甲酸分解制氢均相催化剂的研究进展

刘嘉豪 韩静杰 易小艺 刘超 何飘*

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

摘要 甲酸(HCOOH)具有作为液氢储存材料和清洁制氢的巨大潜力。在过去的十几年中,人们不仅在开发活性更强、更稳定、选择性更强的催化剂方面取得了重大进展,而且提出了氢气释放和储存循环系统的概念。综述了均相催化剂在这一领域的最新进展,重点介绍了钌、铑、铱为代表的贵金属催化剂,同时还涉及铁、钴、镍、铜、铝等非贵金属催化剂。希望本综述对今后开发更好的甲酸脱氢催化体系提供一些见解和思路。

关键词 氢能源; 甲酸脱氢; 均相催化; 金属催化剂

Research Progress of Homogeneous Catalyst for the Dehydrogenation of Formic Acid

Liu, Jiahao Han, Jingjie Yi, Xiaoyi Liu, Chao He, Piao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Formic acid (HCOOH) has great potential as liquid hydrogen storage materials and for clean hydrogen production. In the past decade, researchers have not only made significant progress in developing more active, stable, and selective catalysts, but also proposed the concept of the reversible system of hydrogen release and storage. This review covers the latest progress of homogeneous catalysts in this field, focusing on the noble metal based catalysts represented by ruthenium, rhodium, and iridium, as well as the non-noble metal based catalysts such as iron, cobalt, nickel, copper, aluminum and so on. It is hoped that this review will provide some insights and idea for developing better catalytic systems for the dehydrogenation of formic acid in the future.

Keywords hydrogen energy; formic acid dehydrogenation; homogeneous catalysis; metal catalyst

随着社会经济的发展及人类环保意识的日益增强,人们开始寻找新的能源以代替现有的石化燃料。氢能具有清洁、高效、安全和可持续等优点,将成为本世纪极具发展潜力的能源。我国经济高速增长、能源进口依赖较大、消耗与日俱增,因此,氢能源的开发和利用具有十分重要的战略意义。一个以氢为基础的能源体系包括氢气的生产、储藏、运输及转化应用等一系列环节,其关键在于氢气的生产与贮存问题。一方面,目前工业制备氢气的主要方法有化石燃料制氢、电解水制氢和催化热分解碳氢化合物制氢。以上这些方法,都存在能耗过高等缺点。另一方面,氢气存储的方法有高压/液化、多孔材料吸附(分子筛、金属有机材料以及高分子聚合物等)、化学储氢(金属氢化物、硼氢化合物、有机小分子等),但由于条件严苛而带来成本过高的问题。所以,在

温和的条件下实现氢气的制备和存储具有重要的科学意义和应用前景。

1 甲酸储氢

甲酸(HCOOH, FA)是最简单的一元有机羧酸,具有较高的储氢含量($w=4.4\%$, 53 g/L),在合适的催化剂作用下,室温下即可分解为 CO_2 和 H_2 。甲酸价格低廉、来源广泛、毒性较低、常温常压是液态、性质稳定、不易燃烧、运输和储存安全方便,作为一种极具潜力的化学储氢材料而被广泛研究^[1]。甲酸分解主要通过两种反应路径(图1): (1)分解为 CO_2 和 H_2 ; (2)分解为 CO 和 H_2O 。两个反应在标准状态下均为自发反应,但动力学受阻。而且 CO 会使燃料电池中毒,因此,甲酸分解的研究主要集中在开发低温下工作的高稳定性、高选择性、高活

* Corresponding author. E-mail: piaoh@csu.edu.cn

Received March 27, 2020; revised May 9, 2020; published online June 11, 2020.

Project supported by the Research Start-Up Fund of Central South University (No. 201810).

中南大学科研启动基金(No. 201810)资助项目。

性的制氢催化剂,使甲酸的分解过程按照式(1)的途径进行.此外,甲酸和二氧化碳在储氢系统中的结合是一种非常高效的储氢途径,即可以通过还原 CO_2 生成甲酸以存储氢气,又可以适当分解甲酸释放氢气,从而实现氢能源的循环利用.

图1 (a) HCOOH 和 CO_2 的循环系统以及(b)甲酸分解的两种路径

Figure 1 (a) HCOOH and CO_2 circulation system, and (b) two paths for formic acid decomposition

2 均相催化剂

甲酸脱氢催化剂主要包括异相催化剂和均相催化剂.其中,异相催化剂(贵金属、金属氧化物、碳负载金属催化剂等)具有稳定性好、容易制备、易于分离、可重复使用和回收等优点,但催化剂的活性低[以转换频率(TOF)来计算],选择性复杂,产生氢气的速度较慢.均相催化剂,主要结构单一,选择性比较好,反应产生的 CO 体积分数一般在 0.01% 以下.均相催化剂自 1967 年 Coffey^[2] 提出并应用于甲酸分解反应以来,已经成功制备了 Pt 、 Ru 、 Ir 磷配位催化剂.随后,人们发展了一系列以 Ru 、 Rh 和 Ir 等过渡金属为中心,以含磷化合物(苯基膦磷酸盐、苄基膦、苯基膦等)、含氮化合物(联吡啶、联嘧啶、二羟基联吡啶、邻二氮杂菲等)为配体的金属络合物作为甲酸脱氢催化剂,取得突破性进展.

3.1 钌金属络合物

1998 年, Puddephatt 等^[3]报道了双核钌膦络合物 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})_2]$ (**1**, $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$), 在没有碱的情况下,室温下以 $\text{TOF } 500 \text{ h}^{-1}$ 的初始速率从甲酸中快速产生氢气,并且活性随着胺的加入而增加.同年, Gao 等^[4]利用核磁共振波谱对各种中间氢化物和甲酸盐络合物进行了鉴定,成功分离出了 $[\text{Ru}_2\text{H}(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})_2]$ (**2**). 通过核磁检测该物质在丙酮($5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与甲酸($10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的密闭管内反应, 20°C 下在 0.3 h 内完成,平均转换数(TON)约为 70 h^{-1} . 随后, Wills 等^[5-7]在以往转移氢化经验的基础上,研究了二乙胺存在下钌催化剂对于甲酸脱氢反应的催化性能.其中, $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_6$ 和无水 RuCl_3 在 120°C 下 4 次循环后,表现出相同的活性, TOF

高达 18000 h^{-1} ^[8]. 由于在前三个循环中观察到活性的增加,推测在反应温度大于 100°C 的活化过程中,形成了常见的双核 $\text{Ru}_2(\text{HCO}_2)_2(\text{CO})_4$ 络合物(**3**). 但反应温度升高存在一个缺点:甲酸脱羰基化的发生导致 CO 的形成(体积分数为 0.02%), 这将阻碍其与燃料电池的长期耦合. 为了保持稳定的催化活性,建立了连续的制氢装置,可用高沸点的二甲胺取代三乙胺作为添加剂^[9]. 根据温度或阻抗反馈机制,可调整甲酸的用量以达到稳定(最大)的氢气输出,但仍会产生 CO .

图2 Puddephatt 和 Wills 报道的双核钌膦络合物
Figure 2 Binuclear ruthenium phosphine complexes reported by Puddephatt and Wills

在过去几十年的研究中,甲酸一直被定义为转移氢化反应中的氢供体,而不是储氢介质.直到 2008 年,甲酸作为液态有机氢载体的潜在应用研究不断深入,甲酸和甲酸盐的脱氢催化剂的活性和稳定性都得到了提高.人们研究了添加物(醇、卤化物、水)、胺配体、膦配体、光和溶剂对钌前体原位催化性能的影响,结果表明碱强度与催化剂活性有较强的相关性.

2008 年以来, Laurency 和 同事^[10]开发了一种亲水性均相催化体系 **4**,可以选择性地将甲酸分解成氢气和二氧化碳.他们报道了含有微量甲酸盐的甲酸水溶液与 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (tos = 甲苯-4-磺酸盐)在大范围的温度($70 \sim 120^\circ\text{C}$)和压力($1 \sim 22.0 \text{ MPa}$)下可进行有效分解,其中甲酸盐起到关键作用.随着温度的升高,反应速率增大(120°C 时 $\text{TOF} = 670 \text{ h}^{-1}$),并且所有反应的转化率都高于 90%. 当 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 作为催化剂前体时,需要一个诱导期才能形成活性组分,催化剂在温度达到 170°C 以及在溶液中放置一年后仍然表现出显著的稳定性.核磁共振谱研究表明,反应机理由两个相互竞争的循环组成,通过一种具有两个顺式膦配体的氢化钌中间体连接^[11]. 在连续的甲酸脱氢装置中, 120°C 下 90 h 内 TON 可达到 40000 以上,且没有检测到一氧化碳的生成.在 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/m\text{TPPTS}$ 存在的情况下,在第一个循环中观察到初始的甲酸脱氢速率较高,几次运行后最终

活性与 Ru(II)前体相当. 动力学研究表明, 三膦钌参与了快速循环, 而双膦络合物被确定为较慢的循环部分^[12]. 一系列具有给电子/吸电子和亲水性的磺化芳基与 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 结合形成了高稳定和活性的催化剂体系, 在 90 °C 的 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{HCOOH}/\text{NaOOCH}$ ($m:m=9:1$) 溶液中, TOF 达到 476 h^{-1} ^[13]. 在其它条件都相同的情况下, 120 °C 下亲水性氨甲基化三芳基膦的存在进一步提高了催化活性($\text{TOF}=1950 \text{ h}^{-1}$)^[14].

自 2008 年以来, Beller 和他的同事对甲酸分解催化剂开展了详细研究, 报道了在 40 °C 和有胺添加剂的条件下, 不同均相催化剂包括 $\text{RuBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})\}_2]$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\{\text{RuCl}_2(\text{benzene})_2\}_2]$ 等甲酸脱氢反应. 以 0.1% $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})\}_2]$ 为标准催化剂前体, 甲酸与胺的比例为 5:2, 探究了不同胺类对催化活性的影响. 在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和 FA/NEt_3 ($m:m=5:2$) 下催化活性最高的两种催化剂 $[\{\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3\}]$ ($\text{TOF}=445 \text{ h}^{-1}$)^[15] 和 $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}$ (**5**) ($\text{TOF}=460 \text{ h}^{-1}$)^[16]. 为了避免在连续制氢过程中胺的排放而导致催化失活, 使用 N,N -二甲基胺替代挥发性三乙胺, 在室温下, 使用优化的 $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}$ 催化剂可以高效稳定地催化甲酸产氢, TON 大约 260000, TOF 超过 900 h^{-1} ^[17-18]. 此外, 他们首次发现甲酸与钌前体的催化体系在光照射下的活性增加 1 个数量级, 例如, 采用 $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}$ 催化剂时, TON 从 407 增加到 2804, 几乎增加了 7 倍. 这是由于光诱导了钌芳烃络合物的活化, 以及光促进了活性催化剂的再生^[19]. 近期, Beller 与 Laurency 合作研究将甲酸脱氢和二氧化碳加氢反应应用于可充电氢气电池, 在一个连续产氢装置中, 基于 $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]/\text{DPPE}$ 催化剂, 以 N,N -二甲基胺为添加剂, 在 80 °C 和 101 kPa 下 TOF 达到 47970 h^{-1} ^[20]. 他们也解释了在三乙胺存在等容条件下, 产生的氢气压力决定了热力学平衡, 从而决定了甲酸的转化率^[21]. 此后, Beller 等^[22]对几种胺的筛选使系统的稳定性得到了改善, 在 25 °C 和 N,N -二甲基胺存在下, 45 d TON 达到 1000000. 重要的是, 产生的气体混合物中只检测到 H_2 和 CO_2 , 未检测到 CO , 这使得催化体系可以应用于燃料电池之中.

2004 年, Geldbach、Dyson 和 Ohta 等^[23-24]已经开始研究离子液体(IL)作为溶剂和辅助催化剂在以 FA/NEt_3 混合物中的转移加氢反应. 然而直到 2010 年, Shi 和 Deng 团队^[25]报道了使用一种胺功能化离子液体(IL1)作为碱, 以 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ 为催化剂前体进行分解甲酸产氢. 通过使用 IL, 可避免挥发性溶剂/添加剂的排放及气体产物污染问题. 将甲酸钠和 $i\text{Pr}_2\text{NE-MimCl}$ ($\text{EMim}=1\text{-乙基-3-甲基咪唑离子}$) 结合, IL 的量增加到

图3 Laurency 和 Beller 报道的催化体系

Figure 3 Catalytic system reported by Laurency and Beller

10 mmol, 同时减少催化剂的负载, TON 最大可达 1267, 该体系的主要局限在于 FA 转化不完全, 以及在第一次运行后催化剂失活. 2010 年, Dupont 等^[26]使用钌催化剂 $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})\}_2]$ 和离子液体 $\text{Et}_2\text{NEM-imCl}$ (**IL2**) 对甲酸进行脱氢. 在 80 °C 下 7 h 内超过 90% 的甲酸发生脱氢, 初始 TOF 为 1540 h^{-1} . 该催化体系相对稳定, 而且催化剂可以回收使用, 催化活性只有轻微的下降. 2011 年, Wasserscheid 等^[27]测试了 RuCl_3 和离子液体 **IL3**, 用于从 FA/NaOOCH 生成 H_2 . $[\text{EMMim}][\text{OAc}]$ ($\text{EMMim}=1\text{-乙基-2,3-二甲基咪唑离子}$) 的催化活性最佳, 在 80 °C 下反应 84 h, 甲酸转化率为 91%, 然而 $[\text{EMim}][\text{OAc}]$ 的催化活性只能达到 59%. 在第一个循环中观察到一个诱导期, 在 80 °C 时随后的循环产生了更高且更加稳定的 TOF (150 h^{-1}). 作者提出诱导期与 Ru(III) 活性物质还原为 Ru(II) 活性物质有关, 这一点通过对 Ru(II) 前体的进一步研究得到了证实^[28].

图4 离子液体作为共催化体系

Figure 4 Ionic liquid as co-catalyst system

2011 年, Prakash 和 Olah 等^[29]研究了在 109 °C 下, 以 RuCl_3 为催化剂前体, 不含任何添加剂的 FA/NaOOCH 水溶液体系的甲酸脱氢反应. 该条件下, 发生了 FA 脱羧(0.21% CO). 在没有甲酸钠的情况下, 反应速率明显降低. 添加碱后使最初的活性得以恢复, 并分离表征了一个四核 $[\text{Ru}_4(\text{HCO}_2)_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$ 络合物(**6**), 且该络合物一旦形成, 就不容易发生 CO 解离. 他们还研究了同一催化剂前体 RuCl_3 与许多稳定的膦配体的 FA 脱氢反应^[30]. 在循环过程中, 使用 $\text{PPh}_3 \cdot \text{HBr}$ 后活性有所改善, 这是因为它在水溶剂中的溶解度更高. 此外,

从反应中得到了 $[\text{Ru}(\text{HCO}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{Ru}_2(\text{HCO}_2)_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ 和一个 Ru_{12} 簇, 但相对于原位形成的催化剂, 这些化合物对整体性能的贡献有限. 2015 年, 作者研究了从甲酸盐中产生 H_2 的过程, 这使得 H_2 可以可逆地储存在碳酸氢盐中, 从而避免需要额外的碱^[31]. 报道的两种脂肪族钌螯合催化剂(7, 8), 1,4-二氧烷和水的混合物在 69 °C 下, 初始 TOF 为 286 h^{-1} 时, 甲酸钠 100% 脱氢. 另一种含有甲基的钌催化剂, 其初始 TOF 为 430 h^{-1} .

图5 四核 $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4]$ 络合物和脂肪族钌螯合物

Figure 5 Tetranuclear $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4]$ complex and aliphatic ruthenium chelate

最近, 一些带有钳型配体的金属化合物在选择性 FA 脱氢反应中表现出了很高的活性. 在 Nozaki 和 Milstein 等^[32-33]报道钳型 Fe 和 Re 催化剂之后, Pidko 和同事^[34]研究了可逆 H_2 固定框架下钌 PNP 型螯合催化剂的 FA 脱氢反应. 其中一种钌 PNP [2,6-双(二叔丁基膦甲基)-吡啶]螯合物(9), 当存在 DMF 和三乙胺时, 在 90 °C 无 CO 污染的情况下, TOF 为 256000 h^{-1} , TON 超过 706500. 作者还证明了反应决速步骤取决于碱的性质: 对于较弱的 NEt_3 , 通过结合金属氢化物和质子化的碱形成 H_2 , 要比 C—H 键裂解更容易, 使得后者成为决速步. 然而, 当存在更强的 1,5-二氮杂二环[5.4.0]十一烯-5 (DBU) 时, 该速率被认为依赖于 H_2 生成步骤. 2016 年, Zheng 和 Huang 团队^[35]研究了三个含有去芳构化吡啶和亚胺的手臂的 $\text{PN}^3\text{-Ru}$ 螯合物催化 FA 脱氢反应(10~12). 络合物在二甲基亚砜(DMSO)溶液活性最高, TON 和 TOF 分别为 95000 和 2380 h^{-1} , 而在甲苯、乙腈、DMF、四氢呋喃(THF)溶剂中催化剂的稳定性降低. 三乙胺的引入和加热至 90 °C, 反应速率提高了 3 倍 ($\text{TOF}=7333 \text{ h}^{-1}$), 稳定性也有所增加($\text{TON}=1100000$). 催化转化机制包括三个步骤: 将脱芳基螯合物的亚胺臂质子化得到氢化物中间体, 甲酸盐分解并释放 CO_2 , 消除氢以再生催化剂.

图6 $\text{PN}^3\text{-Ru}$ 螯合物

Figure 6 $\text{PN}^3\text{-Ru}$ chelate

3.2 铱金属络合物

1967 年 Coffey^[2]发表了第一篇关于甲酸脱氢均相催化剂的报告, 研究了带有膦配体的过渡金属络合物催化甲酸分解的过程. 其中, $[\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3]$ 使得甲酸的初始脱氢率高达 80 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($\text{TOF}\approx 8900 \text{ h}^{-1}$). 在随后的几十年里, 人们研究了以铑、铱和钌为基础的催化剂, 但它们的甲酸脱氢活性并不高.

在 2008 年报道了一种亲水性半三明治铱络合物之后, 2010 年, Fukuzumi 等^[36]采用 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{SO}_4)$ 与 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)$ 在 H_2O 中 298 K 反应, 合成了一种异二核铱钌络合物 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpm})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{SO}_4)_2$ ($\text{bpm}=2,2'$ -联咪唑, bpy =联吡啶) (13), 该络合物在 25 °C 时甲酸钠存在的状况下, 催化甲酸选择性脱氢. TOF 随着 HCOOH 与 HCOONa 混合溶液中甲酸盐总浓度的增加而逐渐增大, 在 $\text{pH}=3.8$ 时 TOF 达到最大为 426 h^{-1} . 由 $[\text{HCOO}^-]$ 对 TOF 的影响表明, H_2 的生成经过 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{O}(\text{CO})\text{H})(\text{bpm})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{3+}$ 这种复杂的络合物. 并且当 $\text{pH}>3.8$ 时 TOF 降低, 表明反应的决速步骤是氢化物络合物 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{H})(\text{bpm})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{3+}$ 的反应. 2012 年, Fukuzumi 等^[37]以三水络合物 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ 与 4-(1*H*-吡啶-1-酰基)苯甲酸在水中回流反应合成了水溶性铱水络合物(14), 用于催化分解甲酸产生氢气, 在 298 K 和 $\text{pH}=2.8$ 时, TOF 最大为 1880 h^{-1} , 随着 pH 的升高, 络合物发生去质子反应, TOF 也随之减少, 当 $\text{pH}=9.0$ 时, TOF 为 0. 此外, 该络合物在常温低压的碱性水中对碳酸氢盐加氢反应也具有较高的催化活性.

Himeda^[38]自 2009 年报道了甲酸脱氢反应催化剂以来, 筛选并优化了大量的水溶性金属络合物和及其反应条件, 显著改善催化剂的效率和稳定性, 并详细深入研究反应机理. 他们最初研究了一系列含有双吡啶基的铱、铑和钌金属络合物 15~20, 其中 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(4,4'\text{-dhbp})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (15, $\text{dhbp}=4,4'$ -二羟基-2,2'-联吡啶)在 90 °C

图7 Fukuzumi 报道的异二核铱钌络合物和铱水络合物

Figure 7 Heterodinuclear iridium ruthenium complex and iridium water complex reported by Fukuzumi

的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸水溶液中的 TOF 达到 14000 h^{-1} , 由于吡啶配体的羟基取代基的两种形式之间存在酸碱平衡, 因此对溶液 pH 有很强的依赖性. 在 60°C 时, 没有甲酸盐的情况下, 当 $\text{pH}=2$ 时 FA 水溶液中初始的 TOF 达到 2500 h^{-1} , 而当 $\text{pH}>4.5$ 时催化剂几乎没有活性. 在 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸溶液中, 初始 TOF 最高可达到 3000 h^{-1} 以上, 但随着甲酸浓度进一步增加 TOF 反而降低. 研究表明铱催化剂的 TOF 值与 Hammett 取代基常数有较好的相关性, 即具有较强供电子的双吡啶配体有较高的反应速率. 2012 年, Himeda 与其他研究小组^[39]合作开发了一种可对 pH 响应的铱络合物 **21**~**23**, 在 90°C 条件下催化 FA 脱氢, 其中 **22** 的初始 TOF 为 228000 h^{-1} . 虽然甲酸和甲酸盐都可作为底物, 但后者的脱氢效率明显较低. 2014 年, 他们^[40]报道了 $(\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{thbpm})(\text{H}_2\text{O}))\text{SO}_4$ (thbpm = 2,2',6,6'-四羟基-4,4'-联咪唑) 络合物(**24**), 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FA/NaOOCH 溶液中, 初始 TOF 达到 39500 h^{-1} . 在相同条件且没有甲酸钠情况下, 另一种铱催化剂 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{tmbi})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (tmbi = 四甲基二咪唑) (**25**)表

现出相当的活性($\text{TOF}=34000 \text{ h}^{-1}$)^[41]. 2015 年, 作者^[42]提出了含有功能化的咪唑基咪唑啉配体的铱催化剂(**26**), 在甲酸盐存在下, 100°C 时的 TOF 可达 322000 h^{-1} . 此外, 他们演示了一个潜在的 FA 脱氢装置, 可以产生 1.02 m^3 的 H_2 ($p_{\text{max}}=1.0 \text{ MPa}$), 采用吡啶基咪唑啉基铱络合物(**27**)^[43], 在 363 h 后的 TON 为 2000000. 该催化剂在酸性环境($\text{pH}=1.7$)中十分稳定, 在不需要碱的情况下, 平均 TOF 为 6250 h^{-1} . 随后, Himeda 和 Kawanami 等^[44]研究了一种含有 1,10-邻二氮菲-4,7-二醇配体的铱络合物(**28**), 在 60°C 时催化剂保持稳定性和活性长达 3.5 个月, 甲酸($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 100% 分解产生 H_2 且不含 CO, TON 为 5000000 ($\text{TOF}=3010 \text{ h}^{-1}$). 为了寻求更高效的催化剂, Himeda 和 Huang 等^[45]开发了一种含有 2,2-联吡啶配体的铱络合物(**29**). NaOOCH/HCOOH 的最佳比例为 5:1, 在 90°C 条件下反应前 10 min 内, TOF 最高可达 12000 h^{-1} . 在没有碱的情况下, 催化剂初始 TOF 降低为 3750 h^{-1} . 在催化效率实验中, 35 h 后催化剂的 TON 达到 350000. 最近, Himeda 等^[46]报道了 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(4,4'\text{-dhbp})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ 催化剂用于选择性 FA 脱氢, 在 H_2/CO_2 压力为 120.0 MPa 和 80°C 反应条件下, 生成的气体混合物存在超临界相, 因此可以通过简单的降低温度来净化 H_2 . 作者认为以这种方式从 FA 中释放 H_2 可以充分满足燃料电池汽车的需要.

2013 年, Xiao 和 Barnard 等^[47]研究了 25°C 共沸三乙胺甲酸(5FA/2NEt₃)体系, 考察了环化铱催化剂各组成部分对其 FA 脱氢活性的影响(图 9). 一方面研究了 N 供体组的影响, 即带有 N—H 质子的亚胺基络合物(**L1**~**L5**)的初始 TOF 在 $500\sim 1000 \text{ h}^{-1}$, 而 N-杂环(**L6**,

图8 Himeda 等报道的金属络合物催化剂

Figure 8 Metal complex catalysts reported by Himeda *et al.*

L7)、亚胺(L8, L9)和饱和苄胺(L10)的络合物活性不高. 当 N—H 质子被供电子(L11, L12)或吸电子(L13)取代, 导致催化剂失活, 说明 N—H 质子对于催化起到关键作用. 通过在配体上引入苯基(L4, L5), 可以提高催化剂的使用寿命, 从而克服在空间要求较低的情况下催化剂快速失活的问题(L1~L3). 另一方面, 研究了环化基团(L14~L18)对甲酸脱氢的影响, 发现具有强电子释放取代基的活性更高, 其中以 L18 为配体的络合物的最大初始 TOF 为 1960 h^{-1} . 作者还发现咪唑啉环 C2 位置进行环化反应可得到最优构型, 并使用优化的铱催化剂 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{L19})]$, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 初始 TOF 最高可达到 2570 h^{-1} . 由于反应速率与 FA 浓度成正比, 因此在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 连续制氢装置中, 加入足量的 FA, 反应速率急剧增加至 147000 h^{-1} , 持续时间为 10 s .

图9 Xiao 等报道的环化铱催化剂的配体

Figure 9 Ligands for cyclized iridium catalysts reported by Xiao *et al.*

2011 年, Nozaki 等^[48]采用铱 PNP¹ 螯合物三氢化物络合物(30)对 FA 进行脱氢反应. 该催化剂在 FA/TEA 和叔丁醇混合物中, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时反应 1 min 后的 TOF 可达到 120000 h^{-1} , 在 4 h 后下降到 1200 h^{-1} , 甲酸完全分解的 TON 值为 5000 . 2017 年, Fink 和 Laurency^[49]报道了一系列 Rh(III)和 Ir(III)基催化剂下甲酸($4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)脱氢, 具有多种电子和空间性质的双齿二氮配体使得催化剂的稳定性提高, 但它们的活性一般, 在 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ 的存在下, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最大 TOF 为 3278 h^{-1} . 2019 年, Onishi 等^[50]开发出了含有吡啶和不同的吡唑基 *N,N*-二齿配体的 Cp^*Ir 络合物(31~34)用于 FA 脱氢. 在吡唑环上引入 OH 基团提高了催化活性, 这一趋势与吡啶型配体相似. 该催化剂在甲酸脱氢过程中保持了 35 d 的催化活性, 在 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲酸中进行脱氢反应, TON 可达到 100000 .

图10 Nozaki 和 Onishi 等报道的铱催化剂

Figure 10 Iridium catalysts reported by Nozaki and Onishi *et al.*

2018 年, 李灿等^[51]研发了一种新型二氨基乙二醇衍生物铱催化剂体系(35~37), 该体系在没有添加剂的情况下, 通过甲酸在水中的分解, 实现了高效产氢. 这些催化剂由 $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 和二胺配体原位制备得到. 胺取代基二胺配体具有更多电子, 使催化剂体系具有较高的稳定性. 并且可以根据实际需要, 在高温或低温下都能高效工作, 在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 TON 达到 3900000 (平均速率 $\text{TOF}=65000\text{ h}^{-1}$), 在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 TON 达到 5020000 (平均速率 $\text{TOF}=28700\text{ h}^{-1}$), 在 $25\sim26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 TON 达到 400000 (平均速率 $\text{TOF}=1053\text{ h}^{-1}$). 该催化剂具有制备简单、效率高、长期稳定等优点, 使其更适合于甲酸脱氢.

3.3 铑金属络合物

2008 年, Fukuzumi 等^[52]报道了一种亲水性的半三明治结构的铑络合物 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})]^{2+}$ (bpy = 联吡

图 11 二氨基乙二醛肟衍生铱催化剂体系

Figure 11 Diaminoglyoxime derived iridium catalyst system

啉)(38), 该络合物在 25 °C 时甲酸钠存在下的情况下, 对于甲酸的选择性脱氢具有催化活性. 当 $\text{pH}=3.8$ 时, 刚好与甲酸的 pK_a 值相对应, 最高 TOF 可达到 28 h^{-1} . 而当 pH 大于 pK_a 值时, 由于形成了非活性的羟基络合物 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OH})(\text{bpy})]^+$, 导致催化剂失活.

2016 年, 李灿等^[53]报道了催化剂 $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ 二聚物(39)在共沸 FA/NEt_3 中的脱氢反应. 当添加卤素阴离子, 尤其是碘离子的加入使得催化剂的活性和稳定性显著提高(60°C 时, TON (30 min) 为 706, $\text{TOF}=4375 \text{ h}^{-1}$). 值得注意的是, 该体系并不需要添加稳定的配体. 研究表明, 卤化物影响了决速步骤, 活性催化剂是单核的, 在催化循环外与双核氢化物处于平衡状态. TOF 值在较高的 FA 比时下降, 直到在纯底物中降为 0, 说明氢化物的形成限制了脱氢反应. 此外, 叔胺比伯胺和仲胺更合适作为反应的添加物, 主要是因为后两者和碘离子之间的氢键更强, 从而降低了溶液中卤化物的有效性. 由于碘化物对金属的亲合力比氯化物更强, 促进甲酸盐络合物通过释放二氧化碳生成相应氢化物.

2016 年, Reek 等^[54]报道了 $\text{Rh}(\text{CO})(\text{L})$ [$\text{L}=2$ -二(叔丁基膦甲基)-6-苯基吡啶] (40)用于无碱 FA 脱氢, 其中金属-碳部分起到碱的作用. 在 75°C 条件下, 将 1,4-二恶烷中加入 $0.5 \text{ mol}\%$ 铑进行催化反应, 在连续 8 次运行中, TOF 稳定为 169 h^{-1} , 而三乙胺并没有起到增强催化活性的作用. 研究表明可逆的环金属化反应可以促进甲酸活化, 在添加 FA 时, $\text{Rh}-\text{C}$ 键断裂产生金属-甲酸盐络合物, 苯基连接的起始络合物在底物被完全消耗后重新形成. 作者认为, 用氯、吡啶或 $\text{P}(\text{tBu})_2$ 基取代苯环会导致活性抑制, 这表明配体的配位数和金属上的配位点对于催化活性至关重要.

2016 年, Kühn 等^[55]报道了一种具有双-N 杂环碳烯的铑络合物(41)在水溶液和无添加剂条件下选择性催化 FA 脱氢. 该催化剂在 25°C 下的 TOF 已经达到了 90 h^{-1} , 这是少有的性能优异的铑催化剂. 通过优化溶液 pH 值并逐渐降低催化剂用量, 在 100°C 时最大 TOF 为 39200 h^{-1} . 在此条件下, 催化剂稳定使用 50 h 以上, TON 为 449000. 为进一步证明催化稳定性, 他们测试了铑络合物在 80°C 下连续 72 h FA 脱氢反应, TOF 为 4300

h^{-1} .

图 12 常见的铑催化剂

Figure 12 Common rhodium catalyst

3.4 非贵金属催化剂

尽管贵金属催化剂在选择性脱氢上取得了重要进展, 但用非贵金属替代贵金属也成为了科研工作者的研究目标. 非贵金属催化剂主要优势在于其金属丰富性, 以及大规模应用情况下具有低成本等优点. 此外, 大自然中有效的脱氢反应是由非贵金属活性位点(Fe , Ni)酶催化的. 近年来, 人们已经开发了铁、钴、镍、铝等非贵金属甲酸脱氢催化剂.

2010 年, Beller 等^[56]报道了几种非贵金属羰基化合物 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 、 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ 、 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 和 $[\text{Co}(\text{CO})_8]$ 等与不同膦和三联吡啶原位应用于 FA 溶液脱氢. 其中, 由 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]/\text{PPh}_3/\text{TPY}$ 生成的催化剂 42 稳定性较差, 在 60°C 时的最大初始 TOF 为 200 h^{-1} . 通过光谱和密度泛函理论(DFT)研究发现, 铁羰基/膦催化剂只在光的存在下形成活性铁氢化物. 随后, 用 PBn_3 取代 PPh_3 形成了一种更稳定催化剂 43^[57], 在相同的反应条件下, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]/\text{PBn}_3/\text{TPY}$ 催化体系 51 h 内 TON 达到 1266. 作者还指出催化剂的稳定性与邻位金属化之间存在联系.

2011 年, Beller 和 Laurenczy 合作^[58]开发了一种由 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 PP_3 在碳酸酯中组成的高活性催化体系(44), 其 TOF 可达 9425 h^{-1} , 在 80°C 下 TON 超过 92000. 此外, 他们采用 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]-(\text{BF}_4)_2(\text{BF}_4)_2$ 以及 2 倍 PP_3 , 在 40°C 下 3 h 的 TON 约 1900, 而 $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$ 几乎无活性. 其中 PP_3 配体既作为碱也起到了稳定金属中心的作用^[59]. 最近, 将多齿 $^*\text{PP}_3$ 配体磺化原位生成铁(II)催化剂, TOF 在 80°C 下可达 240 h^{-1} ($\text{FeCl}_2 : ^*\text{PP}_3, m : m=1 : 2$), 这是在没有添加剂的水介质中起催化作用的铁催化剂^[60].

2013 年, Milstein 等^[32]用铁 PNP^3 螯合物 45~47 在 $2\text{FA}/1\text{NEt}_3$ 中选择性催化甲酸脱氢. 研究表明加入 THF 、

1,4-二恶烷和 DMSO 可以使催化活性升高, 而在 EtOH、MeCN 和水中活性降低. 在 40 °C 时 50 mol% 胺存在下, TOF 为 520 h⁻¹. 在催化剂用量仅为 0.001 mol% 的情况下, 10 d 内 TON 为 100000. 此外, 在初始 H₂/CO₂ 压力为 0~1.0 MPa 时, 甲酸脱羧没有发生抑制作用, 说明在特定的条件下, 反应是不可逆的.

2014 年, Hazari 和 Schneider 等^[61]研究表明铁 PNP² 螯合物 **48**~**49** 在不需要碱的情况下, 以路易斯酸作为辅催化剂, 1,4-二恶烷作为溶剂催化甲酸脱氢. 路易斯酸对羧酸盐更高的亲和力使得活性增强, 这归因于结合的甲酸盐中间体十分稳定. 当 LiBF₄ 为 10 mol%, 催化剂浓度仅为 0.0001 mol%, 在 80 °C 下运行 4 次, TOF 大于 196000 h⁻¹, TON 大于 980000.

图 13 常见的铁催化剂
Figure 13 Common iron catalysts

2015 年, Gonsalvi 等^[62]以 [Fe(rac-P4)(CH₃CN)₂](BF₄) (P4=1,1,4,7,10,10-六苯基-1,4,7,10-四环磷酰胺膦) (**50**) 为催化剂, 在碳酸丙烯酯中进行甲酸无碱脱氢. 在 40 °C 下, 催化剂形成 Fe(BF₄)₂•6H₂O/P4 (*meso*/rac=3) 时, 反应 6 h 后甲酸的转化率只有 4%. 当 Fe(II)/rac-P4 (*m*:*m*=1:1) 时, 60% 的甲酸以 35 h⁻¹ 的初始速率脱氢. 当中心离子结合 2 个配体时甲酸完全转化, 其 TOF 可达到 139 h⁻¹. 然而在 40 °C 的循环试验表明, 进行到第三个循环时, 催化活性已经下降了 70%. 当 Fe(II)/rac-P4 (1:4) 时, TON 由原来的 6061 增加到 10000. 此外, 无论纯 *meso*-P4 配体与铁的比例如何, 催化活性都很低.

2016 年, Kirchner 和 Gonsalvi 等^[63]研究了碱、添加剂、溶剂、温度和催化剂负载对 Fe-PNNNP¹ 催化的 FA 脱氢的影响. 在无碱的情况下不发生反应, 而在 THF 中

加入 1 equiv. NEt₃ 时, 5 mol•L⁻¹ FA 溶液完全反应, 且反应速率在 610~720 h⁻¹ (60 °C). 当路易斯酸取代碱时, 所有催化剂的 FA 脱氢反应被完全抑制. 此外, 在非质子溶剂如 THF、PC 和 1,4-二恶烷中, 可以获得更高的反应速率和总 FA 转化率. 在络合物 **51** 存在的情况下, 将 FA 浓度增加一倍至 10 mol•L⁻¹, 并将催化剂负载降低到 0.01 mol%, 得到最高的 TOF (2635 h⁻¹), 并在 80 °C 条件下 6 h 后完全转换. 该催化剂可以重复利用, TON 高于 12000.

2014 年, Myers 和 Berben^[64]首次研究了铝络合物 **52**~**53** 对甲酸脱氢反应的影响, 提出了一种协同的金属配体氢键参与碳氢键的裂解过程. 当 FA/NEt₃ (*m*:*m*=5:2) 时, THF 作为溶剂, 加入 0.006 mol% 催化剂, 初始 TOF 可达 5200 h⁻¹. 甲酸脱氢可通过催化剂活化形成双质子化的 [(^{Ph}H₂I₂P)Al(OOCH₂)₂]⁺ 络合物, 然后通过 β-氢化物消除释放 CO₂ 和 H₂, 并进一步使甲酸质子化.

2015 年, Enthaler 等^[65]报道了 [(PCP)Ni(H)] 催化剂 **54**. 在常温下反应时分离出中间产物 [(PCP)Ni-(H₂BH₂)], 并用 X 射线衍射对其进行了表征. 使用二甲基正辛胺(FA/胺, *m*:*m*=11:10)代替三乙胺作为溶剂, 在 80 °C 时 3 h TON 达到 626. 用二甘醇或 1,4-二恶烷代替碳酸丙烯酯, 催化剂活性降低 65%. 当催化剂的溴、甲酸和硼烷衍生物在 60 °C 的碳酸丙烯酯中进行 FA 脱氢时, TON 分别下降到初始值的 85%、39% 和 36%.

图 14 铝、镍和钼催化剂
Figure 14 Aluminum, nickel and molybdenum catalyst

2014 年, Zaccheria 等^[66]研究了 FA/胺混合物中 Cu(OAc)₂、Cu(OOCH)₂、Cu(acac)₂、Cu(NO₃)₂、CuO 等铜催化剂的甲酸脱氢. 除了 CuCl₂ 和铜粉外, 其他的前体几乎都没有活性. 在 95 °C 条件下 Cu(OAc)₂ 含量为 0.93% 时, 三丁胺取代三乙胺使 FA 转化率从 17.2% 提高到 25.6%. 使用不易还原的铜前体, 如 CuI, 进一步增强了 FA/NEt₃ (1:1) 脱氢, 反应 45 h 后最大转化率达到 66%, 以及 TON 为 72.

2015 年, Neary 和 Parkin^[67]研究了一系列钼络合物 [Cp^RMo(PMe₃)_{3-x}(CO)_xH] [Cp^R=Cp(环戊二烯基), Cp*;

表 1 部分甲酸分解制氢均相催化剂的性能

Table 1 Performance of some homogeneous catalysts for hydrogen production from formic acid decomposition

Compd.	Solution ^a	Additive	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/h	TON	TOF ^b /h ⁻¹ (t/min)	Ref.
4	H ₂ O	HCO ₂ Na	120	—	—	670	[10]
5	DMF	NEt ₃	40	3	459	—	[16]
7	C ₄ H ₈ O ₂ + H ₂ O	HCO ₂ Na	69	5	990	286 (120)	[31]
8	C ₄ H ₈ O ₂ + H ₂ O	HCO ₂ Na	68	4	1000	430 (120)	[31]
9	DMF	NEt ₃	90	—	706500	256000	[34]
10	DMSO	—	50	—	9800	—	[35]
11	DMSO	—	50	—	2400	—	[35]
12	DMSO	NEt ₃	90	150	1100000	7333	[35]
13	H ₂ O	HCO ₂ Na	25	—	—	426	[36]
14	H ₂ O	HCO ₂ Na	25	—	—	1880 (10)	[37]
15	H ₂ O	/	90	1.5	—	14000	[38]
21	—	KHCO ₃	60	4	5000	2400 (5~15)	[39]
22	—	KHCO ₃	90	7	165000	228000 (5~15)	[39]
23	—	KHCO ₃	60	1.5	10000	32000 (5~15)	[39]
24	H ₂ O	HCO ₂ Na	80	8	11000	39500 (5)	[40]
25	H ₂ O	—	80	0.5	10000	34000 (10)	[41]
26	—	HCO ₂ Na	100	0.5	68000	322000 (10)	[42]
27	H ₂ O	—	60	2.5	20000	13300 (10)	[43]
28	H ₂ O	—	98.8	6.5	320000	62900 (30)	[44]
29	—	HCO ₂ Na	90	35	350000	12000 (10)	[45]
30	^t BuOH	NEt ₃	80	0.016	2000	120000 (1)	[48]
31	H ₂ O	NaHCO ₃	50	1	20	20 (60)	[50]
32	H ₂ O	NaHCO ₃	50	1	11	11 (60)	[50]
33	H ₂ O	NaHCO ₃	50	1	130	130 (60)	[50]
34	H ₂ O	NaHCO ₃	50	48	7850	650 (60)	[50]
35	H ₂ O	—	60	0.33	7750	28750 (3)	[51]
36	H ₂ O	—	60	0.33	8333	33750 (3)	[51]
37	H ₂ O	—	60	0.33	8167	31250 (3)	[51]
38	H ₂ O	HCO ₂ Na	20	7	20	28	[52]
39	—	NEt ₃ + KI	60	0.5	706	4375 (3~6)	[53]
40	C ₄ H ₈ O ₂	—	75	16	1024	169 (10)	[54]
41	H ₂ O	—	100	50	449000	39200 (180)	[55]
42	DMF	NEt ₃	60	3	19	200	[56]
43	DMF	NEt ₃	60	15	702	138 (180)	[57]
44	PC	—	80	16	92000	9425	[58]
45	THF	NEt ₃	40	3	>999	500 (60)	[32]
46	THF	NEt ₃	40	3	>999	503 (60)	[32]
47	THF	NEt ₃	40	3	>999	393 (60)	[32]
48	C ₄ H ₈ O ₂	Li ⁺ BF ₄ ⁻	80	9.5	983642	196728 (60)	[61]
49	C ₄ H ₈ O ₂	NEt ₃	80	2.5	994	739 (10)	[61]
50	PC	—	60	6	6061	1737 (10)	[62]
51	PC	NEt ₃	80	6	10000	2635 (60)	[63]
52	THF	NEt ₃	65	1	2200	5200 (15)	[64]
53	THF	NEt ₃	65	1	2000	4800 (15)	[64]
54	PC	<i>n</i> OctNMe ₂	80	3	626	481 (120)	[65]
55	C ₆ H ₆	—	100	—	—	31	[67]

^a All solutions add formic acid by default; ^b The time corresponding to TOF is in brackets.

$x=0, 1, 2, 3$], 在无碱条件下催化甲酸脱氢. 在杂化络合物[CpMo(PMe₃)₂(CO)H] (**55**)存在的情况下, 以苯作为溶剂, 反应温度为 100 °C 时, 氢的反应速率可以达到 31 h⁻¹. 采用空间位阻更大的 Cp* 配体时, TOF 略有增加到 54 h⁻¹. 而[CpMo(PMe₃)(CO)₂H]和[CpMo(CO)₃H]对于

甲酸脱氢反应不具有催化活性, 可以被理解为它们不容易被甲酸质子化. 在随后的一项研究中, 作者报道了镍络合物[Ni(PMe₃)₄]在苯中 80 °C 无添加碱条件下催化甲酸脱氢, TOF 为 0.2 h⁻¹, 14 h 后的 TON 为 70^[68].

3 结论

人类对可持续和可再生能源的不断追求将主导未来的能源研究. 如果能克服氢气安全高效储存的瓶颈, 氢气将成为未来广泛使用的能源. 甲酸/甲酸盐具有作为液氢储存材料和清洁制氢的巨大潜力. 在过去的十几年中, 人们不仅在开发活性更强、更稳定、选择性更强的催化剂方面取得了重大进展, 而且提出了 H_2 释放和储存循环系统的概念. 例如, Himeda 开发的碱性催化剂可以在室温和常压下催化甲酸水溶液中的可逆氢生成. 此外, Laurency 的水溶性 Ru 催化剂在高效制氢和储存氢气方面也很有价值. 除水外, 有机介质(溶剂、胺)和双相介质(溶剂、水)也为甲酸高效催化释氢提供了基础. 含有螯合型、质子反应性和多齿配体的催化剂体系也备受科研工作者的关注. 除了钌、铑和铱等贵金属催化剂, 包括铁、钴、镍、铜和铝等非贵金属催化剂也逐渐发展起来, 尤其是铁基催化剂体系, Milstein 从胺和无胺的甲酸溶液改进了铁催化产氢的效率. 与此同时, 近年来对甲酸脱氢催化机理也有了更为详细的了解.

然而, 在这一领域仍然存在一些挑战, 例如: 只有少数催化剂体系在较温和的反应条件下仍然具有良好的催化性能, 当反应条件比较恶劣时, 催化剂往往会存在失活或者活性降低的现象. 铁基催化剂体系的配体范围有限, 还需要开发稳定的、合适的非贵金属催化剂. 目前, 很多金属催化剂需要有碱添加剂的情况才表现出高活性, 但这导致了实际氢气充放电装置的构造复杂化, 未来储氢系统的特点应该是简单和环境兼容性, 要求没有添加剂和有机溶剂, 依然实现氢气高效存储和释放. 自 2008 年 Laurency 和 Beller 提出二氧化碳和氢气可逆循环系统的概念以来, 在脱氢和加氢这两个半反应的结合方面取得了较大进展. 除了开发合适的脱氢/加氢催化剂外, 如何控制这两种半反应显得至关重要. 而且, 为了建立实用的可逆储氢体系, 还需要解决可回收性和能源效率方面的问题. 此外, 甲醇、乙醇、甘油, 以及从生物质衍生的复杂多元醇, 如葡萄糖、果糖和纤维二糖等成功制取氢气, 也为未来氢能开发提供了多样化途径.

References

- [1] Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurency, G. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372.
- [2] Coffey, R. S. *Chem. Commun.* **1967**, 923.
- [3] Gao, Y.; Kuncheria, J.; Puddephatt, R. J.; Yap, G. P. A. *Chem. Commun.* **1998**, 2365.
- [4] Gao, Y.; Kuncheria, J. K.; Jenkins, H. A.; Puddephatt, R. J.; Yap, G. P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3212.
- [5] Hannedouche, J. M.; Clarkson, G. J.; Wills, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 986.
- [6] Hayes, A. M.; Morris, D. J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7318.
- [7] Matharu, D. S.; Morris, D. J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. *Chem. Commun.* **2006**, 3232.
- [8] Morris, D. J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 4133.
- [9] Majewski, A.; Morris, D. J.; Kendall, K.; Wills, M. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 431.
- [10] Fellay, C.; Paul, nbsp; Dyson, J.; Laurency, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *120*, 4030.
- [11] Fellay, C.; Yan, N.; Dyson, P. J.; Laurency, G. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 3752.
- [12] Thevenon, A.; Frost-Pennington, E.; Weijia, G.; Dalebrook, A. F.; Laurency, G. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3146.
- [13] Gan, W.; Fellay, C.; Dyson, P. J.; Laurency, G. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 2685.
- [14] Gan, W.; Snelders, D. J. M.; Dyson, P. J.; Laurency, G. B. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1126.
- [15] Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962.
- [16] Boddien, A.; Loges, B. R.; Junge, H.; Beller, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751.
- [17] Boddien, A.; Loges, B.; Junge, H.; Gärtner, F.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2517.
- [18] Boddien, A.; Loges, B.; Junge, H.; Noyes, J. R.; Beller, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1603.
- [19] Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Noyes, J. R.; Baumann, W.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2009**, 4185.
- [20] Boddien, A.; Federsel, C.; Sponholz, P.; Mellmann, D.; Jackstell, R.; Junge, H.; Laurency, G.; Beller, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8907.
- [21] Sordakis, K.; Beller, M.; Laurency, G. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 96.
- [22] Sponholz, P.; Mellmann, D. r.; Junge, H.; Beller, M. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1172.
- [23] Geldbach, T. J.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8114.
- [24] Kawasaki, I.; Tsunoda, K.; Tsuji, T.; Yamaguchi, T.; Shibuta, H.; Uchida, N.; Yamashita, M.; Ohta, S. *Chem. Commun.* **2005**, 2134.
- [25] Li, X.; Ma, X.; Shi, F.; Deng, Y. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 71.
- [26] Scholten, J. D.; Precht, M. H. G.; Dupont, P. Å. *J. ChemCatChem* **2010**, *2*, 1265.
- [27] Berger, M. E. M.; Assenbaum, D.; Taccardi, N.; Spiecker, E.; Wasserscheid, P. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1411.
- [28] Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [29] Czaun, M.; Goeppert, D. A.; May, R.; Haiges, D. R.; Prakash, P. D. G. K. S.; Olah, P. D. G. A. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1241.
- [30] Czaun, M.; Goeppert, A.; Kothandaraman, J.; May, R. B.; Olah, G. A. *ACS Catal.* **2013**, *4*, 311.
- [31] Kothandaraman, J.; Czaun, M.; Goeppert, A.; Haiges, R.; Jones, J.-P.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1442.
- [32] Zell, T.; Butschke, B.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 8068.
- [33] Vogt, M.; Nerush, A.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2043.
- [34] Filonenko, G. A.; van Putten, R.; Schulpen, E. N.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1526.
- [35] Pan, Y.; Pan, C.-L.; Zhang, Y.; Li, H.; Min, S.; Guo, X.; Zheng, B.; Chen, H.; Anders, A.; Lai, Z.; Zheng, J.; Huang, K.-W. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1357.
- [36] Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1496.
- [37] Maenaka, Y.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7360.
- [38] Himeda, Y. *Green Chem.* **2009**, *11*, 2018.
- [39] Hull, J. F.; Himeda, Y.; Wang, W.-H.; Hashiguchi, B.; Periana, R.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383.

- [40] Wang, W. H.; Xu, S.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1976.
- [41] Manaka, Y.; Wang, W. H.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *4*, 34.
- [42] Wang, W.-H.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Onishi, N.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5496.
- [43] Onishi, N.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Tsurusaki, A.; Manaka, Y.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*.
- [44] Iguchi, M.; Himeda, Y.; Manaka, Y.; Kawanami, H. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2749.
- [45] Guan, C.; Zhang, D.-D.; Pan, Y.; Iguchi, M.; Ajitha, M. J.; Hu, J.; Li, H.; Yao, C.; Huang, M.-H.; Min, S.; Zheng, J.; Himeda, Y.; Kawanami, H.; Huang, K.-W. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 438.
- [46] Iguchi, M.; Himeda, Y.; Manaka, Y.; Matsuoka, K.; Kawanami, H. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 886.
- [47] Barnard, J. H.; Wang, C.; Berry, N. G.; Xiao, J. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1234.
- [48] Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 6742.
- [49] Fink, C.; Laurenczy, G. *Dalton. Trans.* **2017**, *46*, 1670.
- [50] Onishi, N.; Kanega, R.; Fujita, E.; Himeda, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 289.
- [51] Lu, S.-M.; Wang, Z.; Wang, J.; Li, J.; Li, C. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1835.
- [52] Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 827.
- [53] Wang, Z.; Lu, S.-M.; Wu, J.; Li, C.; Xiao, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 490.
- [54] Jongbloed, L.; Bruin, B. D.; Reek, J. N. H.; Lutz, M.; Vlugt, J. I. V. D. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *6*, 1320.
- [55] Jantke, D.; Pardatscher, L.; Drees, M.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2849.
- [56] Boddien, A.; Loges, B.; Gärtner, F.; Torborg, C.; Fumino, K.; Junge, H.; Ludwig, R.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924.
- [57] Boddien, A.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Spannenberg, A.; Baumann, W.; Ludwig, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8993.
- [58] Boddien, A.; Mellmann, D.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ludwig, R.; Beller, M. *Science* **2011**, *333*, 1733.
- [59] Mellmann, D. R.; Barsch, E.; Bauer, M.; Grabow, K.; Boddien, A.; Kammer, A.; Sponholz, P.; Bentrup, U.; Jackstell, R.; Junge, H. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 13589.
- [60] Montandon-Clerc, M.; Dalebrook, A. F.; Laurenczy, G. *J. Catal.* **2016**, *343*, 62.
- [61] Bielinski, E. A.; Lagaditis, P. O.; Zhang, Y.; Mercado, B. Q.; Würtele, C.; Bernskoetter, W. H.; Hazari, N.; Schneider, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234.
- [62] Bertini, F.; Mellone, I.; Ienco, A.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1254.
- [63] Mellone, I.; Gorgas, N.; Bertini, F.; Peruzzini, M.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. *Organometallics* **2016**, *35*, 3344.
- [64] Myers, T. W.; Berben, L. A. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771.
- [65] Enthaler, S.; Brück, A.; Kammer, A.; Junge, H.; Güllak, S. *ChemCatChem* **2014**, *7*, 65.
- [66] Scotti, N.; Psaro, R.; Ravasio, N.; Zaccheria, F. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61514.
- [67] Neary, M. C.; Parkin, G. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1859.
- [68] Neary, M. C.; Parkin, G. *Dalton. Trans.* **2016**, *45*, 14645.

(Fan, Y.)