

还原温度对 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水 催化剂性能的影响

何建超, 王和义*, 肖成建, 李佳懋, 侯京伟, 夏修龙

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要: 为研究还原温度对 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水催化剂性能的影响, 以 200、225、250、275、300 °C 为还原温度, 氯铂酸-乙醇溶液为浸渍溶液, 采用浸渍-气相还原法制备 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水催化剂。利用接触角测试仪分析还原温度对催化剂疏水性能的影响, 利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)等表征手段分析所得催化剂的结构与组成, 并研究其氢-水液相催化交换(LPCE)性能。结果表明: 还原温度的变化对催化剂疏水性能没有影响; 还原温度 200、225 °C 时催化剂中 Pt 粒子团聚现象严重, Pt 粒子粒径大, 分散性差; 还原温度 250、275、300 °C 时催化剂中 Pt 粒子粒径分散性较好; 还原温度 275 °C 时催化剂中 Pt 粒子粒径较窄, 平均粒径最小, 为 6.2 nm。Pt 存在 Pt(0)、Pt(II) 和 Pt(IV) 三种价态, 还原温度 275 °C 下催化剂中 0 价 Pt 所占比例高达 72.50%, 还原程度高。LPCE 催化交换性能也表明, 还原温度 275 °C 时催化剂柱效率最高。揭示 275 °C 是所选取还原温度中的最佳还原温度。

关键词: Pt/PTFE/泡沫 SiC; 疏水催化剂; LPCE; 还原温度

中图分类号: O643.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)04-0309-07

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016037

Influence of Reduction Temperature on Performance of Pt/PTFE/Foam SiC Structured Hydrophobic Catalyst

HE Jian-chao, WANG He-yi*, XIAO Cheng-jian, LI Jia-mao, HOU Jing-wei, XIA Xiu-long

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: To study the influence of reduction temperature on the performance of Pt/PTFE/foam SiC structured hydrophobic catalyst, 200, 225, 250, 275, 300 °C were chosen as the reduction temperatures to prepare the different catalysts. The as-prepared catalysts were characterized by dynamic contact angle measurement, XRD, XPS, TEM, etc, moreover, their catalytic activity for LPCE was tested. Result shows that reduction temperature has no effect on the catalyst hydrophobicity. Bad dispersion and obvious aggregation are observed in the catalysts reduced by 200 °C and 225 °C. Among the five catalysts, the catalyst reduced by 275 °C has the least size distribution and the smallest average particle size of Pt particles.

收稿日期: 2016-04-19; **修订日期:** 2016-07-08

基金项目: 国家磁约束聚变能发展研究专项(2014GB111004)

作者简介: 何建超(1989—), 男, 四川绵阳人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业, E-mail: hejianchao12@hotmail.com

* **通信联系人:** 王和义(1966—), 男, 四川德阳人, 研究员, 长期从事氦气燃料循环等相关技术研究, E-mail: hywang@caep.cn

Three valences, Pt(0), Pt(II) and Pt(IV) exist in these catalysts, and Pt(0) is the key for catalytic isotope exchange. Pt(0) proportion of the catalyst reduced by 275 °C is the highest of the five ones. The catalytic activity of the catalyst reduced by 275 °C is also the highest for LPCE among these catalysts. Thus, 275 °C is the best one of the chosen reduction temperatures for Pt/PTFE/foam SiC.

Key words: Pt/PTFE/foam SiC; hydrophobic catalyst; LPCE; reduction temperature

蒸汽相催化交换(VPCE)、液相催化交换(LPCE)、联合电解催化交换(CECE)是实现水去氙化的三种主要工艺^[1-3]。由于氙的放射性、填料与催化剂混装等条件的影响,对反应所采用的催化剂载体耐辐照性能、机械性能等提出了一定的要求。

Pt/C/聚四氟乙烯(PTFE)催化剂有极好的疏水能力和耐辐照性能,且可以被负载于不同材质、形状、大小的支撑载体表面,制备成所需的规整催化剂^[4-6]。但在疏水处理过程中,容易导致PTFE沉积在催化剂表面,包裹住活性金属粒子,使活性金属比表面积降低,活性位点减少,催化剂活性降低^[7-8];采用金属作为支撑载体,易于加工成型,但在制备催化剂过程中容易受溶液酸碱环境的影响,导致载体在一定程度上被腐蚀,机械性能下降且容易掉粉,致使活性组分流失。

SiC具有耐高温、抗辐照、低膨胀、耐氧化、高热导率、高力学性能、耐酸碱腐蚀等特征。作为一种新型泡沫陶瓷,泡沫SiC还具有孔道分布均匀、气孔率高、相对密度小、比表面积大、对气体和液体有选择透过性等特征^[9-10]。

因此选用泡沫SiC作为载体制备的Pt/PTFE/泡沫SiC规整催化剂,不仅能克服金属载体存在的机械强度低、耐腐蚀差等缺点,而且能提高催化剂的耐辐照性能和活性组分实际负载量。另外,该种催化剂能改善LPCE反应中气-液分配性能,有效减轻反应过程的“液泛”现象,从而实现结构催化剂载体所需多种性能的统一^[11-12]。

在疏水催化剂的制备中,浸渍-气相还原法被认为是一种简单、高效的制备方法,适合催化剂的批量合成、还原。尺寸较大的催化剂和规整催化剂常选用浸渍-气相还原法进行制备^[13-16]。制备过程中,还原温度是很重要的影响因素:还原温度较低,可能致使Pt粒子未被完全还原充分,还原温度较高,则容易导致活性组分相互碰撞,致使晶粒长大。因此,针对特定的疏水催化剂,需进行还原温度影响的研究,以优选出合适的还原温度。

本研究选用新型泡沫SiC作为支撑载体,采

用聚四氟乙烯(PTFE)乳液进行疏水处理;选用氯铂酸-乙醇溶液为浸渍溶液,采用浸渍-气相还原法,并通过控制还原温度制备催化剂,研究不同还原温度对Pt/PTFE/泡沫SiC规整疏水催化剂的影响,并从中优选出合适的还原温度,为后续深入研究和优化该种催化剂提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

氯铂酸,分析纯, $w(\text{Pt}) \geq 37\%$;泡沫SiC(图1所示),直径 $\phi=1.5\text{ cm}$,高度 $h=5\text{ cm}$,平均孔径约 0.5 mm ,圆柱状,孔隙率大于 80% ,中国科学院金属研究所(沈阳);PTFE, Teflon DISP 40,固含量不小于 60.4% ,美国杜邦公司;乙醇,分析纯,广东光华科技股份有限公司;丙酮、盐酸,分析纯,成都联合化工试剂研究所;含氙水, 0.3% (摩尔分数),自制。



图1 泡沫SiC照片

Fig. 1 Image of foam SiC

DSA30 研究型接触角测试仪,德国克吕士公司;X'Pert PRO 多功能X射线衍射仪(XRD),荷兰帕纳科公司;6890N 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;Tecna G2 F20 S-TWIN 场发射透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪(XPS),英国Kratos公司。

1.2 载体的疏水处理

用稀盐酸和去离子水去除泡沫SiC表面的机械杂质,干燥;再用丙酮洗涤去除载体表面油污,干燥。

用去离子水对固含量不小于 60.4% 的 PTFE 乳液进行稀释,配制 10% 的 PTFE 乳液,超声分散 30 min,待用。

用配制的 10% PTFE 乳液浸渍清洗后的泡沫 SiC 载体 30 min,80 °C 干燥,以惰性气体为保护气,在真空高温烧结炉中程序升温进行热处理,使 PTFE 在亲水的泡沫 SiC 材料表面形成疏水层。采用 DSA30 研究型接触角测试仪测得处理后载体表面的接触角为 134°(图 2),表明载体为疏水材料($\geq 90^\circ$),且满足 LPCE 反应对催化剂载体的疏水性能要求($\geq 120^\circ$)。

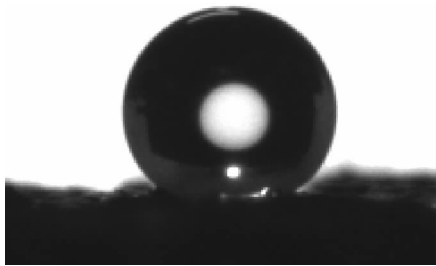


图 2 疏水处理后泡沫 SiC 的接触角

Fig. 2 Contact angle of foam SiC with hydrophobic treatment

1.3 催化剂的制备

配制 Pt 质量浓度为 7.4 g/L 的氯铂酸-乙醇溶液,连续 72 h 过量浸渍 PTFE/SiC,置于烘箱中 75 °C 干燥。将完全干燥后的催化剂置于管式炉中,以 200、225、250、275、300 °C 五种不同还原温度为实验变量,程序升温,在 $\varphi=1\%$ 的氢气氛围中还原 8 h,得到 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水催化剂。根据差量法可得催化剂中 Pt 质量分数约为 7%~9%。

1.4 催化剂表征

使用研究型接触角测试仪考察催化剂的疏水性能,测量方法为座滴法,角度计算采用 tangent method 1;使用 XRD 测试 Pt 晶粒形态及尺寸,Cu 靶,扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$;使用 TEM 分析活性组分的分布、粒径大小和粒径分布,加速电压 200 kV;使用 XPS 测试活性组分的价态分布和比例,Al 靶(1 486.6 eV,12 kV,15 mA),分析室本底真空 2×10^{-7} Pa,数据采用污染碳 C1s(284.8 eV)校正。

1.5 催化剂催化交换性能评价

采用自制装置考察催化剂的氢-水液相催化交

换性能,装置示意图示于图 3。本实验采用气-液逆流反应方式,含氮原料水从催化交换柱上部进入; $\varphi=99.999\%$ 的高纯氢作为原料气由交换柱下方进入。实验采用 80 °C 作为反应温度,进液流速选用 1.50 mL/min。根据文献[17—19]中的公式,催化剂的催化性能由交换柱的柱效率 η 来表示。

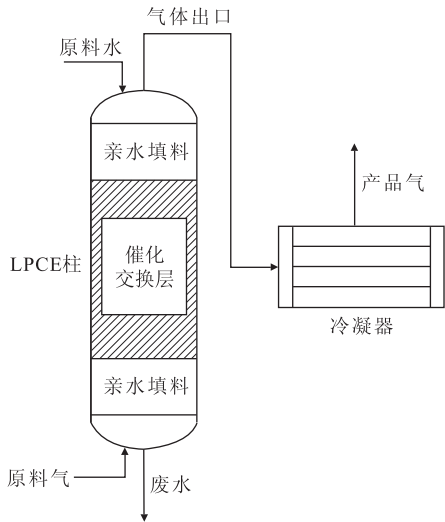


图 3 氢-水液相催化交换装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of measuring catalytic activity

2 结果与讨论

2.1 催化剂的疏水性分析

图 4 所示为不同还原温度下制备的催化剂动态接触角。还原温度 200、225、250、275、300 °C 时所制催化剂初始接触角分别为 134.8°、132.8°、135.1°、135.6° 和 138.0°,各初始接触角与 PTFE/

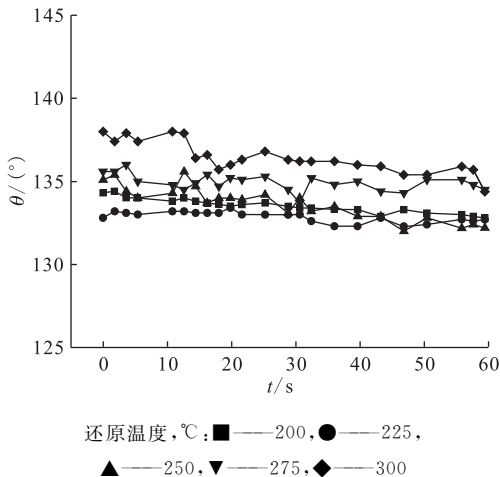


图 4 动态接触角

Fig. 4 Dynamic contact angles

泡沫 SiC 的初始接触角(134°)差异在 4°以内,考虑到仪器测量误差,可认为还原后的催化剂初始接触角与经过疏水处理后的泡沫 SiC 初始接触角接近;60 s 内,各催化剂的动态接触角曲线变化幅度均在 3°以内,变化不明显,且五种催化剂的平均接触角分别为 135.5°、132.5°、133.0°、134.8°和 136.2°,均拥有良好的疏水性。这表明 200~300 ℃的还原温度对催化剂疏水性能没有影响。

2.2 催化剂的晶态结构分析

图 5 所示为催化剂的 XRD 衍射曲线。通过与 SiC 的衍射峰进行对比,可以发现还原温度 300 ℃时催化剂在 2θ 角为 39.8°、46.2°、81.2°处分别出现了较为明显的 Pt(111)、Pt(200)和 Pt(311)晶面峰;还原温度 250 ℃和 275 ℃时催化剂在 2θ 角为 39.8°、46.2°处出现了 Pt(111)晶面峰和 Pt(200)晶面峰;225 ℃催化剂仅在 2θ 角为 39.8°处有 Pt(111)晶面峰存在;200 ℃催化剂则没有出现 Pt 的特征衍射峰。这表明还原温度越高时,催化剂中 Pt 粒子的结晶越完善,出现的晶面种类越多;还原温度较低时,活性组分的结晶性较差,结晶不完善,XRD 难以检测到 Pt 的特征衍射峰。

2.3 催化剂中 Pt 粒子价态分析

对 Pt/PTFE/泡沫 SiC 疏水催化剂表面铂价态分布进行测试,根据Pt价态的Pt 4f_{7/2}及Pt 4f_{5/2}

两组峰,可将 Pt 4f 区域的 XPS 曲线分为 2~3 对峰,其分峰曲线示于图 6。通过 XPS 结合能表的比对,其统计结果及价态含量比例列于表 1。

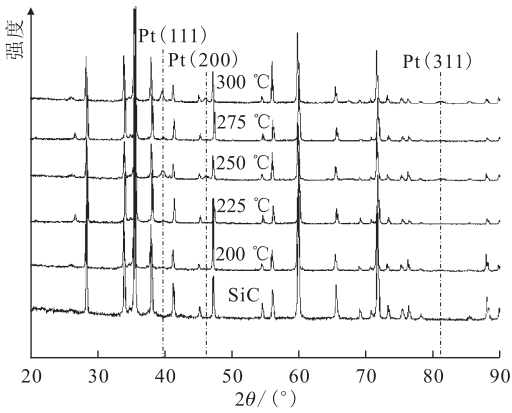
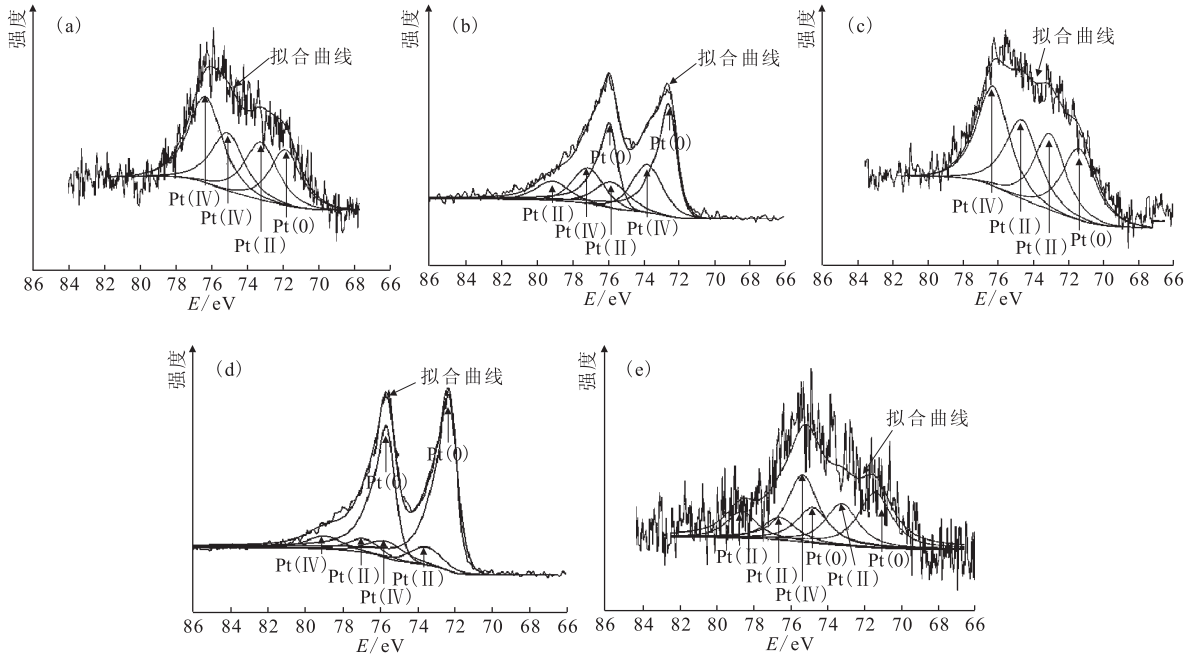


图 5 不同还原温度下 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整催化剂的 XRD 曲线
Fig. 5 XRD curves of catalysts with different reduction temperatures

经 225、250、275 ℃还原后的催化剂中,Pt 的主要价态为 0 价态,其比例分别为 43.30%、47.60%和 72.50%,说明在 275 ℃下催化剂还原很充分。200 ℃催化剂中,Pt 的主要价态为+4 价Pt,含量为 57.16%,而 0 价Pt 所占比例仅为



还原温度,℃:(a)——200,(b)——225,(c)——250,(d)——275,(e)——300
图 6 不同还原温度下 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整催化剂的 XPS 图谱
Fig. 6 XPS curves of catalysts with different reduction temperatures

表 1 不同还原温度下 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整催化剂铂粒子的价态

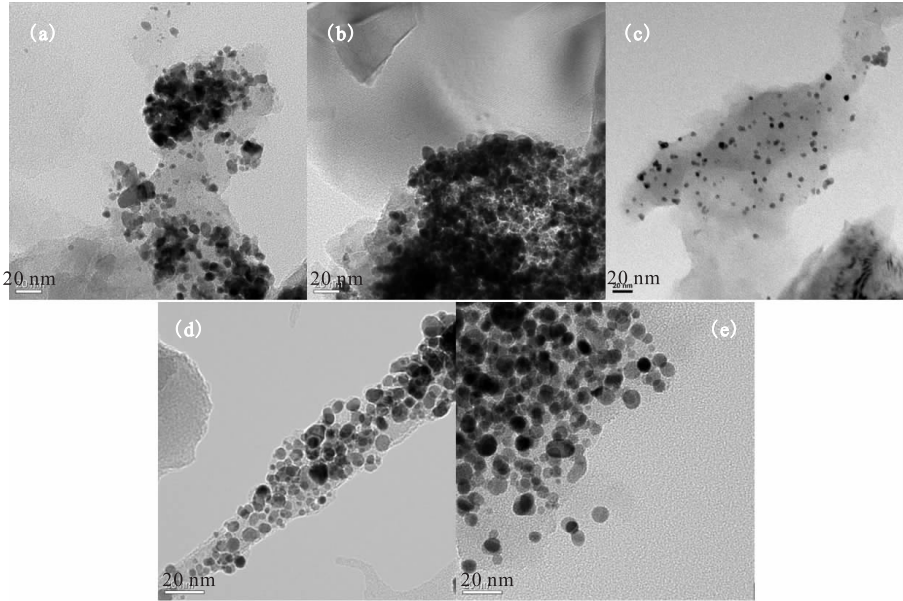
Table 1 Valences of Pt particles of catalysts with different reduction temperatures

还原温度/℃	价态	w(Pt)/%	还原温度/℃	价态	w(Pt)/%
200	Pt ⁰	20.39	275	Pt ⁰	72.50
	Pt ²⁺	22.45		Pt ²⁺	13.20
	Pt ⁴⁺	57.16		Pt ⁴⁺	14.30
225	Pt ⁰	43.30	300	Pt ⁰	23.07
	Pt ²⁺	14.30		Pt ²⁺	50.69
	Pt ⁴⁺	35.70		Pt ⁴⁺	26.24
250	Pt ⁰	47.60			
	Pt ²⁺	22.38			
	Pt ⁴⁺	30.02			

20.39%，这是由于 200 ℃ 的还原温度相对较低，催化剂中的活性组分并未得到充分还原。这一结果可与 200 ℃ 催化剂的 XRD 数据相互印证，表明 XRD 中 200 ℃ 催化剂没有出现 Pt 的特征峰是还原温度较低、结晶度不完善所致。300 ℃ 催化剂中，Pt 的主要价态为 +2 价 Pt，含量为 50.69%，0 价态含量为 23.07%。这是因为对管式炉进行通气时，炉内压强增大，PTFE 会在 300 ℃ 左右出现部分熔融（常规状态下 PTFE 的熔融温度为 327~342 ℃），从而包裹住 Pt 粒子，阻碍其进一步还原，故所得 Pt 的主要价态为 +2 价，而非 0 价态。因此，该种催化剂经 8 h 还原的最佳还原温度为 275 ℃，该温度下能得到还原较为充分的 Pt。

2.4 催化剂中 Pt 粒子微观结构

图 7 所示为不同还原温度下催化剂的 TEM 照片。由于 Pt 元素和 C、Si 元素的原子序数相差较大，因此它们的对比度较大。图 7 中粒径为微米级、颜色较浅的颗粒为较薄 SiC 载体；而粒径为微米级、颜色呈深黑色的颗粒，则是电子难穿透的较厚 SiC 载体；较小的纳米级黑色颗粒则为 Pt 金属粒子。通过对比可以发现：250、275、300 ℃ 催化剂中 Pt 粒子颗粒较小，其中 250 ℃ 催化剂中 Pt 粒子分布较均匀，且分散良好；275 ℃ 和 300 ℃ 催化剂中 Pt 粒子有明显的碰撞和重叠现象，分散性较差；200 ℃ 和 225 ℃ 催化剂中 Pt 粒子团聚现象严重，活性组分粒径较大，且较难发现分散性良好、分布均匀的区域。



还原温度，℃：(a)——200，(b)——225，(c)——250，(d)——275，(e)——300

图 7 不同还原温度下 Pt/PTFE/SiC 规整催化剂的 TEM 照片

Fig. 7 TEM images of catalysts with different reduction temperatures

对团聚现象较轻的催化剂中 Pt 粒子进行分析、统计,粒径分布示于图 8。通过对比图 8 可以发现,还原温度为 250 °C 和 275 °C 时,Pt 粒子的

粒径分布范围相同,其中 275 °C 下催化剂平均粒径最小,为 6.2 nm;还原温度为 300 °C 时,Pt 粒子的粒径分布最宽,平均粒径最大,为 7.4 nm。

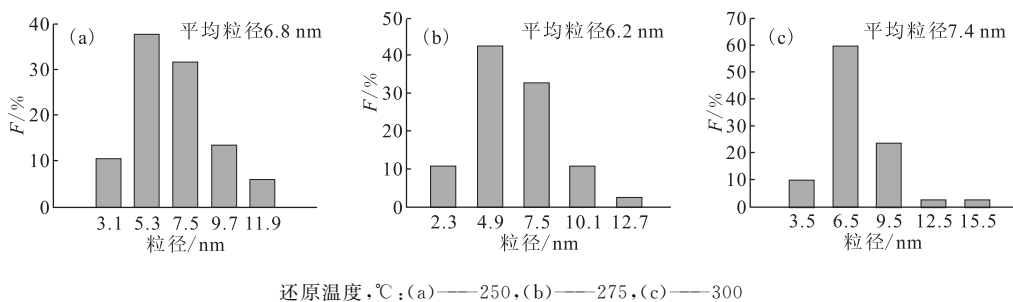


图 8 不同还原温度下 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整催化剂的粒径分布统计

Fig. 8 Pt particle size distributions of catalysts with different reduction temperatures

因此,综合 TEM 照片和粒径分布统计图,以 275 °C 作为还原温度制备 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水催化剂,能获得平均粒径较小的 Pt 粒子,但粒径分布范围和分散性却不如 250 °C 催化剂。这是因为在晶粒成型过程中,随着温度升高,活性组分被大量还原,粒径减小;但还原温度的升高,也会使 Pt 粒子运动越剧烈,从而发生相互碰撞、重叠,致使在温度过高时(300 °C)Pt 粒子粒径反而长大。

2.5 催化交换性能分析

在氢-水液相催化交换实验中,选用具有良好亲水能力的磷青铜 θ 环($\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)作为亲水填料,分别装填于柱顶和柱底作为液态水和原料气的分配器,同时亲水填料层也为液相转变为蒸汽相提供了转换场所。玻璃交换柱内径为 16 mm,装填区域总高度为 400 mm,装填方式采用“填料-催化剂……填料-催化剂-填料”这样的多层装填方式,其中催化层有效高度为 200 mm,催化剂与亲水填料的装填比为 1 : 1(体积比)。在进液流速(1.50 mL/min)和反应温度(80 °C)保持不变的情况下,对五种疏水催化剂进行性能考察,结果示于图 9。图 9 结果表明,在 0.5 ~ 3.0 L/min 风速条件下,还原温度 275 °C 时催化剂柱效率均优于其他催化剂,这是因为 275 °C 催化剂中 0 价 Pt 所占比例最高,粒子平均粒径最小。225 °C 催化剂中 Pt 粒子虽然团聚现象明显,粒子分散性差,但 0 价 Pt 所占比例高于 200 °C 和 300 °C 催化剂,因此催化剂柱效率高于后两者。200 °C 催化剂中 0 价 Pt 比例最低,+4 价 Pt 比例高,且 Pt 粒子团聚现象严重,因此催化剂柱效率最低。

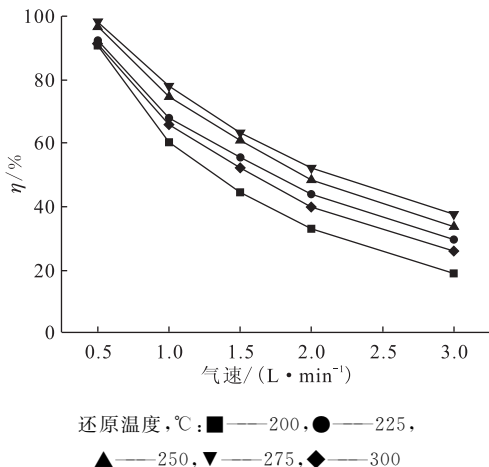


图 9 不同还原温度下 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整催化剂在 1.50 mL/min 水流速时的催化交换效率

Fig. 9 Performances of the catalysts with different reduction temperatures at 1.50 mL/min liquid flow rate

3 结 论

为优化 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水催化剂在 LPCE 中的催化交换性能,选取 200、225、250、275、300 °C 为还原温度,以浸渍-气相还原法制备五种不同催化剂,并进行物化性能和催化交换性能研究,得到如下结论:

(1) 在 200 ~ 300 °C 范围内,还原温度的变化并未影响 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水催化剂的疏水性能;

(2) 在一定还原温度范围内,随着还原温度升高,催化剂中 Pt 粒子还原程度提高,团聚现象减轻,粒径减小,但温度升高同样使 Pt 粒子运动

更剧烈,相互碰撞长大,因此温度过高时 Pt 粒子平均粒径反而大;

(3) 经 275 °C 还原得到的催化剂,能获得 0 价态比例高、粒径分布范围窄、平均粒径小的 Pt 粒子;

(4) 结合催化交换性能实验结果表明,275 °C 还原得到的催化剂具有较高的催化活性,这与 Pt 平均粒径大小和高比例的 0 价态 Pt 密切相关;因此,以 275 °C 作为还原温度制备 Pt/PTFE/泡沫 SiC 规整疏水催化剂,不仅能获得较理想的活性组分粒子,而且能提高氢-水液相催化交换性能。

参考文献:

- [1] 阮皓,李金英,胡石林,等. CECE 水-氢交换工艺[J]. 核化学与放射化学,2011,33(3):156-161.
- [2] 喻彬,唐涛,熊仁金,等. Ni 基催化剂的氢-水汽相催化交换性能[J]. 核化学与放射化学,2016,38(1):1-7.
- [3] 钟正坤,傅中华,王昌斌. 用于 LPCE 的有序床催化剂催化活性研究[J]. 核化学与放射化学,2015,37(6):425-428.
- [4] 但贵萍,杜阳,杨勇. 三种疏水催化剂耐氚辐照稳定性初步探究[J]. 核化学与放射化学,2007,29(1):44-47.
- [5] 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.
- [6] 毛世奇,郁婷婷,李洪,等. Pt/C/PTFE 疏水性催化剂的 H₂O-H₂ 同位素交换研究[J]. 核化学与放射化学,1990,12(2):107-112.
- [7] 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): 2264-2268.
- [8] 胡胜,肖成建,朱祖良,等. PTFE 含量对 Pt/C/PTFE 疏水催化剂氢水液相催化交换性能的影响[J]. 原子能科学技术,2007,41(5):527-532.
- [9] 刘霞,李洪,高鑫,等. 泡沫碳化硅陶瓷材料的研究进展[J]. 化工进展,2012,31(11):2520-2525.
- [10] 王慧,曾令可,张海文,等. 多孔陶瓷-绿色功能材料[J]. 中国陶瓷,2002,38(3):6-9.
- [11] 杨振明,田冲,矫义来,等. 泡沫碳化硅的制备及应用[J]. 化学反应工程与工艺,2013,29(3):269-275.
- [12] 杨晓丹,姜春海,杨振明,等. 泡沫 SiC 负载钴基结构化催化剂的制备及其催化性能[J]. 金属学报,2014,50(6):762-768.
- [13] 但贵萍,卢瑶章,邱永梅,等. 大粒径疏水催化剂的制备及氧化氚氢(HT)的性能研究[J]. 原子能科学技术,1999,33(1):13-18.
- [14] 但贵萍,杜阳,杨勇,等. ϕ 6 mm Pt-PTFE 疏水催化剂的研制[J]. 核化学与放射化学,2004,26(3):166-170.
- [15] 李永峰,张碧欣,文武,等. 无过渡涂层铂基整体式催化剂的制备和应用[J]. 现代化工,2014,34(8):110-113.
- [16] 李俊华,康艺,阮皓,等. H₂-H₂O 气液氢同位素交换反应中 Pt-SDB 憎水催化剂的制备[J]. 同位素,2001,14(3-4):161-165.
- [17] 叶林森,罗德礼,杨莞,等. 铂基疏水催化剂制备及其在氢-水液相催化交换中的应用[J]. 无机材料学报,2014,29(4):387-392.
- [18] 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.
- [19] 刘俊,罗阳明,傅中华,等. 氢-水液相催化交换床压力降及液泛研究[J]. 原子能科学技术,2003,37(5):434-437.