
中国科大在高效去除氢气中微量CO研究方面取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/3858.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科大在高效去除氢气中微量CO研究方面取得进展。氢能是未来最理想的一种清洁能源。氢燃料电池汽车以氢气为燃料，能量转化效率高，清洁零排放，是未来新能源清洁动力汽车的主要发展方向之一。然而氢燃料电池汽车的推广目前仍然困难重重，其中一个关键难题是氢燃料电池电极的CO中毒问题。现阶段，氢气主要来源于甲醇和天然气等碳氢化合物的水蒸汽重整、水煤气变换反应等，通常含有0.5%~2%的微量CO。作为氢燃料电池汽车的“心脏”，燃料电池电极极易被CO杂质气体毒化，从而致使电池性能降低和寿命缩短，严重限制了该类汽车的推广。富氢氛围CO优先氧化(PROX)是车载去除氢气中微量CO的最理想方式。然而现有PROX催化剂工作温度相对较高(室温以上)且区间窄，无法在寒冷条件下为氢燃料电池频繁冷启动过程中提供有效保护。

针对该技术难题，中国科学技术大学教授路军岭、韦世强、杨金龙等课题组密切合作，利用原子层沉积技术(ALD)，首次设计出一种新型 $\text{Fe}_1(\text{OH})_x\text{-Pt}$ 单位点界面催化剂结构(图1)，并在低温高效去除氢气中微量CO制备高纯氢气方面取得新进展。研究成果以Atomically dispersed iron hydroxide anchored on Pt for preferential oxidation of CO in H_2 为题，于1月31日在线发表在国际期刊《自然》(Nature)上。

该工作中，路军岭课题组充分利用ALD技术中的表面自限制反应以及二茂铁金属源在贵金属表面解离吸附和分子间空间位阻效应的特性，成功地在 SiO_2 负载的Pt金属纳米颗粒表面上，原子级精准地构筑出单位点 $\text{Fe}_1(\text{OH})_x$ 物种，进而促成了丰富且具有超高活性和高稳定性的 $\text{Fe}_1(\text{OH})_x\text{-Pt}$ 单位点界面催化活性中心的形成。在PROX反应中，研究人员利用该新型催化剂首次在 -75°C 至 110°C 的超宽温度区间，成功实现了100%选择性地CO完全去除(图2a,b)，极大突破了现有PROX催化剂工作温度相对较高且区间窄的两大局限性，为氢燃料电池在寒冷条件下频繁冷启动和连续运行期间避免CO中毒，提供了一种全方位的有效保护手段，从而为未来氢燃料电池汽车的推广扫清了一重大障碍。更难能可贵的是，该催化剂在模拟真实环境，即 CO_2 和水汽都存在的情况下，仍可表现出极佳的稳定性(图2c)，且比质量催化活性($5.21 \text{ molCO h}^{-1} \text{ gPt}^{-1}$)是传统 $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的30倍(图2d)。

韦世强课题组利用原位X射线吸收谱(XAFS)从实验上探测到 $\text{Fe}_1(\text{OH})_x$ 物种在PROX反应气氛中的结构是 $\text{Fe}_1(\text{OH})_3$ ，Fe原子与Pt纳米颗粒表面Pt原子形成Fe-Pt的金属键，而无明显的Fe-Fe键，并且惊奇地发现该物种具有超高还原特性，在室温就实现氢气还原生成 $\text{Fe}_1(\text{OH})_2$ ，揭示了其高催化活性的内在原因。王兵课题组利用扫描隧道电子显微镜(STM)研究了 FeO_x ALD在Pt单晶表面的生长行为，观察到了亚纳米尺寸 FeO_x 物种的形成，从而直接证明了在Pt表面上形成单分散Fe物种

的可能性。与此同时，近常压X-射线光电子能谱(NAP-XPS)实验也进一步证实PROX反应气氛下，与Fe成键的氧物种是羟基物种。

杨金龙课题组理论计算确定了 $\text{Fe}_1(\text{OH})_3$ 在Pt表面上的空间构型，证实Pt颗粒表面上形成的 $\text{Fe}_1(\text{OH})_x$ -Pt单位点界面是其催化活性中心，并揭示了其催化反应机理：吸附的CO首先进攻其中一个OH，形成COOH表面中间物种；此后， O_2 在该界面处以极低的势垒活化；形成的原子O随后进攻COOH，最终生成 CO_2 。

众所周知，金属-氧化物界面在众多催化反应中起着至关重要的作用。该工作为人们设计高活性金属催化剂提供了新思路。

该项研究得到国家自然科学基金、国家重点研发计划、国家基础科学中心项目、中组部“青年千人”计划、瑞典研究协会以及克努特和爱丽丝布·瓦伦堡基金会的支持。北京同步辐射、上海同步辐射、合肥国家同步辐射中心以及瑞典Max-lab等国家实验室为该项研究提供了支持。

论文链接

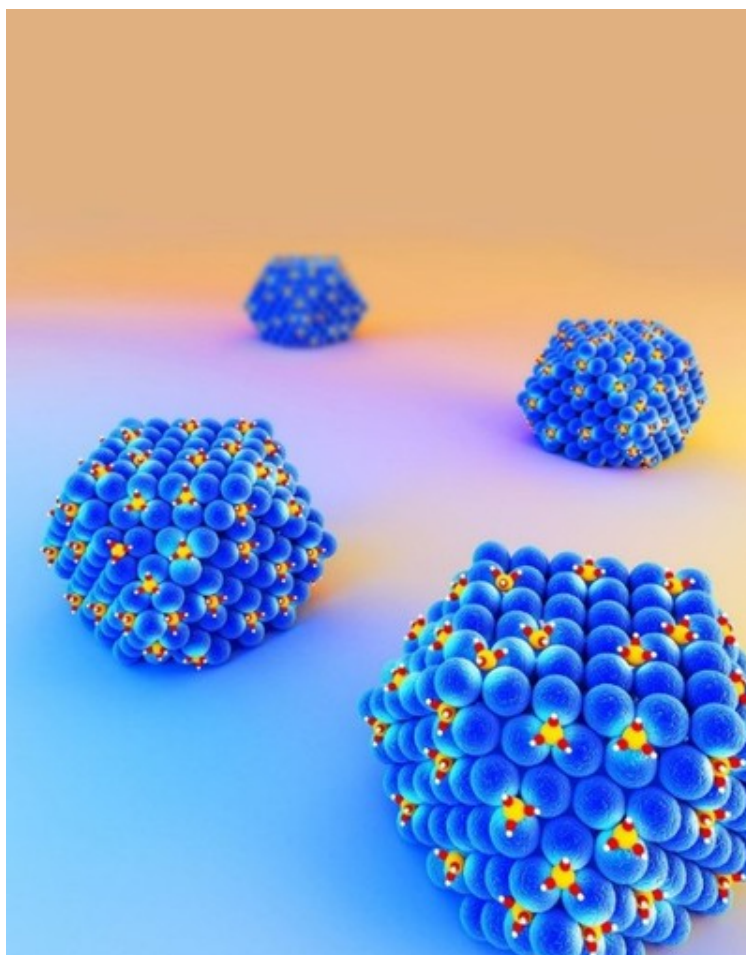


图1. $\text{Fe}_1(\text{OH})_x$ -Pt单位点界面新型催化剂结构模型示意图。这里蓝色、黄色、红色、白色小球分别代表铂、铁、氧和氢原子。

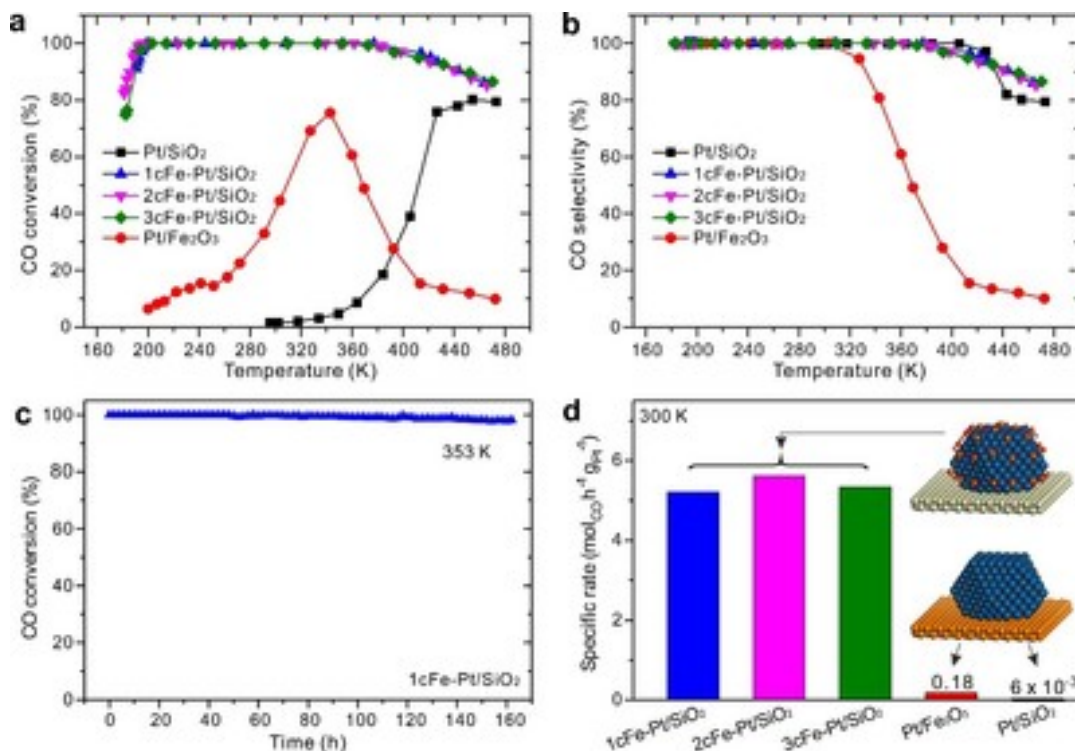


图2. 利用ALD方法制备出来的1cFe-Pt/SiO₂、2cFe-Pt/SiO₂、3cFe-Pt/SiO₂单位点界面催化剂和常规Pt/SiO₂、Pt/Fe₂O₃催化剂在PROX反应中的催化性能对比。(a)CO转化率;(b)CO选择性;反应条件：1% CO、0.5% O₂和48% H₂，平衡气为氦气，空速为36000 ml g⁻¹h⁻¹，压力为0.1 MPa。(c)1cFe-Pt/SiO₂催化剂的长时间稳定性测试。反应条件：1% CO、0.5% O₂、48% H₂、20% CO₂和3% H₂O，平衡气为氦气，空速为36000 ml g⁻¹ h⁻¹; 压力为0.1 Mpa，反应温度为353K。(d)催化剂比质量活性的对比。

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发