



## 吲哚类LOHCs储放氢催化体系研究进展

王玮<sup>1</sup>, 胡航<sup>1,2</sup>, 赵倩<sup>1,2</sup>, 夏梦琪<sup>1,2</sup>, 张晓<sup>1</sup>, 杨行<sup>1</sup>, 王路海<sup>1</sup>, 刘银东<sup>1</sup>, 王丽涛<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206; <sup>2</sup>中国石油大学(北京), 北京 102249)

**摘要:** 液态有机氢载体(LOHC)技术是实现氢能规模储运与分布式供能的关键路径。吲哚类LOHCs因高安全性和设施兼容性, 展现出广阔的应用前景, 其商业化应用的核心在于高效催化体系的研发。基于此, 本文综述了吲哚类LOHCs储放氢反应机制, 梳理了应用于吲哚类LOHCs储放氢反应的催化剂, 阐述了催化剂结构与性能之间的关系, 并分析了反应温度、压力和溶剂性质等因素对催化性能的影响。指出当前催化体系存在对贵金属的依赖程度高、活性组分原子利用率低以及长周期运行稳定性不足等问题。未来研究应聚焦于开发活性组分负载量低的原子级分散催化剂, 以降低成本、提高原子利用率。借助原位表征技术与理论计算揭示氢溢流效应以及中间产物转化等微观机制, 为催化剂精准设计提供理论依据。结合反应器设计优化等过程强化方法, 实现温和条件下高效储放氢以及催化剂与储氢载体的循环利用, 以推动吲哚类LOHCs在氢能储运中的产业化应用。

**关键词:** 液态有机氢载体; 吲哚及其衍生物; 氢能; 加氢催化剂; 脱氢催化剂

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1035

中图分类号: TK 91

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1236-13

## Research progress in catalytic systems for hydrogen storage and release in indole-based liquid organic hydrogen carriers

WANG Wei<sup>1</sup>, HU Hang<sup>1,2</sup>, ZHAO Qian<sup>1,2</sup>, XIA Mengqi<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao<sup>1</sup>, YANG Hang<sup>1</sup>,  
WANG Luhai<sup>1</sup>, LIU Yindong<sup>1</sup>, WANG Litao<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China; <sup>2</sup>China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** Liquid organic hydrogen carrier (LOHC) technology is a key pathway to large-scale hydrogen storage, transport, and distributed energy supply. Indole-based LOHCs show strong potential owing to their excellent safety and compatibility with existing petroleum infrastructure. The development of efficient catalytic systems is crucial to advancing the commercialization of indole-based LOHCs. Accordingly, this review summarizes the hydrogen storage and release mechanisms of indole-based LOHCs, systematizes catalysts developed for these reactions, elucidates the structure-performance correlations of catalysts, and analyzes the influence of key factors, including reaction temperature, pressure, and solvent properties, on catalytic performance. Nevertheless, current catalytic systems still face

收稿日期: 2025-11-19; 修改稿日期: 2025-12-20。

基金项目: 中国石油重大科技专项 (2023ZZ12)。

第一作者: 王玮 (1996—), 女, 博士, 工程师, 主要从事有机液体储氢技术及催化剂研发, E-mail: ww18612382577@163.com; 通信作者: 王丽涛, 正高级工程师, 主要从事有机液体储氢技术及催化剂研发, E-mail: wanglitao010@petrochina.com.cn。

引用本文: 王玮, 胡航, 赵倩, 等. 吲哚类LOHCs储放氢催化体系研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1236-1248.

**Citation:** WANG Wei, HU Hang, ZHAO Qian, et al. Research progress in catalytic systems for hydrogen storage and release in indole-based liquid organic hydrogen carriers[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1236-1248.

limitations such as reliance on noble metals, low atomic utilization of active components, and inadequate long-term stability. To address these issues, future efforts should focus on developing atomically dispersed catalysts with low metal loading to reduce costs and enhance atomic efficiency. Moreover, combining in situ characterization techniques and density functional theory calculations can elucidate underlying mechanisms, such as hydrogen spillover and intermediate conversion, and guide the rational design of catalysts. Integrating process-intensification strategies, including advanced reactor design, will further enable mild-condition operation and efficient regeneration of catalysts and LOHCs, ultimately accelerating the industrial application of indole-based LOHCs in hydrogen energy storage and transport.

**Keywords:** liquid organic hydrogen carriers; indole and its derivatives; hydrogen energy; hydrogenation catalyst; dehydrogenation catalyst

在全球能源结构向低碳化转型的背景下，氢能作为零碳排放的高效能源载体，其开发利用已成为应对气候变化、保障能源安全的关键战略方向。然而，氢能的规模化应用仍受储运环节技术瓶颈的制约。传统储氢技术中，高压气态储氢的储氢密度低（小于  $40 \text{ kg/m}^3$ ）、压缩能耗高且存在安全隐患。低温液态储氢虽具有较高的储氢密度（ $20\sim 70 \text{ kg/m}^3$ ），但液化能耗高并伴有蒸发损失。固态合金储氢（如  $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{MgH}_2$ ）虽安全性优异，却面临放氢速率慢和循环稳定性差的挑战<sup>[1-3]</sup>。因此，开发兼具高储氢密度、高安全性与良好经济性的储氢技术，已成为推动氢能产业落地的迫切需求。

液态有机氢载体(LOHC)技术以不饱和化合物作为储氢载体，通过发生加氢反应以及相应氢化物脱氢反应实现氢气的可逆存储以及储氢载体的循环利用。LOHC 技术的加氢-脱氢路线如图 1 所示<sup>[4]</sup>。相较于上述 3 种氢气储运方式，LOHC 技术具有以下核心优势。①高储氢密度。质量储氢密度可达 7.29%(十氢化萘)。②高安全性和经济性。规避了高压或深冷条件，可借助现有的油气储运管道进行长距离大规模输送，大幅降低基础设施成本。③高能量利用效率。加氢反应放出的热量可以作为脱氢反应的热量补充，降低整体能耗。④脱氢产物氢气纯度高，可达 99.99%，满足质子交换膜燃料电池应用要求<sup>[5-6]</sup>。基于上述优势，LOHC 技术在可再生能源消纳与长时储能、氢能跨地域运输与分布式供氢和工业领域绿氢替代与移动场景补能等场景中具有广阔的发展前景。

LOHCs 主要可分为芳烃类与含氮杂环芳烃类两大类。芳烃类 LOHCs 包括甲苯、二苯基甲苯和萘

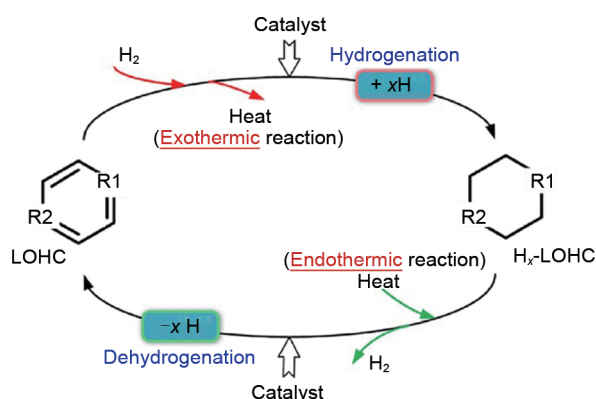


图 1 LOHC 技术的加氢-脱氢路线<sup>[4]</sup>  
Fig. 1 Hydrogenation-dehydrogenation process of the LOHC technology<sup>[4]</sup>

等，具有成本低、来源广的优势，但存在脱氢温度高、易发生副反应等问题<sup>[7]</sup>。含氮杂环芳烃类 LOHCs 以吡啶(ID)、咪唑、喹啉及相应衍生物为代表，氮原子的引入有利于降低脱氢温度，为温和条件下高效脱氢提供结构基础，因而成为近年来的研究热点<sup>[8-9]</sup>。

在含氮杂环芳烃 LOHCs 中，咪唑及其衍生物虽被广泛关注，但其实际应用面临熔点高、脱氢温度高、反应动力学缓慢以及反应路径复杂等问题<sup>[10]</sup>。相比之下，吡啶类 LOHCs 的脱氢温度相对较低、中间产物种类少，具有显著的热力学和动力学优势。表 1 中梳理了吡啶类 LOHCs 的性质与储氢性能。从表 1 可以看出，部分吡啶类 LOHCs 及其全氢化物（如 NMID 和 8H-NMID）的熔点低于  $0^\circ\text{C}$  且沸点均高于  $200^\circ\text{C}$ ，在常温常压下呈液态，可简化反应器设计与系统集成，具备应用潜力。对于在常温下以非液态形式存在的吡啶类 LOHCs，可以通过与低熔点的 LOHCs 混合，使其在工作条件下

以液态形式存在, 进而提升其在实际储氢场景中的适用性<sup>[11]</sup>。

高效的加氢和脱氢催化剂是 LOHC 技术规模化应用的关键。尽管已有综述对含氮杂环芳烃类 LOHCs 储放氢催化体系进行了梳理, 但多数聚焦于咪唑类 LOHCs, 针对吲哚类 LOHCs 的综述较为匮乏, 尤其缺乏对反应路径、催化剂构效关系及工

艺参数影响机制的系统性剖析<sup>[12-13]</sup>。鉴于此, 本文将以吲哚类 LOHCs 为核心, 阐明其加氢和脱氢反应机制, 分析催化剂结构与性能的关系, 总结反应温度、反应压力和溶剂参数等因素对催化性能的影响, 指出当前催化体系面临的关键挑战, 并对未来重点研究方向进行展望, 以为吲哚类 LOHCs 储放氢催化体系的理性设计与优化提供参考。

表 1 吲哚类 LOHCs 的性质和储氢性能

Table 1 Properties and hydrogen storage performance of indole-based LOHCs

储氢体系	熔点/°C	沸点/°C	储氢质量分数/%	参考文献
ID/8H-ID	54/<0	254/186	6.39	[7]
N-甲基吲哚和 8H-N-甲基吲哚(NMID/8H-NMID)	≤-20/≤-25	239/≥230	5.76	[5]
2-甲基吲哚/8H-2-甲基吲哚(2-MID/8H-2-MID)	57/—	273/—	5.76	[14]
4-甲基吲哚/8H-4-甲基吲哚(4-MID/8H-4-MID)	5/—	267/—	5.76	[15]
N-乙基吲哚/8H-N-乙基吲哚(NEID/8H-NEID)	-17.8/—	253.5/—	5.23	[16]
7-乙基吲哚/8H-7-乙基吲哚(7-EID/8H-7-EID)	-14/≤-20	230/≥230	5.23	[6]
1,2-二甲基吲哚/8H-1,2-二甲基吲哚(1,2-DMID/8H-1,2-DMID)	55/<-15	260.5/≥260.5	5.23	[17]
2,3-二甲基吲哚/8H-2,3-二甲基吲哚(2,3-DMID/8H-2,3-DMID)	105/<-10	285/≥285	5.23	[18]

## 1 吲哚类 LOHCs 加氢

### 1.1 加氢机制

吲哚类 LOHCs 加氢反应通式如图 2 所示。吲哚类 LOHCs 的加氢反应常通过形成一系列部分氢化的中间产物逐步完成。如 NEID 在 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化下的加氢路径为“NEID→2H-NEID→4H-NEID→8H-NEID”<sup>[16]</sup>。

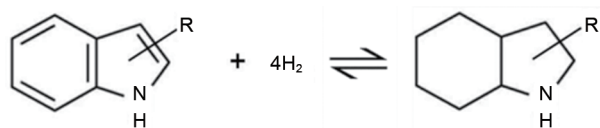


图 2 吲哚类 LOHCs 加氢

Fig. 2 Reaction scheme of the hydrogenation of indole-based LOHCs

吲哚类 LOHCs 的加氢路径受到分子内电子效应、空间位阻以及催化体系等多种因素共同影响<sup>[19]</sup>。现有研究表明, 吲哚类 LOHCs 分子中的六元苯环通常优先于五元吡咯环发生加氢<sup>[6]</sup>。Li 等<sup>[14]</sup>通过 DFT 计算发现, 当 4H-2-MID 中的 C=C 双键位于分子五元环时, 该结构对应的能量低于其余异构体, 则 2-MID 倾向于从苯环侧发生加氢反应形成 2H-2-MID。此外, 当分子中存在取代基时, 会产生空间位阻, 则远离取代基的 C=C 键因其空

间位阻较低而成为优先加氢位点, 反应路径如图 3 (a)所示。2,5-二甲基吲哚(2,5-DMID)的加氢路径也符合上述规律[图 3(b)]<sup>[20]</sup>。催化剂体系显著影响加氢反应中间产物的转化速率。如 Ru/HGS 催化 NMID 加氢过程中仅检测到 4H-NMID 这一种中间产物, 而 Pd/TiO<sub>2</sub> 催化 NMID 加氢过程中还检测到 2H-NMID<sup>[21-22]</sup>。

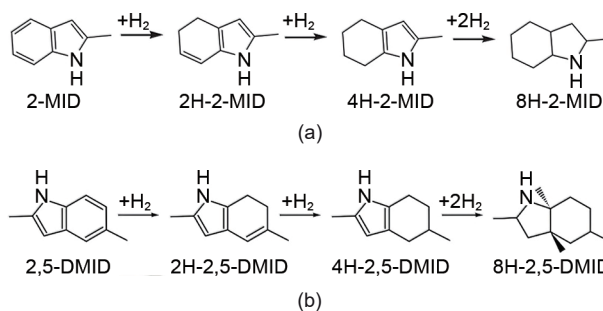


图 3 2-MID 加氢和 2,5-DMID 加氢<sup>[14,20]</sup>: (a) 2-MID; (b) 2,5-DMID

Fig. 3 Hydrogenation of 2-MID and 2,5-DMID<sup>[14, 20]</sup>: (a) 2-MID; (b) 2,5-DMID

四氢化物通常是吲哚类 LOHCs 加氢过程中动力学稳定的中间产物。Zhang 等<sup>[15]</sup>使用 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 4-MID 加氢, 并结合 DFT 计算阐明了中间产物的稳定结构和反应路径, 如图 4 所示。4H-4-MID 的稳定性高于 2H-4-MID, 并且 4H-4-MID 最

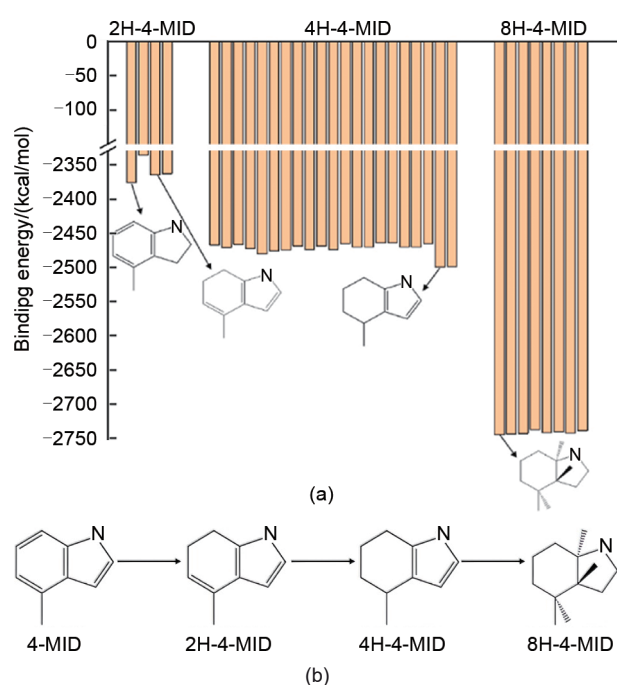


图4 4-MID加氢<sup>[15]</sup>: (a) 4-MID加氢过程中不同异构体的能量柱; (b) 4-MID加氢路径

Fig. 4 Hydrogenation of 4-MID<sup>[15]</sup>: (a) Energy columns for different isomers of the hydrogenation process of 4-MID; (b) hydrogenation route of 4-MID

稳定的分子构型是氢原子占据分子中苯环上C=C双键。进一步计算4-MID及其加氢产物在Ru上的吸附几何构型,发现2H-4-MID具有比4H-4-MID更强的吸附能(-58.48 kcal/mol vs. -38.78 kcal/mol)以及更短的吸附键长(2.253 Å vs. 2.362 Å),这解释了2H-4-MID能够快速转化为4H-4-MID,而后续加氢步骤则相对缓慢。

上述加氢机理研究揭示,吡啶类LOHCs分子加氢反应倾向于从苯环侧开始,且四氢化物进一步加氢相对缓慢。因此,针对性地开发能够高效活化吡啶类LOHCs分子中六元苯环并促进四氢化物快速转化的催化体系,对于实现温和条件下高效加氢具有重要意义。

## 1.2 加氢催化剂

吡啶类LOHCs加氢反应中常用的催化剂包括Ru基、Pt基、Pd基、Ir基和Ni基催化剂等,并以Ru基催化剂为主。表2中梳理了相关催化剂及其性能数据。由表2可知,吡啶类LOHCs加氢反应温度多介于130~190℃,反应压力多介于4~7 MPa。另外,加氢催化剂中活性金属的负载量较

高(多为5%),且催化剂投料量较大(反应物与催化剂的质量比多为10)。其中,投料量为反应物与催化剂质量比;THF为四氢呋喃,P-TSA为对甲苯磺酸。

### 1.2.1 Ru基催化剂

Ru基催化剂在吡啶类LOHCs加氢反应中展现出优异的催化性能。Liu等<sup>[20]</sup>在160℃、5 MPa下分别使用Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化2,5-DMID加氢,结果表明,Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的催化活性最高。Dong等<sup>[16-18]</sup>使用质量分数5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化吡啶类LOHCs加氢,结果证实了Ru基催化剂优异的加氢性能及普适性。NEID、1,2-DMID和2,3-DMID完全转化为全氢化物的反应条件分别为190℃、9 MPa、80 min,160℃、7 MPa、0.5 h以及190℃、7 MPa、4 h。

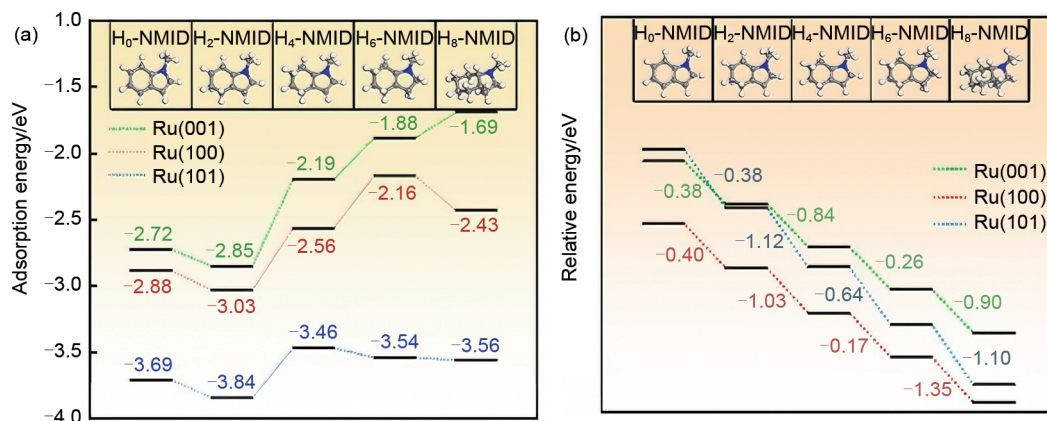
催化剂的性能由其结构决定,而催化剂结构又受到活性组分前驱体、载体结构及制备参数等多种因素的共同影响。Zhou等<sup>[21]</sup>以废水沉淀物为原料,通过化学气相沉积法制备了一种中空石墨烯纳米球(HGS),并对比了Ru前驱体[RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O、Ru(ac)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>RuCl<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O、Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>、Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]对Ru/HGS催化NMID加氢性能的影响。结果表明,以Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>为前驱体时,更易于制备Ru纳米颗粒尺寸小、分散均匀且主要暴露Ru(101)晶面的Ru/HGS催化剂,其加氢性能最优,90℃、3 MPa下反应2 h后,NMID转化率为100%,8H-NMID选择性为99.68%。进一步通过DFT计算研究了加氢过程中H<sub>x</sub>-NMID在不同Ru晶面上的吸附能以及反应能,如图5所示,Ru(101)对NMID、2H-NMID、4H-NMID、6H-NMID和8H-NMID的吸附能力强于Ru(001)和Ru(100),且4H-NMID在Ru(101)上加氢转化为6H-NMID的反应能垒(-0.64 eV)低于Ru(001)(-0.26 eV)和Ru(100)(-0.17 eV),表明Ru(101)是适宜的加氢位点。

催化剂载体作为负载型催化剂的重要组成部分,对催化性能具有显著影响。Ru前驱体为RuCl<sub>3</sub>时,Ru/HGS的加氢性能优于以其他材料(TiO<sub>2</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、MCM-41、ZSM-5、HY、Celite、HAP、AC、CNT、GNS和GNS-CNF)为载体制备的Ru基催化剂,90℃、3 MPa下反应2 h后,NMID转化率为81.97%,8H-NMID选择性为84.71%。HGS丰富的孔结构(总孔体积为2.13 cm<sup>3</sup>/g)、

表2 吲哚类LOHCs加氢催化剂及其催化性能

Table 2 Hydrogenation catalysts and their performance for indole-based LOHCs

储氢介质	催化剂(金属粒径/分散度)	投料量	加氢产物	反应温度/°C	反应压力/MPa	反应时间/h	转化率/选择性/溶剂	参考文献
ID	3% Ru/HGS(1.3 nm/—)	10	8H-ID	150	4	2	100%/99.9%/—	[21]
ID	Rh@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	2H-ID	140	4	24	70%/100%/THF	[19]
ID	5.1% Ru/MgO[(1.8±0.5) nm/(28±3)%]	—	2H-ID,4H-ID	150	5	—	—/—/THF	[23]
NMID	商业5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-NMID	130	6	4	100%/100%/—	[5]
NMID	5% Ru/HGS	10	8H-NMID	90	3	2	100%/99.68%/—	[21]
NMID	1.99% Pd/HTN(—/23.53%)	—	8H-NMID	150	5	6	99.9%/—/—	[22]
NMID	Ni <sub>2</sub> Al <sub>1-re450</sub> (5.5 nm/55.68%)	10	8H-NMID	150	6	2	100%/—/—	[24]
2-MID	5% Pt/C(3 nm/38%)	—	2-甲基吲哚啉(2-MIDL)	60	4	4	97%/—/ethanol, H <sub>2</sub> O,p-TSA	[25]
2-MID	商业5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-2-MID	160	7	2/3	100%/—/1,4-dioxane	[14]
2-MID	0.42% Ru(Na)/Beta(—/93.15%)	—	8H-2-MID	120	6	2	98.96%/—/—	[26]
2-MID	3% Ru/HGS(1.3 nm/—)	10	8H-2-MID	150	4	2	100%/99.8%/—	[21]
2-MID	1.3% Ru/YH <sub>3</sub> (约5 nm)	20	8H-2-MID	130	7	10	100%/—/—	[27]
4-MID	商业5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-4-MID	190	7	3	100%/—/1,4-dioxane	[15]
1,2-DMID	商业5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-1,2-DMID	160	7	0.5	100%/—/1,4-dioxane	[17]
2,3-DMID	商业5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-2,3-DMID	190	7	4	100%/—/mesitylene	[18]
2,5-DMID	商业5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-2,5-DMID	150	5	4/3	100%/—/1,4-dioxane	[20]
NEID	5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-NEID	190	9	4/3	100%/—/hexane	[16]
7-EID	商业5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8H-7-EID	160	7	1.5	100%/—/hexane	[6]

图5 加氢过程中H<sub>x</sub>-NMID在Ru不同晶面上的吸附能和反应能<sup>[21]</sup>: (a) 吸附能; (b) 反应能Fig. 5 The adsorption energy and reaction energy of H<sub>x</sub>-NMID on different crystal planes of Ru during the hydrogenation process<sup>[21]</sup>: (a) Adsorption energy; (b) reaction energy

大比表面积(266.7 m<sup>2</sup>/g)以及表面丰富的功能基团,可促进Ru物种均匀分散,增强HGS与Ru物种间的相互作用,进而提升Ru/HGS的加氢性能<sup>[21]</sup>。Ge等<sup>[26]</sup>的研究结果也证实催化剂载体的重要作用,以具有高比表面积(844.41 m<sup>2</sup>/g)以及丰富酸位点的\*BEA沸石为载体,制备了Ru单原子催化剂[Ru

(Na)/Beta],并将其用于催化2-MID加氢。结果表明,在120°C、6 MPa下反应2 h后,2-MID转化率达98.96%。Ru(Na)/Beta优异的加氢性能归因于\*BEA沸石的大比表面积有利于形成高分散的Ru单原子位点,增强氢活化能力。此外,载体上的酸性位点可以促进加氢过程中的氢溢流效应,进而提升

催化性能。

除了催化剂结构，反应温度以及反应压力等条件也会影响催化剂的加氢性能<sup>[28-29]</sup>。反应温度提高有利于加氢反应进行，如反应温度从120℃提升至160℃时，2,5-DMID达到理论储氢量所需时间从4 h缩短至1.5 h<sup>[20]</sup>。但是，超过一定的温度值后，加氢速率增势减弱，如4-MID的加氢反应速率在160~190℃内随温度的提高而增大，但超过190℃后增速趋缓<sup>[15]</sup>。反应压力增大，溶解氢增加，推动反应平衡正向移动，表现为反应速率提高。如2,5-DMID加氢反应速率在3~6 MPa内随反应压力的提高而增大，当压力高于4 MPa时，均可在1 h内实现完全加氢<sup>[20]</sup>。类似地，超过一定的压力值后，反应压力对加氢速率的影响减弱，如当压力从5 MPa增至6 MPa时，7-EID的加氢反应速率急剧增大，而当压力从6 MPa增至8 MPa时，反应速率未出现明显提升，且7 MPa与8 MPa下的吸氢曲线几乎完全重合<sup>[6]</sup>。

### 1.2.2 Pd基催化剂

Pd基催化剂也是一种被广泛关注的咪唑类LOHCs加氢催化剂，其加氢性能同样受到催化剂结构和催化环境的共同调控。为探究载体结构对Pd基催化剂加氢性能的影响，Lee等<sup>[22]</sup>通过溶剂热法合成了层状钛酸盐纳米片(HTN)，并通过尿素辅助沉积-沉淀法以及NaBH<sub>4</sub>还原处理，在HTN及其煅烧后制备的层状TiO<sub>2</sub>(HT)表面实现了Pd物种的高分散负载，制备流程如图6所示。NMID加氢评价结果表明，Pd/HTN的催化性能优于Pd/HT，在150℃、5 MPa下反应6 h后，NMID转化率可达99.9%。究其原因，HTN表面丰富的氧空位以及路易斯酸碱位点，促进了氢溢流效应，并通过金属-载体相互作用使Pd物种处于缺电子状态，从而提升加氢性能。此外，在连续5次循环后，Pd/HTN仍具有较高的催化性能，表明出良好的结构稳定性和循环耐久性。

催化剂活性组分和反应物分子结构均会影响催化剂的稳定性。Ahsan等<sup>[30]</sup>采用连续流反应器评估了催化剂稳定性，并结合分析表征确定催化剂失活机制包括结焦、烧结和浸出。Pd/SiO<sub>2</sub>在催化NMID加氢时，出现不可逆烧结，而Ni/SiO<sub>2</sub>在催化NMID加氢过程中表现出抗烧结性能，表明烧结受到催化剂活性组分的影响。相比之下，Pd/SiO<sub>2</sub>在催化ID加氢时，未发生烧结，仅发生可逆的结焦失活，这

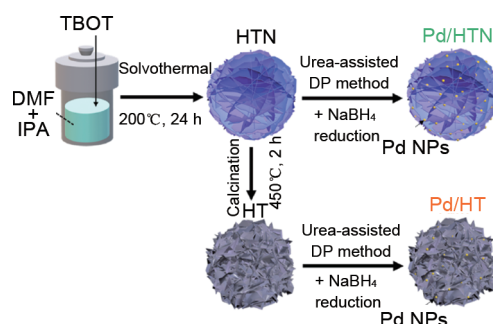


图6 HTN和HT的合成以及Pd/HTN和Pd/HT催化剂的制备<sup>[22]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of the synthesis of HTN and HT and the resulting Pd/HTN and Pd/HT catalysts<sup>[22]</sup>

表明烧结与反应物分子结构密切相关。进一步研究具有不同碱性和立体特性的1,2-DMID、5-MID和NEC加氢过程发现，催化剂稳定性与反应分子碱性之间缺乏单调相关性，而反应分子的立体结构和电子性质共同影响烧结行为。

Pd基催化剂也适用于催化含氮杂环芳烃混合物体系加氢<sup>[31]</sup>。上海簇睿低碳能源技术有限公司<sup>[32]</sup>使用Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂评价混合含氮杂环芳烃的储氢量，如混合物(NECZ和NMID的质量分数均为20%、二苯甲基甲苯的质量分数为60%)储氢量为5.95%。

### 1.2.3 其他催化剂

除Ru基和Pd基催化剂外，Rh基、Pt基、Ir基和Ni基等催化剂也被用于催化咪唑类LOHCs加氢。Rh基催化剂多用于催化咪唑类LOHCs的选择性部分加氢。Mévellec等<sup>[33]</sup>以HEA-16-Cl作为稳定剂，通过NaBH<sub>4</sub>还原法制备Rh(0)胶体悬浮液，并将其用于选择性催化NMID加氢为2H-NMID。结果表明，在20℃下，反应5.9 h后，转换频率(TOF)为17 h<sup>-1</sup>。Nasiruzzaman等<sup>[19]</sup>以超顺磁性氧化铁纳米颗粒为载体，通过氨水原位还原法制备了亚纳米级Rh颗粒均匀分散的Rh@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，并将其用于催化含氮杂环芳烃加氢。结果表明，在140℃、4 MPa，添加THF的条件下反应24 h后，ID转化率为70%，IDL选择性为100%。苏州中车氢能动力技术有限公司<sup>[31]</sup>采用Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>测定混合含氮芳烃物质的储氢容量。当7-MID与7-EID的质量分数分别为40%和60%时，在170℃、4 MPa下测得混合物的储氢质量分数为5.442%。

在咪唑类LOHCs加氢反应中，Pt基催化剂的

催化性能往往通过与布朗斯特酸的协同效应得到提升。Kulkarni等<sup>[34]</sup>研究ID选择性加氢制备IDL时发现,布朗斯特酸(如p-TSA)可质子化吡啶中亲核性最强的C-3位,暂时破坏其杂环的芳香性,形成水溶性亚胺阳离子中间体,如图7所示。该中间体溶于水相后,一方面通过水溶性中间体与不溶性ID之间的相分离阻隔其他ID分子的亲核进攻;另一方面水分子对亚胺阳离子的溶剂化作用进一步消除了空间位阻可用性,从而有效抑制聚合副反应。因此,该亚胺阳离子可迅速在Pt/C催化下加氢生成IDL。Bernas等<sup>[25]</sup>的实验结果也证实反应体系中添加布朗斯特酸有利于提升催化性能。在60℃、4 MPa下,未添加酸时(甲苯作溶剂),5% Pt/C催化2-MID加氢的TOF仅为5.0 h<sup>-1</sup>,而添加p-TSA的条件下(乙醇和水作溶剂),TOF可达45.8 h<sup>-1</sup>。

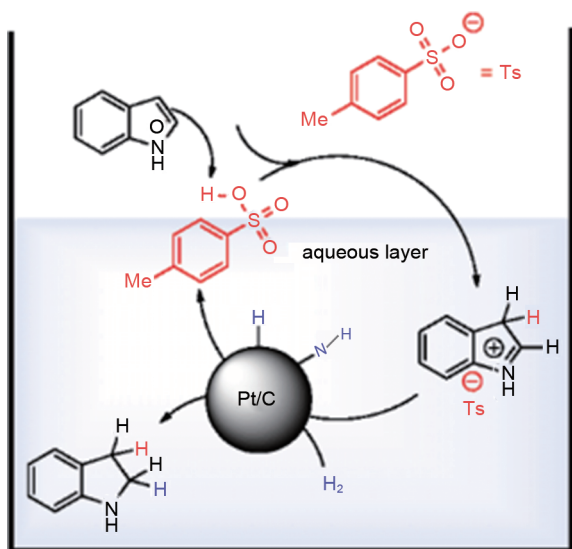


图7 水中酸促进Pt/C催化ID加氢生成IDL的反应机理<sup>[34]</sup>

Fig. 7 Mechanism for acid-induced Pt/C-catalyzed hydrogenation of ID to IDL in water<sup>[34]</sup>

Ir基催化剂的相关研究多集中于吡啶类LOHCs的不对称加氢<sup>[35-36]</sup>。Liu等<sup>[35]</sup>开发出高效铱/双膦-硫脲配体ZhaoPhos催化体系,并将其用于未保护吡啶、2-烷基取代及2,3-二取代未保护吡啶的不对称加氢反应。结果表明,在布朗斯特酸存在下,该催化体系表现出高反应活性与优异立体选择性(75%~99%产率、对映体过量率86%~99%、非对映体比例超20:1)。

Ni基催化剂为非贵金属催化剂,具有显著的成本优势。陕西氢易能源科技有限公司<sup>[37]</sup>公开了一种

用于催化NEID加氢的含Ni催化剂,在180℃、8 MPa下反应4 h后,NEID转化率为100%,8H-NEID选择性为90%。Ahsan等<sup>[30]</sup>采用质量分数0.59% Ni/SiO<sub>2</sub>催化吡啶类LOHCs加氢,结果表明,在100℃、3.5 MPa下,ID生成2H-ID以及NMID生成2H-NMID的转化速率分别为2.7 min<sup>-1</sup>和3.1 min<sup>-1</sup>。全洪林等<sup>[24]</sup>采用共沉淀法合成了系列镍铝比不同的水滑石催化剂,并将其用于催化NMID加氢,结果表明,当Ni与Al的物质的量比为2,还原温度为450℃时,制备的Ni<sub>2</sub>Al<sub>1-re450</sub>的催化活性最高,在150℃、6 MPa下反应2 h后,NMID可完全转化。

总体而言,吡啶类LOHCs的加氢催化体系已初步建立,但其进一步发展仍面临诸多挑战。现有加氢催化体系普遍使用高负载量的商业Ru基催化剂(如质量分数5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),其活性组分粒径大,原子利用率低且易失活。反应过程中催化剂投料量大,成本高。值得注意的是,目前多数研究仍处于实验室规模的间歇反应阶段,催化剂长周期稳定性与规模化应用潜力未得到充分验证。为突破上述瓶颈,未来研究可从催化剂结构设计和反应过程强化两个方面着手。聚焦于开发低载量的原子级分散催化剂,并通过载体改性(引入适宜的酸碱位点、氧空位)以及反应体系调控(如添加布朗斯特酸)等方式,强化金属-载体相互作用与氢溢流效应,从而优化加氢反应路径。同时,积极探索低温、低压的连续流工艺,以推动吡啶类LOHCs技术的商业化进程。

## 2 氢化吡啶类物质脱氢

### 2.1 脱氢机制

氢化吡啶类物质脱氢反应通式如图8所示。Safronov等<sup>[38]</sup>综合运用差示扫描量热法、蒸腾法以及DFT计算等,系统研究了吡啶类LOHCs的热化学性质。结果表明,在ID中引入烷基取代基能够有效降低氢化吡啶类物质的脱氢反应焓。脱氢反应焓降低值与取代位置相关,单甲基取代可使脱氢反应焓最高降低3.1 kJ/mol (H<sub>2</sub>)。多重烷基取代可增强这一效应,如8H-2,3-DMID的脱氢反应焓比8H-ID低4.6 kJ/mol (H<sub>2</sub>)。

氢化吡啶类物质脱氢遵循逐步脱氢路径,且分子中五元环比六元环更易于脱氢<sup>[39]</sup>。Clot等<sup>[40]</sup>通过

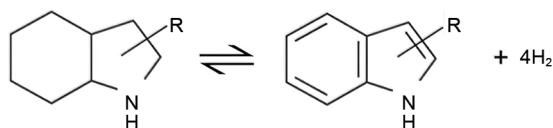
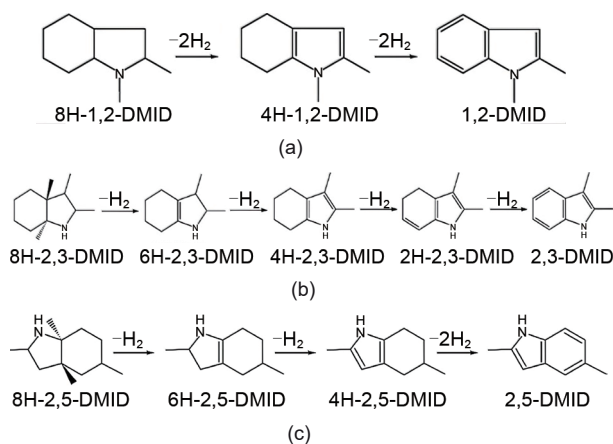


图8 氢化吡啶类物质脱氢

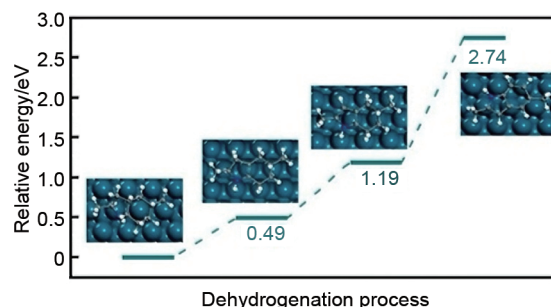
Fig. 8 Dehydrogenation of hydrogenated indoles

DFT 计算研究了含氮杂环化合物结构与其脱氢反应热力学之间的关系, 发现五元环结构在热力学上比六元环更有利于氢气释放。另外, 向分子中引入N原子(无论是作为环内原子还是环取代基, 尤其是在1、3位)均能显著促进脱氢。Dong 所在课题组<sup>[17-18,20]</sup>采用商业质量分数5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分别催化8H-1,2-DMID、8H-2,3-DMID和8H-2,5-DMID脱氢, 并结合DFT计算研究了反应路径。结果表明, 这3种化合物的脱氢路径均遵循: 分子中五元环优先脱氢, 随后六元环逐步脱氢, 直至生成完全脱氢产物, 如图9所示。

图9 脱氢路径: (a) 8H-1,2-DMID<sup>[17]</sup>; (b) 8H-2,3-DMID<sup>[18]</sup>; (c) 8H-2,5-DMID<sup>[20]</sup>Fig. 9 Dehydrogenation of (a) 8H-1,2-DMID<sup>[17]</sup>; (b) 8H-2,3-DMID<sup>[18]</sup>; (c) 8H-2,5-DMID<sup>[20]</sup>

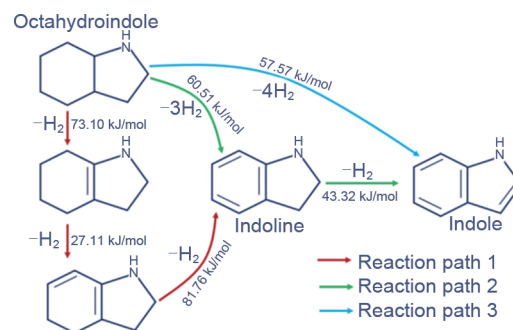
四氢化物也是脱氢反应中动力学稳定的中间产物。Liu等<sup>[20]</sup>使用VASP软件研究了8H-2,5-DMID在Pd(111)表面的脱氢过程, 如图10所示。8H-2,5-DMID转化为6H-2,5-DMID、6H-2,5-DMID转化为4H-2,5-DMID以及4H-2,5-DMID转化为2,5-DMID的反应能分别为0.49 eV、0.70 eV和1.55 eV, 即4H-2,5-DMID转化为2,5-DMID需要的能量最大, 容易在脱氢反应体系中累积。

氢化吡啶类物质的脱氢动力学与反应分子结构密切相关。Dong等<sup>[15-6,16]</sup>采用商业质量分数5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图10 8H-2,5-DMID脱氢过程能量图<sup>[20]</sup>Fig. 10 Energy diagram of the dehydrogenation process of 8H-2,5-DMID<sup>[20]</sup>

分别催化8H-NMID、8H-NEID和8H-7-EID脱氢, 并依据阿伦尼乌斯公式计算出表观反应活化能分别为122.9 kJ/mol、126.7 kJ/mol和101.9 kJ/mol, 这表明脱氢动力学的差异可归因于反应物在催化剂表面的吸附-脱附行为, 而该行为受到不同长度及取代位置的烷基取代基产生的空间位阻的强烈影响<sup>[17]</sup>。

氢化吡啶类物质的脱氢路径受到反应分子结构、催化剂以及反应条件等多种因素的影响, 并非总是分子中五元环优先脱氢。Ouma等<sup>[41]</sup>通过DFT计算研究了8H-ID在Pt(111)表面上脱氢过程中所涉及反应物与产物的吸附性质, 并推导脱氢机制, 如图11所示。反应路径1中, 8H-ID脱除首个H<sub>2</sub>的反应能(73.10 kJ/mol)高于反应路径2中直接脱除3个H<sub>2</sub>分子生成IDL的反应能(60.51 kJ/mol), 表明8H-ID脱氢更倾向于通过路径2而非路径1进行。此外, 反应路径2中生成IDL的反应能与反应路径3直接生成ID的反应能(57.57 kJ/mol)相近, 故研

图11 8H-ID的不同反应路径及脱氢反应能<sup>[41]</sup>Fig. 11 Calculated dehydrogenation reaction energies along different reaction paths of 8H-ID<sup>[41]</sup>

究推测8H-ID沿反应路径3或者同时沿反应路径2和3进行脱氢反应。这一理论计算结果与Bachmann等<sup>[42]</sup>的实验结果一致。

上述脱氢机理研究揭示, 氢化吡啶类物质的脱氢倾向于从五元环侧开始, 且四氢化物动力学稳定。因此, 针对性地开发能够高效活化氢化吡啶类物质分子中五元环, 并促进四氢化物快速转化的催化体系, 对于实现温和条件下的高效脱氢具有重要的研究意义。

## 2.2 脱氢催化剂

目前, 用于催化氢化吡啶类物质脱氢的催化剂

包括 Pd 基、Pt 基、Ru 基和 Ni 基催化剂等, 其中 Pd 基催化剂应用最为广泛。表 3 中梳理了氢化吡啶类物质脱氢催化剂及其催化性能数据。从表 3 中可以看出, 脱氢反应温度主要介于 140~200℃, 反应压力均为 101 kPa。脱氢催化剂中活性金属负载量较高(质量分数多为 5%), 粒径较大且催化剂投料量大(反应物与催化剂的质量比多为 5)。其中, 反应压力均为 101 kPa; 投料量为反应物与催化剂的质量比。

表 3 氢化吡啶类物质脱氢催化剂及其催化性能

Table 3 Dehydrogenation catalysts and their catalytic performance for hydrogenated indoles

氢化吡啶类物质	催化剂(金属粒径/分散度)	投料量	脱氢产物	反应温度/℃	反应时间/h	转化率/选择性/溶剂	参考文献
8H-ID	商业 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.95 nm/—)	9	ID	180	6	61.98%/18.94%/—	[7]
8H-NMID	商业 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	NMID	200	3	100%/—/—	[5]
8H-NMID	商业 5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.95 nm/—)	10	NMID	180	6	75.11%/45.05%/—	[7]
8H-NMID	1.99% Pd/HTN(—/23.53%)	—	NMID	170	8	98.9%/—/—	[22]
8H-NMID	1.87% Pd/STO(2.52nm/47.41%)	—	NMID	170	8	100%/—/—	[39]
8H-NMID	商业 5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13.06 nm/—)	—	NMID	170	4	100%/62.2%/—	[5]
IDL	5% Pd/SiO <sub>2</sub>	—	ID	100	1	81%±1%/—/—	[43]
8H-2-MID	5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2-MID	190	4	100%/—/decahydronaphthalene	[14]
8H-4-MID	商业 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4-MID	150	7/6	100%/—/mesitylene	[15]
8H-1,2-DMID	商业 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1,2-DMID	200	1	100%/—/decalin	[17]
8H-NEID	5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	NEID	190	4	96%/—/—	[16]
8H-7-EID	商业 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	7-EID	190	4.5	100%/—/—	[6]
8H-2,3-DMID	商业 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2,3-DMID	210	8	100%/—/—	[18]
8H-2,5-DMID	商业 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2,5-DMID	210	2	98%/—/ mesitylene	[20]
24% 12H-NECZ 40% 8H-2-MID 36% 12H-NPCZ	5% PdO/Zr-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (4.9nm/—)	2	NECZ、2-MID、NPCZ	140	8	约 100%/—/—	[11]

### 2.2.1 Pd 基催化剂

Pd 基催化剂是一类性能优异的氢化吡啶类物质脱氢催化剂。相同催化条件下, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 8H-2,5-DMID 脱氢的活性优于 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[20]</sup>。Dong 等<sup>[16]</sup>使用商业 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化多种氢化吡啶类物质脱氢, 证实了 Pd 基催化剂优异的脱氢性能, 如 8H-NEID 在 190℃ 下反应 4 h 可转化 96%, 8H-2,5-DMID 在 210℃ 下反应 2 h 可转化 98%<sup>[20]</sup>, 而 8H-1,2-DMID 在 200℃ 下反应 1 h 以及 8H-2,3-DMID 在 210℃ 下反应 8 h 即可实现完全脱氢<sup>[18,20]</sup>。

催化剂结构决定其催化性能。为探究催化剂载体的影响, Park 等<sup>[39]</sup>研究了钛酸盐型钙钛矿(ATiO<sub>3</sub>)中 A 位阳离子(Ca、Sr 和 Ba)对 Pd/ATiO<sub>3</sub> 催化 8H-NMID 脱氢性能的影响。结果表明, Pd/SrTiO<sub>3</sub>(Pd/STO)的

脱氢性能最优, 在 170℃ 下反应 8 h 后, 8H-NMID 完全转化。此外, 在连续三次循环测试中, H<sub>2</sub> 释放量几乎没有变化(质量分数为 5.76%、5.68% 和 5.71%), 且电镜分析结果表明反应前后催化剂中 Pd 物种粒径基本不变(2.52 nm), 即 Pd/STO 具有高稳定性。进一步分析确定, Pd/STO 表面适中的氧空位和丰富的酸碱位点使 Pd 呈缺电子态, 促进富氢芳香分子的强吸附、高效的氢气吸附以及活性位点再生, 从而提高其催化活性和稳定性。载体改性可优化催化剂结构, 进而提升催化性能。Chen 等<sup>[11]</sup>通过原位 Zr 掺杂制备富含碳空位的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(Zr-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 并采用液相还原法制备了 PdO/Zr-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 将其用于催化由 12H-NECZ(24%)、8H-2-MID(40%) 和 12H-NPCZ(36%) 组成的液态混合物脱氢, 结果表明, 在 140℃ 下反应 8 h 后, 各组分转化率接近

100%，完全脱氢产物(NECZ、2-MID和NPCZ)的收率分别为96%、89%和96%。结合多种分析表征确定，相比于 $C_3N_4$ ， $Zr-C_3N_4$ 具有更丰富的空位缺陷、更充足的孤对电子以及更快的电子转移速率，增强了金属-载体相互作用，进而提升了PdO的分散度和脱氢活性。图12为PdO/ $Zr-C_3N_4$ 的结构与催化性能示意图。

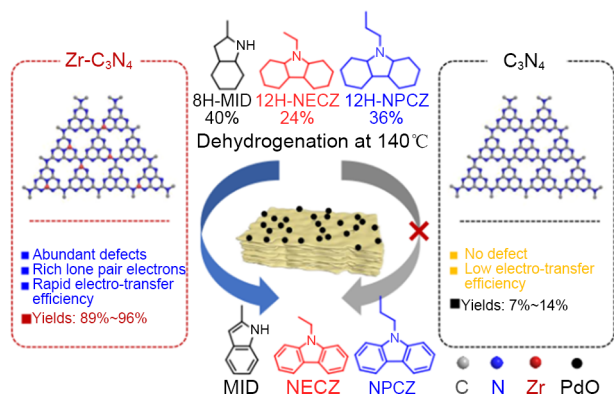


图12 PdO/ $Zr-C_3N_4$ 的结构与催化性能示意图<sup>[11]</sup>

Fig. 12 Schematic diagram of the structure and catalytic performance of the PdO/ $Zr-C_3N_4$ <sup>[11]</sup>

反应参数如反应温度、溶剂性质以及催化剂用量等，均会影响脱氢催化性能。高温有助于克服反应能垒，提高脱氢速率，如反应温度从190℃升到200℃，8H-1,2-DMID的脱氢反应速率常数从 $0.03 \text{ min}^{-1}$ 骤增至 $0.104 \text{ min}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。反应体系中添加的溶剂不仅能分散反应物质，还可能通过竞争吸附等方式影响催化性能。Li等<sup>[19]</sup>在8H-2-MID脱氢体系中添加十氢化萘作为溶剂，发现反应温度190℃和200℃时对应的反应速率曲线相近，推测是由于十氢化萘在超过180℃时自身发生脱氢反应，与目标反应物在催化剂表面形成竞争吸附，从而抑制了反应物进一步脱氢。催化剂用量则直接关系到脱氢效果和反应经济性。Yang等<sup>[9]</sup>研究发现，在170℃下，当商业5% Pd/ $Al_2O_3$ 催化剂用量增加至12%时，8H-1-MID的脱氢性能随之提升，但超过12%后，氢气释放量反而降低，这可能是由于催化剂过量会导致其分散性变差，从而限制了催化剂活性位点和反应物之间的有效接触。

### 2.2.2 Pt基催化剂

理论计算结果表明，Pt基催化剂在催化氢化吡啶类物质脱氢时具有高活性和高选择性。Bachmann等<sup>[44]</sup>在研究2-MID、2-MIDL和8H-2-MID在Pt(111)

表面上的低温吸附和连续脱氢行为时，发现2-MID、2-MIDL和8H-2-MID对应的初始脱氢温度较低，分别约为270 K、240 K和230 K，这表明Pt(111)具有高脱氢活性。Pt基催化剂的高选择性源于其在催化ID及其氢化物(如IDL和8H-ID)脱氢过程中，会生成一种稳定的平躺吸附的吡啶化物(indolide)。该中间体的平躺吸附构型仅定向激活脱氢所需的化学键，可避免反应分子过早分解。同时，平躺吸附增大了反应分子与催化剂表面的接触面积，分散局部电荷密度，防止单一位点过度活化导致环结构破裂，减少副反应。另外，吡啶化物可稳定存在的温度区间覆盖IDL和8H-ID脱氢为ID的关键温度范围，因而可实现高ID选择性<sup>[45]</sup>。

### 2.2.3 其他催化剂

除Pd基和Pt基催化剂外，Ni基、Ir基和Co基催化剂<sup>[46-47]</sup>也被用于催化氢化吡啶类物质脱氢。Steinhauer等<sup>[48]</sup>对ID、IDL和8H-ID在Ni(111)上的脱氢行为开展研究，结果表明，ID在130 K即于氮原子处发生脱氢形成吡啶化物；IDL在180 K于吡咯环和氮原子上同时脱氢，直接生成吡啶化物；而8H-ID则从230 K开始反应，经历多个脱氢中间体步骤，直至340 K以上才形成吡啶化物，具体反应路径如图13所示。Ni(111)在较低温度下即可引发IDL脱氢，且无中间产物，表明Ni(111)对特定脱氢路径具有高选择性。基于此，未来可考虑开发含Ni的双金属或合金脱氢催化剂。

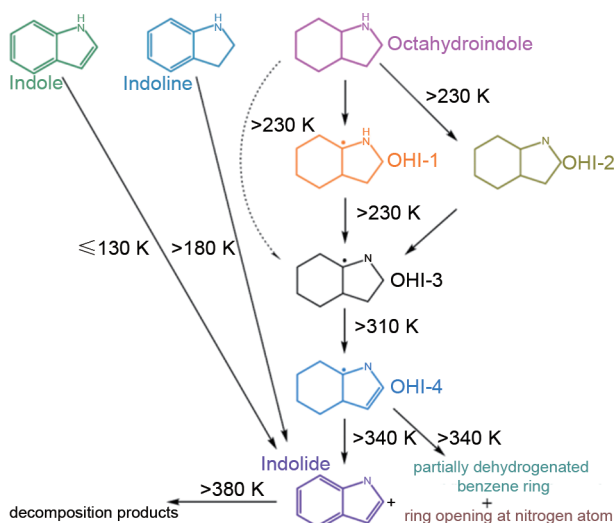


图13 ID、IDL和8H-ID在Ni(111)上的脱氢反应路径<sup>[48]</sup>  
Fig. 13 Reaction pathway of ID, IDL and 8H-ID on Ni(111)<sup>[48]</sup>

催化吡啶类化合物脱氢的铱基催化剂体系以钳形配合物为典型代表<sup>[49]</sup>。Søgaard等<sup>[50]</sup>使用 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$ (Crabtree催化剂)在120~140℃下实现了2-MIDL高效脱氢, 2-MID选择性达100%。进一步以熔融态 $[\text{PPh}_4][\text{NTf}_2]$ 作为催化剂固定相构建液-液双相反应体系, 成功解决均相催化剂难以分离回收的难题。

相比于吡啶类LOHCs加氢催化体系, 其面向氢能储运的脱氢催化体系发展相对缓慢。类似的, 脱氢催化剂多为商业催化剂(如5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 同样存在活性金属负载量高、活性组分粒径大、原子利用率低以及催化剂稳定性差等问题。为保证脱氢效果, 反应体系中需要投入大量催化剂, 导致成本提高。此外, 脱氢催化体系相关研究也多处于实验室级间歇反应研究阶段, 缺乏对催化剂长周期运行稳定性的系统评估。为突破这些瓶颈, 未来研究可聚焦于筛选与设计功能化载体, 用于制备低负载量且高分散的团簇或合金催化剂, 并精细调控反应环境, 以实现氢化吡啶类物质在温和条件下高效脱氢。

### 3 总结与展望

氢能是实现“双碳”目标的关键清洁能源, 其高效安全的储运技术是推动氢能规模化应用的关键。在各类储运氢技术中, LOHC技术因具备高储氢密度和优越的安全性能, 已成为跨区域氢能输运与分布式供氢的优选方案。其中, 吡啶类LOHCs凭借其较低的脱氢反应焓, 可在较低温度下实现氢气的可逆储放, 应用潜力显著。

高性能催化体系是吡啶类LOHCs突破商业化应用瓶颈的核心, 当前吡啶类LOHCs储放氢催化体系面临以下问题。①活性组分多为贵金属(加氢催化剂活性组分主要为Ru, 脱氢催化剂活性组分主要为Pd), 负载量高(多为3%~5%), 活性组分粒径大, 原子利用率低且易失活。②催化剂投料量大、成本高。③加氢/脱氢反应研究多处于实验室级间歇反应阶段, 长周期运行的稳定性评价数据不足。

未来可以结合催化剂设计与过程强化, 推动吡啶类LOHCs商业化应用。催化剂设计方面, 可构建原子级分散催化剂, 或引入Fe、Co、Ni等非贵金属, 制备双金属或合金催化剂, 以提升活性金属

利用率, 降低催化剂成本, 并结合载体改性以及制备工艺优化等方式调控催化剂的几何结构与电子结构, 从而提高催化性能。此外, 可借助DFT计算以及原位表征技术深入解析反应机制, 指导高性能催化剂的定向设计与高效开发。过程强化方面, 可着力优化反应器结构设计, 并强化产物分离与纯化工艺, 进而提升整体反应效率与经济性。

### 参考文献

- [1] 刘芳, 王佳丽, 陈伟, 等. 二维材料在镁基固态储氢领域中的应用进展[J]. 科学通报, 2026, 71(3):704-720.  
LIU F, WANG J L, CHEN W, et al. Application progress of two-dimensional materials in magnesium-based solid-state hydrogen storage[J]. Chinese Science Bulletin, 2026, 71(3): 704-720.
- [2] 刘珈伶, 张红, 张志明, 等. 应用于固态储氢领域的掺杂碳纳米管材料研究进展[J]. 化工进展, 2025, 44(11): 6449-6465. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0588.  
LIU J L, ZHANG H, ZHANG Z M, et al. Research progress on doped carbon nanotubes for solid-state hydrogen storage[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(11): 6449-6465. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0588.
- [3] 王旭阳, 石哲, 张海花, 等. 碳负载非贵金属复合物催化氨硼烷水解制氢研究进展[J]. 材料导报, 2025, 39(S2): 1-6.  
WANG X Y, SHI Z, ZHANG H H, et al. Progress in hydrogen production from ammonia borane hydrolysis catalyzed by carbon supported non-precious metal composites[J]. Materials Reports, 2025, 39(S2): 1-6.
- [4] CHU C Y, WU K, LUO B B, et al. Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology—A review[J]. Carbon Resources Conversion, 2023, 6(4): 334-351. DOI:10.1016/j.crcon.2023.03.007.
- [5] YANG M, CHENG G E, XIE D D, et al. Study of hydrogenation and dehydrogenation of 1-methylindole for reversible onboard hydrogen storage application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(18): 8868-8876. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.134.
- [6] CHEN Z W, YANG M, ZHU T, et al. 7-ethylindole: A new efficient liquid organic hydrogen carrier with fast kinetics[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(28): 12688-12696. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.088.
- [7] 李培雅, 杨福胜, 王斌, 等. N-杂环储氢载体的储放氢性能[J]. 化工进展, 2025, 44(10): 5689-5696. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1319.  
LI P Y, YANG F S, WANG B, et al. Hydrogen storage and release performances of N-heterocyclic hydrogen storage carriers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(10): 5689-5696. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1319.
- [8] HE T, PEI Q J, CHEN P. Liquid organic hydrogen carriers[J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(5): 587-594. DOI:10.1016/j.jchem.2015.08.007.

- [9] MAKARYAN I A, SEDOV I V. Hydrogenation/dehydrogenation catalysts for hydrogen storage systems based on liquid organic carriers (a review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2021, 61(9): 977-988. DOI:10.1134/S0965544121090085.
- [10] WANG B, YAN T, CHANG T Y, et al. Palladium supported on reduced graphene oxide as a high-performance catalyst for the dehydrogenation of dodecahydro-*N*-ethylcarbazole[J]. *Carbon*, 2017, 122: 9-18. DOI:10.1016/j.carbon.2017.06.021.
- [11] CHEN H, SHUANG H L, LIN W W, et al. Tuning interfacial electronic properties of palladium oxide on vacancy-abundant carbon nitride for low-temperature dehydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(10): 6193-6199. DOI: 10.1021/acscatal.1c00712.
- [12] PERMUDE P, TANG C G, AHMAD A, et al. Effective catalysts for typical liquid organic hydrogen carrier *N*-ethylcarbazole[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 98: 1492-1509. DOI:10.1016/j.ijhydene.2024.12.038.
- [13] KIRICHENKO O A, KUSTOV L M. Recent progress in development of supported palladium catalysts for dehydrogenation of heterocyclic liquid organic hydrogen carriers (LOHC)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 88: 97-119. DOI:10.1016/j.ijhydene.2024.09.147.
- [14] LI L L, YANG M, DONG Y, et al. Hydrogen storage and release from a new promising liquid organic hydrogen storage carrier (LOHC): 2-methylindole[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(36): 16129-16134. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.04.240.
- [15] ZHANG X, WANG H, WANG X Y, et al. Study of catalytic hydrogenation dehydrogenation on an alternative LOHC: 4-methylindole[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 109: 1437-1443. DOI:10.1016/j.ijhydene.2025.01.067.
- [16] DONG Y, YANG M, YANG Z H, et al. Catalytic hydrogenation and dehydrogenation of *N*-ethylindole as a new heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(34): 10918-10922. DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.05.196.
- [17] DONG Y, YANG M, LI L L, et al. Study on reversible hydrogen uptake and release of 1,2-dimethylindole as a new liquid organic hydrogen carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(10): 4919-4929. DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.01.015.
- [18] DONG Y, ZHAO H M, ZHAO Y H, et al. Study of catalytic hydrogenation and dehydrogenation of 2,3-dimethylindole for hydrogen storage application[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(26): 15729-15737.
- [19] NASIRUZZAMAN SHAIKH M, AZIZ M A, KALANTHODEN A N, et al. Facile hydrogenation of *N*-heteroarenes by magnetic nanoparticle-supported sub-nanometric Rh catalysts in aqueous medium[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(18): 4709-4717.
- [20] LIU L, ZHU T, LI C G, et al. Exploring the feasibility of 2,5-dimethylindole as a liquid organic hydrogen carrier: A combined theoretical and experimental investigation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(39): 14497-14506.
- [21] ZHOU J, WANG H, TANG J L, et al. Novel solid-solution catalysts for the CVD synthesis of hollow graphene nanospheres: Enabling efficient hydrogenation catalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 512: 162273. DOI:10.1016/j.cej.2025.162273.
- [22] LEE J, PARK B G, SUNG K, et al. Reversible Pd catalysts supported on hierarchical titanate nanosheets for an *N*-methylindole-based liquid organic hydrogen carrier[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(20): 13691-13703.
- [23] FANG M F, SÁNCHEZ-DELGADO R A. Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and poly-cyclic arenes, *N*-heteroarenes, and *S*-heteroarenes[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 357-368. DOI:10.1016/j.jcat.2013.12.017.
- [24] 全洪林, 唐懿磊, 张承志, 等. 水滑石限域Ni纳米颗粒催化氮甲基吡啶高效储氢[J]. *化学学报*, 2025, 83(11): 1340-1348.
- [25] BERNAS H, KUMAR N, AHO A, et al. Hydrogenation of 2-methylindole using supported metal catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 56: 41-44. DOI:10.1016/j.catcom.2014.07.001.
- [26] GE L X, QIU M H, ZHU Y F, et al. Synergistic catalysis of Ru single-atoms and zeolite boosts high-efficiency hydrogen storage [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121958. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121958.
- [27] WU Y, YU H E, GUO Y R, et al. A rare earth hydride supported ruthenium catalyst for the hydrogenation of *N*-heterocycles: Boosting the activity *via* a new hydrogen transfer path and controlling the stereoselectivity[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(45): 10459-10465.
- [28] FANG M F, MACHALABA N, SÁNCHEZ-DELGADO R A. Hydrogenation of arenes and *N*-heteroaromatic compounds over ruthenium nanoparticles on poly(4-vinylpyridine): A versatile catalyst operating by a substrate-dependent dual site mechanism [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(40): 10621-10632.
- [29] PRIETO C, SÁNCHEZ A, MARTÍN M. A three-phase reactor assessment for the deployment of liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Dybenzyltoluene and indoles mixture systems as case studies[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 294: 117548. DOI:10.1016/j.enconman.2023.117548.
- [30] AHSAN S, EDGAR M D, CHANTHACHAIWAT S, et al. Reactant-dependent stability of supported metal catalysts for hydrogen storage in *N*-heterocyclic carriers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519: 164467. DOI:10.1016/j.cej.2025.164467.
- [31] 苏州中车氢能动力技术有限公司. 储氢材料以及基于该储氢材料的储放氢方法. CN202110832869.2[P]. 2022-11-04.
- [32] 上海簇脊低碳能源技术有限公司. 一种液态有机材料及其制备方法和应用. CN202110359223.7[P]. 2021-07-30.
- [33] MÉVELLEC V, ROUCOUX A. Nanoheterogeneous catalytic hydrogenation of *N*-, *O*- or *S*-heteroaromatic compounds by reusable aqueous colloidal suspensions of rhodium(0) [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357(10): 3099-3103. DOI: 10.1016/j.ica.2004.04.015.
- [34] KULKARNI A, ZHOU W H, TÖRÖK B. Heterogeneous catalytic hydrogenation of unprotected indoles in water: A green solution to a long-standing challenge[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(19): 5124-5127. DOI:10.1021/ol2019899.

- [35] LIU G Y, ZHENG L N, TIAN K, et al. Ir-catalyzed asymmetric hydrogenation of unprotected indoles: Scope investigations and mechanistic studies[J]. *CCS Chemistry*, 2023, 5(6): 1398-1410. DOI:10.31635/ccschem.022.202101643.
- [36] LYUBIMOV S E, OZOLIN D V, DAVANKOV V A. Asymmetric iridium-catalyzed hydrogenation of 2-methylindole using phosphite ligands[J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55(26): 3613-3614. DOI:10.1016/j.tetlet.2014.04.113.
- [37] 陕西氢能能源科技有限公司. 一种有机液体储氢载体的加氢催化剂及其制备方法和应用. CN202210322174.4[P]. 2023-11-03.
- [38] SAFRONOV S P, VOSTRIKOV S V, SAMAROV A A, et al. Comprehensive thermodynamic study of substituted indoles/perhydro indoles as potential liquid organic hydrogen carrier system [J]. *Fuel*, 2023, 331: 125764. DOI:10.1016/j.fuel.2022.125764.
- [39] PARK B G, LEE H, LEE J, et al. A-site effects of titanate-perovskite ( $\text{ATiO}_3$ )-based catalysts on dehydrogenation of *N*-heterocyclic molecules[J]. *Catalysis Today*, 2024, 425: 114339. DOI:10.1016/j.cattod.2023.114339.
- [40] CLOT E, EISENSTEIN O, CRABTREE R H. Computational structure-activity relationships in  $\text{H}_2$  storage: How placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials[J]. *Chemical Communications*, 2007(22): 2231-2233.
- [41] OUMA C N M, MODISHA P M, BESSARABOV D. Catalytic dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier octahydroindole on Pt(111) surface: Ab initio insights from density functional theory calculations[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 1034-1040. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.12.110.
- [42] BACHMANN P, SCHWARZ M, STEINHAUER J, et al. Dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier system indole/indoline/octahydroindole on Pt(111) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(8): 4470-4479.
- [43] DEAN D, DAVIS B, JESSOP P G. The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of *N*-heterocycle dehydrogenation for hydrogen storage[J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(2): 417-422.
- [44] BACHMANN P, STEINHAUER J, SPÄTH F, et al. Dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier system 2-methylindole/2-methylindoline/2-methyloctahydroindole on Pt(111) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(14): 144711. DOI:10.1063/1.5112835.
- [45] SCHWARZ M, BACHMANN P, SILVA T N, et al. Model catalytic studies of novel liquid organic hydrogen carriers: Indole, indoline and octahydroindole on Pt(111)[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(59): 14806-14818. DOI:10.1002/chem.201702333.
- [46] XU R B, CHAKRABORTY S, YUAN H M, et al. Acceptorless, reversible dehydrogenation and hydrogenation of *N*-heterocycles with a cobalt pincer catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6350-6354. DOI:10.1021/acscatal.5b02002.
- [47] JAISWAL G, SUBARAMANIAN M, SAHOO M K, et al. A reusable cobalt catalyst for reversible acceptorless dehydrogenation and hydrogenation of *N*-heterocycles[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(10): 2449-2457. DOI:10.1002/cctc.201900367.
- [48] STEINHAUER J, BACHMANN P, FREIBERGER E M, et al. Model catalytic studies of liquid organic hydrogen carriers: Indole/indoline/octahydroindole on Ni(111)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(41): 22559-22567.
- [49] BRAYTON D F, JENSEN C M. Dehydrogenation of pyrrolidine based liquid organic hydrogen carriers by an iridium pincer catalyst, an isothermal kinetic study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(46): 16266-16270. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.014.
- [50] SØGAARD A, SCHEUERMEYER M, BÖSMANN A, et al. Homogeneously-catalysed hydrogen release/storage using the 2-methylindole/2-methylindoline LOHC system in molten salt-organic biphasic reaction systems[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(14): 2046-2049.