施国忠,韦小丽,冯向东,等.Pt 纳米粒子尺寸对 Pt/Al_2O_3 催化氧化甲苯及乙酸乙酯性能的影响 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):689-697.
Shi G Z, Wei X L, Feng X D, et al. Size effect of Pt nanoparticles over Pt/Al_2O_3 on catalytic oxidation of toluene and ethyl acetate [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):689-697.

Pt 纳米粒子尺寸对 Pt/Al_2O_3 催化氧化甲苯及乙酸乙酯性能的影响

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 基负载型催化剂用于处理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(6,10,18nm),并采用原位沉积法将其负载到 Al_2O_3 载体上.结果表明,制备的系列 Pt/Al_2O_3 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(18nm vs 6nm),Pt 与 Al_2O_3 的相互作用增强,部分电子由 Pt 转移至载体上,增加了 Pt^{2+}含量(13% vs 36%),同时增加了载体活性吸附氧物种的含量(32% vs 80%),二者的协同作用增强了 Pt/Al_2O_3 催化剂的氧化还原性能,进而促进了甲苯(216°C vs 178°C)和乙酸乙酯(312°C vs 258°C)的降解性能.

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：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0689-09

Size effect of Pt nanoparticles over Pt/Al_2O_3 on catalytic oxidation of toluene and ethyl acetate. SHI Guo-zhong[1], WEI Xiao-li[2], FENG Xiang-dong[1], ZHA Fang-ke[2], YU Yi-fan[1], PI Zhi-chao[2], WU Xian-hao[1], LU Han-feng[2*] (1.Zhejiang Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal Power, Zhejiang Energy R & D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311100, 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, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：689~697

Abstract：The size of Pt nanoparticles exerts a significant influence on the catalytic degradation performance of Pt-based supported catalysts for the treatment of volatile organic compounds (VOCs, volatile organic chemicals). Herein, uniform Pt nanoparticles were successfully fabricated via liquid phase reduction method and followed deposited on Al_2O_3 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 Al_2O_3 with the decreased Pt size (18nm vs 6nm). Partial electrons could be transformed from Pt to Al_2O_3 to improve the contents of Pt^{2+}(13% vs 36%), in the meantime, the amounts of active oxygen species (O_{ads}) also increased (32% vs 80%). Fortunately, the synergistic effect between Pt^{2+} and O_{ads} boosted the redox of Pt/Al_2O_3 as well as the catalytic performance of toluene (216°C vs 178°C) and ethyl acetate degradation (312°C vs 258°C). 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

随着工业化、城市化进程加速与能源消费攀升,挥发性有机化合物(VOCs)排放量逐年递增[1-3].作为臭氧 O_3 与细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的核心前体物,VOCs 经光化学反应生成二次有机气溶胶,引发二次污染.这既加剧大气环境质量恶化,也对人体健康、生态安全构成显著威胁,是当前大气污染防治的重点问题[4-8].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[9-13].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[14-16].

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[17-21].影响 Pt 基催化剂活性的因素众多,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[22-24],并

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, luhf@zjut.edu.cn

且这些元素本身也会相互影响.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.针对 MnO_2 负载的 Pt 纳米粒子,Zhang 等[25]研究发现当 Pt 纳米粒子尺寸约为 3nm 时表现出最高的甲苯氧化活性.因为相比其它尺寸的 Pt 纳米粒子,Pt/OMS-2-3 能够促进 $Mn^{\delta+}$和氧缺陷的生成,提高活性氧物种的含量.同样,Peng 等[26]以 Pt/CeO_2 为模型催化剂考察了 Pt 纳米粒子尺寸(1.3~2.5nm)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/CeO_2-1.8 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.其次,Pt 纳米粒子尺寸对反应分子吸附有影响.Gao 等[27]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/CeO_2 模型催化剂,研究发现 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 O_2 分子,且二者存在竞争吸附行为.目前,Pt 基催化剂的载体主要集中于 CeO_2,MnO_x 和分子筛等,针对 Pt 纳米粒子尺寸对 Al_2O_3 负载的 Pt 基催化剂的 VOCx 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 6,10,18nm 的系列 Pt/Al_2O_3 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)、N_2 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 H_2 程序升温还原(H_2-TPR)表征手段对 Pt/Al_2O_3 催化剂的结构和化学性能进行表征,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,旨在为设计开发高活性 Pt 基 VOCs 催化氧化催化剂提供参考.

1 实验材料与方法

1.1 材料

六水合氯铂酸(H_2PtCl_6·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(C_2H_5OH,分析纯)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;丙酮(C_3H_6O,分析纯),甲苯(C_7H_8,分析纯)购自杭州双林化工试剂厂;氨水(NH_3·H_2O,分析纯),石英砂(SiO_2,分析纯)和九水硝酸铝($Al(NO_3)_3$·$9H_2O$,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 Pt 纳米粒子制备 采用液相还原法制备 Pt 纳米粒子.使用 100mL 三颈烧瓶,将 133g PVP,58.2mg VC,分别加入 107,210,420mg KBr 在室温下溶解于 13mL 乙二醇中,而后溶液体系升温至 140℃,使用移液管快速向其中注入 Pt 前驱体乙二醇溶液(0.69mL,62mg H_2PtCl_6·$6H_2O$);反应保持 140℃,持续 3h,冷却至室温,丙酮离心清洗 3 次(8000r/min,15min);之后用 18mL 无水乙醇重新将其分散制得 Pt 纳米粒子分散液,分别制成 6,10,18nm Pt 纳米粒子.

1.2.2 载体 Al_2O_3 的制备 采用氨水沉淀法制 Al_2O_3.将一定量的 $Al(NO_3)_3$·$9H_2O$ 和适量的水混合得 1mol/L 的硝酸盐溶液.沉淀剂为 1mol/L NH_3·H_2O 溶液,NH_3·H_2O 溶液以 5mL/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 30min 内保持不变即可停止滴加.室温下静置老化 10h,9000r/min 离心并以去离子水洗涤 3 次,烘箱中 110℃过夜干燥,马弗炉中 500℃焙烧 3h 得到 Al_2O_3 载体.

1.2.3 0.5wt % Pt 负载量系列 Pt/Al_2O_3 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 100mL 烧杯,将 1g Al_2O_3 粉末分散于适量无水乙醇中以 500r/min 的速率不断搅拌,而后向溶液中滴加 8mL Pt 纳米分散液, 500r/min 搅拌 1h 后,静置过夜.利用旋转蒸发仪将无水乙醇去除,得到 Pt/Al_2O_3,随后将 Pt/Al_2O_3 放置于马弗炉中 400℃焙烧 3h,得到目标催化剂,根据 Pt 纳米粒子的尺寸将系列 Pt/Al_2O_3 分别记为 Pt/Al_2O_3-6,Pt/Al_2O_3-10,Pt/Al_2O_3-18,Pt 的负载量均为 0.5wt %.

1.3 分析测试方法

XRD 表征在 ARLS CINTAG X`TRA 型 X 射线衍射仪上进行.采用的滤波材质为 Ni,辐射源为 CuKα,管电压为 45kV,管电流为 40mA,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[28]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℃)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,吸附

测定前,样品先在 200°C 抽真空预处理 8h.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 Kα X 射线,功率约 300W.分析时的基础真空为 3×10^{-9}mbar.使用 C 1s(284.6eV)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 G2F30S-Twin 型高分辨透射电子显微镜上进行,测试电压为 120kV.样品进行测定前,先在乙醇中超声处理 5min,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 200~800nm 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 400nm.

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 0.01mg),Sartorius BP211D 型,瑞士;真空微滤器(ϕ60mm),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 6mm 长 10cm 的 U 型管中装入 0.05g 粉末催化剂,0.05g 石英砂构建固定床层,VOCs 蒸汽通过向 0℃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 2500×10^{-6}(甲苯),10000×10^{-6}(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 100000mL/(g·h).VOCs 的转化率(η)可用以下公式计算:

$$\eta=\frac{VOC_{in}-VOC_{out}}{VOC_{in}}\times100\% \quad (1)$$

式中,VOC_{in} 为反应物进口浓度(10^{-6});VOC_{out} 为反应物出口浓度(10^{-6}).

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 10,18nm 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,3 种样品均为面心立方结构(fcc),空间群为 Fm3m[29],且 3 种样品(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.

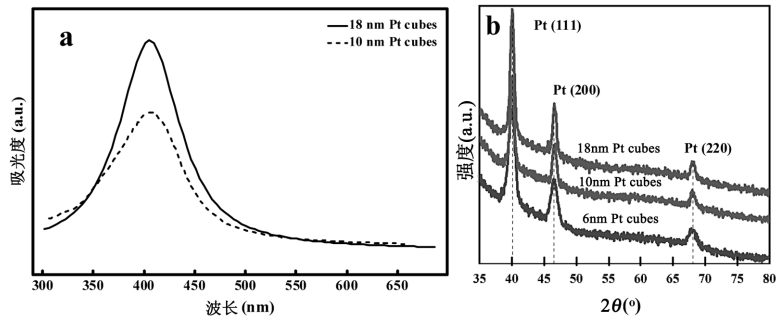


图 1　不同尺寸 Pt 纳米粒子结构表征

Fig.1　Structural characterization of Pt nanoparticles with different size

a 紫外可见吸收光谱; b XRD 谱图

由图 2 可见,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 107,210,420mg 时,得到的 Pt 纳米粒子平均尺寸分别约为 5.6,10.6,18.1nm,表明 Pt 纳米粒子尺寸与 Br^-浓度正相关,这与紫外及 XRD 表征结果一致.

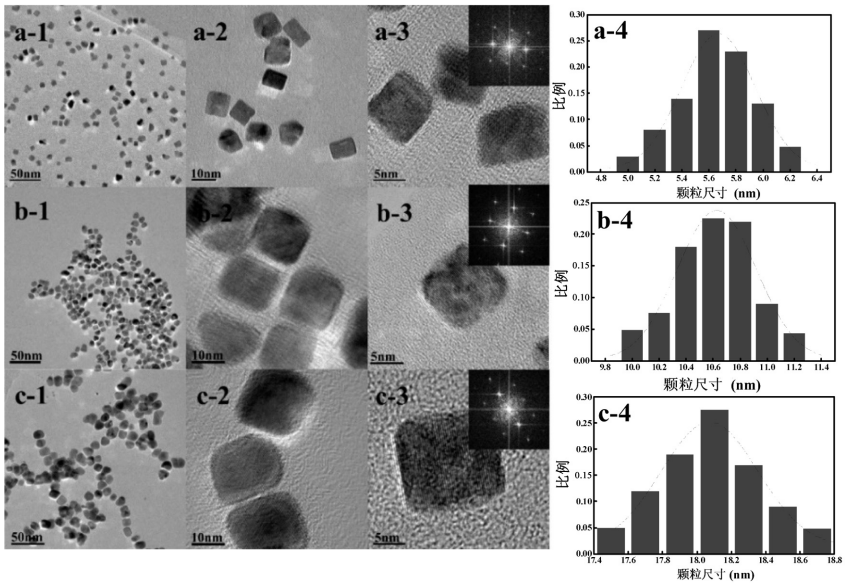


图 2 不同尺寸 Pt 纳米粒子的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Pt nanoparticles with different size

a1−a3, b1−b3,c1−c3 分别为 6,10,18nm; a4−c4 分别为 6, 10, 18nm 粒径统计分布

2.2 Pt/Al_2O_3 催化剂的物化性质

从图 3 中可以看出,Al_2O_3 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/Al_2O_3−6 (7.0nm)<Pt/Al_2O_3−10(11.5nm)<Pt/Al_2O_3−18(18.7nm). 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.

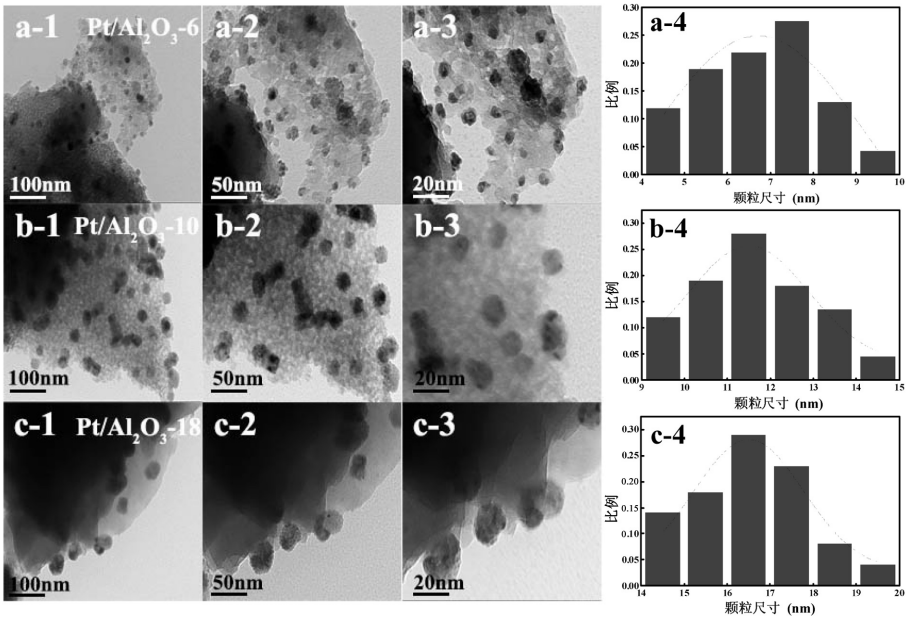


图 3 Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10 以及 Pt/Al_2O_3−18 的 TEM 图

Fig.3 TEM images of Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10and Pt/Al_2O_3−18

a1−a3, b1−b3,c1−c3 分别为 Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10,Pt/Al_2O_3−18; a4−c4 分别为 Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10,Pt/Al_2O_3−18 粒径统计分布

从图 4 中可以看出,Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10,Pt/Al_2O_3−18 以及 Al_2O_3 均表现出 γ−Al_2O_3(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,这可能是因为样品中 Pt 含量较少且高度分散在 Al_2O_3 表面所致.由表 1 可见,Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10,Pt/Al_2O_3−18 以及 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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/Al_2O_3 催化剂出现物理结构的差异.

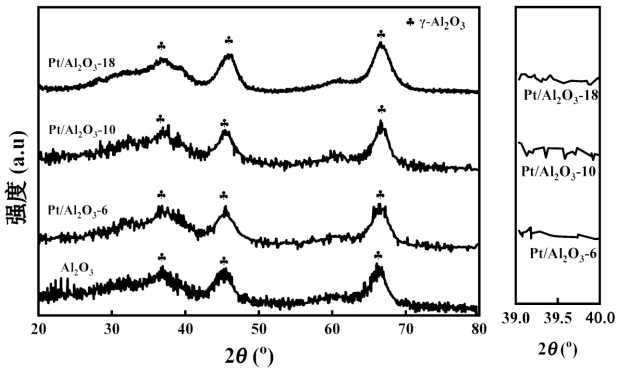


图 4　Al_2O_3 和 Pt/Al_2O_3 催化剂的 XRD 图及局部放大

Fig.4　XRD patterns of Al_2O_3 and Pt/Al_2O_3 and partial enlarged region

图 5a 中,Pt/Al_2O_3 催化剂在 314.8eV,318.5eV 附件的 $Pt_{4d5/2}$ 峰和 $Pt_{4d3/2}$ 峰可归属于金属态的 Pt^0,电子结合能在 317.5eV,320.7eV 附件的 $Pt_{4d5/2}$ 峰和 $Pt_{4d3/2}$ 峰可归属于金属态的 Pt^{2+}[30].由表 1 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 Pt^0,Pt^{2+}在反应中是否起到促进作用,结合催化剂活性数据,Pt^{2+}物种含量的增加与催化活性顺序一致,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.

表 1　Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10 以及 Pt/Al_2O_3−18 的织构性质及表面物种信息

Table 1　Textural properties and information of surface species over Pt/Al_2O_3 catalysts

催化剂	S_{BET} (m^2/g)	孔体积 (cm^3/g)	孔径 (nm)	晶粒尺寸 (nm)	表面物种含量(%) $Pt^0/(Pt^0+Pt^{2+})$	$O_{ads}/(O_{ads}+O_{lat})$
Al_2O_3	150.4	1.09	4.88	50.7	–	–
Pt/Al_2O_3−6	148.7	0.98	4.18	52.5	64.69	80.47
Pt/Al_2O_3−10	149.6	0.97	4.37	51.7	74.71	54.96
Pt/Al_2O_3−18	147.2	0.97	5.17	51.2	87.13	32.46

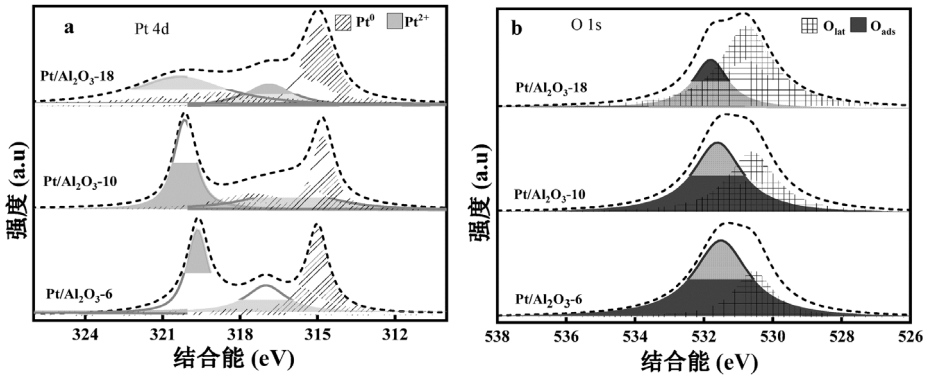


图 5　Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10 和 Pt/Al_2O_3−18 的 XPS 谱图

Fig.5　XPS spectra of Pt/Al_2O_3−6, Pt/Al_2O_3−10and Pt/Al_2O_3−18

图 5b 中,Pt/Al_2O_3 催化剂在 531.4eV 的峰可归属于氧化铝晶格氧 O^{2-}的特征峰,电子结合能在 532.6eV 的峰可归属于表面吸附氧物种(O_{ads})[31-32].由表 1 可见,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.

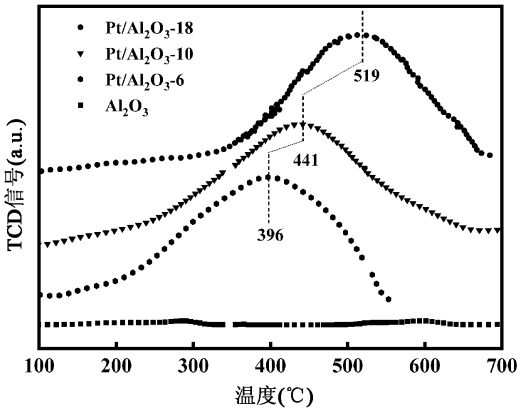


图 6 Al_2O_3 和 Pt/Al_2O_3 催化剂的 H_2-TPR 图

Fig.6 H_2-TPR profiles of Al_2O_3 和 Pt/Al_2O_3 catalysts

表 2 Pt/Al_2O_3 催化剂耗氢量计算

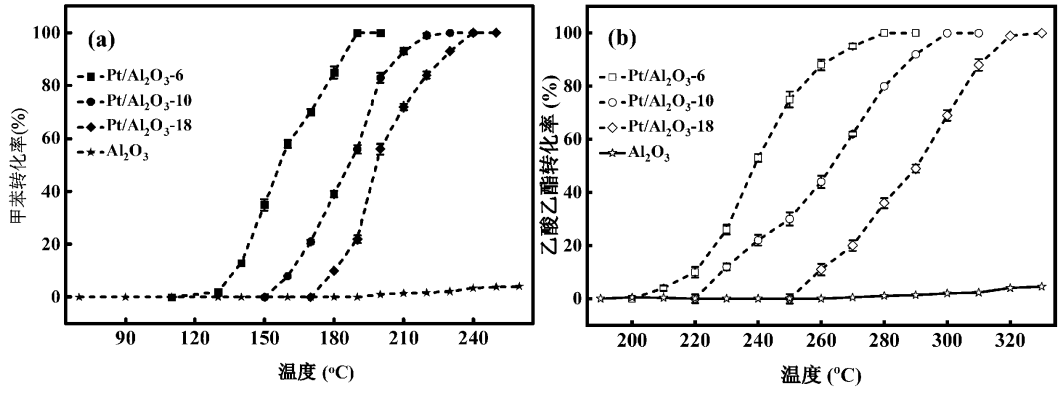
Table 2 Calculation of H_2 consumption by Pt/Al_2O_3

催化剂	还原温度 (℃)	峰面积	H_2 消耗量 ($mmol/g_{catal}$)
Al_2O_3	598	2.6	1.32
Pt/Al_2O_3-6	398	402.6	204.7
Pt/Al_2O_3-10	442	378.4	145.1
Pt/Al_2O_3-18	524	368.8	138.2

由图 6 可见,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℃的范围内出现了较宽的还原峰,位于 390~530℃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),顺序为 Pt/Al_2O_3-6 ($204.7 mmol H_2/g_{catal}$)>Pt/Al_2O_3-10($145.1 mmol H_2/g_{catal}$)>Pt/Al_2O_3-18($138.2 mmol H_2/g_{catal}$).表明在小粒径的 Pt/Al_2O_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 Pt/Al_2O_3-18(524℃)>Pt/Al_2O_3-10(442℃)>Pt/Al_2O_3-6(398℃).这说明在小粒径的 Pt/Al_2O_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.

2.3 Pt/Al_2O_3 催化剂催化氧化活性

由图 7 可见,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 Pt/Al_2O_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: Pt/Al_2O_3-6(193℃)<Pt/Al_2O_3-10(205℃)<Pt/Al_2O_3-18(217℃); 各催化剂上乙酸乙酯的催化燃烧活性(T_{90})顺序为: Pt/Al_2O_3-6(258℃)<Pt/Al_2O_3-10(283℃)<Pt/Al_2O_3-18 (307℃).随着 Pt 纳米粒子粒径的减小,Pt/Al_2O_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 Pt/ Al_2O_3-6 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 Pt/Al_2O_3-6 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,因此考察了 Pt/Al_2O_3-6 在两类反应的催化稳定性,如图 7(c~d)所示.在 30h 测试范围内,Pt/Al_2O_3-6 均能保持很好的稳定性,没有明显失活现象.



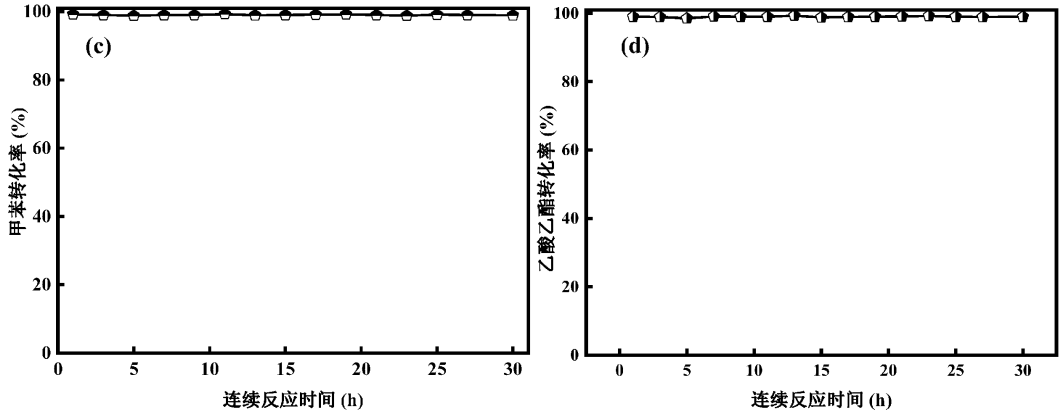


图 7　Al_2O_3,Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10 和 Pt/Al_2O_3−18 的催化燃烧性能测试

Fig. 7　Catalytic performance of Al_2O_3, Pt/Al_2O_3−6, Pt/Al_2O_3−10and Pt/Al_2O_3−18

(a) 甲苯;(b) 乙酸乙酯; Pt/Al_2O_3−6 催化剂的稳定性测试:(c) 甲苯; (d) 乙酸乙酯

表 3　Pt/Al_2O_3−6,Pt/Al_2O_3−10 和 Pt/Al_2O_3−18 催化剂的活性

Table 3　Catalytic performance of Pt/Al_2O_3−6, Pt/Al_2O_3−10, and Pt/Al_2O_3−18

反应	样品	催化活性		
		$T_{10\%}$(℃)	T_{90}%(℃)	ΔT①(℃)
甲苯催化燃烧	Pt/Al_2O_3−6	132	178	46
	Pt/Al_2O_3−10	165	208	43
	Pt/Al_2O_3−18	176	216	40
乙酸乙酯催化燃烧	Pt/Al_2O_3−6	217	258	41
	Pt/Al_2O_3−10	234	284	50
	Pt/Al_2O_3−18	257	312	55

注:①ΔT(℃) = $T_{90\%}$(°C)−$T_{10\%}$(°C).

表 4　Pt/Al_2O_3−6 与已报道催化剂催化性能的对比

Table 4　Catalytic performance comparation between Pt/Al_2O_3−6and reported catalysts

催化剂	Pt 负载量 (wt%)	甲苯浓度 (10^{-6})	乙酸乙酯浓度 (10^{-6})	质量空速 [mL/(g·h)]	甲苯 T_{90} (°C)	乙酸乙酯 T_{90} (°C)	参考文献
Pt/Al_2O_3−6	0.5	2500	10000	100000	178	258	本研究
Pt/γ−Al_2O_3−E	0.26	1000	−	40000	174	−	[33]
Pt@CeO_2−BDC	1.0	500	−	23000	172	−	[34]
Pt/3DOM Mn_2O_3	0.5	1000	−	40000	240	−	[35]
Pt−I/@Zr	0.8	1000	−	20000	279	−	[36]
Pt@PZN−2	0.5	1000	−	60000	176	−	[37]
Pt/TiO_2	0.2	1000	−	40000	183	−	[38]
Pt/HPMOR	0.78	1000	−	40000	190	−	[39]
Pt/CuMnOx−R3	0.5	800	−	8900	198	−	[40]
Pt/8.9Co_3O_4/3DOM Al_2O_3	0.3	1000	−	20000	220	−	[41]
Pt/3DOM26.9CeO_2−Al_2O_3	0.27	1000	−	20000	198	−	[42]
Pt/CeO_2−1.8	0.25	1000	−	48000	143	−	[43]
Pt/Co_3O_4−CeO_2	2.0	400	900	30000	130	205	[44]
Pt/CeO_2−ZrO_2	1.0	1061	1110	30000	215	185	[45]
Pt/Al_2O_3	1.0	1061	1110	30000	255	245	[45]

3　结论

3.1　通过液相还原法可成功制备出粒径分别为 6,10,18nmPt 纳米粒子,并采用原位沉积法负载到 Al_2O_3 载体.TEM 和 N_2 物理吸附表征表明 3 种催化剂的形貌(立方体)、分散性以及织构性质(150m^2/g)

保持近似.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(T_{90})顺序为:Pt/Al_2O_3−6(193℃)>Pt/Al_2O_3−10(205℃)>Pt/Al_2O_3−18(217℃); 各催化剂上乙酸乙酯的催化燃烧活性(T_{90})顺序为:Pt/Al_2O_3−6(258℃)>Pt/Al_2O_3−10(283℃)>Pt/Al_2O_3−18(307℃).

3.2 Pt 纳米粒子粒径越小,Pt 同 Al_2O_3 的相互作用越强, Pt 物种可向载体传递电子,进而增加 Pt^{2+}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/CeO_2/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] 邢怡然,牛月圆,闫雨龙,等.典型工业城市长治市夏季大气挥发性有机物来源及对臭氧生成贡献 [J]. 中国环境科学, 2024,44(8):4202−4210.
Xing Y R, Niu Y Y, Yan Y L, et al. Research on the sources of volatile organic compounds in the summer atmosphere and the contribution to ozone generation in Changzhi, a typical industrial city [J]. China Environmental Science, 2024,44(8):4202−4210.

[8] 王瑞鹏,王晓琦,程水源,等.末端治理对工业涂装行业 VOCs 排放的影响 [J]. 中国环境科学, 2022,42(2):593−600.
Wang R P, Wang X Q, Cheng S Y, et al. Influence of end−of−pipe treatment on VOCs emission in industrial coating industries [J]. China Environmental Science, 2022,42(2):593−600.

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[12] 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.

[13] 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.

[14] Liotta L F, Ousmane M, Di Carlo G, et al. Catalytic removal of toluene over Co_3O_4–CeO_2 mixed oxide catalysts: comparison with Pt/Al_2O_3 [J]. Catalysis Letters, 2008,127:270−276.

[15] 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.
Wang D D, Yang X Q, Ma Z Q, et al. Research progress on the poisoning mechanism of flue gas VOCs purification catalysts [J]. Energy Environmental Protection, 2024,38:38−80.

[16] 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.
Chen A L, Zhang D S. Study progress on the synergistic catalytic removal of nitrogen oxides and volatile organic compounds [J]. Energy Environmental Protection, 2023,37:141−156.

[17] 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.

[18] Liu Q L, Yang P, Tan W, et al. Fabricating robust Pt clusters on Sn-doped CeO_2 for CO oxidation: A deep insight into support engineering and surface structural evolution [J]. Chemistry - A European Journal, 2023,29:1−11.

[19] Chen X, Wang Y, Li J Y, et al. Hydrothermal−treated Pt/Al_2O_3 as an excellent catalyst for toluene total oxidation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022,116:114−124.

[20] 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 10nm for studying size effect [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024,53:728−735.

[21] Liu Q Y, He C, Research progress on Pt−based catalysts for propane dehydrogenation reaction [J]. Energy Environmental Protection, 2024,38:53−66.

[22] Xu Z Y, Mo S P, Li Y X, et al. Pt/MnOx for toluene mineralization via ozonation catalysis at low temperature: SMSI optimization of surface

oxygen species [J]. Chemosphere, 2022,286:131754−131763.

[23] Araújo J C S, Oton L F, Oliveira A C, et al. On the role of size controlled Pt particles in nanostructured Pt−containing Al_2O_3 catalysts for partial oxidation of methane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019,44:27329−27342.

[24] Shi Y J, Wan J, Kong F Z, et al. Influence of Pt dispersibility and chemical states on catalytic performance of Pt/CeO_2−TiO_2 catalysts for VOCs low−temperature removal [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022,652:129932−129940.

[25] 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.

[26] Peng R S, Li S J, Sun X B, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO_2 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,220:462−470.

[27] Gao B W, Zhang K F, Wang Y, et al. On the structure insensitivity of propane total oxidation over Pt/CeO_2: A comparison between single atoms, clusters and nanoparticles [J]. ChemCatChem, 2023,15:1−6.

[28] 席　康,王　勇,谢　晶,等.不同 Pt 前体制备 Pt/CeO_2 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/CeO_2 catalysts [J]. CIESC Journal, 2019,70: 4278−4288.

[29] Teng X W, Liang X Y, Maksimuk S, et al. Synthesis of Porous Platinum Nanoparticles [J]. Small, 2006,2:249−253.

[30] Ellert A, Ding F, Hutzler A, et al. Solvent−free phosphorus modification of Pt/Al_2O_3 catalysts to improve dispersion and dehydrogenation activity [J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 696:120199−120209.

[31] 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.

[32] Wang S D, Ge B Q, Yang Z X, et al. Construction of highly active Pd−Ti^{3+} sites in defective Pd/TiO_2 catalysts for efficient hydrogenation of styrene−butadiene−styrene [J]. ACS Catalysis, 2024,14:1432−1442.

[33] 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]. Science, 2021,24:1−13.

[34] Wang Q, Li Y, Serrano-Lotina A, et al. Operando investigation of toluene oxidation over 1D $Pt@CeO_2$ derived from Pt cluster-containing MOF [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143:196–205.

[35] Pei W, Liu Y, Deng J, et al. Partially embedding Pt nanoparticles in the skeleton of 3DOM Mn_2O_3: An effective strategy for enhancing catalytic stability in toluene combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,256:117814−117824.

[36] Kondratowicz T, Drozdek M, Michalik M, et al. Catalytic activity of Pt species variously dispersed on hollow ZrO_2 spheres in combustion of volatile organic compounds [J]. Applied Surface Science, 2020,513: 145788−145800.

[37] 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.

[38] 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.

[39] 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.

[40] 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.

[41] H. Yang, J. Deng, Y. Liu, et al. Pt/Co_3O_4/3DOM Al_2O_3: Highly effective catalysts for toluene combustion [J]. Chinese Journal of Catalysis 37(2016):934–946.

[42] Yang H L, Kano S, Matsukawa Y, et al. Study on recrystallization and correlated mechanical properties in Mo-modified Zr-Nb alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2016,661:9–18.

[43] Peng R, Li S, Sun X, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO_2 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,220:462–470.

[44] Inoue K, Somekawa S. Treatment of volatile organic compounds with a Pt/Co_3O_4-CeO_2 catalyst [J]. Chemical Engineering & Technology, 2019,42:257−260.

[45] 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,浙江湖州人,工程师,硕士,研究方向为环境催化、工业废水.发表论文 5 篇.shiguozhong@zhenergy.com.cn.