

# 基于 $\text{NH}_3$ -SCR 的 $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 复合氧化物催化剂： 结构与脱硝性能

孙向丽<sup>2</sup>, 何 洪<sup>1,2,3</sup>, 苏焱超<sup>2</sup>, 闫京芳<sup>2</sup>, 宋丽云<sup>1,2</sup>, 邱文革<sup>1,2</sup>

(1. 北京工业大学区域大气复合污染防治北京市重点实验室,

2. 绿色催化与分离北京市重点实验室, 北京 100124;

3. 北京电动车辆协同创新中心, 北京 100081)

**摘要** 以  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为前驱体, 采用共沉淀法制备了不同  $\text{CeO}_2$  含量的  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物催化剂. 对样品结构进行了表征, 考察了催化剂的  $\text{NH}_3$ -SCR ( $\text{NH}_3$  选择性催化还原) 反应活性、 $\text{N}_2$  选择性和抗水抗硫性能. 结果表明, 随着催化剂中  $\text{CeO}_2$  含量的增加, 催化剂的物相结构、晶粒尺寸及脱硝性能均出现规律性变化, 这种改变与样品的酸碱性和氧化还原性能的变化有关. 当样品中  $\text{CeO}_2$  的质量分数约为 50% 时, 催化剂的结构呈无定形态, 具有较大的比表面积和较多的氧空位, 有利于反应物分子在催化剂表面的吸附和活化, 拓宽了催化剂的低温活性窗口并提高了  $\text{NO}$  的转化率.

**关键词** 选择性催化还原;  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物; 氮氧化物; 物相结构

**中图分类号** O643

**文献标志码** A

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是主要的大气污染物之一, 其排放会引起严重的环境问题, 危及人类健康.  $\text{NH}_3$  选择性催化还原(SCR)技术是控制  $\text{NO}_x$  排放的主流技术, 该技术的核心是 SCR 催化剂, 其中常用的固定源 SCR 催化剂为  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ ( $\text{MoO}_3$ )/ $\text{TiO}_2$  体系. 传统的钒钛催化剂虽然具有催化活性高和抗  $\text{SO}_2$  中毒等优异性能, 但其活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  有毒且易挥发, 进入到环境中会对人体产生生物毒性, 因此开发无钒绿色催化剂十分必要<sup>[1,2]</sup>.

$\text{CeO}_2$  具有优异的氧化还原性能, 可以作为  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂的载体、助剂和主要活性组分<sup>[2-4]</sup>. 近年来, 国内外学者已经研究了  $\text{Ce-O-Ti}$ <sup>[5]</sup>,  $\text{CeO}_2$ - $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$ <sup>[6]</sup>,  $\text{Ce-Sn-Ti}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Mn-Ce/TiO}_2$ <sup>[8]</sup>,  $\text{CuO-CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ <sup>[9]</sup> 和  $\text{Co-Ce-Ti}$ <sup>[10]</sup> 等铈钛基催化剂体系, 其中, 以  $\text{CeO}_2$  为活性组分的  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物催化剂的研究最为广泛. 如, Luo 等<sup>[11]</sup> 用 Sol-Gel 法制备了  $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  固溶体 ( $x=0.1\sim 0.9$ ), 当  $x=0.2\sim 0.6$  时, 该材料表现出良好的氧化还原性能, 可作为一种潜在的催化剂材料, 用于消除汽车尾气污染或挥发性有机物. Gao 等<sup>[12]</sup> 发现,  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物体系中的  $\text{CeO}_2$  含量提高时, Ce 与 Ti 之间的相互作用会加强,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的最佳质量比为 0.6, 在 250~450 °C 范围内, 该催化剂上  $\text{NO}$  的转化率高于 90%. Li 等<sup>[13]</sup> 也深入研究了  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物, 认为该材料具有良好的氧化还原性能和  $\text{NO}$  吸附能力, 短程有序的 Ce-O-Ti 单元是该催化剂的活性中心. Wang 等<sup>[14]</sup> 采用水热法合成了暴露(001)晶面的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 然后将  $\text{CeO}_2$  负载在  $\text{TiO}_2$  上, 研究表明  $\text{TiO}_2$  的高能晶面提高了  $\text{CeO}_2$  的稳定性, 同时增加了催化剂表面  $\text{Ce}^{3+}$  和吸附氧物种的浓度, 当 Ce 与 Ti 的摩尔比为 1:19 时, 催化剂具有最佳的脱硝性能. Xiao 等<sup>[15]</sup> 在  $\text{TiO}_2$  表面浸渍了 10% (质量分数) 的  $\text{CeO}_2$ , 研究了高温条件下  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  对催化剂脱硝性能的影响机理, 认为  $\text{SO}_2$  会对催化剂产生硫化作用, 抑制  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NO}$  的中间反应, 而  $\text{H}_2\text{O}$  的存在则会和  $\text{NH}_3$  产生竞争吸附, 影响了催化剂的 SCR 反应活性.

目前, 铈钛基催化材料以其高脱硝活性、较低的成本和无毒等优势成为 SCR 脱硝催化剂的研究热

收稿日期: 2016-12-05. 网络出版日期: 2017-04-13.

基金项目: 国家重点研发计划(批准号: 2016YFB0600405)和国家自然科学基金(批准号: 21577005, 21277009)资助.

联系人简介: 何 洪, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事低温选择性催化还原脱硝技术研究. E-mail: hehong@bjut.edu.cn

点, 已在材料合成、催化剂修饰及反应机理等方面被深入研究, 但对于不同物相结构的铈钛催化剂与其脱硝性能之间的关系尚没有明确结论. 本文以  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物催化剂作为研究对象, 深入探讨了此类催化材料的结构和脱硝活性的递变规律.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

硫酸氧钛 ( $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , A. R. 级) 购于广东翁江化学试剂有限公司; 硝酸铈 [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , A. R. 级] 购于国药集团化学试剂有限公司; 氨水 ( $\text{NH}_3$ , 质量分数 25%~28%, A. R. 级) 购于北京化工厂.

### 1.2 催化剂的制备

称取合适计量比的  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分别加入适量去离子水, 搅拌使之完全溶解, 将 2 种溶液混合, 继续搅拌 1 h 使其混合均匀, 以 25% (质量分数) 的氨水作为沉淀剂, 用恒压滴液漏斗缓慢将氨水滴加至混合溶液中, 直至  $\text{pH}=10$ , 继续搅拌 2 h, 将沉淀和溶液共存体系置于常压、室温环境中静置过夜, 过滤沉淀并用去离子水洗涤 3 遍, 所得沉淀物置于  $105\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中, 在空气氛围下干燥 12 h, 然后将烘干后的样品研成粉末, 置于马弗炉中于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 5 h, 即制得  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物催化剂 (记为  $x\text{CeTi}$ ,  $x$  为  $\text{CeO}_2$  的质量分数).

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂的  $\text{NH}_3$ -SCR 活性评价在固定床微型反应器 ( $\phi=6\text{ mm}$ ) 中进行, 利用石英棉将 0.2 mL 催化剂 (40~60 目) 固定在反应器中, 催化剂床层上端装有热电偶, 用于控制和监测反应温度, 将反应器置于带有程序升温装置的管式炉内. 反应气体组成为  $\text{NO}$  ( $1340\text{ mg/m}^3$ ),  $\text{NH}_3$  ( $760\text{ mg/m}^3$ ) 和  $\text{O}_2$  (6%),  $\text{He}$  作为平衡气,  $\text{SO}_2$  ( $860\text{ mg/m}^3$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}$  (5%) 在需要时通入, 气体总流量为  $100\text{ mL/min}$ , 反应空速 (GHSV) 为  $3 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ . 反应后各气体组分 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$ ) 浓度利用配置有 2.4 m 光程气体池的 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker 公司) 和 GC-2014C 型气相色谱仪 (Shimadzu 公司) 检测<sup>[16]</sup>.

$\text{N}_2$  选择性和  $\text{NO}$  转化率通过下列公式计算<sup>[17]</sup>:

$$\text{N}_2 \text{ selectivity} (\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - \{[\text{NO}]_{\text{out}} + [\text{NO}_2]_{\text{out}} + 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}\}}{[\text{NO}]_{\text{in}} - \{[\text{NO}]_{\text{out}} + [\text{NO}_2]_{\text{out}}\}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{NO conversion} (\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - \{[\text{NO}]_{\text{out}} + [\text{NO}_2]_{\text{out}}\}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

### 1.4 催化剂的表征

催化剂的物相表征采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪, 以  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ) 为辐射源, 管电压 50 kV, 电流 35 mA, 扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率  $3.5^\circ/\text{min}$ , 根据 Scherrer 公式计算晶粒尺寸.

催化剂的比表面积和孔体积利用 ASAP 2020 型全自动物理吸附仪 (美国 Micromeritics 公司) 进行测试, 将样品在  $250\text{ }^\circ\text{C}$  真空条件下预处理 4 h, 在  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  下进行  $\text{N}_2$  静态吸附, 采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算样品比表面积.

程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 测试在 Autochem II 2920 型化学吸附仪 (美国 Micromeritics 公司) 上进行, 样品在纯氧气氛下于  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 30 min, 降至室温后切换  $\text{Ar}$  气吹扫 30 min, 然后通入 10%  $\text{H}_2$ -90%  $\text{Ar}$ , 待仪器基线平稳后, 以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温测试, 采用热导检测器 (TCD) 在线记录  $\text{H}_2$  浓度随温度变化的曲线,  $\text{H}_2$  消耗量基于氧化铜标样来计算.

X 射线光电子能谱 (XPS) 实验在 ESCALAB 250 Xi 型电子能谱仪 (ThermoFisher 公司) 上进行, 以  $\text{Al K}\alpha$  的 X 射线为激发光源, 测定催化剂表面物种中  $\text{Ti}_{2p}$ ,  $\text{Ce}_{3d}$ ,  $\text{O}_{1s}$  和  $\text{C}_{1s}$  的电子结合能 ( $E_b$ ), 以表面污染碳的  $\text{C}_{1s}$  电子结合能 ( $284.6\text{ eV}$ ) 校正电子结合能数据.

$\text{NH}_3$ -TPD 实验在 ChemBET Pulsar TPR/TPD 型化学吸附仪 (Quantachrome 公司) 上进行, 样品在氮气气氛下于  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 30 min, 降温至  $40\text{ }^\circ\text{C}$  后, 切换为 5%  $\text{NH}_3$ -95%  $\text{N}_2$  吸附 60 min, 然后切换氮气

吹扫,待仪器基线平稳后,以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温测试,采用 TCD 检测器检测  $\text{NH}_3$  的脱附信号.  $\text{NO} + \text{O}_2$ -TPD 的实验步骤与  $\text{NH}_3$ -TPD 相似,升温测试阶段采用四级杆质谱仪(HIDEN 公司)在线分析  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NH}_3$ -SCR 反应活性

图 1 示出了  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物催化剂在  $140\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度范围内的  $\text{NH}_3$ -SCR 反应活性. 可见,随着催化剂中  $\text{CeO}_2$  的含量(质量分数)由 0 增加到 100%,同一温度下的  $\text{NO}$  转化率先增加后降低. 当样品中  $\text{CeO}_2$  的含量低于 30% 时,  $\text{NO}$  的转化率在  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  约为 45%,并在  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  达到 90% 以上;对于  $\text{CeO}_2$  含量高于 70% 的样品,  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  时  $\text{NO}$  的转化率仅为 60% 或者更低;而对于  $\text{CeO}_2$  含量在 40%~60% 的样品,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  时  $\text{NO}$  的转化率就已达到了 90%. 以上结果说明,催化剂中活性组分  $\text{CeO}_2$  的含量会明显影响其  $\text{NH}_3$ -SCR 反应活性,当  $\text{CeO}_2$  的质量分数约为 50% 时脱硝性能最佳,而低于 30% 或高于 70% 时均不利于  $\text{NO}$  转化率的提高.

为了探究催化剂结构与脱硝性能之间的关系,选取  $\text{TiO}_2$ ,  $10\text{CeTi}$  (锐钛矿相结构),  $50\text{CeTi}$  (无定形结构),  $90\text{CeTi}$  和  $\text{CeO}_2$  (立方萤石相结构) 为研究对象,图 2 示出了 5 个催化剂样品的 SCR 反应活性和  $\text{N}_2$  选择性. 由图 2(A) 和 (B) 可以看出,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  表现出较差的 SCR 催化活性,当反应温度低于  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{TiO}_2$  上  $\text{NO}$  的转化率小于 60%. 在  $\text{CeO}_2$  上,  $\text{NO}$  转化率随着反应温度的升高而缓慢提高,在  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  时 SCR 反应活性达到最大值(85%). 对于这 2 个催化剂,  $\text{N}_2$  选择性随着温度的升高均逐渐降至 80% 以下. 对于  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  复合氧化物催化剂,  $\text{NH}_3$ -SCR 反应活性随着温度的升高而明显增加,  $10\text{CeTi}$  和  $90\text{CeTi}$  催化剂上的  $\text{NO}$  转化率分别在  $240$  和  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  达到 100%,其相应的  $\text{N}_2$  选择性分别为 95% 和 93%.  $50\text{CeTi}$  催化剂表现出了最优异的 SCR 反应活性,其  $\text{NO}$  转化率在  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  时即达到 90%,并且具有最宽的活性温度窗口,相应的  $\text{N}_2$  选择性一直保持在 98% 以上.

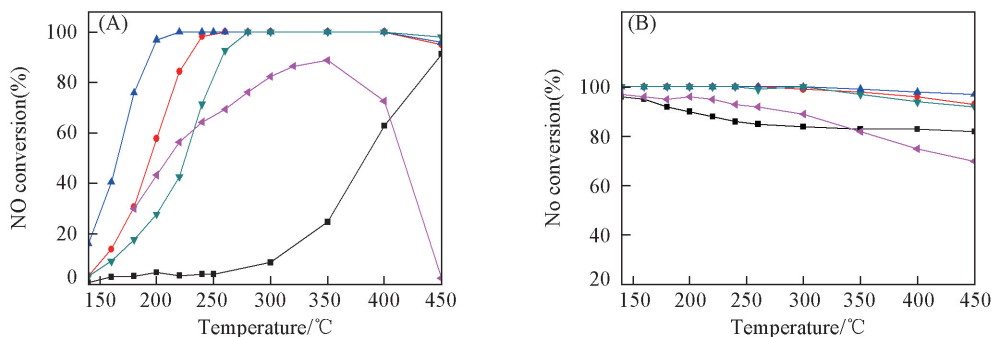


Fig.2  $\text{NH}_3$ -SCR activity (A) and  $\text{N}_2$  selectivity (B) over the catalysts

Reaction conditions:  $1340\text{ mg}/\text{m}^3$   $\text{NO}$ ,  $760\text{ mg}/\text{m}^3$   $\text{NH}_3$ , 6%  $\text{O}_2$ , He balance, GHSV:  $3\times 10^4\text{ h}^{-1}$ .

■  $\text{TiO}_2$ ; ●  $10\text{CeTi}$ ; ▲  $50\text{CeTi}$ ; ▼  $90\text{CeTi}$ ; ◀  $\text{CeO}_2$ .

### 2.2 $\text{SO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 对 SCR 反应活性的影响

烟气中会存在一定量的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_2$ ,二者会干扰 SCR 反应的进行,从而影响催化剂活性,所以研究催化剂的抗水抗硫性能非常重要. 实验初步考察了  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  对催化剂  $\text{NH}_3$ -SCR 反应活性的影响. 图 3 结果表明,当反应气氛中持续通入  $860\text{ mg}/\text{m}^3$  的  $\text{SO}_2$  时,在初始的 1 h 内,  $10\text{CeTi}$  催化

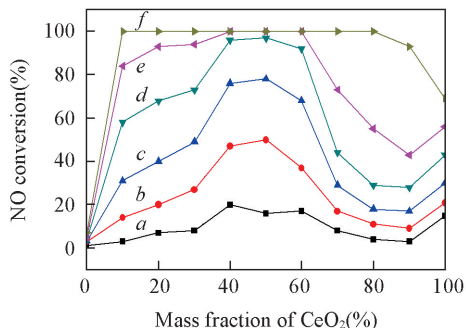
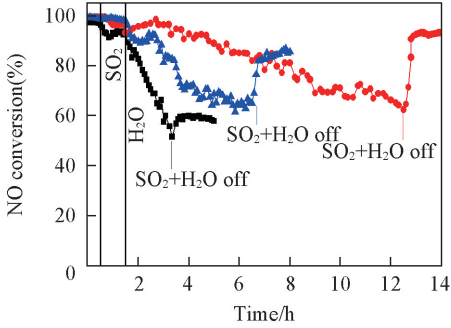


Fig.1  $\text{NH}_3$ -SCR activity of  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  catalysts

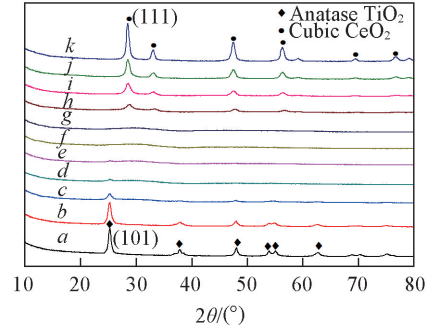
Reaction condition:  $1340\text{ mg}/\text{m}^3$   $\text{NO}$ ,  $760\text{ mg}/\text{m}^3$   $\text{NH}_3$ , 6%  $\text{O}_2$ , He balance, GHSV:  $3\times 10^4\text{ h}^{-1}$ . Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ : a. 140; b. 160; c. 180; d. 200; e. 220; f. 260.

剂上 NO 的转化率略有下降, 而 50CeTi 和 90CeTi 催化剂上 NO 的转化率基本维持不变; 将 5% 的水引入反应体系后, 10CeTi 和 90CeTi 催化剂上 NO 的转化率明显下降, 分别在 2 和 5 h 后降至 60%, 而对于 50CeTi 催化剂, NO 转化率在反应 11 h 后仍可达到 65%. 当切断  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  后, 10CeTi 和 90CeTi 催化剂上 NO 转化率分别恢复至 60% 和 80%, 而 50CeTi 催化剂上 NO 转化率可恢复至 90% 以上, 由此可见, 50CeTi 催化剂具有最佳的抗水抗硫性能.



**Fig.3**  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  activity over the catalysts in the presence of  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$  at  $270\text{ }^\circ\text{C}$

Reaction condition:  $1340\text{ mg}/\text{m}^3$  NO,  $760\text{ mg}/\text{m}^3$   $\text{NH}_3$ , 6%  $\text{O}_2$ , 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $860\text{ mg}/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$  balance, GHSV:  $3 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ . ■ 10CeTi; ● 50CeTi; ▲ 90CeTi.



**Fig.4** XRD patterns of the catalysts

a.  $\text{TiO}_2$ ; b. 10CeTi; c. 20CeTi; d. 30CeTi; e. 40CeTi; f. 50CeTi; g. 60CeTi; h. 70CeTi; i. 80CeTi; j. 90CeTi; k.  $\text{CeO}_2$ .

## 2.3 XRD 表征

图 4 为  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂的 XRD 谱图. 由图 4 可见, 当样品中  $\text{CeO}_2$  含量低于 30% 时, 催化剂在  $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $53.9^\circ$ ,  $55.1^\circ$  和  $62.7^\circ$  处出现了特征衍射峰, 可依次归属为锐钛矿相结构  $\text{TiO}_2$  的 (101), (004), (200), (105), (211) 和 (204) 晶面 (JCPDF No.21-1272), 同时在  $2\theta = 25.3^\circ$  处的衍射峰出现了向小角度偏移的现象. 金属离子  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  的离子半径分别为 0.064 和 0.097 nm, 由于  $\text{Ce}^{4+}$  进入了  $\text{TiO}_2$  的晶格中, 导致  $\text{TiO}_2$  的晶格膨胀, 从而增大了样品的平均晶面间距. 当催化剂中  $\text{CeO}_2$  的含量约为 50% 时, XRD 谱图上无明显的特征峰, 样品以无定形或微晶的形式存在, 此时  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  相互进入了彼此晶格中, 钪钛之间错杂排列, 可能以某种短程有序、长程无序的形式存在<sup>[10,18]</sup>, Li 等<sup>[13]</sup> 认为  $\text{Ce-O-Ti}$  单元是该类催化剂的活性中心. 当样品中  $\text{TiO}_2$  的含量低于 30% 时, 催化剂在  $2\theta = 28.5^\circ$ ,  $33.1^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.3^\circ$ ,  $69.4^\circ$  和  $76.7^\circ$  处出现了特征衍射峰, 可依次归属为立方萤石相结构  $\text{CeO}_2$  的 (111), (200), (220), (311), (400) 和 (331) 晶面 (JCPDF No.43-1272), 此时  $\text{CeO}_2$  成为主相, 同时还发现  $2\theta = 28.5^\circ$  处的衍射峰出现了向大角度偏移的现象, 这是因为  $\text{Ti}^{4+}$  代替了部分  $\text{Ce}^{4+}$  离子而进入了  $\text{CeO}_2$  的晶格中, 造成了  $\text{CeO}_2$  的晶格收缩. 同时, 由图 2 可知, 在  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物的 3 种结构中, 无定形结构催化剂要比锐钛矿相和立方萤石相结构样品具有更好的脱硝性能, 下文采用多种表征探究了这种构效关系.

## 2.4 BET 表征

催化剂的比表面积、孔体积和平均晶粒尺寸数据列于表 1. 由表 1 可知,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的比表面积分别为  $57.1$  和  $70.1\text{ m}^2/\text{g}$ , 而  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂的比表面积有大幅度提高, 50CeTi 样品的比表面积高达  $129\text{ m}^2/\text{g}$ . 与结晶相样品相比, 无定形结构催化剂较大的比表面积有助于提高  $\text{NH}_3\text{-SCR}$

**Table 1** Specific surface area, pore volume and average crystallite sizes of the catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Crystallite size/nm
$\text{TiO}_2$	57.1	0.11	21
10CeTi	91.6	0.18	15
50CeTi	129.0	0.21	—
90CeTi	85.3	0.15	10
$\text{CeO}_2$	70.1	0.17	13



反应速率, 这和  $\text{NH}_3$ -TPD 实验结果一致. 随着样品中  $\text{CeO}_2$  含量的增加, 催化剂的平均晶粒尺寸均呈现先增大后减小的趋势, 这种变化与共沉淀过程中  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的有序晶格被破坏有关, 催化剂的 XRD 分析结果同样支持了此结论.

图 5 为催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 5 个样品均属于 IV 型吸附等温线类型, 但回滞环类型差异较大, 说明催化剂的孔结构不同<sup>[19]</sup>. 样品  $\text{TiO}_2$ , 10CeTi 和  $\text{CeO}_2$  的吸附等温线在较高的相对压力下出现了饱和和吸附平台, 属于  $\text{H}_2$  型回滞环, 这是典型的“墨水瓶”孔、密堆积球形颗粒间隙孔的吸附等温线. 90CeTi 催化剂的吸附等温线未出现明显的饱和吸附平台, 属于  $\text{H}_3$  型回滞环, 表明此样品的孔结构很不规整. 50CeTi 样品的吸附等温线在整个相对压力范围内出现了 2 个回滞环, 其中在  $p/p_0=0.4\sim 0.8$  范围内属于  $\text{H}_2$  型回滞环, 在  $p/p_0=0.8\sim 1.0$  范围内属于  $\text{H}_3$  型回滞环, 说明 50CeTi 催化剂具有较其它样品更为复杂的孔结构, 同时较大的孔体积也有助于该样品上气体的吸附/脱附, 这可能是无定形结构的样品脱硝性能优良的原因之一.

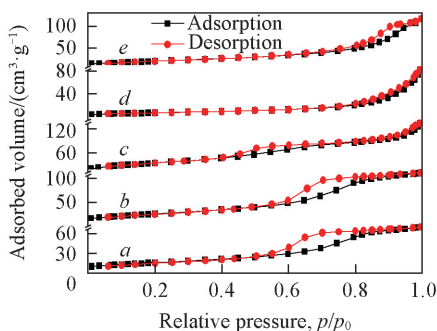


Fig.5  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of the catalysts

a.  $\text{TiO}_2$ ; b. 10CeTi; c. 50CeTi; d. 90CeTi; e.  $\text{CeO}_2$ .

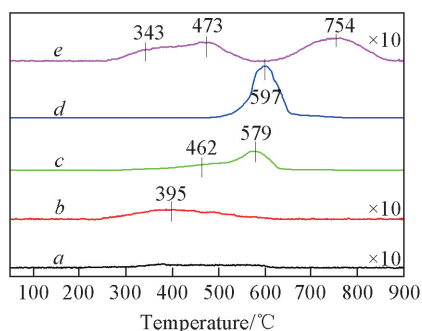


Fig.6  $\text{H}_2$ -TPR profiles of the catalysts

a.  $\text{TiO}_2$ ; b. 10CeTi; c. 50CeTi;  
d. 90CeTi; e.  $\text{CeO}_2$ .

## 2.5 $\text{H}_2$ -TPR 结果

通过  $\text{H}_2$ -TPR 实验考察了催化剂的氧化还原性能. 由图 6 可见, 纯相  $\text{TiO}_2$  在实验条件下无明显的还原峰, 说明在此条件下  $\text{TiO}_2$  难以被还原. 对于含  $\text{CeO}_2$  的催化剂, 基于 Ce 元素易发生变价的特点, 则会出现明显的还原过程<sup>[20,21]</sup>,  $\text{CeO}_2$  样品约在  $300\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$  的还原峰可归属为表面  $\text{Ce}^{4+}$  到  $\text{Ce}^{3+}$  的还原, 高温区约  $650\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$  的还原峰归属为体相  $\text{CeO}_2$  的还原. 样品 10CeTi 仅在约  $390\text{ }^\circ\text{C}$  出现了还原峰, 可归属于分散在  $\text{TiO}_2$  表面  $\text{Ce}^{4+}$  的还原, 而对于 50CeTi 和 90CeTi 催化剂, 在  $500\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$  范围内出现了 1 个强的还原峰, 为表面和体相  $\text{Ce}^{4+}$  的还原峰共同叠加的结果. 由表 2 可知, 单位质量催化剂的耗氢量顺序是  $90\text{CeTi} > 50\text{CeTi} > \text{CeO}_2 > 10\text{CeTi} > \text{TiO}_2$ , 虽然 10CeTi 样品的还原温度较低, 但其还原峰强度较弱, 所以脱硝性能弱于 50CeTi 催化剂. 90CeTi 样品的耗氢量最大, 表示其具有较高的活性氧浓度, 又因其 TPR 还原峰的温度比 50CeTi 催化剂的高, 故活性氧的氧化能力低于 50CeTi 样品, 综合因素的影响使 50CeTi 催化剂的 SCR 活性高于 90CeTi 催化剂. 对于 50CeTi 催化剂, 约  $300\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$  的还原峰面积也较大, 说明表面  $\text{Ce}^{4+}$  到  $\text{Ce}^{3+}$  的还原过程在无定形催化剂上更容易进行<sup>[13]</sup>, 此类样品较为优异的氧化还原性能促进了 NO 转化率的提高.

Table 2 XPS data and  $\text{H}_2$  consumption of the catalysts

Sample	Molar fraction (%)			Molar ratio (%)		$\text{H}_2$ consumption/( $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
	Ce	Ti	O	$\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$	$\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$	
$\text{TiO}_2$	—	36.1	63.9	—	12.2	0.13
10CeTi	1.7	34.7	63.6	32.1	13.3	0.35
50CeTi	7.3	24.2	68.5	18.5	25.5	2.30
90CeTi	18.1	4.1	77.8	18.7	35.7	4.04
$\text{CeO}_2$	25.6	—	74.4	14.8	15.1	0.73

## 2.6 XPS 表征

为了研究催化剂表面元素的化合价态以及吸附氧物种, 利用 XPS 技术对催化剂的表面元素组成和

价态进行了分析, 结果见表 2 和图 7. 图 7(A) 为催化剂  $\text{Ti}_{2p}$  的 XPS 谱图, 电子结合能位于约 458.4 eV 处的特征峰可归属为  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}^{4+}$ , 约 464.3 eV 处的特征峰则可归属为  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}^{4+}$ , 表明在各催化剂中 Ti 元素主要以 +4 价的形式存在<sup>[22]</sup>. 图 7(B) 为催化剂  $\text{Ce}_{3d}$  的 XPS 谱图, 电子结合能位于 u (901.4 eV), u'' (907.8 eV) 和 u''' (917.3 eV) 附近的特征峰可归属为  $\text{Ce}_{3d_{3/2}}^{4+}$  的氧化态, 电子结合能位于 v (882.8 eV), v'' (889.4 eV) 和 v''' (898.9 eV) 附近的特征峰可归属为  $\text{Ce}_{3d_{5/2}}^{4+}$  的氧化态, 而电子结合能位于 u' (903.4 eV) 和 v' (885.5 eV) 附近的特征峰则可归属为  $\text{Ce}^{3+}$  的氧化态<sup>[23-25]</sup>. 由特征峰面积可计算出催化剂表面  $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$  的原子百分比 (见表 2), 样品 10CeTi 的表面仅有 1.7% 的 Ce 原子, 但  $\text{Ce}^{3+}$  在其中的原子比却高达 32.1%, 这是因为该催化剂中  $\text{CeO}_2$  的含量较少, 可均匀分散在  $\text{TiO}_2$  表面, 而 90CeTi 催化剂出现了明显的  $\text{CeO}_2$  结晶, 故活性低于 10CeTi 样品. 50CeTi 和 90CeTi 催化剂表面  $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$  的原子比分别为 18.5% 和 18.7%, 虽然二者表面 Ce 原子含量相差 10.8%, 但表面  $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$  原子比却近似相等, 说明 50CeTi 样品表面 Ce 原子更易以  $\text{Ce}^{3+}$  的形式存在, 从而可以产生更多的氧空位, 这种晶格缺陷有助于  $\text{NH}_3$ -SCR 反应的进行, 保证了氧化还原循环的完整性, 此结论与 XRD 和  $\text{H}_2$ -TPR 分析结果一致.

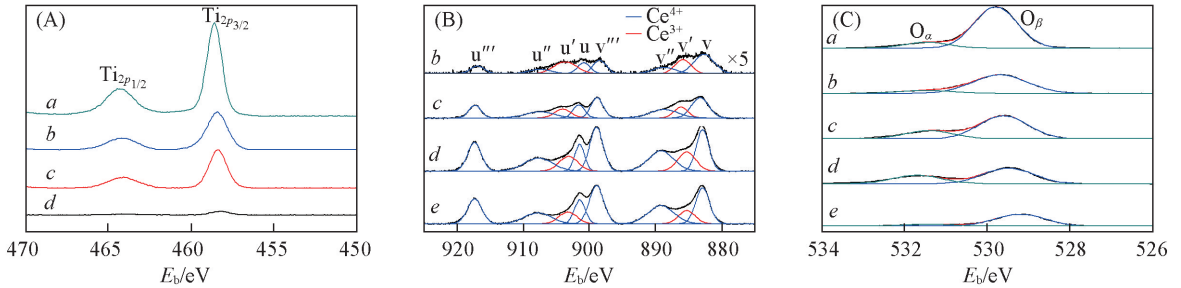


Fig.7 XPS spectra of  $\text{Ti}_{2p}$  (A),  $\text{Ce}_{3d}$  (B) and  $\text{O}_{1s}$  (C) of the catalysts

a.  $\text{TiO}_2$ ; b. 10CeTi; c. 50CeTi; d. 90CeTi; e.  $\text{CeO}_2$ . (C) Molar fraction of  $\text{O}_\alpha$ : a. 12.2%; b. 13.3%; c. 25.5%; d. 35.7%; e. 15.1%.

图 7(C) 为催化剂  $\text{O}_{1s}$  的 XPS 谱图, 在约 529.8 eV 处的谱峰可归属为晶格氧  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{O}_\beta$ ), 531.7 eV 处的谱峰归属为吸附氧 ( $\text{O}_\alpha$ ), 包括  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  和  $\text{O}^-$  物种<sup>[26,27]</sup>. 表面吸附氧 ( $\text{O}_\alpha$ ) 比晶格氧 ( $\text{O}_\beta$ ) 具有更强的可移动性, 更容易参与氧化反应, 这有利于 SCR 反应中 NO 氧化成  $\text{NO}_2$ , 从而促进快速 SCR 反应的进行, 提高催化剂的催化性能<sup>[17]</sup>. 各催化剂中吸附氧占表面氧物种的原子比  $\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$  以 90CeTi > 50CeTi >  $\text{CeO}_2$  > 10CeTi >  $\text{TiO}_2$  的顺序逐渐降低, 50CeTi 样品表面吸附氧的含量位居第二, 而催化活性却最高, 这说明合适的氧化能力更有助于 NO 物种的吸附和活化, 后续的  $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD 表征结果同样揭示了这一现象. 虽然, 90CeTi 样品的表面吸附氧物种含量比 50CeTi 和 10CeTi 样品的大, 但其氮气选择性和抗水抗硫性能却最差, 表明过多的表面氧物种会促使  $\text{NH}_3$  氧化而导致氮气选择性降低, 同时也会将吸附的  $\text{SO}_2$  分子氧化成  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3$  会与  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 当温度低于 300 °C 时, 铵盐会在催化剂表面聚集, 覆盖活性位, 造成催化剂失活<sup>[28-31]</sup>.

## 2.7 $\text{NH}_3$ -TPD 和 $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD 表征

$\text{NH}_3$  分子在催化剂表面的吸附和活化是  $\text{NH}_3$ -SCR 反应的中间过程, 图 8(A) 示出了  $\text{NH}_3$ -TPD 实验结果, 揭示了催化剂表面酸物种的数量和酸强度. 由图 8(A) 可见, 每个样品均出现了 2 或 3 个较宽的脱附峰, 200 °C 以下为吸附在弱酸位上  $\text{NH}_3$  的脱附, 高温区 (200~350 °C) 则对应中等强度酸性位上  $\text{NH}_3$  的脱附<sup>[32]</sup>. 据文献<sup>[33,34]</sup> 报道, Brönsted 酸性位上的  $\text{NH}_4^+$  物种要比 Lewis 酸性位上的  $\text{NH}_3$  分子更易于低温脱附, 因此可推测中等强度酸性位为 Lewis 酸性位, 弱酸位则为 Brönsted 酸性位. 结合表 3 中  $\text{NH}_3$  分子在不同样品上的脱附量可以发现, 50CeTi 催化剂上存在最多的 Lewis 和 Brönsted 酸性位, 加之较大的比表面积, 可以吸附足够多的  $\text{NH}_3$  分子参与反应, 提高了 NO 的转化率. 相反, 10CeTi 和 90CeTi 样品的表面酸物种少, 对  $\text{NH}_3$  分子的捕捉不足, 限制了催化剂上的  $\text{NH}_3$ -SCR 反应.

通过  $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD 实验考察了 NO 在催化剂表面的吸附、氧化情况. 由图 8(B) 可见, 10CeTi 催化

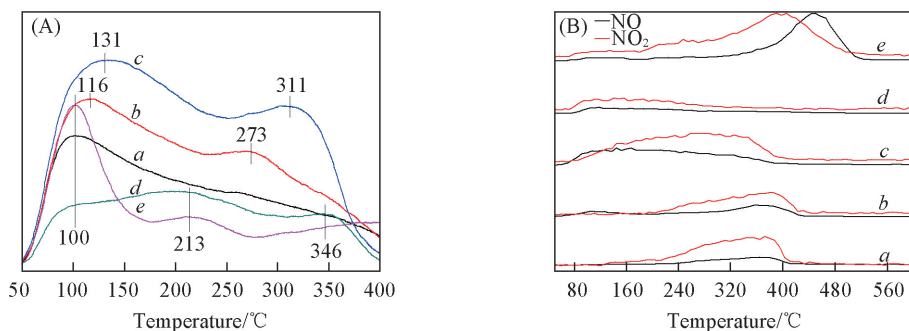


Fig.8  $\text{NH}_3$ -TPD (A) and  $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD (B) profiles of the catalysts

a.  $\text{TiO}_2$ ; b.  $10\text{CeTi}$ ; c.  $50\text{CeTi}$ ; d.  $90\text{CeTi}$ ; e.  $\text{CeO}_2$ .

剂、纯相的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  在约  $250\text{ }^\circ\text{C}$  才出现明显的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  脱附现象, 这是硝酸盐物种分解产生的; 而  $50\text{CeTi}$  和  $90\text{CeTi}$  催化剂在  $80\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$  范围内就有较强的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的信号, 来源于物理或化学吸附态的  $\text{NO}_x$  分子, 且在  $50\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内,  $50\text{CeTi}$  催化剂比其它样品有更多的  $\text{NO}_2$  脱附出来<sup>[35]</sup>. XPS 表征结果显示,  $50\text{CeTi}$  样品的无定形结构使表面  $\text{Ce}$  原子更容易以  $\text{Ce}^{3+}$  的形式出现, 产生大量的氧空位, 这种缺陷结构使得  $\text{NO}$  更容易被氧化为  $\text{NO}_2$ , 此过程可以产生更多的硝酸盐物种和表面吸附的  $\text{NO}_2$ , 可以在低温范围内促进快速 SCR 反应, 显著提高  $\text{NO}$  的转化率.

表 3 列出了 TPD 实验过程中  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$  物种的相对脱附量, 通过比较发现,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂上 3 个物种的相对脱附量均按照  $50\text{CeTi}>10\text{CeTi}>90\text{CeTi}$  的顺序依次递减, 与活性顺序一致; 而表 2 数据显示, 催化剂表面吸附氧所占的原子比  $\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$  和  $\text{H}_2$  耗氢量顺序为  $90\text{CeTi}>50\text{CeTi}>10\text{CeTi}$ . 以上结果表明,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂的脱硝性能主要取决于样品对反应物分子的吸附和活化, 这与催化剂的比表面积和表面酸碱性等密切相关. 此外, 催化剂的氧化还原性能还需有一个合适的范围, 氧化性太强会导致较差的氮气选择性, 所以不同结构催化剂的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反应活性是由多种因素决定的. 与具有明确结构的  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂相比, 无定形结构的  $50\text{CeTi}$  样品具有最佳的脱硝性能, 是系列  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂中最具研究价值的催化材料.

Table 3 Amounts of desorption species from the samples during  $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD and  $\text{NH}_3$ -TPD experiments

Sample	Desorption area in $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD		Desorption area in $\text{NH}_3$ -TPD, total $\text{NH}_3$ *
	$\text{NO}$ *	$\text{NO}_2$ *	
$\text{TiO}_2$	1.0	1.0	1.0
$10\text{CeTi}$	1.8	1.3	1.2
$50\text{CeTi}$	3.4	2.2	1.9
$90\text{CeTi}$	0.9	0.8	0.8
$\text{CeO}_2$	4.4	2.8	0.5

\* The ratio was normalized by  $\text{TiO}_2$  sample.

### 3 结 论

采用共沉淀法制备了一系列  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂, 探究了样品的结构与其脱硝性能之间的关系. 实验结果表明, 当  $\text{CeO}_2$  的含量  $<30\%$  时, 样品呈现锐钛矿相结构, 催化剂表面酸性位较少、氧化还原性较弱, 具有中等强度的脱硝性能; 当  $\text{CeO}_2$  的含量  $>70\%$  时, 催化剂呈立方萤石相结构, 样品的比表面积最小, 较强的氧化性导致了反应的低  $\text{N}_2$  选择性, 同时, 抗水抗硫性能较差; 当  $\text{CeO}_2$  的含量为  $40\%\sim 60\%$  时, 样品呈无定形结构, 催化剂具有合适的酸碱性和氧化还原性能, 且比表面积大、氧空位多, 促进了  $\text{NH}_3$  在催化剂表面的吸附与活化, 同时也有利于  $\text{NO}$  分子氧化成  $\text{NO}_2$ , 提高了 SCR 反应速率, 使该催化剂具有优异的脱硝活性.

与  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂相比, 具有无定形结构的  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合氧化物催化剂具有环境友好、催化活性高和温度窗口宽等优点. 但是, 该类催化材料的抗水抗硫性能还不能满足实际脱硝工程的要求, 尚需继续寻找提高其抗水抗硫性能的方法和技术.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Liu N., Wang J. Q., Chen B. H., Li Y. X., Zhang R. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(10), 1817—1825(刘宁, 王继琼, 陈标华, 李英霞, 张润铎. 高等学校化学学报, **2016**, 37(10), 1817—1825)
- [ 2 ] Shan W. P., Liu F. D., Yu Y. B., He H., *Chin. J. Catal.*, **2014**, 35(8), 1251—1259(单文坡, 刘福东, 余运波, 贺泓. 催化学报, **2014**, 35(8), 1251—1259)
- [ 3 ] Liu J. D., Huang Z. G., Li Z., Guo Q. Q., Li Q. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(3), 589—595(刘建东, 黄张根, 李哲, 郭倩倩, 李巧艳. 高等学校化学学报, **2014**, 35(3), 589—595)
- [ 4 ] Tang C. J., Zhang H. L., Dong L., *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 1248—1264
- [ 5 ] Li Q., Gu H. C., Li P., Zhou Y. H., Liu Y., Qi Z. N., Xin Y., Zhang Z. L., *Chin. J. Catal.*, **2014**, 35(8), 1289—1298(李倩, 谷华春, 李萍, 周钰浩, 刘莹, 齐中囡, 辛颖, 张昭良. 催化学报, **2014**, 35(8), 1289—1298)
- [ 6 ] Li Z. G., Li J. H., Liu S. X., Ren X. N., Ma J., Su W. K., Peng Y., *Catalysis Today*, **2015**, 258, 11—16
- [ 7 ] Yu M., Li C. T., Zeng G. M., Zhou Y., Zhang X. N., Xie Y., *Applied Surface Science*, **2015**, 342, 174—182
- [ 8 ] Zhou A. Y., Yu D. Q., Yang L., Sheng Z. Y., *Applied Surface Science*, **2016**, 378, 167—173
- [ 9 ] Chen L., Si Z. C., Wu X. D., Weng D., *Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 8134—8145
- [ 10 ] Liu J., Li X. Y., Zhao Q. D., Ke J., Xiao H. N., Lv X. J., Liu S. M., Tadó M., Wang S. B., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, 200, 297—308
- [ 11 ] Luo M. F., Chen J., Chen L. S., Lu J. Q., Feng Z. C., Li C., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 197—202
- [ 12 ] Gao X., Jiang Y., Zhong Yi., Luo Z. Y., Cen K. F. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 174, 734—739
- [ 13 ] Li P., Xin Y., Li Q., Wang Z. P., Zhang Z. L., Zheng L. R., *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, 9600—9605
- [ 14 ] Wang H. Q., Cao S., Fang Z., Yu F. X., Liu Y., Weng X. L., Wu Z. B., *Applied Surface Science*, **2015**, 330, 245—252
- [ 15 ] Xiao X., Xiong S. C., Shi Y. J., Shan W. P., Yang S. J., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 1066—1076
- [ 16 ] Song L. Y., Zhan Z. C., Liu X. J., He H., Qiu W. G., Zi X. H., *Chin. J. Catal.*, **2014**, 35(7), 1030—1035(宋丽云, 展宗城, 刘晓军, 何洪, 邱文革, 訾学红. 催化学报, **2014**, 35(7), 1030—1035)
- [ 17 ] Chao J. D., He H., Song L. Y., Fang Y. J., Liang Q. M., Zhang G. G., Qiu W. G., Zhang R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(3), 523—530(晁晶迪, 何洪, 宋丽云, 房玉娇, 梁全明, 张桂臻, 邱文革, 张然. 高等学校化学学报, **2015**, 36(3), 523—530)
- [ 18 ] Zhang T., Qu R. Y., Su W. K., Li J. H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, 176/177, 338—346
- [ 19 ] Yan D. J., Yu Y., Huang X. M., Liu S. J., Liu Y. H., *J. Fuel. Chem. Technol.*, **2016**, 44(2), 232—238
- [ 20 ] Shi Z. N., Yang P., Tao F., Zhou R. X., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 295, 99—108
- [ 21 ] Song Z. X., Zhang Q. L., Ning P., Liu X., Fan J., Huang Z. Z., *J. Rare Earths*, **2016**, 34(7), 667—674(宋忠贤, 张秋林, 宁平, 刘昕, 樊洁, 黄真真. 稀土学报, **2016**, 34(7), 667—674)
- [ 22 ] Chen L., Li J. H., Ge M. F., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 21177—21184
- [ 23 ] Su Y. F., Tang Z. C., Han W. L., Zhang P., Song Y., Lu G. X., *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16, 5189—5197
- [ 24 ] Ferrizz R. M., Gorte R. J., Vohs J. M., *Catal. Lett.*, **2002**, 82(1/2), 123—129
- [ 25 ] Bêche E., Charvin P., Perarnau D., Abanades S., Flamant G., *Surface & Interface Analysis*, **2008**, 40(3/4), 264—267
- [ 26 ] Peng Y., Wang C. Z., Li J. H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, 144, 538—546
- [ 27 ] Boningari T., Ettireddy P. R., Somogyvari A., Liu Y., Vorontsov A., McDonald C. A., Smirniotis P. G., *J. Catal.*, **2015**, 325, 145—155
- [ 28 ] Shan W. P., Liu F. D., He H., Shi X. Y., Zhang C. B., *Catal. B: Environ.*, **2012**, 115/116, 100—106
- [ 29 ] Chu X. L., Lu Z. S., Yang Z. X., Ma D. W., Zhang Y. X., Li S. S., Gao P. Y., *Phys. Lett. A*, **2014**, 378, 659—666
- [ 30 ] Xu W. Q., He H., Yu Y. B., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 4426—4432
- [ 31 ] Creaser D. A., Harrison P. G., *Catal. Lett.*, **1994**, 23, 13—24
- [ 32 ] Maqbool M. S., Pullur A. K., Ha H. P., *Catal. B: Environ.*, **2014**, 152/153, 28—37
- [ 33 ] Li X., Li J. H., Peng Y., Chang H. Z., Zhang T., Zhao S., Si W. Z., Hao J. M., *Catal. B: Environ.*, **2016**, 184, 246—257
- [ 34 ] Zhou A. Y., Yu D. Q., Yang L., Sheng Z. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 378, 167—173
- [ 35 ] Yang N. Z., Guo R. T., Pan W. G., Chen Q. L., Wang Q. S., Lu C. Z., Wang S. X., *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 378, 513—518



# CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Mixed Oxides Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: Structure-properties Relationships<sup>†</sup>

SUN Xiangli<sup>2</sup>, HE Hong<sup>1,2,3\*</sup>, SU Yaochao<sup>2</sup>, YAN Jingfang<sup>2</sup>, SONG Liyun<sup>1,2</sup>, QIU Wenge<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control,

2. Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

3. Collaborative Innovation Center of Electric Vehicles in Beijing, Beijing 100081, China)

**Abstract** A series of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts prepared by Co-precipitation method was investigated on selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. The properties of the catalysts were characterized using XRD, BET, XRF, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD and NO+O<sub>2</sub>-TPD techniques. The results indicated that the crystal structure, crystallite size and catalytic NH<sub>3</sub>-SCR activity over the catalysts presented a regular change with the increase of CeO<sub>2</sub> concentration. Particularly, the 50CeTi catalyst with amorphous structure of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> showed a higher BET surface area and a stronger surface acidity than other samples. Meanwhile, favorable Ce<sup>3+</sup> and the surface adsorbed oxygen benefited the adsorption of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> molecules, which enhanced DeNO<sub>x</sub> performance.

**Keywords** Selective catalytic reduction; CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxide; NO<sub>x</sub>; Crystal structure

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Key R&D Program of China (No.2016YFB0600405) and the National Natural Science Foundation of China (Nos.21577005, 21277009).

## 化学工业出版社化学专业图书推荐

### 《实用 X 射线光谱分析》

高新华、宋武元、邓赛文、胡坚 编著

本书是现代 X 射线光谱分析综合性参考书。全书共分十七章，系统介绍 X 射线的物理基础、基本性质、激发、色散、探测与测量，波长色散与能量色散光谱仪，基体效应、光谱背景和谱线重叠，样品制备，定性与半定量分析，实验校正法、数学校正法定量分析，薄膜和镀层厚度分析、应用实例及分析误差与不确定度等内容。附录列举了 X 射线荧光光谱分析常用的物理常数、相关数据等，供读者参考使用。

➤ 书号：9787122279590

定 价：128.00 元

➤ 开本：B5

出版日期：2017 年 2 月



如需更多图书信息，请登录 [www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn) 服务电话：010-64518888, 64518899 (销售中心)