

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520141151578

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

负载 PtCu_x 和 PtSn_x 双金属纳米催化剂的制备、表征
及表面研究

Preparation, Characterization and Surface Reserach of
Supported PtCu_x and PtSn_x Bimetallic Nanocatalysts

黄俊杰

指导教师姓名: 陈明树 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2017 年 4 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
引言.....	1
1.1 Pt 纳米催化剂.....	1
1.2 Pt-M 双金属催化剂.....	3
1.3 催化剂表面的表征.....	5
1.4 研究思路.....	7
参考文献.....	9
第二章 实验部分	15
2.1 原料与试剂.....	15
2.2 催化剂的制备.....	16
2.3 催化剂的表征.....	17
2.4 表面分析技术.....	18
2.4.1 X 射线光电子能谱.....	18
2.4.2 低能离子散射谱.....	22
2.5 催化 CO 氧化性能评价.....	25
参考文献.....	26
第三章 PtCu_x/TiO₂ 合金催化剂的制备和表征	27
前言.....	27
3.1 PtCu/TiO₂ 合金催化剂的表征	29
3.1.1 PtCu 合金的表征.....	29
3.1.2 PtCu/TiO ₂ 合金催化剂的表征.....	31
3.1.3 PtCu/TiO ₂ 合金催化剂的准原位 XPS&LEIS 研究.....	34
3.2 PtCu₃/TiO₂ 合金催化剂的表征	41

3.2.1 PtCu ₃ 合金的表征	41
3.2.2 PtCu ₃ /TiO ₂ 合金催化剂的表征	42
3.1.3 PtCu ₃ /TiO ₂ 合金催化剂的准原位 XPS&LEIS 研究	44
3.3 PtCu_x/TiO₂ 催化剂的表征	48
3.3.1 PtCu _x /TiO ₂ 催化剂的表征	48
3.3.2 PtCu _{1.6} /TiO ₂ 合金催化剂的准原位 XPS&LEIS 研究	50
3.4 本章小结	55
参考文献	56
第四章 PtSn_x/SiO₂ 双金属催化剂的制备和表征	61
前言	61
4.1 Sn/SiO₂ 催化剂的表征	62
4.2 PtSn_x/SiO₂ 双金属催化剂的表征和催化性能测试	66
4.2.1 PtSn _x /SiO ₂ 催化剂的表征	66
4.2.2 PtSn _x /SiO ₂ 双金属催化剂的准原位 XPS&LEIS 研究	68
4.2.3 PtSn _x /SiO ₂ 双金属催化剂催化 CO 氧化性能测试	74
4.3 本章小结	76
参考文献	78
第五章 结论与展望	83
个人简介及硕士期间发表论文	85
致谢	87

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
Foreword	1
1.1 Pt Nanocatalysts	1
1.2 Pt-M Bimetallic Catalyst	3
1.3 Catalytic Surface Characterization	5
1.4 Research Strategy	7
References	9
Chapter 2 Experiment	15
2.1 Materials and Reagents	15
2.2 Catalysts Preparation	16
2.3 Catalysts Characterization	17
2.4 Surface Analysis Techniques	18
2.4.1 X-ray photoelectron spectroscopy	18
2.4.2 Low energy ion scattering spectroscopy	22
2.5 Catalytic Performance for CO Oxidation	25
References	26
Chapter 3 Synthesis and Characterization of PtCu_x/TiO₂ Alloy	
Catalysts	27
Introduction	27
3.1 Characterization of PtCu/TiO₂	29
3.1.1 Characterization of PtCu alloy	29
3.1.2 Characterization of PtCu/TiO ₂ Catalysts.....	31
3.1.3 <i>In-situ</i> XPS&LEIS Study of PtCu/TiO ₂ Catalysts.....	34

3.2 Characterization of PtCu₃/TiO₂	41
3.2.1 Characterization of PtCu ₃ alloy	41
3.2.2 Characterization of PtCu ₃ /TiO ₂ Catalysts.....	42
3.1.3 <i>In-situ</i> XPS&LEIS Study of PtCu ₃ /TiO ₂ Catalysts	44
3.3 Characterization of PtCu_x/TiO₂	48
3.3.1 Characterization of PtCu _x /TiO ₂	48
3.3.2 <i>In-situ</i> XPS&LEIS Study of PtCu _{1.6} /TiO ₂ Catalysts	50
3.4 Summary	55
References	56
 Chapter 4 Synthesis and Characterization of PtSn_x/SiO₂ Bimetallic Catalysts	
Introduction	61
4.1 Characterization of Sn/SiO₂	62
4.2 Characterization and Catalytic Performance of PtSn/SiO₂	66
4.2.1 Characterization of PtSn _x /SiO ₂ Catalysts	66
4.2.2 <i>In-situ</i> XPS&LEIS Study of PtSn _x /SiO ₂ Catalysts	68
4.2.3 Performance of PtSn _x /SiO ₂ Catalysts for CO Oxidation	74
4.3 Summary	76
References	78
 Chapter 5 Conclusion and Prospect	
Personal Introduction and Publications	85
Acknowledgments	87

摘 要

Pt 催化剂是一类高效、稳定的催化剂，但 Pt 资源短缺且价格昂贵，限制了 Pt 的广泛商业化应用。Pt 基双组份催化剂（Pt-Cu, Pt-Sn, Pt-Fe 等）大大减少了 Pt 的用量，是很有前景的替代者，被广泛应用于多相催化，电催化，燃料电池等各个领域。第二组分的添加使 Pt 基催化剂表现出更高的活性、选择性及稳定性。

多相催化反应几乎总是在催化剂表面发生，催化剂的表面原子组成和结构是影响其催化性能的关键因素。本论文工作采用准原位 X-射线光电子能谱（XPS）和高灵敏度低能离子散射谱（HS-LEIS）对体相组分确定的负载型 PtCu_x 和 PtSn_x 催化剂进行表征，探究催化剂的表面性质、金属间的相互作用、表面组成与体相组成及催化性能之间的关系、载体的影响，研究结果对工业催化剂的设计和 optimization 具有重要的指导意义。

结果表明， $\text{PtCu}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂在连续氧化过程中，Pt-Cu 合金状态被破坏，Cu 在催化剂表面铺展；Pt 物种主要为金属 Pt 和 Pt^{O^+} ，在催化剂表面裸露很少，变化不明显。在连续还原过程中，氧化态的 Cu 很快被还原，部分与 Pt 作用重新形成合金。

在 $\text{PtSn}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂中，Sn 趋于在载体表面及合金表面分散；Pt 原子裸露少，集中在颗粒内部。在连续氧化过程中，催化剂表面 Sn 组分变化不明显，这是 Sn 表面富集造成的；Pt 组分由于表面 O 组分增多而逐渐减少。在连续还原的过程中，Sn 组分在表面铺展，同时使得 Pt 组分裸露增多。Sn 的加入，促进 Pt 原子在催化剂表面分散，部分 Sn^0 与 Pt 形成稳定的 Pt_3Sn 合金相。高分散的 Pt 原子提高了催化 CO 氧化的活性，合金相不仅对催化活性有影响，而且提高了催化剂的稳定性。

关键词： $\text{PtCu}_x/\text{TiO}_2$ ； $\text{PtSn}_x/\text{SiO}_2$ ； 准原位 XPS&LEIS

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Pt catalysts are a kind of high efficient and stable catalysts. Its scarcity and high cost limit its wide application. Recently, Pt based bimetallic catalysts (Pt-Cu, Pt-Sn, Pt-Fe etc.), which can greatly reduce the amount of Pt, have been promising candidates of pure Pt widely used in various fields like heterogeneous catalysis, electrocatalysis and fuel cells. Owing to alloy effect, Pt bimetallic catalysts normally exhibit much higher activity, selectivity and stability.

A catalytic reaction occurs solely on the surface. So the surface composition and structure of a catalyst are the key factors affecting its performance. Present work used *In-situ* XPS&LEIS technologies to characterize the supported PtCu_x and PtSn_x bimetallic nanocatalysts for exploring the surface properties, the intermetallic interaction, the relationships between the surface composition and the bulk or catalytic performance as well as the support effect. The obtained results are of great importance to design and optimize the industrial catalysts.

The results show that Pt-Cu alloy of the PtCu_x/TiO₂ is destroyed in the process of continuous oxidation. Cu species spread out on the surface, while Pt species cluster as metallic Pt and Pt^{δ+} leading to low surface amount. In the process of continuous reduction, oxidized copper is quickly reduced and partly interacts with Pt to form alloy again.

In PtSn_x/SiO₂ bimetallic catalysts, Sn tends to disperse on the support surface (including the alloy surface), on the contrary Pt concentrates within the granules. Under the successive oxidation, the surface Sn components do not change much, which may be resulted from the enrichment of Sn on the surface. And the surface Pt amount gradually decreases due to dealloying and clustering. Under the successive reduction, Sn gradually spreads out on the surface, simultaneously Pt also disperses better. The addition of Sn, enhances the dispersion and the stability of Pt. High dispersion of Pt improves the catalytic activity for CO oxidation.

Key words: PtCu_x/TiO₂; PtSn_x/SiO₂; *in-situ* XPS&LEIS;

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

引言

催化是自然界中普遍存在的重要现象,催化作用几乎遍及化学反应的整个领域,催化化学对国民经济具有十分重要的意义。催化剂的改进和创新会大大提高催化剂的转化率和选择性,从而带来巨大的经济效益。

近年来,纳米科学与技术的发展已经渗透到催化研究领域。作为现代化学工业的基础,纳米催化技术已经广泛应用于资源利用、能源开发、医药制造、环境保护等领域中。纳米微粒是指粒径介于 1 ~ 100 nm 之间的粒子,当微粒的尺寸达到纳米量级时,将会出现独特的体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面效应和界面效应。纳米技术与催化的结合,促进了纳米催化剂的蓬勃发展。纳米催化剂具有独特的晶体结构,比表面积大,表面活性高等特点,显示出许多传统催化剂无法比拟的优异特性。此外,纳米催化剂还表现出优异的电催化和磁催化等性能。纳米催化剂可以大大提高反应速度,增加反应速率;还能降低反应温度,使催化反应在温和的温度下进行;而且能够影响催化反应路径,使目标产物具有很高的选择性,甚至能使原来条件下不可能进行的反应变为可行。催化剂的催化性能往往受到很多复杂的因素影响,比如,催化剂活性相与氧化物载体的界面,粒径大小和表面结构等等。由于传统催化体系非常复杂,催化剂的各种因素交织在一起,使得理解催化剂的微观反应变得非常困难。目前迅速发展的纳米科学^[1]与催化研究的结合,能够实现将这些复杂的因素在不同的催化体系中逐一研究,进而理解催化剂的微观反应机理,为设计具有高选择性的新生催化剂提供重要依据。

1.1 Pt 纳米催化剂

Pt 纳米催化剂^[2]是一种高效、稳定的催化剂,具有良好的催化和电催化性能,在催化领域得到了广泛的应用,在有机合成、农药、医药等领域同样发挥着非常重要的作用。在多相催化^[3]方面,Pt 催化剂主要被用在加氢^[4,5]、脱氢^[6]、氧化^[7]、还原、催化裂解^[8]和异构化等反应中。在电催化方面,主要用在燃料电池^[9-13]中,

其中包括简单有机分子的电氧化等。过去十几年, 由于 Pt 纳米催化剂在各方面的应用和发展的潜力, 对 Pt 纳米催化剂的研究逐步深入, 主要集中在 Pt 纳米颗粒粒径分布, 形貌^[14,15], 载体作用以及制备方法的影响等方面。

Miyazaki 等^[16]使用热敏性聚合物, 聚异丙基丙烯酰胺 (NIPA) 作粘结剂, 通过对 K_2PtCl_4 溶液的还原合成 Pt 纳米颗粒。发现在 NIPA 的临界溶解温度 (LCST) 之上和之下得到的 Pt 纳米颗粒有明显的差异, 高于 LCST 时得到的 Pt 纳米粒子有更好的轮廓和粒径分布。实验结果证明 Pt 纳米颗粒的生长过程和方向呈现的不同形貌可能受聚合物的控制。

Chen 等^[17]发现多元醇还原法在含有少量 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 各向同性的媒介中能够很大程度诱导 Pt 纳米粒子各向异性生长。最初的 Pt 纳米颗粒 (~ 5 nm) 以微米级团聚物形式存在, 一旦过饱和减少到一定程度, 在团聚物表面 Pt 就会转换成高度各向异性模式形成均一的纳米线。由于低浓度的 Pt^{2+} 物种在溶液中可以存在很长时间, Pt 原子能够逐渐生长成 ~ 100 nm 的直纳米线。随后 Pt 纳米线能够通过超声和离心处理从 Pt 团聚物上分离出来。Song 等^[18]通过改良的多元醇方法能够选择性合成 9 ~ 10 nm 的立方、四方八面体、正八面体的单分散 Pt 纳米晶, 发现 Ag 离子在控制 Pt 纳米晶的形状和结构方面起到重要的作用。通过 Langmuir-Blodgett 技术能够将制得的 Pt 粒子沉积在水表面生成 2-D 单层, Pt 表面受表面压力控制, 表面结构可以通过使用不同形状的粒子改变。Pt 纳米晶单层结构也能用 L-B 方法通过沉积在各种金属氧化物 (如 SiO_2 , Al_2O_3) 基底上得到, 由于其高表面积和很小的且可调节的粒子间间隙, 能够作为理想的 2-D 模型催化剂使用。

Lee 等^[19]使用十四烷基三甲基溴化铵作表面稳定剂, 合成了立方体、立方八面体、多孔的 Pt 纳米颗粒。Pt 纳米粒子的形貌通过调节还原方法来控制, $NaBH_4$ 还原与原位 H_2 气氛结合能够合成均一的纳米粒子。通过改变 pH 值能够控制还原速率, 使得 Pt 纳米粒子的形貌从立方八面体向立方体转变。这些 Pt 纳米粒子通过静电作用被烷基铵粒子保护, 比借助聚合物稳定剂和 Ag 离子制备的纳米粒子具有更好的催化活性。Xia 等^[20]通过温和的溶剂热法合成了超薄 (~ 3 nm)、超长 (10 μm) 的 Pt 纳米线, 没有使用任何模板剂, 这些超薄的 Pt 纳米线能够自组装成直径约 30 nm 的纳米束。反应过程中胺类分子的生成对 Pt 纳米线的自

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库