



# 制氢与储氢材料 及其应用研究

赵鑫 胡锋 可丹丹◎著



燕山大学出版社  
YANSHAN UNIVERSITY PRESS

内蒙古自然科学基金及内蒙古自治区科技成果转化项目“稀土镁系纳米储氢材料及其应用系统”  
(CGZH2018152)

内蒙古自然科学基金项目“燃料电池用稀土镁系  $\text{PrMg}_{12}$  型合金储氢性能催化改性研究”  
(2020LH05024)

内蒙古自然科学基金项目“ $\text{CoC}(\text{N})_x$  纳米催化剂的可控制备及其催化制氢性能研究”(2019BS05020)

内蒙古科技大学创新基金项目“过渡金属@功能化石墨烯高效制氢催化剂研究”(2019QDL-B07)

# 制氢与储氢材料及其应用研究

赵 鑫 胡 锋 可丹丹 著



燕山大学出版社

· 秦皇岛 ·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

制氢与储氢材料及其应用研究 / 赵鑫, 胡锋, 可丹丹著. —2 版. —秦皇岛: 燕山大学出版社, 2023.6

ISBN 978-7-5761-0472-1

I. ①制… II. ①赵… ②胡… ③可… III. ①制氢—研究②储氢合金—研究 IV.①TE624.4②TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2022) 第 257162 号

## 制氢与储氢材料及其应用研究

赵鑫 胡锋 可丹丹 著

---

出版人: 陈玉

责任编辑: 孙志强

责任印制: 吴波

出版发行:  燕山大学出版社  
YANSHAN UNIVERSITY PRESS

地 址: 河北省秦皇岛市河北大街西段 438 号

印 刷: 秦皇岛墨缘彩印有限公司

策划编辑: 孙志强

封面设计: 刘韦希

电 话: 0335-8387555

邮政编码: 066004

经 销: 全国新华书店

---

开 本: 710mm×1000mm 1/16

版 次: 2023 年 6 月第 2 版

书 号: ISBN 978-7-5761-0472-1

定 价: 49.00 元

印 张: 12.5

印 次: 2023 年 6 月第 1 次印刷

字 数: 200 千字

---

版权所有 侵权必究

如发生印刷、装订质量问题, 读者可与出版社联系调换

联系电话: 0335-8387718

# 前 言

进入 21 世纪以来,随着科技的进步和人们对环境可持续发展的迫切要求,绿色清洁能源(如太阳能、风能、氢能等)替代传统化石能源的话题已经逐渐由理论研究步入现实生活。在众多绿色清洁能源中,氢能因其能源密度高、储量丰富和制备价格低廉等优点被纳入新能源体系中作为能源载体。实现轻质储氢材料高效稳定地制取氢气成为研究的热点,同时,作为镍氢电池负极材料的储氢合金需求量大增,随着科技的发展对其性能的要求也越来越高,这一事实推动储氢合金的研究领域迅猛发展。

本书总结了以负载型钴基催化剂催化氨硼烷制氢体系及其相关研究实例、以  $Mg_2Ni$  合金为基础的复合材料气固储氢性能及其相关研究实例、以  $CeMg_{12}$  系储氢合金为基础的复合材料气固储氢性能和电化学储氢性能研究及其相关研究实例,并对制氢体系和储氢体系研究的制备和表征方法进行了详细介绍。

本书编写分工如下:第 1 章 1.2、1.3,第 2 章 2.1、2.2,第 4 章由内蒙古科技大学赵鑫编写;第 1 章 1.4,第 2 章 2.4,第 5 章,第 6 章由内蒙古科技大学胡锋编写;第 1 章 1.1,第 2 章 2.3,第 3 章由内蒙古科技大学可丹丹编写。全书由赵鑫做统一定稿。

本书在编写过程中参考了大量国内外文献资料和专著,限于篇幅只列出了主要参考文献。由于作者水平所限,难免有错误和不足之处,恳请读者批评指正。

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
引言 .....	1
1.1 制氢材料 .....	2
1.1.1 氢的制取 .....	3
1.1.2 水解制氢材料 .....	4
1.2 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 制氢性能 .....	4
1.3 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解制氢机制 .....	8
1.4 储氢材料 .....	11
1.4.1 储氢材料简介 .....	11
1.4.2 储氢材料的电化学储氢原理 .....	13
1.4.3 储氢材料的气态储氢原理 .....	14
1.5 Mg-Ni 系储氢合金 .....	17
1.6 RE-Mg 系储氢合金 .....	22
1.7 制氢及镁基储氢材料未来的发展趋势 .....	26
第 2 章 实验材料与方法 .....	28
2.1 实验试剂与仪器 .....	28
2.1.1 实验试剂 .....	28
2.1.2 仪器设备 .....	28
2.2 材料的制备与表征 .....	29
2.2.1 材料的制备 .....	29
2.2.2 粉末 X 射线衍射分析(XRD) .....	29
2.2.3 扫描电镜分析(SEM) .....	30
2.2.4 透射电镜分析(TEM) .....	30
2.2.5 X 射线光电子能谱分析(XPS) .....	30

2.2.6	傅里叶变换红外吸收光谱(FT-IR)	30
2.2.7	紫外可见吸收光谱(UV-vis)	31
2.2.8	拉曼光谱分析(Raman)	31
2.2.9	热重分析(TGA)	31
<b>2.3</b>	<b>催化水解制氢性能测试</b>	<b>31</b>
2.3.1	反应速率的确定	32
2.3.2	反应动力学性能测试	32
2.3.3	反应活化能的确定	33
2.3.4	催化剂循环性能测试	34
<b>2.4</b>	<b>储氢性能测试</b>	<b>34</b>
2.4.1	PCT 测试仪原理	34
2.4.2	合金样品气态储氢性能测试	35
2.4.3	合金样品电化学储氢性能测试	36
<b>第 3 章</b>	<b>制氢材料研究实例</b>	<b>40</b>
<b>3.1</b>	<b>杨梅果状 Co@rGO 对氨硼烷水解放氢性能的影响</b>	<b>40</b>
3.1.1	杨梅果状 Co@rGO 的制备及结构表征	40
3.1.2	杨梅果状 Co@rGO 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢性能研究	42
3.1.3	杨梅果状 Co@rGO 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢动力学性能	43
3.1.4	杨梅果状 Co@rGO 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢循环性能	47
<b>3.2</b>	<b>杨梅果状 Co-Mo@rGO 的制备、结构表征及催化 AB 水解放氢性能研究</b>	<b>50</b>
3.2.1	杨梅果状 Co-Mo@rGO 的制备	50
3.2.2	杨梅果状 Co-Mo@rGO 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢性能研究	51
3.2.3	杨梅果状 $\text{Co}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}$ @rGO 的结构表征	54
3.2.4	杨梅果状 $\text{Co}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}$ @rGO 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢动力学性能	55
3.2.5	杨梅果状 $\text{Co}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}$ @rGO 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢循环性能	57

<b>3.3 PAMAM 修饰 Ag-Co 的制备及催化 <math>\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3</math> 水解放氢性能</b>	
研究 .....	60
3.3.1 Ag-Co/PAMAM 催化剂的制备 .....	61
3.3.2 Ag-Co/PAMAM 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢性能 .....	62
3.3.3 Ag-Co/PAMAM 催化剂的表征 .....	64
3.3.4 $\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ /PAMAM 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解反应机理分析 .....	70
3.3.5 $\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ /PAMAM 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢动力学 性能 .....	71
3.3.6 $\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ /PAMAM 催化 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解放氢循环性能 .....	74
<b>3.4 小结 .....</b>	<b>76</b>
<b>第 4 章 <math>\text{Mg}_2\text{Ni}</math> 基气态储氢材料研究实例 .....</b>	<b>78</b>
<b>4.1 <math>\text{Mg}_2\text{Ni}+x \text{ wt. } \% \text{LaMg}_2\text{Ni} (x=0, 10, 20 \text{ 和 } 30)</math> 复合材料储氢性能的</b>	
研究 .....	78
4.1.1 $\text{Mg}_2\text{Ni}+x \text{ wt. } \% \text{LaMg}_2\text{Ni} (x=0, 10, 20 \text{ 和 } 30)$ 复合材料的微观 结构 .....	78
4.1.2 $\text{Mg}_2\text{Ni}+x \text{ wt. } \% \text{LaMg}_2\text{Ni} (x=0, 10, 20 \text{ 和 } 30)$ 复合材料储氢热 力学性能 .....	81
4.1.3 $\text{Mg}_2\text{Ni}+x \text{ wt. } \% \text{LaMg}_2\text{Ni} (x=0, 10, 20 \text{ 和 } 30)$ 复合材料储氢动 力学性能 .....	82
<b>4.2 <math>\text{Mg}_2\text{Ni}+20 \text{ wt. } \% \text{REMg}_2\text{Ni} (\text{RE}=\text{La}, \text{Pr} \text{ 和 } \text{Nd})</math> 复合材料储氢性能</b>	
的研究 .....	84
4.2.1 $\text{Mg}_2\text{Ni}+20 \text{ wt. } \% \text{REMg}_2\text{Ni} (\text{RE}=\text{La}, \text{Pr} \text{ 和 } \text{Nd})$ 复合材料的 微观结构 .....	84
4.2.2 $\text{Mg}_2\text{Ni}+20 \text{ wt. } \% \text{REMg}_2\text{Ni} (\text{RE}=\text{La}, \text{Pr} \text{ 和 } \text{Nd})$ 复合材料储 氢动力学性能 .....	88
4.2.3 $\text{Mg}_2\text{Ni}+20 \text{ wt. } \% \text{REMg}_2\text{Ni} (\text{RE}=\text{La}, \text{Pr} \text{ 和 } \text{Nd})$ 复合材料储 氢热力学性能 .....	90
<b>4.3 Ti 和 Nb 的氢化物 (<math>\text{TiH}_2</math> 和 <math>\text{NbH}</math>) 对 <math>\text{Mg}_2\text{Ni}</math> 合金储氢性能的</b>	
影响 .....	93

4.3.1	Mg <sub>2</sub> Ni+10 wt. % TMH (TMH=TiH <sub>2</sub> 和 NbH)复合材料的 微观结构 .....	93
4.3.2	Mg <sub>2</sub> Ni+10 wt. % TMH (TMH=TiH <sub>2</sub> 和 NbH)复合材料的 储氢性能 .....	96
4.3.3	Ti 和 Nb 的氢化物的作用 .....	102
<b>4.4</b>	<b>Ti 和 Nb 的氮化物 (TiN、NbN)对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金储氢性能的影响 .....</b>	<b>103</b>
4.4.1	Mg <sub>2</sub> Ni+10 wt. % TMN (TMN=TiN 和 NbN) 复合材料的 微观结构 .....	103
4.4.2	Mg <sub>2</sub> Ni+10 wt. % TMN (TMN=TiN 和 NbN) 复合材料的 储氢性能 .....	106
4.4.3	Ti 和 Nb 的氮化物的作用机制 .....	112
<b>4.5</b>	<b>小结 .....</b>	<b>114</b>
<b>第 5 章</b>	<b>CeMg<sub>12</sub> 型合金电化学储氢性能研究实例 .....</b>	<b>116</b>
<b>5.1</b>	<b>球磨 CeMg<sub>12</sub>/Ni 储氢合金微观结构及电化学性能 .....</b>	<b>116</b>
5.1.1	微观结构及相组成 .....	117
5.1.2	电化学性能 .....	118
<b>5.2</b>	<b>球磨 CeMg<sub>12</sub>/Ni/TiF<sub>3</sub> 储氢合金微观结构及电化学性能 .....</b>	<b>126</b>
5.2.1	微观结构及相组成分析 .....	126
5.2.2	合金电化学储氢性能 .....	128
<b>5.3</b>	<b>小结 .....</b>	<b>134</b>
<b>第 6 章</b>	<b>CeMg<sub>12</sub> 型合金微观结构及气态储氢性能 .....</b>	<b>136</b>
<b>6.1</b>	<b>CeMg<sub>12</sub>/Ni 合金微观结构及气态储氢性能 .....</b>	<b>136</b>
6.1.1	合金微观结构分析 .....	136
6.1.2	合金材料气态吸/放氢性能 .....	139
<b>6.2</b>	<b>CeMg<sub>12</sub>/Ni/TiF<sub>4</sub> 合金微观结构及气态储氢性能 .....</b>	<b>146</b>
6.2.1	合金材料微观结构分析 .....	146
6.2.2	合金气态储氢性能分析 .....	150
<b>6.3</b>	<b>CeMg<sub>12</sub>/Ni/NbF<sub>5</sub> 合金微观结构及气态储氢性能 .....</b>	<b>157</b>



---

6.3.1 合金材料微观结构分析 .....	157
6.3.2 合金气态储氢性能分析 .....	161
6.3.3 合金材料气态吸/放氢动力学性能 .....	164
<b>6.4 小结 .....</b>	<b>168</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>170</b>

# 第 1 章 绪 论

## 引言

进入 21 世纪以来,随着科技的进步和人们对环境可持续发展的迫切要求,绿色清洁能源(如太阳能、风能、氢能等)替代传统化石能源的话题已经逐渐由理论研究步入现实生活。在众多绿色清洁能源中,氢能因其能源密度高、储量丰富、清洁无毒、发热值高和可循环性好而受到持续、广泛的关注。由于氢能体系是以氢的化学反应提供能量,因此,如何高效、便捷地获取氢成为推动氢能发展的关键环节;同时,氢能的利用仍然受制于氢的制备、存储和运输等方面,尤其是氢能的存储更成为氢能实际应用的瓶颈之一。

国家发展改革委在《能源技术革命创新行动计划(2016—2030 年)》中提出:“在大规模制氢、分布式制氢、氢的储运材料与技术,以及加氢站等方面开展研发与攻关作为战略方向,突破制氢关键技术,设计开发高活性、高稳定性和低成本的加氢/脱氢催化剂。”在分布式制氢体系中,储氢介质分解制氢以其优良的便捷性和可控性而成为最具应用前景的制氢技术。氨硼烷作为储氢介质,因其理论储氢容量高达 19.6 wt. % 而备受人们关注。然而,如何使其蕴含的大量氢得以释放是推动其实际应用的关键环节。固体氨硼烷的热分解反应过程复杂,需要较高温度( $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$ )才能完全分解,并且其水溶液在常温常压下具有较高的稳定性,相对稳定的化学性质使氨硼烷放氢应用范围受到极大限制。然而,向氨硼烷水溶液中加入金属催化剂后,在催化剂的作用下,氨硼烷与水在室温甚至低温下分解产生氢气,不需要额外提供能量;反应的速率一般较快,可以满足高速、纯净氢气流的使用要求。通过研究催化剂组成发现,贵金属催化剂具有较高的催化活性,例如在 Pt 催化剂作用下,氨硼烷的水解反应能够迅速进行。然而,贵金属催化剂因其昂贵的价格难以得到广泛应用,阻碍了氨硼烷作为储氢材料的实际应用。因此,为了降低氨硼烷水解放氢反应成本,提高其实际应用价值,改善过渡金属催化剂的催化活性成为人们的研究热点。

储氢材料由于具有吸/放氢特性,成为最具发展潜能的氢存储手段。2010 年,

美国能源部(DOE)在未来能源计划中提出:到2017年,氢能源系统的储氢量达到5.5 wt.%,以满足燃料电池等以氢气作为能源材料的能源系统。2013年的DOE金属氢化物卓越中心5年研究报告中指出:在目前研究的储氢材料体系中,镁基储氢材料由于其优良的可逆吸/放氢性能及较高的储氢容量,依然是目前储氢材料中最具应用前景的储氢材料。在镁基储氢材料储氢性能改善的研究中,降低镁基储氢材料氢化物的热力学稳定性并提高其可逆吸/放氢动力学性能一直是该领域研究的重点。虽然纯镁氢化物( $\text{MgH}_2$ )在镁基储氢材料中具有最高的储氢容量(7.6 wt.%)和能量密度(9 MJ/kg Mg),但是较高的热力学稳定性及较差的吸/放氢动力学性能制约了其实际应用范围。研究人员分别采用将Mg与过渡金属元素制备得到镁基储氢合金、添加化合物添加剂以及物理限域等方法以改善 $\text{MgH}_2$ 的吸/放氢性能。在众多镁基储氢合金中, $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 合金以其相对优良的储氢动力学性能和较低的可逆吸/放氢温度而具有较广阔的应用前景。为了进一步提高 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 合金的储氢性能,引入第三种元素使之成为三元多相储氢合金以及细化合金颗粒尺寸能够使 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 合金的储氢性能得到明显改善。同时,具有催化活性的化合物添加剂(过渡金属化合物、轻质储氢材料、金属间化合物等)与 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 合金通过球磨方式制备成复合材料后也能够有效提高其吸/放氢性能。

## 1.1 制氢材料

随着近年来新能源技术的不断发展,核能、太阳能、地热能、风能、生物能、海洋能和氢能等化石燃料以外的新型替代能源逐渐步入人们的日常生活,其中,氢能技术的发展最为引人注目,这是由于与传统化石能源和其他新型能源相比,氢能具有以下特点:

(1) 资源丰富:氢作为自然界中存在最普遍的元素,它在构成宇宙的物质中约占75%,并且其氧化放热后的产物为水,形成一个取之于水又用之于水的良性循环,保证氢能体系资源的取之不尽,用之不竭。

(2) 能量值高:氢的燃烧性能好,点燃快,其发热值仅次于核能,达到 $(1.21\sim 1.43)\times 10^5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ H}_2$ ,分别是常用化石燃料中的汽油和焦炭发热值的3和4.5倍。

(3) 用途广泛:氢气的化学性质活泼,可直接应用于发动机燃料、燃料电池

和化工原料,并且无须对现有技术装备做重大改造。

(4) 易储存:氢能能够以氢气的形式被储存起来,因此它可以作为沟通和连接其他如太阳能、风能等可再生能源之间的桥梁,将其他不可储存的可再生能源转变为可储存的氢能。

(5) 环境友好:氢本身不具有毒性,其在能量存储和释放过程中也不产生有毒有害物质,是目前最清洁的能源。

近年来,世界各国都制订了氢能发展规划和相应计划,并投入大量经费支持氢能开发和应用示范活动,开始了对氢能应用更加深入和广泛的研究。然而,随着移动能源的快速发展,氢能体系也面临着如何方便、快捷地将氢转化成能源的难题,其中的关键环节是氢在能源系统中的快速获取。虽然氢元素在地球上的分布广泛,但是主要以化合物的形式存在,导致其难以被直接利用,同时,由于氢的密度低,当作为移动能源时,常温常压下的氢难以被直接使用。因此,实现氢的密集存储和可控释放以达到其应用的便捷性和移动性,是推动氢能进一步发展的关键。

### 1.1.1 氢的制取

氢的获取途径比较广泛,这是由于在大多数物质中,都有氢原子的存在,而如何使这些化合物中的氢原子变为单质氢成为获取氢气的关键。自 1766 年,英国物理学家和化学家卡文迪许用金属与酸反应制得氢气以来,经过多年的发展,氢的制取技术获得了极大进步。目前被广泛应用的制氢方法有:电解水制氢、化石原料制氢、生物制氢、太阳能制氢和化合物分解制氢。

随着制氢方法的进步,氢气作为储能物质的应用得到快速发展。由于近年来移动能源需求的持续增长,如何快速、便捷地获取氢气以供应移动工具的能源需求成为研究热点,这导致对于化合物分解制氢体系的研究,尤其是储氢材料放氢性能的研究成为关键,其中主要包含如何提高储氢材料的放氢容量、放氢温度及放氢速率。美国能源部(DOE)在未来能源计划中提出:为了满足燃料电池等以氢气作为能源材料的能源系统作为移动能源的使用要求,氢能源系统的储氢量需达到 5.5 wt. %。然而,目前满足该要求的储氢材料的热分解温度均高于 520 K。这限制了其作为移动氢源的实际应用,为此,研究人员展开大量工作,探索降低高容量储氢材料释氢热力学和动力学的方法。在研究中发现,储氢材料除热分解放氢的方式外,还可以通过与水或醇发生反应进而实现在温

和条件下放氢的目的,人们将这种制氢方式统称为水解制氢。这一方法的发现既实现了即时制氢和现场制氢,满足储氢材料为移动供氢源的要求,又解决了储氢材料在制氢时的安全问题,因而成为目前最具应用前景的制氢方式。

### 1.1.2 水解制氢材料

由于水解制氢材料种类繁多,反应机制各有不同,因此针对于水解制氢材料的元素组成,研究人员根据其化学性质将其分为金属、离子型氢化物、配位氢化物和氨硼烷及金属氨硼烷,其特点如下:

**金属:**主要包括碱金属、碱土金属和金属铝等。此类材料因其自身具有较低的电负性,能够直接与水分子反应产生氢气。但是由于这些单质金属化学性质活泼,存储条件苛刻,容易在金属表面生成致密的氧化膜从而阻碍其水解放氢反应。

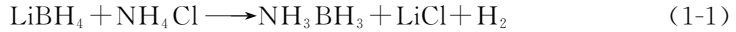
**离子型氢化物:**主要包括碱金属及碱土金属氢化物,如  $\text{LiH}$ 、 $\text{NaH}$ 、 $\text{MgH}_2$  和  $\text{CaH}_2$  等。该类型水解制氢材料与其对应的金属单质相比,具有更高的反应活性并且在水解放氢过程中能够释放出更多氢气。由于离子型氢化物中氢原子呈  $-1$  价,因此其水解反应活性受溶液 pH 影响显著。

**配位氢化物:**主要包括  $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaAlH}_4$  和  $\text{LiAlH}_4$  等。该类化合物与离子型氢化物相比具有较高的储氢容量,在水解放氢反应时能够释放出大量氢气,并且由于其化学性质活泼,因此水解反应放氢速率极快并产生大量反应热。上述特性使此类储氢物质在水解反应时容易产生燃烧爆炸现象,存在一定的安全隐患。

**氨硼烷及金属氨硼烷:**氨硼烷作为一种固态储氢材料,因其具有极高的理论储氢量(19.6 wt. %)以及相对良好的放氢动力学及热力学特性而受到广泛关注。金属氨硼烷作为氨硼烷衍生物,其储氢性能与氨硼烷相比得到显著改善。在室温水溶液中,氨硼烷及其衍生物能够稳定存在,当向溶液中加入相应催化剂时,氨硼烷开始进行水解放氢反应,其水解放氢容量与热分解放氢容量相当。这一特性使得氨硼烷作为水解制氢材料具有广泛的应用前景。

## 1.2 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 制氢性能

氨硼烷( $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ , 简称 AB)是一种独特的分子络合物,其理论储氢容量高达 19.6 wt. %,由 Shore 等人于 20 世纪 50 年代首次合成。反应式如下:



反应(1-1)是利用铵盐与金属硼氢化物进行反应生成  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ ，但该反应报道产率仅为 45%。为了提高其纯度及产率，研究人员通过改变反应物及对生成产物进行萃取提纯的方法获得纯度较高的  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ ，其中以  $\text{NaBH}_4$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  反应获得的  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  纯度及产率最高，反应式如(1-2)所示：



图 1-1 为  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  分子结构的球棍示意图，图中与 N 原子相连的 H 原子作为电子给予体显现出正电性；与 B 原子相连的 H 原子作为电子的接受体显现出负电性。富电子态的  $\text{NH}_3$  与缺电子态的  $\text{BH}_3$  的结合形成了偶极子动量为 5.1D 的分子。在双氢键中，正电性氢(H)和负电性氢(H)之间存在的静电吸引作用被称作双氢键，以“ $\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{B}$ ”表示。它在常温常压下为白色固体，熔点为 104 °C，较稳定，不易燃不易爆，固体  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  加热至 90 °C 左右开始分解放出氢气，在水中具有高的溶解度(33.6 g)并且水溶液在常温常压下能够稳定存在。因此， $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  作为储氢材料，同时具备热解制氢和水解制氢的应用基础，使其成为最具应用潜力的制氢材料。

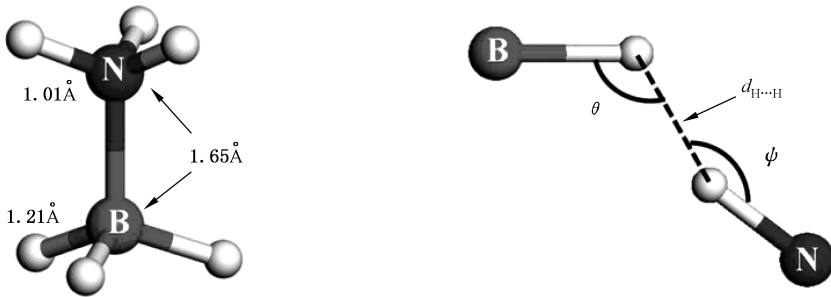


图 1-1 氨硼烷分子结构示意图

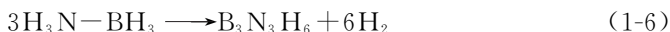
氨硼烷分子含有较强的极性，并且分子中存在着 B—H 与 N—H 之间的二氢键，这使其物理性质、能量结构和热分解过程上与一般储氢材料有着本质区别。例如，在热解制氢过程中， $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  脱氢生成氨基乙硼烷( $\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2$ )的过程是一个放热反应，B—N 键由配位键转换成稳定性更高的共价键，而其他储氢材料的热分解放氢反应均为吸热反应。 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的热分解过程通常按照以下三步反应进行：





每步反应的放氢温度分别约为 110 °C、150 °C 和 1 400 °C。通常,研究人员将第一步热分解反应所残留的白色不挥发物质记作由  $\text{BHN}_4$  组成的 polyaminoborane(PAB),该物质包括环状和交联结构。采用 TGA 和 DSC 对  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  热分解特性和产物进行研究后,Wendlandt 等人认为中间产物转变为最终产物需通过三步放氢反应。Baumann 等人报道了将 AB 在 90 °C 真空环境下进行恒温分解,得到最终产物为 PAB,并对该物质进行了系统研究。发现该物质初始失重温度为 122 °C,然而失重量随升温速率的增加而增加(1 °C/min, 7.1 wt. %; 10 °C/min, 20.3 wt. %)。对  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  进行热重分析发现,其在 90~120 °C 区间失重量为 7.6 wt. %,并且该数值不受升温速率的影响,与放出 1 个当量的氢气失重量相吻合。Autrey 等人通过固体  $^{11}\text{B}$  和  $^1\text{H}$  MAS NMR 对  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  在 88 °C 下的分解反应进行原位研究,并提出了反应机理模型。其研究表明  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的分解过程由诱导、成核和生长三步组成。在诱导阶段,部分  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  分子间的二氢键断裂,生成新的中间相,部分分子生成双分子结构并释放出 1 分子氢气;在后续的成核阶段中, $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  中间相 PAB 转变成 DADB(diammoniate of diborane);DADB 在生长阶段会与  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  分子继续作用分别形成二聚物、低聚物和高聚物或者发生自反应形成环状二聚物。

然而,研究表明  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的热分解过程还有可能发生下列反应:



其中反应产物  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  为有毒气体杂质硼吡嗪。综上所述, $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的热分解过程存在反应动力学差、副反应复杂、产物 BN 难以回收利用等缺陷,因而  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  热分解研究重点主要集中在克服其缓慢的放氢速率、降低杂质气体的产生和氢化物高效、廉价、再生等方向。近年来,研究人员对改善  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  热解放氢性能进行了大量研究,采用多种方法对其进行了改性处理,一般可分为以下几类。

### 1. 金属基催化剂

金属基催化剂是指以金属单质或合金为主体,通过搭载不同载体,实现改

善  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  放氢环境的催化剂。其中,  $\text{Rh}(\text{I})$ -基催化剂和  $\text{Rh}(\text{III})$ -基催化剂能够使  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  在室温条件下缓慢放出氢气, 与有机材料形成螯合物后,  $\text{Ru}$ -基催化剂不仅能够实现  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的快速低温放氢, 同时还改善了催化剂由于自身活性导致的在空气中易氧化的特性。

## 2. 离子液体

离子液体是指能够促进  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  转变为 DADB 状态的一类有机液体, 包括  $\text{bmimCl}$ 、 $\text{bmimBF}_4$ 、 $\text{bmmimCl}$  和  $\text{bmimOTf}$  等。在这些离子液体中,  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的初始释氢温度降低至  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , 并且在  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h 内能够放出 1.5 个当量的氢气。这是由于  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  转变为 DADB 后, 其释氢热力学和动力学性能均得到改善。

## 3. 框架材料负载

通过将 AB 嵌入具有微孔或介孔结构的框架材料中后, 利用  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  所处环境结构的改变, 能够显著改善其放氢性能。在  $\text{SBA-15}/\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  体系中, 复合体系在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时的半反应时间为 85 min, 而纯  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  在此温度下不能进行放氢反应。采用金属框架结构时, 不仅能够使  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  在  $85\text{ }^\circ\text{C}$  下 10 min 内释放出 8 wt. % 的氢气, 同时能够完全避免杂质气体的产生。

## 4. 金属替代

金属氨硼烷化合物因其具有无毒、在空气中稳定、易于存放并且在适当的条件下能释放大量的氢气的特性被认为是一类新的颇具发展潜力的储氢材料。这类材料的放氢反应过程一般为热中性的或者是吸热反应。当金属氢化物 ( $\text{MH}_x$ ) 与  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  形成金属氨硼烷后 ( $\text{M}(\text{NH}_2\text{BN}_3)_x$ ), 能够在低于  $95\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下 2 h 内释放出约 8 wt. % 的氢气, 使  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  作为热解储氢材料的应用潜力得到显著提升。

由于  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  在水溶液中能够稳定存在, 并且其溶解度能够达到  $336\text{ g/L}$ , 因此  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的水解反应成为释放其存储氢的可行方式。研究人员通过大量探索发现, 在加入适当的催化剂后,  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  能够在室温下迅速地释放 3 个当量的氢气, 相当于氢气的产量为起始原料  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的 8.9 wt. %, 放氢反应方程式如下:



除水解制氢以外,  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  还能在醇溶液中进行醇解放氢反应, 并且在室温及  $0\text{ }^\circ\text{C}$  以下均能进行反应, 醇解反应方程式如下:



在催化剂存在下,  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的醇解反应能够实现速率可控并且副产物可回收利用, 然而醇的使用增加了反应成本, 限制了其实际应用范围。由于  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  醇解反应与水解反应机理相似, 因此研究人员将这两种反应统称为  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  的水解反应。

### 1.3 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 水解制氢机制

氨硼烷水解反应是在催化剂(过渡金属或固体酸)存在的条件下, 一分子  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  中与 B 连接的三个 H 和两分子  $\text{H}_2\text{O}$  中的三个 H 结合形成三分子  $\text{H}_2$  并放出。当在没有催化剂的条件下时,  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  可以在水溶液中稳定存在而不发生放氢反应, 加入催化剂则会促进反应迅速进行。  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  水解反应本质上是一个氧化-还原反应, 在催化剂的作用下, 吸附在催化剂表面的氨硼烷分子发生 B—N 键断裂, 生成  $\text{M—BH}_3^-$  带负电荷的活性中间体, 吸附在催化剂 M 表面的  $\text{BH}_3^-$  失去电子发生氧化反应生成  $\text{H}_2$  和副产物, 而失去的电子则通过催化剂或载体供给在催化剂表面的水分子, 并发生还原反应生成另一半  $\text{H}_2$ 。催化剂的作用是与  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  中的 B 键合, 从而使 B—H 键活化, B—H 键在  $\text{H}_2\text{O}$  分子上 O 的电子进攻下更容易断键。由于催化剂的这种作用, 使得  $\text{H}_2\text{O}$  分子参与进攻变得容易, 且反应条件温和, 可在室温下进行。

Xu 和 Chandra 也研究了催化剂催化氨硼烷水解放氢的反应机理, 图 1-2 是其文献中所涉及的反应机理的示意图。首先, 反应时氨硼烷与催化剂表面相互作用, 形成类似复合物的中间体。这种由氨硼烷和催化剂共同组成的中间体在水分子中氧的进攻下释放出氢气。这表明了放氢反应的关键步骤是水分子进攻过渡态的 M—H 键, 因此, 要想提高氨硼烷水解放氢的反应速率就要加快过渡态 M—H 键的形成速度, 而 M—H 键的形成直接受金属催化剂(M)性质的影响。由于催化剂参与水解反应, 反应物在催化剂表面上的化学吸附强度影响催化剂的活性。吸附强度太弱固然不利, 而吸附太强, 催化活性反而降低, 过渡态 M—H 不能及时离开催化剂表面, 使它进一步失去反应的能力。因此良好的催化剂应该具有适中的化学吸附能力。所以, 在反应中催化剂的性质是控制反