的CoB发生催化反应的时间早于表面被氧化的CoB,这归因于经过氧化处

理的CoB在催化时需要首先经历Co的氧化态被还原成为Co⁰的过程,而经过还原处理的CoB表面本身就含有Co⁰位点。在反应中期二者的反应速率相当,最终二者均能达到反应终点并产生氢气。这说明Co⁰为活性位点。

为了进一步研究CoB的催化原理,探寻硼在催化剂中扮演的角色,对不含硼的钴基材料进行氨硼烷溶液催化测试。从图6b观察到氧化钴(Co³⁺)对氨硼烷溶液没有催化活性,氧化亚钴(Co²⁺)催化活性略优于Co³⁺,而纳米钴粉是三者中催化活性最好的,这说明催化活性主要来源是Co⁰。当将纳米钴粉与硼粉按物质的量之比1:1机械研磨后发现活性有较高的提升,这主要归功于B的引入使Co分散更好,减少了Co的团聚现象,提高了催化剂与溶液的接触面积,从而提高了催化活性。CoB催化活性优于二者的简单混合,说明除了分散Co⁰,在CoB中的B还起到其他重要作用。进一步分析B1s XPS谱图(图5c)

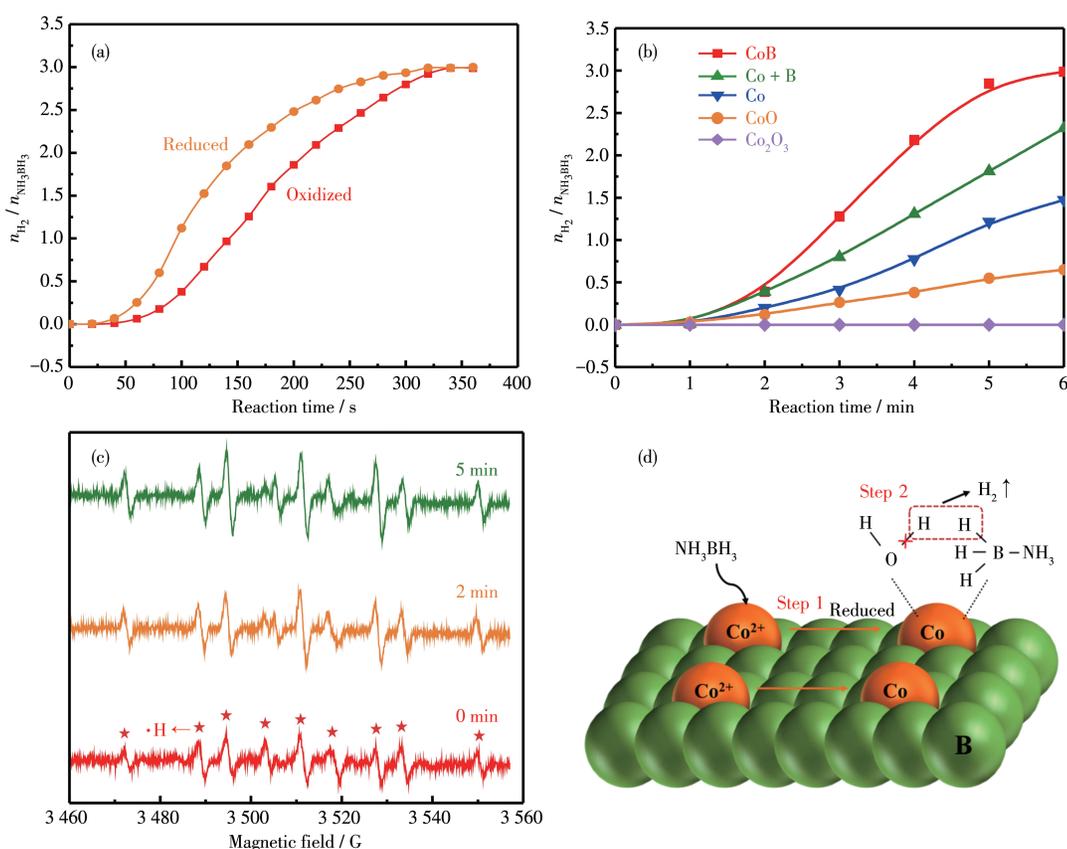


图6 (a) CoB氧化与还原处理后的产氢曲线; (b) 不同含Co物质催化氨硼烷产氢曲线; (c) CoB催化氨硼烷溶液的EPR谱图; (d) 氨硼烷在CoB表面水解释氢示意图

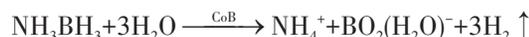
Fig.6 (a) Hydrogen production curve of CoB after oxidation or reduction treatment; (b) Hydrogen production curves of ammonia boranes catalyzed by different Co-containing substances; (c) EPR spectra of ammonia borane solution catalyzed by CoB; (d) Schematic diagram of water interpretation of hydrogen by ammonia borane on CoB surface

可知, 192.6 eV 处对应 B^{3+} 的特征峰, 归因于表面存在 B_2O_3 。188.4 eV 处对应 B^0 的特征峰, 与 B 的标准特征峰(187.2 eV)相比, B^0 的峰位置向高结合能方向移动, 即发生了 B 物种的电子向 Co 物种转移的现象。因此, CoB 表面的 Co 位点附近会形成电子富集, 这不仅使得表面的 Co^{2+} 易被还原剂还原到 Co^0 , 同时使 Co 位点获得了捕捉硼烷基底物的能力。与其他化合物相比较, B 为金属元素提供电子是硼化物独具的特点^[9]。综上, B 与 Co 的协同作用体现在电子从 B 物种向 Co 物种的传递, 起到了活化表面 Co 物种的作用。

利用 EPR, 使用 DMPO 作为自由基捕获剂, 测试了反应过程中产生的自由基, 探寻反应过程。图 6c 中显示的 9 重峰为氢自由基($\cdot H$)的特征峰, 并且随着时间的增加 $\cdot H$ 信号在不断增强, 表明反应过程中不断有 $\cdot H$ 产生。已有实验证明氨硼烷水解的 $\cdot H$ 一部分来源于水中的 H, 一部分来源于氨硼烷中与 B 相连的 H^[10], 二者发生归中反应形成 H_2 。由于反应中并没有观测到羟基自由基的存在, 结合前文碱性介质的引入能增加反应速率以及 Co 位点发生电子

富集, 可推测水并没有解离产生羟基自由基而是在 Co 位点处得电子产生了氢氧根离子($H_2O + e^- \rightarrow \cdot H + OH^-$)。

综上所述, 催化氨硼烷水解制氢的化学步骤如下: 第 1 步, 溶液中具有弱还原性的 NH_3BH_3 将 CoB 表面的 Co^{2+} 部分还原成 Co^0 ; 第 2 步, 溶液中的 NH_3BH_3 和 H_2O 吸附于 CoB 表面的 Co 位点上; 第 3 步, 水被富电子的 Co^0 活化, 得电子发生 $H_2O + e^- \rightarrow OH^- + \cdot H$ 反应, 在无碱的条件下该基元反应为催化反应的决速步骤^[11]。同时 Co^0 作为活性位点, 打断键能较低的 B—N 键, 形成硼活性中间体 $Co-BH_3$, 中间体被水活化的 OH^- 进攻, 生成 BO_2^- 和 $\cdot H$, 而 Co 原子与 $\cdot H$ 的结合能较弱, 形成的 $\cdot H$ 迅速从 Co 表面脱落^[11], 与水分解产生的 $\cdot H$ 结合形成 H_2 逸出^[12]。反应方程式如下:



催化剂的用量对催化速率的影响如图 7a 所示, 在 25 °C 及 10 mmol 氨硼烷溶液中, $n_{H_2}/n_{NH_3BH_3} = 3$ 为固定值, 表明可以完全析氢。在 2.5~10 mg 催化剂的用量范围内, 用量越高析氢速率(R_{H_2})越快, 如图 7b

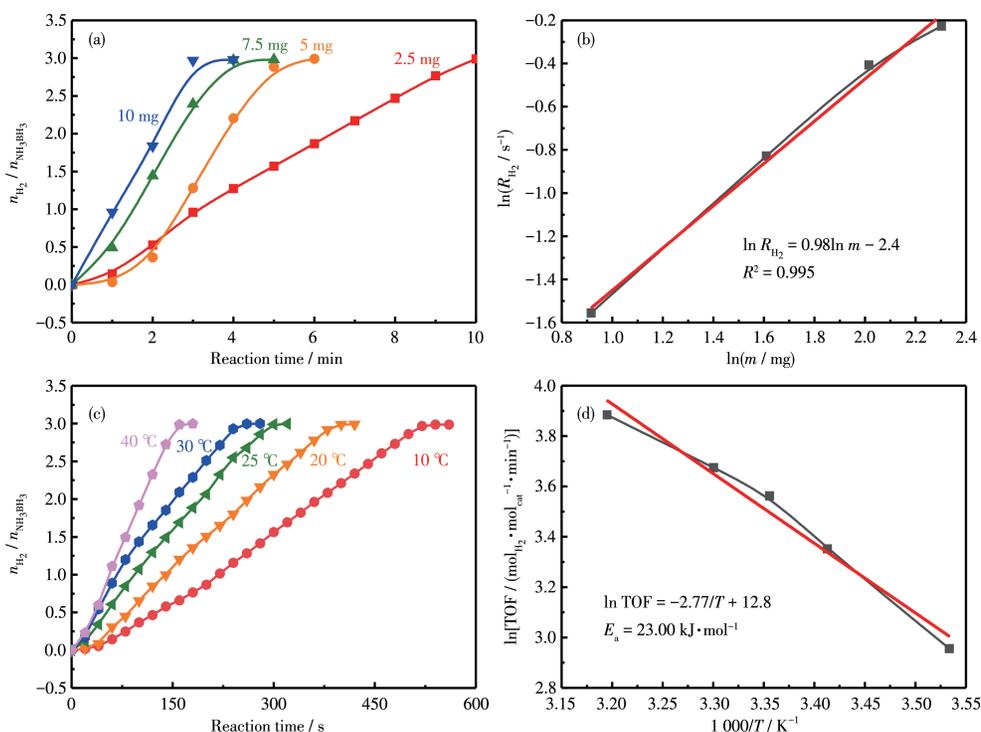


图 7 (a) 不同质量 CoB 催化氨硼烷的产氢性能曲线; (b) $\ln R_{H_2}$ vs $\ln m$ 曲线; (c) CoB 在不同温度下产氢性能曲线; (d) CoB 催化氨硼烷溶液的 Arrhenius 曲线

Fig. 7 (a) Hydrogen production curves of ammonia boranes catalyzed by different amounts of CoB; (b) $\ln R_{H_2}$ vs $\ln m$ plots; (c) Hydrogen production curve of ammonia boranes catalyzed at different temperatures by CoB; (d) Arrhenius diagram of hydrogen production curve of ammonia boranes catalyzed by CoB

所示。以析氢速率的对数与催化剂用量(m)的对数作图可得拟合曲线的斜率为0.98,说明氨硼烷水解反应对于催化剂用量是一级反应。图7c表明随着反应的发生氨硼烷溶液浓度逐渐下降,但是反应速率没有明显下降,说明该反应对于氨硼烷浓度是零级反应。在实际应用中可以通过改变催化剂的量从而达到快速调整反应速率的目的。

基于产氢速率,进一步计算催化反应的TOF,公式为 $TOF=n_{H_2}/(n_{cat}t)$ 。其中 n_{H_2} 、 n_{cat} 表示在 t 时产生氢气的物质的量以及CoB催化剂活性位点的物质的量。反应温度为25℃,氨硼烷初始浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图7a中计算得到2.5 mg催化剂(红色曲线)斜率为0.302,5 mg催化剂(橙色曲线)斜率为0.598,催化剂的用量与产氢速率均为2倍关系,说明在该实验条件下催化剂用量在5 mg以内时活性位点完全被利用,以此计算TOF较为准确。通过Co2p轨道的

XPS计算 Co^0 约占所有价态Co的1.82%。以此为活性位点计算,在反应平稳的2~4 min下计算得到 $TOF=35.3\text{ mol}_{H_2}\cdot\text{mol}_{cat}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。如表1所示,CoB的TOF数值高于其他非贵金属催化剂催化氨硼烷溶液产氢的数值,证明相较于同类型催化剂,CoB催化效率更高。在相同条件下贵金属Pt负载碳催化剂(含Pt量为10%)在30~90 s内产氢量为 $75.8\text{ }\mu\text{mol}$,以此数据计算可得 $TOF=29.3\text{ mol}_{H_2}\cdot\text{mol}_{cat}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。CoB的催化活性略优于贵金属催化剂,并且更加经济,分布更加广泛,是一种可以替代贵金属的催化剂。

活化能(E_a)是评价催化效果的重要指标。我们研究了不同温度下氨硼烷溶液的析氢速率,如图7c、7d所示,从Arrhenius斜率可知,CoB催化氨硼烷溶液析氢的 $E_a=23.00\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。相对较低的活化能证明在室温下该反应容易发生。

表1 部分非贵金属催化剂催化氨硼烷性能比较

Table 1 Comparison of catalytic performance of some non-noble metal catalysts for ammonia borane

Catalyst	TOF / ($\text{mol}_{H_2}\cdot\text{mol}_{cat}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	E_a / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Reusability / %	Ref.
CoB	35.3	23	100% (8 cycles)	This work
Co-W-B-P/Ni	—	29	92% (10 cycles)	[13]
Co-P hollow	23.5	38.7	90% (7 cycles)	[14]
Co-B hollow	23	47	100% (7 cycles)	[15]
CoNi/rGO	20	40	70% 5 (cycles)	[16]
Co/graphene	13.9	32.75	100% (5 cycles)	[17]
Co-Ni-B	6.5	38.62	100% (4 cycles)	[6]

2.3 CoB应用于其他硼烷基化合物

为研究CoB对于硼烷基化合物的水解是否具有普遍的催化活性,对一系列硼化物对甲硼烷叔丁胺配合物、二甲氨硼烷等含有硼烷基的基团化合物进行

了测试。如图8所示,与催化氨硼烷的规律相同,对于这2类含有硼烷基的化合物,CoB均表现出最佳的催化效果,NiB次之,而其余硼化物则没有表现出催化性能。因此催化反应式可以概括如下:

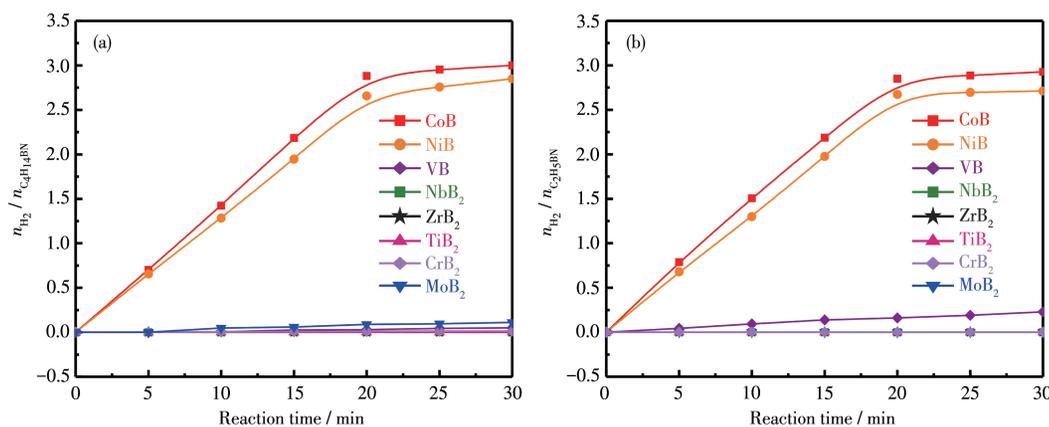
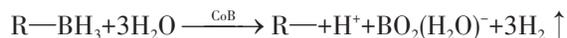


图8 不同硼化物对(a) 甲硼烷-叔丁胺配合物溶液和(b) 二甲胺硼烷溶液的催化析氢曲线

Fig.8 Hydrogen production curves of (a) methyl borane tert-butylamine and (b) dimethylamine borane catalyzed by different borides



3 结论

通过锡热法合成了晶态的CoB,并测试其在氨硼烷溶液中催化水解制氢的性能。其中CoB在各类金属硼化物中表现出最佳性能,其TOF高达 $35.3 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,优于相同反应条件下的Pt催化剂。研究发现CoB催化活性主要来源于CoB表面的被还原的 Co^0 位点,而B位点同时起到2个作用:(1)提供电子协助 Co^{2+} 被还原成 Co^0 形成活性位点;(2)在Co附近形成的电子聚集使其可以有效地捕捉溶液中的硼烷基团,从而促进反应的快速发生。基于此机理深入研究发现,CoB对于硼烷类化合物的水解具有普遍催化活性。本工作为过渡金属硼化物晶体在能源催化领域的应用提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Qiang X, Chandra M. Catalytic Activities of Non-noble Metals for Hydrogen Generation from Aqueous Ammonia-Borane at Room Temperature. *J. Power Sources*, **2006**, **163**(1):364-370
- [2] Zhou Q X, Xu C X. Stratified Nanoporous PtTi Alloys for Hydrolysis of Ammonia Borane. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, **496**:235-242
- [3] Ozhava D, Ozkar S. Nanoceria Supported Rhodium(0) Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Generation from Methanolysis of Ammonia Borane. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2018**, **237**:1012-1020
- [4] Tunç N, Rakap M. Preparation and Characterization of Ni-M (M: Ru, Rh, Pd) Nanoclusters as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution from Ammonia Borane Methanolysis. *Renewable Energy*, **2020**, **155**:1222-1230
- [5] Alpaydın C Y, Gülbay S K, Colpan O C. A Review on the Catalysts Used for Hydrogen Production from Ammonia Borane. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, **45**(5):3414-3434
- [6] Kang Y Q, Jiang B, Yang J J, Wan Z, Jongbeom N, Li Q, Li H X, Joel H, Yoshio S, Yusuke Y, Toru A. Amorphous Alloy Architectures in Pore Walls: Mesoporous Amorphous NiCoB Alloy Spheres with Controlled Compositions via a Chemical Reduction. *ACS Nano*, **2020**, **14**(12):17224-17232
- [7] Yang X, Li Q L, Li L L, Yang X J, Yu C, Liu Z Y, Fang Y, Huang Y, Tang C C. CuCo Binary Metal Nanoparticles Supported on Boron Nitride Nanofibers as Highly Efficient Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane. *J. Power Sources*, **2019**, **431**(15):135-143
- [8] Lu D S, Li J H, Lin C H, Liao J Y, Feng Y F, Ding Z T, Li Z W, Liu Q B, Li H. A Simple and Scalable Route to Synthesize $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4@ \text{Co}_y\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_2\text{O}_4$ Yolk-Shell Microspheres, a High-Performance Catalyst to Hydrolyze Ammonia Borane for Hydrogen Production. *Small*, **2019**, **15**(10):1805460
- [9] Saad A, Gao Y, Owusu K A, Liu W, Wu Y, Ramiere A, Guo H, Tsiakaras P, Cai X. Ternary Mo_2NiB_2 as a Superior Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Small*, **2022**, **18**(6):2104303
- [10] Fu Z C, Xu Y, Chan L F, Sharon L, Wang W W, Li F, Liang F, Chen Y, Lin Z S, Fu W F, Che C M. Highly Efficient Hydrolysis of Ammonia Borane by Anion (OH^- , F^- , Cl^-)-Tuned Interactions between Reactant Molecules and CoP Nanoparticles. *Chem. Commun.*, **2017**, **53**(4):705-708
- [11] Wang C, Tuninetti J, Wang Z, Zhang C, Roberto C, Lionel S, Sergio M, Jaime R, Didier A. Hydrolysis of Ammonia-Borane over Ni/ZIF-8 Nano Catalyst: High Efficiency, Mechanism, and Controlled Hydrogen Release. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(33):11610-11615
- [12] Chandra M, Qiang X. Dissociation and Hydrolysis of Ammonia-Borane with Solid Acids and Carbon Dioxide: An Efficient Hydrogen Generation System. *J. Power Sources*, **2006**, **159**(2):855-860
- [13] Yang J, Cheng F Y, Jing L, Chen J. Hydrogen Generation by Hydrolysis of Ammonia Borane with a Nanoporous Cobalt-Tungsten-Boron-Phosphorus Catalyst Supported on Ni Foam. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, **36**(2):1411-1417
- [14] Li P, Huang Y Q, Huang Q H, Chen R, Li J X, Tian S H. Cobalt Phosphide with Porous Multishelled Hollow Structure Design Realizing Promoted Ammonia Borane Dehydrogenation: Elucidating Roles of Architectural and Electronic Effect. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2022**, **313**:12144-12155
- [15] Tong D G, Zeng X L, Chu W, Wang D, Wu P. Magnetically Recyclable Hollow Co-B Nanospindles as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane. *J. Mater. Sci.*, **2010**, **45**(11):2862-2867
- [16] Yang Y, Zhang F, Wang H, Yao Q L, Chen X S, Lu Z H. Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane by Cobalt Nickel Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide for Hydrogen Generation. *J. Nanomater.*, **2014**:1-9
- [17] Lan Y, Nan C, Cheng D, Dai H M, Hu K, Luo W, Cheng G Z. Graphene Supported Cobalt(0) Nanoparticles for Hydrolysis of Ammonia Borane. *Mater. Lett.*, **2014**, **115**(15):113-116