

钒含量和焙烧温度对 V_2O_5/TiO_2 催化剂物理和化学性质的影响

张新¹, 吴俊升², 魏丹³, 肖葵², 周建龙², 李晓刚²

1. 中华人民共和国环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082
2. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083
3. 中国科协学会服务中心, 北京 100081

摘要 V_2O_5/TiO_2 催化剂中活性组分状态对催化性能影响很大, 影响活性组分状态主要是活性组分含量以及在不同温度下的焙烧。本文通过溶胶-凝胶法制备 V_2O_5/TiO_2 催化剂, 运用 X 射线荧光光谱 (XRF)、X 射线衍射 (XRD)、氮吸附/脱附 (BET)、X 射线光电子谱 (XPS)、拉曼光谱 (Raman Spectroscopy) 和透射电镜 (TEM) 对所制备的催化剂进行了结构表征。XRD 和 TEM 表明定量掺杂活性组分可以提高催化剂的热稳定性, 且活性组分很均匀的分布在催化剂之中。BET、XPS 和 Raman 光谱表征表明, 催化剂结构、活性组分状态受活性组分含量和焙烧温度影响。活性组分含量和焙烧温度对催化剂的物理和化学性质有强烈影响, 主要表现在催化剂的热稳定性、相组成、活性组分分散性和状态, 并最终表现在用氨选择性催化还原氮氧化物反应的催化活性上。

关键词 V_2O_5/TiO_2 催化剂; 溶胶-凝胶法; 活性组分; 催化活性

中图分类号 TQ426

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.33.006

Effect of Vanadia Loadings and Calcination Temperature on Physical and Chemical Characteristics of V_2O_5/TiO_2 Catalyst

ZHANG Xin¹, WU Junsheng², WEI Dan³, XIAO Kui², ZHOU Jianlong², LI Xiaogang²

1. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100082, China
2. Advanced Materials and Technology Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
3. Service Center for Societies, China Association for Science and Technology, Beijing 100081, China

Abstract The catalytic activity of titania-supported vanadia catalysts was influenced by the state of the active components which were affected by the content of the active components and different calcination temperature. The catalysts were synthesized by sol-gel method and characterized by X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), X-ray Diffraction (XRD), BET, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman Spectra and Transmission Electron Microscopy (TEM). XRD and TEM indicated that quantitative doped active components enhanced thermal stability of the prepared samples and vanadia was well dispersed in the catalyst. BET, XPS and Raman spectroscopy revealed the structure of the catalyst and the state of active components was strongly dependent on vanadia loadings and calcination temperature. These findings were suggested that both vanadia loadings and calcination temperature affect physic and chemical characteristics, resulting in thermal stability and phase composition of the catalyst, higher dispersions and state of active components, ultimately show the catalytic activity of selective reduction reaction for removal of nitrogen oxide by ammonia.

Keywords V_2O_5/TiO_2 catalyst; sol-gel method; active component; catalytic activity

0 引言

V_2O_5/TiO_2 催化剂被广泛运用在催化领域, 包括挥发性有机化合物氧化降解^[1-3]、丙烷脱氢^[4,6]、邻二甲苯到邻苯二甲酸酐

部分氧化^[7-8]和氮氧化物选择性催化还原 (SCR)^[9-11]。在 SCR 反应中, V_2O_5/TiO_2 催化剂在 200—350℃ 范围具有很高的催化活性。商用 V_2O_5/TiO_2 催化剂一般是锐钛矿相 TiO_2 载体, V_2O_5 主

收稿日期: 2012-09-27; 修回日期: 2012-10-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2006AA05Z306)

作者简介: 张新, 工程师, 研究方向为催化材料、材料腐蚀与防护, 电子信箱: zhang_xina@163.com

活性组分, WO_3 等助催化剂和其他结构助剂等组成^[12-14]。

目前, 用氨选择性催化还原氮氧化物 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的相关研究主要集中在助催化剂的促进作用上, 如 WO_3 、 SO_4^{2-} 等、反应条件和催化活性等方面。Apostolescu 等^[15]、Zheng 等^[16] 和 Djerad 等^[17] 分别研究了助催化剂 WO_3 的作用, 结果表明 WO_3 能够提高催化剂的热稳定性和催化活性, 原因是 WO_3 阻碍活性组分 V_2O_5 的聚合, 为氨选择性催化还原氮氧化物的反应提供了更多的反应活性位。Baraket 等^[18] 和 Kobayashi 等^[19] 研究了 SO_4^{2-} 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的影响, 证明 SO_4^{2-} 能产生 Lewis 和 Brønsted 酸位, 两种酸位能提高催化剂表面活性组分 V_2O_5 的氧化还原性能, 他们制备的催化剂有高的 SCR 催化活性。其他的研究者主要考虑反应条件对催化活性的影响, 这些反应条件包括空速^[20]、氧浓度^[21]、 NH_3/NO_x 比和 NO_2 浓度等。Nicosia 等^[22] 证明了碱金属和碱土金属灰对 SCR 催化活性的影响。Kobayashi 等^[19] 考虑进气中 SO_2 的影响。另外, 研究者将其他金属氧化物作为催化助剂和结构助剂引入到 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂中。Marzia 等^[23] 将稀土氧化物 (RE 为 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er 和 Yb) 引入 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂, 稀土氧化物的加入能提高原催化剂的热稳定性, 抑制 TiO_2 载体由锐钛矿相向金红石相转变。

活性组分 VO_x 不同形态对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂催化性能的影响始终是研究的热点。由于活性组分 V_2O_5 含量不同, VO_x 主要以单体、聚合体和晶体形态分布在催化剂中, 钒和载体结合方式主要有 $\text{V}=\text{O}$ 、 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 和 $\text{V}-\text{O}-$ 载体。而在自然界 TiO_2 主要有板钛矿、锐钛矿和金红石 3 种相状态。通常, 锐钛矿相 TiO_2 用做 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的载体。混合相 (锐钛矿相和金红石相) 和单一金红石相对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的氨选择性催化还原氮氧化物很少报道, 同时, 活性组分含量在制备过程中对活性组分 VO_x 形态有影响多大, 活性组分含量通过何种方式影响催化活性的研究也未见报道。

本文运用溶胶-凝胶法制备了活性组分质量百分含量为 3% 和 10% 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂。研究了活性组分含量和催化剂焙烧温度对催化剂结构和活性的影响。

1 试验方法和流程

1.1 催化剂制备

试验中使用的所有化学试剂均为通过商用途径得到的保证级别的试剂, 并且没有进一步提纯。典型的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂制备过程为: 将 0.228g 十六烷基三甲基溴化铵 (CBAT) 和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 定量的草酸钒溶液加入 10mL $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸溶液中搅拌 20min, 然后加入 4.26g 钛酸四丁酯 (TBOT) 继续搅拌 10min; 之后停止搅拌静置分层, 通过分液漏斗取得下层溶液; 加入 0.45g 甲酰胺 (FA) 搅拌 5min。将所得的溶胶移至聚四氟密封盒内, 在 60°C 水浴中缓慢变成胶体后老化 72h; 老化完成后在 60°C 真空干燥炉中继续干燥 72h; 最后将干胶体在 450 、 550 和 650°C 下焙烧 2h, 随炉冷却至室温得到催化剂颗

粒, 焙烧炉升温速度 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 催化剂表征

催化剂化学成分用 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析, 测试在日本岛津公司 Lab Center XRF-1800 分析系统进行。

X 射线衍射在日本理学公司 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行。测试用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), $10^\circ-90^\circ$ 步进方式扫描, 步频 0.02s^{-1} 。锐钛矿相和金红石相的相对含量计算公式计算为^[24]

$$A(\%) = \frac{1}{1 + (1.4I(110)_R / I(101)_A)}$$

式中, $I(101)_R$ 和 $I(101)_A$ 分别为金红石相 (110)、锐钛矿相 (101) 晶面对应的衍射峰强度。晶粒尺寸由 Sherrer 公式计算。

氮吸附/脱附在美国康塔仪器公司的 Quantochrome Autosorb 1C 自动分析仪上进行。孔分布通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算。

X 射线光电子谱在美国热电科学仪器公司 EscaLab 250 光电子能谱仪测试, 测试用 Al 阳极 (Al $\text{K}\alpha=1486.6\text{eV}$) 作为激发源。测试室真空度为 10^{-9}mbar , $\text{C}1\text{s}$ 被用作内部校正的结合能。催化剂在焙烧后进行 XPS 测试。

拉曼光谱测试使用法国 JY 公司 HR 800 拉曼光谱分析仪。配置了 633nm 二极管激光发射器 (Ar 离子激光, 5mW), 室温下在放大 100 倍测试。

微观结构运用日本电子株式会社 Jeol JEM-2100 型透射电镜分析。

1.3 催化活性测试

催化活性在大气压力下固定床反应器上进行评价。典型的评价是, 0.9cm^3 (60—120 目) 催化剂装入直径 12mm 不锈钢管式反应器中。进气含有氨气 (NH_3 , 1000ppm)、氮氧化物 (NO , 1000ppm)、氧气 (O_2 , 5%), 其余为高纯氮气。通过质量流量计控制其进行反应室的速度为 $750\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 空速 (GHSV) 为 50000h^{-1} 。实验温度通过固定床反应器顶部和底部两个 K 型热电偶控制。气体浓度通过德国德图公司 Testo 350XI 型多功能烟气分析仪进行测试。每次气体浓度测试在反应系统达到测试温度并稳定 30min 后进行。

2 结果

2.1 催化剂结构性质

表 1 给出催化剂的相组成、比表面积、孔体积 V_p 、孔直径 D_p 和晶粒度 D_c 。在 650°C 焙烧后, 制备的催化剂为单一的金红石相。在本文的合成路线中, 450°C 焙烧后掺杂和未掺杂的催化剂都为锐钛矿相和金红石相的混合相。随着掺杂钒含量的增加, 由 0—10% (质量分数), 锐钛矿相比例增加, 同时平均晶粒尺寸略微减小。掺杂钒提高了催化剂的热稳定性, 阻止晶粒长大和相转变。但是, 由于掺杂钒含量的增加, 抑制相转变能力变弱。随着焙烧温度的升高, 催化剂比表面积急剧下降, 由高于 $80\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降到约 $20\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔体积也减少。

表 1 催化剂特性

Table 1 Morphological properties

催化剂	焙烧温度/°C	相组成	S_{BET} /($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p /nm	D_c /nm
TiO ₂	450	52%A+48%R	81.75	0.21	10.34	27.7
	550	12%A+88%R	21.35	0.08	14.36	30.2
	650	R	19.11	0.06	12.21	35.5
V3Ti	450	82%A+18%R	90.09	0.17	7.66	24.3
	550	50%A+50%R	29.80	0.11	13.25	31.2
	650	R	16.35	0.08	18.73	37.1
V10Ti	450	93%A+7%R	100.80	0.23	9.15	22.6
	550	16%A+84%R	21.59	0.23	9.46	33.7
	650	R	13.18	0.03	9.36	44.5

注:A为锐钛矿相,R为金红石相, V_p 为孔体积, D_p 为孔直径, D_c 为平均晶粒尺寸。

Notes: A, anatase; R, rutile; V_p , pore volume; D_p , pore diameter; D_c , mean grain size.

图 1 为制备催化剂 XRD 图谱。根据 JCPDS 卡片,所有图谱只有明显的 TiO₂ 特征衍射峰。钒的特征衍射峰没有在图 1 (b)和图 1(c)中出现。根据以往研究表明^[17],钒含量超过 8% (质量百分含量) 在 600°C焙烧后制备的催化剂可以用 XRD 探测,尽管钒的特征衍射峰很弱。超过 600°C焙烧,晶体 V₂O₅ 变少,大多数与载体 TiO₂ 形成 V_xTi_{1-x}O₂(金红石相)^[29]。但是 V_xTi_{1-x}O₂ 未在 V10Ti 的试样探测到,此试样含钒 10%(质量百分含量)。用本文路线制备,活性组分很均匀地分散在催化剂中,也可能进入 TiO₂ 的骨架。

图 2 为 V3Ti 和 V10Ti 试样的 V2p3/2 XPS 图谱。图 2 可以明显看出,V2p3/2 XPS 特征峰出现在结合能 515—518eV 之间,并且由于不同的焙烧温度结合能产生位移。利用专业软件对 XPS 结合能进行分峰拟合,515.8eV 的 V2p3/2 轨道自旋电子信号主要是由催化剂表面的+3 价钒激发^[26],516.3eV 信号是+4 价钒^[27],而 516.6^[27],516.9^[28]和 517.1eV^[29]则都归功于+5 价钒。

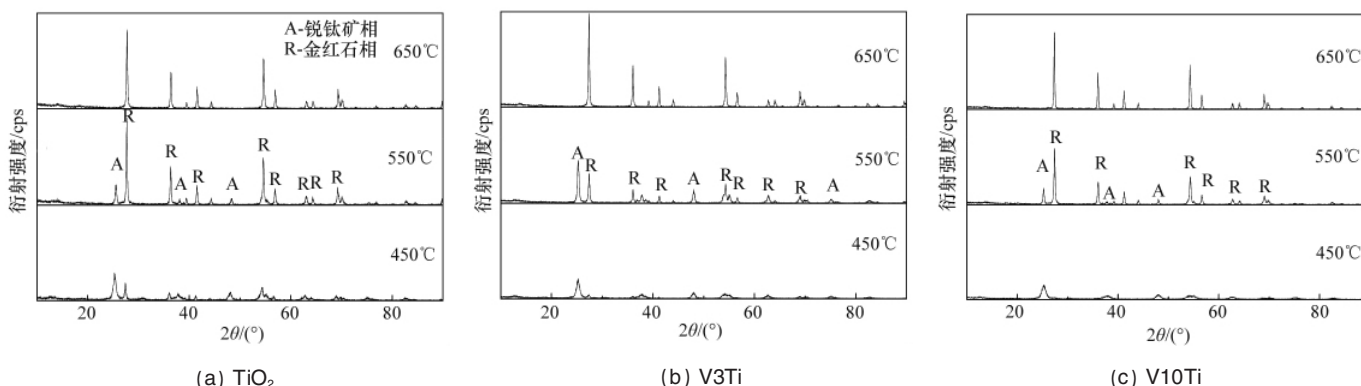


图 1 试样的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the samples

V3Ti 和 V10Ti 催化剂的 XPS 图谱见图 2。由图 2(a)可以看出,V3Ti 试样表面的活性组分由+4 价和+5 价钒形式存在,图 2(b)则证明 V10Ti 试样表面的活性组分由+3 价、+4 价或者+5 价钒形式存在。

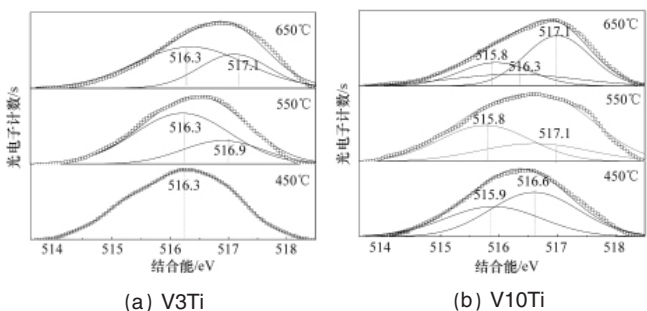


图 2 催化剂 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of the catalysts

活性组分不同价态钒形式的比例见表 2。可以看出,随着焙烧温度由 450°C提高至 650°C,低钒含量的催化剂 V3Ti

主要为+4 价形式钒,但比例由 100%降至 65%;+5 价形式钒由 0%增至 35%。而高钒含量的催化剂 V10Ti 明显不同于 V3Ti,催化剂 V10Ti 在 450°C焙烧时主要是+4 价形式钒;550°C时+3 价形式钒出现并约占 40%;650°C时催化剂 V10Ti 表面活性组分由+3,+4 和+5 价 3 种价态的钒氧化物组成。以往研究中,V₂O₅/TiO₂ 催化剂中的活性组分钒的状态一直是研究重点。一些研究认为,单层和聚合物 VO_x 主要是+5 价钒^[30-31],也有一些研究认为由于催化剂中钒氧化物和二氧化钛之间强烈的相互影响使在空气中焙烧的催化剂中活性组分钒的价态由+5 价转变成+4 价^[32-33]。Grzybowska-Świerkosz^[34]证明了 VO_x/TiO₂ 催化剂在空气中焙烧时+3 价钒存在,而 Rusiecka^[35]利用电磁顺磁共振技术(EPR)发现了高钒含量 VO_x/TiO₂ 催化剂中+4 价钒存在。

图 3 为 V3Ti 和 V10Ti 催化剂拉曼光谱。通常认为,1030cm⁻¹ 峰是由单层分布 V=O 的 VO_x 形态^[36-38],920—940cm⁻¹ 峰是聚合态 V—O—V 的 VO_x 形态^[7,39-41],1000cm⁻¹ 峰则是晶体 VO_x 形态^[42-43]。1030cm⁻¹ 和 920cm⁻¹ 峰不能计算出单层和聚合

表 2 不同温度焙烧后催化剂中钒价态比例
Table 2 Proportion of vanadium valence state at different calcination temperatures

催化剂	焙烧温度/℃	+3 价比例	+4 价比例	+5 价比例
		/%	/%	/%
V3Ti	450	—	100	—
	550	—	68	32
	650	—	65	35
V10Ti	450	43	—	57
	550	40	—	60
	650	26	22	52

体钒的比例,因为峰强度变化由于受到 V—Ti 强烈的电子云作用产生位移。

图 3(a)可以看出,在 1019cm^{-1} 和 924cm^{-1} 有较明显的峰,证明催化剂 V3Ti 中的活性组分以单层 $\text{V}=\text{O}$ 的 VO_x 形态和聚合态 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的 VO_x 形态存在。活性组分通过溶胶-凝胶法制备的催化剂中很均匀的分散在载体中,并且钒原子可能进入 TiO_2 载体的骨架,XRD 无法测到活性组分钒存在就可以说明这个问题。拉曼光谱特征峰中心由于 V—Ti 原子间电子云作用而产生位移。较宽的 1019cm^{-1} 的峰证明试样表面有单层分布 $\text{V}=\text{O}$ 的 VO_x 形态的活性组分。随着焙烧温度的升高, 1019cm^{-1} 特征峰向 1030cm^{-1} 移动,而 924cm^{-1} 特征峰向 900cm^{-1} 移动并且拓宽。图 3(b)中,在 1029cm^{-1} 和 917cm^{-1} 有明显的特征峰,说明在催化剂 V10Ti 中的活性组分以单层 $\text{V}=\text{O}$ 的 VO_x 形态和聚合态 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的 VO_x 形态存在。催化剂 V10Ti 在 450°C 和 550°C 焙烧后, 1029cm^{-1} 没明显变化说明提高焙烧温度到 550°C 时单层 $\text{V}=\text{O}$ 的 VO_x 形态依旧存在。 550°C 焙烧后, 917cm^{-1} 的特征峰拓得更宽; 650°C 后,此处特征

峰消失,表明聚合态 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的 VO_x 形态已经不存在,但晶体 VO_x 形态特征峰没有出现。

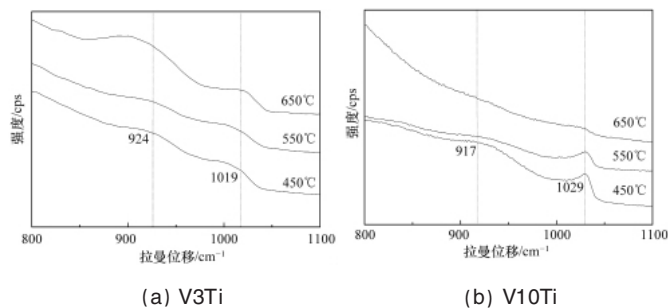


图 3 催化剂拉曼图谱
Fig. 3 Raman spectra of the catalysts

比较图 3 中 VO_x 形态明显受催化剂钒的含量与焙烧温度影响。在低钒含量催化剂(V3Ti),随着焙烧温度的升高,单层 $\text{V}=\text{O}$ 的 VO_x 形态活性组分依旧存在,同时 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的 VO_x 形态的活性组分减少。在高钒含量的催化剂(V10Ti)也存在同样的趋势,然而 650°C ,单层和聚合态的活性组分特征峰消失晶体态的活性组分的特征峰并未出现。低钒含量催化剂中, $\text{V}=\text{O}$ 和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 特征峰比高含量更强烈漂移。

图 4 是催化剂 V3Ti 和 V10Ti 在不同温度焙烧时微观形貌。 450°C 焙烧时,V3Ti 和 V10Ti 的平均晶粒尺寸分别约为 20nm 和 10nm ,颗粒较均匀(图 4(a)和图 4(c))。由于焙烧造成了颗粒积聚。 650°C 焙烧后,催化剂的晶粒急剧长大,V3Ti 和 V10Ti 的平均晶粒尺寸分别约为 100 和 200nm (图 4(b)和图 4(d)),且颗粒大小不均。钒含量与焙烧温度严重影响催化剂的颗粒尺寸。在较低焙烧温度下,高的钒含量阻止催化剂颗粒长大,而较高的温度下的焙烧促进颗粒长大。

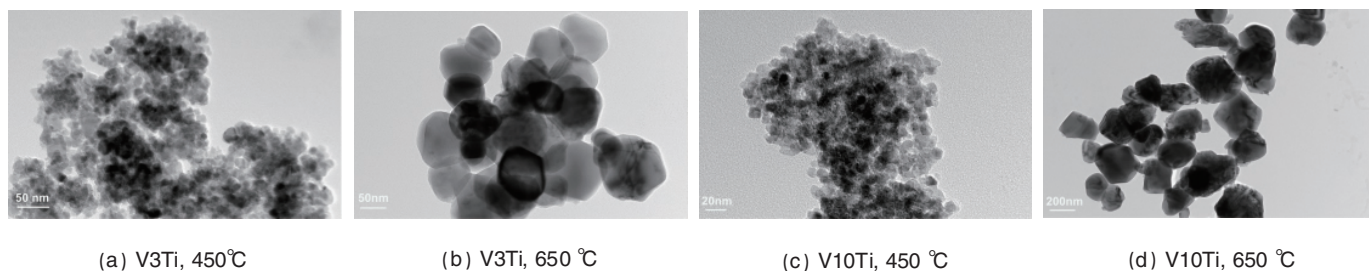


图 4 催化剂 TEM 形貌
Fig. 4 TEM images of the catalysts

2.2 催化活性

图 5 给出了催化剂 V3Ti 和 V10Ti 的催化活性。图 5(a)所示,随着测试温度的提高,V3Ti 催化活性提高,即 NO 转化率提高。主要不同在于高催化活性起点和高 NO 转化率下降点,同时高催化活性窗口不同。催化活性窗口最大的是 550°C 焙烧后的 V3Ti,NO 转化率大于 95%的催化活性温度

范围为 $240-420^\circ\text{C}$ 。V10Ti 的催化活性与 V3Ti 明显不同。图 5(b)所示, 450°C 焙烧后,NO 转化率大于 95%的催化活性温度范围为 $240-450^\circ\text{C}$, 550°C 焙烧,为 $270-330^\circ\text{C}$ 且 NO 的转化率略微降低。而 650°C 焙烧后,在 $120-450^\circ\text{C}$ 测试温度范围 NO 转化率急剧下降, 330°C 时 NO 转化率最高,约为 40%。

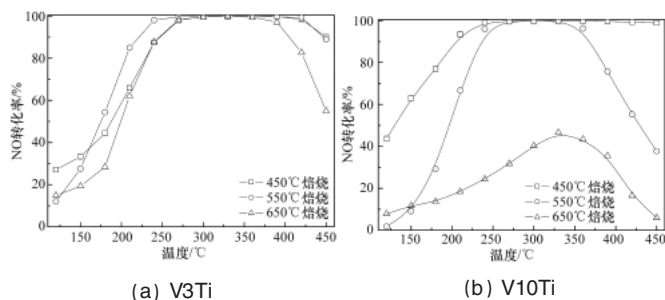


图 5 SCR 反应中 NO 转化率

Fig. 5 NO conversion for the SCR reaction under the conditions of NO 1000ppm, NH₃ 1000ppm, O₂ 5%, balance N₂, GHSV=50000h⁻¹ and total flow rate 750cm³·min⁻¹

3 讨论

通过溶胶-凝胶法在硝酸溶液中容易合成混相和单一金红石相的 TiO₂, 图 1 和表 1 给出了证明。在相同的合成路线下, V₂O₅ 掺杂到载体 TiO₂ 中能够提高催化剂的热稳定性, 并阻止在焙烧过程中载体 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相转变。3% 钒含量的催化剂具有较好的相转变抑制能力。450℃焙烧后, 合成的催化剂都是由锐钛矿相和金红石相的混合相组成。钒含量增加, 催化剂的比表面积和孔体积减少、平均晶粒尺寸增加。其中主要原因是在高的焙烧温度下, 晶粒长大致使一些孔道崩塌。活性组分在本文的所有焙烧温度下很均匀地分布在催化剂中。

不同焙烧温度下, 催化剂 V3Ti 和 V10Ti 中 VO_x 主要以单层 V=O 和聚合物 V—O—V 形式存在, 在 650℃焙烧时, 催化剂 V10Ti 未发现晶态 VO_x。图 2 和图 3 中, 拉曼光谱特征峰漂移是由于溶胶-凝胶法合成的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂中活性组分 VO_x 均匀分布并且形成了强的 V—Ti 电子云作用^[4]。催化剂表面存在不同价态钒的活性组分(+3、+4 和 +5 价)。V3Ti 由于焙烧温度的升高, 活性组分由 +4 价钒转变成 +4 价和 +5 价钒, 而 V10Ti 由 +3 价和 +4 价钒转变成 +3 价、+4 价和 +5 价钒。

催化剂 V3Ti 和 V10Ti 在 450℃焙烧后, 在用氨选择性还原氮氧化物的反应中展示了很高的催化活性。提高催化剂焙烧温度, 两系列的催化剂催化活性明显不同。催化剂 V10Ti 的催化活性窗口和 NO 转化率比催化剂 V3Ti 受焙烧温度影响明显。其主要原因是活性组分 VO_x 结构和状态。虽然通过本文合成途径在不同温度下焙烧获得的催化剂活性组分 VO_x 很均匀地分布催化剂表面, XRD 没有明显的活性组分 VO_x 的特征衍射峰(图 1)给出证明。在 10% 含量下, 只有高分散性情况下, 才无法通过 XRD 探测该物质的存在。XPS 和拉曼光谱表明, VO_x 结构与状态不一样(图 2 和图 3)。催化活性表明, 单层 V=O 和聚合体的 V—O—V 形式活性组分 VO_x 更利于催化反应。低钒含量的催化剂 V3Ti, 相组成对催化活性影响较小。高钒含量时, 由于钒含量高焙烧后活性组分可能形成弥散分布的晶体, 不利于催化反应。

4 结论

通过溶胶-凝胶法合成钒掺杂型 V₂O₅/TiO₂ 催化剂提高抑制由锐钛矿相向金红石相转变能力。催化剂的特性和活性组分 VO_x 状态明显受焙烧温度和钒含量影响。无法通过 XRD 探测到活性组分的存在, 由于强烈 V—Ti 电子云的作用, 拉曼光谱的特征峰明显产生漂移。

VO_x 的状态强烈影响 V₂O₅/TiO₂ 的催化活性, 高钒含量的催化剂的催化活性比低含量的受焙烧温度的影响更为强烈, 其主要表现在高催化活性温度窗口范围和 NO 转变率上。载体 TiO₂ 的相组成对催化活性影响较小。对于高钒含量的催化剂在合适的温度下焙烧同样可以获得较好的催化活性。

参考文献 (References)

- [1] Larrubia M A, Busca G. An FT-IR study of the conversion of 2-chloropropane, o-dichlorobenzene and dibenzofuran on V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(4): 343-352.
- [2] Albonetti S, Blasioli S, Bruno A, et al. Effect of silica on the catalytic destruction of chlorinated organics over V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64(1-2): 1-8.
- [3] Choi J, Shin C B, Park T, et al. Characteristics of vanadia-titania aerogel catalysts for oxidative destruction of 1, 2-dichlorobenzene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 311(1): 105-111.
- [4] Khodakov A, Olthof B, Belland A, et al. Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: Support effects on oxidative dehydrogenation reactions [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 181(2): 205-216.
- [5] Klisińska A, Samson K, Gressel I, et al. Effect of additives on properties of V₂O₅/SiO₂ and V₂O₅/MgO catalysts: I. Oxidative dehydrogenation of propane and ethane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 309(1-2): 10-16.
- [6] Rao V, Vico-Ruiz E, Bañares M A, et al. Obtaining the best composition of supported V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for propane ODH reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(2): 324-333.
- [7] Schimmoeller B, Schulz H, Ritter A, et al. Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behavior in the partial oxidation of o-xylene [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 256(1): 74-84.
- [8] Grzybowska -Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157(1-2): 263-310.
- [9] Boudali L, Ghorbel A, Grange P, et al. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ supported sulfated titanium-pillared clay catalysts: Influence of V₂O₅ content [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 59(1-2): 105-111.
- [10] Giakoumelou I, Fountzoula C, Kordulis C, et al. Molecular structure and catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the SCR of NO by NH₃: In situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂ [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 239(1): 1-12.
- [11] Martín J, Yates M, Ávila P, et al. Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1-4): 330-334.
- [12] Vargas M, Casanova M, Trovarelli A, et al. An IR study of thermally stable V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts modified with silica and rare-

- earths (Ce, Tb, Er)[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3-4): 303-311.
- [13] Kröcher O, Elsener M. Chemical deactivation of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution: I. Catalytic studies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3-4): 215-227.
- [14] Kompio P, Brückner A, Hipler F, *et al.* A new view on the relations between tungsten and vanadium in $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 286(1): 237-247.
- [15] Apostolescu N, Geiger B, Hizbullah K, *et al.* Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(1-2): 104-114.
- [16] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60(3-4): 253-264.
- [17] Djerad S, Tifouti L, Crocoll M, *et al.* Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characteristics of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 208(1-2): 257-265.
- [18] Baraket L, Ghorbel A, Grange A. Selective catalytic reduction of NO by ammonia on $V_2O_5-SO_3^-/TiO_2$ catalysts prepared by the sol-gel method [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(1-2): 37-43.
- [19] Kobayashi M, Hagi M. $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2-SO_4^{2-}$ catalysts: Influence of active components and supports on activities in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 and in the oxidation of SO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1-2): 104-113.
- [20] Kelly J, Stanculescu M, Charland J. Evaluation of amines for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x from diesel engine exhaust[J]. *Fuel*, 2006, 85(12-13): 1772-1780.
- [21] Koebel M, Madia G, Raimondi F, *et al.* Enhanced reoxidation of vanadia by NO_2 in the fast SCR reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 209(1): 159-165.
- [22] Nicosia K, Czekaj I, Kröcher O. Chemical deactivation of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution: Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3-4): 228-236.
- [23] Casanova M, Rocchini E, Trovarelli A, *et al.* High-temperature stability of $V_2O_5/TiO_2-WO_3-SiO_2$ SCR catalysts modified with rare-earth[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408(9): 1108-1112.
- [24] Spurr R A, Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer[J]. *Analytical Chemistry*, 1957(5), 29:760-762.
- [25] Bañares M, Alemany L, Jiménez M, *et al.* The role of vanadium oxide on the titania transformation under thermal treatments and surface vanadium states[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 124(1): 69-76.
- [26] Horvath B, Strutz J, Geyer-Lippmann J, *et al.* Preparation, properties, and ESCA characterization of vanadium surface compounds on silicagel: I [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1981, 483(12): 181-192.
- [27] Kasperkiewicz J, Kovacich J A, Lichtman D. XPS studies of vanadium and vanadium oxides [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1983, 32(2): 123-132.
- [28] Sawatzky G A, Post D. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides [J]. *Physical Review B*, 1979, 20(4): 1546-1555.
- [29] Takagi-Kawai M, Soma M, Onishi T, *et al.* The adsorption and the reaction of NH_3 and NO_x on supported V_2O_5 catalysts: Effect of supporting materials [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1980, 58(20): 2132-2137.
- [30] Bond G, Tahir S. Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 71(1): 1-31.
- [31] Nobbenhuis M, Hug P, Mallat T, *et al.* Promoted vanadia/titania catalysts for *o*-xylene oxidation: influence of acid-base and redox properties[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1994, 108(2): 241-260.
- [32] Centi G, Giamello E, Pinelli D, *et al.* Surface structure and reactivity of V-Ti-O catalysts prepared by solid-state reaction: I. Formation of a VIV interacting layer[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 130(1): 220-237.
- [33] Busca G, Marchetti L, Centi G, *et al.* Surface characterization of a grafted vanadium-titanium dioxide catalyst [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1985, 81(4): 1003-1014.
- [34] Grzybowska-Świerkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of *o*-xylene and other hydrocarbons [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157(1-2): 263-310.
- [35] Rusiecka M, Grzybowska B, Gasior M. *o*-xylene oxidation on $V_2O_5-TiO_2$ oxide system: II. ESR studies of the catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1984, 10(2): 101-110.
- [36] Choo S T, Lee Y G, Nam I, *et al.* Characteristics of V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 200(1-2): 177-188.
- [37] Giakoumelou I, Fountzoula C, Kordulis C, *et al.* NO reduction with NH_3 over chromia-vanadia catalysts supported on TiO_2 : An in situ Raman spectroscopic study[J]. *Catalysis Today*, 2000, 73(3-4): 255-262.
- [38] Bulushev D, Kiwi-Minsker L, Rainone F, *et al.* Characterization of surface vanadia forms on V/Ti-oxide catalyst via temperature-programmed reduction in hydrogen and spectroscopic methods [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 205(1): 115-122.
- [39] Went G T, Oyama S T, Bell A T. Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(10): 4240-4246.
- [40] Magg N, Immaraporn B, Giorgi J B, *et al.* Vibrational spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 226(1): 88-100.
- [41] Wu Z, Stair P C, Rugmini S, *et al.* Raman spectroscopic study of V/ θ - Al_2O_3 catalysts: Quantification of surface vanadia species and their structure reduced by hydrogen [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(44): 16460-16469.
- [42] Choo S T, Yim S T, Nam I, *et al.* Effect of promoters including WO_3 and BaO on the activity and durability of V_2O_5 /sulfated TiO_2 catalyst for NO reduction by NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44(3): 237-252.
- [43] Klisińska A, Loidant S, Grzybowska B, *et al.* Effect of additives on properties of V_2O_5/SiO_2 and V_2O_5/MgO catalysts: II. Structure and physicochemical properties of the catalysts and their correlations with oxidative dehydrogenation of propane and ethane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 309(1): 17-27.
- [44] Schneider M, Maciejewski M, Tschudin S, *et al.* vanadia-titania aerogels: i. preparation, morphological properties, and activity for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 149(2): 326-343.

(责任编辑 朱宇)