

酵母菌模板辅助合成 Co_3O_4 空心微球催化 NaBH_4 水解制氢

魏磊, 马麦霞, 卢艳红, 王东升, 张素玲, 赵娣, 马卫攀

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘要: 预先在酵母菌模板表面沉积 $\text{Co}(\text{OH})_3$, 经高温煅烧后成功制得 Co_3O_4 空心微球, 并作为前驱体催化 NaBH_4 水解制氢。通过场发射扫描电镜(FE-SEM)和 X 射线衍射(XRD)进行样品的微观形貌和物相分析。研究表明, 当反应液中 NaBH_4 含量为 10wt% 时, 模板法制备的 Co_3O_4 空心微球催化产氢速率高达 2140 mL/(min·g) (25℃), 约是同等条件下无模板制备 Co_3O_4 活性的 9 倍, 且所制备的 Co_3O_4 空心微球长期储存性能良好。

关键词: 制氢; 硼氢化钠; Co_3O_4 ; 酵母菌; 模板法

中图分类号: O69; TK91 文献标识码: A

Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride Using Co_3O_4 Hollow Microspheres Synthesized with Yeast Template

WEI Lei, MA Mai-Xia, LU Yan-Hong, WANG Dong-Sheng, ZHANG Su-Ling, ZHAO Di, MA Wei-Pan

(College of Chemistry and Materials Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, China)

Abstract: $\text{Co}(\text{OH})_3$ was firstly deposited on the surface of yeast template, and then Co_3O_4 hollow microspheres (denoted as $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$) were successfully achieved by calcination. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ were employed as catalyst precursor for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used for morphology and phase analyses, respectively. When NaBH_4 concentration is 10wt% in alkaline solution, the as-synthesized $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ present high hydrogen generation rate up to 2140 mL/(min·g) at 25℃, which is almost nine times of that of Co_3O_4 synthesized without yeast template at the same condition. Furthermore, the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ show excellent stability for long-term storage.

Key words: hydrogen generation; sodium borohydride; Co_3O_4 ; yeast; template method

硼氢化钠(NaBH_4)是一种高效储氢材料, 质量储氢密度高达 10.6wt%, 供氢过程简便可控, 且产氢纯度高可直接供应质子交换膜燃料电池^[1-3]。通常, 以碱性硼氢化钠溶液作为液体燃料, 在催化剂作用下可控释氢。已报道的 NaBH_4 制氢催化剂多为非均相催化剂, 其中以廉价的钴基催化剂最为普遍, Brack 等^[4]和 Demirci 等^[5]对此进行了较为详尽的综述。

钴基氧化物作为一种前驱体可与 NaBH_4 反应生

成 CoB 活性物质, 进而催化 NaBH_4 水解释氢^[6-8], 但是与之相关的研究报道并不多。Krishnan 等^[6]发现 Co_3O_4 和 LiCoO_2 均能催化 NaBH_4 水解产氢, 这是由于 NaBH_4 的还原作用使得氧化物表面形成了 CoB 化合物, 其中 Co_3O_4 性能优于 LiCoO_2 , 某些条件下其催化性能甚至高于 Pt/C、Ru/C 和 PtRu/C 催化剂。Simagina 等^[7]通过 FT-IR、XRD 和 TEM 等手段详细探究了 Co_3O_4 表面 Co_2B 相的生成过程, 发现 Co_3O_4 前驱体活性和循环使用性能均优于 CoCl_2 与

收稿日期: 2017-08-17; 收到修改稿日期: 2017-09-19

基金项目: 河北省自然科学基金(B2017408042); 河北省教育厅资助项目(BJ2016044, QN2017128); 廊坊师范学院科学研究项目(LSLB201701)

Natural Science Foundation of Hebei Province (B2017408042); Research Project of Hebei Education Department (BJ2016044, QN2017128); Research Project of Langfang Normal University (LSLB201701)

作者简介: 魏磊(1986-), 男, 博士, 副教授. E-mail: weilei1108@163.com

NaBH_4 反应得到的 CoB 催化剂。Lu 等^[9]发现 CoO 纳米晶对 NaBH_4 水解同样表现出优异的催化活性。

已报导的氧化钴制备方法主要有热分解法^[6]、燃烧法^[9-10]和水热法^[11]等。为了更有效地控制产物形貌以提升性能,模板剂的辅助作用不容忽视^[11-13]。本研究以普通干酵母为模板,充分吸附 Co^{2+} 后加入碱性溶液在其表面包覆 $\text{Co}(\text{OH})_3$, 高温煅烧后脱除模板即获得 Co_3O_4 空心微球(Co_3O_4 Hollow Microspheres, 记作 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$), 对比考察模板对 Co_3O_4 形貌及催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

取 1.00 g 市售干酵母分散于 40 mL 0.5 mol/L CoCl_2 溶液中, 室温下磁力搅拌 2 h 后缓慢滴加 5 mL 1.0 mol/L NaOH 溶液, 继续陈化 5 h 后抽滤、洗涤。所得沉淀物在 80℃ 干燥, 经 550℃ 空气中煅烧 3 h 后制得 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 。在无模板条件下, 重复上述操作合成对比样品 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 。所用试剂购于国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯。

1.2 表征与测试

采用 ZEISS SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对材料微观形貌进行分析。通过 Brooks D8Advance X 射线衍射仪(XRD)进行材料物相组成分析, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.1540$ nm), 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。根据等温吸附原理, 借助 SSA-4200 型比表面积分析仪(北京彼奥德电子技术有限公司)测定材料比表面积。

取 0.02 g Co_3O_4 催化剂置于 5 mL 碱性 NaBH_4 反应液中测试催化活性。通过恒温水浴控制反应温度, 采用传统排水法记录反应时间与氢气产量之间的变化关系。将所制备催化剂存放于真空干燥器内, 考察长期储存对其性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

实验过程中, 酵母菌-氯化钴分散液呈粉色, 加碱陈化后得到蓝绿色胶体状沉淀物, 即表面包覆 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 的酵母菌, 空气中高温煅烧后得到黑色粉体。通过 FE-SEM 对实验样品进行形貌观察, 结果如图 1 所示。

图 1(a)为酵母菌模板的形貌照片, 酵母菌近似球形(直径 3~4 μm), 且粒度均匀。图 1(b)~(d)为酵母菌模板辅助合成的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 微观形貌, 在低放大倍

数下, 产物外观为不规则的 10~15 μm 多孔球体, 且内部为空心结构。形成上述特征结构的原因主要在于: 酵母菌对 Co^{2+} 有吸附效果, 逐滴加入碱溶液时酵母菌表面优先生成沉淀, 并包覆酵母菌, 而酵母菌极易高温脱除, 从而形成空心结构^[13]。

从图 1(c)、(d)可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 由粒径 100~200 nm 的颗粒组成, 局部存在团聚现象, 这可能因为酵母菌表面 Co^{2+} 浓度高, 局部反应过快而造成。相比之下, 如图 1(e)、(f)所示, 无模板条件下合成的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 中未出现空心球状结构。由于溶液中 Co^{2+} 分布相对均匀, 各区域反应程度相近, 所生成的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 颗粒比 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 略小。对比图 1(d)与(f)不难发现, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 表面由大量纳米晶簇组成, 粗糙度较大; 而 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 表面光滑圆润, 且高温煅烧后颗粒间相互烧结熔合。两种催化剂的形貌差异可以归结于其合成过程不同, 更为深入的影响机制还有待进一步研究。

图 2 为制备的两种 Co_3O_4 催化剂的等温吸附曲线。根据国标 GB/T 19587-2004 和 BET 公式计算, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 的比表面积分别为 19.6 和 15.8 m^2/g 。通常, 粒径小的颗粒具有较大的比表面积, 虽然 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 粒度比 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 偏小, 但 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 的表面粗糙度明显大于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$, 因此 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 仍具有较高的比表面积, 为后续催化提供更多的活性位。

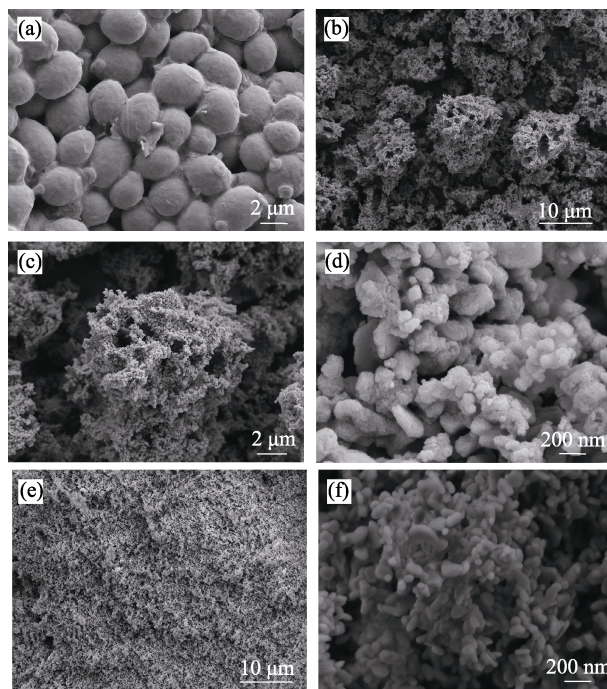


图 1 (a)酵母菌, (b)~(d) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 和(e)~(f) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 的 FE-SEM 微观形貌

Fig. 1 FE-SEM micrographs of (a) yeast, (b)~(d) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ and (e)~(f) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$

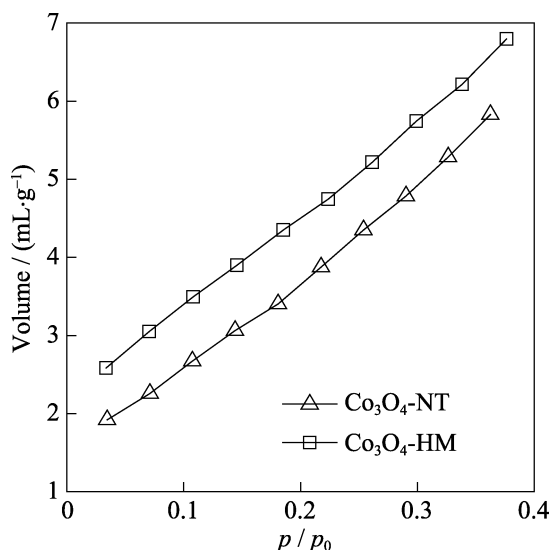


图 2 所制备催化剂的等温吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherms of the prepared catalysts

2.2 物相分析

对制备的两种催化剂样品进行 XRD 分析, 结果见图 3。图谱中各特征峰与 Co_3O_4 标准 PDF 卡片 42-1467 相符, 说明所制样品均为 Co_3O_4 , 且无其它杂相存在。谱图中, $2\theta=31.27^\circ$ 、 36.85° 、 38.54° 、 44.81° 、 55.65° 、 59.36° 、 65.23° 、 77.34° 处特征峰分别归属于 Co_3O_4 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440) 和 (533) 晶面。此物相分析结果与文献结果一致^[8,10-11,14]。

2.3 催化产氢性能

通过排水法分别测定制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 在 20、25、30℃ 下的催化产氢性能, 所用反应液组成为 10wt% NaBH_4 和 2wt% NaOH , 具体结果如图 4 所示。钴基氧化物作为前驱体催化硼

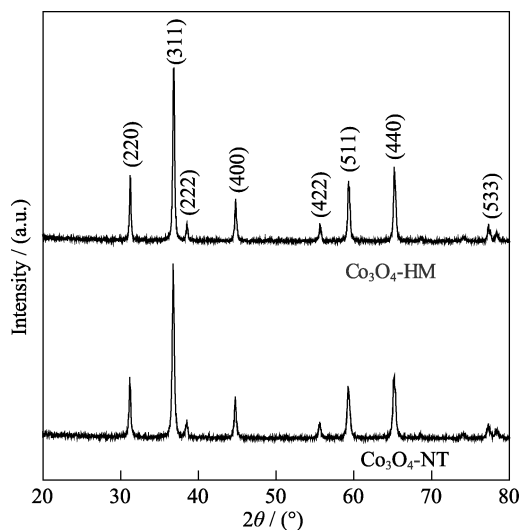
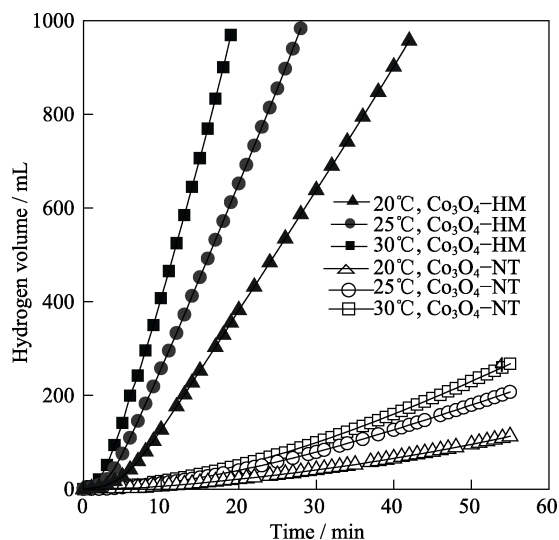


图 3 所制备两种催化剂的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the prepared catalysts

图 4 不同温度下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 催化产氢性能Fig. 4 Hydrogen generation performance of the prepared $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ at different temperatures

氢化钠水解产氢初期通常存在引发期, 在该阶段生成 CoB 活性物质^[6-11,14], 由图 4 可知, 升高反应温度可缩短引发时间, 并提高氢气生成速率, 且相同条件下 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 催化性能远高于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 。

体系的氢气生成速率 (Hydrogen Generation Rate, HGR) 即单位时间内单位质量催化剂下氢气的生成量 ($\text{mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$), 由引发期后各线性数据点拟合得到。以 25℃ 反应条件为例, 引发期后 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 的 HGR 为 $2140 \text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$, 约是 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ HGR ($240 \text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$) 的 9 倍。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 的高催化活性可以归因于材料的微观形貌, 其表面大量的纳米晶簇和较高的比表面积有助于形成更多高效的 CoB 活性位。虽然 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 的比表面积仅比 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NT}$ 高出 24%, 但这并不能完全决定所生成 CoB 活性物的催化性能。

根据文献报道, 反应液中 NaBH_4 含量直接影响着催化性能的发挥^[9,11,14-16]。本工作考察了 NaBH_4 含量分别为 2wt%、5wt%、10wt%、15wt%、20wt% 时, 体系的氢气生成速率 (NaOH 含量 2wt%), 具体结果如图 5 所示。其中, 当 NaBH_4 含量为 10wt% 时, 体系的 HGR 最大 ($2140 \text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$); 当 NaBH_4 含量分别为 2wt%、5wt%、15wt%、20wt% 时, 体系的 HGR 分别为 1270、1785、1653 和 $986 \text{ mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 。造成这种现象的主要原因在于: (1) NaBH_4 含量较低时, 催化剂表面活性位未被充分利用, 催化剂性能未充分发挥; (2) NaBH_4 含量较高时, 水解反应副产物 NaBO_2 易吸附于催化剂表面, 从而阻碍 BH_4^- 与催化剂活性位的接触; (3) NaBH_4 含量过高时, 液相黏度增大, 不利于离子扩散, 且催化剂表面副产物严重积累, 导致反应效率进一步降低。

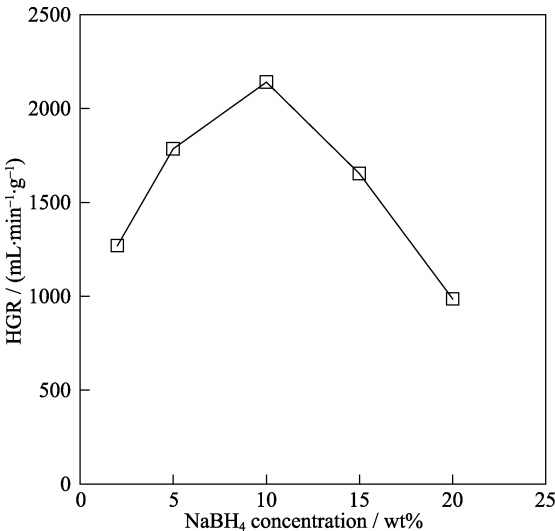


图 5 NaBH_4 含量对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 催化性能的影响(25℃)
Fig. 5 Effect of NaBH_4 concentration on the catalytic performance of the as-prepared $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ (25℃)

如表 1 所示, 通过与文献中硼氢化钠水解制氢

催化剂性能进行对比, 可以看出本工作制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 催化活性处于一个相对较高的水平, 甚至高于 $\text{Ru/IRA 400}^{[17]}$ 、 $\text{Ru/Graphite}^{[15]}$ 、 $\text{Pt/Pd-CNT}^{[18]}$ 等贵金属催化剂。本工作还对所制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 进行了为期 30 d 的长期储存性能测试, 取样测试间隔为 5 d, 具体结果见图 6。实验结果表明, 在测试期内, 催化剂活性基本稳定, 无衰减现象, 具备良好的长期储存性能。

3 结论

通过对比实验证明, 酵母菌模板辅助合成的 Co_3O_4 为空心微球结构, 与无模板法制备的 Co_3O_4 相比在微观形貌上差异显著, 大量的纳米晶簇和较高的比表面积有利于提高其催化性能。测试结果表明, Co_3O_4 空心微球催化碱性 NaBH_4 溶液的产氢速率远高于无模板制备的 Co_3O_4 , 且长期储存性能良好。

表 1 所制备 Co_3O_4 催化剂与文献中催化剂性能对比

Table 1 Performance comparison of the prepared Co_3O_4 in this work with some catalysts reported in literature

Catalyst	$\text{NaBH}_4/\text{wt}\%$	$\text{NaOH}/\text{wt}\%$	Temperature/℃	HGR/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
Ru/IRA 400	20	10	25	189	[17]
Ru/Graphite	10	5	30	969	[15]
Pt/Pd-CNT	0.1	0.4	29	126	[18]
CoB/C	0.75	8.00	25	2073	[19]
CoP/Cu	10	1	30	954	[20]
Co-Cu-B	0.95	1.00	25	2210	[21]
PtRu-LiCoO ₂	5	5	25	2400	[16]
Co ₃ O ₄	0.6	5.0	20	1930	[8]
Co ₃ O ₄	2	— ^a	25	1497	[11]
Co ₃ O ₄ -HM	10	2	20	1360	This work
			25	2140	This work
			30	3115	This work

^a not mentioned

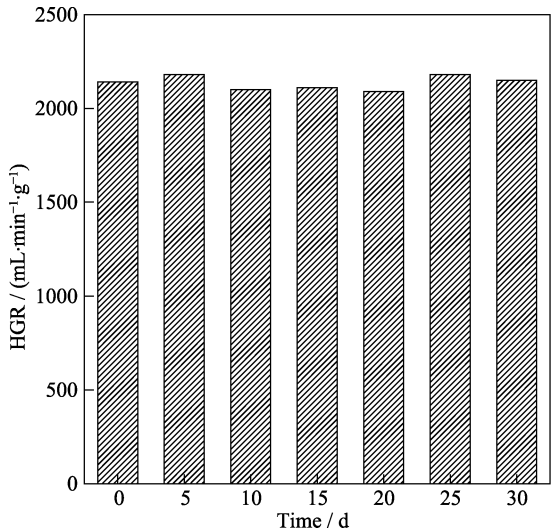


图 6 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ 长期储存性能测试结果(25℃)
Fig. 6 Catalytic performance of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HM}$ (25℃) for long-term storage

参考文献:

- [1] MUIR S S, YAO X. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(10): 5983–5997.
- [2] MINKINA V G, SHABUNYA S I, KALININ V I, *et al.* Hydrogen generation from sodium borohydride solutions for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(22): 9227–9233.
- [3] OH T H, GANG B G, KIM H K, *et al.* Sodium borohydride hydrogen generator using Co-P/Ni foam catalysts for 200 W proton exchange membrane fuel cell system. *Energy*, 2015, **90**: 1163–1170.
- [4] BRACK P, DANN S E, WIJAYANTHA K G U. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH_4) solutions. *Energy Science Engineering*, 2015, **3**(3): 174–188.
- [5] DEMIRCI U B, AKDIM O, HANNAUER J, *et al.* Cobalt, a reactive metal in releasing hydrogen from sodium borohydride by hy-

- drolysis: a short review and a research perspective. *Science China Chemistry*, 2010, **53**(9): 1870–1879.
- [6] KRISHNAN P, HSUEH K L, YIM S D. Catalysts for the aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cell. *Applied Catalysis B*, 2007, **77**(1/2): 206–214.
- [7] SIMAGINA V I, KOMOVA O V, OZEROVA A M, *et al.* Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane. *Applied Catalysis A*, 2011, **394**(1): 86–92.
- [8] GROVEN L J, PFEIL T L, POURPOINT T L. Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(15): 6377–6380.
- [9] LU A, CHEN Y, JIN J, *et al.* CoO nanocrystals as a highly active catalyst for the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Power Sources*, 2012, **220**: 391–398.
- [10] TONIOLO J C, TAKIMI A S, BERGMANN C P. Nanostructured cobalt oxides (Co_3O_4 and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method. *Material Research Bulletin*, 2010, **45**(6): 672–676.
- [11] TOMBOC G R M, TAMBOLI A H, KIM H. Synthesis of Co_3O_4 macrocubes catalyst using novel chitosan/urea template for hydrogen generation from sodium borohydride. *Energy*, 2017, **121**: 238–245.
- [12] MA H, JI W Q, ZHAO J Z, *et al.* Preparation, characterization and catalytic NaBH_4 hydrolysis of Co-B hollow spheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **474**(1): 584–589.
- [13] ZHANG XIYU, GE SHENGSONG, SHAO QIAN, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of CeO_2 hollow microspheres via yeast template route. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **32**(9): 1535–1542.
- [14] KRISHNAN P, ADVANI S G, PRASAD A K. Cobalt oxides as Co_2B catalyst precursors for the hydrolysis of sodium borohydride solutions to generate hydrogen for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(23): 7095–7102.
- [15] LIANG Y, DAI H B, MA L P, *et al.* Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(7): 3023–3028.
- [16] KRISHNAN P, YANG T H, LEE W Y, *et al.* PtRu-LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*, 2005, **143**(1/2): 17–23.
- [17] AMENDOLA S C, SHARP-GOLDMAN S L, JANJUA M S, *et al.* An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalysts. *Journal of Power Sources*, 2000, **85**(2): 186–189.
- [18] PENA-ALONSO R, SICURELLI A, CALLONE E, *et al.* A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, **165**(1): 315–323.
- [19] ZHAO J, MA H, CHEN J. Improved hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using carbon-supported Co-B as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(18): 4711–4716.
- [20] CHO K W, KWON H S. Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from alkaline sodium borohydride solution. *Catalysis Today*, 2007, **120**(3/4): 298–304.
- [21] PATEL N, FERNANDES R, MIOTELLO A. Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution. *Journal of Catalysis*, 2010, **271**(2): 315–324.