



(10) 授权公告号 CN 113681023 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 05

(21) 申请号 202110949203.5

(22) 申请日 2021.08.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113681023 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 中国科学院城市环境研究所

地址 361021 福建省厦门市集美大道1799号

(72) 发明人 贺泓 邓华 潘婷婷 陆宇琴

单文坡

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 赵颖

(51) Int. Cl.

B22F 9/30 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B22F 1/054 (2022.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

W0 2010082443 A1, 2010.07.22

CN 1765551 A, 2006.05.03

CN 106450350 A, 2017.02.22

CN 113270592 A, 2021.08.17

CN 110124664 A, 2019.08.16

US 2007113704 A1, 2007.05.24

符小艺, 王远, 吴念祖, 桂琳琳, 唐有祺. 铂胶体粒子的形貌控制研究. 化学学报. 2002, 60 (07), 1324-1330.

审查员 权雯雯

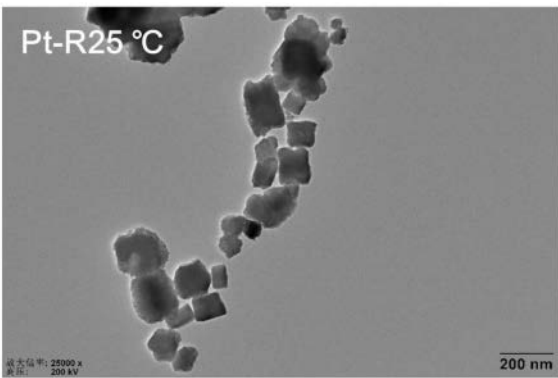
权利要求书1页 说明书8页 附图7页

(54) 发明名称

一种规则形貌纳米铂黑及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种规则形貌纳米铂黑及其制备方法与应用。所述规则形貌铂黑的微观形貌包括立方形, 由纳米级一级粒子组成。所述规则形貌纳米铂黑制备方法包括如下步骤: (1) 升温还原羟铂酸, 得到铂黑前驱体; (2) 保护气氛下冷却铂黑前驱体至室温, 得到所述规则形貌纳米铂黑。本发明所述规则形貌纳米铂黑的纯度高、形貌规则, 且制备方法简便易操作、能耗低、成本廉价、环境友好; 此外, 还可以通过控制还原温度控制规则形貌纳米铂黑的形貌与粒径分布, 在催化氧化甲苯、甲醛反应中表现出很高的活性。



1. 一种规则形貌纳米铂黑, 其特征在于, 所述规则形貌纳米铂黑的微观形貌包括立方形, 由纳米级一次粒子组成;

所述规则形貌纳米铂黑的比表面积为 $5.5-13.0\text{m}^2/\text{g}$; 所述规则形貌纳米铂黑的平均粒径为 $105-110\text{nm}$;

所述规则形貌纳米铂黑采用如下制备方法得到, 所述制备方法包括如下步骤:

(1) 升温还原羟铂酸, 得到铂黑前驱体; 所述升温还原的温度为 $25-50^\circ\text{C}$;

(2) 保护气氛下冷却铂黑前驱体至室温, 得到所述规则形貌纳米铂黑;

步骤(1)所述升温还原为在还原性气体氛围中升温还原, 所述还原性气体包括氢气与稀释气体的混合气体; 所述氢气占混合气体体积的 $4-10\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的规则形貌纳米铂黑, 其特征在于, 所述规则形貌纳米铂黑的孔体积为 $0.03-0.11\text{m}^3/\text{g}$ 。

3. 一种如权利要求1或2所述的规则形貌纳米铂黑的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括如下步骤:

(1) 升温还原羟铂酸, 得到铂黑前驱体; 所述升温还原的温度为 $25-50^\circ\text{C}$;

(2) 保护气氛下冷却铂黑前驱体至室温, 得到所述规则形貌纳米铂黑

步骤(1)所述升温还原为在还原性气体氛围中升温还原, 所述还原性气体包括氢气与稀释气体的混合气体; 所述氢气占混合气体体积的 $4-10\%$ 。

4. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述升温还原的升温速率为 $0.5-6^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

5. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述还原性气体的流量为 $150-280\text{mL}/\text{min}$ 。

6. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述稀释气体包括氮气、氦气或氩气中的任意一种或至少两种的组合。

7. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述升温还原的时间为 $0.8-1.5\text{h}$ 。

8. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)所述保护气氛包括氮气气氛和/或惰性气体气氛。

9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述惰性气体气氛包括氩气气氛和/或氦气气氛。

10. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)所述室温的温度为 $18-25^\circ\text{C}$ 。

11. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括如下步骤:

(1) 在还原性气体氛围下, 以 $0.5-6^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $25-50^\circ\text{C}$, 还原羟铂酸 $0.8-1.5\text{h}$, 得到铂黑前驱体;

(2) 保护气氛下冷却铂黑前驱体至 $18-25^\circ\text{C}$, 得到所述规则形貌纳米铂黑。

12. 一种如权利要求1或2所述规则形貌纳米铂黑的应用, 其特征在于, 所述规则形貌纳米铂黑用于催化氧化甲苯和/或甲醛。

一种规则形貌纳米铂黑及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,涉及一种贵金属催化技术领域,尤其涉及一种规则形貌纳米铂黑及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 由于粒子尺寸处于纳米量级,纳米催化剂表现出独特的表面与界面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应,在化学、光学、电学、磁学及生物学等各个领域都有着重要应用。铂纳米材料将贵金属铂独特的物化性质与纳米材料的特殊效应有机结合,表现出比表面积大、表面活性位多、吸附能力强、酸碱性条件下稳定性高等特点。铂纳米材料的这些特点使其在多相催化剂领域展现出极大的应用优势了,例如在催化小分子醇类氧化、氧气还原、氢气析出、CO氧化、CO₂还原、烯烃加氢反应剂光催化等方面,铂纳米催化剂可以有效提高反应效率、使反应条件趋于温和。大量研究表明,铂纳米催化剂的活性及稳定性极易受到其粒子尺寸、粒径分布、形貌结构及表面状态的影响,当粒子尺寸过大、粒径分布不均一或粒子表面存在吸附物,均容易导致催化剂表面的活性位点数目减少,使得催化剂活性降低。因此,调控粒子尺寸及形貌、高效制备尺寸均一且表面清洁的铂纳米催化剂成为一项重要的研究课题。

[0003] 现有技术中,铂黑催化剂的制备方法主要有高温融溶-冷萃、高温灼烧、还原氯铂(IV)酸等。其中,高温过程不仅高能耗,而且往往导致铂黑粒径偏大、比表面积小而不利于催化反应。还原氯铂酸制备铂黑无需高温焙烧,从而更加节能,但是往往需要牺牲大量的还原剂,如有机还原剂:甲醛、肼;无机还原剂:甲酸钠、硼氢化钠、金属单质锌或镁等,造成资源浪费、成本增大。此外,制备得到的产品中常含有不具备催化活性的氯化铂杂质。

[0004] CN 110124664A公开了一种金属铂黑纳米团簇催化剂,所述金属铂黑纳米团簇催化剂的制备方法包括如下步骤:现在室温下,将金属铂盐分散到水中,得到第一悬浊液;然后将氨水逐滴加入第一悬浊液中,搅拌,得到第二悬浊液;再将固体硝酸盐加入到第二悬浊液中,搅拌,得到第三悬浊液;再经旋转蒸干,得到催化剂一号前驱体;随后在空气气氛下煅烧,水洗、干燥,得到催化剂二号前驱体,最后在混合氢气气氛下还原,得到金属铂黑纳米团簇催化剂。所述制备方法先后采用的高温焙烧以及升温还原的方法,所述制备方法不仅能耗高、制备成本高,而且采用金属铂盐作为原材料,制备得到的产品中容易存在杂质,影响催化剂的催化活性。

[0005] CN 104416164A公开了一种铂黑及其制备方法,所述铂黑的制备方法包括如下步骤:s1、将碳介质溶解在去离子水中,混合均匀后超声分散;s2、调节溶液的pH值至3-5;s3、通入惰性气体,同时加入氯铂酸溶液;s4、利用紫外光进行光照,获得纳米铂;s5、对纳米铂进行煅烧,获得铂黑。所述制备方法通过还原氯化铂得到纳米铂,高温煅烧后得到铂黑,制备方法能耗高且成本高,制备得到的产品中常含有不具备催化活性的氯化铂杂质。

[0006] CN 1112517001A公开了一种铂黑催化剂的制备方法以及铂黑催化剂,所述铂黑催化剂的制备方法包括如下步骤:(1)使含卤铂前驱物溶于强酸,并使其与银离子反应,除去

沉淀后获得反应液；(2) 在pH缓冲液的存在下，调节所述反应液的pH为3至4以形成铂氢氧化物和/或铂氧化物；(3) 使铂氢氧化物和/或铂氧化物还原，获得铂黑催化剂。所述制备方法中需要牺牲大量的还原剂，如肼、草酸、硼氢化钠、次亚磷酸钠、甲醛等，造成资源浪费、成本增大。

[0007] 此外，有研究表明铂黑催化剂氧化VOC的活性主要由自身的颗粒粒径分布情况决定，较小的颗粒粒径有利于暴露更多的表面活性位，在催化过程中促进VOC的吸附和氧化反应。但是还没有人关注到铂黑的形貌对催化性能的影响。一般认为，规则的催化剂样貌更有利于研究催化剂表面活性位性质与催化剂反应机理，对催化剂的研究发展有着重要意义。

[0008] 因此，如何提供一种具有规则形貌的铂黑催化剂已成为本领域亟需解决的问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种规则样貌纳米铂黑及其制备方法与应用，所述规则样貌纳米铂黑具有较高的纯度，规则的形貌；所述铂黑在催化氧化甲苯、甲醛反应中表现出很高的活性；此外，所述铂黑的制备方法简单易操作、能耗较低、成本低廉、环境友好。

[0010] 为达到此发明目的，本发明采用以下技术方案：

[0011] 第一方面，本发明提供了一种规则形貌纳米铂黑，所述规则形貌纳米铂黑的微观形貌包括立方形，由纳米级一次粒子组成。

[0012] 本发明所述规则形貌纳米铂黑在保证纯度可以达到100%的同时，使得铂黑具有立方形的规则形貌，更有利于提高铂黑催化剂的催化性能。

[0013] 优选地，所述规则形貌纳米铂黑的比表面积为 $5.5\text{--}13.0\text{m}^2/\text{g}$ ，例如可以是 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $9.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $11.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ 或 $13.0\text{m}^2/\text{g}$ ，但不限于所列举的数值，数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0014] 优选地，所述规则形貌纳米铂黑的孔体积为 $0.03\text{--}0.11\text{m}^3/\text{g}$ ，例如可以是 $0.03\text{m}^3/\text{g}$ 、 $0.05\text{m}^3/\text{g}$ 、 $0.07\text{m}^3/\text{g}$ 、 $0.09\text{m}^3/\text{g}$ 或 $0.11\text{m}^3/\text{g}$ ，但不限于所列举的数值，数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0015] 优选地，所述规则形貌纳米铂黑的平均粒径为 $105\text{--}110\text{nm}$ ，例如可以是 105nm 、 105.5nm 、 106nm 、 106.5nm 、 107nm 、 107.5nm 、 108nm 、 108.5nm 、 109nm 、 109.5nm 或 110nm ，但不限于所列举的数值，数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0016] 第二方面，本发明提供了一种如第一方面所述规则形貌纳米铂黑的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

[0017] (1) 升温还原羟铂酸，得到铂黑前驱体；

[0018] (2) 保护气氛下冷却铂黑前驱体至室温，得到所述规则形貌纳米铂黑。

[0019] 采用本发明所述制备方法制备纳米铂黑，在制备过程中不会引入其他元素，使得制备得到的纳米铂黑的纯度可以达到100%。

[0020] 优选地，步骤(1)所述升温还原的温度为 $25\text{--}50^\circ\text{C}$ ，例如可以是 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C 、 45°C 或 50°C ，但不限于所列举的数值，数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 本发明所述升温还原的温度可以控制纳米铂黑的形貌与颗粒分布，当还原温度高于 50°C 时，铂黑的立方形形貌解体成颗粒，且随着还原温度的升高团簇逐渐聚集变小，导致催化活性降低。

[0022] 优选地,步骤(1)所述升温还原的升温速率为0.5-6℃/min,例如可以是0.5℃/min、1℃/min、1.5℃/min、2℃/min、2.5℃/min、3℃/min、3.5℃/min、4℃/min、4.5℃/min、5℃/min、5.5℃/min或6℃/min,但不限于所列举的数值,数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0023] 优选地,步骤(1)所述升温还原为在还原性气体氛围中升温还原。

[0024] 优选地,所述还原性气体包括氢气与稀释气体的混合气体。

[0025] 优选地,所述还原性气体的流量为150-280mL/min,例如可以是150mL/min、170mL/min、190mL/min、210mL/min、230mL/min、250mL/min、270mL/min或280mL/min,但不限于所列举的数值,数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0026] 优选地,所述氢气占混合气体体积的4-10%,例如可以是4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%,但不限于所列举的数值,数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0027] 本发明所述氢气占混合气体的体积比会影响纳米铂黑的催化效果,氢气占比过大会使得纳米铂黑形貌不规则,还原过程危险性高;氢气占比过小(<4%)时,会延长羟铂酸还原变为铂黑的时间,但是产品性能变化不大,不利于工业化生产。

[0028] 优选地,所述稀释气体包括氮气、氦气或氩气中的任意一种或至少两种的组合,典型但非限制性的组合包括氮气和氩气的组合,氮气和氦气的组合,氦气和氩气的组合,或氮气、氩气和氦气的组合。

[0029] 优选地,步骤(1)所述升温还原的时间为0.8-1.5h,例如可以是0.8h、0.9h、1.0h、1.1h、1.2h、1.3h、1.4h或1.5h,但不限于所列举的数值,数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 优选地,步骤(2)所述保护气氛包括氮气气氛和/或惰性气体气氛。

[0031] 优选地,所述惰性气体气氛包括氩气气氛和/或氦气气氛。

[0032] 优选地,步骤(2)所述室温的温度为18-25℃,例如可以是18℃、19℃、20℃、21℃、22℃、23℃、24℃或25℃,但不限于所列举的数值,数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0033] 作为第二方面的优选技术方案,本发明所述制备方法包括如下步骤:

[0034] (1)在还原性气体氛围下,以0.5-6℃/min升温速率升温至25-50℃,还原羟铂酸0.8-1.5h,得到铂黑前驱体;

[0035] (2)保护气氛下冷却铂黑前驱体至18-25℃,得到所述规则形貌纳米铂黑。

[0036] 第三方面,本发明提供了一种如第一方面所述规则形貌纳米铂黑的应用,所述规则形貌纳米铂黑用于催化氧化甲苯和/或甲醛。

[0037] 本发明所述的数值范围不仅包括上述例举的点值,还包括没有例举除的上述数值范围内的任意的点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0038] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0039] (1)本发明提供的规则形貌纳米铂黑的纯度高、形貌规则,且制备方法简便易操作、能耗低、成本廉价、环境友好;

[0040] (2)本发明可以通过控制还原温度控制规则形貌纳米铂黑的形貌与粒径分布,在催化氧化甲苯、甲醛反应中表现出很高的活性。

附图说明

- [0041] 图1是实施例1提供的规则样貌纳米铂黑的形貌图；
[0042] 图2是实施例1提供的规则样貌纳米铂黑的粒径图；
[0043] 图3是实施例6提供的规则样貌纳米铂黑的形貌图；
[0044] 图4是实施例6提供的规则样貌纳米铂黑的粒径图；
[0045] 图5是对比例1提供的纳米铂黑的形貌图；
[0046] 图6是对比例1提供的纳米铂黑的粒径图；
[0047] 图7是对比例2提供的纳米铂黑的形貌图；
[0048] 图8是对比例2提供的纳米铂黑的粒径图；
[0049] 图9是对比例3提供的纳米铂黑的形貌图；
[0050] 图10是对比例3提供的纳米铂黑的粒径图；
[0051] 图11是对比例4提供的纳米铂黑的形貌图；
[0052] 图12是对比例4提供的纳米铂黑的粒径图；
[0053] 图13是对比例5提供的纳米铂黑的形貌图；
[0054] 图14是对比例5提供的纳米铂黑的粒径图。

具体实施方式

[0055] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例提供了一种规则形貌纳米铂黑，所述规则形貌纳米铂黑的制备方法包括如下步骤：

[0058] (1) 在还原性气体氛围下，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 25°C 还原羟铂酸1.0h，得到铂黑前驱体；所述还原性气体为氢气与氮气的混合气体，所述氢气占混合气体体积的5%；所述还原性气体的流量为 $200\text{mL}/\text{min}$ ；

[0059] (2) 在氮气气氛下冷却铂黑前驱体至室温，得到所述规则形貌纳米铂黑。

[0060] 本实施例制备得到的规则形貌纳米铂黑的微观形貌如图1所示，为立方形。所述规则形貌纳米铂黑的粒径图如图2所示，其平均粒径为 105.37nm ，比表面积为 $13.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $0.11\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0061] 实施例2

[0062] 本实施例提供了一种规则形貌纳米铂黑，所述规则形貌纳米铂黑的制备方法包括如下步骤：

[0063] (1) 在还原性气体氛围下，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 25°C 还原羟铂酸1.5h，得到铂黑前驱体；所述还原性气体为氢气与氮气的混合气体，所述氢气占混合气体体积的4%；所述还原性气体的流量为 $280\text{mL}/\text{min}$ ；

[0064] (2) 在氮气气氛下冷却铂黑前驱体至室温，得到所述规则形貌纳米铂黑。

[0065] 本实施例制备得到的规则形貌纳米铂黑的微观形貌为立方形。所述规则形貌纳米铂黑的平均粒径为 105.37nm ，比表面积为 $13.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $0.11\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0066] 实施例3

[0067] 本实施例提供了一种规则形貌纳米铂黑,所述规则形貌纳米铂黑的制备方法包括如下步骤:

[0068] (1) 在还原性气体氛围下,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 25°C 还原羟铂酸 0.8h ,得到铂黑前驱体;所述还原性气体为氢气与氮气的混合气体,所述氢气占混合气体体积的 10% ;所述还原性气体的流量为 $150\text{mL}/\text{min}$;

[0069] (2) 在氩气气氛下冷却铂黑前驱体至室温,得到所述规则形貌纳米铂黑。

[0070] 本实施例制备得到的规则形貌纳米铂黑的微观形貌为立方形。所述规则形貌纳米铂黑的平均粒径为 105.37nm ,比表面积为 $13.0\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.11\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0071] 实施例4

[0072] 本实施例提供了一种规则形貌纳米铂黑,所述规则形貌纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述氢气占混合气体的体积比更换为 2% ,其余均与实施例1相同。

[0073] 本实施例制备得到的规则形貌纳米铂黑的微观形貌为立方形。所述规则形貌纳米铂黑的平均粒径为 102.23nm ,比表面积为 $12.5\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.12\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0074] 实施例5

[0075] 本实施例提供了一种规则形貌纳米铂黑,所述规则形貌纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述氢气占混合气体的体积比更换为 15% ,其余均与实施例1相同。

[0076] 本实施例制备得到的规则形貌纳米铂黑的微观形貌为立方形。所述规则形貌纳米铂黑的平均粒径为 150nm ,比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.07\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0077] 实施例6

[0078] 本实施例提供了一种规则形貌纳米铂黑,所述规则形貌纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述温度更改为 50°C ,其余均与实施例1相同。

[0079] 本实施例制备得到的规则形貌纳米铂黑的微观形貌如图3所示,为立方形。所述规则形貌纳米铂黑的粒径图如图4所示,其平均粒径为 109.85nm ,比表面积为 $9.7\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.05\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0080] 对比例1

[0081] 本对比例提供了一种纳米铂黑,所述纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述温度更改为 100°C ,其余均与实施例1相同。

[0082] 本对比例制备得到的纳米铂黑的微观形貌如图5所示,为颗粒状。所述纳米铂黑的粒径图如图6所示,其平均粒径为 96.99nm ,比表面积为 $11.5\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.04\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0083] 对比例2

[0084] 本对比例提供了一种纳米铂黑,所述纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述温度更改为 150°C ,其余均与实施例1相同。

[0085] 本对比例制备得到的纳米铂黑的微观形貌如图7所示,为颗粒状。所述纳米铂黑的粒径图如图8所示,其平均粒径为 92.16nm ,比表面积为 $9.3\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.3\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0086] 对比例3

[0087] 本对比例提供了一种纳米铂黑,所述纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述温度更改为 200°C ,其余均与实施例1相同。

[0088] 本对比例制备得到的纳米铂黑的微观形貌如图9所示,为颗粒状。所述纳米铂黑的粒径图如图10所示,其平均粒径为 101.76nm ,比表面积为 $8.3\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.04\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0089] 对比例4

[0090] 本对比例提供了一种纳米铂黑,所述纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述温度更改为250℃,其余均与实施例1相同。

[0091] 本对比例制备得到的纳米铂黑的微观形貌如图11所示,为颗粒状。所述纳米铂黑的粒径图如图12所示,其平均粒径为74.57nm,比表面积为 $8.5\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.04\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0092] 对比例5

[0093] 本对比例提供了一种纳米铂黑,所述纳米铂黑的制备方法除将步骤(1)所述温度更改为300℃,其余均与实施例1相同。

[0094] 本对比例制备得到的纳米铂黑的微观形貌如图13所示,为颗粒状。所述纳米铂黑的粒径图如图14所示,其平均粒径为76.54nm,比表面积为 $5.5\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.03\text{m}^3/\text{g}$ 。

[0095] 对比例6

[0096] 本对比例提供了一种纳米铂黑,所述纳米铂黑的制备方法如下所述:在400℃,空气气氛下焙烧羟铂酸3h,所述焙烧的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0097] 将实施例1-6制备得到的规则形貌纳米铂黑以及对比例1-6制备得到的纳米铂黑分别进行过筛,取40-60目颗粒0.1g混合0.1g石英砂在固定床反应器中进行,连接配备火焰电离检测器和热导检测器的气相测谱仪进行在线分析甲苯尾气的浓度。模拟甲苯废气组成为:甲苯=700ppm, $\text{O}_2=20\%$, N_2 作平衡气,气体总流量为150mL/min,反应空速为90000mL/g/h。不同温度下,甲苯的净化效率如表1所示。以羟铂酸作为空白对照。

[0098] 铂黑使用量为20mg,模拟甲醛废气组成为:甲醛=150ppm, $\text{O}_2=20\%$, N_2 作平衡气,湿度为35%,温度为25℃,气体总流量为150mL/min,反应空速为450000mL/g/h。甲醛尾气采用红外气体分析仪测定。不同时长下甲醛的转化率如表2所示。以羟铂酸作为空白对照。

[0099] 表1

[0100]

铂黑	不同温度下甲苯的转化率 (%)					
	116°C	128°C	139°C	150°C	181°C	202°C
实施例 1	92	98	99	100	100	100
实施例 2	93	97	99	100	100	100
实施例 3	91	96	98	100	100	100
实施例 4	92	98	99	100	100	100
实施例 5	89	94	97	99	100	100
实施例 6	80	88	92	94	99	100
对比例 1	40	68	79	84	95	99
对比例 2	43	73	87	94	98	99
对比例 3	28	47	58	65	84	95
对比例 4	17	41	56	65	84	96
对比例 5	22	50	63	71	86	94
对比例 6	20	40	55	60	72	86
空白对照	0	0	0	0	0	0

[0101] 表2

铂黑	不同时长下甲醛的转化率 (%)					
	1h	2h	4h	6h	8h	10h
实施例 1	100	100	96	95	95	95
实施例 2	100	100	97	96	95	95
实施例 3	100	100	94	94	92	92
实施例 4	100	100	96	95	95	94
实施例 5	100	95	94	92	90	88
[0102] 实施例 6	100	100	95	95	92	92
对比例 1	100	100	93	90	88	86
对比例 2	100	100	93	88	86	84
对比例 3	100	100	92	90	84	84
对比例 4	100	100	93	89	85	82
对比例 5	100	95	90	86	84	80
对比例 6	77	77	77	75	68	63.6
空白对照	0	0	0	0	0	0

[0103] 分析表1可知,随着还原温度的上升,铂黑的催化活性呈下降趋势。分析表2可知,本发明提供的纳米铂黑在较长时间内对甲醛仍具有良好的转化效率。

[0104] 综上所述,本发明所述规则形貌纳米铂黑的纯度高、形貌规则,且制备方法简便易操作、能耗低、成本廉价、环境友好;此外,还可以通过控制还原温度控制规则形貌纳米铂黑的形貌与粒径分布,在催化氧化甲苯、甲醛反应中表现出很高的活性。

[0105] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

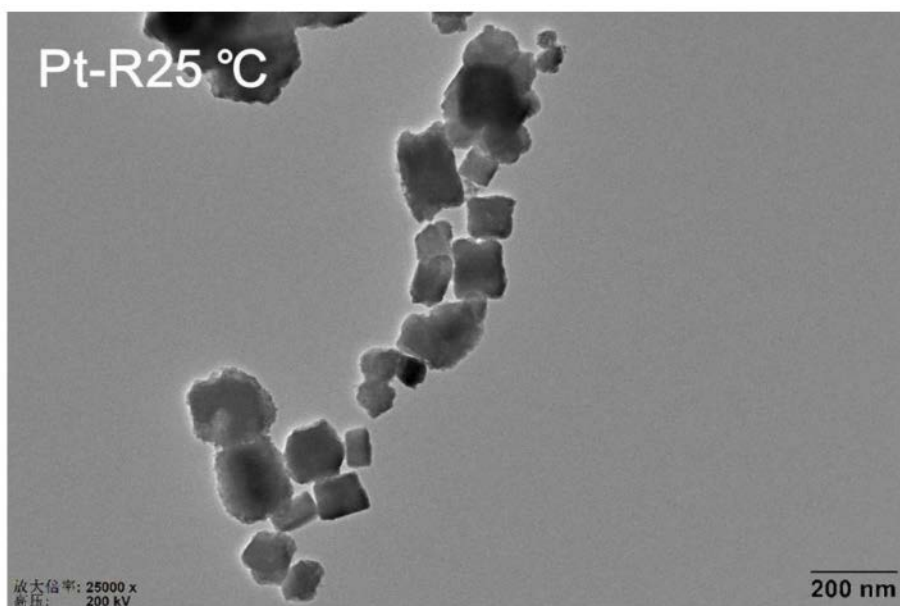


图1

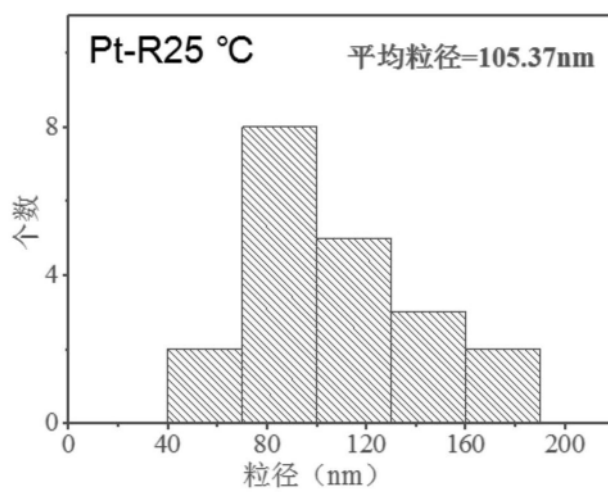


图2

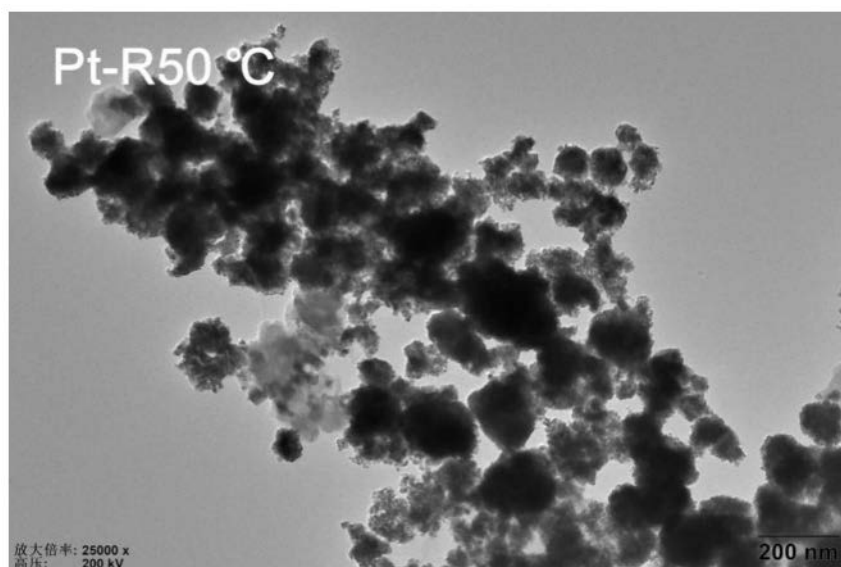


图3

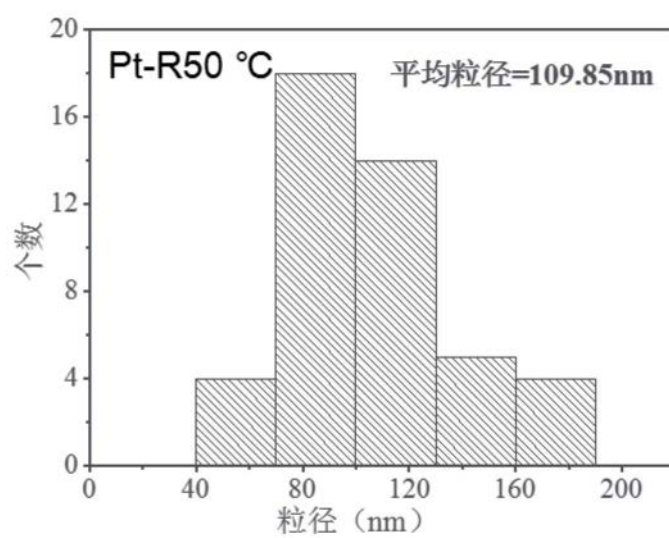


图4

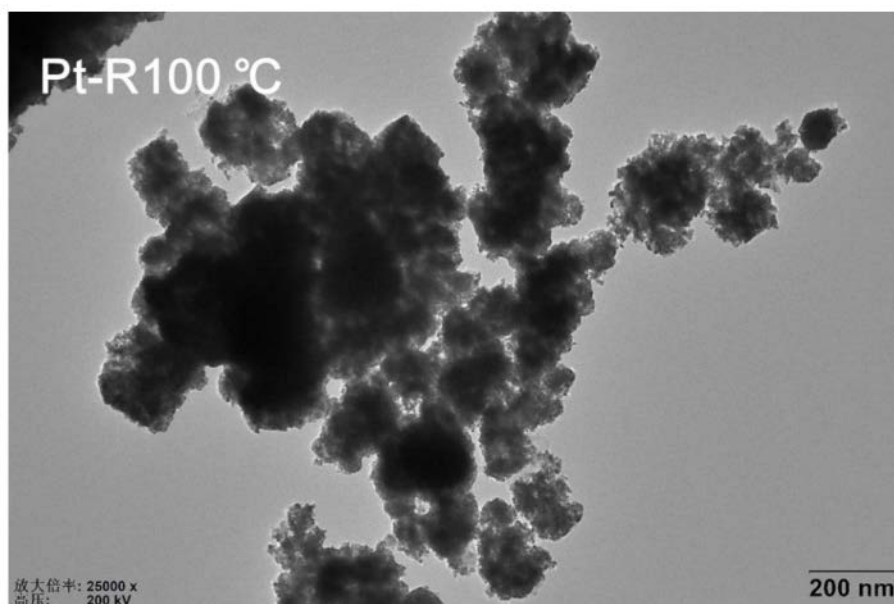


图5

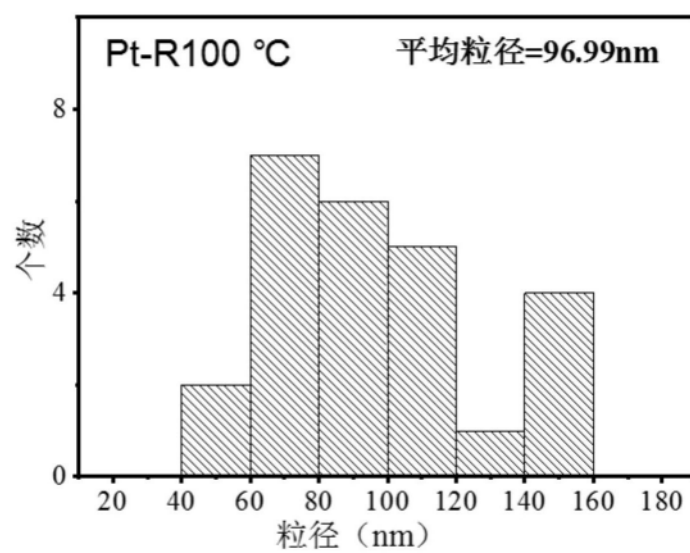


图6

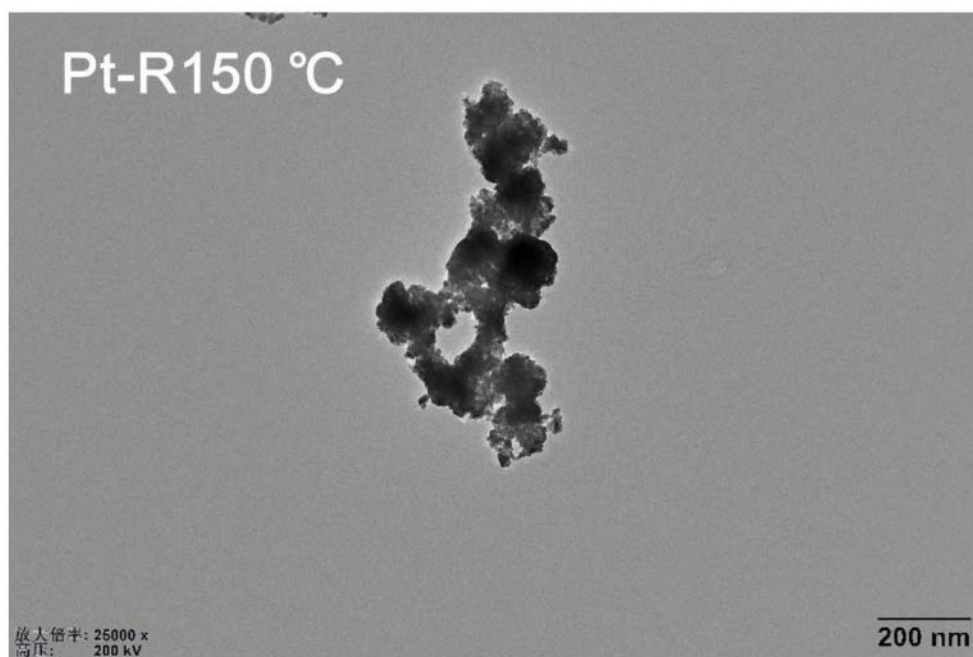


图7

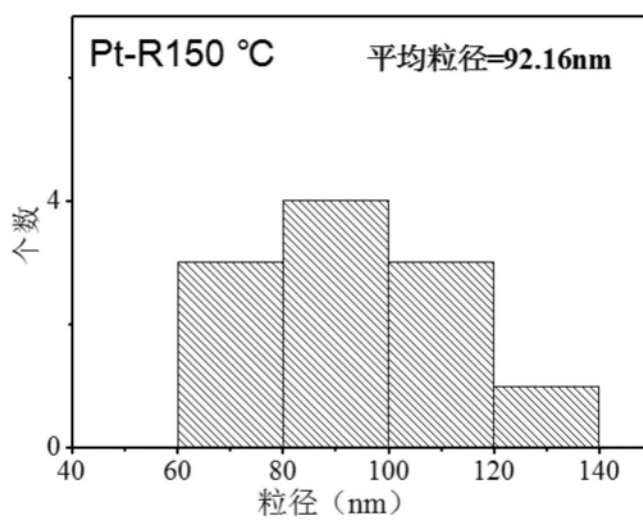


图8

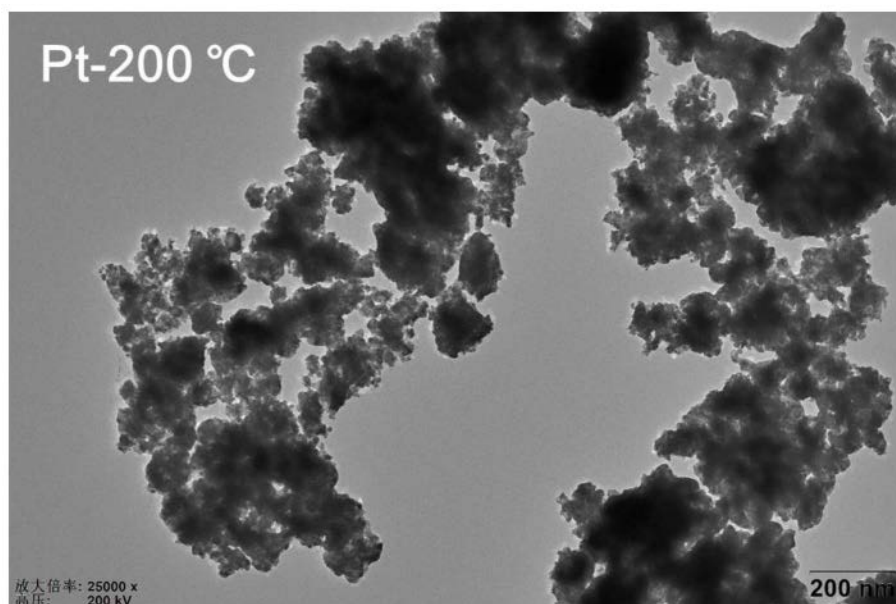


图9

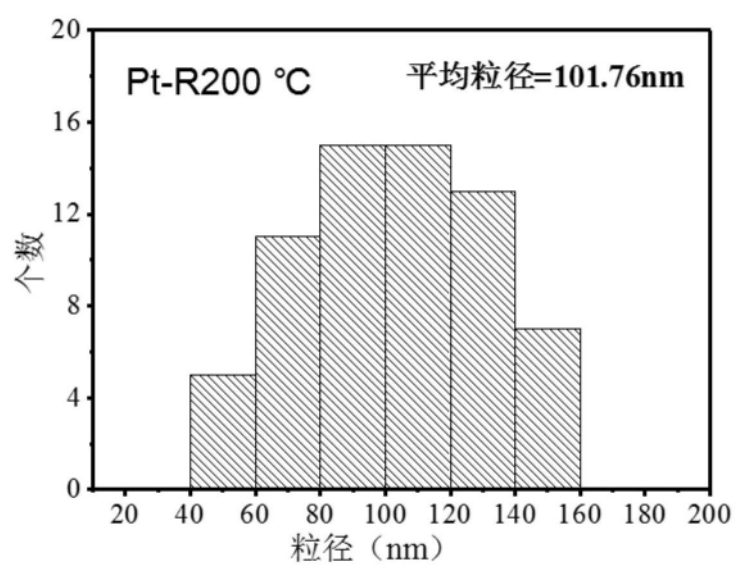


图10

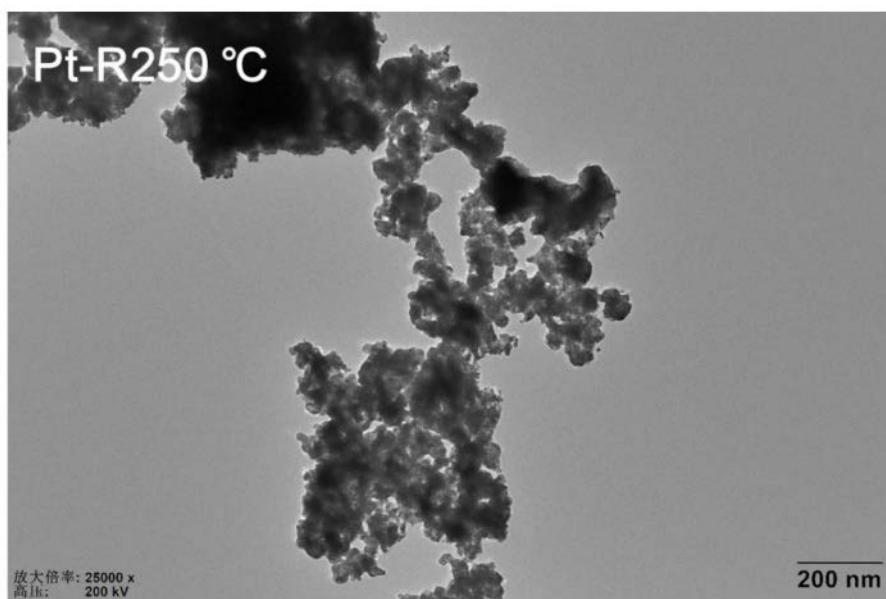


图11

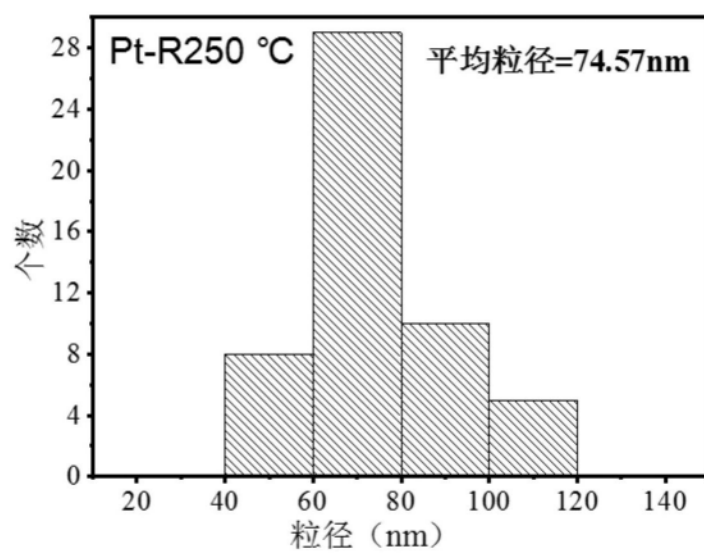


图12

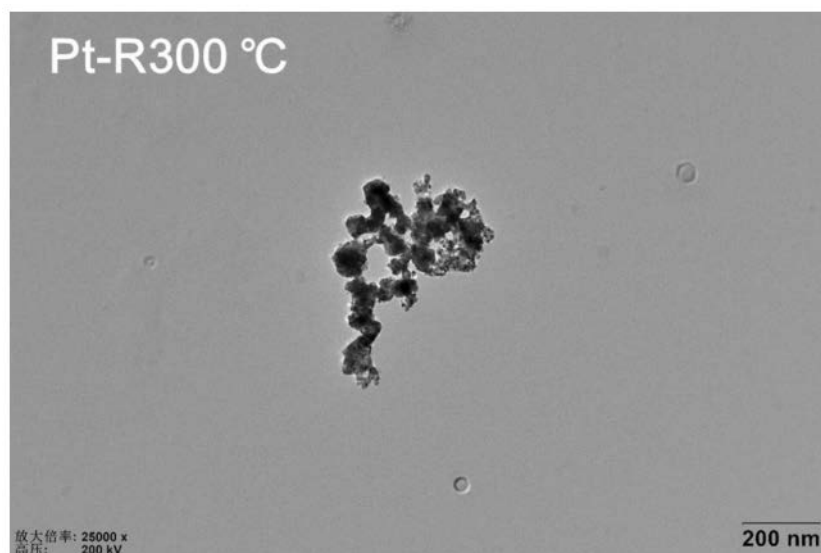


图13

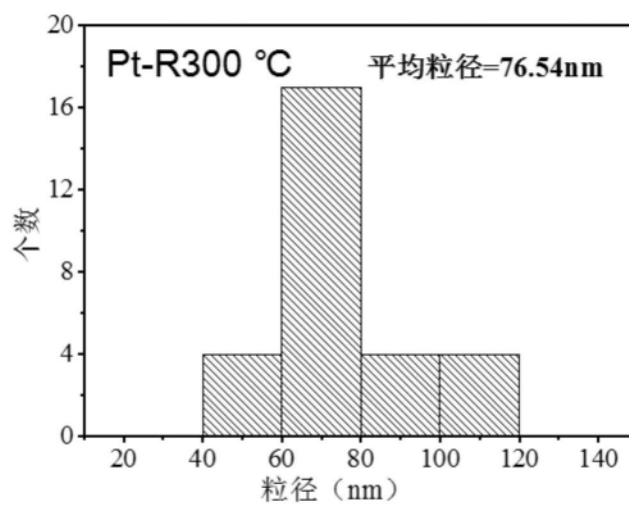


图14