

用于高效产氢的多功能 Co-B 催化剂

李佳璇, 王临才, 仲鸣慎

(上海第二工业大学 a. 电子废弃物研究中心; b. 上海电子废弃物资源化协同创新中心; c. 资源循环科学与工程中心, 上海 201209)

摘 要: 通过简易的溶液沉淀法, 一步制备了几种纳米级钴硼 (Co-B) 催化剂, Co-B 化合物可用作多功能催化剂, 主要用于水解 NaBH_4 和电解水制氢。研究发现 Co-B 的催化活性与制备工艺密切相关。以四氢呋喃 (THF) 为溶剂制备的 Co-B 化合物, 当 Co、B 原子比为 1.8 时, Co-B 化合物展现了较高的催化活性, 催化 NaBH_4 水解产氢速率可达 $7.45 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{g})$ 。此外, 在 $100 \text{ A}/\text{m}^2$ 的电流密度下, Co-B 化合物可催化电水解, 其析氢反应和析氧反应的过电位分别为 270 mV 和 310 mV 。

关键词: 钴-硼催化剂; 硼氢化钠水解; 析氢速率; 全水分解

中图分类号: TQ116.21

文献标志码: A

Multifunctional Co-B Catalysts for Highly Efficient Hydrogen Generation

LI Jiaxuan, WANG Lincai, ZHONG Mingshen

(a. WEEE Research Center; b. Shanghai Collaborative Innovation Center for WEEE Recycling; c. Research Center of Resource Recycling Science and Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Nano-scale cobalt boron (Co-B) catalysts were prepared in one step by simple solution precipitation, and Co-B compounds were used as multifunctional catalysts for NaBH_4 hydrolysis and electrolysis of hydrogen. It was found that the catalytic activity of Co-B was closely related to the preparation process. When the ratio of Co and B was 1.8, Co-B compound prepared by using tetrahydrofuran (THF) as solvent exhibited high catalytic activity and the hydrogen production rate of NaBH_4 hydrolysis could reach $7.45 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{g})$. In addition, at a current density of $100 \text{ A}/\text{m}^2$, electrohydrolysis could be catalyzed, and the overpotentials of hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction were 270 mV and 310 mV respectively.

Keywords: Co-B catalysts; sodium borohydride hydrolysis; hydrogen evolution rate; overall water splitting

0 引言

氢能是化石燃料的替代能源, 可作为安全和清洁能源, 为了满足其未来的巨大需求, 实用和环保型产氢技术的需求显著增加^[1]。碱性硼氢化物溶液水解 (例如 NaBH_4 , NH_3BH_3) 和碱性水电解是两种不产生 CO_2 的环保型制氢

工艺且被广泛研究^[2]。大部分研究集中在探索高效和低成本催化剂上, 可通过降低阴极上析氢反应 (HER) 和阳极析氧反应 (OER) 的过电位^[3], 来提高硼氢化物水解时的氢生成速率 (HGR)。Co、Ni 及其合金 (Co-P、Co-B^[5-6]、Co-C-rGO^[7]、Ni-B^[8]、Co-Ni-P^[9]) 等催化剂可用于水解反应, 同时 Ni-B^[10]、Co-B^[11]、Co-Mo-B^[12]、

收稿日期: 2018-10-17

通信作者: 王临才 (1978-), 男, 山东青州人, 副教授, 博士, 主要研究方向为电子废弃物资源化。E-mail: lcwang@sspu.edu.cn

基金项目: 上海第二工业大学校基金 (EGD17XQD11), 上海第二工业大学研究生项目基金 (EGD18YJ0072), 上海第二工业大学重点学科建设项目 (XXKZD1602), 上海市高原学科 - 环境科学与工程 (资源循环与工程) (A30DB182602) 资助

Ni-Co^[13]、Co₂B^[14]、Co-Ni/MoS₂^[15] 等催化剂也可用于水电解。Co-B 已被证明是多功能催化剂, 从而引起人们的广泛关注。其为化学稳定的化合物, 具有多种组成形式, 如: Co_xB ($x = 1, 2 \cdots$)^[16]。此类非贵金属基催化剂具有特殊的电磁特性, 如磁性 Co-B 催化剂可以在使用后磁性分离^[5]。其在水解反应以及电催化水分解反应中也表现出较高的催化活性^[17-18]。

制备 Co-B 的常规方法为元素合成和还原金属氧化物两种, 但合成温度较高使催化剂价格昂贵且具有挑战性^[19-20]。在室温条件下, 溶液沉淀法制备无定形钴硼合金的研究始于 20 世纪 50 年代^[21], 后来溶液沉淀法被证明是制备各种形态纳米级 Co-B 的简便和普遍的方法^[22]。尽管溶液沉淀法在 Co-B 的组成调节方面也具有相当大的潜力, 但所研究的大多数 Co-B, $n(\text{Co:B})$ 约为 2^[21-23]。

前期研究表明, 制备 Co-B 的方法和反应溶剂对其催化活性起着决定性的作用, 但仍然不明确。期望进一步研究, 有助于开发出更有效的 Co-B 催化剂复合材料, 替代贵重催化剂用于产氢技术中。

本文利用溶液沉淀法, 在水 (H₂O), 四氢呋喃 (THF) 及乙醇 (C₂H₅OH) 溶剂中, CoCl₂ 与 NaBH₄ 简单反应, 制得纳米 Co-B 催化剂。研究表明, Co-B 在水解反应和电催化水解反应中的催化活性与 Co-B 的制备溶剂密切相关。

1 实验部分

1.1 材料

CoCl₂·6H₂O (AR) 和 NaBH₄ (AR, 98%) 购自 Sigma-Aldrich。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, AR), Nafion(AR), C₂H₅OH (AR, 99.5%), THF (AR, 99.5%) 和氢氧化钠 (NaOH, AR) 均购自 Aladdin。H₂O (DI, 18.0 MΩ·cm) 为超纯水。

1.2 催化剂的制备

在 H₂O、C₂H₅OH 和 THF 3 种不同体系中通过化学还原法制备 Co-B 催化剂。将 0.7138 g CoCl₂·6H₂O 和 0.3 g PVP 加入 100 mL 烧瓶中, 然后加入 20 mL THF 溶剂。室温搅拌 1 h, 将 0.2648 g NaBH₄ 迅速滴加到烧瓶中, 控制温度 0 °C, 搅拌 (450 r/min) 反应 2 h, 反应完毕, 将黑色沉淀用 H₂O 和 C₂H₅OH 交叉洗涤 3 次以除去未反应的物质和可

溶性副产物, 收集制得的材料在 70 °C 下干燥。采用上述同样的方法, 制备 H₂O 和 C₂H₅OH 体系的 Co-B 催化剂。

1.3 表征方法

电感耦合等离子体光谱仪 (ICP, Perkin-Elmer Optima 5300) 分析催化剂的化学组成。X 射线衍射仪 (XRD, D8-Advance, Cu Kα 辐射, 16 kW) 和扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 分别研究 Co-B 的晶态和无定形结构。X 射线光电子能谱 (XPS) 测定表面电子态, 所有样品在纯氩 (Ar) 气氛中预处理以避免氧化。Co-B 催化剂的磁性表征是在 25 °C 下使用磁强计 (MagLab-12, Oxford) 进行的, 并且样品的质量小于 2 mg。利用 CHI660D 电化学分析仪 (CH Instruments, Inc, 上海) 以标准三电极配置在 1.0 mol/L KOH 水溶液电解质中进行电化学测试。

1.4 Co-B 用于 NaBH₄ 水解

Co-B 用作 NaBH₄ 水解反应的催化剂。在室温下将 0.01 g Co-B 粉末置入试管中, 然后用针管快速注入 5 mL, 含有质量分数 5% 的 NaBH₄ 和质量分数 2% 的 NaOH 的水溶液, 产生的 H₂ 积聚在与气压计相连的倒梯度量筒中, 计算 HGR [L/(min·g)] 和活化能 (E_a , kJ/mol)。HGR 的计算公式如下:

$$k = \frac{(p - p_0) \times 363 \times 10 \times 60}{t \times 1000} \quad (1)$$

式中: k 为 HGR [L/(min·g)]; p_0 和 p 分别为初始压力和总压力 (Pa); t 为催化时间 (s); 363 为梯度量筒体积 (mL)。

在不同的温度下测定 NaBH₄ 水解反应的 E_a , 且符合:

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

式中: T 为绝对温度 (K); A 为预指数因子; R 为常数 [8.314 J/(K·mol)]。

1.5 电化学测试

先制备 Co-B 在钛 (Ti) 箔上的工作电极 (Co-B@Ti), 将 5 mg 的 Co-B 催化剂粉末在 975 μL C₂H₅OH 和 25 μL 质量分数 5% 的 Nafion 的混合物中制备催化剂溶液, 超声处理 30 min。取 10 μL 该混合溶液移液至预先经过抛光和清洁的 Ti 箔 (1 cm × 1 cm) 上以形成催化剂膜, 并在 65 °C 下干燥 10 min, 负载量为 1.2 mg/cm²。在析氢和析氧测试之前, 使 H₂ 和 O₂ 在 1 mol/L KOH 电解液中持续

通气 30 min, 确保 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡。然后, Co-B@Ti 作为工作电极, 石墨棒作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。同时, 与商业性的 Pt/C 和 IrO_2 做对比。 Pt-C/Ti (1.2 mg/cm^2)、 IrO_2/Ti (1.2 mg/cm^2) 电极与 Co-B@Ti 制备方法相同。电流都没有针对欧姆电位下降进行校正, 使用以下等式将测量的电位校准至可逆氢电极 (RHE):

$$E(\text{RHE}) = E(\text{SCE}) + 0.242 + 0.059 \text{ pH} \quad (3)$$

使用扫描速率为 5 mV/s 的线性扫描伏安法获得极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 结构特点

Co-B 催化剂是 NaBH_4 分别在 H_2O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 THF 溶剂中还原 CoCl_2 所得到的, 分别表示为 $\text{Co-B(H}_2\text{O)}$ 、 $\text{Co-B(C}_2\text{H}_5\text{OH)}$ 、 Co-B(THF) 。利用 XRD、SEM 分析 Co-B 黑色粉末的晶体结构和表面形貌。图 1 所示为 Co-B 在不同溶剂体系中的 XRD, 没有明显的杂质峰, 说明 Co-B 催化剂是非晶态。由图 2(a)~(c) 的 SEM 中可见, Co-B 催化剂为纳米颗粒, 其直径为 $50\sim 80 \text{ nm}$ 。所得纳米粒子在表面分布不均匀, 随机生长在催化剂表面, 可以为 NaBH_4 的催化水解提供丰富的活性位点。

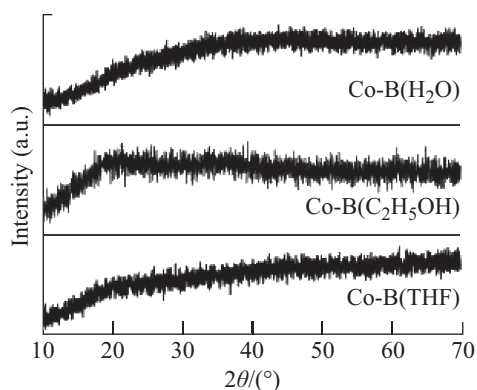


图 1 不同体系中 Co-B 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the Co-B catalyst in different systems

图 3 所示为 Co-B(THF) 的磁性光学照片, 可以看出催化剂完全被磁铁吸附, 溶液变为无色透明。图 4 所示为 298 K 时 Co-B 催化剂在不同体系的磁滞回线。 Co-B(THF) 的饱和磁化强度 (M_s) 值为 $39.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 而 $\text{Co-B(H}_2\text{O)}$ 和 $\text{Co-B(C}_2\text{H}_5\text{OH)}$ 的 M_s 则为 $30.1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 和 $5.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 这种现象归

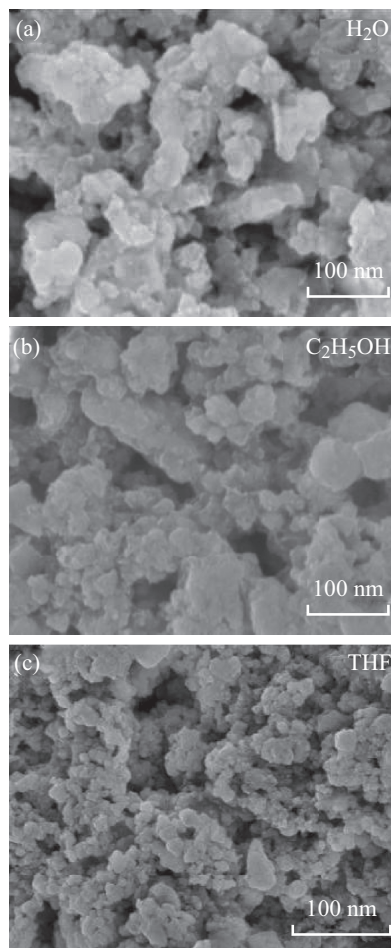


图 2 $\text{Co-B(H}_2\text{O)}$ 、 $\text{Co-B(C}_2\text{H}_5\text{OH)}$ 和 Co-B(THF) 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of $\text{Co-B(H}_2\text{O)}$, $\text{Co-B(C}_2\text{H}_5\text{OH)}$ and Co-B(THF)

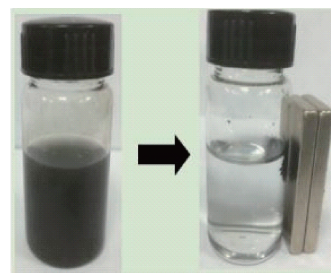


图 3 Co-B(THF) 的磁性光学照片

Fig. 3 Magnetic optical photographs of Co-B(THF)

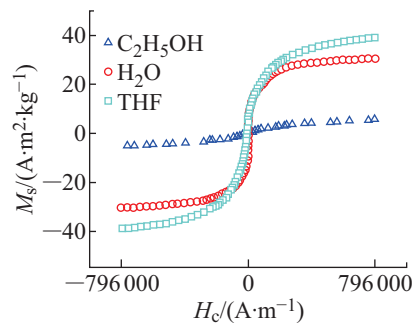


图 4 298 K 时 Co-B 的磁滞回线

Fig. 4 The hysteresis loop of Co-B catalysts at 298 K

因于 THF 体系制得的 Co-B 催化剂有较大的比表面积, 而永磁场中磁性粒子的能量通过单个磁畴中的磁性分子的数量与其体积成比例^[24]。此外, 纳米材料在磁性催化剂的表面上缺乏完全配位, 并且自旋也是无序的。这也是导致 Co-B(THF) 的 M_s 值增大的另一个因素^[25]。Co-B(H₂O) 的矫顽力 (H_c) (1 990 A/m) 高于 Co-B(THF) (0 A/m)。这表明 Co-B(THF) 具有优异的磁性^[26]。

所制备的 Co-B 的组成不同, 对 NaBH₄ 的催化水解有着强烈影响。由表 1 可知, 当 $n(\text{CoCl}_2:\text{NaBH}_4)$ 为 3:7 时, Co-B(THF) 的 HGR

为 7.45 L/(g·min); 同时 ICP 分析表明, 所制备的催化剂 Co 与 B 的原子比为 1.80:1。另外, Co-B(THF) 的最高 HGR 为 7.45 L/(min·g)。H₂O 和 C₂H₅OH 体系中最高 HGR 分别为 4.21 L/(min·g) 和 6.00 L/(min·g)。Co-B(H₂O) 作为对照组, 在相同 $n(\text{CoCl}_2:\text{NaBH}_4)$ 条件下, 其催化剂的 HGR 总是低于 Co-B(THF) 和 Co-B(C₂H₅OH)。这是由于 Co-B(THF) 的 B 可以在 CoCl₂ 与 NaBH₄ 还原反应期间与 Co 结合, 所述还原剂能够改善 Co 碱的催化剂活性。

表 1 298 K 时所制备催化剂的条件、组成及性质

Tab. 1 The conditions, composition and property of the as-prepared catalysts at 298 K

体系	$n(\text{CoCl}_2:\text{NaBH}_4)$	ICP (Co、B 原子比)	HGR/[L·(min·g) ⁻¹]	E_a /(kJ·mol ⁻¹)
H ₂ O	3:7	0.90:1	4.21	38.15
	3:8	1.33:1	2.84	34.54
	3:9	1.36:1	3.30	37.29
C ₂ H ₅ OH	3:7	1.24:1	5.14	49.27
	3:8	1.30:1	6.00	56.05
	3:9	1.37:1	4.82	45.49
THF	3:7	1.80:1	7.45	26.85
	3:8	1.94:1	4.99	24.57
	3:9	2.01:1	3.72	25.22

2.2 NaBH₄ 水解与电化学性能

298 K 时, Co、Co-B(H₂O)、Co-B(C₂H₅OH) 和 Co-B(THF) 催化剂的 NaBH₄ 水解曲线如图 5 所示。可以看出, 在不同体系中的产氢率几乎与反应时间成线性比例。

反应温度是影响催化反应的重要因素。图 6 所示为温度在 283~313 K 范围内对催化反应的影响。其中, 产氢率为 NaBH₄ 在不同体系中 Co-B 水解制氢时的实际产氢量与理论产氢量之比。3 个体系的产氢率随着温度的升高急剧增加, 根据式 (1) 和 (2) 计算, Co-B(H₂O) 的 HGR 从 293 K 时的 2.20 L/(min·g) 到 313 K 的 7.15 L/(min·g), E_a 为 39.48 kJ/mol。Co-B(C₂H₅OH) 的 E_a 为 56.05 kJ/mol。298 K 时, Co-B(THF) 的 HGR 为 7.45 L/(min·g), 303 K 时为 11.50 L/(min·g), E_a

较低, 为 26.85 kJ/mol。这是由于 Co-B 催化剂, 特别是 Co-B(THF) 加速了 NaBH₄ 分子的运动, 导致越来越多的有效碰撞达到能量阈值。

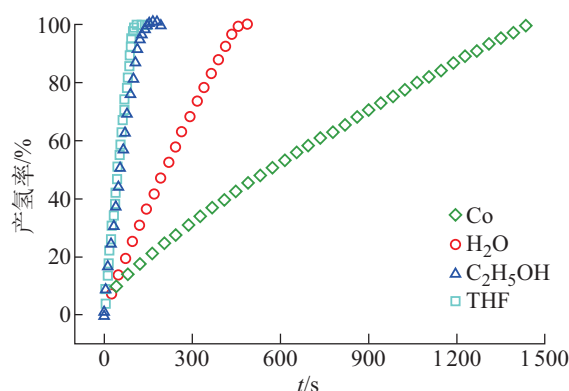


图 5 298 K 时 Co、Co-B(H₂O)、Co-B(C₂H₅OH) 和 Co-B(THF) 的 NaBH₄ 水解曲线

Fig. 5 Hydrolysis curves of NaBH₄ of Co, Co-B(H₂O), Co-B(C₂H₅OH) and Co-B(THF) at 298 K

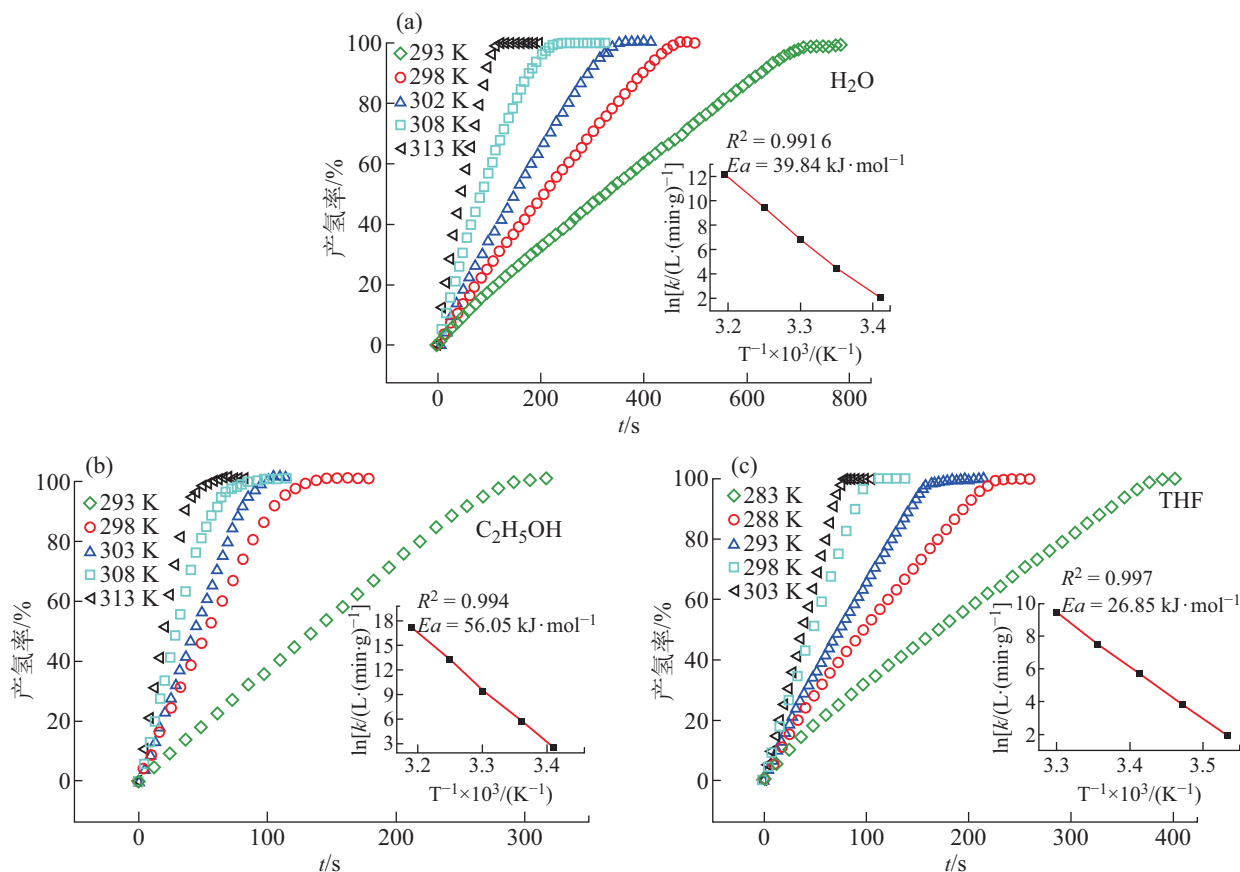


图 6 Co-B(H₂O)、Co-B(C₂H₅OH)、Co-B(THF) 在不同温度下水解 NaBH₄ 的产氢率图。插图: 对 NaBH₄ 水解进行线性拟合

Fig. 6 Hydrogen yield rate of hydrolyzing NaBH₄ in Co-B(H₂O), Co-B(C₂H₅OH) and Co-B(THF) at various temperature. Inset: Linear fit to NaBH₄ hydrolysis

不同溶剂制备出的 Co-B@Ti 在氮气饱和的 1.0 mol/L KOH 电解液中评估其电催化 HER、OER 性能。HER 和 OER 初始数据没有进行 IR 校正^[23]。如图 7(a) 所示, Ti 箔上负载量相同的商业 Pt/C 显示出优异的催化活性, 忽略裸 Ti 箔向 HER 提供的还原电流, 需要 113 mV 过电位才能提供 100 A/m² 的电流密度。从表 2 可知, 在 HER 中, Co-B@Ti(H₂O) 和 Co-B@Ti(C₂H₅OH) 在 100 A/m² 时的过电位分别为 420 和 380 mV, 而 Co-B@Ti(THF) 在相同的电流密度展现了更小的过电位 (270 mV)。图 7(b) 所示为 Ti 箔, IrO₂@Ti, Co-B@Ti(H₂O) 和 Co-B@Ti(THF) 的 OER。可观察到, IrO₂@Ti 显示出优异的 OER 活性, 且 Ti 箔对 OER 贡献较小。从表 2 中可知, Co-B@Ti(H₂O) 和 Co-B@Ti(THF) 在电流密度为 100 A/m² 时具有相同的过电位 310 mV。由图 7(c)、(d) 及表 2 可知, Co-B@Ti(THF) 的 HER 的 Tafel 斜率为 282.6 mV/dec, OER 的 Tafel 斜率为 226.30 mV/dec, 而 Pt-C/Ti HER 的 Tafel 斜率为 90.3 mV/dec 以及

IrO₂/Ti OER 的 Tafel 斜率为 103.6 mV/dec, 说明商业型的 Pt-C 和 IrO₂ 在电子传输以及 HER、OER 具有更加优异的性能, 但 Pt 和 IrO₂ 属于贵金属, 价格昂贵, 不能广泛应用于实验中。

2.3 XPS 分析

用 XPS 表征 Co-B 的结合能 (BEs), 归一化后的谱图如图 8 所示。在图 8(a) 中观察到 THF 体系中 Co 的 2p(1/2) 和 2p(3/2) XPS 峰位于 800.5 eV 和 784.6 eV 以及宽肩部在 806.0 eV 和 789.2 eV, 这是由于制备过程暴露在空气中而无意地形成 CoO 或 Co(OH)₂^[27], Co 主要以 Co(II) 态的形式存在于化合物中。Co-B(THF) 的 Co 2p(3/2) 峰在 784.6 eV 处, 相对于 Co-B(H₂O) 和 Co-B(C₂H₅OH) 的正电化学位移约为 0.5 eV, 因此 THF 溶液具有可以调节电子的性质。B 1s 的 BEs 出现在 188.0 eV^[28], 但 Co-B(H₂O, C₂H₅OH 和 THF) 的 B 分别出现在 194.2、194.1 和 194.4 eV, 如图 8(b) 所示。它表明高氧化态和氧化态为 B(III)^[28]。

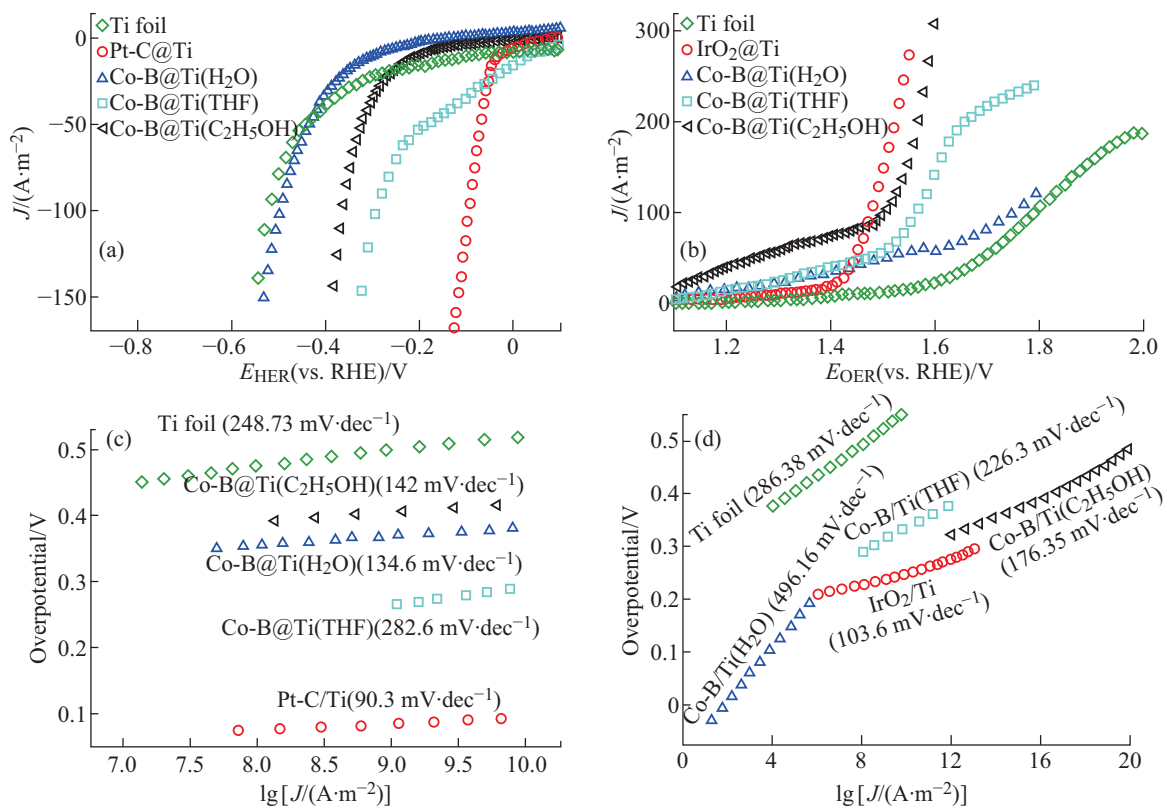


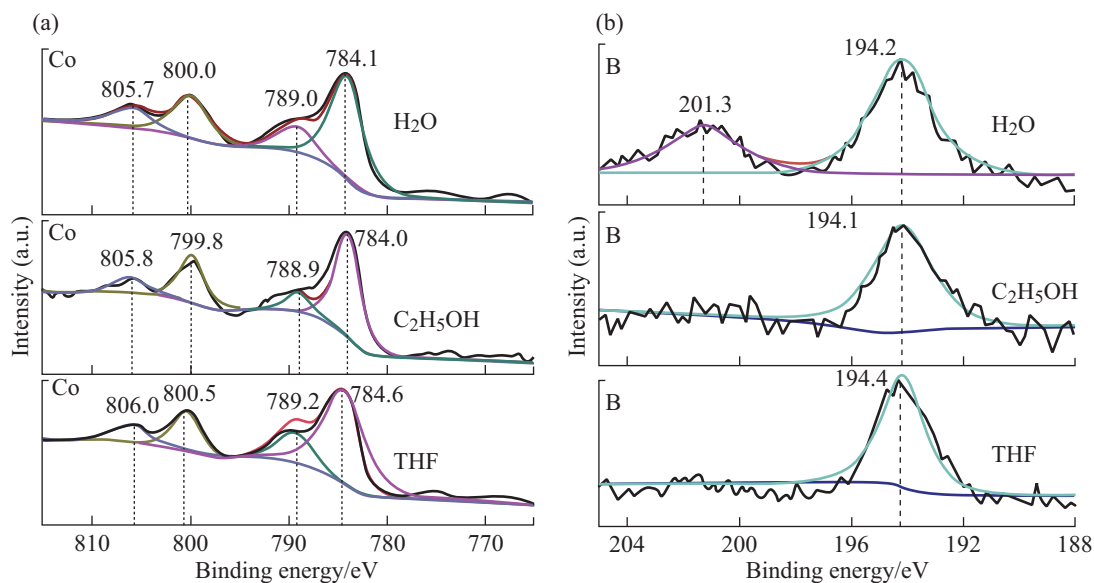
图 7 (a)、(b) 极化曲线; (c)、(d) HER 和 OER 的 LSV 曲线所对应的塔菲尔斜率

Fig. 7 (a), (b) Polarization curves; (c), (d) Tafel slopes corresponding to the LSV curves of HER and OER

表 2 不同体系 Co-B@Ti 催化剂在 1 mol/L KOH 中的 HER 和 OER 性能

Tab. 2 HER and OER performance of Co-B@Ti catalysts in 1 mol/L KOH under different systems

不同体系的 Co-B@Ti 催化剂	E_{HER}/mV	HER 的 Tafel 斜率/($mV \cdot dec^{-1}$)	E_{OER}/mV	OER 的 Tafel 斜率/($mV \cdot dec^{-1}$)
H ₂ O	420	134.6	310	496.16
C ₂ H ₅ OH	380	142.0	530	226.30
THF	270	282.6	310	176.35

图 8 在 H₂O, C₂H₅OH 和 THF 体系中 (a) Co 2p 高分辨率的 XPS 光谱 (b) B 1s 核心水平光谱Fig. 8 (a) Co 2p high resolution XPS spectra of Co-B in H₂O, C₂H₅OH and THF systems (b) B 1s core level spectra

3 结 语

本文采用溶液沉淀法制备多功能 Co-B 催化剂,方法简单且成本较低。因此,该方法可以推广至其他具有不同元素组成的催化剂的制备中。用于碱性 NaBH_4 溶液水解的 Co-B 催化剂是一种高效且稳定的催化剂,特别是在 THF 体系中。在 298 K 时,Co-B(THF) 的 HGR 的最大值为 $7.45 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{g})$, E_a 为 26.5 kJ/mol 。同时,Co-B(THF) 也具有优良的电化学和磁性能。Co-B@Ti (THF) 在 1.0 mol/L KOH 电解液中,电流密度为 100 A/m^2 时 HER 和 OER 过电位分别为 270 mV 和 310 mV。

参考文献:

- [1] ZHU Q L, XU Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 478-512.
- [2] DENG J, LI H B, WANG S H, et al. Multiscale structural and electronic control of molybdenum disulfide foam for highly efficient hydrogen production [J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14430.
- [3] TANG C, ZHANG R, LU W B, et al. Fe-doped CoP nanoarray: A monolithic multifunctional catalyst for highly efficient hydrogen generation [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(2): 1602441.
- [4] GUO Y P, DONG Z P, GUI Z K, et al. Promoting effect of W doped in electrodeposited Co-P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1577-1583.
- [5] FIGEN A K. Dehydrogenation characteristics of ammonia borane via boron-based catalysts (Co-B, Ni-B, Cu-B) under different hydrolysis conditions [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(22): 9186-9197.
- [6] BILGE C, FIGEN A K, PISKIN S. Solid state preparation and reaction kinetics for Co/B as a catalytic/acidic accelerator for NaBH_4 hydrolysis [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2013, 109(2): 375-392.
- [7] LIU Y Y, ZHANG J, ZHANG X J, et al. Cheetham, Magnetic catalysts as nanoactuators to achieve simultaneous momentum-transfer and continuous-flow hydrogen production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 4280-4287.
- [8] SHAO J, XIAO X Z, FAN X L, et al. A low temperature mechanochemical synthesis and characterization of amorphous Ni-B ultrafine nanoparticles [J]. *Mater Lett*, 2013, 109: 203-206.
- [9] RAKAP M, KALU E E, ÖZKAR S. Cobalt-nickel-phosphorus supported on Pd-activated TiO_2 (Co-Ni-P/Pd- TiO_2) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(25): 7016-7021.
- [10] LIANG Y H, SUN X P, ASIRI A M, et al. Amorphous Ni-B alloy nanoparticle film on Ni foam: Rapid alternately dipping deposition for efficient overall water splitting [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(12): 12LT01.
- [11] LU W B, LIU T T, XIE L S, et al. In situ derived Co-B nanoarray: A high-efficiency and durable 3D bifunctional electrocatalyst for overall alkaline water splitting [J]. *Small*, 2017, 13(32): 1700805.
- [12] DAI H B, GAO L L, LIANG Y, et al. Promoted hydrogen generation from ammonia borane aqueous solution using cobalt-molybdenum-boron/nickel foam catalyst [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(1): 307-312.
- [13] ZHAO Z L, WU H X, HE H L, et al. A high-performance binary Ni-Co hydroxide-based water oxidation electrode with three-dimensional coaxial nanotube array structure [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(29): 4698-4705.
- [14] MASA J, WEIDE P, PEETERS D, et al. Amorphous cobalt boride (Co_2B) as a highly efficient nonprecious catalyst for electrochemical water splitting: Oxygen and hydrogen evolution [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(6): 1502313.
- [15] LI H Y, CHEN S A, JIA X F, et al. Amorphous nickel-cobalt complexes hybridized with 1T-phase molybdenum disulfide via hydrazine-induced phase transformation for water splitting [J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15377.
- [16] CHEN T, LI S Z, CUI P B, et al. Bifunctional bamboo-like CoSe_2 arrays for high-performance asymmetric supercapacitor and electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(20): 205401.
- [17] LV J J, LI Y L, WU S J, et al. Oxygen species on nitrogen-doped carbon nanosheets as efficient active sites for multiple electrocatalysis [J]. *ACS App Mater Interfaces*, 2018, 10(14): 11678-11688.
- [18] GUPTA S, PATEL N, MIOTELLO A, et al. Cobalt-Boride: An efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *J Power Sources*, 2015, 279: 620-625.
- [19] SHINAGAWA T, KIAT M T, TAKANABE K. Boosting the performance of the nickel anode in the oxygen evolution reaction by simple electrochemical activation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(18): 5061-5065.
- [20] GANEM B, OSBY J O. Synthetically useful reactions with metal boride and aluminide catalysts [J]. *Chem Rev*, 1986,

- 86(5): 763-780.
- [21] SCHLESINGER H I, BROWN H C, FINHOLT A E, et al. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75(1): 215-219.
- [22] PEI Y, ZHOU G B, LUAN N Y, et al. Synthesis and catalysis of chemically reduced metal-metalloid amorphous alloys [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(24): 8140-8162.
- [23] LI X M, HAO X G, ABUDULA A, et al. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: Current state and prospects [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 11973.
- [24] DONG M, DAI H J. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts [J]. Nano Research, 2015, 8(1): 23-39.
- [25] ZENG M H, YIN Z, TAN Y X, et al. Nanoporous cobalt(II) MOF exhibiting four magnetic ground states and changes in gas sorption upon post-synthetic modification [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(12): 4680-4688.
- [26] TONG D G, HAN X, CHU W, et al. Preparation and characterization of Co-B flowers with mesoporous structure [J]. Mater Res Bull, 2008, 43(5): 1327-1336.
- [27] SONG J H, ZHU C Z, XU B Z, et al. Bimetallic cobalt-based phosphide zeolitic imidazolate framework: CoPx phase-dependent electrical conductivity and hydrogen atom adsorption energy for efficient overall water splitting [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(2): 1601555.
- [28] LI P P, JIN Z Y, XIAO D. A one-step synthesis of Co-P-B/rGO at room temperature with synergistically enhanced electrocatalytic activity in neutral solution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(43): 18420-18427.

简 讯

我校两位青年教师入选上海市“晨光计划”项目

近日,上海市教育委员会和上海市教育发展基金会联合公布了2018年度上海市“晨光计划”项目资助名单,全市高校共有108人入选。我校工学部青年教师赵雪伶负责的项目“基于铁基纳米复合材料的活性氧检测系统的构建及性能研究”和应用艺术设计学院青年教师闫星负责的项目“上海市非物质文化遗产‘花篮灯舞’活化保护与动漫创新设计研究”入选。目前,我校已有14名青年教师获得“晨光学者”称号。

上海市“晨光计划”是由上海市教育发展基金会倡议并出资设立,上海市教育委员会和上海市教育发展基金会共同管理实施,旨在推进本市高校教师队伍建设,促进优秀人才成长,培养造就一批青年骨干。“晨光计划”要求申请人须为30周岁以下、一般应具有硕士及以上学历、副高级及以下职称,具有一定的科研能力和发展潜力的本市高校在编在岗教师。项目分自然科学研究和人文社会科学研究两大类。自然科学类项目每项资助额度为6万元,人文社科类项目每项资助额度为2万元。