

含硫液体烃燃料水蒸气重整制氢

II. Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} 催化剂的原位 DRIFTS 表征

陈金春, 薛青松, 路 勇, 何鸣元

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 利用原位红外漫反射技术(DRIFTS)对抗硫中毒催化剂 Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}(Pt/CGO)上 CO 吸附、CO/噻吩共吸附以及 CO/H₂S 顺序吸附进行了研究, 并与 Pt/Al₂O₃ 催化剂进行了比较. CO 吸附实验表明, 1.6% Pt/CGO-800(800 °C 焙烧)上 CO 的红外特征吸收峰在 2 104 cm⁻¹, 与 1.6% Pt/Al₂O₃-500 上 CO 的红外特征吸收峰(2 070 cm⁻¹)相比, 向高波数方向移动了 34 cm⁻¹. 1.6% Pt/CGO-600 上出现两个 CO 特征吸收峰, 主峰位于 2 108 cm⁻¹, 肩峰位于 2 085 cm⁻¹. CO/噻吩共吸附实验表明, 噻吩导致 1.6% Pt/CGO-800 上 CO 吸附的红外特征吸收峰红移至 2 090 cm⁻¹, 峰强度略有降低; 1.6% Pt/CGO-600 上 CO 的红外特征吸收峰红移至 2 096 cm⁻¹ 且强度有所降低, 同时肩峰消失. 而 1.6% Pt/Al₂O₃-500 上 CO 的红外特征吸收峰明显减弱并红移至 2 040 cm⁻¹. CO/H₂S 顺序吸附实验表明, H₂S 导致 Pt/CGO 催化剂在 2 104 和 2 108 cm⁻¹ 处的 CO 特征吸收峰轻微红移, 峰强度略有降低, 而 H₂S 导致 Pt/Al₂O₃ 完全丧失 CO 的吸附能力. 原位 DRIFTS 表征结果表明, Pt/CGO 催化剂上生成的强缺电子特性 Pt 颗粒具有很强的抗硫中毒能力, 800 °C 焙烧有利于生成单一的抗硫中毒的强缺电子 Pt 金属位, 使得 1.6% Pt/CGO-800 具有最佳的抗硫中毒性能.

关键词: 原位漫反射红外光谱; 抗硫; 铂催化剂; 制氢; 稀土复合氧化物

中图分类号: O643 文献标识码: A

H₂ Production from Steam Reforming of High Energy Density Motor Fuel with Sulfur

II. In Situ DRIFTS Studies on Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} Catalyst

CHEN Jinchun, XUE Qingsong, LU Yong*, HE Mingyuan

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Sulfur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}(Pt/CGO) and Pt/Al₂O₃ catalysts were characterized by means of in situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy(DRIFTS) for adsorption of CO and co-adsorption of CO with thiophene and hydrogen sulfide. CO adsorbed on the surface of 1.6% Pt/CGO-800 catalyst(calced at 800 °C) showed an IR peak at 2 104 cm⁻¹, which is 34 cm⁻¹ higher than that(2 070 cm⁻¹) on the surface of 1.6% Pt/Al₂O₃-500 catalyst. CO adsorbed on the surface of 1.6% Pt/CGO-600 catalyst exhibited two IR peaks, a main peak likewise at 2 108 cm⁻¹ and a shoulder peak at 2 085 cm⁻¹. For 1.6% Pt/CGO-800, co-adsorbed thiophene caused a shift of the CO peak from 2 104 cm⁻¹ to 2 090 cm⁻¹. For 1.6% Pt/CGO-600, the main peak was shifted from 2 108 cm⁻¹ to 2 096 cm⁻¹ with a slight reduction of peak intensity, and the shoulder CO peak at 2 085 cm⁻¹ disappeared. For 1.6% Pt/Al₂O₃-500, after thiophene was co-adsorbed, the CO peak at

收稿日期: 2007-07-30. 第一作者: 陈金春, 男, 1982 年生, 硕士研究生.

联系人: 路 勇. Tel: (021) 62233424; E-mail: ylu@chem.ecnu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20590366, 20573036); 上海市重点学科建设项目(B409); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-06-0423); 上海市教育发展基金会“曙光计划”项目(06SG28).

2 070 cm^{-1} shifted about 30 cm^{-1} to lower wavenumbers, and the peak intensity significantly decreased. Subsequently, adsorbed H_2S only caused a 2–4 cm^{-1} red shift of CO peaks at 2 104 cm^{-1} for 1.6% Pt/CGO-800 and 2 108 cm^{-1} for 1.6% Pt/CGO-600 but led to a complete loss of the CO adsorption ability of 1.6% Pt/ Al_2O_3 -500. These results indicated that strong electron-deficient Pt sites that were resistant to sulfur poison were formed on the Pt/CGO catalysts, and calcination at 800 $^\circ\text{C}$ of Pt/CGO resulted in the formation of unique Pt sites that had the highest sulfur tolerance.

Key words: in situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy; sulfur tolerance; platinum catalyst; hydrogen production; rare earth composite oxide

燃料电池具有高效、环保等优点,在军事和民用上均有广阔的应用前景,因而备受关注。储氢技术和加氢站系统距离规模应用还遥遥无期,基于烃类重整的可移动或现场制氢系统的研究开发已成为当前燃料电池领域最具应用前景的课题^[1,2],研发具有优异的抗硫中毒性能的催化剂是该课题的难点之一^[3–5]。

前文^[6]报道了一种具有高抗硫中毒性能的烃类水蒸气重整 Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 催化剂,在 800 $^\circ\text{C}$ 的焙烧条件下,该催化剂的抗硫性能最好,在异辛烷的水蒸气重整过程中可以耐受 300~500 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的硫,具有良好的热稳定性和抗硫中毒性能。初步研究表明,Pt 颗粒与 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO)载体之间的强相互作用是该催化剂具有高抗硫中毒性能的根本原因,但在这种相互作用的影响下,表面 Pt 原子的电子状态与催化剂的抗硫中毒性能是否有关尚不清楚。为此,本文运用原位红外漫反射技术对 Pt/CGO 抗硫中毒催化剂和 Pt/ Al_2O_3 催化剂上 CO 吸附、CO/噻吩共吸附和 CO/ H_2S 顺序吸附进行了比较,深入探讨了 Pt/CGO 催化剂具有高抗硫中毒性能的本质。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备 CGO 载体。将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ce}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 摩尔比为 4/1)溶于含柠檬酸/乙二醇(质量比为 3/2)的水溶液中,形成的溶胶中金属离子与柠檬酸的摩尔比为 1。溶胶在 70~80 $^\circ\text{C}$ 下搅拌蒸发至生成凝胶后,110 $^\circ\text{C}$ 干燥过夜,于空气中 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 制得 CGO 载体。

采用等体积浸渍法制备 Pt/CGO 催化剂。将计量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液逐滴滴加到 CGO 载体上,边滴加边翻动载体,形成的初湿浸润样品在 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥过夜,再分别于 600 和 800 $^\circ\text{C}$ 下空气气氛

中焙烧 2 h,制得的催化剂样品分别记为 1.6% Pt/CGO-600 和 1.6% Pt/CGO-800。

采用等体积浸渍法制备 Pt/ Al_2O_3 催化剂,方法同上,载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为上海国药试剂产品。初湿浸润样品在 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥过夜,于 500 $^\circ\text{C}$ 空气气氛中焙烧 2 h,制得 Pt 负载量为 1.6% 的 Pt/ Al_2O_3 催化剂,记为 1.6% Pt/ Al_2O_3 -500。另在 800 $^\circ\text{C}$ 焙烧条件下制得负载量为 1.6% 和 5% 的 Pt/ Al_2O_3 催化剂,分别记为 1.6% Pt/ Al_2O_3 -800 和 5% Pt/ Al_2O_3 -800。

1.2 CO 吸附-原位红外漫反射实验

CO 吸附-原位红外漫反射实验在美国 Nicolet 的 Nexus 670 型红外光谱仪上进行,采用美国 Spectra-Tech 的红外漫反射反应池(ZnSe 窗口),光电导检测器(MCT),分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 256 次。样品的预还原方法为:将研细的催化剂装入 Al_2O_3 坩埚中,通入 5% H_2/Ar (30 ml/min),在 350 $^\circ\text{C}$ 还原 2 h 后,切换至高纯 Ar (30 ml/min)气氛,吹扫 0.5 h,并于 Ar 气氛中降温至室温后录谱。CO 的吸附实验是在室温下,向反应池通入 10% CO/ N_2 (30 ml/min) 1 h,切换至高纯 Ar (30 ml/min)气氛吹除气态和物理吸附的 CO,并在该 Ar 气流中于设定温度下录谱。CO/噻吩共吸附的实验是在室温下,用 10% CO/ N_2 (30 ml/min)将 0 $^\circ\text{C}$ 的饱和噻吩蒸气带入反应池 1 h,然后用高纯 Ar (30 ml/min)将气态 CO 和噻吩蒸气吹除,并在该 Ar 气流中于设定温度下录谱。CO/ H_2S 顺序吸附实验是在室温下,用高纯 Ar 气(30 ml/min)以脉冲方式向装有预吸附 CO 的催化剂样品的反应池通入 20 ml 的 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ 混合气后,用流速为 30 ml/min 的高纯 Ar 吹扫录谱。另外,也进行了 CO/噻吩顺序吸附和 CO/ H_2S 共吸附的原位 DRIFTS 表征。

2 结果与讨论

2.1 CO 的吸附

图 1 给出了 1.6% Pt/CGO-800, 1.6% Pt/

CGO-600 和 1.6% Pt/Al₂O₃-500 催化剂上 CO 吸附的原位 DRIFTS 光谱. 从图中可以看出, 1.6% Pt/Al₂O₃-500 催化剂上, CO 的红外特征吸收峰在 2070 cm⁻¹, 强度较弱(图 1(c)), 归属于 Pt 位上 CO 的线式吸附^[7,8]. 与 1.6% Pt/Al₂O₃-500 相比, 在 1.6% Pt/CGO-800 上, CO 的红外特征峰向高波数方向移动, 出现在 2104 cm⁻¹, 吸收峰的强度较强(图 1(a)). 在 1.6% Pt/CGO-600 上出现了两个 CO 红外特征吸收峰, 主峰位置(2108 cm⁻¹)和强度与 1.6% Pt/CGO-800 上的 CO 吸收峰相近, 肩峰位置(2085 cm⁻¹)与 1.6% Pt/Al₂O₃-500 上的 CO 吸收峰相近(图 1(b)). 在未还原的新鲜催化剂和充分还原后的 CGO 载体上, 均未观察到吸附 CO 的红外特征峰(图略), 因此排除了在本文实验条件下 CO 在氧化物上吸附的可能.

根据 $d-\pi$ 反馈原理, 处于缺电子状态的 Pt 反馈

给 CO 的 $2\pi^*$ 轨道的电子减少, 导致 C=O 伸缩振动 (ν_{CO}) 增强, 最终使 ν_{CO} 向高波数移动. Pt/CGO 催化剂上 CO 特征峰明显蓝移表明, Pt 颗粒将电子传递到 CGO 载体上, 导致 Pt 颗粒的缺电子特性. 图 1(a) 中 CO 的单峰吸附表明, 在 1.6% Pt/CGO-800 催化剂上生成了性质单一的 Pt 颗粒表面; 图 1(b) 中 CO 的双峰吸附表明, 在 1.6% Pt/CGO-600 催化剂上存在两种性质不同的 Pt 颗粒表面, 其中以缺电子 Pt 颗粒表面为主(这与 1.6% Pt/CGO-800 催化剂上的相同), 另有少量 Pt 颗粒表面与 Pt/Al₂O₃ 的相近. Pt 分散度测定结果表明, 1.6% Pt/CGO-600 (63%) > 1.6% Pt/CGO-800 (59%) \gg 1.6% Pt/Al₂O₃-500 (30%), 与图 1 中 CO 峰强度的强弱有很好的 consistency. 由图 1 还可看出, 3 个催化剂上 CO 的脱附温度无明显差异, 表明三者对 CO 的吸附强度相当.

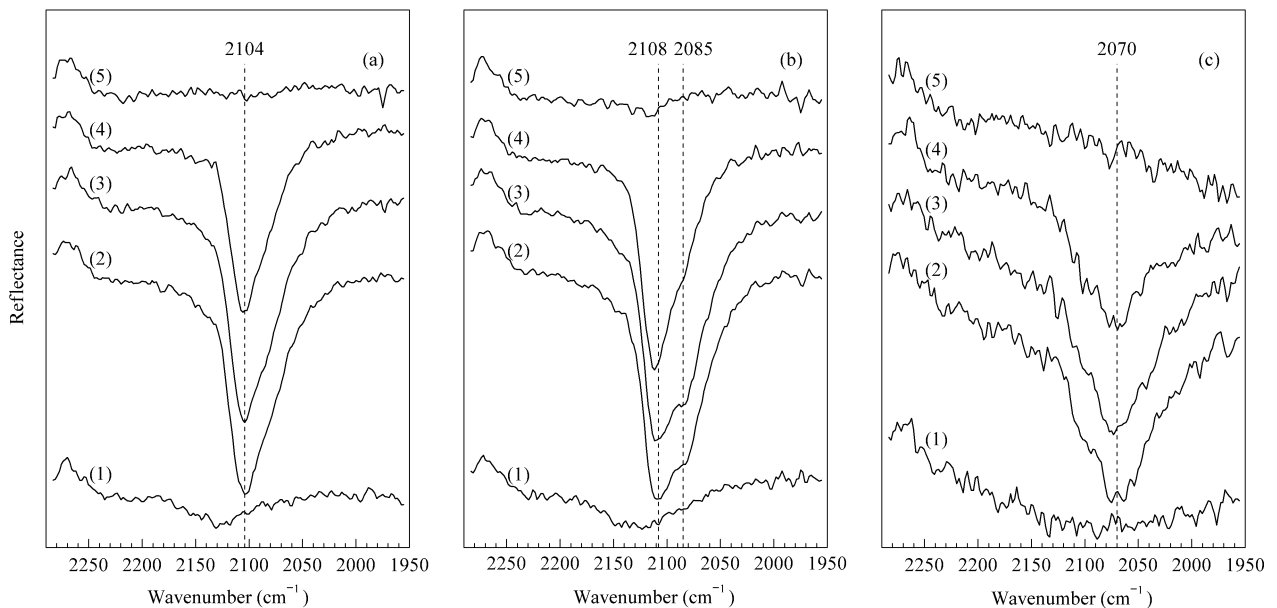


图 1 1.6% Pt/CGO-800, 1.6% Pt/CGO-600 和 1.6% Pt/Al₂O₃-500 催化剂上 CO 吸附的原位 DRIFTS 光谱

Fig 1 In situ DRIFTS spectra of CO adsorbed on 1.6% Pt/CGO-800 (a), 1.6% Pt/CGO-600 (b), and 1.6% Pt/Al₂O₃-500 (c) (1) Clean reduced surface; (2) After exposure to 10% CO/Ar flow (20 ml/min) at 25 °C for 1 h followed by Ar (30 ml/min) sweeping for 30 min; Heating surface (2) in continuous flow of Ar (30 ml/min) to (3) 100 °C, (4) 200 °C, and (5) 300 °C (Numbers after the catalyst names refer to catalyst calcination temperatures(°C).)

前文^[6]中 H₂-TPR 结果表明, 1.6% Pt/CGO-600 催化剂具有双还原峰(290 °C 弱峰, 360 °C 强峰), 而 1.6% Pt/CGO-800 催化剂在 330 °C 具有单一还原峰. 显然, H₂-TPR 揭示出二者在表面性质上的差异与原位吸附 CO 的红外漫反射表征结果十分吻合. 1.6% Pt/CGO-600 催化剂上 290 °C 的弱还原峰^[6]归属于 PtO_x, 与 CGO 载体间的电子相互作用

用较弱, 使得该催化剂上 CO 吸附的红外特征峰与 1.6% Pt/Al₂O₃-500 催化剂上的接近(图 1(b)和(c)). H₂-TPR 谱中 1.6% Pt/CGO-800 和 1.6% Pt/CGO-600 在 330 和 360 °C 处的强还原峰^[6], 均归属于 Pt 催化的 CGO 载体表面晶格氧的还原, 相应地在 DRIFTS 光谱中, Pt 上 CO 吸附的红外特征吸收峰显著蓝移(图 1(a)和(b))表明, 对 CGO 载体表面晶

格氧具有催化还原作用的 Pt 与 CGO 载体之间产生了强电子相互作用,导致 Pt 颗粒表面的缺电子性.有文献报道,Pt 与 CeO_2 在界面生成 $-\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Pt}^{2+}-\square-$ 的复合结构^[9];这种结构即使在还原后,Pt 颗粒与 CeO_2 间也存在强的电子相互作用^[10],不仅可以抑制 Pt 的聚集^[10]也使 Pt 处于一定的缺电子状态^[9,10].

2.2 CO/噻吩共吸附

图 2 给出了 3 个催化剂样品上 CO/噻吩共吸附的原位红外漫反射光谱.用噻吩对室温下预吸附 CO 的样品进行处理后也得到了与图 2 类似的 DRIFTS 光谱(图略).与图 1(c)结果相比,在 1.6% Pt/ Al_2O_3 -500 上噻吩导致 CO 的红外特征峰向低波数移动了 30 cm^{-1} ,使之位于 2040 cm^{-1} 处(图 2(c)),吸收峰的强度也显著减弱.文献[11,12]表明有机硫化物对 Pt/ Al_2O_3 催化剂的 Pt 活性位具有

很强的毒化作用,Pt 金属原子的空 d 轨道可以接收 S 原子的孤对 p 电子,生成稳定的 Pt-S 键而失去了对 CO 的吸附能力,同时这种电子转移可能使 Pt 颗粒表面那些未与 S 键合的 Pt 原子产生富电子,导致这部分表面 Pt 原子在吸附 CO 时能反馈更多的电子到 CO 的 $2\pi^*$ 轨道,使 ν_{CO} 向低波数移动.与图 1(a)相比,在 1.6% Pt/CGO-800 上 CO 的特征吸收峰向低波数移动了 14 cm^{-1} ,出现在 2090 cm^{-1} 处,吸收峰的强度也有所降低(图 2(a)).与图 1(b)相比,在 1.6% Pt/CGO-600 上 CO 主峰的变化与在 1.6% Pt/CGO-800 上的相似,向低波数移动了 12 cm^{-1} ,出现在 2096 cm^{-1} 处(图 2(b));而 2085 cm^{-1} 的肩峰则完全消失(图 2(b)).这是由于对应的 Pt 被噻吩硫完全毒化所致.此外,噻吩没有引起 CO 脱附温度的变化,表明噻吩对 Pt-C 键的强度无明显影响.

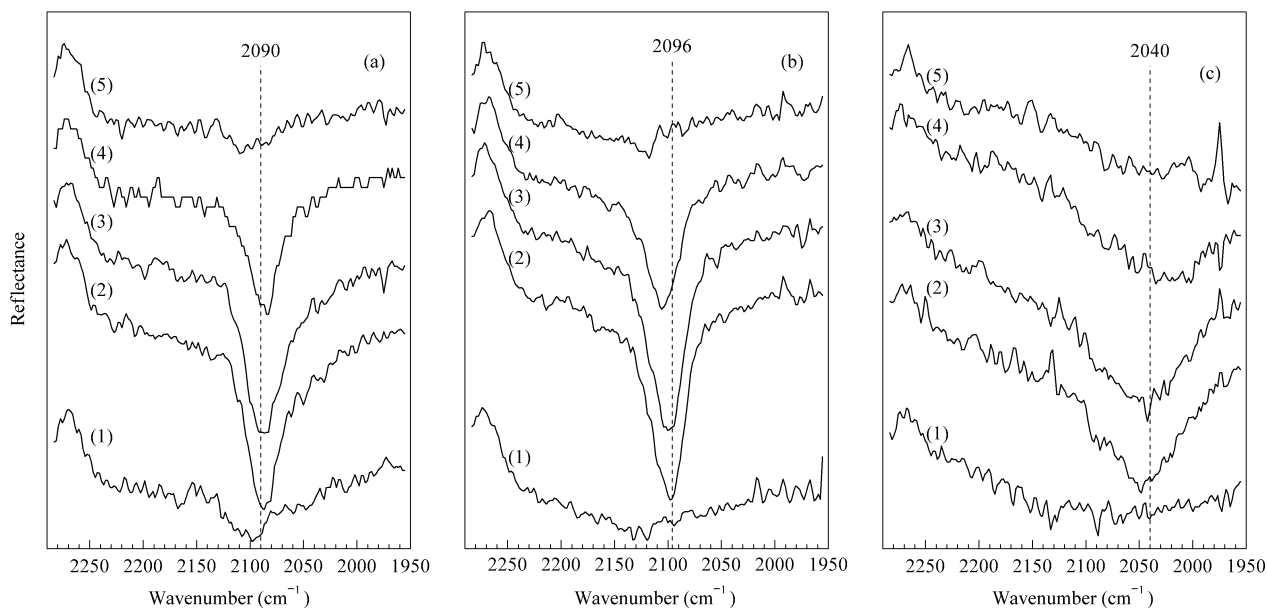


图 2 1.6%Pt/CGO-800, 1.6%Pt/CGO-600 和 1.6%Pt/ Al_2O_3 -500 催化剂上 CO/噻吩共吸附的原位 DRIFTS 光谱

Fig 2 In situ DRIFTS spectra of CO and thiophene co-adsorbed on 1.6% Pt/CGO-800 (a), 1.6% Pt/CGO-600 (b), and 1.6% Pt/ Al_2O_3 -500 (c)

(1) Clean reduced surface ;(2) After exposure to CO/thiophene mixture at $25\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h by passing 10% CO/Ar flow (20 ml/min) through a thiophene vapor saturator immersed into $0\text{ }^\circ\text{C}$ water-ice bath followed by Ar (30 ml/min) sweeping for 30 min ; Heating surface (2) in continuous flow of Ar (30 ml/min) to (3) $100\text{ }^\circ\text{C}$,(4) $200\text{ }^\circ\text{C}$, and (5) $300\text{ }^\circ\text{C}$

与 Pt/ Al_2O_3 催化剂相比,噻吩导致 Pt/CGO 催化剂上 CO 的红外特征峰仅红移 $12\sim 14\text{ cm}^{-1}$,其原因值得探讨.图 3 为 1.6% Pt/CGO-800 催化剂和 CGO 载体表面噻吩吸附的 DRIFTS 光谱.由图可见,噻吩的 2,5 位碳在室温下即可被 Pt/CGO 甚至 CGO 载体氧化生成 2,5-二羰基四氢噻吩^[13],Pt 与

载体的强相互作用对噻吩的氧化吸附具有促进作用,氧化产物吸附在催化剂或载体表面($\nu_{\text{CO}} = 1690\text{ cm}^{-1}$),在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才分解(有大量 CO_x 生成(图略)).氧化导致噻吩环的芳香结构被破坏,C-H 伸缩振动从 3108 和 3074 cm^{-1} 红移至 2965 cm^{-1} (图 3(a)).这种氧化作用由于消耗晶格氧而将电子

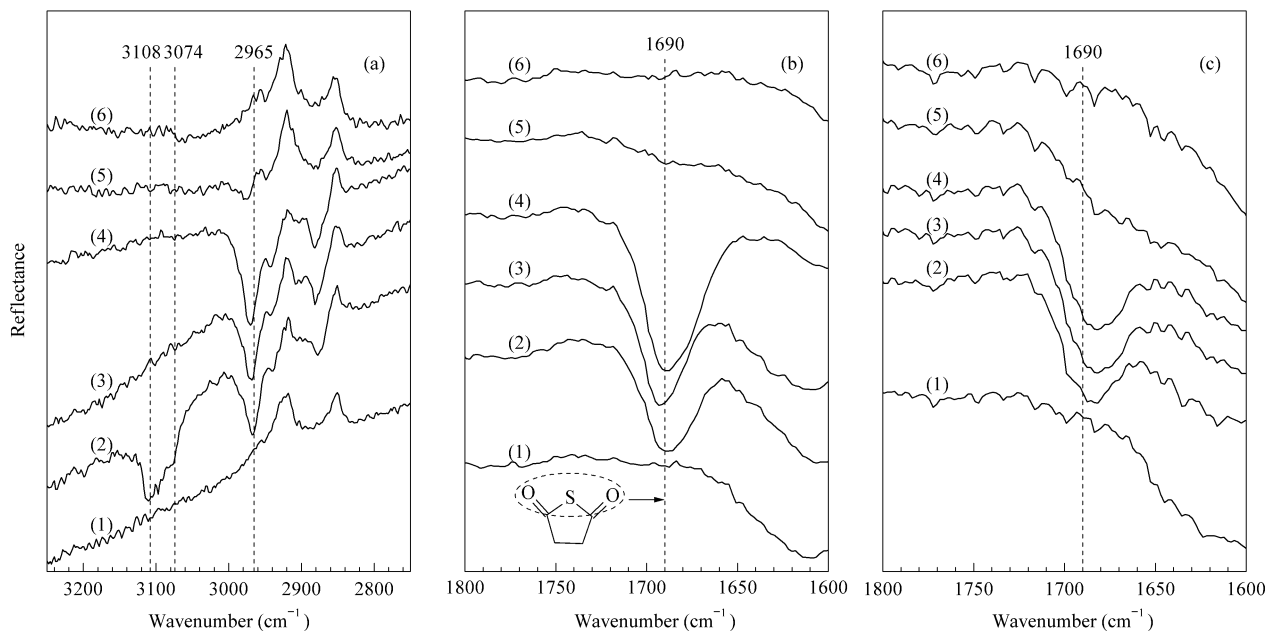


图 3 1.6%Pt/CGO-800 催化剂和 CGO 载体上噻吩吸附的原位 DRIFTS 光谱

Fig 3 In situ DRIFTS spectra of thiophene adsorbed on 1.6%Pt/CGO-800 catalyst ((a) and (b)) and CGO support (c) (1) Clean reduced surface ; (2) After exposure to saturated thiophene vapor at 0 °C in continuous flow of Ar (10 ml/min) at 25 °C for 1 h ; (3) After Ar (20 ml/min) sweeping for 30 min at 25 °C ; Heating surface (3) in continuous flow of Ar (30 ml/min) to (4) 100 °C , (5) 200 °C , and (6) 300 °C

留在催化剂表面,使 Pt/CGO 催化剂上 Pt 颗粒的缺电子性减弱,使 CO 红外特征吸收峰红移。而噻吩在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上没有发生氧化吸附(未观测到任何氧化吸附红外信号,图略),该催化剂上 CO 红外特征吸附峰的红移是由于噻吩的硫原子与 Pt 键合,通过 *p-d* 反馈使 Pt 颗粒富电子所致。

另外,噻吩导致催化剂上 CO 红外吸收峰强度减弱的顺序为 1.6% Pt/CGO-800 < 1.6% Pt/CGO-600 < 1.6% Pt/Al₂O₃-500。这表明对于 1.6% Pt/CGO-800 催化剂,在 Pt 颗粒上噻吩的吸附最难,而在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上的吸附最容易。这与前文^[6]的实验结果一致,即 1.6% Pt/CGO-800 催化剂具有最佳的抗硫中毒性能,1.6% Pt/CGO-600 催化剂的抗硫中毒性能相对较差(含有易中毒 Pt 物种,见图 1 和图 2),1.6% Pt/Al₂O₃-500 催化剂最易产生硫中毒而快速失活。

2.3 CO/H₂S 的顺序吸附

前文^[6]实验表明,噻吩硫在重整反应条件下转化成 H₂S。但是,Pt/CGO 催化剂是否具有抗 H₂S 中毒的能力,以及催化剂对有机硫化物的抗中毒能力是否具有普适性都有待于进一步的研究。为解决这两方面的问题,在 Pt/CGO 和 Pt/Al₂O₃ 催化剂上进行了顺序吸附 CO/H₂S 的原位 DRIFTS 表征,结

果见图 4。由图可知,与相应催化剂上纯 CO 吸附的红外振动相比,1.6% Pt/CGO-800 和 1.6% Pt/CGO-600 催化剂上的 CO 特征吸收峰(2 104 cm⁻¹ 和 2 108 cm⁻¹)向低波数移动了 2~6 cm⁻¹,峰强度有所减弱(与噻吩/CO 共吸附结果类似,见图 2);而 1.6% Pt/CGO-600 催化剂上的肩峰(2 085 cm⁻¹)完全消失,这也与噻吩/CO 共吸附结果相同。1.6% Pt/Al₂O₃-500 催化剂上的 CO 特征吸收峰则完全消失,即 H₂S 使 Pt 金属位完全中毒而丧失了对 CO 的吸附能力。CO/H₂S 共吸附也得到类似结果。另外,为了研究 800 °C 焙烧的 Pt/Al₂O₃ 催化剂是否也会导致其具有一定的抗硫中毒能力,在 800 °C 焙烧的 5% Pt/Al₂O₃-800 催化剂上进行了 CO/H₂S 的顺序吸附原位 DRIFTS 表征,得到了与 500 °C 焙烧的 1.6% Pt/Al₂O₃-500 催化剂上相似的结果,CO 的特征吸收峰依然位于 2 070 cm⁻¹ 且强度更弱(这是由于 Pt 烧结所致,1.6% Pt/Al₂O₃-800 由于 Pt 的严重烧结而观测不到明显的 CO 吸附),吸附 H₂S 则导致 CO 振动峰完全消失(图略)。

上述结果表明,Pt/CGO 催化剂上 2 104 和 2 108 cm⁻¹ 处的 CO 特征吸收峰对应的 Pt 金属位具有很强的抗硫中毒能力。另外,由于 H₂S 未与 1.6% Pt/CGO-800 表面发生电子转移而不影响 Pt

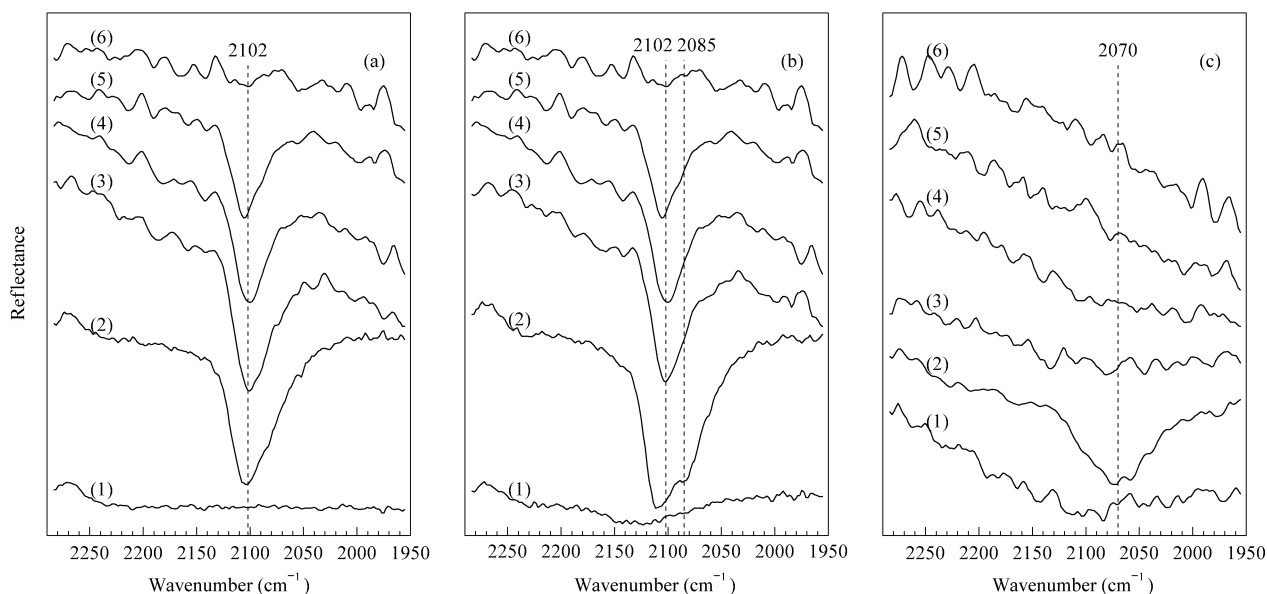


图 4 1.6%Pt/CGO-800, 1.6%Pt/CGO-600 和 1.6%Pt/Al₂O₃-500 催化剂上 CO/H₂S 顺序吸附的 DRIFTS 光谱

Fig 4 In situ DRIFTS spectra of CO and H₂S orderly adsorbed on 1.6% Pt/CGO-800 (a), 1.6% Pt/CGO-600 (b), and 1.6% Pt/Al₂O₃-500 (c)

(1) Clean reduced surface ;(2) After exposure to 10% CO/Ar flow (20 ml/min) at 25 °C for 1 h followed by Ar (30 ml/min) sweeping for 30 min ;(3) After exposure of surface (2) to H₂S for 10 min by mixing 10% H₂S/Ar (2 ml/min) in the continuous flow of Ar (30 ml/min) ; Heating surface (3) in continuous flow of Ar (30 ml/min) to (4) 100 °C , (5) 200 °C , and (6) 300 °C

金属颗粒的缺电子性,所以 CO 在其上吸附的特征吸收峰无明显红移.这也证明了 CO/噻吩共吸附中噻吩在 Pt/CGO 催化剂表面的氧化吸附,导致 Pt 金属颗粒的缺电子性减弱,致使 CO 特征峰明显红移.

3 结论

Pt/CGO 催化剂的 Pt 颗粒与 CGO 载体之间存在电子的强相互作用,导致 Pt 金属位具有强缺电子的特性,这类 Pt 金属位上吸附的 CO 的红外特征吸收峰出现在 2108 ~ 2104 cm⁻¹,比吸附在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上的 CO 的特征吸收峰蓝移超过 30 cm⁻¹.这类 Pt 金属位具有很强的抗硫中毒能力.1.6% Pt/CGO-800 催化剂形成了单一的抗硫中毒的强缺电子 Pt 金属位,而 1.6% Pt/CGO-600 催化剂仍有部分无抗硫中毒能力的 Pt 金属位存在.室温下噻吩在 CGO 载体上可被晶格氧氧化,生成的 2,5-二羰基四氢噻吩强吸附在载体表面,负载 Pt 对噻吩的氧化吸附具有促进作用.

参 考 文 献

1 Avci K A, Onsan Z I, Trimm D L. *Appl Catal A*, 2001, **216**(1-2): 243
2 Moon D J, Sreekumar K, Lee S D, Lee B G, Kim H S.

Appl Catal A, 2001, **215**(1-2): 1
3 Rostrup-Nielsen J R. *J Catal*, 1984, **85**(1): 31
4 Bartholomew C H. *Appl Catal A*, 2001, **212**(1-2): 17
5 Suzuki T, Iwanami H, Yoshinari T. *Int J Hydrogen Energy*, 2000, **25**(2): 119
6 陈金春,刘晔,路勇,薛青松,高立达,王亚,何鸣元. *催化学报*(Chen J Ch, Liu Y, Lu Y, Xue Q S, Gao L D, Wang Y, He M Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**(2): 131
7 Primet M, Basset J M, Mathieu M V, Prettre M. *J Catal*, 1973, **29**(2): 213
8 Jackson S D, Glanville B M, Willis J, Mclellan G D, Webb G, Moyes R B, Simpson S, Wells P B, Whyman R. *J Catal*, 1993, **139**(1): 207
9 Bera P, Gayen A, Hegde M S, Lalla N P, Spadaro L, Frusteri F, Arena F. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(25): 6122
10 Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, Takagi N, Minami T, Shinjoh H, Matsumoto S. *J Catal*, 2006, **242**(1): 103
11 Chang J R, Chang S L, Lin T B. *J Catal*, 1997, **169**(1): 338
12 Paal Z, Matusek K, Muhler M. *Appl Catal A*, 1997, **149**(1): 113
13 Lozzi L, Ricci A, Taddei M. *J Org Chem*, 1984, **49**(18): 3408