

DOI: 10.11949/0438-1157.20190468

不同Pt前体制备Pt/CeO₂催化剂对其结构及性能的影响

席康, 王勇, 谢晶, 王宁, 周瑛, 朱秋莲, 卢哈锋

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: Pt与载体间的相互作用会影响到本征Pt纳米粒子的催化活性, 不同Pt前体制备Pt/CeO₂催化剂会使其表现出完全不同的催化性能。分别采用金属胶体粒子原位沉积法、浸渍法以及浸渍还原的方式制备了Pt/CeO₂催化剂, 通过X射线衍射、程序升温还原、X射线光电子能谱以及高分辨透射电镜对催化剂进行表征, 在CO氧化以及甲苯燃烧反应中评价催化剂活性。结果表明, 胶体粒子原位沉积法制备Pt/CeO₂催化剂, 能够将优先合成好的Pt纳米粒子直接以金属态Pt⁰的形式负载到载体表面, 且保证其高度均匀分散, 丰富的表面Pt⁰很好地充当了CO、甲苯反应时的活化位点, 催化剂表现出优异的性能; 浸渍还原法中, Pt纳米粒子之间会发生团聚现象, 同时部分Pt又以Pt²⁺的形式与CeO₂之间形成了Pt-O-Ce相互作用, 载体表面暴露Pt⁰含量的下降是催化剂表现出较弱活性的主要原因; 浸渍法中, 以Pt离子对Pt进行负载, Pt完全以Pt²⁺的形式参与到Pt-O-Ce键成键中, 表面Pt⁰缺失, 催化剂表现出明显的失活现象。Pt/CeO₂催化剂中, 起主要活性作用的是金属态Pt⁰, 胶体粒子原位沉积法能够实现Pt⁰的直接负载, 对于提高Pt基催化剂中Pt的利用率, 降低Pt资源消耗都具有重要意义。

关键词: Pt/CeO₂催化剂; Pt纳米粒子; CO氧化; 浸渍法; 胶体沉积

中图分类号: TQ 133.3; TQ 138.2*6 **文献标志码:** A

文章编号: 0438-1157 (2019) 11-4278-11

Effect of Pt precursor on structure and performance of Pt/CeO₂ catalysts

XI Kang, WANG Yong, XIE Jing, WANG Ning, ZHOU Ying, ZHU Qiulian, LU Hanfeng

(Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: The interaction between Pt and the carrier affects the catalytic activity of the intrinsic Pt nanoparticles. Herein, Pt/CeO₂ catalyst was successfully prepared *via* a facile Pt colloidal particle deposition method, and its physicochemical properties and catalytic performance in CO oxidation and toluene combustion were investigated. XRD, TEM, XPS and H₂-TPR were used to identify the states of Pt particles on the support surface, as well as their effect on the performance of the catalysts. Formation of metallic Pt⁰ which provided the active sites for CO oxidation and toluene combustion is one of the factors controlling catalyst activity. Pt/CeO₂ catalyst prepared by colloidal particle deposition was found to be more advantageous than conventional impregnation and impregnation-reduction in producing very finely dispersed metallic Pt⁰ that did not noticeably agglomerate even after thermal treatment at 400°C for longer duration. The CO oxidation and toluene combustion activity additionally demonstrate that the sample shows a remarkably better performance as compared to its impregnated counterparts. By contrast, all of Pt

收稿日期: 2019-05-06 修回日期: 2019-06-15

通信作者: 卢哈锋(1977—),男,博士,教授,luhf@zjut.edu.cn

第一作者: 席康(1996—),男,硕士研究生,1648812238@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21506194, 21676255); 浙江省自然科学基金项目(Y16B070025)

引用本文: 席康, 王勇, 谢晶, 王宁, 周瑛, 朱秋莲, 卢哈锋. 不同Pt前体制备Pt/CeO₂催化剂对其结构及性能的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(11): 4278-4288

Citation: XI Kang, WANG Yong, XIE Jing, WANG Ning, ZHOU Ying, ZHU Qiulian, LU Hanfeng. Effect of Pt precursor on structure and performance of Pt/CeO₂ catalysts[J]. CIESC Journal, 2019, 70(11): 4278-4288

atoms were anchored with the surface oxygen of CeO_2 by forming Pt-O-Ce bond during the oxidative treatment in impregnation method, resulting in the absence of metallic Pt^0 . This change is evidence of the appearance of Pt^{2+} species, which is supported by the H_2 -TPR and XPS data, and could be the main reason behind the deactivation of the Pt/ CeO_2 catalyst. Compared with impregnation method, the dispersion of metallic Pt^0 rised while less Pt-O-Ce bonds existed on the support surface, and a higher $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{2+}$ ratio could be maintained even under the high thermal treatment in impregnation reduction method. The catalytic activity test of CO oxidation and toluene combustion show that the sample exhibits the better catalytic performance due to the increase of surface metallic Pt^0 , but it is unavoidable for the sample to show a decline in catalytic activity compared with its colloidal particle depositional counterpart. Hence, it is concluded that the state and the dispersion of Pt nanoparticles on the support surface depended on the prepared method, and they are the decisive factors to promote the catalytic activity of Pt/ CeO_2 upon the oxidative treatment, especially the abundant surface metallic Pt^0 . Based on characterization results, the colloidal particle deposition method is proposed to realize the direct load of metallic Pt^0 and gives the homogeneous dispersion of Pt nanoparticles, possessing a superiority in improving the catalytic performance.

Key words: Pt/ CeO_2 catalysts; Pt nanoparticles; CO oxidation; impregnation; colloid deposition

引 言

近年来,随着社会的发展,CO、VOC以及 NO_x 等大气污染物的排放造成了越来越严重的环境问题,并对人类生活产生显著影响^[1-6]。针对这一现状,我国出台了一系列严格的废气排放法规,同时在2018年7月,国务院发表的《打赢蓝天保卫战三年行动计划》,更是将大气污染治理推向了刻不容缓的地步。

催化燃烧是一种普遍采用的大气污染治理技术,其中,催化剂是核心^[7-9]。负载型铂基催化剂具有高活性以及高稳定性的特点,被广泛应用于该技术中,同时其性能仍然具有潜在的提升空间,数十年来,得到人们不断深入研究^[10-15]。目前的研究热点之一是对载体材料进行优化选择,如采用具有氧活化能力的活性材料作为载体。Becker等^[16]以 CeO_2 作为载体制备了Pt/ CeO_2 催化剂,并将其与传统的Pt/ Al_2O_3 催化剂进行系统对比,结果表明, CeO_2 具有的储放氧能力能够很好地辅助Pt纳米粒子催化甲烷氧化,对催化剂活性起到明显改善作用;Oran等^[17]研究发现,以硝酸铈浸渍修饰过的 Al_2O_3 负载Pt纳米粒子,比单一 Al_2O_3 负载表现出更好的CO催化氧化活性,归因于Ce的修饰能够在载体表面增加氧活化位点,改变反应历程,降低反应活化能;Peng等^[18]以不同形貌的 CeO_2 作为载体制备了Pt/ CeO_2 催化剂,结果发现 CeO_2 -纳米棒状体具有最高浓度的表面氧空位,以其作为载体制备的催化剂能够对气

相氧起到更好的活化作用,同时在甲苯催化燃烧中表现出优异的活性。活性材料不仅能够通过活化气相氧加强Pt基催化剂的使用性能^[19-22],同时本身优异的氧化还原性还会使其与表面负载的Pt纳米粒子产生复杂的相互作用,以 CeO_2 为例,这种相互作用通常被形容为Pt-O-Ce相互作用^[23-25]。Jung等^[26]研究发现,Pt-O-Ce相互作用来源于两者之间的电子转移,并且受到载体暴露晶面的影响;Lee等^[27]研究发现,Pt-O-Ce相互作用能够对Pt纳米粒子起到很好的抑制烧结及再分散作用;Maache等^[28]研究发现,Pt-O-Ce相互作用能够改善载体的储放氧性能,同时提高活性氧在Pt与 CeO_2 之间的流动性。虽然Pt-O-Ce相互作用对Pt/ CeO_2 催化剂来说有诸多优势,但是该作用力形成的同时往往伴随着金属态 Pt^0 的流失,使其以 Pt^{2+} 的形式参与到载体表面的Pt-O-Ce键成键中^[29-30],而无论是在CO氧化反应,还是在甲苯、甲烷燃烧反应中,金属态 Pt^0 始终是主要的活性位点,对反应物活化来说必不可少^[31-36]。所以,如何有效控制载体表面Pt纳米粒子的存在状态,能够在发挥载体优异氧化还原性的同时保证反应物有充足的活化位点,是制备高活性Pt基催化剂的关键。针对此,本文从胶体粒子原位沉积法出发,探讨了该制备方法下Pt纳米粒子在载体表面的存在状态以及对催化剂物理结构及催化性能的影响,并与传统浸渍法及浸渍还原法进行系统对比,分析了优势性以及差异性,为制备高活性Pt/ CeO_2 催化剂提供了新思路。

1 实验材料和方法

1.1 材料

所有化学试剂均采购自商业渠道并未经过任何后续提纯处理。六水合硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)采购自上海国药集团有限公司;油酸(OA, 99.5%),油胺(OAm, >80%),十八烯(ODE, >90%),氯铂酸(H_2PtCl_6 , 99.95%),二亚硝基二氨铂($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, 59%)采购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 催化剂制备

CeO_2 载体的制备:将一定量 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后配制成 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液,逐滴滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沉淀剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并调节悬浊液pH至9~10,连续搅拌3 h后静置,混合沉淀物打浆洗涤3次,烘箱中 110°C 干燥过夜,马弗炉中 500°C 焙烧3 h得到 CeO_2 载体。

Pt纳米胶体分散液的制备:0.02 g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 加入到10 ml 十八烯,5 ml 油酸以及5 ml 油胺的混合溶液中,室温下连续搅拌5 min,混合均匀后溶液转移入三口烧瓶, N_2 气氛下 200°C 加热2 h并冷凝回流,产物以3倍体积乙醇进行离心分离,重复操作三次后将深黑色Pt纳米粒子重新分散在正己烷中。

Pt/ CeO_2 催化剂的制备(胶体粒子原位沉积法):1 g 粉末状 CeO_2 载体倒入正己烷溶液中并不断搅拌,逐滴滴加配制好的Pt纳米胶体分散液,控制Pt的负载量(质量分数)在0.2%,连续搅拌3 h后静置,上层变为透明澄清证明Pt纳米粒子负载完成,悬浊液转移入旋蒸仪中 60°C 旋转蒸干,烘箱中 110°C 干燥过夜,马弗炉中 400°C 焙烧3 h得到成型催化剂,记为Pt/Ce-NPs。

Pt/ CeO_2 催化剂的制备(浸渍法):相应Pt含量的氯铂酸水溶液逐滴滴加到含有1 g CeO_2 载体的悬浊液中,控制Pt的负载量(质量分数)在0.2%, 75°C 恒温搅拌5 h,室温下静置3 h,静置完成后的混合溶液转移入旋蒸仪中, 75°C 旋转蒸干,烘箱中 110°C 干燥过夜,马弗炉中 400°C 焙烧3 h得到成型催化剂,记为Pt/Ce-IMP。

Pt/ CeO_2 催化剂的制备(浸渍还原法):将浸渍法中得到的催化剂前体(干燥后未焙烧)倒入水中形成悬浊液,逐滴滴加体积分数约为0.01%的水合肼溶液5 ml并不断搅拌, 75°C 恒温搅拌5 h,室温下静

置3 h,然后将悬浊液转移入旋蒸仪中 75°C 旋转蒸干,烘箱中 110°C 干燥过夜,马弗炉中 400°C 焙烧3 h得到成型催化剂,记为Pt/Ce-IMP_R。

1.3 分析测试仪器

XRD表征在ARLS CINTAG X-TRA型X射线衍射仪上进行。所采用的滤波材质为Ni,辐射源为 CuK_α ,管电压为45 kV,管电流为40 mA,以 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速对 $20^\circ \sim 80^\circ$ 范围内的数据进行采集。

以Scherrer公式计算催化剂的平均晶粒尺寸 d ,具体计算公式为

$$d = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

式中, λ 代表X射线波长(CuK_α 的波长为0.1542 nm); B 代表衍射峰的半峰宽; θ 代表衍射半角, $(^\circ)$ 。

样品织构性质(比表面积、孔径、孔体积等)的测定采用低温(-196°C)氮气吸附/脱附法,在3Flex(美国Micromeritics)吸附仪上进行。以 N_2 为吸附质,样品先在 200°C 抽真空预处理8 h,后进行测定。样品的比表面积采用BET法计算得到。

H_2 -TPR表征在衢州泛泰FINESORB-3010E型化学吸附仪上进行。催化剂的装填量为0.1 g, CuO 作为标样,反应气为5%的 H_2/Ar 混合气。样品测试前,先在 Ar 气氛下 200°C 预处理1 h,温度降至 50°C 后,通入还原气, 50°C 预处理30 min,然后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 850°C 对催化剂进行还原性能测试,其中载气流速控制在 $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。热导检测器(TCD)检测,TCD池温为 60°C ,TCD电流为60 mA。

样品的金属结合能及表面金属浓度通过VG Scientific ESCALab220i-XL型光电子能谱仪分析,其中,激发源为 Al K_α X射线,功率约为300 W。分析时的基础真空为 $3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。使用 $\text{C 1s}(284.6 \text{ eV})$ 作为内标对样品的电子结合能进行校正。

1.4 活性评价

催化剂的活性测试在常压连续流动气固反应装置上进行,其中催化剂的装填量为0.1 g(甲苯催化燃烧中为0.05 g),以0.2 g石英砂进行稀释,填装在内径为6 mm、长度为16 cm的石英反应管中。 CO 催化氧化测试中,反应气采用1%的 CO 及 Air 混合气,气体流速控制在 $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,空速选择 24000 h^{-1} ;甲苯催化燃烧测试中,反应气采用甲苯和干燥空气的混合气,其中甲苯浓度为 2500×10^{-6} ,气体流速控制在 $84 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,空速选择 100000 h^{-1} 。进出口

反应气浓度均在装有 TCD 检测器(甲苯测试采用 FID 检测器)的 GC 2014 色谱仪上进行分析,反应物转化率(η)为

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_{in} 代表反应物进口浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; C_{out} 代表反应物出口浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 胶体分散液中 Pt 特性分析

图 1(a)、(b)分别是所合成胶体分散液中 Pt 纳米粒子的 TEM 及 HRTEM 谱图,观察谱图发现,胶体分散液中 Pt 纳米粒子均匀分散并且无团聚出现,HRTEM 谱图显示其晶面间距为 0.23 nm,对应于面心立方 Pt 的(111)晶面;粒径分布统计图[图 1(c)]显示其平均粒径为 5.2 nm,同时尺寸分布较窄,标准偏差不超过 5%,说明所合成胶体分散液中 Pt 纳米粒子具有很好的均一性,这是其用于制备负载型 Pt 催化剂的基础。

2.2 Pt/CeO₂ 催化剂中 Pt 特性分析

以胶体分散液作为 Pt 源,制备得到的 Pt/Ce-NPs 样品的 TEM、HRTEM 以及 Mapping 谱图如图 2 所示,图中以红圈标记的地方是呈现出“点状”分布的 Pt 纳米粒子,可以看到,Pt 纳米粒子均匀分散并且无团聚出现,HRTEM 谱图显示其形貌为椭球形,尺寸为 5 nm,很好地维持了胶体分散液中的特性;图 3 以及图 4 分别是浸渍法以及浸渍还原法制备得到的 Pt/Ce-IMP 以及 Pt/Ce-IMP_R 样品的 TEM、HRTEM 以及 Mapping 谱图,从 Pt/Ce-IMP 样品的 TEM 以及 HRTEM 谱图中难以分辨出载体表面分散的 Pt 纳米粒子,但是 Mapping 谱图给出了 Pt 存在的有力证据,可以看到 Pt 均匀分散,以“点状”的形式分散在载体表面,这可能是由于以 Pt 离子的形式负载 Pt,Pt 会以 Pt²⁺的形式与 CeO₂之间形成 Pt-O-Ce 相互作用,使 Pt 高度分散的同时,颗粒态 Pt 的辨别变得困难;Pt/Ce-IMP_R 样品中,无论是 TEM、HRTEM 谱图,还是 Mapping 谱图,均显示 Pt 纳米粒子之间出现明显团聚现象,颗粒尺寸大于 20 nm,在载体表面呈现出“片状”分布的特点。

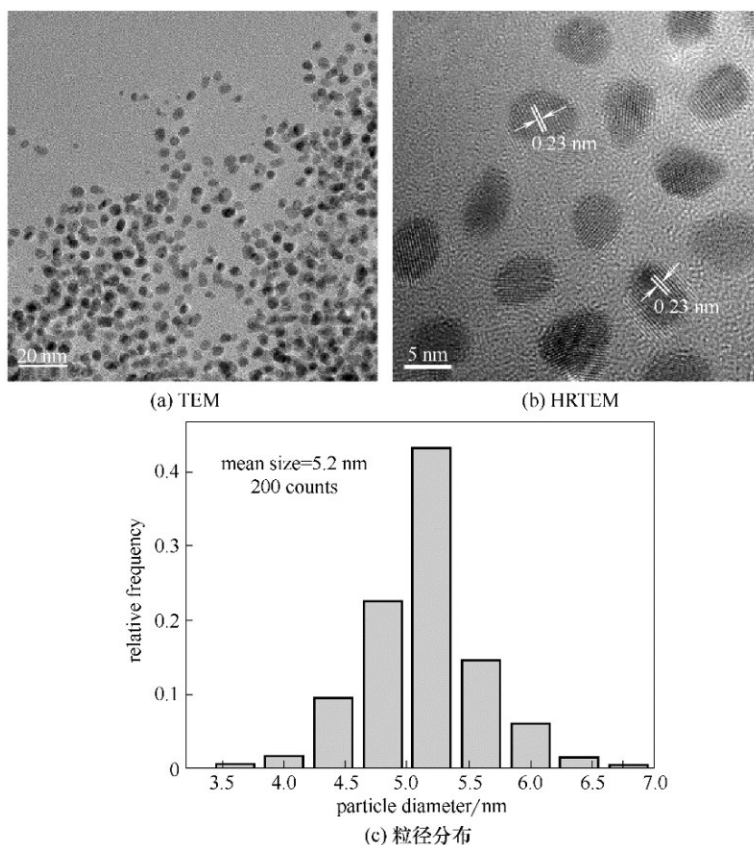


图 1 胶体分散液中 Pt 纳米粒子的 TEM、HRTEM 谱图及粒径分布统计

Fig.1 TEM, HRTEM images and size histograms of Pt nanoparticles

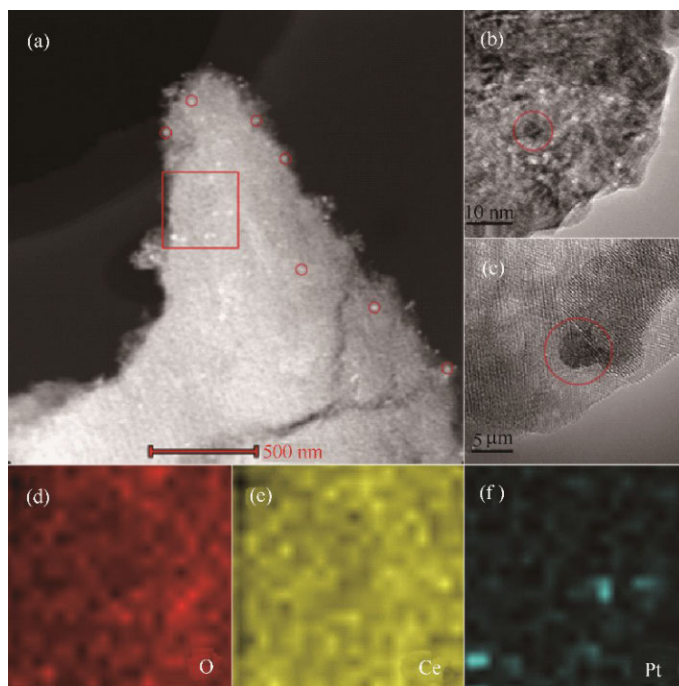


图2 Pt/Ce-NPs的TEM[(a),(b)]HRTEM谱图(c)及EDS mapping谱图[(d)~(f)]
Fig. 2 TEM [(a),(b)], HRTEM (c) images and EDS mapping [(d)~(f)] of Pt/Ce-NPs

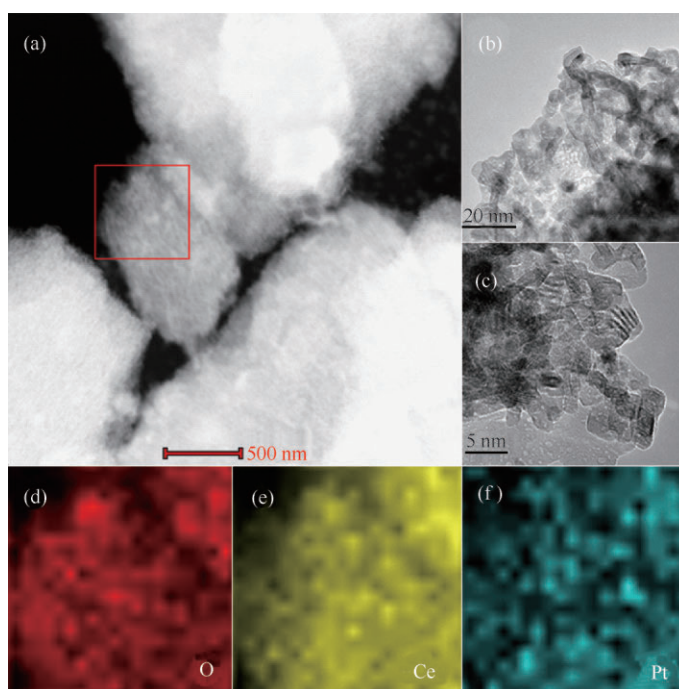


图3 Pt/Ce-IMP的TEM[(a),(b)],HRTEM谱图(c)及EDS mapping谱图[(d)~(f)]
Fig.3 TEM [(a),(b)], HRTEM (c) images and EDS mapping [(d)~(f)] of Pt/Ce-IMP

2.3 催化剂物理结构表征

图5是不同Pt/CeO₂样品的XRD谱图,观察谱图发现,三类样品的谱图中均只出现立方萤石CeO₂(JCPDS No. 34-0394)的特征衍射峰,并没有归属于Pt的特征衍射峰,这可能是由于样品中Pt负载量(质量分数)过少的缘故,仅为0.2%^[13,37-38]。表1列出

了各个样品的BET数据,以及由Scherrer公式计算得到的晶粒尺寸信息,同时图6及图7给出了BET表征对应的吸脱附曲线及孔径分布。可以看到,无论是比表面积,孔结构还是晶粒尺寸,Pt/Ce-NPs、Pt/Ce-IMP和Pt/Ce-IMP_R之间并没有明显差别,均表现出CeO₂载体本身的结构特性,说明不同Pt前体制

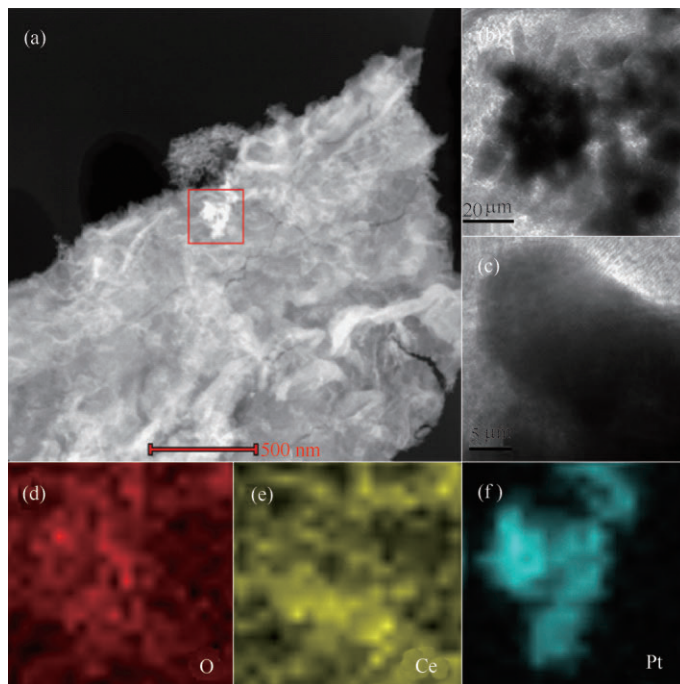


图 4 Pt/Ce-IMP_R 的 TEM[(a)、(b)], HRTEM 谱图(c)及 EDS mapping 谱图[(d)~(f)]
Fig. 4 TEM [(a),(b)], HRTEM (c) images and EDS mapping [(d)~(f)] of Pt/Ce-IMP_R

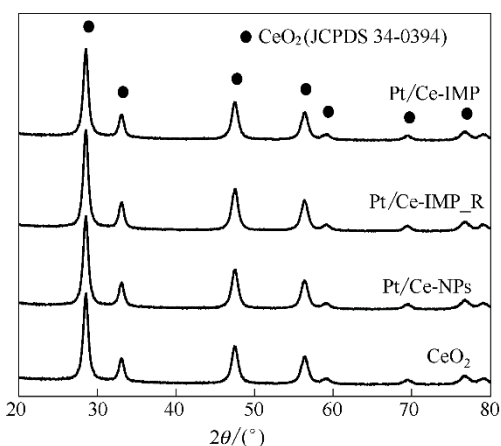


图 5 CeO₂和Pt/CeO₂催化剂的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of CeO₂ and Pt/CeO₂ catalysts

备Pt/CeO₂催化剂不会使其出现物理结构的差异。

2.4 催化剂表面元素化学价态分析

通过 XPS 表征获得了各个样品的表面 Pt 化学

表 1 CeO₂和Pt/CeO₂催化剂的物理结构参数

Table 1 Textural parameters of CeO₂ and Pt/CeO₂

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Average pore size/nm	Crystallite size/nm
CeO ₂	64.6	0.22	13.6	12.8
Pt/Ce-NPs	63.1	0.20	13.6	12.1
Pt/Ce-IMP_R	61.0	0.20	13.9	12.4
Pt/Ce-IMP	63.4	0.20	13.6	11.4

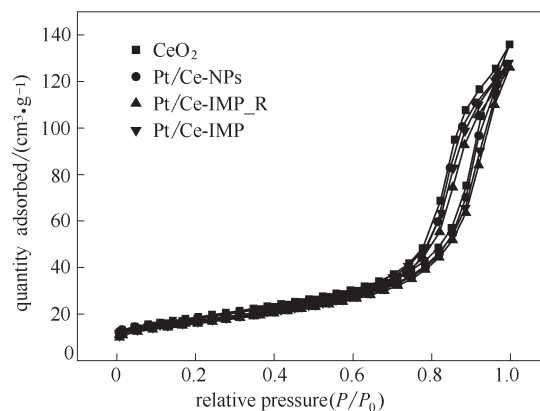


图 6 CeO₂和Pt/CeO₂催化剂的氮气吸脱附曲线

Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms of CeO₂ and Pt/CeO₂ catalysts

价态信息,结果见图 8。对于Pt/CeO₂样品,Pt 4f范围内的包峰可以分为两组,一组为出现在71.1、74.4 eV处的峰,对应于Pt⁰物种,另一组为出现在73.0、76.3 eV处的峰,归属于Pt²⁺物种^[30,38-39]。观察谱图发现,三类样品表现出完全不同的谱图特性,其中Pt/Ce-NPs样品分别在70.9、74.2 eV以及71.9、75.2 eV处出现两组包峰,其中前者对应于Pt⁰物种,后者对应于中间价态Pt^{δ+}物种,根据峰面积比例计算得到的Pt⁰/Pt为92.1%,微量Pt^{δ+}的出现可能是由于胶体粒子原位沉积法负载Pt纳米粒子,部分Pt与CeO₂之间形成了Pt-O-Ce相互作用,产生了处于中间价态

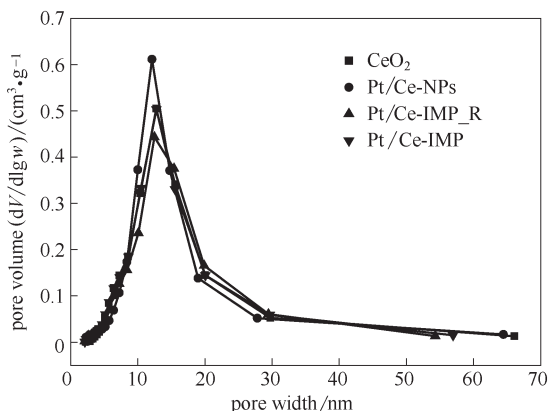


图7 CeO₂和Pt/CeO₂催化剂的孔径分布

Fig.7 Corresponding pore size distributions of CeO₂ and Pt/CeO₂ catalysts

的Pt^{δ+}[30,40];以浸渍法将Pt离子负载到载体表面,这种Pt-O-Ce相互作用的形成更加明显,可以看到谱图中Pt只在72.8、76.1 eV处出现一组归属于Pt²⁺物种的特征峰,并没有归属于Pt⁰物种的特征峰,Pt/Ce-IMP样品中,Pt完全以Pt²⁺的形式参与到Pt-O-Ce键成键中,金属态Pt⁰缺失[27,30];以浸渍还原法制备Pt/CeO₂催化剂,对Pt⁰缺失这一现象有明显改善,可以看到,Pt/Ce-IMP_R样品中Pt分别在70.9、74.2 eV以及72.8、76.1 eV处出现特征峰,出现了对应于Pt²⁺物种的特征峰,其中,Pt⁰/Pt为36.8%。

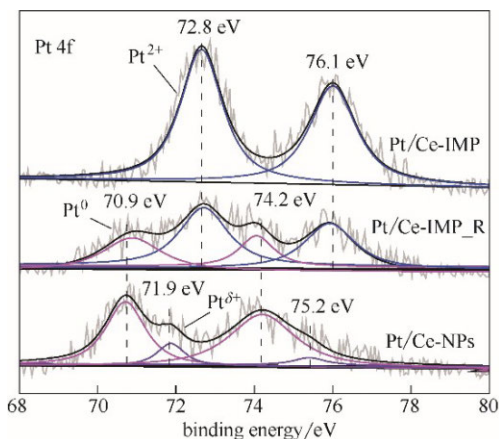


图8 Pt/CeO₂催化剂的Pt 4f XPS谱图

Fig.8 Pt 4f XPS patterns Pt/CeO₂ catalysts

图9是各个样品的Ce 3d XPS谱图,Ce⁴⁺物种对应的特征峰分别出现在882.4、888.7、897.6、900.1、907.7以及916.6 eV;Ce³⁺物种对应的特征峰出现在884.6以及902.6 eV[18,41-43],根据峰面积比例计算得到Pt/Ce-NPs、Pt/Ce-IMP_R以及Pt/Ce-IMP对应的Ce³⁺/Ce⁴⁺分别为18.2%、19.0%以及19.4%,结果列于表2。可以看到,Pt/Ce-IMP以及Pt/Ce-IMP_R样品

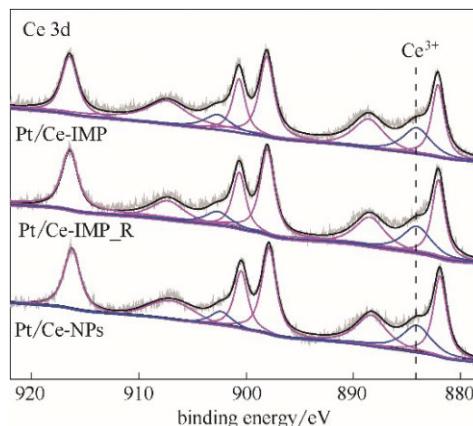


图9 Pt/CeO₂催化剂的Ce 3d XPS谱图

Fig.9 Ce 3d XPS patterns Pt/CeO₂ catalysts

中Ce³⁺的含量明显高于Pt/Ce-NPs,结合样品的Pt 4f XPS谱图分析,该类样品具有的正价态Pt²⁺与CeO₂之间形成了更强的Pt-O-Ce相互作用,通过电子转移促进低价态Ce³⁺的产生[26,44],同时,Ce³⁺的含量也是衡量氧空位数目的重要指标[38]。图10是各个样品的O 1s XPS谱图,谱图中出现两类特征峰,处于521.9~529.3 eV之间的特征峰,标记为O_α,以及出现在531.6 eV处的特征峰,标记为O_β,这两类特征峰分别归属于CeO₂晶格氧以及表面氧缺陷位吸附氧[45]。根据峰面积比例计算得到O_β/O_α列于表2,Pt/Ce-NPs、Pt/Ce-IMP_R以及Pt/Ce-IMP对应的O_β/O_α分别为16.4%、18.6%以及20.6%,其中Pt/Ce-IMP以及Pt/Ce-IMP_R中的O_β含量明显高于Pt/Ce-NPs,具有更高比例的表面氧缺陷位,与Ce 3d的分析结果相一致。Pt-O-Ce键的形成有利于Pt离子融入到CeO₂的晶格中,产生更多的缺陷位。

2.5 催化剂还原特性分析

图11是CeO₂以及Pt/CeO₂样品的H₂-TPR谱图,

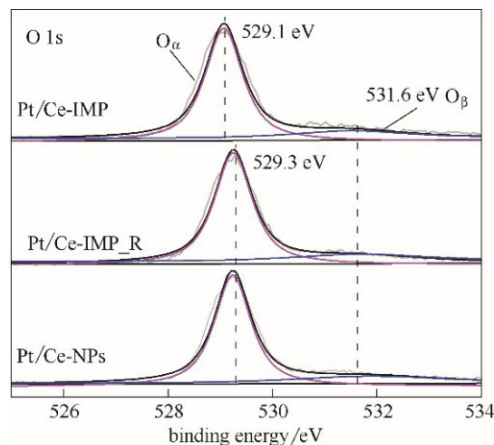


图10 Pt/CeO₂催化剂的O 1s XPS谱图

Fig.10 O 1s XPS patterns Pt/CeO₂ catalysts

表2 Pt/CeO₂催化剂的XPS表征结果
Table 2 XPS results of Pt/CeO₂ catalysts

Sample	(Pt ⁰ /Pt)/%	(Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺))/%	(O _β /(O _α +O _β))/%
Pt/Ce-NPs	92.1	18.2	16.4
Pt/Ce-IMP_R	36.8	19.0	18.6
Pt/Ce-IMP	0	19.4	20.6

以CuO作为标样计算得到各个样品对应的还原峰耗氢量列于表3。其中,CeO₂在360℃以及510℃处出现两组特征还原峰,分别对应于CeO₂表面氧以及次表层氧的还原^[38,46-47]。负载了Pt以后,Pt/Ce-NPs、Pt/Ce-IMP_R以及Pt/Ce-IMP样品的表面氧还原特性有了明显改善,对应的还原峰均向低温方向移动,归因于CeO₂负载Pt,两者之间Pt-O-Ce相互作用的形成能够通过电子转移活化O-Ce键,促进CeO₂表面氧的低温溢出^[4,16,18,37]。同时这种活化作用在Pt/Ce-IMP_R以及Pt/Ce-IMP样品中有更好体现,可以看到两者对应的CeO₂表面氧还原峰峰面积明显提高,计算得到的耗氢量分别为335以及401 μmol·g⁻¹。

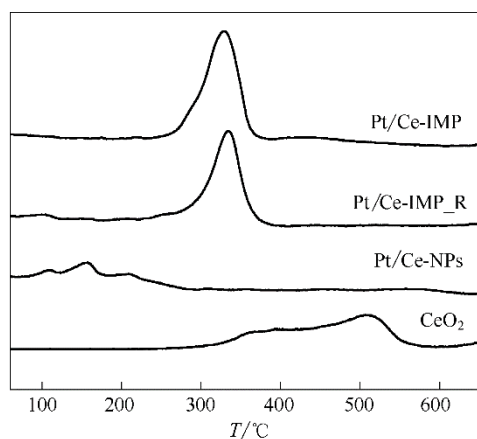


图11 CeO₂和Pt/CeO₂催化剂的H₂-TPR谱图

Fig.11 H₂-TPR profiles of CeO₂ and Pt/CeO₂ catalysts

表3 CeO₂和Pt/CeO₂催化剂的耗氢量计算结果
Table 3 H₂ consumption data of CeO₂ and Pt/CeO₂ samples

Sample	Peak position/°C	H ₂ consumption/(μmol·g ⁻¹)
CeO ₂	360,510	321
Pt/Ce-NPs	150	84
Pt/Ce-IMP_R	330	335
Pt/Ce-IMP	330	401

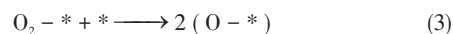
2.6 活性评价

图12给出了不同方法制备的Pt/CeO₂样品催化

氧化CO,催化燃烧甲苯的起燃曲线。观察谱图发现,两类评价反应中,催化剂活性均按照如下顺序排列:Pt/Ce-NPs > Pt/Ce-IMP_R > Pt/Ce-IMP,同时表现出较大的差异。表4统计了各个样品的T_{10%}及T_{90%}数据(反应物转化率达到10%及90%所对应的温度),从表中可以看到,胶体溶液制备的Pt/Ce-NPs具有最好的催化活性,对应于CO氧化的温度区间为110~130℃,甲苯燃烧的温度区间为160~210℃,同时该催化剂表现出优异的起燃速率,能够使CO,甲苯在较窄的温度区间内迅速燃烧,对应的ΔT值(ΔT=T_{90%}-T_{10%})分别为20℃以及50℃。和Pt/Ce-NPs相比,Pt/Ce-IMP_R以及Pt/Ce-IMP样品活性较差,尤其是Pt/Ce-IMP催化剂,在CO氧化,甲苯燃烧中的起燃温度分别为200℃以及210℃,同比提高90℃以及50℃,完全燃烧温度分别为300℃以及300℃,上升70℃以及90℃,同时,该催化剂表现出缓慢的起燃速率,对应的ΔT值分别为100℃以及90℃。而据文献报道,贵金属作为催化剂,尤以Pt基催化剂为例,在催化反应物燃烧时能够在很短的温度区间内迅速完成^[17,48-49],Pt/Ce-IMP催化剂的活性特征和这一现象完全不符,间接地说明了该催化剂中Pt纳米粒子未能完全发挥出它的催化作用。图13是Pt/Ce-NPs样品的稳定性测试结果,观察谱图发现,无论对于CO氧化,还是甲苯燃烧,五次循环测试中,催化剂并没有出现活性下降,说明胶体分散液制备的Pt/CeO₂催化剂具有优异的稳定性。

2.7 反应机理讨论

Pt/CeO₂催化剂用于CO氧化以及甲苯燃烧反应的反应机理一般可以形容为^[18,32,50]



式(1)~式(4)中,*代表位于CeO₂中的氧空位,反应具体可以描述为以下三个步骤:①反应物分子在金属Pt表面的活性位点上吸附活化,形成Pt-CO(Toluene)中间物种;②气相氧分子在氧空位中活化形成活性氧物种;③被活化的反应物和活性氧在界面处反应生成CO₂(甲苯催化燃烧中生成CO₂+H₂O)。相对于真实反应,这只是一种简化的理想模型,但是却可以从根本上解释了不同Pt/CeO₂催化剂表现出活性差异的主要原因:Pt/Ce-NPs样品中,载体表面拥有丰富的金属态Pt⁰,能够为反应物提供充

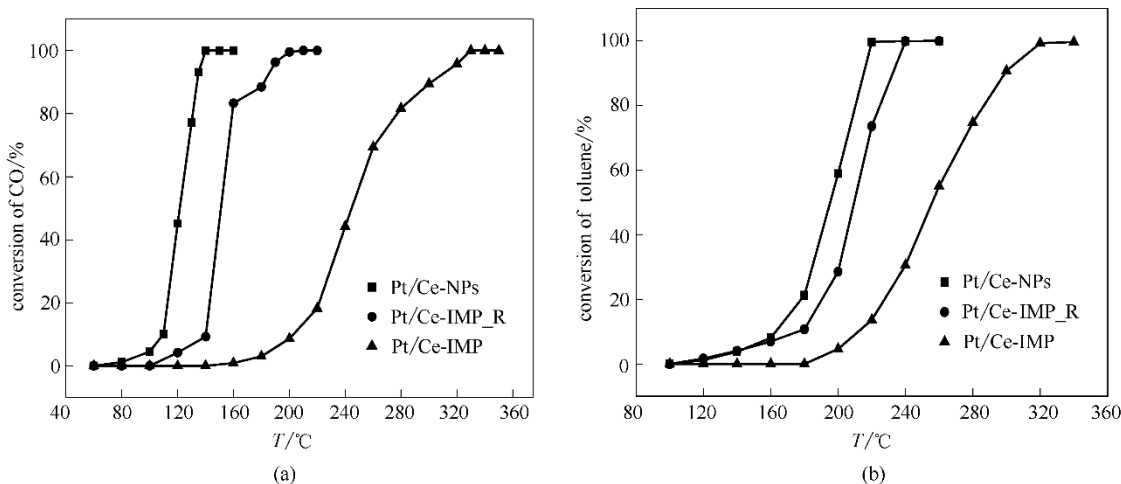


图 12 Pt/CeO₂ 催化剂用于 CO 氧化、甲苯燃烧反应的活性测试结果

Fig.12 Conversion of CO and toluene over Pt/CeO₂ catalysts

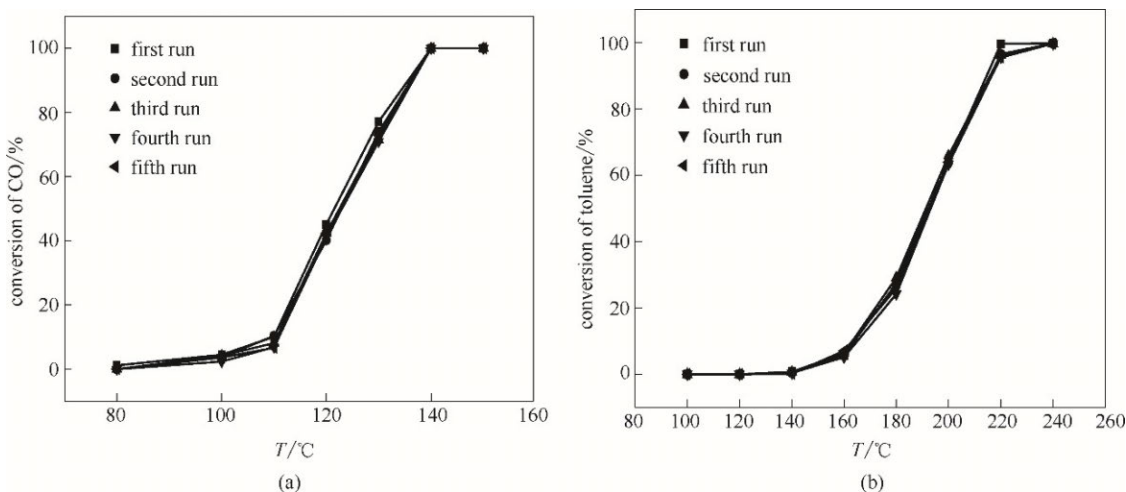


图 13 Pt/CeO₂-NPs 用于 CO 氧化、甲苯燃烧反应的稳定性测试结果

Fig.13 Conversion of CO and toluene over Pt/CeO₂-NPs with five consecutive catalytic runs

表 4 Pt/CeO₂ 催化剂的活性数据统计结果

Table 4 Catalytic performances for various Pt/CeO₂ catalysts

Reaction	Sample	Catalytic activity		
		T _{10%} /°C	T _{90%} /°C	ΔT/°C ^①
CO oxidation	Pt/Ce-NPs	110	130	20
	Pt/Ce-IMP_R	140	180	40
	Pt/Ce-IMP	200	300	100
toluene combustion	Pt/Ce-NPs	160	210	50
	Pt/Ce-IMP_R	180	235	55
	Pt/Ce-IMP	210	300	90

① ΔT = T_{90%} - T_{10%}.

足的活化位点,式(1)顺利进行,同时气相氧在 CeO₂ 本身具有的活性位上吸附活化,两类中间物种在界面处自由反应,催化剂表现出优异的活性;Pt/Ce-IMP_R 样品中,Pt 除了以金属态 Pt⁰ 的形式存在

外,部分 Pt 与 CeO₂ 之间形成了 Pt-O-Ce 相互作用,虽然能够通过电子转移增强载体的活性氧释放能力,促进式(2)的进行,但是金属态 Pt⁰ 含量的下降使式(1)受到明显抑制,而在富氧以及 Pt 低负载量的情况下,这种抑制作用尤为突出,综合表现为催化剂活性下降;而在 Pt/Ce-IMP 样品中,Pt 完全以 Pt²⁺ 的形式参与到载体表面的 Pt-O-Ce 键构建中,金属态 Pt⁰ 的缺失使式(1)难以进行,和 Pt/Ce-NPs 以及 Pt/Ce-IMP_R 相比,催化剂表现出明显的失活现象。

3 结 论

Pt/CeO₂ 催化剂中起主要活性作用的是金属态 Pt⁰,胶体粒子原位沉积法能够将优先合成好的 Pt 纳米粒子直接以金属态 Pt⁰ 的形式负载到 CeO₂ 表

面,同时保证其高度均匀分散,与传统浸渍法以及浸渍还原法相比实现Pt⁰的高效负载,对于发挥Pt基催化剂中Pt的本征催化性能,提高Pt的利用率具有重要意义,是一种具有应用前景的Pt基催化剂制备方法。

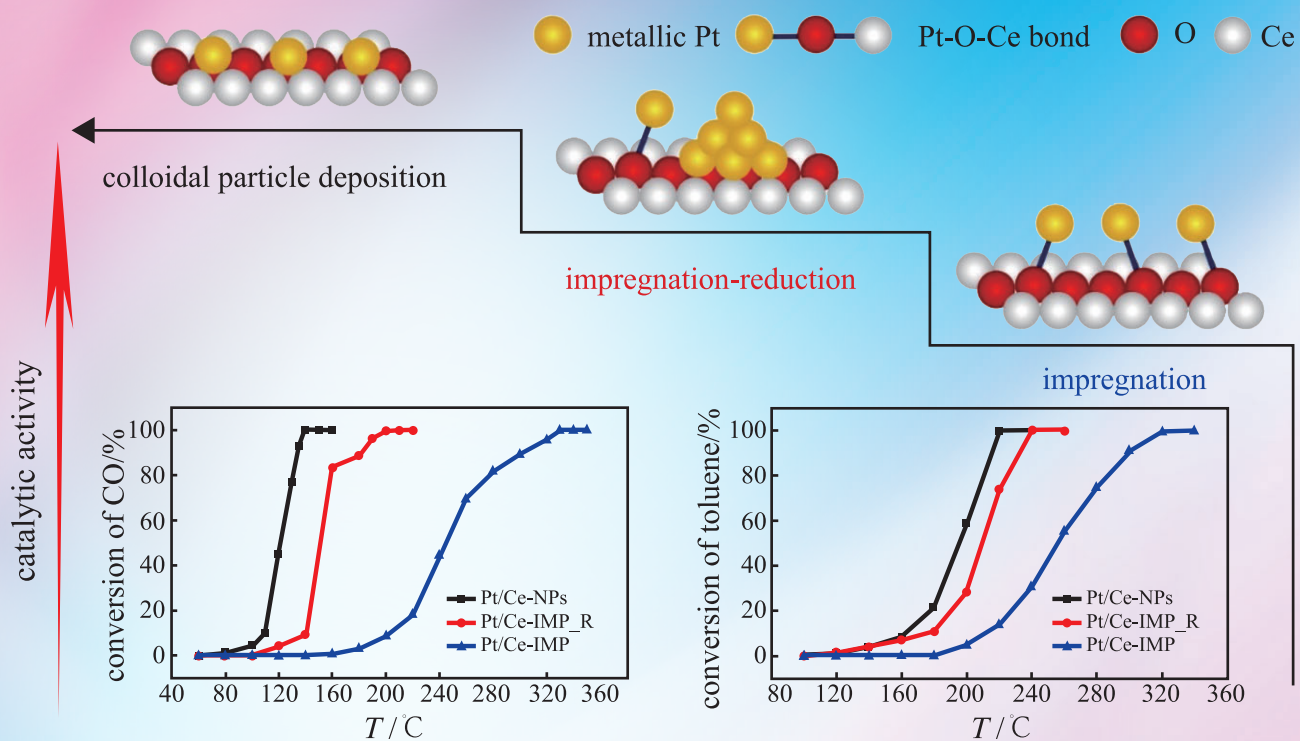
符号说明

- d ——晶粒尺寸, nm
 S_{BET} ——比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
 $T_{10\%}$ ——反应物转化率达到10%对应的温度, $^{\circ}\text{C}$
 $T_{90\%}$ ——反应物转化率达到90%对应的温度, $^{\circ}\text{C}$
 ΔT —— $T_{90\%}$ 与 $T_{10\%}$ 之间的差值, $^{\circ}\text{C}$
 V_{pore} ——微孔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

参考文献

- Ma Y, Chen M, Song C, et al. Catalytic oxidation of toluene, acetone and ethyl acetate on a new Pt-Pd/stainless steel wire mesh catalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, **24**: 1132-1136.
- Zheng C H, Shen J L, Zhang Y X, et al. Quantitative assessment of industrial VOC emissions in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and projection[J]. Atmospheric Environment, 2017, **150**: 116-125.
- Li M, Liu H, Geng G N, et al. Anthropogenic emission inventories in China: a review[J]. National Science Review, 2017, **4**: 834-866.
- Gentner D R, Harley R A, Miller A M, et al. Diurnal and seasonal variability of gasoline-related volatile organic compound emissions in Riverside, California[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**: 4247-4252.
- Li W B, Chu W B, Zhuang A, et al. Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions[J]. Catalysis Today, 2004, **93/94/95**: 205-209.
- Xiao L H, Sun K P, Xu X L, et al. Catalytic combustion of methane over $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ ($\text{M}=\text{La}^{3+}$, Ca^{2+}) solid solution promoted Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, **24**: 2108-2113.
- Aguero F N, Barbero B P, Gambaro L, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, **91**: 108-112.
- Morales M R, Barbero B P, Cadus L E. Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2006, **67**: 229-236.
- Grbic B, Radic N, Terlecki-Baricevic A. Kinetics of deep oxidation of *n*-hexane and toluene over Pt/ Al_2O_3 catalysts-oxidation of mixture[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2004, **50**: 161-166.
- Li N, Chen Q Y, Luo M F, et al. Kinetics study of CO oxidation reaction over Pt/ TiO_2 catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, **29**: 1055-1062.
- Shen M Q, Lv L F, Wang J Q, et al. Study of Pt dispersion on Ce based supports and the influence on the CO oxidation reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **255**: 40-48.
- Chen X, Zhao Z L, Zhou Y, et al. A facile route for spraying preparation of Pt/ TiO_2 monolithic catalysts toward VOCs combustion[J]. Applied Catalysis A-General, 2018, **566**: 190-199.
- Liu H H, Wang Y, Jia A P, et al. Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/ CeO_2 catalysts: a reaction at Pt-CeO₂ interface[J]. Applied Surface Science, 2014, **314**: 725-734.
- Cui H Z, Yao J L, Ben L I, et al. Study on performance of low loading Pt/ $\gamma\text{-AlOOH}$ for VOCs catalytic combustion[J]. Modern Chemical Industry, 2017, **37**: 93-97, 99.
- Xie X J, Chen W K, Sun B Z, et al. Adsorption behavior of NO on $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, **26**: 3047-3051.
- Becker E, Carlsson P A, Skoglundh M. Methane oxidation over alumina and ceria supported platinum[J]. Topics in Catalysis, 2009, **52**: 1957-1961.
- Oran U, Uner D. Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/ CeO_2 and Pt/ $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2004, **54**: 183-191.
- Peng R S, Sun X B, Li S J, et al. Shape effect of Pt/ CeO_2 catalysts on the catalytic oxidation of toluene[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **306**: 1234-1246.
- Zhou J F, Zhao M, Peng N, et al. Performance effect of Pt/ $\text{MO}_x\text{-SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Ce}$, Zr , Al) catalysts for CO and C_3H_8 oxidation[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, **28**: 1448-1454.
- Meher S K, Cargnello M, Troiani H, et al. Alcohol induced ultra-fine dispersion of Pt on tuned morphologies of CeO_2 for CO oxidation[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, **130**: 121-131.
- Gao Y X, Wang W D, Chang S J, et al. Morphology effect of CeO_2 support in the preparation, metal-support interaction, and catalytic performance of Pt/ CeO_2 catalysts[J]. Chemcatchem, 2013, **5**: 3610-3620.
- Wu X Q, Zong R L, Zhu Y F. Enhanced MnO_2 nanorods to CO and volatile organic compounds oxidative activity by platinum nanoparticles[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, **28**: 437-444.
- Cargnello M, Doan-Nguyen V V T, Gordon T R, et al. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts[J]. Science, 2013, **341**: 771-773.
- Feng L, Hoang D T, Tsung C K, et al. Catalytic properties of Pt cluster-decorated CeO_2 nanostructures[J]. Nano Research, 2011, **4**: 61-71.
- Liu H L, Lei M, Shao S B, et al. Preferential CO oxidation on Ce-promoted Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts under H_2 -rich atmosphere[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, **28**: 1077-1082.
- Jung S, Suzuki A, Tsuboi H, et al. An elucidation of the interaction between Pt particles and CeO_2 surfaces using tight-binding quantum chemistry method[J]. Topics in Catalysis, 2010, **53**: 700-706.
- Lee J, Ryou Y S, Chan X J, et al. How Pt interacts with CeO_2 under the reducing and oxidizing environments at elevated temperature: the origin of improved thermal stability of Pt/ CeO_2 compared to CeO_2 [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**: 25870-25879.
- Maache R, Brahm R, Pirault-Roy L, et al. Oxygen storage

- capacity of Pt-CeO₂ and Pt-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts[J]. Topics in Catalysis, 2013, **56**: 658-661.
- [29] Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, et al. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction[J]. Journal of Catalysis, 2006, **242**: 103-109.
- [30] Hatanaka M, Takahashi N, Takahashi N, et al. Reversible changes in the Pt oxidation state and nanostructure on a ceria-based supported Pt[J]. Journal of Catalysis, 2009, **266**: 182-190.
- [31] Jin J H, Li C, Tsang C W, et al. Catalytic combustion of methane over Pt-Ce oxides under scarce oxygen condition[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, **55**: 2293-2301.
- [32] Royer S, Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides[J]. ChemCatChem, 2011, **3**: 24-65.
- [33] Hinokuma S, Okamoto M, Ando E, et al. Structure and CO oxidation activity of Pt/CeO₂ catalysts prepared using arc-plasma [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2012, **85**: 144-149.
- [34] Zheng B, Liu G, Geng L L, et al. Role of the FeO_x support in constructing high-performance Pt/FeO_x catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, **6**: 1546-1554.
- [35] Zhou A B, Wang J, Wang H, et al. Effect of active oxygen on the performance of Pt/CeO₂ catalysts for CO oxidation[J]. Journal of Rare Earths, 2018, **36**: 257-264.
- [36] Ding K, Gulec A, Johnson A M, et al. Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts[J]. Science, 2015, **350**: 189-192.
- [37] Huang H, Dai Q G, Wang X Y. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2014, **158**: 96-105.
- [38] Peng R S, Li S J, Sun X B, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018, **220**: 462-470.
- [39] Bera P, Gayen A, Hegde M S, et al. Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107**: 6122-6130.
- [40] Damyanova S, Pawelec B, Arishtirova K, et al. The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, **89**: 149-159.
- [41] Wang Z, Wang Q, Liao Y C, et al. Comparative study of CeO₂ and doped CeO₂ with tailored oxygen vacancies for CO oxidation[J]. Chemphyschem, 2011, **12**: 2763-2770.
- [42] Pfau A, Schierbaum K D. The electronic-structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces-an XPS, UPS and HREELS study[J]. Surface Science, 1994, **321**: 71-80.
- [43] Xiao W D, Guo Q L, Wang E G. Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) films[J]. Chemical Physics Letters, 2003, **368**: 527-531.
- [44] Vayssilov G N, Lykhach Y, Migani A, et al. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles[J]. Nature Materials, 2011, **10**: 310-315.
- [45] Manuel L J, Gilbank A L, Garcia T, et al. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2015, **174**: 403-412.
- [46] Zhou B, Xi K, Fan L J, et al. A comparative study on Ce-Pr and Ce-Mn mixed oxide catalysts toward soot catalytic combustion[J]. Applied Catalysis A-General, 2018, **562**: 1-10.
- [47] Reyes P, Pecchi G, Morales M, et al. The nature of the support and the metal precursor on the resistance to sulphur poisoning of Pt supported catalysts[J]. Applied Catalysis A-General, 1997, **163**: 145-152.
- [48] Zhu H Y, Wu Z L, Su D, et al. Constructing hierarchical interfaces: TiO₂-supported PtFe-FeO_x nanowires for room temperature CO oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, **137**: 10156-10159.
- [49] Chen C Y, Zhu J, Chen F, et al. Enhanced performance in catalytic combustion of toluene over mesoporous beta zeolite-supported platinum catalyst[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, **140**: 199-205.
- [50] Liu K, Wang A Q, Zhang T. Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts[J]. ACS Catalysis, 2012, **2**: 1165-1178.



席康, 王勇, 谢晶, 王宁, 周瑛, 朱秋莲, 卢晗锋:
不同Pt前体制备Pt/CeO₂催化剂对其结构及性能的影响
(4278~4288页)