



中国环境科学
China Environmental Science
ISSN 1000-6923, CN 11-2201/X

《中国环境科学》网络首发论文

题目: Pt纳米粒子尺寸对Pt/Al₂O₃催化氧化甲苯及乙酸乙酯的影响
作者: 施国忠, 韦小丽, 冯向东, 查芳柯, 余一凡, 皮志超, 吴贤豪, 卢晗锋
DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20250926.006
收稿日期: 2025-07-11
网络首发日期: 2025-09-26
引用格式: 施国忠, 韦小丽, 冯向东, 查芳柯, 余一凡, 皮志超, 吴贤豪, 卢晗锋. Pt纳米粒子尺寸对Pt/Al₂O₃催化氧化甲苯及乙酸乙酯的影响[J/OL]. 中国环境科学. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20250926.006>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

Pt 纳米粒子尺寸对 Pt/Al₂O₃ 催化氧化甲苯及乙酸乙酯的影响

施国忠¹, 韦小丽², 冯向东¹, 查芳柯², 余一凡¹, 皮志超², 吴贤豪¹, 卢晗锋^{2*} (1.浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术研究重点实验室, 浙江浙能技术研究院有限公司 浙江 杭州 311100; 2.浙江工业大学化学工程学院, 绿色化学合成与转化技术全国重点实验室, 催化反应工程研究所, 浙江, 杭州 310014)

摘要: Pt 纳米粒子尺寸对 Pt 基负载型催化剂催化挥发性有机化合物降解性能具有重要影响.通过液相还原法成功制备出尺寸均一的 Pt 纳米粒子 (6 nm, 10 nm 和 18 nm) 并采用原位沉积法将其负载到 Al₂O₃ 载体上.结果表明制备的系列 Pt/Al₂O₃ 催化剂的织构性质, 形貌, Pt 纳米粒子分散性等性质均保持近似.甲苯和乙酸乙酯的催化燃烧性能均随着 Pt 纳米粒子尺寸的降低而增强.随着 Pt 纳米粒子尺寸的降低, Pt 与 Al₂O₃ 的相互作用增强, 部分电子由 Pt 转移至载体上, 增加了 Pt²⁺ 含量, 同时增加了载体活性吸附氧物种的含量, 二者的协同作用增强了 Pt/Al₂O₃ 催化剂的氧化还原性能, 进而促进了甲苯和乙酸乙酯的降解性能, 研究结果可为设计制备高活性 VOCs 降解 Pt 基催化剂提供理论指导.

关键词: 催化氧化; 挥发性有机化合物; Pt 纳米粒子; 表面物种; 氧化还原性能

中图分类号: TQ426.6; O643.36

Size effect of Pt nanoparticles over Pt/Al₂O₃ on catalytic oxidation of toluene and ethyl acetate

SHI Guozhong¹, WEI Xiaoli², FENG Xiangdong¹, ZHA Fangke², YU Yifan¹, PI Zhichao², WU Xianhao¹, LU Hanfeng² (1.Zhejiang Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal Power, Zhejiang Energy R & D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311100, Zhejiang, China; 2. Institute of Catalytic Reaction Engineering, State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: The effect of size of Pt nanoparticles has an important impact on the performance of supported Pt-based catalysts for the degradation of VOCs (volatile organic chemicals). Herein, uniform Pt nanoparticles (6 nm, 10 nm and 18 nm) were successfully fabricated via liquid phase reduction method and followed deposited on Al₂O₃ through in-situ growth method. It had to noted that the loaded Pt nanoparticles with different sizes had no effect on the textural properties, morphologies and the dispersion of Pt species, etc. The conversion activity of toluene and ethyl acetate were increased with the decline of Pt nanoparticles size. It could be explained by the enhanced interaction between Pt and Al₂O₃ with the decreased Pt size. Partial electrons could be transformed from Pt to Al₂O₃ to improve the contents of Pt²⁺, in the meantime, the amounts of active oxygen species (O_{ads}) also increased. Fortunately, the synergistic effect between Pt²⁺ and O_{ads} boosted the redox of Pt/Al₂O₃ as well as the catalytic performance of toluene and ethyl acetate degradation. The results will provide theoretical direction for the design of highly active supported Pt-based catalysts.

Key words: catalytic oxidation; VOCs; Pt nanoparticles; surface species; redox properties

收稿日期: 2025-07-11

基金项目: 浙江能源集团科技项目(ZERD-KJ-2023-003); 浙江省基础公益技术项目(LTGS24E080008); 浙江省尖兵领雁项目(2023C03127); 国家重点研发项目(2022YFC3702003)

* 责任作者, 教授, E-mail: luhf@zjut.edu.cn

随着工业化,城市化和能源消耗的增速,挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)的排放也呈现逐年上升的趋势^[1-3],大气中 VOCs 浓度的增加,对人类健康和生态安全带来很大的威胁^[4-6].目前,VOCs 处理的技术有吸附,膜分离,生物降解,等离子体,光催化降解和催化氧化等^[7-11].其中,催化氧化技术具有降解效率高,能源消耗低和二次污染低的优点而成为最具前景的处理方法^[12-14].

Pt 基催化剂因其具有优异的活性和稳定性已成为 VOCs 催化氧化领域的研究热点^[15-19].然而,影响 Pt 基催化剂活性的因素众多,具体包括 Pt 颗粒尺寸,形貌,表面价态和 Pt 与载体间的相互作用强度等^[20-22],并且这些元素本身也会相互影响.进一步地,针对不同的反应,同一因素对催化活性的影响也不尽相同.鉴于贵金属价格高昂且储量有限,探索 Pt 基催化剂粒径尺寸对典型 VOCs 降解的影响规律,提高贵金属的有效利用率具有重要意义.Zhang 等^[23]研究了 MnO₂ 负载的 Pt 纳米粒子尺寸对甲苯催化氧化的影响.当 Pt 纳米粒子尺寸约为 3 nm 时表现出最高的甲苯氧化活性.相比其它尺寸的 Pt 纳米粒子,Pt/OMS-2-3 能够促进生成更丰富的 Mn^{δ+}和氧缺陷,提高活性氧物种的含量.Gao 等^[24]制备了系列不同 Pt 纳米尺寸(Pt 单原子,Pt 分子簇和 Pt 纳米颗粒)的 Pt/CeO₂ 模型催化剂,研究发现 Pt 物种的尺寸对丙烷氧化的本征活性及反应机理影响较低,但是动力学研究表明 Pt 物种的尺寸对反应分子的吸附有较大的影响,其中 Pt 单原子因为配位数低更易吸附丙烷和 O₂ 分子,且二者存在竞争吸附行为.Peng 等^[25]以 Pt/CeO₂ 为模型催化剂考察了 Pt 纳米粒子尺寸(1.3-2.5 nm)对甲苯催化氧化性能的影响.Pt 的分散性随着 Pt 粒子尺寸的增加而降低,但是氧空位的含量却随之增加.Pt/CeO₂-1.8 由于 Pt 的分散性和氧空位浓度维持较好的平衡,因此表现出最高的甲苯氧化活性.目前,Pt 基催化剂的载体主要集中于 CeO₂,MnO_x 和分子筛等,针对 Pt 纳米粒子尺寸对 Al₂O₃ 负载的 Pt 基催化剂的 VOCs 催化燃烧影响规律尚不清晰.

本文通过液相还原法和原位沉积法制备出 Pt 纳米粒子尺寸约为 6,10 和 18 nm 的系列 Pt/Al₂O₃ 催化剂,并以甲苯和乙酸乙酯催化燃烧作为模型反应.采用 X 射线衍射(XRD),N₂ 物理吸脱附,紫外可

见光谱,透射电子显微镜(TEM),X 射线光电子能谱(XPS)和 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)表征手段对 Pt/Al₂O₃ 催化剂的结构和化学性能进行详细表征,深入研究 Pt 纳米粒子尺寸,表面物种存在状态和氧化还原性能对甲苯和乙酸乙酯反应活性的影响,为设计开发高活性 Pt 基 VOCs 催化氧化催化剂提供理论指导.

1 实验材料与方法

1.1 材料

六水合氯铂酸(H₂PtCl₆·H₂O,铂含量为 37.5%),聚乙烯吡咯烷酮(PVP,99.99%),溴化钾(KBr,99.99%),无水乙醇(C₂H₅OH,分析纯)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;丙酮(C₃H₆O,分析纯),甲苯(C₇H₈,分析纯)购自杭州双林化工试剂厂;氨水(NH₃·H₂O,分析纯),石英砂(SiO₂,分析纯)和九水硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O,分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 催化剂制备

1.2.1 6 nm Pt 纳米粒子制备

采用液相还原法制备 6 nm Pt 纳米粒子.使用 100 mL 三颈烧瓶,将 133 g PVP,58.2 mg VC,107 mg KBr 在室温下溶解于 13 mL 乙二醇中,而后溶液体系升温至 140 °C,使用移液管快速向其中注入 Pt 前驱体乙二醇溶液(0.69 mL,62 mg H₂PtCl₆·6H₂O).反应保持 140 °C,持续 3 h,冷却至室温,丙酮离心清洗三次(8000 r/min,15 min).之后用 18 mL 无水乙醇重新将其分散制得 Pt 纳米粒子分散液.

1.2.2 10 nm Pt 纳米粒子制备

采用液相还原法制备 10 nm Pt 纳米粒子.除了将 KBr 用量改成 210 mg 外,其它步骤与上述相同.

1.2.3 18 nm Pt 纳米粒子制备

采用液相还原法制备 18 nm Pt 纳米粒子.除了将 KBr 改成 420 mg 外,其它步骤与上述相同.

1.2.4 载体 Al₂O₃ 的制备

采用氨水沉淀法制 Al₂O₃.将一定量的 Al(NO₃)₃·9H₂O 和适量的水混合得 1 mol/L 的硝酸盐溶液.沉淀剂为 1 mol/L NH₃·H₂O 溶液,NH₃·H₂O 溶液以 5 mL/min 的速度开始滴加到硝酸盐溶液中,并连续搅拌,直到溶液 pH=10,放慢滴加速度,控制溶液 pH,在 30 min 内保持不变即可停止滴加.室温

下静置老化 10 h,离心并以去离子水洗涤三次,烘箱中 110 °C过夜干燥,马弗炉中 500 °C焙烧 3 h 得到 Al₂O₃ 载体.

1.2.5 0.5 wt % Pt 负载量系列 Pt/Al₂O₃ 制备

采用原位沉积法将 Pt 纳米粒子负载于金属氧化物上.使用 100 mL 烧杯,将 1 g Al₂O₃ 粉末分散于适量无水乙醇中并不断搅拌,而后向溶液中滴加 8 mL Pt 纳米分散液,持续搅拌 1 h 后,静置过夜.利用旋转蒸发仪将无水乙醇去除,得到 Pt/Al₂O₃,随后将 Pt/Al₂O₃ 放置于马弗炉中 400 °C焙烧 3 h,得到目标催化剂,根据 Pt 纳米粒子的尺寸将系列 Pt/Al₂O₃ 分别记为 Pt/Al₂O₃-6, Pt/Al₂O₃-10, Pt/Al₂O₃-18, Pt 的负载量均为 0.5 wt %.

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 °s 的步长对 20 ~80 °范围内的数据进行采集.以谢乐 (Scherrer)公式^[26]计算催化剂的平均晶粒尺寸.

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 N₂ 为吸附质,吸附测定前,样品先在 200 °C 抽真空预处理 8 h.样品的比表面积采用 BET 法计算;孔体积采用吸附质相对压力为 0.995 时对应的吸附量计算;孔径分布测定时采用脱附等温线作为基础.

样品的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 300 W.分析时的基础真空为 3 $\times$ 10⁻⁹ mbar.使用 C 1s(284.6 eV)作为内标对样品的电子结合能进行校正.

样品的 TEM 表征在 Tecnai G2 F30 S-Twin 型高分辨透射电子显微镜上进行,测试电压为 120 kV.样品进行测定前,先在乙醇中超声处理 5 min,然后分散在铜网上进行测试.

紫外可见光谱在 UV-3900 型分光光度仪上进行,在 200-800 nm 可见光范围内测试,查阅文献得 Pt 纳米粒子的吸收波长约在 400 nm.

变换红外光谱仪 (FT-IR), Spectrum one 型,美

国 P-E Com.; 电子微量天平 (精度为 0.01 mg), Sartorius BP211D 型,瑞士;真空微滤器 (ϕ 60 mm), 浙江 (火炬) 西斗门膜工业有限公司;低温恒温槽 (DC-0506 型), 上海衡平仪器仪表厂.

1.4 活性评价

催化剂催化燃烧 VOCs 的活性测试在固定床反应器中进行.在内径 6 mm 长 10 cm 的 U 型管中装入 0.05 g 粉末催化剂, 0.05 g 石英砂构建固定床层, VOCs 蒸汽通过向 0 °C 易挥发有机物液体中鼓空气获得,再通过另一路空气将 VOCs 蒸汽浓度控制在 2500 ppm (甲苯), 10000 ppm (乙酸乙酯), 混合气从下往上流过.通过插于床层中的热电偶读取和控制床层温度,最后利用气相色谱检测 U 型管流出的 VOCs 尾气浓度.床层空速定为 100000 mL g⁻¹h⁻¹. VOCs 的转化率(η)可用以下公式计算:

$$\eta = \frac{VOC_{in} - VOC_{out}}{VOC_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, VOC_{in} 为反应物进口浓度, VOC_{out} 为反应物出口浓度.

2 实验结果与讨论

2.1 Pt 纳米粒子尺寸

纳米粒子由于尺寸小,且在合成过程中表面吸附有易溶于乙醇的 PVP 分子,可使其在乙醇中形成均匀的胶体系统,且长时间保持稳定,不发生明显沉降.同时,材料尺寸接近纳米级别后,其原子核表面的等离子体共振现象变得明显,宏观下纳米粒子溶液表现出深颜色(图 1(a)).当外加光子频率同等离子体振动频率相近,光源发射出来的光子能量便会被明显吸收,而等离子体的共振频率同纳米粒子粒径相关.贵金属元素的共振频率多位于可见区,以 Pt 纳米粒子 10 和 18 nm 为例,从图 1(b)可以看出,随着 Br⁻浓度的增加, Pt 纳米颗粒的可见光吸收强度增强,表明 Pt 颗粒尺寸随之增加.通过 XRD 表征可以测试 Pt 纳米颗粒合成的均一性,如图 1(c)所示,三种样品均为面心立方结构(fcc),空间群为 *Fm*3*m*^[27].样品(111)晶面的半峰宽随着溶液中 Br⁻含量的增加而降低,间接表明样品的晶粒尺寸随之增加.

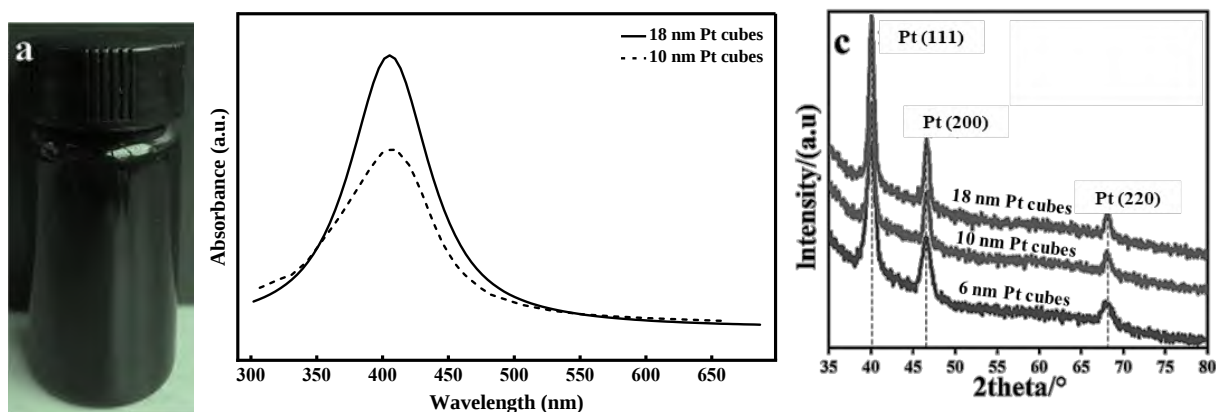


图1 (a) Pt 纳米粒子乙醇分散液实物照片; (b) 不同尺寸 Pt 纳米粒子紫外可见吸收光谱;
(c) 不同尺寸 Pt 纳米粒子 XRD 谱图

Fig.1 (a) Physical photo of ethanol dispersion of Pt nanoparticles; (b) UV-vis spectrum of Pt nanoparticles with different size; (c) XRD patterns of Pt nanoparticles with different size

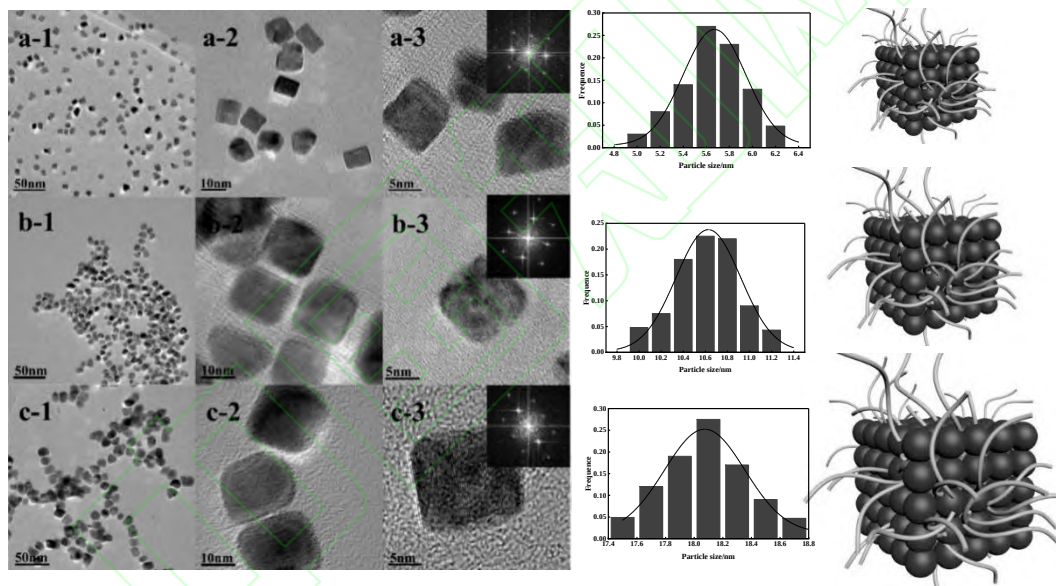


图2 a-c 分别是不同尺寸 Pt 纳米粒子的 TEM 图及样品示意图

Fig. 2 (a-c) TEM images of Pt nanoparticle with different size and illustration of Pt nanoparticles

图2分别为不同尺寸Pt纳米粒子的TEM图,图中不同尺寸的Pt纳米粒子分散性良好且均呈现近立方体形貌.因为Br⁻在Pt(100)面上的特异性吸附可有效保护(100)晶面,有利于生长成立方体结构.此外,通过粒径统计可知,当KBr添加量分别为107,210和420 mg时,得到的Pt纳米粒子平均尺寸分别约为5.6,10.6和18.1 nm,表明Pt纳米粒子尺寸与Br⁻浓度呈正相关关系,这与紫外及XRD表征结果一致.

2.2 Pt/Al₂O₃ 催化剂的物化性质

图3为系列Pt/Al₂O₃催化剂的TEM图及样品示意图.从图中可以看出,Al₂O₃呈现尺寸较大的紧密片块状,负载后的Pt纳米粒子仍能保持很好的分散性,但是立方体形貌遭到轻度的破坏.经粒径统计发现,负载后Pt的平均粒径顺序为:Pt/Al₂O₃-6(7.0 nm)<Pt/Al₂O₃-10(11.5 nm)<Pt/Al₂O₃-18(18.7 nm).相比负载前的Pt纳米粒子,Pt粒子的粒径经焙烧后均有轻微的增加.

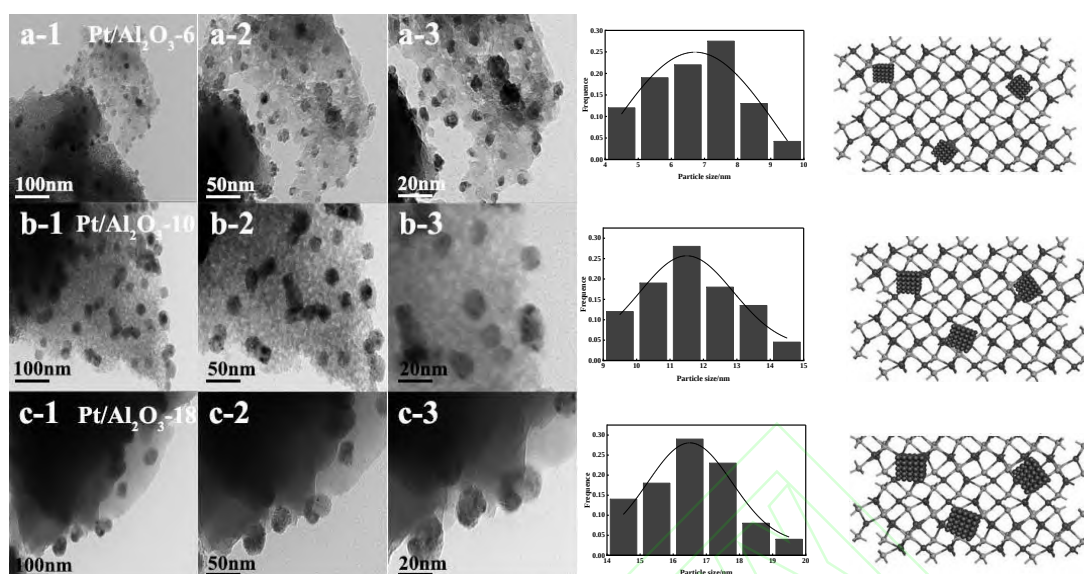


图3 a-c 是 Pt/Al₂O₃-6,Pt/Al₂O₃-10 以及 Pt/Al₂O₃-18 的 TEM 图和样品示意图

Fig. 3 (a-c) TEM images of Pt/Al₂O₃-6,Pt/Al₂O₃-10 and Pt/Al₂O₃-18 and illustration of Pt/Al₂O₃ catalysts

图4是系列 Pt/Al₂O₃ 催化剂及 Al₂O₃ 的 XRD 图。从图中可以看出,Pt/Al₂O₃-6,Pt/Al₂O₃-10,Pt/Al₂O₃-18 以及 Al₂O₃ 均表现出 γ -Al₂O₃(PDF No.50-741)的特征衍射峰且衍射强度相近,并且从局部放大图中未观察到归属于 Pt 的特征衍射峰,这可能是由于样品中 Pt 含量较少且高度分散在 Al₂O₃ 表面所致.同时表 1 列出了所有样品的织构性质,以及由

Debye-Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸.Pt/Al₂O₃-6,Pt/Al₂O₃-10,Pt/Al₂O₃-18 以及 Al₂O₃ 样品在比表面积、孔结构和晶粒尺寸并没有明显区别,均维持了 Al₂O₃ 载体本身的结构特性,这表明不同尺寸 Pt 负载后并不会导致 Pt/Al₂O₃ 催化剂出现物理结构的差异.

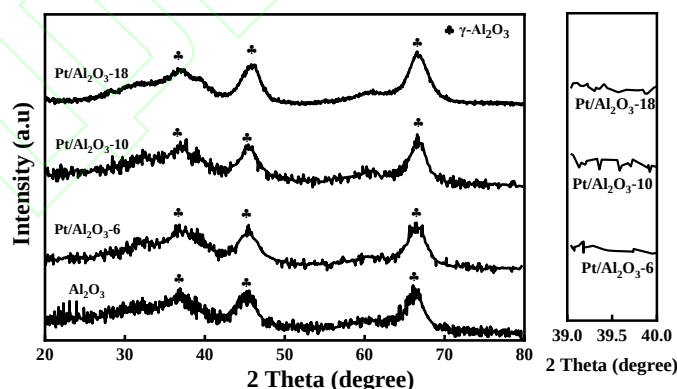


图4 Al₂O₃ 和 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图及局部放大图

Fig. 4 XRD patterns of Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ and partial enlarged region

表 1 Pt/Al₂O₃-6,Pt/Al₂O₃-10 以及 Pt/Al₂O₃-18 的织构性质及表面物种信息

Table 1 Textural properties and information of surface species over Pt/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	S _{BET} / (m ² /g)	Pore volume/ (cm ³ /g)	Pore size/ (nm)	Crystallite size /nm	Content of Surface species	
					Pt ⁰ /(Pt ⁰ + Pt ²⁺) O _{ads} /(O _{ads} + O _{lat})	
Al ₂ O ₃	150.4	1.09	4.88	50.7	-	-

(续表)

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume/ (cm^3/g)	Pore size/ (nm)	Crystallite size /nm	Content of Surface species	
					$\text{Pt}^0/(\text{Pt}^0 + \text{Pt}^{2+}) \text{ O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{lat}})$	
Pt/ Al_2O_3 -6	148.7	0.98	4.18	52.5	64.69%	Pt/ Al_2O_3 -6
Pt/ Al_2O_3 -10	149.6	0.97	4.37	51.7	74.71%	Pt/ Al_2O_3 -10
Pt/ Al_2O_3 -18	147.2	0.97	5.17	51.2	87.13%	Pt/ Al_2O_3 -18

图 5(a)是系列 Pt/ Al_2O_3 催化剂上 Pt 元素的 Pt_{4d} XPS 谱图。Pt/ Al_2O_3 催化剂在 314.8 eV 和 318.5 eV 附件的 $\text{Pt}_{4d5/2}$ 峰和 $\text{Pt}_{4d3/2}$ 峰可归属于金属态的 Pt^0 , 电子结合能在 317.5 eV 和 320.7 eV 附件的 $\text{Pt}_{4d5/2}$ 峰和 $\text{Pt}_{4d3/2}$ 峰可归属于金属态的 Pt^{2+} [28]。由表 2 可以看出, 随着 Pt 纳米粒子尺寸的增加, Pt^0 比例由 0.64 上升至 0.87, 金属态 Pt 增多, 并且往低结合能方向偏移。这可能是因为 Pt 粒径越小, 与载体相互作用越强, 电子由 Pt 向载体转移所致; 反之, Pt 粒径越大, 与载体作用减弱, 利于生成 Pt^0 。目前文献对 Pt 催化燃烧反应中, 活性物种是 Pt^0 还是 Pt^{2+} 尚无统一结论, 要根据载体和底物性质具体分析, 结合下文催化剂活性数据(图 7), 表明 Pt^{2+} 是甲苯和乙酸乙酯进行催化氧化反应的主要物种。活性氧物种的含量同样对催化剂的活性有重要影响。

图 5(b)是系列 Pt/ Al_2O_3 催化剂上 O 元素的 O_{1s} XPS 谱图。Pt/ Al_2O_3 催化剂在 531.4 eV 的峰可归属于氧化铝晶格氧 O^{2-} 的特征峰, 电子结合能在 532.6 eV 的峰可归属于表面吸附氧物种(O_{ads})^[29,30]。由表 2 可以看出, 各催化剂 O_{ads} 的比例顺序为 Pt/ Al_2O_3 -6(80.47%)>Pt/ Al_2O_3 -10(54.96%)>Pt/ Al_2O_3 -18(32.46%), 与后续 VOCs 的催化燃烧活性顺序一致。另外, 小粒径 Pt 催化剂上吸附氧电子结合能低于大粒径 Pt 催化剂上吸附氧的电子结合能。不同尺寸 Pt/ Al_2O_3 的催化剂上吸附氧电子结合能顺序为 Pt/ Al_2O_3 -6(531.4eV) < Pt/ Al_2O_3 -10(531.6eV) < Pt/ Al_2O_3 -18(532.1eV)。由以上分析可知, Pt 粒径越小, 催化剂表面活性位点越多, 传递氧通道变多, 因此小粒径的 Pt/ Al_2O_3 催化剂表面形成的吸附氧更多, 更有利于 VOCs 的催化燃烧。

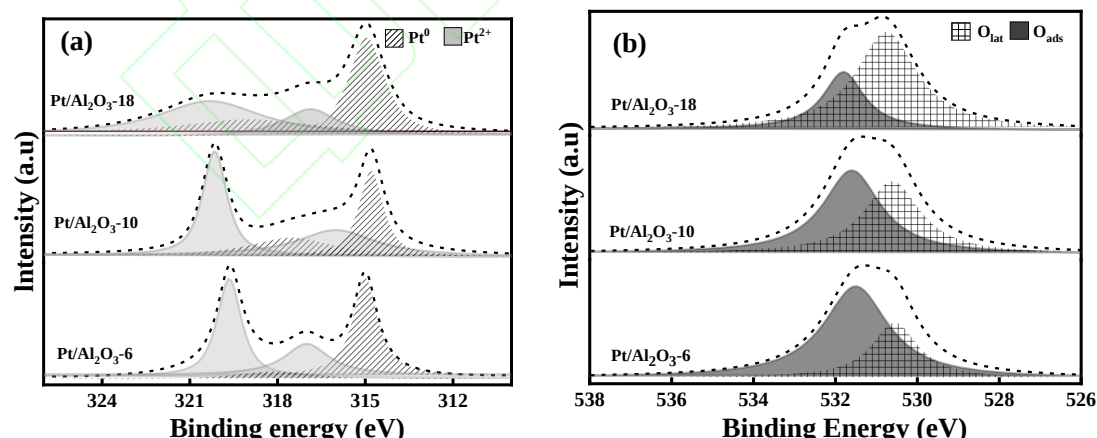


图 5 Pt/ Al_2O_3 -6, Pt/ Al_2O_3 -10 和 Pt/ Al_2O_3 -18 的 XPS 谱图: (a) Pt_{4d} ; (b) O_{1s}
Fig.5 XPS spectra of Pt/ Al_2O_3 -6, Pt/ Al_2O_3 -10 and Pt/ Al_2O_3 -18: (a) Pt_{4d} ; (b) O_{1s}

图 6 为 Al_2O_3 和系列 Pt/ Al_2O_3 催化剂的 H_2 -TPR 图。纯 Al_2O_3 在温度测试范围内没有还原峰。然而, 系列 Pt/ Al_2O_3 催化剂在 100-700 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内出现了较

宽的还原峰, 位于 390-530 $^{\circ}\text{C}$ 的耗氢峰为金属 Pt 和 Al_2O_3 载体相互作用产生的吸附氧物种(O^{2-} , O^- , O_2^{2-}) 的还原峰。随着 Pt 粒径的不断减小, 吸附氧的耗氢量

逐渐增大(表 2),具体顺序为 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ ($204.7 \text{ mmolH}_2/\text{g}_{\text{catal}}$) > $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ ($145.1 \text{ mmolH}_2/\text{g}_{\text{catal}}$) > $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$ ($138.2 \text{ mmolH}_2/\text{g}_{\text{catal}}$). 表明在小粒径的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上产生更多的吸附氧物种,与 XPS 结果一致.另外,随着 Pt 纳米粒子粒径的减小,吸附氧的

还原峰向低温移动,其还原温度的大小顺序为 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$ (524°C) > $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ (442°C) > $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ (398°C). 这说明在小粒径的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面形成的吸附氧更活泼,更容易被还原,有利于 VOCs 的催化燃烧.

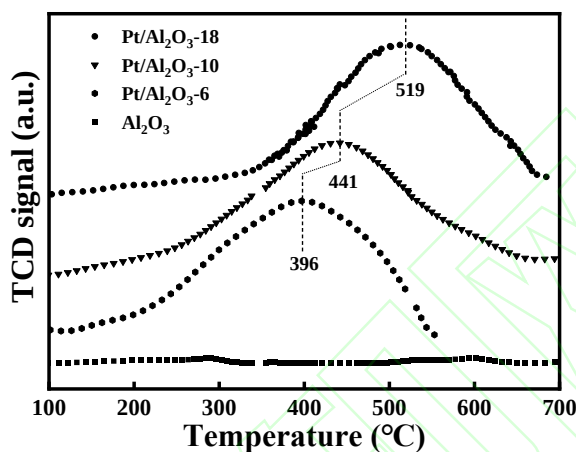


图 6 Al_2O_3 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig. 6 H_2 -TPR profiles of Al_2O_3 and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

表 2 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂耗氢量计算

Table 2 Calculation of H_2 consumption by $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalysts	Reduction temperature / $^\circ\text{C}$	Peak area	Hydrogen consumption/ $\text{mmol}/\text{g}_{\text{catal}}$
Al_2O_3	598	2.6	1.32
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$	398	402.6	204.7
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$	442	378.4	145.1
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$	524	368.8	138.2

2.3 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化氧化活性

图 7 为负载不同粒径 Pt 纳米粒子的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对甲苯和乙酸乙酯催化燃烧性能的评价结果,其具体活性表现分别以 T_{10} (反应物转化率为 10%时对应的温度)和 T_{90} (反应物转化率为 90%时对应的温度)表示并统计于表 3 中.其中,载体 Al_2O_3 的活性极低,表明系列 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性主要归因于 Pt 物种.活性评价结果表明,各催化剂上甲苯的催化燃烧活性 (T_{90}) 顺序为: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ (193°C) < $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ (205°C) < $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$ (217°C); 各催化剂

上乙酸乙酯的催化燃烧活性 (T_{90}) 顺序为: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ (258°C) < $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ (283°C) < $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$ (307°C). 随着 Pt 纳米粒子粒径的减小, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对甲苯和乙酸乙酯的催化活性逐渐增强.相比于乙酸乙酯催化燃烧反应, Pt 纳米粒子尺寸对甲苯催化氧化反应的 ΔT 影响更小.上述催化活性顺序与 Pt^{2+} 及活性吸附氧 O_{ads} 含量一致,表明 Pt^{2+} 和 O_{ads} 是催化氧化甲苯及乙酸乙酯的重要活性位点.将 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ 与其它已报道催化剂进行对比(表 4),可以发现该催化剂在评价条件更苛刻的条件

下仍然表现出优异的催化性能。此外,在 FID 和 TCD 的检测限以内未发现除 H_2O 和 CO_2 以外的产物生成。鉴于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ 表现出最优异的甲苯与乙酸乙酯催化氧化性能,而稳定性也是评价催化剂性能的重

要指标,因此进一步考察了 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ 在两类反应的催化稳定性,如图 7(c-d)所示。在 30 h 测试范围内, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ 均能保持很好的稳定性,没有明显失活现象。

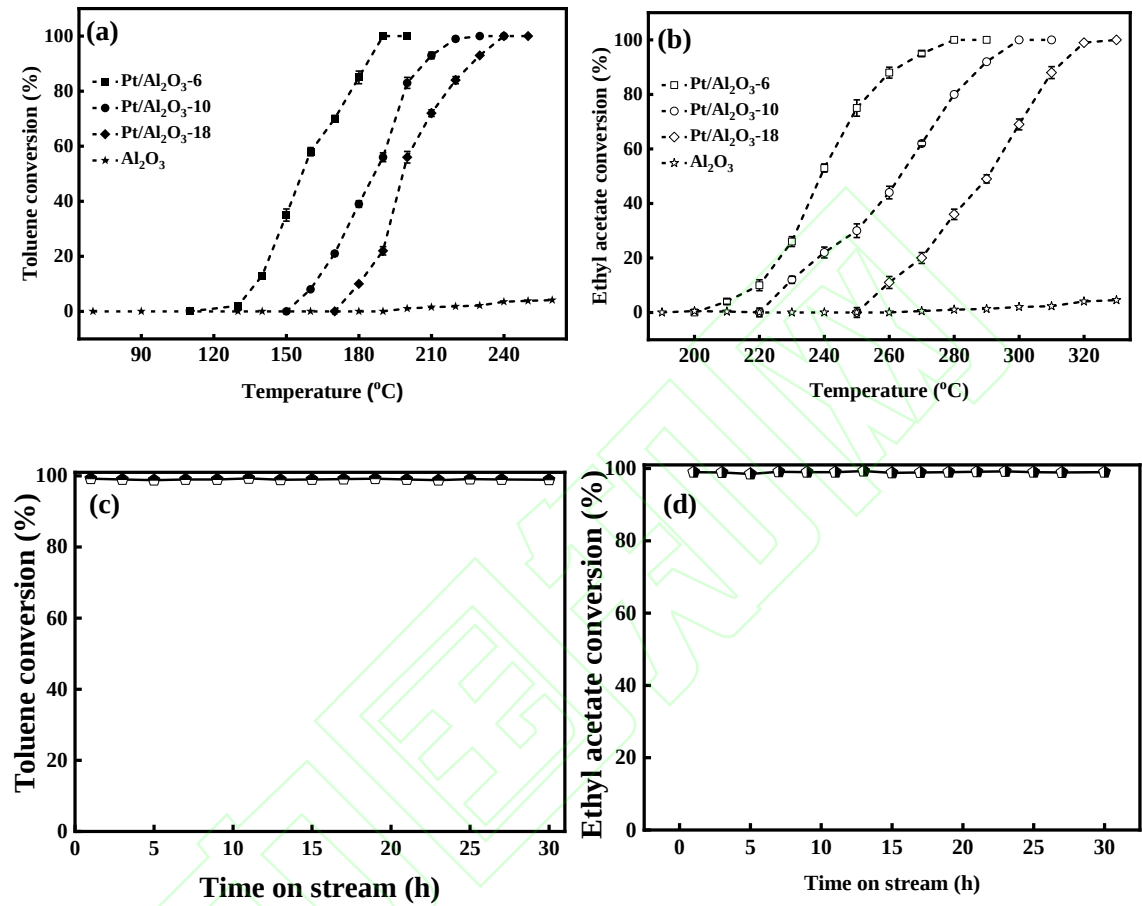


图 7 Al_2O_3 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$ 的催化燃烧性能测试图:(a) 甲苯;(b) 乙酸乙酯; $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ 催化剂的稳定性测试: (c) 甲苯; (d) 乙酸乙酯

Fig. 7 Catalytic performance of Al_2O_3 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$: (a) Toluene; (b) Ethyl acetate; Stability test of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$: (c) Toluene; (d) Ethyl acetate

表 3 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$ 催化剂的活性数据

Table 3 Catalytic performance of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$, and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$

Reaction	Sample	Catalytic activity		
		$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T^{\text{①}}/^{\circ}\text{C}$
Toluene combustion	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$	132	178	46
	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$	165	208	43
	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-18}$	176	216	40
Ethyl acetate combustion	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}$	217	258	41
	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10}$	234	284	50

表 4 Pt/Al₂O₃-6 与已报道催化剂催化性能的对比

Table4 Catalytic performance comparison between Pt/Al₂O₃-6 and reported catalysts

(续表)

Catalysts	Pt	Toluene	Ethyl acetate	WHSV	T ₉₀ of Toluene	T ₉₀ of Ethyl acetate	References
	loading	concentration	concentration	(mL g ⁻¹ h ⁻¹)	(°C)	(°C)	
	(wt%)	(ppm)	(ppm)				
Pt/3DOM	0.27	1000	-	20000	198	-	[40]
26.9CeO ₂ -Al ₂ O ₃							

Pt/CeO ₂ -1.8	0.25	1000	-	48000	143	-	[41]
L-Pt/Al ₂ O ₃	0.5	2800	6500	32000	163	250	
Pt/Co ₃ O ₄ -CeO ₂	2.0	400	900	30000	130	205	[22]
Pt/CeO ₂ -ZrO ₂	1.0	1061	1110	30000	215	185	[43]
Pt/Al ₂ O ₃	1.0	1061	1110	30000	255	245	[43]

3 结 论

通过原位沉积法可成功将不同尺寸的 Pt 纳米颗粒高分散度在 Al₂O₃ 载体上 (Pt 负载量为 0.5 wt%).以甲苯和乙酸乙酯催化氧化为探针反应,考察了不同 Pt 粒径的 Pt/Al₂O₃ 催化剂的催化燃烧活性.并通过 HRTEM、XRD、XPS、H₂-TPR 等手段对催化剂中贵金属 Pt 的粒径大小、表面物种存在状态,催化剂的氧化还原性等性能进行表征,讨论了 Pt 粒径大小和苯、乙酸乙酯催化降解性能之间的构效关系并得到以下结论:

(1) 催化剂催化燃烧性能随着 Pt 粒径的降低而增强.各催化剂上甲苯的催化燃烧活性(T₉₀)顺序为 :Pt/Al₂O₃-6(193℃) > Pt/Al₂O₃-10(205℃) > Pt/Al₂O₃-18(217℃); 各催化剂上乙酸乙酯的催化燃烧活性 (T₉₀) 顺序为 :Pt/Al₂O₃-6(258℃) > Pt/Al₂O₃-10(283℃) > Pt/Al₂O₃-18(307℃).

(2) Pt 纳米粒子粒径越小,Pt 同 Al₂O₃ 的相互作用越强, Pt 物种可向载体传递电子,进而增加 Pt²⁺物种和吸附氧含量,增强催化剂的氧化还原性能,提高催化氧化活性.

参考文献:

[1] Lin Q H, Gao Z, Zhu W K, et al., Underestimated contribution of fugitive emission to VOCs in pharmaceutical industry based on pollution characteristics, odorous activity and health risk assessment[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 126: 722-733.

[2] He C, Cheng J, Zhang X, et al., Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources[J]. Chemical Reviews, 2019, 119: 4471-4568.

[3] 王卓, 楚培齐, 隗陆, 等. VOCs 和 NO_x 协同消除催化剂的研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(4): 30-41.Wang Z, Chu P Q, Wei L, et al., Advances in catalysts for synergistic elimination of VOCs and NO_x[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38: 30-41.

[4] Abdelouahab-Reddam Z, Mail R E, Coloma F, et al., Effect of the metal precursor on the properties of Pt/CeO₂/C catalysts for the total oxidation of ethanol[J]. Catalysis Today, 2015, 249: 109-116.

[5] 姜忠昱, 刘俊辰, 阮宏程, 等. 沸石分子筛基 VOCs 催化燃烧催化剂的研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(4): 112-122.

Jiang Z Y, Liu J C, Ruan H C, et al., Research progress on zeolite molecular sieve-based catalysts for VOCs catalytic combustion[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38: 112-122.

[6] 泽韬, 宁韩棋, 蒋百顺, 等. 催化燃烧甲苯反应中催化剂硫中毒过程及机理研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(4): 136-143.

Jin Z T, Ning H Q, Shun J B, et al., Research progress on catalyst sulfur poisoning process and mechanism in catalytic combustion of toluene reaction[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38: 136-143.

[7] Liu L, Shao G C, Ma C L, et al., Plasma-catalysis for VOCs decomposition: A review on micro- and macroscopic modeling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 451: 131100-131114.

[8] Zhang X Y, Gao B, Creamer A E, et al., Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338: 102-123.

[9] Yue X C, Ma N L, Sonne C, et al., Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 124138-124150.

[10] Guo Y L, Wen M C, Li G Y, et al., Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119447-119466.

[11] 陈卓, 张志明, 桂联政, 等. 粉煤灰基沸石合成条件优化及其对苯的吸附性能研究[J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 139-150.

Zhuo C, Ming Z Z, Gui Lian Zheng, et al., Optimization of the synthesis conditions of zeolite adsorbents derived from coal fly ash and study on their adsorption performance on benzene[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38: 139-150.

[12] Liotta L F, Ousmane M, Di Carlo G, et al., Catalytic removal of toluene over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxide catalysts: comparison with Pt/Al₂O₃[J]. Catalysis Letters, 2008, 127: 270-276.

[13] 王大道, 杨雪芹, 马子晴, 等. 烟气 VOCs 净化催化剂中毒机制研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 68-80.

Dao W D, Qin Y X, Qing M Z, et al., Research progress on the poisoning mechanism of flue gas VOCs purification catalysts[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38: 38-80.

- [14] 陈阿玲, 张登松. 氮氧化物与挥发性有机物协同催化净化进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 141-156.
- Ling C A, Song Z D, Study progress on the synergistic catalytic removal of nitrogen oxides and volatile organic compounds[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37: 141-156.
- [15] Yuan Z Q, Chen Z Y, Mao J X, et al., The size effect and high activity of nanosized platinum supported catalysts for low temperature oxidation of volatile organic compounds[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 39: 135-143.
- [16] Liu Q L, Yang P, Tan W, et al., Fabricating Robust Pt Clusters on Sn - Doped CeO₂ for CO Oxidation: A Deep Insight into Support Engineering and Surface Structural Evolution[J]. Chemistry - A European Journal, 2023, 29: 1-11.
- [17] Chen X, Wang Y, Li J Y, et al., Hydrothermal-treated Pt/Al₂O₃ as an excellent catalyst for toluene total oxidation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 116: 114-124.
- [18] Chen J, Yang G X, Shen D Y, et al., Surfactant-free synthesis of colloidal Pt nanoparticles with a wide size range from 2 to 10 nm for studying size effect[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 53: 728-735.
- [19] Liu Q Y, He C, Research progress on Pt-based catalysts for propane dehydrogenation reaction[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38: 53-66.
- [20] Xu Z Y, Mo S P, Li Y X, et al., Pt/MnO_x for toluene mineralization via ozonation catalysis at low temperature: SMSI optimization of surface oxygen species[J]. Chemosphere, 2022, 286: 131754-131763.
- [21] Araújo J C S, Oton L F, Oliveira A C, et al., On the role of size controlled Pt particles in nanostructured Pt-containing Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44: 27329-27342.
- [22] Shi Y J, Wan J, Kong F Z, et al., Influence of Pt dispersibility and chemical states on catalytic performance of Pt/CeO₂-TiO₂ catalysts for VOCs low-temperature removal[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652: 129932-129940.
- [23] Zhang L X, Zhong L J, Yu P H, et al., Size effect of platinum nanoparticles over platinum-manganese oxide on the low-temperature oxidation of toluene[J]. Langmuir, 2023, 13620-13629.
- [24] Gao B W, Zhang K F, Wang Y, et al., On the structure insensitivity of propane total oxidation over Pt/CeO₂: A comparison between single atoms, clusters and nanoparticles[J]. ChemCatChem, 2023, 15: 1-6.
- [25] 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.
- [26] 席康, 王勇, 谢晶, 等. 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.
- Xi K, Wang Y, Xie J, et al., Effect of Pt precursor on structure and performance of Pt/CeO₂ catalysts[J]. CIESC Journal, 2019, 70: 4278-4288.
- [27] Teng X W, Liang X Y, Maksimuk S, et al., Synthesis of Porous Platinum Nanoparticles[J]. Small, 2006, 2: 249-253.
- [28] Ellert A, Ding F, Hutzler A, et al., Solvent-free phosphorus modification of Pt/Al₂O₃ catalysts to improve dispersion and dehydrogenation activity[J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 696: 120199-120209.
- [29] Hu Z, Liu X F, Meng D m, et al., Effect of ceria crystal plane on the physicochemical and catalytic properties of Pd/ceria for CO and propane oxidation[J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 2265-2279.
- [30] Wang S D, Ge B Q, Yang Z X, et al., Construction of highly active Pd-Ti³⁺ sites in defective Pd/TiO₂ catalysts for efficient hydrogenation of styrene-butadiene-styrene [J], ACS Catalysis, 2024, 14: 1432-1442.
- [31] Yu K, Deng J, Shen Y, et al., Efficient catalytic combustion of toluene at low temperature by tailoring surficial Pt⁰ and interfacial Pt-Al(OH)_x species[J], iScience, 2021, 24: 1-13.
- [32] Wang Q, Li Y, Serrano-Lotina A, et al., Operando Investigation of Toluene Oxidation over 1D Pt@CeO₂ Derived from Pt Cluster-Containing MOF[J], Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 196-205.
- [33] Pei W, Liu Y, Deng J, et al., Partially embedding Pt nanoparticles in the skeleton of 3DOM Mn₂O₃: An effective strategy for enhancing catalytic stability in toluene combustion[J], Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117814-117824.
- [34] Kondratowicz T, Drozdek M, Michalik M, et al., Catalytic activity of Pt species variously dispersed on hollow ZrO₂ spheres in combustion of volatile organic compounds[J], Applied Surface Science, 2020, 513: 145788-145800.
- [35] Liu G, Tian Y, Zhang B, et al., Catalytic combustion of VOC on sandwich-structured Pt@ZSM-5 nanosheets prepared by controllable intercalation[J], Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 568-576.
- [36] Qu W, Wang P, Gao M, et al., Delocalization Effect Promoted the Indoor Air Purification via Directly Unlocking the Ring-Opening Pathway of Toluene[J], Environmental Science Technology, 2020, 54: 9693-9701.
- [37] Zhang J, Fan S, Zhang M, et al., Aliphatic hydrocarbons recovered in vegetables from soils based on their in-situ distribution in various soil humus fractions using a successive extraction method[J], Journal of Hazardous Materials, 2018, 346: 10-18.
- [38] Ye Z, Giraudon J M, Nuns N, et al., Influence of the preparation method on the activity of copper-manganese oxides for toluene total oxidation[J], Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 223: 154-166.
- [39] H. Yang, J. Deng, Y. Liu, S. Xie, P. Xu, H. Dai, Pt/Co₃O₄/3DOM Al₂O₃: Highly effective catalysts for toluene combustion[J], Chinese Journal of Catalysis 37 (2016) 934-946.
- [40] Yang H L, Kano S, Matsukawa Y, et al., Study on recrystallization and correlated mechanical properties in Mo-modified Zr-Nb alloys, Materials Science and Engineering[J], 2016, 661: 9-18.
- [41] Peng R, Li S, Sun X, 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.
- [42] Inoue K, Somekawa S, Treatment of Volatile Organic Compounds with a Pt/Co₃O₄-CeO₂ Catalyst[J], Chemical Engineering & Technology, 2019, 42: 257-260.
- [43] Zhang W, Xia S, Chen C, et al., Understanding the crucial roles of catalyst properties in ethyl acetate and toluene oxidation over Pt catalysts[J], New Journal of Chemistry, 2021, 45: 11352-11358.

作者简介: 施国忠(1985-),男,工程师,硕士,主要从事环境催化。