

# 天然纤维负载铂金属催化剂的光化学 制备及其催化应用\*

杨 梅<sup>1</sup>, 鲜 亮<sup>1,2△</sup>, 席 蓓<sup>1,2</sup>, 王 平<sup>1</sup>, 蔡 荣<sup>1</sup>, 马 建<sup>1</sup>

(1.西北民族大学化工学院,甘肃 兰州 730124;

2. 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用省级重点实验室,甘肃 兰州 730124)

**摘 要:**设计并利用天然纤维(Natural cellulose, NC)实现了在温和反应条件下的  $K_2PtCl_6$  前驱体甲醇还原负载反应。还原产物铂原子纳米金属簇分布在 NC 表面及内部,从而获得了负载型催化剂 Pt@NC。以扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS)以及红外光谱(FT-IR)等对 Pt@NC 催化剂的结构、组成和形貌进行了表征,紫外-可见分光光度法(UV-Vis)研究了其催化降解对硝基苯酚(4-NP)的性能。实验显示,在可见光照条件下,  $K_2PtCl_6$  前驱体能够被还原为  $Pt^0$  原子并以原子簇的形式均匀分布在 NC 管腔表面。NC 表面含氧基团能够作为作用位点将铂纳米团簇结构稳定地固定在 NC 表面。Pt@NC 催化剂催化降解 4-NP 反应中,表现一级反应速率常数为  $0.19\text{min}^{-1}$ ,显示出了较高的催化活性。

**关键词:**可见光;天然纤维;铂纳米团簇;催化降解

**中图分类号:**O6

铂金属催化剂是化学工业生产当中最常用的贵金属催化剂之一,广泛应用于氨氧化、石油烃重整、不饱和化合物氧化、加氢脱氢反应、CO 和氮氧化物的脱除等一系列的化工生产工业<sup>[1-5]</sup>。在现代汽车工业中,汽车尾气的三效催化剂以及燃料电池当中也具有大量的应用<sup>[6-7]</sup>。在催化应用领域,新结构铂金属催化剂以及铂金属和其他金属及非金属材料复合材料的不断持久研发使得许多难以实现的反应过程因铂的催化作用从而变为可能。

铂金属催化剂最大的应用障碍在于其高昂的成本<sup>[8]</sup>,非铂替代催化剂是一个切实可行的解决高成本瓶颈的途径之一。而低铂载量铂金属催化剂以及铂纳米催化剂的特定形貌控制合成是解决上述瓶颈问题的另外一个方案。这其中包括铂合金催化剂、特定的铂金属催化剂晶体结构、原子级别的粒径分布以及通过特异载体上的“铂原子簇-载体”之间的相互作用提高铂金属原子(簇)的催化效率等<sup>[9-12]</sup>。

与常规铂纳米颗粒催化剂相比,一维铂纳米催化剂有着反应晶面的有限暴露、高结构稳定性以及

较快的电子传递速率等结构特点<sup>[13]</sup>。一维铂金属负载型催化剂最常见的载体为多孔玻璃纤维载体。另外,无氧条件下可以利用碳纤维为载体,形成负载型的铂金属催化剂<sup>[14]</sup>。

天然微纳米孔材料如动物毛发竹纤维以及棉纤维等都具有天然的孔径结构,利用其较大的比表面,作为载体形成一维的铂金属负载型催化剂。该类方法的研究将有助于大幅度地降低一维铂金属催化剂的制备成本<sup>[15]</sup>。

在以天然纤维材料作为催化剂的研究中,存在的问题是棉纤维材料本身由于其有机物本身的非极性,不易和贵金属原子簇之间产生较强的相互作用<sup>[16]</sup>。本文尝试利用铂金属原子在可见光照条件下的自催化反应,将铂金属原子簇负载在了天然棉纤维表面,从而获得了较好分散度的一维铂金属负载型催化剂材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

主要试剂天然棉纤维取自实验室常用定性滤纸

\* 基金项目:西北民族大学 2019 年本科生科研创新项目(XBMU-BYL19044)、西北民族大学 2019 年中央高校基本科研业务费项目(31920190017)

△通讯作者:鲜亮;E-mail:goodluck@xbmu.edu.cn

(92410432S, 11cm 中速, 杭州特种纸业有限公司); 氯亚铂酸钾( $K_2[PtCl_4]$ ) (99.95%, 阿拉丁生化科技股份有限公司); 硼氢化钠( $NaBH_4$ ) (98%, 国药集团化学试剂有限公司); 对硝基苯酚 (AR,  $C_6H_5NO_3$ ; 4-NP, 天津精细化工开发中心)。上述试剂的溶液均用 Mili-Q 超纯水配制, 试剂使用前未经进一步纯化。

光化学反应以配备 LED 冷光源 (4000K, 5W) 自制光反应器完成。物性结构表征以红外光谱仪 (FT-IR, Satellite 5000, 美国热电公司), 扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 和能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, Thermofisher Scientific, 美国) 完成。以紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, U-3900H, 日本日立公司) 表征催化降解 4-NP 反应。

### 1.2 Pt@NC 催化剂的制备

典型的实验过程为: 取  $4 \times 3 \text{ cm}$  (0.1151g) 的实验室常用定性滤纸, 在 30mL 蒸馏水中快速搅拌 40min 后得到絮状均匀分散溶液。加入 30mL 0.5mmol/L 的  $K_2[PtCl_4]$  溶液和 18mL 甲醇溶液, 均匀搅拌下以 LED 灯照射 2h 后静置 1h, 离心分离絮状纤维干燥。加入 20mL 1.0mmol/L  $K_2[PtCl_4]$  溶液和 12mL 甲醇及 8mL 蒸馏水, 在同样条件下反应 4h 后干燥, 再次加入 20mL 2.0mmol/L  $K_2[PtCl_4]$  溶液和 12mL 甲醇及 8mL 蒸馏水反应 12h 后取出自然干燥。

### 1.3 催化性能测试

Pt@NC 的催化性能由其催化还原 4-NP 实验确定。典型的实验步骤如下所述: 取 15mL  $NaBH_4$  溶液 (2.0mmol/L)、15mL 4-NP 水溶液 (0.1mmol/L) 于 50mL 烧杯中, 加入所制得的经干燥处理后的 Pt@NC 催化剂。反应过程每隔一段时间取样, 高速离心后取上清液检测其 UV-Vis 吸收光谱。通过分析 UV-Vis 吸收光谱检测 4-NP 在加入  $NaBH_4$  后在 400nm 波长处的特征吸收峰吸光度的变化检测催化过程中底物浓度变化, 从而推断 4-NP 的降解情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 可见光诱导的自催化反应合成方法

由于天然纤维素为有机物, 尽管在使用之前经过了脱脂处理, 但是将无机金属纳米团簇结构负载在其表面仍然较为困难。前期的研究表明, 在该反应过程中, 当少量 PtO 形成以后, PtO 原子或少量原子的簇合物即作为催化剂, 吸附游离的铂前驱体在其表面, 并迅速发生光诱导的自催化反应。所以, 实

验采取了类似多次浸渍法<sup>[17]</sup>合成催化剂的方法, 以不同浓度下的多次光化学反应负载金属铂纳米团簇, 促使铂金属纳米团簇结构在纤维素表面以自催化方式逐渐形成团簇的积聚。实验结果表明, 上述自催化反应方法的确能够有效地负载金属铂在纤维素表面, 且负载量可以方便地加以调控。

### 2.2 FT-IR 表征

图 1a 为空白滤纸纤维, b 和 c 分别为催化降解 4-NP 反应前后的 Pt@NC 催化剂。a 中主要的吸收峰 3446、2923、1634 和  $1045 \text{ cm}^{-1}$  等依次分别对应于滤纸纤维上的 O-H、C-H、C-OH、C-O 等基团的特征吸收峰<sup>[18]</sup>。且负载了金属铂团簇之后吸收峰波数没有发生明显的变化, 但是整体的透射强度增加。这种透光率的变化说明金属铂团簇结构在纤维素外表面和内表面上实现了有效的负载。

另外, 在  $2355 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰应为铂金属团簇结构和纤维素表面含氧基团形成 Pt-O 键吸收峰。由于金属-载体界面处的含氧基团和 Pt 之间的相互作用力, 使得金属铂上电子云密度降低, 这导致 Pt-O 键的吸收峰出现在相对高的波数范围内。Pt-O 键的存在, 对负载型催化剂 Pt@NC 的催化活性产生了较大的影响<sup>[19]</sup>。

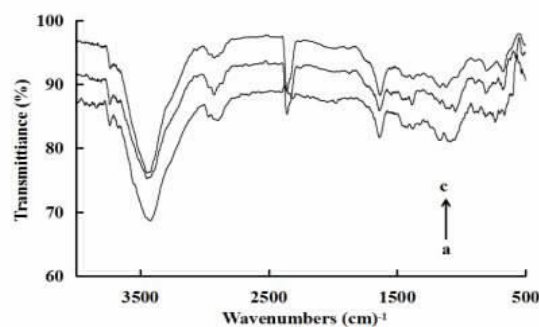


图1 a 空白滤纸纤维; b 负载铂金属团簇的滤纸纤维; c 催化降解 4-NP 之后的催化剂

### 2.3 SEM 表征

SEM 表征图 2a 为空白滤纸纤维, 图 2b 为负载铂金属团簇结构的 Pt@NC 催化剂。未负载铂金属催化剂的纤维素表面较为光滑均一。而负载了金属铂团簇之后, 纤维素表面形貌发生了明显的变化, 分布有较为密集的铂金属颗粒, 且粒径分布较为均一。显然, 在该实验过程中, 通过多次不同反应条件下的光诱导自催化反应之后, 零价铂原子簇能够较为稳定地富集在纤维素表面。纤维素表面大量存在着的 -OH、-CHO、-CO 键等含氧基团和铂金属团簇所

形成的“Pt-O-载体”之间的相互作用对在纤维素表面形成高度分散的铂纳米团簇结构起到了重要的影响作用。

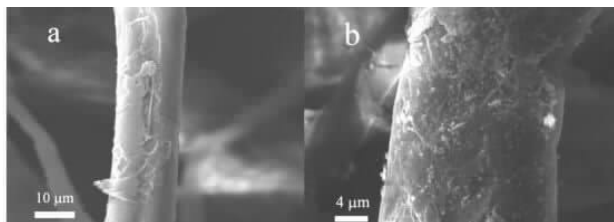


图 2 a 空白滤纸棉纤维;b 负载金属铂滤纸棉纤维

## 2.4 EDS 表征

EDS 表征证明在按照实验方案完成三次负载之后的 Pt@NC 上铂原子百分比为 3.06%, 这与 SEM 所得到的结论相一致。在反应过程中,  $Pt^{2+}$  前驱体被有效还原为  $Pt^0$  并被负载到滤纸纤维上, 如图 3 所示。

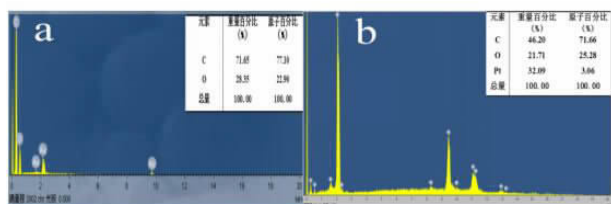


图 3 a 空白滤纸棉纤维;b 负载金属铂滤纸棉纤维

## 2.5 催化降解 4-NP

本文以  $NaBH_4$  还原 4-NP 降解反应表征 Pt@NC 催化性能<sup>[20]</sup>。4-NP 和 4-AP 的水溶液均有明显的吸收峰如图 4 所示。在中性或者酸性条件下, 4-NP 溶液在 317nm 处显示出强的吸收峰, 但在加入  $NaBH_4$  后, 在 400nm 处出现了明显的吸收峰, 且在较长时间内保持恒定, 表明在未加入 Pt@NC 催化剂前, 还原反应没有发生。加入催化剂后, 400nm 处峰的强度随还原反应进行程度逐渐降低, 吸收峰下降程度显著, 同时 300nm 左右出现了新吸收峰。黄色对硝基苯酚溶液颜色逐渐褪去, 4-NP 成功被还原为 4-AP。

因为在该实验中  $NaBH_4$  过量, 所以, 该还原反应速率方程可以按照一级反应动力学方程进行近似计算。该一级反应速率方程式可表达为:

$$\ln(A_t/A_0) = \ln(C_t/C_0) = -kt$$

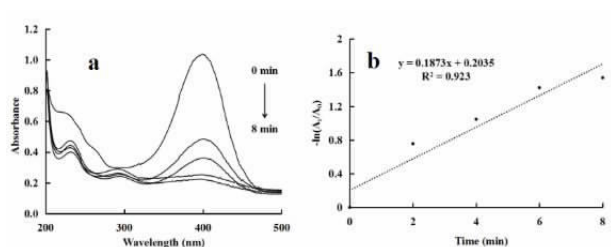


图 4 a Pt@NC 催化降解 4-NP 的 UV-Vis, 反应时间分别为 0、2、4、6、8min;b  $\ln(A_t/A_0)$  对反应时间作图

其中  $A_0$  和  $A_t$  分别是 4-NP 在  $t=0$  和  $t=t$  时刻的吸光度,  $k$  为表观一级速率常数,  $t$  是反应时间。对于 Pt@NC 催化剂而言, 直接从拟合直线的斜率获得的表观速率常数( $k$ )为  $0.19\text{min}^{-1}$  (图 4d), 显示出较高的催化活性。该催化剂经过多次循环使用之后, 其活性下降不显著, 说明铂纳米团簇在纤维素表面的负载较为稳定。

## 3 结论

实验利用可见光诱导  $Pt^0$  原子自催化反应机理, 以甲醇将  $K_2[PtCl_4]$  溶液中的  $Pt^{2+}$  配离子及其水解产物还原为  $Pt^0$  铂纳米团簇并负载在纤维素表面, 成功制备出保持纤维素高比表面结构特征的 Pt@NC 金属纳米团簇负载型催化剂。通过 FT-IR、UV-Vis、SEM 和 EDS 等对材料的性能进行了表征。铂金属纳米团簇在 NC 表面分散均匀, 与 NC 结合紧密。Pt@NC 在催化降解反应中展现出了较高的催化活性且具有较好的稳定性。以动力学控制手段可以获得不同负载量的铂金属催化剂, 该方法对铂金属纳米催化剂形貌控制合成提供了一个新思路。

## 参考文献:

- [1] 邵冬云, 李优鑫. 催化硅氢加成反应负载型铂催化剂的研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(04): 13-17.
- [2] 王汝祖, 方建林. 铂金网催化剂在氨氧化制硝酸中的优化应用[J]. 甘肃科技, 2008, 24(08): 40-41.
- [3] 沈亚峰, 彭辉强, 赵家春, 等. 从石油重整废催化剂中回收铂铑的研究进展[J]. 贵金属, 2016, 37(04): 78-82.
- [4] 詹俊荣, 罗勇, 叶丽萍, 等. 催化氧化脱除烯烃中微量一氧化碳的催化剂进展及机理探讨[J]. 化工进展, 2011, 30(11): 2424-2432.
- [5] Chen S, Yan X, Wang Y, et al. Effect of  $SO_2$  on Co Sites for NO-SCR by  $CH_4$  Over Co-Beta[J]. Catal Today, 2011, 175(1): 12-17.
- [6] 李春香. Rh 涂层对整体式三效催化剂性能的影响[J]. 辽宁化工, 2019, 48(08): 740-742.
- [7] Seselj N, Engelbrekt C, Jingdong Z. Graphene Platinum Catalyst for Fuel Cells [J]. Science Bulletin, 2015, 60(09): 864-876.
- [8] 王金. 金基铂族贵金属纳米线催化剂的制备及相关机理探究[D]. 山东大学, 2019.
- [9] Zhao M, Ji Y, Wang M, et al. Composition-Dependent Morphology of Bi- and Trimetallic Phosphides: Construction of Amorphous Pd-Cu-Ni-P Nanoparticles as A Selective and Versatile Catalyst[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(40): 34804-34811.

(下转第 39 页)



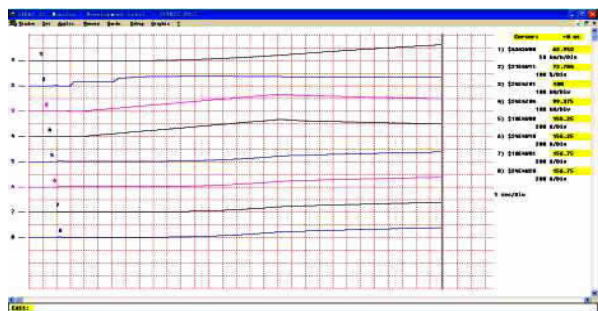


图 8 高压电缆总成屏蔽层引出接地线仅 A 端子处接地试验情况  
曲线 1. 机车速度; 曲线 2. 司控器牵引制动力设定; 曲线 3. 机车 1 架电机牵引力; 曲线 4. 机车 2 架电机牵引力; 曲线 5、6. 机车原边电流; 曲线 7、8. 机车回流电流

通过上述试验验证示意图, 将高压电缆在穿墙瓷瓶法兰框架处将图 2 中标识的接地线 2 拆除前后, 分别对机车原边电流和回流电流进行检测发现, 将接地线 2 拆除后, 原边电流和回流电流一致, 基本没有差别。分析其原因, 由于高压电缆的屏蔽层分别在主变 A 端子和顶盖穿墙瓷瓶处两点接地, 这样在电缆中出现大电流时, 根据楞次定律, 会在屏蔽层中感应出方向相反的电流, 这样在传感器测量时就会将真实的电流减小, 出现原边电流比回流电流低, 并随着电流的增大其差值也越大<sup>[9]</sup>。

### 3 杜绝检修 25kV 高压电缆接地线误接故障的处理措施

#### 3.1 对试验故障 1 的处理措施

优化电缆总成 T 型套管安装流程

(1) 25kV 高压电缆总成新品接收时, 在查看高压电缆的外观状态符合工艺要求、各件齐全完整的情况下, 由检修接件人员在高压电缆盛放箱、高压电缆、T 型护套上做好车号与节号的标识, 做标识时需注意一台车的 25kV 高压电缆、T 型护套必须是同一个厂家。

(2) 安装人员在 T 型护套安装时, 核查厂家名牌与标注的车号与节号的 T 型护套是否为同一厂家, 即核实主变 A 端子处连接地线为两根即图 2 所示的接地线 3 和接地线 4, 如有其他情况均为异常情况须在前工序核实处理, 避免造成试验故障。并在安装前、安装过程中注意对 T 型头终端以及护套的清洁防护, 安装完毕用干净的塑料布防护, 避免吸附尘埃或金属颗粒或不干净带来的其他试验放电隐患。且高压电缆布线与 T 型护套安装两个工序作业需连接在一起进行, 避免中间停滞时间长出现安装错误。

这个流程解决了目前 25kV 高压电缆总成安装中存在的两个问题: (1) 布线作业 25kV 高压电缆装车与接线作业 T 型头套管安装时间间隔长、T 型头护套 V 库管理三个作业之间的 T 型头套管与安装电缆厂家不一致问题; (2) T 型头护套作业者快速识别领用配套的 T 型头护套。

#### 3.2 对试验故障 2 的处理措施

对于厂家供货的 25kV 高压电缆总成, 作业人员在 25kV 高压电缆接收验收时将其自带的接地线 2 在法兰框架出拆除后并做绝缘包扎防护, 确保高压电缆连接安装过程中的接地保护层只单端接地, 消除其引起差动电流保护的故障。

#### 参考文献:

- [1] 张中, 郭美荣. 电力机车或电动车组用 25kV 高压电缆总成[J]. 机车电传动, 2010, 3(3): 1-3.
- [2] 张曙光. HXD1 型电力机车[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2009. 63-87.
- [3] 徐贤敏. 电路理论基础[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1996, 211-238.
- [4] 院纳米科技中心. 纳微粉体制备与应用进展—2002 年纳微粉体制备与技术应用研讨会论文集[C]. 中国颗粒学会、中国科学院纳米科技中心: 中国颗粒学会, 2002: 7.
- [5] 许云辉. 选择性氧化法制备环境友好型功能棉纤维研究[D]. 苏州大学, 2006.
- [6] 靳永勇, 郝盼盼, 任军, 等. 单原子催化——概念、方法与应用[J]. 化学进展, 2015, 27(12): 1689-1704.
- [7] 刘秋艳. 基于天然棉纳米纤维复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 浙江理工大学, 2015.
- [8] 尚明丰. 同步辐射原位 XAFS 实验方法表征燃料电池催化剂在工装状态下的结构变化[D]. 中国科学院大学, 2016.
- [9] 陈瑞芬, 刘丽君. 铋/炭纳米粒子的合成及其催化还原对硝基苯酚[J]. 武汉纺织大学学报, 2016, 29(03): 64-67.
- [10] 王成雄, 冯丰, 潘再富, 等. 铂族金属单原子催化剂的制备、表征技术研究进展[J]. 贵金属, 2019, 40(01): 88-97.
- [11] 李小庆, 杜含雨, 胡晋源, 等. 铂镍合金催化剂的制备[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(03): 72-73.
- [12] 楼锦泽. 负载型铂基催化剂上一氧化二氮的制备[D]. 浙江大学, 2019.
- [13] 张楠. 一维铂基纳米线的可控合成和电催化性能研究[D]. 苏州大学, 2017.
- [14] 吴凡, 朱劼, 李明时, 等. 结构化纳米碳纤维载体的制备与应用[J]. 精细化工, 2009, 26(06): 561-565.
- [15] 孙春宝, 曾冬冬, 丁浩. 天然纳米孔载体无机抗菌剂的制备及其在涂料中的应用[A]. 中国颗粒学会、中国科学院

(上接第 22 页)