

Ru 基化合物催化制氢的研究进展*

Research Progress of the Ru Based Compound Catalyst of Hydrogen Production

吕韶霞, 梁陆新, 温张凡, 周文政, 郭进, 黎光旭**

LV Shaoxia, LIANG Luxin, WEN Zhangfan, ZHOU Wenzheng, GUO Jin, LI Guangxu

(广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(Guangxi Key Laboratory of New Energy Materials and Related Technologies, College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要: 氢的存储是车载燃料电池发展的关键环节。甲醇在室温下呈液态并且储氢量达 12.6 wt%, 然而分解甲醇制氢需要较高的温度(超过 200°C)和压强(25~50 bar)。最近研究者报道了利用单核钌(Ru)基化合物作催化剂, 在常温常压条件下可以将甲醇分解成 CO₂ 和 H₂; 利用双核 Ru 基化合物作催化剂, 可以将多聚甲醛或甲醛与水的混合溶液有选择性地脱氢生成 H₂ 和 CO₂, 但是关于 Ru 基化合物微观层次的催化机制还需要进一步研究。本文综述了不同配体构型和不同种类配体对催化剂活性的影响及其脱氢路径, 以及催化剂的催化活性和溶液的 pH 值之间的关系, 阐明如何改进现有单核 Ru 基钼型化合物和双核 Ru 基化合物催化剂的性能, 设计催化活性更优良的新型催化剂。

关键词: 催化机理 催化性能 Ru 基化合物 制氢

中图分类号: O643.3, TQ116.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-7378(2016)04-0299-06

Abstract: Hydrogen storage is the key factor in the development of vehicular fuel cell. Methanol is liquid at room temperature and its hydrogen storage capacity is up to 12.6 wt%; however the decomposition of methanol into hydrogen needs higher temperature (more than 200°C) and pressure (25~50 bar). Recently, researchers reported that methanol could be decomposed into CO₂ and H₂ at normal temperature and pressure conditions via using mononuclear Ru based compounds as catalyst. By using dinuclear Ru based compounds as catalyst, poly formaldehyde or the mixed solution of formaldehyde and water could be selectively dehydrogenated into H₂ and CO₂. However, Further research was required on the catalytic micro-mechanism of Ru based compounds. This paper reviewed the effects of different ligand configurations and different kinds of ligands on the catalytic activity and Dehydrogenation

path. Futhermore, the relationship between the catalytic activity of catalyst and pH value of solution would be discussed. This project was expected to improve the performance of existing mononuclear and dinuclear Ru based compounds catalyst, and provide a theoretical basis for a new catalyst that has excellent catalytic activity.

Key words: catalytic mechanism, catalytic activity, Ru based compounds, hydrogen production

收稿日期: 2016-07-03

作者简介: 吕韶霞(1990-), 女, 硕士, 主要从事储能材料研究。

* 国家自然科学基金项目(61264006), 广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118340)和广西自然科学基金杰出青年基金项目(2013GXNSFGA019007)资助。

** 通信作者: 黎光旭(1977-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事储能材料以及锂离子电池的研究, E-mail: gxli@gxu.

edu. cn.

0 引言

当前材料科学的一个主要挑战是探寻更高效的能源存储系统,以解决人类对于能源的各种不同需求。综合衡量环境和经济两方面的因素,将氢作为一种替代能源载体和原料是一个极具前景的解决方案。特别是,储氢材料与氢燃料电池可以组成高效的能源存储系统^[1-3]。氢(123 MJ/kg)具有比化石燃料(46 MJ/kg)更高的能量密度,但由于运输的困难使其受到较大限制。例如,高压和低温这两种物理存储方式面临容器重量及安全性问题。因此,其中一个替代方式是化学储氢,即将两个氢分别以负离子或质子的形式存储在材料当中,这些材料包括金属氢化物^[4-6]、氨硼烷衍生物^[2-3,7]、甲酸^[2,8-17]以及甲醇^[18-21]。然而,氨硼烷衍生物虽然具有非常好的储氢容量($\leq 19.4 \text{ wt}\% \text{ H}_2$),但其燃烧过的燃料几乎无法循环利用^[2-3,7];甲酸基体系虽然性能优良^[8,15-16],但储氢量相对较低($4.4 \text{ wt}\% \text{ H}_2$);到目前为止,在低温条件下($\leq 100^\circ\text{C}$)仍具有较好性能的甲醇基体系($12.6 \text{ wt}\% \text{ H}_2$),也由于其对空气敏感,在氧气条件下可能产生分解等原因,使其应用受到限制。此外,甲酸和甲醇在脱氢过程中需要添加剂,这对于提高储氢量是一个不利条件。水的价格便宜而且储量丰富,其储氢量达 $11 \text{ wt}\%$,是一种相当吸引人的储氢体系,但水在电化学、光裂解和热分解过程中需要大量的能量^[22-23],而且均匀的水裂解过程很难实现,目前为止尚未找到能够在效率和产氢量上满足实用化要求的方法^[24]。甲酸和甲醇的优点是反应产生的气体中只有 H_2 和 CO_2 ,并且在使用钌(Ru)作为催化剂的条件下,没有 CO 和甲烷产生^[8,16,18],而这些因素对于氢燃料电池的实际应用起着决定性的作用,因为附加产物中如果存在 CO,将对燃料电池中的催化剂产生毒害作用。

关于利用甲醇^[20]和甲酸^[17]制氢的研究可以追溯到1960年左右,但是在接下来的约50年时间里,在甲醛辅助下均相催化水分解的研究未见报道。直到2008年,采用催化剂对甲酸基体系生产氢的研究才又重新开始^[15-16]。到了2013年,Nielsen等^[18]首次报道了利用催化剂在常温常压条件下可以将甲醇分解成 CO_2 和 H_2 。

1 单核 Ru 基钌型化合物催化甲醇制氢

1.1 几种典型的 Ru 基钌型配体化合物

甲醇可以作为一种储氢材料,因为它在室温下

呈液态并且储氢量达 $12.6 \text{ wt}\%$ 。利用甲醇分解制氢需要较高的温度(超过 200°C)和压强($25 \sim 50 \text{ bar}$),这些条件限制了甲醇的应用前景^[25-26]。为了使液态甲醇能够在低温条件下进行脱氢,很多研究者采用 Ru 化合物作为催化剂。最近,一种包含钌型配体的有机金属化合物在氢化和脱氢反应中展示出了很好的催化活性^[27-37]。图1给出了几种典型的 Ru 基钌型配体化合物。

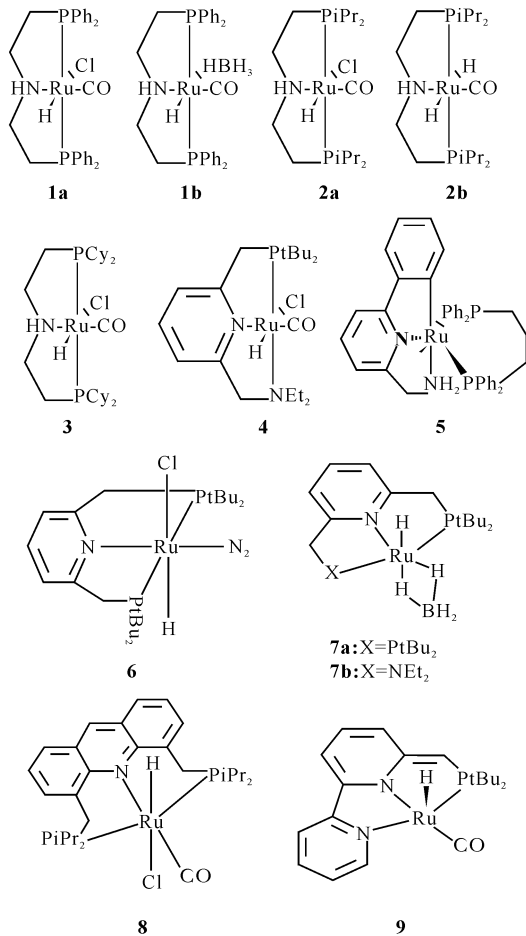


图1 单核 Ru 基化合物

Fig.1 Mononuclear Ru based compounds

Baratta等^[33]的研究指出:化合物5在氢化过程中展示出了高效的催化效果,它可以在短时间内将各种不同的酮类还原成醇类。Meistein课题组^[27,31-32]研究了基于铂氮钌(PNN)型配体的 Ru 化合物4,在其催化作用下,在 $117 \sim 157^\circ\text{C}$ 的温度范围乙醇脱氢得到乙酯。Beller课题组^[18]在 72°C 条件下对一系列的 Ru 基钌型配体化合物进行研究,发现具有氢铂氮钌(HPNP)配合物的钌型催化剂1a, 1b和3可以催化甲醇生成氢气。在催化剂1~5催化下生成的 H_2 纯度很高(没有 CH_4 气体,CO含量 $< 10 \text{ ppm}$)。其中, $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]$

$\text{PPh}_2)_2]$ 催化剂 **1a** 的催化活性最好, 在前 3 h 的反应时间内体系的转化频率 (TOF, 即一个催化剂分子在一个小时中产生的氢分子数目) 稳定在 $121 \sim 124 \text{ h}^{-1}$ 。

1.2 不同种类配体对催化剂活性的影响

为了提高催化活性, 研究者测试了不包含卤化物配体的催化剂。然而, 采用苯环保护的 $[\text{RuH}(\text{BH}_4)(\text{CO})(\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_2)]$ 化合物 **1b** 并没有提高其催化活性 ($\text{TOF} = 121 \sim 126 \text{ h}^{-1}$)。但是, 在没有添加 NaOH 基体的条件下, 用 **1b** 作催化剂却没有氢气产生。利用烷基异丙基替代芳香苯得到 **2a**, 导致系统的 TOF 下降到 $45 \sim 48 \text{ h}^{-1}$ 。与 **1b** 类似, 在没有添加 NaOH 基体的条件下, **2a** 也无法催化甲醇生成氢气。利用体积更大的环乙基替代芳香苯得到催化剂 **3**, 其催化活性较 **2a** 进一步下降 ($29 \sim 31 \text{ h}^{-1}$)。化合物 **4** 在 Beller 课题组^[18] 给出的实验条件下没有展示出催化活性, 化合物 **5** 的催化活性也很低。当温度提高到 95°C 时, **1a** 和 **2a** 展示出了优良的催化活性, **1a** 的 TOF 达 $1\,093 \text{ h}^{-1}$; **2a** 的 TOF 达 $4\,734 \text{ h}^{-1}$, 总的转化次数超过 350 000 次。这使得氢能够在可移设备上传输, 也使得将甲醇作为储氢的载体更接近实用化。

不同研究者对图 1 的几种典型 Ru 基钳型配体化合物的催化活性的研究结果说明, 这类化合物在催化醇类、酸类等脱氢的过程中性能优良。

2 双核 Ru 基化合物催化甲酸、甲醛制氢

2.1 双核 Ru 基化合物催化甲酸制氢

除了上述单核 Ru 基化合物展示出了良好的催化活性外, 双核 Ru 基化合物在催化甲酸、甲醛制氢方面也展示出了优异的催化活性^[16, 38-46], 相关的分子结构如图 2 所示。

Puddephatt 课题组^[38-39] 首先报到了利用双核 Ru 磷化氢化合物 **10** 催化甲酸脱氢, 在室温条件下 TOF 接近 500 h^{-1} 。之后 Wills 课题组^[40-41] 利用 $\text{Ru}(\text{DMSO}_4)$ 和双苯基膦原位生成双核 Ru 化合物 **11**, 并对其进行了详细研究。Bell 课题组^[16, 42-45] 用双核 Ru 磷化氢化合物 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})_2]$ **12** 作为催化剂对甲酸进行脱氢研究, 在连续不断添加甲酸的情况下, 获得很高的转化频率和转化总数。

2.2 双核 Ru 基化合物催化甲醛制氢

Precht 课题组^[46] 在 2014 年报道: 多聚甲醛或甲醛与水的混合溶液是很好的氢分子存储系统, 溶

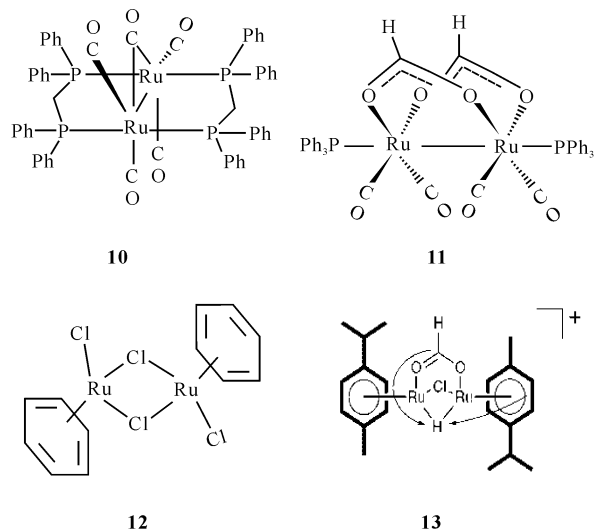


图 2 双核 Ru 基化合物

Fig. 2 Dinuclear Ru based compounds

液中可以形成稳定的甲醛一水化物 ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$), 在双核 Ru 基化合物 **13** 的催化作用下, 甲醛一水化物很容易并且有选择性地脱氢过程中形成 H_2 和 CO_2 (即使是利用浓度只有 37 wt% 的甲醛水溶液稀释的甲醛一水化物溶液, 其产氢量也达到 5.0 wt%)^[46]。在这一系统中, 两种分子都是氢源, 如果取一个当量的水和一个当量的甲醛, 体系的理论产氢量为 8.4%。因此, 甲醛与水混合体系的产氢量要比甲酸 (4.4 wt%) 的高。在低温以及大气环境下, 甲醛和水混合体系也能够在双核 Ru 基化合物 **13** 的催化作用下高效产生氢气。由于甲醛一水化物溶液在催化剂作用下所产生的气体中只包含有 H_2 和 CO_2 , 这使得将水和液态有机溶液作为氢运输系统的氢燃料电池更接近实用化。特别地, H_2 和 CO_2 的气流大小可以控制, 且 H_2 和 CO_2 混合气体很容易分离, 使甲醛一水化物溶液可以在发动机上应用, 这就克服了压力气瓶所存在的技术困难。甲醛和多聚甲醛可以在工业上利用银或者金属氧化物作为催化剂, 通过对甲醇脱氢而得到。甲醇本身可以通过 CO 、可再生能源^[26], 或者 CO_2 的氢化^[19] 而得到。因此, 一个完整的氢存储系统可以这样实现: 甲醇 (CH_3OH) 通过 FORMOX 公司提供的工艺流程生成甲醛 (H_2CO), 然后在水中混合生成甲醛一水化物 ($\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$), 在催化剂作用下产生 H_2 和 CO_2 ; CO_2 通过氢化作用重新生成甲醇^[47]。

甲醛辅助水分解体系所产生的氢可用于燃料电池^[46], 该体系具有两个优点: 一是水直接分解所产生的氧气, 在形成二氧化碳的同时被吸收掉, 使得在体系中没有能够产生氧化作用的氧气, 从而避免了

燃料电池中催化剂的钝化或氧化作用,也避免形成氢气和氧气混合在一起的爆炸性混合物,使得氢气在非燃烧性的液体中生成,这比甲醇体系更安全。二是分离 H_2/CO_2 混合气体要比分离 H_2/O_2 混合气体更容易。上述这些优点使得甲醛辅助水分解体系成为生产氢的一个优良选择,并将有力促进甲醇经济的实现^[21,48]。另外,在净化包含有甲醇杂质的废水时,这一方法可以很容易地将废水催化转化成 H_2 和 CO_2 。

2.3 脱氢路径

为了进一步获取脱氢路径的详细信息、气相的成分以及液态中的各种组分,Prechtl 课题组^[46]利用 2H 和 ^{13}C 对水、甲醛以及多聚甲醛进行了同位素标记。采用质谱分析方法对气相进行分析发现,水和(多聚)甲醛都是形成氢气的氢源^[46]。通过核磁共振(NMR)分析和同位素标记法,发现化合物 **13** (图 2)是催化过程中的催化活性物质。Prechtl 课题组认为甲醛一水化物脱氢的催化过程^[46]与双核 Ru 化合物 $[(Ru(\mu-CO)(CO)_4(\mu-dppm))_2]$ **10** 催化甲酸脱氢的过程相似^[38]。Gao 等^[38]首次报道了在甲酸分解成 CO_2 和 H_2 的过程中,双核 Ru 化合物 **10** 比单核 Ru 化合物具有更强的催化活性。在催化分解甲酸时,双核金属化合物更容易达到配位不饱和状态,因而相对单核过渡金属催化剂而言,双核金属化合物有明显的优势。Gao 等^[38]采用质谱分析、核磁共振等方法确定了甲酸分解过程中出现的几种化合物的分子结构,并据此提出了一个可能的催化反应路径,但是他们所提出的反应路径比较简略,并没有详细讨论反应过程中的细节问题。Scholten 等^[8]研究发现 $[(RuCl_2(p-cymene))_2]$ **12** 对于甲酸脱氢过程起到了明显的催化作用,催化系统的转化频率(TOF)达到 $1\ 540\ h^{-1}$ 。观测发现两种双核 Ru 基化合物分别具有甲酸基氯化物桥和甲酸基氯化物桥,但 Scholten 等^[8]也没有给出催化的具体路径。

3 影响催化剂活性的因素

3.1 碱添加剂对催化过程的作用

有关甲酸和甲醇的报道表明,催化碱的存在对于储氢体系成功地脱氢起着至关重要的作用^[8,15-16,18]。然而,Prechtl 课题组^[46]的研究发现,由甲醛或多聚甲醛生成的甲醛一水化物可以在没有碱添加剂的情况下脱氢,如果添加碱,可以对甲醛一水化物体系在常压下的脱氢过程起到有益的促进和加速作用。

3.2 溶液的 pH 值对催化过程的作用

有研究表明,催化剂的催化活性与溶液的 pH 值有关。Prechtl 课题组^[46]的研究指出,采用 pH 调节剂(K_3PO_4)对反应过程有利,没有加入 pH 调节剂的溶液在反应过程中逐渐变成强酸性溶液,体系的反应速率随着反应溶液的酸性上升而下降。然而,在 $pH=2.4(75\%)$ 和 $pH=9(73\%)$ 之间,体系的转化效率处于稳定状态(转化效率为 $73\% \sim 75\%$),其中在 $pH=5.5(85\%)$ 时达到最高值,在 $pH=1.4(53\%)$ 时降至最低值。Beller 课题组^[18]采用 **1a** 和 **2a** (图 1)作为催化剂研究溶液的 pH 值和生成气体之间的关系,在反应的前 30 min, pH 值为 13, H_2/CO_2 的比值大于 $500:1$; 在 1 h 的时候, pH 值下降到 12, H_2/CO_2 的比值为 $57:1$; 经过约 4 h, pH 值降到 10, H_2/CO_2 的比值为 $4.1:1$; 在接下来的时间里(一直到 18 h), pH 值基本保持不变, H_2/CO_2 的比值稳定在 $3.2:1$ 。可见 pH 值为 10 左右是体系比较稳定的状态。

4 展望

综上所述,在单核 Ru 基钳型化合物和双核 Ru 基化合物的催化作用下,甲醛和甲醇能够在一个大气压,低于 $100^\circ C$ 的条件下生成 H_2 和 CO_2 ,使其成为极具应用前景的储氢材料。单核 Ru 基钳型化合物和双核 Ru 基化合物在催化甲醇、甲酸、甲醛脱氢方面展示出了很好的催化活性。但是,一些关于催化路径(催化机制)和影响催化剂活性的因素,需要作进一步的研究,以设计出性能更好的催化剂,或改进原有催化剂的催化活性。具体可以考虑从以下方向展开:

(1)探索单核 Ru 基钳型化合物和双核 Ru 基化合物催化甲醛、甲醇脱氢的催化机制。催化剂在催化甲醇或甲醛脱氢过程中,有可能起到直接运输质子(H^+)的作用,也有可能是在甲醛或甲醇辅助下运输质子,根据实验测出的部分中间产物,设计出不同的反应路径,运用第一性原理计算方法讨论可能的催化路径。

(2)分析不同配体构型和不同种类配体对催化剂活性的影响,寻找性能更优良的配体构型和配体种类。对于单核 Ru 基钳型化合物,比较对称型配体(PNP 型:如 **1a**, **2a**, **3**, **6** 等)和非对称型配体(PNN 型:如 **4**, **5**, **7b**)对催化活性的影响。PNN 型配体属于半不稳定型结构,其一侧包含不稳定的供体功能基团,另一侧供体则和中心金属原子稳定成

键。比较 PNP 型和 PNN 型配体与甲醇或甲醛相互作用的微观细节,分析其相互作用的微观机制。

(3) 研究单核 Ru 基钳型化合物和双核 Ru 基化合物中金属-配体协同作用。根据实验测出的部分中间产物,假设几种可能的反应路径,寻找反应过程中经历的过渡态,并分析稳定产物中金属和配体之间的相互作用。

参考文献:

- [1] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 345-352.
- [2] PRECHTL M H G, SAHLER S. Hydrogen storage using ionic liquid media[J]. *Current Organic Chemistry*, 2013, 17(3): 220-228.
- [3] SAHLER S, PRECHTL M H G. Advancement in molecular hydrogen storage systems[J]. *Chem Cat Chem*, 2011, 3(8): 1257-1259.
- [4] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 353-358.
- [5] SCHÜTH F, BOGDANOVIĆ B, FELDERHOFF M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage[J]. *Chemical Communications*, 2004(20): 2249-2258.
- [6] FILINCHUK Y, CHERNYSHOV D, NEVIDOMSKY-Y A, et al. High-pressure polymorphism as a step towards destabilization of LiBH_4 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(3): 529-532.
- [7] SAHLER S, KONNERTH H, KNOBLAUCH N, et al. Hydrogen storage in amine boranes: Ionic liquid supported thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(8): 3283-3290.
- [8] SCHOLTEN J D, PRECHTL M H G, DUPONT J. Decomposition of formic acid catalyzed by a phosphine-free ruthenium complex in a task-specific ionic liquid [J]. *Chem Cat Chem*, 2010, 2(10): 1265-1270.
- [9] MORET S, DYSON P J, LAURENCZY G. Direct, in situ determination of pH and solute concentrations in formic acid dehydrogenation and CO_2 hydrogenation in pressurised aqueous solutions using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(13): 4353-4356.
- [10] BODDIEN A, FEDERSEL C, SPONHOLZ P, et al. Towards the development of a hydrogen battery[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8907-8911.
- [11] GRASEMANN M, LAURENCZY G. Formic acid as a hydrogen source - recent developments and future trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8171-8181.
- [12] BODDIEN A, MELLMANN D, GÄRTNER F, et al. Efficient dehydrogenation of formic acid using an iron catalyst[J]. *Science*, 2011, 333(6050): 1733-1736.
- [13] PAPP G, CSORBA J, LAURENCZY G, et al. A charge/discharge device for chemical hydrogen storage and generation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(44): 10433-10435.
- [14] FEDERSEL C, BODDIEN A, JACKSTELL R, et al. A well-defined iron catalyst for the reduction of bicarbonates and carbon dioxide to formates, alkyl formates, and formamides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(50): 9777-9780.
- [15] FELLAY C, DYSON P J, LAURENCZY G. A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(21): 3966-3968.
- [16] LOGES B, BODDIEN A, JUNGE H, et al. Controlled generation of hydrogen from formic acid amine adducts at room temperature and application in H_2/O_2 fuel cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(21): 3962-3965.
- [17] MARS P, SCHOLTEN J J F, ZWIETERING P. The catalytic decomposition of formic acid[J]. *Advances in Catalysis*, 1963, 14: 35-113.
- [18] NIELSEN M, ALBERICO E, BAUMANN W, et al. Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide[J]. *Nature*, 2013, 495(7439): 85-89.
- [19] WESSELBAUM S, VOM STEIN T, KLANKERMAYER J. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(30): 7499-7502.
- [20] MEABURN G M, MELLOWS F W, REIFFSTECK A. Production of hydrogen in the radiolysis of methanol vapour[J]. *Nature*, 1964, 204(4965): 1301-1302.
- [21] OLAH G A. Beyond oil and gas; The methanol economy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(18): 2636-2639.
- [22] SCHÜTH F. Challenges in hydrogen storage[J]. *The European Physical Journal Special Topics*, 2009, 176(1): 155-166.
- [23] EBERLE U, FELDERHOFF M, SCHÜTH F. Chemical and physical solutions for hydrogen storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(36): 6608-6630.
- [24] KOHL S W, WEINER L, SCHWARTSBURD L, et al. Consecutive thermal H_2 and light-induced O_2 evolution from water promoted by a metal complex[J]. *Science*, 2009, 324(5923): 74-77.
- [25] PALO D R, DAGLE R A, HOLLADAY J D. Methanol steam reforming for hydrogen production[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(10): 3992-4021.
- [26] CORTRIGHT R D, DAVDA R R, DUMESIC J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water[J]. *Nature*, 2002,

- 418(6901):964-967.
- [27] ZHANG J, LEITUS G, BEN-DAVID Y. Facile conversion of alcohols into esters and dihydrogen catalyzed by new ruthenium complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(31): 10840-10841.
- [28] SPASYUK D, SMITH S, GUSEV D G. From esters to alcohols and back with ruthenium and osmium catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(11):2772-2775.
- [29] BERTOLI M, CHOULEB A, LOUGH A J, et al. Osmium and ruthenium catalysts for dehydrogenation of alcohols[J]. *Organometallics*, 2011, 30(13): 3479-3482.
- [30] FRIEDRICH A, DREES M, SCHMEDT AUF DER GÜNNE J, et al. Highly stereoselective proton/hydride exchange: Assistance of hydrogen bonding for the heterolytic splitting of H₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(48): 17552-17553.
- [31] GUNANATHAN C, MILSTEIN D. Metal - ligand cooperation by aromatization - dearomatization: A new paradigm in bond activation and "Green" catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44(8): 588-602.
- [32] GUNANATHAN C, MILSTEIN D. Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis [J]. *Science*, 2013, 341(6143):1229712.
- [33] BARATTA W, CHELUCCI G, GLADIALI S, et al. Ruthenium(II) terdentate CNN complexes: Superlative catalysts for the hydrogen-transfer reduction of ketones by reversible insertion of a carbonyl group into the Ru-H bond[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(38):6214-6219.
- [34] ZHANG J, GANDELMAN M, SHIMON L J W, et al. Electron-rich, bulky ruthenium PNP-type complexes. Acceptorless catalytic alcohol dehydrogenation [J]. *Organometallics*, 2004, 23(17):4026-4033.
- [35] ZHANG J, BALARAMAN E, LEITUS G, et al. Electron-rich PNP- and PNN-type Ruthenium(II) hydrido borohydride pincer complexes. Synthesis, structure, and catalytic dehydrogenation of alcohols and hydrogenation of esters[J]. *Organometallics*, 2011, 30(21):5716-5724.
- [36] GUNANATHAN C, SHIMON L J W, MILSTEIN D. Direct conversion of alcohols to acetals and H₂ catalyzed by an acridine-based ruthenium pincer complex [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(9):3146-3147.
- [37] BALARAMAN E, KHASKIN E, LEITUS G, et al. Catalytic transformation of alcohols to carboxylic acid salts and H₂ using water as the oxygen atom source [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(2):122-125.
- [38] GAO Y, KUNCHERIA J, PUDDEPHATT R J, et al. An efficient binuclear catalyst for decomposition of formic acid[J]. *Chemical Communications*, 1998(21): 2365-2366.
- [39] GAO Y, KUNCHERIA J K, JENKINS H A, et al. The interconversion of formic acid and hydrogen/carbon dioxide using a binuclear ruthenium complex catalyst [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000(18):3212-3217.
- [40] MORRIS D J, CLARKSON G J, WILLS M. Insights into hydrogen generation from formic acid using ruthenium complexes [J]. *Organometallics*, 2009, 28(14):4133-4140.
- [41] MAJEWSKI A, MORRIS D J, KENDALL K, et al. A continuous-flow method for the generation of hydrogen from formic acid[J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3(4):431-434.
- [42] BODDIEN A, LOGES B, JUNGE H, et al. Hydrogen generation at ambient conditions: Application in fuel cells[J]. *Chem Sus Chem*, 2008, 1(8/9):751-758.
- [43] JUNGE H, BODDIEN A, CAPITTA F, et al. Improved hydrogen generation from formic acid[J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(14):1603-1606.
- [44] BODDIEN A, LOGES B, JUNGE H, et al. Continuous hydrogen generation from formic acid: Highly active and stable ruthenium catalysts[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, 351(14/15):2517-2520.
- [45] BODDIEN A, GÄRTNER F, FEDERSEL C, et al. CO₂-“neutral” hydrogen storage based on bicarbonates and formates [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(28):6411-6414.
- [46] HEIM L E, SCHLÜRER N E, CHOI J H, et al. Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3621.
- [47] HULL J F, HIMEDA Y, WANG W H, et al. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures [J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(5):383-388.
- [48] OLAH G A. The role of catalysis in replacing oil by renewable methanol using carbon dioxide capture and recycling (CCR) [J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(10):983-987.

(责任编辑:陆雁)