

# 镍基催化剂催化氨硼烷水解产氢研究进展

任杨斌, 范燕平, 刘宪云, 段继转, 刘宝忠

(河南理工大学化学化工学院, 河南 焦作 454003)

**摘要:** 氢气作为一种清洁能源, 被认为是化石能源最理想的替代者。安全、高效且稳定的储氢材料的开发是当前氢能应用中面临的巨大挑战之一。氨硼烷( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB)因其较高的储氢密度( $146 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 质量分数为 19.6%)、安全无毒及高化学稳定性等特性成为一种重要的化学固态储氢材料。氨硼烷水解制氢反应条件温和, 但需要在合适的催化剂存在的条件下进行。通过调节催化剂的活性组分、颗粒尺寸、活性组分的分散度、电子结构等, 可显著提高氨硼烷水解产氢速率。综述了近年来氨硼烷水解制氢反应中镍基催化剂的研究进展, 重点概述了镍单质、镍化合物以及镍合金催化剂在氨硼烷水解产氢中的应用, 阐述了氨硼烷水解产氢反应机理, 展望了氨硼烷水解产氢的发展趋势以及面临的挑战。

**关键词:** 氨硼烷; 产氢; 水解; 镍; 催化

**中图分类号:** TQ426.8    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2022)04-0288-08

**引用格式:** 任杨斌, 范燕平, 刘宪云, 等. 镍基催化剂催化氨硼烷水解产氢研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(4): 288-295.

REN Y B, FAN Y P, LIU X Y, *et al.* Research Progress on Hydrogen Generation by Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane over Ni Catalysts[J]. Materials China, 2022, 41(4): 288-295.

## Research Progress on Hydrogen Generation by Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane over Ni Catalysts

REN Yangbin, FAN Yanping, LIU Xianyun, DUAN Jizhuan, LIU Baozhong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** Hydrogen, as clean energy, has been considered as a promising alternative to the fossil fuel. The development of safe, efficient and stable hydrogen storage materials is one of the biggest challenges in the current hydrogen energy research. Ammonia borane has become an important chemical solid-state hydrogen storage material due to its high hydrogen storage capacity ( $146 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , mass fraction is 19.6%), safety, non-toxicity and high chemical stability. Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borane can be carried out under the mild conditions with the presence of suitable catalyst. The hydrogen production rate of ammonia borane hydrolysis can be significantly improved by adjusting the active components, particle size, dispersion degree of active component, electronic structure, *et al.* This paper reviews the research progress of Ni-based catalysts in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production in recent years. The application of nickel elements, nickel compounds and nickel alloy catalysts for ammonia borane hydrolysis is mainly summarized. Meanwhile, the reaction mechanism of ammonia borane hydrolysis for hydrogen production is described. The development trend and the potential challenges of hydrogen production from ammonia borane hydrolysis are prospected.

**Key words:** ammonia borane; hydrogen production; hydrolysis; Ni; catalyst

**收稿日期:** 2021-05-11    **修回日期:** 2021-07-06

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(U1804135, 52071135, 51871090, 51671080, 21805071); 中原科技创新领军人才项目(194200510019); 河南省高等学校重点科研项目(19A150025); 河南省自然科学基金项目(202300410174); 河南省高校基本科研业务费专项资金项目(NSFRF180307); 河南省煤炭绿色转化重点实验室研究基金项目(CGCF201808)

**第一作者:** 任杨斌, 男, 1988 年生, 博士研究生

**通讯作者:** 刘宝忠, 男, 1976 年生, 教授, 博士生导师,

Email: bzliu@hpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202105009

## 1 前言

化石能源作为一种不可再生资源, 在当前社会的发展中起到极其重要的作用, 但是化石能源的使用过程中引发了诸多环境问题, 如温室效应、酸雨和冰川融化等, 严重危害人类和动植物的生存。氢能作为一种优秀的二次能源, 具有燃烧产物( $\text{H}_2\text{O}$ )清洁无污染、燃烧热值高、来

源广泛和可再生等特点,被认为是最具有发展前景的二次清洁能源<sup>[1,2]</sup>。然而,由于氢气(H<sub>2</sub>)存在易燃易爆、高效存储和安全运输难度大的问题,严重制约了氢能的发展。

氨硼烷(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, AB)在低温下,晶体结构为面心正交相,在225 K温度以上,氨硼烷晶体结构转变为体心四方相,如图1所示。常温下为无色晶体,密度为0.78 g·cm<sup>-3</sup>,可稳定储存,安全运输。近年来,氨硼烷以其安全高效的化学固态储氢性质及较高的储氢密度(19.6%,质量分数,下同)逐渐受到人们的青睐<sup>[3,4]</sup>。

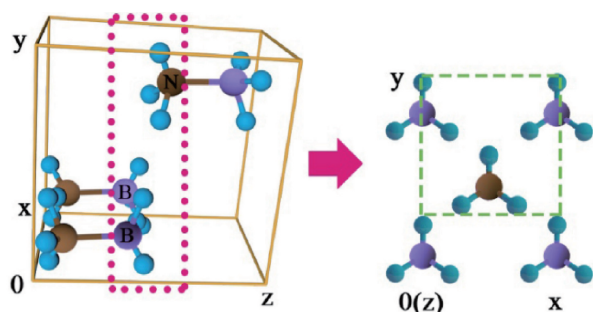


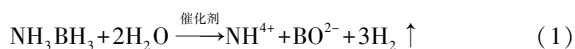
图1 氨硼烷的晶体结构<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Crystal structure of ammonia borane<sup>[4]</sup>

氨硼烷的主要制氢方式有3种:热解法、醇解法和水解法。氨硼烷热解制氢需要在高温条件下进行;而醇解制氢中,甲醇具有毒性,同时成本也较高。水解制氢以其反应条件温和、产物清洁的优点成为目前氨硼烷制氢最主要的方式,但此反应必须在适当的催化剂存在的条件下进行。贵金属Pt, Pd, Ru等因具有特殊的电子密度,在氨硼烷水解产氢中表现出优异的催化活性,但贵金属较高的成本和稀缺的资源使其难以得到大规模的应用<sup>[3,4]</sup>。使用价格较低的非贵金属部分或者全部取代贵金属催化剂,并应用于氨硼烷水解制氢反应,具有重要的实际意义<sup>[5]</sup>。Ni及其化合物因其较好的催化活性、低的成本以及易从反应液中分离等特性成为氨硼烷水解产氢非贵金属催化剂的理想选择。本文重点综述了催化氨硼烷水解制氢的作用机理和Ni基催化剂的催化性能,并根据催化氨硼烷水解制氢过程中所存在的难题,提出了非贵金属催化剂的设计策略,展望了氨硼烷水解制氢的发展方向。

## 2 氨硼烷水解产氢反应机理

常温下氨硼烷水溶液比较稳定,在适当催化剂存在的条件下,1 mol 氨硼烷和水完全反应可以释放3 mol H<sub>2</sub>,且产物无毒无污染,反应方程式如式(1):



该反应为多相催化,反应发生在催化剂表面。氨硼烷水解产氢过程可大致分为:氨硼烷和水吸附于催化剂表面;

B—N键、B—H键、O—H键的断裂和H—H键的生成;H<sub>2</sub>和副产物的脱附。如图2所示,氨硼烷、H<sub>2</sub>O先吸附到催化剂表面,活化态H<sub>2</sub>O攻击B—N键,形成Cat-H过渡态,活化态H<sub>2</sub>O中的正价氢与过渡态Cat-H中的负价氢反应生成H<sub>2</sub>。活化氨硼烷和活化H<sub>2</sub>O都是该反应的关键步骤,不同的催化剂具有不同的催化活性中心,其活化和活化氨硼烷能力有所差别,所以不同催化剂催化氨硼烷水解的决速步骤也会不同<sup>[6]</sup>。

Xu等<sup>[6]</sup>在氨硼烷水解产氢初期的研究工作中提出氨硼烷分子首先吸附于金属颗粒表面,形成活性中间体,并认为该步骤可能为决速步骤,然后H<sub>2</sub>O攻击活性中间体,导致B—N键断裂得到BH<sub>3</sub>,BH<sub>3</sub>水解产生硼酸根离子和H<sub>2</sub>。Lin等<sup>[7]</sup>通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算提出氨硼烷水解产氢主要分为3个步骤:① H<sub>2</sub>O和氨硼烷分子在催化剂表面的吸附;② 被吸附的H<sub>2</sub>O分子发生O—H键的断裂,释放出的OH\*攻击氨硼烷分子中的B—N键,生成BH<sub>3</sub>OH\* (OH\* + BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>\* → BH<sub>3</sub>OH\* + NH<sub>3</sub>\*);③ BH<sub>3</sub>OH\*中B—H键的断裂产生H\* (BH<sub>3</sub>OH\* → BH<sub>2</sub>OH\* + H\*),继而从催化剂表面释放生成H<sub>2</sub>,在此过程中H<sub>2</sub>O分子的活化被认为决速步骤。这一机理与Yang等的结论一致<sup>[8]</sup>。Li等<sup>[9]</sup>和Ge等<sup>[10]</sup>通过动力学同位素效应(kinetic isotope effect, KIE)分析,用D<sub>2</sub>O代替H<sub>2</sub>O进行同位素试验,说明氨硼烷水解产氢反应中,H<sub>2</sub>O中O—H键的断裂和OH\*通过S<sub>N</sub>2机理对吸附态氨硼烷分子的攻击被认为是反应决速步骤。Peng等<sup>[11]</sup>认为,在氨硼烷水解产氢过程中生成的中间体BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>与H<sub>2</sub>O分子发生反应生成H<sub>2</sub>。

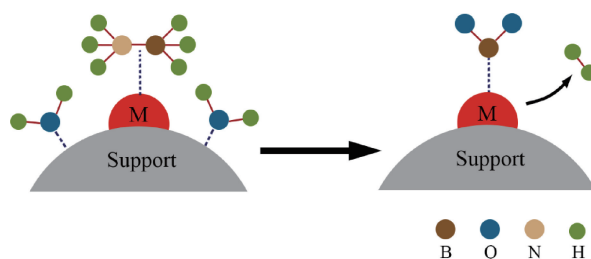


图2 氨硼烷水解产氢反应机理示意图<sup>[6]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration of the hydrogen production reaction mechanism of ammonia borane hydrolysis<sup>[6]</sup>

## 3 Ni单质及其化合物催化剂

### 3.1 Ni单质纳米颗粒

Metin等<sup>[12]</sup>以油胺和油酸为表面活性剂,硼烷三丁胺还原乙酰丙酮镍制备了单分散的Ni纳米颗粒(NPs),颗粒尺寸为3.2 nm左右,该纳米颗粒催化氨硼烷水解产氢时总周转频率(turnover frequency, TOF)

为  $8.8 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。Guo 等<sup>[13]</sup>同样在油胺存在的条件下,通过调节 Ni 前驱体与三辛基膦的比例可控制制备了颗粒尺寸为  $4.9 \sim 27.4 \text{ nm}$  的 Ni NPs,氨硼烷产氢活性依赖于 Ni 颗粒尺寸,当 Ni 的颗粒尺寸为  $8.9 \text{ nm}$  时,其产氢 *TOF* 为  $154.2 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Yang 等<sup>[14]</sup>以 Ni 的卤化物为前驱体,在  $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$  的水溶液中还原得到  $\text{Ni}^0$  催化剂,并考察了卤素离子对该催化剂活性的影响,其中由  $\text{NiBr}$  合成的 Ni 金属颗粒具有较高的催化活性和较低的活化能,同时反应体系中表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)的存在可抑制 Ni 金属颗粒的团聚,进而提高催化剂的稳定性。

Ni 金属颗粒尺寸影响催化剂的活性,而载体的使用可以有效抑制金属颗粒的烧结和团聚,金属氧化物( $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )作为载体显著提升了 Ni 基催化剂催化氨硼烷的产氢性能<sup>[6, 15-18]</sup>。2006 年, Xu 等<sup>[6]</sup>采用浸渍法制备了 Ni 质量分数为 10% 的  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,该催化剂催化氨硼烷产氢反应中产物  $\text{H}_2$  和氨硼烷物质的量的比为 2.87,接近于化学计量比的比值 3,但其产氢时间长达 65 min。Metin 等<sup>[16]</sup>考察了金属氧化物  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为载体对氨硼烷水解产氢性能的影响。结果表明,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  展示出优异的产氢活性和循环稳定性,产氢 *TOF* 为  $13.2 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,活化能为  $(34 \pm 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Liu 等<sup>[19]</sup>采用先制备分散 Ni 前驱体、再涂覆介孔  $\text{SiO}_2$ 、最后煅烧的方法,合成了纳米核壳结构催化剂  $\text{Ni}@\text{meso-SiO}_2$ ,在 298 K 条件下,该催化剂 *TOF* 为  $18.5 \text{ min}^{-1}$ ,5 次循环后催化剂活性还有 89%,且催化剂中 Ni 颗粒的多孔性没有发生变化,可知  $\text{SiO}_2$  壳层可有效防止 Ni NPs 的氧化和团聚,增强催化剂的稳定性。He 等<sup>[20]</sup>将 Ni 负载于棒状的  $\text{MoO}_x$  上,制备了非贵金属催化剂  $\text{Ni-NiO}/\text{MoO}_x$ ,该催化剂在 298 K 下 *TOF* 高达  $86.29 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,表观活化能低至  $27.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此催化剂中 Ni 和载体通过 O 桥固定,达到了极佳的锚定效果,提高了催化剂的耐久性能,经过 5 次循环后,催化剂活性未有明显下降。

除金属氧化物外,碳载体来源广泛,环境友好且无污染,其特殊的骨架可以提供多孔结构和大的比表面积,更有利于催化剂活性位点的暴露和对反应物的吸附。在产氢体系中,碳载体的使用有利于吸附在催化剂表面的  $\text{H}^*$  原子的脱附,使催化剂表面易引入多种元素和官能团,对其进行掺杂改性,是一类很重要的催化剂载体<sup>[21]</sup>。Metin 等<sup>[16]</sup>首先合成了 Ni NPs,并将其负载于 Ketjen 碳上,在 298 K 时,该复合催化剂约 20 min 内可完成产氢,经过 5 周循环测试后,由于催化剂的聚集,其活性有所降低,但仍可保持 80% 的催化活性。Zhou 等<sup>[22]</sup>以 Ni-MOF

为前驱体,采用不同的方法合成了  $\text{Ni}/\text{C}$ ,结果表明,不同的制备方法影响催化剂的产氢活性。其中,先经过惰性气体煅烧,然后再由  $\text{KBH}_4$  还原制备的  $\text{Ni}/\text{C}$  具有较高的催化活性,该催化剂室温下产氢速率为  $834 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ,活化能为  $31.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Zhang 等<sup>[23]</sup>采用原子层沉积法通过改变沉积次数来控制 Ni 的含量,并将其负载于碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)上制备了  $\text{Ni}/\text{CNTs}$ ,当沉积次数为 200 次时,  $\text{Ni}/\text{CNTs}$  的活性最高, *TOF* 为  $26.2 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,可在 4.5 min 内完成  $\text{H}_2$  的释放。Wang 等<sup>[24]</sup>直接以 ZIF-8 为模板合成了高度分散的 Cu NPs、Ni NPs、Co NPs 和 Fe NPs,并将其应用于氨硼烷水解产氢,如图 3 所示。实验结果表明,相对于其他非贵金属纳米颗粒,  $\text{Ni NPs}/\text{ZIF-8}$  表现出最好的催化活性。同时,作者进一步研究了 NaOH 浓度对  $\text{Ni NPs}/\text{ZIF-8}$  催化活性的影响,可知较高 NaOH 浓度导致催化剂表面  $\text{OH}^-$  的富集,很大程度降低了催化剂产氢速率,当 NaOH 的浓度为  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Ni NPs}/\text{ZIF-8}$  的催化活性最高,产氢 *TOF* 高达  $85.7 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ <sup>[25]</sup>。

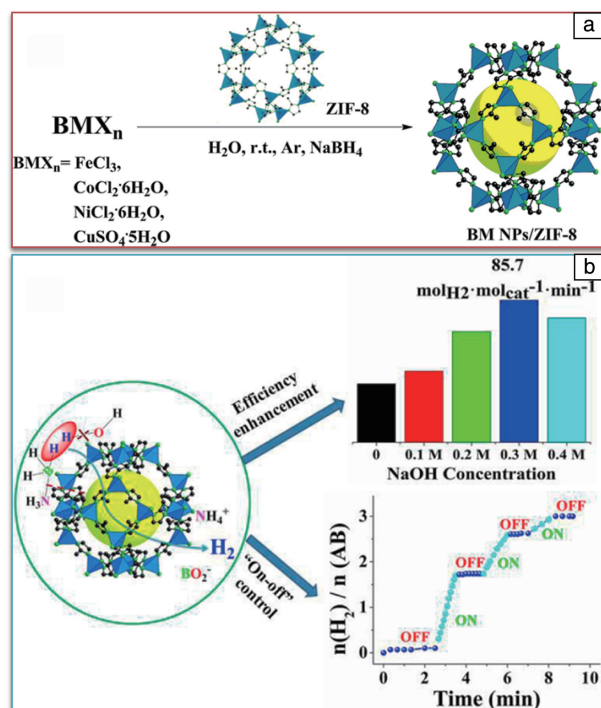


图 3 非贵金属纳米颗粒的合成路线(a),  $\text{Ni NPs}/\text{ZIF-8}$  催化剂催化氨硼烷水解产氢反应机理(b)<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Synthesis route of several non-noble metal nanoparticles (a), hydrogen production mechanism of ammonia borane hydrolysis over  $\text{Ni NPs}/\text{ZIF-8}$  catalyst (b)<sup>[24]</sup>

氮化硼(BN)作为一种潜在的催化剂载体,也受到了研究者的关注。Yang 等<sup>[26]</sup>通过浸渍-化学还原法合成以 BN 为载体的  $\text{Ni}/\text{BN}$  催化剂,在 298 K 温度下,该催化剂



TOF 为  $1.248 \text{ min}^{-1}$ , 理论计算表明, BN 对 Ni 的电子状态有显著影响, Ni/BN 比裸 Ni 更稳定。当 Ni 在 BN 薄片上吸附位置不同时, 其电子态也会不同, 催化效果也有差异, 经 5 次循环后, 该催化剂活性仍有 83%。

### 3.2 Ni 化合物

金属 Ni 颗粒虽然表现出了一定的氨硼烷水解活性, 但是仍与贵金属催化剂催化性能有较大的差距, 因此, 研究者致力于通过对 Ni 金属颗粒改性, 如合成化合物、复合物或者使用载体等方式, 来改善 Ni 的催化活性。金属磷化物纳米颗粒中, 部分电子从 Ni 转移至 P, 使得金属磷化物在较宽的 pH 范围内有很好的稳定性。P 的掺杂可以很大程度上改善 Ni NPs 的活性和稳定性。Peng 等<sup>[11]</sup>以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为原料合成了 P 元素掺杂的  $\text{Ni}_2\text{P}$  NPs, 结果表明, 该纳米颗粒对氨硼烷水解产氢的催化活性同样依赖于  $\text{Ni}_2\text{P}$  NPs 的颗粒尺寸。小尺寸  $\text{Ni}_2\text{P}$  NPs 的产氢速率较快,  $\text{Ni}_2\text{P}$  NPs 的初始 TOF 为  $40.4 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}_2\text{P}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 经 7 次循环测试后, 仍有较高的催化活性, 但反应过程中催化剂的团聚降低了其产氢速率。他们还分别考察了催化剂和氨硼烷含量对产氢速率的影响, 可知反应产氢速率依赖于催化剂的浓度, 符合一级反应; 而反应产氢速率同样随着氨硼烷浓度的变化而变化, 所以该催化剂催化氨硼烷水解产氢不是零级反应。同时, 他们认为  $\text{H}_2\text{O}$  分子和  $\text{Ni}_2\text{P}$  的相互作用会阻碍  $\text{Ni}_2\text{P}$  和氨硼烷的接触, 进而降低催化剂的产氢活性。DFT 计算表明,  $\text{Ni}_2\text{P}$  的存在可以降低氨硼烷水解反应的能垒, 从而促进反应的进行。

为了提高活性组分的分散度, 将  $\text{Ni}_2\text{P}$  分别负载于还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)和 C 上, 得到的负载型催化剂  $\text{Ni}_9\text{P}_9/\text{RGO}$  和  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$  的活性明显优于同样载体负载的 Ni NPs 的活性, 这主要是由于 P 原子掺杂所引起的协同电子效应进一步促进了该催化反应的进行<sup>[27, 28]</sup>。Lin 等<sup>[7]</sup>合成了具有异质结构的 C-Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  NPs, 并将其应用于氨硼烷水解产氢。在催化剂与氨硼烷用量的物质的量的比为 0.02 时, 该反应产氢 TOF 为  $68.3 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 活化能为  $44.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。图4为通过 DFT 计算得到的 Ni 和 Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  表面的势能, 计算结果表明, Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  和 Ni 对  $\text{H}_2\text{O}$  分子的吸附能/活化能分别为  $-0.52 \text{ eV}/0.94 \text{ eV}$  和  $-0.32 \text{ eV}/1.13 \text{ eV}$ ; 同时, 由于 P 元素的引入有助于通过电荷转移来调节 Ni 3d 轨道的电子状态, 增强了 Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  表面对  $\text{H}_2\text{O}$  和氨硼烷的吸附能力。实验及理论计算表明,  $\text{Ni}_2\text{P}$ 、Ni 和 C 的协同作用有效提高了 C-Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  NPs 的催化活性。

除了 P 元素外,  $\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x$  化合物也具有较好的氨硼烷水解产氢活性,  $\text{Ni}_{0.75}\text{B}_{0.25}$  的产氢速率为  $3869 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ <sup>[29]</sup>。

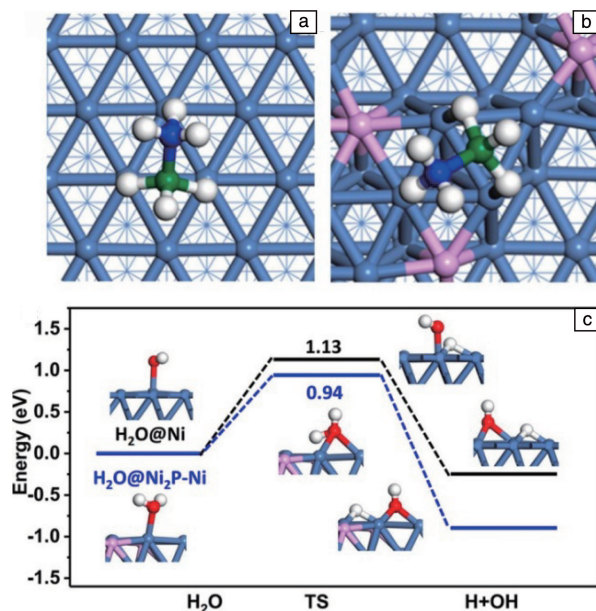


图4 氨硼烷分子在 Ni 表面(a)、Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  界面(b)吸附的几何优化; 经密度泛函理论计算得到的 Ni(黑色线)和 Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$ (蓝色线)表面的势能(c); 灰蓝色、红色、白色、粉色和蓝色的球模型分别代表 Ni、O、H、P 和 N 原子<sup>[7]</sup>

Fig. 4 Geometric optimization of adsorption of ammonia borane molecule on Ni surface (a) and Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  interface (b); the potential energy of Ni (black line) and Ni/ $\text{Ni}_2\text{P}$  (blue line) surfaces calculated by density functional theory (c); the grey-blue, red, white, pink and blue spheres represent Ni, O, H, P, and N atoms<sup>[7]</sup>

Shan 等<sup>[30]</sup>引入 B 元素制备了  $\text{Ni}_3\text{B}/\text{C}$ , 并考察了  $\text{Ni}_3\text{B}$  含量对催化剂上氨硼烷水解产氢活性的影响, 当  $\text{Ni}_3\text{B}$  质量分数为 34.25% 时, 产氢速率最高为  $1168 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 活化能为  $46.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并且实验表明, 相对于催化剂质量和氨硼烷浓度, 氨硼烷水解产氢反应分别符合一级和零级反应动力学方程, 经过 5 次循环测试以及反应后催化剂的 XRD 和 SEM 分析结果表明, 该催化剂在循环产氢过程中有新的物相生成, 导致其活性有所降低。

## 4 Ni 合金催化剂

小尺寸的 Ni NPs 在催化氨硼烷水解过程中易发生颗粒的团聚, 从而导致其催化活性降低, 因此, 防止纳米颗粒的团聚是提高纳米催化剂活性和稳定性的关键因素之一。纳米 Ni 合金比纳米 Ni 单质表现出更好的催化活性<sup>[31]</sup>, 这是由于 Ni 和其他过渡金属间的协同作用及电荷转移可以有效抑制 Ni NPs 的团聚<sup>[32-35]</sup>。其中, NiCu 合金和 NiCo 合金是常见的氨硼烷水解双金属催化剂。Sang 等<sup>[36]</sup>合成了  $\text{Ni}_{0.19}\text{Cu}_{0.81}$  合金, 该合金在 298 K 时的产氢速率为  $2066 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 5 次循环测试后, 产氢活性为初

始产氢活性的 61%。Li 等<sup>[37]</sup>在油胺和硼烷三丁基胺的作用下合成了 CuNi 合金系列催化剂, 其中  $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$  的初始氨硼烷水解产氢 *TOF* 可达  $212.3 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 这主要归因于油胺和合金纳米颗粒间的相互作用有助于稳定合金纳米颗粒的分散度, 同时也可使催化剂暴露更多的活性中心, 从而提高其催化活性。Li 等<sup>[38]</sup>将 CuNi 制成 CuNi-MOFs 形式来催化氨硼烷水解产氢, 在 303 K 时, CuNi-MOFs 的产氢 *TOF* 为  $40.85 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{metal}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 活化能为  $28.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。除 CuNi 合金 NPs 外, 研究者也通过载体的使用来改善催化剂的活性和稳定性。Lu 等<sup>[33]</sup>以 MCM-41 为载体合成了负载型的  $\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}/\text{MCM-41}$  催化剂。Gao 等<sup>[39]</sup>以 MIL-101 为载体制备了系列  $\text{Cu}_x\text{Ni}_y/\text{MIL-101}$  催化剂。Guo 等<sup>[40]</sup>合成的  $\text{NiCu}/\text{SiO}_2$  表现出了优异的氨硼烷水解催化活性和稳定性。由此可以看出, CuNi 合金中 Ni 和 Cu 的组成比例差异对催化剂的催化活性有明显影响, 采用更好的载体或者 MOFs 衍生物可以有效增大催化剂比表面积, 增加催化剂催化活性中心的暴露, 显著提高催化剂催化活性。

Chen 等<sup>[32]</sup>采用 Co/Ni-MOF 为前驱体合成了具有核壳结构的 CoNi 双金属催化剂, Co 和 Ni 的协同效应及特殊的催化剂结构不仅使该催化剂具有较高的活性, 同时还有很高的稳定性, 循环测试 10 次, 催化剂并未见明显的活性降低。Wang 等<sup>[34]</sup>对比了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和不同碳材料, 如氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)、XC-72 炭黑、多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MCNTs), 负载 CoNi 催

化剂的氨硼烷产氢活性。MCNTs 载体可以很好地促进 CoNi NPs 与载体间的相互作用, 进而提高催化剂的活性; MCNTs 负载的催化剂 CoNi/MCNTs 展示了很好的氨硼烷催化活性, 在 323 K 时的产氢 *TOF* 为  $128 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 经过 5 次循环测试, 仍保持优异的催化活性。其良好的稳定性主要归于 MCNTs 载体的限域效应, 可以有效地抑制 CoNi 金属颗粒的团聚。石墨烯作为典型的二维纳米材料, 其良好的导电性和导热性有利于催化剂内部的电子转移, 提高催化剂催化活性。Cui 等<sup>[41]</sup>通过热裂解法制备了一系列负载于还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, RGO) 上的 N 掺杂碳包覆 NiFe NPs 催化剂。研究结果表明, RGO 表面存在大量缺陷, 缺陷位具有大量的未饱和成键 C 原子, 可以有效锚定金属纳米颗粒, 故 RGO 载体可以高效分散 NiFe NPs, 使 NiFe NPs 粒径低至 2.4 nm,  $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}/\text{RGO}$  催化剂产氢 *TOF* 从  $4.41 \text{ min}^{-1}$  提升至  $23.25 \text{ min}^{-1}$ 。Yang 等<sup>[42]</sup>也以 RGO 为载体制备了 CoNi/RGO NPs, 其产氢 *TOF* 为  $19.54 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 活化能为  $39.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 经 5 次循环测试, 催化活性仍有 68%。

Shang 等<sup>[43]</sup>以硝酸处理的碳化氮 (NCN) 为载体合成的  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{-O-NCN}$  的产氢 *TOF* 为  $76.1 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 6 次循环之后, 催化活性仍有其初始活性的 83.2%。Ge 等<sup>[10]</sup>利用金属和载体强相互作用, 在  $\alpha\text{-MoC}$  表面负载了几乎原子级分散的 Co, Ni, 合成了  $1.5\text{Co}1.5\text{Ni}/\alpha\text{-MoC}$  催化剂。如图 5 所示, 该催化剂在 298 K 时 *TOF* 高达  $321.1 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{CoNi}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 11 次循环后催化活性未见明

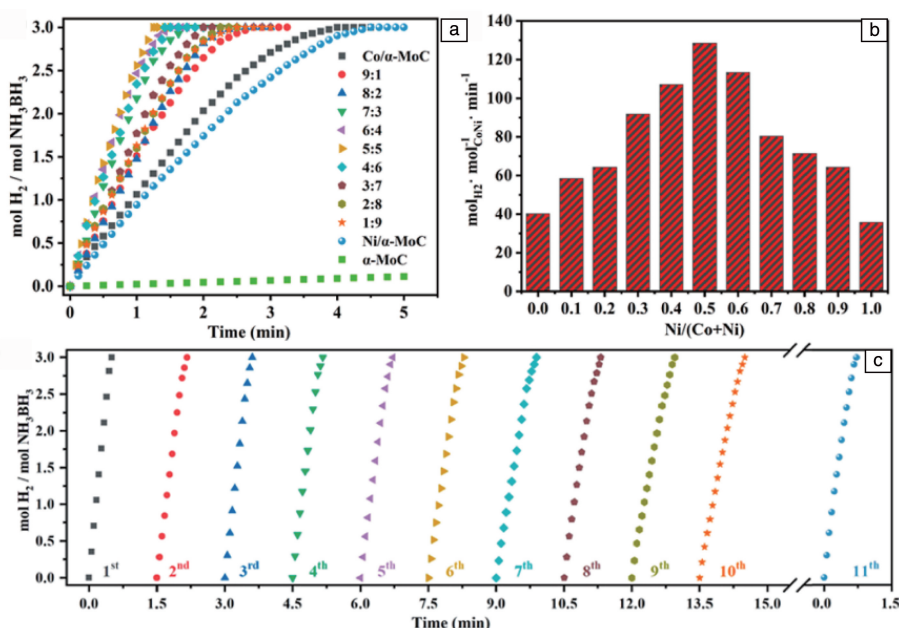


图 5 具有不同 Co, Ni 物质的量的比的 CoNi/ $\alpha\text{-MoC}$  催化氨硼烷水解产氢曲线 (a), 图 5a 中不同催化剂的标准活性 (b),  $1.5\text{Co}1.5\text{Ni}/\alpha\text{-MoC}$  在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 中循环稳定性测试 (c)<sup>[10]</sup>

Fig. 5 Catalytic hydrolysis of ammonia borane by CoNi/ $\alpha\text{-MoC}$  with different molar ratios of Co and Ni (a), normalized activity of different catalysts in Fig. 5a (b), long-term stability test of the  $1.5\text{Co}1.5\text{Ni}/\alpha\text{-MoC}$  catalyst in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH aqueous solution (c)<sup>[10]</sup>

显下降。这是目前催化氨硼烷产氢活性最高的非贵金属催化剂,甚至超过了大部分贵金属催化剂,这得益于 Co、Ni 和  $\alpha$ -MoC 之间存在强相互作用,且载体  $\alpha$ -MoC 在低温下有很强的活化水能力。

同时,研究者也将 P 元素引入 NiCo 合金中制备 NiCoP 化合物,从而提高催化剂的催化活性<sup>[44, 45]</sup>。Zhou 等<sup>[46]</sup>将 NiCoP NPs 负载于 *h*-BN 上制备了  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{P}@h\text{-BN}$ , 由于 Ni、Co、P 三者之间的协同作用以及  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{P}$  颗粒同载体 *h*-BN 间的强相互作用,使催化剂  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{P}@h\text{-BN}$  拥有优异的氨硼烷水解产氢活性,研究表明,该催化剂的催化活性随着 NaOH 浓度的增大而降低,当 NaOH 浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 298 K 时,其 TOF 为  $86.5 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{P}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。DFT 计算表明,  $\text{Ni}_2\text{P}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$  和  $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3@h\text{-BN}$  对氨硼烷的吸附能分别为  $-0.11$ 、 $-0.38$  和  $-0.31 \text{ eV}$ , 对 H 的吸附能分别为  $-1.51$ 、 $-2.21$  和  $-2.43 \text{ eV}$ , 对  $\text{H}_2$  的吸附能分别为  $-4.52$ 、 $-4.19$  和  $-3.17 \text{ eV}$ , 表明 Co 和 *h*-BN 的引入增强了  $\text{Ni}_2\text{P}$  对 H 的吸附性能而减弱了对  $\text{H}_2$  的吸附性能,从而使该催化剂表现出优异的产氢活性,经过 6 周循环测试之后,该催化剂颗粒的聚集导致其催化活性降低。Qu 等<sup>[47]</sup>以氧掺杂的 C (OPC-300) 为载体制备了性能优异的 NiCoP/OPC-300 催化剂,在室温下该催化剂 TOF 为  $95.24 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

过渡金属 Mo 作为助剂同样可以提高 Ni 基催化剂催化氨硼烷水解产氢活性。Yang 等<sup>[48]</sup>采用低温还原法合成了  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) NPs。结果表明,  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$  NPs 在室温下的 TOF 为  $27.3 \text{ min}^{-1}$ , 远高于纯 Ni NPs ( $3.0 \text{ min}^{-1}$ ), 这主要是由于 Ni 与 Mo 之间的相互作用和电子转移改变了 NiMo NPs 的电子结构,并降低了氨硼烷水解反应的活化能。Yao 等<sup>[49]</sup>将 NiMo NPs 均匀负载于石墨烯上制备了负载型催化剂  $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{graphene}$ , 该催化剂在室温下催化氨硼烷水解的 TOF 为  $66.7 \text{ min}^{-1}$ , 经过 10 次循环测试,由于溶液黏度的增加和金属硼酸盐的形成使该催化剂的活性略微下降。很显然, Ni-Mo 金属间的协同电子效应可以增加 Ni 基催化剂的活性,同时载体石墨烯的使用也可以很大程度上增强催化剂对水和氨硼烷分子的活化能力,降低反应所需活化能。

Yan 等<sup>[50]</sup>报道了原位反应生成的  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  NPs 能高效催化氨硼烷水解产氢, Fe 的引入有效增强了 Ni 的催化活性,其中粒径为 3 nm 的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  颗粒表现出最佳的催化活性。

除此之外, Cr、W、Zn、 $\text{CeO}_x$  等也常被用来提高 Ni 基催化剂的活性和稳定性<sup>[36, 48, 51-53]</sup>。表 1 列出了其它 Ni 基催化剂催化氨硼烷水解产氢的 TOF 以及活化能数据,相较于贵金属催化剂, Ni 基非贵金属催化剂普遍催化活

表 1 不同 Ni 基催化剂催化氨硼烷水解产氢性能对比  
Table 1 Comparison of hydrogen production performance of ammonia borane hydrolysis with different Ni-based Catalysts

Catalyst	<i>T</i> /K	TOF/ $\text{min}^{-1}$	$E_a/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Ref.
$\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{B}-h$	298	30.9	32.3	[54]
$\text{Ni}_{12}\text{P}_5$	298	23	50.4	[55]
$\text{Ni}_{91}\text{P}_9/\text{RGO}$	298	13.3	34.7	[27]
$\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$	298	195.25	—	[56]
$\text{CoO}-\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$	298	79.1	23.7	[35]
$\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$	298	80.2	28.4	[57]
$\text{Ni}_{10}\text{Co}_{74.5}\text{B}_{15.5}$	298	6.5	38.62	[58]
$\text{Cu}_2\text{Ni}_1@ \text{MIL}-101$	298	20.9	32.2	[39]
CuNi-MOFs	303	40.85	28.99	[59]
NiCo-NC	298	35.2	—	[60]
$\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}/\text{MCM}-41$	298	10.7	38	[33]
$\text{Ni}_2\text{Cr}_3 \text{ NPs}@ \text{CNFs}$	298	5.78	37.6	[51]
$\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2} \text{ NPs}$	—	25.0	66.3	[48]
$\text{Ni}/\text{MoS}_2@ \text{Graphene}$	—	6.82	—	[61]

性不高,催化剂中金属元素数量的多少和载体的使用对催化剂活性有明显影响<sup>[27, 33, 35, 39, 48, 51, 54-61]</sup>。

## 5 结 语

本文综述了用于催化氨硼烷水解产氢的非贵金属 Ni 基催化剂的催化活性和活化能等,并分析了氨硼烷水解产氢的催化反应机理。单金属 Ni 基催化剂虽然也表现出了很好的氨硼烷水解产氢催化活性,但是金属颗粒的团聚严重影响其催化活性和稳定性;多元金属间的协同作用及与载体的强相互作用能有效提升催化剂的催化活性和稳定性。非贵金属价格便宜,但催化活性较低,如何大幅提升非贵金属催化剂性能是氨硼烷产氢应用中的重要问题,开发贵金属含量超低的高效合金型催化剂既可以解决贵金属价格昂贵的问题,又可以有效提升催化剂活性,可能是一个有效的方法。此外,催化剂的循环稳定性可能是限制氨硼烷水解产氢实际应用的关键问题,目前具有较好循环稳定性的催化剂一般测试 5~10 次,如何将催化剂循环稳定性提升至上百次、乃至上千次,是对高效催化剂合成设计的极大挑战,也是对氨硼烷水解产氢循环测试方法设计的重大挑战。因此,设计开发低成本、高效、高稳定性的非贵金属催化剂是今后研究者需要解决的重要问题。

## 参考文献 References

- [1] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. International Journal of



- Hydrogen Energy[J], 2020, 45(7): 3847–3869.
- [2] GRAETZ J. Chemical Society Reviews[J], 2009, 38(1): 73–82.
- [3] AKBAYRAK S, ÖZKAR S. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(40): 18592–18606.
- [4] WU H, CHENG Y, FAN Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(55): 30325–30340.
- [5] WANG C, ZHAO J, DU X, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2021, 56: 2856–2878.
- [6] XU Q, CHANDRA M. Journal of Power Sources[J], 2006, 163(1): 364–370.
- [7] LIN Y, YANG L, JIANG H, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2019, 10(5): 1048–1054.
- [8] YANG X, CHENG F, TAO Z, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2011, 196(5): 2785–2789.
- [9] LI Z, HE T, LIU L, *et al.* Chemical Science[J], 2017, 8(1): 781–788.
- [10] GE Y, QIN X, LI A, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2021, 143(2): 628–633.
- [11] PENG C, KANG L, CAO S, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(52): 15725–15729.
- [12] METIN Ö, MAZUMDER V, ÖZKAR S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(5): 1468–1469.
- [13] GUO K, LI H, YU Z. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(1): 517–525.
- [14] YANG L, LUO W, CHENG G Z. Catalysis Letters[J], 2013, 143: 873–880.
- [15] AKBAYRAK S, TONBUL Y, ÖZKAR S. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2016, 198(5): 162–170.
- [16] METIN O, OZKAR S, SUN S. Nano Research[J], 2010, 3: 676–684.
- [17] TONBUL Y, AKBAYRAK S, OZKAR S. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(27): 14164–14174.
- [18] RACJIERO G P, DEMIRCI U B, MIELE P. Catalysis Today[J], 2011, 170(1): 85–92.
- [19] LIU H, CAO C, LI P, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2014, 23(1): 50–56.
- [20] HE J, YAO Z, XIAO X, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2021, 4(2): 1208–1217.
- [21] JIANG H, LIN Y, CHEN B, *et al.* Materials Today[J], 2018, 21(6): 602–610.
- [22] ZHOU L, ZHANG T, TAO Z, *et al.* Nano Research[J], 2014, 7: 774–781.
- [23] ZHANG J, CHEN C, YAN W, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2016, 6: 2112–2119.
- [24] WANG C, TUNINETTI J S, WANG S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(33): 11610–11615.
- [25] WANG C, TUNINETTI J, WANG Z, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(33): 11610–11615.
- [26] YANG X J, LI L L, SANG W L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 693(5): 642–649.
- [27] DU X, YANG C, ZENG X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(20): 14181–14187.
- [28] DU Y, LIU C, CHENG G, *et al.* Chemistry-An Asian Journal[J], 2017, 12(22): 2967–2972.
- [29] KANTURK A. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(22): 9186–9197.
- [30] SHAN X, DU J, CHENG F, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(13): 6987–6994.
- [31] JIANG H L, XU Q. Journal of Materials Chemistry[J], 2011, 21(36): 13705–13725.
- [32] CHEN M, ZHANG D, LI D, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2020, 44(7): 3021–3027.
- [33] LU Z H, LI J, FENG G, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(25): 13389–13395.
- [34] WANG Q, ZHANG Z, LIU J, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2018, 204(15): 58–61.
- [35] LIAO J, FENG Y, LIN W, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(15): 8168–8176.
- [36] SANG W, WANG C, ZHANG X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(52): 30691–30703.
- [37] LI S J, WANG H L, YAN J M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(40): 25251–25257.
- [38] LI Y T, ULLAH S, HAN Z, *et al.* Catalysis Communication[J], 2020, 143(5): 106057.
- [39] GAO D, ZHANG Y, ZHOU L, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 427(1): 114–122.
- [40] GUO K, DING Y, LUO J, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2019, 2(8): 5851–5861.
- [41] CUI C, LIU Y, MEHDI S, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 265(15): 118612.
- [42] YANG Y, ZHANG F, WANG H, *et al.* Journal of Nanomaterials[J], 2014, 2014: 294350.
- [43] SHANG Y, FENG K, WANG Y, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(20): 11552–11557.
- [44] AMOO K O, ONYEOZILI E N, KALU E E, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(46): 21221–21235.
- [45] YANG C, MEN Y, XU Y, *et al.* ChemPlusChem[J], 2019, 84(4): 382–386.
- [46] ZHOU X, MENG X F, WANG G F, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(10): 4764–4770.
- [47] QU X, JIANG R, LI Q, *et al.* Green Chemistry[J], 2019, 21(4): 850–860.
- [48] YANG K, YAO Q, HUANG W, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(10): 6840–6850.
- [49] YAO Q, LU Z H, HUANG W, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(22): 8579–8583.
- [50] YAN J M, ZHANG X B, HAN S, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2009, 194(1): 478–481.

- [51] BROOKS R M, MAAFA I M, ALENIZI A M. *Nanomaterials* [J], 2019, 9(8): nano9081082.
- [52] YAO Q, LU Z H, YANG Y, *et al.* *Nano Research* [J], 2018, 11: 4412–4422.
- [53] FURUKAWA S, NISHIMURA G, TAKAYAMA T. *Frontiers in Chemistry* [J], 2019, 7: 138.
- [54] WANG H, GAO D, WANG L, *et al.* *Catalysis Letters* [J], 2018, 148: 1739–1749.
- [55] GHOSH S, KADAM S R, HOUBEN L. *Applied Materials Today* [J], 2020, 20: 100693.
- [56] LU D, LIAO J, LENG Y, *et al.* *Catalysis Communications* [J], 2018, 114: 89–92.
- [57] FENG Y, ZHANG J, YE H, *et al.* *Nanomaterials* [J], 2019, 9(9): 1334.
- [58] KANG Y, JIANG B, YANG J, *et al.* *ACS Nano* [J], 2020, 14(12): 17224–17232.
- [59] LI Y T, ULLAH S, HAN Z, *et al.* *Catalysis Communications* [J], 2020, 143: 106057.
- [60] ZHAO L, WEI Q, ZHANG L, *et al.* *Renewable Energy* [J], 2021, 173: 273–282.
- [61] LONG L L, LIU X Y, CHEN J J, *et al.* *ACS Applied Nano Materials* [J], 2018, 1(12): 6800–6807.

(本文为本刊约稿, 编辑 费蒙飞)