高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

富含Co—N中心的氮掺杂碳负载的钴纳米颗粒及催化甲酸制氢性能

李琳琳[1]，王纯正[1]，赵旭瑜[1]，孟祥龙[1]，李小云[2]，郭海玲[1]
（1. 中国石油大学(华东)化学化工学院，重质油全国重点实验室，青岛 266555；
2. 武汉理工大学，硅酸盐建筑材料国家重点实验室，武汉 430070）

摘要 采用蔗糖为碳源、尿素为氮源、硝酸钴为前驱体，经研磨混合后利用高温焙烧法制备了一种氮掺杂碳负载的钴纳米颗粒非贵金属催化剂，并将其用于液相甲酸脱氢反应. 在100 ℃下，性能最佳的Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$催化剂的制氢速率可以达到350 mL·g^{-1}·h^{-1}，超过部分贵金属(Pd, Pt)催化剂及非贵金属催化剂(如单原子钴)的性能. 此外，该催化剂循环多次后仍能保持较高活性. 表征结果显示，丰富的孔结构和比表面积有利于反应过程中$HCOO^*$等活性物种吸附，而Co-N位点可能是该反应的催化活性位.

关键词 甲酸制氢；Co-N中心；氮掺杂碳；钴纳米颗粒
中图分类号 O643.3 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260094

Co-N-Rich Nitrogen-doped Carbon-supported Cobalt Nanoparticles for Hydrogen Production from Formic Acid

LI Linlin[1], WANG Chunzheng[1], ZHAO Xuyu[1], MENG Xianglong[1], LI Xiaoyun[2], GUO Hailing[1*]
(*1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao* 266555, *China*
2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract Using sucrose as the carbon source, urea as the nitrogen source, and cobalt nitrate as the precursor, a nitrogen-doped carbon-supported cobalt nanoparticle catalyst was prepared *via* a grinding-mixing and high-temperature calcination method. The as-synthesized catalyst was applied for hydrogen production from formic acid in the liquid phase. At 100 ℃, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$ catalyst achieved a hydrogen generation rate of 350 mL·g^{-1}·h^{-1}, exceeding the performance of some noble metal (Pd, Pt) catalysts and non-noble catalysts such as single-atom cobalt. Furthermore, the catalyst remains highly activity even after multiple recycles. Characterization results revealed that the abundant porous structure and high specific surface area might facilitate the adsorption of active species such as $HCOO^*$ during the reaction, while the Co—N moieties are proposed as the catalytic active sites.

Keywords Formic acid dehydrogenation; Co—N center; N-doped carbon; Co nanoparticle

氢能因其能量密度高，燃烧过程零碳排放等优点，被视为二十一世纪最具发展潜力的清洁能源之一. 然而，由于氢气体积能量密度低和易燃易爆的特点，如何安全、高效、低成本地储存和释放氢气，仍是制约“氢经济”发展的瓶颈[1,2]. 在众多储氢材料中，甲酸(HCOOH)作为一种重要的液态有机储氢分子(LOHCs)，受到了研究人员的广泛关注. 其具有储氢密度高(4.4%，质量分数)、无毒、在常温常压

收稿日期：2025-03-05. 网络首发日期：2025-05-13.
联系人简介：郭海玲，女，博士，教授，主要从事分子筛合成及无机膜方面的研究. E-mail: guohl@upc.edu.cn
基金项目：国家重点研发计划项目(批准号：2022YFE0116000)资助.
Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFE0116000).

下为液态、易于运输和储存、来源广泛且可再生的显著优势. 甲酸可在温和条件下通过催化脱氢反应($HCOOH \longrightarrow H_2+CO_2$)选择性地释放氢气, 该过程原子经济性高, 是极具应用前景的现场制氢方案[3,4].

甲酸脱氢反应的高效进行强烈依赖于高性能催化剂的开发. 均相催化剂, 特别是钌、铱等贵金属配合物, 虽表现出高活性, 但其成本昂贵, 难以回收再利用, 且可能造成金属污染, 限制了其大规模工业应用[5,6]. 非均相催化剂中的贵金属催化剂同样存在成本高、易CO中毒等弊端[7,8]. 因此, 开发具有高活性、高选择性且稳定耐用的非均相非贵金属催化剂成为当前研究的主流方向.

在众多非贵金属催化剂中, 钴基催化剂因其来源丰富, 价格低廉, 以及钴金属中心在氢化/脱氢反应中展现出的本征催化活性而显示出巨大的潜力. 然而, 单纯的钴纳米颗粒(Co NPs)易于团聚和氧化, 导致活性位点减少和催化性能下降[9]. 为解决这一问题, 通常将钴纳米颗粒负载于高比表面积的载体上, 以提升其分散性和稳定性[10,11]. 其中, 氮掺杂碳材料(N-C)作为一种先进的载体材料, 展现出非凡的潜力. 氮原子的引入不仅可以调节碳材料的电子结构和表面性质, 增强其与金属纳米颗粒的相互作用, 有效锚定金属颗粒防止其烧结[12,13]; 更能通过形成Co-N_x等活性位点, 优化钴纳米颗粒的电子结构, 降低反应能垒, 从而显著提升其对甲酸脱氢反应的催化活性和选择性. 2017年, Matthias Beller等[14]通过金属与邻菲罗啉配合物的热解, 合成了碳载体上具有高度分散钴-氮中心的新型纳米结构催化剂, 并首次证明了该钴-氮中心在液相甲酸制氢反应中的良好活性. 后来, 该课题组继续合成了金属有机框架(MOF)衍生的具有孤立单原子钴的Co-N-C催化剂[15], 该催化剂的甲酸制氢性能进一步提升, 表征结果表明其活性主要源自$Co^{II}N_x$中心的形成. Wang等[16]利用解耦策略, 通过在MOF前驱体中生成聚糠醛, 在高达6.38%的钴负载量下能有效抑制金属纳米颗粒的形成, 从而构建了高密度Co-N活性位点, 实现了该催化剂优异的甲酸制氢活性.

尽管上述研究取得了显著进展, 但当前甲酸制氢的金属钴基催化剂仍存在以下关键问题: (1) 多数高效Co-N-C催化剂的合成依赖于MOF或复杂有机配体前驱体[15], 制备成本高、过程繁琐, 不利于规模化应用; (2) 在较高金属负载量下实现钴的高度分散并同时构建丰富Co-N位点仍具挑战[16]; (3) 生物质作为廉价, 可持续的碳源[17,18], 其衍生的氮掺杂碳在锚定钴纳米颗粒以形成高效Co-N位点方面的潜力尚未被充分挖掘, 尤其是如何通过简便可控的制备工艺获得高活性催化剂尚缺乏系统研究.

基于以上背景, 本研究设计开发了一种生物质衍生的氮掺杂碳锚定的钴纳米颗粒(Co/N-C)非贵金属催化剂, 在采用廉价原料的同时, 简化催化剂制备过程, 且最终得到的催化剂具有丰富的Co-N位点. 该催化剂催化液相甲酸制氢的活性超过了目前大部分非贵金属催化剂的活性. 通过X射线(XRD), 透射电子显微镜(TEM)等表征证明了Co/N-C催化剂的成功合成, 通过X射线光电子能谱(XPS)表征明确了Co-N位点, 并通过对比实验阐明该体系中Co—N位点的重要作用. 该催化剂的制备方法及思路为廉价高效甲酸制氢催化剂的设计合成提供了新思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

尿素(CH_4N_2O, A. R.级)、无水甲酸(HCOOH, 98%)、蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$, A. R.级)和$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$购自国药集团化学试剂有限公司; 六水合硝酸钴[$Co(NO)_3\cdot 6H_2O$, 纯度99%]购自上海麦克林生化科技有限公司; 碳酸丙烯酯($C_4H_6O_3$, 纯度≥99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

X射线粉末衍射(XRD)采用Cu $K\alpha$辐射(40 kV, 40 mA)的Bruker D8 Advance衍射仪(德国Bruker公司); 采用JEOL JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)、JEOL JSM-7900F型扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线能谱(EDS)分析(日本电子公司); 氮气吸附-脱附等温线采用Quantachrome Autosorb-IQ3型气体吸附仪进行分析, 并通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算孔径分布(美国康塔公司); X射线光电子能谱(XPS)采用Escalab 250Xi型能谱仪, Al $K\alpha$辐射(美国赛默飞世尔公司).

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 将0.3 g蔗糖和0.1 g $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$置于研钵中充分研磨, 分别加入1.2 g, 2.3 g, 4.7 g尿素继续研磨, 制得催化剂前驱体记为Pre-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$, Pre-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$, Pre-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$, 然后

将上述前驱体置于管式炉中，氮气气氛(流速100 mL/min)，900 ℃下焙烧2 h(升温速率2 ℃/min)，由此制得催化剂分别命名为Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$和Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$.

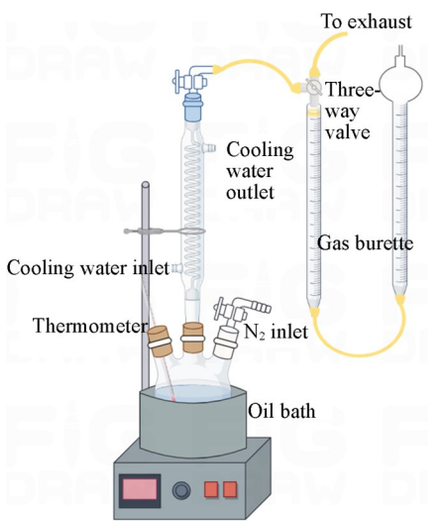
保持0.3 g蔗糖和2.3 g尿素不变，将$Co(NO_3)_2·6H_2O$添加量依次调整为0.05，0.1，0.2和0.3 g，其它制备条件相同，可得到不同钴含量的催化剂，依次标记为Co@NC-$Co_{0.05}$-$Ur_{2.3}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$，Co@NC-$Co_{0.2}$-$Ur_{2.3}$和Co@NC-$Co_{0.3}$-$Ur_{2.3}$.

不添加尿素和不添加蔗糖制备得的催化剂分别命名为Co@NC-Ur_0，Co@NC-Su_0.

将Pre-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$的焙烧温度分别设置为700 ℃，800 ℃，900 ℃，1000 ℃，得到不同温度焙烧的催化剂，分别命名为Co@NC-700，Co@NC-800，Co@NC-900和Co@NC-1000.

1.2.2 催化性能测试 催化性能在Scheme 1所示的装置中进行评估. 具体流程如下：在100 mL三颈圆底烧瓶中加入13 mL碳酸丙烯(PC)，1 mL甲酸和30 mg催化剂，氮气吹扫该体系30 min. 将油浴提前预热至设定温度(除反应温度测试实验外，其它测试温度均设置为100 ℃)，并将吹扫后的烧瓶置于油浴中. 平衡反应30 min后开始计时，每隔30 min记录产气量.

循环测试实验初始催化剂用量为60 mg，每次循环回收所得的催化剂用于下次循环测试，不再增加新鲜催化剂，其它测试条件同上.



Scheme 1 Diagram of formic acid dehydrogenation Reactor

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构及形貌表征

在不同尿素添加量制备得到的催化剂(Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$)XRD谱图[图1(A)]中，所有样品中均可以观察到归属于金属钴的谱峰以及归属于碳的(002)谱峰[19]，说明催化剂成功合成. 随着尿素含量增加，载体碳的结晶度呈现先升高后降低的趋势，这可能是由于尿素含量较低时，尿素热解产生的含氮气体(如NH_3)和中间产物(如氰胺，双氰胺等)具有加速石墨化的作用. 这些含氮物种在高温下可以刻蚀掉碳骨架中不稳定的无定形碳部分，促进碳原子重排，形成更有序的石墨微晶结构[20]. 而随着尿素含量增多，焙烧过程中产生大量气体可能导致碳层结构破碎，产生大量空位，边缘缺陷等，破坏了石墨晶格的长程有序性，导致碳结晶度下降.

制备过程中不添加尿素的样品(Co@NC-Ur_0)的XRD谱图[图1(B)]中，几乎观察不到碳的谱峰，而不添加蔗糖的样品(Co@NC-Su_0)中可以观察到明显的，结晶良好的碳(002)谱峰[图1(B)]，说明在该催

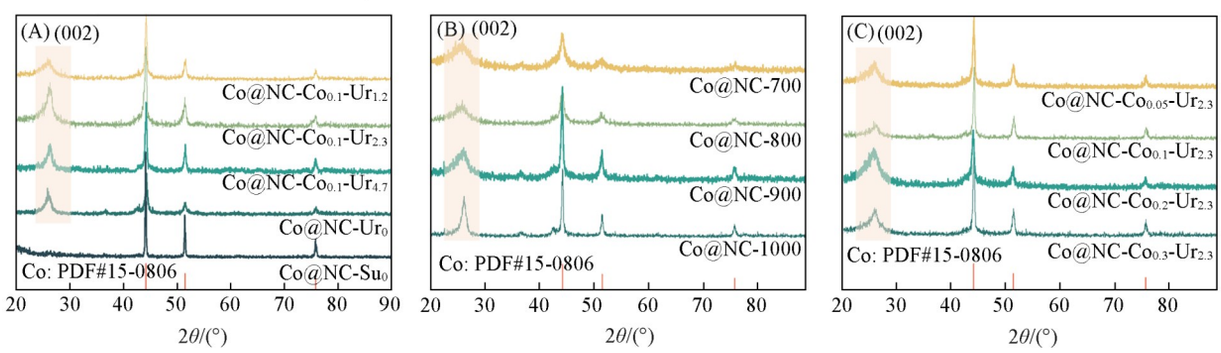


Fig. 1 XRD patterns of catalysts prepared with different urea additions, and catalysts prepared without urea or sucrose(A), catalysts calcined at different temperatures(B) and catalysts with varying cobalt nitrate additions(C)

化剂制备过程中，壳聚糖是作为主要的碳源，而尿素中的碳在制备过程中可能大部分以二氧化碳等气体形式挥发了.

图1(B)中可以观察到，随着焙烧温度的升高，载体碳和金属钴的结晶度均逐渐增加，这可能是由高温修复了碳骨架缺陷以及高温导致磷化钴颗粒聚集增大. 图1(C)中，钴的结晶度随钴负载量的增加呈增加趋势，原因是钴含量增加后，可能引起更多团聚，导致钴纳米颗粒尺寸更大.

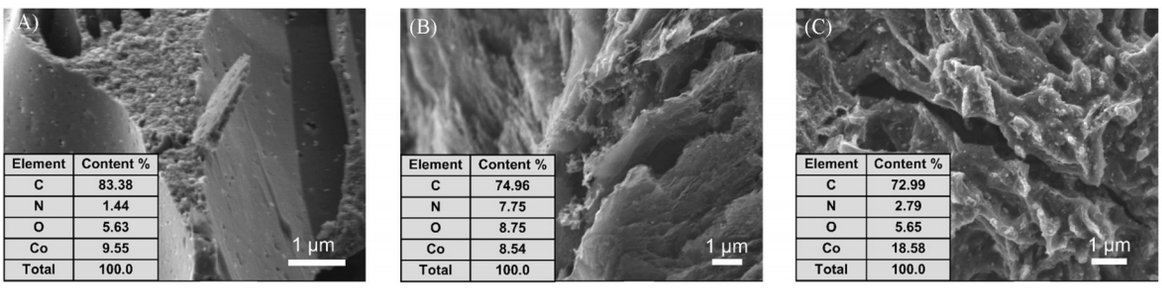


Fig. 2 SEM images and EDS elemental analysis of Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$(A), Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$(B), Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$(C)

从图2中的SEM照片可以看到，对于尿素含量较低的催化剂，其结构较紧实[图2(A)]，而尿素含量增多时，碳载体结构变得蓬松[图2(B)]. 这可能是由于尿素含量较高时，焙烧过程中尿素释放的气体可以增加样品的孔隙度，较高的孔隙度为反应物种的吸附提供更多位点，因此可能有利于催化剂催化性能的提升[21]. 当尿素含量进一步增多，观察到样品形貌变得破碎[图2(C)]，可能是由于过多尿素产生过量气体引起石墨结构破碎，与XRD分析结果一致. 此外，样品Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$和Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$由能量色散光谱(EDS)测得的氮含量依次为1.44%，7.75%，2.79%. 即随前驱体中尿素添加量的增加，制得催化剂中的氮含量呈先增加后降低的趋势. 上述原因可能是：适量尿素分解产生的含氮物种能有效促进碳层石墨化，分散并锚定钴颗粒，并将氮原子稳定掺杂至碳骨架中；但过量尿素会因引入过多结构缺陷导致碳基质无序化，同时产生过度还原性气氛，加剧碳骨架的坍塌以及已掺杂氮以气相形式流失，最终使得钴结晶度，碳结晶度及催化剂整体氮含量均在某一最佳尿素配比时达到峰值，随后均出现下降.

图3(A)为催化剂Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$的氮气吸附-脱附曲线，均呈现IV型等温线和H3磁滞回环，表明材料具有典型的介孔结构，且其孔结构可能呈片状堆积狭缝状. Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$，Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$和Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$的BET比表面积分别为315.5，331.1，315.0 m^2/g[图3(A)]；孔容分别为0.254，0.983和0.748 m^3/g[图3(B)]. 低尿素用量的样品(Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$)吸附容量最低，滞后环微弱，孔容仅为0.254 m^3/g，缺少介孔结构. 主要原因在于尿素作为高温造孔剂与氮源，添加量不足时，热分解释放的气体总量有限，无法对衍生碳骨架进行有效刻蚀与孔道构筑，因此碳基体在高温焙烧过程中发生严重的致密堆叠与结构收缩，仅残留少量微孔. 而过量

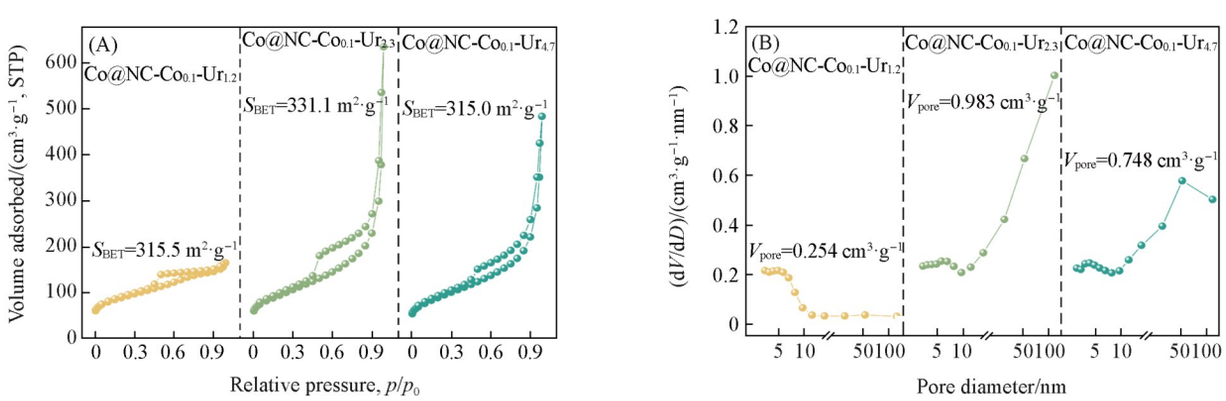


Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions curves(B) of catalysts with different urea contents

尿素(Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$)会因气体剧烈释放引发部分孔道坍塌，使得比表面积与孔容略有减小，但仍保持完整的介孔结构；当尿素用量适中(Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$)时，可以提供充足的热解气体，原位刻蚀碳骨架后形成发达的介孔结构，因此比表面积与孔容达到最优值.

对Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$进行TEM表征(图4)，可以看到钴纳米颗粒在碳基质上分散良好，颗粒尺寸在0~120 nm之间，集中分布在20~40 nm[图4(A)]. 图中显示，碳和氮元素分散均匀，且高分辨图中纳米颗粒主要是钴元素，伴随少量氧元素[图4(B)~(F)]，可能是由样品制备过程中残留的氧或放置过程不可避免地氧化导致.

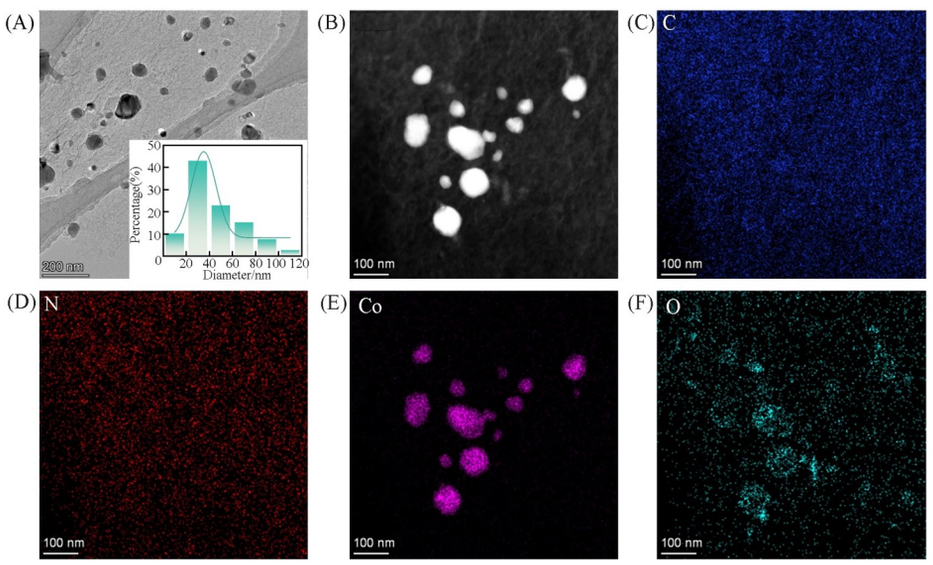


Fig. 4　TEM(A) and mapping(B—F) images of Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$

Inset in (A): pore size distribution of Co@NC-$Co_{0.01}$-$Ur_{2.3}$.

图5(A)所示XPS全谱图中可以看到归属于Co，O，C，N的特征峰. Co_{2p}谱图中[图5(B)]780和796 eV附近分别观察到归属于$Co^0_{2p_{3/2}}$和$Co^0_{2p_{1/2}}$的特征峰，以及786和801 eV附近对应的卫星峰. 此外，在782 eV附近观察到归属于Co-N物种的特征峰，说明载体的氮元素和Co物种之间发生了较强的相互作

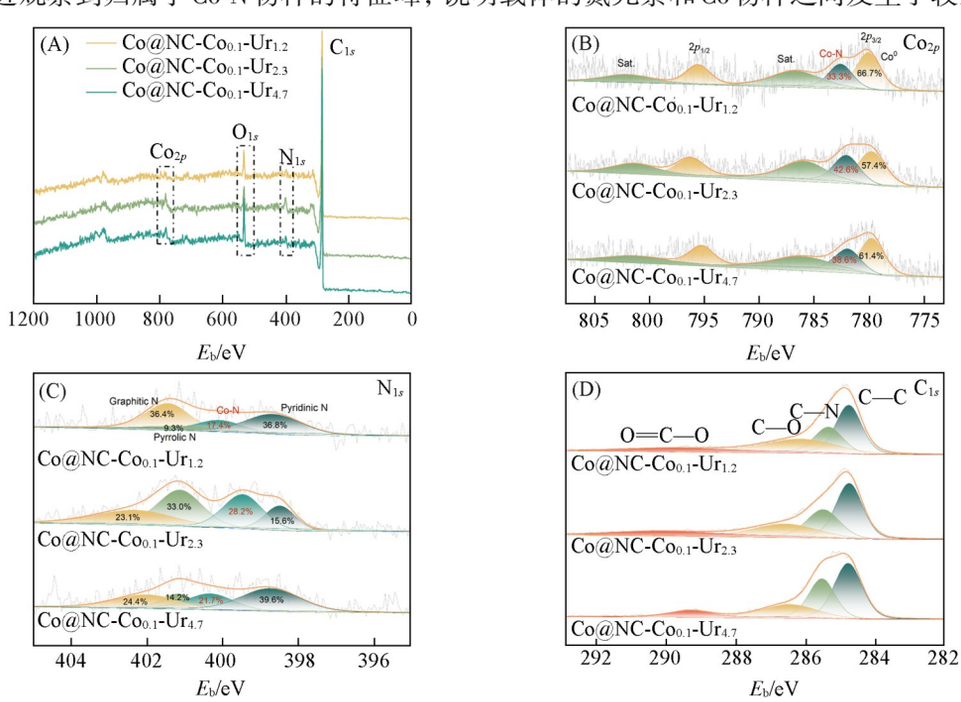


Fig. 5　XPS spectra of full elements(A), Co_{2p}(B), N_{1s}(C) and C_{1s}(D) of the catalysts prepared with different urea additions

用以致形成了该化学键[22]. Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$中Co^0和Co-N物种峰面积占比(Co^0/Co-N)分别为66.7%/33.3%, 57.4%/42.6%, 61.4%/38.6%. 由上述数据可知, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$中Co-N物种含量最高, 而众多研究表明, Co-N是催化甲酸制氢反应中的活性物种[14~16]. 由于Mapping图中Co元素高度集中于颗粒区域, 并未在碳基底上呈现均匀弥散的原子级分布, 因此可以初步排除大量单原子Co-N物种主导的可能, 推测该催化剂中的Co-N键主要形成于钴纳米颗粒与氮掺杂碳载体的界面处.

在图5(C)的N_{1s}谱图中, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$和Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$均可以观察到归属于吡啶氮, Co—N, 吡咯氮和石墨氮的谱峰[22], 其中Co—N的占比分别为17.4%, 28.2%, 21.7%. 与Co_{2p}中的数据规律一致, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$中Co-N物种比例最高. 三组样品的C_{1s}谱图[图5(D)]中, 均可以观察到归属于C—C, C—N, C—O和O═C—O的特征峰[23], 来源于载体的碳基质.

2.2 催化性能

不同尿素添加量制得的催化剂(Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{1.2}$, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{4.7}$)以及Co@NC-Su_0, Co@NC-Ur_0催化剂在催化剂甲酸过程中的产气量随时间变化谱图如图6(A)所示. 可以看出Co@NC-Su_0和Co@NC-Ur_0几乎无催化性能, 说明作为氮源的尿素和作为主要碳源的蔗糖对催化剂的活性都具有至关重要的影响.

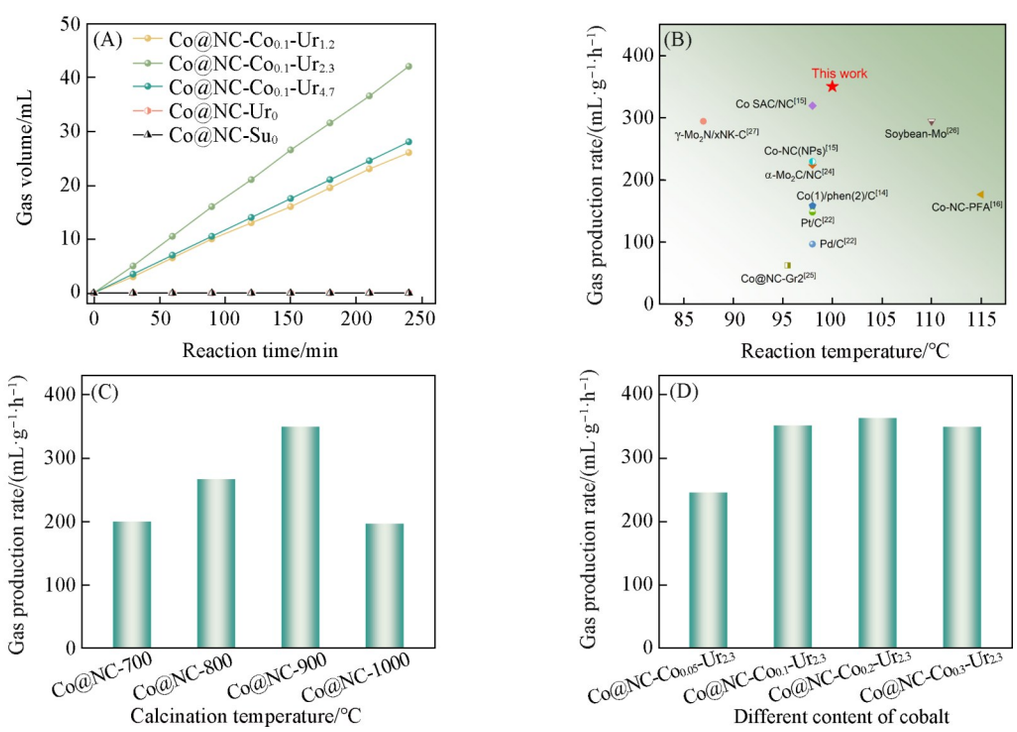


Fig. 6 Comparison of hydrogen production performance from formic acid(A), performance comparison of Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$ with catalysts in other studies[14—16,22,24—27](B), effect of different calcination temperatures(C) and effect of different cobalt contents on catalyst performance(D)

前驱体中不同尿素添加量制得的催化剂对甲酸脱氢活性的影响呈“火山模型”规律: 随着尿素添加量增加, 催化剂催化甲酸制氢活性呈先增加后降低趋势. 其中尿素添加量适中的Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$催化活性最高, 实验条件下1 h产气量可以达到10.5 mL. Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$的高催化活性可能与其Co-N物种含量最多有关(XPS表征结果). 此外, Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$所具有的较高的比表面, 丰富的孔道结构可能更有利于反应物种的吸附. 所制备的催化剂在4 h反应过程中产气量稳定, 说明催化剂活性无衰减, 催化剂较为稳定, 适应甲酸脱氢过程中的酸性环境.

图6(B)对比了本研究中的催化剂和部分文献中催化剂催化甲酸性能. 可以看到, 该催化剂性能远高于贵金属Pt/C, Pd/C催化剂的性能[22], 优于负载于氮掺杂碳上的钴单原子的性能[15]. 其优异的活性

主要来源于较高负载量的钴纳米颗粒，以及载体中可控的，较高含量的氮掺杂，从而构造丰富的界面Co-N活性位点．相比于MOF材料衍生的单原子催化剂[15]（多以微孔为主、传质阻力大、部分位点可能无法充分利用），本研究中生物质热解衍生的碳基体拥有较发达的介孔结构，高比表面积与大孔容（图3），这有利于甲酸与气体产物的传质扩散，以及充分暴露内部活性位点，从而进一步提升催化性能．此外，该钴纳米颗粒催化剂制备方法简单，原料廉价易得，因此具有更优异的应用前景．

图6(C)展示了不同温度焙烧的催化剂催化甲酸制氢性能对比，可以看到随着焙烧温度的升高，催化剂的催化性能呈先升高后降低的趋势．焙烧900 ℃时，催化活性最高，催化剂产氢速率可以达到350 mL·g^{-1}·h^{-1}．原因可能是焙烧温度较低时，钴物种结晶度以及碳载体石墨化程度不足，从而影响催化剂本征活性和电子传导性能．而温度过高，可能导致氮掺杂损失，金属颗粒烧结，孔结构坍塌等，影响Co-N物种的形成，从而造成催化活性下降．

图6(D)为不同钴含量的催化剂催化活性对比，结果显示，当前驱体中硝酸钴从0.05 g增加至0.1 g时，催化剂产氢速率从245 mL·g^{-1}·h^{-1}增加至350 mL·g^{-1}·h^{-1}；而当前驱体中硝酸钴添加量继续增加，催化性能变化不大，说明钴的负载量已饱和，更多的钴添加量已不能创造更多的活性位点，且更多的钴含量可能导致钴物种的团聚导致催化活性降低．

随着反应温度升高（90 ℃至120 ℃），Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$催化甲酸的产气量呈上升趋势[图7(A)]．90 ℃时，该体系每小时产气量7 mL，而当温度达到120 ℃时，每小时产气量可以达到35 mL，此时对应产气速率为1167 mL·g^{-1}·h^{-1}，说明温度对反应速率具有显著影响．按照一级反应拟合得阿伦尼乌斯方程曲线如图7(B)所示，显示良好的线性关系，由此计算反应活化能为65.8 kJ/mol，低于部分贵金属催化剂的活化能[28,29]．

此外，对Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$进行循环使用性能测试[图7(C)]，结果显示，循环测试第4次时，性能略有下降，但产气速率仍可达到294 mL ·g^{-1}·h^{-1}，说明该催化剂在甲酸脱氢实验中具有较好的稳定性．

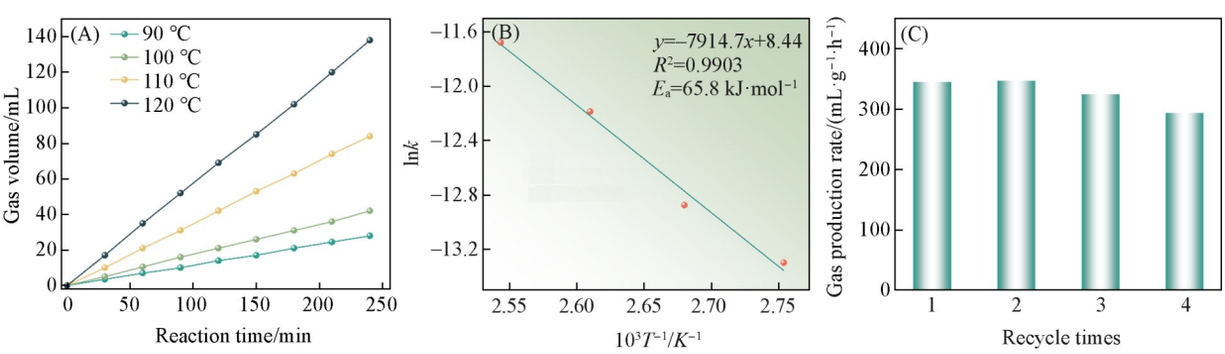


Fig. 7　Catalytic activity at different reaction temperatures(A), Arrhenius plot(B) and cyclic reaction performance test of Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$(C)

3　结　　论

以蔗糖为碳源，尿素为氮源，硝酸钴为活性钴源，经研磨混合后高温焙烧法制备了一系列氮掺杂碳负载的钴纳米颗粒催化剂，并将其用于液相甲酸脱氢．XRD，TEM等表征证明了氮碳负载的钴催化剂的有效合成，氮气吸脱附测试展示了其优异的介孔孔隙结构（比表面积达331.1 m^2/g），XPS表征确定了催化剂中的Co-N位点的形成．结合后续性能测试推测，丰富的孔结构和比表面积可能有利于反应过程中$HCOO^*$等活性物种吸附．此外，Co-N位点可能是该催化剂的催化活性位点．Co-N位点含量高时，催化剂活性较高．而尿素添加量，钴添加量，焙烧温度等均会影响孔结构及Co-N位点的形成．通过实验筛选出了Co@NC-$Co_{0.1}$-$Ur_{2.3}$催化剂，100 ℃下的制氢速率可以达到350 mL·g^{-1}·h^{-1}，超过部分贵金属（Pd，Pt）催化剂及非贵金属催化剂如单原子钴的性能．本研究有望为开发高效、稳定、低成本的甲酸制氢非贵金属催化剂提供新的设计思路与实验依据，对推动液态有机储氢材料的实际应用，促进氢

能技术的发展具有重要的理论意义和潜在的应用价值.

参 考 文 献

[1] Zhou M. J., Miao Y., Gu Y., Xie Y., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(37), e2311355
[2] Zhou Y. H., Wang Y. C., Zhang X. Q., Yu P., Liu H., Yu A. F., Xu W., *Chemical Industry and Engineering*, **2025**, *42*(06), 2—17(周永浩, 王宇辰, 张新琪, 喻萍, 刘欢, 于安峰, 徐伟. 化学工业与工程, **2025**, *42*(6), 2—17)
[3] Li S. R., Wang L., Chen Y. Z., Jiang H. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(1), 20210575(李淑蓉, 王琳, 陈玉贞, 江海龙. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(1), 20210575)
[4] Wang C., Astruc D., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*(5), 3437—3484
[5] Liu M., Xu Y., Meng Y., Wang L., Wang H., Huang Y., Onishi N., Wang L., Fan Z., Himeda Y., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(31), 2200817
[6] Hou J. Y., Hou C. Y., Hao J. J., Li J. C., Wang Y. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(6), 20230042(侯俊英, 侯传源, 郝建军, 李建昌, 王雅雅. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(6), 20230042)
[7] Bulushev D. A., Beloshapkin S., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Bukhtiyarov V. I., Korenev S. V., Ross J. R. H., *J. Catal.*, **2013**, *299*, 171—180
[8] Bing Q., Liu J. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *562*, 150186
[9] Qiu C., Odarchenko Y., Lezcano-Gonzalez I., Meng Q., Slater T., Xu S., Beale A. M., *J. Catal.*, **2023**, *419*, 58—67
[10] Zhao Q. N., Luo M. S., Liu Q. L., Yang Z., *Acta Petrol. Sin. (Pet. Process. Sect.)*, **2022**, *38*(5), 1052—1063(赵秋娜, 罗明生, 刘清龙, 杨智. 石油学报(石油加工), **2022**, *38*(5), 1052—1063)
[11] Wu H. C., *Synthesis of Supported Cobalt Based Nanocatalysts and Their Application in Hydrogen Production from Boron Nitrogen Hydride*, Jiangxi Normal University, Nanchang, **2024**(吴昊翀. 负载型钴基纳米催化剂的合成及其催化硼氮氢化物制氢, 南昌: 江西师范大学, **2024**)
[12] Zhao Y., Li X. G., Lu Z. H., *Acta Chimica Sinica*, **2026**, *84*, 1—10(赵颖, 李修刚, 卢章辉. 化学学报, **2026**, *84*, 1—10)
[13] Gao Y. P., Liu B., Kang J. N., Lv J. Q., Yu Z. G., Zhang Z. H., Gao W. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(5), 20240040(高永平, 刘柏, 康家宁, 吕杰琼, 于泽广, 张志会, 高文秀. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(5), 20240040)
[14] Tang C., Surkus A. E., Chen F., Pohl M. M., Agostini G., Schneider M., Junge H., Beller M., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2017**, *56*(52), 16616—16620
[15] Li X., Surkus A. E., Rabeah J., Anwar M., Dastigir S., Junge H., Brückner A., Beller M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(37), 15849—15854
[16] Zhao X., Wang J., Zhang D., Hao Y., Zhang X., Feng J., Su H., Feng C., Wang C., *Carbon Energy*, **2024**, *7*(1), 1—12
[17] Gao W. X., Liu B., Kang J. N., Yuan S. Q., Gao Y. P., Zhao C. C., Zhang Z. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(9), 20250077(高文秀, 刘柏, 康家宁, 袁诗淇, 高永平, 赵翠翠, 张志会. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(9), 20250077)
[18] Xie H. R., *Biomass-derived N-doped Carbon as Efficient Metal-free Electrocatalysts for Electrosynthesis Hydrogen Peroxide*, Guangxi University, Nangning, **2025**(谢华瑞. 生物质衍生N掺杂碳非金属电催化氧还原合成过氧化氢的研究, 南宁: 广西大学, **2025**)
[19] Zou J. Y., Liu Y. P., Chen H., Li G. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, *39*(6), 1249—1254(邹佳运, 刘一蒲, 陈辉, 李国栋, 高等学校化学学报, **2018**, *39*(6), 1249—1254)
[20] Yadav K., Jaiswal Y., Suryawanshi B., Chouhan K., Kumar H., *J. Indian Chem. Soc.*, **2025**, *102*(12), 102302
[21] Tang X., Zhao J., Yue S., Zhou Y., Yuan B., Zhou P., Ao W., Huang C., *Fuel*, **2026**, *405*, 136781
[22] Shi Y., Luo B., Sang R., Cui D., Sun Y., Liu R., Zhang Z., Sun Y., Junge H., Beller M., Li X., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 8189
[23] Zhou H., Zhu S. B., Wang J. T., Qiao W. M., Yu Z. J., Zhang Y. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(11), 20230354(周惠, 朱帅波, 王际童, 乔文明, 余子舰, 张寅旭. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(11), 20230354)
[24] Gao X., Yang Y., Yang S., Wang T., Liu Z., Yu Z., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 156933
[25] Chernov A. N., Astrakova T. V., Sobolev V. I., Koltunov K. Y., *Mol. Catal.*, **2021**, 504, 111457
[26] Wang J., Li X., Zheng J., Cao J., Hao X., Wang Z., Abudula A., Guan G., *Energ. Convers. Manage.*, **2018**, *164*, 122—131
[27] Yu Z., Yang Y., Yang S., Zheng J., Hao X., Wei G., Bai H., Abudula A., Guan G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, *313*, 121445
[28] Zhang A., Xia J., Yao Q., Lu Z. H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, *309*, 121278
[29] Bulut A., Yurderi M., Karatas Y., Say Z., Kivrak H., Kaya M., Gulcan M., Ozensoy E., Zahmakiran M., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(10), 6099—6110

(Ed.: F, K, V)