文章编号: 1001-3555(2013)01-0076-07

# TiO<sub>2</sub> 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响

封 煜,刘新勇,江 治,施建伟,陈铭夏,上官文峰\* (上海交通大学机械与动力学院燃烧与环境技术中心,上海 200240)

摘要:以溶胶-凝胶法以及湿式浸渍法制备了 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂,采用了 XRD、BET、UV-vis、TEM、XPS 等方法进行 表征,并进行了对 NO 的催化氧化性能测试.结果表明铂的负载能显著提高 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对 NO 的氧化转化能力 和去除率.0.5% Pt/TiO<sub>2</sub> 对 NO 的氧化率与去除率分别为45.0%和38.1%,与纯锐钛矿 TiO<sub>2</sub>(13.6%,10.7%)相 比,氧化效率提高 3.3 倍,去除效率提高 3.6 倍.通过比较不同方法制备的负载 Pt 催化剂的活性,初步讨论了催 化剂表面发生的反应机理:铂氧化物以及催化剂表面吸附的 O<sub>2</sub> 分子通过与光生电子和光生空穴结合,产生了强 氧化性自由基,将 NO 氧化得到 NO<sub>2</sub>.

关键词:一氧化氮;光催化氧化;铂;二氧化钛

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

随着机动车保有量的不断增加,在高楼林立和 人口密集的城区,大气中低浓度的 NO<sub>4</sub> 污染对环境 和人类健康正造成严重危害.目前,选择性催化还 原(SCR)技术对反应温度、反应体系容积等要求较 高<sup>[1]</sup>,难以满足特定环境中 NO 的去除,因此,常 温下光催化氧化去除低浓度 NO 的研究备受 关注<sup>[2]</sup>.

光催化应用于污染物的氧化消除时, O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等分子起着极为重要的作用,在光催化过程中, O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O可转化为具有强氧化性的基团如·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、 O<sup>-</sup>、·OH、·O<sub>2</sub>H等,这些强氧化基团进一步有 效地将污染物氧化去除<sup>[3]</sup>.在TiO<sub>2</sub>应用于低浓度 NO 的光催化去除过程中,光生电子-空穴与O<sub>2</sub>作 用,产生强氧化性自由基,可以有效地将目标污染 物氧化为NO<sub>2</sub>,继而接触大气中水分等形成硝酸或 硝酸盐(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子),在雨水等的作用下获得去除; 或将TiO<sub>2</sub> 制成涂料,混合CaCO<sub>3</sub>、硅酸盐、尿素等 涂覆于隧道、室内墙壁等,可以有效地降解其中的 各种污染物.

采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体,通过湿 式浸渍法在 TiO<sub>2</sub> 粉体表面沉积 Pt. 通过 XRD、 BET、UV-vis、TEM、XPS 等手段对制备的纳米级 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行表征,讨论了 Pt 负载对其光催

基金项目:国家863计划课题(2010AA064907).

化去除低浓度 NO 活性的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与催化剂制备

所用化学试剂包括: 钛酸四丁酯(化学纯 CP, 国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(化学纯 CP,国药集团化学试剂有限公司),浓盐酸(化学纯 CP,国药集团化学试剂有限公司),二亚硝基二氨 铂(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(分析纯 AR,国药集团化学试 剂有限公司).光催化去除 NO 性能测试所用气体 如下: 800 ppm NO(高纯气,上海成功气体工业有 限公司)、O<sub>2</sub>(高纯气,上海成功气体工业有限公 司)和 Ar(高纯气,上海成功气体工业有限公司).

配无水乙醇/钛酸四丁酯体积比为5:1的混合 液,加入一定量的浓盐酸,混合搅拌后,置于80℃ 下恒温水浴24h,得到干凝胶,马弗炉500℃煅烧4h,得TiO<sub>2</sub>粉体.称取一定量的TiO<sub>2</sub>粉体,按照 质量比0.5%Pt的负载率量取一定量的氨铂溶液, 混合均匀后搅干,于450℃煅烧2h,得0.5%Pt/ TiO<sub>2</sub>催化剂.按不同的负载率分别制备0.3%Pt/ TiO<sub>2</sub>、0.8%Pt/TiO<sub>2</sub>、1.0%Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂,上述 采用湿式浸渍法制备的催化剂记作I-Pt.上述制备 完成的0.5%Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂用 $H_2/N_2$ 混合气还 原,还原温度为300℃,时间为10min,上述样品

收稿日期: 2012-12-28;修回日期: 2013-01-08.

作者简介:封煜(19-),女,硕士研究生.

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: shangguan@ sjtu.edu.cn.

记作 H-Pt. 采用紫外光原位还原法制备 0.5% Pt/ TiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>,该方法制备所得的样品记作 S-Pt.

#### 1.2 材料的表征

XRD 测试在 Rigaku D/max-2200/PC X 射线衍 射仪上测定,采用 Cu 靶,Ka 线,操作电流 50 mA, 操作电压 40 kV. N<sub>2</sub> 吸附在 Quantachrome NO-VA1000 Sorptomatic Apparatus 上进行,比表面积按 照 BET 方法计算得到.样品的紫外-可见漫反射光 谱在日本岛津的 UV-2450 型紫外可见分光光度计 上测定,采用 BaSO<sub>4</sub> 为参比标准白板.催化剂的微 观结构在分析型透射电子显微镜(TEM)上测定,透 射电镜型号为 JEM-2010HT. X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)是在日本岛津-Kratos 公司生产 的 AXIS Ultra<sup>DLD</sup> 上测定的.

#### 1.3 光催化实验

光催化氧化 NO 的实验的流程如图 1 所示.反 应气体采用 NO、O<sub>2</sub>和 Ar 混合气.模拟气中,O<sub>2</sub>: Ar 体积比维持 21:79 不变,调节 NO 使 NO 浓度变 化为 10~100 ppm 范围.三路气体通过质量流量计 调节、混合充分.光催化反应在上海元黄科学仪器



Fig. 1 Schematic of experimental setup to remove NO through photocatalysis

有限公司生产的光催化反应器上进行,反应器腔体 为不锈钢空心圆柱体,中部设有催化剂床层,顶上 采用透光石英玻璃板,保证密封的同时允许紫外线 透射.反应中所用光源为300 W 氙灯.反应后的气 体通入在线 NO<sub>x</sub> 分析仪(Thermo, Model 42i-LS), 实时检测实验中 NO、NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 浓度变化.反应 所用催化剂量为 0.3 g, 气体流量 130 mL/min.

反应气体经过旁路配气平衡后,将反应切换至 主路.1h后,吸附完全,打开氙灯,开始光催化实 验. 实验数据由 NO<sub>x</sub> 分析仪实时记录.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 XRD、BET、TEM 和 UV-vis 测试

图 2 是催化剂的 XRD 结果,表明制备所得为 锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub>.通过浸渍法在 TiO<sub>2</sub> 表面沉积 Pt 后,锐钛矿特征峰强度以及半峰宽没有明显改变, 说明负载 Pt 并没有对 TiO<sub>2</sub> 的晶格和粒径大小造成 较大影响<sup>[5]</sup>.XRD 显示样品中没有出现 Pt 特征峰, 这可能是由于负载的 Pt 量较少以及晶粒较细所致. BET 的结果(表1)说明负载助催化剂之后,其比表 面积略有下降,且随着负载率的提高依次减小.从 图 3 可以清晰地看到,通过浸渍法在 TiO<sub>2</sub> 表面负 载了 Pt 元素,且分布较为均匀,其颗粒约 5 ~ 6 nm.通过谢乐(Scherrer)方程<sup>[5-6]</sup>计算得到的纯锐 钛矿 TiO<sub>2</sub>、0.3% Pt/TiO<sub>2</sub>、0.5% Pt/TiO<sub>2</sub>、0.8% Pt/TiO<sub>2</sub>和1.0% Pt/TiO<sub>2</sub>样品的一次晶粒分别为: 23.6 nm、17.5 nm、14.3 nm、16.4 nm、17.5 nm.



图 2 不同负载率的催化剂 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffrcation patterns of nano-TiO<sub>2</sub>

with different Pt loadings

表1不同负载率的催化剂 BET 结果

Tab. 1 BETsurface area of nano-TiO2 with different Pt loadings

Samples	$BET/(m^2 \cdot g^{-1})$
Pure TiO <sub>2</sub>	67.31
0.3% Pt/TiO <sub>2</sub>	64.58
0.5% Pt/TiO <sub>2</sub>	61.54
0.8% Pt/TiO <sub>2</sub>	57.92
1.0% Pt/TiO <sub>2</sub>	55.56



图 3 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub>TEM 图谱 Fig. 3 TEM images of 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst

样品的紫外-可见漫反射光谱如图 4 所示.结 果显示,由于铂元素的负载,相应的吸收光谱中吸 收边位置出现红移,光谱吸收范围增大到 400~450 nm<sup>[7]</sup>.同时,在负载助催化剂后,样品发生了轻微 的二次吸收现象,这可能是Pt元素以不同价态存





在,不同的 Pt 化合物对光谱的不同吸收所致.

#### 2.2 TiO<sub>2</sub> 对 NO 的光催化氧化作用

空白实验(有光照,无催化剂)表明,环境温度、 300 W 氙灯光照条件下,并没有 NO<sub>2</sub> 生成,出口尾气 成分依然为 NO,且浓度保持不变,如图 5(a). P25 (德国 Degussa 公司)是一种成熟的商业化的光催化 剂,应用广泛.经过试验测得,P25 对 NO 具有一定 的催化氧化作用,但是氧化效率较低,且对于 NO<sub>x</sub> 的去除率不高.按溶胶-凝胶法制备的纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>,对 NO 的光催化氧化效率比商用 P25 略高, 因此我们采用溶胶-凝胶法制备的纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂.稳定状态下,定义光催化氧化率及 去除率如下:

NO Oxidation Rate = 
$$\frac{NO_{20UT}}{NO_{IN}} \times 100\%$$
  
NO<sub>x</sub> Removal Efficiency =  
 $NO_{IN} - (NO_{0UT} + NO_{20UT})$ 





 $NO_{OUT}$ 、 $NO_{2OUT}$ :反应达到稳定状态时  $NO_{x}$  仪 测得的出口 NO、 $NO_{2}$  浓度;

NO<sub>IN</sub>:吸附平衡时, NO<sub>x</sub> 仪测得的入口 NO 浓度. 2.3 Pt 负载对 NO 光催化效率的影响

如图 6 所示,催化剂吸附约 1 h 后, NO<sub>x</sub> 平衡 浓度约 27.8 ppm,略低于初始配气浓度,其中没有 NO<sub>2</sub>.打开氙灯后,气体中 NO 浓度在 5 min 内迅速 降低至 1~2 ppm 左右,对 NO<sub>x</sub> 的去除率达到最高, 约 95%.同时, NO<sub>2</sub> 开始生成.当 NO 浓度降低到 最低点后,也开始缓慢增加, NO<sub>2</sub> 浓度增加的速率 远高于 NO 浓度的增幅.经过约 5 h,反应基本达到 稳定状态, NO 的浓度约为 4.1 ppm 左右,而 NO<sub>2</sub> 的浓度达到 11.4 ppm 左右,对比锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 上 的光催化结果, NO 的氧化率得到了很大的提高. TiO<sub>2</sub> 表面上负载 Pt 元素能有效地抑制空穴-电子对 的迅速复合,使催化剂的光催化能力得到提高<sup>[8]</sup>.



图 6 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的光催化 NO 去除曲线 Fig. 6 NO photocatalytic curves on 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst

反应维持该稳定状态约 20 h 后,关闭氙灯, NO 迅速增加, NO<sub>2</sub> 开始减少. 短时间内, NO<sub>x</sub> 总浓 度突增,大于所配的初始浓度,这是由于催化剂表 面吸附的 NO<sub>x</sub> 被吹扫脱附所致. 由图 6 还可以看 到,当反应达到稳定状态时,总的 NO<sub>x</sub> 浓度比吸附 平衡后的 NO<sub>x</sub> 浓度减少约 38.1%,即 NO<sub>x</sub> 的光催 化去除率约 38.1%. 这表明光催化条件下, NO 被 氧化成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等硝酸根离子脱除<sup>[9]</sup>,也有可能 NO 被还原成 N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 等随尾气排出<sup>[10]</sup>.

对制备的不同负载率的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行光 催化测试.测试条件均如下:入口 NO 浓度 30 ppm, 催化剂量 0.3 g, 气体流量 130 ml/min,环境温度, 300 W 氙灯.结果如图 7 所示.



图 7 TiO<sub>2</sub> 上不同 Pt 负载率对光催化活性的影响 Fig. 7 Different photocatalytic results of nano-TiO<sub>2</sub> with different Pt loadings

NO 的氧化率在负载率为 0.5% 时获得最高, 为 45.0%.当 Pt 负载率小于 0.5% 时, NO 氧化率 随着 Pt 负载率提高而增大;当 Pt 负载率大于 0.5% 时,氧化率随着 Pt 负载率提高而减小.导致 这一结果的原因可能是:随着表面 Pt 元素的负载 比例增加,助催化剂在 TiO<sub>2</sub> 表面形成团聚体,阻挡 了部分 TiO<sub>2</sub> 对光照的响应<sup>[11]</sup>,使得催化剂的光催 化氧化效率以及去除率降低.

图 8 显示了不同 NO 浓度对其氧化和去除率的 影响.当入口浓度从 10 ppm 增加到 100 ppm,光催 化氧化率随之递减,从最高的 51% (10 ppm)降低 到约 23% (100 ppm),同时 NO<sub>x</sub> 去除率也随着入口 浓度的增大而降低.这可能是受到活性位数量和本 身反应速率的限制所致<sup>[12]</sup>.



图 8 不同 NO 入口浓度对光催化活性的影响 Fig. 8 Influence of different inlet NO concentrations toward NO photocatalytic activity

#### 2.4 不同 Pt 负载方法对 NO 光催化活性的影响

图9 是不同方法制备得到的负载 Pt 催化剂的 DRS 图谱. 所制备的样品 Pt 元素负载率均为 0.5%,其中 I-Pt 是按湿法浸渍,450 ℃空气氛围下 煅烧所得;H-Pt 是在其基础上 H<sub>2</sub> 还原所得;S-Pt 是采用紫外原位还原制备所得样品.由图可见,经 过 H<sub>2</sub> 还原后的样品 H-Pt 吸收边位置较未活化之前





in different methods

略有红移;而采用原位还原法制备得到的 S-Pt 与未 负载 Pt 的纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 相比并未发生明显变 化.湿法浸渍所得的 I-Pt 依然有轻微的 2 次吸收现 象出现(图 9 中箭头所示).

对 3 种不同的催化剂进行活性测试,测试所得 去除率曲线与氧化率曲线分别如图 10(a)和图 10 (b)所示. 由图 10 可见,随着氙灯打开,3 者去除 率在 3 min 中内迅速增大至接近 100%. 然后,随着 时间增长,去除率不断降低,其中,H-Pt 催化剂的 去除率降得尤其迅速,在2 h 内迅速降至约 0%;S-Pt 催化剂在5 h 内对 NO<sub>x</sub> 的去除率降至约 5%,且 随着时间增长,基本维持在 5% 左右. 相比之下,I-Pt 催化剂具有最好的催化活性,在开灯后 5 h 内去 除率慢慢降低至 39% 左右,且在之后的 20 h 内,基 本保持稳定在 38.1% 左右.

同时,NO氧化率曲线也呈现出与之对应的变 化趋势.H-Pt同样基本不具备氧化活性;S-Pt催化 剂氧化活性较低,在开灯5h内增长至7%,随后, 基本保持不变;I-Pt催化剂依然具有最好的催化氧 化活性,在5h内,对NO的氧化率增长至约45%, 且在随后的20h内基本维持不变.



图 10 三种不同催化剂上 NO<sub>x</sub> 去除率曲线图(a)和 NO 氧化率曲线图(b) Fig. 10 NO<sub>x</sub> removal efficiency (a) and NO oxidation rate(b) of 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub> synthetized in different methods

值得注意的是,在打开氙灯初期,H-Pt 与 S-Pt 催化剂对 NO 均具有一定的去除作用,这可能是由 于上述催化剂在开灯初期对于 NO 具有一定的化学 吸附作用<sup>[13-14]</sup>.随着光照时间的进行,由反应曲线 可以看出,在相同的测试条件下,这两种催化剂对 NO 的光催化氧化率以及去除率都低于未负载的 TiO<sub>2</sub>,基本不具有氧化、去除效果.3种不同方法制 备所得催化剂的活性顺序为;I-Pt>S-Pt >H-Pt.

#### 2.5 NO 催化氧化去除机理分析

设计对比实验:去除反应模拟气中 O<sub>2</sub>,控制 NO 浓度为 30 ppm,在相同空速下测试 0.5% Pt/ TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NO 光催化活性,结果显示无 NO<sub>2</sub> 生 成,且开灯 1 h 后,出口气体成分即与吸附平衡一 致,反应基本无活性.这一实验结果证明 O<sub>2</sub> 在该 反应中起到重要作用.结合空白实验(有 O<sub>2</sub>,有光 照,无催化剂),证明在光照条件下,光生空穴无法

81

直接氧化 NO; 而在  $O_2$  存在的条件下,  $O_2$  与光生电 子与光生空穴反应产生了一系列强氧化性自由基, 如  $\cdot O_2^-$ 、 $O^-$ 、 $O^*$ 等,这些自由基将 NO 氧化得到  $NO_2^{[15]}$ .同时,在只有  $O_2$  而无 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂存在 的情况下,也没有任何反应活性,表明了 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的作用不可或缺.

图 11 给出的 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub> 样品的 Pt 4f 轨道 XPS 图谱. 由图可以看出, 湿式浸渍法制备的催化 剂表面不存在金属态的 Pt(0), Pt 元素以氧化物 Pt<sup>II</sup>O 以及氧化物 Pt<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> 的形式存在,这也可以解 释湿法浸渍所得催化剂在 DRS 图谱中为何会出现 轻微的二次吸收现象.



图 11 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub> 样品 Pt<sub>4f</sub> 轨道 XPS 图谱 Fig. 11 Pt<sub>4f</sub> XPS spectra of 0.5% Pt/TiO<sub>2</sub>

3 种不同方法制备的催化剂中, I-Pt 表面主要是 Pt 氧化物; 而 S-Pt 催化剂表面以纳米金属 Pt 为主, 有少量 Pt 氧化物; H-Pt 经过热致再构和反应诱导再 构<sup>[16]</sup>,表面基本都是金属 Pt,且由于团簇金属 Pt 颗 粒大于 S-Pt 中的纳米金属 Pt.结合图 10 的反应效率 曲线图,可以得出对该光催化反应起到作用的是 TiO<sub>2</sub> 表面负载的 Pt 氧化物而非金属 Pt,且随着金属 Pt 的增加,催化剂活性逐渐减弱.当光照射到 TiO<sub>2</sub> 表面时,光生电子从价带被激发跃迁,Pt<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> 吸收电 子变成 Pt<sup>II</sup>O,可能产生的系列反应如下:

$$TiO_{2} \xrightarrow{hv} TiO_{2} + h^{+} + e^{-}$$

$$PtO_{2} + e^{-} \rightarrow PtO + O^{-}$$

$$O_{2} + e^{-} \rightarrow \cdot O_{2}^{-}$$

$$PtO + \cdot O_{2}^{-} \rightarrow PtO_{2} + O^{-}$$

$$2h^{+} + 2O^{-} \rightarrow 2O^{*}$$

$$2NO + 2O^* \rightarrow 2NO_2$$

在这一过程中, Pt 氧化物以及催化剂表面吸附的 O<sub>2</sub> 消耗电子,有效地将光生电子和光生空穴分离,使得光催化反应的效率得到了很大的提高.

## 3 结 论

通过湿式浸渍法制备了 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂, XPS 测试证明表面沉积的 Pt 元素以金属氧化物 Pt<sup>II</sup>O 以 及 Pt<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> 形式存在. Pt 氧化物以及 TiO<sub>2</sub> 表面吸附 的 O<sub>2</sub> 分子,通过捕获光生电子和光生空穴,生成 强氧化性自由基·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>-</sup>、O<sup>\*</sup>等,将 NO 氧化得到 NO<sub>2</sub>. 同时光生电子被消耗也降低了与空穴复合的 机会,同样促进了催化剂活性的提高. 0.5% Pt/ TiO<sub>2</sub> 在光催化氧化去除 NO 的测试中表现出最佳活 性,对 NO 的氧化率和去除率分别为 45.0% 和 38.1%.

#### 参考文献:

- Guo Z C, Xie Y S, Hong I Y, et al. Catalytic oxidation of NO to NO<sub>2</sub> on activated carbon[J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42(15/17): 2005-2018.
- Aguia C, Angelo J, Madeira Luis M, et al. Influence of paint components on photoactivity of P25 titania toward NO abatement [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(5): 898-906.
- [3] Gao Lian(高濂), Zheng Shan(郑珊), Zhang Qinghong(张青红). Nano-Titania Photocatalytic Material and Application(纳米氧化钛光催化材料及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 2002. 12.
- [4] Liu Yang(刘阳), Wang Sheng(王晟), Wang Tao(王駒), et al. UV in-situ reduction for preparation and photocatalytic performance of Pt/TiO<sub>2</sub>(紫外光原位还原法制备 Pt/TiO<sub>2</sub> 及其光催化性能研究)[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University(浙江理工大学学报), 2010, (01): 17-21.
- [5] Xu Ping-chang(许平昌), Liu Yang(柳阳), Wei Jianhong(魏建红), et al. Solvent thermal synthesis of Ag/ TiO<sub>2</sub> and its catalytic performance(溶剂热法制备 Ag/ TiO<sub>2</sub> 纳米材料及其光催化性能)[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2010, (08): 2261-2266.
- [6] Sun Yan-gang(孙彦刚), Xu Jing-li(徐菁利), Tang Bohejin(唐博合金). Nano-Ni/TiO<sub>2</sub> powder preparation and photocatalytic performance(纳米 Ni/TiO<sub>2</sub> 粉体的制备及

其光催化性能)[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学), 2010, (06): 705-708.

- [7] Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, et al. Preparation of Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 315(1): 382–388.
- [8] Shi Lei(谢 雷), Shi Wei(师 伟). Research progress of improvement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic properties(提高 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的研究进展)[J]. Science & Technology Information(科技信息),2007, **32**: 31-32.
- [9] Dalton J S, Janes P A, Jones N G, et al. Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach [ J ]. Environmental Pollution, 2002, 120 (2): 415-422.
- [10] Wu Q, R van de Krol. Selective Photoreduction of nitric oxide to nitrogen by nanostructured TiO<sub>2</sub> photocatalysts: role of oxygen vacancies and iron dopant[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(22): 9369-9375.
- [11] Zhang Feng(张峰), Zhang Xin(张歆). Preparation, characterization and photocatalytic properties of mesoporous Pt / TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>(Pt/介孔 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的制备、表 征及光催化性能研究)[J]. Journal of Inorganic Mate-

rials(无机材料学报), 2006, (05): 1268-1272.

- [12] El Zein A, Y Bedjanian. Interaction of NO<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub> surface under UV irradiation: measurements of the uptake coefficient[J]. Atmos. Chem. Phys., 2012, 12(2): 1013-1020.
- [13] Jang J H, Lee S C, Kim D J, et al. Characterization of Pt-impregnated MCM-41 and MCM-48 and their catalytic performances in selective catalytic reduction for NO<sub>x</sub>[J]. Applied Catalysis a-General, 2005, 286(1): 36-43.
- Shen S C, Kawi S. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons in the presence of excess oxygen using Pt/ MCM-41 catalysts [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2003, 45(1): 63-76.
- [15] Devahasdin Sid, Fan Jr Chiun, Li Kuyen, et al. TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 156 (1/3): 161 170.
- [16] Wei Cui(魏翠), Ding Tian-ying(丁天英), Chen Bingbing(陈冰冰). et al. Behavior of different silver species in the photocatalytic decomposition of NO over Ag/H-ZSM-5 catalyst(银在光催化分解 NO 反应中的光催化 行为研究)[J]. J. Mol. Catal. (China)(分子催化), 2010, 24(3): 268-273.

# Photocatalysis Activity of Pt/TiO<sub>2</sub> Toward Low Concentration NO Abatement

FENG Yu, LIU Xin-yong, JIANG Zhi, SHI Jian-wei, CHEN Ming-xia, SHANGGUAN Wen-feng (Research center for combustion and environment technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract**:  $Pt/TiO_2$  catalyst was prepared by sol-gel and wet impregnation method. By means of XRD, BET, UVvis, TEM and XPS, the catalyst was characterized and NO photocatalytic performance test was evaluated. The results showed that the Pt loading could significantly increase the catalytic activity toward NO oxidation and removal. The 0.5%  $Pt/TiO_2$  showed a NO oxidation rate of 45% and a removal efficiency of 38.1%, respectively, much higher of that of anatase  $TiO_2(13.6\%, 10.7\%)$ . Through the comparison of catalytic activities of  $Pt/TiO_2$  synthetized in different methods, reaction mechanism was preliminary discussed: Pt oxides and  $O_2$  adsorbed on the catalyst surface had promoted the generation of strong oxidizing free radicals, with the reaction of photogenerated carriers, and then NO was oxy-genated into NO<sub>2</sub> by the free radicals.

Key words: NO; photocatalytic oxidation; Pt; TiO<sub>2</sub>