第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190273

ZIF-67 及其母液衍生 Co_3O_4 催化氨硼烷水解制氢

魏　磊，刘洪燕，王东升，王　茜，马丽文

(廊坊师范学院化学与材料科学学院，河北 廊坊 065000)

摘　要：采用常规液相沉淀反应合成了沸石咪唑酯金属有机骨架化合物 ZIF-67，并对母液进行浓缩结晶以回收钴基化合物。通过高温焙烧的方式将 ZIF-67 及其母液转化为 2 种 Co_3O_4(记作 Co_3O_4-S 和 Co_3O_4-L)作为氨硼烷水解的催化剂前驱体。考察了反应液中氨硼烷浓度、催化剂浓度和反应温度对体系产氢速率的影响，并进行动力学分析。结果表明：Co_3O_4-S 为多孔多面体结构而 Co_3O_4-L 为纳米颗粒；增加反应液中氨硼烷浓度和催化剂浓度有助于提升体系的产氢速率；经 4 次循环使用后，Co_3O_4-S 催化产氢速率无衰减，Co_3O_4-L 催化产氢速率为初始值的 78%。

关键词：金属有机骨架；四氧化三钴；氨硼烷；催化水解；制氢
中图分类号：TQ11.2, TK91　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0455–08
网络出版时间：2019–12–12



ZIF-67 and Its Mother Liquor Derived Co_3O_4 as Catalyst Precursors for Hydrolysis of Ammonia Borane to Generate Hydrogen

WEI Lei, *LIU Hongyan*, *WANG Dongsheng*, *WANG Qian*, *MA Liwen*
(College of Chemistry and Materials Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: ZIF-67 as one kind of zeolitic imidazolate frameworks was synthesized by a conventional precipitation method, and the mother liquor was concentrated and crystallized to recover cobalt-based compounds. For AB hydrolysis, two kinds of Co_3O_4 catalyst precursors (*i.e.*, Co_3O_4-S and Co_3O_4-L) were prepared from the ZIF-67 and recovered compounds *via* calcination treatment, respectively. The morphology and phase composition of the samples were characterized by field-emission scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Effects of AB and catalyst concentration and reaction temperature on the hydrogen generation rates and kinetics were investigated. The results show that Co_3O_4-S has a porous and polyhedral structure, and Co_3O_4-L is composed of nanoparticles. In addition, increasing AB and catalyst concentration can enhance the hydrogen generation rates. The maximum hydrogen production rates do not decline in the presence of Co_3O_4-S, but decrease to 78% of the initial level in the presence of Co_3O_4-L after recycling for four times.

Keywords: metal-organic frameworks; cobalto-cobaltic oxide; ammonia borane; catalytic hydrolysis; hydrogen production

近年来，世界各国对能源危机与环境问题的关注度不断攀升，新能源的开发和利用已被纳入战略性发展规划。作为一种清洁、高效的能量载体，氢气在新能源领域的应用日益广泛，特别是随着燃料电池技术的不断成熟。氢气储存是整个能源系统的重要组成部分。在众多含氢化合物中(如甲酸、水合肼、硼氢化钠、氨硼烷、肼硼烷等)，氨硼烷(NH_3BH_3，AB)具有较小的分子量和高达 19.6%(质量分数)的理论储氢密度，是一种极具应用前景的高效储氢物质[1−2]。氨硼烷水解制氢反应条件温和、反应速率可控。氨硼烷水解的气体产物仅为氢气，而无其他杂质气体(如 CO、NH_3)，因而可直接为应急型、分布式、便携式燃料电池系统供氢[3−5]。

氨硼烷水解制氢多为非均相催化过程，这主要是从固体催化剂的回收再利用角度考虑。传统贵金属催化剂(如 Ru[6]、Pt[7]、Pd[8])具有优异活性，但极

收稿日期：2019–04–24。　修订日期：2019–05–05。
基金项目：河北省自然科学基金(B2017408042)。
第一作者：魏　磊(1986—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–04–24.　**Revised date:** 2019–05–05.
First author: WEI Lei (1986−), male, Ph.D., Associate Professor..
E-mail: weilei@lfnu.edu.cn

低的储量和高昂的成本因素使得此类催化剂难以大规模使用。因而，研究者们将目光转移到非贵金属催化剂。目前，用于催化氨硼烷水解制氢的非贵金属催化剂主要为钴基催化剂，如 Co NPs[9]、Co–B[10]、Co–P[11]、Co–Ni–P[12]、Co–Cu[13]、Co–W–B[14]等。

作为一种催化剂前驱体，钴基氧化物与氨硼烷接触时即被还原而形成 CoB_x 活性物种，进而继续催化氨硼烷释氢[15−16]。Barakat 等[17]制备的 CoMnO 纳米纤维在室温下短时间内即可催化氨硼烷完全分解。Lu 等[18]合成的 $Cu_{0.6}Ni_{0.4}Co_2O_4$ 纳米线对氨硼烷水解具有极高活性，是常规 CoP 纳米粒子活性的 1.66 倍。与金属催化剂相比，钴基氧化物催化活性并不逊色，且更易保存，而不必担心被氧化失活。

作为一种多功能沸石咪唑骨架材料，ZIF-67 是由钴原子与 2-甲基咪唑配位形成的高比表面积微/介孔材料，在电催化、吸附、吸波、膜分离等诸多方面均有应用。然而，常规液相沉淀法制备 ZIF-67 产率普遍较低，大量反应物仍存在于溶液中。

通过高温焙烧的方式将 ZIF-67 转化为 Co_3O_4，并将合成母液进行蒸发、浓缩和焙烧以回收 Co_3O_4，考察所制备 Co_3O_4 作为催化剂前驱体对氨硼烷水解的催化性能及动力学过程。

1 实验

1.1 材料制备

所用试剂主要有六水合硝酸钴($Co(NO_3)\cdot 6H_2O$，分析纯)、2-甲基咪唑($C_4H_6N_2$，纯度 98%)、甲醇(CH_4O，分析纯)、氨硼烷(NH_3BH_3，纯度 90%)。

将 0.29 g 六水合硝酸钴和 0.33 g 2-甲基咪唑分别溶解于 25 mL 甲醇中，混合并缓慢搅拌 30 min 后静置 24 h。对烧杯底部沉淀物(即 ZIF-67)进行过滤收集。对剩余的母液(即滤液)进行蒸发浓缩后得到另一种结晶物。在空气中 550 ℃焙烧 3 h 后即可将 ZIF-67 和结晶物转化为 2 种氧化钴，分别记作 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L。

1.2 样品表征

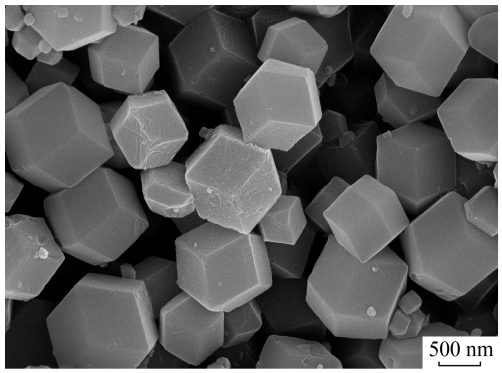
通过传统排水法测试催化剂催化氨硼烷水解性能，测试装置如文献[19]所示。向反应管内加入 5.0 mL 某一浓度的氨硼烷溶液，加入一定量催化剂后立即开始反应，记录反应时间与累积氢气体积。反应温度由循环恒温水浴精确控制。通过单位时间内单位质量催化剂下体系的最大产氢速率评价催化剂活性。反应体系的氢气收率即为实际产氢量与理论产氢量之比。

通过 SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对材料表面微观形貌进行分析。通过 PE-7000DV 型等离子发射光谱仪(ICP-AES)对溶液中钴离子进行定量分析。通过 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射(XRD)进行物质组成及物相分析，使用 Cu K_α射线(λ=0.154 nm)，扫描范围 2θ=20°~80°。通过 Micromeritics ASAP 2020 型全自动比表面积及孔径分析仪对材料相关属性进行测定。

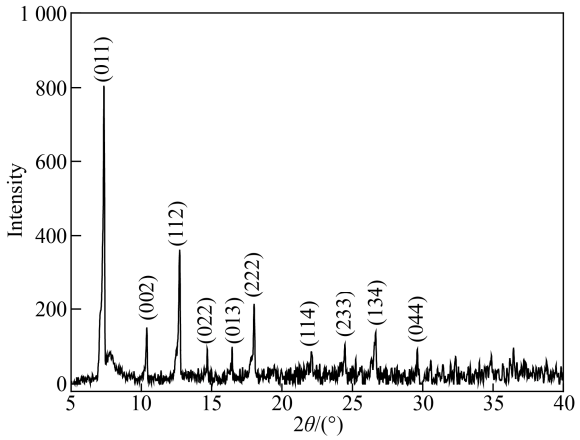
2 结果与讨论

2.1 材料物理特性

通过液相反应获得了紫色 ZIF-67 粉末，其微观形貌如图 1a 所示。由图 1a 可知，所制备 ZIF-67 颗粒外观呈规则的多面体结构，粒径范围在 300~600 nm 之间。图 1b 为所制备 ZIF-67 材料的 XRD 图谱，在 2θ=7.34°、10.34°、12.70°、14.65°、16.44°、



(a) FE-SEM micrograph



(b) XRD pattern

图 1 所制备 ZIF-67 的微观形貌和 XRD 谱

Fig. 1 Micrograph and XRD pattern of the prepared ZIF-67

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，与文献报道一致[20−21]。由图 1b 可知，所制备的 ZIF-67 具有较好结晶度，且未发现其它杂质物相。图 2 为 N_2 吸附/脱附等温线，根据 BET 方程算得所制备 ZIF-67 比表面积约 2 250 m^2/g，由 BJH 法算得该材料平均孔径为 1.07 nm，属于微孔范畴。

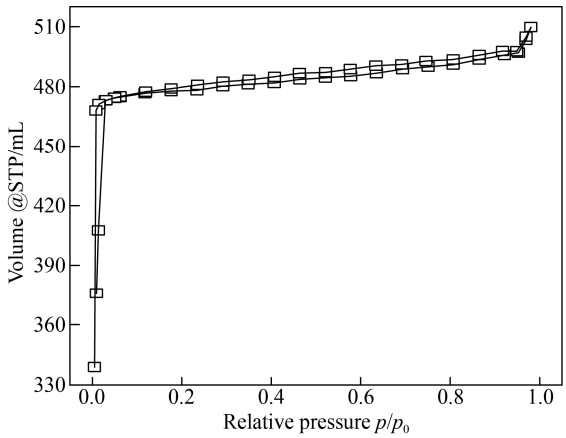


图 2　所制备 ZIF-67 吸/脱附等温线及孔径分布

Fig. 2　Adsorption/desorption isotherms and pore-size distribution curve of the prepared ZIF-67

ICP−AES 分析结果表明，母液中仍含有 75%左右的钴离子未能转化为 ZIF-67。通过高温焙烧的方式将 ZIF-67 及其合成母液转化为 Co_3O_4，首先通过 XRD 对该产物进行物相鉴定，如图 3 所示。由图 3 可知，衍射峰强度较高且峰宽窄，这说明所得产物具有很好的结晶度；2 种产物的衍射峰位置完全相同，说明物相相同。

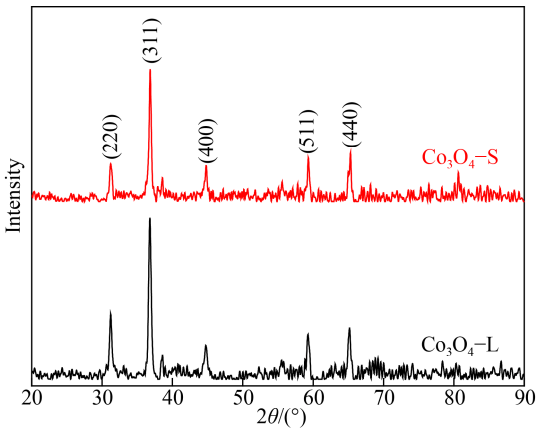


图 3　所制备 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of the prepared Co_3O_4-S and Co_3O_4-L

使用 Jade 6.0 软件对衍射峰数据进行计算并与标准数据进行对比。由表 1 可知，所制备 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 同立方晶系 Co_3O_4 的衍射峰数据几乎一致，符合标准谱图(JCPDS 43−1003)[15−16, 22]。计算求得 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 的晶胞参数分别为 0.807 5 nm 和 0.806 3 nm，与标准立方晶系 Co_3O_4 晶胞参数(0.808 4 nm)极为接近。综上，所制备的 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 均为立方晶系 Co_3O_4，且未发现其它杂质。

表 1　所制备 Co_3O_4 的 XRD 衍射峰数据与立方晶系 Co_3O_4 标准数据对比

Table 1　Diffraction peaks data between the prepared Co_3O_4 and standard cubic Co_3O_4

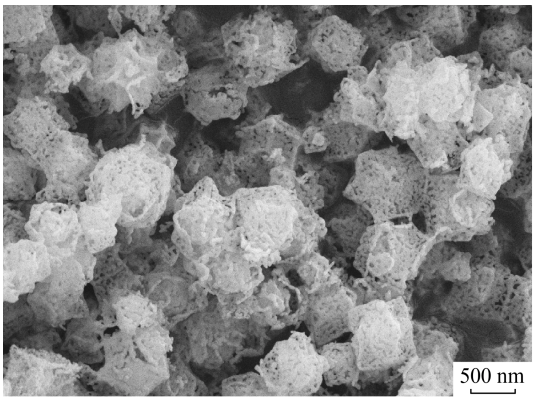
Standard diffraction peak, 2θ/(°)	Measured diffraction peak, 2θ/(°)		Index of diffraction crystal plane	Standard crystal plane spacing, d/nm	Measured crystal plane spacing, d/nm	
	Co_3O_4-S	Co_3O_4-L	(hkl)		Co_3O_4-S	Co_3O_4-L
31.271	31.278	31.297	(220)	2.858	2.857	2.856
36.845	36.878	36.833	(311)	2.437	2.435	2.438
44.808	44.802	44.852	(400)	2.021	2.021	2.019
59.353	59.418	59.350	(511)	1.556	1.554	1.556
65.231	65.220	65.273	(440)	1.429	1.429	1.428

图 4 为 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 的微观形貌，其中 Co_3O_4-S 仍保持了 ZIF-67 的多面体外观，由于配体物质的脱除而呈现多孔结构。对母液进行浓缩结晶后的产物为未形成 ZIF-67 的硝酸钴和 2-甲基咪唑组成的混合物，高温焙烧后制备的 Co_3O_4-L 为纳米颗粒而非多面体，且局部存在颗粒间的相互粘连。

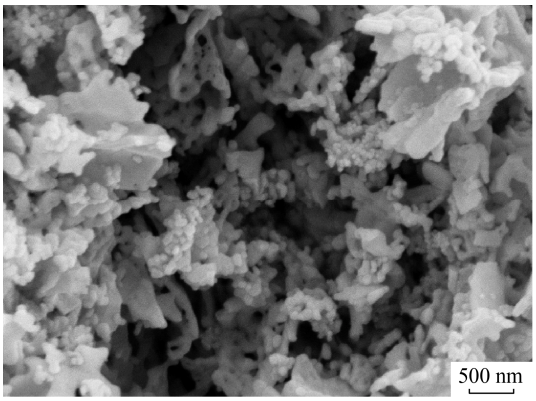
2.2　氨硼烷浓度对产氢速率的影响

ZIF-67、Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 均可作为钴基催化剂的前驱体材料，当与氨硼烷接触后可发生原位还原而形成 CoB_x 活性物种[16−17, 23]。准确称取 20 mg 上述样品，分别考察其催化氨硼烷水解产氢性能，具体结果如图 5 所示。由图 5 可知，3 种材料催化氨硼烷释氢时均存在引发期(约 5 min)，此阶段为活

性物种的形成阶段。对引发期后的线性数据点进行拟合可得，ZIF-67、Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 的最大产氢速率分别为 156、268、416 mL/(min·g)。



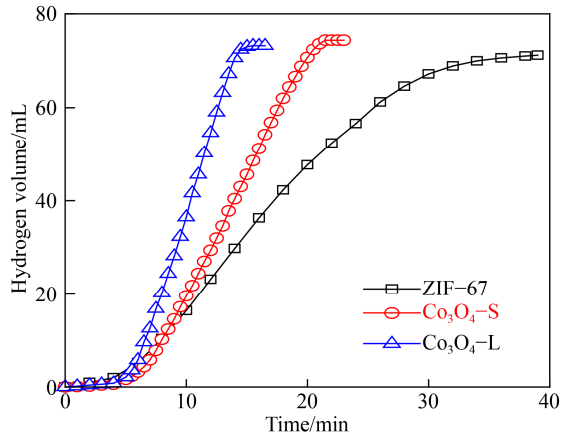
(a) Co_3O_4–S



(b) Co_3O_4–L

图 4 所制备 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 的 FE-SEM 微观形貌

Fig. 4 FE-SEM micrographs of the prepared Co_3O_4-S and Co_3O_4-L



Catalyst amount, 20 mg; [AB]=0.20 mol/L; 25 ℃, the same below.

图 5 ZIF-67、Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 催化氨硼烷水解产氢性能

Fig. 5 Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane using ZIF-67, Co_3O_4-S and Co_3O_4-L

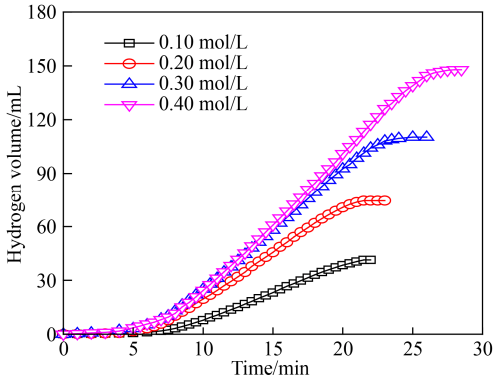
使用 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 作为催化剂前驱体时，体系氢回收率为 100%，使用 ZIF-67 时氢回收率略低(96%)。结果说明：Co_3O_4-L 的催化活性优于 ZIF-67 和 Co_3O_4-S，其原因可归结为材料结构对其性能的影响。ZIF-67 和 Co_3O_4-S 为多孔结构，反应液向其内部扩散存在阻力，多面体内部的活性位点不易发挥作用，而纳米颗粒 Co_3O_4-L 与反应液的有效接触面积更大，活性位点利用率高，较低的传质扩散阻力使其活性较高。

当催化剂用量固定时，反应液中氨硼烷浓度直接影响着体系的产氢速率。固定 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 用量分别为 20 mg，测试不同氨硼烷浓度下体系的产氢速率，通过动力学分析确定水解释氢过程的反应级数，结果如图 6 所示。在图 6a 与图 6c 中，随着氨硼烷浓度的增加，Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 催化体系的产氢速率均有明显提高。氨硼烷浓度对 Co_3O_4-S 的引发时间无显著影响。氨硼烷浓度在低于 0.30 mol/L 时对 Co_3O_4-L 的引发时间影响显著，在此范围内增加氨硼烷浓度可缩短引发期。如图 6b 与图 6d，k (mL/min)为单位时间内氢气生成量，对 ln$k$ 与 ln[AB]进行线性拟合可知，Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 催化体系中反应速率与氨硼烷浓度间的反应级数分别为 0.71 和 0.99。

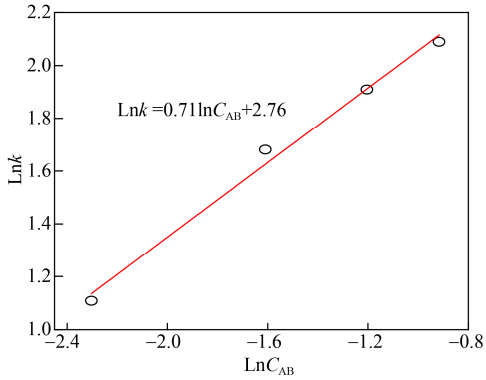
Co_3O_4 作为一种催化剂前驱体，造成其活性及反应动力学差异的原因较为复杂，文献中的解释与观点并不十分确切和统一[15−16, 23−24]。Krishnan 等[22]认为 Co_2B 为主要的活性物质，其形成和性能与氧化钴结晶度、还原剂浓度等因素有关，在还原过程中也可能伴随着 Co 和 $Co(BO_2)_2$ 的生成。Groven 等[24]建议从微观形貌、表面化学、结晶度、反应温度等多方面研究 Co_3O_4 作为催化剂前驱体时的影响机制。合成过程和微观结构对 Co_3O_4 表面理化性质的综合影响决定了 CoB_x 活性物的组成、数量及活性，但准确的机理探究还需要研究者开展大量的系统化实验。

2.3 催化剂浓度对产氢速率的影响

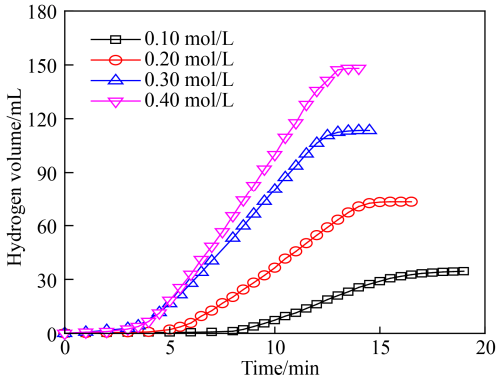
考察了当催化剂用量分别为 10、20、30、40 mg 时体系的氢气生成速率，并通过动力学分析计算相应反应级数，结果如图 7 所示。在 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 催化体系中，反应速率与催化剂浓度间的反应级数分别为 0.53 和 0.69，说明增加催化剂用量可提高单位时间内体系的氢气生成量，这与文献中报道的基本规律相一致[9−14]。



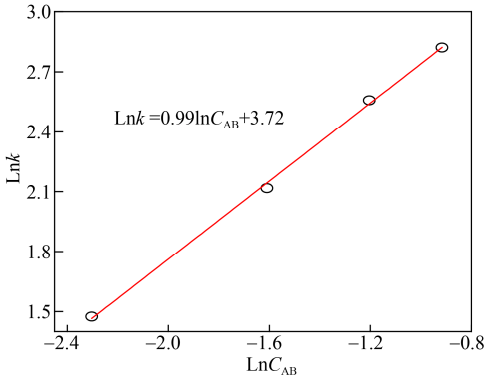
(a) Catalytic dehydrogenation using the Co_3O_4-S



(b) Kinetic analysis using the Co_3O_4-S



(c) Catalytic dehydrogenation using the Co_3O_4-L

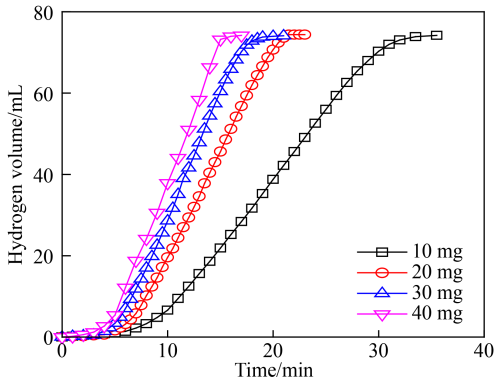


(d) Kinetic analysis using the Co_3O_4-L

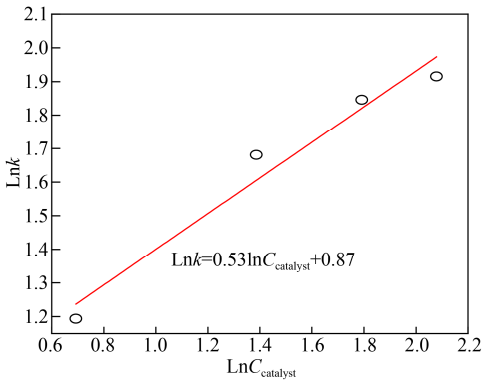
Catalyst amount: 20 mg; 25 ℃.

图 6　氨硼烷浓度对体系产氢速率及动力学分析

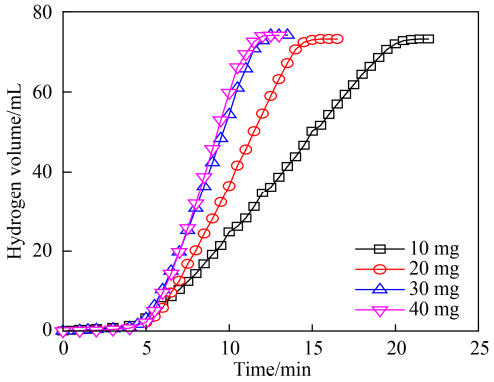
Fig. 6　Effect of ammonia borane concentration on hydrogen generation rates and kinetic analyses



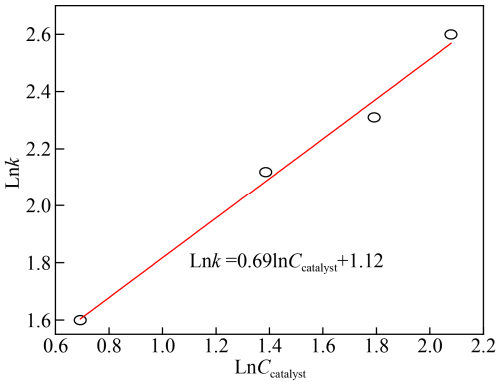
(a) Catalytic dehydrogenation using the Co_3O_4-S



(b) Kinetic analysis using the Co_3O_4-S



(c) Catalytic dehydrogenation using the Co_3O_4-L



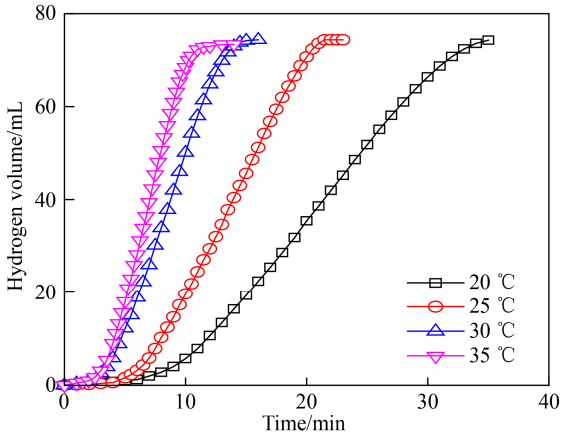
(d) Kinetic analysis using the Co_3O_4-L

图 7　催化剂用量对体系产氢速率的影响及动力学分析

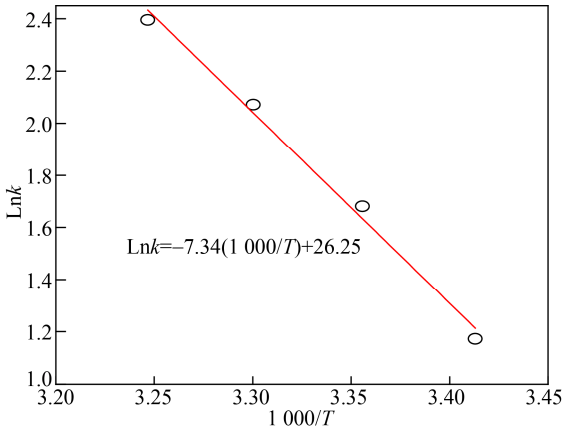
Fig. 7　Effect of catalyst amount on hydrogen generation rates and kinetic analyses results

2.4 反应温度对产氢速率的影响

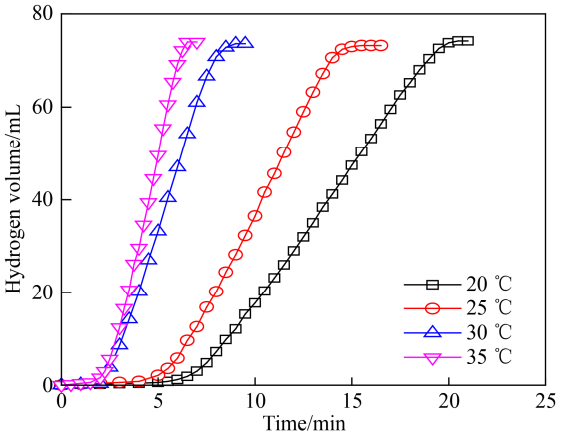
在 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 催化氨硼烷脱氢体系中，反应温度对体系产氢速率的影响如图 8 所示。由图 8 可知，升高反应温度可明显提高体系产氢速率，这符合化学反应的一般规律。另外，对于此类催化剂前驱体，提高反应温度有助于缩短引发期。根据 Arrhenius 公式，对 ln$k$ 与 1 000/T 进行线性拟合，计算得出 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 催化氨硼烷脱氢反应的表观活化能分别为 61.0 kJ/mol 和 62.5 kJ/mol，均低于某些贵金属催化剂的活化能，如 Ru NPs (76 kJ/mol)[25]、Rh@TiO_2 (65.5 kJ/mol)[26]、K_2PtCl_6 (87 kJ/mol)[27]。



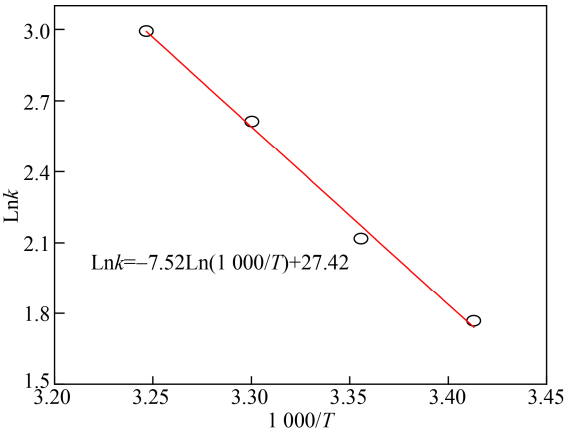
(a) Catalytic dehydrogenation using the Co_3O_4-S



(b) Arrhenius plots using the Co_3O_4-S



(c) Catalytic dehydrogenation using the Co_3O_4-L



(d) Arrhenius plots using the Co_3O_4-L

Catalyst amount, 20 mg; [AB]=0.20 M; 25 ℃.

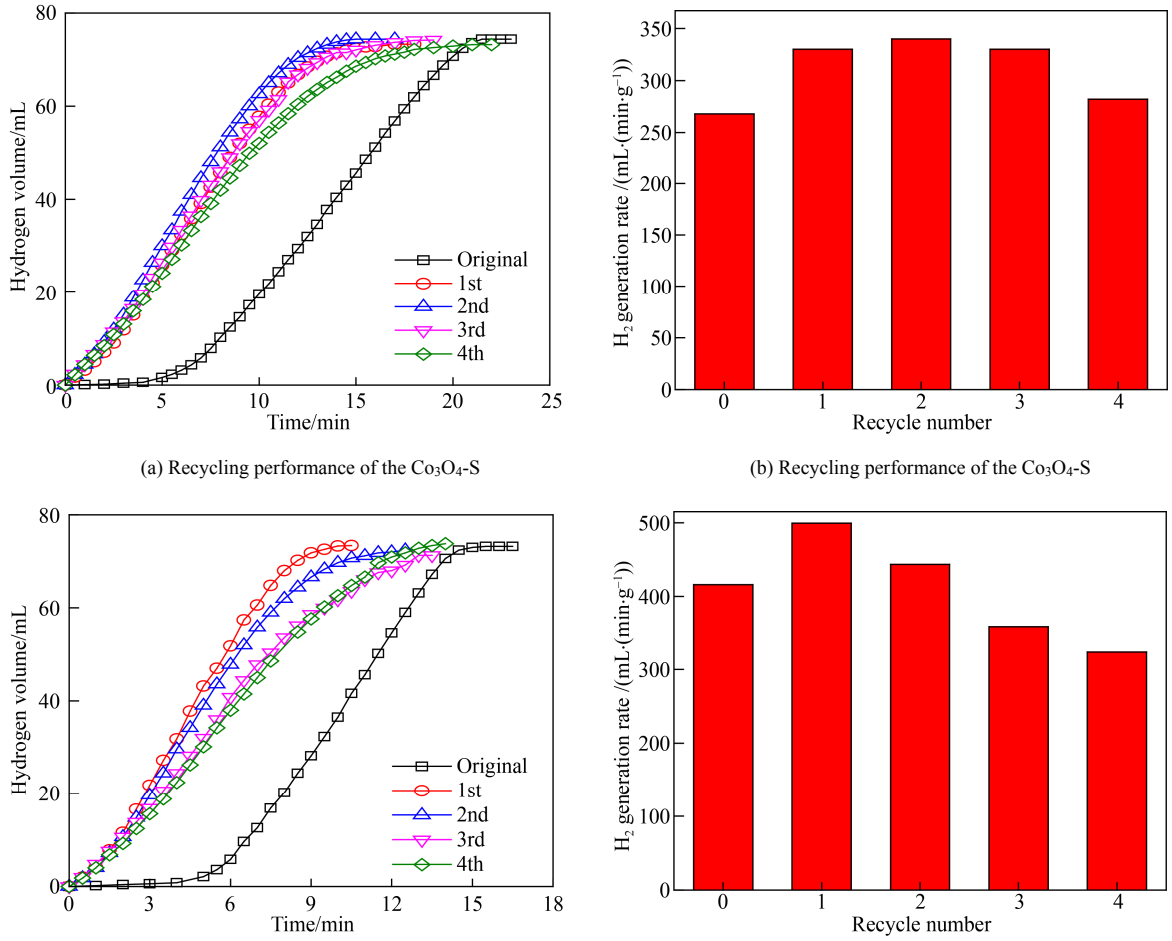
图 8 反应温度对体系产氢速率的影响及表观活化能分析

Fig. 8 Effect of reaction temperature on hydrogen generation rates and apparent activation energy analyses

2.5 循环使用对产氢速率的影响

循环使用是评价催化剂综合性能的重要指标之一。对所制备的 Co_3O_4-S 和 Co_3O_4-L 进行了连续四次循环测试实验。每次循环测试前对催化剂进行 2~3 次洗涤，并更换 5 mL 新反应液，测试结果如图 9 所示。与初次催化产氢曲线相比，在循环使用过程中均不存在引发阶段。图 9b 与图 9d 为不同循环测试下体系的最大产氢速率，在首次循环实验中催化剂活性有所提高，其原因可能在于此过程中新生成了一定量的 CoB_x 活性物[22]。随着循环次数的增多，由于催化剂表面硼化物(如 $B_\alpha O_\beta (OH)_\gamma$、$B_xO_y{\cdot}nH_2O$)的吸附累积而遮盖活性位，使催化剂活性发生衰减[28–30]。

由图 9 可知，4 次循环后，Co_3O_4-L 的活性降至初始活性的 78%左右，而 Co_3O_4-S 在 4 次循环中最大产氢速率均高于初始水平，且催化剂活性衰减缓慢。造成上述差异的主要原因可能在于为催化剂微观结构差异。Co_3O_4-L 为纳米颗粒与反应液接触更为充分，造成硼化物更容易富集和遮挡活性位点。Co_3O_4-S 为微孔多面体结构，催化剂表面传质阻力大于 Co_3O_4-L，因而污染物累积量偏少，活性衰减程度较 Co_3O_4-L 更小。



(a) Recycling performance of the Co_3O_4-S

(b) Recycling performance of the Co_3O_4-S

(c) Recycling performance of the Co_3O_4-L

(d) Recycling performance of the Co_3O_4-L

Catalyst amount, 20 mg; [AB]=0.20 M; 25 ℃.

图 9　所制备 Co_3O_4-S 与 Co_3O_4-L 循环性能测试结果

Fig. 9　Recycling measurement of the prepared Co_3O_4-S and Co_3O_4-L

3　结论

1) 增加反应液中氨硼烷浓度和催化剂浓度有助于提升体系的产氢速率，动力学反应级数介于 0.5~1.0。

2) 2 种 Co_3O_4 催化氨硼烷脱氢的表观活化能相近，与其制备方法和微观结构无关。

3) 氨硼烷浓度和反应温度对 Co_3O_4 催化过程中的引发期存在一定影响。

4) ZIF-67 衍生 Co_3O_4 活性低于母液衍生 Co_3O_4，但循环使用性能较好。

致谢：感谢中国科学院自动化研究所显微分析技术平台提供的技术与实验设备支持。

参考文献:

[1] AKBAYRAK S, ÖZKAR S. Ammonia borane as hydrogen storage materials[J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43(40): 18592–18606.

[2] DEMIRCI U B. Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 9978–10013.

[3] OLU P Y, DESCHAMPS F, CALADRELLA G, et al. Investigation of platinum and palladium as potential anodic catalysts for direct borohydride and ammonia borane fuel cells[J]. J Power Sources, 2015, 297: 492–503.

[4] CHOU C, CHEN B, LEE D. Hydrogen storage in a chemical hydride fuel system containing ammonia borane and Ni–Co/r-GO catalyst[J]. Energy Proced, 2014, 61: 142–145.

[5] DIWAN M, HANNA D, VARMA A. Method to release hydrogen from ammonia borane for portable fuel cell applications[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(2): 577–584.

[6] SARICA E, AKBAYRAK S, ÖZKAR S. Ruthenium(0) nanoparticles supported on silica coated Fe_3O_4 as magnetically separable catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43(32): 15124–15134.

[7] XU D, WANG W D, TIAN M, et al. Immobilization of Pt nanoparticles in hollow mesoporous silica nanocapsules: An aggregation- and leaching-resistant catalyst[J]. J Coll Inter Sci, 2018, 516: 407–415.

[8] METIN Ö, DURAP F, AYDEMIR M, et al. Palladium(0) nanoclusters stabilized by poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) as an effective catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in water[J]. J Mol Catal A, 2011, 337(1): 39–44.

[9] YOUSEF A, BROOKS R M, EL-HALWANY M M, et al. A novel and chemical stable Co-B nanoflakes-like structure supported over titanium dioxide nanofibers used as catalyst for hydrogen generation from ammonia borane complex[J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41(1): 285–293.

[10] FERNANDES R, PATEL N, MIOTELLO A, et al. Dehydrogenation of Ammonia Borane with transition metal-doped Co-B alloy catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2397–2406.

[11] EOM K, CHO K, KWON H. Hydrogen generation from hydrolysis of NH_3BH_3 by an electroplated Co-P catalyst[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(1): 181−186.

[12] RAKAP M, KALU E E, ÖZKAR S. Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane using cobalt-nickel-phosphorus (Co-Ni-P) catalyst supported on Pd-activated TiO_2 by electroless deposition[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(1): 254–261.

[13] COSKUNER FILIZ B, FIGEN A K, PISKIN S. The remarkable role of metal promoters on the catalytic activity of Co–Cu based nanoparticles for boosting hydrogen evolution: Ammonia borane hydrolysis[J]. App Catal B, 2018, 238: 365–380.

[14] LI C, WANG D, WANG Y, et al. Enhanced catalytic activity of the nanostructured Co-W-B film catalysts for hydrogen evolution from the hydrolysis of ammonia borane[J]. J Coll Inter Sci, 2018, 524: 25–31.

[15] KRISHNAN P, HSUEH K L, YIM S D. Catalysts for the aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cell[J]. App Catal B, 2007, 77(1−2): 206–214.

[16] SIMAGINA V I, KOMOVA O V, OEROVA A M, et al. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane[J]. App Catal A, 2011, 394(1): 86–92.

[17] BARAKAT N A M. Effective Co-Mn-O nanofibers for ammonia borane hydrolysis[J]. Mater Lett, 2013, 106: 229–232.

[18] LU D, LIAO J, ZHONG S, et al. $Cu_{0.6}Ni_{0.4}Co_2O_4$ nanowires, a novel noble-metal-free catalyst with ultrahigh catalytic activity towards the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production[J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43(11): 5541–5550.

[19] 胡玉娟. 金属@二氧化硅核壳纳米结构合成及其催化氨硼烷制氢[D]. 南昌: 江西师范大学, 2015: 25–27.
HU Y J. Synthesis of metal@silica core−shell nanostructures for hydrogen production from ammonia borane (in Chinese, dissertation). Nanchang Normal University, 2015: 25–27.

[20] GUO X, XING T, LOU Y, et al. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution[J]. J Solid State Chem, 2016, 235: 107–112.

[21] QIAN J, SUN F, QIN L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals[J]. Mate Lett, 2012, 82: 220–223.

[22] KRISHNAN P, ADVANI S G, PRASAD A K. Cobalt oxides as Co_2B catalyst precursors for the hydrolysis of sodium borohydride solutions to generate hydrogen for PEM fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(23): 7095−7102.

[23] WEI L, DONG X, MA M, et al. Co_3O_4 hollow fiber: An efficient catalyst precursor for sodium borohydride to generate hydrogen[J]. Inter J Hydr Energy, 2018, 43(3): 1529−1533.

[24] GROVEN L J, PFEIL T L, POURPOINT T L. Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for $NaBH_4$ hydrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(15): 6377−6380.

[25] BASU S, BROCKMAN A, GAGARE P, et al. Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis[J]. J Power Sources, 2009, 188(1): 238–243.

[26] AKBAYRAK S, GENCTURK S, MORKAN I, et al. Rhodium(0) nanoparticles supported on nanotitania as highly active catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane[J]. Rsc Adv, 2014, 4(26): 13742−13748.

[27] MOHAJERI N, T-RAISSI A, ADEBIYI O. Hydrolytic cleavage of ammonia-borane complex for hydrogen production[J]. J Power Sources, 2007, 167(2): 482–485.

[28] ZHUANG D W, DAI H B, ZHONG Y J, et al. A new reactivation method towards deactivation of honeycomb ceramic monolith supported cobalt-molybdenum-boron catalyst in hydrolysis of sodium borohydride[J]. Int J Hydrogen Energy, 2015, 40(30): 9373−9381.

[29] KIM D R, CHO K W, CHOI Y I, et al. 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]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34(6): 2622–2630.

[30] WANG Y, QI K, WU S, et al. Preparation, characterization and catalytic sodium borohydride hydrolysis of nanostructured cobalt-phosphorous catalysts[J]. J Power Sources, 2015, 284: 130–137.