Se 掺杂改性对Pt/TiO_2 催化剂结构及其CO催化性能的影响

龚天龙[1]，刘弼华[2a]，张志波[2a]，黄国军[1]，梁明华[2a]，赵利明[1]，康建刚[2b,3]
（1. 宝钢湛江钢铁有限公司，广东 湛江 524072；2. 中冶长天国际工程有限责任公司 a. 湖南中冶长天节能环保技术有限公司；b. 工程技术研究中心，湖南 长沙 410205；3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室，湖南 长沙 410006）

摘要：Pt/TiO_2 催化剂已被用于环境中 CO 的催化氧化，其在工业烟气 CO 排放治理方面取得了许多进展。本文通过制备不同 Se 含量掺杂的 Pt/TiO_2 催化剂，利用 SEM（EDS）、XRD 检测手段研究 Pt/TiO_2 催化剂的结构组成和微观形貌，通过 XPS、CO-TPD 和 H_2-TPR 检测手段研究催化剂表面的元素价态，总结 Se 掺杂对 Pt/TiO_2 催化剂性能的影响机制。结果表明：Se 的掺杂促进了金属－载体中的电子转移，增加了 Ti^{3+} 和氧空位，有利于活性氧的流动；同时，Se 的掺杂增强了催化剂的强金属－载体相互作用（strong metal-support interaction，SMSI）效应，促进电子由 Pt 向 Se 移动，使 Pt 的价态升高，增加了活性位点中的 PtO_x 含量，使反应的活性氧增多。催化剂性能测试结果发现，掺杂 0.1% Se 时，Pt/TiO_2 催化剂的 CO 催化氧化性能最佳。

关键词：CO 催化氧化；Pt/TiO_2 催化剂；改性；Se 掺杂
中图分类号：X701.7；O643.36 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764（2024）06－0096－08
doi：10.13403/j.sjqt.2024.06.095

Effect of Se doping modification on structure of Pt/TiO_2 catalyst and its CO catalytic performance

GONG Tianlong[1], LIU Bihua[2a], ZHANG Zhibo[2a], HUANG Guojun[1], LIANG Minghua[2a], ZHAO LIMing[1], KANG Jiangang[2b,3]
（1. Baosteel Zhanjiang Iron and Steel Co., Ltd., Zhanjiang 524072, Guangdong, China; 2. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd. a. Hunan Zhongye Changtian Energy Conservation and Environmental Protection Technology Co., Ltd.; b. Engineering Technology Research Center, Changsha 410205, Hunan, China; 3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410006, China）

Abstract: Pt/TiO_2 catalyst has been used for catalytic oxidation of CO in the environment, and many progresses have been made in the treatment of CO emission from industrial gas. Pt/TiO_2 catalysts doped with different Se contents are prepared, the structure and microscopic morphology of Pt/TiO_2 catalysts are studied by SEM (EDS) and XRD detection, and the elemental valence state on the surface of the catalysts are studied by XPS, CO-TPD and H_2-TPR detection methods, and the influence mechanism of Se doping on the performance of Pt/TiO_2 catalysts is summarized. The results show that Se doping promotes electron transfer in metal-support, increases Ti^{3+} and oxygen vacancies, and is conducive to the flow of reactive oxygen. At the same time, the Se doping enhances the strong metal-support interaction (SMSI) effect of the catalyst, promotes the movement of electrons from Pt to Se, increases the valence state of Pt, increases the content of PtO_x in the active site, and increases the reactive oxygen of the reaction. The results of catalyst performance test show that when the Pt/

收稿日期：2024－02－08；**修回日期**：2024－04－21
基金项目：国家重点研发计划重点专项资助项目（2021YFB3500600）；湖南省创新平台与人才计划资助项目（2020RC4027）
作者简介：龚天龙（1992—），男，工程师，从事钢铁烧结过程烟气减污、净化方面的研究及应用工作。
通信作者：康建刚（1990—），男，博士研究生，工程师，从事环保新材料制备及环保新技术开发等方面的研究工作。

TiO_2 catalyst is doped with 0.1% Se, it gets the best CO catalytic oxidation performance.

Key words: CO catalytic oxidation; Pt/TiO_2 catalyst; modification; Se doping

为应对烧结烟气、汽车尾气和氨合成等工业领域 CO 污染问题，采用贵金属 Pt 催化剂进行 CO 催化氧化是研究较早、也较为成熟的方法。1960 年，BROWN 等[1]首次开发商业化 Selectoxo TM（Pt/Al_2O_3）催化剂，并将其应用于合成氨工业氢气 CO 净化，自此，人们对负载型 Pt 催化剂的研究日益增多。金属氧化物负载的 Pt 催化剂中，Pt 与氧化物界面间存在 SMSI（strong metal-support interaction，强金属－载体相互作用）效应，可以促进催化反应的电子转移，提高活性位点 Pt 对 CO 的吸附和催化氧化性能，因而被研究工作者广泛关注[2-3]。而各类氧化物载体中，TiO_2 具有较强的抗硫性能，在工业烟气环境中稳定性更好、寿命更长[4]。Pt/TiO_2 催化剂的掺杂能够产生载体缺陷、促进电子转移，从而改变催化反应路径，最终影响催化性能[2,5]。Se 是第 VIII 主族元素，外层电子结构和化学性能与硫相似，具有一定的抗 SO_2 中毒能力[6]。由于 Se 的功函数（5.9 eV）大于 Ti（4.33 eV），在负载 Pt 的 TiO_2 中掺杂 Se 可以引起载体和活性位点电子结构的变化。MATHEW 等[7]将硫族元素（S、Se 和 Te）掺杂在 TiO_2 的带隙中形成中间能级，延长载流子的寿命，减少电子和空穴的复合，有助于产生更多活性氧。

本文通过液相浸渍法制备不同掺杂量的 $Pt/Se@TiO_2$ 催化剂，采用 SEM（EDS）、XRD、BET、XPS、CO-TPD、H_2-TPR 等手段表征其形貌、物相、孔结构、表面元素价态、CO 吸附性能、氢还原性能、氧化性能等，并在 CO、O_2 和 N_2 组成的模拟气氛中进行催化活性评价，探讨 Se 掺杂改性对 Pt/TiO_2 催化剂结构及其 CO 催化性能的影响。

1　试验部分

1.1　试剂与仪器

试验所用化学试剂 TiO_2（锐钛矿）、$PtCl_4$、Se、NaOH 的纯度（质量分数）分别为 99.9%、57.0%、99.9%、99.9%，分别采购自上海或德国试剂公司；试验用盐酸（HCl）为分析纯，来自国内某试剂企业。试验用超纯水采用超纯水机制备，纯度达 99.99%。试验用电子天平（BSA124S）、恒温干燥箱（DKN312C）分别采购自德国、日本某公司，水浴搅拌器（SHJ-6）、超纯水机（MASTER-Q）、马弗炉（DTM-4T-4.5）采购自上海、江苏等地。

1.2　催化剂制备

Se 掺杂 Pt/TiO_2 催化剂的制备流程如图 1 所示。配制质量浓度为 2.8 g/L 的 $PtCl_4$ 水溶液和 pH 值为 1 的稀盐酸，静置备用；将相同物质的量之比的 Se 粉和亚硫酸钠溶于水中，在 98 ℃下加热搅拌 4 h，制备质量浓度为 1.44 g/L 的 Na_2SeSO_3 溶液，避光储存。

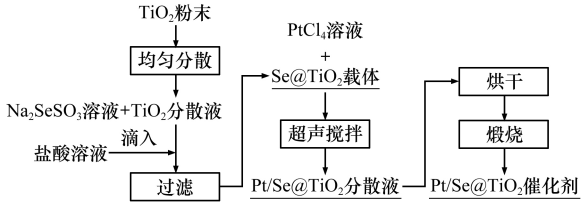


图 1　Se 掺杂 Pt/TiO_2 催化剂制备流程

Fig. 1　Preparation process of Se doped Pt/TiO_2 catalysts

采用液相浸渍法，将 5 g TiO_2 粉末均匀分散在 30 mL 的去离子水中，加入一定量 Na_2SeSO_3 溶液，搅拌均匀；将稀盐酸缓慢滴入溶液，调节溶液 pH 值为 2，得到粉色悬浊液；将所得悬浊液过滤，并用去离子水洗涤 3 次，得到 Se 掺杂的二氧化钛载体 $Se@TiO_2$；在 $Se@TiO_2$ 中加入 $PtCl_4$ 溶液，超声分散后搅拌 20 min 至混合均匀，得到浅褐色混合物（$Pt/Se@TiO_2$ 分散液）；120 ℃干燥7 h 后，在 400 ℃下煅烧 4 h，得到掺杂 Se 的催化剂 $Pt/Se@TiO_2$。通过改变在锐钛矿粉末中加入 Na_2SeSO_3 溶液的质量，使样品中掺杂 Se 的质量分数分别达到 0、0.05%、0.10%、0.25% 和 0.50%，所得样品标记为 PT、$PSe_{0.05}T$、$PSe_{0.10}T$、$PSe_{0.25}T$ 和 $PSe_{0.50}T$。

1.3　催化性能测试

通过升温过程中 CO 的转化率，表征催化剂 CO 催化氧化性能。所用催化剂体积为 1.2 mL，粒度为 0.025 ~ 0.038 mm，气体空速设定为 60 000 h^{-1}，测试气体总流量设定为 1 200 mL/min。模拟烟气组分：0.5%（体积分数）的 CO、16% 的 O_2 以及平衡

气 N_2。测试温度区间为 60 ~ 240 ℃，升温幅度为 20 ℃，保温时间为 10 min。采用公式(1)计算 CO 转化率。

$$\alpha_c = \frac{\varphi_{in} - \varphi_{out}}{\varphi_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：α_c 为 CO 转化率，%；φ_{in}、φ_{out}分别为 CO 的入口和出口体积分数，%。

2 结果与讨论

2.1 SEM(EDS)和 XRD 分析

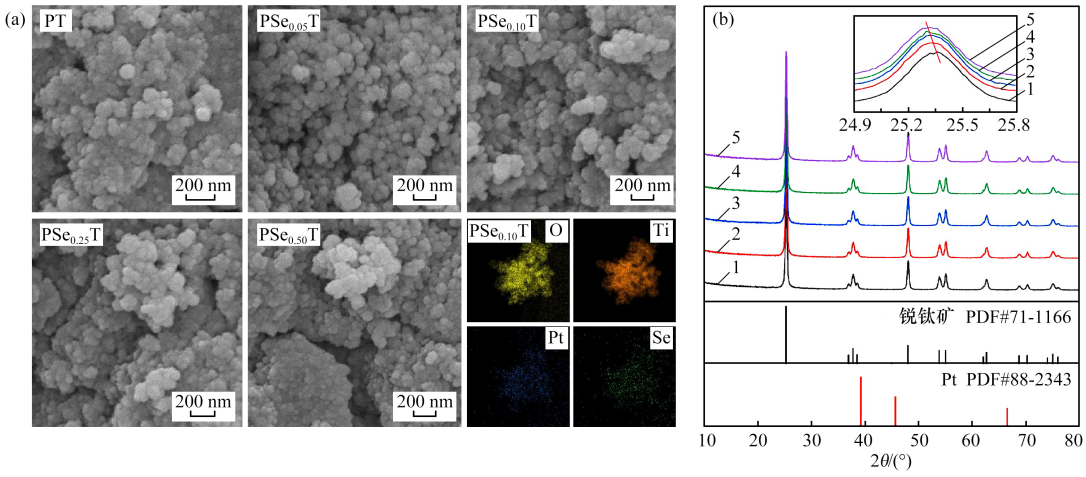
为了表征催化剂的微观形貌和物相组成，对不同 Se 掺杂量的 Pt/TiO_2 催化剂进行 SEM(EDS)和 XRD 测试，结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出，不同 Se 掺杂量的样品具有类似的微观形貌(呈松散颗粒状)，Se 掺杂对 Pt/TiO_2 样品结构没有产生显著影响。图 2(b)中，不同 Se 掺杂量的样品 XRD 图谱均显示出典型的锐钛矿物相，25.28°、48.02°和 37.79°的衍射峰分别对应锐钛矿物相的(101)、(200)和(004)晶面(PDF#71 - 1166)；25.28°处的衍射峰随 Se 掺杂量增加向低角度发生位移。由德拜 - 谢乐(Debye-Scherrer)公式可知，晶面间距增大会引起 XRD 衍射角度减小，说明 Se 元素掺杂使 TiO_2 载体表面的晶面间距增大[8]。另外，可以看到所有样品表面均没有出现 Pt 晶粒的衍射峰(PDF#88 - 2343)，结合 $PSe_{0.10}T$ 的 EDS 图像可知，样品中 Pt 和 Se 均匀分布在 TiO_2 载体表面，且颗粒分散均匀，没有发生团聚。以上结果表明，试验已成功制备负载均匀的 $Pt/Se@TiO_2$ 样品。

2.2 孔结构分析

通过催化剂表面的物理吸附结果可以分析催化剂的孔结构。为表征催化剂可吸附气体的总量，得到催化剂表面的 N_2 等温吸附曲线如图 3 所示。由图 3 可知，PT、$PSe_{0.05}T$ 和 $PSe_{0.10}T$ 催化剂的 N_2 吸附量较大，分别为 159.80、156.39 cm^3/g 和 155.64 cm^3/g，这两种催化剂的吸附值相近，说明 0.1% Se 的掺杂没有对催化剂孔结构产生显著影响；$PSe_{0.25}T$ 和 $PSe_{0.5}T$ 催化剂的 N_2 吸附量分别为 151.45 cm^3/g 和 144.95 cm^3/g，主要是因为载体表面形成的 Se 氧化物过多，催化剂表面的孔隙率降低。

催化剂表面的孔径分布如图 4 所示。由图 4 可知，催化剂的孔径主要为 0 ~ 20 nm，该催化剂以微孔结构为主。Se 掺杂量对催化剂孔结构没有显著影响，这与 N_2 吸附结果一致。

催化剂的比表面积、孔容积和平均孔径结果如表 1 所示。由表 1 可以看出，PT 和 $PSe_{0.10}T$ 比表面积均大于 80 m^2/g。对于催化反应而言，较大的比表面积有利于提供更多的反应界面，有利于催化反应。催化剂孔容积顺序为 PT > $PSe_{0.05}T$ > $PSe_{0.10}T$ > $PSe_{0.25}T$ > $PSe_{0.50}T$。$PSe_{0.25}T$的平均孔径

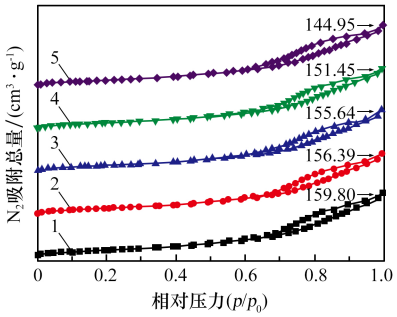


(a) SEM、EDS 和物相组成；(b) XRD

1—PT；2—$PSe_{0.05}T$；3—$PSe_{0.10}T$；4—$PSe_{0.25}T$；5—$PSe_{0.50}T$。

图 2 Se 掺杂 Pt/TiO_2 催化剂的微观形貌

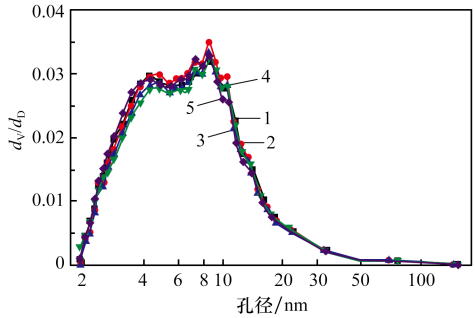
Fig. 2 Micro-pattern and phase of Se doped Pt/TiO_2 catalysts



1—PT；2—$PSe_{0.05}T$；3—$PSe_{0.10}T$；4—$PSe_{0.25}T$；5—$PSe_{0.50}T$。

图 3　Se 掺杂催化剂 N_2 等温吸附曲线

Fig. 3　N_2 isothermal adsorption curve of Se doped catalysts



1—PT；2—$PSe_{0.05}T$；3—$PSe_{0.10}T$；4—$PSe_{0.25}T$；5—$PSe_{0.50}T$。

图 4　Se 掺杂催化剂孔径分布

Fig. 4　Pore size distribution of Se doped catalysts

（注：d_V/d_D 表示一定孔径区间孔体积的变化率）

表 1　Se 掺杂催化剂样品的比表面积、孔容积以及平均孔径

Table 1　Specific surface area, pore volume and average pore diameter of Se doped catalysts

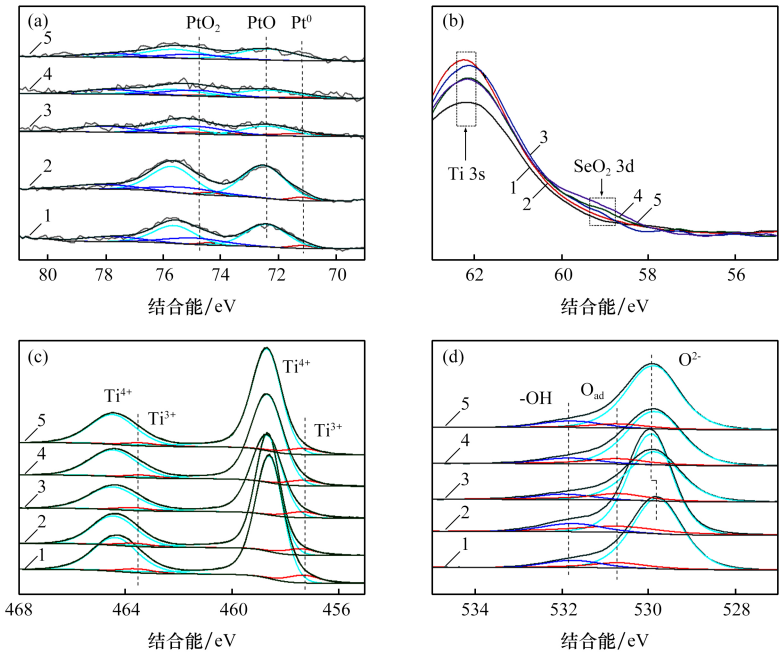
样品标号	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
PT	85.29	0.26	12.56
$PSe_{0.05}T$	84.52	0.25	13.72
$PSe_{0.1}T$	82.13	0.25	14.26
$PSe_{0.25}T$	78.23	0.22	14.55
$PSe_{0.5}T$	68.46	0.21	12.58

最大，为 14.55 nm，这说明少量 Se 掺杂使催化剂的孔径增大。

2.3　XPS 分析

为了研究催化剂表面元素的化学价态变化，对不同 Se 掺杂量的样品进行 XPS 表征，并利用分峰拟合的面积计算不同价态 Se 的含量，结果如图 5 和表 2 所示。图 5 中，每组谱线最外层线为 XPS 原始数据及拟合后的包络线，内部不同位置的谱峰对应不同化学状态的元素，该谱峰根据每种化学状态对应的特征结合能的分峰拟合后得到。由图 5(a)可知，样品表面的 Pt 元素共有三种状态，Pt^0、Pt^{2+}和 PtO_2，对应的结合能分别为 71.2、72.4 eV 和 74.2 eV(Pt 4f5 轨道)，及 74.5、75.6 eV 和 77.5 eV(Pt 4f7 轨道)[9]。图 5(b)为 Se 3d 轨道的 XPS 精细谱。由图 5(b)可知，59.5 eV 的峰识别为 SeO_2[10]，由于该位置与 Ti 3s 轨道有部分重合，它的分峰不能精确定量[11-12]；另外，可以看出，随 Se 含量增多，SeO_2 谱峰不断增大。由图 5(c)可知，样品表面的 Ti 元素分裂为 Ti^{3+}和 Ti^{4+}两种状态，Ti 2p1 轨道的结合能分别为 457.9 eV 和 458.7 eV，Ti 2p3 轨道的结合能分别为 463.9 eV 和 464.5 eV。图 5(d)中，样品表面的 O 元素存在三种状态，即晶格氧 O^{2-}、表面吸附氧 O_{ad}^-和羟基氧(—OH)，对应结合能分别为 530.0、531.2 eV 和 532.1 eV(O 1s 轨道)[14]。

由表 2 可以看出，原始 PT 催化剂中以 PtO 为主，加入 0.1% Se 后，Pt^0 含量变化明显，由 7.96% 减少至 6.73%，PtO_2 由 21.04% 增加至 42.88%，Se 的加入增加了 Pt^{4+}，说明 Se 掺杂增强了 Pt 物种的氧化。由于 Se 的加入，Pt 原子受到周围 SeO_2 的影响部分氧化，产生了 SMSI 效应，使 Pt 电子结合能增大[15]。Se 掺杂量继续增加后，$PSe_{0.50}T$ 中 Pt^0 和 PtO_2 分别减少为 0 和 28.74%，PtO 增加至 71.26%，说明在 Pt 纳米颗粒表面逐渐形成了氧化层[16]。原因可归结为，载体表面 SeO_2 的增多使催化剂 SMSI 效应增强，氧化层覆盖了部分活性位点，抑制了 CO 的吸附和催化氧化反应[2]。另外，表 2 还显示，加入 0.05% Se 后，Ti 元素的价态变化不明显。O_{ad}^-主要吸附在载体表面的氧空位上(O_v)，$PSe_{0.1}T$ 中 Ti^{3+}和 O_{ad}^-质量分数增多(Ti^{3+}由 PT 中的 6.73% 增加至 $PSe_{0.10}T$ 中的 7.17%，O_{ad}^-由 PT 中的 8.31% 增加至 $PSe_{0.10}T$ 中的 17.48%)，表明载体表面出现了更多的氧空位。这是由于掺杂元素 Se 的功函数(5.9 eV)大于 Ti(4.33 eV)，载体中自由电子的移动和氧空位加速生成[17]。氧原子缺失会在原位置留下多余



(a) Pt 4f; (b) Ti 3s/Se 3d; (c) Ti 2p; (d) O 1s

1—PT; 2—$PSe_{0.05}T$; 3—$PSe_{0.10}T$; 4—$PSe_{0.25}T$; 5—$PSe_{0.50}T$。

图 5 不同 Se 含量掺杂 Pt/TiO_2 催化剂的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of Pt/TiO_2 catalysts doped with various Se content

表 2 不同 Se 含量掺杂 Pt/TiO_2 催化剂的 XPS 精细谱分析(质量分数)

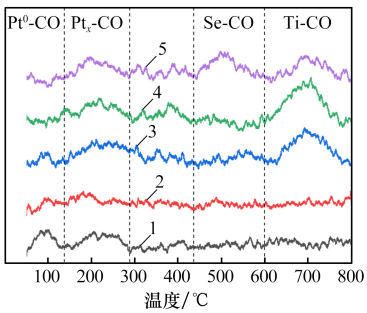
Table 2 Analysis of XPS spectra of Pt/TiO_2 catalysts doped with various Se content %

样品标号	Pt 4f			Ti 2p		O 1s		
	Pt^0	PtO	PtO_2	Ti^{4+}	Ti^{3+}	O^{2-}	O_{ad}^-	—OH
PT	7.96	71.00	21.04	93.27	6.73	82.89	8.31	8.80
$PSe_{0.05}T$	7.75	72.64	19.60	93.30	6.70	80.49	11.01	8.49
$PSe_{0.1}T$	6.73	50.39	42.88	92.83	7.17	73.16	17.48	8.42
$PSe_{0.25}T$	4.26	52.32	43.42	93.96	6.04	81.27	10.18	8.55
$PSe_{0.5}T$	0.00	71.26	28.74	93.36	6.64	84.15	6.75	9.10

的自由电子，从而导致 Ti^{4+} 离子还原[18]，同时氧空位增多会有效增加 O_{ad}^- 吸附位点，提升载体中活性氧的流动性[19]。继续掺杂 Se 至 $PSe_{0.50}T$ 后，Ti^{3+} 和 O_{ad}^- 含量减少，其中 O_{ad}^- 降低至 6.75%。另外，增强的 SMSI 效应也使得 Pt 颗粒表面氧化物增加，活性氧的吸附能力削弱。同时，—OH 含量增加($PSe_{0.50}T$ 中该值增加至 9.10%)，说明 Se 掺杂使催化剂对 H_2O 和—OH 的吸附能力增强。

2.4 CO-TPD 分析

催化剂样品的 CO 吸附能力显著影响 CO 催化氧化性能。为了进一步说明催化剂 CO 吸附能力和性能变化关系，利用 CO-TPD 测试不同 Se 掺杂量 Pt/TiO_2 催化剂的CO吸附能力，结果如图6所示。



1—PT; 2—$PSe_{0.05}T$; 3—$PSe_{0.10}T$; 4—$PSe_{0.25}T$; 5—$PSe_{0.50}T$。

图 6 Se 掺杂 Pt/TiO_2 催化剂的 CO-TPD 曲线

Fig. 6 CO-TPD profiles of Se doped Pt/TiO_2 catalysts

图 6 中，存在 3 组气体脱附峰，分别归属：100 ℃附近物理吸附的 CO 分子，150 ~ 300 ℃范围内

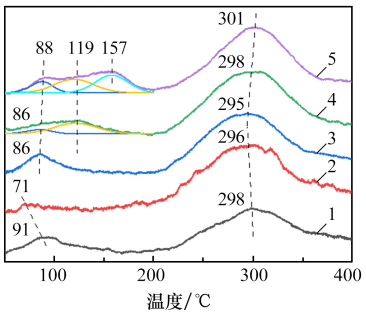
PtO_x 表面化学吸附的 CO 分子，以及 450 ℃以上载体表面氧物种与 CO 生成的碳酸盐分解产生的 CO_2[20]。

由图 6 可以看出，PT、$PSe_{0.05}T$ 和 $PSe_{0.10}T$ 的物理吸附能力更强，$PSe_{0.25}T$ 和 $PSe_{0.50}T$ 的物理吸附能力明显减弱。载体中掺杂 Se 之后，CO 脱附峰的面积增大，催化剂对 CO 的吸附能力增强。PtO_x-CO 脱附峰在高温阶段出现了肩峰，表明 Pt 的氧化态增多，催化剂对 CO_2 的吸附能力增强。$PSe_{0.10}T$ 中 700 ℃左右的峰为载体表面 Ti-O 结合的中间产物分解产生的 CO_2，$PSe_{0.50}T$ 样品在 500 ℃左右出现了额外的气体脱附峰，而 Ti-CO 峰减弱，原因是载体表面 SeO_2 增多，且 SeO_2-CO 结合能低于 TiO_2-CO[10]。

CO-TPD 结果说明，催化剂表面的氧化态 Pt 增多使得 CO 吸附能力增强，这是 CO 催化反应的重要控制步骤[21]。而过多 Se 掺杂则会在催化剂表面产生氧化物，减少 Pt^0 位点，影响 CO 的低温吸附。同时，表面生成 SeO_2 增加了碳酸盐等中间产物的结合位点，覆盖了 CO 和 O_2 的吸附位点。

2.5　H_2-TPR 分析

为了表征 Pt/TiO_2 催化剂的氧化能力和氧化物类型，对不同 Se 掺杂量的催化剂样品进行H_2-TPR 测试，结果如图 7 所示。由图 7 可见：催化剂样品均存在 2 组还原峰，100 ℃以下的峰归结为样品表面 PtO_x 的还原；$PSe_{0.25}T$ 和 $PSe_{0.50}T$ 样品分别在 119 ℃和 157 ℃出现了额外的肩峰，可以归结为含 Se 物种的还原。220 ~ 350 ℃内的还原峰是氢溢流效应下 Pt-TiO_x 界面氧物种的还原所致[22]。



1—PT；2—$PSe_{0.05}T$；3—$PSe_{0.10}T$；4—$PSe_{0.25}T$；5—$PSe_{0.50}T$。

图 7　Se 掺杂 Pt/TiO_2 催化剂的 H_2-TPR 曲线

Fig. 7　H_2-TPR profiles of Se doped Pt/TiO_2 catalysts

相较于 PT，$PSe_{0.05}T$ 样品的 PtO_x 还原温度下降（由 91 ℃降低至 71 ℃），说明 Se 的负载促进了 H_2 在 Pt 颗粒上的解离，使 H_2 在 $PSe_{0.05}T$ 表面更容易被氧化[23]；$PSe_{0.10}T$ 样品的 PtO_x 还原峰温度上升至 86 ℃，峰型更尖锐且集中，代表其具有比 PT 和 $PSe_{0.05}T$ 更强的氧化能力。$PSe_{0.25}T$ 和 $PSe_{0.50}T$ 样品的 PtO_x 还原耗氢量明显下降，且向高温移动，说明 Se 过量加入抑制了催化剂表面 PtO_x 物种的氧化性能。119 ℃和 157 ℃的分裂峰说明 Se 掺杂后表面形成了多价态氧化物，增强了催化剂的 Pt/TiO_2 氧化能力[24]。220 ~ 350 ℃范围内的 Pt-TiO_x 还原峰在加入 Se 后均增强，说明 Se 的加入使载体界面上的氧物种增多。随着 Se 含量增加，还原峰向高温区移动，载体的氧化还原能力减弱，说明过量 Se 抑制了氢溢流效应。文献表明[25]，其原因是 Se 与 Pt 的结合（由 HRTEM 结果可知）阻碍了 Pt 表面解离的 H 原子与 TiO_x 接触。

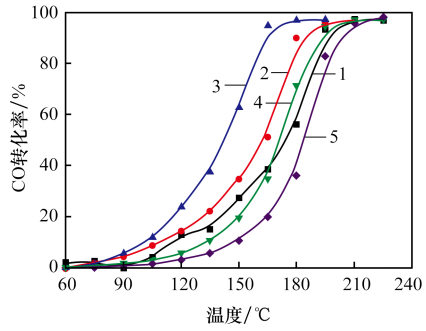
H_2-TPR 测试结果表明，0.05% 和 0.1% Se 的加入使得样品表面 PtO_x 位点的分散度增加，催化剂的氧化性能增强，而 $PSe_{0.25}T$ 和 $PSe_{0.50}T$ 存在较多的 Se 氧化物，样品表面氧化层增加的同时阻碍了 Pt 位点参与催化氧化反应。

2.6　CO 催化性能分析

为了表征 Se 掺杂对 Pt/TiO_2 催化剂 CO 催化性能的影响，测试不同 Se 掺杂量的 Pt/TiO_2 催化剂的 CO 转化率，结果如图 8 所示。由图 8 可以看出，原始 Pt/TiO_2 催化剂在 200 ℃时实现 CO 完全转化，Se 掺杂量为 0.05% 时 CO 的催化氧化能力有略微提升；Se 掺杂量为 0.1% 的 $PSe_{0.10}T$ 催化剂的 T_{100}（CO 脱除率 100% 时的温度）为 160 ℃，降低了 40 ℃，T_{50}（CO 脱除率 50% 时的温度）由 180 ℃下降至 140 ℃，催化剂的低温催化氧化性能有明显提升；$PSe_{0.25}T$ 催化剂与未掺杂 PT 催化剂相比，CO 氧化性能没有明显提升，Se 掺杂量更多的 $PSe_{0.5}T$ 催化剂活性反而有所下降。催化剂的 CO 氧化性能随 Se 含量的增多呈现先增强后减弱的趋势。

结合前文催化剂结构的表征结果分析可知，微量的 Se 掺杂进入 TiO_2 载体后，Pt 颗粒的负载更分散，活性氧物种增加，活性位点 Pt 的催化能

力增强；而掺杂量增加后，Se 占据了 Pt 的负载位点，并在烧结后形成了更多 SeO_2，覆盖了部分 Pt 颗粒，影响 Pt 位点的催化性能。



1—PT；2—$PSe_{0.05}T$；3—$PSe_{0.10}T$；4—$PSe_{0.25}T$；5—$PSe_{0.50}T$。

图 8 Se 掺杂 Pt/TiO_2 催化剂的 CO 转化率

Fig. 8 CO conversion of Se doped Pt/TiO_2 catalysts

3 结 论

（1）通过液相浸渍法，成功制备 Se 负载量分别 0、0.05%、0.1%、0.25% 和 0.5%，且负载均匀的 $Pt/Se@TiO_2$ 样品，样品具有类似的松散颗粒状微观形貌，均显示出典型的锐钛矿物相，且均无 Pt 晶粒的衍射峰。

（2）当 Se 掺杂量在 0.1% 以内时，催化剂比表面积在 82 m^2/mg 以上、孔容积在 0.25 cm^3/g 以上、孔径以微孔孔径为主，这为 CO 催化氧化提供了丰富的反应场所。Se 掺杂量为 0.1% 时，Pt^{4+} 明显增加，Se 掺杂增强了 Pt 物种的氧化；Ti^{3+} 和 O_{ad}^- 含量增多，Se 掺杂促进了载体表面氧空位的生成。

（3）Se 掺杂量在 0.1% 以内时，CO-TPD 表征 CO 吸附量大，表明 CO 催化反应的重要控制步骤 CO 吸附能力增强；H_2-TPR 表征 H_2 消耗量大，表明样品表面 PtO_x 位点的分散度增加，催化剂的氧化性能增强。Se 掺杂量为 0.1% 时，T_{100} 为 160 ℃，T_{50} 为 140 ℃，较 Pt/TiO_2 催化剂这两项指标均降低了 40 ℃，此时催化剂的低温催化氧化性能有明显提升。

参考文献：

[1] BROWN M, GREEN A, COHN G, et al. Purifying hydrogen by selective oxidation of carbon monoxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1960, 52(10): 841 – 844.

[2] PAN C J, TSAI M C, SU W N, et al. Tuning/exploiting strong metal-support interaction(SMSI) in heterogeneous catalysis[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 74: 154 – 186.

[3] LEWERA A, TIMPERMAN L, ROGUSKA A, et al. Metal-support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO_3 and TiO_2) studied using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(41): 20153 – 20159.

[4] FENG C L, LIU X L, ZHU T Y, et al. Catalytic oxidation of CO over Pt/TiO_2 with low Pt loading: The effect of H_2O and SO_2[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 622: 118218.

[5] KIM S B, SHIN J H, KIM G J, et al. Promoting metal-support interaction on Pt/TiO_2 catalyst by antimony for enhanced carbon monoxide oxidation activity at room temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(40): 14793 – 14803.

[6] PHIL H H, REDDY M P, KUMAR P A, et al. SO_2 resistant antimony promoted V_2O_5/TiO_2 catalyst for NH_3-SCR of NO_x at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3/4): 301 – 308.

[7] MATHEW S, GANGULY P, KUMARAVEL V, et al. Effect of chalcogens(S, Se, and Te) on the anatase phase stability and photocatalytic antimicrobial activity of TiO_2[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 33: 2458 – 2464.

[8] TAMARANI A, ZAINUL R, DEWATA I. Preparation and characterization of XRD nano Cu-TiO_2 using Sol-gel method[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1185: 012020.

[9] JI Y F, WANG B, LUO Y. First principles study of O_2 adsorption on reduced rutile TiO_2-(110) surface under UV illumination and its role on CO oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(2): 956 – 961.

[10] LIU Z, HAN J, ZHAO L, et al. Effects of Se and SeO_2 on the denitrification performance of V_2O_5-WO_3/TiO_2 SCR catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 587: 117263.

[11] SILVERSMIT G, POELMAN H, DEPLA D, et al. A comparative XPS and UPS study of VO_x layers on mineral

TiO_2(001)-anatase supports[J]. Surface and Interface Analysis,2006,38(9):1257 – 1265.

[12] ROCKAFELLOW E M, HAYWOOD J M, WITTE T, et al. Selenium-modified TiO_2 and its impact on photocatalysis[J]. Langmuir, 2010, 26(24): 19052 – 19059.

[13] JEDSUKONT ORN T, UENO T, SAITO N, et al. Narrowing band gap energy of defective black TiO_2 fabricated by solution plasma process and its photocatalytic activity on glycerol transformation[J]. Journal of Alloys and Compounds,2018,757:188 – 199.

[14] LI J J, ZHU B L, WANG G C, et al. Enhanced CO catalytic oxidation over an Au-Pt alloy supported on TiO_2 nanotubes: Investigation of the hydroxyl and Au/Pt ratio influences[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(23):6109 – 6122.

[15] SUN S D, WU X M, HUANG Z W, et al. Engineering stable Pt nanoclusters on defective two-dimensional TiO_2 nanosheets by introducing SMSI for efficient ambient formaldehyde oxidation[J]. Chemical Engineering Journal,2022,435:135035.

[16] CHEN H, YANG Z Z, WANG X, et al. Photoinduced strong metal-support interaction for enhanced catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(23):8521 – 8526.

[17] LYKHACH Y, KOZLOV S M, SKÁLA T, et al. Counting electrons on supported nanoparticles[J]. Nature Materials,2016,15(3):284 – 288.

[18] OU G, XU Y S, WEN B, et al. Tuning defects in oxides at roomtemperature by lithium reduction[J]. Nature Communications,2018,9:1302.

[19] KOTOBUKI M, LEPPELT R, HANSGEN D A, et al. Reactive oxygen on a Au/TiO_2 supported catalyst[J]. Journal of Catalysis,2009,264(1):67 – 76.

[20] IIDA H, IGARASHI A. Characterization of a Pt/TiO_2 (rutile) catalyst for water gas shift reaction at low-temperature[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 298:152 – 160.

[21] ANDERSON S A, ROOT T W. Investigation of the effect of carbon monoxide on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu + X and Cu + ZSM-5 zeolites[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2004,220(2):247 – 255.

[22] ZHU H Q, QIN Z F, SHAN W J, et al. Pd/CeO_2-TiO_2 catalyst for CO oxidation at low temperature: A TPR study with H_2 and CO as reducing agents[J]. Journal of Catalysis,2004,225(2):267 – 277.

[23] XIA S X, YUAN Z L, WANG L N, et al. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1/2): 173 – 182.

[24] REDDY G K, PECK T C, ROBERTS C A. "PdO vs. PtO": The influence of PGM oxide promotion of Co_3O_4 spinel on direct NO decomposition activity[J]. Catalysts,2019,9(1):62.

[25] PISDUANGDAW S, MEKASUWANDUMRONG O, FUJITA S I, et al. One step synthesis of Pt-Co/TiO_2 catalysts by flame spray pyrolysis for the hydrogenation of 3-nitrostyrene[J]. Catalysis Communications,2015,61:11 – 15.

本刊编辑部版权许可声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社、万方数据电子出版社、重庆维普资讯有限公司、超星学术期刊"域出版"、学术中国 – 知识产权服务平台等第三方平台在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊编辑出版的文章。本刊不收取版面费、专家审稿费(相关著作权许可使用费与审稿费相抵，不再另行支付)，对优质稿件支付稿酬。作者向本刊提交文章发表的行为视为同意上述许可声明，如有异议请来稿说明，本刊将作适当处理。