

石墨负载 Pt 催化剂的制备、表征及活性研究

刘正乾 马 军* 赵 雷

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

关键词: Pt/石墨催化剂; 催化臭氧化; 草酸

中图分类号: O614.82*6; O613.71; TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2263-06

Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Pt/graphite Catalyst

LIU Zheng-Qian MA Jun* ZHAO Lei

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract: Pt/graphite catalyst was prepared by incipient wetness impregnation using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursor. The catalyst was characterized by SEM, XRD, XPS and its degradation ability for oxalic acid was evaluated. The preparation parameters, including the reduction temperature, Pt loading and pyrolysis were studied. The optimal preparation conditions were 350 °C with Pt loading of 1.0%. Results show that the loading of Pt can significantly enhance catalytic activity of graphite and that Pt/graphite catalytic ozonation can effectively remove oxalic acid in aqueous solution. The BET surface area of graphite is much smaller than that of activated carbon, however, the catalytic activity of Pt/graphite towards oxalic acid degradation is higher than that of Pt/AC. The XPS results indicate that the active phase at catalyst surface is in the form of Pt^0 . Compared with that of reduction process in hydrogen, the activity of Pt/graphite catalyst decreases when it is prepared by pyrolysis in air due to the lower Pt dispersion on graphite surface.

Key words: Pt/graphite catalyst; catalytic ozonation; oxalic acid

臭氧氧化技术广泛应用于饮用水处理中,然而单独臭氧氧化存在臭氧同某些活性低的有机物反应速度慢,臭氧利用率低,生成的最终产物多为有机酸类等缺点限制了其进一步应用^[1]。非均相催化臭氧化技术由于具有反应速度快、催化剂易于分离和操作简单等优点,近年来引起了国内外学者的广泛关注。

在非均相催化臭氧化技术中,活性炭作为催化剂或者是催化剂载体在催化臭氧化体系中得到大量应用^[2-5],而同样作为碳材料体系中的一个重要组成部分石墨,在非均相催化臭氧化体系中却尚未被

研究过。在催化湿式氧化体系中,石墨负载贵金属 Ru、Pt 催化剂都具有很好的催化活性^[6,7]。而在非均相催化臭氧化体系中,除了有 Ru 研究的报道^[8]外,以贵金属为催化剂活性组份的研究较少。本研究以石墨为催化剂载体,以负载贵金属 Pt 作为活性组份,制备了 Pt/石墨催化剂,并采用 SEM、XRD 和 XPS 等分析手段对相关催化剂进行了表征。

在水处理过程中,臭氧氧化的最终产物多为有机酸类。作为一种典型的小分子有机酸,草酸很难被臭氧直接氧化;另一方面,草酸被氧化后直接生成二氧化碳和水^[9],没有其他中间产物,易于检测。

收稿日期:2006-07-19。收修改稿日期:2006-09-26。

国家自然科学基金资助项目(No.50378028)。

*通讯联系人。E-mail: majun_hit@163.com

第一作者:刘正乾,男,27岁,博士研究生;研究方向:饮用水深度处理技术。

基于上述考虑,本文以草酸为目标有机污染物,表征催化剂的活性,并以草酸降解效果为指标,对 Pt/石墨催化剂的制备条件进行了优化。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂载体石墨为微粉石墨 FS-1 型(青岛恒利得石墨制品厂),粒径为 $1\ \mu\text{m} \geq 60\%$,微粉石墨的含碳量为 99.5%。采用粉末活性炭(天大化学试剂厂)载体作为对比。在使用前将载体用蒸馏水反复冲洗,在 $120\ ^\circ\text{C}$ 条件下烘干后备用。

采用等体积浸渍法制备 Pt/石墨催化剂。根据活性组份的负载量将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中配成不同浓度的溶液(Pt 负载量为 1.0% 时浸渍液浓度为 $0.034\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),使溶液能刚好被石墨载体吸附,室温静置 24 h,然后在 $120\ ^\circ\text{C}$ 条件下干燥 24 h,再经过在氢气气氛中还原或空气气氛中焙烧即制得 Pt/石墨催化剂。其中氢还原过程在管式炉中进行,还原气体为按 90/10 的比例(V/V)混合的 N_2/H_2 混合气,气体流速为 $100\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,反应时间 3 h。采用相同的程序制备 1.0% Pt/活性炭催化剂进行催化活性比较。

1.2 催化剂的表征

采用 Micromeritics ASAP2020 比表面积测定仪测定石墨和活性炭的 BET 比表面积。用 HITACHI S-4700 扫描电子显微镜(SEM)观察石墨载体及 Pt/石墨催化剂的形貌。利用 Rigaku 公司的 D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪(XRD)测定 Pt/石墨催化剂的晶体结构。测试条件:Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$);电压:45 kV;电流:50 mA;狭缝:DS1°,SS1°,RS 0.15 mm。在 PHI5700 型 X-射线光电子能谱仪(XPS)上测定 Pt/石墨催化剂表面元素的化学组成及化学态,X 射线源为 Al 靶 $K\alpha$ 射线($h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$),分析室真空度为 $6.7 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$ 。

1.3 催化剂的催化活性研究

实验中所用溶液均用蒸馏水配制,所用试剂均为分析纯。制取臭氧的气源为纯氧,通过 DHX-SS-1G 型臭氧发生器(哈尔滨久久电化学工程技术有限公司)产生。臭氧通过曝气头进入玻璃反应器。臭氧尾气用 KI 溶液吸收。具体的实验条件如下:草酸溶液的初始浓度为 $90\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积为 1 L,臭氧投加量为 $20\ \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$,气体流速为 $480\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,催化剂投加量为 $100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,实验温度控制在 20.0

$^\circ\text{C} \pm 1.0\ ^\circ\text{C}$ 。

采用带有 Waters 717 plus 自动进样器和 Waters 1525 HPLC 泵的高效液相色谱分析草酸浓度变化情况。采用 Waters 2487 双波长 UV 检测器,样品的检测波长为 210 nm。色谱柱采用 Atlantis dC₁₈($5\ \mu\text{m} \times 250\ \text{mm} \times 4.6\ \text{mm}$)。流动相采用体积比为 20/80 的乙腈/水(使用磷酸使其溶液的 pH 值保持在 2.5 左右),流速为 $1.0\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温恒定在 $30\ ^\circ\text{C}$,在此条件下草酸的保留时间为 3 min。采用碘量法测定气相臭氧浓度。

2 结果与讨论

2.1 Pt/石墨催化臭氧化降解草酸的活性研究

对石墨载体、1.0% Pt/活性炭和 1.0% Pt/石墨催化臭氧化去除草酸的效果进行了比较,结果如图 1 所示。一般而言,在催化臭氧化降解草酸体系中草酸的去除是单独臭氧氧化、催化剂的吸附、催化剂的催化臭氧化三者共同作用的结果。为便于比较,在图 1 中同时给出了单独臭氧氧化和以同样流速的氧气来替代臭氧得到的吸附实验结果。在 30 min 的反应时间里,单独臭氧氧化降解、石墨载体吸附、Pt/活性炭催化剂吸附和 Pt/石墨催化剂吸附的草酸量均不超过 4.0%。与催化臭氧化结果相比,单独臭氧氧化降解和催化剂的吸附对草酸去除的贡献都很小,说明在本实验条件下,草酸的去除主要是催化臭氧化的作用。

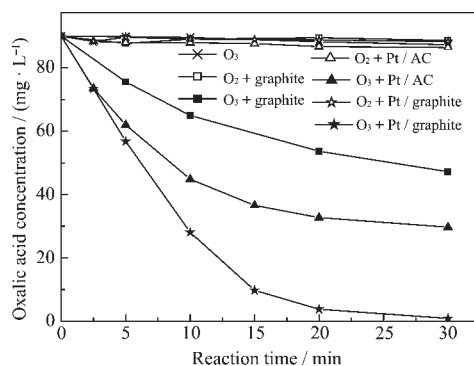


图 1 不同工艺条件下草酸降解效果

Fig.1 Degradation performance of oxalic acid for different processes

在图 1 中,反应结束时石墨载体、Pt/活性炭和 Pt/石墨催化臭氧化分别能去除溶液中 47.6%、67.0%和 99.3%的草酸。比较石墨载体和 Pt/石墨催化臭氧化的实验结果,可见石墨载体本身对草酸的降解具有一定的催化活性,而 Pt 的负载可以显著提

高其催化活性。对活性炭和石墨两种载体进行 BET 比表面积测试, 结果表明活性炭的比表面积高达 $763 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而石墨的比表面积仅为 $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然石墨的比表面积远小于活性炭, 但是从图 1 不难看出在石墨载体上负载 Pt 制备的催化剂具有更好的催化活性。

2.2 制备条件对 Pt/石墨催化剂活性的影响

2.2.1 活性组分负载量对 Pt/石墨催化剂活性的影响

本研究采用在 350°C 氢还原条件下, 改变活性组分 Pt 的负载量, 制备了一系列的 Pt/石墨催化剂, 考察其对草酸的催化臭氧氧化降解效果。

图 2 显示了 Pt 负载量分别为 0.1%、0.5%、1.0% 和 2.0% 时, Pt/石墨催化剂催化臭氧氧化降解草酸的去除曲线, 反应进行到 30 min 时, 草酸去除率分别达到 46.6%、79.0%、99.3% 和 99.5%。从草酸去除效果看, 其催化活性顺序为: $2.0\% \approx 1.0\% > 0.5\% > 0.1\% \approx 0\%$, 可以看出随着 Pt 负载量的增加, Pt/石墨催化剂的活性迅速提高, 但当 Pt 负载量进一步增加到 2.0% 时, 催化剂活性并没有明显提高。考虑到活性组分贵金属 Pt 的价格因素, 可以认为 Pt/石墨催化剂的活性组分 Pt 的负载量应该控制在 1.0% 左右。

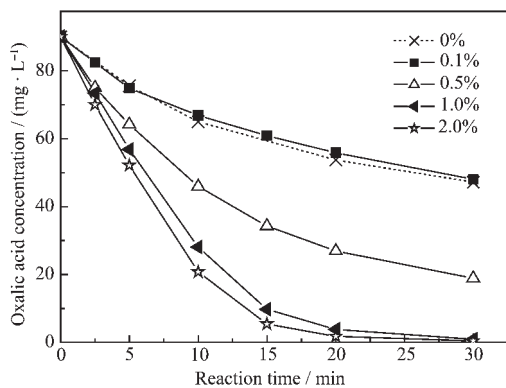


图 2 Pt 负载量对 Pt/石墨催化臭氧氧化去除草酸的影响

Fig.2 Effect of Pt loading of Pt/graphite catalyst on removal of oxalic acid

2.2.2 氢还原温度对 Pt/石墨催化剂活性的影响

氢还原温度分别为 250°C 、 350°C 和 450°C , 制备了 1.0% Pt/石墨催化剂, 并考察其催化臭氧氧化降解草酸的效果, 实验结果见图 3。不同氢还原温度制备的 Pt/石墨催化剂, 其催化活性依次为: 350°C 氢还原 Pt/石墨 $> 250^\circ\text{C}$ 氢还原 Pt/石墨 $> 450^\circ\text{C}$ 氢还原 Pt/石墨。

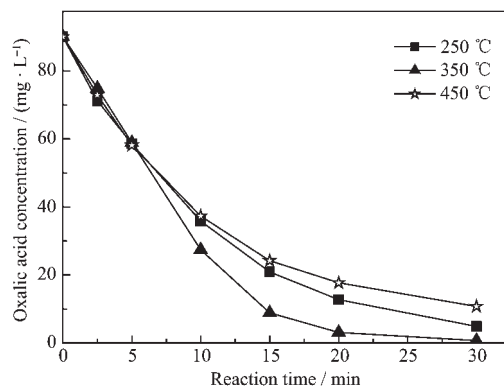


图 3 氢还原温度对 Pt/石墨催化臭氧氧化去除草酸的影响

Fig.3 Effect of H_2 reduction temperature of Pt/graphite catalyst on removal of oxalic acid

2.2.3 热处理方式对 Pt/石墨催化剂活性的影响

350°C 条件下, 分别在空气中焙烧和在氢气气氛中还原制备了 1.0% Pt/石墨催化剂, 图 4 显示了其催化臭氧氧化降解草酸的去除曲线。可见, 在氢气气氛中还原制备的 Pt/石墨催化剂, 其活性远好于在空气中焙烧得到的 Pt/石墨催化剂。反应进行到 30 min 时, 氢气气氛中还原制备的催化剂的草酸去除率达到 99.3%, 而空气中焙烧得到的催化剂只有 62.7%。

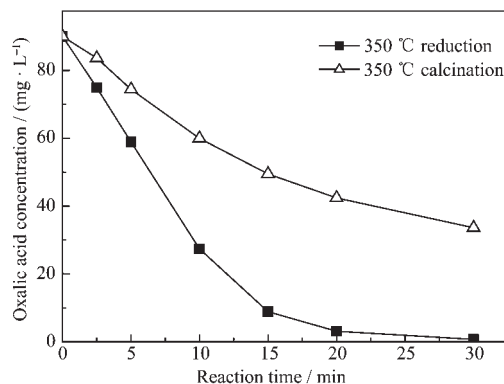


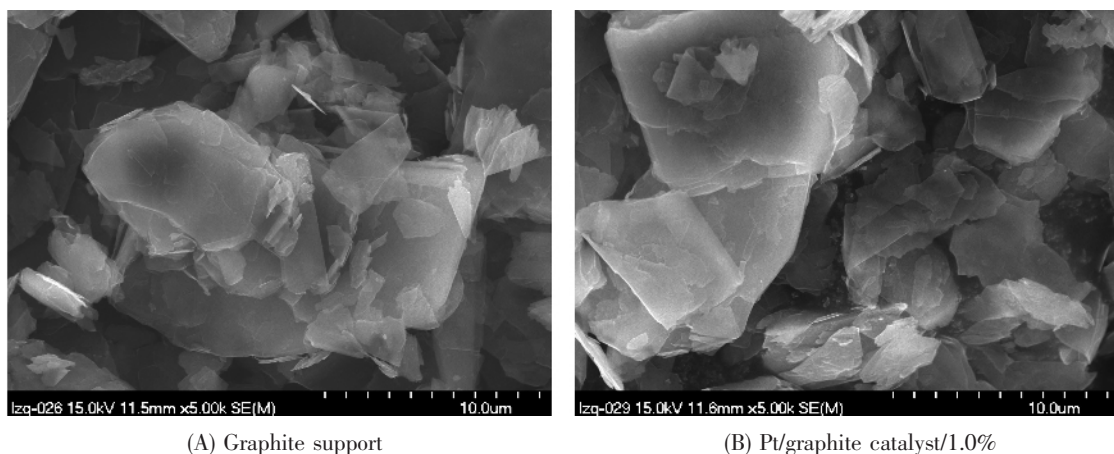
图 4 不同热处理方式对 Pt/石墨催化臭氧氧化去除草酸的影响

Fig.4 Effect of Pt/graphite catalyst prepared by different prolysis methods on removal of oxalic acid

2.3 Pt/石墨催化剂的形貌及结构分析

图 5 为石墨载体和 350°C 条件下氢还原制备的 1.0% Pt/石墨催化剂的表面形貌照片, 两者均呈不规则的片状结构, 可见 Pt 的负载和热处理过程并没有对石墨载体的形貌产生明显的影响。

图 6 为相同的氢还原温度 (350°C)、不同的 Pt 负载量制备的 Pt/石墨催化剂与石墨载体的对比



(A) Graphite support

(B) Pt/graphite catalyst/1.0%

图 5 石墨载体及 1.0% Pt/石墨催化剂的表面形貌

Fig.5 SEM photographs of graphite support and 1.0% Pt/graphite catalyst

XRD 图。由图可知, Pt 负载量为 2.0% 时才可见较为明显的 Pt 特征峰, 这与 XRD 技术的灵敏度有关。对 H_2PtCl_6 在活性炭表面的浸渍过程的研究结果表明^[10], Pt 前驱物的负载主要通过两种途径: 其一是与活性炭表面的石墨微晶平面的 π 复合结构(π 点)配位, 其二是与石墨微晶平面边缘的含氧官能团配位。普通活性炭的含氧量很高, 大约为 10% 左右^[11]; 而石墨表面的含氧官能团远少于非石墨化的活性炭, 因此在 Pt 的负载中起主要作用的是 π 点^[12]。在 Pt 负载量较低的情况下, Pt/石墨催化剂表面形成的金属活性位点较少, 因而催化剂活性也比较低, 此时负载量的适当增加可以提高催化剂表面活性点数量, 从而提高催化活性; 但由于石墨载体主要是通过其表面的 π 点与 Pt 的前驱物结合, 与活性炭相比其可以结合的位点有限, 因此在本研究中当负载量提高到 1.0% 时, 载体表面能与金属结合的位点基本上达到饱和。当 Pt 负载量继续增加时, 由于石墨

载体表面已经没有更多的配位点, Pt 只能在原有的位点上继续沉积, 造成 Pt 晶粒团聚, 导致活性组份在载体表面分散度的降低, 因而难以继续提高催化剂的活性。

图 7 为相同的 Pt 负载量(1.0%)、不同的氢还原温度制备的 Pt/石墨催化剂的 XRD 图, 可见氢还原温度在 250 °C 到 450 °C 范围内变化对 Pt 衍射峰强度影响较小。通常氢还原温度的升高会对催化剂产生两方面的影响: 一方面有利于前驱物中活性组分的还原和结晶过程, 另一方面使催化剂更容易产生烧结^[13]。从图 7 可以看出, 在 250 °C 到 350 °C 范围内, Pt 的衍射峰有所增强, 说明温度的升高有利于 Pt 晶粒的生成和结晶。结合前面的不同氢还原温度制备的催化剂的活性比较, 可以看出在此温度范围内, Pt 前驱物的还原过程和 Pt 晶粒的形成过程占主导地位, 温度的升高更有利于活性点的形成和增多, 从而有助于催化剂活性的提高。而当氢还原温

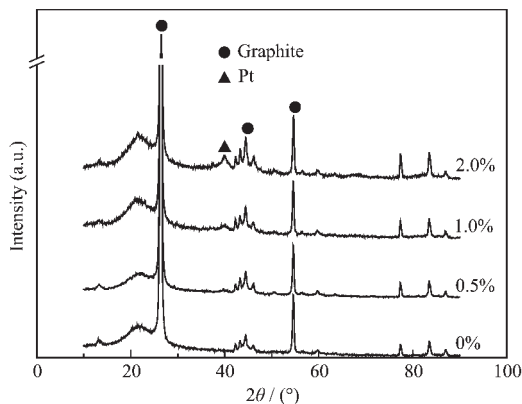


图 6 不同 Pt 负载量的 Pt/石墨催化剂的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of Pt/graphite catalysts with different Pt loading amount

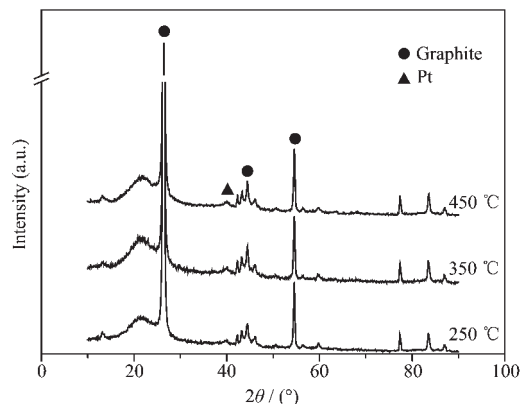


图 7 不同氢还原温度制备的 Pt/石墨催化剂的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of Pt/graphite catalysts reduced at different temperatures

度进一步从 350 °C 提高到 450 °C 时, Pt 衍射峰强度没有明显改变, 说明在 350 °C 条件下, 前驱物中活性组份 Pt 的还原和结晶过程已经基本结束, 催化剂的烧结过程逐渐占据主导地位, 此时再提高氢还原温度会导致 Pt 结晶度过高而降低活性组份在载体表面的分散度, 使催化剂活性下降。

图 8 为在不同氢还原温度制备的 Pt/石墨催化剂的 Pt4f 峰的 XPS 谱图。可见, 在 250、350 和 450 °C 条件下氢还原制备的 Pt/石墨催化剂的 Pt4f_{7/2} 峰的位置分别在 71.1、71.3 和 71.3 eV, 这表明催化剂表面的 Pt 以 Pt⁰ 的形式存在^[10,12]。

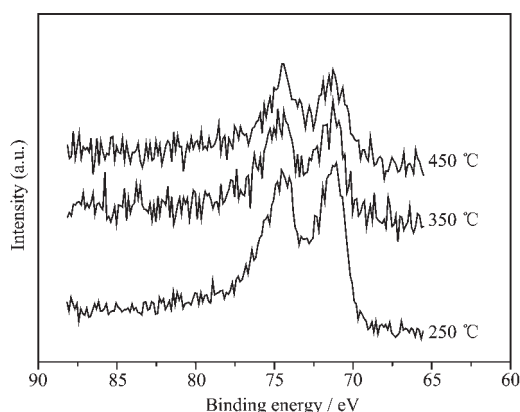


图 8 不同氢还原温度制备的 Pt/石墨催化剂的 Pt4f 峰的 XPS 谱图

Fig.8 XPS spectra of Pt4f in the Pt/graphite catalysts reduced at different temperatures

图 9 为在 350 °C 条件下分别在空气中焙烧和在氢气气氛中还原制备的 1.0%Pt/石墨催化剂的 XRD 图。可以看出, 在空气中焙烧制备的 Pt/石墨催化剂在 $2\theta=39.68^\circ$ 、 67.40° 和 81.22° 三处都有明显的

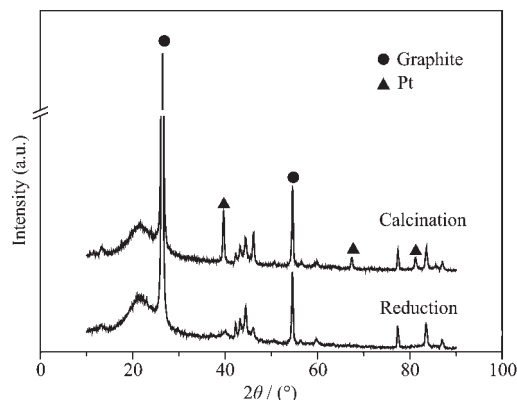


图 9 不同热处理方式制备的 Pt/石墨催化剂的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of Pt/graphite catalysts prepared by different pyrolysis methods

Pt 特征衍射峰, 而氢还原制备的 Pt/石墨催化剂仅在 $2\theta=39.68^\circ$ 出现了 Pt 的衍射峰, 且其强度比空气中焙烧所得催化剂要弱得多。这说明空气中焙烧得到的 Pt 晶粒结晶度较高, 而这可能会导致 Pt 在石墨载体上分散度的下降。

图 6、图 7 和图 9 为不同条件制备的 Pt/石墨催化剂 XRD 图。将以上 3 个图与 Pt 的 JCPDS 标准图 04-0802 比较, 可定性分析得出催化剂的活性组份均以单质 Pt 的形式存在。

图 10 为在 350 °C 条件下分别在空气中焙烧和在氢气气氛中还原制备的 Pt/石墨催化剂的 Pt4f 峰的 XPS 谱图, 焙烧制备的 Pt/石墨催化剂的 Pt4f_{7/2} 峰的位置为 71.3 eV, 这表明 Pt 在该催化剂表面是以 Pt⁰ 的形式存在。

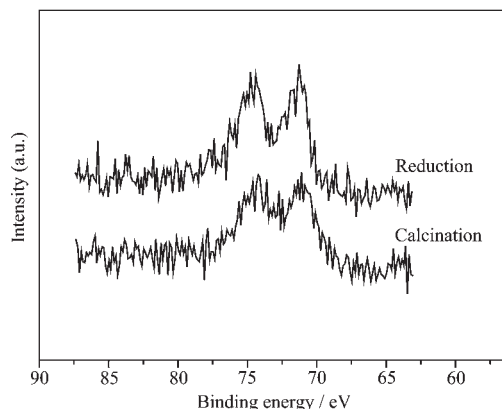


图 10 不同热处理方式制备的 Pt/石墨催化剂的 Pt4f 峰的 XPS 谱图

Fig.10 XPS spectra of Pt4f in the Pt/graphite catalysts prepared by different pyrolysis methods

对不同热处理方式制备的 Pt/石墨催化剂的 XPS 谱图进一步的加以分析, 计算两种催化剂的 Pt4f_{7/2} 峰和 C1s 峰的强度比 (I_{Pt}/I_C) 以估算催化剂表面 Pt 的相对含量, 结果见表 1。同时在表中将两种催化剂的 Pt4f_{7/2} 峰的结合能一并列出。从两种催化剂的 I_{Pt}/I_C 值的大小可以看出, 在同样的 Pt 负载量的情况下, 与焙烧过程相比, 氢还原过程制备的 Pt/石墨催化剂的表面 Pt 的分散度更高, 因此氢还原制备的 Pt/石墨催化剂具有更好的催化活性。有报导指出^[14], 将石墨电极放入 H_2PtCl_6 溶液中浸渍, 再经过热处理得到 Pt/石墨电催化电极; 在同样的热处理温度下, 与在空气中焙烧得到的电极相比, 在氢气气氛中制备的电极其表面的 Pt 的表面积要更大一些, 其电催化氧化甲醇的活性也更高一些。这与本研究的结果是一致的。

表 1 不同热处理方式制备的 Pt/石墨催化剂的 XPS 分析

Table 1 XPS analysis of Pt/graphite catalysts prepared by different pyrolysis methods

Catalyst	Pyrolysis method	$I_{\text{Pt}}/I_{\text{C}} (\times 10^4)$	BE(Pt4f _{7/2}) / eV
Pt/graphite	Reduction	11.3	71.3
	Calcination	7.3	71.3

3 结 论

(1) 单独臭氧氧化降解以及催化剂的吸附对草酸仅有微弱的去除效果,在本实验条件下,草酸的去除主要是 Pt/石墨催化剂催化臭氧氧化作用;尽管与活性炭相比石墨载体的比表面积很小,但是负载在石墨上的 Pt 催化剂具有更高的催化活性;活性组份 Pt 以单质 Pt⁰ 的形式存在于催化剂表面,且 Pt 的负载可以显著地提高石墨催化臭氧氧化的效果。

(2) Pt/石墨催化剂的活性随 Pt 的负载量增加而提高,但由于石墨载体表面能与 Pt 前驱物结合的位点有限,当 Pt 负载量超过 1.0% 后,催化剂活性增加不明显。

(3) 氢还原温度的变化会影响活性组份 Pt 的还原和结晶过程,从而改变催化剂的活性,实验得出 Pt/石墨催化剂的适宜制备条件为氢还原温度 350 ℃;与氢还原过程相比,在空气中焙烧得到的 Pt 结晶度较高,导致 Pt 在石墨载体上的分散度减小,从而降低了 Pt/石墨催化剂的活性。

参考文献:

- [1] Kasprzyk-Hordern B, Zióńek M, Nawrocki J. *Appl. Catalysis B: Environ.*, **2003**,**46**:639~669
- [2] Sánchez-Polo M, Von Gunten U, Rivera-Utrilla J. *Water Research*, **2005**,**39**:3189~3198
- [3] Beltrán F J, Rivas J, Alvarez P, et al. *Ozone Sci. Eng.*, **2002**,**24**:227~237
- [4] Ma J, Sui M H, Zhang T, et al. *Water Research*, **2005**,**39**:779~786
- [5] Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, et al. *Water Research*, **2006**,**40**:1717~1725
- [6] Gallezot P, Chaumet S, Perrard A, et al. *J. Catal.*, **1997**,**168**:104~109
- [7] Masende Z P G, Kuster B F M, Ptasinski K J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**,**56**:189~199
- [8] Legube B, Leitner Na K V. *Catal. Today*, **1999**,**53**:61~72
- [9] Pines D S, Reckhow D A. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**,**36**:4046~4051
- [10] Van Dam H E, Van Bekkum H. *J. Catal.*, **1991**,**131**:335~349
- [11] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2002**,**39**:319~329
- [12] Coloma F, Sepúlveda-Escribano A, Fierro J L G, et al. *Lan-gmuir*, **1994**,**10**:750~755
- [13] Sepúlveda-Escribano A, Coloma F, Rodríguez-Reinoso F. *Appl. Catal. A: General*, **1998**,**173**:247~257
- [14] Biswas P C, Nodasaka Y, Enyo M. *J. Appl. Electrochem.*, **1996**,**26**:30~35