文章编号: 1001-3555(2024)01-0063-08

Co-MOF 衍生钴基催化剂制备及其 NaBH₄ 水解制氢性能

陈一莹,田亚萍,刘青翠,李 芳*,李其明*

(辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁省石油化工重点实验室,辽宁抚顺113001)

摘要:采用钴基 MOF 为前驱体, 通过惰性气氛碳化法制备了系列衍生钴基催化剂, 探讨了不同催化剂在 NaBH₄ 水 解制氢中的催化性能. 采用 X 射线衍射仪 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM), X 射线光电子能谱分析 (XPS), 热重分 析 (TGA) 等深度分析了不同碳化条件对 Co-MOF 衍生钴基催化剂的晶相结构、微观形貌、元素价态等的影响. 研 究结果表明: 在不同碳化温度下, Co-MOF 衍生钴基催化剂展示了不同的微观形貌、晶相结构和元素价态, 随着惰 性碳化温度升高节点钴逐步从离子钴向单质钴转化. NaBH₄ 水解制氢实验表明不同碳化温度可以显著影响催化剂 的水解制氢催化活性和稳定性, 其中以钴离子转化的 Co-MOF(300) 催化剂展示了最佳催化活性, 明显高于高温碳 化的钴基催化剂.

关键词: MOF 材料; 硼氢化钠; 制氢; 钴基催化剂; 碳化

中图分类号: O643.36 文献标志码: A **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.008

由于传统化石能源的日益枯竭以及严重的环境 污染,氢气以其较高的能量密度、环境友好性以及 能量转换的普适性,被视为最具潜力的新型替代能 源之一^[1-2].作为氢能经济发展的重要环节,化学储 氢技术的发展尤为关键^[3-4].其中,NaBH₄以其高达 10.6%(质量分数)储氢能量密度、高氢气纯度和稳 定性等引起了科研人员的极大兴趣^[5-8].

NaBH₄可在碱性溶液中长期保存,需要氢气时 需要通过催化剂释放氢气,因此 NaBH₄储氢材料必 须加入高效催化剂促进 NaBH₄释氢反应速率.虽然 贵金属催化剂如 Ru^[9-10]、Pt^[11-12]、Pd^[13]、Rh^[14]等在 NaBH₄中展现出良好的催化活性和稳定性,但是有 限的储量和高昂的成本限制了其大规模使用.过渡 金属如钴、镍、铁等也都具有 NaBH₄水解释氢催化 活性,尤以钴基催化剂最具实用前景,因为钴基催化 具有活性更高、反应条件更温和等优点.MOF 材料 作为新型多孔材料具有比表面积大、金属活性位丰 富以及形貌结构可调等优点,因此将过渡金属钴与 MOF 衍生材料结合开发高活性钴基催化剂颇具应 用潜力.例如,吴晓钢^[15] 通过调整 MOF 反应前体的 成分比例分别对钴基 MOF 衍生材料进行了改性, 发现大大提升了钴基 MOF 材料作为电极材料时 的电化学性能和稳定性.罗利等系统研究了 Co-MOFs 和 NiCo-MOFs 催化剂在甲苯催化氧化中的 催化活性,他们通过选用多官能团的有机配体,显著 提高了催化剂对甲苯的降解活性^[16].于洲等^[17-20]将 金属有机骨架材料 (MOFs) 衍生的钴基金属催化剂 用于电解水制氢,发现多功能钴基电催化剂具有良 好的催化活性.因此,基于 MOF 衍生材料开发高活 性 NaBH₄ 水解制氢的钴基催化剂具有良好的发展 前景^[21-23].

我们基于 Co-MOF 材料前驱体通过调变惰性 气氛碳化工艺制备了系列衍生钴基催化剂, 对碳包 覆钴活性组分催化剂的晶相结构、微观形貌和元素 价态等进行了系统表征与分析, 并将其应用到硼氢 化钠水解反应当中, 考察了该系列催化剂在 NaBH₄ 水解制氢反应中的催化活性差异以及相关反应动力 学机制.

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

硼氢化钠 (NaBH4, AR, 天津市光复精细化工研

收稿日期: 2023-11-06;修回日期: 2023-12-11.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.21703091); 辽宁省教育厅基本科研项目 (No. LJKMZ20220724); 辽宁科技厅计划指导项目 (No. 2019-ZD-0058) (National Natural Science Foundation of China (No. 21703091); Basic Research Project of Education Department of Liaoning Province (No. LJKMZ20220724); Liaoning Science and Technology Department Planning Guidance Project (No.2019-ZD-0058)).

作者简介: 陈一莹 (1997-), 女, 硕士研究生, 辽宁沈阳人, 研究方向: 催化材料合成. E-mail: 1457994336@qq.com(Chen Yi-ying(1997-), female, master degree candidate, born in Shenyang, Liaoning, mainly engaged in research of catalytic material synthesis. E-mail: 1457994336@qq.com).

^{*} 通信联系人, E-mail: lflamp@163.com; lqm_dicp@163.com.

究所)、氢氧化钠 (NaOH, AR, 天津市瑞金特化学品 有限公司)、硝酸钴 (Co(NO₃)₂·6H₂O, AR, 上海麦克 林生化科技有限公司)、对苯二甲酸 (C₈H₆O₄, AR, 上海思域化工科技有限公司)、无水乙醇 (C₂H₅OH, AR, 天津新技术产业园区科茂化学试剂有限公司)、 *N*,*N*-二甲基甲酰胺 (C₃H₇NO, AR, 天津市富宇精细 化工有限公司).

1.2 Co-MOF 的制备

采用溶剂热法制备 Co-MOF 催化剂:称取 2.91 g 硝酸钴和 1.66 g 对苯二甲酸混合并溶解于 60 mL DMF 中, 超声分散 30 min 以加速溶解, 最终得到暗 红色溶液. 接着将该溶液转移至聚四氟乙烯内衬的 高压反应釜中,在 130 ℃ 的烘箱中反应 24 h, 然后 降至室温. 将反应产物过滤、用无水乙醇洗涤 3 次, 最后 50 ℃ 真空干燥 6 h 得到 Co-MOF 材料.

接着将 Co-MOF 置于管式炉中, 通氮气 30 min 置换管中的空气, 然后以 5 ℃·min⁻¹ 升温速率分别 升温至 300、400、500、600、700、800 和 900 ℃ 的 温度下进行碳化 3 h, 最后在氮气保护下降至室温, 从而得到系列碳包覆钴基催化剂.

1.3 Co-MOF 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max-RB 型) 不同 催化剂的晶相结构进行测定 (Cu 靶, 管压: 40 kV, 管 流: 30 mA, 扫描范围 5°~90°). 通过透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100) 对催化剂的微观形貌进行观察. 通过 TG 热重 (Q500) 对 Co-MOF 在不同气氛中失 重过程进行分析. 通过 Autosorb-IQ-2mp 型的全自 动静态物理吸附分析仪分析催化剂的比表面积. 通 过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB Xi+) 分 析催化剂元素价态.

1.4 Co-MOF(300) 催化 NaBH₄ 水解制氢

利用自制实验装置对 Co@C 系列催化剂在 NaBH₄ 水解制氢中的催化活性进行测试.具体如下: 量取 10 mL 去离子水,依次加入适量 NaOH 和 NaBH₄,最后加入 0.01 g 催化剂引发水解制氢反应. 鉴于该反应有确定的唯一产物 H₂,因此通过排水法 测试即时产氢速率.通过与电脑相连的精密电子天 平 Blance Talk 软件即时记录排水量,电子分析天平 每隔 1 min 会自动记录不同 *t* 时刻所排出的水量 (即产氢量).整个实验过程通过恒温水浴和设定搅 拌速率保持整个反应处于恒温与稳定状态.

2 结果与讨论

2.1 Co-MOF 高温碳化衍生催化剂 XRD 分析

图 1 给出了 Co-MOF 和 Co-MOF 不同碳化温 度衍生催化剂的 XRD 图. 从图 1(a) 可以看出 Co-MOF 的 XRD 谱图中具有窄而尖锐的衍射峰, 表明 本实验所获 Co-MOF 材料具有良好的结晶度,其衍 射峰与公开发表文献一致^[22]. 图 1(b) 给出了 Co-MOF 在不同碳化温度下的 XRD 衍射图, 从图中可 以看出在惰性碳化温度 300 ℃ 时, Co-MOF 仍然保 持了部分框架结构,但是衍射峰强度已经显著降低, 说明 300 ℃ 惰性气氛焙烧温度下,有机配体已经发 生部分碳化. 当碳化温度为 400 ℃ 时, Co-MOF 原 有的框架衍射峰已基本消失,说明对苯二甲酸有机 配体已经完全碳化.进一步升高温到 500 ℃,在 2θ= 44.2°和 51.5°时出现了两个新的衍射峰,其分别对 应单质钴的 (110) 和 (200) 晶面, 500~900 ℃, 在 2θ= 44.2°和 51.5°时单质钴衍射峰逐步增强,说明钴纳 米粒子的结晶度随着温度增加显著增强. 300~900 ℃



图 1 Co-MOF 和 Co-MOF(300~900)的 XRD 图 Fig.1 XRD patterns of Co-MOF and Co-MOF(300~900)

都没有出现钴的氧化物种,说明 Co-MOF 材料中 Co²⁺在惰性气氛中并没有被氧化为氧化钴,其呈现 了由节点离子钴向单质钴的转化趋势.

2.2 TEM-表征分析

我们选取 3 种典型温度 300, 500 和 700 ℃(对应催化剂依次命名为 Co-MOF(300)、Co-MOF(500) 和 Co-MOF(700))对 Co-MOF 在惰性气氛中的形貌 演化进行了监测. 从图 2(a)-(b)可以看出, 经过 300 ℃ 碳化后的材料仍然保持了较为完整的形貌结构, 但 表面分布有许多 20 nm 长椭圆形孔道, 说明在氮气气氛下有机配体部分骨架发生了碳化, 但是从图 2(b)



图 2 催化剂 Co-MOF(300)((a)-(b)); Co-MOF(500)((c)-(d)) 和 Co-MOF(700)((e)-(f))的 TEM 图 Fig. 2 TEM images of Co-MOF(300)((a)-(b)); Co-MOF(500)((c)-(d))和 Co-MOF(700)((e)-(f))

插图观察不到金属纳米颗粒存在,说明钴物种仍 处于 MOF 材料的节点处,处于原子级分散状态. 图 2(c)-(d) 给出了 Co-MOF(500) 的 TEM 图,从图 中可以看到多孔碳已不具备规则形貌,同时有大量 细小颗粒均匀分布于多孔碳载体中,从图 2(d) 插图 中可以看到单质钴的晶格条纹存在,这说明 Co-MOF 中钴物种已经转化为在多孔碳中均匀分布的 单质钴物种,这与前面的 XRD 分析一致.进一步增 加温度到 700 ℃,图 2(e)-(f) 展示了 Co-MOF(700) 催化剂的微观形貌,钴颗粒趋向于进一步增大,单质 钴结晶度进一步增加. TEM 表征说明通过逐步增加 焙烧温度诱导了 Co-MOF 的逐步碳化,起初碳化温 度大约 300 ℃,有机骨架发生已经发生部分崩坍.同 时,节点钴离子也随着碳化温度升高逐步向单质钴 物种转化,并且粒子尺度也在增加.

2.3 XPS 分析

图 3 为 Co-MOF(300/500/700) 催化剂的 XPS 全谱图和不同催化剂中 Co 2p 的 XPS 谱图. 从图 3(a) 看出 3 种催化剂的 XPS 谱图具有明显的 Co 2p、O 1s 和 C 1s 峰, 进一步观察可以发现随着焙烧温度的提 高,催化剂中的Ols峰在逐步下降,Cls的峰在逐 步上升,这是由于碳化温度升高,有机配体的O与 H形成了水分逐步流失, 骨架碳含量在相对增加. 图 3(b) 显示了 Co@C 系列催化剂中活性组分 Co 物种的化合价演化. 从图中可以看出 Co-MOF(300) 与 Co-MOF(500) 和 Co-MOF(700) 催化剂的钴元素 价态完全不同, Co-MOF(300) 催化剂中 Co 2p12 和 2p32 峰结合能大约 780.6 和 793.7 eV 附近, 说明在 Co-MOF(300) 中大多钴物种并没有还原, 而是以离 子状态均匀分布在 MOF 骨架结构中, 其中 Co²⁺物 种含量远远多于 Co^0 单质. Co-MOF(500) 和 Co-MOF(700) 催化剂的 Co 2p1/2 和 2p3/2 特征 XPS 峰的



图 3 Co-MOF(300/500/700) 催化剂的全谱图 (a) 和 Co 2p 分谱图 (b) Fig.3 Full(a) and Co 2p(b) spectra of Co-MOF(300/500/700)

结合能大约位于 777.7 和 792.9 eV 处, 其大部分可 归属于 Co⁰, 并且单质钴 (Co⁰) 含量远多于 Co²⁺和 Co³⁺物种. 通过 XPS 分析可知, Co-MOF 材料中钴 在不同碳化温度下呈现了不同价态, 其在 300 ℃ 时 主要以离子形式在骨架中存在. 当焙烧温度提高到 500 和 700 ℃, 骨架中的钴离子逐步转化为单质钴, 这是由于 MOF 基质经过高温惰性焙烧形成碳基质, 其诱导了钴离子发生了还原.

2.4 热重与 BET 分析

我们进一步对 Co-MOF 在氮气和空气气氛的 失重过程进行了对比分析.在 N₂气氛下(图 4(a)), 第1个主要失重阶段发生在150~170℃,其与 *N,N*-二甲基甲酰胺的脱出有关.在250~310℃出现第2 个失重,暗示已经出现了有机骨架的部分崩坍,其与 前述 300℃ TEM 图中观察到的孔状结构一致. 400~510℃为第3个失重区,其失重比率大约为 35.3%, 表明金属有机骨架 MOF 材料发生完全碳化, 碳化以后其保持了原有质量的 35%~41%. 对于 Co-MOF在空气中的碳化过程,第1个失重区在 50~220 ℃, 其失重比率大约为 12.1%, 这与孔道中 的 N,N-二甲基甲酰胺的脱除相对应. 第2个主要失 重区在 220~330 ℃, 失重比率大约为 15.37%, 其与 N2失重比例基本相同,应该也出现骨架结构的部分 塌陷. 在空气中 Co-MOF 第3个失重比在氮气气氛 中的失重提前了大约 100 ℃, 在 370~400 ℃ 时失重 高达 45.96%, 碳化以后其保持了原有质量的 25% 左右,其与骨架中化学计量比的氧化钴质量基本对 应.图 4(b) 给出了 Co-MOF 与 Co-MOF(300) BET 对比,从图中看出焙烧以后 Co-MOF(300) 比表面积 从1018下降到582 m²·g⁻¹, 但是材料由微孔为 主转化为微孔/介孔混合结构,其有助于促进反应物 分子 (BH₄) 的快速扩散, 促进节点钴参与化学反应.



图 4 Co-MOF 和 Co-MOF(300)的热重 (a) 和 BET(b)分析 Fig.4 TG and BET analysis of Co-MOF and Co-MOF(300)

2.5 催化剂活性测试

2.5.1 碳化温度对 Co@C 催化剂催化活性的影响

图 5 为 30 ℃ 条件下不同碳化温度对 Co-MOF 衍生催化剂 NaBH₄ 水解产氢活性的影响. 从图 5 可 以看出, 碳化温度对不同衍生催化剂催化活性具有 显著影响. 其中 Co-MOF(300) 展示了最佳催化活 性, 其在 10 min 内制氢量达到了 160 mL. 由 XPS 分析可知 Co-MOF(300) 中 Co²⁺含量远高于单质钴, 这些钴离子可在坍塌骨架中迅速转化为更高活性 的 CoB, 从而产生高催化活性. 其次是 Co-MOF 催 化剂, 其制氢量在 17 min 达到了 160 mL. 其他几种 催 化 剂 的 催 化 活 性 明 显 低于 Co-MOF 和 Co-MOF(300), 这些催化剂中均以单质钴组分为主





(XPS 分析),但这些催化剂活性呈现了随着碳化温度升高而升高的趋势,800 和 900 ℃碳化制备催化剂明显高于 400 和 500 ℃制备的催化剂.从 XRD 和 XPS 分析结果来看,随着焙烧温度提高,催化剂中的单质钴含量在增加,因此应该是单质钴含量的增加导致了更高的催化剂活性.

2.5.2 Co-MOF(300) 催化剂催化制氢动力学分析

我们选取了催化活性最佳的 Co-MOF(300) 进行了动力学分析. 图 6(a) 为该催化剂在 25~45 ℃ 区间 NaBH₄ 水解制氢速率与反应温度的关系变化曲线, 从图中可以看出随着反应温度升高, 基于该催化

剂的硼氢化钠水解制氢速率迅速上升. 根据相关反 应动力学理论, 如果反应物 (NaBH₄) 浓度符合公式 $C_0-C_t=kt$ (其中 C_0 为 NaBH₄ 初始浓度, C_t 为 NaBH₄ 即时浓度, k 为反应速率系数, t 为反应时间), 则该 反应可归属于零级反应. 反之, 若反应物浓度与反应 时间遵循 $\ln(C_0/C_t)=kt$ 关系, 则该反应可以归属于一 级反应. 我们根据图 6(a)NaBH₄ 水解制氢速率数据 对反应物 NaBH₄ 浓度与时间 t 的关系进行了拟合, 图 6(b) 显示 C_0-C_t 与 t呈现了较好的线性关系, 因 此可以将该硼氢化钠水解反应近似归属于零级反 应, 其显示了 Co-MOF(300) 催化剂负载活性组分的





重要作用. 从图 6(c) 可以看出 $ln(C_0/C_1)$ 与 t 之间偏 离了线性关系, 因此该反应不能归属于一级反应. 图 6(d) 给出了 NaBH₄ 催化水解反应的阿伦尼乌斯 曲线, 其计算活化能大约 E_a =47.97 kJ·mol⁻¹, 相对文 献例如 74-MOF(E_a =56.9 kJ·mol⁻¹) 其展现了更低的 反应活化能^[24].

2.5.3 Co-MOF(300) 催化剂稳定性

我们进一步对 Co-MOF(300) 催化剂在硼氢化 钠水解反应中的循环稳定性进行了测试. 图 7(a) 显 示随着 Co-MOF(300) 催化剂循环使用次数的增加, 相同反应时间内气体产量略有下降, 但催化剂在 5 次反应循环后达到初始活性的 81.8%, 考虑到循环 使用催化剂的轻微流失,该催化剂展示了良好的循 环稳定性.图 7(b)为循环后催化剂的 XRD 图,从图 中 20°~30° 宽泛峰可以看到 CoB 非晶组分的存在, 说明该催化剂中主要活性组分应该为非晶态 CoB.



Fig.7 Cyclic stability (a) and XRD patterns (b) of Co-MOF(300) catalyst after reaction

3 结论

3.1 在惰性气体 (氮气)碳化 Co-MOF 前驱体 制得了系列衍生钴基催化剂, 300 ℃ 时 Co-MOF 开 始出现孔状碳化塌陷, 但钴物种仍主要以 Co²⁺存在, 但随着碳化温度逐步升高, 钴物种由钴离子形态转 化为单质钴, 并且单质钴的结晶度逐步增加.

3.2 不同碳化温度下获得催化剂展示了不同的 催化活性,其中以钴离子形态转化 CoB 催化剂 Co-MOF(300)展示了最高的催化活性.对于 Co-MOF(400~900)活性组分主要以单质钴为主,但其 催化活性低于 Co-MOF(300)催化剂,同时观察到低 温单质钴催化剂催化活性劣于高温单质钴催化剂.

3.3 基于 Co-MOF(300) 催化剂 NaBH₄ 水解制 氢反应可归属典型的零级反应, 其反应活化能约为 47.97 kJ·mol⁻¹, 同时该催化剂展示了良好的循环稳 定性.

参考文献:

- Rüscher C H, Schomborg L, Bredow T. Experiments on the thermal activation of hydrogen release of NaBH₄sodalites characterized by IR- and MAS-NMR spectroscopy[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2023, 47(85): 36175– 36189.
- [2] a. Mohamad T V, Nodehi M, Assari A A, et al. Fossil fuel price policy and sustainability: Energy, environment, health and economy[J]. Int J Energy Sect Ma,

2023, 17(2): 371-409.

b. Wei Jing-yu(魏婧宇), Liu Li(刘利), Lu Jin-rong(卢 金荣). Porphyrin-modified *g*-C₃N₄ to enhance the photocatalytic hydrogen production activity (卟啉修饰 *g*-C₃N₄提高光催化产氢活性研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2023, **37**(5): 439–451.

c. Zhang Zhi-yan(张志艳), Shi Chen-chen(石琛琛), Zhang Xiao(张潇), et al. Carbazole-based covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution (咔唑基共价有机框架用于光催化析氢)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2023, **37**(4): 367-374.

[3] a. Wang M, Chen L, Sun L C. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts[J]. *Energ Environ Sci*, 2012, 5(5): 6763-6778.

b. Li Bo-yuan (李博远), He Feng-gui (何凤贵), Zhang Ming-hui (张明慧), et al. Modification of metal organic framework materials and their application in photo-catalytic hydrogen evolution (金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2023, **37**(1): 94–107.

c. Zhou Fei(周飞). Research progress of graphitic carbon nitride for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with hydrogen production(石墨相氮化 碳在光催化苯甲醛氧化耦合制氢领域的研究进 展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 397-404.

[4] Malik R, Tomer V K. State-of-the-art review of morphological advancements in graphitic carbon nitride

(g-CN) for sustainable hydrogen production[J]. *Renew* Sust Energ Rev, 2021, **135**: 110235.

- [5] Nuran S, Asim B, Cafer S. Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH₄ hydrolysis[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2019, 44(31): 16387–16399.
- [6] Nasser A H. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride[J]. Int J Hydrogen Energ, 2021, 46(1): 726–765.
- Zhu Y Y, Ouyang L Z, Zhong H, et al. Closing the loop for hydrogen storage: Facile regeneration of NaBH₄ from its hydrolytic product[J]. Ange Chem Int Edit, 2020, 132(22): 8701–8707.
- [8] Zhang H M, Zhang L, Rodríguez-Pérez I A, et al. Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH4 hydrolysis[J]. Appl Surf Sci, 2021, 540: 148296.
- [9] Guo J Y, Wu C B, Zhang J F, et al. Hierarchically structured rugae-like RuP₃-CoP arrays as robust catalysts synergistically promoting hydrogen generation[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(15): 8865–8872.
- [10] Wang Y, Liu Z, Liu H, et al. Electrochemical hydrogen evolution reaction efficiently catalyzed by Ru₂P nanoparticles[J]. ChemSusChem, 2018, 11(16): 2724– 2729.
- [11] Wei Bo-guang(魏白光), Hao Xin-yu(郝鑫禹). Posttreatment modification and Characterization of hydrogen evolution properties of PtCu/C Alloy Solid solubility gradient thin film catalyst(PtCu/C 合金固溶度梯度 薄膜催化剂的后处理改性和析氢性能表征)[J]. J Mater Eng (材料工程), 2019, 47(11): 107–114.
- [12] Zhou L M, Meng J, Li P, et al. Ultrasmall cobalt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanowires for hydrogen evolution from ammonia borane[J]. *Mater Horiz*, 2017, 4(2): 268–273.
- [13] Şahin Ö, Kılınç D, Saka C. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with a novel palladium metal complex catalyst[J]. *J Energy Inst*, 2016, 89 (2): 182–189.
- [14] Kassem A A, Abdelhamid H N, Fouad D M, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-derived CuO@C for hydrogen generation from sodium borohydride[J]. Int J Hydrogen Energ, 2019, 44(59): 31230– 31238.
- [15] Wu Xiao-gang(吴晓钢). Preparation and electrocatalytic properties of cobalt-based MOF derivative mate-

rials (钴基 MOF 衍生材料的制备及其电催化性能研究) [D]. Lanzhou (兰州): Lanzhou University (兰州大学), 2021.

- [16] Luo Li(罗利). Preparation of MOFs derived cobaltbased catalysts and its catalytic oxidation performance for toluene (MOFs 衍生的钴基催化剂的制备及其对 甲苯催化氧化性能的研究)[D]. Chongqing(重庆): Chongqing University(重庆大学), 2022.
- [17] Yu Zhou(于洲), Lin Yu-rong(李玉蓉), Research progress of drill-based catalysts derived from MOFs in water electrolysis (MOFs 衍生的钴基催化剂在电解水 应用中的研究进展)[J]. J Shenyang Norm Univ(Natural Science Edition) (沈阳师范大学学报(自然科学版)), 2021, **39**(2): 109-116.
- [18] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1995, **378**(6558): 703–706.
- [19] Xu D Y, Zhang X Y, Zhao X, et al. Stability and kinetic studies of MOF - derived carbon - confined ultrafine Co catalyst for sodium borohydride hydrolysis[J]. Int J Energ Res, 2019, 43(8): 3702–3710.
- [20] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, **402**(6759): 276–279.
- [21] Ferey G, Serre C, Draznieks C M, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction[J]. Angew Chem Int Edit, 2004, 116(46): 6456–6461.
- [22] Shen Hai-yu(申海玉), Zhao Hua-hua(赵华华), Yang Jian(杨建), et al. Research progress of MOFs in selective hydrogenation of unsaturated aldehydes(MOFs 在 不饱和醛选择加氢中的应用研究进展)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2021, 35(6): 571-582.
- [23] He Shan-lin(赫山林), Wang Qing-qing(王庆庆), Li Yin-hui(李银辉). Research progress in photothermal CO₂ reduction with metal catalysts (金属催化剂光热催 化 CO₂ 还原的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子 催化), 2023, **37**(5): 512-521.
- [24] Cui Z K, Guo Y P, Ma J T. In situ synthesis of graphene supported Co-Sn-B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis[J]. Int J Hydrogen Energ, 2016, 41(3): 1592– 1599.

Preparation of Co-MoF-derived Cobalt-based Catalyst and its Properties for Hydrogen Production from NaBH₄ Hydrolysis

CHEN Yi-ying, TIAN Ya-ping, LIU Qing-cui, LI Fang^{*}, LI Qi-ming^{*}

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: A series of cobalt-based derived catalysts were prepared by inert atmosphere carbonization method based on cobalt-based MOF precursor. The catalytic performance of different catalysts in hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis was investigated. The effects of different carbonation temperatures on the crystal structure, microstructure and elemental valence of Co-MOF catalysts were analyzed by X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that: Co-MOF derived catalysts exhibit different morphologies, crystal phase and elemental valence states at different carbonization temperature. Node-cobalt gradually transforms to elemental cobalt from ionic cobalt with the carbonization temperature increasing under inert atmosphere. The hydrogen production experiment from NaBH₄ hydrolysis showed that different carbonization temperatures could significantly affect the catalytic activity and stability of the catalysts during NaBH₄ hydrolysis. Among all these catalysts, Co-MOF(300) catalyst from cobalt ion conversion shows the best catalytic activity, which is significantly higher than other cobalt-based catalysts from the high temperature carbonization. **Key words:** MOF materials; sodium borohydride; hydrogen production; cobalt-based catalyst; carbonization