

# Ge 改性 TiO<sub>2</sub> 对 V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 催化剂低温脱硝活性的影响

李泽清<sup>1</sup>, 张鑫丰<sup>1</sup>, 陈红萍<sup>1,2\*</sup>

(1. 华北理工大学化学工程学院, 河北 唐山 063009;

2. 河北省环境光电催化材料重点实验室, 河北 唐山 063009)

**摘要:**采用共沉淀法制备 Ge 改性 TiO<sub>2</sub> 载体, 考察了 V-Mo-O/xGe-TiO<sub>2</sub> 催化剂低温氨选择性催化还原 (NH<sub>3</sub>-SCR) 活性和抗硫稳定性。与传统 V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 催化剂相比, Ge 的加入可以显著提高催化剂在低温窗口下的脱硝活性, 同时使催化剂具有较高的 N<sub>2</sub> 选择性以及稳定的抗硫性。当 Ge/Ti 原子摩尔比为 0.004 时, 催化剂在 180℃ 时脱硝活性可达 92%。N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD 分析结果表明, Ge 的加入增加了催化剂的比表面积和介孔孔容, 并稳定了 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿晶型。NH<sub>3</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR 以及 XPS 分析结果表明, Ge 改性促进了 V、Mo 之间的相互作用, 增加了 V<sup>4+</sup> 的含量, 同时催化剂表面的 Brønsted 酸含量进一步增加, 并产生额外的 Lewis 酸, 增强表面对氨的吸附活化作用, 从而使催化剂表现出低温高活性和高稳定性。

**关键词:** GeO<sub>2</sub>; 低温; SCR; 载体; 催化剂

**中图分类号:** TQ426.94

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)08-0168-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.032

## Effect of Ge doping on performance of V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> catalyst in removing NO<sub>x</sub> at low temperature

LI Ze-qing<sup>1</sup>, ZHANG Xin-feng<sup>1</sup>, CHEN Hong-ping<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China;

2. Hebei Provincial Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electrocatalytic Materials, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** Ge modified TiO<sub>2</sub> support is prepared via coprecipitation method. The activity and sulfur resistance stability of V-Mo-O/xGe-TiO<sub>2</sub> catalyst are investigated in low temperature ammonia selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-SCR). Compared with traditional V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> catalyst, the addition of Ge can significantly improve the denitration activity of the catalyst at the low temperature window, and make the catalyst have high N<sub>2</sub> selectivity and stable sulfur resistance. The denitration activity of the catalyst reaches 92% at 180℃ when the molar ratio of Ge/Ti atom is 0.004. It is indicated by N<sub>2</sub> adsorption desorption and XRD analysis that the addition of Ge increases the specific surface area and mesoporous volume of the catalyst, and stabilizes the anatase crystal form of TiO<sub>2</sub>. The results from NH<sub>3</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPR and XPS analysis show that Ge modification promotes the interaction between V and Mo, increases the content of V<sup>4+</sup>, further increases the content of Brønsted acid on the catalyst surface, and generates additional Lewis acid to enhance the adsorption and activation of ammonia on the surface, so that the catalyst shows high activity at low temperature and high stability.

**Key words:** GeO<sub>2</sub>; low temperature; SCR; carrier; catalyzer

汽车和固定源排放的氮氧化物 (NO<sub>x</sub>), 如燃煤发电厂、垃圾焚烧炉、工业锅炉以及其他化学过程, 会造成光化学烟雾、酸雨、臭氧消耗和温室效应。目前, 使用 NH<sub>3</sub> 作为还原剂将 NO<sub>x</sub> 选择性催化还原 (SCR) 为 N<sub>2</sub> 是去除固定来源废气中 NO<sub>x</sub> 的最常见和有效的技术<sup>[1-4]</sup>。在这个过程中, 烟气中的 NO<sub>x</sub> 被 NH<sub>3</sub> 还原为 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。该脱硝工艺常见的商业催化剂为 V-Mo(W)-O/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 工作温度通常在 300~400℃, 因此有必要将 SCR 装置置于除尘器上游, 以避免重新加热烟气。然而在此条件下, 由

于高浓度灰的腐蚀和磨损, 催化剂的寿命缩短<sup>[5-6]</sup>。当烟气温度高于催化剂的工作温度时, 催化剂本身会烧结并失活。此外, 高温可能会导致发生副反应, 如 NH<sub>3</sub> 氧化为 NO 和 N<sub>2</sub>O。通过将 SCR 装置定位在除尘器下游甚至脱硫器下游, 可以避免这种情况发生, 同时可以使催化剂的使用寿命延长、投资成本降低<sup>[7]</sup>。因此, 有必要开发一种在烟气温度较低的情况下具有较高活性的催化剂。

目前可用的钒基催化剂以通过增加钒负载来提高低温 SCR 的性能。然而, 这有利于 SO<sub>2</sub> 氧化和

收稿日期: 2022-09-18; 修回日期: 2023-06-10

基金项目: 河北省自然科学基金 (B2017209111); 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2015116)

作者简介: 李泽清 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环保催化剂的研究, 1715731484@qq.com; 陈红萍 (1970-), 女, 博士, 教授, 主要从事煤化工下游产品的开发和环保催化剂的研究, 通讯联系人, 932667906@qq.com。

N<sub>2</sub>O的形成,但是会降低催化剂选择性和寿命。Mn和Ce基等催化剂在中低温条件下具有良好的脱硝性能。然而,活性组分很容易与烟气中的SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O反应生成硫酸盐,导致催化剂的脱硝性能迅速下降,这限制了其工业应用的潜力<sup>[8-9]</sup>。李文华等<sup>[10]</sup>发现优化V/Ti体系催化剂中V<sup>4+</sup>与V<sup>5+</sup>的比值可以改善催化剂低温脱硝活性,张玉凤<sup>[11]</sup>与高慧聪<sup>[12]</sup>通过实验也证实了这一观点。但TiO<sub>2</sub>的晶型和原子外电子环境会对V的存在形式产生直接影响。研究表明,在光催化反应中,Ge的掺杂可以影响TiO<sub>2</sub>晶型或存在价态,从而提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性。沈忠等<sup>[13]</sup>采用共沉淀法制备了不同掺杂量的锆改性纳米二氧化钛,发现适量的锆加入后稳定了TiO<sub>2</sub>锐钛矿相,减小了晶粒尺寸,明显提高了对化学毒剂的降解效率。Salazar等<sup>[14]</sup>通过胶体法合成Ge掺杂的TiO<sub>2</sub>微球,使TiO<sub>2</sub>稳定在锐钛矿相,增加了比表面积,从而提高了对2,4-二氯苯氧基乙酸的光催化剂降解活性。Zhang<sup>[15]</sup>和Abdul<sup>[16]</sup>的研究都证明将Ge引入纳米TiO<sub>2</sub>中可以使TiO<sub>2</sub>光催化效率得到显著提高。笔者通过Ge改性TiO<sub>2</sub>负载V-Mo-O,考察Ge的掺杂对V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>催化剂低温脱硝活性和抗硫稳定性的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 催化剂制备

载体(Ge-TiO<sub>2</sub>)的制备:将一定量的硫酸氧钛完全溶解于去离子水中,在60℃下水浴加热搅拌0.5 h使其混合均匀,用氧化锆作前驱体,碳酸氢铵作分散剂,溶于水中得到A溶液。通过滴定漏斗向烧瓶中缓慢滴入A溶液和氨水溶液后共同搅拌2 h,将沉淀物抽滤并用去离子水洗涤沉淀物至中性,得到锆钛复合沉淀,后于干燥箱中110℃干燥12 h,然后置于空气气氛管式炉中500℃(升温速率10℃/min)恒温4 h,制得催化剂载体。

催化剂的制备:采用浸渍法负载活性组分制备催化剂,配置一定浓度的偏钼酸铵溶液,以草酸为促进剂, $n(\text{NH}_4\text{VO}_3):n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 保持在1:2,将一定量的钼酸铵加入上述溶液,搅拌至完全溶解,得到活性组分(V、Mo)混合溶液。将上述溶液与载体充分搅拌,陈化静置12 h。然后置于鼓风干燥箱中120℃干燥3 h,后于空气气氛管式炉中500℃焙烧4 h,得到的催化剂分别记作V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>、V-Mo-O/Ge-TiO<sub>2</sub>。再经过研磨、压片、粉碎并过0.25~0.38 mm筛,用于脱硝性能评估和表征。

对比催化剂为以P25为载体并采用上述浸渍法负载活性组分制备的V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>。

### 1.2 催化剂活性测试

催化剂的活性和抗硫稳定性表征在SCR脱硝反应器(反应管内径为 $\Phi=10$  mm)上进行。脱硝反应器模拟图如图1所示。各种气体流量通过各质量流量计进行控制。模拟烟气组成如下:NO(0.1%,体积分数,下同)、NH<sub>3</sub>(0.1%)、O<sub>2</sub>(7%),N<sub>2</sub>为平衡气,空速为30 000 h<sup>-1</sup>。反应器进出口NO和NO<sub>x</sub>含量采用42i型氮氧化物(NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>)分析仪测定。称取2.460 0 g催化剂(0.25~0.38 mm)装填于反应器中进行SCR测试,通入的反应气在初步加热后进入到反应管中。活性测试的温度区间为120~260℃,每个实验温度稳定时间为1 h。对催化剂进行抗硫稳定性的表征时,在200℃条件下通入上述模拟气体达到出口NO浓度稳定后,通入0.01%的SO<sub>2</sub>,持续40 h,分析出口NO浓度。

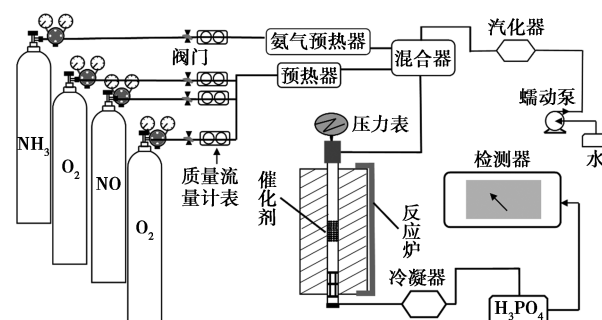


图1 SCR脱硝模拟评价装置图

NO转化率和N<sub>2</sub>选择性的计算式为:

$$\text{NO转化率} \% =$$

$$\left[ \frac{([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}})}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{N}_2\text{选择性} = \left[ 1 - \frac{([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}})}{([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}})} \right] \times 100\% \quad (2)$$

### 1.3 表征方法

利用北京贝士德比表面及孔径分析仪(3H-2000PMI)测定催化剂的比表面积及孔径。利用多层分布理论(BET)计算样品比表面积以及通过密度泛函理论(DFT)计算孔径分布。

利用德国布鲁克DA ADVANCE A25 X射线衍射仪对样品粉末进行XRD测试,分析其衍射图从而得到催化剂的物相和晶体结构信息。测试条件为:以配有Ni过滤的Cu-K $\alpha$ 靶为辐射源,加速电压为40 kV,电流为40 mA,扫描范围 $2\theta$ 为10~90°,扫描速度为10°/min,步长为0.02。

利用美国康塔ChemBETPulsarTPD/TPR全自

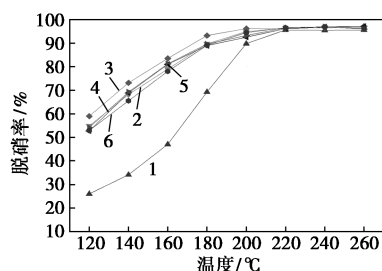
动化学吸附分析仪对样品进行  $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{H}_2$ -TPR 分析。将粒径为 0.25 ~ 0.38 mm 的样品 (50 mg) 置于反应管中。 $\text{NH}_3$ -TPD 操作条件: 通入 He 气, 在 He 气氛下于 400℃ 预处理 1 h, 然后降温至 150℃, 将 He 切换为 8%  $\text{NH}_3/\text{He}$  气体, 吸附 60 min, 然后切换为 He 气氛, 以 10°/min 的升温速率升至 800℃, 同时记录数据。 $\text{H}_2$ -TPR 的操作条件: 于 He 气氛下升温至 150℃, 预处理 30 min 后降温至 40℃, 切换气体为 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  气体, 以 6℃/min 的速度升温至 800℃ 并采集数据。

利用 Thermo Scientific K-Alpha (美国 Thermo 公司生产) X-射线光电子能谱仪对催化剂进行表面元素分析。以 Al-K $\alpha$  射线 (1 486.6 eV) 为 X 射线激发源, 样品表面的荷电用 C 1s (284.8 eV) 进行校正。

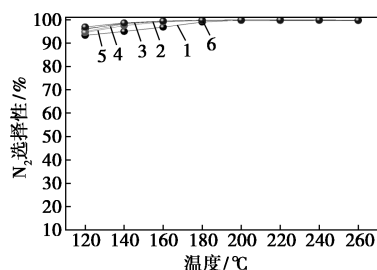
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性

为考察不同 Ge/Ti 摩尔比对催化剂低温活性的影响, 测试了不同 Ge/Ti 摩尔比的催化剂在 120 ~ 260℃ 对模拟烟气的脱硝效率, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 引入 Ge 元素后, 催化剂的低温活性显著增强, 尤其是温度低于 200℃ 时现象最明显。当 Ge/Ti 摩尔比为 0.004 时, 催化剂的低温活性最高, 在 180℃ 可达到 92% 的脱硝效率, 且催化剂的  $\text{N}_2$  选择性接近 100%。说明 Ge 的掺杂提高了催化剂



(a) 催化剂脱硝活性



(b) 催化剂  $\text{N}_2$  选择性

1—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>; 2—V-Mo-O/0.002Ge-TiO<sub>2</sub>;

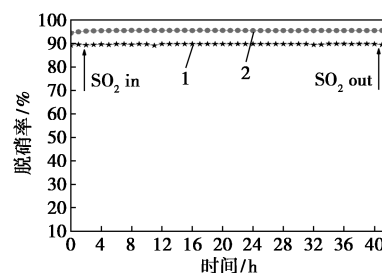
3—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>; 4—V-Mo-O/0.006Ge-TiO<sub>2</sub>;

5—V-Mo-O/0.008Ge-TiO<sub>2</sub>; 6—V-Mo-O/0.010Ge-TiO<sub>2</sub>

图 2 催化剂的脱硝活性及  $\text{N}_2$  选择性

的低温脱硝活性, 并保持了近 100% 的  $\text{N}_2$  选择性。

当 NO 转化率在 200℃ 下达到稳定状态时, 向模拟烟道气中通入 0.01% 的  $\text{SO}_2$ , 以研究其对催化剂脱硝活性的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 和 V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub> 催化剂在 40 h 的通硫条件下, 脱硝活性分别稳定在 89% 和 95% 左右, 基本没有发生变化, 说明 Ge 的掺杂在提高催化剂的低温脱硝活性的同时, 并没有破坏原有催化剂的抗硫稳定性。



1—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>; 2—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>

图 3 催化剂抗硫稳定性测试

### 2.2 $\text{N}_2$ 吸附-脱附分析

为考察 Ge 改性对催化剂的孔结构和比表面积的影响, 对改性催化剂和 V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行了  $\text{N}_2$  吸附-脱附分析, 结果如表 1 所示。从表 1 可知, Ge 掺杂改性后催化剂的比表面积从 52.64  $\text{m}^2/\text{g}$  增加到 85.68  $\text{m}^2/\text{g}$ , 介孔体积从 0.13  $\text{cm}^3/\text{g}$  增加到 0.20  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 较大的比表面积和合适的介孔保证了高暴露的活性点位和反应物与产物的吸脱附, 从而使 V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出较高的低温活性。通过对活性测试前后催化剂的比表面积和孔径分析发现, Ge 改性后催化剂比表面积略有减小, 但 Ge 改性后催化剂的孔径基本没有变化, 说明催化剂活性组分的高度分散保证了反应前后气体组分的传质, 而吸附活化的物质会占据一定的表面而使活性后的催化剂表面积减小。

表 1 催化剂的表面积和孔特性测试结果

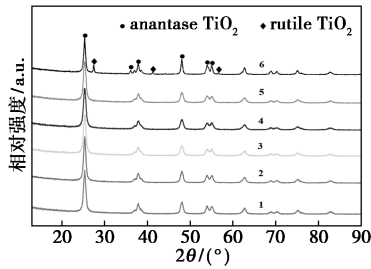
催化剂样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	介孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
V-Mo-O/TiO <sub>2</sub> -fresh	52.64	0.13	33.98
V-Mo-O/TiO <sub>2</sub> -A	51.87	0.11	22.13
V-Mo-O/0.004Ge-TiO <sub>2</sub> -fresh	85.68	0.20	7.40
V-Mo-O/0.004Ge-TiO <sub>2</sub> -A	78.53	0.18	7.75

注: A 为活性测试后的催化剂; fresh 为新鲜催化剂。

### 2.3 XRD 分析

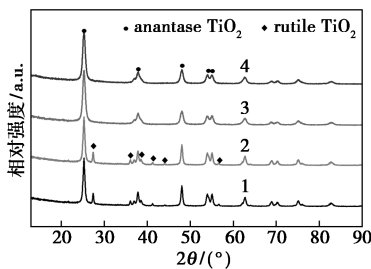
为考察 Ge 掺杂改性对催化剂载体和活性组分晶型的影响, 对不同 Ge 掺杂量的催化剂进行了

XRD分析,结果如图4所示。



1—V-Mo-O/0.001Ge-TiO<sub>2</sub>; 2—V-Mo-O/0.002Ge-TiO<sub>2</sub>;  
3—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>; 4—V-Mo-O/0.006Ge-TiO<sub>2</sub>;  
5—V-Mo-O/0.008Ge-TiO<sub>2</sub>; 6—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>

(a) 新鲜催化剂



1—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>-fresh; 2—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>-A;  
3—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>-fresh; 4—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>-A

(b) 使用后催化剂

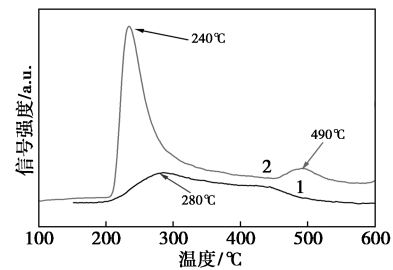
图4 催化剂的XRD图

从图4(a)中可以看出,V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>催化剂中观察到TiO<sub>2</sub>锐钛矿型和金红石型的特征衍射峰,V-Mo-O/xGe-TiO<sub>2</sub>样品在2θ分别为26.3、37.1、41.3、51.3°处TiO<sub>2</sub>金红石相特征衍射峰(ICDD PDF#21-1276)消失,说明Ge掺杂阻止了TiO<sub>2</sub>由锐钛矿向金红石相的相变,稳定了TiO<sub>2</sub>锐钛矿相晶型,并形成固有的非晶结构,保证了催化剂的高活性<sup>[17-18]</sup>。催化剂样品上均未检测到结晶的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>相的特征峰,说明V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>物种在催化剂表面均匀分布或以非晶态化合物的形式存在,高度分散的活性组分更有利于催化剂的NH<sub>3</sub>-SCR高活性<sup>[19-20]</sup>。从图4(b)中可以看出,使用后催化剂的特征衍射峰较新鲜催化剂基本没有发生变化,说明催化剂的稳定性较好。

## 2.4 NH<sub>3</sub>-TPD分析

催化剂的表面酸性及其含量对NH<sub>3</sub>-SCR活性起着重要作用<sup>[21]</sup>。因此,对催化剂样品进行NH<sub>3</sub>-TPD表征来分析Ge改性对催化剂表面酸量和酸强度的影响,结果如图5所示<sup>[22]</sup>。从图5中可以看出,V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>催化剂仅在200~500℃范围内有1个较宽且较低的脱附峰,峰位置出现在280℃处,

而V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>催化剂在210~600℃范围内有较高的脱附峰,峰强度明显得到提高,尤其是240℃处显示出的强脱附峰和在490℃处观察到另一个弱的脱附峰。通常Brønsted酸位的解吸温度低于Lewis酸位的解吸温度,即240℃与280℃处的脱附峰分别代表V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>和V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>催化剂的表面Brønsted酸位<sup>[23]</sup>,490℃处的解吸峰代表V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>上的Lewis酸位<sup>[24]</sup>。说明Ge改性后的催化剂表面增加了大量的Brønsted酸位点和少量的Lewis酸位,大量的酸性位有助于NH<sub>3</sub>吸附活化<sup>[25]</sup>,尤其是中高强度的Lewis酸位,能够增强催化剂表面金属氧化物对NH<sub>3</sub>的配位活化作用,促进催化剂在低温下的脱硝活性<sup>[26]</sup>。

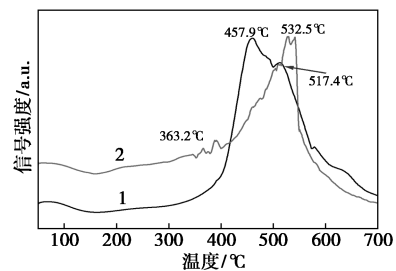


1—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>; 2—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>

图5 催化剂NH<sub>3</sub>-TPD结果

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR分析

NH<sub>3</sub>-SCR催化剂的氧化还原性对催化剂的活性有着直接影响。为研究改性后催化剂还原能力,对Ge改性前后的2种催化剂进行H<sub>2</sub>-TPR分析,结果如图6所示。



1—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>; 2—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>

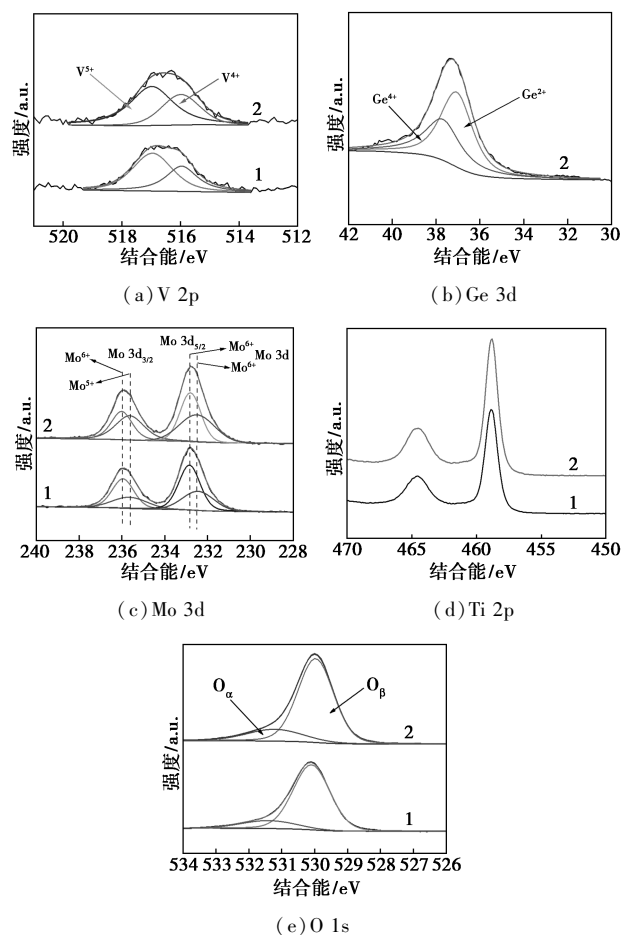
图6 催化剂H<sub>2</sub>-TPR结果

从图6中可以看出,对于V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>催化剂,有1个强的重叠还原峰,峰中心温度在457.9℃和517.4℃,457.9℃处的还原峰为MoO<sub>3</sub>和分散的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的共还原<sup>[27-28]</sup>,表示催化剂中V<sup>5+</sup>和Mo<sup>6+</sup>之间的强相互作用<sup>[29-30]</sup>,517.4℃处的还原峰可归为聚集V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>晶体和TiO<sub>2</sub>的还原;而Ge改性的V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>催化剂分别在363.2℃左右和

532.5 °C 出现了还原峰,低温区的还原峰主要是高度分散的  $V_2O_5(V^{5+})$  物种的还原,而高温区的还原峰为八配位的  $Mo^{6+}-Mo^{5+}-Mo^{4+}$  的还原峰<sup>[31]</sup>,以及  $V^{5+}$  在 Mo 的强相互作用下被还原为  $V^{4+}$  和  $V^{3+}$  的还原峰。与 V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 相比,还原峰温度升高,说明 Ge 的掺杂使 V 和 Mo 趋于难还原的低价态存在形式, $V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$  比值的增大,有利于低温 NH<sub>3</sub>-SCR 活性的提高<sup>[32]</sup>。

### 2.6 XPS 分析

通过对催化剂样品进行 XPS 分析来确定 Ge 掺杂前后对催化剂的元素组成和各活性组分化学价态的影响。V 2p、Ge 3d、Mo 3d、Ge 3d、Ti 2p 以及 O 1s XPS 光谱分析结果如图 7 所示,O 和 V 原子质量分数如表 2 所示。



1—V-Mo-O/TiO<sub>2</sub>; 2—V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub>

图 7 催化剂 XPS 图谱

从图 7(a) 中可以看出,对 V 2p 的 XPS 曲线进行分峰拟合,结合能为 515.6 eV 的峰属于  $V^{4+}$ ,516.8 eV 的峰属于  $V^{5+}$ <sup>[33]</sup>。根据分峰面积比的计算可以得到  $V^{4+}/(V^{5+}+V^{4+})$  结果,通过计算,V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 和 V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub> 催化剂的  $V^{4+}/$

( $V^{5+}+V^{4+}$ ) 分别为 47.38%、52.26%。结合活性测试结果可知,Ge 改性催化剂改变了 V 的存在价态,使  $V^{4+}/(V^{5+}+V^{4+})$  增加,增强了低温活性。从图 7(b) 中可以看出,将 Ge 3d 的 XPS 曲线进行分峰拟合,Ge 3d<sub>3/2</sub> 可分为  $Ge^{2+}$  和  $Ge^{4+}$  的特征峰,对应的结合能分别为 37.1、37.9 eV。从图 7(c) 中可以看出,催化剂改性前后的 Mo 3d 光谱图,对于 MoO<sub>3</sub> 的  $Mo^{6+}$ ,236 eV 和 232.8 eV 处的谱带被分配给 Mo 3d<sub>3/2</sub> 和 Mo 3d<sub>5/2</sub>,而对于 Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的  $Mo^{5+}$ ,235.7 eV 和 232.5 eV 处的谱带分别对应于 Mo 3d<sub>5/2</sub> 和 Mo 3d<sub>3/2</sub><sup>[34]</sup>。催化剂在引入 Ge 之后,催化剂表面的  $Mo^{5+}$  含量增加,结合 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果可知,Ge 使活性组分的价态趋向于低价,与 H<sub>2</sub>-TPR 结果相一致。从图 7(d) 中可以看出,对于 Ti 2p 光谱,位于 458.9 eV 和 464.5 eV 的结合能分别属于 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub>,这与 Ti<sup>4+</sup> 的特征峰一致<sup>[35]</sup>。催化剂在 Ge 改性前后,Ti 在反应前后均处于 +4 氧化态,说明 Ge 掺杂改性对 Ti 的电子影响不大。

从图 7(e) 中可以看出,对于 O 1s 光谱,仅在低结合能(528.0~532.2 eV)下显示 1 个不完全对称峰,通过分峰后,O 1s 归属于 2 个峰,结合能为 529.8 eV 的峰对应于晶格氧 ( $O_{\beta}$ ),结合能为 530.7 eV 的峰对应于化学吸附氧 ( $O_{\alpha}$ ),其包括来自氢氧化物和空位的氧<sup>[36]</sup>。对于 NH<sub>3</sub>-SCR 反应,表面化学吸附氧 ( $O_{\alpha}$ ) 具有更高的迁移率,因而比晶格氧 ( $O_{\beta}$ ) 具有更高的活性。V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 和 V-Mo-O/0.004Ge-TiO<sub>2</sub> 催化剂化学吸附氧 ( $O_{\alpha}/(O_{\alpha}+O_{\beta})$ ) 的比例分别为 21.72%、22.36%,说明 Ge 掺杂改性后,催化剂表面的化学吸附氧的比例有所增加,催化剂表面的化学吸附氧可以促进 SCR 反应<sup>[37-38]</sup>,有助于提高改性后催化剂的活性。

表 2 不同催化剂的表面原子质量分数 %

样品名称	$O_{\alpha}/(O_{\alpha}+O_{\beta})$	$V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$
V-Mo-O/TiO <sub>2</sub>	21.72	47.38
V-Mo-O/0.004Ge-TiO <sub>2</sub>	22.36	52.26

### 2.7 Ge 改性 TiO<sub>2</sub> 提高催化剂低温脱硝活性的机理

通过对催化剂的表征发现,具有高比表面积、合适孔径、丰富的表面酸性位和中强酸位、高含量的  $V^{4+}$  使催化剂表现出了高的低温活性和抗硫稳定性。由 H<sub>2</sub>-TPR 分析可知,Ge 引入 V-Mo-O/TiO<sub>2</sub> 后,降低了催化剂表面活性组分的还原温度,形成不对称的宽还原峰,说明活性组分和掺杂元素之间氧化还

原反应是多个阶段同时进行的。结合 XPS 分析可知,Ge 分别以+2 和+4 价存在,而由于 Ge 的加入,使 Mo<sup>5+</sup>/Mo<sup>6+</sup> 比值和 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比值增大,说明电子在元素间形成了转移,形成元素之间氧化还原反应循环,由于低位的 Ge<sup>2+</sup> 容易被快速氧化成 Ge<sup>4+</sup>,Ge<sup>4+</sup> 可氧化 Mo<sup>5+</sup> 成 Mo<sup>6+</sup>,Mo<sup>6+</sup> 可将 V<sup>4+</sup> 氧化成 V<sup>5+</sup>,而 V<sup>5+</sup> 是 NH<sub>3</sub>-SCR 的主要活性组分<sup>[39]</sup>,如此形成该反应过程中流畅的低温氧化还原循环,有利于 NO 的低温转化。查阅 V-Mo-Ti 催化剂各元素存在价态的电离能,V<sup>4+</sup> (4507 kJ/mol)、Mo<sup>5+</sup> (5257 kJ/mol)、Mo<sup>6+</sup> (4480 kJ/mol),而 Ge<sup>4+</sup> (4411 kJ/mol) 满足以上电离能范围<sup>[40]</sup>,Ge-Mo-V 的氧化还原循环成立。并且 Ge 掺杂后催化剂表面酸性位点明显增加和中强酸位的增加,有利于 NH<sub>3</sub> 的吸附活化,同时抑制 SO<sub>2</sub> 的吸附和深度氧化,从而提高了催化剂在低温窗口下的脱硝活性和高抗硫稳定性。结合 NH<sub>3</sub>-SCR 反应机理<sup>[41]</sup>,Ge 的掺杂增加低温脱硝活性和抗硫性的催化作用机理如图 8 所示。

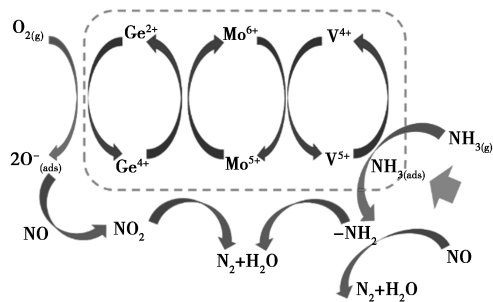


图 8 氧化还原机理

### 3 结论

(1) Ge 改性 TiO<sub>2</sub> 提高了 V-Mo-O/xGe-TiO<sub>2</sub> 催化剂的低温活性,当 Ge/Ti 摩尔比为 0.004 时,在 180℃ 达到 92% 的脱硝率,且在 200℃ 有 SO<sub>2</sub> 存在下,保持了较高的抗硫稳定性。

(2) Ge 的加入稳定了 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿晶型,增加了催化剂表面积和介孔孔容,增加了表面酸位量和中强酸位量,增加了催化剂表面的 Mo<sup>5+</sup>/Mo<sup>6+</sup> 和 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比值,使改性后催化剂的还原温度降低,加快低温氧化还原循环,从而提高了催化剂的低温高活性和高稳定性。给出了 Ge 改性催化剂具有低温高活性和高抗硫稳定性的催化作用机理图。

### 参考文献

[1] Tang F S,Zhao H,Liu J, *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for

the De-NO<sub>x</sub> of diesel vehicles[J]. *J Mol Catal (China)*, 2015, 29 (3): 256-265.

- [2] Javed T M,Irfan N,Gibbs B M, *et al.* Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction [J]. *J Environ Econ Manage*, 2007, 83: 251-289.
- [3] 金奇杰, 睦国荣, 刘青, 等. Mn-Mo-W-O<sub>x</sub> 脱硝催化剂活性组分的配伍优化[J]. *分子催化*, 2017, 31(2): 159-168.
- [4] Song Z X,Ning P,Li H, *et al.* Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> [J]. *J Mol Catal (China)*, 2015, 29(5): 422-430.
- [5] Chai S H,Li S D,Li W M, *et al.* Fabrication of high loading V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts derived from metal-organic framework with excellent activity for chlorobenzene decomposition [J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 572: 151-168.
- [6] 周锦晖, 李国波, 吴鹏, 等. 商业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 脱硝催化剂中毒机理[J]. *分子催化*, 2018, 32(5): 444-453.
- [7] Martín J A,Yates M,Ávila P, *et al.* Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2007, 70: 330-334.
- [8] 王殿二, 李国波, 李超. 商业 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂重金属 (Pb,Cu,Zn) 中毒机理研究 [J]. *分子催化*, 2019, 33(6): 508-523.
- [9] Hu W H,Zhang Y H,Liu S J, *et al.* Improvement in activity and alkali resistance of a novel V-Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Ti catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Appl Catal B*, 2017, 206: 449-460.
- [10] 李文华, 尹顺利, 金震楠. 钒基脱硝催化剂 SO<sub>2</sub> 氧化率控制研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(5): 452-468.
- [11] 张玉凤. 影响 V<sup>4+</sup>(<sup>3+</sup>)/V<sup>5+</sup> 比值因素及相互转化的氧还原速率与 SCR 脱硝性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2015.
- [12] 高慧聪. V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 比值调变与 SCR 脱硝活性及催化性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
- [13] 沈忠, 钟近艺, 赵渊中. 模拟太阳光下锆掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对化学毒剂的降解性能 [J]. *J Inorg Mater*, 2016, 324: 457-468.
- [14] Salazar M,Cruz A,Cadena A A, *et al.* Effect of the electronic state of Ti on M-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles (M=Zn,Ga or Ge) with high photocatalytic activities: A experimental and DFT molecular study [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2017, 58: 8-14.
- [15] Zhang W G,Lv D. Preparation and characterization of Ge/TiO<sub>2</sub> one-dimensional photonic crystal with low infrared-emissivity in the 8-14 μm band [J]. *Mater Res Bull*, 2020, 124: 110747.
- [16] Abdoul F K,Mazhar M,Turab A, *et al.* Structural and optical studies of nanostructured TiO<sub>2</sub>-Ge multi-layer thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 536: 220-228.
- [17] Chang H,Li J,Yuan J, *et al.* Ge, Mn-doped CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>: Effects of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> regeneration [J]. *Catal Today*, 2013, 201(12): 139-144.
- [18] Li P,Xin Y,Li Q, *et al.* Ce-Ti amorphous oxides for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: Confirmation of Ce-O-Ti active sites [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9600-9605.
- [19] Gao X,Jiang Y,Zhong Y, *et al.* The activity and characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Hazard Mater*, 2017, 174 (12): 734-739.

- [20] Liu H, Fan Z, Sun C, *et al.* Improved activity and significant SO<sub>2</sub> to tolerance of samarium modified CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for NO selective catalytic reduction with NH<sub>3</sub> [J]. *Appl Catal B*, 2019, 244 ( 13 ) : 671-683.
- [21] Du X S, Gao X, Fu Y X, *et al.* The co-effect of Sb and Nb on the SCR performance of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 38 ( 13 ) : 406-412.
- [22] Guo X Y, Bartholomew C, Hecker W, *et al.* Effects of sulfate species on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts in coal and biomass-fired systems [J]. *Appl Catal B*, 2009, 92 ( 16 ) : 30-40.
- [23] Huang N, Geng Y, Xiong S C, *et al.* The promotion effect of ceria on high vanadia loading NH<sub>3</sub>-SCR catalysts [J]. *Catal Commun*, 2019, 121 : 84-88.
- [24] Dupin J C, Levasseur A, Vinatier P, *et al.* Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides [J]. *Chem Phys*, 2000, 26 ( 2 ) : 1319-1324.
- [25] Yusuke I, Shinichi H, Makoto M, *et al.* Bulk vanadium oxide versus conventional V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>-SCR catalysts working at a low temperature below 150°C [J]. *ACS Catal*, 2019, 9 ( 10 ) : 9327-9331.
- [26] Du X S, Xue J Y, Wang X M, *et al.* Oxidation of sulfur dioxide over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with low vanadium loading: A theoretical study [J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122 : 4517-4523.
- [27] Arnarson L, Rasmussen S, Falsig H, *et al.* Coexistence of square pyramidal structures of oxo vanadium (+5) and (+4) species over low-coverage VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> ( 101 ) and ( 001 ) anatase catalysts [J]. *Chem Phys*, 2015, 119 ( 23 ) : 23445-23452.
- [28] Zhang D J, Ma Z R, Wang B D, *et al.* Effect of manganese and/or ceria loading on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction catalyst [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 379 ( 23 ) : 305-312.
- [29] Chen L, Li J H, Ge M F, *et al.* The poisoning effect of alkali metals doping over nano V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts on selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> [J]. *Chem Eng J*, 2011, 170 ( 26 ) : 531-537.
- [30] Muhammad S M, Anil K P, Heon P H. Novel sulfation effect on low-temperature activity enhancement of CeO<sub>2</sub>-added Sb-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR [J]. *Appl Catal B*, 2014, 152 ( 26 ) : 28-37.
- [31] Mitran G, Neatu F, Pavel O D, *et al.* Behavior of molybdenum-vanadium mixed oxides in selective oxidation and disproportionation of toluene [J]. *Mater*, 2019, 12 ( 5 ) : 748.
- [32] Jong M W, Jeong T K, Soon K J, *et al.* Primary factors affecting denitrification efficiency of V-based catalysts in low-temperature selective catalytic reduction using NH<sub>3</sub> [J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 556 : 150632.
- [33] Zhou D S, Ren Z Y, Li B, *et al.* Influence of hexagonal boron nitride on the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> [J]. *RSC Adv*, 2015, 25 ( 8 ) : 31-42.
- [34] Geng Y, Chen X L, Yang S J, *et al.* Promotional effects of Ti on a CeO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 : 16951-16958.
- [35] Qian L, Hou X, Yang H, *et al.* Promotional effect of CeO<sub>x</sub> for NO reduction over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-carbonnanotube composites [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2012, 356 ( 25 ) : 121-127.
- [36] Liu Z M, Zhang S X, Li J H, *et al.* Promoting effect of MoO<sub>3</sub> on the NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst studied with in situ DRIFTS [J]. *Appl Catal B*, 2014, 144 ( 26 ) : 90-95.
- [37] Gao X T, Bare S R, Fierro J, *et al.* Structural characteristics and reactivity/reducibility properties of dispersed and bilayered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103 ( 29 ) : 618-629.
- [38] Binous H, Razzak S, Hossain M, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over VO<sub>x</sub>/CaO-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using lattice oxygen [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 28 ( 6 ) : 51-54.
- [39] Zhu M H, Lai J K, Tumuluri U, *et al.* Nature of active sites and surface intermediates during SCR of NO with NH<sub>3</sub> by supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139 ( 44 ) : 15624-15627.
- [40] Chang H G, Li J H, Yuan J, *et al.* Mn-doped CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>: Effects of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> regeneration [J]. *Catal Today*, 2013, 201 : 139-144.
- [41] Hu W S, Zhang S, Qi X, *et al.* Mechanistic investigation of NH<sub>3</sub> oxidation over V-0.5Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Ti NH<sub>3</sub>-SCR catalyst [J]. *Catal Commun*, 2018, 112 : 1-4. ■

( 上接第 167 页 )

- [16] Gao F Y, Chu C, Zhu W J, *et al.* High-efficiency catalytic oxidation of nitric oxide over spherical Mn Co spinel catalyst at low temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479 : 548-556.
- [17] Xu Z, Li Y, Guo J, *et al.* An efficient and sulfur resistant K-modified activated carbon for SCR denitrification compared with acid and Cu-modified activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395 : 125047-125052.
- [18] Sun L, Cao S, Huang Y, *et al.* Vox supported on TiO<sub>2</sub>-Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> core-shell structure catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO [J]. *Royal Society of Chemistry*, 2019, 9 : 30340-30349.
- [19] Cao J, Rohani S, Liu W, *et al.* Influence of phosphorus on the NH<sub>3</sub>-SCR performance of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for NO<sub>x</sub> removal from co-incineration flue gas of domestic waste and municipal sludge [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610 : 463-473.
- [20] Jiang L, Liang Y, Liu W, *et al.* Synergistic effect and mechanism of FeO<sub>x</sub> and CeO<sub>x</sub> Co-doping on the superior catalytic performance and SO<sub>2</sub> tolerance of Mn-Fe-Ce/ACN catalyst in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 : 106360-106362.
- [21] Liu C, Shi J W, Gao C, *et al.* Manganese oxide-based catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 522 : 54-69.
- [22] Liu L J, Xu K, Su S, *et al.* Efficient Sm modified Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 592 : 117413-117421.
- [23] Zhu Y J, Xiao X X, Wang J T, *et al.* Enhanced activity and water resistance of hierarchical flower-like Mn-Co binary oxides for ammonia-SCR reaction at low temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569 : 150989-150924.
- [24] Xu D, Chen P, Chang X D, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Ce-modified (Co, Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow porous microspheres [J]. *Chemical Physics*, 2022, 557 : 111486-111491. ■