

基于 GO 穿插的 Ni/Cu@MIL-101(Cr) 催化氨硼烷水解释氢研究

安科迪, 仵梦博, 郑青榕*

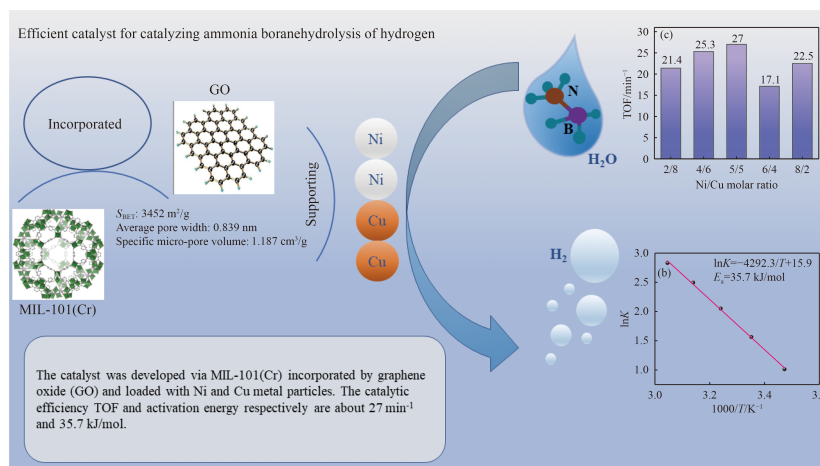
(集美大学轮机工程学院 福建省船舶与海洋工程重点实验室, 福建 厦门 361021)

摘 要: 为提高氨硼烷 (AB) 水解释氢性能, 选择 Ni、Cu 作为催化金属, 采取氧化石墨烯 (GO) 对 MIL-101(Cr) 的穿插制备了催化剂。通过优化 GO 的穿插比例及 Ni/Cu 的双金属组分, 结合制备试样的结构表征、微观形貌观察, 分析了 GO 穿插量对 MIL-101(Cr) 结构的影响, 并由在 288–328 K 的 AB 水解释氢试验, 分析了 Ni、Cu 及 GO 的穿插比例对 AB 释氢性能的影响。结果表明, 以 0.45% 的 GO 穿插时的试样具有更大的比表面积和微孔容积; 以 0.5:0.5 的比例担载 Ni/Cu 的催化剂的催化效率 (TOF) 和活化能分别为 27 min^{-1} 、 35.7 kJ/mol ; 在经过 10 次循环后, 释氢时间延长 48%, 释氢量减少小于 0.06%。

关键词: 氨硼烷; 催化剂; MOFs; 水解

中图分类号: O643.36

文献标识码: A



Research on hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane catalyzed by Ni/Cu@MIL-101(Cr) incorporated by GO

AN Kedi, WU Mengbo, ZHENG Qingrong*

(Provincial Key Laboratory of Naval Architecture & Ocean Engineering, School of Marine Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: For improving the performance of hydrogen production from ammonia borane (AB) by hydrolyzing, Ni and Cu were selected as catalyst metals which were supposed to load on the matrix developed by incorporating MIL-101(Cr) with certain amount of graphene oxide (GO). Solvothermal method was employed to synthesize the MIL-101(Cr) and its composites, isotherms of nitrogen adsorption at 77.15 K were then measured and used to determine the textural parameters, which were further employed to evaluate the effect of the amount of GO incorporated on the performance of loading the metal particles. Microscopic morphological observations of the prepared samples were also conducted in terms of measuring the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The tests of hydrogen production from hydrolysis of AB were finally performed within the temperature range 288–328 K to evaluate the catalyzing performances of the composites. It shows that, within the range of the incorporated amount 0–0.45%, GO would gradually fill within the interspace among the crystals, and the structure of the crystal became irregular with the increment in the amount of GO incorporated, but the sample prepared by incorporating MIL-101(Cr) with GO about 0.45% had the largest specific surface area about $3452 \text{ m}^2/\text{g}$ with an average pore width about 0.839 nm, which is 2–3 times the diameter of metal ions and beneficial to the loading of the metal particles. It also shows that the characteristic peak positions of the main peak of the XRD of the composite samples overlap with that of the MIL-101(Cr), in comparing with the decrement in the accompanying stray peak, the diffraction peak of the main peak of the composite has been enhanced. It suggests that the crystal structure of the composite can be remained while

Received: 2024-11-17; Revised: 2024-12-19

* Corresponding author. E-mail: qrzhang816@sina.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51979121), Natural Science Foundation of Fujian Province (2024J01713) and Xiamen Municipal Bureau of Sciences & Technology (3502Z20226011).

国家自然科学基金(51979121), 福建省自然科学基金(2024J01713)和厦门市科技计划(3502Z20226011)资助

incorporating MIL-101(Cr) with suitable amount of GO, and the incorporation did not bring about the formation of Cr_2O_3 , but the order and crystallinity of the crystal plane of the sample had been enhanced; the metal particles were mostly in sizes of 4–5 nm and in the form of metal oxides and alloys that had been evenly distributed around with the surface and the interspace of the composite. Results reveal that, within the temperature range 288–328 K, while hydrolyzing AB catalyzed by the composite having already been loaded Ni and Cu particles, the composite formed by loading equal molar amounts of these two metal had the best catalytic efficiency with a TOF value and the activation energy respectively about 27 min^{-1} and 35.7 kJ/mol , and the hydrolyzing reaction of AB at different concentrations can also be considered to be in zero-order kinetics. Results also show that there is about 48% increment in the duration for hydrogen releasing after 10 cycles of the composite, but the decrement in the amount of hydrogen released is less than 0.06%, suggesting a good recycling performance of the as-prepared catalyst. It can be concluded that, while developing the catalyst for hydrolyzing AB by using MIL-101(Cr) as the matrix, it is reasonable to select Ni and Cu as catalyst metals and incorporate with certain amount of GO for enhancing its performance.

Key words: ammonia borane; catalyst; MOFs; hydrolysis

近年来,氨硼烷(NH_3BH_3 , AB)由于具有 19.6% 的氢含量,以其作为储氢材料的研究受到研究人员的高度关注,并重点针对降低释氢温度和抑制释氢过程有害产物释放两方面开展研究^[1–2]。从文献中可发现,AB 主要通过热解、醇解和水解三种方式脱氢^[3]。在热解释氢时,AB 的脱氢温度高、脱氢速率慢,同时还伴随有硼啉、 NH_3 等杂质^[4]; AB 醇解过程的反应速率慢、循环稳定性能差^[5];在金属催化剂的作用下,AB 在室温时就可通过水解而释放氢气^[6–7],但其性能受催化剂稳定性的影响。

目前,AB 水解用金属催化剂主要包括贵金属和非贵金属两类,并采取了非负载与负载两种方式^[8–9]。一般而言,非负载型催化剂在 AB 水解反应中具有优异的催化活性,但在催化过程中容易出现解离和团簇现象,影响了催化剂的性能^[10]。对于负载型催化剂,载体可以分散催化金属,增多了催化金属活性位点数量^[11],由此提高了催化剂循环的稳定性^[8]。相关研究表明,由于 MOFs 高的比表面积和孔隙率、可调的孔结构可更好地限制与稳定催化金属,以其作为 AB 催化剂的载体受到重视^[12–14]。从近期的研究文献可发现,由于 MIL-101(Cr) 同时具备高比表面积、较强的遇水稳定性和范围较为宽广的孔大小与分布(PSD),以 MIL-101(Cr) 作为 AB 水解催化剂的载体受到研究人员重视^[15]。与此同时,包括本课题组在内的研究也发现,引入过渡金属或官能团^[16]、穿插碳基材料及其同素异构体,均能提高 MOFs 的储氢容量、导热性能与结构强度^[17–18]。考虑到在水解制氢时,MOFs 作为 AB 催化剂载体的同时,也为水解释氢提供储放空间与传输通道,提高 MOFs 载体的储氢容量、导热性能与结构强度。因此,也极为关键。

基于上述考虑,本工作在课题组前期研究的基础上^[19–20],选择碳的同素异构体 GO 穿插制备 MIL-101(Cr) 复合材料,以期提高 MIL-101(Cr) 载体的结构强度、比表面积和微孔容积,采取 Ni/Cu 担载制备 AB 水解的催化剂。开展的研究包括催化剂制备、结构表征、微观形貌观察与水解释氢试验,比较分析了不同 Ni/Cu 摩尔含量、不同 AB 浓度及不同温度下的释氢变化与水解放氢动力学特性。

1 实验部分

1.1 实验

实验包括 GO 穿插 MIL-101(Cr) 试样的制备、复合催化剂试制、试样的结构表征、氨硼烷水解释氢四个环节。其中,根据前期的研究结果^[20],GO 穿插的质量比率选为 0.15%、0.25%、0.35%、0.45%,穿插试样对应记为 GM-01、GM-02、GM-03、GM-04;以 Ni 和 Cu 作为催化金属制备催化剂。

GO@MIL-101 试样制备。取 1.66 g 的 H_2DBC 、4 g 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 GO 溶解于 50 mL 的 0.05 mol/L 的 CH_3COONa 溶液中,并在超声波清洗仪中震荡 30 min 后,将混合液倒入内衬聚四氟乙烯的 100 mL 的不锈钢反应釜中,在恒温鼓风箱中 473 K 下恒温晶化 12 h。得到粗产品后,采用索氏提取法去除未反应的 H_3BDC 。将样品放在离心机的试管中,并在 4000 r/min 的转速下离心 30 min 后,将样品分别用无水乙醇和 DMF 各回流两次,每次回流 12 h 后更换溶剂。最后,试样置入真空干燥箱中 120 °C 干燥 12 h,得到纯化的 GM 系列样品。

复合催化剂制备。称取 100 mg 纯化好的载体溶解于装有 10 mL 去离子水的烧杯中,超声 20 min 使其分散均匀。在 30 °C 水浴下,将配置好的

$\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(控制金属离子总摩尔质量在 0.18 mmol)加入到烧杯中,通过磁力搅拌器搅拌 12 h。由恒温水槽使溶液温度维持在 0 °C 后加入 5 mL 0.6 mol/L 的 NaBH_4 溶液,持续搅拌 30 min 后过滤该溶液,用去离子水和乙醇冲洗三次后,将试样放入 60 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h,得到催化剂。通过改变 Ni/Cu 的摩尔量,制备不同金属比例的 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{@GM-04}$ 催化剂。

试样结构表征与微观形貌观察。运用 Micromeritics 3Flex 全自动微孔吸附仪,测试 77 K 氮在试样上的吸附-脱附平衡数据,通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程,运用 p/p_0 为 0.05–0.3 的吸附平衡数据确定试样的比表面积,并由 Horvath-Kawazoe (HK) 方程计算试样的 PSD。运用 Bruker D8 Advance 单色衍射仪,以 10(°)/min 扫描速率,在 5°–90°对试样开展 X 射线多晶衍射 (XRD)。选择 ZEISS sigma500 场发射扫描电镜 (SEM 能谱: BRUKER XFlash 6130) 拍摄试样电镜图像。选择日本电子 F200 场发射透射电镜,观察载体和催化剂的微观形貌。通过 ThermoFisher Nexsa 光电谱仪记录试样的能谱数据 (XPS), 然后以 284.8 eV 的 C 1s 峰为标准进行结合能校正。选用 PE NexION 2000 电感耦合等离子体 (ICP-MS), 测量催化剂试样中金属的载荷。

试样释放氢测试装置如图 1 所示。测试过程中,首先通过恒温槽维持 AB 水解反应温度。反应容器置于恒温水槽,水槽中放置 K 型热电偶,以便实时记录温度的变化。恒压滴液漏斗向反应容器中滴入去离子水,通过磁力搅拌器加快反应体系中的分子运动,促进反应进行。AB 释氢量由质量流量计测定。主要测试仪器有高精度低温恒温槽器 (GDH-4006) (a)、磁力搅拌器 (DF-101S) (b) 和质量流量计 (CS200A, 量程 50 sccm/min) (c)。

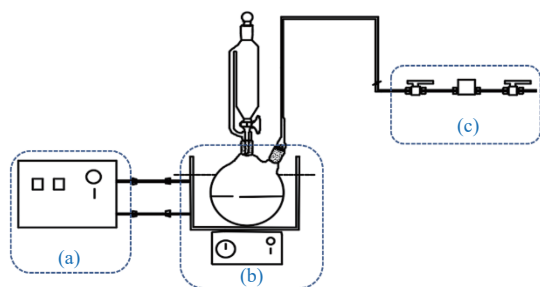


图 1 AB 水解释氢试验装置示意图

Figure 1 The schematic diagram of the experimental setup for hydrolyzing ammonia borane (AB)

1.2 理论分析

根据相关文献^[21], AB 水解过程的反应式可表示为:



其中, 催化剂的转化频率 (Turnover Frequency) 的 TOF 值为^[22]:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{metal}} \times t} \quad (2)$$

式中: n_{H_2} 是指 AB 完全转化放出氢气的总摩尔数; n_{metal} 为催化剂中金属的总摩尔量; t 为 AB 释放所有氢气所用的时间。

对于催化反应, 选用 Arrhenius 分析催化剂对反应活化能的影响, 即有^[23]:

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

式中: K 为反应速率常数; A 阿伦尼乌斯常数; E_a 活化能; R 气体常数, 数值为 8.314 J/(mol·K); T 绝对温度。

2 结果与讨论

2.1 穿插比例对试样结构的影响

MIL-101(Cr) 试样的衍射谱图和标准谱图如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以发现, 试样在小角度区域 ($2\theta=5^\circ\text{--}20^\circ$) 的特征峰与标准谱图的峰位基本一致, 说明制备的 MIL-101(Cr) 试样与文献报道的具有相似的结构^[24]; 在 $2\theta=29^\circ$ 附近出现了新的衍射峰, 这可归因于对材料的热处理不充分, 导致部分 Cr^{3+} 离子未能与对苯二甲酸 (BDC) 完全配位, 由此形成了 Cr_2O_3 ^[25]。从图 2(b) 中可见, 在穿插不同比例的 GO 后, 试样主峰的特征峰峰位仍与 MIL-101(Cr) 的峰位基本一致, 说明 GO 穿插并未改变试样的晶体结构; 穿插试样主峰的衍射峰增强、伴随的杂峰减少, 表明试样中并未形成 Cr_2O_3 , 试样晶面的有序性和结晶度提高。

MIL-101(Cr) 试样的 SEM 图像见图 3(a)。从图 3(a) 中可以发现, 试样呈正八面体且具有较完整的晶体结构, 这与文献报道一致^[24]。图 3 (b)–(e) 依次为 GM-01、GM-02、GM-03、GM-04 样的 SEM 图像, 对比其间结构可以发现, 穿插的 GO 进入了 MIL-101(Cr) 晶体间空隙、影响了晶体形状, 改变了孔隙结构; 随着 GO 添加比例的增加, 被 GO 覆盖的晶体表面增多, 晶形更为不规则。

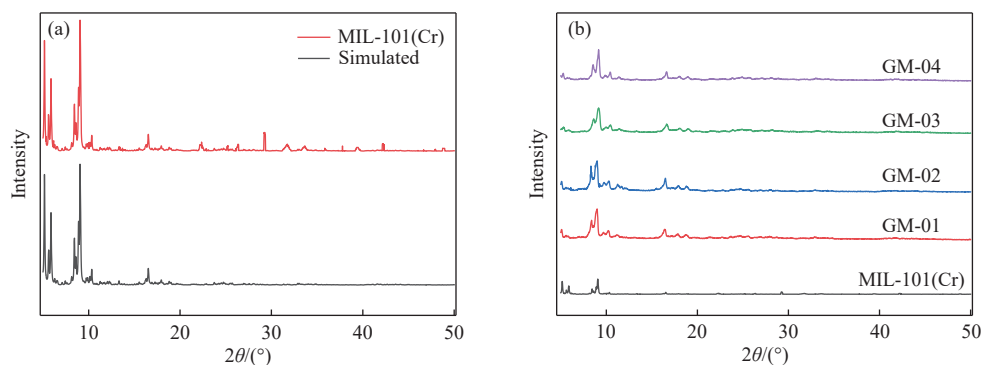


图 2 MIL-101(Cr) (a) 和穿插试样的 XRD 谱图(b)

Figure 2 XRD of the MIL-101(Cr) (a) and the incorporated samples (b)

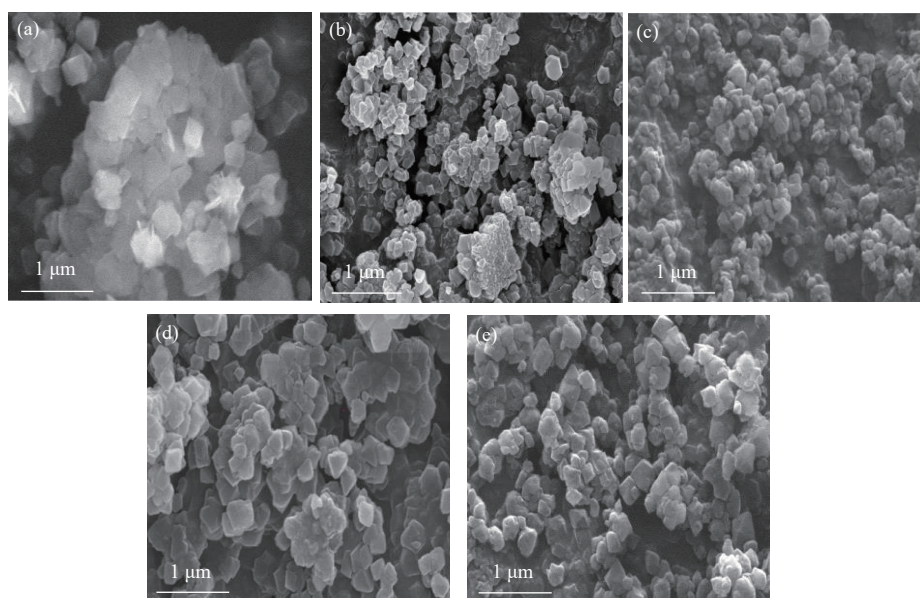


图 3 MIL-101(Cr) (a)和穿插试样的 SEM 图像(b)–(e)

Figure 3 SEM images of the MIL-101(Cr) (a) and the incorporated samples (b)–(e)

从图 4(a)中可以发现,在穿插不同比率的 GO 后,77.15 K 氮在试样上的吸附量随平衡压力呈先增大后减小的趋势。氮在穿插试样上的吸附等温线在较低压力区域均出现平台,表明试样中富集孔径较小的微孔;随着吸附平衡压力的升高,氮在穿插试样上均发生了多层吸附。试样的 PSD 如图 4(b) 所示,可以发现,穿插试样的特征峰均富集于 0.6–0.8 nm。为使催化金属离子更好地进入孔道,载体的最佳孔径为离子直径的 2–3 倍,而 Ni 离子的直径为 0.138 nm, Cu 离子的直径为 0.146 nm,相对而言,GM-04 孔径在 0.6 nm 时具有更高的孔隙体积,可以更好地担载催化金属。如表 1 所示, MIL-101(Cr) 的比表面积为 2899 m²/g,

随着穿插比率的增加,试样的比表面积逐渐增大;穿插比率为 0.45% (GM-04) 时,试样的比表面积比 MIL-101(Cr) 的增大了约 19%。考虑到催化金属担载入 MOFs 孔内可增强其催化性能与结构稳定性,根据担载的 Ni 与 Cu 离子的结构参数,可以认为,以 GM-04 试样作为催化金属的载体将获得更好的效果。

进一步对 GM-04 试样作 TEM 测试,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,呈八面体结构的晶体粒径约 80 nm,片层状的 GO 部分进入晶体间的间隙,同时也覆盖了部分晶体表面,在改变穿插试样孔结构的同时,也影响了 77.15 K 氮在吸附等温线。

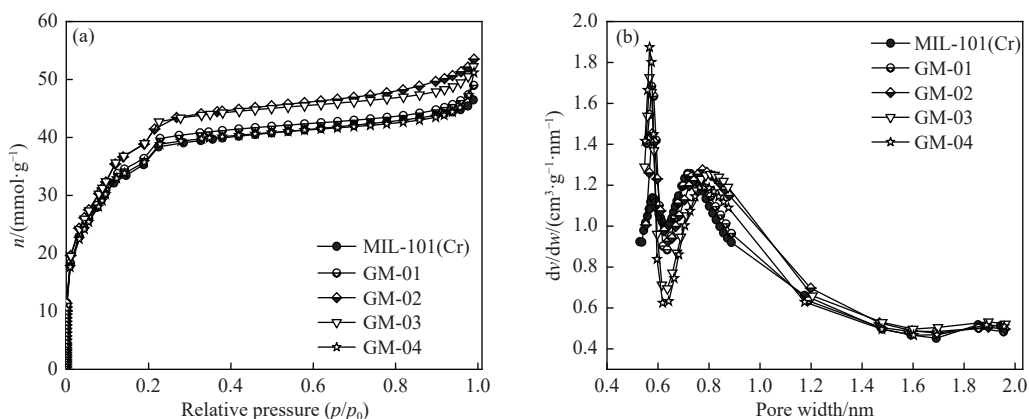


图 4 77.15 K 氮在试样上的吸附等温线(a)和试样的孔大小与分布(b)

Figure 4 Isotherms of nitrogen adsorption (a) at 77.15 K on samples and their pore size distributions (b)

表 1 试样的结构参数

Table 1 Structural parameters of the samples

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore size/nm	Specific micro-pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
MIL-101(Cr)	2899	0.770	0.910
GM-01	3353	0.784	1.080
GM-02	3370	0.761	1.060
GM-03	3451	0.764	1.088
GM-04	3452	0.839	1.187

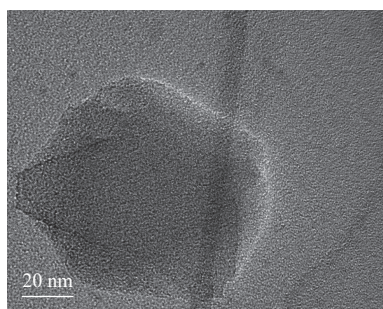


图 5 GM-04 试样的 TEM 图像

Figure 5 TEM image of GM-04

2.2 催化金属比例的影响

298.2 K 时, 30 mg 催化剂 (Ni_{0.2}Cu_{0.8}@GM-04、

Ni_{0.4}Cu_{0.6}@GM-04、Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04、Ni_{0.6}Cu_{0.4}@GM-04、Ni_{0.8}Cu_{0.2}@GM-04) 催化 AB 水解释氢的结果如图 6(a)。从图 6(a) 中可以看出, Ni/Cu 比例为 0.5:0.5 时, 释氢时间最短; Ni/Cu 比例为 0.6:0.4 时, 释氢耗时最长。从图 6(b) 中可以发现, Ni_{0.6}Cu_{0.4}@GM-04 催化 AB 水解释氢耗时 6.6 min, 而 Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04 的释氢时长为 4.2 min。表明 Ni:Cu=0.6:0.4 时, 催化金属之间的协同效应及其与载体之间的适配性均未能达到最佳, 降低了催化剂的活性。图 6(c) 为催化 AB 水解的 TOF 值, 其中, Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04 的 TOF 值最大, 约为 27 min⁻¹。

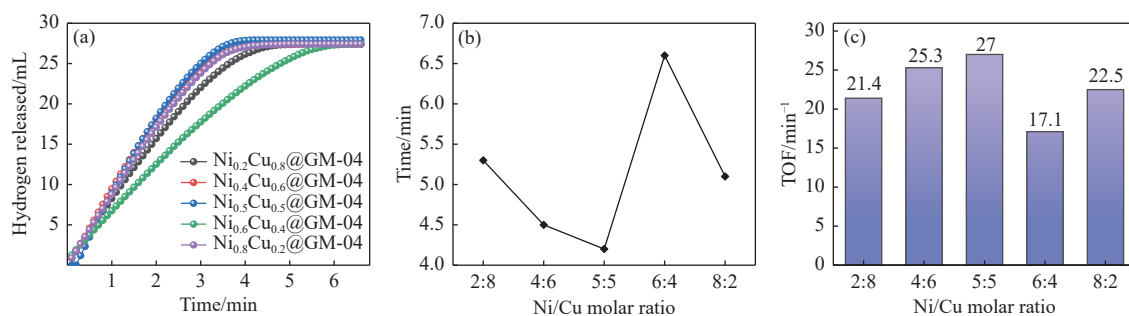


图 6 Ni/Cu 催化剂催化 AB 水解释氢曲线(a)、释氢所用时间(b)与 TOF 值(c)

Figure 6 The amount of hydrogen released (a), releasing duration (b) and TOF values (c) of hydrolyzing AB catalyzed by Ni/Cu catalysts

2.3 催化剂释氢动力学分析

反应温度为 298.4 K 时, 30 mg $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化不同 AB 浓度 c (0.03、0.04、0.05、0.06 mol/L) 时的试验结果如图 7 示。从图 7(a) 中可见, 随着浓度的增加, 释氢量也随之增大, 但不同浓度下的

释氢曲线的变化趋势相似, 并在初始释氢阶段具有相似的反应速率。浓度的 $\ln c$ 对 $\ln K$ 的标绘结果如图 7(b) 所示, 从图 7(b) 可以看出, 拟合直线的斜率约为 0.027, 对应的反应级数约等于 0, 表明 AB 水解仍为零级反应^[26]。

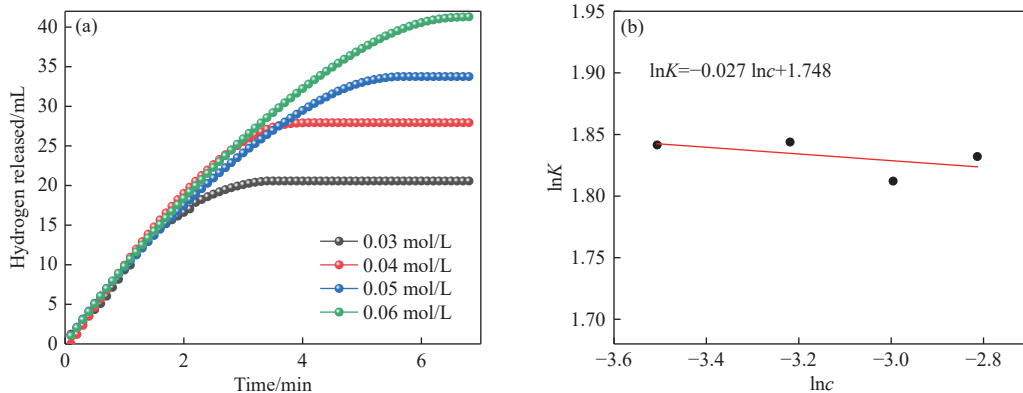


图 7 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化 AB 的反应速率(a)及反应速率与 $\ln c$ 之间的标绘(b)
Figure 7 Reaction rate (a) on AB catalyzed by $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ and the plot (b) of $\ln K$ via $\ln c$

温度为 288、298、308、318、328 K 时, 30 g $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化 AB 水解释氢的结果如图 8(a) 所示。由图 8(a) 可以看出, 随着反应温度的升高, AB 与催化剂分子之间的碰撞几率增大, 反应速率加快; 在 328.3 K 时, AB 水解释氢耗时约 1.8 min, 比 287.9 K 时的缩短了 84%。由 Arrhenius 公式确定的结果如图 8(b) 所示, 可以发现, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化 AB 水解反应的活化能为 35.7 kJ/mol。与

表 2 所列的数值对比表明, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化 AB 水解反应的 TOF 值比文献中的大部分数值都要大, 制备的催化剂试样具有较好的催化活性。这可归因于经 GO 的适量穿插后, MIL-101(Cr) 载体的比表面积与比微孔容积增大, 其 PSD 与平均孔径 (0.839 nm) 均与 2–3 倍的 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的直径相适配, 增强了催化金属在载体孔内的均布, 由此提高了催化剂的活性。

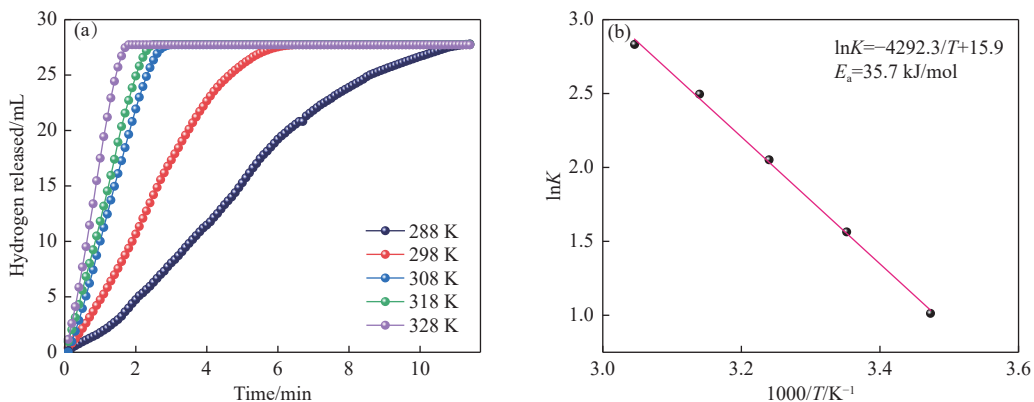


图 8 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化 AB 水解释氢曲线(a)和 Arrhenius 标绘曲线(d)
Figure 8 Hydrogen released (a) from AB hydrolysis catalyzed by $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ and the curve from Arrhenius plot (d)

图 9 所示为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 试样的衍射谱图。从图 9 中可以发现, 负载金属颗粒后, 试样的衍射峰主峰未偏移但强度减弱, 同时出现了较多杂峰, 说明在还原剂 NaBH_4 的作用下, 载体的整体质量减小, 削弱了主峰的强度。在 $2\theta=43.4^\circ$ 、

50.8° 、 74.7° 处出现了镍铜合金的衍射峰, 分别对应于 (111)、(200)、(220) 晶面; $2\theta=37.009^\circ$ 、 42.661° 和 62.444° 时出现 Cu_2O 的衍射峰, 分别对应 (111)、(200)、(220) 晶面; 在 $2\theta=35.543^\circ$ 和 38.708° 处出现 CuO 的衍射峰, 分别对应 (111)、(200) 晶

面; 在 $2\theta=43.275^\circ$ 处出现镍铜合金衍射峰, 对应于 (200) 晶面。上述表明, Ni、Cu 在制备催化剂试样上的分布良好同时具有较好的活性。

表 2 室温下催化剂水解 AB 释氢的催化活性
Table 2 Activities of catalysts for hydrolyzing AB at ambient temperature

Catalyst	TOF/min ⁻¹	E_a /(kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Ni _{0.5} Cu _{0.5} @GM-04	27.0	35.7	this work
Co _{0.6} Ni _{0.4} /NC	30.5	64.8	[27]
Cu _{0.64} Ni _{0.36} TiO ₂ (B)NTS	15.9	36.1	[28]
CoCu-NC-5	8.1	34.3	[29]
Cu _{0.7} Ni _{0.3} /g-C ₃ N ₄	2.1	23.6	[30]
Cu _{0.4} Co _{0.6} /BNNFs	8.42	21.8	[31]
Ni _{0.6} Cu _{0.4} O/NC	26.2	56.8	[32]
Cu ₂ Ni ₁ @MIL-101	20.9	32.2	[33]
NiCu/SiO ₂	25.3	34.2	[34]
Ni/Cu-o	3.4	62	[35]

图 10(a) 显示的为 Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04 试样的 TEM 图像, 从图 10(a) 可以看出, 金属颗粒已在载

体上担载。随机选择试样上担载的 300 个金属颗粒, 通过粒径分布计算后, 再运用高斯公式拟合确定的颗粒粒径标识如图 10(b) 所示。从图 10(b) 中可发现, 金属颗粒尺寸主要集中于 3–7 nm 区域。由图 10(c) 和 (d) Ni、Cu 元素的映射图可以看出, 两金属颗粒均已均匀分布在载体中。

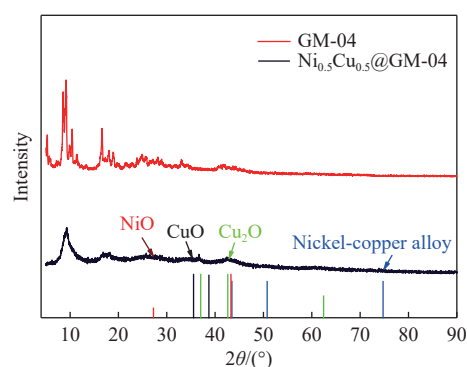


图 9 试样的 XRD 谱图

Figure 9 Comparisons of XRD of the samples

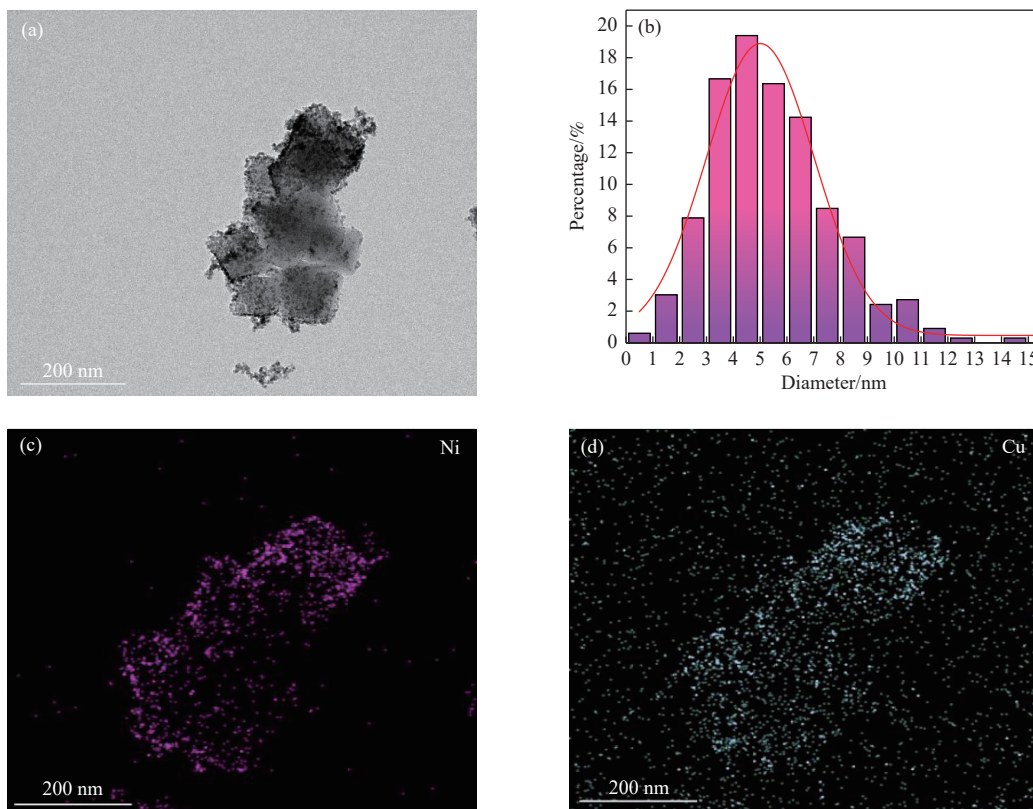


图 10 Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04 试样的 TEM 图像(a)、粒径分布(b)和 Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04 中的 Ni (c)、Cu (d)映射图像

Figure 10 TEM image (a) of Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04, size distribution (b) of Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04 and the mapping of Ni (c) and Cu (d) of Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04

进一步分析 Ni_{0.5}Cu_{0.5}@GM-04 中的元素组成及其化学状态。从图 11(a) 中可以看出, C、N、O、Ni、Cu

元素都出现了各自的特征峰, N 主要来源于制备过程中的硝酸。图 11(b) 为 C 1s 谱图在 284.8 eV

的 C-C 峰校准后的精细图谱。由于 GO 含有大量的氧化官能团, 因此, 在结合能为 285.92 eV 处出现 C-O 键。结合能位于 288.64 eV 处出现了 O-C=O 键的原因主要为 GO 含有羧基 (-COOH), 这也说明材料表面具有较高的氧化程度。图 11(c) 为 Ni 2p 精细谱图, 结合能为 856.02 和 887.68 eV 处对

应 Ni^{2+} 的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 而 Ni^0 的主峰位于结合能为 (852-853 eV) 的区域, 显然催化剂中的 Ni 以氧化态的形式出现。图 11(d) 为 Cu 2p 的精细图谱, 由图 11(d) 可以发现, 在结合能 932.8eV 处出现了主峰并对应于 Cu^0 或 Cu^+ 。此外, 935.0 和 954.4 eV 对应于铜的氧化物的卫星峰。

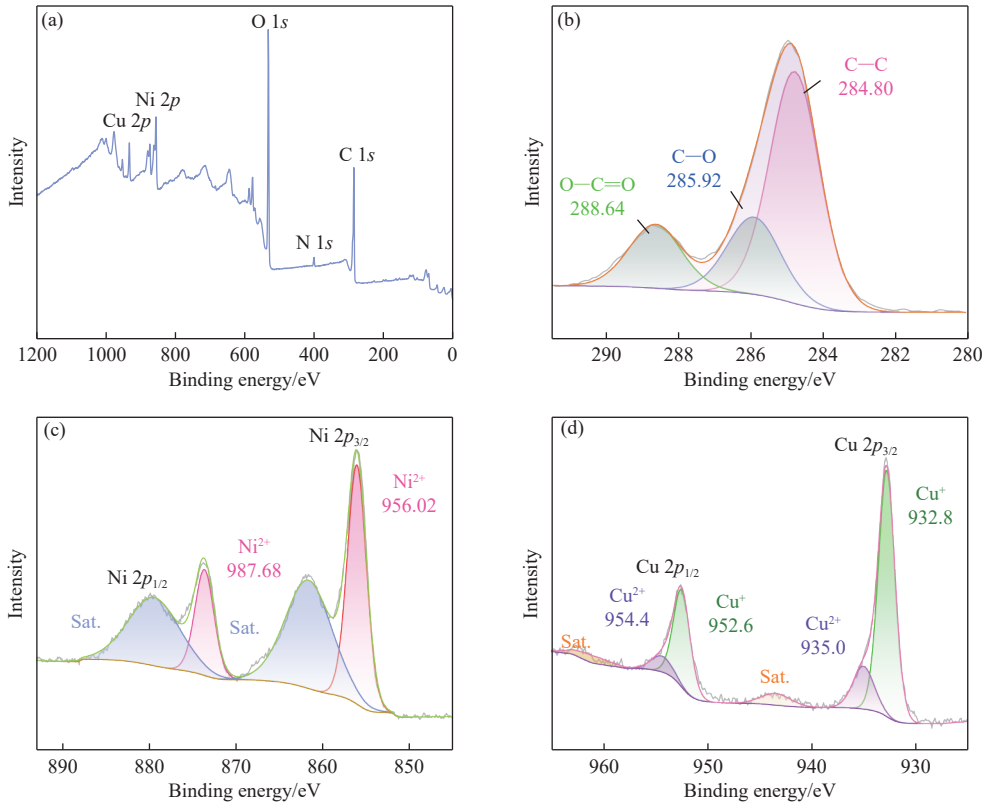


图 11 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 的 XPS 谱图(a)和 C 1s (b)、Ni 2p (c)、Cu 2p (d) 的精细谱图
Figure 11 XPS spectrum of $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ (a) and the fine spectra of C 1s (b), Ni 2p (c) and Cu 2p (d)

2.4 催化剂试样循环稳定性测试

图 12(a) 为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化剂循环 10 次的水解释氢测试曲线。从图 12(a) 中可以看出, 随

着循环次数的增加, 释氢速率逐渐降低, 完全释氢的时间逐渐增加。其中, 前两次的循环曲线几乎重合, 表明第二次循环时, 催化剂性能并未衰减。

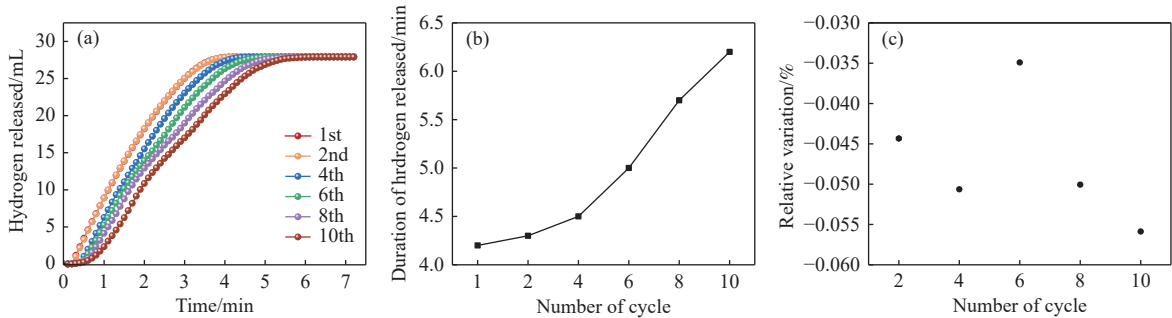


图 12 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ 催化释氢曲线(a)、所用时间(b)、释氢量的相对变化(c)
Figure 12 Amount of hydrogen released by $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{@GM-04}$ (a), the duration for hydrogen released (b) and the relative variation of the amount of hydrogen released (c)

对比图 12(b) 可以发现, 第二次循环释氢时间仅比首次多耗时 1 s, 而第十次循环释氢的时间由首次的 4.2 min 延长到 6.2 min, 延长率为 48%。上述表明, 在循环过程中, 由于金属颗粒的逐渐团聚, 催化效率逐步降低。从图 12(c) 中还可以发现, 自第二次循环后, 相较于首次循环释氢量, 释氢量将分别减小 0.04%、0.05%、0.03%、0.05%、0.06%。从释氢量的变化来看, 循环次数对放氢量的影响较小, 可以认为制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}@\text{GM-04}$ 试样具有良好的稳定性。

3 结 论

考虑以 GO 穿插后的 MOFs 作为 AB 水解释氢催化剂的载体。在制备 MIL-101(Cr) 试样后, 通过溶剂热法, 并由质量比率 0.15%、0.25%、0.35%、0.45% 的 GO 进行穿插, 同时选择 Ni/Cu 作为催化剂担载穿插试样。在开展制备试样的结构表征、微观形貌观察、释氢动力学与催化剂循环稳定性

分析后, 得出如下结论:

适量的 GO 对 MIL-101(Cr) 的穿插可提高试样的比表面积和比微孔容积。在穿插试样中, 0.45%GO@MIL-101(Cr) (GM-04) 具有最高的比表面积和比微孔容积。从担载催化的 Ni/Cu 离子结构来看, GM-04 更为适作为催化剂的载体。

以 GM-04 作为 Ni/Cu 双金属催化剂载体时, Ni 和 Cu 物质的量比为 0.5:0.5 时的催化活性最好。室温下, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}@\text{GM-04}$ 催化 AB 水解释氢的时间约 4.2 min、TOF 值 27 min^{-1} 。在 288–328 K 的温度条件下的活化能为 35.7 kJ/mol, 比大部分文献报道的催化性能好。

制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}@\text{GM-04}$ 催化剂性能稳定。制备试样催化 AB 水解释氢速率随循环次数的增加而减弱, 同时也延长了催化释氢的反应时间。第 10 次循环时, 全部放氢的时间较首次时的时间延长了 48%, 但释氢总量减小仅为 0.056%。

参考文献

- [1] FRUEH S, KELLETT R, MALLERY C, MOLTER T, et al. Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride[J]. *Inorg Chem*, 2011, **50**(3): 783–792.
- [2] JIANG H, XU Q. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage[J]. *Catal Today*, 2011, **170**(1): 56–63.
- [3] HUO J, ZHANG K, WEI H, et al. A review on hydrogen production from ammonia borane: Experimental and theoretical studies[J]. *Chin Chem Lett*, 2023, **34**(12): 108280.
- [4] BABENKO V, LANE G, KOOS A, et al. Time dependent decomposition of ammonia borane for the controlled production of 2D hexagonal boron nitride[J]. *Sci Rep*, 2017, **7**(1): 14297.
- [5] DEMARCI U B. Ammonia borane: An extensively studied, though not yet implemented, hydrogen carrier[J]. *Energies*, 2020, **13**(12): 3071.
- [6] FILIZ B C, FIGEN A K, PISKIN S. The remarkable role of metal promoters on the catalytic activity of Co-Cu based nanoparticles for boosting hydrogen evolution: Ammonia borane hydrolysis[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **238**: 365–380.
- [7] LI P Z, AIJAZ A, XU Q. Highly dispersed surfactant-free nickel nanoparticles and their remarkable catalytic activity in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(27): 6753–6756.
- [8] ALPAYDINC Y, GULBAY S K, COLPAN C O. A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, **45**(5): 3414–3434.
- [9] 韦秋红, 褚海亮, 夏永鹏, 等. 氨硼烷水解制氢催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2023, **37**(17): 20–31.
(WEI QiuHong, CHU Hailiang, XIA Yongpeng, et al. Progress in catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Mater Rep*, 2023, **37**(17): 20–31.)
- [10] WU H, CHENG Y, FANY, et al. Metal-catalyzed hydrolysis of ammonia borane: Mechanism, catalysts, and challenges[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, **45**(55): 30325–30340.
- [11] 孙群英, 卞琳艳, 范燕平, 等. 负载型合金催化剂催化氨硼烷水解制氢研究进展[J]. 当代化工研究, 2023, (11): 10–13.
(SUN Qunying, BIAN Linyan, FAN Yanping, et al. Research progress of supported alloy catalysts catalyzed by ammonia borane to hydrogen[J]. *Mod Chem Res*, 2023, (11): 10–13.)
- [12] MA X C, HEY Y, ZHANG D X, et al. Cobalt-based MOF-derived CoP/hierarchical porous carbon (HPC) composites as robust catalyst for efficient dehydrogenation of ammonia-borane[J]. *Chem Select*, 2020, **5**(7): 2190–2196.
- [13] YUN R, ZHANG B, ZHAN F, et al. Cu Nanoclusters anchored on the metal-organic framework for the hydrolysis of ammonia borane and the reduction of quinolines[J]. *Inorg Chem*, 2021, **60**(17): 12906–12911.
- [14] ZHANG L, ZHANG K, WWANG C, et al. Advances and prospects in metal-organic frameworks as key nexus for chemocatalytic hydrogen production[J]. *Small*, 2021, **17**(52): 2102201.
- [15] 李燕. MOFs 负载金属纳米催化剂的合成及其催化氨硼烷水解释氢[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
(LI Yan. The synthesis of MOFs supported metal nanocatalyst for hydrolytic dedydrogenation of ammonia borane[D]. Xiamen: Xiamen University, 2019.)
- [16] QIU S, WANG Y, WAN J, et al. Enhancing water stability of MIL-101 (Cr) by doping Ni (II)[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **525**: 146511.
- [17] ICHIKAWA T, CHEN D M, ISOBE S, et al. Hydrogen storage properties on mechanically milled graphite[J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, **108**(1/2):

- 138–142.
- [18] LIU D, GU W, ZHOU L, et al. Recent advances in MOF-derived carbon-based nanomaterials for environmental applications in adsorption and catalytic degradation[J]. Chem Eng J, 2022, **427**: 131503.
- [19] WANG H, ZHENG Q, ZHANG X, et al. Development of HKUST-1 composites for methane storage by adsorption through incorporation and carbonization[J]. Results Eng, 2023, **18**: 101098.
- [20] 廖圣平. 过渡金属@碳基材料@MOFs 复合储氢材料研究[D]. 厦门: 集美大学, 2022.
(LIAO Shengping. Researches of hydrogen storage composites from MOFs by incorporation of carbon based materials loaded with transition metals[D]. Xiamen: Jimei University, 2022.)
- [21] KANG N, WWANG C, ASTRUC D. Hydrogen evolution upon ammonia borane solvolysis: Comparison between the hydrolysis and methanolysis reactions[J]. Chemistry, 2023, **5**(2): 886–899.
- [22] HUANG X, LIU Y, WEN H, et al. Ensemble-boosting effect of Ru-Cu alloy on catalytic activity towards hydrogen evolution in ammonia borane hydrolysis[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, **287**: 119960.
- [23] ZHOU L, ZHANG T, TAO Z, et al. Ni nanoparticles supported on carbon as efficient catalysts for the hydrolysis of ammonia borane[J]. Nano Res, 2014, **7**: 774–781.
- [24] FERREY G, MELLOTT DRAZNIEKS C, SEEER C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. Science, 2005, **309**(5743): 2040–2042.
- [25] ABDULLAH M M, RAJAB F M, AL-ABBAS S M. Structural and optical characterization of Cr_2O_3 nanostructures: Evaluation of its dielectric properties[J]. Aip Adv, 2014, **4**(2): 027121.
- [26] JIANG J, WEI W, REN Z, et al. Facile construction of robust Ru- Co_3O_4 Mott-Schottky catalyst enabling efficient dehydrogenation of ammonia borane for hydrogen generation[J]. J Colloid Interface Sci, 2023, **646**: 25–33.
- [27] 朱若璇, 刘睿莹, 谢婧, 等. $\text{Co}_0.6\text{Ni}_0.4/\text{NC}$ 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解释氢性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2024, **55**(7): 69–76.
(ZHU Ruoxuan, LIU Ruiying, XIE Jing, et al. Synthesis of $\text{Co}_0.6\text{Ni}_0.4/\text{NC}$ catalyst and investigation of its catalytic performance in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen evolution[J]. Pet Process Petrochem, 2024, **55**(7): 69–76.)
- [28] WANG C, SUN D, YU X, et al. Cu/Ni nanoparticles supported on $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanotubes as hydrogen generation photocatalysts via hydrolysis of ammonia borane[J]. Inorg Chem Front, 2018, **5**(8): 2038–2044.
- [29] SONG Y, GAO C, LIU J, et al. Fabrication of multiatomic structure of Cu-CoO/Co interface for efficient hydrogen generation from ammonia borane hydrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2023, **48**(67): 26162–26172.
- [30] JIANG R, YANG M, MENG J, et al. Enhanced catalytic performance of CuNi bimetallic nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2023, **48**(48): 18245–18256.
- [31] YANG X, LI Q, LI 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]. J Power Sources, 2019, **431**: 135–143.
- [32] 李蓉, 左佑华, 花俊峰, 等. $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}/\text{NC}$ 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解释氢性能研究[J]. 燃料化学学报 (中英文), 2024, **52**(8): 1184–1192.
(LI Rong, ZUO Youhua, HUA Junfeng, et al. Preparation of $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}/\text{NC}$ catalyst and its catalytic performance for hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane[J]. J Fuel Chem Technol, 2024, **52**(8): 1184–1192.)
- [33] GAO D, ZHANG Y, ZHOU L, et al. CuNi NPs supported on MIL-101 as highly active catalysts for the hydrolysis of ammonia borane[J]. Appl Surf Sci, 2018, **427**: 114–122.
- [34] GUO K, DING Y, LUO J, et al. NiCu bimetallic nanoparticles on silica support for catalytic hydrolysis of ammonia borane: composition-dependent activity and support size effect[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, **2**(8): 5851–5861.
- [35] LI X, ZHANG J, WANG S, et al. Exposed facet tailoring of Ni/Cu catalysts for boosting dehydrogenation of ammonia borane[J]. ACS Appl Nano Mater, 2023, **6**(20): 19136–19147.

作者简介:



安科迪(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为氨硼烷水解释氢, kdan4010@163.com。



郑青榕(1967), 男, 博士, 教授, 研究方向为储氢与燃料电池技术, qrzheng816@sina.com。