

催化产氢新进展:利用原子级分散的铂—碳化钼催化剂低温高效产氢

周武^{1,2,†} 马丁^{3,††}

(1 中国科学院大学物理科学学院 北京 100049)

(2 中国科学院大学 中国科学院真空物理重点实验室 北京 100049)

(3 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

2017-05-06收到

† email: wuzhou@ucas.ac.cn

†† email: dma@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20170606

氢气是一种具有极高能量密度的二次清洁能源。在20世纪70年代第一次石油危机期间,氢经济的概念被首次提出并推广,目标是在不久的将来利用氢气作为支撑全球经济的主要能源,取代现有的石油经济体系。氢燃料电池是其中的核心环节。它将氢气的化学能高效转化为电能,在航空航天、汽车以及其他固定和移动能量提供体系中有广泛的应用前景,是最具潜力的新一代能量提供系统^[1, 2]。但是氢气化学性质活泼,氢气的储存和输运成为氢燃料电池应用乃至整个氢经济的关键瓶颈。目前,丰田的商业化氢燃料电池汽车Mirai的解决方案是使用容量为约120 L、压力高达700个大气压的钢瓶进行储氢,虽然经过严格的安全测试,但人们对其安全性仍存在质疑,而且城市内加氢基础设施建设需要大量的投资且存在一定安全隐患。

一种可行的替代解决方案是将氢气存储于一种稳定的液体中,例如液体甲醇。通过水和甲醇的液相催化重整反应,原位释放所需的氢气供燃料电池使用。这一方案的优势在于甲醇的成本较低,而且这一反应在释放出甲醇中存储的氢气的同时也活化等摩尔的水而释放出额外的氢气^[3, 4],可以实现低成本的高效产氢。这一方案的挑战在于传统的甲醇气相重整反应需要在较高的温度(200—350 °C)下进行,需要耗费大量的能量,并且难以直接集成到氢燃料电池中^[5-7]。因此,发展低成本、高效的新型催化剂来实现低温下的甲醇水相重整制氢是推进这一方案的关键^[8, 9]。这就要求在反应过程中水和甲醇在催化剂表面都必须被有效地活化,这样一个催化过程在传统的仅含有

分立的贵金属单原子催化中心的均相催化剂中是难以实现的。

针对这一挑战,我们提出构建一种双功能催化结构。即通过筛选合适的催化剂载体材料,使得负载的贵金属能够实现原子级的分散并且电子结构能得到有益的调制^[9-11],同时载体材料自身参与反应物分子的活化,从而有望获得具有较高的低温催化活性的原子级分散贵金属双功能催化剂。

经过大量的实验研究,我们的研究团队(北京大学马丁研究员、中国科学院大学周武研究员、中国科学院山西煤炭化学研究所/中科合成油技术有限公司温晓东研究员,以及大连理工大学的石川教授课题组)发现了一种新的铂—碳化钼双功能催化剂,能够在低温(150—190 °C)下实现对水和甲醇的高效活化和重整产氢(图1)^[12]。碳化钼存在两种较稳定的晶相:六方晶相 β -Mo₂C和立方晶相 α -Mo₂C。研究发现碳化钼载体的晶体结构对负载

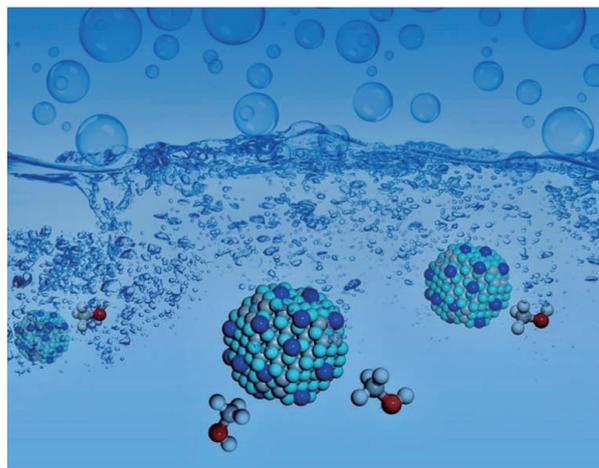


图1 基于原子级分散铂—碳化钼催化体系的甲醇和水液相低温反应制氢

铂催化剂的甲醇水相重整制氢反应性能有很大的影响。随着载体中立方相结构碳化钼比例的增长,产氢活性急剧增加。而当金属铂负载于纯相 α -MoC上时(Pt/ α -MoC),催化剂表现出了最优反应活性,在150 °C就能以2276 mol_{H₂}/(mol_{Pt}*h)的反应速率产生氢气,进一步将催化反应温度提高至190 °C,产氢速率可达18046 mol_{H₂}/(mol_{Pt}*h),较传统铂基催化剂活性提升了近两个数量级。很显然,金属铂和 α -MoC基底之间的相互作用在甲醇重整过程中具有不可替代的作用。

为了揭示这一新型催化剂优异性能的结构起源,并为进一步的催化剂设计提供指导思路,我们需要对该催化剂的结构进行全面深入的研究。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进行精确分析;同时,异相催化剂往往存在结构的不均一性,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。我们将单原子分辨率的球差校正扫描透射电镜(STEM)分析与X射线吸收精细结构谱(XAFS)分析相结合,从原子尺度到宏观尺度对该Pt/ α -MoC催化剂进行了深入细致的研究。

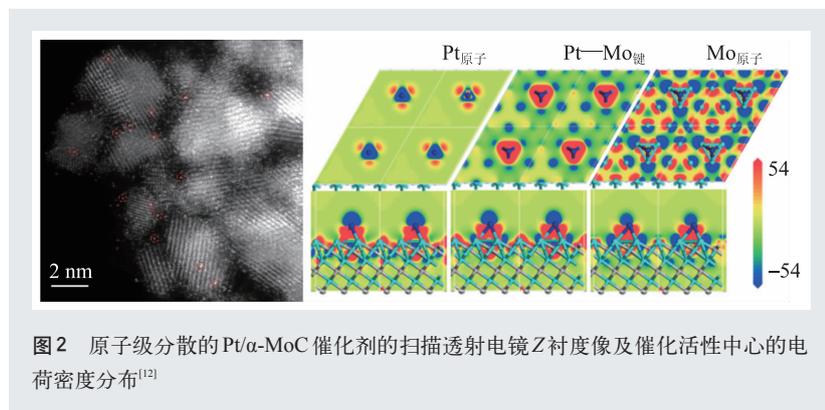
扫描透射电镜中的环形暗场像利用与样品发生高角度散射的电子来进行成像,其图像衬度可以近似地看作是和所成像原子的原子序数(Z)的平方成正比,越重的原子在图像中的衬度越高,因此这一成像技术也通常被称作Z衬度像。而球差校正技术的引入和发展使得STEM成像能够很容易地实现原子分辨率,并且具有对单个原子进行分析的灵敏度。这样的特点使得STEM-Z衬度像

在贵金属负载催化剂的原子尺度表征中有非常重要的应用,能够直接观察到贵金属原子在载体表面的分布和构型。例如在图2中,可以清晰地观察到MoC载体颗粒的晶格条纹,可以用于判断MoC属于立方 α 相;由于Pt的原子序数比Mo高,Pt原子在图2中呈现出较高的亮度,可以很容易被鉴别出来(用红圈标注于图中)。

利用原子尺度的STEM-Z衬度像对一系列不同负载量的Pt/MoC催化剂进行系统深入的结构分析,我们发现在较低的负载量下,金属铂在 α -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),最大化地提高了贵金属的利用率;同时Pt与 α -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。从XAFS得到的较大的Pt和Mo的平均配位数也验证了Pt在MoC表面的高度分散,同时还揭示了 α -MoC对于负载于其上的Pt中心的电子结构的调制(图2),使得Pt原子中心处于一种缺电子的状态。通常认为这样一种电子结构的调制会对反应产生促进作用^[9-11]。

基于实验所观察到的原子结构,我们进一步通过密度泛函理论(DFT)计算和程序升温表面反应来研究这一催化剂体系内在的反应机制。研究表明,Pt/ α -MoC催化甲醇水相重整是一个双中心反应。其中,原子级分散的铂能有效活化甲醇,而 α -MoC能使水活化。原子级分散的铂和碳化钼基底之间的协同作用能够进一步在两者界面实现对反应中间体的高效活化,从而使得整个催化剂在甲醇和水液相反应中表现出超高的低温产氢活性。

该研究工作构建了一个新的低温高效甲醇水相重整催化剂体系,为氢气的储存和运输提供了新思路。同时,由于金属铂和碳化钼基底之间的强相互作用形成的原子级分散的特点能最大化地提高贵金属铂的利用率。以产氢活性估算,仅需含有6 g铂的该催化剂即可使产氢



速率达到 $1 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{h}$, 基本满足商用车载燃料电池组的需求^[13]。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。

在下一步的工作中我们仍需要进一步提高催化剂的稳定性, 解决其在催化反应过程中的部分失活问题。目前我们所发展的这一 Pt/ α -MoC 催化剂的稳定性优于此前文献所报道的其他铂基催化剂, 但是离工业应用的要求尚有一定差距。要解决催化剂的失活问题, 就需要在原子尺度深入了解催化剂结构在催化反应过程中的演变。催化剂的结构, 尤其是表面的原子排布, 在真实的催化反应环境下(即加热、加载反应气氛或反应溶液环境等)有可能会和在常温高真空环境下有较大不同, 而且会随着催化反应的进行发生动态演变。近期, 浙江大学张泽院士和王勇教授的一个原位电镜工作就很漂亮地揭示了 PdCu 催化剂表面结构在反应环境下的演变^[14]。他们发现, 常温常压下呈球形的 PdCu 纳米颗粒在加热至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 并暴露在一个大气压的 H_2 气氛下时会自发地重构出特定

的暴露晶面。这一结构转变表明, 在真实催化反应中起到关键作用的正是这些新暴露的晶面, 而不是常规电镜表征中所观察到的球形颗粒表面。这也意味着基于常温高真空环境下电镜表征所得到的结构在某些催化剂体系中可能无法正确理解其中的构效关系。这就要求我们突破传统电镜实验的常温高真空环境, 采用原位电镜的技术, 通过引入加热及反应气氛/溶液, 在电镜内模拟催化剂反应进行的环境, 从而获取更加接近真实情况的原子结构用于确定催化活性中心的原子构型。此外, 在原位电镜下对催化剂结构进行动态跟踪, 可以帮助理解催化剂失活的结构起源, 从而采取针对性措施抑制相应的结构退化过程, 提高催化剂的稳定性。需要指出的是, 目前的原位电镜技术往往会在一定程度上牺牲电镜的空间分辨率并降低分析的灵敏度, 在加热及反应气氛下观察催化剂表面的单个原子仍然非常具有挑战性。但是可以确定, 发展单原子分辨率及灵敏度的原位电镜技术必将会对异相催化剂的研究提供全新的实验途径和视角, 将是电镜技术研究和异相催化研究的重要方向。

参考文献

- [1] Steele B C, Heinzl A. *Nature*, 2001, 414:345
- [2] Schlapbach L, Zuttel A. *Nature*, 2001, 414:353
- [3] Yu K M K *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3:1230
- [4] Sá S, Silva H, Brandão L *et al.* *Appl. Catal. B*, 2010, 99:43
- [5] Davda R R, Shabaker J W, Huber G W *et al.* *Appl. Catal. B*, 2005, 56:171
- [6] Song C. *Catal. Today*, 2002, 77:17
- [7] Deng Z Y, Ferreira J M F, Sakka Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91:3825
- [8] Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. *Nature*, 2002, 418:964
- [9] Nielsen M *et al.* *Nature*, 2013, 495:85
- [10] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. *Science*, 2003, 301:935
- [11] Zhai Y *et al.* *Science*, 2010, 329:1633
- [12] Lin L *et al.* *Nature*, 2017, 544:80
- [13] http://www.fueleconomy.gov/feg/fcv_sbs.shtml
- [14] Jiang Y *et al.* *Angewandte Chemie*, 2016, 55:12427