

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 钛铝载体的合成及负载 CuO 对 NO 催化性能研究

李惠娟 蒋晓原\* 郑小明

(浙江大学理学院化学系催化研究所, 杭州 310028)

**摘要** 以  $\text{TiCl}_4$  为原料合成了  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体. 在色谱-微反流动法反应装置上考察了  $\text{CuO}/15\%(w, \text{下同})\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂对  $\text{NO}+\text{CO}$  的反应性能. 结果表明上述催化剂对  $\text{NO}+\text{CO}$  反应表现出较好的活性, 其中  $12\% \text{CuO}/15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应活性最佳. 空气和  $\text{H}_2$  预处理后,  $\text{NO}$  完全转化的温度分别为  $300\text{ }^\circ\text{C}$  和  $275\text{ }^\circ\text{C}$ . 通过  $\text{H}_2$ -TPR、XRD 和 FT-IR 等技术表征, 发现适量  $\text{TiO}_2$  能促进  $\text{CuO}$  在钛铝载体上的分散. TPR 结果显示  $12\% \text{CuO}/15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在整个 TPR 过程中出现四个还原峰,  $\alpha$  和  $\gamma$  还原峰分别是钛铝载体表面裸露的  $\text{TiO}_2$  上高度分散的  $\text{CuO}$  和晶相  $\text{CuO}$  的还原;  $\beta$  和  $\delta$  还原峰为钛铝载体上高度分散的  $\text{CuO}$  和晶相  $\text{CuO}$  的还原. FT-IR 实验表明  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  在经  $\text{H}_2$  气氛预处理的催化剂表面上吸附较强, 且生成了  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_2$  等物种;  $\text{NO}+\text{CO}$  混合气在经空气和  $\text{H}_2$  预处理的催化剂表面吸附时, 出现了  $\text{N}_2\text{O}$  吸收峰, 峰温分别为  $200\text{ }^\circ\text{C}$  和  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

**关键词:**  $12\% \text{CuO}/15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}+\text{CO}$  反应,  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{NO}+\text{CO}$  吸附, FT-IR 表征

**中图分类号:** O643.3

## Synthesis of $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Effect of $\text{CuO}$ Loading on $\text{NO}$ Reduction

LI, Hui-Juan JIANG, Xiao-Yuan\* ZHENG, Xiao-Ming

(Institute of Catalysis, Faculty of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, P. R. China)

**Abstract**  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was prepared with  $\text{TiCl}_4$  as starting material, and the catalytic activities of  $\text{CuO}/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  were examined using a GC micro-reactor  $\text{NO}+\text{CO}$  reaction system. The catalysts, especially  $12\% \text{CuO}/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , showed high activities in  $\text{NO}+\text{CO}$  reaction. The  $\text{NO}$  conversion temperatures ( $T_{100\%}$ ) were  $300\text{ }^\circ\text{C}$  and  $275\text{ }^\circ\text{C}$  for the catalysts pretreated by air and  $\text{H}_2$ , respectively. The structural and reduction properties of  $\text{CuO}/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts were analyzed using the  $\text{H}_2$ -TPR, XRD, and FT-IR methods. It was found that proper amount of  $\text{TiO}_2$  increased the  $\text{CuO}$  dispersion on  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The  $12\% \text{CuO}/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst had four reduction peaks ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$ ). The  $\alpha$  and  $\gamma$  peaks were attributed to the reductions of highly dispersed  $\text{CuO}$  and crystalline  $\text{CuO}$  on the exposed  $\text{TiO}_2$  of  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , respectively. On the other hand, the  $\beta$  and  $\delta$  peaks were attributed to the reductions of highly dispersed  $\text{CuO}$  and crystalline  $\text{CuO}$  on  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , respectively.  $\text{H}_2$ -pretreated  $12\% \text{CuO}/15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  had a strong adsorption of  $\text{NO}$  and  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_2$  were formed. When  $\text{NO}$  and  $\text{CO}$  were adsorbed by  $12\% \text{CuO}/15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  the peak temperatures of  $\text{N}_2\text{O}$  absorption were  $200\text{ }^\circ\text{C}$  and  $150\text{ }^\circ\text{C}$  for the catalysts pretreated by air and  $\text{H}_2$ , respectively.

**Keywords:**  $12\% \text{CuO}/15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}+\text{CO}$  reaction,  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$  and  $\text{NO}+\text{CO}$  adsorption, FT-IR

$\text{NO}_x$  是造成大气污染的主要污染源之一. 它的排放对全球环境带来了严重影响. 传统治理方法如液体吸收法、活性炭吸附法、催化氧化等方法均存在很多不足. 因此, 国内外学者竞相研究脱除  $\text{NO}_x$  的

新方法, 探索用廉价的金属或金属氧化物取代贵金属, 用于催化还原  $\text{NO}_x$ .  $\text{TiO}_2$  基催化剂用于  $\text{NO}_x$  的脱除, 具有良好的抗水性、抗痕量  $\text{SO}_2$  的性能及脱除  $\text{NO}_x$  过程中生成  $\text{N}_2$  选择性高等优点. 同时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  具

Received: November 1, 2005; Revised: December 28, 2005. \*Correspondent, E-mail: xyjiang@mail.hz.zj.cn; Tel: 0571-88273272.

浙江省自然科学基金(Y504131)资助项目

有良好的结构及大的比表面积等特性, 把  $\text{TiO}_2$  负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上可以增加其分散, 改进催化性能, 所得  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物负载其他活性组分, 可进一步调变催化剂的活性或选择性.

Vargas 等<sup>[1]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物, 发现  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有良好的热稳定性, 高温 900 °C 焙烧后, 其复合氧化物的结构和组成不变. Gutiérrez-Alejandre 等<sup>[2]</sup>采用溶胶凝胶法和共沉淀法制备了  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合载体, 通过 XRD、Raman 光谱、UV-FTIR 和 TRD 等表征手段, 发现  $\text{TiO}_2$  虽然负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上, 却检测不出  $\text{Ti}^{4+}$  存在, 表明  $\text{Ti}^{4+}$  可能进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的八面体空隙, 形成  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  正交结构. Macleod 等<sup>[3]</sup>用原位 DRIFS、XPS、HREM 和 XRD 等技术研究了  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{NO}/\text{O}_2$  的反应. 发现 150 °C, 富氧条件下可使  $\text{NO}_x$  转化率达 100%, 并指出  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间发生的复杂表面反应促进了  $\text{NO}_x$  的脱除. Huang 等<sup>[4]</sup>以  $\text{Pd-Rh}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂通过贫氧-富氧循环体系研究了  $\text{NO}_x$  的转化. 该催化剂在  $1 \times 10^{-1} \text{ SO}_2$ 、2.3%  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $T=250 \text{ °C}$ 、 $\text{GHSV}=30000 \text{ h}^{-1}$  时, 5 h 反应后,  $\text{NO}_x$  的脱除率为 90%. 表明了其在脱除  $\text{NO}_x$  过程中的良好抗硫性能. Jiang 等<sup>[5,6]</sup>研究了  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  催化剂, 450 °C 时  $\text{NO}$  转化率达 99%,  $\text{H}_2$  预处理后转化温度降为 350 °C;  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  上添加  $\text{ZrO}_2$  后,  $\text{H}_2$  气氛预处理后, 300 °C 即可达到  $\text{NO}$  的 100% 转化率.

本文在色谱-微反流动法反应装置上考察了  $\text{CuO}$  负载在钛铝载体上对  $\text{NO}+\text{CO}$  的反应性能, 并通过 BET、TPR、XRD 和 FT-IR 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 催化剂制备

#### 1.1.1 $15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备

冰水浴条件下, 将纯  $\text{TiCl}_4$  滴加到  $\text{pH}=5\sim 6$  的盐酸溶液中, 配制成  $\text{pH}=0.5\sim 1.0$   $\text{TiCl}_4$  溶液, 水解 1 h. 将相应质量比的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (< 100 目) 加入  $\text{TiCl}_4$  溶液中, 磁力搅拌 1 h 后, 滴加氨水(体积比为 1:1)至  $\text{pH}=8.5$ . 将所得沉淀在其母液中于室温下老化 24 h, 抽滤, 去离子水洗涤至无  $\text{Cl}^-$  存在为止, 然后 110 °C 干燥 12 h, 500 °C 焙烧 2 h, 自然冷却至室温, 即得上述载体.

#### 1.1.2 催化剂制备

采用浸渍法制备催化剂. 将计算量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液等体积浸渍在  $\text{TiO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}(w)/\text{TiO}_2(w')$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上, 室温陈化 12 h, 炒干. 然后转入马福炉中 500 °C 焙烧 2 h. 各催化剂分别表示为:  $w\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $w\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 、 $w\text{CuO}/w'\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $w$  和  $w'$  均表示质量分数).

### 1.2 $\text{NO}+\text{CO}$ 活性评价

$\text{NO}+\text{CO}$  反应的活性评价在色谱-微反流动法反应装置上进行. 采用内径  $\phi=5 \text{ mm}$  的石英反应管. 反应气组成为: 6%  $\text{NO}$ 、6%  $\text{CO}$  和 88%  $\text{He}$ (体积比). 催化剂装量 60 mg, 空速为  $10000 \text{ h}^{-1}$ . 反应物和产物用定量管取样, 气相色谱仪分析, 热导检测器检测. 其中  $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  用  $^{13}\text{X}$  分子筛填充柱分离,  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  用 Porapak Q 填充柱分离.

### 1.3 催化剂表征

XRD 物相测定: 采用日本理学 Rigaku DMax IIIB 全自动 X 射线衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射源, 功率 40  $\text{kV} \times 30 \text{ mA}$ .

$\text{H}_2$ -TPR 测定: 采用色谱法, 用热导检测升温过程中  $\text{H}_2$  的消耗量, 还原气 5%  $\text{H}_2+95\% \text{N}_2$ (高纯). 样品称量后放入石英管中, 切换成  $\text{H}_2\text{-N}_2$  混合气, 待基线稳定后, 以  $15 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  程序升温速率进行 TPR 实验.

比表面积及孔结构数据测定: 采用美国 Coulter Omnisorp 100CX 型物理化学吸附仪. 普通  $\text{N}_2$  为动力源, 以高纯  $\text{N}_2$  作为样品吸附气体, 压力 0.3 MPa. 将样品管放入电炉内 200 °C 加热, 抽真空处理 2 h. 由吸附数据求出比表面积, 单点凝聚法( $p/p_0=0.981$ )求得孔体积数据.

FT-IR 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  $4 \text{ cm}^{-1}$ . 将研细的样品填满样品池, 通冷却水后, 先在  $\text{H}_2$  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, 所得 FT-IR 谱线均扣除背景. 各吸附气体分别为: 10%  $\text{NO}+90\% \text{He}$  (高纯), 10%  $\text{CO}+90\% \text{He}$ (高纯); 6%  $\text{NO}+6\% \text{CO}+88\% \text{He}$ (高纯).

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构和结构特性

图 1 是  $15\% \text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的吸-脱附等温线和孔径分布图, 其比表面积为  $171.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 总孔体积为  $0.497 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径为 12 nm, 实验得到的等温线类型属于 BDDT 分类第 IV 类. 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.

### 2.2 催化剂对 $\text{NO}+\text{CO}$ 的反应活性

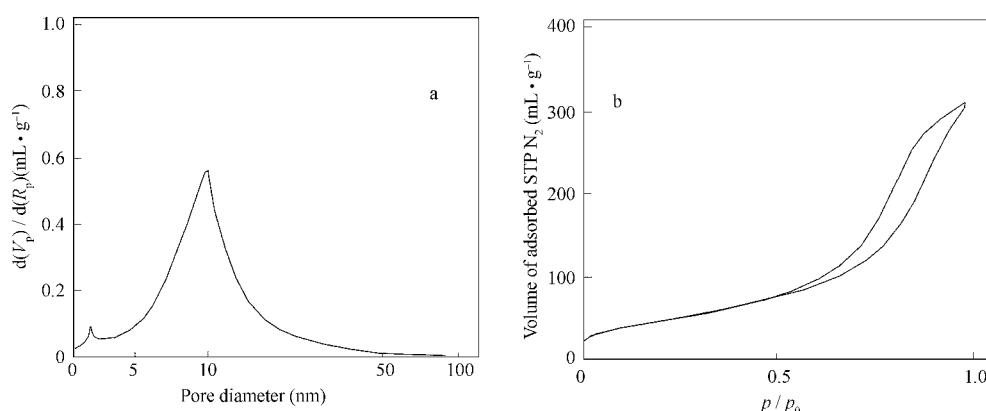


图1 15%(w)TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吸-脱附等温线和孔径分布图

Fig.1 Adsorption-desorption isotherm and pore size distribution pattern of 15%(w)TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

a) adsorption-desorption isotherm; b) pore size distribution pattern

图2为不同催化剂经空气及H<sub>2</sub>预处理1h后对NO+CO的反应活性图。

由图2看出, 12%CuO/TiO<sub>2</sub>和12%CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的反应活性较低, 而12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的活性较两者有明显增强, 说明TiO<sub>2</sub>和γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的协同作用促进了催化剂活性的提高. 空气或H<sub>2</sub>预处理的催化剂, 均随CuO负载量的增加而活性增强. 在15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体上, CuO负载量为3%、9%和12%时, 空气预处理后, NO完全转化的温度分别为350℃、325℃和300℃. 上述催化剂在400℃、H<sub>2</sub>预处理1h后, 其NO完全转化温度分别为325℃、300℃和275℃. 均比前者降低25℃左右. 但是继续提高CuO的负载量(15%), 其反应活性反而下降. 空气预处理后, 350℃时NO的转化率为98.2%. H<sub>2</sub>气氛预处理1h后, 325℃时NO转化率为98.8%. 这说明催化剂的活性与CuO的负载量存在一个合适的比例, CuO负载量为12%时, 催化剂对NO+CO反应表现为最佳活性.

### 2.3 H<sub>2</sub>-TPR 测定

图3为不同负载量CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的TPR图谱. 实验表明CuO的还原温度为356℃; 12%CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的两个还原峰温为240℃和289℃; 12%CuO/TiO<sub>2</sub>的还原峰温分别为318.9℃和387.5℃. 可以看出CuO在γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>上的还原峰温均比单一的CuO低. 另外, TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体在实验温度区间没出现还原峰. 负载CuO后, 随着CuO负载量的增大, 还原峰的数目也逐渐增多. 且相应的还原峰温比CuO负载在γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>上降低很多, 说明γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>的协同作用促进了CuO的还原. 12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂分别在177.6、190.4、218.91和262.17℃处出现了四个还原峰(即α、β、γ和δ峰). 随着CuO负载量的增大, α和γ峰逐渐增大, 当负载量为12%时达到最大. 负载量为9%时出现β峰, 为12%时δ峰出现; 当CuO的负载量为15%时, α、β和γ还原峰开始变小, 而δ峰增大. Hu等<sup>[9]</sup>认为, CuO负载在TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体

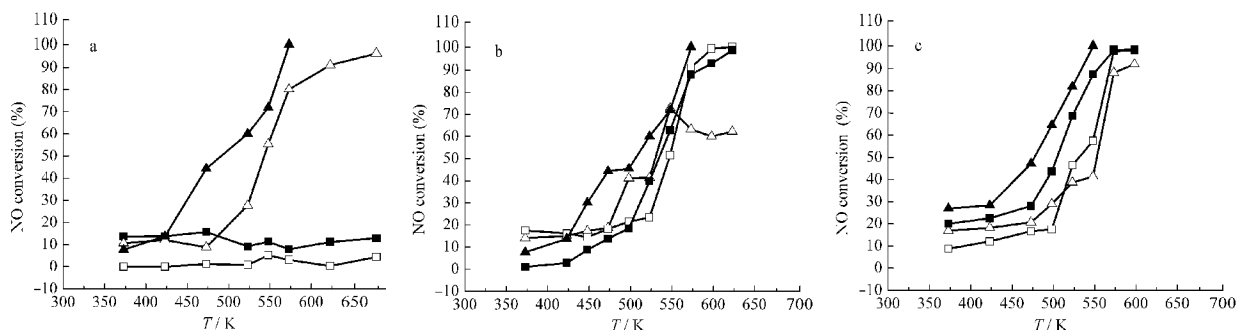


图2 不同催化剂对NO+CO的反应活性

Fig.2 Catalytic activity of different catalysts in NO+CO reaction

a and b are activity profiles of catalysts pretreated by air; c is activity profiles of catalysts pretreated by H<sub>2</sub>.

a) □15% TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■12%CuO/TiO<sub>2</sub>, △12%CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

b, c) △3%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □9%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■15%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

上, 当  $\text{TiO}_2$  的含量低于  $0.56 \text{ mmol Ti}^{4+}/100 \text{ m}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  时,  $\text{CuO}$  的分散很大程度上受到表面  $\text{Ti}^{4+}$  影响. 由于  $\text{CuO}$  与  $\text{TiO}_2$  的强相互作用大于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 一些分散的  $\text{Cu}^{2+}$  可能嵌入  $\text{TiO}_2$  空穴, 过量的  $\text{TiO}_2$  在载体表面形成晶相. 因此催化剂可看成由  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  和  $\text{CuO}/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  两部分组成. Xu 等<sup>[9]</sup>提出了  $\text{CuO}$  在  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿) 的 (001) 晶面上高度分散的  $\text{CuO}$  嵌入模型. 在  $\text{CuO}$  的负载量为  $1.81\sim 17.82 \text{ Cu}^{2+} \text{ mmol}/100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$  (相当于质量分数为  $1.13\sim 11.13\%$ ) 范围内, 存在两种  $\text{Cu}$  物种, 一种是高度分散的  $\text{CuO}$ , 另一种是  $\text{CuO}$  晶相.

根据以上文献和实验结果, 我们推测  $\alpha$  和  $\gamma$  还原峰分别是钛铝载体表面裸露的  $\text{TiO}_2$  上高度分散的  $\text{CuO}$  和晶相  $\text{CuO}$  的还原;  $\beta$  和  $\delta$  还原峰为钛铝载体上高度分散的  $\text{CuO}$  和晶相  $\text{CuO}$  的还原. 图 4 的 XRD 表征也说明了这一问题,  $12\% \text{ CuO}/w' \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上均出现了  $\text{TiO}_2$  衍射峰. 表明在该催化剂表面或体相中存在  $\text{TiO}_2$  晶相. 催化剂的活性评价结果显示  $12\% \text{ CuO}/15\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的反应活性最佳. 从图 3 可看出, 还原峰最强. 说明在载体表面裸露的  $\text{TiO}_2$  上的晶相  $\text{CuO}$  是反应的主要活性组分. 由于  $\gamma$  还原峰温为  $218.91 \text{ }^\circ\text{C}$ , 当温度达到  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  以后, 反应活性明显增强, 反应温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{NO}$  转化率达  $100\%$ .

## 2.4 XRD 物相测定

图 4 是不同催化剂的 XRD 谱图.  $\text{TiO}_2$  的质量分数低于  $20\%$  时, 除在  $2\theta$  为  $25.3^\circ$  处出现  $\text{TiO}_2$  最强衍射峰外, 其它衍射峰均不明显, 这说明  $\text{TiO}_2$  可部分高度分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上; 由于  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的离子半径

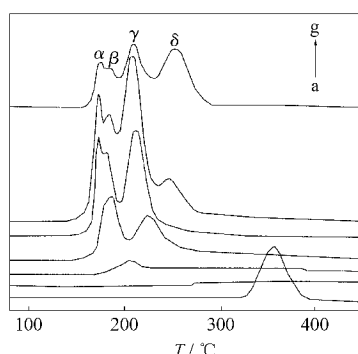


图 3 不同负载量  $\text{CuO}/15\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱

Fig.3  $\text{H}_2$ -TPR profiles of  $\text{CuO}/15\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with different  $\text{CuO}$  loadings

$\text{CuO}$  loading: (a)  $\text{CuO}$ ; (b)  $1\%$ ; (c)  $3\%$ ; (d)  $6\%$ ; (e)  $9\%$ ; (f)  $12\%$ ; (g)  $15\%$ .

相近 ( $0.605 \text{ nm}$  和  $0.53 \text{ nm}$ ), 而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有缺陷尖晶石结构, 其优先暴露面 (110) 和 (100) 面上存在着四面体和八面体空位, 二者出现的机会均等. 表面分散态的  $\text{TiO}_2$  物种,  $\text{Ti}^{4+}$  能进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的八面体空位, 两个  $\text{O}^{2-}$  离子以盖帽氧离子的形式覆盖在  $\text{Ti}^{4+}$  离子上面, 形成一种八面体配位结构. 随着  $\text{TiO}_2$  含量增加, 被占据的八面体空位数目也增加, 当所有的可被占据的位置均被占据后, 多余的  $\text{TiO}_2$  物种形成了锐钛矿结构. 文献表明  $\text{TiO}_2$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的分散容量为  $8.86\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>.

由图 4 可以看出,  $12\% \text{ CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂在  $2\theta$  为  $35.5^\circ$  和  $38.7^\circ$  处, 出现明显的  $\text{CuO}$  衍射峰; 添加  $\text{TiO}_2$  后, 随着其含量增加,  $\text{CuO}$  衍射峰强度先逐渐减小, 在  $\text{TiO}_2$  含量为  $15\%$  时,  $\text{CuO}$  衍射峰变得最小. 进一步增加  $\text{TiO}_2$  含量, 其衍射峰又有所增强. 显然,  $\text{TiO}_2$  加入到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中形成复合载体, 可以促进  $\text{CuO}$  的分散. 而当预负载的  $\text{TiO}_2$  含量超过其分散容量, 则晶相  $\text{TiO}_2$  的存在又会抑制  $\text{CuO}$  的分散, 故  $\text{CuO}$  晶相的衍射峰增强.

## 2.5 FT-IR 研究

图 5a 是  $12\% \text{ CuO}/15\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  经空气预处理后分别吸附  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的红外谱图,  $1845, 1910 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{NO}$  在  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的吸收峰. 该峰先随温度升高而增加, 至  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  达到最大, 其后又逐渐降低.  $1741 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{NO}$  二聚或三聚体的吸收峰, 仅在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  存在.  $1604, 1630 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{NO}_2$  的吸收峰, 随着温度升高而迅速降低.  $1324, 1434 \text{ cm}^{-1}$  为硝酸盐物种在载体表面的吸收峰<sup>[10]</sup>. 温度较低时,  $\text{NO}$  在催化剂表面的吸附主要以二聚或三聚体存在, 还有一部

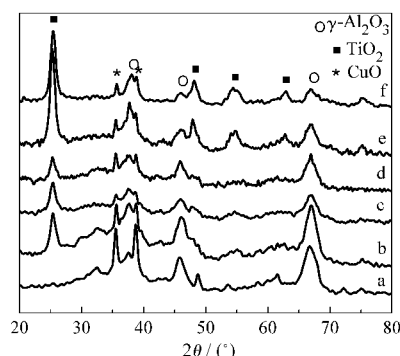


图 4  $12\% \text{ CuO}/w' \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of the  $12\% \text{ CuO}/w' \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(a)  $12\% \text{ CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $12\% \text{ CuO}/10\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (c)  $12\% \text{ CuO}/15\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (d)  $12\% \text{ CuO}/20\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (e)  $12\% \text{ CuO}/30\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (f)  $12\% \text{ CuO}/40\% \text{ TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

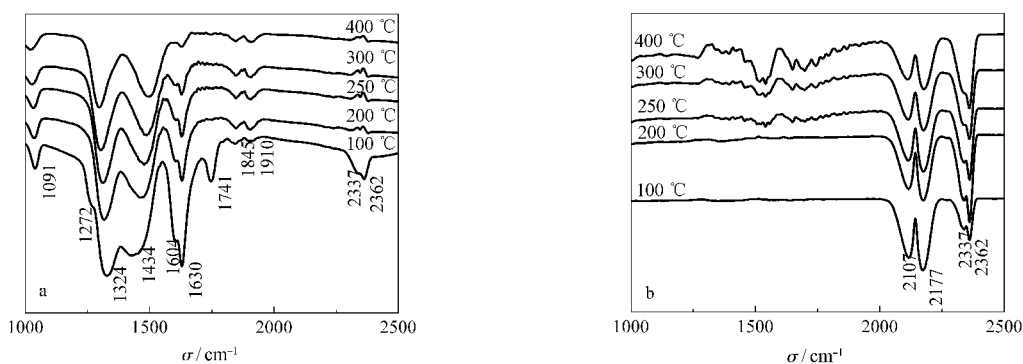


图5 12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附NO和CO的红外谱图  
Fig.5 IR spectra of 12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbed NO and CO

a) adsorbed NO; b) adsorbed CO

分NO与氧结合,生成NO<sub>2</sub>;温度升高,二聚体或三聚体解离,释放出的NO与催化剂表面物种反应生成硝酸盐.400℃,H<sub>2</sub>预处理1h后,催化剂对NO吸收峰显著增强,说明H<sub>2</sub>预处理有利于NO在催化剂表面的吸附.100℃时,出现了2235 cm<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>O的吸收峰.该峰随温度升高迅速变小,200℃后基本不变.400℃时消失.而空气预处理的催化剂NO吸附的红外谱图中,没有N<sub>2</sub>O的吸收峰出现.由此推断在H<sub>2</sub>气氛预处理后的催化剂表面的N<sub>2</sub>O物种易于生成.单一的NO分子态吸附不能形成N<sub>2</sub>O,说明NO在低价的Cu表面解离,产生的N与NO生成N<sub>2</sub>O.O和NO结合产生NO<sub>2</sub>或者NO<sub>x</sub>(x=2~3).

图5 b是12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>经空气预处理后吸附CO的红外谱图.低温时,主要有四个红外吸收峰,其中2107、2177 cm<sup>-1</sup>为CO在载体表面的吸收峰,其强度随温度升高而降低.2337、2362 cm<sup>-1</sup>为CO<sub>2</sub>的吸收峰,强度随温度升高而增大.250℃时在1500~1750 cm<sup>-1</sup>区间出现了几个小的吸收峰,并且随着温度的升高而增强.推测可能是碳酸盐和碳

酸氢盐在载体表面的吸收峰.说明此时反应生成的CO<sub>2</sub>与催化剂表面的氧物种或是Cu<sup>2+</sup>发生了反应,温度升高,反应加剧,从而碳酸盐和碳酸氢盐的量也相应增大.此时CO<sub>2</sub>吸附峰的强度增速减慢,甚至有减少趋势,推测与此反应有关.该催化剂在400℃H<sub>2</sub>预处理1h后降至室温,其吸附CO的红外图谱中,100℃时在1500~1750 cm<sup>-1</sup>区间出现碳酸盐和碳酸氢盐在载体表面的吸收峰.Davydov等<sup>[11]</sup>认为这些碳酸盐化合物可能是CO氧化的中间体.

图6a是12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>经空气预处理后吸附NO+CO的红外谱图.低温时,主要为CO与NO在催化剂表面的独立吸附,其吸附峰的位置与单独NO和CO吸附时相同.在200℃时,2174 cm<sup>-1</sup>吸收峰移至2190 cm<sup>-1</sup>处,同时出现2337 cm<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>O的特征峰.其吸收峰随温度升高先逐渐增强,在300℃时达到最大,其后迅速降低,400℃时几乎检测不出.图6b是该催化剂经H<sub>2</sub>预处理后吸附NO+CO的红外谱图.可以看出,200℃时已检测不出CO的存在.同时在2210 cm<sup>-1</sup>处出现一吸收峰.150℃

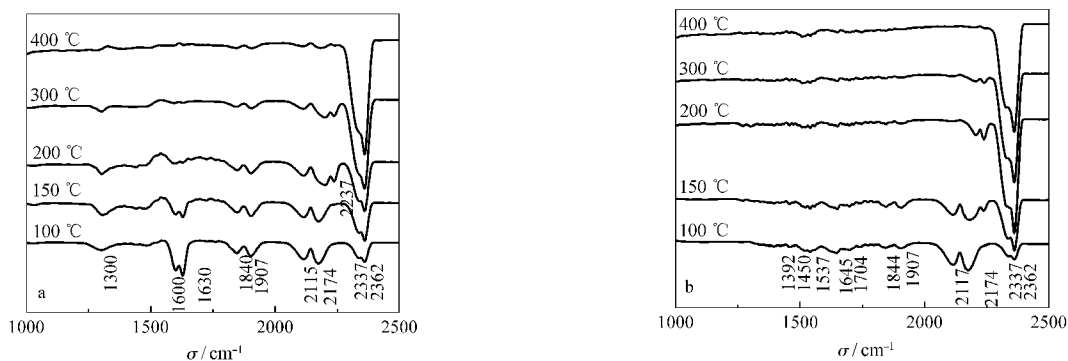


图6 12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共吸附NO+CO的红外谱图  
Fig.6 IR spectra of 12%CuO/15%TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbed NO+CO

a) pretreated by air for 1h at 673 K; b) pretreated by H<sub>2</sub> for 1h at 673 K

时,  $2235\text{ cm}^{-1}$  处出现了较弱的  $\text{N}_2\text{O}$  吸附峰,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时强度最大,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时降低,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时消失. 说明吸附伴随着反应过程, 温度较低时, 有中间产物生成, 温度升高就全部转化成产物. 这与我们在催化剂活性评价中的现象一致.

对于  $2210\text{ cm}^{-1}$  吸附峰的归属, 国内外学者做了许多研究. Dictor<sup>[12]</sup>、Novak 等<sup>[13]</sup>研究了 CO 和 NO 在含 Rh 催化剂上的反应, 他们将  $2175\sim 2180\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属为 Rh-NCO 物种. London 和 Bell 等<sup>[14]</sup>研究了 CO 和 NO 在  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  上的吸附和反应, 将  $2200\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属为  $\text{Cu}^0\text{-NCO}^-$  物种, 还有一些作者<sup>[15-16]</sup>将在  $2150\sim 2200\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属为 MNCO (M 代表金属或金属离子) 物种. 可见, CO 和 NO 在过渡金属或其氧化物催化剂上高温反应时, 一般都生成 NCO 物种. 本文的红外数据表明  $2210\text{ cm}^{-1}$  吸收峰仅在  $\text{H}_2$  气氛预处理时出现,  $\text{H}_2$  气氛预处理的催化剂表面主要是  $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^+$ , 综合文献和实验结果, 将此吸收峰归属为  $\text{Cu}^0\text{-NCO}^-$  物种吸附.

通过对空气及  $\text{H}_2$  预处理催化剂吸附 NO、CO 和 NO+CO 混合气的红外光谱研究, 发现空气预处理后 CO 红外图谱中碳酸盐和碳酸氢盐的吸收峰温度 ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) 明显高于  $\text{H}_2$  气氛预处理后的温度 ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ). NO+CO 共吸附的红外谱图中,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时出现  $\text{N}_2\text{O}$  的吸附峰, 而  $\text{H}_2$  气氛预处理后  $150\text{ }^\circ\text{C}$  就发现了其吸收峰. 由于  $\text{N}_2\text{O}$  为 NO+CO 反应的关键中间产物, 其出现和消失的温度直接影响反应的快慢以及 NO 的转化率. 这一现象有力地支持了  $\text{H}_2$  预处理比空气预处理后的催化剂对 NO+CO 反应活性明显改善的实验结果.

### 3 结论

$12\%\text{CuO}/15\%\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂经空气和  $\text{H}_2$  预处理后, NO 完全转化的温度分别为  $300\text{ }^\circ\text{C}$  和  $275\text{ }^\circ\text{C}$ . TPR 结果显示  $12\%\text{CuO}/15\%\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂有四个还原峰.  $\alpha$  和  $\gamma$  还原峰分别是钛铝载体表面裸露的  $\text{TiO}_2$  上高度分散的 CuO 和晶相 CuO 的还原;  $\beta$  和  $\delta$  还原峰为钛铝载体上高度分散的 CuO 和晶相 CuO 的还原. XRD 检测发现  $\text{TiO}_2$  衍射峰随催化剂中  $\text{TiO}_2$  含量的增大而增强. 适量  $\text{TiO}_2$  可以促

进 CuO 在  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上分散. FT-IR 检测到 NO 在  $\text{H}_2$  预处理后的催化剂表面有较强的吸附能力. NO+CO 混合气分别在空气和  $\text{H}_2$  气预处理后的催化剂表面共吸附时, FT-IR 检测到  $\text{N}_2\text{O}$  生成的温度各为  $200\text{ }^\circ\text{C}$  和  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . 这说明  $\text{H}_2$  预处理后的催化剂对 NO+CO 的反应活性更好. 这对我们进一步揭示 NO+CO 的反应机理提供了有力的依据.

### References

- Vargas, A.; Montoya, J. A.; Maldonado, C.; Hernández-pérez, I.; Acosta, D. R.; Morales, J. *Micropor. Mat.*, **2004**, *74*(1):9
- Gutiérrez-Alejandre, A.; González-Cruz, M.; Trombetta, M.; Busca, G.; Ramírez, J. *Microporous Mesoporous Mat.*, **1998**, *23*(5-6):265
- Macleod, N.; Cropley, R.; Keel, J.; Lambert, M.; Richard, M.; *J. Catal.*, **2004**, *221*(1):29
- Huang, H. Y.; Long, R. Q.; Yang, R. T. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**, *33*: 127
- Jiang, X. Y.; Ding, G. H.; Lou, L. P.; Chen, Y. X.; Zheng, X. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *218*: 187
- Jiang, X. Y.; Ding, G. H.; Lou, L. P.; Chen, Y. X.; Zheng, X. M. *Catal. Today*, **2004**, *93-95*: 811
- Hu, Y. H.; Liu, T. D.; Shen, M. M.; Zhu, H. Y.; Wei, S. T.; Hong, X.; Ding, W. P.; Dong, L.; Chen, Y. *J. Solid State Chem.*, **2003**, *170*: 66
- Xu, B.; Dong, L.; Chen, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*(13):1907
- Wang, J.; Ma, G.; Hu, Y. H.; Dong, L.; Chen, Y. *Inorg. Chem.*, **2001**, *17*(1):47 [王军, 马刚, 胡玉海, 董林, 陈懿. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*(1): 47]
- Cordoba, G.; Viniegra, M.; Fierro, J. L. G.; Padilla, J.; Arroyo, R. *J. Solid State Chem.*, **1998**, *138*(1):1
- Davydov, A. A.; Budneva, A. A.; Sokolovski, V. D. *Kinet Catal.*, **1990**, *30*(6):1224
- Dictor, R. W. *J. Catal.*, **1989**, *109*: 89
- Novak, E.; Solymosi, T. *J. Catal.*, **1990**, *125*(1):112
- London, J. W.; Bell, A. T. *J. Catal.*, **1973**, *31*:96
- Sica, A. M.; Gigola, C. E. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, *239*:121
- Larsson, P.; Andersson, A.; Wallenberg, L. R.; Svensson, B. *J. Catal.*, **1996**, *163*:279