科学通报 2014 年 第 59 卷 第 19 期：1823 ~ 1837
评 述 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

氨硼烷：一种高性能化学储氢材料

李慧珍, 王芃远, 陈学年*

河南师范大学化学化工学院, 新乡 453007
* 联系人, E-mail: xnchen@htu.cn

2013-11-06 收稿, 2014-02-11 接受, 2014-05-29 网络版发表
国家自然科学基金(21371051)、河南省科技厅重点科技攻关计划(122102210511)、河南省教育厅自然科学基础研究计划(2011B150015)、河南省科学技术厅国际科技合作项目(134300510054)和河南省高层次人才国际化培训项目(201310)资助

摘要 世界范围内能源危机, 气候和环境问题日渐凸显, 亟需寻找合适的可替代能源. 在众多新型能源中, 氢能作为一种储量丰富、燃烧无污染、能量密度高的绿色能源, 可以为燃料电池提供高效稳定的动力来源而引起广泛关注, 如何将其安全高效的储存是氢气应用于车载燃料电池的技术瓶颈. 硼氮氢类化合物由于具有储氢密度高、释氢条件温和等优点成为学术界关注热点. 氨硼烷(ammonia borane, AB)为代表性化合物, 其含氢量高(19.6%, 质量百分比)、热稳定性适中、释氢温度低, 被认为是最具潜力的新型储氢材料之一. 氨硼烷中的一个正氢被金属原子取代后形成的金属氨硼烷(metal amidoborane, MAB), 可以有效抑制硼吖嗪的生成. 研究者们对这类储氢化合物进行了大量的理论和实验研究, 改进其性能, 降低释氢温度, 缩短诱导期, 减少挥发性有害气体硼吖嗪、氨气、乙硼烷的生成. 本文从氨硼烷结构中特殊的双氢键入手, 总结了氨硼烷的合成方法, 并详细综述了添加剂对氨硼烷和金属氨硼烷释氢性能的影响, 介绍了氨硼烷的再生以及在其他方面的研究进展, 最后展望了氨硼烷的研究前景.

关键词
氨硼烷
储氢材料
释氢
催化

随着经济的快速发展, 不可再生的化石能源储量不断减少, 寻找合适的可替代能源以满足全球对清洁能源的需求日益迫切. 氢气作为一种洁净能源, 可为燃料电池提供能量, 不污染环境且具有储量丰富、能量转换效率高等优点成为关注热点[1~4], 被广泛应用于碱性燃料电池(alkaline fuel cell, AFC)、质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)等领域. 氢能源的使用涉及氢气的制备、储存和利用3个环节, 其中如何将氢气在常温常压下安全高效地储存和运输是当前氢能源技术应用于车载燃料电池面临的最大挑战之一[5,6]. 美国能源部(Department of Energy, DOE)对2015年车用燃料电池储氢技术设定的目标为可逆储氢容量和可逆储氢密度分别达到9.0%(质量百分比, 下同)和0.081 kg H_2/L. 现有的储氢方式主要有机械储氢、化学储氢和物理吸附储氢[7], 普通的高压压缩、低温液化和吸附储氢技术都不能达到该目标. 具有特殊结构和性能的硼氮氢(BNH)类化合物是当前储氢材料的研究热点[7~12], 其中最为典型的化合物——氨硼烷(ammonia borane, NH_3BH_3, AB), 因含氢量高(19.6%)、热稳定性适中、释氢条件相对温和, 是目前最具潜力的储氢材料之一[5~22]. 如何提高氨硼烷的释氢效率、抑制杂质气体生成, 并能廉价再生, 是将氨硼烷作为氢气来源应用于车载燃料电池中亟需解决的问题. 目前已有数篇关于氨硼烷作为储氢材料的综述文章发表[13~22], 本文将主要从氨硼烷的结构、合成、释氢性能、再生及应用等方面综述其研究进展, 并对氨硼烷的发展前景作出展望.

引用格式: 李慧珍, 王芃远, 陈学年. 氨硼烷: 一种高性能化学储氢材料. 科学通报, 2014, 59: 1823–1837
Li H Z, Wang P Y, Chen X N. Ammonia borane: A high capacity chemical hydrogen storage material (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1823–1837, doi: 10.1360/972013-1221

1 结构

氨硼烷是一种简单的路易斯酸碱加合物，硼原子和氮原子以配位键结合，形成具有 C_{3v} 对称性的氨硼烷分子[23]. 标准状况下，氨硼烷是白色晶体[24]，熔点 104℃，密度 0.780 g/cm^3，易溶于水(100 g 水可溶解 33.6 g 氨硼烷)[15]. 目前已经用多种测试方法对氨硼烷的结构及物理性质进行了广泛而深入地研究，包括 X 射线衍射(XRD)、中子粉末衍射、非弹性中子散射、准弹性中子散射、红外吸收光谱(FTIR)、拉曼光谱、核磁共振波谱(NMR)、滞弹性光谱等实验方法[15]，以及密度泛函理论(DFT)[15]、第一性原理[25]等计算方法.

1983 年，Hoon 等人[26]用 X 射线粉末衍射方法研究了不同温度下氨硼烷的晶体结构变化，结果表明高温时氨硼烷呈体心四方晶系(I4mm)结构，温度降至约 225 K，由四方晶系向正交晶系(Pmn2$_1$)转变，且具有弯曲 N–H···H 和线状 B–H···H 的特殊结构. Bowden 等人[27]在 200 K 进行的 X 射线单晶衍射结果也证明氨硼烷的晶体结构属于正交晶系. Crabtree 研究组[28]进行的中子单晶衍射表征结果证实氨硼烷中 B，N 原子处于完全相反的位置，B–H···H 呈弯曲状，N–H···H 呈线状，形成了较强的分子间 B–H···H–N 作用. Hess 等人[29]用中子粉末衍射结合从头计算分子动力学模拟，追踪了氨硼烷从 15~340 K 的结构变化，发现氨硼烷低温时为正交晶系，在 225 K 时由正交晶系向四方晶系转变. 拉曼光谱实验[30~32]结果表明在低温(约 218~225 K)高压(>0.8 GPa)条件下，氨硼烷由无序的四方晶系转变为有序的正交晶系. 正交晶系(Pmn2$_1$)氨硼烷晶体结构的晶胞参数为 a = 5.395(2) Å, b = 4.887(2) Å, c = 4.986(2) Å[28]，中子衍射立体结构图见图 1，表 1 和 2 分别给出了氨硼烷分子中各原子的位置、键长和分子内及分子间键角等结构信息.

氨硼烷分子中与 N 相连的 H 呈正电性，与 B 原子相连的 H 呈负电性[32]，正电性氢($H^{\delta+}$)和负电性氢($H^{\delta-}$)之间存在静电相互吸引作用，这种作用称为双氢键[28,33~36]，用“N–$H^{\delta+}$···$^{\delta-}$H–B”表示. 与经典氢键一样，双氢键能改变化合物分子的空间构象，影响物质的物理化学性质，并可解释物质的反应机理[36]. 例如双氢键的存在使得氨硼烷与互为等电子体的乙烷熔点(−183.3℃)相差近 300℃[33]. Wolstenholme 等人[37]在利用 ^{1}H NMR 和 ^{2}H NMR 分析氨硼烷热分解行为时发现氨硼烷中还存在 B–H···H–B 单极双氢键，这种键同样影响氨硼烷的热分解机理及产物，他们认为氨硼烷热分解过程中不只是 N–$H^{\delta+}$···$^{\delta-}$H–B 结合释放 H_2，高温时(105~150℃)主要是 B–H···H–B 结合释放 H_2.

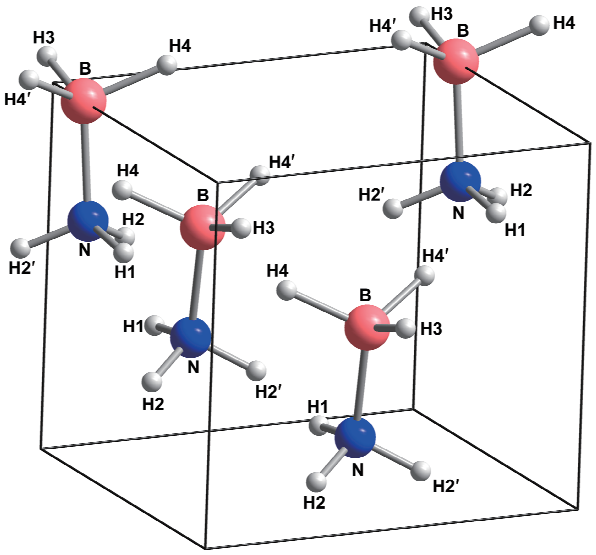


图 1 (网络版彩色)氨硼烷立体结构图[28]

表 1 氨硼烷分子中各原子的位置及键长[28]

原子名称	原子位置			键长	
	x	y	z	化学键	长度(Å)
N	0	0.235(2)	0.314(4)	N–B	1.58(2)
H(1)	0	0.453(7)	0.341(15)	N–H1	1.07(4)
H(2)	0.140(4)	0.148(5)	0.397(6)	N–H2	0.96(3)
B	0	0.185(3)	0	B–H3	1.15(3)
H(3)	0	−0.043(6)	−0.060(6)	B–H4	1.18(3)
H(4)	0.185(5)	0.264(6)	−0.100(5)		

表 2 氨硼烷分子内及分子间键角[28]

分子内键角				分子间键角	
化学键	键角(°)	化学键	键角(°)	化学键	键角(°)
B–N–H1	106(4)	N–B–H3	114(2)	N–H1···H4	130(1)
B–N–H2	111(2)	N–B–H4	112(1)	N–H2···H3	156(3)
B–N–H2′	111(2)	N–B–H4″	112(1)	N–H2···H4	137(2)
H1–N–H2	113(3)	H3–B–H4	102(2)	H1···H4–B	156(3)
H1–N–H2″	113(3)	H3–B–H4″	102(2)	H2···H3–B	106(1)
H2–N–H2″	104(3)	H4–B–H4″	116(3)	H2···H4–B	94(2)

2 合成方法

20 世纪 50 年代中期, 美国在火箭高能燃料计划项目中研究硼氢化物时, 由 Shore 等人[24,38]利用 $LiBH_4$, $[H_2B(NH_3)_2][BH_4]$与 NH_4Cl进行复分解反应首次合成了氨硼烷, 产率为 45%. 由于制备方法不够完善, 导致氨硼烷价格昂贵, 制约了其广泛应用. 多年来, 如何有效降低合成成本, 提高产物纯度和产率是氨硼烷研究的主要课题之一, 生产成本的降低将有助于氨硼烷在各个方面的实际应用. 目前制备氨硼烷的主要方法有复分解、取代和热分解 3 种反应类型.

2.1 复分解反应

复分解反应是指利用提供硼源的金属硼氢化物(如 $NaBH_4$ 等)和提供氮源的铵盐(如 NH_4F, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4HCO_2, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ 等)反应生成 NH_4BH_4, 原位失去一分子 H_2 后生成氨硼烷, 反应式如下:

$$BH_4^- + NH_4^+ \rightarrow NH_3BH_3 + H_2\uparrow$$

2007 年, Ramachandran 等人[39]在 40℃, 以四氢呋喃(THF)或二噁烷为溶剂, 用 $NaBH_4$ 与 $HCOONH_4$ 或 $(NH_4)_2SO_4$ 反应, 合成了氨硼烷(纯度＞98%, 产率＞95%). 2008 年, Autrey 研究组[40]在氮气气氛下, 用 NH_4Cl 或 NH_4F 和 $NaBH_4$ 在−78℃液氨中反应 2 h, 分离除去氨后得到 NH_4BH_4, 再用无水 THF 处理得到氨硼烷, 产率高达 99%. 用 NH_4Cl 与 $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ 反应制备出氨基络合物 $Ni(NH_3)_6Cl_2$ 后, 再与 $NaBH_4$ 以物质的量比 1:2 的比例混合, 在 25℃的无水 THF 中反应 10 h, 可得到纯度大于 99%的氨硼烷[41].

2.2 取代反应

取代反应是指由氨分子取代不同硼烷络合物中弱的路易斯碱后生成氨硼烷, 反应式如下:

$$L{\cdot}BH_3 + NH_3 \rightarrow NH_3BH_3 + L$$

在早期利用取代反应合成氨硼烷的实验中, 由于生成了硼氢化二氨二氢合硼(Ⅲ)($[H_2B(NH_3)_2]BH_4$, DADB)[42,43]而产率较低. DADB 是乙硼烷(B_2H_6)结合 2 个氨分子后进行不对称解离的产物, 结构较为特殊, 是氨硼烷的双聚离子型异构体[44,45], 一旦生成, 较难与氨硼烷分离. Chen 等人[46]分别用一系列硼烷络合物与 NH_3 在不同条件下反应合成氨硼烷, 其中 *N*,*N*-二甲基苯胺硼烷($C_6H_5N(CH_3)_2{\cdot}BH_3$, $DMA{\cdot}BH_3$)和二甲基硫醚硼烷($(CH_3)_2S{\cdot}BH_3$, $DMS{\cdot}BH_3$)与 NH_3 反应制备氨硼烷的产率分别为 91%, 94%, 纯度分别为 95%, 93%, 且反应条件温和, 室温下即可进行, 操作简单易行, 适合大规模制备氨硼烷, 反应如下:

$$DMA{\cdot}BH_3 + NH_3 \rightarrow NH_3BH_3 + DMA$$
$$DMS{\cdot}BH_3 + NH_3 \rightarrow NH_3BH_3 + DMS$$

2.3 热分解反应

利用热分解反应得到氨硼烷是指 DADB 受热分解生成氨硼烷. 1958 年, Shore 等人[38]发现有少量 NH_3 存在时, DADB 在乙醚中可分解产生氨硼烷, 并伴随有 H_2 逸出. 1973 年 Mayer[47]研究发现在含有 B_2H_6 的聚醚溶液中, DADB 分解产物全部为氨硼烷, 产率为 80%~91%. 2012 年 Shore 研究组[45]研究发现, DADB 在有机溶剂中的稳定性取决于温度, 低温时(−30℃以下)DADB 在 THF 中很稳定, 但温度升至−10℃时, DADB 会缓慢且不可逆的分解成氨硼烷.

3 氨硼烷及衍生物的释氢性能

3.1 氨硼烷分解释氢

氨硼烷可以通过热解和水解 2 种方式释放 H_2, 直接加热氨硼烷分解释氢比较简便, 但存在释氢温度偏高、释氢速度缓慢等缺点, 添加合适的促进剂或

纳米负载物可以优化氨硼烷的热分解释氢性能，使氨硼烷热解释氢速度加快，抑制杂质气体的生成. 水解释氢须添加合适的催化剂才可完成，其中以金属类催化剂研究最多，贵金属的催化活性较好，但价格昂贵，因而促进了一批非贵金属、金属盐、金属氧化物及合金类催化剂的研究和发展[48].

(ⅰ) 氨硼烷热分解释氢. 实验及计算方法等研究表明，固态氨硼烷热分解释氢分 3 步进行[49~53]，最终生成 BN 化合物，具体过程见表 3.

早在 20 世纪 70 年代人们就已经开始研究氨硼烷热解释氢过程[53]，其反应热约为−1.4 kJ/mol[2]. 氨硼烷热解的释氢机理已经通过大量的实验和计算方法进行了系统的研究，虽然反应机理随着反应条件和使用催化剂的不同有所变化，但是普遍认为起始释氢时会首先形成氨硼烷分子二聚体，生成中间体 DADB[15,52,54~56], DADB 失去 2 分子 H_2 形成的四元环状硼氮氢化合物 $BH_2NH_2BH_2NH_2$(CDB)是其关键的活性中心. Varma 研究组[52]利用实验(^{11}B NMR，热重(TG)，质谱(MS)，固相 NMR, FTIR)和 DFT 计算方法通过对比氨硼烷在溶剂中(二甘醇二甲醚)分解释氢和固相热解释氢过程后，总结出了氨硼烷释氢流程图(图 2). 氨硼烷在溶剂中首先释放第 1 当量的氢气形成 NH_2BH_2，同时会生成 DADB，NH_3BH_2 $NHBH_2$，$BH_3NH_2BHNH_2$[57]，2 分子 NH_2BH_2 聚合或者 DADB 失去氢气都会形成 CDB，这一步有利于增强释氢动力学，使得氨硼烷在低温时就可释放第 2 当量氢气，但溶剂的加入会使得体系储氢容量减少. 2 种反应路径中，$NH_3BH_2NHBH_2$，$BH_3NH_2BHNH_2$ 之间存在竞争，NH_3BH_3 或 NH_2BH_2 与生成的 CDB 发生聚合，分别生成 B-环硼氮丁烷基氨基硼烷(BCDB)或者环硼氮己烷(CTB)，经过六元环状无机苯类似物硼吖嗪($B_3N_3H_6$, BZ)中间态，最终生成硼氮氢类环状聚合物(PB)[52].

固相释氢过程中，氨硼烷可以首先分解为 NH_3 和 BH_3，BH_3 和 AB 再反应生成 $NH_3BH_2(\mu\text{-}H)BH_3$，该

表 3 氨硼烷热解释氢过程

反应过程	释氢峰值(℃)	说明
$NH_3BH_3 \rightarrow NH_2BH_2 + H_2$	110	释放第 1 当量，约 6.5% H_2
$nNH_2BH_2 \rightarrow (NH_2BH_2)_n$	125	分子内聚合
$(NH_2BH_2)_n \rightarrow (NHBH)_n + H_2$	150	释放第 2 当量 H_2
$(NHBH)_n \rightarrow nBN + nH_2$	400~900	高温释放其余部分 H_2

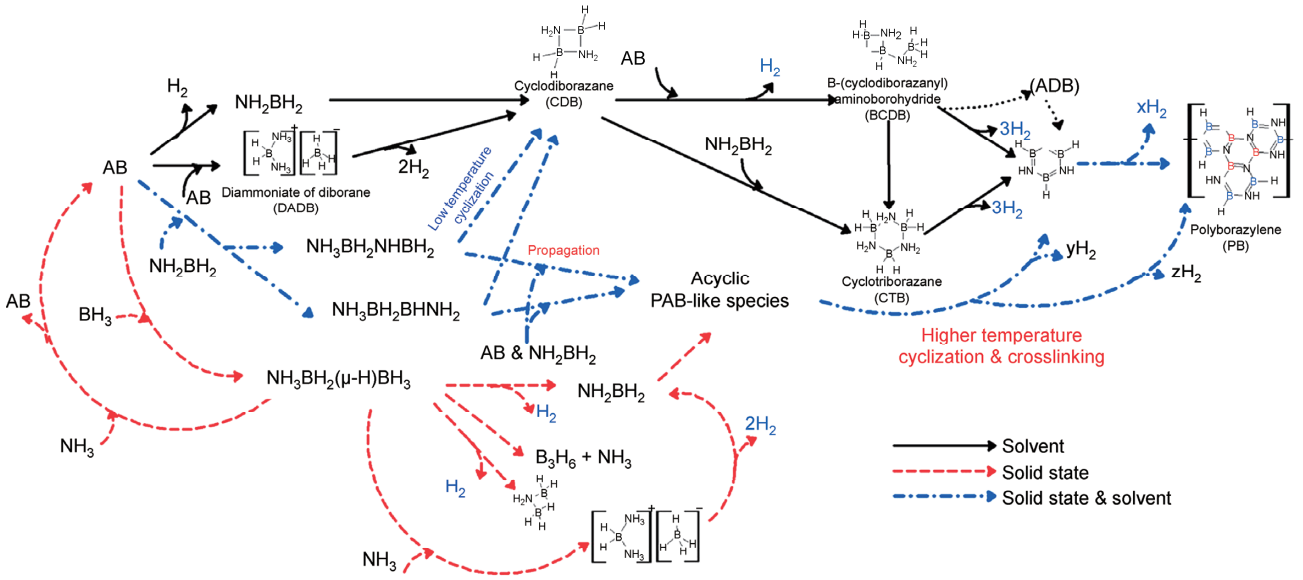


图 2 (网络版彩色)氨硼烷释氢机理图[52]

Reprinted from Ref. [52] Copyright©2013 Elsevier

物质可以和NH_3反应生成DADB或者AB, 同时伴随H_2的生成也可能分解释放出B_2H_6, NH_3, NH_2BH_2和氨基乙硼烷($NH_2B_2H_5$, ADB). 同样地, NH_2BH_2聚合呈环状, 和AB反应生成$NH_3BH_2NHBH_2$, $BH_3NH_3BHNH_2$, 随着反应进行, 链不断生长, 最终也得到PB[52].

纯氨硼烷热分解释氢的过程比较复杂, 随着温度升高会产生挥发性副产物(NH_3, 乙硼烷(B_2H_6), 硼吖嗪等)[49,58], 释氢过程中还存在材料体积膨胀、可逆性较差且诱导期较长等缺点, 将合适的催化剂、添加剂、负载物掺杂到氨硼烷中可以在一定程度上解决这些问题. Chen研究组[59]利用"共沉淀法"将Co, Ni催化剂纳米颗粒分散到氨硼烷中, 从而使体系在59℃分解释氢, 释氢过程没有诱导期, 并且没有出现产物膨胀现象, 副产物硼吖嗪也被抑制. 为了进一步寻找更为合适的催化体系, 该组研究人员对石墨型氮化碳(C_3N_4)和氨硼烷混合体系进行了放氢测试[60], 把2种物质按照一定配比球磨后发现, 氮化碳虽然可以明显降低氨硼烷释氢温度, 速率也有所上升, 同时抑制了副产物硼吖嗪的生成, 但是伴随有较多NH_3的生成, NH_3会造成PEMFC中毒失效, 利用$LiBH_4$改性后的氮化碳有效降低了释氢过程中NH_3的浓度, 释氢温度也比纯氨硼烷有一定降低. Chiriac等人[61]也发现钴的卤化物(CoF_2, $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoI_2)可以显著缩短氨硼烷释氢的诱导期, 其他2价金属氯化物($FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$)对氨硼烷也具有相同的作用, 均可以有效缩短诱导期, 如$CuCl_2$掺杂的氨硼烷在25℃时即可释放H_2, 并且85℃时即可放出14%的H_2, 但金属氯化物并不能抑制硼吖嗪的生成, 只是一定程度减少了硼吖嗪的生成量[62]. Neiner等人[63]将氨硼烷负载到纳米B–N化合物的表面, 运用核磁、拉曼、热重、差热、质谱等手段研究其热分解行为, 由固体^{11}B NMR分析得知, 热分解释氢过程中有DADB生成, 而DADB的生成明显缩短了氨硼烷的诱导期. 具有多孔道多功能基团的金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)[64~67]也可以显著提高氨硼烷的释氢性能, 如对苯二甲酸酯的3价铬盐(AB-MIL-101)[65,66]等.

使用金属催化剂的氨硼烷体系释氢动力学一般由差示扫描量热法(DSC)结合Kissinger方程式(1)和Arrhenius方程式(2)计算其活化能等其他动力学参数:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/RT_p, \quad (1)$$

$$k = A \times \exp(-E_a/RT), \quad (2)$$

其中β是加热速率, T是反应温度, T_p是达到最大反应速率时的温度, A是指前因子, R是摩尔气体常数, E_a是表观活化能, k是温度为T时反应的速率常数.

由表4可以看出, 使用催化剂后释氢体系的活化

表4 不同催化剂催化氨硼烷热解释氢的动力学参数

	E_a (kJ mol^{-1})	A(min^{-1})	k(80℃, min^{-1})	k(85℃, min^{-1})	k(100℃, min^{-1})	文献
纯 NH_3BH_3	149	4.7×10^{19}	4.28×10^{-3}	8.68×10^{-3}	6.49×10^{-2}	[61]
NH_3BH_3+CoF_2	150	7.9×10^{19}	5.16×10^{-3}	1.05×10^{-2}	7.98×10^{-2}	[61]
NH_3BH_3+$CoCl_2$	108	2.8×10^{14}	2.93×10^{-2}	4.91×10^{-2}	2.11×10^{-1}	[61]
NH_3BH_3+$CoBr_2$	134	8.6×10^{17}	1.30×10^{-2}	2.45×10^{-2}	1.50×10^{-1}	[61]
NH_3BH_3+CoI_2	139	3.7×10^{18}	1.03×10^{-2}	2.00×10^{-2}	1.31×10^{-1}	[61]
NH_3BH_3+Fe	122	2.4×10^{16}	2.22×10^{-2}	–	–	[62]
NH_3BH_3+Ni	113	8.6×10^{14}	1.98×10^{-2}	–	–	[62]
NH_3BH_3+Cu	109	4.8×10^{14}	3.35×10^{-2}	–	–	[62]
NH_3BH_3+Zn	92	1.6×10^{12}	3.80×10^{-2}	–	–	[62]
NH_3BH_3+Pt	137	1.8×10^{18}	1.04×10^{-2}	–	–	[62]
NH_3BH_3+SBA-15[a)]	67	–	–	–	–	[68]
NH_3BH_3+16 nm CC[b)]	150	–	–	–	–	[69]
NH_3BH_3+7 nm CC	120	–	–	–	–	[69]
NH_3BH_3+LiH	75	–	–	–	–	[70]
NH_3BH_3+MOF1	131	–	–	–	–	[67]
NH_3BH_3+MOF2	160	–	–	–	–	[67]
50% NH_3BH_3+MIL-101	91.4	–	–	–	–	[65]
50% NH_3BH_3+Ni@MIL-101	69.6	–	–	–	–	[65]

a) SBA, 介孔二氧化碳; b) CC, 碳凝胶(Carbon coyogels); "–"示无值

能均比纯 NH_3BH_3 有不同程度的降低, 有利于加快反应速率. Goldberg 研究组[71]发现的含 Ir 的化合物 (POCOP)Ir(H)$_2$ (POCOP = [η^3-1,3-(OP^{t}Bu$_2$)$_2$C$_6$H$_3$])是一种效率极高的催化剂, 反应体系释氢速率与添加的催化剂含量成正比关系, 当添加 1.0 mol%该催化剂时, 反应时间可缩短至约 4 min.

(ⅱ) 氨硼烷水解释氢. 氨硼烷在水中相对稳定, 在催化剂作用下能够水解放出 3 当量的 H_2[72], 水解过程为放热反应:

$$NH_3BH_3 + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + BO_2^- + 3H_2$$

水解释氢常用金属型催化剂. Xu 研究组[9,72~79]的一系列工作表明, 在众多金属(Cu, Co, Fe, Ni, Ru, Rh, Pt, Pd, Au)催化剂中, Pt 的催化活性最好[72], 但价格昂贵. 为降低成本, 他们合成了很多相对廉价的催化剂, 如铁纳米颗粒[73]、镍纳米颗粒[79]等. 将 AB, $FeSO_4$ 和 $NaBH_4$ 以物质的量比为 1.0∶0.12∶0.16 的比例混合后, $FeSO_4$ 被 $NaBH_4$ 还原, 原位合成铁纳米颗粒催化剂[73], 再用于催化氨硼烷水解, 测试结果表明释氢过程在 8 min 内即可完成, 且该反应可以直接用磁铁吸附铁纳米颗粒, 实现催化剂和反应体系的分离, 方便回收利用. 利用气相沉积法(CVD)将高度分散非表面活性的镍纳米颗粒[79]负载到纳米多孔活性碳(Maxsorb MSC-30)和介孔二氧化硅(MCM-41)材料上, 也可催化氨硼烷水解释氢, 研究结果表明加入该催化剂后氨硼烷水解释氢量达到 18.2%, 室温时的转化频率(TOF)为 30.7 (mol H_2 min^{-1} (mol Ni)$^{-1}$), 将 Co^{2+}, Ru^{3+}负载到阳离子交换树脂 IR-120 上可以制备出金属催化剂 Co^{2+}/IR-120 和 Ru^{3+}/IR-120[80], 这 2 种催化剂有效减少了氨硼烷水解释氢过程中 NH_3 的生成. 原位合成方法可以一步得到以 Ag 为基底的金属(Co, Ni, Fe)壳层纳米颗粒[81], 将其负载到不同的基底上催化氨硼烷水解释氢, 测试结果表明, 负载到石墨烯上的 Ag@Co 纳米颗粒的催化效果最好, TOF 值为 102.4 (mol H_2 min^{-1} (mol Ag)$^{-1}$), 并且该体系易于回收, 利于氨硼烷储氢材料的实际应用. 金属有机配合物也可以催化氨硼烷水解释氢, 例如双氮杂环卡宾铱(Ⅲ)配合物(Bis(*N*-heterocyclic carbene)Iridium (Ⅲ))可以高效催化氨硼烷释氢[82], 计算表明转化数(TON)大于 5×10^5. 这种催化剂满足低成本、可回收、能反复使用等要求, 能在氢能源经济中发挥作用. Zahmakiran 等人[83]总结了过渡金属纳米颗粒以及它们负载到不同载体上形成的分散体系在室温下催化氨硼烷水解释氢方面的研究成果, 并预测了纳米金属催化剂未来的发展方向. 其他效果较好的金属催化剂还有合金纳米材料, 如 $Fe_{0.3}Co_{0.7}$ 纳米颗粒[84], 将其负载在经过高温处理的氧化石墨烯上作为催化剂, 负载量可以到达 50%, 298 K 时, 该催化体系可使氨硼烷的释氢过程在 1 min 内完成, 最大释氢速率为 13915.7 mL min^{-1} g^{-1}. 表 5 列出了更多水解释氢催化体系的动力学参数.

由表 5 可以看出, 氨硼烷催化水解的活化能从 11.7 到 86.6 kJ mol^{-1} 不等, 不同程度降低了催化体系的活化能, 有利于氢气的释放. 此外, 将氨硼烷置于离子液体, 如 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物(bmimCl)[104~106]中, 释氢过程没有诱导期; 使用酸处理氨硼烷, 如 $B(C_6F_5)_3$, $HOSO_2CF_3$, HCl 等[107]也能降低释氢温度, 改善氨硼烷的释氢性能.

3.2 金属氨硼烷释氢

氨硼烷分子中的 H 可以被多种元素或基团取代, 故氨硼烷有众多衍生物. 其中被金属置换掉 1 个与 N 相连的 H 原子后形成的金属氨硼烷(M(NH$_2$BH$_3$)$_n$, MAB)[108,109], 可以有效抑制释氢过程中有毒气体硼吖嗪[7]而成为研究热点. 金属氨硼烷主要有碱金属氨硼烷、碱土金属氨硼烷、过渡金属氨硼烷以及混合金属氨硼烷, 合成方法主要有固相球磨和液相反应 2 种方法, 结构多属于正交晶系或单斜晶系, 中心金属离子多采用四面体或八面体配位, 主要结构及释氢性能参数见表 6.

(ⅰ) 碱金属氨硼烷. 目前已被成功合成出来的碱金属氨硼烷有 $LiNH_2BH_3$, $NaNH_2BH_3$, KNH_2BH_3. $NaNH_2BH_3$ 由 Schlesinger 等人[126]于 1938 年用硼烷醚合物($(CH_3)_2OBH_3$)和金属钠在液氨中首次反应得到. 2008 年, Xiong 等人[110]将氨硼烷和等摩尔的 LiH 或者 NaH 球磨得到 $LiNH_2BH_3$ 或 $NaNH_2BH_3$, 球磨过程释放 1 当量的 H_2. 反应式如下:

$$NH_3BH_3(s) + LiH(s) \rightarrow LiNH_2BH_3(s) + H_2(g)$$

$$NH_3BH_3(s) + NaH(s) \rightarrow NaNH_2BH_3(s) + H_2(g)$$

把 $LiNH_2BH_3$ 和等当量的 NH_3BH_3 或者把 LiH 和 2 倍当量的 NH_3BH_3 进行固相球磨反应得到了另外一种氨硼烷衍生物 $LiNH_2BH_3\cdot NH_3BH_3$[112], 加热释氢测试结果表明, 这种化合物在 57℃开始释放 H_2, 加热至 228℃并保持 10 h, 可以放出共计 8.0%, 约 2.7 当量的 H_2, 继续升温最终可以放出 14.0%的 H_2,

表 5　不同催化剂催化氨硼烷水解释氢的动力学参数

	活化能(kJ mol^{-1})	转化频率(mol H_2 min^{-1} (mol M)$^{-1}$)	最大释氢速率(mL min^{-1} g^{-1})	文献
NH_3BH_3-Ru/石墨烯纳米颗粒	11.7	100	–	[85]
NH_3BH_3+$Fe_{0.3}$-$Co_{0.7}$/C	20.83	–	13695.6	[86]
NH_3BH_3+$Co_{0.75}B_{0.25}$	40.85	20.34~47.12	7607	[87]
NH_3BH_3+$Ni_{0.75}B_{0.25}$	43.19	ca.15~22	3869	[87]
NH_3BH_3+$Cu_{0.75}B_{0.25}$	48.74	ca.8~12	1178	[87]
NH_3BH_3+含 Co, B 合金	23~44	–	360~3325	[88]
NH_3BH_3+Pd-PVB-TiO_2[a)]	54.9	– –	1910 (25℃) 14800 (55℃)	[89]
NH_3BH_3+Co–Ni–P/Pd-TiO_2	54.7	– –	170 (25℃) 1390 (55℃)	[89]
NH_3BH_3+Pt/γ-Al_2O_3	21	–	–	[72]
NH_3BH_3+Rh/γ-Al_2O_3	21	–	–	[72]
NH_3BH_3+Ru/γ-Al_2O_3	67 23	23.05 –	– –	[90] [90]
NH_3BH_3+Co/γ-Al_2O_3	62	–	–	[91]
NH_3BH_3+K_2PtCl_6	86.6	–	–	[92]
NH_3BH_3+$Ni_{0.97}$-$Pt_{0.03}$	57	–	–	[93]
NH_3BH_3+Ru/C	76	– –	843 (25℃) 8327 (55℃)	[94]
NH_3BH_3+Ni-Ag/C	51.5	–	–	[95]
NH_3BH_3+$Pt_{0.65}Ni_{0.35}$ 纳米颗粒	39	–	4784.7	[96]
NH_3BH_3+ $Ni_{0.33}$@$Pt_{0.67}$/C	33	–	5469 (25℃)	[97]
沸石稳定的 Rh(0)纳米簇 [b)]	67	92 (25℃)	–	[98]
PVP 稳定的 Co(0)纳米簇	63	–	–	[99]
月桂酸稳定的 Rh(0)纳米簇	47	75	–	[100]
沸石限定的 Pd(0)纳米簇	56	–	–	[101]
NH_3BH_3+PSSA-co-MA 稳定的 Ru(0)纳米颗粒 [c)]	54	75	5900	[100,102]
NH_3BH_3+PSSA-co-MA 稳定的 Pd(0)纳米颗粒	44	–	–	[102]
NH_3BH_3+PSSA-co-MA 稳定的 Co(0)纳米颗粒	34	25.7	–	[103]
NH_3BH_3+PSSA-co-MA 稳定的 Ni(0)纳米颗粒	32	10.1	–	[103]

a) PVB, 聚乙烯醇缩丁醛树脂; b) PVP, 聚乙烯吡咯烷酮; c) PSSA, 聚苯乙烯磺酸; MA, 丙烯酸甲酯; "–"示无值

并且没有硼吖嗪和氨基硼烷副产物生成. $LiNH_2BH_3$ 吸收 1 当量的 NH_3 可以生成氨合的金属锂氨硼烷 $LiNH_2BH_3\cdot NH_3$[113], $LiNH_2BH_3\cdot NH_3$ 在室温下是一种无定形的黏着态, 氩气气氛下, 60℃开始放出 H_2, 70℃时可以释放出共 1.6 当量的 H_2. $LiNH_2BH_3$[127]和 $NaNH_2BH_3$[114,127]还可以由 LiH 和 NaH/$NaNH_2$ 分别与 NH_3BH_3-THF 溶液通过湿法反应合成. $LiNH_2BH_3$ 和 $NaNH_2BH_3$ 具有相似的晶体结构, 均属于正交晶系, 都是通过 1 个 Li–N(Na–N)键和 3 个 Li$\cdots$$BH_3$(Na$\cdots$$BH_3$)配位键的建立, 以金属阳离子 Li^+/Na^+为中心与$[NH_2BH_3]^-$形成四面体配位[110,111].

把 KH 粉末与 NH_3BH_3-THF 溶液反应 4 h 后得到 KNH_2BH_3, 室温下再经二甘醇二甲醚和正己烷的混合溶液处理可得到单晶 KNH_2BH_3[115]. KNH_2BH_3 分子中 K^+通过 3 个 K–N 键和 3 个 K$\cdots$$BH_3$ 配位键与$[NH_2BH_3]^-$形成八面体配位. KNH_2BH_3 中的 $H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}$之间的距离(2.265 Å)比 $LiNH_2BH_3$ 和 $NaNH_2BH_3$ (2.372 和 2.717 Å)的短, KNH_2BH_3 中 K–N 的距离和 KNH_2 中 K–N 的距离很接近. KNH_2BH_3 在 80℃时就开始释氢, 比 $LiNH_2BH_3$ 和 $NaNH_2BH_3$ 的起始释氢温

表 6 金属氨硼烷的结构和释氢性能

MAB	晶系	空间点群	配位方式	释氢量(实际/理论, %)	起始释氢温度(℃)	文献
$LiNH_2BH_3$	正交晶系	Pbca	四面体配位	10.9/13.5	92	[110,111]
$LiNH_2BH_3{\cdot}NH_3BH_3$	单斜晶系	P21/c	–	14.81/19.37	57	[112]
$LiNH_2BH_3{\cdot}NH_3$	正交晶系	Pbca	–	11.18/14.9	60	[113]
$NaNH_2BH_3$	正交晶系	Pbca	四面体配位	7.5/9.4	89	[110,111,114]
KNH_2BH_3	正交晶系	Pbca	八面体配位	6.5/7.3	80	[115]
$Mg(NH_2BH_3)_2$	单斜晶系	C2	四面体配位	–/11.8	–	[116]
$Mg(NH_2BH_3)_2{\cdot}NH_3$	单斜晶系	$P2_1/a$	四面体配位	11.4/12.88	50	[116]
$Ca(NH_2BH_3)_2$-THF	正交晶系	Pnnm	八面体配位	8.0/10.0	90	[117,118]
$Ca(NH_2BH_3)_2$	单斜晶系	C2	八面体配位	8.0/10.0	80	[111,118]
$Ca(NH_2BH_3)_2{\cdot}2NH_3$	正交晶系	Pna21	–	8.8/11.98	70	[118]
$Sr(NH_2BH_3)_2$	单斜晶系	C2	八面体配位	5.7/6.8	60	[119]
$Y(NH_2BH_3)_3$	单斜晶系	C2/c	–	4.9/8.4	50	[120]
$NaMg(NH_2BH_3)_3$	单斜晶系	$P2_1/P2_1/m$	–	10/12.2	50	[121]
$Na_2Mg(NH_2BH_3)_4$	四方晶系	$I4_1/a$	–	8.4/10.97	65	[122,123]
$Na[Li(NH_2BH_3)_2]$	三斜晶系	Pī	–	9.0/11.17	75	[124]
$K_2Mg(NH_2BH_3)_4$	四方晶系	$I4_1/a$	–	–/12.35	–	[123]
Li_3AlH_6-nNH_3BH_3	–	–	–	9.0/–	82	[125]

“–”示无值

度低, 加热到 80~160℃, 3 h 后共放出 6.5%的 H_2, 没有硼吖嗪和 NH_3 生成, 且 KNH_2BH_3 也是首个释氢过程中不释放 NH_3 的金属氨硼烷, 但是由于 KNH_2BH_3 中 K 的分子量相对较大, 导致体系含氢量较低, 不适于车载储氢材料[122].

Wolstenholme 等人[128,129]发现在碱金属氨硼烷($LiNH_2BH_3$, $NaNH_2BH_3$)中同样存在单极双氢键: $B–H^{\delta-}\cdots{}^{\delta-}H–B$ 和 $N–H^{\delta+}\cdots{}^{\delta+}H–N$. 这种键的强度与氨硼烷中 $N–H^{\delta+}\cdots{}^{\delta-}H–B$ 相当, 区别在于氨硼烷中 $N–H^{\delta+}\cdots{}^{\delta-}H–B$ 提供电子和接受电子的对象都很明确, 而单极双氢键中的电子对是共用的, 这种键的存在可以稳定 $LiNH_2BH_3$ 和 $NaNH_2BH_3$ 的固相结构, 并且对 $LiNH_2BH_3$, $NaNH_2BH_3$ 直接或者间接释放 H_2 有一定影响.

(ⅱ) 碱土金属氨硼烷. 已进行研究过的碱土金属氨硼烷有 $Mg(NH_2BH_3)_2$, $Ca(NH_2BH_3)_2$, $Sr(NH_2BH_3)_2$. 通过不同实验方法证明, $Mg(NH_2BH_3)_2$ 既不能通过固相球磨[111,130], 也不能通过液相[116]的方法制备, 表 6 中 $Mg(NH_2BH_3)_2$ 的结构信息为理论计算模拟的结果[116]. Mg^{2+}与$[NH_2BH_3]^-$进行四面体配位, 生成 2 个 Mg–N 和 2 个 $Mg\cdots BH_3$ 配位键. 将 MgH_2 与 NH_3BH_3 混合球磨发现虽不能生成 $Mg(NH_2BH_3)_2$, 但 MgH_2 可以显著提高氨硼烷的释氢性能, 100℃下 4 h 可以放出 8%的 H_2, 且没有副产物生成[130]. $Mg(NH_2BH_3)_2{\cdot}2NH_3$ 可通过 $Mg(NH_2)_2$ 与 2 倍的 NH_3BH_3 反应得到[116], $Mg(NH_2BH_3)_2{\cdot}2NH_3$ 热分解放出 1 当量 NH_3 后得到 $Mg(NH_2BH_3)_2{\cdot}NH_3$, $Mg(NH_2BH_3)_2{\cdot}NH_3$ 也可由 MgNH 和 2 倍的 NH_3BH_3 球磨得到[116]. 每 1 个 Mg^{2+}都与 3 个$[NH_2BH_3]^-$和 1 个 NH_3 分子四面体配位, Mg^{2+}分别与相邻的 NH_3 分子和$[NH_2BH_3]^-$形成了 $Mg\cdots NH_3$ 和 $Mg\cdots BH_3$ 配位键. $Mg(NH_2BH_3)_2{\cdot}NH_3$ 的释氢过程大约从50℃开始. 当$Mg(NH_2BH_3)_2{\cdot}NH_3$加热到300℃时, 共有约 11.4%的 H_2 释放出来, 并生成 MgB_2N_3H 无定形固体残渣.

$Ca(NH_2BH_3)_2$ 是在室温下通过 CaH_2 和 NH_3BH_3 在 THF 溶液中反应合成[117], 但 THF 和 Ca^{2+}之间存在较强的配位作用, 很难除去. 将 CaH_2 和 NH_3BH_3 一起球磨可得到无溶剂的 $Ca(NH_2BH_3)_2$[111]. $Ca(NH_2BH_3)_2{\cdot}2NH_3$ 是用 $Ca(NH_2)_2$ 和 2 倍的 NH_3BH_3 球磨得到[118], 体系内存在完整的双氢键网络. 在开放体系中, 温度低于100℃时, $Ca(NH_2BH_3)_2{\cdot}2NH_3$会放出2倍的$NH_3$. 但在密闭条件下低于 75℃时会首先放出 H_2, 把 $Ca(NH_2BH_3)_2{\cdot}2NH_3$加热到 300℃时, 会放出 8.8%的 H_2, 伴随生成化学组分为 $CaB_2N_4H_4$ 的无定形残渣.

$Sr(NH_2BH_3)_2$ 是在惰性气氛下把 SrH_2 粉末和 NH_3BH_3 粉末以物质的量比为 1:2 的比例混合后球磨[119]得到的, 其晶体结构与 $Ca(NH_2BH_3)_2$ 相似, 每 1 个 Sr^{2+}和周围的$[NH_2BH_3]^-$八面体配位, 生成 2

个 Sr–N 键和 4 个 Sr···BH_3 配位键. $Sr(NH_2BH_3)_2$ 在 60℃开始热分解生成 $Sr(NBH)_2$ 和 H_2, 以 2℃/min 升高到 93℃时, 反应开始剧烈并释放大量 H_2. 释氢过程中, 无定形的 $Sr(NBH)_2$ 热分解会产生少量 NH_3 和 B_2H_6.

(ⅲ) 过渡金属氨硼烷. 过渡金属氨硼烷种类相对较少. 2012 年, Xiong 研究组[131]试图在室温下将 $LiNH_2BH_3$ 和 $FeCl_3$ 在 THF 中混合合成 $Fe(NH_2BH_3)_3$, 反应过程中虽有 H_2 放出, 但最终并无 $Fe(NH_2BH_3)_3$ 生成. 他们推断反应过程分 2 步进行: 第 1 步释氢包含了均相的复分解反应, Fe^{3+}逐步被还原, 生成黑色沉淀[$Fe(H_2N{=}BH_2)_3$]; 第 2 步为[$Fe(HNBH_2)_3$]分子内脱氢, 最终产物为无定形黑色[$Fe(HN{=}BH)_3]_n$ 沉淀, 晶体结构无法测得. 作者分析认为可能是由于Fe^{3+}具有高的还原电位, 导致 $Fe(NH_2BH_3)_3$ 不稳定.

Wu 等人[111]尝试用 TiH_2 和 2 当量的 NH_3BH_3 球磨合成 $Ti(NH_2BH_3)_2$, 未能取得成功, 且发现 TiH_2 未参与体系释氢.

2010 年, Grochala 研究组[120]用 YCl_3 和 3 倍当量的 $LiNH_2BH_3$ 通过球磨进行复分解反应得到了 $Y(NH_2BH_3)_3$, 该工作可为合成 3 价金属(Sc, Al, Ga)氨硼烷提供参考, 反应式如下:

$$YCl_3 + 3LiNH_2BH_3 = Y(NH_2BH_3)_3 + 3LiCl$$

红外光谱证明 Y^{3+}和 BH_3 之间有很强的作用. 与 $LiNH_2BH_3$ 相比, $Y(NH_2BH_3)_3$ 中桥联 ν(B–H)伸缩振动频率明显降低. 相邻 $Y(NH_2BH_3)_3$ 分子中的 NH_2 与 BH_3 之间的双氢键相对于 AB 较弱. 纯 $Y(NH_2BH_3)_3$ 含氢量为 8.4%, Grochala 研究组[120]合成的是 $Y(NH_2BH_3)_3$ 和 LiCl 的复合物, 含氢量仅为 4.9%. 在氩气气氛下加热到 50~250℃, 混合体系热分解放出大量 H_2, 但伴随有少量 NH_3 逸出, 因此 $Y(NH_2BH_3)_3$ 并不适用于车载能源, 其性能还需进一步优化.

(ⅳ) 混合金属氨硼烷. 近年来, 研究发现将 2 种不同的金属掺杂在氨硼烷中, 球磨可以得到混合金属氨硼烷, 也称为双金属氨硼烷[76,92]. 与氨硼烷和单金属氨硼烷相比, 混合金属氨硼烷由于存在不同金属原子的配位作用, 对分子结构有一定影响, 使得体系起始释氢温度降低、诱导期缩短、副产物种类及数量均有所减少. 目前已经成功制备的混合金属氨硼烷主要有 $NaMg(NH_2BH_3)_3$[121], $Na_2Mg(NH_2BH_3)_4$[122,123], $Na[Li(NH_2BH_3)_2]$[124], $K_2Mg[NH_2BH_3]_4$[123]和 Li_3AlH_6-nAB[125].

Wang 研究组[121]将 1 当量的 $NaMgH_3$ 和 3 当量的氨硼烷粉末充分混合, 45 ℃恒温机械球磨后得到 $NaMg(NH_2BH_3)_3$, 这种物质在 80℃恒温水浴中 2 min 内即可放出约 10%的 H_2, 且释氢速率可由温度调控, 具有较好的释氢性能. 实验也证明这种 Na^+-Mg^{2+}双阳离子结合的方式有助于体系释氢. 在 $Na_2Mg(NH_2BH_3)_4$ 中[122], 与单金属氨硼烷中金属原子同时与 N^-和 BH_3 作用的方式不同, Mg^{2+}只与 4 个 $NH_2BH_3^-$ 中的 N^-通过 Mg–N 离子键相连, 形成 $Mg[NH_2BH_3]_4$ 四面体, Mg–N 键长与 $Mg(NH_2)_2$ 中的 Mg–N 接近; Na^+只与 6 个 BH_3 通过 Na–B 键进行八面体配位, 八面体有一定扭曲, 键长与 $NaBH_4$ 中的 Na–B 键长接近. 其特殊的阴阳离子键合的配位环境使整个体系较为稳定, 65℃时可以放出 8.4%纯的 H_2, 且大大抑制了有毒气体的生成. $Na[Li(NH_2BH_3)_2]$[124]的理论含氢量为 11.1%, 在实际的热分解过程中, 75℃开始放出第 1 当量的 H_2, 在 110℃时放出 6.0%的 H_2, 余下的 3.0% H_2 在温度升至 200℃完全释放出来, 但含有少量 NH_3. Yu 研究组[125]报道了关于 Li, Al 和 NH_3BH_3 的共生物 Li_3AlH_6-$n$$NH_3BH_3$($n$ = 4, 5, 6), n=4 时, 该体系起始释氢温度为 82℃, 出现 2 个释氢峰, 分别在 99.7 和 148.9, 200℃以下时, 整个体系在 130 min 的释氢过程中共放出了 9.0%的 H_2, 且有效抑制了挥发性副产物的生成. 此研究还通过实验证明了混合金属氨硼烷与纯氨硼烷之间的协同作用, 混合体系的释氢性能有所改善, 这也为未来开发设计储氢材料提供了一个发展方向.

由于金属原子具有强的供电子能力, 经过金属置换后, 氨硼烷的组成、结构和空间效应都有所改变, 进而提升了氨硼烷的化学活性, 氨硼烷的释氢性能整体得到优化. 几乎所有已知的金属氨硼烷中 B–N 键长都比氨硼烷中的短, 即 B–N 键的共价性得到加强, 释氢性能有明显改善: 释氢温度降低, 杂质气体大大减少或检测不到. 金属氨硼烷的发现是氢能存储领域取得的突破性进展, 具有实用意义. 但金属氨硼烷分子量相对较大, 合成过程中有大量能量损失, 造成 H_2 储存及能量传输效率下降[121], 不能完全满足 DOE 对燃料电池的要求, 故氨硼烷释氢性能的优化仍面临巨大挑战.

4 氨硼烷的再生

再生技术是氨硼烷能否应用于燃料电池的关键环节. 再生技术研究较困难的原因在于, 氨硼烷分解

过程中随着释氢条件的不同会生成多种产物, 如硼酸($B(OH)_3$)、饱和环硼氮六烷($(H_2NBH_2)_3$)、硼吖嗪($B_3N_3H_6$)、氨基乙硼烷($NH_2B_2H_5$)等, 至今尚无合适的途径使其完全再生. 目前对氨硼烷分解产物 BNH_x 再生过程一般由消解、还原、氨化 3 步组成[132~134]: 第 1 步用强酸(HCl, HBr, 三氟乙酸等)、醇类(ROH)、胺类(R_2NH)、硫醇[1,2-苯-二硫醇(1,2-$(SH)_2$-C_6H_4)]、联氨(N_2H_4)、混合盐类体系($AlCl_3$/HCl/CS_2, $AlCl_3$/HBr/甲苯、$AlBr_3$/HBr/CS_2)等物质把分解产物(BNH_x)消解成为 BX_3 和 NH_3; 第 2 步用金属氢化物还原剂如四氢铝锂($LiAlH_4$)、氢化锡(SnH_4)等将 BX_3 还原成为 $R_3N\cdot BH_3$; 第 3 步将还原后的产物氨化重新生成 $H_3N\cdot BH_3$.氨硼烷再生产率一般可达到 60%.

Sutton 等人[133]将氨硼烷释氢分解后的 BNH 固体残渣和联氨(N_2H_4)置于装有液氨的密封压力容器中恒温 40℃处理 24 h, 可以定量再生氨硼烷, 是目前效率较高的再生方法. Mertens 研究组[134]将氨硼烷热解后的 BNH 固体残渣, 如硼吖嗪、聚氨基乙硼烷、交联聚硼氮烯烃化合物等, 用 HCl/$AlCl_3$/CS_2 消解剂处理后得到 NH_4Cl 和 BCl_3, 这一步 BCl_3 的产率约为 90%. 然后用 NEt_3 和 BCl_3 反应生成 Et_3NBCl_3, 再用 H_2/NiB_x 将其还原为 Et_3NBH_3, 最后氨化重新生成 NH_3BH_3, 作者认为这是一种低成本合成氨硼烷及其它硼烷类化合物的有效途径.

5 氨硼烷的其他应用

除了作为储氢材料, 氨硼烷还在以下几个方面有广泛应用: (1) 还原剂, 把醛、酮羰基还原为醇[48], 在有异丙醇钛的情况下, 把醛和酮还原胺化为伯胺、仲胺、叔胺, 产率为 84%~95%[135], 还可以把 CO_2 还原为甲醇[136]等; (2) 在材料领域用于制备 BN 材料, 如 BN 管[137,138]、BN 球[139]、制备白色石墨烯[140]等; (3) 合成新型硼氮氢类化合物, 如氨基乙硼烷[141]、无机丁烷类似物 $NH_3BH_2NH_2BH_3$[141,142]等.

6 结论与展望

无论是作为典型硼氮类路易斯酸碱加合物的代表, 还是作为未来潜在的清洁能源, 氨硼烷的结构、性质以及释氢性能都引起了广泛关注. 虽然对氨硼烷进行了较深入的研究和改进, 如催化释氢、分子改性、再生处理等, 但实际应用尚有一定困难, 还需要从以下几方面做进一步研究: (1) 探索新的合成方法, 进一步降低制备氨硼烷的成本; (2) 实验和理论相结合, 继续探究氨硼烷释氢机理; (3) 开发新型催化剂, 进一步降低氨硼烷释氢温度, 减少直至完全抑制有害气体生成; (4) 尝试氨硼烷与有机配体、纳米材料相结合, 合成新型含氢量高的化合物, 研究并提高其释氢性能; (5) 深入探索合适的途径, 使氨硼烷储氢材料得以完美再生.

参考文献

1 Ki-Joon J, Hoi R M, Anne M R, et al. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. Nat Mater, 2011, 10: 286–290
2 Sanyal U, Demirci U B, Jagirdar B R, et al. Hydrolysis of ammonia borane as a hydrogen source: Fundamental issues and potential solutions towards implementation. ChemSusChem, 2011, 4: 1731–1739
3 孙艳, 周理, 苏伟, 等. 单分子层吸附机理对储氢材料研究的冲击. 科学通报, 2007, 52: 361–365
4 朱永峰, 何玉凤, 王荣民, 等. 白蛋白锌卟啉结合体光解水产氢性能. 科学通报, 2011, 56: 1360–1366
5 Marder T B. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia-borane? Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 8116–8118
6 Peng B, Chen J. Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. Coord Chem Rev, 2009, 253: 2805–2813
7 Durbin D J, Malardier-Jugroot C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 14595–14617
8 Huang Z, Autrey T. Boron-nitrogen-hydrogen (BNH) compounds: Recent developments in hydrogen storage, applications in hydrogenation and catalysis, and new syntheses. Energy Environ Sci, 2012, 5: 9257–9268
9 Umegaki T, Yan J M, Zhang X, et al. Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials. Int J Hydrog Energy, 2009, 34: 2303–2311
10 Hamilton C W, Baker R T, Staubitz A, et al. B–N compounds for chemical hydrogen storage. Chem Soc Rev, 2009, 38: 279–293
11 Yoon C W, Carroll P J, Sneddon L G. Ammonia triborane: A new synthesis, structural determinations, and hydrolytic hydrogen-release properties. J Am Chem Soc, 2009, 131: 855–864

12 Zheng X, Wu G, He T, et al. Improved hydrogen desorption properties of Co-doped Li_2BNH_6. Chin Sci Bull, 2011, 56: 2481–2485
13 Carboni B, Monnier L. Recent developments in the chemistry of amine- and phosphine-boranes. Tetrahedron, 1999, 55: 1197–1248
14 Wang P. Solid-state thermolysis of ammonia borane and related materials for high-capacity hydrogen storage. Dalton Trans, 2012, 41: 4296–4302
15 Staubitz A, Robertson A P M, Manners I. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. Chem Rev, 2010, 110: 4079–4124
16 Peng B, Chen J. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium. Energy Environ Sci, 2008, 1: 479–483
17 邹勇进, 向翠丽, 邱树君, 等. 纳米限域的储氢材料. 化学进展, 2013, 25: 115–121
18 张英锋, 申树芳, 马子川, 等. 硼烷及其衍生物的研究进展. 化学教学, 2012, 11: 67–71
19 张立贤, 宋莉芳, 姜春红, 等. 新型储氢材料及其热力学与动力学. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1243–1252
20 黄仁忠, 杨文静, 刘柳, 等. 氨硼烷基化学储氢材料. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2011, 29: 395–398
21 杨明, 王圣平, 张运丰, 等. 储氢材料的研究现状与发展趋势. 硅酸盐学报, 2011, 39: 1053–1060
22 陶占良, 彭博, 梁静, 等. 高密度储氢材料研究进展. 中国材料进展, 2009, 28: 26–40
23 汪连城. 高压下硫化氢和氨硼烷结构和动力学性质的从头算分子动力学研究. 博士学位论文. 长春: 吉林大学, 2010
24 Shore S G, Parry R W. The crystalline compound ammonia-borane,$^1H_3NBH_3$. J Am Chem Soc, 1955, 77: 6084–6085
25 刘超仁, 胡青苗, 王平. 氨硼烷低温和室温结构的第一性原理. 材料研究学报, 2011, 25: 13–18
26 Hoon C F, Reynhardt E C. Molecular dynamics and structures of amine boranes of the type $R_3N{\cdot}BH_3$. I. X-Ray investigation of $H_3N{\cdot}BH_3$ at 295 K and 110 K. J Phys C: Solid State Phys, 1983, 16: 6129–6136
27 Bowden M E, Gainsford G J, Robinson W T. Room-temperature structure of ammonia borane. Aust J Chem, 2007, 60: 149–153
28 Klooster W T, Koetzle T F, Siegbahn P E M, et al. Study of the N–H···H–B dihydrogen bond including the crystal structure of BH_3NH_3 by neutron diffraction. J Am Chem Soc, 1999, 121: 6337–6343
29 Hess N J, Schenter G K, Hartman M R, et al. Neutron powder diffraction and molecular simulation study of the structural evolution of ammonia borane from 15 to 340 K. J Phys Chem A, 2009, 113: 5723–5735
30 Najiba S, Chen J, Drozd V, et al. Ammonia borane at low temperature down to 90 K and high pressure up to 15 GPa. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 4628–4635
31 Ang L, Yang S. *In situ* high-pressure and low-temperature study of ammonia borane by raman spectroscopy. J Phys Chem C, 2012, 116: 2123–2131
32 Najiba S, Chen J, Drozd V, et al. Tetragonal to orthorhombic phase transition of ammonia borane at low temperature and high pressure. J Appl Phys, 2012, 111: 112618
33 Crabtree R H. A new type of hydrogen bond. Science, 1998, 282: 2000–2001
34 Heinekey D M, Oldham W J. Coordination chemistry of dihydrogen. Chem Rev, 1993, 93: 913–926
35 Vladimir I B. Dihydrogen Bond: Principles, Experiments, and Applications. New Jersey: Wiley-Interscience, 2008
36 Chen X, Zhao J C, Shore S G. The roles of dihydrogen bonds in amine borane chemistry. Accounts Chem Res, 2013, 46: 2666–2675
37 Wolstenholme D J, Traboulsee K T, Hua Y, et al. Thermal desorption of hydrogen from ammonia borane: Unexpected role of homopolar B–H···H–B interactions. Chem Commun, 2012, 48: 2597–2599
38 Shore S G, Parry R W. Chemical evidence for the structure of the “diammoniate of diborane”. II. The preparation of ammonia-borane. J Am Chem Soc, 1958, 80: 8–12
39 Ramachandran P V, Gagare P D. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration. Inorg Chem, 2007, 46: 7810–7817
40 Heldebrant D J, Karkamkar A, Linehan J C, et al. Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications. Energy Environ Sci, 2008, 1: 156–160
41 邹少爽, 陶占良, 陈军. 氨基络合物制备氨硼烷及放氢性能研究. 化学学报, 2011, 69: 2117–2122
42 Shore S G, Boeddeker K W. Large scale synthesis of $H_2B(NH_3)_2^+BH_4^-$ and H_3NBH_3. Inorg Chem, 1964, 3: 914–915
43 Adams R M, Beres J, Dodds A, et al. Dimethyl sulfide-borane as a borane carrier. Inorg Chem, 1971, 10: 2072–2074
44 Chen X, Bao X, Zhao J C, et al. Experimental and computational study of the formation mechanism of the diammoniate of diborane: The role of dihydrogen bonds. J Am Chem Soc, 2011, 133: 14172–14175
45 Lingam H K, Chen X, Zhao J C, et al. A convenient synthesis and a NMR study of the diammoniate of diborane. Chem Eur J, 2012, 18: 3490–3492
46 Chen X, Bao X, Billet B, et al. Large-scale and facile preparation of pure ammonia borane through displacement reactions. Chem Eur J, 2012, 18: 11994–11999
47 Mayer E. Conversion of dihydridodiammineboron(III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution. Inorg Chem, 1973, 12: 1954–1955

48 时蕾, 刘迎迎, 毛润泽, 等. 氨基硼烷化合物的合成及应用研究进展. 化学研究与应用, 2012, 24: 1020–1029

49 Baitalow F, Baumann J, Wolf G, et al. Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods. Thermochim Acta, 2002, 391: 159–168

50 Wang P. Solid-state thermolysis of ammonia borane and related materials for high-capacity hydrogen storage. Dalton Trans, 2012, 41: 4296–4302

51 Bowden M, Autrey T, Brown I, et al. The thermal decomposition of ammonia borane: A potential hydrogen storage material. Curr Appl Phys, 2008, 8: 498–500

52 Al-Kukhun A, Hwang H T, Varma A. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 169–179

53 Hu M G, Geanangel R A, Wendlandt W W. The thermal decomposition of ammonia borane. Thermochim Acta, 1978, 23: 249–255

54 Bowden M, Autrey T. Characterization and mechanistic studies of the dehydrogenation of NH_xBH_x materials. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2011, 15: 73–79

55 Shaw W J L, John C S, Nathaniel K. *In situ* multinuclear NMR spectroscopic studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 7493–7496

56 Stowe A C, Shaw W J, Linehan J C, et al. *In situ* solid state ^{11}B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: Mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material. Phys Chem Chem Phys, 2007, 9: 1831–1836

57 Pons V, Baker R T, Szymczak N K, et al. Coordination of aminoborane, NH_2BH_2, dictates selectivity and extent of H_2 release in metal-catalysed ammonia borane dehydrogenation. Chem Commun, 2008, (48): 6597–6599

58 Wolf G, Baumann J, Baitalow F, et al. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds. Thermochim Acta, 2000, 343: 19–25

59 He T, Xiong Z, Wu G, et al. Nanosized Co- and Ni-catalyzed ammonia borane for hydrogen storage. Chem Mater, 2009, 21: 2315–2318

60 Zhang J, He T, Liu L, et al. Effects of graphitic carbon nitride on the dehydrogenation of ammonia borane. Chin J Catal, 2013, 34: 1303–1311

61 Chiriac R, Toche F, Demirci U B, et al. Ammonia borane decomposition in the presence of cobalt halides. Int J Hydrog Energy, 2011, 36: 12955–12964

62 Toche F, Chiriac R, Demirci U B, et al. Ammonia borane thermolytic decomposition in the presence of metal (II) chlorides. Int J Hydrog Energy, 2012, 37: 6749–6755

63 Neiner D, Luedtke A, Karkamkar A, et al. Decomposition pathway of ammonia borane on the surface of nano-BN. J Phys Chem C, 2010, 114: 13935–13941

64 Li Z, Zhu G, Lu G, et al. Ammonia borane confined by a metal-organic framework for chemical hydrogen storage: Enhancing kinetics and eliminating ammonia. J Am Chem Soc, 2010, 132: 1490–1491

65 Si X, Sun L, Xu F, et al. Improved hydrogen desorption properties of ammonia borane by Ni-modified metal-organic frameworks. Int J Hydrog Energy, 2011, 36: 6698–6704

66 Gao L, Li C Y, Yung H, et al. A functionalized MIL-101(Cr) metal-organic framework for enhanced hydrogen release from ammonia borane at low temperature. Chem Commun, 2013, 49: 10629–10631

67 Li Y, Song P, Zheng J, et al. Promoted H_2 generation from NH_3BH_3 thermal dehydrogenation catalyzed by metal-organic framework based catalysts. Chem Eur J, 2010, 16: 10887–10892

68 Gutowska A, Li L, Shin Y, et al. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 3578–3582

69 Sepehri S, Garcia B B, Cao G. Tuning dehydrogenation temperature of carbon-ammonia borane nanocomposites. J Mater Chem, 2008, 18: 4034–4037

70 Kang X, Fang Z, Kong L, et al. Ammonia borane destabilized by lithium hydride: An advanced on-board hydrogen storage material. Adv Mater, 2008, 20: 2756–2759

71 Denny M C, Pons V, Hebden T J, et al. Efficient catalysis of ammonia borane dehydrogenation. J Am Chem Soc, 2006, 128: 12048–12049

72 Chandra M, Xu Q. Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts. J Power Sources, 2007, 168: 135–142

73 Yan J M, Zhang X B, Han S, et al. Iron-nanoparticle-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 2287–2289

74 Umegaki T, Yan J, Zhang X, et al. Preparation and catalysis of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. Int J Hydrog Energy, 2009, 34: 3816–3822

75 Umegaki T, Yan J, Zhang X, et al. Co-SiO_2 nanosphere-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage. J Power Sources, 2010, 195: 8209–8214

76 Yamada Y, Yano K, Xu Q, et al. Cu/Co_3O_4 nanoparticles as catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane by hydrolysis. J Phys Chem C, 2010, 114: 16456–16462

77 Aranishi K, Jiang H L, Akita T, et al. One-step synthesis of magnetically recyclable Au/Co/Fe triple-layered core-shell nanoparticles as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. Nano Res, 2011, 4: 1233–1241

78 Jiang H L, Xu Q. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage. Catal Today, 2011, 170: 56–63

79 Li P Z, Aijaz A, Xu Q. Highly dispersed surfactant-free nickel nanoparticles and their remarkable catalytic activity in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 6753–6756

80 Liu C, Wu Y, Chou C, et al. Hydrogen generated from hydrolysis of ammonia borane using cobalt and ruthenium based catalysts. Int J Hydrog Energy, 2012, 37: 2950–2959

81 Yang L, Luo W, Cheng G. Graphene supported Ag-based core-shell nanoparticles for hydrogen generation in hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 8231–8240

82 Nelson D J, Truscott B J, Egbert J D, et al. Exploring the limits of catalytic ammonia-borane dehydrogenation using a bis(*N*-heterocyclic carbene) iridium(III) complex. Organometallics, 2013, 32: 3769–3772

83 Zahmakiran M, Özkar S. Transition metal nanoparticles in catalysis for the hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. Top Catal, 2013, 56: 1171–1183

84 Qiu F, Li L, Liu G, et al. Synthesis of $Fe_{0.3}Co_{0.7}$/rGO nanoparticles as a high performance catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 7291–7297

85 Cao N, Luo W, Cheng G. One-step synthesis of graphene supported Ru nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 11964–11972

86 Qiu F, Li L, Liu G, et al. *In situ* synthesized Fe-Co/C nano-alloys as catalysts for the hydrolysis of ammonia borane. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 3241–3249

87 Figen A K. Dehydrogenation characteristics of ammonia borane via boron-based catalysts (Co–B, Ni–B, Cu–B) under different hydrolysis conditions. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 9186–9197

88 Fernandes R, Patel N, Paris A, et al. Improved H_2 production rate by hydrolysis of ammonia borane using quaternary alloy catalysts. Int J Hydrog Energy, 2013, 38: 3313–3322

89 Rakap M, Kalu E E, Özkar S. Hydrogen generation from hydrolysis of ammonia-borane using Pd-PVB-TiO_2 and Co-Ni-P/Pd-TiO_2 under stirred conditions. J Power Sources, 2012, 210: 184–190

90 Rachiero G P, Demirci U B, Miele P. Facile synthesis by polyol method of a ruthenium catalyst supported on gamma-Al_2O_3 for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. Catal Today, 2011, 170: 85–92

91 Xu Q, Chandra M. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia-borane at room temperature. J Power Sources, 2006,163: 364–370

92 Mohajeri N, T-Raissi A, Adebiyi O. Hydrolytic cleavage of ammonia borane complex for hydrogen production. J Power Sources, 2007, 167: 482–485

93 Cheng F, Ma H, Li Y, et al. $Ni_{1-x}Pt_x$ (x = 0–0.12) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane. Inorg Chem, 2007, 46: 788–794

94 Basu S, Brockman A, Gagare P, et al. Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis. J Power Sources, 2009, 188: 238–243

95 Yao C F, Zhuang L, Cao Y L, et al. Hydrogen release from hydrolysis of borazane on Pt- and Ni-based alloy catalysts. Int J Hydrog Energy, 2008, 33: 2462–2467

96 Yang X, Cheng F, Liang J, et al. $Pt_xNi_{(1-x)}$ nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. Int J Hydrog Energy, 2009, 34: 8785–8791

97 Yang X, Cheng F, Liang J, et al. Carbon-supported $Ni_{(1-x)}@Pt_{(x)}$(x=0.32, 0.43, 0.60, 0.67, and 0.80) core-shell nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. Int J Hydrog Energy, 2011, 36: 1984–1990

98 Zahmakıran M, Özkar S. Zeolite framework stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst for the hydrolysis of ammonia-borane in air: Outstanding catalytic activity, reusability and lifetime. Appl Catal B, 2009, 89: 104–110

99 Metin Ö, Özkar S. Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane and sodium borohydride using water-soluble polymer-stabilized cobalt(0) nanoclusters catalyst. Energy Fuels, 2009, 23: 3517–3526

100 Durap F, Zahmakıran M, Özkar S. Water soluble laurate-stabilized ruthenium(0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: High activity and long lifetime. Int J Hydrog Energy, 2009, 34: 7223–7230

101 Rakap M, Özkar S. Zeolite confined palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. Int J Hydrog Energy, 2010, 35: 1305–1312

102 Metin Ö, Sahin S, Özkar S. Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-*co*-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. Int J Hydrog Energy, 2009, 34: 6304–6313

103 Metin Ö, Özkar S. Water soluble nickel(0) and cobalt(0) nanoclusters stabilized by poly(4-styrenesulfonic acid-*co*-maleic acid): Highly active, durable and cost effective catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. Int J Hydrog Energy, 2011, 36: 1424–1432

104 Himmelberger D W, Alden L R, Bluhm M E, et al. Ammonia borane hydrogen release in ionic liquids. Inorg Chem, 2009, 48: 9883–9889

105 Wright W R H, Berkeley E R, Alden L R, et al. Transition metal catalysed ammonia-borane dehydrogenation in ionic liquids. Chem Commun, 2011, 47: 3177–3179

106 Himmelberger D W, Yoon C W, Bluhm M E, et al. Base-promoted ammonia borane hydrogen-release. J Am Chem Soc, 2009, 131: 14101–14110

107 Stephens F H, Baker R T, Matus M H, et al. Acid initiation of ammonia-borane dehydrogenation for hydrogen storage. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 5746–5749

108 Chua Y S, Chen P, Wu G, et al. Development of amidoboranes for hydrogen storage. Chem Commun, 2011, 47: 5116–5129

109 Wang K, Zhang J G, Man T T, et al. Recent process and development of metal aminoborane. Chem Asian J, 2013, 8: 1076–1089

110 Xiong Z, Yong C K, Wu G, et al. High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes. Nat Mater, 2008, 7: 138–141

111 Wu H, Zhou W, Yildirim T. Alkali and alkaline-earth metal amidoboranes: Structure, crystal chemistry, and hydrogen storage properties. J Am Chem Soc, 2008, 130: 14834–14839

112 Wu C, Wu G, Xiong Z, et al. $LiNH_2BH_3\cdot NH_3BH_3$: Structure and hydrogen storage properties. Chem Mater, 2009, 22: 3–5

113 Xia G, Yu X, Guo Y, at al. Amminelithium amidoborane $Li(NH_3)NH_2BH_3$: A new coordination compound with favorable dehydrogenation characteristics. Chem Eur J, 2010, 16: 3763–3769

114 Xiong Z, Wu G, Chua Y S, et al. Synthesis of sodium amidoborane ($NaNH_2BH_3$) for hydrogen production. Energy Environ Sci, 2008, 1: 360–363

115 Diyabalanage H V K, Nakagawa T, Shrestha R P, et al. Potassium(I) amidotrihydroborate: Structure and hydrogen release. J Am Chem Soc, 2010, 132: 11836–11837

116 Chua Y S, Wu G, Xiong Z, et al. Synthesis, structure and dehydrogenation of magnesium amidoborane monoammoniate. Chem Commun, 2010, 46: 5752–5754

117 Diyabalanage H V K, Shrestha R P, Semelsberger T A, et al. Calcium amidotrihydroborate: A hydrogen storage material. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 8995–8997

118 Chua Y S, Wu G, Xiong Z, et al. Calcium amidoborane ammoniate—synthesis, structure, and hydrogen storage properties. Chem Mater, 2009, 21: 4899–4904

119 Zhang Q, Tang C, Fang C, et al. Synthesis, crystal structure, and thermal decomposition of strontium amidoborane. J Phys Chem C, 2010, 114: 1709–1714

120 Genova R V, Fijalkowski K J, Budzianowski A, et al. Towards $Y(NH_2BH_3)_3$: Probing hydrogen storage properties of YX_3/MNH_2BH_3 (X = F, Cl; M = Li, Na) and YH_{x-3}/NH_3BH_3 composites. J Alloy Compd, 2010, 499: 144–148

121 Kang X, Luo J, Zhang Q, et al. Combined formation and decomposition of dual-metal amidoborane $NaMg(NH_2BH_3)_3$ for high-performance hydrogen storage. Dalton Trans, 2011, 40: 3799–3801

122 Wu H, Zhou W, Pinkerton F E, et al. Sodium magnesium amidoborane: The first mixed-metal amidoborane. Chem Commun, 2011, 47: 4102–4104

123 Chua Y S, Li W, Wu G, et al. From exothermic to endothermic dehydrogenation-interaction of monoammoniate of magnesium amidoborane and metal hydrides. Chem Mater, 2012, 24: 3574–3581

124 Fijalkowski K J, Genova R V, Filinchuk Y, et al. $Na[Li[NH_2BH_3)_2]$-the first mixed-cation amidoborane with unusual crystal structure. Dalton Trans, 2011, 40: 4407–4413

125 Xia G, Tan Y, Chen X, et al. Mixed-metal (Li, Al) amidoborane: Synthesis and enhanced hydrogen storage properties. J Mater Chem, 2013, 1: 1810–1820

126 Schlesinger H I, Burg A B. Hydrides of boron. VIII. The structure of the diammoniate of diborane and its relation to the structure of diborane. J Am Chem Soc, 1938, 60: 290–299

127 Luedtke A T, Autrey T. Hydrogen release studies of alkali metal amidoboranes. Inorg Chem, 2010, 49: 3905–3910

128 Wolstenholme D J, Titah J T, Che F N, et al. Homopolar dihydrogen bonding in alkali-metal amidoboranes and its implications for hydrogen storage. J Am Chem Soc, 2011, 133: 16598–16604

129 Wolstenholme D J, Flogeras J, Che F N, et al. Homopolar dihydrogen bonding in alkali metal amidoboranes: Crystal engineering of low-dimensional molecular materials. J Am Chem Soc, 2013, 135: 2439–2442

130 Kang X, Ma L, Fang Z, et al. Promoted hydrogen release from ammonia borane by mechanically milling with magnesium hydride: A new destabilizing approach. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11: 2507–2513

131 He T, Wang J, Chen Z, et al. Metathesis of alkali-metal amidoborane and $FeCl_3$ in THF. J Mater Chem, 2012, 22: 7478–7483

132 Summerscales O T, Gordon J C. Regeneration of ammonia borane from spent fuel materials. Dalton Trans, 2013, 42: 10075–10084
133 Sutton A D, Burrell A K, Dixon D A, et al. Regeneration of ammonia borane spent fuel by direct reaction with hydrazine and liquid ammonia. Science, 2011, 331: 1426–1429
134 Reller C, Mertens F O R L. A self-contained regeneration scheme for spent ammonia borane based on the catalytic hydrodechlorination of BCl_3. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 11731–11735
135 Ramachandran P V, Gagare P D, Sakavuyi K. Reductive amination using ammonia borane. Tetrahedron Lett, 2010, 51: 3167–3169
136 Ménard G, Stephen D W. Room temperature reduction of CO_2 to methanol by Al-base frustrated lewis parts and ammonia borane. J Am Chem Soc, 2010, 132: 1796–1797
137 Zhong B, Huang X, Wen G, et al. Large-scale fabrication of boron nitride nanotubes via a facile chemical vapor reaction route and their cathodoluminescence properties. Nanoscale Res Lett, 2011, 6: 36–44
138 Hamilton E J M, Dolan S E, Mann C M, et al. Preparation of amorphous boron nitride and its conversion to a turbostratic, tubular form. Science, 1993, 260: 659–661
139 Wang Y, Yamamoto Y, Kiyono H, et al. Effect of ambient gas and temperature on crystallization of boron nitride spheres prepared by vapor phase pyrolysis of ammonia borane. J Am Ceram Soc, 2009, 92: 787–792
140 Kim S K, Cho H, Kim M, et al. Efficient catalytic conversion of ammonia borane to borazine and its use for hexagonal boron nitride (white graphene). J Mater Chem A, 2013, 1: 1976–1981
141 Chen X, Zhao J C, Shore S G. Facile synthesis of aminodiborane and inorganic butane analogue $NH_3BH_2NH_2BH_3$. J Am Chem Soc, 2010, 132: 10658–10659
142 Chen X, Gallucci J, Campana C, et al. Anti and gauche conformers of an inorganic butane analogue, $NH_3BH_2NH_2BH_3$. Chem Commun, 2012, 48: 7943–7945

Ammonia borane: A high capacity chemical hydrogen storage material

LI HuiZhen, WANG PengYuan & CHEN XueNian

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

With the world's energy, climate and environment problems becoming even serious, it is urgent to find suitable alternative energy sources. Hydrogen has attracted considerable attention because of its abundant reserves, pollution-free, high energy density, which can provide an efficient and stable clean energy source. How to store hydrogen safely and efficiently is a barrier for its applications in transportation. Boron-nitrogen-hydrogen (B-N-H) compounds have attracted tremendous academic attention due to their high hydrogen storage density and mild hydrogen release condition. Ammonia borane (NH_3BH_3, AB), as a representative of B-N-H compounds with 19.6 wt% hydrogen capacity, moderate thermal stability and low hydrogen release temperature, has been considered to be the most promising hydrogen storage materials. Metal amidoborane (MAB), prepared through replacing one of the hydrogen atoms bonded N in AB by a metal atom, can effectively inhibit the formation of borazine. A lot of theoretical and experimental research has been conducted to improve the performance of these compounds for lowering the hydrogen release temperature, reducing the induction time and decreasing volatile harmful gases borazine, ammonia and diborane. Based on the special dihydrogen bond existing in the ammonia borane, the synthetic methods and dehydrogenation properties of ammonia borane and metal amidoborane with the annexing agent are summarized in this review. In the last part, the regeneration and applications are prospected.

ammonia borane, hydrogen storage materials, dehydrogenation, catalysis

doi: 10.1360/972013-1221