

文章编号: 1001-3555(2024)01-0007-10

Al₂O₃ 负载 Pt 基催化剂表面动态变化的谱学研究

何念秋, 郑燕萍, 陈明树*

(厦门大学 化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 明确多相催化剂表面在反应过程的动态变化对催化剂的优化、设计有重要意义。我们通过控制 Pt 的不同负载量制备了一系列 Al₂O₃ 负载的 Pt/Al₂O₃ 催化剂, 利用 X-射线衍射、X-光电子能谱、球差扫描电镜、CO-探针的红外光谱、低能离子散射谱、程序升温氧化和拉曼光谱等研究 Pt/Al₂O₃ 的表面结构和反应过程中的变化, 以丙烷直接脱氢 (PDH) 反应为探针, 考察反应过程存在“诱导”期的表面动态变化, 特别是表面积碳、表面形貌、活性位点等的演化。进而与其催化反应性能关联, 发现 Pt 纳米粒子 (NP) 和团簇上丙烷易深度脱氢或断裂 C—C 键生成 CH₄ 的同时形成积碳、随后失去活性; 而孤立的 Pt 单原子位点 (SAC) 上不易生成积碳、是丙烯生成的关键活性位。

关键词: 表面动态过程; 原位表征; 丙烷脱氢; Pt 基催化剂; 单原子催化剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.002

多相催化剂的活性中心多由纳米颗粒、纳米团簇甚至单原子组成, 纳米颗粒上的原子位通常是不均匀的, 且受粒径大小、形状和化学环境等差异性因素的影响^[1-8], 载体的性质也会影响活性金属的粒径和金属与载体的相互作用, 导致同时存在多种活性中心位, 从而具有不同催化活性和选择性^[9-10]。明确催化剂活性位本质和构效关系是多相催化研究的瓶颈难题, 由于多相催化反应基本上发生在催化剂的最表面, 从原子/分子水平认识真实表面结构和动态变化对催化剂的设计和优化至关重要, 特别是应用原位和准原位技术实时跟踪催化剂的表面动态变化^[11-16]。

丙烯是一种重要的化工原料, 目前主要由石脑油、原油副产品等的裂化获得。随着丙烯需求日益增大, 丙烷直接脱氢 (PDH) 逐渐成为另一重要途径^[11, 17-22]。目前国内的丙烷脱氢制丙烯的催化剂和配套生产工艺完全依赖进口, Pt-和 CrO_x 基催化剂是 PDH 工业过程已有的两大类催化剂, 具有良好活性, 但均易失活、需频繁再生。CrO_x 基催化剂主要用于 Catofin 技术, 工业过程中每 20~30 min 再生一次, 不仅操作费用高且精密阀门受损严重, 同时铬的毒性致使催化剂废去物处理困难; Pt-基催化剂主要用于 Oleflex 技术, 工业催化剂每 7 d 需要通过氧氯过程再生, 氯气不仅腐蚀设备且对环境造成危害, 又

因其价格昂贵, 仍需要进一步优化以提高其稳定性和降低 Pt 用量^[23-25]。Pt-基催化剂也广泛应用于氧化、脱氢、加氢、异构、重整、裂解等催化反应工业过程中, 也是很多重要的电化学过程的高效电极, 如可持续能源转化系统电极^[3-6, 13, 26-30]。明确 Pt 基催化剂的构效关系 (如 PDH)、失活机制和 Pt 的再分散等, 对高效 Pt 基催化剂的设计具有重要意义^[31-36]。近年来 Pt-基催化剂的研制仍着重于低负载量、高分散性、高稳定性、均匀表面中心位以具有高目标产物选择性, 特别是单原子 Pt 位点催化剂的设计和研制^[13, 20-26, 29-33, 35-41]。

采用表面灵敏的低能离子散射谱 (LEIS) 和以 CO 为探针的原位红外光谱 (CO-FTIR), 并结合 X-射线衍射 (XRD)、球差扫描电镜 (HAADF-STEM)、X-光电子能谱 (XPS)、程序升温氧化 (TPOC) 和 Raman 光谱等表征手段, 以单组分催化剂作为模型体系, 系统研究 Al₂O₃ 负载的 Pt-基催化剂在丙烷脱氢反应过程中的表面动态变化和 Pt 的分散等, 以期明确催化剂失活和再生机制。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

片状 γ -Al₂O₃ 载体的制备: 称取 37.5 g Al(NO₃)₃·

收稿日期: 2023-09-21; 修回日期: 2023-10-16。

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFB0606401, 2021YFA1502801) 和国家自然科学基金 (22132004, 12241502)(National Key Research and Development Program of China(2020YFB0606401, 2021YFA1502801) and National Natural Science Foundation of China (22132004, 12241502))。

作者简介: 何念秋 (1996-), 硕士研究生, 主要研究方向为多相催化, E-mail: 1917740001@qq.com(He Nian-qiu(1996-), master degree candidate, mainly engaged in research of hetero- geneous catalysis, E-mail: 1917740001@qq.com)。

* 通信联系人, E-mail: chenms@xmu.edu.cn。

9H₂O 和 5.4 g 尿素于高压釜的内胆中, 再加 60 mL 去离子水, 搅拌 20 min, 在 100 °C 反应 48 h. 反应后抽滤获得固态物经 80 °C 干燥 12 h, 再在马弗炉中 600 °C 煅烧 2 h, 马弗炉升温速度为 1 °C·min⁻¹.

不同 Pt 负载量 (质量分数)Pt/Al₂O₃ 催化剂的制备: 用浸渍法制备, 以氯铂酸作为 Pt 的前驱盐. 量取不同体积的氯铂酸溶液于 30 mL 坩埚中, 再加去离子水至一定体积, 各加入 1 g 所合成的 γ -Al₂O₃ 载体, 并连续搅拌 4 h 后于 80 °C 烘干, 于 80 °C 干燥 8 h,

丙烷转化率 X (C₃H₈/ %):

$$X(\text{C}_3\text{H}_8/\%) = 1 - \frac{n(\text{C}_3\text{H}_8)}{[n(\text{CH}_4) - n(\text{C}_2\text{H}_6) - n(\text{C}_2\text{H}_4)]/2 + n(\text{C}_2\text{H}_6) + n(\text{C}_2\text{H}_4) + n(\text{C}_3\text{H}_8) + n(\text{C}_3\text{H}_6)} \times 100\%$$

丙烯选择性 S (C₃H₆/ %):

$$S(\text{C}_3\text{H}_6/\%) = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_6)}{[n(\text{CH}_4) + 2n(\text{C}_2\text{H}_6) + 2n(\text{C}_2\text{H}_4)]/3 + n(\text{C}_3\text{H}_6)} \times 100\%$$

式中 $n(\text{CH}_4)$ 、 $n(\text{C}_2\text{H}_4)$ 、 $n(\text{C}_2\text{H}_6)$ 、 $n(\text{C}_3\text{H}_6)$ 、 $n(\text{C}_3\text{H}_8)$ 分别为反应尾气色谱分析对应 CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈ 组分的相对物质量, 又因 C₂H₄ 和 C₂H₆ 的量很少, 物种平衡主要考虑总碳原子数, 同时兼顾氢原子数, 如 C₃H₈ 裂解可以生成一分子 CH₄ 加一分子 C₂H₄ 或 C₂H₆ (反应气氛有氢气), 也可生成两分子 CH₄ 加一个碳, C₂H₄、C₂H₆ 的生成则仅考虑加一个碳.

1.3 催化剂的表征

X-射线粉末衍射仪 (XRD) 测试采用 Ulitima-IV 仪器, 以 Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 为光源, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 10°~90°, 扫描速度 5 (°)·min⁻¹. HAADF-STEM 测试用 Thermo Scientific, Themis Z 仪器. 显微 Raman 光谱测试用英国 Renishaw in via 显微拉曼光谱仪, 采用 254 nm 激光光源. 反应后催化剂的程序升温氧化 (TPOC) 尾气用 RGA 4 级杆小型质谱仪 Hiden Analytical QIC-20 在线检测 CO₂、CO 和 H₂O 信号, 催化剂用量 20 mg, 氧化气体为 5% O₂/Ar 混合气 (体积比, 20 mL·min⁻¹), 升温速率 20 °C·min⁻¹. 原位红外光谱实

再在马弗炉中 500 °C 煅烧 2 h, 升温速度为 10 °C·min⁻¹. 制成的 5 个催化剂标记为: 0.05%Pt/Al₂O₃、0.1%Pt/Al₂O₃、0.5%Pt/Al₂O₃、1%Pt/Al₂O₃ 和 3%Pt/Al₂O₃.

1.2 催化剂的活性评价

丙烷脱氢反应装置为常压固定床反应器, 催化剂经研磨、压片、破碎、过筛 (粒径 0.450~0.280 mm), 装入石英反应管, 反应产物用配有 FID 检测器的 FULI GC 9790 型气相色谱仪分析.

验 (CO-FTIR) 用 Thermo Nicolet Nexus 型傅里叶红外光谱仪, 扫描范围 4 000~1 000 cm⁻¹, 每张谱图重复扫描 64 次, 采用自制的石英衬底不锈钢透射原位样品池, 将 25 mg 样品压成片装入原位池中, 分别用 H₂ 还原、及随后的丙烷处理, 再分别用 He 吹扫后测背景谱, 然后通入 CO/He 混合气至 CO 吸附饱和后测谱, 并扫 He 吹扫后的谱图^[14, 42-43]. X 射线光电电子能谱 (XPS) 测试用德国 Omicron 公司的 X-射线光电电子能谱仪, 采用 SPHERA 能量分析器和 XM1000MK 单色化 X 射线源 (Al K $\alpha=1\ 486.6\ \text{eV}$); 低能离子散射谱测试 (HS-LEIS) 用德国 IONTOF 产的 Qtac¹⁰⁰ 谱仪, 样品可在自主设计的准原位池中不同气氛、温度下处理^[44-45].

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

不同 Pt 负载量 (质量分数)Pt/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 衍射图, 仅显示对应 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰 (图 1(a)), 表明 Pt 在载体上分散较好. 载体 Al₂O₃

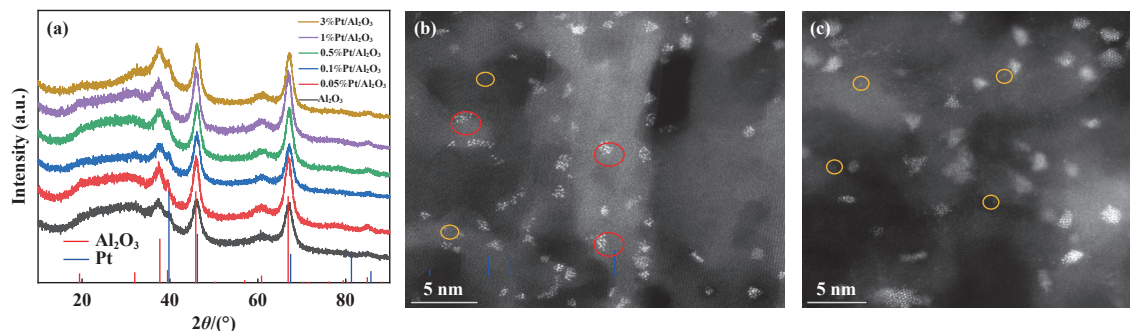


图 1 不同 Pt 负载量的 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 (a) XRD 图, (b) 0.5% 和 (c) 3% 的 HAADF-STEM 电镜图

Fig.1 XRD patterns (a) and HAADF-STEM images ((b) 0.5%, (c) 3%) of Pt/Al₂O₃ catalysts with different Pt loadings

和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (负载量从低到高) 的比表面积分别约为 235、238、228、214、209 和 210 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 随 Pt 负载量增加略有下降. 用 HAADF-STEM 球差电镜^[46-47] 观察 0.5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的形貌 (图 1), 发现 Pt 单原子和 Pt 纳米粒子 (含团簇) 共同存在, 0.5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有较多的 Pt 单原子, 而 3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂则以 Pt 纳米粒子 (含团簇) 为主.

2.2 催化剂的活性评价

不同 Pt 负载量的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷脱氢反应 (PDH) 性能测试结果如图 2 所示. 载体 Al_2O_3

的 PDH 催化活性很低, 初始丙烷转化率仅为 3%; 当负载极少量的 Pt 时 (0.05%), 初始丙烷转化率上升为 14%, 初始丙烯选择性高达 91%, 初始甲烷选择性为 7.2%; 当 Pt 负载量为 0.1% 时, 初始丙烷转化率上升至 18%, 随后逐渐下降, 丙烯选择性为 90%~92%; 当负载 0.5% 的 Pt 时, 初始丙烷转化率上升到 62%, 初始丙烯选择性为 57%, 随后上升至 92%; 当 Pt 负载量为 1% 和 3% 时, 初始丙烷的转化率均高达 100%、初始气相产物全部为甲烷, 随着反应的进行丙烷的转化率下降、甲烷的选择性下降、而丙烯的选择性升高并逐步达到 90%. 这一阶段可

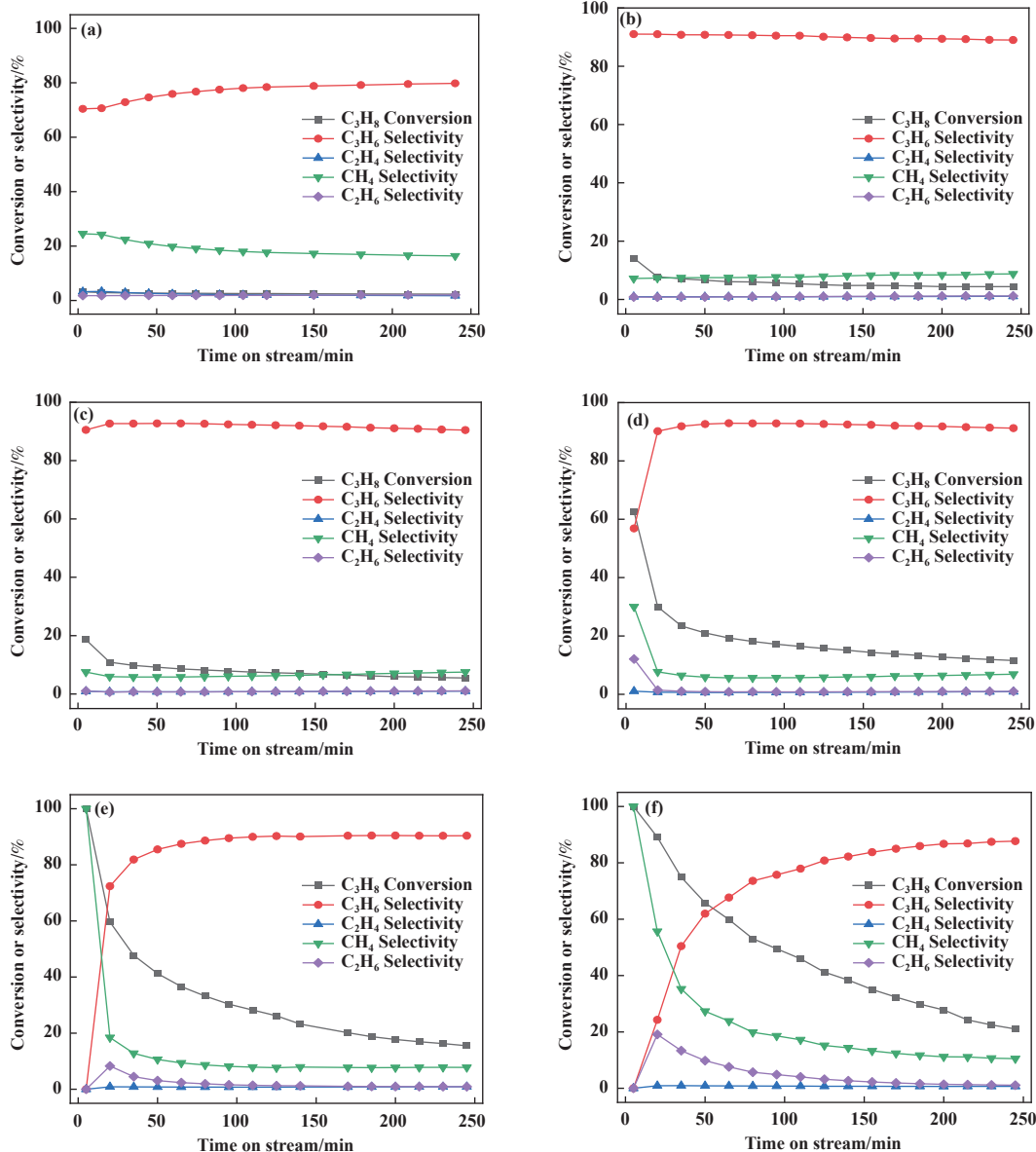


图 2 不同 Pt 负载量的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 PDH 性能

Fig.2 PDH performance of the $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Pt loadings

(a) Al_2O_3 ; (b) 0.05%; (c) 0.1%; (d) 0.5%; (e) 1%; (f) 3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

称为催化剂的“诱导”阶段,该“诱导”阶段过程随 Pt 负载量增大而增长,“诱导期”最初阶段气相产物主要是甲烷.反应 4 h 后载体 Al_2O_3 和 0.05%、0.1%、0.5%、1%、3% 负载量的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷转化率分别约为 2%、4%、6%、12%、15%、21%,随 Pt 负载量的增加而增大,但 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性仍随反应的进行有较大的下降幅度.从 PDH 性能随 Pt 负载量的变化表明了 Pt 是 PDH 的活性中心,这种在反应初期活性的快速下降是 Pt-基催化剂上丙烷脱氢反应的普遍现象,为了提高其稳定性多通过研制特定催化活性位或添加其

它组分等以期抑制积碳生成和延缓 Pt 组分的烧结^[11, 17-18, 20, 23-25, 32-36, 48].考虑甲烷(CH_4)的 C:H 原子比为 1:4、而丙烷(C_3H_8)的为 3:8,大量甲烷的生成必然伴随表面的积碳.从诱导过程 PDH 性能的变化可以推测大量积碳沉积覆盖了表面的高活性位,进而提高丙烯的选择性.

2.3 催化剂的表面动态变化

进而对反应后催化剂可能的积碳进行分析.1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 500 °C 还原 1 h,其 XPS 全谱图(图 3(a))显示主要有 Pt、Al、O 3 种元素、表面 C 的含量几乎检测不到;当该催化剂在丙

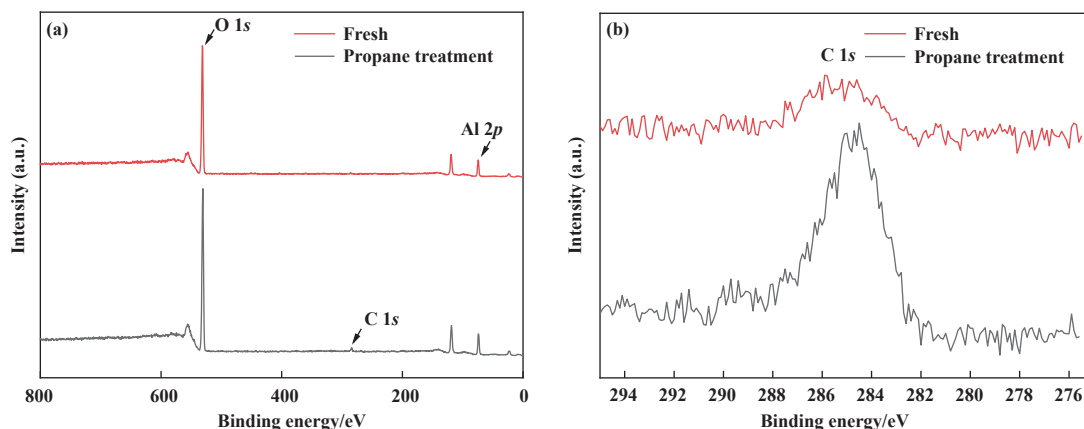


图 3 催化剂 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 丙烷处理前后的 XPS 全谱图 (a) 和 C 1s 图 (b)

Fig.3 XPS full spectra (a) and C 1s spectra (b) of 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst before and after propane treatment

烷和氮气混合气 ($4 + 16 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 600 °C 处理 10 min, XPS 谱图(图 3(a), (b))在 284.6 eV 处对应于 C 1s 的峰出现,证明丙烷处理产生了表面积碳^[2-3].

0.5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂经过 PDH 催化反应 4 h 后的 Raman 谱图(图 4)中位于 ~ 1330 和 $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的两个峰,分别

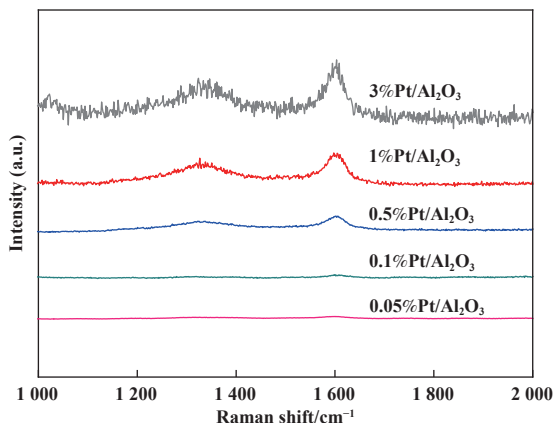


图 4 不同 Pt 负载量的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 Raman 光谱图

Fig.4 Raman spectra of the $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts after 4 h propane reaction

对应碳材料的 D 和 G 峰, D 峰的出现和比较宽的两个峰,表明所生成的积碳有序性差、且可能含有与氢键连的碳^[48].

接着通过程序升温氧化燃烧表面积碳 (TPOC) 来分析 PDH 反应之后催化剂的积碳、及可能含碳物种^[49-50],图 5(a), (b) 显示在 400~600 °C 区间检测的 CO_2 和 CO 信号均有两个峰、而 H_2O 仅有一个峰比较明显, CO 和 CO_2 相近的峰形状表明 CO 信号可能来于 CO_2 碎片化物种, H_2O 的峰和 CO_2 第 1 个信号峰变化趋势相近说明了 CO_2 在 452 °C 的峰为碳氢化合物的氧化峰、在 523 °C 的峰为石墨碳的氧化峰. TPOC 结果和 Raman 结果都证明了积碳含碳氢化合物和石墨碳两种,而且 Pt 的负载量越高,积碳量越多.

催化剂活性位点的认识对理解催化反应过程至关重要,我们通过 CO 为探针分子的原位红外光谱 (CO-FTIR) 研究 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 PDH 过程中的动态变化(图 6).图 6(a), (b), (c) 中每一幅图的底部一条谱线为不同 Pt 负载量催化剂经还原后的 CO 吸附

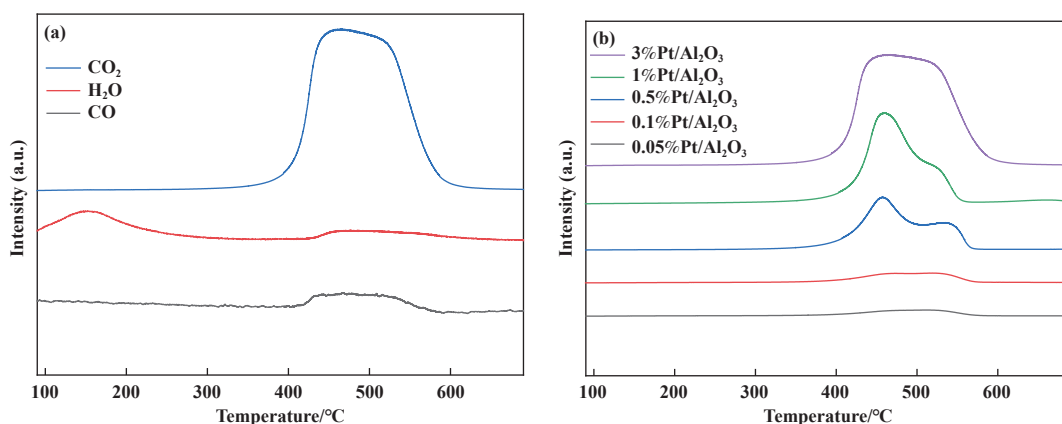


图 5 (a) 3%Pt/ Al_2O_3 催化剂 PDH 反应后的 TPOC 图; (b) 不同 Pt 负载量的 Pt/ Al_2O_3 催化剂 PDH 反应后的 CO_2 -TPOC 信号图

Fig.5 (a) TPOC of the 3%Pt/ Al_2O_3 catalyst after PDH reaction; (b) CO_2 -TPOC of the spent Pt/ Al_2O_3 catalysts with different Pt loadings

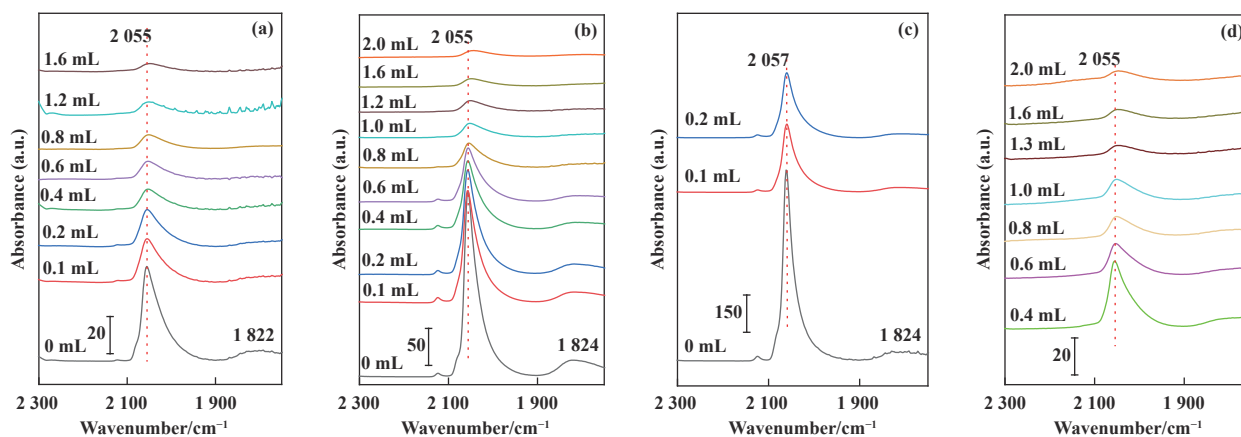


图 6 催化剂 0.5%Pt/ Al_2O_3 (a); 1%Pt/ Al_2O_3 (b); 3%Pt/ Al_2O_3 (c) 和 (d) 丙烷脉冲处理的 CO-FTIR 谱图

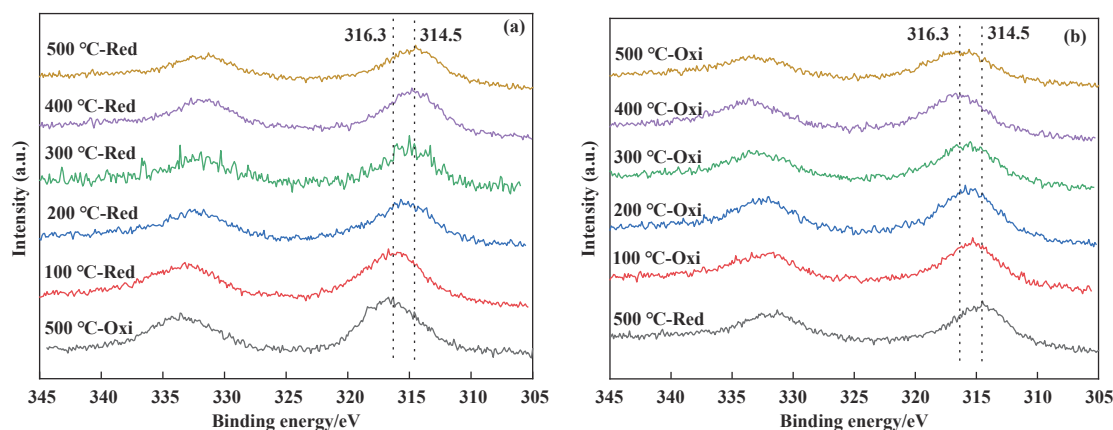
Fig.6 CO-FTIR spectra for propane pulse treatment on catalyst 0.5%Pt/ Al_2O_3 (a); 1%Pt/ Al_2O_3 (b); 3%Pt/ Al_2O_3 (c) and (d)

谱图, 在 $\sim 2055\text{ cm}^{-1}$ 出现一个很强的吸附峰, 2125 和 $\sim 1824\text{ cm}^{-1}$ 出现弱的吸附峰. 据文献报道氧化铝负载的 Pt 催化剂上 CO 吸附振动峰 (ν_{CO}): $2020\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 为 Pt^0 上的端式吸附峰, $\sim 2125\text{ cm}^{-1}$ 为 Pt^{2+} —CO 端式吸附峰, $1820\sim 2020\text{ cm}^{-1}$ 为纳米 Pt 上的桥式吸附峰^[3, 51-53]. 不同催化剂在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 进行丙烷脉冲处理后 (图 6), 端式吸附峰强度逐渐降低直至稳定, 而桥式吸附峰和 Pt^{2+} —CO 端式峰强度逐渐降低直至消失, ν_{CO} 峰强度随丙烷脉冲量下降幅度与 Pt 负载量有关, 负载量越高下降越慢、且达到稳定需要的丙烷量也越大, 如 0.5%Pt/ Al_2O_3 的丙烷量约为 0.4 mL, 1%Pt/ Al_2O_3 约为 1.0 mL, 3%Pt/ Al_2O_3 需要 1.3 mL 以上. 这些结果表明脉冲丙烷后表面形成积碳、且覆盖在活性组分 Pt 表面, 导致 CO 吸附峰强度大幅度下降.

电镜结果显示 Pt/ Al_2O_3 催化剂中 Pt 单原子和 Pt 纳米粒子 (含团簇) 共同存在, 前者的 CO 吸附仅

有端式吸附、后者可以有端式和桥式/穴位吸附模式, 脉冲丙烷后端式吸附峰强度下降至一稳定值、而桥式/穴位吸附峰强度减弱直至消失, 表明 Pt 单原子上较不易形成积碳、而纳米粒子上易形成积碳. 产生的积碳使丙烷转化率降低而丙烯的选择性提高, Pt 单原子仍然暴露作为丙烯生成的高选择性活性中心. 综合前面的表征手段验证了“诱导”阶段会产生积碳, CO-FTIR 表明生成的积碳覆盖在 Pt 表面, 又高 Pt 负载量的催化剂具有较多的纳米粒子 (含团簇)、有较高的初活性、活性下降较快, 所以推测 Pt 纳米粒子 (含团簇) 上发生了深度脱氢或 C—C 键的断裂形成了积碳, 且积碳覆盖在了 Pt 纳米粒子 (含团簇) 的表面.

用准原位 XPS 探究了 3%Pt/ Al_2O_3 催化剂在氧化-还原循环过程中的价态变化 (图 7). 每个温度点的还原和氧化处理分别用纯 H_2 和空气在原地池中处理 1 h, 元素的结合能用 Al 2p 峰做定标, 因为 Pt

图 7 催化剂 3%Pt/Al₂O₃ 的 XPS Pt 4d_{5/2} 图

(a) 500 °C 氧化后的程序升温还原处理; (b) 500 °C 还原后的程序升温氧化处理

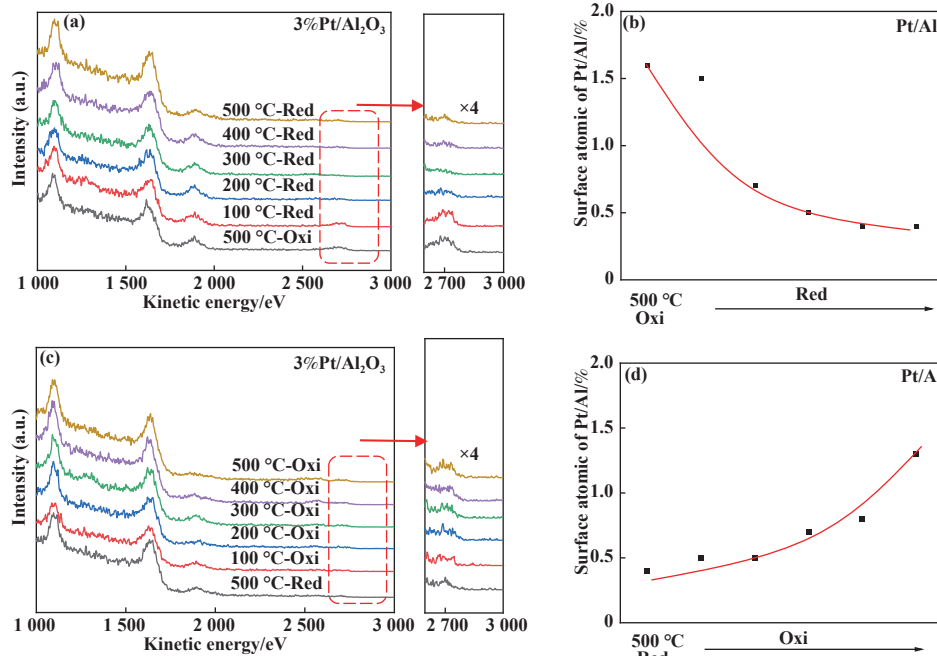
Fig.7 XPS Pt 4d_{5/2} spectra of the 3%Pt/Al₂O₃ catalyst

(a) Temperature-programmed reduction of the 500 °C oxidation sample; and (b) Temperature-programmed oxidation of the 500 °C reduction sample

的 XPS 最灵敏峰 Pt 4f 和载体 Al 2p 峰重叠, 故检测其次强峰 Pt 4d_{5/2} 的峰. 根据文献报道 PtO_x 物种的 4d_{5/2} 结合能约 316.3 eV, Pt⁰ 为 314.5 eV^[54]. 图 7(a) 为 500 °C 氧化后程序升温还原的 XPS 图, 经 200 °C 还原后 Pt 4d_{5/2} 峰的结合能从 316.3 eV 逐渐向低结合能偏移, 经 500 °C 还原后为 314.5 eV, 表明 PtO_x 逐渐被氢气还原为 Pt⁰. 图 7(b) 为 500 °C 还原后催

化剂程序升温氧化的 XPS 图, 发现经 100 °C 氧化后 Pt 4d_{5/2} 峰的结合能从 314.5 eV 逐渐向高结合能偏移, 经 500 °C 氧化后为 316.3 eV, 表明 Pt⁰ 被氧化为 PtO_x.

低能离子散射谱 (HS-LEIS) 因采用低能量离子与表面作用, 仅检测固体材料最表面层元素的信息^[43-44]. 如图 8 为 3%Pt/Al₂O₃ 催化剂在氧化-还原

图 8 催化剂 3%Pt/Al₂O₃ 的 HS-LEIS 谱图

(a) 500 °C 氧化后的程序升温还原处理; (b) Pt/Al 原子比; (c) 500 °C 还原后的程序升温氧化处理; (d) Pt/Al 原子比

Fig.8 HS-LEIS spectra of the 3%Pt/Al₂O₃ catalyst

(a) Temperature-programmed reduction of the 500 °C oxidation sample; (b) surface Pt/Al ratio; (c) Temperature-programmed oxidation of the 500 °C reduction; (d) surface Pt/Al ratio

循环过程中最表面的元素组成变化, 催化剂在 500 °C 用空气氧化后从 100 °C 程序升温还原的过程中, 表面 Pt 的信号随着还原温度的升高而逐渐减弱(图 8(a)), 直观体现在表面 Pt/Al 原子比的连续降低(图 8(b)), 从 500 °C 氧化后的 1.6% 降到 500 °C 还原后的 0.4%。这些结果表明氧化态 PtO_x 在催化剂表面分散较好, 还原的过程中分散的 PtO_x 被 H_2 还原为 Pt^0 并发生团聚, 使其分散度降低。进而将 500 °C 还原后的催化剂在空气中程序升温氧化处理(图 8(c), (d)), 发现随着氧化温度的升高催化剂表面 Pt 的信号逐渐增强、Pt/Al 比增大, 经过 500 °C 氧化后 Pt/Al 升至 1.3%, 表明氧化处理可以使 Pt 在催化剂表面再分散, 还原时的团聚和氧化时的再分散几乎是一个可逆的过程。

3 结论

基于原位或准原位表征技术研究浸渍法制备的不同 Pt 负载量的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在丙烷脱氢反应过程的动态变化, 发现丙烷脱氢反应初期存在一个诱导期, 该过程中丙烷转化率大幅度下降、丙烯选择性大大提高。XRD、HAADF-STEM 结果表明表面 Pt 单原子和纳米粒子(含团簇)共存, XPS 测试发现诱导期中表面生成大量积碳, TPOC 和 Raman 结果表明含石墨碳和碳氢化合物碳两种碳物种, CO-FTIR 和 LEIS 结果表明积碳主要落在 Pt 纳米粒子(含团簇)上。这些结果表明 Pt 纳米粒子(含团簇)上更易发生 C—C 键断裂生成表面积碳、和甲烷, 而单原子 Pt 位点不易生成积碳, Pt 纳米粒子(含团簇)上的积碳抑制了丙烷的过度活化和 C—C 键断裂, 提高丙烯的生成选择性。因此 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上丙烷脱氢是一个结构敏感反应、产物的选择性与 Pt 的尺寸有关。氧化处理可以使 Pt 在 Al_2O_3 上较好的分散, 也表明氧化处理是一种可以使负载贵金属再分散或再生的方法。

参考文献:

- [1] Xiong H, Datye A K, Wang Y. Thermally stable single-atom heterogeneous catalysts[J]. *Adv Mater*, 2021, **33**(50): 2004319.
- [2] a. Nguyen L, Tao F F, Tang Y, *et al.* Understanding catalyst surfaces during catalysis through near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(12): 6822–6905.
b. He Shan(何珊), Wang Wei-lu(王玮璐), Peng Xiang(彭香), *et al.* Research progress of selective oxidation of glycerol to 1, 3-dihydroxyacetone by heterogeneous catalysis. (多相催化生物甘油选择性氧化制取 1, 3-二羟基丙酮的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(6): 571–583.
- [3] Chen M S, Zheng Y P, Wan H L. Kinetics and active surfaces for CO oxidation on Pt-group metals under oxygen rich conditions[J]. *Topic Catal*, 2013, **56**(15/17): 1299–1313.
- [4] Chen G X, Zhao Y, Fu G, *et al.* Interfacial effects in iron-nickel hydroxide- platinum nanoparticles enhance catalytic oxidation[J]. *Science*, 2014, **344**(6183): 495–499.
- [5] Sun M M, Fu Q, Gao L J, *et al.* Catalysis under shell: improved CO oxidation reaction confined in Pt@h-BN core-shell nanoreactors[J]. *Nano Res*, 2017, **10**(4): 1403–1412.
- [6] Wang Y, Ren P J, Hu J T, *et al.* Electron penetration triggering interface activity of Pt-graphene for CO oxidation at room temperature[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 5814.
- [7] Huang W J, Lin N, Xie X W, *et al.* NO Reduction on Cu-based model catalysts studied by *in-situ* IRAS[J]. *Chin J Chem*, 2022, **40**(11): 1267–1274.
- [8] Feng Xiao-qin(冯晓庆), Liang Jin-hu(梁金虎), Xiao Chao(肖超). DRIFTS characterization of charge state of surface site in Au/SBA-15 (Au/SBA-15 表面位点的红外光谱表征)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 326–333.
- [9] Xie C L, Niu Z Q, Kim D, *et al.* Surface and interface control in nanoparticle catalysis[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(2): 1184–1249.
- [10] Li Xiao-kun(李晓坤), Ma Dong-dong(马冬冬), Zheng Yan-ping(郑燕萍), *et al.* Performance of CO oxidation over highly dispersed gold catalyst on $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ composite support ($\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ 复合载体上高分散 Au 催化剂的 CO 氧化性能)[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2015, **31**(9): 1753–1760.
- [11] a. Nakaya Y, Hirayama J, Yamazoe S, *et al.* Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 2838.
b. Song Shao-jia(宋少佳), Zhang Xuan(张璇), Chen Yi-shuang(陈怡爽), *et al.* Structural-activity relationship of indium-based catalysts for CO_2 oxidative propane dehydrogenation(In 基二氧化碳氧化丙烷脱

- 氢催化剂的研究[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 338–346.
- [12] Chen M S, Goodman D W. The structure of catalytically active gold on titania[J]. *Science*, 2004, **306**(5694): 252–255.
- [13] Chen X N, Chen J Y, Zhao Y, *et al.* Effect of Dispersion on catalytic performance of supported Pt catalysts for CO oxidation[J]. *Chin J Catal*, 2012, **33**(12): 1901–1905.
- [14] Weng X F, Yang S L, Ding D, *et al.* Applications of *in situ* wide spectral range infrared absorption spectroscopy for CO oxidation over Pd/SiO₂ and Cu/SiO₂ catalysts[J]. *Chin J Catal*, 2022, **43**(8): 2001–2009.
- [15] Zhu B E, Meng J, Yuan W T, *et al.* Reshaping of metal nanoparticles under reaction conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(6): 2171–2180.
- [16] Chen Ming-shu(陈明树). Toward understanding the nature of the active sites and structure-activity relationships of heterogeneous catalysts by model catalysis studies (催化剂活性位本质和构效关系的模型催化研究) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2017, **33**(12): 2424–2437.
- [17] Feng F S, Zhang H Y, Chu S Q, *et al.* Recent progress on the traditional and emerging catalysts for propane dehydrogenation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2023, **118**: 1–18.
- [18] Chen S, Chang X, Sun G D, *et al.* Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, **50**(5): 3315–3354.
- [19] Zhang N, Shan Y, Song J X, *et al.* Dendritic mesoporous silica nanoparticle supported PtSn catalysts for propane dehydrogenation[J]. *Int J Mol Sci*, 2022, **23**(21): 12724.
- [20] Yang F W, Zhang J, Shi Z B, *et al.* Advanced design and development of catalysts in propane dehydrogenation[J]. *Nanoscale*, 2022, **14**(28): 9963–9988.
- [21] Chen Ming-shu(陈明树), Weng Wei-zheng(翁维正), Wan Hui-Lin(万惠霖), *et al.* Propane oxidative dehydrogenation over supported vanadia-base catalysts: The influence of acid-base and redox properties over catalytic performance(负载型钒基催化剂上丙烷的氧化脱氢-酸碱性及氧化还原性质对催化性能的影响)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 1998, **19**(6): 542–545.
- [22] Sattler J J H B, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, *et al.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides[J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(20): 10613–10653.
- [23] Hu Zhong-pan(胡忠攀), Yang Dan-dan(杨丹丹), Wang Zheng(王政), *et al.* State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene (丙烷直接脱氢催化剂的研究进展)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2019, **40**(9): 1233–1254.
- [24] Xu Zhi-kang(徐志康), Huang Jia-lu(黄佳露), Wang Yan-hai(王延海), *et al.* Advances in catalysts for propane dehydrogenation to propylene (丙烷脱氢制丙烯催化剂的研究进展)[J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2021, **40**(4): 1893–1916.
- [25] Martino M, Meloni E, Festa G, *et al.* Propylene synthesis: recent advances in the use of Pt-based catalysts for propane dehydrogenation reaction[J]. *Catalyst*, 2021, **11**(9): 1070.
- [26] He T O, Wang W C, Shi F L, *et al.* Mastering the surface strain of platinum catalysts for efficient electrocatalysis[J]. *Nature*, 2021, **598**(7879): 76–81.
- [27] Lan X C, Wang T F. Highly selective catalysts for the hydrogenation of unsaturated aldehydes: A review [J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(4): 2764–2790.
- [28] Wang J, Yang M, Wang A Q. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol over Pt-W based catalysts[J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(9): 1311–1319.
- [29] Zhang H T, Fang S Y, Hu Y H. Recent advances in single-atom catalysts for CO oxidation[J]. *Catal Rev Sci Eng*, 2022, **64**(3): 491–532.
- [30] Shi X W, Dai C, Wang X, *et al.* Protruding Pt single-sites on hexagonal ZnIn₂S₄ to accelerate photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 1287.
- [31] Chen S, Pei C L, Sun G D, *et al.* Nanostructured catalysts toward efficient propane dehydrogenation[J]. *Acc Mater Res*, 2020, **1**(1): 30–40.
- [32] Zhu J, Yang M L, Yu Y D, *et al.* Size-dependent reaction mechanism and kinetics for propane dehydrogenation over Pt catalysts[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(11): 6310–6319.
- [33] Zhang W, Wang H Z, Jiang J W, *et al.* Size dependence of Pt catalysts for propane dehydrogenation: from atomically dispersed to nanoparticles[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(21): 12932–12942.
- [34] Wang J L, Chang X, Chen S, *et al.* On the role of Sn segregation of Pt-Sn catalysts for propane dehydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(8): 4401–4410.
- [35] Song M X, Zhang B F, Zhai Z W, *et al.* Highly dispersed Pt stabilized by ZnO_x-Si on self-pillared zeolite nanosheets for propane dehydrogenation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2023, **62**(9): 3853–3861.

- [36] Ma Y, Song S J, Liu C C, *et al.* Germanium-enriched double-four-membered-ring units inducing zeolite-confined subnanometric Pt clusters for efficient propane dehydrogenation[J]. *Nat Catal*, 2023, **6**(6): 506–518.
- [37] Zhang B F, Li G Z, Liu S B, *et al.* Boosting propane dehydrogenation over PtZn encapsulated in an epitaxial high-crystallized zeolite with a low surface barrier[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(2): 1310–1314.
- [38] Li Yun-xia(李云霞), Wei Zi-dong(魏子栋), Zhao Qiao-ling(赵巧玲), *et al.* Preparation of Pt/Graphene catalyst and its catalytic performance for oxygen reduction (石墨烯负载 Pt 催化剂的制备及催化氧还原性能)[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2011, **27**(4): 858–862.
- [39] Li Xiao-yun(李晓芸), Ma Ding(马丁), Bao Xin-he(包信和). Dispersion of Pt catalysts supported on activated carbon and their catalytic performance in methylcyclohexane dehydrogenation (不同活性炭上 Pt 催化剂的分散性及其在甲基环己烷脱氢反应中的催化性能)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2007, **29**(3): 259–263.
- [40] Ji S F, Chen Y J, Wang X L, *et al.* Chemical synthesis of single atomic site catalysts[J]. *Chem Rev*, 2020, **20**(21): 11900–11955.
- [41] Guo Y, Wang M L, Zhu Q J, *et al.* Ensemble effect for single-atom, small cluster and nanoparticle catalysts[J]. *Nat Catal*, 2022, **5**(9): 766–776.
- [42] Weng X F, Yuan X, Li H, *et al.* The study of the active surface for CO oxidation over supported Pd catalysts[J]. *Sci China: Chem*, 2015, **58**(1): 174–179.
- [43] Li H, Weng X F, Tang Z Y, *et al.* Evidence of the encapsulation model for strong metal-support interaction under oxidized conditions: A case study on $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ for CO oxidation by *in situ* wide spectral range infrared reflection adsorption spectroscopy[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(11): 10156–10163.
- [44] Huang J J, Song Y Y, Ma D D, *et al.* The effect of the support on the surface composition of PtCu alloy nanocatalysts: *in situ* XPS and HS - LEIS studies[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(7): 1229–1236.
- [45] Li Y Y, Hu J, Ma D D, *et al.* Disclosure of the surface composition of TiO_2 supported gold-palladium bimetallic catalysts by high-sensitivity low-energy ion scattering spectroscopy[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(3): 1790–1795.
- [46] Liu Jing-yue(刘景月). Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy in single-atom catalysis: probing the catalytic active centers (球差校正扫描透射电子显微镜 (ac-STEM) 探测单原子催化中的活性中心)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2017, **38**(9): 1460–1472.
- [47] Gao Y, Yang B, Fu Q, *et al.* *In situ* identification of the metallic state of Ag nanoclusters in oxidative dispersion[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 1406.
- [48] Weng Wei-zheng(翁维正), Luo Chun-rong(罗春容), Li Jian-mei(李建梅), *et al.* *In situ* Time-resolved FTIR and Raman characterizations of the partial oxidation of methane to synthesis gas over Ir/ SiO_2 catalyst (Ir/ SiO_2 上甲烷部分氧化制合成气反应的原位时间分辨红外和原位 Raman 光谱表征) [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报) 2004, **62**(18): 1853–1857.
- [49] Wang H Z, Sun L L, Sui Z J, *et al.* Coke formation on Pt-Sn/ Al_2O_3 catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(26): 8647–8654.
- [50] Alcala R, Dean D P, Chavan I, *et al.* Strategies for regeneration of Pt-alloy catalysts supported on silica for propane dehydrogenation[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2023, **658**: 119157.
- [51] Kale M J, Christopher P. Utilizing quantitative *in situ* FTIR spectroscopy to identify well-coordinated Pt Atoms as the active site for CO oxidation on Al_2O_3 -supported Pt catalysts[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(8): 5599–5609.
- [52] Kocemba I, Śmiechowicz I, Jędrzejczyk M, *et al.* High catalytic activity of Pt/ Al_2O_3 catalyst in CO oxidation at room temperature—A new insight into strong metal-support interactions[J]. *Catalysts*, 2021, **11**(12): 1475.
- [53] Carosso M, Fovanna T, Ricchebuono A, *et al.* Gas phase vs. liquid phase: Monitoring H_2 and CO adsorption phenomena on Pt/ Al_2O_3 by IR spectroscopy[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**(4): 1359–1367.
- [54] Choi Y S, Kim J R, Hwang J H, *et al.* Effect of reduction temperature on the activity of Pt-Sn/ Al_2O_3 catalysts for propane dehydrogenation[J]. *Catal Today*, 2023, **411/412**: 113957.

Spectroscopic Study of Surface Dynamics of Al₂O₃ Supported Pt-Catalysts

HE Nian-qi^u, ZHENG Yan-ping, CHEN Ming-shu^{*}

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Understanding the dynamic changes of heterogeneous catalyst under reaction conditions is very important for improving the catalyst and designing a new catalyst. In present study, a series of Al₂O₃ supported Pt/Al₂O₃ catalysts were prepared with various Pt loadings. Surface structures and changes were studied by the X-ray diffraction (XRD), X-ray photoemission spectroscopy (XPS), high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), CO probed Fourier transform infrared spectroscopy (CO-FTIR), low energy ion scattering spectroscopy (LEIS), temperature programmed oxidation of carbon (TPOC) and Raman spectroscopy. Propane dehydrogenation (PDH) was used as a probe reaction. Surface dynamics, especially coke formation, surface morphology and active sites were investigated, and correlated with catalytic performance. It was found that Pt/Al₂O₃ catalysts underwent an ‘induction’ period for PDH. Propane was easy to deeply dehydrogenate, broke C—C bond on Pt nanoparticles (NP) and clusters to form CH₄ and coke, resulted in a lower activity. In contrast, the isolated Pt single-atom central sites (SAC) were not easy to form coke, and would mainly be the active sites for propylene formation.

Key words: surface dynamics; *in-situ* characterization; propane dehydrogenation; Pt-based catalyst; single-atom site catalyst