

浸渍法制备2 mm粒径Pt-SDB疏水催化剂的研究 ——竞争吸附剂的影响

苏亚星, 胡石林, 刘亚明, 黄 丽

中国原子能科学研究院, 北京

收稿日期: 2022年2月14日; 录用日期: 2022年3月1日; 发布日期: 2022年4月7日

摘 要

以粒径为2 mm的球形聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB)为载体, 分别用不同浓度的柠檬酸、马来酸、酒石酸和草酸作为竞争吸附剂, 浸渍法制备了Pt-SDB疏水催化剂。为了探究竞争吸附剂所产生的影响, 使用透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、催化剂催化交换效率(η)等对催化剂进行综合表征。结果表明, 当柠檬酸、马来酸、酒石酸和草酸作为竞争吸附剂时, 对柠檬酸、马来酸和酒石酸而言, 其最佳的预浸渍浓度为0.1 mol/L, 对草酸而言最佳的预浸渍浓度为0.2 mol/L; 在实验所用到的竞争吸附剂中, 草酸的效果相比其他更好, 能够将Pt晶粒平均尺寸从7.45 nm减小到2.14 nm, 将零价铂含量从19.37%提高到64.94%, 催化剂催化效率从52%提高到89%。

关键词

竞争吸附剂, Pt-SDB, 疏水催化剂, 氢同位素分离

Study on Preparation of 2 mm Pt-SDB Hydrophobic Catalyst by Impregnation —Effect of Competitive Adsorbent

Yaxing Su, Shilin Hu, Yaming Liu, Li Huang

China Institute of Atomic Energy, Beijing

Received: Feb. 14th, 2022; accepted: Mar. 1st, 2022; published: Apr. 7th, 2022

Abstract

Using spherical SDB with a particle size of 2 mm as the carrier, different concentrations of citric acid, maleic acid, tartaric acid and oxalic acid were used as competitive adsorbents to prepared

Pt-SDB hydrophobic catalysts by the impregnation method. In order to study the influence of competitive adsorbents on the Pt-SDB hydrophobic catalyst, TEM, XRD, XPS and catalyst catalytic efficiency (characterized by catalytic exchange efficiency η) are used to comprehensively characterize the catalyst. The results show that when citric acid, maleic acid, tartaric acid and oxalic acid are used as competitive adsorbents, for citric acid, maleic acid and tartaric acid, the best pre-impregnation concentration is 0.1 mol/L; for oxalic acid, the best pre-impregnation concentration is 0.2 mol/L, and the effect of 0.1 mol/L oxalic acid is also good; among the competitive adsorbents used in the experiment, the effect of oxalic acid is better than others, which can reduce the average Pt crystal grain size from 7.45 nm to 2.14 nm, the zero-valent platinum content was increased from 19.37% to 64.94%, and the catalytic efficiency was increased from 52% to 89%.

Keywords

Competitive Adsorbent, Pt-SDB, Hydrophobic Catalyst, Hydrogen Isotopes Separation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水氢同位素交换技术对我国核工业的发展具有十分重要的意义,其在重水脱氘、重水升级等方面都有应用[1]。目前,可用于水-氢同位素交换的技术途径主要包括蒸汽相催化交换、水氢同位素液相催化交换以及组合电解催化交换等。在这三种技术途径中,后两种工艺都必须使用疏水催化剂,由此可见性能优良的疏水催化剂是该工艺进一步发展和应用的前提。当下广泛应用的疏水催化剂有 Pt-PTFE、Pt-C-PTFE 和 Pt-SDB 三种类型,其中聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB)作载体具有比表面积大、疏水性能优越、抗压强度高优点, Pt-SDB 疏水催化剂已成为重点研究与应用的种类[1] [2] [3] [4]。然而以贵金属铂作为活性组分的 Pt-SDB 催化剂始终存在制备成本较高的问题,铂的负载量、铂粒子分散度、尺寸以及零价铂含量都影响疏水催化剂活性的重要因素[5]-[10]。研究表明,水氢交换反应的催化效率取决于铂的还原程度即零价铂的含量;此外,实验发现随着 Pt 晶粒尺寸的减小,疏水催化剂的活性升高[11];因此尽可能提高零价铂含量以及减小铂晶粒大小都是间接降低催化剂制备成本的方法。而在浸渍法制备 Pt-SDB 疏水催化剂的过程中,浸渍过程很大程度上决定了活性组分 Pt 的分布,而竞争吸附剂的添加可以先占据载体的一部分吸附位点,再浸渍活性组分前驱体溶液,从而能够改变活性组分的分布[12]。因而本工作主要研究竞争吸附剂对水氢交换过程中 Pt-SDB 疏水催化剂性能的影响。本课题研究目的为:1) 通过在催化剂制备过程中添加竞争吸附剂,分析其对零价铂含量和 Pt 晶粒大小的影响;2) 测试不同条件下所制备的 Pt-SDB 疏水催化剂活性,分析其对竞争吸附剂的影响;3) 通过本研究为低成本、高活性的 Pt-SDB 催化剂的制备和 Pt-SDB 催化剂的应用提供有力技术支撑。

2. 实验部分

2.1. 仪器与材料

无水乙醇(C_2H_5OH),分析纯,北京化工厂;柠檬酸($C_6H_8O_7$)、马来酸($C_4H_4O_4$)、酒石酸($C_4H_6O_6$)、草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$),分析纯,麦克林试剂公司;氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $\omega(Pt) \geq 38\%$),贵研铂业股份有限公司;SDB 载体,自制。

1200℃管式还原炉，天津中环实验电炉股份有限公司；DZX-6210B型真空干燥箱，上海福玛实验设备有限公司；DMA5000型密度计，奥地利Anton Paar公司；Mat253型质谱仪，美国Thermo Fisher公司；XRD-6000X射线衍射仪，日本岛津公司；PHI Quantera II型X射线光电子能谱(XPS)，日本ULVAC-PHI公司；催化效率测试装置，自制。

2.2. Pt-SDB 疏水催化剂的制备

所用载体为粒径为2 mm的SDB球形载体，我们采用分步浸渍法制备Pt-SDB催化剂[13]。即先用竞争吸附剂浸渍载体一段时间，再用氯铂酸溶液浸渍，最后用氢气在管式还原炉中高温还原12 h，氮气保护冷却至室温取出来即可[14]。

2.3. 催化剂活性测试

在对催化剂的性能进行检测时，使用水汽并流交换设备来进行，参考图1。氢气线速度为0.1 m/s，催化剂使用量为2.5 ml，在发生反应前，装置通入60℃的恒温水，对催化柱以及填料柱进行加热，氢气从水汽饱和器底部通入，并将温度为60℃的饱和轻重水水蒸汽带入催化柱，在进行交换反应后得到水样和气样。在对水样密度和气样的氘丰度进行测量时，分别用密度计和质谱仪来进行操作，使用 η 来表示催化剂的活性：

$$\eta = \frac{y_i - y_0}{y^* - y_0} \quad (1)$$

$$y^* = \frac{x}{\alpha - (\alpha - 1)x} \quad (2)$$

其中： η 表示催化交换效率， α 表示的是分离系数， x 表示在发生同位素换位反应之前和之后气体冷凝液中氘原子百分含量； y_0 表示催化柱进口的氘原子百分含量、 y_i 表示催化柱出口的氘原子百分含量； y^* 为达平衡时催化柱进出口气体中的氘原子百分数。

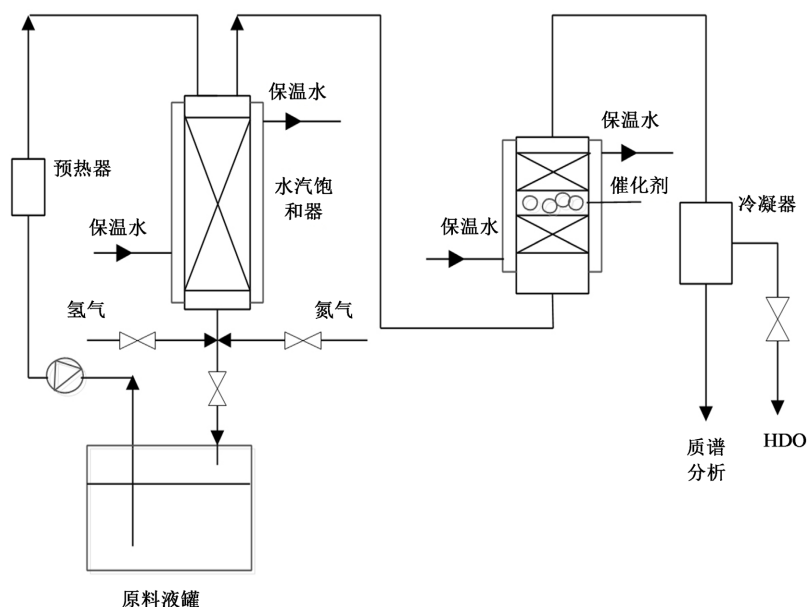


Figure 1. Flow sheet for measuring performance of Pt-SDB catalyst
图 1. Pt-SDB 催化剂性能测试流程图

3. 实验部分

3.1. 柠檬酸作为竞争吸附剂对 Pt-SDB 疏水催化剂的影响

3.1.1. TEM 表征

图 2 表示浓度不同的柠檬酸预浸渍所制备的粒径 2 mm 的 Pt-SDB 催化剂的 TEM 图, 从图 2 可以看出, 对没有经过柠檬酸预浸渍的 Pt-SDB 催化剂而言, Pt 晶粒有轻微团聚现象, 分布较不均匀且 Pt 晶粒尺寸大小不一。经过 0.1 mol/L 和 0.2 mol/L 柠檬酸预浸渍后, Pt 晶粒分散状况改善, 分布得更加均匀。其中浓度为 0.1 mol/L 的柠檬酸的样品铂晶粒最小, 分散度也更高, 可以预测其相对应的催化剂催化性能更好, 这是因为合成的 Pt 粒子粒径越小, 比表面积越大, 提供的交换活性位点数就越多, 从而提高了交换效率[11]。相反, 0.3 mol/L 柠檬酸预浸渍的催化剂样品相比未添加竞争吸附剂的对照组样品, Pt 晶粒尺寸却增大了。由此可见, 使用柠檬酸作竞争吸附剂存在最佳的预浸渍浓度, 浓度过高时会造成催化剂性能下降; 对柠檬酸而言, 其较好的预浸渍浓度应为 0.1 mol/L。

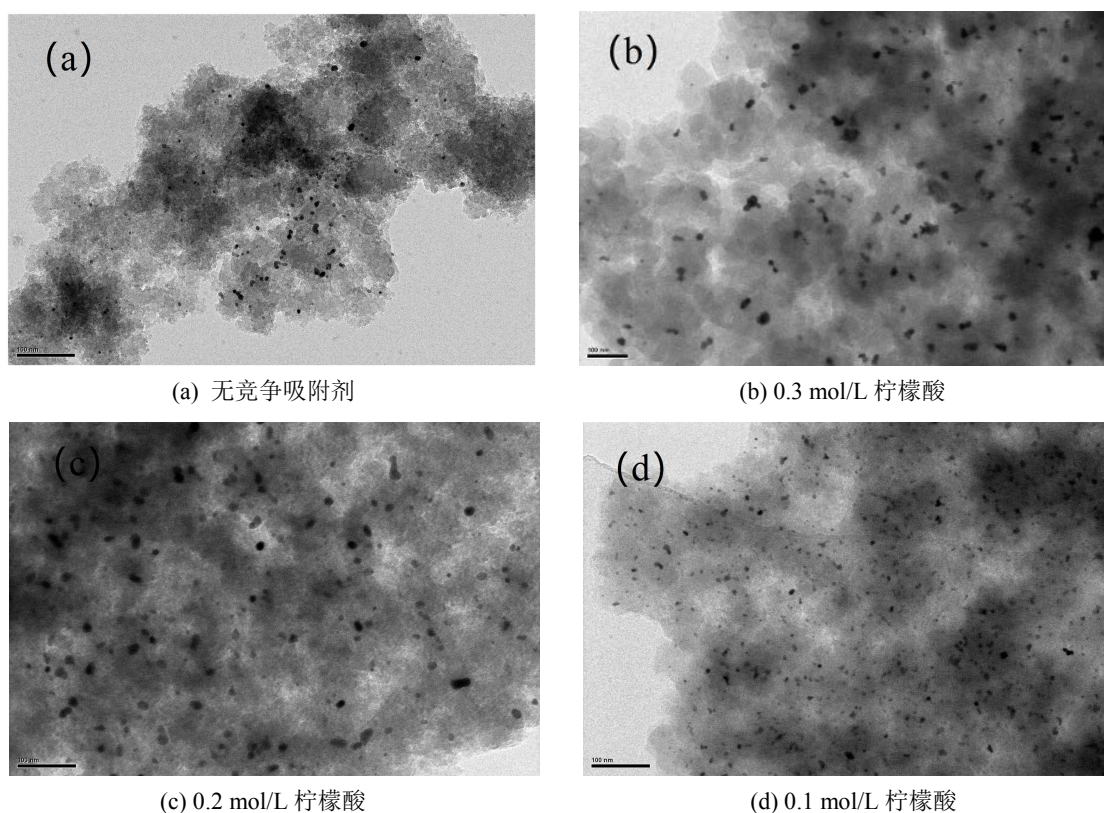
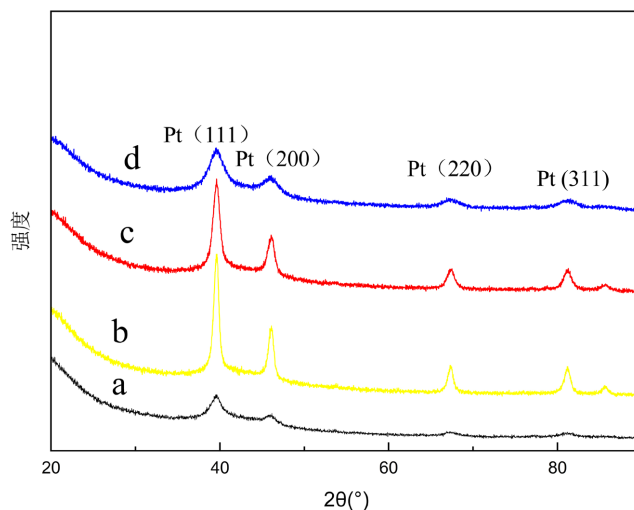


Figure 2. TEM diagram of Pt-SDB catalysts prepared with citric acid as competitive adsorbent

图 2. 柠檬酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 TEM 图

3.1.2. XRD 表征

图 3 为不同浓度柠檬酸作为竞争吸附剂制备的粒径 2 mm 的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图。根据图 3 可以观察到 39.7° 、 46.2° 、 67.6° 以及 81.2° 出现明显的金属 Pt 衍射峰, 分别对应 Pt 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 是典型的面心立方结构[15]。使用 Sherrer 公式估算出 Pt 晶粒的平均粒径, 如表 1 所示。其中 0.1 mol/L 柠檬酸作为竞争吸附剂所制备的催化剂 Pt 晶粒也最小, 从未添加竞争吸附剂的 7.5 nm 减小到 4.9 nm。



(a) 无竞争吸附剂; (b) 0.3 mol/L 柠檬酸; (c) 0.2 mol/L 柠檬酸; (d) 0.1 mol/L 柠檬酸。

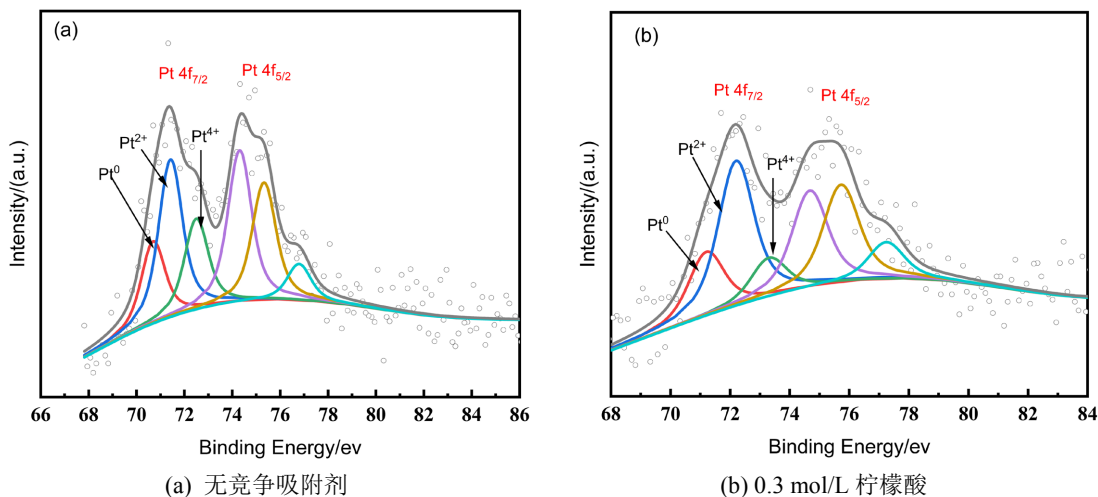
Figure 3. XRD diagram of Pt-SDB catalysts prepared with citric acid as competitive adsorbent
图 3. 柠檬酸用作竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图

Table 1. Pt grain size of Pt-SDB catalysts prepared by citric acid as competitive adsorbent
表 1. 柠檬酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt 晶粒尺寸

竞争吸附剂	Pt 晶粒平均粒径/nm
无竞争吸附剂	7.5
0.3 mol/L 柠檬酸	16.0
0.2 mol/L 柠檬酸	12.2
0.1 mol/L 柠檬酸	4.9

3.1.3. XPS 表征

在对催化剂表面铂价态进行研究时，通常使用 XPS 来进行分析，参考图 4。从图 4 可以看出根据铂价态分解为两组($Pt4f_{7/2}$ 和 $Pt4f_{5/2}$)三对分峰曲线。电子结合能为 71.48~71.81 eV 与 74.48~75.46 eV 的一对峰与零价态铂对应；电子结合能为 72.12~72.85 eV 和 75.37~76.1 eV 的一对峰与二价态铂对应；电子结合能



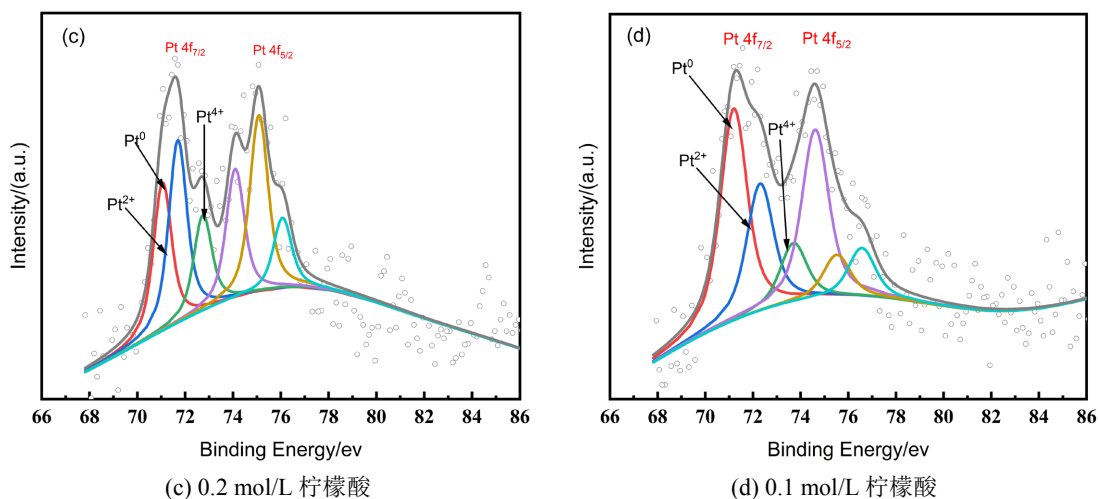


Figure 4. Pt4f XPS spectra of Pt-SDB catalyst prepared with citric acid as competitive adsorbent
图 4. 柠檬酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt4f 图谱

为 73.41~75 ev 和 76.66~78.06 ev 的一对峰与四价态铂相对应。各个价态的结合能和相对含量如表 2 所示。由表 2 可知, 其中 0.1 mol/L 柠檬酸的作为竞争吸附剂所制备的 2 mm 粒径的 Pt-SDB 催化剂的零价铂原子百分数远高于 0.2 mol/L 柠檬酸和 0.3 mol/L 柠檬酸以及未添加竞争吸附剂的疏水催化剂, 为 32.4%; 0.2 mol/L 柠檬酸和没有添加竞争吸附剂的对照组样品的零价铂含量分别是 21.8%和 19.4%; 浓度为 0.3 mol/L 的柠檬酸的样品零价铂含量最低, 仅为 18.5%。依据胡胜的研究[11], 催化剂水-氢交换反应催化效率取决于催化剂中零价态 Pt 含量, 推测 0.1 mol/L 柠檬酸的作为竞争吸附剂所制备的样品的催化活性最好。

Table 2. Binding energies and relative content of Pt4f in various catalysts

表 2. 催化剂中不同价态 Pt4f 的结合能及相对含量

竞争吸附剂	Pt 价态	E/ev	原子百分数/%
无竞争吸附剂	Pt ⁰	71.59, 74.84	19.4
	Pt ²⁺	72.12, 75.37	48.4
	Pt ⁴⁺	73.41, 76.66	32.2
0.3 mol/L 柠檬酸	Pt ⁰	71.81, 75.46	18.5
	Pt ²⁺	72.85, 76.1	55.6
	Pt ⁴⁺	74.52, 77.77	25.9
0.2 mol/L 柠檬酸	Pt ⁰	71.48, 74.65	21.8
	Pt ²⁺	72.41, 75.66	52.4
	Pt ⁴⁺	74.21, 77.56	25.8
0.1 mol/L 柠檬酸	Pt ⁰	71.6, 74.48	32.4
	Pt ²⁺	72.62, 75.87	48.6
	Pt ⁴⁺	75, 78.06	19.0

3.1.4. 催化测试结果与分析

分别采用 0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L 的柠檬酸作为竞争吸附剂预浸渍 2 mm 粒径 SDB 载体

30 min, 其再用铂酸浸渍, 氢气高温还原制得了 Pt-SDB 疏水催化, 水氢交换反应的催化效率示于图 5。从图 5 中可以看出, 不同柠檬酸浓度对 Pt-SDB 疏水催化剂的性能影响较大。当不添加竞争吸附剂时, 粒径 2 mm 的 Pt-SDB 疏水催化剂的催化效率为 52%; 当分别用 0.1 mol/L 和 0.2 mol/L 的柠檬酸预浸渍后, Pt-SDB 疏水催化剂的催化效率均有所提高, 0.1 mol/L 时提高至 76%, 0.2 mol/L 时提高至 55%, 而用 0.3 mol/L 柠檬酸预浸渍后, 催化剂效率降低至 43%。由此可见, 当柠檬酸浓度为 0.1 mol/L 时作竞争吸附剂对催化剂性能提升效果较好, 这与前面的表征结果相一致。

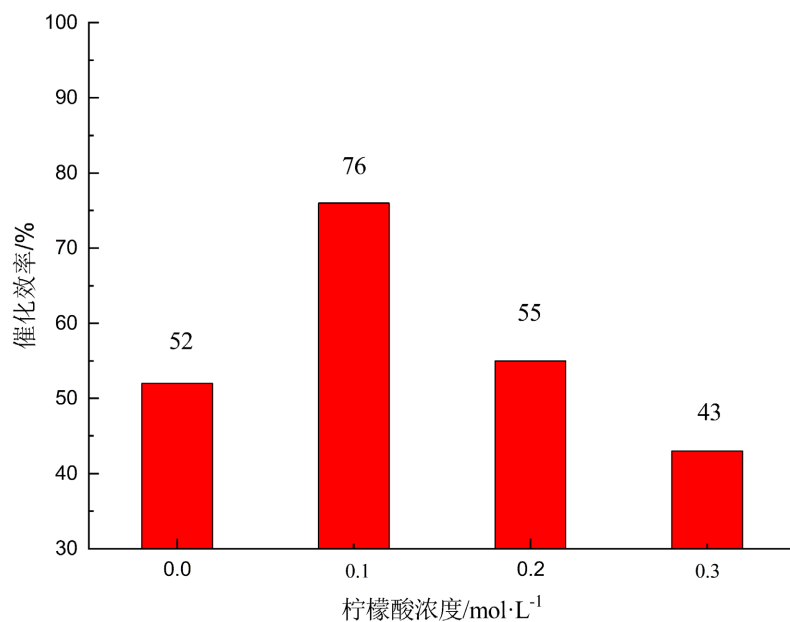
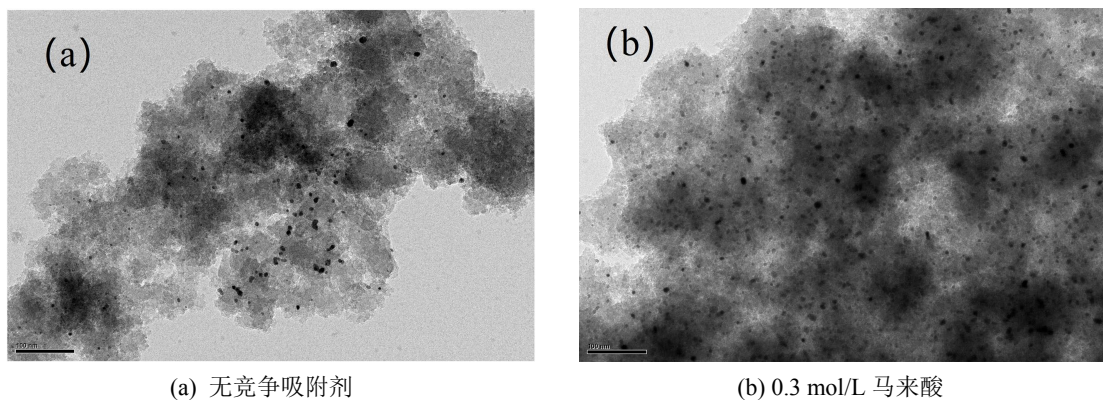


Figure 5. Effect of citric acid concentration on the performance of Pt-SDB catalysts
图 5. 柠檬酸浓度对 Pt-SDB 催化剂性能的影响

3.2. 马来酸作为竞争吸附剂对 Pt-SDB 疏水催化剂的影响

3.2.1. TEM 表征

图 6 为将马来酸用作竞争吸附剂得到的粒径 2 mm 的 Pt-SDB 催化剂所对应的 TEM 图。从图 6 中可以看出, 经过不同浓度马来酸预浸渍的 2 mm 粒径 Pt-SDB 催化剂的 Pt 晶粒尺寸及分散状况都有了一定程度的改善。其中, 0.3 mol/L 马来酸预浸渍的样品 Pt 晶粒的粒径减小程度较小; 0.2 mol/L 马来酸预浸渍的样品居中; 0.1 mol/L 马来酸预浸渍的样品 Pt 晶粒粒径减小程度更明显。



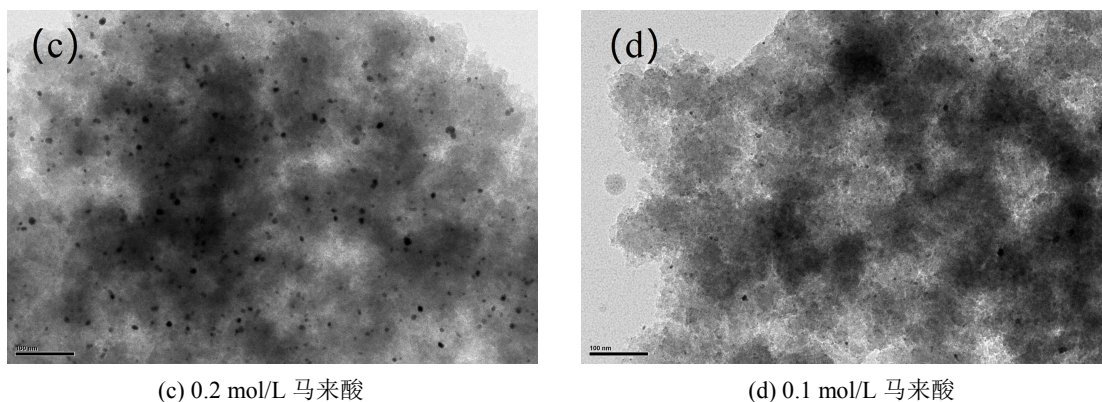
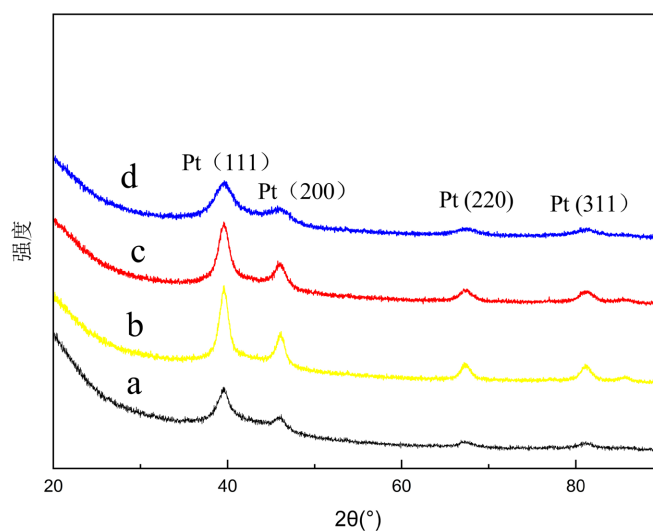


Figure 6. TEM diagram of Pt-SDB catalysts prepared with maleic acid as competitive adsorbent
图 6. 马来酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 TEM 图

3.2.2. XRD 表征

图 7 为不同浓度马来酸作为竞争吸附剂制备的粒径 2 mm 的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图。使用 Sherrer 公式估算出 Pt 晶粒的平均粒径，如表 3 所示。其中 0.1 mol/L 马来酸作为竞争吸附剂所制备的催化剂的 Pt 晶粒最小，从未添加竞争吸附剂的 7.5 nm 减小到 3.4 nm。



(a) 无竞争吸附剂; (b) 0.3 mol/L 马来酸; (c) 0.2 mol/L 马来酸; (d) 0.1 mol/L 马来酸

Figure 7. XRD diagram of Pt-SDB catalyst prepared with maleic acid as competitive adsorbent
图 7. 马来酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图

Table 3. Pt grain size of Pt-SDB catalysts prepared by maleic acid as competitive adsorbent
表 3. 马来酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt 晶粒尺寸

竞争吸附剂	Pt 晶粒平均粒径/nm
无竞争吸附剂	7.5
0.3 mol/L 马来酸	9.5
0.2 mol/L 马来酸	6.6
0.1 mol/L 马来酸	3.4

3.2.3. XPS 表征

在对催化剂表面的铂价态分布情况进行研究的时候，借助 XPS 完成数据的分析，得到的分峰曲线图参看图 8。根据该图的内容，可以将其划分为两组($Pt4f_{7/2}$ 和 $Pt4f_{5/2}$)三对分峰曲线。判断在 71.59~71.79 eV 与 74.68~75.04 eV 之间的结合能对应于零价态铂；在 72.12~72.55 eV 和 75.37~75.8 eV 的结合能代表二价态铂；在 73.41~74.41 eV 和 76.66~77.66 eV 一对峰代表四价态铂，相关数据参看表 4。由表 4 可知，其中 0.1 mol/L 马来酸的作为竞争吸附剂所制备的 2 mm 粒径的 Pt-SDB 催化剂的零价铂原子百分数远高于 0.2 mol/L 马来酸和 0.3 mol/L 马来酸以及未添加竞争吸附剂的疏水催化剂，为 48.6%。

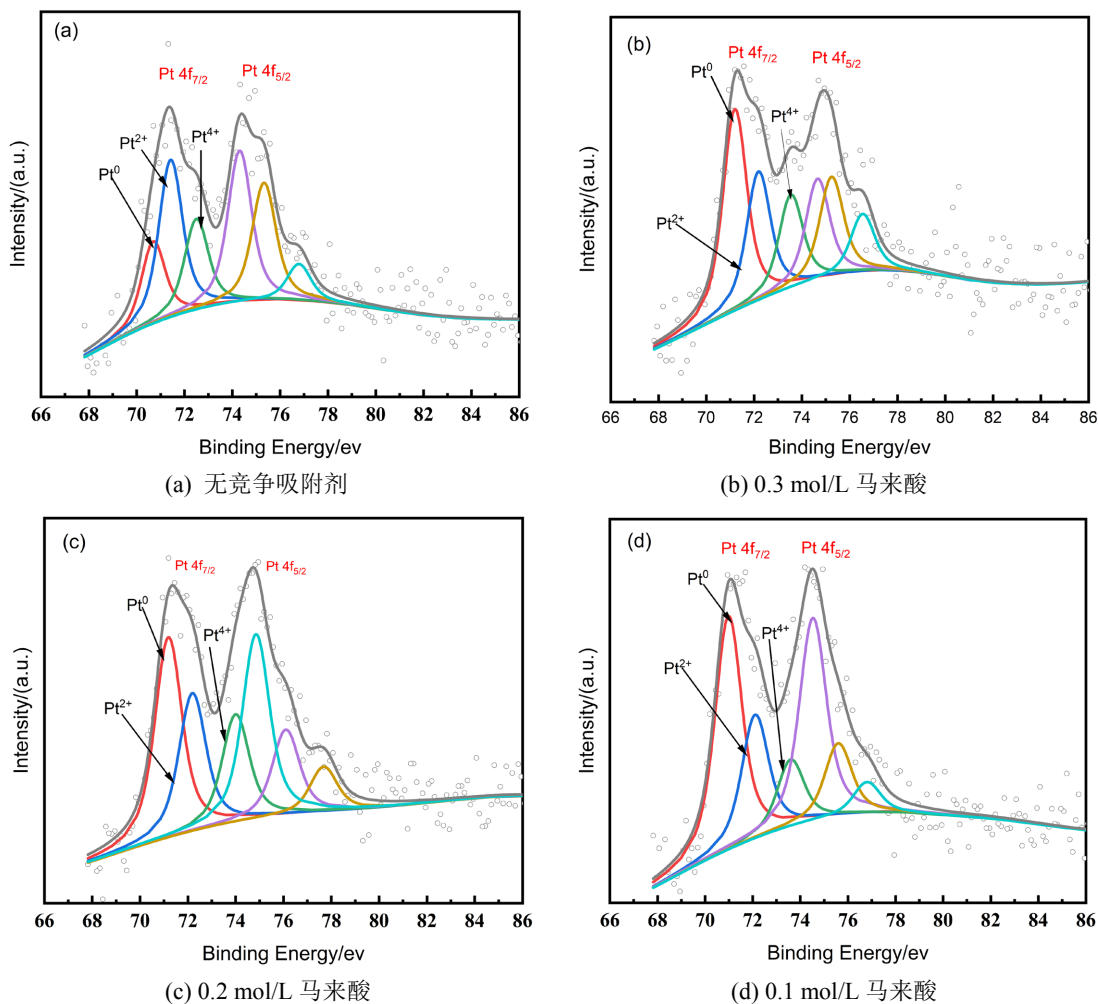


Figure 8. Pt4f XPS spectra of Pt-SDB catalyst prepared with maleic acid as competitive adsorbent
图 8. 马来酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt4f 图谱

Table 4. Binding energies and relative content of Pt4f in various catalysts

表 4. 催化剂中不同价态 Pt4f 的结合能及相对含量

竞争吸附剂	Pt 价态	E/eV	原子百分数/%
无竞争吸附剂	Pt ⁰	71.59, 74.84	19.4
	Pt ²⁺	72.12, 75.37	48.4
	Pt ⁴⁺	73.41, 76.66	32.2

Continued

0.3 mol/L 马来酸	Pt ⁰	71.74, 74.68	23.4
	Pt ²⁺	72.45, 75.7	49.2
	Pt ⁴⁺	73.88, 77.13	27.4
0.2 mol/L 马来酸	Pt ⁰	71.79, 75.04	27.9
	Pt ²⁺	72.55, 75.8	50.2
	Pt ⁴⁺	74.41, 77.66	21.9
0.1 mol/L 马来酸	Pt ⁰	71.68, 74.93	48.6
	Pt ²⁺	72.46, 75.71	29.2
	Pt ⁴⁺	73.64, 76.89	22.2

3.2.4. 催化测试结果与分析

图 9 为不同浓度马来酸作为竞争吸附剂制成的 Pt-SDB 催化剂活性图。从上图中可以了解到, 与不含有竞争吸附剂的 2 mm 粒径 Pt-SDB 疏水催化剂相比, 0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L 的马来酸作为竞争吸附剂, 对 2 mm 粒径催化剂的活性均有提高。浓度为 0.1 mol/L 时表现最好, 催化效率上升到 78%; 0.2 mol/L 浓度次之, 催化效率为 62%; 0.3 mol/L 浓度效果最差, 催化效率提高至 58%。

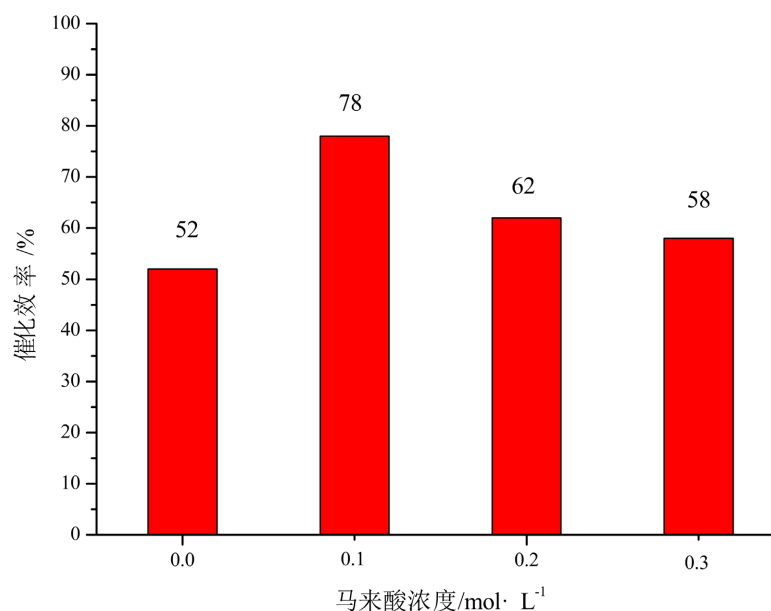


Figure 9. Effect of maleic acid concentration on the performance of Pt-SDB catalysts

图 9. 马来酸浓度对 Pt-SDB 催化剂性能的影响

3.3. 酒石酸作为竞争吸附剂对 Pt-SDB 疏水催化剂的影响

3.3.1. TEM 表征

图 10 为不同浓度酒石酸作为竞争吸附剂制备的粒径 2 mm 的 Pt-SDB 催化剂的 TEM 图。在上图中, 所有经过酒石酸预浸渍的 2 mm 粒径 Pt-SDB 样品的 Pt 晶粒分散状态都比未添加竞争吸附剂的样品更加均匀, Pt 晶粒粒径也更小。同柠檬酸和马来酸一样, 0.1 mol/L 酒石酸预浸渍效果比其它浓度要好, Pt 晶粒减小程度更高。

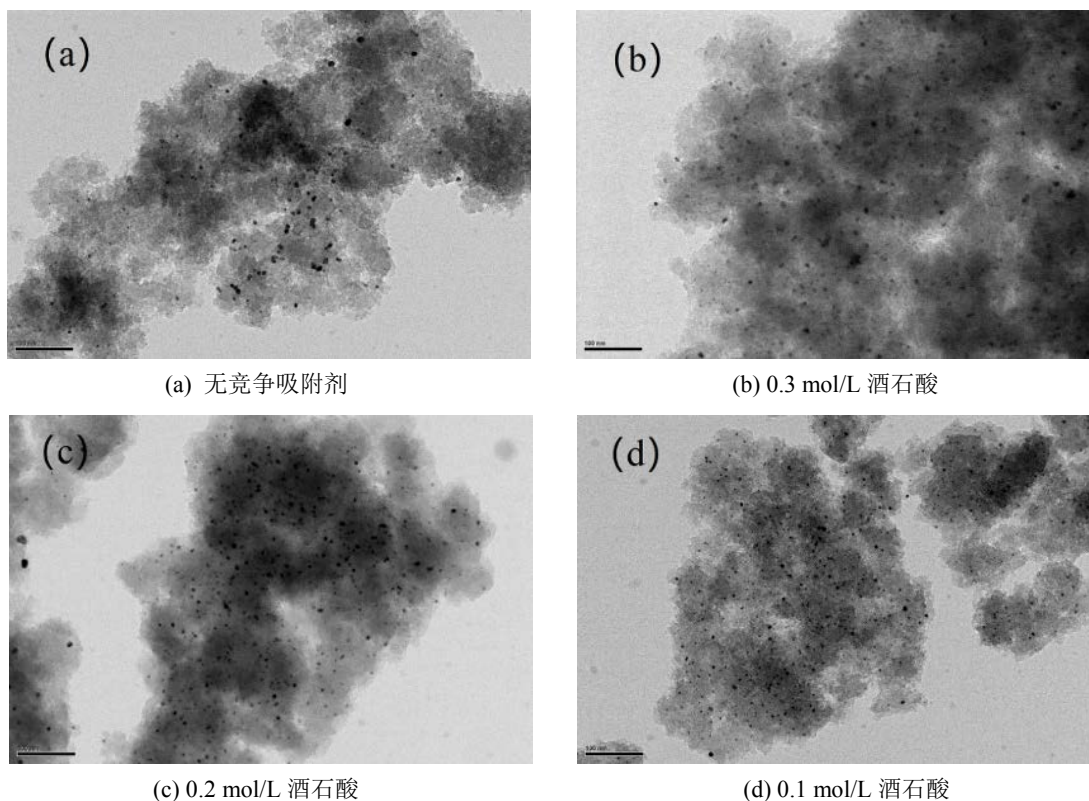
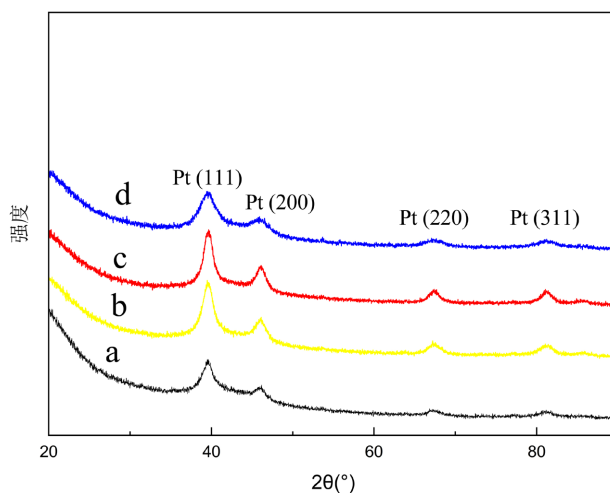


Figure 10. TEM diagram of Pt-SDB catalysts prepared with tartaric acid as competitive adsorbent
图 10. 酒石酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 TEM 图

3.3.2. XRD 表征

图 11 为不同浓度酒石酸作为竞争吸附剂制备的粒径 2 nm 的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图。Pt 晶粒可借助 Sherrer 公式对其求值，得出近似结果，如表 5 所示。其中 0.1 mol/L 酒石酸作为竞争吸附剂所制备的催化剂催化效率最高，Pt 晶粒大小也最小，从未添加竞争吸附剂的 7.5 nm 减小到 5.4 nm。



(a) 无竞争吸附剂; (b) 0.3 mol/L 酒石酸; (c) 0.2 mol/L 酒石酸; (d) 0.1 mol/L 酒石酸

Figure 11. XRD diagram of Pt-SDB catalysts prepared with tartaric acid as competitive adsorbent
图 11. 酒石酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图

Table 5. Pt grain size of Pt-SDB catalysts prepared by tartaric acid as competitive adsorbent
表 5. 酒石酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt 晶粒尺寸

竞争吸附剂	Pt 晶粒平均粒径/nm
无竞争吸附剂	7.5
0.3 mol/L 酒石酸	7.1
0.2 mol/L 酒石酸	7.5
0.1 mol/L 酒石酸	5.4

3.3.3. XPS 表征

采用 XPS 对催化剂表面铂价态分布进行分析, 其 Pt4f 分峰曲线示于图 12。由图 12 可知, 根据铂价态分解为两组(Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2})三对分峰曲线。电子结合能为 71.49~71.69 eV 与 74.36~74.84 eV 的一对峰对应于零价态铂; 电子结合能为 72.12~72.72 eV 和 75.37~75.82 eV 的一对峰对应于二价态铂; 75.55~76.66 eV 和 76.66~78.8 eV 的一对峰代表四价态铂, 详细数据参看表 6。其中 0.1 mol/L 酒石酸的作为竞争吸附剂所制备的 2 mm 粒径的 Pt-SDB 催化剂的零价铂原子百分数最高, 为 39.7%。

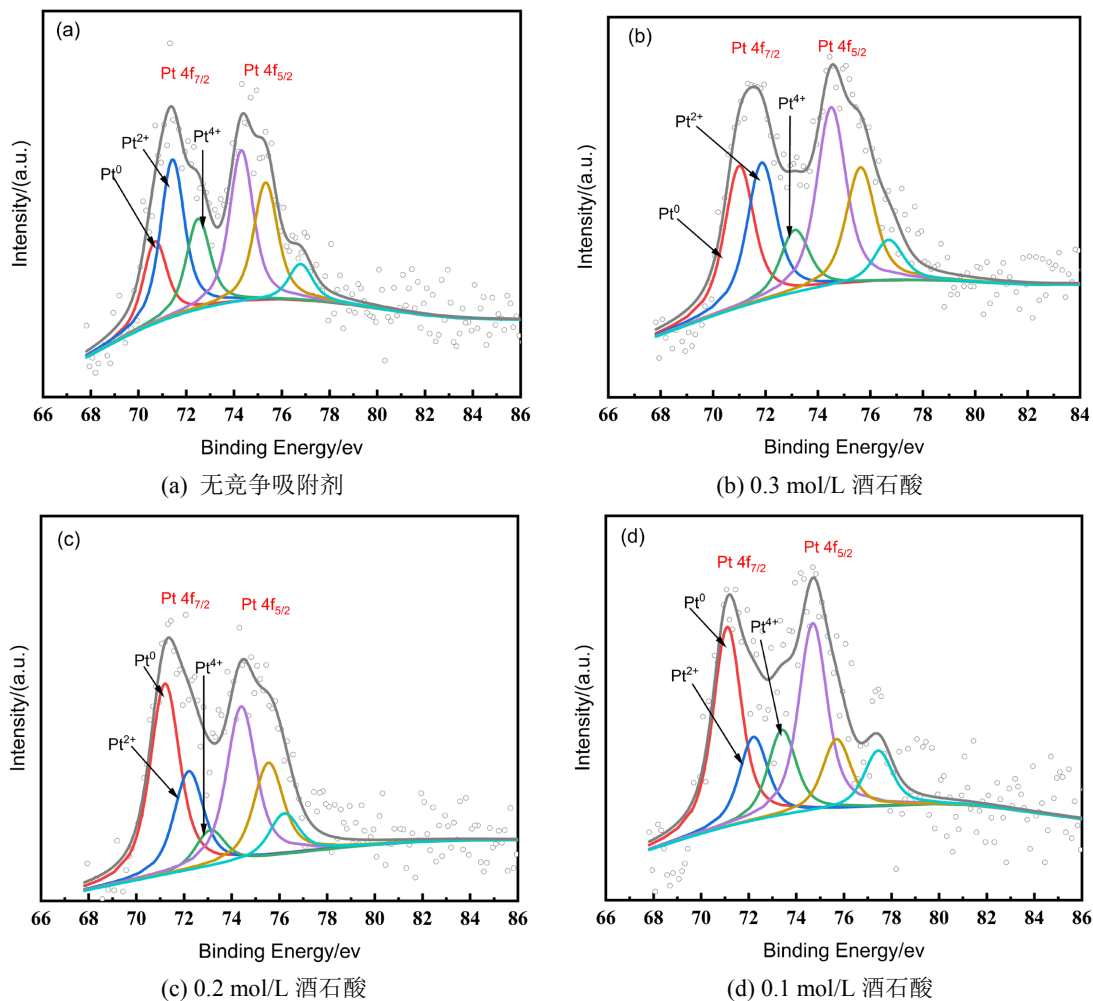


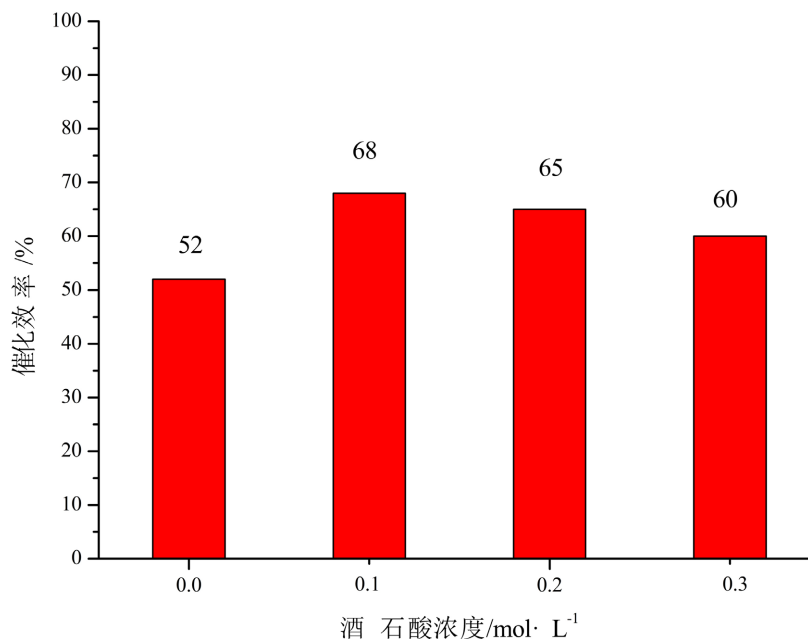
Figure 12. Pt4f XPS spectra of Pt-SDB catalyst prepared with tartaric acid as competitive adsorbent
图 12. 酒石酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt4f XPS 图谱

Table 6. Binding energies and relative content of Pt4f in various catalysts**表 6.** 催化剂中不同价态 Pt4f 的结合能及相对含量

竞争吸附剂	Pt 价态	E/ev	原子百分数/%
无竞争吸附剂	Pt ⁰	71.59, 74.84	19.4
	Pt ²⁺	72.12, 75.37	48.4
	Pt ⁴⁺	73.41, 76.66	32.2
0.3 mol/L 柠檬酸	Pt ⁰	71.49, 74.36	26.7
	Pt ²⁺	72.57, 75.82	53.3
	Pt ⁴⁺	75.01, 77.88	20.0
0.2 mol/L 柠檬酸	Pt ⁰	71.69, 74.56	37.4
	Pt ²⁺	72.8, 76.05	44.9
	Pt ⁴⁺	75.55, 78.8	17.7
0.1 mol/L 柠檬酸	Pt ⁰	71.52, 74.39	39.7
	Pt ²⁺	72.72, 75.97	35.7
	Pt ⁴⁺	74.96, 78.21	24.6

3.3.4. 催化测试结果与分析

图 13 展示了酒石酸浓度对 2 mm 粒径 Pt-SDB 疏水催化剂性能的影响, 我们可以看出, 0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L 的酒石酸预浸渍后, 2 mm 粒径 Pt-SDB 催化剂的催化活性均有一定的提升。0.1 mol/L 浓度的酒石酸将催化效率从 52% 提升到 68%, 0.3 mol/L 浓度的酒石酸将催化效率提升到 60%, 0.2 mol/L 浓度的酒石酸效果居中, 提高催化效率到 65%, 最佳的酒石酸预浸渍浓度为 0.1 mol/L。

**Figure 13.** Effect of tartaric acid concentration on the performance of Pt-SDB catalyst**图 13.** 酒石酸浓度对 Pt-SDB 疏水催化剂性能的影响

3.4. 草酸作为竞争吸附剂对 Pt-SDB 疏水催化剂的影响

3.4.1. TEM 表征

图 14 为不同浓度草酸作为竞争吸附剂制备的粒径 2 mm 的 Pt-SDB 催化剂的 TEM 图, 其中 e, f 分别为 c, d 的放大图。在上图中, 相比于未添加竞争吸附剂的样品, 添加不同浓度草酸预浸渍的 2 mm 粒径 Pt-SDB 样品的 Pt 晶粒尺寸都有不同程度的减小。其中 0.2 mol/L 草酸的效果最好, 其 Pt 晶粒减小程度最高; 0.1 mol/L 草酸预浸渍样品的效果也不错, Pt 晶粒尺寸明显减小。

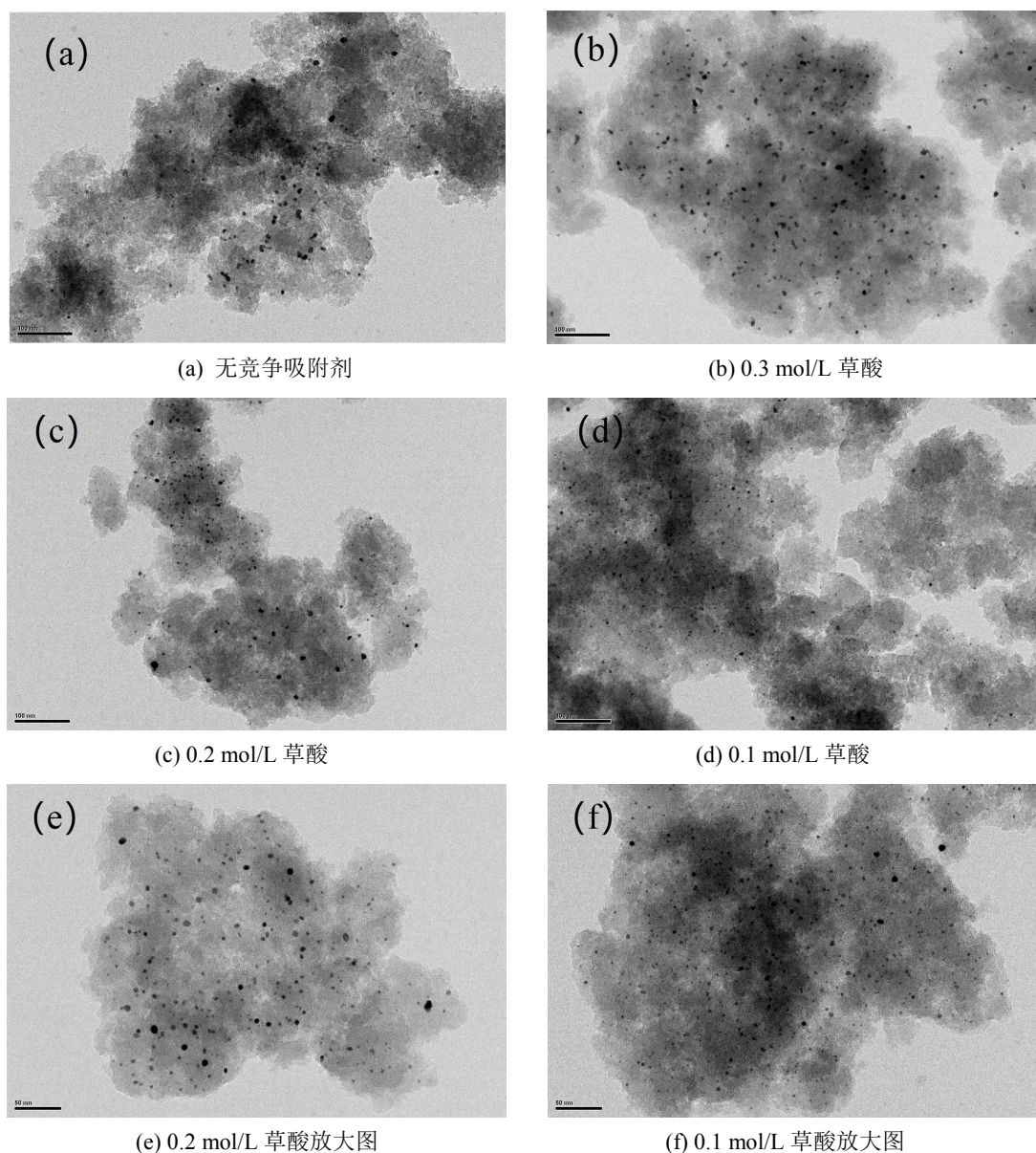


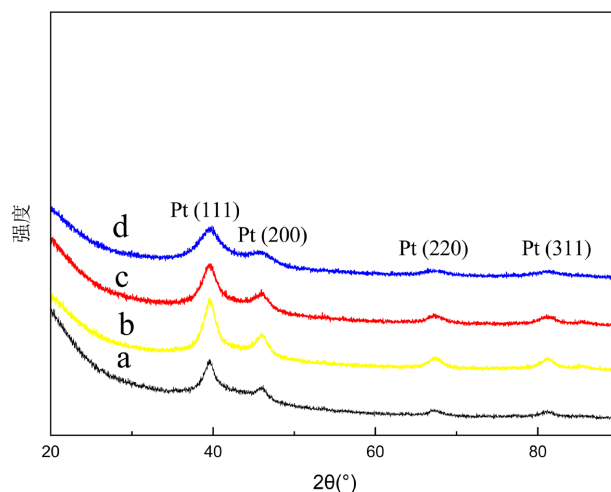
Figure 14. TEM diagram of Pt-SDB catalyst prepared with oxalic acid as competitive adsorbent

图 14. 草酸作为竞争吸附剂的 Pt-SDB 催化剂的 TEM 图

3.4.2. XRD 表征

图 15 为不同浓度草酸作为竞争吸附剂制备的粒径 2 mm 的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图。Pt 晶粒可借助

Sherrer 公式对其求值, 得出近似值结果, 如表 7 所示。其中 0.2 mol/L 草酸作为竞争吸附剂所制备的催化剂催化效率最高, Pt 晶粒尺寸也最小, 从未添加竞争吸附剂的 7.5 nm 减小到 2.1 nm。



(a) 无竞争吸附剂; (b) 0.3 mol/L 草酸; (c) 0.2 mol/L 草酸; (d) 0.1 mol/L 草酸。

Figure 15. XRD diagram of Pt-SDB catalyst prepared with oxalic acid as competitive adsorbent
图 15. 草酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 XRD 图

Table 7. Pt grain size of Pt-SDB catalysts prepared by oxalic acid as competitive adsorbent
表 7. 草酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt 晶粒尺寸

竞争吸附剂	Pt 晶粒平均粒径/nm
无竞争吸附剂	7.5
0.3 mol/L 草酸	5.7
0.2 mol/L 草酸	2.1
0.1 mol/L 草酸	2.2

3.4.3. XPS 表征

在对催化剂的铂价态分布情况进行研究的过程中, 借助 XPS 完成数据的分析, 得到的分峰曲线图参看图 16。根据该图, 可以将其划分为两组($Pt4f_{7/2}$ 和 $Pt4f_{5/2}$)三对峰, 电子结合能在 71.59~71.87 eV 与 74.48~75.08 eV 之间的一对峰表示零价态铂; 与二价态铂相对应的一对峰, 电子结合能在 72.12~72.63 eV 和 75.37~75.38 eV 之间; 表示四价铂的一对峰, 其电子结合能数值分别在 73.41~74.75 eV 和 76.66~77.2 eV 之间, 相关数据参看表 8。由表 8 可知, 0.2 mol/L 草酸的作为竞争吸附剂所制备的 2 mm 粒径的 Pt-SDB 催化剂的零价铂原子百分数最高, 为 65.0%。

3.4.4. 催化测试结果与分析

图 17 展示了草酸浓度对 2 mm 粒径 Pt-SDB 疏水催化剂性能的影响。从图中可以看出, 与未添加竞争吸附剂的对照组样品而言, 以草酸作为竞争吸附剂预浸渍所得到的 Pt-SDB 催化剂催化性能均有不同程度的提高。其中与柠檬酸、马来酸以及酒石酸不同, 草酸的最佳预浸渍浓度是 0.2 mol/L, 样品催化性能明显提高至 89%。除此之外, 0.1 mol/L 草酸预浸渍的效果也很不错, 虽然低于 0.2 mol/L 草酸样品, 但相比柠檬酸、马来酸和酒石酸, 其效果都要更好, 催化效率可以达到 86%。0.3 mol/L 草酸效果一般, 催化效率小幅度提高至 63%。

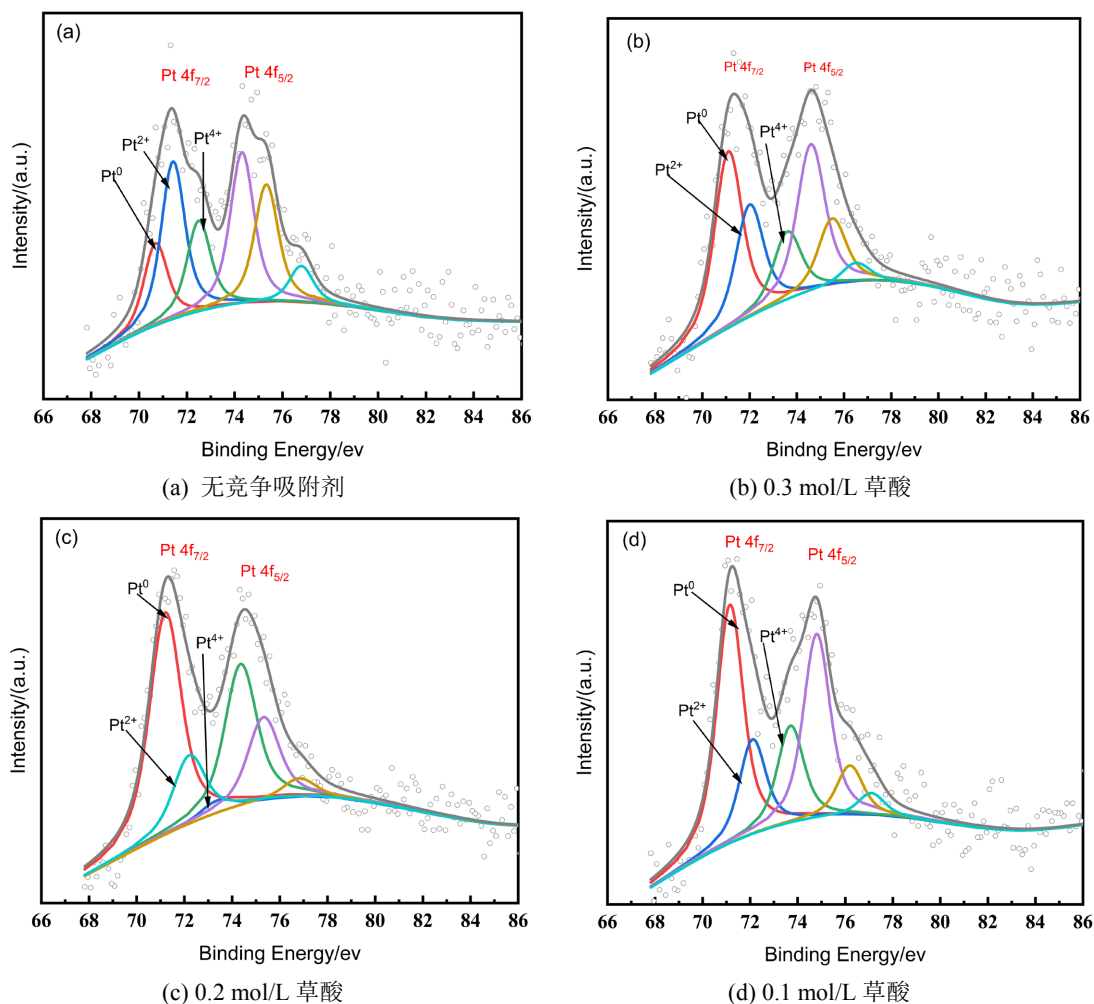


Figure 16. Pt4f XPS spectra of Pt-SDB catalyst prepared with oxalic acid as competitive adsorbent

图 16. 草酸作为竞争吸附剂制备的 Pt-SDB 催化剂的 Pt4f XPS 图谱

Table 8. Binding energies and relative content of Pt4f in various catalysts

表 8. 催化剂中不同价态 Pt4f 的结合能及相对含量

竞争吸附剂	Pt 价态	E/ev	原子百分数/%
无竞争吸附剂	Pt ⁰	71.59, 74.84	19.4
	Pt ²⁺	72.12, 75.37	48.4
	Pt ⁴⁺	73.41, 76.66	32.2
0.3 mol/L 草酸	Pt ⁰	71.6, 74.48	32.4
	Pt ²⁺	72.62, 75.97	48.6
	Pt ⁴⁺	75, 78.06	19.0
0.2 mol/L 草酸	Pt ⁰	71.87, 74.75	64.9
	Pt ²⁺	72.6, 76.38	19.5
	Pt ⁴⁺	74.95, 78.2	15.6

Continued

0.1 mol/L 草酸	Pt ⁰	71.83, 75.08	53.3
	Pt ²⁺	72.63, 75.88	21.4
	Pt ⁴⁺	73.79, 77.04	25.3

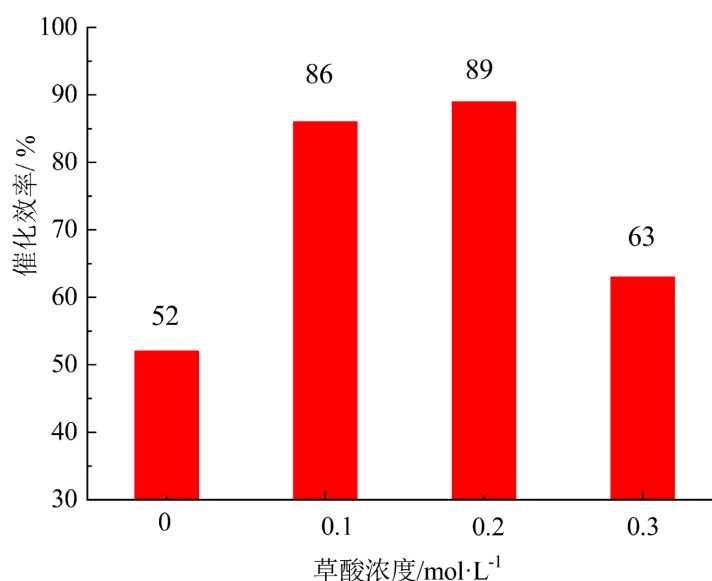


Figure 17. Effect of oxalic acid concentration on the performance of Pt-SDB catalysts

图 17. 草酸浓度对 Pt-SDB 催化剂性能的影响

3.5. 综合分析

表 9 为不同竞争吸附剂对 2 mm 粒径 Pt-SDB 疏水催化剂性能的影响。由表 9 可知, 若将竞争吸附剂选用为酒石酸、马来酸、草酸或者是柠檬酸时, 除了 0.3 mol/L 的柠檬酸, 其余实验中所用到的种类和浓度的竞争吸附剂, 相比于未添加竞争吸附剂所制备的疏水催化剂而言, 催化剂活性都有了不同程度的提高。对柠檬酸、马来酸和酒石酸而言, 其最佳的预浸渍浓度为 0.1 mol/L; 对草酸而言最佳的预浸渍浓度为 0.2 mol/L, 0.1 mol/L 草酸的效果也不错。其中, 草酸的效果相比其他更好, 能够将 Pt 晶粒平均尺寸从 7.5 nm 减小到 2.1 nm, 将零价铂含量从 19.4% 提高到 65.0%, 催化剂催化效率从 52% 提高到 89%。因此, 可以得到竞争吸附剂存在一个适中的较佳的预浸渍浓度, 竞争吸附剂浓度太小时, 竞争吸附剂的作用不明显; 竞争吸附剂浓度过大时, 竞争吸附剂占据过多的吸附位点, 使得 Pt 粒子团聚加重。在适宜的竞争吸附剂浓度下, 铂粒子分散度更高, 相应地铂粒子尺寸减小, 在氢气高温还原的过程中, 铂粒子与氢气的接触面更大, 从而使得零价态铂含量增大, 催化剂活性提高。

Table 9. Effect of competitive adsorbent on the performance of 2 mm Pt-SDB hydrophobic catalyst

表 9. 竞争吸附剂对 2 mm 粒径 Pt-SDB 疏水催化剂性能的影响

竞争吸附剂	Pt 晶粒平均尺寸	Pt ⁰ 原子百分数/%	催化交换效率/%
0.3 mol/L 柠檬酸	16.0	18.5	43
无竞争吸附剂	7.5	19.4	52
0.2 mol/L 柠檬酸	12.2	21.8	55

Continued

0.3 mol/L 马来酸	9.5	23.4	58
0.3 mol/L 酒石酸	7.1	26.6	60
0.2 mol/L 马来酸	6.6	27.9	62
0.3 mol/L 草酸	5.7	32.4	63
0.2 mol/L 酒石酸	7.5	37.4	65
0.1 mol/L 酒石酸	5.4	39.7	68
0.1 mol/L 柠檬酸	4.9	45.0	76
0.1 mol/L 马来酸	3.4	48.6	78
0.1 mol/L 草酸	2.2	53.3	86
0.2 mol/L 草酸	2.1	64.9	89

随着催化剂零价铂含量的增大, Pt-SDB 疏水催化剂的活性提高, 这与水-氢交换反应机理[11]是一致的。但是一般情况下, 随着 Pt 晶粒尺寸的减小, 疏水催化剂的活性也是升高的。而在表 9 中, 有几个添加竞争吸附剂的样品的 Pt 晶粒尺寸是大于未添加竞争吸附剂的催化剂样品的 Pt 晶粒的粒径的, 但其催化效率依然高于未添加竞争吸附剂的样品。这是因为在水-氢交换反应中, 影响疏水催化剂的同位素交换效率的因素是众多且复杂的, 这些因素综合作用决定了催化剂的性能, 虽说有 Pt 晶粒尺寸越小, 催化剂催化效率越高的规律, 但 Pt 晶粒尺寸并不是决定催化剂催化效率的唯一因素。

4. 结论

通过采用同一种制备工艺对不同竞争吸附剂预浸渍所得到的 2 mm 粒径 Pt-SDB 疏水催化剂比较分析, 得到了以下结论:

1) 当柠檬酸、马来酸、酒石酸和草酸作为竞争吸附剂时, 竞争吸附剂存在一个适宜的预浸渍浓度, 此时对 Pt-SDB 催化剂活性提升效果更好, 竞争吸附剂浓度不宜过大或过小。在适宜的竞争吸附剂浓度下, 铂粒子分散度更高, 相应地, 铂粒子尺寸减小, 在氢气高温还原的过程中, 铂粒子与氢气的接触面更大, 从而使得零价态铂含量增大, 催化剂活性提高。

2) 对柠檬酸、马来酸和酒石酸而言, 其最佳的预浸渍浓度为 0.1 mol/L; 对草酸而言最佳的预浸渍浓度为 0.2 mol/L, 0.1 mol/L 草酸的效果也不错。

3) 在实验所用到的竞争吸附剂中, 就催化剂活性提升而言, 草酸的效果相比其他更好, 能够将 Pt 晶粒平均尺寸从 7.5 nm 减小到 2.1 nm, 将零价铂含量从 19.4%提高到 64.7%, 催化剂催化效率从 52%提高到 89%。

此研究对提高 Pt-SDB 疏水催化剂活性以及 Pt 利用率具有指导意义。

参考文献

- [1] Miller, A.I. (1993) Heavy Water: A Distinctive and Essential Component of CANDU. *Proceedings of International Atomic Energy Agency Technical Committee Meeting*, Toronto, Ontario, 7-10 June 1993, 1-17.
- [2] Holtsander, W.J., Harrison, T.E., Goyette, V., et al. (1985) Recovery and Packaging of Tritium from Canadian Heavy Water Reactors. *Fusion Technology*, **8**, 2473-2477. <https://doi.org/10.13182/FST85-A24650>
- [3] 孙颖, 王和义, 桑革, 等. 反应堆含氚重水提氚关键技术研究进展[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5):1-6.
- [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] Ionita, G. and Stefanescu, I. (1995) The Separation of Deuterium and Tritium on Pt/SDB/PS and Pt/C/PTFE Hydrophobic Catalysts. *Fusion Technology*, **28**, 641-647. <https://doi.org/10.13182/FST95-A30476>
- [6] Popescu, I., Ionita, G.H., Stefanescu, I., *et al.* (2008) Improved Characteristics of Hydrophobic Polytetrafluoroethylene-Platinum Catalysts for Tritium Recovery from Tritiated Water. *Fusion Engineering and Design*, **83**, 1392-1394. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.05.026>
- [7] 胡胜, 肖成建, 朱祖良, 等. 氢水液相交换反应应用高分散度 Pt/C/FN 疏水催化剂制备及 Pt 粒径效应研究[J]. 化学学报, 2007, 62(22): 2515-2521.
- [8] 张珊美玉. Pt-SDB 疏水催化剂的制备及表面悬挂双键作用机制研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [9] 胡胜, 熊亮萍, 侯京伟. 氢 - 水液相交换疏水催化剂制备及活性影响因素研究进展[J]. 同位素, 2012, 25(1): 8-14.
- [10] 刘亚明, 胡石林, 黄丽, 等. Pt-SDB 疏水催化剂的粒径效应[J]. 核化学与放射化学, 2018, 40(1): 42-47.
- [11] 胡胜. 高分散度 Pt 基疏水催化剂制备及氢水液相催化交换性能研究[D]: [博士学位论文]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2007.
- [12] 陈葳, 肖益鸿, 詹盈盈, 等. 制备方法对 Pt 在氧化铝上分布状态的影响[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2021, 29(2): 88-91.
- [13] 王建国, 张嘉郁, 庞礼. 浸渍法制备 Pt/Al₂O₃ 催化剂的研究——竞争吸附剂对 Pt 分布的影响[J]. 化工学报, 1982, 2(2): 151-158.
- [14] 李俊华. 憎水催化剂的研制及氢 - 水液相催化交换工艺研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [15] 侯京伟, 熊亮萍, 翁葵平, 等. Pt/C 催化剂的高压微波法制备及氢同位素交换性能研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(7): 780-785.