

荧光 XAFS 表征 Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ 催化剂中的微量铂物种

孟 明^{*,1} 张忠和¹ 罗金勇¹ 林培琰² 伏义路²

(¹ 天津大学化工学院催化科学与工程系, 天津 300072)

(² 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

关键词: Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ 催化剂; 氮氧化物储存; XAFS

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)02-0298-05

Fluorescence-XAFS Characterization on the Small Amount of Platinum in Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ Catalysts

MENG Ming^{*,1} ZHANG Zhong-He¹ LUO Jin-Yong¹ LIN Pei-Yan² FU Yi-Lu²

(¹Department of Catalysis Science & Technology, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(²Department of Chemical Physics, University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: The support BaAl₂O₄-Al₂O₃ and the catalysts Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ were prepared by co-precipitation and impregnation method, respectively. The NO_x storage capacities (NSC) of the samples were investigated. The fluorescence-XAFS technique was employed to characterize the fine structures of the small amount of platinum. The results show that after calcination in air, the platinum mainly exists as chloride, and the rest is in the form of oxychloride, however, after reduction by H₂, the most platinum species transform into highly dispersed metallic crystallite (2~3 nm) with a very small residual amount of chloride. After aging treatment, a small part of platinum in the reduced sample is oxidized into oxide. Combined with the results of the NO_x storage capacities, it is indicated that for NO_x storage, highly dispersed metallic platinum crystallites are the most active phase, while the chloride species of platinum have much weaker effect on NO_x storage. The growth of Pt crystallite size and the partial oxidation of metallic Pt are the main reasons for the decrease of NO_x storage capacity of the aged sample.

Key words: Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ catalyst; NO_x storage; XAFS

随着稀薄燃烧(lean-burn)发动机的推广使用和环保法规的日趋严格, 消除稀燃尾气中的氮氧化物(NO_x)已刻不容缓。NO_x 储存还原技术被认为是最具应用前景的方法之一^[1,2]。目前, 对 Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ 体系中 NO_x 储存与还原机制的研究较多^[1-4], 但对该体系中微量铂物种微观结构及其与性能的关系研究较少, 这主要是由于 Pt 含量(0.1wt%~0.5wt%)太低, 分散度较高, 使表征方法受到很大限制。

本文采用共沉淀-浸渍法制得具有较高比表面积和热稳定性的 NO_x 储存还原催化剂 Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃, 应用荧光 X-射线吸收精细结构方法(Fluorescence-XAFS, 检测限 limit of detection (LOD)) 可达到约 0.5 mg·g⁻¹ 对不同状态的 Pt/BaAl₂O₄-Al₂O₃ 催化剂中 Pt 物种的价态与微观配位结构进行了详细表征, 探讨了 Pt 的存在状态与催化剂储存性能的关系。

收稿日期: 2005-06-22。收修稿日期: 2005-09-06。

国家博士点专项基金(No.20040056028)、天津市自然科学基金(No.05YFJMJ09700)和天津大学“985 教育振兴行动计划”资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengm@tju.edu.cn; Tel: 022-27892275

第一作者: 孟 明, 38 岁, 男, 教授, 研究方向: 环境催化。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用共沉淀-浸渍法制备样品。称取 25.500 g 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 2.218 g Ba(NO₃)₂ ($n_{\text{Al}}:n_{\text{Ba}}=8$) 倒入烧杯中,加入 200 mL 蒸馏水,配成混合水溶液,之后将上述溶液与 150 mL、1.4 mol·L⁻¹ 的 (NH₄)₂CO₃ 水溶液混合,得到沉淀,将其老化,过滤,干燥后,于 800 °C 焙烧 2 h,制得 BaAl₂O₄-Al₂O₃ 载体。将载体等量浸渍于 H₂PtCl₆·6H₂O 水溶液中,经陈放,烘干,500 °C 空气气氛焙烧 2 h,得到氧化态样品,该样品于 450 °C 氢气还原 1 h 后,得到还原态样品。还原态样品在 300 °C 流动空气气氛老化 2 h,即得相应的老化样品。载体、氧化态、还原态以及老化样品分别记作 BA、PBA-ox、PBA-fr 和 PBA-ag。样品中铂的含量为 Pt/载体=0.5%(质量比)。

1.2 NO_x 储存量测定(NSC)

在连续流动微型反应器上进行,样品用量 1 mL,空速 30 000 h⁻¹,样品先在 500 °C 用高纯氮气吹扫 1 h,降温至 200 °C 后,恒温吸附 NO_x,其中 NO 0.065%(体积分数,下同),NO₂ 0.015%,O₂ 1.4%,N₂ 气平衡,连续监测尾气中 NO_x 浓度随时间的变化,记录时间均为 23.3 min。NO_x 浓度采用北京分析仪器厂生产的 8840 型化学发光式氮氧化物分析仪测定。

1.3 X-射线吸收精细结构测定(XAFS)

EXAFS 测试在北京同步辐射装置的 1W1B 光束线上的 XAFS 实验站进行,储存环电子能量~2.2 GeV,平均环电流 80 mA。采用 Si(111)双晶单色器,调节单色器第二晶体的投角,使损失 30% 的光强,以消除高次谐波的影响。采用荧光模式测定样品的 Pt L_{III} 边 X-射线吸收谱。采用透射模式测定标样的 X-射线吸收谱。对标样和样品的 X-射线吸收曲线 ($\mu\chi-E$) 进行背景扣除, μ_0 拟合, $E \rightarrow k$ 空间转换后,得到 EXAFS 函数 $\chi(k)$,经 k^3 加权后得 $k^3\chi(k)$ 函数。为降低 Fourier 变换的边界峰,对 $k^3\chi(k)$ 加窗函数 $\omega(k)$, $\omega(k)$ 选用 Hanning 函数和矩阵函数的组合形式,最后经 Fourier 变换得到 Pt L_{III} 边的径向结构函数(Radial Structure Function, RSF)。结构参数的求取采用标样拟合法,详细步骤参阅文献^[5]。

1.4 透射电子显微镜(TEM)

在场发射透射电子显微镜(Field Emission Gun Transmission Electron Microscopy)下观察样品的形貌

和粒子大小,仪器型号为 PHILIPS TECNAI G2 F20。加速电压为 200 kV。样品经研磨后,悬浮在乙醇溶液中,经超声震荡分散后,滴加在铜网上进行观察,放大倍数为十万倍。

2 结果与讨论

2.1 样品对 NO_x 的储存性能(NSC)

样品的 NO_x 储存量如表 1 所示。由表 1 中数据可知,纯载体 Ba-Al-O 对 NO_x 具有一定的储存性能,加入贵金属 Pt 后,氧化态样品 PBA-ox 对 NO_x 的储存量有所增加,但幅度不大,说明这时 Pt 物种的作用并不明显;相反还原态样品 PBA-fr 和 PBA-ag 的储存量显著增大,PBA-fr 的储存量约为 PBA-ox 的 1.7 倍,老化样品 PBA-ag 的储存性能略低于新鲜样品,储存量下降了约 10%。由于载体为相同条件制备,且经 800 °C 高温焙烧处理,载体自身不存在热稳定性以及组成变化等问题,因此储存量的差异完全由样品中 Pt 物种的状态,如价态,配位环境,分散度以及与载体的相互作用等因素决定,对微量铂物种的表征显得尤为必要。

表 1 200 °C 时样品对 NO_x 的总储存量
Table 1 Total NO_x storage capacity (NSC) of the samples

Sample	NO _x storage capacity / (μmol·g ⁻¹)
BA	146
PBA-ox	159
PBA-fr	271
PBA-ag	244

2.2 Pt L_{III} 边的 XANES 结果

由于样品中 Pt 的含量太低,XRD 无法检测。而 XPS 结果(未示出)表明,由于 Pt 的最强结合能峰 Pt4f_{7/2} 与 Al2p 结合能峰位置非常接近,加上 Pt 的含量较 Al 低得多,因而无法获得准确的 Pt 结合能值,故采用高灵敏度的荧光 XAFS 方法,考察了样品中 Pt 的存在状态。图 1 示出了样品和标样的 Pt L_{III} 边的近边吸收谱。由图 1 可知,样品和标样在吸收边处均形成了明显的 2p → 5d 吸收峰(通常称之为白线)。随着 Pt 氧化态的提高,吸收峰位置向高能量方向移动,PtO₂ 和 H₂PtCl₆·6H₂O 的主峰位置比金属 Pt 高出约 3 eV,这主要是高氧化态的 Pt 与配位体之间的轨道重叠更多,形成了更强的化学键,使成键轨道更加稳定,同时反键轨道由于更强的排斥作用,升到了更高的能级处,而电子的跃迁正是要达到空的反

键轨道上,因此吸收峰向高能方向位移。氧化态样品 PBA-ox 的 XANES 谱与标样 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 PtO_2 更接近,白线较明显,且位置几乎一致,但边后的振荡信号要弱得多,这些结果说明,样品中 Pt 的氧化态较高,分散性很好;经氢气还原后的样品 PBA-fr 的 XANES 谱与金属 Pt 粉相似,但主峰位置较金属 Pt 高出约 1 eV,表明还原后,Pt 并不完全处于金属态,一方面,可能还原不彻底,仍有少量 Cl 配位存在,另一方面,还原后的小晶粒 Pt 与载体的晶格氧之间存在一定的配位键合作用;在空气气氛老化后的样品 PBA-fr,其主配位峰较 PBA-fr 升高约 1 eV,表明 Pt 物种可能发生了一定程度的氧化。

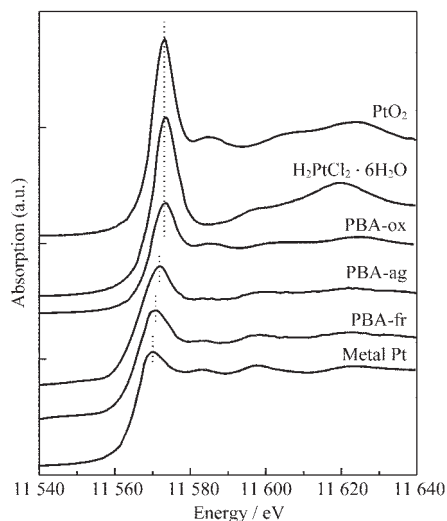


图 1 样品和标样的 Pt L_{III}边 XANES 谱

Fig.1 XANES spectra of Pt L_{III} edges of the samples and reference compounds

2.3 Pt L_{III}边的 EXAFS 结果

标样和样品的 Pt L_{III}边径向结构函数 RSF 示于图 2。由图 2 可知,标样 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 PtO_2 的主配位峰分别出现在 0.20 nm 和 0.16 nm 附近(未校正),依次对应标样中最邻近的配位壳层 Pt-Cl 和 Pt-

O 壳层。于 500 °C 焙烧得到的氧化态样品 PBA-ox 的径向结构函数 RSF 与标样 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 非常接近,在 0.20 nm 附近出现主配位峰,但强度明显降低,表明其分散性很好;从峰形来看,主吸收峰在低配位距离一侧明显受到一定的干扰,在 0.15 nm 附近出现了一个弱配位峰,从配位距离看,比 PtO_2 中的 Pt-O 配位距离略小,该峰可能源于 Pt 物种与配体氧之间的键合作用,配位距离变小,一方面与峰的部分重叠以及噪音的影响有关,因为该配位峰的强度较低;另一方面说明该物种有可能不同于 PtO_2 。从热力学角度分析,在 25~1 000 °C 范围,Pt 的氯化物 (PtCl_4 或 PtCl_2) 中的氯被气相氧置换在热力学上均是不可行的(参见表 2),说明氧化态样品 PBA-ox 第一配位壳层中的氧来源于催化剂表面的晶格氧,即铂的氯化物在焙烧过程中与载体表面发生了一定的相互作用。通常,在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面存在一定量的质子酸位 [$\equiv\text{AlOH}$],随焙烧温度提高,载体表面的

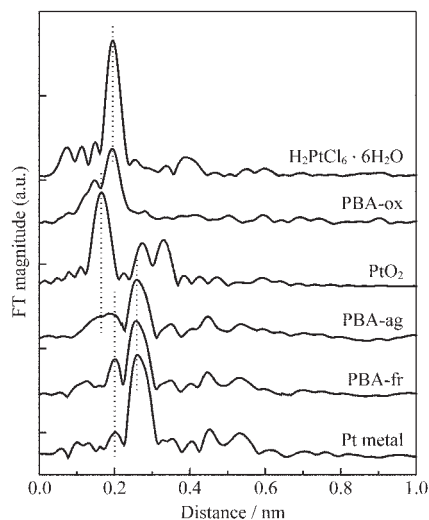


图 2 样品和标样 Pt L_{III}边的径向结构函数

Fig.2 Radial structure functions of Pt L_{III} edges of the samples and references compounds

表 2 常压下(1 bar)铂的氯化物与氧反应的热力学可行性计算

Table 2 Thermodynamic calculation results of the reaction between oxygen and platinum chlorides under 1 bar

Reaction equation	Reaction temperature / °C	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{PtCl}_4(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PtO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	25	82.8
	1 000	85.1
$\text{PtCl}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PtO}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	25	12.4
	1 000	136.4
$\text{PtCl}_2(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PtO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	25	48.3
	1 000	100.5

[≡AlOH]基团与八面体配位结构基元[PtCl₆]²⁻之间的相互作用加强,释放出 HCl,形成铂的双阴离子配位物种[PtO_xCl_y],该过程可描述为:



从配位角度考虑,Pt 的第一配位壳层必为阴离子氧和氯,故省略掉金属离子 Al,配位结构基元写作[PtO_xCl_y]。

以上结果表明,氧化态样品中 Pt 主要以氯化物的形式高度分散在载体 γ-Al₂O₃ 上,同时存在少量的双阴离子配位物种[PtO_xCl_y]。

还原后的样品 PBA-fr 的径向结构函数 RSF 在 0.26 nm 附近出现了一个主配位峰,与标样铂粉一致,对应 Pt-Pt 配位壳层;在 0.20 nm 附近仍然存在一个弱配位峰,位置与 Pt-Cl 配位壳层一致,说明还原可能并不完全,另外,Pt L_{III}边相移函数的非线性也会导致在此处产生弱的吸收峰,参见图 2 中金属 Pt 的 RSF,但通过与主吸收峰相对强度的比较,认为样品 PBA-fr 的径向结构函数在 0.20 nm 附近的

峰包含一定的 Pt-Cl 配位,这些未被还原的氯离子可能与表面配位不饱和的 Pt 原子保持配位键合作用,也可能介于小的 Pt 晶粒的晶界之间^[6]。根据热力学计算(见表 3),铂的几种氯化物和氧化物在 450 ℃ 被氢气还原在热力学上均是可行的,样品中部分氯离子难以去除的本质原因是 Pt 的氯化物与载体的强相互作用,使其性质不同于简单的氧化物或氯化物。老化样品 PBA-ag 的 RSF 主峰位置并没有发生明显变化,但强度减弱,同时出现了弱的 Pt-O 配位峰,位置与 PtO₂ 一致,表明发生了部分氧化现象。采用金属铂粉为标样,对样品 PBA-fr 和 PBA-ag 的主配位峰进行了 EXAFS 拟合,结果示于表 4。从配位数来看,两样品中 Pt-Pt 配位数较标样铂粉显著降低,表明 Pt 物种具有高度的分散性和较小的晶粒尺寸;拟合得到的 Pt-Pt 真实配位距离较标样略小,可能与晶粒度较小引起的表面收缩所致,通常称之为纳米收缩现象。

表 3 常压下(1 bar)铂的氯化物或氧化物与氢气反应的热力学可行性计算
Table 3 Thermodynamic calculation results of the reaction between hydrogen and platinum chlorides or oxides under 1 bar

Reaction equation	Reaction temperature / ℃	ΔG / (kJ·mol ⁻¹)
PtCl ₄ (s) + 2H ₂ (g) → Pt(s) + 4HCl(g)	25	-217.5
	450	-314.1
PtCl ₂ (s) + H ₂ (g) → Pt(s) + 2HCl(g)	25	-97.3
	450	-119.9
PtO ₂ (s) + 2H ₂ (g) → Pt(s) + 2H ₂ O(g)	25	-376.3
	450	-408.5
PtO(s) + H ₂ (g) → Pt(s) + H ₂ O(g)	25	-183.6
	450	-198.4

表 4 样品 Pt L_{III}边的 EXAFS 拟合结果
Table 4 EXAFS fitting results of Pt L_{III} edges of the samples

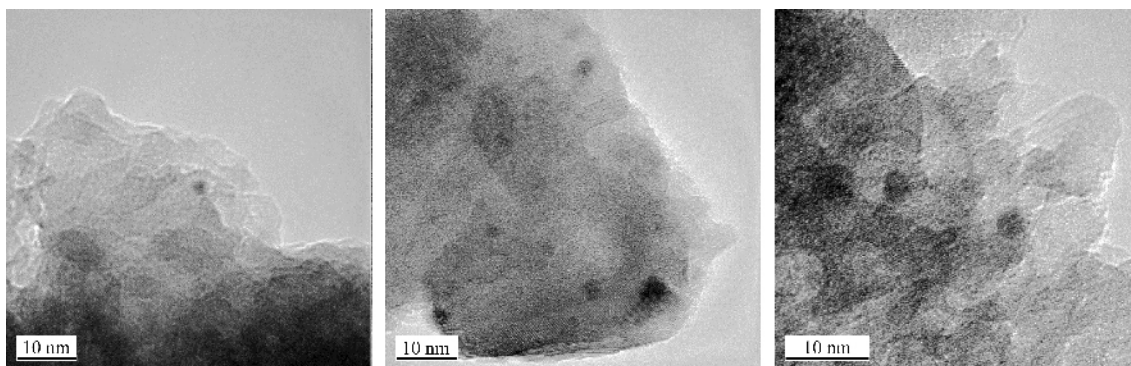
Sample	Shell	R / nm	CN	Δσ ² × 10 ⁶ / nm ²
Pt metal*	Pt-Pt	0.278	12.0	
PBA-fr	Pt-Pt	0.275	6.9	39
PBA-ag	Pt-Pt	0.274	7.8	25

* The parameters of Pt metal are taken from reference^[7].

2.4 样品的 TEM 结果

图 3 示出了样品的 TEM 显微图象。由于样品中 Pt 含量太低,Pt 物种分散度很高,因而,观察到的 Pt 物种,粒子均很小,在 3 nm 以下。对于氧化态和还

原态样品(图 3 左和中)Pt 物种的分散度很高,粒子大约在 2 nm 左右;经老化后的样品(图 3 右)Pt 晶粒略有增加,大约在 2.5~3.0 nm 范围,粒子长大可能是老化样品对 NO_x 储存性能下降的原因之一。



Left: PBA-ox; Middle: PBA-fr; Right: PBA-ag

图 3 样品的透射电子显微图像

Fig.3 TEM graphs of the samples

3 结 论

(1) 由 NO_x 储存量的结果可知,还原预处理的新鲜样品对 NO_x 的储存性能最好,新鲜样品老化后,储存量略有下降;而仅在空气气氛焙烧的样品,储存性能相对最差。

(2) 根据 XANES, EXAFS 和 TEM 结果可知,在铂的几种存在形式中,高分散的金属铂微晶(2~3 nm) 是捕获与储存 NO_x 的最主要活性相;Pt 晶粒的长大以及部分氧化是老化样品储存性能下降的主要原因;Pt 的氯化物与载体间存在强相互作用,形成较稳定的双阴离子化合物 $[\text{PtO}_x\text{Cl}_2]$,该物种对 NO_x 的储存性能较差。

致谢: 感谢北京正负电子对撞机国家实验室 XAFS 实

验站提供用光机时。

参考文献:

- [1] Cant N W, Patterson M J. *Catal. Today*, **2002**,**73**(3~4):271~278
- [2] Liu Z Q, Andersson J A. *J. Catal.*, **2004**,**224**:18~27
- [3] Li X G, Meng M, Lin P Y, et al. *Top. Catal.*, **2003**,**22**:111~115
- [4] Apostolescu N, Schroder T, Kureti S. *Appl. Catal. B*, **2004**,**51**(1):43~50
- [5] Meng M, Lin P Y, Fu Y L. *Catal. Lett.*, **1997**,**48**(3~4):213~222
- [6] Borgna A, Garetto T F, Apesteguía C R, et al. *J. Catal.*, **1999**,**186**(2):433~441
- [7] Pirault L, Guerin M, Maire F, et al. *Appl. Catal. A*, **1998**,**172**(2):249~258