

催化与分离提纯技术

CuO 纳米催化剂制备及催化氨硼烷水解制氢性能

任文婷¹, 刘纾羽¹, 花俊峰², 郝思雨¹, 冯佳佳¹, 万超^{1,3,4,5*}

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 浙江省环境科技有限公司, 浙江 杭州 310027; 3. 南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071; 4. 常州大学 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 5. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: CuCl₂•2H₂O 在碱性环境下利用溶剂热法制备了 CuO 纳米催化剂 (CuO-NS), 并用于催化氨硼烷 (NH₃BH₃, AB) 析氢反应。采用 SEM、TEM、AFM、XRD 和 XPS 对 CuO-NS 进行了表征, 考察了水热反应时间和温度对制备的 CuO-NS 催化 AB 析氢反应性能的影响, 并探究不同反应条件下 CuO-NS 催化 AB 析氢反应的析氢速率、转化频率 (TOF 值)。结果表明, 水热反应时间和温度对 CuO-NS 微观形貌影响较大, 水热时间的增加减少了 CuO-NS 表面的裂痕, 增加了其厚度; 而水热温度的提高导致 CuO-NS 由薄片状变成表面带有裂痕的片状; 在水热时间 12 h、水热温度 373 K 的最优反应条件下制备的 CuO-NS-12 h-373 K 具有最佳的催化 AB 析氢性能, 50 mg 的催化剂在 298 K 下对 2 mL 0.50 mol/L 的 AB 溶液具有最高析氢速率 (析出 50 mL 的 H₂ 时间 2.8 min) 和最大 TOF 值 (395.6 h⁻¹), 表观活化能为 52.54 kJ/mol; CuO-NS-12 h-373 K 厚度保持在 2.8 nm, 具有的缺陷结构可加强反应中间体在催化剂表面的吸附、富集和限制。

关键词: 氢能; 氧化铜; 氨硼烷; 水解制氢; 纳米催化剂; 催化技术

中图分类号: TQ426; TB383.1; TQ116.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2025)05-1073-08

Preparation and catalytic performance of CuO nanocatalyst for hydrogen production from aminoborane hydrolysis

REN Wenting¹, LIU Shuyu¹, HUA Junfeng², HAO Siyu¹, FENG Jiajia¹, WAN Chao^{1,3,4,5*}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China; 2. Zhejiang Environment Technology Co., Ltd., Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 3. Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China; 4. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 5. College of Chemical Engineering and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China]

Abstract: CuO nano-catalyst (CuO-NS), prepared by solvothermal method with CuCl₂•2H₂O in alkaline environment and characterized by SEM, TEM, AFM, XRD and XPS, was used to catalyze the evolution of ammoniaborane (NH₃BH₃, AB). The effects of hydrothermal reaction time and temperature on the catalytic performance of CuO-NS for AB hydrogen evolution were evaluated, while the hydrogen evolution rate and conversion frequency (TOF value) of CuO-NS catalyzed AB hydrogen evolution reaction under different reaction conditions were analyzed. The results showed that the hydrothermal reaction time and temperature had great influence on the microstructure of CuO-NS, with the increase of hydrothermal reaction time reducing the cracks and increasing the thickness of CuO-NS surface while the increase of hydrothermal

收稿日期: 2024-04-23; 定用日期: 2024-05-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240333

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (22108238) 和联合项目 (U22A20408); 安徽省自然科学基金青年基金项目 (1908085QB68); 中国博士后面上项目 (2019M662060)、派出项目 (PC2022046) 和特别资助站中项目 (2020T130580); 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室项目 (BM2012110); 绿色能源与环境催化福建省高校重点实验室开放课题 (FJ-GEEC202204); 2022、2023 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (202210360037、S202310260212); 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金资助项目 (BWPU2023KF06)

作者简介: 任文婷 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 2298279110@qq.com。联系人: 万超 (1989—), 男, 副教授, E-mail: wanchao@zju.edu.cn。

temperature changing the morphology of CuO-NS from thin sheet to sheet with cracks on the surface. CuO-NS-12 h-373 K prepared under the optimal reaction conditions of hydrothermal time 12 h and hydrothermal temperature 373 K showed the best catalytic AB hydrogen evolution performance. The 50 mg catalyst exhibited the highest hydrogen evolution rate (2.8 min of 50 mL H₂ precipitation time) and the maximum TOF value (395.6 h⁻¹) for 2 mL 0.50 mol/L AB solution at 298 K, and the apparent activation energy was 52.54 kJ/mol. CuO-NS-12 h-373 K thickness was maintained at 2.8 nm, with a defect structure that could enhance the adsorption, enrichment and restriction of reaction intermediates on the catalyst surface.

Key words: hydrogen energy; copper oxide; ammonia borane; hydrogen production by hydrolysis; nanocatalysts; catalysis technology

化石燃料的过度使用导致生态环境日益恶化，引发了对绿色可持续能源的需求^[1-3]。H₂作为一种清洁能源，被认为是化石燃料的潜在替代品。但如何实现 H₂的高效、稳定的储存和释放，仍是 H₂经济发展要面临的瓶颈和挑战^[4]。目前，氨硼烷（AB）、甲酸（HCOOH）、水合肼（H₂NNH₂·H₂O）等液相储氢材料，可在温和的反应条件下释放 H₂，并具有较高的质量能量密度和体积能量密度。其中，AB 分子结构简单、氢含量高、理化性质稳定且无毒性，被认为是可便携的安全储氢材料之一^[5-9]。然而，目前大多数 AB 水解制氢催化剂的相对活性仍达不到理想水平，催化性能和稳定性也无法满足大面积投产所需。因此，设计一款室温下高效、稳定的 AB 水解析氢催化剂仍是目前最具难度的挑战之一。

研究发现，贵金属催化剂，如 Ag^[10-12]、Co^[13-14]、Pt^[15-16]、Pd^[17-19]和 Ru^[20-22]等，均表现出优异的催化 AB 水解析氢活性、高选择性及稳定性。然而，过高的贵金属催化剂使用成本限制了其在实际生产中的应用。近年来，对 AB 具有高催化活性的非贵金属催化剂已成为该研究的主要方向，如储量丰富的过渡金属元素及其氧化物^[23-25]、合金^[26-27]和磷酸类化合物^[28-29]等。其中，CuO 因其优异的催化性能而引起广泛关注^[30-34]，有希望能替代贵金属催化剂。一般情况下，影响纳米催化剂催化活性的主要因素是金属纳米片的尺寸、形貌、活性位点的分布等^[35-36]，而在均相催化体系中存在失活较快和分离回收困难的缺点，限制了其实际应用。可通过减小金属纳米片的尺寸增加暴露的活性位点，提高其催化活性和稳定性。因此，制备具有较小尺寸的金属纳米片催化剂是实现提高 AB 析氢速率的关键。

本文拟在碱性环境下，利用溶剂热法通过改变水热反应温度和时间来制备具有不同形貌的 CuO 纳米催化剂（CuO-NS），考察 CuO-NS 催化 AB 析氢反应性能，以期制备室温下高效、稳定的 AB 水解析氢催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CuO、CuCl₂·2H₂O、NaOH、氨硼烷（NH₃BH₃），AR，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；实验用水为去离子水，自制。

Dimension Icon 型原子力显微镜（AFM）、D8 Advance 型 X 射线衍射仪（XRD），德国 Bruker 公司；Regulus 8100 型扫描电子显微镜（SEM），日本 Hitachi 公司；Talos F200X G2 型透射电子显微镜（TEM），美国 FEI 公司；K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪（XPS），美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 CuO-NS 的制备

将 12.00 g (300 mmol) NaOH、0.67 g (3.93 mmol) CuCl₂·2H₂O 加入到 50 mL 去离子水中，匀速搅拌溶液 10 min，待无新絮状物生成时，转移到具有聚四氟乙烯内衬的高压釜中密封，加热，保持水热反应时间 12 h、水热温度为 373 K。反应完成后，静置反应物，冷却至室温，离心，分离下层产物和碱性上清液。使用去离子水和无水乙醇交替离心冲洗下层产物 3 次。离心完毕，将产物在 338 K 下真空干燥 8 h，得到黑色粉末状固体催化剂 CuO-NS，记为 CuO-NS-12 h-373 K。

采用上述反应步骤和方法，其他条件不变，调整制备流程中的水热温度分别为 333、353、393、413 K，将制备的 CuO-NS 分别记为 CuO-NS-12 h-333 K、CuO-NS-12 h-353 K、CuO-NS-12 h-393 K、CuO-NS-12 h-413 K。

采用上述反应步骤和方法，其他条件不变，调整制备流程中的水热时间为 8、10、14、16 h，将制备的 CuO-NS 分别记为 CuO-NS-8 h-373 K、CuO-NS-10 h-373 K、CuO-NS-14 h-373 K、CuO-NS-16 h-373 K。

1.3 表征方法

SEM 测试：取 20 mg CuO-NS，喷金后直接黏到导电胶上，低位二次电子（LEI）模式，工作电流

20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。TEM 测试: 将 CuO-NS 超声分散在无水乙醇中, 将悬浊液滴加到钼网上, 加速电压 200 kV, 调整适当倍率观察样品形貌与结构。AFM 测试: 将 CuO-NS 超声分散在无水乙醇中, 在合适倍率下观察其厚度。XRD 测试: 钴靶, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$ 。XPS 测试: Al K_α 辐射源, 光斑大小 400 μm, 工作电压 12 kV, 灯丝电流 6 mA; 全谱扫描通能 150 eV, 步长 1 eV, 窄谱扫描通能 50 eV, 步长 0.1 eV。

1.4 催化剂性能测试

将 50 mg CuO-NS 置于特制光反应器(直径 7 cm、高 9 cm)中, 低温恒温槽的温度设置 298 K, 反应温度稳定后, 用注射器对设备进行检漏。将 1 mmol AB 和 2 mL 去离子水于小试管内混合, 制备混合液, 以氙灯为光源 ($\lambda>400$ nm), 用注射器将混合液注入到反应器中, 其与样品的距离约 16 cm。当排水集气装置产生气泡时, 开始计时, 液面每下降 5 mL 记录 1 次时间, 比较时间与析出 H₂ 体积的斜率(析氢速率)大小。

在 50 mg CuO-NS、298 K 的反应条件下, 考察由不同水热时间(8、10、12、14、16 h)制备的 CuO-NS 对 2 mL 浓度为 0.50 mol/L 的 AB 溶液的催化性能。

在 50 mg CuO-NS、298 K 的反应条件下, 考察由不同水热温度(333、353、373、393、413 K)制备的 CuO-NS 对 2 mL 浓度为 0.50 mol/L 的 AB 溶液的催化性能。

以 50 mg CuO-NS-12 h-393 K 为催化剂, 考察反应温度(288、293、298、303、308 K)对 2 mL 浓度为 0.50 mol/L 的 AB 溶液的催化性能。

在 298 K 下, 考察 CuO-NS-12 h-393 K 不同用量(20、25、50、75、100 mg)对 2 mL 浓度 0.50 mol/L 的 AB 溶液的催化性能。

在 50 mg CuO-NS-12 h-393 K、298 K 的反应条件下, 考察不同 AB 浓度溶液(0.50、0.75、1.00、1.50、2.00 mol/L)的析氢性能。

转化频率(TOF 值, h⁻¹)可以直观反映催化剂的催化活性及催化效率。依据式(1)计算 TOF 值:

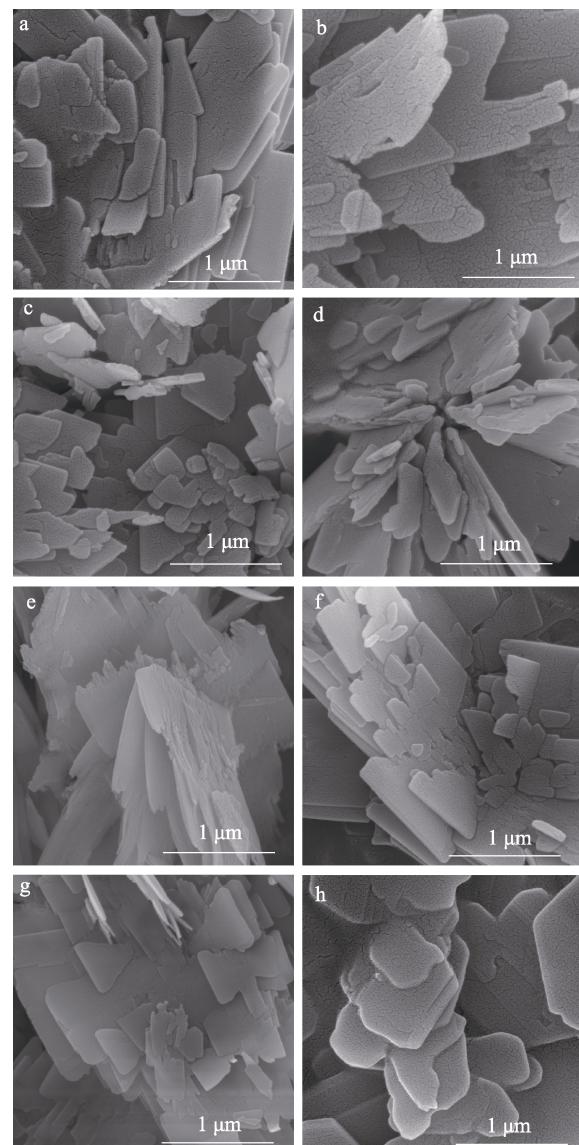
$$\text{TOF 值} = n(\text{H}_2) / [n(\text{CuO}) \times t] \quad (1)$$

式中: $n(\text{H}_2)$ 为 AB 转化率达到 20% 时释放 H₂ 的物质的量, mol; $n(\text{CuO})$ 为催化剂中 CuO-NS 的物质的量, mol; t 为 AB 转化率达到 20% 所需要的反应时间, h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为 CuO-NS 样品的 SEM 图。



a—CuO-NS-8 h-373 K; b—CuO-NS-10 h-373 K; c—CuO-NS-14 h-373 K; d—CuO-NS-16 h-373 K; e—CuO-NS-12 h-333 K; f—CuO-NS-12 h-353 K; g—CuO-NS-12 h-393 K; h—CuO-NS-12 h-413 K
图 1 CuO-NS 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of CuO-NS samples

从图 1 可以看出, CuO-NS-8 h-373 K、CuO-NS-10 h-373 K 表面存在较大裂痕且未形成纳米缺陷(图 1a、b), 这种裂痕的存在容易导致催化剂形貌不稳定甚至碎裂; 而延长反应时间, CuO-NS-14 h-373 K、CuO-NS-16 h-373 K 已形成片状, 裂痕减少, 厚度增加且末端堆积在一起(图 1c、d)。CuO-NS-12 h-333 K、CuO-NS-12 h-353 K 整体厚度较薄, 呈捧花状堆积在一起(图 1e、f); 提高水热温度时, CuO-NS-12 h-393 K、CuO-NS-12 h-413 K 呈片状, 表面大小不均匀的缺陷和裂痕共存(图 1g、h)。这是因为, 水热温度和水热时间的增加将为 CuO-NS 的水解、成核和结晶提供强大的驱动力, 然后促进纳米片的形成和生长。

综上, 当水热时间逐渐增加时, 纳米片上裂痕

减少、厚度不断攀升；当水热温度不断提高时，纳米片的厚度不断增加，但裂痕会随着温度的升高而缓慢生成。当水热时间保持在 12 h、水热温度为 373 K 时，CuO-NS-12 h-373 K 的外部形貌最佳，表面有均匀纳米缺陷。

图 2 为 CuO-NS-12 h-373 K 的 SEM 和 AFM 图。

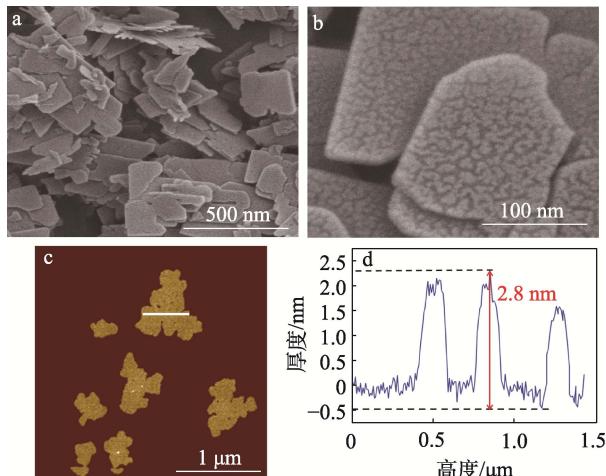


图 2 CuO-NS-12 h-373 K 的 SEM (a、b) 和 AFM (c、d) 图
Fig. 2 SEM (a, b) and AFM (c, d) images of CuO-NS-12 h-373 K

从图 2a、b 可以看出，CuO-NS-12 h-373 K 整体呈片状，大小均匀无黏接，表面均匀分布纳米缺陷，这些缺陷可使催化剂暴露更多的活性位点，更有利于反应中间体在催化剂表面的富集。从 2c、d 可以看出，CuO-NS-12 h-373 K 整体呈现二维片状结构，表面有少许结晶突起，载体的平均厚度为 2.8 nm，催化剂尺寸属于纳米范围。

图 3 为 CuO-NS-12 h-373 K 的 TEM 图和晶格条纹图。

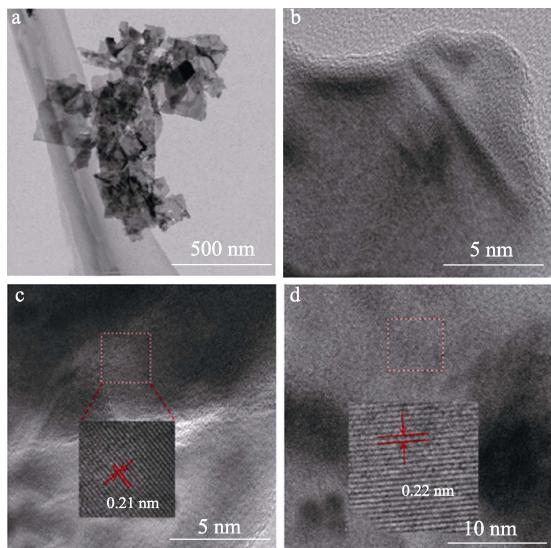


图 3 CuO-NS-12 h-373 K 的 TEM (a、b) 和晶格条纹 (c、d) 图
Fig. 3 TEM (a, b) and lattice fringe (c, d) images of CuO-NS-12 h-373 K

从图 3 可以看出，CuO-NS-12 h-373 K 呈片状堆叠在一起（图 3a），其表面无凸起、无黑点（图 3b）。从 CuO-NS-12 h-373 K 表面清晰的晶格条纹可以观察到，其晶格间距分别为 0.21 nm（图 3c）和 0.22 nm（图 3d），对应 CuO 的(002)和(111)晶面^[37]。

图 4 为 CuO-NS-12 h-373 K 的 XRD 谱图。

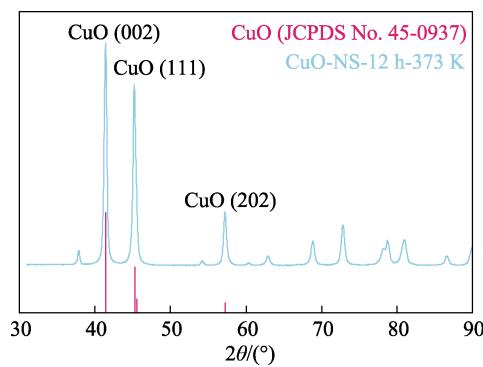


图 4 CuO-NS-12 h-373 K 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD pattern of CuO-NS-12 h-373 K

从图 4 可以看出，CuO-NS-12 h-373 K 在 $2\theta=41.5^\circ$ 、 45.3° 和 57.2° 出现了 3 个特征衍射峰，分别对应 CuO 的(002)、(111) 和(202)晶面，与标准卡片 (JCPDS No. 45-0937) 一致，其中(002)、(111)晶面对应的晶格条纹为 0.21 和 0.22 nm，与 TEM 结果一致。

图 5 为 CuO-NS-12 h-373 K 的 XPS 谱图。

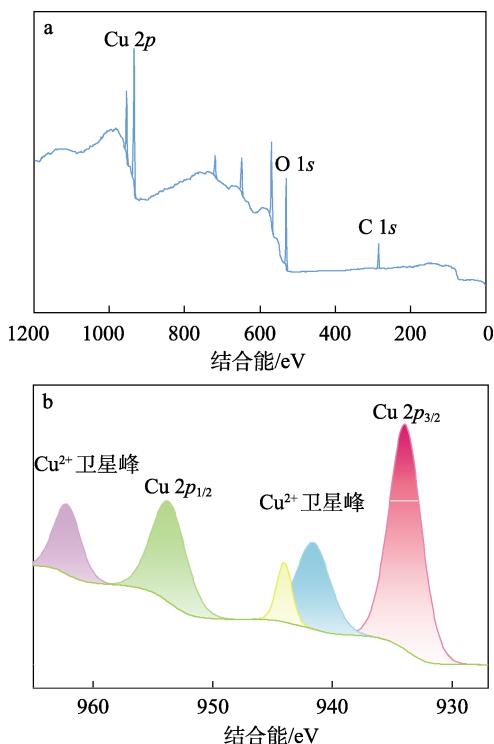


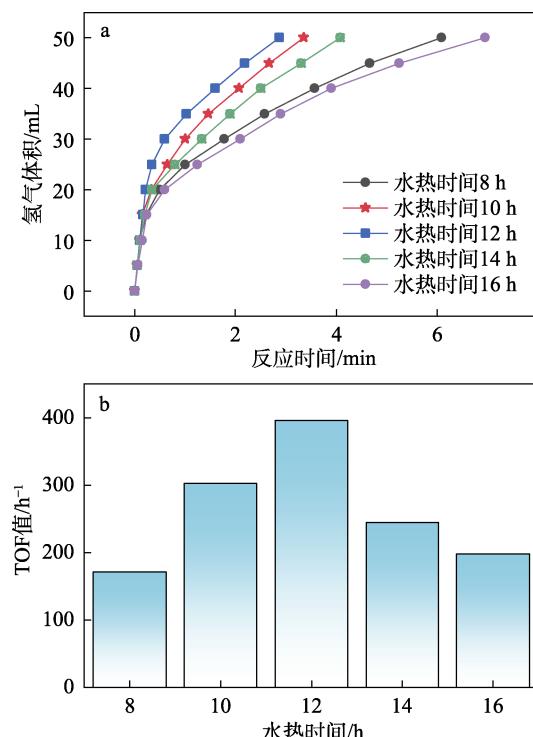
图 5 CuO-NS-12 h-373 K 的 XPS 全谱 (a) 和 Cu 2p 高分辨率 XPS 谱图 (b)
Fig. 5 Survey XPS spectrum (a) and Cu 2p high-resolution XPS spectrum (b) of CuO-NS-12 h-373 K

从图 5 可以看出, CuO-NS-12 h-373 K 中存在 C、O 和 Cu 3 种元素(图 5a), CuO-NS-12 h-373 K 结合能集中在 933.58 和 953.53 eV 处, 分别对应的 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 轨道, 并伴随着两个强烈的卫星峰(图 5b), 表明 CuO-NS-12 h-373 K 中的 Cu 均以 Cu^{2+} 的形式存在, 未被还原成 Cu^0 或 Cu^+ 。

2.2 催化剂的性能分析

2.2.1 水热时间对催化剂性能的影响

图 6 为不同水热时间下制备的 CuO-NS 样品的催化性能。

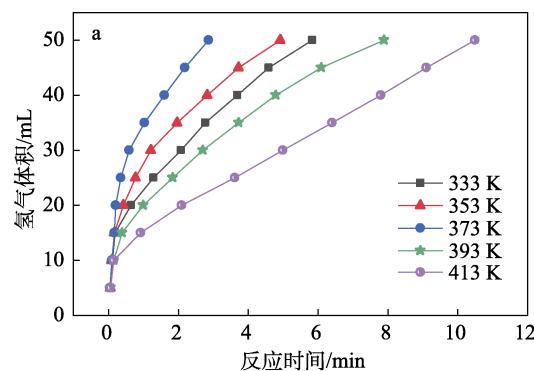


a—CuO-Ns 催化 AB 析氢反应的析氢速率曲线; b—TOF 值
图 6 不同水热时间下制备的 CuO-NS 样品的催化性能
Fig. 6 Catalytic properties of CuO-NS samples prepared at different hydrothermal times

比较反应时间与析出 H_2 体积的斜率关系, 斜率越大, 析氢反应速率越快。从图 6 可以看出, 随着水热时间的增加, CuO-NS 样品催化 AB 的析氢速率呈先上升后下降的趋势(图 6a), TOF 值也呈相同的趋势。水热时间 12 h 制备的 CuO-NS-12 h-373 K 表现出最高的析氢速率(析出 50 mL 的 H_2 时间最短为 2.8 min)和最大 TOF 值(395.6 h^{-1})。这是因为, 延长水热时间可减少催化剂表面裂痕, 增加其厚度^[38]。CuO-NS 裂痕的减少有利于催化剂稳定性的提高, 然而厚度的增加不利于活性位点的暴露。

2.2.2 水热温度对催化剂性能的影响

图 7 为不同水热温度下制备的 CuO-NS 样品的催化性能。



a—CuO-NS 催化 AB 析氢反应的析氢速率曲线; b—TOF 值
图 7 不同水热温度下制备的 CuO-NS 样品的催化性能
Fig. 7 Catalytic properties of CuO-NS samples prepared at different hydrothermal temperatures

从图 7 可以看出, 随着水热温度的增加, CuO-NS 样品催化 AB 的析氢速率呈先上升后下降的趋势(图 7a), TOF 值也呈相同的趋势。水热温度 373 K 制备的 CuO-NS-12 h-373 K 表现出最高的析氢速率(析出 50 mL 的 H_2 时间最短为 2.8 min)和最大 TOF 值(395.6 h^{-1})。这是因为, 当水热温度较低时, 制备的 CuO-NS 呈较薄片状, 并随着水热温度的提升, 厚度逐渐增加, 同时伴随裂纹的产生。但过高的水热温度会导致 CuO-NS 中 CuO 纳米片在表面过度生长和聚集, 不利于活性位点的暴露^[39]。

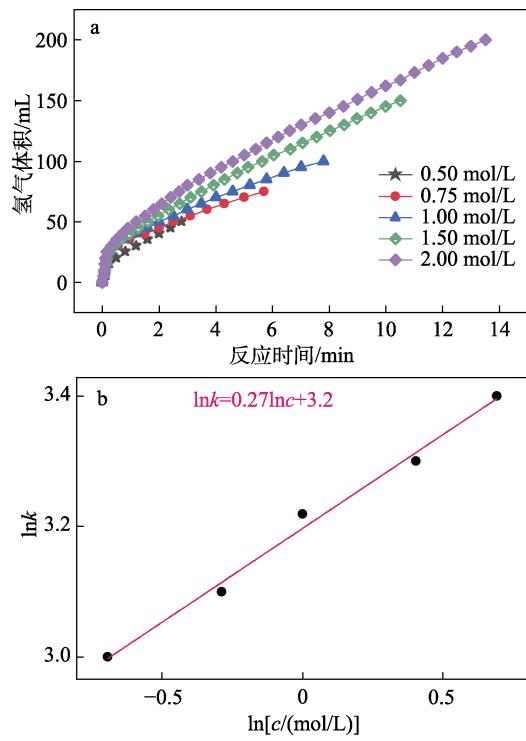
综上, 最优的 CuO-NS 制备条件为: 水热时间 12 h、水热温度 373 K。CuO-NS-12 h-373 K 具有最佳的催化 AB 析氢性能, 后续将对其为催化剂考察反应条件对催化 AB 析氢反应的影响。

2.3 反应条件的考察

2.3.1 AB 浓度对析氢速率的影响

图 8 为 AB 浓度与反应体系析氢速率的关系。

从图 8a 可以看出, 随着 AB 浓度(c)的增大, 析氢速率不断增大。以 $\ln c$ 为横坐标、AB 析氢速率(k)(温度 T 时的反应速率常数)的对数($\ln k$)为纵坐标, 拟合得到方程为: $\ln k = 0.27\ln c + 3.2$ ($R^2 = 0.99$)(图 8b), 经计算, 该反应体系的反应级数为 0.27。所以, CuO-NS-12 h-373 K 催化 AB 析氢反应相对于 AB 浓度的级数为 0.27。

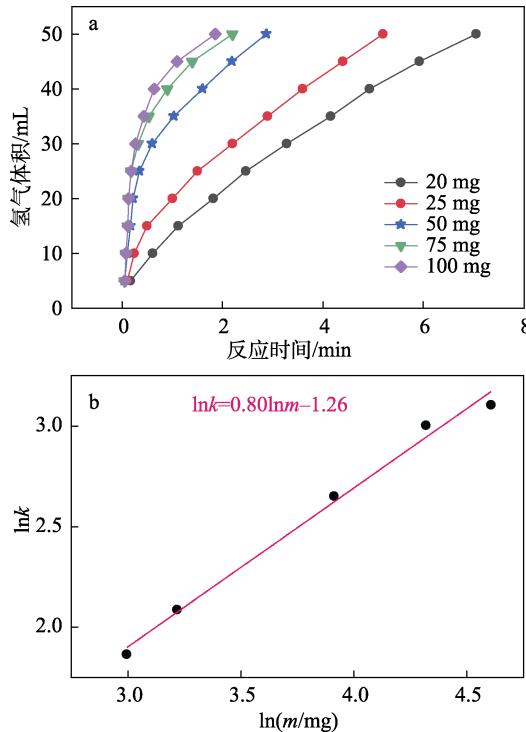


a—不同 AB 浓度反应体系的析氢速率; b— $\ln k$ 与 $\ln c$ 的关系
图 8 AB 浓度对析氢速率的影响

Fig. 8 Effect of AB concentration on hydrogen evolution rate

2.3.2 催化剂用量对析氢速率的影响

图 9 为催化剂用量与反应体系析氢速率的关系。



a—不同催化剂用量反应体系的析氢速率; b— $\ln k$ 与 $\ln m$ 的关系
图 9 催化剂用量对析氢速率的影响

Fig. 9 Effect of catalyst dosage on hydrogen evolution rate

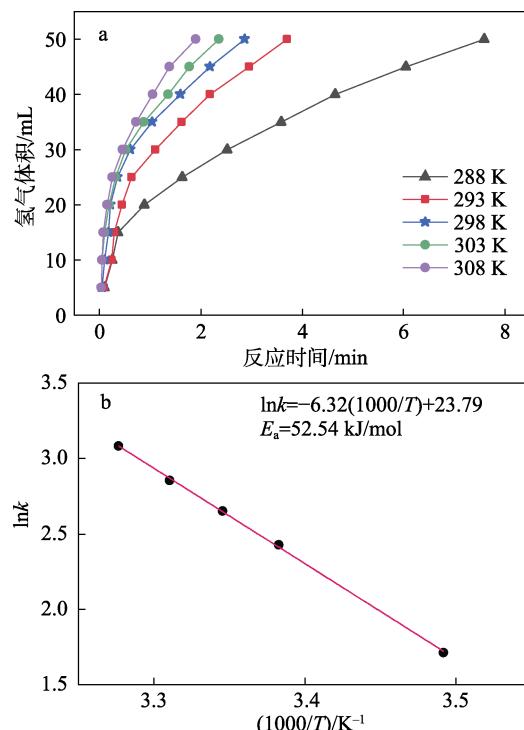
从图 9a 可以看出，随着催化剂用量 (m) 的增

大，析氢速率不断增大后趋于平缓。以 $\ln m$ 为横坐标、AB 析氢速率 k 的对数 ($\ln k$) 为纵坐标，作曲线并拟合得到方程为： $\ln k = 0.80 \ln m - 1.26$ ($R^2 = 0.99$)

(图 9b)，催化 AB 析氢反应相对于催化剂质量的级数为 $0.80 \approx 1$ ，表明 CuO-NS-12 h-373 K 催化 AB 的析氢反应为一级反应。

2.3.3 反应温度对析氢速率的影响

图 10 为反应温度与反应体系析氢速率的关系。



a—不同反应温度反应体系的析氢速率; b— $\ln k$ 与 $1000/T$ 之间的关系

图 10 反应温度对析氢速率的影响

Fig. 10 Effect of reaction temperature on hydrogen evolution rate

从图 10a 可以看出，随着反应温度的增大，析氢速率呈不断增大的趋势，表明反应温度与 AB 析氢速率呈正相关。以 $1000/T$ 为横坐标、AB 析氢速率 k 的对数 ($\ln k$) 为纵坐标，作曲线并拟合得到方程为： $\ln k = -6.32(1000/T) + 23.79$ ($R^2 = 1.00$) (图 10b)，通过阿伦尼乌斯方程 [$\ln k = -E_a / (RT) + C$]，式中： k 为温度 (T , K) 时的反应速率常数, mol/(L·s); E_a 为反应活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K)] 计算 CuO-NS-12 h-373 K 催化 AB 析氢在光照条件下的反应表观活化能为 52.54 kJ/mol。

3 结论

以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料，在碱性环境下利用溶剂热法制备了 CuO-NS，考察了 CuO-NS 催化 AB 析氢

反应性能。

(1) 最优的 CuO-NS 制备条件为: 水热时间 12 h、水热温度 373 K。在此条件下, 制备的 CuO-NS-12 h-373 K 具有最佳的催化 AB 析氢性能, 50 mg CuO-NS 在 298 K 下对 2 mL 0.50 mol/L 的 AB 溶液具有最高析氢速率(析出 50 mL 的 H₂时间最短为 2.8 min) 和最大 TOF 值(395.6 h⁻¹), E_a 为 52.54 kJ/mol。

(2) 水热时间的增加会减少 CuO-NS 表面的裂痕, 增加其厚度; 而水热温度的提高会导致 CuO-NS 由薄片状变成表面带有裂痕的片状。

(3) CuO-NS-12 h-373 K 厚度保持在 2.8 nm, 具有较大的缺陷, 这种缺陷结构可以加强反应中间体在催化剂表面的吸附、富集和限制。

本文制备的 CuO-NS-12 h-373 K 纳米尺寸的缺陷构建对 AB 的析氢具有最佳的反应活性, 可为室温下高效稳定的 AB 水解析氢催化剂制备提供参考。

参考文献:

- [1] YANG J, SUDIK A, WOLVERTON C, et al. High capacity hydrogen storage materials: Attributes for automotive applications and techniques for materials discovery[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 656-675.
- [2] JIANG M, ZHU D D, ZHAO X B. Electrolysis of ammonia for hydrogen production catalyzed by Pt and Pt-Ir deposited on nickel foam[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2014, 23(1): 1-8.
- [3] WISMANN S T, ENGBÆK J S, VENDELBO S B, et al. Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production[J]. *Science*, 2019, 364(6442): 756-759.
- [4] ZOU A H, XU X M, ZHOU L, et al. Preparation of graphene-supported Co-CeO_x nanocomposites as a catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(9): 1371-1378.
- [5] WANG C L, WANG Q, FU F Y, et al. Hydrogen generation upon nanocatalyzed hydrolysis of hydrogen-rich boron derivatives: Recent developments[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(10): 2483-2493.
- [6] WAN C, LIU X L, WANG J P, et al. Heterostructuring 2D Co₂P nanosheets with 0D CoP via a salt-assisted strategy for boosting hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis[J]. *Nano Research*, 2023, 15(5): 6260-6269.
- [7] LANG C G, JIA Y, YAO X D. Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 290-312.
- [8] HE J H, HUANG Z W, CHEN W Z, et al. 0D/1D/2D Co@Co₂Mo₃O₈ nanocomposite constructed by mutual-supported Co₂Mo₃O₈ nanosheet and Co nanoparticle: Synthesis and enhanced hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133697.
- [9] GE H W, YANG H J, WANG M. Solid-liquid phase equilibrium of the aqueous ternary systems (MgCl₂+MgB₄O₇+H₂O) and (MgCl₂+Mg₂B₆O₁₁+H₂O) at 288.15 K[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(2): 628-633.
- [10] WAN C, ZHOU L, XU S M, 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.
- [11] WANG Y S (王雨生), XIA Y Y (夏媛玉), PEI Y J (裴瑜洁), et al. Preparation of Pd-based catalyst supported on silver-doped carbon nitride and its catalytic activity in formic acid dehydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 117-123.
- [12] PRIYANKA V, YASUTAKA K, KOHSUKE M, et al. Enhancement of Ag-based plasmonic photocatalysis in hydrogen production from ammonia borane by the assistance of single-site Ti-oxide moieties within a silica framework[J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2017, 23(15): 3616-3622.
- [13] SUN J L (孙佳丽), ZHENG J N (郑君宁), HUA J F (花俊峰), et al. Synthesis of CO₂ pnanoplates with dual-template method and their catalytic activity for hydrolysis of ammoniaborane[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2024, 55(2): 186-192.
- [14] KONG J (孔军), ZHENG J N (郑君宁), WU H (吴慧), et al. Performance of NiPt/Co_xCe_{1-x}O_{2-δ} catalysts for catalytic dehydrogenation of hydrous hydrazine[J]. *Chinese Journal of Rare Metals (稀有金属)*, 2023, 47(6): 797-806.
- [15] CHEN W Y (陈文尧). Kinetics study on the regulation of Pt-C nano composite catalyst for hydrogen generation[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2018.
- [16] FU W Z, HAN C, LI D L, 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.
- [17] WU H (吴慧), ZHENG J N (郑君宁), ZUO Y H (左佑华), et al. Preparation of NiPd/TiO₂ catalyst and its catalyzing formic acid decomposition to hydrogen generation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(6): 1302-1309.
- [18] 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.
- [19] XU R, WANG J, XU Y F, et al. Thermo-responsive catalysts based on bimetallic alloyed Pt-Pd supported on mesoporous silica: Controllable hydrogen generation from ammonia borane[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 918: 165754.
- [20] ZUO Y H (左佑华), WU H (吴慧), HUA J F (花俊峰), et al. Preparation of layered porous carbon supported ruthenium catalyst and its performance for ammonia borane hydrolyzing to hydrogen[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2024, 52(3): 429-437.
- [21] WU H (吴慧), ZHENG J N (郑君宁), ZUO Y H (左佑华), et al. Preparation of rice husk-based carbon supported ruthenium catalyst for the hydrolysis of ammonia borane to produce hydrogen[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2023, 51(8): 1201-1208.
- [22] JIANG J, WEI W, REN Z, et al. Facile construction of robust Ru-Co₃O₄ Mott-Schottky catalyst enabling efficient dehydrogenation of ammonia borane for hydrogen generation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 646: 25-33.
- [23] WEI Q H, QIU S J, YIN C W, 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.
- [24] SUN J Y, ZHANG W J, LI H J, et al. Size-tunable Ni particles confined in the ordered mesoporous silica for catalytic H₂ production from ammonia borane hydrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 58: 964-973.
- [25] LI H J, YANG B K, YAO Z, et al. The performance improvement method of g-C₃N₄ based catalyst for hydrogen production from ammonia borane: A DFT investigation[J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 553: 113688.

- [26] ZHANG H, HE J, LEI B W, et al. Highly efficient hydrogen production from ammonia borane over carbon nanotubes supported Pt-Ni bimetallic catalyst[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2022, 96(9): 1935-1943.
- [27] YAN J M, ZHANG X B, AKITA T, et al. One-step seeding growth of magnetically recyclable Au@Co core-shell nanoparticles: Highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(15): 5326-5327.
- [28] WU H, WU M, WANG B Y, et al. Interface electron collaborative migration of Co-Co₃O₄/carbon dots: Boosting the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 48 (9): 43-53.
- [29] WANG Y T, SHEN G Q, ZHANG Y X, et al. Visible-light-induced unbalanced charge on NiCoP/TiO₂ sensitized system for rapid H₂ generation from hydrolysis of ammonia borane[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2020, 260: 118183.
- [30] WEN F S, LI C D, ZHANG T, et al. Nickel-cobalt bimetal phosphide integrated in nitrogen-doped carbon being a novel chainmail electrocatalyst for oxygen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 54: 1487-1494.
- [31] LI R (李蓉), ZUO Y H (左佑华), HUA J F (花俊峰), et al. Preparation of Ni_{0.6}Cu_{0.4}O/NC catalyst and its catalytic performance for hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2024, 52(8): 1184-1192.
- [32] WANG P, MENG S Y, ZHANG B T, et al. Sub-1 nm Cu₂O nanosheets for the electrochemical CO₂ reduction and valence state-activity relationship[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(48): 26133-26143.
- [33] LIU A N, LIU L C, CAO Y, et al. Controlling dynamic structural transformation of atomically dispersed CuO_x species and influence on their catalytic performances[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 9840-9851.
- [34] WAN C, LIANG Y, ZHOU L, et al. Integration of morphology and electronic structure modulation on cobalt phosphide nanosheets to boost photocatalytic hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis[J]. Green Energy & Environment, 2024, 9(2): 333-343.
- [35] MA J Q, GUO X H, JI X H. Amino-functionalized CuFe₂O₄ supported Pd nanoparticles as magnetically catalyst for H₂ production from methanolysis of ammonia borane and hydrogenation of nitro aromatics[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51: 345-356.
- [36] LI L L, HU H T, ZHANG L X, et al. Cu₃P-Co₂P nanoplatelet catalyst towards ammonia borane hydrolysis for hydrogen evolution[J]. Catalysis Letters, 2022, 153(11): 3333-3341.
- [37] ZHANG B X, ZHANG J L, HUA M L, et al. Highly electrocatalytic ethylene production from CO₂ on nanodefective Cu nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(31): 13606-13613.
- [38] QI H (齐慧), HUANG J F (黄剑锋), CAO L Y (曹丽云), et al. Influences of reaction time on the morphology and optical property of CuS microcrystallites prepared by microwave hydrothermal method[J]. Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报), 2011, 40(5): 1188-1193.
- [39] HAO B H (郝保红), FANG K M (方克明), XIANG L (向兰). The influence of hydrothermal temperature on the crystallization mechanism of nano AlOOH[C]//Symposium on Recent Progress in Particulology—9th National Conference on Particle Preparation and Treatment (颗粒学前沿问题研讨会——暨第九届全国颗粒制备与处理研讨会论文集), 2009: 120-124.

(上接第 1062 页)

- [28] ZHAN X Y (占心俏), XIE K F (谢凯枫). Study on antioxidation of the extract of angelica and peony with tea polyphenols[J]. Journal of Liaoning University of Traditional Chinese Medicine (辽宁中医药大学学报), 2018, 20(7): 24-27.
- [29] HU X F (胡秀芳), YANG X Q (杨贤强), CHEN L J (陈留记). Protective and therapeutic effects of tea polyphenols on skin[J]. Tea in Fujian (福建茶叶), 2000, 2: 44-45.
- [30] FAN D F (范东峰), LIANG H Q (梁慧情), WU F Y (吴峰洋), et al. Effects of enzymolytic soybean meal on growth performance, antioxidant capacity, immunity, and intestinal barrier function of broilers[J]. Feed Research (饲料研究), 2024, 47(6): 36-42.
- [31] LIU K H (刘宽辉), XIE S H (谢诗慧). Study on antioxidant activity of *Codonopsis* polysaccharides and their effects on serum immunity and antioxidant function in laying hens[J]. Feed Research (饲料研究), 2024, 47(6): 56-60.
- [32] LYU X Y (吕小燕), LI J D (李建东), ZHANG L (张磊), et al. Effects of astaxanthin supplementation in low-fishmeal feed on growth and antioxidant capacity of *Oncorhynchus mykiss* juvenile[J]. Feed Research (饲料研究), 2024, 47(6): 65-69.
- [33] XU J W (许嘉文), SUN Q (孙庆), ALIYA A (阿丽娅·阿布杜热依木), et al. Preparation and component analysis of *Camellia nitidissima* chi polyphenols and their antioxidant activities *in vivo* and *vitro*[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2023, 45(12): 205-214.
- [34] YANG K Q (杨恺清), WANG K B (王凯博), CHEN S L (陈思霖), et al. Tea active ingredients affect lipid metabolism by regulating gut microbiota[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2023, 50(12): 404-410.
- [35] CHU S Y (储思远), QIAN L S (钱利生), CHEN H M (陈海敏). Research progress on the regulatory mechanism of tea components on gut microbiota and its health benefits[J]. Natural Product Research and Development (天然产物研究与开发), 2024, 36(2): 357-367.
- [36] ZHANG L, GUI S Q, WANG J, et al. Oral administration of green tea polyphenols (TP) improves ileal injury and intestinal flora disorder in mice with *Salmonella typhimurium* infection via resisting inflammation, enhancing antioxidant action and preserving tight junction[J]. Journal of Functional Foods, 2020, 64: 103654.
- [37] ZHENG J B (郑进保), HE N (何宁), LU Y H (卢英华), et al. Effect of water extract of *Coptis chinensis* and plum on the growth of intestinal bacteria *in vitro*[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2008, 25(8): 758-761, 765.
- [38] PARKS D H, TYSON G W, HUGENHOLTZ P, et al. STAMP: Statistical analysis of tax on omic and functional profiles[J]. Bioinformatics, 2014, 30(21): 3123-3124.
- [39] QIN M, WANG Z G, LIANG M Z, et al. Effects of dietary supplementation with tea polyphenols and probiotics on laying performance, biochemical parameters intestinal morphology and microflora of laying hens[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 256: 128368.