

## NH<sub>2</sub>-UIO-66 负载 RuCuMo 纳米催化剂 的制备及其催化产氢

张翊青, 刘 梨, 张淑娟, 万正睿, 刘红英, 周立群

(湖北大学 化学化工学院, 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

**摘 要:** 采用锆盐和 2-氨基对苯二甲酸以溶剂热法成功制备了氨基化的金属有机骨架化合物 NH<sub>2</sub>-UIO-66, 并利用浸渍还原法成功负载 RuCuMo 纳米粒子, 制备了 RuCuMo@NH<sub>2</sub>-UIO-66 催化剂。通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、场发射扫描电镜(SEM)等技术对 NH<sub>2</sub>-UIO-66、RuCuMo@NH<sub>2</sub>-UIO-66 的结构、形貌、组成和比表面积进行了表征, 并对载体、多金属负载型催化剂以及无载体的 RuCuMo 纳米粒子的产氢性能进行了分析。结果显示, Ru<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>Mo<sub>0.5</sub>@NH<sub>2</sub>-UIO-66 催化剂的催化活性最高, 引入 Cu 和 Mo 能显著增强 Ru 对氨硼烷水解产氢的催化活性。这主要归因于 RuCuMo 纳米粒子之间强的协同作用, RuCuMo 纳米粒子与载体 NH<sub>2</sub>-UIO-66 间的双功能效应, 以及 MOFs 上氨基的锚定作用, 可以阻止金属粒子的团聚, 促进超细粒子的形成。催化反应的活化能( $E_a$ )为 30.1 kJ·mol<sup>-1</sup>, 转化频率(TOF)为 180.83 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>·mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, 非贵金属 Cu 和 Mo 的引入为催化活性的提高和工业应用提供了重要的研究价值。

**关 键 词:** 金属有机骨架(NH<sub>2</sub>-UIO-66); RuCuMo@NH<sub>2</sub>-UIO-66; 溶剂热法; 协同催化; 产氢性能

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Dehydrogenation Property of NH<sub>2</sub>-UIO-66 Supported RuCuMo Nanocatalyst

ZHANG Yi-Qing, LIU Li, ZHANG Shu-Juan, WAN Zheng-Rui, LIU Hong-Ying, ZHOU Li-Qun

(Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** Amine-functionalize metal organic framework (NH<sub>2</sub>-UIO-66) was successfully synthesized by solvothermal method with zirconium salt and 2-aminoterephthalic acid. Tri-metallic RuCuMo nanoparticles (NPs) were immobilized by a facile impregnation-reduction method to prepare RuCuMo@NH<sub>2</sub>-UIO-66 catalysts. The structure, morphology, composition and specific surface area of the above catalysts were characterized. Ru<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>Mo<sub>0.5</sub>@NH<sub>2</sub>-UIO-66 catalyst exhibits the highest catalytic activity comparing with Ru, RuCu and CuMo counterparts as well as pure tri-metallic RuCuMo NPs in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane at room temperature, and the corresponding activation energy ( $E_a$ ) and turnover frequency values (TOF) are 30.1 kJ·mol<sup>-1</sup> and 180.83 mol H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup>(mol Ru)<sup>-1</sup>, respectively. Addition of

收稿日期: 2019-03-01; 收到修改稿日期: 2019-03-28

基金项目: 湖北省自然科学基金(2010CDB04701); 湖北省教育厅重点项目(D20101011); 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室项目(2016-KL-007), 湖北省大学生创新创业训练项目(201510512030)

Hubei Provincial Natural Science Foundation (2010CDB04701); Hubei Province Education Office Key Research (D20101011); Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules (2016-KL-007); Hubei College Students' Innovation Training Program of China (201510512030)

作者简介: 张翊青(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangyq95@163.com

通讯作者: 周立群, 教授. E-mail: zlq@hubu.edu.cn

Cu and Mo can significantly enhance the catalytic activity of Ru counterparts, owing to the synergistic effect among Ru, Cu and Mo atoms, bi-functional effect generated between  $\text{RuCuMo}$  NPs and  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  support, and the amine as anchoring groups in the  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  framework, which facilitate the formation and stabilization of ultra-small  $\text{RuCuMo}$  NPs by preventing their aggregation. The addition of non-noble metals Cu and Mo provides an important approach for the improvement of catalytic activity and industrial application.

**Key words:** metal organic frameworks ( $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ );  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$ ; solvothermal method; synergistic catalysis; releasing hydrogen

金属有机骨架(MOFs)是一类有序多孔材料, 因其丰富的骨架和多孔特性, 在气体存储与分离、非线性光学材料、磁性材料、超导材料以及多相催化等方面具有良好的应用前景。在众多 MOFs 材料中,  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  备受关注<sup>[1]</sup>, 它具有高的热稳定性和化学稳定性, 大的比表面积, 而且通过氨基改性后同时具有路易斯酸和路易斯碱的特征, 可以为金属离子提供配位点, 并且氨基作为锚定基团更容易使金属固定, 阻止团聚。另外,  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  还具有介孔结构, 使得反应物分子更容易进入其孔道之中, 因此可以通过在 MOFs 孔隙内引入金属等活性位点或者对 MOFs 的配体进行修饰引入活性位点制备高催化性能的催化剂<sup>[2]</sup>。目前  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  在光催化<sup>[3]</sup>、吸附<sup>[4]</sup>、荧光检测<sup>[5]</sup>等领域得到了应用。

氢能源作为一种二次能源, 被视为 21 世纪最具发展潜力的清洁能源, 高效生产和制备洁净的  $\text{H}_2$  一直是科学家们追寻的目标。氨硼烷(AB)是一种潜在的固态储氢材料, 氢含量高(19.6wt%), 常温常压下为固态且稳定, 不易燃易爆<sup>[6]</sup>, 而且其水溶液在催化剂作用下发生水解可以得到高纯  $\text{H}_2$ , 因此氨硼烷的催化水解已成为研究热点。目前很多金属纳米粒子用于催化 AB 水解产氢, 其中贵金属表现出优异的催化活性, 如  $\text{Ru/g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[7]</sup>和  $\text{Pd/MIL-101}$ <sup>[8]</sup>, 但是贵金属价格昂贵, 储量有限, 阻碍其应用与发展。而  $\text{Fe}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{Co}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{Cu}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Mo}$ <sup>[12]</sup>等非贵金属的催化活性较差, 在水解条件下缺乏所需的稳定性, 易于团聚, 导致催化活性降低。最近研究表明, 催化剂的稳定性和催化活性可以通过掺杂 Cu、Mo、W 等纳米粒子来提高, 因为这些掺杂粒子无论是以金属或氧化态存在, 均可以作为原子屏障, 阻止金属纳米粒子(NPs)的聚集。此外, 这些过渡金属还可以作为电子供体, 与催化剂的母体结合造成活性金属原子的电子密度增大<sup>[13]</sup>。因此添加非贵金属并选择比表面积大的载体将有效改善 AB 催化能力和稳定性, 如  $\text{PdNi@MIL-101}$ <sup>[14]</sup>、 $\text{AgCo@g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[15]</sup>、 $\text{RuCo@MIL-53(Al)}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{RuCuNi/CNTs}$ <sup>[17]</sup>、 $\text{RuCuCo@MIL-101}$ <sup>[18]</sup>等。采用  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  负载  $\text{RuCuMo}$  作为催化剂,

用于高效催化 AB 水解产氢至今未见报道。本工作通过溶剂热法合成  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  载体, 再通过简单的浸渍还原法负载三金属  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子, 制备  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化材料。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂及仪器

试剂: 氯化锆、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸、无水甲醇、钼酸钠、三水硝酸铜和硼氢化钠均购于国药集团化学试剂有限公司; 2-氨基对苯二甲酸和氨硼烷购于安耐吉化学; 三氯化钌水合物购于阿拉丁化学试剂有限公司。实验所用试剂均为分析纯。

仪器: D8-Advance X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司),  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.1540\text{ nm}$ )为射线源, 测试温度为室温, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围为  $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ 。Tecnai G20 U-Twin 透射电子显微镜(美国 FEI 公司); Sigma 500 型场发射扫描电镜(德国 ZEISS 公司); ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo 公司); 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, IRIS Intrepid IIXSP, 美国 Thermo 公司); Micromeritics ASAP 2020 比表面积分析仪(美国麦克公司); Impact 420 型 FT-IR 红外光谱分析仪(美国 Nicolet 公司)。

### 1.2 催化剂的制备

$\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的合成<sup>[19]</sup>: 0.0373 g 氯化锆, 0.036 g 2-氨基对苯二甲酸, 25 mL DMF 和 2.75 mL 乙酸混合均匀后加入到 50 mL 反应釜内, 在  $120^\circ\text{C}$  条件下反应 24 h, 室温下自然冷却, 抽滤得到白色粉末。再用 DMF 和无水甲醇洗涤数次以除去残留的 DMF, 最终产物在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h。

$\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  的制备: 取 50 mg 合成的  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  分散在 30 mL 去离子水中, 通过超声处理 15 min, 以获得分散良好的悬浊液, 再分别将 5 mL 0.01 mol/L 的  $\text{RuCl}_3$ , 1 mL 0.1 mol/L 的  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 0.25 mL 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  加入

到  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  悬浊液中持续搅拌 5 h, 然后将 50 mg  $\text{NaBH}_4$  溶解于 10 mL 去离子水中, 并将该溶液逐滴加入到上述悬浊液中还原  $\text{Ru(III)}$ 、 $\text{Cu(II)}$  和  $\text{Mo(VI)}$ , 继续搅拌 3 h 后抽滤, 60 °C 真空干燥 12 h。

采用上述相似步骤合成含有相同金属含量的催化剂  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{RuCu@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{CuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  以及不同金属  $\text{Cu/Mo}$  摩尔比的催化剂  $\text{RuCu}_x\text{Mo}_y\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$ 。

### 1.3 催化活性测试

通过产氢速率测定  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化氨硼烷水解的效率。为了检测  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂在氨硼烷水溶液中的产氢催化活性, 采用排水法记录产氢体积和时间<sup>[20]</sup>。实验温度通过水浴装置控制在 25 °C, 将 10 mg  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂分散在 10 mL 去离子水中并倒入双颈圆底烧瓶中, 其中一颈连接到气体检测装置, 另一颈连入恒压漏斗引入氨硼烷。当恒压漏斗中的 AB 水溶液(18.5 mg, 0.6 mmol)加入到含有催化剂的双颈烧瓶时反应即开始, 以特定时间间隔(30 s)记录产生氢气的体积。采用相同的步骤也可以进行不同  $\text{RuCuMo}$  摩尔比的  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化实验, AB 的量始终保持在 18.5 mg, 以比较 AB 的催化产氢速率。

为了获得反应活化能, AB 水解实验分别在不同温度(25、30、35、40 °C)下进行。为了测试催化剂的循环稳定性, 将 30 mg  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  分散在 10 mL 去离子水中转入圆底烧瓶, 按照上述方法, 通过重新加入 AB(18.5 mg)至前一次的反应液中, 连续进行 4 次以获得循环稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为载体  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  和不同催化剂的 XRD 图谱, 发现合成的载体衍射峰的位置与文献[19]相一致, 说明  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  已被成功合成。而且, 当  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Mo}$  含量完全相同时,  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{CuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{RuCu@NH}_2\text{-UIO-66}$  以及  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  四组衍射峰的形状和位置与  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  也一致, 表明  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  骨架结构在催化剂的合成和催化过程中保持不变。当负载金属后,  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  衍射峰强度略有下降, 这可能是由于  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子包裹在晶体表面以及它们和骨架原子亲电表面的相互作用改变了电荷分布和静电场<sup>[21]</sup>。另外, 从图 1 中观察不到  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$  的特

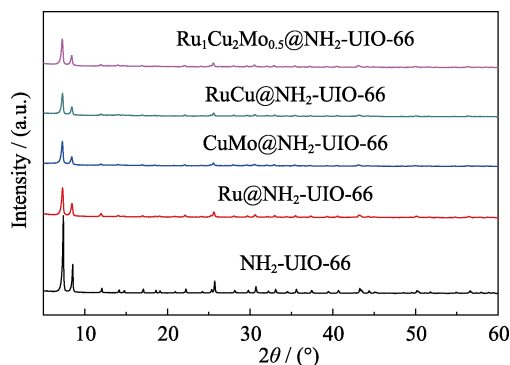


图 1  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{CuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{RuCu@NH}_2\text{-UIO-66}$  和  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{CuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{RuCu@NH}_2\text{-UIO-66}$  and  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$

征衍射峰, 这可能与其负载量较少有关<sup>[22]</sup>。

### 2.2 形貌和组分分析

图 2(a, b)是载体  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的 TEM 照片, 从图中可以看到,  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  具有规整的八面体结构, 表面光滑。图 2(c)为  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂的 TEM 照片, 发现  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  负载金属之后仍然保持着规则的八面体形貌, 金属  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子能均匀地分布在表面, 没有团聚现象。图 2(d)为  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  中负载金属的粒径分布图, 分布在 0.4~1.6 nm, 平均粒径为 0.95 nm。图 2(e)为纯  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子的 TEM 照片, 其粒径位于 48~58 nm(图 2(f)), 平均粒径为 52.7 nm。可见在没有载体时, 金属粒子易发生团聚, 且颗粒尺寸变大。

图 3(a, c)为  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  的 SEM 照片, 可以看出催化剂仍然保持载体  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的八面体结构, 且负载的  $\text{RuCuMo}$  金属分布均匀, 尺寸均为纳米级。图 3(b)为其相应的 EDS 谱图, 发现该催化剂中含有  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{O}$  元素。图 3(d~f)为  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  的元素分布图像, 表明  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$  金属粒子已成功地负载到  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ , 且载体属于含  $\text{Zr}$  的金属有机骨架。

### 2.3 元素及价态分析

图 4 为  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂的 XPS 图谱。从 XPS 全谱图(图 4(a))可以看出, 该催化剂含有  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{N}$  七种元素。图 4(b)显示  $\text{Ru(0)}$  的  $3p_{3/2}$  和  $3p_{1/2}$  的峰值分别位于 463.3 和 485.5 eV<sup>[23]</sup>。图 4(c)为  $\text{Cu}$  的 2p 信号峰, 943.8 和 962.6 eV 处的峰分别对应  $\text{Cu}2p_{3/2}$  和  $\text{Cu}2p_{1/2}$ , 证明催化剂中存在  $\text{Cu(II)}$ <sup>[24-25]</sup>。位于 932.7、934.3 和 935.3 eV 处的峰分别归属于  $\text{Cu(I)}$ 、 $\text{Cu(II)}$  和  $\text{Cu(0)}$  的  $2p_{3/2}$ , 在 942.3 和 943.8 eV 处观察到的震动卫星峰归属于



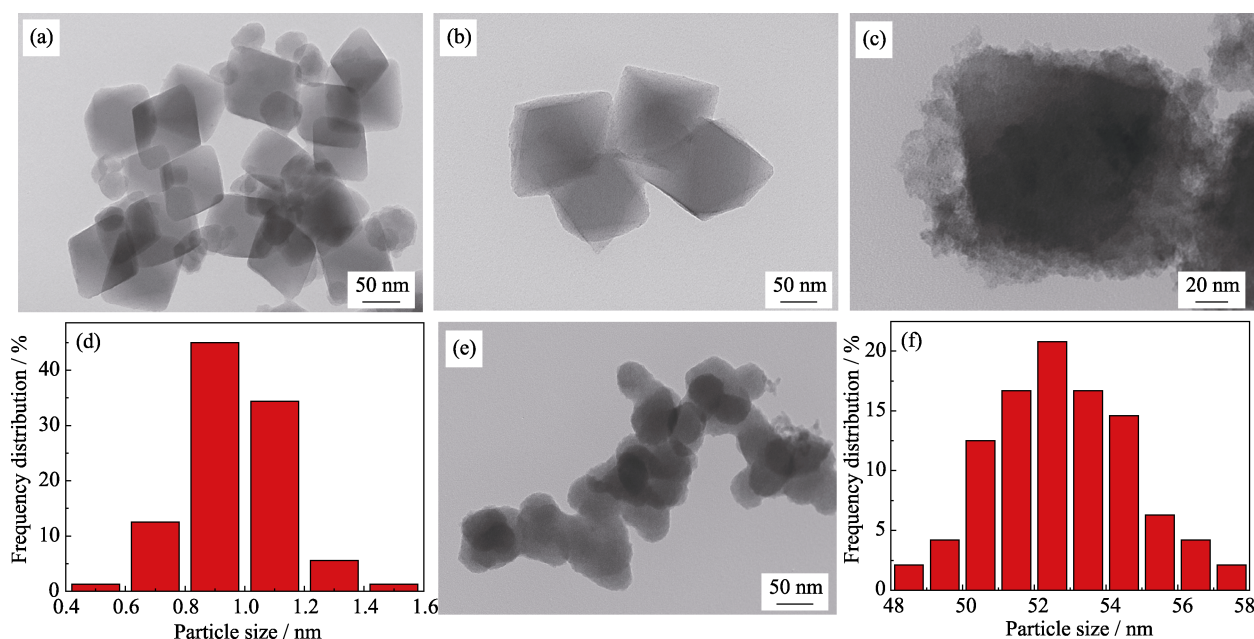


图 2 (a,b)  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ 、(c)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$ 、(e)  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子的 TEM 照片;  
(d)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$  和(f)  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子的粒径分布图

Fig. 2 TEM images of (a, b)  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ , (c)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$ , (e)  $\text{RuCuMo}$  NPs,  
(d, f) particle size distributions of (d)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$  and (f)  $\text{RuCuMo}$  NPs

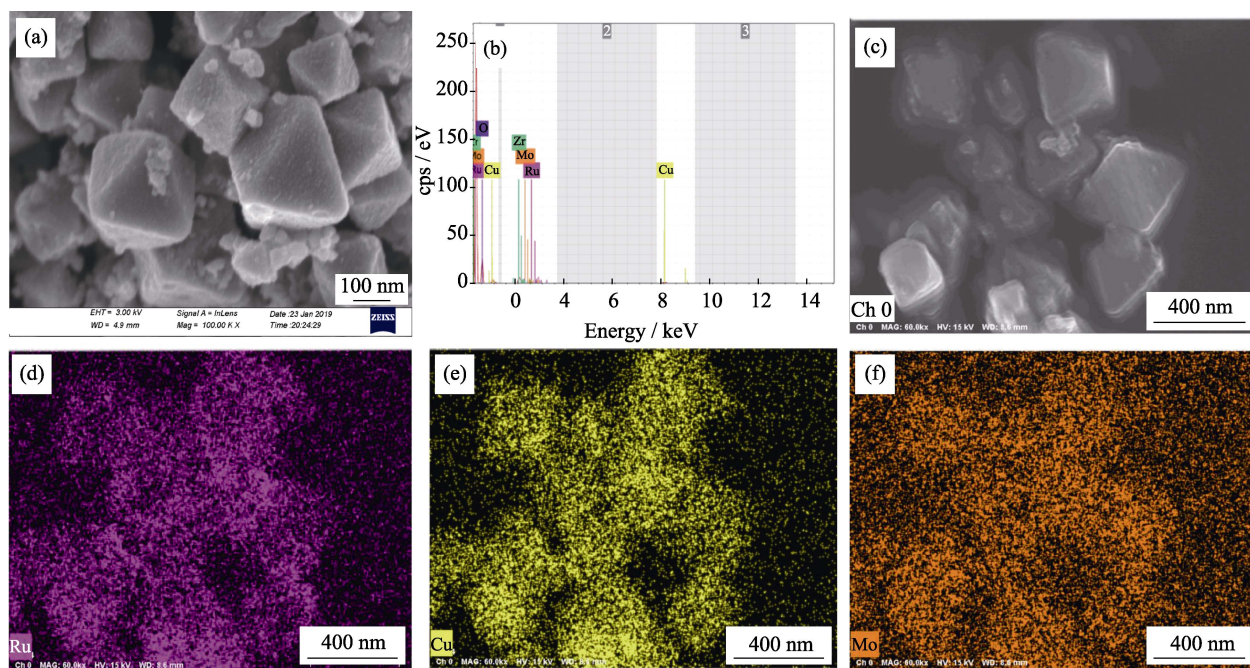
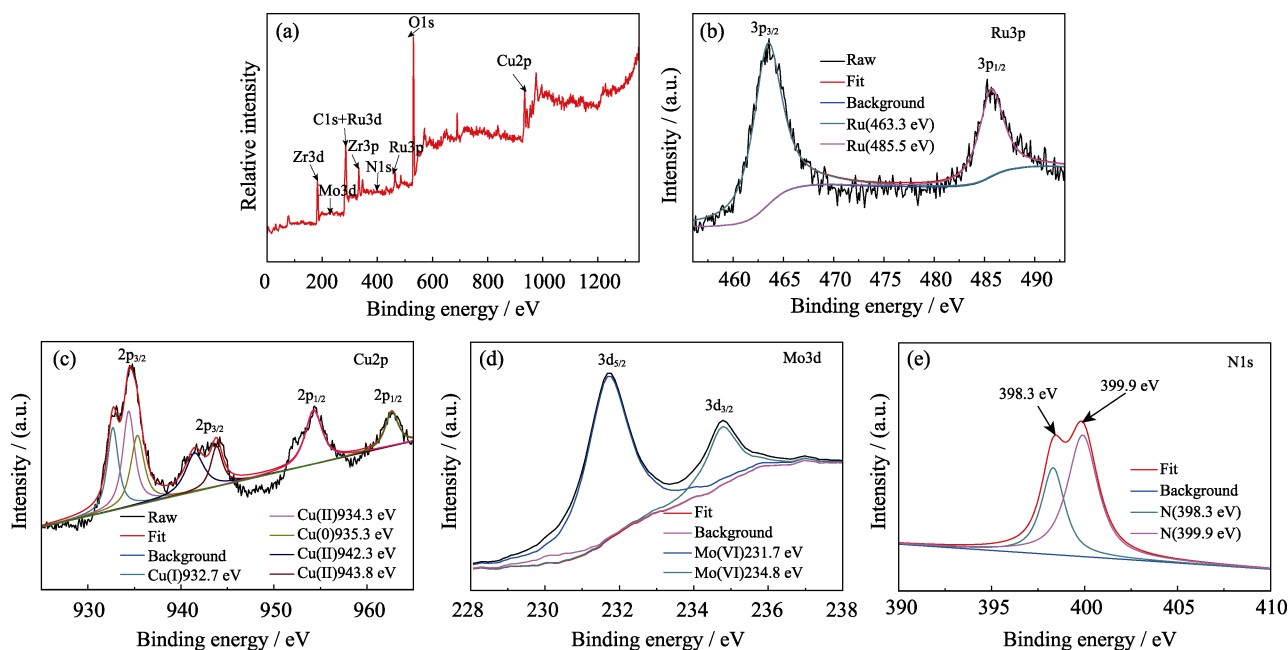


图 3 (a, c)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的场发射扫描电镜照片, (b) EDS 能谱分析和(d-f)相应的元素分布图像

Fig. 3 (a, c) FESEM image, (b) EDS analysis of  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$  and (d-f) elemental mappings of Ru, Cu and Mo

$\text{Cu(II)}$ 。位于 952.2 和 954.3 eV 处的峰分别归属于  $\text{Cu(0)}$ 和  $\text{Cu(II)}$ 的  $2p_{1/2}$ <sup>[26]</sup>。从图 4(d)中可以看出,  $\text{Mo}3d$  信号峰可以分解为 2 个峰, 231.7 和 234.8 eV 处的峰分别对应  $\text{Mo(VI)}$ 的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  的自旋电子衍射峰<sup>[27]</sup>。从图 4(e)可以看出,  $\text{N}1s$  信号峰可以分解为 2 个峰,

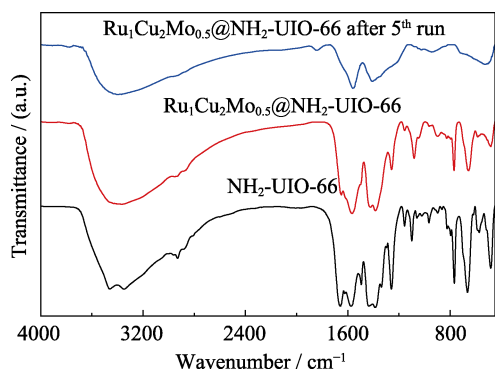
位于 398.3 eV 为  $\text{N-C}$  结合键的峰, 位于 399.9 eV 为  $\text{C-NH}_2$  结合键的峰, 证明催化剂中存在  $-\text{NH}_2$ 。上述结果表明, 在  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂中,  $\text{Ru}$  单质十分稳定, 而  $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$  在制备过程中可能发生了一定程度的氧化。

图 4  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂的 XPS 能谱图Fig. 4 XPS spectra of the  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  catalysts survey, (b)  $\text{Ru}3p$ , (c)  $\text{Cu}2p$ , (d)  $\text{Mo}3d$ , (e)  $\text{N}1s$ 

## 2.4 比表面积和骨架结构分析

对所制备的载体和催化剂采用  $\text{N}_2$  吸附 BET 比表面积和孔结构分析, 结果显示,  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  和  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的比表面积分别为 1015.91 和 57.03  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 孔体积分别为 1.23 和 0.041  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。与载体  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  相比, 催化剂  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的比表面积和孔体积显著减小, 表明  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子成功地负载到  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的表面和孔洞中, 导致比表面积和孔体积显著降低。

图 5 为载体  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ 、催化剂  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  和五次催化循环后的  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的红外光谱图。从图中可看出, 三种样品在 3362  $\text{cm}^{-1}$  处均有吸收峰, 此峰对应 N-H 的特征

图 5  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  和循环 5 次后  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的红外光谱图Fig. 5 FT-IR spectra of  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  and  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  after 5 runs

吸收峰, 表明三个样品中均存在  $-\text{NH}_2$ 。位于 1573~1657  $\text{cm}^{-1}$  的强峰对应  $-\text{COO}^-$  的反对称伸缩振动峰, 位于 1394~1435  $\text{cm}^{-1}$  的强峰为  $-\text{COO}^-$  的对称伸缩振动峰, 同时 1570  $\text{cm}^{-1}$  处的峰显示  $-\text{COOH}$  与  $\text{Zr}^{4+}$  形成了配位<sup>[28]</sup>。1494  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应苯环骨架中  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动峰; 940~1150  $\text{cm}^{-1}$  处的峰显示苯环骨架中  $\text{C}-\text{H}$  面内和面外摇摆振动峰; 760  $\text{cm}^{-1}$  附近峰对应苯环骨架中  $\text{C}-\text{C}$  面内和面外弯曲振动峰<sup>[29]</sup>。由此可见三种样品的红外图谱较为相似, 说明负载三金属  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子以及 5 次催化循环后, 载体  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的骨架结构仍保持不变。

## 2.5 金属负载量分析

表 1 为催化剂中不同金属摩尔比的理论加入量和实际负载量的对比, 通过 ICP-AES 分别测定了  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_x@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  ( $x=0.25, 0.5, 1.0$ ) 负载的元素含量。由表可见, 在三种样品中,  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$  的实际负载量与理论值接近, 表明浸渍还原法成功地将金属还原并负载到载体上。而  $\text{Mo}$  的实际值与理论值有一定的差异, 这是由于  $E^0(\text{Ru}^{3+}/\text{Ru})=0.3862 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.342 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo})=-1.05 \text{ V}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  的电极电势较低, 在金属还原过程中具有较高的稳定性, 不易被还原。但随着  $\text{Mo}$  的理论值之比增加(0.25, 0.5, 1, 即 1:2:4), 实际负载量也随之增加(0.04, 0.09, 0.19, 即 1.00:2.25:4.75), 且负载量之比相近。结果显示, 催化剂  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  中  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$  的实际负载量分别为 5.48wt%、9.97wt% 和 0.052wt%。



表 1 ICP-AES 对  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂中的元素分析结果  
Table 1 ICP-AES analyses of  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  catalysts with different molar ratios

Catalyst	Initial ratio of Ru : Cu : Mo	Actual ratio of Ru : Cu : Mo	Actual Ru loading/wt%
$\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.25}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$	1.00 : 2.00 : 0.25	1.00 : 2.20 : 0.04	4.89
$\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$	1.00 : 2.00 : 0.50	1.00 : 1.82 : 0.09	5.48
$\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{1.0}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$	1.00 : 2.00 : 1.00	1.00 : 2.04 : 0.19	5.16

## 2.6 催化性能分析

图 6 为催化剂  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  在 25 °C 下对氨硼烷(AB)水解产氢的性能分析。图 6(a)表明, 与单金属和双金属负载型催化剂相比, 三金属  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  表现出更高的催化活性, 且产氢速率是单金属 Ru 负载型的 2 倍, 是双金属  $\text{RuCu}$  负载型的 1.75 倍, 充分证实贵金属 Ru 和非贵金属 CuMo 纳米颗粒之间存在明显的协同作用, Cu 和 Mo 的引入能显著增强  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  对 AB 水解的活性, 这种协同作用可能是由 Ru、Cu、Mo 之间的电子效应和几何效应引起的<sup>[30-31]</sup>。Ru、Cu 和 Mo 的电负性分别为 2.20、1.90、2.16, Ru 与 Cu 的电负性差值较大, 它们之间将产生强的电子效应。而 Ru 与 Mo 的电负性相近, 且晶体结构相似, 在金属合金的形成过程中, Mo 金属原子会替代少部分 Ru 原子而保持 Ru 纳米晶的密堆积结构, 使得 Ru 和 Mo 的协同作用表现出几何效应。基于三金属强的电子效应和几何效应, 使三金属负载型催化剂比单金属负载型催化剂具有更高的催化活性。此外, 由于受到  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  空间上的限制, 负载后的金属纳米粒子尺寸明显减小, 增大了纳米粒子与氨硼烷分子的有效接触面积, 同时  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  骨架中苯环的  $\pi$  键电子云将与纳米金属颗粒的 d 电子云相互叠加, 从而增强金属表面的电子密度, 促进催化中心与氨硼烷分子形成活性中间体, 提供更多有利于氨硼烷水解反应进行的位点。上述双功能效应使得三金属负载型催化剂表现出优异的催化活性, 因此加入非贵金属 CuMo 对于提高 AB 催化活性具有重要意义。

此外, 当 Ru、Cu 和 Mo 单金属含量与催化剂  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  中金属含量保持相同时, 单金属混合型催化剂  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66} + \text{Cu@NH}_2\text{-UIO-66} + \text{Mo@NH}_2\text{-UIO-66}$  以及纯  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子的活性远低于三金属催化剂  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$ , 而纯载体  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  没有催化活性。由此可见,  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子与  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的结合可以增强  $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  催化剂的反应活性, 这是由于  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子具有更强的协同作用, 而且  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  也为  $\text{RuCuMo}$

纳米粒子提供了良好的 3D 框架, 同时  $\text{-NH}_2$  作为锚定基团, 与金属离子产生强配位作用<sup>[32]</sup>, 使金属牢

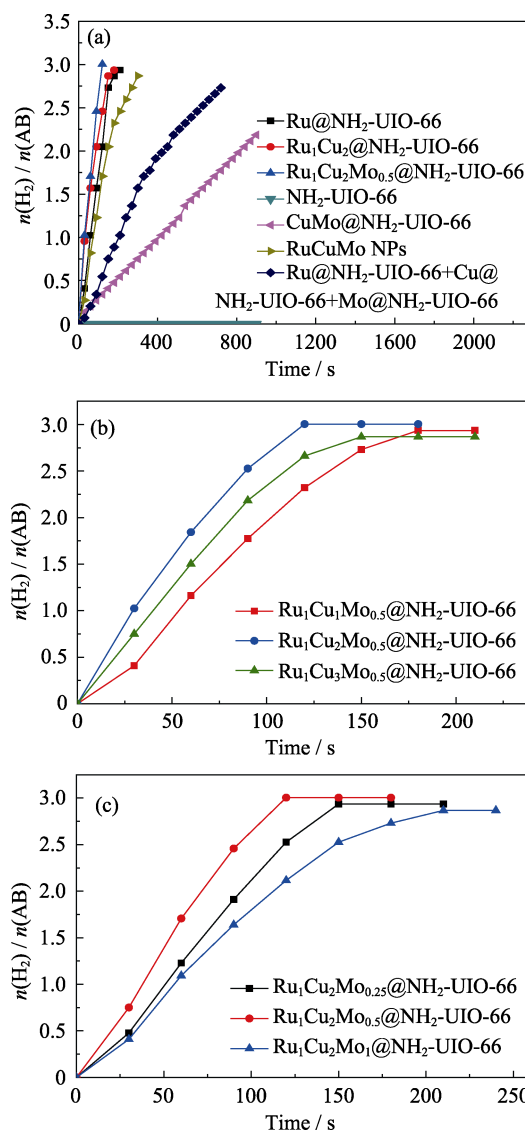


图 6 (a)  $\text{RuCuMo}$  纳米粒子,  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66} + \text{Cu@NH}_2\text{-UIO-66} + \text{Mo@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66}$ ;  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{CuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ ; (b)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_x\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  和 (c)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_y\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  的氨硼烷水解产氢速率曲线

Fig. 6 Plots of time vs.  $n(\text{H}_2)/n(\text{NH}_3\text{BH}_3)$  from the hydrolysis of AB (18.5 mg): (a)  $\text{RuCuMo}$  NPs,  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66} + \text{Cu@NH}_2\text{-UIO-66} + \text{Mo@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{CuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$ ,  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ ; (b)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_x\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$ , and (c)  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_y\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$

固地负载到载体上,从而使金属纳米粒子在  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  上分布均匀、尺寸小、不易团聚、催化活性高。

图 6(b)表示当摩尔比  $n(\text{Ru})/n(\text{Mo})=1.0:0.5$  时( $\text{Ru}$  的加入量为  $0.05 \text{ mmol}$ ), 改变  $\text{Cu}$  的加入量, 研究了  $\text{RuCu}_x\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  ( $x=1, 2, 3$ ) 在  $25^\circ\text{C}$  时的催化活性, 发现当  $\text{Cu}$  的加入量为  $0.1 \text{ mmol}$  时, 产氢速度最快, 活性最高。但随着  $\text{Cu}$  量的增大, 过量的  $\text{Cu}$  会掩盖  $\text{Ru}$  的活性位点, 反而使催化活性降低。图 6(c) 表示当  $n(\text{Ru})/n(\text{Cu})=1:2$  时, 改变  $\text{Mo}$  的加入量, 研究了  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_y@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  ( $y=0.25, 0.50, 1.00$ ) 的催化活性, 发现当  $\text{Mo}$  的加入量为  $0.025 \text{ mmol}$  时, 催化剂的产氢速度最快。上述结果表明, 当  $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mo}$  的摩尔比为  $1.00:2.00:0.50$  时,  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  对  $\text{AB}$  水解的活性最强。

为了测定  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  催化水解  $\text{AB}$  反应的活化能( $E_a$ ), 分别在不同温度( $25\sim40^\circ\text{C}$ )下进行实验。图 7(a)表明催化反应速率随温度的升高而加快。图 7(b)为相应的催化反应的阿伦尼乌斯曲线( $\ln K \sim 1/T$ ), 通过计算得到反应活化能( $E_a$ )为  $30.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 转化频率(TOF)为  $180.83 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{H}_2, \text{mol})}{n(\text{Ru, mol}) \cdot t(\text{min})} \quad (1)$$

与其他钌基催化剂相比(表 2), 合成的催化剂  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的  $E_a$  低, TOF 高, 优势显著。为了探究其稳定性, 进行了 5 次循环性能测试实验, 结果如图 7(c)所示。经过 5 次循环后, 催化活性分别保持  $100.0\%$ 、 $93.1\%$ 、 $83.7\%$ 、 $80.0\%$ 、 $60.0\%$ , 可见该催化剂具有较好的循环稳定性。催化剂在五次循环后活性有所降低, 可能与水解过程中溶液的粘度增加或偏硼酸盐浓度增加有关<sup>[33]</sup>。

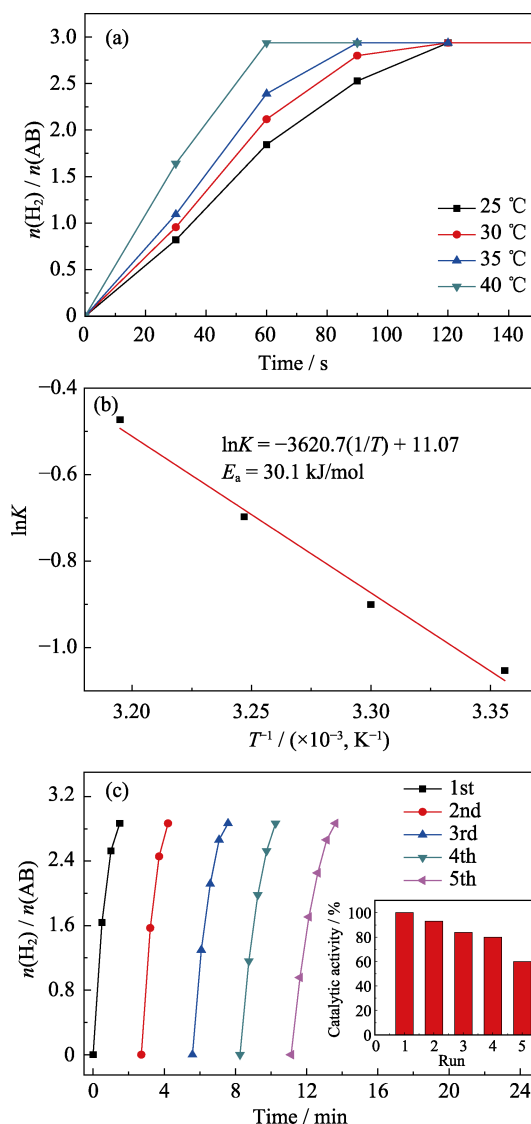


图 7 温度对  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  催化水解氨硼烷的影响曲线(a)及其相应的阿伦尼乌斯图(b),  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  的 5 次循环稳定性图(c)  
Fig. 7 Plots of time vs.  $n(\text{H}_2)/n(\text{NH}_3\text{BH}_3)$  for the hydrolysis of  $\text{AB}$  ( $18.5 \text{ mg}$ ) aqueous solution catalyzed by  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  at different temperatures(a), and the corresponding Arrhenius plot (b), and reusability test for the  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  within five cycles(c)

表 2 不同钌基催化剂用于  $\text{AB}$  水解脱氢的催化活性

Table 2 Catalytic activities of different Ru-based catalysts used for the hydrolytic dehydrogenation of  $\text{AB}$

Catalyst	TOF/( $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Ref.
Ru NPs	26.70	66.50	[34]
$\text{RuCu}(1:1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	16.40	52.00	[35]
$\text{RuCo}(1:1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	32.90	47.00	[35]
$\text{Ru}(0)/\text{TiO}_2$	241.00	70.00	[36]
$\text{RuCo}@ \text{MIL-53}$	87.24	34.32	[16]
$\text{Ru}@ \text{g-C}_3\text{N}_4$	313.00	37.40	[37]
$\text{RuCu}/\text{graphene}$	135.00	30.60	[38]
$\text{RuCuMo}@ \text{NH}_2\text{-UIO-66}$	180.83	30.10	This work

### 3 结论

通过浸渍还原法成功合成出一系列  $\text{Ru@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{RuCu@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{CuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$ 、 $\text{RuCuMo@NH}_2\text{-UIO-66}$  等负载型纳米催化剂并用于催化 AB 水解产氢。实验证明, 三金属催化剂  $\text{Ru}_1\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{@NH}_2\text{-UIO-66}$  表现出最高的催化活性, 这归因于 Ru、Cu 和 Mo 纳米颗粒之间的强协同作用、 $\text{RuCuMo}$  纳米粒子与  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  之间的双功能效应以及 MOF 上氨基的锚定作用。催化反应的活化能( $E_a$ )和转化频率(TOF)分别为  $30.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $180.83 \text{ mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{mol}_{\text{Ru}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。选择特殊结构载体和引入非贵金属 CuMo 可以显著提高催化剂的活性, 对于催化剂的应用和发展具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] LONG J, WANG S, DING Z, *et al.* A mine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations. *Chemical Communications*, 2012, **48(95)**: 11656–11658.
- [2] GUO Z, XIAO C, MALIGALGANESH R V, *et al.* Pt nanoclusters confined within metal-organic framework cavities for chemoselective cinnamaldehyde hydrogenation. *ACS Catalysis*, 2014, **4(5)**: 1340–1348.
- [3] SUN D, FU Y, LIU W, *et al.* Studies on photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction over  $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$  (Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal-organic frameworks. *Chemistry - A European Journal*, 2013, **19(42)**: 14279–14285.
- [4] PETERSON G W, DECOSTE J B, FATOLLAHI-FARD F, *et al.* Engineering UiO-66- $\text{NH}_2$  for toxic gas removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **53(2)**: 701–707.
- [5] XU X Y, YAN B. Eu (III) functionalized Zr-based metal-organic framework as excellent fluorescent probe for  $\text{Cd}^{2+}$ , detection in aqueous environment. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, **222**: 347–353.
- [6] CHANDRA M, XU Q. A high-performance hydrogen generation system: transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Power Sources*, 2006, **156(2)**: 190–194.
- [7] FAN Y, LI X, HE X, *et al.* Effective hydrolysis of ammonia borane catalyzed by ruthenium nanoparticles immobilized on graphitic carbon nitride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(35)**: 19982–19989.
- [8] DAI H, SU J, KAI H, *et al.* Pd nanoparticles supported on MIL-101 as high-performance catalysts for catalytic hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(10)**: 4947–4953.
- [9] ZHANG X B, YAN J M, HAN S, *et al.* Magnetically recyclable  $\text{Fe@Pt}$  core-shell nanoparticles and their use as electrocatalysts for ammonia borane oxidation: the role of crystallinity of the core. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(8)**: 2778–2779.
- [10] YAN J M, ZHANG X B, SHIOYAMA H, *et al.* Room temperature hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by Co nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(4)**: 1091–1094.
- [11] ZAHMAKIRAN M, DURAP F, ÖZKAR S. Zeolite confined copper (0) nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35(1)**: 187–197.
- [12] YANG K, YAO Q, HUANG W, *et al.* Enhanced catalytic activity of NiM (M=Cr, Mo, W) nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane and hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42(10)**: 6840–6850.
- [13] YAO Q, LU Z H, HUANG W, *et al.* High Pt-like activity of the Ni-Mo/graphene catalyst for hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Materials Chemical A*, 2016, **4(22)**: 8579–8583.
- [14] ZHANG L, ZHOU L, YANG K, *et al.* Pd, Ni nanoparticles supported on MIL-101 as high-performance catalysts for hydrogen generation from ammonia borane. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **677**: 87–95.
- [15] WANG Q, XU C, MING M, *et al.* In situ formation of AgCo stabilized on graphitic carbon nitride and concomitant hydrolysis of ammonia borane to hydrogen. *Nanomaterials*, 2018, **8(5)**: 280–289.
- [16] CHEN M, ZHOU L, LU D, *et al.* RuCo bimetallic alloy nanoparticles immobilized on multi-porous MIL-53 (Al) as a highly efficient catalyst for the hydrolytic reaction of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43(3)**: 1439–1450.
- [17] XIONG X, ZHOU L, YU G, *et al.* Synthesis and catalytic performance of a novel RuCuNi/CNTs nanocomposite in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40(45)**: 15521–15528.
- [18] YANG K, ZHOU L, XIONG X, *et al.* RuCuCo nanoparticles supported on MIL-101 as a novel highly efficient catalysts for the hydrolysis of ammonia borane. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, **225**: 1–8.
- [19] GU Y, WU Y N, LI L, *et al.* Controllable modular growth of hierarchical MOF-on-MOF architectures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56(49)**: 15658–15662.
- [20] YANG K, ZHOU L, YU G, *et al.* Ru nanoparticles supported on MIL-53 (Cr, Al) as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(15)**: 6300–6309.
- [21] YURDERI M, BULUT A, ZAHMAKIRAN M, *et al.* Ruthenium (0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework (ZIF-8): highly efficient catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane and transfer hydrogenation of unsaturated hydrocarbons using dimethylamine-borane as hydrogen source. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, **160–161(1)**: 534–541.
- [22] CAO N, SU J, LUO W, *et al.* Ni–Pt nanoparticles supported on MIL-101 as highly efficient catalysts for hydrogen generation from aqueous alkaline solution of hydrazine for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(18)**: 9726–9734.
- [23] RAKAP M. PVP-stabilized Ru-Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **649**: 1025–1030.
- [24] CHUSUEI C C, BROOKSHIER M A, GOODMAN D W. Correlation of relative X-ray photoelectron spectroscopy shake-up intensity with CuO particle size. *Langmuir*, 1999, **15(8)**: 2806–2808.
- [25] GUCZI L, BAZIN D. Structure and selectivity of metal catalysts: revisiting bimetallic zeolite systems. *Applied Catalysis A General*, 1999, **188(1/2)**: 163–174.
- [26] GU Z, XIONG Z, REN F, *et al.* Flower-like PdCu catalyst with high electrocatalytic properties for ethylene glycol oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, **83**: 32–39.



- [27] WANG P, QI J, CHEN X, *et al.* New insights into high-valence state Mo in molybdenum carbide nanobelts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(16): 10880–10890.
- [28] LOC LUU C, THI T V N, NGUYEN T, *et al.* Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Advances in Natural Sciences Nanoscience & Nanotechnology*, 2015, **6**(2): 025004–025009.
- [29] LOISEAU T, SERRE C, HUGUENARD C, *et al.* A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chemistry-A European Journal*, 2004, **10**(6): 1373–1382.
- [30] LI J, ZHU Q L, XU Q. Non-noble bimetallic CuCo nanoparticles encapsulated in the pores of metal-organic frameworks: synergetic catalysis in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation. *Catalysis Science & Technology*, 2014, **5**(1): 525–530.
- [31] NING H, LU D, ZHOU L. Bimetallic RuM (M=Co, Ni) alloy NPs supported on MIL-110(Al): synergetic catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2018, **31**(1): 99–109.
- [32] WANG X, CHEN W, ZHANG L, *et al.* Uncoordinated a mine groups of MOFs to anchor single Ru sites as chemoselective catalysts towards the hydrogenation of quinolone. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(28): 9419–9422.
- [33] CAO N, LIU T, SU J, *et al.* Ruthenium supported on MIL-101 as an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of a mine boranes. *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**(9): 4032.
- [34] ZHOU Q, YANG H, XU C. Nanoporous Ru as highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(30): 12714–12721.
- [35] RACHIERO G, DEMIRCI U, MIELE P. Bimetallic RuCo and RuCu catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A comparative study of their activity in hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(12): 7051–7065.
- [36] AKBAYRAK S, TANYILDIZI S, MORKAN I, *et al.* Ruthenium (0) nanoparticles supported on nanotitania as highly active and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(18): 9628–9637.
- [37] YAN R, LI X, HE X, *et al.* Effective hydrolysis of ammonia borane catalyzed by ruthenium nanoparticles immobilized on graphitic carbon nitride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(35): 19982–19989.
- [38] CAO N, HU K, LUO W, *et al.* RuCu nanoparticles supported on graphene: a highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **590**: 241–246.