

纳米晶 PbTiO_3 负载 CuO 催化 NO 分解

邢 丽 薛念华 陈向科 郭学锋 丁维平* 陈 懿

(介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学系, 南京 210093)

关键词: NO 分解; 纳米钛酸铅; 氧化铜

中图分类号: O614.121; O614.41+1; O614.43+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0729-04

Catalytic Decomposition of Nitric Oxide over Nano-sized PbTiO_3 Supported Cupric Oxide

XING Li XUE Nian-Hua CHEN Xiang-Ke GUO Xue-Feng DING Wei-Ping* CHEN Yi

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry, Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: A large specific surface area perovskite-type mixed oxide PbTiO_3 supported cupric oxide was synthesized as a catalyst for NO decomposition and characterized by techniques such as XPS, XRD, H_2 -TPR before and after NO decomposition reactions. The catalytic properties were tested with a fix-bed micro-reactor. The results showed that the PbTiO_3 was inactive for the reactions, but 1wt % Cu/PbTiO_3 catalyst gave fairly good activities for NO decomposition at temperature as low as 473 K. Copper species were found well-dispersed but weakly interacted with the support before NO decomposition, and the NO decomposition caused significant change in the environment of the copper species, which became Cu(I) and most probably incorporated into surface crystal lattice of the nano-sized PbTiO_3 . In NO reaction, a large amount of oxygen atoms from the decomposition of NO penetrated into the nano-sized PbTiO_3 support and caused small expansion of crystal lattice. The transport of oxygen between the copper species and the catalyst support may be helpful to speed up the kinetic regeneration of active metal sites from oxygen occupancy and resulted in good catalytic performance.

Key words: NO decomposition; nano perovskite; copper oxide

氮氧化物(NO_x)是造成大气污染的主要物质之一,是光化学烟雾和酸雨的主要来源,消除 NO_x 已经成为环保研究中的一项重要任务。由于 NO 在较低温度时,相对氮气和氧气具有热力学不稳定性^[1],但分解速度很低,没有催化剂时分解反应难达平衡,因此催化分解 NO 生成 N_2 和 O_2 是从废气中除去 NO 的最简单、最便宜的方法,也是去除 NO 研究的主要课题。已经研究过很多种催化剂,如贵金属^[2,3]、复合氧化物^[4]以及过渡金属离子交换的分子筛^[5-7],

其中 Cu 离子交换的 ZSM-5 分子筛催化剂是仅有的显示高活性和一定稳定性的催化剂。由于 ZSM-5 具有较强的酸性,反应气中的水可能作为毒物吸附在酸位上阻碍反应的进行,使得活性下降或失活。研制新型的高活性和高稳定性除去 NO 催化剂仍然具有重要的现实意义。

钙钛矿型复合氧化物结构明确、稳定,作为汽车尾气处理催化剂得到过很多研究^[8]。研究方法主要在钙钛矿复合氧化物中加入一些活性元素来构成催

收稿日期:2004-09-20。收修改稿日期:2005-02-23。

江苏省自然科学基金重点项目(No.BK2001201)资助。

*通讯联系人。E-mail:dingwp@nju.edu.cn

第一作者:邢 丽,女,25 岁,大连国家海洋研究中心实习研究员;研究方向:海洋化学。

化剂体系。由于反应中涉及到氧的吸附与脱附,催化中心应该具有氧化还原特性,钙钛矿氧化物的稳定结构可能会抑制进入其晶格的活性金属价态的变化而对催化性能不利,考虑到反应体系中氧的吸附有较强的动力学抑制作用^[9],催化剂体系中接受氧的组分的存在有利于催化性能的提高。

本文以纳米尺寸的钙钛矿复合氧化物 PbTiO_3 负载金属氧化物 CuO 为研究对象,发现这是一种有效的 deNO_x 催化剂,活性较高,并且比较稳定,反应前后对催化剂用 XPS, H_2 -TPR, XRD 等技术的表征结果表明,在 NO 分解过程中,纳米尺寸的 PbTiO_3 有接受氧的特性,这一点可能促进了催化剂活性的提高。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

纳米晶 PbTiO_3 采用溶胶-凝胶水热法^[10]合成,经过干燥空气流 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 3 h 后,得到 PbTiO_3 纳米晶,比表面 $39\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均粒径约 25 nm。 Cu/PbTiO_3 催化剂通过浸渍方法制备,Cu 的含量为 1.0wt%。

1.2 催化剂表征

X-射线粉末衍射 (Shimadzu-XD-3A, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$)、X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB MKII 光谱仪, $\text{Mg K}\alpha(1253.6\text{ eV})$ 射线源,污染碳 C1s 结合能等于 285.0 eV 作为荷电校正标准)分别用来测定催化剂晶体结构、表面组成以及表面元素电子结合能。

H_2 -TPR 测试在自制装置上进行。将 50 mg 样品(60~80 目)装入 U-型(内径 4 mm)石英管中,先用流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、20 vol% O_2/He 在 373 K 吹扫 1 h,再以 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、10 vol% H_2/Ar 混合气作为载气,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 进行程序升温还原,耗氢信号由 GC 热导池记录。

1.3 催化剂活性评价

催化性能测试采用常压固定床方式进行。将 200 mg 催化剂装入内径 4 mm 的 U-型石英管中,反应温度在 $473\sim 873\text{ K}$,在反应前,催化剂经高纯氮气(99.999%)在反应温度条件下吹扫 1 h。反应气为 NO (5vol%)和 He 的混合气,流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。产物组分经色谱仪(GC-900)分析;13X 分子筛色谱柱(2 m $\times$ 3 mm)用来分离检测 NO 、 N_2 、 O_2 ,Porpark QS 柱(5 m $\times$ 3 mm)分离检测 N_2O ;用 24 通阀储存反应开始 5

分钟的产物,以分析反应起始阶段的催化性质。催化效率简单定义为每摩尔 Cu 原子每秒钟内使 NO 分解的摩尔数(即总包的 TOF)。

2 结果与讨论

不同反应温度下 Cu/PbTiO_3 催化 NO 分解反应的转换频率(TOF)随时间变化如图 1 所示,可以看出, NO 在 Cu 上的转化基本上随着温度的升高而增加,即高温对 Cu/PbTiO_3 催化 NO 分解反应有利。在所有的反应温度下,前 30 min 催化活性有所下降,以后 2 h 内活性基本保持不变。而 Cu-ZSM-5 作催化剂时 NO 分解反应的稳定转换频率(TOF)约为 $2.7\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 。

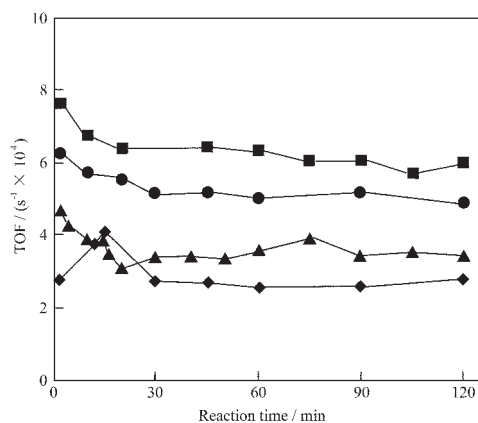


图 1 不同反应温度下 Cu/PbTiO_3 催化 NO 分解反应的转换频率(TOF)随时间变化

Fig.1 Turnover frequency for NO decomposition over Cu/PbTiO_3 catalysts as a function of reaction time at different temperatures ($\text{SV}=6000\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$): (◆) $200\text{ }^\circ\text{C}$, (▲) $400\text{ }^\circ\text{C}$, (●) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (■) $500\text{ }^\circ\text{C}$

反应产物中检出有 N_2 、 N_2O 、 O_2 和少量 NO_2 ,图 2 给出了 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 1wt% Cu/PbTiO_3 催化剂上 NO 分解生成产物的 O/N 比随反应时间的变化曲线。可以看出 O/N 比在 2 h 内是小于 1 的,且比值随着反应时间逐渐增加而增大,在达到吸收平衡后产物中的 O/N 比才接近 1,反应 20 h 后的 O/N 比为 0.95。经对反应中各物种的浓度进行积分计算得到,120 min 反应时间内,反应气中总缺失的氧为 $1.64\times 10^{-5}\text{ mol}$,约为催化剂中 Cu 的总量($3\times 10^{-5}\text{ mol}$)的一半。钛酸铅由于具有疏松的结构和易出现阳离子空位,氧物种容易进入^[11],我们猜测这一部分缺失的氧是通过由 NO 解离吸附在活性金属表面的氧物种进入载体 PbTiO_3 ,即由催化剂所吸收。

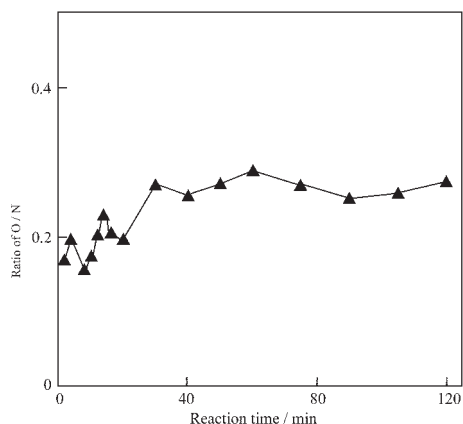


图 2 在 400 °C 时, Cu/PbTiO_3 催化剂上 NO 分解反应所生成的 O/N 之比随时间的变化

Fig.2 Ratio of O/N in NO decomposition products as a function of reaction time over Cu/PbTiO_3 catalyst at 400 °C ($\text{SV}=6000 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

图 3 给出了 1wt% Cu/PbTiO_3 催化剂在 400 °C 催化反应前后的 XPS 谱图, 图中结合能 933.8 eV 和 933.1 eV 的峰分别对应于新鲜的 Cu/PbTiO_3 的 $\text{Cu(II)}2p_{3/2}$ 和反应后 $\text{Cu(I)}2p_{3/2}$ 的结合能^[12], 并且伴随有卫星峰。该卫星峰与处于八面体氧配位环境下的 Cu(II) 有关, 可以判断, 在反应前后催化剂中都含有 Cu^{2+} , 但反应后卫星峰的强度比反应前要小得多, 这表明反应后催化剂中的 Cu^{2+} 含量比较低, 根据其结合能的变化, 可以判断在反应后催化剂中铜物种存在 Cu^+ 和 Cu^{2+} , 并主要以 Cu^+ 存在。

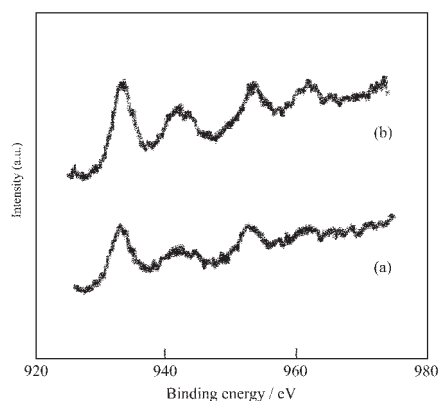


图 3 Cu/PbTiO_3 催化剂的 XPS 谱图

Fig.3 $\text{Cu}2p_{3/2}$ X-ray photoelectron spectra of (a) Cu/PbTiO_3 catalyst used for NO decomposition and (b) fresh Cu/PbTiO_3 catalyst

反应前后 Cu/PbTiO_3 的表面组成分析结果见表 1, 反应后的 Cu/Ti 比值略有下降, 说明相对于反应

前, 反应后铜物种仍然基本处于表面层中。由 Pb/Ti 可以看出反应后要比反应前高很多, 同时氧的含量也增加了很多, 这一点也解释了反应产物中氧的缺失。

表 1 XPS 表面组成结果(原子比)

Table 1 Catalyst surface compositions (atom ratio) measured by XPS before and after reaction

Catalyst	Cu	Pb	O	Ti
Fresh $\text{Cu} / \text{PbTiO}_3$	0.26	1.58	4.20	1.00
Used $\text{Cu} / \text{PbTiO}_3$	0.23	1.71	4.45	1.00

表 2 给出了反应前后 Cu/PbTiO_3 的晶胞参数, 反应前 Cu/PbTiO_3 催化剂的晶格常数和 c/a 比值较载体 PbTiO_3 有所增大, 含有高分散态的氧化铜在空气中的焙烧过程均引起载体 PbTiO_3 晶格的膨胀, 扩大了四方相钛酸铅的变形。而反应后 PbTiO_3 的晶格常数和 c/a 比值进一步增大, 该晶格膨胀可能跟反应中缺失的氧被催化剂吸收有关, 并且负载的 CuO 有助于促进纳米尺寸的 PbTiO_3 对氧的吸收。

表 2 反应前后各样品的晶胞参数

Table 2 Crystal parameters of PbTiO_3 support, fresh Cu/PbTiO_3 catalyst and Cu/PbTiO_3 catalyst used for NO decomposition for 2 h

Sample	c_0 / nm	a_0 / nm	c_0 / a_0	Cell volume / 10^3 nm^3
PbTiO_3^*	0.415 32	0.389 91	1.065 2	63.141
PbTiO_3	0.414 2	0.391 4	1.065 1	63.453
Fresh Cu/PbTiO_3	0.417 4	0.391 7	1.065 6	64.041
Used Cu/PbTiO_3	0.418 9	0.391 9	1.068 9	64.337

* JCPDS reference data.

图 4 给出了反应前后 Cu/PbTiO_3 催化剂的 XRD 图, 都没有发现 CuO 的晶体 X 射线衍射峰, 说明 Cu/PbTiO_3 催化剂上的 CuO 是 XRD 不能测知的, 而

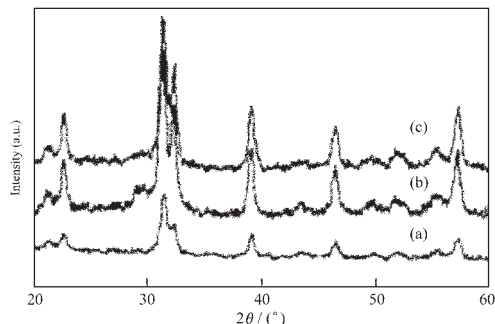


图 4 Cu/PbTiO_3 催化剂的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of (a) PbTiO_3 ; (b) fresh Cu/PbTiO_3 ; (c) Cu/PbTiO_3 used for NO decomposition for 2 h

机械混合同样含量的 CuO 是可以 XRD 探测到的,说明 CuO 的晶粒很小。

以上实验结果表明,NO 分解产生的部分氧进入了 PbTiO₃ 晶格,这些氧物种可能被氢气还原从而被 TPR 检测到^[13]。图 5 给出了反应前后 Cu/PbTiO₃ 催化剂的 H₂-TPR 的曲线图,为进行比较,同时给出了未负载的 CuO 和 PbTiO₃ 载体的实验结果。PbTiO₃ 载体的两个还原峰中心位置在 693 K 和 918 K,分别对应表面吸附氧和 PbTiO₃ 体相中的晶格氧^[14,15]。纯的 CuO 的还原峰出现在 587 K。新鲜的 Cu/PbTiO₃ 催化剂除了对应于纯的 PbTiO₃ 的两个还原峰外,在 580 K 只出现一个峰,这个峰归属于在载体表面上高度分散的 CuO 的还原,经计算这个小峰消耗的 H₂ 的量 ($1.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 与样品中所含的 CuO 的量 ($1.55 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 相当,这说明在 PbTiO₃ 上负载的铜确实是以 Cu(II)形式存在的,比较孤立的还原峰表明氧化铜物种此时与载体钛酸铅之间的作用较弱。反应后的 Cu/PbTiO₃ 没有观察到明显属于氧化铜的还原峰,前面提到的 XPS 结果表明反应后样品中铜主要以 Cu(I)形式存在,可能此时铜的还原与载体的还原已经不可区分,反应后的铜物种可能进入了钛酸铅的表面晶格,其还原过程与钛酸铅的还原过程重叠。

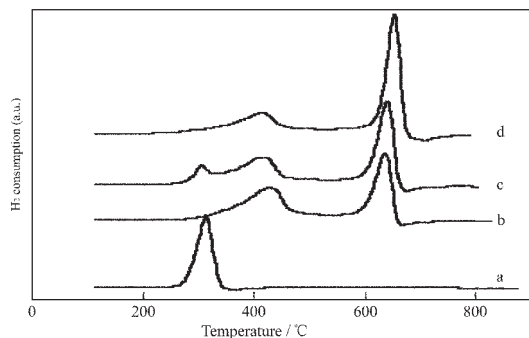


图 5 样品的 TPR 曲线

Fig.5 TPR profiles of (a) CuO; (b) PbTiO₃; (c) fresh Cu/PbTiO₃ catalyst; (d) Cu/PbTiO₃ catalyst after NO decomposition for 2 h at 400 °C

值得关注的是,定量计算表明反应后催化剂中总的可与氢反应的氧物种比钛酸铅载体本身多 $2.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$,而催化剂中铜的含量为 $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$,已经知道在 120 min 反应中,反应气中总缺

失的氧原子数为 $1.64 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 。这表明反应中缺失的氧确实贮存在催化剂中,与 XPS, XRD 的分析结果是一致的。

3 结 论

对于催化 NO 直接分解来说, Cu/PbTiO₃ 与 Cu/ZSM-5 相比催化活性较高。NO 的分解使得负载的铜物种化学环境发生了改变,主要以 Cu(I)形式进入催化剂的表面晶格。纳米尺寸的 PbTiO₃ 在一定程度上具有容氧能力。NO 分解产生的氧在反应条件下有一部分进入载体晶格,另一部分脱附使得催化剂保持较好的催化活性。

参考文献:

- [1] Iwamoto M, Furukawa H, Kagawa S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1981**, *177*:1629~1635
- [2] Pisanu A M, Gigola C E. *Appl. Catal. B*, **1999**, *20*:179~189
- [3] Luo J Z, Gao L Z, Leung Y L, et al. *Catal. Lett.*, **2000**, *66*:91~97
- [4] Xie S S, Rosynek M P, Lunsford J H. *J. Catal.*, **1999**, *188*:24~31
- [5] Schay Z, Guczi L, Koppány Z, et al. *Catal. Today*, **1999**, *54*:569~574
- [6] Teraoka Y, Tai C, Ogawa H, et al. *Appl. Catal. A*, **2000**, *200*:167~176
- [7] Curtin T, Grange P, Delmon B. *Catal. Today*, **1997**, *36*:57~64
- [8] Tofan C, Klvana D, Kirchnerova J. *Appl. Catal. A*, **2002**, *226*:225~240
- [9] Winter E S R. *J. Catal.*, **1971**, *22*:158~170
- [10] XING Li(邢 丽), DING Wei-Ping(丁维平), CHEN Yi(陈 懿). *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **2003**, *1*(34):51~52
- [11] Pãr̃vulescu V I, Grange P, Delmon B. *Catal. Today*, **1998**, *46*:233~316
- [12] Van Der Griend C J G, Mulder A, Geus J W. *Appl. Catal.*, **1990**, *60*:181~192
- [13] Nitadori T, Misono N. *J. Catal.*, **1985**, *93*:459~466
- [14] Zhang H M, Yamazoe N, Teraoka Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1989**, *8*:995~996
- [15] Salomonsson P, Griffin T, Kasemo B. *Appl. Catal.*, **1993**, *104*:175~197