

纳米疏水催化剂 Pt/C/PTFE 的制备*

罗阳明 孙 颖 王昌斌 韩 军 刘 俊 付中华

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

摘要: 采用微乳液法制得粒径为 6~8nm 的 Pt 粒子, 控制 Pt 粒子沉积温度、载体成型压力及热处理过程制得纳米疏水催化剂 Pt/C/PTFE, 在氡同位素气-液交换过程中, 初步研究了其催化活性. 结果表明: 50℃ 条件下, 纳米粒子沉积法制得的 Pt/C/PTFE 的催化活性值 K_{ya} 比浸泡法的高 1 倍左右.

关键词: 微乳液; 纳米疏水催化剂; 气-液交换; 催化活性

PACC: 0660E; 8115H; 8220

中图分类号: TQ138.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2003)S0-0123-05

1 引言

纳米粒子本身所具有的小尺寸效应、表面界面效应, 决定其具有高的表面活性, 可作为高效催化材料. 纳米金属超微粒子催化剂已被列为新型催化剂而受到重视^[1~3]. 纳米催化剂可通过化学、物理方法制备. 微乳液法是制备纳米催化剂粒子的有效方法之一, 自 1982 年 Boutonnet 等^[4]首次用微乳液制备 Pt、Pd、Rh、Zr 等单分散纳米催化剂粒子以来, 该方法已得到普遍认可. 利用 W/O(water-in-oil)型微乳液体系的特点, 已有许多关于制备纳米催化剂的报道, 如 Ni、Co、Fe 等与 B 的复合催化剂^[5,6], Rh/SiO₂ 和 Rh/ZrO₂ 纳米催化剂^[7], Cu 纳米催化剂粒子^[8]等. 疏水催化剂 Pt/C/PTFE 在含氡水(或重水)提氡、含氡废水减容等较大的应用前景^[9~11], 这类疏水催化剂目前报道的均采用传统的浸渍法获得. 浸渍法具有工艺简单的优点, 但在制备高效催化剂特别是纳米催化剂方面存在局限性. 本文探索制备 Pt/C/PTFE 疏水催化剂的另一种方法. 首先用 W/O 微乳液制备出单分散的 Pt 纳米粒子, 然后再将 Pt 纳米粒子均匀沉积在载体上, 制备纳米催化剂 Pt/C/PTFE, 研究了纳米 Pt 粒子的制备条件, 在载体上的沉积速率, 初步考察了 Pt/C/PTFE 的催化性能.

2 实验

2.1 试剂和仪器

试剂为 CTAB(十六烷基三甲基溴化胺)、C₈H₁₇OH(正辛醇)、氯铂酸、水合肼和溶剂, 均为分析纯. 载体为椰壳活性炭(250 目, 比表面为 910m²/g)和 PTFE(聚四氟乙烯)粉末. 设备为超声波分散器、恒温器、催化剂成型模具等.

2.2 纳米 Pt 粒子的制备

选择 CTAB 与 C₈H₁₇OH 之比为 1:5, 水含量 10wt%, Pt 量为 0.02wt%, 水合肼为还原剂, 其用量为整个样品体积的 3%左右, 在室温和超声波分散条件下, 制备了粒径为 6~8nm 的 Pt 纳米粒子.

2.3 纳米疏水催化剂 Pt/C/PTFE 制备

将单分散的 Pt 纳米粒子的有机溶液用一定量的无水乙醇稀释后, 加入一定量的椰壳活性炭和 PTFE 的混合载体, 在搅拌和加热同时作用下, 通过溶剂蒸发, 使 Pt 纳米粒子均匀沉积在载体上. 进一步成型和热处理, 制备了 Φ 2mm 圆柱状的 Pt/C/PTFE 疏水催化剂.

* 中国工程物理研究院基金资助项目(编号:200020535)

罗阳明 男, 1964 年出生, 副研究员, 主要从事无机超微材料研究.

2002-09-16 收到

2.4 测试

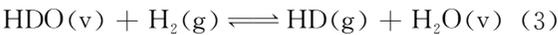
采用日立公司生产的 TEM-1000X 型透射电镜测定 Pt 粒子粒径大小,利用 S-450 扫描电子显微镜观察了 Pt/C/PTFE 断面形貌,ZXF-04 自动吸附仪测定了其比表面,沉积在载体上的 Pt 粒子的量用万分之一天平称量测定.

2.5 Pt/C/PTFE 催化活性计算

以氢同位素气-液交换反应为例,在 HDO(含氘水)溶液中,通入 H_2 ,在疏水催化剂作用下,HDO 中的氘转化成 HD(氘化氢)形式,并发生如下的化学反应:



反应式(1)由下列两个反应步骤组成:



反应式(2)发生在气-固界面上气-液交换反应,反应式(3)发生在催化剂活性中心上的催化交换反应.对气-液逆流同位素交换反应,催化活性常用反应总传质系数 K_{ya} 表示:

$$K_{ya} = \frac{G}{V} NTU \quad (4)$$

式中 G 为 H_2 流量 ($m^3 \cdot s^{-1}$); V 为催化床体积 (m^3); NTU 为传质单元数.

$$NTU = \frac{y_b - y_t}{(y_b - y_b^*) - (y_t - y_t^*)} \ln \left(\frac{y_b - y_b^*}{y_t - y_t^*} \right) \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{(1-y)x}{y(1-x)} \quad (6)$$

式中 x, y 分别为气相和液相中氘的摩尔分数; α 为分离因子;下标 t, b 分别表示催化交换床的顶部和底部.在自行设计的气-液催化交换玻璃系统上,研究了纳米 Pt/C/PTFE 疏水催化剂在 HDO- H_2 体系中的催化活性.用 Finganc 公司生产的 delta E 质谱计测定 HD 与 H_2 比值,依据不同条件下的 HD 浓度,计算催化活性值 K_{ya} .

3 结果与分析

3.1 纳米 Pt 粒子的制备

在 W/O 型微乳液法制备纳米粒子过程中,微乳液“水池”水核半径 R 大小决定了粒子粒径大小,同时微乳液界面强度大小也可能影响制备粒子的大小、均匀性.而水核半径的大小由水含量多少决定,也就是由水含量与表面活性剂摩尔比 w 决定.选择了几种 w 值进行实验,研究水含量对 Pt 纳米粒子大小的影响,结果见图 1.从图 1 透射电镜图看到,随着 w 值增加,也就是水含量增加,Pt 粒子粒径增大较明显.主要原因是:微乳液中,水通常以束缚水和自由水两种形式存在,随着水含量增加,微乳液的结构发生变化,由 W/O 型转变成连续型,束缚水逐渐饱和,自由水的比例增大,使得界面的强度变小,从而影响产物粒子的大小及均匀性.本实验选择水含量 10% (wt) 制得了粒径为 6~8nm 的 Pt 粒子.

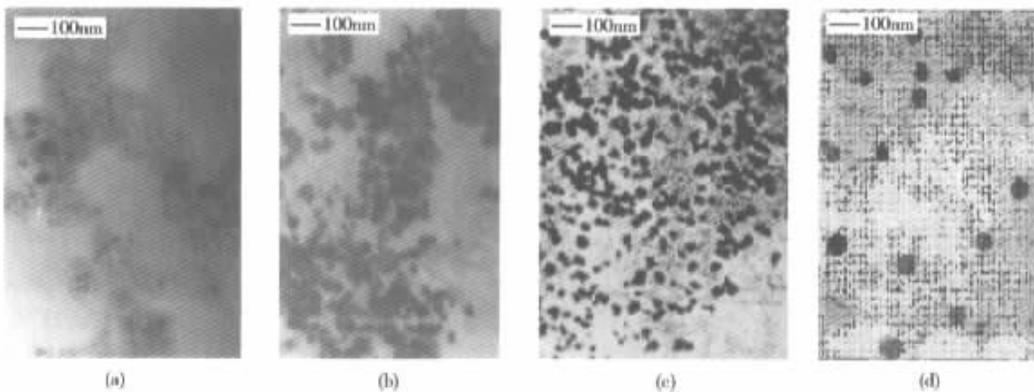


图 1 不同水含量制得的 Pt 粒子透射电镜图 (a) $w=5$; (b) $w=10$; (c) $w=15$; (d) $w=20$

Fig. 1 TEM photograph of Pt particles in the different water content (a) $w=5$; (b) $w=10$; (c) $w=15$; (d) $w=20$

3.2 纳米 Pt 粒子的沉积量随时间变化关系

将含有单分散纳米 Pt 粒子的有机溶剂用一定量无水乙醇稀释. 乙醇的作用一方面使保护在纳米 Pt 粒子外层的表面活性剂溶解, 溶液粘度变小, 使得纳米 Pt 粒子具有一定的沉积速率, 另一方面有利于溶剂蒸发. 加入一定量载体于含有 Pt 粒子的乙醇溶液中, 不同时间, 不同温度条件下, 取出载体烘干称重, 确定载体上沉积的纳米 Pt 粒子量的变化. 实验结果见图 2, 从图 2 可以看到, 常温下, 1~5h 内, 纳米 Pt 粒子在载体上的沉积量随时间线性增加, 说明此段时间内的沉积速率基本上恒定. 随着时间增长, 沉积速率下降, 沉积量增加缓慢, 并几乎达到稳定值. 说明一部分粒径小的粒子沉积非常慢, 较难沉积. 随着温度升高, 沉积速率增加, 达到沉积量恒定的时间缩短, 并且沉积量增加不是均匀的. 这主要是温度升高, 粒子之间的碰撞加剧, 粒子碰撞的结果形成 Pt 粒子的团聚体, 造成沉积速率增大. 从提高催化剂性能上考虑, 希望 Pt 粒子以单分散分布于载体上. 因此选择常温自然沉积有利, 另外, 温度低, 沉积速率慢并且溶剂蒸发速度慢, 催化剂的制备周期长, 实验选择的溶剂蒸发温度为 35℃.

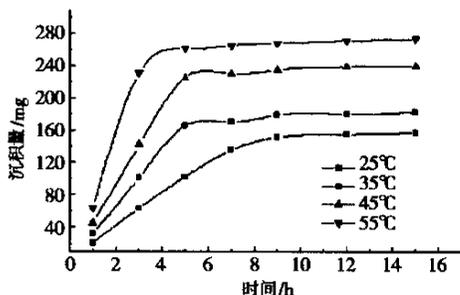


图 2 纳米 Pt 沉积量与时间、温度关系

Fig. 2 Relation of nano-Pt deposited quantities and time and temperature

3.3 成型压力对载体比表面的影响

载体为椰壳活性炭粉与 PTFE(聚四氟乙烯)粉的组合体, 通过将少量的椰壳活性炭和 PTFE 粉混合研磨制得. 加入活性炭是为了增大载体比表面而有利于 Pt 粒子的分散. PTFE 起疏水作用, 在成型过程中又起粘接剂作用. 在制备纳米型催化剂中, 载体的比表面是重要的参数. 载体的比表面大, 纳米 Pt 粒子分散度高, 从而提高其催化性能. 基于上述

考虑, 在不同成型压力(模具上施加不同重量的压头)下, 研究了载体成型前后的比表面变化情况. 结果见图 3. 图 3 中压力为 0 时是 PTFE 与活性炭混合均匀后粉体的比表面. 随着压力增大, 比表面下降. 在 1MPa 时, 得到的压制体强度不好, 易破碎, 说明成型压力不够. 随着压力增大, 压制体强度增加, 在 1.5~2.5MPa 范围内, 得到的压制体均有一定强度, 不易破碎. 为了保证催化剂在使用时不粉化、破碎和具有尽量高的比表面, 实验选择成型压力为 1.5MPa.

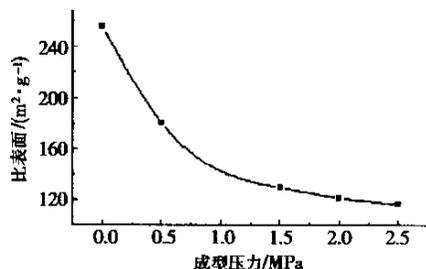


图 3 比表面与载体成型压力关系

Fig. 3 Relation of ratio of surface and pressed pressure of the carrier

3.4 Pt/C/PTFE 催化活性

影响疏水催化剂催化活性的因素较多, 如载气流速、气-液比、温度、压力、疏水催化剂的填充方式等. 本文初步研究了载气流速和温度对纳米 Pt/C/PTFE 疏水催化剂催化性能的影响. 图 4 为在不同温度下, 载气流速与催化活性值 K_{ya} 的关系, K_{ya} 大, 表示催化活性高. 随着载体流速增加, K_{ya} 也增加, 在载气流速一定条件下, 反应温度对 K_{ya} 影响明显, 温度升高, K_{ya} 增大. 在高温 75℃ 下, K_{ya} 增加趋势减弱. 图 5 为两种不同工艺制得的 Pt/C/PTFE 疏水催化剂的载气流速与 K_{ya} 的关系.

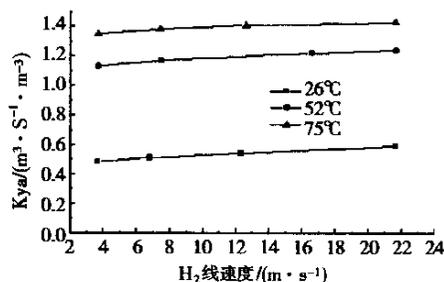


图 4 H₂ 气体流速与催化活性关系

Fig. 4 Relation of H₂ flow velocity and catalytic activities

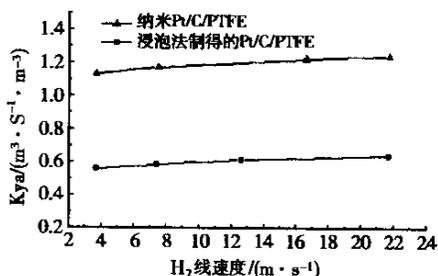


图 5 H₂ 气体流速与催化活性关系

Fig. 5 Relation of H₂ flow velocity and catalytic activities

可以看到,采用纳米粒子沉积法制得的 Pt/C/PTFE 的 K_{ya} 值比浸泡法工艺的高出近 1 倍,这说明纳米 Pt/C/PTFE 比传统工艺制得的 Pt/C/PTFE 有较高的催化活性.两种不同制备工艺是造成催化活性差异的主要原因.影响疏水催化剂性能的其他因素待进一步研究后,才能评价其综合性能.

4 结论

采用微乳液法制备了粒径 6~8nm 的 Pt 纳米粒子,并将其成功应用于 Pt/C/PTFE 纳米疏水催化剂的制备.氢同位素气-液催化交换实验表明:Pt/C/PTFE 纳米疏水催化剂的催化活性值比浸泡法工艺的高近 1 倍.

参考文献

[1] Feng Lijuan, Zhao Yujing, Chen Songying. Ultrafine particle catalysts. *Petroleum Chemical Industry*, 1991, 20(9): 89 (in Chinese) [冯丽娟, 赵宇靖, 陈诵英. 超细粒子催化剂. *石油化工*, 1991, 20(9): 89]

[2] Min Enze. Some research fields about exploiting new technology in petroleum chemical industry catalysts. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 1991, 7(4): 319 (in Chinese) [闵恩泽. 开发石油化工催化剂新技术的一些科研领域. *化学反应工程与工艺*, 1991, 7(4): 319]

[3] Chen Qingling. The exploitation situation and progress in new type catalytic materials. *Chemical Industry and Technology Progress*, 1990, (3): 5 (in Chinese) [陈庆龄. 新型催化材料的开发动向与进展. *化工进展*, 1990, (3): 5]

[4] Boutonnet M, Kizling J, et al. The preparation of monodisperse colloidal metal particle from microemulsions. *Colloids and Surface*, 1982, 5: 209

[5] Nagy J B. Multinuclear NMR characterization of microemulsions; preparation of monodisperse colloidal metal boride particles. *J Colloid and Surfaces*, 1989, 35: 201

[6] Zhang Chaoping, Deng Wei, Hu Lin, et al. Preparation of ultrafine Ni-Fe composite particles. *Journal of Inorganic Material*, 2001, 16(3): 481 (in Chinese) [张朝平, 邓伟, 胡林, 等. 微乳液法制备超细 Ni-Fe 复合物微粒. *无机材料学报*, 2001, 16(3): 481]

[7] Masahiro Kishida, Takashi Fujita, Kazuyuki Umakoshi, et al. Novel preparation of metal-supported catalysts by colloidal microparticles in a water-in-oil microemulsion. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995: 763

[8] Qiu Sunqing, Dong Junxiu, et al. Preparation of Cu nanoparticles from water-in-oil microemulsion. *J Colloid Interface Sci*, 1999: 216

[9] Dammian M, et al. Tritium and hydrogen extraction plants for atomic power reactor. *Sulzer Techno Rev*, 1972, 4: 283

[10] Holtslander W J, Harrison T E, et al. Recovery and packing of tritium from candian heavy reactor. *Fusion Technol*, 1985, 8: 2473

[11] Kenji Takeshita, et al. Application of H₂/HTO isotopic exchange method to recovery of tritium from waste water generated in spent nuclear fuel reprocessing plant. *Fusion Technol*, 1995, 28(10): 1572

Preparation of Pt/C/PTFE Nano-Hydrophobic Catalyst*

Luo Yangming, Sun Ying, Wang Changbin, Han Jun, Liu Jun and Fu Zhonghua

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

Abstract: Pt particles with size of approximate 6~8nm are prepared by the method of microemulsion reaction. Through controlling suitable conditions such as deposited temperature of Pt particles, pressed pressure of carrier and heated treat process of catalysts, Pt/C/PTFE nano-hydrophobic catalyst are prepared. In the hydrogen isotope gas-liquid exchange process, its catalytic activities are tested. The results show that the catalytic activities data K_{ya} of nanohydrophobic is high one times than that of Pt/C/PTFE by the immersion method.

Key words: microemulsion; nano-hydrophobic catalyst; gas-liquid exchange; catalytic activities

PACC: 0660E; 8115H; 8220

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0123-05

* Project supported by Foundation of China Academy of Engineering and Physics(No:20020535)

Luo Yangming male, was born in 1964, associated professor. He is engaged in the research on inorganic ultrafine materials.

Received 16 September 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics