

# RuFe 纳米粒子修饰片状 BiVO<sub>4</sub> 协同催化氨硼烷水解产氢

张翊青, 张淑娟, 万正睿, 莫 晗, 王念贵, 周立群

(湖北大学 化学化工学院, 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

**摘 要:** 开发高效廉价的催化剂对于清洁能源经济至关重要, 将氨硼烷的催化水解用于氢能开发前景广阔。本工作首先采用简单回流法制备 BiVO<sub>4</sub> 纳米片, 再通过浸渍还原法制备出 Ru/Fe 不同摩尔比的 RuFe@BiVO<sub>4</sub> 催化剂, 并在室温下用于催化氨硼烷水解产氢。通过比较载体 BiVO<sub>4</sub>、Ru@BiVO<sub>4</sub>、Fe@BiVO<sub>4</sub>、RuFe@BiVO<sub>4</sub> 以及无载体的 RuFe 纳米粒子的催化产氢速率发现, 在所有的催化剂中, Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 具有最高的催化活性, 非贵金属 Fe 能显著增强 Ru 的催化性能, 这与 RuFe 之间强的电子效应以及 RuFe 纳米粒子与载体 BiVO<sub>4</sub> 间的双功能效应密切相关, 其活化能( $E_a$ )为 43.7 kJ·mol<sup>-1</sup>, 转化频率(TOF)为 205.4 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>·mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

**关 键 词:** 钌酸铋; RuFe 纳米粒子; 协同催化; 氨硼烷; 产氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

## RuFe Nanoparticles Modified Sheet-like BiVO<sub>4</sub>: High-efficient Synergistic Catalyst for Ammonia Borane Hydrolytic Dehydrogenation

ZHANG Yiqing, ZHANG Shujuan, WAN Zhengrui, MO Han, WANG Nianguai, ZHOU Liqun

(Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** Developing highly efficient and low-cost catalysts is crucial in the field of clean energy economy, in which ammonia borane (AB) has attracted great attention due to its high hydrogen production through the catalytic hydrolysis. In this work, BiVO<sub>4</sub> nanosheet was firstly synthesized by a facile reflux method. And then bimetallic RuFe@BiVO<sub>4</sub> catalysts with different molar ratios of Ru/Fe were prepared *via in situ* impregnation-reduction techniques and their catalytic activities were also tested in the hydrogen generation from aqueous solution of AB at room temperature. Compared with the releasing hydrogen rates of catalysts of BiVO<sub>4</sub>, Ru@BiVO<sub>4</sub>, Fe@BiVO<sub>4</sub>, RuFe NPs and RuFe@BiVO<sub>4</sub>, respectively, Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> exhibits the highest catalytic activity for the dehydrogenation of AB among all catalysts, the activation energy ( $E_a$ ) and turnover frequency (TOF) are 43.7 kJ·mol<sup>-1</sup> and 205.4 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>·mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, respectively. The addition of non-noble Fe can significantly enhance the catalytic activity of Ru counterparts, which is closely related to the strong electronic effect between Ru and Fe NPs, bi-functional effect generated between the RuFe NPs and the support BiVO<sub>4</sub>.

**Key words:** BiVO<sub>4</sub>; RuFe nanoparticles; synergistic catalysis; ammonia borane; releasing hydrogen

收稿日期: 2019-09-30; 收到修改稿日期: 2019-12-28

基金项目: 湖北省自然科学基金(2010CDB04701); 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室项目(KLSAOFM1913) Hubei Provincial Natural Science Foundation (2010CDB04701); Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules of China (KLSAOFM1913)

作者简介: 张翊青(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangyq95@163.com

ZHANG Yiqing (1995-), female, Master candidate. E-mail: zhangyq95@163.com

通讯作者: 周立群, 教授. E-mail: zhoulq2003@163.com; 王念贵, 副教授. E-mail: nianguiwang@163.com

ZHOU Liqun, professor. E-mail: zhoulq2003@163.com; WANG Nianguai, associate professor. E-mail: nianguiwang@163.com

氢气属于环境友好型燃料,是替代传统化石能源的理想选择<sup>[1]</sup>。如何安全有效地储存和释放氢气是当前亟待解决的难题。 $H_2$  作为能源载体,如何开发合适的具有高储氢容量和可控释放速率,并在空气中稳定、不易燃和低毒性的储氢材料是研究的关键<sup>[2-4]</sup>。氨硼烷( $NH_3BH_3$ , 简写 AB)作为无毒、环保、稳定、高储氢容量(19.6wt%)、水中溶解性好并在温和条件下能催化水解脱氢的一种化合物,已成为极具吸引力的固态储氢材料<sup>[5]</sup>。

目前,在 AB 水解脱氢的众多催化剂中,贵金属表现出优异的催化活性。然而,贵金属价格昂贵并且储量有限,阻碍了其应用和发展,因此设计活性高、成本低的多金属催化体系极为重要<sup>[6]</sup>。制备非贵金属或贵金属掺杂的多金属催化体系是降低成本和提高活性的重要手段。很多的研究者将 Cu、Co、Ni 等过渡金属与 Ru、Rh、Pd 等贵金属制成双金属体系,用于催化氨硼烷水解反应,其催化性能优于单贵金属体系,如  $RuNi$  NPs<sup>[7]</sup>、 $RhCo@ZIF-67$ <sup>[8]</sup>、 $PdNi@MIL-101$ <sup>[9]</sup>、 $RuCo@MIL-53(Al)$ <sup>[10]</sup>等。研究表明,由于金属之间电子效应或晶格效应的相互作用,双金属纳米粒子比对应的单金属催化剂的活性更强<sup>[11]</sup>。Fe 元素以其丰度和磁性而闻名,当 Fe 与其他金属掺杂形成催化剂时,不仅可以降低生产成本,而且能利用外部磁场方便回收等<sup>[12]</sup>,因此受到广泛关注。但是在反应过程中,无载体的 Fe 或多金属纳米粒子容易发生团聚,这会大大降低其催化性能,因此,必须选择合适的载体。

钒酸铋( $BiVO_4$ )是一种不含有害重金属元素、无毒、环保、低碳、耐腐蚀性好的半导体材料,在众多领域有较好的应用前景,如光催化性<sup>[13]</sup>、导电性<sup>[14]</sup>、铁弹性<sup>[15]</sup>等,也可用于氧分离<sup>[16]</sup>。 $BiVO_4$  具有三种晶型:单斜晶系白钨矿型、四方晶系白钨矿型和四方晶系硅酸锆型,通常  $BiVO_4$  单斜晶型比其他两种晶型具有更高的催化活性<sup>[17]</sup>。另外,由于  $BiVO_4$  结构稳定且比表面积较大,作为载体又可有效减少金属粒子的团聚,从而显著提高催化剂的催化活性。但至今以  $BiVO_4$  纳米片为载体负载双金属  $RuFe$  纳米粒子,用于高效催化 AB 水解产氢还未见报道。

本工作通过液相法成功获得  $BiVO_4$  纳米片,再采用浸渍还原法获得一种结构稳定和性能优良的  $RuFe@BiVO_4$  催化材料,在室温下通过研究 AB 水解产氢速率来比较不同催化剂的活性;探究该催化反应的活化能,分析双金属 Ru 和 Fe 之间的协同效应以及金属  $RuFe$  纳米粒子与载体  $BiVO_4$  之间的双

功能机制;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 实验方法

### 1.1 试剂及仪器

试剂:本实验所有试剂均为分析纯。硝酸铋、偏钒酸钠、硝酸、乙醇、硝酸铁、硼氢化钠均购于国药集团化学试剂有限公司;三氯化钨水合物购于阿拉丁化学试剂有限公司;氨硼烷购于萨恩化学技术(上海)有限公司;碳酸氢钠购于天津市博迪化工有限公司。

仪器:D8-Advance X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司),Cu 靶  $K\alpha$  ( $\lambda=0.154178$  nm)为射线源,测试温度为室温,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围为  $5^\circ\sim 80^\circ$ ,扫速为  $10^\circ/\text{min}$ 。Tecnai G20 U-Twin 透射电子显微镜(美国 FEI 公司);Sigma 500 型场发射扫描电镜(德国 ZEISS 公司);ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo 公司);电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, IRIS Intrepid IIXSP, 美国 Thermo 公司);Impact 420 型 FT-IR 红外光谱分析仪(美国 Nicolet 公司)。

### 1.2 催化剂的制备

$BiVO_4$  的合成<sup>[18]</sup>:将 2 mmol  $Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$  和 2 mmol  $NaVO_3$  分别溶于 2 mol/L 硝酸中;然后将  $Bi(NO_3)_3$  和  $NaVO_3$  的硝酸溶液混合,通过滴加  $NaHCO_3$  溶液调节 pH 至 6~7,得到悬浊液;最后,在  $80^\circ\text{C}$  下搅拌回流悬浊液 6 h,室温下自然冷却,抽滤,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,并在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h,得到载体  $BiVO_4$  备用。

$Ru_1Fe_{0.1}@BiVO_4$  的制备:称取上述 50 mg 的  $BiVO_4$  分散在 30 mL 去离子水中,超声处理 15 min,以获得分散良好的悬浊液,再分别将 5 mL 的  $RuCl_3$  (0.01 mol/L), 0.5 mL 的  $FeCl_3$  (0.01 mol/L)加入到  $BiVO_4$  悬浊液中持续搅拌 5 h,然后将 50 mg  $NaBH_4$  溶解于 10 mL 去离子水中,并将该溶液逐滴加入到上述悬浊液中还原  $Ru(III)$  和  $Fe(III)$ ,继续搅拌 3 h 后抽滤,再在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 12 h,得到  $Ru_1Fe_{0.1}@BiVO_4$ 。

采用上述相似步骤合成具有相同金属含量的其他催化剂  $Ru@BiVO_4$ 、 $Fe@BiVO_4$  以及不同金属 Ru/Fe 摩尔比的催化剂  $Ru_1Fe_x@BiVO_4$ 。

### 1.3 催化活性测试

通过产氢速率测定  $Ru_1Fe_{0.1}@BiVO_4$  催化氨硼烷水解的效率。为了确定  $RuFe@BiVO_4$  催化剂在氨

硼烷水溶液中的产氢催化活性, 采用排水法记录产氢体积和时间<sup>[19]</sup>。实验温度通过水浴装置控制在 25 °C, 将 10 mg Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 催化剂分散在 10 mL 去离子水中, 再转入双颈圆底烧瓶, 其中一颈连接到气体检测装置, 另一颈通过恒压漏斗引入 AB 水溶液(18.5 mg, 0.6 mmol)。当恒压漏斗中的 AB 溶液加入到含有催化剂的双颈烧瓶中, 水解反应立即发生。以特定时间间隔(30 s)记录产生氢气的体积。

采用上述相同步骤对其他类型的催化剂进行催化实验, AB 的量始终保持 18.5 mg, 以比较不同催化剂的催化产氢速率。

为了获得反应活化能, 分别在不同温度(25、30、35、40 °C)下进行 AB 水解实验。为了测试催化剂的循环稳定性, 将 10 mg Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 分散在 10 mL 去离子水中转入圆底烧瓶, 按照上述方法, 当第一次反应结束后, 通过重新加入 AB(18.5 mg)至第一次的反应液中, 连续进行 4 次以获得循环稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为载体和不同催化剂的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 合成的 BiVO<sub>4</sub> 在  $2\theta=18.68^\circ$ ,  $18.95^\circ$ ,  $28.93^\circ$ ,  $30.50^\circ$ ,  $34.56^\circ$ ,  $35.15^\circ$ ,  $40.02^\circ$ ,  $42.41^\circ$ ,  $46.01^\circ$ ,  $46.76^\circ$ ,  $47.22^\circ$ ,  $50.28^\circ$ ,  $53.25^\circ$ ,  $58.44^\circ$ ,  $59.43^\circ$  出现的衍射峰<sup>[18]</sup>, 分别与单斜相 BiVO<sub>4</sub>(JCPDS 14-0688)的 (110), (011), (121), (040), (200), (002), (211), (150), (051), (231), (240), (042), (202), (161), (321) 和 (123) 晶面相吻合。当金属 Ru 和 Fe 含量相同时, 单金属 Ru@BiVO<sub>4</sub>、Fe@BiVO<sub>4</sub>, 双金属 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 和五次循环后的 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 四组衍射峰的形状和位置与 BiVO<sub>4</sub> 基本一致, 表明 BiVO<sub>4</sub> 在催化剂

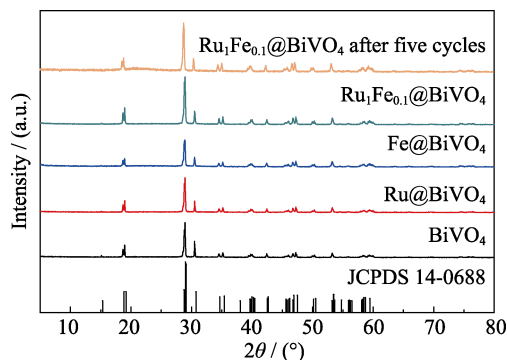


图 1 BiVO<sub>4</sub>、Ru@BiVO<sub>4</sub>、Fe@BiVO<sub>4</sub>、Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 和五次循环后 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BiVO<sub>4</sub>, Ru@BiVO<sub>4</sub>, Fe@BiVO<sub>4</sub>, Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> and Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> after five cycles

的制备和催化过程中仍然保持结构不变, 表现出良好的稳定性。此外, 在图 1 中没有观察到 Ru 和 Fe 的特征衍射峰, 这可能与金属的负载量较低或以非晶相存在有关<sup>[20]</sup>。

### 2.2 形貌和组分分析

图 2(A, B)为载体 BiVO<sub>4</sub> 单斜相的 TEM 照片, 从图中可以看出, BiVO<sub>4</sub> 呈类似长方形纳米片形貌, 且纳米片中间有凹槽出现, 这是一种电子衍射现象, 是纳米片弯曲所致, 常见于金属箔和其他金属氧化物纳米薄片<sup>[21]</sup>。图 2(C)为 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 的 TEM 照片, 可以看出负载金属后的 BiVO<sub>4</sub> 仍然保持纳米片的形貌, 且 RuFe 纳米粒子均匀分布在载体上, 没有团聚现象。图 2(D)为相应的 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 纳米粒径的分布图, 其粒径位于 0.6~1.8 nm, 平均粒径为 1.15 nm。可见大部分金属粒子分布在 1.0~1.2 nm 之间, 且呈正态分布, 粒径很小。图 2(E)为纯 RuFe 纳米粒子的 TEM 照片, 明显有团聚, 粒径位于 2.06~3.81 nm(图 2(F)), 平均粒径为 2.97 nm。由此可见没有 BiVO<sub>4</sub> 载体负载时, 金属粒子易发生团聚且颗粒尺寸变大, 这会导致催化活性降低。

图 3(A)为 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 催化剂的 FESEM 照片, 从图中可见, 催化剂仍然保持 BiVO<sub>4</sub> 载体的片层结构。图 3(B)为 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 的元素分布, 证明 Ru、Fe 金属粒子已成功加载到 BiVO<sub>4</sub> 上。由 EDS 谱图(图 3(C))分析发现该催化剂中含有 Ru、Fe、V、Bi、O 元素, 根据其原子含量证实基质为 BiVO<sub>4</sub>, 且 Ru 和 Fe 原子比为 1 : 0.1, 与实际加入量 1 : 0.1 一致。

### 2.3 元素及价态分析

图 4 为催化剂 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 的 XPS 图谱, 从图 4(A)的全谱图发现存在 Ru、Fe、Bi、V、O 元素的光电子峰, 证明 Ru 和 Fe 已成功加载到 BiVO<sub>4</sub> 上。图 4(B)为 Ru3p 的高分辨光电子峰, Ru3p 的两个峰位于 465.4 和 485.3 eV 处, 分别归属于 Ru(0)的 3p<sub>3/2</sub> 和 Ru3p<sub>1/2</sub><sup>[22]</sup>。图 4(C)为 Fe 的 2p 信号峰, 位于 711.4 和 724.6 eV 处, 分别归属于 Fe(III)的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub><sup>[23]</sup>。图 4(D)为 Bi 的高分辨 XPS 谱图, Bi4f 的信号峰分别位于 158.8 和 164.1 eV 处, 对应于 Bi 4f<sub>7/2</sub> 和 4f<sub>5/2</sub> 的自旋-轨道分裂峰, 表明 Bi 离子以 +3 价存在。图 4(E)516.4 和 524 eV 处的峰分别归属于 V(V)2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub><sup>[24]</sup>。图 4(F)为 O1s 的高分辨谱图, 位于 529.7 和 530.9 eV 处的峰分别归属于样品 Bi-O 键中的晶格氧和表面吸附氧。上述 XPS 结果表明, 在 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 催化剂中 Ru 单质十分稳定, Fe 有一定程度的氧化。

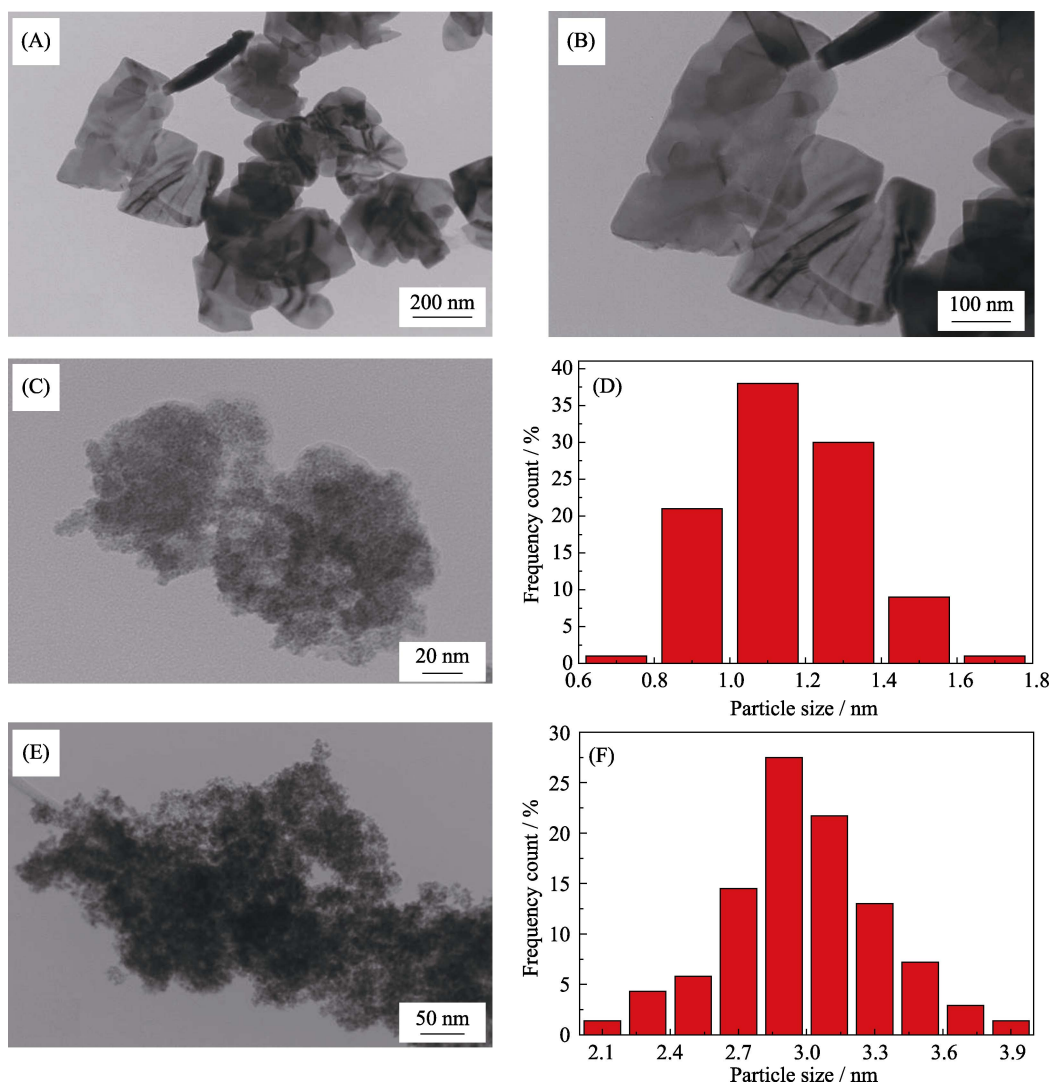


图 2  $\text{BiVO}_4$ (A, B)、 $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}@ \text{BiVO}_4$ (C)和  $\text{RuFe}$  纳米粒子(E)的 TEM 照片;

$\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}@ \text{BiVO}_4$ (D)、 $\text{RuFe}$  纳米粒子(F)的粒径分布图

Fig. 2 TEM images of  $\text{BiVO}_4$  (A, B),  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}@ \text{BiVO}_4$  (C) and  $\text{RuFe}$  NPs (E); particle size distributions of  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}@ \text{BiVO}_4$  (D) and  $\text{RuFe}$  NPs (F)

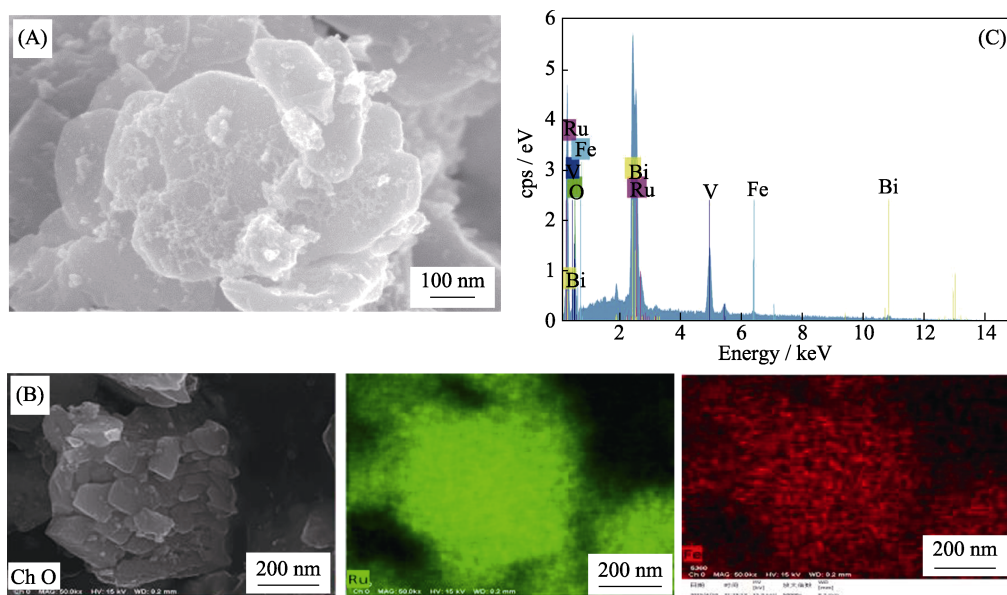
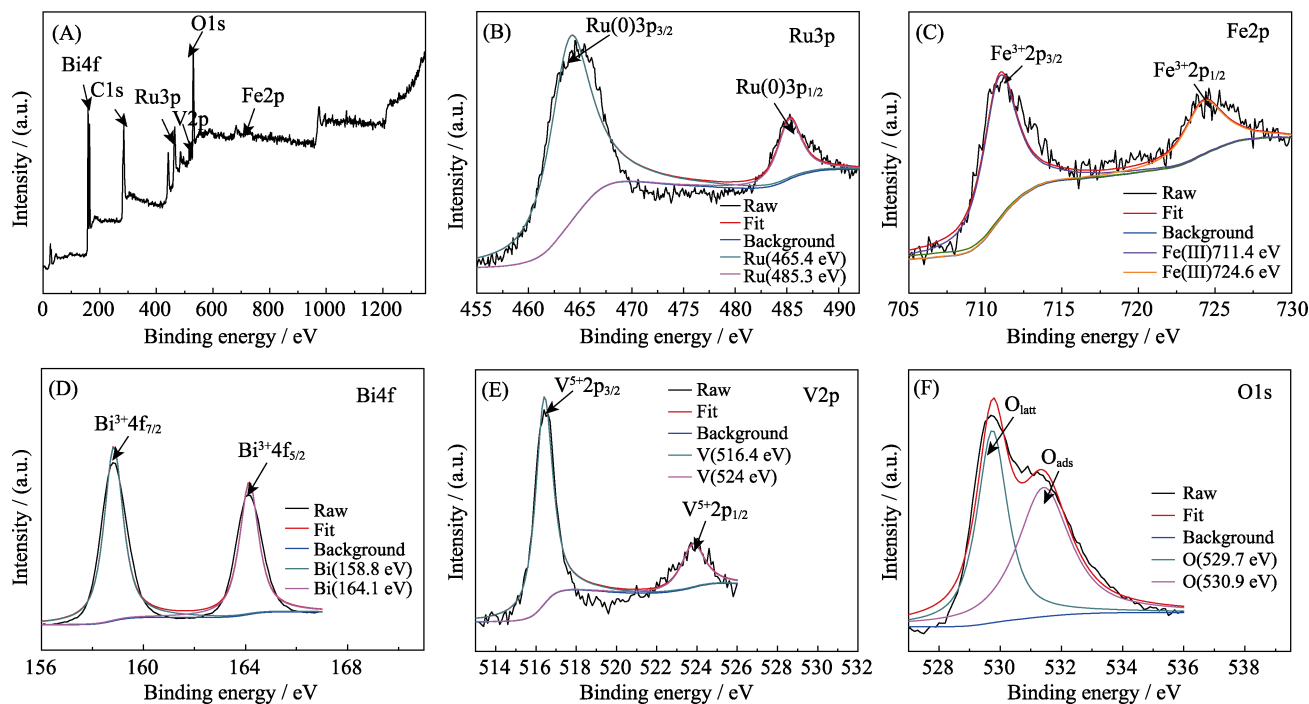


图 3  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}@ \text{BiVO}_4$ (A)的 FESEM 照片及其相应的元素分布图(B)和 EDS 图谱(C)

Fig. 3 FESEM image (A); elemental mappings of Ru and Fe (B) and EDS pattern of  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}@ \text{BiVO}_4$  (C)



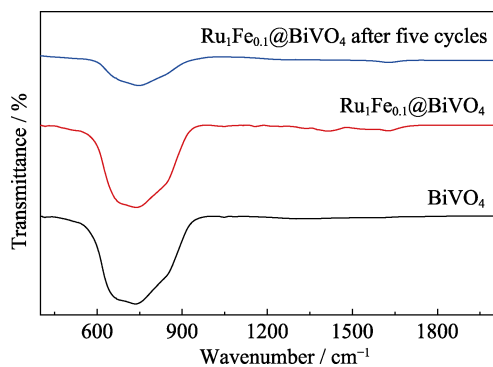
图 4 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 催化剂的 XPS 图谱Fig. 4 XPS spectra of the Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> catalysts  
(A) Survey; (B) Ru3p; (C) Fe2p; (D) Bi4f; (E) V2p; (F) O1s

## 2.4 骨架结构分析

图 5 为载体 BiVO<sub>4</sub>、催化剂 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 和五次催化循环后的 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 的红外光谱图。从图中可以看出, 在约 730 cm<sup>-1</sup> 处出现的 BiVO<sub>4</sub> 特征吸收峰对应于 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 中 V-O 键的不对称伸缩振动峰  $\nu(\text{VO}_4)^{[25]}$ 。三种样品的红外光谱图较为相似, 说明经过负载 RuFe 纳米粒子或经过五次催化循环后, 载体 BiVO<sub>4</sub> 的骨架结构仍然保持不变。

## 2.5 金属负载量分析

通过 ICP-AES 可以测定最高活性催化剂 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 中负载的金属及其含量(表 1), 结果进一步证实, 该催化剂中负载元素为 Ru 和 Fe, 质

图 5 BiVO<sub>4</sub>、Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 和五次循环后 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 的红外光谱图Fig. 5 FT-IR spectra of BiVO<sub>4</sub>, Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> and Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> after five cycles表 1 RuFe@BiVO<sub>4</sub> 催化剂中元素的 ICP-AES 分析结果Table 1 ICP-AES analyses results of RuFe@BiVO<sub>4</sub> catalyst

Catalyst	Initial ratio of Ru : Fe	Actual ratio of Ru : Fe	Actual Ru loading/wt%
RuFe@BiVO <sub>4</sub>	1 : 0.10	1 : 0.12	4.21

量百分比分别为 4.21% 和 0.53%, 且原子比 Ru : Fe = 1 : 0.12, 此结果与理论加入量 Ru : Fe = 1 : 0.1 非常相近, 与 EDS 分析结果也一致, 表明浸渍还原法可以成功地将金属粒子还原并固载到 BiVO<sub>4</sub> 上。

## 2.6 催化性能分析

图 6 为室温(25 °C)下不同催化剂对 AB 水解产氢的性能分析。图 6(A)表明, 保持 Ru、Fe 含量相同时, 与单金属 Ru@BiVO<sub>4</sub>、Fe@BiVO<sub>4</sub> 相比, 双金属 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 表现出最高的催化活性, 其产氢速率是 Ru@BiVO<sub>4</sub> 催化剂的 2 倍; 而 Fe@BiVO<sub>4</sub> 几乎没有催化活性。这充分证实 Ru 和 Fe 纳米粒子之间存在较强的协同作用, 引入 Fe 能显著增强 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 对 AB 的水解活性, 这种较强的协同作用可能是由于 Ru 和 Fe 之间的电子效应引起的<sup>[26]</sup>。Ru 和 Fe 的电负性分别为 2.2 和 1.83, 其电负性差值较大, 将产生强的电子效应, 因此, 引入 Fe 对提高 AB 水解产氢具有研究意义。

从图 6(A)还可以看出, 当 Ru、Fe 含量相同时, 单金属混合型催化剂 Ru@BiVO<sub>4</sub> + Fe@BiVO<sub>4</sub> 以及纯 RuFe 纳米粒子的催化活性均低于双金属催化剂

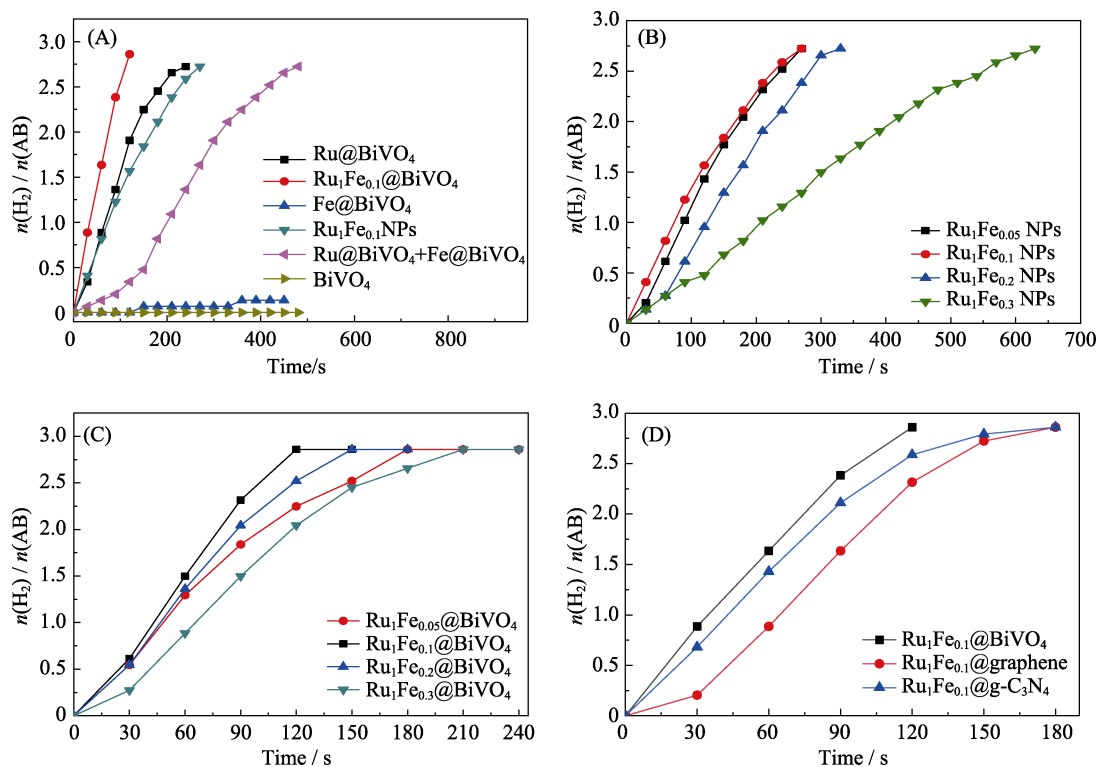


图 6 不同催化剂对 AB 水解产氢速率图

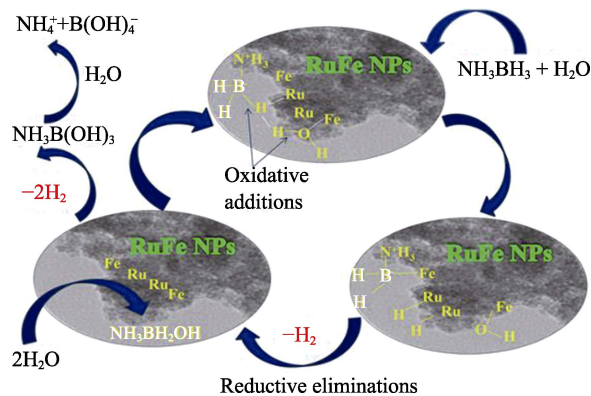
Fig. 6 Plots of  $n(\text{H}_2)/n(\text{AB})$  vs. time from the hydrolysis of AB (18.5 mg)(A) Catalysts with the same nanoparticles loadings; (B)  $\text{Ru}_1\text{Fe}_x$  NPs; (C)  $\text{Ru}_1\text{Fe}_x\text{@BiVO}_4$ ; (D) Catalysts with different supporters

$\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$ , 而纯载体  $\text{BiVO}_4$  没有催化活性。可见,  $\text{RuFe}$  纳米粒子之间具有较强的协同作用, 并且  $\text{RuFe}$  纳米粒子与载体  $\text{BiVO}_4$  的结合也可以显著增强  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  的催化活性。这是由于  $\text{BiVO}_4$  纳米片存在许多氧原子, 载体表面的氧原子与负载的金属  $\text{Ru}$  和  $\text{Fe}$  之间存在较强的作用力, 使  $\text{Ru}$  和  $\text{Fe}$  的负载较为牢固; 同时,  $\text{BiVO}_4$  纳米片能为  $\text{RuFe}$  纳米粒子提供良好的 3D 框架, 负载后的金属纳米粒子能均匀分布到  $\text{BiVO}_4$  载体表面, 尺寸减小, 不易团聚, 提高了纳米粒子与氨硼烷分子的有效接触面积, 有利于快速形成活性中间体, 促进氨硼烷水解的发生, 使得  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  表现出优异的催化活性。

图 6(B, C) 详细比较了  $\text{Ru}/\text{Fe}$  不同摩尔比催化剂  $\text{Ru}_1\text{Fe}_x$  NPs 和  $\text{Ru}_1\text{Fe}_x\text{@BiVO}_4$  ( $x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 在  $25^\circ\text{C}$  时对 AB 催化产氢的活性。结果显示,  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  催化剂具有最高的催化活性且负载型催化剂  $\text{Ru}_1\text{Fe}_x\text{@BiVO}_4$  比相应的纯  $\text{Ru}_1\text{Fe}_x$  NPs 的产氢速率都高。随着  $x$  从 0.05 增大到 0.3, 催化反应速率先增加后降低。这是由于随着  $\text{Fe}$  含量的增加, 协同作用增强, 但  $\text{Fe}$  含量过多又会掩盖  $\text{Ru}$  的活性位点, 反而使催化活性降低。最佳催化活性可以用催化表面与活性中间体的结合能来解释: 如果反应物与催化剂的表面结合力太弱, 则反应物无法激活; 如果反应物与催化剂的表面结合力太强, 则反应物将

占据催化剂所有的有效表面位置并使催化剂中毒<sup>[27]</sup>。可见, 当  $\text{Fe}$  含量为 0.1, 催化剂与 AB 分子具有最佳结合力, 从而表现出最高的催化活性。图 6(D) 为不同载体催化剂的氨硼烷水解产氢速率图, 结果显示, 催化剂  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  的产氢速率均大于  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@graphene}$  和  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@g-C}_3\text{N}_4$ , 说明该催化剂具有更高的催化活性, 由于  $\text{BiVO}_4$  制备简单、价格低廉、稳定性好, 因此  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  具有较好的应用前景。

催化剂  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  催化氨硼烷水解产氢可能的机理如图 7 所示: 第一步, 氨硼烷与  $\text{H}_2\text{O}$  分子之

图 7  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  催化 AB 水解机理示意图Fig. 7 Mechanism of AB hydrolysis catalyzed by the  $\text{Ru}_1\text{Fe}_{0.1}\text{@BiVO}_4$  catalyst

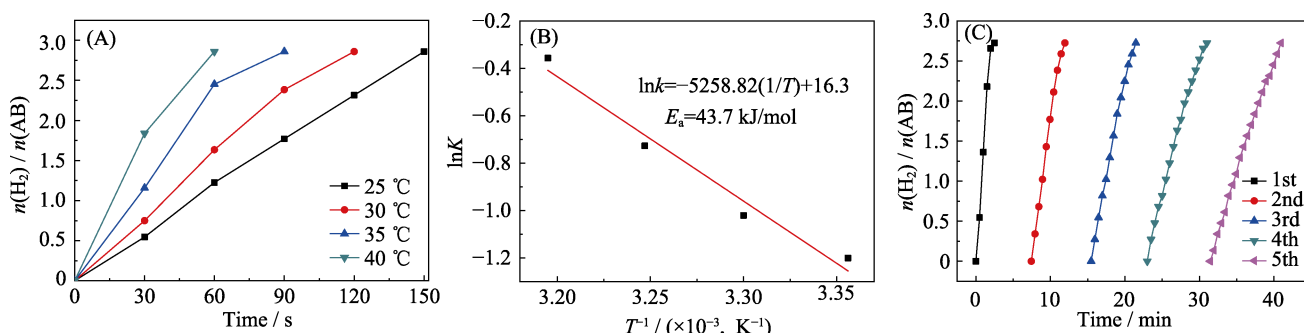


图 8 温度对 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 催化水解氨硼烷的影响曲线(A)及其相应的阿伦尼乌斯图(B), 催化剂五次循环稳定性(C)

Fig. 8 Plots of  $n(\text{H}_2)/n(\text{AB})$  vs. time for the hydrolysis of AB catalyzed by Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> at different temperatures(A) and corresponding Arrhenius plots (B), and cycling test for the Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> within five cycles (C)

间形成氢键([H<sub>3</sub>NBH<sub>2</sub>H] ... H-OH), 由于 Ru 原子富电子和 Ru-H 键的形成, H 原子的转移将发生在 Ru 纳米粒子表面和氢化 BH 之间, 这相应于 B-H 键上的氧化加成。而缺电子的 Fe 原子与水的富电子的 -OH 基团之间将形成 Fe-OH 键, 其中水中 O-H 键的氧化加成过程是反应速率的决定步骤。第二步, 发生两个同步的还原消除反应, 一个是从双氢化-金属纳米粒子的还原消除中释放出 H<sub>2</sub>, 另一个是通过两个片段 NH<sub>3</sub>BH<sub>2</sub>- 和 OH- 的还原消除脱氢而形成羟基中间体 NH<sub>3</sub>BH<sub>2</sub>OH。第三步, 一个 H<sub>2</sub>O 分子进攻金属表面的中间体 NH<sub>3</sub>BH<sub>2</sub>OH, 产生 1 个分子 H<sub>2</sub> 并形成中间体 NH<sub>3</sub>BH(OH)<sub>2</sub>; 随后, 另一个 H<sub>2</sub>O 分子通过相同的机制进攻, 也释放 1 个分子 H<sub>2</sub> 并得到中间体 NH<sub>3</sub>B(OH)<sub>3</sub>; 最后, NH<sub>3</sub>B(OH)<sub>3</sub> 发生水解产生离子 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>[28]。由于 RuFe 双金属纳米粒子比单金属 Ru 具有更丰富的电子和更高的表面电子密度, 有利于 H<sub>2</sub>O 分子的氧化加成, 这是因为 H<sub>2</sub>O 和 AB 之间的氢键足以通过富电子的 Ru 纳米粒子表面来提高 O-H 氧化加成, 而这一步骤决定了反应速率。此外, 双金属的表面电子密度高, 能更有效地捕获 AB 分子, 快速形成活化中间体, 因而 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 表现出更强的水解活性。

为了测定 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 催化 AB 水解反应的活化能( $E_a$ ), 在 25~40 °C 下进行催化水解反应。图 8(A) 表明, 随着反应温度的升高, 催化反应速率加快。图 8(B) 为相应催化反应的阿伦尼乌斯图( $\ln k \sim 1/T$ ), 通过计算得到  $E_a$  为 43.7 kJ·mol<sup>-1</sup>, 而且转化频率(TOF)为 205.4 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>·mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。从表 2 可以看出, 与其他钌基催化剂相比, 实验制备的催化剂 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 对 AB 水解产氢具有较低的  $E_a$  和较高的 TOF 值, 优势显著, 具有潜在的应用价值。

为了探究催化剂的催化稳定性, 实验测试了催化剂五次循环性能, 如图 8(C) 所示, 催化剂经过五次循环后活性有所降低, 这可能与水解过程中溶液的粘度增加或偏硼酸盐浓度增加有关[29]。

表 2 不同钌基催化剂用于 AB 水解脱氢的催化活性

Table 2 Catalytic activities of different Ru-based catalysts used for the hydrolytic dehydrogenation of AB

Catalyst	TOF /(mol <sub>H<sub>2</sub></sub> ·mol <sub>Ru</sub> <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$E_a$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	Ref.
Ru NPs	26.7	66.5	[30]
RuCu(1:1)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	52	[31]
RuCo(1:11)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.9	47.0	[31]
RuCuCo@MIL-101	241.2	48.0	[32]
Ru@g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	313.0	37.4	[33]
RuCu/graphene	135.0	30.6	[34]
Ru <sub>1</sub> Fe <sub>0.1</sub> @BiVO <sub>4</sub>	205.4	43.7	This study

### 3 结论

研究以 BiVO<sub>4</sub> 纳米片为载体, 通过浸渍还原法负载双金属 RuFe 纳米粒子, 成功制备出负载型催化剂 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub>, 并将其应用于催化氨硼烷水解产氢的反应中。实验证明, 双金属 Ru<sub>1</sub>Fe<sub>0.1</sub>@BiVO<sub>4</sub> 催化剂表现出最高的催化活性, 这主要归因于 RuFe 纳米粒子之间强的电子效应以及 RuFe 纳米粒子与载体 BiVO<sub>4</sub> 纳米片之间的双功能效应。这种制备简单、价格低廉、催化活性显著的催化剂为新型高效催化剂的设计和开发提供了参考价值。

### 参考文献:

- [1] EDWARDS P P, KUZNETSOV V L, DAVID W I F, *et al.* Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. *Energy Policy*, 2008, **36**(12): 4356–4362.
- [2] EBERLE U, FELDERHOFF M, SCHUETH F. ChemInform abstract: chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **40**(48): 6608–6630.
- [3] CHANDRA M, XU Q. A high-performance hydrogen generation system: transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Power Sources*, 2006, **156**(2): 190–194.
- [4] YANG J, SUDIK A, WOLVERTON C, *et al.* High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications

- and techniques for materials discovery. *Chemical Society Review*, 2010, **39**(2): 656–675.
- [5] GROCHALA W, EDWARDS P P. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(3): 1283–1316.
- [6] SUN D, MAZUMDER V, ÖNDER METIN, *et al.* Catalytic hydrolysis of ammonia borane via cobalt palladium nanoparticles. *ACS Nano*, 2011, **5**(8): 6458–6464.
- [7] CHEN G, DESINAN S, RENZO R, *et al.* Synthesis of Ni-Ru alloy nanoparticles and their high catalytic activity in dehydrogenation of ammonia borane. *Chemistry - A European Journal*, 2012, **18**(25): 7925–7930.
- [8] QU XIAO-PENG, YU ZHI-QIANG, LI ZE-PING, *et al.* CoRh nanoparticles supported on ZIF-67 as highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia boranes for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(51), 30037–30047.
- [9] ZHANG L, ZHOU LI-QUN, YANG KUN-ZHOU, *et al.* Pd-Ni nanoparticles supported on MIL-101 as high-performance catalysts for hydrogen generation from ammonia borane. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **677**: 87–95.
- [10] CHEN MENG-HUAN, ZHOU LI-QUN, LU DI, *et al.* RuCo bimetallic alloy nanoparticles immobilized on multi-porous MIL-53(Al) as a highly efficient catalyst for the hydrolytic reaction of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(3): 1439–1450.
- [11] LI JUN, ZHU QI-LONG, XU QIANG. Non-noble bimetallic CuCo nanoparticles encapsulated in the pores of metal-organic frameworks: synergistic catalysis in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**(1): 525–530.
- [12] ZHANG XIN-BO, YAN JUN-MIN, HAN SONG, *et al.* Magnetically recyclable Fe@Pt core-shell nanoparticles and their use as electrocatalysts for ammonia borane oxidation: the role of crystallinity of the core. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(8): 2778–2779.
- [13] WETCHAKUN N, CHAIWICHAIN S, INCEESUNGVORN B, *et al.* BiVO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(7): 3718–3723.
- [14] ABDI F F, SAVENIJE T J, MAY M M, *et al.* The origin of slow carrier transport in BiVO<sub>4</sub> thin film photoanodes: a time-resolved microwave conductivity study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(16): 2752–2757.
- [15] DAVID W I F, WOOD I G. Ferroelastic phase transition in BiVO<sub>4</sub>: VI. Some comments on the relationship between spontaneous deformation and domain walls in ferroelastics. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1983, **16**(26): 5149–5166.
- [16] WANG S, CHEN P, BAI Y., *et al.* New BiVO<sub>4</sub> dual photoanodes with enriched oxygen vacancies for efficient solar-driven water splitting. *Advanced Materials*, 2018, **30**(20): 8500–8504.
- [17] XI G, YE J. Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 2010, **46**(11): 1893–1895.
- [18] ZHOU L, WANG W Z, ZHANG L S, *et al.* Single-crystalline BiVO<sub>4</sub> microtubes with square cross-sections: microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(37): 13659–13664.
- [19] YANG K, ZHOU L, YU G, *et al.* Ru nanoparticles supported on MIL-53(Cr, Al) as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Internal Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(15): 6300–6309.
- [20] CAO N, SU J, LUO W, *et al.* Ni-Pt nanoparticles supported on MIL-101 as highly efficient catalysts for hydrogen generation from aqueous alkaline solution of hydrazine for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(18): 9726–9734.
- [21] DAI Z R, PAN Z W, WANG Z L. Gallium oxide nanoribbons and nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(5): 902–904.
- [22] RAKAP M. PVP-stabilized Ru-Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **649**: 1025–1030.
- [23] TAN PING-LIAN. Active phase, catalytic activity, and induction period of Fe/zeolite material in nonoxidative aromatization of methane. *Journal of Catalysis*, 2016, **338**: 21–29.
- [24] ZHANG L, CHEN D, JIAO X. Monoclinic structured BiVO<sub>4</sub> nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(6): 2668–2673.
- [25] WANG Y, TAN G, LIU T, *et al.* Photocatalytic properties of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> {010} facets BiVO<sub>4</sub> interface Z-Scheme photocatalysts induced by BiVO<sub>4</sub> surface heterojunction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **234**: 37–49.
- [26] NING HONG-HUI, LU DI, ZHOU LI-QUN, *et al.* Bimetallic RuM(M=Co, Ni) alloy NPs supported on MIL-110(Al): synergistic catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2018, **31**(1): 99–109.
- [27] LI Y, DAI Y, TIAN X K. Controlled synthesis of monodisperse Pd<sub>5</sub>Sn<sub>100-x</sub> nanoparticles and their catalytic activity for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(30): 9235–9243.
- [28] WANG QI, FU FANG-YU, YANG SHA, *et al.* Dramatic synergy in CoPt nanocatalysts stabilized by “click” dendrimers for hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(2): 1110–1119.
- [29] 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. *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**(9): 4032–4035.
- [30] ZHOU Q, YANG H, XU C. Nanoporous Ru as highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(30): 12714–12721.
- [31] RACHIERO G P, DEMIRCI U B, MIELE P. Bimetallic RuCo and RuCu catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A comparative study of their activity in hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(12): 7051–7065.
- [32] YANG K, ZHOU L, XING X, *et al.* RuCuCo nanoparticles supported on MIL-101 as a novel highly efficient catalysts for the hydrolysis of ammonia borane. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, **225**: 1–8.
- [33] FAN YAN-RU, LI XIAO-JING, HE XIAO-CHUN, *et al.* Effective hydrolysis of ammonia borane catalyzed by ruthenium nanoparticles immobilized on graphitic carbon nitride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(35): 19982–19989.
- [34] CAO N, KAI H U, LUO W, *et al.* RuCu nanoparticles supported on graphene: a highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, **590**(27): 241–246.