



ZIF-67 衍生纳米磷化钴 催化硼氢化钠水解制氢

杨玉美, 石倩玉, 于雅娜, 王小萌, 赵蔚然, 魏 磊

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘 要: 通过液相自组装合成沸石咪唑酯型金属有机骨架 ZIF-67, 将 ZIF-67 与次亚磷酸钠均匀混合后经气相磷化处理制得纳米磷化钴催化剂, 并用于催化硼氢化钠水解制氢。考察不同混合比例对催化剂成分及性能的影响, 探究碱性硼氢化钠溶液组成与反应温度对催化性能的影响。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)、比表面积分析(BET)对材料进行表征。结果表明: 当 ZIF-67 与次亚磷酸钠按质量比 1:4 反应时所得纳米 Co_2P 催化剂性能最佳; 该催化剂最适反应液组成为 4% NaBH_4 -8% NaOH (质量分数), 产氢速率高达 4.95 $\text{L}/(\text{min} \cdot \text{g})$ (25 $^{\circ}\text{C}$); 表观活化能为 64.2 kJ/mol 。与文献同类催化剂相比, 所制备纳米 Co_2P 催化剂对 NaBH_4 水解制氢具有更高的催化活性。

关键词: 磷化钴; ZIF-67; 气相磷化; 硼氢化钠; 催化水解

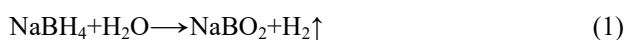
文章编号: 1004-0609(2020)-08-1982-08

中图分类号: O643

文献标志码: A

近些年, 能源紧缺和环境污染问题日益突显, 寻求新型可再生的绿色、高效能源已在全球范围内成为共识。氢能源作为新能源家族中的一员发挥着越来越重要的作用^[1-2]。氢能源的开发和利用是“氢经济”社会的主要供能方式^[3]。

由于自然界中游离的氢极少, 所以氢气的安全获取在氢能源链中居于首位。工业上, 常通过天然气、醇类、醚类的催化重整反应生产氢气^[4]。但是, 重整反应温度较高(500~700 $^{\circ}\text{C}$), 且重整气中含有大量 CO 和 CO_2 , 杂质气体对氢燃料电池中电极催化剂的毒害作用尤为严重^[5]。对于小规模供氢和便携式燃料电池系统而言, 基于储氢化合物分解的供氢方式更为适用。硼氢化钠(NaBH_4)是一种安全无毒的储氢物质, 其含氢量高达 10.6%(质量分数), 室温下水解产氢简便易控^[6-7]。更重要的是, 氢气是唯一的气体产物, 因而无任何杂质气体(见式(1))。另外, 反应副产物 NaBO_2 可回收再合成 NaBH_4 ^[8]。



为了抑制 NaBH_4 自水解现象, NaBH_4 溶液中常含

有一定量的碱性物质(如 NaOH)。在催化剂作用下, 碱性 NaBH_4 溶液即可室温下按需释氢。目前, 研究较多的催化剂为非均相催化剂, 主要包括贵金属催化剂(如 Pt 、 Ru 、 Au)、非贵金属催化剂(如 Co 、 Ni)和金属氧化物(如 CoO 、 Co_3O_4)等三大类^[9-10]。通常, 贵金属储量少、成本高, 金属氧化物在催化过程中存在较长引发期, 这些因素都限制了上述两类催化剂的实际应用。相比而言, 非贵金属催化剂综合性能和经济性更为适宜, 其中以钴及其合金催化剂性能最佳^[10]。目前, 已报道的钴基催化剂有 $\text{CoB}^{[11]}$ 、 $\text{CoP}^{[12]}$ 、 $\text{Co-Fe-B}^{[13]}$ 、 $\text{Co-Mo-B}^{[14]}$ 、 $\text{Co-W-B}^{[15]}$ 、 $\text{Co-Ni-B-P}^{[16]}$ 、 $\text{Co-Ni-Mo-P}^{[17]}$ 等。大量研究表明, 过渡金属和非金属元素的掺杂可显著提高纯钴催化剂的综合性能。

ZIF-67 为沸石咪唑酯型金属有机骨架化合物, 是由 Co^{2+} 和 2-甲基咪唑通过配位键自组装而成的高比表面积微/介孔晶体材料, 在催化、吸附、电化学、生物医学等众多领域获得了广泛应用。本工作目的在于通过气相磷化将 ZIF-67 转化为对 NaBH_4 水解制氢具有优异活性的磷化钴催化剂, 并探究其最佳制备条件和使用条件。

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(B2017408042)

收稿日期: 2019-08-16; **修订日期:** 2019-12-02

通信作者: 魏 磊, 副教授, 博士; 电话: 0316-2188370; E-mail: weilci@lfnu.edu.cn

温水浴来精确控制反应温度。

1 实验

1.1 材料

实验所用主要试剂为硼氢化钠(NaBH_4 , AR, 天津化学试剂供销公司生产)、次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR, 天津化学试剂供销公司生产)、氢氧化钠(NaOH , AR, 天津化学试剂供销公司生产)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海阿拉丁试剂公司生产)、2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 98%, 上海阿拉丁试剂公司生产)。去离子水为实验室自制, 电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 催化剂制备

将 0.33 g 2-甲基咪唑溶于 25 mL 无水甲醇中获得溶液 A, 将 0.29 g 六水合硝酸钴溶于 25 mL 无水甲醇中获得溶液 B。将溶液 B 倒入溶液 A 中得深紫色溶液, 并连续搅拌 30 min 。静置 24 h 后烧杯底部生成的沉淀物即为 ZIF-67, 对沉淀物进行过滤、甲醇洗涤后 60°C 下干燥 12 h 。

对 ZIF-67 进行气相磷化制备纳米磷化钴催化剂的具体步骤如下。将 0.10 g ZIF-67 与 0.20 g 次亚磷酸钠固体均匀混合后转移至瓷舟内, 在氮气环境下 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 300°C , 并保温 2 h 。将磷化后黑色产物超声分散于去离子水中以脱除可溶性无机盐类, 经过滤、洗涤、真空干燥后得磷化钴样品(记作 CoP-1)。在其它条件不变的情况下, 改变 ZIF-67 与次亚磷酸钠的质量比分别为 $1:4$ 和 $1:6$ 可制得另外两种催化剂, 分别记作 CoP-2 和 CoP-3。

1.3 催化剂表征与性能测试

通过 X 射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance 型)对催化剂物相进行鉴别, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154 \text{ nm}$)。使用美国麦克斯 ASAP 2020 全自动比表面及微/介孔物理吸附分析仪对材料的比表面积及孔径分布进行测定。通过场发射扫描电镜(FE-SEM, ZEISS SUPRA 55 型)对催化剂微观形貌进行表征。通过能谱仪(EDS, OXFORD INCAx-act)对催化剂的元素组成进行分析。

本实验中, 所制备磷化钴催化剂对 NaBH_4 水解的催化活性通过产氢速率 v_{H_2} (Hydrogen generation rate, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 予以体现。体系中氢气生成量通过常规排水法进行测定, 所用装置如文献[18]所示。将 10 mg 催化剂加入到 3 mL NaBH_4 - NaOH 反应液中开始计时, 间隔 15 s 记录一次氢气累积产量。测试过程中通过恒

2 结果与讨论

2.1 ZIF-67 物理表征

通过液相自组装过程制备了 ZIF-67 紫色粉末, 其微观形貌如图 1 所示。由图 1 可知, 所制备 ZIF-67 呈规则的十二面体结构, 粒径范围 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。图 2 所示为所制备 ZIF-67 的 XRD 谱, 在 2θ 为 7.34° 、 10.34° 、 12.70° 、 14.65° 、 16.44° 、 17.99° 、 22.06° 、 24.44° 、 26.63° 和 29.61° 处的衍射峰分别对应 ZIF-67 的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(114)、(233)、(134)和(044)晶面, 为类分子筛晶体物质, 与文献[19-20]报道一致。同时, 所制备的 ZIF-67 结晶度较好, 未发现其它杂相存在。图 3 所示为所制备 ZIF-67 的低温氮气吸/脱附等温线, 根据 BET 方程算得其比表面积约 $2250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外, 在吸/脱附等温线间存在明显的回滞环,

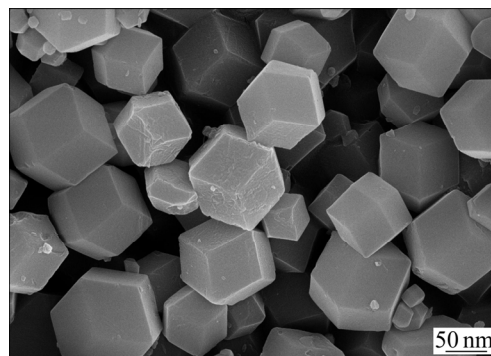


图 1 所制备 ZIF-67 的 FE-SEM 微观形貌

Fig. 1 FE-SEM micrograph of prepared ZIF-67

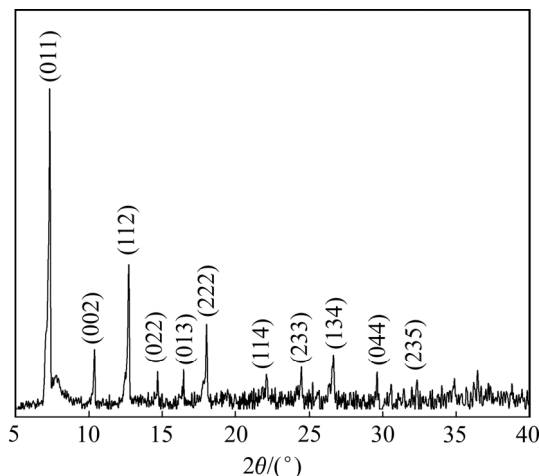


图 2 所制备 ZIF-67 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of prepared ZIF-67

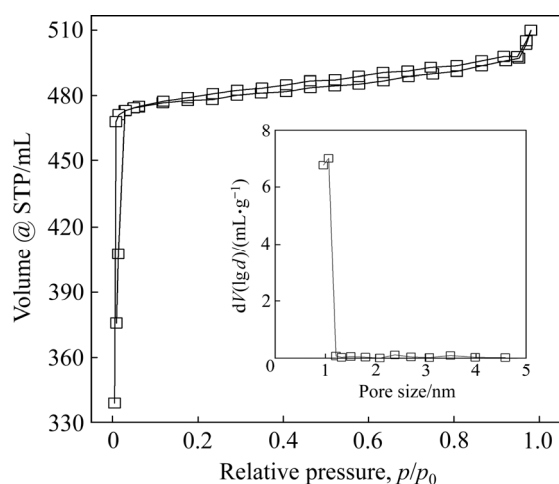


图3 所制备 ZIF-67 吸/脱附等温线及孔径分布

Fig. 3 Adsorption/desorption isotherms and pore-size distribution of prepared ZIF-67

这说明所制备 ZIF-67 内部存在丰富孔洞, 由 BJH 模型算得其平均孔径为 1.07 nm, 且孔径分布较窄, 属于微孔材料。

2.2 催化剂物相与微观形貌分析

实验首先通过 XRD 技术对所制备的 CoP-1、CoP-2 和 CoP-3 进行物相分析以确定其组成, 相应谱图如图 4 所示。由图 4 可知, CoP-1 与 CoP-2 的化学组份主要为 Co_2P , 在 2θ 为 40.8° 、 44.8° 、 48.4° 和 52.9° 处的衍射峰分别对应 Co_2P 的 (111)、(021)、(120) 和 (002) 晶面, 与 PDF 卡片 54-0413 相一致^[21-22]。从 XRD 谱

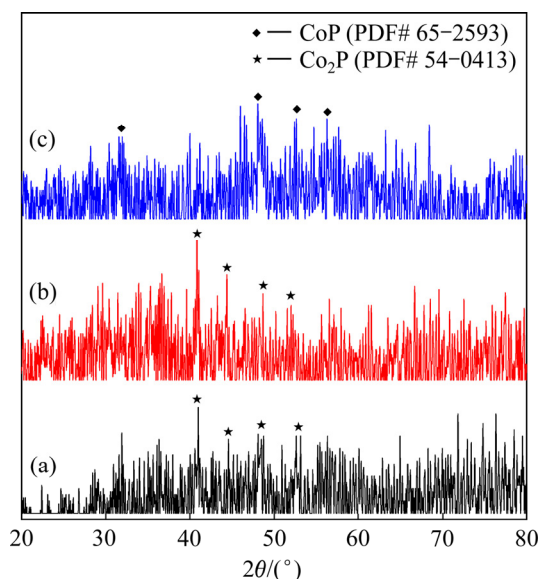


图4 所制备磷化钴催化剂的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of prepared cobalt phosphides: (a) CoP-1; (b) CoP-2; (c) CoP-3

图看出, CoP-2 的衍射峰略强于 CoP-1 的, 这说明 CoP-2 的结晶度较 CoP-1 的有所提高。CoP-3 主要由 CoP 化合物组成, 在 2θ 为 31.9° 、 48.4° 、 52.2° 和 56.7° 处的衍射峰分别对应 CoP 的 (002)、(202)、(103) 和 (013) 晶面, 与 PDF 卡片 65-2593 相一致^[23]。结合实验条件可知, 在次亚磷酸钠用量较少时, 生成化合物为 Co_2P , 随着次亚磷酸钠用量增加将转化为 CoP 化合物。

图 5 所示为所制备 CoP-1、CoP-2 和 CoP-3 的 FE-SEM 微观形貌与 EDS 元素分析结果。由图 5(a), (c), (e) 可知, 所制备 3 种磷化钴催化剂的粒径范围在 50~100 nm, 约是 ZIF-67 前驱体的 1/10, 且无规则多面体外观。造成上述差异的主要原因在于磷化过程中 ZIF-67 金属有机骨架的坍塌和磷化钴纳米晶的形成与生长。由图 5(b), (d), (f) 可知, 3 种催化剂中 Co-P 元素比例基本上与 XRD 结果相一致, 催化剂中少量的氧元素应归结为存放和制样过程中催化剂表面的微弱氧化。

2.3 纳米磷化钴催化 NaBH_4 水解制氢性能

首先测试所制备的三种磷化钴对 2% NaBH_4 -2% NaOH 反应液体系的催化产氢速率, 具体结果如图 6 所示。对线性数据点进行拟合后算得, ZIF-67、CoP-1、CoP-2 和 CoP-3 的 v_{H_2} 分别为 0.41、1.82、3.53、0.52 L/(min·g)。上述结果表明, 磷化钴的结晶度和元素比例对其催化性能影响显著, 按照 ZIF-67 与次亚磷酸钠质量比 1:4 投料制备的 CoP-2 催化活性最佳。后续实验中, 将着重探究反应液组成、反应温度、循环使用等条件对 CoP-2 催化性能的影响规律。

图 7 所示为不同 NaBH_4 浓度对 CoP-2 催化活性的影响, v_{H_2} 高低体现了催化剂活性的强弱。随着 NaBH_4 浓度的增加, 体系的 v_{H_2} 呈现出先增加后减小的趋势。当 NaBH_4 浓度为 4% 时, 体系的 v_{H_2} 达到最大值 3.66 L/(min·g)。造成上述现象的主要原因可归纳为: 1) NaBH_4 低浓度时, 催化剂表面反应物较少, 活性位点利用率不充分; 2) NaBH_4 浓度增加至某一最优值时, 催化剂活性位点被充分利用, 且催化剂表面气-液-固三相扩散传质效率较高; 3) 当 NaBH_4 浓度过高时, 水解产物 NaBO_2 在催化剂表面脱附受阻, NaBH_4 向催化剂表面扩散阻力增大^[11, 14, 17]。因此, 在后续实验中固定 NaBH_4 浓度为 4%。

当 NaBH_4 浓度为 4% 时, NaOH 浓度对 CoP-2 催化活性的影响如图 8 所示。随着 NaOH 浓度的增加, 体系的 v_{H_2} 同样呈现先增加后减小的趋势, 在 NaOH 浓度为 8% 时, v_{H_2} 最大值为 4.95 L/(min·g)。HOLBROOK 等^[24]在研究催化剂表面硼氢根水解机理

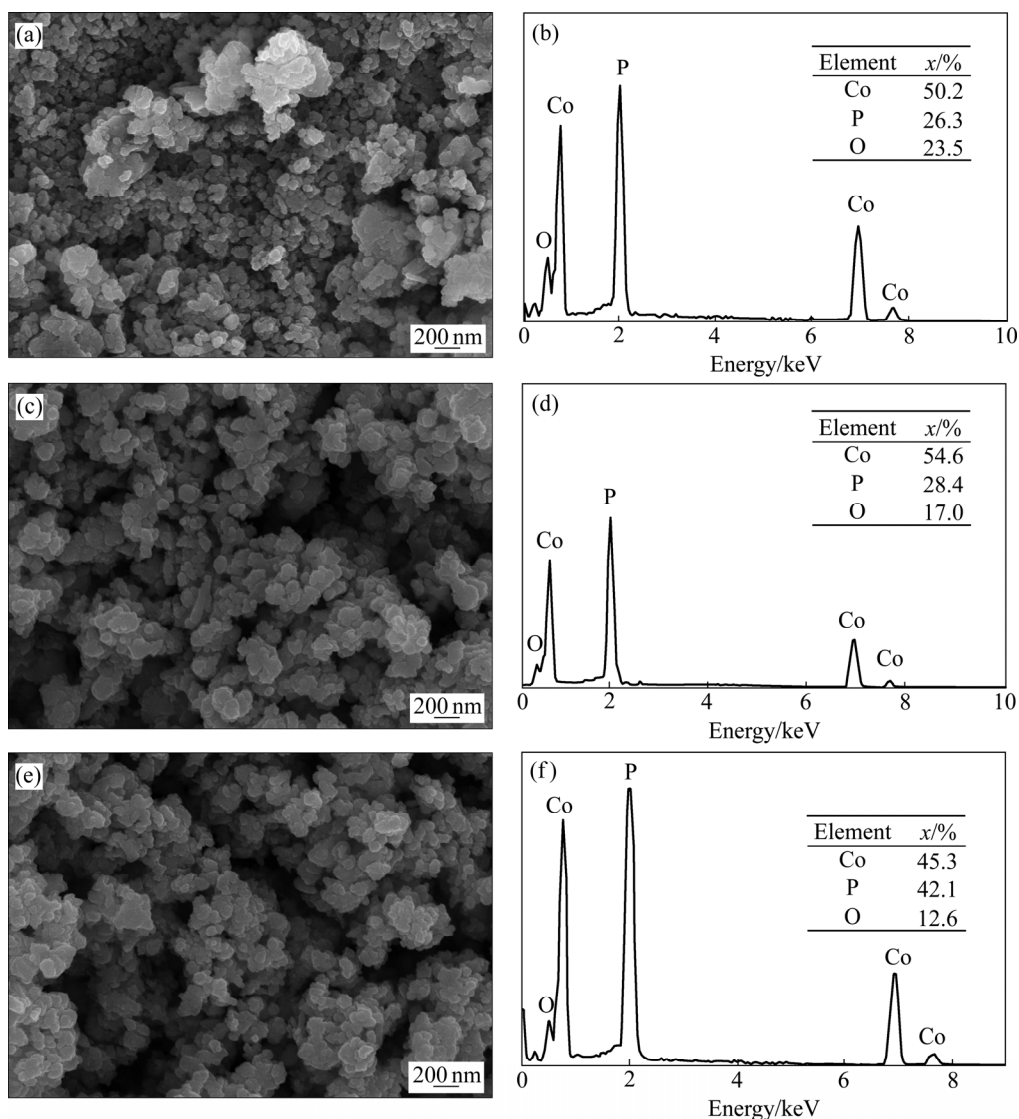


图 5 所制备磷化钴的微观形貌及元素分析结果

Fig. 5 FE-SEM micrographs and EDS results of prepared cobalt phosphides: (a), (b) CoP-1; (c), (d) CoP-2; (e), (f) CoP-3

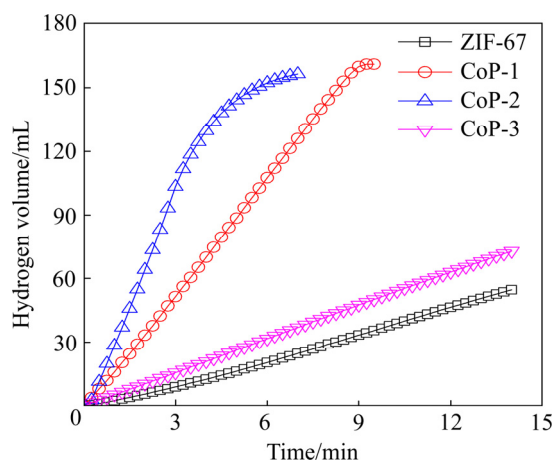


图 6 所制备 ZIF-67 及磷化钴催化硼氢化钠水解产氢性能 (2% NaBH₄-2% NaOH, 25 °C)

Fig. 6 Catalytic performance of prepared ZIF-67 and cobalt phosphides for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis (2% NaBH₄-2% NaOH, 25 °C)

时发现,适当提高反应体系中 NaOH 含量可进一步加快 NaBH₄ 水解速率。然而,高浓度的 OH⁻ 会与 BH₄⁻ 竞争催化剂活性位点,导致水解物 NaBO₂ 溶解度降低,在催化剂表面脱除困难而遮盖活性位,从而使催化剂活性下降^[17, 25]。

由图 7 和图 8 可知,当反应液组成为 4% NaBH₄-8% NaOH 时,所制备 CoP-2 表现出最佳的催化活性。在该反应液条件下,进一步考察了反应温度对催化剂活性的影响,具体结果如图 9 所示。随着反应温度的升高,体系 v_{H_2} 逐渐增大,这符合一般的化学反应规律。当反应温度分别为 15、20、25、30 °C 时,体系的 v_{H_2} 分别为 1.80、2.68、4.95、6.40 L/(min·g)。如图 9(b),对 $\ln v_{H_2}$ 与 $1/T$ 进行线性拟合,根据阿伦尼乌斯公式算得该反应体系的表观活化能为 64.2 kJ/mol。

目前,钴基磷化物的制备方法主要有化学还原

法^[16]、化学镀^[17, 26-28]、电镀^[29-30]、气相磷化^[31-32]等。
表1所列文献中常见钴基磷化物催化剂的制备方法

及其催化 NaBH_4 水解制氢性能, 说明通过对 ZIF-67 磷化制备的纳米 Co_2P 对 NaBH_4 水解制氢具有更高的

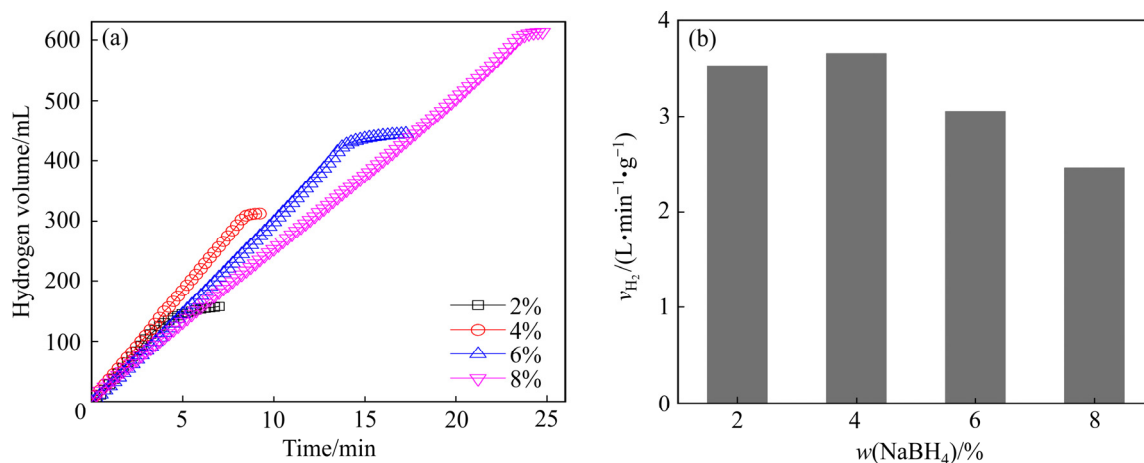


图7 氢气产量与反应时间的关系以及不同 NaBH_4 浓度下 HGR 值($w(\text{NaOH})=2\%$, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 7 Hydrogen volume as a function of reaction time(a) and HGR values under different NaBH_4 concentrations(b) ($w(\text{NaOH})=2\%$, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

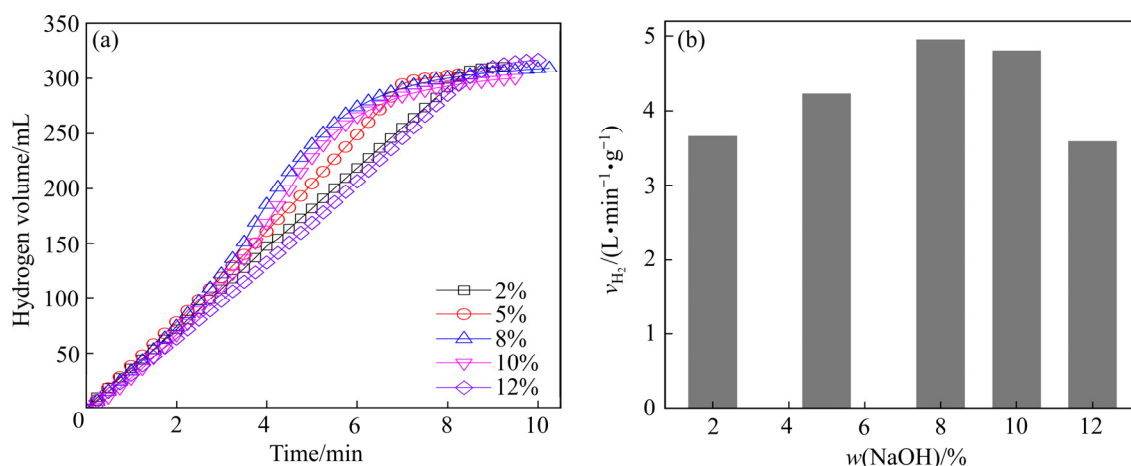


图8 氢气产量与反应时间的关系以及不同 NaOH 浓度下 HGR 值($w(\text{NaBH}_4)=4\%$, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 8 Hydrogen volume as a function of reaction time(a) and HGR values under different NaOH concentrations(b) ($w(\text{NaBH}_4)=4\%$, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

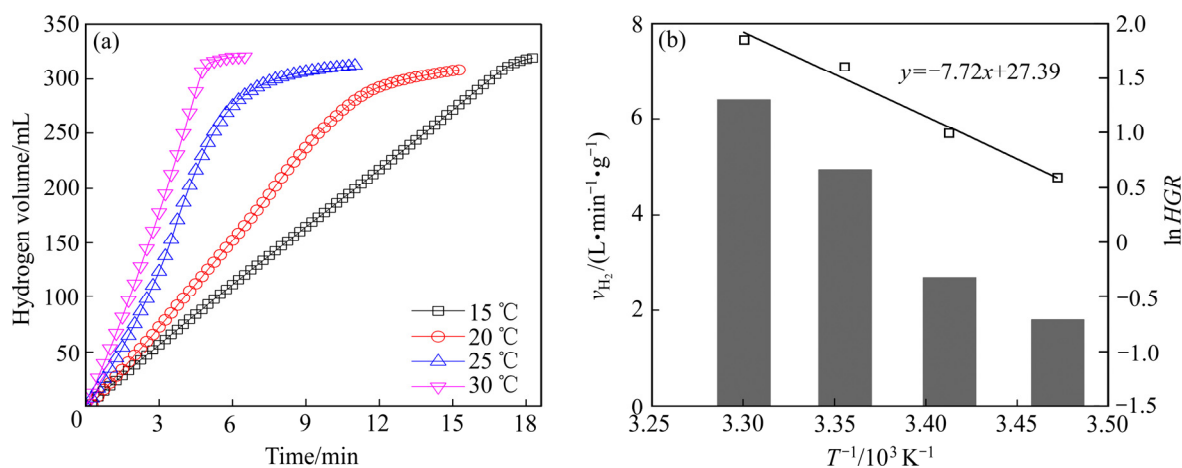


图9 反应温度对 CoP-2 催化 NaBH_4 产氢性能的影响以及阿伦尼乌斯曲线(4% NaBH_4 -8% NaOH)

Fig. 9 Effect of reaction temperature on catalytic performance of CoP-2 for NaBH_4 hydrolysis(a) and Arrhenius plots for apparent activation energy(b) (4% NaBH_4 -8% NaOH)

表 1 不同钴基催化剂对 NaBH₄ 水解制氢的性能对比

Table 1 Comparison of catalytic performance of different cobalt-based catalysts for NaBH₄ hydrolysis

Catalyst	Preparation method	Reaction condition			$v_{H_2}/$ (L·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	Ref.
		$t/^\circ\text{C}$	$w(\text{NaBH}_4)/\%$	$w(\text{NaOH})/\%$		
Co-P-B	Chemical reduction	30	0.025	—	2.00	[16]
Co-Ni-P	Chemical reduction	30	0.025	—	2.40	[16]
Co-Ni-Mo-P/Al ₂ O ₃	Electroless plating	30	7	10	3.68	[17]
Co-B/C	Electroless plating	20	1	5	2.50	[26]
Co-P/Cu	Electroless plating	30	5	1	1.65	[27]
Co-P/Cu	Electroless plating	30	10	1	3.30	[28]
Co-P/Cu	Electroplating	30	10	1	0.95	[29]
Co/Cu	Electroplating	30	10	1	0.05	[29]
Co-Ni-P/Cu	Electroplating	30	10	10	2.48	[30]
Co ₂ P	Vapor phase phosphorization	20	4	8	2.68	This work
		25	4	8	4.95	This work
		30	4	8	5.48	This work

催化活性。在载体表面沉积钴基催化剂通常采用化学镀或电镀法, 所得镀层厚且致密, 只有表层活性位点与反应物接触, 因而催化剂整体利用率并不高。相比之下, 气相磷化主要利用次亚磷酸钠热分解产物 PH₃ 对钴基前驱体进行还原和磷化, 该钴基前驱体可以为负载型或非负载型微/纳米颗粒。因而, 气相磷化后的磷化钴催化剂仍保持初始的微观颗粒状态, 与反应液接触面积大, 活性位利用率更高。

3 结论

- 1) 采用气相磷化法将沸石咪唑酯型金属有机骨架 ZIF-67 成功转化为对 NaBH₄ 水解具有优异活性的纳米磷化钴催化剂。
- 2) ZIF-67 与次亚磷酸钠混合比例对磷化钴的成分及催化活性影响显著; 当 ZIF-67 与次亚磷酸钠质量比为 1:4 时, 所得 Co₂P 纳米粒子对 NaBH₄ 水解制氢的催化活性最高; 当反应液组成为 4% NaBH₄-8% NaOH 时, 所制备纳米 Co₂P 催化活性最佳, 且远高于文献中所报道同类催化剂的活性。
- 3) ZIF-67 经气相磷化后形成的纳米磷化钴催化剂在硼氢化钠水解制氢方面具有良好的应用前景。

REFERENCES

[1] DUNN S. Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(3): 235–264.

[2] MOMIRLAN M, VEZIROGLU T N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(7): 795–802.

[3] FERNANDES T, CHEN F, CARVALHO M G. Hysociety in support of European hydrogen projects and EC policy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(3): 239–245.

[4] 吴川, 张华民, 衣宝廉. 化学制氢技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 423–429.

[5] WU Chuan, ZHANG Hua-min, YI Bao-lian. Recent advances in hydrogen generation with chemical methods[J]. Progess in Chemistry, 2005, 17(3): 423–429.

[6] BRANKOVIC S R, WANG J X, ADZIC R R. Pt submonolayers on Ru nanoparticles: A novel low Pt loading, high CO tolerance fuel cell electrocatalyst[J]. Elechemical and Solid-State Letters, 2001, 4(12): 217–220.

[7] MUIR S S, YAO X. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(10): 5983–5997.

[8] DEMIRCI U B, AKDIM O, ANDRIEUX J, HANNAUER J, CHAMOUN R, MIELE P. Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell[J]. Fuel Cell, 2010, 10(3): 335–350.

[9] LANG C, JIA Y, LIU J, WANG H, OUYANG L, ZHU M,

- YAO X. NaBH₄ regeneration from NaBO₂ by high-energy ball milling and its plausible mechanism[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(18): 13127–13135.
- [9] BRACK P, DANN S E, WIJAYANTHA K G U. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions[J]. *Energy Science Engineering*, 2015, 3(3): 174–188.
- [10] DEMIRCI U B, AKDIM O, HANNAUER J, CHAMOUN R, MIELE P. Cobalt, a reactive metal in releasing hydrogen from sodium borohydride by hydrolysis: A short review and a research perspective[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53(9): 1870–1879.
- [11] JEONG S U, KIM R K, CHO E A, KIM H J, NAM S W, OH I H, HONG S A, KIM S H. A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 144(1): 129–134.
- [12] OH T H, GUANG B G, KIM H, KWON S. Sodium borohydride hydrogen generator using Co-P/Ni foam catalysts for 200 W proton exchange membrane fuel cell system[J]. *Energy*, 2015, 90: 1163–1170.
- [13] WANG Y P, WANG Y J, REN Q L, LI L, JIAO L F, SONG D W, LIU G, HAN Y, YUAN H T. Ultrafine amorphous Co-Fe-B catalysts for the hydrolysis of NaBH₄ solution to generate hydrogen for PEMFC[J]. *Fuel cells*, 2010, 10(1): 132–138.
- [14] ZHANG D W, KANG Q, MUIR S S, YAO X, DAI H B, MA G L, WANG P. Evaluation of a cobalt-molybdenum-boron catalyst for hydrogen generation of alkaline sodium borohydride solution-aluminum powder system[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224: 304–311.
- [15] DAI H B, LIANG Y, WANG P. Effect of trapped hydrogen on the induction period of cobalt-tungsten-boron/nickel foam catalyst in catalytic hydrolysis reaction of sodium borohydride[J]. *Catalysis Today*, 2011, 170(1): 27–32.
- [16] FERNANDES R, PATEL N, MIOTELLO A. Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powder for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(7): 2893–2900.
- [17] WANG L, LI Z, ZHANG P, WANG G, XIE G. Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using Co-Ni-Mo-P/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(): 1468–1476.
- [18] HUANG Y, WANG Y, ZHAO R, SHEN P K, WEI Z. Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(23): 7110–7115.
- [19] GUO X, XING T, LOU Y, CHEN J. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 235: 107–112.
- [20] QIAN J, SUN F, QIN L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals[J]. *Materials Letters*, 2012, 82: 220–223.
- [21] SONG M, HE Y, ZHANG M, ZHENG X, WANG Y, ZHANG J, HAN X, ZHONG C, HU W, DENG Y. Controllable synthesis of Co₂P nanorods as high-efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 402: 345–352.
- [22] HUANG X, WU D, CHENG D. Porous Co₂P nanowires as high efficient bifunctional catalyst for 4-nitrophenol reduction and sodium borohydride[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 507: 429–436.
- [23] YANG X, LU A Y, ZHU Y, HEDHILI M N, MIN S, HUANG K W, HAN Y, LI L J. CoP nanosheet assembly grown on carbon cloth: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen generation[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 634–641.
- [24] HOLBROOK K A, TWIST P J. Hydrolysis of the borohydride ion catalysed by metal-boron alloys[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1971, 15: 890–894.
- [25] DING X L, YUAN X, JIA C, MA Z. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using cobalt-copper-boride (Co-Cu-B) catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11077–11084.
- [26] 蔡凡, 沈晓晨, 戴敏, 高鸣, 王志斌, 赵斌, 丁维平. CoB/C 催化硼氢化钠水解制氢的性能[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(4): 689–696.
- CAI Fan, SHEN Xiao-chen, DAI Min, WANG Zhi-bin, ZHAO Bin, DING Wei-ping. Catalytic performance of CoB/C for hydrolysis of NaBH₄ aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(4): 689–696.
- [27] WANG Y, QI K, WU S, CAO Z, ZHANG K, LU Y, LIU H. Preparation, characterization and catalytic sodium borohydride hydrolysis of nanostructured cobalt-phosphorous catalysts[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 130–137.

- [28] EOM K S, CHO K W, KWON H S. Effects of electroless deposition conditions on microstructures of cobalt-phosphorous catalysts and their hydrogen generation properties in alkaline sodium borohydride solution[J]. Journal of Power Sources, 2008, 180(1): 484–490.
- [29] CHO K W, KWON H S. Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution[J]. Catalysis Today, 2007, 120(3/4): 298–304.
- [30] KIM D R, CHO K W, CHOI Y I, PARK C J. Fabrication of porous Co-Ni-P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH_4 solution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(6): 2622–2630.
- [31] QIN Z, CHEN Y, HUANG Z, SU J, GUO L. A bifunctional NiCoP-based core/shell cocatalyst to promote separate photocatalytic hydrogen and oxygen generation over graphitic carbon nitride[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 19025–19035.
- [32] ZHOU X, MENG X F, WANG J M, SHANG N Z, FENG T, GAO Z Y, ZHANG H X, DIING X L, GAO S T, FENG C, WANG C. Boron nitride supported NiCoP nanoparticles as noble metal-free catalyst for highly efficient hydrogen generation from ammonia borane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(10): 4764–4770.

ZIF-67 derived cobalt phosphides nanocatalysts for catalytic hydrolysis of sodium borohydride to generate hydrogen

YANG Yu-mei, SHI Qian-yu, YU Ya-na, WANG Xiao-meng, ZHAO Wei-ran, WEI Lei

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

Abstract: Zeolitic imidazolate framework of ZIF-67 was synthesized by self-assembly process. For catalytic hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4), cobalt phosphides nanocatalysts were prepared from the mixture of ZIF-67 and sodium hypophosphite (NaH_2PO_2) by solid-state phosphorization treatment. In this work, effects of the mass ratio of ZIF-67 and NaH_2PO_2 on catalyst component and performance were investigated; moreover, influences of alkaline NaBH_4 solution component and reaction temperature on catalyst performance were studied. For material characterization, field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and specific surface area analysis (BET) were conducted. Experimental results indicate that optimal ratio of ZIF-67 and NaH_2PO_2 is 1:4, resulting in a highly efficient Co_2P nanocatalyst. It is found that the optimal solution component are 4% NaBH_4 -8% NaOH (mass fraction), giving a hydrogen generation rate up to 4.95 L/(min·g) (25 °C) and apparent activation energy of 64.2 kJ/mol. Compared with similar catalysts in literature, the prepared Co_2P nanocatalyst presents much higher activity for sodium borohydride hydrolysis to generate hydrogen.

Key words: cobalt phosphide; ZIF-67; vapor phase phosphorization; sodium borohydride; catalytic hydrolysis

Foundation item: Project(B2017408042) supported by the Nature Science Foundation of Hebei Province, China

Received date: 2019-08-16; **Accepted date:** 2019-12-02

Corresponding author: WEI Lei; Tel: +86-316-2188370; E-mail: weilei@lfnu.edu.cn

(编辑 王 超)