

学校编码：10384 分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_

学号：20520121151535UDC\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氨硼烷放氢机理研究

Theoretical Studies on Dehydrogenation of Ammonia borane

黄雨虹

指导教师姓名： 吴安安 副教授

专 业 名 称： 物 理 化 学

论文提交日期： 2017 年 5 月

论文答辩日期： 2017 年 5 月

学位授予日期： 2017 年 月

答辩委员会主席：

评 阅 人：

2017 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

近年来,在世界能源消费以石油为主导的大环境下,如果能源消费结构持续不改变,势必会导致更大的能源和环境危机,使人类面临着资源与环境的双重压力。从长远利益看,发展新能源是解决这些问题的有效途径。氢能作为一种高效、清洁、可再生的二次能源早已备受瞩目,但氢气极易爆炸、不易存储,所以寻求高效的储氢方式和材料是氢能运用的最大挑战。目前在众多新型储氢材料中,氨硼烷( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB)因具有较高的含氢量(19.6wt%)、稳定性高、成本相对较低等优点成为研究热点。这种固态储氢材料可以为燃料电池电动车供能,但是在实际应用中 AB 存在放氢温度高、速率慢、释放杂质气体等缺点,使之在燃料电池中使用受限,所以本文以 AB 为中心,基于密度泛函理论(DFT)分别探索了化学改性后的 AB 化合物和 AB 在负载物上的放氢机理,有助于我们能够深刻认识其放氢反应机制,加速实现这类储氢材料的市场应用。

工作主要结论总结如下:

1、碱金属(Li、Na、K)及碱土金属(Mg、Ca)氨硼烷衍生物(MAB·AB)的放氢机理研究。计算结果表明: a.碱金属 MAB·AB 的间接脱氢方式优于直接脱氢, LiAB·AB 和 NaAB·AB 的脱氢反应比脱氨反应容易发生; KAB·AB 的脱氨反应比脱氢反应有利; b.碱土金属中 MgAB·AB 间接脱氢路径最有利,脱氨反应最难发生,而 CaAB·AB 脱氨反应先于脱氢反应,且直接脱氢方式优于间接脱氨; c. 相比于其对应的 MAB 间接脱氢, MAB·AB 的间接脱氢路径更优。计算结果能和实验现象较好吻合。

2、AB 在 MGCN 上的放氢机理研究。计算结果表明: a.在簇模型计算中,从 AB 分子 H(B)转移到表面,再和表面吸附后发生 DADB 脱氢的过程,比 H(N)转移吸附后的链聚合 PAB 路径或形成 DADB 再脱氢的反应路径更有利; b.但这一现象在实验上并没有观测到,且在计算过程中 MGCN 表面易发生重构,为了进一步验证这一机理的准确度,再用周期性模型进行计算,表明 H(B)转移和 H(N)转移吸附后形成 DADB 的过程其实是一个竞争过程,说明实验上未被观测到的 H(B)转移脱氢也有可能发生。

3、AB 在 GO 上的放氢机理研究。计算结果表明：a.选用簇模型在反应路径的计算上相对于周期性模型计算出的反应路径是一致的；b. 在此主要由动力学控制的反应中，决速步生成四元环再继续脱氢最终生成 B=N 聚合物这一路径和生成环硼氮烷的反应相比更有利，且能和实验现象吻合。

**关键词：**氨硼烷；密度泛函理论；放氢机理

厦门大学博硕士论文摘要库

**Abstract**

In recent years, world energy consumption is based on petroleum. If the energy structure remains, the greater energy and environmental crisis will inevitably occur. Humanity is faced with the dual pressure on resources and the environment. From the long-term interests, the development of new energy is an effective way to solve these problems. Hydrogen as an efficient, clean, renewable energy gains great deal of attention. Hydrogen is highly explosive, and difficult to store. So the search for efficient hydrogen storage methods and materials is the greatest challenge for hydrogen use. In numerous of the hydrogen storage materials, ammonia borane ( $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-AB}$ ) become a hotspot onboard hydrogen storage materials with a high hydrogen content, high stability and relatively low cost. It can provide a source of hydrogen for fuel cell electric vehicle etc. However, in practical application, the main disadvantages the hydrogen desorption are along with high temperature, slow rate and impurity gas liberation, limited use in a fuel cell. So this paper centered on AB which based on density functional theory (DFT), we separately explored the dehydrogenation mechanism of AB and AB under load, These works will help us to have a profound understanding of the dehydrogenation mechanism, and accelerate the market application of these hydrogen storage materials.

The main conclusions are summarized as follows:

1、Mechanisms for Alkali metal (Li, Na, K) and alkaline earth metal (Mg, Ca) ammonium borane derivatives (MAB-AB). The calculation results show that: a. Indirect dehydrogenation path is superior to direct dehydrogenation path for MAB-AB, Dehydrogenation is easier than deamination for LiAB-AB and NaAB-AB; Exactly the opposite for KAB-AB; b. Indirect dehydrogenation path is most benefit for MgAB-AB, and the deamination occurs hardest, CaAB-AB is More likely to occur deamination, Direct dehydrogenation is superior to indirect deamination; c. When compared to the excellent indirect dehydrogenation of MAB (Li, Na, K, Mg, Ca),

Indirect dehydrogenation is the best path for MAB AB. The results can be fit well with the experimental phenomena.

2、Mechanisms for Ammonia–Borane Dehydrogenation on mesoporous graphitic carbon nitride(M-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>---MGCN). The calculation results show that: a. the H (B) of AB transferring path is better than the H (the N) transferring path to form Chain polymerization or form DADB dehydrogenation with the cluster model. b. However, this phenomenon was not observed in the experiment. But the surface is easy to reconstruct in the calculation, so we take periodic model to further verify the reliability of this mechanism, The DADB forming process after H (B)/H(N) transferring is actually a competitive process, It illustrated the experimentally unobserved H (B) transferring dehydrogenation may also occur.

3、Mechanisms for Ammonia–Borane Dehydrogenation on graphene oxide (GO). The calculation results show that: a. the calculation results of the cluster model and the periodic model are consistent; b. In this reactions mainly controlled by kinetics, the rate-determining step to generate four-membered ring dehydrogenation reaction is more favorable to generate borazine, This are agreeing with the experimental results.

Key Words: Ammonia borane; DFT; Hydrogen desorption mechanism

摘要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 氢能的特点和应用 .....	2
1.3 储氢方式分类及特点 .....	3
1.4 固态材料储氢 .....	4
1.4.1 物理吸附储氢材料 .....	4
1.4.2 化学吸附储氢材料 .....	5
1.5 现行储氢材料存在的科学问题 .....	6
1.6 氨硼烷简介 .....	7
1.6.1 氨硼烷脱氢实验 .....	9
1.6.2 氨硼烷脱氢机理研究 .....	11
1.6.3 改善氨硼烷脱氢方法 .....	14
1.7 选题意义及内容 .....	15
1.8 参考文献 .....	16
.....	18
第二章 金属取代氨硼烷-衍生物(MAB·AB)放氢机理研究 .....	19
2.1 金属氨硼烷(MAB) .....	19
2.1.1 金属氨硼烷放氢实验 .....	19
2.1.2 金属氨硼烷放氢机理 .....	20
2.2 MAB·AB 放氢实验研究 .....	21
2.3 MAB·AB 放氢机理探索 .....	22
2.4 MAB·AB 计算结果分析和讨论 .....	25
2.4.1 计算模型和方法 .....	25
2.4.2 碱金属 MAB·AB(M=Li、Na、K)的脱氢机理 .....	26



2.4.3 碱土金属 MAB AB(M=Mg、Ca)的脱氢机理.....	28
2.4.4 MAB AB 和 MAB 的脱氢比较 .....	29
<b>2.5 本章小结 .....</b>	<b>32</b>
<b>2.6 参考文献 .....</b>	<b>32</b>
<b>第三章 AB 在介孔氮化碳(MGCN)上的放氢机理研究.....</b>	<b>34</b>
3.1 纳米复合改善 AB 放氢.....	34
3.2 氮硼烷在 mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 上的放氢实验 .....	36
3.3 AB 在 MGCN 上的放氢机理分析 .....	39
3.4 簇模型计算结果及讨论 .....	43
3.4.1 计算模型和方法.....	43
3.4.2 AB 中 H(N)转移链聚合脱氢机理.....	44
3.4.3 AB 中 H(N)转移 DADB 脱氢机理.....	45
3.4.4 AB 中 H(B)转移 DADB 脱氢机理.....	46
3.5 周期性模型计算结果及讨论 .....	47
3.5.1 计算模型和方法.....	48
3.5.2 AB 中 H(N)转移生成 DADB 机理.....	49
3.5.3 AB 中 H(B)转移生成 DADB 机理.....	49
3.6 本章小结 .....	50
3.7 参考文献 .....	50
<b>第四章 AB 在氧化石墨烯(GO)上放氢机理研究.....</b>	<b>53</b>
4.1 氧化石墨烯 GO.....	53
4.2 GO 催化 AB 放氢实验研究 .....	53
4.3 阳离子引发机理 .....	55
4.4 簇模型 .....	55
4.4.1 计算模型和方法.....	55
4.4.2 计算结果分析及讨论.....	56
4.5 周期性模型 .....	60
4.5.1 计算模型和方法.....	60
4.5.2 计算结果分析及讨论.....	61

---

4.6 本章小结 .....	63
4.7 参考文献 .....	64
致谢 .....	66

厦门大学博硕士论文摘要库

**Contents**

**Abstract in Chinese**..... I

**Abstract in English** ..... III

**Chapter 1 Introduction**.....1

**1.1 Inrtoduction**..... 1

**1.2 Features and application of hydrogen energy** ..... 2

**1.3 Classification and Characteristics of Hydrogen Storage** .....3

**1.4 Solid state hydrogen storage material**.....4

        1.4.1 Physical adsorption hydrogen storage material .....4

        1.4.2 Chemical adsorption hydrogen storage material.....5

**1.5 The Scientific Problems of Existing Hydrogen Storage Materials** ..... 6

**1.6 About ammonia borane(AB)**..... 7

        1.6.1 AB dehydrogenation Experiment.....9

        1.6.2 Dehydrogenation mechanism of AB ..... 11

        1.6.3 Methods for improving dehydrogenation of AB.....14

**1.7 Significance of the topic and content**.....15

**1.8 Reference** .....16

.....18

**Chapter 2 Hydrogen release mechanism study of metal-substituted derivative (MAB ·AB)** .....19

**2.1 Metal amidoborane (MAB)** ..... 19

        2.1.1 MAB hydrogen desorption experiments ..... 19

        2.1.2 MAB hydrogen desorption mechanism ..... 20

**2.2 Study the hydrogen release experiment of MAB** ..... 21

**2.3 Explore the mechanism of hydrogen release by MAB ·AB**.....22

**2.4 Calculation results analysis and discussion** .....25

2.4.1 Calculate models and methods.....	25
2.4.2 Alkali metal amidoboranes MAB AB(M=Li、 Na、 K) hydrogen desorption mechanism .....	26
2.4.3 Alkali earth metal amidoboranes MAB AB(M=Mg、 Ca) hydrogen desorption mechanism .....	28
2.4.4 MAB AB&MAB dehydrogenation comparison.....	29
<b>2.5 Summary</b> .....	<b>32</b>
<b>2.6 Reference</b> .....	<b>32</b>
<b>Chapter 3 Hydrogen release mechanism study of AB on mesoporous carbon nitride (MGCN).....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 Nano-composite improves hydrogen release of AB</b> .....	<b>34</b>
<b>3.2 The experiment of dehydrogenation of AB on MGCN</b> .....	<b>36</b>
<b>3.3 The analysis of dehydrogenation Mechanism of AB on MGCN</b> .....	<b>43</b>
<b>3.4 Cluster model</b> .....	<b>43</b>
3.4.1 Calculate models and methods.....	44
3.4.2 Chain polymerization dehydrogenation Mechanism after H (N) in AB Transferring .....	44
3.4.3 Dehydrogenation Mechanism after H (N) in AB Transferring .....	45
3.4.4 Dehydrogenation Mechanism after H (B) in AB Transferring.....	46
<b>3.5 Periodic model</b> .....	<b>47</b>
3.5.1 Calculate models and methods.....	48
3.5.2 Forming DADB mechanism after H (N) in AB Transferring.....	49
3.5.3 Forming DADB mechanism after H (B) in AB Transferring.....	49
<b>3.6 Summary</b> .....	<b>50</b>
<b>3.7 Reference</b> .....	<b>50</b>
<b>Chapter 4 Hydrogen release mechanism study of graphene oxide(GO)</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1 Graphene oxide-GO</b> .....	<b>53</b>

---

<b>4.2 The experiment of GO catalytic dehydrogenation of AB</b> .....	<b>53</b>
<b>4.3 Cationic initiation mechanism</b> .....	<b>55</b>
<b>4.4 Cluster model</b> .....	<b>55</b>
4.4.1 Calculate models and methods.....	<b>55</b>
4.4.2 Calculation results analysis and discussion .....	<b>56</b>
<b>4.5 Periodic model</b> .....	<b>60</b>
4.5.1 Calculate models and methods.....	<b>60</b>
4.5.2 Calculation results analysis and discussion .....	<b>61</b>
<b>4.6 Summary</b> .....	<b>63</b>
<b>4.7 Reference</b> .....	<b>64</b>
<b>Acknowledgments</b> .....	<b>66</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

近年来,从世界平均水平看,能源消费结构原油消费比例最大,占比约 38%,总体来看,结构也及其不合理,不可再生能源占比远超可再生能源,化石燃料在未来几十年内还将是主要的能源来源,特别是在我国,不可再生的能源比例也很大,且以煤炭为主,占比高达 70%。在未来二十年,且交通工具燃料油燃烧过程中会排放大量的有害气体颗粒 PM2.5<sup>[1]</sup>,是导致地球温室效应最大的诱因,如此多的有毒、有害物质,如果长期滞留在空气中,被人体吸收,势必会严重损害人体的健康,造成很坏的影响<sup>[2]</sup>。



图 1.1 能源消费结构比例图(2012)

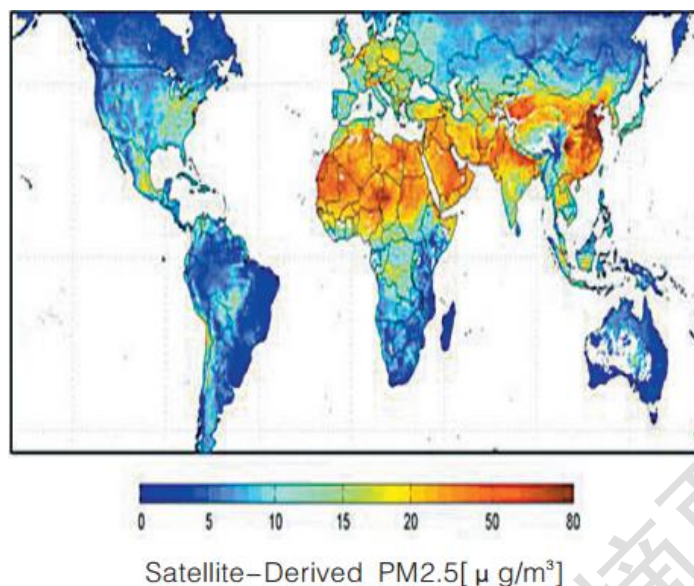


图 1.2 美国国家航空航天局(NASA)全球空气质量地图(2010 年 9 月)

资料来源: <http://www.sina.com.cn>, 2010 年 09 月 27 日 14:03, 新浪环保

因此, 寻找可替代的绿色、环保、可清洁能源迫在眉睫, 氢能具有以上所有优点故很早以前就进入人们的视野, 研究员将以汽油为燃料的内燃机稍加改造使之可以使用氢气为燃料。与此同时, 许多国家都在积极部署、加快实施氢能战略, 如美国规模制氢的“Future Gen”计划, 日本的“New Sunshine”计划, 欧洲的“Framework”计划, 由此可见, 各国都花费大量的人力和财力在推广氢能战略, 所以研究氢燃料电池, 势在必行<sup>[3]</sup>。

## 1.2 氢能的特点和应用

氢能作为 21 世纪多元化能源时代中的一种高效、清洁、再生的理想二次能源, 相对其他能源所具有的优点有:

(1) 无味、无毒、无色, 可以水为原料制取, 而地表 71% 被水覆盖, 资源丰富不受限, 燃烧产物为水, 自然循环, 不污染环境。

(2) 氢气可以通过气态或液态的方式储存和运输, 又可以和不饱和氢的液体、固体及金属氢化物相化合, 进行储存和运输。

(3) 能量密度高, 氢的发热值 $-(1.21\sim 1.43)\times 10^5\text{ kJ kg}^{-1}\text{H}_2$ , 是仅次于核燃料之外, 在所有化石化工燃料和生物燃料中发热值最高的<sup>[4]</sup>。输送及燃烧效率极高、用途广泛; 氢能与电能的相互转化效率很高。

氢能的利用方向很广,使用价值也很高,总结起来可以在以下方向得到应用,但在某些使用方面还不能

- (1) 氢作为能源燃料在航天航空、氢燃料电池中使用。干净环保,不会污染环境。
- (2) 氢燃烧作为发电能源。
- (3) 氢燃烧放出大量的热。用来焊接或切割金属的氢氧火焰的温度可以高达  $3000^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3 储氢方式分类及特点

在氢能源的使用主要涉及到制备、运输、储存三步,在这个过程中氢气的储存是其中尤为关键的一步。储运氢气要求不仅要求体积和质量储氢密度大、安全性高、耗能低,还应符合车载状况要求<sup>[5]</sup>,充放氢必须可逆性、充放氢速率快,而且能循环使用,使用寿命要久。。

传统的比较常见储氢方法主要分为高压气态储氢和低温液态储氢两种。高压气态储氢优点是无需任何材料做载体,只需耐压或绝热的容器就行,简便易行,成本低廉,应用广泛,常温常压操作,充放速度快。缺点首先是不安全,有燃烧甚至爆炸的危险,其次储氢效率很低,能耗高<sup>[6]</sup>。

低温液态储氢,指将氢气冷却至 $-252.7^{\circ}\text{C}$ ,以液态形式储存在绝热性能极好的密闭容器内,液氢密度为气态氢气的 845 倍,液态储氢相比气态储氢在已经能达到体积储氢密度  $70\text{g/L}$ ,但是液化需超低温( $20\text{K}$ ,  $0.1\text{-}1\text{Mpa}$ ),因冷却氢气要消耗很多的能量( $1\text{kgH}_2$  消耗  $4\text{-}10\text{kw}\cdot\text{h}$ )、增加成本,而且必须使用超低温储存容器减少蒸发损失,共同导致超高成本,也存在明显弊端,因而开发研究各种固态储氢方法已是迫在眉睫。

固态材料储氢——使用功能材料和化合物储氢,在一定条件下可逆的吸放氢科研工作者一致都旨在开发可逆性能好,质量储氢密度、体积储氢密度高,热力学性能、动力学皆优的储氢材料,且安全性能要好,无爆炸危险,适用于燃料电池的工作环境。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库