

文章编号: 1001-3555(2014)02-0157-08

介质阻挡等离子体放电辅助 CuO/CeO₂-TiO₂/ γ-Al₂O₃ 催化剂脱除 NO 的研究

李惠娟¹, 蒋晓原², 郑小明²

(1. 西南林业大学 理学院, 云南 昆明 650224; 2. 浙江大学 催化研究所, 浙江 杭州 310028)

摘要: 在介质阻挡等离子体放电 (DBD) 辅助催化剂 (6% CuO/15% TiO₂/γ-Al₂O₃, 6% CuO/5% CeO₂/15% TiO₂/γ-Al₂O₃) 反应装置上, 研究了 4 种不同反应条件下 (NO+CH₄, NO+CH₄+O₂, NO+CH₄+NTP, NO+CH₄+O₂+NTP) NO 和 CH₄ 反应, 采用 BET、XRD、H₂-TPR 和 XPS 等手段对催化剂进行了表征. 结果表明在上述 4 种反应条件下, 对于 NO+CH₄ 的反应, O₂ 的存在有利于 NO 脱除, 在等离子体条件下, O₂ 的加入对 NO 的转化有所抑制; 而等离子体的活化极大增强了 NO 的低温脱除活性. 在等离子体存在条件下, 6% CuO/5% CeO₂/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ (6Cu5Ce15TA) 对 NO 的转化率都优于 6% CuO/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ (6Cu15TA). BET 结果显示添加 TiO₂ 和 CeO₂ 于 γ-Al₂O₃ 表面后, 比表面积都有少量降低; 而各载体负载 6% CuO 后比表面积也有所下降. XRD 结果表明 6Cu15TA 和 6Cu5Ce15TA 催化剂由锐钛矿相 TiO₂ 组成, CuO 在各催化剂表面呈现高度分散. H₂-TPR 数据和 XPS 实验结果显示负载 CuO 后, 催化剂表面的铜物种由高度分散的 CuO 和嵌入到 CeO₂ 或 TiO₂ 晶格中 Cu²⁺ 所组成. 6Cu5Ce15TA 表面含有较 6Cu15TA 多的 Cu⁺, 从而增强了 NO 的脱除活性.

关键词: 等离子体; 氧化铜; 氧化铈; NO+CH₄; NO+CH₄+O₂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

NO_x (90% 为 NO) 主要来源于汽车尾气和石化燃料中氮化物的燃烧以及汽、柴油的燃烧. NO_x 不仅对人体免疫系统有损害, 而且还会导致酸雨和城市烟雾的生成, 因此 NO_x 污染治理已迫在眉睫^[1-2]. 目前, NH₃ 选择催化还原 NO_x 已成功应用于热电厂和硝酸厂尾气等固定源 NO_x 的脱除, 而 NH₃ 作为还原剂存在设备腐蚀和 NH₃ 泄漏等问题. 自 Iwamoto 等^[3] 研究了在 Cu-ZSM-5 为催化剂, 同时以烃类作为还原剂选择还原 NO 以来, HC-SCR (Selective catalytic reduction by hydrocarbons) 的研究引起广泛重视, 主要集中于分子筛、金属氧化物和贵金属催化剂上^[4-5]. 而以贱金属氧化物为活性组分的催化剂存在工作温度窗口窄 (一般在 450 ~ 550 °C 活性较好), NO 转化率低 (70% 左右) 等缺点^[6-7], 使 NO_x 的净化达不到满意的效果. 近年来, TiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物在汽油裂解、乙烷氧化脱氢、甲醇合成、光催化、炔烃与二烯烃选择加氢等领域表现出许多特殊的性能. 以 TiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物为载体, 既可保留 Al₂O₃ 的整体骨架, 又具

有 TiO₂ 优良的催化性能, 是一种具有广阔应用前景的催化材料. CeO₂ 可调节催化剂表面的酸碱性和提高催化剂的储—放氧能力, 同时可增强活性组分的分散和提高载体的热稳定性, 促进 CO、HC 的氧化和 NO_x 的还原^[8-9]. 低温等离子体 (Non-thermal plasma, NTP) 放电产生大量的电子、离子、自由基和激发态分子等活性物种, 可在低温下活化 CH₄ 和 NO 等稳定的小分子, 降低反应的活化能, 从而有利于氮氧化物脱除反应的进行. 但等离子体反应效率低、能耗高、目标产物选择性低. 因此低温等离子体技术与催化过程相结合, 可望提高过程的能效和目标产物的选择性, 并降低反应温度^[10-11].

宋华等^[12] 采用浸渍法制备了 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂并进行了噻吩加氢脱硫和吡啶加氢脱氮反应研究, 结果表明, Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上加氢脱硫和加氢脱氮的活性最高, 噻吩和吡啶转化率分别为 61.3% 和 64.4%. 以 Pd-Rh/TiO₂/Al₂O₃ 为催化剂, Huang 等^[13] 通过贫氧-富氧循环体系研究了 NO_x 的转化, 发现该催化剂在 100 ppm SO₂、2.3%

收稿日期: 2013-12-09; 修回日期: 2014-01-28.

基金项目: 西南林业大学重点基金项目 (110922).

作者简介: 李惠娟 (1977-), 女, 博士, 讲师. E-mail: muzilihuijuan@163.com.

H_2O 、 $T=250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $GHSV=30\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时,反应5 h后 NO_x 的脱除率为90%. Chen Z 等^[14]在辉光放电等离子体条件下,以 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$ 为催化剂,研究了 CH_4 对 NO 的 SCR 反应,在输入功率为75 W 时, NO 转化率为40%. OES 和 XPS 结果表明,等离子体和催化剂之间存在协同催化作用. Sowade 等^[15]研究了 CeO_2 负载在 In-ZSM-5 上进行 1 000 ppm $NO+1\ 000\ \text{ppm}\ CH_4+2\%\ O_2$ 反应,空速为 $100\ 000\ \text{h}^{-1}$,发现添加 CeO_2 促进 NO_2 的形成从而促进 NO 的氧化活性.

我们以 6Cu5Ce15TA 和 6Cu15TA 为催化剂,采用等离子体—催化表征反应装置,研究了各反应条件下($NO+CH_4$, $NO+CH_4+O_2$, $NO+CH_4+NTP$, $NO+CH_4+O_2+NTP$) NO 的脱除,同时采用 BET、XRD 和 XPS 等手段对催化剂进行了表征,并探讨了等离子体辅助条件下催化剂对 NO 脱除反应的影响规律.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 $15\% TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ 的制备 冰水浴条件下,将纯 $TiCl_4$ (中国欣彬化工实业有限公司, A. R.) 滴加到 $pH=5\sim 6$ 的盐酸(杭州化学试剂有限公司, A. R.) 溶液中,配制成 $pH=0.5\sim 1.0$ 的 $TiCl_4$ 溶液,保持在冰水浴中水解 1 h. 将相应质量比的 $\gamma-Al_2O_3$ (温州精晶氧化铝有限公司, A. R.) ($<$ 粒径 $0.154\ \text{mm}$) 加入 $TiCl_4$ 溶液中,磁力搅拌 1 h 后,滴加氨水(杭州长征化工厂, A. R.) ($V/V=1:1$) 至

$pH=8.5$; 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 Cl^- 析出为止,然后 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h,自然冷却至室温,即得 $15\% TiO_2/\gamma-Al_2O_3$.

配制一定浓度的 $Ce(NO_3)_3$ (上海振欣试剂厂, AR) 溶液,采用等体积浸渍法制备 $5\% CeO_2/15\% TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂 ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h),记为 5Ce15TA,其中 5 和 15 为质量百分比.

1.1.2 催化剂制备 配制一定浓度的硝酸铜(上海振欣试剂厂, AR) 溶液,采用等体积浸渍法制备 $6\% CuO/15\% TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂 ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h),记为 6Cu15TA,其中 6 和 15 为质量百分比. 将计算量的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液浸渍在等体积的各种载体上,空气中放置 24 h 后,炒干, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气氛焙烧 2 h,制成不同 CuO 负载量的催化剂. 以 $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ 为载体的催化剂分别表示为 $w\% CuO/TiO_2/\gamma-Al_2O_3$. w 表示活性组分 CuO 负载量的质量分数. 制备好的催化剂压片、研磨、粉碎、过筛,选取粒径 $0.450\sim 0.280\ \text{mm}$ 的样品作为活性测试.

1.2 $NO+CH_4$ 反应装置

等离子体与催化协同脱除 $NO+CH_4$ 的反应装置如图 1 所示. 介质阻挡放电等离子体 CTP-200K 反应器(江苏南京苏曼电子有限公司研制),实验采用的功率 $P=UI$ (P 为等离子体放电功率, U 、 I 分别为放电电压和放电电流),其中 U 和 I 分别由等离子体发生器的控制器读出. 一内径为 $25\ \text{mm}$,壁厚为 $1\ \text{mm}$,长 $200\ \text{mm}$ 的刚玉管作为反应器,其中心

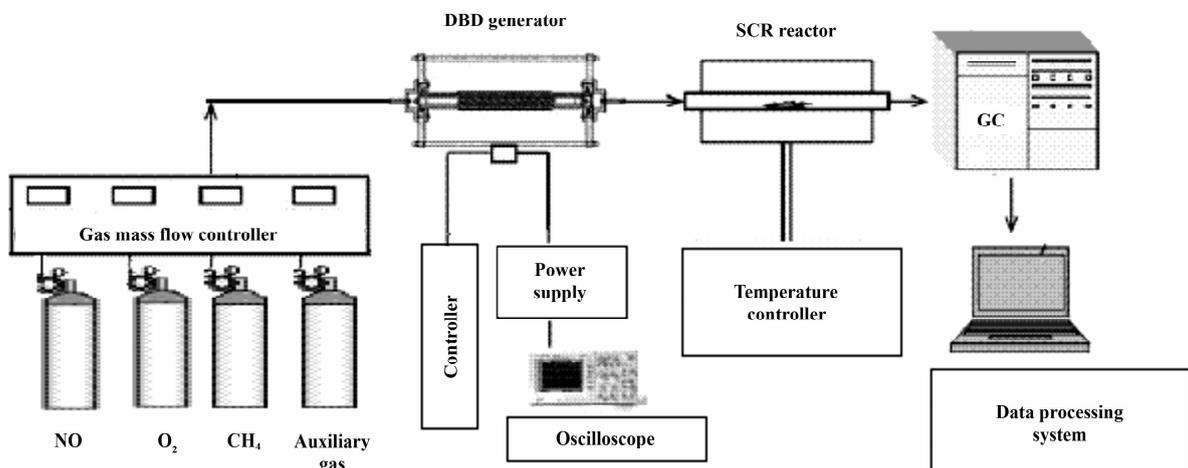


图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the reaction apparatus

为一直径 10 mm, 长 200 mm, 放电间隙为 4 mm, 刚玉管外面紧密缠绕电晕丝, 与高压电源的输出端相连. 我们采用的催化剂为 6% CuO/15% TiO₂/γ-Al₂O₃, 装在不锈钢反应管中, 填充 0.450 ~ 0.280 mm 催化剂 0.1 g. 催化反应器用 708P 型程序升温控制仪(厦门宇光电子有限公司)控制加热温度. NO+CH₄ 的活性评价在色谱-微反流动反应装置上进行. 反应气组成为: 2% NO+4% CH₄+94% He (v/v) 和 2% NO+4% CH₄+5% O₂+89% He (v/v). 反应温度范围 100 ~ 500 °C. 空速为 30 000 h⁻¹. 原料气为高纯 NO, O₂, CH₄, He (由杭州今工气体提供, 纯度为 99.9%). 采用 S49-32 型质量流量控制器(流量控制的精度为±0.2% F.S, 北京汇博隆仪器有限公司)控制反应气体流速. 反应物和产物用定量管取样, 气相色谱仪(温岭色谱仪器厂, GC-9750)在线分析, 柱温为 80 °C, 桥流为 100 mA, 热导检测器检测. 其中 N₂、NO 和 CO 和 CH₄ 用 5A 分子筛填充柱分离, CO₂ 和 N₂O 用 Porapak Q 填充柱分离.

1.3 催化剂表征

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 N₂ 为动力源, 以高纯 N₂ 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.

H₂-TPR 测定: 采用色谱法, 用热导检测升温过程中 H₂ 的消耗量, 还原气 5% H₂+95% N₂ (高纯). 样品 10 mg 称量后放入石英管中, 切换成 H₂-N₂ 混合气, 待基线稳定后, 以 10 °C · min⁻¹ 程序升温速率进行 TPR 实验.

XRD 物相测定: 采用日本理学 Rigaku D/Max IIB 全自动 X 射线衍射仪, CuKα 辐射源, 功率 40

kV×30 mA, 采用阶梯扫描.

XPS 分析: 采用 X-射线光电子能谱(XPS)分析样品表面的各元素相对含量比例. 仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System (经过美国 RBD 公司升级); 采用条件为铝/镁靶, 高压 14.0 kV, 功率 250 W, 真空优于 1×10⁻⁸Torr. 采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0 ~ 1 200 (1 000) eV 的全扫描谱(通能为 93.9 eV), 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱(通能为 23.5 eV 或 46.95 eV), 以 C1s = 284.6 eV 为基准进行结合能校正. 并采用 AugerScan3.21 软件进行数据分析.

2 结果与讨论

2.1 6Cu5Ce15TA、6Cu15TA 反应的活性数据

图 2 是介质阻挡放电等离子体与 6Cu15TA 和 6Cu5Ce15TA 催化剂协同作用下 NO+CH₄ 反应的活性图. 由图 2 可看出, 对于这两种催化剂在这 4 种反应条件下, 除 NO+CH₄ 的反应, 6Cu15TA 和 6Cu5Ce15TA 对 NO 的催化活性相似外, 其他 3 种反应条件下, 6Cu5Ce15TA 的反应活性均高于 6Cu15TA 催化剂, 说明添加 5% CeO₂ 在有 O₂、等离子体活化, 或者两种条件同时共存条件下促进了 NO 的转化. 在各反应条件下, NO 转化率都随反应温度的升高而增加. 仅催化剂条件下, 对于 NO+CH₄ 的反应, 在反应温度为 100 ~ 500 °C 范围, NO 的转化率在 0 ~ 20% 之间. 而反应体系中引入介质阻挡放电辅助 NO+CH₄ 反应后, NO 的转化率迅速增加. 对于 6Cu5Ce15TA 催化剂反应温度为 300 °C 时 NO 的转化率达到 100%; 而 6Cu15TA 催化剂对 NO 完全转化的温度为 350 °C. 这说明等离子体活

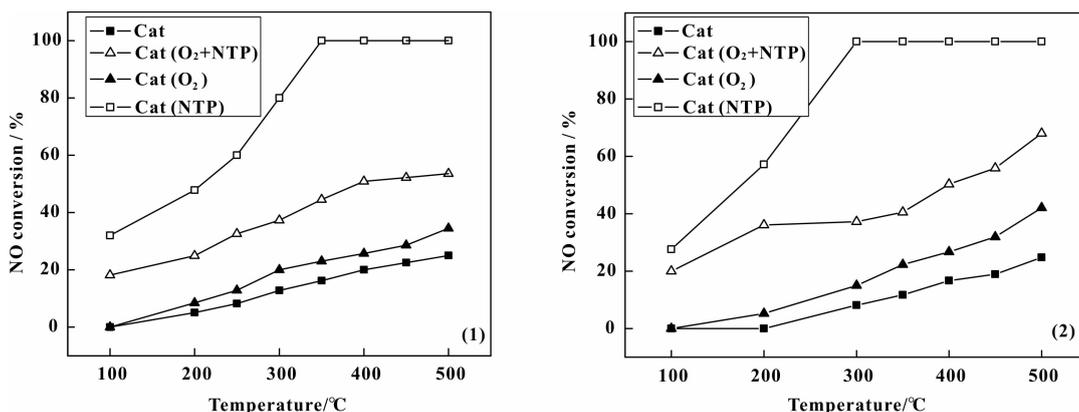


图 2 各催化剂对 NO+CH₄ 反应的活性数据: 1)6Cu15TA; 2)6Cu5Ce15TA

化反应气后,对NO的转化具有显著的增强作用.对于NO+CH₄+O₂的反应,从图2可看出,反应气添加5% O₂后,提高了NO的转化率.而等离子体和催化剂共同存在时,NO的转化率较NO+CH₄+O₂反应活性高而低于等离子体辅助条件下NO+CH₄的反应.

另外,在等离子体存在条件下,O₂和一些活性还原组分相互反应,削弱了NO催化还原反应的进行.Hueso等^[11]采用发射光谱仪(OES)研究了O₂添加量对等离子体辅助条件下NO+CH₄+O₂的反应的影响,发现添加1%和3% O₂时,NO的转化率分别为90%和67%,说明O₂含量增加可增大NO*和O*等活性粒子的数目,抑制-CN活性基团的生成导致NO脱除率降低.相关研究也表明等离子体可迅速活化O₂,增加了较多的氧化性活性组分,阻碍了NO还原反应的进行;而等离子体的存在又对NO的脱除具有较强的促进作用,因此在两种情况共同作用下,导致了NO的转化率提高不明显.

2.2 催化剂表征

2.2.1 BET 表征 从表1可看出,不同载体的比表面积的数据差别很大. TiO₂的比表面积为42 m²/g, γ-Al₂O₃和15% TiO₂/γ-Al₂O₃的比表面积差别不大,都在170 m²/g左右.说明负载15% TiO₂于γ-Al₂O₃表面对γ-Al₂O₃的比表面积影响较小. CeO₂的添加使得载体的比表面积有所降低,当CeO₂的负载量为5%时比表面积为146.8 m²/g.推测低负载量的CeO₂在15TA载体表面呈高度分散状态,较多的CeO₂可能会进入15TA的孔道从而导致比表面积降低.采用浸渍法负载CuO后,催化剂的比表面积进一步降低,6Cu15TiAl和6Cu5Ce15TiAl的比表面积分别为151.4和121.8 m²/g.

表1 各催化剂载体的比表面积(500 °C, 2 h)

Table1 The BET surface area of different supports calcined at 500 °C for 2 h

| Sample | BET surface area/(m ² · g ⁻¹) |
|----------------------------------|--|
| TiO ₂ | 42.2 |
| γ-Al ₂ O ₃ | 177.1 |
| 15TiAl | 171.4 |
| 5Ce-15TiAl | 146.8 |
| 6Cu15TiAl | 151.4 |
| 6Cu5Ce15TiAl | 121.8 |

2.2.2 XRD 表征 不同催化剂的XRD图谱如3所示,各催化剂均可检测出明显的锐钛矿相TiO₂的晶相衍射峰和γ-Al₂O₃的衍射峰,说明TiO₂和γ-Al₂O₃以晶相形式存在于催化剂体相中.6Cu15TA

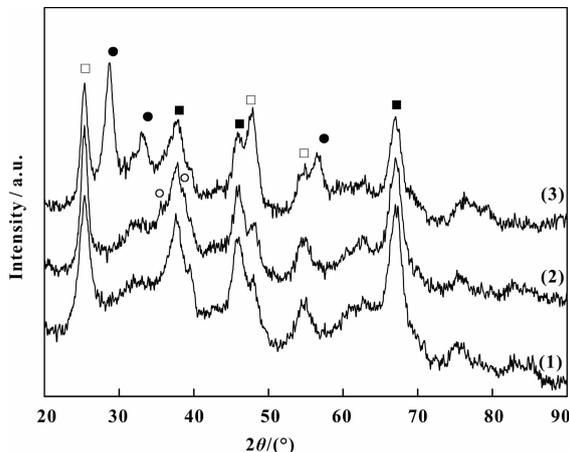


图3 不同催化剂的XRD图谱

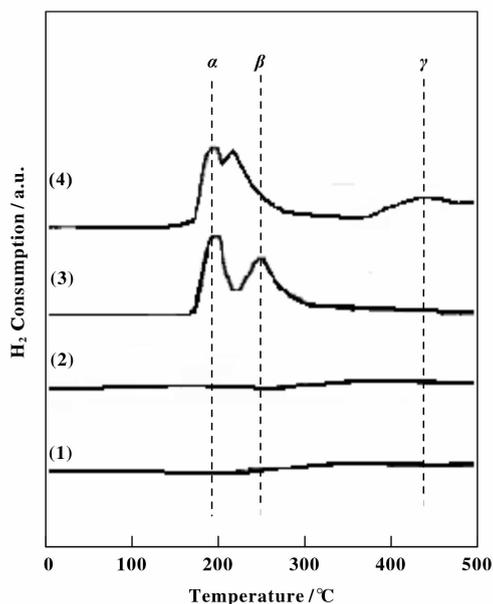
Fig. 3 The XRD patterns of different catalysts:

1) 15TA, 2) 6Cu15TA, 3) 6Cu5Ce15TA

■ γ-Al₂O₃; □ TiO₂; ● CeO₂; ○ CuO

在(2θ=35.4°)处可检测到微弱的CuO的衍射峰,说明催化剂表面有CuO晶相存在.而6Cu5Ce15TA催化剂未检测到明显的CuO物相的晶相衍射峰,说明CuO在该催化剂表面以高度分散状态存在,同时表明CeO₂的添加促进了CuO在催化剂载体上的分散.另外由图3看出,6Cu5Ce15TA催化剂可检测到明显的CeO₂晶相衍射峰,由于Ce⁴⁺的半径(0.102 nm)比Ti⁴⁺的半径(0.0605 nm)大得多,且XRD并未监测到明显的晶格畸变,因此Ce⁴⁺没有进入到TiO₂的晶格中并替代Ti⁴⁺,说明此时CeO₂以晶相形式在载体上分布.

2.2.3 H₂-TPR 表征 图4为不同催化剂的H₂-TPR图谱.由图4可以看出,实验表明15TA和5Ce15TA载体在整个所测的温度区间未观测到氢气的还原峰,说明在此温度区间对氢气的反应为惰性.负载6% CuO后出现了两个较为尖锐的还原峰α和β,同时这两种催化剂的α还原峰的温度相似,都在200 °C左右;而β还原峰的温度有所差别,分别位于200 °C和250 °C左右.文献报道,纯CuO的还原温度为350 °C左右^[17].可以看出,6% CuO负载在15TA和5Ce15TA上的还原峰温度均比CuO低,说明CuO在上述载体上的分散促进了其还原.

图4 各催化剂的 H₂-TPR 图谱Fig. 4 H₂-TPR profiles of various catalysts

(1) 15TA; (2) 5Ce15TA; (3) 6Cu15TA; (4) 6Cu5Ce15TA.

另外,随着载体组分的增多, H₂-TPR 的还原峰的数目也逐渐增多,且相应的还原峰温度比 CuO 负载在 γ-Al₂O₃ 和 TiO₂ 上有所降低,说明 CeO₂、γ-Al₂O₃ 和 TiO₂ 的协同作用促进了 CuO 的还原. 同时在 370 °C 左右出现了 γ 还原峰,推测可能是 CeO₂ 的还原峰. Hu 等^[16]认为 CuO 负载在 TiO₂/γ-Al₂O₃ 上,因 CuO 与 TiO₂ 的强相互作用大于 γ-Al₂O₃,

CuO 优先分散在 TiO₂ 上,同时一些分散的 Cu²⁺ 可能嵌入 TiO₂ 空穴中. Luo 等^[17]在研究 Cu/CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图谱时,把 Cu/CeO₂ 的 3 个还原峰分别归属为高度分散的 CuO、嵌入到 CeO₂ 晶格中的 Cu²⁺ 还原峰及晶相 CuO 的还原峰. 结合上述文献,我们推测图 4 中 α 和 β 峰在两种含铜催化剂的 H₂-TPR 图谱中均有出现,将 α 峰归属为高度分散的 CuO 的还原,推测 β 为嵌入到 CeO₂ 或 TiO₂ 晶格中 Cu²⁺ 的还原峰. 同时 6Cu5Ce15TA 在 430 °C 左右有一 γ 还原峰,而 6Cu15TA 催化剂在此温度区间无还原峰出现. 文献表明 CeO₂ 的还原峰(归属为由 CeO₂ 还原为 Ce₂O₃)位于 500 °C 左右^[18],添加 CuO 后,将前移至 400 °C 左右. Luo 等^[19]提出 CeO₂ 还原峰的提前可用负载型贵金属的“氢溢流”来解释: CuO 还原中 H₂ 解离生成的具有极强还原能力的 H 原子能从 Cu⁰ 转移到 CeO₂ 上,造成了 CeO₂ 表面氧的还原峰的提前,这与我们的实验结果相符.

2.2.4 XPS 表征 为进一步探讨 Ce 的添加对 Cu-15TA 体系的作用,我们对 6Cu15TA 和 6Cu5Ce15TA 催化剂做了 XPS 表征. 研究表明 Cu 2P_{3/2} 在 934.2 eV 处有一主峰,在 940 ~ 945 eV 间有一卫星峰, Cu⁺ 的结合能比 Cu²⁺ 小 1.3 eV,且无卫星峰出现; Cu⁰ 的结合能仅比 Cu⁺ 的结合能小 0.3 eV 左右^[20-21]. 由图 5 可以看出,在 6Cu15TA 催化剂上, Cu 物种以 3 种形式存在,其结合能分别为: 932.51、934.2 和 935.9 eV,分别占据 Cu 物种

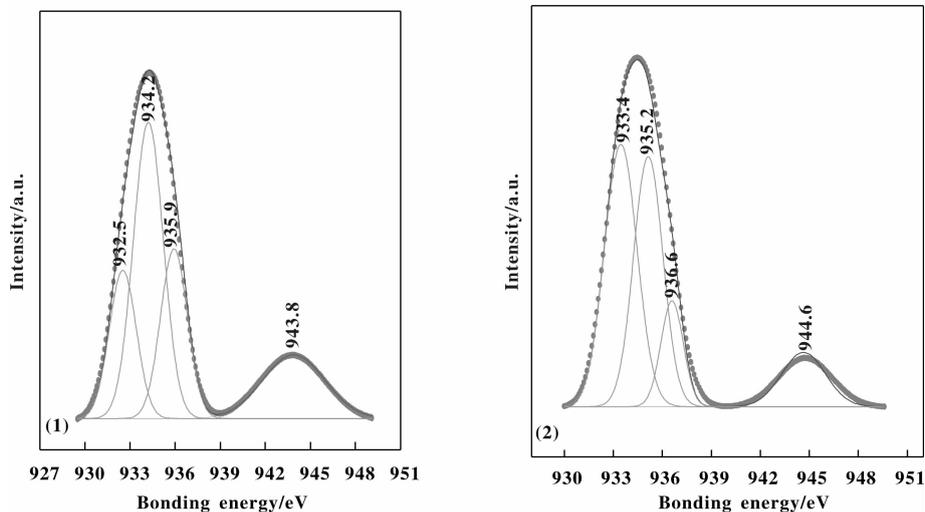


图5 不同催化剂的铜物种的 XPS 分析 1) 6Cu15TA, 2) 6Cu5Ce15TA

Fig. 5 XPS spectra of copper species for different catalysts

总量的 22.91%、50.80% 和 26.23%。根据 CuO 和 Cu₂O 的标准结合能值, 且 Cu⁺ 的结合能比 Cu²⁺ 小 1.3 eV, 且无卫星峰出现; Cu⁰ 的结合能仅比 Cu⁺ 的结合能小 0.3 eV 左右。可以推测, 932.51 eV 处的峰代表 Cu⁺, 934.2 和 935.9 eV 分别代表 CuO 和 -Cu-O-Ti-O-, 记为 Cu²⁺(I) 和 Cu²⁺(II)。CeO₂ 的

添加使 Cu⁺ 含量增加, 同时 CuO 和 -Cu-O-Ti-O- 含量减少, 文献[22]表明 Cu⁺ 是 NO 脱除反应的活性组分。这也是 Ce 的添加能够促进 NO 脱除反应的原因之一。此外, 从表 2 可以看出, 6Cu5Ce15TA 催化剂上, Cu/Ce 原子比大大超过 Cu/Ti, 说明 Cu 物种优先在 Ce 表面分散。

表 2 6Cu15TA 和 6Cu5Ce15TA 催化剂铜物种 XPS 分析

Table 2 XPS analysis of copper species for 6Cu15TA and 6Cu5Ce15TA catalysts

| | | 6Cu15TA | 6Cu5Ce15TA |
|--|-----------------------------|---------|------------|
| Ce 3d (3d ⁹ 4f ² 2p ⁴) | B. E. /(eV) | - | 883.51 |
| Ti 2p _{3/2} | B. E. /(eV) | 458.4 | 459.0 |
| O _{1s} Lattice | B. E. /(eV) | 531.2 | 531.9 |
| I Cu ⁺ | B. E. /(eV) | 932.51 | 933.4 |
| | Proportion/(%) ^a | 22.91 | 46.87 |
| II Cu ²⁺ (I) | B. E. /(eV) | 934.21 | 935.14 |
| | Proportion/(%) ^a | 50.80 | 40.16 |
| III Cu ²⁺ (II) | B. E. /(eV) | 935.9 | 936.6 |
| | Proportion/(%) ^a | 26.23 | 12.93 |
| Cu/Ti | Atomic ratio | 0.49 | 1.14 |
| Cu/Ce | Atomic ratio | - | 15.57 |
| Ce ³⁺ (%) | Atomic ratio | - | 0.34 |

Komova 等^[23]报道了 CuO 浓度较低时, Cu²⁺ 优先与锐钛矿晶格中低配位的 O 原子配位, 形成一种链式结构, 即 -Cu-O-Ti-O- 结构。这部分低配位的 O 原子结合的物种的结合能往往比较高, 例如 Cu²⁺(II) 表现出比 Cu²⁺(I) 高的结合能。由此推测, 6Cu5Ce15TA 的 Cu 结合能会升高, 是因为 CeO₂ 的负载先于 CuO, 因而先于低配位的 O 原子结合, 后负载的 CuO 只能以该物种为核心, 而形成 Cu²⁺(I)。6Cu5Ce15TA 的 Ce3d (3d⁹4f²(O2p⁴)) 的结合能为 883.45 eV, 比单一的 CeO₂ (882.3 eV) 具有更高的结合能, 这与我们的推测相符。由 XRD 图谱可以看出, 6Cu5Ce15TA 未检出晶相 CuO 的衍射峰, 分析可能是因该催化剂的晶相 CuO 负载量较少, 低于 XRD 的检测下限, 从而未被检出。

3 结论

3.1 考察了等离子体协同 6Cu15TA 和 6Cu5Ce15TA (500 °C, 2 h) 催化剂对 NO+CH₄ 的反

应活性, 结果表明添加 5% CeO₂ 促进了在有氧、等离子体活化和两者共同存在下的 NO 转化。等离子体活化 NO+CH₄ 反应后, 以 6Cu5Ce15TA 为催化剂时, NO 完全转化的温度为 300 °C。

3.2 BET 数据显示 6% CuO 的负载对 15TA 载体的比表面积影响不大。6Cu15TA 和 6Cu5Ce15TA 表面的铜物种由 Cu⁺、CuO 和 Cu-O-Ti-O- 构成。6Cu5Ce15TA 的 H₂-TPR 的 3 个 H₂-TPR 还原峰分别归属为高度分散的 CuO 的还原、嵌入到 CeO₂ 晶格中的 Cu²⁺ 还原和晶相 CuO 的还原。同时 CeO₂ 的掺杂使 Cu²⁺ 嵌入到 CeO₂ 晶格中的还原峰提前, 增强了铜物种的还原, 促进了 NO 的氧化还原脱除。

参考文献:

- [1] Pérez-Hernández R, Aguilar F, Gómez-Cortés A, *et al.* NO reduction with CH₄ or CO on Pt/ZrO₂-CeO₂ catalysts [J]. *Catal Today*, 2005, **107/108**:175-180.
- [2] Terrible D, Trovarelli A, Llorea J. The synthesis and

- Characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route [J]. *J Catal*, 1998, **178**: 299–308.
- [3] Iwamoto M, Yahiro H, Torikai T. Novel preparation method of highly copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites and three catalytic activities for NO decomposition [J]. *Chem Lett*, 1990, **11**: 1967–1970.
- [4] Vesecky S M, Paul J, Goodman D W. Catalytic reduction of nitrogen oxides by methane over Pd (110) [J]. *J Phys Chem*, 1996, **100** (37): 15242–15246.
- [5] Matthew M Y, Erik M H, Umit S O. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide [J]. *J Catal*, 2007, **247** (2): 356–367.
- [6] Jung C R, Han J, Nam S W, *et al.* Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature [J]. *Catal Today*, 2004, **93/95** (1): 183–190.
- [7] Feio L S F, Hori C E, Damyanova S, *et al.* The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, **316**: 107–116.
- [8] Kima S S, Hwaung K L, Byung N, *et al.* Plasma-assisted reduction of supported metal catalyst using atmospheric dielectric-barrier discharge [J]. *Catal Today*, 2004, **89**(1/2): 193–200.
- [9] Heejuon K, Jun H, Ikuro K, *et al.* Simultaneous removal of NO_x and SO₂ by a non-thermal plasma hybrid reactor [J]. *Energy and Fuels*, 2007, **21**(1): 141–144.
- [10] Heintze M, Pietruszka B. Plasma catalytic conversion of methane into syngas: the combined effect of discharge activation and catalysis [J]. *Catal Today*, 2004, **89** (1/2): 21–25.
- [11] Hueso J L E, González A R, Cotrino J, *et al.* Removal of NO in NO/N₂, NO/N₂/O₂, NO/CH₄/N₂, and NO/CH₄/O₂/N₂ systems by flowing microwave discharges [J]. *J Phys Chem*, 2007, **111**(6): 1057–1065.
- [12] Song Hua (宋华), Guo Yun-tao (郭云涛), Li Feng (李锋), *et al.* Preparation, hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of a Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst (Ni₂P/TiO₂-γ-Al₂O₃ 催化剂的制备及其加氢脱硫、脱氮性能) [J]. *Acta Phys Chim Sin*, (物理化学学报), **2010**, **26**(09): 2461–2467.
- [13] Huang H Y, Long R Q, Yang R T. A highly sulfur resistant Pt-Rh/TiO₂/Al₂O₃ storage catalyst for NO_x reduction under lean-rich cycles [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2001, **33** (2): 127–136.
- [14] Chen Z, Mathur V K. Nonthermal plasma electrocatalytic reduction of nitrogen oxide [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42** (26): 6682–6687.
- [15] Sowade T, Liese T, Schmidt C, *et al.* Relations between structure and catalytic activity of Ce-In-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NO by methane II. Interplay between the CeO₂ promoter and different indium sites [J]. *J Catal*, 2004, **225**: 105–115.
- [16] Hu Y H, Dong L, Wang J, *et al.* Activities of supported copper oxide catalysts in the NO+CO reaction at low temperatures [J]. *J Mol Catal*, 2000, **162**: 307–316.
- [17] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, *et al.* Identification of CuO species in high surface area CuO-CeO₂ catalysts and their catalytic activities for CO oxidation [J]. *J Phys Chem*, 2003, **111**(34): 12686–12692.
- [18] Zhu H Y, Shen M M, Kong Y, *et al.* Characterization of copper oxide supported on ceria-modified anatase [J]. *J Mol Catal*, 2004, **219**: 155–164.
- [19] Luo M F, Ma J M, Lu J Q, *et al.* High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation [J]. *J Catal*, 2007, **246**(1): 52–59.
- [20] Jiang X Y, Ding G H, Lou L P, *et al.* Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO+CO reaction [J]. *J Mol Catal*, 2004, **218**(2): 187–195.
- [21] Morales J, Caballero A, Holgado J P, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and infrared study of the nature of Cu species in Cu/ZrO₂ de-NO_x catalysts [J]. *J Phys Chem*, 2002, **106** (39): 10185–10190.
- [22] Lou Li-ping (楼莉萍), Doctoral dissertation of Zhejiang University (浙江大学博士毕业论文) [D]. 2002.
- [23] Komova O V, Simakov A V, Rogov V A. Investigation of the state of copper in supported copper-titanium oxide catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, **161**: 191–204.

Non-thermal-plasma combined with Selective Catalytic Reaction of NO by CH₄ over CuO/CeO₂/TiO₂/γ-Al₂O₃ Catalyst

LI Hui-juan^{1*}, JIANG Xiao-yuan², ZHENG Xiao-ming²

(1. Faculty of Science, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

2. Institute of Catalysis, Faculty of Science, Zhejiang University, Hangzhou, 310028, China)

Abstract: TiO₂/γ-Al₂O₃ binary system was prepared by TiCl₄ precipitation on γ-Al₂O₃, and CeO₂, CuO codoped on carrier by wet impregnation. The synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR), nitrogen adsorption-desorption methods (BET). In our experiment, NO+CH₄ reactions were investigated under plasma-assisted systems with or without oxygen over 6% CuO/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ and 6% CuO/5% CeO₂/15% TiO₂/γ-Al₂O₃. The results showed that the catalytic activities of 6% CuO/5% CeO₂/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ were superior to 6% CuO/15% TiO₂/γ-Al₂O₃ except for NO+CH₄ reactions, and NO conversions reached 100% at 300°C and 350°C for NO+CH₄ reaction with plasma, respectively. BET and XRD characterization showed that γ-Al₂O₃ had the largest specific surface area, which decreased after TiO₂, CeO₂ and CuO loading. Weak CuO crystalline diffraction peaks could find on 6Cu15TA and CeO₂ crystalline diffraction peaks on 6Cu5Ce15TA. H₂-TPR results showed that the three reduction peaks belonged to highly dispersed CuO, -Cu-O-Ti-O- and CeO₂ for the two catalysts. And XPS suggested that the surface of 6Cu5Ce15TA had more Cu⁺ species than 6Cu15TA, which resulted in more catalytic activity for NO removal.

Key words: plasma; CuO; CeO₂; NO+CH₄; NO+CH₄+O₂