

## 不同硅铝比 Cu-ZSM-5 纳米片上 N<sub>2</sub>O 催化分解

邹 薇<sup>1,2</sup> 谢鹏飞<sup>1</sup> 李旭光<sup>2</sup> 孔德金<sup>2</sup> 华伟明<sup>1</sup> 乐英红<sup>\*,1</sup> 高 滋<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 复旦大学化学系,上海市分子催化和功能材料重点实验室,上海 200433)

(<sup>2</sup> 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院,上海 201208)

**摘要:** 以双季铵盐表面活性剂为模板剂,水热条件下合成了硅铝比( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ )为 18、26 和 95 的 ZSM-5 沸石纳米片,采用离子交换方法制备了铜改性的 ZSM-5 纳米片样品,并测试了其催化分解 N<sub>2</sub>O 性能。结合 X 射线衍射(XRD)、N<sub>2</sub> 吸附/脱附、X 射线荧光光谱(XRF)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)、氧气程序升温脱附(O<sub>2</sub>-TPD)和原位红外漫反射光谱(CO-DRIFT) 等表征结果,探讨了沸石硅铝比对于催化剂 N<sub>2</sub>O 分解性能的影响及其原因。结果表明,ZSM-5 纳米片硅铝比越低,Cu-ZSM-5 纳米片催化剂的活性越高。催化活性的提高归因于低硅铝比催化剂上 Cu<sup>+</sup>活性物种可还原性的增强和吸附氧脱附能力的提高。

**关键词:** Cu-ZSM-5; 纳米片; 硅铝比; 氧化亚氮; 催化分解

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)01-0089-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.010

## Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O over Cu-ZSM-5 Nanosheets with Different $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$

ZOU Wei<sup>1,2</sup> XIE Peng-Fei<sup>1</sup> LI Xu-Guang<sup>2</sup> KONG De-Jin<sup>2</sup> HUA Wei-Ming<sup>1</sup> YUE Ying-Hong<sup>\*,1</sup> GAO Zi<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University,

Shanghai 200433, China)

(<sup>2</sup>Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology SINOPEC, Shanghai 201208, China)

**Abstract:** ZSM-5 nanosheets with Si/Al molar ratios of 18, 26 and 95 have been synthesized hydrothermally using [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]Br<sub>2</sub> as a template and then ion-exchanged with Cu<sup>2+</sup> cations. The obtained Cu-ZSM-5 nanosheets were characterized by XRF, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XRD, SEM, TEM, DRIFTS, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD and CO-DRIFT. Their catalytic performance for N<sub>2</sub>O decomposition was investigated. The catalytic activity in terms of TOF for Cu-ZSM-5 nanosheets increases with the decreasing of the  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ , due to better reducibility of active Cu<sup>+</sup> species, and better desorption capability of adsorbed oxygen on Cu-ZSM-5 nanosheets with lower  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ .

**Keywords:** Cu-ZSM-5; nanosheets;  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ; N<sub>2</sub>O; catalytic decomposition

氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)是一种强温室气体,其增温潜能(GWP, global warming potential)是 CH<sub>4</sub> 的 21 倍、CO<sub>2</sub> 的 310 倍,是仅次于 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的第三大温室气体<sup>[1-2]</sup>。同时,N<sub>2</sub>O 可长期稳定存在于大气层中<sup>[3]</sup>,并对臭氧层产生明显的破坏作用,从而危害人类生存环境<sup>[4]</sup>。目前大气中 N<sub>2</sub>O 浓度以每年 0.2%~0.3%的速

率上涨,因此,如何有效控制、消除分解 N<sub>2</sub>O 已成为当前环境领域亟待解决的重点问题之一<sup>[5]</sup>。

N<sub>2</sub>O 的消除有很多途径,包括热分解、非选择性催化还原、选择性催化还原以及直接催化分解等。直接催化分解法由于具有不产生二次污染,工艺简单等优点而为人们所日益关注。Kapteijin 等<sup>[6]</sup>研究了担

收稿日期:2015-07-27。收修改稿日期:2015-10-28。

国家自然科学基金(No.21273043)和上海市科学技术委员会项目(No.08DZ2270500)资助。

\*通信联系人。E-mail: yhyue@fudan.edu.cn, Tel: 021-65642409

载不同活性组分 ZSM-5 分子筛催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解活性, 从大到小的顺序为:  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Mn}$ 。贵金属催化剂存在价格昂贵、易发生  $\text{SO}_2$  中毒等缺点, 因而铜基催化剂受到研究者的广泛关注。

近年来, Ryoo 等<sup>[7-9]</sup>利用双季铵盐表面活性剂为模板剂, 合成了  $b$  轴方向长度为 2 nm 左右的 ZSM-5 纳米片(Nanosheet-ZSM-5), 与常规的 ZSM-5 沸石相比, 该分子筛在保持了 MFI 拓扑结构的前提下具有更大的比表面和更短的扩散路径, 因而在催化反应中具有更大的优势。本课题组<sup>[10]</sup>在前期研究铜改性分子筛催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  的反应性能时发现, 与硅铝比相同的常规 Cu-ZSM-5 分子筛相比, Cu-ZSM-5 纳米片具有更高的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解性能。表征结果发现 Cu 物种与 ZSM-5 纳米片的相互作用更强, 使其氧化还原能力得到较大幅度提高, 这可能与 ZSM-5 分子筛纳米片的特殊结构有关。

本文在前期工作的基础<sup>[10]</sup>上, 研究了 ZSM-5 纳米片本身性质尤其是硅铝比对 Cu-ZSM-5 纳米片催化剂性能的影响, 并对其可能原因进行了探讨, 以期后续催化剂的进一步改进提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 ZSM-5 纳米片的合成

#### 1.1.1 实验试剂

硫酸铝(上海国药集团化学试剂有限公司, AR), 硅溶胶(广东佛山南海大沥中发水玻璃厂,  $\text{SiO}_2$  含量 40%, AR), 溴代十八烷(百灵威科技有限公司, AR),  $N,N,N,N$ -四甲基-1,6-己二胺(百灵威科技有限公司, AR), 乙腈(上海国药集团化学试剂有限公司, AR), 甲苯(上海国药集团化学试剂有限公司, AR), 无水乙醚(上海国药集团化学试剂有限公司, AR)。

#### 1.1.2 模板剂合成

根据文献<sup>[7-8]</sup>合成了模板剂  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}]\text{Br}_2$ (简称  $\text{C}_{18-6-6}\text{Br}_2$ )。具体过程如下: 称取 3.9 g(0.01 mol)溴十八烷, 溶解于 100 mL 甲苯/乙腈混合溶液(1:1, V/V)中, 加入 17.2 g(0.1 mol)的  $N,N,N,N$ -四甲基-1,6-己二胺, 70 °C 加热回流 10 h, 冷却至室温, 过滤, 再加入大量的无水乙醚洗涤, 50 °C 真空干燥, 得到中间产物  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ (简称  $\text{C}_{18-6}\text{Br}$ )。

称量 5.6 g(0.01 mol)中间产物  $\text{C}_{18-6}\text{Br}$ , 溶解于 100 mL 乙腈中, 再加入 3.3 g(0.02 mol)  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ , 70 °C 加热回流 10 h, 冷却至室温, 过滤, 再加入大量的无

水乙醚洗涤, 50 °C 真空干燥, 得到双季铵盐表面活性剂  $\text{C}_{18-6-6}\text{Br}_2$ 。

#### 1.1.3 分子筛合成

将硫酸铝溶液和硅溶胶溶液分别滴加至一定浓度的  $\text{C}_{18-6-6}\text{Br}_2$  水溶液中, 使初始凝胶的物质的量组成为  $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{C}_{18-6-6}\text{Br}_2}:n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{EtOH}}=1.0:x:0.15:0.30:35:3.0$ (本实验中  $x$  取 0.02、0.015 和 0.005), 室温搅拌 2 h 后, 升温至 60 °C, 剧烈搅拌 2 h, 然后将上述凝胶转移到带有聚四氟乙烯内衬的静态反应釜中, 150 °C 晶化 8 d, 晶化产物经过滤、洗涤、干燥, 550 °C 空气气氛焙烧 4 h 得到产物。实测  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  分别为 18、26 和 95, 文中分别记为 NMZ-18, NMZ-26 和 NMZ-95。

### 1.2 催化剂样品制备

催化剂由离子交换法制备: 首先称取一定量分析纯的  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 加入去离子水使其溶解, 配制成  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸铜溶液, 称取沸石纳米片 2.0 g, 按  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Al}}=0.5$  计算, 分别用不同量的  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸铜溶液室温交换, 重复 3 次, 100 °C 过夜干燥, 压片过筛。催化剂记作 Cu-NMZ- $w$ ,  $w$  代表样品的实测硅铝比。

### 1.3 物化性质的表征

XRD 采用 Bruker 公司的 D8 型 X-射线衍射仪进行催化剂样品的物相分析表征, X 射线源为  $\text{Cu K}\alpha_1$  管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 采用 PSD 探测器扫描, 范围  $5^\circ \sim 50^\circ$ , 扫描速率为  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用 Philips PW2404X 射线荧光光谱仪对样品硅铝比进行定量分析。

样品的比表面和孔容用 Micromeritics 公司的 ASAP2000 型自动物理吸附仪测定, 测量前将催化剂在 13 mPa 压力下 350 °C 处理 2 h, 比表面积采用 BET 法计算, 微孔孔体积采用  $t$ -plot 方法计算。

SEM 采用 Philips XL30 型扫描电子显微镜, 加速电压 20 kV。测试前用上海光学技术研究所 LDM 150D 型喷金仪喷金 4 min, 以增强导电性, 喷金电流 1~2 mA。TEM 采用 JEOL 2011 型透射电镜, 加速电压为 200 kV。样品在乙醇中用超声波分散后, 提拉挂网。

原位漫反射红外(*in-situ* DRIFTS)装置由 Nicolet 6700 型红外分析仪、漫反射原位池及其附件组成, 通过质量流量控制系统和温度控制系统来精确控制原位池的气氛及样品温度。样品在氦气气氛下不同温度原位处理 2 h 后, 冷却至室温, 用 0.2%  $\text{CO-He}$

混合气处理 1 h,再用 He 气吹扫 1 h 后记录红外图谱。采样范围  $2\,000\sim 2\,300\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

氢气程序升温还原( $H_2$ -TPR)采用 Micromeritics AutoChem II 装置,100 mg 样品经  $500\text{ }^\circ\text{C}$  氮气气氛预处理 2 h,冷却至  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,在  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的  $H_2$ -Ar ( $H_2$  体积分数 10%)气氛条件下,线性升温至  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,TCD 检测  $H_2$  变化。氧气程序升温脱附( $O_2$ -TPD)分析在自建的脱附装置上进行,100 mg 样品在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  氮气气氛下预处理 2 h,冷却至  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,用 5%  $O_2$ -He 混合气处理 1 h,再用 He 气吹扫 1 h 后以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  速率升温至  $470\text{ }^\circ\text{C}$ ,TCD 检测  $O_2$  变化。

#### 1.4 $N_2O$ 催化反应性能评价

反应系统采用内径 6 mm 的石英反应管,催化剂装填量 200 mg,40~60 目,反应器采用程序自动控温,原料气( $N_2O$ 、 $O_2$ 、He)经混合后通过配气系统进入反应系统。 $N_2O$  分解活性的测试条件为:常压,9 600  $h^{-1}$  的空速,采样间隔为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,每次采样前需在设定温度稳定 0.5 h。不含氧条件下反应气组成为 0.5%(体积分数,下同)的  $N_2O$ ,其余为 He,含氧条件下反应气组成为 0.5%  $N_2O$ ,5% 的  $O_2$ ,其余为 He。稳定性实验的测试条件为:常压,9 600  $h^{-1}$  的空速,反应气组成为 0.5%  $N_2O$ ,其余为 He。反应前催化剂在 He 气氛下  $500\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 2 h。产物由气相色谱仪(Agilent 7890A)分析,操作条件为 TCD 检测器,柱温  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , $N_2O$  出峰位置 4.056 min,各组分含量通过面积归一化法计算。本文中  $N_2O$  的测量的精度为 0.3%,测量下限为  $5\times 10^{-6}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性质

合成了  $n_{Si}/n_{Al}$  分别为 18、26 和 95 的 ZSM-5 纳米片,由 XRD 图(见图 1)可见,所得样品在  $2\theta=7.9^\circ$ 、

$8.8^\circ$ 、 $23.1^\circ$  和  $23.9^\circ$  处均出现了分别对应 MFI 结构 (101)、(200)、(501) 和 (303) 的特征衍射峰,无杂晶形成,且随着硅铝比的增加分子筛样品的衍射峰逐渐增强。说明在不同  $n_{Si}/n_{Al}$  投料比下我们合成得到了结晶较好的 MFI 结构沸石<sup>[8,11]</sup>。从图 1 中还可以看到,对应于 ( $h0l$ ) 晶面的衍射峰比较尖锐或明显,而对应  $b$  轴方向的晶面衍射峰宽化或者消失,说明所得样品晶体在生长过程中, $ac$  面优先生长, $b$  轴方向较短<sup>[8]</sup>,证实了所得样品均为 ZSM-5 纳米片。

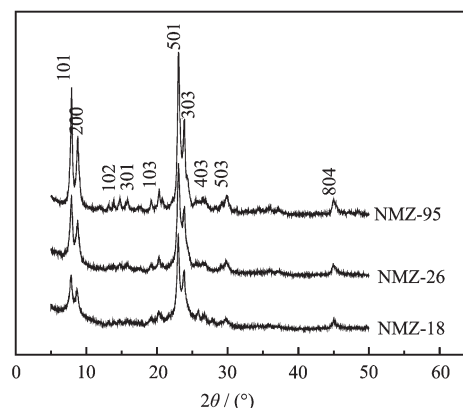


图 1 不同硅铝比 NMZ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of NMZ samples with different  $n_{Si}/n_{Al}$

由图 2 的 SEM 谱图可见,样品由纳米薄片交叉堆积而成,整体规整度较好,且初级纳米薄片的厚度也较薄,与 XRD 结果一致。从图中还可以看到,随着  $n_{Si}/n_{Al}$  的增加,样品中出现了少量颗粒状物质,这是由纳米薄片在焙烧时介孔结构坍塌所形成的 ZSM-5 颗粒。一般认为,在晶化过程中,铝物种进入骨架能够抑制模板剂的导向作用,形成缺陷位,抑制纳米薄片结构沿着纳米薄片结构沿着  $ac$  平面的生长,使得样品在  $ac$  平面的生长更短,这种单分散或导向性弱的纳米薄片结构在煅烧过程中不易坍塌。由图 2 的

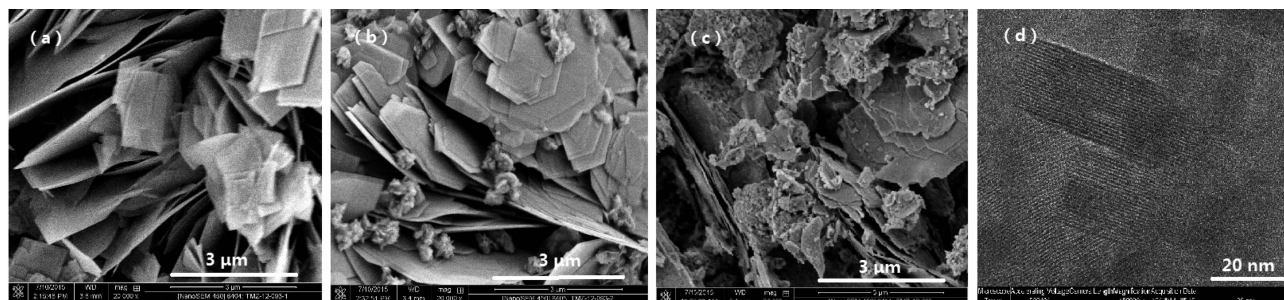


图 2 不同硅铝比 NMZ 样品的 SEM 图和 TEM 图

Fig.2 SEM images of (a) NMZ-18, (b) NMZ-26, (c) NMZ-95 and TEM image of (d) NMZ-18



NMZ-18 样品的 TEM 图中可以看到, 其初级纳米薄片的厚度约为 20 nm<sup>[10]</sup>。

表 1 汇总了 3 个不同硅铝比的 Cu-NMZ 催化剂的织构性质, 可以看到, 3 个催化剂的比表面和孔体积较接近, BET 表面积为 405~426 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 孔体积为 0.53~0.56 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 尤其是介孔的孔体积都非常大,

为 0.41~0.47 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 这与其具有纳米片状结构是一致的。催化剂中 Cu 含量随硅铝比的升高而逐渐降低, 这是因为分子筛的硅铝比越高, 骨架 Al 含量越低, 可进行离子交换的位置相应减少, 因而交换上的 Cu<sup>2+</sup>离子含量也就越少。

表 1 不同硅铝比 Cu-NMZ 样品的理化性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of Cu-NMZ samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$

| Sample    | $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}}^a$ | $w_{\text{Cu}} / \%$ | $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{total}}^b / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{micro}}^c / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|-----------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Cu-NMZ-18 | 18                                | 2.32                 | 405                                                 | 0.53                                                     | 0.12                                                     | 0.41                                                  |
| Cu-NMZ-26 | 26                                | 1.96                 | 411                                                 | 0.55                                                     | 0.11                                                     | 0.44                                                  |
| Cu-NMZ-95 | 95                                | 0.95                 | 426                                                 | 0.56                                                     | 0.09                                                     | 0.47                                                  |

<sup>a</sup> Determined by XRF analysis; <sup>b</sup> Total volume adsorbed at  $P/P_0=0.99$ ; <sup>c</sup> Micropore volume calculated by  $t$ -plot method.

通过对比表 1 的理化性质、XRD、SEM 和 TEM 表征结果可知, 在不同硅铝比条件下, 均可合成出  $b$  轴方向特别短,  $ac$  面优先生长的 ZSM-5 沸石纳米片。随着硅铝比的增加, 纳米薄片相对结晶度逐渐增加, 样品的比表面积、孔体积、介孔体积也随之略有增加, 微孔孔体积则有所减小。

## 2.2 CO-DRIFT

CO-DRIFT 分析可用来表征 Cu<sup>2+</sup>向 Cu<sup>+</sup>的还原过程。图 3A 为 Cu-NMZ-18 样品在不同温度下原位 He 气处理后的 CO-DRIFT 谱图; 图 3B 为不同硅铝比的 Cu-NMZ 样品经 400 °C 原位 He 气处理后的 CO-DRIFT 谱图。如图 3A 所示, Cu-NMZ-18 样品在室温下未出现 CO 吸收峰, 说明此时的样品中 Cu 物种以 Cu<sup>2+</sup>形式存在, 而 Cu<sup>2+</sup>无法用 CO 吸附红外探测。当 Cu-NMZ-18 样品经 250 °C 原位 He 气处理后,

冷却至室温后吸附 CO, 发现在 2 156 和 2 137 cm<sup>-1</sup> 处出现 2 个吸收峰。根据文献<sup>[12]</sup>可知, 在 2 156 cm<sup>-1</sup> 处出现的较强吸收峰归属于孤立 Cu<sup>+</sup>离子位上的 Cu<sup>+</sup>-CO 物种, 而 2 137 cm<sup>-1</sup> 处出现的较弱吸收峰则归属于二聚体 Cu<sup>+</sup>离子位上的 Cu<sup>+</sup>-CO-Cu<sup>+</sup>物种。随着 He 气处理温度的提高, CO 的 2 个吸收峰强度也逐渐增大, 表明 Cu<sup>2+</sup>发生自还原过程, 逐渐转化为 Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>成为样品上主要存在物种<sup>[10,13]</sup>。一般认为, Cu<sup>+</sup>是 N<sub>2</sub>O 分解反应的活性位<sup>[14-15]</sup>。

如图 3B 所示, 不同硅铝比的 Cu-NMZ 样品在 He 气氛下 400 °C 原位处理后, 冷却至室温后吸附 CO, 均呈现类似的峰形, 即在 2 156 和 2 137 cm<sup>-1</sup> 处出现 2 个吸收峰。不同硅铝比 Cu-NMZ 样品的吸收峰面积次序为 Cu-NMZ-18 > Cu-NMZ-26 > Cu-NMZ-95, 说明随着硅铝比的增加, 样品中 Cu<sup>+</sup>活性位的量

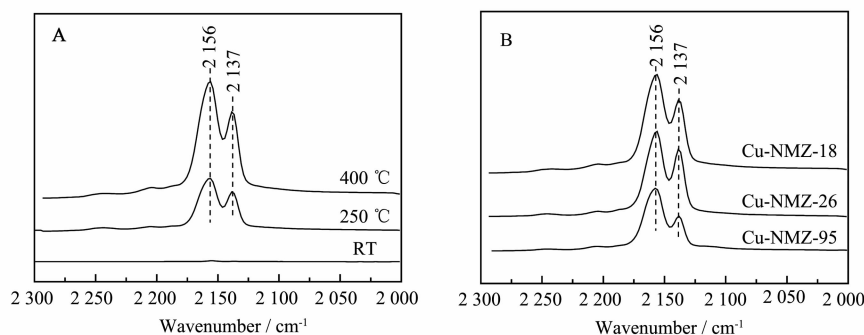


图 3 (A) Cu-NMZ-18 样品经不同温度 He 气原位处理的 CO-DRIFT 谱图, (B) 不同硅铝比 Cu-NMZ 样品经 He 气 400 °C 原位处理的 CO-DRIFT 谱图

Fig.3 (A) DRIFT spectra for CO adsorption on Cu-NMZ-18 pretreated *in situ* in He at each temperature; (B) DRIFT spectra of CO adsorption on Cu-NMZ samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  pretreated *in situ* in He at 400 °C

逐渐减少。

### 2.3 H<sub>2</sub>-TPR

对催化剂在 He 气氛下 500 °C 原位处理后进行 H<sub>2</sub>-TPR 表征,结果见图 4。所有催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线均呈现了 3 个还原峰,在 140 °C 附近的还原峰归属于 [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup> 向 Cu<sup>+</sup> 的还原(峰 I),230 °C 附近的弱还原峰归属于孤立 Cu<sup>2+</sup> 向 Cu<sup>+</sup> 的还原和 CuO 向金属 Cu 的还原(峰 II),410 °C 附近的强还原峰归属于 Cu<sup>+</sup> 向金属 Cu 的还原(峰 III)<sup>[16]</sup>。

随着样品硅铝比的增加,H<sub>2</sub>-TPR 还原峰 III 的温度逐渐提高,表明 Cu<sup>+</sup> 物种的可还原性变差,这说明分子筛的骨架 Al 含量会对 Cu<sup>+</sup> 物种的还原性产生一定影响。在 He 气氛下 500 °C 原位处理后催化剂所含 Cu<sup>+</sup> 物种的量见表 2。由表 2 可知,随着 Cu-NMZ 样品硅铝比的提高,Cu<sup>+</sup> 活性位的量逐渐减少。

这与 CO-DRIFT 结果相一致。

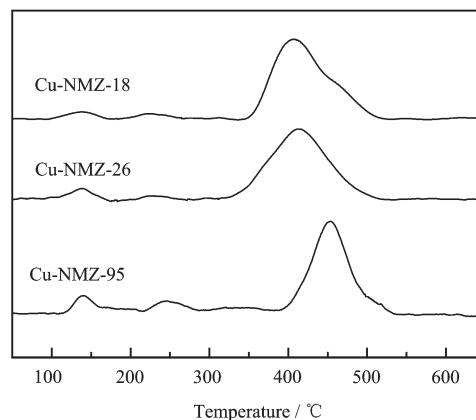


图 4 不同硅铝比 Cu-NMZ 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 图

Fig.4 H<sub>2</sub>-TPR profiles of Cu-NMZ samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$

表 2 不同硅铝比 Cu-NMZ 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 结果和反应活性

Table 2 H<sub>2</sub>-TPR result and activity of Cu-NMZ samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$

| Catalyst  | Peak temperature / °C |     |     | H <sub>2</sub> uptake / (mmol·g <sup>-1</sup> ) |         |       | Amount of Cu <sup>+</sup> / (mmol·g <sup>-1</sup> ) | $T_{50}$ / °C | TOF <sup>b</sup> / s <sup>-1</sup> |
|-----------|-----------------------|-----|-----|-------------------------------------------------|---------|-------|-----------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|
|           | I                     | II  | III | I                                               | II      | III   |                                                     |               |                                    |
| Cu-NMZ-18 | 138                   | 225 | 407 | 0.007 1                                         | 0.001 8 | 0.122 | 0.226                                               | 385           | 0.001 59                           |
| Cu-NMZ-26 | 138                   | 229 | 413 | 0.006 9                                         | 0.001 6 | 0.118 | 0.219                                               | 391           | 0.001 31                           |
| Cu-NMZ-95 | 139                   | 247 | 454 | 0.006 5                                         | 0.002 4 | 0.084 | 0.150                                               | 467           | 0.000 25                           |

<sup>a</sup> Amount of Cu<sup>+</sup> species on catalysts after *in situ* pretreatment in He at 500 °C, which is equal to twice of that of H<sub>2</sub> uptake (III - II - I).

<sup>b</sup> TOF: Moles of N<sub>2</sub>O converted per mole of Cu<sup>+</sup> per second, the TOF of Cu<sup>+</sup> species on catalysts is calculated at 375 °C.

### 2.4 O<sub>2</sub>-TPD

图 5 为 Cu-NMZ-18、Cu-NMZ-26 和 Cu-NMZ-95 样品的 O<sub>2</sub>-TPD 谱图。所有催化剂均呈现一个脱附峰,对应铜离子上吸附氧的脱附,3 个样品的氧脱附峰温分别为 98、101 和 121 °C,表明随着样品硅铝比的增加,氧脱附峰温有所增加,即 Cu-NMZ 样品对吸附氧的脱附能力有所减弱。

文献普遍认为样品对吸附氧的脱附能力是影响 N<sub>2</sub>O 催化分解活性的主要因素之一。催化剂上活性位与吸附氧之间相互作用减弱,促进吸附氧的快速脱附,有利于 N<sub>2</sub>O 的催化分解<sup>[17-18]</sup>。图 4 结果表明,样品中活性位上氧脱附能力从大到小的次序为:Cu-NMZ-18>Cu-NMZ-26>Cu-NMZ-95。

### 2.5 催化剂性能

#### 2.5.1 N<sub>2</sub>O 分解

分别测定了 Cu-NMZ-18、Cu-NMZ-26 和 Cu-NMZ-95 样品对 N<sub>2</sub>O 的催化活性,转化率随反应温

度的变化曲线如图 6 所示。样品在 350 °C 表现出一定的催化活性,随着反应温度的提高,催化剂的 N<sub>2</sub>O 分解活性也逐渐增加。硅铝比对 Cu-NMZ 催化剂活

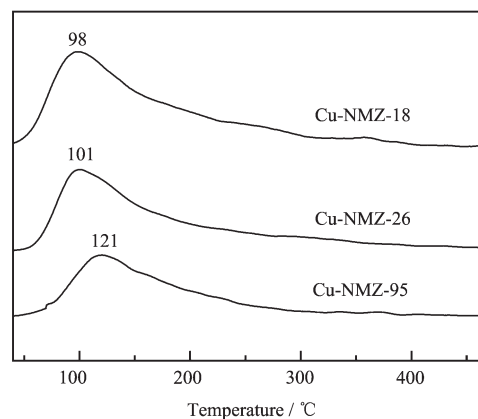


图 5 不同硅铝比 Cu-NMZ 样品的 O<sub>2</sub>-TPD 图

Fig.5 O<sub>2</sub>-TPD profiles of Cu-NMZ samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$

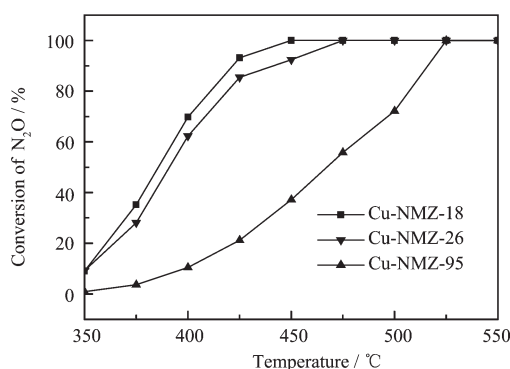


图 6 不同硅铝比 Cu-NMZ 样品的  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性  
Fig.6 Activity of  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over Cu-NMZ samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$

性有很大影响,随着硅铝比的降低,催化剂对  $\text{N}_2\text{O}$  的分解活性逐渐增加,Cu-NMZ-18、Cu-NMZ-26 和 Cu-NMZ-95 催化剂的  $T_{50}$ (转化率为 50%时所需的反应温度)分别为 385、391 和 467  $^{\circ}\text{C}$ ,这与低硅铝比催化剂含有更多的  $\text{Cu}^+$ 有关,因为  $\text{Cu}^+$ 被认为是  $\text{N}_2\text{O}$  分解的活性位。

由于 3 个催化剂的 Cu 含量不同,我们根据 500  $^{\circ}\text{C}$  氨气氛下原位处理产生的  $\text{Cu}^+$ 量为基准计算 375  $^{\circ}\text{C}$  下 3 个催化剂的 TOF 值,结果见表 2。催化剂的 TOF 值也是随着硅铝比的减少而增加,说明低硅铝比催化剂上  $\text{Cu}^+$ 活性物种的催化能力更强。从上面的  $\text{H}_2$ -TPR 结果可以发现,催化剂中  $\text{Cu}^+$ 的可还原性随着硅铝比减小而增强,在  $\text{N}_2\text{O}$  反应中,活性位的可还原性越好,其催化性能越强。因此可以认为,随着硅铝比下降,催化剂 TOF 值提高的主要原因是  $\text{Cu}^+$ 活性物种可还原性的提高。另一方面,吸附氧的脱附能力对  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解能力也有非常重要的影

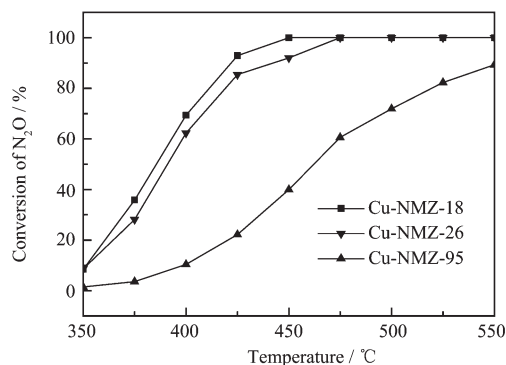


图 7 不同硅铝比 Cu-NMZ 样品在含氧气氛下的  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性

Fig.7 Activity of  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition in the presence of  $\text{O}_2$  over Cu-NMZ samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$

响,氧越容易从活性位上脱附,催化剂对  $\text{N}_2\text{O}$  的分解能力越强<sup>[17-18]</sup>。 $\text{O}_2$ -TPD 结果表明,催化剂中活性位上氧脱附能力从小到大的次序为:Cu-NMZ-95<Cu-NMZ-26<Cu-NMZ-18,与催化剂的 TOF 值变化一致,说明吸附氧的脱附能力提高是低硅铝比催化剂具有高 TOF 值的另一个原因。

## 2.5.2 含氧条件下 $\text{N}_2\text{O}$ 分解

为了考察  $\text{O}_2$  气氛对催化剂活性的影响,分别在 Cu-NMZ-18、Cu-NMZ-26 及 Cu-NMZ-95 样品上进行了抗氧性能实验,其中  $\text{O}_2$  在反应气中的浓度为 5%,在流速不变的情况下,催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  活性随反应温度的变化曲线如图 7 所示。含氧条件下,Cu-NMZ-18、Cu-NMZ-26 和 Cu-NMZ-95 在 400  $^{\circ}\text{C}$  时  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性分别为 69.4%、62.3%和 10.4%,与无氧条件下的反应性能 ( $\text{N}_2\text{O}$  转化率分别为 69.8%、62.3%和 10.5%)基本相当。总体而言, $\text{O}_2$  的存在对样品的催化活性影响较小,这一点与文献报道相符<sup>[19]</sup>。

## 2.5.3 $\text{N}_2\text{O}$ 分解的稳定性实验

Cu-NMZ-18 和 Cu-NMZ-95 催化剂分别在 420 和 500  $^{\circ}\text{C}$  进行了 50 h 的  $\text{N}_2\text{O}$  分解稳定性实验,结果如图 8 所示。由图 8 可见,随着反应时间的延长,Cu-NMZ-18 催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性基本稳定在 89%,在 50 h 的反应时间内,未发现明显的活性下降趋势;与之相似,Cu-NMZ-95 催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性基本稳定在 73%,Cu-NMZ-18 和 Cu-NMZ-95 催化剂均具有良好的稳定性。我们前期的工作表明,常规 Cu-ZSM-5 分子筛催化剂上, $\text{N}_2\text{O}$  分解活性随反应时间延长而呈较快下降趋势,说明在 Cu-NMZ 催化剂上活性物种  $\text{Cu}^+$ 更稳定,使催化剂在  $\text{N}_2\text{O}$  分解反应

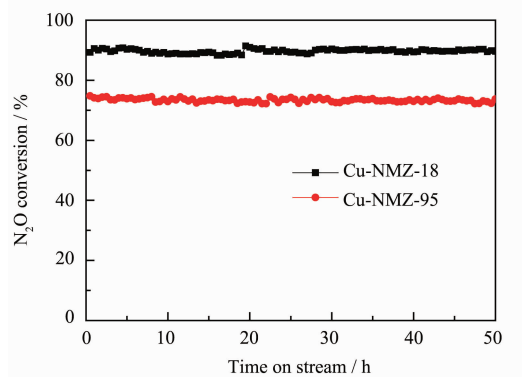


图 8 Cu-NMZ-18 和 Cu-NMZ-95 催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  分解稳定性实验

Fig.8 Stability test for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over Cu-NMZ-18 and Cu-NMZ-95 catalysts

中具有良好的稳定性<sup>[10]</sup>。

### 3 结 论

采用离子交换法制备了不同硅铝比的 Cu-ZSM-5 纳米片催化剂,并将其用于 N<sub>2</sub>O 催化分解。结果表明,低硅铝比的催化剂不仅活性高,其 TOF 值也较大,原因是低硅铝比催化剂上 Cu<sup>+</sup>活性物种的可还原性和吸附氧的脱附能力较强。Cu-ZSM-5 纳米片催化剂除了有优异的催化活性外,还具有较好的抗氧化性和稳定性。

#### 参考文献:

- [1] van-den Brink R W, Booneveld S, Pels J R, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**,**32**:73-81
- [2] Perez-Ramirez J, Kapteijn F, Schoffele K, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**,**44**:117-151
- [3] Dickinson R E, Cicerone R J. *Nature*, **1986**,**319**:109-115
- [4] Thieme M H, Trogler W C. *Science*, **1991**,**251**:932-934
- [5] LIU Jin(刘津), TANG Fu-Shun(唐富顺), CHEN Yan-Hong(陈彦宏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(8):1790-1800
- [6] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn J A. *Appl. Catal. B*, **1996**,**9**:25-64
- [7] Choi M, Na K, Kim J, et al. *Nature*, **2009**,**461**:246-249
- [8] Na K, Choi M, Park W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:4169-4177
- [9] Na K, Choi M, Ryoo R. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**166**:3-19
- [10] Zou W, Xie P F, Hua W M, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2014**, **394**:83-88
- [11] WANG Wu-Gang(王务刚), ZHANG Shao-Long(张少龙), GONG Yan-Jun(巩雁军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**:2035-2040
- [12] Wang L, Li W, Qi G S, et al. *J. Catal.*, **2012**,**289**:21-29
- [13] Zhang X Y, Shen Q, He C, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, **2**:1059-1067
- [14] Pasha N, Lingaiah N, Reddy P S S, et al. *Catal. Lett.*, **2009**, **127**:101-106
- [15] Konduru M V, Chuang S S C. *J. Catal.*, **2000**,**196**:271-286
- [16] Lee D K. *J. Chem. Eng.*, **2004**,**2**:611-620
- [17] Teraoka Y, Tai C, Ogawa H, et al. *Appl. Catal. A*, **2000**, **200**:167-176
- [18] Smeets P J, Groothaert M H, van Teeffelen R M, et al. *J. Catal.*, **2007**,**245**:358-368
- [19] da Cruz R S, Mascarenhas A J S, Andrade H M C. *Appl. Catal. B*, **1998**,**18**:223-231