

# Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化氧化 VOCs 性能研究综述

王玉, 邱义芳, 李靖, 夏彬, 赵帅, 王金波

重庆科技学院化学化工学院, 重庆

收稿日期: 2023年10月16日; 录用日期: 2023年11月6日; 发布日期: 2023年11月13日

## 摘要

挥发性有机化合物(VOCs)的绿色处理技术一直以来都是人们关注的重点, Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂由于其优异的催化性能成为应用最广泛的催化剂之一。但随着工业的快速发展, 人们对催化剂催化氧化VOCs的性能提出了更高的要求。本文分析总结了近年来对Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂进行改进的部分方法, 包括使用不同形貌和晶型的TiO<sub>2</sub>作载体、对TiO<sub>2</sub>载体进行预处理、改变Pt的负载量和分散度、对催化剂掺杂改性等。最后发现这些改性方法均对催化剂催化氧化VOCs的效率、热稳定性、抗毒性等性能均有显著影响。受这些改性方法的启发, 本文对Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂未来绿色、环保的改性方法提出了新的可能。

## 关键词

Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂, 催化氧化VOCs, 改性, 催化性能

# A Review of the Performance of Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Catalytic Oxidation of VOCs

Yu Wang, Yifang Qiu, Jing Li, Bin Xia, Shuai Zhao, Jinbo Wang

College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Oct. 16<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2023; published: Nov. 13<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

The green treatment technology of volatile organic compounds (VOCs) has always been the focus of attention, and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts have become one of the most widely used catalysts due to their excellent catalytic performance. However, with the rapid development of industry, people have put forward higher requirements for the performance of catalysts to catalyze the oxidation of VOCs. This paper analyzes and summarizes some methods for improving Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts in recent years, including the use of TiO<sub>2</sub> supports with different morphologies and crystal forms, the pre-treatment of TiO<sub>2</sub> supports, the change of the loading and dispersion of Pt, and the overall doping modification of catalysts. Finally, it is found that these modification methods have an impact on

the efficiency, thermal stability and toxicity resistance of catalysts in the catalytic oxidation of VOCs. Inspired by these modification methods, this paper proposes new possibilities for the future green and environmentally friendly modification methods of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts.

## Keywords

Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst, Catalytic Oxidation VOCs, Modification, Catalytic Performance

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着社会经济的快速发展, 工业生产、交通运输和日常生活中不可避免地排放出大量污染物质, 例如挥发性有机污染物。不仅严重破坏了大气环境, 对人体健康也造成了一定的危害。石油化工、轻工等产业的生产过程都涉及到有机挥发性气体的产生, 它们通常是作为一些反应的原料或是一些产品的分解物, 进入大气成为大气污染物。因此, 研究出高效催化氧化 VOCs 的催化剂是当前的热点之一, 如何高效降解 VOCs 是成为当前热点课题之一。常见的 VOCs 处理方法分为物理回收法和化学破坏法。其中物理回收法包括吸附法、吸收法、膜分离法等; 化学破坏法包括燃烧法、催化燃烧、光催化降解、等离子体氧化等[1]。化学破坏法中的催化燃烧法(催化氧化法)是通过催化剂在较低温度下(通常为 200℃~500℃)进行无焰燃烧, 将 VOCs 降解成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O (如图 1 所示), 因其具有活化温度低、节约能源、适用范围广、处理效率高、无二次污染等优点而受到广泛的应用[2] [3] [4] [5] [6]。使用何种材料制备高效的催化剂又成为人们不断探索和研究的课题。TiO<sub>2</sub> 因其具有较高的比表面积、耐酸碱性、良好的催化性、较强的吸附能力、无毒、廉价易得、易再生和回收利用等优点被广泛的用作活性组分的载体。含有贵金属 Pt 的催化剂在多种环境下都能够稳定地保持其催化特性, 同时还具有选择性好、耐高温、抗氧化、耐腐蚀等综合优良特性。在贵金属负载型催化剂中, Pt 与 TiO<sub>2</sub> 之间存在强烈的金属-载体相互作用(SMSI)而表现出优异的催化性能[7], 此外载体性质和负载金属状态对负载型金属催化剂活性有一定的影响, 所以如何提升 Pt/TiO<sub>2</sub> 这一体系催化剂的催化效果成为一直以来众多学者研究的重点。

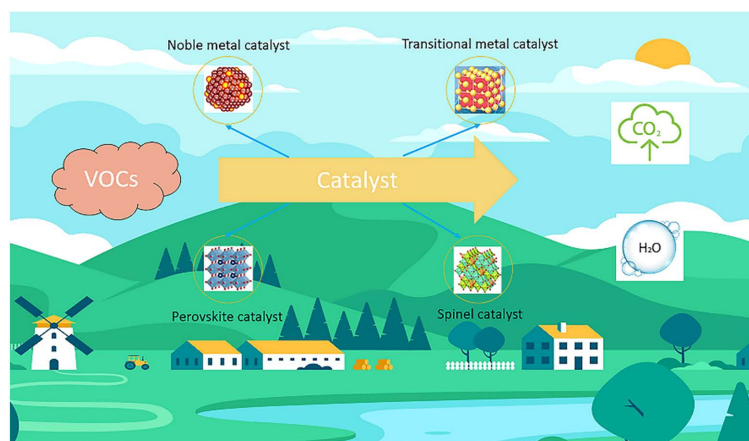


Figure 1. Principle of low-temperature catalytic oxidation

图 1. 低温催化氧化原理

## 2. 对 TiO<sub>2</sub> 载体进行改性

TiO<sub>2</sub> 常见晶型分为锐钛矿型、金红石型、布拉克矿型, 锐钛矿型具有较大的比表面积、金红石型具有较高的稳定性, 而布拉克矿型各性质相对其他两种晶型较差导致很少在实际中应用。随着研究的不断深入, TiO<sub>2</sub> 纳米管材料逐渐引起了研究者的重视。本文总结了当 TiO<sub>2</sub> 载体分别为锐钛矿晶型、金红石晶型、混合晶型和 TiO<sub>2</sub> 纳米管时, 分别得到 Pt/ATiO<sub>2</sub> (锐钛矿)、Pt/RTiO<sub>2</sub> (金红石)、Pt/PTiO<sub>2</sub> (混合晶型)、Pt/TiNT (纳米管阵列)这四种类型的催化剂。

### 2.1. 以纳米管 TiO<sub>2</sub> 和锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 为载体

通过催化剂性能测试发现 Pt/TiNT (纳米管阵列)这一催化剂表现出优异的甲苯氧化活性且在 0.4 wt.% 极低 Pt 负载量的情况下, 实现了 Pt/TiNT 催化剂 185 °C 甲苯转化率 > 95% 和反应时间超过 60 小时的良好稳定性[8]。甲苯的燃烧过程可以被描述为逐步氧化的过程, 首先被氧化成苯基, 然后进一步氧化成醛类和苯甲酸类, 最终被完全氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。用原位 DRIFTS 光谱对比分析 Pt/TiNT 和 Pt/ATiO<sub>2</sub> 催化剂, 发现在 2927、2878、1479 和 1378 cm<sup>-1</sup> 未检测到涉及甲苯甲基的谱带, 表明甲苯在两个样本上都转化为芳香物种。但在 1300~1600 cm<sup>-1</sup> 光谱处 Pt/ATiO<sub>2</sub> 的芳香醛物种的谱带明显弱于 Pt/TiNT, 且检测出 CO<sub>2</sub> 时, Pt/ATiO<sub>2</sub> 上的温度比 Pt/TiNT 高。这些结果表明, 在较低温度下 Pt/TiNT 比 Pt/ATiO<sub>2</sub> 更容易将芳香族物质深度氧化为羧酸和羧酸盐, 然后氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O [9]。苯甲酸是催化剂上甲苯氧化的重要中间物种。相较于 Pt/ATiO<sub>2</sub>, 苯甲酸盐物质能在 Pt/TiNT 上的更快分解(或氧化)是 Pt/TiNT 催化剂对甲苯氧化活性更高的原因。根据 BET 的结果我们推测 Pt/TiNT 催化氧化甲苯效果更好是因为其具有更大的孔隙可以使 Pt 高度均匀的分散在其表面。纳米管对 Pt 颗粒分布的限制作用也促成了其独特的抗催化剂烧结和失活能力[10], 这些独特的性质组合在一起造就了 Pt/TiNT 的高催化性能。在此基础上还可以继续探究 Pt/TiNT 和 Pt/ATiO<sub>2</sub> 的水热稳定性优劣程度是否与其抗烧结能力有关, 可以向催化剂中通入含氯、硫、二氧化碳等气体, 再通过性能测试和一系列的表征探究两种催化剂抗毒性能的优劣和抗毒机理。

### 2.2. 分别以三种晶型的 TiO<sub>2</sub> 为载体

对 Pt/ATiO<sub>2</sub> (锐钛矿)、Pt/RTiO<sub>2</sub> (金红石)、Pt/PTiO<sub>2</sub> (混合晶型)进行对比测试, 在以 DCE 为底物的催化氧化测试中使用三种晶型载体 TiO<sub>2</sub> 制备的催化剂中 Pt/PTiO<sub>2</sub> 催化活性最好。从动力学的角度分析发现 Pt/PTiO<sub>2</sub> 的反应速率最快, Pt/ATiO<sub>2</sub> 反应速率最慢。且 Pt/ATiO<sub>2</sub> (锐钛矿)催化氧化 1,2-二氯乙烷(DCE)时发现产生了最多的含氯副产物。为了进一步研究使用三种不同晶型载体催化剂的性能, 朝三种催化剂中通入少量水蒸气, 再对其进行催化性能测试, 发现在湿润的环境中 Pt/ATiO<sub>2</sub> 催化性能反而比 Pt/RTiO<sub>2</sub> 好, Pt/PTiO<sub>2</sub> 保持不变。经过我们的研究讨论推测这一现象可能是由于湿润环境下 Pt/ATiO<sub>2</sub> 表面吸附了水, 降低了催化剂对含氯副产物的吸附, 降低了催化剂氯中毒的程度, 从而提升了催化效果。对这三种催化剂进行透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射图(XRD)、Brunauer-Emmett-Teller (BET)、原位 DRIFTS 分析表征、X 射线光电子能谱(XPS)等表征分析, 发现 Pt/PTiO<sub>2</sub> 催化剂上的 Pt 粒子的分布是以高度分散的单个粒子出现的, 而另外两种催化 Pt 的分布则是以多种形态分布的, XPS 显示在催化氧化中 Pt 的价态也有所不同。同时根据上述的实验结果和动力学测试的结果推测以混合晶型为载体制备的 Pt/PTiO<sub>2</sub> 催化剂或许具有更高的耐水性和抗氯中毒性能, 而这些优异的性能是否与催化剂表面羟基数量不同、载体表面 Pt 的分布程度和状态有关则需要我们进一步的探索。除此之外, 我们发现同一催化剂通过机械研磨制备的混合氧化物上的 VOCs 转化率高于通过物理混合和研磨制得的混合氧化物[11], 由此可以推测催化剂的催化性能好还载体物质的粒径大小有关, 这一推测与 Z 等人[12]的研究高度吻合, 他们的研究也证实催化剂的催化性能与载体氧化物的平均粒径有关, 此外他们的研究还得出原始电化学活性、比表面

积随着 TiO<sub>2</sub> 平均粒径和 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而减小这一结论。

关于上述用不同的晶型为载体制备的催化剂催化性能不同与其表面所含的羟基数量不同有关这一结论, 我们又找到了相关文献来支持这一结论。Y 等人[13]通过调节 TiO<sub>2</sub> 表面缺陷探究其对催化剂催化 CO 的影响, 他们改变 TiO<sub>2</sub> 的表面状态, 用金红石 TiO<sub>2</sub> 在 700℃ 的 Ar 中处理 1 小时得到还原表面(r-) [14]。接着将具有还原表面的 TiO<sub>2</sub> 暴露在 130℃ 水蒸汽气中处理 1 小时得到羟基化表面(h-), 再将具有羟基化表面的 TiO<sub>2</sub> 暴露于氧气中得到氧化态表面(o-), 最后分别将少量 Pt 负载在具有不同表面的 TiO<sub>2</sub> 载体上得到 Pt/r-TiO<sub>2</sub> (还原态表面)、Pt/h-TiO<sub>2</sub> (羟基化态表面)、Pt/o-TiO<sub>2</sub> (氧化态表面)三种不同的催化剂。对其进行性能测试发现使用负载在还原态 r-TiO<sub>2</sub> 载体上的 Pt 催化剂对 CO 氧化效果最好, 负载在羟基化态和氧化态 TiO<sub>2</sub> 载体的 Pt 催化剂效果较差。所以据现有研究无论是理论计算还是表面实验都表明了这一反应具有高度结构敏感性[15] [16] [17], 所以我们可以得出 TiO<sub>2</sub> 载体表面缺陷能够影响 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的催化效果的结论。

### 2.3. 以亚稳相 TiO<sub>2</sub>(B)为载体

亚稳相 TiO<sub>2</sub>(B)载体在 2022 年以前从未被用作甲醛的催化氧化, 该载体与上文中的三种晶型有着明显的区别, 其表面可以存在 2 到 4 个配位氧原子。这种特殊结构决定了该载体表面会存在比另外三种晶型更多的羟基, 而羟基又在催化氧化甲醛中起着重要的作用。对该新型催化剂 Pt/TiO<sub>2</sub>(B)进行 XRD、XPS、TEM、SEM、DRIFTS 表征分析, 在 XRD 中没有出现关于 Pt 的明显的特征峰表明 Pt 很好的分散在载体的表面, 且比表面积为 53.0 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 均大于其他三种晶型, 对 Pt/TiO<sub>2</sub>(B)进行催化性能测试, 其在室温(30℃)下甲醛的转换率仍然能达到 65%, 且 30℃~140℃内甲醛转换率始终是 Pt/TiO<sub>2</sub>(B)最高, 80℃即可达到完全转化[18]。因在本实验中甲醛的催化氧化过程中通入了 H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>, 80℃之后 Pt/ATiO<sub>2</sub> 和 Pt/PTiO<sub>2</sub> 的催化效果几乎没有区别, Pt/RTiO<sub>2</sub> 的效果最差。对此实验结果我们结合上文在湿润条件下催化氧化 DCE 时 Pt/ATiO<sub>2</sub> 催化效果比 Pt/RTiO<sub>2</sub> 好的结论, 可以推测 Pt/ATiO<sub>2</sub> 的耐水性要比 Pt/RTiO<sub>2</sub> 好, 且其表面更容易水解产生羟基从而促进催化反应。

### 2.4. 对 TiO<sub>2</sub> 载体进行预处理

对载体进行预处理也能改善催化剂的催化性能。对载体进行高温预处理(使载体在 600℃、700℃、800℃进行煅烧)是最常用的方法之一, 这种方式虽能提高催化剂的部分性能但对能源消耗也较大, 所以人们开始探究更节能环保的预处理方式对载体进行预处理。根据我们查阅的文献发现部分 VOCs 的催化氧化可以用温和的预处理方式处理载体, 以甲醛的催化氧化为例, 可以用温和的预氧化(在纯 O<sub>2</sub> 气氛中进行)处理方式处理催化剂从而提升其催化性能。200℃预氧化处理后的催化剂效果最好, 在 30℃下甲醛的转化率是不进行预氧化处理的 Pt/TiO<sub>2</sub> 的三倍约为 39.6%。且在 100℃~200℃下预氧化的 Pt/TiO<sub>2</sub>-O 催化剂的效果比不做任何处理的 Pt/TiO<sub>2</sub> 的催化剂要好, 不做任何处理的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的催化效果要比在 300℃下进行预氧化的效果好[19]。这种温和的预处理方式既能做到节约能源又能提升催化剂的催化效果, 我们可以将这种方法引伸到其他催化剂的制备上, 更多针对不同 VOCs 的温和节能的预氧化或还原的方法, 例如这为制备绿色高效节能的催化剂提供了新思路。

**Table 1.** Comparison of catalytic performance of Pt-based catalysts

**表 1.** Pt 基催化剂催化性能比较

Catalyst	Pt Loading (wt%)	Space velocity (mLh <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Concentration (ppm)	T <sub>90</sub> (°C)	Type of VOCs	Ref.
Pt/TiNT	0.4	30,000	500	160	toluene	[9]
Pt/ATiO <sub>2</sub>	0.4	30,000	500	210	toluene	[9]

Continued

Pt/ATiO <sub>2</sub>	0.1	30,000	1000	460	1,2-dichloroethane	[11]
Pt/PTiO <sub>2</sub>	0.1	30,000	1000	320	1,2-dichloroethane	[11]
Pt/RTiO <sub>2</sub>	0.1	30,000	1000	400	1,2-dichloroethane	[11]
Pt/TiO <sub>2</sub> (B)	0.5	54,000	180	60	HCHO	[18]
Pt/PTiO <sub>2</sub>	0.5	54,000	180	110	HCHO	[18]
Pt/ATiO <sub>2</sub>	0.5	54,000	180	110	HCHO	[18]
Pt/RTiO <sub>2</sub>	0.5	54,000	180	140	HCHO	[18]
Pt/TiO <sub>2</sub> -O100	0.5	45,000	320	75	HCHO	[19]
Pt/TiO <sub>2</sub> -O200	0.5	45,000	320	88	HCHO	[19]

将部分 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的催化效果制成表格如表 1 所示。从 Pt/ATiO<sub>2</sub> 这一催化剂催化氧化不同 VOCs 得到的实验结果可以发现, 在催化氧化甲苯时 Pt/TiNT 的催化效果比 Pt/ATiO<sub>2</sub> 好, 催化氧化 DCE 时 Pt/PTiO<sub>2</sub> 催化效果最好, Pt/RTiO<sub>2</sub> 的催化效果比 Pt/ATiO<sub>2</sub> 好, 催化氧化甲醛时 Pt/TiO<sub>2</sub>(B) 的催化效果最好, Pt/PTiO<sub>2</sub> 和 Pt/ATiO<sub>2</sub> 的催化效果在 80℃ 之后几乎无区别。对比这些实验结果可以发现不同晶型载体制备的催化剂针对不同的 VOCs 催化效果不同, 推测是不同晶型 TiO<sub>2</sub> 对 VOCs 氧化过程中产生的中间产物和副产物的氧化能力和敏感度不同有关, 以及实验环境湿润和干燥也对催化剂性能有影响。除了温和预氧化处理 TiO<sub>2</sub> 载体, 还可以对 Pt/TiO<sub>2</sub> 整体进行处理从而改变该催化剂表面的氧空位和 Pt 的价态等条件从而提升催化剂的催化性能。下文将对 Pt/TiO<sub>2</sub> 掺杂改性处理的部分方法进行阐述。

### 3. Pt 的负载量和分散度对 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的影响

Joung 等人[20]用分子混合法制备了 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化甲苯, 其中 Pt 的负载量为 30 wt.%, 高负载量的 Pt 使 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂可以在 109℃ 时将甲苯完全氧化。尽管这一催化剂能够降低反应活化能在较低温度完全催化氧化甲苯, 节省了能源消耗, 但如此大的 Pt 负载量让催化剂的成本大大增加, 也让催化剂的稳定性受到影响, 这并不符合催化剂需要具备经济性和稳定性等条件的特征。

除了上文中提到的高负载量的 Pt 可以在 109℃ 使甲苯完全转化, 超低负载量的 Pt 也能提高催化剂的催化活性, 用简单的浸渍混合法制备 1 wt.% Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 甲苯的转化率可以在室温(25℃)空速为 30,000 h<sup>-1</sup> 下达到 65%, 通过 BET、XRD、SEM、TEM、XPS 等测试手段研究了各种催化剂的构效关系。结果表明, Pt 纳米粒子的均匀分散、表面吸附的大量氧以及 Pt 与 TiO<sub>2</sub> 之间的强相互作用有利于甲苯在常温下的降解[21]。再以 Pt 负载在锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 载体得到 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化氧化低浓度甲醛为例, 当负载 0.1 wt.% 的 Pt 时, 甲醛转化率在 150℃ 达到 90%, 随着 Pt 负载量的增加催化剂的催化性能不断优化。当 Pt 负载量达到 1 wt.% 时, 催化剂可在 100℃ 下实现甲醛的完全转化, 即使是在 50℃ 下甲醛的转化率也能高达 98%。但当 Pt 的负载量持续增加时, 催化剂的催化性能开始下降, 因为过多的 Pt 负载在载体上会导致催化剂表面孔隙堵塞导致整体比表面积下降, 从而影响催化活性[22]。大量文献证实 Pt 纳米粒子的均匀性、大量的表面吸附氧和强烈的金属-载体相互作用(SMSI)有助于获得优异的 VOCs 氧化性能。同时, 对于单个 Pt 原子和 Pt 金属簇构成的两种 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 通过 STEM 和 CO 探针分子 FTIR 方法对其进行研究, 发现单个 Pt 原子负载的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有潜在的催化作用。

### 4. 掺杂改性对 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的影响

由于贵金属负载型催化剂的抗毒性能相对较差, 所以我们通常使用掺杂剂对催化剂掺杂改进以此提

升其抗毒性能,同时期盼它能在低温下获得更高的 VOCs 转化率和热稳定性。在 Pt/TiO<sub>2</sub> 中掺杂 Ce 得到 Pt-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂可以有效地降低 VOCs 催化氧化反应的反应活化能并提高反应速率,对该催化剂进行一系列表征测试探究其原理发现,在催化剂中掺杂 Ce 可以显著提升催化剂上 Pt<sup>0</sup> 的数量,加速了 VOCs 的催化氧化[23],同时提升了催化剂的稳定性[24]。Pt-Pd/TiO<sub>2</sub> 催化剂对甲苯催化燃烧具有优异的催化活性,在 110℃ 时转化率可以达到 94.7% [25]。Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的抗硫、氯、一氧化碳中毒性能较差,SO<sub>2</sub> 的存在抑制了 VOCs 的氧化反应并且会氧化成 SO<sub>3</sub>,附着在 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面与 TiO<sub>2</sub> 反应,在催化剂的表面生成 TiOSO<sub>4</sub> 薄膜抑制了 Pt 和 TiO<sub>2</sub> 的相互作用从而抑制了催化反应的发生,当添加了 WS<sub>2</sub> 后,防止 Pt 烧结,也有效地预防了 SO<sub>2</sub> 使催化剂中毒这一问题[26]。此外, Ni [27]、Sn [28]、W [29]、Fe [30] 等这些掺杂剂的加入提高了 Pt 基催化剂的耐烧结性,掺杂 W 可以抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附,在 WO<sub>3</sub> 表面 VOCs 氧化过程中形成氧空位对氧化有积极影响[31]。在 TiO<sub>2</sub> 载体上掺杂 Ce 会引起了 TiO<sub>2</sub> 的晶格膨胀和氧空位引起的晶格畸变可以降低反应温度[32]。用 La 对 TiO<sub>2</sub> 载体进行改性,将不同质量分数(少量)的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 混合搅拌、干燥再高温煅烧,得到 La-TiO<sub>2</sub>,然后将极少量的 Pt 负载在 La-TiO<sub>2</sub> 上,得到 Pt/La-TiO<sub>2</sub> 催化剂。用 La 改性后的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化氧化低浓度甲醛性能提升, Pt 的颗粒直径也在 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 改性下减小,同时粒子分散度增高[33]。我们从前人做的大量研究工作中可知 Pt 负载在 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合载体、TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 等复合载体上也能提升催化剂的热稳定性和催化效率。

## 5. 结论与展望

本文总结了改变载体形貌和晶型、对载体预处理、对催化剂掺杂改性、改变 Pt 负载量等对 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化性能的影响,通过性能测试和 BET、DRIFTS 等多种分析手段,发现这些改性方法对改善催化性能有明显的效果。尽管 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂被大量的研究,但对其催化性能提升的研究还不全面。人们往往停留在探究改变载体晶型、形貌、掺杂、负载量等少数条件制备成的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂对某一单一 VOCs 的催化效果或对其掺杂提升某一抗毒性能,存在对催化剂各性能和测试方法探讨的不全面等问题。

影响催化效果的因素有很多,例如催化剂热稳定性、老化稳定性、水热稳定性、耐水性、耐烧结性、抗毒性等,在设计改性 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂之前,可以分析目标 VOCs 氧化过程中关键的氧化中间产物和可能出现的副产物,再结合 MVK 催化机理和 L-H 催化机理更有针对性地改善催化剂的催化性能。科学技术的快速发展要求催化剂优异的性能不能止步于仅对单一 VOCs 效果显著,还需要探究对催化剂掺杂或使用其他处理手段后,能否对不同类型 VOCs 产生良好的催化效果。首次创新性地以亚稳相 TiO<sub>2</sub>(B) 为载体且催化甲醛效果优异,由此可以看到 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂未来发展的更多可能。在改性催化剂时需要全面的测试探讨这些性能的优劣,这有利于深入了解 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂,也能更好地更有针对性地氧化处理单一或多种 VOCs。Pt/TiO<sub>2</sub> 抗毒性和耐水性的研究相对较少且抗氯中毒性能差,所以在后续的研究中,重点可以放在设计一种可以催化氧化多组分 VOC、抗氯抗硫性能优异的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂。

## 致 谢

感谢重庆科技学院研究生科技创新计划项目对本文的支持,感谢王老师的悉心指导。

## 基金项目

重庆科技学院研究生科技创新计划项目资助(项目编号: YKJCX2220536), 主持人: 王玉。

## 参考文献

- [1] Li, W.B., Wang, J.X. and Gong, H. (2009) Catalytic Combustion of VOCs on Non-Noble Metal Catalysts. *Catalysis Today*, 14, 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>

- [2] Zhang, C., Liu, F., Zhai, Y., *et al.* (2012) Alkali-Metal-Promoted Pt/TiO<sub>2</sub> Opens a More Efficient Pathway to Formaldehyde Oxidation at Ambient Temperatures. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 9628-9632. <https://doi.org/10.1002/anie.201202034>
- [3] Chen, X., Zhao, Z., Zhou, Y., *et al.* (2018) A Facile Route for Spraying Preparation of Pt/TiO<sub>2</sub> Monolithic Catalysts toward VOCs Combustion. *Applied Catalysis A: General*, **566**, 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.025>
- [4] Bai, B. and Li, J. (2014) Positive Effects of K<sup>+</sup> Ions on Three-Dimensional Mesoporous Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for HCHO Oxidation. *Acs Catalysis*, **4**, 2753-2762. <https://doi.org/10.1021/cs5006663>
- [5] Ahn, C.W., You, Y.W., Heo, I., *et al.* (2017) Catalytic Combustion of Volatile Organic Compound over Spherical-Shaped Copper-Manganese Oxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **47**, 439-445. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.018>
- [6] Cao, S., Fei, X., Wen, Y., *et al.* (2018) Bimodal Mesoporous TiO<sub>2</sub> Supported Pt, Pd and Ru Catalysts and Their Catalytic Performance and Deactivation Mechanism for Catalytic Combustion of Dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). *Applied Catalysis A: General*, **550**, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.006>
- [7] Spencer, M.S. (1985) Models of Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Pt on TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, **93**, 216-223. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90169-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90169-1)
- [8] Rui, Z., Tang, M., Ji, W., *et al.* (2017) Insight into the Enhanced Performance of TiO<sub>2</sub> Nanotube Supported Pt Catalyst for Toluene Oxidation. *Catalysis Today*, **297**, 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.055>
- [9] Zhao, S., Li, K., Jiang, S., *et al.* (2016) Pd-Co Based Spinel Oxides Derived from Pd Nanoparticles Immobilized on Layered Double Hydroxides for Toluene Combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 236-248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.001>
- [10] Feng, D., Rui, Z. and Ji, H. (2011) Monolithic-Like TiO<sub>2</sub> Nanotube Supported Ru Catalyst for Activation of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> to Syngas. *Catalysis Communications*, **12**, 1269-1273. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.011>
- [11] Zhang, N., Li, X., Guo, Y., *et al.* (2023) Crystal Engineering of TiO<sub>2</sub> for Enhanced Catalytic Oxidation of 1,2-Dichloroethane on a Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Environmental Science & Technology*, **57**, 7086-7096. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00165>
- [12] Jiang, Z.Z., Gu, D.M., Wang, Z.B., *et al.* (2011) Effects of Anatase TiO<sub>2</sub> with Different Particle Sizes and Contents on the Stability of Supported Pt Catalysts. *Journal of Power Sources*, **196**, 8207-8215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.063>
- [13] Wang, Y., Liu, S., Pei, C., *et al.* (2019) Modulating the Surface Defects of Titanium Oxides and Consequent Reactivity of Pt Catalysts. *Chemical Science*, **10**, 10531-10536. <https://doi.org/10.1039/C9SC03119G>
- [14] Wendt, S., Schaub, R., Matthiesen, J., *et al.* (2005) Oxygen Vacancies on TiO<sub>2</sub> (110) and Their Interaction with H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>: A Combined High-Resolution STM and DFT Study. *Surface Science*, **598**, 226-245. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.041>
- [15] Hatsukade, T., Kuhl, K.P., Cave, E.R., *et al.* (2014) Insights into the Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> on Metallic Silver Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 13814-13819. <https://doi.org/10.1039/C4CP00692E>
- [16] Bonanni, S., Ait-Mansour, K., Harbich, W., *et al.* (2014) Reaction-Induced Cluster Ripening and Initial Size-Dependent Reaction Rates for CO Oxidation on Pt<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub> (110)-(1 × 1). *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 8702-8707. <https://doi.org/10.1021/ja502867r>
- [17] Balmes, O., Prévot, G., Torrelles, X., *et al.* (2016) Diatomic Steps in Pt (997) Surfaces Are Better Catalysts than Monatomic Steps for the CO Oxidation Reaction near Atmospheric Pressure. *ACS Catalysis*, **6**, 1285-1291. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02526>
- [18] Wei, T., Zhao, X., Li, L., *et al.* (2022) Enhanced Formaldehyde Oxidation Performance of the Mesoporous TiO<sub>2</sub> (B)-Supported Pt Catalyst: The Role of Hydroxyls. *ACS Omega*, **7**, 25491-25501. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02490>
- [19] Shi, K., Wang, L., Li, L., *et al.* (2019) Mild Preoxidation Treatment of Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst and Its Enhanced Low Temperature Formaldehyde Decomposition. *Catalysts*, **9**, Article 694. <https://doi.org/10.3390/catal9080694>
- [20] Joung, H.J., Kim, J.H., Oh, J.S., *et al.* (2014) Catalytic Oxidation of VOCs over CNT-Supported Platinum Nanoparticles. *Applied Surface Science*, **290**, 267-273. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.066>
- [21] Liu, R., Tian, M., Shang, W., *et al.* (2022) Normal Temperature Catalytic Degradation of Toluene over Pt/TiO<sub>2</sub>. *Environmental Technology*, **43**, 2047-2058. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1864482>
- [22] Su, Y., Ji, K., Xun, J., *et al.* (2021) Catalytic Oxidation of Low Concentration Formaldehyde over Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **29**, 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.04.024>
- [23] Ge, Y., Fu, K., Zhao, Q., *et al.* (2019) Performance Study of Modified Pt Catalysts for the Complete Oxidation of Acetone. *Chemical Engineering Science*, **206**, 499-506. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.051>

- [24] Shi, Y., Qiao, Z., Liu, Z., *et al.* (2019) Cerium Doped Pt/TiO<sub>2</sub> for Catalytic Oxidation of Low Concentration Formaldehyde at Room Temperature. *Catalysis Letters*, **149**, 1319-1325. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02684-z>
- [25] Tu, L., Liu, R., Zhao, D., *et al.* (2021) PtPd/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature Toluene Oxidation. *Catalysis Surveys from Asia*, **25**, 389-398. <https://doi.org/10.1007/s10563-021-09335-7>
- [26] Park, K., Ye, B., Lee, M., *et al.* (2023) Sulfur-Resistance Properties of WS<sub>2</sub>-Added Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Selective Catalytic Oxidation. *Catalysis Today*, **411**, Article ID: 113955. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.016>
- [27] Mu, R., Fu, Q., Xu, H., *et al.* (2011) Synergetic Effect of Surface and Subsurface Ni Species at Pt-Ni Bimetallic Catalysts for CO Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 1978-1986. <https://doi.org/10.1021/ja109483a>
- [28] Arana, J., Ramirez De La Piscina, P., Llorca, J., *et al.* (1998) Bimetallic Silica-Supported Catalysts Based on Ni-Sn, Pd-Sn, and Pt-Sn as Materials in the CO Oxidation Reaction. *Chemistry of Materials*, **10**, 1333-1342. <https://doi.org/10.1021/cm970728n>
- [29] Xu, T., Liu, X., Zhu, T., *et al.* (2022) New Insights into the Influence Mechanism of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on Pt-W/Ti Catalysts for CO Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **12**, 1574-1585. <https://doi.org/10.1039/D1CY01984H>
- [30] Ro, I., Aragao, I.B., Brentzel, Z.J., *et al.* (2018) Intrinsic Activity of Interfacial Sites for Pt-Fe and Pt-Mo Catalysts in the Hydrogenation of Carbonyl Groups. *Applied Catalysis B: Environmental*, **231**, 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.058>
- [31] Jin, H., Zhou, H. and Zhang, Y. (2017) Insight into the Mechanism of CO Oxidation on WO<sub>3</sub> (001) Surfaces for Gas Sensing: A DFT Study. *Sensors*, **17**, 1898. <https://doi.org/10.3390/s17081898>
- [32] Wu, D., Lv, X., Ren, X., *et al.* (2023) Promotion Effects of Ce-Doping on Catalytic Oxidation of Ethane over Pt/Ce<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. *Catalysts*, **13**, 626. <https://doi.org/10.3390/catal13030626>
- [33] Hojo, H., Gondo, M., Yoshizaki, S., *et al.* (2021) Atomic and Electronic Structure of Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts and Their Relationship to Catalytic Activity. *Nano Letters*, **22**, 145-150. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03485>