

不锈钢丝网上 Cu 基催化剂的制备及反应性能

高园园¹ 李香香¹ 张 婷¹ 宁文生² 陈 敏^{*,1}

(¹ 浙江大学催化研究所, 杭州 310028)

(² 浙江工业大学, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要: 采用阳极氧化技术在不锈钢丝网上成功地自生长了结构致密的氧化物膜, 并以此为载体, 通过电化学沉积工艺制备了 Cu/不锈钢丝网催化剂。以甲苯、丙酮、乙酸乙酯及二氯甲烷为模型反应, 考察了 4 种不同种类挥发性有机化合物(VOCs)在该催化剂上的完全氧化活性。结果表明电化学沉积时间为 15 min 制备得到的催化剂上完全氧化丙酮、甲苯、乙酸乙酯及二氯甲烷的温度分别为 240、220、260 和 440 °C。在 220 °C 反应条件下进行 60 h 的甲苯氧化稳定性试验结果显示该催化剂催化氧化甲苯的转化率一直保持 98% 以上, 表现出较好的稳定性。扫描电镜, X 射线衍射及 X 射线光电子能谱等表征结果表明, 不锈钢丝网载体表面的阳极氧化物膜有利于提高活性组分的分散度。设计采用电沉积工艺大大提高了催化剂表面活性物种与载体的结合牢固度。

关键词: 催化燃烧; 不锈钢丝网; 阳极氧化

中图分类号: O643.36; O614.121; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0227-06

Preparation and Performance of Cu Based Catalyst on Stainless Steel Wire Mesh

GAO Yuan-Yuan¹ LI Xiang-Xiang¹ ZHANG Ting¹ NING Wen-Sheng² CHEN Min^{*,1}

(¹Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

(²State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Anodic oxidation technology was adopted to form ordered oxides film on the surface of stainless steel wire mesh. On the basis of the pretreatment for the catalyst support above, Cu/stainless steel wire mesh catalyst was prepared via electrochemical deposition method. Four kinds of VOCs were used to investigate the oxidation activity of the catalyst. In the presence of the catalyst prepared under 15 min electrochemical deposition, the temperature for the complete oxidation of acetone, toluene, ethyl acetate and methylene dichloride was 240, 220, 260 and 440 °C, respectively. The stability test results at 220 °C for 60 h show that the catalyst is with good stability and the conversion of toluene is kept above 98%. The catalyst was characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy. The characterization results indicate that the oxides film is favorable for the dispersion of active components, and the design of electrochemical deposition method makes well combination for the active components and the support.

Key words: catalytic combustion; stainless steel wire mesh; anodic oxidation

在挥发性有机化合物(VOCs)的净化催化剂中, 应用最广泛的为贵金属催化剂^[1-2]。虽然贵金属催化

剂在活性和热稳定性上占有很大的优势, 但过渡金属等非贵金属催化剂由于其价格低廉、资源广泛、

收稿日期: 2011-07-02。收修改稿日期: 2011-09-20。

浙江省科技厅资助项目(No.2009C21001)。

*通讯联系人。E-mail: chenmin@zju.edu.cn

抗毒性好等优势,相比于贵金属具有更广阔的应用前景^[3-5]。

用于催化燃烧的非贵金属催化剂中,最为常见的负载型催化剂活性组分与载体的结合方式对催化剂的性能优劣起着至关重要的决定作用。采用传统浸渍制备方法的不足之处在于活性组分与载体的结合不够牢固,加上在实际应用过程中,由于大空速气流的频繁冲击和热振动等因素,使活性组分容易剥落,导致催化剂活性降低,寿命缩短。寻求合适的制备工艺以改善活性组分与载体的结合状况一直是人们研究的热点。赖欣等^[6]采用电化学沉积技术在镍基体材料上制备了 LiNiO_2 薄膜,并通过一系列表征发现所制备的 LiNiO_2 薄膜均一致密,结构单一。Maxim 等^[7]同样通过电化学沉积的方法在单晶 $\text{Au}(111)$ 上成功制备了高性能的 Fe_3O_4 。然而将电化学沉积工艺应用于 Cu 基催化剂的制备尚未见报道。

要制备出活性高、成本低、稳定性好的催化剂,载体的选择也同样重要。近年来,由于对催化剂的实际应用需求以及高稳定性载体的更高要求,不锈钢材料因其延展性好,具有良好的耐热、耐磨和抗腐蚀性能,引起了科技工作者的关注^[8-9]。选用不锈钢材料为载体,可以克服以蜂窝陶瓷为载体的催化剂制备工艺复杂、涂层易起壳且活性组分易烧结的现象。但选用不锈钢材料作为催化剂载体难以攻克的问题是其表面光滑,活性组分很难附着在其表面。我们的前期工作发现,可通过采用阳极氧化工艺在载体表面自生长一层结构致密的氧化物膜,从而使活性组分有效地锚定在不锈钢基体材料的表面^[10]。

此外,在众多的 VOCs 消除催化剂的研究中,能同时高效地处理不同种类的 VOCs,包括含氯的挥发性有机化合物的报道较少^[11]。我们前期工作已报道了低含量的 0.1% Pt-0.02% Pd/不锈钢丝网催化剂用于处理丙酮表现出很好的催化活性^[10]。本工作以经阳极氧化后的不锈钢丝网(标记为 SSWM)作为催化剂载体,进而通过电沉积工艺制备得到了 Cu/SSWM 催化剂。该催化剂对甲苯、丙酮、乙酸乙酯以及二氯甲烷的催化燃烧均表现出较好的活性。无论从拓展净化 VOCs 的种类上还是从应用成本角度来看,Cu/不锈钢丝网催化剂具有很大的优势和发展潜力。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将市售不锈钢丝网经化学除油、除挂灰、去氧

化皮等预处理后,用去离子水洗净,晾干;将其机械加工成波浪形凹槽状待用。采用 5wt% 的醋酸溶液作为阳极氧化的电解液。将上述预处理的不锈钢丝网载体在电流密度为 0.3~0.5 A 的条件下,室温下进行阳极氧化 30 min,烘干。接着,采用电化学沉积工艺制备 Cu/不锈钢丝网催化剂:将一定化学计量比的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、浓硫酸溶于水中作为电沉积溶液,以经阳极氧化处理后的不锈钢丝网载体为阴极,铜丝为阳极,在电沉积电压 1~3 V,室温条件下,保持一定搅拌速度,分别在不同电沉积时间(1 min、2 min、5 min、10 min、15 min、40 min 和 60 min)下制备得到系列样品,然后用去离子水洗净、烘干,并于 500 °C 的空气氛下焙烧 1 h,制备得到 Cu/SSWM 系列催化剂。根据对应的电化学沉积时间标记为 1-Cu/SSWM、2-Cu/SSWM、5-Cu/SSWM、10-Cu/SSWM、15-Cu/SSWM、40-Cu/SSWM 和 60-Cu/SSWM。

1.2 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在常压连续流动气固反应装置上进行。催化反应器内径 22 mm,长 40 cm,选择甲苯、丙酮、乙酸乙酯及二氯甲烷分别作为典型 VOCs 污染物来评价催化剂的活性。VOCs 经由空气(流速 $0.01 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ~ $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)带入反应管进行反应,反应空速为 10000 h^{-1} 。反应器进出口气体的浓度用 GC-8A 型岛津气相色谱仪检测(FID 检测器),载气(N_2)流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,色谱柱为 OV101 填充柱($3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 3 \text{ m}$),FID 检测器,汽化室、检测器及柱温分别是 180 °C、180 °C 和 140 °C。采用 N2000 色谱在线数据工作站记录分析数据,所有分析测试数据均采用 3 个平行试样的平均值。

1.3 催化剂表征

催化剂的物相结构通过 X 射线衍射(XRD)进行分析(美国 ARL X' TRA 型 X-射线衍射仪),工作条件:Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),石墨单色器,扫描速率为 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA,扫描范围为 $2\theta=30^\circ \sim 120^\circ$,使用闪烁计数器记录强度。采用 JEM-T20 扫描电子显微镜(SEM)对不锈钢丝网载体及催化剂的形貌进行测定,工作电压为 25 kV。X 射线光电子能谱(XPS)实验在 VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪上完成。激发源为 Al $K\alpha$ X 射线,功率约 300 W,分析时的压力为 $3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$,电子结合能用 $\text{C}1s$ 峰(284.6 eV)校正。程序升温还原(H_2 -TPR)实验在自制程序升温还原装置上进行。取 150 mg 样品置于石英管($\varphi=4 \text{ mm}$)中,先

在 N_2 气氛下吹扫 20 min, 然后通入 H_2 (5%)- N_2 (95%)(体积分数)的混合气, 流量为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 程序升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 耗氢速率采用 GC-1690 气相色谱检测, 色谱柱为石英砂填充柱 (型号 TMAX, $3\text{ mm}\times 0.3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ m}$), TCD 检测器, 汽化室、检测器及柱温分别是 100°C 、 120°C 和 80°C 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

2.1.1 不同电沉积时间对催化剂活性的影响

选择丙酮和甲苯作为探针反应物, 在进样浓度为 $4\sim 6\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的条件下考察了不同电化学沉积时间下制备的 Cu/SSWM 系列催化剂上催化氧化 VOCs 的反应活性。图 1 和图 2 分别为催化氧化丙酮和甲苯的活性曲线图。从图 1 可以看出, 随着电化学沉积时间的增加, 所制备的催化剂对丙酮的催化活性有一定的提高。当电沉积时间低于 10 min 时, Cu/SSWM 催化剂完全氧化丙酮的温度为 260°C ; 电沉积时间超过 10 min 时, 虽然 10-Cu/SSWM、15-Cu/SSWM、40-Cu/SSWM、60-Cu/SSWM 催化剂上完全氧化丙酮的温度均为 240°C , 但催化活性并不随着电沉积时间的延长而呈现出顺变关系, 40-Cu/SSWM、60-Cu/SSWM 催化剂在低温区活性下降较快; 而 15-Cu/SSWM 的活性保持相对稳定, 呈现出较好的低温催化活性。对甲苯的催化氧化活性评价结果表明(图 2), 电沉积时间大于 10 min 时, 10-Cu/SSWM、15-Cu/SSWM、40-Cu/SSWM、60-Cu/SSWM 催化剂完全氧化甲苯的温度均为 220°C 。且 40-Cu/SSWM、60-Cu/SSWM 催化剂催化活性差别不大, 但是 60-Cu/

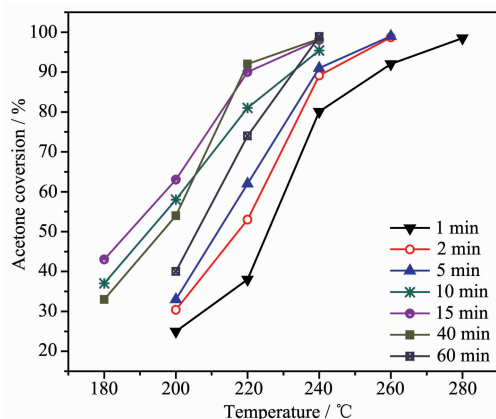


图 1 不同电沉积沉积时间制备的 Cu/SSWM 催化剂氧化丙酮的活性曲线图

Fig.1 Effect of electrochemical deposition time for Cu/SSWM catalyst on the acetone oxidation

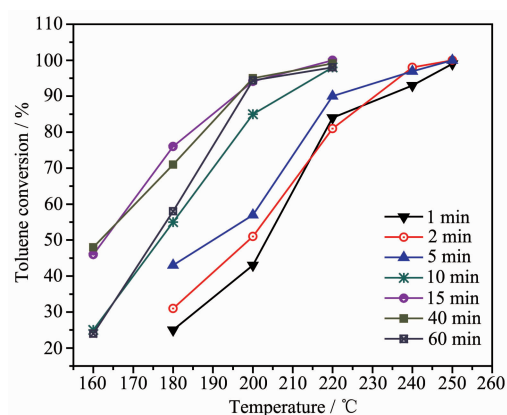


图 2 不同电沉积沉积时间制备的 Cu/SSWM 催化剂氧化甲苯的活性曲线图

Fig.2 Effect of electrochemical deposition time for Cu/SSWM catalyst on toluene oxidation

SSWM 催化剂在 200°C 后催化活性下降比较快。这些结果说明, 随着电化学沉积的时间的增加, 催化剂活性并不是随着电沉积时间的延长呈现出顺变关系, 而是先提高后降低。电化学沉积时间为 15 min 时制备的催化剂具有较好的催化活性, 而且其活性在一定范围内保持相对稳定, 综合考虑, 我们选取 15-Cu/SSWM 展开进一步的研究。

2.1.2 15-Cu/SSWM 催化剂对 4 种 VOCs 的催化活性

以丙酮、甲苯、乙酸乙酯及二氯甲烷为模型反应考察了 15-Cu/SSWM 催化剂上这 4 种 VOCs 的催化活性。从图 3 可以看出, 该催化剂上丙酮、甲苯、乙酸乙酯及二氯甲烷均表现出较好的催化活性, 完全氧化的温度分别为 240°C 、 220°C 、 260°C 和 440°C , 显示出 Cu/SSWM 催化剂具有催化不同种类 VOCs 的能力。

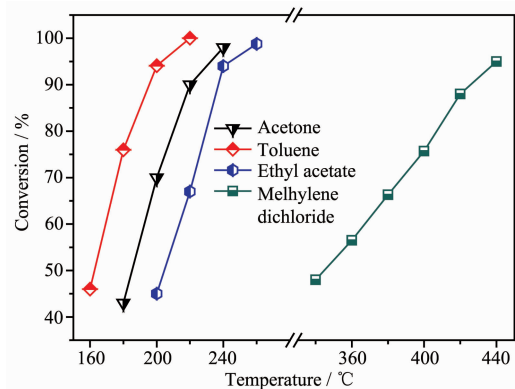


图 3 15-Cu/SSWM 催化剂催化氧化 4 种 VOCs 的活性曲线图

Fig.3 Catalytic performance of the 15-Cu/SSWM catalyst in terms of the conversion for four kinds of VOCs

2.2 XRD 表征

由图 4 的 XRD 图可以看出, 15-Cu/SSWM 催化剂上除了载体的特征峰以外, 在 35.8° , 39.0° 出现了 CuO 的特征衍射峰^[12], 催化剂上 CuO 物种的衍射峰相对较弱可能与 15-Cu/SSWM 催化剂上的 CuO 物种高度分散于载体表面有关。这些高度分散的 CuO 物种是催化氧化丙酮、甲苯、乙酸乙酯及二氯甲烷的活性相, 其存在状态和分散度与催化剂的活性关

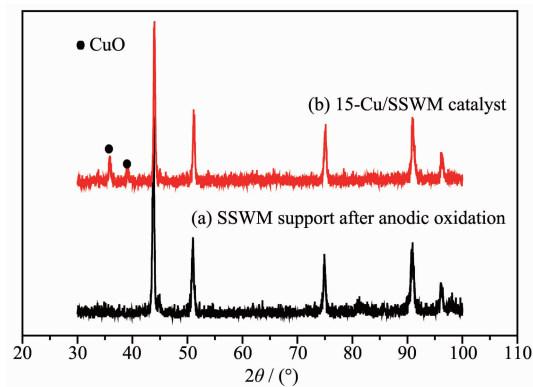


图 4 样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns for SSWM support and 15-Cu/SSWM catalyst

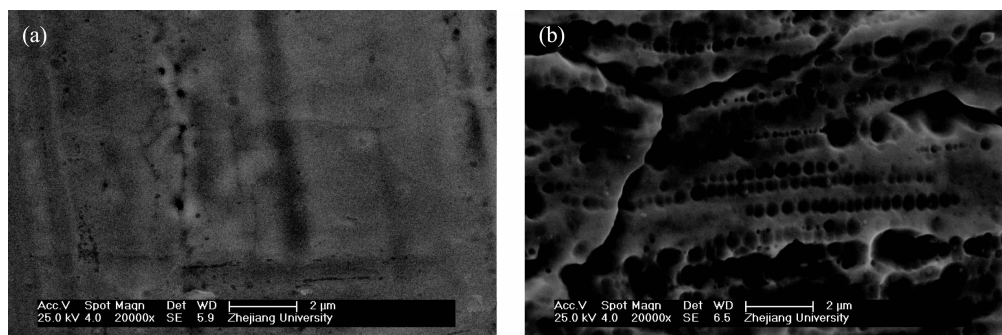
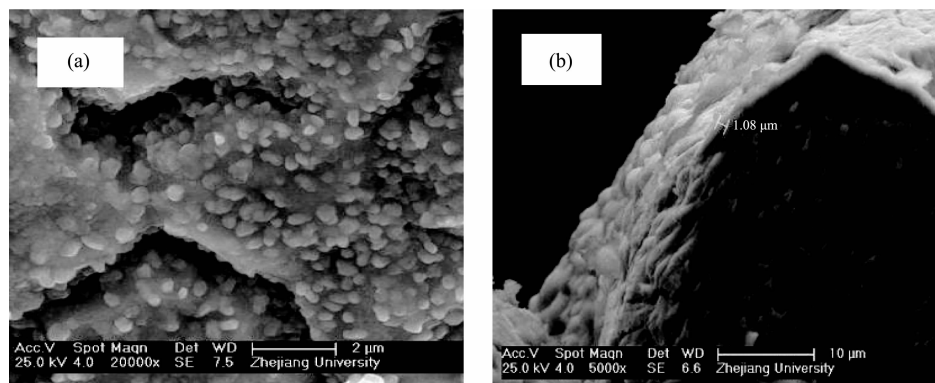


图 5 阳极氧化处理前(a)后(b)不锈钢网载体的 SEM 照片

Fig.5 SEM images for the SSWM supports before (a) and after (b) anodic oxidation



(a) Overview, (b) Cross-section

图 6 15-Cu/SSWM 催化剂的 SEM 照片

Fig.6 SEM images for the 15-Cu/SSWM catalyst

系紧密。

2.3 SEM 表征

图 5 为阳极氧化处理前后不锈钢网载体的扫描电镜图。由图可以清楚地看出, 未经阳极氧化处理的载体(图 5a)表面光滑、平整; 而经阳极氧化处理后(图 5b), 不锈钢网表面出现了不规则的沟渠结构。这些特殊的多孔结构增大了不锈钢丝载体的粗糙度, 有利于 CuO 物种在不锈钢基体表面的附着和分散。

图 6 为 15-Cu/SSWM 催化剂的 SEM 照片。图 6 (a) 表明, CuO 颗粒均匀地覆盖在不锈钢丝网的表面, 且粒径大小约为 $0.3 \mu\text{m}$ 左右。观察图 6(b) 15-Cu/SSWM 催化剂的剖面图可以发现, 经阳极氧化技术制备得到的致密氧化物膜的厚度约为 $10 \mu\text{m}$, 由图也可看出 CuO 活性物种与附着阳极氧化物膜的不锈钢丝网表面结合紧密, 在载体表面的覆盖厚度约为 $1 \mu\text{m}$ 。我们认为, 经过对不锈钢丝网进行阳极氧化技术处理后, 在不锈钢丝网表面形成多孔的沟渠结构, 该结构有助于增强载体与 CuO 物种的相互作用, 提高活性组分的分散度和均匀度, 从而在催

剂表面形成较多的活性位点,使得 VOCs 在催化剂上的催化燃烧更为充分,这与催化剂活性评价的结果相吻合。

2.4 XPS 表征

为了获得催化剂表面元素组成与化学状态的信息,进行了 XPS 测试。结果表明,15-Cu/SSWM 催化剂上 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的结合能为 933.6 eV (图 7),它与 CuO 中的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的标准值 933.4 eV 相比发生正迁移 0.2 eV,这可能是 Cu 物种在不锈钢载体表面分散,受载体的影响使其电子云密度有所降低,从而导致结合能升高的缘故^[13]。从 XPS 谱图同时可见,在 941~944 eV 处还检测到了 Cu^{2+} 的 $2p \rightarrow 3d$ 卫星特征峰,表明该催化剂表面 Cu 物种主要以 Cu^{2+} 的形式存在^[14],我们认为,综合采用阳极氧化工艺及电沉积制备方法,对 Cu 物种在不锈钢载体表面的分散有利。由于经焙烧制成催化剂后,不锈钢丝网载体表面存在的高分散的 Cu^{2+} 活性中心,使得催化剂与反应物的有效接触界面变大,也调整了铜的能量状态及电子云密度,有利于对有机物分子的活化吸附,从而促进反应的进行,因而该催化剂对上述四种 VOCs 的催化燃烧呈现出较好的活性。

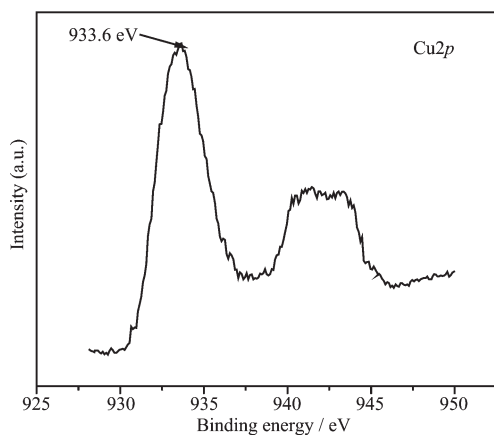


图 7 15-Cu/SSWM 催化剂上 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱图

Fig.7 $\text{Cu}2p$ XPS spectra of the 15-Cu/SSWM catalyst

2.5 H_2 -TPR 表征

图 8 是 15-Cu/SSWM 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图 8(A)可见,不锈钢丝网载体在 550~620 °C 的高温区出现了还原峰,归属为不锈钢丝网本身所含金属元素的还原。然而图 8(B)中,15-Cu/SSWM 催化剂上不锈钢丝网载体的还原峰(550~620 °C)明显变弱,而在 330 °C 和 420 °C 附近分别出现了 α 峰和 β 峰 2 个新的还原峰,其中的面积较小的 α 峰可归属为与载体相互作用小一些的晶粒较小的 CuO 的还原,而

面积较大的 β 峰是由与载体有着强相互作用的较大颗粒 CuO 物种的还原引起^[15]。虽然不锈钢丝网经过阳极氧化技术处理有利于 CuO 的分散,然而不同晶粒大小的 CuO 与不锈钢丝阳极氧化膜产生的相互作用强弱不同,这种相互作用的强弱导致 15-Cu/SSWM 催化剂出现了不同的还原情况。由此看来,在 15-Cu/SSWM 催化剂上对 VOCs 起主要作用的是颗粒适中但与载体结合力较强的 CuO 物种。但由于催化氧化不同种类的 VOCs 需要不同存在形式的 CuO 物种,因此,我们推测在 15-Cu/SSWM 催化剂上这 2 种不同存在形式的 CuO 物种对催化氧化不同种类的 VOCs 发挥了不同的作用,使催化剂体现出较好的催化活性,有关具体的作用机制还有待于进一步研究。

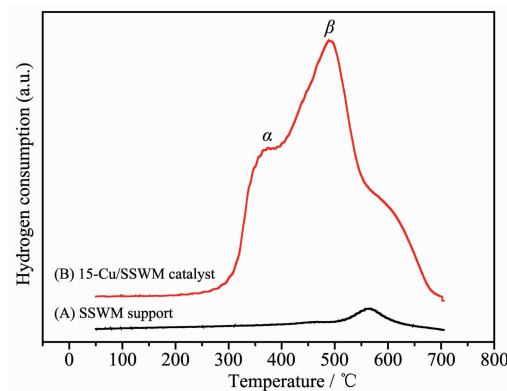


图 8 样品的 H_2 -TPR 图

Fig.8 H_2 -TPR profiles for the samples

2.6 稳定性研究

以甲苯为探针反应,考察了 15-Cu/SSWM 催化剂对甲苯氧化反应的稳定性。图 9 表明在反应温度

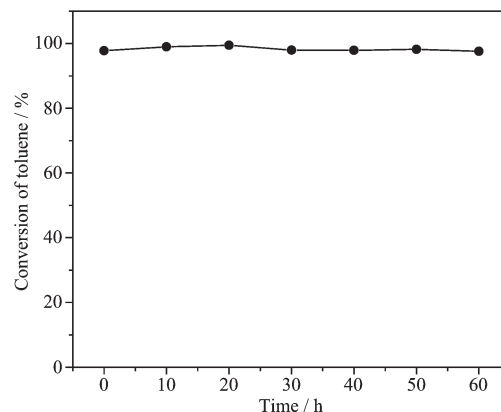


图 9 15-Cu/SSWM 催化剂对 220 °C 条件下甲苯氧化反应的稳定性测试

Fig.9 Toluene oxidation over the 15-Cu/SSWM catalysts with time on stream at 220 °C

220 °C 的条件下,15-Cu/SSWM 催化剂连续运行 60 h 后,没有出现失活现象,对甲苯保持了较好的催化活性,甲苯的转化率维持在 98% 以上。这表明该催化剂对甲苯的氧化反应具有很好的稳定性。综合上述 SEM、XRD、XPS 等表征结果可知,采用电沉积方法制备的催化剂上活性组分 CuO 物种在不锈钢丝网上具有较高的分散度,与载体之间也产生了较强的相互作用,这些因素是使得该催化剂具有高的活性和热稳定性的主要原因。

3 结 论

采用阳极氧化技术在不锈钢丝网表面自生长一层致密的氧化物膜,进而通过电沉积工艺在此基体材料上附着 CuO 活性物种,制得了 Cu/SSWM 系列催化剂。电化学沉积时间为 15 min 制备得到的催化剂对多种 VOCs(甲苯、丙酮、乙酸乙酯及二氯甲烷)具有较好的催化活性,也对甲苯氧化显示了较好的稳定性。催化剂的高活性及稳定性与阳极氧化物膜的形成及活性组分的电沉积负载方式有关。

参考文献:

- [1] Gil A, Vicente M A, Lambert J F, et al. *Catal. Today*, **2001**, **68**:41-51
- [2] Luo M F, He M, Xie Y L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, **69**:213-218
- [3] Li W B, Zhuang M, Wang J X. *Catal. Today*, **2008**, **137**:340-344
- [4] Larsson P O, Andersson A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**, **24**:175-192
- [5] Lojewska J, Kolodziej A, Kapica R, et al. *Catal. Today*, **2009**, **147S**:S94-S98
- [6] LAI Xin(赖欣), BI Jian(毕剑), SHI Fang(史芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **26**(10):1929-1932
- [7] Maxim P, Alexey A, Mark G, et al. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**:1351-1353
- [8] Holmes S M, Markert C, Plaisted R J, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:3329-3332
- [9] Rebrov E V, Seijger G B F, Calis H P A, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, **206**:125-143
- [10] ZHANG Ting(张婷), CHEN Min(陈敏), GAO Yuan-Yuan(高园园), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(8):1370-1374
- [11] Wang L F, Sakurai M, Kameyama H. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **154**:390-395
- [12] Su W G, Wang S G, Ying P L, et al. *J. Catal.*, **2009**, **268**:165-174
- [13] WANG Ren-Guo(王仁国), TONG Dong-Mei(童冬梅), ZHANG Guo-Min(张国民), et al. *J. Sichuan University (Sichuan Daxue Xuebao)*, **2001**, **38**(3):397-401
- [14] Morales J, Snchez L, Martn F, et al. *Thin Solid Films*, **2005**, **474**:133-140
- [15] Valange S, Derouault A, Barrault J, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **228**:255-266