

新型金属有机骨架负载 Cu 催化剂的 SCR-CO 脱硝特性研究

黄嘉玮,汪朱峰,罗冰冰,苏亚欣*

(东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

摘要:采用水热合成法制备金属有机骨架 MIL-125(Ti),利用浸渍法负载 Cu 于 MIL-125(Ti)上制成 $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 催化剂,并在固定床微反应器上评估其催化 CO 还原 NO 的性能。结果表明,MIL-125(Ti)的高比表面积及微孔隙促进了 Cu 的高度分散,使催化剂拥有优异的 SCR-CO 性能。其中,6.2Cu-MIL-125(Ti)在有氧、325°C 条件下的 NO 转化率为 90%, N_2 选择性为 92%。通过多种表征手段来探究其基础物理化学性质与反应机理。结果表明,催化剂中金属骨架结构与 TiO_2 结构共存是影响还原效率的主要因素;MIL-125(Ti)是一种微、介孔材料,且具有高比表面积及均匀孔径分布,适合负载与吸附。催化剂的催化性能主要由 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 、再由 Cu^+ 还原为 Cu^0 的路径决定。

关键词:SCR-CO 脱硝; $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 催化剂;一氧化碳

中图分类号:TQ51

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)10-0132-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.025

Novel metal organic framework supported copper catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with CO

HUANG Jia-wei, WANG Zhu-feng, LUO Bing-bing, SU Ya-xin*

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: MIL-125(Ti), a metal organic framework, is prepared via hydrothermal synthesis method, on which Cu is supported through impregnation method to obtain $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ catalyst. The reactivity of $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ catalyst is evaluated in selective catalytic reduction of NO by CO (SCR-CO) in a fixed bed microreactor. It is verified that the large specific surface area and micropores of MIL-125(Ti) promotes Cu species to disperse greatly, making the catalyst have an outstanding SCR-CO performance. Among the results, 90% of NO conversion and 92% of N_2 selectivity are proved over 6.2Cu-MIL-125(Ti) catalyst at 325°C in oxygen-rich environment. A number of characterization techniques are employed to explore the basic physical-chemical properties and the reaction mechanism. The results show that metal organic frame structure and TiO_2 structure coexists in the catalyst, which forms the major factor to influence the NO reduction efficiency. MIL-125(Ti) is a micro- and mesoporous material with high specific surface area and uniform pore size distribution, which is suitable for loading and adsorption. The catalytic performance of the catalyst is mainly subject to the path of Cu^{2+} reduction to Cu^+ and then Cu^+ to Cu^0 .

Key words: SCR-CO denitration; $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ catalyst; carbon monoxide

近年来,由于 Cu 高催化活性、高 N_2 选择性和反应温度低的特点,Cu 在 SCR-CO 被视为一种理想的活性金属^[1]。PanagioTis G.等^[2]研究表明在无氧条件下 $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ 具有优异的催化脱硝性能,这是由于 Cu 氧化物的多价性质可以促进催化剂的氧化还原活性。 TiO_2 拥有多种晶体结构,不同结构也影响催化剂的活性^[3]。通常来说,锐钛矿相的 TiO_2 表现出较优的 SCR 性能,因为锐钛矿相 TiO_2 是一种高活性载体,有助于活性元素高度分散到催化剂表面^[4]。虽然锐钛矿相 TiO_2 还原性优于金红石相 TiO_2 ,但金红石表面的氧吸附能力更优,因此锐钛矿

相和金红石相共存的 TiO_2 氧吸附优于单锐钛矿 TiO_2 ,高含量吸附氧可增强催化剂活性^[5]。SCR-CO 中催化剂的理想载体除需要具有 TiO_2 的优良特性外,还应拥有高比表面积且能控制其晶体结构。

由于金属有机骨架 MOFs 具有高比表面积和高度开放的金属位点,同时具备高孔隙率和可调控特性,被认为是一种十分有前途的催化剂载体。Yuan 等^[6]研究发现在无氧条件下,ZIF-67@ CuO_x 复合材料的高孔隙率及大比表面积有助于金属离子的分散,催化剂在 180°C 可以达到 95% 的 NO 转化效率。Lei 等^[7]研究发现在无氧条件下,Fe-Ni-MOF 催化剂

收稿日期:2022-11-22;修回日期:2023-07-30

基金项目:国家自然科学基金项目(52276103)

作者简介:黄嘉玮(1998-),男,硕士生,主要从事能源清洁利用方面的研究,dhuhjw9806@163.com;苏亚欣(1972-),男,博士,教授,研究方向为工业锅炉及工业窑炉的烟气脱硫脱硝技术,通讯联系人,suyc@dhu.edu.cn。

在 250℃ NO 转化效率为 96%, 低温 SCR 活性可归因于材料本身高比表面积和更大的表面氧迁移率, 表面氧迁移有助于 NO 氧化成 NO₂。据 Luc 等^[8]研究 MIL-47 的大孔隙体积有利于吸附, 但孔隙中存在未配位的对苯二甲酸, 需仔细设计煅烧程序, 将 MIL-47 活化消除对苯二甲酸, 使孔隙可用。但 MOFs 的热稳定性较差, 当使用 MOFs 作为载体来负载其他金属离子时, 直接热解 MOFs 会导致结构崩溃, 孔体积与孔径随之缩小, 失去载体的优点, 不利于金属负载。为了进一步提高 MOFs 结构的热稳定性以及改善其催化活性, 在 MOFs 的骨架合成后引入金属离子, 使负载的金属位点高度分散到多孔基质中, 再热解使其稳定, 从而获得优异的结构并确保良好的性能^[9]。据研究, 负载 Mn 后煅烧得到的 MnO_x@MIL-125(Ti) 表现出最佳的催化剂结晶度, 有利于催化剂性能。同时, MnO_x@MIL-125(Ti) 在整个反应温度窗口 NO 转化率均优于 Mn-TiO₂, 可以推测当催化剂 MOF 骨架结构与氧化物结构共存脱硝性能最优^[10]。MIL-125(Ti) 是一种结晶钛基 MOF, 具有高热稳定性、大表面积和高孔隙率的特性^[11]。目前 SCR-NH₃ 已经有相关研究, Hong 等^[12]研究表明 MnO_x@MIL-125(Ti) 在 NH₃ 中 200℃ 即可达到 98% 的 NO 转化率。但对于将 MIL-125(Ti) 运用在 SCR-CO 的研究仍是较少

笔者以 MIL-125(Ti) 为载体, 采用浸渍法引入金属 Cu 对 MIL-125(Ti) 进行改性, 制备一系列 xCu-MIL-125(Ti), 对其 SCR-CO 脱硝特性进行实验研究, 并通过 SEM、XRD、XPS 等表征手段对其物理化学性质进行表征, 探究 Cu 的引入对催化剂脱硝性能影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MIL-125(Ti) 的制备: 将 8 g 对苯二甲酸(H₂BDC)粉末倒入 160 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和无水甲醇的混合液中(体积比为 9:1), 再加入 4.6 mL 丙氧基钛。所得混合液在室温下搅拌 30 min 至澄清, 倒入反应釜, 以 150℃ 保持 15 h 后冷却至室温。所得固体分别用 DMF 与甲醇各洗涤 2 次, 离心后将所得固体以 80℃ 干燥整夜, 最终得到淡黄色粉末记为 MIL-125(Ti)。

xCu-MIL-125(Ti) 的制备: 室温下, 将 Cu(NO₃)₂·3H₂O 粉末溶于去离子水中, 超声 30 min 致其完全溶解, 分别将不同质量 MIL-125(Ti) 粉末

加入溶液中, 搅拌 3 h, 离心干燥(110℃ 过夜)得到不同质量分数 xCu-MIL-125(Ti), x 为 Cu 所占催化剂质量分数。

催化剂 xCu-MIL-125(Ti) 的制备: 将 xCu-MIL-125(Ti) 粉末研磨均匀后, 放入马弗炉 300℃ 煅烧 4 h 制得 xCu-MIL-125(Ti)。

1.2 催化剂的表征

利用 Prodigy-ICP 型设备测定样品中各组分质量分数。利用日本日立公司生产的 SU-8220 型扫描电镜进行测试, 加速电压为 1~30 kV, 放大倍数为 18~5×10⁵。利用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪并通过衍射线在空间分布的方位和强度确定晶体结构。利用 ESCALAB 250 XI 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂表面的元素组成及价态变化进行分析。利用比表面积及孔径分析测试仪(V-Sorb 2800TP)检测催化剂的孔结构参数。根据 BET 方程计算催化剂的比表面积, 采用 BJH 模型计算其比孔容及孔径分布。利用气相色谱仪(GC-4000A)进行 H₂-TPR 表征。最后利用 TGA8000 热重分析进行 TGA 表征, 模拟 xCu-MIL-125(Ti) 煅烧过程。

1.3 催化剂的活性测试

有氧条件下, 催化剂活性测试实验在固定床反应器内石英管上进行。石英管内径为 8 mm, 每次装填 0.4 g 催化剂, 实验温度为 100~400℃, 反应气总流量为 200 mL/min, 反应空速为 20 000 h⁻¹。模拟烟气以 N₂ 为配平气, 其余成分为 0.05% NO、0.1% CO、2% O₂ 的气体组成。

反应过程中 NO 转化率、N₂ 选择性计算方法分别为:

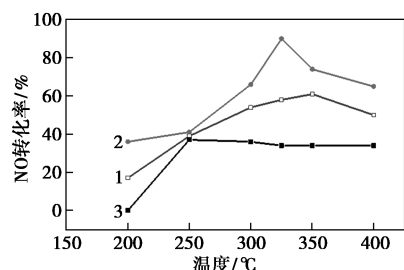
$$\text{NO}_{\text{conversion}} = \frac{[(c[\text{NO}]_{\text{inlet}} - c[\text{NO}]_{\text{outlet}})/c[\text{NO}]_{\text{inlet}}] \times 100\%}{S_{\text{N}_2} = \frac{[(c[\text{NO}]_{\text{inlet}} - c[\text{NO}]_{\text{outlet}} - c[\text{NO}_2]_{\text{outlet}} - 2c[\text{N}_2\text{O}]_{\text{outlet}})/(c[\text{NO}]_{\text{inlet}} - c[\text{NO}]_{\text{outlet}})] \times 100\% \quad (2)}$$

2 结果与讨论

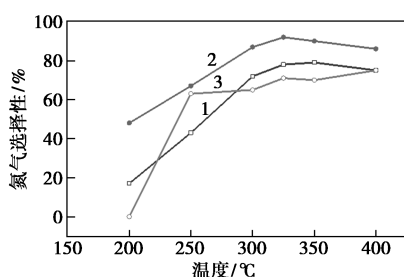
2.1 催化剂的活性评价

在模拟烟气中进行催化剂活性测试, 不同催化剂的 NO 转化率和 N₂ 选择性如图 1 所示。结果表明, 随着反应温度的升高, xCu-MIL-125(Ti) 催化剂的 NO 转化率先增加后减少。由图 1(a) 可知, MIL-125(Ti) 上 CO 还原 NO 效率在整个温度区间均处于较低水平, 负载铜后在 325℃ 时, 6.2Cu-MIL-125(Ti) 达到最高效率 90%, 相比单载体 MIL-125(Ti) 的最高效率 37%, 负载 Cu 后 NO 转化率大大提升。

说明 Cu 的添加能帮助催化剂提高其催化活性。同时,随着催化剂中负载金属 Cu 质量分数从 4.6% 提高到 6.2%, NO 转化率大幅提高。



(a) NO 转化率

(b) N₂ 选择性

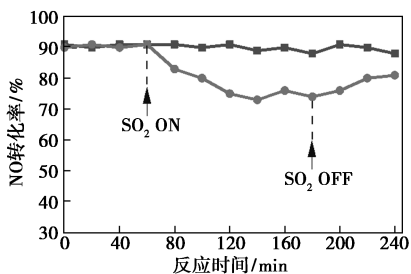
1—4.6Cu-MIL-125; 2—6.2Cu-MIL-125; 3—MIL-125

图 1 不同催化剂的 NO 转化率和 N₂ 选择性

由图 1(b) 可知,在整个反应温度内,6.2Cu-MIL-125(Ti) 与 4.6Cu-MIL-125(Ti) 的 N₂ 选择性均大于单载体,在 300~400℃,6.2Cu-MIL-125(Ti) N₂ 选择性保持在 85% 以上,在 325℃ 达到最高 92%,说明 Cu 的引入能提高催化剂 N₂ 选择性。活性测试结果表明,Cu 的引入有助于提高催化剂的 NO 转化率和 N₂ 选择性。

2.2 催化剂抗硫性能

为研究 SO₂ 对 6.2Cu-MIL-125(Ti) 催化活性的影响,在 325℃ 下进行抗硫脱硝性能暂态实验,结果如图 2 所示。由图 2 可知,当反应气体引入



1—引入 SO₂; 2—未引入 SO₂

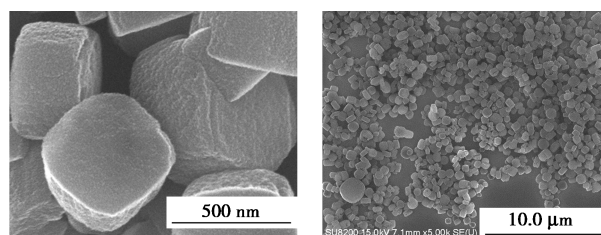
图 2 SO₂ 对 6.2Cu-MIL-125(Ti) 催化剂活性的影响

注:流速 = 200 mL/min, φ(NO) = 0.05%, φ(CO) = 0.1%, φ(O₂) = 2%, φ(SO₂) = 0.02%, N₂ 为平衡气, GHSV = 20 000 h⁻¹。

0.02% SO₂, 6.2Cu-MIL-125(Ti) 在 325℃ 下 NO 转化率从 90% 降低到 73%,这是由于 SO₂ 吸附于催化剂表面并形成硫酸盐,硫酸盐对 NO 转化存在不利影响。同时可以发现即使停止引入 SO₂,效率仍未回升,表明 SO₂ 对催化剂的毒化是不可挽回的,这是因为 Cu 活性成分与吸附在催化剂表面的 SO₂ 生成了硫酸盐,占据了 NO 吸附活性位,抑制了硝酸盐的形成^[13]。

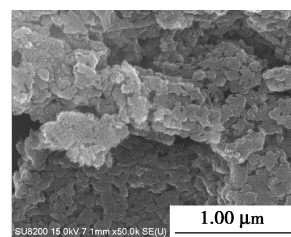
2.3 SEM 表征

催化剂 MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 的 SEM 图如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出,催化剂表面呈较光滑的圆盘形貌,与文献[14]一致。根据相关文献[15],MIL-125(Ti) 在制备过程中,不同区域反应物浓度不同,当反应物浓度较小时,则更倾向于生成圆盘状形貌,而反应物浓度上升时,则会从圆盘形貌变成十面体的钛基 MOF。从图 3(c) 中可以看出,6.2Cu-MIL-125(Ti) 催化剂外部边缘模糊,但仍能观察到原载体的圆盘形貌,这是由于煅烧后催化剂烧结形成团聚^[16],但结构未完全崩塌,仍能观察到载体 MIL-125(Ti) 结构。



(a) MIL-125(Ti)

(b) MIL-125(Ti)



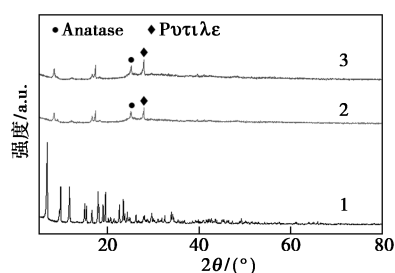
(c) 6.2Cu-MIL-125(Ti)

图 3 MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 催化剂的 SEM 图

2.4 XRD 分析

MIL-125(Ti)、4.6MIL-125(Ti) 和 6.2MIL-125(Ti) 催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,合成的 MIL-125(Ti) 在 6.8、9.6、11.5、16.5、17.9° 和 19.8° 出现尖锐且明显的特征衍射峰,表明材料结晶度良好,与相关文献[17]一致。

在 xCu-MIL-125(Ti) 中可以发现块状 TiO₂ 相的特征峰^[18],在 25.3° 观察到锐钛矿 TiO₂,在 27.4°



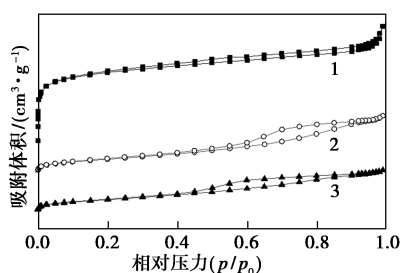
1—MIL-125(Ti); 2—4.6Cu-MIL-125(Ti);
3—6.2Cu-MIL-125(Ti)

图4 催化剂的XRD谱图

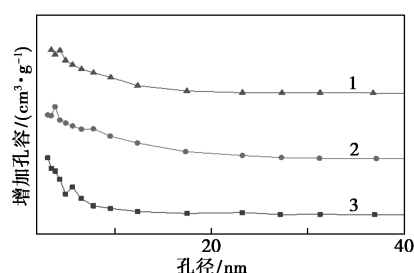
观察到金红石 TiO_2 。表明在较高的煅烧温度下,形成了一些聚集的氧化钛物种。在XRD中观察到一些典型 MIL-125(Ti) 衍射峰消失,这是由于 MIL-125(Ti) 的结构在 300°C 以上并不稳定,在高温下会导致部分结构崩坏。然而,煅烧后催化剂在 9.6° 、 16.5° 、 17.9° 处特征峰与 MIL-125(Ti) 一致,表明当煅烧温度为 300°C 时,催化剂结构仍是稳定的,且催化剂整体呈 MIL-125(Ti) 与 TiO_2 的共存状态。除此之外,CuO 类衍射峰较弱,其原因是 CuO 质量分数较低或者分散较为均匀,呈无定形态。随着 Cu 质量分数的增大,可以发现 TiO_2 的衍射峰随之增大,说明结晶度增强。XRD 分析结果表明,催化剂呈 MIL-125(Ti) 骨架与 TiO_2 并存结构。

2.5 N_2 吸附-脱附分析

催化剂 MIL-125(Ti)、4.6Cu-MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 的物理吸附-脱附曲线和孔径分布图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,根据 IUPAC 分级, MIL-125(Ti) 和 $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 的吸附曲线属于 IV 类吸附等温线类型,表现出明显的介孔特性。且都出现明显的 H4 型回滞环 ($p/p_0 > 0.4$), MIL-125(Ti) 在低 p/p_0 区域有明显的吸附量,表明 MIL-125(Ti) 含有微孔,是一种微-介孔材料。由图 5(b) 可知, MIL-125(Ti)、 $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 的孔径在 $2\sim 20\text{ nm}$ 存在明显的单峰,具有明显介孔特性,表明催化剂孔径分布集中。



(a) 吸附/脱附等温线



(b) 孔径分布图

1—MIL-125(Ti); 2—4.6Cu-MIL-125(Ti);
3—6.2Cu-MIL-125(Ti)

图5 催化剂的物理吸附/脱附等温线和孔径分布图

催化剂 MIL-125(Ti)、4.6Cu-MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 比表面积、孔容、孔径及元素比表如表 1 所示。由表 1 可知,载体 MIL-125(Ti) 拥有较大表面积, BET 比表面积大小依次为 MIL-125(Ti) $> 4.6\text{Cu-MIL-125(Ti)} > 6.2\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 。其中 MIL-125(Ti) 样品比表面积达到 $1566\text{ m}^2/\text{g}$, 与文献[12, 19]的结果一致。煅烧后, $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 表面积迅速下降。这是由于 MIL-125(Ti) 在煅烧过程中部分烧结伴伴随相变以及在催化剂合成过程中表面积的损失^[12]。 $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 与 MIL-125(Ti) 有相似的 N_2 等温线,说明 $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 仍保持介孔结构。纯载体 MIL-125(Ti) 的孔体积为 $0.802\text{ cm}^3/\text{g}$, 但负载 Cu 后催化剂孔体积显著下降。催化剂总孔隙体积的大幅下降是由于其表面高度分散的 Cu 物种或空隙被粒子所遮挡。表示一些 Cu 物种会填充在载体 MIL-125(Ti) 的孔隙中。所有催化剂的孔径分布均在 $3\sim 4\text{ nm}$ 。BET 结果表明, Cu 位点高度分散在 MIL-125(Ti) 中, 结合活性测试结果可知, 热解后催化剂结构依旧保持稳定确保了良好的催化性能。

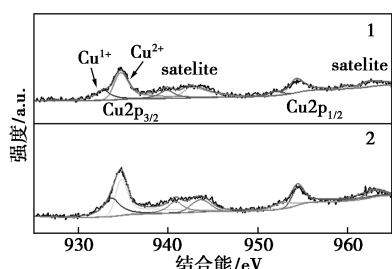
表1 催化剂比表面积、孔容、孔径及元素比

催化剂	$A_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	$m(\text{Ti})/$ $m(\text{Cu})$
MIL-125(Ti)	1566	0.802	3.06	—
4.6Cu-MIL-125(Ti)	132	0.226	3.82	3.4
6.2Cu-MIL-125(Ti)	116	0.164	3.41	2.2

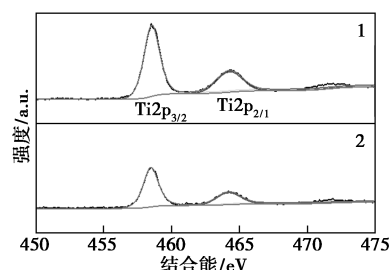
2.6 XPS 分析

4.6Cu-MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 催化剂的 XPS 光谱图如图 6 所示。由图 6(a) 可知, $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 的 BE 区域分别在 $930\sim 935\text{ eV}$ 和 $950\sim 955\text{ eV}$ 之间, 其卫星峰分别在 $940\sim 945\text{ eV}$ 和

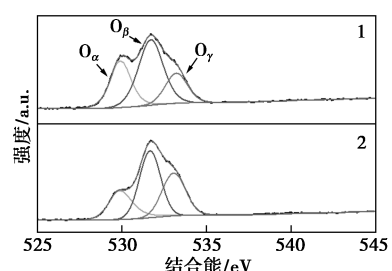
960~965 eV^[20]。在之前的研究中,对于 $x\text{Cu-MIL-125}(\text{Ti})$ 来说,氧化铜存在 2 种半导体特性相^[21],即



(a) Cu2p



(b) Ti2p



(c) O1s

1—4.6Cu-MIL-125(Ti); 2—6.2Cu-MIL-125(Ti)

图 6 催化剂的 XPS 光谱

氧化铜 (CuO) 和氧化亚铜 (Cu_2O)。Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 的峰被分成 2 个关于 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的峰^[21]。 $x\text{Cu-MIL-125}(\text{Ti})$ 中 Cu $2p_{3/2}$ 的 Cu^+ 和 Cu^{2+} 峰分别位于 932.8~934 eV 和 934.6~935 eV 之间, Cu $2p_{1/2}$ 的 Cu^+ 峰分别位于 951.9~953.7 eV 和 954.3~954.8 eV 之间。Cu2p 的谱图表明 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的存在。从图 6(b) 中可以看出,位于 458.5~458.7 eV 和 464.2~464.4 eV 处的 2 个峰是 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ ^[18,22]。曲线的形状没有明显变化,说明不同浓度的 Cu 不会损伤 MIL-125(Ti) 载体的表面。

从图 6(c) 中可以看出,反褶积后的 O1s 光谱有 3 个峰,分别是位于 529.8 eV 处的晶格氧 ($\text{O}\alpha$)、位于 531.6 eV 处的氧空位 ($\text{O}\beta$) 和位于 533.1 eV 处的吸附氧 ($\text{O}\gamma$)。4.6Cu-MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 催化剂表面元素峰位及质量分数如表 2 所示。由于吸附氧的高迁移率,普遍认为吸附氧有利于 NO 氧化为 NO_2 ^[23-24]。铜的引入改善了氧化还原平衡,并诱发吸附氧。氧化还原平衡也促进了电子从低氧化态的 Cu 向被吸附的 O_2 的连续转移,这一过程将会进一步激活生成 O^- 或 O_2^- ^[25]。在 4.6Cu-MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 催化剂中, $\text{O}\gamma/(\text{O}\alpha + \text{O}\beta + \text{O}\gamma)$ 之比分别为 20.6% 和 32.8%。这些可以表示催化剂表面吸附氧的浓度。6.2Cu-MIL-125(Ti) 吸附氧占比最大,具有更好的催化活性,这与活性测试结果一致。XPS 分析结果表明,催化剂中含有的 Cu^+ 、 Cu^{2+} 是影响催化剂活性的因素,而高质量分数的吸附氧可增强催化剂活性。

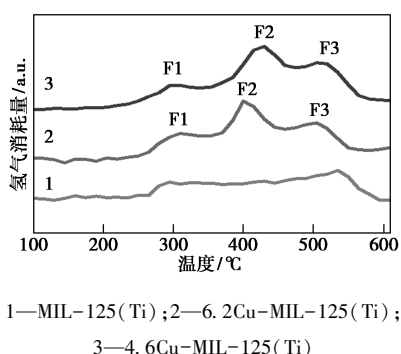
表 2 催化剂表面元素峰位及质量分数

催化剂	峰位置/eV					质量分数/%				
	Cu^+	Cu^{2+}	$\text{O}\alpha$	$\text{O}\beta$	$\text{O}\gamma$	Cu^+	Cu^{2+}	$\text{O}\alpha$	$\text{O}\beta$	$\text{O}\gamma$
4.6Cu-MIL-125(Ti)	932.8/951.9	934.6/954.3	529.9	531.7	533.2	18.6	81.4	30.2	49.1	20.6
6.2Cu-MIL-125(Ti)	933.7/952.8	934.8/954.5	529.8	531.7	533.1	19.7	80.3	23.0	44.2	32.8

2.7 H₂-TPR 分析

MIL-125(Ti)、4.6Cu-MIL-125(Ti) 和 6.2Cu-MIL-125(Ti) 的 H₂-TPR 图谱如图 7 所示。从图 7 中可以看出, $x\text{Cu-MIL-125}(\text{Ti})$ 催化剂在 300(F1)、400°C(F2) 及 500°C(F3) 左右存在还原峰。400°C 左右的 F2 峰归属于 CuO 离子微粒的还原峰^[26-27]。F2 峰还原温度相对较高,这是因为离子交换过程中 Cu 离子进入 MIL 材料结构中,导致还原温度较高,这与 XRD 图所显现 CuO 衍射峰较弱的现象一致。除此之外,随着 Cu 质量分数的增加, F2 峰前移,这

是由于 F2 峰对应的是 CuO 离子微粒,其高度分散于催化剂表面,促使还原更容易,温度更低。这与 XRD 图中随着 Cu 质量分数的增大 MIL-125(Ti) 及 TiO₂ 衍射峰由于表面分布的 CuO 离子增多而减弱的趋势一致。据相关文献[26-29]的研究表明,在 290°C 附近的 F1 还原峰为 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 。在 500°C 附近的还原峰 F3 为 Cu^+ 还原为 Cu 单质。这与 XPS 分析结果中 Cu 以 2 种价态存在的现象一致。H₂-TPR 分析结果表明,催化剂活性是由 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的路径决定。

图7 $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

2.8 TGA 分析

6.2Cu-MIL-125(Ti)的TGA和DTG曲线如图8所示。从图8中可以看出,催化剂有明显3个失重阶段:第1次失重发生在62~106℃,即水分、 CH_3OH 和DMF的转化^[30],失重率在1.4%左右,在106℃时失重率达到最大值0.53%;第2次失重发生在185~302℃,为非配位有机连接剂的转化^[30],在279℃时达到最大失重率3.7%;最后一次失重发生在330~391℃,在这个区间内结构骨架开始崩塌,在343℃达到最大失重率2.3%^[30]。在230~520℃,催化剂质量大幅下降,结构开始崩塌,同时 TiO_2 也随之生成,这与催化剂XRD中 TiO_2 和MIL-125(Ti)的MOF骨架结构共存的结果相一致。TGA分析结果表明,催化剂存在的3个失重阶段对应不同物种的转化,为了使催化活性最优,需转化水分和连接剂,故煅烧的最佳温度应在300℃左右。

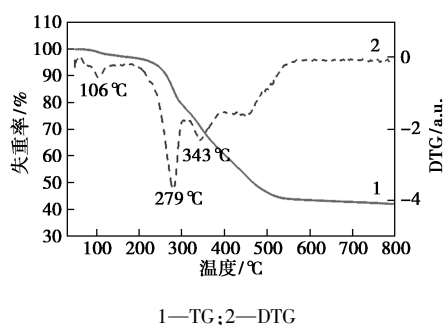


图8 6.2Cu-MIL-125(Ti)催化剂的TGA谱图

3 结论

采用水热合成法制备金属有机骨架MIL-125(Ti),利用浸渍法负载Cu于MIL-125(Ti)上制成 $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 催化剂。SCR-CO活性测试结果表明, $x\text{Cu-MIL-125(Ti)}$ 对SCR-CO具有较好催化活性和 N_2 选择性。6.2Cu-MIL-125(Ti)在有氧、325℃条件下实现90%NO转化率和92%的 N_2 选择

性。催化剂的多相结构可提高催化活性。同时,Cu位点高度分散在MIL-125(Ti)中,且热解后催化剂结构依旧保持稳定,确保了良好的催化性能。XPS和 H_2 -TPR分析结果表明,Cu-MIL-125(Ti)催化剂较高的催化活性与其具有高质量分数的吸附氧有关。TGA分析结果表明,催化剂在煅烧过程中3个失重阶段实现了对应物种的转化,提高了催化活性。

参考文献

- [1] Wang D, Huang B, Shi Z, *et al.* Influence of cerium doping on Cu-Ni/activated carbon low-temperature CO-SCR denitration catalysts [J]. RSC Adv, 2021, 11(30):18458-18467.
- [2] Smirmiotis P G, Peña D A, Uphade B S. Low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 by using Mn, Cr, and Cu oxides supported on honeycomb TiO_2 [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(13):2479-2482.
- [3] Yao X, Zhang L, Li L, *et al.* Investigation of the structure, acidity, and catalytic performance of $\text{CuO/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 at low temperature [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150-151:315-329.
- [4] Ettireddy P R, Ettireddy N, Mamedov S, *et al.* Surface characterization studies of TiO_2 supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 76(1-2):123-134.
- [5] Buchalska M, Kobielusz M, Matuszek A, *et al.* On Oxygen Activation at Rutile- and Anatase- TiO_2 [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(12):7424-7431.
- [6] Wang Y, Zhang L, Li R, *et al.* MOFs-based coating derived Me-ZIF-67@ CuO_x materials as low-temperature NO-CO catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381:122757.
- [7] Huang L, Shi Y, Xiong W, *et al.* Facile design of highly effective Fe-modified bimetallic $\text{Fe}_x\text{-Ni}_{1-x}$ -MOFs catalysts with rodlike structures for low-temperature NO reduction by CO [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(16):9914-9928.
- [8] Alaerts L, Maes M, Jacobs P A, *et al.* Activation of the metal-organic framework MIL-47 for selective adsorption of xylenes and other difunctionalized aromatics [J]. Phys Chem Chem Phys, 2008, 10(20):2979-2985.
- [9] Zhao R, Wei X, Chu B, *et al.* Multi-phase coexisting metal oxide derived by MOFs for the CO-SCR reaction at low temperature and in situ DRIFTS study on reaction mechanism [J]. Applied Surface Science, 2022, 580:152277.
- [10] 王莉涵. Mn基SCR催化剂低温脱硝性能研究[D]. 大连:大连交通大学, 2018.
- [11] Mcnamara N D, Neumann G T, Masko E T, *et al.* Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds [J]. Journal of Catalysis, 2013, 305:217-226.
- [12] Sun H, Liu Z, Wang Y, *et al.* Novel metal-organic framework supported manganese oxides for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Promotional role of the support [J]. J Hazard Mater, 2019, 380:120800.

- [13] Zhang Y, Zhao L, Kang M, *et al.* Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H₂O/SO₂ and alkali metal resistance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131873.
- [14] Hendon C H, Tiana D, Fontecave M, *et al.* Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (30): 10942–10945.
- [15] Esania Z, Younesi H, Nowrouzi M, *et al.* Characterization and assessment of the photocatalytic activity of ZnO-Fe₃O₄/TiO₂ nanocomposite based on MIL-125 (Ti) synthesized by mixed solvo-hydrothermal and sol-gel methods [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102750.
- [16] Yoong L S, Chong F K, Dutta B K. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light [J]. *Energy*, 2009, 34 (10): 1652–1661.
- [17] Wang H, Yuan X, Wu Y, *et al.* In situ synthesis of In₂S₃@ MIL-125 (Ti) core-shell microparticle for the removal of tetracycline from wastewater by integrated adsorption and visible-light-driven photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 186: 19–29.
- [18] Chen J, Zhang X, Bi F, *et al.* A facile synthesis for uniform tablet-like TiO₂/C derived from Materials of Institut Lavoisier-125 (Ti) (MIL-125 (Ti)) and their enhanced visible light-driven photodegradation of tetracycline [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 571: 275–284.
- [19] Zhang Y, Hu W, Wang D, *et al.* Electron shuttle in the MOF derived TiO₂/CuO heterojunction boosts light driven hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (10): 6180–6187.
- [20] Wen N, Su Y, Deng W, *et al.* Synergy of CuNiFe-LDH based catalysts for enhancing low-temperature SCR-C₃H₆ performance: Surface properties and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135570.
- [21] Ghodselahi T, Vesaghi M A, Shafiekhani A, *et al.* XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 2730–2734.
- [22] Liu H, Ma Y, Chen J, *et al.* Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of VOCs by CO₂-assisted synthesized mesoporous carbon confined mixed-phase TiO₂ nanocomposites derived from MOFs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 337–346.
- [23] Liu F, He H, Ding Y, *et al.* Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 93 (1–2): 194–204.
- [24] Chi G, Shen B, Yu R, *et al.* Simultaneous removal of NO and Hg (0) over Ce-Cu modified V₂O₅/TiO₂ based commercial SCR catalysts [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 330: 83–92.
- [25] Chen Y, Liao Y, Chen L, *et al.* Performance of transition metal (Cu, Fe and Co) modified SCR catalysts for simultaneous removal of NO and volatile organic compounds (VOCs) from coal-fired power plant flue gas [J]. *Fuel*, 2021, 289: 119849.
- [26] Sierra-pereira C A, Urquieta-gonzález E A. Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam [J]. *Fuel*, 2014, 118: 137–147.
- [27] Liu J, Li X, Zhao Q, *et al.* Effect of zirconium on the structure and activity of Cu/Ti_{1-x}Zr_xO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2 (8): 1711–1718.
- [28] Kalong M, Hongmanorom P, Ratchahat S, *et al.* Hydrogen-free hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and 2-methylfuran over Ni and Co-promoted Cu/γ-Al₂O₃ catalysts [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 214: 106721.
- [29] Valverde J L, De Lucas A, Sánchez P, *et al.* Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO_x by propylene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 43 (1): 43–56.
- [30] Rada Z H, Abid H R, Shang J, *et al.* Effects of amino functionality on uptake of CO₂, CH₄ and selectivity of CO₂/CH₄ on titanium based MOFs [J]. *Fuel*, 2015, 160: 318–327. ■
- (上接第 131 页)
- [27] Prabakaran E, Velepinti T, Molefe M, *et al.* Comparative study of KF, KCl and KBr doped with graphitic carbon nitride for superior photocatalytic degradation of methylene blue under visible light-ScienceDirect [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 6340–6355.
- [28] 张晓峰, 王翔, 杨光, 等. Fe(VI)/Fe₃O₄ 处理模拟染料废水的脱色效果研究 [J]. *安全与环境工程*, 2020, (4): 1671–1556.
- [29] Ma L, Wiame F, Maurice V, *et al.* New insight on early oxidation stages of austenitic stainless steel from in situ XPS analysis on single-crystalline Fe-18Cr-13Ni [J]. *Corrosion Science*, 2018, 140: 205–216.
- [30] Katsoyiannis I A, Ruettimann T, Hug S J. Response to comment on ‘pH dependence of fenton reagent generation and As (III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water’ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (10): 3980–3981.
- [31] Su R, Sun J, Sun Y, *et al.* Oxidative degradation of dye pollutants over a broad pH range using hydrogen peroxide catalyzed by FePz (dtnCl₂)₄ [J]. *Chemosphere*, 2009, 77 (8): 1146–1151.
- [32] Hermosilla D, Cortijo M, Huang C P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional fenton and photo-fenton processes [J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407 (11): 3473–3481.
- [33] EM Rodríguez, G Márquez, Tena M, *et al.* Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 178: 44–53.
- [34] Watts R J, Teel A L. Hydroxyl radical and non-hydroxyl radical pathways for trichloroethylene and perchloroethylene degradation in catalyzed H₂O₂ propagation systems [J]. *Water Research*, 2019, 159 (1): 46–54.
- [35] Bremner D H, Burgess A E, Houllémare D, *et al.* Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63 (1–2): 15–19. ■