

负载型贵金属催化剂用于室温催化氧化甲醛和室内空气净化

张长斌, 贺泓*, 王莲, 姜风, 邢焕, 赵倩, 暴伟

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;
北京亚都空气污染治理技术有限责任公司, 北京 102206;
北京新奥集团有限公司, 北京 100029

* 联系人, E-mail: honghe@rcees.ac.cn

2008-10-10 收稿, 2008-11-22 接受

国家科技支撑计划绿色奥运科技专项(编号: 2007BAK12B12)、国家自然科学基金(批准号: 20607029)、国家高技术研究发展计划(编号: 2007AA061402)和中国科学院优秀博士学位论文获得者科研启动专项资金资助项目

摘要 随着室内空气污染状况受到日益关注, 许多研究者开始致力于开发高效、安全、经济的室内空气净化材料和技术。本文介绍了我们研究室内甲醛净化催化剂的过程, 比较了室温下负载型贵金属催化剂利用空气中的氧气完全氧化甲醛的性能, 阐述了 Pt/TiO₂ 催化剂的高效活性本质, 明确了贵金属催化剂上催化氧化甲醛的反应机理。应用研究方面, 建立了成型催化剂和甲醛净化组件的制备生产工艺, 研发了新型空气净化器和通风管道内应用的净化机。上述两种产品实现了高效、安全和经济的室内甲醛净化, 已经供应市场并应用于 2008 年北京奥运会部分室内空气质量的保障, 为绿色奥运、科技奥运、人文奥运做出了应有的贡献, 并将惠及千家万户百姓的生活。

关键词
室内空气
甲醛
室温催化氧化
贵金属
反应机理
空气净化
北京奥运

随着人们物质文化生活水平的提高, 室内装修已成为时尚, 随之而来的便是室内空气污染越来越严重。甲醛是来自家具和装修材料中最严重的污染物, 它是一种具有较高毒性的物质, 在我国有毒化学品优先控制名单上高居第二位, 并且已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质^[1-3]。长期接触低剂量甲醛可引起慢性呼吸道疾病, 鼻咽癌、细胞核的基因突变、白血病等疾病。近几年来, 随着各方面的宣传和人们科普知识的增加, 公众对室内装修引发的一系列污染问题越来越重视, 因此解决室内环境污染成为研究者所关注的热点问题之一。

传统用于室内甲醛净化的方法主要有吸附技术、光催化技术、低温等离子体技术以及催化氧化技术^[4]。吸附技术主要采用活性炭和分子筛等高比表面材料来吸附甲醛, 以达到净化空气的目的, 但由于吸附材料吸附能力有限, 需定期再生或更换, 易产生二次污

染。光催化技术主要利用纳米 TiO₂ 作为光催化剂, 通过活性氢氧自由基和超氧自由基的作用, 在室温条件下就可以分解甲醛。该技术对于净化室内空气具有良好的应用前景, 但目前光催化反应还主要需要紫外激发光源, 对可见光利用效率低, 另外还存在催化剂失活的问题。常压下空气放电产生的低温等离子体中包含电子、离子、氧活性物种和激发态分子等有极高化学活性的物种, 可以打开污染气体分子的化学键, 使很多高活化能的化学反应得以发生, 从而达到处理室内空气中有机污染物的目的。但是该技术在空气放电过程中容易产生氮氧化物及臭氧等二次污染物, 所以目前在空气净化器内应用较少。

热催化氧化技术在较低的温度下就可以将甲醛完全分解为无害的 H₂O 和 CO₂, 因而成为最有应用前景的净化甲醛的方法。关于甲醛的催化氧化已有一定的研究报道。早在 1986 年, Saleh 和 Hussian^[5]就发

现甲醛在干净 Ni, Pd 和 Al 的氧化薄膜上分解时有 CO_2 生成, 当温度高于 423 K 时甲醛会在氧化膜上完全分解. Sekine 等人^[6]使用活性炭颗粒和氧化锰研制出一种板状空气净化材料来去除甲醛, 实验发现通过这种材料甲醛在室温下就可以分解为 H_2O 和 CO_2 , 但是经过一段时间后该材料的甲醛去除效率会大大降低, 显示室温下氧化锰表现为甲醛的氧化剂而非催化剂. Álvarez-Galván 等人^[7]考察了负载型 Mn/ Al_2O_3 和 Mn-Pd/ Al_2O_3 催化剂对甲醛和甲醇的氧化活性, 发现当反应温度高于 363 K 时甲醛在 Mn-Pd/ Al_2O_3 催化剂上可以完全转化为 CO_2 和 H_2O . Tang 等人^[8,9]研制了 MnO_x - CeO_2 及 Ag/MnO_x - CeO_2 复合金属催化剂用于催化分解甲醛, 发现在 100 时可将 500 ppm 的甲醛完全分解. 最近, Li 等人^[10]研究了 FeO_x 负载 Au 催化剂催化氧化甲醛的性能, 发现 7.1% Au/ FeO_x 催化剂可使甲醛在 80 时实现完全转化. 尽管研究者在催化氧化甲醛方面做了许多工作, 但采用上述催化剂, 催化氧化甲醛的操作温度通常远高于室温, 难以满足室内空气净化所需的常温常压、能耗低的要求, 因此只有开发出室温、常压下能完全氧化甲醛为 H_2O 和 CO_2 的材料, 才有希望实现催化氧化技术在室内空气甲醛净化方面的实际应用.

基于上述原因, 我们致力于研发在室温条件下能够完全催化氧化甲醛的催化剂. 本文对我们在室内甲醛净化催化剂开发方面的研究成果进行了综述, 在简要回顾初期研究思路以及 Cu/ Al_2O_3 催化剂净化甲醛研究的基础上, 主要介绍了具有室温催化氧化甲醛性能的 Pt/ TiO_2 催化剂的开发历程, 阐述了 Pt/ TiO_2 催化剂的高效活性本质和该催化剂常温催化氧化甲醛的反应机理^[11-13], 同时对该催化剂在实际应用研究方面的成果进行了总结. 目前, 我们已经开发了以 Pt/ TiO_2 催化材料为核心的新型空气净化器和通风管道内应用的净化机, 空气净化器已经上市销售, 通风管道内应用的净化机也已经在奥运工程上得到应用. 可以预见, 该催化材料在净化室内甲醛方面具有良好的应用前景.

1 室温高效催化净化甲醛催化剂研究

我们有关室内甲醛室温催化净化的研究工作是从 2004 年开始的. 2003 年我国“非典”爆发, 2004 年初我们承担了国家科技攻关项目“新型环保、安全、经

济的室内空气消毒、净化方面研究”, 主要研究室温下室内空气的催化氧化消毒, 也有部分催化净化室内空气化学污染的内容. 室温下催化杀菌研究的成功^[14,15], 大大增强了我们利用空气中的氧气室温催化氧化甲醛的信心. 现代表面科学的研究结果显示, 室温下氧气吸附在许多过渡金属和一些贵金属表面时, 可以解离成吸附状态的氧原子或带电荷的过氧或超氧自由基, 所以从原理上讲, 完全有可能利用空气中丰富的氧, 通过催化活化实现甲醛的室温完全氧化.

Cu/ Al_2O_3 催化剂是一种良好的多功能氧化催化剂, 常被用于 CO 、甲烷、甲醇、乙醇以及乙醛的完全氧化^[16-20]. 所以, 在研究初期我们首先对 Cu/ Al_2O_3 催化剂催化氧化甲醛的性能进行了详细的研究. 结果表明^[21], 在室温空气的条件下, Cu/ Al_2O_3 不具备催化氧化甲醛为 CO_2 和 H_2O 的活性, 其去除甲醛的能力主要来自 Al_2O_3 对甲醛的吸附作用. 吸附在 Cu/ Al_2O_3 上的甲醛会被部分氧化为表面甲酸盐物种; 当吸附达到饱和后, Cu/ Al_2O_3 完全被甲酸盐物种所覆盖而失去去除甲醛的能力; 负载 Cu 组分对载体 Al_2O_3 的去除甲醛能力并没有明显的影响, 但却能大大降低吸附物种在载体 Al_2O_3 上的分解温度; 通过升温脱附处理, 表面甲酸盐物种将完全分解为无害的 CO_2 和 H_2O , 并从催化剂表面脱附出来, 同时 Cu/ Al_2O_3 获得再生而可以重新利用. 显然, 尽管 Cu/ Al_2O_3 具有较强的去除甲醛的能力, 但其并没有室温催化完全氧化甲醛为 CO_2 和 H_2O 的活性.

贵金属以其优良的催化氧化活性常作为催化氧化有机物的催化剂, 已广泛应用于很多工业领域, 所以我们设想通过贵金属活性组分与载体的匹配来设计氧化催化剂, 以期达到无需特定光源而室温条件催化完全氧化甲醛的目的, 并最终筛选出了能常温催化分解甲醛的 Pt/ TiO_2 催化剂. 图 1 给出了 TiO_2 负载的 4 种贵金属(Pt, Rh, Pd, Au)催化剂和纯 TiO_2 载体对甲醛的催化氧化活性随温度的变化趋势. 可以看出 5 种催化剂对甲醛的氧化活性由高到低的排列顺序为 Pt/ TiO_2 >> Rh/ TiO_2 > Pd/ TiO_2 > Au/ TiO_2 >> TiO_2 . Pt/ TiO_2 展示了极佳的催化氧化甲醛活性, 在 50000 h^{-1} , 室温条件下, 就能完全催化氧化 100 ppm 的甲醛. 与 Pt/ TiO_2 相比, 在室温条件下 Rh/ TiO_2 对甲醛的转化率仅为 20% 左右, 而 Pd/ TiO_2 , Au/ TiO_2 几乎没有催化氧化甲醛的能力.

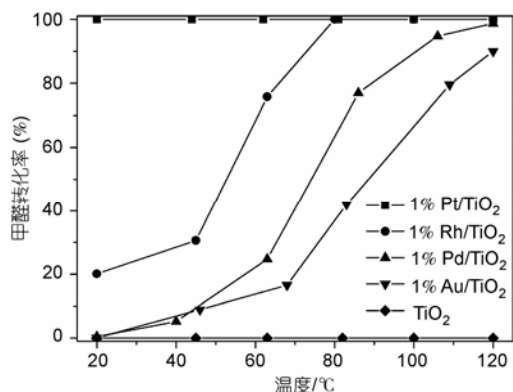


图1 TiO₂负载的贵金属催化剂对HCHO的催化氧化活性

在初步研发出具有高活性的 Pt/TiO₂ 催化剂基础上, 我们同时对其实用性进行了考察. 图 2 给出了室温条件下, 反应空速以及反应时间对 Pt/TiO₂ 催化氧化甲醛活性的影响. 可以看出, 随着反应空速由 50000 h⁻¹ 提高到 100000 h⁻¹ 以及 200000 h⁻¹, 达到稳态时的甲醛转化率逐渐降低, 分别为 100%, 97% 和 58%. 同时还可以看出, 当 50000 h⁻¹ 空速时, 在所考察的 24 h 的反应时间里甲醛的转化率一直维持在 100%; 但在 100000 和 200000 h⁻¹ 两种高反应空速条

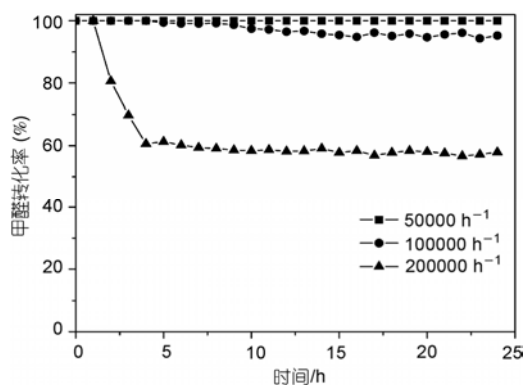


图2 反应空速以及反应时间对 1% Pt/TiO₂ 催化剂催化氧化 HCHO 活性的影响

表 1 室温下 1% Pt/TiO₂ 催化剂催化氧化 HCHO 过程碳质量平衡

气体	SV = 50000 h ⁻¹			SV = 100000 h ⁻¹			SV = 20000 h ⁻¹		
	进口浓度 (ppm)	出口浓度 (ppm)	选择性 ^{a)} (%)	进口浓度 (ppm)	出口浓度 (ppm)	选择性 ^{a)} (%)	进口浓度 (ppm)	出口浓度 (ppm)	选择性 ^{a)} (%)
HCHO	102	0	-	101	3	-	102	43	-
CO ₂	5.2	107.2	100	4.9	103.6	99.7	4.8	63.7	99.8
CO	3.2	3.2	-	2.9	2.9	-	2.4	2.4	-

a) 选择性(%)=ΔCO₂ (ppm) × 100/ΔHCHO (ppm), n=10

件下, 反应初始甲醛的转化率也都是 100%, 但随着反应时间的进行, 甲醛转化率会逐渐下降, 最后达到一个稳定转化率. 值得注意的是, 当甲醛转化率达到稳态后, 在 3 种空速条件下催化剂都保持了稳定的催化氧化甲醛活性, 可以说 Pt/TiO₂ 催化剂具有良好的耐久性.

在上述实验过程中, 当甲醛转化率达到稳态后, 我们对 3 种空速条件下反应前后的碳质量平衡进行了计算, 结果如表 1 所示. 在计算的过程中, 我们取了 10 个稳态点, 表中所得数值为 10 次结果的平均值.

根据碳平衡结果, 在 Pt/TiO₂ 催化氧化甲醛过程中, 室温条件下只发生了 HCHO + O₂ → CO₂ + H₂O 的反应, 展现出该催化剂具有极佳的选择性和实用性能.

2 TiO₂ 负载贵金属催化剂的表征

从活性评价结果可以看出, TiO₂ 负载不同的贵金属的催化剂对甲醛的催化氧化活性具有明显的差异. 为了找到出现差异的原因, 同时揭示 Pt/TiO₂ 催化剂具有高效催化氧化甲醛的本质原因, 我们还通过 BET 比表面积测量法、X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(TPR)、高分辨透射电子显微谱(HRTEM)等手段对催化剂进行了一系列表征.

表 2 分别给出了纯 TiO₂ 粉末和 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂, Au/TiO₂ 催化剂(贵金属负载量为 1%, 下同)的比表面积. 由数据可以看出, 纯 TiO₂ 粉末的比表面积约 49.6 m²/g, 而负载贵金属之后, 除了 Au/TiO₂ 催化剂的比表面积下降至 43.9 m²/g 外, 其他催化剂的比表面并没有发生明显的变化, 只是略有降低. 我们认为出现比表面积略有下降的现象是由于负载的贵金属颗粒堵塞载体上的部分微孔所致.

图 3 给出了纯 TiO₂ 粉末和 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂, Au/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图. 由图可以看出, 除了强度略有差异之外, TiO₂ 负载的贵金属催化剂几乎具有与纯 TiO₂ 相同的晶相结构, 谱图中没有发现

表 2 TiO₂ 和 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂, Au/TiO₂ 比表面积对比

催化剂	比表面积/m ² ·g ⁻¹
TiO ₂	49.6
Pt/TiO ₂	47.4
Rh/TiO ₂	48.4
Pd/TiO ₂	46.3
Au/TiO ₂	43.9

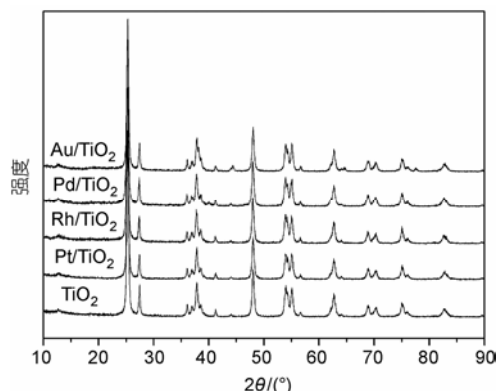


图 3 TiO₂ 和 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂, Au/TiO₂ 晶型结构对比

明显的贵金属的晶相峰, 这说明贵金属在载体表面获得了很好的分散. 图 4 是 1% Pt/TiO₂ 超高分辨率电子显微镜照片, 由图我们可以清晰地分辨出载体 TiO₂ 的晶格, 但是也没有发现任何贵金属 Pt 的微粒. 因为超高分辨率电子显微镜的分辨极限为 1 nm, 所以我们认为贵金属 Pt 在 TiO₂ 载体上获得了接近 100% 的分散度, 其微粒的粒径已经小于 1 nm, 这是 Pt/TiO₂ 具有室温催化氧化甲醛活性的重要原因之一.

图 5 是 TiO₂ 和 Pt/TiO₂ 的程序升温还原实验. 在所考察的温度范围内(25~500 °C), 纯 TiO₂ 载体上没有

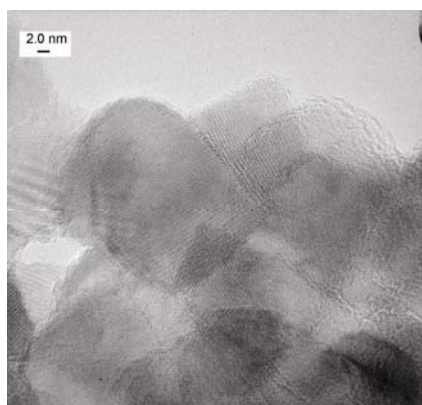


图 4 1% Pt/TiO₂ 催化剂的超高分辨率电子显微镜照片

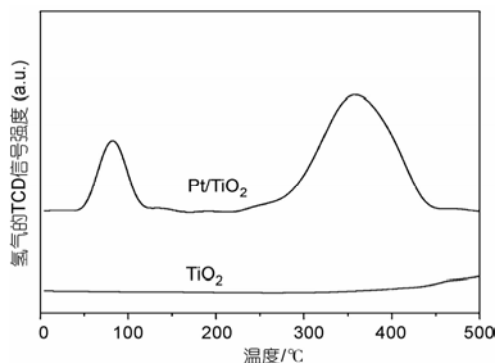


图 5 TiO₂ 和 1% Pt/TiO₂ 的 TPR 曲线对比

明显的氢气消耗峰. 相比之下, 在 80 和 360 左右, Pt/TiO₂ 上出现了两个明显的氢气消耗峰. 低温 80 时的峰归属于催化剂表面的 PtO_x 相还原为金属态 Pt 时的氢气消耗; 而 360 左右的峰归属于 TiO₂ 载体表面氧还原时的氢气消耗峰, 这说明贵金属 Pt 的存在促进了 TiO₂ 载体表面氧物种的还原, 这一方面可能是由于存在氢溢流, 另一方面也不能排除是由于贵金属-载体相互作用使 Pt/TiO₂ 催化剂表面氧物种的活性大大增加.

由上述表征结果可以看出, 不同贵金属负载的 TiO₂ 催化剂之间的比表面积和晶相结构十分相似, 并没有明显的差异, 所以比表面积和晶相结构并不是造成上述催化剂催化氧化甲醛活性出现巨大差异的主要原因; 而贵金属 Pt 在 TiO₂ 载体上获得极高的分散度, 以及贵金属-载体相互作用使表面氧物种的活性大大增加, 是 Pt/TiO₂ 具有室温活性的两个重要原因.

3 TiO₂ 负载贵金属催化剂室温催化氧化甲醛机理的研究

在明确了 Pt/TiO₂ 催化剂具有高效活性的本质原因的基础上, 我们还通过原位红外技术对 TiO₂ 负载的贵金属催化剂室温催化氧化甲醛反应机理进行了对比研究, 发现由于 4 种催化剂具有不同的活化、分解甲醛的性能, 使甲醛的分解过程停留在不同的反应阶段, 从而展现出 4 种催化剂之间巨大的活性差异.

3.1 Pt/TiO₂ 催化剂

图 6 给出了 Pt/TiO₂ 室温催化氧化甲醛过程中 Pt/TiO₂ 催化剂上随时间变化的红外谱图. 由图 6 可见, 随着导入反应气氛(O₂ + HCHO + He), 在 2062, 1657,

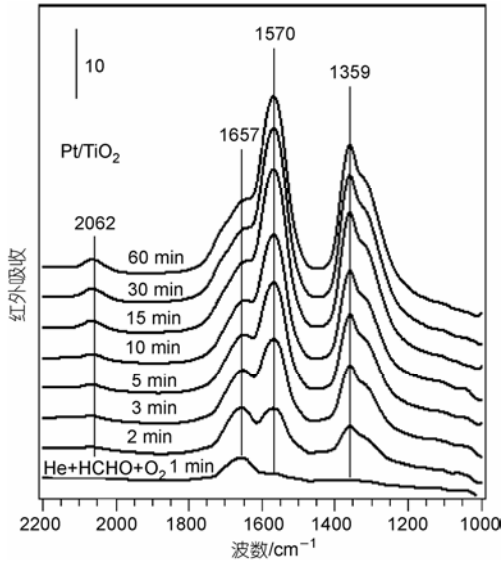


图6 室温条件下 Pt/TiO₂ 催化催化完全氧化 HCHO 红外谱图

1570, 1359 cm⁻¹ 处出现了红外吸收峰, 峰的强度随着反应时间的进行逐渐增强, 大约 60 min 后达到稳态. 在 1359 和 1570 cm⁻¹ 处的强吸收峰归属于催化剂表面羧基(COO)的对称和非对称伸缩振动, 表明在反应过程中 Pt/TiO₂ 表面形成了高浓度的甲酸盐吸附物种^[22-29]. 另外, 在 2062 cm⁻¹ 处还有一个很微弱的吸收峰, 它归属于在贵金属 Pt 上线式吸附的 CO 的振动^[27-29]. 相比之下, 在相同实验条件下纯 TiO₂ 载体上进行的原位红外实验中, 我们只在 1657 cm⁻¹ 以及 3000~3500 cm⁻¹ 处观察到因原料气中痕量的水引起的吸收峰^[30], 因此, Pt/TiO₂ 催化剂上的原位红外结果充分说明了 Pt 对载体 TiO₂ 的氧化活性的促进作用.

当上述实验过程(图 6)达到稳态(60 min)后, 关闭 O₂ 和 HCHO 气体, 观察单纯在 He 气吹扫下催化剂表面吸附物种随时间的变化趋势, 结果见图 7(a). 图 7(b)给出了图 7(a)中甲酸盐物种(1407~1240 cm⁻¹)和 CO 物种(1930~2096 cm⁻¹)的峰面积随时间的变化趋势. 由图 7(a)可以看出, 随着氦气的吹扫, 在 1570, 1359 cm⁻¹ 处甲酸盐物种的红外吸收峰迅速下降, 而在 2062 和 1761 cm⁻¹ 处的红外吸收峰却迅速增强, 2062 cm⁻¹ 的峰归属为贵金属 Pt 上线式吸附的 CO 物种的伸缩振动, 1757 cm⁻¹ 处的红外吸收峰归属于贵金属 Pt 上桥式吸附的 CO 物种的伸缩振动^[27]. 根据图 7(b), He 气吹扫 15 min 后甲酸盐物种在催化剂表面几

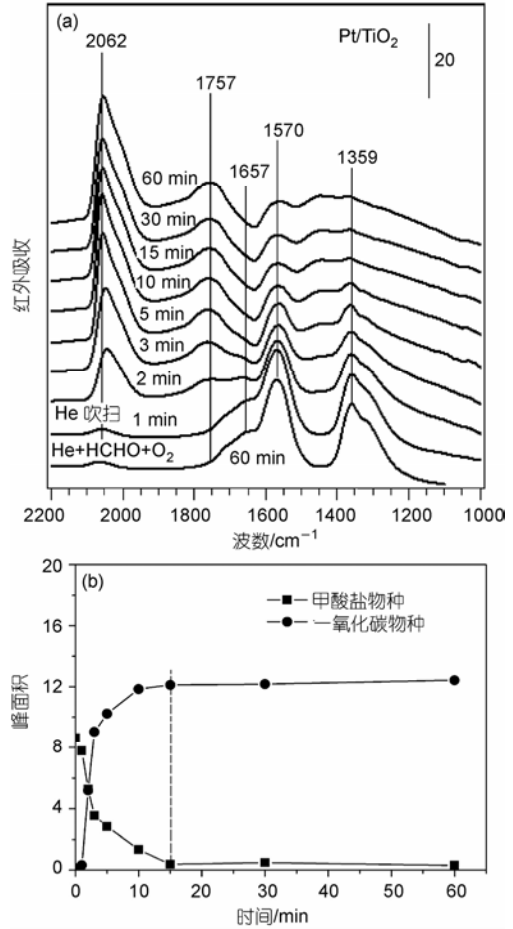


图7

(a) 反应达到稳态后的 Pt/TiO₂ 在纯氦气吹扫下红外谱图随反应时间的变化; (b) 图(a)中 1470~1240 cm⁻¹ (甲酸盐物种)和 1930~2096 cm⁻¹ (一氧化碳物种)区间内的积分峰面积随反应时间的变化

乎完全消失, 而 CO 吸附物种占据了催化剂表面. 根据以上实验现象, 我们认为甲酸盐吸附物种和 CO 吸附物种是室温下 Pt/TiO₂ 催化完全氧化甲醛过程中的两个重要的中间体, 在氦气的吹扫下 Pt/TiO₂ 表面的甲酸盐吸附物种会转化为 CO 吸附物种.

在如图 7 的实验过程达到稳态后, 重新往体系导入氧气, 考察 Pt/TiO₂ 表面 CO 吸附物种对 O₂ 的反应活性, 红外谱图如图 8 所示. 可以看出, 随着氧气的导入, CO 吸附物种在 2062 和 1757 cm⁻¹ 处的红外吸收峰迅速下降, 大约 5 min 后就在催化剂表面完全消失. 这说明在 Pt/TiO₂ 上, 室温下 CO 吸附物种具有与氧气很强的反应活性. 另外结合图 6 的实验结果可见, 在甲醛氧化过程中, Pt/TiO₂ 表面被大量的甲酸盐物种所占据, 而只有微量的 CO 物种存在, 说明在室

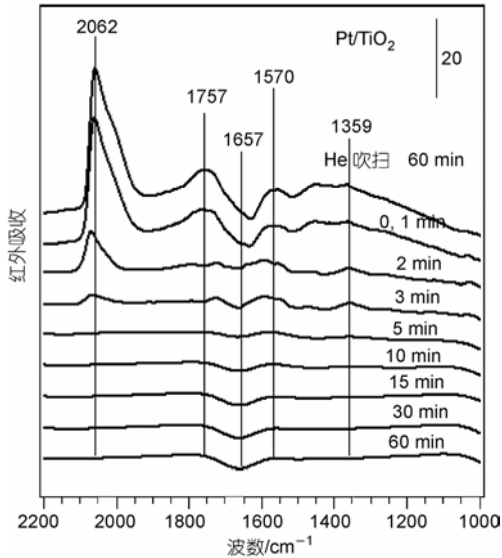


图8 1% Pt/TiO₂ 催化剂表面 CO 吸附物种对 O₂ 的反应活性

温下 Pt/TiO₂ 催化氧化甲醛过程中, 甲酸盐物种向 CO 物种的转化步骤是整个反应的速控步骤。

3.2 Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 催化剂

在 Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 催化剂上同时进行了上述 3 种实验。当通入 O₂ + HCHO + He 3 种气体 60 min 后, 4 种催化剂的红外谱图对比如图 9 所示。可以看出, 在 Pt/TiO₂ 和 Rh/TiO₂ 上都有占据主导地位的高浓度甲酸盐物种形成, 只是在 Rh/TiO₂ 上甲酸盐物种的浓度比在 Pt/TiO₂ 上有所降低。相比之下, 在

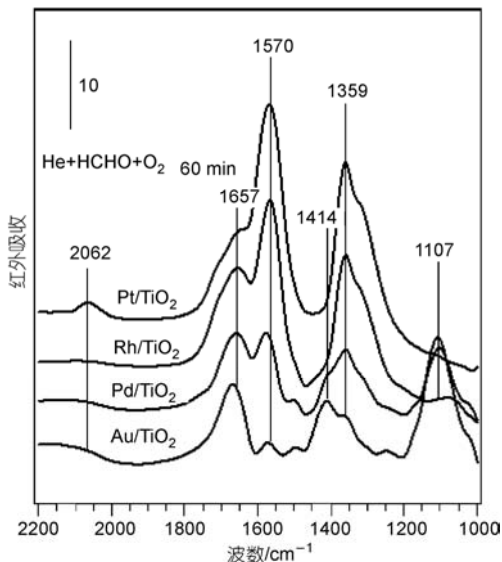


图9 室温下 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 催化完全氧化 HCHO 红外谱图对比

Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 催化剂上, 甲酸盐物种的吸收峰强度明显降低, 已不是占主导地位的表面物种; 而在 1107 和 1414 cm⁻¹ 出现的二甲酰物种(H₂CO₂)成为 Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 催化剂表面的主要吸附物种^[26,27]。二甲酰进一步氧化就能在催化剂表面形成甲酸盐物种, 因此二甲酰物种是甲酸盐物种的前驱体。根据上述分析可知, 4 种催化剂催化氧化甲醛形成甲酸盐物种的活性顺序是: Pt/TiO₂ > Rh/TiO₂ >> Pd/TiO₂ > Au/TiO₂, 这与催化剂活性评价结果相符合。

在氦气吹扫 60 min 后, Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 的红外谱图对比见图 10。可以看出, Pt/TiO₂ 表面的甲酸盐吸附物种(1359, 1570 cm⁻¹)几乎完全转化为 CO 吸附物种(2062 cm⁻¹); 但在 Rh/TiO₂ 催化剂上, 甲酸盐物种依然存在, 同时仅有微量的 CO 物种生成, 这表明在 Rh/TiO₂ 上的甲酸盐物种难以分解形成 CO 吸附物种。更明显的是, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 上, 除了水的吸收峰的强度(1657 cm⁻¹)有所降低之外, 红外谱图与氦气吹扫前并没有明显的变化, 说明在 Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 上催化氧化甲醛的反应已经终止。接下来重新往体系加入氧气, 60 min 后, 如图 11 所示, Pt/TiO₂ 表面的 CO 吸附物种完全消失, 而 Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 的红外谱图与氧气吹扫前仍然没有明显变化, 说明在这些催化剂上的二甲酰、甲酸盐和 CO 吸附物种与 O₂ 的反应活性都非常低。

根据原位红外实验结果, 我们得出了如图 12 所

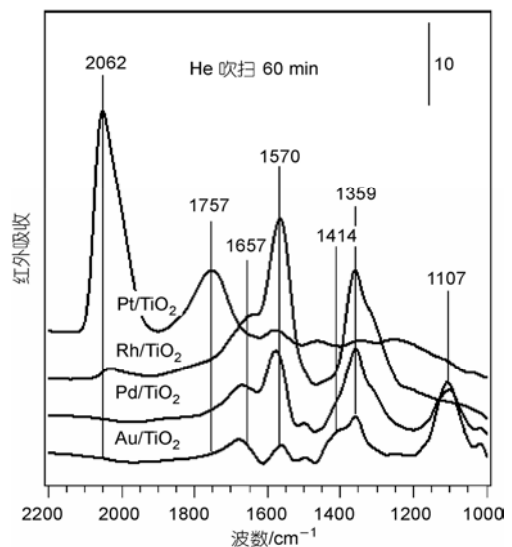


图10 氦气吹扫下 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 的红外谱图对比

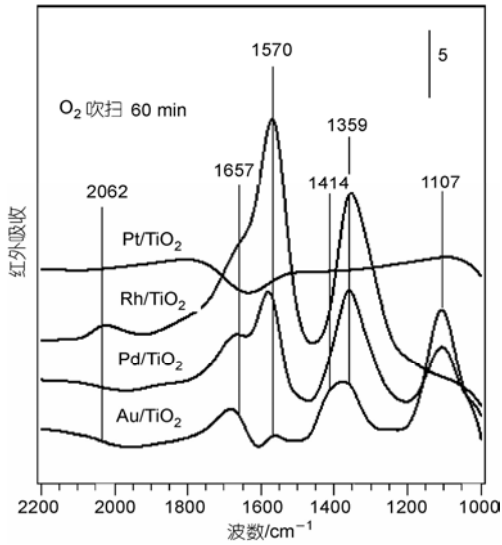


图 11 氧气吹扫下 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 的红外谱图对比

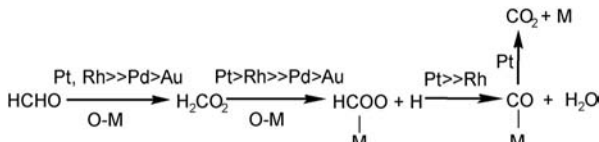


图 12 室温下 TiO₂ 负载贵金属催化剂催化完全氧化 HCHO 反应机理^[13]

示的室温下 Pt/TiO₂, Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 催化氧化甲醛反应机理。二甲酰、甲酸盐和 CO 吸附物种是催化氧化甲醛反应的 3 个重要的反应中间体；甲醛首先在催化剂表面被氧化为表面二甲酰物种，然后进一步被氧化为甲酸盐物种，接着甲酸盐物种会转化为表面 CO 吸附物种，随后表面 CO 吸附物种会迅

速与氧气反应生成最终产物 CO₂，同时空出活性位置。该机理合理地解释了 4 种催化剂具有不同催化氧化甲醛活性的原因。在 Pt/TiO₂ 催化剂上，甲酸盐物种很容易形成，而且甲酸盐可以分解形成 CO 吸附物种，然后被氧化生成 CO₂，所以 Pt/TiO₂ 具有室温氧化甲醛的活性；在 Rh/TiO₂ 催化剂上，甲酸盐物种虽然很容易形成，但甲酸盐难以分解形成 CO 吸附物种，因此 Rh/TiO₂ 的活性远低于 Pt/TiO₂；而对于 Pd/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 来说，二甲酰容易在催化剂表面形成，但甲酸盐物种难以生成，而且甲酸盐也不能分解为 CO 吸附物种，所以二者的活性又远低于 Rh/TiO₂。

4 实用型 Pt/TiO₂ 催化剂、甲醛净化功能组件和空气净化器的开发和应用

首先，对粉体催化剂的实验室制备工艺进行放大，并建立了适应工业生产线的批量生产工艺。然后，得到的粉体催化剂经过成型工艺制成实用型催化剂。在我们组建的工业生产线上，Pt/TiO₂ 粉体催化剂主要通过原料混合、溶液旋蒸、干燥、焙烧、活化等步骤制成，再经过制浆工艺涂覆到蜂窝陶瓷等载体上制成实用型 Pt/TiO₂ 催化剂，并进一步组装成甲醛净化功能组件，最后设计制作成空气净化器和在通风管道上应用的净化机。图 13 是我们研制的净化功能组件和空气净化器。这种空气净化器已经应用于 2008 年北京奥运会中心区安保指挥中心和公共区管委会，并在日前上市销售。

图 14 是在 3 m³ 标准净化测试仓内测试净化器净化甲醛的效果，同时测试了甲醛和二氧化碳含量的变化。试验初始时，向试验舱内释放甲醛，甲醛浓度



图 13

(a) 基于 Pt/TiO₂ 催化剂制作的净化功能组件；(b) 基于净化功能组件研制的空气净化器

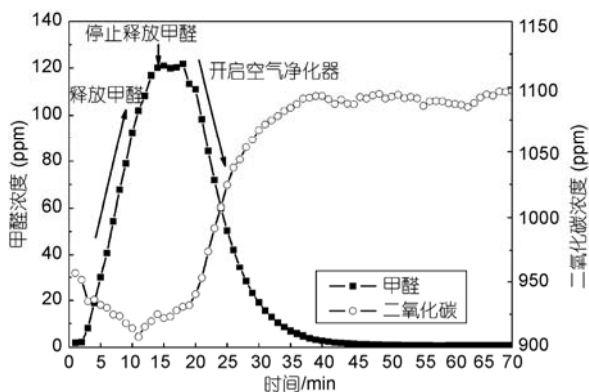


图 14 3 m³ 测试舱内空气净化器净化甲醛效果测试

室内空气条件: 温度 25 , 湿度 60%

快速升高, 15 min 后, 停止释放甲醛。待试验仓内甲醛浓度均匀后, 开启空气净化器, 甲醛浓度快速下降, 同时检测到二氧化碳浓度快速升高, 可以判断甲醛被氧化成二氧化碳。

5 结束语

我们通过对 TiO₂ 负载的贵金属(Au, Rh, Pd, Pt)

系列催化剂的研究, 在 Pt/TiO₂ 催化剂上实现了室温催化完全氧化净化甲醛。一系列的催化剂表征研究表明, 贵金属 Pt 在 TiO₂ 载体上获得了极高的分散度, 同时贵金属-载体相互作用使催化剂表面氧物种的活性大大增加, 这是 Pt/TiO₂ 催化剂具有室温催化氧化甲醛活性的两个重要原因。原位红外实验结果显示, 二甲酰、甲酸盐和 CO 是 TiO₂ 负载的贵金属催化剂催化氧化甲醛在不同反应阶段的中间产物, 4 种 TiO₂ 负载贵金属催化剂由于具有不同的活化、分解甲醛的性能, 使甲醛的分解过程停留在不同的反应阶段, 从而 4 种催化剂呈现出巨大的活性差异。在实际应用研究方面, 我们开发了以 Pt/TiO₂ 催化剂为核心的空气净化器和管道用净化机等产品, 实现了高效、安全和经济的室内空气甲醛净化, 并应用于北京奥运会中心区安保指挥中心和公共区管委会的室内空气质量保障, 给北京奥运会中心区的安保指挥人员提供了安全舒适的环境。预计今后这项技术能够进一步惠及千家万户百姓生活。

致谢 感谢北京中科膜技术有限公司杨晓明先生对实施奥运工程所给予的帮助。

参考文献

- 1 Yu C, Crump D. A review of the emission of VOCs from polymeric materials used in buildings. *Build Environ*, 1998, 33(6): 357—374
- 2 Collins J J, Ness R, Tyl R W, et al. A review of adverse pregnancy outcomes and formaldehyde exposure in human and animal studies. *Regul Toxicol Pharm*, 2001, 34(1): 17—34
- 3 范卫, 王法弟, 贾晓东, 等. 近十年国内有关甲醛的环境与职业危害调查研究. *环境与职业医学*, 2004, 21(2): 157—159
- 4 朱天乐. 室内空气污染控制. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 5 Saleh J M, Hussian S M. Adsorption, desorption and surface decomposition of formaldehyde and acetaldehyde on metal films nickel, palladium and aluminum. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1986, 82: 2221—2234
- 6 Sekine Y, Nishimura A. Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials. *Atmos Environ*, 2001, 35: 2001—2007
- 7 Álvarez-Galván M C, de la Peña O'Shea V A, Fierro J L G, et al. Alumina-supported manganese- and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion. *Catal Commun*, 2003, 4: 223—228
- 8 Tang X F, Li Y G, Huang X M, et al. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature. *Appl Catal B*, 2006, 62: 265—273
- 9 Tang X F, Chen J L, Li Y G, et al. Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO_x-CeO₂ catalysts. *Chem Eng J*, 2006, 118: 119—125
- 10 Li C Y, Shen Y N, Jia M L, et al. Catalytic combustion of formaldehyde on gold/iron-oxide catalysts. *Catal Commun*, 2008, 9: 355—361
- 11 Zhang C B, He H, Tanaka K. Perfect catalytic oxidation of formaldehyde over a Pt-TiO₂ catalyst at room temperature. *Catal Commun*, 2005, 6: 211—214
- 12 Zhang C B, He H, Tanaka K. Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for oxidation of formaldehyde at room temperature. *Appl Catal B*, 2006, 65: 37—43
- 13 Zhang C B, He H. A comparative study of TiO₂ supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature. *Catal Today*, 2007, 126: 345—350
- 14 He H, Dong X P, Yang M, et al. Catalytic inactivation of SARS coronavirus, *Escherichia coli* and yeast on solid surface. *Catal Commun*, 2004, 5(3): 170—172

- 15 闫丽珠, 陈梅雪, 贺泓, 等. 氧化铝负载银催化剂的杀菌作用. 催化学报, 2005, 26(8): 1122—1126
- 16 Boon A Q M, Looij van F, Geus J W. Influence of surface oxygen vacancies on the catalytic activity of copper oxide: Part 1. Oxidation of carbon monoxide. J Mol Catal, 1992, 75(3): 277—291
- 17 Boon A Q M, Looij van F, Geus J W. Influence of surface oxygen vacancies on the catalytic activity of copper oxide Part 2. Oxidation of methane. J Mol Catal, 1992, 75(3): 293—303
- 18 Jernigan G G, Somorjai G A. Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide —A surface science and kinetic study. J Catal, 1994, 147(2): 567—577
- 19 Rajesh H, Ozkan U S. Complete oxidation of ethanol, acetaldehyde and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper-chromium oxide catalysts. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(8): 1622—1630
- 20 Cordi E M, O'Neill P J, Falconer J L. Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al₂O₃ catalyst. Appl Catal B, 1997, 14(1): 23—36
- 21 Zhang C B, Shi X Y, Gao H W, et al. The elimination of formaldehyde over Cu-Al₂O₃ at room temperature. J Environ Sci, 2005, 17(3): 429—432
- 22 Boccuzzi F, Chiorino A, Manzoli M. FTIR study of methanol decomposition on gold catalyst for fuel cells. J Power Sources, 2003, 118: 304—310
- 23 Millar G J, Rochester C H, Waugh K C. An FTIR study of the adsorption of formic acid and formaldehyde on potassium-promoted Cu/SiO₂ catalysts. J Catal, 1995, 155: 52—58
- 24 Popova G A, Chesalov Y A, Andrushkevich T V, et al. Determination of surface intermediates during the selective oxidation of formaldehyde over V-Ti-O catalyst by *in situ* FTIR spectroscopy. J Mol Catal, 2000, 158: 345—348
- 25 Liu F Z, Yang M M, Zhou W, et al. *In situ* transmission difference FTIR spectroscopic investigation on anodic oxidation of methanol in aqueous solution. Electro Chem Comm, 2003, 5: 276—282
- 26 Raskó J, Kecskés T, Kiss J. Formaldehyde formation in the interaction of HCOOH with Pt supported on TiO₂. J Catal, 2004, 224: 261—268
- 27 Kecskés T, Raskó J, Kiss J. FTIR and mass spectrometric studies on the interaction of formaldehyde with TiO₂ supported Pt and Au catalysts. Appl Catal A, 2004, 273: 55—62
- 28 Raskó J. CO-induced surface structural changes of Pt on oxide-supported Pt catalysts studied by DRIFTS. J Catal, 2003, 217: 478—486
- 29 Liu X S, Korotkikh O, Farauto R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: Structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst. Appl Catal A, 2002, 226: 293—303
- 30 张长斌. 氧化催化剂在稀燃尾气 NO_x 选择性催化还原体系和室温催化氧化甲醛中的应用. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2005

Review of noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde and air purification in indoor environment at room temperature

ZHANG ChangBin¹, HE Hong¹, WANG Lian¹, JIANG Feng², XING Huan², ZHAO Qian² & BAO Wei³

¹ Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

² Beijing YA DU Science & Technology Co., Ltd., Beijing 102206, China;

³ Beijing Xin Ao Group Co., Ltd., Beijing 100029, China

With increasing concern on indoor air pollution, many researchers apply themselves to developing the efficient, safe and economic materials and/or techniques for the indoor air purification. In this review, we introduced our recent study on the catalytic oxidation of indoor HCHO. The catalytic activities for the complete oxidation of HCHO over noble metal catalysts with oxygen at room temperature were evaluated. A mechanism for the catalytic oxidation of HCHO over noble metal catalysts was proposed to explain the high activity of Pt/TiO₂ at room temperature. The preparation processes of monolith catalyst and catalytic converter for HCHO purification were developed, and the new type air purifiers were designed and manufactured, which can be used in room and ventilating pipe. The air purifiers have been commercialized, and were employed in air purification for the 2008 Olympic Games in Beijing. This work contributed to the Green Olympics, High-tech Olympics and People's Olympics, and it will also benefit many people in the future.

indoor air pollution, formaldehyde, catalytic oxidation at room temperature, noble metals, reaction mechanism, air purification, 2008 Olympic Games in Beijing