文章编号：1001-3555(2008)04-0368-06

Pt/SBA-15、Pt/SBA-16 催化剂的合成、表征及甲烷催化燃烧性能

卢泽湘，吴平易，季生福，刘　辉，李成岳[1)]
（北京化工大学　化工资源有效利用国家重点实验室，北京 100029）

摘　要： 以 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 为硅源，H_2PtCl_6 为铂源，水热法一步合成了 Pt 质量分数约 1% 的 Pt/SBA-15 和 Pt/SBA-16 催化剂. 采用 XRF、XRD、HRTEM 等方法对样品进行了表征. 在微型固定床反应器中考察了催化剂的甲烷催化燃烧性能. 结果表明：合成的 Pt/SBA-15 和 Pt/SBA-16 样品分别具有 SBA-15 和 SBA-16 的高度有序的介孔结构；通过这种简便、低成本的方法可将 Pt 颗粒高分散地引入到样品的孔道内；催化剂表现出了较好的甲烷催化燃烧性能，在常压、原料气为含 3.5% CH_4 的空气和 GHSV = 6 000 mL/(g_{cat} · h)的反应条件下，在大约 580 ℃下甲烷即可完全转化.

关　键　词： 铂；SBA-15；SBA-16；表征水热合成；甲烷催化燃烧催化剂
中图分类号： O643.3　　**文献标识码：** A

近年来，有序介孔二氧化硅分子筛(OMSs)如 MCM-41、SBA-15 和 SBA-16 等，由于具有高的比表面积、狭窄的孔道分布、在一定程度上可调的孔径和壁厚和相对高的水热稳定性等优点，作为一类新型催化剂载体的研究已经受到了广泛关注[1~4]. 这些优点不仅使得负载在 OMSs 上的金属具有高的分散度，而且增加了催化活性组分的抗烧结性[5,8]，从而延长了催化剂在高温下的使用寿命. 由于贵金属 Pt 对加氢、脱氢、重整和甲烷催化燃烧等许多反应有着很好的催化活性，因此 Pt/OMSs(如 Pt/MCM-41、Pt/SBA-15 和 Pt/SBA-16 等)有望成为这些反应的一种高性能催化剂.

Pt/OMSs 通常由传统浸渍[10]、嫁接[11]、直接合成[12~17]3 种方法来制备[9]. 采用传统浸渍法制备的 Pt/OMSs，金属颗粒或金属团簇不仅较难进入到 OMSs 载体孔道中，而且在催化剂的焙烧过程中金属颗粒或金属团簇易发生团聚、烧结等现象而使其粒径难于控制. 因此，更多的研究工作采用嫁接或直接合成的方法来制备 Pt/OMSs 催化剂. 嫁接法制备 Pt/OMSs 包含许多重要的制备步骤，如载体的合成、载体预处理、有机官能化和离子交换等. 相比之下，直接合成法作为一种简便、高效的方法更令人鼓舞. Chatterjee 等[12]较早地报道了 Pt/MCM-48 的直接合成方法. Kónya 等[13]用正硅酸乙酯(TEOS)作为硅源，将具有均一外形和粒径的 Pt 纳米颗粒合成在 SBA-15 载体孔道中. 随后，Zhu 等[14]在 Z. Kónya 的研究工作之上，将粒径在 2 ~ 10 nm 范围内的 Pt 纳米颗粒分别成功引入到了 SBA-15 载体孔道内. 另外，Krawiec 等[15]近来报道了采用 $Pt(acac)_2$ 的甲苯溶液作为 Pt 的前驱体合成了 Pt/MCM-41. 目前关于采用便宜的 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 代替 TEOS 作为硅源，并同时采用相对低成本的 H_2PtCl_6 代替有机铂盐作为铂源，一步合成 Pt/SBA-15 和 Pt/SBA-16 催化剂的研究工作仍未见报道.

我们以 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 作为硅源、H_2PtCl_6 作为铂源，采用水热法一步合成了 Pt/SBA-15 和 Pt/SBA-16，并通过 X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线粉末衍射(XRD)、高分辨透射电镜(HRTEM)和 N_2-吸脱附特性等手段对样品进行了表征，考察了催化剂的甲烷催化燃烧性能，以期对于开发廉价、易得的这一类工业催化剂做一些试探.

1 实验部分

1.1 样品的制备

SBA-15 和 SBA-16 载体根据文献[13]的方法制备.

收稿日期： 2008-02-28；**修回日期：** 2008-05-05.
基金项目： 国家自然科学基金项目(20376005).
作者简介： 卢泽湘，男，生于 1977 年，博士.　　1）通讯联系人，E-mail：licy@mail.buct.edu.cn.

Pt/SBA-15 催化剂的合成：将 2.0 g Pluronic 123（$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$，M = 5 800，Aldrich）、0.2 g 十六烷基三甲基溴化铵（CTABr）和 5.8 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 55 mL 去离子水中，在室温和强烈搅拌下缓慢滴加适量的 0.019 M 氯铂酸，12 h 后升温至 40 ℃，迅速加入 10 mL 浓盐酸并强烈搅拌 24 h，然后在 Teflon 瓶中于 100 ℃下晶化 24 h，取出后过滤，将固体洗涤并自然晾干，在空气中于 500 ℃焙烧 6 h，即可制得 Pt/SBA-15 催化剂.

Pt/SBA-16 与 Pt/SBA-15 催化剂的合成方法基本一致. 不同之处是用 7.9 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 和 1.4 g Pluronic F127（$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$，Aldrich）分别代替 5.8 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 和 2.0 g Pluronic P123.

1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 催化剂的浸渍法制备：取一定量适宜浓度的 H_2PtCl_6 作为浸渍液用于实验室合成的 SBA-15 和 SBA-16 载体的浸渍. 浸渍液体积与 SBA-15 或 SBA-16 载体质量比为 3.5 mL^3/g. 浸渍后，样品经室温晾干，在空气气氛中于 500 ℃焙烧 6 h，即可制得 1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 催化剂.

1.2 样品的表征

一步合成样品的 Pt 含量采用 Magix PW2403 型 X 射线荧光光谱仪测定. 样品的物相分析在 Rigaku D/Max 2500 VB2 +/PC 型 X 射线衍射仪上进行，测定条件为 Cu 靶，Kα 射线，管电压 40 kV，管电流 50/200 mA. 样品的表面形貌采用 JEOL JEM 3010 型高分辨透射电子显微镜观测，加速电压 300 kV. 样品的 N_2-吸附脱附特性和比表面积由 Micromeritics NOVA 2000 型自动吸附仪测定.

1.3 催化剂活性评价

催化剂样品的甲烷催化燃烧活性和稳定性评价是在微型固定床石英管反应器中进行（φ 6 mm），催化剂的装填量为 0.1 g（粒径 0.45 ~ 0.28 mm），操作压力为常压. 反应混合气的组成为 3.5% CH_4-96.5% Air，空速为 6 000 mL/(g_{cat} · h). 气体组成采用 GC4000-A 型气相色谱在线分析，TCD 检测.

2 结果与讨论

2.1 XRF 和 XRD 表征

一步合成的 1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 样品的 XRF 测试结果表明，样品中金属 Pt 的质量含量分别为 0.82% 和 0.90%. Pt 的实际负载量略低于理论负载量可能是因为在合成过程中氯铂酸溶液中的 Pt 没有完全进入已经形成的分子筛孔道内.

图 1 是样品的 XRD 测试结果. 从 1% Pt/SBA-15 样品小角 XRD 谱图中看出，在 2θ = 0.99°，1.76°，2.01° 3 个位置各出现一个分别归属于 SBA-15 载体介孔结构（100）、（110）和（200）晶面的特征衍射峰[1]. 这说明 1% Pt/SBA-15 样品具有高度有序的 SBA-15 介孔结构. 1% Pt/SBA-16 样品的小角 XRD 谱图在 2θ = 0.93°也出现了归属于 SBA-16 载体介孔结构（110）晶面的特征衍射峰，这同样说明了 1% Pt/SBA-16 样品具有高度有序的 SBA-16 介孔结构[1].

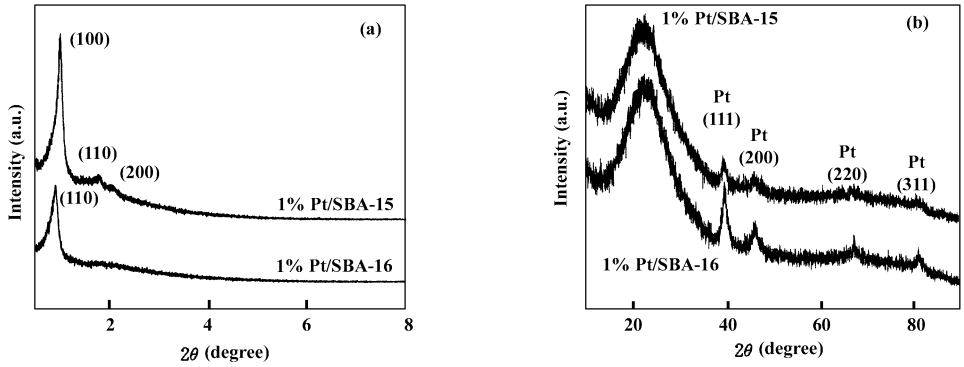

图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 Low-angle and wide-angle XRD patterns of the samples

(a) Low-angle XRD patterns of the samples; (b) Wide-angle XRD patterns of the samples

从样品的大角 XRD 谱图中可以看出，在 2θ = 39.7°，46.2°，67.4°，81.3°位置出现了四个分别归属于 Pt 的（111）、（200）、（220）和（311）晶面的特征衍射峰[15]，说明金属 Pt 被成功引入到 SBA-15 和 SBA-16 载体之中，这与样品的 XRF 测试结果一致. 另外，1% Pt/SBA-15 样品的 Pt 特征峰的强度要小

于1% Pt/SBA-16 样品，这可能是1% Pt/SBA-15 样品中 Pt 含量略低所致.

2.2 HRTEM 表征

图2是样品表面形貌的HRTEM 图，其中明场

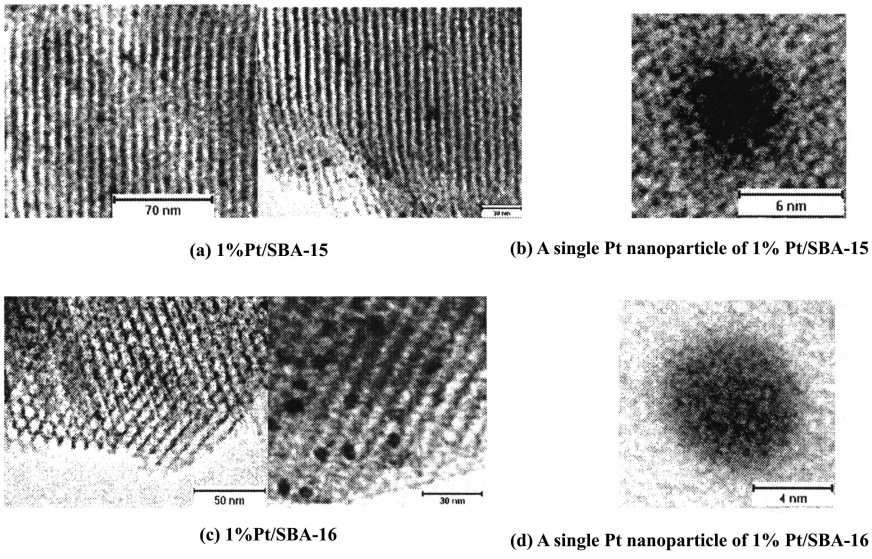

图2 样品的 HRTEM 图

Fig. 2 HRTEM images of the samples

表示介孔分子筛的孔道，暗场表示介孔分子筛的孔壁，小的圆形“黑点”则为 Pt 纳米颗粒. 从图中可以看出：(1)1% Pt/SBA-15 和1% Pt/SBA-16 样品都具有类似 SBA-15 和 SBA-16 介孔分子的、高度有序的、介孔结构(图 2a、2c)，这与两个样品的小角 XRD 表征结果是相容的；(2)Pt 纳米颗粒确已进入到载体孔道中且没有出现团聚现象，样品外表面也没有发现大的 Pt 纳米颗粒(图 2a、2c)；(3)样品孔道中 Pt 纳米颗粒粒径估计约为 6.0 nm(图 2b、2d).

2.3 N_2-吸脱附特性

图3a 是 1% Pt/SBA-15 样品的 N_2-吸脱附等温线及孔径分布曲线. 根据 IUPAC 分类方法，该曲线是带有 H1 型滞迟环的 IV 型 N_2-吸脱附等温线. 表1 所列是催化剂及 SBA-15、SBA-16 的织构参数. 从表1 可知，样品的比表面积和孔容分别为 887 m^2/g

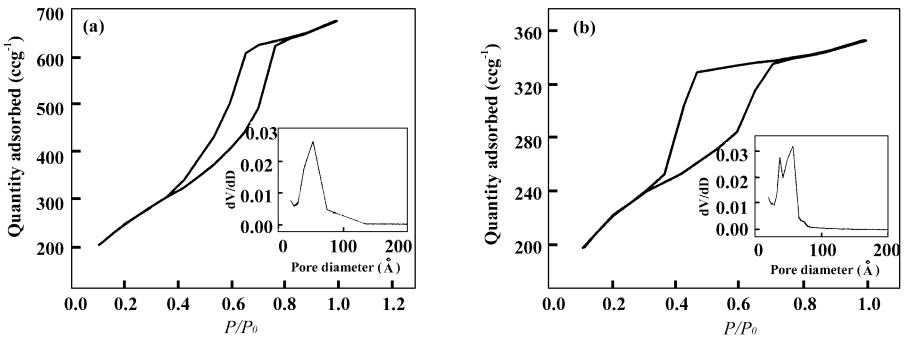

图3 样品的 N_2-吸脱附特性

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore distributions of the samples

(a) 1% Pt/SBA-15；(b) 1% Pt/SBA-16

和 1.04 cm^3/g. 上面的结果表明，Pt 纳米颗粒的形成并未破坏介孔分子筛的合成，样品仍具有类似 SBA-15 介孔分子筛的高度有序介孔结构，这与该样品的 XRD、HRTEM 表征结果是相容的. 另外，依据 BJH 方法对 N_2-吸脱附等温线的脱附分支进行计算，得到样品介孔孔道的平均孔径约为 5.2 nm.

图3b 是 1% Pt/SBA-16 样品的 N_2-吸脱附等温线及孔径分布曲线. 根据 IUPAC 分类方法可知，

1% Pt/SBA-16 样品的 N_2-吸脱附等温曲线是具有H2型滞迟环的IV 型 N_2-吸脱附等温线. 这说明样品具有“笼”形的孔道结构，分子筛孔口的尺寸比“笼”的尺寸小很多[17]. 这也与该样品的 XRD、HR-TEM 表征结果是相容的. 根据测试结果，1% Pt/SBA-16 样品的比表面积和孔容分别为 721 m^2/g 和 0.54 cm^3/g. 另外，按照 BJH 方法计算的样品介孔孔道的平均孔径约为 5.6 nm.

表 1 催化剂及 SBA-15、SBA-16 织构参数

Table 1 Textural characteristics of SBA-15, SBA-16 and the catalyst samples

Catalyst	A_{BET} (m^2/g)		V_{BJH} (cm^3/g)		D_{BJH} (nm)	
	Fresh	Used	Fresh	Used	Fresh	Used
SBA-15	628	–	0.97	–	7.26	–
SBA-16	725	–	0.58	–	6.7	–
1% Pt/SBA-15	887	862	1.04	0.83	5.2	4.83
1% Pt/SBA-16	721	704	0.56	0.49	5.6	5.19
1% Pt/SBA-15 (impregnation)	565	559	0.84	0.78	6.14	5.87
1% Pt/SBA-16 (impregnation)	513	508	0.49	0.45	5.6	5.36

根据样品 HRTEM 估计的 Pt 纳米颗粒的平均粒径(6.0 nm)略大于由 N_2-吸脱附特性实验结果计算的平均孔径，这似乎是不合理的. 但实际上用 BJH 方法计算样品介孔孔道的平均孔径时并没有考虑发生在固-液界面的毛细凝聚现象，所以一般认为按 N_2-吸脱附实验结果由 BJH 方法计算的平均孔径大约要小于真实值 30%[18, 19].

2.4 甲烷催化燃烧性能

图 4 是在常压、原料气为含 3.5% CH_4的空气和 GHSV = 6 000 mL/(g_{cat} · h)的反应条件下，用一步法合成和用渍浸法制备的 1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 四个催化剂的甲烷催化燃烧活性评价的结果. 从图中可知，一步合成的 1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 催化剂具有较好的甲烷催化燃烧催化初活性，它们在甲烷转化率为 10% 时的反应温度(T_{10})分别为 367°C 和 396 ℃；T_{50}分别为 464 ℃和 491 ℃；T_{90}分别为 551 ℃和 566 ℃. 相比之下，浸渍法制备的 1% Pt-SBA-15 和 1% Pt-SBA-16 催化剂的 T_{10}分别为 447 ℃和 453 ℃；T_{50}分别为 534 ℃和 536 ℃；T_{90}分别为 574 ℃和 575 ℃. 由此可见，一步合成的催化剂的初活性比采用浸渍法制备的催化剂要好. 另外，也可以看出一步合成的 1% Pt/SBA-15 催化剂比 1% Pt/SBA-16 催化剂的初活性好，这可能是一步法合成的催化剂的甲烷催化燃烧活性与 Pt 纳米颗粒在载体中的分布状态有着紧密联系，如 Pt 纳米颗粒在孔道内壁面的“填埋”深度、“填埋”位置、“曝露”的比表面积等等.

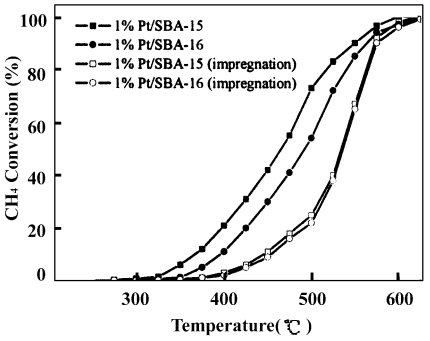

图 4 催化剂的甲烷催化燃烧活性评价结果

Fig. 4 Activities of the samples for methane catalytic combustion

另外，文献[20]中用浸渍法制备的 1% Pt/Al_2O_3催化剂，在原料气的组成为 4% CH_4、20% O_2 和 76% He 和空速为 3 000 mL/(g_{cat} · h)的反应条件下，其 T_{50}是 560 ℃. 与它相比较，本文用一步法合成的 1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 催化剂显然具有更高的甲烷催化燃烧初活性.

图5是上述4个催化剂在原料气为含3.5%

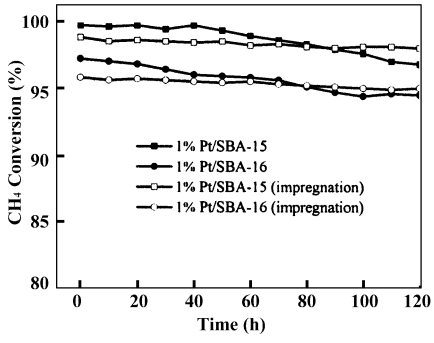

图 5 催化剂的稳定性评价结果

Fig. 5 The stabilities of the catalysts

CH_4的空气、反应温度600 ℃和GHSV = 6 000 mL/(g_{cat} · h)反应条件下稳定性评价的结果. 从图中可以看出, 一步合成的1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 催化剂有近似的稳定性. 在开始的40 h 反应时间段内, 催化剂活性较为稳定; 随后甲烷转化率缓慢下降, 当反应进行 120 h 时, 1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 催化剂的甲烷转化率分别为 96.7% 和 94.3%. 活性降低的原因需要进一步考察. 另一方面, 浸渍法制备的 1% Pt/SBA-15 和 1% Pt/SBA-16 催化剂的稳定性要略好于一步合成的催化剂. 在 120 h 反应时间内, 其活性基本保持不变. 结合催化剂反应前后的织构参数(表1)可知, 与浸渍法制备的催化剂相比, 一步合成的催化剂在反应前后比表面积变化明显. 正是由于比表面积的降低, 从而导致了一步合成的催化剂稳定性稍差.

3 结 论

综上所述, 可以得到以下主要结论.

3.1 通过简便、低成本的水热法一步合成了 Pt/SBA-15 和 Pt/SBA-16 催化剂.

3.2 通过对合成样品的组成、物相、表面形貌和 N_2-吸脱附特性的表征, 证明合成的样品仍然具有 SBA-15 和 SBA-16 分子筛高度有序的介孔结构, 并且活性成分 Pt 以纳米颗粒的形式被高度分散到 SBA-15 和 SBA-16 分子筛载体的孔道内, Pt 微晶的平均粒径约为 6 nm.

3.3 一步合成的催化剂具有较好的甲烷催化燃烧活性. 在常压、原料气为含 3.5% CH_4的空气和 GHSV = 6 000 mL/(g_{cat} · h)的反应条件下, 在大约 580 ℃下甲烷即可完全转化.

3.4 从 120 h 的初步性能评价来看, 水热法一步合成 Pt/SBA-15 和 Pt/SBA-16 催化剂的活性与稳定性均比浸渍法制备的催化剂略差, 其原因需要进一步深入研究.

参考文献:

[1] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 6 024 ~ 6 036

[2] Stevens W J J, Lebeau K, Mertens M, *et al. J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**: 9 183 ~ 9 187

[3] Celer E B, Kruk M, Zuzek Y, *et al. J. Mater. Chem.* [J], 2006, **16**: 2 824 ~ 2 833

[4] Yang H Q, Zhang L, Su W G, *et al. J. Catal.* [J], 2007, **248**(2): 204 ~ 212

[5] Zhang L, Papaefthymiou G C, Ying J Y. *J. Phys. Chem. B* [J], 2001, **105**: 7 414 ~ 7 423

[6] Molnar E, Konya Z, Kiricsi I. *J. Therm. Anal. Calorim.* [J], 2005, **79**: 573 ~ 577

[7] Zhang Yi-ping(张一平), Zhou Chun-hui(周春晖), Fei Jin-hua(费金华), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(2): 109 ~ 114

[8] Yang Hai-xia(杨海霞), Li Hui(李 辉), Li He-xing(李和兴). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(1): 43 ~ 47

[9] Trong On D, Danumah D D C, Kaliaguine S, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2003, **253**: 545 ~ 602

[10] Jang J H, Lee S C, Kim D J, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2005, **286**: 36 ~ 43

[11] Yang C M, Liu P H, Ho Y F, *et al. Chem. Mater.* [J], 2003, **15**: 275 ~ 280

[12] Chatterjee M, Iwasaki T, Onodera Y, *et al. Catal. Lett.* [J], 1999, **61**: 199 ~ 202

[13] Kónya Z, Puntes V F, Kiricsi I, *et al. Catal. Lett.* [J], 2002, **81**: 137 ~ 140

[14] Zhu J, K nya Z, Puntes V F, *et al. Langmuir* [J], 2003, **19**: 4 396 ~ 4 401

[15] Krawiec P, Kockrick E, Simon P, et al. *Chem. Mater.* [J], 2006, **18**: 2 663 ~ 2 669

[16] Song H, Rioux R M, Hoefelmeyer J D, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2006, **128**: 3 027 ~ 3 037

[17] Rioux R M, Song H, Hoefelmeyer J D, *et al. J. Phys. Chem. B*[J], 2005, **109**: 2 192 ~ 2 202

[18] Ravikovitch P I, Wei D, Chueh W T, *et al. J. Phys. Chem. B*[J], 1997, **101**: 3 671 ~ 3 679

[19] Ravikovitch P I, Haller G L, Neimark A V. *Adv. Colloid. Interface Sci.* [J], 1998, **76 ~ 77**: 203 ~ 226

[20] Corro G, Fierro J L G, Odiőn Vázquez C. *Catal. Commun.* [J], 2006, **7**: 436 ~ 442

Synthesis, Characterization of Pt/SBA-15 and Pt/SBA-16 Catalysts and Their Methane Catalytic Combustion Performances

LU Ze-xiang, WU Ping-yi, JI Sheng-fu, LIU Hui, LI Cheng-yue
(*State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: Pt/SBA-15 and Pt/SBA-16 with Pt content approximating to 1% were hydrothermally synthesized using $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ as the silica source and H_2PtCl_6 as the platinum source. The prepared materials were characterized by means of X-ray fluorescence spectrophotometer (XRF), X-ray powder diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM) and N_2 adsorption-desorption isotherms. The performances of the samples in the methane catalytic combustion were evaluated. The results indicated that the synthesized materials maintained mesoporous structure of SBA-15 and SBA-16, and platinum crystallite particles have beenwere confined into their channels by using this facile and inexpensive synthetic method. The samples showed good catalytic performances for methane catalytic combustion, At 0.1 MPa, about 580 ℃, air with 3.5% CH_4 as reactant and GHSV = 6 000 mL/($g_{cat} \cdot h$), methane can be oxidized completely.

Key words: Platinum; SBA-15; SBA-16; CharacterizationHydrothermal synthesis; Methane catalytic combustion