

水合肼分解产氢催化剂研究进展

张安琪 姚淇露 卢章辉*

(江西师范大学化学化工学院 功能有机小分子教育部重点实验室 南昌 330022)

摘要 氢气作为21世纪最具发展前景的清洁能源,一直备受关注。寻找安全高效的储氢材料以转型到氢能社会是当前面临的巨大挑战之一。水合肼($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)具有高含氢量($w=8.0\%$),完全分解产氢副产物仅为氮气和水,被视为一种极具应用潜力的液相化学储氢材料。开发高效、高选择性的催化剂以催化水合肼完全分解,是研究水合肼分解产氢的关键。本综述总结了水合肼分解产氢催化剂的设计、合成及其催化性能。简要分析了肼分解的机理。此外,讨论了提高水合肼分解产氢催化剂的选择性和活性的策略,比如添加强碱助剂/碱性载体、形成合金、降低金属催化剂的结晶度、减小粒子尺寸、以及增强金属与载体相互作用。本研究进展可以为设计合成具有更高活性的氨基氢化物产氢催化剂提供指导和思路。

关键词 化学储氢材料; 水合肼; 产氢; 催化剂

Recent Progress on Catalysts for Hydrogen Evolution from Decomposition of Hydrous Hydrazine

Anqi Zhang Qilu Yao Zhang-Hui Lu*

(Key Laboratory of Functional Small Molecules for Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract Hydrogen with remarkable energy density has attracted much attention as the green, sustainable chemical energy carrier and a substitute for traditional fossil fuels. The discovery of safe and efficient hydrogen storage materials for the transition to a hydrogen energy society is one of the biggest challenges for hydrogen energy applications today. Hydrous hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), with its high hydrogen content ($w=8.0\%$) and the advantage of CO-free hydrogen production, has significant advantages in hydrogen storage and release and is considered as a promising liquid-phase chemical hydrogen storage material. The development of efficient and highly selective catalysts is the key to release hydrogen from the decomposition of hydrous hydrazine. In the past decade, a lot of catalysts have been developed to improve the kinetic properties for hydrogen generation. In this review, we focus on the recent progress on catalyst design, synthesis and catalytic performance of the catalyst in hydrogen production from the selective decomposition of hydrous hydrazine. Ir, Rh and Ni monometallic catalysts were found to be very active toward the dehydrogenation of hydrazine. Among all the catalysts investigated, supported Pt-Ni, Rh-Ni and Pt-Co catalysts showed the highest activity. The mechanism of hydrazine decomposition was briefly analyzed. The cleavage of the N—H bond of N_2H_4 will facilitate the formation of H_2 and N_2 , while N—N bond cleavage will result in the formation of NH_3 and N_2 . In addition, we reviewed and discussed the strategies for promoting H_2 selectivity and activity of catalysts, such as the addition of strong base and/or alkaline carrier, formation of metal alloys, reduction of metal crystallinity and particle size, as well as the enhancement of the interaction between metal and support. The progress of this research may provide guidance for obtaining more active catalysts toward hydrogen production from nitrogen-based hydrides.

Keywords chemical hydrogen storage material; hydrazine hydrate; hydrogen production; catalyst

1 引言

随着社会经济的快速发展,人们的生活水平日益提升,伴随而来的是对能源的大量需求。煤、石油、天然气等化石能源被无尽地开采、利用,导致了一系列类似于能源短缺、环境污染以及全球变暖等严重阻碍人类社会可持续发展的问题。寻找低碳、清洁、可再生的替代能源,对人类的可持续发展至关重要。虽然太阳能、风

能、海洋能及地热能等也符合条件,但存在能量比较分散、受地理条件和气候条件限制程度高等种种问题。氢气由于具有清洁燃烧特性、环境友好性以及高的能量密度,被认为是21世纪最有希望替代化石能源的绿色能源。它无毒无味,来源广泛,作为燃料,唯一的燃烧产物为水,发热值为142351 kJ/kg,是除核燃料外的所有化石燃料、化工燃料和生物燃料中最高的,是汽油发

* E-mail: luzh@jxnu.edu.cn

Received March 31, 2021; published May 10, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (21763012) and the Post-graduate's Innovation Fund Project of Jiangxi Normal University (YJS2020020).

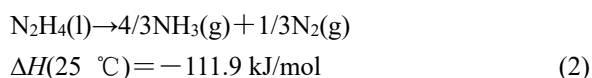
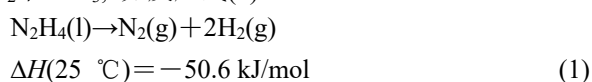
项目受国家自然科学基金(21763012)和江西师范大学研究生创新基金(YJS2020020)资助。

热值的3倍,酒精的3.9倍,焦炭的4.5倍.氢气通过燃料电池系统可以由化学能转化为电能,它不仅可以在传统设备上转化,也能兼容于现有的能源系统,且转化效率高,无环境污染,符合长远发展的要求.因此,氢能被广泛认为是未来最有发展前景的能源之一^[1-5].

氢是所有元素中最轻的,常温常压下呈现为气态,密度仅为水的万分之一(0.0899 kg/m^3).现阶段氢气的储存和运输是阻碍氢气被广泛利用的亟待解决的难题.氢能属于二次能源,需要借助别的能源来制取.因此,开发高效、安全的储氢材料和制氢技术是近十年来的研究热点^[6-10].轻质高容量的化学储氢材料具有高储氢质量分数和体积储氢密度,而且在放氢性能方面有显著优势,引起了学术界和工业界广泛的兴趣.

肼(N_2H_4)是无色易燃液体,由于其储氢质量分数高(12.5%),可用作火箭、太空舱的推进剂,在国防军事上极具应用价值.然而,由于肼遇到金属催化剂反应过于剧烈,容易发生爆炸,因此考虑安全问题,肼不宜作为氢源.当肼与水结合形成水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),性质变得较为稳定且具有较好的安全性,而且水合肼的含氢质量分数高达8.0%,更适合作为氢源进行研究.水合肼能用现有的液体燃料的基础设施进行储运,具有补给、运输和储存方便等优点^[11-12].

水合肼(hydrous hydrazine, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),又名水合联氨,是肼的一水合物,在室温下相对密度为 $1.032 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,是一种无色透明的液体,沸点为 118.5°C ,能与水和乙醇混溶,但不溶于乙醚和氯仿.它具有一定的挥发性、吸湿性、腐蚀性、渗透性、碱性和还原性,常被用做还原剂以及医药、燃料和抗氧化剂的主要原料^[13].作为储氢材料,水合肼的有效成分为肼,在催化剂作用下,它完全分解为 H_2 和 N_2 ,如反应式(1);不完全分解为 N_2 和 NH_3 ,如反应式(2).



反应路径(1)是肼分解制氢的理想路径,如果肼能选择性地完全按照反应式(1)进行,则氢气选择性为100%.反应路径(2)是肼分解制氢的一条副反应路径,需要避免反应沿着这条路径进行,否则氢气选择性就会降低.值得注意的是,水合肼中存在肼分子与水的氢键,使其在温和条件下分解的难度增加,在反应过程中,水的不断积累也会使催化剂的活性不断降低,因此,开发高效、高选择性的水合肼分解产氢用催化剂具有重要意义但充满挑战^[14].

本文将详细介绍水合肼产氢所发展的催化体系及其催化性能,简要总结水合肼分解的机理,提高催化反应的氢气选择性和活性的策略,并对催化产氢的应用前景进行展望.

2 单金属催化剂

2.1 贵金属

2006年,Cho课题组^[15]使用重复浸渍法将Ir纳米颗粒分散在氧化铝、铝土矿和沉淀氧化铝等载体上,形成超高铱负载的催化剂(质量分数29%~35%,纳米颗粒尺寸为2 nm),用于催化水合肼分解产氢,实验表明,所制得的单金属催化剂在无氧条件下催化水合肼分解的氢气选择性大于91%,当反应温度超过 300°C ,氢气选择性可达100%.随后他们^[16]又用相同的方法研究了以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,负载不同含量Ir纳米粒子的催化剂的形貌结构,发现随着金属质量分数从5.8%增加到16.4%,催化剂形貌从木筏状变为球形.在低Ir负载量时,催化剂表面非常粗糙,纳米粒子粒径小且均匀分散,其中含有质量分数2% Ir的蜂窝状催化剂($\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)在环境条件下可催化水合肼分解.

2009年,Xu课题组^[17]提出水合肼作为一种具有前景的液相化学储氢材料,利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)稳定的Rh纳米颗粒(NPs)作为催化剂,在室温下催化水合肼分解产氢,其氢气选择性达到43.8%.他们发现当制备过程中加入CTAB时,Rh纳米颗粒的尺寸从16 nm降低到5 nm,其催化水合肼分解产氢的活性提高了3倍.在相同的反应条件下,他们还分别测试了贵金属Ru、Ir、Pt、Pd和非贵金属Co、Cu、Ni、Fe等纳米颗粒催化水合肼分解产氢的性能,发现Ru、Ir和Co纳米颗粒有一定的活性,但是选择性低至7%,而Pt、Pd、Cu、Ni、Fe等纳米颗粒在相同反应条件下完全没有活性(如图1所示).结合表征发现,相对于Rh纳米颗粒,

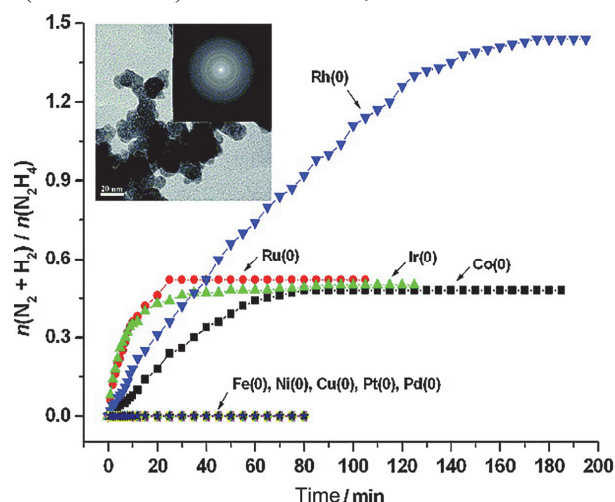


图1 25 $^\circ\text{C}$ 时,无碱条件下,不同金属纳米颗粒($n_{\text{metal}}/n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1:10$)在水溶液中催化水合肼分解产氢,生成的气体与时间的关系图.插图 为 Rh(0)纳米颗粒的透射电子显微镜(TEM)图和相应的选区电子衍射(SAED)图(比例尺寸为20 nm)^[17]

Figure 1 Time course plots for the decomposition of hydrazine in aqueous solutions in the presence of different metal NPs ($n_{\text{metal}}/n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1:10$) at 25°C . The inset shows a transmission electron microscope (TEM) image of Rh(0) NPs and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern. Scale bar, 20 nm^[17]

Ru、Ir 和 Co 纳米颗粒更倾向于 N—N 键的活化而非 N—H 键, 导致产生更多的氨, 因而表现低的氢气选择性。

2.2 非贵金属

上述的一些 Ir、Rh 等金属纳米粒子都表现出一定的制氢选择性(如表 1 所示), 但所使用到的 Ir、Rh 等贵金属价格都很高, 因此, 亟需找到可替代的高选择性、高活性的非贵金属纳米催化剂。Ni 纳米颗粒在室温下对水合肼分解制氢没有活性^[17], 但是加入载体(例如金属氧化物、钛酸酯纳米管(TNT)等)或合适的助剂(KOH、NaOH), 会使 Ni 纳米颗粒或其它非贵金属纳米粒子的催化活性和氢气选择性有不同程度的提升。

表 1 单金属催化剂催化水合肼分解制氢的催化性能对比

Table 1 Comparison of catalytic performance of monometallic catalysts for hydrogen production from decomposition of hydrous hydrazine

Catalyst	<i>T</i> /°C	TOF/h ⁻¹	Hydrogen selectivity/%	Ref.
Pt	25	—	0	[17]
Pd	25	—	0	[17]
Cu	25	—	0	[17]
Fe	25	—	0	[17]
Ni	25	—	0	[17]
Co	25	—	7	[17]
Ru	25	—	7	[17]
Ir	25	—	7	[17]
Rh	25	—	43.8	[17]
Ni-Al ₂ O ₃ -HT	30	2.0 ^a	93	[18]
Ni/Al ₂ O ₃ -IMP	30	2.86 ^{a, b}	66	[18]
Ni-CeO ₂	30	51.6	99	[19]
Raney Ni-300	30	162 ^{a, b}	99	[27]
Ni/CeO ₂	50	34	100	[20]
Ni@TNTs	60	96 ^a	100	[25]
Rh	70	—	34	[27]
Ir/Al ₂ O ₃	>200	—	100	[15]
Ir/γ-Al ₂ O ₃	>200	—	100	[16]
Ni-CeO ₂ @SiO ₂	70	219.5	100	[23]

^a With NaOH or KOH addition; ^b calculated from the data in the reference.

Zhang 课题组^[18]利用 Ni-Al 水滑石作为原材料, 通过共沉淀法, 得到可以在常温下完全分解水合肼的单金属催化剂(Ni(*w*=78%)-Al₂O₃-HT, HT 代表类水滑石结构)。与普通浸渍法(IMP)制备的 Ni/Al₂O₃-IMP 催化剂相比, Ni-Al₂O₃-HT 的金属粒子尺寸不仅从 38 nm 缩小到 3~5 nm, 且在 30 °C 时仅需 70 min 就能完全反应, 时间缩短了 6 倍, 氢气选择性也从 66% 提升到 93%, 如表 1 所示。加入 KOH 助剂后, 选择性进一步提升到 96%, 相比纯 Ni 纳米颗粒催化剂, 氢气选择性提升了 12 倍。此外, Zhang 课题组^[19]通过共沉淀法, 制备了无定型 CeO₂ 负载的 Ni 纳米颗粒催化剂(Ni-CeO₂)。实验证明, Ni/CeO₂ 物质的量比为 1/0.080 时, Ni-0.080CeO₂ 催化剂在 30 °C 表现出 99% 的氢气选择性, TOF 值达到 51.6 h⁻¹, 循环反应 6 次后氢气选择性仍能保持在 95%(如图 2 所示)。Varma 课题组^[20]通过固溶燃烧法制备了 Ni/CeO₂ 催化剂, 通过调节前驱体(硝酸镍和硝酸铈铵)的比例以及

燃料(水合肼和甘氨酸)与前驱体的比例(0.5~3), 以控制催化剂的物理化学性质, 例如结晶度、表面积、孔径、Ni 纳米粒子的尺寸以及 Ni-O-Ce 固溶体的形成。优化得到的 Ni(*w*=6%)/CeO₂ 纳米催化剂在 50 °C 表现出 100% 的氢气选择性和良好的活性(TOF=34 h⁻¹)。

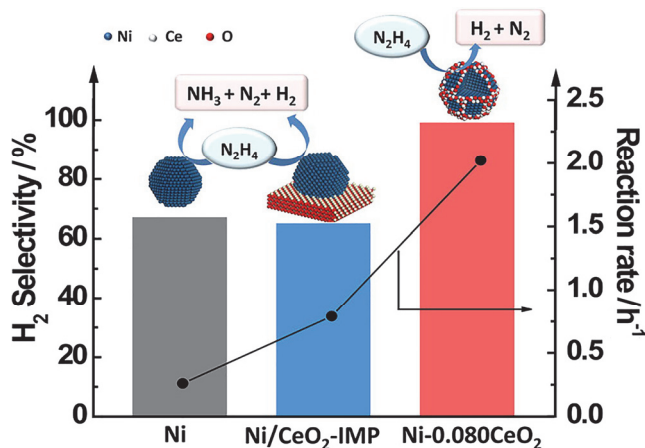


图 2 Ni, Ni/CeO₂-IMP 和 Ni-0.080CeO₂ 催化剂的结构模型以及催化水合肼产氢性能对比图^[19]

Figure 2 Structure model of Ni, Ni/CeO₂-IMP and Ni-0.080CeO₂ catalysts and the comparison of catalytic performance of hydrogen production from hydrazine hydrate^[19]

金属纳米颗粒负载在多孔惰性载体的表面使金属颗粒之间相互接触的机会降低, 减弱颗粒烧结作用, 但是金属颗粒在载体的表面容易发生迁移, 随着反应的进行, 纳米粒子聚结变大, 催化能力也会随之减弱。为了更好地保护纳米粒子的稳定性, 人们通过载体的物理限制作用来抑制金属纳米颗粒的生长^[21-22]。例如用多孔二氧化硅材料对金属纳米颗粒进行封装或包裹, 形成限制层(壳)纳米颗粒的核壳结构。Lu 课题组^[23]通过一锅反胶束法, 首次成功设计并合成了 SiO₂ 限域的 Ni-CeO₂ 纳米线(Ni-CeO₂@SiO₂)。表征结果显示, Ni-CeO₂ 纳米线的平均直径仅 2.9 nm, 长度为 102.7 nm(如图 3 所示)。将此催化剂用于催化水合肼分解产氢, 表现出高活性(70 °C, TOF 值为 219.5 h⁻¹)和 100% 的氢气选择性。分析得出, 优异的催化性能归因于具有大量氧空位的 CeO₂ 纳米线与 Ni 纳米粒子之间的协同电子效应和强相互作用, 以及催化剂独特的限域效应。纳米管具有独特的纳米级空腔结构及优良电子传导性和稳定性, 已被广泛用作催化剂载体, 尤其是其纳米级管道为纳米粒子提供了良好的限域环境^[24]。Wang 课题组^[25]采用超声处理, 利用毛细管力制备了包裹在钛酸酯纳米管(TNT)中的镍纳米粒子(Ni@TNTs)。表征显示 Ni 纳米颗粒被成功包裹在 TNTs 通道中, 且两者之间存在很强的金属-载体相互作用。通过这种方法, 使得小粒径的纳米颗粒被封装在 TNTs 通道中, 防止金属纳米粒子的浸出和聚集, 能进一步提高分散性。该催化剂在 60 °C 时, 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 条件下, TOF 值为 96.0 h⁻¹, 氢气选择性达 100%, 循环使用 6 次后, 催化活性都没有显著的降低。

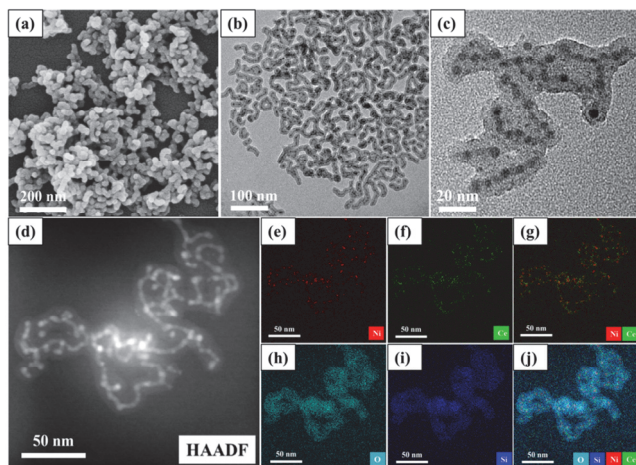


图3 Ni-CeO₂@SiO₂纳米催化剂的(a) SEM图, (b, c) TEM图, (d) 高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图及相应的(e~j)扫描透射电子显微镜能谱(STEM-EDX)面扫图^[23]

Figure 3 (a) SEM image, (b, c) TEM images, (d) high-angle annular dark-field-scanning transmission electron microscope (HAADF-STEM) image, and (e~j) energy dispersive X-ray (EDX) mapping of Ni-CeO₂@SiO₂ catalyst^[23]

活性高、比表面积大、结构稳定性好以及具有磁性等优点使得雷尼镍(Raney Ni)成为工业中应用最广泛的镍催化剂之一^[26]。Zhang 课题组^[27]利用商业 Raney Ni-300 催化分解水合肼, 在 30 °C 和 NaOH 溶液浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 时, 催化剂的氢气选择性能达到 99% 以上, TOF 值达到 2.7 min⁻¹, 且该催化剂稳定性良好, 循环 20 次依然能保持 96% 的氢气选择性(如图 4 所示)。Wang 课题组^[28]用氢气还原 Ni(HCO₃)₂ 纳米片, 制备了无载体、无表面活性剂的 Ni 纳米催化剂, 表征结果显示, 得到的纳米颗粒尺寸小(平均尺寸为 25 nm)且均匀分散, 将其用于催化水合肼分解制氢, 在 NaOH 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 和反应温度为 70 °C 时, TOF 值为 11.0 h⁻¹, H₂ 选择性 100%。

Kwon 等^[29]通过在氢气环境下对 CoMn₂O₄ 的尖晶石结构进行退火处理, 制得负载在锰氧化物上的 Co 纳米

颗粒(Co/MnO), 将制得的 Co/MnO 纳米催化剂用于催化水合肼分解产氢, 在 70 °C 时, TOF 值为 14.2 h⁻¹。根据盐酸吸收实验和气相色谱(GC)检测的结果, 证明分解产物中没有氨气产生, 得出氢气选择性为 100%, 但水合肼转化率低于 20%。实验测得 MnO 在相同条件下对水合肼分解产氢没有活性, 因此在 Co/MnO 催化剂中, 催化活性中心是金属钴。MnO 作为催化载体与 Co 纳米颗粒之间存在电荷转移的协同效应。非贵金属催化剂在添加了金属氧化物载体后, 其增强的活性和氢选择性经表征证明, 归因于载体携带的强碱性位点, 以及载体与金属纳米颗粒之间的强相互作用。

3 合金催化剂

如上文所述, 单金属催化剂能实现水合肼到氢气的完全转化, 但是活性不高。研究证明, 合金催化剂, 会形成金属-金属之间的协同作用, 能够提高金属纳米粒子的表面电子密度, 从而改变催化材料对反应中间体的吸附能, 进而展现出比单金属催化剂更优异的催化性能^[30-33]。目前报道常见的是 Ni 基催化剂, 特别是 Rh-Ni 和 Pt-Ni 合金催化剂, 活性和选择性表现最好。这里将分别介绍催化水合肼分解产氢的含贵金属(如表 2 所示)和不含贵金属(如表 3 所示)的合金催化剂, 其中含贵金属的催化剂分为 Rh-Ni、Pt-Ni、Ir-Ni、Pd-Ni、M-Co(M = Rh、Pt、Ir、Pd)和其它含贵金属的合金催化剂, 非贵金属合金催化剂分为 Fe 基、Cu 基、Co 基和其它非贵金属多金属催化剂。

3.1 含贵金属的合金催化剂

3.1.1 Rh-Ni 催化剂

2009 年, Xu 课题组报道了表面活性剂存在下, 合成的不同物质的量比例的双金属 RhNi 纳米粒子(Ni_{1-x}Rh_x, x = 0.06~0.98)用于水合肼的催化分解。实验表明, 不同组分的合金, 其催化活性有显著差异。室温下, 当铑和镍在合金中的物质的量比为 4 : 1 时(Rh_{0.80}Ni_{0.20}), 氢选

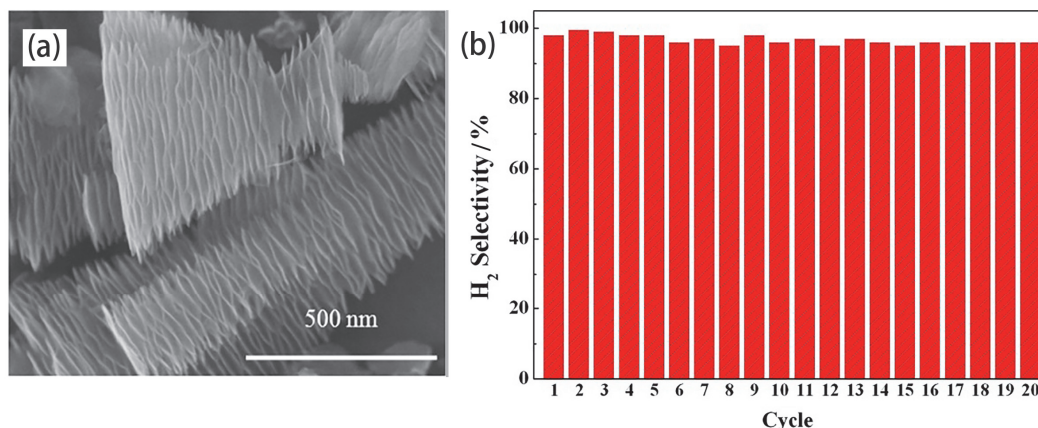


图4 雷尼镍(Raney Ni-300)催化剂的(a) SEM图; (b) 在 30 °C, NaOH 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 时, 分解水合肼(0.16 mol·L⁻¹)的循环实验图^[27]

Figure 4 (a) SEM image of Raney Ni catalyst; (b) the recycling test of Raney Ni-300 with NaOH (0.5 mol·L⁻¹) for hydrous hydrazine (0.16 mol·L⁻¹) decomposition, carried out at 30 °C^[27]

择性最高可达 100%, 继续增加铑或镍含量, 氢选择性急剧下降(如图 5 所示). 表征显示 $\text{Rh}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ 纳米催化剂的平均粒径仅 3 nm, 几乎呈现单分散的球形纳米颗粒^[34]. 随后该课题组制备了 Rh 摩尔分数低至 10% 的 Rh-Ni 双金属纳米催化剂, 发现温度对催化剂氢气选择性有很大影响. 室温下 $\text{Rh}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}$ 纳米催化剂催化水合肼分解的氢选择性仅 28%, 当反应温度升高到 50 °C 时, 氢选择性提高到 100%^[35]. 由于尺寸小的单金属纳米颗粒表面能很高, Zhong 课题组^[36]通过简单的物理混合单金属 Rh 和 Ni 纳米颗粒, 获得了自发形成的粒径 (2.8 ± 1.1) nm 的 Rh_4Ni 合金纳米催化剂(25 °C 时, TOF 值为 0.5 min^{-1}). 物理混合法自发形成的 Rh_4Ni 纳米颗粒, 协同催化活性不仅存在于 Rh 和 Ni 原子之间, 还存在于不同 $n_{\text{Rh}}/n_{\text{Ni}}$ 比值的 RhNi 合金之间, 比通过常规共还原法制得的合金纳米颗粒(25 °C 时, TOF 值为 0.11 min^{-1}) 具有更高的催化性能.

由于石墨烯具有抑制粒子生长, 促进催化反应过程中的电子转移等作用, Zhang 课题组^[37-38]通过共还原法制备了负载在石墨烯上的 RhNi 金属纳米粒子, TEM 表征观察到金属纳米粒子在石墨烯上高度分散, 平均尺寸约 5 nm, 在 NaOH 助剂下, $\text{RhNi}@r\text{GO}$ 催化剂在室温时表现出 100% 的氢选择性, 完全反应仅需 49 min, 其活性远超过纯 RhNi 双金属催化剂.

类石墨烯的二维材料过渡金属碳化物 MXene, 因其表面具有丰富的官能团(如 Ti-OH 和 Ti-F 键), 不仅可以使纳米颗粒在还原过程中保持稳定, 还能提高催化剂的亲水性^[39-44]. Liu 课题组^[45]通过一步湿化学方法成功将 Rh-Ni 纳米粒子固定在 MXene 上, $\text{Rh}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{MXene}$ 纳米催化剂(≈ 2.8 nm)在碱性溶液中表现出 100% 的氢

气选择性和优异的催化活性(TOF 值为 857 h^{-1}). 随后他们又通过相同的方法将 Rh-Ni 纳米粒子(粒径仅 2.8 nm) 固定在 $\text{MnO}_x\text{-MXene}$ 双载体上, 由于 MnO_x 的存在会促进金属和载体之间的电子转移, 得到的 $\text{Rh}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}/\text{MnO}_x\text{-MXene}$ 催化剂在 50 °C 条件下 TOF 值高达 1101.9 h^{-1} ^[46].

Lu 课题组^[47]利用石墨烯调控纳米粒子的尺寸, 并采用 CeO_x 调控 RhNi 合金纳米粒子的结晶度, 合成了 $\text{RhNi}@r\text{GO}/\text{CeO}_x$ 复合纳米材料催化剂. 该催化剂对于水合肼分解产氢表现出优异的催化活性, 室温下氢气选择性可达 100%, TOF 值为 36.4 h^{-1} . 此外, 他们制备了负载在 $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ 上的 Rh-Ni 双金属纳米催化剂, 经过优化得到的 $\text{Rh}_{55}\text{Ni}_{45}/\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ 纳米催化剂表现出了 100% 的氢选择性, 30 °C 时, 在碱助剂下, 完全反应仅需 16 min (TOF = 150 h^{-1}), 且活化能低至 $38.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 高活性来源于 Rh 和 Ni 之间的合金效应, 以及金属纳米粒子和载体之间的协同促进作用^[48].

金属@二氧化硅核壳结构的纳米材料, 由于外壳二氧化硅对内核金属纳米粒子的保护, 以及核与壳之间的相互作用能够显著影响表面电子结构, 可以有效提高纳米粒子的稳定性^[49-51]. Hur 课题组^[52]以核壳二氧化硅微球为模板, 利用含有 Rh 和 Ni 前驱体的尿素溶液的热水解, 促进金属盐的均匀沉淀和二氧化硅核的逐渐溶解, 使纳米粒子通过壳上的中孔渗入二氧化硅模板中, 合成了包覆 Ni-Rh 纳米颗粒的大小均匀的空心二氧化硅微球 ($\text{Rh}/\text{Ni}@r\text{SiO}_2$). 所制得的低 Rh 含量($< 6.35\%$) 的双金属 $\text{Rh}/\text{Ni}@r\text{SiO}_2$ 催化剂室温下表现出 99.4% 的氢选择性 (TOF = 66 h^{-1}), 且可用磁铁回收催化剂, 重复使用后的催化活性和氢选择性没有明显变化.

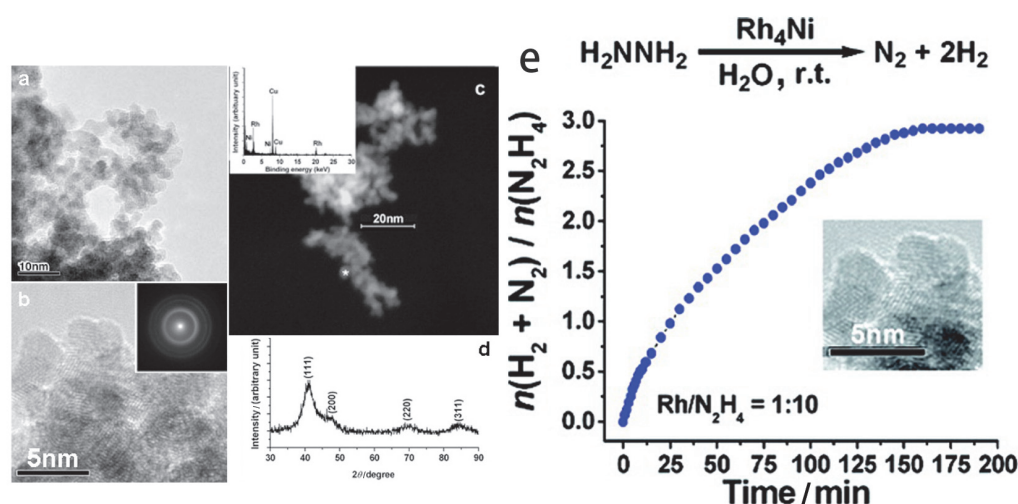


图 5 Rh_4Ni 纳米催化剂的(a) TEM 图, (b) 高分辨透射电子图像(HRTEM)(插图: SAED 图), (c) HAADF-STEM 图(插图: 相应的 EDS 光谱图), (d) X 射线衍射分析(XRD)图. (e) 室温下, 无碱条件下, Rh_4Ni ($n_{\text{Rh}}/n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1:10$) 纳米催化剂催化水合肼($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 分解的氢选择性以及相关的 TEM 图^[34]

Figure 5 (a) TEM image, (b) high resolution transmission electron microscope (HRTEM) image (inset: the corresponding SAED pattern), (c) HAADF-STEM image with the corresponding (assigned as *) EDS spectrum (Cu signals in EDS are from Cu grids), and (d) X-ray diffraction (XRD) profile of Rh_4Ni nanocatalyst. (e) Hydrogen selectivity in hydrous hydrazine ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) decomposition catalyzed by Rh_4Ni with $n_{\text{Rh}}/n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1:10$ at room temperature (The inset shows a TEM image of Rh_4Ni nanocatalyst)^[34]

金属-有机骨架(MOF)作为一种新型多孔材料,被用作催化载体^[53-59]. Luo 课题组^[55]通过简单的液体浸渍法,获得了高度分散在 ZIF-8 上的平均粒径为 1.2 nm 的 Ni-Rh 纳米粒子($\text{Ni}_{66}\text{Rh}_{34}@\text{ZIF-8}$), 50 °C 时,在碱性条件下 TOF 值为 140 h^{-1} . 他们^[56]还通过共还原法,将 Ni-Rh 纳米粒子高度分散在 ZIF-8 衍生的氮掺杂多孔碳(NPC)上,所制备的催化剂 Ni-Rh/NPC-900 表现出最高活性,在 50 °C 时,TOF 值为 156 h^{-1} ,氢选择性达到 100%. 此外,该课题组^[57]合成了纳米级 MIL-101,并用于固定 RhNi 纳米颗粒,所合成的 $\text{Rh}_{58}\text{Ni}_{42}@\text{MIL-101}$ 纳米催化剂,在碱性溶液中,50 °C 条件下氢气选择性 100%,TOF 值达 344 h^{-1} ,活化能只有 $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,循环使用五次后还能保持 100% 的氢气选择性. 通过控制纳米粒子生长动力学, Lu 课题组^[59]成功合成了均匀分散在 MIL-101 上的平均大小为 2.8 nm 的 Rh-Ni 纳米颗粒($\text{Rh}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{MIL-101}$). 载体 MIL-101 具有可促进反应物吸附的高表面积($1970 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和易于传质的多孔结构,在 50 °C 时, $\text{Rh}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{MIL-101}$ 纳米催化剂催化水合肼完全分解,TOF 值高达 428.6 h^{-1} .

3.1.2 Pt-Ni 催化剂

2010 年, Xu 课题组^[60]首次制备了 NiPt 合金纳米粒子催化水合肼分解,发现当 Pt 的含量为 7%~31% 时,原本几乎没有活性的 Ni 和 Pt 单金属在形成合金后,能在室温下表现出 100% 的氢气选择性(如图 6 所示). 随后他们^[61]制备了 Pt 摩尔分数低至 1% 的镍铂合金纳米颗粒($\text{Ni}_{0.99}\text{Pt}_{0.01}$ NPs),研究了 25~60 °C 温度范围内氢选择性与反应温度之间的关系,发现选择性和活性随着温度升高而提升,在 60 °C 时氢选择性从 80% 提升到 100%,完成反应时间从 7 h 减少到 70 min. 此外,该课题组^[62]在碱性(NaOH)辅助还原条件下,用 NaBH_4 作为还原剂,合成了无表面活性剂的高分散 Ni-Pt 纳米催化剂,粒径仅有 2.4 nm,在所合成的催化剂中, $\text{Ni}_{60}\text{Pt}_{40}$ 表现出最高的催化活性和氢选择性,室温下,TOF 值达到 150 h^{-1} . 合成时 NaOH 的加入能够减缓还原速率,抑制核的增长,从而阻止纳米粒子的聚集,达到提高纳米催化剂的分散性和活性的目的.

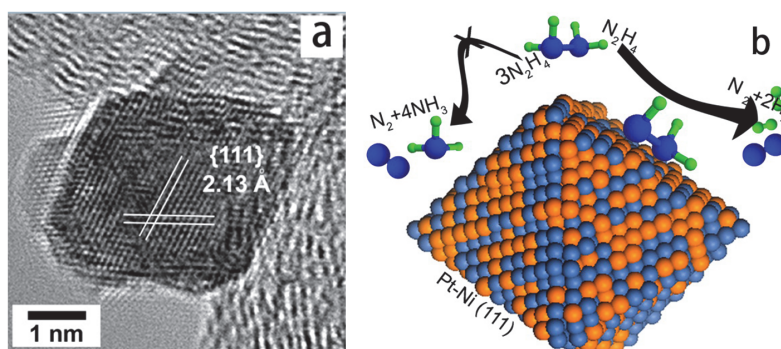


图 7 (a) 八面体 PtNi/C 纳米催化剂的 HRTEM 图, (b) 肼在 Pt-Ni(111) 表面选择性分解的示意图^[63]

Figure 7 (a) HRTEM image of an octahedral PtNi/C nanocatalyst, (b) illustration of the selective hydrazine decomposition on the Pt-Ni(111) surface^[63]

不同形状的晶体颗粒会暴露出不同的晶面,产生不同的性能. Peng 课题组^[63]制备了完全暴露于(111)晶面的八面体和球形 Pt-Ni/C 纳米颗粒催化剂(如图 7 所示),研究了催化剂形貌对肼分解的影响. 结果表明八面体 Pt-Ni/C 纳米催化剂表现出最高活性,50 °C 时,TOF 值为 210 h^{-1} . 他们还讨论了反应机理和动力学,发现 Ni-Pt(111) 晶面在肼分解过程中促进了 N-H 的断裂,抑制了 N-N 的断裂,从而提高了氢气选择性.

Zhang 课题组^[64]用 Ni-Al 水滑石作为前驱体,合成了 Pt 改性的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂($\text{NiPt}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$),由于 Pt-Ni 合金的形成可以显著减弱产生的吸附物(包括 H_2 和 NH_x)与表面 Ni 原子之间的相互作用,该催化剂在常温条件下,表现出 97% 的氢气选择性. Wang 课题组^[65]通过一锅蒸发诱导自组装法合成了孔径为 5 nm 的介孔氧化铝,所负载的 NiPt 纳米粒子粒径仅 1.94 nm,在常温下循环反应 10 次后仍保持 100% 的氢气选择性,且催化活性几乎不变,表现出超高稳定性. 此外,该课题组^[66]通过相同的方法制备 $\text{Ni}_{60}\text{Pt}_{40}/\text{CeO}_2$ 催化剂,30 °C 条件下 TOF

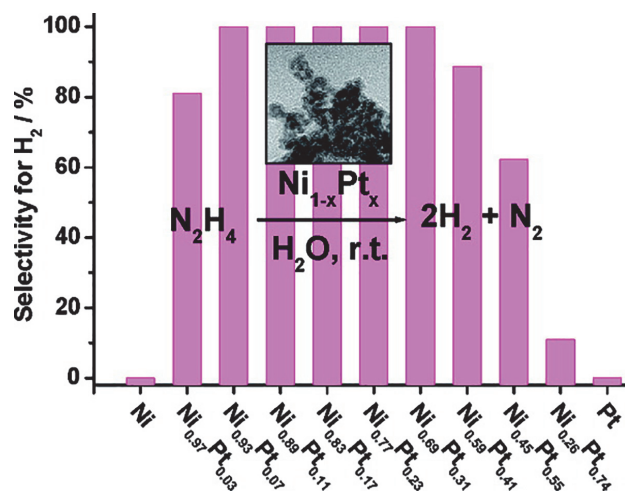


图 6 25 °C 时, Ni, Pt 和 $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0.03 \sim 0.74$) 纳米催化剂催化水合肼($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)分解制氢的氢气选择性对比图^[60]

Figure 6 Hydrogen selectivities in the decomposition of hydrazine ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) catalyzed by Ni, Pt, and $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0.03 \sim 0.74$) nanocatalysts at 25 °C^[60]

值达到 293 h^{-1} 。Ni 作为催化中心, 随着 Pt 含量的增加, 反应率先增加后衰减, 这是因为不同含量的 Pt 的引入, Ni 对反应物的吸附强度不同。通过利用 N_2 -TPC 得到 Ni/CeO₂、Pt/CeO₂、Ni-Pt/CeO₂ 催化剂的 N_2 脱附温度来反映金属-氮键的强弱, 结果表明, 随着 Pt 含量的增加, N_2 脱附温度升高, 金属-氮键强度增强, Ni₆₀Pt₄₀/CeO₂ 具有最佳催化活性, 但是继续增加 Pt 含量, 金属-氮键过强, 反应产物不易脱附, 占据了有效的催化活性中心, 反应活性开始降低。Yan 课题组^[67]通过共还原法制备 Ni_{0.9}Pt_{0.1}/Ce₂O₃ 催化剂, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 TOF 值为 28.1 h^{-1} , 相比 Ni_{0.9}Pt_{0.1} 催化剂活性得到了很大的提高, 主要是因为引入稀土之后降低了催化剂的结晶度。

Wang 课题组^[68]用简单的浸渍还原法合成了 Ni-Pt/CeO₂ 纳米颗粒和活性炭颗粒组成的复合催化剂 (Ni-Pt/CeO₂/GAC)。通过改变退火温度和气氛, 可以调节所合成催化剂的活性和氢气选择性。优化的 Ni-Pt/CeO₂/GAC 催化剂在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碱浓度下, 反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氢选择性高达 100%。通过共沉淀和电置换法制备负载型核壳结构的 Ni@Ni-Pt/La₂O₃ 催化剂, 当 Pt/Ni 物质的量比为 1:8 时, 在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 于 2.6 min 内完全反应, 对应 TOF 值为 312 h^{-1} ^[69]。

Xu 课题组通过湿化学法, 将平均尺寸为 1.8 nm 的超细双金属 PtNi 纳米颗粒成功固定在氧化锆/多孔碳/氧化石墨烯(ZrO₂/C/rGO)载体上。由于在还原氧化石墨烯表面上均匀覆盖了金属氧化物和多孔碳, 形成的 ZrO₂/C/rGO 复合载体不仅有利于形成超细金属纳米颗粒, 还能有效地调节负载的金属纳米颗粒的电子结构^[70-72], 得到的 Pt_{0.6}Ni_{0.4}@ZrO₂/C/rGO 纳米催化剂在碱性条件下表现出优异的催化活性, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TOF 值高达 1920 h^{-1} ^[73]。同时, 他们也研究了用富电子官能团对苯二胺(PDA)修饰 GO 表面, 以达到提高金属纳米粒子在载体上的分散度、控制金属纳米粒子尺寸的目的^[74], 合成了 Pt_{0.6}Ni_{0.4}/PDA-rGO 催化剂, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 TOF 值达到 903 h^{-1} , $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时 TOF 值高达 2056 h^{-1} , 远高于其他所报道的 NiPt 催化剂^[75]。

Lu 课题组^[76]采用置换法制备了石墨烯负载的 NiPt 金属纳米粒子, 所合成的 Ni_{0.58}Pt_{0.42}/graphene 催化剂在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 TOF 值能达到 434 h^{-1} , 其反应活化能为 $23.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Luo 课题组^[77-78]通过使用硼烷叔丁胺还原乙酰丙酮镍和乙酰丙酮铂制备石墨烯负载的 Ni₈₄Pt₁₆ 双金属纳米粒子, 另外制备了硼和氮掺杂的石墨烯负载的 Ni₃Pt₇/s-BNG 催化剂, 这两种催化剂在室温下都能表现出 100% 的氢气选择性。

Xu 课题组^[79]制备了 Ni₈₀Pt₂₀@ZIF-8 纳米催化剂, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 NaOH 促进下, 催化剂达到 100% 氢选择性。随后, 他们将 Ni-Pt 纳米颗粒固定在 ZIF-8 衍生的水溶性碳纳米点(CND)上, 得到的 Pt₆₀Ni₄₀-CNDs 纳米催化剂在

$30\text{ }^\circ\text{C}$ 时表现出 100% 的氢选择性, TOF 值为 170 h^{-1} 。优异的催化活性和稳定性归因于 Ni-Pt 纳米粒子在亲水性 CND 表面上的高度分散以及 CND 载体和 PtNi 纳米粒子之间的协同作用^[80]。

Lu 课题组采用纳米粒子生长速率的控制策略, 将超细 NiPt 合金纳米团簇封装在 MOFs 的孔道内, 成功制备了低 Pt 含量的 Ni_{0.9}Pt_{0.1}/MIL-101 复合材料。还原剂的用量对纳米粒子的尺寸和在 MOFs 上的位置有很大影响, 低浓度的还原剂会导致较大尺寸的金纳米粒子并且主要分布在 MIL-101 孔道外, 而高浓度就能得到极小尺寸的纳米粒子分散在 MOFs 孔道内。比如, 选择 NaBH₄/(Ni+Pt)物质的量比为 10:1 的硼氢化钠的量来制备催化剂时, 2.5 nm 的 NiPt 纳米粒子限域在 MIL-101 孔道内, 该催化剂在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 TOF 能达到 140 h^{-1} , 循环反应 20 次后催化活性和氢气选择性几乎不变^[81], 表现出超高稳定性, 表明 MIL-101 对金属纳米粒子有着很好的稳定作用^[82]。

Luo 课题组合成的 Ni₈₈Pt₁₂@MIL-101 在 NaOH 存在下, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时表现出 100% 氢选择性^[83], 而 Ni₆₄Pt₃₆/MIL-96 在碱性环境中, 室温下表现出 100% 的氢选择性, TOF 值达 114.3 h^{-1} ^[84]。他们采用氨基功能化的 MIL-101-NH₂ 固载的 NiPt 纳米粒子表现出优异的催化活性, 室温条件下, TOF 值高达 137 h^{-1} ^[85]。载体表面修饰/接枝的胺基(-NH₂)可以作为固定金属纳米颗粒的相互作用位点, 防止纳米颗粒的团聚^[86]。此外, Luo 课题组在氩气氛围中, 用不同的退火温度处理金属-有机骨架(MOFs)得到氮掺杂的多孔碳(NPC), 用于负载 NiPt-MnO_x, 优化得到 (Ni₃Pt₇)_{0.5}-(MnO_x)_{0.5}/NPC-900 纳米催化剂展现出了优异的催化活性、高的氢气选择性以及出色的耐久性^[87], 在室温下和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 TOF 值分别为 120 h^{-1} 和 706 h^{-1} 。其中掺杂的金属氧化物(MnO_x)可以减小金属纳米颗粒的尺寸。

Yan 课题组^[88]在 Ni 纳米粒子中引入少量贵金属 Pt 和 Rh 纳米颗粒, 通过共沉淀法制备 Ni-Pt-Rh 合金并负载在 La₂O₃ 上, 通过调节金属的物质的量比发现 Ni_{0.90}Pt_{0.05}Rh_{0.05}/La₂O₃ 催化剂的性能最优, 合成的超低贵金属含量的催化剂在常温下氢气选择性为 100%, TOF 值为 45.9 h^{-1} 。

Lu 课题组^[89]制备了 TiO₂ 修饰的 Ti₃C₂T_x 纳米片 (DT-Ti₃C₂T_x) 用于负载 NiPt 纳米粒子, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TOF 值高达 1220 h^{-1} , 表征结果表明 DT-Ti₃C₂T_x 表面的富氧官能团有助于单分散 NiPt 纳米粒子的形成和固定, 且能增强金属纳米粒子与 MXene 载体之间的协同作用。由于具有亲水性、可调节的层间距和可定制的表面化学等特性, 用 MXene 材料作为载体可以调节金属的电导率和活性位点, 也为基于 MXene 的材料在催化和能源领域中的应用提供了前景。

3.1.3 Ir-Ni 催化剂

目前对于 Ir-Ni 双金属催化剂的报道不多,但掺杂低含量的 Ir,能大幅度提高催化性能. Xu 课题组^[90]通过共还原法,制备了 CTAB 稳定的 Ni-Ir 双金属纳米粒子.调节 Ni-Ir 金属比例后发现,当 Ir 的摩尔分数仅为 5%~10%时,催化剂能在室温下表现出 100%的氢气选择性,完全分解水合肼需 390 min, $\text{Ni}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}$ -CTAB 催化剂对比单金属或不加表面活性剂的催化剂的氢气选择性和催化活性都有了大幅度的提升,表面活性剂的使用可以防止纳米催化剂的团聚,从而暴露更多的表面活性位点,提高催化活性.

Wang 课题组^[91]利用溶液燃烧法(SCS)和电置换法合成了各种 Ir 改性的 Ni/meso- CeO_2 催化剂. 所获得的 Ni@Ir/meso- CeO_2 具有高度多孔结构,其孔尺寸大小为 20~22 nm, 催化剂中形成的 Ni-Ir 合金纳米颗粒尺寸为 3.5 nm(如图 8 所示). 当 Ir/Ni 的物质的量比为 1/6.53 ($\text{Ni}_{87}\text{Ir}_{13}$ /meso- CeO_2)时,在 NaOH 存在下,该催化剂在 50 °C 时的氢选择性为 100%. Ir/Ni 的物质的量比进一步增加至 1/3.83 时放氢速率略有增加,但是氢选择性从

100%降低至 91%.

Zhang 课题组^[92]在之前 Ni- Al_2O_3 -HT 工作^[27]的基础上,利用 Ni-Al 水滑石作为原材料掺杂 Ir 纳米颗粒,通过共沉淀法,制备了无表面活性剂的 $\text{NiIr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 在 30 °C 时, $\text{NiIr}_{0.016}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiIr}_{0.030}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiIr}_{0.059}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 这三种 NiIr 比例的催化剂均能表现出 99% 的氢气选择性, TOF 值分别为 6.3、80.3 和 12.4 h^{-1} , 比起 Ni、Ir 单金属催化剂的活性都有很大的提升(如图 9 所示). $\text{NiIr}_{0.059}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂循环反应 10 次后还能保持 98% 的氢气选择性和 9.2 h^{-1} 的 TOF 值, 并因具有磁性,表现出较好的可回收性和循环使用性,形成 Ni-Ir 合金后,催化剂选择性提升和 N_2H_4 分子在催化剂表面吸附的几何构型有关.

Lu 课题组^[93]采用 NaOH 辅助还原的方法合成了固定在碳酸氧镧上的高分散 NiIr 合金纳米颗粒 ($\text{NiIr}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), 发现在 NaOH 辅助下制备的 $\text{NiIr}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米复合材料相比较于不添加 NaOH 制备的 $\text{NiIr}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -N, 金属纳米颗粒的尺寸从 2.3 nm 增加到了 4.4 nm, 说明 NaOH 可以作为一种有效的分散

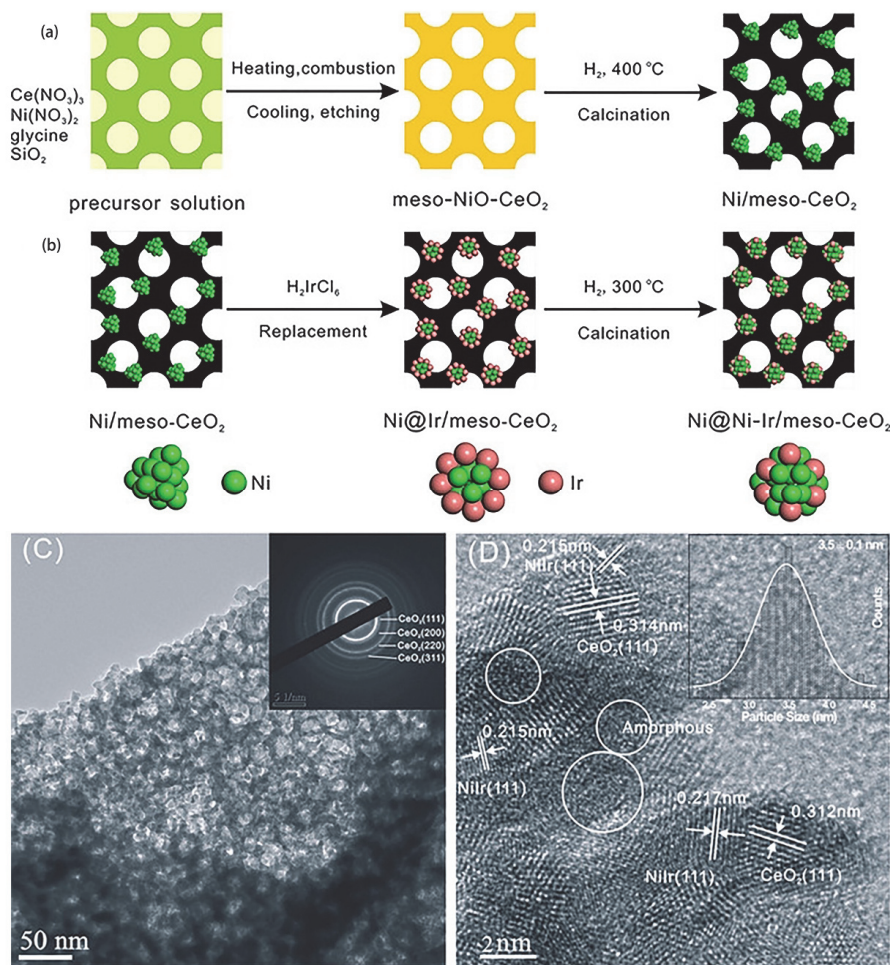


图 8 (a) Ni/meso- CeO_2 和 (b) Ni@Ni-Ir/meso- CeO_2 合成示意图; Ni@Ni-Ir/meso- CeO_2 纳米催化剂的 (c) TEM 图 (插图: SAED 图), (d) HRTEM 图^[91]
Figure 8 Schematic illustration of the synthesis of (a) Ni/meso- CeO_2 catalyst and (b) Ni@Ni-Ir/meso- CeO_2 catalyst; (c) TEM image (the upper inset is the corresponding SAED pattern) and (d) HRTEM image of Ni@Ni-Ir/meso- CeO_2 ^[91]

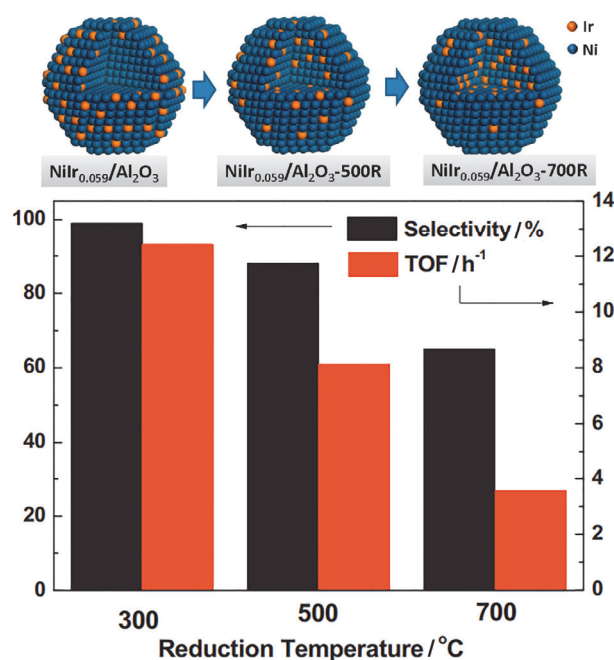


图9 $\text{NiIr}_{0.059}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在不同温度下还原的结构模型, 以及在反应温度为 30 °C 时, 不同温度下还原的 $\text{NiIr}_{0.059}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化水合肼分解的选择性和反应速率的对比图^[92]

Figure 9 Structure model of $\text{NiIr}_{0.059}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst reduced at different temperatures, and the comparison of selectivity and reaction rate for hydrous hydrazine decomposition at 30 °C of $\text{NiIr}_{0.059}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst reduced at different temperatures^[92]

剂来控制纳米粒子的尺寸。La₂O₂CO₃ 富含碱性位点, 这有利于 N—H 键的选择性裂解形成 H₂ 和 N₂, 可以提高氢气选择性。将制得的催化剂用于催化水合肼分解制氢, 反应温度为 50 °C 时, TOF 值高达 487 h⁻¹, 活性高于已报道的大部分催化剂活性。

Luo 课题组^[94]通过普通浸渍法把 NiIr 合金负载在 MIL-101 载体上, 在加入 NaOH 作为促进剂的条件下, 室温可达到 100% 的氢气选择性, 在 50 °C 条件下 TOF 值达到 464 h⁻¹, 循环反应 5 次后氢气选择性仍能保持 100%。

3.1.4 Pd-Ni 催化剂

2011 年, Xu 课题组^[95]报道了 PdNi 纳米粒子催化水合肼产氢, 调控了 Ni/Pd 的物质的量比对水合肼分解产氢的影响。所制备的 Ni_{0.6}Pd_{0.4} 合金在所有金属比例中表现出最高的氢气选择性和催化活性, 室温条件下, 氢气选择性仅有 7%, 升高温度至 50 °C, 氢气选择性提高到 82%, 反应需要 190 min 完成, 继续升高温度, 氢选择性没有进一步提高, 但反应速率提高。

Dasgupta 课题组^[96]在室温下通过氢氧化钠辅助还原, 利用水合肼自身的还原性制备了无载体的 Ni₆₀Pd₄₀ 纳米催化剂, 表面积高达 150 m²·g⁻¹, 室温下氢选择性 85%, 在加入的 NaOH 的量达到 0.4 mol·L⁻¹ 时, 25 °C 条件下能达到 100% 的氢气选择性, 60 min 能完全反应。由于 NaOH 的加入, 催化剂的氢气选择性和催化活性都得到极大的提高。此外, 该课题组^[97]在 NiPd 双金属纳米

粒子中引入 Fe 纳米粒子, 制备了 NiFePd 三金属纳米粒子, 通过表征证明形成了面心立方结构的 NiFePd 合金, 该催化剂在无载体的情况下依然高度分散, 金属粒子尺寸只有 2~3 nm, 常温下可以达到 100% 的氢气选择性。NiFePd 纳米催化剂的氢气选择性要明显优于 NiPd 纳米催化剂, Fe、Ni、Pd 三金属的协同作用使得复合催化剂展现了优异的催化性能^[96]。

3.1.5 M-Co (M=Rh, Pt, Ir, Pd) 催化剂

目前报道的催化剂大部分都是 Ni 基纳米催化剂, 研究者们也尝试探索了 Co 基催化剂。Xu 课题组^[34,60,90,95]合成了 Rh-Co、Pt-Co、Ir-Co 以及 Pd-Co 纳米催化剂, 用于催化水合肼分解产氢。Rh_{0.8}Co_{0.2} 的氢气选择性仅为 20%, 相对于 Rh 的选择性 43.8% 下降近一半。Pt_{0.23}Co_{0.77} 相比于 Co 的 7% 的氢气选择性和 Pt 的无活性, 催化活性有些许提高, 但仍然很低。Ir_{0.05}Co_{0.95} 氢气选择性仅为 7%, 相比于 Co 和 Ir 的 7% 的选择性, 没有提高。同样, Pd_{0.4}Co_{0.6} 在催化活性和氢选择性上也没有明显的变化。这些结果表明, Co 纳米粒子的添加对催化剂的活性和氢气选择性没有表现出明显的提高作用, 甚至有降低的趋势, 制备高活性的 Co 基纳米催化剂具有挑战性。

2014 年, Yan 课题组^[98]用 NaBH₄ 作为还原剂的共还原法制备了 CeO_x 诱导的 CoPt 纳米颗粒, 由于 CeO_x 的存在有助于形成非晶态的 CoPt 纳米颗粒, 制备的 Co_{0.65}Pt_{0.30}(CeO_x)_{0.05} 纳米催化剂在 25 °C 的反应条件下, 得到 TOF 值为 194.8 h⁻¹, H₂ 选择性为 72.1%。

2019 年, Lu 课题组^[99]在 Co 基催化剂上实现了一个重大突破, 他们制备了不同形貌的 La(OH)₃ 纳米结构担载的 CoPt 纳米颗粒用于催化分解水合肼, 表现出了优异的催化活性(如图 10 所示), 氢气选择性达到 100%。其中, La(OH)₃ 纳米片担载的 CoPt 纳米颗粒的 TOF 值在 30 °C 时高达 734.2 h⁻¹, 50 °C 时高达 2400 h⁻¹, 高于大多数已报道的水合肼脱氢催化剂(如表 2 所示), 另外, 得到的 CoPt/La(OH)₃ 催化剂由于具有超顺磁性, 可以简单

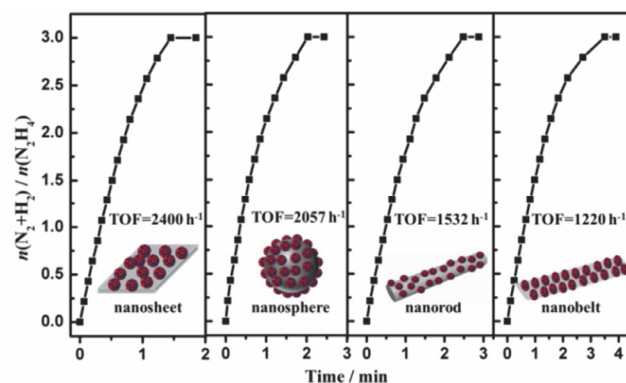


图10 50 °C 时, NaOH 浓度为 3.5 mol·L⁻¹ 条件下, 由不同形貌的 CoPt/La(OH)₃ 纳米催化剂催化水合肼(400 mmol/mL, 5 mL)脱氢生成的气体与时间的关系图($n_{\text{CoPt}}/n_{\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}}=0.05$)^[99]

Figure 10 Time course plots for dehydrogenation of N₂H₄ (400 mmol/mL, 5 mL) over CoPt NPs supported by shape-controlled La(OH)₃ in the presence of NaOH (3.5 mol·L⁻¹) at 50 °C ($n_{\text{CoPt}}/n_{\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}}=0.05$)^[99]

地用磁铁将其从反应溶液中分离,以便再次利用,此催化剂即使经过 5 次循环也可以保持高活性和 100% 的氢气选择性. 各种表征显示,优异的催化活性和选择性来源于 Co 和 Pt 之间电子的相互作用、La(OH)₃ 表面大量的强碱性位点以及超细 CoPt 纳米颗粒与 La(OH)₃ 之间的协同作用.

Firdous 课题组^[100]通过湿浸渍法、空气煅烧和氢气还原法,成功制备了在 γ -Al₂O₃ 上高度分散的 CoIr 双金属纳米催化剂(CoIr_{0.081}/ γ -Al₂O₃),用于室温下催化水合肼分解产氢,表现出 100% 的氢选择性,TOF 值达 27.76 h⁻¹. 表征证明,优异的催化性能归因于 Co-Ir 合金的协同作用,以及颗粒状 γ -Al₂O₃ 载体的高表面积(198 m²·g⁻¹)和介孔结构.

3.1.6 其他含贵金属的催化剂

Luo 课题组^[101]以还原氧化石墨烯为载体,采用简单的一步湿化学法合成不同 P 含量的 Rh 纳米粒子用于催化水合肼分解产氢,由于掺杂的 P 与 Rh 纳米粒子之间的协同作用,经过优化得到的 Rh_{92.6}P_{7.4}/rGO 催化剂在 50 °C 条件下表现出 100% 的氢选择性,且 TOF 值高达 843.9 h⁻¹. 随后,他们合成了不同磷含量的过渡金属杂化物 RhNiP/GO,由于 Rh、Ni 和 P 之间的协同电子效应,所得的 RhNiP/rGO 催化剂在 50 °C 条件下,碱性溶液中(2 mol·L⁻¹ NaOH)对水合肼的分解表现出优异的催化活性(TOF=471 h⁻¹),约为相同反应条件下 RhNi/rGO 催化活性的 5 倍^[102],但是活性低于他们报道的 Rh_{92.6}P_{7.4}/rGO 催化剂^[101].

Liu 课题组^[103]以次磷酸钠(NaH₂PO₂)作为非金属 P 源,通过共还原法,成功合成了高度分散在还原氧化石墨烯(rGO)上的超细 NiPtP 纳米粒子(Ni_{0.7}Pt_{0.3}P/rGO),25 °C 时的 TOF 值为 224 h⁻¹,50 °C 时的 TOF 值为 742 h⁻¹,较好的催化性能归因于 P 掺杂的协同作用以及金属纳米粒子与石墨烯载体之间的强相互作用.

Zhang 课题组^[104]引入非金属 B 元素制备了 Rh-Ni-B 纳米催化剂,室温时,在碱(NaOH)环境下,氢选择性为 100%,相比于 Xu 课题组制备的 Rh₄Ni₁ 纳米催化剂(完全反应需 160 min),Rh-Ni-B 催化剂(22 min)催化水合肼完全反应所需的时间缩短了约八倍,催化活性得到很大改善,优异的催化性能来源于 B 的掺杂和碱环境的综合作用.

Lu 课题组^[105]在室温环境下(25 °C),通过简单的一步化学还原法,制备了无表面活性剂、无载体的高活性 Rh-MoO_x 纳米催化剂,由于 MoO_x 的修饰,Rh 纳米粒子样品的尺寸由原来稍有团聚的 8.8 nm 降到了分散良好的 3.8 nm,表明在 Rh 纳米粒子中引入 MoO_x 可以减小颗粒的平均尺寸,改善粒子分散性. Rh_{0.5}(MoO_x)_{0.5} 样品处于低晶状态,而没有 MoO_x 掺杂的 Rh 纳米粒子呈现多晶状态. 在 50 °C 时,将优化得到的 Rh_{0.5}(MoO_x)_{0.5} 催化水合肼分解产氢,TOF 值高达 750 h⁻¹,氢选择性为 100%.

高的催化活性除了源于 MoO_x 掺杂剂诱导的 Rh 纳米颗粒具有粒径小、结晶度低的优点外,还归因于 MoO_x 富含碱性位点且能修饰电子结构等特点. 此外,他们^[106]用相同的方法制备了平均粒径为 5.0 nm 的不含表面活性剂和载体的 NiM-MoO_x (M=Pt, Rh, Ir, Au, Ag, Ru) 纳米催化剂. 相较于粒径为 16.5 nm 的纯 NiPt 纳米粒子,粒径为 5 nm 的 NiPt-MoO_x 的比表面积从 22.8 m²·g⁻¹ 增加到 44.5 m²·g⁻¹. Ni_{0.6}Pt_{0.4} 纳米粒子氢气选择性为 78%.

表 2 含贵金属催化剂催化水合肼分解制氢的催化性能对比

Table 2 Comparison of the catalysts containing noble metals for hydrogen production from decomposition of hydrous hydrazine

Catalyst	T/°C	TOF/h ⁻¹	Hydrogen selectivity/%	Ref.
Ni _{0.6} Pd _{0.4}	25	—	7	[95]
Ni ₃₀ Fe ₃₀ Pd ₄₀	25	4.0 ^b	100	[97]
Ni _{0.95} Ir _{0.05} -CTAB	25	3.08 ^b	100	[90]
Ni _{0.6} Pd _{0.4}	25	20 ^{a, b}	100	[96]
NiRh@rGO	25	24.5 ^b	100	[38]
CoIr _{0.081} / γ -Al ₂ O ₃	25	27.76	100	[100]
Ni _{0.9} Pt _{0.1} /Ce ₂ O ₃	25	28.1 ^a	100	[67]
NiPtRh/La ₂ O ₃	25	45.9 ^a	100	[88]
Rh/Ni@SiO ₂	25	66 ^a	99.4	[52]
Ni ₆₄ Pt ₃₆ /MIL-96	25	114.3 ^a	100	[84]
(Ni ₃ Pt ₇) _{0.5} -(MnO _x) _{0.5} /NPC-900	25	120 ^a	100	[85]
NiPt/NH ₂ -MIL-101	25	137 ^a	100	[86]
Ni ₆₀ Pt ₄₀ -SF-I	25	150 ^a	100	[62]
Co _{0.65} Pt _{0.30} (CeO _x) _{0.05}	25	194.8 ^a	72.1	[98]
Ni _{0.7} Pt _{0.3} P/rGO	25	224 ^a	100	[103]
NiIr _{0.059} /Al ₂ O ₃	30	12.4 ^a	99	[91]
Ni _{0.2} Rh _{0.8} @CeO _x /rGO	30	36.4 ^b	100	[47]
Ni _{0.9} Pt _{0.1} /MIL-101	30	140 ^a	100	[81]
Ni ₄₅ Rh ₅₅ /Ce(OH)CO ₃	30	150 ^a	100	[48]
Ni ₄₀ Pt ₆₀ -CNDs	30	170 ^a	100	[80]
Ni ₆₀ Pt ₄₀ /CeO ₂	30	293	100	[66]
Ni _{0.58} Pt _{0.42} /grapheme	30	434 ^a	100	[76]
CoPt/La(OH) ₃	30	734.2 ^a	100	[99]
Ni _{0.4} Pt _{0.6} /PDA-rGO	30	903 ^a	100	[75]
Ni _{0.9} Rh _{0.1}	50	0.045 ^b	100	[35]
Ni _{0.99} Pt _{0.01}	50	5.7 ^b	100	[61]
Ni _{0.6} Pd _{0.4}	50	6.3 ^b	82	[95]
NiRh@ZIF-8	50	140 ^a	100	[55]
Ni ₃ Rh ₇ /NPC-900	50	156 ^a	100	[56]
NiPt/C	50	210 ^a	100	[63]
Ni@Ni-Pt/La ₂ O ₃	50	312 ^a	100	[69]
Ni ₄₂ Rh ₅₈ @MIL-101	50	344 ^a	100	[57]
Ni _{0.2} Rh _{0.8} /MIL-101	50	428.6	100	[59]
NiIr/MIL-101	50	464 ^a	100	[94]
RhNiP/rGO	50	471 ^a	100	[102]
NiIr/La ₂ O ₃ CO ₃	50	487 ^a	100	[93]
Rh _{0.5} (MoO _x) _{0.5}	50	750 ^a	100	[105]
Ni _{0.6} Pt _{0.4} -MoO _x	50	822 ^a	100	[106]
Rh _{92.6} P _{7.4} /rGO	50	843.9 ^a	100	[101]
Ni _{0.2} Rh _{0.8} /Mxene	50	857 ^a	100	[45]
NiPt/DT-Ti ₃ C ₂ T _x	50	1220 ^a	100	[89]
Ni _{0.4} Pt _{0.6} @ZrO ₂ /C/rGO	50	1920 ^a	100	[73]
CoPt/La(OH) ₃	50	2400 ^a	100	[99]

^a With NaOH or KOH addition; ^b calculated from the data in the reference.

TOF 值仅为 31 h^{-1} , $\text{Ni}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}\text{-MoO}_x$ 氢气选择性为 100%, 且 TOF 值高达 822 h^{-1} , 从催化活性对比可以看出, $\text{Ni}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}\text{-MoO}_x$ 表现出的高活性归因于金属氧化物的掺杂以及合金之间协同作用. 掺杂适量的 MoO_x 可以降低金属纳米粒子的结晶度和尺寸, 提供电荷给金属纳米粒子, 从而增强纳米粒子的活性^[107].

3.2 非贵金属多金属催化剂

为进一步降低成本, 研究者探索了完全不含贵金属的催化剂, 但是由于非贵金属易于氧化, 所以制备高活性、高选择性且稳定的非贵金属催化剂具有很大的挑战^[108]. 除了 Ni 和 Co 之外, 其他非贵金属对于肼分解几乎没有催化活性. 但是, 这些没有催化活性的非贵金属组分(如 Fe、Cu、Mo)和活性金属形成合金之后, 催化活性和氢气选择性得到了极大的提升^[37,109-110], 如表 3 所示.

3.2.1 Fe-Ni 催化剂

Fe 含量丰富, 价格便宜, 引起了研究者的关注, 但是 $\text{Fe}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}$ 、 $\text{Fe}_{0.77}\text{Pt}_{0.23}$ 在室温下对水合肼几乎无活性, $\text{Fe}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ 即使在 50°C 下也对水合肼分解无活性, FeRh_4 在室温下仅有 30% 的氢选择性^[34,60,90,95].

2011 年, Xu 课题组^[111]在水合肼分解产氢方面取得了一个重大突破, 报道了第一例能实现水合肼完全产氢的非贵金属 FeNi 催化剂. 他们使用共还原法制备了 CTAB 稳定的尺寸为 10 nm 的 NiFe 双金属纳米催化剂, 该催化剂在 70°C 的碱性条件下氢气选择性能达到 100% (如图 11 所示). 他们首次报道了碱能促进水合肼分解产氢, 在反应过程中加入强碱, 催化剂的活性和选择性得到了极大的提高, 在随后的研究中, NaOH、KOH 等被作为促进剂广泛用于水合肼的催化分解反应.

Wei 课题组^[112]通过把 NiFeMg-LDHs 层状双氢氧化物在空气中煅烧合成混合金属氧化物, 然后经过氢气还原得到 $\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.0}/(\text{MgO})_{2.5}$ 催化剂. NiFe 合金在氧化镁表面均匀分布, 氧化镁作为载体不仅因其强碱性提供了更多的活性位点, 同时与 NiFe 合金之间存在强电子相互作用. 该催化剂在常温下催化水合肼 53 min 内完全分解, 氢气选择性可以达到 99%. Wen 课题组^[113]用类似的方法合成了 NiFeCe-LDHs 层状双金属氢氧化物, 在加热条件下用乙二醇还原, 合成负载在二维 CeO_2 纳米片上的 NiFe 金属纳米粒子催化剂, 通过 XRD 和 SAED 表征发现, NiFe 金属纳米粒子负载在 CeO_2 上之后结晶度降低, 在没有添加碱的情况下, 50°C 可以表现出超过 99% 的氢气选择性, 相应 TOF 值为 5.73 h^{-1} .

Luo 课题组^[114]通过简单的共还原方法, 成功将纳米树状结构的 CeO_x 改性的 NiFe 催化剂沉积在还原氧化石墨烯(rGO)上. 由于 Ni、Fe 和 Ce 之间的协同电子效应, 以及具有大量树突形态的活性位点, 制备的 $\text{Ni}_3\text{Fe-(CeO}_x\text{)}_{0.15}/\text{rGO}$ 在碱性条件下对水合肼分解表现出优异的催化活性, 在 55 和 70°C 的 TOF 值分别为 56.8

和 126.2 h^{-1} .

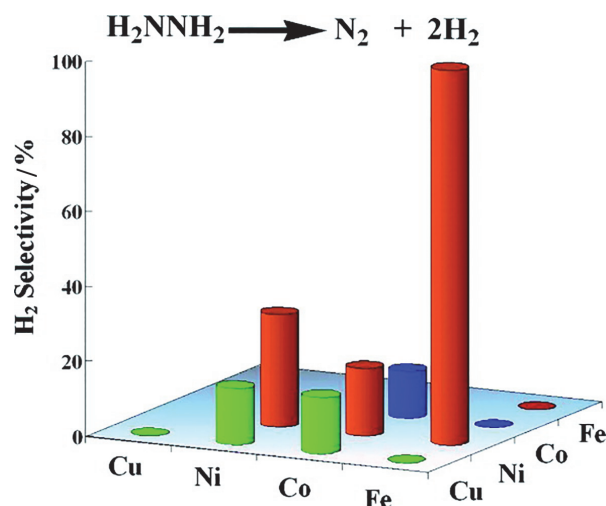


图 11 70°C 时, NaOH 浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 单金属(Fe、Co、Ni 和 Cu)和双金属(FeCo、NiFe、FeCu、NiCo、CoCu 和 NiCu)纳米催化剂催化水合肼($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)分解产氢的氢气选择性对比图^[111]

Figure 11 Comparative hydrogen selectivity in the decomposition of hydrous hydrazine ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) to hydrogen in the presence of monometallic (Fe, Co, Ni and Cu) and bimetallic (FeCo, NiFe, FeCu, NiCo, CoCu and NiCu) nanocatalysts at 70°C ^[111]

Lu 课题组^[115]合成了 CeZrO_2 纳米固溶体固载的 NiFe 纳米粒子, 在 70°C 的碱性条件下催化水合肼产氢的 TOF 值达到 119.2 h^{-1} , 比 NiFe 纳米颗粒催化剂的 TOF 值高 28 倍, 且反应循环 5 次, 催化剂的活性和选择性基本不变. 扩展合成的 NiFe/LaZrO_2 和 NiFe/NdZrO_2 也显示了较好的催化活性(TOF 值分别为 100.3 和 103.7 h^{-1})、氢气选择性以及稳定性. 此外, Lu 课题组^[116]通过共还原法制备了 $\text{NiFe-Cr}_2\text{O}_3$ 杂化纳米颗粒, 用于催化水合肼分解制氢, 发现优化得到的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 纳米催化剂的催化活性和氢选择性相对于其单金属催化剂都显著提高, 70°C 下, TOF 值高达 893.5 h^{-1} , 氢气选择性为 100%. 表征结果显示 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (10.8 nm) 的尺寸相比于 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 纳米颗粒(18.8 nm)有大幅度的减小, 说明 Cr_2O_3 的添加可以阻止 NiFe 纳米颗粒的团聚, 而且发现 Cr_2O_3 可以诱导 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的非晶结构的形成.

核壳纳米粒子与其单金属和合金纳米粒子相比, 由于其具有特殊的性能和潜在的应用也受到了很多的关注^[117]. Wolf 课题组^[118]将 NiFe 合金覆盖在预先制备的 Cu 金属纳米粒子上, 通过 TEM 表征可以看出是类似于核壳的结构, 而且在无表面活性剂的情况下还能保持良好的分散性, NiFe 合金与 Cu 的物质的量比为 1 : 1 时, 在 72°C 条件下能达到 100% 的氢气选择性. Zhang 课题组^[119]采用原位生长, 制备了 $\text{Cu@Fe}_3\text{Ni}_5$ 核壳纳米催化剂. 相对于 CuFe_3Ni_5 和 FeNi 纳米催化剂, $\text{Cu@Fe}_3\text{Ni}_5$ 展现出更优越的催化活性. 同时他们将 Cu 替换成 Ir、Pt、Pd 等合成了类似结构的三金属催化剂, 其中 $\text{Pt@Fe}_9\text{Ni}_1$ 纳米催化剂的催化活性最高.

Yan 课题组^[120]通过共还原法一步合成了尺寸只有 5

nm 的 NiFeMo 金属纳米粒子, Mo 的引入降低了 NiFe 催化剂的粒子尺寸, 而且 Mo 能作为 Ni 和 Fe 原子的电子供体, 对催化剂的催化活性有促进作用, 最佳物质的量比的 $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mo}$ 纳米催化剂在 50 °C 条件下可以达到 100% 的氢气选择性, TOF 为 28.8 h^{-1} .

3.2.2 Cu-Ni 催化剂

Xu 课题组^[34,60,90,95]考察了无催化活性的 Cu 纳米粒子中引入不同的贵金属纳米粒子, 形成合金, 用于催化水合肼分解制氢, 结果发现掺杂本身有部分活性的 Rh 和 Ir, 或掺杂本身无活性的 Pt 和 Pd 等纳米颗粒, 都不能使 M-Cu (M = Rh、Ir、Pt、Pd) 纳米催化剂对水合肼的分解制氢有活性.

Kleitz 课题组^[121]尝试通过简单的初始湿润法, 在介孔纳米球(MCNS)上制备了均匀分布的 CuNi 纳米颗粒, 反应温度 60 °C 时, 得到的 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{MCNS}$ 在碱性溶液中, 反应在 50 min 之内完成, TOF 值为 21.8 h^{-1} , 表现出 100% 的氢气选择性.

Lu 课题组^[109]采用简单的化学还原法制备了无载体和表面活性剂的 CuNiMo 纳米催化剂, 室温下具有较高的活性和选择性, 随着温度的升高, 活性和选择性都得到了提升. 反应温度为 50 °C 时, 氢气选择性达到 100%, TOF 值为 38.7 h^{-1} . 活化能为 56.6 kJ/mol . 优异的催化活性归因于 Mo 诱导的超细和富电子的 CuNi 纳米粒子, 以及强碱性位点.

最近, Kang 等^[20,122]通过一步溶液燃烧法(SCS)合成的 NiCu/CeO₂ 双金属催化剂, 在 30~70 °C 范围内, 碱浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 具有 100% 的氢气选择性, 50 °C 时的 TOF 值高达 1450 h^{-1} , 比相同条件下的 Ni/CeO₂ 催化活性高出了 43 倍. 催化剂的高活性归因于 Cu 和 Ni 的合金化效应、小尺寸的粒径以及载体氧空位诱导增强的金属与载体相互作用.

3.2.3 Co-Ni 催化剂

Zhang 课题组^[123]采用程序升温还原法, 制备了二氧化硅负载的三元磷化物 $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ ($0.50 \leq x \leq 1.50$, $1.00 \leq y \leq 2.00$). $\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{1.00}\text{P}_{1.50}/\text{SiO}_2$ 催化剂性能最优, 室温下氢气选择性达 100%, 二元磷化物 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 和 CoP/SiO_2 , 在 30 °C 时催化水合肼的氢气选择性分别为 6% 和 12%. 三元磷化物表现出的更高的催化活性和氢气选择性来源于 Co-Ni 双金属之间的协同效应.

Wen 课题组^[124]采用动态控制共沉淀还原(DCCR)焙烧工艺制备了 NiCo/NiO-CoO_x 超薄层状催化剂, 用于催化水合肼分解产氢. 表征结果显示, NiCo ($\approx 4 \text{ nm}$) 纳米颗粒在 NiO-CoO_x 超薄层状载体表面高度分散, 由于活性金属和具有高密度碱性位点的载体之间的协同作用, 室温条件下, 在无碱溶液中, NiCo/NiO-CoO_x 对水合肼的分解产氢表现出优异的催化活性(TOF = 5.49 h^{-1})和 100% 的氢气选择性.

3.2.4 其他非贵金属催化剂

Zhang 课题组^[125]以 Co-Al 水滑石为原料, 首次合成了高钴含量的氧化铝负载的氮化钴($\text{Co}_4\text{N}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (HT)), 表征结果证明了 Co₄N 的成功合成, 以及在氧化铝载体上的高度分散, 实验证明水滑石衍生的 $\text{Co}_4\text{N}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (HT) 催化剂在 50 °C 时可以将水合肼完全转化, 但经过传统浸渍和氮化处理制备的 $\text{Co}_4\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IMP) 催化剂即使在 130 °C 条件下, 氢气选择性也仅为 74%.

Wang 课题组^[126]用一种简单的化学还原方法合成了一系列镍基催化剂, 并分别研究了其催化水合肼分解产氢的催化活性. NiB 催化剂对水合肼的催化活性较低, 但在添加 Mo 和 La 元素后, 催化剂的催化活性和氢选择性均有显著提高. 优化得到的 NiMoB-La(OH)₃ 催化剂在碱性溶液中催化水合肼分解产氢的氢气选择性能达到 100% (如图 12 所示). 随后, 他们^[127]研究了将 Ni 和 Mo 的前驱体盐首先在水热条件下与尿素反应, 然后将收集的样品在 H₂ 气氛中于高温下还原, 所制备的催化剂 Ni₁₀Mo/NiMoO, 在 50 °C 下氢气选择性为 95%~97%, TOF 值为 54.5 h^{-1} . 在反应循环 10 次后, 催化剂的选择性和活性基本不变. Liu 课题组^[128]采用简单的共还原法制备了 NiMo-M (M = Pr₂O₃、Cu₂O) 纳米催化剂, 得到的 NiMo-Pr₂O₃ 呈现非晶态结构, NiMo@Cu₂O 呈现核-壳结构. 优化得到的 Ni₉Mo₁(Pr₂O₃)_{0.375} 和 Ni₄Mo@Cu₂O 纳米催化剂的催化活性与双金属 NiMo 催化剂相比都有显著提高, 在 70 °C 下, TOF 值分别为 62 和 71.4 h^{-1} .

表 3 非贵金属催化剂催化水合肼分解制氢的催化性能对比

Table 3 Catalytic activity of supported Co-, Cu-, Fe- and NiFe- based catalysts for hydrogen production from decomposition of hydrous hydrazine

Catalyst	<i>T</i> /°C	TOF/h ⁻¹	Hydrogen selectivity/%	Ref.
NiCoP _{1.5} /SiO ₂	25	1.71	100	[123]
NiCo/NiO-CoO _x	25	5.49	100	[124]
Ni _{1.5} Fe/(MgO) _{2.5}	25	24 ^b	99	[112]
Co ₄ N-Al ₂ O ₃ (HT)	50	—	100	[125]
NiFe/CeO ₂	50	5.73	99	[113]
Ni _{0.6} Fe _{0.4} Mo	50	28.8	100	[120]
CuNiMo	50	38.7	100	[109]
CuNi/CeO ₂	50	1450 ^a	100	[122]
Ni ₃ Fe-(CeO _x) _{0.15} /rGO	55	56.8 ^a	100	[114]
Cu _{0.5} Ni _{0.5} /MCNS	60	21.8	100	[121]
NiFe	70	6.3 ^{a, b}	100	[111]
Cu@Fe ₃ Ni ₅	70	20 ^b	100	[119]
Ni ₄ Mo@Cu ₂ O	70	71.4	100	[128]
NiFe/LaZrO ₂	70	100.3 ^a	100	[115]
NiFe/NdZrO ₂	70	103.7 ^a	100	[115]
NiFe/CeZrO ₂	70	119.2 ^a	100	[115]
Ni ₃ Fe-(CeO _x) _{0.15} /rGO	70	126.2 ^a	100	[114]
Ni _{0.9} Fe _{0.1} -Cr ₂ O ₃	70	893.5 ^a	100	[116]

^a With NaOH or KOH addition; ^b calculated from the data in the reference.

钙钛矿型复合氧化物也被用于催化肼分解产氢. 由于氢气的高电化学活性, 质子交换膜燃料电池以肼的异位催化分解产物作为氢源. Shao 课题组^[129-130]系统地研究了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (SC) 和 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC₂) 催化剂催化水合肼分解的选择性和活性. 其中, BSCF 和 LSC₂ 催化剂在 55 °C 时, 氢氧化钾为促进剂条件下, 对肼分解的氢选择性都能达到 100%. 复合氧化物常被用做燃料电池中的电极材料, 具有较好的实际应用前景, 但由于水合肼的低还原性, 复合氧化物中的金属阳离子会被还原到低价态, 不利于材料的稳定性, 所以将复合氧化物作为水合肼分解制氢的高效催化剂还需进一步的研究.

肼在贵金属/钨钛酶上的光催化分解反应(紫外灯)^[131], 以及在富勒烯基有机催化剂上的化学光电分解反应(可见光)^[132]表明光催化分解肼制氢具有可行性. Rao 课题组^[133]研究了使用 CdS 量子点(QD)作为催化肼分解的光催化剂, 在 CdS QD 上分别用硫化物离子和巯基丙酸(MPA)作为封端剂, 研究了配体尺寸对肼的析氢反应的影响, 肼分子在尺寸小的硫化物离子作为封端剂的 CdS QD 上吸附时间更短, 较大的配体会阻碍肼分子的吸附, 显著降低催化剂的活性. 在较高的 pH 下, 肼以高度碱性的非质子化形式存在, 能够增强光催化析氢反应的活性. 以 CdS-S²⁻ QDs 作为光催化剂, 在 pH=8 时, 析氢活性高达 33 mmol·h⁻¹·g⁻¹. 引入光催化等新方法, 有望解决水合肼分解产氢速率缓慢的问题, 值得重点关注.

4 肼分解机理

肼有一个 N—N 键和四个 N—H 键, 是氮氢系列分子中氢之外的最简单的分子. 在肼分子的分解过程中, N—N 键断裂需要的键能为 286 kJ/mol, 低于 N—H 键所

需的 360 kJ/mol, 所以理论上首先断裂的是 N—N 键^[134]. 例如吸附在 Ir/Al₂O₃ 催化剂表面的肼分子在分解时, 首先断裂的就是 N—N 键, 从而产生吸附在催化剂表面的 NH₂* 自由基, 由于 N—H 键难以断裂, 所以 NH₂* 很容易和 H* 结合形成 NH₃^[135-136]. 如果能够让 N—H 键优先断裂, 而不发生 N—N 键断裂, 则有利于直接得到理想的最终产物: N₂ 和 H₂.

早期对催化水合肼分解产氢的机理研究主要是在 Ir、Pt 和 Rh 金属粒子表面的吸附实验开展的^[137-143]. 实验结果表明, 催化剂的制氢选择性与 N₂H₄ 在催化剂表面吸附的几何构型有关. 例如, 温和条件下, N₂H₄ 在 Ir(111)晶面以桥型吸附最为稳定, 其中, 由 N—N 键断裂生成 NH₂ 所需要克服的能垒最低, 并且, 吸附态 N₂H₄ 分子中的 H 易于被 NH₂ 逐个捕获, 最终生成 N₂ 和 NH₃. 而以单原子形式分散在 Fe₂O₃ 上的 Ir 纳米颗粒, 在 50 °C 条件下对水合肼分解无活性, 故推测, 在以单原子形式分散的 Ir 表面, N₂H₄ 分子的吸附强度较弱, 不能形成桥型吸附, 因此在温和条件下对水合肼分解无催化活性, 而在 Ir 团簇或纳米晶粒表面, N₂H₄ 以桥型吸附为主, 所以 N—N 键优先断裂, 最终生成 N₂ 和 NH₃^[92]. 在程序升温表面反应实验中, 观察到在 Rh 的表面, 主要中间体为 NH, 气相产物种类取决于初始肼的覆盖范围, 在低肼覆盖率下, 只有 H₂ 和 N₂ 从表面解吸; 在较高的肼覆盖率(接近单层覆盖率)下, 会产生 N₂ 和 NH₃^[139].

为进一步研究肼分解过程中的中间体, 研究者采用同位素标记法, 探究 ¹⁵N₂H₄ 的分解过程^[139,144]. Block 通过同位素标记法探究了肼在 Fe/MgO 表面的分解过程, 并未在催化剂表面发现酰胺、亚酰胺或氮化物等中间体的形成, 说明此时 N—N 键在水合肼分解过程中保持稳定, 优先发生断裂的是 N—H 键^[139]. Maurel 等^[144]采用同种方法研究了负载金属的 Al₂O₃ 催化剂的表面肼分子

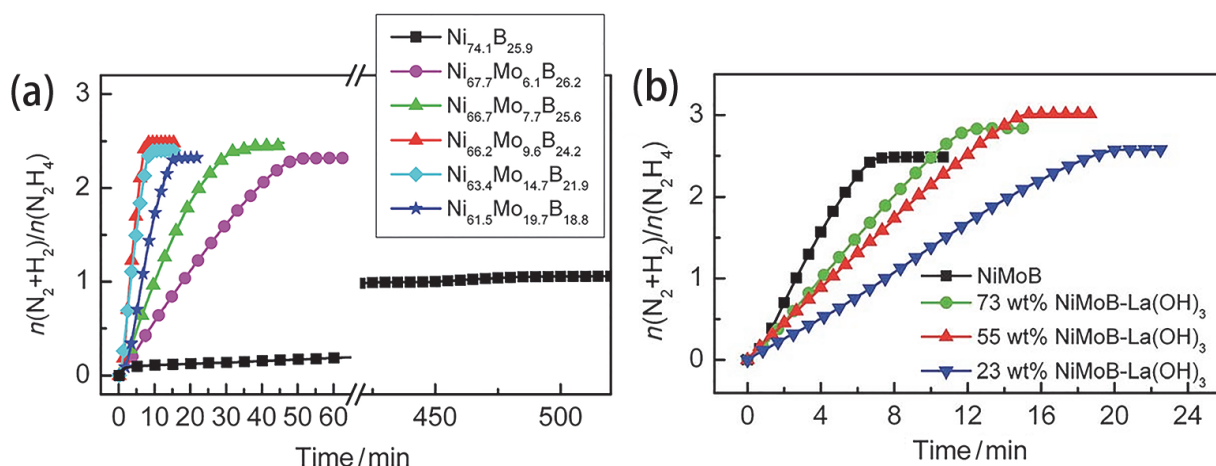


图 12 50 °C 时, 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 N₂H₄·H₂O 和 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 组成的 4 mL 溶液在 (a) NiMoB (或 NiB) 或者 (b) NiMoB-La(OH)₃ 催化剂催化作用下产生的气体与时间的关系图^[126]

Figure 12 Time course profiles of the system composed of 4 mL of 0.5 mol·L⁻¹ N₂H₄·H₂O + 2 mol·L⁻¹ NaOH solution catalyzed by (a) NiMoB (or NiB) or (b) NiMoB-La(OH)₃ catalysts at 50 °C^[126]

的分解过程. 结果表明, 60~300 °C 的高温反应条件下, 催化剂表面 N_2H_4 分子中的 N—N 键始终没有断裂, 反应生成的 N_2 分子来自同一个 N_2H_4 分子, 因此推测, 在 Ni 基催化剂表面, N_2H_4 分子以单氮线性吸附为主, 优先断裂 N—H 键, 逐步脱 H 生成 N_2H_3 、 N_2H_2 、 N_2H 等中间产物, 从而生成理想产物 H_2 和 N_2 (如图 13 所示).

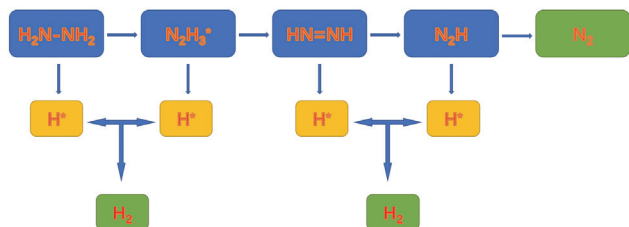


图 13 按照 $\text{H}_2\text{NNH}_2/\text{N}_2 + 2\text{H}_2$ 途径的肼分解机理图

Figure 13 Mechanistic decomposition of hydrazine by the pathway: $\text{H}_2\text{NNH}_2/\text{N}_2 + 2\text{H}_2$

随着计算化学的发展, 研究者对贵金属和非贵金属表面进行了理论计算, 得出了肼在金属表面上详细的反应过程, 例如 $\text{Ir}(111)^{[134,145]}$ 、 $\text{Rh}(111)^{[146-147]}$ 、 $\text{Fe}(211)^{[148]}$ 、 $\text{Ni}(100)^{[149]}$ 、 $\text{Ni}(111)^{[150]}$ 和 $\text{Cu}(111)^{[151]}$. N_2H_4 分子在 $\text{Ni}(100)$ 和 $\text{Ni}(111)$ 表面以单氮吸附构型最为稳定, 表现出相对较高的催化活性和选择性^[149-150], 与同位素标记法得到的结果一致^[135,144]. 但这些报道中, 肼和中间体的吸附构型表现出显著差异, 在不同的金属催化剂表面, 肼分解的机理仍需通过实验和表征进一步确定.

综上所述, 水合肼的分解机理有两种, 其反应路径与 N_2H_4 分子在催化剂表面的吸附构型相关. 若 N_2H_4 分子以双氮桥型吸附于催化剂表面, 那么优先发生断裂的是 N—N 键, 生成产物 N_2 和 NH_3 . 若 N_2H_4 分子以单氮线性吸附于催化剂表面, 则优先断裂 N—H 键, 产物为 H_2 和 N_2 ^[144,152-153].

5 氢选择性和活性的影响因素

由前文所述, 肼的分解有两种途径: 完全分解和不完全分解. 相比肼的 N—N 键, N—H 键要更难断裂. 通过对肼分解的机理研究, 发现 N—N 键和 N—H 键的断裂顺序决定肼分解最终产物, N—H 键优先断裂有利于得到理想的最终产物: N_2 和 H_2 . 活性金属作用于肼分子时的反应条件, 以及金属间不同强度的相互作用等因素都会影响 N—N 键和 N—H 键的断裂顺序, 进而影响反应进行的方向, 导致不同的反应产物^[153]. 因此, 选择性的分解肼是一个充满挑战性的课题. 前期的研究表明, 催化剂活性和氢选择性受很多因素的影响. 比如, 适当提高反应温度可以有效提高催化剂选择性和活性^[35]. 由于提高温度是一个常见的提高催化剂活性和选择性的手段, 易于实现, 此处不展开介绍. 我们主要从添加助剂、降低粒子尺寸、使用载体、形成合金、降低结晶度等方面来介绍提高催化剂活性和选择性的有效手段.

5.1 添加助剂

提高温度能提高催化反应的活性和选择性, 但是考虑到氢燃料电池的工作温度比较低, 研究者们希望能发展其他提高催化剂活性和选择性的策略. 添加碱助剂可以提高硼基和氨基氢化物产氢的活性^[106,108-109,154-157]. 研究者发现, 添加碱也能有效地提升催化剂对于水合肼分解产氢的催化活性和选择性, 这是由于 OH^- 的加入可以形成碱性环境, 从而抑制肼溶液中 NH_3 的形成; 此外, OH^- 的加入可以减少不想要的 N_2H_5^+ 浓度 ($\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$), 加快肼分解的决速步 ($\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3^+ + \text{H}^+$)^[106,108-111]. 因此, 加入如 KOH 和 NaOH 等强碱助剂是提高氢选择性和催化活性的有效策略^[158-159]. 其中, 添加的碱助剂可分为两类: 反应过程中添加的碱助剂和催化剂制备过程中与活性组分产生相互作用的碱性组分.

2011 年, Xu 课题组^[111]在研究 Fe-Ni 催化剂的实验中发现加入强碱能有效地提升催化剂活性和氢气选择性. 在反应温度为 70 °C 时, 当 NaOH 浓度从 0 增加到 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氢气选择性从 81% 提升到 100%, 继续增加 NaOH 浓度到 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 活性和选择性不变. Zhang 课题组^[27]对雷尼镍催化剂的研究中, 精确地研究了加入碱 (NaOH) 的量对氢气选择性的影响, 反应温度为 30 °C 时, 当 NaOH 浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氢气选择性由未加碱的 80% 提升到 91%, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氢气选择性 > 99%, 继续增加 NaOH 浓度至 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 氢气选择性保持不变. 同时, 他们计算了两种反应途径的活化能, 结果显示, 添加 NaOH 后, 不完全反应途径的活化能增加了, 证实了 NaOH 的存在会抑制 NH_3 的产生. 最近, Lu 课题组发现对于非贵金属催化剂, 如 CuNiMo ^[109]、 FeNi/CeZrO_2 ^[115], 强碱浓度提高到 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右表现出最佳的促进效果. 但是, 对于 $\text{FeNi-La}(\text{OH})_3$ 催化剂最佳的 NaOH 浓度是 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 就会使得催化活性变差, 虽然氢气选择性保持 100%^[160]. 对于不同的催化剂, 促进效果最佳的强碱浓度可能不同, 一般最佳的强碱浓度不超过 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 由于强碱具有腐蚀性, 建议尽量少加和不加强碱. 考虑实际应用, 发展不添加强碱的廉价高效催化剂是将来发展的重要方向.

最近, 有研究者制备了含有强碱性位点的催化剂载体, 用其负载金属纳米粒子催化水合肼分解制氢, 表现出近 100% 的氢选择性和高活性. Lu 课题组^[105-106]在研究掺杂非金属 Mo 元素的纳米催化剂中, 发现 MoO_x 掺杂剂诱导的金属纳米粒子具有粒径小、结晶度低等优点, 且发现 MoO_x 富含碱性位点并能修饰金属粒子的电子结构, 因此得到超高的活性和氢选择性. 较强的碱性位点不仅能抑制 NH_3 的产生, 还会影响金属纳米颗粒的电子性能, 从而改善温和条件下含水肼分解过程中氢气的选择性. 在催化剂中引入强碱性位点来提升催化剂的活性

和选择性是一个重要的策略,它比在反应中直接添加强碱助剂具有更好的发展前景.

5.2 降低粒子尺寸

随着粒子的尺寸降低,粒子的比表面积会增大,活性位点就会更多地暴露出来^[20].因此,催化活性往往随着粒子尺寸的降低而增高.2009年,Xu课题组^[17]发现,当Rh纳米颗粒的尺寸从16 nm降低到5 nm,其催化水合肼分解产氢的活性提高了3倍,但选择性几乎保持不变(约44%).随后,他们报道了Ni-Ir合金催化剂,发现添加表面活性剂后,纳米粒子尺寸从10~20 nm降低到5 nm,催化活性增加了,但是选择性都是100%^[90].Lu课题组^[81]通过控制粒子生长速率,分别合成了具有2.5、4.5和25 nm粒子尺寸的NiPt/MIL-101催化剂,发现随着粒子尺寸降低,催化活性增加,选择性保持100%不变.随后他们^[116]合成了10.8、12.7和26.3 nm的FeNi-Cr₂O₃纳米粒子,发现催化活性随着粒子尺寸降低而增加,选择性保持不变.Zhang课题组报道的Raney Ni催化剂选择性大于99%^[27],而Ni尺寸为38.2 nm的Ni-Al₂O₃-IMP催化剂选择性为66%,4 nm的Ni-Al₂O₃-IMP氢气选择性约59%^[18].由此可知,降低粒子尺寸能有效地提高水合肼分解产氢的活性,但是对氢气选择性影响几乎可以忽略.

5.3 使用载体

尺寸小的金属纳米粒子,原子利用效率高,暴露出的活性位点多^[20].但是这些金属纳米粒子由于表面能高,在催化过程中容易聚集,导致催化活性降低.将纳米粒子负载在合适的载体上为控制粒子的成核和生长提供了空间限制,不但能降低粒子尺寸,而且能提高粒子分散度和稳定性^[161].部分载体还可以与金属纳米粒子之间发生强相互作用(如电子传输),进一步提高催化活性^[162-174].

金属与载体的强相互作用对水合肼分解产氢活性和选择性具有显著的增强作用^[73].比如,单独的Ni催化剂对于水合肼分解产氢的活性和选择性比较差^[17].张涛课题组利用Ni-Al水滑石作为前驱体,直接高温还原制备出具有金属与载体强相互作用的Ni-Al₂O₃-HT催化剂,该催化剂在30 °C条件下氢气选择性达到93%^[18].此外,他们用共沉淀法和浸渍法分别制备了负载型催化剂Ni-CeO₂-CP和Ni-CeO₂-IMP.虽然两者Ni纳米尺寸差不多,但是两者表现出的活性和选择性却截然不同,Ni-CeO₂-CP选择性高达99%,而Ni-CeO₂-IMP仅有65%^[19].他们通过表征发现,主要是因为共沉淀法相比浸渍法制备的催化剂,表现出了更强的金属与载体相互作用,使得催化剂形成了一个Ni-O-Ce结构,电子从Ni转移给CeO₂.但是,最近文献报道的高效催化剂SiO₂包覆的Ni-CeO₂纳米线,电子从CeO₂转移给Ni^[23].类似的电子从载体转移给金属活性中心的报道,认为富电子活性中心有利于N-H键的断裂,提高了氢气选择性^[73].

金属活性中心到底是从载体得电子还是失电子有利于N-H键的断裂?这个问题有待实验和理论计算结合进一步深入研究.

至今为止,常用于负载分解水合肼的金属纳米粒子的载体主要有金属氧化物、碳材料和金属-有机框架(MOFs).添加碱能促进肼的分解,催化剂载体或助催化剂中的强碱性位点也具有促进效果,因此选择具有强的碱性位点的金属氧化物有望提高纳米粒子的催化活性和选择性^[91-92].碳材料和MOFs具有比表面积大,表面容易进行功能化修饰,提高金属与载体的相互作用,因此引起了很大关注^[55,57].但是MOFs遇到强碱很容易破损,因此可以将MOFs转变成对应的多孔碳作为载体或者在肼分解反应中不使用强碱助剂或使用很弱的碱助剂,来避免MOFs不耐强碱的问题^[56,73].

5.4 形成合金

目前报道的对于水合肼分解具有一定活性的金属主要是Ni、Co、Rh、Ir,其中Ni和Rh活性相对要高^[17,175-176].但是,如果不使用载体或掺杂氧化物或其他组分,纯单金属催化剂很难催化水合肼完全分解产氢^[9].但是,引入第二金属组分后,所得到的合金催化剂能有效地提高催化剂的性能^[20-22,45-46,71,76].强的金属-金属相互作用的杂金属键的形成,能够通过应力与配体效应调节金属表面的电子结构和化学性质,从而调节催化剂与反应物分子的键合模式,并能稳定反应中间体,从而产生增强的催化活性和选择性^[177-179].目前报道的肼分解催化剂主要合金催化剂是Ni-M(M=Rh, Pt, Ir, Pd, Fe, Cu, Co)^[34,62,92,96,114,122,124].最近研究者发现Co-M(M=Pt, Ir, Ni)合金性能不弱于Ni-M^[99-100,124].目前报道的有效合金催化剂种类不多,这方面还值得探索.Co与大部分金属形成合金后,分解肼的效率比NiM要高,但是选择性要低很多^[98,123,125].如果能够解决好Co-M合金催化剂的选择性问题,Co基催化剂将会是一类很有前景的催化剂.

5.5 降低结晶度

低晶态或无定形的材料具有更大的结构扭曲,并可能暴露出更多的表面缺陷和活性位点,从而有助于改善催化剂的催化性能^[180-182].Yan课题组合成了Ni_{0.9}Pt_{0.1}-Ce₂O₃催化剂,该催化剂对肼的脱氢活性和选择性远高于具有相同粒子尺寸的Ni_{0.9}Pt_{0.1}晶态纳米粒子^[52],他们分析发现主要原因就是因为前者是无定型催化剂.Lu课题组合成了rGO负载的无定型Rh_{0.8}Ni_{0.2}@CeO_x纳米粒子,发现低结晶度的RhNi粒子具有更好的催化活性^[32].最近他们报道了一例低结晶度的非贵金属催化剂FeNi-La(OH)₃^[160],相比晶态纳米粒子展现出了显著增强的催化活性.因此,设计合成低晶态甚至无定型的纳米催化剂对于改善催化剂对肼分解制氢的活性和氢选择性是一种非常有效的策略.

6 总结与展望

水合肼作为一种液相储氢材料,在温和的条件下通过催化转化能快速产生氢气,副产物仅为环境友好的氮气,是一种极具前景的储氢材料,引起广泛关注.在过去一段时间,研究者对催化剂和分解产氢反应进行了探索和深入研究,其中许多纳米催化剂表现出 100%或接近 100%的氢选择性.通过上述研究可知,能够提高催化活性和氢气选择性的方法包括:(1)降低粒子尺寸:通过降低例子尺寸,可以增大粒子的比表面积,从而暴露出更多的活性位点,提高催化活性.(2)为反应创造有利条件:通过加碱(如 NaOH、KOH)或在催化剂表面引入强碱性位点等来提供碱性环境,这有利于 N-H 键的选择性裂解形成 H_2 和 N_2 ,提高氢选择性.适当提高反应温度(考虑氢燃料电池工作温度,建议小于 $60\text{ }^\circ\text{C}$),使反应体系中粒子获得能量,运动速度加快,进而单位时间内粒子相遇并发生有效碰撞的频率增加,使反应速率加快.(3)添加载体:载体与活性纳米颗粒之间的相互作用会调节金属的电子结构,且载体能够改善活性纳米颗粒的分散性并减小纳米颗粒的尺寸,进一步提高催化活性和氢气选择性.(4)形成金属合金:由于合金中强的金属间相互作用力能够起到调节催化剂表面结构和性能的作用,相比于单金属催化活性和氢气选择性更高.(5)增加活性位点:比如降低金属纳米催化剂的结晶度,制造多孔结构和提高活性表面积等,都可以提供高密度的暴露的活性位点,提高催化剂的活性和氢气选择性.

经过 10 年的研究,水合肼分解制氢催化剂发展迅速,但是非贵金属催化剂的催化活性与贵金属相比仍有差距,迫切需要开发能在环境温度和在不添加强碱条件下工作的非贵金属或低贵金属含量的廉价高效催化剂.另外,现阶段水合肼催化分解制氢距离实际应用还有比较大的距离,催化剂的稳定性和耐久性是需要突破的难题.目前文献主要关注的催化剂合成和应用,对于水合肼分解机理的研究还不够透彻.如果能对 N-N 和 N-H 键的断裂有更多的认识,对于氨基氢化物(如 N_2H_4 , NH_3 , $N_2H_4BH_3$ 等)分解催化剂的设计和合成将能提供更多的指导.水合肼分解产氢的应用及其催化剂发展,任重道远,充满挑战,有待学术界和工业界同仁一起努力探索.

作者简介



张安琪, 1997 年出生, 2019 年本科毕业于巢湖学院, 随后加入江西师范大学卢章辉教授课题组攻读硕士学位, 主要研

究方向为纳米材料的可控合成及其在能源与催化领域的应用.



姚洪露, 江西师范大学先进材料研究院助理研究员. 2017 年于江西师范大学获得理学博士学位. 毕业后留校进入先进材料研究院工作. 主要研究方向为纳米材料的可控合成及其在能源与催化领域的应用. 以第一作者或通讯作者在国内外知名期刊发表 SCI 收录论文 20 余篇; 获授权发明专利 5 项; 获江西省自然科学一等奖(第二完成人).



卢章辉, 江西师范大学化学化工学院教授/博导, 江西省赣鄱英才 555 工程领军人才. 2011 年于日本国立神户大学获得博士学位, 2008 年 10 月至 2011 年 9 月, 在日本产业技术综合研究所从事研究, 2011 年 10 月至今在江西师范大学工作. 主要从事能源催化研究, 在国内外知名期刊发表 SCI 收录论文 110 篇, 被引 4500 余次, 获江西省自然科学一等奖(第一完成人).

References

- [1] Gong, K.; Du, F.; Xia, Z. H.; Durstock, M.; Dai, L. M. *Science* **2009**, 323, 760.
- [2] Pan, Z. Y.; Tang, Z.; Zhan, Y. Z.; Sun, D. *Tungsten* **2020**, 2, 390.
- [3] He, B.; Ren, Y. X.; Dai, T. J. *Rare Metals* **2019**, 40, 219.
- [4] Zhang, T. L.; Lu, Z. G.; Zhang, L. Y. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 3135.
- [5] Liang, Z. B.; Zhao, R.; Qiu, T. J.; Zou, R. Q.; Xu, Q. *EnergyChem* **2019**, 1, 100001.
- [6] Grochala, W.; Edwards, P. P. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1283.
- [7] Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, 414, 353.
- [8] Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L. *Nature* **2002**, 420, 302.
- [9] Li, X. R.; Yang, X. C.; Xue, H. G.; Pang, H.; Xu, Q. *EnergyChem* **2020**, 2, 100027.
- [10] Li, W. H.; Deng, W. H.; Wang, G. E.; Xu, G. *EnergyChem* **2020**, 2, 100029.
- [11] Zhang, X. T.; Chen, J. C.; Zhu, L.; Hao, S.; Jiang, D. M.; Xia, L. S. *Appl. Chem. Ind.* **2018**, 47, 139 (in Chinese). (张晓腾, 陈俊畅, 朱林, 郝帅, 蒋冬梅, 夏良树, 应用化工, **2018**, 47, 139.)
- [12] Xue, S. F.; Li, Y. J.; Zheng, F. H.; Bian, X.; Wu, W. Y.; Yang, C. H. *Rare Metals* **2021**, 40, 31.
- [13] Cheng, Y.; Wu, X.; Xu, H. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, 3, 343.
- [14] Zhan, J. J.; Chen, Z. H. *Mater. Rep.* **2007**, 62, 66 (in Chinese). (湛建阶, 陈朝辉, 材料导报, **2007**, 62, 66.)
- [15] Cho, S. J.; Lee, J.; Lee, Y. S.; Kim, D. P. *Catal. Lett.* **2006**, 109, 181.
- [16] Jang, Y. B.; Kim, T. H.; Sun, M. H.; Lee, J.; Cho, S. J. *Catal. Today* **2009**, 146, 196.
- [17] Singh, S. K.; Zhang, X.-B.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131,

- 9894.
- [18] He, L.; Huang, Y.; Wang, A.; Wang, X.; Chen, X.; Delgado, J. J.; Zhang, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6191.
 - [19] He, L.; Liang, B.; Li, L.; Yang, X.; Huang, Y.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1623.
 - [20] Kang, W.; Varma, A. *Appl. Catal. B-Environ.* **2018**, *220*, 409.
 - [21] Yao, Q. L.; Lu, Z. H.; Yang, K. K. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 15186.
 - [22] Yao, Q.; Shi, W.; Feng, G.; Lu, Z.-H.; Zhang, X.; Tao, D.; Kong, D.; Chen, X. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 293.
 - [23] Huang, M.; Yao, Q.; Feng, G.; Zou, H.; Lu, Z. H. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 5781.
 - [24] Pan, X. L.; Fan, Z. L.; Chen, W.; Ding, Y. J.; Luo, H. Y.; Bao, X. H. *Nature Mater.* **2007**, *6*, 507.
 - [25] Wang, H.; Wu, L.; Jia, A.; Li, X.; Shi, Z.; Duan, M.; Wang, Y. *Chem. Eng. J.* **2018**, *332*, 637.
 - [26] Zhang, S.; Yao, Q.; Li, Q.; Feng, G.; Lu, Z. H. *Energy Technol.* **2019**, *7*, 1800533.
 - [27] He, L.; Huang, Y.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. *AIChE J.* **2013**, *59*, 4297.
 - [28] Wang, H.; Wu, L.; Wang, Y.; Li, X.; Wang, Y. *Catal. Commun.* **2017**, *100*, 33.
 - [29] Kim, Y.; Kwon, K. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2019**, *40*, 1167.
 - [30] Wang, Z. L.; Yan, J. M.; Ping, Y.; Wang, H. L.; Zheng, W. T.; Jiang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4406.
 - [31] Lu, Z.-H.; Yao, Q.; Zhang, Z.; Yang, Y.; Chen, X. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1.
 - [32] Kang, Y.; Xue, Q.; Peng, R.; Jin, P.; Zeng, J.; Jiang, J.; Chen, Y. *NPG Asia Mater.* **2017**, *9*, 407.
 - [33] Liu, M.; Zheng, Y.; Xie, S.; Li, N.; Lu, N.; Wang, J.; Kim, M. J.; Guo, L.; Xia, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11822.
 - [34] Singh, S. K.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18032.
 - [35] Singh, A. K.; Yadav, M.; Aranishi, K.; Xu, Q. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18915.
 - [36] Zhong, D.-C.; Mao, Y.-L.; Tan, X.; Zhong, P.; Liu, L.-X. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 6362.
 - [37] Zhang, Z. J.; Wang, Y. Q.; Chen, X. S.; Lu, Z. H. *J. Power Sources* **2015**, *291*, 14.
 - [38] Wang, J.; Zhang, X.-B.; Wang, Z.-L.; Wang, L.-M.; Zhang, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6885.
 - [39] Hou, T.; Luo, Q.; Li, Q. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4251.
 - [40] Chen, S. *Nanoscale* **2018**, *10*, 20043.
 - [41] Naguib, M.; Come, J.; Dyatkin, B.; Presser, V.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Electrochem. Commun.* **2012**, *16*, 61.
 - [42] Kang, K. M. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 44687.
 - [43] Kim, S. J. *ACS Nano* **2018**, *12*, 986.
 - [44] Cao, S.; Shen, B.; Tong, T.; Fu, J.; Yu, J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800136.
 - [45] Liu, T.; Wang, Q.; Yuan, J.; Zhao, X.; Gao, G. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2200.
 - [46] Yin, B.; Wang, Q. T.; Liu, T.; Gao, G. H. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 20001.
 - [47] Zhang, Z.; Lu, Z.-H.; Tan, H.; Chen, X.; Yao, Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23520.
 - [48] Chen, J.; Yao, Q.; Zhu, J.; Chen, X.; Lu, Z.-H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 3946.
 - [49] Singh, A. K.; Xu, Q. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 652.
 - [50] Yao, Q.; Lu, Z. H.; Hu, Y. J.; Chen, X. S. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 89450.
 - [51] Hu, Y.; Wang, Y.; Lu, Z.H.; Chen, X.; Xiong, L. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *341*, 185.
 - [52] Yoo, J. B.; Kim, H. S.; Kang, S. H.; Lee, B.; Hur, N. H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18929.
 - [53] Gu, X.; Lu, Z. H.; Xu, Q. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7400.
 - [54] Li, X. G.; Zhang, C. L.; Luo, M. H.; Yao, Q. L.; Lu, Z. H. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1298.
 - [55] Xia, B.; Cao, N.; Dai, H.; Su, J.; Wu, X.; Luo, W.; Cheng, G. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2549.
 - [56] Xia, B. Q.; Chen, K.; Luo, W.; Cheng, G. *Nano Res.* **2015**, *8*, 3472.
 - [57] Zhao, P.; Cao, N.; Luo, W.; Cheng, G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12468.
 - [58] Yang, K.; Yang, K. K.; Zhang, S. L.; Luo, Y.; Yao, Q. L.; Lu, Z. H. *J. Alloys Compd.* **2018**, *732*, 363.
 - [59] Zhang, Z.; Zhang, S.; Yao, Q.; Feng, G.; Zhu, M.; Lu, Z.-H. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 370.
 - [60] Singh, S. K.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6148.
 - [61] Singh, S. K.; Lu, Z.-H.; Xu, Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2232.
 - [62] Singh, A. K.; Xu, Q. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 9128.
 - [63] Oliaee, S. N.; Zhang, C.; Hwang, S. Y.; Cheung, H. M.; Peng, Z. J. *Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9764.
 - [64] He, L.; Huang, Y.; Wang, A.; Liu, Y.; Liu, X.; Chen, X.; Delgado, J. J.; Wang, X.; Zhang, T. *J. Catal.* **2013**, *298*, 1.
 - [65] Jiang, Y.; Kang, Q.; Zhang, J.; Dai, H.-B.; Wang, P. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 554.
 - [66] Jiang, Y. Y.; Dai, H. B.; Zhong, Y. J.; Chen, D. M.; Wang, P. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15439.
 - [67] Wang, H. L.; Yan, J. M.; Wang, Z. L.; O, S. I.; Jiang, Q. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14957.
 - [68] Dai, H.; Qiu, Y.-P.; Dai, H.-B.; Wang, P. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 9876.
 - [69] Zhong, Y.-J.; Dai, H.-B.; Jiang, Y.-Y.; Chen, D.-M.; Zhu, M.; Sun, L.-X.; Wang, P. *J. Power Sources* **2015**, *300*, 294.
 - [70] Song, F. Z.; Zhu, Q. L.; Yang, X. C.; Zhan, W.; Pachfule, P.; Nobuko, Tsumori.; Xu, Q. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701416.
 - [71] Qiao, M. F.; Wang, Y.; Li, L. *Rare Metals* **2020**, *39*, 824.
 - [72] Wang, D. C.; Lei, Y.; Jiao, W.; Liu, Y. F.; Mu, C. H.; Jian, X. *Rare Metals* **2021**, *40*, 3.
 - [73] Song, F. Z.; Yang, X.; Xu, Q. *Small Methods* **2020**, *4*, 1900707.
 - [74] Song, F. Z.; Zhu, Q. L.; Nobuko, T.; Xu, Q. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5141.
 - [75] Song, F. Z.; Zhu, Q.-L.; Xu, Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23090.
 - [76] Chen, J.; Lu, Z.-H.; Huang, W.; Kang, Z.; Chen, X. *J. Alloy. Compd.* **2017**, *695*, 3036.
 - [77] Du, Y.; Su, J.; Luo, W.; Cheng, G. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 1031.
 - [78] Du, X.; Du, C.; Cai, P.; Luo, W.; Cheng, G. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1410.
 - [79] Singh, A.; Xu, Q. *ChemCatChem* **2013**, *2013*, 3000.
 - [80] Sun, J.-K.; Xu, Q. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 526.
 - [81] Zhang, Z.; Zhang, S.; Yao, Q.; Chen, X.; Lu, Z. H. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11938.
 - [82] Zou, H. T.; Zhang, S. L.; Hong, X. L.; Yao, Q. L.; Luo, Y.; Lu, Z. H. *J. Alloys Compd.* **2020**, *835*, 155426.
 - [83] Cao, N.; Su, J.; Luo, W.; Cheng, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 9726.
 - [84] Cao, N.; Yang, L.; Dai, H.; Liu, T.; Su, J.; Wu, X.; Luo, W.; Cheng, G. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10122.
 - [85] Wen, L.; Du, X.; Su, J.; Luo, W.; Cai, P.; Cheng, G. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6212.
 - [86] Luo, Y.; Yang, Q.; Nie, W.; Yao, Q.; Zhang, Z.; Lu, Z. H. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2020**, *12*, 8082.
 - [87] Xia, B.; Liu, T.; Luo, W.; Cheng, G. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5616.
 - [88] O, S.-I.; Yan, J.-M.; Wang, H.-L.; Wang, Z.-L.; Jiang, Q. *J. Power Sources* **2014**, *262*, 386.
 - [89] Guo, F.; Zou, H.; Yao, Q.; Huang, B.; Lu, Z.-H. *Renew. Energy* **2020**, *155*, 1293.
 - [90] Singh, S. K.; Xu, Q. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6545.
 - [91] Qiu, Y. P.; Yin, H.; Dai, H.; Gan, L. Y.; Dai, H. B.; Wang, P. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4902.
 - [92] He, L.; Huang, Y.; Liu, X. Y.; Li, L.; Wang, A.; Wang, X.; Mou, C.-Y.; Zhang, T. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *147*, 779.
 - [93] Hong, X.; Yao, Q.; Huang, M.; Du, H.; Lu, Z.-H. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2271.
 - [94] Zhao, P.; Cao, N.; Su, J.; Luo, W.; Cheng, G. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1086.
 - [95] Singh, S. K.; Iizuka, Y.; Xu, Q. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 11794.
 - [96] Bhattacharjee, D.; Mandal, K.; Dasgupta, S. *J. Power Sources* **2015**, *287*, 96.
 - [97] Bhattacharjee, D.; Dasgupta, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 24371.
 - [98] Song-Il, O.; Yan, J.-M.; Wang, H.-L.; Wang, Z.-L.; Jiang, Q. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3755.
 - [99] Wang, K.; Yao, Q.; Qing, S.; Lu, Z.-H. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 9903.
 - [100] Firdous, N.; Janjua, N. K.; Qazi, I.; Sarwar Wattoo, M. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 984.
 - [101] Du, X.; Cai, P.; Luo, W.; Cheng, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 6137.
 - [102] Luo, W.; Xiao, Q.-D.; Tan, S.; Cai, P.; Cheng, G. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14572.

- [103] Liu, T.; Yu, J.; Bie, H.; Hao, Z. *J. Alloy. Compd.* **2017**, 690, 783.
- [104] Wang, J.; Li, W.; Wen, Y.; Gu, L.; Zhang, Y. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1401879.
- [105] Yao, Q.; He, M.; Hong, X.; Chen, X.; Feng, G.; Lu, Z.-H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44, 28430.
- [106] Yao, Q.; He, M.; Hong, X.; Zhang, X.; Lu, Z.-H. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 1546.
- [107] Yang, K. K.; Yao, Q. L.; Huang, W.; Chen, X. S.; Lu, Z. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 6840.
- [108] Yao, Q.; Ding, Y.; Lu, Z. H. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 3837.
- [109] Yao, Q.; Lu, Z.-H.; Zhang, R.; Zhang, S.; Chen, X.; Jiang, H.-L. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 4386.
- [110] Yao, Q.; Lu, Z. H.; Huang, W.; Chen, X.; Zhu, J. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 8579.
- [111] Singh, S. K.; Singh, A. K.; Aranishi, K.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19638.
- [112] Gao, W.; Li, C.; Chen, H.; Wu, M.; He, S.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *Green Chem.* **2014**, 16, 1560.
- [113] Wu, D.; Wen, M.; Gu, C.; Wu, Q. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, 9, 16103.
- [114] Men, Y.; Du, X.; Cheng, G.; Luo, W. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 27165.
- [115] Zou, H.; Yao, Q.; Huang, M.; Zhu, M.; Zhang, F.; Lu, Z.-H. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, 3, 3071.
- [116] Chen, J.; Zou, H.; Yao, Q.; Luo, M.; Li, X.; Lu, Z.-H. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 501, 144247.
- [117] Yao, Q.; Lu, Z. H.; Zhang, Z.; Chen, X.; Lan, Y. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 7597.
- [118] Manukyan, K. V.; Cross, A.; Rouvimov, S.; Miller, J.; Mukasyan, A. S.; Wolf, E. E. *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, 476, 47.
- [119] Wang, J.; Li, Y.; Zhang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 7073.
- [120] Wang, H.-L.; Yan, J.-M.; Li, S.-J.; Zhang, X.-W.; Jiang, Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 121.
- [121] Yen, H.; Seo, Y.; Kaliaguine, S.; Kleitz, F. *ACS Catal.* **2015**, 5, 5505.
- [122] Kang, W.; Guo, H.; Varma, A. *Appl. Catal. B-Environ.* **2019**, 249, 54.
- [123] Ding, L.; Shu, Y.; Wang, A.; Zheng, M.; Li, L.; Wang, X.; Zhang, T. *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, 385, 232.
- [124] Wu, D.; Wen, M.; Lin, X.; Wu, Q.; Gu, C.; Chen, H. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 6595.
- [125] Cheng, H.; Huang, Y.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. *Top. Catal.* **2009**, 52, 1535.
- [126] Zhang, J.; Kang, Q.; Yang, Z.; Dai, H.-B.; Zhuang, D.; Wang, P. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11623.
- [127] Qiu, Y.-P.; Cao, G.-X.; Wen, H.; Shi, Q.; Dai, H.; Wang, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44, 15110.
- [128] Liu, Y.; Zhang, H.; Ma, C.; Sun, N. *Catalysts* **2019**, 9, 596.
- [129] Zhao, B.; Song, J.; Ran, R.; Shao, Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 1133.
- [130] Song, J.; Ran, R.; Shao, Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 7919.
- [131] Oosawa, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1984**, 80, 1507.
- [132] Abe, T.; Taira, N.; Tanno, Y.; Kikuchi, Y.; Nagai, K. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1950.
- [133] Jana, M. K.; Gupta, U.; Rao, C. N. R. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15137.
- [134] Zhang, P.-X.; Wang, Y.-G.; Huang, Y.-Q.; Zhang, T.; Wu, G.-S.; Li, J. *Catal. Today* **2011**, 165, 80.
- [135] Block, J.; Schulz-Ekloff, G. *J. Catal.* **1973**, 30, 327.
- [136] He, L.; Huang, Y. Q.; Wang, A. Q.; Wang, X. D.; Zhang, T. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2014**, 33, 2956 (in Chinese). (贺雷, 黄延强, 王爱琴, 王晓东, 张涛, 化工进展, **2014**, 33, 2956.)
- [137] Wood, B. J.; Wise, H. *J. Catal.* **1975**, 39, 471.
- [138] Falconer, J. L.; Wise, H. *J. Catal.* **1976**, 43, 220.
- [139] Prasad, J.; Gland, J. L. *Langmuir* **1991**, 7, 722.
- [140] Albers, D. J.; Kiss, J.; Liu, Z. M.; White, J. M. *Surf. Sci.* **1992**, 278, 51.
- [141] Ranney, J. T.; Franz, A. J.; Gland, J. L. *Langmuir* **1997**, 13, 2731.
- [142] Zhang, D. X.; Yin, H.; Zhong, H. F.; Gan, L. Y.; Wang, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45, 16114.
- [143] Dai, H. *Ph.D. Dissertation*, South China University of Technology, Guangzhou, **2019** (in Chinese). (戴豪, 博士论文, 华南理工大学, 广州, **2019**.)
- [144] Maurel, R.; Menezo, J. C. *J. Catal.* **1978**, 51, 293.
- [145] Lu, X. Y.; Francis, S.; Motta, D.; Dimitratos, N.; Roldan, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 3883.
- [146] Deng, Z.; Lu, X.; Wen, Z.; Wei, S.; Liu, Y.; Fu, D.; Zhao, L.; Guo, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 16172.
- [147] He, Y. B.; Jia, J. F.; Wu, H. S. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 327, 462.
- [148] McKay, H. L.; Jenkins, S. J.; Wales, D. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17812.
- [149] Agusta, M. K.; David, M.; Nakanishi, H.; Kasai, H. *Surf. Sci.* **2010**, 604, 245.
- [150] Yin, H.; Qiu, Y. P.; Dai, H.; Gan, L. Y.; Dai, H. B.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 5443.
- [151] Daff, T. D.; de Leeuw, N. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23210.
- [152] He, Y. B. *Ph.D. Dissertation*, Shanxi Normal University, Linfen, **2015** (in Chinese). (贺艳斌, 博士论文, 山西师范大学, 临汾, **2015**.)
- [153] Singh, S. K.; Xu, Q. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1889.
- [154] Zhang, Z. J.; Lu, Z. H.; Chen, X. S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, 3, 1255.
- [155] Chen, J. M.; Lu, Z. H.; Yao, Q. L. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 20746.
- [156] Yao, L. H.; Li, X. G.; Peng, W. F.; Yao, Q. L.; Xia, J. H.; Lu, Z. H. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 1056.
- [157] Yao, Q. L.; Yang, K. K.; Nie, W. D.; Li, Y. X.; Lu, Z. H. *Renewable Energy* **2020**, 147, 2024.
- [158] He, L.; Liang, B.; Huang, Y.; Zhang, T. *Natl. Sci. Rev.* **2017**, 5, 356.
- [159] Li, L. C.; Lan, Y. J. *Ind. Catal.* **1994**, 1, 3 (in Chinese). (李令成, 蓝蕴基, 工业催化, **1994**, 1, 3.)
- [160] Zou, H. T.; Guo, F.; Luo, M. H.; Yao, Q. L.; Lu, Z. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45, 11641.
- [161] Li, S. J.; Wang, H. L.; Zhang, X. B.; Yan, J. M.; Jiang, Q. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1800625.
- [162] Zhang, S.; Yao, Q.; Lu, Z. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2017**, 29, 426 (in Chinese). (张世亮, 姚淇露, 卢章辉, 化学进展, **2017**, 29, 426.)
- [163] Wang, W.; Hong, X.; Yao, Q.; Lu, Z.-H. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 13694.
- [164] Guo, J. Q.; Du, Y. P.; Zhang, H. B. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 625 (in Chinese). (郭金秋, 杜亚平, 张洪波, 化学学报, **2020**, 78, 625.)
- [165] Nie, W. D.; Yang, Q. F.; Lu, Z. H. *J. Jiangxi Normal Univ. (Natural Sci.)*, **2019**, 43, 416 (in Chinese). (聂文丹, 杨齐凤, 卢章辉, 江西师范大学学报(自然科学版), **2019**, 43, 416.)
- [166] Huang, G. J.; Chen, Z. G.; Li, M. D.; Yang, B.; Xin, M. L.; Li, S. P.; Yin, Z. J. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 789 (in Chinese). (黄国家, 陈志刚, 李茂东, 杨波, 辛明亮, 李仕平, 尹宗杰, 化学学报, **2016**, 74, 789.)
- [167] Sun, J.; Liang, B. L.; Huang, Y. Q.; Wang, X. D. *Catal. Today* **2016**, 274, 123.
- [168] Zhang, J. W.; Li, P.; Zhang, X. N.; Ma, X. J.; Wang, B. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 597 (in Chinese). (张晋维, 李平, 张馨凝, 马小杰, 王博, 化学学报, **2020**, 78, 597.)
- [169] Fu, Q.; Yang, P.; Wang, J.; Wang, H.; Yang, L.; Zhao, X. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 11370.
- [170] Zhao, M.; Xu, L.; Vara, M.; Elnabawy, A. O.; Gilroy, K. D.; Hood, Z. D.; Zhou, S.; Figueroa-Cosme, L.; Chi, M.; Mavrikakis, M.; Xia, Y. *ACS Catal.* **2018**, 8, 6948.
- [171] Zhang, Z.; Luo, Y.; Liu, S.; Yao, Q.; Qing, S.; Lu, Z. H. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 21438.
- [172] Wang, W.; Lu, Z. H.; Luo, Y.; Zou, A.; Yao, Q. L.; Chen, X. S. *ChemCatChem* **2018**, 10, 1620.
- [173] Nie, W. D.; Luo, Y.; Yang, Q. F.; Feng, G.; Yao, Q. L.; Lu, Z. H. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 709.
- [174] Yao, Q. L.; Lu, Z. H.; Wang, Y.; Chen, X.; Feng, G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 14167.
- [175] Chen, J. M.; Lu, Z. H.; Wang, Y.; Chen, X.; Zhang, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 4777.
- [176] Yang, Y. W.; Lu, Z. H.; Hu, Y. J.; Zhang, Z. J.; Shi, W. M.; Chen, X. *RSC Adv.* **2014**, 4, 13749.
- [177] Yao, Q. L.; Lu, Z. H.; Jia, Y. S.; Chen, X.; Liu, X. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 2207.
- [178] Lu, Z. H.; Li, J. P.; Zhu, A. L.; Yao, Q. L.; Huang, W.; Zhou, R. Y.; Zhou, R. F.; Chen, X. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 5330.
- [179] Lu, Z. H.; Li, J. P.; Feng, G.; Yao, Q. L.; Zhang, F.; Zhou, R. Y.; Tao, D. J.; Chen, X.; Yu, Z. Q. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 13389.
- [180] Yao, Q. L.; Lu, Z. H.; Yang, Y. *Nano Res.* **2018**, 11, 4412.
- [181] Yao, Q.; Yang, K.; Hong, X.; Chen, X.; Lu, Z.-H. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 870.
- [182] Dong, Y. L.; Zhao, J. Q. *Petrochem. Technol.* **2018**, 47, 883 (in Chinese). (董永利, 赵继全, 石油化工, **2018**, 47, 883.)

(Cheng, B.)