

浸渍溶剂对 Pt/疏水陶瓷催化剂性能的影响

贾青青, 胡石林, 刘亚明

中国原子能科学研究院 特种材料工程部, 北京 102413

摘要: 研究采用疏水陶瓷载体, 分别使用水/乙醇(体积比 2:1)溶液、乙醇及丙酮作为浸渍溶剂, 采用浸渍-气相还原法制备用于氢气催化交换的铂/疏水陶瓷催化剂。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、 H_2 程序升温还原法(H_2 -TPR)、光电子能谱(XPS)及 CO 脉冲吸附对催化剂进行综合表征, 采用气液并流方式测试催化剂催化活性, 研究浸渍溶剂的选择对催化剂性能的影响。水/乙醇溶剂表面张力最高, 浸润疏水载体能力小于乙醇及丙酮, 使得氯铂酸在载体表面分布均匀度低, 造成催化剂铂粒子分散度低, 高价铂还原困难, 催化活性远低于使用丙酮及乙醇作为溶剂制得的催化剂。丙酮的挥发速率最快, 可减少氯铂酸在载体表面团聚, 制得催化剂铂粒子分散度最高, 高价铂更易被还原, 催化活性优于使用乙醇作为溶剂制得的催化剂。

关键词: 疏水陶瓷载体; 浸渍溶剂; 疏水催化剂

中图分类号: O69 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)01-0050-06

doi: 10.7538/hhx.2016.YX.2015049

Influence of Impregnation Solvent on Performance of Pt/Inorganic Hydrophobic Catalyst

JIA Qing-qing, HU Shi-lin, LIU Ya-ming

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(83), Beijing 102413, China

Abstract: The inorganic hydrophobic catalyst used for H_2 - H_2O liquid phase catalytic exchange were prepared by impregnation method with the solvent of water/ethanol (the volume ratio is 2 : 1) solution, ethanol and acetone respectively. The influence of solvent on the performance of catalysts was studied, and the character of catalysts was tested by XRD, SEM, H_2 -TPR, XPS and CO adsorption. With the highest surface tension, the water/ethanol solvent can hardly infiltrate the hydrophobic carrier, which results in the low uniformity of chloroplatinic acid distribution, lead to the low platinum particle dispersion and the high reduction difficulties, the catalytic activity is far below the use of acetone and ethanol as the solvent. With the fastest evaporation, the acetone solvent can reduce the gathering of chloroplatinic acid on the carrier surface, and obtain the highest platinum particle dispersion. Then the platinum are more likely to be reduced, the catalytic activity of the catalyst is better than that of using ethanol as the solvent.

Key words: hydrophobic inorganic carrier; impregnation solvent; hydrophobic catalyst

氢水同位素催化交换技术广泛应用于重水升级、重水脱氘等领域,其技术关键是制得性能优良的疏水催化剂^[1-2]。目前得以广泛应用的疏水催化剂,包括 Pt/有机及 Pt/C/PTFE(聚四氟乙烯)两类,其中 Pt/有机载体类催化剂直接由有机载体提供疏水环境,疏水性好且制备工艺简单,然而其耐温性差,且只能制备成细小颗粒;Pt/C/PTFE类载体需要由 PTFE 来构筑疏水环境,制备工艺较为复杂,且大量的 Pt 活性位点被 PTFE 遮盖,无法实现高效率水氢交换,耐温性差^[3-6]。因此耐温性好、成型方便、制备工艺简单且疏水性优良的载体亟待研究。

陶瓷载体耐高温且性能稳定,可延长催化剂使用寿命并扩展疏水催化剂应用范围。此外,陶瓷载体成型方便,可制作成较大尺寸的催化剂,适合于处理能力大的系统。本研究采用新型疏水陶瓷载体,载体本身具有良好疏水性,无需对载体进行预处理或负载铂后构筑疏水环境,催化剂制备工艺简单且能保证载体表面铂活性粒子不被覆盖。

浸渍-气相还原法是铂基催化剂最常用的制备方法,在浸渍工艺中,最常使用的浸渍前驱体为氯铂酸,浸渍溶剂通常包括乙醇、丙酮、水、甲醇等^[7-11]。对于疏水陶瓷载体,浸渍溶剂的选择对 Pt/疏水陶瓷催化剂性能的影响目前尚未得以研究。

本研究将分别使用水/乙醇(体积比 2:1)溶液、乙醇及丙酮作为浸渍溶剂,通过 X 射线衍射(XRD)、H₂ 程序升温还原法(H₂-TPR)、光电子能谱(XPS)及 CO 脉冲吸附等对催化剂进行表征,采用气液并流方式测试催化剂活性,考查浸渍工艺中浸渍溶剂对催化剂性能及催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

氯铂酸, $w(\text{Pt}) \geq 37\%$, 沈阳有色金属研究院;陶瓷载体,自制;去离子水,自制;乙醇、丙酮,分析纯,北京化工厂。

ZK-3 真空干燥箱、1200C 管式还原炉,天津市中环实验电炉有限公司;DMA5000 密度计,奥地利 Anton Paar 公司;MAT253 型质谱仪,美国 Thermo 公司;XRD-6000 型 X 射线衍射仪,日本岛津;SUPERA55 场发射扫描电镜,德国蔡司;

2920 化学吸附仪,美国 Micromeritics 公司;PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能谱,ΦULVAC-PHI 公司;催化效率测试装置,自制。

1.2 催化剂制备

将疏水陶瓷载体($\phi=5$ mm 圆柱状,白色,孔隙率 76.69%,比表面积 97.82 m²/g,孔容 1.51 mL/g,堆密度 0.50 kg/L,表面静态接触角 146°,如图 1 所示,疏水性能良好)分别浸渍于氯铂酸的水/乙醇、乙醇及丙酮溶液中,以浸渍液没过载体等体积浸渍。自然干燥后,于管式还原炉中 240 °C 下还原 20 h,即得 I、II、III 号催化剂。

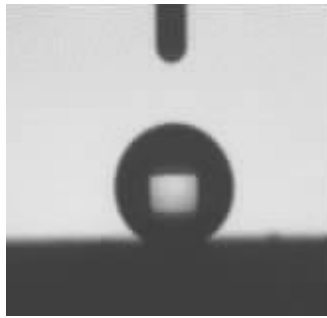


图 1 载体接触角

Fig. 1 Contact angle of carrier

1.3 催化剂性能表征

使用 X 射线衍射仪测试铂晶粒形态,工作电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA, Cu 靶,扫描范围为 20°~90°,扫描速率为 6°/min。

使用场发射扫描电镜测试催化剂表面形貌。

使用 X 射线光电子能谱测试铂价态分布,使用 Al K α 射线源(150 W, 15 kV, 1 486.6 eV),结合能位置由 C 1s(284.80 eV)峰校正。

使用化学吸附仪测试催化剂 H₂-TPR 曲线, Ar (20 mL/min)为预处理气,于 400 °C 下预处理 30 min,还原气为 $\varphi=10\%$ H₂-Ar(20 mL/min)混合气,升温速率 10 °C/min,测试范围 50~600 °C。

使用化学吸附仪采用 CO 脉冲吸附法测试铂粒子分散度(D)、金属比表面积(S)及粒径(d),预处理气为 $\varphi=10\%$ H₂-Ar(50 mL/min),升温速率 10 °C/min,升温至 400 °C 后保持 30 min;而后继续升温至 450 °C,使用 He (50 mL/min)吹扫 30 min;降至 40 °C 使用 $\varphi=5\%$ CO-He 作为吸附气,loop 环容量 0.5 mL,CO 与 Pt 化学计量数为 1。其中:

$$D = \frac{\text{表面活性金属 Pt 原子数}}{\text{Pt 总原子数}} = \frac{V(\text{CO})/22\,414}{mw(\text{Pt})/M_r(\text{Pt})} \quad (1)$$

式中: $V(\text{CO})$ 为 CO 吸附量, mL ; m 为催化剂质量, g ; $w(\text{Pt})$ 为铂质量分数; $M_r(\text{Pt})$ 为 Pt 相对原子质量, g/mol 。

$$D = \frac{V(\text{CO})N_0\sigma(\text{Pt})}{22\,414mw(\text{Pt})} \quad (2)$$

式中: N_0 为阿伏伽德罗常数, $\sigma(\text{Pt})$ 为 Pt 原子截面积, 0.089 nm^2 。

$$d = \frac{5 \times 10^4}{\rho(\text{Pt})S} \quad (3)$$

式中 $\rho(\text{Pt})$ 为 Pt 密度, 21.45 g/cm^3 。

1.4 催化剂催化活性表征

采用气液并流交换装置(图 2), 填料柱及催化柱在稳定加热温度下, 氢气通过填料柱, 携带该温度下的饱和轻重水水蒸气进入催化柱, 气液交换后, 冷凝分别获得气样及水样。氢气线速率 $0.1 \sim 0.3\text{ m/s}$, 使用密度计测试水密度, 质谱仪测试气体氘丰度, 使用交换效率 F 来表征催化剂催化效率。

$$F = \frac{y - y_0}{y_\infty - y_0} \quad (4)$$

式中: y_0 、 y 、 y_∞ 分别为反应前、反应后及反应达到平衡时蒸气中氘浓度。

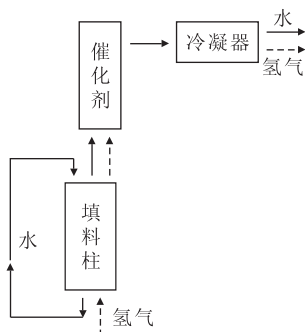


图 2 并流交换装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of measuring catalytic activity

2 结果与讨论

分别采用水/乙醇(体积比 2:1)溶液、乙醇及丙酮作为氯铂酸溶剂, 制得相应催化剂分别命名为 I、II、III 号催化剂。

图 3 为催化剂 XRD 衍射曲线。由图 3 可看出, 三种催化剂铂单质的衍射峰均不明显, 其标志

性 111 及 200 晶面均未检测出, 表明铂粒子粒径较小, 结晶不完善, 难以检测。此外, 在 XRD 曲线中, 除了载体固有的衍射峰外, I 号催化剂在 $2\theta = 41.1^\circ$ 左右处出现明显衍射峰, 经标准卡比对, 判断此处对应为 Pt_3O_4 衍射峰, 而 II、III 号催化剂并未出现此峰。

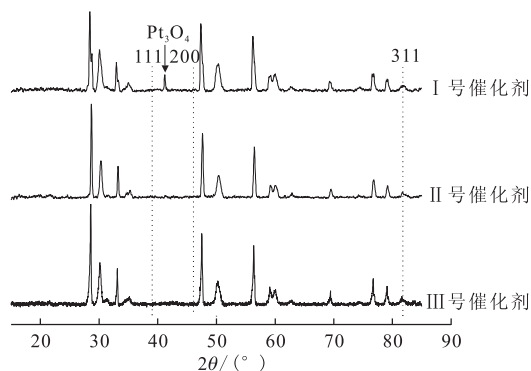
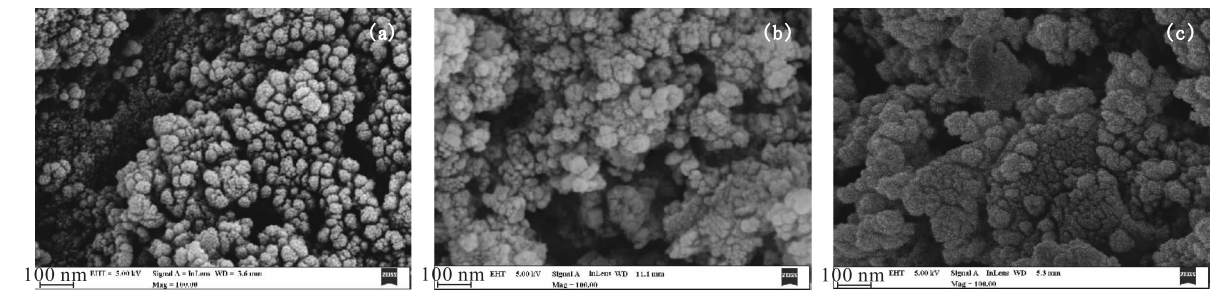


图 3 催化剂 XRD 曲线

Fig. 3 XRD curves of various catalysts

催化剂电镜照片示于图 4。由图 4 可清晰看出载体的微纳结构, 载体表面均匀覆盖纳米级突起。由于载体本身不具有导电性, 加之多孔陶瓷载体结构较为疏松, 即使喷金多次后导电性能仍不够理想, 因此使用扫描电镜图像仅可呈现 10 万倍的清晰图片。比较三种催化剂电镜照片, 可看到 I 号催化剂(图 4(a))呈现较明显两相, II 号催化剂(图 4(b))较 I 号催化剂两相呈现不明显, III 号催化剂(图 4(c))难以观测到两相, 推断图中亮点部分为负载铂粒子。表明 I 号催化剂铂粒子粒径最大, 粒径平均约为 $10 \sim 20\text{ nm}$, 且团聚现象较为严重; II 号催化剂铂粒子粒径次之, 粒径约 $5 \sim 10\text{ nm}$; 而 III 号催化剂铂粒径最小, 难以用电镜观测。为进一步对铂粒子进行表征, 采用化学吸附仪对其进行测试, 包括铂粒子分散度、铂粒子比表面积及铂粒子粒径。

催化剂铂粒子性能测试结果列于表 1。由表 1 结果可知, 三种催化剂铂粒子分散度差别较大, 其中 I 号催化剂铂分散度最低, 仅为 2.30% , III 号催化剂的铂分散度达到 9.72% ; 相应其铂比表面积及铂粒径差距明显, I 号催化剂铂粒径达 41.06 nm , 而 III 号催化剂粒径仅为 9.71 nm 。由于电镜照片为局部视野且化学吸附仪采用理论计算, 因此化学吸附仪理论计算铂粒径值与电镜直接呈现结果有所差异, 然而其变化趋势一致, 即 I



(a)—— I 号催化剂,(b)—— II 号催化剂,(c)—— III 号催化剂

图 4 催化剂扫描电镜图

Fig. 4 TEM of various catalysts

号催化剂铂粒径最大而Ⅲ号最小。Ⅱ号催化剂铂粒子各项表征结果介于Ⅰ、Ⅲ号催化剂之间。

表 1 铂粒子性能
Table 1 Performance of Pt particle

催化剂	铂分散度/%	铂比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	铂粒径/nm
Ⅰ号	2.30	5.68	41.06
Ⅱ号	4.20	10.38	22.46
Ⅲ号	9.72	24.01	9.71

比较三种浸渍溶剂,水溶液电离能力最强,氯铂酸在其中多以 H⁺、PtCl₆²⁻ 离子形式存在,乙醇及丙酮电离能力弱且接近,氯铂酸在其溶液中多以分子形式存在。有研究指出离子形式存在的氯铂酸易与陶瓷类载体结合,不易团聚,可制得铂粒子分散度较高催化剂^[12]。然而本研究使用水/乙醇作为溶剂制得催化剂其铂粒子分散度却远小于乙醇及丙酮作为溶剂制得的催化剂。由于载体本身具有的疏水性,尽管水/乙醇溶剂可浸润载体完成浸渍,但由于其表面张力仍大于乙醇及丙酮溶液,因此其对载体的润湿效果较差,导致氯铂酸前驱体在载体表面沉积不均,从而使得铂粒子分散度低。此外,所制催化剂性能差异与溶剂挥发速率不同相关,丙酮挥发速率最快,溶剂挥发速率快可避免前驱体在载体表面团聚,增加粒子分散度,因此使用丙酮作为浸渍溶剂制得的催化剂其铂粒子分散度最高。

使用化学吸附仪测试空白载体及三种载铂催化剂 H₂-TPR 曲线,结果示于图 5。由图 5 空白载体曲线可知,Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ号催化剂曲线中所有峰均为铂还原峰。对于 H₂-TPR 曲线,通常起始还原温度及还原峰值温度越低,表示还原越易发生。由图 5 可看出,Ⅰ号催化剂的起始还原温度最高,

为 135 ℃,还原峰温为 180 ℃;Ⅱ号催化剂还原起始温度降低,为 95 ℃,两个还原峰温分别为 110 ℃及 170 ℃;Ⅲ号催化剂还原起始温度为 95 ℃,两峰叠加还原峰温为 140 ℃。这表明Ⅰ号催化剂最难被还原,Ⅱ号次之,而Ⅲ号最易。如前文所述,由于氯铂酸在载体表面的负载差异,使得其经预处理后生成的还原前驱体种类不同,如铂的氧化物及氯化物 PtO_x、PtO_yCl_z^[11,13]等,造成还原曲线还原峰数量差异;氯铂酸负载差异同时导致前驱体与还原气接触面积的不同,使得其还原难度有所差异。

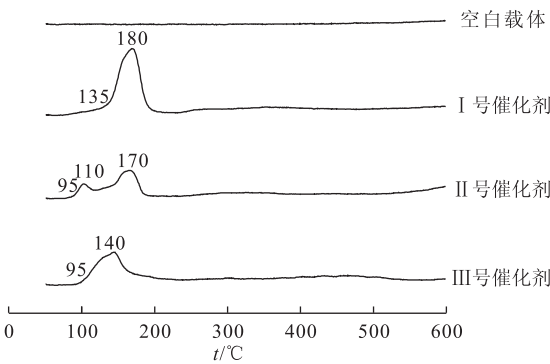
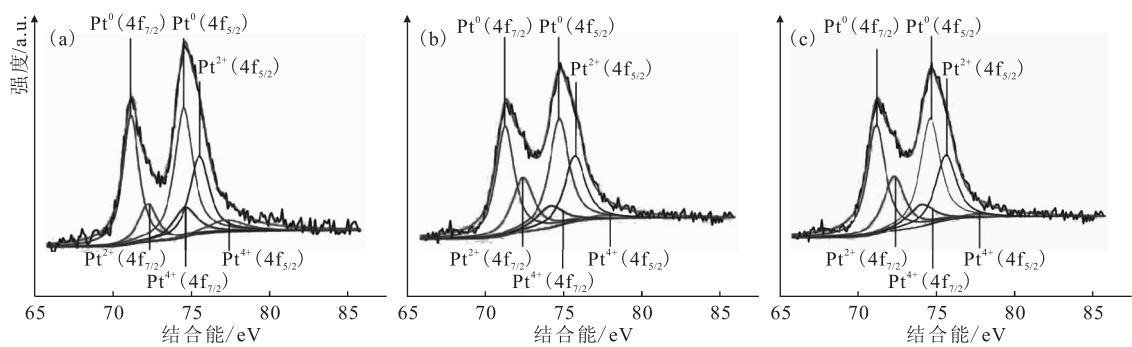


图 5 催化剂 H₂-TPR 曲线

Fig. 5 H₂-TPR curves of various catalysts

使用 XPS 进行催化剂表面铂价态分布测试,其 Pt 4f 区域分峰曲线示于图 6。由图 6 所示,可根据铂价态分为两组(Pt 4f_{7/2} 及 Pt 4f_{5/2})三对分峰曲线。根据 XPS 结合能表及相关文献^[14-15],判断 71.2 eV(Pt 4f_{7/2})及 74.5 eV (Pt 4f_{5/2})结合能表示零价铂;72.5 eV(Pt 4f_{7/2})及 75.6~75.8 eV (Pt 4f_{5/2})结合能表示二价铂;74.3~74.6 eV (Pt 4f_{7/2})及 77.4~77.6 eV(Pt 4f_{5/2})结合能表示四价铂。



(a)——Ⅰ号催化剂,(b)——Ⅱ号催化剂,(c)——Ⅲ号催化剂

图6 催化剂XPS分峰曲线

Fig. 6 XPS curves of various catalysts

各价态对应结合能及含量比例列于表2。由表2数据可知,Ⅰ号催化剂零价铂含量远低于Ⅱ、Ⅲ号催化剂,其质量分数仅为57.08%,Ⅱ号催化剂居中,零价铂质量分数为66.77%,Ⅲ号催化剂零价铂含量最高,质量分数为69.86%。

表2 催化剂各价态铂结合能及含量

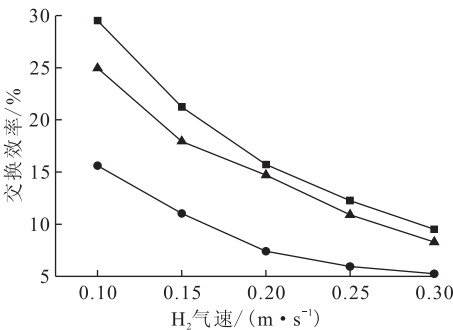
Table 2 Binding energies and relative intensities of various species obtained from the catalysts

催化剂	Pt 价态	结合能/eV	w(Pt)/%
Ⅰ号	Pt ⁰	71.2, 74.5	57.08
	Pt ²⁺	72.5, 75.6	28.48
	Pt ⁴⁺	74.6, 77.5	14.44
Ⅱ号	Pt ⁰	71.2, 74.5	66.77
	Pt ²⁺	72.5, 75.8	23.03
	Pt ⁴⁺	74.3, 77.4	10.20
Ⅲ号	Pt ⁰	71.2, 74.5	69.86
	Pt ²⁺	72.5, 75.6	22.01
	Pt ⁴⁺	74.3, 77.6	8.13

综合前文所述,使用水/乙醇溶液浸渍制得的催化剂,由于载体本身具有疏水性及溶剂挥发速率较慢,造成前驱体在载体表面分布不均,因此催化剂铂分散度最低,铂粒径大,与还原气接触面积小,前驱体较难被还原,从而使得零价铂含量最低,且在XRD曲线中出现明显的铂氧化物衍射峰。乙醇及丙酮溶液表面张力接近,因此造成其制得催化剂性能差异的主要原因为溶剂挥发速率不同,相较丙酮挥发速率更快,因此与乙醇作为溶剂制得的催化剂相比,其铂粒子分散度更高,铂粒

径更小,与还原气接触面积大,前驱体更易被还原,零价铂含量较高。

三种催化剂的催化活性示于图7。由图7可看出,在0.1~0.3 m/s各气速下,Ⅰ号催化剂交换效率均远低于Ⅱ、Ⅲ号催化剂,Ⅲ号催化剂的交换效率最高,Ⅱ号次之。



●——Ⅰ号催化剂,▲——Ⅱ号催化剂,■——Ⅲ号催化剂

图7 催化剂交换效率

Fig. 7 Catalytic activity of various catalysts

决定载铂催化剂活性的主要因素包括铂粒子分散度及零价铂含量,结合前文分析,Ⅰ号催化剂铂粒子分散度及零价铂含量最低,催化活性位点少,因此其交换效率最差;Ⅲ号催化剂铂粒子分散度及零价铂含量最高,因此其交换效率最高;Ⅱ号催化剂各项指标低于Ⅲ号催化剂,其交换效率较Ⅲ号催化剂略差。

3 结 论

(1) 研究采用疏水陶瓷载体,分别使用水/乙醇(体积比2:1)溶液、乙醇及丙酮作为氯铂酸溶剂制备Pt/疏水陶瓷催化剂。由于溶剂的表面张

力及挥发速率不同,浸渍溶剂的选择对催化剂性能影响明显。其中使用乙醇及丙酮作为溶剂制得催化剂催化活性远优于使用水/乙醇溶剂,使用丙酮作为溶剂制得催化剂性能最优。

(2) 使用水/乙醇溶液作为浸渍溶剂,由于溶剂表面张力较大造成浸渍液浸润性较差,使得氯铂酸前驱体在载体表面沉积均匀度差,催化剂铂粒子分散度低,高价铂还原困难,零价铂含量低,相应催化活性远低于使用丙酮与乙醇作为溶剂。丙酮的挥发速率最快,可避免前驱体在载体表面团聚,制得催化剂铂粒子分散度最高,高价铂更易被还原,零价铂含量最高,催化活性优于使用乙醇作为溶剂制得催化剂。

参考文献:

- [1] Cristescu I, Cristescu I R, Dörr L, et al. Long term performances assessment of a water detritiation system components[J]. *Fusion Eng Des*, 2006, 81(1-7): 839-844.
- [2] Sun Ying, Wang Heyi, Sang Ge, et al. Study on the technology of CECE-GC system for water detritiation[J]. *Fusion Eng Des*, 2008, 83 (10-12): 1400-1404.
- [3] Song K M, Sohn S H, Kang D W, et al. Installation of liquid phase catalytic exchange columns for the Wolsong tritium removal facility[J]. *Fusion Eng Des*, 2007, 82(15-24): 2264-2268.
- [4] Popescu I, Ionitaa Gh, Stefanescua I, et al. Improved characteristics of hydrophobic polytetrafluoroethylene-platinum catalysts for tritium recovery from tritiated water[J]. *Fusion Eng Des*, 2008, 83 (10-12): 1392-1394.
- [5] Hu S, Xiong L P, Gu M, et al. Preparation of Pt-Ru hydrophobic catalysts and catalytic activities for liquid phase catalytic exchange reaction, atom[J]. *Energy Sci Technol*, 2009, 43(4): 295-299.
- [6] Hu S, Xiong L P, Ren X B, et al. Pt-Ir binary hydrophobic catalysts: effects of Ir content and particle size on catalytic performance for liquid phase catalytic exchange[J]. *Hydrogen Energy*, 2009, 34 (20): 8723-8732.
- [7] Okhlopko L B. Properties of Pt/C catalysts prepared by adsorption of anionic precursor and reduction with hydrogen: influence of acidity of solution[J]. *Appl Catal, A*, 2009, 355(1-2): 115-122.
- [8] Hsieh C C, Leeb J F, Liuc Y R, et al. Structural investigation of catalyst deactivation of Pt/SDB for catalytic oxidation of VOC-containing waste water [J]. *Waste Management*, 2002, 22(7): 739-745.
- [9] Fan Xing, Wang Fan, Zhu Tianle, et al. Effects of Ce on catalytic combustion of methane over Pd-Pt/ Al_2O_3 catalyst[J]. *J Environ Sci*, 2012, 24(3): 507-511.
- [10] Alejandro López-Gaona José A, de los Reyes Julia Aguilar Nancy Martín. Synthesis and characterization of Pt/MCM and Pd/MCM and its use in the hydrodechlorination of 1, 2-dichloroethane[J]. *React Kinet Mech Cat*, 2010, 99(1): 177-182.
- [11] Zhu Lin, Lu Jiqing, Chen Ping, et al. A comparative study on Pt/ CeO_2 and Pt/ ZrO_2 catalysts for crotonaldehyde hydrogenation[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, 361-362(c): 52-57.
- [12] 冯静, 张明森, 杨元一. 浸渍溶剂对 Pt-Sn/SBA-15 催化剂丙烷脱氢性能的影响[J]. *石油化工*, 2013, 42(3): 260-264.
- [13] Hwang K R, Ihm S K, Park S C. Pt/ ZrO_2 catalyst for a single-stage water-gas shift reaction: Ti addition effect[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38 (14): 6044-6051.
- [14] Gómez de la Fuente J L, Martínez-Huerta M V, Rojas S, et al. Tailoring and structure of Pt/Ru nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: new evidence of the hydrous ruthenium oxide phase[J]. *Appl Catal, B*, 2009, 88 (3-4): 505-514.
- [15] Arishtirovaa T K, Buenob J M C, Damyanovaa S. Surface and structural features of Pt/ $\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for dry methane reforming[J]. *Appl Catal, A*, 2014, 474(c): 135-148.