



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001076

中图分类号 X701

文献标识码 A

刘菊荣, 苏晨光, 董雅鑫, 等. Pd-Na/Al₂O₃ 催化剂的表征及室温下催化氧化甲醛的性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2203-2210.

LIU Jurong, SU Chenguang, DONG Yaxin, et al. Characterization of Pd-Na/Al₂O₃ catalyst and its catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2203-2210.

Pd-Na/Al₂O₃ 催化剂的表征及室温下催化氧化甲醛的性能

刘菊荣¹, 苏晨光¹, 董雅鑫¹, 卢素红^{1,*}, 曾尚红²

1. 西安石油大学化学化工学院, 西安 710065

2. 内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021

第一作者: 刘菊荣(1975—), 女, 硕士, 讲师。研究方向: 环境催化。E-mail: jrliu@xsyu.edu.cn

*通信作者: 卢素红(1984—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 环境催化。E-mail: lusuhong@xsyu.edu.cn

摘要 为获得一种可在室温下完全氧化甲醛且价格较低的催化剂, 选取商用的 γ -Al₂O₃ 为载体, 以价格相对较低的 Pd 为活性组分, 以 Na⁺ 为助剂, 采用共浸渍法制备了一系列 0.5% Pd-x% Na/Al₂O₃ (x=0、1、2 和 4) 催化剂。采用 N₂ 吸附脱附、XRD、H₂-TPR、O₂-TPD 和 XPS 对催化剂物理化学性质进行了表征, 对催化剂室温催化氧化甲醛性能进行了评价。结果表明: Pd 与 Na 之间的协同作用促进了部分带负电荷 Pd 物种的形成, 有利于 O₂ 物种的吸附; Pd 与 Na 之间的强相互作用, 显著改善了催化剂的低温还原性, 促进了表面吸附氧活化, 有利于催化氧化甲醛; 0.5% Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂具有较好的催化活性和良好的稳定性, 在室温 (25 °C) 下, 甲醛体积分数为 0.025% 时, 甲醛转化率为 100%; 连续使用 60 h 后, 甲醛的转化率仍维持在 99.0% 以上。0.5% Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂载体易得、Pd 负载量低, 合成工艺简单, 催化氧化甲醛性能优异, 有望成为一种去除室内甲醛的新型催化剂。上述结果可为室内空气中甲醛的催化氧化治理提供参考。

关键词 甲醛; 催化氧化; Pd; Na; 协同作用

甲醛 (HCHO) 是一种典型室内空气污染物, 主要来源于油漆、家具及建筑装饰材料等^[1]。2004 年, 甲醛已被国际癌症研究机构 (IARC) 列为人类致癌物 (I 类)^[2]。一般来说, 人类的大部分时间是在室内度过的, 难免会接触甲醛, 而甲醛会引起过敏、恶心、肿瘤等各种健康问题。因此, 有效去除室内空气中的甲醛是保护人类健康的迫切需要。目前, 催化氧化甲醛技术, 因具有高效、节能、环境友好等优点而备受关注^[3]。因此, 开发一种能在室温条件下将甲醛完全转化为 CO₂ 和 H₂O 的高效催化剂, 已成为目前面临的巨大挑战。

目前, 用于消除甲醛的催化材料主要分为过渡金属氧化物和贵金属催化剂。现已证明, 能有效氧化甲醛的过渡金属氧化物及其复合物有 MnO_x、Co₃O₄ 和 CeO₂。如 3D-Co₃O₄ 在 130 °C 时甲醛的

收稿日期: 2020-01-12; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 陕西省高校科协青年人才托举计划资助项目 (20180604); 国家大学生创新创业训练计划资助项目 (201810705017, 201910705024); 西安石油大学研究生创新与实践能力的培养计划项目 (YCS18211014, YCS19211024); 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (2018MS02020)

转化达到了100%^[4]。不同晶型结构 MnO_x 催化剂完全氧化甲醛的温度为 80~150 °C^[5]。 MnO_x - CeO_2 催化剂完全氧化甲醛的温度为 100 °C^[6]。但是,多数过渡金属氧化物及其复合物在低温 (<100 °C) 条件下对甲醛去除率仍然不高。近年来,多项研究表明,负载型贵金属催化剂在室温下完全氧化甲醛的性能表现优异。ZHANG 等^[7]报道,催化剂 Pt/TiO_2 中碱金属 (Li^+ 、 Na^+ 和 K^+) 的加入可以促进和稳定 Pt 高度分散,改善了催化剂的性能,2% Na-1% Pt/TiO_2 在 15 °C 将甲醛完全氧化。在 Au/CeO_2 催化剂作用下,甲醛可以在 28 °C 被完全氧化^[8]。与 Pt 系和 Au 系催化剂相比, Pd 系催化剂价格低廉,其在室温下氧化甲醛的性能受到广泛关注。ZHANG 等^[9]报道,催化剂 2% Na-1% Pd/TiO_2 中 Na 与 Pd 的强相互作用,有利于带负电荷 Pd 物种的形成,进而促进 O_2 的吸附,该催化剂在 25 °C 条件下甲醛的转化率接近 100%。1% Pd/CeO_2 催化剂在 22 °C 时能将甲醛完全氧化^[10]。尽管如此,仍然需要开发高效、低 Pd 含量的催化剂,以降低其成本。

鉴于碱金属 Na^+ 能够促进贵金属的高度分散、改变贵金属的电荷效应,本研究选择 Na^+ 作为贵金属 Pd 的助催化剂,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为载体,制备了系列 Pd 质量分数为 0.5% 的 $\text{Pd-x\% Na/Al}_2\text{O}_3$ (x% 表示 Na 的质量分数,分别为 0、1%、2% 和 4%) 催化剂,对催化剂的物理化学性质进行了表征,对催化剂室温下催化氧化甲醛性能进行了评价,为开发室温下治理空气中甲醛污染技术提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (购自国药集团化学试剂有限公司) 为载体,采用共浸渍法制备了不同 Na 含量的负载型 Pd 催化剂。首先,将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散在 20 mL 蒸馏水中,在磁力搅拌下,将 20 mL 含有一定量 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 溶液缓慢加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 悬浮液中;室温下连续搅拌 24 h 后,升温至 80 °C,在搅拌条件下蒸去多余水分;最后,样品在 100 °C 干燥 12 h,400 °C 焙烧 4 h,升温速率为 5 °C·min⁻¹。所得样品 Pd 质量分数均为 0.5%,Na 质量分数分别为 0、1%、2%、4%,分别命名为 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pd-1\% Na/Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pd-2\% Na/Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd-4\% Na/Al}_2\text{O}_3$ 。采用同样方法制备了 Na 质量分数为 2% 的 2% $\text{Na/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.2 催化剂表征

采用 ASAP2020HD88 比表面积仪测定催化剂的比表面积。测试前,所有样品在 250 °C 抽真空脱气处理 4 h。用 BET 方法计算比表面积,用 BJH 方法计算催化剂的孔容和孔径。

X 射线衍射 (XRD) 在 Panalytical Empyrean X 射线衍射仪上进行,衍射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),加速电压为 40 kV,外加电流为 30 mA,扫描速率为 2(°)·min⁻¹,扫描角度为 10.0°~80.0°。

程序升温还原 (H_2 -TPR) 设备由热导检测器 (TCD) 和程序升温 2 个单元组成。测试前,在石英管反应器中装入 50 mg 催化剂,然后通入体积分数为 10% H_2/N_2 气 (60 mL·min⁻¹),以 10 °C·min⁻¹ 的速率加热升温,从 25 °C 加热至 350 °C。

氧程序升温脱附 (O_2 -TPD) 测试与 H_2 -TPR 在同一仪器上进行。60 mg 样品先在体积分数为 10% H_2/N_2 (40 mL·min⁻¹) 的气氛下,350 °C 还原 30 min,升温速率为 10 °C·min⁻¹;再用 He (40 mL·min⁻¹) 在 200 °C 吹扫 30 min 后,He 气氛条件下降温到 50 °C,切换为 20 mL·min⁻¹ 的体积分数为 21% O_2/N_2 ,在 50 °C 下进行 O_2 吸附 1 h;最后,在 He (40 mL·min⁻¹) 气氛中以 10 °C·min⁻¹ 的速率从 50 °C 升温到 450 °C。

X 射线光电子能谱 (XPS) 是在 Thermo Scientific K-Alpha 仪器上进行的,激发光源为 $\text{MgK}\alpha$ (1 653.6 eV)。

1.3 催化性能测试

甲醛的催化氧化反应在微型固定床反应器内进行,反应条件为常压和环境温度 (25±1) °C。首

先, 将 50 mg 催化剂 (40~60 目) 填充在石英管 (内径 3 mm) 中, 用体积分数为 10% H₂/N₂ 气 (40 mL·min⁻¹) 在 350 °C 下还原 30 min。将多聚甲醛置于恒温水浴中, 用体积分数为 21% O₂/N₂ 气 (30 mL·min⁻¹) 带出分解的甲醛, 形成含甲醛的反应气体, 反应气体中 HCHO 的体积分数为 0.025%, 反应气体流量为 30 mL·min⁻¹, 质量空速 (WHSV) 为 36 000 mL·(g·h)⁻¹。反应 1 h 后, 反应尾气通过配有甲烷转化炉和氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪进行在线检测。由于生成的含碳物种中仅有 CO₂, 因此, 甲醛转化率可由式 (1) 计算。

$$\eta = \frac{C_{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}}{C_{[\text{HCHO}]_{\text{in}}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 HCHO 转化率; $C_{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}$ 为反应尾气中 CO₂ 的浓度; $C_{[\text{HCHO}]_{\text{in}}}$ 为入口气体中甲醛的浓度。

2 结果与讨论

2.1 BET 分析

Pd- $x\%$ Na/Al₂O₃ ($x=0, 1, 2$ 和 4) 催化剂和 γ -Al₂O₃ 的 S_{BET} 、孔容和孔径数据见表 1。催化剂的 S_{BET} 和孔容由大到小的顺序为: γ -Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃ > Pd-1% Na/Al₂O₃ > Pd-2% Na/Al₂O₃ > Pd-4% Na/Al₂O₃。样品孔径由小到大顺序为: γ -Al₂O₃ < Pd/Al₂O₃ < Pd-1% Na/Al₂O₃ < Pd-2% Na/Al₂O₃ < Pd-4% Na/Al₂O₃。由此可知, Pd 和 Na 粒子覆盖在 γ -Al₂O₃ 表面上, 并堵塞部分微孔, 进而导致 S_{BET} 和孔容减小^[9]。

2.2 XRD 分析

图 1 为 Pd- $x\%$ Na/Al₂O₃ ($x=0, 1, 2$ 和 4) 催化剂和 γ -Al₂O₃ 的 XRD 图。所有催化剂都有 4 个特征衍射峰, 分别在 $2\theta=37.3^\circ, 42.6^\circ, 45.7^\circ$ 和 67.1° 处, 归属于 γ -Al₂O₃^[11]。在 Pd/Al₂O₃ 和 Pd-Na/Al₂O₃ 的 XRD 图谱中没有 Pd、Na 或 Pd-Na 合金的衍射特征峰, 说明这些物质粒径小、含量低、分散度高, 难以检测到。

2.3 H₂-TPR 分析

Pd- $x\%$ Na/Al₂O₃ ($x=0, 1, 2$ 和 4) 催化剂和 γ -Al₂O₃ 的 H₂-TPR 结果见图 2。可以看出, γ -Al₂O₃ 在 25~350 °C 基本没有还原峰。Pd/Al₂O₃ 催化剂除了在 89 °C 出现 1 个负峰外, 没有 PdO 物种的还原峰。根据已有研究^[12], 在进行 TPR 测试之前, 分散在载体 Al₂O₃ 上的 PdO 物种可能在 20 °C 以下已被 H₂ 还原。89 °C 的负峰归属于 β -PdH 分解产生 H₂ 脱附^[13]。众所周知, 金属 Pd⁰ 大微晶在室温下可将 H₂ 解离成氢原子形成 β -PdH, 催化剂表面高度分散的 Pd 能够显著抑制 β -PdH 的形成^[14]。由此说明, Pd/Al₂O₃ 催化剂表面上有较大的金属 Pd⁰ 微晶生成。样品 2% Na/Al₂O₃ 在 324 °C 出现了一个弱的耗氢峰, 可归属为 Na 物种的还原^[9, 15]。

Pd-1% Na/Al₂O₃、Pd-2% Na/Al₂O₃ 和 Pd-4% Na/Al₂O₃ 3 种催化剂 H₂ 脱附峰消失, 在 60~150 °C 出现了一个强的 H₂ 还原峰, 归属于 PdO 和 Na 物种的还原。据报道^[9], 由于 Pd 与 Na 物种之间存在很强的相互作用, Na 物种可以稳定 Pd 物种, Pd 物种的存在可以促进 Na 物种的还原。同时, 3 种催

表 1 Pd- $x\%$ Na/Al₂O₃ ($x=0, 1, 2$ 和 4) 催化剂和 γ -Al₂O₃ 的结构性质

Table 1 Textural properties of Pd- $x\%$ Na/Al₂O₃ ($x=0, 1, 2$ and 4) catalysts and γ -Al₂O₃

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
γ -Al ₂ O ₃	208.85	0.526	6.46
Pd/Al ₂ O ₃	204.99	0.513	6.61
Pd-1% Na/Al ₂ O ₃	185.52	0.509	8.11
Pd-2% Na/Al ₂ O ₃	168.74	0.504	8.57
Pd-4% Na/Al ₂ O ₃	153.29	0.480	9.06

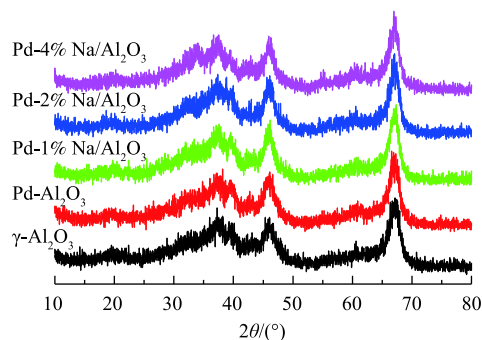


图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples

化剂的还原性与 Na 含量密切相关, Pd-2% Na/Al₂O₃ 的低温还原性最好, 其还原温度比 Pd-1% Na/Al₂O₃ 和 Pd-4% Na/Al₂O₃ 分别低了 8 °C 和 15 °C。有研究^[16-17]表明, 催化剂的还原性与其氧空位有关, 还原性较好的催化剂可能产生更多的氧空位。因此, Pd-2% Na/Al₂O₃ 可以产生更多的氧空位, 从而在甲醛催化氧化过程中起到关键作用。这一结果与 O₂-TPD (图 3) 的分析结果一致。

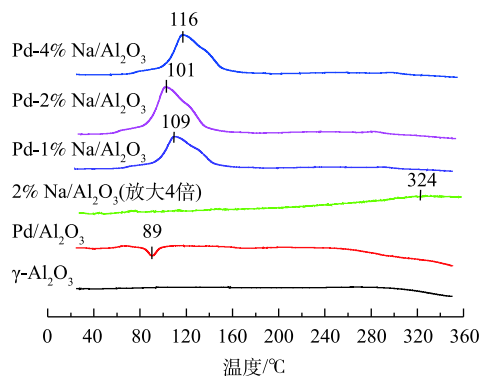


图 2 样品的 H₂-TPR 图

Fig. 2 H₂-TPR profiles of samples

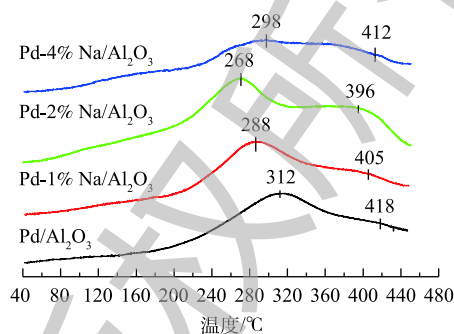


图 3 样品的 O₂-TPD 图

Fig. 3 O₂-TPD profiles of samples

2.4 O₂-TPD 分析

图 3 为 Pd-x% Na/Al₂O₃ (x=0、1、2 和 4) 催化剂的 O₂-TPD 图。催化剂表面活性氧如 O₂ 和 O⁻ 的脱附温度在 350 °C 以下, 而晶格氧 (O²⁻) 的脱附温度在 350 °C 以上。一般来说, 较低温度对应的 O₂ 脱附峰表明样品容易产生表面活性氧物种, 有利于在氧化反应中提供较高的催化活性^[18-19]。Pd/Al₂O₃ 催化剂在 312 °C 和 418 °C 的脱附峰分别归属于表面活性氧物种和晶格氧的脱附。添加 Na 后, Pd-1% Na/Al₂O₃、Pd-2% Na/Al₂O₃ 和 Pd-4% Na/Al₂O₃ 催化剂的 O₂ 脱附峰较 Pd/Al₂O₃ 的脱附峰向低温方向移动, 特别是 Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂的 O₂ 脱附温度最低, 为 268 °C, 并且 O₂ 脱附峰的信号最强。由此可知, Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂表面具有丰富的表面活性氧, 这是催化剂具有优异催化活性不可缺少的。MA 等^[18] 和 BAI 等^[4] 在研究中也得出了同样结论。MA 等^[18] 发现, 介孔催化剂 Au/Co₃O₄-CeO₂(7:3) 具有丰富的表面活性氧, 其甲醛氧化活性较高。BAI 等^[4] 研究发现, 3D-Co₃O₄ 的催化剂因表面有丰富的活性氧, 容易参与甲醛的催化氧化反应, 其催化活性高。

2.5 XPS 分析

图 4 为 Pd/Al₂O₃ 和 Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 谱图。如图 4(a) 所示, Pd/Al₂O₃ 在 335.5 eV 和 336.5 eV 时出现 2 个 Pd3d_{5/2} 峰。BUERES 等^[20] 发现, Pd⁰ 在 Pd/AC、Pd/CNF 和 Pd/HSAG 催化剂中的特征峰约在 334.7~335.7 eV。NUTT 等^[21] 报道了 Pd⁰ 的特征峰在 335.3 eV。HUANG 等^[22] 将 336.5 eV 时的结合能归属于 Pd 氧化物。因此, 本研究将 335.5 eV 和 336.5 eV 的特征峰分别归属于 Pd⁰ 和 Pd 氧化物。Pd-2% Na/Al₂O₃ 的 Pd3d_{5/2} 的峰向低结合能转移 (334.6 eV 和 336.0 eV), 表明 Na 作为给电子体, 通过与 Pd 的强相互作用, 导致部分带负电荷 Pd 物种的形成, 而带负电荷的 Pd 又将负电荷转移给氧的反键 π* 轨道, 进而促进了 O₂ 的吸附^[23-24]。

Pd/Al₂O₃ 催化剂的 Al2p 谱图在 74.9 eV 处出现 1 个峰, Pd-2% Na/Al₂O₃ 的峰出现了 0.4 eV 的轻微负迁移, 说明 Na 与 Al₂O₃ 之间存在相互作用。此结论与 ONISHI 等^[25] 的研究结论一致。ONISHI 等^[25] 报道了沉积在 TiO₂ 上的 Na 与表面氧原子间存在强烈的协同作用, 导致电荷向 TiO₂ 转移。

O1s 在 529.0~531.0 eV 的结合能归属于表面晶格氧, 位于高结合能 (531.5~533.0 eV) 的肩峰归属于表面吸附氧或表面羟基^[26]。样品 Pd/Al₂O₃ 和 Pd-2% Na/Al₂O₃ 中的表面吸附氧分别占 8.70% 和 9.45%, 表明 Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂中存在较多的表面活性氧物种, 这与 O₂-TPD 的结论一致 (图 3)。

由图 4(c) 可知, Pd-2% Na/Al₂O₃ 的结合能比 Pd/Al₂O₃ 低, 较低的结合能是由于负电荷的增加造成的^[27]。

催化剂的 Na1s 的 XPS 谱如图 4(d) 所示。在 1 072.6 eV 处的峰归属于 Na⁺, 表明 Na 物种已负载在 Al₂O₃ 上。

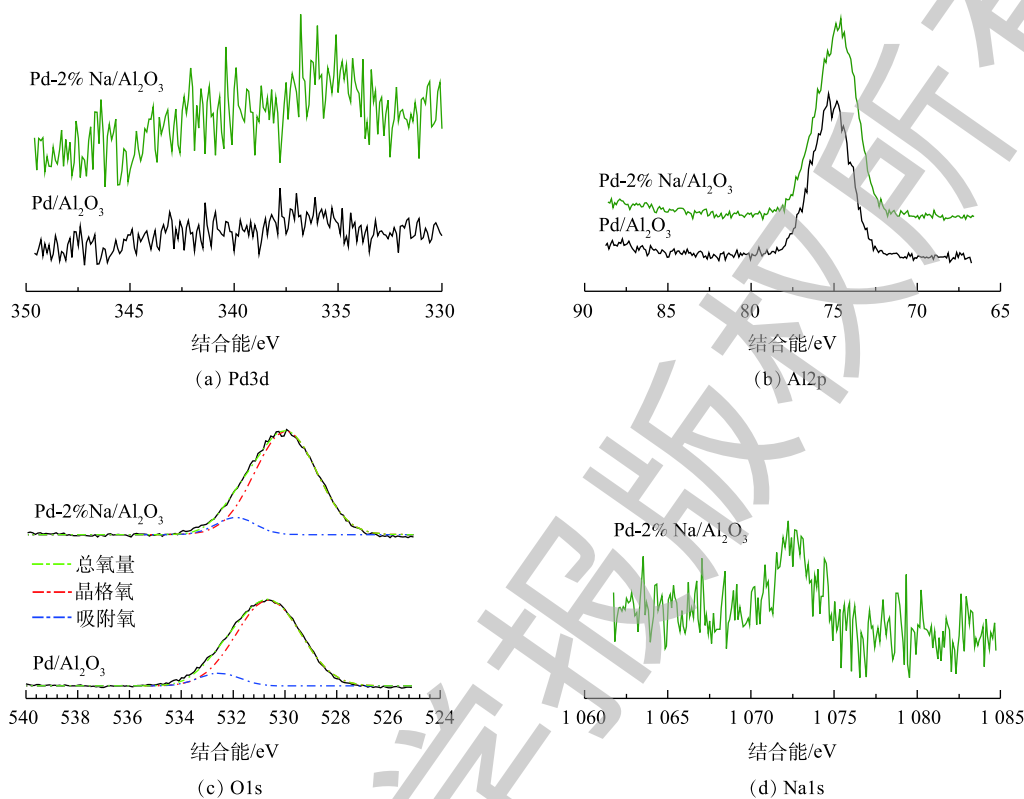


图 4 Pd/Al₂O₃ 和 Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 图

Fig. 4 XPS spectra of the Pd/Al₂O₃ and Pd-2% Na/Al₂O₃

2.6 催化剂的催化氧化性能评价

γ -Al₂O₃、Pd/Al₂O₃、Pd-1% Na/Al₂O₃、Pd-2% Na/Al₂O₃ 和 Pd-4% Na/Al₂O₃ 催化剂在 25 °C 催化氧化甲醛性能评价见图 5, 反应条件: 反应气体中甲醛的体积分数为 0.025%, WHSV=36 000 mL·(g·h)⁻¹。可以看出, γ -Al₂O₃ 催化氧化甲醛的活性最差, 25 °C 时甲醛转化率只有 20.0%。负载 Pd 后, Pd/Al₂O₃ 催化剂催化活性提高至 64.0%。同时负载 Pd-Na 后, Pd-1% Na/Al₂O₃ 的甲醛转化率提高至 96.5%; Pd-2% Na/Al₂O₃ 的催化活性最好, 甲醛转化率达到 100%, 可以实现甲醛的完全氧化; 而 Pd-4% Na/Al₂O₃ 的甲醛转化率却降至 86.4%, 原因可能是 Na 粒子堵塞了部分微孔, 覆盖了活性位 Pd, 使活性位减少。另外, 随着 Na 含量增加到 4%, 由 H₂-TPR(图 2) 可知, 催化剂 Pd-4% Na/Al₂O₃ 耗氢峰的中心出现在 116 °C, 相比催化剂 Pd-2% Na/Al₂O₃, 向高温偏移了 15 °C; O₂-TPD(图 3) 中表面活性氧的脱附峰向高温方向偏移了。由此可见, Na 含量增加到 4% 时, 不利于改善催化剂的低温还原性能以及表面活性氧的脱附。甲醛转化率与 Na 的负载量密切相关, Na 适宜负载量即质量分数为 2%。

Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化氧化甲醛的稳定性测试条件与催化氧化性能相同, 间隔 3 h 采集数据计算 HCHO 转化率, 结果如图 6 所示。连续使用 60 h 后, 甲醛的转化率仍维持在 99.0% 以上, 说明 Pd-2% Na/Al₂O₃ 具有良好的催化稳定性。

众所周知, 采用碱改性是提高催化剂的催化氧化活性的有效措施。ZHANG 等^[7] 研究发现, 碱

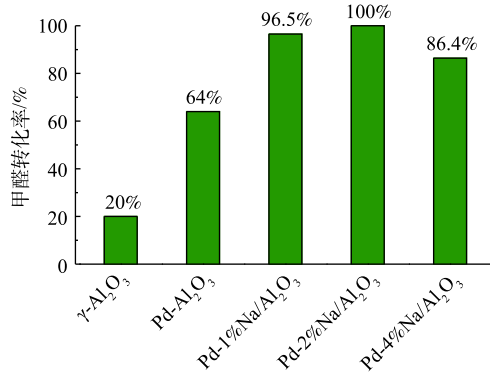
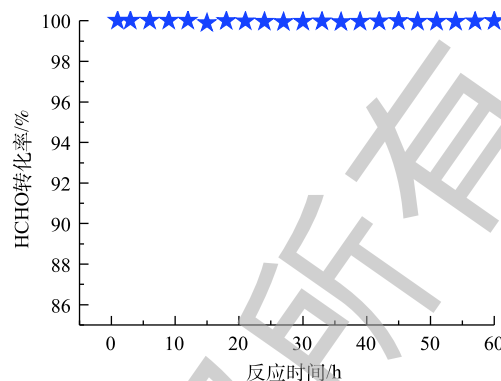


图5 不同催化剂催化氧化甲醛性能

Fig. 5 Performance on HCHO catalytic oxidation of various catalysts

图6 25 °C时 Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化氧化甲醛的稳定性测试结果Fig. 6 Stability test of Pd-2% Na/Al₂O₃ catalytic oxidation of HCHO at 25 °C

金属物种通过促进表面 OH^- 的形成, OH^- 与甲酸盐在室温下的反应, 进而改变了催化氧化甲醛的途径, 从而大大提高了催化剂的性能。何德东等^[28] 也报道了在 Pt/MORn-H6 催化剂中添加 Na^+ 可以提高氧化甲醛的催化活性。同时, ZHANG 等^[9] 也发现, Na^+ 对 Pd/TiO₂ 催化剂的催化活性有显著促进作用。除 Na 外, K 对催化剂催化氧化甲醛的性能也能起到促进作用。引入 K^+ 离子后, 催化剂表面 OH^- 物种的存在明显提高了 Ag/Co₃O₄ 催化剂的催化氧化甲醛的性能, Ag 与 Co 的协同作用促使催化剂表面形成了更多的表面活性氧, 进而 Ag/Co₃O₄ 具有较高的催化氧化甲醛活性^[29]。在本研究中, 将 Na 引入到 Pd/Al₂O₃ 催化体系中显著提高了催化氧化甲醛的催化活性, 这是由于 Na 与 Pd 之间的强协同作用, 使得催化剂具有良好的低温还原性和丰富的表面活性氧物种。因此, Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂具有优异的催化活性和良好的稳定性。

3 结论

1) 采用共浸渍法制备的一系列不同 Na 含量的 Pd-1% Na/Al₂O₃、Pd-2% Na/Al₂O₃、Pd-4% Na/Al₂O₃ 催化剂中, Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂性能最好, 在 25 °C 下可完全将甲醛氧化成 CO₂ 和 H₂O。

2) Pd 与 Na 之间的强协同作用使得 Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂具有良好的低温还原性和丰富的表面活性氧, 这对甲醛在 Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂上的完全氧化起着至关重要的作用。Pd-2% Na/Al₂O₃ 催化剂具有良好的稳定性, 连续使用 60 h 后, 甲醛的转化率仍维持在 99.0% 以上。

参考文献

- [1] 蒋昕楠, 孔振凯, 王际童, 等. 高锰酸钾改性球形中空炭的甲醛吸附性能[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1676-1682.
- [2] 钟禾. 甲醛被列为一类致癌物质[J]. 福建质量管理, 2005(2): 46-47.
- [3] 雷春生, 朱晓峰. 负载铂的酸活化高岭土室温甲醛氧化性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10): 5743-5748.
- [4] BAI B Y, ARANDIYAN H, LI J H. Comparison of performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co₃O₄, 2D-Co₃O₄, and 3D-Co₃O₄ catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142-143: 677-683.
- [5] 崔维怡, 王成, 吴军, 等. 锰氧化物催化剂催化氧化甲醛的研究进展[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 2353-2363.
- [6] BAI B Y, QIAO Q, LI J H, et al. Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(1): 102-122.
- [7] ZHANG C B, LIU F D, ZHAI Y P, et al. Alkali-metal-promoted Pt/TiO₂ opens a more efficient pathway to formaldehyde

- oxidation at ambient temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(38): 9628-9632.
- [8] LI G N, LI L. Highly efficient formaldehyde elimination over meso-structured M/CeO₂ (M=Pd, Pt, Au and Ag) catalyst under ambient conditions[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(46): 36428-36433.
- [9] ZHANG C B, LI Y B, WANG Y F, et al. Sodium-promoted Pd/TiO₂ for catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5816-5822.
- [10] TAN H Y, WANG J, YU S Z, et al. Support morphology-dependent catalytic activity of Pd/CeO₂ for formaldehyde oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8675-8682.
- [11] YUAN E X, WU C, HOU X, et al. Synergistic effects of second metals on performance of (Co, Ag, Cu)-doped Pd/Al₂O₃ catalysts for 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 347: 79-88.
- [12] DAI C Y, LI Y G, NING C L, et al. The influence of alumina phases on the performance of Pd/Al₂O₃ catalyst in selective hydrogenation of benzonitrile to benzylamine[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 545: 97-103.
- [13] MENDEZ C M, OLIVERO H, DAMIANI D E, et al. On the role of Pd β-hydride in the reduction of nitrate over Pd based catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1/2): 156-161.
- [14] BONAROWSKA M, PIELASZEK J, JUSZCZYK W, et al. Characterization of Pd-Au/SiO₂ catalysts by X-ray diffraction, temperature-programmed hydride decomposition, and catalytic probes[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 195(2): 304-315.
- [15] ZHU X, SHEN M, LOBBAN L L, et al. Structural effects of Na promotion for high water gas shift activity on Pt-Na/TiO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 278(1): 123-132.
- [16] LIU Q Y, BIE Y W, QIU S B, et al. Hydrogenolysis of methyl heptanoate over Co based catalysts: Mediation of support property on activity and product distribution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 236-245.
- [17] PAN Y M, MEI Z S, YANG Z H, et al. Facile synthesis of mesoporous MnO₂/C spheres for supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242(2): 397-403.
- [18] MA C Y, WANG D H, XUE W J, et al. Investigation of formaldehyde oxidation over Co₃O₄-CeO₂ and Au/Co₃O₄-CeO₂ catalysts at room temperature: Effective removal and determination of reaction mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3628-3634.
- [19] CHEN Y N, LIU D S, YANG L J, et al. Ternary composite oxide catalysts CuO/Co₃O₄-CeO₂ with wide temperature-window for the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234(1/2): 88-98.
- [20] BUERES R F, NIETO E A, DÍAZ E, et al. Performance of carbon nanofibres, high surface area graphites, and activated carbons as supports of Pd-based hydrodechlorination catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(1/2): 16-21.
- [21] NUTT M O, HECK K N, ALVAREZ P, et al. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 69(1/2): 115-125.
- [22] HUANG S Y, ZHANG C B, HE H. Effect of pretreatment on Pd/Al₂O₃ catalyst for catalytic oxidation of o-xylene at low temperature[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6): 1206-1212.
- [23] HUANG H, LEUNG D Y C. Complete oxidation of formaldehyde at room temperature using TiO₂-supported metallic Pd nanoparticles[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 348-354.
- [24] LIOTTA L F, DEGANELLO G, DELICHERE P, et al. Localization of alkali metal ions in sodium-promoted palladium

- catalysts as studied by low energy ion scattering and transmission electron microscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 164(2): 334-340.
- [25] ONISHI H, ARUGA T, EGAWA C, et al. Modification of surface electronic-structure on TiO₂ (110) and TiO₂ (441) by Na deposition[J]. *Surface Sciences*, 1988, 199(1/2): 54-66.
- [26] HU P P, AMGHOUS Z, HUANG Z W, et al. Surface-confined atomic silver centers catalyzing formaldehyde oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2384-2390.
- [27] DUPIN J C, GONBEAU D, VINATIER P, et al. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(6): 1319-1324.
- [28] 何德东, 张亚柳, 周元, 等. Pt/MORn-H6催化剂上甲醛室温催化氧化性能[J]. *高等化学工程学报*, 2019, 33(3): 611-618.
- [29] BAI B Y, LI J H. Positive effects of K⁺ ions on three-dimensional mesoporous Ag/Co₃O₄ catalyst for HCHO oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(8): 2753-2762.

(本文编辑: 郑晓梅)

Characterization of Pd-Na/Al₂O₃ catalyst and its catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature

LIU Jurong¹, SU Chenguang¹, DONG Yaxin¹, LU Suhong^{1,*}, ZENG Shanghong²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

*Corresponding author, E-mail: lusuhong@xsyu.edu.cn

Abstract In order to obtain a catalyst that can completely oxidize formaldehyde at room temperature with a low price, a series of 0.5% Pd-x% Na/Al₂O₃ (x=0, 1, 2 and 4) catalysts with different mass fraction of Na were successfully prepared by co-impregnation method using commercial γ -Al₂O₃ as the support, low-cost Pd as the active component and Na⁺ as the promotor. The as-prepared catalysts were characterized by various methods of N₂ adsorption and desorption, XRD, H₂-TPR, O₂-TPD and XPS and evaluated the performance on HCHO catalytic oxidation at room temperature. The results showed that the synergetic effect between Pd and Na could lead to the formation of partial Pd species with negative charge, which enhanced O₂ adsorption. Meanwhile, the strong interaction between Pd and Na significantly improved the low-temperature reducibility and promoted the activation of the surface chemisorbed oxygen, which was beneficial for the catalysis oxidation of HCHO. The catalyst with 0.5%Pd and 2% Na/Al₂O₃ had better catalytic activity and stability, which could lead to 100% HCHO conversion within initial volume fraction of 0.025% at 25 °C; after 60-hour continuous usage, the HCHO conversion maintained above 99.0%. It has demonstrated that the 0.5% Pd-2% Na/Al₂O₃ is a promising potential catalyst for indoor removal of HCHO, due to its readily available catalyst support, the low Pd loading amount, the facile synthesis process, and excellent catalytic performance. This study provides a theoretical reference for the catalytic oxidation of formaldehyde in indoor air.

Keywords formaldehyde; catalytic oxidation; Pd; Na; synergetic interaction