

# Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米管负载铜的催化脱硝性能和机理

黄一萌<sup>1</sup>, 马晓春<sup>1,2</sup>, 张海洲<sup>2</sup>, 张海涛<sup>1</sup>, 任信源<sup>1</sup>, 王慧宁<sup>1</sup>, 黄太仲<sup>1</sup>

(1. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

(2. 山东第一医科大学附属省立医院, 山东 济南 250021)

**摘 要:** 随着氮氧化物危害的日益加剧, 脱硝催化剂的发展已成为对其进行治理的关键因素。本实验通过水热、煅烧两步法制备了 Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米管负载铜的脱硝催化剂, 研究了该类催化剂的结构和脱硝性能。采用 N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线衍射、扫描电子镜、透射电镜等方法确定了催化剂的结构, Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米管为锐钛矿结构, 铜原子团簇分布在纳米管表面, 氮气吸脱附实验测定 Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 负载铜前后的比表面积分别为 263.51 和 216.54 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 纳米管表面铜分散均匀, 提高了其催化脱硝性能, Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米管负载 7% (质量分数) 铜催化剂的脱硝效率接近 100%, 而且具有良好的抗中毒性能。原位漫反射红外光谱测试表明其 NH<sub>3</sub>-SCR 过程遵循 L-H 机制, 作为对比同时研究了 Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米颗粒负载铜的脱硝性能。Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米管负载 7% 铜催化剂具有最好的脱硝和抗中毒性能, 显示出良好的应用前景。

**关键词:** 镍掺杂二氧化钛; 脱硝催化剂; 金属负载; 氨选择性催化还原

**中图分类号:** TQ426

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)05-1417-12

氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是臭氧、酸雨和光化学烟雾等形成的重要前驱体<sup>[1-7]</sup>, 为了有效控制化石燃料使用所带来的 NO<sub>x</sub> 排放, 脱硝技术的研究已成为人们关注的焦点。选择性催化还原 (SCR) 法是目前最成熟的烟气脱硝技术, 并且氨选择性催化还原 (NH<sub>3</sub>-SCR) 技术在处理柴油车尾气中的 NO<sub>x</sub> 方面已取得显著成效<sup>[8-12]</sup>, 其原理是在催化剂的作用下利用 NH<sub>3</sub> 选择性还原氮氧化物使其转化为水和氮气<sup>[13-16]</sup>。TiO<sub>2</sub> 因具有良好的稳定性、一定的催化活性而被广泛用作催化剂载体<sup>[17-19]</sup>, 如传统的商用脱硝催化剂就以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为活性组分, Mo/W 为助催化剂和稳定剂, TiO<sub>2</sub> 为载体<sup>[20-25]</sup>。但钒基催化剂本身具有一定的生物毒性, 温度窗口范围有限, 而且此类催化剂须置于除尘脱硫单元前面, 所以容易导致催化装置堵塞而失活, 另外 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在低温条件下也会形成副产物导致催化剂失活<sup>[26-29]</sup>。因此开发绿色、高效、低成本催化剂是未来脱硝技术发展的趋势。

Ni 基氧化物也具有组分稳定、成本较低、抗中毒能力强、有一定的催化活性等特点<sup>[30-32]</sup>, 为提高 Ni 基催化剂的活性, Wan 等人<sup>[30]</sup>采用共沉淀法制备了一系列不同 Ni/Mn 比的镍锰双金属氧化物催化剂, 用于过量 O<sub>2</sub> 条件下 NO 和 NH<sub>3</sub> 的低温选择性催化还原。实验结果表明, Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的活性最高, 其原因

是 Ni 的添加提高了表面 Lewis 酸位点的浓度和酸度。Kang 等人<sup>[31]</sup>采用无溶剂掺杂法制备了 Ni 掺杂 MnO<sub>x</sub> 催化剂, 研究了 Ni 掺杂量对中温 (200~300 °C) NH<sub>3</sub>-SCR 活性的影响, 结果表明, 适当的 Ni 掺杂可以有效调节催化剂的表面晶格氧活性和酸度, 维持 NH<sub>3</sub> 在低温下的活化能力。

Cu 基催化剂具有高活性、低成本、无毒的特点, 其性能在某些方面优于钒基催化剂<sup>[33-37]</sup>。Chen 等人采用改进的浸渍法制备了负载不同 Cu 含量的凹凸棒石 (ATP), 并在 150~500 °C 下研究了它们的 NH<sub>3</sub> 氧化和 NO<sub>x</sub> 还原性能, 结果表明, 1%Cu-ATP 催化剂在 350 °C 下对 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 表现出良好的性能, 该性能归因于 Cu<sup>2+</sup> 提高了 1%Cu-ATP 催化剂的强酸位点数量和催化氧化还原性质。近年来, 人们研究了在催化剂中引入多种铜氧化物, 以改善脱硝催化剂的活性<sup>[38-39]</sup>。Yang 等人<sup>[38]</sup>构建了一种 CuO 改性的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 由于 CuO 和 VWTi 在反应物吸附和活化中的协同作用, Cu/VWTi 催化剂在 225~270 °C 的温度范围内表现出较高的 NO<sub>x</sub> 去除效率。近年来, Cu 沸石基催化剂在 NH<sub>3</sub>-SCR 中的应用也受到了广泛关注<sup>[14,25,40]</sup>, 如 Guo 等人<sup>[40]</sup>通过非原位观察 Cu-SSZ-13 的结构变化研究了 Cu 和 P 之间的相互

收稿日期: 2023-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (22075290); 山东省自然科学基金 (ZR2021MH112, ZR2021MB020, ZR2020MB089)

作者简介: 黄一萌, 女, 1999 年生, 硕士生, 济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022, E-mail: m15633071449@163.com

作用,发现 P 的引入不仅使 Cu 丧失了活性位点,而且限制了 Cu 在低温  $\text{NH}_3$ -SCR 催化过程中的动态运动,阻碍了 Cu 二聚体中间体的形成,导致活性下降。

鉴于以上具有高活性且组分稳定的 Ni、Cu 元素可促进二氧化钛基催化剂的 SCR 催化活性,本研究采用水热、煅烧两步法制备了不同铜元素负载量的  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米管催化剂,并制备了相应的  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒材料作为对比进行性能的研究。课题组前期对  $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13$ ) 系列催化剂的研究中发现  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  具有最佳的脱硝性能,因此,选择  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  催化剂负载 Cu 的催化脱硝性能进行研究,以期确定 Cu 的最优负载量,同时采用多种技术手段研究其结构和催化脱硝的性能及机理。

## 1 实 验

### 1.1 催化剂的制备

#### 1.1.1 水热法合成 $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米颗粒

所用试剂除去离子水外均采购于中国国药集团,所用气体均采购于山东尧天气体有限公司。

取一定量的钛酸正四丁酯、无水乙醇、乙二醇、盐酸备用,称取一定量氯化镍、氟化铵、尿素备用,将药品依次加入烧杯中搅拌 1 h 后,200 °C 反应釜水热 12 h,冷却后离心、洗涤、干燥,再于管式炉中 500 °C 煅烧 3 h 得到  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒 ( $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs)。

#### 1.1.2 碱热法合成 $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米管

称取 12.0 g 氢氧化钠颗粒溶于 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  中,取 0.500 g  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 加入烧杯搅拌 1 h,150 °C 反应釜保温 15 h,反应结束后,离心,洗涤至中性,干燥,于管式炉中 500 °C 煅烧 3 h,得到  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米管 ( $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs)。

#### 1.1.3 水热法合成 $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米颗粒负载铜 ( $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs) 和 $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米管负载铜 ( $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs)

称取 0.0229 g 氢氧化钠颗粒、0.5674 g 葡萄糖溶解后各自定容,再分别称取质量相等的  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 和  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 以及 0.1071 g 五水硫酸铜至烧杯中溶解,移取 2 mL 氢氧化钠溶液和 10 mL 葡萄糖溶液,搅拌 1 h 后于 150 °C 下水热反应 15 h,结束后离心、洗涤、干燥,再于管式炉中 500 °C 煅烧 3 h,依据类似方法制备铜负载量  $x=1\%、3\%、5\%、7\%$  和  $9\%$  (质量分数)的  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂,负载前对应的  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 和  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -

NTs 的质量分别为 2.7180、0.8877、0.5216、0.3648 和 0.2760 g。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 采用德国 BRUKER AXS GMBH (布鲁克) D8 FOCUS 测试仪;形貌测试采用德国 Carl Zeiss AG (蔡司集团) Gemini300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM),采用美国 Philips 公司产 CM-120 型透射电子显微镜 (TEM) 研究材料的结构以及微观形貌。使用 ASAP-2020 分析仪 (Micromeritics) 进行 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 测试,确定催化剂的比表面积,使用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 公式计算催化剂的孔径分布。激光拉曼 (Raman) 光谱测试采用英国 Renishaw (雷尼绍) inVia Reflex 型测试仪。采用 PHI 5000 Versa Probe 高性能电子光谱仪进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试。

### 1.3 $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝性能测试

催化剂样品经过压片、粉碎、筛选 (380~830  $\mu\text{m}$ ) 后置于石英管中。用 500  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}/\text{N}_2$ 、500  $\mu\text{L/L}$   $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、5%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  模拟烟气组成,气体总流速为 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反应后  $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度由傅里叶红外光谱仪进行测试, $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ) 的浓度由  $\text{NO}_x$  分析仪测定,测试温度为 100~500 °C。

$\text{NO}_x$  转化率计算公式为:

$$C_{\text{NO}_x} = \frac{\Phi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \Phi(\text{NO}_x)_{\text{out}}}{\Phi(\text{NO}_x)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$\text{N}_2$  选择性计算公式为:

$$S_{\text{N}_2} = \frac{\Phi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \Phi(\text{NO}_x)_{\text{out}} + \Phi(\text{NH}_3)_{\text{in}} - \Phi(\text{NH}_3)_{\text{out}} - 2\Phi(\text{N}_2\text{O})}{\Phi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \Phi(\text{NO}_x)_{\text{out}} + \Phi(\text{NH}_3)_{\text{in}} - \Phi(\text{NH}_3)_{\text{out}}} \quad (2)$$

### 1.4 抗水抗硫性能测试

在  $\text{NH}_3$ -SCR 装置基础上用 500  $\mu\text{L/L}$   $\text{NO}/\text{N}_2$ 、500  $\mu\text{L/L}$   $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、5%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  模拟烟气组成,气体总流速为 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,用 100  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$  与 5%  $\text{H}_2\text{O}$  模拟固定源与移动源中使催化剂中毒的成分,在活性温度窗口进行总计 32 h 的连续模拟实验。

### 1.5 氢气程序升温还原

氢气程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 测试使用天津先权工贸发展有限公司的 TP-5080 型全自动化学吸附仪,可测得催化剂表面活性位点的种类、数目、强度,将 50 mg 催化剂颗粒 (380  $\mu\text{m}$ ) 在  $\text{N}_2$  (吸附载气) 下于 400 °C 预处理 1 h 后自然降至室温,然后通入 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (标准气) 30 min,待基线稳定后,以 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率从室温升至 900 °C 并

保持 10 min, 记录曲线。

## 1.6 原位漫反射红外光谱

所有测量均在常压下进行, 每个光谱扫描 32 次, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。将催化剂放入反应室后, 分别通入以下反应气:  $500\text{ }\mu\text{L/L}$  的  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ,  $500\text{ }\mu\text{L/L}$  的  $\text{NO}/\text{N}_2$ ,  $5\text{ vol}\%$   $\text{O}_2$ 。进行先通  $\text{NH}_3$  后  $\text{NO}+\text{O}_2$  的竞争吸附和先通  $\text{NO}+\text{O}_2$  后通  $\text{NH}_3$  的竞争吸附以及  $\text{NH}_3$  吸附原位红外、 $\text{NO}+\text{O}_2$  吸附原位红外和同时通  $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$  的共吸附原位红外测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米颗粒和纳米管催化剂的结构研究

$x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂 XRD 测试结果如图 1 所示。如图 1a 可知,  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 催化剂在  $2\theta$  为  $36.171^\circ$ 、 $54.343^\circ$  处的衍射峰分别对应金红石相  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276) 的(101)、(211)晶面, 与负载铜前催化剂的 XRD 结果相同, 说明负载铜的水热合成反应并未改变镍钛基催化剂的晶体结构。

由图 1b 可知, 在该类催化剂未进行煅烧时, 在  $2\theta$  对应的  $43.297^\circ$ 、 $50.433^\circ$  衍射峰分别对应单质铜的(111)、(200)晶面, 说明在煅烧前, 铜催化剂已经

成功负载到纳米  $\text{TiO}_2$  表面。催化剂经过  $500\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后, 单质铜的 XRD 衍射峰消失, 说明单质铜团簇由于分子的热扩散效应, 较为均匀地铺展在催化剂表面<sup>[41]</sup>。由图 1c 可知, 纳米管催化剂也与水热反应负载单质铜前一样, 仅检测到锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  晶向衍射峰, 在  $2\theta$  为  $25.281^\circ$ 、 $48.049^\circ$  处衍射峰分别对应锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272) 的(101)、(200)晶面。图 1d 表明煅烧  $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 催化剂, 也可以使单质铜团簇得到较为均匀分散。

为进一步深入研究催化剂的结构, 对热处理后的  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管负载  $7\%\text{Cu}$  的催化剂进行了 HRTEM 测试, 结果如图 2 所示, 纳米颗粒与纳米管分别主要暴露金红石相  $\text{TiO}_2$  (211) 晶面与锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  (101) 晶面。催化剂表面均匀分布着直径  $2\text{ nm}$  左右的片状阴影, 且检索到单质铜 (200) 晶面所对应的晶格条纹, 说明负载的铜高度分散且均匀的分布在催化剂表面, 该结果与 XRD 测试结果一致。 $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂的 TEM 和表面能谱测试结果分别如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 可见, 2 种催化剂中均检测到了 Ti、Ni、O 和 Cu 4 种元素。图 3a 表明催化剂为明显的类立方体结构, 图 4a 所示为管状结构, 颗粒结构和管状结构均有一定的团聚。图 3 和图 4 中的元素分布测试结果表明各种

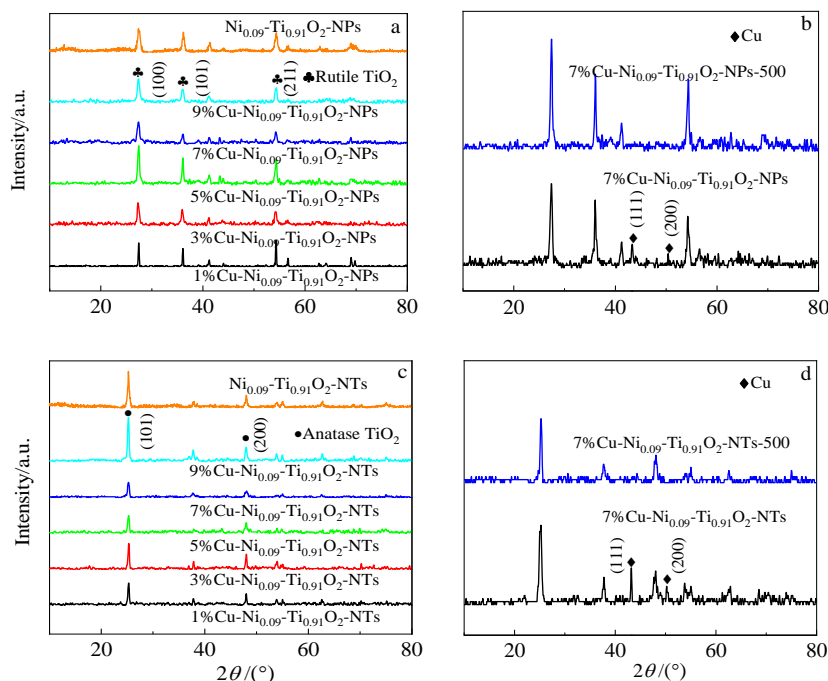
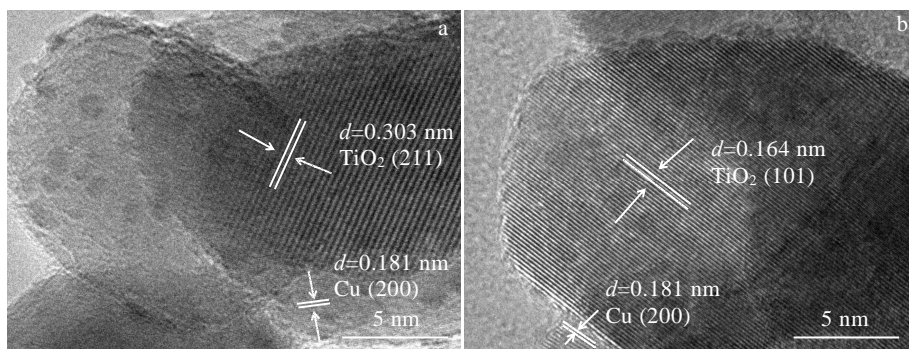
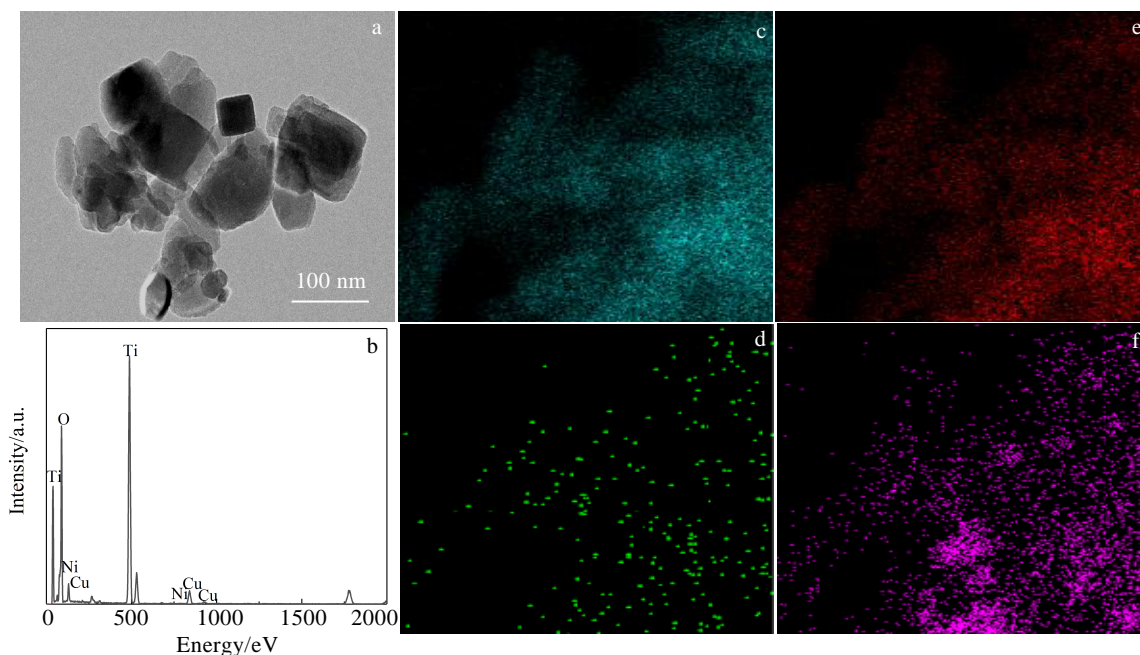


图 1  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 和  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 催化剂 XRD 图谱;  $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 煅烧前后 XRD 对比;  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 和  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 催化剂 XRD 图谱;  $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 煅烧前后 XRD 对比

Fig.1 XRD patterns of  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs and  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs catalysts (a),  $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs before and after calcinations (b),  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs and  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs catalysts (c), and  $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs before and after calcination (d)

图 2 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs 与 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs 的 HRTEM 照片Fig.2 HRTEM images of 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs (a) and 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs (b)图 3 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs 的 TEM 照片, EDS 能谱和表面元素分布Fig.3 TEM image (a), EDS spectrum (b) and corresponding element mappings of Ti (c), Ni (d), O (e) and Cu (f) of 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs

元素均匀地分布在催化剂中,证明铜已均匀地分布在 Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米颗粒和纳米管表面,证明本实验方法成功制备了对应的催化剂。

## 2.2 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米颗粒和纳米管催化剂比表面积测试

将水热 4 h 制备的 TiO<sub>2</sub>-4h-500、化学纯 P25、Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs、Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs、7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs 和 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs 催化剂分别进行 BET 测试,测试结果见图 5。由图 5 可知,7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>-Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米颗粒和纳米管催化剂的 BET 测试中氮气吸附和脱附曲线均为 IV 型等温线 H1 型回滞环,说明 2 种催化剂都是孔径分布均匀的两端开口圆筒状孔的介孔材料或尺寸较均匀的球形颗粒聚集体。2 种材料的

主要孔径分布范围为 2~50 nm,属于介孔范围。

依据 BET 测试所得各催化剂比表面积、孔径尺寸等结构参数见表 1。由表 1 可见。Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 负载铜前后的比表面积分别为 263.51 和 216.54 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。催化剂比表面积由大到小排列顺序为: Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs>7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs>7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs>Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs>TiO<sub>2</sub>-4h-500>P25。这表明纳米管在负载铜后,比表面积与孔容均有所降低,孔径增大,说明部分负载铜堵塞少量微孔,微孔减少使得表观平均孔径增加。

## 2.3 xCu@Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> 纳米颗粒和纳米管催化剂 Raman 测试

为进一步研究催化剂的表面结构,对 xCu@Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs 催化剂进行了 Raman 测试,测

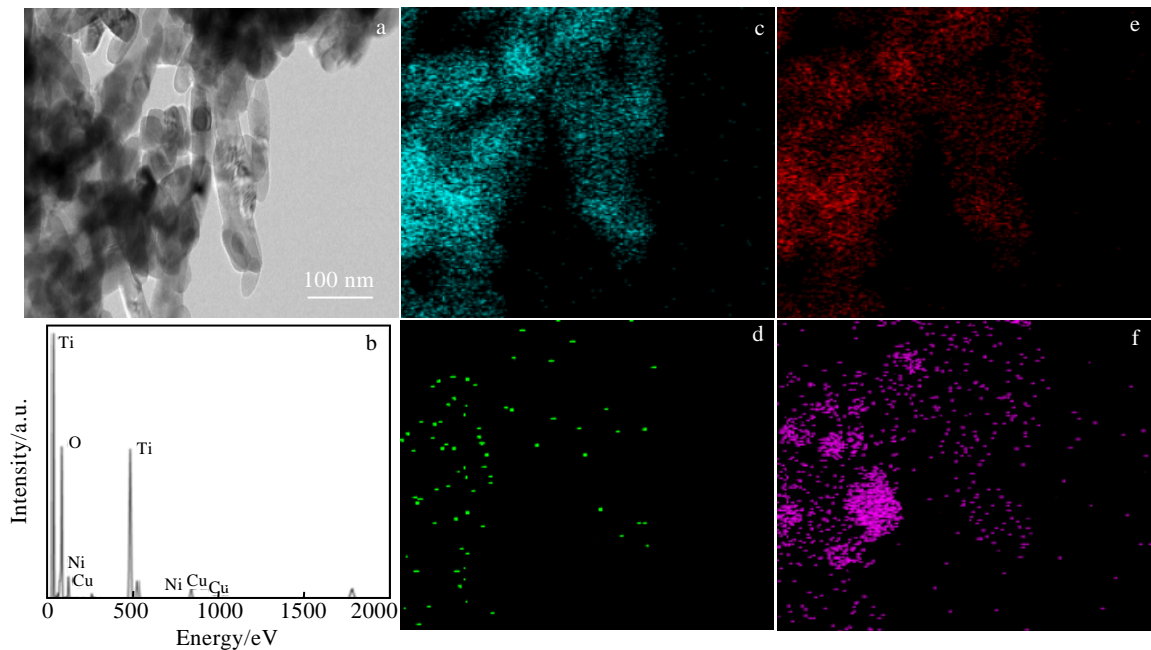


图 4 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 的 TEM 照片, EDS 能谱和表面元素分布图

Fig.4 HRTEM image (a), EDS spectrum (b) and corresponding element mappings of Ti (c), Ni (d), O (e) and Cu (f) of 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs

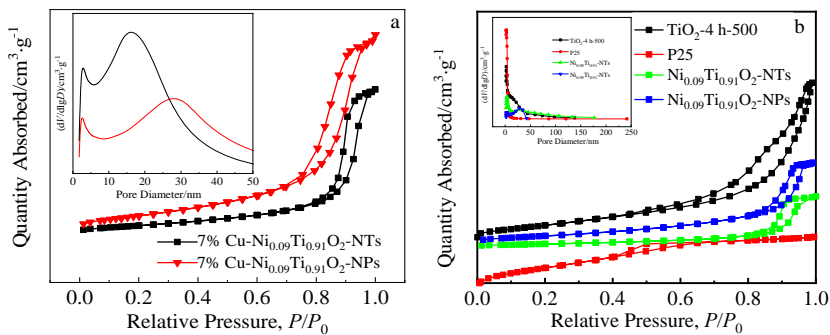


图 5 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 与 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 催化剂的 BET 测试曲线 (插图为孔径分布曲线);  $\text{TiO}_2$ -4h-500、P25、 $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs、 $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 催化剂的 BET 测试曲线

Fig.5 BET curves of 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs and 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs catalysts (the inset is the pore size distribution curves) (a), BET curves of  $\text{TiO}_2$ -4 h-500, P25,  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs and  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs catalysts (b)

表 1 催化剂比表面积、孔容与孔径			
Table 1 Specific surface area, pore volume and pore size of various catalysts			
Sample	BET specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore size/nm
$\text{TiO}_2$ -4h-500	40.02	0.203	16.33
P25	37.26	0.201	3.30
$\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs	263.51	0.661	15.72
$\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs	69.45	0.231	11.07
7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs	216.54	0.569	18.84
7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs	86.01	0.267	11.53

试结果见图 6a。如图 6a 所示, 5 种负载铜纳米管的 Raman 图谱均符合锐钛矿相结构, 其在  $143\text{ cm}^{-1}$  处和  $196\text{ cm}^{-1}$  处特征峰可归属于  $\text{E}_g$  对称类型 O-Ti-O 的弯曲振动模式,  $396\text{ cm}^{-1}$  和  $515\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别对应  $\text{B}_{1g}$  振动和 O-Ti-O 的对称弯曲振动,  $\text{A}_{1g}$ 、 $\text{B}_{1g}$  为 O-Ti-O 的非对称弯曲振动, 而  $630\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰铜归属于  $\text{E}_g$  振动模 O-Ti-O 的对称拉伸振动。

图 6b 为 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂的 Raman 测试, 由图可知, 负载铜的  $\text{TiO}_2$  纳

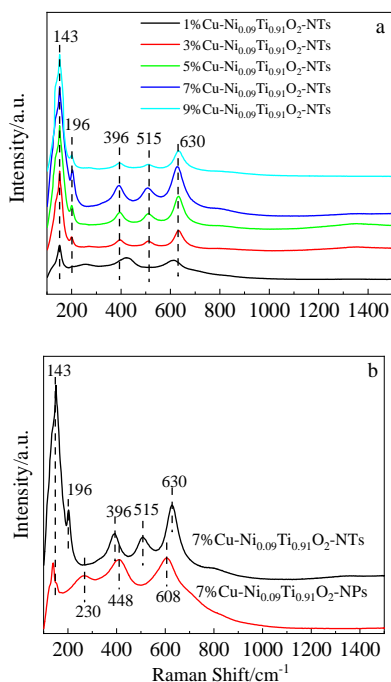


图 6  $x\text{Cu}@Ni_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  催化剂 Raman 图谱;  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  和  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NPs}$  的 Raman 图谱

Fig 6 Raman of  $x\text{Cu}@Ni_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  (a) and  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  with  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NPs}$  (b)

米颗粒催化剂为锐钛矿相,这一结果也与 XRD 衍射光谱是一致的,其在 448 和 608  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰则分别属于 Eg 和 A1g 振动,而 230  $\text{cm}^{-1}$  处的宽谱峰应该归因于金红石中较大的无序性晶格诱导或晶格的多级散射或畸变。

## 2.4 $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2$ 纳米管催化剂的 XPS 测试

为进一步确定催化剂表面元素的组成及化学价态,选择催化活性最高的  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  催化剂进行了 XPS 测试,测试结果如图 7 所示。

图 7a 为  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  和  $Ni_{0.09}Ti_{0.91}O_2$  催化剂的 XPS 全谱,可知催化剂中存在 Ti、Ni、O、Cu 元素,证明了 Cu 成功负载在催化剂表面。图 7b 表明催化剂中 Ti 是以  $Ti^{4+}$  氧化态形式存在,与 XPS 数据库纯  $TiO_2$  光电子峰标准结合能相比较,该催化剂在对应峰结合能上都向更高结合能方向偏移。当掺杂  $Ni^{2+}$  离子进入  $TiO_2$  晶格中时,由于氧化物之间的相互作用,复合氧化物的 Ti 2p 峰结合能会偏移 to 比纯  $TiO_2$  更高的结合能上<sup>[42]</sup>。结合能的左移说明该催化剂中钛物种的电子云密度更低,表明氧化物之间的相互作用更强。由图 7c 可知,该催化剂的 Ni 2p XPS 光谱首先拟合为 854.7 和 872.2 eV 2 个结合能的 2 个主峰,二者分别归属于 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub>,2 个卫星峰对应于 860.2 和 878.4 eV。在 854.7 和 872.2 eV 处存在的一对结合能对应于  $Ni^{3+}$ ,而在 856.1 和 873.4 eV 处存在的另一对结合能则归因于  $Ni^{2+}$ ,这证实了  $Ni^{2+}$  和  $Ni^{3+}$  的存在。

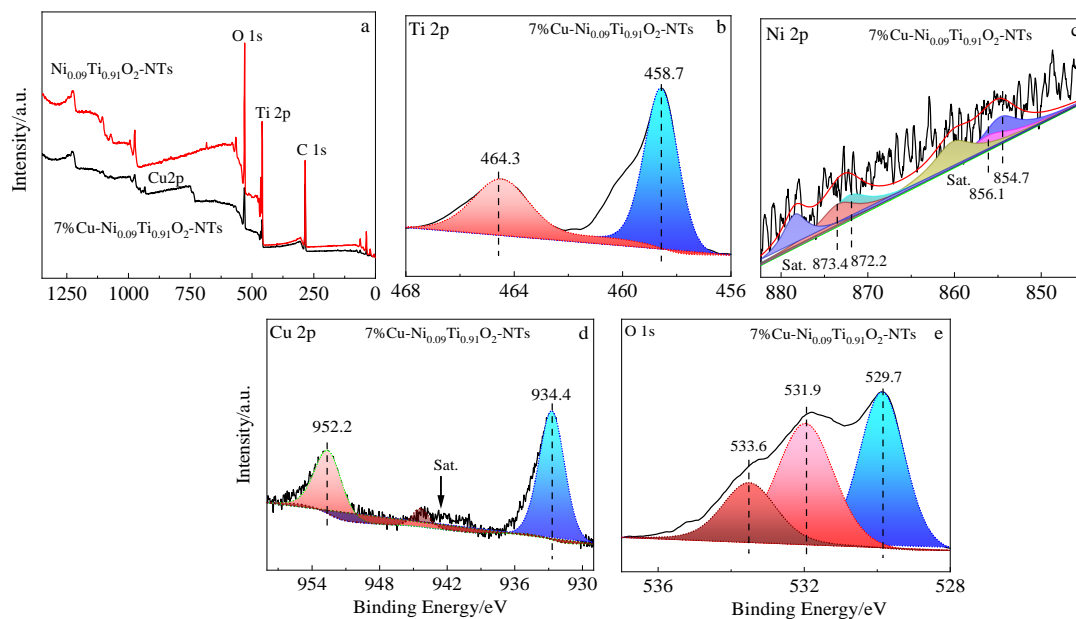


图 7  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  和  $Ni_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  XPS 全谱; Ti 2p、Ni 2p、Cu 2p、以及 O 1s 高分辨谱

Fig.7 XPS full spectra of  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  and  $Ni_{0.09}Ti_{0.91}O_2\text{-NTs}$  catalysts (a); high resolution spectra of Ti 2p (b), Ni 2p (c), Cu 2p (d) and O1s (e)

图 7d 显示了结合能为 934.4 和 952.2 eV 的 2 个主峰分别归属于  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  和  $\text{Cu } 2p_{1/2}$ , 该结合能对应为  $\text{Cu}$  单质, 另外此图所显示在 940~944 eV 范围内出现了较小的卫星峰, 在  $\text{Cu } 2p$  中, 只有  $\text{Cu}^{2+}$  会显示卫星峰, 故该催化剂表面负载的铜主要以单质铜形式存在, 还存在微量  $\text{Cu}^{2+}$ , 图 7e 中位于 533.6<sup>[43]</sup>、531.9 eV 的较高结合能可被认为是化学吸附的氧或弱结合的氧, 如  $\text{O}_2^{2-}$  或  $\text{O}$  缺陷氧化物或类似羟基的基团, 而结合能较低的 529.9 eV 谱峰则认为是与金属阳离子结合的特征晶格氧键。

## 2.5 $\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米颗粒和纳米管催化剂的脱硝活性及选择性研究

对  $\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂分别进行了  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  活性和  $\text{N}_2$  选择性测试, 测试结果如图 8 和图 9 所示。如图 8 所示, 纳米颗粒催化剂在 150~250 °C 低温区间具有较高的 NO 转化率, 并且 5 种催化剂的  $\text{N}_2$  选择性在测温范围内的变化趋势几乎相同, 其中 7% $\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  催化 NO 的转化率最高且  $\text{N}_2$  选择性降低最少、回升最快, 说明其脱硝性能最好。

由图 9a 可知, 与纳米颗粒催化剂相似, 在同样的测试温度下, 7% $\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  催化剂具有最高

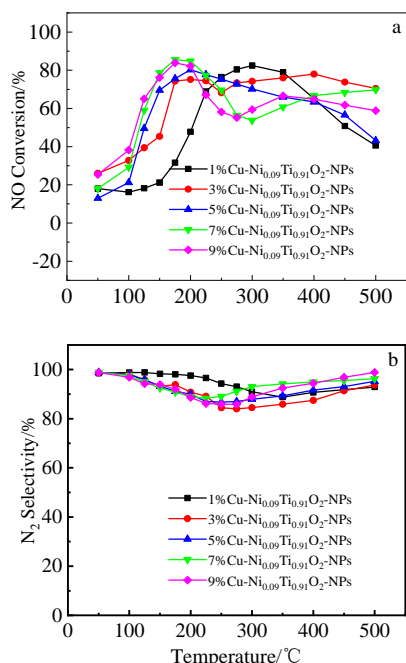


图 8  $\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  催化剂的纳米颗粒的 NO 的转化率和  $\text{N}_2$  选择性测试曲线

Fig.8 NO conversion (a) and  $\text{N}_2$  selectivity (b) curves of  $\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  catalysts

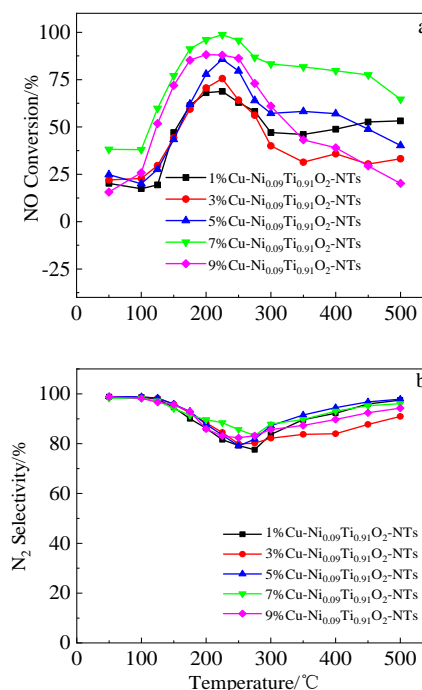


图 9  $\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  催化剂的 NO 转化率和  $\text{N}_2$  选择性测试曲线

Fig.9 NO conversion (a) and  $\text{N}_2$  selectivity (b) curves of  $\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  catalysts

的催化活性, 其 NO 转化率达到 98%~100%, 且在高温区间 250~500 °C 仍具有 80% 的 NO 转化率。7% $\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  与 7% $\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  催化剂在高温区间的催化活性具有一定的差异, 这是由于纳米管具有更大的比表面积, 铜在其表面的分散更加均匀, 在高温区间覆盖了相同活性位点数量的情况下, 纳米管催化剂仍具有较多的高温活性位点。由图 9b 可知, 7% $\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  催化剂具有最佳的脱硝性能。在铜负载量为 7% 时,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂都达到了最高的催化活性。

## 2.6 $\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米颗粒和纳米管催化剂的抗水抗硫性能测试

$\text{xCu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂在 200 °C 下的抗水抗硫性能测试结果如图 10 所示。由图 10a 可知, 7% $\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  抗水性能最佳, 通入模拟烟气 4 h 后引入 5% $\text{H}_2\text{O}$ , 所有纳米颗粒催化剂的 NO 转化率均有所降低。通水 4 h 后关闭水, 所有纳米颗粒催化剂的 NO 转化率均完全回升到通水前的水平, 在通水时, 且随着铜负载量的增加, NO 转化率下降幅度增大, 这说明水蒸气的吸附会使活性位点被逐渐占据, 也说明铜负载提高了催化剂的活性。

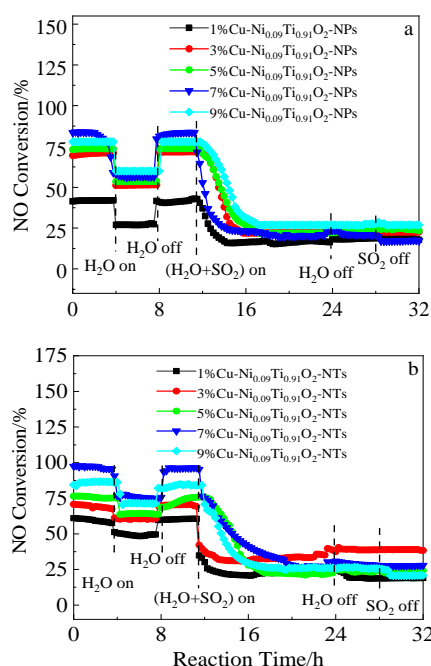


图 10  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂的抗水抗硫性能测试曲线

Fig.10 Water and sulfur resistance curves of  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  nano-particle (a) and nano-tube (b) catalysts

由图 10a 和 10b 可知, 无论关闭水或同时关闭水和硫, 催化剂的 NO 转化率都未得到恢复, 这说明在  $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$  气氛下,  $\text{NH}_3$  优先与其在铜催化剂表面反应生成金属硫酸铵盐。在关闭气体  $\text{SO}_2$  后, 由于催化剂活性位点结构发生改变导致催化剂中毒失活, 在低温烟气脱硝环境下, 仅具备未负载铜时的脱硝活性。

由图 10b 可知,  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  抗水性能的优良程度为:  $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs} > 9\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs} > 5\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs} > 3\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs} > 1\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$ , 5 种纳米管催化剂均具有较好抗水性能。

总体来说, 2 种不同形貌的催化剂均具有良好的抗水性能, 但抗  $\text{SO}_2$  中毒能力较弱, 易发生硫中毒失活。纳米管催化剂由于其特殊的管状结构, 具备相对较为优异的抗硫性能。

## 2.7 $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米颗粒和纳米管催化剂的催化还原性能测试

$\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管负载不同 Cu 含量催化剂的  $\text{H}_2$  程序升温还原测试结果如图 11 所示。由图 11 可知, 纳米颗粒与纳米管催化剂在  $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  显示出还原峰, 且随着铜负载量的增加, 2 个较小的

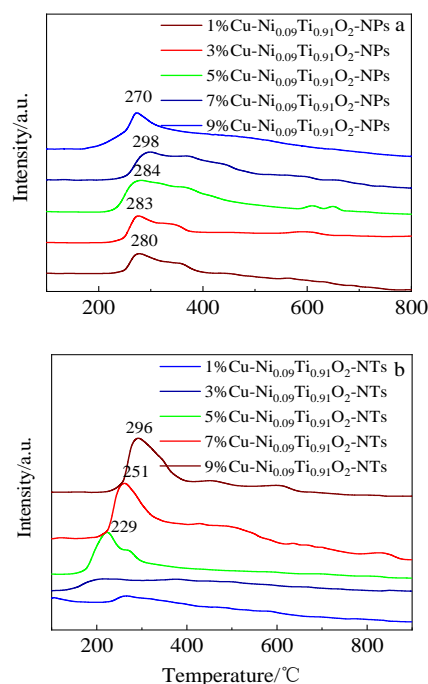


图 11  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 测试曲线

Fig.11  $\text{H}_2$ -TPR tests curves of  $x\text{Cu}@\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  nano-particle (a) and nano-tube (b) catalysts

连续还原峰合并为 1 个单峰。连续还原峰可以归因于  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  和  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}$  的两步还原, 而单个还原峰可归因于  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}$  的连续还原<sup>[44]</sup>。铜还原峰由连续合并为单峰可以归因于随着铜负载量增加需要还原的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{1+}$  增多, 在此升温速率下还原  $\text{Cu}^{1+}$  的同时也还原着未完全反应的  $\text{Cu}^{2+}$ , 所以出现了合并为单峰的情况。而纳米管的比表面积较纳米颗粒更大, 使铜的分散更加均匀, 导致在相同的时间内反应更快, 耗氢量更多, 所以会具有更大的还原峰面积。

## 2.8 $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 纳米颗粒和纳米管催化反应的原位红外测试

### (1) $\text{NH}_3$ 稳态吸附红外测试

$7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  催化剂的  $\text{NH}_3$  稳态吸附的漫反射红外光谱如图 12 所示。由图 12 可见, 在  $1150\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  和  $1580\sim 1610\text{ cm}^{-1}$  范围内的峰分别归属于 Lewis 位点  $\text{NH}_3$  物种的 N-H 对称和非对称弯曲振动, 在  $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  和  $1660\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  范围内的峰分别归属于 Brønsted 酸位点  $\text{NH}_4^+$  的对称和非对称弯曲振动。

随着温度升高,  $7\%\text{Cu}-\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  与  $7\%\text{Cu}-$

$\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  催化剂  $1230\text{ cm}^{-1}$  振动峰属于 L 酸位点 N-H 对称弯曲振动并且吸收峰先增强后减弱, 逐渐变宽向左偏移, 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右完全消失, 该峰位置的偏移是因为温度升高对氨的结合能产生了影响<sup>[45]</sup>。同归属于 L 酸位点的  $1192\text{ cm}^{-1}$   $\text{NH}_3$  吸收峰也随温度的升高逐渐减弱, 在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右完全消失。位于  $1598\text{ cm}^{-1}$  属 L 酸位点 N-H 非弯曲振动的吸收峰也随温度的升高减弱, 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右完全消失。位于  $1547\text{ cm}^{-1}$  振动峰的 L 酸位点在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右完全消失。位于  $1445\text{ cm}^{-1}$  振动峰属于 B 酸位点  $\text{NH}_4^+$  对称弯曲振动的吸收, 位于  $1671\text{ cm}^{-1}$  振动峰属于 B 酸位点  $\text{NH}_4^+$  非对称弯曲振动的吸收, 都在  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  完全消失。

原位红外谱图表明, 2 种催化剂的 L 酸位吸收峰强度都高于 B 酸位吸收峰, L 酸位的峰强度及强度减弱的幅度比 B 酸位的峰减弱的慢, 说明在负载铜的镍钛基催化剂 L 酸位对  $\text{NH}_3$  的吸附力更强, 同时吸附在 L 酸位上的  $\text{NH}_3$  也要比 B 酸位上的  $\text{NH}_3$  更加稳定。由于纳米管催化剂较纳米颗粒催化剂拥有更大的比表面积, 故能同时吸附更多的活性物质, 所以纳米管催化剂在原位红外光谱上显示出更强的吸收峰。

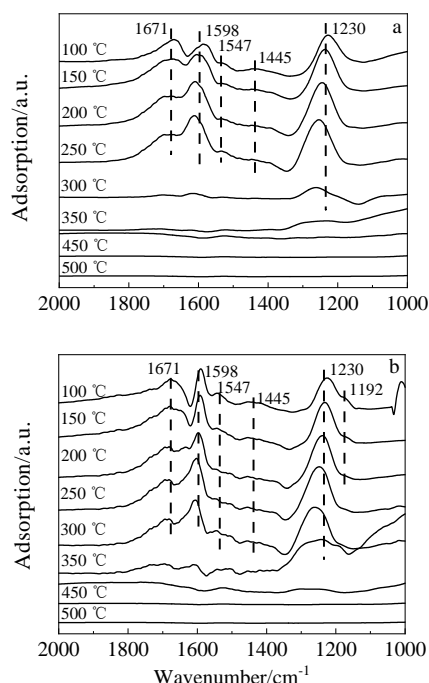


图 12  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  和  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  的  $\text{NH}_3$  稳态吸附红外光谱

Fig.12 FTIR spectra of  $\text{NH}_3$  steady-state adsorption of  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  (a) and  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  (b)

## (2) $\text{NO}+\text{O}_2$ 稳态吸附红外测试

催化剂的  $\text{NO}+\text{O}_2$  稳态吸附的漫反射红外光谱如图 13 所示。位于  $1224\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰属于螯合双齿硝酸盐, 位于  $1338\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰属于游离的  $\text{NO}_3^-$ , 位于  $1443\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于单齿亚硝酸盐, 位于  $1620\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰属于桥式硝酸盐, 位于  $1740\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 NO 的弱吸收峰。随着温度升高,  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  与  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  催化剂在  $1224\text{ cm}^{-1}$  振动峰的螯合双齿硝酸盐与  $1620\text{ cm}^{-1}$  振动峰的桥式硝酸盐、 $1740\text{ cm}^{-1}$  振动峰的 NO 弱吸附峰都先增强后逐渐减弱, 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右完全消失, 而吸附峰较弱的位于  $1338\text{ cm}^{-1}$  振动峰的游离  $\text{NO}_3^-$  和  $1443\text{ cm}^{-1}$  振动峰的单齿亚硝酸盐则在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右完全消失。而且随着温度的升高, 峰的强度都有所降低, 说明硝酸盐类物质随温度升高不断解吸。由此可知这些硝酸盐物质的热稳定性的顺序是桥式硝酸盐 > 螯合双齿硝酸盐 > 单齿硝酸盐。

## (3) $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ 稳态吸附

为了研究催化剂表面气体吸附机理, 测试了  $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$  气氛、不同温度下共吸附的原位红外光谱, 结果如图 14 所示。图 14 中位于  $1245\text{ cm}^{-1}$  的吸

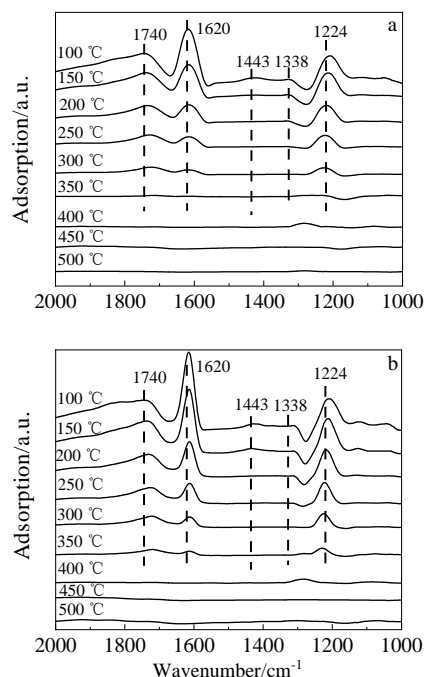


图 13  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  和  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  的  $\text{NO}+\text{O}_2$  稳态吸附红外光谱

Fig.13 FTIR spectra of  $\text{NO}+\text{O}_2$  steady-state adsorption of  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NPs}$  (a) and  $7\%\text{Cu-Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2\text{-NTs}$  (b)

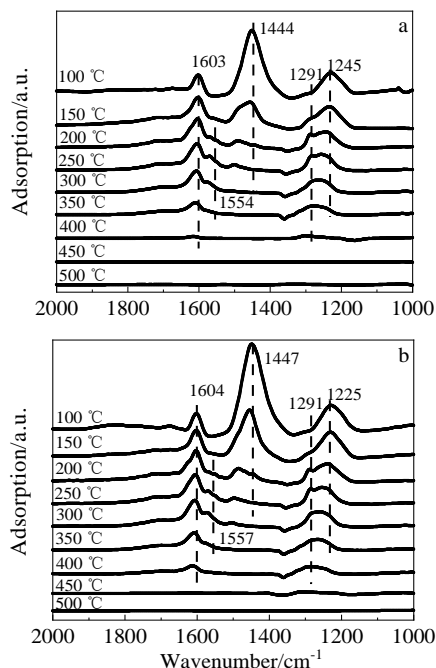


图 14 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs 和 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs 的 NH<sub>3</sub>+NO+O<sub>2</sub> 稳态吸附红外光谱

Fig.14 FTIR spectra of NH<sub>3</sub>+NO+O<sub>2</sub> steady-state adsorption of 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs (a) and 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs (b)

收峰属于发生偏移的螯合双齿硝酸盐, 位于 1291 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰属于单齿硝酸盐, 位于 1447 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰属 B 酸位, 位于 1557 与 1604 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰属于桥式硝酸盐。其中位于 1245 cm<sup>-1</sup> 的螯合双齿硝酸盐、1604 cm<sup>-1</sup> 的桥式硝酸盐与 1447 cm<sup>-1</sup> 的 B 酸位吸收峰的强度均随温度升高而降低。位于 1447 cm<sup>-1</sup> 振动峰 B 酸位吸收峰还随温度的升高向左偏移, 说明温度升高对氨的结合能产生了影响。而位于 1291 cm<sup>-1</sup> 振动峰的单齿硝酸盐与 1557 cm<sup>-1</sup> 振动峰的桥式硝酸盐在 150 °C 左右出现, 峰强度先增强后减弱, 在 350 °C 左右完全消失。

#### (4) NH<sub>3</sub> 与 NO 瞬态竞争吸附

催化剂在 200 °C 下用 NH<sub>3</sub> 预吸附 30 min, 并用 N<sub>2</sub> 吹扫 30 min 使物理吸附的 NH<sub>3</sub> 充分脱附后通入 NO+O<sub>2</sub>, 收集的红外光谱如图 15 所示。在使物理吸附 NH<sub>3</sub> 完全脱附后得到的曲线 Pre-NH<sub>3</sub> 在 1252 与 1605 cm<sup>-1</sup> 振动峰出现了 NH<sub>3</sub> 的吸收峰, 2 个吸收峰分别为 L 酸位 NH<sub>3</sub> 的 N-H 对称和非对称弯曲振动, 通入 NO+O<sub>2</sub> 后, 1252 与 1615 cm<sup>-1</sup> 的 NH<sub>3</sub> 吸收峰出现减弱并在 10 min 左右完全消失。

随着 NO+O<sub>2</sub> 的通入, 在 1245、1327、1572 和

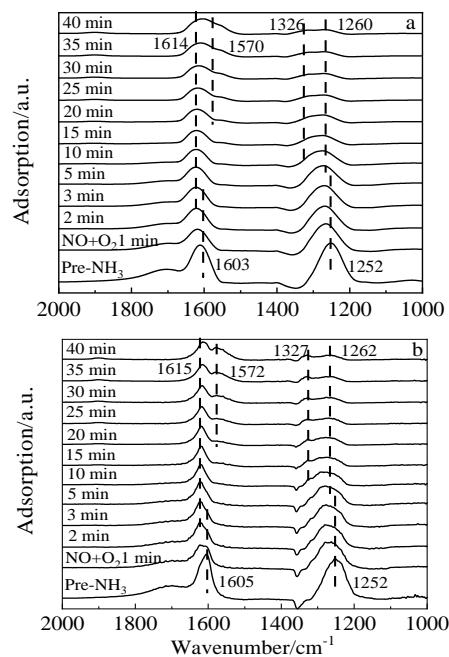


图 15 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs 和 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs 的 NH<sub>3</sub> 与 NO 瞬态吸附红外光谱

Fig.15 FTIR spectra of transient adsorption of NH<sub>3</sub> and NO in 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NPs (a) and 7%Cu-Ni<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-NTs (b)

1615 cm<sup>-1</sup> 处逐渐出现硝酸盐吸收峰, 分别对应螯合双齿硝酸盐、单齿硝酸盐、桥式硝酸盐的生成。随着 L 酸位上吸附的 NH<sub>3</sub> 的消失, 同时出现了硝酸盐吸收峰, 表明与 L 酸位点配位的 NH<sub>3</sub> 是活性中间产物, 预吸附的 NH<sub>3</sub> 与 NO+O<sub>2</sub> 之间的反应符合 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理。

#### (5) NO 与 NH<sub>3</sub> 瞬态竞争吸附

催化剂在 200 °C 下用 NO+O<sub>2</sub> 预吸附 30 min, 并用 N<sub>2</sub> 吹扫 30 min 使物理吸附的反应气充分脱附后通入 NH<sub>3</sub> 的红外光谱如图 16 所示。通 N<sub>2</sub> 30 min 后得到的曲线 Pre-NO+O<sub>2</sub> 在 1248、1327、1581 与 1610 cm<sup>-1</sup> 出现了硝酸盐吸收峰, 4 个吸收峰分别对应螯合双齿硝酸盐、单齿硝酸盐与桥式硝酸盐的生成。通入 NH<sub>3</sub> 后硝酸盐吸收峰逐渐减弱并在 10 min 左右完全消失。随着 NH<sub>3</sub> 的通入, 在 1242、1572 和 1603 cm<sup>-1</sup> 逐渐出现 NH<sub>3</sub> 的吸收峰, 分别对应 L 酸位 NH<sub>3</sub> 的 N-H 对称和非对称弯曲振动。随着硝酸盐的吸收, 同时出现了 L 酸位对 NH<sub>3</sub> 的吸收峰, 说明 NH<sub>3</sub> 与催化剂上的 L 酸位点结合后, 与在催化剂表面吸附的硝酸盐物种反应生成 N<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O, 表明预吸附的 NO+O<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 之间的反应符合 L-H 反应机理。

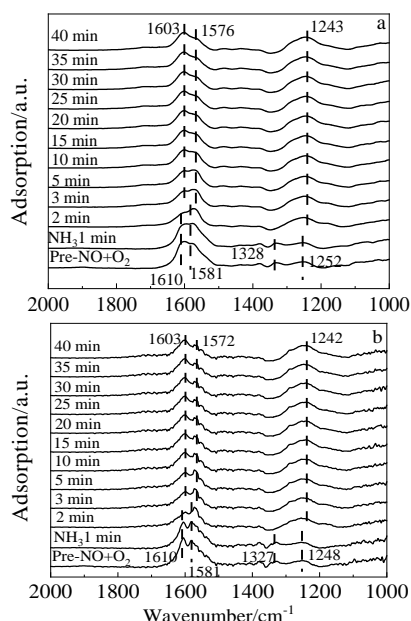


图 16 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs 和 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs 的 NO 与  $\text{NH}_3$  瞬态吸附红外光谱

Fig.16 FTIR spectra of transient adsorption of NO and  $\text{NH}_3$  in 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NPs (a) and 7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -NTs (b)

### 3 结 论

1) 对  $x\text{Cu}@ \text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米管催化剂进行脱硝活性测试, 发现铜负载量为 7% 时具有最优的脱硝活性, 在低温区间 NO 转化率达到 98%~100%, 并在高温区间 250~500 °C 仍具有超过 80% 的 NO 转化率。100  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$  与 5%  $\text{H}_2\text{O}$  的抗水抗硫测试结果表明, 该类催化剂对水蒸气具有足够的抵抗能力, 但是抗二氧化硫性能都有待进一步提高。7%Cu- $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂都具备较好的高温脱硝性能, 但纳米管负载铜催化剂由于特殊的形貌导致比表面积增大,  $\text{H}_2$ -TPR 测试也表明该催化剂具有更多的表面酸位, 增加了活性位点, 使其脱硝性能更为优异。

2) 负载铜的  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  纳米颗粒和纳米管催化剂 L 酸位对  $\text{NH}_3$  的吸附力较强, 并且 L 酸位所吸附  $\text{NH}_3$  比 B 酸位吸附更加稳定; 硝酸盐物质的热稳定性顺序为: 桥式硝酸盐 > 螯合双齿硝酸盐 > 单齿硝酸盐。 $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}+\text{O}_2$  同时吸附在催化剂表面, 通过形成吸附活性物质进行反应, 反应遵从 L-H 机理。

#### 参考文献 References

[1] Chu B W, Ma Q X, Liu J *et al. Environmental Science & Technology Letters*[J], 2020, 7(10): 695

[2] Xu M X, Wu Y C, Zhang P X *et al. Environ Sci Technol*[J], 2022, 56(4): 2582

[3] Li H X, Yang C Z, Zhang S B *et al. Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2022, 10(3): 107462

[4] He G Z, Gao M, Peng Y *et al. Environ Sci Technol*[J], 2021, 55(10): 6995

[5] Geng Y, Shan W P, Liu F D *et al. J Hazard Mater*[J], 2021, 405: 124223

[6] Zhao Chunlin(赵春林), Liang Hailong(梁海龙), Chen Xin(陈鑫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 223

[7] Wu Yanxia, Chen Yufeng, Liang Hailong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(1): 41

[8] Zhang S T, Pang L, Chen Z *et al. Applied Catalysis A General*[J], 2020, 607: 117855

[9] Han L P, Cai S X, Gao M *et al. Chem Rev*[J], 2019, 119(19): 10916

[10] Zhang K, Wang J J, Guan P F *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2020, 128: 110871

[11] Shi Z W, Peng Q G, Xie B *et al. Fuel*[J], 2023, 331: 125885

[12] Hu W S, Zou R Z, Dong Y *et al. Journal of Catalysis*[J], 2020, 391: 145

[13] Song Q, Zhao H Y, Jia J W *et al. Journal of Cleaner Production*[J], 2020, 258: 120682

[14] Shan Y L, Du J P, Zhang Y *et al. Natl Sci Rev*[J], 2021, 8(10): nwab010

[15] Lei Z, Hao S, Yang J *et al. Chemosphere*[J], 2021, 270: 128646

[16] Liu J J, He G Z, Shan W P *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 291: 120125

[17] Li Q, Li X, Li W *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 369: 26

[18] Cao J, Rohani S, Liu W Z *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2022, 610: 463

[19] Liang Q M, Li J, He H *et al. Journal of Environmental Science*[J], 2020, 90: 253

[20] Guo D Y, Guo R T, Duan C P *et al. ChemCatChem*[J], 2021, 13(7): 1743

[21] Fan X, Kang S J, Li J. *Fuel*[J], 2020, 277: 118155

[22] Lanza A, Zheng L, Matarrese R *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 416: 128933

[23] Kong M, Liu Q C, Jiang L J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 370: 518

[24] Cao J, Liu W Z, Kang K K *et al. Applied Catalysis A: General*[J], 2021, 623: 118285

- [25] Cheng J, Song L Y, Wu R *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2020, 38(1): 59
- [26] Si Z P, Shen Y J, He J B *et al.* *Environ Sci Technol*[J], 2022, 56(1): 605
- [27] Wu Yanxia, Wang Xianzhong, Chen Yufeng *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(7): 2343
- [28] Song I, Lee H, Jeon S W *et al.* *Nat Commun*[J], 2021, 12(1): 901
- [29] Zhang D J, Ma Z, Wang B D *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2020, 38(7): 725
- [30] Wan Y P, Zhao W R, Tang Y *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2014, 148-149: 114
- [31] Kang H J, Wang J J, Zheng J *et al.* *Molecular Catalysis*[J], 2021, 501: 111376
- [32] Xu J Q, Zou X L, Chen G R *et al.* *Vacuum*[J], 2021, 191: 110384
- [33] Chen C M, Cao Y, Liu S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 480: 537
- [34] Chen L, Ren S, Xing X D *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2022, 10(23): 7739
- [35] Han J F, Liu C X, Liu Q L *et al.* *Catalysis Today*[J], 2021, 376: 87
- [36] Chen Y, Liao Y F, Chen L *et al.* *Fuel*[J], 2021, 289: 119849
- [37] Xiong S C, Peng Y, Wang D *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 387: 124090
- [38] Yang Z Q, Li H, Liu X *et al.* *Fuel*[J], 2018, 227: 79
- [39] Yao X J, Kang K K, Cao J *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 269: 118808
- [40] Guo A Q, Xie K P, Lei H R *et al.* *Environmental Science & Technology*[J], 2021, 55(18): 12619
- [41] Du X S, Gao X, Qiu K *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(4): 1905
- [42] Paolucci C, Parekh A A, Khurana I *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2016, 138(18): 6028
- [43] Zhao B, Yi H H, Tang X L *et al.* *J Hazard Mater*[J], 2019, 364: 700
- [44] Sá J, Barrabés N, Kleymenov E *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2012, 2(4): 794
- [45] Guo K, Ji J W, Osuga R *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 287: 119982

## Catalytic Denitration Performance and Mechanism of Copper-Loaded $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ Nanotube

Huang Yimeng<sup>1</sup>, Ma Xiaochun<sup>1,2</sup>, Zhang Haizhou<sup>2</sup>, Zhang Haitao<sup>1</sup>, Ren Xinyuan<sup>1</sup>, Wang Huining<sup>1</sup>, Huang Taizhong<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

(2. Shandong Provincial Hospital Affiliated to Shandong First Medical University, Jinan 250021, China)

**Abstract:** With the increasing pollution of nitrogen oxides, the development of denitration catalysts has become a key factor for the treatment. In this research, copper-loaded  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  nanotube denitration catalysts were prepared by hydrothermal and calcination two-step methods. The structure and catalytic denitration performance were studied. The nanotube structure of the catalysts was determined by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and other methodologies. Results show that  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  nanotubes have anatase structures, and copper atomic clusters are distributed on the surface of the nanotubes. Nitrogen adsorption and desorption tests show that the specific surface area of  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  before and after loading copper is 263.51 and 216.54  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The copper on the surface of the nanotubes is uniformly dispersed. The denitration efficiency of  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  nanotube with 7wt% copper nearly reaches 100%, which is higher than that of the nanotube catalyst without copper, and it has good anti-poisoning performance. The results of in-situ diffuse reflection infrared spectroscopy tests show that the  $\text{NH}_3$ -SCR process of copper-loaded  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  follows the L-H mechanism. In this research, the denitration performance of copper-loaded  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  nanoparticle was also studied as a comparison. The catalyst of  $\text{Ni}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  nanotube loaded with 7wt% copper shows the best denitrification and anti-poisoning properties, presenting good application prospects.

**Key words:** nickel-doped titanium dioxide; denitration catalyst; metal load; ammonia selective catalytic reduction

Corresponding author: Huang Taizhong, Ph. D., Associate Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China, Tel: 0086-531-89736103, E-mail: chm\_huangtz@ujn.edu.cn