

## 1、项目名称

助剂改性控制氢能净化过程中金催化体系绝热反应器床层温度研究

## 2、推荐奖种

滨州市自然科学奖

## 3、项目简介

20 世纪 90 年代，质子交换膜燃料电池技术高速发展，逐步进入了商品化阶段，但氢源技术却成为了燃料电池实用化的瓶颈。目前研制的燃料电池一般是以甲醇为原料重整制取氢气，在甲醇-水蒸气转化反应过程中，除生成  $H_2$  和  $CO_2$  外，同时还生成少量的  $CO(1\%-2\%)$ 。这些  $CO$  通常优先吸附在正极上( $Pt$  或  $Pt-Ru$  电极)，从而造成电极效率严重损失。因此，氢气在进入燃料电池以前必须进行净化处理，脱除其中的  $CO$  才能保证电池电极的正常使用。本项目以  $Au$ 、 $Pt$  等为活性组分， $FeOx$ 、 $ZnO$  等过渡金属氧化物为助剂，通过不同方法制备一系列负载型贵金属催化剂，并研究其不同条件下  $PROX$  反应催化性能，取得了系列原创性的成果和重要的科学发现：

(1) 采用沉积-沉淀法制备了  $Al_2O_3$  和  $MOx-Al_2O_3$  ( $M=Fe, Zn$ )负载型金催化剂。室温下对其  $CO$  氧化及富氢条件下  $CO$  选择氧化催化活性进行了广泛的研究。催化剂床层温度由热电偶直接测定。催化剂表面温度与  $O_2/CO$  的体积比以及  $CO$  和  $H_2$  的浓度密切相关。在  $CO$  氧化反应过程中  $Au/Al_2O_3$  催化剂的温度可高达  $170\text{ }^\circ C$ ，添加  $FeOx$  可使其降至  $55\text{ }^\circ C$ 。利用一系列仪器(X-射线衍射仪，X-射线光电子能谱仪和透射电镜等)对催化剂的结构进行了表征。结果显示  $Al_2O_3$  负载型金催化剂热点的形成可以通过添加合适的助剂很好地控制。助剂的添加能够使催化剂活性中心由金属态  $Au$  变为  $Au^{III}$ ，从而导致了  $CO$  选择氧化反应机理不同。成果发表在 *J. Power Source*、*Int. J. Hydrogen Energy*、*J. Phys. Chem. C* 等学术期刊上，该工作受到国内外的广泛关注。

(2) 采用浸渍法制备一系列过渡金属( $Zn, Fe, Cu$ )改性活性炭、硅藻土和分子筛复合材料，红外光谱及吸附性能测试结果表明，该系列复合材料具有较大的比表面积、丰富的孔道结构及良好的吸附性能，可成为良好的贵金属催化剂载体。部分成果发表在 *Chem. Eng. Res. Design.*、*Mater Chem Phys*、*J Porous Mater.*等学术期刊上。

(3) 采用活性炭、炭黑、碳纳米管为载体，制备贵金属催化剂，并测定其富氢条件下  $CO$  优先氧化 ( $PROX$ ) 催化活性和  $CO_2$  选择性，分别对有无氢气时  $CO$  氧化反应参数进行了详尽研究。X 射线光电子能谱(XPS)表征结果显示，碳材料和分子筛的

孔道结构和表面酸碱性对 PROX 反应催化性能有很大影响。部分成果发表在 New carbon materials、Acta Phys. Chim. Sin 等学术期刊上。

#### 4、客观评价

2017 年 9 月山东省自然科学基金委对“助剂改性控制氢能净化过程中金催化体系绝热反应器床层温度研究”成果进行了结项验收, 专家组整理一致对项目做出如下意见:

(1) 本项目利用沉积-沉淀法制备不同组成和形貌的改性金催化剂。考察不同条件下该系列催化剂在富氢条件下 CO 的选择氧化活性和选择性, 研究助剂对催化体系床层温度的影响。发表 SCI 论文多篇。评价等级良好。

(2) 项目研究了非贵金属氧化物催化剂在富氢条件下 CO 的选择氧化活性及选择性, 发表 SCI 论文多篇, 达到结题要求, 同意结题。

(3) 该项目资助经费较少, 在此情况下完成项目的要求和任务, 发表多篇学术论文, 取得了一些研究进展。评价等级良好。

#### 5、主要知识产权/代表性论文/论著目录

(1) **Fang Wang**, Jian Zhang, Dongmei Jia, Yanqing Ma, Lei Ma, Gongxuan Lu. Flower-like structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MQDs/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /GNs heterojunction with high-efficiently charge transfer for organic contaminants degradation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 99 (2019) 276–283.

(2) **Fang Wang**. Effect of oxygen-containing functional groups on the adsorption of cationic dye by magnetic graphene nanosheets. Chemical Engineering Research and Design. 128 (2017) 155–161.

(3) **Fang Wang**, Yanqing Ma. MPC-973: A low-cost and effective adsorbent for the removal of nitrobenzene from aqueous solutions. Materials Chemistry and Physics. 208 (2018) 157-162.

(4) **Fang Wang**. A novel magnetic activated carbon produced via hydrochloric acid pickling water activation for methylene blue removal. Journal of Porous Materials. 25 (2018) 611–619.

(5) **Fang Wang**. Novel high performance magnetic activated carbon for phenol removal: equilibrium, kinetics and thermodynamics. Journal of Porous Materials. 24 (2017) 1309-1317.

(6) **Fang Wang**, Yanqiu Dang, xun Tian, Lei Ma, Yanqing Ma. Fabrication of

magnetic activated carbons from corn cobs using the pickle liquor from the surface treatment of iron and steel. New carbon materials. 33(4) (2018)303-309.

(7) **Fang Wang**, Caihong Wang, Dazhi Li. Novel method of controlling formation of hot-spot over gold catalysts for CO oxidation. Acta Phys. Chim. Sin, 28 (2012) 1455-1460.

(8) **Fang Wang**, Caihong Wang, Guoxia Liu. Preferential oxidation of CO over photoreduced Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts in H<sub>2</sub>-Rich stream. Acta Phys. Chim. Sin, 28 (2012) 445-449.

## 6、全部完成人排序及对项目的贡献

(1) **王芳**，讲师，滨州学院，对本项目技术创造性贡献：

对本项目主要创新点中的（1）、（3）、（4）做出了重要贡献，投入本项目研究的工作量占本人工作量的 70%，通过不同方法制备一系列负载型贵金属催化剂，并研究其不同条件下 PROX 反应催化性能。揭示 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型金催化剂热点的形成可以通过添加合适的助剂很好地控制。助剂的添加能够使催化剂活性中心由金属态 Au 变为 Au<sup>III</sup>，从而导致了 CO 选择氧化反应机理不同。

(2) **李大枝**，副教授，滨州学院，对本项目技术创造性贡献：

对本项目主要创新点中的（1）、（3）做出了重要贡献，投入本项目研究的工作量占本人工作量的 70%。利用 Materials Studio 等软件研究反应物分子在催化剂表面活性中心的吸附类型及强度，对催化活性中心的结构、反应过渡态和反应机理进行模拟，并与实验相互关联。投入本项目的工作量大于 10%。

(3) **张健**，讲师，滨州学院，对本项目技术创造性贡献：

本项目主要创新点中的（2）、（3）做出了重要贡献，投入本项目研究的工作量占本人工作量的 70%，对项目研究过程中资料进行了整理汇总，并对投稿论文进行了润色处理。

(4) **贾冬梅**，副教授，滨州学院，对本项目技术创造性贡献：

对本项目主要创新点中的（1）、（2）做出了重要贡献，投入本项目研究的工作量占本人工作量的 70%，对项目研究过程中资料进行了整理汇总，并对投稿论文进行了润色处理。

## 7、全部完成单位及排序

滨州学院（独立完成）。