

温和条件下甲醛在 Pt/TiO₂ 上催化氧化反应的原位漫反射红外光谱研究

何运兵, 纪红兵

中山大学化学与化学工程学院, 广东省低碳化学与过程节能重点实验室, 广东广州510275

摘要: 采用原位漫反射红外光谱研究了温和条件下 1%Pt/TiO₂ 催化剂上甲醛的吸附和氧化反应, 并对催化剂的失活进行了分析。结果表明, Pt/TiO₂ 催化剂在室温条件下即可将甲醛氧化成 H₂O 和 CO₂, 100 °C 以下甲酸根的分解为决速步骤, 低温下催化剂失活是由于表面未能及时分解的甲酸根占据了催化剂的活性位, 升温至 100 °C 即可将甲酸根完全分解并恢复催化剂的活性。

关键词: 原位漫反射红外光谱; 甲醛氧化; 铂; 二氧化钛

中图分类号: O643 文献标识码: A

In-Situ DRIFTS Study on Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Pt/TiO₂ under Mild Conditions

HE Yunbing, JI Hongbing*

School of Chemistry and Chemical Engineering, The Key Laboratory of Low-Carbon Chemistry and Energy Conservation of Guangdong Province, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China

Abstract: The adsorption and oxidation of formaldehyde over 1%Pt/TiO₂ under ambient conditions were investigated by in-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), and the deactivation of the catalyst was analyzed. It was found that formaldehyde could be oxidized to H₂O and CO₂ over Pt/TiO₂ at ambient temperature, and the decomposition of formate was the key step below 100 °C. The catalyst deactivation at low temperature was attributed to the overcast of active sites by the formate that was failed to be decomposed in time. Nevertheless, the formate on Pt/TiO₂ could be decomposed completely by increasing the reaction temperature to 100 °C, and the catalyst activity could be recovered simultaneously.

Key words: in-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; formaldehyde oxidation; platinum; titanium dioxide

甲醛毒性很高, 在我国有毒化学品优先控制名单中高居第二位, 已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸物质^[1]。室内甲醛主要来源于装修所用的人造板材、内墙涂料和地毯等。催化氧化技术在较低温度下能将甲醛氧化为无毒的 CO₂ 和 H₂O, 因而成为最有应用前景的甲醛净化技术^[2]。人们一直致力于开发在温和条件下能将甲醛完全氧化为 CO₂ 和 H₂O 的催化剂^[3-10]。但目前报道的大多数催化剂要达到对甲醛的完全催化氧化几乎都需要较高的反应温度, 因而都需要额外的加热装置, 其运行费用较高,

工作条件较为苛刻, 不适于一般家庭室内空气污染治理。此外, 还存在催化剂易失活和氧化活性较差等问题^[11,12]。近年来, Zhang 等^[13,14]采用 Pt/TiO₂ 催化剂在常温下进行甲醛催化氧化脱除, 发现甲醛可完全氧化为 CO₂ 和 H₂O。我们^[15]也曾采用 Pt/TiO₂ 催化剂对甲醛进行氧化脱除, 发现该催化剂具有较高的催化活性, 在室温条件下能将甲醛氧化为 CO₂ 和 H₂O, 但是该催化剂存在失活现象。

采用原位漫反射红外光谱 (DRIFTS) 对催化剂上的吸附和反应进行实时监测, 可很方便地考察吸

收稿日期: 2009-09-02.

联系人: 纪红兵. Tel: (020)84113658; Fax: (020)84113654; E-mail: jihb@mail.sysu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20776053); 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-740).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

附形态和吸附量随时间和温度的变化,对反应的各个基元过程进行追踪.通过改变温度可观察各基元反应的引发温度,监测反应物种和产物物种量的变化以及中间物种的出现与消失.因此,DRIFTS在催化研究中得到越来越广泛的应用^[16,17].

针对目前甲醛催化氧化反应中遇到的问题,本文采用原位 DRIFTS 对甲醛在 Pt/TiO₂ 催化剂上发生的氧化反应进行了研究,考察了该反应的决速步骤和催化剂失活现象,并提出催化剂的再生方案.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备 1%Pt/TiO₂ 催化剂.称取 1 g 锐钛矿 TiO₂ 粉末 (AR, Alfa Aesar 公司) 分散到 50 ml 去离子水中,在 70 °C 水浴加热磁力搅拌下,向悬浮液中缓慢滴加 5 ml 氯铂酸 (AR, Alfa Aesar 公司) 水溶液 (0.01 mol/L),继续搅拌 1 h,加入 NaOH 溶液控制悬浮液的 pH 为 8,然后向其中滴加过量的 35%~37% 的甲醛溶液 (AR, 湖北大学化工厂),滴加完毕继续搅拌 2 h,之后于 80 °C 旋转蒸发脱除悬浮液中的水分,将粉末于 110 °C 干燥 3 h,最后在 450 °C 煅烧 2 h,待催化剂自然冷却后置于干燥器中备用.

1.2 原位 DRIFTS 实验

原位 DRIFTS 实验在德国 Bruker EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪上进行.检测部分为液氮冷却的碲化镉汞 (MCT) 检测器,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 64 次,扫描范围 4000~400 cm⁻¹.向原位池中装入约 30 mg 研磨后的催化剂,并用刮刀刮平整.在氦气流 (30 ml/min) 下从 30 °C 以 10 °C/min 升到 300 °C,并在氦气中维持 30 min 以脱除催化剂在空气中吸附的水分,之后降至室温,最后通入 0.005% 甲醛-20%O₂-79.995%N₂ 混合气对 30~100 °C 范围内的反应进行研究.

2 结果与讨论

2.1 室温下甲醛的吸附

室温下将甲醛气体通入到漫反射原位池中分别考察甲醛在 TiO₂ 和 Pt/TiO₂ 上的吸附情况,结果示于图 1.由图 1(a) 可见,室温下甲醛在 TiO₂ 上吸附时,表面物种主要为吸附水,此外还含有单齿甲酸根 (1660 cm⁻¹, ν(OCO))、双齿甲酸根^[18] (1585 cm⁻¹, ν_{as}(OCO))

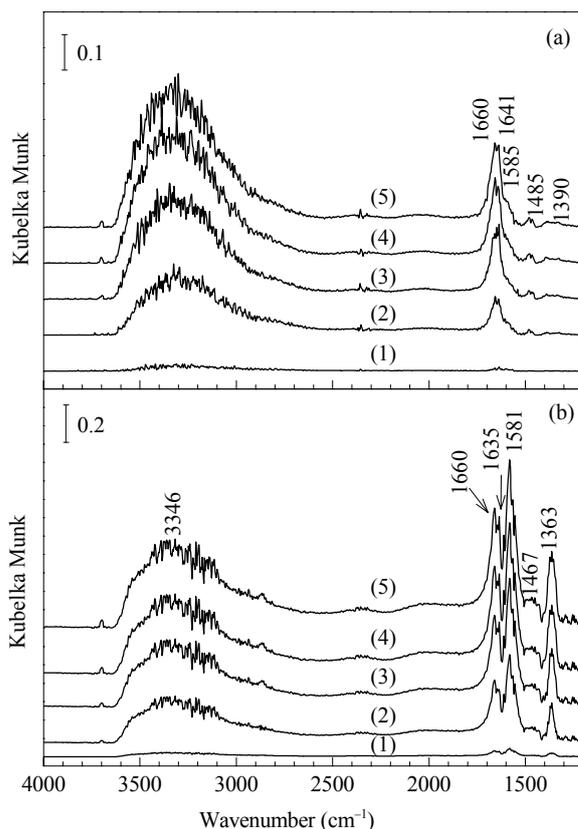


图 1 室温下甲醛在 TiO₂ (a) 和 Pt/TiO₂ (b) 上吸附的原位 DRIFTS 谱

Fig. 1. In-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) spectra of HCHO adsorbed on TiO₂ (a) and Pt/TiO₂ (b) at ambient temperature. (1) 1 min; (2) 10 min; (3) 20 min; (4) 30 min; (5) 40 min.

和微弱的二氧亚甲基 (DOM; 1485 cm⁻¹, δ(CH₂)) 和 1390 cm⁻¹, ω(CH₂)) 等,没有发现甲醛物种峰.这说明甲醛吸附在载体 TiO₂ 上后迅速被氧化为 DOM.其氧化机理为甲醛通过 C=O 的 σ 孤对电子吸附在催化剂的 Lewis 酸位 (此处为表面 Ti⁴⁺) 上,使得羰基的 C 原子更加具有亲电性,有利于表面亲核氧离子的攻击并形成 DOM^[19,20].由于 DOM 很活泼,在 TiO₂ 上很快被表面氧化成甲酸根^[21].DOM 物种峰强度随吸附时间延长而逐渐增强,至 20 min 左右时不再变化,即吸附达到动态平衡.

由图 1(b) 可见,室温下甲醛在 Pt/TiO₂ 上吸附时,催化剂表面的主要物种有单齿甲酸根、双齿甲酸根 (1581 和 1363 cm⁻¹, ν_{as}(OCO) 和 ν_s(OCO))、吸附水 (3346 和 1635 cm⁻¹, ν(OH) 和 δ(H₂O)) 以及 DOM 物种 (1467 cm⁻¹, δ(CH₂)).各物种峰的强度均随吸附时间延长而增强,至 20~30 min 时,其强度基本不变,吸附

达到了稳态. 还可以发现, 吸附在催化剂上的甲醛也很快被氧化成 DOM, 随即又迅速与催化剂表面的活性物种结合形成甲酸根, 但没有发现 CO₂ 物种峰, 即催化剂表面氧只能将甲醛氧化成甲酸根. 比较图 1(a) 和 (b) 可以看出, Pt/TiO₂ 催化剂对甲醛的催化氧化活性比 TiO₂ 载体高, 但在没有气相氧存在的条件下也不能将甲醛完全氧化成 CO₂.

2.2 室温下甲醛和氧气的共吸附

为了考察氧气对甲醛吸附的影响, 将甲醛和氧气同时通入原位池中, 考察了它们在 TiO₂ 载体和 Pt/TiO₂ 催化剂上的共吸附. 图 2(a) 示出了室温下甲醛和氧气在 TiO₂ 上共吸附的原位 DRIFTS 谱. 可以看出, 甲醛和氧气共吸附 20~30 min 后基本达到平衡. 结合图 1(a) 可以发现, 甲醛和氧气共吸附时, 载体表面各物种的种类没有变化, 且室温下甲酸根物种峰没有随时间延长而消失或减弱, 即在 TiO₂ 上甲酸根不能进一步被氧化. 因此可以认为, 在 TiO₂ 上,

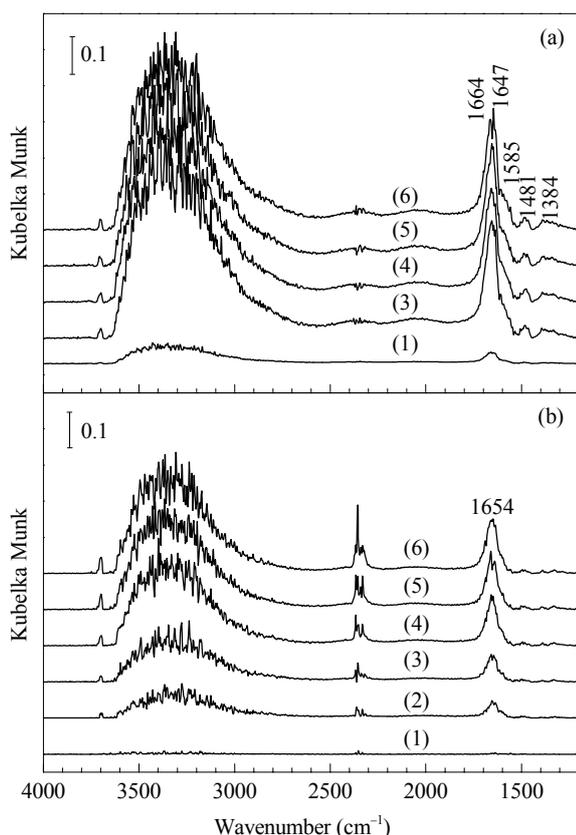


图 2 室温下甲醛和氧气在 TiO₂ (a) 和 Pt/TiO₂ (b) 上共吸附的原位 DRIFTS 谱

Fig. 2. In-situ DRIFTS spectra of HCHO and O₂ co-adsorbed on TiO₂ (a) and Pt/TiO₂ (b) at ambient temperature. (1) 1 min; (2) 5 min; (3) 10 min; (4) 20 min; (5) 30 min; (6) 40 min.

气相氧不能直接氧化甲酸根, TiO₂ 表面氧也不能将甲酸根进一步氧化.

图 2(b) 为室温下甲醛和氧气在 Pt/TiO₂ 催化剂上共吸附的原位 DRIFTS 谱. 可以看出, 水的吸收峰在 30 min 左右即达到平衡. 甲醛在 Pt/TiO₂ 催化剂上吸附的主要物种是甲酸根, 但甲醛和氧气在 Pt/TiO₂ 上共吸附时, 单齿甲酸根和双齿甲酸根的吸收峰几乎都消失了, 同时出现了 CO₂ 的吸收峰. 结合图 2(a) 的结果可以认定, Pt 的负载促进了气相氧在催化剂上的活化, 使得催化剂表面氧物种增多, 两种甲酸根在催化剂表面氧和气相氧的共同作用下被完全氧化为 CO₂. 由此可见, Pt/TiO₂ 对甲醛氧化反应具有较高的催化活性, 在常温下就能将甲醛完全氧化为 H₂O 和 CO₂.

2.3 不同温度下甲醛在 Pt/TiO₂ 上的反应

图 3 为不同温度下甲醛在 Pt/TiO₂ 催化剂上氧化反应的原位 DRIFTS 谱. 由图可见, 室温下催化剂表面主要有 H₂O 和 CO₂ 物种. 随着温度的升高, 水吸收峰逐渐减弱, CO₂ 吸收峰逐渐增强. 水峰的减弱是由于水的脱附, CO₂ 峰的增强是由于不断有 CO₂ 生成, 即温度升高, 有更多的甲醛被完全氧化. 同时, 还可以发现, 室温下甲酸根物种的吸收峰几乎不存在, 但随着温度的升高, 在 1361 cm⁻¹ 处的甲酸根吸收峰不但没有减弱, 反而稍有增强. 这是由于在室温下甲酸根的生成速率和氧化分解速率相当, 而在较高温度

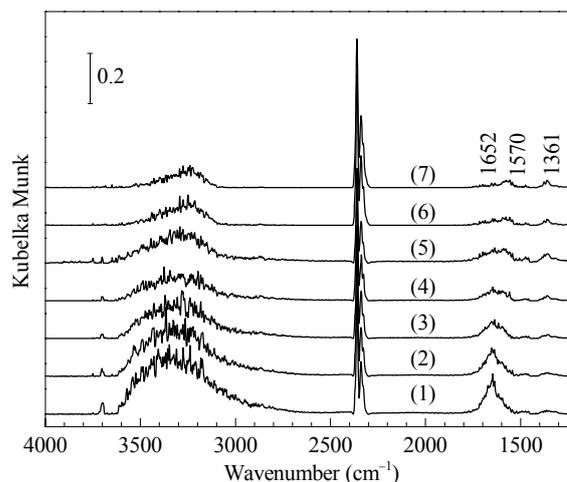


图 3 不同温度下甲醛在 Pt/TiO₂ 催化剂上氧化反应的原位 DRIFTS 谱

Fig. 3. In-situ DRIFTS spectra of catalytic oxidation of HCHO over Pt/TiO₂ at different temperatures. (1) 30 °C; (2) 40 °C; (3) 50 °C; (4) 60 °C; (5) 70 °C; (6) 80 °C; (7) 90 °C.

下, DOM 更活跃, 导致甲酸根的生成速率增大, 超过了甲酸根的分解速率, 因而造成甲酸根物种的累积. 由此可以认为, 在 30~90 °C 下甲醛在 Pt/TiO₂ 上氧化反应的决速步骤为甲酸根的分解. Zhang 等^[14]也认为甲酸根的分解为甲醛在 Pt/TiO₂ 上氧化反应的决速步骤.

低温下反应时催化剂表面有甲酸根积累, 反应一段时间后催化剂活性必然受到影响, 最终催化剂可能会完全失活. 因此, 实验中进一步升高温度进行反应并记录反应的原位 DRIFTS 谱, 发现当温度升高至 100 °C 时, 只观察到 CO₂ 吸收峰, 即 100 °C 时催化剂表面的甲酸根已完全分解. 图 4 为 100 °C 下不同时间甲醛在 Pt/TiO₂ 催化剂上氧化反应的 DRIFTS 谱. 由图可见, 当升至 100 °C 时, 30~90 °C 下催化剂表面形成的甲酸根完全分解成 CO₂. 这表明此时气相氧的活化速率增大, 使得催化剂表面有足够的表面活性氧, 能同时满足甲酸根的生成及其进一步完全氧化分解所需. 因此, 采用 Pt/TiO₂ 催化剂在 100 °C 就能实现甲醛完全氧化为 H₂O 和 CO₂, 并且催化剂不因甲酸根的积累而失活.

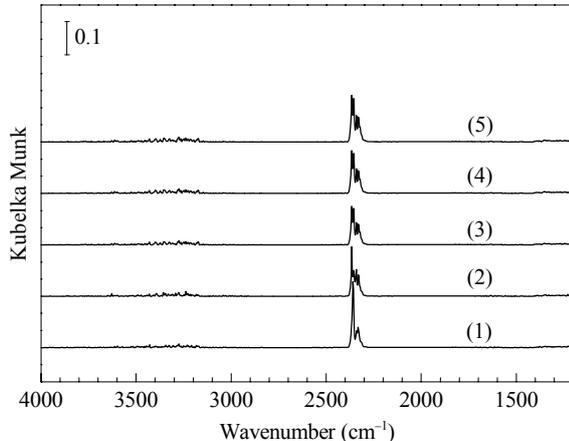


图 4 100 °C 下不同时间甲醛在 Pt/TiO₂ 催化剂上氧化反应的原位 DRIFTS 谱

Fig. 4. In-situ DRIFTS spectra of catalytic oxidation of HCHO over Pt/TiO₂ at 100 °C for different time. (1) 10 min; (2) 20 min; (3) 30 min; (4) 40 min; (5) 60 min.

2.4 Pt/TiO₂ 催化剂的稳定性

为了考察 Pt/TiO₂ 催化剂在甲醛催化氧化反应中的稳定性, 在室温下向漫反射原位反应池中不断通入反应气体, 25 h 之后测定不同温度下的原位 DRIFTS 谱, 结果如图 5 所示. 可以看出, 反应 25 h 后,

Pt/TiO₂ 催化剂仍然具有较高的催化甲醛完全氧化反应活性, 但在室温下甲酸根物种峰稍有增强. 随着温度的升高, 甲酸根和水逐渐分解和脱附, 至 90 °C 仍然可以发现微弱的甲酸根物种峰, 但当反应温度升高至 100 °C 时, 甲酸根物种峰彻底消失. 这说明低温反应 25 h 后催化剂的活性稍有下降, 其原因可能是甲酸根物种覆盖了催化剂部分活性位, 随着温度的升高, 甲酸根的分解速率加快, 至 90 °C 甲酸根的分解速率仍然略慢于其生成速率, 直到温度升高至 100 °C 后, 甲酸根的分解速率才不小于其生成速率. 采用气相色谱对反应尾气的分析结果表明, 反应 25 h 后甲醛转化率从 75% 降至 70%, 可见催化剂确实存在失活的现象.

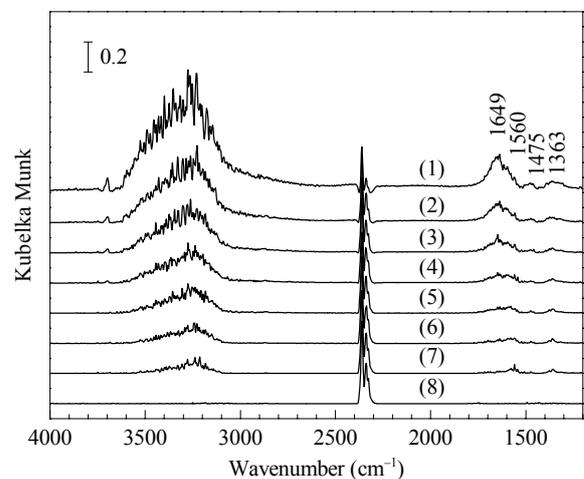


图 5 不同温度下甲醛在 Pt/TiO₂ 上氧化反应 25 h 之后的原位 DRIFTS 谱

Fig. 5. In-situ DRIFTS spectra of oxidation of HCHO over Pt/TiO₂ at different temperatures for 25 h. (1) 30 °C; (2) 40 °C; (3) 50 °C; (4) 60 °C; (5) 70 °C; (6) 80 °C; (7) 90 °C; (8) 100 °C.

综上所述, 甲醛在 Pt/TiO₂ 上吸附 20~30 min 即达到平衡状态, 催化剂表面主要存在单齿、双齿甲酸根、DOM 和水等物种, 但未出现 CO₂ 物种, 说明催化剂表面的氧物种只能将甲醛氧化成甲酸根, 而不能进一步将其完全氧化为 CO₂. 在气相 O₂ 存在的条件下, 甲醛发生了完全氧化反应, 说明被消耗的表面氧能及时从分子氧得到补充. Pt/TiO₂ 催化剂对甲醛完全氧化具有较高的催化活性, 并且升高温度能加速甲醛的完全氧化反应. Pt/TiO₂ 催化剂在甲醛氧化反应 25 h 后活性有所下降, 这可能是由于反应过程中未分解的甲酸根占据了催化剂表面的活性位. 通过

升温至 100 °C 可恢复催化剂的活性.

一般认为, 甲醛在 Pt/TiO₂ 上的催化氧化反应中甲酸根的分解为决速步骤^[14], 而本文发现的当反应温度低于 100 °C 时催化剂表面有甲酸根的积累则证实了这一点. 但是, 当温度高于 100 °C 时, 催化剂表面的甲酸根即可完全分解为 CO₂. 由此可见, 当反应温度高于 100 °C 时, 甲醛在 Pt/TiO₂ 上氧化反应的决速步骤不再是甲酸根的分解, 而可能是甲酸根的形成.

3 结论

在温和条件下 Pt/TiO₂ 对甲醛的完全氧化反应具有较高的催化活性. 低温下反应时催化剂的失活是由于积累的甲酸根占据了催化剂的活性位, 将反应温度升至 100 °C 即可恢复催化剂的活性. 在 Pt/TiO₂ 上的甲醛氧化反应中, 当温度低于 100 °C 时, 甲酸根的分解为决速步骤, 而当温度高于 100 °C 时决速步骤发生了改变. 原位 DRIFTS 光谱法可很方便地用于研究反应过程中的决速步骤以及催化剂的失活现象.

参 考 文 献

- Collins J J, Ness R, Tyl R W, Krivanek N, Esmen N A, Hall T A. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2001, **34**: 17
- 何运兵, 纪红兵, 王乐夫. 化工进展 (He Y B, Ji H B, Wang L F. *Chem Ind Eng Prog*), 2007, **26**: 1104
- Li C, Shen Y, Jia M, Sheng S, Adebajo M O, Zhu H. *Catal Commun*, 2008, **9**: 355
- Shen Y, Yang X, Wang Y, Zhang Y, Zhu H, Gao L, Jia M. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 142
- Wang L F, Sakurai M, Kameyama H. *J Hazard Mater*, 2009, **167**: 399
- Pedersen L F, Pedersen P B, Sortkjaer O. *Aquacultural Eng*, 2007, **36**: 127
- Lee Y G, Oh C, Kim D W, Jun Y D, Oh S G. *J Ceram Process Res*, 2008, **9**: 302
- Liu X S, Lu J Q, Qian K, Huang W X, Luo M F. *J Rare Earth*, 2009, **27**: 418
- 金佳佳, 史喜成, 王东辉, 贾佳, 吕丽, 张泽廷, 金君素. 北京化工大学学报 (自然科学版) (Jin J J, Shi X Ch, Wang D H, Jia J, Lü L, Zhang Z T, Jin J S. *J Beijing Univ Chem Technol (Natur Sci Ed)*), 2009, **36**: 20
- Tang X F, Li Y G, Huang X M, Xu Y D, Zhu H Q, Wang J G, Shen W J. *Appl Catal B*, 2006, **62**: 265
- Christoskova S G, Danova N, Georgieva M, Argirov O K, Mehandzhiev D. *Appl Catal A*, 1995, **128**: 219
- Imamura S, Uchihori D, Utani K, Ito T. *Catal Lett*, 1994, **24**: 377
- Zhang C B, He H, Tanaka K. *Catal Commun*, 2005, **6**: 211
- Zhang C B, He H, Tanaka K. *Appl Catal B*, 2006, **65**: 37
- 何运兵. [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学 (He Y B. [PhD Dissertation]. Guangzhou: South China Univ Technol), 2009
- 许建华, 陈清林, 纪红兵. 化学进展 (Xu J H, Chen Q L, Ji H B. *Prog Chem*), 2008, **20**: 811
- 纪红兵, 许建华, 谢俊锋, 陈清林. 光谱学与光谱分析 (Ji H B, Xu J H, Xie J F, Chen Q L. *Spectrosc Spectral Anal*), 2008, **28**: 1246
- Popova G Y, Andrushkevich T V, Chesalov Y A, Stoyanov E S. *Kinet Catal*, 2000, **41**: 805
- Busca G, Lorenzelli V J. *J Catal*, 1980, **66**: 155
- Idriss H, Kim K S, Barteau M A. *Surf Sci*, 1992, **262**: 113
- Senanayake S D, Chong S V, Idriss H. *Catal Today*, 2003, **85**: 311