

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-0482

View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk

brought to you by CORE

provided by Xiamen University

氨硼烷分解制氢及其再生的研究进展

李燕, 邓雨真, 俞晶铃, 黎四芳

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 氨硼烷具有储氢密度高 (152.9g/L)、放氢条件温和、无毒以及常温下为稳定的固体而易于储运等特点而成为最有前景的储氢材料之一。本文综述了近年来氨硼烷在不同催化剂作用下, 通过热解、醇解和水解这3种方式制氢以及分解后的副产物循环再生氨硼烷的研究进展。分析讨论了氨硼烷的热解制氢研究主要集中在降低温度和抑制气态副产物的生成这两方面, 而水解或醇解制氢的研究热点是二元或三元非贵金属纳米核壳或负载型催化剂。与氨硼烷的热解相比, 水解或醇解由于条件温和、制氢速度快而更具实用性。指出氨硼烷作为储氢材料最大的挑战是其再生问题, 氨硼烷分解脱氢后的副产物不能直接氢化而再生氨硼烷, 需要通过一系列反应来进行间接的离线再生, 因此氨硼烷的再生将是今后的重点研究方向。

关键词: 氨硼烷; 氢; 催化剂; 储氢材料; 再生

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2019) 12-5330-09

Research progress in hydrogen production from decomposition of ammonia borane and its regeneration

LI Yan, DENG Yuzhen, YU Jingling, LI Sifang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Ammonia borane is one of the most promising hydrogen storage materials because of its high hydrogen-storage density (152.9g/L), mild hydrogen release conditions, non-toxicity, and easy storage and transportation for stable solid state at room temperature. In this paper, the recent progresses of ammonia borane for hydrogen production by thermolysis, methanolysis and hydrolysis in the presence of different catalysts and regeneration of ammonia borane by recycling the by-products are reviewed. The research on thermolysis of ammonia borane mainly focuses on reducing temperature and inhibiting the formation of gaseous by-products. The research hotspots of hydrogen production by hydrolysis or alcoholysis of ammonia borane are binary or ternary non-precious metal nano core shell or supported catalysts. Compared with ammonia borane thermolysis, hydrolysis or methanolysis are more practical ways of hydrogen generation from ammonia borane due to mild conditions and rapid hydrogen generation rate. The biggest challenge of ammonia borane as a hydrogen storage material is its regeneration problem. The by-product from ammonia borane decomposition and dehydrogenation cannot be directly hydrogenated to regenerate ammonia borane, and it is necessary to carry out regeneration off-board through a series of reactions. It is suggested that the regeneration of ammonia borane will be the focus in the future research.

Keywords: ammonia borane; hydrogen; catalyst; hydrogen storage material; regeneration

收稿日期: 2019-04-01; 修改稿日期: 2019-07-03。

第一作者: 李燕 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为能源化工。E-mail: 895938450@qq.com。

通信作者: 黎四芳, 教授, 研究方向为能源化工。E-mail: slifi@xmu.edu.cn。

引用本文: 李燕, 邓雨真, 俞晶铃, 等. 氨硼烷分解制氢及其再生的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(12): 5330-5338.

Citation: LI Yan, DENG Yuzhen, YU Jingling, et al. Research progress in hydrogen production from decomposition of ammonia borane and its regeneration[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(12): 5330-5338.

氢能作为一种清洁、高效和可再生的能源, 被认为是化石能源的理想替代和 21 世纪最具发展潜力的二次清洁能源^[1]。然而, 大量氢气的储存和运输问题是制约其发展和应用的重大难题。高压气态储氢即使在 50MPa 的高压下, 储氢密度只有 40g/L, 不仅储氢密度小, 而且成本高, 存在安全问题。低温液态储氢虽然储氢密度比高压气态储氢有所增加, 达到 71g/L, 但需在 -240℃、1.3MPa^[2]的条件下, 极其苛刻。为此, 越来越多的物理储氢和化学储氢方法得到研究。相比于物理储氢, 化学储氢具有较大的储氢量, 例如, 在 20℃、1.3MPa 的条件下, 液氨的储氢密度为 120g/L, 而在常温常压下, 硼氢化钠和氨硼烷的储氢密度分别为 109.7g/L 和 152.9g/L。其中, 氨硼烷 (NH₃BH₃, AB) 具有储氢密度大、释放氢气的条件温和、无毒以及常温下为稳定的固体而易于储运等特点成为最有前景的储氢材料之一。氨硼烷储氢技术包括氨硼烷分解制氢和氨硼烷的循环再生两大部分, 其中氨硼烷分解制氢有 3 种方式: 热分解、醇解和水解^[3-5]。本文综述了氨硼烷 3 种分解制氢方式及其循环再生的研究进展。

1 氨硼烷的热分解脱氢

氨硼烷的热分解脱氢分 3 个步骤进行, 前两步在 100~200℃ 下释放约 2 个当量的氢气, 生成亚氨基硼烷多聚物, 反应如式(1)和式(2)所示。第三步是在 350℃ 以上, 亚氨基硼烷多聚物开始分解为氯化硼和氢气, 但达到 1200℃ 左右的高温下才可以被完全分解。其中第三步由于分解温度很高, 无实用价值。此外, 视分解条件不同, 氨硼烷热分解脱氢的过程中还伴随着多聚物 [—B₃N₃H₆—]_n 以及气态副产物 NH₃、B₂H₆ 和 B₃N₃H₆ 的生成^[6-7]。因此, 氨硼烷热分解脱氢的研究主要集中在降低热分解温度和抑制气态副产物的生成这两方面。



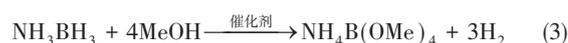
Nakagawa 等^[8]将摩尔比为 1:1 的氨硼烷和 MAIH₄ (M=Na, Li) 分别采用球磨法和手磨法, 合成了氨硼烷-MAIH₄ 复合物以及二者的混合物, 结合热重-质谱 (TG-DTA-MS)、X 射线衍射 (XRD) 和红外光谱 (FTIR) 分别表征了脱氢过程, 结果表明采用球磨法得到的复合物分解过程中成功抑制了副产物 NH₃、B₂H₆ 和 B₃N₃H₆ 的产生, 而采用手磨法得到的混合物则无此抑制作用。

Nakagawa 等^[9]考察了第四周期的纯过渡金属和 17 种金属氯化物添加到氨硼烷中的热分解性能, 发现纯金属的添加对于氢气的释放没有影响, 而金属氯化物的加入不但可以降低氨硼烷热分解脱氢的温度, 而且可以降低副产物的释放量, 其中 CoCl₂、NiCl₂ 和 CuCl₂ 效果最好。他们认为这主要是跟金属氯化物中金属的电负性有关, 结果表明电负性与脱氢温度、副产物释放量呈负相关, 且金属离子可以作为路易斯酸诱导氨硼烷的脱氢, 而添加纯金属无此作用。

Yang 等^[3]将空心球 MnO₂ 和氨硼烷通过简单的液相混合, 把氨硼烷很好地限制于 MnO₂ 空心球内, 从而合成了 MHS/AB 复合物, 研究表明该复合物对于热分解脱氢性能具有提高作用, 与纯氨硼烷 117℃ 的脱氢温度相比, MHS/AB 的脱氢温度只有 101℃, 活化能为 68.5kJ/mol, 比纯氨硼烷热解的活化能 (207.7kJ/mol) 降低明显, 此外对于热解过程中副产物的生成和氨硼烷的体积膨胀都具有一定程度的抑制作用。综上可知, 通过引入促进剂或者将纳米负载物与氨硼烷复合都能在一定程度上提高氨硼烷的热分解脱氢性能。

2 氨硼烷的醇解脱氢

同氨硼烷热解相比, 添加合适的催化剂, 氨硼烷的醇解在室温下就可以释放 3 个当量的氢气, 反应方程如式(3)所示。开发高效的催化剂成为研究热点, 像单金属纳米粒子、合金、核壳结构等催化剂都是研究比较多的。



Özhava 等^[4]采用简单的原位还原法, 合成了聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 稳定的纳米镍催化剂, 该催化剂粒径为 (3.0±0.7)nm, 通过离心即可从反应溶液中分离, 具有易制备、高活性和稳定性、高成本有效性等优点, 其催化氨硼烷和氨硼烷的醇解制氢的初始转化频率 (TOF) 分别为 35.6min⁻¹ 和 12.1min⁻¹, 活化能分别为 (63±2)kJ/mol 和 (62±2)kJ/mol。

Yu 等^[10]采用液相法合成了粒径为 16nm 的 CuNi 纳米粒子, 并成功将其封装到石墨烯上, 经过叔丁胺处理后得到催化剂 G-CuNi。该催化剂催化氨硼烷醇解的 TOF 高达 49.1mol_{H₂}/(min·mol_{CuNi}), 活化能为 24.4kJ/mol, 在没有额外输入纯氢气的条件下同时串联芳香族硝基 (腈) 化合物的加氢反应生成伯胺, 该法成本低廉且绿色环保高效。

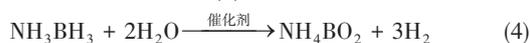
Cui 等^[11]采用湿法原位氧化退火法, 在泡沫铜

上成功合成了自支撑的聚束状 CuO 纳米阵列催化剂 b-CuO NA/CF, 该催化剂催化氨硼烷醇解的 TOF 为 $13.3 \text{ mol}_{\text{H}_2}/(\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{CuO}})$, 活化能为 34.7 kJ/mol 。这种特殊的形貌有利于其从燃料溶液中分离, 长期使用仍保持高活性和稳定性。

在氨硼烷醇解中, 贵金属 Ru 和 Rh 的催化活性是最高的, 之前的研究表明 Rh 和 Ce 之间存在很快的电荷转移有利于催化活性提高, 所以 Özhava 等^[12]采用原位还原, 将 $(3.9 \pm 0.6) \text{ nm}$ 的 Rh 纳米粒子均匀分散在平均粒径为 25 nm 的纳米氧化铈上, 得到 Rh/CeO₂ 纳米催化剂, 室温下催化氨硼烷醇解的初始 TOF 为 144 min^{-1} , 当 Rh 的负载质量分数从 1.0% 升到 3.0%, 反应活化能从 $(75 \pm 2) \text{ kJ/mol}$ 降到 $(64.6 \pm 2) \text{ kJ/mol}$, 表明 Rh 的浓度对反应活化能和动力学是有影响的, 不过由于催化过程中氨硼烷要还原 Ce⁴⁺ 为 Ce³⁺, 所以最终氢气的释放量要低于 3 个当量。

3 氨硼烷的水解脱氢

氨硼烷的热解不仅温度高而且还伴随着多种气态副产物生成, 醇解因为甲醇的加入不仅有毒而且成本也高, 所以氨硼烷水解制氢受到越来越多的关注^[13]。在合适的催化剂作用下, 氨硼烷水解可以释放 3 个当量的氢气, 见式(4)。



对于氨硼烷的水解来说, 像 Pd、Pt、Ru 和 Au 等贵金属虽然对氨硼烷水解都具有很高的活性, 但是这些贵金属资源有限且成本很高, 不能被广泛应用。因此, 这里主要介绍非贵金属催化剂催化氨硼烷水解制氢的研究进展。

3.1 单组分非贵金属纳米催化剂

对于单组分的非贵金属纳米催化剂, 其制备简单, 组成单一, 结构易于确定, 有利于对氨硼烷催化脱氢机理的研究 (总结见表 1), 不过其催化活性一般不高, 所以对非贵金属进行修饰, 改变其结构或形貌, 对催化性能会产生一定的影响。Wei 等^[14]采用溶剂热法成功合成了尺寸可控且高催化活

性的 Co 空心纳米球, 通过高清透射电镜 (HRTEM) 分析表明, 改变初始加入的溶液中乙二醇和乙醇的体积比, 反应温度和时间都对 Co 空心纳米球的形貌和颗粒大小产生影响, 得到最佳的反应条件。在此基础上, 将 Co 和石墨烯复合, 得到石墨烯-钴空心复合纳米球 CoHS-rGO, 用于催化氨硼烷水解表现出高的催化活性。Feng 等^[15]分别采用相控热分解法和湿法浸渍合成了 Ni₂P、Ni₃P₄、Ni、Ni/CeO₂ 和 Ni/CNTs 这 5 种催化剂, 研究结果表明, Ni₂P 和 Ni₃P₄ 催化氨硼烷水解的活性明显优于另外 3 种, 此外, 由于 Ni₃P₄ 中 Ni 转移到 P 中的电子更多, 这种强的电子效应有利于催化性能提高, 反应活化能为 39 kJ/mol , 低于部分贵金属催化剂。2018 年, Feng 等^[15]利用表面官能团丰富的碳质微球作为牺牲模板, 合成了一系列不同壳厚度和孔隙的中空 CuO 微球, 结合 XRD、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 表征技术, 发现当前体溶液浓度为 1 mol/L 、水和乙醇摩尔比为 3:0 时合成的 CuO-1 催化氨硼烷水解的性能最好, 在 $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时的产氢速率为 $294 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{catalyst}})$, 反应活化能为 49.2 kJ/mol , 为制备氨硼烷水解制氢的高性能催化剂提供了简单、绿色、低成本的方法。

单质金属由于高的表面能, 容易发生团聚和氧化, 所以选择一些载体负载纳米金属, 利用载体的高比表面和稳定性来分散金属纳米粒子, 从而增强催化活性。Yang 等^[16]以 NaBH₄ 和氨硼烷作为还原剂, 通过一步还原法将 Co 纳米粒子负载到石墨烯上, 与单独采用氨硼烷或 NaBH₄ 作还原剂制备的催化剂相比, NaBH₄ 和氨硼烷作为共还原剂制备的催化剂活性更高, TOF 值达到 $13.8 \text{ mol}_{\text{H}_2}/(\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{Co}})$, 活化能为 32.75 kJ/mol 。Wang 等^[17]以具有高比表面积和孔道可控的 ZIF-8 为载体, 制备了非贵金属 Co、Cu、Ni、Fe 高度分散在 ZIF-8 上的纳米催化剂, 其中 Ni/ZIF-8 催化氨硼烷水解的活性最高, 在摩尔分数 3% 的 Ni/ZIF-8 中加入浓度为 0.3 mol/L 的 NaOH, 其 TOF 高达 $85.7 \text{ mol}_{\text{H}_2}/(\text{min} \cdot \text{mol}_{\text{catalyst}})$, 结合

表 1 单组分金属催化剂催化氨硼烷水解制氢

催化剂	$n(\text{Catalyst})/n(\text{AB})$	T/K	氢气产生速率/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{catalyst}}^{-1}$	TOF/ $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{catalyst}}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	参考文献
Ni ₃ P ₄	0.02	298	—	22.0	39.00	[15]
CuO-1	0.06	318	294	—	49.20	[5]
Co/石墨烯	0.05	298	—	13.8	32.75	[16]
3% Ni/ZIF-8	0.03	298	—	85.7	42.70	[17]
Co/MIL-101-1-U	0.02	298	—	51.4	31.30	[18]

动态同位素效应进行了反应机理研究, 揭示了离子效应对氨硼烷水解性能和制氢过程的影响。

3.2 双组分非贵金属纳米催化剂

相比于单组分非贵金属, 双组分金属由于金属之间的电子协同作用和几何构效, 往往表现出催化活性、选择性和稳定性会比对应的单组分金属纳米催化剂要高^[19]。所以, 本文着眼于催化剂的不同结构进行分析讨论, 总结见表 2。

3.2.1 合金型非贵金属纳米催化剂

催化剂的合成方法有很多, 如物理法、液相还原法、沉积沉淀法、离子交换法、溶胶-凝胶法等, 不同方法的适用范围和合成的催化性能也有所差异。Qiu 等^[20]通过原位化学还原的方法, 以 NaBH_4 为还原剂合成不同比例的 FeCo 合金催化氨硼烷水解, 当 Fe 和 Co 的摩尔比为 3 : 7 时, 发现室温下氨硼烷水解只需要 1.8min 就能完成, 制氢速率达到 $8945.5\text{mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$, 活化能仅有 $16.3\text{kJ}/\text{mol}$ 。由 XRD 和 TEM 表征结果发现, 该催化剂不仅颗粒小而且还呈无定形。Coşkuner 等^[21]通过溶胶-凝胶法和氮气燃烧技术相结合, 改变金属的种类和比例, 合成了 9 种不同比例的 Co、Cu 和 Ni 的双金属合金, 分析不同催化剂的动力学性质和热力学性质, 结果发现 $\text{Co}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ 纳米催化剂的催化性能最好, 制氢速率达到 $10.56\text{L}/(\text{min}\cdot\text{g}_{\text{catalyst}})$, 活化能为 $38.12\text{kJ}/\text{mol}$, 表明 Co 和 Cu 之间的协同效应更好。

双溶剂法是利用金属有机框架材料 (MOFs) 孔的内部和外部不同的亲水性和毛细管作用, 从而将金属前体限制在孔内, 阻止金属纳米颗粒的长

大^[22]。采用双溶剂法, 以 NaBH_4 作为强还原剂, 将超细的 AuCo 合金纳米粒子成功限制到 MIL-101 的孔内, 得到 MIL-101 负载的 AuCo 纳米催化剂。该催化剂对氨硼烷水解具有很好的催化性能, TOF 为 $23.5\text{mol}_{\text{H}_2}/(\text{min}\cdot\text{mol}_{\text{catalyst}})$, 其催化性能明显优于 MIL-101 负载的单一金属纳米催化剂, 为后续将超细非贵金属纳米颗粒限制在 MOFs 孔内作为非均相催化剂奠定了基础。

一般情况下, 合成双金属催化剂除了采用强还原剂进行还原, 加入一些表面活性剂也可以起到稳定金属纳米粒子的作用。杨昆等^[23]在无表面活性剂和载体的作用下, 以 NaBH_4 作为还原剂采用一步共还原制备了 CuMo 纳米金属催化剂, 当 Cu 和 Mo 的摩尔比为 9 : 1 时, 该催化剂催化氨硼烷水解的 TOF 最高, 达到 14.9min^{-1} , 在报道的 Cu 催化剂中处于较高值, 利用该方法还可以合成 CuW、CuCr、NiMo 和 CoMo 催化剂, 为 Cu 基和 Mo 基纳米合金催化剂提供了一种普适方法。Sang 等^[24]采用简单的原位还原方法, 分别在有淀粉和无淀粉的情况下, 合成了 CoCu 和 NiCu 合金, 结果表明在有淀粉存在的情况下, 合成的合金催化剂呈树枝状且具有更小的粒径和更高的分散性, 平均粒径只有 5nm, 比没有淀粉合成的粒径 (400nm) 小得多, 该催化剂催化氨硼烷水解的速率为 $2179\text{mL}/(\text{min}\cdot\text{g})$, 活化能也只有 $37.3\text{kJ}/\text{mol}$ 。

3.2.2 核壳型非贵金属纳米催化剂

核壳型的纳米催化剂是指以一种微米到纳米尺度的纳米粒子为核, 另外一种纳米尺度的壳层包裹

表 2 双组分金属催化剂催化氨硼烷水解产氢

催化剂	$n(\text{catalyst})/n(\text{AB})$	温度 T/K	氢气 ^产 生速率/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{catalyst}}^{-1}$	TOF/ $\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}_{\text{catalyst}}^{-1}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	参考文献
$\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$	0.120	293	8945.50	—	16.30	[20]
$\text{Co}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}/\text{NPs}$	0.083	333	10000.56	—	38.12	[21]
$\text{Co}_{0.52}\text{Cu}_{0.48}$	—	298	2179.00	3.40	33.70	[24]
$\text{Cu}_{0.2}@/\text{Co}_{0.8}$	—	298	1364.00	—	59.10	[26]
$\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$	0.060	298	—	14.90min^{-1}	51.00	[23]
$\text{Co}@/\text{SiO}_2/\text{Ag}$	0.020	298	—	10.10min^{-1}	25.60	[30]
$\text{Ni}_{0.19}\text{Cu}_{0.81}$	—	298	2066.00	2.70	33.30	[31]
$\text{AuCo}@/\text{MIL}-101$	0.017	298	—	23.50	—	[22]
$\text{Pd}@/\text{Co}@/\text{MIL}-101$	0.011	303	—	51.00	22.00	[27]
$\text{CuCo}/\text{MIL}-101-1-\text{U}$	0.020	298	—	51.70	30.50	[18]
$\text{Cu}@/\text{Co}/\text{rGO}$	0.100	298	—	8.36	51.30	[28]
$\text{Cu}_{0.49}\text{Co}_{0.51}/\text{C}$	0.033	298	—	45.00	51.90	[35]
$\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}/\text{石墨烯}$	0.050	298	—	16.40	13.49	[36]
$\text{Ru}@/\text{Co}/\text{CCF}$	—	303	—	$139.59\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}_{\text{Ru}}^{-1}$	57.02	[29]

在外面的层级结构,这种壳与核之间的物理或者化学作用可以稳定金属纳米粒子,防止其迁移团聚,增强催化活性^[25]。

金属壳@金属核结构的纳米催化剂,金属之间存在不同程度的电子互补特性。王海霞等^[26]在NaOH的存在下,以NaBH₄作为还原剂,合成了一系列不同比例的Cu@Co核壳纳米催化剂,NaOH的引入不但可以降低NaBH₄的还原性从而形成核壳结构,而且可以减缓金属颗粒的团聚,研究结果表明,当Cu和Co的摩尔比为2:8时催化剂性能最佳,室温下催化氨硼烷水解制氢速率为1364mL/(min·g),活化能为59.1kJ/mol,其水解反应对催化剂浓度是一级反应,对氨硼烷浓度是零级反应。

采用不同的合成方法将金属壳@金属核与载体结合,也是增强其活性的一种方法。Chen等^[27]采用简单快速的原位还原方法将预先合成的金属前体限制在MOFs孔内,然后以氨硼烷为还原剂,得到具有核壳结构的Pd@Co@MIL-101催化剂,该催化剂室温下催化氨硼烷水解制氢的TOF为51mol_{H₂}/(min·mol_{cat}),活化能为22kJ/mol。该催化剂由于Pd和Co金属之间的协同效应以及MIL-101的限制作用,不仅比很多纯贵金属基催化剂性能还好,而且具有很好的循环稳定性。Du等^[28]以甲基氨硼烷为还原剂,通过一步原位还原法把高分散的Cu@Co核壳纳米粒子负载到还原氧化石墨烯表面得到Cu@Co/rGO,该催化剂催化氨硼烷水解制氢速率比其合金和没有负载时的性能都要好,其TOF为8.36mol_{H₂}/(min·mol_{cat})。Yang等^[29]将经过冷冻干燥、碳化得到的Co/CCF分散到RuCl₃溶液中,通过置换反应,将Ru覆盖在Cu的表面,形成核壳结构的Ru@Co/CCF纳米粒子,该催化剂催化氨硼烷水解的TOF有139.59mol_{H₂}/(min·mol_{ru}),且具有高稳定性和磁性易回收的优点。

金属@氧化物的核壳结构中,一般是无机纳米材料作为壳层,可以稳定壳内的金属纳米粒子。Yao等^[30]采用一锅法,将粒径约2nm的Ag纳米粒子分散到具有核壳结构的Co@SiO₂纳米微球上,制得的催化剂Co@SiO₂/Ag比单独的金属或直接混合的金属催化性能都更好,而且该催化剂在室温下催化氨硼烷水解的活化能只有25.6kJ/mol,低于大多数已报道的催化剂的活化能。

3.2.3 负载型非贵金属纳米催化剂

负载型非贵金属催化剂是指将具有催化活性的金属纳米粒子负载到高比面积的载体上,利用载

体与金属之间的作用,形成高分散、小粒径的高活性催化剂。通常载体不仅要求有较高的比表面积和较合理的孔径分布,还需要有一定的机械强度、热稳定性和特定的化学性质(如表面酸性或者碱性)^[31-32]。

碳基材料是比较常见的载体,不仅有较高的比表面积,成本也较低,而且孔隙比较发达,抗酸碱性。常见的碳基材料有活性炭、碳纳米管和石墨烯^[33-34]。Bulut等^[35]在无表面活性剂存在下,在室温下采用沉积还原将CuCo合金负载到活性炭上,通过TEM等分析表明高度分散在活性炭上的CuCo合金纳米粒子平均大小为(1.8±0.4)nm,在25℃下,其催化氨硼烷水解制氢的TOF达到45mol_{H₂}/(min·mol_{cat}),甚至比一些贵金属的催化性能还好,且该催化剂循环使用10次仍能保持最初的活性。Feng等^[36]在室温条件下,以硼氢化钠和甲基氨硼烷为还原剂,采用一步原位共还原法,将不同比例的CoNi纳米粒子高度分散在石墨烯上,该催化剂具有很好的持久稳定性和磁性可回收的特点,催化氨硼烷水解制氢的TOF为16.4mol_{H₂}/(min·mol_{cat}),反应活化能也非常低(13.49kJ/mol),和不同还原剂还原得到的催化剂和不同载体(SiO₂、γ-Al₂O₃和活性炭)负载的催化剂相比都具有更高的活性。

由于MOFs具有高比表面积、发达的孔隙和良好的稳定性,受到越来越多的关注^[37]。Liu等^[18]采用超声辅助原位还原、超声辅助的非原位还原、原位还原、非原位还原这4种方法将Co纳米粒子负载在MIL-101上,结果表明原位还原得到的Co呈不定形,比非原位还原得到的结晶型Co性能更好,且超声能减小Co纳米粒子的大小,所以超声辅助原位还原得到的Co/MIL-101的催化活性最高,TOF达到51.4mol_{H₂}/(min·mol_{cat}),采用相同方法,将不定形的CuCo、FeCo和NiCo纳米粒子负载在MIL-101上的催化性能分别为51.7mol_{H₂}/(min·mol_{cat})、50.8mol_{H₂}/(min·mol_{cat})和44.3mol_{H₂}/(min·mol_{cat})。

还有一些其他的载体也可用于负载金属纳米粒子,增加反应的活性位点,从而提高反应活性。Akdim等^[38]以Co为基底元素,分别添加第二金属Cu、Zr、Cr、Hf合成不同的双金属合金纳米粒子,结果表明,当Co和Cu的质量比为7:3时,Co和Cu之间的电子效应和几何效应导致其具有更高的活性,随后通过两步法将CoCu合金分散到泡沫镍上,催化氨硼烷水解制氢速率为25mL/min,几乎

是其中任一单金属负载在泡沫镍上的 5 倍。

3.3 三组分及以上非贵金属纳米催化剂

目前, 对于催化 AB 水解的三金属及以上的纳米金属催化剂研究相对较少, 不过三元金属同单金属和双金属相比, 电子结构的可调性更强, 所以能表现出更好的催化性能^[39], 总结见表 3。

在两种非贵金属的基础上直接加入第三种非贵金属, 是很简便的一种方法, 不过由于三金属之间更强的协同效应, 有利于反应活性的提高。Qiu 等^[40]通过简单的原位化学还原, 合成了以 Cu 为核、FeCo 为壳的 Cu@FeCo 核壳纳米粒子, 该结构有利于催化活性的增强, 其催化氨硼烷水解制氢速率达到 6674.2 mL/(min·g), 动力学研究表明其反应活化能为 38.75 kJ/mol。Zhang 等^[41]采用原位还原法合成了 Cu@CoNi 核壳纳米粒子, 298 K 下催化氨硼烷水解制氢速率为 7340.80 mL/(min·g), 将该核壳纳米粒子负载在氧化石墨烯 (rGO)、CMK-3、多壁碳纳米管 (MWCNTs) 和活性炭这 4 种不同的碳材料上, 结果表明 rGO 负载的纳米粒子性能最好, 活化能为 35.65 kJ/mol。Wang 等^[42]通过原位共还原法将 Mo 引入 Cu@Co 核壳结构中, 合成了 Cu@MoCo 核壳纳米催化剂, 比大多数 Cu 基催化剂的活性都要好, 催化氨硼烷水解制氢的 TOF 为 49.6 mol_{H₂}/(min·mol_{catalyst}), 反应活化能为 22.2 kJ/mol。

将三元金属直接负载在载体上, 利用金属的高协同作用和载体的稳定作用, 往往能合成出高性能的催化剂。Meng 等^[43]采用甲基氨硼烷作为还原剂, 通过一步共还原法合成了磁性四金属核壳结构的 Cu@FeCoNi 纳米催化剂, 研究表明, 对比以 NaBH₄ 还原得到的四金属合金结构和以氨硼烷还原得到的 Cu 及 Cu@FeCoNi 的混合纳米催化剂, 采用甲基氨硼烷还原得到的具有核壳结构的 Cu@FeCoNi 催化剂在室温下催化氨硼烷水解的性能最好, TOF 达到了 20.93 mol_{H₂}/(min·mol_{catalyst}), 表明了核壳结构对于氨硼烷的水解具有更好的促进作用。Liang 等^[44]采用溶剂蒸发法, 把三元的非贵

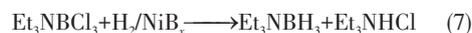
属 Cu-Ni-Co 纳米粒子固定在 MIL-101 的孔道内, 由于三元非贵金属之间强的协同效应和 MIL-101 大的比表面积, 当铜、镍和钴的摩尔比为 8:1:1 时, 其平均粒径为 (2.8±0.2) nm, 25℃ 时催化氨硼烷水解的 TOF 为 70.1 mol_{H₂}/(min·mol_{catalyst}), 高于其中任意的单一金属组分、双金属组分和采用普通浸渍法得到的催化剂, 反应活化能也只有 29.1 kJ/mol。

4 氨硼烷的再生

为了能将氨硼烷作为一种可持续供氢的储氢载体, 需要解决氨硼烷的循环再生问题, 把氨硼烷分解脱氢后剩余的产物重新转化为氨硼烷。氨硼烷分解脱氢的方式不同, 所产生的分解产物不同, 相应地循环再生方法不同。

4.1 氨硼烷热分解脱氢后的再生

氨硼烷热分解脱氢后的副产物通常比较复杂, 有 $[-NH_2BH_2-]_n$ 、 $[-NHBH-]_n$ 和 $[-B_3N_3H_6-]_n$ 等, 为方便起见, 用通式 $[BNH_x]$ 表示, 其组分取决于热分解时的添加剂和催化剂等实验条件。由于热力学原因, 直接用氢化氨硼烷热分解脱氢后的副产物来再生氨硼烷是不可行的, 而需要通过一系列的反应来进行间接的离线再生。再生方法一般包括超强酸消解氨硼烷热分解的副产物、引入路易斯碱作为热力学驱动器、还原和氨化 4 个反应步骤, Reller 等^[45]在此基础上, 将反应过程中产生的副产物 NH₄Cl、Et₃NHCl、Et₃N 进行循环回收利用, 氨硼烷的总收率达到 60%, 同时使用氢气进行还原反应, 避免了使用昂贵的金属氢化物作为还原剂, 为氨硼烷及其他硼烷类化合物的再生提供了一种更加经济的方法, 主要反应过程如式(5)~式(8)所示。



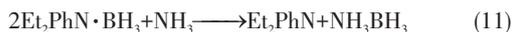
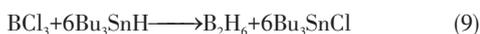
Reller 等^[46]在以 AlCl₃/HCl/CS₂ 作为超强酸的研究基础上, 着力于开发一种更具可比性和有效性的

表 3 三组分及以上金属催化剂催化氨硼烷水解产氢

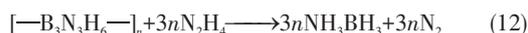
催化剂	$n(\text{catalyst})/n(\text{AB})$	T/K	氢气产生速率/mL·min ⁻¹ ·g _{catalyst} ⁻¹	TOF/mol _{H₂} ·min ⁻¹ ·mol _{catalyst} ⁻¹	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	参考文献
Cu _{0.4} @Co _{0.5} Ni _{0.1}	0.040	298	7340.8	—	36.08	[41]
Cu _{0.3} @Fe _{0.1} Co _{0.6}	—	298	6674.2	10.50	38.75	[40]
Cu _{0.81} @Mo _{0.09} Co _{0.10}	0.040	298	—	49.60	22.20	[42]
Cu@FeCoNi/石墨烯	0.040	298	---	20.93	31.82	[43]
Cu _{0.8} Ni _{0.1} Co _{0.1} @MIL-101	0.027	298	---	70.10	29.10	[44]

消解剂,以酸性更强的 AlBr_3/HBr 作为超强酸,将产物 $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ 更加彻底地全部消解转化为相应的硼卤化物 BBr_3 ,而 $\text{B}-\text{Br}$ 键的作用力弱于 $\text{B}-\text{Cl}$,有利于下一步催化 BBr_3 加氢脱卤生成 Et_3NBH_3 的反应进行,加氢脱卤实际上提供了一种用分子氢还原而产生 $\text{B}-\text{H}$ 键的简便方法,最后将 Et_3NBH_3 进行氨化就可以得到氨硼烷。该卤化物的引入可使所有的反应都可以在低温下进行,避免了在高温条件下热量转移带来的损失。

Tan等^[47]以 Bu_3SnH 作为还原剂,将 $\text{B}-\text{Cl}$ 键还原为 $\text{B}-\text{H}$ 键,并使用 Et_2PhN 作为硼中间体的辅助配体,使得在室温下通过碱基交换即可得到氨硼烷,总收率达到89%,反应过程如式(9)~式(11)所示。整个过程中的副产物都可以循环利用转化为反应物,该方法高效经济,为氨硼烷作为储氢材料的实际应用提供了新的思路。

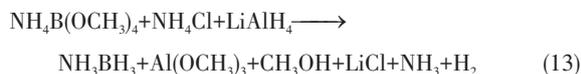


在某些情况下,例如由 N -杂环卡宾负载的过渡金属催化剂催化氨硼烷的热分解脱氢时,产生的是单一副产物 $[\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6]_n$ 。该副产物可直接在液氨中用肼来还原,在 40°C 下反应24h,即得到氨硼烷,收率为92%,如式(12)所示。该反应的优点是唯一的副产物是氮气,可节省其他方法通常需要的氨硼烷分离步骤,大大降低了再生循环的成本。



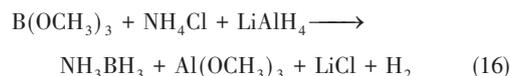
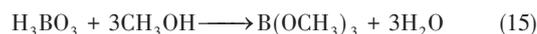
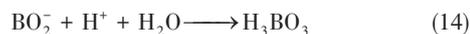
4.2 氨硼烷醇解脱氢后的再生

氨硼烷醇解脱氢后的副产物 $\text{NH}_4\text{B}(\text{OMe})_4$ 可直接与氯化铝锂和氯化铵在溶剂四氢呋喃中于室温下反应8h转化为氨硼烷,从而实现再生循环,氨硼烷的收率为81%^[48],如式(13)所示。与氨硼烷水解后的再生相比,氨硼烷醇解后的再生步骤简单。



4.3 氨硼烷水解脱氢后的再生

氨硼烷水解脱氢后的产物为偏硼酸胺和硼酸,两者的比例取决于水解时的 pH 。首先,偏硼酸根离子与水合氢离子结合转变为硼酸,而硼酸可与甲醇发生酯化反应得到三甲基硼酸酯。随后,三甲基硼酸酯与氯化铝锂和氯化铵在溶剂四氢呋喃中于 0°C 下反应3h生成氨硼烷,从而完成再生循环,氨硼烷的收率达到90%^[49]。反应见式(14)~式(16)。



另一种再生方法是采用电化学电解还原^[50],利用氢过电势较高的阴电极进行电解还原,将氨硼烷水解脱氢后的副产物偏硼酸铵转化为氨硼烷,该过程主要包括:构造双室型电解槽,利用电化学原理将偏硼酸根离子还原为硼氢根离子而生成硼氢化铵,经过冷冻干燥脱水、溶解回流、离心处理和旋转蒸发以及结晶等操作之后可以得到白色疏松状的氨硼烷固体。该方法反应条件温和、无污染,尽管电解需要消耗大量电能,但所需电能如果能通过太阳能电池或风力发电提供,则不失为一种再生氨硼烷的绿色环保之法。

5 结语

氨硼烷作为一种高效的储氢材料,其应用前景十分广阔。不管对于氨硼烷的热分解、醇解还是水解,开发高效低成本的催化剂催化氨硼烷脱氢是首要前提。对于非贵金属纳米催化剂而言,其不仅成本低,磁性可回收,而且通过对其进行修饰改进能明显提高氨硼烷脱氢性能。氨硼烷热解制氢所需温度高,时间长,并伴随多种气态副产物的产生。相比之下,水解和醇解可在室温下进行,安全快速,产生的氢气也更多,因而更具有实用性。目前氨硼烷储氢研究中的最大挑战是如何实现有效的再生循环利用。尽管这方面已取得了一些进展,针对氨硼烷热解、醇解和水解脱氢后副产物的循环再生氨硼烷分别发展了一些方法,但氨硼烷的再生收率仍有待进一步提高,再生的经济性仍有待进一步研究。与氨硼烷分解制氢的大量研究相比,氨硼烷再生的研究还比较少。因此,氨硼烷再生将是今后的重点研究方向。此外,目前市面上氨硼烷的价格较贵,未来需开发适合大规模工业化生产氨硼烷的技术,从而有效降低氨硼烷作为储氢材料的使用成本。

参考文献

- [1] 赵永志,蒙波,陈霖新,等. 氢能源的利用现状分析[J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3248-3255.
ZHAO Y Z, MENG B, CHEN L X, et al. Utilization status of hydrogen energy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(9): 3248-3255.
- [2] SPECHT M, STAISS F, BANDI A, et al. Comparison of the renewable transportation fuels, liquid hydrogen and methanol, with gasoline-energetic and economic aspects[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(5): 387-396.

- [3] YANG Z X, SUN H R, LI H, et al. Enhancing the thermal dehydrogenation properties of ammonia borane (AB) by using monodisperse MnO₂ hollow spheres (MHS)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 111–117.
- [4] ÖZHAVA D, KILIÇASLAN N Z, ÖZKAR S. PVP-stabilized nickel(0) nanoparticles as catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of hydrazine borane or ammonia borane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 573–582.
- [5] FENG X G, CHEN X M, QIU P T, et al. Copper oxide hollow spheres: synthesis and catalytic application in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20875–20881.
- [6] HU M G, GEANANGEL R A, WENDLANDT W W. The thermal decomposition of ammonia borane[J]. *Thermochimica Acta*, 1978, 23(2): 249–255.
- [7] STAUBITZ A, ROBERTSON A P M, MANNERS I. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(7): 4079–4124.
- [8] NAKAGAWA Y, IKARASHI Y, ISOBE S, et al. Ammonia borane-metal alanate composites: hydrogen desorption properties and decomposition processes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(40): 20626–20631.
- [9] NAKAGAWA Y, ZHANG T, KITAMURA M, et al. A systematic study of the effects of metal chloride additives on H₂ desorption properties of ammonia borane[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61(5): 1924–1929.
- [10] YU C, FU J J, MUZZIO M, et al. CuNi nanoparticles assembled on graphene for catalytic methanolysis of ammonia borane and hydrogenation of nitro/nitrile compounds[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(3): 1413–1418.
- [11] LIU J Q, CUI L, CAO X Y, et al. Bunch-like copper oxide nanowire array as an efficient, durable and economical catalyst for methanolysis of ammonia borane[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10: 710–715.
- [12] ÖZHAVA D, ÖZKAR S. Nanoceria supported rhodium(0) nanoparticles as catalyst for hydrogen generation from methanolysis of ammonia borane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 1012–1020.
- [13] 张磊, 涂倩, 陈学年, 等. 氨硼烷释氢纳米金属催化剂的研究[J]. *化学进展*, 2014, 26(5): 749–755.
ZHANG L, TU Q, CHEN X N, et al. Nano metal catalysis in dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(5): 749–755.
- [14] WEI W Y, WANG Z M, XU J, et al. Cobalt hollow nanospheres: controlled synthesis, modification and highly catalytic performance for hydrolysis of ammonia borane[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(5): 326–331.
- [15] FENG X, ZHAO Y H, LIU D K, et al. Towards high activity of hydrogen production from ammonia borane over efficient non-noble Ni₃P₄ catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(36): 17112–17120.
- [16] YANG L, CAO N, DU C, et al. Graphene supported cobalt(0) nanoparticles for hydrolysis of ammonia borane[J]. *Materials Letters*, 2014, 115: 113–116.
- [17] WANG C L, TUNINETTI J, WANG Z, et al. Hydrolysis of ammonia-borane over Ni/ZIF-8 nanocatalyst: high efficiency, mechanism, and controlled hydrogen release[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(33): 11610–11615.
- [18] LIU P L, GU X J, KANG K, et al. Highly efficient catalytic hydrogen evolution from ammonia borane using the synergistic effect of crystallinity and size of noble-metal-free nanoparticles supported by porous metal-organic frameworks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10759–10767.
- [19] LIU X W, WANG D S, LI Y D. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures[J]. *Nano Today*, 2012, 7(5): 448–466.
- [20] QIU F Y, WANG Y J, WANG Y P, et al. Dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by *in situ* synthesized Fe-Co nano-alloy in aqueous solution[J]. *Catalysis Today*, 2011, 170(1): 64–68.
- [21] COŞKUNER FILİZ B, KANTÜRK FIGEN A, SABRIYE P. Dual combining transition metal hybrid nanoparticles for ammonia borane hydrolytic dehydrogenation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 550: 320–330.
- [22] LI J, ZHU Q L, XU Q. Highly active AuCo alloy nanoparticles encapsulated in the pores of metal-organic frameworks for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(44): 5899–5901.
- [23] 杨昆, 姚淇露, 卢章辉, 等. 快速合成廉价 CuMo 纳米粒子高效催化氨硼烷水解产氢[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(5): 993–1000.
YANG K, YAO Q L, LU Z H, et al. Facile synthesis of CuMo nanoparticles as highly active and cost-effective catalysts for the hydrolysis of ammonia borane[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(5): 993–1000.
- [24] SANG W L, WANG C Y, ZHANG X H, et al. Dendritic Co_{0.52}Cu_{0.48} and Ni_{0.19}Cu_{0.81} alloys as hydrogen generation catalysts *via* hydrolysis of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(52): 30691–30703.
- [25] 李雷, 李彦兴, 姚瑶, 等. 核壳结构纳米材料的创制及在催化化学中的应用[J]. *化学进展*, 2013, 25(10): 1681–1690.
LI L, LI Y X, YAO Y, et al. Progress and prospective in fabrication and application of core-shell structure nanomaterials in catalytic chemistry [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(10): 1681–1690.
- [26] 王海霞, 周丽敏, 陶占良, 等. Cu@Co 纳米颗粒合成及催化氨硼烷水解放氢性能[J]. *功能材料与器件学报*, 2015, 21(4): 7–12.
WANG H X, ZHOU L M, TAO Z L, et al. Synthesis of Cu@Co core-shell nanoparticles for the catalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2015, 21(4): 7–12.
- [27] CHEN Y Z, XU Q, YU S H, et al. Tiny Pd@Co core-shell nanoparticles confined inside a metal-organic framework for highly efficient catalysis[J]. *Small*, 2015, 11(1): 71–76.
- [28] DU Y S, CAO N, YANG L, et al. One-step synthesis of magnetically recyclable rGO supported Cu@Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane[J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(10): 3035–3042.
- [29] YANG J, CUI Z K, MA J T, et al. Ru coated Co nanoparticles decorated on cotton derived carbon fibers as a highly efficient and magnetically recyclable catalyst for hydrogen generation from ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(3): 1355–1364.
- [30] YAO Q L, LU Z H, HU Y J, et al. Core-shell Co@SiO₂ nanosphere immobilized Ag nanoparticles for hydrogen evolution from ammonia borane[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(92): 89450–89456.
- [31] 张以敏, 姜浩锡. 超临界流体沉积技术制备负载型金属催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2013, 32(8): 1825–1831.
ZHANG Y M, JIANG H X. Preparation of supported metal catalyst *via* supercritical fluid deposition[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(8): 1825–1831.
- [32] 杨晓丽, 苏雄, 杨小峰, 等. 负载型金属催化剂的热稳定机制[J]. *化*

- 工学报, 2016, 67(1): 73-82.
- YANG X L, SU X, YANG X F, et al. Stabilization mechanism of supported metal catalyst[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(1): 73-82.
- [33] 关尹双, 赵伟, 刘开帅, 等. 石墨烯基催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(s1): 221-227.
- GUAN Y S, ZHAO W, LIU K S, et al. Research progress on graphene-based catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(s1): 221-227.
- [34] 桑琬璐, 李兰兰, 高若源, 等. 氨硼烷水解制氢催化剂载体的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(17): 27-33.
- SANG W L, LI L L, GAO R Y, et al. Progress in catalyst support for hydrogen generation of ammonia borane[J]. *Materials Review*, 2017, 31(17): 27-33.
- [35] BULUT A, YURDERI M, ERTAS İ E, et al. Carbon dispersed copper-cobalt alloy nanoparticles: a cost-effective heterogeneous catalyst with exceptional performance in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 121-129.
- [36] FENG W Q, YANG L, CAO N, et al. *In situ* facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(7): 3371-3380.
- [37] 陈丹, 杨蓉, 张卫华, 等. 有机金属骨架材料在电化学储能领域中的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(2): 628-636.
- CHEN D, YANG R, ZHANG W H, et al. Research progress of MOFs-based materials in electrochemical energy storage[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(2): 628-636.
- [38] AKDIM O, DEMIRCI U B, MIELE P. A bottom-up approach to prepare cobalt-based bimetallic supported catalysts for hydrolysis of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 5627-5637.
- [39] KITCHIN J R, NØRSKOV J K, BARTEAU M A, et al. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(15): 156801(1)-156801(4).
- [40] QIU F Y, DAI Y L, LI L, et al. Synthesis of Cu@FeCo core-shell nanoparticles for the catalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(1): 436-441.
- [41] ZHANG H, WANG X F, CHEN C C, et al. Facile synthesis of Cu@CoNi core-shell nanoparticles composites for the catalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(36): 12253-12261.
- [42] WANG C, WANG H L, WANG Z L, et al. Mo remarkably enhances catalytic activity of Cu@MoCo core-shell nanoparticles for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(15): 7347-7355.
- [43] MENG X Y, LI S S, XIA B Q, et al. Decoration of graphene with tetrametallic Cu@FeCoNi core-shell nanoparticles for catalytic hydrolysis of amine boranes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(62): 32817-32825.
- [44] LIANG Z J, XIAO X Z, YU X Y, et al. Non-noble trimetallic Cu-Ni-Co nanoparticles supported on metal-organic frameworks as highly efficient catalysts for hydrolysis of ammonia borane[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 501-508.
- [45] RELLER C, MERTENS F O R L. A self-contained regeneration scheme for spent ammonia borane based on the catalytic hydrodechlorination of BCl₃[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(47): 11731-11735.
- [46] RELLER C, MERTENS F. The recycling of spent ammonia borane with HBr/AlBr₃ and other HX/AlX₃-based schemes[J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(11): 1013-1020.
- [47] TAN Y B, ZHANG L J, CHEN X W, et al. Reductive dechlorination of BCl₃ for efficient ammonia borane regeneration[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(2): 753-757.
- [48] RAMACHANDRAN P V, GAGARE P D. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis and regeneration[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(19): 7810-7817.
- [49] RAMACHANDRAN P V, RAJU B C, GAGARE P D. One-pot synthesis of ammonia borane and trialkylamine boranes from trimethyl borate[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(24): 6119-6121.
- [50] 张军, 李华博, 姚海瑞, 等. 循环利用硼酸铵电化学还原制备氨硼烷的工艺方法: CN104630819 [P]. 2015-05-20.
- ZHANG J, LI H B, YAO H R, et al. Process for recycling ammonia borane by electrochemical reduction of ammonium borohydride: CN104630819 [P]. 2015-05-20.