

CoP-TiO₂ 的制备及其光催化氨硼烷水解制氢性能

许立信¹, 康梦奇¹, 周 洋¹, 谢 婧¹, 郝思雨¹, 万 超^{1,2,3,4*}

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071; 3. 常州大学 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 4. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: Co(NO₃)₂·6H₂O 与钛酸四丁酯通过混合焙烧法得到了产物 Co-TiO₂, 然后其与 NaH₂PO₂ 按不同质量比混合研磨焙烧, 制备了一系列过渡金属磷化物催化剂 (CoP-TiO₂)。采用 SEM、TEM、XRD、XPS 和 UV-Vis DRS 对催化剂的微观形貌和结构组成进行了表征。将 CoP-TiO₂ 用于催化氨硼烷 (AB) 水解制氢, 通过控制变量法, 考察了 $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : m(\text{Co-TiO}_2)$ 、有无可见光照、反应温度、AB 浓度对 CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢性能的影响, 并测试了催化剂在最佳反应条件下的循环稳定性。结果表明, 由 $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : m(\text{Co-TiO}_2) = 2 : 1$ 制备的催化剂 2CoP-TiO₂ 表现出最佳的催化性能, 在可见光照射、反应温度为 298 K 的条件下, 20 mg 2CoP-TiO₂ 催化 60 mL 浓度为 0.5 mol/L AB 水溶液水解制氢, 转化频率最高, 为 38.7 min⁻¹, 反应的活化能为 46.4 kJ/mol。2CoP-TiO₂ 具有良好的循环稳定性, 经过 5 次循环测试后, 其催化 AB 水解制氢的反应时间没有明显增加。磷的引入降低了带隙能量, 从 Co-TiO₂ 的 2.70 eV 降至 2CoP-TiO₂ 的 2.46 eV, 提高了电子迁移速率, 从而促进了光催化反应的进行。

关键词: 磷化钴; 二氧化钛; 氨硼烷; 水解制氢; 光催化

中图分类号: O643.36; O644.1; TQ116.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-2014-08

Preparation of CoP-TiO₂ and its photocatalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production

XU Lixin¹, KANG Mengqi¹, ZHOU Yang¹, XIE Jing¹, HAO Siyu¹, WAN Chao^{1,2,3,4*}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 4. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China]

Abstract: Co(NO₃)₂·6H₂O was calcinated with tetrabutyl titanate to obtain product Co-TiO₂, which was then mixed with NaH₂PO₂ in different mass ratio to prepare a series of transition metal phosphide catalysts (CoP-TiO₂) by grinding and calcination. The catalysts obtained were characterized by SEM, TEM, XRD, XPS and UV-Vis DRS for analysis on microstructure and composition, and used to catalyze the hydrolysis of ammonia borane (AB) for hydrogen production. The effects of $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : m(\text{Co-TiO}_2)$, visible light irradiation, reaction temperature and AB concentration on the catalytic performance of CoP-TiO₂ for AB hydrolysis were investigated by control variable method, and the cycle stability of the catalyst under the optimal reaction conditions was further evaluated. The results showed that 2CoP-TiO₂ prepared with $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : m(\text{Co-TiO}_2) = 2 : 1$ exhibited the best catalytic performance. Under the condition of visible light irradiation, reaction temperature 298 K, 2CoP-TiO₂ 20 mg, AB aqueous solution 60 mL with a

收稿日期: 2024-07-05; 定用日期: 2024-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240542

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (22108238)、面上基金项目 (22478001) 和联合项目 (U22A20408); 安徽省自然科学基金青年基金项目 (1908085QB68); 中国博士后面上项目 (2019M662060); 派出项目 (PC2022046) 和特别资助项目 (2020T130580); 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室项目 (BM2012110); 2022、2023 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (202210360037、S202310260212); 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金资助项目 (BWPU2023KF06); 安徽省高校优秀青年科研基金项目 (2024AH030008); 安徽省科技厅优秀青年基金项目 (2408085Y005)

作者简介: 许立信 (1971—), 男, 教授, E-mail: lxxu@hotmail.com. 联系人: 万 超 (1989—), 男, 副教授, E-mail: wanchao@zju.edu.cn。

concentration of 0.5 mol/L, the conversion frequency of the reaction reached the highest of 38.7 min⁻¹, with an activation energy of 46.4 kJ/mol. The 2CoP-TiO₂ also displayed good cycle stability. After 5 cycles of testing, the reaction time did not increase significantly. The introduction of phosphorus reduced the band gap energy from 2.70 eV of Co-TiO₂ to 2.46 eV of 2CoP-TiO₂, which improved the electron migration rate and promoted the photocatalytic reaction.

Key words: cobalt phosphide; titanium dioxide; ammonia borane; hydrogen hydrolysis; photocatalysis

不可再生能源的广泛使用造成了气候变化和化石燃料枯竭等严重问题。氢(H₂)作为一种众所周知的无碳气体燃料^[1-4],已成为未来最有前途的能源载体。其能量密度为 120 kJ/g,大大超过传统化石燃料^[5-8]。然而,氢的运输和储存成为阻碍氢经济发展的障碍。在化学储氢材料中,氨硼烷(AB)^[9-11]、甲酸^[12-13]和硼氢化钠^[14-15]等具有氢释放温和、运输相对安全的优点,并且在氢能大规模实际应用方面具有巨大潜力。其中,无毒且稳定的 AB 具有极高的储氢量(19.6%)和储氢密度(146 g/L),成为化学储氢材料中最具竞争力的候选材料之一^[16-18]。AB 的氢释放通常包括热分解、醇解和水解过程^[19-21]。热分解和醇解通常需要在催化剂作用下进行高温操作,并可能产生有机副产物。相比之下,水解法简单,在合适环境条件下只需要催化剂的辅助即可完成。

TiO₂是一种廉价、无毒、光稳定的 *n* 型半导体^[22-25],已广泛应用于光催化析氢反应中。然而,单独使用 TiO₂ 时,光激发载流子的重组速率较快,且氢生成的过电位较高,因此,不能有效生成氢。虽然最常见的贵金属^[26-27]助催化剂(如 Pt、Pd 或 Au)可以作为电子转移介质,进一步延长载流子的寿命,可以实现高活性析氢,但其过于稀缺和昂贵。最近的研究表明,一些非贵金属、金属氧化物、金属硫化物和金属磷化物可以作为很好的助催化剂。其中,以过渡金属磷化物(TMPs)修饰的半导体光活性材料可作为一种高效、稳定、廉价的复合光催化剂^[28-30]。YUE 等^[31]将助催化剂 CoP 与主催化剂 TiO₂ 形成了一种杂化结构催化剂(CoP/TiO₂),CoP 增强了氧化还原反应中光激发电子的利用率,从而提高了光催化析氢活性。优化后的 CoP/TiO₂ 的光催化析氢速率较 TiO₂ 提高了 11 倍。

本文拟通过混合焙烧法,将过渡金属 Co 与 TiO₂ 相结合,得到产物 Co-TiO₂,通过调整次磷酸钠与 Co-TiO₂ 的质量比来制备一系列 CoP-TiO₂ 催化剂,将其用于催化 AB 水解制氢。通过 SEM、TEM、XRD、XPS 和 UV-Vis DRS 表征和分析 CoP-TiO₂ 形貌、物相组成、元素组成及其化学态等微观结构。采取控制变量法探究次磷酸钠质量、光照条件、反应温度、AB 浓度以及循环次数对 CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢性能的影响。以期拓展过渡金属磷化物催化剂

在催化 AB 水解制氢方面的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Co(NO₃)₂•6H₂O、钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)、浓盐酸(质量分数 38%)、乙酸、四氢呋喃,AR,国药集团化学试剂有限公司;聚醚 F127 [H(OCH₂CH₂)_x(OCH₂CHCH₃)_y(OCH₂CH₂)_zOH], AR,德国 Sigma-Aldrich 公司;NaH₂PO₂(质量分数 99%)、AB(质量分数 97%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氮气(体积分数 99%),南京特种气体厂;去离子水,自制。

Regulus 8100 型超高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;JEM-F200 型场发射透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;UV-3600 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS),日本 Shimadzu 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 Co-TiO₂ 的制备

在剧烈搅拌下,将 2.000 g 乙酸和 2.000 g 浓盐酸加入到 30 mL 四氢呋喃中,再将 0.175 g Co(NO₃)₂•6H₂O、1.500 g F127 和 0.340 g 钛酸四丁酯在持续搅拌下加入到上述混合溶液中,并搅拌 1 h。随后,将混合溶液在 313 K 下干燥 24 h,结束后将温度升至 353 K 继续干燥 8 h,待样品冷却至室温后取出,得到蓝绿色蜡状固体。将其在空气气氛下控制升温速率为 5 K/min 的条件升温至 623 K,并保温 4 h,得到黑色固体 0.200 g,即为 Co-TiO₂。

1.2.2 CoP-TiO₂ 的制备

将 0.100 g Co-TiO₂ 和 0.200 g NaH₂PO₂ [m(NaH₂PO₂):m(Co-TiO₂)=2:1]研磨均匀后平铺在石英舟中,在氮气气氛下,控制升温速率 3 K/min 升温至 573 K,并保温 2 h,得到的黑色固体即为 CoP-TiO₂,记为 2CoP-TiO₂。

采用上述方法步骤,调整 m(NaH₂PO₂):m(Co-TiO₂)=1:1、3:1、4:1,将制备的 CoP-TiO₂

分别记为 1CoP-TiO₂、3CoP-TiO₂、4CoP-TiO₂。

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 表征方法

SEM 测试: 将催化剂直接黏到导电胶上喷金拍摄形貌, 采用低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μ A, 电子加速电压 5.0 kV。TEM 测试: 将样品超声分散到无水乙醇后滴在微栅碳膜上观察形貌结构, 工作电压 200 kV。XRD 测试: 使用 Cu 靶, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, K_{α} 射线波长 (λ) 为 0.1541 nm, 扫描速率 5 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围 5 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 。XPS 测试: 使用 Al K_{α} 射线源, 光斑大小为 400 μ m, 工作电压 12 kV, 灯丝电流 6 mA, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。UV-Vis DRS 测试: 波长范围 200~800 nm, 利用硫酸钡标准白板进行基线扫描, 校正完成后放入待测样品采集谱图。

1.3.2 催化性能测试

1.3.2.1 催化 AB 水解制氢

将 20 mg CoP-TiO₂ 放入到连接恒温槽的光催化反应器 (直径 7 cm、高 9 cm) 中, 待整个装置连接完成后检查气密性。保持整个装置的温度为 298 K, 打开氙灯 (50 W), 将 60 mL 浓度为 0.5 mol/L AB 水溶液加入到光催化反应器中, 光催化 AB 水解反应开始。当第一个气泡冒出开始计时, 液面下降 5 mL 记录 1 次时间, 直至液面不再出现明显下降, 即代表反应结束。

按式 (1) 计算催化剂的转化频率 (TOF, min⁻¹):

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{metal}} \times t} \quad (1)$$

式中: n_{H_2} 为当 AB 的转化率达到 20% 时释放氢的物质的量, mol; n_{metal} 为催化剂中 Co 金属的物质的量, mol; t 为 AB 转化率达到 20% 所需要的反应时间, min。

按阿伦尼乌斯方程式 (2) 计算反应活化能 (E_a , kJ/mol):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中: k 为反应的速率常数; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

1.3.2.2 因素实验

采取控制变量法, 通过改变催化剂 (Co-TiO₂、1CoP-TiO₂、2CoP-TiO₂、3CoP-TiO₂ 和 4CoP-TiO₂)、反应温度 (298、303、308、313 K)、AB 浓度 (0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L)、光照条件 (有、无光照), 考察不同因素对催化剂催化 AB 水解制氢反应的影响。改变单一因素时, 其他反应条件为: 光照条件下、催化剂 2CoP-TiO₂、反应温度 298 K、AB 浓度 0.5 mol/L、催化剂用量 20 mg。

1.3.2.3 循环实验

在上述反应条件的基础上进行催化剂循环实验。每完成 1 次反应, 将催化剂的反应液倒入到离心管中, 以 8500 r/min 转速离心洗涤, 并在 338 K 下干燥 12 h。将干燥后的催化剂进行研磨, 重新进行水解制氢反应。通过比较回收催化剂催化氨硼烷水解制氢速率来测试催化剂的循环稳定性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

图 1 为 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 SEM 图。

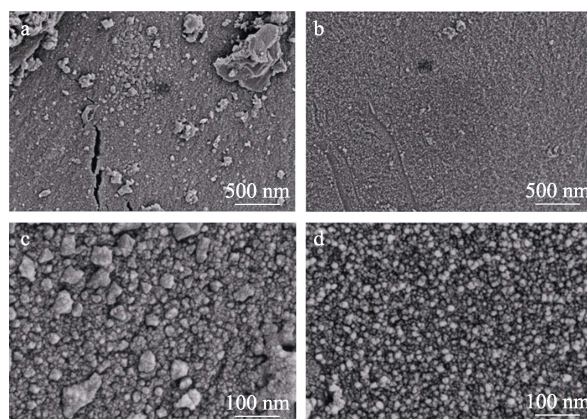


图 1 Co-TiO₂ (a、c) 和 2CoP-TiO₂ (b、d) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Co-TiO₂ (a, c) and 2CoP-TiO₂ (b, d) at different magnifications

从图 1 可以看出, 磷化后的 2CoP-TiO₂ (图 1b、d) 比 Co-TiO₂ (图 1a、c) 颗粒更加规整均匀。

图 2 为 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 TEM 图。

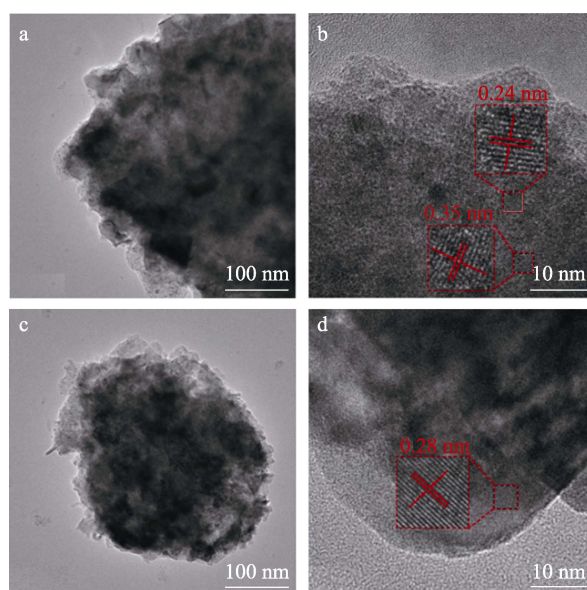


图 2 Co-TiO₂ (a、b) 和 2CoP-TiO₂ (c、d) 在不同放大倍数下的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Co-TiO₂ (a, b) and 2CoP-TiO₂ (c, d) at different magnifications

从图 2 可以看出, Co-TiO₂ (图 2b) 具有明显的晶格条纹, 经分析计算后得到其晶格间距分别为 0.35 和 0.24 nm, 分别属于 TiO₂ 的(101)晶面和 Co₃O₄ 的(311)晶面, 表明 Co 金属成功负载到 TiO₂ 载体上, 并以 Co₃O₄ 的形式存在。2CoP-TiO₂ (图 2d) 也具有明显的晶格条纹, 经分析计算得到其晶格间距为 0.28 nm, 属于 CoP 的(011)晶面, 证明 Co-TiO₂ 经过低温磷化处理成功, 并将 TiO₂ 上的 Co₃O₄ 磷化为 CoP, 制成了 2CoP-TiO₂。

图 3 为 2CoP-TiO₂ 的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 及 Co、O、P 的元素映射图。

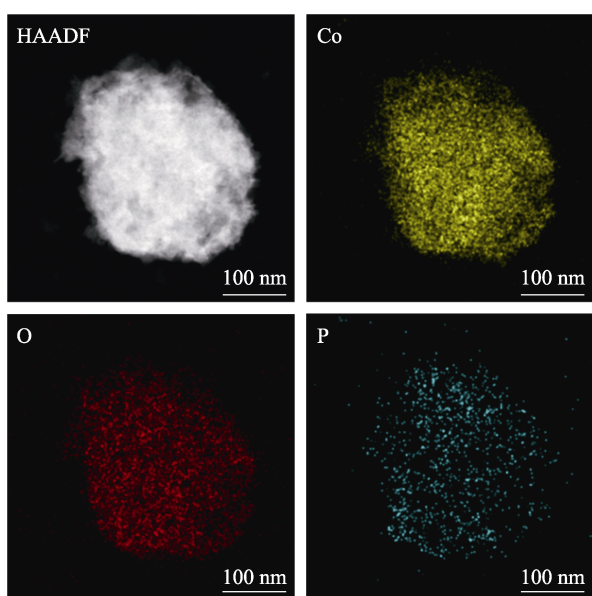


图 3 2CoP-TiO₂ 的 HAADF-STEM 图像和 Co、O、P 的元素映射图

Fig. 3 HAADF-STEM image of 2CoP-TiO₂ and element mapping of Co, O, P

从图 3 可以看出, Co、O、P 3 种元素分布均匀且相对分散。

图 4 为 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 XRD 谱图。

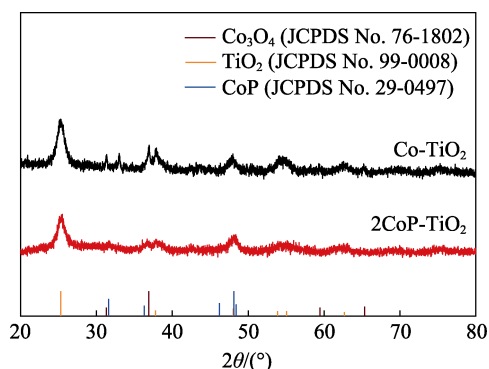


图 4 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 XRD 谱图

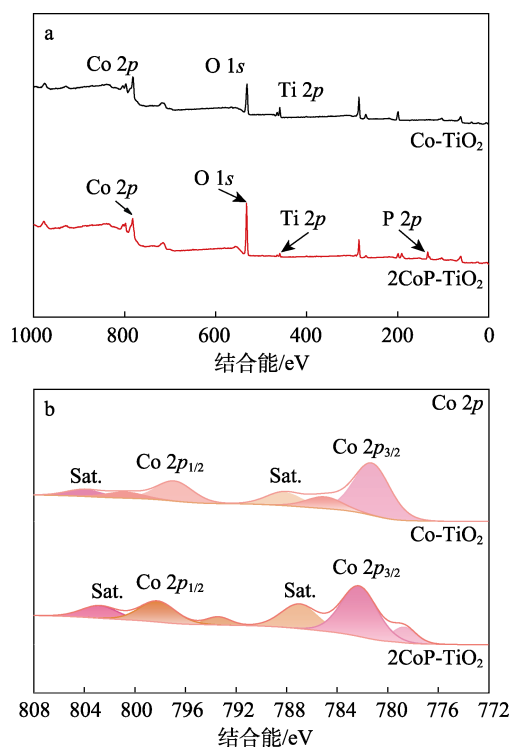
Fig. 4 XRD patterns of Co-TiO₂ and 2CoP-TiO₂

从图 4 可以看出, 2CoP-TiO₂ 和 Co-TiO₂ 的 XRD 谱图相似, 均在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 、 62.7° 出现了 TiO₂ 的特征峰^[32], 分别对应其(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面 (JCPDS No. 99-0008), 说明低温磷化对 TiO₂ 的影响可以忽略不计。在 $2\theta=31.3^\circ$ 、 36.9° 、 59.4° 、 65.3° 处的衍射峰分别对应 Co₃O₄ 的(220)、(311)、(511)、(440)晶面 (JCPDS No. 76-1802)。在 $2\theta=31.6^\circ$ 、 36.3° 、 46.2° 、 48.1° 、 48.4° 的衍射峰^[33]分别对应 CoP 的(011)、(111)、(112)、(211)、(202)晶面 (JCPDS No. 29-0497), 与 TEM 所测晶格间距对应晶面一致。再次证实, 低温磷化确实合成出 CoP, 并且对 TiO₂ 几乎无影响。

图 5 为 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 XPS 谱图。

从图 5a 可以看出, 两者均存在 Co、O 和 Ti 元素的特征峰, 2CoP-TiO₂ 经低温磷化处理多出了 P 元素的特征峰。

从图 5b 可以看出, Co-TiO₂ 的 Co 2p 可以拟合为两对双峰 Co 2p_{1/2} (796.87 eV)、Co 2p_{3/2} (781.25 eV) 和 Co 2p_{1/2} (800.79 eV)、Co 2p_{3/2} (785.00 eV), 以及分别在 788.25 和 804.04 eV 处的两个卫星峰 (Sat.)。2CoP-TiO₂ 的 Co 2p 同样可以拟合为两对双峰 Co 2p_{1/2} (793.38 eV)、Co 2p_{3/2} (778.69 eV) 和 Co 2p_{1/2} (798.20 eV)、Co 2p_{3/2} (782.26 eV), 以及分别在 787.01 和 802.80 eV 处的两个卫星峰。对比 Co-TiO₂ 与 2CoP-TiO₂ 的 Co 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出, Co 2p 峰形与位置发生明显变化, 证明低温磷化法成功将 Co 转化为 CoP。



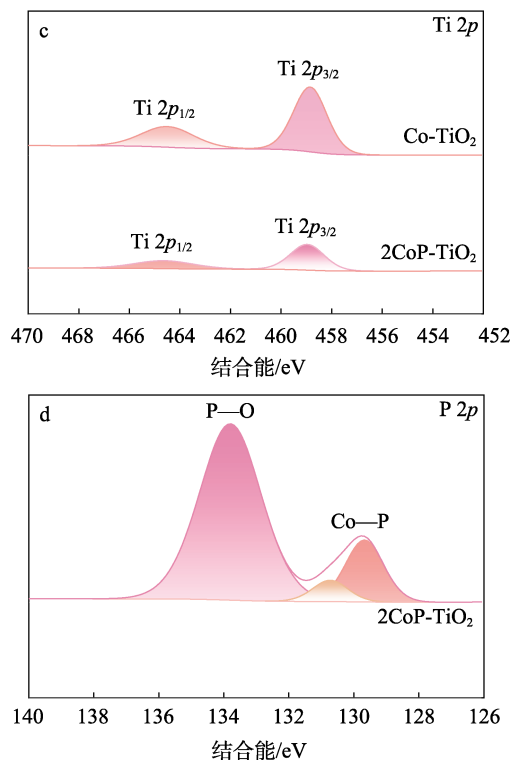


图 5 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 XPS 全谱 (a); Co 2p 高分辨 XPS 谱图 (b); Ti 2p 高分辨 XPS 谱图 (c); P 2p 高分辨 XPS 谱图 (d)

Fig. 5 XPS full spectra (a), high-resolution Co 2p (b), Ti 2p (c) and P 2p (d) XPS spectra for Co-TiO₂ and 2CoP-TiO₂

从图 5c 可以看出, 464.49 和 458.85 eV 附近的两个特征峰对应于 Co-TiO₂ 的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}, 464.62 和 458.96 eV 附近的两个特征峰对应于 2CoP-TiO₂ 中的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}^[34]。与 Co-TiO₂ 的 Ti 2p 相比, 2CoP-TiO₂ 的 Ti 2p_{1/2} 峰偏移了 0.13 eV。

从图 5d 可以看出, 结合能为 130.73 和 129.67 eV 的两个峰归属于 CoP 中 Co—P 键的 P, 133.80 eV 处的峰归属于表面轻微氧化引起的 P—O 物种。

图 6 为 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 UV-Vis DRS 光谱和带隙能量。

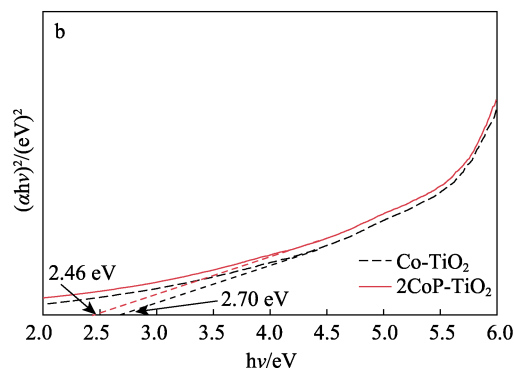
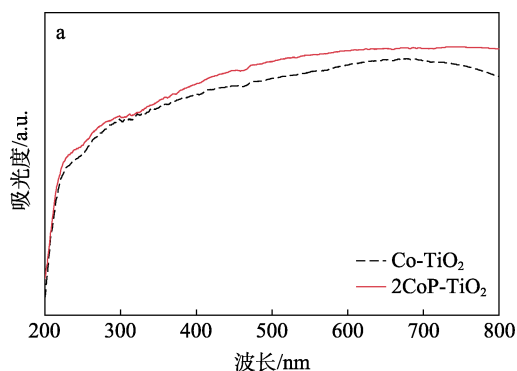


图 6 Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的 UV-Vis DRS 光谱 (a) 和带隙能量 (b)

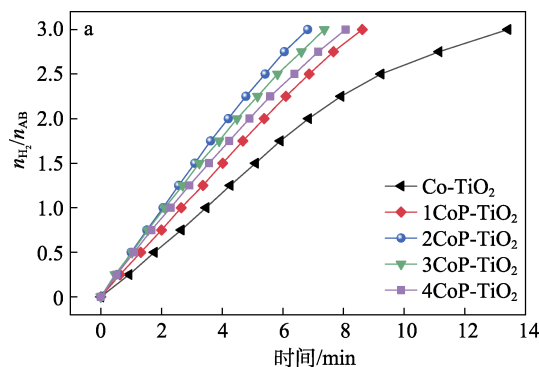
Fig. 6 UV-Vis DRS spectra (a) and band gap energies (b) of Co-TiO₂ and 2CoP-TiO₂

从图 6 可以看出, Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 均在可见光 (380~750 nm) 范围内有一定的吸收, 经过低温磷化处理后的 2CoP-TiO₂ 相较于 Co-TiO₂ 在吸光度上略有提升。根据光吸收边缘能量转换的 Kubelka-Munk 函数^[35]对两种催化剂的带隙进行分析可以看出, Co-TiO₂ 和 2CoP-TiO₂ 的带隙分别为 2.70 和 2.46 eV (图 6b), 表明 P 的引入使带隙能量降低, 从而使得电子从价带跃迁至导带所需能量降低, 提高了光催化反应活性。

2.2 催化剂性能分析

图 7 为不同磷化比例 Co-TiO₂、1CoP-TiO₂、2CoP-TiO₂、3CoP-TiO₂ 和 4CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢的性能。

从图 7 可以看出, 经过磷化的 CoP-TiO₂ 比未磷化的 Co-TiO₂ 在催化活性上均有提升, 说明 P 的加入对催化剂的性能有正向提高。对比不同磷化比例的 CoP-TiO₂ 制氢速率可以看出 (图 7a), 在少量磷化时催化剂性能逐步提高, 而过量磷化时催化剂性能开始下降, 这是由于, 过多的 P 阻碍了金属活性组分与 AB 分子接触, 从而降低了催化效率。性能最优催化剂为 2CoP-TiO₂。2CoP-TiO₂ 在可见光下仅 6.81 min 即可实现 AB 完全水解制氢, 对应的 TOF 也最大 (38.7 min⁻¹, 图 7b), 是 Co-TiO₂ (17.3 min⁻¹) 的 2.24 倍, 此结果已超过部分文献报道的催化剂 (表 1)。



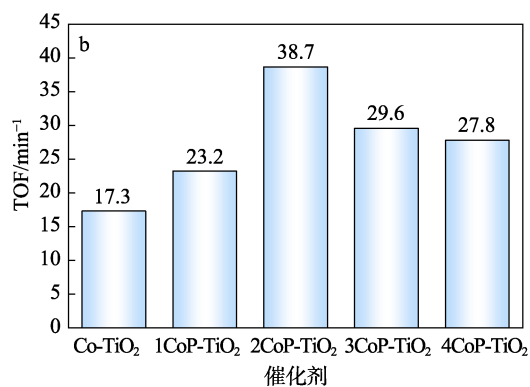


图 7 不同催化剂催化 AB 水解制氢的性能 (a) 及 AB 水解相应的 TOF (b)

Fig. 7 Hydrogen production performance of AB hydrolysis catalyzed by different catalysts (a) and corresponding TOF for AB hydrolysis (b)

表 1 室温下不同催化剂催化 AB 水解制氢活性
Table 1 Activity of different catalysts for hydrogen production from AB hydrolysis at room temperature

催化剂	TOF/min ⁻¹	E _a /(kJ/mol)	参考文献
Cu _{0.4} Co _{0.6} /BNNFs	8.4	21.8	[36]
30% Co/HPC-900	2.9	32.8	[37]
Co-CN-O-100	14.4	39.4	[38]
Co-Mo-B/NF	15.9	43.6	[39]
Co-Co ₃ O ₄ /CDs	18.0	40.0	[40]
CuO-Co ₃ O ₄	33.4	39.6	[41]
NiCo-NC	35.2	43.6	[42]
Co-CoP-NC/NF-2	10.0	30.6	[43]
O-(CoP/Co ₂ P)@SC	35.0	57.9	[44]
2CoP-TiO ₂	38.7	46.4	本文

注: BNNFs 为硼氮纳米纤维; 30% Co/HPC-900 为 Co 摩尔分数为 30% 金属有机框架化合物 Co/Zn-MOF-74 在 900 °C 下裂解得到的复合材料; Co-CN-O-100 为含钴碳氮氧化材料; NF 为泡沫镍; CDs 为碳点; NC 为氮掺杂碳; Co-CoP-NC/NF-2 为以泡沫镍为衬底的氮掺杂碳; SC 为二氧化硅@碳。

图 8 为有无光照对 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢性能的影响。

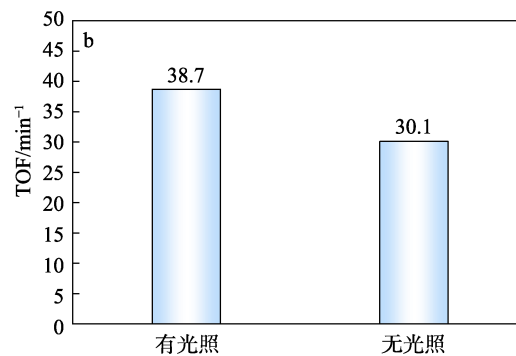
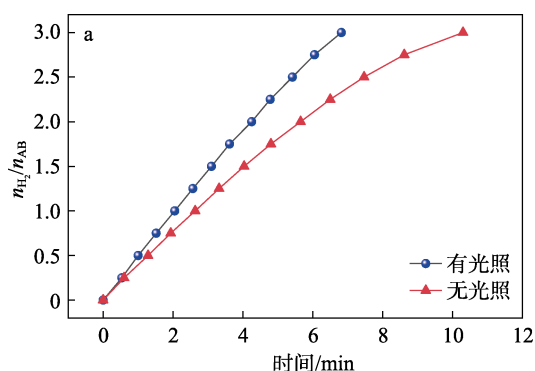


图 8 有无光照条件下, 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢的性能 (a) 和对应的 TOF (b)

Fig. 8 Performance of 2CoP-TiO₂ for AB hydrolysis to produce hydrogen (a) and corresponding TOF (b) with or without light irradiation

从图 8 可以看出, 2CoP-TiO₂ 在有光条件下的制氢速率高于无光条件下的制氢速率, 在可见光照射下催化 AB 水解制氢的 TOF 为 38.7 min⁻¹, 是无光照条件下 TOF (30.1 min⁻¹) 的 1.29 倍。这是因为, TiO₂ 属于光敏材料, 可以提高光生载流子的分离和转移效率, 使 2CoP-TiO₂ 对可见光有吸收, 促进了 AB 水解制氢反应; 同时, P 的引入降低了带隙能量, 进而提高了光催化反应活性。这与 UV-Vis DRS 谱图和带隙能量结果一致。

图 9 为反应温度对 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢性能的影响。

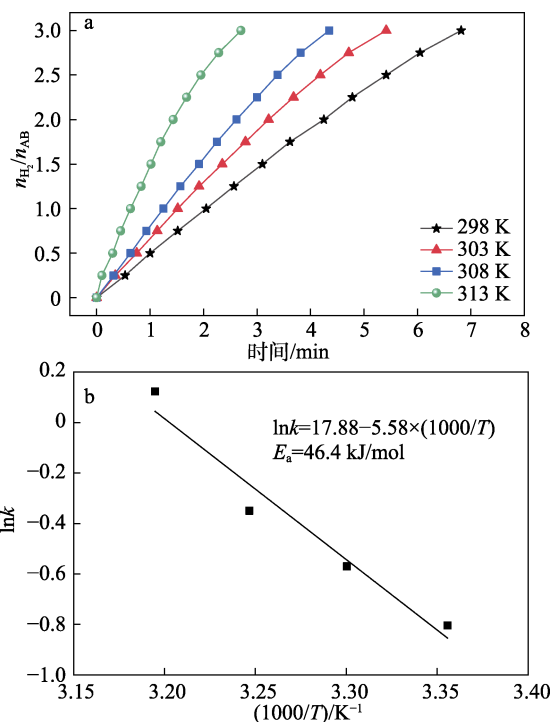


图 9 反应温度对 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢性能的影响 (a) 及 ln k 与 1000/T 的拟合曲线 (b)

Fig. 9 Effect of reaction temperature on catalytic performance of 2CoP-TiO₂ for AB hydrolysis to produce hydrogen (a) and fitting curve of ln k and 1000/T (b)

从图 9 可以看出,当反应温度从 298 K 升至 313 K 时,光催化反应完成的时间从 6.81 min 减少至 2.70 min (图 9a)。这是因为,随着反应温度的升高,分子活动更加剧烈,反应物分子之间的碰撞增加,从而提高了催化反应的速率。根据阿伦尼乌斯方程,对不同温度下 AB 水解制氢的反应速率进行拟合,得到在不同温度下的 k ,将 $\ln k$ 与 $1000/T$ 作图 (图 9b)。根据式 (2) 计算可以得出光照条件下,2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢反应的 E_a 为 46.4 kJ/mol。

图 10 为 AB 浓度对 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢性能的影响。

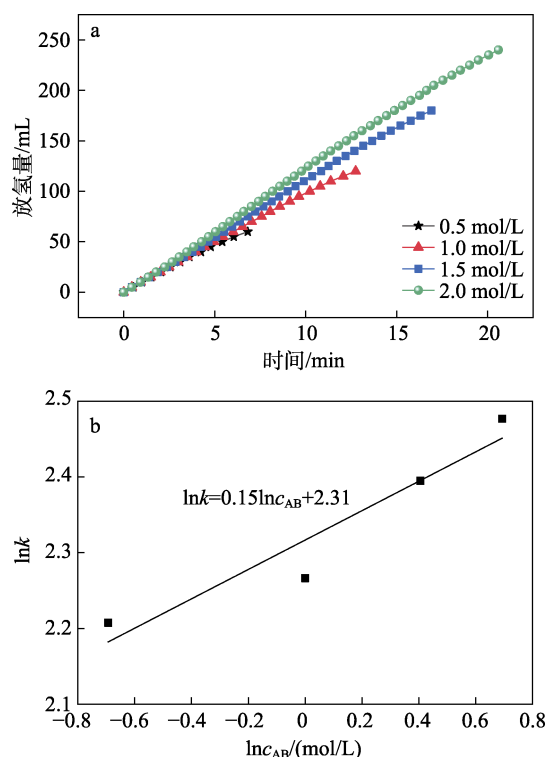


图 10 AB 浓度对 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢性能的影响 (a) 及 $\ln c_{AB}$ 和 $\ln k$ 的关系 (b)

Fig. 10 Effect of AB concentration on catalytic performance of 2CoP-TiO₂ for AB hydrolysis to produce hydrogen (a) and relationship between $\ln c_{AB}$ and $\ln k$ (b)

从图 10 可以看出,随着 AB 浓度的增加,对应的 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢速率没有明显提高 (图 10a),说明 AB 浓度对催化反应速率的影响很小。

为深入分析 AB 浓度对催化反应的影响,取反应初始阶段制氢速率平稳部分,以 $\ln c_{AB}$ 为横坐标、 $\ln k$ 为纵坐标,结果如图 10b 所示。拟合曲线的斜率为 0.15,表明 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢的反应对于 AB 浓度可近似为零级反应。进一步说明 AB 水解制氢的反应速率主要取决于 2CoP-TiO₂ 催化剂,而不是 AB 浓度。

循环稳定性是衡量催化剂性能的重要指标^[45]。

图 11 为 2CoP-TiO₂ 的循环稳定性测试结果。

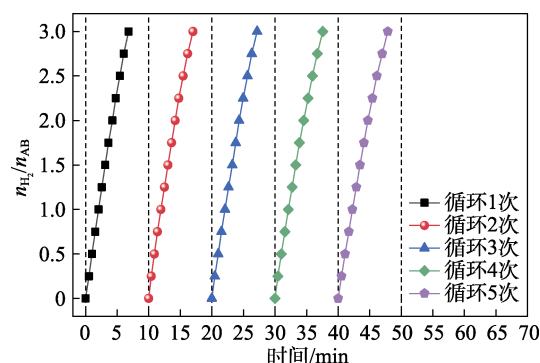


图 11 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢循环性能
Fig. 11 Cycle performance of 2CoP-TiO₂ catalytic AB hydrolysis to produce hydrogen

从图 11 可以看出,2CoP-TiO₂ 经过 5 次循环后,催化 AB 水解制氢的反应时间没有明显增加,仍可以保持 100%催化 AB 完全水解制氢,表明催化剂具有良好的循环稳定性。

3 结论

本文通过低温烘干焙烧制备出一系列 CoP-TiO₂ 催化剂,并用于催化 AB 水解制氢反应体系。

(1) 在可见光照射下,20 mg 2CoP-TiO₂ 在 298 K 下催化 60 mL (0.5 mol/L) AB 水溶液水解制氢,TOF 最高可达 38.7 min⁻¹,反应的活化能为 46.4 kJ/mol。2CoP-TiO₂ 催化剂具有良好的循环稳定性。

(2) 2CoP-TiO₂ 催化 AB 水解制氢的反应对于 AB 浓度可近似为零级反应。其反应速率主要取决于 2CoP-TiO₂。

本文拓展了过渡金属磷化物催化剂在催化 AB 水解制氢方面的应用。

参考文献:

- [1] DONG H, FANG J, YAN X Y, *et al.* Experimental investigation of solar hydrogen production via photo-thermal driven steam methane reforming[J]. *Applied Energy*, 2024, 368: 123532.
- [2] KOJIMA Y. Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(33): 18179-18192.
- [3] LI G (李贵), LIANG Y (梁雨), ZHENG J N (郑君宁), *et al.* Preparation of Rh/N-GMCs nanocatalyst and its catalytic performance for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2023, 51(4): 528-537.
- [4] SUN Z, SUN Z Q. Hydrogen generation from methanol reforming for fuel cell applications: A review[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(4): 1074-1103.
- [5] ZHANG W Y (张唯怡), ZHANG Y J (张议洁), WANG J W (王进伟), *et al.* Research and perspectives on electrocatalytic water splitting and large current density oxygen evolution reaction[J]. *Chinese Journal of Engineering (工程科学学报)*, 2023, 45(7): 1235-1245.

- 1057-1070.
- [6] XU X, ZHOU Q, YU D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022, 47(79): 33677-33698.
- [7] WEI Y W, YANG G, XU X X, *et al.* Ultrafine Ru nanoparticles anchored on core-shell structured zeolite-carbon for efficient catalysis of hydrogen generation[J]. *Rare Metals*, 2023, 42(7): 2324-2334.
- [8] WU H (吴慧), ZHENG J N (郑君宁), ZUO Y H (左佑华), *et al.* Preparation of NiPd/TiO₂ and its catalysis on formic acid decomposition to hydrogen generation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(6): 1302-1309.
- [9] PENG Z W, WANG Y H, YIN C W, *et al.* Uniform dispersion of ultrafine ruthenium nanoparticles on nano-cube ceria as efficient catalysts for hydrogen production from ammonia-borane hydrolysis[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, 7(3): 821-831.
- [10] XU Z B, SUN X L, CHEN Y. Exploring enhanced hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane with porous graphene-supported platinum catalysts[J]. *Molecules*, 2024, 29(8): 1761.
- [11] WAN C, LI G, WANG J P, *et al.* Modulating electronic metal-support interactions to boost visible-light-driven hydrolysis of ammonia borane: Nickel-platinum nanoparticles supported on phosphorus-doped titania[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(40): e202305371.
- [12] DOUSTKHAH E, TSUNOJI N, MINE S, *et al.* Feeble single-atom Pd catalysts for H₂ production from formic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(8): 10251-10259.
- [13] MARTIN C, QUINTANILLA A, CASAS J A. Continuous hydrogen production from liquid-phase formic acid dehydrogenation over Pd/AC catalysts: A kinetic study[J]. *Catalysis Today*, 2024, 439: 114828.
- [14] ABDELHAMID H N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(1): 726-765.
- [15] KARAKAYA S, PEHLIVAN E, CEYHAN A A. Preparation of an efficient and reusable cobalt doped vermiculite ore catalyst for hydrogen production from sodium borohydride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 73: 282-293.
- [16] QIU X K (邱小魁), ZHANG R F (张若凡), WANG X Y (王小燕), *et al.* Research on bamboo shavings carbon supported ruthenium catalysts for hydrogen generation from photocatalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2023, 55(10): 153-158.
- [17] WANG J X, HUI B Y, JIA T Y, *et al.* PVP-adjusted crystal surfaces of PtPd nanoparticles for enhancing the catalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(8): 9490-9498.
- [18] WEI Q H, QIU S J, YIN C W, *et al.* Nitrogen-doped carbon encapsulated Ru-decorated Co₂P supported on graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from ammonia borane[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 921: 166207.
- [19] WANG X Y (王小燕), ZHANG R F (张若凡), SI H (司航), *et al.* Preparation of coconut shell charcoal-loaded ruthenium catalysts and their catalytic performance for hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2023, 54(7): 64-70.
- [20] CAO Y Z (曹云钟), ZHENG J N (郑君宁), WU H (吴慧), *et al.* Advances in hydrogen production by ammonia borane hydrolysis over Pt-based catalysts[J]. *Rare Metals (稀有金属)*, 2023, 47(8): 1122-1131.
- [21] CUI B Y, WU G M, QIU S J, *et al.* Ruthenium supported on cobalt-embedded porous carbon with hollow structure as efficient catalysts toward ammonia-borane hydrolysis for hydrogen production[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 5(10): 2100209.
- [22] CHEN J Y, KANG Y K, ZHANG W, *et al.* Lattice-confined single-atom Fe₁S_x on mesoporous TiO₂ for boosting ambient electrocatalytic N₂ reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 134(27): e202203022.
- [23] KIM J M, VIKRANT K, KIM T, *et al.* Thermocatalytic oxidation of gaseous benzene by a titanium dioxide supported platinum catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131090.
- [24] DIXIT V, KUMAR G, KUMAR P, *et al.* Emerging strategies for synthesis of heterocyclic compounds enabled by titanium oxide nanoparticles as heterogeneous catalyst[J]. *Tetrahedron*, 2024, 160: 134039.
- [25] KERKETTA U, TESLER A B, SCHMUKI P. Single-atom Co-catalysts employed in titanium dioxide photocatalysis[J]. *Catalysts*, 2022, 12(10): 1223.
- [26] PANAGIOTOPOULOU P. Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 542: 63-70.
- [27] DONG H S, JUNG M N, ZHANG Y P, *et al.* Supported noble metal-based catalysts for thermal CO₂ hydrogenation to CO[J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 560: 114133.
- [28] DU M X, LI D, LIU S Z, *et al.* Transition metal phosphides: A wonder catalyst for electrocatalytic hydrogen production[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(9): 108156.
- [29] PEI Y, CHENG Y, CHEN J Y, *et al.* Recent developments of transition metal phosphides as catalysts in the energy conversion field[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23220-23243.
- [30] HONG L F, GUO R T, YUAN Y, *et al.* Recent progress of transition metal phosphides for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ChemSus Chem*, 2021, 14(2): 539-557.
- [31] YUE X Z, YI S S, WANG R W, *et al.* Cobalt phosphide modified titanium oxide nanophotocatalysts with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water splitting[J]. *Small*, 2017, 13(14): 1603301.
- [32] LI M, CHEN Y, LI W, *et al.* Ultrathin anatase TiO₂ nanosheets for high-performance photocatalytic hydrogen production[J]. *Small*, 2017, 13(16): 1604115.
- [33] ROPP A, ANDRÉ R F, CARENCO S. Phosphine-enhanced semi-hydrogenation of phenylacetylene by cobalt phosphide nano-urchins[J]. *ChemPlusChem*, 2023, 88(11): e202300469.
- [34] SHEN J C, LUO C H, QIAO S S, *et al.* Single-atom Co-ultrafine RuO₄ clusters codecorated TiO₂ nanosheets promote photocatalytic hydrogen evolution: Modulating charge migration, H⁺ adsorption, and H₂ desorption of active sites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(1): 2309056.
- [35] WAN C, LIANG Y, ZHOU L, *et al.* Integration of morphology and electronic structure modulation on cobalt phosphide nanosheets to boost photocatalytic hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 9(2): 333-343.
- [36] YANG X, LI Q L, LI L L, *et al.* CuCo binary metal nanoparticles supported on boron nitride nanofibers as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 431: 135-143.
- [37] ZHANG X L, ZHANG D X, CHANG G G, *et al.* Bimetallic (Zn/Co) MOFs-derived highly dispersed metallic Co/HPC for completely hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(17): 7209-7216.
- [38] GUAN S Y, AN L L, ASHRAF S, *et al.* Oxygen vacancy excites Co₃O₄ nanocrystals embedded into carbon nitride for accelerated hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2020, 269: 118775.
- [39] WANG Y, ZOU K L, WANG D, *et al.* Highly efficient hydrogen evolution from the hydrolysis of ammonia borane solution with the Co-Mo-B/NF nanocatalyst[J]. *Renewable Energy*, 2020, 154: 453-460.
- [40] WU H, WU M, WANG B Y, *et al.* Interface electron collaborative migration of Co-Co₃O₄/carbon dots: Boosting the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 48: 43-53.
- [41] LIAO J Y, FENG Y F, ZHANG X B, *et al.* CuO-Co₃O₄ composite nanoplatelets for hydrolyzing ammonia borane[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(8): 7640-7649.
- [42] ZHAO L Q, WEI Q H, ZHANG L, *et al.* NiCo alloy decorated on porous N-doped carbon derived from ZnCo-ZIF as highly efficient and magnetically recyclable catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane[J]. *Renewable Energy*, 2021, 173: 273-282.
- [43] MEHDI S, LIU Y Y, WEI H J, *et al.* P-induced Co-based interfacial catalysis on Ni foam for hydrogen generation from ammonia borane[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, 325: 122317.
- [44] ZHANG H H, LIU Y Y, ZHOU L M, *et al.* Refined alteration of active sites via O modification on CoP/Co₂P@carbon heterostructural catalyst for hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, 325: 122324.
- [45] WU H (吴慧), ZHENG J N (郑君宁), LI R (李蓉), *et al.* Preparation of NiPt/CeO₂ catalyst and its catalytic performance for hydrogen production from hydrazine hydrate decomposition[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报)*, 2024, 42(6): 1102-1110.