高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

亲水性钌/三苯基膦三间磺酸钠盐配合物催化甲酸脱氢的参数依赖性及反应控制

袁　宁[1,2], 余睿昕[2], 杨言言[2], 杨　颂[1,3], 刘守军[1], 余钟亮[2,4]

（1. 太原理工大学化学与化工学院, 太原 030024;
2. 上饶师范学院化学与环境科学学院, 上饶 334001;
3. 山西省民用洁净燃料工程研究中心, 太原 030024;
4. 江西省教育厅黑滑石功能材料制备与应用重点实验室, 上饶 334001）

摘要　水溶性均相催化剂在甲酸脱氢中具有效率高、响应快等特点. 然而, 此类催化剂对反应参数变化敏感. 本文采用具备商业化应用前景的水溶性钌/三苯基膦三间磺酸钠盐(Ru/*m*-TPPTS)催化剂, 系统考察了催化剂浓度、甲酸(FA)与甲酸钠(SF)的摩尔比及甲酸盐阳离子种类等条件对甲酸脱氢性能的影响规律. 结果表明, Ru/*m*-TPPTS催化剂的活性随FA浓度与FA/SF摩尔比的变化呈“火山形”变化, 在FA浓度为2.4 mol/L, FA/SF摩尔比为6/4的条件下, 转化频率(TOF)达到了2291 h^{-1}(为商用催化剂的5倍). 改变甲酸盐阳离子的种类, 发现含有Na^+和K^+的甲酸盐溶液脱氢速率要大于含有NH_4^+的甲酸盐溶液, 其原因是NH_4^+将体系维持在较低的pH值, 抑制了脱氢反应. 溶液脱氢速率随催化剂浓度的增加并非线性提升, 产气速率(r')与催化剂浓度的双对数拟合斜率为0.76, 表明该反应并非由单一活性物种主导. 基于催化剂对反应条件的高度敏感性, 通过交替添加氢氧化钠和FA, 就可以调控水溶性均相催化体系的释氢过程. 该研究结果为水溶性均相催化剂的反应控制与工业应用提供了理论支撑.

关键词　均相催化剂；甲酸；甲酸盐；pH值；反应控制

中图分类号　O643.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250331

Parameter Dependence and Reaction Control in the Hydrophilic Ruthenium/Triphenylphosphine-3,3′,3″-trisulfonic Acid Trisodium Salt Complex-catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid

YUAN Ning[1,2], YU Ruixin[2], YANG Yanyan[2], YANG Song[1,3*], LIU Shoujun[1], YU Zhongliang[2,4*]

（*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*;
2. College of Chemistry and Environmental Sciences, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, *China*;
3. Shanxi Engineering Center of Civil Clean Fuel, Taiyuan 030024, *China*;
4. Key Laboratory of Preparation and Application of Black Talc Functional Materials, Jiangxi Provincial Department of Education, Shangrao 334001, *China*）

Abstract　The water-soluble homogeneous catalyst of formic acid dehydrogenation exhibits high efficiency and rapid response. However, these catalysts are more sensitive to changes in reaction parameters. Here, we systematically

收稿日期：2025-11-04. 网络首发日期：2025-12-17.

联系人简介：余钟亮, 男, 博士, 教授, 主要从事基于液体有机储氢材料的氢气高效储存-释放、合成氨以及黑滑石功能材料制备与应用方面的研究. E-mail: yzh2401@126.com

杨　颂, 男, 博士, 副教授, 主要从事煤炭清洁高效利用、烟气脱硝及合成氨方面的研究. E-mail: yangsong@tyut. edu. cn

基金项目：国家自然科学基金(批准号: 22169017)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22169017).

investigate the influence of reaction parameters, including catalyst concentration, molar ratio of formic acid (FA) to sodium formate (SF) and type of formate cation on the performance of formic acid dehydrogenation, by employing a commercially promising water-soluble ruthenium/triphenylphosphine-3,3′,3″-trisulfonic acid trisodium salt (Ru/*m*-TPPTS) catalyst. The results reveal that the activity of the Ru/*m*-TPPTS catalyst follows a volcano-type dependence on the FA concentration and FA/SF ratio. Its turnover frequency (TOF) reached 2291 h^{-1} (five times that of the commercial catalyst Ru/*m*-TPPTS) under optimal conditions of 2.4 mol/L FA and an FA/SF ratio of 6/4. By altering the type of formate cation, it was found that solutions containing NH_4^+ exhibited lower hydrogen production rates compared to those containing Na^+ or K^+. This behavior is attributed to the ability of NH_4^+ to maintain the system at a lower pH value, suppressing the dehydrogenation reaction. Furthermore, the dehydrogenation rate did not increase linearly with catalyst concentration. A double-logarithmic fitting of gas production rate (r') *versus* catalyst concentration yielded a slope of n=0.76, suggesting that the reaction is not governed by a single active species. Based on the high sensitivity of the catalyst to reaction conditions, the hydrogen release process was effectively regulated by alternately adding sodium hydroxide (NaOH) and FA in the water-soluble homogeneous catalytic system. This study provides a theoretical foundation for the reaction control and industrial application of water-soluble homogeneous catalysts.

Keywords Homogeneous catalysts; Formic acid; Formate; pH value; Reaction control

氢能具有高能量密度和环境友好性，被视为推动能源转型的关键能源. 当前，氢产业的发展仍主要受限于储运问题. 化学储氢是一种相对安全的储氢途径. 甲酸(FA)作为一种化学储氢材料，具有较高的储氢密度、良好的安全性及热力学优势[1~3]，因此备受关注. 一方面，甲酸脱氢反应在温和条件下具有自发性(标准吉布斯自由能$\Delta G^{\ominus}$=−32.9 kJ/mol)[4]，有利于高效释氢[1,5,6]；另一方面，甲酸可通过电化学还原二氧化碳产生，从而实现储氢载体的循环利用[7~9]. 为了解决甲酸脱氢的效率问题，开发高活性催化剂是当前研究的重点[10,11]. 近年来，铱(Ir)[12~14]、钌(Ru)[15~17]、铁(Fe)[10,18,19]和钴(Co)[20~22]等金属在甲酸脱氢均相催化体系中的应用取得了一定的进展，但目前大多数催化体系仍需借助溶剂和碱性添加剂以实现有效脱氢. 常用的挥发性溶剂(例如，二氯甲烷和甲醇)及有机胺(例如，三乙胺)会污染气体产物，需增加气体产物的净化步骤，从而提高了系统的复杂性与燃料电池运行的成本[21].

水溶性均相催化剂可选择相对廉价的工业含水甲酸作为反应底物，不需要有机添加剂[12]，可以有效克服有机溶剂挥发对气体的污染，拓宽了甲酸脱氢的应用范围. 早在2008年，Laurenczy课题组就证明了Ru基均相催化剂在甲酸水溶液中高效脱氢的潜力[17]. 该课题组通过改变配体结构，研究了配体的电子与空间效应对催化性能的影响. 结果表明，亲水性氨甲基芳基膦可显著提高催化活性，转化频率(TOF)可达1950 h^{-1}[23,24]. 在以钌与三苯基膦三间磺酸钠盐(*m*-TPPTS)原位生成活性组分的体系中[17]，添加少量甲酸盐即可实现高效脱氢，并在长周期反应中实现了超过40000的转化数(TON)[25]. 由于其良好的抗氧化性和稳定性，水溶性钌/三苯基膦三间磺酸钠盐(Ru/*m*-TPPTS)催化体系在一定程度上具备工业化的潜力.

然而，水溶性均相催化剂也面临着一些问题. 一方面，由于此类催化剂遵循甲酸根的脱氢路径，催化活性对溶液pH值和甲酸盐浓度高度敏感[11,26]，这已成为水溶性均相催化剂催化甲酸脱氢的共识. 然而，现有研究主要集中于配体结构的设计以提升催化效率[6]，缺乏对于底物中甲酸浓度及甲酸共轭酸碱对比例等反应参数对催化活性影响的系统性研究. 此外，大功率的燃料电池应用需考虑催化剂用量对产氢成本与系统效率的影响[12]. 与低使用量的小规模实验不同，随着Ru/*m*-TPPTS催化剂用量的增加，TOF并非线性提高，甚至会出现下降的情况，这将对商业化成本及效率产生负面影响. 因此，这种非线性关系使得在工业放大过程中，需在催化剂用量与催化效率之间寻求最佳平衡.

本文基于水溶性均相Ru/*m*-TPPTS催化剂，考察了催化效率与反应参数的依赖关系. 结合脱氢循环机理及动力学实验进一步阐明了pH值、催化剂浓度、甲酸盐浓度及甲酸盐阳离子种类等对催化性能的影响机制. 随后利用催化剂对反应介质以及底物浓度敏感的特性，通过交替添加NaOH与FA实现对

均相催化反应的控制. 本研究旨在为水溶性均相甲酸脱氢催化剂从实验室研究向工业化应用的工艺放大提供参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

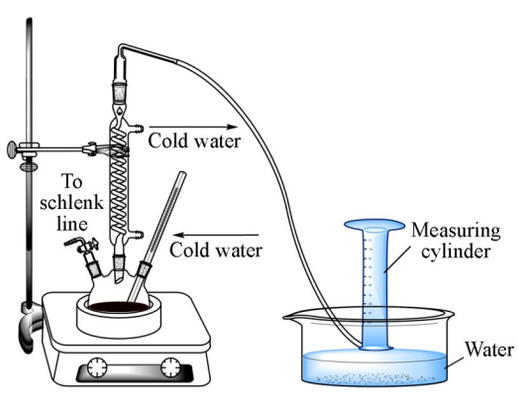
甲酸(HCOOH, 纯度98%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三水合三氯化钌($RuCl_3·3H_2O$, 纯度98%)、甲酸钠(HCOONa, 纯度99%)、甲酸钾(HCOOK, 纯度99%)、甲酸铵($HCOONH_4$, 纯度99%), 上海麦克林生化科技有限公司; 三苯基膦三间磺酸钠盐(*m*-TPPTS, 纯度97%), 上海凯为化学科技有限公司; 氢氧化钠(NaOH, 纯度96%), 汕头西陇化工股份有限公司; 使用水净化系统产生的超纯水来制备溶液. 所有化学品均无需进一步纯化.

GC9790II型气相色谱仪(GC), 温岭福立分析仪器有限公司; PP-15型pH计, 德国Sartorius公司.

1.2 实验过程

1.2.1 *催化剂的制备* 除非另有说明, 所有的反应均在氩气氛围下采用标准Schlenk技术操作. Ru/*m*-TPPTS催化剂参照文献[17]的方法制备. 将0.2614 g $RuCl_3·3H_2O$和1.1368 g *m*-TPPTS在24 mL 4 mol/L FA/SF(摩尔比9∶1)水溶液中混合, 然后在恒温磁力搅拌器中剧烈搅拌(转速500 r/min), 并加热至90 ℃. 在这一过程中, Ru(III)与*m*-TPPTS形成三膦Ru(II)配合物*trans*-$[Ru(H_2O)_2(TPPTS)_3]$. 催化剂的活化是通过溶液中初始的甲酸分解完成的, 反应过程中有大量气体生成. 待甲酸完全分解后, 降温, 收集活化后的催化剂溶液.

1.2.2 *实验装置搭建* 甲酸脱氢反应在三颈圆底烧瓶间歇反应器中进行. 如Scheme 1所示, 三颈圆底烧瓶置于磁力搅拌器上并连接球形冷凝管, 烧瓶两侧分别装有带活塞的接头(连接Schlenk线)和温度计. 通过排水法测量气体产量, 并据此计算TOF值. 取一定量催化剂溶液加入甲酸溶液中, 待温度稳定后, 将一小段橡胶管插入倒立量筒底部用于测量产气量.



Scheme 1 Reaction apparatus diagram

1.2.3 *不同浓度甲酸溶液的脱氢性能评价* 固定催化剂用量为37 μmol(以钌活性位点计), 配制甲酸初始浓度($c_{0,FA}$)为1~15 mol/L的溶液、体积为10 mL. 使用氩气置换三颈烧瓶与冷凝管中的空气, 将配制好的甲酸溶液加入三颈烧瓶中, 加热至指定温度. 在搅拌(转速500 r/mim)条件下, 将37 μmol活化后的催化剂(以钌活性位点为基准)加入到升温后的溶液中, 待温度再次恒定至90 ℃后, 用pH计测定初始pH值. 实验采用排水法收集气体, 每30 s记录一次气体体积. 当产气量达到250 mL时记录所需时间, 并计算TOF值以评价产气速率. 测试结束后, 使用铝箔采气袋收集部分反应生成的气体, 并通过配备热导检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪分析气体组成. 色谱仪使用装有GDX-502、Porapak N和MS-5A的色谱柱, 采用手动进样的方式测定催化剂对脱氢反应的选择性及产物中H_2与CO_2的比例. 结果表明, 在所有的实验条件下, 催化剂Ru/*m*-TPPTS均具备较高的选择性. TCD检测器检测的气体产物中CO_2与H_2的体积比接近1, FID检测器并未检测出副产物CO(CO检测限低于10 μg/g).

1.2.4 *不同甲酸/甲酸钠(SF)比例混合溶液的脱氢性能评价* 采用相同的实验流程, 在反应温度为(90±1) ℃, 催化剂用量为43.5 μmol, 溶液体积为10 mL, 甲酸浓度为4 mol/L的条件下, 通过添加不同量的氢氧化钠, 制备不同摩尔比的FA/SF溶液, 测定各组溶液的TOF值.

1.2.5 *不同甲酸盐浓度下的甲酸脱氢性能评价* 在反应温度为(90±1) ℃甲酸溶液浓度为2.65 mol/L、体积为10 mL、体积分数为10%、催化剂用量为43.5 μmol的条件下, 通过添加不同量的甲酸钠将

溶液pH值调节在2.5~4.5，测定不同组的TOF值．随后在甲酸溶液体积分数为30%、体积为10 mL、在75~90 ℃温度范围内，分别测试含有0.7和2.0 mol/L甲酸盐的甲酸溶液的反应速率随温度的变化，并计算两种溶液中脱氢反应的活化能．

1.2.6 甲酸盐阳离子种类对甲酸脱氢性能的影响评价 固定甲酸溶液体积为10 mL、体积分数为10%，催化剂用量为43.5 μmol，分别选用HCOONa、HCOOK和$HCOONH_4$调节甲酸溶液pH=3，测定各组溶液的TOF值．待甲酸完全反应后，使用pH计测定溶液的最终pH值．

1.2.7 催化剂用量对甲酸溶液的脱氢性能影响评价 固定甲酸溶液体积为10 mL、体积分数为10%，使用HCOONa将甲酸溶液pH值调节至3，分别在催化剂用量为21.5，43.5，64.5和107.5 μmol的条件下测定TOF值．

1.2.8 甲酸脱氢的反应控制 配制5 mL FA/SF溶液（含1.2 mmol FA和3.6 mmol SF），加入87 μmol催化剂，在82 ℃下反应至部分甲酸消耗后，向体系中加入0.15 mL NaOH溶液（4 mol/L）以终止反应．6 min后缓慢加入0.3 mL HCOOH水溶液（4 mol/L），溶液恢复产氢．

1.2.9 转化数、转化频率及活化能计算 采用转化数和转化频率评价催化剂在设定条件下的催化活性．

由范德华方程[式(1)]计算室温下气体的摩尔体积(V_m)：

$$V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \tag{1}$$

式中：a(Pa·m^6·mol^{-2})为分子间引力修正参数；b(m^3·mol^{-1})为分子体积修正参数；T(K)为热力学温度；p(Pa)为压强；摩尔气体常数R=8.314 J·K·mol^{-1}.

得到室温(25 ℃)下H_2和CO_2的摩尔体积分别V_{m,H_2}=24.48 L/mol，V_{m,CO_2}=24.36 L/mol．根据总的产气体积(V, L)计算甲酸分解的摩尔数(N_{FA}, mol)：

$$N_{FA} = \frac{V}{V_{m,CO_2} + V_{m,H_2}} \tag{2}$$

按如下公式计算转化数和转化频率：

$$TON = \frac{N_{FA}}{n_{cat.}} \tag{3}$$

$$TOF = \frac{TON}{t} \tag{4}$$

式中：$n_{cat.}$(mol)为催化剂的摩尔数；t(h)为反应时间．

活化能由阿伦尼乌斯方程的线性化形式得到．标准的阿伦尼乌兹公式为：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{5}$$

式中：k(h^{-1})为反应速率常数；A为指前因子；E_a(kJ/mol)为活化能．

对其取对数，得到用于拟合的线性化形式：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} \tag{6}$$

根据定义，TOF可用反应速率(r, mol·L^{-1}·h^{-1})表示：

$$TOF = \frac{r}{c_{cat.}} \tag{7}$$

式中：$c_{cat.}$(mol/L)为催化剂的浓度．其中$r = kc_{FA}$，可以得到：

$$TOF = \frac{kc_{FA}}{c_{cat.}} \tag{8}$$

式中：c_{FA}(mol/L)为甲酸消耗的浓度．

因此，TOF与k成正比，公式(6)也可以表示为：

$$\ln(TOF) = \ln A' - \frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} \tag{9}$$

式中：A'为修正后的指前因子.

设m是lnTOF对$1/T$作图并线性拟合得到的直线的斜率，因此活化能计算公式为：

$$E_a = -mR \tag{10}$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

如图1所示，配体m-TPPTS分子呈对称的三叉形结构，磷原子位于分子中心，与3个含有磺酸基团的苯基相连. 磺酸基通过与钠离子的相互作用，稳定了整个分子的电荷分布. 在金属前体$RuCl_3 \cdot 3H_2O$形成的催化体系中，Ru(III)在水溶液中被m-TPPTS配体还原并配位，形成具有五配位三角双锥结构的三磷钌(II)配合物*trans*-$[Ru(H_2O)_2(TPPTS)_3]$[17,25]. 其中钌离子与3个m-TPPTS配体通过磷原子配位，m-TPPTS为强电子供体.

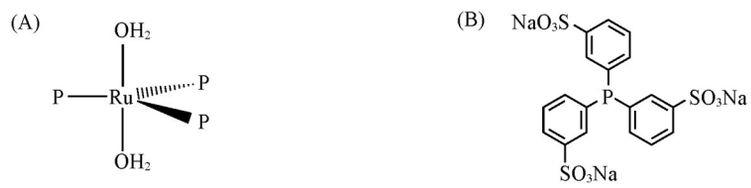


Fig. 1 Structures of five-coordinate trigonal bipyramidal complex *trans*-[Ru(H$_2$O)$_2$(TPPTS)$_3$](A) and *m*-TPPTS ligand(B)

2.2 甲酸及甲酸盐浓度与体系pH值对Ru/*m*-TPPTS催化活性的影响

首先，对催化剂的活性与甲酸浓度之间的关系进行了初步探究. 如图2(A)所示，催化剂的TOF随甲酸浓度的升高呈先增加后降低的趋势. 当甲酸浓度低于9 mol/L时，TOF随甲酸浓度升高而增加，表明此阶段反应速率可能受底物浓度限制. 当甲酸浓度达到9 mol/L时，催化剂达到最佳活性. 此时，若继续提高甲酸浓度，脱氢速率反而降低，这可能是由于体系酸性增强抑制了催化活性的提升所致[12,27].

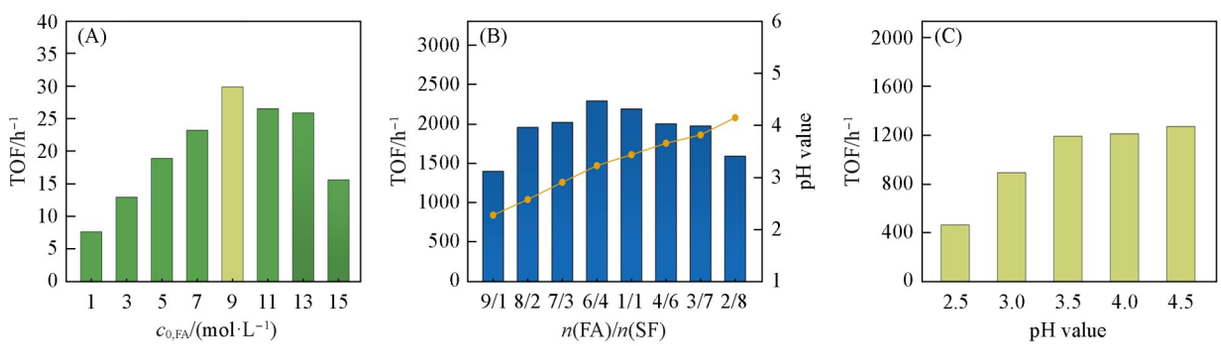
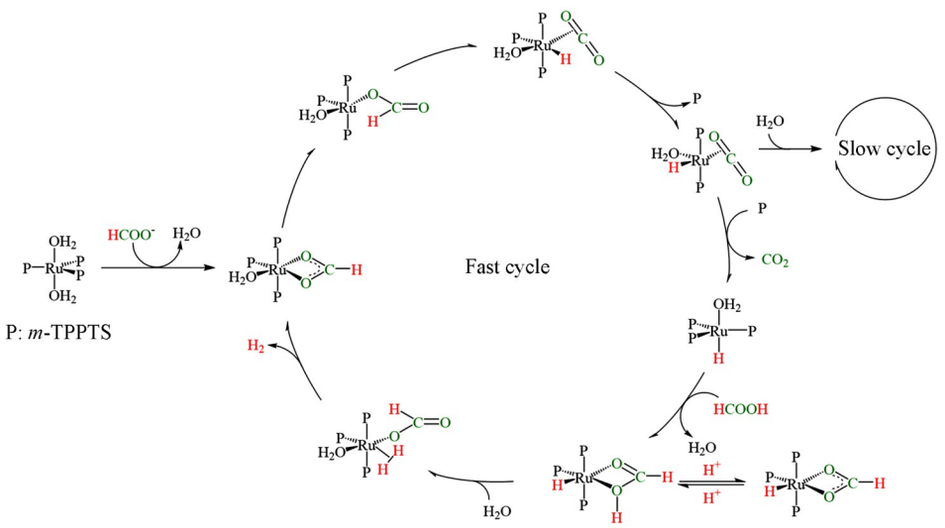


Fig. 2 Effects of FA concentration(A), FA/SF molar ratio(B) and pH value adjusted by SF(C) on catalyst activity in aqueous FA solution

(A) V(FA)=10 mL, (90±1) ℃, ~37 μmol cat.; (B) 10 mL 4 mol/L FA/SF, (90±1) ℃, ~43. 5 μmol cat.; (C) FA/SF aqueous solution 10 mL, n_{FA}=26. 5 mmol, (90±1) ℃, ~43. 5 μmol cat.

考虑到质子浓度对催化活性的限制，进一步探究了pH值对催化剂脱氢速率的影响. 在初始甲酸浓度为4 mol/L的体系中，通过添加NaOH调节溶液的pH值(2. 3~4. 2)，相应的共轭酸碱对FA/SF的摩尔比在2/8~9/1之间变化. 图2(B)示出了不同FA/SF的摩尔比(对应不同pH条件)下的平均脱氢速率. 结果表明，氢氧化钠作为碱性添加剂极大促进了脱氢的效率，随着氢氧化钠的加入，TOF与共轭酸碱对的比例呈火山形的变化关系. 在90 ℃下，图2(A)中3 mol/L甲酸水溶液的TOF仅为13 h^{-1}；而添加NaOH后，对应图2(B)中FA/SF摩尔比为8/2的体系TOF提升至1957 h^{-1}，脱氢速率提高了100倍以上. 值得注意的是，在所有测试的甲酸共轭酸碱对比例条件下，甲酸均能完全选择性脱氢. 因此，甲酸盐的加入能有效促进水相中甲酸脱氢的反应路径.

从图2(B)可以看出，FA/SF摩尔比为6/4的溶液产氢速率达到峰值．这一现象与甲酸根($HCOO^-$)的促进作用密切相关．Scheme 2是根据Laurenczy等[25]报道的原位核磁共振研究得到的Ru/*m*-TPPTS催化甲酸脱氢的"快速循环"路径，该路径具体为：三膦钌配合物首先与甲酸根配位形成活性中间体，随后经历β氢消除，生成η^2-CO_2配合物．由此可见，水溶性Ru催化体系遵循甲酸根脱氢路径．NaOH加入后与甲酸反应，促进了反应向解离为甲酸根的方向偏移，降低了甲酸解离的障碍．甲酸根作为关键物种启动了催化循环，其浓度与pH值直接影响催化效率．另一方面，当n(FA)/n(SF)＜1(甲酸根过量)时，催化活性受到了抑制．对于此抑制现象，Santos等[28]提出在非均相体系中，甲酸-甲酸盐形成的氢键复合物在许多金属表面具有热力学稳定性，阻碍了脱氢反应的进行．相比之下，均相催化剂单一的分子结构减缓了此类热力学阻碍．因此进一步设计实验，验证甲酸盐对溶液脱氢的抑制作用．图2(C)为固定甲酸浓度条件下，通过添加甲酸钠调控pH值得到的脱氢速率的变化规律．结果表明，溶液的反应速率在pH=3.5之后增速减缓，但始终未观察到抑制作用．因此，质子浓度是限制脱氢速率提升的关键．



Scheme 2　Mechanism of formic acid dehydrogenation catalyzed by Ru/*m*-TPPTS complex[25]

鉴于甲酸盐对催化活性具有显著的促进作用，系统研究了不同甲酸钠浓度的甲酸水溶液中反应速率随温度的变化．图3(A)和(B)分别示出了在75~90 ℃温度范围内，甲酸钠浓度为0.7和2.0 mol/L的甲酸水溶液的脱氢速率．基于这些数据，绘制了相应的Arrhenius曲线[图3(C)]．根据图3(C)中的两条拟合曲线，计算得到两种甲酸钠浓度(0.7和2.0 mol/L)下甲酸溶液脱氢反应的表观活化能分别为95.9和91.5 kJ/mol．上述结果表明，在甲酸浓度固定的条件下，改变甲酸盐浓度对脱氢反应的表观活化能影响较小．此外，两溶液活化能的微小差距可归因于甲酸根的增多降低了甲酸电离过程的势垒[29]．

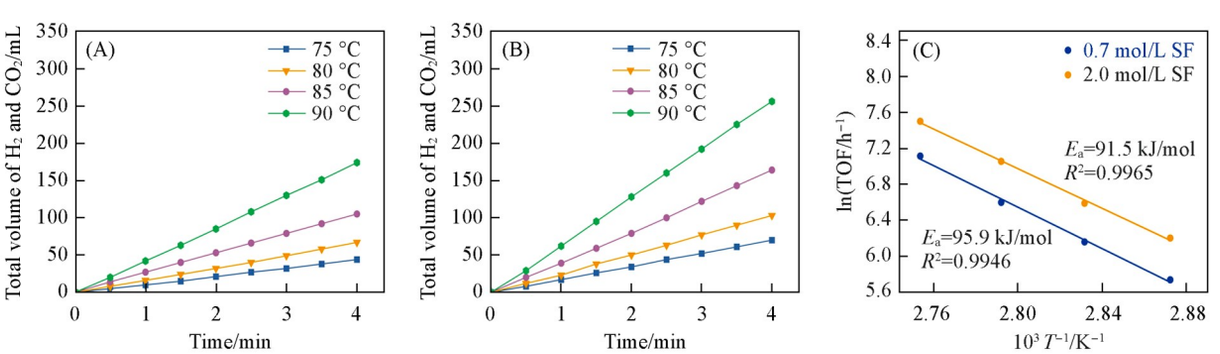


Fig. 3　Dehydrogenation performance curves of aqueous FA solutions with SF concentrations of 0.7 mol/L(A) and 2.0 mol/L(B) in the temperature range of 75—90 ℃ and dependence of the initial dehydrogenation rate of the solution on reaction temperature(C)

综上所述，水溶性Ru/*m*-TPPTS催化甲酸脱氢的活性与甲酸浓度及反应pH值之间呈火山形变化关系的本质在于，H^+及$HCOO^-$浓度分别对甲酸脱氢的β-氢化物消除与甲酸根的配位两步基元反应速率的限制．此外，甲酸根浓度对决速步能垒无显著影响．

2.3 甲酸盐阳离子的种类对共轭酸碱对脱氢的影响

为了探究甲酸盐不同阳离子对催化活性的影响，选用甲酸钠(HCOONa)、甲酸钾(HCOOK)和甲酸铵($HCOONH_4$)作为碱性添加剂．如图4所示，在初始pH=3的条件下，HCOONa体系的脱氢速率最高，其次是HCOOK，$HCOONH_4$最低．其中，含有HCOONa和HCOOK体系的催化剂活性相近，并且远大于含有$HCOONH_4$体系的初始脱氢活性．该结果与非均相催化体系甲酸脱氢的结论不符(即离子半径与活性的相关性[28])．这可能是由于均相与非均相催化体系中底物与催化剂相互作用的差异所致．从界面化学的角度考虑，非均相体系中阳离子的尺寸和电荷密度显著影响反应物在活性位点上的吸附强度和方式[30]．而均相Ru/*m*-TPPTS催化剂以小分子配合物的形式溶解于液相，更需要考虑阳离子对反应介质的性质[31]及单一分子间的作用方式[32]的影响．因此，均相与非均相两种催化体系对阳离子的敏感度差异较大．

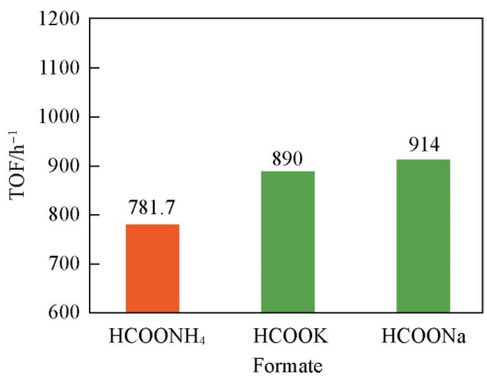


Fig. 4 TOF of FA solution with different formate additives

记录了3个反应体系中甲酸完全反应后体系的pH值．在初始pH值均为3的条件下，反应完成后，甲酸铵体系的pH值为6.7，相较于甲酸钠体系(反应后pH=7.45)和甲酸钾体系(反应后pH=8.26)，其变化幅度较小．对于上述结果可以从阳离子本身的性质考虑，NH_4^+比Na^+和K^+有更强的水解能力，在初始pH=3的体系中，NH_4^+起到缓冲离子的作用，维持了相对更强的酸性环境，从而不利于脱氢反应，导致该体系的反应活性显著低于阳离子不发生水解的HCOONa与HCOOK体系．另外，HCOONa和HCOOK体系反应活性的微小差距可归因于K^+通过静电作用稳定了带负电的甲酸根中间体，阻碍了氢转移过程[32]．

2.4 催化剂浓度对TOF的影响

固定甲酸的浓度并将初始pH值设置为3，分析了TOF对催化剂浓度的依赖性．图5(A)示出了在不同催化剂用量下，甲酸溶液于5 min内的总产气量及TOF的变化趋势．表1总结了催化剂用量等反应条件对催化甲酸脱氢反应TOF的影响．结果表明，随着催化剂用量的增加，溶液在5 min内的总产气量持续上升．然而，产气量与TOF随催化剂用量的变化并非呈线性增长的趋势．随着催化剂用量的增加，TOF反而呈下降的趋势，表明单个活性位点的催化效率在较高的催化剂用量时显著降低．相较于非均相催化体系，水溶性均相催化剂的单个活性位点在低用量情况下表现出更高的催化效率．此外，

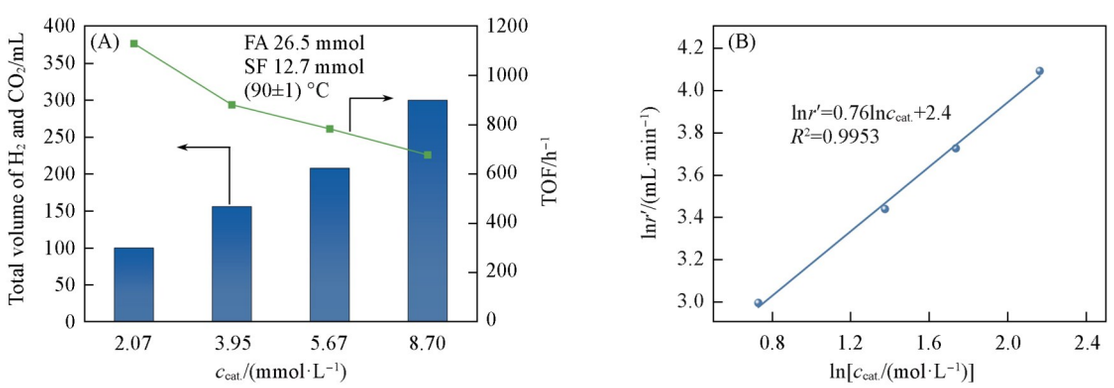


Fig. 5 Effect of catalyst concentration on TOF(A) and fitting of the double logarithmic relationship between r' and catalyst concentration(B)

Table 1 Summary of catalytic performance of Ru/*m*-TPPTS for formic acid dehydrogenation under different experimental conditions*

Entry	FA concentration/(mol·L^{-1})	Additive	Formate concentration/(mol·L^{-1})	Catalyst quantity/μmol	Initial pH value	TOF/h^{-1}
1	1.00	HCOONa	0.40	37.0	—	7.6
2	3.00	HCOONa	0.40	37.0	—	12.9
3	5.00	HCOONa	0.40	37.0	—	18.9
4	7.00	HCOONa	0.40	37.0	—	23.2
5	9.00	HCOONa	0.40	37.0	—	29.9
6	11.00	HCOONa	0.40	37.0	—	26.5
7	13.00	HCOONa	0.40	37.0	—	25.9
8	15.00	HCOONa	0.40	37.0	—	15.6
9	3.60	HCOONa	0.40	43.5	2.3	1399.5
10	3.20	HCOONa	0.80	43.5	2.6	1956.8
11	2.80	HCOONa	1.20	43.5	2.9	2019.3
12	2.40	HCOONa	1.60	43.5	3.2	2291.4
13	2.00	HCOONa	2.00	43.5	3.4	2189.3
14	1.60	HCOONa	2.40	43.5	3.7	2001.0
15	1.20	HCOONa	2.80	43.5	3.8	1974.2
16	0.80	HCOONa	3.20	43.5	4.1	1592.0
17	2.65	HCOONa	0.44	43.5	2.5	464.2
18	2.65	HCOONa	0.74	43.5	3.0	892.0
19	2.65	HCOONa	1.30	43.5	3.5	1190.7
20	2.65	HCOONa	3.20	43.5	4.0	1210.9
21	2.65	HCOONa	9.30	43.5	4.5	1271.4
22	2.65	HCOONa	1.27	43.5	3.0	914.0
23	2.65	HCOOK	1.00	43.5	3.0	890.0
24	2.65	$HCOONH_4$	1.10	43.5	3.0	781.7
25	2.65	HCOONa	1.27	21.5	—	1130.1
26	2.65	HCOONa	1.27	43.5	—	881.5
27	2.65	HCOONa	1.27	64.5	—	783.6
28	2.65	HCOONa	1.27	107.5	—	678.1

* $HCOOH \xrightarrow{Ru/m\text{-}TPPTS,\ 90\ ^\circ C} H_2\uparrow + CO_2\uparrow$; entries 1—8: effect of FA concentration; 9—16: effect of FA/SF molar ratio; 17—21: effect of formate concentration; 22—24: effect of formate cation; 25—28: effect of catalyst quantity.

对甲酸溶液在5 min内的产气速率[r'/(mL·min^{-1})]与催化剂浓度进行双对数拟合[图5(B)]，得出拟合曲线斜率为0.76，表明反应并非为单一活性物种直接参与的脱氢循环，这也进一步暗示了催化剂的多循环机理[25,33]. 同时，三氯化钌的含量增加会促使不利于催化活性的氯桥二聚体的形成[34]. 这一结果可为催化剂的工业放大提供参考.

2.5 碱性添加剂对甲酸脱氢的反应控制

在均相催化体系中，对催化剂活性进行实时调控是实现反应可控的关键. 本研究发现了Ru/*m*-TPPTS均相催化剂的活性与甲酸浓度及反应pH值之间呈火山形变化关系，表明该催化剂对反应条件具有较高的敏感性. 因此，在甲酸脱氢的均相催化体系中，可通过利用碱性添加剂来实现对脱氢反应速率的控制，甚至反应的进行和停止. 如图6所示，溶液中产气速率的调控是通过

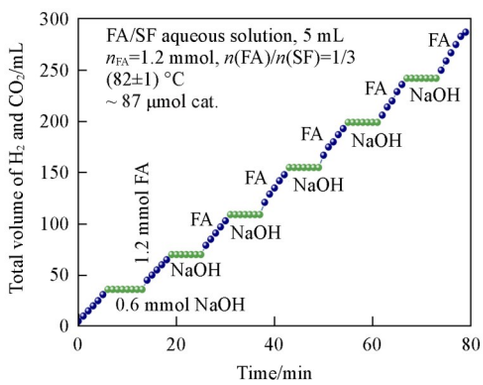


Fig. 6 Alternating addition of NaOH and FA for controlling hydrogen production in the FA/SF aqueous solution

在反应介质中加入HCOOH和OH^-实现的：通过添加一定量的氢氧化钠(NaOH)，甲酸可被完全中和并转化为甲酸钠(HCOONa)，反应随之停止．随后继续注入甲酸溶液，即可立即激活氢气生成．尽管这一过程不可避免地导致甲酸盐的积累，但前期实验已证实过量的甲酸盐并不会抑制脱氢反应的进行[图2(C)]．这一点也在图6中得到了验证，在循环过程中，催化剂的活性随甲酸的加入而恢复，且在整个循环中未观察到明显的活性衰减．因此，通过调节FA/SF的比例，可实现对该脱氢反应的开关式控制[35]，这为水相甲酸脱氢均相催化体系的反应控制提供了新策略．

3 结　论

水溶性Ru/*m*-TPPTS催化甲酸脱氢的性能随FA浓度及FA/SF摩尔比的变化呈“火山形”趋势．当FA浓度为2.4 mol/L、FA/SF摩尔比为6/4时，活性达到最高．这是由于在脱氢循环中，不同基元步骤对质子(H^+)和甲酸根($HCOO^-$)浓度的依赖程度存在差异．甲酸盐促进脱氢的机制并不是通过改变速控步骤的能垒实现的，而是降低了甲酸解离为甲酸根的能垒．另外，甲酸盐中的阳离子对催化性能有着明显的影响：NH_4^+由于缓冲作用而维持了较为酸性的反应环境，其体系的活性远低于Na^+或K^+的体系．随着催化剂浓度不断增加，TOF逐渐下降，表明金属盐可能形成氯桥二聚体而导致失活．因此，与多相催化体系不同，在均相催化中，通过简单增加催化剂用量来线性提升产氢速率的方法并不适用．鉴于催化剂活性对反应介质和甲酸浓度的高敏感性，在体系中交替添加NaOH和FA可实现对脱氢反应的控制．本研究揭示了水溶性均相催化剂活性与反应条件之间的内在联系，有望为均相催化剂的工业放大和甲酸脱氢的过程控制提供参考．

参　考　文　献

[1] Sordakis K., Tang C., Vogt L. K., Junge H., Dyson P. J., Beller M., Laurenczy G., *Chem. Rev.*, **2018**, *118*(2), 372—433
[2] Ding Y., Wang W. H., Bao M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(7), 20220309(丁杨，王万辉，包明．高等学校化学学报，**2022**, *43*(7), 20220309)
[3] Wang Y., Li H. J., Zhang Y. T., Li X. L., *Low-Carbon Chem. Chem. Eng.*, **2025**, *50*(04), 140—148(王雨，李恒杰，张琰图，李雪礼．低碳化学与化工，**2025**, *50*(4), 140—148)
[4] Alberico E., Leischner T., Junge H., Kammer A., Sang R., Seifert J., Baumann W., Spannenberg A., Junge K., Beller M., *Chem. Sci.*, **2021**, *12*(39), 13101—13119
[5] Kim C., Lee K., Yoo I. H., Lee Y. J., Ramadhani S., Sohn H., Nam S. W., Kim J., Kim Y., Jeong H., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, *10*(2), 888—898
[6] Guo J., Yin C. K., Zhong D. L., Wang Y. L., Qi T., Liu G. H., Shen L. T., Zhou Q. S., Peng Z. H., Yao H., Li X. B., *ChemSusChem*, **2021**, *14*(13), 2655—2681
[7] Guo L. W., Li Z. L., Cordier M., Marchal R., Le Guennic B., Fischmeister C., *ACS Catal.*, **2023**, *13*(20), 13626—13637
[8] Yang Z. Y., Hou G. Y., Gao N. N., Li Y. C., Li X. Q., Chen Z. T., Jin H. B., Zhao M., Wang D. Y., Chen K., Antonietti M., Liu T. X., Tian Z. H., Zhang Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(26), e202501836
[9] Liu J. H., Han J. J., Yi X. Y., Liu C., He P., Chin. J., *Org. Chem.*, **2020**, *40*(9), 2658—2668(刘嘉豪，韩静杰，易小艺，刘超，何飘．有机化学，**2020**, *40*(9), 2658—2668)
[10] Boddien A., Mellmann D., Gärtner F., Jackstell R., Junge H., Dyson P. J., Laurenczy G., Ludwig R., Beller M., *Science*, **2011**, *333*(6050), 1733—1736
[11] Wang W. H., Ertem M. Z., Xu S. A, Onishi N., Manaka Y., Suna Y., Kambayashi H., Muckerman J. T., Fujita E., Himeda Y., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(9), 5496—5504
[12] Hao C. Q., Shen C. Z., Zhang Y. F., Liu J. T., Chen X., Guan J. X., Yu Z. H., Zheng J. R., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *95*, 621—629
[13] Lentz N., Albrecht M., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(20), 12627—12631
[14] Alrais L., Gholap S. S., Dutta I., Abou-Hamad E., Chen B. W. J., Zhang J., Hedhili M. N., Basset J. M., Huang K. W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, *342*, 123439
[15] Boddien A., Federsel C., Sponholz P., Mellmann D., Jackstell R., Junge H., Laurenczy G., Beller M., *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*(10), 8907—8911
[16] Prichatz C., Trincado M., Tan L. L., Casas F., Kammer A., Junge H., Beller M., Grützmacher H., *ChemSusChem*, **2018**, *11*(18), 3092—3095
[17] Fellay C., Dyson P. J., Laurenczy G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*(21), 3966—3968

[18] Bielinski E. A., Lagaditis P. O., Zhang Y. Y., Mercado B. Q., Würtele C., Bernskoetter W. H., Hazari N., Schneider S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(29), 10234—10237
[19] Curley J. B., Smith N. E., Bernskoetter W. H., Ertem M. Z., Hazari N., Mercado B. Q., Townsend T. M., Wang X., *ACS Catal.*, **2021**, *11*(16), 10631—10646
[20] Zhou W., Wei Z. H., Spannenberg A., Jiao H. G., Junge K., Junge H., Beller M., *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*(36), 8459—8464
[21] Pandey B., Krause J. A., Guan H. R., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(18), 13781—13791
[22] Tsai C. P., Chen C. Y., Lin Y. L., Lan J. C., Tsai M. L., *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*(4), 1759—1773
[23] Gan W. J., Fellay C., Dyson P. J., Laurenczy G., *J. Coord. Chem.*, **2010**, *63*(14), 2685—2694
[24] Guerriero A., Bricout H., Sordakis K., Peruzzini M., Monflier E., Hapiot F., Laurenczy G., Gonsalvi L., *ACS Catal.*, **2014**, *4*(9), 3002—3012
[25] Thevenon A., Frost-Pennington E., Gan W. J., Dalebrook A. F., Laurenczy G., *ChemCatChem*, **2014**, *6*(11), 3146—3152
[26] Guan C., Zhang D. D., Pan Y. P., Iguchi M., Ajitha M. J., Hu J. S., Li H. F., Yao C. G., Huang M. H., Min S. X., Zheng J. R., Himeda Y., Kawanami H., Huang K. W., *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*(1), 438—445
[27] Nguyen H. H., Högler M., Schnabel N., Hansen N., Sottmann T., Estes D. P., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(15), 11252—11261
[28] Santos J. L., Ruiz López E., Ivanova S., Monzón A., Centeno M. Á., Odriozola J. A., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *455*, 140645
[29] Kim Y., Kim S., Ham H. C., Kim D. H., *J. Catal.*, **2020**, *389*, 506—516
[30] Jia L. J., Bulushev D. A., Beloshapkin S., Ross J. R. H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, (160), 35—43
[31] Pinault N., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *241*(1), 1—25
[32] Govindarajan N., Meijer E. J., *Faraday Discuss.*, **2019**, *220*, 404—413
[33] Fellay C., Yan N., Dyson P. J., Laurenczy G., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*(15), 3752—3760
[34] Mazzone G., Alberto M. E., Sicilia E., *J. Mol. Model.*, **2014**, *20*(5), 2250
[35] Xu F. H., Liu X., *ACS Catal.*, **2021**, *11*(22), 13913—13920

(Ed.: H, K, M)