

钾促进的 Pt/TiO₂ 催化一氧化碳氧化

刘敬华, 丁 彤, 田 野, 李新刚

(天津化学化工协同创新中心, 天津市应用催化科学与工程重点实验室,
天津大学化工学院, 天津 300354)

摘要 采用水热法制备了 TiO₂ 载体, 将其浸渍 Pt 和不同含量的碱金属助剂 K, 再进行氢化得到 K-Pt/TiO₂ 催化剂; 并将该催化剂用于催化一氧化碳氧化反应. 实验结果表明, 当 K 负载量(质量分数)为 0.3% 时催化剂表现出最佳的催化性能. X 射线光电子能谱和储氧能力测试结果表明, 碱金属助催化剂 K 能促进氧空位的生成, 增加活性氧物种. 适量 K 的加入能提高 Pt 的分散度, 并提高催化剂催化 CO 氧化的活性.

关键词 一氧化碳氧化; 碱金属助剂钾; 氧空位; Pt 的分散度

中图分类号 O643

文献标志码 A

随着社会经济以及工业的繁荣发展, 由汽车尾气以及工厂废气等造成的大气污染问题引起了广泛关注. 化石燃料的不完全燃烧会产生大量的一氧化碳(CO)^[1]. CO 是一种对神经系统毒性很强的污染物, 对人体的大脑和心脏具有极大的危害, CO 毒害已成为不可忽视的健康与环境问题^[2]. 由于 CO 对人类生命健康威胁较大, 低浓度 CO 的消除很早就引起了学者的关注, 其中催化消除是最有效的 CO 消除途径^[3,4]. 研究者们设计开发了各种催化剂用于催化 CO 氧化反应, 如过渡金属氧化物催化剂^[4-6]和贵金属催化剂^[7,8]等. 虽然贵金属价格昂贵、资源稀缺, 但是其催化活性高, 抗中毒能力和抗水能力强, 稳定性好, 仍然是工业上主要使用的催化剂^[9,10]. 人们已经发现负载型铂基催化剂对催化 CO 氧化反应表现出很高的活性和稳定性^[11], 但是这类催化剂通常需要在相对较高的反应温度下才能表现出较好的催化活性^[10]. 高活性 Pt 基催化剂可以通过负载在可还原的载体(如 TiO₂^[12]和 Fe₂O₃^[13]等)上获得. Pt 基催化剂的催化活性与其中 Pt 的存在状态紧密相关. 如 Qiao 等^[14]合成的单原子的 Pt/FeO_x 催化剂具有较高的催化 CO 氧化的活性, 活性增强是由于降低了 CO 的吸附能以及 CO 氧化的活化能垒. 另一个提高 Pt 基催化剂活性的方法是添加助剂. 通过用碱金属氧化物助剂对负载的贵金属催化剂的性质进行调变, 以提高其催化 CO 氧化的性能也是贵金属催化剂的研究热点之一^[15], 这些碱金属氧化物包括 K₂O, Na₂O 及 Ba₂O 等. 研究表明, 碱金属的加入能显著提高催化剂催化 CO 氧化的活性. Lee 和 Chen^[16]研究发现, 与不加助剂的催化剂相比, 加入 K₂O, Na₂O 和 Ba₂O 等碱金属氧化物助剂的 Pt/Al₂O₃ 催化剂催化 CO 以及 C₃H₆ 氧化的活性明显提高, 此外各个氧化物助剂对 Pt/Al₂O₃ 催化 CO 氧化活性的促进作用遵循以下规律: K₂O>Na₂O>Ba₂O. Wu 等^[17]对分别用 NaOH 和 H₂SO₄ 处理过的 γ -Al₂O₃ 和 ZrO₂ 负载贵金属 Pd 和 Pt 制成催化剂, 并测试了其催化 CO 氧化的性能, 研究发现, 催化剂的活性与催化剂的酸碱性有关, 并且随着催化剂碱性增强催化活性得到提高.

基于此, 本文考虑引入 K 物种来提高 Pt/TiO₂ 体系催化 CO 氧化反应的性能. 首先, 采用水热法合成了 TiO₂ 纳米带载体, 并负载贵金属 Pt, 然后浸渍不同含量的 KNO₃ 以探索最佳合成比例. 采用 X 射线衍射(XRD)、高分辨透射电镜(HRTEM)、氮气吸附-脱附实验、拉曼(Raman)光谱、氢气程序升温还原(H₂-TPR)、X 射线光电子能谱(XPS)、原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)、厌氧滴定

收稿日期: 2018-03-12. 网络出版日期: 2018-06-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: U1232118, 21476159)资助.

联系人简介: 李新刚, 男, 博士, 教授, 主要从事环境催化方面的研究. E-mail: xingang_li@tju.edu.cn

田 野, 男, 博士, 讲师, 主要从事环境催化方面的研究. E-mail: tianye@tju.edu.cn

实验以及 CO 化学吸附技术对催化剂的结构和性质进行了表征. 深入研究了 K 物种对于 Pt/TiO₂ 体系用于催化 CO 氧化反应的促进机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TiO₂, H₂PtCl₆ · 6H₂O, NaOH, HCl, KNO₃ 和 CH₃CH₂OH 均为分析纯, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

使用日本 JEOL 公司生产的 JEOL JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜拍摄 HRTEM 照片, 操作电压为 200 kV. X 射线粉末衍射分析测试在德国布鲁克公司的 D8-Focus 型 X 射线衍射仪上进行, 操作电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu K α 射线($\lambda = 0.15418$ nm), 以 0.02° 的步长采集 2θ 为 10°~70° 范围内的数据. 可见光与紫外拉曼光谱使用英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw in Via Reflex 系统采集, 激光波长分别为 532 与 325 nm. 在先权公司 TP-5080 型全自动多用吸附仪上进行 H₂-TPR 测试, 催化剂用量为 30 mg, 还原气为 8% H₂-92% N₂ (体积分数) 混合气, 流速 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 升温至 900 °C. 在 Scientia ESCA-200 型 XPS 光谱仪上进行 X 射线光电子能谱测试. 催化剂的总氧储存能力 (OSCC) 参照文献 [18, 19] 报道的厌氧滴定法测定. 原位漫反射傅里叶变换红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 在 Thermo Nicolet 公司 Nexus FTIR 型红外光谱仪上采集, 在设定的温度和气氛下处理样品, 并在氮气氛围下采集背景, 气体流量均为 100 mL/min. Pt 的分散度通过脉冲方法^[20], 利用 CO 的化学吸附测定.

1.2 催化剂的制备

参照文献 [21] 方法制备催化剂. 将 6 g 锐钛矿粉末 (颗粒尺寸约为 25 nm) 置于烧杯中, 加入 100 mL 10 mol/L 的 NaOH, 搅拌并超声 30 min 后, 转移至 150 mL 的水热釜中, 置于 180 °C 的烘箱中反应 48 h, 取出自然冷却至室温. 用乙醇溶液真空抽滤洗涤产物除去 NaOH, 然后置于 0.1 mol/L 的 HCl 中浸泡 24 h, 进行离子交换. 用蒸馏水洗涤至中性后, 置于 60 °C 真空干燥箱中过夜干燥. 然后, 在马弗炉中于 450 °C 焙烧 3 h, 升温速率为 2 °C/min, 得到载体 TiO₂(B) 粉末.

取适量载体 TiO₂(B) 和适量氯铂酸溶液, 采用等体积浸渍法将质量分数为 1% 的 Pt 负载到 TiO₂ 载体上, 室温下自然干燥 24 h. 用不同浓度的 KNO₃ 溶液进行浸渍, 所得样品 K 的质量分数分别为 0, 0.1%, 0.3% 和 0.5%, 并分别命名为 0K-P, 0.1K-P, 0.3K-P 和 0.5K-P. 将浸渍 KNO₃ 的样品在室温下干燥 24 h, 然后在马弗炉中以 2 °C/min 的速率升温至 450 °C, 并于 450 °C 持续焙烧 3 h, 然后自然降至室温. 称取 0.1 g 焙烧后的样品用纯氢气进行氢化预处理, 氢化温度为 600 °C, 氢化时间均为 5 h, 样品分别记为 0K-Pt/TiO₂, 0.1K-Pt/TiO₂, 0.3K-Pt/TiO₂ 和 0.5K-Pt/TiO₂.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂催化 CO 氧化反应的活性测试在微型固定床反应器 (天津市先权工贸发展有限公司) 上进行, 反应管内径 6 mm, 长度 280 mm, 采用电炉加热. 测试过程中, 催化剂用量 40 mg, 反应气氛的组成为 0.9% CO 和 24% O₂, N₂ 气为平衡气, 气体总流量为 150 mL/min, 空速为 225000 mL/(g · h). 每隔 20 °C 或 10 °C 采集温度点, 每个反应温度至少停留 30 min, 以得到稳定的 CO 转化率. 反应尾气采用上海英盛分析仪器有限公司 EN-308 型红外线在线气体分析仪进行实时在线检测. CO 转化率 (X_{CO} , %) 通过以下公式计算:

$$X_{CO} = \frac{C_{CO} + C_{CO_2}}{C_{in}} \times 100\%$$

式中: C_{CO} 和 C_{CO_2} 分别为尾气中 CO 与 CO₂ 的体积分数; C_{in} 是反应气氛中 CO 的体积分数.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

图 1 显示了 CO 转化率随温度的变化情况. 可见, 随着 K 加入量的增多, 催化剂催化 CO 氧化的活

性先增大后减小. 当 K 加入量为 0.1% 时, 与未加入 K 的催化剂相比, 活性提高不明显; 当 K 的加入量为 0.3% 时, 催化剂的催化活性最佳, 在 110 °C 即可实现 100% 的 CO 转化, 与未加入 K 的催化剂相比, 完全转化温度降低了 10 °C, 催化性能明显提高; 当 K 的加入量为 0.5% 时, 与未加入 K 的催化剂相比活性显著下降.

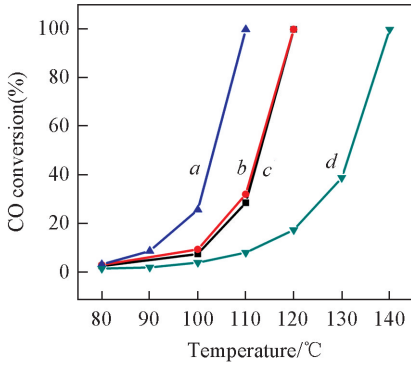


Fig.1 CO conversions of the catalysts at different reaction temperatures

a. 0.3K-Pt/TiO₂; b. 0.1K-Pt/TiO₂; c. 0K-Pt/TiO₂; d. 0.5K-Pt/TiO₂. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 40$ mg; feeding gas compositions: 0.9% CO + 24% O₂ + N₂ balance; flow rate: 150 mL/min.

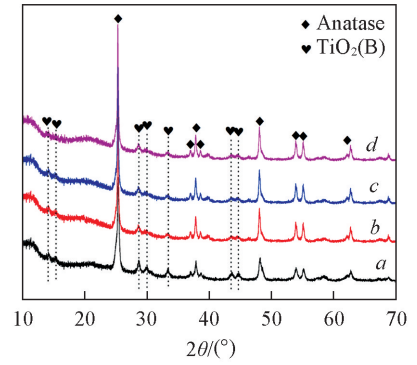


Fig.2 XRD patterns of the catalysts

a. 0K-Pt/TiO₂; b. 0.1K-Pt/TiO₂; c. 0.3K-Pt/TiO₂; d. 0.5K-Pt/TiO₂.

2.2 催化剂的结构性质

图 2 为 4 种催化剂的 XRD 谱图, 在图中未观察到与 Pt 和 K 相关的衍射峰, 说明可能与 Pt 和 K 相关的晶粒含量低于 XRD 检测下限或呈高度均匀分散状态. 由图 2 可知, 所有催化剂的衍射峰均只有 TiO₂(B) 相 (JCPDS No. 46-1238) 和锐钛矿相 (JCPDS No. 21-1272)^[22] 的特征衍射峰, 说明 K 的加入并不影响催化剂载体的晶体结构.

图 3 为 4 种催化剂的拉曼光谱图. 通过可见拉曼和紫外拉曼测试分别得到了催化剂载体的体相和表面相组成^[23]. 位于 112 和 134 cm⁻¹ 处的拉曼峰可分别归属为 TiO₂(B) 相和锐钛矿相的特征峰^[24,25]. 由图 3 可知, 无论是否加入 K, 催化剂载体的体相均主要为锐钛矿相, 表面呈现 TiO₂(B) 相和锐钛矿相两相共存的状态, 这与 XRD 结果一致.

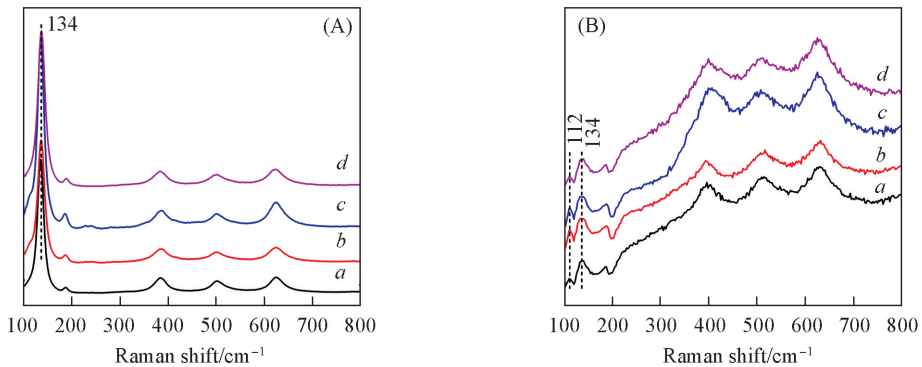


Fig.3 Visible Raman (A) and UV Raman (B) spectra of the catalysts

a. 0K-Pt/TiO₂; b. 0.1K-Pt/TiO₂; c. 0.3K-Pt/TiO₂; d. 0.5K-Pt/TiO₂

图 4(A)~(D) 为 4 种催化剂的 HRTEM 照片, 可见, 金属 Pt 纳米颗粒均匀负载在 TiO₂ 纳米带上, Pt 的颗粒尺寸均较小, 且未观察到与 K 相关的物相, 这可能是 XRD 中观察不到与 K 相关物相的衍射峰的原因之一. 由颗粒尺寸统计结果 [图 4(A')~(D')] 可知, 无论是否加入 K, 催化剂的 Pt 颗粒均较小且均一, 其尺寸均约为 2 nm, 即 K 的加入对 Pt 的颗粒尺寸无显著影响.

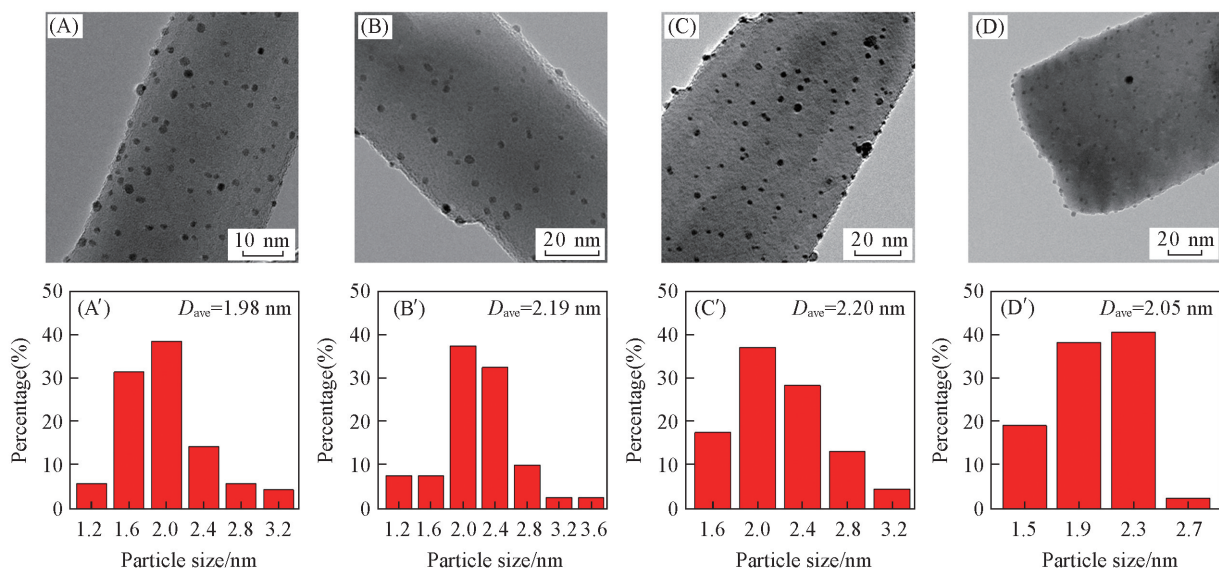


Fig.4 HRTEM images(A—D) and size distributions(A'—D') of Pt of catalysts 0K-Pt/TiO₂(A, A'), 0.1K-Pt/TiO₂(B, B'), 0.3K-Pt/TiO₂(C, C') and 0.5K-Pt/TiO₂(D, D')

2.3 催化剂的活性氧物种

图5为加入K和未加入K的催化剂前驱体的H₂-TPR对比图.可见,各样品均在低温区和高温区各有1个还原峰出现.低温区的还原峰可归属为Pt前驱体以及Pt颗粒附近TiO₂的还原,高温区的还原峰可归属为表面TiO₂的还原^[26].TiO₂在相对较低的温度下被还原可能是受从金属Pt到载体TiO₂的氢溢流的影响.Zhu等^[27]报道,当还原温度超过240℃时,H原子活性提高,继而与载体TiO₂的表面晶格氧反应,破坏表面Ti—O键,从而形成表面羟基基团和氧空位.根据文献[26~28]报道,经过600℃氢化处理,不仅Pt附近的TiO₂可能被还原,而且远离Pt颗粒的表面TiO₂也可能被还原,导致载体TiO₂表面产生氧空位.原本几乎不与氢气反应的TiO₂也可以被还原,说明贵金属与载体之间产生了强相互作用.对比样品0K-P,0.3K-P和0.5K-P的H₂-TPR谱线可以发现,随着K加入量的增大,样品的低温区还原峰向高温方向稍有偏移,并且峰面积减小,K加入量为0.5%时更显著.这说明加入K之后,Pt与载体TiO₂之间的相互作用可能被减弱,氢溢流作用下降^[29],使Pt附近的TiO₂的还原更加困难.

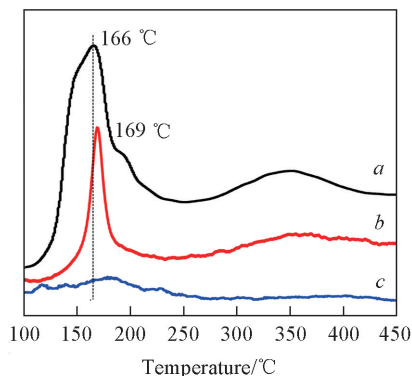


Fig.5 H₂-TPR profiles of the precursors 0K-P(a), 0.3K-P(b) and 0.5K-P(c)

采用XPS技术表征了催化剂表面的钛物种和氧物种.图6(A)为催化剂Ti_{2p}的XPS谱图.位于458.6和464.3 eV的特征峰可分别归属为Ti物种的Ti_{2p_{3/2}}和Ti_{2p_{1/2}}谱峰^[21].与未氢化的样品0K-P相比,氢化样品的Ti_{2p_{3/2}}结合能峰向低结合能方向偏移,这是由于氢化生成了TiO_{2-x}(0<x<2)^[29-31].与0K-Pt/TiO₂样品相比,加入K之后催化剂表面Ti物种的Ti_{2p}峰位无明显变化,说明加入K对表面Ti物种的存在状态影响不大.图6(B)为催化剂的O_{1s}XPS谱图.O_{1s}谱图可被分为2个峰:位于530 eV附近的峰可归属为表面晶格氧(O_L),531 eV的峰可归属为表面Ti—OH基团(O_{OH})^[21,29,30].通常,催化剂拥有较多的表面羟基氧意味着存在更多氧空位^[21].根据相应的峰面积可以计算得到各个催化剂的羟基氧所占比例[O_{OH}/(O_{OH}+O_L)],计算结果列于表1.由表1可知,与未还原的样品0K-P相比,高温还原后的催化剂载体TiO₂具有更多的O_{OH},并且随着K加入量的增大,羟基氧所占的比例

$O_{OH}/(O_{OH}+O_L)$ 呈现先增大后减小的趋势, 这说明适量助催化剂 K 的加入对氧空位的生成有促进作用.

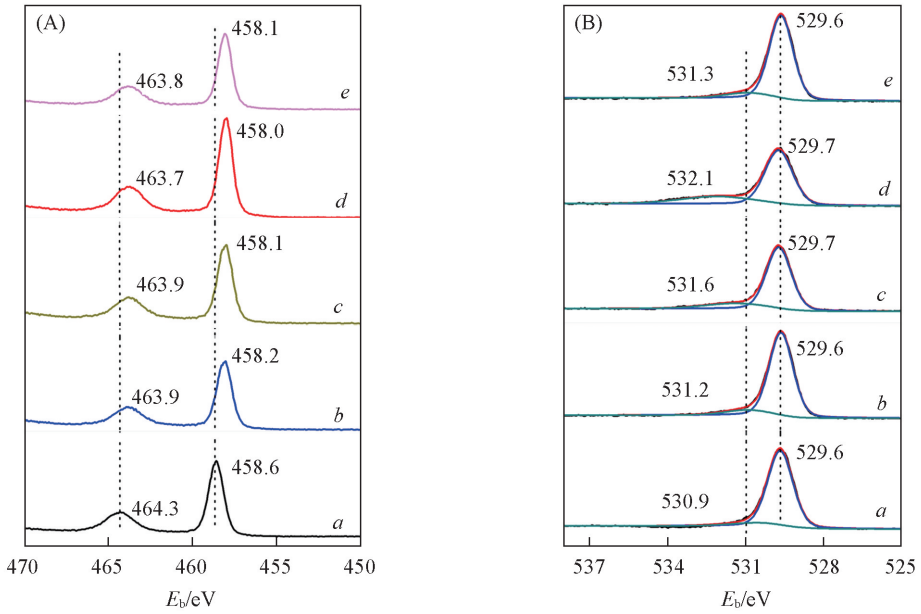


Fig.6 XPS spectra in the Ti_{2p}(A) and O_{1s}(B) regions of the catalysts 0K-P(*a*), 0K-Pt/TiO₂(*b*), 0.1K-Pt/TiO₂(*c*), 0.3K-Pt/TiO₂(*d*) and 0.5K-Pt/TiO₂(*e*)

Table 1 Ratios of the different surface oxygen species and the OSCC values of the catalysts

Catalyst	$O_{OH}/(O_{OH}+O_L)$	OSCC(110 °C)/ ($\mu\text{mol}[\text{O}] \cdot \text{g}^{-1}$)	Catalyst	$O_{OH}/(O_{OH}+O_L)$	OSCC(110 °C)/ ($\mu\text{mol}[\text{O}] \cdot \text{g}^{-1}$)
0K-P	0.11	—	0.3K-Pt/TiO ₂	0.34	961.6
0K-Pt/TiO ₂	0.27	912.1	0.5K-Pt/TiO ₂	0.25	805.2
0.1K-Pt/TiO ₂	0.29	929.2			

通常, 催化剂的储氧能力是影响催化 CO 氧化活性的重要因素. 因此, 本文采用恒温厌氧滴定法测量催化剂的完全储氧量(OSCC). 图 7 示出了各催化剂进行厌氧滴定过程中 CO₂ 浓度随时间的变化曲

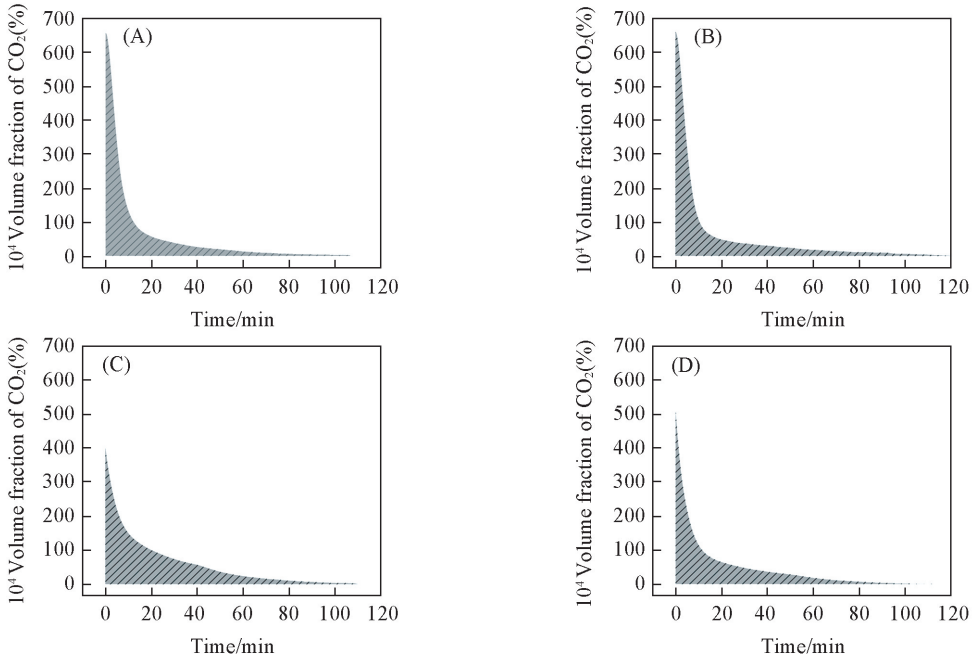


Fig.7 Curves of CO₂ concentrations as a function of time during isothermal CO oxidation at 110 °C

(A) 0K-Pt/TiO₂; (B) 0.1K-Pt/TiO₂; (C) 0.3K-Pt/TiO₂; (D) 0.5K-Pt/TiO₂.

线. 可见, 将气相氧从反应气氛中移除后, CO_2 浓度均随着时间延长而持续下降, 这表明活性氧物种持续被消耗. 基于图 7 计算得出各催化剂表面的活性氧物种的数量列于表 1. 随着助催化剂 K 加入量的增大, 催化剂的储氧能力呈现先上升后下降的趋势, 催化剂 0.3K-Pt/TiO₂ 具有最大的储氧能力. 研究^[30,32,33]表明, 在氧空位的协助下氧气更易解离为活性氧物种, 氧空位提高了 CO 催化氧化的活性. 以上研究结果均表明, 在氢化处理的过程中载体 TiO₂ 可以被还原并因此产生氧空位. 因此, 可以推断适量 K 的加入有利于产生更多的表面氧空位, 使催化剂的储氧能力增强, 因而具有更多的活性氧物种.

2.4 催化剂的 CO 吸附位分析

通过脉冲 CO 的化学吸附法, 分别对 4 种催化剂进行了 Pt 的分散度测试, 结果如表 2 所示. 可见, 随着 K 加入量的增大 Pt 的分散度呈现先增大后减小的趋势. 这说明加入适量 K 有助于提高 Pt 的分散度, 但是过量 K 的加入会使分散度降低, 这与文献[29,34]报道一致. 对比发现, 催化剂上 Pt 分散度变化趋势与催化 CO 氧化的活性变化趋势非常接近, 这表明对于该催化体系, Pt 的分散度可能是影响催化 CO 氧化活性的重要因素之一.

Table 2 Dispersion of Pt and the loadings of Pt and K in the catalysts

Catalyst	Dispersion of Pt ^a (%)	Loading ^b (mass fraction, %)	
		Pt	K
0K-Pt/TiO ₂	33.6	1.0	0
0.1K-Pt/TiO ₂	33.9	1.0	0.1
0.3K-Pt/TiO ₂	40.1	1.0	0.3
0.5K-Pt/TiO ₂	25.7	1.0	0.5

a. Measured by CO chem-adsorption; b. measured by ICP-OES.

图 8 为催化剂 0K-Pt/TiO₂ 和 0.3K-Pt/TiO₂ 在不同处理条件下分别采集得到的原位红外光谱图. 在室温下向放有催化剂 0K-Pt/TiO₂ 的原位池中持续通入 1%CO/N₂ 混合气体 10 min, 再将气氛切换为 N₂ 气吹扫 10 min, 以去除物理吸附的 CO, 然后采集原位红外光谱(图 8 谱线 a). 在室温下对催化剂 0.3K-Pt/TiO₂ 进行相同处理并采集原位红外光谱(图 8 谱线 b). 之后把原料气由氮气切换为 24%O₂/N₂ 混合气体, 将温度由 25 °C 上升至 70 °C, 在每一个设定的温度处保持 10 min 后采集相应的原位红外光谱. 图 8 中位于 2118 cm⁻¹ 处的特征峰可归属为 CO 物种在 Pt²⁺ 上的线式吸附, 2070 cm⁻¹ 处的特征峰可归属为 CO 物种在 Pt⁰ 上的线式吸附^[35], 2086 cm⁻¹ 处的特征峰可归属为 CO 物种在 Pt^{δ+} 上的吸附^[36-38]. Pt^{δ+} 的存在可能是富含缺陷的 TiO_{2-x} 载体与贵金属 Pt 颗粒之间的电子转移造成的, 说明金属与载体之间具有强相互作用^[30]. 由图 8 谱线 a 和 b 所示, 由 CO 物种在金属上的吸附情况可以发现, 与 Pt²⁺ 和 Pt^{δ+} 相比, 与 Pt⁰ 有关的振动峰强度最大. 由图 8 谱线 b~e 可见, 在 24%O₂-N₂ 气氛中, 由 25 °C 升温至 60 °C 时, 与 Pt⁰ 有关的振动峰强度迅速下降, 其比 Pt²⁺ 和 Pt^{δ+} 的振动峰强度下降得都更快. 此结果表明, 吸附在 Pt⁰ 上的 CO 物种比吸附在 Pt²⁺ 和 Pt^{δ+} 上的 CO 物种活性更高, 这直接证明了对于该体系用于催化 CO 氧化的反应来说, Pt⁰ 是活性的 CO 吸附位. 并且, 如图 8 谱线 a 和 b 所示, 与催化剂 0K-Pt/TiO₂ 中 Pt⁰ 的峰强度对比可以发现, 催化剂 0.3K-Pt/TiO₂ 的 Pt⁰ 的峰强度更大, 说明吸附在催化剂 0.3K-Pt/TiO₂ 的 Pt⁰ 上的 CO 量更多. 与 0K-Pt/TiO₂ 相比, 0.3K-Pt/TiO₂ 上 CO 吸附峰面积更大, 这与 0.3K-Pt/TiO₂ 的分散度比 0K-Pt/TiO₂ 分散度更高的结果一致.

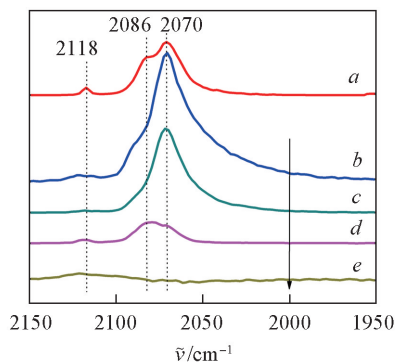


Fig.8 In situ DRIFTS spectra of the catalysts

a. Exposure of 0K-Pt-TiO₂ in 1%CO/N₂ flow for 10 min, and then in N₂ flow for 10 min at 25 °C; b. exposure of 0.3 K-Pt-TiO₂ in 1%CO/N₂ flow for 10 min, and then in N₂ flow for 10 min at 25 °C; exposure of 0.3K-Pt/TiO₂ in 24%O₂/N₂ flow for 10 min at 25 °C (c), 60 °C (d), 70 °C (e).

3 结 论

采用等体积浸渍法制备了不同 K 负载量的 K-Pt/TiO₂ 前驱体, 然后选择在 600 °C 下进行氢化处理, 得到不同 K 负载量的催化剂. 所有催化剂均展示出良好的活性, 其中 0.3K-Pt/TiO₂ 显示出最佳的催化活性. 对催化剂的结构及性质进行研究发现, 碱金属助剂 K 促进了氧空位的生成, 增加了活性氧物种的量; 同时 K 也促进了 Pt 分散度的提高, 这也是催化剂性能提高的重要原因之一.

参 考 文 献

- [1] Li J., Chai S. J., Bai X. Q., Li X. G., *Chem. Ind. & Eng.*, **2017**, 34(6), 1—5(李静, 柴澍靖, 白雪芹, 李新刚. 化学工业与工程, **2017**, 34(6), 1—5)
- [2] Chen X., Zhang J. F., Huang Y., Tong Z. Q., Huang M., *Chem. Ind. & Eng. Pro.*, **2009**, 28(8), 1355—1359(陈霞, 张俊丰, 黄妍, 童志权, 黄明. 化工进展, **2009**, 28(8), 1355—1359)
- [3] Green I. X., Tang W., Neurock M., Yates J. T., *Science*, **2011**, 333(6043), 736—739
- [4] Xie X., Li Y., Liu Z. Q., Haruta M., Shen W., *Nature*, **2009**, 458(7239), 746—749
- [5] Xu J., Deng Y. Q., Luo Y., Mao W., Yang X. J., Han Y. F., *J. Catal.*, **2013**, 300, 225—234
- [6] Wang C., Guo L. H., Li X., Ma K., Ding T., Wang X. L., Cheng Q., Tian Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(12), 2296—2305(王成, 郭丽红, 李新刚, 马奎, 丁彤, 王新雷, 程庆鹏, 田野. 高等学校化学学报, **2017**, 38(12), 2296—2305)
- [7] Chen M. S., Cai Y., Yan Z., Gath K. K., Axnanda S., Goodman D. W., *Surf. Sci.*, **2007**, 601(23), 5326—5331
- [8] Ouyang X., Scott S. L., *J. Catal.*, **2010**, 273(2), 83—91
- [9] Ye Q., Zhao J. S., Li D. H., Zhao J., Cheng S. Y., Kang T. F., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2011**, 27(1), 169—176(叶青, 赵建生, 李冬辉, 赵俊, 程水源, 康天放. 物理化学学报, **2011**, 27(1), 169—176)
- [10] Chen M. S., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2017**, 33(12), 2424—2437(陈明树. 物理化学学报, **2017**, 33(12), 2424—2437)
- [11] Chen C., Li L., Chen J. H., Zhang X. H., Xu J., Li Y. B., Wei J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(1), 157—165(陈晨, 李丽, 陈金华, 张小华, 许杰, 李益波, 韦杰. 高等学校化学学报, **2018**, 39(1), 157—165)
- [12] Qadir K., Kim S. H., Kim S. M., Ha H., Park J. Y., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 24054—24059
- [13] Liu L. Q., Zhou F., Wang L. G., Qi X. J., Shi F., Deng Y. Q., *J. Catal.*, **2010**, 274, 1—10
- [14] Qiao B., Wang A., Yang X., Allard L. F., Jiang Z., Cui Y., Liu J., Li J., Zhang T., *Nature Chem.*, **2011**, 3, 634—641
- [15] Yi T., Yuan F., Zheng B., Yu H., Xie Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2017**, 34(6), 631—637
- [16] Lee C. H., Chen Y. W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36(5), 1498—1506
- [17] Wu H. C., Liu L. C., Yang S. M., *Appl. Catal. A*, **2001**, 211(2), 159—165
- [18] Zhang R., Miller J. T., Baertsch C. D., *J. Catal.*, **2012**, 294, 69—78
- [19] Cao C. M., Li X. G., Zha Y. Q., Hu T. D., Meng M., *Nanoscale*, **2016**, 8(11), 5857—5864
- [20] Takeguchi T., Manabe S., Kikuchi R., Eguchi K., Kanazawa T., Matsumoto S., Ueda W., *Appl. Catal. A*, **2005**, 293, 91—96
- [21] Cai J. M., Wang Y. T., Zhu Y. M., Wu M. Q., Zhang H., Li X. G., Jiang Z., Meng M., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(45), 24987—24992
- [22] Chen G., Mi C. T., Lü H., Hao C. P., Huang Y., Song Y. K., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(1), 126—133(陈刚, 米灿根, 吕洪, 郝传璞, 黄宇, 宋宇琨. 高等学校化学学报, **2016**, 37(1), 126—133)
- [23] Zhang J., Xu Q., Feng Z., Li M., Li C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(9), 1766—1769
- [24] Yang D., Liu H., Zheng Z., Yuan Y., Zhao J. C., Waclawik E. R., Ke X., Zhu H. J., *Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17885—17893
- [25] Zhu J. L., Xia X. F., Zhu S. S., Liu X., Li H. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(10), 1833—1839(朱洁莲, 夏晓峰, 朱珊珊, 刘湘, 李和兴. 高等学校化学学报, **2016**, 37(10), 1833—1839)
- [26] Guan H., Lin J., Qiao B., Yang X., Li L., Miao S., Liu J., Wang A., Wang X., Zhang T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(8), 2820—2824
- [27] Zhu Y. M., Liu D. S., Meng M., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(45), 6049—6051
- [28] Naldoni A., Allieta M., Santangelo S., Marelli M., Fabbri F., Cappelli S., Bianchi C. L., Psaro R., Santo V. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(18), 7600—7603
- [29] Li C., Sivaranjani K., Ji M. K., *Catal. Today*, **2016**, 265, 45—51
- [30] Huang H., Leung D. Y. C., *ACS Catal.*, **2011**, 1(4), 348—354
- [31] Chua Y. P. G., Gunasooriya G. T. K. K., Saeys M., Seebauer E., *J. Catal.*, **2014**, 311(3), 306—313
- [32] Mergler Y., Aalst A., Delft J., Nieuwenhuys B., *Appl. Catal. B*, **1996**, 10, 245—261
- [33] Satsuma A., Osaki K., Yanagihara M., Ohyama J., Shimizu K., *Appl. Catal. B*, **2013**, 132, 511—518

- [34] Liu H., Jia A., Wang Y., Luo M. F., *Chin. J. Catal.*, **2015**, 36(11), 1976
- [35] Kim G. J., Dong W. K., Hong S. C., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(32), 17996—18004
- [36] Jiang Z., Yang Y., Shanguan W., Jiang Z., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116(36), 19396—19404
- [37] Panagiotopoulou P., Christodoulakisa A., Kondaridesa D. I., Boghosiana S., *J. Catal.*, **2006**, 24(2), 114—125
- [38] Alexeev O. S., Chin S., Engelhard M., Ortiz-Soto L., Amiridis M., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 109(49), 23430—23443

Enhanced CO Oxidation Performance over Potassium-promoted Pt/TiO₂ Catalysts[†]

LIU Jinghua, DING Tong, TIAN Ye*, LI Xingang*

(Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering(Tianjin),
Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science & Engineering,
School of Chemical Engineering & Technology,
Tianjin University, Tianjin 300354, China)

Abstract We prepared TiO₂ support by hydrothermal method and impregnated Pt and different amounts of alkali metal promotor potassium on the support to obtain the precursors. The K-Pt/TiO₂ catalysts were prepared by hydrogenating and used for catalytic oxidation of CO. The catalyst with a potassium content of 0.3% (mass fraction) exhibited the best catalytic performance among all the catalysts. The results of X-ray photoelectron spectroscopy and oxygen storage complete capacity demonstrated that the alkali metal promotor K promoted the formation of oxygen vacancies and increased the amount of active oxygen species. A proper amount of potassium can lead to the increase of dispersion of Pt, and it can enhance the performance for catalytic oxidation of CO.

Keywords CO oxidation; Alkali metal promotor K; Oxygen vacancy; Dispersion of Pt

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.U1232118, 21476159).