

Fe 柱撑海泡石负载 Cu 催化剂:结构特点及其 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 催化性质

叶 青* 闫立娜 霍飞飞 王海平 程水源 康天放
(北京工业大学环境与能源工程学院环境科学系,北京 100124)

摘要: 通过羟基铁离子柱撑将海泡石(Sep)改性成 Fe 柱撑海泡石(Fe-PILSEP),使用浸渍法(IM)将 Cu 负载在 Fe-PILSEP 上,制得不同铜含量的 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 催化剂。通过 X 射线衍射(XRD)、N₂-吸附/脱附、H₂-程序升温还原(TPR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等对样品进行表征,并测定其对丙烯选择性催化还原 NO 的催化活性。N₂-吸附/脱附和 TGA 结果表明,Fe-PILSEP 的比表面积和孔体积较海泡石原矿 Sep 极大地增加,热稳定性也明显优于 Sep。XRD 和 XPS 结果表明,在 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 催化剂上同时存在 Fe³⁺/Fe²⁺和 Cu²⁺/Cu⁺不同氧化态的氧化物,而且 Fe 与海泡石之间存在相互作用,Fe 和 Cu 之间存在电子迁移。H₂-TPR 结果表明, $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 催化剂上存在不同聚集状态的氧化铜物种。 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 催化剂的丙烯选择性催化还原 NO 的催化活性明显优于 Fe-PILSEP 催化剂,这可能与 Fe 和 Cu 的氧化还原性有关。 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 的催化活性与 Cu 负载量相关,其中 10Cu/Fe-PILSEP 催化剂显示出最高的活性,这与其高的比表面积、孔体积和氧化还原性能,及其具有更多有利于 HC-SCR 反应的孤立 Cu²⁺((Cu²⁺)_n)物种有关。

关键词: Fe 柱撑海泡石; Cu; C₃H₆ 选择性催化还原 NO

中图分类号: O643

文献标识码: A

文献标识码: 1001-4861(2012)01-0103-10

Cu-Supported on Fe-Pillared Sepiolite: Characterization and Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO by Propene

YE Qing* YAN Li-Na HUO Fei-Fei WANG Hai-Ping CHENG Shui-Yuan KANG Tian-Fang
(Department of Environmental Science, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing
University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Fe pillared sepiolite (Fe-PILSEP) was prepared by the intercalation of polymerization of iron hydroxyl ions with sepiolite and then calcining at 450 °C. Cu supported on Fe-PILSEP catalysts ($x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ ($x=5, 10, 15, 20\text{wt}\%$)) with different copper loadings were prepared by impregnation method. $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), N₂-sorption analysis, H₂-Temperature-programmed reduction (TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques and their catalytic performance for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by propene were also studied. The results of N₂-desorption/adsorption and TGA show that due to pillaring, there is a distinctively increase of Fe-PILSEP in surface area, pore volume and thermal stability. XRD and XPS results verify that Fe²⁺/Fe³⁺ and Cu⁺/Cu²⁺ are co-existed, respectively, over $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ catalyst and there is some strong interaction among Cu, Fe and sepiolite support. H₂-TPR results show that there are isolated Cu²⁺ and oxygenated clusters CuO species and the amount of latter increases with copper loading. The $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ samples display significant activity in the NO reduction with a maximum for a Cu content close to 10wt%. A decay of catalytic activity is observed with the increase of copper loading, due to the increase of oxygenated clusters CuO species.

Key words: Fe-pillared sepiolite; Cu; selective catalytic reduction of NO by C₃H₆

收稿日期:2011-04-27。收修改稿日期:2011-10-10。

国家自然科学基金(No.20777005),北京工业大学 2011 年基础研究基金;北京工业大学人才强教深化计划(No.PHR20107105)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:yeqing@bjut.edu.cn;Tel:10-67391659

0 前言

NO_x 是主要的大气污染物,它能够引起酸雨和光化学烟雾等严重的环境污染^[1]。 NO_x 主要来自于汽车尾气、电厂和化石燃料燃烧等,其中 50% 的 NO_x 来自于汽车尾气。目前有几种技术可以用于消除 NO_x ,其中最有效的是使用选择性催化还原 NO_x 技术(NO_x -SCR)。近年来,使用碳氢替代 NH_3 或尿素作为还原剂显得越来越重要,因为它们克服了 NH_3 或尿素作为还原剂的危险性和难以控制的特点。自从 1990 年, Iwamoto 等^[2]和 Held 等^[3]报道金属离子交换沸石对此类反应有效以来,已有大量相关的专利和文章报道,所用催化剂都是基于金属离子交换沸石。如: Cu-ZSM-5 ^[4]和 Fe-ZSM-5 ^[5]催化剂对此反应较有效。

柱撑层状粘土(PILCs)是一类二维铝硅酸盐类物质,通过离子交换引入各种较大无机羟基离子或有机离子进入粘土层间,高温加热后,层间物质转化成金属氧化物,它不仅能阻止层间的坍塌,而且具有比传统沸石更好的结构特点,如:孔结构丰富、热稳定性高和离子交换容量大等^[6]。基于这些特点,目前它们大量地用做催化剂和吸附剂^[7]。对于 SCR 反应来说,使用柱撑粘土作为载体,在选择性催化还原 NO 的过程中,它具有良好的抗 SO_2 能力^[8]和水热稳定性^[9]。Valverde 等^[10]最近报道, Ti 柱撑粘土负载 Cu 催化剂 Cu-Ti-PILCs 比 Cu-ZSM-5 催化剂显示出更好的丙烯选择性催化还原 NO 效果。虽然目前出现了大量关于 Ti、Al 和 Zr 等金属氧化物柱撑粘土的文献,但有关 Fe 柱撑粘土的合成及其应用很少,特别是关于 Fe 柱撑海泡石的研究更少。鉴于 Fe 柱撑粘土对 HC-SCR 的应用潜力^[11],本研究以制备的 Fe 柱撑海泡石为载体,通过浸渍法将 Cu 负载在 Fe 柱撑海泡石上制得 Cu/Fe-PILSEP 催化剂,研究催化剂的特点及其 HC-SCR 催化反应活性,以期获得催化剂结构与活性之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

纯化海泡石:将 1 g 海泡石原矿(湖南鸿雁海泡石有限责任公司)加入到 100 mL 去离子水中,搅拌 24 h、静置 30 min,形成悬浮液,随后取出悬浮液,并加入少许碳酸铵促沉,过滤,洗涤,80 °C 干燥 24 h,得纯化海泡石(记为 Sep)。经 X 射线荧光分析(XRF),海泡石主要组成(质量分数)为: SiO_2 , 65.3%; MgO ,

18.13%; CaO , 9.42%; Al_2O_3 , 6.76%; Fe_2O_3 , 0.26%; Na_2O , 0.13%(其它小于 0.1% 含量的元素没有计算)。

Fe 柱撑海泡石的制备:将 50 mL 以上纯化海泡石加入到 1.2 mol·L⁻¹ 盐酸溶液中,并保持 60 °C,搅拌 20 h,随后静置 1 h、过滤、洗涤直至检验不出氯离子(用 0.1 mol·L⁻¹ 的 AgNO_3 检验),80 °C 干燥 24 h, 350 °C 焙烧 2 h;在室温下,将 0.2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液滴入 0.1 mol·L⁻¹ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,静置老化 12 h;随后按金属浓度/粘土=5 mmol·g⁻¹ 比例加入到以上海泡石样品中,搅拌 24 h,抽滤、洗涤,60 °C 干燥,450 °C 煅烧 4 h,即得 Fe 柱撑海泡石,记为 Fe-PILSEP。

Fe 柱撑海泡石负载 Cu 催化剂的制备:取 2 g Fe-PILSEP 样品加入计算量浓度的硝酸铜溶液中,按常规浸渍法制备,120 °C 干燥 12 h,在空气中以 1 °C·min⁻¹ 的速率升温到 450 °C,并保持 4 h,记为 $x\text{Cu/Fe-PILSEP}$ ($x=5\text{wt}\%$, $10\text{wt}\%$, $15\text{wt}\%$, $20\text{wt}\%$)。

1.2 催化剂的表征

X 射线荧光元素分析(XRF):使用 Magix (PW2403)(荷兰 PANalytical 公司),X 光管-超尖锐陶瓷 X 射线管,仪器稳定性:RMS≤0.5%,使用功率:3 kW。

X 射线粉末衍射(XRD)分析:使用 Bruker-axs 公司 D8-ADVANCE 射线衍射仪,入射光源为 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射,入射波长为 0.1540 5 nm,管电压 50 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $2\theta=2^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 3.5 (°)·min⁻¹。

H_2 -TPR 在 Micromeritics AutoChem II 2920 仪器上进行,将 100 mg 样品放入 U 型石英管,在 300 °C 时,用氧气处理样品 1 h,然后降至室温,再切换为 5vol% H_2 -95vol% He 混合气(25 mL·min⁻¹),以 10 °C·min⁻¹ 的速率从室温升至 800 °C,热导检测,以标准 CuO (Aldrich, 99.995%)校正耗氢量。

N_2 -吸附/脱附曲线用 Micromeritics 公司的 ASAP 2010 测试仪在液氮温度下测得。测试前样品先于 200 °C, 0.1 Pa 条件下进行脱气处理,用 BET 法计算比表面积;用 BJH 法测定孔径分布。

X 射线光电子能谱(XPS)分析:使用 VG Scientific 公司的 Esca-Lab-220i 型 X 射线光电能谱仪,使用 $\text{Al K}\alpha$ 射线为激发源,电压 20 kV,电流 30 mA,基础真空为 3×10^{-7} Pa,样品以污染碳的 C1s 结合能(284.4 eV)作为内标校正样品的荷电效应。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的评价在常压固定床流动石英管反应器

(12 mm 内径)中进行,催化剂装填量为 800 mg(约 2.4 mL),并加入等体积的石英砂均匀混合。C₃H₆ 选择性催化还原 NO 反应气体组成为:0.9 mL·L⁻¹ C₃H₆, 10% O₂, 0.9 mL·L⁻¹ NO 和平衡气 He。进样气体是混合气体,在进反应器前先进行预热。空速(GHSV)为 15,000 h⁻¹,流速为 600 mL·min⁻¹。反应开始前,催化剂在 400 ℃的 He 气氛中(125 mL·min⁻¹)预处理 60 min。然后将温度降至 200 ℃,切换成反应气,从 200 ℃升温至 500 ℃测试活性。尾气 NO 和 NO₂ 由美国 CAI 公司生产的 600 CLD 化学发光 NO_x 气体分析仪分析。

NO 的转化率由以下公式计算:

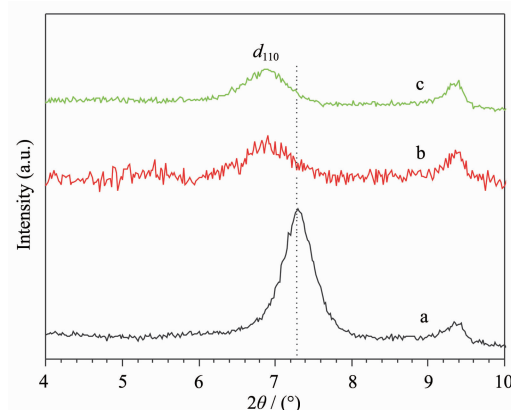
$$\text{NO 转化率} = (c_{\text{NO}}^{\text{in}} - c_{\text{NO}}^{\text{out}}) / c_{\text{NO}}^{\text{in}} \times 100\%$$

其中 $c_{\text{NO}}^{\text{in}}$ 和 $c_{\text{NO}}^{\text{out}}$ 分别表示反应管进口和出口的 NO 体积浓度(mL·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 催化剂结构特点

图 1 为原矿(Sep)、Fe 柱撑海泡石(Fe-PILSEP)及其负载 10wt%Cu(10 Cu/Fe-PILSEP)样品的低角度 XRD 图。结果表明,海泡石原矿 Sep(图 1a)在 $2\theta = 7.3^\circ$ 出现较强的衍射峰,对应海泡石(110)晶面衍射峰,根据 Bragg 方程计算,其晶面层间距 $d_{110} = 1.21$ nm。对于 Fe-PILSEP 样品来说(图 1b),其 110 面衍射峰为 6.9° ,比海泡石原矿减少了 0.4° , $d_{110} = 1.28$ nm,层间距比原矿增加了 0.07 nm($\Delta d_{110} = 0.07$ nm)。XRF 测定(表 1)表明,Fe 柱撑海泡石后,Fe-PILSEP 样品中 MgO、CaO 和 Na₂O 的含量,分别由原矿 Sep 的



a: Sep; b: Fe-pillared sepiolite (Fe-PILSEP); c: 10Cu/Fe-PILSEP

图 1 海泡石、Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 的低角度 XRD 图

Fig.1 Low angle XRD patterns for sepiolite, Fe-PILSEP and Cu/Fe-PILSEP

0.28、0.14 和 0.002 明显减少到 0.06、0.000 4 和 0.001,而 Fe₂O₃ 含量由原矿 Sep 的 0.005 (0.3wt% Fe₂O₃)明显增加到 0.17 (12.6wt% Fe₂O₃), (因 SiO₂ 在柱撑体系中为惰性,本研究以其它元素与 SiO₂ 物质的量的比值表示其含量)。即,Fe 柱撑过程,羟基铁离子将海泡石晶格中的 Ca²⁺、Mg²⁺和 Na⁺等离子部分置换出来,柱撑进入海泡石 110 层间。通过焙烧形成柱撑结构,增加海泡石的层间距。另外,从 XRD 衍射结果(图 1b)还可以看出,Fe 柱撑海泡石样品的 110 面衍射峰虽然比原矿稍有减弱,但其峰强并不弱,表明 Fe 柱撑后形成了较有序的铁氧化物柱撑结构^[12]。Fe-PILSEP 负载 Cu 后,Cu/Fe-PILSEP 样品的结构变化不大(图 1c)。

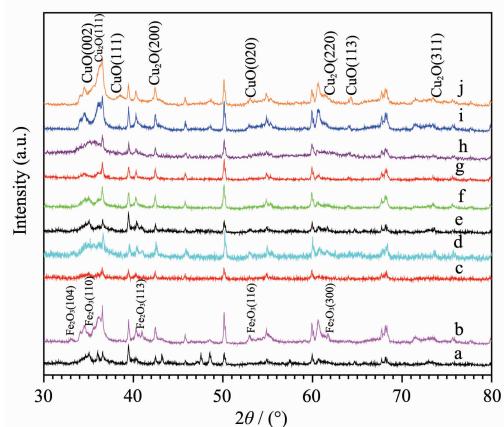
表 1 柱撑酸改性海泡石中主要物质含量表

Table 1 Main components of pillared acid-modified sepiolite

Compound Name	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	CuO
Sepiolite	1.00	0.28	0.10	0.005	0.002	0.14	—
Fe-PILSEP	1.00	0.06	0.09	0.17	0.001	0.0004	—
15Cu/Fe-PILSEP	1.00	0.06	0.09	0.17	—	0.0002	0.23

图 2 为 Sep、Fe-PILSEP 及其负载 Cu 和 Fe 样品 (Fe/Sep、Cu-Fe/Sep 和 x Cu/Fe-PILSEP ($x=5$ 、10、15 和 20wt% CuO)) 广角 XRD 图。为更好地与 Fe-PILSEP 和 x Cu/Fe-PILSEP 样品比较,Fe/Sep 和 Cu-Fe/Sep 样品中 Fe₂O₃ 含量与 Fe-PILSEP 相同(12.6wt% Fe₂O₃), Cu-Fe/Sep 中 CuO 含量为 10.0wt%。XRD 结果表明,Fe-PILSEP 及其负载铜样品(x Cu/Fe-PILSEP)与海泡石原矿相比,其主峰未发生明显变化,表明柱撑和负

载后,样品保持海泡石原矿晶型结构^[13]。另外,Fe-PILSEP 和 x Cu/Fe-PILSEP 样品的 XRD 图未出现任何氧化铁物种衍射峰。但 XRF 测定表明 Fe-PILSEP 和 15Cu/Fe-PILSEP 样品铁含量约为 12.6wt% 左右。而 Fe/Sep 和 Cu-Fe/Sep 样品在 $2\theta = 33.2^\circ$ 、 35.5° 、 41° 、 53° 和 61.7° 处分别出现了对应 α -Fe₂O₃ (104)、(110)、(113)、(116) 和 (300) 晶面的特征峰,表明浸渍法负载 Fe 样品具有较大 Fe₂O₃ 颗粒,而 Fe 柱撑海泡石中



a: Sep; b: Fe/Sep; c: Fe-PILSEP; d: Cu-Fe/Sep (fresh); e: Cu-Fe/Sep (used) and $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ with f: $x=5$ (fresh); g: $x=5$ (used); h: $x=10$; i: $x=15$; j: $x=20$ wt%

图2 海泡石、Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 海泡石 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for sepiolite, Fe-PILSEP and Cu/Fe-PILSEP

Fe_2O_3 高度分散在海泡石中, 这进一步表明 Fe 柱撑进入海泡石层间。

另外, 进一步分析 XRD 结果表明, $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 样品(图 2f~2j)在 36.4° 、 42.3° 、 61.5° 和 73.5° 处分别出现了较明显的对应 Cu_2O (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面(PDF No.05-667)特征峰, 在 $2\theta=35.5^\circ$ 、 38.7° 、 53° 和 64.3° 处分别出现了对应 CuO (002)、(111)、(020) 和 (113) 晶面弱的 CuO 特征衍射峰(PDF No.45-0937), 并且随铜含量增加, Cu_2O 和 CuO 峰增强。以上结果表明, $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 样品表面存在 +1 氧化态 Cu_2O 和 +2 氧化态 CuO , 即存在 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 氧化还原对。对于 Cu-Fe/Sep 样品(图 2d), 其表面也存在 CuO 和 Cu_2O 相, 但其峰型明显高于相同 Cu 含量的 $10\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 样品, 表明在其载体表面存在较大的 CuO 和 Cu_2O 颗粒。图 2e 和图 2g 分别为 Cu-Fe/Sep 和 $5\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 样品反应后的 XRD 结果, 与反应前样品相比, 此两样品反应前后 XRD 结果变化不大。

2.2 Fe-PILSEP 的热稳定性

图 3 为海泡石原矿 Sep 和 Fe-PILSEP 前躯体的热重曲线。结果表明, Sep 在 60、220、429 和 900°C 出现 4 个失重峰, 分别对应失去表面吸附和沸石水、部分配位水、全部配位水和硅镁层的羟基(OH)脱水。其中 429°C 配位水脱除导致孔道结构破坏, 900°C 羟基脱水导致结构破坏, 海泡石转化为顽(火)辉石^[14]。Fe-PILSEP 前躯体的热重曲线与 Sep 有较大差

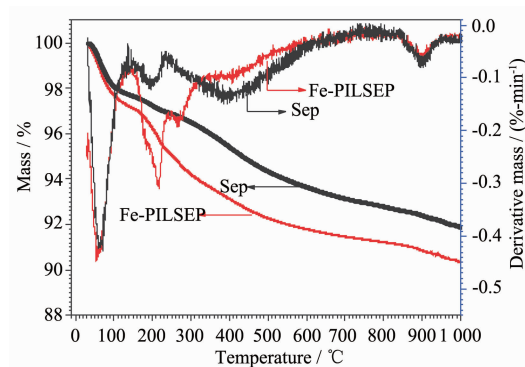


图3 Sep 和 Fe-PILSEP 的 TGA-DTG 图

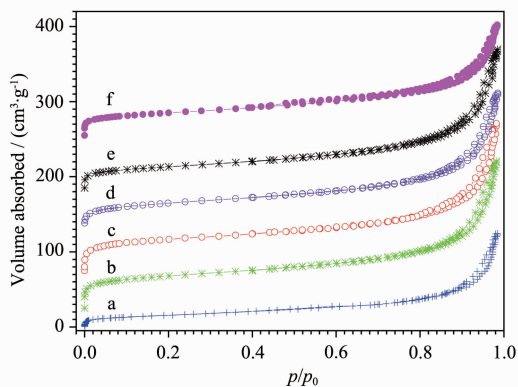
Fig.3 TGA-DTG curves of Sep and Fe-PILSEP

别, 其第一峰出现在 60°C , 峰形大小与 Sep 相似, 对应失去表面吸附和沸石水; 第二峰出现在 $150\sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 峰面积明显大于 Sep, 这归因于聚合羟基铁离子脱除羟基形成铁氧化物, 这与 Teresa 等^[15]和 Letaief 等^[16]研究 Fe 柱撑其它粘土的结果一致; Fe-PILSEP 在 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 之间出现的第三峰, 对应失去配位水, 导致孔道坍塌, 其峰面积小于 Sep, 表明 Fe 柱撑孔道能提高海泡石的热稳定性。

2.3 Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 催化剂织构特点

图 4 为 Sep、Fe-PILSEP 和 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 样品的吸附/脱附曲线。Sep 样品的 N_2 -吸附/脱附曲线吸附量较小, 其吸附曲线属于 II 型, 是多孔介质多层吸附的典型曲线, 其滞后环属于 H_3 型, 表明孔隙形状近似于薄层状平行板堆积构成的狭缝敞开孔^[17], 这与 Alvarez 等^[18]测定海泡石结果一致。

Fe-PILSEP 样品的 N_2 -吸附/脱附曲线较 Sep 发



a: Sep; b: Fe-PILSEP and $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ with c: $x=5$; d: $x=10$; e: $x=15$; f: $x=20$ wt%

图4 海泡石、Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 的 N_2 吸附-脱附曲线图

Fig.4 N_2 -desorption/adsorption profiles of sepiolite, Fe-PILSEP and Cu/Fe-PILSEP

生了明显地改变,其低压($p/p_0 < 0.3$)吸附量明显高于 Sep, 为典型的 I 型, 说明材料中存在大量微孔 (< 2 nm); 在较高压力($p/p_0 > 0.8$)时, 曲线为典型的 IV 型, 表明存在介孔(2~50 nm), 其迟滞环为 IUPAC 分类的 H₃ 形, 具有狭缝形孔状结构 (Slit-like Pore)。xCu/Fe-PILSEP 样品的 N₂-吸附/脱附曲线与 Fe-PILSEP 样品相似, 但吸附量较 Fe-PILSEP 稍小。

表2 为通过以上 N₂ 吸附/脱附曲线的脱附支计算的各样品的比表面积及孔容结果。结果表明, Fe 柱

撑极大地增加了海泡石原矿的比表面积和孔体积, Fe-PILSEP 样品的比表面积为 $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比原矿 $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加将近 3 倍, 其总孔体积和微孔体积分别为 $0.2886 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.0235 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而原矿 Sep 微孔体积几乎为零, 表明柱撑后形成大量孔系结构。负载铜后, 比表面积和孔体积减小, 随着铜含量的增加, 其比表面积和孔体积明显减少, 这可能由于随着铜负载量增加 CuO 易发生烧结, 进入载体孔道的 CuO 易堵塞孔道, 使催化剂的比表面积和孔体积下降。

表 2 柱撑酸改性海泡石比表面积及孔容

Table 2 Specific surface area of pillared acid-modified sepiolite

Sample	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Micropore surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Micropore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Sep	58	0.2046	—	—
Fe-PILSEP	157	0.2886	52.4	0.0235
5Cu/Fe-PILSEP	143	0.2863	44.8	0.01902
10Cu/Fe-PILSEP	139	0.2629	38.1	0.01632
15Cu/Fe-PILSEP	97	0.2514	37.2	0.0086
20Cu/Fe-PILSEP	89	0.1871	28.0	0.01175

参照人们对 Fe 柱撑其它粘土的研究, 及本研究中, Fe 柱撑使样品层间离子含量的变化及层间距、孔体积和比表面积明显增加等结果, 可以认为铁离子在柱化液中的水解和聚合过程如图 5 所示, Fe³⁺ 在溶液中首先水解产生羟基铁离子柱化液, 在溶液中柱化液与海泡石的可交换离子进行交换进入海泡石 110 层间, 通过焙烧形成氧化 Fe 柱撑。

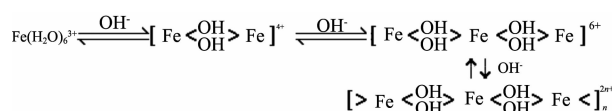


图 5 铁在柱化液中的水解-聚合过程中的形态转化模式

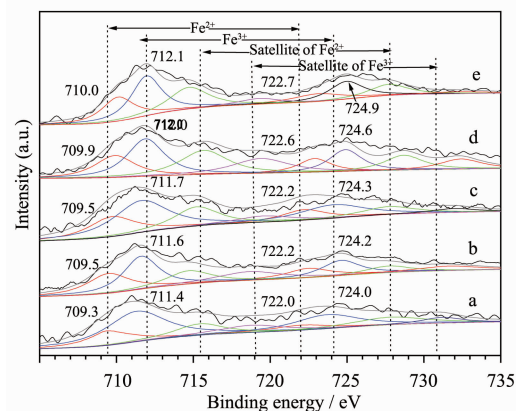
Fig.5 Schematic model of hydrolysis and polymerized products of Fe(III) salts

2.4 Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 表面 Cu 和 Fe 的氧化态

Cu 和 Fe 的价态对 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 反应有一定影响, 为此本研究使用 XPS 技术测定了 Fe/Sep、Fe-PILSEP 及其负载 Cu 样品中 Fe 和 Cu 的氧化态。图 6 为 Fe/Sep、Cu-Fe/Sep、Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 样品的 Fe2p XPS 谱图。通过分峰, Fe/Sep (图 6a) 在 709.3、722.0 和 711.4、724.0 eV 出现 4 个主峰, 715.4 和 727.8 eV 出现 2 个伴峰, 根据文献^[9], 前两峰应归属于 Fe²⁺ 的 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 的结合能,

伴峰的出现进一步证实了 Fe²⁺ 的存在, 后两峰分别对应 Fe³⁺ 的 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 的结合能, 表明在 Fe/Sep 样品中同时存在 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 两种氧化态, 即: Fe³⁺/Fe²⁺。Fe-PILSEP 样品(图 6b) 同样也出现 4 个主峰和两个伴峰, 表明在 Fe-PILSEP 中也同时存在 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 两种氧化态, 但其 Fe2p 峰位置较 Fe/Sep 中 Fe2p 的结合能正位移约 0.2 eV, 表明 Fe-PILSEP 样品中 Fe 与海泡石之间具有较强的相互作用。

对于负载 Cu 样品 Cu-Fe/Sep、5Cu/Fe-PILSEP



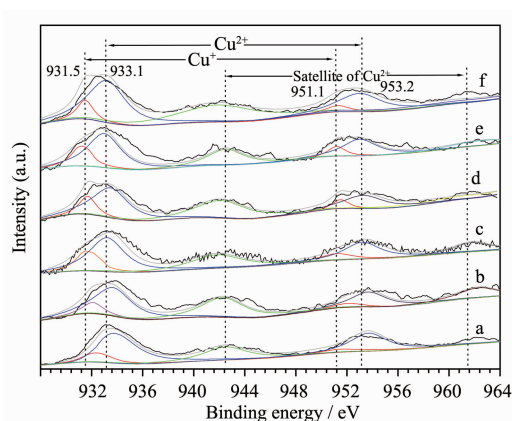
a: Fe/Sep; b: Fe-PILSEP; c: Cu-Fe/Sep; d: 5Cu/Fe-PILSEP; e: 15Cu/Fe-PILSEP

图 6 Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 的 Fe2p XPS 谱图

Fig.6 Fe2p XPS spectra of Fe-PILSEP and Cu/Fe-PILSEP

和 15Cu/Fe-PILSEP 来说,同样也出现了对应 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 中 4 个主峰和 2 个伴峰。Cu-Fe/Sep 样品中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 结合能比载体 Fe/Sep 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 结合能 (709.3 和 711.4 eV) 增加了 0.20~0.30 eV。对于 Fe 柱撑海泡石负载 Cu 样品(5Cu/Fe-PILSEP 和 15Cu/Fe-PILSEP),其 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 结合能比载体 Fe-PILSEP 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 结合能 (709.5 和 711.6 eV) 分别增加了 0.40 和 0.50 eV,以上结果表明,负载铜后,Cu-Fe/Sep 和 Cu/Fe-PILSEP 样品中 Fe 电子密度皆较载体有所减少,从结合能看,Cu/Fe-PILSEP 中 $\text{Fe}2p$ 结合能比 Cu-Fe/Sep 中 $\text{Fe}2p$ 结合能较载体位移更多,即,Cu/Fe-PILSEP 中 Fe 的电子密度减少更多。

图 7 为 Cu/Sep、Cu-Fe/Sep、5Cu/Fe-PILSEP 和 15Cu/Fe-PILSEP 样品中 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱图。通过分峰,它们分别在 931.5~932.4 eV、950.5~951.4 eV 和 933.1~933.7 eV、952.1~952.7 eV 附近出现 4 个峰,另在 942.5 eV 附近处都出现一肩峰(Shake-up),根据文献^[9],前两峰对应 Cu^+ 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 结合能,后两峰对应 Cu^{2+} 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 的结合能,肩峰的出现,进一步证明样品中存在 Cu^{2+} ,即,以上样品中同时存在 Cu^+ 和 Cu^{2+} 两种形式铜离子,这与 XRD 结果一致。另外,Cu/Fe-PILSEP 和 Cu-Fe/Sep 样品中 $\text{Cu}2p$ 结合能,与 Cu/Sep 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能($\text{Cu}^+=932.4$ eV 和 $\text{Cu}^{2+}=933.7$ eV)相比,分别负位移约 0.7~0.9 和 0.4 左右,表明 Cu/Fe-PILSEP 和 Cu-Fe/Sep 样品中 Cu 电子密度增大。从结合能数据可以看出,Cu/Fe-PILSEP 样品中 $\text{Cu}2p$ 结合能位移幅度大于 Cu-Fe/Sep 样品,表明 Cu/Fe-PILSEP 中 Cu 的电子密度增加较多。前面测定 Cu/Fe-PILSEP 和 Cu-Fe/Sep 中 $\text{Fe}2p$ 的 XPS 结合能表明,Fe 的电子密度在减少,综



a: Cu/Sep; b: Cu-Fe/Sep (fresh); c: Cu-Fe/Sep (used); d: 5Cu/Fe-PILSEP (fresh); e: 5Cu/Fe-PILSEP (used); f: 15Cu/Fe-PILSEP

图 7 Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 的 $\text{Cu}2p$ XPS 谱图
Fig.7 $\text{Cu}2p$ XPS spectra of Fe-PILSEP and Cu/Fe-PILSEP

合 Cu 和 Fe 的 XPS 结果,可以看出 Cu/Fe-PILSEP 和 Cu-Fe/Sep 样品中存在 Fe 的电子向 Cu 迁移过程,即 Fe 和 Cu 之间存在相互作用,而且从位移大小可以看出,Cu/Fe-PILSEP 中 Cu 和 Fe 位移幅度比 Cu-Fe/Sep 中的更大,即它们相互作用更强。对于粘土负载金属之间的电子迁移和相互作用这点,与 Li 等^[20]研究结果一致,他们在研究 Fe 柱撑蒙脱土负载 Au 样品时,也发现 Fe 和 Au 之间存在电子的迁移和相互作用,文献^[21-22]认为这是氧化物的相互作用引起非定域的 d 电子在氧化物之间转移,导致 d 电子能带发生位移。另外,图 7c 和 7e 分别为 Cu-Fe/Sep 和 5Cu/Fe-PILSEP 样品反应后的 $\text{Cu}2p$ XPS 谱图。结果表明,Cu-Fe/Sep 和 5Cu/Fe-PILSEP 样品反应后 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能与比反应前的结合能分别负位移约 0.3~0.4 左右,而且 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 离子比例反应后比反应前样品略有增加(表 3),表明 Cu-Fe/Sep 和 5Cu/Fe-

表 3 Cu 基催化剂表面 $\text{Cu}2p$ 和 $\text{Fe}2p$ 结合能及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 物质的量的比

Table 3 Binding energies of surface elements and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ molar ratios of the Cu-based catalysts

Sample	$\text{Fe}2p$ / eV		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}2p$ / eV		$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$
	Fe^{2+}	Fe^{3+}		Cu^+	Cu^{2+}	
Fe/Sep	709.3	711.4	0.40	—	—	—
Cu/Sep	—	—	—	932.4	933.7	0.39
Fe-PILSEP	709.5	711.6	0.59	—	—	—
Cu-Fe/Sep(fresh)	709.5	711.7	0.55	932.0	933.5	0.35
Cu-Fe/Sep(used)	—	—	—	931.8	933.2	0.39
5Cu/Fe-PILSEP(fresh)	709.9	712.0	0.56	931.7	933.4	0.35
5Cu/Fe-PILSEP(used)	—	—	—	931.4	933.0	0.40
15Cu/Fe-PILSEP	710.0	712.1	0.52	931.5	933.1	0.36

PILSEP 样品过程反应中,部分 Cu²⁺ 离子被还原成 Cu⁺。

2.5 Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 的还原性能

对于负载型催化剂,通过对其 H₂-TPR 还原峰的研究,可以分析金属氧化物在载体上的分布及与载体的相互关系。图 8 为 Fe/Sep 和 Fe-PILSEP 样品的 H₂-TPR 结果。图 8a 表明,Fe/Sep 出现 3 个还原峰。Chen 等^[23]使用 XRD 和 Mossbauer 技术研究了负载 Fe₂O₃ 的 TPR 还原过程认为,认为负载 Fe₂O₃ 的还原过程分三步:Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe。结合其它文献结果^[24-25],图 8a 中 Fe/Sep 样品的 3 个 TPR 还原峰:337 °C 为 Fe₂O₃→Fe₃O₄ 还原,411 °C 为 Fe₃O₄→FeO 还原,485 °C 为 FeO→Fe 还原。与 Fe/Sep 样品相比,Fe-PILSEP 还原峰的位置及其峰形明显不同,其在 387、632 和 825 °C 处出现 3 个 H₂-TPR 还原峰,峰位明显高于 Fe/Sep 的还原峰,峰形更宽,表明相对 Fe/Sep 来说,Fe-PILSEP 的还原是一个慢过程,即,Fe-PILSEP 中的 Fe₂O₃ 更难还原,这也进一步证实了 Fe 柱撑进入海泡石层间^[26],使 H₂ 更难接近铁氧化物,另一方面,柱撑 Fe₂O₃ 与海泡石之间存在强的相互作用(XPS 结果)使之难被还原。

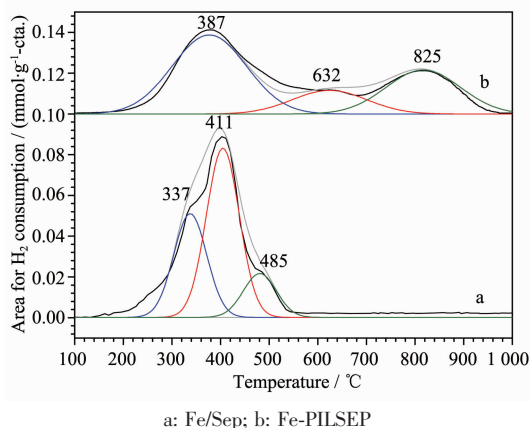
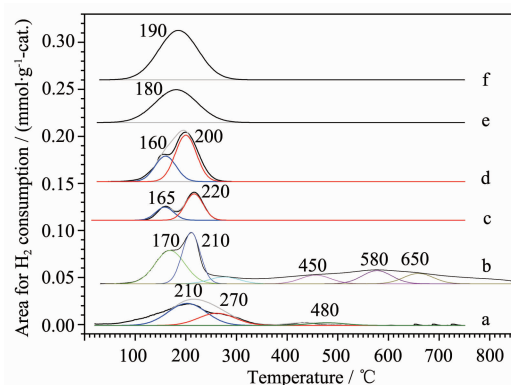


图 8 Fe/Sep 和 Fe-PILSEP 的 H₂-TPR 图

Fig.8 H₂-TPR profiles for Fe/Sep and Fe-PILSEP

图 9 为 Cu/Sep、Cu-Fe/Sep 和 xCu/Fe-PILSEP 样品的 H₂-TPR 结果。对于负载型铜催化剂,使用 H₂-TPR 技术可以区别催化剂上存在的不同形态的氧化铜^[27],Delahay 等^[28]认为具有离子交换性能载体负载铜主要以两种形式存在:聚集氧化铜(oxygenated clusters CuO),简称(CuO)_c和孤立铜离子(isolated Cu²⁺-ions),简称(Cu²⁺)_i。在 TPR 还原过程中,(CuO)_c的还原峰温度较低,对应:(CuO)_c→Cu⁰,(Cu²⁺)_i还原温度较高,对应:Cu²⁺→Cu⁰或 Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰。Cu/Sep(图 9a)



a: Cu/Sep; b: Cu-Fe/Sep and xCu/Fe-PILSEP with c: x=5, d: x=10, e: x=15, f: x=20 wt%

图 9 Cu/Sep 和 xCu/Fe-PILSEP 的 H₂-TPR 图

Fig.9 H₂-TPR profiles for Cu/Sep and xCu/Fe-PILSEP

样品出现 3 个还原峰,低温峰 210 °C 应为 (CuO)_c 的还原:(CuO)_c→Cu⁰,270 °C 和 480 °C 应为 (Cu²⁺)_i 的还原:Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰。Cu-Fe/Sep 样品(图 9b)存在氧化铜和氧化铁的还原峰,350 °C 峰之前的 170 和 210~280 °C 分别对应(CuO)_c、((CuO)_c→Cu⁰)和(Cu²⁺)_i(Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰)的还原;350 °C 之后 450 °C 和 580~650 °C 还原峰分别对应 Fe₂O₃ (Fe₂O₃→Fe₃O₄) 和 Fe₃O₄ (Fe₃O₄→FeO→Fe⁰)的还原。

对于 xCu/Fe-PILSEP 样品(图 9c-9f),其氧化铁还原峰明显高于氧化铜,而且还原峰温较高(>500 °C),峰强较小,峰形明显宽化,表明 Fe-PILSEP 负载 Cu 后明显阻止了 Fe 的还原,这可能是由于铜覆盖了部分柱撑铁及 Cu 和柱撑 Fe 之间相互作用较强(XPS 结果),使 H₂ 难以接近 Fe 和还原。为了消除 Fe 还原的干扰,在保证无误差的情况下,本研究从 TPR 峰中去除这些峰,即 xCu/Fe-PILSEP 的 H₂-TPR 图只显示 CuO 的还原峰。当 xCu/Fe-PILSEP 催化剂中 Cu 含量较低时(x≤10wt%),xCu/Fe-PILSEP(x≤10wt%)样品在 170~180 °C 和 200~250 °C 分别出现了对应(CuO)_c 和(Cu²⁺)_i 还原的还原峰;当 x>10wt%时,xCu/Fe-PILSEP (x>10wt%) 样品只在 200 °C 左右出现 (CuO)_c 还原峰,未出现(Cu²⁺)_i 的还原峰,而且(CuO)_c 峰面积和峰强随 Cu 含量增加明显增加(表 4),即,随 Cu 负载量的增加,xCu/Fe-PILSEP 的 (CuO)_c 量在增加,而 (Cu²⁺)_i 量在减少,直至 xCu/Fe-PILSEP(x>10wt%)消失。另一方面,与未柱撑 Cu/Sep 和 Cu-Fe/Sep 样品相比,xCu/Fe-PILSEP(x≤10wt%)的 CuO 还原峰明显向低温方向移动,还原峰也变窄,(CuO)_c/(Cu²⁺)_i 的比例降低(表 4),表明孤立铜离子(Cu²⁺)_i 较

表 4 Cu 基催化剂的 H_2 -TPR 还原特征
Table 4 H_2 -TPR results of Cu-based catalysts

Sample	Temperature / °C			Hydrogen consumed / (mmol·g ⁻¹ _{cat})			(CuO) _c /(Cu ²⁺) _i
	Peak1	Peak2	Peak3	Peak1	Peak2	Peak3	
Fe/Sep	337	411	485	0.559	0.901	0.248	—
Fe-PILSEP	387	632	825	0.866	0.260	0.413	—
Cu/Sep	210	270	480	0.193	0.077	0.028	2.50
Cu-Fe/Sep	170	210	280	0.168	0.090	0.016	1.87
5Cu/Fe-PILSEP	165	220	—	0.057	0.096	—	0.59
10Cu/Fe-PILSEP	160	200	—	0.109	0.178	—	0.61
15Cu/Fe-PILSEP	180	—	—	0.435	—	—	∞
20Cu/Fe-PILSEP	190	—	—	0.607	—	—	∞

多, x Cu/Fe-PILSEP 中的 CuO 更易还原, 这可能是由于氧化铁和氧化铜的相互作用, 使 Fe 的电子较易转移至 Cu(XPS 结果), 增强了铜活化 H_2 的能力^[29], 从而促进 CuO 的还原, 使还原峰温度向低温方向移动, 即 Fe 柱撑明显促进 CuO 的还原。

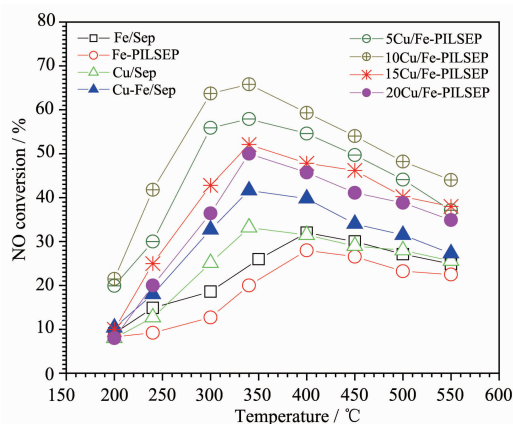
2.6 x Cu/Fe-PILSEP 催化剂上 C_3H_6 选择性催化还原 NO 活性

图 10 为 Sep 及 Fe-PILSEP 负载 Cu 和 Fe 催化剂上, 丙烯选择性催化还原 NO 活性结果。由图可见, 所有催化剂的活性随温度变化趋势相似, 即, 随温度升高, 活性增大, 在 300~400 °C 之间, 样品活性达到最大值, 随后随温度升高活性降低。根据 Yang 等^[30]的研究, NO 转化率随温度升高而降低, 不是催化剂的失活, 而是由于随温度升高, 碳氢化合物发生氧化燃烧, 使得反应体系中碳氢氧化物减少, 即还原

物种减少, 进而 NO 转化率降低。

对于 Fe-PILSEP 催化剂, 其 NO 的转化率不高, $T_{max}=400$ °C 时(T_{max} 为达到最高 NO 转化率时的温度), NO 的转化率约为 28%, Fe/Sep 的催化活性 (32%) 略高于 Fe-PILSEP。这可能是由于 Fe/Sep 比 Fe-PILSEP 具有更高的氧化还原性(TPR 结果)。加入铜后, Cu-Fe/Sep 和 x Cu/Fe-PILSEP 活性明显增加(NO 转化率增加和 T_{max} 明显降低), 转化温度区域更宽, 表明负载铜在催化反应中具有显著的作用。这可能是由于 Cu^{2+}/Cu^+ 氧化还原过程比 Fe^{3+}/Fe^{2+} 氧化还原过程更容易发生, 这点从以上 H_2 -TPR 的结果可以看出, Cu/Fe-Sep 和 x Cu/Fe-PILSEP 上氧化铜的还原温度明显低于 Fe-Sep 和 Fe-PILSEP 铁氧化物的还原温度。

另外, x Cu/Fe-PILSEP 样品的活性明显优于 Cu/Fe-Sep 样品, 这可能是由于 x Cu/Fe-PILSEP 中 Cu 和 Fe 的相互作用明显强于 Cu/Fe-Sep, 使其 Cu 更易还原。对于 x Cu/Fe-PILSEP 催化剂, 随着铜负载量的增加, 活性明显提高, 当铜负载量增加到 $x=10$ wt% 时, 其 $T_{max}=300$ °C, NO 转化率达最高, 为 65.8%, 而且温度区域更宽, 当铜负载量继续进一步增加, T_{max} 增大, NO 的最高转化率降低, 催化活性下降, 当 $x=20$ wt% 时, 并没有显示出对 NO 更高的转化率。这可能与催化剂表面结构和氧化铜的存在状态有关, 随着 Cu 负载量的增加, 催化剂的比表面积和孔体积在减少。另外, TPR 结果(图 9)表明, 随着 Cu 负载量的增加, 聚集氧化铜(CuO)_c 增加, 孤立铜离子(Cu^{2+})_i 减少, 当 $x>10$ wt% 时, x Cu/Fe-PILSEP 中的 (Cu^{2+})_i 消失, (CuO)_c 进一步增大, 即, 对于 x Cu/Fe-PILSEP 催化剂来说, 随 Cu 负载量增加, 其表面的 (CuO)_c 物种增加。Dorad 等^[31]和 Valverde 等^[10]认为 C_3H_6 催化还原 NO 的机理如图 11 所示:



Reaction condition: NO: 0.9 mL·L⁻¹, C_3H_6 : 0.9 mL·L⁻¹, O₂: 10 vol% and SV=15 000 h⁻¹

图 10 Fe-PILSEP 和 Cu/Fe-PILSEP 的 NO-SCR 催化性能

Fig.10 Catalytic performance of Fe-PILSEP and Cu/Fe-PILSEP

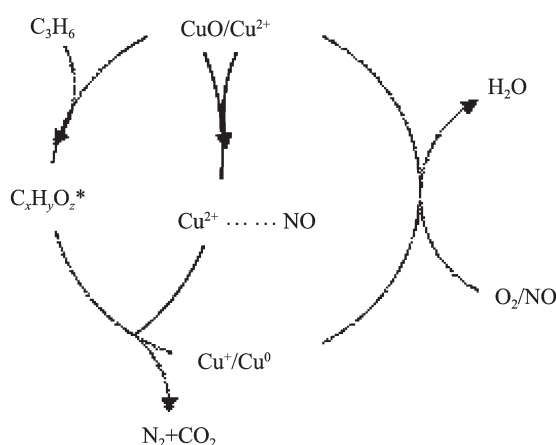


图 11 铜基催化剂上 SCR 反应催化循环

Fig.11 Catalytic cycle for the SCR reaction over Cu-based catalysts

C₃H₆ 在 CuO 上,首先形成中间物种 C_xH_yO_z^{*},NO 吸附在 Cu²⁺活性位上形成吸附态 NO^{*}...Cu²⁺,在催化剂表面上,C_xH_yO_z^{*} 与 NO^{*}...Cu²⁺ 进行反应,形成中间产物(有机亚硝酸盐和有机硝基复合物),Cu²⁺被还原成 Cu⁺或 Cu⁰,中间产物分解后生成最终产物 N₂ 和 CO₂,同时 Cu⁺或 Cu⁰ 又被反应中的 NO 和 O₂ 氧化成 Cu²⁺,如此完成了一个催化循环。其中(CuO)_c 有利于 C₃H₆ 完全氧化生成 CO₂ 和 H₂O,降低 C₃H₆ 还原物种,抑制 NO 的还原,从而降低 NO 的转化率^[10],即,大量的 (CuO)_c 存在有利于 C₃H₆ 完全氧化成 CO₂ 和 H₂O,消耗还原物种 C₃H₆,不利于 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 反应,所以当 $x > 10\text{wt}\%$ 时,虽然 Cu 负载量在增加,但是促进 C₃H₆ 完全氧化反应的活性位在增加,C₃H₆ 选择性催化还原 NO 的活性中心在减少,所以随 Cu 含量增加,C₃H₆ 选择性催化还原 NO 的活性仍然下降。

考虑到催化剂的实际应用,本研究进一步考察了催化剂的稳定性。图 12 为 Cu-Fe/Sep 和 Cu-Fe/PILSEP 样品在其最佳反应温度 350 °C 时,其催化活性随时间变化的结果。可以看出其 NO 的转化率在所研究的时间范围内保持不变,表明 Cu-Fe/Sep 和 Cu-Fe/PILSEP 两催化剂在此反应条件下保持较好的催化稳定性,而且 Cu²⁺和 Cu⁺之间保持稳定的氧化还原循环。

另外,本研究 Cu/Fe-PILSEP 催化剂与文献高比表面积 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Cu 和铝钨柱撑蒙脱石催化剂相比,其活性略优于文献报道催化剂,如:贺鸿等^[32] 在比较 Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 C₃H₆ 选择性催化还原 NO 时,使用高比表面积的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(250 m²·g⁻¹)为载体,研究表明 Ag 负载型催化剂 Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性较高,而 Cu 负载型催化剂 Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最高 NO 转化率为 40%(350 °C)。林绮纯等^[33] 在研究高比表面积铝钨柱撑蒙脱石负载 Cu 催化剂 Al-Ce-PILA(161 m²·g⁻¹)时,其 NO 转化率在 350 °C 最大值为 56%,700 °C 时下降至 22%。

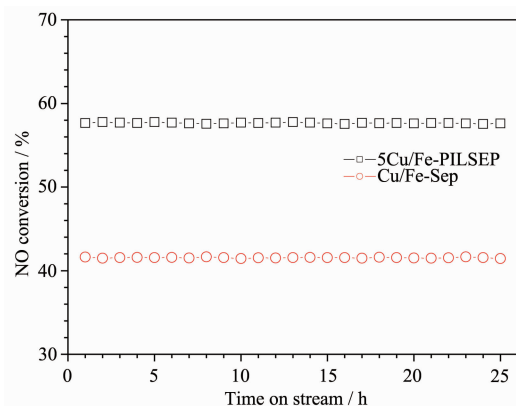


图 12 Cu-Fe/Sep 和 Cu-Fe/PILSEP 催化剂对 SCR 反应的稳定性

Fig.12 Stability of Cu-Fe/Sep and Cu-Fe/PILSEP catalysts for SCR reaction

3 结 论

(1) XRD 和 N₂-吸附/脱附研究表明,Fe 柱撑海泡石样品 Fe-PILSEP 中 Fe 已经柱撑进入海泡石原矿中,与原矿相比,Fe-PILSEP 层间距有明显增加,比表面积和孔体积都极大地增加,可以作为很好的载体;

(2) XRD、XPS 结果表明,Cu/Fe-PILSEP 表面存在 Cu²⁺/Cu⁺和 Fe³⁺/Fe²⁺氧化还原对,Cu、Fe 和海泡石载体之间存在强的相互作用,而且存在 Fe 电子迁移至 Cu;

(3) TPR 结果表明,在 Cu/Fe-PILSEP 表面存在聚集氧化铜(CuO)_c 和孤立铜离子(Cu²⁺)_i,随 Cu 负载量的增加,(CuO)_c 量增加,(Cu²⁺)_i 量在减少,直至 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}(x > 10\text{wt}\%)(\text{Cu}^{2+})_i$ 消失;

(4) Cu/Fe-PILSEP 催化剂活性明显优于 Fe-PILSEP,对于 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 催化剂来说,Cu 含量明显影响催化活性。聚集(CuO)_c 和孤立(Cu²⁺)_i 存在明显影响 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 催化剂的 NO-SCR 反应活性,当 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 中同时存在(CuO)_c 和 (Cu²⁺)_i 时,有利于 NO-SCR 反应,(CuO)_c 量进一步增加直至全部为(CuO)_c,活性明显下降。对于 $x\text{Cu}/\text{Fe-PILSEP}$ 催化剂来说,当铜负载量 $x = 10\text{wt}\%$ 时,其活性最高。

Cu/Fe-PILSEP 催化剂在本研究的条件下具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Zhao Y, Duan L, Larssen T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**(6):1815-1820
- [2] Iwamoto M, Yahiro H, Yuu Y, et al. *Shokubai*, **1990**,**32**:430-438
- [3] Held W, König A, Richter T, et al. *SAE Paper*, 900496, **1990**.
- [4] Iwamoto M, Yahiro H, Torikai Y, et al. *Chem. Lett.*, **1990**, **19**:1967-1970
- [5] van den Brink R W, Booneveld S, Pels J R, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**,**32**(1/2):73-81
- [6] Chae H J, Nam I S, Hong S B, et al. *Catal. Today*, **2001**,**68** (1/2/3):31-40
- [7] Yang R T, Cheng L S. *Access in Nanoporous Materials*, **2002**,**2**:73-93
- [8] Yang R T, Cichanowicz J E. *US Patent*, 5415850.1995-05-16
- [9] Cheng S. *Catal. Today*, **1990**,**49**(1/2/3):303-312
- [10] Valverde J L, Dorado F, Sanchez I, et al. *Interf. Appl. Environ. Eng.*, Keane M A Ed., New York: Marcel Dekker Publishers, **2003**.39-54
- [11] Chen J P, Hausladen M C, Yang R T. *J. Catal.*, **1995**,**151** (1):135-146
- [12] Pálincó I, Kiricsi I, Hannus I. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1998**,**64**(2):317-323
- [13] Turhan Y, Turan P, Alkan M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**,**47**(6):1883-1895
- [14] Valentín J L, López-Manchado M A, Rodríguez A, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2007**,**36**(4):245-255
- [15] Bandosz T J, Cheng K L. *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**,**191** (2):456-463
- [16] Letaïef S, Casal B, Aranda P, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2003**, **22**(6):263-277
- [17] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**:603-619
- [18] Fernández A, Lvarez T. *Bol. Soc. Espan. Ceram.*, **1970**,**94**: 377-394
- [19] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Praine: Perkin Elmer, **1978**.
- [20] LI Chang-Yan(李常艳), SHEN Yue-Nian(沈岳年), HU Rui-Sheng(胡瑞生), et al. *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China (Zhongguo Yousejinshu Xuehui Huikan)*, **2007**,**17**:s1107-s1111
- [21] LI Jin-Lin(李金林), WANG Hai-Long(王海龙). *Environ. Sci. Techno. (Huanjing Kexue Yu Jishu)*, **1995**,**70**(3):10-21
- [22] GUO Xi-Kun(郭锡坤), LIU Qing-Hong(刘庆红), LIN Yi-Chun(林绮纯). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25** (12):989-994
- [23] Gao X, Shen J, Chen Y, et al. *J. Chem. Soc.*, **1993**,**89**:1079-1084
- [24] Kock A J H M, Fortuin H M, Geus J W. *J. Catal.*, **1985**,**96** (1):261-275
- [25] Bergaya F, Hassoun N, Barrault J, et al. *Clay Miner.*, **1993**, **28**(1):109-122
- [26] Long R Q, Yang R T. *J. Catal.*, **1999**,**186**(2):254-268
- [27] Bulánek R, Wichterlová B, Sobalík Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**,**31**(1):13-25
- [28] Delahay G, Coq B, Broussous L. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1997**,**12**(1):49-59
- [29] Jin Y M, Dnye A K. *J. Catal.*, **2000**,**196**(1):8-17
- [30] Yang R T, Tharappiwattananon N, Long R Q. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1998**,**19**(3/4):289-304
- [31] Dorado F, de Lucas A, García P B, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**65**(3/4):175-184
- [32] Hong H H, Zhang C B, Yu Y B. *Catal. Today*, **2004**,**90**(3/4): 191-197
- [33] Lin Q C, Hao J M, Li J H, et al. *Catal. Today*, **2007**,**126**(3/4):351-358