

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2017年12月28日 (28.12.2017)



(10) 国际公布号  
WO 2017/219977 A1

- (51) 国际专利分类号:  
*B01J 27/22* (2006.01) *C01B 3/32* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/089332
- (22) 国际申请日: 2017年6月21日 (21.06.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201610462928.0 2016年6月23日 (23.06.2016) CN
- (71) 申请人: 北京大学 (PEKING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路5号, Beijing 100871 (CN)。
- (72) 发明人: 马丁 (MA, Ding); 中国北京市海淀区颐和园路5号, Beijing 100871 (CN)。 林丽利 (LIN, Lili); 中国北京市海淀区颐和园路5号, Beijing 100871 (CN)。 姚思宇 (YAO, Siyu); 中国北京市海淀区颐和园路5号, Beijing 100871 (CN)。
- (74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市西城区北三环中路27号商房大厦413室, Beijing 100029 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: METAL/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  LOAD-TYPE SINGLE-ATOMIC DISPERSION CATALYST, SYNTHESIS METHOD, AND APPLICATIONS

(54) 发明名称: 金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂、合成方法与应用

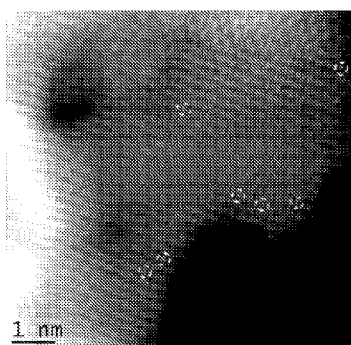


图 2A

(57) Abstract: A metal/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  load-type single-atomic dispersion catalyst, a synthesis method therefor, and applications thereof. The catalyst uses  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  as a carrier, and has metal that has the mass fraction ranging from 1% 100% and that is dispersed on the carrier  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  in the single atom form. The catalyst provided in the present application can be adapted to a wide alcohol/water proportion in hydrogen production based on aqueous-phase reforming of alcohols, outstanding hydrogen production performance can be obtained at a variety of proportions, and catalysis performance of the catalyst is much higher than that of metal loaded with an oxide carrier. Especially, when the metal is Pt, catalysis performance of the catalyst provided in the present application in the hydrogen production based on aqueous-phase reforming of alcohols is much higher than that of a Pt/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  load-type catalyst on the  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  carrier on which Pt is disposed on a layer form in the prior art. The hydrogen production performance of the catalyst provided in the present application can be higher than  $20000\text{h}^{-1}$  at the temperature of  $190^\circ\text{C}$ .

(57) 摘要: 一种金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂及其合成方法与应用, 该催化剂以 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 为载体, 且有质量分数1-100%的金属以单原子形式分散于载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 上。本申请提供的催化剂在醇类水相重整制氢反应中适应的醇/水比例较宽, 在各个比例均可取得优异的产氢性能, 且其催化性能远优于氧化物载体负载的金属。尤其是当金属为Pt时, 本申请提供的Pt/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂在醇类水相重整制氢中催化性能远好于现有技术中Pt以层状分布于 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 载体上的Pt/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型催化剂; 在 $190^\circ\text{C}$ 时, 本申请提供的催化剂的产氢活性能够达到 $20000\text{h}^{-1}$ 以上。

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂、合成方法与应用

本申请要求于 2016 年 06 月 23 日提交中国专利局、申请号为 201610462928.0 发明名称为“金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂、合成方法与应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

### 技术领域

本申请涉及金属催化领域，特别涉及金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂、合成方法与应用。

### 10 背景技术

使用化石能源产生的废气和固体颗粒远远地超过了环境的自动净化能力，清洁能源的开发不仅是解决能源问题的根本，也是解决环境问题的关键。氢能源是被大家公认的清洁、高热值的能源。氢能最有效的利用形式是氢能燃料电池，相比于内燃机燃烧反应，氢能燃料电池将化学能高效地转化为电能，利用率提高了 40%-50%。但是由于储氢技术的落后，目前无论是以气体的形式储氢还是以液体的形式储氢，都存在压力过高，体积太大，安全系数低的问题。而如果将氢气以化学的形式储存于液体燃料(甲醇、甲酸、氨气)中，再通过一定的催化反应将储存的氢气原位释放出来供燃料电池使用，则能够有效的解决燃料电池储氢困难的问题，从而推动氢能燃料电池的发展。

20 甲醇是最被看好的储氢液体材料，首先甲醇能够进行大规模工业化，其产值超过化石能源，同时甲醇具有高 H/C 比，储氢能力强，另外甲醇不含 C-C 键，易释放氢气并且副产物少。目前甲醇产氢的方法是通过重整，重整中研究较多的是甲醇的水蒸气重整和水相重整。对于水蒸气重整，目前的研究主要集中在 Cu 基催化剂和贵金属(第 VIII 族)催化剂：Cu 基催化剂反应温度在 25 250-300 $^{\circ}\text{C}$ ，反应活性较高，但是催化剂易被水氧化，停止反应时，重整中的气体( $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$ )冷凝就会使催化剂失去 40%甚至更多的活性；贵金属催化剂一般以氧化物为载体，但是在氧化物负载的贵金属催化剂上，甲醇更易发生分解反应，导致 CO 含量超过 50%甚至更高，CO 含量远远超过了燃料电池的耐

-2-

5 受力(<100°C为低温氢燃料电池, CO 含量需小于 50 ppm; 100-200°C为高温氢燃料电池, CO 含量需小于 5%)。水蒸气重整不仅要通过气化炉汽化反应物, 由于 CO 含量偏高, 还要再通过水蒸气迁移或选择性氧化对氢气进行纯化, 整套装置繁琐复杂。水相甲醇重整直接将甲醇和水在溶液中进行反应, 不需要对反应物进行汽化, 同时在水相中反应能够大大降低 CO 的含量, 这样就可省去对生成的氢气进行纯化, 由此使甲醇水相重整与氢燃料电池一体化装置更加紧凑简单。但传统的 Cu 基催化剂在液相中无法稳定存在, 氧化物负载的贵金属催化剂活性极低, 不符合使用的要求。

## 发明内容

10 为解决传统的水相重整催化剂活性低的问题, 本申请提供一种金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  负载型单原子分散催化剂、其合成方法与应用。技术方案如下:

本申请首先提供了一种金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  负载型单原子分散催化剂, 以  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  为载体, 以金属为活性组分, 且 1-100 % 的所述金属是以单原子形式分散于载体  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  上的。

15 在本申请的一种具体实施方式中, 有 10-100 % 的金属, 优选 90-100 % 的金属, 更优选 100% 的金属是以单原子形式分散于载体  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  上的。

在本申请的一种具体实施方式中, 基于所述载体的总质量, 所述金属负载量为 0.01-50 质量%, 优选为 0.01-10 质量%, 更优选为 0.01-2 质量%, 最优选为 0.05-0.2 质量%。

20 在本申请的一种具体实施方式中, 所述金属选自于铂、钌、钯、镍、铜及钴中的至少一种。

本申请还提供了上述金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  负载型单原子分散催化剂的制备方法, 包括以下步骤:

步骤 1) 合成载体  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 。

25 此步骤中的载体  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  为  $\alpha$  相碳化钼, 面心立方结构,  $x=0-0.9$ , 优选为 0-0.5; 载体的尺寸为 1nm-30nm, 比表面积在 5-250  $\text{m}^2/\text{g}$  之间。其合成方法为现有技术, 本申请在此不进行限定, 本领域普通技术人员可以通过现有的

方法来实现载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  的合成, 举例而言, 载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  可以由以下方法合成:

5 A) 将三氧化钼在氨气反应气氛中程序升温至500-900°C, 保持0.5-50小时, 然后在氨气反应气氛中降至室温; 其中, 升温速度为1-50°C/分钟, 每克钼源对应的氨气通量为5-800 mL/分钟。

B) 将反应气氛切换成甲烷和氢气, 程序升温至500-900°C, 保持0.5-50小时, 然后在甲烷和氢气的氛围中降至室温; 其中, 升温速度为1-50°C/分钟, 每克钼源对应的甲烷和氢气的通量为5-800 mL/分钟, 甲烷和氢气的体积比为1:9-9:1;

10 C) 将反应气氛切换成钝化气氛, 程序升温至500-900°C, 保持0.5-50小时, 然后在钝化气氛中降至室温; 其中, 升温速度为1-50°C/分钟, 每克钼源对应的钝化气氛的通量为5-400 mL/分钟, 钝化气氛包含有氧气和氩气, 且氧气体积占钝化气氛体积的0.1-1%。

步骤2) 将金属前体盐溶解, 得到金属前体盐溶液。

15 在具体实施方式中, 将金属前体盐溶解可以为将金属前体盐溶解于任意的可挥发溶剂中, 优选为水, 可以理解的是, 此时金属前体盐为水溶性盐。所说的金属前体盐中的金属优选选自于元素周期表中第VIII族的金属元素, 更优选选自于铂、钌、钯、镍、铜及钴中的至少一种。

20 在本申请的一种具体实施方式中, 金属前体盐优选选自于氯亚铂酸钾、氯亚铂酸钠、乙酰丙酮铂、氯铂酸、氯化钯、醋酸钯及镍、铜、钴的氯化物、硝酸盐、乙酰丙酮化合物中的至少一种。

25 步骤3), 将步骤2) 中的金属前体盐溶液与步骤1) 中的载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  合并干燥, 其中, 金属前体盐和载体 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 的用量比例关系为: 以金属前体盐中的金属元素质量计, 金属前体盐中的金属元素质量为载体 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 质量的0.01%-55%, 优选为0.01%-12%, 更优选为0.06%-0.25%, 通过调整金属前体盐和载体 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 的用量比例, 可以调整产物的负载量。

在具体实施方式中, 将金属前体盐溶液与载体 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 混合可以先将载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  浸没于溶剂优选为水中, 然后将金属前体盐溶液加至其中, 搅拌

均匀后再进行干燥处理，去除挥发性的溶剂，此步骤的干燥处理可以采用本领域常用的干燥方式，本申请在此不进行限定，例如可以采用旋转蒸发的方式来实现。

5 步骤4) 将步骤3) 所得的固体进行冷冻干燥，得到催化剂前体，此步骤主要的目的在于防止催化剂前体被深度氧化，并且冷冻干燥能减少水分蒸发对前体盐在催化剂上分布的影响。具体实施方式中，此步骤可以采用冷冻干燥机冻干过夜来实现，冷冻干燥机为现有的常用设备，本申请在此不进行限定。

10 步骤5) 将所得的催化剂前体在同时含有碳源与氢源的碳化气氛中碳化，即得到金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂。

在具体实施过程中，碳源选自于烷烃、烯烃及醇中的至少一种，优选为甲烷或乙烷；氢源优选为氢气；碳源与氢源的体积比为0.1:9-9:1，碳化程序升温的速度为1-50°C/分钟，优选为1-30°C/分钟，更优选为1-10°C/分钟，最优选为5-10°C/分钟；碳化的最高温度为490-900°C，优选为590-700°C。碳化过程中，  
15 在 200-300°C 保持0.1-50小时，优选为0.1-10小时，更优选为0.5-3小时，最优选为1-2小时；在碳化的最高温度下保持0.1-100小时，优选为0.1-10小时，优选为0.5-3小时，更优选为1-2小时。

发明人通过实验出人意料地发现，本申请制备出的金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂，该催化剂以 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 为载体，以金属为活性组分，并且有  
20 部分或全部金属在载体上呈现出单原子分散的形式。且随着金属负载量的减小，金属单原子分散的量也会逐渐增大；例如，在本申请的具体实施方式中，当金属的负载量为10%时，约有10%的金属是以单原子形式分散于载体上，随着金属负载量的减小，金属单原子分散的量也会逐渐增大，当金属的负载量小于等于0.2%时，金属全部以单原子形式分散于载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 上。在本申请中，  
25 通过调整金属前体盐和载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 的用量比例，控制金属的负载量为0.01%-10%，优选为0.01-2%，更优选为0.05-0.2%，则可以实现10%-100%的金属以单原子形式分散于载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 上，更优选金属全部以单原子形式分散于载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 上。对于最终催化剂上金属元素的负载量，可以通过ICP（电感耦合等离子体光谱仪）来确定。

本申请提供的金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂，可以应用于醇类水相重整制氢反应中，在具体实施方式中，醇类可以为甲醇、乙醇、甘油、乙二醇，优选为甲醇。在应用本申请提供的催化剂进行催化反应时，反应温度为50-280℃，优选为190℃。本申请提供的催化剂在醇类水相重整制氢反应中适应的醇/水比例较宽，在各个比例均可取得优异的产氢性能，醇类与水比例可以从0.1:9到10:1。

需要说明的是，在本申请中所说的术语“约”例如在修饰最终的负载量时，其通常是指本领域允许的误差范围内，例如±10%，例如±5%，例如±2%。

10 在本申请中，所说的“负载量”指的是作为活性组分的金属负载于载体上的质量百分数，例如当提及负载量为10%时，应理解为有占载体质量10%的金属负载于载体上。

在本申请中，在描述金属单原子分散的量时，所用的百分数均为质量百分数。

15 本申请提供的金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂，以 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 为载体，以金属为活性组分，且1-100%的所述金属是以单原子形式分散于所述载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 上的，本申请提供的催化剂在醇类水相重整制氢反应中适应的醇/水比例较宽，在各个比例均可取得优异的产氢性能，且其催化性能远优于氧化物载体负载的金属。尤其是当金属为Pt时，本申请提供的Pt/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂在醇类水相重整制氢中催化性能远好于现有技术中Pt以层状分布于 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 载体上的Pt/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型催化剂；在190℃时，本申请提供的催化剂的产氢活性能够达到20000  $\text{h}^{-1}$ 以上。

## 附图说明

25 为了更清楚地说明本申请实施例和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实

施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为实施例 1 制备的载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  及实施例 2、5、6、7、8、9 制备的  
5 催化剂的 XRD 图，其中，图 1 中(a)为实施例 1 制备的载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  的 XRD 图；图 1 中(b)为实施例 2 制备的催化剂的 XRD 图，图 1 中(c)为实施例 5 制备的催化剂的 XRD 图，图 1 中(d)为实施例 6 制备的催化剂的 XRD 图，图 1 中(e)为实施例 7 制备的催化剂的 XRD 图，图 1 中(f)为实施例 8 制备的催化剂的 XRD 图，图 1 中(g)为实施例 9 制备的催化剂的 XRD 图；

10 图 2A 为实施例 2 制备的催化剂在催化反应前的扫描透射电子显微镜图；

图 2B 为实施例 2 制备的催化剂在催化反应后的扫描透射电子显微镜图；

图 3 为实施例 2 制备的催化剂的 X-射线吸收精细结构谱 (XAFS) 表征结果，其中，图 3 中(a)为催化反应前的催化剂中 Pt L3 吸收边的 EXAFS 拟合图，图 3 中(b)为催化反应后的催化剂中 Pt L3 吸收边的 EXAFS 拟合图，图 3 中(c)  
15 为反应前、反应后的催化剂中 Pt L3 吸收边的 XANES 图，图 3 中(d)为反应前、反应后的催化剂中 Mo K 吸收边的 XANES 图；

图 4 为实施例 3 制备的催化剂的扫描透射电子显微镜图；

图 5 为实施例 4 制备的催化剂的扫描透射电子显微镜图；

图 6 为实施例 10 制备的催化剂的扫描透射电子显微镜图，其中 a 图和 b  
20 图分别为不同比例尺下的扫描透射电子显微镜图；

图 7 为实施例 2 制备的催化剂在多次重复催化反应中的催化效果图；

图 8 为实施例 7 及对比例 3 制备的催化剂在不同温度下的催化反应活性  
图；

图 9 为实施例 2 制备的催化剂的甲醇与水的摩尔比优化图；

25 图 10 为实施例 7 制备的催化剂的甲醇与水的摩尔比优化图。

## 具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图并举实施例，对本申请进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

### 实施例 1

#### 制备载体 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$

将 1g 三氧化钼研磨至小于 60 目，置于石英管中，在氨气反应气氛中程序升温至 700℃，保持 1 小时，然后在氨气反应气氛中降至室温；其中，升温速度为 10℃/分钟，氨气的通量为 20mL/分钟；

将反应气氛切换成甲烷和氢气，程序升温至 700℃，保持 1 小时，然后在甲烷和氢气的氛围中降至室温；其中，升温速度为 10℃/分钟，甲烷和氢气的通量为 20 mL/分钟，甲烷和氢气的体积比为 3:7；

将反应气氛切换成钝化气氛，程序升温至 700℃，保持 1 小时，然后在钝化气氛中降至室温；其中，升温速度为 10℃/分钟，钝化气氛的通量为 20mL/分钟，钝化气氛包含有氧气和氩气，且氧气体积占钝化气氛体积的 0.5%。最终得到 0.7g  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 。通过元素分析测定，所制备的载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  具体为  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$ 。

### 实施例 2

#### Pt/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$ 负载型单原子分散催化剂的合成（负载量 0.2 %）

将按实施例 1 的方法制备的载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  (0.2g) 放入烧瓶中，加入 10mL 去离子水，使载体全部处于液面下。将铂前体盐六水合氯铂酸 1g 溶解于 10mL 水中，制得 Pt 溶液；取 25  $\mu\text{L}$  的 Pt 溶液加入到装有载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  的烧瓶中，搅拌 2 个小时，用旋转蒸发器将烧瓶中的水蒸发，再将该样品置于冷冻干燥机中冻干过夜。然后将该催化剂前体在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  的气氛中碳化（甲烷与氢气的体积比为 3: 17），以 10℃/分钟的速率升温至 300℃，在 300℃ 保持一个小时，

再以 10°C/分钟的速率升至 590°C，并保持 120 分钟。最终通过 ICP（电感耦合等离子体光谱仪）确定负载量约为 0.2 %。

### 实施例 3

#### 5 Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂的合成（负载量 0.05 %）

将按实施例 1 的方法制备的载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> (0.2g) 放入烧瓶中，加入 10mL 去离子水，使载体全部处于液面下。将铂前体盐六水合氯铂酸 1g 溶解于 10mL 水中，制得 Pt 溶液；取 5  $\mu$  L Pt 溶液加入到装有载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 的烧瓶中，搅拌 2 个小时，用旋转蒸发仪将烧瓶中的水蒸发，再将该样品置于冷冻干燥机  
10 中冻干过夜。然后将该催化剂前体在 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化（甲烷与氢气的体积比为 3: 17），以 10°C/分钟的速率升温至 300°C，在 300°C 保持 1 个小时，再以 10°C/分钟的速率升至 590°C，并保持 120 分钟。最终通过 ICP 确定负载量约为 0.05 %。

#### 15 实施例 4

#### Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂的合成（负载量 2 %）

将按实施例 1 的方法制备的载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> (0.2g) 放入烧瓶中，加入 10mL 去离子水，使载体全部处于液面下。将铂前体盐六水合氯铂酸 1g 溶解于 10mL 水中，制得 Pt 溶液；取 150  $\mu$  L 的 Pt 溶液加入到装有载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 的烧瓶中，  
20 搅拌 2 个小时，用旋转蒸发仪将烧瓶中的水蒸发，再将该样品置于冷冻干燥机中冻干过夜。然后将该催化剂前体在 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化（甲烷与氢气的体积比为 1: 9），以 5°C/分钟的速率升温至 200°C，在 200°C 保持 2 个小时，再以 5°C/分钟的速率升至 700°C，并保持 60 分钟。最终通过 ICP 确定负载量约为 2 %。

25

#### 实施例 5

#### Pd/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 催化剂的合成（负载量 2 %）

5 将按实施例 1 的方法制备的载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  (0.2g) 放入烧瓶中, 加入 10mL 去离子水, 使载体全部处于液面下。将前体盐氯化钯 1g 溶解于 10mL, 2mol/L 的盐酸中, 制得 Pd 溶液; 取 8  $\mu\text{L}$  的 Pd 溶液加入到装有载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  的烧瓶中, 搅拌 2 个小时, 用旋转蒸发仪将烧瓶中的水蒸发, 再将该样品置于冷冻干燥机中冻干过夜。然后将该催化剂前体在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  的气氛中碳化 (甲烷与氢气的体积比为 9: 1), 以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率升温至  $300^\circ\text{C}$ , 在  $300^\circ\text{C}$  保持一个小时, 再以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率升至  $590^\circ\text{C}$ , 并保持 120 分钟。最终通过 ICP 确定负载量约为 2%。

## 10 实施例 6

### Ru/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$ 催化剂的合成 (负载量 2%)

15 将按实施例 1 的方法制备的载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  (0.2g) 放入烧瓶中, 加入 10mL 去离子水, 使载体全部处于液面下。将前体盐氯化钌 1g 溶解于 10mL 水中, 制得 Ru 溶液; 取 10  $\mu\text{L}$  的 Ru 溶液加入到装有载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  的烧瓶中, 搅拌 2 个小时, 用旋转蒸发仪将烧瓶中的水蒸发, 再将该样品置于冷冻干燥机中冻干过夜。然后将该催化剂前体在  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  的气氛中碳化 (甲烷与氢气的体积比为 3: 17), 以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率升温至  $300^\circ\text{C}$ , 在  $300^\circ\text{C}$  保持一个小时, 再以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率升至  $490^\circ\text{C}$ , 并保持 10 小时。最终通过 ICP 确定负载量约为 2%。

20

## 实施例 7

### Ni/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$ 催化剂的合成 (负载量 2%)

25 将按实施例 1 的方法制备的载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  (0.2g) 放入烧瓶中, 加入 10mL 去离子水, 使载体全部处于液面下。将硝酸镍 1g 溶解于 10 mL 水中, 制得 Ni 溶液; 取 25  $\mu\text{L}$  的 Ni 溶液加入到装有载体  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  的烧瓶中, 搅拌 2 个小时, 用旋转蒸发仪将烧瓶中的水蒸发, 再将该样品置于冷冻干燥机中冻干过夜。然后将该催化剂前体在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  的气氛中碳化 (甲烷与氢气的体积比为 3: 17), 以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率升温至  $300^\circ\text{C}$ , 在  $300^\circ\text{C}$  保持一个小时, 再以  $10^\circ\text{C}$

/分钟的速率升至 590℃，并保持 120 分钟。最终通过 ICP 确定负载量约为 2%。

### 实施例 8

Cu/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 催化剂的合成（负载量 2%）

- 5 实施例 8 与实施例 7 的区别在于将硝酸铜 1g 溶解于 10mL 水中，制得 Cu 溶液；取 25  $\mu$ L 的 Cu 溶液加入到装有载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 的烧瓶中进行浸渍。最终通过 ICP 确定负载量约为 2%。

### 实施例 9

- 10 Co/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 催化剂的合成（负载量 2%）

实施例 8 与实施例 7 的区别在于将硝酸钴 1g 溶解于 10mL 水中，制得 Cu 溶液；取 25  $\mu$ L 的 Co 溶液加入到装有载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 的烧瓶中进行浸渍。最终通过 ICP 确定负载量约为 2%。

- 15 实施例 10

Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂的合成（负载量 10%）

- 20 将按实施例 1 的方法制备的载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> (0.2g) 放入烧瓶中，加入 10mL 去离子水，使载体全部处于液面下。将铂前体盐六水合氯铂酸 1g 溶解于 10mL 水中，制得 Pt 溶液；取 610  $\mu$ L 的 Pt 溶液加入到装有载体  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 的烧瓶中，搅拌 2 个小时，用旋转蒸发仪将烧瓶中的水蒸发，再将该样品置于冷冻干燥机中冻干过夜。然后将该催化剂前体在 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化（甲烷与氢气的体积比为 0.1: 9），以 10℃/分钟的速率升温至 200℃，在 200℃保持 10 个小时，再以 30℃/分钟的速率升至 900℃，并保持 10 分钟。最终通过 ICP 确定负载量约为 10%。

25

### 对比例 1

### Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 催化剂的合成(七钼酸铵) (负载量 2%)

取 1g 七钼酸铵溶于 10 mL 去离子水中, 搅拌至全部溶解, 将铂前体盐六水合氯铂酸 1g 溶解于 10mL 水中, 取氯铂酸水溶液加入钼酸铵溶液中, 搅拌 2 小时至沉淀完全, 在 100°C 油浴中蒸发至干, 研磨后置于 60°C 烘箱中 3 小时, 然后将催化剂前体置于马弗炉中煅烧, 程序升温至 500°C 并保留 120 分钟。再将该催化剂前体在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化, 程序升温至 700°C 并保留 120 分钟。在此对比例中制得的催化剂中, Pt 是以分散的纳米粒子形式存在。

### 对比例 2

#### 10 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的合成 (负载量 2%)

将铂前体盐六水合氯铂酸 1g 溶解于 10 mL 水中, 取 650  $\mu$ L 铂前体盐再加入 150  $\mu$ L 水混合至 800  $\mu$ L 后加入至 0.8g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(等体积浸渍体积 800  $\mu$ L), 搅拌至干再置于 60°C 烘箱中 3 小时, 然后将催化剂前体置于马弗炉中煅烧, 程序升温至 500°C 并保留 120 分钟。再将该催化剂前体前体在 H<sub>2</sub> 的气氛中还原, 程序升温至 500°C, 在 500°C 保留 120 分钟。

### 对比例 3

#### Ni/Mo<sub>2</sub>C 催化剂的合成 (负载量 2%)

取 1g 七钼酸铵溶于 10mL 去离子水中, 搅拌至全部溶解, 将前体盐六水合硝酸镍 1g 溶解于 10mL 水中, 取 25  $\mu$ L 的硝酸镍水溶液加入七钼酸铵溶液中, 搅拌 2 小时至沉淀完全, 在 100°C 油浴中蒸发至干, 研磨后置于 60°C 烘箱中 3 小时, 然后将催化剂前体置于马弗炉中煅烧, 升温程序为以 10°C/分钟至 500°C 并保留 120 分钟。再将该催化剂前体在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化, 以 5 °C/分钟升温至 300°C, 再以 1 °C/分钟升至 700°C 并保留 120 分钟。其合成方法参见文献 Ma, Y., et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(1): p. 258-266。

#### 对比例 4

##### Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的合成（负载量 2%）

将六水合硝酸镍 1g 溶解于 10mL 水中，取 100 μL 的硝酸镍加入至 0.8g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中，搅拌至干再置于 60°C 烘箱中 3 小时，然后将催化剂前体置于马弗炉中煅烧，升温程序为以 10°C/分钟升至 500°C 并保留 120 分钟。再将该催化剂前体在 H<sub>2</sub> 的气氛中还原，以 5°C/分钟升温至 500°C，在 500°C 保留 120 分钟。

#### 对比例 5

按照申请号为 201510053793.8，发明名称为“Pt/α-MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂及其合成与应用”的中国专利申请中实施例 1 的记载，制备出 Pt/α-MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂，其中，Pt 以层状形式分布于 α-MoC<sub>1-x</sub> 载体上。

##### 表征与测试

##### XRD 表征

将实施例 1 制备的载体 α-MoC<sub>0.8</sub> 及实施例 2、5、6、7、8、9 制备的催化剂进行 XRD 表征以观察其相结构；XRD 样品制备方法如下：将上述碳化的催化剂用 0.5% O<sub>2</sub>/Ar 的钝化气钝化 8 小时，研磨后即可用于 XRD 测试。结果如图 1 所示，从图 1 中可以看出载体 α-MoC<sub>0.8</sub> 均为 α 相，而且实施例 2、5、6、7、8、9 中的金属也不是以分散的纳米粒子形式存在。

实施例 2 制备的 Pt/α-MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂中 Pt 元素单原子证明

##### 透射电子显微镜表征

透射电子显微镜样品制备方法如下：分别将实施例 2 所获得的催化剂及进行甲醇水相制氢反应后的实施例 2 催化剂置于手套箱中，研磨后，将固体导入除氧的无水乙醇中分散，取数滴分散液滴加在透射电子显微镜用超薄碳膜上，待风干后送入透射电子显微镜进行测试，结果如图 2A 及 2B 所示，其中，实施例 2 所获得的催化剂反应前如图 2A 所示，反应后如图 2B 所示。从图 2A

及图 2B 中可以看出, 无论是反应前还是反应后, Pt 原子均以单原子形式分布于  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  载体上(图中圆圈里的点状物即为 Pt 原子), 说明实施例 2 制备的催化剂稳定性好, 经过催化反应后也不会团聚。

为了进一步证明实施例 2 所制备的催化剂中 Pt 元素均以单原子形式分布于  $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$  载体上, 分别将实施例 2 所获得的催化剂及进行甲醇水相制氢反应后的实施例 2 催化剂进行 X-射线吸收精细结构谱 (XAFS) 表征, 获得其 X-射线吸收精细结构谱, 并对扩展边进行解析及拟合 (EXAFS)。XAFS 是用于描绘体相结构强有力的工具, 将 X 射线能量调整至与所研究样品的元素内一致, 然后监测吸收的 X 射线数量与其能量的函数关系。采用足够的精确度, 光谱会展现出小的振荡, 那是局部环境对目标元素基本吸收概率影响的结果。对扩展边 (EXAFS) 进行解析和拟合, 能得到吸收原子与邻近原子的间距、这些原子的数量和类型以及吸收元素的氧化状态, 这些都是确定局部结构的参数。

结果如图 3 及表 1 所示, 其中, 图 3 中(a)为反应前的催化剂中 Pt L3 吸收边的 EXAFS 拟合图, 图 3 中(b)为反应后的催化剂中 Pt L3 吸收边的 EXAFS 拟合图, 图 3 中(c)为反应前、反应后的催化剂中 Pt L3 吸收边的 XANS 图, 图 3(d)为反应前、反应后的催化剂中 Mo 吸收 K 边的 XANS 图。

表 1. 反应前反应后催化剂的 Pt L3 吸收边 EXAFS 数据拟合

催化剂	配位壳层	键长 (Å)	配位数	E0 偏移 (eV)	结构无序度
反应前	Pt-Pt	~	~	5.9	~
	Pt-Mo	2.85±/0.01	6.8±/1.0		0.015
反应后	Pt-Pt	~	~	5.9	~
	Pt-Mo	2.85±/0.01	6.8±/1.0		0.013

从表 1 中可以看到 Pt-Pt 的配位数( $C.N_{\text{Pt-Pt}}$ )为 0, 即在整个催化剂结构中 Pt 的周围 0.3nm 的空间范围内没有另一个 Pt 原子的存在, 由此从微观和宏观上证明了实施例 2 所制备的催化剂中 Pt 是单原子分散的。

实施例 3 制备的 0.05% Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂中 Pt 单原子证明

对实施例 3 制备的催化剂进行透射电子显微镜表征，结果如图 4 所示；  
5 从图 4 中可以看出，Pt 原子均以单原子形式分布于  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 载体上。

实施例 4 制备的 2% Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂中 Pt 单原子证明

对实施例 4 制备的催化剂进行透射电子显微镜表征，结果如图 5 及表 2  
10 所示；从图 5 中可以看出，Pt 原子以单原子的形式均匀地存在于  $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 载体上（如圆圈内所示），几乎看不到 Pt 粒子的存在，结合 EXAFS 拟合分析，Pt 单原子的量约负载于载体上的总 Pt 质量的 90%。

表 2 2% Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂的 Pt L3 吸收边 EXAFS 数据拟合

催化剂	配位壳层	键长 Å	配位数	E0 偏移 (eV)	结构无序度
2% Pt/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	Pt-Pt	2.78+/-0.01	4.8+/-0.7	6.4	0.005
	Pt-Mo	2.78+/-0.01	3.2+/-0.7		0.006

15

实施例 10 制备的 10% Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂中 Pt 单原子证明

对实施例 10 制备的催化剂进行透射电子显微镜表征，结果如图 6 及表 3  
20 所示；从图 6 中的 a 图可以看出，负载量达到 10% 时，催化剂上出现了较多的 Pt 颗粒，从图 6 中的 b 图可以看出，是催化剂上还存着一部分的 Pt 单原子。同样结合 XAFS 拟合数据，Pt-Mo 的配位数为 2.7，这主要是由 Pt 单原子与载体碳化钼相互作用贡献的，Pt-Pt 的配位数为 5.2，这主要是由 Pt 颗粒贡献的。Pt 单原子的量约负载于载体上的总 Pt 质量的 10%。

表 3 10% Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 负载型单原子分散催化剂的 Pt L3 边 EXAFS 数据拟合

催化剂	配位壳层	键长 Å	配位数	EO 偏移 (eV)	结构无序度
10% Pt/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	Pt-Pt	2.75+/-0.01	5.2+/-1.0	5.9	0.005
	Pt-Mo	2.75+/-0.01	2.7+/-0.7		0.003

### 醇类水相重整制氢中催化性能测试

5 将实施例 2-9 及对比例 1-5 制备的负载型催化剂用于甲醇水相重整反应，反应条件为：封闭体系反应，在反应体系中加入一定比例的甲醇和水（按催化剂最优的比例进行反应），在 2MPa N<sub>2</sub>(10% Ar 为内标)保护气下反应，降至室温后用气相色谱对气相产物进行检测。各催化剂的反应性能如下面的表 4 所示。

10 其中，实施例 2-6，对比例 1-2 及对比例 5 活性评价条件：n(甲醇):n(水) = 1:1，反应温度 190℃，反应 1 小时，活性用 ATOF (Aver TOF; 平均转换频率：每小时每摩尔金属上转化的反应物摩尔数) 来表示。

实施例 7-9，对比例 3-4 活性评价条件：n(甲醇):n(水) = 1:1，反应温度 240℃，反应 3 小时，活性用  $\mu\text{mol/g/s}$  来表示。

15 表 4. 催化剂的甲醇水相重整产氢反应性能比较

催化剂	温度 (°C)	ATO <sub>F</sub> (h <sup>-1</sup> )	$\mu\text{mol/g/s}$	$n_{\text{CO}}/n_{\text{H}_2}$ %
实施例 1 $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	240	--	1.2	0.83
实施例 2 0.2%Pt/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	190	22557	93.2	0.14
实施例 3 0.05%Pt/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	190	23150	16.4	0.09
实施例 4 2%Pt/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	190	5025	143.2	0.06
实施例 5 2%Pd/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	190	2325	121.9	0.07

- 16 -

实施例 6 2%Ru/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	190	2130	117.2	0.05
对比例 1 2%Pt/ $\alpha$ -MoC <sub>1-x</sub>	190	852	24.3	0.12
对比例 2 2%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190	103	2.9	0.07
对比例 5 层状 Pt/ $\alpha$ -MoC <sub>1-x</sub>	190	8630	201	0.09
实施例 7 Ni/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	240		95.7	0.71
实施例 8 Cu/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	240		1.81	0.07
实施例 9 Co/ $\alpha$ -MoC <sub>0.8</sub>	240		1.4	0.07
对比例 3 Ni/Mo <sub>2</sub> C	240		18.5	1.7
对比例 4 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240		7.8	26.8

从表 4 中可以看出，本申请各实施例所制备的催化剂的催化活性明显高于对比例中所制备的催化剂。同时，本申请催化剂不仅产氢速率相当高并且 CO 选择性很低，远远低于高温氢燃料电池对 CO 的耐受，克服了氧化物载体负载的 Pt 催化剂催化活性低，CO 选择性高的弱点；尤其是实施例 2、3 制备的催化剂，其 TOF 活性高达惊人的 22557 h<sup>-1</sup> 和 23150 h<sup>-1</sup>；另外，应用实施例 2 的催化剂重复进行催化反应（反应条件与表 4 中相同），每次反应结束后通过气相色谱检测反应釜中气体的组成，通过内标的含量来确定各个组分的物质的量，最后计算得到反应速率，结果如图 7 所示，从图 7 中可以看出本申请制备的催化剂具有较好的稳定性，能够重复多次催化反应。

10 为考察本申请提供的 Ni\Cu\Co 催化剂的最佳反应温度，具体地，以实施例 7 及对比例 3 制备的催化剂为例，在 n(甲醇):n(水)=1:1、反应 3 小时的条件下，在不同温度下进行催化反应，结果如图 8 所示，从图 8 中可以看出，随着温度的升高，实施例 7 制备的 Ni/ $\alpha$ -MoC<sub>0.8</sub> 在这个反应中活性增加的很显著，在 240℃时活性最高。

15 为考察本申请提供的催化剂的最佳醇水比，以实施例 2 及实施例 7 为例进行了醇水比优化试验，具体地，实施例 2 的反应温度为 190℃，反应时间 1 小时，实施例 7 的反应温度为 240℃，反应 3 小时。结果如图 9 及图 10 所示，

可以看出，实施例 2 及实施例 7 的最佳醇水比均为  $n(\text{甲醇}) : n(\text{水}) = 1:1$ 。

本申请所制备的各催化剂，不仅对甲醇的催化效果显著，对其它的醇类也有很好的催化性能。如表 5 所示，为利用本申请的实施例对乙醇、乙二醇、丙三醇的水相重整制氢结果。

5 具体地，将实施例 2 及实施例 7 制备的负载型催化剂用于水相醇类重整反应，反应条件为：封闭体系反应，在反应体系中加入一定比例的（乙醇、乙二醇、丙三醇）醇和水（按催化剂最优的比例进行反应），在 2MPa  $\text{N}_2$ (10%Ar 为内标)保护气下反应，降至室温后用气相色谱对气相产物进行检测。各催化剂的反应性能如下面的表 5 所示。

10 其中，实施例 2 的活性评价条件： $n(\text{醇}) : n(\text{水}) = 1:1$ ，反应温度 210℃，反应 1 小时，活性用 ATOF 来表示。

实施例 7 活性评价条件： $n(\text{醇}) : n(\text{水}) = 1:1$ ，反应温度 210℃，反应 3 小时，活性用  $\mu\text{mol/g/s}$  来表示。

表 5. 实施例 2、实施例 7 的催化剂催化水相醇类重整产氢的反应性能

催化剂	醇类	温度 (°C)	ATOF( $\text{h}^{-1}$ )	$\mu\text{mol/g/s}$	$n\text{CO}/n\text{H}_2$ %
Pt/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$	乙醇	210	1275		--
Pt/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$	丙三醇	210	874		0.12
Pt/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$	乙二醇	210	608		0.07
Ni/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$	乙醇	240		50.2	0.5
Ni/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$	丙三醇	240		28.4	0.9
Ni/ $\alpha\text{-MoC}_{0.8}$	乙二醇	240		28.7	0.7

15

从表 5 可以看出，本申请提供的催化剂除甲醇外，对其它的醇类也有着优异的催化性能。

综上所述，由本申请提供的金属/ $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型单原子分散催化剂的制备方法制备出的催化剂，金属以单原子形式均匀地分散于载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  上，  
20 能够更有效地提高催化剂表面“-O-H”的覆盖度，“-O-H”有利于金属催化“-C-H”断裂从而促进醇类重整反应发生并抑制分解反应。

- 18 -

以上所述仅为本申请的较佳实施例而已，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请保护的范围之内。

## 权 利 要 求

- 1、一种金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂，其特征在于，以 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 为载体，以金属为活性组分，且1-100 %的所述金属是以单原子形式分散于所述载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 上的。
- 5        2、如权利要求1所述的催化剂，其特征在于，10-100 %的金属，优选90-100 %的金属是以单原子形式分散于所述载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 上的。
- 3、如权利要求1所述的催化剂，其特征在于，基于所述载体的总质量，所述金属负载量为0.01-50质量%，优选为0.01-10质量%，更优选为0.01-2质量%，最优选为0.05-0.2质量%。
- 10       4、如权利要求1所述的催化剂，其特征在于，所述载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 中， $x=0-0.9$ ，优选为0-0.5；优选地，载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 的尺寸为1nm-30nm，优选地，载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 的比表面积在5-250  $\text{m}^2/\text{g}$ 之间。
- 5、如权利要求1-5中任一项所述的催化剂，其特征在于，所述金属为选自于铂、钌、钨、镍、铜及钴中的至少一种。
- 15       6、如权利要求1所述的金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- 1) 合成载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ ；
- 2) 将金属前体盐溶解，得到金属前体盐溶液；
- 3) 将步骤2) 中的金属前体盐溶液与步骤1) 中的载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  混合并干燥，其中，金属前体盐和载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 的用量比例关系为：以金属前体盐中的金属元素质量计，金属前体盐中的金属元素质量为载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 质量的0.01%-55%；
- 20       4) 将步骤3) 所得的固体进行冷冻干燥，得到催化剂前体；
- 5) 将所得的催化剂前体在同时含有碳源与氢源的碳化气氛中碳化，即
- 25       得到金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂。
- 7、如权利要求6所述的方法，其特征在于，所述金属前体盐中的金属选

自于铂、钌、钨、镍、铜及钴中的至少一种。

8、如权利要求6或7所述的方法，其特征在于，所述金属前体盐为水溶性盐。

5 9、如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述金属前体盐选自于氯亚铂酸钾、氯亚铂酸钠、乙酰丙酮铂、氯铂酸、氯化钨、醋酸钨及镍、铜、钴的氯化物、硝酸盐、乙酰丙酮化合物中的至少一种。

10、如权利要求6所述的方法，其特征在于，金属前体盐中的金属质量为载体 $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 质量的0.01%-12%，优选为0.06%-0.25%。

10 11、如权利要求6所述的方法，其特征在于，步骤5)中，碳源选自于烷烃、烯烃及醇中的至少一种，优选为甲烷或乙烷；氢源为氢气；碳源与氢源的体积比为0.1:9-9:1，碳化程序升温的速度为1-50°C/分钟，优选为1-30°C/分钟，更优选为1-10°C/分钟；碳化的最高温度为490-900°C。

15 12、如权利要求11所述的方法，其特征在于，在步骤5)的碳化过程中，在200-300°C保持0.1-50小时，优选为0.5-3小时，更优选为1-2小时；然后在碳化的最高温度下保持0.1-100小时，优选为0.5-3小时，更优选为1-2小时。

13、如权利要求1-5中任一项所述的金属/ $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$ 负载型单原子分散催化剂在醇类水相重整制氢反应中的应用。

14、如权利要求13所述的应用，其特征在于，所述醇类包括：甲醇、乙醇、甘油及乙二醇，优选为甲醇。

20 15、如权利要求13或14所述的应用，其特征在于，醇类水相重整制氢反应的反应温度为50-280°C，优选为190°C。

16、如权利要求13所述的应用，其特征在于，醇类水相重整制氢反应中醇类与水的比例为从0.1:9到10:1。

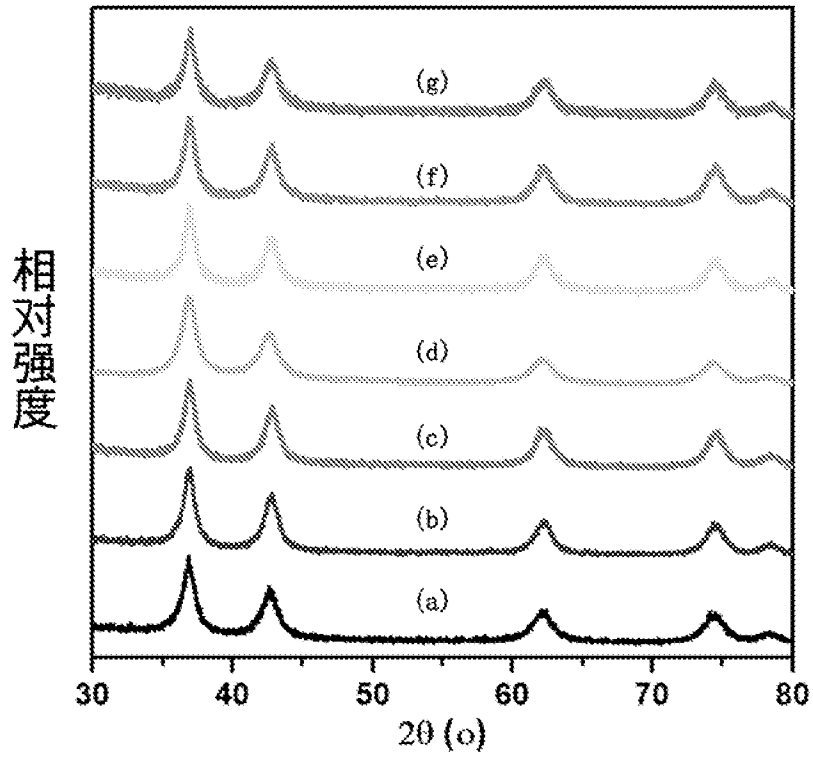


图 1

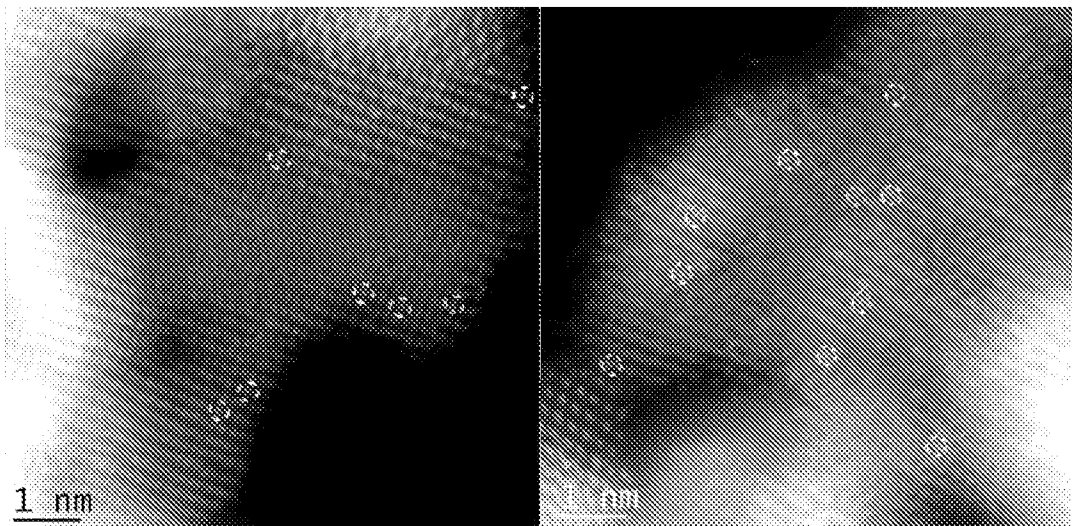


图 2A

图 2B

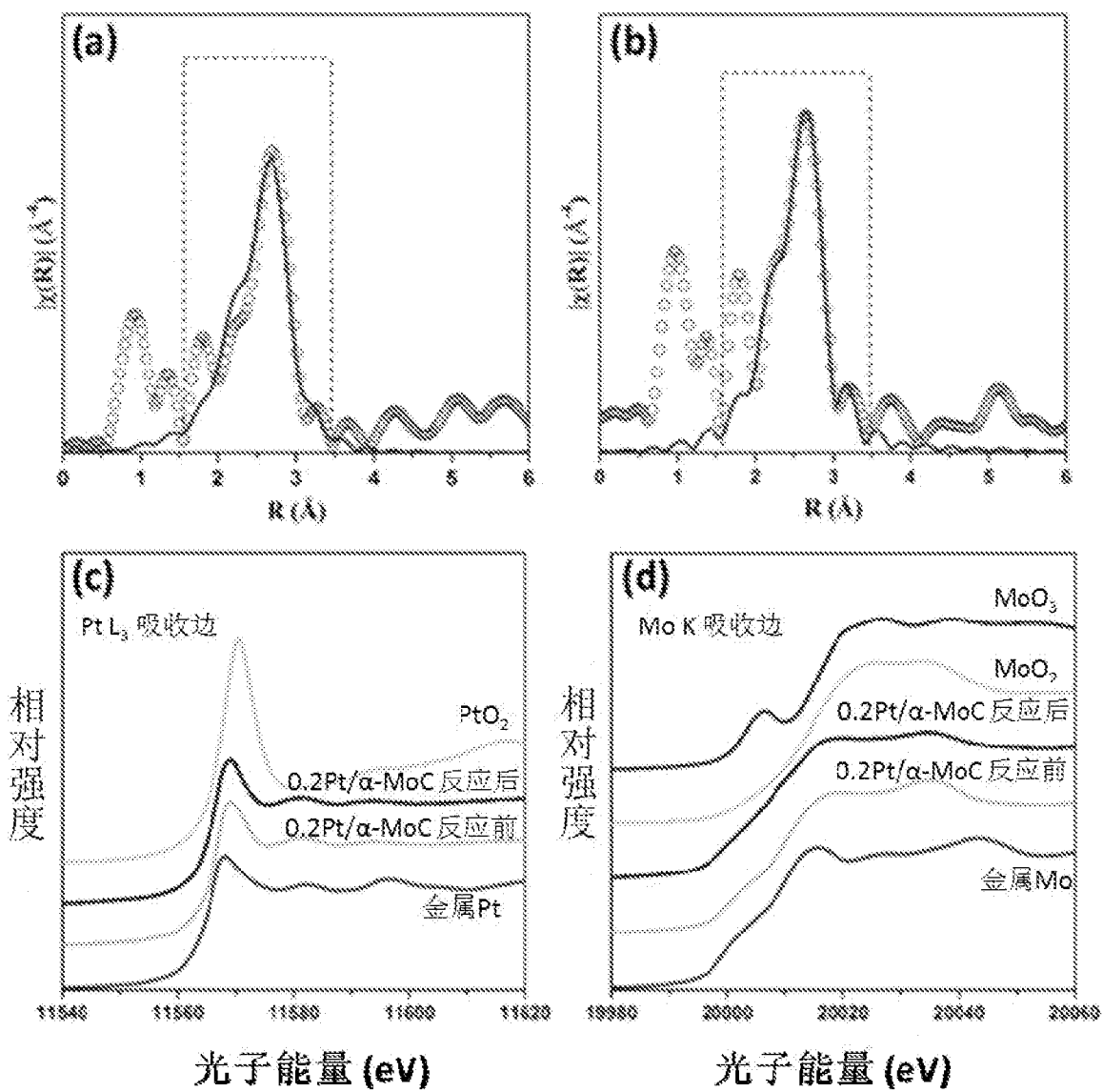


图 3

-3/6-

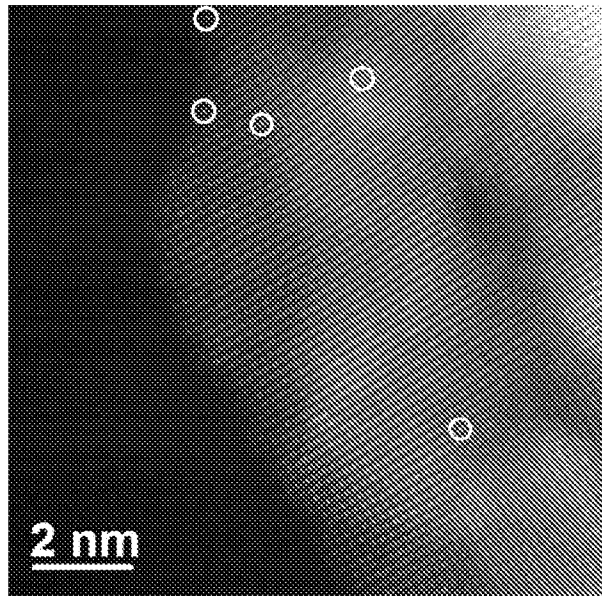


图 4

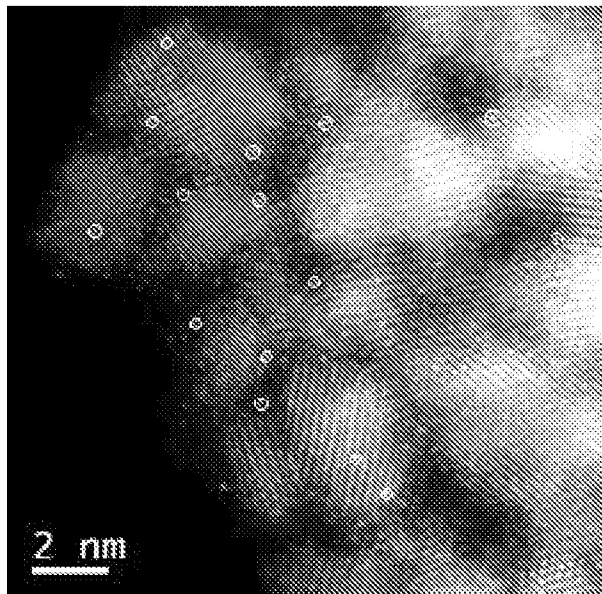


图 5

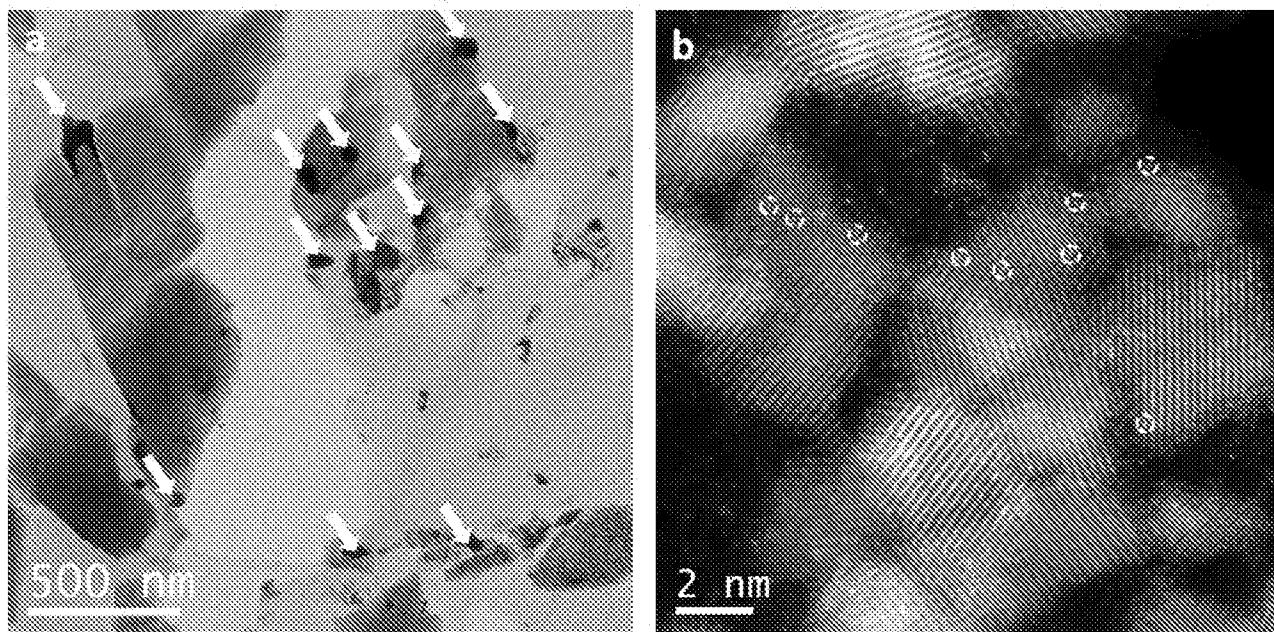


图 6

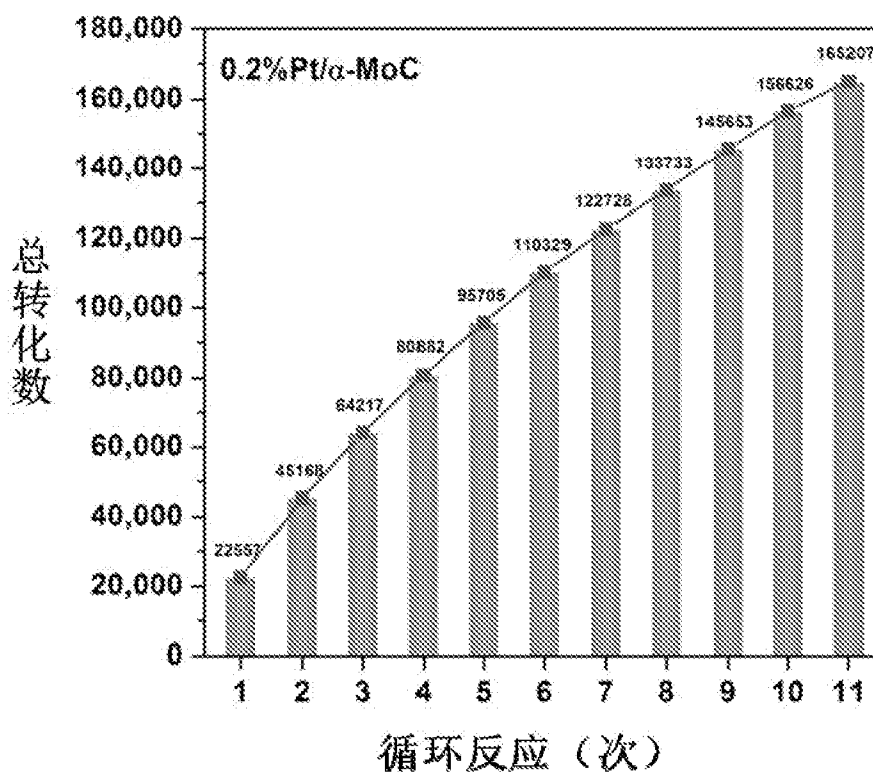


图 7

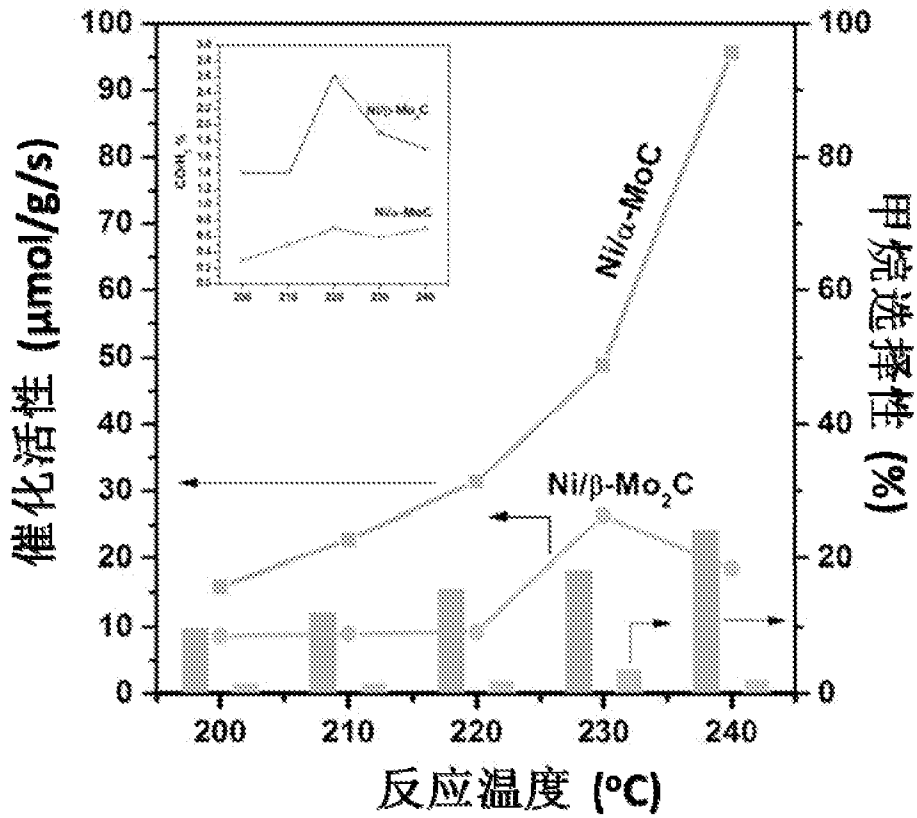


图 8

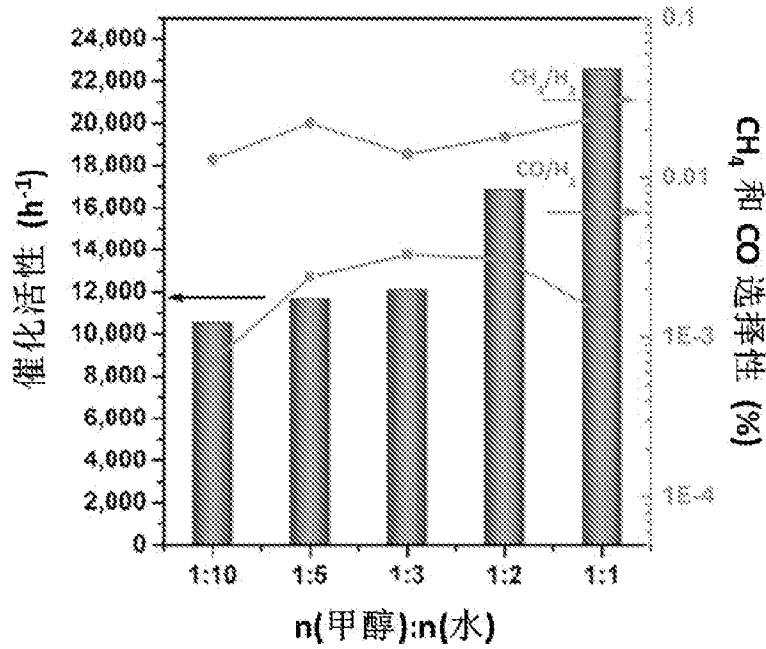


图 9

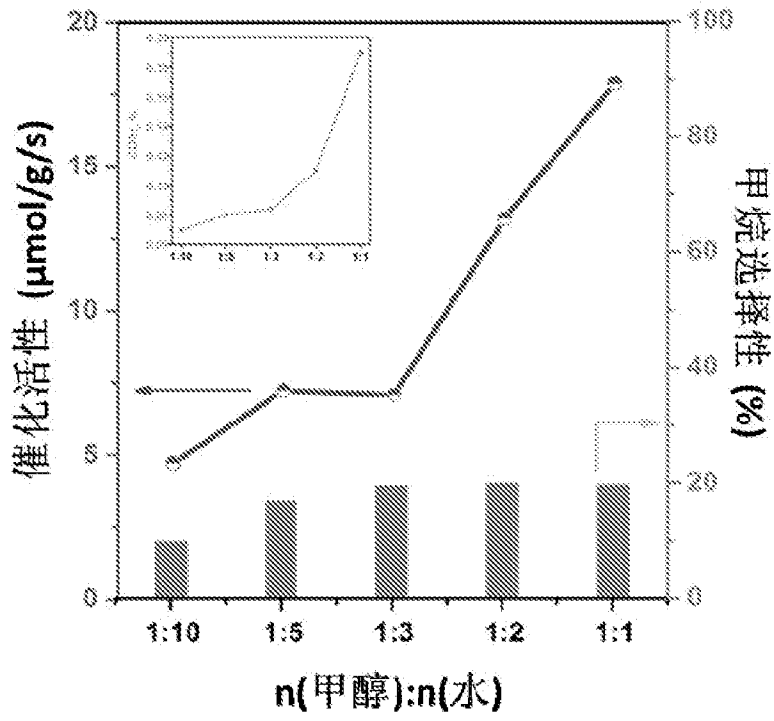


图 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2017/089332**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/22 (2006.01) i; C01B 3/32 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 27/-; C01B 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, GOOGLE SCHOLAR, BAIDU, WANFANG, CHAOXING DUXIU: PEKING UNIVERSITY; MA, Ding; LIN, Lili; YAO, Siyu; molybdenum carbide, MoC, alcohol, Pt, platinum, Mo, molybdenum, molybdenum w carbide?, carbonization, carbon+, reform+, methanol, monatomic, monoatomic, single, lone, isolate

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104707636 A (PEKING UNIVERSITY), 17 June 2015 (17.06.2015), claim 9	1-16
A	CN 104860806 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 August 2015 (26.08.2015), the whole document	1-16
A	US 2011053039 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.), 03 March 2011 (03.03.2011), the whole document	1-16
A	MA, Yufei et al., "Low-Temperature Steam Reforming of Methanol to Produce Hydrogen over Various Metal-Doped Molybdenum Carbide Catalysts", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, volume 39, 06 November 2013 (06.11.2013), pages 258-266	1-16
A	YAN, Zaoxue et al., "MoC-Graphite Composite as a Pt Electrocatalyst Support for Highly Active Methanol Oxidation and Oxygen Reduction Reaction", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, volume 2, 17 December 2013 (17.12.2013), pages 4014-4022	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
29 August 2017 (29.08.2017)

Date of mailing of the international search report  
**30 September 2017 (30.09.2017)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer  
**YANG, Xiujuan**  
Telephone No.: (86-10) **62085013**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2017/089332**

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIOR, E. et al., "Electrocatalysis of Oxygen Reduction with Platinum Supported on Molybdenum Carbide-Carbon Composite", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, volumes 720-721, 07 March 2014 (07.03.2014), pages 34-40	1-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2017/089332**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104707636 A	17 June 2015	CN 104707636 B	04 August 2017
		WO 2016124161 A1	11 August 2016
CN 104860806 A	26 August 2015	CN 104860806 B	29 June 2016
US 2011053039 A1	03 March 2011	KR 20110024100 A	09 March 2011
		KR 101110073 B1	15 February 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/089332

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>B01J 27/22 (2006.01)i; C01B 3/32 (2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J27/-;C01B3/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, GOOGLE SCHOLAR, 百度, 万方, 超星读秀; 北京大学, 马丁, 林丽利, 姚思宇, 铂, 钼, 碳化钼, MoC, 碳化, 炭化, 重整, 醇, 单原子, 孤原子, Pt, platinum, Mo, molybdenum, molybdenum w carbide?, carbonization, carbon+, reform+, methanol, monatomic, monoatomic, single, lone, isolate</p>																				
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104707636 A (北京大学) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 权利要求9</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104860806 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011053039 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD等) 2011年 3月 3日 (2011 - 03 - 03) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Yufei Ma等. "Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts," international journal of hydrogen energy, , 第39卷, 2013年 11月 6日 (2013 - 11 - 06), 第258-266页</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Zaoxue Yan 等. "MoC - graphite composite as a Pt electrocatalyst support for highly active methanol oxidation and oxygen reduction reaction," Journal of Materials Chemistry A, , 第2卷, 2013年 12月 17日 (2013 - 12 - 17), 第4014-4022页</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104707636 A (北京大学) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 权利要求9	1-16	A	CN 104860806 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 全文	1-16	A	US 2011053039 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD等) 2011年 3月 3日 (2011 - 03 - 03) 全文	1-16	A	Yufei Ma等. "Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts," international journal of hydrogen energy, , 第39卷, 2013年 11月 6日 (2013 - 11 - 06), 第258-266页	1-16	A	Zaoxue Yan 等. "MoC - graphite composite as a Pt electrocatalyst support for highly active methanol oxidation and oxygen reduction reaction," Journal of Materials Chemistry A, , 第2卷, 2013年 12月 17日 (2013 - 12 - 17), 第4014-4022页	1-16
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 104707636 A (北京大学) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 权利要求9	1-16																		
A	CN 104860806 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 全文	1-16																		
A	US 2011053039 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD等) 2011年 3月 3日 (2011 - 03 - 03) 全文	1-16																		
A	Yufei Ma等. "Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts," international journal of hydrogen energy, , 第39卷, 2013年 11月 6日 (2013 - 11 - 06), 第258-266页	1-16																		
A	Zaoxue Yan 等. "MoC - graphite composite as a Pt electrocatalyst support for highly active methanol oxidation and oxygen reduction reaction," Journal of Materials Chemistry A, , 第2卷, 2013年 12月 17日 (2013 - 12 - 17), 第4014-4022页	1-16																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&amp;" 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 8月 29日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 9月 30日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>杨秀娟</p> <p>电话号码 (86-10)62085013</p>																		

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	Lior Elbaz等. "Electrocatalysis of oxygen reduction with platinum supported on molybdenum carbide-carbon composite, " Journal of Electroanalytical Chemistry, , 第720-721卷, 2014年 3月 7日 (2014 - 03 - 07), 第34-40页	1-16

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/089332

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104707636	A	2015年 6月 17日	CN	104707636	B	2017年 8月 4日
				WO	2016124161	A1	2016年 8月 11日
CN	104860806	A	2015年 8月 26日	CN	104860806	B	2016年 6月 29日
US	2011053039	A1	2011年 3月 3日	KR	20110024100	A	2011年 3月 9日
				KR	101110073	B1	2012年 2月 15日