

活性炭无纺布 Pt 基催化剂的制备与催化性能

骆高丹^{1,2}, 余倩^{1,2*}, 关雎³, 陈锦焯³, 黄应敏⁴, 骆国清⁵, 余林^{1,2}, 王晓瑞^{1,2}, 冯玉洁¹

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 广东省高等学校清洁化学技术重点实验室, 广东 广州 510006;

3. 广州能源检测研究院, 广东 广州 511447; 4. 江门市卡托化工有限公司, 广东 江门 529152;

5. 中山市优贝科技股份有限公司, 广东 中山 528429)

摘要: 利用浸渍法在活性炭无纺布上直接负载贵金属铂制备整体式催化剂, 并对甲醛常温催化降解进行催化性能研究。在不同烘干温度、初始浓度与贵金属的质量分数下对催化剂进行活性测试。结果表明: 活性炭无纺布于 80℃ 下烘干, 贵金属质量分数较小的情况下 (0.6%) 对甲醛的室温催化降解具有较好的效果, 且制备的整体式催化剂对甲醛初始质量浓度在 1.39 ~ 7.34 mg/m³ 较宽的范围内具有良好的适用性。并通过 XRD、XPS、SEM 等进行表征分析, Pt 颗粒在活性炭无纺布中基本能维持均匀分布, XPS 中显示铂物种中金属态 Pt 与氧化态 Pt 共同存在, 两者相互协调。

关键词: 活性炭无纺布; 贵金属 Pt; 浸渍法; 室温催化

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0088-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.021

Preparation and catalytic performance of activated carbon non-woven fabric Pt-based catalyst

LUO Gao-dan^{1,2}, YU Qian^{1,2*}, GUAN Ju³, GUAN Jin-zhi³, HUANG Ying-min⁴,
LUO Guo-qing⁵, YU Lin^{1,2}, WANG Xiao-rui^{1,2}, FENG Yu-jie¹

(1. College of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006,

China; 2. Key Laboratory of Clean Chemistry Technology of Guangdong Higher Education Institutions,

Guangzhou 510006, China; 3. Guangzhou Institute of Energy Testing, Guangzhou 510006, China;

4. Jiangmen Coto Chemical Co., Ltd., Jiangmen 529152, China;

5. Zhongshan Ubest Technology Co., Ltd., Zhongshan 528429, China)

Abstract: Integrated catalyst is prepared by directly loading noble metal platinum onto activated carbon nonwoven fabric through impregnation method. The catalytic performance of the catalyst is studied using the catalytic degradation reaction of formaldehyde. The activity of the catalyst is evaluated under different drying temperatures, different initial concentrations and different precious metal contents. The results show that better degradation rate of formaldehyde at room temperature can be achieved when the activated carbon non-woven fabric is dried at 80℃ and the noble metal content is 0.6%. The integrated catalyst has good applicability when the concentration of formaldehyde is in a range of 1.39 - 7.34 mg/m³. From the characterization analysis of XRD, XPS and SEM, it could be observed that Pt particles are uniformly distributed on the surface of activated carbon non-woven fabrics. Moreover, the XPS result shows that the platinum species exist in the forms of metal Pt and oxidation state Pt, both of which are coordinated.

Key words: activated carbon non-woven fabrics; noble metal Pt; impregnation method; room temperature catalysis

甲醛为室内常见的污染物, 长期生活于甲醛超标的室内容易导致严重的健康甚至癌症问题^[1-2], 最有效的方法还是从源头去控制甲醛的释放^[3], 不过很多因素是不可控的, 只能利用现有的技术对甲醛进行治理。催化氧化法能耗小, 不易产生二次污染, 并对低浓度甲醛也有着较好的效果, 催化氧化方法具有高效率、实用性强^[4]。催化剂中贵金属的研

究比较热门, 特别对 Pt 的研究, 因其能在较低的温度下达到较高的转化率已被广泛验证。贵金属 Pt 一般负载到合适载体上, 提高分散性以及与载体的相互作用力使催化活性提高, 目前, 这些载体主要有碳纳米管^[5]、碳纳米薄片^[6]、金属、非金属氧化物^[7]、活性炭纤维^[8]等, 而对于粉末载体的研究近年来得到逐步的完善, 而整体式催化剂如以活性炭

收稿日期: 2016-10-12

基金项目: 广东省科技计划项目(2016B020241003); 广州市质量技术监督局科技项目(2016kj24)

作者简介: 骆高丹(1992-), 女, 硕士生, 主要从事环境催化方面的研究, 769098538@qq.com; 余倩(1964-), 女, 博士, 教授, 主要从事环境催化方面的研究, 通讯联系人, yuqgdut@126.com。

无纺布等为载体制备的整体式 Pt 基催化剂的报道较少,活性炭无纺布采用无纺布和活性炭经过特殊工艺前处理加工而成。具有良好的吸附性能,厚度均匀,透气性好,可以作为很好的空气净化材料。因此,笔者以活性炭无纺布作为贵金属的载体,通过浸渍法直接将铂负载于载体表面,并研究该催化剂对较低浓度甲醛的催化氧化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用普通浸渍法对活性炭无纺布进行负载。将裁剪成 9 cm × 9 cm 的活性炭无纺布载体(厚度 ≈ 0.3 mm)经去离子水、乙醇洗涤去除一些表面杂质,再经 5% 硝酸 90℃ 表面酸化处理后洗涤,烘干待用;根据负载量以及载体饱和含水量取定量的氯铂酸溶液(5 g/L)配制成浸渍液,浸渍液滴加于预处理后的载体中直至载体达到饱和,后于 80℃ 烘干,利用水合肼(80%)原液作还原剂,水合肼与铂的质量比为 30:1,还原后产物于不同温度烘干得到活性炭无纺布载铂催化剂。

1.2 催化剂活性测试

甲醛催化氧化降解实验在自制容积为 70 cm × 50 cm × 70 cm(245 L)反应器中进行。经大气采样器分别抽取不同时间间隔的反应器中的甲醛气体,用酚试剂吸收,并采用国家标准 GB/T 18204.26—2000《公共场所空气中甲醛的测量方法》测定不同条件下活性炭无纺布对甲醛气体的降解情况,并作出不同条件下时间-甲醛浓度曲线。

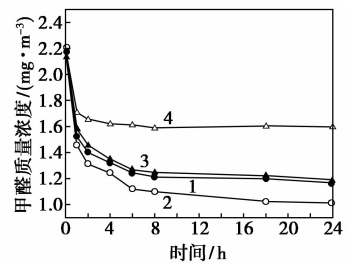
1.3 催化剂表征

利用 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)检测催化剂的表面形貌,工作电压为 15 kV,样品经真空蒸涂 Au 导电层预处理;利用日本岛津 ULTIMA-III X 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 测试,Cu K α 辐射,Ni 滤片;利用英国 Kratos 公司 Axis Ultra DLD 多功能光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱分析,单色化 Al 靶,全元素扫描 160 eV,精细扫描 40 eV。

2 结果与讨论

2.1 烘干温度对甲醛催化氧化活性影响

在活性炭无纺布载铂催化剂中,铂的负载量为 0.4%,甲醛催化净化活性测试于室内条件下进行,烘干温度对甲醛催化活性影响如图 1 及表 1 所示。



1—60℃;2—80℃;3—120℃;4—180℃

图 1 烘干温度对甲醛催化氧化活性影响

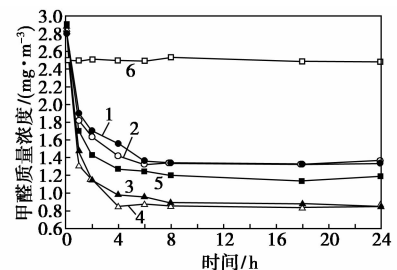
表 1 不同烘干温度制备的催化剂对甲醛的降解率

烘干温度/℃	60	80	120	180
甲醛转化率/%	46.18	54.20	44.18	27.00

由图 1 及表 1 可以看出,起始甲醛质量浓度约为 2.2 mg/m³,基于无纺布所承受的温度较低,温度上限设为 180℃,温度较高时,活性炭无纺布载铂催化剂的催化活性仅为 27% 左右;温度降低至 80℃ 左右,催化活性约为 54.2%,甲醛最低质量浓度为 1.01 mg/m³。温度较高容易引起微粒热运动而聚集在一起的团聚现象^[11],且无纺布因温度过高容易引起结构变形,与铂微粒的相互作用变弱,从而影响催化活性。适合的温度对于活性炭无纺布载铂催化剂的催化活性起到重要作用,综合催化效果,选取 80℃ 作为最佳烘干温度。

2.2 Pt 负载量对甲醛催化氧化活性影响

在活性炭无纺布载铂催化剂制备温度为 80℃,反应器内稳定后的甲醛质量浓度约为 2.9 mg/m³,室内条件下,对不同铂负载量的活性炭无纺布载铂催化剂进行甲醛催化氧化活性评价,结果如图 2 及表 2 所示。



1—0.2%;2—0.4%;3—0.6%;4—0.8%;5—1.0%;6—空白

图 2 不同 Pt 负载量对甲醛催化氧化活性影响

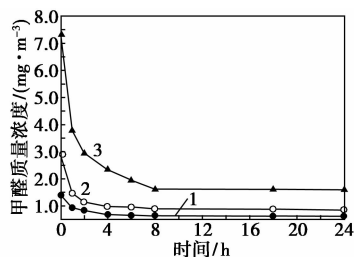
表 2 不同 Pt 负载量的催化剂对甲醛的降解率

铂负载量/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
甲醛降解率/%	0.80	53.40	51.17	70.86	69.86	59.00

空白的活性炭无纺布室温下在反应器内对于甲醛的吸附作用并不明显,随着 pt 负载量的增大,甲醛催化氧化活性呈先增大后降低,负载量为 0.6% (质量分数)时,甲醛降解率达到最大 70.86% 左右,甲醛降到最小质量浓度为 0.8 mg/m^3 ; 负载量为 0.8% 时,甲醛净化率并没有提高,与 0.6% 时基本持平。与文献[9-10]中所提到的较高的甲醛初始质量浓度 ($>10 \text{ mg/m}^3$) 相比,本次实验中的初始质量浓度较低,更能够反映实际应用,且在模拟室内条件下能够降到较低甲醛质量浓度水平 (0.8 mg/m^3)。因此,利用活性炭无纺布载铂催化剂进行甲醛催化氧化表现出更好的常温低质量浓度甲醛净化活性和成本优势。

2.3 初始质量浓度对甲醛催化氧化活性的影响

在活性炭无纺布载铂催化剂中 pt 的负载量为 0.6%, 烘干温度为 80°C , 于室内温度与湿度条件下进行活性评价, 催化剂对不同的甲醛初始质量浓度的活性变化如图 3 及表 3 所示。



1— 1.39 mg/m^3 ; 2— 2.90 mg/m^3 ; 3— 7.34 mg/m^3

图 3 初始质量浓度对甲醛催化氧化活性影响

表 3 不同初始质量浓度甲醛的降解率

初始质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.39	2.90	7.34
甲醛降解率/%	54.6	70.8	77.0

由图 3 及表 3 可以看出, 初始质量浓度为 7.34 、 2.9 、 1.39 mg/m^3 时, 转化率分别为 77%、70.8%、54.6%。在较小的浓度范围内, 甲醛的初始质量浓度越大, 催化剂的活性越好, 但在高质量浓度的初始条件下, 降解后甲醛最终质量浓度较大。由于空气中甲醛质量浓度大, 形成的浓度梯度较大, 与催化剂中的活性组分碰撞的概率越大, 且甲醛的催化燃烧速率受到甲醛分子和催化剂表面活性组分的碰撞频率的影响^[12], 在较高质量浓度甲醛中, 表现出更优的甲醛降解率。且活性炭无纺布载铂催化剂对于低甲醛质量浓度 (1.39 mg/m^3) 的催化氧化有一定的效果, 可进一步研究更低室内甲醛质量浓度的降解。

3 活性炭无纺布载铂催化剂的表征

3.1 SEM 表征结果分析

空白活性炭无纺布及活性炭无纺布载铂催化剂的 SEM 图如图 4 所示。

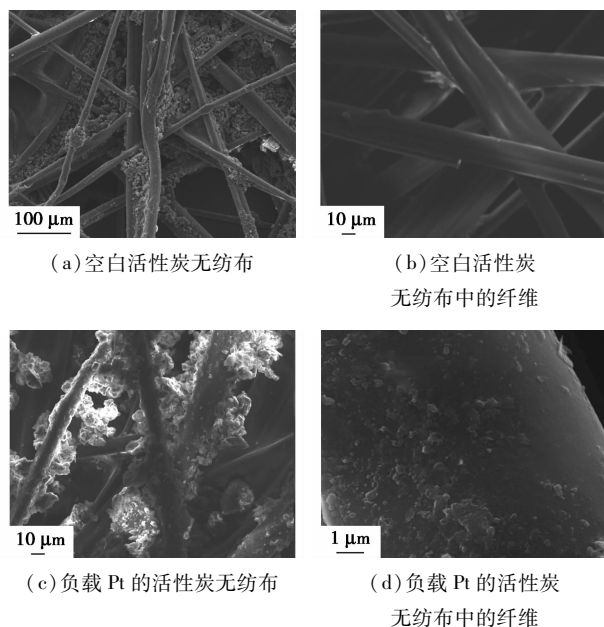
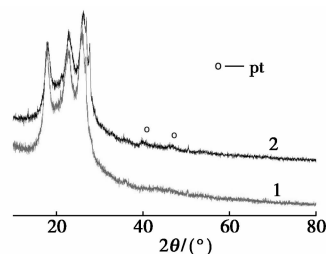


图 4 空白活性炭无纺布及活性炭无纺布载铂催化剂的 SEM 图

由图 4(a)、图 4(b)中可以看出, 表面并没有负载。由图 4(c)、图 4(d)中可以看出, pt 颗粒能够在纤维表面均匀负载, pt 颗粒基本分散, 部分出现团聚现象。

3.2 XRD 表征结果分析

活性炭无纺布载铂催化剂 XRD 谱图如图 5 所示。



1—活性炭无纺布; 2—0.6Pt 的活性炭无纺布

图 5 活性炭无纺布载铂催化剂 XRD 谱图

由图 5 可以看出, 空白活性炭无纺布的特征峰较强, 在贵金属铂的负载量为 0.6% 时, 可观察到较微弱的贵金属 pt 的特征衍射峰, 这是由于 pt 活性组分在活性炭无纺布中的质量分数较少, 而且在载体的表面分散较为均匀所致。与空白的活性炭无纺布

的特征衍射峰相比,负载铂的活性炭无纺布的特征衍射峰的强度有所减弱,证明贵金属铂组分在载体的表面有所沉积覆盖,使得裸露的载体没有空白的活性炭无纺布明显,导致载体特征峰的强度有所减弱。

3.3 XPS 表征结果分析

铂负载量为 0.6% 并经 80℃ 烘干的活性炭无纺布载铂催化剂的 XPS 图谱如图 6 所示。

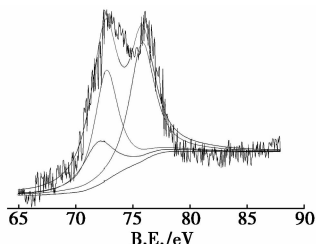


图 6 X 射线光电子能谱(XPS)谱图

4f_{7/2}轨道结合能分别在 71.1、72.4、74.5 eV 附近^[13-14],从图 6 中可看出,轨道结合能分别为 71.9、72.6、75.8 eV,结合能普遍升高,说明铂原子与载体之间存在一定的作用力,使得电子发生转移,结合能向高处转移,这种相互作用可以使 Pt 物种处于相对稳定的化学价态,有利于甲醛氧化反应的进行^[15]。从峰面积比 Pt: Pt₀: Pt₂ = 1: 1.88: 2.1 说明,催化剂表面活性组分既存在金属态 Pt,也存在氧化态 Pt,文献中也有此报道,可以显示出较高的催化活性^[16]。

4 结论

采用浸渍法在活性炭无纺布上直接负载贵金属铂的整体式催化剂,制备温度为 80℃,铂负载量为 0.6%。活性炭无纺布载铂催化剂在室温下对一定质量浓度范围的甲醛具有良好的催化净化活性,而且通过 SEM、XRD 表征分析结果说明,贵金属铂可以在活性炭无纺布上负载均匀,XPS 中显示铂物种中金属态 Pt 与氧化态 Pt 共同存在,两者相互协调,有利于甲醛催化反应。

参考文献

[1] Wang L, Sakurai M, Kameyama H. Study of catalytic decomposition of formaldehyde on Pt/TiO₂ alumite catalyst at ambient temperature [J]. Journal of Materials, 2009, 167(1/2/3): 399-405.

[2] Collins J J, Ness R, Tyl R W, *et al.* A review of adverse pregnancy outcomes and formaldehyde exposure in human and animal studies

[J]. Regulatory Toxicology and pharmacology, 2001, 34(1): 17-34.

[3] Wang J, Yunus R, Li J, *et al.* In situ synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature [J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 787-794.

[4] Wang L, Sakurai M, Kameyama H. Study of catalytic decomposition of formaldehyde on Pt/TiO₂ alumite catalyst at ambient temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167: 399-405.

[5] Kim Junhyung, Lee Seungwoo, Christopher Carlton, *et al.* P-covered multiwall carbon nanotubes for oxygen reduction in fuel cell applications [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2: 1332-1336.

[6] Li Haibo, Pan Likun, Lu Ting, *et al.* A comparative study on electro-sorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 653: 40-43.

[7] Peng J X, Wng S D. performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 73: 282-291.

[8] Joo S H, Park J Y, T Sung C K, *et al.* The rmally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions [J]. Nature Materials, 2009, 8: 126-131.

[9] He Yunbing, Ji Hongbing. In-situ DRIFTS study on catalytic oxidation of formaldehyde over Pt-TiO₂ under mild conditions [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(2): 171-175.

[10] Peng Jiabin, Wang Shudong. Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. Applied Catalysis: B: Environmental, 2007, 73(3/4): 282-291.

[11] 杨轶. 冷冻干燥法制备燃料电池 Pt/C 催化剂的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.

[12] 李永峰, 黄燕亭, 王辉, 等. 新型 Pt 基整体式催化剂的结构与催化性能 [J]. 中国粉体技术, 2014, 20(4): 43-47.

[13] Haibao Huang, Dennis Y C, Leung. Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature [J]. Journal of Catalysis, 2011, 280: 60-67.

[14] Arico A S, Shukla A K, Kime H, *et al.* An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen [J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 33-40.

[15] 安霓虹. 负载型铂催化剂上甲醛的 CO 低温催化氧化反应性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.

[16] Gracia F J, Miller J T, Kroppe A J, *et al.* Kinetics, FTIR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of chlorine on Pt-supported catalysts during oxidation reactions [J]. Journal of Catalysis, 2002, 209(2): 348-354. ■