适用于氢气低温制备与高效存储的催化新体系

葛玉振¹, 林丽利¹, 姚思宇¹, 周武², 温晓东^{3,4}, 石川⁵, 马丁^{1*}

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, 中国科学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. 中科合成油技术有限公司, 北京 100195;

5. 大连理工大学化工与环境生命学部, 大连 116024

* 联系人, E-mail: dma@pku.edu.cn

2018-05-21 收稿, 2018-06-13 修回, 2018-06-15 接受, 2018-07-11 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2017YFB0602200)和国家自然科学基金(21725301, 91645115, 21473003)资助

摘要 氢气是一种具有极高能量密度的二次清洁能源, 被认为最有可能替代现有的煤炭和石油等化石燃料作为未来人类社会赖以生存和发展的能源基础。以清洁、高效、无污染的氢循环代替目前对环境有严重威胁且日益枯竭的碳循环。在可预见的未来, 全球主要国家将会加大氢能开发和利用的投入。尤其是伴随着我国能源体系的升级和新能源产业的快速发展, 氢气作为高效的能量载体势必会成为未来清洁能源发展的主要方向之一。氢能应用循环主要包括3个环节, 即(1) 氢燃料的制备; (2) 氢燃料的存储和输运; (3) 氢燃料化学能到电能或其他形式能量的高效转变。结合国家能源战略及基础研究的需求, 本研究团队近期在氢气的低温制备和存储方面取得了一定的研究成果。尤其是以 α -MoC作为强相互作用载体制备的Au和Pt纳米催化剂, 分别在低温水汽变换反应和液相甲醇水重整产氢反应方面取得了较为突出的研究成果。该研究成果为氢燃料的低温原位制备, 氢燃料安全、高效的存储运输及大规模工业制氢过程的优化提供了新的思路。本文结合该领域近年来的国内外研究进展和本实验室的研究成果, 简单介绍适用于工业化制氢过程的低温水汽变换过程和液相储氢新体系, 并对未来该领域的发展提出一定的展望。

关键词 氢气制备, 氢气存储, 低温甲醇重整, 水汽变换反应, 单原子催化

氢能是一种公认的高热值清洁能源, 高位发热值达 $1.42 \times 10^2 \text{ MJ kg}^{-1}$, 约是汽油发热值的3倍, 因此被称为“能源货币”^[1]。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^[2]。随着近年来全球石油价格的下降, “氢经济”的概念经历了一段低潮期, 但随着全球石化资源的不断消耗, 寻找可再生能源的热潮再一次引起了人们对氢能源的关注。尤其是随着我国对进口石油依赖量的逐年增加, 寻找新的能源

替代品尤为重要, 这其中氢气在未来的能源结构中扮演着关键的角色。

首先, “氢经济”发展的前提是氢气的制备问题, 目前绝大多数的商业化氢气来源于化石燃料的重整, 制氢过程效率相对低下、污染较为严重、氢气的纯度相对较低, 需要经过多步后处理过程才能得到纯度相对较高的氢气。但是随着近年来高效的光解水和电解水产氢工艺的开发, 未来氢气可以在一定规模上从水中提取, 在一定程度上解决氢气的来源问题^[3,4]。同时, 生物质资源的高效重整过程也可以制

引用格式: 葛玉振, 林丽利, 姚思宇, 等. 适用于氢气低温制备与高效存储的催化新体系. 科学通报, 2018, 63: 2140–2147

Ge Y Z, Lin L L, Yao S Y, et al. Catalysis for efficient low-temperature hydrogen production and storage (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2140–2147, doi: 10.1360/N972018-00500

备一定规模的纯度较高的氢气^[5,6]。但是从现有的技术来看,在未来相当长的一段时间内,优化现有的制氢工艺似乎是更现实的选择。除去氢气的制备问题,实现氢燃料高效利用的关键,同时在氢循环中扮演着至关重要的一个环节是氢气的存储与运输。目前氢气的主要存储和运输过程是通过特制的高压储罐或管道运输气态或液态氢。在常压条件下氢气的液化温度为 -252°C ,液化过程消耗大量能量,同时运输高压气态氢气存在严重的安全风险,这对高压储罐的材料提出了严格的要求。例如,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(1 bar=0.1 MPa)的2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。而在氢燃料的利用方面,将氢气与质子交换膜燃料电池(PEMFCs)联用,将氢气的化学能高效转化为电能,在未来可广泛应用于航空航天、交通运输以及其他固定和移动能量提供体系中^[7]。在2003年一篇关于氢燃料电池汽车的研究报告(hydrogen fuel cell vehicle study)中指出相比传统的内燃机动力系统(能量效率仅为15%),燃料电池的最终能量利用效率高于传统内燃机5%~18%,因此未来氢燃料电池将会是氢能利用的关键技术之一。相对于氢气的制备和存储问题,氢燃料电池技术更加成熟,本文围绕本研究团队的工作及近年来国内外在氢气的低温制备和存储方面取得的进展,简单介绍两点:(1)适用于大规模工业化制氢过程的新型低温水汽变换过程;(2)高效液相储氢新体系的开发。

1 低温水汽变换过程

从全球来看,目前主要的商业化氢气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。而水汽变换反应(water-gas shift reaction, WGS反应)是由一氧化碳和水在高温条件下反应生成氢气和二氧化碳的过程($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$),被广泛用于以煤、石油、天然气及醇类为原料的制氢工业(图1),调节产物中的一氧化碳与氢气的比例,或将大量的一氧化碳转变为二氧化碳,经后续的分离手段制备纯度相对较高的氢气。

目前,工业上的水汽变换反应大多采用CuO/ZnO/ Al_2O_3 催化剂,反应温度 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$,相对较高^[8]。铜锌铝催化剂存在的问题是组成较为复杂,活性组分容易被反应底物氧化而活性不稳定。水汽变换反应是放热反应,较低的反应温度有利于化学平衡和降低出口一氧化碳浓度,同时低温水汽变换反应对于以碳氢化合物重整为氢燃料的燃料电池具有重要的吸引力,但反应温度过低则会影响反应速率。因此,开发低温高效稳定的水汽变换反应催化剂具有重要的理论和实际意义。目前,研究较多的低温水汽变换反应催化剂是以可还原性金属氧化物载体如 CeO_x , FeO_x , TiO_x 等负载的Au和Pt催化剂为主^[9,10]。除此之外,美国塔夫茨大学的Flytzani-Stephanopoulos课题组在低温水汽变换反应方面做了许多深入而详细的研究,她于2010年在*Science*^[11]上报道了一种碱金属离子改性的惰性氧化物载体负载的原子级分散的Pt催化剂(图2, Pt-碱金属- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)可在CO气氛, 100°C 活化-OH基团,从而表现出优异的低温水汽变换反应活性。但从目前的报道来看,还未有催化剂能在 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的条件下催化活性达到 $0.1 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{metal}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

针对上述挑战,本研究团队经过长期的实验探索发现了一种 α 相金属碳化钼负载的金纳米簇催化剂(Au/ α -MoC),可以在室温 30°C 条件下活化水,该催化剂可将水煤气变化反应温度大幅降低至 120°C ^[12](图3)。在空速高达 180000 h^{-1} 的反应条件下,反应

图1 (网络版彩色)典型的工业制氢及纯化过程

Figure 1 (Color online) Standard industrial procedure for hydrogen production and purification

图2 催化剂Pt-SiO₂和1Pt-3Na-SiO₂的电子显微镜表征及WGS反应催化活性^[11]

Figure 2 HAADF/STEM images and the corresponding WGS profiles measured^[11]

活性达到 $1.05 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{metal}}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 较文献报道提升了1个数量级以上, 而CO转化率超过95%, 这有效解决了水煤气变换反应低温条件下高反应转化率与高反应速率不能兼得的难题. 单原子分辨率的球差校正电子显微镜结合吸收谱学和理论模拟计算表明: 在Au与载体碳化钼的强相互作用影响下, Au形成二维层状纳米结构, 并形成缺电子中心, 立方相 α -MoC可以低温活化解离H₂O, 被分散的金促进低温CO吸附活化, 在界面处完成反应生成H₂, 这是CO和H₂O的低温有效活化的关键. 同时, 该催化剂在高温活化和反应条件下表现出较好的结构稳定性.

在该催化体系中, 载体的选择是反应高效进行的关键. 亚稳态的立方相 α -MoC不同于相对稳定的六方晶相 β -Mo₂C, 可以在较低温度下解离水. 密度泛函(DFT)理论计算的在 α -MoC表面O-H键的解离能远低于在Au(111)和Pt(111)面上的解离能^[12,17](图4). 而 α -MoC作为载体与金属活性中心之间存在强的相互作用, 在催化剂高温制备过程中, 负载的金属趋于使其表面能最小化, 而制备具有特殊结构如单原子、片层纳米簇等结构的催化剂.

2 高效液相储氢新体系

除去氢气的来源和制备问题, 由于氢气在室温常压条件下是气体且化学性质活泼, 氢气的有效储存和安全输运也是限制整个氢能源未来大规模利用的难题. 目前, 氢气的存储主要有以下几种方法: 直接储氢、金属氢化物储氢、低分子量无机氢化物储氢和碳氢化合物储氢等^[13]. 直接储氢是指利用特制的高压储罐直接储存气态或液态氢气. 目前这种方法对储罐材料的要求极其严格, 耐压需达到700 bar以上, 目前部分美国能源公司设计的商业化氢气储罐压力已达875 bar. 虽然这种储氢方法可以直接存储高纯氢气, 但储氢成本和安全性存在一定挑战. 金属氢化物和低分子量无机氢化物储氢是将氢气以化学键的形式存储到相对稳定的液态或固态材料中, 在需要时通过脱氢过程释放氢气, 这种储氢方式的缺点在于氢的质量含量和储氢效率都较低、储氢成本较高^[1]. 而一种有效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下游使用. 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

图3 (网络版彩色) Au/α-MoC的结构表征及不同条件下的WGS反应催化活性比较^[12]

Figure 3 (Color online) Catalytic properties and structural characterization of the 2% Au/α-MoC catalyst^[12]

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. 甲醇-水重整产氢具有温度低、能耗少、氢气纯度高、价廉易

图4 (网络版彩色) α -MoC负载的Au(a)和Pt(b)纳米催化剂的高分辨透射电子显微镜照片^[12,17]

Figure 4 (Color online) The HRTEM images of (a) Au/ α -MoC and (b) Pt/ α -MoC^[12,17]

得等优点. 这种氢气的储存和输运策略既可以: (1) 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; (2) 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, 完美地解决氢气的供给和存储难题.

目前, 甲醇水汽重整过程的研究已经非常广泛而深入, 传统催化剂仍以铜基催化剂为主(例如CuO/ZnO/Al₂O₃^[14]), 工作温度通常在250~350℃, 远高于燃料电池的工作温度区间, 高温反应需要耗费大量的能量, 同时会导致反应产物中的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. 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. 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.

美国威斯康辛大学的Dumesic课题组^[5,6,15,16]首次开创了醇类-水液相重整制氢的研究, 即反应物无需汽化直接在液相中发生重整反应. 液相重整反应主要是以生物质提炼的碳水化合物为原料(主要研究的化合物为葡萄糖、山梨醇、甘油、乙二醇), 通过改变反应条件或调控金属中心结构实现对C-C键、C-O键的选择性断裂(脱水加氢或C-C重排等), 液相重整反应对生物质转化过程具有深远的意义. 重整制氢的选择性随底物含碳数的减小, 呈现递增趋势. 分子中含碳个数越少, 生成烃类的选择性越差, 所有的碳都转化成CO₂, 这有利于含氧碳氢化合物将储存的H完全以H₂的形式释放. 虽然该催化剂在低温下氢气

选择性高, 但是在低温条件下转化率较低.

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查、金属活性中心的选择、催化剂结构及反应过程的设计和优化等, 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^[17](图5). 在150℃就能以2276 mol_{H₂} mol_{Pt}⁻¹ h⁻¹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18046 mol_{H₂} mol_{Pt}⁻¹ h⁻¹, 活性较传统铂基催化剂提升了2个数量级(表1). 如此之高的催化活性不仅完美地解决了氢气的存储和运输问题, 为燃料电池直接高效的原位供氢, 而且可以大规模应用于工业上的醇类重整产氢过程.

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_{H₂} h⁻¹, 基本满足商用车载燃料电池组的需求. 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.

3 结论与展望

虽然在未来短时间内, 化石能源的主体地位难以替代, 但随着欧美国家逐渐推行“弃油”计划, 我国能源结构的不断升级, 全球能源技术创新逐渐进入活跃期. 以氢能为首的高热值清洁能源势必会成为未来新能源发展的主要方向. 而从现阶段看, 在高效可持续的光解水或电解水制氢实现之前, 在未来相当长一段时间内氢气的主要来源仍然是化石燃料, 发展节能高效的催化反应新体系, 优化现有的重整制氢工艺是化石能源向可持续能源过渡期间的关键技术. 本文简单地介绍了具有代表性的低温水汽变换制氢过程, 虽然取得了较为突出的成果, 但距离真生的工业化应用仍有一定的距离. 在未来还需解决催化剂的大规模制备及催化剂稳定性等问题.

低温甲醇-水液相重整产氢过程, 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. 此类催化剂还有望在其他水相重整制氢过程, 如乙醇、乙二醇等生物质为原料的催化产氢中发挥优势作

用。但要实现氢气的持续性、稳定性产出以供燃料电池使用, 还需优化现有的液相重整产氢过程, 变密闭

的釜式产氢为持续的流动相产氢过程, 进一步提高催化剂的稳定性等。

图5 (网络版彩色)Pt/α-MoC的结构表征及催化甲醇-水低温液相重整活性^[17]

Figure 5 (Color online) Structure and catalytic performance of Pt/MoC for aqueous-phase reforming of methanol (APRM)^[17]

表1 Pt/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^{[17]a)}

Table 1 Various Pt/MoC catalysts and conventional platinum catalysts for generating hydrogen through APRM^[17]

催化剂	Pt担载量(wt%) ^{b)}	温度(℃)	TOF(mol _{H₂} mol _{Pt} ⁻¹ h ⁻¹) ^{c)}	产氢速率(μmol _{H₂} g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	CO选择性(%)
2%Pt/α-MoC	2.2	190	4134	129.6	0.06
2%Pt/α-MoC	2.0	170	1755	50.0	0.07
2%Pt/α-MoC	2.0	150	541	15.4	0.01
0.2%Pt/α-MoC ^{d)}	0.29	190	18046	76.2	0.14
2%Pt/MoC-2 ^{e)}	2.0	190	2402	68.4	0.05
2%Pt/MoC-3 ^{f)}	2.3	190	318	10.6	—
2%Pt/β-Mo ₂ C	2.1	190	168	5.0	0.13
2%Pt/Al ₂ O ₃	2.0	190	171	4.9	0.07
2%Pt/TiO ₂	2.0	190	148	4.2	0.02
α-MoC ^{g)}	—	190	—	2.3	0.83
2%Pt/α-MoC ^{h)}	2.0	190	1020	29.0	—
2%Pt/α-MoC ⁱ⁾	2.0	190	699	20.0	0.12

a) 反应条件: $n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:3$, 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_2 (内标10%Ar作为内标); b) 催化剂Pt的担载量由ICP-AES测定; c) $\text{TOF} = n_{\text{H}_2} / (n_{\text{Pt}} \times \text{h})$, Pt物质的量由ICP-AES测定的量来计算; d) $n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:1$; e) 含70%的α-MoC和30%的β-Mo₂C; f) 含45%的α-MoC和55%的β-Mo₂C; 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, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:3$; i) 反应底物是乙二醇, $n(\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:1$

参考文献

- 1 Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 2001, 414: 353–358
- 2 Barreto L, Makihiro A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario. *Int J Hydrog Energy*, 2003, 28: 267–284
- 3 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- 4 Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- 5 Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 2002, 418: 964–967
- 6 Huber G W, Shabaker J W, Dumesic J A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons. *Science*, 2003, 300: 2075–2077
- 7 Steele B C, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, 414: 345–352
- 8 Jones S D, Neal L M, Hagelin-Weaver H E. Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. *Appl Cataly B Environm*, 2008, 84: 631–642
- 9 Rodriguez J A, Ma S, Liu P, et al. Activity of CeO_x and TiO_x nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction. *Science*, 2007, 318: 1757–1760
- 10 Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 2003, 301: 935–938
- 11 Zhai Y, Pierre D, Si R, et al. Alkali-stabilized Pt-OH_x species catalyze low-temperature water-gas shift reactions. *Science*, 2010, 329: 1633–1636
- 12 Yao S, Zhang X, Zhou W, et al. Atomic-layered Au clusters on α -MoC as catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction. *Science*, 2017, 357: 389–393
- 13 He T, Pachfule P, Wu H, et al. Hydrogen carriers. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16059
- 14 Palo D R, Dagle R A, Holladay J D. Methanol steam reforming for hydrogen production. *Chem Rev*, 2007, 107: 3992–4021
- 15 Shabaker J. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. *J Cataly*, 2003, 215: 344–352
- 16 Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7164–7183
- 17 Lin L, Zhou W, Gao R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts. *Nature*, 2017, 544: 80–83

Summary for “适用于氢气低温制备与高效存储的催化新体系”

Catalysis for efficient low-temperature hydrogen production and storage

Yuzhen Ge¹, Lili Lin¹, Siyu Yao¹, Wu Zhou², Xiao-Dong Wen^{3,4}, Chuan Shi⁵ & Ding Ma^{1*}

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

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

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

⁴ Synfuels China Co. Ltd., Beijing 100195, China;

⁵ Faculty of Chemical, Environment and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

* Corresponding author, E-mail: dma@pku.edu.cn

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. Especially, with the increasing financial support from worldwide in the researching of renewable energy both for the public and military using. Generally, hydrogen cycling includes three steps: (1) the continuously large scale hydrogen generation; (2) the safe and efficient hydrogen storage and transportation; (3) the efficient conversion of hydrogen to electricity or other forms of energy. For the using of hydrogen, a representative example is polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) which has been widely studied. However, the bottle-neck for the bursting of hydrogen economy besides the effective using of hydrogen lies in the efficient generation and safe storage of hydrogen.

Recently, our research group developed α -molybdenum carbide (α -MoC) supported Au and Pt catalysts for the low temperature water-gas shift (WGS) reaction and aqueous-phase reforming of methanol, respectively, both were essential reactions for industrial hydrogen generation. The WGS reaction (where carbon monoxide plus water yields hydrogen and carbon dioxide) is an important process for hydrogen generation and carbon monoxide removal in various energy-related chemical operations. This equilibrium-limited reaction is favored at a low working temperature. However, the reported catalysts by now always show unsatisfied performance under low operating temperatures and no catalysts ever reported reaching the activity of $0.1 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{metal}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ below 150°C . Meanwhile, potential application in fuel cells also requires a WGS catalyst to be highly active, stable, and energy-efficient to match the working temperature of on-site hydrogen generation and consumption units. Concerning this problem, we synthesized layered gold clusters on a molybdenum carbide (Au/ α -MoC) substrate to create an interfacial catalyst system for the ultralow-temperature WGS reaction. Water was activated over α -MoC at 30°C , whereas carbon monoxide adsorbed on adjacent Au sites was apt to react with surface hydroxyl groups formed from water splitting, leading to a high WGS activity reaching $1.05 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{metal}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ under 120°C which is one order of magnitude higher than the early reported catalysts.

Beside the Au/ α -MoC for robust WGS reaction, we also developed highly distributed single atom Pt supported by molybdenum carbide (Pt/ α -MoC) for aqueous-phase reforming of methanol. With the reforming of methanol and water, hydrogen with a high gravimetric density of 18.8% by weight can be *in situ* released. The average turnover frequency of Pt/ α -MoC can reach 18046 mol of hydrogen per mole of platinum per hour at 190°C , which is two order of magnitude higher than the traditional catalysts. 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 α -MoC support at the low metal loadings, which maximized the exposure of Pt atom. Based on reaction mechanism investigation and DFT calculation, Pt/ α -MoC was proved to be a bi-functional catalyst, with α -MoC support dissociating the O–H bond of H_2O and methanol at low temperature, atomic dispersion of Pt scissoring C–H bond of CH_3OH . The effectively reforming of intermediates with surface hydroxyls generate CO_2 at the interface of Pt/ α -MoC. The excellent performance of our catalytic system provide a new strategy for the efficient low-temperature hydrogen production and storage.

In this short perspective, we introduce the new findings by our group and also summarize the recently developed representative catalysts involving the low temperature water-gas shift reaction and aqueous-phase reforming of methanol. We hope it can provide a reference for the future designing of catalysts in the field of hydrogen production and storage.

hydrogen production, hydrogen storage, aqueous phase reforming of methanol, water-gas shift reaction, single atom catalysis

doi: 10.1360/N972018-00500