

文章编号:1674-2869(2012)2-0006-08

# 氮氧化物的催化还原研究与展望

杨赛兰,钟昕,秦帆,陈嵘\*

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘要:**综述了传统催化剂和一些新型复合型催化剂在氮氧化物催化还原方面的研究进展,并展望以氧化铈纳米材料为载体,通过不同方法将金属(Ag、Au、Pt、Pd和Rh等)纳米颗粒负载在氧化铈材料上形成金属-氧化铈纳米复合材料用于 $\text{NO}_x$ 的催化还原.利用氧化铈晶体结构中较多的氧空位以及金属纳米颗粒的高催化活性的特点提高复合材料对 $\text{NO}_x$ 的催化活性,并降低催化剂成本.期望通过考察复合材料的不同组分、金属负载量、反应温度以及还原剂种类对 $\text{NO}_x$ 催化还原效果的影响,寻求具有最佳催化活性的金属-氧化铈复合材料,为进一步的工业化应用奠定基础.

**关键词:**氮氧化物;催化还原;氧化铈;金属;纳米复合材料

**中图分类号:** TB383;O613.3

**文献标识码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.2.002

## 0 引言

人类生活导致的各种大气污染(例如汽油和柴油等燃料燃烧)能产生大量的氮氧化物( $\text{NO}_x$ ),并与碳氢化合物形成光化学烟雾,严重污染大气,同时也是形成酸雨的主要原因之一,造成日益严重的环境污染.其中主要成分NO还会造成人体中枢神经系统障碍,可导致高铁血红蛋白血症、肺纤维化、牙齿酸蚀症.NO不稳定,在空气中很快转变为 $\text{NO}_2$ ,可与血液中血红蛋白结合,破坏血液的输氧作用,危害人体健康.此外,NO还是臭氧分解的催化剂,对高空的臭氧保护层具有破坏作用.随着人们对环境问题的日益重视,世界各国都对 $\text{NO}_x$ 的排放和治理提出了更高的要求.因此,有关 $\text{NO}_x$ 废气处理的研究具有十分重要的研究意义和应用前景,也是摆在我们面前的一个难题.

## 1 研究进展

针对 $\text{NO}_x$ 废气处理国内外已经开展了大量研究工作,催化还原法是研究得较多的一种脱除 $\text{NO}_x$ 的方法<sup>[1]</sup>.前些年,涉及 $\text{NO}_x$ 催化还原的催化剂的研究工作已有大量文献报道.例如使用含贵金属Pt、Rh、Pd的三效尾气催化剂,可以有效地

将汽车尾气中76%的 $\text{NO}_x$ 转化,但无法在富氧条件下将 $\text{NO}_x$ 还原成 $\text{N}_2$ ,限制了其使用.80年代开始用 $\text{NH}_3$ 作为还原剂应用于燃煤锅炉中 $\text{NO}_x$ 的催化还原,初期认为在富氧条件下只有以 $\text{NH}_3$ 为还原剂才能将 $\text{NO}_x$ 转化为 $\text{N}_2$ .直到1990年,Iwamoto小组和Held小组分别独立报道了有氧存在条件下Cu-ZSM-5分子筛催化剂上用烃类还原NO反应的催化过程,开辟了 $\text{NO}_x$ 催化还原的新途径.Gervasini和Wogerbaner也分别以 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{C}_3\text{H}_6$ 作为还原剂,对铂族贵金属催化剂催化还原 $\text{NO}_x$ 进行了详细研究.用烃类取代 $\text{NH}_3$ 作为还原剂,显示出极大的优越性<sup>[2]</sup>.近年来使用乙醇催化还原 $\text{NO}_x$ 也是一个极具发展前景的研究课题.我国也有很多学者在 $\text{NO}_x$ 催化转化领域也做了很多有意义的工作,比如包信和院士课题组研究了银催化剂用于氮氧化物的还原和分解<sup>[3]</sup>,贺泓课题组研究了Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Ag-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂选择性催化还原 $\text{NO}_x$ <sup>[4-5]</sup>,李雪辉课题组探索了以Cr-Mn复合氧化物催化剂用 $\text{NH}_3$ 催化还原 $\text{NO}_x$ <sup>[6]</sup>,杨栋课题组探索了以In/金属硫酸盐/ $\text{TiO}_2$ 催化剂用 $\text{NH}_3$ 催化还原 $\text{NO}_x$ <sup>[7]</sup>,童志权等研究了 $\text{SO}_2$ 对Mn-Cu-Ce/ $\text{TiO}_2$ 催化性能的影响<sup>[8]</sup>,全燮制备了蜂窝状金属丝网的Pd/CeZr/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于

收稿日期:2011-12-13

基金项目:国家自然科学基金项目(21171136);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-09-0136);武汉工程大学研究生教育创新基金项目(2011-07)

作者简介:杨赛兰(1987-),女,湖北黄冈人,硕士研究生.研究方向:功能材料化学.

指导老师:陈嵘,男,教授,博士,博士生导师.研究方向:功能材料化学,生物无机化学.\*通信联系人

还原  $\text{NO}_x$ <sup>[9]</sup>, 万颖研究了  $\text{O}_2$  在 Cu-Al-MCM-41 上 NO 的选择性还原作用<sup>[10]</sup>, 刘振宇利用  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂研究  $\text{NH}_3$  催化还原 NO 过程的吸附与活化<sup>[11]</sup>, 李哲课题组利用 ZSM-5 型分子筛制备 Mo-ZSM-5 催化剂以用于 NO 催化反应机理的研究<sup>[12]</sup>, 李彩亭课题组也制备了分子筛型催化剂 CuMn-ZSM-5 和  $\text{Ce}_2\text{Fe}/\text{ACF}$  催化剂并研究其对 NO 的催化活性<sup>[13-14]</sup>, 胡将军等人研究了  $\text{CeO}_2\text{-CoO}/\text{ACF}$  低温 SCR 烟气的脱氮性能<sup>[15]</sup>, 纵观其发展历史,  $\text{NO}_x$  催化还原的关键问题都是开发活性和选择性高、稳定性好、耐毒能力强、成本低廉的催化剂. 总体来说,  $\text{NO}_x$  催化反应中的传统催化剂主要分为以下三类<sup>[2,16]</sup>:

a. 贵金属催化剂: 主要包括 Pt、Pd、Au 和 Rh 等以原子状态形式, 或交换在沸石上, 或负载在载体上. 该类催化剂低温催化活性优良, 但高温下选择性差, 易产生  $\text{N}_2\text{O}$ , 并且造价昂贵, 生产成本低. 氧气的存在也会大大降低其催化性能.

b. 金属氧化物催化剂: 这类催化剂包括三种, 即单金属氧化物、负载的金属及金属氧化物和钙钛矿型复合氧化物. 这类催化剂可用的还原剂很多, 但低温活性差, 对  $\text{SO}_2$  非常敏感, 易中毒、高温老化后会因表面积损失而导致失活.

c. 分子筛催化剂: 这类催化剂是该领域中研究最早和发现最多的一类催化剂. 以 Cu-ZSM-5 分子筛催化剂和相关金属离子交换分子筛为典型例子, 已成为国际上汽车尾气催化净化技术发展的热点. 该类催化剂虽然活性高, 但水热稳定性和抵抗  $\text{SO}_2$  毒化能力较差.

这三类催化剂的研究虽然取得了丰富的研究成果, 却仍然存在稳定性差、催化活性温度范围窄、活性易受氧气和水等其他成分的影响以及价格昂贵等多方面问题. 但就研究状况和发展趋势而言, 催化还原  $\text{NO}_x$  的催化剂研究仍然具有很重要的理论意义和应用价值. 由于金属复合氧化物(钙钛石型与类钙钛石型)结构明确, 一直被认为是一种模型催化剂, 而含有过渡金属的复合氧化物对 NO 直接分解通常会显示出一定的活性与规律性, 从而受到极大关注, 特别是在 Libby 等<sup>[17]</sup>报道了钙钛石型复合氧化物具有优良的消除 NO 的能力后. 钙钛石型复合氧化物具有以下独特优点<sup>[18]</sup>: (1) 确定的结构组成, 在维持结构不变的情况下, 可以通过调变金属离子, 获得一些不常见或混合价态的活性金属离子; (2) 同时还能调节氧空位的量, 从而调控复合氧化物的物理化学性质, 特

别是氧化还原性能; (3) 利用结构明确、性能可调控的特点与催化活性相关联, 易于了解催化反应的本质; (4) 非常优异的高温热稳定性.

近年来, 复合型催化剂是在  $\text{NO}_x$  的催化还原反应中研究最为活跃、应用最为广泛的催化剂, 相关研究报道层出不穷, 其中包括  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnOx}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ag-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PtRh}/\text{Ba}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe-Mn}/\text{H-beta}$  以及 Cr-Mn 混合氧化物等<sup>[5,19-23]</sup>. 我国学者也在这方面做了大量工作, 例如李俊华等用  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化还原  $\text{NO}$ <sup>[24]</sup>, 关乃佳课题组制备了  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  催化剂并研究焙烧温度对其催化 NO 性能的影响<sup>[25]</sup>. 很多学者也对复合催化剂中的各成分的催化作用进行了探讨, 比如 Olsson L 探讨了 BaO 在  $\text{NO}_x$  储存性能上的影响<sup>[26]</sup>以及 Pt 在复合催化剂中对 NO 催化的主要作用<sup>[27-28]</sup>, Bhatia D 则研究了  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中 Pt 催化性能受温度的影响<sup>[29]</sup>, Prinetto 则研究了各种复合催化剂中 BaO 的  $\text{NO}_x$  储存能力<sup>[30]</sup>, Robert Büchel 等研究了 Pt 在不同载体 ( $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 上对  $\text{NO}_x$  的储存容量<sup>[31]</sup>, Happel 制备了  $\text{Pd}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合催化剂并研究了 Pd 对  $\text{SO}_2$  的抗毒性<sup>[32]</sup>, Kim D H 等研究了  $\text{Pt-BaO}/\text{CeO}_2$  中  $\text{CeO}_2$  载体的作用<sup>[33]</sup>, Imagawa 等研究了在复合催化剂中不同载体 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ ) 的热稳定性和抗硫毒性<sup>[34]</sup>. 它们共同的特点就是通过研究复合催化剂中不同成分的作用, 以达到充分体现复合材料中各组分的性质优势的目的, 通过协同作用发挥最优的催化性能. 因此, 研究复合型催化还原  $\text{NO}_x$  的催化剂成为近年来的研究热点.

随着纳米技术的迅猛发展, 多种功能纳米材料以其独特的性质在各个领域得到广泛应用. 将催化剂制成纳米级的超微粒子或超微结构, 其表面原子的晶场环境和结合能与宏观大颗粒差异很大, 因而有可能表现出很高的催化活性. 预计超微粒子催化剂在 21 世纪很可能成为催化反应的主要角色. 纳米微粒由于尺寸小、表面所占的体积百分数大、表面的键态和电子态与颗粒内部不同、表面原子配位不全等特性导致表面的活性位置增加, 使其具备了作为催化剂的基本条件. 随着纳米颗粒粒径的减小, 表面光滑程度变差, 形成了凹凸不平的原子台阶, 也就增加了化学反应的接触面. 此外, 纳米(复合)材料的形貌、大小和晶面生长方向等都可以影响金属的负载、表面吸附性能和催化性能. 金属与金属氧化物复合材料应用于催化领域近年来已有不少成功的范例. 例如, 金属氧化

物上负载金催化剂对 CO 的氧化显示出很好的催化性和选择性<sup>[35]</sup>. 美国研究人员发现, 不同形状和晶面的 Au-CeO<sub>2</sub> 纳米复合材料对水-气转换 (WGS) 反应有不同的催化活性<sup>[36]</sup>. 纳米金颗粒负载在不同形貌和大小的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上形成的复合材料对 CO 催化氧化也表现出不同的催化活性<sup>[37]</sup>. 2009 年 Symalla 还发现 Pt/BaCO<sub>3</sub> 复合纳米颗粒对 NO 的吸附和 NO<sub>x</sub> 的储存有明显的增强作用<sup>[38]</sup>. 2010 年董林课题组成功的合成了 CuO/CexZr1-xO<sub>2</sub> 催化剂使 NO<sub>x</sub> 转换率接近 100%<sup>[39]</sup>. 并且合成不用载体的复合催化剂 Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (t-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>) 其 NO<sub>x</sub> 转换率也达到 60% 左

右<sup>[40]</sup>. N Hickey 等制备 AgCeZr 型复合催化剂以及 Tetsuya Nanba 等制备的 Ir-Ba/WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化剂都具有较好的 NO<sub>x</sub> 催化效果并具有一定的抗硫毒性<sup>[41-42]</sup>. 上官文峰课题组也制备了不同贵金属 (Pt, Pd, Rh, Ru) 负载于 TiO<sub>2</sub> 上的催化剂其催化效果都比单纯的 TiO<sub>2</sub> 催化效果好<sup>[43]</sup>. 总的来说, 常见的复合型催化剂是以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CeO<sub>2</sub> 为载体所制备的, 也都有较强的 NO 吸附和 NO<sub>x</sub> 储存作用, 部分研究结果见表 1. 由于复合催化剂较高的催化活性以及抗硫毒性能力, 人们把更多的研究注意力集中在纳米复合催化剂的研究上.

表 1 部分复合催化剂的 NO<sub>x</sub> 储存性能

Table 1 NO<sub>x</sub> storage of some composited catalyst reported in the literature

催化剂	进气组分	吸附量	文献
2% Pt-17% BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO + O <sub>2</sub>	0.110 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	Mahzoul 等 <sup>[44]</sup>
1% Rh-5% CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO	0.280 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	Huang 等 <sup>[45]</sup>
1% Pt-5% CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.180 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	
1% Pd-5% CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.097 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	
Pt-16.5% Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO + O <sub>2</sub>	0.177 × 10 <sup>-3</sup> (200 °C)	Lietti 等 <sup>[46]</sup>
		0.581 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	
		0.407 × 10 <sup>-3</sup> (350 °C)	
		0.324 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	
9% BaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	0.340 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	Rodrigues 等 <sup>[47]</sup>
Pt-20% BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	0.363 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	Olsson 等 <sup>[48]</sup>
		0.375 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	
9% BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	0.260 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	Cant, Patterson <sup>[49]</sup>
11% BaO/TiO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	0.277 × 10 <sup>-3</sup> (200 °C)	Despres 等 <sup>[50]</sup>
Pt-10% Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	0.700 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	Anderson 等 <sup>[51]</sup>
Pt-Mg-Al-O (Mg/Al = 1)	NO	0.401 × 10 <sup>-3</sup> (350 °C)	Cheng 等 <sup>[52]</sup>
Pt-Mg-Al-O (Mg/Al = 2)		0.469 × 10 <sup>-3</sup> (350 °C)	
Pt-Mg-Al-O (Mg/Al = 3)		0.505 × 10 <sup>-3</sup> (350 °C)	
1% Pt-20% BaCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	0.670 × 10 <sup>-3</sup> (350 °C)	Nova 等 <sup>[53]</sup>
	NO + O <sub>2</sub>	0.460 × 10 <sup>-3</sup> (350 °C)	
Pt-Rh-16.3% Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO + O <sub>2</sub>	0.285 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	Lesage 等 <sup>[54]</sup>
		0.590 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	
Pt-4.5% K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO + O <sub>2</sub>	0.790 × 10 <sup>-3</sup> (250 °C)	Toops 等 <sup>[55]</sup>
Pt-Na <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	NO + O <sub>2</sub>	0.660 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	Yamamoto 等 <sup>[56]</sup>
	NO + O <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	0.570 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	
Pt-Mn-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	NO + O <sub>2</sub>	0.560 × 10 <sup>-3</sup> (200 °C)	Lesage 等 <sup>[57]</sup>
		0.865 × 10 <sup>-3</sup> (300 °C)	
		0.980 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	
0.1% Pt-MgO/CeO <sub>2</sub>	NO + O <sub>2</sub>	0.014 × 10 <sup>-3</sup> (400 °C)	Costa 等 <sup>[58]</sup>

注: NO<sub>x</sub> 储存量单位为 mol/g (催化剂); 表中百分数为质量分数.

## 2 金属-氧化铋复合催化剂研究展望

氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )作为一种先进的功能材料,是最重要的铋化合物之一,被广泛应用于电子陶瓷材料、电解质材料、光电材料、传感器、高温超导材料、铁电材料等领域中。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 具有 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和 $\delta$ -等晶型。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 作为一种先进功能材料,主要在电子陶瓷材料、光电材料等方面得到较广泛应用,在 $\text{NO}_x$ 的催化还原的报道很少,但极具应用前景。通常条件下,单斜结构的 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 是最稳定的,其晶体结构中含有大量的氧空位, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 晶体在较高温度下接近于离子型。研究表明,金属氧化物的催化能力与晶格中金属原子核氧原子之间键的强弱有很大关系。而且 $\text{NO}_x$ 的脱除率除了与还原剂和催化剂相关外,还取决于催化剂表面的氧空缺。在催化剂表面形成的大量适于 $\text{NO}$ 吸附的氧空缺,可以使 $\text{N-O}$ 键快速断裂。同时还发现具有氧缺陷的复合氧化物催化剂在 $\text{NO}$ 分解反应中也具有良好的催化作用,这类催化剂中存在的氧缺陷对 $\text{NO}$ 的活化起着重要的作用。正是由于 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的晶体结构特点,近年来人们已经开始关注和研究 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米材料的催化作用, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体系对 $\text{NO}$ 的选择催化还原性能研究和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 作为检测 $\text{NO}$ 的气敏材料也已有报道<sup>[59-63]</sup>。此外, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 对铁催化剂既有稳定催化剂结构的作用,又由于晶格氧的高迁移性使其中的氧空位增加,从而使催化剂的活性大大提高,起到显著地助催化作用<sup>[64-65]</sup>。但到目前为止,几乎没有将金属纳米颗粒与氧化铋复合用于 $\text{NO}_x$ 的催化还原的报道。基于以上原因,将合成不同形貌的氧化铋纳米材料,通过负载金、银、铂、钯和铑等具有良好催化性能的金属纳米颗粒制备纳米复合材料,研究不同复合体系对 $\text{NO}_x$ 催化性能的影响,期望得到催化活性高、催化活性温度低且范围较广、生产成本低廉的催化剂,为进一步工业化应用奠定基础。选择氧化铋作为金属催化剂的助催化剂并与之复合制备金属-氧化铋纳米复合材料并应用于 $\text{NO}_x$ 的催化还原是未来研究值得探索的一个方向。

### 2.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米材料的制备与表征

以硝酸铋或其他铋盐、含铋配合物为前体,通过物理(如紫外线照射)和化学(如化学沉淀法、水

热法、溶胶-凝胶法、微波法)等方法,通过改变温度、溶剂、加热辅助方式等反应条件可合成各类不同形貌和大小的氧化铋纳米材料;通过X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)以及X-射线能谱(EDS)等各种材料的化学成分进行确认和分析;并通过透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)对合成的纳米材料的形貌进行表征;通过比表面及孔径分布测试仪(BET)测定各种合成材料的比表面积。具体制备过程如图1所示:

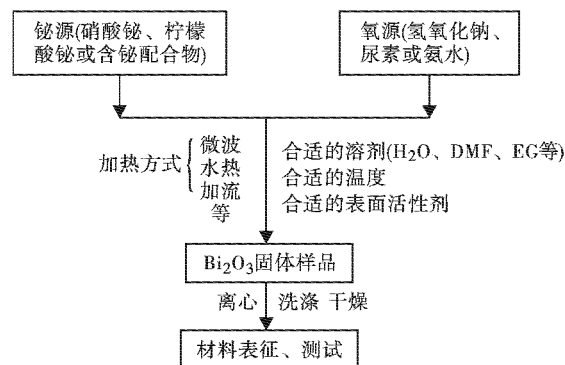
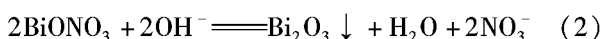
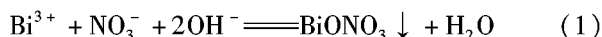


图1 氧化铋纳米材料制备流程图

Fig. 1 Scheme of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanomaterials preparation

以硝酸铋在碱性条件下反应为例,基本反应原理如下:



### 2.2 金属-氧化铋纳米复合材料的制备与表征

利用注入-还原(impregnation-reduction method)、化学沉积(deposition method)、直接组装(direct assembly method)和原位还原(in-situ reduction method)等方法可实现金属颗粒的有效负载,得到金属-氧化铋纳米复合材料。并比较不同种方法得到的复合材料的形貌特征以及金属负载量。选取其中一种方法以氧化铋纳米颗粒为例,具体说明如下:将得到的氧化铋纳米材料分散在水或有机溶剂中,加入3-巯基丙酸(3-mercaptopropionic acid, 3-MPA)或巯基乙酸(mercaptoacetic acid)搅拌2 h,再加入制备得到的金属纳米颗粒溶胶(Ag、Au、Pt、Pd和Rh等),混合搅拌8~10 h。经离心、洗涤收集固体产品,进行表征(如图2所示)。并利用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)确定复合材料中负载金属颗粒的含量。



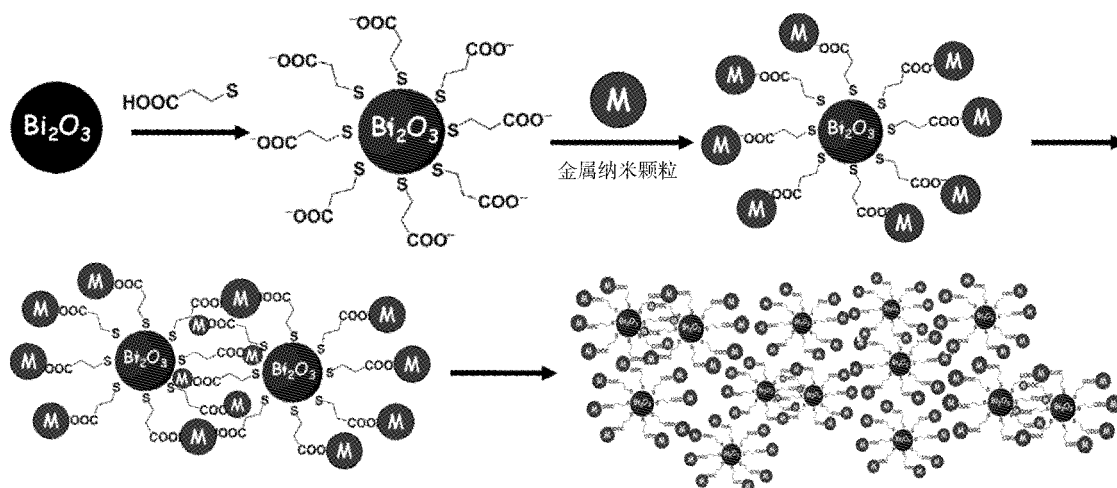


图 2 氧化铋纳米颗粒与金属纳米颗粒复合过程示意图

Fig. 2 Scheme of preparation of metal-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites

### 2.3 金属-氧化铋纳米复合催化剂催化性能评价

近年来由于分析科学的飞速发展,催化剂对 NO<sub>x</sub> 催化性能的评价系统也基本成熟,常见的是用 He 气作为载气、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 为还原剂,在一定量 O<sub>2</sub> 存在下,将 NO<sub>x</sub> 混合组分气体通过管式炉,经程序升温使之在不同金属-氧化铋纳米复合材料催化剂存在下反应,通过高浓度氮氧化物气体分析仪

或气相色谱来检测反应前后 NO<sub>x</sub> 混合气体组分中主要成分 NO 的含量,并计算其转化率(具体操作及装置如图 3 所示).保持其他条件不变,改变复合材料组成、反应的温度、还原剂的种类以及 NO<sub>x</sub> 混合气组分,测定 NO 的转化率,并探讨上述因素对 NO<sub>x</sub> 的催化还原的影响.

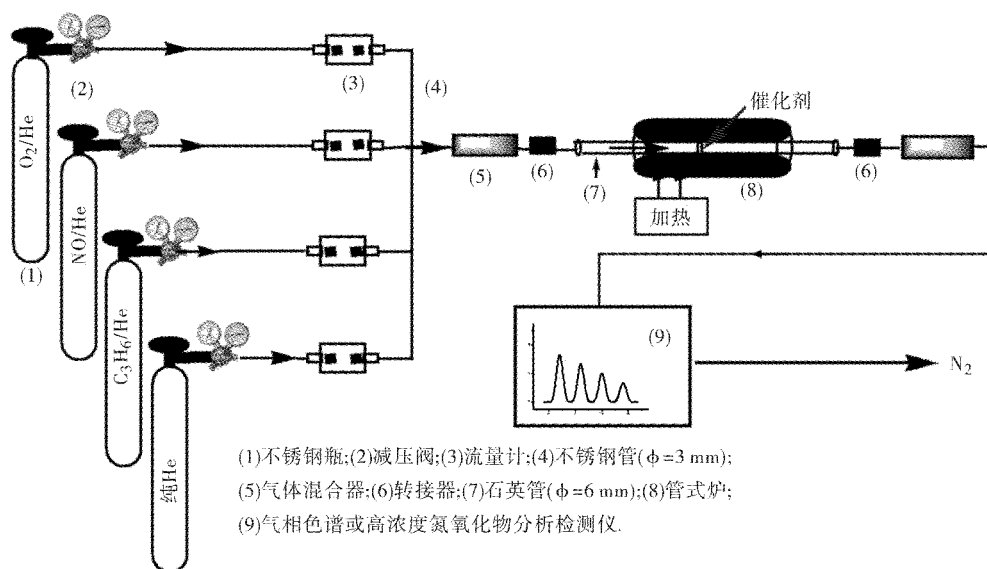
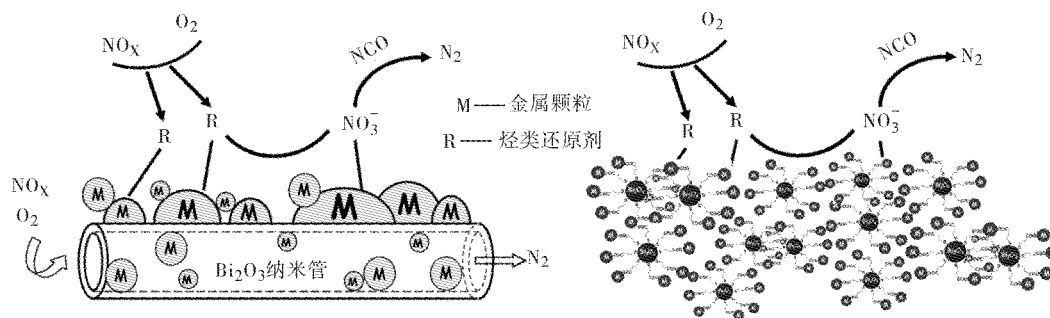
图 3 NO<sub>x</sub> 混合气体中 NO 转化率检测装置流程图

Fig. 3 Scheme of NO conversion system

### 2.4 金属-氧化铋纳米复合催化剂催化机理探讨

通过不同负载量的金属-氧化铋复合体系对 NO<sub>x</sub> 催化还原活性的评价以及原位漫反射红外光谱仪对反应进程中反应体系的原位跟踪,讨论合

理的反应机理、金属-氧化铋纳米复合材料的催化活性位、活性中心(催化反应可能的过程如图 4 所示).

图4  $\text{NO}_x$  在不同条件下催化反应过程示意图Fig. 4 Scheme of  $\text{NO}_x$  catalytic reaction procedure under different conditions

### 3 结 语

由于金属-氧化物复合催化剂在氮氧化物催化还原具有良好的催化性能,我们拟通过各种方法制备不同形貌的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  纳米材料(纳米颗粒、纳米管等)后,有效的将不同金属(Ag、Au、Pd、Pt和Rh等)纳米颗粒负载至氧化铋纳米材料上得到金属-氧化铋复合材料,或通过原位合成的方法制备得到金属-氧化铋纳米复合材料.通过测定不同组分的金属-氧化铋纳米复合材料在相同反应条件下对  $\text{NO}_x$  的催化性能,研究复合材料构成的影响.通过改变催化反应温度、还原剂的种类以及反应气体组分等实验条件,探索不同组分的催化剂的最佳催化条件.通过利用金属催化剂在  $\text{NO}_x$  的催化还原反应的高活性和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  多种晶体结构中的氧空位的优势,致力于研究金属-氧化铋复合催化体系,克服金属催化剂价格昂贵等缺陷.并利用目前最先进的高浓度氮氧化物分析仪准确测定混合气体中NO含量,运用原位漫反射红外光谱仪跟踪催化反应过程,探讨反应机理,期望得到催化活性高、催化活性温度低且范围较广、生产成本低廉的含铋催化剂,为氮氧化物转换催化剂的工业应用提供有力的数据和新的思路.

#### 参考文献:

- [1] 吕君英,龚凡,郭亚平.选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的反应机理研究[J].工业催化,2006,14(1):40-45.
- [2] 刘坚,赵震,徐春明.利用烃类作还原剂选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的催化剂[J].化学通报,2005,68:1-8.
- [3] 包信和,宗保宁,腾加伟,等.银催化剂用于氮氧化物的还原和分解[J].中国科学: B 辑,1999,29(2):118-128.
- [4] 贺泓,张润铎,余运波,等.富氧条件下氮氧化物的选择性催化还原 I. Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上  $\text{C}_3\text{H}_6$  选择性催化还原 NO 的性能[J].催化学报,2003,24(10):788-794.

- [5] Xie S, Wang J, He H. Poisoning effect of sulphate on the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{C}_3\text{H}_6$  over Ag-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. J Mol Catal A, 2007, 266: 166-172.
- [6] Chen Z, Li X, Wang L. Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  on a Cr-Mn Mixed Oxide at Low Temperature [J]. Chin J Catal, 2009, 30(1): 4-6.
- [7] Yang D, Li J, Song C. Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{CH}_4$  over the In/Sulfated  $\text{TiO}_2$  Catalyst [J]. Catal Lett, 2008, 122: 138-143.
- [8] 武斌,黄妍,郑毅,等.  $\text{SO}_2$  对 Mn-Cu-Ce/ $\text{TiO}_2$  低温选择催化还原 NO 的影响[J].环境科学学报,2008,28(5):960-964.
- [9] 孙红,全燮,张耀斌,等. Pd/CeZr/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  蜂窝状金属丝网催化剂选择催化还原  $\text{NO}_x$  [J].环境科学,2008,29(6):1743-1748.
- [10] 万颖,马建新,王正,等.  $\text{O}_2$  在 Cu-Al-MCM-41 上 NO 选择性还原反应中的作用[J].复旦学报:自然科学版,2003,42(3):449-452.
- [11] 刘清雅,刘振宇,李成岳.  $\text{NH}_3$  在选择催化还原 NO 过程中的吸附与活化[J].催化学报,2006,27(7):636-646.
- [12] 韩灵翠,任攀杰,李哲,等. Mo/ZSM-5 催化剂上 NO 催化还原反应机理与动力学研究[J].分子催化,2008,22(3):254-259.
- [13] 黄修国,李彩亭,路培,等. CuMn-ZSM-5 在  $\text{NH}_3$  选择催化还原 NO 反应中的催化活性[J].中南大学学报:自然科学版,2010,41(5):2034-2038.
- [14] 陈燕,李彩亭,曾光明,等.  $\text{Ce}_2\text{Fe}/\text{ACF}$  催化剂低温选择性催化还原 NO 的研究[J].环境工程学报,2010,4(3):625-628.
- [15] 马倩,胡将军,李闯,等.  $\text{CeO}_2$ -CoO/ACF 低温 SCR 烟气脱氮性能的研究[J].环境工程学报,2010,4(4):899-903.
- [16] 唐晓龙,郝吉明,徐文国,等.固定源低温选择性催化还原  $\text{NO}_x$  技术研究进展[J].环境科学学报,2005,25(10):1297-1305.
- [17] Libby W F. Promising Catalyst for Auto Exhaust [J]. Science, 1971, 171(3970): 499-500.
- [18] 吴越.氧化物的非化学计量性和催化作用[J].科学

- 通报,1992,37(2):97-106.
- [19] Xia H, Wang Y. Au-doped  $\text{WO}_3$ -based sensor for  $\text{NO}_2$  detection at low operating temperature [J]. *Sensor Actuat B*, 2008, 134: 133-139.
- [20] Takahashi N, Shinjoh H, Kasahara K, et al. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine;  $\text{NO}_x$  storage and reduction catalyst [J]. *Catal Today*, 1996, 27: 63-69.
- [21] Silva R, Cataluña R, Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  using propene and ethanol over catalysts of  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen [J]. *Catal Today*, 2009, 143: 242-246.
- [22] Wu Z, Jin R, Wang H. Ceria modified  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  as a superior catalyst for  $\text{NO}$  reduction with  $\text{NH}_3$  at low-temperature [J]. *Catal Comm*, 2008, 9: 2217-2220.
- [23] Clayton R D, Harold M P, Balakotaiah V. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  by  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  on  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  monolith  $\text{NO}_x$  storage catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2008, 81: 161-181.
- [24] 李俊华, 郝吉明, 傅立新, 等.  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂用于丙烯选择性还原  $\text{NO}$  [J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(1): 131-135.
- [25] 张淑娟, 章福祥, 关乃佳, 等.  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂焙烧温度对丙烯催化还原  $\text{NO}$  反应性能的影响 [J]. *分析催化*, 2006, 20(5): 446-448.
- [26] Olsson L, Persson H, Andersson B, et al. A Kinetic Study of  $\text{NO}$  Oxidation and  $\text{NO}_x$  Storage on  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(29): 6895-6906.
- [27] Olsson L, Westerberg B, Andersson B, et al. A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and  $\text{NO}$  Oxidation over  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(47): 10433-10439.
- [28] Olsson L, Fridell E. The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$  over  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *J Catal*, 2002, 210(2): 340-353.
- [29] Bhatia D, McCabe R W, Balakotaiah V, et al. Experimental and kinetic study of  $\text{NO}$  oxidation on model Pt catalysts [J]. *J Catal*, 2009, 266(1): 106-119.
- [30] Prinetto F, Ghiotti G, Forzatti P, et al. FT-IR and TPD Investigation of the  $\text{NO}_x$  Storage Properties of  $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(51): 12732-12745.
- [31] Büchel R, Strobel R, Pratsinis S E, et al. Influence of Pt location on  $\text{BaCO}_3$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  during  $\text{NO}_x$  storage reduction [J]. *J Catal*, 2009, 261(2): 201-207.
- [32] Happel M, Desikusumastuti A, Libuda J, et al. Impact of Sulfur Poisoning on the  $\text{NO}_x$  Uptake of a  $\text{NO}_x$  Storage and Reduction (NSR) Model Catalyst [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(10): 4568-4575.
- [33] Kim D H, Kwak J H, Peden C H F, et al. Characteristics of Desulfation Behavior for Presulfated  $\text{Pt}-\text{BaO}/\text{CeO}_2$  Lean  $\text{NO}_x$  Trap Catalyst: The Role of the  $\text{CeO}_2$  Support [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(50): 21123-21129.
- [34] Imagawa H, Takahashi N, Shinjoh H, et al. Improved  $\text{NO}_x$  storage-reduction catalysts using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  nanocomposite support for thermal stability and sulfur durability [J]. *Appl Catal B*, 2009, 92(1/2): 23-29.
- [35] Imai H, Daté M, Tsubota S. Preferential oxidation of  $\text{CO}$  in  $\text{H}_2$ -rich gas at low temperatures over Au nanoparticles supported on metal oxides [J]. *Catal Lett*, 2008, 124: 68-73.
- [36] Si R, Flytzani-Stephanopoulos M. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au- $\text{CeO}_2$  catalysts for the water-gas shift reaction [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2884-2887.
- [37] Wang G H, Li W C, Lu A H, et al. Shape and size controlled  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles as supports for gold-catalysts: Synthesis and influence of support shape and size on catalytic performance [J]. *App Cata A*, 2009, 364: 42-47.
- [38] Symalla M O, Drochner A, Baiker A, et al. Structure and  $\text{NO}_x$  storage behaviour of flame-made  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{Pt}/\text{BaCO}_3$  nanoparticles [J]. *Appl Catal B*, 2009, 89: 41-48.
- [39] Liu L J, Yao Z J, Dong L, et al. Correlation of structural characteristics with catalytic performance of  $\text{CuO}/\text{Ce}(X)\text{Zr}(1-X)\text{O}(2)$  catalysts for  $\text{NO}$  reduction by  $\text{CO}$  [J]. *J Catal*, 2010, 275(1): 45-60.
- [40] Liu L J, Cai J G, Chen Y, et al. Influence of supports structure on the activity and adsorption behavior of copper-based catalysts for  $\text{NO}$  reduction [J]. *J Mol Catal A-chem*, 2010, 327(1/2): 1-11.
- [41] Hickey N, Boscarato I, Martra G, et al. Effect of the support on activity of silver catalysts for the selective reduction of  $\text{NO}$  by propene [J]. *Appl Catal B*, 2010, 100(1/2): 102-115.
- [42] Nanba T, Wada K, Obuchi A, et al. Enhancement of activity of Ir catalysts for selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{CO}$  by physical mixing with  $\text{SiO}_2$  [J]. *Appl Catal A*, 2010, 380(1/2): 66-71.
- [43] Zhang Z X, Chen M X, Shangguan W F. Low-temperature SCR of  $\text{NO}$  with propylene in excess oxygen over the  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  catalyst [J]. *Catal Comm*, 2009, 10(9): 1330-1333.

- [44] Mahzoul H, Brilhac J F, Gilot P. Experimental and mechanistic study of  $\text{NO}_x$  adsorption over  $\text{NO}_x$  trap catalysts[J]. Appl Catal B, 1999, 20(1): 47 – 55.
- [45] Huang H Y, Long R Q, Yang R T. The Promoting Role of Noble Metals on  $\text{NO}_x$  Storage Catalyst and Mechanistic Study of  $\text{NO}_x$  Storage under Lean-Burn Conditions[J]. Energ Fuel, 2000, 15(1): 205 – 213.
- [46] Lietti L, Forzatti P, Tronconi E.  $\text{NO}_x$  Storage Reduction over Pt-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst[J]. J Catal, 2001, 204(1): 175 – 191.
- [47] Rodrigues F L, Juste C, Djéga-Mariadassou G.  $\text{NO}_x$  storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of  $\text{CO}_2$  [J]. Catal Lett, 2001, 72(1): 59 – 64.
- [48] Olsson L, Fridell E, Andersson B, et al. Mean field modelling of  $\text{NO}_x$  storage on Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. Catal Today, 2002, 73(3/4): 263 – 270.
- [49] Cant N W, Patterson M J. The storage of nitrogen oxides on alumina-supported barium oxide [J]. Catal Today, 2002, 73(3/4): 271 – 278.
- [50] Despres J, Koebel M, Wokaun A, et al. Storage of  $\text{NO}_2$  on BaO/ $\text{TiO}_2$  and the influence of NO [J]. Appl Catal B, 2003, 43(4): 389 – 395.
- [51] Anderson J A, Bachiller-Baeza B, Fernandez-Garcia M. Role of Pt in Pt/Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{NO}$  storage and reduction traps [J]. Phys Chem Chem Phys, 2003, 5(20): 4418 – 4427.
- [52] Cheng H, Chen G, Li H, et al.  $\text{NO}$  storage-reduction over Pt/Mg-Al-O catalysts with different Mg/Al atomic ratios [J]. Korean J Chem Eng, 2004, 21(3): 595 – 600.
- [53] Nova I, Castoldi L, Ghiotti G.  $\text{NO}_x$  adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments [J]. J Catal, 2004, 222(2): 377 – 388.
- [54] Lesage T, Verrier C, Daturi M, et al. Studying the NO-trap mechanism over a Pt-Rh/Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst by operando FT-IR spectroscopy [J]. Phys Chem Chem Phys, 2003, 5(20): 4435 – 4440.
- [55] Toops T J, Smith D B, Partridge W P, et al. Quantified  $\text{NO}_x$  adsorption on Pt/K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the effects of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  [J]. Appl Catal B, 2005, 58(3/4): 255 – 264.
- [56] Yamamoto K, Kikuchi R, Eguchi K, et al. Development of NO sorbents tolerant to sulfur oxides [J]. J Catal, 2006, 238(2): 449 – 457.
- [57] Lesage T, Saussey J, Daturi M, et al. Operando FTIR study of  $\text{NO}_x$  storage over a Pt/K/Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  catalyst [J]. Appl Catal B, 2007, 72(1/2): 166 – 177.
- [58] Costa C N, Efstathiou A M. Mechanistic Aspects of the  $\text{H}_2$ -SCR of NO on a Novel Pt/MgO- $\text{CeO}_2$  Catalyst [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(7): 3010 – 3020.
- [59] Sparks D E, Patterson P M, Chaney J A, et al. Supported bismuth oxide catalysts for the selective reduction of NO with propene in lean conditions [J]. Catal Comm, 2006, 7(3): 122 – 126.
- [60] Dong W, Zhu C. Optical properties of surface-modified  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanoparticles [J]. J Phys Chem Solids, 2003, 64: 265 – 271.
- [61] Cabot A, Marsal A, Morante J R.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as a selective sensing material for NO detection [J]. Sensor Actuat B, 2004, 99: 74 – 89.
- [62] Gou X, Li R, Wexler D. Room-temperature solution synthesis of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanowires for gas sensing application [J]. Nanotechnology, 2009, 20: 495 – 501.
- [63] Irmawati R, Nasriah M N N, Hamid S B A, et al. Characterization of bismuth oxide catalysts prepared from bismuth trinitrate pentahydrate: influence of bismuth concentration [J]. Catal Today, 2004, 93-95: 701 – 709.
- [64] Drache M, Roussel P, Wignacourt J P. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [J]. Chem Rev, 2007, 107: 80 – 96.
- [65] 张伟德, 李基涛, 古萍英, 等. NO 在  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$  催化剂上的程序升温分解 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19: 961 – 963.

(下转第 23 页)