

# 液態金屬催化劑實現 高效甲烷熱裂解產氫

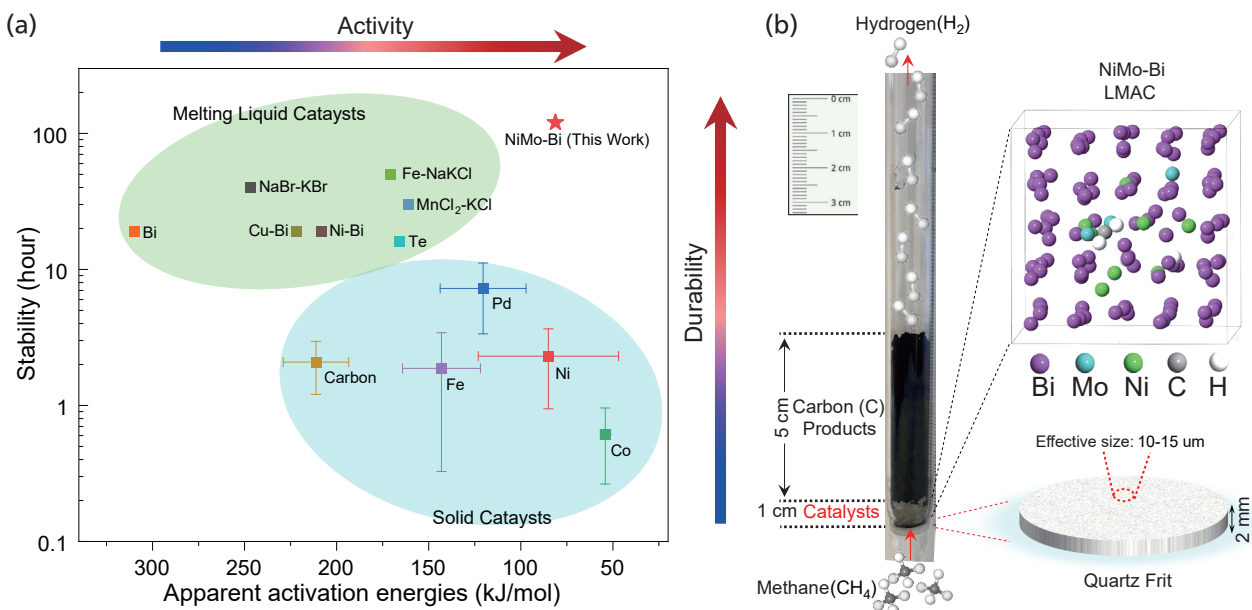
陳璐寧博士  
勞倫斯柏克萊國家實驗室



勞倫斯柏克萊國家實驗室蘇際教授 (左二)、陳璐寧博士 (右一) 與其研究團隊

在全球範圍內，氫 ( $H_2$ ) 是一種有前途的乾淨能源。然而，大多數  $H_2$  的生產來自化石燃料，導致了大量的二氧化碳排放。水電解是一種  $H_2$  的綠色製備技術，但其高成本和高能耗限制了其發展。甲烷 ( $CH_4$ ) 熱裂解 (Methane Pyrolysis, MP) 則是另一種用於生產  $H_2$  的零  $CO_2$  排放的方法。儘管 MP 反應每產生 1 mol  $H_2$  只需要 37.5 kJ 的能量，但仍需要較高的反應溫度 ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) 來活化  $CH_4$ ，因此生產過程能源需求高、設備昂貴，並且伴隨著不可避免的熱損失。因此，開發具有高催化活性的催化劑對於甲烷熱裂解技術的發展就顯的至關重要。

目前甲烷熱裂解反應常用的催化劑有兩類傳統的負載型過渡金屬催化劑 (鎳、鈷、鐵、鉑或鈮) 可以在較低的反應溫度 (500 到  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下催化甲烷熱裂解，其表觀活化能 ( $E_a$ ) 值為 65 至 96 kJ/mol，但它們普遍遭遇碳焦化和芳烴污染導致的失去活性問題。液態熔融催化劑 (Molten Liquid Catalysts, MLC) 雖然可以通過移除漂浮在液態催化劑表面的碳產物來克服失活問題，但其活性較差，活化能一般約為 160 至 310 kJ/mol，因而往往需要較高的溫度來進行甲烷的活化 (圖一 (a))。



圖一 (a) 甲烷熱裂解中產生氫氣催化劑性能總結，包括固體和熔融液態催化劑的穩定性和活性。(b) 長時間甲烷熱裂解反應後反應器冷卻示意圖 [1]。

與單元素金屬材料相比，多元合金由於熵值的增加而具有引人注目的機械、物理和化學性質。合金催化劑的性質可以通過添加其他元素來調控，類似於可溶性金屬複合物催化劑可以通過調節配體以修改活性位點及調控其與溶劑的相互作用。有鑑於此，我們團隊提出了一種新型高效催化劑，通過添加 Mo 對 Ni-Bi 液體合金進行改性製備了三元 NiMo-Bi 液體合金催化劑 (Liquid Alloy Catalyst, LAC)。該催化劑表現出相當低的活化能 (81.2 kJ/mol)，可以在 450-800 °C 的溫度下進行甲烷熱裂解，並達到每克 Ni 每分鐘 4.05 毫升的產氫效率。在 800 °C 下，催化劑表現出 100% 的 H<sub>2</sub> 選擇性和 120 小時的穩定性。

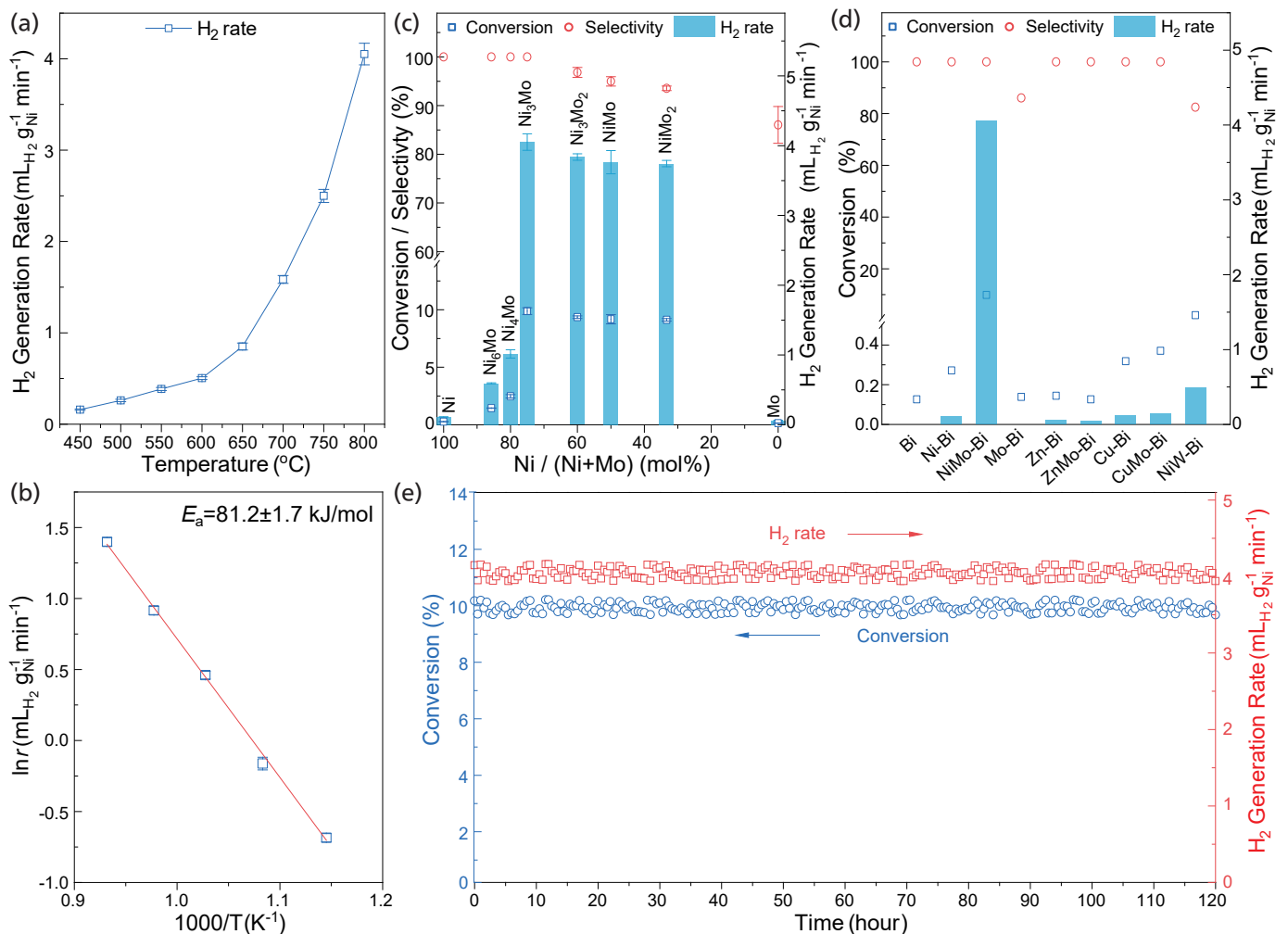
## 催化劑製備

NiMo-Bi 催化劑的製備過程相當簡單。例如，最佳性能的 NiMo-Bi 催化劑 (Ni : Mo 摩爾比為 3 : 1) 是通過在反應器中直接用 H<sub>2</sub> 還原 Ni 氧化物、Mo 氧化物和 Bi 顆粒的混合物來製備。在還原之後，混合物在 N<sub>2</sub> 下融化成液態金屬溶液，以用於 MP 反應。我們使用國輻中心 TPS 19A 高

解析度粉末 X 光繞射 (XRD) 對在惰性氣氛下冷卻至室溫的催化劑結構進行鑑定。根據擬合結果，我們發現其主要由具有 R-3m 對稱群 (ICSD-64703) 的 Bi 相，以及 Pnma 對稱性 (ICSD-391336) 的 Bi<sub>3</sub>Ni 相組成。與 Ni-Bi 樣品相比，未檢測到與 Mo 組合相關的相。我們接下來通過臨場高溫 XRD 研究了熔化過程中的相變化。Bi 相約在 260 °C 處消失，此溫度相當接近 Bi 的熔點 (270 °C)。Bi<sub>3</sub>Ni 相在 420 °C 處消失，顯示在此溫度以上，NiMo-Bi 催化劑保持液態，其中 Ni 和 Mo 均勻分布在液態溶液中。臨場高溫 TEM 能譜亦證明，在 500 °C 時，Ni、Mo 和 Bi 均勻分布在液態合金中。

## 催化性能測試

我們首先對其催化性質進行測試 (圖二)。當催化劑製備完成後，甲烷以 4 ml/min 的速率和 206 kPa 的壓力，引入反應器並通過液態催化劑，其中甲烷在催化劑中停留時間約為 0.13 分鐘。我們測試了不同溫度下的 CH<sub>4</sub> 熱裂解性能。在 400 °C 以下沒有檢測到 H<sub>2</sub>，而在 450 °C 催化劑完全熔化，並檢測到氫氣生成速率為 0.16 mL/(g<sub>Ni</sub> × min)。



圖二 催化數據。(a) 不同反應溫度下氫氣產生速率。(b) NiMo-Bi 液態合金催化劑在甲烷熱裂解表觀活化能。(c) 不同組成的 NiMo-Bi LAC 在 800 °C 下的轉化率或選擇性 (左) 和氫氣產生速率 (右)。(d) 不同液態金屬合金催化劑在 800 °C 下的轉化率或選擇性 (左) 和氫氣產生速率 (右)。(e) NiMo-Bi LAC (Ni 與 Mo 的摩爾比為 3:1) 在 800 °C 下 4 mL/min CH<sub>4</sub> 條件下甲烷脫氫的長時間穩定性測試 [1]。

高溫有利於 H<sub>2</sub> 產生和 CH<sub>4</sub> 轉化。當反應溫度升高到 800 °C，H<sub>2</sub> 生成速率增加到 4.05 mL/(g<sub>Ni</sub> × min)，CH<sub>4</sub> 轉化率達到 9.87%，比 Ni-Bi 催化劑高 37 倍。通過阿倫尼烏斯公式計算得到 Ea 值為 81.2 kJ/mol，這個值遠低於所有已報導的 MLCs (166 至 310 kJ/mol)，與固體金屬催化劑相當。為了確定不同元素對催化結果的影響，我們也探討了不同 Ni-Mo-Bi 比例的液態合金催化劑的性能。結果顯示，在 NiMo-Bi 液態合金體系中，Ni 是活性金屬，Bi 充當溶劑。而與 Ni 具有強相互作用的 Mo 作為調節金屬，通過調節溶劑 Bi 金屬和活性 Ni 金屬的相互作用來增強反應活性。我們進一步研究不同成分的液態合金催化劑體系，發現 Zn-Bi 和 ZnMo-Bi 催化劑在該條件下並沒有催化活性。Cu-Bi 催化劑雖然具有與 Ni-Bi 相似的催化活性。但與 NiMo-Bi 體系相比，Mo 的添加並沒有明顯提高 CuMo-Bi 催化劑的反應活性。

除了高活性和選擇性外，NiMo-Bi 催化劑在 MP 反應中還表現出優異的穩定性。在 800 °C，甲烷流速為 4 mL/min 的條件下，經過 120 小時的測量，NiMo-Bi 催化劑的活性和選擇性保持優異，相對於初始性能沒有任何失活，這優於大多數 MP 催化劑，包括 MLCs 和傳統固體催化劑。Ni 和 Mo 仍然均勻分散在 Bi 溶液中沒有任何聚集，這顯示 NiMo-Bi 可以在更長的時間內保持穩定性。在反應過程中，碳產物從催化劑中分離出來，並在催化劑表面堆積。在石英反應器的壁上，並沒有檢測到黏性芳香污染物種。通過用丙酮進一步洗滌碳產物，GC-MS 也沒有檢測到芳香產物。

### 催化劑電子結構表徵

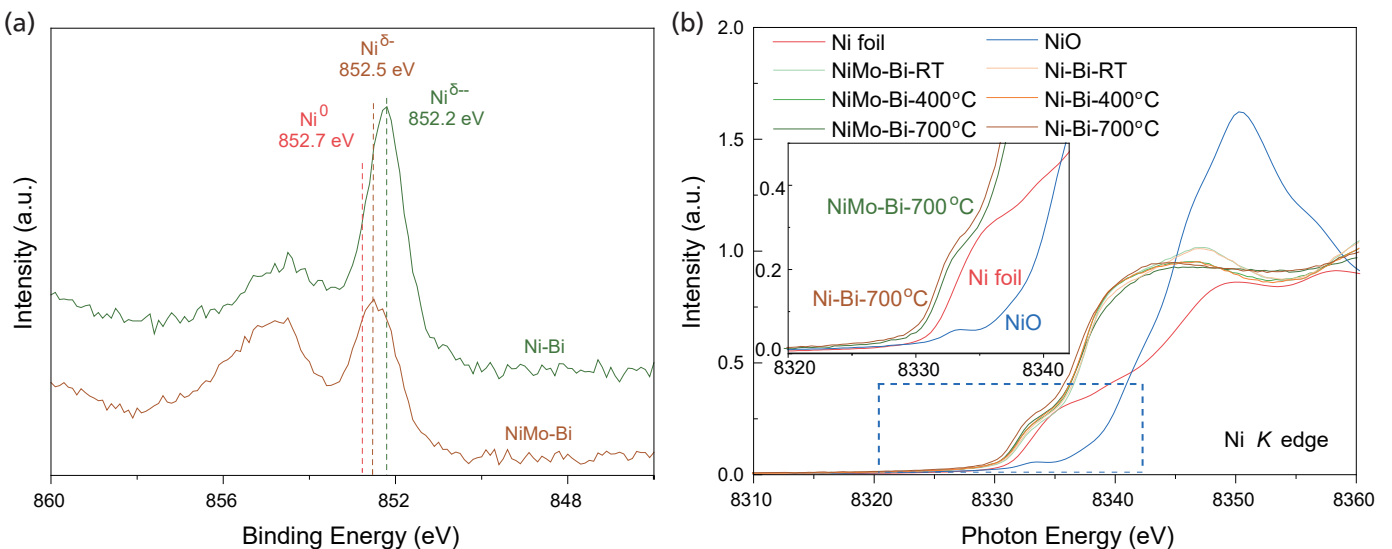
我們進一步利用實驗室 XPS 和國輻中心 TPS 44A 進行臨場 XANES 研究液態合金催化劑中不同元素的價態 (圖三)。XPS 結果顯示，Ni-Bi 催化劑中 Ni 2p 軌域的束縛能

(852.2 eV) 比金屬 Ni (852.7 eV) 低 0.5 eV，顯示 Ni 通過從周圍的 Bi 接受電子轉移而帶有負電荷。在引入 Mo 之後，NiMo-Bi 催化劑中 Ni 的峰向高結合能方向偏移 (852.5 eV)，說明 Ni 在 NiMo-Bi 催化劑中更接近於金屬態，但仍帶有負電荷。

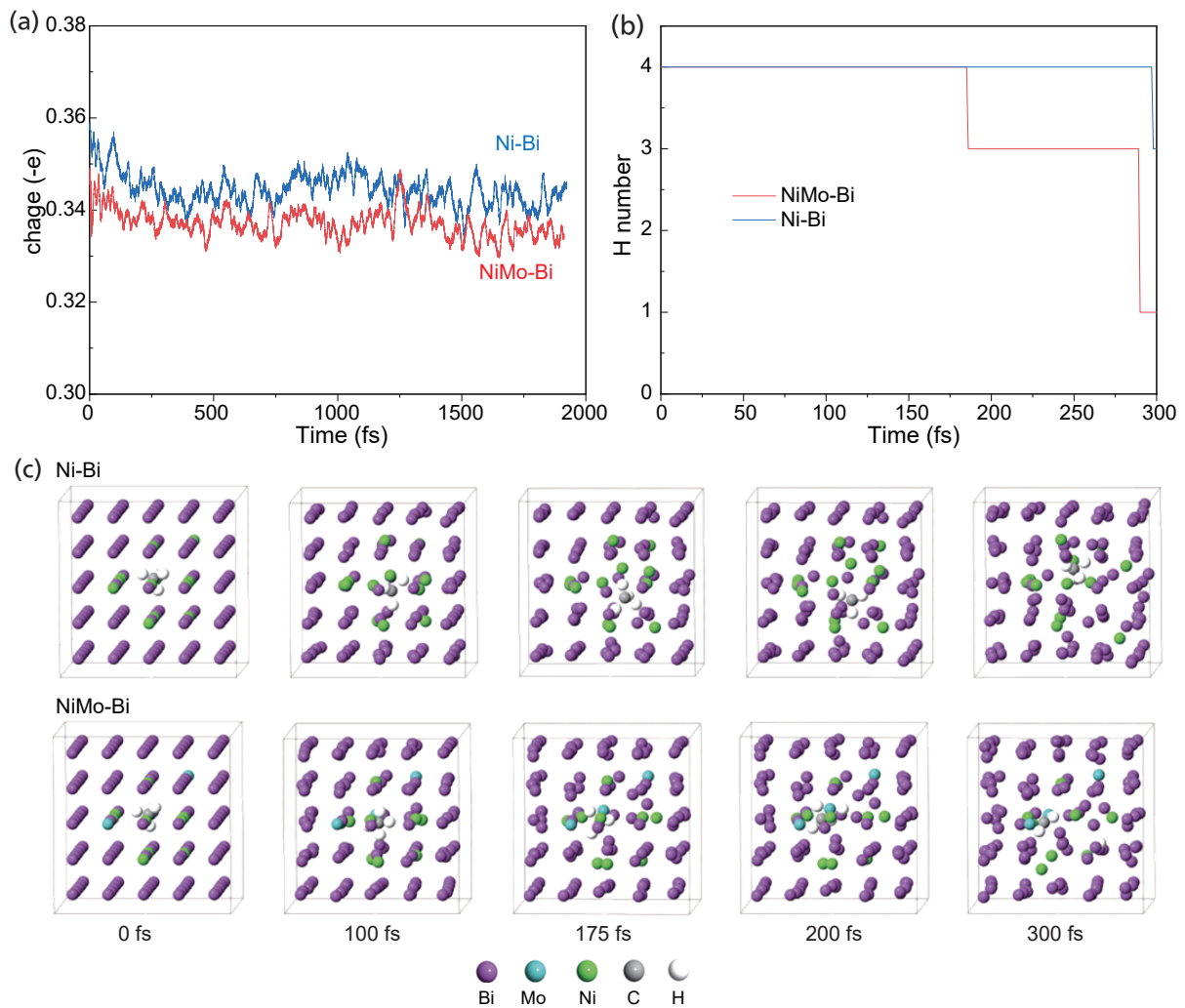
採用臨場高溫 XANES 來探索反應溫度下 Ni 的電子結構，其與 XPS 結果一致，Ni-Bi 和 NiMo-Bi 液態合金催化劑中 Ni 的吸收邊能量低於室溫下金屬態的 Ni，顯示其與 Bi 的相互作用導致其帶有負電荷。在惰性氣氛下加熱催化劑，無論是 Ni-Bi 還是 NiMo-Bi 的吸收邊都向較低值移動，說明在液態狀態下，Ni 與 Bi 充分混合，有利於從 Bi 向 Ni 的電子轉移。在 Mo 引入之後，Ni 和 Mo 之間的強相互作用調節了 Ni 的電子狀態，並減少了 Ni 與 Bi 之間的相互作用。此外，NiMo-Bi 在 Mo K 吸收邊的 XANES 光譜顯示，無論在高溫還是室溫下，Mo 的價態與金屬 Mo 和氧化 Mo 中的價態不同，這顯示液態合金中不存在 Mo 金屬或氧化 Mo。根據室溫下的擴展延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS) 光譜，未在 NiMo-Bi 液態合金中檢測到 Mo-Mo 或 Ni-Ni 鍵。與金屬 Mo 和 Ni 相比，NiMo-Bi 催化劑的 Ni 和 Mo 的不同徑向距離和配位環境進一步證明了 Ni 和 Mo 的均勻分散而無聚集。此外，Ni-Bi 和 NiMo-Bi 催化劑之間的差異顯示了 Ni 和 Mo 之間的相互作用，這也與傳統的 Ni-Bi 合金不同。這些光譜學研究成功驗證了 Ni 和 Mo 在 NiMo-Bi 熔體中的相互作用的存在，導致 Ni 的負電荷減少，同時增強了 Mo 在 Ni-Bi 系統中的溶解度。

### 理論計算模擬

為了深入了解液態合金催化劑中的電子結構和反應過程，我們進行了分子動力學的理论計算模擬。首先模擬了 Mo<sub>2</sub> 二聚體和 Mo 簇的溶解過程。在純熔融的 Bi 中，由於



圖三 Ni-Bi 和 NiMo-Bi 液態合金催化劑中 Ni 價態表徵。(a) 室溫下 Ni-Bi 和 NiMo-Bi 催化劑的 Ni 2p 光電子能譜 (XPS)。(b) Ni-Bi 和 NiMo-Bi 催化劑室溫 (RT) 和反應溫度下 Ni 的 X 光吸收近邊結構 (XANES)[1]。



圖四 分子動力學模擬結果。(a) Ni-Bi 和 NiMo-Bi 合金中 Ni 原子平均轉移的電子數。(b) 甲烷熱裂解過程中 C 原子周圍的 H 原子數隨時間的變化。(c) Ni-Bi 和 NiMo-Bi 液態合金中  $\text{CH}_4$  熱裂解分子動力學模擬過程快照 [1]。

Mo 的溶解度有限， $\text{Mo}_2$  二聚體的兩個 Mo 原子之間的距離沒有改變。但於存在 Ni 的情況下，由於 Ni-Mo 之間的強相互作用，Mo-Mo 的距離會增加。在 Bi-Ni 液態合金中的 Mo 簇中也發現了類似的結果。這些結果顯示，由於 Ni-Mo 相互作用導致的 Mo 的溶解度增強，從而使 Mo 均勻分散在液態合金中而不是聚集在一起。然後，我們又監測了 Ni-Bi 和 NiMo-Bi 催化劑中的平均 Ni 電荷（圖四）。與 XPS 和 XANES 結果一致，無論是否有 Mo，溶解在 Bi 中的 Ni 都帶有負電荷。但在引入 Mo 後，Ni 原子的電荷減少，這可能會增加 Ni 的遷移能力，並減小 Ni 與周圍 Bi 原子之間的相互作用。在 NiMo-Bi 和 Ni-Bi 系統中引入了  $\text{CH}_4$ ，以在 1500 K 下追蹤其解離過程（圖四）。我們統計了和 C 相連的氫原子數量發現 Ni 和 Bi 之間的強相互作用使得  $\text{CH}_4$  分子更難到達被包裹的 Ni 活性位點，導致 Ni-Bi 系統中解離的反應時間約為 300 fs。然而，Mo 的引入減弱了這種包圍效應，並增加了 Ni 和  $\text{CH}_4$  之間的相互作用的可能性，使得 NiMo-Bi 系統中  $\text{CH}_4$  開始在約 180 fs 處開始解離。如果引入 W 來取代 Mo，則由於高溫下 Ni 和 W 之間的相互作用較弱，NiW-Bi 的  $\text{CH}_4$  開始在 252 fs 處解離，所有這些結果與實驗觀察一致。

## 結論與展望

MP 廣泛認為是乾淨  $\text{H}_2$  生產的一種有前景的方法。然而，它面臨著缺乏一種能夠在溫和的反應溫度下高效、選擇性地催化 MP 過程並保持穩定性催化劑的困境。本研究團隊開發了一種 NiMo-Bi 液態合金催化劑，能夠在溫和溫度下同時實現高效率、選擇性和耐久性的甲烷熱裂解。

值得注意的是，NiMo-Bi 液態合金催化劑還對其他天然氣成分如乙烷和丙烷的熱裂解表現出高活性，顯示這種液態金屬合金催化劑還可以進一步應用於來自生物質和塑料等其他來源的  $\text{H}_2$  生產。此外，正在開發更高效的可溶性多元液態合金催化劑，具有不同的組成，這可能突破目前的反應限制，改變催化的未來。

## 參考文獻

1. L. Chen, Z. Song, S. Zhang, C.-K. Chang, Y.-C. Chuang, X. Peng, C. Dun, J. J. Urban, J. Guo, J.-L. Chen\*, D. Prendergast, M. Salmeron, G. A. Somorjai\*, J. Su\*, Science **381**, 857 (2023).