

CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 催化剂的表征及对 NO+CO 反应活性研究

贾彦荣 蒋晓原* 郑小明
(浙江大学理学院化学系催化研究所, 杭州 310028)

关键词: Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂; NO+CO 催化反应; CO、NO 和 NO+CO 吸附; FTIR

中图分类号: O614.41; O614.121; O611.62 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)03-0525-08

CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ Catalyst: Characterization and Catalytic Performance in NO + CO Reaction

JIA Yan-Rong JIANG Xiao-Yuan* ZHENG Xiao-Ming
(Institute of Catalysis, Faculty of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract: Reducibility and characteristics of CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ catalysts were examined by using a microreactor-GC NO+CO reaction system, BET, TG-DTA, FTIR, XRD and H₂-TPR techniques. CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ had high activity in NO+CO reaction, showing 93% NO conversion at 300 °C in air, and 100% NO conversion at 225 °C after H₂ pretreatment. The pore size distribution of Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ was mainly as micro-pores and meso-pores (1~5 nm), and the specific surface area and total pore volume of Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ were 69 m²·g⁻¹ and 0.15 cm³·g⁻¹, respectively. As shown by XRD analysis, there was no CuO crystal diffraction peak at 9% CuO loading, but two CuO crystal diffraction peaks at 2θ 35.5° and 38.7° were present at 12% CuO loading. FTIR detected the adsorption of NO and CO on the surface of reduced 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂. The Cu²⁺ sites and support surface adsorbed NO, and the process of NO adsorption led to the formation of N₂O and NO₃⁻. In contrast, the Cu⁺, Cu⁰ sites and support surface adsorbed CO, and when the mixed gases of NO and CO were adsorbed by support surface, no NO₃⁻ was formed. H₂-TPR showed four reduction peaks (α, β, γ and δ). The α, β and γ peaks were the reductions of CuO species, and the δ peak was the reduction of Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂.

Key words: Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂; NO+CO reactions; CO, NO and NO+CO adsorption; FTIR

如何有效地消除 NO_x 对环境造成的污染一直是全球研究的热点。近年来,用廉价的金属或金属氧化物取代贵金属在环境催化领域一直是人们关注的方向;SnO₂ 和 TiO₂ 其有独特的电子构型和化学性质,在催化脱除 NO 的研究中引起了人们极大的兴趣。

SnO₂ 用于催化还原 NO 的研究已有很多报道。

Teraoka 等^[1]研究了 SnO₂ 对 NO 的选择性催化还原活性,发现在无水条件下,反应气组成为:0.44% NO、0.44% C₂H₄ 和 4.4% O₂ 时,反应温度 400 °C 时,NO 转化率达 66%;研究中还发现 SnO₂ 具有较高的水热稳定性,在水蒸气存在的条件下,900 °C 时,活性无明显下降。Maunula 等^[2]报道了浸渍法制备的 5%SnO₂/Al₂O₃, 在 0.1% NO、0.1% C₃H₆ 及 10% H₂O

收稿日期:2005-08-15。收修改稿日期:2005-10-28。

浙江省自然科学基金资助项目(Y504131)。

*通讯联系人。E-mail:xyjiang@mail.hz.zj.cn; Tel:0571-88273272。

第一作者:贾彦荣,女,25岁,硕士研究生;研究方向:多相催化和环境催化。

存在的条件下, 400 °C 时 NO 的转化率达 66%。尉继英等^[3]研究了 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化性能, 发现 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有较高的催化活性, 350 °C 时 NO 的转化率达 71%。Kung 等^[4,5]对浸渍法制备的 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了研究, 发现 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在水蒸气和富氧条件下依然具有较高的活性, 反应气中有 15% O_2 和 10% H_2O 存在时, 500 °C 时 N_2 的产率达到了 58%。

Wollver 等^[6]研究发现 CuO/TiO_2 对 $\text{NO}+\text{NH}_3$ 的反应表现出与 Cu-ZSM-5 相似的活性, 200 °C 时, NO 转化率达 95%。Larsson 等^[7]研究表明, 在 CO 和有机物的氧化反应中, 以 TiO_2 为载体时, CuO_x 比 MoO_x 、 FeO_x 、 CoO_x 具有更高的活性, 其低温活性甚至超过了 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。Jiang 等^[8]研究了 CuO/TiO_2 催化剂对 $\text{NO}+\text{CO}$ 的反应活性, 发现催化剂经空气氛及 H_2 气氛预处理后, NO 完全转化温度为 450 和 325 °C; 添加 ZrO_2 后, NO 完全转化温度分别为 350 和 300 °C。

那么 SnO_2 和 TiO_2 形成复合氧化物后其活性是怎样呢? 研究表明少量的 Sn 取代 TiO_2 (金红石)晶格中的 Ti 原子后, 其氧化丙酮的性能提高了 15 倍^[9]。Zhang 等^[10]研究了 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 固溶体上 CO 分别还原或同时还原 SO_2 和 NO 的活性, 发现 $\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_2$ 对 CO 催化还原 SO_2 表现出极好的性能, 350 °C 时, SO_2 转化率达 100%; 但在一体化的反应中, SO_2 的存在又促进了 NO 的还原。刘赵穹等^[11]研究了 $\text{Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 同时脱硫脱硝反应, 350 °C 时, NO 转化率接近 100%。本文采用廉价的 CuO 为活性组分, 通过载体组成的调变来改善活性组分与载体的作用, 在色谱-微反流动法反应装置上考察了 $\text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂对 $\text{NO}+\text{CO}$ 的反应性能, 并通过 BET、TG-DTA、FTIR、XRD 和 TPR 等手段对催化剂进行了表征, 获得了一些有意义的实验结果。

1 实验部分

1.1 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 合成

$\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 合成采用共沉淀法。将 100 mL 的 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SnCl_4 溶液和 100 mL 的 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiCl_4 溶液均匀混合, 所得混合液与质量分数为 25% 的氨水双股并流共沉淀, 沉淀过程中, 保持 $\text{pH}=9$, 沉淀物陈化 40 h 后, 用去离子水洗涤若干次, 直到用 AgNO_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 检测不出有 Cl^{-} 存在。然后将沉淀物放入已 110 °C 恒温的烘箱内, 恒温干燥 24 h, 转入马福炉 600 °C 焙烧 2 h, 备用。

1.2 催化剂制备

用计算量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍等体积的 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末。放置 24 h 后, 在电炉上炒干, 转入马福炉 500 °C 焙烧 2 h。催化剂表示为 $w\% \text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$, 其中 w 代表 CuO 的负载量。

1.3 $\text{NO}+\text{CO}$ 活性评价

$\text{NO}+\text{CO}$ 活性评价在色谱-微反流动法反应装置上进行。反应管内径为 5 mm, 反应气组成: 6% NO, 6% CO 和 88% He, 催化剂装量 120 mg, 空速 5 000 h^{-1} 。反应物和产物用热导检测器检测, 其中 N_2 、NO 和 CO 用 13X 分子筛填充柱分离, CO_2 和 N_2O 用 Porapak Q 填充柱分离。填充柱为不锈钢柱 1/8 inch $\times$ 3 m。

1.4 催化剂表征

比表面积及孔结构测定: 样品的比表面积和孔结构数据测定采用美国 Coulter Omnisorp-100CX 型物理化学吸附仪。样品在真空状态下 (真空度: 10^{-5} torr), 200 °C 预处理 2 h, 吸附质为高纯氮。由吸附数据求得比表面积, 单点凝聚 ($P/P_0=0.981$) 法求得孔结构数据。

TG-DTA 测定: TG-DTA 实验分别采用美国 PE-TGA7 型热重分析仪测定。样品用量 10 mg 左右, N_2 气氛, 温度区间是 50~800 °C, 升温速率分别为 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

FTIR 测定: 实验在 Nicolet 560 型傅立叶红外光谱仪上进行, 采用漫反射原位装置和 CN8500 型控温仪, 扫描次数 100, 分辨率 4 cm^{-1} 。将研细的样品填满样品池, 通冷却水后, 先在 H_2 气氛下 400 °C 预处理 1 h, 降至室温后取背景, 切换至反应气, 在不同温度下进行常压吸附测定, 得到的 FTIR 谱线均扣除背景。各吸附气体分别为: 10%NO+90%He (高纯), 10%CO+90%He (高纯); 6%NO+6%CO+88%He (高纯)。

XRD 物相测定: 采用日本理学 Rigaku/D-Max III B 全自动 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, 功率 40 $\text{kV} \times 30 \text{ mA}$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ 。

H_2 -TPR 采用热导法, 用热导检测升温过程中 H_2 的消耗量。还原气为 H_2 - N_2 混合气 (H_2 5% 体积分数)。将 10 mg 样品装入石英管 (内径 5 mm), 切换成 H_2 - N_2 混合气, 至基线稳定后, 以 15 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 程序升温速率进行 TPR 实验。 H_2 - N_2 混合气经硅胶、脱氧剂及 0.5 nm 的分子筛净化。还原过程所产生的水汽用的分子筛吸收。

2 结果与讨论

2.1 比表面积及孔结构数据测定

图 1 是 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 复合氧化物的吸-脱附等温线和孔径分布图,其比表面积和孔体积分别为:69 m²·g⁻¹ 和 0.15 cm³·g⁻¹。氮气的吸-脱附研究揭示了所有物质的多孔性。该吸-脱附等温线属于 IV 型等温线,有明显的滞后环存在,是典型的介孔多孔物质的吸附类型。从孔径分布图上可以看出该样品的孔径分布在微孔和介孔之间。

表 1 显示了不同负载量的 CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的比表面积。从表 1 的结果可看出,1% CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的比表面积为 51 m²·g⁻¹,这可能是 CuO 在载体表面上形成了晶相颗粒,使比表面积小于载体;随着 CuO 负载量的增加,催化剂的比表面积出现有规律的下降,这可能是由于 CuO 晶相颗粒增大所产生的结果。表 2 是不同温度焙烧的 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的比表面积。当催化剂的焙烧温度为 650 ℃时,比表面积为 35 m²·g⁻¹;当焙烧温度上升到 750 ℃时,比表面积下降非常明显,这可能与高温焙烧后 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 颗粒

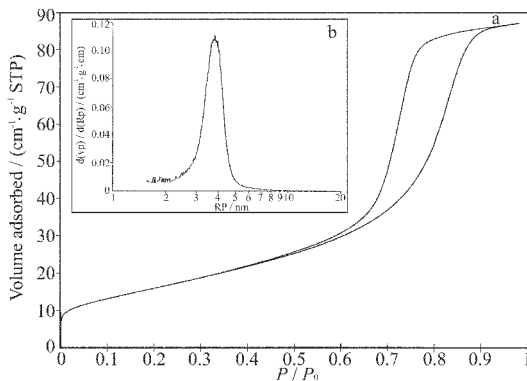


图 1 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的吸脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig.1 Adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution patterns of Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂(b)

表 1 不同负载量的 CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的比表面积

Table 1 Specific surface area of CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ with different CuO loadings

CuO content / %	1	6	9	12	18
Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	51	48	44	39	35

表 2 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 经不同温度焙烧后的比表面积

Table 2 Specific surface area of 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ calcined at different temperatures

Calcination temperature / ℃	650	750	850
Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	35	12	12

团聚有关。继续提高焙烧温度(850 ℃),比表面积不再下降。

2.2 TG-DTA 测定

图 2 是 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的热重和差热分析(TG-DTA) 曲线图。图 2 的 DTA 曲线表明,样品在 90 ℃左右出现一较强的吸热峰,对应 TG 曲线上有一个明显的失重台阶,我们推测该吸热峰是 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 样品吸附水的脱去过程。另外,从图中也能看出 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 在 300 ℃以后开始晶化,晶化过程中放出热量,600 ℃左右晶化最为显著,对应的 DTA 曲线上有一弥散的放热峰。随着温度继续升高,样品的晶化速度减慢。在样品的晶化过程中,在对应在 TG 曲线上没有明显的失重现象出现。

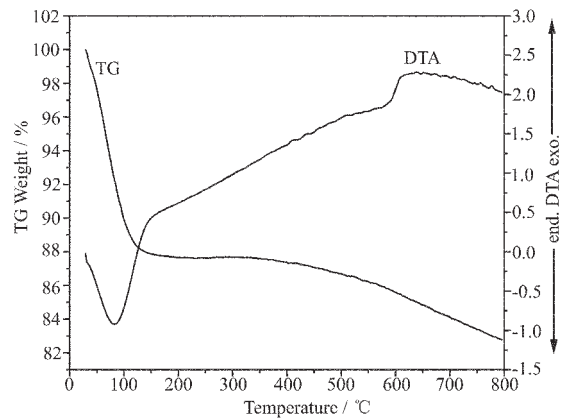


图 2 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的 TG-DTA 曲线图

Fig.2 TG-DTA profile of Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂

2.3 催化剂对 NO+CO 的反应活性

图 3 是不同负载量的 CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 对 NO+CO 反应的活性曲线。从图 3 可以看出,CuO 的负载量为 1%时,催化剂表现出较低的活性。CuO 的负载量

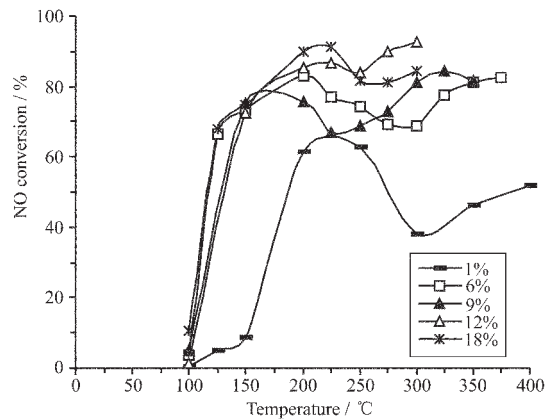


图 3 不同负载量的 CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 对 NO+CO 的反应活性

Fig.3 Activities of fresh CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ with different CuO loadings

为6%时,反应活性明显提高,达到12%时活性最高,反应温度300℃时,NO转化率可达93%。继续提高CuO的负载量(18%),反应活性却下降。这说明在 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 上存在一最佳的CuO负载量。另外,从图中还可看出,在250℃附近活性均出现一波折现象,这可与整个反应过程中,反应气(6%NO+6%CO)对活性组分CuO的影响,以及活性组分CuO在载体表面的分散状态发生变化所引起的。

为了分析产生波折现象的原因,我们对CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 进行了 H_2 气氛下不同温度预处理(图4)和不同条件预处理的催化剂进行了活性评价(如图5)。结果发现催化剂在 H_2 气氛下预处理后,波折现象消失了。另外,我们又对 H_2 气氛下预处理的催化剂进行了活性评价(图5),发现催化剂在 H_2 气氛下预处

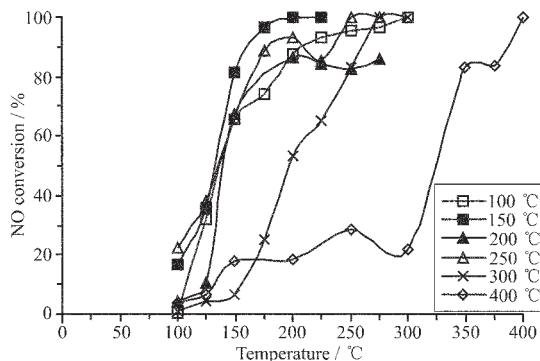
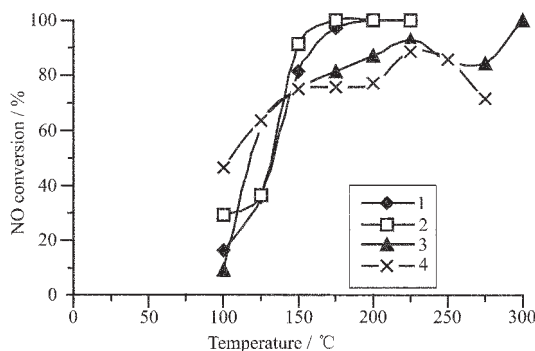


图4 H_2 气氛不同温度预处理的12%CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 对NO+CO的反应活性

Fig.4 Activities of 12%CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ treated in H_2 at different temperatures



1: pretreated in H_2 at 150℃

2: pretreated in pure N_2 at 200℃ after in H_2 at 150℃

3: pretreated in pure N_2 at 400℃ after in H_2 at 150℃

4: pretreated in pure N_2 at 400℃

图5 不同条件预处理的12%CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 对NO+CO的反应活性

Fig.5 Activities of 12%CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ pretreated under different conditions

理后再经400℃ N_2 吹扫,活性明显降低。这说明催化剂经不同温度 H_2 气氛预处理后,表面吸附了 H_2 ,这部分吸附的 H_2 在反应过程中释放出来参与了NO+CO反应,使得NO完全转化的温度降低。

图6是不同温度焙烧的催化剂的反应活性曲线。结果发现500℃焙烧后的催化剂活性最好。随着焙烧温度的升高,反应活性下降。800℃焙烧后,反应温度低于250℃时的转化率不到10%。说明催化剂的最佳活化温度是500℃。

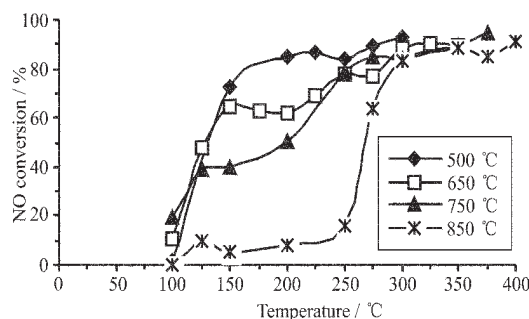


图6 不同温度焙烧的12%CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 对NO+CO的反应活性

Fig.6 Activity of 12% CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ calcined at different temperatures

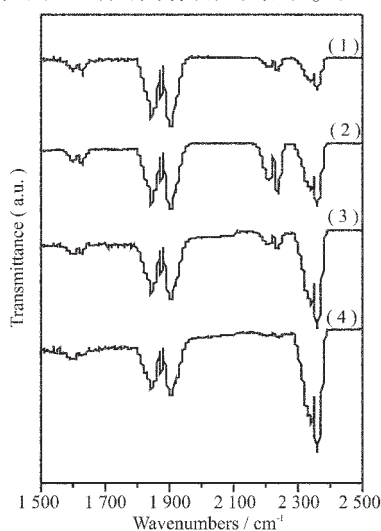
2.4 FTIR 研究

图7、8和9是12%CuO/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂上分别吸附NO、CO和NO+CO混合气后的红外图谱。London和Bell^[12]研究了NO和CO在CuO/ SiO_2 表面的吸附,他们根据红外光谱结果,推测NO主要离解吸附在 Cu^0 上,CO主要吸附在 Cu^+ 或 Cu^{2+} ;伏羲路等^[13-15]研究了CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的吸附性质,发现CO在 Cu^+ 上的吸附能力比在 Cu^{2+} 上的强,而NO在 Cu^{2+} 上的吸附能力比在 Cu^+ 上的强,当NO和CO共存时,CO和NO分别选择吸附在 Cu^+ 和 Cu^{2+} 上。各吸附质在Cu物种上的吸附,他们的归属为:1888和1800 cm^{-1} 处的吸附峰分别是NO在 Cu^{2+} 和 Cu^+ 上的吸附;2120和2085 cm^{-1} 分别是CO在 Cu^+ 和 Cu^0 上的吸附,2225 cm^{-1} 是 N_2O 吸附体的吸附峰。

从图7可知,有3个吸收峰,分别在1820、1840、1900 cm^{-1} ,推测是NO分子吸附在 Cu^{2+} 和载体表面形成的。100℃时,在2235和2116 cm^{-1} 处出现了两个吸附峰,该吸附峰随温度的升高先变大后变小,400℃时消失。结合反应过程出现的中间物种,我们推测2235 cm^{-1} 是 N_2O 的吸附峰。单一的NO分子态吸附不能形成 N_2O ,说明NO能在低价的

Cu表面解离,解离的N与NO结合生成N₂O。NO吸附不单以分子状态存在,在催化剂表面形成NO³⁻物种,2116 cm⁻¹处的吸附峰就是NO³⁻物种在催化剂表面的吸附^[16,17]。而1595和1625 cm⁻¹处的吸附峰分别是NO₂在Cu⁺,Cu⁰上的吸附。

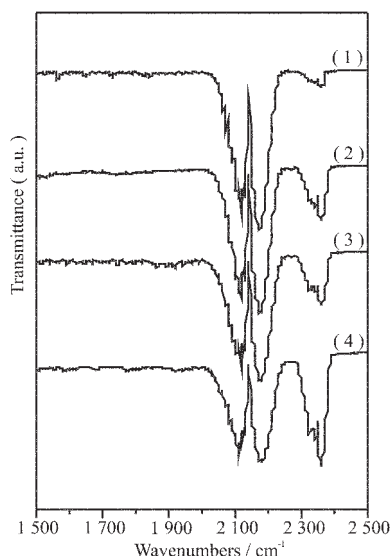
图8的结果显示,2171和2113 cm⁻¹处出现了CO吸附峰,100℃的吸附强度较大,温度升高到400℃时,强度明显降低。Konstantin^[18]认为,在室温下,CO以Ti⁴⁺-CO形式存在,吸附键在2191 cm⁻¹。我们认为CO吸附峰是CO吸附在催化剂表面的Cu⁺、Cu⁰和载体表面上的共同作用的结果。图9的结果



(1) 100 °C (2) 200 °C (3) 300 °C (4) 400 °C

图7 12% CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的NO吸附IR谱图

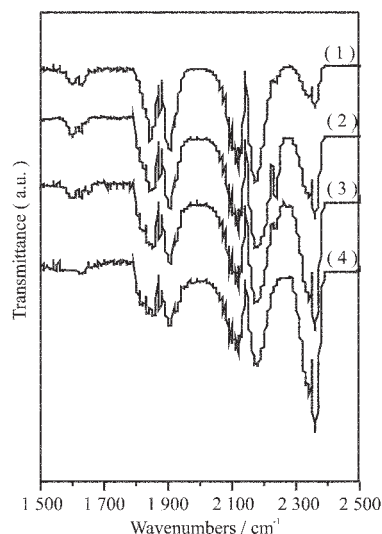
Fig.7 IR spectra of NO adsorption on 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂



(1) 100 °C (2) 200 °C (3) 300 °C (4) 400 °C

图8 12% CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的CO吸附IR谱图

Fig.8 IR spectra of CO adsorption on 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂



(1) 100 °C (2) 200 °C (3) 300 °C (4) 400 °C

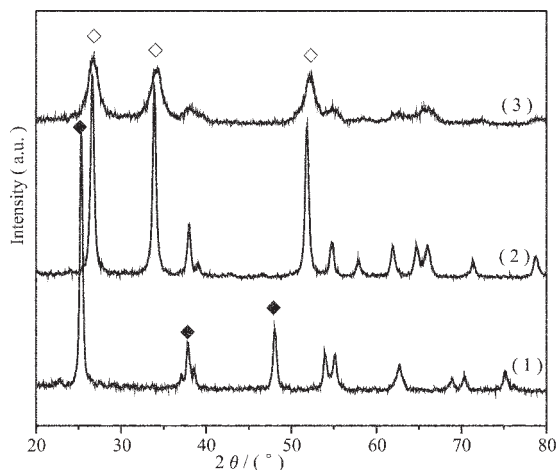
图9 12% CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的NO+CO吸附的IR谱图

Fig.9 IR spectra of NO+CO adsorption on 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂

显示,100℃时,2235 cm⁻¹处出现了较弱的N₂O吸附峰,峰的强度随温度的升高先增大后变小,400℃时已检测不到N₂O。但吸附过程中没有发现NO³⁻生成。这说明吸附伴随着反应过程,反应温度较低时,有中间产物生成,温度较高时,全部转化成产物。这与我们活性评价的结果是一致的。

2.5 XRD 物相测定

图10是TiO₂、SnO₂和Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂的XRD图。单一的TiO₂和SnO₂经600℃高温焙烧后,分别是锐钛矿结构和金红石结构。从图中可看出,TiO₂在2θ=25.3°、37.5°出现了锐钛矿结构的特征衍射峰;SnO₂



(1) TiO₂ (2) SnO₂ (3) Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂

◇:Rutile structure ◆:Anatase structure

图10 氧化物的XRD图

Fig.10 XRD patterns of oxide

在 $2\theta=26.6^\circ$ 、 33.9° 和 51.8° 处出现了金红石结构的特征衍射峰;而 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 复合氧化物经 600°C 焙烧后,单一的 TiO_2 和 SnO_2 量变少,出现了宽化的 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 特征衍射峰。由于 Sn^{4+} 和 Ti^{4+} 的离子半径相近 (0.071 nm 和 0.068 nm),部分 Ti^{4+} 能取代 SnO_2 (金红石)晶格中的 Sn ,形成了混晶结构,另有部分 TiO_2 高度分散在 SnO_2 的表面^[19]。

图 11 是不同负载量的 $\text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂的 XRD 图。从图中的衍射线(4)可看出, CuO 负载量

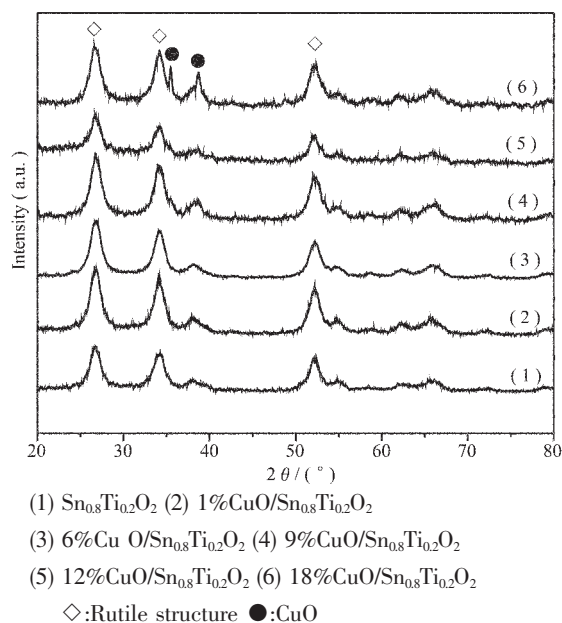


图 11 不同负载量的 $\text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ XRD 图
Fig.11 XRD patterns of $\text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ with different CuO loadings

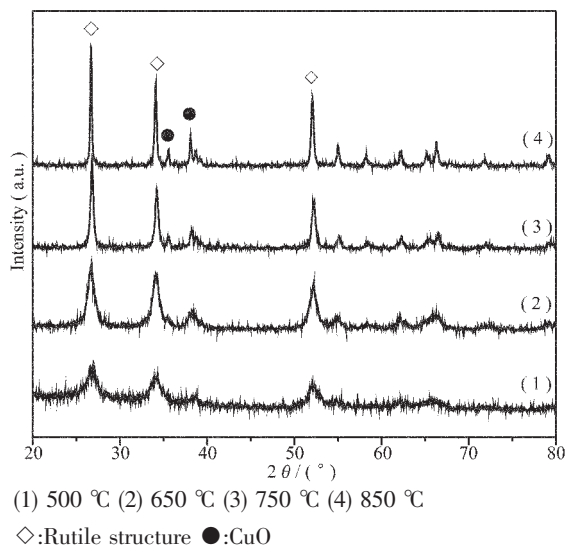


图 12 不同温度焙烧的 12% $\text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 的 XRD 图
Fig.12 XRD patterns of 12% $\text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ calcined at different temperature

低于 9%时,没有检测到 CuO 的衍射峰;而当 CuO 负载量为 12%时,在 2θ 为 35.5° 和 38.7° 处,出现了较不明显的 CuO 特征衍射峰;当 CuO 负载量增加到 18%时, CuO 衍射峰强度增大,更加明显。

图 12 是不同温度焙烧的催化剂的 XRD 图。图中衍射线(3)可看出,焙烧温度为 750°C 时,各衍射峰更尖锐了,特别是在 2θ 为 35.5° 和 38.7° 处, CuO 的特征衍射峰已从高度分散转变为有少量的 CuO 晶相出现;当焙烧温度为 850°C 时, CuO 的特征衍射峰更明显。这说明随着焙烧温度提高, CuO 在载体上的分散程度已从高度分散转化到少量的 CuO 晶相出现,这一结果与我们的 TPR 和 BET 的表征结果及图 6 的活性评价是完全一致的。

2.6 H_2 -TPR 测定

图 13 是 TiO_2 、 SnO_2 和 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 三种样品的 TPR 曲线图。从图 13 曲线(1)上可看出, TiO_2 在 520°C 以后才出现了一个不很明显非常平坦的还原峰,说明 TiO_2 非常难还原;而 SnO_2 在 560°C 已开始还原,峰顶温度为 720°C (曲线(2)); $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 复合氧化物也在 560°C 附近开始还原,峰顶温度为 680°C (曲线(3)),比纯 SnO_2 氧化物提前了 40°C ,说明 TiO_2 和 SnO_2 两种氧化物结合组成复合氧化物后,还原能力比单一的 TiO_2 和 SnO_2 氧化物提高了。

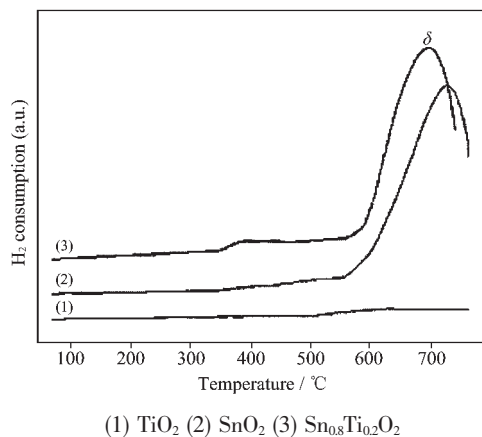
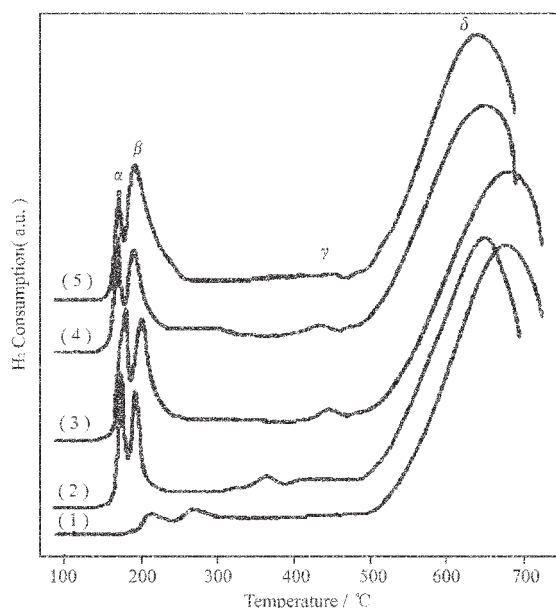


图 13 TiO_2 、 SnO_2 和 $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 的 H_2 -TPR 图
Fig.13 H_2 -TPR profiles of TiO_2 、 SnO_2 and $\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$

图 14 是不同负载量的 $\text{CuO}/\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 的 TPR 图。从图中可清楚地看出,样品中除 CuO 负载量为 1%(α 、 γ 和 δ)外,其它样品在整个 H_2 -TPR 过程中均出现了 4 个还原峰(即 α 、 β 、 γ 和 δ)。Lin 等^[20]研究了 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 TPR 曲线,发现 CuO 在 375°C 出现了单一的还原峰,不同负载量的 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 均出现了 3 个还原峰(即 α 、 β 和 γ);他们将 α 峰归属

于催化剂表面的 CuO 和 Sn⁴⁺ 的还原, β 峰归属于 SnO₂ 晶相和表面 Ce⁴⁺ 的还原, γ 峰归属于 CeO₂ 晶相的还原。Cordoba 等^[21]将 TiO₂ 表面的 CuO 物种归属为 3 类: TiO₂ 网络中的 Cu(Cu-O-Ti-O), 高度分散的 CuO 及孤立的 CuO 晶相。结合文献和我们的 TPR 结果, 我们认为 α 、 β 和 γ 峰均是 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 表面 CuO 物种的还原, δ 峰应是载体(Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂) 的还原; 我们把 α 还原峰归属为 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 表面高度分散的 CuO 物种的还原, β 峰归属为孤立 CuO 物种的还原, γ 峰为晶相 CuO 物种的还原。另外, 从图中还可看出曲线(4)的还原温度略低(α 和 β 峰对应的温度为 169 和 190 °C), 其它样品 α 和 β 峰对应的温度略高。

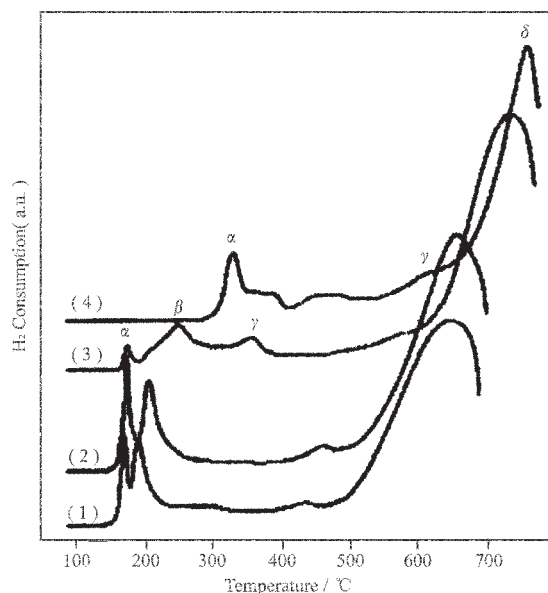


(1) 1%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ (2) 6%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂
(3) 9%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ (4) 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂
(5) 18%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂

图 14 不同负载量的 CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的 TPR 图

Fig.14 H₂-TPR profiles of CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ with different CuO loadings

图 15 是 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 经不同温度焙烧后的 TPR 图。从图中可清楚地看出, 随着焙烧温度的升高, TPR 还原峰的峰形发生了明显的变化, 焙烧温度在 750 °C 前, TPR 还原峰及还原峰的形状和正常焙烧温度基本相同(还原峰为 α 、 β 、 γ 和 δ), 但 750 °C 以后还原峰及还原峰的形状有了大的变化, 特别是 850 °C 焙烧的样品; 高温焙烧后的催化剂表面物种已改变, 这一点与高温焙烧后比表面积下降及图 6 的活性结果能较好地对应。



(1) 500 °C (2) 650 °C (3) 750 °C (4) 850 °C

图 15 不同温度焙烧的 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 的 TPR 图

Fig.15 Profiles of 12%CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ calcined at different temperature

3 结 论

(1) CuO/Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 催化剂对 NO+CO 反应表现出较好的活性, 反应温度 300 °C 时, NO 转化率达 93%; H₂ 气氛预处理后, 225 °C 时, NO 转化率达 100%。

(2) 孔结构数据显示 Sn_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 复合氧化物的比表面积和孔体积分别为 69 m²·g⁻¹ 和 0.15 cm³·g⁻¹, 孔径分布属微孔和介孔 (1~5 nm), 吸-脱附等温线属 BDDT 分类中的第 IV 类。

(3) XRD 结果显示, 当 CuO 负载量低于 9% 时, 没有检测到 CuO 的衍射峰; 而 CuO 负载量为 12% 时, 在 2 θ 35.5° 和 38.7° 处, 出现了不很明显的 CuO 衍射峰。

(4) FTIR 检测了 NO 和 CO 在催化剂表面的吸附, 发现 NO 以分子态形式吸附在 Cu²⁺ 和载体表面, 吸附过程中形成了 N₂O 和 NO₃⁻, CO 以分子态形式吸附在 Cu⁺、Cu⁰ 和载体表面, NO+CO 混合气在催化剂的表面吸附时, 选择性地遵循上述分子的吸附原理, 无 NO₃ 形成。

(5) TPR 实验显示催化剂在 TPR 过程中均出现了 4 个还原峰 (即 α 、 β 、 γ 和 δ), 其中 α 、 β 和 γ 峰是 CuO 物种的还原, δ 峰是载体的还原。

参考文献:

- [1] Teraoka Y, Harada T. *Chem. Letters*, **1993**, 773~776
- [2] Maunala T, Kintaichi Y. *Appl. Catal. B: Environmental*, **1998**, **15**(3):291~304
- [3] WEI Ji-Ying(尉继英), MA Jun(马 军), ZHU Yue-Xiang(朱月香), et al. *Fenzi Cuihua(Journal of Molecular Catalysis)*, **2001**, **15**(1):1~5
- [4] Kung M C, Park P W, Kim D W, et al. *J. Catal.*, **1999**, **181**(1): 1~5
- [5] Park P W, Kung H H, Kim D W, et al. *J. Catal.*, **1999**, **184**(2):440~454
- [6] Wollner A, Longe F. *Appl. Catal. A: General*, **1993**, **181**~202
- [7] Larsson P O, Anderson A. *J. Catal.*, **1996**, **163**(2):279~293
- [8] Jiang Xiaoyuan, Ding Guanghui, Lou Liping, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **218**:187~195
- [9] Lin Jun, Yu Jimmy C, Lo D, et al. *J. Catal.*, **1999**, **183**(2): 368~372
- [10] Zhang Zhaoliang, Ma Jun, Yang Xiyao. *J. Chem. Eng.*, **2003**, **95**:15~24
- [11] LIU Zhao-Qiong(刘赵穹), MA Jun(马 军), ZHANG Zhao-Liang(张昭良), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2002**, **18**(3):193~196
- [12] London J W, Bell A T. *J. Catal.*, **1973**, **31**:32~40
- [13] Fu Yilu, Lin Peiyan, Tian Yangchao. *J. Catal.*, **1991**, **132**: 85~91
- [14] TIAN Yang-Cha(田扬超), FU Yi-Lu(伏羲路), LIN Pei-Yan(林培炎). *Fenzi Cuihua(Journal of Molecular Catalysis)*, **1991**, **5**:325~332
- [15] TIAN Yang-Chao(田扬超), DUAN Yu-Hua(段玉华). *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese Journal of Chemical Physics)*, **1994**, **7**(3):248~253
- [16] Busca G, Lorenzelli V. *J. Catal.*, **1981**, **72**:303~313
- [17] TIAN Yang-Chao(田扬超), FU Yi-Lu(伏羲路), LIN Pei-Yan(林培炎). *Fenzi Cuihua(Journal of Molecular Catalysis)*, **1992**, **6**:403~410
- [18] Konstantin Hadjiivanov. *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, **135**, 331~337
- [19] Bueno P R, Leite E R, Bulhoes L O S. *J. European Ceramics Society*, **2003**, **23**:887~891
- [20] Lin R, Luo M f, Zhong Y J, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2003**, **255**(1):331~336
- [21] Cordoba G, Viniegra M, Fierro J L G, et al. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **138**(1):1~6