

[研究简报]

电导研究贵金属 Pt 在 Co_3O_4 还原过程中的作用

徐东彦, 段洪敏, 李文钊, 葛庆杰, 于春英, 徐恒泳

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

关键词 贵金属; 铂; Co_3O_4 ; 还原; 电导

中图分类号 O643.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1746-03

Ru 和 Pt 等贵金属是常用的费-托(F-T)合成钴基催化剂的助剂. 许多研究表明, 贵金属助剂能显著降低 Co_3O_4 的还原温度, 提高催化剂的还原度^[1~3]. 电导测定通常用作表征半导体催化材料^[4~7], 利用电导对贵金属与 Co_3O_4 之间相互作用规律的研究报道较少.

本文通过考察 Co_3O_4 在还原过程中电导率的变化, 并结合程序升温还原方法, 对贵金属 Pt 的作用进行了研究. 另外, 研究了 Co_3O_4 在氢气、氧气和合成气气氛中电导率的连续变化过程, 以便进一步了解 Co_3O_4 在实际费-托合成反应条件下的氧化-还原历程, 以及贵金属 Pt 在该过程中的作用.

1 实验部分

1.1 样品的制备 用 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂) 溶液等体积浸渍 Co_3O_4 (上海试剂二厂) 并静置过夜, 然后在 333 K 水浴中放置 7 h 后, 于 393 K 下干燥 16 h, 最后在 673 K 下焙烧 4 h. 样品中 Pt 的质量分数为 1.0%.

1.2 电导率的测定 在 20 MPa 压力下, 使用压片机分别将 Co_3O_4 和 Pt/ Co_3O_4 样品压成 $\varnothing 11.4 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ 的薄片. 将样品片固定于石英电导池的两个金属铂片之间, 然后放入石英反应管内. 铂片通过铂丝和金属导线与 Fluke 8840A 数字多用表(北京无线电技术研究所)相连, 用以测量样品的电阻值. 样品的电导率 σ (S/m) 通过下面的公式

$$\sigma = L / (R \cdot A)$$

计算得到, 式中, R 是测得的电阻值(Ω), A 是样品片的横截面积(m^2), L 是样品片的厚度(m).

1.3 程序升温还原(TPR) 程序升温还原实验在自组装实验装置上进行. 称取 20 mg 样品装入石英反应管中, 通 Ar 气(流速 20 mL/min), 以 10 K/min 的速率升温至 623 K, 恒温吹扫 30 min 后降至室温. 切换体积分数为 4% 的 H_2 -Ar 混合气(流速 30 mL/min) 程序升温还原, 升温速率 5 K/min, 用日本岛津 GC-8A 型色谱仪 TCD 检测器检测尾气.

2 结果与讨论

2.1 Co_3O_4 和 Pt/ Co_3O_4 在 H_2 气中的电导率 图 1 是 Co_3O_4 和 Pt/ Co_3O_4 在 H_2 气气氛中电导率的对数随温度变化的关系曲线. 由图 1 可见, 当温度低于 353 K 时, Co_3O_4 的电导率随着温度的升高而增大, 是热激发的结果. 当温度接近 353 K 时, Co_3O_4 开始还原为 CoO, 导致参与导电的空穴数量减少, 但与此同时, CoO 进一步还原为 Co, 使参与导电的电子数量增多. 因此, Co_3O_4 电导率的变化是几种因素综合作用的结果. 当温度达到 563 K 时, Co_3O_4 还原为 CoO 的速率加快, 电导率明显下降, 至 603 K 时出现极小值; 此后 CoO 迅速还原为 Co, 电导率又急剧升高. 当温度达到 613 K 后, 氧化钴全部还原为金属 Co, 电导率不再增加. 在 Co_3O_4 上担载少量 Pt 后, 由于 Pt 的活化作用, 在低温下由 H_2 吸附解离的 H 原子从 Pt 上溢流到周围的 Co_3O_4 上, 使之在低于 373 K 时就被还原为 CoO. 因此, 电导率发生显著变化的温度大幅度降低.

收稿日期: 2005-10-25.

联系人简介: 徐恒泳(1963 年出生), 男, 博士, 研究员, 主要从事多相催化、氢能制备与膜分离研究. E-mail: xuhy@dicp.ac.cn

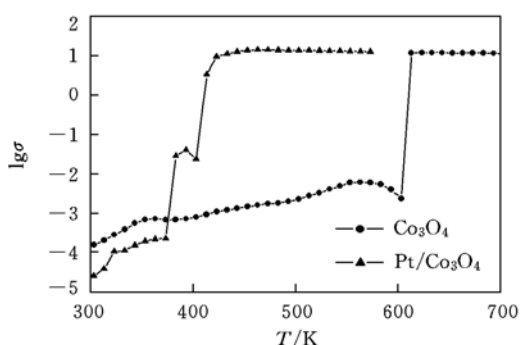


Fig. 1 Electrical conductivities of Co_3O_4 and $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ in hydrogen

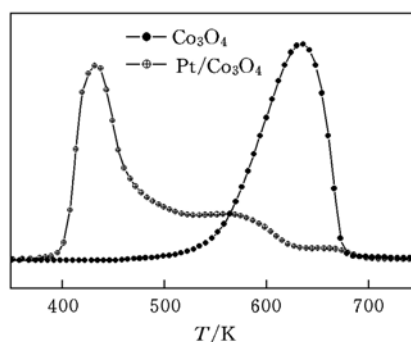


Fig. 2 TPR patterns of Co_3O_4 and $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$

2.2 Co_3O_4 和 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 的 TPR 结果 图 2 为 Co_3O_4 和 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 的 TPR 谱. 从图 2 可以看出, Co_3O_4 从 470 K 左右开始还原, 至 633 K 出现最高峰. 负载贵金属 Pt 以后, 由于 Pt 在低温下对 H_2 气的吸附和解离作用, 使与 Pt 接触的 Co_3O_4 在 353 K 左右即开始还原, 至 433 K 时出现最高峰. 可见, Pt 的存在显著降低了 Co_3O_4 的还原温度. TPR 结果与 H_2 气氛下电导率的结果基本一致, 二者温度的差别主要是由于还原气氛不同造成的.

2.3 Co_3O_4 和 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 在氢气、氧气和合成气中的电导率 图 3 是 Co_3O_4 和 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 在 H_2 , O_2 和合成气气氛中, 电导率随时间变化的关系曲线. 由图 3 可以看出, 在氢气气氛下程序升温, $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 和 Co_3O_4 的电导率升高, 直到被完全还原为金属 Co. 将样品池的温度降至 493 K 后切换 O_2 气, Co_3O_4 的电导率下降, 说明金属 Co 逐渐被氧化为 CoO .

与 Co_3O_4 相比, $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 的电导率下降更显著. 对此比较合理的解释是在贵金属 Pt 上发生了氧的溢流, 从而使 Co 的氧化变得更加容易^[8]. 值得注意的是, 切换 O_2 气 50 min 后, $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 的电导率上升, 这可能是由于 CoO 进一步氧化为 Co_3O_4 .

上述结果说明, $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 的氧化程度远远超过 Co_3O_4 的. 一方面 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 中 Co 氧化为 CoO 的量较多, 另一方面 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 中有部分 CoO 进一步氧化为 Co_3O_4 , 使电导率下降的幅度较大.

在 O_2 气氛中处理 190 min 后, 在同样温度下切换组成为 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2) = 2:1:0.4:1$ 的自制合成气体. 可以看出, 在 O_2 气中氧化生成的 CoO 重新被还原, Co_3O_4 的电导率升高. 但切换合成气体 210 min 后, 电导率仍未恢复到切换 O_2 气前的值. 这说明在所考察的条件下, CoO 在合成气中未能全部被还原. 对于 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$, 在切换合成气 30 min 后, Co_3O_4 开始还原为 CoO , 电导率下降; 60 min 后, CoO 被还原为 Co , 电导率又迅速上升. 至 110 min 时, $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 的电导率恢复到切换 O_2 气前的水平, 说明氧化钴完全被还原.

综上所述, 在合成气体气氛中, 在 F-T 合成反应温度(大约 493 K)下, 当有贵金属 Pt 存在时, 被氧化的金属 Co 很容易重新被还原; 而无贵金属 Pt 存在时, 经过较长时间仍不能被完全还原.

有研究者发现, 在 F-T 合成反应过程中生成的水会导致活性中心金属 Co 的氧化, 使催化剂活性下降^[9]. 实际上, 在 F-T 合成反应过程中, 产物水的氧化能力远不如 O_2 气. 催化剂中的金属 Co 即使被水氧化, 在贵金属 Pt 的作用下, 合成气也能够很快将其重新还原为金属 Co. 因此, 在钴基费-托合成催化剂中作为助剂的贵金属 Pt, 除了反应前在催化剂的还原过程中能够降低 Co_3O_4 的还原温度, 提高催化剂的还原度以外^[10], 在实际的 F-T 合成反应过程中, 还有利于抑制催化剂中金属 Co 的氧化, 从而防止催化剂因活性组分 Co 的氧化而导致的失活.

图 3 是 Co_3O_4 和 $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ 在 H_2 , O_2 和合成

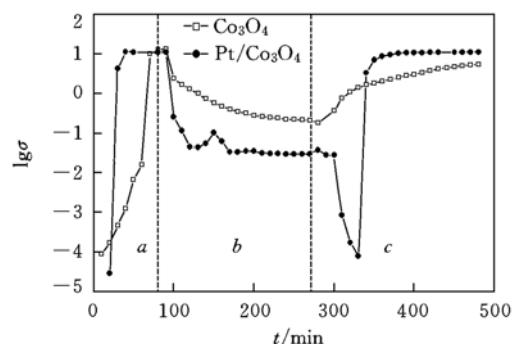


Fig. 3 Electrical conductivities of Co_3O_4 and $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ in hydrogen, oxygen and syngas

a. H_2 , 30 mL/min, 5 K/min; b. O_2 , 20 mL/min, 493 K; c. syngas, 20 mL/min, 493 K.

参 考 文 献

- [1] Bianchi C. L. Catal. Lett. [J], 2001, **76**(3/4): 155—159
- [2] Jacobs G. , Das T. K. , Patterson P. M. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2003, **247**(2): 335—343
- [3] Xu D. Y. , Li W. Z. , Duan H. M. *et al.*. Catal. Lett. [J], 2005, **102**(3/4): 229—235
- [4] Filkova D. , Wolf D. , Gayko G. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 1997, **159**(1/2): 33—44
- [5] Zhaorigetu B. , Li W. Z. , Xu H. Y. *et al.*. Catal. Lett. [J], 2004, **94**(1/2): 125—129
- [6] Marcu I. C. , Millet J. M. M. , Herrmann J. M. . Catal. Lett. [J], 2002, **78**(1—4): 273—279
- [7] ZHANG Wen(张 雯), WANG Xu-Xu(王绪绪), FU Xian-Zhi(付贤智). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(10): 1861—1864
- [8] Ming M. , Lin P. Y. , Fu Y. L. . Catal. Lett. [J], 1997, **48**(3/4): 213—222
- [9] Jacobs G. , Patterson P. M. , Zhang Y. Q. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2002, **233**(1/2): 215—226
- [10] XU Dong-Yan(徐东彦), LI Wen-Zhao(李文钊), DUAN Hong-Min(段洪敏) *et al.*. Chinese J. Catalysis(催化学报)[J], 2005, **26**(9): 780—784

Effect of Pt on Co_3O_4 Reduction via Electrical Conductance Method

XU Dong-Yan, DUAN Hong-Min, LI Wen-Zhao, GE Qing-Jie, YU Chun-Ying, XU Heng-Yong*
(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract The reduction features of Co_3O_4 and $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ were studied by electrical conductivity in this paper. Combined with the TPR results, it is concluded that the presence of noble metal Pt could significantly decrease the reduction temperature of Co_3O_4 . In addition, the electrical conductance ratios of Co_3O_4 and $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ under different atmospheres, which are in a consecutively changing sequence of hydrogen, oxygen and syngas, were also investigated. It is found that the cobalt oxides resulted from the oxidation of Co metal under oxygen atmosphere can be re-reduced by the syngas in the presence of Pt noble metal. Because the electrical conductance study was conducted at 493 K, which is close to the typical reaction temperature of Fischer-Tropsch synthesis with cobalt based catalysts. It is reasonably speculated that the presence of Pt is beneficial to inhibiting the oxidation of cobalt metal during the Fischer-Tropsch synthesis, and thus eliminating the deactivation of cobalt catalyst.

Keywords Noble metal; Platinum; Co_3O_4 ; Reduction; Electrical conductance

(Ed. : V, I)