[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201403111

www.whxb.pku.edu.cn

组合型 Pt/TiO₂ 催化剂用于低温催化甲苯完全氧化

敖平 许响生 徐潇潇 李加衡 严新焕*

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

摘要: 将均匀分布的纳米 Pt 粒子直接吸附到 TiO₂ 载体上, 即制得了组合型 Pt/TiO₂ 催化剂(Pt/TiO₂-AS). 与浸渍法制备的 Pt/TiO₂ 催化剂(Pt/TiO₂-WI)比较, Pt/TiO₂-AS 催化剂在催化甲苯完全氧化反应中表现出了很好的催化性能, 甲苯转化率为 100% 时的反应温度低至 150 °C, 而且即使在较高甲苯浓度和较高气体空速下, 该催化剂也能保持较好的催化性能. 通过 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附-脱附(BET)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)及傅里叶变换红外(FTIR)光谱等对两种 Pt/TiO₂ 催化剂的结构和表面性能进行了表征. 结果表明组合型 Pt/TiO₂-AS 催化剂粒径小(2.5 nm), 活性组分主要以 Pt⁰ 形式存在且分布在载体表面, 而且载体表面 Ti—O 键活化使催化剂具有较强的催化氧化能力. 另外, 活性中心的价态变化(Pt⁰→Pt^{δ+})是导致 Pt/TiO₂-AS 催化剂失活的主要原因.

关键词: 铂; 二氧化钛; 组合型催化剂; 甲苯; 完全氧化

中图分类号: O643

Low-Temperature Total Oxidation of Toluene over Assembled Pt/TiO₂ Catalyst

AO Ping XU Xiang-Sheng XU Xiao-Xiao LI Jia-Heng YAN Xin-Huan*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China)

Abstract: A highly active assembled Pt/TiO₂ catalyst (Pt/TiO₂-AS) was synthesized using a simple direct-adsorption method, in which uniformly dispersed Pt nanoparticles were directly loaded on a TiO₂ support. Compared with Pt/TiO₂ produced by wet impregnation (Pt/TiO₂-WI), the Pt/TiO₂-AS catalyst exhibited higher activity in the total oxidation of toluene, with a toluene conversion to CO₂ and H₂O of 100% at 150 °C. The high activity remained even at high toluene concentrations and gas hourly space velocities. The properties of the synthesized catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption (Brunauer-Emmett-Teller (BET) method), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. The results showed that the Pt/TiO₂-AS crystallites were smaller than those of Pt/TiO₂-WI, with fine dispersion, greater Pt⁰ exposure on the support surface, and more active Ti—O bands, giving more oxygen vacancies and reactive oxygen species. The valence states of the active centers changed significantly (Pt⁰→Pt^{δ+}) during stability tests; this is the main reason for the deactivation of the Pt/TiO₂-AS catalyst.

Key Words: Platinum; Titanium dioxide; Assembled catalyst; Toluene; Total oxidation

Received: December 6, 2013; Revised: March 11, 2014; Published on Web: March 11, 2014.

*Corresponding author. Email: xinhuan139@hotmail.com; Tel: +86-571-88320791.

The project was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863) (2013AA065005).

国家高技术研究发展计划项目(863) (2013AA065005)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

挥发性有机化合物(VOCs)是大气污染物的主要组分,主要来源于造纸、制药、煤气、合成材料和石油化工等行业,可以形成光化学烟雾,而且是雾霾及PM 2.5的主要来源之一,对人体健康和生态环境均有较严重的危害.目前世界各个国家都规定了严格的法规限制这些污染物的排放.因此,研究VOCs的去除已成为近年来的研究热点,而且治理VOCs污染已经迫在眉睫.^[1-4]

目前关于污染的治理技术主要有吸附法、吸收法、冷凝法、催化燃烧等方法,催化燃烧技术是消除VOCs最有效和最常用的方法之一,这种方法具有起燃温度低、无二次污染、适用范围广和节约能源等优点.^[5-8]目前,贵金属负载型催化剂^[9-11]和金属氧化物催化剂^[12-14]普遍应用于VOCs的完全氧化.贵金属催化剂因其具备优越的催化活性而被广泛应用于VOCs的氧化净化,尤其是铂系金属催化剂,此类催化剂在VOCs完全氧化领域通常具有较高的催化性能.吴小琴等^[15]报道了Pt/MnO₂催化甲苯的完全反应温度为280 °C, Kim等^[16]报道了Pt/Al₂O₃能在245 °C时实现甲苯的完全氧化, Chen等^[17]报道了Pt/ β -沸石能在190 °C将低浓度甲苯催化燃烧成CO₂和H₂O.尽可能降低完全氧化所需温度是VOCs催化燃烧研究的主要目标,因此研制和开发一些能在更低温度催化VOCs完全燃烧的高活性催化剂是近年来的一个重要趋势,也是目前研究的热点和难点,更是实现节能环保与走可持续发展之路的必然要求.

往往传统方法如浸渍法和沉淀法制备得到的Pt催化剂的颗粒大小、形状与分布难以控制,这使得制备出来的催化剂活性较低且重复性较差.^[18-20]为此,人们采用先制备出金属纳米颗粒,然后将其吸附于载体上的方法制备了新型的负载型纳米Pt催化剂(组合型催化剂).^[21,22]利用此方法不仅可以有效控制金属颗粒的粒径和晶体结构,而且还可以减弱载体对催化性能的影响,调控活性组分在载体上的分散度.^[23]

本工作在前期研究^[24-26]的基础上,采用直接吸附法将Pt纳米颗粒负载于TiO₂载体上,制得组合型Pt/TiO₂催化剂,并将其用于催化甲苯完全氧化反应,表现出了良好的低温催化氧化活性.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

2.1.1 直接吸附法

按照文献^[27]的方法制备Pt₂(dba)₃ (dba: 二亚苊基丙酮)有机金属前驱体,将计量的Pt₂(dba)₃加入含100 mL 碳酸丙二醇酯(PC, AR, 中国医药集团上海化学试剂公司)的电磁力搅拌反应釜(500 mL)中,充氢气至3.0 MPa后于室温搅拌反应2 h,即获得含有一定粒径Pt纳米颗粒的混合液.向该混合液中加入计量的TiO₂载体(粉体,表面积60 m²·g⁻¹,杭州万景新材料有限公司)搅拌吸附,过滤后得到澄清的PC滤液,表明溶液中Pt颗粒已被载体完全吸附,用丙酮洗涤3次,真空干燥后即得到组合型1.0% (w) Pt/TiO₂催化剂(Pt/TiO₂-AS).

2.1.2 浸渍法

以H₂PtCl₆·6H₂O (AR, 国药集团化学试剂有限公司)为前驱体,取计量的H₂PtCl₆·6H₂O水溶液,与TiO₂载体混合,在磁力搅拌作用下搅拌1 h,浸渍过夜,在60 °C的水浴锅中搅拌蒸干,之后在300 °C的H₂气氛下还原3 h,即得到浸渍法制备的1.0% Pt/TiO₂催化剂(Pt/TiO₂-WI).

2.2 Pt/TiO₂催化剂表征

采用Thermol ARLX'Tra型X射线衍射仪(XRD, 瑞士, 青岛孚必达机电科技有限公司)测试催化剂各物种的晶态结构, Cu K α 射线, 管电压45 kV, 管电流40 mA, 连续扫描记录衍射强度.采用Micromeritics ASAP 2010型吸附仪(美国Micromeritics公司)测定催化剂的比表面积及孔结构, N₂为吸附质, 结果用BET公式计算得出.采用JEOL JEM-1200EX透射电子显微镜(TEM, 日本JEOL公司)观测催化剂表面的颗粒尺径及其分布, 工作电压60 kV.采用Perkin-Elmer PH I 5000C型X射线光电子能谱仪(XPS, 美国Perkinelmer Instruments LLC公司)表征催化剂的电子状态, X射线源Mg K α , 功率250 W, 高压14 kV.采用Thermo-Nicolet-Nexus 6700型红外(IR)测试仪(赛默飞世尔科技)确定催化剂表面的吸附物种. H₂-TPR测定在实验室组装的装置上进行.称取样品50 mg置于石英管中,在Ar气中升温到500 °C,并保持在500 °C吹扫30 min,降温到30 °C,切换成10% H₂-90% Ar (体积分数)混合气,以10 °C·min⁻¹进行程序升温还原,热导检测仪(TCD)检测.

2.3 催化剂的活性评价

催化剂反应活性的评价在自制的常压固定床催化反应装置中进行,反应管内径为8 mm.称取0.1 g催化剂置于反应管的中部.采用鼓泡法将0 °C

的甲苯饱和蒸汽引入反应管. 反应条件如下: 常压, 调节气体流量使甲苯的浓度约为 $(1000-3000) \times 10^{-6}$ (体积分数), 以空速为 $18000-54000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件进行反应. 产物通过六通阀取样导入到带有氢火焰离子检测器(FID)和TCD的福立GC-9790型气相色谱仪在线测定甲苯和二氧化碳浓度随反应温度的变化.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的形貌结构

图1为不同方法制得的Pt/TiO₂催化剂的XRD谱图. 可以看出, 负载Pt后, TiO₂的特征峰强度以及半峰宽没有明显改变, 说明负载并没有对TiO₂的晶格和粒径大小造成较大影响.²⁸ 根据资料, 从10°至70°范围, 有三个Pt晶面衍射峰: 40.0° (111)、46.5° (200)、67.4° (220).²⁹⁻³¹ 而且, XRD图中都未检测到Pt的衍射峰, 表明Pt高度分散于载体上, 且其粒子很小.

图1 TiO₂及Pt/TiO₂催化剂的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts

(a) TiO₂, (b) Pt/TiO₂-WI, (c) Pt/TiO₂-AS; Pt/TiO₂-AS: highly active assembled Pt/TiO₂ catalyst, Pt/TiO₂-WI: Pt/TiO₂ catalyst prepared by wet impregnation method

图2是不同方法制备的Pt/TiO₂催化剂及Pt/TiO₂-AS催化剂反应5 h后(Pt/TiO₂-AS-5h)的TEM照片. 可以看出, Pt/TiO₂-AS催化剂在反应前后的Pt颗粒都是以分散状态存在, 且大部分颗粒分散在TiO₂表面, 其颗粒大小在2.5 nm左右. 而浸渍法合成的Pt颗粒的分散度较差, 粒径比较大, 且发生了一定程度的聚集, 表明催化剂的制备方法对活性组分的粒径和在载体上的分布有较大影响.^{32,33} 在浸渍法的制备过程中, 大部分H₂PtCl₆溶液浸入到载体的孔道, 然后在H₂高温还原的过程中, Pt纳米粒子就留在了载体孔道中且发生了团聚.³⁴ 而在吸附法的制备过程中, Pt纳米粒子直接吸附在载体上, 由于PC作为分散剂和稳定剂的作用, 以及PC特有的粘度引起的表面张力使得Pt纳米颗粒被直接吸附在载体表面, 有效抑制了Pt颗粒的长大, 也阻碍了Pt纳米粒子钻到载体的孔道中, 从而有利于样品保持较高的催化活性.

表1为不同方法制得的Pt/TiO₂催化剂及载体TiO₂的物理结构性质. 可以看出, 负载Pt后, Pt/TiO₂-AS样品在反应前后的比表面积(S_{BET})、孔径(D_p)和孔体积(V_p)基本没有变化. 但Pt/TiO₂-WI样品的 S_{BET} 、 D_p 和 V_p 均明显减小, 分别下降到 $56.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、7.8 nm和 $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 这可能是由于Pt纳米粒子进入到载体孔道并将部分孔道堵住. 而Pt/TiO₂-AS催化剂中的Pt主要分布在载体表面, 对载体的结构影响很小. 我们都知道活性组分的分布是影响催化剂活性的主要因素之一, 尤其针对气固反应更为明显. 当更多的活性组分位于载体外表面时, 为反应提高了更多有效的活性中心, 缩短了反应物进入到载体内孔以及产物从内孔扩散出来的时间, 从而大大提高了反应的活性.

3.2 催化剂的还原性能

图2 不同方法制备的Pt/TiO₂催化剂的TEM图

Fig.2 TEM images of Pt/TiO₂ catalysts synthesized with different methods

(a) Pt/TiO₂-WI, (b) Pt/TiO₂-AS, (c) Pt/TiO₂-AS-5h (Pt/TiO₂-AS catalyst after the reaction of 5 h)

表1 TiO₂及Pt/TiO₂催化剂的物理性质数据Table 1 Physical property data of TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
TiO ₂	63.6	9.5	0.40
Pt/TiO ₂ -WI	56.4	7.8	0.31
Pt/TiO ₂ -AS	62.8	9.3	0.39
Pt/TiO ₂ -AS-5h	61.6	9.0	0.37

S_{BET} : specific surface area, D_p : pore diameter, V_p : pore volume

图3是不同制备方法的Pt/TiO₂催化剂的H₂-TPR谱图。由图可见,在30–480 °C的范围内,TiO₂基本上没有还原峰。Pt/TiO₂-AS和Pt/TiO₂-WI样品分别在低温区(<300 °C)和高温区(>300 °C)发生还原。97 °C处的还原峰归属于与载体相互作用较弱的高分散的PtO的还原。高温区的还原峰归属为载体表面Pt周围的TiO₂的还原峰,即部分TiO₂被还原。^{35,36}比较两样品的还原峰位置和强度,发现Pt/TiO₂-AS的高温还原峰峰面积远远大于Pt/TiO₂-WI催化剂还原峰面积,有可能是Pt/TiO₂-AS催化剂表面的Ti—O键活化后还原所致,说明Pt与载体的相互作用活化了Ti—O键导致Pt—O—Ti键的形成。此外,在高温区内Pt/TiO₂-AS具有更低的还原温度。因为还原温度越低,表面氧物种迁移速率越大,氧空位越容易生成,可还原性越强,表明直接吸附法制备的Pt/TiO₂-AS催化剂表面存在更多的活性氧物种,具有更好的低温还原能力,对甲苯具有更高的催化氧化活性。

图4为样品Pt/TiO₂-WI、Pt/TiO₂-AS和Pt/TiO₂-AS-5h的XPS谱图。由图可知,Pt/TiO₂-AS中Pt⁰/Pt^{δ+}的比例(81.6%)比Pt/TiO₂-WI Pt⁰/Pt^{δ+}中的比例(64.3%)要高,结果列于表2。但反应5 h后,Pt/TiO₂-AS-5h中的Pt⁰/Pt^{δ+}比例较反应前有明显的降低,说明随着反

应的进行,以Pt⁰为主要活性中心的数量在减少。同时,由表2可知,载体表面Pt的含量也显著不同,在Pt/TiO₂-WI上,Pt含量为1.44%;而通过直接吸附法制备的组合型Pt/TiO₂-AS催化剂上的Pt含量在反应前后则分别高达5.95%和5.36%,大大高于整个催化

图3 TiO₂及Pt/TiO₂催化剂的H₂-TPR谱图Fig.3 H₂-TPR profiles of TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts

(a) TiO₂, (b) Pt/TiO₂-AS, (c) Pt/TiO₂-WI

图4 Pt/TiO₂催化剂的XPS谱图Fig.4 XPS spectra of Pt/TiO₂ catalysts

(a) Pt/TiO₂-AS, (b) Pt/TiO₂-WI, (c) Pt/TiO₂-AS-5h; E_B : binding energy

表2 Pt/TiO₂催化剂的XPS结果Table 2 XPS results of Pt/TiO₂ catalysts

Catalyst	$E_B(\text{Pt } 4f_{5/2})/\text{eV}$		$(n(\text{Pt}^0)/(n(\text{Pt}^0)+n(\text{Pt}^{\delta+})))\%$ ^a	$w(\text{Pt}_{\text{surface}})/\%$ ^b
	Pt ⁰	Pt ^{δ+}		
Pt/TiO ₂ -WI	72.0	74.0	64.3	1.44
Pt/TiO ₂ -AS	72.3	74.5	81.6	5.95
Pt/TiO ₂ -AS-5h	72.2	74.3	70.4	5.36

^a molar ratio of Pt⁰ to (Pt⁰+Pt^{δ+}); ^b mass fraction of Pt_{surface} in the catalyst

剂平均 1.0% Pt 含量, 这说明用直接吸附法制备得到的催化剂具有更多利于甲苯氧化反应的 Pt^0 活性中心, 且这些活性组分主要分布在载体表面($\text{Pt}_{\text{surface}}$), 因为 XPS 是一种测量样品表面 10 nm 深度范围内元素的分析手段, 与文献²⁶结果一致. 此外, $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化剂的结合能比 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-WI}$ 催化剂结合能高, 因为金属原子的结合能越高, 吸附呈部分电负性的 C 端的能力就越强, 就越容易形成化学吸附, 反之亦然. 所以在 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化剂表面, 甲苯和氧气更容易吸附和氧化.¹²

为了进一步研究催化剂表面结构信息, 对样品 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 和 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-WI}$ 进行了 FTIR 谱图表征, 见图 5. 从图 5 中可以看出, 在 $1750\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内, 载体基本上没有吸收峰. 当负载 Pt 后, 出现了比较明显的 CO 吸收峰. 将各峰进行对应的归属, 即 1812 与 1828 cm^{-1} 处微弱的吸收峰, 可归属为 CO 在 Pt^0 上的桥式吸附, 在 $2065\text{--}2081\text{ cm}^{-1}$ 与 $2339\text{--}2360\text{ cm}^{-1}$ 处较强的 CO 吸附特征峰可分别归属为 CO 在 Pt^0 与 $\text{Pt}^{\delta+}$ 上的线式吸附.^{37,38} 此外, 从峰强度可以看出, $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化剂在 $1812\text{--}1828\text{ cm}^{-1}$ 与 $2065\text{--}2081\text{ cm}^{-1}$ 处的 CO 吸附强度远远大于 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-WI}$ 上的吸附强度, 说明 CO 在 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化剂上吸附量较大, 也表明更多的 Pt 分散在载体表面具有更多的活性位,³⁹ 这一结果更加验证了 TEM 与 BET 的结论. 相反, $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化剂在 $2339\text{--}2360\text{ cm}^{-1}$ 处的 CO 吸附强度却远小于 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-WI}$ 上的吸附强度, 说明 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化剂中的 Pt 主要以零价态存在, 而 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-WI}$ 催化剂中存在相对较多的 $\text{Pt}^{\delta+}$, 这一结果与 XPS 的结论是一致的. 我们知道, 多相催化反应发生的前提是反应物分子能够在催化剂表面活性位上吸附和活化, 并且 Pt^0 是主要的活性位.

图5 TiO_2 及 Pt/TiO_2 催化剂的 FTIR 光谱图
Fig.5 FTIR spectra of TiO_2 and Pt/TiO_2 catalysts
(a) TiO_2 , (b) $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-WI}$, (c) $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$

所以 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 对甲苯的完全氧化具有更高的催化活性.

3.3 Pt/TiO_2 催化剂催化性能

图 6 为两种不同方法制备的 1.0% Pt/TiO_2 催化剂上甲苯催化燃烧反应活性随温度的变化曲线. 甲苯的转化率达到 50% 和 100% 时的反应温度分别用 T_{50} 和 T_{100} 进行表示, 当 T_{50} 和 T_{100} 的值越低, 表明催化剂活性越高; 而且在所有反应中, 产物只有 CO_2 和 H_2O , 没有检测到 CO 和其它有机小分子. 由图可知, $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-WI}$ 催化甲苯氧化的 T_{50} 为 $165\text{ }^\circ\text{C}$, T_{100} 为 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 而 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 的 T_{50} 和 T_{100} 分别为 142 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$. 说明两种方法制备的催化剂的催化活性有明显的区别, 也就是说吸附法合成的组合型 Pt/TiO_2 催化剂具有更高的催化活性.

图 7 考察了甲苯的浓度 (体积分数) 分别为 1000×10^{-6} , 2000×10^{-6} 和 3000×10^{-6} 时, $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化甲苯催化燃烧的转化率. 由图可以看出, 在甲苯浓度为 2000×10^{-6} 时, 甲苯催化燃烧的 T_{100} 为 $155\text{ }^\circ\text{C}$; 在气体浓度为 3000×10^{-6} 时, 甲苯催化燃烧的 T_{100} 仍在 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 以下. 众所周知, 催化燃烧是一个放热反应的过程, 当增加反应物浓度时, 燃烧产生的热可以为反应提供部分热量. 说明在高浓度下催化剂的效率仍然很高. 因此, 该催化剂在工业应用中应该具有广阔的前景.

图 8 考察了甲苯的空速分别为 18000、36000 和 $54000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-AS}$ 催化甲苯完全燃烧的转化率. 由图可知, 保持甲苯气体浓度为 1000×10^{-6} 不变, 空速为 $36000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 甲苯催化燃

图6 不同方法制备的 Pt/TiO_2 催化剂对甲苯的催化氧化活性

Fig.6 Catalytic oxidation activity of Pt/TiO_2 catalysts prepared by different methods for toluene oxidation
toluene concentration (volume fraction): 1000×10^{-6} ; gas hourly space velocity (GHSV) of toluene: $18000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

图7 Pt/TiO₂-AS 催化剂对不同浓度甲苯的催化氧化活性
Fig.7 Catalytic oxidation activity of Pt/TiO₂-AS catalysts with different toluene concentrations

GHSV of toluene: 18000 mL·g⁻¹·h⁻¹;
toluene concentration: (□) 1000×10⁻⁶, (○) 2000×10⁻⁶, (△) 3000×10⁻⁶

图8 Pt/TiO₂-AS 催化剂对不同空速甲苯的催化活性
Fig.8 Catalytic activity of Pt/TiO₂-AS catalysts with different GHSV of toluene

volume fraction of toluene: 1000×10⁻⁶;
GHSV of toluene/(mL·g⁻¹·h⁻¹): (□) 18000, (○) 36000, (△) 54000

烧的 T_{100} 为 160 °C; 当空速为 54000 mL·g⁻¹·h⁻¹ 时, 甲苯催化燃烧的 T_{100} 为 170 °C, 说明该催化剂在较大的空燃比范围内都适用。

3.4 Pt/TiO₂-AS 催化剂的稳定性

为考察 Pt/TiO₂-AS 催化剂的稳定性, 保持反应温度在 150 °C, 对产物每隔一段时间取样并进行在线分析。图 9 给出了甲苯转化率随反应时间的变化关系。由图可知, 在较短时间内 Pt/TiO₂-AS 催化剂的活性较高, 但随着反应的进行, 甲苯的去除率逐渐降低, 5 h 之后, 转化率不到 80%。从表征结果可知, Pt/TiO₂-AS-5h 催化剂的物理结构(表面积、孔径、孔体积以及 Pt 纳米颗粒的粒径与分布)没有太大改变; 相反, 催化剂反应前后的 Pt 的价态则发生了一些变化(图 4, 表 2), Pt^{δ+} 的比例在增大。这说明在甲苯氧化过程中, Pt⁰ 逐渐氧化成 Pt^{δ+}, 以 Pt⁰ 为主要活性中心的

图9 1.0% (w) Pt/TiO₂-AS 催化甲苯完全氧化的稳定性测试

Fig.9 Stability test of toluene total oxidation over 1.0% (w) Pt/TiO₂-AS catalyst

数量减少, 换言之, Pt⁰ 是催化氧化的活性中心。^{35,38,39}

因此, 提高 Pt/TiO₂-AS 催化剂的稳定性是后续工作的重点。

4 结 论

报道了一种利用直接吸附法制备的组合型 Pt/TiO₂ 催化剂, 本方法制备过程简单, 可重复性强, 对环境友好。与常规的浸渍法相比, 直接吸附法制备得到的 Pt/TiO₂ 催化剂粒径小, 活性组分主要以 Pt⁰ 形式存在且分布在载体表面, 金属与载体间的相互作用使载体表面 Ti—O 键活化, 表面吸附氧能力更强, 同时具有更好的活化氧的能力, 表现出较高的催化甲苯完全氧化活性, 能在 150 °C 实现甲苯的完全氧化。并且活性组分 Pt 价态的变化(Pt⁰→Pt^{δ+})是导致催化剂失活的主要原因。

References

- (1) Kim, S. C.; Shim, W. G. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 310. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.027
- (2) Yu, C. W. F.; Kim, J. T. *Indoor Built Environ.* **2012**, *21*, 137. doi: 10.1177/1420326X11424330
- (3) Wang, H. L.; Nie, L.; Li, J.; Wang, Y. F.; Wang, G.; Wang, J. H.; Hao, Z. P. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 1739. [王海林, 聂磊, 李靖, 王宇飞, 王刚, 王俊慧, 郝郑平. 科学通报, **2012**, *57*, 1739.] doi: 10.1007/s11434-012-5028-z
- (4) Zhang, C. B.; Liu, F. D.; Zhai, Y. P.; Ariga, H.; Yi, N.; Liu, Y. C.; Asakura, K.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; He, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 9628. doi: 10.1002/anie.v51.38
- (5) Li, W. B.; Gong, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 885. [黎维彬, 龚浩. 物理化学学报, **2010**, *26*, 885.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100436
- (6) Everaert, K.; Baeyens, J. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *109*, 113.

- doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.03.019
- (7) Takeguchi, T.; Aoyama, S.; Ueda, J.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Top. Catal.* **2003**, 23, 159. doi: 10.1023/A:1024888724146
- (8) Zhao, F. Z.; Zeng, P. H.; Ji, S. F.; Yang, X.; Li, C. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 3285. [赵福真, 曾鹏辉, 季生福, 杨肖, 李成岳. 物理化学学报, **2010**, 26, 3285.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20101137
- (9) Varela-Gandia, F. J.; Berenguer-Murcia, A.; Lozano-Castello, D.; Cazorla-Amoros, D.; Sellick, D. R.; Taylor, S. H. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2708. doi: 10.1039/c3cy00323j
- (10) Scire, S.; Minico, S.; Crisafulli, C.; Satriano, C.; Pistone, A. *Appl. Catal. B* **2003**, 40, 43. doi: 10.1016/S0926-3373(02)00127-3
- (11) Papaefthimiou, P.; Ioannides, T.; Verykios, X. E. *Appl. Catal. B* **1998**, 15, 75. doi: 10.1016/S0926-3373(97)00038-6
- (12) Xiong, D. S.; Qin, F.; Xu, H. L.; Shen, W. *Acta Chim. Sin.* **2012**, 70, 39. [熊德胜, 秦枫, 徐华龙, 沈伟. 化学学报, **2012**, 70, 39.]
- (13) Aguero, F. N.; Barbero, B. P.; Gambaro, L.; Cadus, L. E. *Appl. Catal. B* **2009**, 91, 108. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.05.012
- (14) Barbero, B. P.; Costa-Almeida, L.; Sanz, O.; Morales, M. R.; Cadus, L. E.; Montes, M. *J. Chem. Eng.* **2008**, 139, 430. doi: 10.1016/j.cj.2007.12.033
- (15) Wu, X. Q.; Zong, R. L.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 437. [吴小琴, 宗瑞隆, 朱永法. 物理化学学报, **2012**, 28, 437.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112082
- (16) Kim, S. C.; Shim, W. G.; Lee, M. S.; Jung, S. C.; Park, Y. K. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, 11, 7347. doi: 10.1166/jnn.2011.4768
- (17) Chen, C. Y.; Zhu, J.; Chen, F.; Meng, X. J.; Zheng, X. M.; Gao, X. H.; Xiao, F. S. *Appl. Catal. B* **2013**, 140, 199.
- (18) Ye, Q.; Hu, F. F.; Yan, L. N.; Wang, J.; Cheng, S. Y.; Kang, T. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 2872. [叶青, 霍飞飞, 闫立娜, 王娟, 程水源, 康天放. 物理化学学报, **2011**, 27, 2872.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112872
- (19) Ribeiro, F.; Silva, J. M.; Silva, E.; Vaz, M. F.; Oliveira, F. A. C. *Catal. Today* **2011**, 176, 93. doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.007
- (20) Hosseini, M.; Barakat, T.; Cousin, R.; Aboukais, A.; Su, B. L.; De Weireld, G.; Siffert, S. *Appl. Catal. B* **2012**, 111, 218.
- (21) Nadgeri, J. M.; Telkar, M. M.; Rode, C. V. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 441. doi: 10.1016/j.catcom.2007.07.023
- (22) Masui, T.; Imadzu, H.; Matsuyama, N.; Imanaka, N. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 176, 1106. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.108
- (23) Mao, J. Z.; Yan, X. H.; Gu, H. Z.; Jiang, L. C. *Chin. J. Catal.* **2009**, 30, 182. [毛建忠, 严新焕, 顾辉子, 江玲超. 催化学报, **2009**, 30, 182.] doi: 10.1016/S1872-2067(08)60095-9
- (24) Zhao, L.; Xu, X. S.; Zhang, K. C.; Yan, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 923. [赵磊, 许响生, 张凯超, 严新焕. 物理化学学报, **2012**, 28, 923.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201202081
- (25) Yang, F.; Xu, X. S.; Gu, H. Z.; Chen, A. A.; Yan, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 2141. [杨芳, 许响生, 顾辉子, 陈傲昂, 严新焕. 物理化学学报, **2012**, 28, 2141.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201206201
- (26) Xu, X. S.; Li, X. Q.; Cu, H. Z.; Huang, Z. B.; Yan, X. H. *Appl. Catal. A* **2012**, 429, 17.
- (27) Ould-Ely, T.; Pan, C.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J.; Mosset, A.; Respaud, M.; Broto, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 695. doi: 10.1021/jp9924427
- (28) Xu, P. C.; Liu, Y.; Wei, J. H.; Xiong, R.; Pan, C. X.; Shi, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 2261. [许平昌, 柳阳, 魏建红, 熊锐, 潘春旭, 石兢. 物理化学学报, **2010**, 26, 2261.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100815
- (29) Di, L. B.; Xu, Z. J.; Wang, K.; Zhang, X. L. *Catal. Today* **2013**, 211, 109. doi: 10.1016/j.cattod.2013.03.025
- (30) Li, N.; Chen, Q. Y.; Luo, L. F.; Huang, W. X.; Luo, M. F.; Hu, G. S.; Lu, J. Q. *Appl. Catal. B* **2013**, 142, 523.
- (31) Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 5784. doi: 10.1021/jp110959b
- (32) Li, L.; Xu, B. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, 21, 1132. [李莉, 徐柏庆. 物理化学学报, **2005**, 21, 1132.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20051014
- (33) Almeida, T. S.; Palma, L. M.; Leonello, P. H.; Morais, C.; Kokoh, K. B.; De Andrade, A. R. *J. Power Sources* **2012**, 215, 53. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.061
- (34) Bonneviot, L.; Haller, G. L. *J. Catal.* **1991**, 130, 359. doi: 10.1016/0021-9517(91)90120-S
- (35) Wang, J. L.; Wang, K. C.; Cao, H. Y.; Chen, Y. D.; Liu, Z. M.; Zhu, Y.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 689. [王健礼, 王康才, 曹红岩, 陈永东, 刘志敏, 朱艺, 龚茂初, 陈耀强. 物理化学学报, **2009**, 25, 689.] doi: 10.3866/PKU.WHXB200904211
- (36) Barakat, T.; Finne, G.; Franco, M.; Cousin, R.; Giraudon, J. M.; Lamonier, J. F.; Thomas, D.; Decroly, A.; De Weireld, G.; Siffert, S. *Adv. Innov. Mater. Appl.* **2011**, 324, 162.
- (37) Einaga, H.; Teraoka, Y. *Res. Chem. Intermediat.* **2008**, 34, 617. doi: 10.1163/156856708784795536
- (38) Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I. *J. Catal.* **2008**, 260, 141. doi: 10.1016/j.jcat.2008.09.014
- (39) Benvenutti, E. V.; Franken, L.; Moro, C. C.; Davanzo, C. U. *Langmuir* **1999**, 15, 8140. doi: 10.1021/la990195s