

## Ce-Pt-Pd/不锈钢丝网催化剂的制备与催化性能

陈 敏, 马 莹, 宋 萃, 张 婷, 郑小明

浙江大学催化研究所, 浙江杭州 310028

**摘要:** 采用阳极氧化技术在不锈钢丝网上自生长了一层结构致密的阳极氧化膜, 并以此为载体, 制备出一种高活性、高稳定性的负载型 Ce-Pt-Pd 催化剂. 考察了该系列催化剂对甲苯、丙酮和乙酸乙酯的氧化活性, 并用扫描电镜、X 射线光电子能谱和程序升温氧化技术对催化剂进行了表征. 结果表明, 不锈钢丝网载体表面自生长的氧化物膜十分有利于活性组分的负载, 制得的催化剂具有较高的催化燃烧有机化合物的活性和稳定性.

**关键词:** 不锈钢丝网; 阳极氧化膜; 氧化铈; 铂; 钯; 催化氧化

**中图分类号:** O643/X7      **文献标识码:** A

## Preparation and Performance of Ce-Pt-Pd/Stainless Steel Wire Meshes Catalyst

CHEN Min<sup>\*</sup>, MA Ying, SONG Cui, ZHANG Ting, ZHENG Xiaoming

*Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028, Zhejiang, China*

**Abstract:** A catalyst of Ce-Pt-Pd/stainless steel wire meshes was prepared by anodic oxidation techniques, and its catalytic behavior for total oxidation of toluene, acetone, and ethyl acetate was investigated. The catalyst was characterized by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and O<sub>2</sub> temperature-programmed oxidation. The results indicated that the high catalytic activity and stability of the catalyst are caused by taking stainless steel wire meshes as support and whose surface is covered by a porous anodic oxidation membrane. This porous anodic oxidation membrane is extremely efficient for supporting active compounds such as Pt, Pd, and Ce on the metal material. The prepared Ce-Pt-Pd/stainless steel wire meshes catalyst showed good catalytic activity and stability for volatile organic compound combustion.

**Key words:** stainless steel wire meshes; porous anodic membrane; ceria; platinum; palladium; catalytic oxidation

相比于热解、吸附和吸收等处理手段, 催化燃烧处理挥发性有机化合物 (VOCs) 由于其绿色化性质被认为是最有前景的技术, 因而成为研究热点<sup>[1,2]</sup>. 在制备 VOCs 完全氧化催化剂过程中, 通常先采用活性氧化铝或堇青石为基质材料制成蜂窝状载体, 然后加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层负载贵金属<sup>[3]</sup>. 研究表明, 传统的堇青石蜂窝负载 Pt 和 Pd 贵金属催化剂消除 VOCs 的效率很高, 但载体强度不够, 易破损, 另外由于催化燃烧是强放热反应, 活性组分在氧化铝、堇青石蜂窝等载体上经过长期使用后会出现烧结现象, 从而使催化剂的活性降低, 难以维持长时间的运转<sup>[4]</sup>.

不锈钢金属丝网延展性好, 具有良好的耐热、耐

磨和抗腐蚀性能, 将它作为 VOCs 净化催化剂的载体具有潜在的应用价值, 但其比表面积较小, 表面平滑难以固定活性组分. 使金属表面自生长一层氧化物膜则能克服以上不足. 在金属表面形成一层氧化物膜的方法有阳极氧化法、化学镀法以及电子束蒸发技术等<sup>[5-7]</sup>. 自生长氧化物膜与金属基体有较强的亲和力, 附着强度大, 可以解决不锈钢基体材料上活性组分负载的难题. 已有采用铝为基体材料在其表面形成氧化膜的研究<sup>[8,9]</sup>, 近年来这方面工作得到了进一步发展, 如李纲等<sup>[10]</sup>以两步法制备了铝 AAO (anodic aluminum oxide) 膜模板, 采用水热法在铝基底上制备出具有结晶形态的纳米管阵列. 但

收稿日期: 2009-01-13.

联系人: 陈 敏. Tel/Fax: (0571)88273283; E-mail: chenmin@zju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20577042); 浙江省自然科学基金 (Y505285).

已报道的工作仅限于采用铝金属材料经阳极氧化处理后用作催化剂载体,以及固体颗粒催化剂填充床反应器等方面,而开拓到其它金属如不锈钢等材料上形成氧化膜并制备成催化剂载体用于环保催化剂的报道并不多见。

我们的前期工作发现,以经阳极氧化工艺处理的不锈钢丝网为载体,负载贵金属铂钯制备的催化剂具有较好的催化消除 VOCs 效果<sup>[11]</sup>。CeO<sub>2</sub> 由于其独特的储放氧功能和易于形成不稳定氧空位的特性被广泛用作催化剂助剂应用于汽车尾气净化三效催化剂、CO 氧化和 CH<sub>4</sub> 氧化反应中。基于不锈钢和氧化铈的特性,本文采用阳极氧化技术处理不锈钢金属催化剂表面,使之自生长一层氧化物膜,再负载活性组分制备了催化消除 VOCs 用催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

将不锈钢丝网加工成表面有波浪形凹槽的蜂窝状,进行化学除油、去氧化皮和除挂灰等一系列预处理,然后于 100 °C 烘干待用。以硫酸为电解质溶液,采用阳极氧化法使丝网表面自生长一层氧化物膜,制得阳极氧化膜不锈钢丝网载体 SSWM。

Ce-Pd/SSWM 催化剂采用分步浸渍法制备。先将 SSWM 载体浸渍在一定化学计量比的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中 1 h, 100 °C 烘干后再浸渍于一定浓度的氯钯酸水溶液中,加热煮沸,用 5% 的水合肼溶液还原,经蒸馏水洗至无氯离子,在 110 °C 烘干,500 °C 空气气氛下焙烧 1 h 即制得 Ce-Pd/SSWM 催化剂。同法分别制得 Ce-Pt/SSWM 和 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂,其中负载 Pt 和 Pd 时分别以氯铂酸和氯钯酸为前驱体。

采用共浸渍法制备 Pt-Pd/SSWM 催化剂,步骤同上。在上述催化剂中各活性组分负载量为 CeO<sub>2</sub> 0.75%, Pt 0.1%, Pd 0.5%。

### 1.2 催化剂反应活性评价

选用典型的 VOCs (甲苯、丙酮和乙酸乙酯) 为反应物进行催化消除反应。催化剂的活性评价在固定床连续流动反应器中进行。采用 CKW-1100 控温仪控制反应温度,反应气进出口的 VOCs 浓度用 GC-1690 型气相色谱仪检测 (FID 检测器)。反应活性以催化剂上有机物发生氧化反应达到 98% 转化

率时所需的温度  $T_{98}$  来表示。

### 1.3 催化剂表征

阳极氧化膜不锈钢丝网催化剂表面的形貌在 JEOL JEM-T20 分析型扫描电子显微镜 (SEM) 上观察。能量色散 X 射线 (EDX) 分析在美国 GENESIS 4000 型 EDAX 仪上进行,电压为 25 kV,所有经过分析的元素经归一化处理,重复分析 3 次以保证分析的准确性。

采用 PHI 5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪测定 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂的表面组成以及 Ce, Pt, Pd 和 O 四种元素的存在状态,以样品表面外来的有机污染碳的 C 1s 线 (285±0.4 eV) 为参比校正催化剂样品表面产生的荷电效应。谱图分峰处理采用 Origin 7.5 分峰软件和高斯模型在计算机上进行。

程序升温氧化 (O<sub>2</sub>-TPO) 实验采用色谱法在自制的微型反应装置上进行。取 150 mg 样品置于石英管 ( $\phi = 4$  mm) 中,氮气吹扫 20 min,通入 5%O<sub>2</sub>/95%N<sub>2</sub> 混合气 (流量为 30 ml/min) 至基线稳定后,在升温速率为 15 °C/min 条件下程序升温,用热导检测器 (TCD) 检测升温过程中 O<sub>2</sub> 浓度的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不锈钢丝网负载催化剂催化消除 VOCs 性能的比较

在进料浓度分别为 4~6 g/m<sup>3</sup> 以及空速为 10 000 h<sup>-1</sup> 条件下,各催化剂上甲苯、丙酮和乙酸乙酯完全氧化反应的结果见表 1。可以看出,Ce-Pd/SSWM 催化剂活性高于 Ce-Pt/SSWM 和 Pt-Pd/SSWM 催化剂,而三组分 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂对

表 1 各金属不锈钢丝网催化剂对三种 VOCs 的催化性能  
Table 1 Catalytic activity of different stainless steel wire meshes (SSWM) supported catalysts for oxidation of volatile organic compounds (VOCs)

Catalyst	$T_{98}/^{\circ}\text{C}$		
	Toluene	Acetone	Ethyl acetate
Pt-Pd/SSWM	220	260	280
Ce-Pt/SSWM	240	320	300
Ce-Pd/SSWM	200	240	260
Ce-Pt-Pd/SSWM	160	220	250

Reaction conditions: feed concentration 4~6 g/m<sup>3</sup>, space velocity 10 000 h<sup>-1</sup>.  $T_{98}$ —temperature at which VOCs conversion reaches 98%.

三种 VOCs 的氧化能力均明显高于其它三个催化剂, 在 160, 220 和 250 °C 较低的反应温度下, 即可分别实现甲苯、丙酮和乙酸乙酯完全氧化. 这表明除了活性组分 Pt-Pd 的相互协同作用外, 稀土元素 Ce 的引入也有利于进一步提高催化剂的活性.

## 2.2 空速对 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂反应活性的影响

空速对 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂上甲苯、丙酮和乙酸乙酯完全氧化反应性能的影响如图 1 所示. 当空速为 5 000 h<sup>-1</sup> 时, 甲苯、丙酮和乙酸乙酯的  $T_{98}$  分别为 160, 200 和 240 °C. 空速提高到 10 000 h<sup>-1</sup> 时, 催化剂活性没有下降, 当空速增大到 20 000 h<sup>-1</sup> 时, 甲苯的氧化活性有所下降, 这是由于随着空速的提高, 反应物在催化剂表面停留的时间减少, 来不及与催化剂活性组分充分接触, 导致转化率降低. 但改变空速对 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂上丙酮和乙酸乙酯的氧化活性影响不大,  $T_{98}$  仅分别提高了 20 和 30 °C, 这说明 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂对空速变化具有较好的操作弹性.

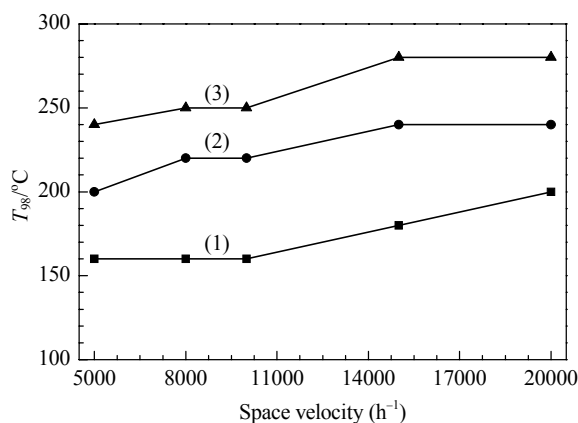


图 1 空速对 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂催化氧化 VOCs 活性的影响

Fig. 1. Effect of space velocity on the activity of Ce-Pt-Pd/SSWM catalyst for oxidation of VOCs. (1) Toluene; (2) Acetone; (3) Ethyl acetate.

## 2.3 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂的稳定性实验

从应用角度看, 催化剂具有高活性与高稳定性是值得期待的. 在空速为 10 000 h<sup>-1</sup>, 甲苯进料浓度为 4~6 g/m<sup>3</sup>, 反应温度为 180 °C 的条件下, 考察了 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂的稳定性, 结果见图 2. 由图可见, 该催化剂连续反应 140 h, 一直保持较高的活性, 表明该催化剂具有较好的稳定性, 这与采用不

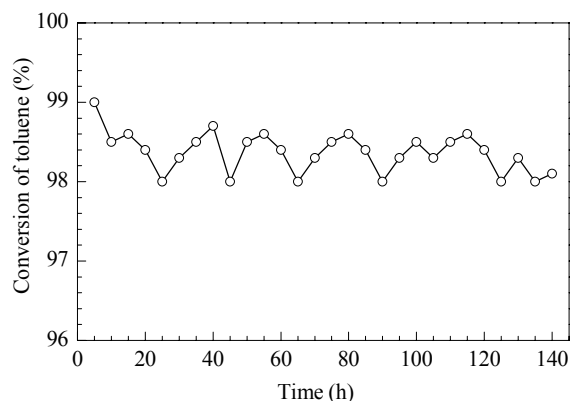


图 2 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂的稳定性

Fig. 2. Stability of Ce-Pt-Pd/SSWM catalyst. Reaction conditions: toluene 4~6 g/m<sup>3</sup>, space velocity 10 000 h<sup>-1</sup>, 180 °C.

锈钢金属为载体有关.

## 2.4 催化剂的表面形貌

图 3 给出了 Pt-Pd/SSWM 和 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂的 SEM 照片. 由图可见, Pt-Pd/SSWM 催化剂表面氧化物膜层平整、致密, 活性组分 Pt 和 Pd 颗粒都均匀地分散在载体表面上. 经 EDX 分析确认其中颗粒较大的是 Pd 颗粒, 较小的是 Pt 颗粒. 而引入 CeO<sub>2</sub> 后的 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂上氧化物膜的基体结构发生了明显的变化 (图 3(b)), 出现了海绵状孔穴, 同时催化剂表面活性组分的存在形态也发生了显著变化, 出现了似玫瑰花的晶粒. 通过在 SEM 成像时对 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂上玫瑰花和小颗粒两个结晶区的 EDX 元素点分析, 证实活性组分 Pt 的存在状态与负载 Pt-Pd 催化剂相类似, 但 Pd 不再以球状的颗粒出现在氧化物膜表面, 而是以玫瑰花状复合氧化物晶体形式镶嵌在形成的孔道中, 并且玫瑰花晶区除了含有 Pd 原子外, 还检测到一定数量的 Ce 原子, 其中 Ce 和 Pd 相对百分比含

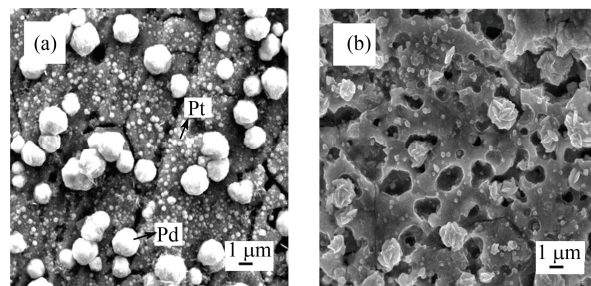


图 3 引入 CeO<sub>2</sub> 前后催化剂的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of the catalysts with and without CeO<sub>2</sub>. (a) Pt-Pd/SSWM; (b) Ce-Pt-Pd/SSWM.

量分别为 42.52%~46.83% 和 8.14%~9.30% (图略). 根据引入  $\text{CeO}_2$  前后金属催化剂表面氧化物膜和活性组分的形貌变化情况, 我们推测, 由于 Ce 原子掺杂或部分扩散进入 Pd 晶格, 导致 Pd 与 Ce 粒子的晶格结构发生畸变, 氧化物膜载体与活性组分之间产生强烈的相互作用 (其作用情况与负载 Pt-Pd 双组分活性组分不同), 从而出现 Ce-O-Pd 活性集团中心, 这种局部有序簇排列的结构加上 Pt 活性粒子的协同作用更有利于 VOCs 的吸附氧化.

## 2.5 XPS 结果

为获得 SSWM 负载催化剂表面组分的信息, 对 Ce-Pt-Pd/SSWM 和 Pt-Pd/SSWM 催化剂进行了 XPS 表征, 结果见图 4. 由图可见, Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂表面存在两类氧物种: 结合能在 529.0 eV 左右的峰可归属为晶格氧, 532.3 eV 左右的峰可归属为吸附氧. 与 Pt-Pd/SSWM 催化剂 (图 4(a)) 相比, 经分峰拟合后的 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂 O 1s 吸附氧的特征峰面积明显增加, 催化剂表面上吸附氧/晶格氧的比值由 2.13 上升至 3.45, 这表明  $\text{CeO}_2$  的引入促进了表面氧的吸附, 使氧空位增加, 在 VOCs 氧化反应中, 表面吸附氧的增加有利于完全氧化反应的进行<sup>[12]</sup>. 从图 4 的 Pd  $3d_{5/2}$  XPS 谱来看, 结合能在 336.10 eV 的峰归属为 PdO 物种, 341.4 eV 左右的结合能比文献报道值稍高一些, 这可能是由于催

化剂表面部分吸附氧进入 PdO 晶格导致能级改变造成的<sup>[13]</sup>. 相比于 Pt-Pd/SSWM, 引入  $\text{CeO}_2$  后的催化剂表面 Pd 3d 的结合能略有降低, 而 Pt 4f 变化不大, 可能与  $\text{CeO}_2$  与 PdO 发生相互作用有关, 这可从 SEM 结果得到佐证. 此外, 由 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂表面的 Ce 3d XPS 谱发现, 催化剂表面的 Ce 以  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  形式存在 (图略), 可以参与反应过程中的氧化还原转换.

## 2.6 $\text{O}_2$ -TPO 结果

综上所述, Ce 的引入对负载型贵金属丝网催化剂活性有较大影响. 为了进一步证实这一点, 本文制备了不同 Ce 负载量的催化剂并考察了其催化氧化性能. 图 5 是不同 Ce 负载量的 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂的  $\text{O}_2$ -TPO 谱. 在升温过程中, 各催化剂上均出现了两个耗氧峰, 100~150 °C 附近的  $\alpha$  峰为催化剂表面存在的 Pd 和 Pt 物种与氧反应引起的, 300~350 °C 的耗氧峰 ( $\beta$  峰) 可能与 PdO 与  $\text{CeO}_2$  相互作用后形成的 Ce-O-Pd 物种有关<sup>[14]</sup>. 在 Pt 和 Pd 负载量相同的情况下, 随着  $\text{CeO}_2$  含量的增加,  $\alpha$  峰面积减小而  $\beta$  峰面积增大, 结合 SEM 结果我们认为,  $\text{CeO}_2$  的引入不仅稳定了活性组分 Pd 和 Pt, 还有利于形成 Ce-O-Pd 活性物种.

图 6 给出了 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂上反应过程示意图. 在 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化氧化 VOCs 过

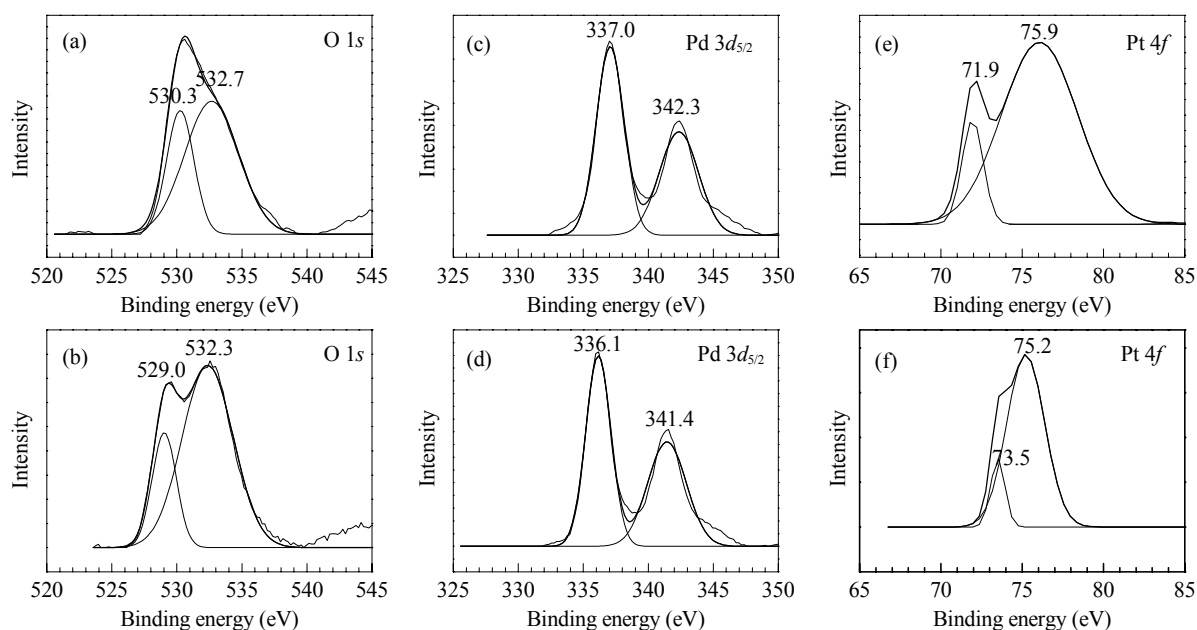


图 4 Pt-Pd/SSWM 和 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂的 O 1s, Pd  $3d_{5/2}$  和 Pt 4f XPS 谱

Fig. 4. O 1s, Pd  $3d_{5/2}$ , and Pt 4f spectra of Pt-Pd/SSWM ((a), (c), (e)) and Ce-Pt-Pd/SSWM ((b), (d), (f)) catalysts.

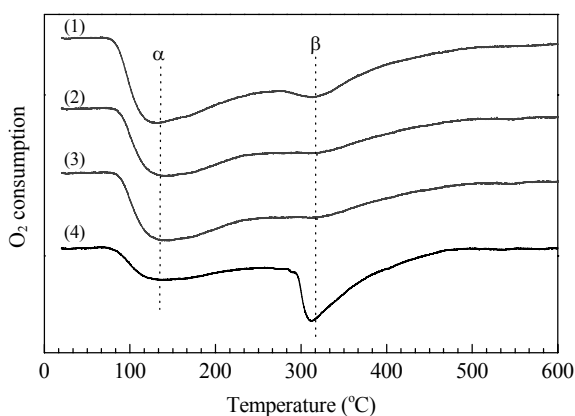


图5 不同CeO<sub>2</sub>负载量Ce-Pt-Pd/SSWM催化剂的O<sub>2</sub>-TPO谱  
Fig. 5. TPO profiles of Ce-Pt-Pd/SSWM catalyst with different CeO<sub>2</sub> loadings. (1) 0.25%; (2) 0.5%; (3) 0.75%; (4) 1.0%.

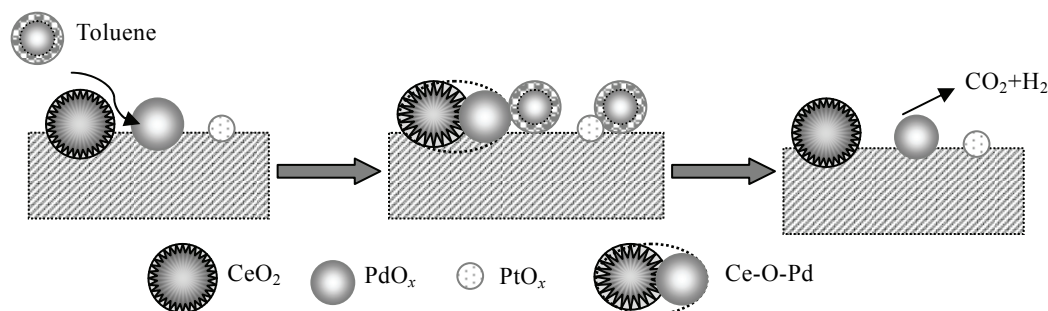


图6 Ce-Pt-Pd/SSWM催化剂上甲苯氧化反应过程示意图

Fig. 6. A schematic illustration of catalytic oxidation of toluene on Ce-Pt-Pd/SSWM catalyst.

### 3 结论

采用阳极氧化技术在不锈钢丝网金属载体表面自生长出具有均匀孔穴的氧化物膜. 此氧化物膜对金属载体负载活性组分起了重要作用. 在不锈钢丝网阳极氧化物膜载体上负载活性组分 Ce, Pt 和 Pd 制得的催化剂具有较高的催化活性和稳定性, 适用于丙酮、甲苯和乙酸乙酯等挥发性有机化合物的催化燃烧. 催化剂稳定性的增强与采用阳极氧化物膜金属不锈钢载体有关.

### 参 考 文 献

- Lago R M, Green M L H, Tsang S C, Odlyha M. *Appl Catal B*, 1996, **8**: 107
- Francke K P, Miessner H, Rudolph R. *Catal Today*, 2000, **59**: 411
- Fabbrini L, Rossetti I, Forni L. *Appl Catal B*, 2003, **44**: 107
- Schneider R, Kießling D, Wendt G. *Appl Catal B*, 2000, **28**: 187
- Sungkono I E, Kameyama H, Koya T. *Appl Surf Sci*, 1997, **121-122**: 425
- Granqvist C G, Andersson A, Hunderi O. *Appl Phys Lett*, 1979, **35**: 268
- Pontifex G H, Zhang P, Wang Z, Haslett T L, Almawlawi D, Moskovits M. *J Phys Chem*, 1991, **95**: 9989.
- 杨文彬, 朱世富, 赵北君, 叶军, 倪经, 甄万宝, 陈兴明. 无机化学学报(Yang W B, Zhu Sh F, Zhao B J, Ye J, Ni J, Zhen W B, Chen X M. *Chin J Inorg Chem*), 2003, **19**: 366
- Yang S G, Li T, Huang L S, Tang T, Zhang J R, Gu B X, Du Y W, Shi S Z, Lu Y N. *Phys Lett A*, 2003, **318**: 440
- 李纲, 刘中清, 颜欣, 张昭. 催化学报(Li G, Liu Zh Q, Yan X, Zhang Zh. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 680
- 马莹, 陈敏, 宋萃, 郑小明. 物理化学学报(Ma Y, Chen M, Song C, Zheng X M. *Acta Phys-Chim Sin*), 2008, **24**: 1132
- Titkov A I, Salanov A N, Koscheev S V, Boronin A I. *Surf Sci*, 2006, **600**: 4119
- Bi Y Sh, Lu G X. *Appl Catal B*, 2003, **41**: 279
- Colussi S, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. *J Alloy Compd*, 2004, **374**: 387
- Yoshida H, Yazawa Y, Hattori T. *Catal Today*, 2003, **87**: 19

程中, 反应物分子优先与催化剂表面的 Ce-O-Pd 活性中心反应, 在 PtO<sub>x</sub> 的协同催化作用下被氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 在此过程中, 气相的或吸附的 VOCs 还原 Pt-O 和 Ce-O-Pd 键, 还原态的 Pt, Pd 和 Ce 再被解离吸附的氧所氧化, 完成氧化还原循环, 反应机理类似于 Mars-van Krevelen 机理<sup>[15]</sup>. 由前面表征结果可知, 活性组分之间的相互作用可能是 Ce-Pt-Pd/SSWM 催化剂具有高活性的主要原因之一, 而这种强相互作用主要归结于在活性组分中添加了 CeO<sub>2</sub>, 使得 Pd 与 Ce 粒子的晶格结构发生畸变, 形成了独特的 Ce-O-Pd 活性组分适配结构, 从而大大增强了催化剂的氧化还原性能, 促进了反应物分子的吸附活化.