

载体孔结构对 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: 选用五种不同孔结构疏水陶瓷载体, 采用浸渍-气相还原法制备用于水-氢交换的 Pt/疏水陶瓷催化剂, 经 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、 H_2 -程序升温还原法 (H_2 -TPR) 及 CO 脉冲吸附等物性表征及催化剂催化活性 (以催化交换活性 k_{ys} 表征) 测试来考察载体孔结构对催化剂性能的影响。结果表明, 随着平均孔径的降低, 载体比表面积增加, 催化剂铂粒子分散度提高, 在 30~70 nm 平均孔径范围内, 催化剂活性随载体孔径的下降而得以提升; 当平均孔径小于 20 nm 时, 反应气难以在较短时间内扩散至载体孔道内, 相同时间内参与反应的活性位点总数较少, 从而使得其催化活性有所下降。此外, 载体孔隙率过高虽有助于提升比表面积, 却使得载体结构较为疏松, 在催化剂制备过程中载体孔结构易被破坏, 对提升催化活性无利。平均孔径为 37.5 nm、载体比表面积为 111.01 m^2/g 、孔隙率为 68.76% 的载体可获得最优的催化效果, 催化剂测试用量为 4.5 mL、氢气流速为 4.23 L/min 时, 其催化交换活性可达 6.45 s^{-1} 。

关键词: 载体孔结构; 氢同位素分离; 疏水陶瓷催化剂

中图分类号: O69 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)02-0164-06

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016020

Influence of Pore Structure on the Performance of Pt/Ceramic 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: Pt/hydrophobic ceramic catalysts used for H_2 - H_2O liquid phase catalytic exchange were prepared with five different carriers by the impregnation method. The influences of the pore structure of carriers on the performance of catalysts were studied, and the characteristics of catalysts were tested by XRD, SEM, H_2 -TPR and CO adsorption. With the decrease of average pore size, the specific surface area of carriers increases and then the Pt particle dispersion enhances. The catalytic activity increases with the decrease of average pore size in the range of 30-70 nm, while the reactant gas will have more difficulty to spread into the inner tunnel of carrier with the average pore size under 20 nm, resulting in the decreased catalytic activity. Although the enhanced porosity of carrier can create higher specific surface area, it will weaken the strength of pore structure, which will be destroyed during the preparation process and have no benefit to obtain favorable catalytic activity. The catalyst prepared by the carrier with average pore size of 37.5 nm, specific surface area of

111.01 m²/g and the porosity of 68.76% can obtain the k_{ya} value of 6.45 s⁻¹ with 4.5 mL catalyst and 4.23 L/min gas velocity.

Key words: pore structure of carriers; hydrogen isotopes separation; hydrophobic ceramic catalyst

水氢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^[1-3]。目前得以广泛应用的疏水催化剂主要由高分子材料直接作为载体的 Pt/有机类催化剂及由活性炭作为载体与聚四氟乙烯(PTFE)乳液混合制得的 Pt/C/PTFE 类催化剂,高分子材料可为催化剂提供优异的疏水环境。其中 Pt/有机类催化剂制备工艺简单,然而高分子材料耐温性差,使用寿命有限,且较难制备成大颗粒,无法满足处理能力大的系统;Pt/C/PTFE 类载体需要由 PTFE 来构筑疏水环境,高分子疏水材料耐温性差,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^[4-7]。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。

无机陶瓷载体耐高温,性能稳定且可制作成各种形状,不仅可延长催化剂的使用寿命,还可扩大疏水催化剂应用范围,如用于氢氧复合或双温催化交换反应中,因此疏水陶瓷类催化剂作为新型疏水催化剂被得以研究^[8-9]。新型疏水陶瓷载体本身具有良好疏水性,无需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。已知载体孔结构对催化剂性能影响明显,由于交换反应绝大部分发生在载体孔道内,因此适宜的载体孔结构(载体孔径、比表面积及孔隙率)有利于铂前驱体的均匀附着,制得高分散度催化剂,既利于催化活性的提升,也可节约贵金属用量;此外,在催化过程中,水蒸气作为大体积气体分子,适宜的孔结构亦有利于反应气的扩散,促进催化反应高效进行^[10-11]。

对于已报道疏水催化剂,有机类载体孔结构较难在载体制备过程中进行控制,载体孔结构对催化剂性能影响的研究较少;无机载体(以碳类为主,如活性炭、碳纳米管等)种类丰富,载体孔结构由其自身属性决定,同样难以在制备过程中进行控制,调整载体孔结构通常只能通过改变载体种类获得^[10-11]。本研究所用陶瓷载体以陶瓷粉为骨架材料,草木灰为成孔剂,载体成型简便,通过改进陶瓷烧制工艺及原料配比即可在一定范围内控制载体的孔结构,通过研究孔结构对催化剂性能

的影响,可指导制得利于催化剂性能提升的陶瓷载体。本工作拟采用五种不同孔结构疏水陶瓷载体,通过浸渍还原法制备催化剂,采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、H₂-程序升温还原法(H₂-TPR)及 CO 脉冲吸附等对催化剂进行表征,气液并流方式测试催化剂催化活性,以考查载体孔结构对催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

氯铂酸, $\omega \geq 37\%$ (以 Pt 计), 沈阳有色金属研究院;陶瓷载体,自制。

1200C 型管式还原炉,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 质谱仪,美国 Thermo 公司;Autopore IV 9510 压汞仪,美国 Micromeritic 公司;XRD-6000 X 射线衍射仪,日本岛津公司;SUPERA55 场发射扫描电镜,德国蔡司公司;2920 化学吸附仪,美国 Micromeritic 公司;催化效率测试装置,自制。

1.2 催化剂制备

采用浸渍-气相还原法^[12]制备催化剂,研究采用五种不同孔结构疏水陶瓷载体,其中三种为 Z 型疏水陶瓷载体($\phi = 5$ mm 柱状,主要原料 ZrO₂,孔径范围 30~70 nm),分别命名为 Z-1、Z-2、Z-3,由于此类载体难以烧制至更小孔径,为扩展孔结构研究范围,另采用两种 A 型载体($\phi = 10$ mm 蜂窝状,主要原料 Al₂O₃,孔径范围约为 25 nm),分别命名为 A-1、A-2。由于 A 型催化剂难以用作测试静态接触角,采用 Z 型催化剂横断面测试静态接触角,测得其静态接触角均大于 145°。

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 10% (体积分数) 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)^[13]。

1.4 催化剂催化活性表征

采用气汽并流交换装置测试催化剂活性,其流程示意图示于图 1。填料柱及催化柱在 60 °C 下稳定加热,轻重水(D 丰度为 5%)在填料柱内循环,氢气由填料柱底部通入,通过填料柱并携带该温度下的饱和轻重水水蒸气进入催化柱,气汽交换后,冷凝分别获得气样及水样。氢气流速 4.23 L/min,催化剂用量 4.5 mL,催化柱柱径 30 mm,使用密度计测试水样密度,质谱仪测试气样氙丰度,使用催化交换活性 k_{ya} 来表征催化剂活性。

$$F = \frac{y - y_0}{y_\infty - y_0} \quad (1)$$

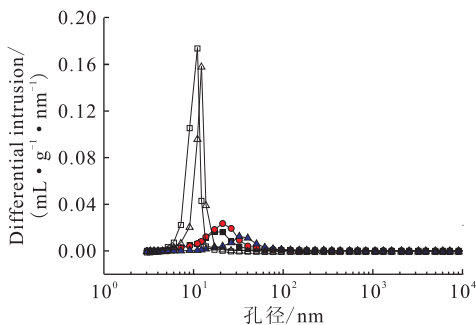
$$k_{ya} = \frac{v}{V} \ln\left(\frac{1}{1-F}\right) \quad (2)$$

式中: F 表示催化交换效率; y_0 、 y 、 y_∞ , 分别为反应前、后及反应达到平衡时气相中氙浓度; k_{ya} 为催化交换活性, s^{-1} ; v 为反应气体流速, L/min; V 为催化剂体积, L; F 为相应气体流速下对应催化交换效率。

表 1 载体孔结构性能

Table 1 Pore structure properties of various carriers

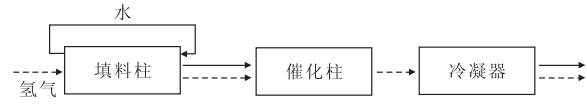
种类	平均孔径/nm	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔隙率/%	孔容/($mL \cdot g^{-1}$)	堆密度/($g \cdot mL^{-1}$)
Z-1	63.4	46.93	67.09	0.74	0.49
Z-2	52.3	90.94	76.81	1.19	0.37
Z-3	37.5	111.01	68.76	0.83	0.48
A-1	15.5	200.05	65.23	0.64	0.85
A-2	13.9	205.11	64.01	0.62	0.85



▲——Z-1, ●——Z-2, ■——Z-3, △——A-1, □——A-2

图 2 载体孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distribution diagram



虚线箭头——气相,实线箭头——液相

图 1 并流交换流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measuring catalytic activity

2 结果与讨论

2.1 载体孔结构的表征

五种载体孔结构性能列入表 1。相应孔径分布曲线示于图 2。由表 1 和图 2 可知:五种载体孔径分布均呈正态分布,其峰值变化规律与平均孔径值一致,A 型载体平均孔径明显小于 Z 型载体,随着孔径的减小,载体比表面积呈上升趋势;Z-1、Z-2 及 Z-3 载体孔径分布宽度基本一致,其孔径分布不及 A-1 及 A-2 载体集中,此外,Z-2 载体孔隙率明显高于其它载体,其堆密度亦明显低于其它两种 Z 型载体,Z-2 载体结构较为疏松。在孔隙率接近的情况下,通常载体孔径降低则比表面积增大,孔隙率增加有利于载体比表面积的进一步提升,因此与 Z-1 载体相比,Z-2 载体平均孔径下降比率较小而比表面积却增大近一倍。

2.2 催化剂孔结构对铂粒子负载影响

催化剂 XRD 衍射曲线示于图 3。由图 3 可知:Z-1 催化剂 XRD 曲线中呈现出明显的铂标志性 111 及 200 晶面峰,Z-2 及 Z-3 催化剂未检测出,表明 Z-2 及 Z-3 催化剂的铂粒子粒径较小,结晶不完善,难以检测;A-1 及 A-2 催化剂在铂 111 及 200 晶面峰处呈现与载体固有衍射峰的叠加峰,然而与其它三种催化剂不同,其 311 晶面峰不明显,因此其 111 及 200 晶面峰处并非铂衍射峰,推断蜂窝载体制得催化剂的铂粒子结晶完善度进一步降低。由于 XRD 曲线未呈现明显衍射峰,铂粒子粒径无法用 Sherrer 公式计算,将通过其它手段深入分析。

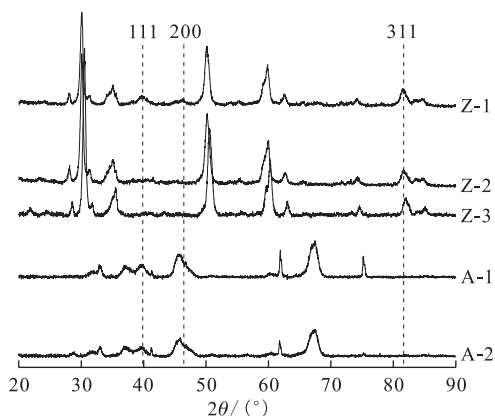
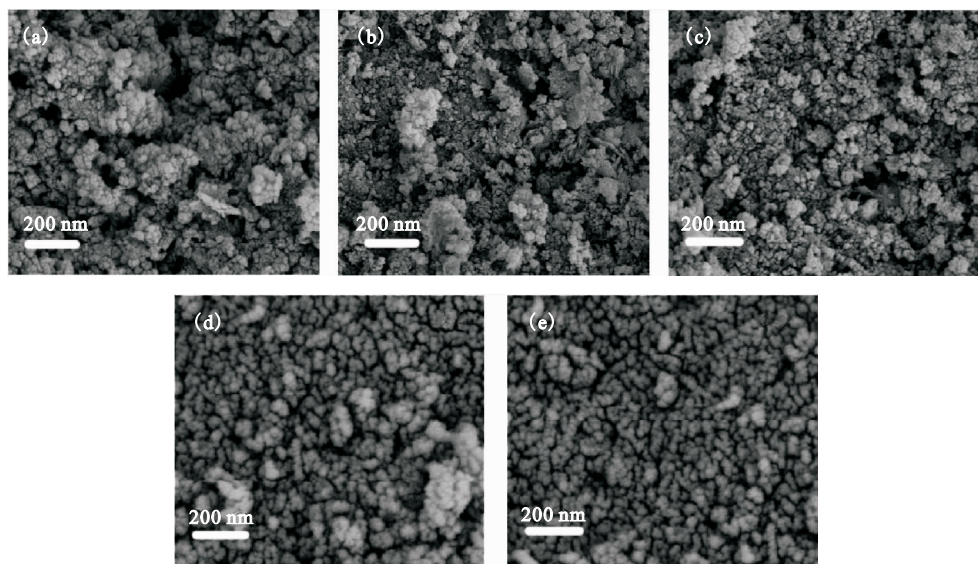


图3 催化剂 XRD 曲线

Fig. 3 XRD curves of various catalysts

催化剂 SEM 图片示于图 4。由于载体本身导电性差,加之多孔陶瓷载体结构较为疏松,喷金多次后其导电性能仍不够理想,因此扫描电镜图像放大倍率有限,难以观测到铂粒子,但可较清晰呈现出载体的孔结构。由图 4 可知:Z-1、Z-2、Z-3 载体结构较为疏松,孔隙大小不一,均匀度差,故在孔结构测试结果中此三种催化剂孔径分布宽度大;Z-3 载体平均孔径测得值最小,反映在 SEM 图像中其孔隙孔径略小于 Z-1、Z-2 载体,而 Z-1 及 Z-2 载体孔隙结构差距不明显;A-1、A-2 载体烧制紧密,孔隙小且均匀,孔径分布范围小,与孔结构测试结果一致。



(a)——Z-1,(b)——Z-2,(c)——Z-3,(d)——A-1,(e)——A-2

图4 催化剂扫描电镜图

Fig. 4 TEM of various catalysts

为进一步对铂粒子进行表征,采用化学吸附仪对铂粒子分散度、比表面积及粒径进行测试,结果列入表 2。由表 2 可知,随着载体比表面积的增大,铂粒子分散度增加,相应铂粒子粒径逐步下降。通常载体比表面积越大,越利于铂前驱体的均匀沉积,铂粒子分散度越高,验证了 XRD 分析中的推测,即 Z-1 催化剂铂粒子粒径最大,因此只有其可在 XRD 曲线中观测出明显的铂晶面衍射峰,Z-2 及 Z-3 催化剂铂粒子较 Z-1 催化剂有所降低,其铂晶面衍射峰已不明显,A-1 及 A-2 催化剂的铂粒径进一步降低,因此其 XRD 曲线中标志性的铂晶面峰均未能观测到。

表 2 铂粒子性能

Table 2 Performance of Pt particle

种类	铂分散度/ %	铂比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	铂粒径/ nm
Z-1	9.56	23.62	9.87
Z-2	10.26	25.35	9.20
Z-3	12.36	33.96	6.86
A-1	15.54	40.84	5.70
A-2	15.96	41.94	5.55

使用化学吸附仪测试催化剂 H_2 -TPR 曲线,结果示于图 5。由图 5 可知:由于载体原料均难以被 H_2 还原,因此还原曲线中所有峰均为铂前驱

体还原峰,曲线中的多个还原峰来自不同组分或不同价态的铂前驱体,如铂的氧化物 PtO_x 和氯化物 PtO_3Cl_2 [14-15] 等,其起始还原温度及还原峰温列入表 3。Z 型催化剂还原峰宽度较接近,A-1 及 A-2 还原峰宽度明显大于其余三种催化剂,表明 A 型催化剂铂前驱体分散度相对较高 [16]。对于 H_2 -TPR 曲线,通常起始还原温度及还原峰温度越低,表示还原越易发生。五种催化剂起始及还原峰温度随载体孔径的减小而降低,表明其还原困难度逐渐降低,铂前驱体分散度增加可使得其与还原气接触面积增大,利于还原反应的进行。随着载体孔径的减小,载体比表面积增大,利于铂前驱体的均匀负载,使得还原曲线呈现上述规律。

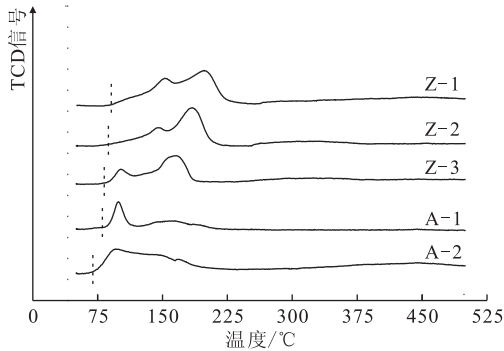


图 5 催化剂 H_2 -TPR 曲线

Fig. 5 H_2 -TPR curves of various catalysts

表 3 催化剂还原温度

Table 3 Reducing temperature of catalysts

样品	起始还原温度/°C	还原峰温/°C	终止还原温度/°C
Z-1	100	153,200	225
Z-2	77	145,183	210
Z-3	81	102,164	190
A-1	79	100,160	225
A-2	65	95,155	220

2.3 载体孔结构对催化剂催化活性的影响

在 4.23 L/min 气体流速及 4.5 mL 催化剂用量下,催化剂的催化交换活性 k_{ya} 列入表 4。由表 4 可知:Z-3 催化剂催化活性最优,其催化交换活性可达 6.45 s^{-1} ;Z-1 及 Z-2 催化剂活性接近且居中;A-1 及 A-2 催化剂的催化活性最差。铂粒子分散度是表征催化剂催化活性的重要指标,通常铂粒子分散度越高,可参与反应的活性位点越多,催化剂活性越强。A-1 及 A-2 催化剂铂粒子

分散度最高,然而其催化活性却相对最差,其原因推断为:载体孔径过小,虽其铂粒子分散度较高,然而水蒸气分子体积相对较大,从而使得反应气扩散入载体孔道难度加大,相较大孔径载体,反应气需要更多时间才可扩散入载体孔道内,相同时间内参与反应的活性位点总数较少,使得其催化活性较低。对于 Z-1、Z-2 及 Z-3 催化剂,随着载体比表面积的增加,催化剂催化活性增大,表明在此孔径范围内 (30~70 nm),孔径降低对反应气扩散的影响不明显,比表面积增大使得铂粒子分散度增加,利于催化活性的提升。

表 4 催化剂交换活性

Table 4 k_{ya} values of various catalysts

催化剂种类	F/%	k_{ya}/s^{-1}
Z-1	29.37	5.44
Z-2	29.11	5.39
Z-3	33.76	6.45
A-1	24.93	4.49
A-2	24.03	4.31

注:气体流速为 4.23 L/min, $V=4.5 \text{ mL}$

需要指出的是,Z-2 载体比表面积及铂分散度均高于 Z-1,然而其催化活性却未明显优于 Z-1 催化剂,测得 Z-2 催化剂的堆密度 (0.34 g/mL) 较 Z-2 载体 (0.37 g/mL) 有所下降,而其他催化剂的堆密度变化则不明显。测得 Z-2 催化剂的孔结构(比表面积 $38.54 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径 68.1 nm,孔隙率 64.48%,孔容 0.65 mL/g)与 Z-2 载体孔结构相差较大,Z-2 载体由于孔隙率高使得其载体孔结构强度较差,在催化剂制备过程中出现了并孔及孔坍塌,使得催化剂比表面积下降,催化剂催化活性难以提升。

3 结论

采用三种 Z 型疏水陶瓷载体及两种 A 型载体,经 XRD、SEM、 H_2 -TPR、CO 脉冲吸附等物性表征及催化剂催化活性测试,考察载体孔结构对催化剂性能的影响。结果表明:在 30~70 nm 平均孔径范围内,孔径下降有利于催化活性的提升;然而过低孔径 ($<20 \text{ nm}$) 不利于反应气在短时间内扩散至载体孔道内部发生反应,使得催化剂催化活性有所下降;此外,增加载体孔隙率虽然有助于提升载体比表面积,却使得载体孔结构强度差,对

提升催化活性无利。在本研究中,平均孔径为 37.5 nm、比表面积为 111.01 m²/g、孔隙率为 68.76%的载体制得的催化剂可取得最优催化效果,当气体流速为 4.23 L/min,催化剂用量为 4.5 mL时,其催化交换活性可达 6.45 s⁻¹。

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] 胡胜,熊亮萍,古梅,等. Pt-Ru 疏水催化剂制备及氢-水液相交换催化性能[J]. *原子能科学技术*, 2009, 43(4): 294-299.
- [5] 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]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34(20): 8723-8732.
- [6] 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: General*, 2009, 355(1-2): 115-122.
- [7] 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.
- [8] 但贵萍,王晓丽,邱咏梅,等. 耐温 800 °C 陶瓷疏水催化剂的研制[J]. *核化学与放射化学*, 2011, 33(3): 162-166.
- [9] 杨勇,王和义,杜阳,等. 用于含氙废气的无机载体疏水催化剂研制[J]. *核技术*, 2010, 33(3): 228-232.
- [10] 李俊华,康艺,韩延德,等. 用于氢-水同位素交换的 Pt/PTFE 类憎水催化剂的研制[J]. *核化学与放射化学*, 2001, 23(4): 224-229.
- [11] Hu Sheng, Hou Jingwei, Xiong Liangping, et al. Hydrophobic Pt with different carbon substrates for the interphase hydrogen isotope separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 77(c): 214-219.
- [12] Popescu I, Ionita Gh, Stefanescu 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.
- [13] Sadakane M, Chary K V R, Naresh D, et al. Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: a relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity[J]. *Catal Commun*, 2007, 8(3): 471-477.
- [14] Lin Zhu, Ji Qinglu, Ping Chen, et al. A comparative study on Pt/CeO₂ and Pt/ZrO₂ catalysts for crotonaldehyde hydrogenation[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, 361-362(c): 52-57.
- [15] Hwang Kyung-ran, Ihm Son-ki, Park Soon-chul, et al. Pt/ZrO₂ catalyst for a single-stage water-gas shift reaction: Ti addition effect[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 6044-6051.
- [16] 梁旭,李海涛,张因,等. 载体孔结构对丁炔二醇二段加氢 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂加氢性能的影响[J]. *分子催化*, 2009, 23(3): 209-214.