

载体对Pt-Au/CeO₂催化剂同步催化氧化CO和HCHO性能影响研究

马建伟 夏娟

天津市蓟州区生态环境局 天津 301900

[摘要]在密闭舱室中,材料老化降解、仪器设备工作和人体新陈代谢会产生很多低浓度的污染性气体且无法正常排出,严重影响密闭舱室中空气质量。CO和HCHO是其中典型的小分子污染气体,采用传统的吸附和吸收法很难有效脱除,而催化氧化法则表现出较大优势,可以达到满意的净化效果。文献调研表明贵金属Au可以实现低温(<0℃)氧化CO,而贵金属铂能够常温去除甲醛,但是CO的存在很容易使贵金属Pt中毒。由于CO和HCHO共存于密闭舱室中,因此单一贵金属无法达到同步去除效果。显然开发能够同步催化氧化CO和HCHO的催化剂成为密闭舱室多种污染气体净化的关键。催化剂中活性物种本身的物理化学性能对催化剂活性影响,这是毋庸置疑的。但是,催化剂载体对活性贡献也很大,只有通过负载的形式才能提高Au催化剂的活性,甚至有报道指出载体的本质直接决定Au催化剂的活性,载体有利于提高Au纳米颗粒稳定性。因此,合理的催化剂载体设计和选择是催化剂高活性的有力保障。载体的形貌和比表面积能够影响反应物在催化剂表面的吸附和扩散,进而影响催化剂反应速率。CeO₂载体具有优异的氧化还原性能,因此本工作主要研究CeO₂载体形貌和比表面对双金属Pt-Au/CeO₂催化剂同步催化氧化CO和HCHO的催化活性影响。

[关键词]催化剂载体;催化氧化CO;HCHO;性能影

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2020.04.1515

1 实验部分

1.1 催化剂载体制备

本文采用三种CeO₂载体,它们分别为市售CeO₂载体,水热法制备的CeO₂载体和乙二醇溶剂热制备的CeO₂载体,分别记为CeO₂(市)载体、CeO₂(水)载体和CeO₂(乙)载体。

水热法制备CeO₂载体方法如下:将1克Ce(NO₃)₃·6H₂O与2.1克NaOH加入30ml水中,室温搅拌2 h,将粉色胶状的悬液转移到50ml水热反应釜中,373K下水热反应10 h。抽滤,去离子水冲洗至中性,100℃烘干24 h,然后673K下煅烧4 h即得CeO₂(水)载体。溶剂热法制备CeO₂载体方法如下:将13克Ce(NO₃)₃·6H₂O溶于13 ml水中,然后加入13 ml丙酸和390 ml乙二醇,搅拌2 h后得到澄清溶液,加入500 ml反应釜中,180℃下保温12 h,离心,乙醇和去离子水洗涤,100℃烘干24 h,然后673K下煅烧4 h即得CeO₂(乙)载体。

1.2 催化剂制备

本研究中的贵金属Pt和Au前驱体为氯铂酸和氯金酸,氯离子对催化剂性能影响很大,因此在制备过程中尽量消除氯离子。催化剂制备方法具体步骤如下:取4g CeO₂载体均匀分散于100 ml水中,同时剧烈搅拌,加入氯铂酸溶液(含0.04克铂),搅拌浸渍2 h后,真空70℃下采用旋转蒸发仪除去水分,粉体80℃干燥12 h,400℃煅烧4 h得Pt/CeO₂材料;将2g Pt/CeO₂材料均匀分散于100 ml水中,采用NaOH溶液调节pH值10,加入氯金酸(含0.02克金)溶液中,60℃恒温2 h,过

滤洗涤,采用硝酸银溶液检测氯离子至无氯离子残留,粉体80℃干燥12 h,200℃煅烧4 h,然后在200℃下氢气氛围中煅烧30 min得Pt-Au/CeO₂催化剂。

1.3 催化剂活性测试

在自主构建的催化剂活性评价系统上,检测各催化剂25℃下同步催化氧化CO和HCHO的活性,监测各种催化剂上同步催化氧化CO和HCHO转化率随时间变化。性能测试条件:鼓泡法产生甲醛,CO由钢瓶气提供,空压机提供稀释气,反应温度25℃,甲醛浓度为50 ppm,CO浓度为100ppm,相对湿度RH为50%,反应空速(GHSV)为150,000 h⁻¹。

2 Pt-Au/CeO₂催化剂表征

2.1 催化剂XRD分析

图1为三种Pt-Au/CeO₂催化剂XRD衍射图谱,从图中可知,所有的催化剂样品衍射峰均为典型的CeO₂衍射峰(JCPDS 43-1002)。此外,所有样品均未观察到Pt物种和Au物种衍射峰,说明Pt物种和Au物种均高度分散于催化剂表面,活性物种高度分散有利于提高催化剂活性。随着比表面积增加CeO₂衍射峰强度减弱。催化剂的点阵参数和CeO₂载体粒径可通过Jade6.5软件获得。市售CeO₂载体颗粒粒径在18nm左右,CeO₂(乙)载体颗粒在4nm左右。CeO₂载体晶格参数随着比表面积增大而增大,主要因为高比表面积载体含有更多晶格缺陷和高含量三价Ce所致。Pt-Au/CeO₂(水)和Pt-Au/CeO₂(乙)催化剂两种催化剂的晶格参数都比相应的载体有所下降,可

能原因为Pt和Au 活性物种离子半径比Ce离子半径小, Pt和Au 活性物种在制备过程中进入载体晶格中, 这种掺杂效应有利于强化活性物种与载体间作用力, 提高催化剂活性。而Pt-Au/CeO₂ (市) 催化剂的晶格参数与载体的一样, 则说明该催化剂中很少Pt活性物种和Au 活性物种进入载体晶格中, 大部分Pt活性物种和Au 活性物种分散在催化剂载体表面上。2.2 催化剂TEM分析

各种催化剂高倍率透射电镜图谱, CeO₂载体 (111)、(110) 和 (100) 三种晶面间距分别为0.31 nm、0.39 nm和0.49 nm。Pt-Au/CeO₂ (市) 催化剂HR-TEM, 从中可以发现CeO₂ (市) 载体主要为片状晶体, 粒径主要集中在20 nm左右, 这与Jade6.5软件获得的数值很接近, 而且它主要暴露(111)晶面。另外还能观察到很多Pt活性物种和Au 活性物种分散于片状载体表面, 粒径主要集中在2-3 nm间, 与XRD表征中晶格参数分析结果相一致。Pt-Au/CeO₂ (水) 催化剂HR-TEM, 在沿(100)晶面方向拍摄而成, 很明显CeO₂ (水) 载体是沿(110)晶面方向生长而成的一维棒状纳米材料。CeO₂ (水) 载体主要为纳米棒状材料, 规整、均匀的一维棒状结构以及极窄的尺寸分布, 纳米棒直径大约在5 nm左右, 长度在120nm。许多文献报道纳米棒状CeO₂材料主要暴露(100)和(110)晶面, 有报道指出其可能的几何模型结构是以(110)晶面为纳米棒的底面和顶面, 以(100)和(110)晶面作为纳米棒侧面的长方体结构^[25], 而且(100)和(110)晶面化学性质活泼, 对CO的氧化性能更高。载体上未能明显观察到Pt活性物种和Au 活性物种颗粒, 可能由于上述物种进入载体晶格中形成固溶体。Pt-Au/CeO₂ (乙) 催化剂HR-TEM, CeO₂ (乙) 载体为纳米球形, 粒径在100nm左右, 它是由许多粒径在5nm的CeO₂小颗粒自组装而成, 主要暴露稳定的(111)晶面, 也未能明显发现Pt活性物种和Au 活性物种颗粒, 主要可能有两个原因, 一是Pt活性物种和Au物种颗粒主要分散于纳米球载体内表面, 不易观察, 二是进入CeO₂体相中, 与Pt-Au/CeO₂ (水) 催化剂类似。

2.3 催化剂Raman分析

各种Pt-Au/CeO₂催化剂Raman, 三种催化剂在458 cm⁻¹和588cm⁻¹处出现吸收峰, 458cm⁻¹吸收峰归属于CeO₂的F_{2g}振动模

式, 588cm⁻¹吸收峰归属于催化剂表面氧空位浓度, 主要是由于离子掺杂引起的氧空位缺陷的二次拉曼振动模式。氧空位缺陷浓度在CO氧化反应中起着决定性作用。三种催化剂在458 cm⁻¹吸收峰处基本一致, 吸收峰强度随着比表面积增加有减弱趋势。但是三种催化剂在458cm⁻¹处吸收峰强度差异明显, 吸收峰出现红移现象, 最重要的是Pt-Au/CeO₂ (水) 和Pt-Au/CeO₂ (乙) 催化剂上的吸收峰强度高于Pt-Au/CeO₂ (市) 催化剂, 表明前两种催化剂上表面氧空位浓度高于后者, 可能是由于大量Pt活性物种和Au 活性物种进入CeO₂载体晶格内, 强化载体与活性物种间作用力导致的, 增加CeO₂载体的晶格缺陷。高的氧空位浓度有利于吸附和活化气氛中氧, 加速CO和HCHO同步催化氧化反应, 因此Pt-Au/CeO₂ (水) 和Pt-Au/CeO₂ (乙) 催化剂比Pt-Au/CeO₂ (市) 催化剂具有更高催化氧化活性, 与催化剂活性评价结果相一致。

结束语

综上所述, 催化剂载体对催化剂活性影响很大。因此在制备催化剂前, 可以先通过改变制备方法来获取高比表面积的催化剂载体, 同时又有选择性地让载体暴露高活性晶面高活性的载体有利于提高催化剂反应活性。

参考文献

- [1] 于吉行. 基于CO催化氧化的CuO-CeO₂/UiO-66催化剂的设计合成及Cu-Ce构效关系探究[D]. 上海应用技术大学, 2019.
- [2] 金奇杰, 陶兴军, 沈建宇, 俞建忠, 沈岳松, 祝社民. Ce-Cu/Ti-Al-O-x催化氧化CO的性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47 (09): 182-186.
- [3] 路饶. 非还原性载体的制备及其CO催化氧化性能研究[D]. 大连理工大学, 2019.
- [4] 刘小元. CeO₂基催化剂的制备及其CO氧化性能研究[D]. 中国科学技术大学, 2019.
- [5] 刘潇, 唐元亭, 单斌等. 基于原子层沉积的Pt/莫来石双功能界面制备和CO催化氧化研究[C]//. 第九届国际稀土开发与应用研讨会暨2019中国稀土学会学术年会摘要集. 2019: 98.