

分类号：O614

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220610108

题 目 负载型双金属催化剂的制备及其催化氨硼烷分解产
氢性能研究

题 目 Study on the Preparation of Supported Bimetallic
Catalysts and Their Catalytic Performance in
Hydrogen Production via Ammonia Borane
Decomposition

学生姓名：陆伟

指导教师：林伟伟（副研究员）

专 业：材料与化工

研究方向：绿色化工工艺

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：陆伟

日期：2025 年 5 月 8 日

安徽工程大学学位论文授权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密□，在 __ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☑。

学位论文作者签名：

陆伟

指导教师签名：

林伟伟

日期：2025 年 5 月 8 日

日期：2025 年 5 月 8 日

负载型双金属催化剂的制备及其催化氨硼烷分解产氢性能研究

摘 要

氢能因其具有零排放、高热量值和可再生的特性，被认为是化石燃料最适当的替代品。而高效、安全、成本可接受的储氢方式是实现氢能实际应用的关键因素。因此，开发先进的储氢材料和技术是实现氢能广泛应用的关键一步。氨硼烷(NH_3BH_3 , AB)具有高氢密度(19.6 wt%和 $146 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、优异的稳定性和无毒性，是最有竞争力的化学储氢材料之一，引起了广泛关注。但由于 AB 稳定的化学性质使其在常温常压下难以分解，因此需要研发一种廉价、稳定、绿色高效的催化剂，使其可以催化 AB 分解，从而供给高速、纯净的氢气流。AB 分解产氢催化剂根据金属组分差异可分为两个主要类别：以铂族元素为代表的贵金属基催化剂，以及铁钴镍基等过渡金属构成的非贵金属催化体系。尽管贵金属基催化剂（如铂、铑、钌等）在析氢反应中展现出优异的催化活性，但因其成本高昂，因而难以实现大规模的应用；而非贵金属虽然价格低廉但单一非贵金属的催化活性较低难以满足实际应用。因此越来越多的研究者将目光放在了贵金属与非贵金属复合的双金属催化剂上，通过合理的设计催化体系将贵金属与非贵金属结合或将特定金属负载在特定载体上形成复合材料，以提高活性成分的分

散性和稳定性,从而实现降低催化剂成本,同时提高催化活性。基于此,本论文通过选择贵金属 Pd、Ru,非贵金属 La、Co、Ni,将其通过一系列处理制备了三种负载型双金属催化剂,并对其催化氨硼烷分解产氢性能进行了研究。主要包括以下几个方面:

(1) 采用沉积沉淀法将 Pd、La 均匀负载在 TiO_2 上,制备了 Pd-5LaO_x/TiO₂ 双金属催化剂,考察了钯、镧负载量、催化剂还原温度以及反应温度、催化剂用量、氨硼烷溶液的浓度及 PH 值等对催化性能的影响。实验结果表明, Pd-5LaO_x/TiO₂ 在还原温度为 350 °C, NaOH 溶液浓度为 0.3 mol/L 时催化活性最高,在 303 K 的条件下 TOF 达到了 $332.8 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,是 Pd/TiO₂ 的 1.8 倍,反应活化能 (E_a) 为 $29.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,优于市面上的大多数催化剂。但其循环稳定性较差,这可能是由于催化剂颗粒发生了团聚所导致的。

(2) 采用沉积沉淀法制备了 Ni/TiO₂ (Ni 的质量分数为 15%),再通过沉积沉淀法将 Pd 均匀分散在 Ni/TiO₂ 上,最后经过煅烧还原得到负载型 Pd-Ni/TiO₂ 催化剂。考察了 Ni 负载量、催化剂还原温度、反应温度、催化剂用量、AB 溶液浓度等对其催化性能的影响。实验结果表明 Pd-Ni/TiO₂ 在 303 K 的条件下 TOF 达到了 $1245 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,是 Pd/TiO₂ 的 7.6 倍,反应活化能 (E_a) 为 $44.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,优于市面上的大多数催化剂。这可能是由于 Pd 和 Ni 之间存在电子相互作用及协同效应,这种贵金属与非贵金属结合的双金属负载型催化剂会在许多催化反应中具有很大潜力。

(3) 首先制备了 ZIF-67 修饰的 TiO_2 复合载体, 采用沉积沉淀法将微量 Ru 均匀分散在上述载体上, 制备了 $\text{Ru/TiO}_2\text{-ZIF-67}$, 最后经过煅烧还原得到负载型 $\text{RuCo/TiO}_2\text{-NC}$ 催化剂, 并对其催化氨硼烷水解制氢的性能进行了研究。研究表明, $\text{RuCo/TiO}_2\text{-NC}$ 催化活性远高于 Ru/TiO_2 和 RuCo/NC 催化剂, 303 K 下 $\text{RuCo/TiO}_2\text{-NC}$ 的转换频率 (TOF) 为 $1385 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 是 Ru/TiO_2 的 6.0 倍, 是 RuCo/NC 的 4.8 倍, 反应活化能 (E_a) 为 $34.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此外, 当还原温度为 350 °C 时, Ru 负载量为 0.3% 时, 催化剂的活性最高。 $\text{RuCo/TiO}_2\text{-NC}$ 催化剂经过六次循环后仍有较高的催化活性, 循环使用稳定性良好。

关键词: 氨硼烷, 水解制氢, 双金属催化剂, RuCo , PdNi

Study on the Preparation of Supported Bimetallic Catalysts and Their Catalytic Performance in Hydrogen Production via Ammonia Borane Decomposition

ABSTRACT

Hydrogen energy is regarded as the most suitable alternative to fossil fuels due to its zero-emission characteristics, high calorific value, and renewability. The development of efficient, safe, and cost-effective hydrogen storage technologies is crucial for practical hydrogen energy applications. Ammonia borane (NH_3BH_3 , AB), with its high hydrogen density (19.6 wt% and $146 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), excellent stability, and non-toxicity, has emerged as one of the most promising chemical hydrogen storage materials. However, AB's inherent chemical stability hinders its decomposition under ambient conditions, necessitating the development of cost-effective, stable, and highly efficient catalysts to enable rapid and pure hydrogen release.

Current AB decomposition catalysts are categorized into noble metal-based and non-noble metal-based systems. While noble metal catalysts

exhibit superior activity, their high cost limits large-scale applications. Conversely, non-noble metal catalysts face challenges of insufficient activity. To address this, researchers increasingly focus on bimetallic catalysts combining noble and non-noble metals. Strategic design of composite systems—such as alloying noble/non-noble metals or immobilizing specific metals on tailored supports—enhances active component dispersion and stability, thereby reducing costs while improving catalytic performance.

This study developed three supported bimetallic catalysts using noble metals (Pd, Ru) and non-noble metals (La, Co, Ni) through systematic preparation methods, and investigated their catalytic efficiency in AB hydrolysis for hydrogen production:

(1) Pd-5LaO_x/TiO₂ bimetallic catalysts were prepared by uniformly loading Pd and La on TiO₂ by deposition precipitation method, and the effects of palladium and lanthanum loading, catalyst reduction temperature as well as the reaction temperature, catalyst dosage, the concentration of ammonia-borane solution, and pH on the catalytic performance were investigated. The experimental results showed that the catalytic activity of Pd-5LaO_x/TiO₂ was the highest at the reduction temperature of 350 °C and the concentration of NaOH solution of 0.3 mol/L, and the TOF reached 332.8 mol_{H₂}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹ at 303 K, which was 1.8 times of that of

Pd/TiO₂. 1.8 times, and the reaction activation energy (E_a) was 29.5 kJ·mol⁻¹, which was better than most of the catalysts in the market. However, its cycling stability was poor, which might be caused by the agglomeration of catalyst particles.

(2) Ni/TiO₂ (Ni mass fraction of 15%) was prepared by adopting sedimentation method, and then Pd was uniformly dispersed on Ni/TiO₂ by deposition precipitation, and finally the loaded Pd-Ni/TiO₂ catalyst was obtained by calcination reduction. The effects of the loading amount of Pd, catalyst reduction temperature, reaction temperature, catalyst dosage, and AB solution concentration on its catalytic performance were also investigated by a series of characterisations. The experimental results showed that the TOF of Pd-Ni/TiO₂ reached 1245 mol_{H₂}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹ at 303 K, which was 7.6 times higher than that of Pd/TiO₂, and the reaction activation energy (E_a) was 44.2 kJ·mol⁻¹, which was better than that of most of the commercially available catalysts. This may be due to the good synergistic effect between Pd and Ni, and this bimetallic loaded catalyst combining noble and non-precious metals will have great potential in many catalytic reactions.

(3) ZIF-67 modified TiO₂ composite carriers were firstly prepared, and Ru/TiO₂-ZIF-67 was prepared by uniformly dispersing trace amounts of Ru on the above carriers using the deposition precipitation method, and

finally the loaded Ru-CoO_x/TiO₂-NC catalysts were obtained by calcined reduction, and the performance of the catalytic hydrolysis of ammonia-borane for hydrogen production was investigated. The results showed that the catalytic activity of Ru-CoO_x/TiO₂-NC was much higher than that of Ru/TiO₂ and Ru-CoO_x/NC catalysts, and the transition frequency (TOF) of Ru-CoO_x/TiO₂-NC at 303 K was 1385 mol_{H₂}·mol_{Ru}⁻¹·min⁻¹, which was 6.0 times higher than that of Ru/TiO₂, 4.8 times that of Ru-CoO_x/NC, and the reaction activation energy (E_a) was 34.5 kJ·mol⁻¹. In addition, the catalyst activity was highest at a Ru loading of 0.3% at a reduction temperature of 350 °C. The Ru-CoO_x/TiO₂-NC catalysts still had a high catalytic activity after six cycles. The Ru-CoO_x/TiO₂-NC catalyst still has high catalytic activity after six cycles, and the stability of recycling is good.

KEY WORDS: ammonia borane, hydrolysis to hydrogen, bimetallic catalysts, RuCo, PdNi

目录

第 1 章	绪论	1
1.1	引言	1
1.2	氨硼烷简介	2
1.2.1	氨硼烷的结构和性质	2
1.3	氨硼烷分解制氢方式	3
1.3.1	氨硼烷的热解	3
1.3.2	氨硼烷的醇解	4
1.3.3	氨硼烷的水解	5
1.4	氨硼烷水解制氢催化剂研究进展	6
1.4.1	贵金属催化剂	6
1.4.2	非贵金属催化剂	9
1.4.3	贵金属与非贵金属复合型合金催化剂	10
1.4.4	催化剂载体	12
1.5	选题意义和研究内容	14
第 2 章	实验材料与方法	16
2.1	实验试剂和实验仪器	16
2.1.1	实验试剂	16
2.1.2	实验仪器	17

2.2	水解性能的测试方法	17
2.2.1	催化剂的表征	17
2.2.2	催化性能评价	17
2.2.3	催化剂的反应动力学测试	18
2.2.4	催化剂的循环稳定性测试	18
第 3 章	负载型 Pd-LaO _x /TiO ₂ 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解产氢性能研究	19
3.1	引言	19
3.2	催化剂的制备	20
3.3	结果与讨论	20
3.3.1	催化剂的结构特性	20
3.3.2	催化剂的形貌和组分分析	21
3.3.3	催化剂的表面元素及价态分析	23
3.3.4	La 负载量的影响	24
3.3.5	催化剂还原温度的影响	27
3.3.6	反应温度的影响	27
3.3.7	NaOH 浓度对 Pd-5LaO _x /TiO ₂ 催化水解制氢的影响.....	28
3.3.8	催化剂用量的影响	29
3.3.9	AB 溶液浓度的影响.....	29
3.3.10	Pd-5LaO _x /TiO ₂ 的循环催化性能	30
3.4	本章小结	31
第 4 章	负载型 Pd-Ni/TiO ₂ 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解产氢性能研	

究	32
4.1 引言	32
4.2 催化剂的制备	33
4.3 结果与讨论	33
4.3.1 形貌和结构分析	33
4.3.2 催化剂的表面元素及价态分析	35
4.3.3 Ni 负载量的影响	36
4.3.4 催化剂还原温度的影响	37
4.3.5 反应温度的影响	38
4.3.6 催化剂用量的影响	39
4.3.7 AB 溶液浓度的影响	39
4.3.8 催化剂的稳定性测试	40
4.4 本章小结	41
第 5 章 负载型 RuCo/TiO ₂ -NC 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解产氢性能研究	42
5.1 引言	42
5.2 催化剂的制备	43
5.3 结果与讨论	44
5.3.1 催化剂的结构特性	44
5.3.2 催化剂的形貌和组分分析	45
5.3.3 催化剂的表面元素及价态分析	47
5.3.4 催化剂载体的影响	47

5.3.5 Ru 负载量的影响.....	48
5.3.6 催化剂还原温度的影响	49
5.3.7 反应温度的影响	50
5.3.8 催化剂用量的影响	51
5.3.9 AB 溶液浓度的影响.....	51
5.3.10 催化剂的循环稳定性	52
5.4 本章小结.....	54
第 6 章 结论与展望.....	55
6.1 结论	55
6.2 展望	56
参考文献.....	57

第1章 绪论

1.1 引言

自全球工业化以来，人类对于能源的需求越来越大，传统化石燃料作为不可再生能源，已经不能满足人类生产和生活的能源需求，并且化石燃料燃烧后产生的大量二氧化碳会加重气候危机（极端天气、海平面上升、全球变暖等）^[1]。因此迫切需要开发一种对环境友好且可循环利用的绿色能源体系取代传统碳基燃料依赖模式，这既符合全球低碳转型趋势，又能缓解化石能源开发带来的生态压力^[2]。在这种全球能源结构转型的背景下，氢能作为一种优秀的可再生能源具有高热值、低碳、环保等优点，非常符合碳中和、碳达峰的目标^[3]，被多国列为未来核心战略方向^[4-11]。根据国际能源署（IEA）2023年能源转型路线图，氢能在全球碳中和目标中的贡献度需达到 13%-18%，这要求其年产量需在 30 年内实现 150 倍增长。但由于无论是气态氢还是液态氢在能量密度方面都存在着较大的限制^[12-14]，70 MPa 高压气态储氢质量密度仅为 5.7 wt%，而液态储氢蒸发损耗率超 0.3%每天，这些问题严重阻碍了氢能的大规模应用，因此亟需开发一种新型的氢能储运方式来助力其在各领域的规模化应用^[15-18]。

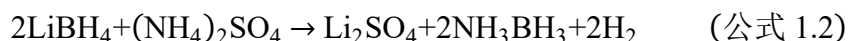
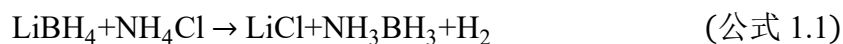
目前的储氢方式一般可分为物理储氢和化学储氢^[19]。物理储氢包括高压容器储氢或深冷储罐储氢等，虽然其原理相对来说简单且易行，但其储氢密度较低且安全性差；化学储氢一般是利用金属氢化物类（如氢化镁（ MgH_2 ）、稀土镁基合金（如 Mg-Ni-La ）等）、配位氢化物类（硼氢化锂（ LiBH_4 ）、氨硼烷（ NH_3BH_3 ）等）以及复合储氢材料（金属-有机框架复合材料（如 $\text{MgH}_2@\text{MOF}$ ）、碳基复合材料（如 $\text{LiNH}_2@\text{石墨烯}$ ）等）。其中氨硼烷（ NH_3BH_3 ，AB）的质量储氢密度达 19.6 wt%，相较于高压气态储氢（5.7 wt%）提升 3.4 倍，突破液态储氢的 $4.2 \times 10^{22} \text{ H atoms/cm}^3$ 理论极限，并且其在常温常压下较为稳定，催化反应后得到的副产物也可回收利用，是一种集高效、稳定、绿色于一身的高性能储氢材料^[20-26]。但正是由于其稳定性，往往需要催化剂的催化作用才能使其在较低

温度时分解释放出氢气，因此需要开发出一种绿色、高效、稳定的催化剂来实现氨硼烷水解制氢的实际应用^[27,28]。目前氨硼烷水解产氢催化剂根据金属组分差异可分为两个主要类别：以铂族元素为代表的贵金属基催化剂，以及铁钴镍基等过渡金属构成的非贵金属催化体系。虽然前者催化活性较高，但因其价格昂贵，因而难以实现大规模的应用；而非贵金属虽然价格低廉但单一非贵金属的催化活性较低难以满足实际应用。因此越来越多的研究者将目光放在了贵金属与非贵金属复合的双金属催化剂上，通过合理的设计催化体系将贵金属与非贵金属结合或将特定金属负载在特定载体上形成复合材料，以提高活性成分的分散性和稳定性，从而实现降低催化剂成本，同时提高催化活性^[29,30]。

1.2 氨硼烷简介

1.2.1 氨硼烷的结构和性质

氨硼烷(NH_3BH_3)的发现可追溯至 20 世纪中期美国军工领域的燃料研究计划。1955 年, Shore 与 Parry 团队在探索硼氢化物基高能火箭推进剂时, 通过向二乙醚溶液中添加硼源(LiBH_4)和氮源($\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)首次合成出氨硼烷(NH_4BH_4 , 简称 AB)^[31-33], 其反应方程式如下:



AB 是一种室温下的白色结晶, 在 25 °C 常态下呈白色粉末状, 熔点为 104-106 °C, 密度为 $0.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 可溶于四氢呋喃、二甲基亚砷等质子惰性溶剂^[34,35]。其作为最简单的氮硼氢化合物, 与其他储氢材料相比, 由于其高含氢量 (19.6 wt.%; 每个当量可产生 3 个当量的氢), 低分子量 ($30.87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 在水中溶解度高, 因此成为被研究最多的固态富氢分子之一。此外, 氨硼烷展现出显著的本质安全特性, 其在标准条件下既无爆炸风险也不具有可燃性。

氨硼烷分子呈现独特的极性氢键网络结构 (如图 1-1): 氮原子 (电负性 3.04) 与硼原子 (电负性 2.04) 的显著电负性差异, 导致 $\text{N-H}^{\delta+}$ 与 $\text{B-H}^{\delta-}$ 形成明显的电荷极化。这

种异核双氢键 ($\text{H}^{\delta+} \cdots \text{H}^{\delta-}$) 的协同作用构成了三维分子间作用网络, 其平均键距 ($2.2 \text{ \AA}$) 较常规范德华作用缩短约 30%。在固态结构中, B-N 配位键 ($1.658 \text{ \AA}$) 与双氢键共同形成层状晶体堆积, 这种独特的电子结构使材料兼具动力学稳定性和热力学释氢活性——在 $80\text{-}120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间即可通过 B-H $^{\delta-}$ 与 N-H $^{\delta+}$ 的偶极耦合作用释放氢分子^[35-37]。

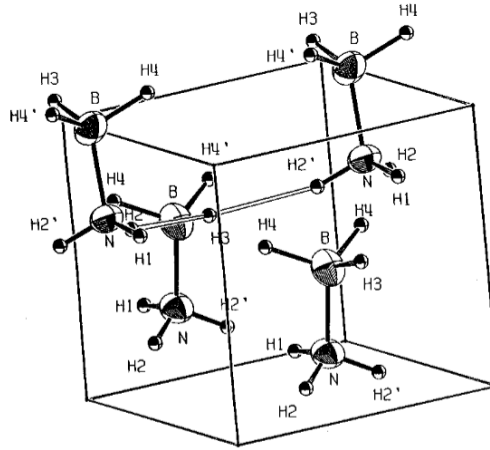


图 1-1 氨硼烷立体结构图^[38]

Figure 1-1 Stereoscopic structure diagram of ammonia borane

早期研究中, 氨硼烷因其高含氢量及相对温和的释氢条件 (起始分解温度约 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 被视为潜在的化学储氢载体。21 世纪以来, 随着能源转型需求加剧, 氨硼烷在储氢材料领域的应用研究持续深化^[39,40]。研究者通过催化改性 (如金属掺杂、纳米限域) 优化其释氢动力学, 并拓展至燃料电池氢源、有机合成还原剂等交叉领域^[41-43]。目前, 其合成工艺与再生技术仍是氢能产业链的关键攻关方向之一。

1.3 氨硼烷分解制氢方式

氨硼烷可通过热解、醇解以及水解产出氢气^[44-47]。

1.3.1 氨硼烷的热解

氨硼烷在加热时会释放氢气, 但反应速率和生成的产物很大程度上取决于反应条件。其固相热解过程呈现显著的三阶段特征: 初始阶段在 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 触发分子重构, 形成线性聚合物 $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$ 并伴随氢分子逸出; 次级反应于 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 进一步释放等量氢气; 最终阶段需在超高温条件下实现 B-N 键重组, 生成稳定的六方氮化硼晶态物质。从能量经济学角

度考量，前两阶段因活化能垒较低 ($\Delta E=113.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，具有显著的应用优势，而第三阶段所需 $290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的高活化能使其在常规工艺中难以实施。值得注意的是，该热力学过程伴随副反应生成含硼氮杂环类化合物，且存在反应动力学迟滞 ($k=0.12 \text{ s}^{-1}$)、热传导效率低下 ($\eta<40\%$) 等工程化瓶颈，这些特性严重制约了其在储氢系统中的应用潜力^[48, 49]。

1.3.2 氨硼烷的醇解

氨硼烷的醇解脱氢作为非热活化储氢体系的重要分支，近年来在可控释氢领域引发持续关注。该反应体系以质子性醇类（如甲醇、乙醇）为介质，通过 B-H 键的极性活化实现氢分子的可控释放。从反应机制层面分析，醇分子通过双功能作用参与脱氢过程：其羟基氧原子作为 Lewis 碱与 B 中心配位，同时醇羟基质子对 N-H 键产生极化效应，这种协同作用显著降低了 $\text{H}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ 耦合的活化能垒。反应方程式如下：



相较于高温热解过程，AB 醇解对反应要求相对较低，在较低温度常压条件下即可进行，其吉布斯自由能可降低至 65 kJ/mol 。然而，氨硼烷在甲醇介质中自发解离速率较低，需借助催化剂才能进行。Chen 等^[50]采用了图 1-2 所示的方法，通过界面工程策略精准调控 Cu/Co(OH)₂ 异质结的静电吸附势阱，Cu/Co(OH)₂ 催化氨硼烷 (AB) 醇解的周转频率 (TOF) 为 61.63 min^{-1} 。虽然使用催化剂后，氨硼烷醇解制氢的速率有所增快，但是醇的使用增加了反应成本，不利于其实际应用。



图 1-2 Cu/Co(OH)₂ 的制备示意图^[50]

Figure 1-2 Schematic diagram of preparation of Cu/Co (OH)₂^[50]

1.3.3 氨硼烷的水解

氨硼烷水解在常温常压下就可以进行，并且产物清洁无污染，产氢相较于热解产氢和醇解产氢有以下优点：首先是水解的反应条件更为温和，水解反应可在常温（25-60 °C）下进行，无需热解所需的 150 °C 以上高温环境，而相较于醇解需依赖甲醇或乙醇等有机溶剂（成本较高且易燃），水解以水为介质，安全性高且成本更低。其次，水解的产氢效率相较于热解和醇解更为突出，每摩尔氨硼烷的理论产氢量可高达三摩尔氢气^[51, 52]，接近完全释放，并且通过贵金属（如 Pd、Ru）或非贵金属（如 Co、Ni）催化剂优化，水解可在数分钟内完成产氢，而热解（受限于缓慢的固态分解动力学）常需数十分钟至数小时。最后是催化剂体系更经济且其产物纯度与可控性高，氨硼烷水解的产物主要为硼酸盐（如 $B_3O_6^{3-}$ ）和高纯度氢气（纯度 > 99.95 %），无热解过程中伴随的 NH_3 、 B_2H_4 等气态副产物污染问题，并且反应进程可通过催化剂类型（如 Ru 基双金属催化剂）和浓度精准调控，避免醇解中因溶剂挥发导致的产氢波动。

尽管氨硼烷水解反应机理尚未形成统一理论模型，但实验数据表明：分子内氮（N）与硼（B）原子的电荷极化状态直接影响反应活性——当 N 原子正电荷密度增加、B 原子负电荷密度增大时，N-H 键与 B-H 键的键能会显著降低^[53, 54]。这种电荷再分布现象通过增强分子间 $N-H^{\delta+} \cdots H-B^{\delta-}$ 双氢键网络的作用力，有效提升氨硼烷分子反应位点的动态活性。电荷富集效应不仅促进 N-H 和 B-H 键的解离，更通过降低反应活化能（约 0.28 eV）加速中间体（如吸附态 BH_3OH^- ）的生成。由此可知氨硼烷水解反应遵循多步活化机制：首先是分子吸附与键断裂，氨硼烷（ NH_3BH_3 ）与水分子分别通过 $B-H^{\delta-}$ 和 $O-H^{\delta+}$ 键吸附于催化剂表面；然后是中间体的形成，水解过程中生成含硼中间体（如 $B_3O_6^{3-}$ ），B 原子杂化轨道由 sp^3 （ NH_3BH_3 ）转变为 sp^2 （ $B_3O_6^{3-}$ ）；最后是氢气释放，通过 *H 转移与 H_2 解吸完成，最终产物为硼酸盐与氢气（如图 1-3）^[43, 55-57]。其化学反应方程式如下^[58]：



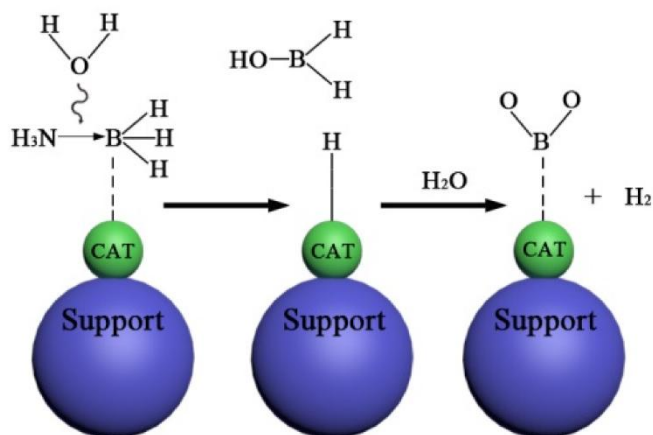
图 1-3 氨硼烷水解示意图^[43]

Figure 1-3 Schematic diagram of hydrolysis of ammonia borane

1.4 氨硼烷水解制氢催化剂研究进展

氨硼烷水解催化剂分贵金属（如 Pt、Ru）和非贵金属两类。前者活性高且稳定，但储量稀缺、成本较高；而非贵金属催化剂虽然价格低廉、储量丰富，但存在着催化活性不足、稳定性差等缺点^[59]。因此越来越多的研究者将目光放在了贵金属与非贵金属复合的负载型双金属催化剂上，通过选择合适载体并合理设计催化体系在保证催化剂高活性和高稳定性的同时尽可能的降低催化剂的成本，以此来实现氨硼烷催化水解产氢的大规模实际应用^[60, 61]。

1.4.1 贵金属催化剂

在氨硼烷水解制氢领域，日本物质材料研究机构(NIMS)的 Xu^[43, 62]教授团队于 2006 年率先开展系统性研究。该团队通过液相还原法构建了铂族金属（Pt、Rh、Pd）与铁系过渡金属（Cu、Co、Ni）的纳米催化剂体系，实验证实：在 298 K、无外部加热条件下，Pt 基催化剂可实现氨硼烷的完全水解，氢发生量达到理论值的 97.8%（氢气释放速率 $2.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$ ）。研究首次揭示了贵金属表面 d 轨道与氨硼烷分子 LUMO 轨道的电子耦合机制，这一发现为后续贵金属催化剂开发奠定了理论基础。相关研究表明，几乎所有的贵金属对氨硼烷的水解产氢都有着较高的催化活性，并且由于贵金属本身的高稳定性，因此贵金属催化剂除了价格昂贵之外一直都被认为是氨硼烷水解产氢的最佳催化剂，尤其是 Pd、Ru 催化剂^[63, 64]。

Zhu 等^[65]通过合理调节还原顺序和生长条件制备了一系列不同金属摩尔比的具有独特分层结构的多孔二氧化硅支撑核壳 Pd@Ag 复合材料 (Pd@Ag/SiO₂)。由于 Ag 与 Pd 之间的电子协同效应,大大提高了 Pd@Ag/SiO₂ 的催化活性,在 303 K 条件下其 TOF 值达到了 109.99 min⁻¹,活化能 (E_a) 为 42.46 kJ·mol⁻¹,并且表现出良好的稳定性,重复使用 5 次后仍保持 83.2% 的初始催化活性 (图 1-4 所示)。Millan 等^[66]采用图 1-5 的方法,用对苯二胺功能化二氧化硅作为载体再负载 Pd NPs (Pd(II)/Beta),将 Pd NPs 与酸位点和胺结合在一起,它们都能够破坏 N/B 的键稳定性从而加速氨硼烷的分解产氢, Pd(II)/Beta 催化剂在 313 K 下 TOF 为 55 min⁻¹, E_a 为 47 kJ·mol⁻¹。Li 等^[67]采用吸附-原位还原协同策略 (如图 1-6),在超薄多孔石墨相氮化碳载体上稳定负载亚纳米级双金属钌钯合金颗粒 (粒径 0.8-1.2 nm)。得益于独特的合金化协同效应,系列 Ru_{1-x}Pd_x/g-C₃N₄ 双金属催化剂的氨硼烷水解活性显著优于单金属体系,其中优化组分 Ru_{0.85}Pd_{0.15}/g-C₃N₄ 展现出 948.2 mol_{H₂}·mol_{metal}⁻¹·min⁻¹ 的超高转化频率,表观活化能低至 24.2 kJ·mol⁻¹,性能指标超越已报道的多数同类催化剂。

贵金属催化剂虽然相较于非贵金属催化剂活性较高,但其储量稀缺、成本高昂,在很大程度上限制了它们的工业化应用^[68]。

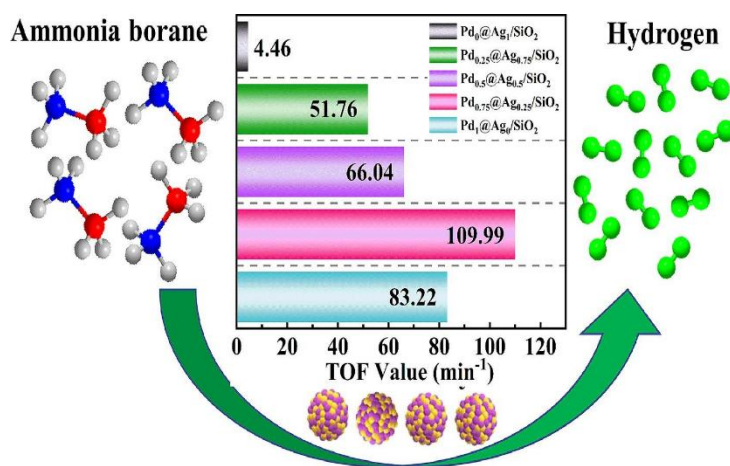
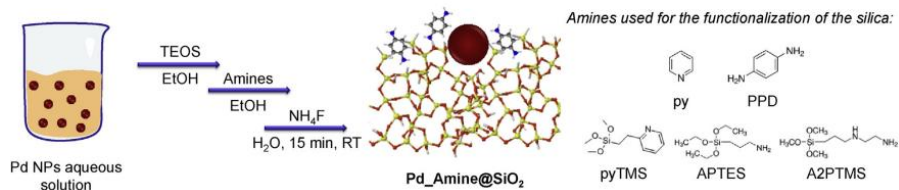


图 1-4 多孔二氧化硅负载银核钯壳复合材料催化氨硼烷水解制氢^[65]

Figure 1-4 Ammonia borane solution controllably evolve H₂ gas under the catalysis of porous silica supported Ag core-Pd shell composites.^[65]

A) Silica-based catalysts:



B) Zeolite-based catalysts:

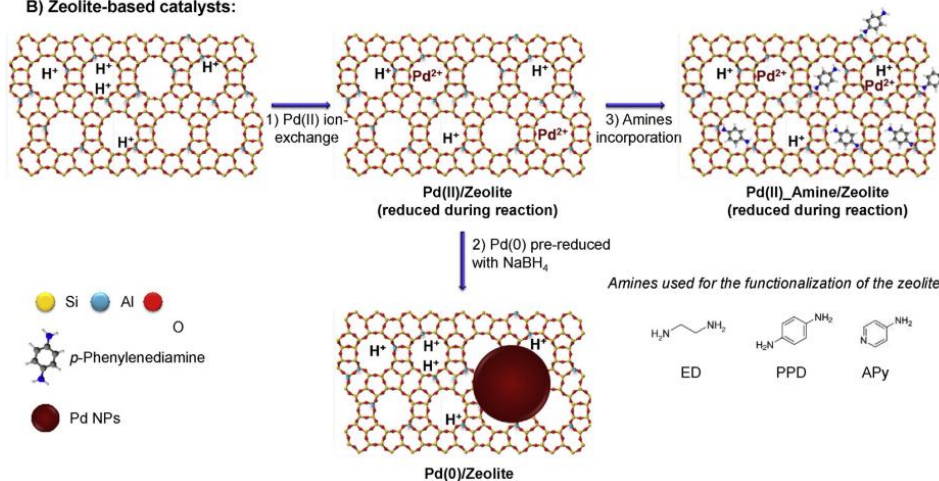


图 1-5 不同 Pd 基催化剂的合成步骤示意图^[69]

Figure 1-5 Schematic diagram of synthesis steps for different Pd based catalysts^[69]

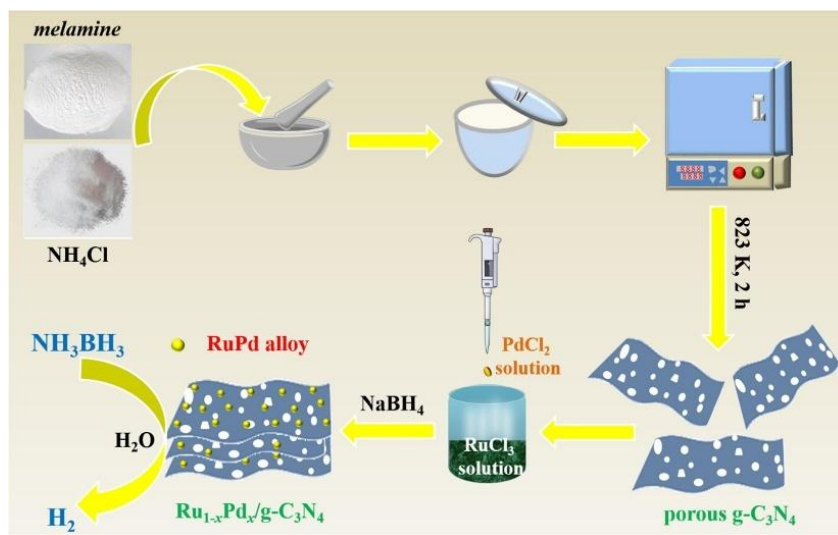


图 1-6 Ru_{1-x}Pd_x/g-C₃N₄ 催化剂的合成示意图^[67]

Figure 1-6 Schematic diagram of the synthesis of Ru_{1-x}Pd_x/g-C₃N₄ catalyst^[67]

1.4.2 非贵金属催化剂

为降低催化剂的制造成本,近年来许多非贵金属催化剂已经成为贵金属催化剂的可行替代选择。最初,在2006年,Xu等人^[43, 62]受到贵金属催化活性的启发,发现Co和Mo也可以催化AB的水解,此外,负载的Co、Ni和Cu也表现出优异的催化活性。随后,进一步对纯金属基催化剂进行了微观结构设计、配体稳定和添加载体等以获得更多的金属活性位点从而提高催化活性。

Feng等^[70]通过简单的水热反应和煅烧处理(如图1-7)开发了一种高性能的板状 $\text{Cu}_2\text{O-CoO}$ 纳米复合催化剂,用于AB的催化产氢,由于CoO与 Cu_2O 之间显著的协同效应,其催化活性比单独的CoO和 Cu_2O 提高了约10倍,在298 K的条件下其TOF达到了 $34.1 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。Zhou等^[71]通过简单的浸渍还原法(如图1-8)合成了具有磁性的 $\text{CuNi/Co}_3\text{O}_4$ 催化剂,有助于其从水溶液中回收,且其在AB氢解中表现出优异的催化性能。在298 K, 0.14 M的氢氧化钠溶液中,6.2 wt% $\text{CuNi/Co}_3\text{O}_4$ 的TOF值为 31.5 min^{-1} ,且其 E_a 为 $40.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Wu等^[72]采用简单的一步合成法(图1-9所示)成功构建了氮掺杂碳基底负载的钴耦合碳化钼纳米复合材料($\text{Co-Mo}_2\text{C/NC}$)。该催化剂通过 Mo_2C 纳米棒与氮掺杂碳基体的紧密界面结合,以及Co与 Mo_2C 之间的电子协同效应,显著提升了催化活性。在氨硼烷水解制氢反应中, $\text{Co-Mo}_2\text{C/NC}$ 展现出了优异的性能,在298 K条件下产氢速率达到了 $18776 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$,活化能为 $49.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该研究通过界面工程与组分协同调控策略,为开发高效钴基制氢催化剂提供了新思路。

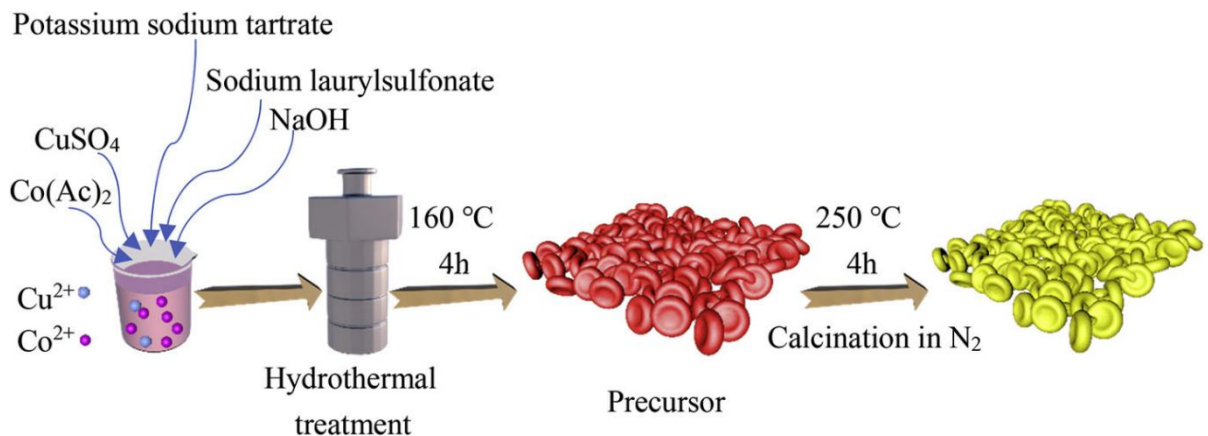


图 1-7 $\text{Cu}_2\text{O-CoO}$ 制备工艺示意图^[73]

Figure 1-7 Illustration of fabrication process of $\text{Cu}_2\text{O-CoO}$ ^[73]

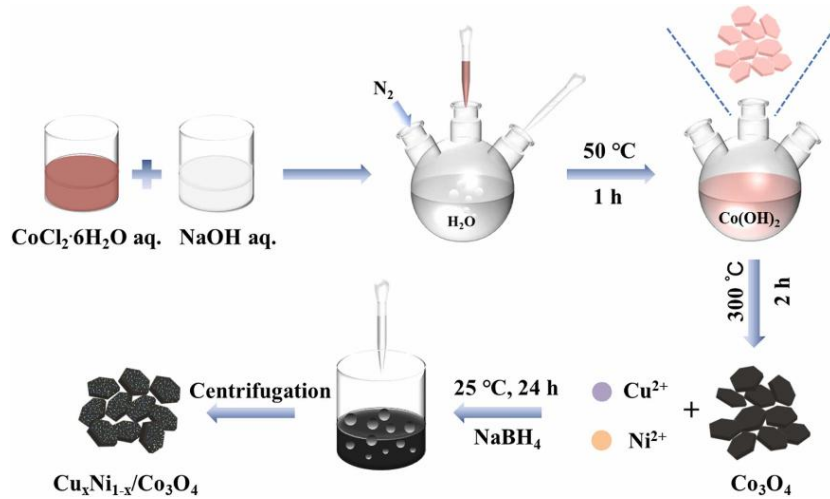


图 1-8 $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的制备示意图^[71]

Figure 1-8 Schematic illustration of $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalysts^[71]

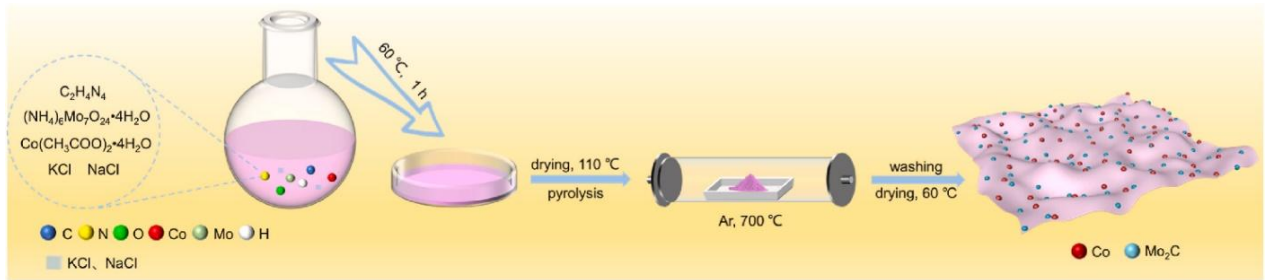


图 1-9 Co-Mo₂C/NC 的制备示意图^[72]

Figure 1-9 Schematic illustration of the preparation process of Co-Mo₂C/NC^[72]

1.4.3 贵金属与非贵金属复合型合金催化剂

总的来说，非贵金属催化剂的活性还是相对较低，还有待进一步提高。研究表明，可以通过在非贵金属催化剂中添加微量的贵金属并负载于合适的载体上，以提高活性组分的分散性和稳定性，从而实现降低催化剂成本，同时提高催化活性^[74, 75]。Zhang 等^[76]采用原子层沉积法将高度分散的 Pt-Co 纳米粒子负载到碳纳米管上，制备出催化剂 PtCo₂₀/CNTs 并用于氨硼烷分解产氢反应，得益于 Pt-Co 之间的电子协同效应，PtCo₂₀/CNTs 催化剂的 TOF 达到了 675.1 mol_{H₂}·mol_{Pt}⁻¹·min⁻¹（图 1-10 所示）。Liu 等^[77]采用图 1-11 所示的方法制备了一种由 CoRu 纳米合金和 CosNC 组成的双活性位点催化剂 Co_{0.5}Ru_{0.5}/CosNC，用于氨硼烷的水解。CoRu 纳米合金与 CosNC 之间的轴向耦合明

显缩短了 CosNC 中 Co-N 键的长度, 并且使 CoRu 纳米合金与 CosNC 之间产生了较强的电子相互作用, 从而降低了 AB 和 H_2O 共活化的反应能垒, 使得 $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}/\text{CosNC}$ 在 298 K 下 TOF 达到了 $1068 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, E_a 为 $18.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Tonbul 等^[78]采用离子浸渍-原位还原法将三价钌离子锚定于氧化锆载体表面, 随后在室温条件下通过硼氢化钠还原制备了纳米氧化锆负载钌纳米颗粒催化剂 (Ru^0/ZrO_2), 随后将其用于氨硼烷水解实验, 结果表明: Ru^0/ZrO_2 在氨硼烷水解制氢反应中展现出优异的催化活性与循环稳定性。在 25 °C 反应条件下, 其转化频率 (TOF) 达到 173 min^{-1} , 循环使用五次后仍保留 67% 初始活性, 催化剂失活前累计产氢量达 $72,500 \text{ mol H}_2/\text{mol Ru}$ 。动力学研究表明, 该催化体系在氨硼烷水解脱氢反应中的表观活化能为 $58 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图 1-12 所示)。



图 1-10 $\text{PtCo}_{20}/\text{CNTs}$ 催化氨硼烷水解制氢示意图^[76]

Figure 1-10 Schematic diagram of $\text{PtCo}_{20}/\text{CNTs}$ catalyzed hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production^[76]

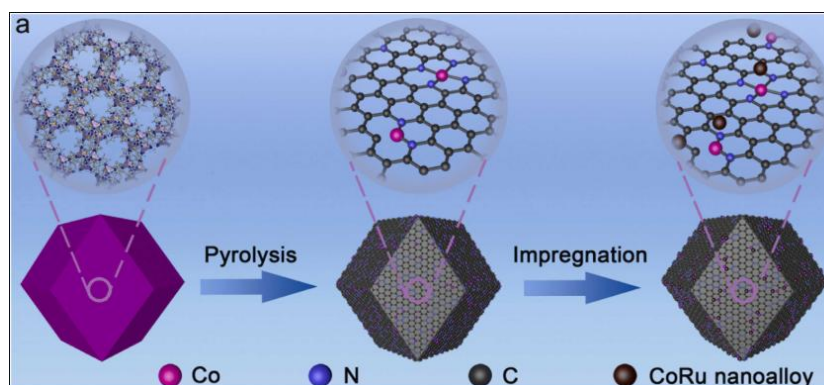


图 1-11 $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}/\text{CosNC}$ 的合成方案^[77]

Figure 1-11 The synthesis scheme of $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}/\text{Co}_3\text{NC}$ ^[77]

图 1-12 Ru^0/ZrO_2 催化氨硼烷水解制氢示意图^[78]Figure 1-12 Schematic diagram of Ru^0/ZrO_2 catalyzed hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production^[78]

1.4.4 催化剂载体

催化剂载体（亦称担体）作为负载型催化剂的核心结构单元，其核心功能在于锚定并承载催化活性组分（如贵金属、过渡金属氧化物等），通过物理吸附提供机械支撑与特定形貌（如颗粒/薄膜），避免活性组分聚集（例如活性炭负载铂可实现原子级分散）或化学键合方式例如金属-基底电子相互作用调节活性位点电荷分布，强化热稳定性与反应选择性。这类材料本身通常无直接催化活性，但可通过构建多级孔道架构、提升比表面积及增强抗烧结特性，形成高效稳定的复合催化系统。在催化材料领域，载体体系的设计与选择对活性组分的性能调控具有决定性作用^[79]。当前研究及应用广泛的载体主要包括氧化物基底、碳基功能材料以及分子筛/多孔框架材料三大类。氧化物体系如 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 等，凭借其高孔隙率与热稳定性优势，在高温催化反应中展现出出色承载能力，例如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 因介孔结构的比表面积优势被广泛用于贵金属纳米颗粒的分散锚定^[80]，而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则因其致密晶体结构成为苛刻反应条件下（如甲烷蒸汽重整）的首选基底。碳基材料（活性炭、碳纳米管及石墨烯等）则以优异的导电性能和丰富的表面官能团为特征，其多层次孔道与 sp^2 杂化碳网络可协同促进电催化反应中的电荷传输，典型应用包括石墨烯负载铂基催化剂在质子交换膜燃料电池中的高效析氧反应。此外，分子筛（如 ZSM-5）及金属有机框架（MOFs）等多孔材料通过微孔结构限制反应路径的特性，显著提升目标产物的选择性，例如 ZSM-5 的规则孔道可将甲烷芳构化过程中的苯产物选择性提高至 80% 以上^[81]，而 ZIF-67 型 MOFs 则通过配位不饱和金属位点实现 CO_2 加氢反应中甲醇的高效合成^[82]。上述载体体系通过物理限域、电子相互作用及界面协同等机制，

为构建高性能复合催化剂提供了多样化解决方案。

(1) 金属氧化物

可还原性载体（如 TiO_2 、 CeO_2 等）在高温还原条件下通过形成氧空位与负载金属活性位点产生金属-载体强相互作用，诱导电子结构改变以抑制金属颗粒烧结并增强催化选择性。其优点在于可以通过氧空位工程或掺杂策略，灵活调节载体表面化学性质，优化金属-载体电子传递路径，拥有较强的动态界面调控能力；同时其在苛刻反应条件（如高温、高压）下，可通过 SMSI 效应维持金属颗粒与载体的协同作用，避免催化剂失活，显著提升了其在工业催化中的应用范围。

二氧化钛（ TiO_2 ）作为常见的可还原性载体之一，近年来因其独特的物理化学性质及可调控的界面特性成为催化领域的研究热点^[83-85]。其晶体结构（锐钛矿、金红石及板钛矿相）的可变性为活性组分分散提供了适配的晶格环境，可大大降低翻译所需条件。在光催化体系中， TiO_2 的宽禁带特性与紫外光响应能力使其成为光生载流子传输的理想基底，如通过构建 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结可有效抑制电子-空穴复合，将可见光驱动的水分解产氢效率提升至 $12.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[86]。针对热催化场景，介孔 TiO_2 载体因其高热稳定性（ $>500^\circ\text{C}$ ）及酸性可调特性，在各类反应中都得到广泛应用。例如 Shen 等人^[87]确定了一种通过氧空位（VO）与异相结耦合提高钯催化剂水解离能力的有效途径，优化后的 $\text{PdCoO}_x\text{P25}$ 催化剂的 TOF 为 210 min^{-1} （基于 Pd 的总体含量计算）， 981 min^{-1} （基于 Pd 的分散程度计算）。其通过理论模拟和表征分析表明，异相结形成的有利于吸附的界面电荷态和 VO 形成的富电子 Pd 增强了 Pd 在 AB 水解过程中对水解离的本征催化活性。此外， TiO_2 基复合载体（如 $\text{TiO}_2@\text{MOFs}$ 核壳结构）通过空间限域效应与多活性位点协同，正在拓展其在各类催化反应中的应用。

(2) MOFs 材料

金属-有机骨架（MOFs）是由金属簇与有机配体自组装形成的多孔晶体材料，具有超高比表面积和可调控的孔结构，兼具机械强度与化学可设计性，在气体吸附、催化转化、分子分离及药物传递等领域展现出显著潜力。近年来，通过优化金属中心的选择、有机连接体的功能化设计以及合成路径的创新（如溶剂热法、机械化学法等），MOFs 材

料的结构精准调控与性能提升取得突破性进展。

作为金属有机框架 (MOFs) 材料的重要分支, ZIF-67 (沸石咪唑酯骨架-67) 因其独特的钴基节点、可调的孔径分布 (3.4-11.6 Å) 及优异的化学/热稳定性 (热分解温度 > 400 °C), 近年来在催化载体领域展现出多维度的创新价值^[88, 89]。其咪唑配体与 Co^{2+} 自组装的拓扑结构不仅提供高比表面积 ($\text{BET} > 1700 \text{ m}^2/\text{g}$), 还可通过配体功能化 (如 2-甲基咪唑的 $-\text{NH}^2$ 修饰) 定向调控活性位点暴露度。在电催化领域, ZIF-67 衍生的氮掺杂碳包覆 Co 纳米颗粒 ($\text{Co}@\text{NC}$) 凭借分级孔隙结构和 Co-N_x 活性位协同作用, 可显著提升氧还原反应的半波电位。光催化体系中, ZIF-67 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构建的 Z 型异质结通过界面 Co-N 键加速载流子分离, 使可见光驱动的水分解产氢速率大大提高。在热催化场景中, ZIF-67 的限域孔道可抑制金属纳米颗粒 (如 Pd、Ru) 的迁移团聚, 例如 Zhou 等人^[90]采用双溶剂法将微量掺杂钯的过渡金属 (Cu、Ni、Co、Fe 和 Zn) 纳米颗粒掺入到金属有机骨架 ZIF-67、ZIF-8、ZIF-67/ZIF-8 和核壳 $\text{ZIF-67}@\text{ZIF-8}$ 的内部。由于金属纳米粒子的超细尺寸与核壳结构的限制和双金属的协同效应, 优化后的 $\text{CuPd}_{0.01}@\text{ZIF-67}@\text{ZIF-8}$ 复合催化剂在 298 K 下的转换频率 (TOF) 值为 $30.15 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{metal}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 活化能为 $38.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 优于市面上大多数催化剂。

1.5 选题意义和研究内容

当前全球能源体系正面临双重挑战: 一方面, 化石燃料的持续消耗导致细颗粒物 (PM2.5) 污染、区域性酸雨及温室气体浓度突破 450 ppm 等复合型环境危机; 另一方面, 以风能、太阳能为代表的间歇性可再生能源受限于能量密度与储能技术瓶颈, 难以满足高能耗产业的持续需求。在此背景下, 氢能因其质量能量密度达 142 MJ/kg (为汽油的 3 倍)、终端应用零碳排放的特性, 被国际能源署列为碳中和战略的核心二次能源载体。然而由于氢气是一种非常轻微、易燃的气体, 氢能经济的规模化落地需开发兼具高储氢密度、常温可逆吸脱附及系统安全性的新型储氢介质。氨硼烷 (NH_3BH_3) 作为非金属类化学氢载体, 凭借 19.6 wt% 的理论储氢容量和室温下长达 12 个月的水/空气稳定性, 已成为储氢材料工程的研究焦点。氨硼烷分解制氢的难点在于分子内强 B-N 共价键 (键能约 180 kJ/mol) 导致常温脱氢动力学迟滞, 需通过催化剂设计调控 B-H/N-H 键的

解离路径。最新突破性进展体现在双金属合金催化剂体系的构建,通过金属-载体强相互作用优化活性位电子态密度以实现催化剂的高催化活性。

本论文通过选择贵金属 Pd、Ru, 非贵金属 La、Co、Ni, 以及载体 TiO_2 将其通过一系列处理制备了三种负载型双金属催化剂, 并对其催化氨硼烷分解产氢性能进行了研究。主要包括以下三个方面:

(1) 采用沉积沉淀法将 Pd、La 均匀负载在 TiO_2 上制备了 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 双金属催化剂, 并将其用于氨硼烷的水解产氢实验。通过改变催化剂钯、镧的金属负载量、催化剂还原温度、催化剂用量、氨硼烷溶液的浓度及 PH 值等对催化性能的影响, 通过各种表征研究了催化剂的结构、组成、元素价态等。并通过不同温度下的催化速率, 根据阿伦尼乌斯方程计算出了催化剂的活化能, 研究了 AB 的水解反应动力学。最后对催化剂进行了循环稳定性测试。

(2) 钯镧催化剂实现了在保证催化活性的同时降低催化成本, 但其循环稳定性较差。为了解决这一问题本部分采用尿素均匀沉淀法制备了 Ni/TiO_2 (Ni 的质量分数为 15%), 再通过沉积沉淀法将 Pd 均匀分散在 Ni/TiO_2 上, 最后经过煅烧还原得到负载型 Pd-Ni/TiO_2 催化剂。通过一系列表征研究了催化剂的物相结构、金属组成及价态等。考察了 Pd 的负载量、催化剂还原温度、催化剂用量、AB 溶液浓度等对其催化性能的影响。并考察了不同温度下 Pd-Ni/TiO_2 催化 AB 水解反应动力学以及催化剂的循环稳定性。

(3) 为了进一步提高催化剂的催化活性及循环稳定性, 本部分以 ZIF-67 为前驱体, 通过热解法制备 $\text{RuCo/TiO}_2\text{-NC}$ 催化剂, 系统研究了其催化 AB 水解制氢的催化性能, 并对催化剂进行一系列表征, 研究了催化剂的物相结构、表面形貌和金属的化学状态等。考察了 Ru 负载量、催化剂还原温度、催化剂质量、AB 浓度及反应温度等对催化性能的影响, 并深入探讨其催化机制, 以期高效产氢催化剂的设计与开发提供新的思路和方法。

第2章 实验材料与方法

2.1 实验试剂和实验仪器

2.1.1 实验试剂

本文中所有化学实验试剂均从市面商业公司购买，并没有经过进一步的提炼纯化。具体实验试剂如表 2-1 所示：

表 2-1 实验中使用的化学试剂

Table 2-1 Chemical reagents used in the experiment

试剂名称	化学式	纯度	厂家
纳米二氧化钛	TiO ₂	---	利洁化工有限公司
氯化钯	PdCl ₂	≥99.9%	上海久岭化工有限公司
硝酸镧	La (NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化钌	RuCl ₃ ·3H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
六水合硝酸镍	Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
氨硼烷	NH ₃ BH ₃	97%	阿拉丁
无水碳酸钠	Na ₂ CO ₃	AR	国药集团化学试剂有限公司
尿素	CH ₄ N ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
二甲基咪唑	C ₄ H ₆ N ₂	98%	北京伊诺凯科技有限公司
六水硝酸钴	Co (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99.9%	北京伊诺凯科技有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	(C ₆ H ₉ NO) _n	AR	无锡市亚泰联合化工有限公司
氢氧化钠	NaOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	HCl	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水甲醇	CH ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 实验仪器

实验中涉及到的仪器设备信息如表 2-2 所示：

表 2-2 实验所用主要仪器设备及生产厂家

Table 2-2 Main instruments and equipment used in the experiment and their manufacturers

实验仪器	型号	生产厂家
电子分析天平	PX224ZH/E	奥豪斯仪器
磁力恒温水浴锅	DF-101S	巩义予华仪器
高速离心机	TGL-16C	上海安亭科学仪器
超声波清洗器	KS-5200E	昆山洁力美超声仪器
真空干燥箱	DZF-6020	精宏实验设备
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术
真空泵	SHZ-D(III)	上海力辰邦西仪器科技
X-射线粉末衍射仪(XRD)	XRD-6100	日本岛津
扫描电子显微镜(SEM)	SU8600	日本日立
透射电子显微镜(TEM)	TalosF200X	美国赛默飞
X-射线光电电子衍射能谱(XPS)	ESCALAB250Xi	美国赛默飞

2.2 水解性能的测试方法

2.2.1 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)在一定范围内,用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15418\text{ nm}$, $40\text{ kV}\times 40\text{ mA}$)在 XRD-6100 上测量了催化剂的相结构。采用透射电镜(TEM,TalosF200X)对样品进行形貌表征。此外,利用透射电镜(TEM)上的能量色散 X 射线光谱(EDX)对催化剂的元素组成进行了评估。用 X 射线光电电子能谱(XPS, ESCALAB250Xi, VGEscalab220i-XL)对催化剂的元素化学状态进了研究。

2.2.2 催化性能评价

采用排水法测量实验过程中产生的气体量。首先称取若干催化剂加入 25 mL 的圆底

烧瓶中，之后加入 15 mL 蒸馏水，并超声处理 2 min 以确保催化剂均匀分散。随后将其置于水浴锅中并调整温度为 303 K。同时，将 2.5 mL 蒸馏水及 20 mg 氨硼烷加入另外一个烧杯中，搅拌使其完全溶解，将该烧杯置于 303 K 的恒温水浴中进行预热处理。再利用滴管将含有氨硼烷的预热溶液迅速转移至含有催化剂悬浊液的烧瓶中，盖上橡皮塞，将磁力搅拌器的转速调至 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的同时开始计时。每生成 2 mL 的 H_2 就记录一次时间，一直持续记录到反应结束。为了评价样品的催化性能，采用归一化产氢速率 (TOF) 来评价催化剂的催化性能，计算每摩尔 Ru 在单位时间内的产氢量 ($\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。为了降低实验误差给结果带来的影响，选择了氨硼烷转化率为 30% 时，计算 TOF 值，计算由公式 (1) 确定。

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{metal}} \cdot t} \quad (\text{公式 2.1})$$

式中 t 为 AB 转化率为 30% 时所需的时间， n_{metal} 为 AB 水解过程中催化剂中金属的物质的量， n_{H_2} 为反应转化率为 30% 时产生氢气的物质的量。

2.2.3 催化剂的反应动力学测试

为了研究催化剂对氨硼烷水解的催化动力学，在不同温度下进行一系列氨硼烷水解的对照实验，绘制出相应的水解产氢速率图，以此计算出不同温度下催化反应的 TOF 值，再以 $1/T$ 为横坐标， $\ln k$ 为纵坐标，通过线性拟合绘制 Arrhenius 曲线。根据 Arrhenius 方程，计算出表观活化能 E_a ，计算公式如下：

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{公式 2.2})$$

其中， k 为在不同温度下该反应的反应速率， E_a 为活化能， R 为摩尔气体常数，值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， T 为开氏温度，单位为开尔文， A 代表指前因子。

2.2.4 催化剂的循环稳定性测试

催化剂的稳定性是评测催化剂性能的重要指标之一，在水浴温度 303 K 反应条件下对催化剂进行了循环稳定性实验，每次完成反应后收集反应后的溶液，离心分离并洗涤，烘干 12 h 后将分离出的催化剂再次用于 AB 水解制氢实验，重复上述操作步骤六次，对六次循环后的催化剂进行 TEM、XRD 等测试表征，对比循环前后的形貌及组分变化。

第3章 负载型 Pd-LaO_x/TiO₂ 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解产氢性能研究

3.1 引言

在工业化进程加速的背景下，化石能源消耗引发的温室效应与环境污染（PM_{2.5} 年均浓度超 WHO 标准 4.7 倍）已构成系统性生态威胁。相较之下，氢能作为清洁能源载体展现出显著优势：其质量能量密度达 142 MJ/kg（约为汽油的 3 倍），燃烧产物仅为水，且地球表面 71% 的水资源可通过电解制氢实现再生利用。据国际氢能委员会预测，至 2050 年氢能将贡献全球 18% 的终端能源需求，成为实现碳中和的关键路径。而高效、安全、成本可接受的储氢方式则是实现氢能实际应用的关键因素。氨硼烷（NH₃BH₃，AB）作为一种储氢材料，具有高氢密度（19.6 wt% 和 146 g·L⁻¹）、高稳定性和无毒性等优点，是最有竞争力的化学储氢材料之一。

氨硼烷在催化剂的作用下可在常温常压下发生水解，放出大量的氢气从而实现稳定、快速的氢气流供给。目前对于氨硼烷水解的催化剂的研究主要集中在贵金属或非贵金属催化剂上。其中贵金属催化剂虽然具有优秀的催化活性和循环稳定性但由于贵金属的资源稀缺以及过高的成本导致贵金属催化剂难以实现大规模应用，而单一的非贵金属催化剂在活性上又难以实现突破，因此越来越多的研究者开始尝试构建合适的催化体系，将贵金属与非贵金属结合或将特定金属负载在特定载体上形成复合材料，以提高活性成分的分散性和稳定性，从而实现降低催化剂成本，同时提高催化活性^[91]。研究表明，贵金属（Pd、Ru 和 Rh）、非贵金属（La、Ni 和 Co）等均具有良好的氨硼烷催化活性^[92-95]，其中，Pd 基催化剂是活性最优、研究最多的一种催化剂。Pd 基催化剂具有优异的低温催化活性，但往往需要较大的钯用量而贵金属钯价格昂贵且存量稀少，因此在保证催化性能的同时降低钯的用量就显得尤为重要，而稀土元素镧在我国存量丰富价格相对低廉，并且研究发现贵金属与过渡金属氧化物之间界面位的存在可以有效地提高催化剂的催化活性，Xu 等^[96]在胶体溶液中采用共沉积法合成了 La 掺杂 Pt-CoO/Al₂O₃ 催化剂。与

Pt-CoO/Al₂O₃ 催化剂在干燥条件下对 CO 氧化具有较强的活性,但在潮湿条件下迅速失活相比,La 掺杂能有效改变这种情况,并显著提高催化活性。原位 X 射线吸收 XAFS 和漂移光谱显示,La 掺杂 Pt-CoO/Al₂O₃ 催化剂的活性和耐水性增强是由于 La 以 La₂O₃ 的形式加入,抑制了活性位点上碳酸盐的形成,并且作为 Pt 的电子结构改性剂,这项工作表明,La₂O₃ 或其他稀土元素氧化物可以帮助设计实用的防水金属催化剂。因此本文采用沉积沉淀法将 Pd、LaO_x 均匀负载在 TiO₂ 上制备了一种 LaO_x 修饰 Pd/TiO₂ 的双金属催化剂用于氨硼烷的水解产氢,并考察了金属钯的负载量、催化剂的还原温度、反应温度及反应溶液的碱度、催化剂的用量、氨硼烷用量等对催化性能的影响。

3.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备了系列不同 La 含量的 Pd-XLaO_x/TiO₂ (X=0、3、5 和 7.5),以 Pd-5LaO_x/TiO₂ 为例,具体实验步骤如下:称取 0.94 g 的 TiO₂ 于圆底烧瓶中,分别加入 0.3 g 的 Na₂CO₃,50 mL 的 H₂O,搅拌至完全溶解,将烧瓶放入 40 °C 恒温水浴锅中备用;称取 155.8 mg 的 LaN₃O₉·6H₂O 于小烧杯中并加入 5 mL 的 H₂O 使其充分溶解记为溶液 A;用移液枪量取 832 uL 的 PdCl₂ 溶液(10mg/mL)于小烧杯中并加入 5 mL 水制成水溶液记为溶液 B,在搅拌状态下逐滴将溶液 A 滴加入烧瓶中,继续搅拌 5 min 使其充分混合,再将溶液 B 逐滴加入混合溶液中,搅拌 2 h 后抽滤并烘干过夜,将烘干后固体研磨成粉末于 200 °C N₂ 中煅烧 2 h,再于 T °C (T=250、350、450) 的 H₂/Ar 气流中还原 2 h,所得固体记为 Pd-5LaO_x/TiO₂-T(如无特殊说明,后续文中所有 Pd-LaO_x/TiO₂ 均表示 Pd-5LaO_x/TiO₂-350)。改变 La 的负载量,分别制备了 Pd/TiO₂、Pd-3LaO_x/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 催化剂。

3.3 结果与讨论

3.3.1 催化剂的结构特性

图 3.1 是合成的样品的 XRD 图谱。图 3-1(a)中,所有催化剂都并未发现与 Pd 相关的衍射峰,这可能是由于较低的 Pd 负载量(1 wt.%)或较小的 Pd 粒径造成的。同时,Pd-3LaO_x/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 均未发现与 LaO_x 相关的明显衍射峰,说明 LaO_x 应该是无定形或均匀分散的。此外,还研究了 Pd-5LaO_x/TiO₂ 在不同还原温度

下的 XRD 谱图 (图 3-1b), 没有发现与 Pd 和 LaO_x 有关的衍射峰。结果表明, 钯和镧均匀分布在催化剂表面, 不受还原温度的影响。

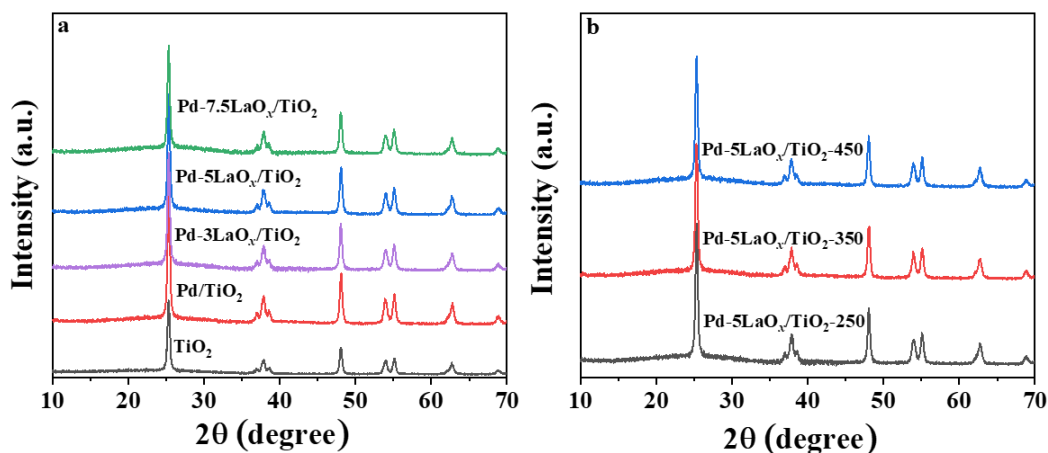


图 3-1 不同 La 含量催化剂 (a) 和不同还原温度催化剂 (b) 的 XRD 图谱

Figure 3-1 The XRD patterns of different La content catalysts (a) and different reduction temperature catalysts (b)

3.3.2 催化剂的形貌和组分分析

为了进一步研究催化剂的形貌和颗粒尺寸, 对催化剂进行了 TEM 测试如图 3-2 所示, Pd/TiO_2 、 $\text{Pd-3LaO}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pd-7.5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 和循环后 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 的平均粒径分别为 2.9、1.9、1.6、1.8 和 3.3 nm。结果表明, Pd 在含 LaO_x 催化剂中的分散程度更高。在含 LaO_x 的催化剂中, 钯颗粒的大小没有显著差异。循环后的 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 平均粒径大大增加。因此, 在催化剂中加入 LaO_x 可以提高 Pd 的分散性。图 3-3 中的 HAADF-STEM 和 Mapping 证明了 Pd、La、O、Ti 在整个样品中均匀分布。TEM 和 EDX 面结果表明, $\text{Pd-LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的成功合成, 且分散性高、分布均匀的 Pd 纳米粒子为反应提供了丰富的暴露表面活性区域。

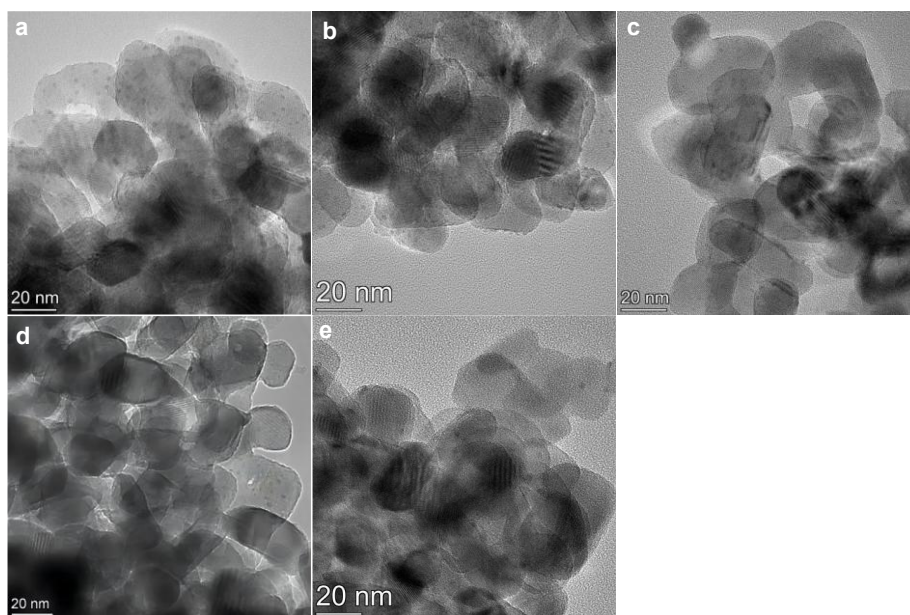


图 3-2 Pd/TiO₂ (a)、Pd-3LaO_x/TiO₂ (b)、Pd-5LaO_x/TiO₂ (c)、Pd-7.5LaO_x/TiO₂ (d) 和循环后 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 TEM 图像

Figure 3-2 TEM images of Pd/TiO₂(a), Pd-3LaO_x/TiO₂(b), Pd-5LaO_x/TiO₂(c), Pd-7.5LaO_x/TiO₂(d) and the used Pd₅La/TiO₂ (e)

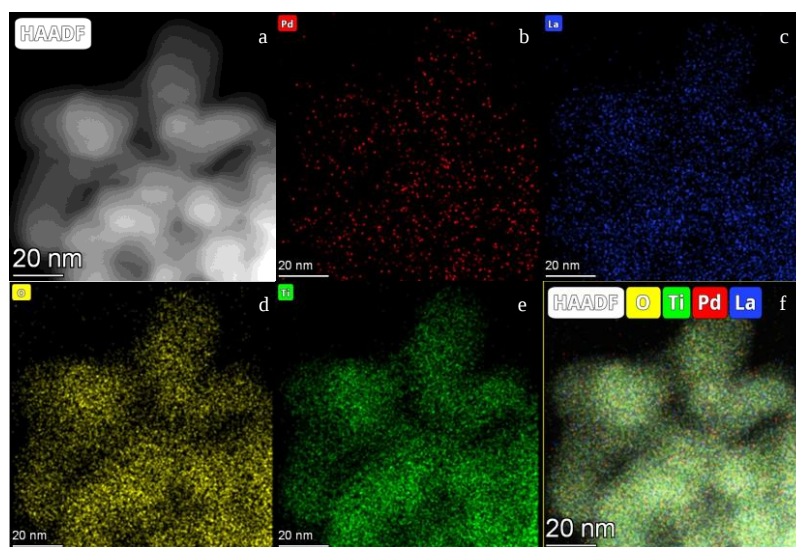


图 3-3 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 Mapping 图像

Figure 3-3 Elemental Mapping images of Pd-5LaO_x/TiO₂

3.3.3 催化剂的表面元素及价态分析

对催化剂进行了 XPS 测试, 考察催化剂的相互作用和表面化学状态。如图 3-4(a)所示, Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 XPS 全谱显示存在 La、O、Ti 和 Pd 等元素, 与 EDX 面扫测试结果一致。图 3-4(b)为 Pd/TiO₂ 和 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 O 1s 的 XPS 精细图谱, 观察到 Pd/TiO₂ 在结合能 529.7 和 531.2 eV 处出现两个峰, 分别对应于晶格氧 O²⁻和表面缺陷氧, 而 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的晶格氧 O²⁻和缺陷氧分别位于 529.9 和 831.1 eV 处。Pd-5LaO_x/TiO₂ 的缺陷氧的结合能相较于 Pd/TiO₂ 向低结合能处偏移了 0.1 eV, 这说明 Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化剂表面有更多的氧空位。图 3-4(c)为 Pd-3LaO_x/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 的 La 3d 的 XPS 精细图谱, 其中 Pd-3LaO_x/TiO₂ 位于 834.85 和 851.57 eV 的峰分别对应于 La³⁺ 3d^{5/2} 和 La³⁺ 3d^{3/2}, 而 Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 的 La³⁺ 3d^{5/2} 和 La³⁺ 3d^{3/2} 峰位置则分别偏移到了 834.75、851.5 和 834.62、851.37 eV 处, 随着 La 负载量的增加, La³⁺ 3d^{5/2} 结合能向低结合能偏移了 0.1 和 0.23 eV; La³⁺ 3d^{3/2} 则向低结合能分别偏移了 0.07 和 0.2 eV。图 3-4(d)为 Pd/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 的 Ti 2p 的 XPS 精细图谱, 其中 Pd/TiO₂ 在 458.6 和 464.3 eV 处出现了两个峰分别对应于 Ti 2p^{3/2} 和 Ti 2p^{1/2}。而 Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 的 Ti 2p^{3/2} 和 Ti 2p^{1/2} 峰则出现在 458.4 和 464.1 eV 处, 与 Pd-5LaO_x/TiO₂ 相比, 其 Ti 2p^{3/2} 和 Ti 2p^{1/2} 的峰均向低结合能处偏移了 0.2 eV; 图 3-4(e)为 Pd/TiO₂ 和 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 Pd 3d 的 XPS 精细图谱, Pd/TiO₂ 在 335.24、336.23、340.44 和 341.30 eV 处出现四个峰, 分别对应 Pd⁰3d_{5/2}、Pd²⁺3d_{5/2}、Pd⁰3d_{3/2}、Pd²⁺3d_{5/2}; Pd-5LaO_x/TiO₂ 则在结合能为 335.02、336.17、340.31、341.83 eV 处出现四个峰, 对应 Pd⁰3d_{5/2}、Pd²⁺3d_{5/2}、Pd⁰3d_{3/2}、Pd²⁺3d_{5/2}。Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 Pd⁰3d_{5/2} 和 Pd²⁺3d_{5/2} 的峰与 Pd/TiO₂ 相比分别向低结合能处偏移了 0.22 和 0.06 eV, 这说明催化剂金属之间存在电子转移和电子相互作用, 进而改变其电子结构, 提高了催化剂的活性。

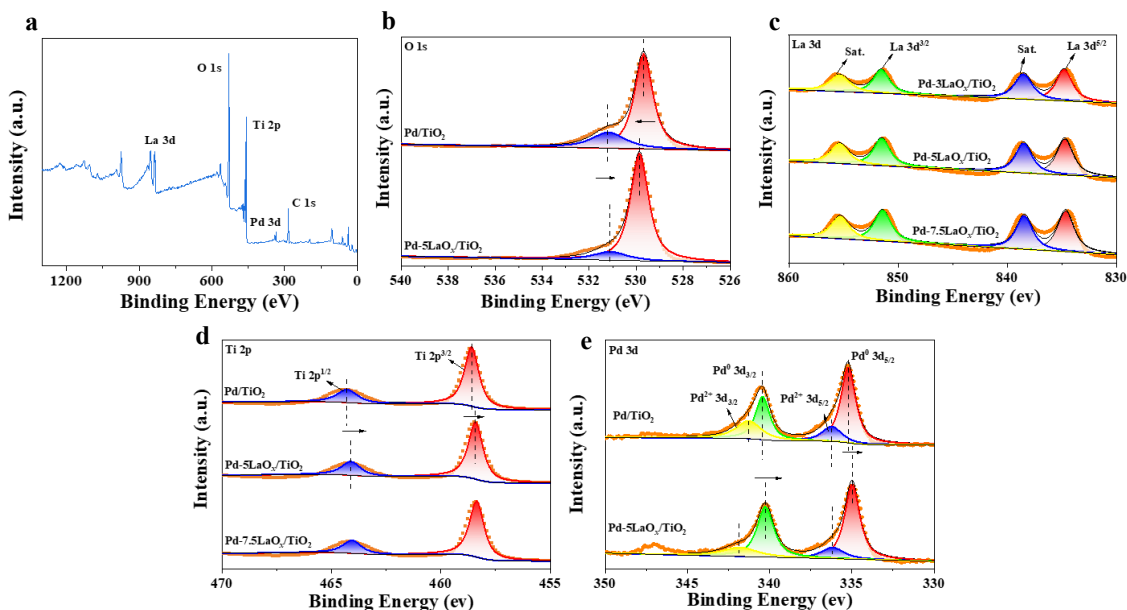


图 3-4 XPS 光谱: (a) 调查光谱, (b) Pd/TiO₂ 和 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 O 1s, (c) Pd-3LaO_x/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 的 La 3d, (d) Pd/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ 和 Pd-7.5LaO_x/TiO₂ 的 Ti 2p, (e) Pd/TiO₂ 和 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 Pd 3d

Figure 3-4 XPS spectra: (a) survey spectrum, (b) O 1s of the Pd/TiO₂ and Pd-5LaO_x/TiO₂, (c) La 3d of the Pd-3LaO_x/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ and Pd-7.5LaO_x/TiO₂, (d) Ti 2p of the Pd/TiO₂、Pd-5LaO_x/TiO₂ and Pd-7.5LaO_x/TiO₂, (e) Pd 3d of the Pd/TiO₂ and Pd-5LaO_x/TiO₂

3.3.4 La 负载量的影响

为了探究催化剂中 La 负载量对 AB 分解产氢性能的影响, 分别制备了 La 质量分数分别为 0%、3%、5%以及 7.5%的 Pd-XLaO_x/TiO₂ 催化剂, 其相应的催化 AB 分解产氢曲线如图 3-5(a)所示。从图中可以看出, Pd/TiO₂ 催化 AB 完全水解所需的时间为 5.4 min, 当 La 的负载量为 3%、5%和 7.5%时, AB 完全水解所需的时间分别为 4.9、4.0 和 5.9 min。图 3-5(b)为不同催化剂上的 TOF 值, 其 TOF 值分别为 185.2、223.4、332.8、154.9 mol_{H2}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹。可以发现在加入第二金属 La 后, AB 完全水解所需时间缩短, Pd-5LaO_x/TiO₂ 的 TOF 达到了 332.8 mol_{H2}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹, 是 Pd/TiO₂ (185.2 mol_{H2}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹) 的 1.8 倍, 甚至高于以往文献中报道的大多数催化剂 (表 3-1)。

进一步利用氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 与氢气程序升温脱附 (H₂-TPD) 技术, 对不同 La 含量催化剂的还原性能及表面 H₂ 脱附能力进行了系统表征, 结果如图 3-6 所示。

图 3-6(a)中, Pd/TiO_2 、 $\text{Pd-3LaO}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 的还原峰分别位于 280、310 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 附近, 并且峰面积越来越大, 说明催化剂中可还原物种含量增高。 H_2 -TPD 图谱中 (图 3-6 b) 可以观察到, 随着 La 的引入, 氢的脱附峰位置向低温处偏移, 说明 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂表面形成的氢气更容易脱附。研究结果表明镧的掺入更有利于催化剂表面氢气的脱附, 从而提高催化剂性能。

La 的引入大大提高了催化活性可能是因为 Pd 与 La 金属之间存在电子相互作用及协同效应, 同时 La 的加入促进 Pd 纳米粒子的分散及催化剂表面氢气的脱附, 并且在 La 的负载量为 5% 时, 催化剂活性达到最佳, 再次增加 La 负载量到 7.5%, 催化剂活性不增反降, 这可能是由于过多的 La 会使得催化剂颗粒更容易发生团聚, 从而导致活性的降低。

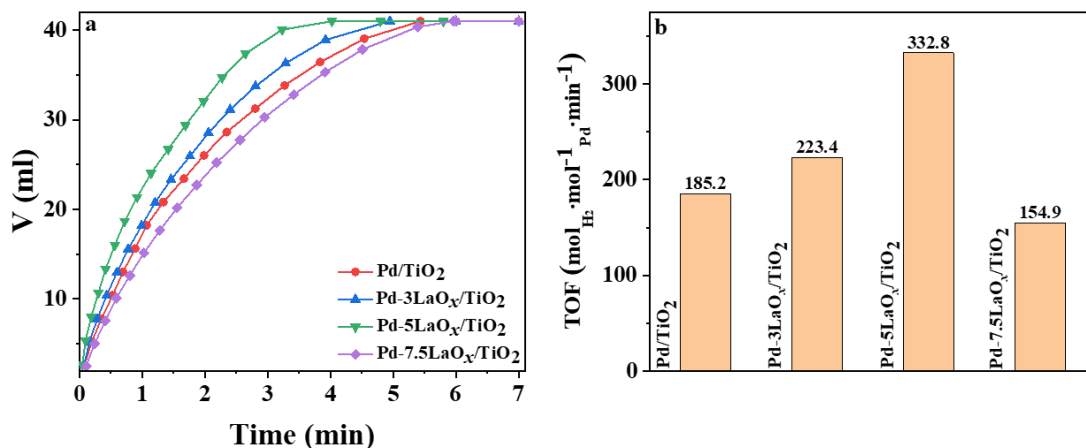
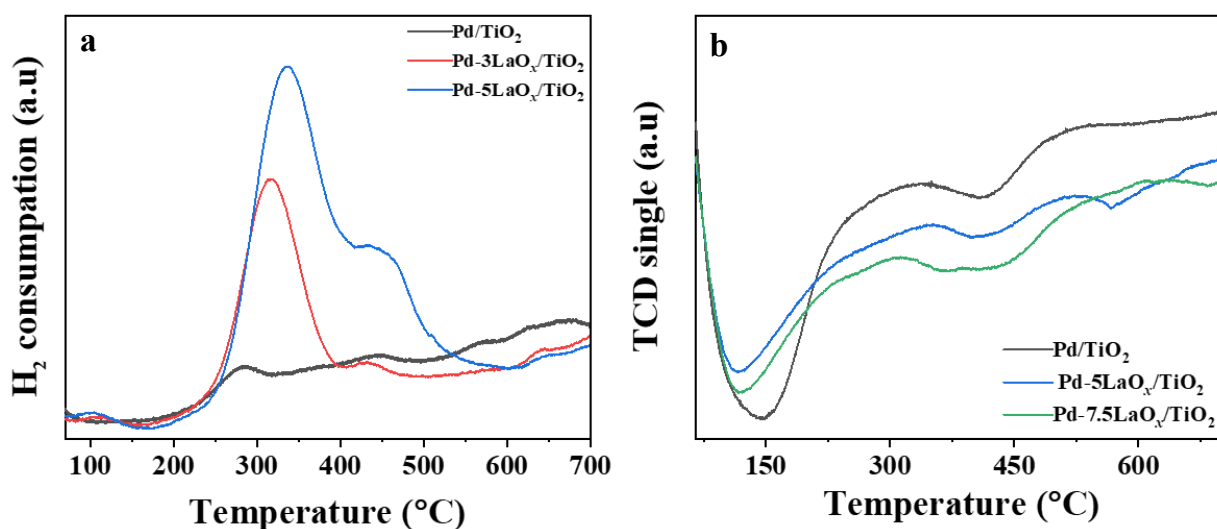


图 3-5 不同 La 负载量对 AB 水解制氢速率图 (a) 和相应的 TOF (b)

Figure 3-5 Effects of La loading on hydrogen production activity of AB hydrolysis, hydrogen production curves (a) and TOF values (b)

图 3-6 (a) 不同 La 含量催化剂的 H₂-TPR 图谱及 (b) H₂-TPD 图谱Figure 3-6 (a) H₂-TPR spectra and (b) H₂-TPD spectra of catalysts with different La contents表 3-1 Pd-5LaO_x/TiO₂ 与文献中催化剂性能对比Table 3-1 Comparison of Pd-5LaO_x/TiO₂ and catalyst performance in literature

Catalyst	T(K)	添加剂	TOF (mol _{H2} ·mol ⁻¹ cat·min ⁻¹)	Ea (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Pd-5LaO _x /TiO ₂	303	NaOH	332.8	29.5	This work
Pd black	-	None	0.67	-	[58]
Pd/TiO ₂	333	None	10.42	33.61	[97]
CuPd _{0.01} @ZIF-67@ZIF-8	303	None	30.15	38.78	[91]
Pd/IPCNs	298	None	112.8	29.1	[79]
Pd/MCN	298	None	125	57	[98]
Pd/CoFe ₂ O ₄	298	None	290	42	[99]
AgPd alloy	298	None	366.4	37.5	[100]
Cu _{0.72} Co _{0.18} Mo _{0.1}	298	NaOH	119.0	-	[101]
NiCoP/OPC-300	298	NaOH	95.24	38.9	[102]
Pd/CuMnO ₂ -NH ₂	298	None	146.68	84.68	[103]

3.3.5 催化剂还原温度的影响

为考察还原温度对催化剂性能的影响，在不同还原温度下还原了催化剂 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ ，如图 3-7 所示。当还原温度分别为 250、350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 时，AB 完全水解所需的时间分别为 5.9、4.0 和 7.1 min (图 3-7 a)。图 3-7(b)为不同催化剂的 TOF 值，当还原温度为 250、350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 时，其对应 TOF 分别为 175.2、332.8、112.3 $\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。当还原温度从 250 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 350 $^{\circ}\text{C}$ 时，催化活性提高并达到最大值，继续升高到 450 $^{\circ}\text{C}$ 时催化活性降低，这可能是由于还原温度增加，催化剂表面的纳米颗粒可能会发生团聚从而导致催化剂活性下降。

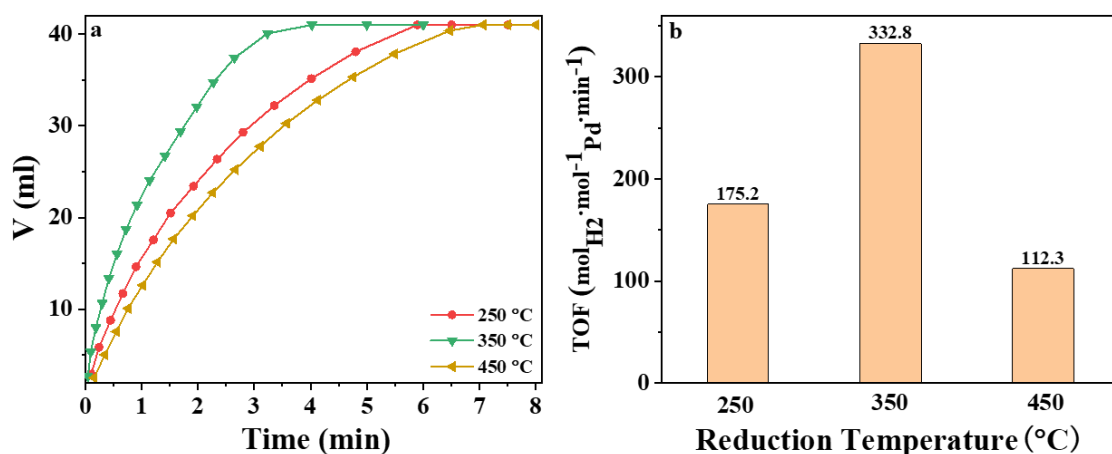


图 3-7 不同还原温度的 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化制氢 (a) 及对应的 TOF (b)

Figure 3-7 Hydrogen generation catalyzed by $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ with different reduction temperature (a)

And the corresponding TOF (b)

3.3.6 反应温度的影响

为了研究 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 对 AB 水解的催化动力学，在不同温度使用 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化氨硼烷水解产氢，图 3-8(a)为 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂在 298 K、303 K、308 K 和 313 K 下的产氢曲线。可以发现当温度升高后，氨硼烷完全水解时间变短，催化效率加快。在 298、303、308 和 313 K 时，氨硼烷完全水解所需时间分别为 4.1、3.5、3.2 和 2.9 min。图 3-8(b)为不同温度下反应对应的 TOF 值，可以发现随着温度升高，对应的 TOF 也在

变大, 298 K 时, 反应的 TOF 值为 $262.8 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 303、308 和 313 K 温度下, 其反应各自对应的 TOF 值分别为 332.8、373.4 和 $479.4 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。说明提高温度可以提高 Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化 AB 水解产氢的效率, 这和 AB 水解反应是吸热反应是相符的。根据不同温度下随时间变化的产氢体积值, 通过线性拟合绘制 Arrhenius 曲线(图 3-8c)。根据 Arrhenius 方程, 计算出表观活化能(E_a)约为 $29.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。优于文献中大多数催化剂

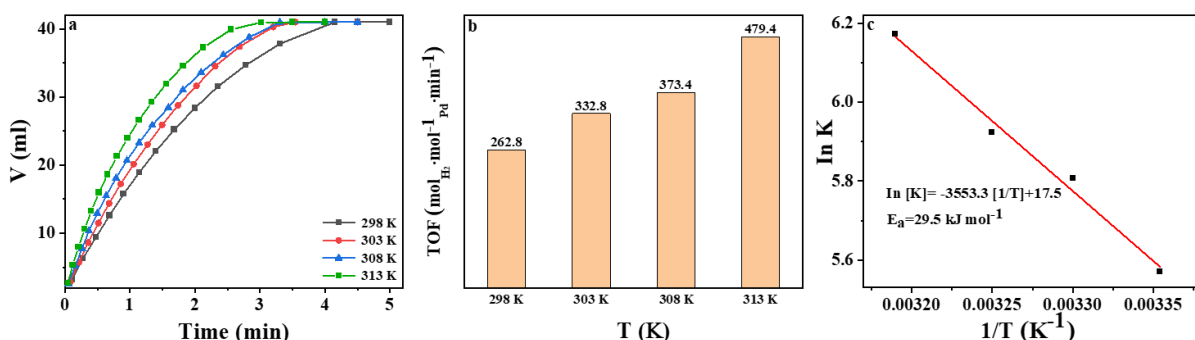


图 3-8 Pd-5LaO_x/TiO₂ 在不同温度下催化 AB 水解制氢 (a) 制氢曲线, (b) TOF 值和 (c)

Arrhenius 曲线

Figure 3-8 Hydrogen production by AB hydrolysis catalyzed by Pd-5LaO_x/TiO₂ at different temperatures (a) hydrogen production curves, (b)TOF values and (c)Arrhenius curves

3.3.7 NaOH 浓度对 Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化水解制氢的影响

图 3-9(a)为不同的 NaOH 浓度下 Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化氨硼烷水解的制氢动力学曲线, 可以观察到, 随着 NaOH 浓度的升高, 氨硼烷完全水解时间逐渐缩短, 不加入 NaOH 时, 完全水解时间为 6.2 min, 当 NaOH 溶液浓度为 0.1、0.3、0.5 mol/L 时, AB 完全水解时间分别为 4.2、4.0 和 4.3 min。图 3-9(b)为不同 NaOH 浓度条件下的制氢速率图, 当 NaOH 溶液浓度为 0、0.1、0.3 和 0.5 mol/L 时, 对应的 TOF 分别为 124.5、236.5、332.8 和 $271.2 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。加入 NaOH 后, Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化 AB 水解产氢速率加快, 这可能是由于碱性的条件下, Pa、La 的相互作用更强, 当 NaOH 溶液浓度为 0.3 mol/L 时催化效率最佳, NaOH 溶液浓度增加到 0.5 mol/L 后催化效率不增反降, 这可能是由于过强的碱性破坏了催化剂的结构导致催化活性降低。

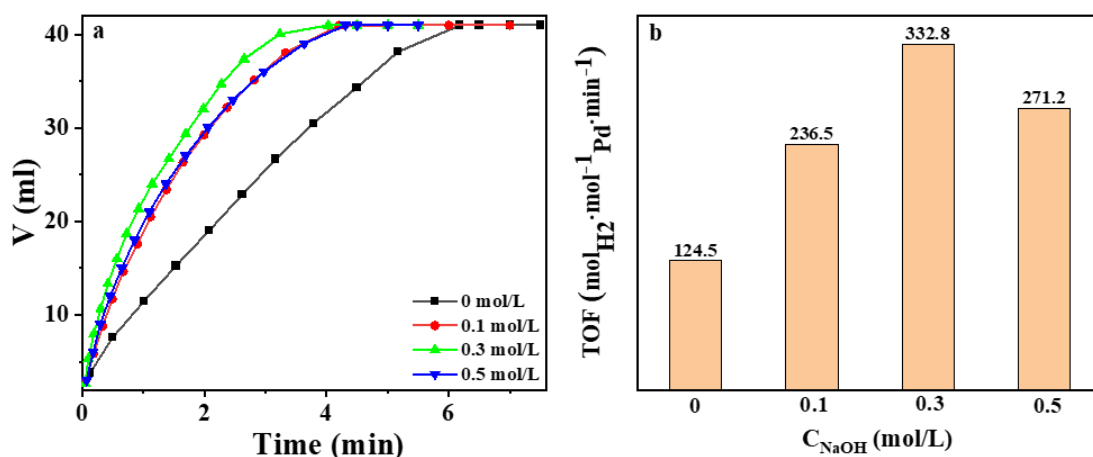


图 3-9 不同 NaOH 浓度下水解的产氢动力学曲线；(b) 不同 NaOH 浓度下的氢气生成速率图

Figure 3-9 Hydrogen generation kinetics curves of hydrolysis at different NaOH concentrations;

(b)Diagram of hydrogen generation rates with different NaOH concentrations

3.3.8 催化剂用量的影响

为了探究 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的用量对 AB 水解制氢反应速率的影响，保持其他条件不变，使用不同质量的 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化 AB 水解，并绘制对应的水解制氢的速率曲线如图 3-10(a)所示。当加入 10 mg 催化剂时，AB 完全水解时间为 8.4 min，当增加催化剂质量至 15、20、25 和 30 mg 时，AB 完全水解时间分别为 7.1、3.5、3.3 和 2.5 min。可以观察到，当增加催化剂的质量后，AB 完全水解时间变短，说明 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 用量增加会使得其催化 AB 水解产氢速率加快，但当催化剂质量增加到 30 mg 时，催化效率不增反降，这可能是由于催化剂加入过多导致催化剂颗粒团聚从而使得催化效率降低。图 3-10(b)是单位时间内平均产氢量的对数值对催化剂质量的对数值的线性拟合图，得到的直线斜率为 3.5，说明在一定区间的范围内，随着催化剂添加量的增加，水解反应的制氢速率加快。AB 的水解反应速率与催化剂添加量正相关，为一级反应。

3.3.9 AB 溶液浓度的影响

为探究 AB 溶液浓度对 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 催化 AB 水解产氢的影响，在其他条件不变的前提下，调整 AB 浓度为 0.48、0.65、0.81 和 0.97 mmol/L，反应时间和氢气的体积的关系如图 3-10(c)所示。当 AB 溶液浓度变大后，收集到的气体体积变大，其完全水解所需时间也变长，分别需要 4.7、5.0、6.0 和 8.0 min。图 3-10(d)为 AB 溶液浓度的对数 $\ln$

(AB) 与单位时间内平均产氢量的对数值 $\ln \text{rat}$ 之间的关系曲线, 经拟合后所得直线的斜率为 1.1, 说明 AB 溶液的浓度对 Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化 AB 水解产氢有较大的影响, 为一级反应。

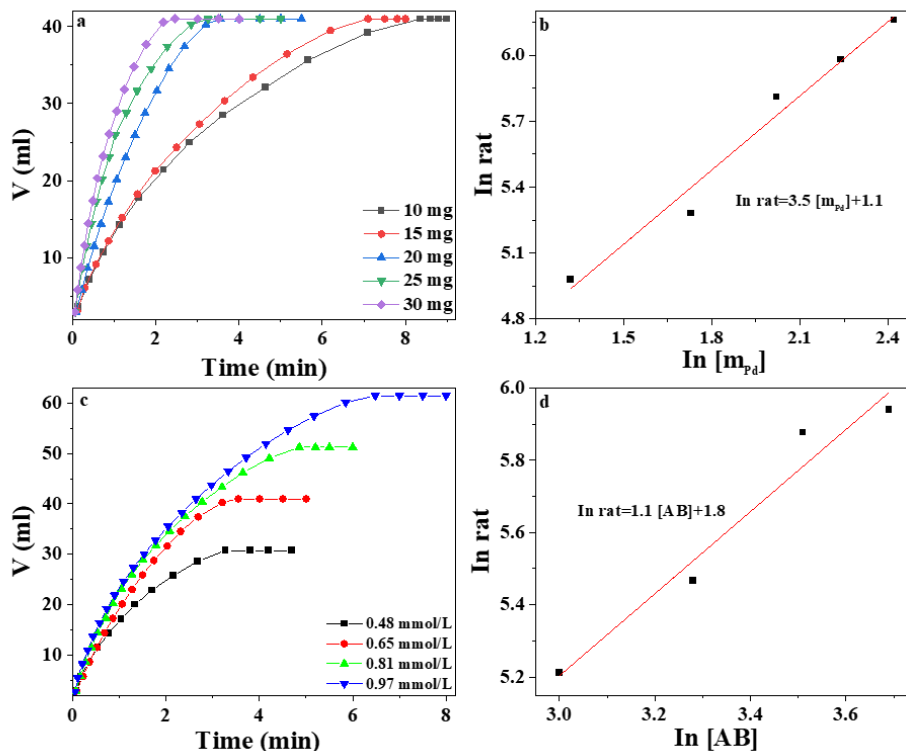


图 3-10 (a)产氢曲线随 Pd-5LaO_x/TiO₂ 质量的变化关系曲线图及(b)对应的 $\ln (m_{\text{Pd}})$ 与 $\ln \text{rat}$ 的关系曲线; (c)产氢曲线随 AB 溶液浓度的变化关系曲线图及(d)对应的 $\ln (\text{AB})$ 与 $\ln \text{rat}$ 的关系曲线。

Figure 3-10 Plot of hydrogen production as a function of Pd-5LaO_x/TiO₂ mass (a) and the corresponding curve of $\ln (m_{\text{Pd}})$ versus $\ln \text{rat}$ (b); Plot of hydrogen production as a function of AB solution concentration (c) and the corresponding curve of $\ln (\text{AB})$ versus $\ln \text{rat}$ (d).

3.3.10 Pd-5LaO_x/TiO₂ 的循环催化性能

循环稳定性是评价催化剂性能的重要指标, 通过在反应结束后溶液中的连续循环试验来评估催化剂的循环性能。在循环使用的过程中, Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化剂从溶液中离心分离、干燥处理, 并在 303 K 下重复用于 AB 水解制氢。实验结果如图 3-11(a)所示, 可以观察到随着循环次数的增加, AB 完全水解所需时间增加, 说明 Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化 AB 水解效率变低, 图 3-11(b)为不同 NaOH 浓度条件下的制氢速率图, 随着循环次数的增加, 对应的 TOF 分别为 332.8、122.3、84.5、82.6、69.3 和 68 mol_{H2}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹,

当经过六次循环后的水解速率只有原来的 21%。而 Pd-5LaO_x/TiO₂ 循环后的 TEM 图（图 3-2 e）显示其平均粒径由 1.6 nm 增长到了 3.8 nm，这说明可能是随着循环次数的增加，催化剂颗粒发生了团聚从而导致催化效率变低。

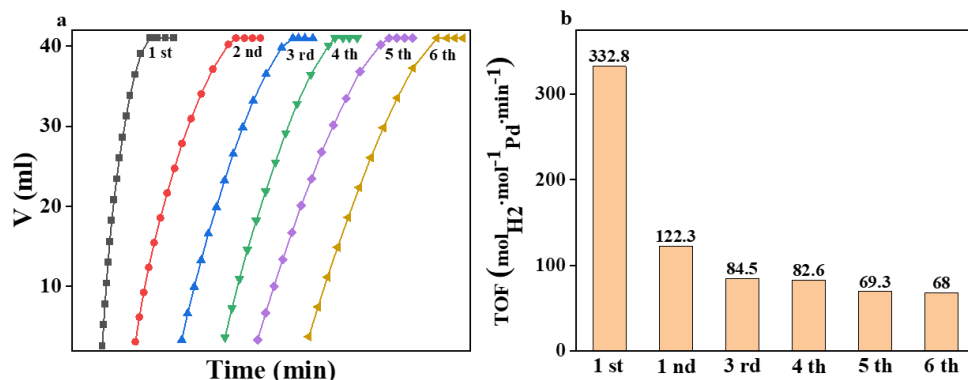


图 3-11 Pd-5LaO_x/TiO₂ 催化 AB 水解制氢的循环使用性能 (a)及对应 TOF 图(b)

Figure 3.11 Recycling performance of Pd-5LaO_x/TiO₂ catalysed AB hydrolysis for hydrogen production (a), And the corresponding TOF (b)

3.4 本章小结

本章采用沉积沉淀法将 Pd、La 均匀负载在 TiO₂ 上，制备了一种 La 修饰 Pd/TiO₂ 的双金属催化剂，并将其用于氨硼烷的水解产氢，考察了 La 负载量、催化剂还原温度、反应温度及反应溶液碱度、催化剂用量、氨硼烷用量等对催化性能的影响。实验结果表明，当钯的负载量为 5%、还原温度为 350 °C、NaOH 溶液浓度为 0.3 mol/L 时催化剂活性最高，Pd-5LaO_x/TiO₂ 在 303 K 的条件下 TOF 达到了 332.8 mol_{H₂}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹，是 Pd/TiO₂ 的 1.8 倍，反应活化能（E_a）为 29.5 kJ·mol⁻¹。Pd 和 La 之间的电子相互作用和协同效应、较小的 Pd 粒径及 LaO_x 促进氢气在催化剂表面的脱附是 Pd-5LaO_x/TiO₂ 表现出优异催化性能的主要原因，但其稳定性还有待进一步提高。

第4章 负载型 Pd-Ni/TiO₂ 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解产氢性能研究

4.1 引言

当前,世界范围内对能源的需求持续攀升,但传统化石燃料的日益紧缺及其带来的生态负担使得现有能源体系难以支撑社会的可持续发展。在此背景下,各国科研团队正着力探索风能、洋流能及原子能等新型能源的应用场景。值得注意的是,作为二次能源载体的氢能系统,因其具备独特的物质特性与环保优势,正逐步成为替代传统碳基燃料的战略选择。氨硼烷作为一种优秀的绿色储氢材料受到越来越多研究者的关注,而其水解产氢催化剂的研究也成为当下热点。

当前氨硼烷水解催化材料研究面临关键转折:铂族贵金属虽具备优异催化性能,但其经济性与可持续性正遭遇双重挑战,稀有金属价格昂贵且储量有限,严重制约工业化应用规模。近年来,科学家在过渡金属体系中发现突破性进展:铁系金属如:Fe、Co、Ni等在AB水解反应中展现出可调控的催化特性^[104, 105]。这类金属元素不仅占地球元素丰度前八位,其化合物形态更涵盖氧化物、硫化物等二十余种催化活性结构。例如, Nozaki 等人^[106, 107]使用非晶合金分别制备了Ni和Cu骨架。骨架结构催化剂的高比表面积(SSA)使反应物接触更多。因此,催化剂的活性得到了提高,甚至在使用三个循环后也没有观察到催化活性的降低。Fang 等人^[108]将超小的Co纳米团簇封装在可溶多孔配位笼(Co NCs@PCC)中,其中Co NCs的粒径仅为2.5 nm, PCC可以很好地稳定和分散Co NCs。该设计可以获得小尺寸的金属,解决了配体覆盖活性位点的问题。因此,Co NCs@PCC催化水解的周转频率(TOF)值为90.1 min⁻¹,可以达到贵金属水平。

基于文献资料及上一部分中钯镍催化剂的研究成果,本章选用地壳丰度较高的镍元素作为协同组分,通过沉积沉淀法,将Pd均匀分散在Ni/TiO₂上,最后经过煅烧还原得到负载型Pd-Ni/TiO₂催化剂,并通过一系列表征考察了Pd的负载量、催化剂还原温度、

反应温度、催化剂用量、AB 溶液浓度等对其催化性能的影响。这为通过双金属电子效应优化催化剂性能提供了重要实验依据。本研究构建的过渡金属协同催化体系，有效解决了贵金属催化剂成本过高的问题，为氢能源存储与转化技术的实用化发展开辟了新路径。

4.2 催化剂的制备

(1) 沉积沉淀法制备 Ni/TiO₂

采用相同的方法制备了 Pd-XNi/TiO₂ 催化剂 (Pd 的质量分数为 0.3%, X=5, 10, 15, 20), 以 Pd-15Ni/TiO₂ 为例, 称取 1.486 g 六水合硝酸镍, 称取 3.1 g 尿素, 加入 100 ml 去离子水, 磁力搅拌溶解, 加入 1.7 g TiO₂, 搅拌混合均匀。在 85 °C 水浴恒温下搅拌 8 h。反应得到的溶液冷却, 过滤、用去离子水洗涤, 然后在烘箱中干燥 12 h 后, 研磨, 所得前驱粉体于空气氛围中以升温速率为 4 °C/min 升到 400 °C 煅烧 2 h, 即得 15Ni/TiO₂ 复合粉体, 改变加入六水合硝酸镍的质量其余条件不变, 分别制备 5Ni/TiO₂、10Ni/TiO₂、15Ni/TiO₂、20%Ni/TiO₂。

(2) 制备 Pd-XNi/TiO₂ 催化剂

以 0.3Pd-15Ni/TiO₂ 为例, 分别称取 0.5 g 15Ni/TiO₂、0.15 g Na₂CO₃ 于 100 mL 烧瓶中, 加入 50 mL H₂O 并搅拌至固体完全溶解, 记为溶液 A; 使用移液枪量取 250 uL 10 mg/mL 的 PdCl₂ 溶液于小烧杯中并加入 5 mL H₂O 制成稀溶液记为溶液 B, 在搅拌状态下将溶液 B 逐滴滴加到溶液 A 中, 搅拌 4 小时, 抽滤洗涤干燥, 然后在 N₂ 中, 管式炉中以升温速率为 5 °C/min 在 400 °C 下煅烧 2 h, 最后在 H₂-Ar 气的氛围下还原 2 h (升温速率: 5 °C/min), 得到催化剂 Pd-15Ni/TiO₂ (如无特殊说明, 后续文中所有 Pd-Ni/TiO₂ 均表示 350 °C 下还原的 Pd-15Ni/TiO₂)。

4.3 结果与讨论

4.3.1 形貌和结构分析

图 4-1 是合成的样品的 XRD 图谱。图 4-1 中, TiO₂、Ni/TiO₂、Pd/TiO₂、Pd-Ni/TiO₂ 均在 2θ=25.3°、37.8°、48.0°、54.0°、62.1°等多处得到了强衍射峰, 这些衍射峰与

TiO_2 (JCPDS No. 99-0008) 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(213) 的晶面衍射峰一致^[109]。 Ni/TiO_2 、 Pd-Ni/TiO_2 的 XRD 图谱均在 $2\theta=44.5^\circ$ 处出现一个小的衍射峰，其归属于金属 Ni (111)，说明 Ni 成功引入催化体系。从 Pd/TiO_2 、 Pd-Ni/TiO_2 的 XRD 图谱并未发现与 Pd 相关的衍射峰，这可能是由于合成的 Pd 纳米颗粒粒径太小或均匀分散所导致的。

为了进一步研究催化剂的形貌和颗粒尺寸，对催化剂进行了 TEM 测试如图 4-2 所示，图 4-2(a) 为 Pd/TiO_2 的 TEM 图像，经过计算其平均粒径为 2.88 nm，而引入 Ni 后， Pd-Ni/TiO_2 （图 4-2 b）的平均粒径为 2.46 nm，相较于 Pd/TiO_2 其平均粒径明显变小，这可能是其活性显著高于 Pd/TiO_2 的原因之一。图 4-3 是 Pd-Ni/TiO_2 的 HAADF-STEM 和 Mapping 谱图，从图中可得催化剂中均匀分散着 Pd、Ni、Ti 和 O 四种元素，这和前面的 XRD 结果一致，也证实了催化剂中 Pd、Ni 元素的存在。

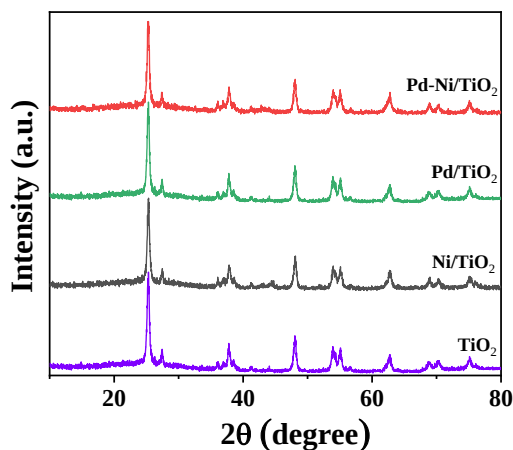


图 4-1 催化剂的 XRD 图谱

Figure 4-1 XRD patterns of catalysts

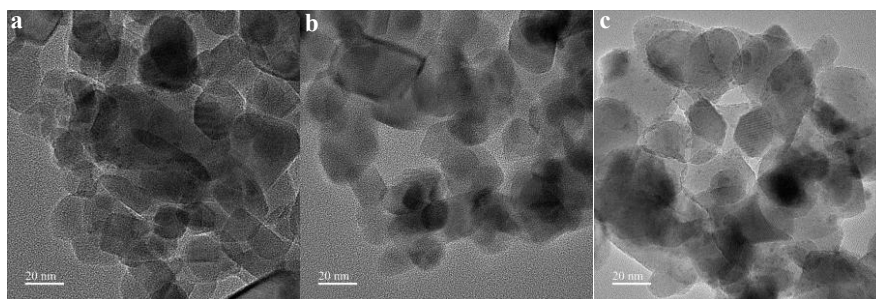
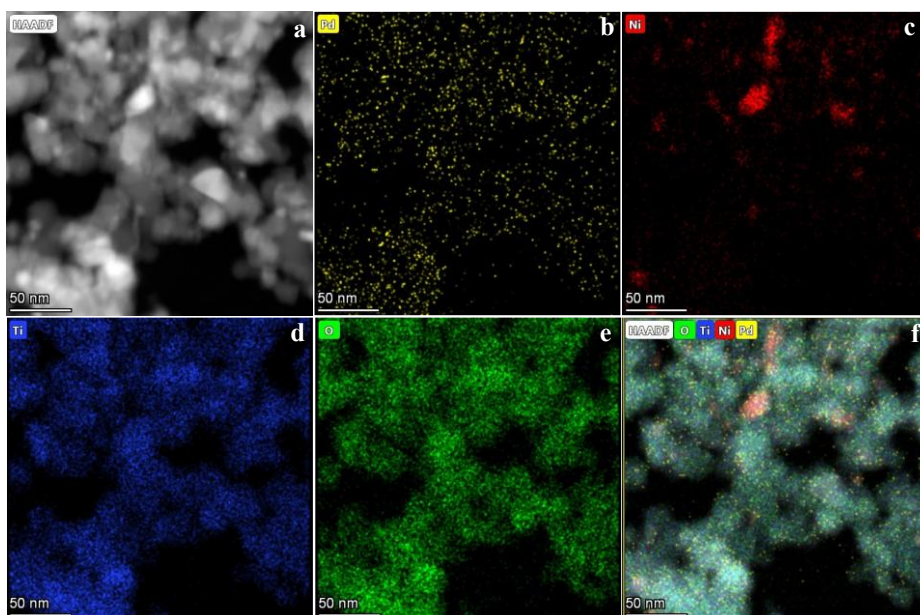


图 4-2 Pd/TiO_2 (a)、 Ni/TiO_2 (b) 和 Pd-Ni/TiO_2 (c) 的 TEM 图像

Figure 4-2 TEM image of TEM image of Pd/TiO_2 (a)、 Ni/TiO_2 (b) and Pd-Ni/TiO_2 (c)

图 4-3 Pd-Ni/TiO₂ 催化剂的 Mapping 图像Figure 4-3 Elemental Mapping images of Pd-Ni/TiO₂

4.3.2 催化剂的表面元素及价态分析

为了进一步研究催化剂的表面组成元素和化学性质，我们采用 X 射线光电子衍射 (XPS) 对其进行表征，结果如图 4-4 所示。图 4-4(a) 为 XPS 总图谱，从图中我们可以得知样品中含有 Ni、O、Ti、Pd 四种元素。图 4-4(b) 为 Ni 2p 的精细谱图，从图中可以看出 Ni/TiO₂ 的 Ni 2p XPS 图谱共出现六个峰，其中 852 和 854 eV 处的两个峰分别对应于 Ni⁰ 2p^{3/2} 和 Ni²⁺ 2p^{3/2}。而 Pd-Ni/TiO₂ 的 Ni⁰ 2p^{3/2} 和 Ni²⁺ 2p^{3/2} 峰则偏移到了 852.3 和 854.2 eV 处，相较于 Ni/TiO₂ 分别向高结合能偏移了 0.3 和 0.2 eV。

图 4-4(c) 为 Pd 3d 的精细谱图，从图中可以观察到 Pd/TiO₂ 在 335.57、337.38、340.83 和 342.34 eV 处出现四个峰，分别对应 Pd⁰ 3d^{5/2}、Pd²⁺ 3d^{5/2}、Pd⁰ 3d^{3/2} 和 Pd²⁺ 3d^{3/2}；而 Pd-Ni/TiO₂ 的 Pd⁰ 3d^{5/2} 和 Pd⁰ 3d^{3/2} 峰的位置位于 335.63 和 340.91 eV，相较于 Pd/TiO₂ 分别向高结合能处偏移了 0.06 和 0.08 eV。这说明 Pd 和 Ni 之间可能发生了电子转移，存在强相互作用，这可能是催化剂活性较高的原因之一。

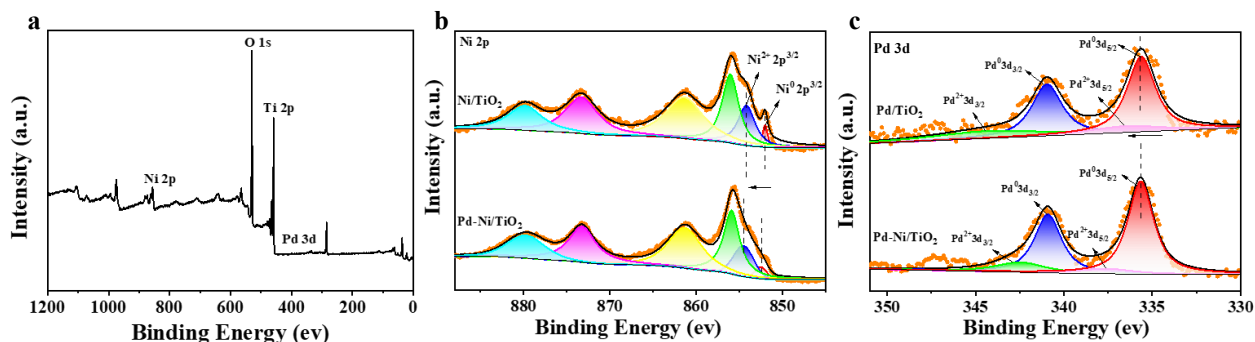


图 4-4 (a) Pd-Ni/TiO₂ XPS 总谱; Ni/TiO₂ 和 Pd-Ni/TiO₂ 的 XPS 图谱 (b) Ni 2p 和 (c) Pd 3d

Figure 4-4 (a) Total Pd-Ni/TiO₂ XPS spectra; XPS spectra of Ni/TiO₂ and Pd-Ni/TiO₂ (b) Ni 2p and (c) Pd 3d

4.3.3 Ni 负载量的影响

为了探究催化剂中第二金属 Ni 的加入对催化剂催化活性的影响, 在其他条件完全相同的情况下分别使用 Pd/TiO₂ 和 Pd-15Ni/TiO₂ 催化 AB 水解产氢如图 4-5(a)所示, 可以观察到 Pd/TiO₂ 催化 AB 完全水解需要 11.7 min, 而引入金属 Ni 后 Pd-15Ni/TiO₂ 催化 AB 完全水解只需要 1.7 min, 完全水解时间明显缩短; 图 4-5(b)中, Pd/TiO₂ 的 TOF 值为 $164.6 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 而 Pd-15Ni/TiO₂ 的 TOF 值达到了 $1245 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 是不引入 Ni 时的 7.6 倍, 甚至高于大多数以往文献中催化剂活性 (表 4-1)。引入 Ni 后催化效率大大提高, 这可能是由于 Pd 和 Ni 之间的相互作用导致的。为了进一步研究不同的 Ni 的金属负载量对其催化 AB 水解产氢催化效率的影响, 制备了一系列不同 Ni 含量的 Pd-X%Ni/TiO₂, 将其用于 AB 催化产氢实验, 得到的产氢速率图 4-5(c)如图所示, 可以观察到 Pd-5Ni/TiO₂、Pd-10Ni/TiO₂、Pd-15Ni/TiO₂ 和 Pd-20Ni/TiO₂ 催化 AB 完全水解所需要的时间分别为 11.7、2.0、1.9、1.7 和 2.5 min, 随着 Ni 的负载量的增加, 其催化 AB 完全水解所需的时间越来越短, 当 Ni 的负载量为 15%时催化活性最佳, 当 Ni 的负载量增加到 20%时催化活性不增反降, 这可能是由于 Ni 的含量过高在催化过程中易发生团聚所导致的。

表 4-1 Pd-15Ni/TiO₂ 和文献中其他催化剂对比Table 4-1 Comparison between Pd-15Ni/TiO₂ and other catalysts in the literature

Catalyst	T(K)	TOF (mol _{H₂} ·mol ⁻¹ ·cat·min ⁻¹)	Ea (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Pd-15Ni/TiO ₂	303	1245	44.2	This work
Pd ₈₄ Ni ₁₆ /C	298	76	33.5	[97]
Ni ₇₀ Pt ₃₀ NPs	298	1479	25.4	[110]
Pd black	-	0.67	-	[58]
Pd/MCN	298	125	57	[98]
Ni-MoO _x /BN	323	600	-	[111]
hcp-Ni/C	298	4.3	35.49	[30]
Ni/g-C ₃ N ₄	298	18.7	36	[112]
Pd ⁰ /CoFe ₂ O ₄	298	618	59.3	[113]
Pt@Ni ₂ P	298	186	43.4	[114]

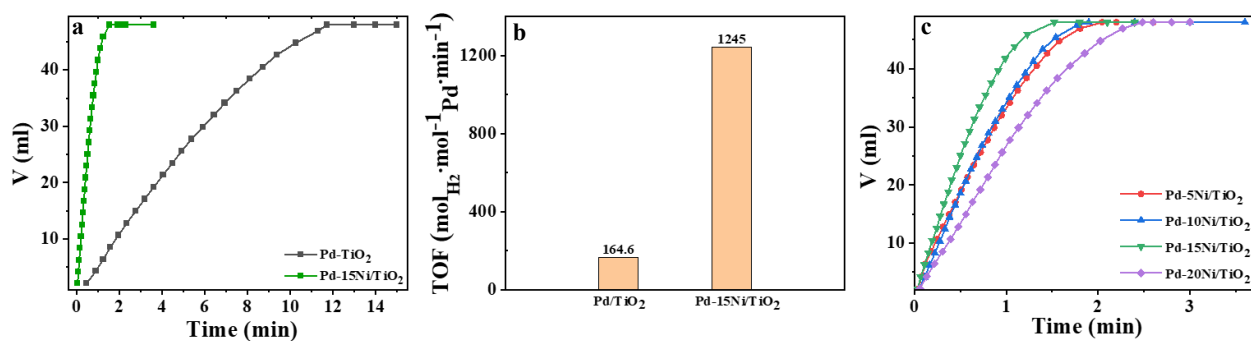


图 4-5 Pd/TiO₂、Pd-15Ni/TiO₂ 催化 AB 水解制氢曲线 (a) 和相应的 TOF 值(b)以及不同 Ni 含量催化剂对比 (c)

Figure 4-5 Ru/TiO₂, RuCo/NC and RuCo/TiO₂-NC catalysed AB hydrolysis hydrogen production curves (a) and corresponding TOF values and and comparison of catalysts with different Ni contents (c)

4.3.4 催化剂还原温度的影响

为了考察还原温度对 Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解产氢性能的影响, 在不同还原温度下

还原了催化剂 Pd-Ni/TiO₂ 并将其用于 AB 的水解产氢实验, 结果如图 4-6(a)所示。当还原温度分别为 250、300、350 和 400 °C 时, AB 完全水解所需的时间分别为 3.1、2.1、1.9 和 2.3 min。图 4-6(b)为不同温度还原下催化剂的 TOF 值, 当还原温度为 250、300、350 和 400 °C 时, 其对应 TOF 分别为 689、960、1245 和 1087 mol_{H₂}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹。当还原温度从 250 °C 升高到 300 、350 °C 时, 催化活性提高, 继续升高到 400 °C 时催化活性降低, 这可能是由于还原温度增加, Pd 和 Ni 之间的相互作用增强, 但温度过高时, 催化剂表面的纳米颗粒可能会发生团聚从而导致催化剂活性下降。

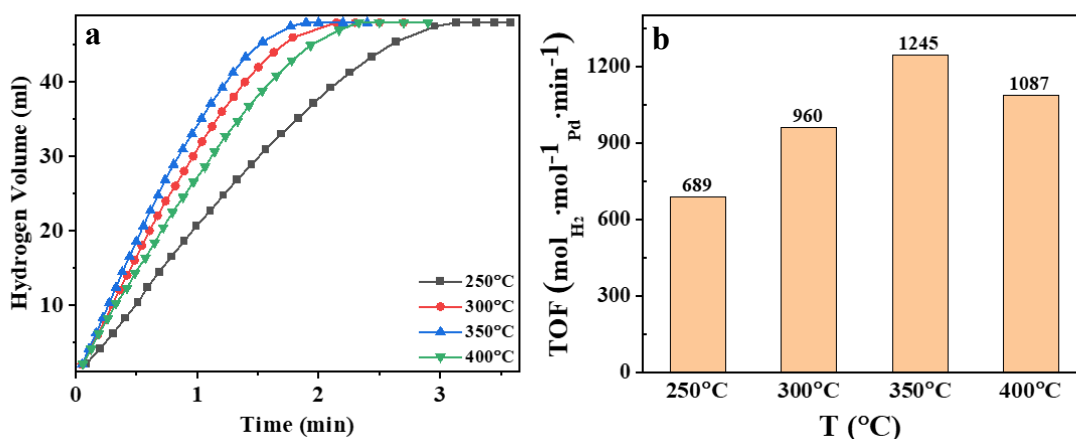


图 4-6 还原温度对 Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解制氢活性的影响 (a)产氢曲线和 (b)TOF 值

Figure 4-6 Effect of reduction temperature on hydrogen-producing activity of AB hydrolysis catalyzed by Pd-Ni/TiO₂ (a) hydrogen-producing curves and (b) TOF values

4.3.5 反应温度的影响

为了研究反应温度对 Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解产氢性能的影响, 在不同温度下使用 Pd-Ni/TiO₂ 催化氨硼烷水解产氢, 产氢速率图如图 4-7(a)所示, 可以观察到当反应温度分别为 298、303、308 和 313 K 时, AB 完全水解所需时间分别为 2.8、1.7、1.5、1.3 min, 随着反应温度的升高, Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 完全水解所需时间越来越短; 图 4-7(b)为其对应的 TOF, 298 K 时 Pd-Ni/TiO₂ 的 TOF 为 706 mol_{H₂}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹, 随着温度升高到 303、308 和 313 K 时, 其对应的 TOF 分别为 1245、1465 和 1723 mol_{H₂}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹, Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解产氢的速率加快, 这和 AB 水解反应是吸热反应是相符的。根据不

同温度下随时间变化的产氢体积值, 通过线性拟合绘制 Arrhenius 曲线(图 4-7 c)。根据 Arrhenius 方程, 计算出表观活化能(E_a)约为 $44.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

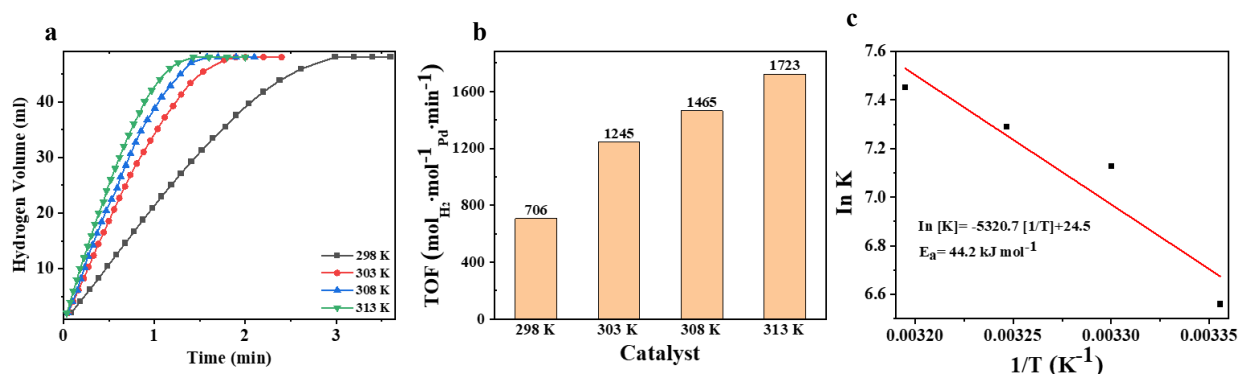


图 4-7 不同温度下 Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解制氢 (a)产氢曲线、(b)TOF 值及(c)Arrhenius 曲线

Figure 4-7 Hydrogen production by AB hydrolysis catalyzed by Pd-Ni/TiO₂ at different temperatures
(a) hydrogen production curves, (b)TOF values and (c)Arrhenius curves.

4.3.6 催化剂用量的影响

为了探究 Pd-Ni/TiO₂ 用量对其催化 AB 水解制氢速率的影响, 在其他条件保持不变的情况下改变催化剂用量得到的产氢速率图如图 4-8(a)所示, 可以观察到当 Pd-Ni/TiO₂ 的用量为 5、10、15、20 mg 时, AB 完全水解所需时间分别为 3、1.7、1.5、1.3 min, 随着 Pd-Ni/TiO₂ 用量的增加, AB 完全水解所需要的时间缩短, 这可能是由于随着催化剂用量的增加, 催化的活性位点增加, 从而导致催化活性增强反应速率加快。图 4-8(b)是以单位时间内平均产氢量的对数值为纵坐标, 以催化剂质量的对数值为横坐标绘制的线性拟合图, 得到的直线斜率为 0.52, 说明在一定区间的范围内, 随着催化剂添加量的增加, 水解反应的制氢速率加快。AB 的水解反应速率与催化剂添加量正相关, 为伪一级反应。

4.3.7 AB 溶液浓度的影响

为进一步研究 Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解产氢过程中的动力学特征, 在其他条件不变的前提下, 调整 AB 浓度为 0.16、0.32、0.49、0.65 mmol/L, 得到的产氢速率图如图 4-8(c)所示, 随着 AB 浓度的增加, Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 完全水解所需时间分别为 1.2、1.6、

1.7、1.8 min, AB 浓度增加, 其完全水解产生氢气体积增加, 完全水解所需时间也随之增加。图 4-8(d)中, 以 AB 溶液浓度的对数 $\ln(AB)$ 为横坐标, 以反应的周转速率的对数值 $\ln \text{rat}$ 为纵坐标, 作出其关系曲线图, 经拟合后所得直线的斜率为 0.6, 说明 AB 溶液的浓度对 Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解产氢有较大的影响, 为伪一级反应。

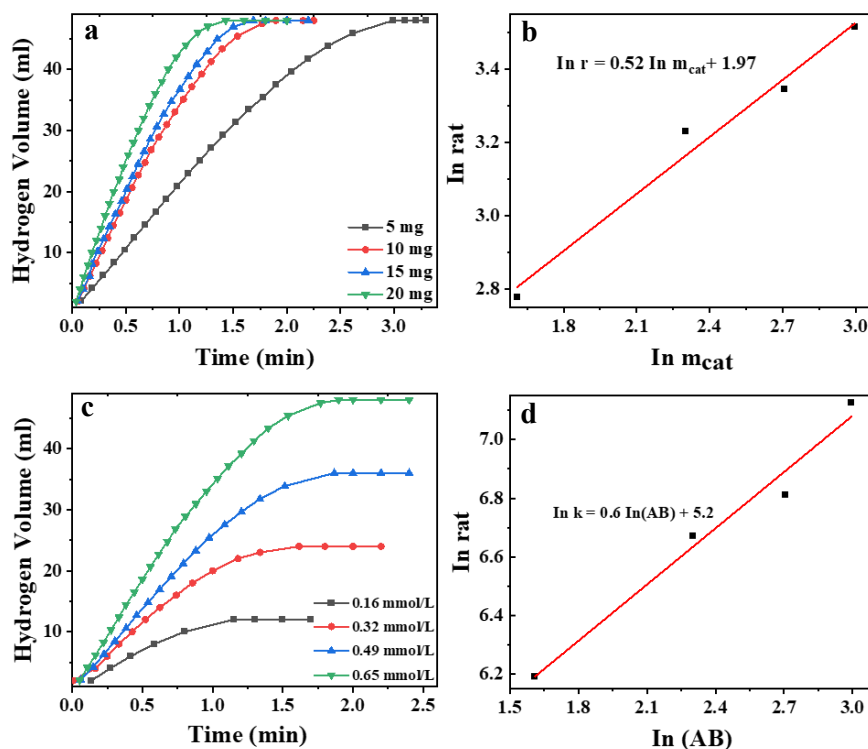


图 4-8 产氢曲线随 Pd-Ni/TiO₂ 质量的变化关系曲线图及(b)对应的 $\ln(m_{\text{cat}})$ 与 $\ln r$ 的关系曲线;
(c)产氢曲线随 AB 溶液浓度的变化关系曲线图及(d)对应的 $\ln(AB)$ 与 $\ln r$ 的关系曲线。

Figure 4-8 Plot of hydrogen production as a function of Pd-Ni/TiO₂ mass (a) and the corresponding curve of $\ln(m_{\text{cat}})$ versus $\ln r$ (b); Plot of hydrogen production as a function of AB solution concentration (c) and the corresponding curve of $\ln(AB)$ versus $\ln r$ (d).

4.3.8 催化剂的稳定性测试

催化剂的稳定性是评测催化剂性能的重要指标之一, 在上述反应条件下 (303 K、10 mg Pd-Ni/TiO₂、20 mg AB) 对催化剂进行了循环稳定性实验, 每次完成反应后收集反应后的溶液, 离心分离并洗涤, 烘干 12 h 后所得催化剂再次用于 AB 水解制氢实验, 循环往复六次, 所得水解制氢速率图如图 4-9(a)所示, 随着循环次数的增加, Pd-Ni/TiO₂ 催化

AB 完全水解所需时间增长, 说明 Pd-Ni/TiO₂ 随着循环次数的增加催化活性降低, 这可能是由于随着循环次数增加催化剂颗粒发生团聚的原因。图 4-9(b)为循环前后 Pd-Ni/TiO₂ 的 XRD 图谱, 可以观察到在循环前后其 XRD 图谱并没有发生明显变化, 这说明 Pd-Ni/TiO₂ 在循环前后并没有发生结构上的变化。

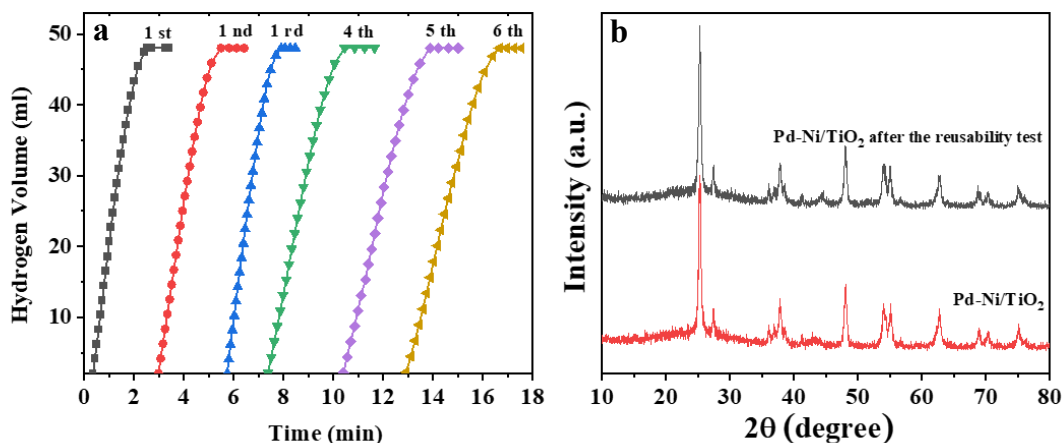


图 4-9 Pd-Ni/TiO₂ 催化 AB 水解制氢的循环使用性能 (a); 循环过后的 Pd-Ni/TiO₂ 的 XRD 图谱 (b)

Figure 4-9 Recycling performance of Pd-Ni/TiO₂ catalysed AB hydrolysis for hydrogen production (a); XRD pattern of /TiO₂- Pd-Ni/TiO₂ after recycling (b).

4.4 本章小结

本文采用沉积沉淀法制备了 Ni/TiO₂ (Ni 的质量分数为 15%), 再通过沉积沉淀法将 Pd 均匀分散在 Ni/TiO₂ 上, 最后经过煅烧还原得到负载型 Pd-Ni/TiO₂ 催化剂, 并通过一系列表征考察了 Pd 的负载量、催化剂还原温度、反应温度、催化剂用量、AB 溶液浓度等对其催化性能的影响。实验结果表明, 当 Ni 的负载量为 15%、还原温度为 350°C 时催化剂活性最高, Pd-Ni/TiO₂ 在 303 K 的条件下 TOF 达到了 1245 mol_{H₂}·mol_{Pd}⁻¹·min⁻¹, 是 Pd/TiO₂ 的 7.6 倍, 反应活化能 (E_a) 为 44.2 kJ·mol⁻¹, 优于市面上的大多数催化剂。这可能是由于 Pd 和 Ni 之间良好的协同效应, 这种贵金属与非贵金属结合的双金属负载型催化剂会在许多催化反应中具有很大潜力。

第5章 负载型 RuCo/TiO₂-NC 催化剂的制备及其催化氨硼烷水解 产氢性能研究

5.1 引言

由于化石燃料的过度消耗和环境的恶化,社会正面临着细微颗粒(PM_{2.5})、酸雨和全球变暖等一系列的环境问题,因此可再生清洁能源来替代传统的化石资源迫在眉睫^[115, 116]。目前,风能、太阳能、海洋能、生物质能和氢能等绿色可再生新能源已被人们广泛应用,但这些能源的大规模应用还受到许多限制^[9, 117]。氢能因其具有零排放、高热量值和可再生的特性,被认为是化石燃料最适当的替代品^[118-120]。而高效、安全、成本可接受的储氢方式是实现氢能实际应用的关键因素^[70, 121]。因此,开发先进的储氢材料和技术是实现氢能广泛应用的关键一步^[122, 123]。氨硼烷(NH₃BH₃, AB)具有高氢密度(19.6 wt%和146 g·L⁻¹)、优异的稳定性和无毒性,是最有竞争力的化学储氢材料之一,引起了广泛关注^[124, 125]。但由于AB稳定的化学性质使其在常温常压下难以分解,因此需要研发一种绿色高效的催化剂,使其可以催化AB分解,从而供给高速、纯净的氢气流^[126]。

目前对AB水解相关催化剂的研究主要集中在一些高活性的单/多组分贵金属体系。贵金属中,Ru以其显著的成本优势脱颖而出,作为铂族金属中市场价格最低的成员,同时兼具卓越的催化活性,使其成为催化材料研究的重要方向。然而研究表明,Ru纳米颗粒在催化反应过程中易发生团聚现象,直接导致活性位点减少与催化性能衰减。因此需要选择合适的载体提升Ru基催化剂的分散度与结构稳定性,实现催化性能的系统优化。而具有多级孔道系统、高比表面积及可调控形貌的金属有机框架(MOFs),因其独特的结构特征成为Ru纳米颗粒的理想载体材料。这种三维有序的孔道网络不仅为活性组分提供均匀的锚定位点,还可通过限域效应抑制颗粒迁移团聚,从而协同提升催化剂的反应效率与循环耐久性^[127]。Qiu等^[128]通过合理设计Ru/Co金属有机骨架(RuCo-MOF),成功合成了Ru-Co₂P@N-C/GO催化剂,其在AB分解制氢反应中表现出优秀的催化活性,在298 K、水溶液中,初始TOF为347.3 mol_{H₂}·mol_{Ru}⁻¹·min⁻¹,并且在循环5次使用后仍保持84.1%

的原始催化活性。这主要是由于Ru的独特电子结构及Ru和Co₂P之间的强相互作用。此外，ZIF-67由Co²⁺离子和2-甲基咪唑通过有序配位合成，具备较大的比表面积和多孔结构，成为制备Co基催化剂的理想选择。利用ZIF-67前驱体制备RuCo双金属催化剂能够实现金属纳米颗粒的高度均匀分布，有效防止颗粒聚集。尽管RuCo双金属催化剂在氨硼烷水解产氢方面显示出巨大的应用潜力，但其性能仍然受到活性位点暴露程度、金属与载体之间相互作用以及催化剂稳定性的限制。因此，如何通过合理的设计来最大化利用活性位点、优化电子结构并增强催化剂的稳定性，是当前研究中的关键挑战。

基于以上背景，本研究以ZIF-67为前驱体，通过热解法制备RuCo/TiO₂-NC催化剂，系统研究了其催化AB水解制氢的催化性能，对催化剂的结构和形貌等进行了表征，考察了Ru负载量、催化剂还原温度、催化剂质量、AB浓度及反应温度等对催化性能的影响，并深入探讨其催化机制，以期高效产氢催化剂的设计与开发提供新的思路和方法。

5.2 催化剂的制备

（1）TiO₂-ZIF-67 的制备

称取0.5 g TiO₂和1.0 g PVP于小烧杯中，加入10 mL乙醇，超声5 min分散均匀，在室温下搅拌12 h，然后离心分离，乙醇洗涤三次后，将所得固体放入60 °C烘箱中烘干，12 h后取出研磨成粉置于50 mL烧瓶中，再加入20 mL甲醇并让其充分分散，在上述溶液中加入30 mmol 2-甲基咪唑，将其标记为溶液A。称取15 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O于小烧杯中，加入20 mL甲醇搅拌至其完全溶解，所得溶液标记为溶液B。在搅拌的状态下将溶液B缓慢滴加入溶液A中，滴加完毕后，所得溶液再搅拌12 h，抽滤、甲醇洗涤，将所得固体在60 °C下干燥12 h，所得样品标记为TiO₂-ZIF-67。在相同条件下制备了ZIF-67作为对比。

（2）Ru/TiO₂-ZIF-67 的制备

以TiO₂-ZIF-67作为载体，采用沉积沉淀法制备Ru/TiO₂-ZIF-67。以0.3%Ru/TiO₂-ZIF-67（Ru的质量分数为0.3%）催化剂的制备方法为例，分别称取0.1 g的TiO₂-ZIF-67、40 mg的Na₂CO₃于烧瓶中，再加入25 mL的水，搅拌10 min后，记作溶液A。用量取388 uL 20 mg/mL RuCl₃·3H₂O水溶液于小烧杯中，并加入5 mL水，搅拌均匀后，将该溶液记作溶液B。在搅拌状态下将溶液B逐滴滴加到溶液A中，之后再搅拌

4 h, 抽滤并洗涤至中性, 所得固体在 60 °C 下干燥 12 h, 所得样品记为 0.3%Ru/TiO₂-ZIF-67。用同样方法制备了 0.1%Ru/TiO₂-ZIF-67、0.5%Ru/TiO₂-ZIF-67、0.3%Ru/ZIF-67 和 0.3%Ru/TiO₂。

(3) RuCo/TiO₂-NC 和 RuCo/NC 的制备

将制得的不同Ru负载量的Ru/TiO₂-ZIF-67和Ru/ZIF-67研磨均匀, 在N₂气氛中于400 °C下煅烧4 h, 随后在350 °C氢氩混合气中还原2 h, 冷却至室温后取出, 所得样品记为RuCo/TiO₂-NC和RuCo/NC。(如无特殊说明, 后续文中所有RuCo/TiO₂-NC均表示Ru质量分数为0.3%, 还原温度为350 °C)。Ru/TiO₂使用之前于350 °C下还原2 h。经过ICP-OES测试, Ru/TiO₂中Ru负载量为0.28 wt.%, RuCo/TiO₂-NC、RuCo/NC、0.1RuCo/TiO₂-NC、0.2RuCo/TiO₂-NC和0.5RuCo/TiO₂-NC中Ru和Co的质量分数分别为0.30%、0.34%、0.11%、0.19%、0.48%和8.20%、45.39%、8.28%、8.22%、8.61%。

5.3 结果与讨论

5.3.1 催化剂的结构特性

图 5-1 是合成的样品的 XRD 图谱。图 5-1(a)中 ZIF-67 在 $2\theta=7.36^\circ$ 、 10.42° 、 12.78° 、 14.76° 、 16.52° 、 18.10° 、 22.22° 、 24.60° 、 25.72° 、 26.78° 、 29.78° 等多处得到了强衍射峰, 这些衍射峰与文献中记载的 ZIF-67 的衍射峰数据相互对应^[109]。TiO₂ 掺杂 ZIF-67 后, 出现了二氧化钛锐钛矿相、金红石相及 ZIF-67 的特征衍射峰, 说明成功合成了 TiO₂-ZIF-67。ZIF-67 和 TiO₂-ZIF-67 负载 Ru 后, 没有出现 Ru 的衍射峰, 这可能是由于 Ru 的负载量较低或者分散均匀导致的。TiO₂-ZIF-67 在负载 Ru 后 ZIF-67 的衍射峰消失, 这可能是由于制备过程中 ZIF-67 结构被破坏导致的。图 5-1 (b) 中, Ru/TiO₂ 的 XRD 谱图中只出现了 TiO₂ 的衍射峰, 并没有 Ru 的衍射峰, 这可能是因为 Ru 的负载量较低所导致的。RuCo/NC 和 RuCo/TiO₂-NC 的 XRD 谱图中, 在 $2\theta=44.2^\circ$ 处出现了一个小的衍射峰, 对应于单质 Co(111)晶面, 这可能是由于煅烧还原的过程中, 发生了 Co 的还原。

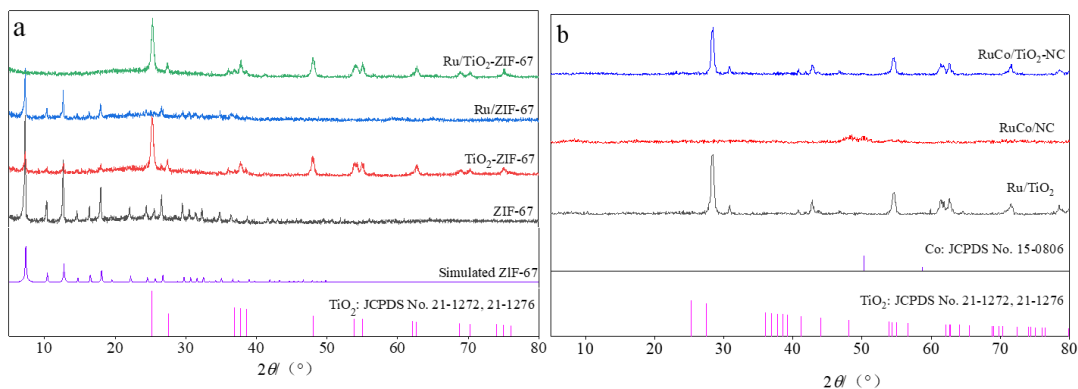


图 5-1 (a) ZIF-67、TiO₂-ZIF-67、Ru/ZIF-67、Ru/TiO₂-ZIF-67 的 XRD 图像; (b) Ru/TiO₂、RuCo/NC、RuCo/TiO₂-NC 的 XRD 图像

Figure 5-1 (a) XRD images of ZIF-67, TiO₂-ZIF-67, Ru/ZIF-67 and Ru/TiO₂-ZIF-67; (b) XRD images of Ru/TiO₂, RuCo/NC and RuCo/TiO₂-NC

5.3.2 催化剂的形貌和组分分析

图5-2是ZIF-67、TiO₂-ZIF-67和RuCo/TiO₂-NC的SEM图像。可以看出ZIF-67（图5-2 a）呈现分散均匀且表面光滑的正十二面体形态，平均粒径大小为540 nm。而TiO₂-ZIF-67的SEM图像(图5-2 b)中有少部分的正十二面体，还有部分游离的小粒子，正十二面体的平均粒径为96 nm，明显变小。RuCo/TiO₂-NC的SEM图像(图5-2 c)中，正十二面体结构完全被破坏，呈现了不规则的球形颗粒，并且整体粒径明显变小。Ru/TiO₂、RuCo/NC、RuCo/TiO₂-NC的TEM图像如图5.3(a-c)所示。经过计算，Ru/TiO₂的平均粒径为2.3 nm，RuCo/NC的平均粒径为2.9 nm，RuCo/TiO₂-NC的粒径较小，平均粒径为1.8 nm，这可能是RuCo/TiO₂-NC活性较高的原因之一。图5-3(d-g)是RuCo/TiO₂-NC 的HAADF-STEM和Mapping谱图，从图中可得催化剂中均匀分散着Ru、Co和N三种元素，这和前面的XRD结果一致，也证实了催化剂中Ru、N元素的存在。

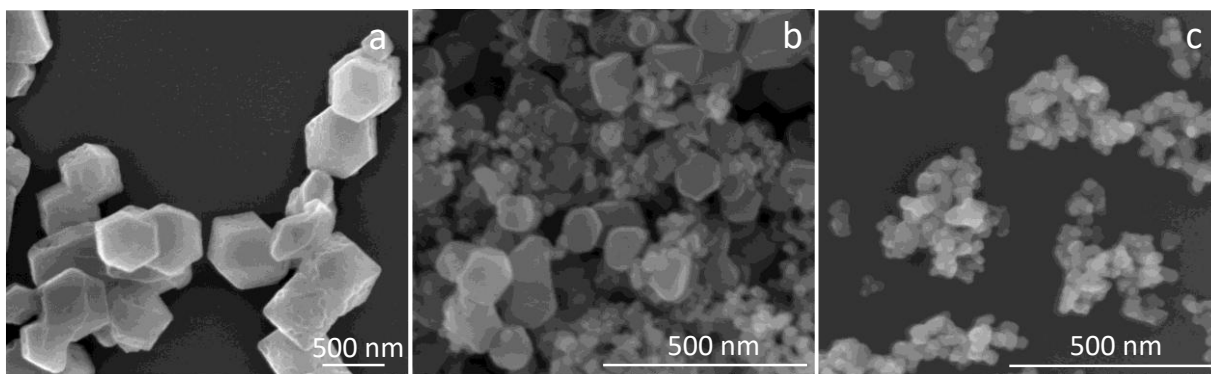


图 5-2 (a) ZIF-67、(b)TiO₂-ZIF-67 和(c)RuCo/TiO₂-NC 的 SEM 图像

Figure 5-2 SEM images of (a) ZIF-67, (b)TiO₂-ZIF-67 and (c) RuCo/TiO₂-NC

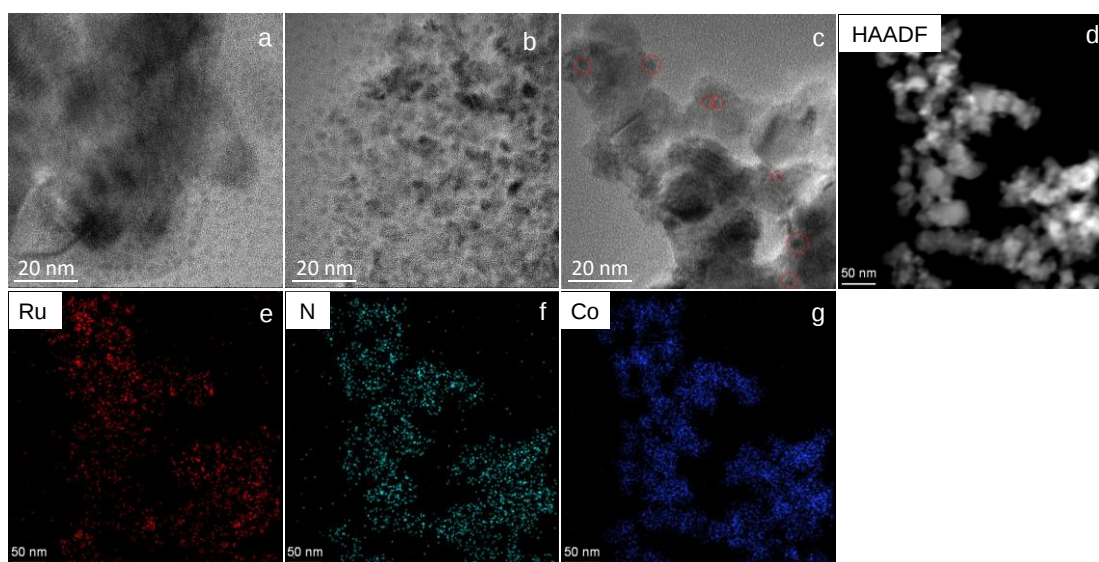


图 5-3 TEM 图像 (a) Ru/TiO₂、(b) RuCo/NC 和 (c)RuCo/TiO₂-NC; RuCo/TiO₂-NC 催化剂的 (d) HAADF-STEM 和 (e-g) Mapping 谱图

Figure 5-3 TEM images of (a) Ru/TiO₂, (b) RuCo/NC and (c) RuCo/TiO₂-NC; (d) HAADF-STEM and (e-g) EDS spectra of RuCo/TiO₂-NC catalys

5.3.3 催化剂的表面元素及价态分析

采用XPS来获得催化剂表面元素的价态信息和电子结构。图5-4(a)为RuCo/TiO₂-NC的总谱,说明样品中Co、N、C、Ti和O的存在。由于Ru的含量(0.3 wt%)很低,没有看到Ru的峰。Co 2p图谱如图5-4(b)所示, RuCo/NC和RuCo/TiO₂-NC中Co 2p_{3/2}在779.0、780.6和785.4 eV出现了峰,它们分别归属于Co⁰、Co-N_x及Co的卫星峰^[129]。RuCo/NC催化剂表面Co-N_x的含量为50%,而RuCo/TiO₂-NC催化剂表面Co-N_x的含量有所增加,为60%。这说明催化剂载体中含有TiO₂有利于催化剂表面形成Co-N_x。在N 1s图谱(图5-4 c)中, RuCo/NC样品在398.8 eV的峰归属于吡啶-N, 399.6 eV的峰归属于吡咯-N。而RuCo/TiO₂-NC中吡啶N和吡咯N的结合能分别为398.6和399.4 eV,与RuCo/NC相比,吡啶N和吡咯N的结合能分别向低结合能偏移0.3 eV和0.2 eV。这说明催化剂表面金属和N之间存在电子转移和电子相互作用,进而改变Ru的电子结构,从而提高催化剂的活性。

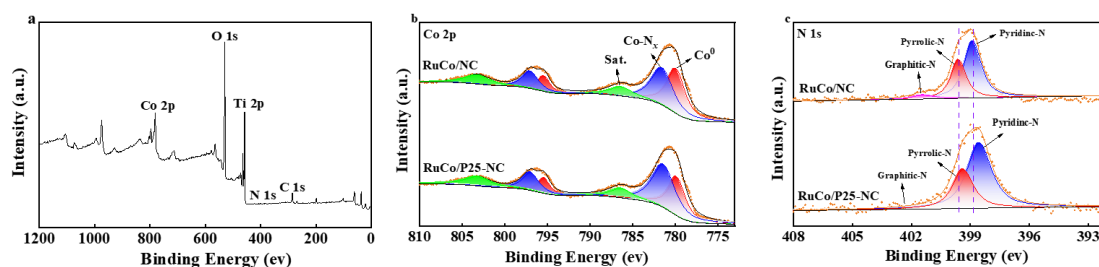


图 5-4 (a) RuCo/TiO₂-NC XPS 总谱; RuCo/NC 和 RuCo/TiO₂-NC 的 XPS 图谱 (b) Co 2p 和 (c) N 1s

Figure 5-4 (a) Total RuCo/TiO₂-NC XPS spectra; XPS spectra of RuCo/NC and RuCo/TiO₂-NC (b) Co 2p and (c) N 1s

5.3.4 催化剂载体的影响

为了研究载体对氨硼烷水解制氢性能的影响,制备了 Ru 负载量相同,但载体不同的 Ru/TiO₂、RuCo/NC 和 RuCo/TiO₂-NC 催化剂。首先将 ZIF-67 和 ZIF-TiO₂ 通过煅烧还原后得到的 Co/NC 和 Co/TiO₂-NC 催化剂,发现它们对氨硼烷水解几乎没有活性。Ru/TiO₂、RuCo/NC 和 RuCo/TiO₂-NC 催化 AB 完全水解需要的时间分别为 11.7、6.2 和 1.9 min(图 5-5 a),Ru/TiO₂ 所需时间最长,而 RuCo/TiO₂-

NC 所需的时间最短, 说明 $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 对 AB 水解的催化活性远远高于 Ru/TiO_2 和 RuCo/NC 。图 5-5(b)为以上三种催化剂的 TOF 值。 Ru/TiO_2 、 RuCo/NC 和 $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 的 TOF 分别为 178、222.2 和 $1072.6 \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 可以看出 $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 的 TOF 值远远高于另外两种催化剂, 由此可以得出 ZIF-67 掺杂 TiO_2 后再负载 Ru 得到的催化剂活性要远高于单一载体负载 Ru 的催化剂。根据 TEM 分析结果, $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 催化剂中纳米粒子的平均粒径为 1.8 nm, 这一数值明显小于 Ru/TiO_2 (2.3 nm) 和 RuCo/NC (2.9 nm) 催化剂中粒子的平均粒径。粒径的减小可能导致比表面积的增加和活性位点暴露程度的提高, 这可能是 $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 催化剂表现出优异催化性能的重要原因之一。通 XPS 分析表明, 在 $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 催化剂表面存在丰富的 Co-N_x 活性位点, 且其含量高于 RuCo/NC 催化剂中的含量。这些位点不仅能够有效促进 B-H 键的断裂^[32], 降低反应能垒, 且 N 元素与催化剂表面金属 RuCo 之间的电子相互作用, 进一步改变了表面 Ru 的电子结构, 增强了其催化性能。上述结构特征共同作用, 使得 $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 催化剂展现出最佳的催化活性。

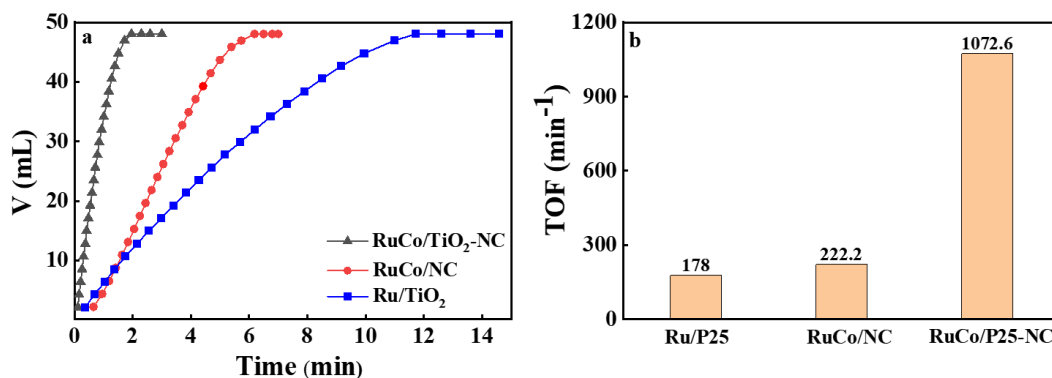


图 5-5 Ru/TiO_2 、 RuCo/NC 和 $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ 催化 AB 水解制氢曲线 (a) 和相应的 TOF 值(b)。

Figure 5-5 Ru/TiO_2 , RuCo/NC and $\text{RuCo}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ catalysed AB hydrolysis hydrogen production curves (a) and corresponding TOF values.

5.3.5 Ru 负载量的影响

为了探究催化剂中 Ru 负载量对 AB 分解产氢性能的影响, 分别制备了 Ru

质量分数为 0.1%、0.2%、0.3%及 0.5%的 RuCo/TiO₂-NC 催化剂，其相应的催化 AB 分解产氢曲线如图 5-6(a)所示。从图中可以看出，当 Ru 的负载量为 0.1%时，AB 完全水解所需的时间为 5.3 min，当 Ru 的负载量为 0.2%时，AB 完全水解所需的时间为 3.8 min，当 Ru 的负载量为 0.3%时，AB 完全水解所需的时间为 1.9 min，当 Ru 的负载量为 0.5%时，AB 完全水解所需的时间为 4.6 min，可以发现随着 Ru 含量的不断增加，氨硼烷完全水解的时间也在缩短。当 Ru 的质量分数增加到 0.5%时，AB 完全水解需要的时间又有所增加，这可能是由于当 Ru 质量分数比较低 (如 0.1%、0.2%、0.3%)时，Ru 纳米粒子能更好地分散在载体上，随着质量分数的增加，提供更多的活性位点，从而加速 AB 分解反应。而当 Ru 的质量分数增加到 0.5%时，Ru 纳米粒子可能会发生团聚，形成较大的颗粒，导致反应速率下降。图 5-6(b)为不同催化剂上的 TOF 值，其 TOF 值分别为 323.8、622.7、1072.6 和 502.9 mol_{H₂}·mol_{Ru}⁻¹·min⁻¹。随着 Ru 负载量的增加，催化剂的 TOF 值先增加后降低。这可能是由于随着 Ru 的增加，催化剂表面金属 Ru 活性组分变多，对应的 Ru 活性点位也逐渐的增加，因此对应的 TOF 值增加，当 Ru 的质量分数增加到 0.3%时，催化活性达到最高。

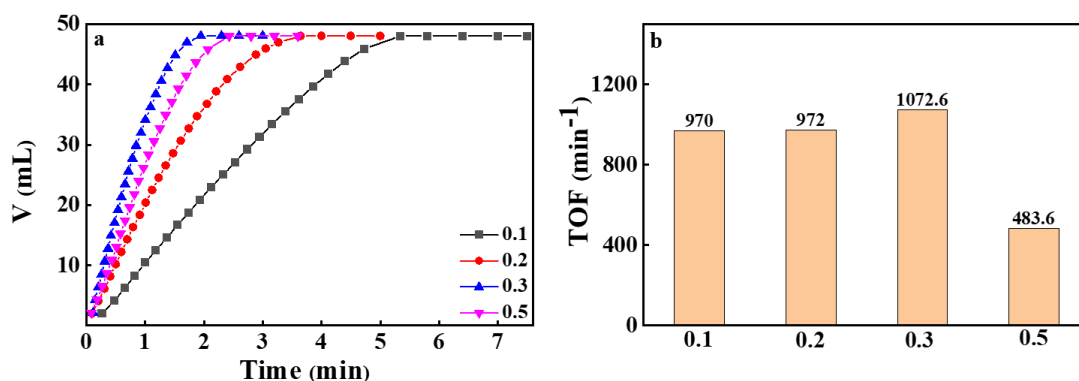


图 5-6 Ru 负载量对 AB 水解制氢活性的影响 (a) 产氢曲线和 (b) TOF 值

Figure 5-6 Effects of Ru loading on hydrogen production activity of AB hydrolysis (a) hydrogen production curves and (b) TOF values

5.3.6 催化剂还原温度的影响

考察了还原温度对催化剂性能的影响，随着还原温度的改变，催化剂活性也

发生了变化。当还原温度分别为 250、300、350 和 400 °C 时, AB 完全水解所需的时间分别为 2.8、2.0、1.9 和 2.5 min (图 5-7 a)。图 5-7(b)为不同催化剂的 TOF 值, 当还原温度为 250、300、350 和 400 °C 时, 其对应 TOF 分别为 642、925、1072.6 和 694.3 $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。随着还原温度升高, 催化剂的催化活性不断提高, 在 350 °C 时达到最大值, 升高到 400 °C 时催化活性降低, 这可能是由于随着还原温度增加, Ru 和 Co 之间的相互作用增强, 但温度过高时, 催化剂表面的纳米颗粒可能会发生团聚从而导致催化活性下降。

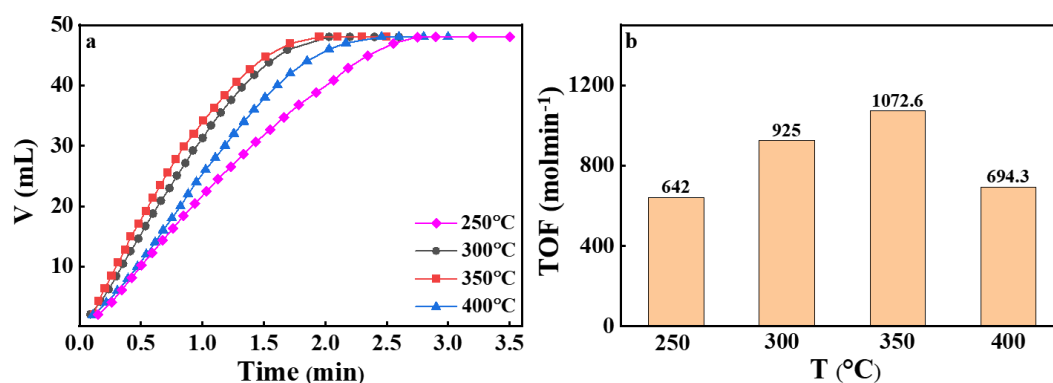


图 5-7 还原温度对 RuCo/TiO₂-NC 催化 AB 水解制氢活性的影响 (a)产氢曲线和 (b)TOF 值

Figure 5-7 Effect of reduction temperature on hydrogen-producing activity of AB hydrolysis catalyzed by RuCo/TiO₂-NC (a) hydrogen-producing curves and (b) TOF values

5.3.7 反应温度的影响

为了研究 RuCo/TiO₂-NC 对 AB 水解的催化动力学, 我们在 298~313 K 范围内进行了一系列 AB 水解实验。图 5-8(a)为 RuCo/TiO₂-NC 催化剂在 298 K、303 K、308 K 和 313 K 下的产氢曲线。随着反应温度的增加, AB 完全水解所需时间越来越短, 分别需要 3.5 min、2.5 min、1.9 min 和 1.7 min, 说明提高温度可以提高 AB 水解产氢速率, 这和 AB 水解反应是吸热反应是相符的。其对应的 TOF 值分别是 744.8、1072.6、1385 和 1664.3 $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (图 5-8 b)。根据不同温度下反应速率的变化, 活化能可以通过 Arrhenius 公式进行计算。公式如式子 2.2 所示。

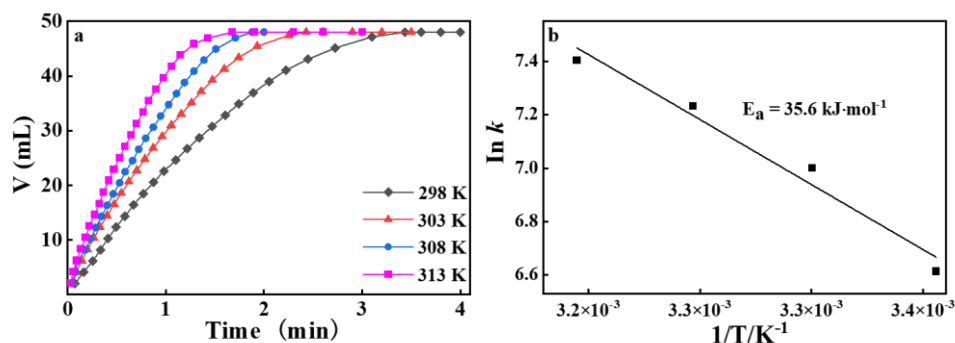


图 5-8 不同温度下 RuCo/TiO₂-NC 催化 AB 水解制氢 (a)产氢曲线、(b)TOF 值及 (c)Arrhenius 曲线图

Figure 5-8 Hydrogen production by AB hydrolysis catalyzed by RuCo/TiO₂-NC at different temperatures (a) hydrogen production curves, (b)TOF values and (c)Arrhenius curves.

5.3.8 催化剂用量的影响

为了探究RuCo/TiO₂-NC催化剂的用量对AB水解制氢反应速率的影响,控制反应条件保持一致。图5-9(a)是RuCo/TiO₂-NC的使用质量分别为5、10、15和20 mg时对应的AB水解制氢的速率曲线,AB完全水解需要的时间分别为 7.4 min、4.3 min、2.0 min和2.2 min,单位时间内的平均产氢量(r)分别为6.5、11.2、24.6和21.3 mL/min。由此可得随着催化剂的质量的增加,AB完全水解需要的时间逐渐变短,但当催化剂的质量超过15 mg时,AB完全水解需要的时间基本不再变化,因此其他实验催化剂的使用质量为15 mg。为进一步分析催化剂用量和平均产氢量之间的动力学关系,图5-9(b)是单位时间内平均产氢量的对数值对催化剂质量的对数值的线性拟合图,得到的直线斜率为0.98,说明催化剂的使用质量对AB水解制氢反应可近似看成是一级反应。

5.3.9 AB 溶液浓度的影响

在 RuCo/TiO₂-NC 用量 15 mg 以及反应温度 303 K 的条件下,将 AB 溶液浓度分别设置为 0.16, 0.32, 0.49 和 0.65 mmol/L,反应时间和氢气的体积的关系如图 5-9(c)所示。随着 AB 浓度的增大,所需完全水解的时间变长,产生的氢气也越来越多。其完全水解所需的时间分别为 1.2、1.5、1.9 和 2.0 min。图 5-9(d)为 AB 浓度对数 $\ln(AB)$ 与 TOF 的对数 $\ln TOF$ 之间的关系曲线,经拟合后所

得直线的斜率为 0.7，这意味着 AB 浓度对水解产氢速率存在一定的影响，但影响相对较小。

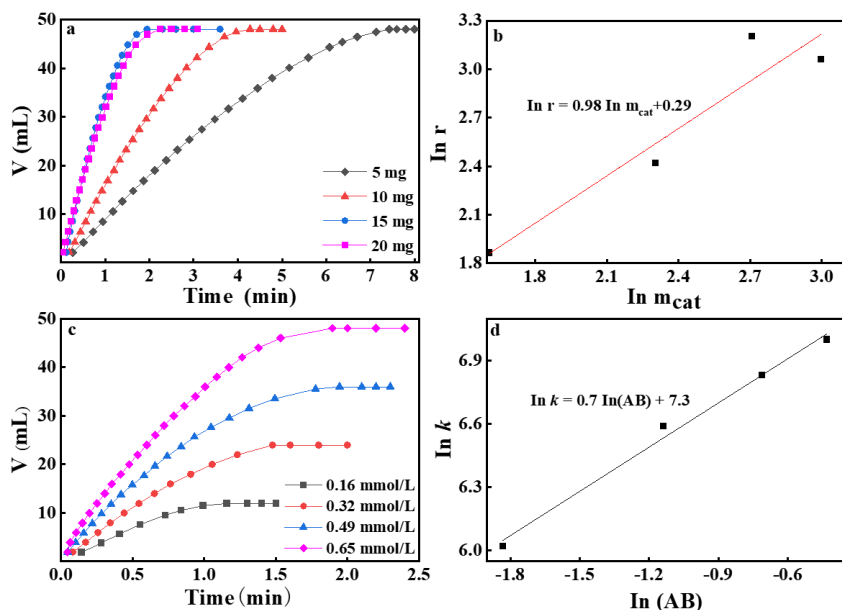


图 5-9 产氢曲线随 RuCo/TiO₂-NC 质量的变化关系曲线图及(b)对应的 $\ln(m_{\text{cat}})$ 与 $\ln r$ 的关系曲线; (c)产氢曲线随 AB 溶液浓度的变化关系曲线图及(d)对应的 $\ln(AB)$ 与 $\ln K$ 的关系曲线。

Figure 5-9 Plot of hydrogen production as a function of RuCo/TiO₂-NC mass (a) and the corresponding curve of $\ln(m_{\text{cat}})$ versus $\ln r$ (b); Plot of hydrogen production as a function of AB solution concentration (c) and the corresponding curve of $\ln(AB)$ versus $\ln \text{TOF}$ (d).

5.3.10 催化剂的循环稳定性

对 RuCo/TiO₂-NC 的稳定性进行了考察。在循环使用的过程中，RuCo/TiO₂-NC 催化剂从溶液中离心分离、干燥处理，并在 303 K 下重复用于 AB 水解制氢。从图 5-10 可以看出，随着循环次数的增多，AB 完全水解所需的时间稍有延长，这可能是由于在操作的过程中催化剂的损失难以避免。在连续循环使用 6 次之后，RuCo/TiO₂-NC 催化剂的 TOF 值有所下降，但仍能保持第一次 TOF 值的 52.2%，为 560 min⁻¹，依然高于或与大部分文献中报道的数值相当，说明该催化剂具有良好的循环稳定性。此外，还将 RuCo/TiO₂-NC 催化剂的 TOF 与文献报道的 Ru 基催化剂做了对比(表 5-1)，发现其 TOF 值高于大部分文献报道的 TOF 值，

且其活化能和文献报道的活化能相当。RuCo/TiO₂-NC 催化剂良好的性能可能主要归因于较小的纳米粒子及金属 RuCo 和 N 之间的相互作用，从而增加催化剂表面的活性物种，有利于催化剂活性的提高。

表 5-1 RuCo/TiO₂-NC 和文献中其他催化剂对比

Table 5-1 Comparison of RuCo/TiO₂-NC and other catalysts in the literatures

Catalyst	T(K)	TOF (mol _{H2} ·mol ⁻¹ cat·min ⁻¹)	Ea (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
RuCo/TiO ₂ -NC	303	1072.6	35.60	This work
Ru/g-C ₃ N ₄	303	122.2	35.60	[115]
Ru _{0.01} -Co ₂ P@N-C/GO	298	347.3	24.50	[128]
Ru@Co ₃ O ₄ /NC	298	883.0	32.07	[130]
Ru ₂ Fe ₁ /N-C	303	424.0	33.70	[131]
Ru@PC-5-700	303	405.9	47.30	[132]
Ru/CeO ₂ -H ₂ /Ar	298	176.9	42.98	[133]
Ru@Co-NC	298	568.0	24.20	[134]
Ru@HNCS	298	1051.0	26.90	[135]
Ru-Ni-NF	298	214.2	36.40	[136]
CF-BT-Ru	308	322.0	32.41	[137]
Ru ₁ Ni _{1.90} /NCS	298	824.0	26.50	[138]

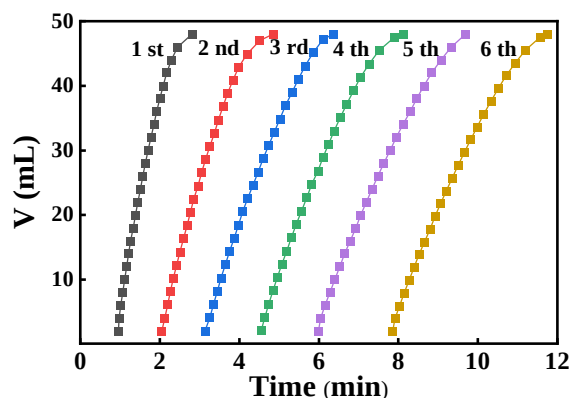


图 5-10 RuCo/TiO₂-NC 催化 AB 水解制氢的循环使用性能

Figure 5-10 Recycling performance of RuCo/TiO₂-NC catalysed AB hydrolysis for hydrogen production

5.4 本章小结

采用沉积沉淀法制备了 Ru/TiO₂-ZIF-67 前驱体，通过煅烧还原得到 RuCo/TiO₂-NC 催化剂，并用于 AB 水解制氢反应中。在常温、纯水溶剂中，RuCo/TiO₂-NC 能高效催化 AB 分解制氢其 TOF 值可达 1072.6 min⁻¹。RuCo/TiO₂-NC 催化剂在不同温度下催化 AB 分解产氢的研究结果表明，TOF 值随温度升高而增大，表观活化能 $E_a=35.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，循环实验结果说明 RuCo/TiO₂-NC 催化剂具有良好循环稳定性。RuCo/TiO₂-NC 活性高的原因：较小的平均粒径，RuCo 与 N 之间的电子相互作用，表面更多 Co-N_x 位点有利于 B-H 键的断裂。

第6章 结论与展望

6.1 结论

氨硼烷作为一种优秀的储氢材料在常温常压下较为稳定,因此开发一种高效稳定的催化剂成为其水解制氢策略的关键一步。鉴于贵金属催化剂价格高昂,非贵金属活性又难以满足需求,本文通过合理的设计催化体系将贵金属与非贵金属结合并选择特定载体形成复合材料,以提高活性成分的分散性和稳定性,从而实现降低催化剂成本的同时提高催化活性。通过 XRD、XPS、TEM 等表征手段,研究了所得催化剂的元素组成、微观结构和形貌及价态等。并研究了不同条件对催化剂催化氨硼烷水解制氢的影响,得到的主要结论如下:

(1)采用沉积沉淀法将 Pd、La 均匀负载在 TiO_2 上制备了 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 双金属催化剂,并考察了钯、镧负载量、催化剂还原温度以及反应温度、催化剂用量、氨硼烷溶液的浓度及 PH 值等对催化性能的影响。实验结果表明, $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 在还原温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, NaOH 溶液浓度为 0.3 mol/L 时催化活性最高,在 303 K 的条件下 TOF 达到了 $332.8\text{ mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 是 Pd/TiO_2 的 1.8 倍,反应活化能 (E_a) 为 $29.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 优于市面上的大多数催化剂。Pd 和 La 之间的电子相互作用和协同效应、较小的 Pd 粒径及 LaO_x 促进氢气在催化剂表面的脱附是 $\text{Pd-5LaO}_x/\text{TiO}_2$ 表现出优异催化性能的主要原因,但其稳定性还有待进一步提高。

(2)采用尿素均匀沉淀法制备了 Ni/TiO_2 (Ni 的质量分数为 15%), 再通过沉积沉淀法将 Pd 均匀分散在 Ni/TiO_2 上,最后经过煅烧还原得到负载型 $\text{Pd-Ni}/\text{TiO}_2$ 催化剂。并通过一系列表征考察了 Pd 的负载量、催化剂还原温度、反应温度、催化剂用量、AB 溶液浓度等对其催化性能的影响。实验结果表明 $\text{Pd-Ni}/\text{TiO}_2$ 在 303 K 的条件下 TOF 达到了 $1245\text{ mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 是 Pd/TiO_2 的 7.6 倍,反应活化能 (E_a) 为 $44.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 优于市面上的大多数催化剂。这可能

是由于 Pd 和 Ni 之间良好的协同效应，这种贵金属与非贵金属结合的双金属负载型催化剂会在许多催化反应中具有很大潜力。

(3) 采用沉积沉淀法制备了 Ru/TiO₂-ZIF-67 前驱体，通过煅烧还原得到 RuCo/TiO₂-NC 催化剂，并用于 AB 水解制氢反应中。在常温、纯水溶剂中，RuCo/TiO₂-NC 能高效催化 AB 分解制氢其 TOF 值可达 1072.6 min⁻¹。RuCo/TiO₂-NC 催化剂在不同温度下催化 AB 分解产氢的研究结果表明，TOF 值随温度升高而增大，表观活化能 E_a=35.6 kJ·mol⁻¹，循环实验结果说明 RuCo/TiO₂-NC 催化剂具有良好循环稳定性。RuCo/TiO₂-NC 活性高的原因：较小的平均粒径，RuCo 与 N 之间的电子相互作用，表面更多 Co-N_x 位点有利于 B-H 键的断裂。

6.2 展望

随着工业化的发展，化石燃料的消耗越来越大，环境恶化也愈加严重。氨硼烷作为一种高效、安全、绿色无污染的储氢材料受到越来越多研究者的关注，氨硼烷水解产氢方面的研究工作也愈加受到重视。基于现有研究基础，未来催化氨硼烷水解制氢体系的优化可从以下方向突破：

(1) 目前氨硼烷水解催化剂关于稀土元素方面的研究较少，本实验中发现稀土元素 La 的添加能够提升催化剂的催化活性，因此未来可以尝试使用稀土元素制备氨硼烷水解催化剂。

(2) 本实验中贵金属 Pd 与非贵金属 Ni 的组合大大提升了催化剂的催化活性与稳定性，这主要归功于 Pd、Ni 之间的相互作用，未来可以尝试其他贵金属与非贵金属的组合，实现降低催化剂成本的同时提升催化活性与稳定性。

(3) 开发新型催化剂载体，构建和优化高效的催化反应体系。

参考文献

- [1] DOBRAVEC V, MATAK N, SAKULIN C, *et al.* Multilevel governance energy planning and policy: a view on local energy initiatives [J]. *Energy, Sustainability and Society*, 2021, 11(1): 2.
- [2] XU Z, LONG Q, DENG Y, *et al.* In situ synthesis and catalytic application of reduced graphene oxide supported cobalt nanowires [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 955-964.
- [3] XU W, LI W, LIU M, *et al.* P-bridged Fe-X-Co coupled sites in hollow carbon spheres for efficient hydrogen generation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 660: 792-799.
- [4] WANG Y, ZHU B, CHENG B, *et al.* Hollow carbon sphere-supported Pt/CoO_x hybrid with excellent hydrogen evolution activity and stability in acidic environment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 314: 121503.
- [5] XU Y, REN T, REN K, *et al.* Metal-organic frameworks-derived Ru-doped Co₂P/N-doped carbon composite nanosheet arrays as bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and urea oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127308.
- [6] ZHANG X, ZHANG Q, XU B, *et al.* Efficient Hydrogen Generation from the NaBH₄ Hydrolysis by Cobalt-Based Catalysts: Positive Roles of Sulfur-Containing Salts [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9376-9386.
- [7] ABDELHAMID H N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(1): 726-765.
- [8] KUMAR R, KARKAMKAR A, BOWDEN M, *et al.* Solid-state hydrogen rich boron-nitrogen compounds for energy storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(21): 5350-5380.
- [9] WANG C, WANG Q, FU F, *et al.* Hydrogen Generation upon Nanocatalyzed Hydrolysis of Hydrogen-Rich Boron Derivatives: Recent Developments [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(10): 2483-2493.
- [10] SALINAS-TORRES D, NAVLANI-GARCÍA M, MORI K, *et al.* Nitrogen-doped carbon materials as a promising platform toward the efficient catalysis for hydrogen generation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 571: 25-41.
- [11] SINIGAGLIA T, LEWISKI F, SANTOS MARTINS M E, *et al.* Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(39): 24597-24611.
- [12] WU S, SALMON N, LI M M-J, *et al.* Energy Decarbonization via Green H₂ or

- NH₃? [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 1021-1033.
- [13] XUE W, ZHAO B, LIU H, *et al.* Ultralow Pd bimetallic catalysts boost (de)hydrogenation for reversible H₂ storage [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 343: 123574.
- [14] GUO M, ZHAN J, WANG Z, *et al.* Supercapacitors as redox mediators for decoupled water splitting [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(2): 107709.
- [15] 刘军辉, 郭旭明, 宋亚坤, *et al.* 催化氨硼烷水解制氢研究进展 [J] 应用化学, 2021, 38(02): 157-169.
- [16] KOVAC A, PARANOS M, MARCIUS D. Hydrogen in energy transition: A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(16): 10016-10035.
- [17] DURBIN D J, MALARDIER-JUGROOT C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(34): 14595-14617.
- [18] HUANG X, LIU Y, WEN H, *et al.* Ensemble-boosting effect of Ru-Cu alloy on catalytic activity towards hydrogen evolution in ammonia borane hydrolysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 287: 119960.
- [19] AVARGANI V M, ZENDEHBOUDI S, SAADY N M C, *et al.* A comprehensive review on hydrogen production and utilization in North America: Prospects and challenges [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 269: 115927.
- [20] BAI S, JIA A, SONG J, *et al.* Metal-support interactions in heterogeneous catalytic hydrogen production of formic acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145612.
- [21] YAO Q, ZHANG X, LU Z-H, *et al.* Metal-organic framework-based catalysts for hydrogen production from liquid-phase chemical hydrides [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 493: 215302.
- [22] YAN C, WU Q, ZHENG J, *et al.* Solid-state hydrogen generation from NaBH₄ using mannitol as a bi-functional additive [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(83): 32459-32468.
- [23] LIAO J, LI Y, TIAN J, *et al.* Morphology engineering of hollow core@shell structured Co₃O₄@CuO-NiO for fast hydrogen release from ammonia borane methanolysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 680: 78-87.
- [24] WAN C, ZHOU L, XU S, *et al.* Defect engineered mesoporous graphitic carbon nitride modified with AgPd nanoparticles for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from formic acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132388.
- [25] LEE J-C, GOPALAN A-I, SAIANAND G, *et al.* Manganese and Graphene Included Titanium Dioxide Composite Nanowires: Fabrication, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activities [J]. Nanomaterials, 2020, 10(3).
- [26] VERMA S, SINHA-RAY S, SINHA-RAY S. Electrospun CNF Supported Ceramics as Electrochemical Catalysts for Water Splitting and Fuel Cell: A Review [J]. Polymers, 2020, 12(1).

- [27] DUAN Y, GUO P, SUI D, *et al.* Investigation on M@CuO_x/C (M=Ru, Rh, Pd and Pt) catalysts prepared by galvanic reduction for hydrogen evolution from ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(85): 36098-36109.
- [28] FU W, HAN C, LI D, *et al.* Polyoxometalates-engineered hydrogen generation rate and durability of Pt/CNT catalysts from ammonia borane [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 41: 142-148.
- [29] LIU Y, WEN H, ZHOU D, *et al.* Tuning surface d charge of Ni-Ru alloys for unprecedented catalytic activity towards hydrogen generation from ammonia borane hydrolysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 291: 120094.
- [30] LI P, CHEN R, HUANG Y, *et al.* Activating transition metal via synergistic anomalous phase and doping engineering towards enhanced dehydrogenation of ammonia borane [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 300: 120725.
- [31] GONG B, WU H, SHENG L, *et al.* Hydrolysis of Ammonia Borane on a Single Pt Atom Supported by N-Doped Graphene [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(11): 13231-13239.
- [32] SHORE S G, PARRY R W. Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” II. The Preparation of Ammonia-Borane [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(1): 8-12.
- [33] SHORE S G, PARRY R W. THE CRYSTALLINE COMPOUND AMMONIA-BORANE, 1 H₃NBH₃ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(22): 6084-6085.
- [34] 邹爱华, 林路贺, 周浪, *et al.* 氨硼烷合成、表征及金属纳米催化剂水解制氢研究进展 [J] 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(07): 909-920.
- [35] STAUBITZ A, ROBERTSON A P M, MANNERS I. Ammonia-Borane and Related Compounds as Dihydrogen Sources [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(7): 4079-4124.
- [36] VALERO-PEDRAZA M-J, COT D, PETIT E, *et al.* Ammonia Borane Nanospheres for Hydrogen Storage [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(2): 1129-1138.
- [37] STEPHENS F H, PONS V, TOM BAKER R. Ammonia-borane: the hydrogen source par excellence? [J]. Dalton Transactions, 2007, (25): 2613-2626.
- [38] KLOOSTER W T, KOETZLE T F, SIEGBAHN P E M, *et al.* Study of the N-H···H-B Dihydrogen Bond Including the Crystal Structure of BH₃NH₃ by Neutron Diffraction [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(27): 6337-6343.
- [39] FREE Z, HERNANDEZ M, MASHAL M, *et al.* A Review on Advanced Manufacturing for Hydrogen Storage Applications [J]. Energies, 2021, 14(24).
- [40] LI H, YAO Z, WANG X, *et al.* Review on Hydrogen Production from Catalytic Ammonia Borane Methanolysis: Advances and Perspectives [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(19): 11745-11759.
- [41] KALIDINDI S B, SANYAL U, JAGIRDAR B R. Nanostructured Cu and Cu@Cu(2)O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane

- [J]. Physical chemistry chemical physics : PCCP, 2008, 10(38): 5870-5874.
- [42] YANG X, CHENG F, TAO Z, *et al.* Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by carbon supported Co core–Pt shell nanoparticles [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(5): 2785-2789.
- [43] XU Q, CHANDRA M. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia–borane at room temperature [J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 364-370.
- [44] ZHAN W-W, ZHU Q-L, XU Q. Dehydrogenation of Ammonia Borane by Metal Nanoparticle Catalysts [J]. Acs Catalysis, 2016, 6(10): 6892-6905.
- [45] JIANG H-L, XU Q. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage [J]. Catalysis Today, 2011, 170(1): 56-63.
- [46] WANG Y, ZOU K, ZHANG D, *et al.* Co-Mo-B nanoparticles supported on carbon cloth as effective catalysts for the hydrolysis of ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(28): 14418-14427.
- [47] LI Y-T, ZHANG X-L, PENG Z-K, *et al.* Highly efficient hydrolysis of ammonia borane using ultrafine bimetallic RuPd nanoalloys encapsulated in porous g-C₃N₄ [J]. Fuel, 2020, 277: 118243.
- [48] WEI T Y, LIM K L, TSENG Y S, *et al.* A review on the characterization of hydrogen in hydrogen storage materials [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 1122-1133.
- [49] DEMIRCI U B. Mechanistic insights into the thermal decomposition of ammonia borane, a material studied for chemical hydrogen storage [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(7): 1900-1930.
- [50] CHEN Q-Q, LI Q, HOU C-C, *et al.* Enhancing electrostatic interactions to activate polar molecules: ammonia borane methanolysis on a Cu/Co(OH)₂ nanohybrid [J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(11): 2828-2835.
- [51] CHEN W, JI J, FENG X, *et al.* Mechanistic Insight into Size-Dependent Activity and Durability in Pt/CNT Catalyzed Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(48): 16736-16739.
- [52] WEN M, SUN B, ZHOU B, *et al.* Controllable assembly of Ag/C/Ni magnetic nanocables and its low activation energy dehydrogenation catalysis [J]. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2012, 22(24): 11988-11993.
- [53] ASIM M, ZHANG S, MARYAM B, *et al.* Pt loading to promote hydrogen evolution from ammonia-borane hydrolysis of Ni₂P under visible light [J]. Applied Surface Science, 2023, 620: 156787.
- [54] UMEGAKI T, OGAWA R, OHKI S, *et al.* Control of pore size in shell of hollow silica-alumina composite spheres for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. Journal of Porous Materials, 2019, 26(2): 611-617.
- [55] LI Z, HE T, LIU L, *et al.* Covalent triazine framework supported non-noble metal nanoparticles with superior activity for catalytic hydrolysis of ammonia borane: from mechanistic study to catalyst design [J]. Chemical Science, 2017, 8(1): 781-788.

- [56] CHEN W, LI D, WANG Z, *et al.* Reaction mechanism and kinetics for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane on a Pt/CNT catalyst [J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(1): 60-65.
- [57] HOU C-C, LI Q, WANG C-J, *et al.* Ternary Ni-Co-P nanoparticles as noble-metal-free catalysts to boost the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(8): 1770-1776.
- [58] XU Q, CHANDRA M. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446-447: 729-732.
- [59] FILIZ B C, FIGEN A K. Boron-doped Cobalt nanoparticles anchored to different activated carbon supports as recyclable catalysts for enhanced alkyl-substituted amine boranes dehydrogenation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(95): 40286-40303.
- [60] XU F, LIU X. "On-Off" Control for On-Demand Hydrogen Production from the Dehydrogenation of Formic Acid [J]. *Acs Catalysis*, 2021, 11(22): 13913-13920.
- [61] 徐长友. 多级孔纳米 SSZ-13 合成及负载金属催化性能研究 [D], 2022.
- [62] CHANDRA M, XU Q. A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 190-194.
- [63] TONBUL Y, AKBAYRAK S, ÖZKAR S. Magnetically separable rhodium nanoparticles as catalysts for releasing hydrogen from the hydrolysis of ammonia borane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 581-587.
- [64] NAVLANI-GARCÍA M, VERMA P, KUWAHARA Y, *et al.* Visible-light-enhanced catalytic activity of Ru nanoparticles over carbon modified g-C₃N₄ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 358: 327-333.
- [65] ZHU Y, XU G, ZHANG J, *et al.* Porous silica supported Ag core-Pd shell composite: Seed-mediated stepwise reduction and tunable dispersion for boosting catalytic hydrogen evolution [J]. *Fuel*, 2024, 355: 129473.
- [66] GIL-SAN-MILLAN R, GRAU-ATIENZA A, JOHNSON D T, *et al.* Improving hydrogen production from the hydrolysis of ammonia borane by using multifunctional catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(36): 17100-17111.
- [67] LI Y-T, ZHANG X-L, PENG Z-K, *et al.* Highly efficient hydrolysis of ammonia borane using ultrafine bimetallic RuPd nanoalloys encapsulated in porous g-C₃N₄ [J]. *Fuel*, 2020, 277: 118243.
- [68] MONAI M, MONTINI T, FONDA E, *et al.* Nanostructured PdPt nanoparticles: evidences of structure/performance relations in catalytic H₂ production reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 88-98.
- [69] GIL-SAN-MILLAN R, GRAU-ATIENZA A, JOHNSON D T, *et al.* Improving hydrogen production from the hydrolysis of ammonia borane by using multifunctional catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018,

- 43(36): 17100-17111.
- [70] FENG Y, WANG H, CHEN X, *et al.* Simple synthesis of Cu₂O-CoO nanoplates with enhanced catalytic activity for hydrogen production from ammonia borane hydrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 17164-17173.
 - [71] ZHOU J, FENG X, ZHAO Y, *et al.* Noble-metal-free CuNi/Co₃O₄ hybrid nanosheets as efficient and magnetically recyclable catalysts for hydrolysis of ammonia borane [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 923: 166345.
 - [72] WU H, LIU L, LIU X, *et al.* In situ construction of Co-Mo₂C on N-doped carbon for efficient hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 100: 330-340.
 - [73] FENG Y, WANG H, CHEN X, *et al.* Simple synthesis of Cu₂O-CoO nanoplates with enhanced catalytic activity for hydrogen production from ammonia borane hydrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 17164-17173.
 - [74] ASIM M, MARYAM B, ZHANG S, *et al.* Synergetic effect of Au nanoparticles and transition metal phosphides for enhanced hydrogen evolution from ammonia-borane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 638: 14-25.
 - [75] ZHANG J, LI H, ZHANG H, *et al.* Porously hierarchical Cu@Ni cubic-cage microstructure: Very active and durable catalyst for hydrolytically liberating H₂ gas from ammonia borane [J]. *Renewable Energy*, 2016, 99: 1038-1045.
 - [76] ZHANG J, CHEN W, GE H, *et al.* Synergistic effects in atomic-layer-deposited PtCo_x/CNTs catalysts enhancing hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 235: 256-263.
 - [77] LIU Y, ZHANG K, WANG M, *et al.* Out-of-plane CoRu nanoalloy axially coupling CoNC for electron enrichment to boost hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2022, 318: 121890.
 - [78] TONBUL Y, AKBAYRAK S, ÖZKAR S. Nanozirconia supported ruthenium(0) nanoparticles: Highly active and reusable catalyst in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 513: 287-294.
 - [79] MAO M, CHEN Q, WU J, *et al.* Anchoring and space-confinement effects to synthesize ultrasmall Pd nanoparticles for efficient ammonia borane hydrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 27244-27253.
 - [80] KARABOGA S, OZKAR S. Nanoalumina supported palladium(0) nanoparticle catalyst for releasing H₂ from dimethylamine borane [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 433-441.
 - [81] RAMASUBRAMANIAN V, LIENHARD D J, RAMSURN H, *et al.* Effect of Addition of K, Rh and Fe Over Mo/HZSM-5 on Methane Dehydroaromatization Under Non-oxidative Conditions [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(4): 950-964.
 - [82] YIN C, LIU Y, XIA Q, *et al.* Oxygen vacancy-rich nitrogen-doped CO₃O₄

- nanosheets as an efficient water-resistant catalyst for low temperature CO oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 427-435.
- [83] ZHANG X, BO C, CAO S, *et al.* Stability improvement of a Pt/TiO₂ photocatalyst during photocatalytic pure water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(45): 24381-24387.
- [84] CHON B, CHOI S, SEO Y, *et al.* InP-Quantum Dot Surface-Modified TiO₂ Catalysts for Sustainable Photochemical Carbon Dioxide Reduction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(18): 6033-6044.
- [85] CHU M, LI Y, CUI K, *et al.* Enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide into carbon monoxide by electric field generation and defect engineering in TiO₂ [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(2): 999-1007.
- [86] ALCUDIA-RAMOS M A, FUENTEZ-TORRES M O, ORTIZ-CHI F, *et al.* Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 38-45.
- [87] SHEN R, LIU Y, ZHANG H, *et al.* Coupling oxygen vacancy and hetero-phase junction for boosting catalytic activity of Pd toward hydrogen generation [J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2023, 328: 122484.
- [88] LI S, LIN L, YAO L, *et al.* MOFs-derived Co-C@C hollow composites with high-performance electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 856: 158183.
- [89] YANG F, DU M, YIN K, *et al.* Applications of Metal-Organic Frameworks in Water Treatment: A Review [J]. *Small*, 2022, 18(11).
- [90] RONDA-LEAL M, OSMAN S M, WON JANG H, *et al.* Selective hydrogenation of furfural using TiO₂-Fe₂O₃/C from Ti-Fe-MOFs as sacrificial template: Microwave vs Continuous flow experiments [J]. *Fuel*, 2023, 333: 126221.
- [91] ZHOU Y-H, CAO X, NING J, *et al.* Pd-doped Cu nanoparticles confined by ZIF-67@ZIF-8 for efficient dehydrogenation of ammonia borane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(56): 31440-31451.
- [92] AKBAYRAK S, KAYA M, VOLKAN M, *et al.* Palladium(0) nanoparticles supported on silica-coated cobalt ferrite: A highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, 147: 387-393.
- [93] AKBAYRAK S, TONBUL Y, OZKAR S. Magnetically Separable Rh⁰/Co₃O₄ Nanocatalyst Provides over a Million Turnovers in Hydrogen Release from Ammonia Borane [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(10): 4216-4224.
- [94] MIAO H, MA K, ZHU H, *et al.* Ammonia borane dehydrogenation and selective hydrogenation of functionalized nitroarene over a porous nickel-cobalt bimetallic catalyst [J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(26): 14580-14585.
- [95] LIAO J, LV F, FENG Y, *et al.* Electromagnetic-field-assisted synthesis of Ni

- foam film-supported CoCu alloy microspheres composed of nanosheets: A high performance catalyst for the hydrolysis of ammonia borane [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 122: 16-19.
- [96] XU L, PAN Y, LI H, *et al.* Highly active and water-resistant Lanthanum-doped platinum-cobalt oxide catalysts for CO oxidation [J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2023, 331: 122678.
- [97] ANGI O S, MURATHAN H B, OZKAN G, *et al.* Non-linear kinetic analysis of catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with nano-structured Pd/TiO₂ catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(95): 40430-40444.
- [98] WANG W, LU Z-H, LUO Y, *et al.* Mesoporous Carbon Nitride Supported Pd and Pd-Ni Nanoparticles as Highly Efficient Catalyst for Catalytic Hydrolysis of NH₃BH₃ [J]. *Chemcatchem*, 2018, 10(7): 1620-1626.
- [99] MANNA J, AKBAYRAK S, OZKAR S. Palladium(0) nanoparticles supported on polydopamine coated CoFe₂O₄ as highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 208: 104-115.
- [100] SUN D, LI P, YANG B, *et al.* Monodisperse AgPd alloy nanoparticles as a highly active catalyst towards the methanolysis of ammonia borane for hydrogen generation [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(107): 105940-105947.
- [101] YAO Q, YANG K, HONG X, *et al.* Base-promoted hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by noble-metal-free nanoparticles [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(3): 870-877.
- [102] QU X, JIANG R, LI Q, *et al.* The hydrolysis of ammonia borane catalyzed by NiCoP/OPC-300 nanocatalysts: high selectivity and efficiency, and mechanism [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(4): 850-860.
- [103] KARATAŞ Y, ZENGİN A, GÜLCAN M. Preparation and characterization of amine-terminated delafossite type oxide, CuMnO₂-NH₂, supported Pd (0) nanoparticles for the H₂ generation from the methanolysis of ammonia-borane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(36): 16036-16046.
- [104] LIU B, XU Y, ZHANG S, *et al.* FeCo alloy encapsulated within carbon nanotube as efficient and stable catalyst for ammonia borane hydrolysis [J]. *Materials Letters*, 2019, 239: 124-127.
- [105] YÜKSEL ALPAYDIN C, GÜLBAY S K, OZGUR COLPAN C. A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(5): 3414-3434.
- [106] NOZAKI A, TANIHARA Y, KUWAHARA Y, *et al.* Skeletal Ni Catalysts Prepared from Amorphous Ni-Zr Alloys: Enhanced Catalytic Performance for Hydrogen Generation from Ammonia Borane [J]. *Chemphyschem*, 2016, 17(3): 412-417.
- [107] YAMASHITA H, MORI K, KUWAHARA Y, *et al.* (Invited) Design of Plasmonic Catalysts Efficient H₂ Production from Hydrogen Storage Molecules [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2017, MA2017-02(42): 1859.

- [108] FANG Y, XIAO Z, LI J, *et al.* Formation of a Highly Reactive Cobalt Nanocluster Crystal within a Highly Negatively Charged Porous Coordination Cage [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(19): 5283-5287.
- [109] JUNG S M, GRANGE P. Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ SCR catalyst: influence of SO_4^{2-} content [J]. *Catalysis Today*, 2000, 59(3): 305-312.
- [110] QIN C, WU W, GOMAA H, *et al.* Hydrogel-based catalysts for hydrogen generation by the hydrolysis of B-H compounds under external physical fields [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 86: 518-535.
- [111] LI S-J, KANG X, WULAN B-R, *et al.* Noble-Metal-Free Ni-MoO Nanoparticles Supported on BN as a Highly Efficient Catalyst toward Complete Decomposition of Hydrazine Borane [J]. *Small*, 2018, 2(12): 1800250.
- [112] GAO M, YU Y, YANG W, *et al.* Ni nanoparticles supported on graphitic carbon nitride as visible light catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(8): 3506-3513.
- [113] SHEN R, LIU Y, WEN H, *et al.* Engineering Bimodal Oxygen Vacancies and Pt to Boost the Activity Toward Water Dissociation [J]. *Small*, 2022, 18(8): 2105588.
- [114] ASIM M, ZHANG S, MARYAM B, *et al.* Pt loading to promote hydrogen evolution from ammonia-borane hydrolysis of Ni_2P under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 620: 156787.
- [115] LI Y-T, ZHANG S-H, ZHENG G-P, *et al.* Ultrafine Ru nanoparticles anchored to porous g- C_3N_4 as efficient catalysts for ammonia borane hydrolysis [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2020, 595: 117511.
- [116] ZHANG J, LI J, YANG L, *et al.* Efficient hydrogen production from ammonia borane hydrolysis catalyzed by TiO_2 -supported RuCo catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(5): 3964-3973.
- [117] WANG Y, ZHU B, CHENG B, *et al.* Hollow carbon sphere-supported Pt/ CoO_x hybrid with excellent hydrogen evolution activity and stability in acidic environment [J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2022, 314: 121503.
- [118] XU Y, REN T, REN K, *et al.* Metal-organic frameworks-derived Ru-doped $\text{Co}_2\text{P/N}$ -doped carbon composite nanosheet arrays as bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and urea oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127308.
- [119] YAN J-M, ZHANG X-B, SHIOYAMA H, *et al.* Room temperature hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by Co nanoparticles [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 1091-1094.
- [120] SUN T, WANG Y, LONG Y, *et al.* Ultrafast, dry microwave-assisted surface property modulations to boost carbon stabilized Ru nanocatalyst for catalytic hydrogen evolution [J]. *Fuel*, 2022, 309: 122203.
- [121] KILINC D. A new insight on efficient ammonia borane dehydrogenation with Ru-Imine@ Al_2O_3 catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,

- 2024, 86: 1107-1117.
- [122] SEREF E, TERCAN M, OZAY H, *et al.* Rapid preparation of Ru(0) nanoparticles stabilized with water-soluble biopolymer for hydrogen production from ammonia borane: Development of battery-like hydrolysis media [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(78): 30420-30434.
 - [123] WANG J, ZHAO X, QIN G, *et al.* Hydrogen Production from Ammonia Borane Hydrolysis Catalyzed by Metal Oxide-Based Materials [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2023, 97(5): 854-877.
 - [124] HUANG X, LIU Y, WEN H, *et al.* Ensemble-boosting effect of Ru-Cu alloy on catalytic activity towards hydrogen evolution in ammonia borane hydrolysis [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2021, 287: 119960.
 - [125] LI X, OZTURK I, ULLAH S, *et al.* Can top-pollutant economies shift some burden through insurance sector development for sustainable development? [J]. Economic Analysis and Policy, 2022, 74: 326-336.
 - [126] ALPAYDIN C Y, GULBAY S K, COLPAN C O. A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(5): 3414-3434.
 - [127] PENG H, XIONG Z, GAN Z, *et al.* Microcapsule MOFs@MOFs derived porous "nut-bread" composites with broadband microwave absorption [J]. Composites Part B-Engineering, 2021, 224: 109170.
 - [128] WEI Q, QIU S, YIN C, *et al.* Nitrogen-doped carbon encapsulated Ru-decorated Co₂P supported on graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from ammonia borane [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 921: 166207.
 - [129] LIN W, DING M, OUYANG B, *et al.* Ultrafine metallic cobalt nanoparticle encapsulated in N-doped carbon as high-efficiency catalysts for reduction of 4-nitrophenol [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2023, 37(2).
 - [130] PRABU S, VINU M, CHIANG K-Y. Ultrafine Ru nanoparticles in shape control hollow octahedron MOF derived cobalt oxide@carbon as high-efficiency catalysts for hydrolysis of ammonia borane [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2022, 139:104511.
 - [131] ZHOU D, HUANG X, WEN H, *et al.* Ru-Fe nanoalloys supported on N-doped carbon as efficient catalysts for hydrogen generation from ammonia borane [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(7): 3677-3686.
 - [132] JIANG R, MENG J, YANG S, *et al.* Ru nanoclusters confined in N, O-codoped porous carbon as robust catalysts for hydrolytic dehydrogenation of NH₃BH₃ [J]. Applied Surface Science, 2022, 606: 154795.
 - [133] PENG Z, WANG Y, YIN C, *et al.* Uniform dispersion of ultrafine ruthenium nanoparticles on nano-cube ceria as efficient catalysts for hydrogen production from ammonia-borane hydrolysis [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2023, 7(3): 821-831.
 - [134] YE M, WU J, FAN G. Hierarchical porous cobalt/carbon hybrid anchored Ru-catalyzed ammonia-borane hydrolysis for efficient H₂ release [J]. Fuel, 2022,

321: 123982.

- [135] HE Y, CHEN Y, FAN G, *et al.* Construction of anchoring traps-reinforced ultrafine ruthenium nanoparticles as efficient catalysts for boosting H₂ production from ammonia-borane hydrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51: 1207-1217.
- [136] LUO Y, TIAN Y, YANG S, *et al.* Coupling ultralow-content ruthenium with nickel hydroxide via corrosion engineering for highly efficient hydrogen generation from ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(83): 35184-35194.
- [137] FU L, CAI L. Ru nanoparticles loaded on tannin immobilized collagen fibers for catalytic hydrolysis of ammonia borane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(18): 10749-10762.
- [138] HE Y, PENG Y, WANG Y, *et al.* Air-engaged fabrication of nitrogen-doped carbon skeleton as an excellent platform for ultrafine well-dispersed RuNi alloy nanoparticles toward efficient hydrolysis of ammonia borane [J]. Fuel, 2021, 297: 120750.

致谢

行文至此，硕士研究生生涯即将落下帷幕。从入学时的不甘和遗憾，到现在的感恩与不舍，中间是三年来的美好际遇，感恩这弥足珍贵的时光！在此论文完成之际，谨向所有给予我支持与帮助的师长、亲友致以最诚挚的谢意。

首先要深深感谢我的导师林伟伟副研究员。三年来，导师以其渊博的学识、严谨的治学态度和因材施教的教育理念，为我的学术研究指明方向。从核心概念的厘清到论证链条的修补，您以庖丁解牛般的学术洞察力，引导我穿透现象看本质。从选题论证到方法设计，从实验开展到论文修改，每个环节都凝聚着导师的心血。您“授人以渔”的指导方式，不仅教会我科研方法，更塑造了我独立思考的能力。

衷心感谢化学与环境工程学院的各位授课教师，您们精彩的课堂教学为我打下坚实的专业基础。同时也感谢答辩组专家提出的宝贵意见，不仅使本研究得以进一步完善，也让我从您们的敦敦教诲中学到了许多宝贵经验。

感谢三年以来各位朋友们的陪伴，与你们在三千米海拔的高山上观赏云破日出，于幽静的古寺中寻找内心的净土，在晃荡了千年的索桥上看江水以排山倒海之势呼啸而来，奔赴祖国的大好河山成为抚慰心灵的一味良药，亦是属于我们一辈子最美好的回忆。

最后，将最柔软的谢意献给我的父母。视频通话里你们藏起的白发，快递箱中沉甸甸的家乡味道，二十余年如一日的“放手去闯”，这些无声的托举让我得以在学术天空自由翱翔。

人生如逆旅，我亦是行人。谨以这篇不完美的论文，献给所有在我生命经纬线上留下坐标的人们。前路虽远，行则将至。

2025年5月8日

陆伟