

# 单壁碳纳米管自还原法制备负载 Pt 催化剂及其催化性能

曹优明<sup>1,2</sup>, 王志永<sup>1</sup>, 牛芳<sup>3</sup>, 宋卫国<sup>3</sup>, 施祖进<sup>1</sup>, 顾镇南<sup>1</sup>

(1. 北京分子科学国家实验室, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871;

2. 重庆文理学院化学与环境工程学院, 永川 402168;

3. 北京分子科学国家实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**摘要** 金属 Pt 是良好的催化加氢、脱氢催化剂, 利用单壁碳纳米管(SWNTs)自身的还原性, 将  $K_2PtCl_6$  溶液中的 Pt 直接还原并负载在 SWNTs 表面上, 制备了具有良好催化性能的 SWNTs/Pt 负载型催化剂. 通过 TEM, XPS 和 TG 对材料进行了表征, 研究了  $K_2PtCl_6$  浓度及溶剂对 Pt 负载量、粒径的影响, 并测试了 SWNTs/Pt 的催化性能. 实验结果表明, SWNTs 负载的 Pt 颗粒小, 分散均匀, 负载量高, 与 SWNTs 结合紧密, 催化性能好, 是催化加氢和脱氢反应的良好催化剂.

**关键词** 单壁碳纳米管; 复合物; 铂; 催化性能

**中图分类号** O643; O613.71

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)04-0741-05

自从 1991 年 Ijima<sup>[1]</sup> 发现碳纳米管(CNT)以来, 碳纳米管由于具有的独特的物理和化学性质而成为近年来研究的热点. 由于 CNT 具有较大的比表面积和较高的电子传递速率<sup>[2]</sup>, 所以研究者在 CNT 负载贵金属或合金方面开展了大量研究<sup>[3~6]</sup>. 但由于 CNT 表面具有惰性<sup>[7]</sup>, 很难负载金属纳米粒子, 因此需要对其表面进行预处理, 引入极性官能团. 单壁碳纳米管(SWNTs)直径小(1~2 nm)<sup>[8]</sup>, 本身具有一定的还原性, 可以直接与金属的盐类作用, 制备负载金属的 SWNTs 复合材料<sup>[9]</sup>. Choi 等<sup>[10]</sup> 将分散在乙醇和水混合溶剂中的 SWNTs 和  $Au^{3+}$  溶液直接通过氧化还原反应得到 SWNTs/Au, 但负载的金属粒子不均匀. O'Connell 等<sup>[11]</sup> 则将 SWNTs 用表面活性剂 Tween 80 分散后与  $KAuCl_4$  反应, 得到了负载均匀的 SWNTs/Au. Lordi 等<sup>[12]</sup> 用  $HNO_3$  将 SWNTs 表面氧化引入大量的羧基, 然后使用乙二醇还原  $K_2PtCl_6$ , 得到 SWNTs/Pt 催化材料. Xing 等<sup>[13]</sup> 将 SWNTs 用  $HNO_3$  氧化引入羧基, 然后与  $H_2PtCl_6$  的乙醇溶液混合反应后直接将溶剂蒸干, 再用  $H_2$  气还原得到 Pt/SWNTs. 在这些方法中, 反应后的溶液直接蒸干得到 SWNTs/Pt, 通过反应负载在 SWNTs 上的 Pt 不多, 多数 Pt 是简单堆积到 SWNTs 表面上, 与 SWNTs 结合不紧密, 颗粒粒径大, SWNTs 的骨架支撑作用不够理想, 催化活性不够高.

本文利用 SWNTs 自身的还原性, 将  $K_2PtCl_6$  溶液中的 Pt 直接还原并负载在 SWNTs 表面上, 制备了具有良好催化性能的 SWNTs/Pt 负载型催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 SWNTs/Pt 的制备

1.1.1 SWNTs 的制备与纯化 参照文献[14,15]的方法, 对 SWNTs 的制备和纯化进行了适当改进. 具体操作过程: 以光谱纯石墨棒为阴极, 以填充有  $YNi_2$ , 光谱纯石墨粉, FeS 和 KCl 混合物的石墨棒为阳极, 在 60 A 电流, 氦气压力  $1.0135 \times 10^5$  Pa, 电弧间距 10~15 mm 条件下起电弧, 收集棉花状的烟炱即得 SWNTs 粗品. 将得到的 SWNTs 粗品在 350 °C 下灼烧 1 h, 以除去烟炱中的无定形碳; 然后置

收稿日期: 2008-12-02.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB932701)、国家“八六三”计划(批准号: 2007AA03Z311)和国家自然科学基金(批准号: 20771010)资助.

联系人简介: 施祖进, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事碳纳米管和金属富勒烯方面研究. E-mail: zjshi@pku.edu.cn

于质量分数为 15% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  中回流 3 h, 微孔过滤, 以进一步除去无定形碳; 在 6 mol/L  $\text{HCl}$  溶液中回流 6 h, 微孔过滤; 在 2.6 mol/L  $\text{HNO}_3$  中回流 12 h, 过滤, 烘干, 以进一步除去烟炱中的金属催化剂颗粒; 在 450  $^\circ\text{C}$  空气中灼烧 1 h, 即得到纯度大于 90% 的 SWNTs.

1.1.2 SWNTs/Pt 的制备及表征 将纯化后的 SWNTs 加入到一定浓度的  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  水溶液中, 超声 4 h, 离心分离, 用蒸馏水洗涤 2~3 次, 过滤, 烘干, 即得纳米 SWNTs/Pt. 将样品用乙醇超声分散, 用日本 Hitachi 公司 H-9000 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行形貌观察; 用英国 Kratos 公司 AXIS Ultra 型 XPS 能谱仪对样品中 Pt 的存在状态进行表征; 用德国 Netzsch 公司 STA449C/QMS403C 型热重分析仪(TG-QMS)对样品的 Pt 载量进行分析.

## 1.2 催化性能测试

将纳米 SWNTs/Pt 与海砂按一定比例混合, 装入直径为 5 mm 的反应管内, 在 400  $^\circ\text{C}$  下用  $\text{H}_2$  气还原 20 min, 然后逐渐降温, 控制  $\text{H}_2$  气流量为 20 mL/min, 采用鼓泡法将环己烯通入反应管内, 用气相色谱仪(Agilent Technologies 6890N)监测产物环己烷和反应物环己烯的浓度, 根据反应温度和环己烯的转化率确定纳米 SWNTs/Pt 的催化活性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SWNTs/Pt 的 TEM 表征

图 1(A) 为纯化后的 SWNTs 的透射电镜照片, 从图 1(A) 可以看出, SWNTs 以管束形式存在, 纯度在 90% 以上, 表面有少量杂质, 主要是空心碳球. 利用纯度较高的 SWNTs 与 10 mmol/L  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  水溶液制备的 SWNTs/Pt 的 TEM 照片见图 1(B). 从图 1(B) 可以看出, 大量的金属 Pt 沉积在 SWNTs 表面, 在 SWNTs 的空腔里也有少量金属 Pt, 金属 Pt 在 SWNTs 表面分布较均匀, 尺寸在 1.5 nm 左右, 沉积效果较好, 与 SWNTs 结合紧密, 是催化剂的理想材料.

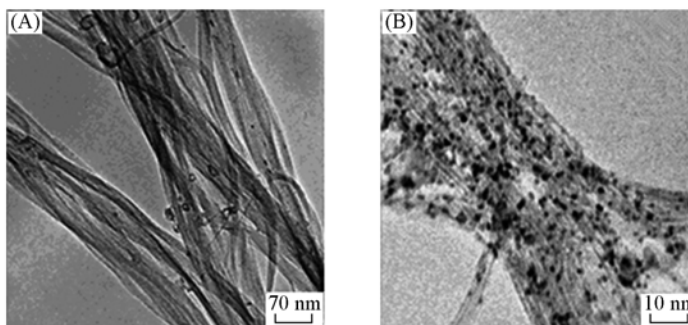


Fig. 1 TEM images of SWNTs(A) and SWNTs/Pt(B)

### 2.2 溶剂和 $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ 溶液浓度对 SWNTs 负载 Pt 的影响

图 2 为不同溶剂条件下制得的 SWNTs/Pt 的 TEM 照片. 从图 2 可以看出, 乙醇的加入对 SWNTs 负载 Pt 有极大影响, 使 Pt 的负载量均急剧降低, 这是由于  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  在乙醇中的溶解度很低, 且乙醇很容易被 SWNTs 吸附, 被吸附在 SWNTs 表面的乙醇阻挡了  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  与 SWNTs 的接触, 从而使反应受到了阻碍.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  在水中的溶解度比在乙醇中的溶解度大, 水的极性比乙醇强, 不容易被 SWNTs 表面吸附, 不会阻挡  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  与 SWNTs 的接触, 从而使反应得以顺利进行, 因此, 水是 SWNTs 表面负载 Pt 的最佳溶剂.

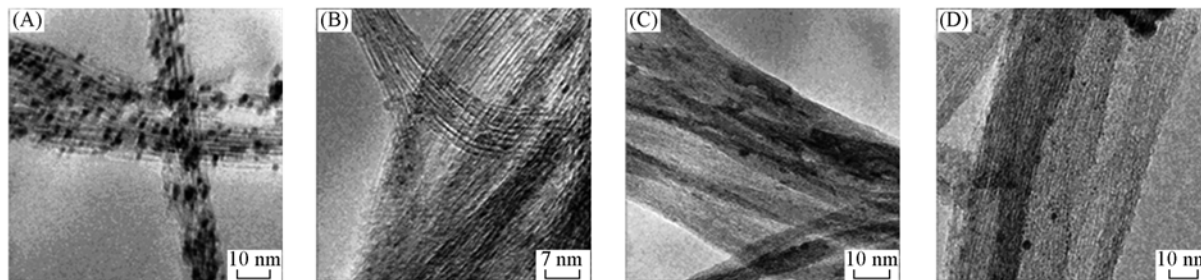


Fig. 2 TEM images of SWNTs/Pt prepared in different solvents

(A) Water; (B) dispersed in ethanol and mixed with water; (C) ethanol; (D) dispersed in water and mixed with ethanol.

图 3 为在不同浓度的  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  水溶液条件下制得的 SWNTs/Pt 的 TEM 照片. 从图 3 可以看出, 在相同的反应时间下,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  水溶液浓度越小, SWNTs 表面负载的 Pt 越少, Pt 粒子的尺寸也越小;  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$

水溶液浓度越大, SWNTs 表面负载的 Pt 越多, Pt 粒子的尺寸也越大, 但 Pt 粒子的尺寸都小于 2 nm. 因此, SWNTs/Pt 是催化剂的理想材料.

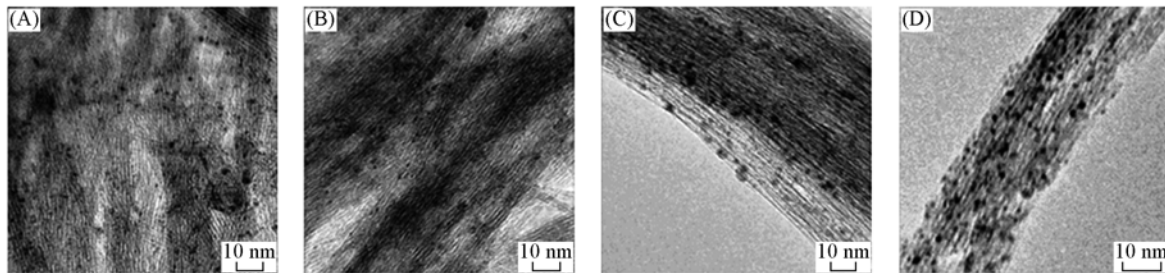


Fig. 3 TEM images of SWNTs/Pt prepared in  $K_2PtCl_6$  solutions with different concentrations

Concentration of  $K_2PtCl_6/(mmol \cdot L^{-1})$ : (A) 3.0; (B) 5.0; (C) 7.0; (D) 10.0.

### 2.3 SWNTs/Pt 的 XPS 和 TG 分析

采用 XPS 对 SWNTs/Pt 进行表征, 以确定其活性组分 Pt 的化学态, 结果见图 4. 从图 4(A) 可见, SWNTs/Pt 中主要含有 C, O 和 Pt 等元素. 对 Pt 的 4f 谱峰进行精细拟合分析结果见图 4(B). 由图 4(B) 可以看出, 在 72.50 和 75.83 eV 位置上分别有  $Pt_{4f_{7/2}}$  和  $Pt_{4f_{5/2}}$  的特征峰, 其原子分数占 60.84%, 说明 SWNTs 负载的 Pt 主要以金属态存在; 在 74.65 和 77.98 eV 位置上分别为  $Pt_{4f_{7/2}}$  和  $Pt_{4f_{5/2}}$  的特征峰, 其原子分数占 39.16%, 说明在 SWNTs 表面有部分氧化态的铂, 其形成原因主要是负载在 SWNTs 表面的 Pt 粒径很小(1.5 nm 左右), 较容易被空气中的氧氧化<sup>[16]</sup>, 所以在利用 SWNTs/Pt 进行催化实验前, 应先用氢气还原. 图 4(B) 还表明, SWNTs/Pt 中 Pt 的能量向更高的结合能偏移, 这是由于负载的 Pt 粒子粒径小, 分散性高, 与 SWNTs 结合紧密, 细小高分散的 Pt 粒子与 SWNTs 之间具有强烈的相互作用, 从而使 Pt 的电子能级向高结合能偏移<sup>[17]</sup>.

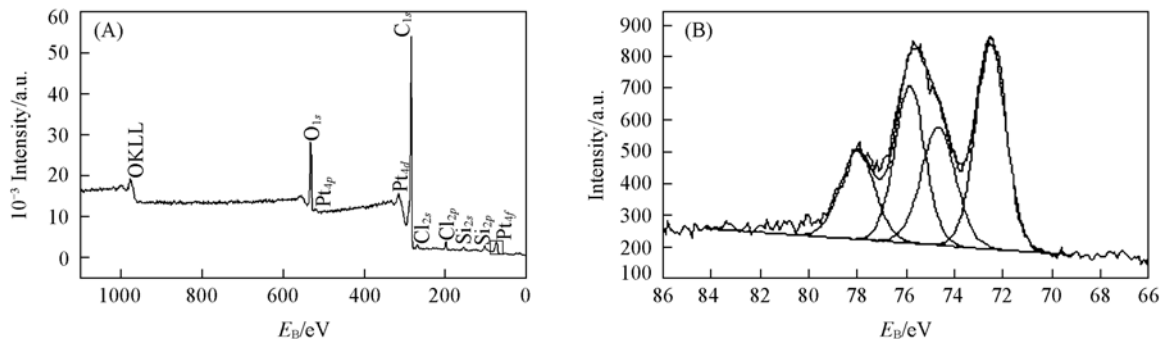


Fig. 4 XPS spectra of SWNTs/Pt (A) and  $Pt_{4f}$  in SWNTs/Pt (B)

纯化后 SWNTs 原料和 SWNTs/Pt 的热重分析见图 5. 由图 5 可以看出, 未负载 Pt 的 SWNTs 第一阶段失重为 2.91%, 主要是 SWNTs 表面附着物的质量损失; 第二阶段是 SWNTs 的失重, 占 89.36%; 残留量为 7.74%, 其为 SWNTs 中未除净的催化剂金属氧化物的质量. 负载 Pt 后, 第一阶段是附着物失重, 占 3.87%; 第二阶段是 SWNTs 的失重, 占 63.18%; 残留为 34.52%, 是负载的 Pt 和 SWNTs 中的催化剂金属氧化物的质量, 所以氧化铂质量分数为 26.78%, 经折算后可得 SWNTs 表面负载金属 Pt 的质量分数为 24.76%, 可见, SWNTs 的还原性较强, 负载铂的量高, 是 Pt 理想的沉积载体.

### 2.4 SWNTs/Pt 的催化性能

图 6 为不同催化条件下环己烯转化为环己烷的气相色谱图. 图 6(A) 为 SWNTs/Pt 未经  $H_2$  气还原

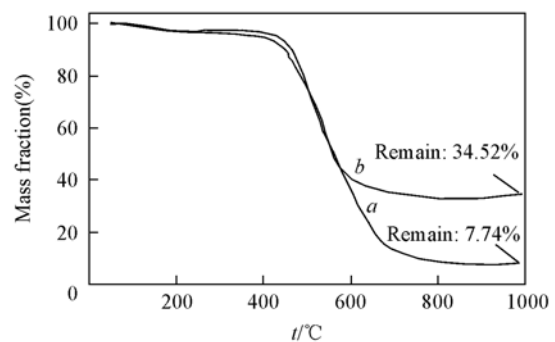
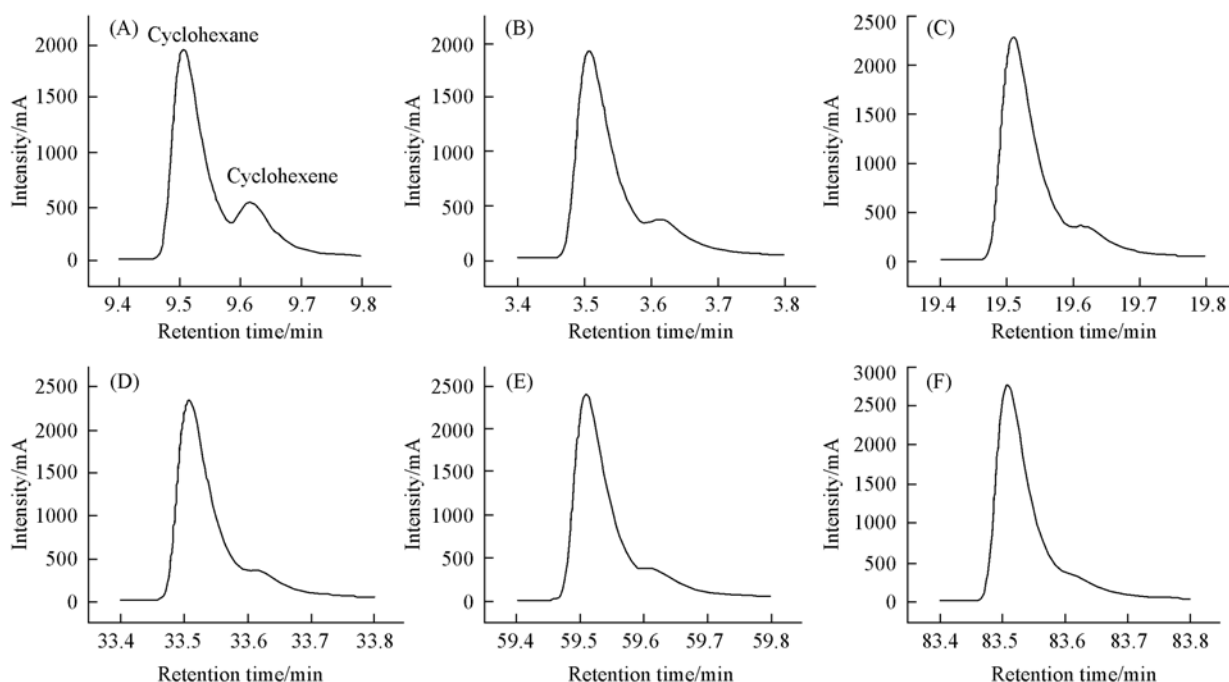


Fig. 5 TG curves of SWNTs(a) and SWNTs/Pt(b)



**Fig. 6 Gas chromatographic detection of hydrogenation of cyclohexene using SWNTs/Pt without reduction (A) and SWNTs/Pt reduced by  $H_2$  [(B)–(F)] as catalysts**

(A) 100 °C; (B) 350 °C; (C) 200 °C; (D) 150 °C; (E) 100 °C; (F) 20 °C.

在 100 °C 下催化环己烯加氢转化为环己烷的气相色谱图, 在该条件下, 环己烯的转化率为 74.34%。图 6(B) ~ 图 6(F) 分别为 SWNTs/Pt 在 400 °C 经  $H_2$  气还原 20 min 后, 逐渐降温至 350, 200, 150, 100 和 20 °C 时, 催化环己烯加氢转化为环己烷的气相色谱图, 其环己烯的转化率分别为 79.16%, 82.94%, 83.22%, 100% 和 100%。实验结果表明, 未经  $H_2$  气还原的 SWNTs/Pt 催化性能不够理想, 在 100 °C 时环己烯的转化率也只有 73.34%, 这是因为 SWNTs 表面负载的 Pt 粒径很小, 在空气中被氧化成氧化铂所致。经过  $H_2$  气还原的 SWNTs/Pt, 其催化性能明显提高, 在 100 °C 时环己烯的转化率就已经达到 100%, 即使在室温下环己烯的转化率也为 100%。文献[18]报道, 将 Re/H-ZSM-5 和 Re/H-ZSM-5 (HCl) 催化剂用于环己烯加氢生成环己烷的反应, 在 50 °C 时的加氢转化率分别为 0.7% 和 3.6%, 225 °C 时分别缓慢升至 2.6% 和 6.8%, 在 325 °C 时达到最大值分别为 14.2% 和 22.0%。由此可见, 本文制备的 SWNTs/Pt 材料具有非常强的催化活性。这是因为不使用外加还原剂, 而是利用 SWNTs 本身的还原性, 将  $K_2PtCl_6$  中的 Pt 还原成单质的 Pt 沉积在 SWNTs 表面, 由该方法所得到的 Pt 粒子粒径非常小 (1.5 nm 左右), 比表面积很大, 表面原子数较多, 导致表面有很多的催化活性点; 同时 Pt 纳米粒子负载于 SWNTs 上, 碳管载体的支撑作用, 有效地阻止了 Pt 粒子间的相互团聚, 增加了比表面积和催化活性中心<sup>[17]</sup>, 从而使 SWNTs/Pt 具有非常强的催化活性。从实验结果也可以看出, 在较高温度下环己烯的转化率比较低温度下的转化率低, 这主要是由于在较高温度下, 环己烯可以实现脱氢反应<sup>[18]</sup>, 导致加氢反应受到一定的阻碍, 因而转化率也受到影响; 在 100 °C 时, 脱氢反应不能实现, 所以环己烯转化率达到 100%。

### 3 结 论

利用 SWNTs 自身的还原性, 将  $K_2PtCl_6$  溶液中的 Pt 直接还原负载在 SWNTs 上, 制备了 SWNTs/Pt 负载型催化剂。通过 TEM, XPS 和 TG 对材料进行了表征, 并对其催化性能进行了测试。实验结果表明, 用纯度较高的 SWNTs 与 10 mmol/L 的  $K_2PtCl_6$  水溶液直接作用, 得到 SWNTs/Pt 催化材料的 Pt 负载量高达 24.76%, 颗粒分散均匀, 粒径在 1.5 nm 左右, 与 SWNTs 结合紧密, 催化性能好, 在室温下即可将环己烯 100% 地转化为环己烷, 是催化加氢和脱氢反应良好的催化剂。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Iijima S. . Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [ 2 ] Yu X. , Chattopadhyay D. , Galeska L. , *et al.* . Electrochemistry Communication[J], 2003, **5**: 408—411
- [ 3 ] Liu Z. L. , Lin X. H. , Lee J. Y. , *et al.* . Langmuir[J], 2002, **18**(10): 4054—4060
- [ 4 ] Li W. Z. , Liang C. H. , Zhou W. J. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2003, **107**(26): 6292—6299
- [ 5 ] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), HAN Gui(韩贵), Lee J. Y. , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(12): 2285—2287
- [ 6 ] Liu Z. L. , Lee J. Y. , Chen W. X. , *et al.* . Langmuir[J], 2004, **20**(1): 181—187
- [ 7 ] Liu Y. Q. , Gao L. . Carbon[J], 2005, **43**(1): 47—52
- [ 8 ] Peng L. M. , Zhang Z. L. , Xue Z. Q. , *et al.* . Physical Review Letters[J], 2000, **85**(15): 3249—3252
- [ 9 ] Dong S. K. , Takhee L. , Kurt E. G. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2006, **45**(1): 104—107
- [ 10 ] Choi H. C. , Shim M. , Bangsaruntip S. , *et al.* . Chem. Soc. [J], 2002, **124**(31): 9058—9059
- [ 11 ] O'Connell M. J. , Bachilo S. M. , Huffman C. B. , *et al.* . Smalley, Science[J], 2002, **297**(26): 593—596
- [ 12 ] Lordi V. , Yao N. , Wei J. . Chem. Mater[J], 2001, **13**(3): 733—737
- [ 13 ] Xiang L. , Du F. , Liang J. J. , *et al.* . Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 2007, **276**(1/2): 191—196
- [ 14 ] Li H. J. , Feng L. , Guan L. H. , *et al.* . Solid State Commun. [J], 2004, **132**(3/4): 219—224
- [ 15 ] Shi Z. J. , Lian Y. F. , Liao F. H. , *et al.* . Solid State Commun. [J], 1999, **112**(1): 35—37
- [ 16 ] Aric A. S. , Shukla A. K. , Kim H. , *et al.* . Applied Surface Science[J], 2001, **172**(1): 33—40
- [ 17 ] LIU Jian-Xun(刘建勋), JIANG Wei(姜炜), WANG Zuo-Shan(王作山), *et al.* . Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2008, **37**(8): 1364—1368
- [ 18 ] Ahmed K. Aboul-Gheit, Noha A. K. Aboul-Gheit, Ahmed E. Awadallah. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2008, **29**(2): 113—122

## Preparation of SWNTs/Pt Composites Using SWNTs as Reducing Agent and Their Catalytic Properties

CAO You-Ming<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-Yong<sup>1</sup>, NIU Fang<sup>3</sup>, SONG Wei-Guo<sup>3</sup>, SHI Zu-Jin<sup>1\*</sup>, GU Zhen-Nan<sup>1</sup>

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Lab of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

2. College of Chemistry and Environment Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan 402168, China;

3. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** SWNTs/Pt composites for catalysis were prepared through redox reaction between SWNTs and  $K_2PtCl_6$ . Characterization of the composites by TEM, XPS and TG techniques revealed that large quantities of Pt particles with diameters of  $\sim 1.5$  nm distribute evenly on the SWNTs. The influences of concentration of  $K_2PtCl_6$  solution and solvents of SWNTs on the quantity and size of Pt particles were investigated. SWNTs/Pt composites containing 24.76% (mass fraction) Pt were obtained using high purity SWNTs and  $K_2PtCl_6$  solution of 10 mmol/L. The SWNTs/Pt composites exhibit high catalytic activity for hydrogenation of cyclohexene. The conversion rate from cyclohexene to cyclohexane is up to 100% at room temperature.

**Keywords** Single-wall carbon nanotube; Composite; Pt; Catalytic property

(Ed. : V, I)