doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.04.009

P 掺杂 CeO_2 纳米棒负载 Co 光催化氨硼烷水解产氢

宋瑾[1,2],吴凤龙[2]

(1. 河套学院 功能材料实验室,内蒙古 巴彦淖尔 015000;
2. 河套学院 生态与资源工程系,内蒙古 巴彦淖尔 015000)

摘要:载体光生载流子的分离效率是影响负载型催化剂活性的重要因素。表面工程是调控载体表面结构、提高催化剂光生载流子分离效率的常见方法。以经过次磷酸钠处理后在表面同时形成氧缺陷与 P 元素掺杂的二氧化铈(P-CeO_2)为载体,负载非贵金属 Co 制备催化剂 Co/P-CeO_2,该催化剂展示了优异的可见光催化氨硼烷(NH_3BH_3)水解制氢活性。当 CeO_2 与 NaH_2PO_2 摩尔比为 1.6 时(P-CeO_2-1.6),Co/P-CeO_2-1.6 水解 NH_3BH_3 反应的转化频率(TOF)值为 81.83 min^{-1},与 Co/CeO_2 相比活性提高了 25.5%,并且具有较好的循环活性。系统表征发现,催化剂活性提高的原因是氧缺陷与 P 元素掺杂的协同作用,载体在可见区的吸收明显拓宽(吸收边为 470 nm),带隙变小(2.55 eV),光生载流子分离效率显著提高。本研究不仅设计合成了高效的光催化 NH_3BH_3 水解催化剂,同时为利用元素掺杂制备高效光活性催化剂提供借鉴。

关键词:光生载流子;协同作用;氨硼烷;P 掺杂
中图分类号:TB34;O643.36　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)04-0067-10

P Doped CeO_2 Nanorods Supported Co for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Ammonia Borane

SONG Jin[1,2], WU Feng-long[2]

(1. Functional Materials Laboratory, Hetao College, Bayannur 015000, Inner Mongolia, China;
2. Development of Ecology and Resource Engineering, Hetao College, Bayannur 015000, Inner Mongolia, China)

Abstract: The separation efficiency of photogenerated carrier on supports is important factor for activity of support-catalyst. Surface engineering is a common method to improve the separation efficiency of catalysts by modification the surface electronic structure. The P-CeO_2 with rich oxygen vacancies and P doping by sodium hypophosphite (NaH_2PO_2) heat treatment was prepared to support metal Co to achieve the catalyst Co/P-CeO_2. The catalyst exhibites excellent catalytic performance for hydrogen evolution from ammonia borane (NH_3BH_3) under visible irradiation. When the molar ratio of CeO_2 and NaH_2PO_2 is 1.6, turnover frequency (TOF) of Co/P-CeO_2-1.6 is 81.83 min^{-1}, which rises up 25.5% compared with that of CeO_2. Additionally, Co/P-CeO_2-1.6 also exhibits good cyclic stability. Advanced characterization shows the enhanced activity is ascribed to synergistic effect of oxygen vacancies and P doping, leading to

收稿日期:2022-12-02
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52161038);内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2020MS02021,2022MS05012);内蒙古自治区人才开发基金资助项目(内人社办发[2022]110 号);内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划项目(NJYT23033)
作者简介:宋瑾(1984-),女,博士,副教授;**通信作者**:吴凤龙(1982-),男,硕士,副教授

extended absorption edge (470 nm), narrowed band gap (2.25 eV) and higher separation efficiency of photogenerated carrier. This work not only provides an efficient catalyst for hydrogen evolution from NH_3BH_3, but also paves the way for designing high performance catalyst by element doping for photocatalytic reactions.

Key words: photogenerated carrier; synergistic effect; ammonia borane; P doping

能源是人类赖以生存的重要物质基础。然而,随着社会文明的快速发展,全球对能源的需求量日益增加,这使得传统一次能源(如煤、石油、天然气等化石燃料)的消耗量急剧增大,导致其逐渐枯竭。氢能具有燃烧热值高(143 MJ/kg)、燃烧产物不含碳(燃烧时产物只有水)、来源广泛(宇宙中拥有高达75%的氢元素丰度)等特点,被看作是最具前景的可替代传统化石燃料的清洁能源。但是氢气是一种不稳定、易燃易爆的气体,加之气态氢密度极小,所以寻找安全、合适的储氢方式是解决高密度氢气运输技术途径。目前,储氢技术分为物理储氢和化学储氢。相较于物理储氢,化学储氢材料具有较高的含氢量和活性,更有利于存储及运输,是氢能存储的发展方向。在众多的化学储氢材料中,氨硼烷(NH_3BH_3)具有无毒、含氢量高(19.6%,质量分数)、室温下稳定的特点,受到人们的广泛关注。

目前,NH_3BH_3 具有热解、醇解、水解等多种脱氢方式。相比其它脱氢方式,水解脱氢($NH_3BH_3+2H_2O\rightarrow NH_4BO_2+3H_2$)具有反应条件温和、成本低的特点[1]。由于 NH_3BH_3 水解脱氢是热力学吸热反应,所以室温下它的水溶液稳定,需要加入催化剂提高 NH_3BH_3 脱氢速率。其中,纳米粒子异相催化 NH_3BH_3 水解脱氢研究取得了极大进展。如:将活性贵金属与非贵金属制备成合金或核壳结构,利用活性组分调控催化剂的电子结构,提高催化剂性能。如 Ru-Ni[2]、$Ni_2Pt@ZIF8$[3]、Pd@Co[4]、NiFe[5]、PtNi/CNT[6]、Pd-Cu[7]、$Ru_{0.5}$ $Ni_{0.5}$/p-gC_3 N_4[8]、PtAuCo[9]及 Ag@Pd[10]等。在复合催化剂开发中,利用 Mott-Schottky 节或异质节来促进活性组分电子密度富集,调控催化剂的电子结构,提高催化剂活性,如 Ni/ZIF-8[11]、Au-Co@CN[12]、WO_3/Ni_2P[13]、Rh/WO_{3-x}[14]、TiN-Pt[15]、MoO_{3-x}[16]、W_{18} O_{49}/TiO_2[17]等。研究表明,制造缺陷与原子掺杂改性半导体会使它内部存在缺陷能级,可以改变它的功函数,这会影响半导体与金属间作用力的强弱,是一种调整金属氧化物表面微结构与电子结构的有效策略[18]。目前,人们已开发出多种在氧化物材料中引入缺陷的有效方法,如高温还原法、等离子体和激光处理法等,而作者在前期工作中通过氢气处理在半导体表面制造氧缺陷,不仅扩大了它的光吸收范围,还提高了它的光生载流子分离效率,增大了光生电动势,从而提高了催化剂活性[19]。但是氢气、镁、铝、锂等还原剂在高温下接触氧气等氧化剂会发生燃烧、爆炸等安全事故,等离子体和激光处理技术需要特殊设备,因此,寻找合适的氧缺陷引入方法是实现氧化物材料缺陷的有效调控的有效手段。

稀土元素具有独特的 4f 电子结构、丰富的能级、较大原子半径等特点,对于调控半导体的能带位置十分有利。其中,二氧化铈作为半导体具有较低的价带位置并可吸收部分可见光,但光生电子与空穴易复合,限制了其在光催化领域中的应用,需要对其进行改性。而次磷酸钠可用作化学反应的强还原剂,将其用于二氧化铈改性,不但可以在半导体表面产生氧缺陷,扩大了它的光吸收范围的同时还提高了光生载流子分离效率,而且经磷原子掺杂后与氧缺陷协同作用,可以提高该非贵金属基催化剂的光催化氨硼烷水解脱氢活性,该设计理论还未见报道。

本工作通过高温煅烧法成功获得 P-CeO_2 载体,再采用浸渍还原法获得一种结构稳定和性能优良的 Co/P-CeO_2 催化剂,采用同时注入 $NaBH_4$ 与 NH_3BH_3 到反应体系的"一步法"考察常压室温(25 ℃)下可见光($\lambda\geqslant420$ nm)催化 NH_3BH_3 水解脱氢性能,分析氧缺陷和 P 掺杂之间的协同效应对催化性能的影响,同时提出可能的催化反应机理,为催化理论和工业应用提供参考。

1 试验

1.1 仪器与试剂

QSH-VTF-1400T 型真空管式炉;DGG-9070AD 型电热恒温鼓风干燥箱;DZF-6020AB 型真空干燥箱;PLS-SXE300D 型氙灯光源;DF-101S 型集热式磁力搅拌器;CHI660E 型电化学工作站;SU-8220 型冷场发射扫描电子显微镜;MICROMERITICS ASAP 2460 型全自动比表面与孔隙度分析仪;D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪;Q500 型热重分析仪;GC-2014 C 型气相色谱仪;UH4150 型紫外-可见光谱仪。

氯化钴六水合物、六水硝酸铈(Ⅲ)、硼氢化钠、

次磷酸钠、硼烷氨,均为分析纯试剂。

1.2　P 掺杂 CeO_2 纳米棒负载 Co 催化剂的制备

称取一定质量的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 在玛瑙研钵中研磨成粉,平铺于瓷舟后移于真空管式炉内,以 1 ℃/min 速率升温至 500 ℃并保温 2 h,得到 CeO_2 粉体。分别称取物质的量比为 0.3、1.6 和 4.1 的 CeO_2 与 NaH_2PO_2 置于玛瑙研钵中充分研磨,平铺于瓷舟后移于真空管式炉内,氩气作为保护气,以 1 ℃/min 速率升温至 500 ℃并保温 2 h,经水洗、离心、真空烘干后,得到不同掺 P 量的载体,分别记为 P-CeO_2-0.3、P-CeO_2-1.6 和 P-CeO_2-4.1。

称取 16 mg P-CeO_2 分散于含 2 mL 高纯水的两口反应器中,加入 8.09 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 后搅拌 1 h。然后,打开光源,将溶有 2.57 mg $NaBH_4$ 和 52.78 mg NH_3BH_3 的 1.5 mL 混合溶液注入反应器中,得到催化剂 Co/P-CeO_2,同时进行氨硼烷水解脱氢反应。

1.3　氨硼烷水解脱氢试验及转化频率(TOF)值计算

在原位合成催化剂的过程中实现原位 NH_3BH_3 水溶液产氢。可见光照射下或黑暗条件下进行催化反应,使用体积法检测气体量,反应温度为 25 ℃。具体操作为:开启低温冷却液循环泵,将反应温度控制为 25 ℃,2 分钟后开启带有截止滤光片的氙灯光源(光强 500 mW/cm^2)。将 1.5 mL $NaBH_4$ 和 NH_3BH_3 的混合溶液注入含有 $CoCl_2$ 和 P-CeO_2 的带有磁力搅拌装置的石英反应器内,水解反应立即发生并开始记时,记录每产生 10 mL 氢气的体积所需时间。按下式计算 TOF 值:

$$TOF=\frac{3n_{NH_3BH_3}}{n_{metal}}$$

式中,n_{metal} 为 Co/P-CeO_2 催化剂中 Co 的物质的量(mol);t 为反应时间(min);$n_{NH_3BH_3}$ 为反应体系中氨硼烷的物质的量(mol)。

1.4　测试与表征

1)光电流:采用 CHI660E 型电化学工作站,三电极体系,$NaSO_4$ 为电解液。

2)扫描电镜:采用 SU-8220 型冷场发射扫描电子显微镜拍摄形貌。

3)N_2 吸附-脱附:采用 MICROMERITICS ASAP 2460 型全自动比表面与孔隙度分析仪,以 N_2 为吸附质,在液氮温度 77 K 下进行吸附,孔容、平均孔径及孔径分布等分析结果由计算机计算得出。

4)X 射线粉末衍射:采用 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪,扫描速度 5 °/min,扫描角度 5°～90°。

5)热重:采用 Q500 型热重分析仪,室温～800 ℃,空气气氛,升温速度 1 ℃/min。

6)紫外-可见吸收光谱:采用 UH4150 型紫外-可见光谱仪,吸收谱,室温扫描范围 200～800 nm。

2　结果与讨论

图 1 为不同掺 P 量的 P-CeO_2 载体 XRD 谱。可以看出,位于 2θ = 28.6°、33.1°、47.5°、56.4°、59.2°、69.5°、76.9°、79.2°和 88.6°处的衍射峰分别对应于 CeO_2 晶体的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)和(422)晶面(JCPDS No. 03-065-5923),位于 2θ = 14.5°、19.9°、25.2°、31.3°和 41.4°处的衍射峰分别对应于 $CePO_4$ 晶体的(100)、(101)、(110)、(012)和(121)晶面(JCPDS No. 401-074-1889)。说明掺入一定量 NaH_2PO_2 后,CeO_2 的晶体结构没有发生改变;对于 P-CeO_2-0.3,CeO_2 晶体结构发生改变,部分转变为 $CePO_4$。值得注意的是,P-CeO_2-1.6 在 2θ=18.7°和 23.1°处出现对应于 $Ce_{11}O_{20}$ 晶体($\bar{1}11$)和(120)两个新晶面(JCPDS No. 01-089-8435),说明出现了氧缺陷。

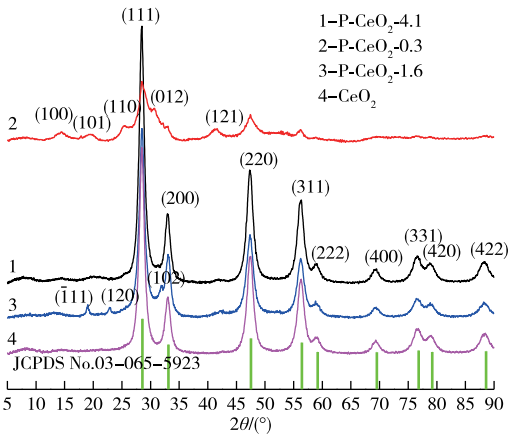

图 1　CeO_2 及不同掺 P 量 P-CeO_2 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of CeO_2 and P-CeO_2 with different amount of P-doping

为探索特征 P-CeO_2 载体的结构信息,对 P-CeO_2-4.1和 P-CeO_2-1.6 的载体进行了扫描电镜表征。由图 2a 和图 2c 可知,掺入 NaH_2PO_2 后,与纯相 CeO_2 相比,团聚现象比较明显。P-CeO_2-4.1 保持了 CeO_2 的本征形貌,为直径约 10 nm 左右的短棒状;P-CeO_2-1.6 的形貌由短棒状转变为薄片状,P 均匀地分散在 CeO_2 表面(图 2f～2i)。同时,由图 2b 和图 2d 可以清楚地观察到晶格间距分别为 0.191、0.271、0.310 和 0.311 nm 的晶格条纹,这与 CeO_2 的(220)、(200)和(111)晶面对应。值得注意

的是,掺入 NaH_2PO_2 后,可以观察到晶格间距分别为 0.301 和 0.318 nm 的晶格条纹,这与 $Ce_{11}O_{20}$ 的(112)和(102)晶面对应,说明出现了氧缺陷,并且通过 P-CeO_2-1.6 的元素定量分析(表 1),计算得出各元素物质的量比 $n(Ce):n(O):n(P)=1:1.57:0.41$,也证明了氧缺陷的存在,这与 XRD 的表征结论是一致的。但是 P-CeO_2-4.1 的 XRD 曲线并没有出现 $Ce_{11}O_{20}$ 的衍射峰,可能是氧缺陷的浓度较低所致。

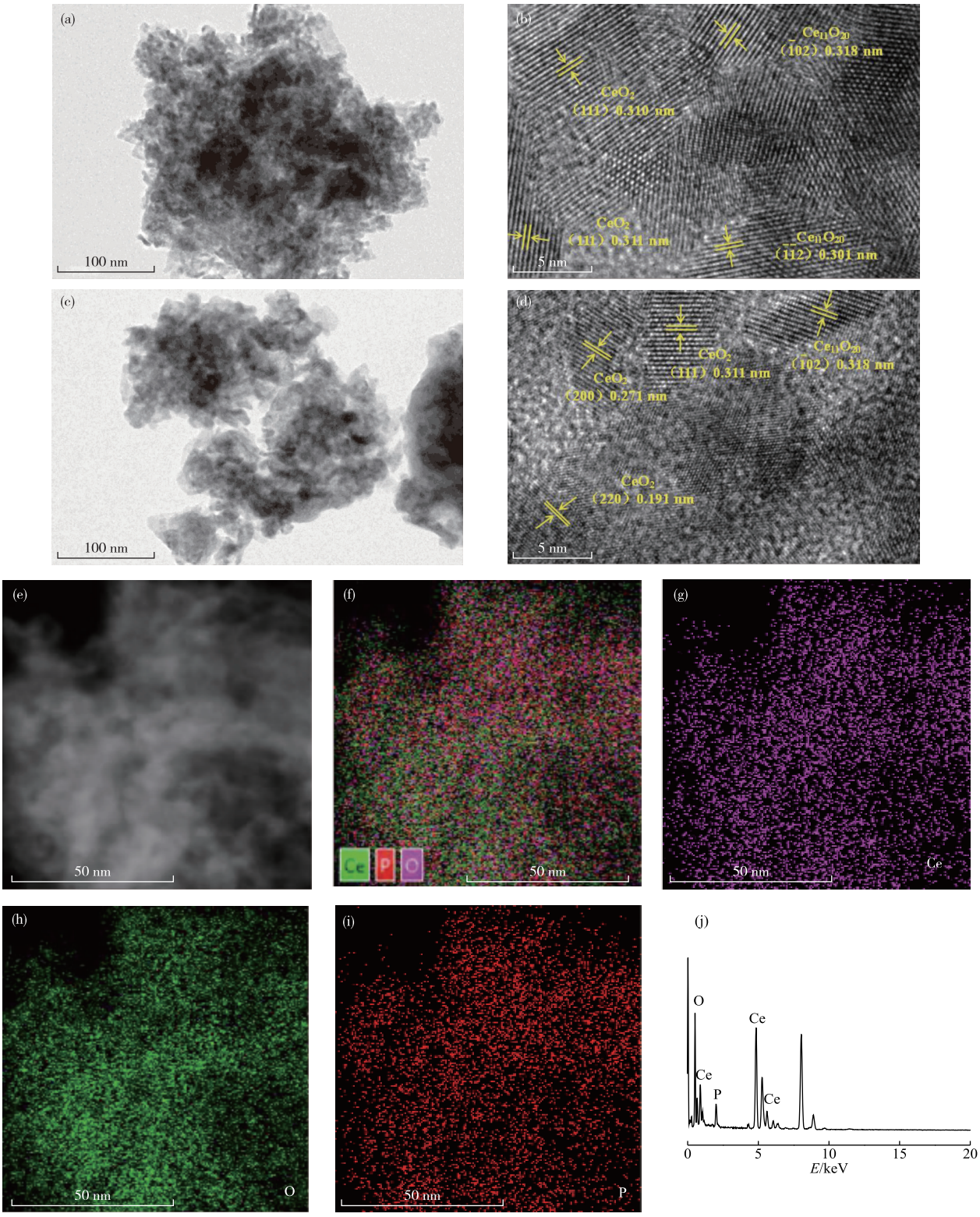

图 2 P-CeO_2-4.1(a,b)、P-CeO_2-1.6(c,d,e)的 SEM 图及 EDS-mapping 图(f,g,h,i,j)

Fig. 2 SEM morphologies of P-CeO_2-4.1 (a,b) and P-CeO_2-1.6 (c,d,e),and EDS-mapping of P-CeO_2-1.6 (f,g,h,i,j)

表 1　P-CeO_2-1.6 的定量分析

Table 1　Elemental analysis of P-CeO_2-1.6

元素	线型	k 比值	吸收修正	质量百分比/%	σ/%
O	K 线系	1.868 67	1.00	14.81	0.25
P	K 线系	1.013 32	1.00	7.13	0.16
Ce	L 线系	2.019 65	1.00	78.05	0.29
合计				100.0	

载体的比表面积对负载型催化剂的活性具有显著的影响，由图 3 的 N_2 吸附-脱附曲线可知，P-CeO_2-4.1 和P-CeO_2-1.6 的比表面积分别为 78.6 和 32.9 m^2/g，均小于本课题组前期工作中 CeO_2 的比表面积 155.6 m^2/g[20]，这与图 2 中 SEM 表征反映出的掺 NaH_2PO_2 后的载体团聚现象比纯相 CeO_2 明显是一致的。且吸附、脱附等温线之间形成了迟滞回线，没有明显的饱和吸附平台，为Ⅲ型等温线，H3 回滞环，说明孔主要来源于棒状 CeO_2 的堆积及少量二维片层 CeO_2 表面孔。

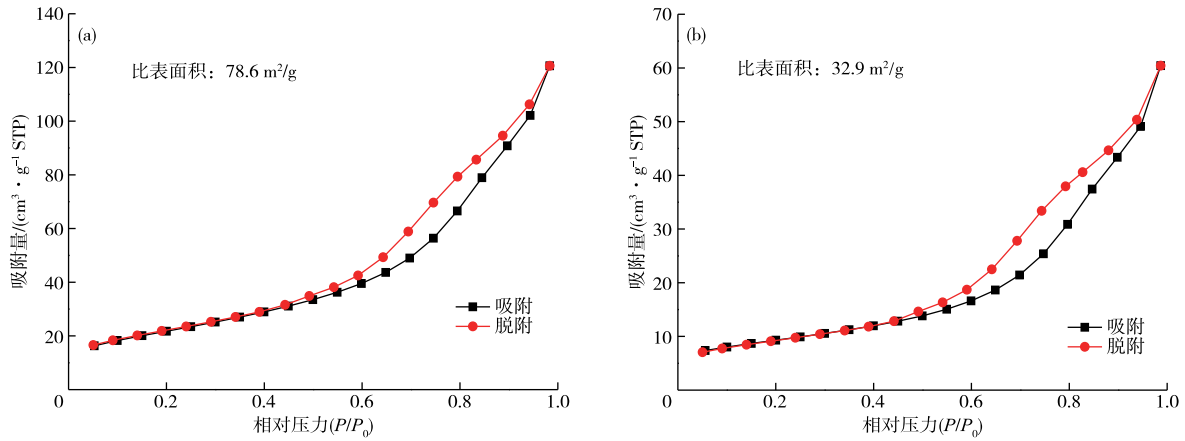

图 3　P-CeO_2-4.1(a)和 P-CeO_2-1.6(b)的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 3　N_2 adsorption-desorption isotherms of P-CeO_2-4.1 (a) and P-CeO_2-1.6 (b)

采用 XPS 技术探究了 P-CeO_2-4.1 和 P -CeO_2-1.6 表面化学信息，结果如图 4 和图 5 所示。由图 4 高分辨率 XPS 全谱可知，峰位在 873～891、892～910 eV 的特征峰分别归属于 Ce 3d5/2 与 Ce 3d3/2 信号峰，峰位在 522～538 eV 的特征峰归属于 O 1s 信号峰，峰位在 128～138 eV 的特征峰归属于 P 2p 信号峰，说明载体存在 Ce、O、P 三种元素，而图 5a 的 P 2p 高分辨图谱进一步表明 P 与 Ce 形成化学键，P 已经掺杂到 CeO_2 表面晶格中。根据前期工作，CeO_2 中 O 1s 峰位分别位于 528.9、530.6 和 531.6 eV 处，对应于晶格氧、氧空位和吸附氧。由图 5b 的 O 1s 高分辨图谱可知，P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 拟合成三个峰位分别位于 528.1、530.5、531.2 和 528.2、530.2、531.3 eV，对比于 CeO_2 均向更低的结合能方向移动，表明 NaH_2PO_2 与 CeO_2 表面发生了相互作用，使 CeO_2 表面结构发生改变。经计算，P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 的氧空位所占比例分别为 56.2% 和 23.4%。表明 NaH_2PO_2 与 CeO_2 作用可使 CeO_2 表面产生氧空位，值得注意的是，较大 NaH_2PO_2 掺量并没有使氧空位含量增大，可能的原因是形成氧空位后 P 能占据氧缺陷位置，使载体氧缺陷含量降低。由图 5c 可知，两个载体的 Ce 3d 信号峰均可以拟合成七个峰，证实了 Ce 元素以 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 两种价态存在。其中 879、897、917 eV 左右归属于 Ce^{4+} 的特征峰，883、902 eV 左右归属于 Ce^{3+} 的特征峰，887、902 eV 左右归属于卫星峰。经计算，P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 的中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 浓度比分别为 1.39 与 1.41，这也进一步说明适量 NaH_2PO_2 可以增大氧缺陷浓度。

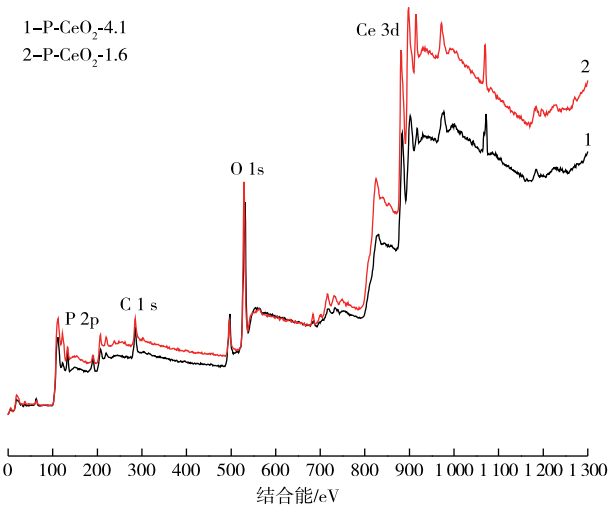

图 4　P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 的 XPS 全谱

Fig. 4　XPS spectra of P-CeO_2-4.1 and P-CeO_2-1.6

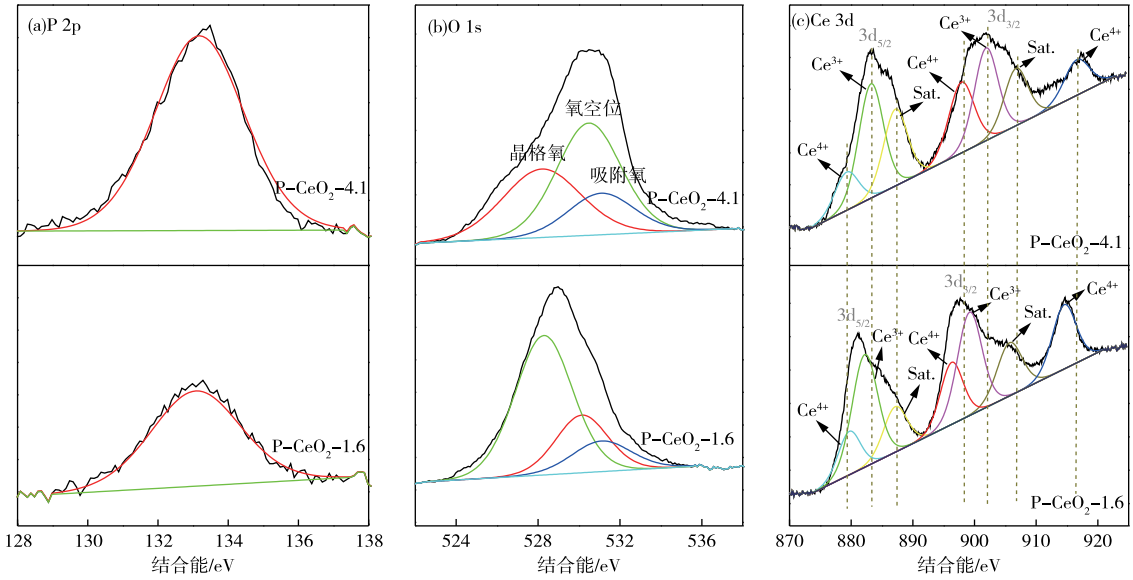

图 5 P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 的 P 2p (a)、O 1s (b)和 Ce 3d (c)精细谱

Fig. 5 High-resolution XPS spectra of P 2p (a), O 1s (b), Ce 3d (c) on surface of P-CeO_2-4.1 and P-CeO_2-1.6

载体材料的光吸收性质特别是可见光的吸收特性对催化剂的光学活性具有显著影响,因此利用紫外可见吸收光谱测试了 P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 载体的光学特性。由图 6a 可知,载体都有较好的可见响应,与作者前期工作中 CeO_2 本征 UV-vis 相比[20],经过 NaH_2PO_2 处理后,掺 P 的 CeO_2 可见光区吸收强度与吸收范围都发生了显著的变化。体现在:本征 CeO_2 吸收边约为 425 nm,P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 的吸收边分别约为 475 和 470 nm,与本征 CeO_2 相比,两者在可见区的吸收明显拓宽,即红移,这是材料表面形成大量缺陷及 P 掺杂共同作用所致。此外,P-CeO_2-1.6 在可见光区的吸收强度大于 P-CeO_2-4.1,其吸收光子的能力较强。

光学带隙可用$(ahv)^{1/m}=A(hv-E_g)$公式求出,其中 a、h、v、A、E_g 分别为吸光系数、普朗克常数、频率、常数和半导体禁带宽度;对于直接带隙半导体,$m=1/2$,间接带隙半导体,$m=2$。以$(ahv)^{1/2}\sim hv$做图,用 Tauc 图外推可得载体光学带隙,如图 6b 所示。结果表明,P-CeO_2-4.1 和P-CeO_2-1.6的带隙分别为 2.47 和 2.55 eV,明显低于作者前期工作中本征 CeO_2 带隙 2.63 eV[20-21],说明掺 P 的 CeO_2 光利用率高于本征 CeO_2。值得注意的是,虽然 P-CeO_2-1.6 的带隙高于 P-CeO_2-4.1,但两者相差不大,带隙的大小只是影响光利用效率的一个方面。

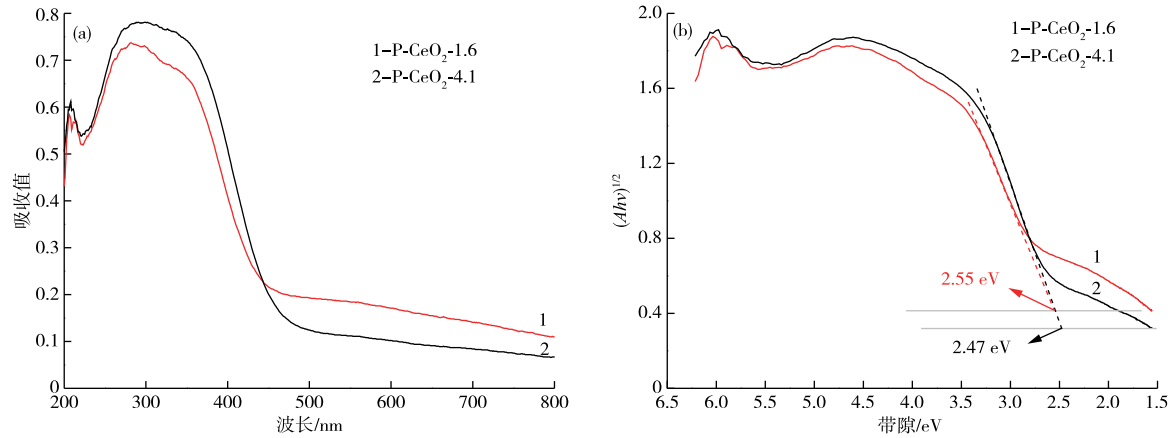

图 6 P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 的 UV-vis(a)和光学带隙谱(b)

Fig. 6 UV-vis spectra (a) and optical bandgap pattern (b) of P-CeO_2-4.1 and P-CeO_2-1.6

载体表面光生载流子的分离效率同样是影响催化剂活性的重要因素，而光电流是衡量载体表面光生载流子分离效率的有效手段。以带有截止滤光片的氙灯作为可见光光源，测试 P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 载体的光电流，其瞬态光电流密度—时间曲线如图 7 所示。结果表明，P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 在开灯与关灯时都有明显的光电离响应，与作者前期工作中未经处理的 CeO_2 相比，两者光电流显著增大[20]，说明经过 NaH_2PO_2 处理后，可以显著提高光生载流子的分离效率，这更利于载体中的电子向活性金属转移，便于调控催化剂表面电子密度，这是缺陷与 P 掺杂共同作用的结果。此外，P-CeO_2-1.6 的光电流响应强度大于 P-CeO_2-4.1，其光生载流子的分离效率更好，这与 UV-vis 的表征结论是一致的。

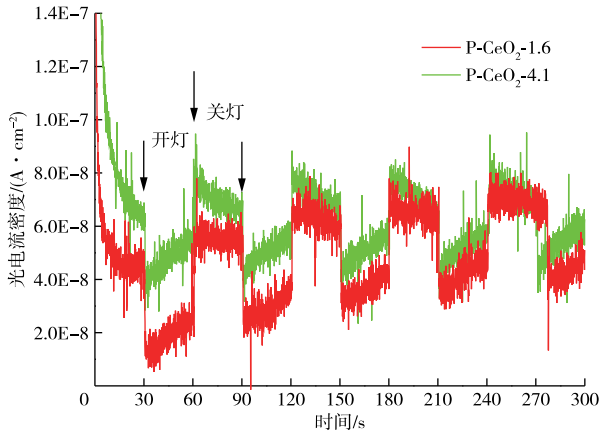

图 7　P-CeO_2-4.1 和 P-CeO_2-1.6 的瞬态光电流密度-时间曲线

Fig. 7　Profiles of time versus transient photocurrent density of P-CeO_2-4.1 and P-CeO_2-1.6

利用原位还原沉积的方式，在可见光照射和黑暗条件下进行了一系列催化 NH_3BH_3 制氢试验，系统研究具有缺陷及 P 掺杂的复合载体对 Co 基催化剂催化活性的影响，结果如图 8 所示。九种不同掺 P 量的催化剂 Co/P-CeO_2 在黑暗中表现出的活性相近，TOF 值在 26.2～27.9 min^{-1}，说明 P-CeO_2 载体表面结构的差异对催化剂暗催化的活性影响较小。值得注意的是，与暗催化相比，光照时，所有 Co 基催化剂催化 NH_3BH_3 制氢效率均有提高，说明以不同掺 P 量的 Co/P-CeO_2 均具有光催化活性，同时作为对比样品 Co/CeO_2 也具有光催化活性。这是因为经过 NaH_2PO_2 处理的 CeO_2 基载体吸收可见光后激发产生光生电子与空穴，光生电子向 Co 纳米粒子转移，调控了催化剂的表面电子结构，大大增加催化剂对分子吸附与活化作用，从而提高了催化剂的活性。但是不同催化剂间提高的程度不同，随着掺 P 量的增加呈火山型分布，Co/P-CeO_2-1.6 的水解 NH_3BH_3 释氢活性最大，TOF 值为 81.9 min^{-1}，相比于 Co/P-CeO_2 的 65.2 min^{-1} 活性提高了 25.5%，这与文献报道的一些贵金属催化剂的活性相当(表 2)。

表 2　不同催化剂用于 NH_3BH_3 水解脱氢的催化活性

Table 2　Catalytic activities of different catalysts used for hydrolytic dehydrogenation of NH_3BH_3

催化剂	TOF/min^{-1}	参考文献
Co/P-CeO_2-1.6	81.83	本文
Co/P-CeO_2-0.5	78.95	本文
Ni-CeO_x	68.2	[22]
Co-$CeVO_4$/CeO_2-2:1	90.9	[20]
NiNPs/ZIF-8	85.7	[23]
CuO-Co_3O_4	33.4	[24]
$Cu_{0.72}Co_{0.18}Mo_{0.1}$	46	[25]
$Cu_6Fe_{0.8}Co_{3.2}$@MIL-101	23.2	[26]
Co/$CeVO_4$@PDA-37	115.38	[21]
$Co_{0.8}Cu_{0.2}MoO_4$	55	[27]
$CuPd_{0.01}$@ZIF-67@ZIF-8	30.15	[28]
CoCu	72.4	[29]
$CuCo_2O_4$	73.4	[30]
Co/V_2O_5-300	120.4	[19]
Cu/$Cu_{0.76}Co_{2.24}O_4$	50.33	[31]
CoP NA/Ti	42.8	[32]

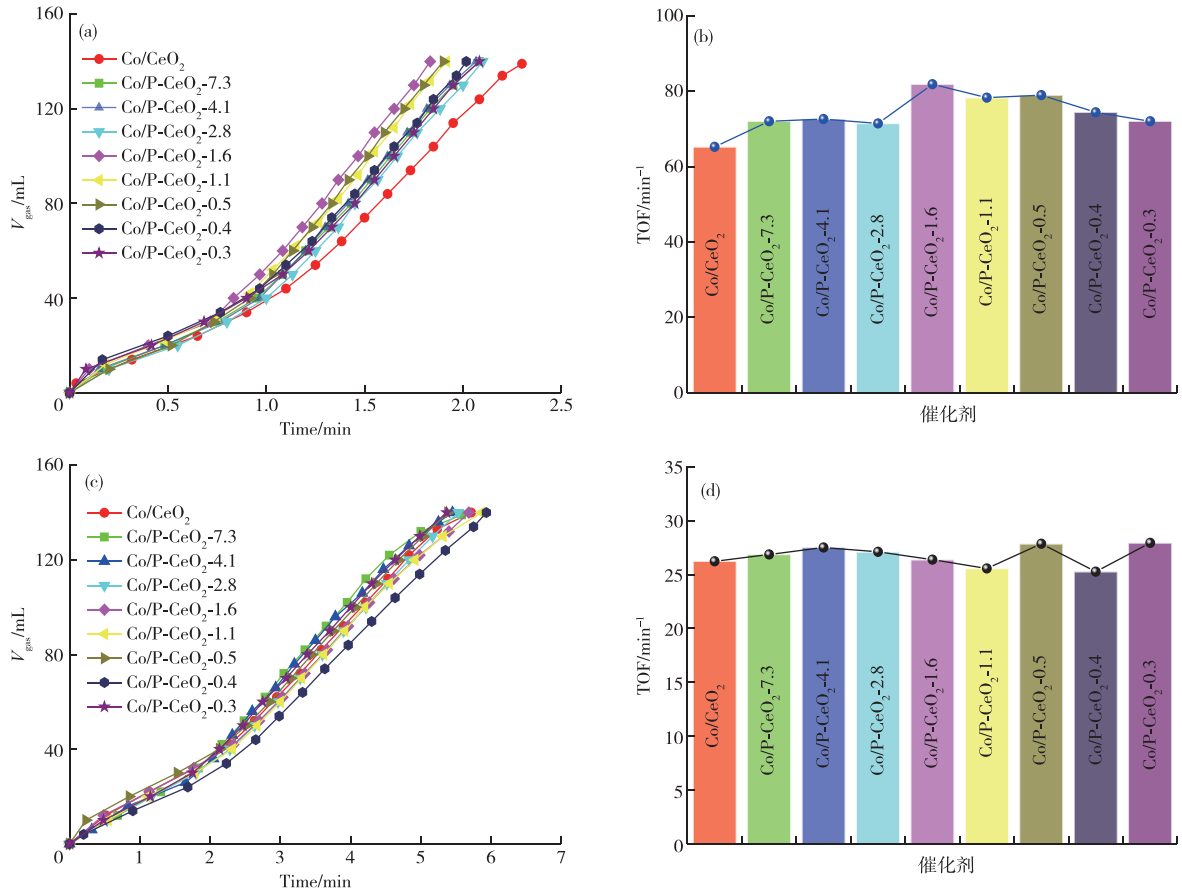

图 8 九种催化剂在光催化(a、b)与暗催化(c、d)条件下 NH_3BH_3 制氢性能及 TOF 图

Fig. 8 Hydrogen production performance and TOF values of nine catalysts under visible light irradiation (a,b) and dark catalysis (c,d) conditions

除催化剂的活性外,催化剂的循环稳定性对它的实际应用也是至关重要的。因此,测试了 Co/P-CeO_2-1.6在 25 ℃可见光照下的催化 NH_3BH_3 制氢循环性能,结果如图 9 所示。经过 5 轮循环,催化剂的放氢时间并没有显著地增加,说明催化剂的活性略有降低,这可能与水解过程中溶液的黏度增大、偏硼酸盐浓度增加,或者 Co 纳米颗粒粒度增大和部分团聚有关[33],这表明催化剂具有较好的循环活性。

基于上述试验与表征结果,作者提出了在 420~780 nm 可见光照射下 Co/P-CeO_2 水解 NH_3BH_3 具有优异制氢性能的原因(图 10)。当半导体吸收可见光时,在价带产生光生电子,跃迁至导带,并在价带留下光生空穴。光生电子与空穴向半导体表面迁移参与 NH_3BH_3 分子的活化。另外,反应体系存在与光生载流子作用产生的活性自由基,如超氧自由基(·O_2^-),羟基自由基(·OH)等同样会加速 NH_3BH_3 分子中化学键的断裂[19]。值得注意的是,与 CeO_2 载体相比,P-CeO_2 载体在 P 元素掺杂与氧缺陷的协同作用下使载体的带隙明显减小,电子和空穴分离效率提高,这都导致催化剂表面电子密度升高,更利于载体表面电子向活性位点金属 Co 表面转移,更好地调控催化剂表面的电子密度,这对活化 NH_3BH_3 分子是十分有利的。

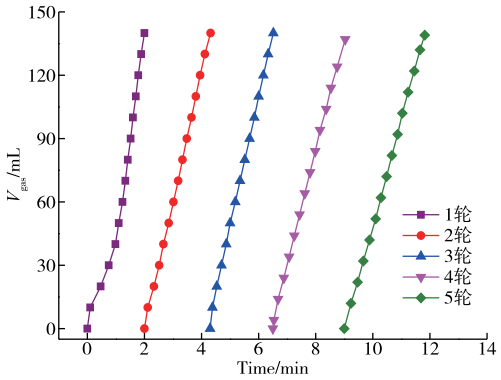

图 9 室温下 Co/P-CeO_2-1.6 催化 NH_3BH_3 水解制氢循环图

Fig. 9 Cycle diagram of hydrogen production from NH_3BH_3 hydrolysis catalyzed by Co/P-CeO_2-1.6 at room temperature

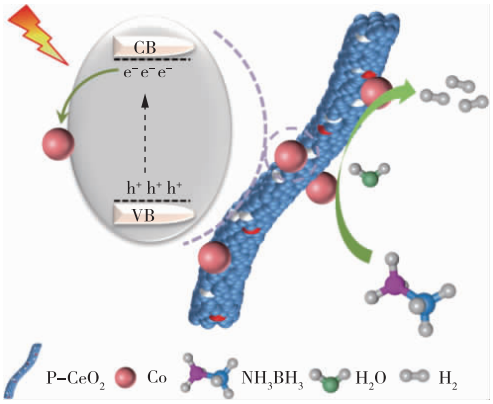

图 10　协同作用机理图

Fig. 10　Synergistic mechanism diagram

3　结论

1)采用高温煅烧法,以 NaH_2PO_2 处理后在 CeO_2 表面同时形成氧缺陷与 P 元素杂。以其为载体负载非贵金属 Co 制备催化剂 Co/P-CeO_2,相比于 CeO_2 为载体制备的 Co 基催化剂 Co/CeO_2,该系列催化剂展示了优异的可见光催化 NH_3BH_3 水解制氢活性。其中 Co/P-CeO_2-1.6 水解 NH_3BH_3 反应的 TOF 值为 81.83 min^{-1},相比于 Co/CeO_2 的 TOF 值 65.2 min^{-1} 活性提高了 25.5%,并且具有较好的循环活性。

2)通过 XRD、TEM、XPS 等系统表征发现,Co/P-CeO_2 活性提高的原因是氧缺陷与 P 元素掺杂的协同作用,载体在可见区的吸收明显拓宽,带隙变小,光生载流子分离效率显著提高。

参考文献

[1] 刘林昌,郭亚君,朱红林,等.负载型超细纳米材料催化氨硼烷水解制氢的研究进展[J].应用化学,2021,38(11):1405-1422.
LIU L C, GUO Y J, ZHU H L, et al. Research progress on supported ultrafine nano catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(11): 1405-1422.

[2] MORI K, MIYAWAKI K, YAMASHITA H. Ru and Ru-Ni nanoparticles on TiO_2 support as extremely active catalysts for hydrogen production from ammonia-borane[J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 3128-3135.

[3] FU F, WANG C, WANG Q, et al. Highly selective and sharp volcano-type synergistic Ni_2Pt@ZIF-8-catalyzed hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140: 10034-10042.

[4] CHEN Y Z, XU Q, YU S H, et al. Tiny Pd@Co core-shell nanoparticles confined inside a metal-organic framework for highly efficient catalysis[J]. Small, 2015, 11: 71-76.

[5] CUI C C, LIU Y Y, MEHDI S, et al. Enhancing effect of Fe-doping on the activity of nano Ni catalyst towards hydrogen evolution from NH_3 BH_3 [J/OL]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 265: 118612. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118612.

[6] LI Z, HE T, MATSUMURA D, et al. Atomically dispersed Pt on the surface of Ni particles: synthesis and catalytic function in hydrogen generation from aqueous ammonia-borane[J]. ACS Catalysis, 2017, 7: 6762-6769.

[7] ZHANG J, DONG Y N, LIU Q X, et al. Hierarchically alloyed Pd-Cu microarchitecture with tunable shapes: morphological engineering, and catalysis for hydrogen evolution reaction of ammonia borane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44: 30226-30236.

[8] LI Y T, ZHANG X L, PENG Z K, et al. Hierarchical porous g-C_3N_4 coupled ultrafine RuNi alloys as extremely active catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 8458-8468.

[9] FU L L, ZHANG D F, YANG Z, et al. PtAuCo trimetallic nanoalloys as highly efficient catalysts toward dehydrogenation of ammonia borane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 3734-3742.

[10] XU P, LU W W, ZHANG J J, et al. Efficient hydrolysis of ammonia borane for hydrogen evolution catalyzed by plasmonic Ag@Pd core-shell nanocubes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 12366-12377.

[11] WANG C L, TUNINETTI J, WANG Z, et al. Hydrolysis of ammonia-borane over Ni/ZIF-8 nanocatalyst: high efficiency, mechanism, and controlled hydrogen release[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 11610-11615.

[12] GUO L T, CAI Y Y, GE J M, et al. Multifunctional Au-Co@CN nanocatalyst for highly efficient hydrolysis of ammonia borane[J]. ACS Catalysis, 2015, 5: 388-392.

[13] LOU Y B, HE J X, LIU G N, et al. Efficient hydrogen evolution from the hydrolysis of ammonia borane using bilateral-like WO_{3-x} nanorods coupled with Ni_2P nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2018, 54: 6188-6191.

[14] LI X, YAN Y C, JIANG Y, et al. Ultra-small Rh nanoparticles supported on WO_{3-x} nanowires as efficient catalysts for visible-light-enhanced hydrogen evolution from ammonia borane[J]. Nanoscale Advances, 2019, 1:3941-3947.

[15] REJ S, MASCARETTI L, SANTIAGO E Y, et al. Determining plasmonic hot electrons and photothermal effects during H_2 evolution with TiN-Pt nanohybrids[J]. ACS Catalysis, 2020, 10:5261-5271.

[16] CHENG H F, KAMEGAWA T, MORI K, et al. Surfactant-free nonaqueous synthesis of plasmonic molybdenum oxide nanosheets with enhanced catalytic activity for hydrogen generation from ammonia borane under visible light[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53:2910-2914.

[17] ZHANG Z Y, JIANG X Y, LIU B K, et al. IR-driven ultrafast transfer of plasmonic hot electrons in nonmetallic branched heterostructures for enhanced H-2 generation[J]. Advanced Materials, 2018, 30(9):170522-175230.

[18] 吴琛,赵宝军,王俊,等. Ni^{2+} 掺杂 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 固溶体制备及可见光分解水制氢研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(10):66-70.
WU C, ZHAO B J, WANG J, et al. Preparation of Ni^{2+} doped $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ solid solution and properties for splitting water into hydrogen under visible light[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(10):66-70.

[19] SONG J, GU X J, CAO Y D, et al. Porous oxygen vacancy-rich V_2O_5 nanosheets as superior semiconducting supports of nonprecious metal nanoparticles for efficient on-demand H_2 evolution from ammonia borane under visible light irradiation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7:10543-10551.

[20] SONG J, WU F L, LU Y L, et al. $CeVO_4/CeO_2$ heterostructure-supported Co nanoparticles for photocatalytic H_2 production from ammonia borane under visible light[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(5):4800-4809.

[21] SONG J, WU F L, MA H Z, et al. 2D/2D ultrathin Co nanosheets/$CeVO_4$ nanobelts @ PDA with a strong electronic interaction and broadband light harvesting for efficient photocatalytic H_2 evolution from ammonia borane[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021; 4(8): 8377-8385.

[22] YAO Q, LU Z H, YANG Y, et al. Facile synthesis of graphene-supported Ni-CeO_x nanocomposites as highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Nano Research, 2018, 11:4412-4422.

[23] WANG C L, TUNINETTI J, WANG Z, et al. Hydrolysis of ammonia-borane over Ni/ZIF-8 nanocatalyst: high efficiency, mechanism, and controlled hydrogen release[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(33): 11610-11615.

[24] LIAO J Y, FENG Y F, ZHANG X B, et al. CuO-Co_3O_4 composite nanoplatelets for hydrolyzing ammonia borane[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(8):7640-7649.

[25] YAO Q L, YANG K, HONG X L, et al. Base-promoted hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by noble-metal-free nanoparticles[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8:870-877.

[26] LI Y, LI S F. Low-cost CuFeCo @ MIL-101 as an efficient catalyst for catalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(17):10433-10441.

[27] LIAO J Y, LU D S, DIAO G Q, et al. $Co_{0.8}Cu_{0.2}MoO_4$ microspheres composed of nanoplatelets as a robust catalyst for the hydrolysis of ammonia borane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(5):5843-5851.

[28] ZHOU Y H, CAO X Y, NING J Z, et al. Pd-doped Cu nanoparticles confined by ZIF-67@ZIF-8 for efficient dehydrogenation of ammonia borane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(56):31440-31451.

[29] CHEN Y F, WANG K, NIE K Q, et al. Tuning the electronic structure of bimetallic CoCu clusters for efficient hydrolysis of ammonia borane [J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451, 138931. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138931.

[30] LIAO J, FENG Y F, WU S Q, et al. Hexagonal $CuCo_2O_4$ nanoplatelets, a highly active catalyst for the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production[J/OL]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 360. https://doi.org/10.3390/nano9030360.

[31] WANG C Y, REN Y Y, ZHAO J L, et al. Oxygen vacancy-attired dual-active-sites Cu/$Cu_{0.76}Co_{2.24}O_4$ drives electron transfer for efficient ammonia borane dehydrogenation [J/OL]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 314: 121494. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121494.

[32] TANG C, QU F L, ASIRI A M, et al. CoP nanoarray: a robust non-noble-metal hydrogen-generating catalyst toward effective hydrolysis of ammonia borane[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4:659-662.

[33] CAO N, LIU T, SU J, et al. Ruthenium supported on MIL-101 as an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of amine boranes[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(9):4032-4035.