

· 成果快报 ·

# 低温高效甲醇水液相重整产氢催化剂的开发与研究

林丽利<sup>1</sup> 葛玉振<sup>1</sup> 周武<sup>2</sup> 温晓东<sup>3,4</sup> 石川<sup>5</sup> 马丁<sup>1\*</sup>

(1. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871;

2. 中国科学院大学 物理科学学院 中科院真空物理重点实验室, 北京 100049;

3. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 太原 030001;

4. 中科合成油, 北京 100195; 5. 大连理工大学 化工与环境生命学部, 大连 116024)

**[摘要]** 氢气化学性质活泼, 如何实现氢气的高效储存和运输是限制整个氢能体系发展的瓶颈。一种有效解决上述难题的方法是将氢气存储于高的氢质量含量液体燃料如甲醇中, 在需要时通过水和甲醇的液相重整反应, 原位释放氢气。而这一过程能够实现的关键在于高效甲醇水重整催化剂的开发。针对这一挑战, 本研究团队有目的地设计合成了一种铂-碳化钼(Pt/ $\alpha$ -MoC)双功能催化剂, 在190℃时, 催化产氢速率高达18 046 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/(mol<sub>Pt</sub> \* h), 活性较传统铂基催化剂提升了两个数量级。通过对催化剂的结构和催化反应机理详细的研究表明, 载体 $\alpha$ -MoC与Pt之间存在强的相互作用, 在较低担载量时Pt在 $\alpha$ -MoC表面呈原子级分布状态, 使贵金属Pt的原子利用率达到最高。Pt/ $\alpha$ -MoC表面甲醇水液相重整是一个双中心反应。其中, 甲醇和水的氧氢键解离发生在 $\alpha$ -MoC载体上, 原子级分散的Pt催化甲醇的碳氢键解离; 甲醇解离产物CO在Pt-Mo界面处与高表面覆盖度的羟基发生高效水汽迁移反应生成CO<sub>2</sub>。该研究成果为氢气的低温制备、高效存储运输提供了全新的思路。

**[关键词]** 单原子铂-碳化钼; 低温甲醇水重整; 原位产氢; 氢气制备与存储

## 1 研究背景

氢能是一种公认的高热值清洁能源, 高位发热值达 $1.42 \times 10^2$  MJ/kg, 约是汽油发热值的3倍, 因此被称为“能源货币”<sup>[1]</sup>。在20世纪70年代第一次石油危机期间, 氢经济(Hydrogen Economy)的概念被首次提出并推广, 目标是希望在不远的将来利用氢气作为支撑全球经济的主要能源, 将目前能源循环所依赖的高污染高排放的碳循环, 逐步过渡成清洁高效低排放的氢循环<sup>[2]</sup>。氢能应用循环主要包括3个环节, 即: (1) 氢燃料的制备; (2) 氢燃料的存储和运输; (3) 通过氢燃料电池实现化学能到电能的转变。在氢燃料制备方面, 从全球来看, 目前主要的制氢原料96%以上来源于传统能源的化学重整(其中48%来自天然气重整、30%来自醇类重整、18%

来自焦炉煤气), 4%左右来源于电解水。由于能源结构的原因, 我国的氢气来源主要是焦炉煤气制氢, 所制得的氢气含有较多的一氧化碳和一定量的硫化物, 制氢过程耗时长、对环境污染严重。而氢气的运输和存储则主要通过特制的高压储罐或管道运输气态或液态氢。例如, 目前丰田商业化的氢燃料电池汽车就是使用容量约为120 L, 压力高达700 bar的两个钢瓶来携带氢气。虽然存储和运输过程经过严格的安全测试, 但其安全性仍存在质疑。与此同时, 氢燃料电池被认为是最具潜力的新一代氢能利用系统, 被广泛用于航空航天等尖端领域, 并被认为是未来汽车以及其他便携设备重要的候选动力系统<sup>[3,4]</sup>, 但燃料电池对所用氢气的纯度要求较高, 同时其长时间工作需要持续稳定的氢燃料供给。因此, 如何实现氢气的廉价易得及安全高效的存储运输成为限

收稿日期: 2018-04-13; 修回日期: 2018-05-04

\* 通信作者, Email: dma@pku.edu.cn

制氢燃料电池及氢能经济发展的关键问题。

一种可行的替代解决方案是将氢气以化学能的形式储存于液体燃料中,通过催化反应原位释放氢气供应燃料电池使用。由于甲醇具有单位体积储氢量高、活化温度低、副产物少以及价廉易得等诸多优点,被认为是理想的液体储氢平台分子。而通过甲醇和水重整来制氢,不仅可以释放出甲醇中存储的氢气,同时也活化等摩尔的水而释放出额外的氢气<sup>[5,6]</sup>。甲醇-水重整产氢具有温度低、能耗少、氢气纯度高、价廉易得等优点。这种氢气的储存和输运策略既可以供城市加氢站使用;把运输相对危险的高压气态或者液态氢气改变为运输甲醇,能量密度大大提升,而在加氢站、通讯基站等地既可通过现场甲醇水相重整装置供氢;同时也可以和燃料电池汽车结合,整合为车载重整制氢装置,变燃料电池汽车的加氢为加甲醇,完美的解决氢气的供给和存储难题。目前,甲醇水汽相重整过程的研究已经非常广泛而深入,采用传统催化剂(例如 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup>),工作温度通常在 250℃—350℃之间,远高于燃料电池的工作温度区间,同时高温反应需要耗费大量的能量,导致反应产物中的 CO 含量增加,由于 CO 会毒化燃料电池的铂电极而不适合直接供氢燃料电池使用<sup>[8]</sup>。采用液相甲醇-水重整方法,则能够移除汽相重整过程中的液体汽化单元,使反应

器结构更为紧凑利于车载,同时可以极大降低 CO 副产物在氢气中的浓度<sup>[9]</sup>。而开发高效稳定的低温甲醇水液相重整催化剂成为该领域发展的关键。

## 2 研究进展及成果

针对前述挑战,结合水和甲醇重整制氢反应的特点,本研究团队提出构建一种双功能结构的催化剂,在反应过程中催化剂的表面同时活化水和甲醇。经过大量的实验研究,包括催化剂载体的筛选、金属活性中心的选择、催化结构及反应过程的设计和优化等,我们发现了一种新的铂-碳化钼双功能催化剂,能够在低温(150℃—190℃)条件下实现对水和甲醇的高效液相重整产氢<sup>[10]</sup>。在 150℃ 就能以 2 276 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/(mol<sub>Pt</sub>·h) 的反应速率产生氢气,进一步将催化反应温度提高至 190℃,催化产氢速率可达 18 046 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/(mol<sub>Pt</sub>·h),活性较传统铂基催化剂提升了两个数量级(图 1,表 1)。如此之高的催化活性不仅可以高效的为燃料电池直接原位供氢,而且可以大规模应用于工业上的醇类重整产氢过程,促进我国制氢工业的节能减排和氢能升级。

为了揭示这一新型催化剂优异性能的起源,并为催化剂的进一步设计提供指导思路,我们对该催化剂的结构进行了全面而深入的研究。首先,比较了立方相碳化钼(α-MoC)和六方相碳化钼(β-Mo<sub>2</sub>C)

表 1 Pt/α-MoC 基催化剂和其他氧化物负载的 Pt 催化剂催化甲醇水重整比较 a

催化剂	Pt 担载量 <sup>b</sup> (wt%)	温度 (°C)	TOF <sup>c</sup> (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> ·mol <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	产氢速率 (μmol <sub>H<sub>2</sub></sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	CO 选择性 (%)	
1	2%Pt/α-MoC	2.2	190	4 134	129.6	0.06
2	2%Pt/α-MoC	2.0	170	1 755	50.0	0.07
3	2%Pt/α-MoC	2.0	150	541	15.4	0.01
4	0.2%Pt/α-MoC <sup>d</sup>	0.29	190	18 046	76.2	0.14
5	2%Pt/MoC-2 <sup>e</sup>	2.0	190	2 402	68.4	0.05
6	2%Pt/MoC-3 <sup>f</sup>	2.3	190	318	10.6	—
7	2%Pt/β-Mo <sub>2</sub> C	2.1	190	168	5.0	0.13
8	2%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	190	171	4.9	0.07
9	2%Pt/TiO <sub>2</sub>	2.0	190	148	4.2	0.02
10	α-MoC <sup>g</sup>	—	190	—	2.3	0.83
11	2%Pt/α-MoC <sup>h</sup>	2.0	190	1 020	29.0	—
12	2%Pt/α-MoC <sup>i</sup>	2.0	190	699	20.0	0.12

a: 反应条件:n(CH<sub>3</sub>OH):n(H<sub>2</sub>O)=1:3,甲醇与水的总体积为 50 mL,100 mg 催化剂,反应 1.25 h,反应釜中充入 2 Mpa N<sub>2</sub>(内标 10%Ar 作为内标);b: 催化剂 Pt 的担载量由 ICP-AES 测定;c: TOF=n<sub>H<sub>2</sub></sub>/(n<sub>Pt</sub>·h),Pt 物质的量由 ICP-AES 测定的量来计算;d:n(CH<sub>3</sub>OH):n(H<sub>2</sub>O)=1:1;e:含 70%的 α-MoC 和 30%的 β-Mo<sub>2</sub>C ;f:含 45%的 α-MoC 和 55%的 β-Mo<sub>2</sub>C ;g:α-MoC 载体不含 Pt 担载量,只能计算时空收率;h:反应底物是乙醇,n(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH):n(H<sub>2</sub>O)=1:3;i:反应底物是乙二醇,n(OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH):n(H<sub>2</sub>O)=1:1。

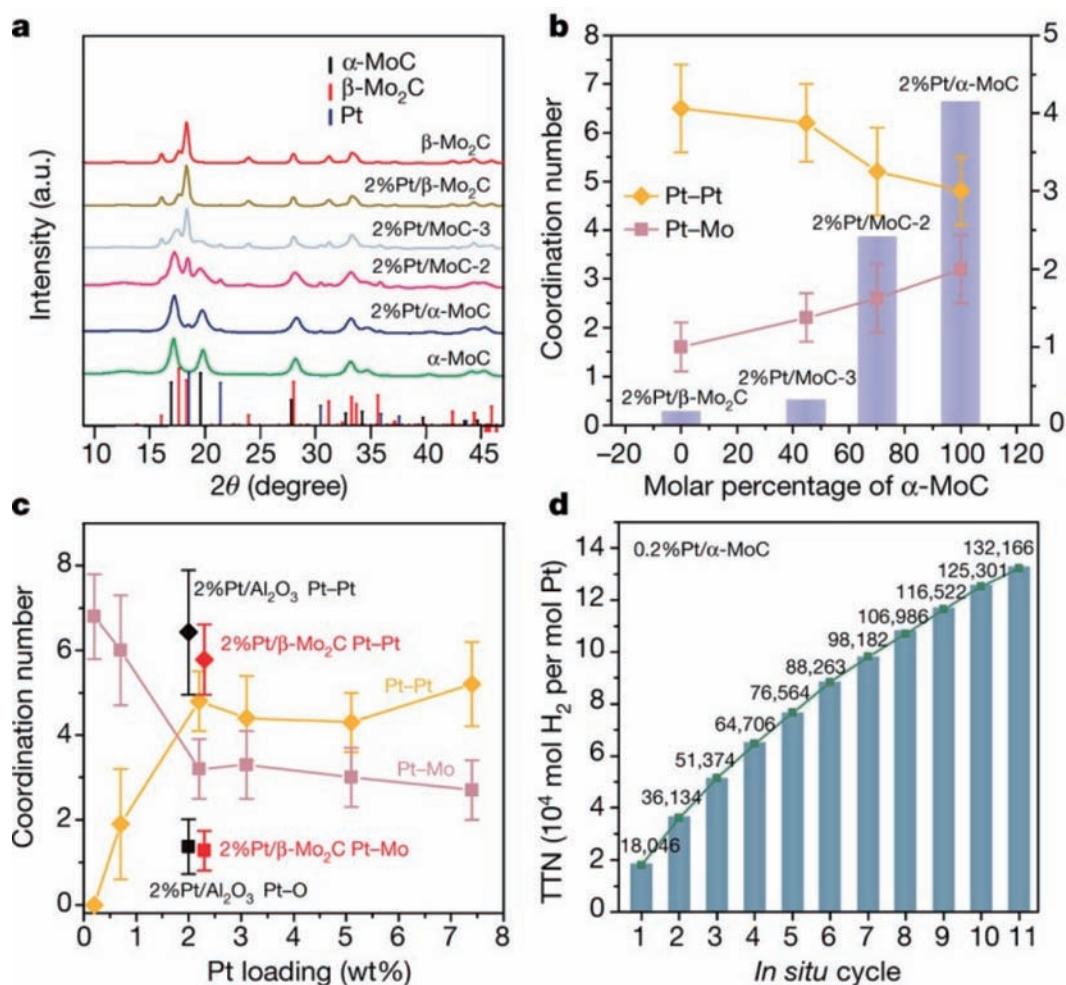


图1 Pt/ $\alpha$ -MoC的结构表征及催化甲醇-水低温液相重整活性

a. 不同催化剂的XRD图; b. Pt-MoC催化剂中 $\alpha$ -MoC含量对Pt-Pt、Pt-Mo配位状态影响图; c. 不同Pt含量Pt/ $\alpha$ -MoC催化剂Pt-Pt、Pt-Mo配位状态变化图; d. 0.2%Pt/ $\alpha$ -MoC催化剂反应循环性。

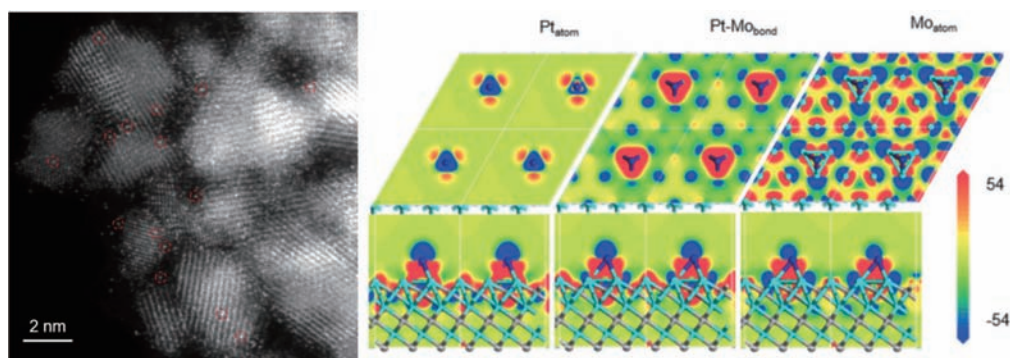


图2 原子级分散的Pt/ $\alpha$ -MoC催化剂的高分辨电镜照片及催化活性中心的电荷密度分布

在载体碳化钼中的不同比例对负载金属铂的结构和甲醇水液相重整制氢活性的影响。实验发现随着载体中立方相结构 $\alpha$ -MoC比例的增长,甲醇重整活性急剧增加,Pt负载于纯 $\alpha$ -MoC上(Pt/ $\alpha$ -MoC)表现出了最高的甲醇重整活性。同时,在液相反应中,Pt

基催化剂对副产物CO的选择性维持在0.01%—1%之间,远远低于Pt基催化剂在水汽重整反应中10%以上的CO选择性,说明液相重整能够显著抑制CO生成。

催化反应是原子尺度的化学过程,因此需要



在原子尺度对催化剂的结构与性能的关系进行精确分析；同时，异相催化剂往往存在结构的不均匀性，需要大量的分析取样并确保结构分析的结果在宏观尺度上具有代表性。我们首先利用单原子分辨率的球差校正扫描透射电镜(STEM)与 X-射线吸收精细结构谱(XAFS)，从原子尺度到宏观尺度对 Pt/ $\alpha$ -MoC 催化剂进行了深入细致的研究。原子尺度的 STEM 结构分析表明，在较低的负载量下(0.2—2 wt%)，金属铂在  $\alpha$ -MoC 载体表面形成了高密度的原子级分散的 Pt 催化中心(图 2 左)，最大化地提高了贵金属的利用

率；同时 Pt 与  $\alpha$ -MoC 之间的强相互作用使原子级分散的 Pt 中心在反应过程中保持结构稳定，不发生团聚，提高了催化剂的稳定性。经历了 11 次模拟真实情况的“启动-停止-启动”循环反应仍维持原子级分散的形貌和较高的催化活性(图 1d)。从 XAFS 得到的 Pt 和 Mo 的平均配位数也验证了 Pt 在 MoC 表面的高度分散(图 1b)，同时还揭示了  $\alpha$ -MoC 对于负载于其上的 Pt 中心的电子结构的调制(图 2 右)。这样一种电子结构的调制使铂呈部分正电性，降低了 CO 等中间物种的吸附，有利于催化反应的高效进行。

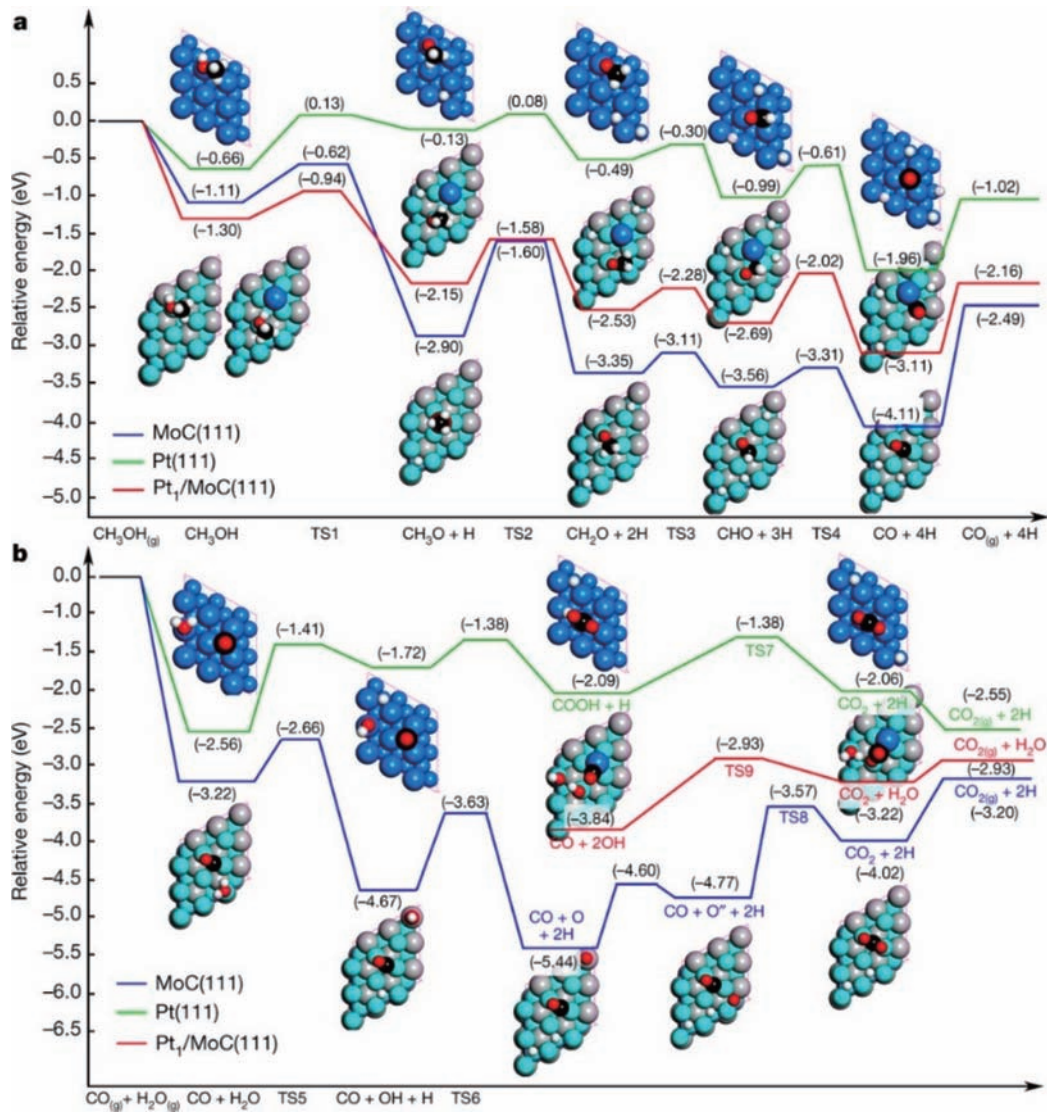


图 3 DFT 理论计算得到的甲醇-水重整产氢机理  
a. 甲醇在不同催化剂上的脱氢转化过程；b. WGS 过程。

进一步的程序升温表面反应和密度泛函理论(DFT)计算表明, Pt/ $\alpha$ -MoC 催化甲醇水液相重整是一个双中心反应。其中, 甲醇和水的氧氢键解离发生在载体碳化钼上, 原子级分散的铂催化甲醇的碳氢键解离; 甲醇解离产物 CO 在 Pt-Mo 界面处与 MoC 表面高覆盖度的羟基发生水汽变换反应转化为 CO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。在双中心的协同作用下, 各基元步骤较低的能垒和速率的高度匹配是 Pt/ $\alpha$ -MoC 催化剂表现出优异催化性能的根本原因。

在催化产氢成本上, 原子级分散的铂能最大限度地提高贵金属的利用率。以现有产氢活性估算, 仅需含有 6 g 铂的该催化剂即可使产氢速率达到 1 kg<sub>H<sub>2</sub></sub>/h, 基本满足商用车载燃料电池组的需求<sup>[12]</sup>。以目前甲醇市场价格计算, 采用此技术路径储放氢气, 氢燃料电池汽车每百公里燃料价格仅需约 13 元, 而加 60—80 L 甲醇可供家用小轿车行驶 600—900 km。总之, 我们的研究工作开发了一个全新的低温高效甲醇水液相重整产氢催化体系, 为氢气的低温制备和存储提供了新思路。

### 3 结论与展望

本研究工作构建了低温高效甲醇水液相重整催化剂, 为以甲醇为储氢平台分子经燃料电池转化为电能的利用途径提供了技术支持, 为燃料电池的原位供氢提供了新思路。Pt- $\alpha$ -MoC 的强相互作用不仅促进了负载金属铂形成原子级分散, 最大限度地利用了催化剂的活性位; 更调控了催化剂的电子性质, 对催化剂出色的催化活性起了至关重要的作用。

美国化学会 *C&E News* 杂志以“氢能源: 制备氢燃料新过程”(New process for generating hydrogen fuel) 为题对该工作进行了亮点报道。特拉华大学能源中心主任 Dion Vlachos 教授评论这个新过程“在反应性能上处在技术前沿”(has a

technological edge); 而德国莱布尼兹催化所所长 Matthias Beller 教授认为这个催化体系是一个重大突破 (Beller calls Ma's catalyst “a major breakthrough”)。此类催化剂还有望在其他水相重整制氢过程, 如生活废水、乙醇等原料的催化产氢中发挥优势作用。

### 参 考 文 献

- [1] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 2001, 414 (6861): 353—358.
- [2] Crabtree GW, Dresselhaus MS, Buchanan MV. The hydrogen economy. *Physics Today*, 2004, 57(12): 39—44.
- [3] Amphlett JC, Creber K, Davis JM, et al. Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1994, 19 (2): 131—137.
- [4] Steele BC, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, 414: 345—352.
- [5] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 2002, 418 (6901): 964—967.
- [6] Nielsen M, Alberico E, Baumann W, et al. Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide. *Nature*, 2013, 495 (7439): 85—89.
- [7] Jones SD, Neal LM, Hagelin-Weaver HE. Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 84 (3—4): 631—642.
- [8] Palo DR, Dagle RA, Holladay JD. Methanol steam reforming for hydrogen production. *Chemical reviews*, 2007, 107 (10): 3992—4021.
- [9] Shabaker J. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003, 215 (2): 344—352.
- [10] Lin L, Zhou W, Gao R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ $\alpha$ -MoC catalysts. *Nature*, 2017, 544: 80—83.
- [11] Yao S, Zhang X, Zhou W, et al. Atomic-layered Au clusters on  $\alpha$ -MoC as catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction. *Science*, 2017, 357(6349): 389—393.
- [12] US Department of Energy. Compare Fuel Cell Vehicles. [http://www.fueleconomy.gov/feg/fcv\\_sbs.shtml](http://www.fueleconomy.gov/feg/fcv_sbs.shtml).

## Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ $\alpha$ -MoC catalysts

Lin Lili<sup>1</sup>   Ge Yuzhen<sup>1</sup>   Zhou Wu<sup>2</sup>   Wen Xiaodong<sup>3, 4</sup>   Shi Chuan<sup>5</sup>,   Ma Ding<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871;

2. School of Physical Sciences, CAS Key Laboratory of Vacuum Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

3. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001;

4. Synfuels China Co. Ltd, Beijing 100195; 5. Faculty of Chemical, Environment and Biological Science and Technology,

Dalian University of Technology, Dalian 116024)

**Abstract** Hydrogen, an energy-intensive and clean power source, has been treated as an ideal energy carrier to replace the coal and oil based global energy system for the more sustainable economic development. However, the bottle-neck for the bursting of hydrogen economy lies in the efficient and safe hydrogen storage and transportation. To overcome this, methanol can be used as a material for the storage of hydrogen, as it is a liquid at room temperature. With the reforming of methanol and water, hydrogen with a high gravimetric density of 18.8 percent by weight can be in situ released. However, traditional reforming of methanol steam operates at relatively high temperatures and low efficiency. Here we report that platinum (Pt) dispersed on  $\alpha$ -molybdenum carbide ( $\alpha$ -MoC) enables low-temperature hydrogen production through aqueous-phase reforming of methanol, with an average turnover frequency reaching 18 046 moles of hydrogen per mole of platinum per hour at 190°C. Based on the X-ray absorption fine structure (XAFS) and single atom resolution electron microscopy characterization results, Pt was determined to be atomic dispersed over  $\alpha$ -MoC support at the low metal loadings, which maximized the exposure of Pt atom. Based on reaction mechanism investigation and DFT calculation, Pt/ $\alpha$ -MoC was proved to be a bifunctional catalyst, with  $\alpha$ -MoC support dissociating the O-H bond of H<sub>2</sub>O and methanol at low temperature, atomic dispersion of Pt scissoring C-H bond of CH<sub>3</sub>OH. The effectively reforming of intermediates with surface hydroxyls generate CO<sub>2</sub> at the interface of Pt/ $\alpha$ -MoC. The excellent performance of our catalytic system provide a new strategy for the efficient low-temperature hydrogen production and storage.

**Key words** aqueous phase reforming of methanol; hydrogen production; hydrogen storage; single atom Pt catalysis; molybdenum carbide