



负载型Ru/CN催化剂的制备及其催化氨硼烷水解制氢

刘纾羽 陈辛顺 任文婷 冯佳佳 郝思雨 王小燕 许立信 万超

Preparation of supported Ru/CN catalysts and their performance in hydrogen generation from the catalytic hydrolysis of ammonia borane

LIU Shuyu, CHEN Xinshun, REN Wenting, FENG Jiajia, HAO Siyu, WANG Xiaoyan, XU Lixin, WAN Chao

引用本文:

刘纾羽, 陈辛顺, 任文婷, 冯佳佳, 郝思雨, 王小燕, 许立信, 万超. 负载型Ru/CN催化剂的制备及其催化氨硼烷水解制氢[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(5): 1047–1054. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.11.001

LIU Shuyu, CHEN Xinshun, REN Wenting, FENG Jiajia, HAO Siyu, WANG Xiaoyan, XU Lixin, WAN Chao. Preparation of supported Ru/CN catalysts and their performance in hydrogen generation from the catalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(5): 1047–1054. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.11.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.11.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

制备类石墨相氮化碳多孔光催化剂的模板法发展

Development of template methods for the preparation of porous photocatalysts of graphite-like carbon nitride

工程科学学报. 2021, 43(3): 345 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.07.003>

镧掺杂棒状二氧化铈催化剂低温水解羰基硫的性能

Performance study on low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide catalyzed by lanthanum-doped rod-shaped ceria catalyst

工程科学学报. 2024, 46(7): 1300 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.08.22.002>

氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应

Support effects of oxide-supported single-atom water electrolysis catalysts

工程科学学报. 2024, 46(2): 255 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.13.003>

改性炼钢污泥催化剂的催化脱硝性能

Study of the catalytic denitrification activity of a modified steelmaking sludge catalyst

工程科学学报. 2023, 45(3): 499 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.12.16.006>

电解水制氢技术: 进展、挑战与未来展望

Hydrogen production by water electrolysis: Advances, challenges and future prospects

工程科学学报. 2025, 47(2): 282 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.06.03.004>

微波辅助炭基催化剂催化热解生物质的研究进展

Research progress on biomass catalytic pyrolysis via microwave effects combined with carbon-based catalysts

工程科学学报. 2023, 45(9): 1592 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.11.16.002>

负载型 Ru/CN 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解制氢

刘纾羽¹⁾, 陈辛顺¹⁾, 任文婷¹⁾, 冯佳佳¹⁾, 郝思雨¹⁾, 王小燕¹⁾, 许立信¹⁾,
万 超^{1,2)✉}

1) 安徽工业大学化学与化工学院, 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
✉通信作者, E-mail: wanchao@zju.edu.cn

摘 要 氢的质量分数为 19.6% 的氨硼烷(AB)被广泛认为是安全有效的氢气储存和释放介质. 氮化碳(CN)材料由于其独特的能带结构、优良的化学稳定性以及 N 原子和 C 原子的配位框架, 是 AB 水解催化剂的重要载体. 以三聚氰胺、三聚氰酸以及柠檬酸为原料高温焙烧合成氮化碳载体(CN), 再采用浸渍–还原法制备得到 Ru/CN 负载型纳米催化剂. 利用各种表征手段来探究催化剂的结构组成及微观形貌, 进而考察不同因素对氨硼烷(NH_3BH_3 , AB)水解制氢反应速率的影响. 结果表明: 催化剂的晶格条纹间距为 0.211 nm, 对应于 Ru 的(002)晶面, 证明 Ru 纳米粒子成功负载于 CN 载体表面. Ru 负载量为 0.05 mmol 的 Ru/CN 催化剂初始转化频率(TOF)为 446.4 min^{-1} , Ru/CN 催化 AB 水解制氢反应相对于催化剂用量可以近似看作一级反应; 升温可以增大反应物分子之间的有效碰撞频率, 促使制氢反应更易进行; 且经计算分析表明, AB 浓度对于 Ru/CN 催化 AB 水解制氢反应具有正向影响, 活化能为 $53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ru/CN 催化剂在经过 5 次循环使用后, 仍能催化 AB 完全水解制氢. 这项工作提出了一种构建含贵金属的 AB 水解催化剂的有效方法.

关键词 氨硼烷; 钌催化剂; 氮化碳; 水解制氢; 储氢材料

分类号 TG142.71

Preparation of supported Ru/CN catalysts and their performance in hydrogen generation from the catalytic hydrolysis of ammonia borane

LIU Shuyu¹⁾, CHEN Xinshun¹⁾, REN Wenting¹⁾, FENG Jiajia¹⁾, HAO Siyu¹⁾, WANG Xiaoyan¹⁾, XU Lixin¹⁾, WAN Chao^{1,2)✉}

1) School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China
2) Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China
✉Corresponding author, E-mail: wanchao@zju.edu.cn

ABSTRACT Ammonia borane (AB) has a hydrogen mass fraction of 19.6% and is widely regarded as a safe and efficient medium for hydrogen storage and release. However, developing an effective catalyst to drive hydrogen evolution *via* AB hydrolysis remains a significant challenge. Carbon nitride (CN) materials exhibit a distinctive band structure, outstanding chemical stability, and a coordination framework composed of nitrogen and carbon atoms. The lone electron pairs on nitrogen atoms enhance their coordination with metal atoms more readily than those on carbon atoms. Consequently, most metal atoms preferentially coordinate with nitrogen, making CN a valuable support material for stabilizing noble-metal catalysts. Research indicates that noble metal catalysts, including ruthenium (Ru), silver, palladium, platinum, and rhodium, exhibit exceptionally high catalytic activity in hydrogen production *via* AB hydrolysis. Among these, Ru-based catalysts demonstrate superior performance in AB hydrolysis and are relatively more cost-effective

收稿日期: 2024-07-11

基金项目: 安徽省高校优秀青年项目(2024AH030008); 国家自然科学基金面上项目(22478001)和联合项目(U22A20408); 安徽省自然科学基金优秀青年项目(2408085Y005); 国家自然科学基金青年项目(22108238); 2023、2024 年国家级大学生创新创业训练计划资助项目(S202310260212, S202410360211)

than other noble metal-based catalysts. However, Ru nanoparticles are prone to agglomeration, highlighting the need for suitable support materials to mitigate this issue and enhance their stability. In this study, CN was synthesized *via* high-temperature calcination using melamine, cyanuric acid, and citric acid as raw materials. Subsequently, a Ru/CN-supported nanocatalyst was prepared *via* an impregnation-reduction method. Various characterization techniques were used to analyze the structural composition and microstructure of the catalysts. Additionally, the effects of different factors on the hydrogen production rate during the hydrolysis of ammonia borane (NH_3BH_3 , AB) were systematically investigated. The results revealed that the Ru/CN catalyst exhibits an irregular morphology with a rough surface and depressions, which enhance its surface area and facilitate the formation of active metal sites. The lattice stripe spacing of 0.211 nm corresponds to the (002) crystal plane of Ru, confirming the successful loading of Ru nanoparticles onto the CN support. Furthermore, the Ru nanoparticles were highly dispersed on the support surface, providing abundant active sites for the hydrolytic dehydrogenation reaction of AB. The X-ray photoelectron spectroscopy full spectrum of the Ru/CN catalyst displayed distinct characteristic peaks for carbon (C), nitrogen (N), oxygen (O), and Ru, further verifying the successful incorporation of Ru onto the CN support. The detection of elemental Ru confirmed the successful reduction of Ru^{3+} by sodium borohydride. The presence of Ru in a higher oxidation state is likely due to the partial oxidation of elemental Ru during characterization or performance testing. The Ru/CN catalyst, with a Ru loading of 0.05 mmol, achieved a TOF value of 446.4 min^{-1} . The AB hydrolysis hydrogen production reaction catalyzed by Ru/CN can be approximated as a first-order reaction with respect to the catalyst amount. Increasing the reaction temperature enhances the effective collision frequency between reactant molecules, thereby facilitating hydrogen production. Calculations and analyses revealed that the concentration of AB positively influences the Ru/CN-catalyzed reaction, with an activation energy of $53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. After five cycles of use, the Ru/CN catalyst remains effective in catalyzing the complete hydrolysis of AB for hydrogen production. This study offers a promising pathway for designing efficient noble-metal catalysts for AB hydrolysis.

KEY WORDS ammonia borane; Ru catalyst; carbon nitride; hydrolytic dehydrogenation; hydrogen storage material

自进入 21 世纪以来,随着全球经济的快速发展以及人们对生活质量期望的日益提高,能源消耗总量呈现持续增长的态势,导致资源被过度开采,能源危机问题日益凸显^[1-2]. 能源转型成为一种必然选择,可再生清洁能源代替传统化石燃料是人类社会生存和发展必须面临的挑战^[3-4]. 氢能因其燃烧热值高、氢能量密度高、对环境友好以及来源广泛等优点,被视为是新一代极具前景的能源载体^[5-6]. 且近年来燃料电池飞速发展,氢能应用于燃料电池系统,其转化效率高,对环境无污染,符合当今可持续发展的需求^[7].

氨硼烷 (AB) 具有高储氢密度 (氢质量分数 19.6%)、低摩尔质量 ($30.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)、高稳定性、绿色环保、易于储运等优点,成为当前最具发展潜力的固态储氢材料之一^[8-9],且其水解制氢过程能耗低、成本低、制氢速率快、制氢过程中不产生有害物质. 因此,研究 AB 水解制氢对于推动氢能的利用具有至关重要的实际意义. 研究表明,贵金属 (钌^[10-11]、银^[12]、钯^[13]、铂^[14-15]、铑^[16-17]等) 催化剂在 AB 水解制氢反应中展现出极高的催化活性,相比于其他贵金属,钌基催化剂用于 AB 水解制氢表现出催化性能更优且金属钌的成本相对较为经济,但其纳米粒子极易团聚,需要寻找合适的载体以减少其团聚现象^[18]. 氮化碳 (CN) 材料具有独特的能带结构、优良的化学稳定性以及 N 原子和

C 原子的配位框架,且 N 原子上的孤电子对使金属原子比 C 原子更容易与 N 原子配位,因此大部分金属原子与 N 原子配位,使氮化碳材料成为稳定贵金属催化剂的重要支撑载体^[19].

基于以上分析,本文以三聚氰胺、三聚氰酸以及柠檬酸为原料高温焙烧合成氮化碳载体 (CN),然后采用浸渍还原法将活性组分 Ru 负载于载体表面,制备得到 Ru/CN 负载型催化剂. 随后通过控制单一变量法探究不同因素对 Ru/CN 催化剂催化 AB 水解制氢性能的影响,同时为了全面分析催化剂的性质,还采用多种表征手段深入分析研究其结构组成及微观形貌.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中我们采用以下试剂:三氯化钌水合物 ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 97%)、三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, 98%)、三聚氰酸 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, 99%)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9$, 99.5%)、氨硼烷 (NH_3BH_3 , 99%)、硼氢化钠 (NaBH_4 , 98%). 实验中使用的仪器包括:磁力搅拌器 (上海梓桂仪器有限公司, 型号: ZNCL-DG240*150); 电子分析天平 (上海恒刚仪器仪表有限公司, 型号: FA1004); 台式高速离心机 (广州吉迪仪器有限公司, DLSB-10/30); 真空干燥箱 (邦西仪器科技 (上海) 有限公司, DZF); 管式炉 (上海马弗炉科技仪器有限公司

司, MFLG1200-60); 低温恒温槽(江苏天翎仪器有限公司, DLSB-10/30)。

1.2 催化剂的制备

将 20 mmol 的三聚氰胺和 120 mL 去离子水置于 90 ℃ 的油浴下完全溶解记为 A 溶液, 19 mmol 的三聚氰酸和 120 mL 去离子水置于 90 ℃ 的油浴下完全溶解记为 B 溶液, 1 mmol 的柠檬酸和 10 mL 去离子水搅拌至完全溶解记为 C 溶液, 将 C 溶液倒入 B 溶液中, 搅拌 10 min, 得到 B、C 混合溶液。再将 B、C 混合溶液倒入 A 溶液中, 得到乳白色悬浊液, 室温下搅拌 4 h, 离心收集白色固体。将白色固体分别用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤 4 次, 置于 333 K 真空干燥干燥过夜, 得到载体 CN 前驱体。将得到的 CN 前驱体用研钵研磨成无颗粒状的白色粉末, 然后将白色粉末全部刮取至石英舟中置于管式炉中, 以 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率在 Ar 气氛下升温至 600 K, 保温 4 h, 反应后白色粉末变成淡黄色粉末, 淡黄色粉末即 CN 载体。称取 0.2 g 的 CN 载体, 加入 1 mL 的 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液(质量浓度 $0.01\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 再加入 8 mL 去离子水, 常温下搅拌 24 h, 随后连接低温恒温槽, 并降温至 270 K, 加入 2 mL 还原剂(0.04 g 的 NaBH_4 和 2 mL 水), 恒温搅拌还原 5 h。将还原后的催化剂离心分离、蒸馏水洗涤、再次离心分离, 然后干燥 12 h, 得到理论负载量为 0.05 mmol 的 Ru/CN 催化剂。

1.3 催化剂表征

扫描电子显微镜(SEM): 采用型号为捷克 TESCAN MIRA LMS 的扫描电子显微镜。透射电子显微镜(TEM), JEM-2000FX 型, 日本 JEOL 公司产品; 使用铜网制样, 以乙醇为分散剂拍摄得到高分辨率的 TEM 图。X 射线衍射仪(XRD), D8 Advance, 美国布鲁克仪器公司产品; 测试条件: Cu 靶, 样品形态为粉末, 扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品, 应用于鉴定样品表面的元素构成及其价态。

1.4 催化剂性能测试

本文性能测试采用排水集气法收集制取的氢气, AB 水解制氢的反应装置如图 1, 在温度为 25 ℃ 的条件下, 使用 20 mg 的 Ru/CN 催化剂置于反应瓶底部, 连接低温恒温箱以保持温度恒定, 等待反应系统稳定, 检漏, 以保证在 AB 水解制氢反应过程中反应器具有良好气密性。称 1 mmol 的 AB 冷藏, 2 mL 去离子水置于恒温箱中预热至与反应温度相同, 混合氨硼烷和去离子水至完全溶解, 注入

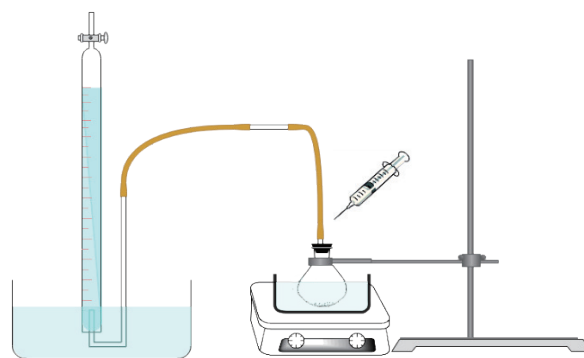


图 1 氨硼烷脱氢反应装置图

Fig.1 AB dehydrogenation reaction apparatus diagram

到反应瓶中, 当集气管冒出第一个气泡开始计时, 每 5 mL 记一次时间直至反应结束。

1.5 循环性能测试

对于催化剂的循环稳定性测试, 我们称取 Ru/CN 催化剂 20 mg, 然后将催化剂置于反应器中, 步骤和 AB 制氢性能测试一样, 反应结束后, 离心收集催化剂烘干进行下一次循环, 在此过程中产生损耗用同种催化剂补足, 保证其质量不变, 随后进行反应, 评估检测催化剂的循环稳定性。

1.6 催化剂初始转化频率(TOF)值的计算

本实验中的 TOF 值可以根据下面的公式进行计算:

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{H}_2)}{n}$$

其中, $n(\text{H}_2)$ 是当 AB 转化率达到 20% 时所释放的 H_2 的摩尔数, n 是催化剂中金属原子的总摩尔数, t 为 AB 转化率达到 20% 时所需要的反应时间。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜测试分析(SEM)

扫描电子显微镜测试分析(SEM)被用来探究催化剂 Ru/CN 的微观形貌, 图 2 为 Ru/CN 不同标尺下的 SEM 图像, 可以观察到 Ru/CN 呈现出不规则形貌, 其表面粗糙且有凹陷, 这种结构有利于提高催化剂 Ru/CN 的表面积, 促进金属活性位点的形成。

2.2 透射电子显微镜测试分析(TEM)

图 3 是 Ru/CN 在不同放大倍数的透射电子显微镜分析图。如图 3(a)~(c)所示, 金属纳米粒子 Ru 存在于 CN 载体表面且均匀分布。此外, 对催化剂 Ru/CN 的高分辨率 TEM 图进行晶格条纹分析(图 3(d)), 可以观察到 Ru/CN 的晶格间距为 0.211 nm, 对应于 Ru 的(002)晶面。

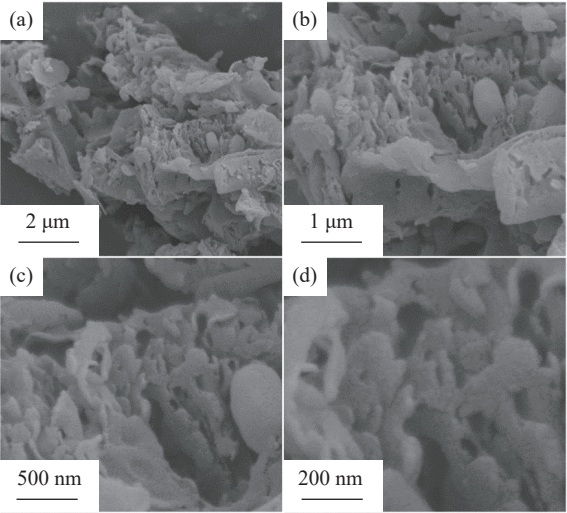


图 2 Ru/CN 催化剂的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of the Ru/CN catalyst

2.3 X 射线光电子能谱测试分析 (XPS)

X 射线光电子能谱被应用于鉴定样品表面的元素构成及其价态. 图 4(a) Ru/CN 催化剂的全谱图中 C、N、O、Ru 元素均出现了明显的特征峰, 表明 Ru 元素被成功负载到 CN 载体表面. 催化剂 Ru/CN 的 Ru 3d 分谱 (图 4(b)) 于 280.7、281.5、284.8 和 285.4 eV 出现的吸收峰分别归属于 $\text{Ru}^0 3d_{5/2}$ [18]、

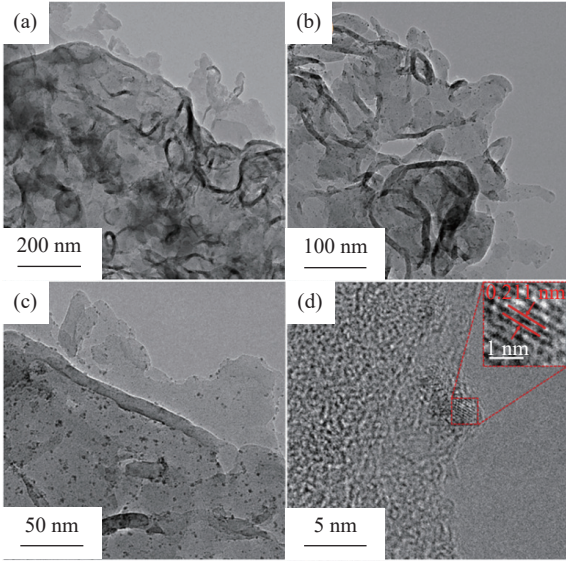


图 3 Ru/CN 催化剂不同放大倍率的 TEM 图
Fig.3 TEM images of the Ru/CN catalyst at different magnifications

$\text{Ru}^{n+} 3d_{5/2}$ [19]、 $\text{Ru}^0 3d_{3/2}$ [20] 和 $\text{Ru}^{n+} 3d_{3/2}$ [21], 单质钌的存在证明硼氢化钠成功将 Ru^{3+} 还原, 钌的高价态仍然存在可能是表征期间或是性能测试期间部分钌单质的氧化所致 [22]. 分析 Ru/CN 的 C 1s 分谱 (图 4(c)), 可以观察到 288.2 eV 和 284.6 eV 的两个显著的特征峰, 分别对应于 $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{C}$. 对

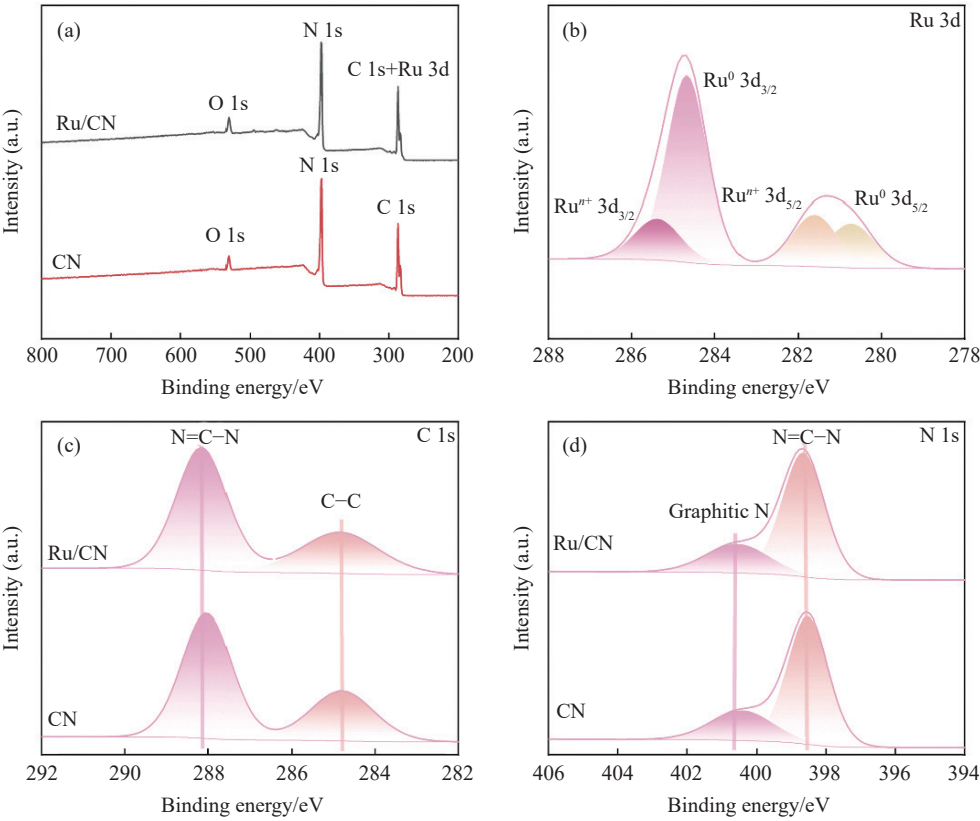


图 4 (a) 催化剂 Ru/CN 和载体 CN 的全谱图以及相对应的精细谱图; (b) Ru 3d; (c) C 1s; (d) N 1s
Fig.4 (a) Full spectrum of the Ru/CN catalyst and CN carrier, along with the corresponding fine spectra; (b) Ru 3d; (c) C 1s; (d) N 1s

于图 4(d)中所示的 N 1s 分谱, 可以观察到 398.7 eV 和 400.7 eV 分别对应于 C—N=C 和石墨氮的特征峰^[23].

2.4 X-射线电子衍射测试分析 (XRD)

为探究催化剂的晶型结构, 我们对催化剂和载体进行了 X 射线电子衍射分析, 如图 5 所示, 载体 CN 的 XRD 图谱与文献 [24] 中一致, 证明 CN 材料成功合成, 载体 CN 和催化剂 Ru/CN 在 2θ 为 27.9° 附近处存在一个较宽的衍射峰, 这可以归属于 C_3N_4 的特征衍射峰, 但催化剂 Ru/CN 的 XRD 图谱中对应 C_3N_4 的特征衍射峰强度明显减弱, 说明 Ru 粒子的引入在一定程度上对载体 CN 的晶体结构产生了影响^[25]. 此外, Ru/CN 的 XRD 图谱中并未出现其他 Ru 的特征衍射峰, 这可能是归因于金属 Ru 粒子尺寸过小, 或是 Ru 粒子于载体表面呈高分散态, 或是由于催化剂在低温下制备的, 很可能是非晶状态^[26-27].

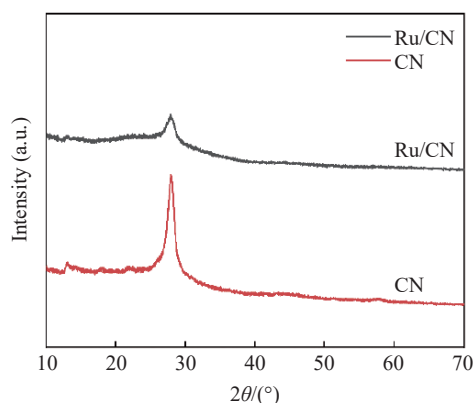


图 5 催化剂 Ru/CN 和载体 CN 的 XRD 谱图

Fig.5 XRD pattern of the Ru/CN catalyst and CN carrier

2.5 性能测试分析

为了研究催化剂的用量对制氢反应的影响,

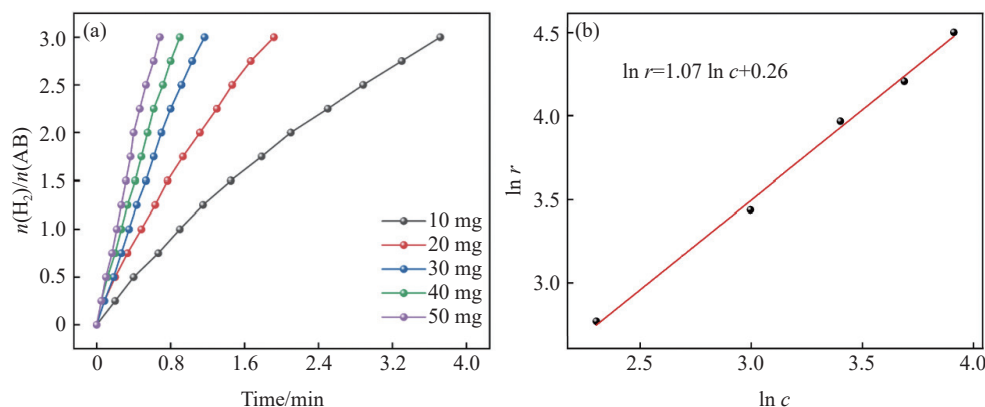


图 6 (a) 催化剂用量与制氢速率关系曲线; (b) 制氢速率与催化剂用量的对数值关系曲线

Fig.6 (a) Relationship between catalyst dosage and hydrogen production rate; (b) logarithmic correlation between hydrogen production rate and catalyst dosage

本组实验以催化剂用量为单一变量 (10、20、30、40、50 mg), 保持 AB 浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度 298 K 不变进行实验, 结果如图 6(a), 当催化剂用量为 20 mg 的条件下, 催化剂 Ru/CN 的 TOF 值为 446.4 min^{-1} , 随着催化剂用量的增加, 催化剂催化 AB 水解制氢速率提升. 随后我们以其速率曲线斜率 r 的对数值为纵坐标, 对应催化剂用量 c 的对数值为横坐标绘制了相应的动力学曲线 (图 6(b)), 斜率为 1.07, 表明催化 AB 水解制氢相对于催化剂的用量可近似为一级反应.

探究 AB 浓度对其水解制氢反应的影响, 本组实验采用单一变量法, 确定 AB 浓度梯度为 0.25、0.5、0.75、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他条件不变, 测试其制氢速率曲线, 如图 7(a) 所示, AB 制氢速率斜率随自身浓度增加会存在部分差异, 说明 AB 浓度对于 Ru/CN 催化其自身水解制氢反应有少量影响. 以 $\ln r$ 纵坐标, $\ln[\text{AB}]$ 为横坐标经动力学分析, 绘制动力学曲线 (图 7(b)), 斜率为 0.32, $[\text{AB}]$ 表示 AB 浓度, 对于 Ru/CN 催化自身水解制氢反应具有正向影响.

为考察反应温度对 AB 水解制氢反应的影响, 设置温度梯度为 288、293、298、303、308 K, 除反应温度外的其他变量恒定不变. AB 水解制氢速率曲线 (图 8(a)) 斜率随温度升高而增加, 说明升温有利于制氢反应的发生. 因为升温可以增大反应物分子之间的有效碰撞频率, 促使制氢反应更易进行. 此外, 以阿伦尼乌斯方程为依据, $\ln r$ 纵坐标, T^{-1} 为横坐标, 分析拟合绘制 Arrhenius 曲线 (图 8(b)), 计算 Ru/CN 催化 AB 水解的表现活化能为 $53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

为探究 Ru/CN 的循环稳定性, 称取 Ru/CN 催化剂 20 mg, 然后将催化剂置于反应器中, 步骤与 AB 制氢性能测试相同, 待反应结束后, 离心收集

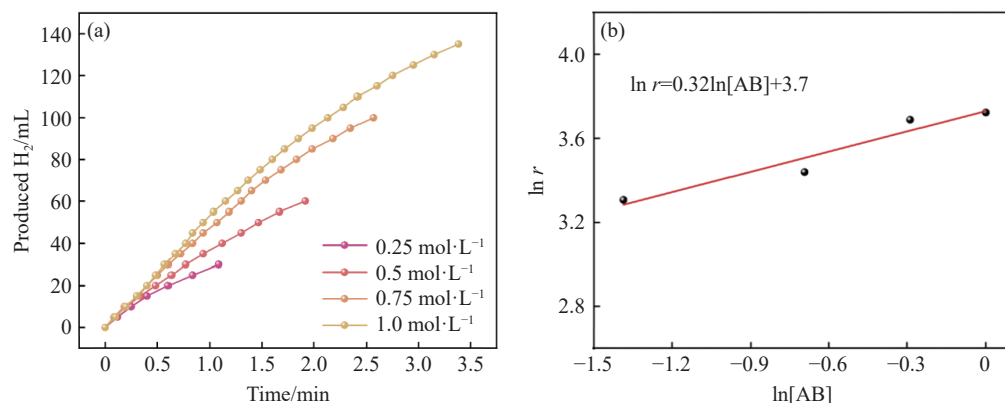


图 7 (a) AB 浓度变化对制氢速率的影响; (b) AB 浓度与其自身水解速率的关系曲线

Fig.7 (a) Effect of AB concentration variation on hydrogen production rate; (b) relationship curve between AB concentration and its hydrolysis rate

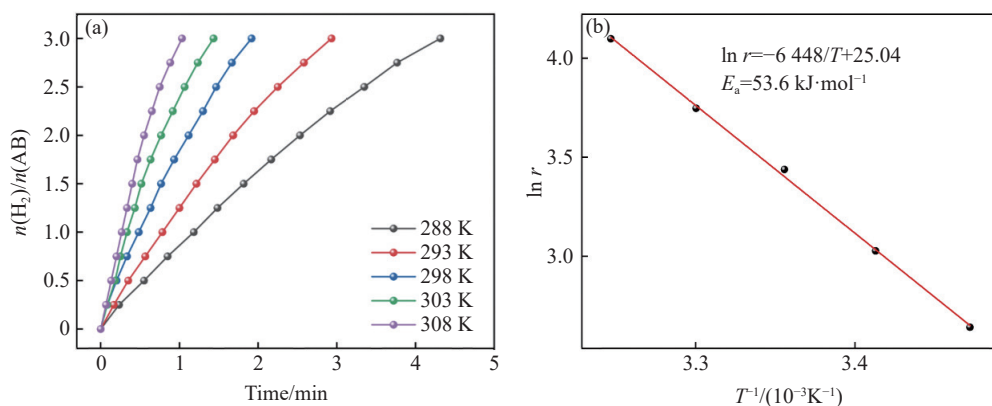


图 8 (a) 反应温度变化对制氢速率影响; (b) 制氢速率与反应温度的关系曲线

Fig.8 (a) Effect of reaction temperature on hydrogen production rate; (b) relationship between hydrogen production rate and reaction temperature

催化剂烘干进行下一次循环. 催化剂循环稳定性如图 9, 经过 5 次循环后, Ru/CN 的催化活性无显著变化, 由此可知该催化剂具有良好的稳定性.

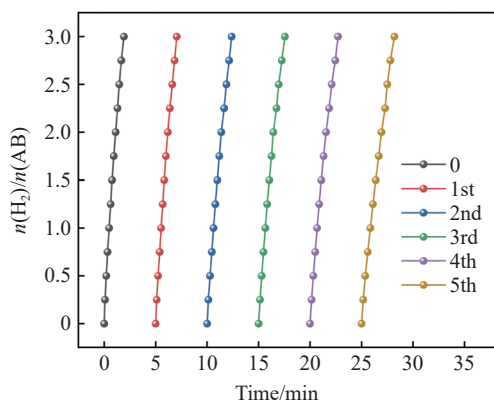


图 9 Ru/CN 催化 AB 水解制氢循环性能图

Fig.9 Cycle stability test of Ru/CN catalyst for hydrogen generation from AB

3 结论

以三聚氰胺、三聚氰酸以及柠檬酸为原料高温焙烧合成氮化碳载体(CN), 然后采用浸渍还原

法得到 Ru/CN 负载型单原子催化剂. 对制备的催化剂进行性能测试和表征分析, 结论如下:

(1) 表征结果表明, 实验所制备的 Ru/CN 催化剂含有 C、N、O、Ru 等元素, 证明 Ru 纳米粒子成功负载于载体表面, 且通过分析发现贵金属 Ru 纳米粒子于载体表面呈高分散态, 可以为 Ru/CN 催化剂催化 AB 水解制氢反应提供更多活性位点; 在高分辨率 TEM 图中分析晶格条纹间距为 0.211 nm, 对应于 Ru 的(002)晶面, 这也进一步证明了 Ru 纳米粒子成功负载于 CN 载体表面.

(2) 在温度为 298 K, 催化剂用量为 20 mg 的条件下, 催化剂 Ru/CN 的 TOF 值为 446.4 min^{-1} , 表观活化能为 $53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并且催化剂 Ru/CN 在经过循环 5 次后, 仍能保持较好的催化效果; Ru/CN 催化 AB 水解制氢反应对于催化剂用量可以近似看作一级反应, 且经计算分析表明, AB 浓度对于 Ru/CN 催化 AB 水解制氢的反应具有正向影响.

参 考 文 献

- [1] Meng A Y, Zhang L Y, Cheng B, et al. Dual cocatalysts in TiO₂

- photocatalysis. *Adv Mater*, 2019, 31(30): 1807660
- [2] Wu H, Zheng J N, Li R, et al. Synthesis of NiPt/CeO₂ catalyst and its catalytic performance for hydrogen production via hydrazine hydrate decomposition. *J Chin Soc Rare Earths*, 2024, 42(6): 1102
(吴慧, 郑君宁, 李蓉, 等. NiPt/CeO₂ 催化剂的制备及其催化水合肼分解制氢性能研究. 中国稀土学报, 2024, 42(6): 1102)
- [3] Jiang C M, Wang Z M, Yu R B. Support effects of oxide-supported single-atom water electrolysis catalysts. *Chin J Eng*, 2024, 46(2): 255
(蒋朝敏, 王祖民, 于然波. 氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应. 工程科学学报, 2024, 46(2): 255)
- [4] Wan C, Sun L, Xu L X, et al. Novel NiPt alloy nanoparticle decorated 2D layered g-C₃N₄ nanosheets: A highly efficient catalyst for hydrogen generation from hydrous hydrazine. *J Mater Chem A*, 2019, 7(15): 8798
- [5] Kong J, Li R, Liu Y, et al. Research progress of hydrogen production from hydrous hydrazine decomposition catalyzed by metal catalysts. *Chin J Rare Met*, 2024, 48(8): 1177
(孔军, 李蓉, 刘勇, 等. 金属催化剂催化水合肼分解制氢的研究进展. 稀有金属, 2024, 48(8): 1177)
- [6] Balaraman E, Khaskin E, Leitus G, et al. Catalytic transformation of alcohols to carboxylic acid salts and H₂ using water as the oxygen atom source. *Nat Chem*, 2013, 5(2): 122
- [7] Shao Z G, Yi B L. Developing trend and present status of hydrogen energy and fuel cell development. *Bull Chin Acad Sci*, 2019, 34(4): 469
(邵志刚, 衣宝廉. 氢能与燃料电池发展现状及展望. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 469)
- [8] Fu F Y, Wang C L, Wang Q, et al. Highly selective and sharp volcano-type synergistic Ni₂Pt@ZIF-8-catalyzed hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(31): 10034
- [9] Liao J Y, Wu Y J, Shao Y X, et al. Ammonia borane methanolysis for hydrogen evolution on Cu₃Mo₂O₉/NiMoO₄ hollow microspheres. *Chem Eng J*, 2022, 449: 137755
- [10] Wu H, Zheng J N, Zuo Y H, et al. Preparation of NiPd/TiO₂ catalyst and its catalytic performance in formic acid decomposition for hydrogen production. *Fine Chem*, 2024, 41(6): 1302
(吴慧, 郑君宁, 左佑华, 等. NiPd/TiO₂ 催化剂的制备及催化甲酸分解制氢. 精细化工, 2024, 41(6): 1302)
- [11] Li Y T, Zhang S H, Zheng G P, et al. Ultrafine Ru nanoparticles anchored to porous g-C₃N₄ as efficient catalysts for ammonia borane hydrolysis. *Appl Catal A Gen*, 2020, 595: 117511
- [12] Chen J M, Lu Z H, Wang Y Q, et al. Magnetically recyclable Ag/SiO₂-CoFe₂O₄ nanocomposite as a highly active and reusable catalyst for H₂ production. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40(14): 4777
- [13] Wang W, Lu Z H, Luo Y, et al. Mesoporous carbon nitride supported Pd and Pd-Ni nanoparticles as highly efficient catalyst for catalytic hydrolysis of NH₃BH₃. *ChemCatChem*, 2018, 10(7): 1620
- [14] 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. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(40): e202305371
- [15] Aksoy M, Metin Ö. Pt nanoparticles supported on mesoporous graphitic carbon nitride as catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(7): 6836
- [16] He H B, Li H X, Jiang T N, et al. Preparation of composite catalyst Fe₃O₄/ZIF-9 and its rapid degradation rates toward methylene blue. *Chin J Eng*, 2024, 46(2): 268
(何浩波, 李海旭, 姜天男, 等. Fe₃O₄ 与 ZIF-9 复合催化剂的制备及其快速降解亚甲基蓝的研究. 工程科学学报, 2024, 46(2): 268)
- [17] Tonbul Y, Akbayrak S, Özkaz S. Group 4 oxides supported rhodium(0) catalysts in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(27): 14164
- [18] Zhu R X, Liu R Y, Xie J, et al. Preparation of Co_{0.6}Ni_{0.4}/NC catalyst and its catalytic performance for hydrogen production from ammonia borane hydrolysis. *Petrol Process Petrochem*, 2024, 55(7): 69
(朱若璇, 刘睿莹, 谢婧, 等. Co_{0.6}Ni_{0.4}/NC 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解制氢性能研究. 石油炼制与化工, 2024, 55(7): 69)
- [19] Alemdar S, Basak A, Metin O. Exploring the enhanced catalytic activity of Pt nanoparticles generated on the red phosphorus/graphitic carbon nitride binary heterojunctions in the photo-assisted hydrolysis of ammonia borane. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(41): 48096
- [20] Zhong F Y, Wang Q, Xu C L, et al. Ultrafine and highly dispersed Ru nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanosheets: Efficient catalysts for ammonia borane hydrolysis. *Appl Surf Sci*, 2018, 455(15): 326
- [21] Wang R Y, Wang Y, Ren M Q, et al. Effect of ceria morphology on the catalytic activity of Ru/ceria for the dehydrogenation of ammonia borane. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(10): 6757
- [22] Akbayrak S, Erdek P, Özkaz S. Hydroxyapatite supported ruthenium(0) nanoparticles catalyst in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane: Insight to the nanoparticles formation and hydrogen evolution kinetics. *Appl Catal B Environ*, 2013, 142: 187

- [23] Park K W, Choi J H, Kwon B K, et al. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *J Phys Chem B*, 2002, 106(8): 1869
- [24] Jiang X H, Zhang L S, Liu H Y, et al. Silver single atom in carbon nitride catalyst for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(51): 23112
- [25] Wan C, Liu X L, Wang J P, et al. Heterostructuring 2D Co₂P nanosheets with 0D CoP via a salt-assisted strategy for boosting hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis. *Nano Res*, 2023, 16(5): 6260
- [26] Yu H G, Xiao P, Wang P, et al. Amorphous molybdenum sulfide as highly efficient electron-cocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ evolution. *Appl Catal B Environ*, 2016, 193(15): 217
- [27] Li G, Li R, Liu Y, et al. Preparation of Rh/N-SBC nanocatalyst and its catalytic performance for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chin J Rare Met*, 2024, 48(7): 944
(李贵, 李蓉, 刘勇, 等. Rh/N-SBC 纳米催化剂的制备及其催化氨硼烷水解产氢性能研究. 稀有金属, 2024, 48(7): 944)