



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112547092 A

(43) 申请公布日 2021.03.26

(21) 申请号	202011378908.8	<i>B01J 37/34</i> (2006.01)
(22) 申请日	2020.11.30	<i>B01J 37/02</i> (2006.01)
(71) 申请人	大连海事大学	<i>B01D 53/86</i> (2006.01)
地址	116000 辽宁省大连市甘井子区凌水 街道凌海路1号	<i>B01D 53/32</i> (2006.01)
(72) 发明人	朱斌 朱益民 闫妍 高亚楠 李其玮 李雪	<i>B01D 53/72</i> (2006.01)
		<i>B01D 53/66</i> (2006.01)
		<i>B01D 53/56</i> (2006.01)
		<i>B01D 53/44</i> (2006.01)

(74) 专利代理机构 大连至诚专利代理事务所
(特殊普通合伙) 21242
代理人 杨威 刘丽媛

(51) Int. Cl.
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂及其制备方法,钙钛矿基催化剂包括具有多级微纳结构的钙钛矿型氧化物和分散于钙钛矿型氧化物表面的活性纳米粒子,所述活性纳米粒子为Ni、Cu和V中的一种或多种组合,活性纳米粒子的质量分数为1-10%;还包括上述构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法。本发明利用廉价钙钛矿催化剂取代贵金属催化剂构建等离子体催化净化体系,能在不牺牲等离子体催化体系净化空气性能的前提下,有效降低体系构建成本,将活性纳米粒子分散锚定于钙钛矿催化剂表面,构建大量的高活性界面,可以显著提升催化剂在等离子体催化反应中的性能。

1. 一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂,其特征在于:钙钛矿基催化剂包括具有多级微纳结构的钙钛矿型氧化物和分散于钙钛矿型氧化物表面的活性纳米粒子,所述活性纳米粒子为Ni、Cu和V中的一种或多种组合,活性纳米粒子的质量分数为1%-10%。

2. 根据权利要求1所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂,其特征在于:所述钙钛矿型氧化物为 ABO_3 系钙钛矿材料,其中A为镧和锶或者A为钡和锶,A中锶的摩尔百分含量为10%-90%,B为铁、钴、锰或钛。

3. 一种基于权利要求1或2所述的构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

S1、按照A与B的摩尔比为1:1配制 ABO_3 系钙钛矿材料的前驱体溶液,作为第一前驱体溶液,其中A为镧和锶或者A为钡和锶,A中锶的摩尔百分含量为10%-90%,B为铁、钴、锰或钛;按照活性纳米粒子的质量占 ABO_3 质量的1%-10%配制活性纳米粒子的前驱体溶液,作为第二前驱体溶液;

S2、将第一前驱体溶液、第二前驱体溶液和络合剂搅拌混合得到自组装溶液,其中金属总摩尔量与络合剂的摩尔比为1:(0.7-1.5);

S3、使用自组装溶液浸渍模板剂,将浸渍后的溶液进行离心处理,自组装与离心步骤重复操作两次以上;

S4、将离心得到的固体样品干燥后,采用等离子体处理或高温烧结方法去除模板剂,得到微纳多孔钙钛矿骨架;

S5、利用氢气或氢气与惰性气体组成的混合气体放电等离子体处理钙钛矿骨架,得到钙钛矿基催化剂。

4. 根据权利要求3所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S2中,络合剂为柠檬酸或柠檬酸铵。

5. 根据权利要求3所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S3中,模板剂为聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚乙二醇和石墨烯中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求3所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S3中,浸渍时间大于8h。

7. 根据权利要求3所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S3中,离心处理时间为20-50min,离心转速为9000-12000r/min。

8. 根据权利要求3所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S4中,采用等离子体处理时,在纯氧气的放电气氛中处理1-5h。

9. 根据权利要求3所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤S5中,等离子体处理的气体流量为20-5000mL/min,氢气含量为10%-100%,放电功率为5-250W,处理时间为5-300min。

一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于气体污染治理领域,具体涉及一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 等离子体催化技术由大气压非热等离子体与催化剂耦合而成,具有反应温度低、活化能力强、启动迅速、设备简便易行等优点,在室内空气净化领域表现出了极具潜力的应用前景。目前,内置耦合式的等离子体催化体系中可形成多场耦合(电、光、催化剂表界面场等)的物理-化学环境,使催化剂与等离子区内短、长寿命($>1\text{ms}$)活性物种,光子,以及高能粒子等发生作用,利于等离子体与催化剂产生协同效应,对于解决室内空气净化所面临的能耗、选择性、有害副产物等关键性难题更具优势。

[0003] 长期以来,介质阻挡放电作为最适于同催化剂耦合的大气压放电形式已为研究者们普遍采用。目前,绝大多数高效等离子体催化体系构建的研究都致力于研制高效廉价的实用型催化剂。迄今,仅基于贵金属催化剂(如Pt,Au与Ag等)构建的等离子体催化体系能够在净化空气中展现出优异的活性,但昂贵的价格是贵金属催化剂规模化应用难以逾越的障碍。近年来,钙钛矿催化剂被认为是一种极具应用前景的催化剂,这不仅因其具有催化性能优异、稳定性高、价格低廉等优点;更重要的是这类催化剂的电子与晶体结构灵活,既容易获得独特的介电、热电、磁阻、铁电等物理与化学特性,还便于依据等离子体催化体系的多场耦合特点来调控结构与性质(如构筑微纳孔道、嵌入纳米粒子、创造表面缺陷、调制光响应特性等)。因此,钙钛矿催化剂有望替代常规的贵金属催化剂,为构建廉价高效的等离子体催化净化空气体系开辟一条新途径。然而,目前钙钛矿催化剂(如常用的 LaMnO_3 、 LaCoO_3 等)在等离子体催化体系中尚难以达到贵金属催化剂的性能。这是由于相关工作者(如专利文件CN111921524A)仅注重考察钙钛矿催化剂种类与化学组成对体系效果的影响,而不是基于等离子体催化体系的特点(放电特性、催化剂特性及两者间作用规律等)针对性创制具有特殊结构性质的钙钛矿催化剂,很难做到体系内的多场高效耦合,效率偏低。

发明内容

[0004] 本发明针对以上问题的提出,而研究设计一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂及其制备方法,来解决传统钙钛矿催化剂的很难做到体系内的多场高效耦合、催化效率偏低的缺点。本发明采用的技术手段如下:

[0005] 一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂,钙钛矿基催化剂包括具有多级微纳结构的钙钛矿型氧化物和分散于钙钛矿型氧化物表面的活性纳米粒子,所述活性纳米粒子为Ni、Cu和V中的一种或多种组合,活性纳米粒子的质量分数为1-10%。

[0006] 优选地,所述钙钛矿型氧化物为 ABO_3 系钙钛矿材料,其中A为镧和锶或者A为钡和锶,A中锶的摩尔百分含量为10%-90%,B为铁、钴、锰或钛。

[0007] 一种基于上述构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1、按照A与B的摩尔比为1:1配制ABO₃系钙钛矿材料的前驱体溶液,作为第一前驱体溶液,其中A为镧和锶或者A为钡和锶,A中锶的摩尔百分含量为10%-90%,B为铁、钴、锰或钛;按照活性纳米粒子的质量占ABO₃质量的1-10%配制活性纳米粒子的前驱体溶液,作为第二前驱体溶液;

[0009] S2、将第一前驱体溶液、第二前驱体溶液和络合剂搅拌混合得到自组装溶液,其中金属总摩尔量与络合剂的摩尔比为1:(0.7-1.5);

[0010] S3、使用自组装溶液浸渍模板剂,将浸渍后的溶液进行离心处理,自组装与离心步骤重复操作两次以上;

[0011] S4、将离心得到的固体样品干燥后,采用等离子体处理或高温烧结方法去除模板剂,得到微纳多孔钙钛矿骨架;

[0012] S5、利用氢气或氢气与惰性气体组成的混合气体放电等离子体处理钙钛矿骨架,得到钙钛矿基催化剂。

[0013] 优选地,步骤S2中,络合剂为柠檬酸或柠檬酸铵。

[0014] 优选地,步骤S3中,模板剂为聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚乙二醇和石墨烯中的一种或两种以上。

[0015] 优选地,步骤S3中,浸渍时间大于8h。

[0016] 优选地,步骤S3中,离心处理时间为20-50min,离心转速为9000-12000r/min。

[0017] 优选地,步骤S4中,采用等离子体处理时,在纯氧气的放电气氛中处理1-5h。

[0018] 优选地,步骤S5中,等离子体处理的气体流量为20-5000mL/min,氢气含量为10%-100%,放电功率为5-250W,处理时间为5-300min。

[0019] 与现有技术比较,本发明所述的一种构建等离子体催化净化空气体系的钙钛矿基催化剂及其制备方法的有益效果如下:

[0020] 1、本发明利用廉价钙钛矿催化剂取代贵金属催化剂构建等离子体催化净化体系,能在不牺牲等离子体催化体系净化空气性能的前提下,有效降低体系构建成本。

[0021] 2、本发明将活性纳米粒子分散铆定于钙钛矿催化剂表面,构建大量的高活性界面,可以显著提升催化剂在等离子体催化反应中的性能。

[0022] 3、本发明所用多级微纳结构钙钛矿催化剂表面的活性纳米粒子可调变等离子体催化体系的放电模式,使放电由丝状放电转变为弥散均匀模式。典型多级微纳结构钙钛矿催化剂的特点是由相互连接的钙钛矿颗粒构成分级微纳结构的多孔骨架,其既富含微米级大孔,也存在大量纳米级介孔。催化剂独特的分级多孔结构使放电通道随机均匀地分布于微纳结构孔道内,且孔道内部等离子体能够以纳米粒子为中心沿催化剂表面有效延展,这会在催化剂表面形成多场高效耦合的物理-化学环境,能确保等离子体与催化活性位点的充分作用。同时,多级微纳结构钙钛矿催化剂的存在可通过调变放电模式,极大地削弱其孔道内微放电的电流脉冲强度,有效抑制NO_x的生成。多级微纳结构钙钛矿催化剂对等离子体的作用还体现在,其表面形成的纳米粒子/钙钛矿界面体系以及缺陷位所提供的化学场可通过分解O₃、降低氧俘获电子的活化能等途径,选择性地增强等离子区中O、OH等活性物种的产生,促进空气消毒净化。

[0023] 4、本发明所用多级微纳结构钙钛矿催化剂能使放电等离子体在催化剂表面定制物理-化学环境,调控反应物在活性位上的吸脱附行为,在增强表面催化反应的同时,避免毒化物种对活性位点的吸附占据,提升等离子体催化反应连续高效运行的稳定性。因钙钛矿催化剂的电子与晶体结构灵活性,等离子体可以利用其鞘层中高能粒子对催化剂表面的强作用来调制其表界面化学场(调变氧空位浓度和电子结构等),创造具有超高催化性能的活性位点,促进空气中污染物的净化脱除。此外,等离子体鞘层中的负电荷还能在纳米粒子/钙钛矿界面处建立库仑场,在反应过程中借助电场效应稳定纳米粒子。

[0024] 5、本发明在制备钙钛矿催化剂时,利用等离子体处理方法使纳米粒子原位脱溶或析出于钙钛矿氧化物表面,等离子体的低温特性利于纳米粒子的表面分散,有效控制活性粒子尺寸,避免常规处理方式需高温焙烧、周期长等不利影响(如专利文件CN111715228A);同时,利用放电气氛的灵活调变,等离子体在制备纳米粒子时还能有效调变纳米粒子与载体间的相互作用。

[0025] 6、本发明在制备钙钛矿催化剂时以等离子体替代传统焙烧或还原方法,可突破高温、周期长等不利因素的限制,使催化剂的制备过程更简单,操作方便,重复性高,适用于精细化工催化剂的制备,也易于大规模应用。

附图说明

[0026] 图1是本发明实施例1中基于混合放电与 $\text{Cu@La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 及 Pt/TiO_2 催化剂构建的等离子体催化体系对甲苯污染物脱除效果对比数据;

[0027] 图2是本发明实施例2中基于介质阻挡放电与 $\text{Ni@La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 构建的等离子体催化体系对白葡萄球菌和噬菌体灭活效果的对比数据;

[0028] 图3是本发明实施例3中基于针阵列电晕放电与 $\text{NiV@Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 及 Ag/CeO_2 催化剂构建的等离子体催化体系对空气中多种污染物的净化治理效果对比数据。

具体实施方式

[0029] 本发明提供一种能够有效调控金属纳米粒子与载体间相互作用的等离子体方法,该方法针对多级微纳结构钙钛矿催化剂实施。其操作步骤如下:(1)采用浸渍或沉积沉淀方法将金属前驱体负载于载体表面;(2)采用还原性气氛等离子体预处理催化剂,去除金属前驱体残留于催化剂表面的毒化物种;(3)根据催化剂表界面性质的特点选择恰当的等离子体氧化气氛组成和瞬时放电功率,并进行催化剂的活化处理;(4)再利用还原性气氛等离子体处理活化后的催化剂,通过调变放电气氛组成、瞬时放电功率、作用时间等关键参数实现对金属纳米粒子与载体间相互作用的调控。

[0030] 等离子体催化体系中同时存在多种物理场(如电、磁、光等)与化学场(如等离子体化学场、催化剂表界面场等),而利用多场耦合为体系营造独特的物理-化学环境对于实现等离子体高效协同催化至关重要。研究表明,催化剂的微观结构与表界面性质能显著影响其与等离子体的相互作用,是决定体系多场耦合特性与甲苯脱除性能的关键因素。基于等离子体与催化剂的相互作用规律,利用钙钛矿催化剂电子与晶体结构灵活的优势,针对性地创制具有多级微纳结构的钙钛矿催化剂来构建等离子体催化体系,有望在体系内定制多场

高效耦合的物理-化学环境,实现等离子体与催化剂的高效协同,从而突破等离子体协同钙钛矿催化剂净化空气的现有局面。

[0031] 典型多级微纳结构钙钛矿催化剂的特点是由相互连接的钙钛矿颗粒构成分级微纳结构多孔骨架,其既富含微米级大孔,也存在大量纳米级介孔,这解决了钙钛矿催化剂比表面积小的难题,也利于气体分子在孔道内的扩散;而且通过灵活调变孔道微观结构与表面性质(表面铆合活性纳米粒子、创造缺陷结构等),还可以为空气净化反应提供高密度的催化活性位点。更重要的是,将多级微纳结构钙钛矿催化剂同等离子体内置式耦合在构建等离子体高效协同催化体系,定制多场耦合物理-化学环境,以及改善净化效果方面具有独特优势。

[0032] 常规的钙钛矿催化剂制备方法主要是停留在本发明中初级阶段,其主要手段是通过高温煅烧前驱物得到钙钛矿材料,但是很难得到具有高比表面积的多尺度孔结构,更难得到均匀分散于钙钛矿表面的活性纳米粒子。虽然通过预掺杂结合高温还原的方法可以实现纳米粒子在钙钛矿催化剂表面的固定,但其缺点是周期长、高温导致纳米粒子尺寸变大,用于构建等离子体催化体系时,很难做到体系内的多场高效耦合。为此,本发明的方案是:在钙钛矿催化剂制备的初始阶段,利用模板法构筑分级有序的多孔钙钛矿骨架,通过优化模板组成,模板去除方法,浸渍自组装时间、烧结温度等工艺参数,控制微纳孔结构(大孔、介孔)的有序分布,精准构筑多级微纳结构钙钛矿催化剂骨架;进一步地,创新性地采用等离子体技术协同控制钙钛矿的掺杂与原位脱溶,在钙钛矿催化剂骨架表面(内、外表面)可控组装非贵金属纳米粒子(Cu、Ni等),利用对等离子体参数的调控实现纳米粒子在骨架孔道表面均匀分散与强力铆合。

[0033] 实施例1:

[0034] 依次按照如下步骤进行:

[0035] a. 分别称取2.6g硝酸镧、0.8g硝酸锶、4g硝酸铁溶于去离子水中配制总金属摩尔浓度 2.9×10^{-2} mol/L的前驱体溶液;

[0036] b. 分别称取2.0g硝酸铜与6.3g柠檬酸加入盛有70mL前驱体溶液的烧杯中(控制总金属与柠檬酸的摩尔比为1:1.5),加水控制溶液总量为100ml,在磁子搅拌下(1000r/min)使溶液混合均匀得到自组装溶液;

[0037] c. 使用自组装溶液浸渍聚甲基丙烯酸甲酯微球模板剂(浸渍时间大于8h),将溶液进行30min离心处理(10000r/min);为达到有效的浸渍量,自组装与离心步骤要进行三次或三次以上;

[0038] d. 离心得到的固体样品置于烘箱中100℃干燥6h,然后在900℃焙烧6h,去除模板剂,并得到具有多孔结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 钙钛矿骨架;

[0039] e. 将 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 钙钛矿骨架置于介质阻挡放电反应器中,利用 H_2 和Ar介质阻挡放电等离子体处理10min,气体流速为200mL/min, H_2 和Ar体积比为2:3,放电反应器的供能电源为10kHz交流电源,输入功率为20W,使骨架表面均匀析出铜纳米粒子,得到Cu@ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 催化剂。

[0040] 将实施例1中所得Cu@ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 钙钛矿催化剂与平板式混合放电反应器结合构成等离子体催化体系,并用于低浓度甲苯氧化脱除实验评价体系性能。实验条件如下:0.01vol%甲苯、20vol% O_2 与79.99vol% N_2 组成的气体以100000 h^{-1} 的空速单程流经等离子

体催化体系,等离子体输入功率5W。作为对比研究,单纯混合放电,等离子体协同常规 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 钙钛矿催化剂体系,以及等离子体协同贵金属催化剂Pt/TiO₂体系的性能也在同样条件下进行了测试评价,所得结果如图1所示。结果表明,贵金属催化剂Pt/TiO₂构建的等离子体催化体系对典型室内VOCs污染物-甲苯的净化处理性能优异,甲苯转化率与CO₂选择性可以分别达到90%和79%,放电产生的二次污染物O₃的浓度较低(8mg/m³);同样条件下,单纯混合放电仅能获得很低的甲苯转化率(30%)与CO₂选择性(35%),且O₃浓度很高(1000mg/m³);使用传统钙钛矿催化剂构建等离子体催化体系虽然也能改善等离子体催化体系对甲苯的去除能力,但效果不是很好(甲苯转化率、CO₂选择性以及O₃浓度分别为60%、55%和40mg/m³);基于Cu@ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 钙钛矿催化剂构建的等离子体催化体系在时展现了最高的甲苯转化率(>95%),且甲苯完全矿化为CO₂的选择性也为最高(>89%),二次污染物O₃的浓度最低,仅为0.2mg/m³。

[0041] 实施例2:

[0042] 依次按照如下步骤进行:

[0043] a. 分别称取3.5g硝酸镧、0.4g硝酸锶、3g硝酸锰、3g硝酸镍、溶于去离子水中配制总金属摩尔浓度 2.9×10^{-2} mol/L的前驱体溶液,称取1g氢氧化钠溶于50mL去离子水中配制0.5mol/L的氢氧化钠溶液;

[0044] b. 称取7.3g柠檬酸铵加入盛有70mL前驱体溶液的烧杯中(控制总金属与柠檬酸铵的摩尔比为1:1.5),使用0.5mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值为8,加水控制溶液总容量150ml,在70℃恒温水浴下使用磁子搅拌(1000r/min)使溶液混合均匀得到自组装溶液;

[0045] c. 使用自组装溶液浸渍聚苯乙烯微球模板剂(浸渍时间大于12h),将溶液进行20min离心处理(9000r/min);自组装与离心步骤进行两次或两次以上;

[0046] d. 离心得到的固体样品置于烘箱中120℃干燥6h,然后在850℃焙烧5h,去除模板剂,并得到具有多孔结构的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿骨架;

[0047] e. 在辉光放电反应器中,利用H₂放电等离子体处理 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿骨架20min,气体流速为300mL/min,放电反应器输入功率为50W,使骨架表面均匀析出镍纳米粒子,得到Ni@ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂。

[0048] 实施例2中所得的Ni@ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿催化剂与线筒式介质阻挡放电反应器结合构建等离子体催化体系,用于白色葡萄球菌以及侵染大肠杆菌噬菌体(病毒类)的灭活实验评价,实验条件如下:将介质阻挡放电协同Ni@ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的等离子体催化体系放置于10m³封闭实验舱中,使用微生物气溶胶发生器向实验舱内进行白色葡萄球菌与噬菌体喷雾,在密封舱内气体搅动均匀后开启风机驱动空气流经等离子体催化体系(50m³/h),使之净化消毒,放电功率为50W,循环净化30min后取样,采样流量为28.3L/min,进行3次或三次以上的重复试验,计算测得等离子体催化体系净化后气体中的白色葡萄球菌以及噬菌体的灭活率。作为对比研究,单纯介质阻挡放电,等离子体协同常规 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿催化剂体系的性能也在同样条件下进行了测试评价,所得结果如图2所示。结果表明,介质阻挡放电协同Ni@ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 等离子体催化体系对白葡萄球菌以及噬菌体3次灭活率均>99%;同样工作条件下,常规 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿催化剂仅能使等离子体催化体系对白葡萄球菌与噬菌体的灭活率保持在87.7%与82.4%;而单纯介质阻挡放电体系的灭菌消毒效果最差(白葡萄球菌与噬菌体的灭活率分别为67.1%与70.4%)。

[0049] 实施例3:

[0050] 依次按照如下步骤进行:

[0051] a. 分别称取2.9g硝酸钡、0.4g硝酸锶、1.1g硝酸钴、0.2g偏钒酸铵、0.3g 硝酸镍溶于去离子水中配制总金属摩尔浓度 1.4×10^{-2} mol/L的前驱体溶液;

[0052] b. 称取3.1g柠檬酸加入盛有90mL前驱体溶液的烧杯中(控制总金属与柠檬酸的摩尔比为1:0.7),加水控制溶液总量为150ml,在磁子搅拌下(700r/min)使溶液混合均匀得到自组装溶液;

[0053] c. 使用自组装溶液浸渍由酚醛树脂、聚乙二醇以及石墨烯组成的模板剂,将浸渍后的溶液进行50min离心处理(12000r/min);自组装与离心步骤要重复操作三次以上;

[0054] d. 离心得到的固体样品置于烘箱中120℃干燥10h,然后在纯氧气的放电气氛中处理2h,除净模板剂,得到具有微纳多孔结构的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 钙钛矿骨架;

[0055] e. 在射频放电反应器中,利用 H_2 放电等离子体处理 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 钙钛矿骨架40min,气体流速为1000mL/min,放电反应器输入功率为100W,使骨架表面均匀析出钒纳米粒子,得到 $\text{NiV@Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 催化剂。

[0056] 实施例3中所得的 $\text{NiV@Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 钙钛矿催化剂与针阵列电晕放电反应器结合构建等离子体催化体系,用于室内气体净化消毒评价,实验条件如下:将针阵列电晕放电协同 $\text{NiV@Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 等离子体催化体系放置于 30m^3 封闭实验舱中,使用微生物气溶胶发生器向实验舱内进行白色葡萄球菌喷雾,并向舱内通入一定浓度的甲苯气体来模拟VOCs污染,待舱内气体搅动均匀后开启风机驱动空气流经针阵列电晕放电协同 $\text{NiV@Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 等离子体催化体系($500\text{m}^3/\text{h}$),使空气净化消毒,放电功率为40W,循环净化30min后取样,采样流量为 $28.3\text{L}/\text{min}$,进行3次或三次以上的重复试验,分别测定等离子体催化体系净化后气体中的白色葡萄球菌灭活率、甲苯转化率、颗粒物去除率、 O_3 和 NO_2 浓度。作为对比研究,单纯针阵列电晕放电,等离子体协同常规 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 钙钛矿催化剂体系,以及等离子体协同 Ag/CeO_2 贵金属催化剂体系的性能也在同样条件下进行了测试评价,所得结果如图3所示。结果表明,针阵列电晕放电仅对颗粒物去除具有较明显的效果,对其它室内空气污染物治理作用较差;等离子体协同常规 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 钙钛矿催化剂体系的净化消毒效果较单纯放电有所提升;针阵列电晕放电协同 Ag/CeO_2 贵金属催化剂体系对空气的净化处理具有显著的优势;针阵列电晕放电协同 $\text{NiV@Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 体系能够对所有的室内污染物展现出十分优异的治理效果。

[0057] 以上所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行了描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

体系	甲苯转化率 (%)	CO ₂ 选择性 (%)	O ₃ 浓度 (mg/m ³)
混合放电	30	35	1000
混合放电+ La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	60	55	40
混合放电+ Pt/TiO ₂	90	79	8
混合放电+ Cu@La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	> 95	> 89	0.2

图1

体系	白葡萄球菌灭活率 (%)	噬菌体灭活率 (%)
介质阻挡放电	67.1	70.4
介质阻挡放电+ La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	87.7	82.4
介质阻挡放电+ Ni@La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	99.4	99.6

图2

体系	≥0.5μm 粒子 去除率 (%)	白葡萄球菌 灭活率 (%)	甲苯转化 率 (%)	O ₃ 浓度 (mg/m ³)	NO ₂ 浓度 (mg/m ³)
针阵列电晕放电	92	52	35	11	6
针阵列电晕放电+ Ba _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	95	67	52	3	1.2
针阵列电晕放电+ Ag/CeO ₂	97	89	81	0.4	0.1
针阵列电晕放电+ NiV@Ba _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	99	94	92	0.03	0.01

图3