

# TiO<sub>2</sub> 负载 CuO 催化剂的 NO+CO 反应活性研究

徐火英<sup>1</sup>, 陈丽江<sup>1</sup>, 贾彦荣<sup>1,2</sup>, 蒋晓原<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学理学院化学系, 杭州 310018; 2. 浙江大学理学院化学系, 杭州 310028)

**摘 要:** 文章对不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 载体负载 CuO 催化剂的结构性能和催化活性进行了研究。XRD 和 Raman 检测结果表明 TiO<sub>2</sub> 经 600℃ 焙烧后, 具有锐钛矿相和金红石相的混晶结构。600℃ 焙烧的 TiO<sub>2</sub> 负载 6% CuO 催化剂活性较高, 反应温度 375℃ 时, NO 转化率达 82.6%。TiO<sub>2</sub> 负载 CuO 催化剂的表征结果说明, CuO 与 TiO<sub>2</sub> 之间存在着较强的相互作用力。结合 H<sub>2</sub>-TPR 结果分析, 表明催化剂表面的还原物种是 CuO。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 锐钛矿相; 金红石相; 反应活性

**中图分类号:** O614.411 **文献标志码:** A

## 0 引 言

TiO<sub>2</sub> 是 21 世纪最有活力的催化剂载体。研究表明, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的诸多性能与其结构密切相关, 如含有少量金红石相的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 较纯锐钛矿具有更高的活性<sup>[1]</sup>。在脱除 NO 的催化还原反应中, 贵金属催化剂(Pt、Pd 和 Rh)具有较高的催化活性。但由于贵金属资源有限, 价格昂贵, 在实际应用中缺乏竞争力。因此, 很多研究者在催化剂的探索中把目标转向过渡金属氧化物。

TiO<sub>2</sub> 载体负载 CuO 后, 用于催化反应的研究已有报道<sup>[2]</sup>。在 CO 和有机物的氧化反应中, 以 TiO<sub>2</sub> 为载体, CuO<sub>x</sub> 比 MoO<sub>x</sub>、FeO<sub>x</sub>、CoO<sub>x</sub> 具有更高的活性, 其低温活性甚至超过了 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3]</sup>。Jiang 等<sup>[4]</sup>研究表明氢气氛围预处理的 CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 NO 完全转化时的温度比未处理的降低了 125℃, 结果表明 CuO 在催化脱除 NO 方面具有良好的催化性能, 有望替代价格昂贵的贵金属催化剂。

本文以 TiO<sub>2</sub> 为载体, 研究了催化剂的结构性能, 并考察了载体的不同焙烧温度对负载 CuO 催化剂反应活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

XRD 采用 Rigaku D/Max III B 全自动 X 射线衍射仪, Cu K<sub>α</sub> 辐射源, 功率 40 kV × 30 mA, λ = 1.540 598 Å。衍射束置石墨单色器除去 Kβ 辐射, 阶宽为 0.02°, Raman 光谱是在法国 LabRaman HR 800 共聚焦显微拉曼光谱仪上完成。扫描宽度为 50 ~ 1200 cm<sup>-1</sup>, 光源波长 514.5 nm, 功率 13 mW, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。

H<sub>2</sub>-TPR 实验采用色谱法, 用热导检测升温过程中 H<sub>2</sub> 的消耗量, 还原气为 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气(H<sub>2</sub> 的体积百分数为 5%)。将 10 mg 催化剂放入石英管中(Φ=5 mm), 切换成 5% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合还原气, 程序升温速率 15℃/min。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 TiO<sub>2</sub> 的制备

TiO<sub>2</sub> 的制备采用双股并流共沉淀法。取适量的 TiCl<sub>4</sub>, 在冰水浴、不断搅拌条件下, 缓慢滴加到准备好的溶液中, 制成 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 的溶液, 在冰水浴中静置 2 h 后, 与质量分数为 25% 的氨水双股并流共沉淀。沉淀过程中磁力搅拌, 且保持沉淀液

的 pH=9。所得沉淀物在室温下老化 36 h,抽滤,洗涤至无 Cl<sup>-</sup> (0.1 mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 检测不到 Cl<sup>-</sup>)。沉淀物经 110℃ 恒温干燥 24 h,经 300、400、500、600、700℃ 和 800℃ 焙烧得 TiO<sub>2</sub> 载体。

### 1.2.2 负载 CuO 催化剂的制备

将上述方法制备的 TiO<sub>2</sub> 载体浸渍在计算量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中 24 h,炒干,在马弗炉内 500℃ 焙烧 2 h 得 CuO 负载催化剂。

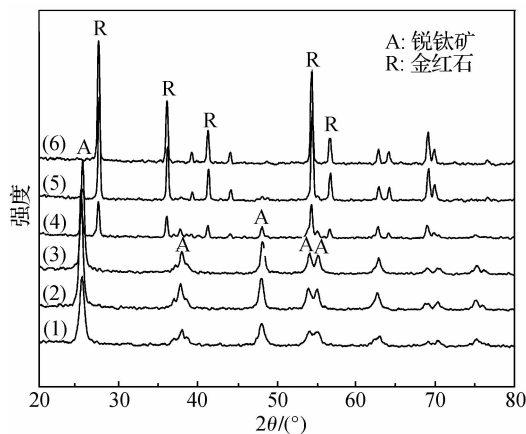
### 1.3 NO+CO 反应活性评价

选取 20~40 目的上述催化剂在色谱-微反装置上进行 NO+CO 反应活性评价,气流量 20 mL/min,空速 5000 h<sup>-1</sup>,反应气为 NO、CO 和 He,体积分数分别为 6%,6% 和 88%。选取 20~40 目的催化剂 120 mg 做活性测试。反应物和产物用气相色谱热导检测,其中,N<sub>2</sub>,NO,CO 用 13X 分子筛填充柱分离,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 用 Parapark Q 填充柱分离。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

图 1 是不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图。从图 1 中可以看出,TiO<sub>2</sub> 低于 400℃ 处理后为锐钛矿结构,且衍射峰宽化,经 500℃ 焙烧后,在 2θ 25.3°,48.1° 处的锐钛矿相特征峰变窄,强度增大;经 600℃ 焙烧后,XRD 谱线上出现了金红石相 (2θ 27.5°,36.0°) 和锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 两种特征峰,说明此时的 TiO<sub>2</sub> 载体具有金红石相和锐钛矿相的混晶结构;700℃ 焙烧后,TiO<sub>2</sub> 已完全转变为金红石相。TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿到金红石的相变是由亚稳相到稳定相的不可逆相变,不存在稳定的相变温度。体相 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿向金红石的相变一般发生在 750~1 100℃ 之间,减小 TiO<sub>2</sub> 的初始粉体尺寸,可以显

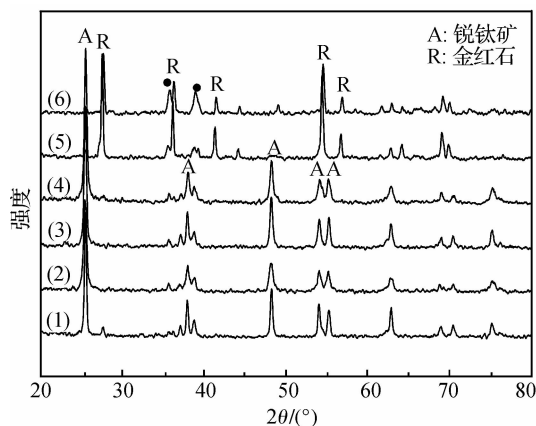


(1)300℃;(2)400℃;(3)500℃;(4)600℃;(5)700℃;(6)800℃

图 1 不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

著降低相变开始温度<sup>[5]</sup>。本实验制备的 TiO<sub>2</sub> 粉体在 700℃ 时已完成相变,说明 TiO<sub>2</sub> 的初始纳米尺寸较小。

图 2 是不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 负载 CuO 催化剂的 XRD 图。对比图 1 发现,低于 500℃ 焙烧的 TiO<sub>2</sub> 负载 CuO 催化剂,其载体的特征峰比相应载体的峰明显变窄且峰强增加。XRD 图上,在 2θ 35.5°,38.7° 处均检测到了 CuO 的特征衍射峰,其峰的强度随着载体焙烧温度的提高而增强。这表明随着载体焙烧温度的升高使催化剂表面的 CuO 晶化更明显,部分分散的 CuO 在载体表面团聚。



(1)300℃;(2)400℃;(3)500℃;(4)600℃;

(5)700℃;(6)800℃

图 2 不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 负载 6%CuO 催化剂的 XRD 谱图(•:CuO 晶相)

图 3 是不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 的 Raman 谱图。TiO<sub>2</sub> 晶体的锐钛矿结构具有 6 个 Raman 振动模式 A<sub>1g</sub>+2B<sub>1g</sub>+3E<sub>g</sub>,对应的 Raman 峰为 515 cm<sup>-1</sup>、398 cm<sup>-1</sup>、640 cm<sup>-1</sup>、198 cm<sup>-1</sup> 和 144 cm<sup>-1</sup>。图中 1—4 谱线上能观察到的 Raman 峰的特征频移位置与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的基本 Raman 振动模 E<sub>g</sub>、E<sub>g</sub>、B<sub>1g</sub>、A<sub>1g</sub> 和 E<sub>g</sub> 基本一致。而且除上述 Raman 峰外,未发现其他峰,证明该试样是纯锐钛矿相结构。143cm<sup>-1</sup> 峰是 E<sub>g</sub> 对称类型的 O—Ti—O 变角振动峰,强度最大,表明 TiO<sub>2</sub> 样品的结晶度接近于体相材料<sup>[6]</sup>。600℃ 焙烧的 TiO<sub>2</sub> 试样,144 cm<sup>-1</sup> 峰强度有所减小,这预示着锐钛矿相的结构已开始变化,并向金红石相转化作准备。除了锐钛矿相特征峰外,在 Raman 谱线上,448 cm<sup>-1</sup> 出现了 E<sub>g</sub> 对称类型谱峰,这是金红石相的特征振动峰,该特征峰较弱且宽化,Ma 等<sup>[7]</sup> 和 Busca 等<sup>[8]</sup> 都曾报道在锐钛矿转化为金红石相的过程中出现 Raman 谱峰宽化现象,峰的宽化是由于相变中出现了非晶化或高度无序的中间状

态。700℃焙烧之后已完全变为金红石相,143、448  $\text{cm}^{-1}$ 和608  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰分别属于  $B_{1g}$ 、 $E_g$  和  $A_{1g}$  振动模<sup>[9]</sup>,而239  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽谱带,属复杂的结构性质<sup>[10]</sup>,Hara等<sup>[11]</sup>认为是由于金红石的晶格无序性较大而诱导产生的。

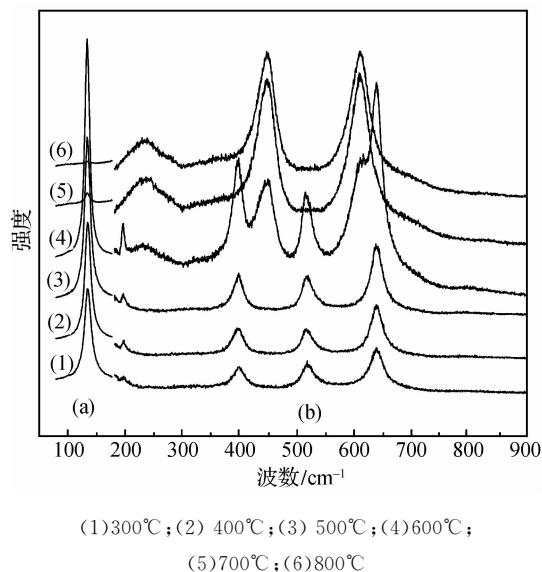


图3 不同温度焙烧的  $\text{TiO}_2$  的 Raman 谱图

图4 不同温度焙烧的  $\text{TiO}_2$  负载 CuO 催化剂的 Raman 谱图。与图3相比,对应的谱线上,144  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰急剧变小,其他峰强度也变小,但峰位置没有变化,这说明负载的 CuO 不影响  $\text{TiO}_2$  的晶相结构,这一结果与 XRD 分析结果是一致的。但 CuO 的存在使得  $\text{TiO}_2$  的特征振动迅速减弱,这可能是由于 CuO 分布在表面所致。谱线(4)只出现了  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相的 Raman 振动峰,没有检测到金红

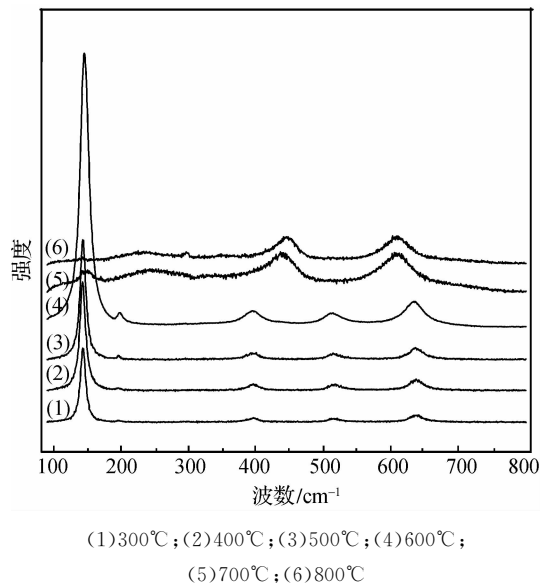


图4 不同温度焙烧的  $\text{TiO}_2$  负载 6%CuO 催化剂的 Raman 图

石相的 Raman 峰,这可能是催化剂表面分散的 CuO 与  $\text{TiO}_2$  存在着较强的相互作用所致,谱线(5)、(6)检测到了金红石相  $\text{TiO}_2$  的振动峰,峰强也明显比单一的  $\text{TiO}_2$  的弱。以上现象表明,CuO 不只是简单的分散于催化剂的表面,而是和  $\text{TiO}_2$  表面原子之间发生了较强的相互作用。观察所有的谱线均没有发现 CuO 的特征 Raman 峰,这可能是催化剂表面分散的 CuO 振动强度相对较弱,而 Raman 检测不到。

## 2.2 不同温度焙烧 $\text{TiO}_2$ 负载 6%CuO 催化剂的反应活性

为了考察不同温度焙烧的载体对催化剂活性的影响,笔者选择性的对部分催化剂进行了活性评价。从图5中可以看出,600℃焙烧的  $\text{TiO}_2$  上负载 CuO 催化剂的活性优于 500℃和 700℃焙烧的,在反应温度 375℃时,NO 的转化率达 82.6%。

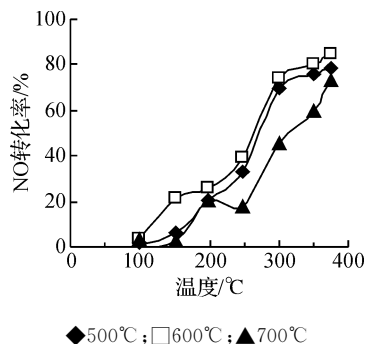


图5 不同温度焙烧的  $\text{TiO}_2$  载体负载 6%CuO 催化剂对 NO+CO 的反应活性

## 2.3 $\text{H}_2$ -TPR 测定

图6 是不同温度焙烧  $\text{TiO}_2$  负载 6%CuO 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图。300℃焙烧的  $\text{TiO}_2$  负载 CuO 催化剂,在 375℃左右有一不明显的还原峰。400℃焙烧的  $\text{TiO}_2$  负载 CuO 催化剂,在 262℃出现一弥散的 CuO 还原峰,随着  $\text{TiO}_2$  焙烧温度的升高,催化剂表面的 CuO 物种变的丰富,且出现第一个峰的温度移向较低值,600℃焙烧的  $\text{TiO}_2$  负载 CuO 催化剂在 TPR 过程中出现了 3 个还原峰(即  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  峰),可推测  $\alpha$  和  $\beta$  峰分别是催化剂表面与  $\text{TiO}_2$  有较强相互作用的高度分散的 CuO 和孤立 CuO 晶相的还原, $\gamma$  峰是 CuO 晶相的还原。继续提高载体的焙烧温度,催化剂只在 346℃出现了一 CuO 晶相的还原峰。楼莉萍等<sup>[1]</sup>研究发现溶胶-凝胶法制备的 CuO/ $\text{TiO}_2$  催化剂上,CuO 以 4 种状态存在,分别是高度分散的 Cu 物种,与 CuO 有相似结构的氧化物的聚合物及晶相 CuO;在  $\text{H}_2$ -TPR 高温区还出现了另一

个峰,推测是 CuO 和 TiO<sub>2</sub> 相互作用而产生的 TiO<sub>2</sub> 表面氧的还原。Delk 等<sup>[12]</sup>报道 Cu/TiO<sub>2</sub> 的 TPR 结果认为 CuO 有两个还原峰,低温峰对应的是与 TiO<sub>2</sub> 紧密接触的 CuO 的还原,高温峰对应的是与 TiO<sub>2</sub> 接触较差的 CuO 的还原。结合本实验活性测试的结果推测 6%CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂中,TiO<sub>2</sub> 的混晶结构促进了 CuO 在催化剂表面的分散,Cu 物种变的丰富;催化剂的活性取决于催化剂表面高度分散的 CuO 和孤立的 CuO 晶相。

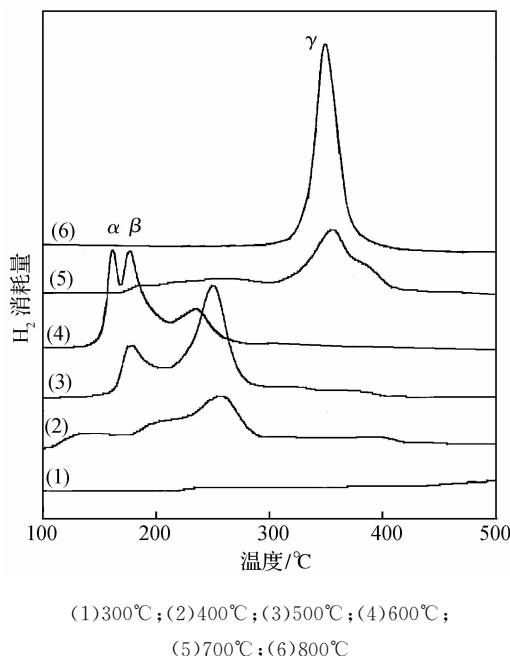


图 6 不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 负载 6%CuO 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR

### 3 结 论

a) XRD 和 Raman 测试表明, TiO<sub>2</sub> 载体经 600℃焙烧后,具有锐钛矿相和金红石相的混晶结构,以此载体制备的 6%CuO 催化剂活性较好,在反应温度为 375℃时,NO 转化率可达 82.6%。

b) CuO 不只是简单分散在催化剂表面,而是和 TiO<sub>2</sub> 表面原子之间发生了相互作用。

c) H<sub>2</sub>-TPR 结果显示,600℃焙烧的 TiO<sub>2</sub> 负载 CuO 催化剂在 TPR 过程中出现了 3 个还原峰(即 α、β 和 γ 峰),CuO 物种较其他催化剂丰富,且第一个峰的峰温较低。

### 参考文献:

- [1] 楼莉萍, 蒋晓原, 陈英旭, 等. CuO/TiO<sub>2</sub> 的制备及对 NO+CO 反应新能的研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31: 490-495.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [3] Larsson P O, Anderson A, Wallenberg L R, et al. Combustion of CO and toluene; characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide[J]. Journal of Catalysis, 1996, 163(2): 279-293.
- [4] Jiang X Y, Ding G H, Lou L P, et al. Catalytic activities of CuO/TiO<sub>2</sub> and CuO-ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> in NO+CO reaction[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 218: 187-195.
- [5] 袁志好, 张立越. 掺铈的 TiO<sub>2</sub> 纳米粉的结构相变及发光性质[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1007-1011.
- [6] Balachandran U. Defect structure of lanthanum-doped calcium titanate[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1983, 44(3): 231-236.
- [7] Ma W, Lu Z, Zhang M. Investigation of structural transformation in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy[J]. Applied Physics A: Materials: Science & Processing, 1998, 66(6): 621-627.
- [8] Busca G, Ramis G, Amors J M G, et al. FT-Raman and FT-IR studies of titania and metatitanate powders[J]. Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions, 1994, 90(20): 3181-3190.
- [9] Porto S P, Fleury P A, Damen T C. Raman spectra of TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, and MnF<sub>2</sub>[J]. Physical Review, 1967, 154(2): 522-526.
- [10] Gotic M, Ivanda M, Popovic S, et al. Raman investigation of nanosized TiO<sub>2</sub>[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28(7): 555-558.
- [11] Hara Y, Nicol M. Raman spectra and the structure of rutile at high pressures[J]. Physica Status Solidi (b), 1979, 94(1): 317-322.
- [12] Delk F S, Vavere A. Anomalous metal-support interactions in Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1984, 85(2): 380-388.

## A Study on NO + CO Reaction Activity of CuO Catalysts Supported on TiO<sub>2</sub>

XU Huo-ying<sup>1</sup>, CHEN Li-jiang<sup>1</sup>, JIA Yan-rong<sup>1,2</sup>, JIANG Xiao-yuan<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Department of Chemistry, School of Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

**Abstract:** This thesis studies the properties and activities of the CuO/TiO<sub>2</sub> by TiO<sub>2</sub> carrier calcined at different temperatures. Then, it investigates the anatase and rutile mixed-phases in TiO<sub>2</sub> carrier calcined at 600°C by XRD and carries out Raman analysis. The 6% of CuO/TiO<sub>2</sub> studied when the TiO<sub>2</sub> carrier calcines at 600°C demonstrates better activities. NO conversion is 82.6% at the reaction temperature of 375°C. All characteristics of the catalysts show CuO has strong interference with TiO<sub>2</sub>. Combined with the profiles of H<sub>2</sub>-TPR, it suggests reduction peaks are the reduction of CuO species.

**Key words:** titanium dioxide; anatase; rutile; reaction activity

(责任编辑: 许惠儿)

---

(上接第 129 页)

## Submerged Culture Optimization for Biomass and Triterpenoids Production by *Inonotus obliquus* Using Response Surface Methodology

XIANG Chao, XU Xiang-qun

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This thesis uses one-factor-one-time method and finds that glucose and mixed nitrogen sources are the best carbon and nitrogen sources. With the fractional factorial experiment design, it screens the significant effect of glucose, peptone, CaCl<sub>2</sub> and yeast powder on triterpenoids biosynthesis. Ultimately, the authors employ the response surface methodology to optimize the medium composition for biomass and triterpenoids production by *I. obliquus* in shake flask culture. The optimal medium composition is: glucose 58.9 g/L, peptone 2.9 g/L, CaCl<sub>2</sub> 0.5 g/L, yeast powder 1.2 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1.0 g/L and MgSO<sub>4</sub> 0.2 g/L. Under optimal conditions, the authors significantly enhance the triterpenoids production and the mycelial biomass from *I. obliquus* and the triterpenoids production reaches up to 57.1 mg/g, representing an increase of 36.6% and 57.3% compared with that using the basal medium (41.8 mg/g) and natural sclerotia (36.3 mg/g), respectively.

**Key words:** *Inonotus obliquus*; triterpenoids; response surface methodology; submerged fermentation

(责任编辑: 马春晓)