



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2404692

引用格式:高宇,李坤.面向氨燃料发动机废气 $N_2O$ 去除的 $Cu/TiO_2$ 催化剂的性能及催化机理[J].科学技术与工程,2025,25(13):5681-5688.

Gao Yu, Li Kun. Performance and catalytic mechanism of  $Cu/TiO_2$  catalyst for removal of  $N_2O$  from exhaust gas of  $NH_3$ -fuel engines[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(13): 5681-5688.

环境科学、安全科学

## 面向氨燃料发动机废气 $N_2O$ 去除的 $Cu/TiO_2$ 催化剂的性能及催化机理

高宇,李坤\*

(交通运输部水运科学研究院,北京100088)

**摘要** 推动绿氨燃料上船应用已被普遍认为是实现全球航运业绿色低碳转型可行途径。然而,船用氨燃料发动机存在的 $N_2O$ 排放问题已成为阻碍氨动力船舶发展的关键技术瓶颈之一。针对这一问题,采用浸渍法制备出一系列以 $TiO_2$ 为载体的过渡金属氧化物催化剂,考察了过渡金属元素类型对催化剂 $N_2O$ 去除性能的影响,并研究获得了性能优化的 $Cu_x/TiO_2$ 催化剂。结果表明,与 $Fe_5/TiO_2$ 、 $Mn_5/TiO_2$ 、 $Co_5/TiO_2$ 、 $Ni_5/TiO_2$ 催化剂相比, $Cu_5/TiO_2$ 催化剂显示出优异的催化活性,其 $N_2O$ 转化率可在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 达到100%。除此之外, $Cu_5/TiO_2$ 催化剂还具有良好的抗水性能。5%是最佳的铜负载量。采用X射线衍射、 $N_2$ 吸附脱附、 $H_2$ 程序升温还原、 $O_2$ 程序升温脱附、原位漫反射傅里叶变换红外光谱等表征手段对性能较优的 $Cu_5/TiO_2$ 催化剂的物化性质和表面反应中间体进行了表征,从多角度深入讨论了相关催化反应机理。结果显示,与其他 $Cu_x/TiO_2$ 催化剂相比, $Cu_5/TiO_2$ 催化剂具有较高的活性物种分散度、比表面积、氧空位含量以及较强的氧化还原性能,有利于其展现出较优的催化活性。 $Cu_5/TiO_2$ 催化剂表面的主要活性物种为 $Cu^{2+}$ 和 $Cu^+$ , $N_2O$ 的吸附和解离是催化反应的关键步骤。

**关键词** 氨燃料发动机;废气处理; $Cu/TiO_2$ 催化剂; $N_2O$ 催化分解

中图分类号 X511; 文献标志码 A

### Performance and Catalytic Mechanism of $Cu/TiO_2$ Catalyst for Removal of $N_2O$ from Exhaust Gas of $NH_3$ -fuel Engines

GAO Yu, LI Kun\*

(China Waterborne Transport Research Institute, Beijing 100088, China)

[**Abstract**] The application of green  $NH_3$ -fuel on board has been widely regarded as a feasible way to realize the green and low-carbon transformation of the global shipping industry. However, the  $N_2O$  emission problem of marine  $NH_3$ -fuel engines has become one of the key technical bottlenecks hindering the development of ammonia-powered ships. To solve this problem, a series of  $TiO_2$ -supported transition metal oxide catalysts were prepared by impregnation method. The effect of transition metal element types on the  $N_2O$  removal performance of the catalysts was investigated, and the  $N_2O$  removal performance of  $Cu_x/TiO_2$  catalysts was optimized. The results show that compared with  $Fe_5/TiO_2$ ,  $Mn_5/TiO_2$ ,  $Co_5/TiO_2$  and  $Ni_5/TiO_2$  catalysts,  $Cu_5/TiO_2$  catalyst shows excellent catalytic activity, the  $N_2O$  conversion efficiency can reach 100% at  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . In addition,  $Cu_5/TiO_2$  catalyst also has good water resistance. The experimental results show that 5% is the best Cu loading amount. X-ray diffraction,  $N_2$  adsorption-desorption,  $H_2$  temperature programmed reduction,  $O_2$  temperature programmed desorption, and *in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy were used to characterize the physicochemical properties and surface reaction intermediates of  $Cu_5/TiO_2$  catalyst, and the relevant catalytic reaction mechanisms were discussed in depth from multiple perspectives. The characterization results show that compared with other  $Cu_x/TiO_2$  catalysts,  $Cu_5/TiO_2$  catalyst has higher dispersion of active species, specific surface area, oxygen vacancy content and stronger redox performance, which is conducive to its better catalytic activity. The main active species on the surface of  $Cu_5/TiO_2$  catalyst are  $Cu^{2+}$  and  $Cu^+$  species, and the adsorption and deionization of  $N_2O$  is a key step in the catalytic reaction.

收稿日期:2024-06-23 修订日期:2025-02-06

基金项目:国家重点研发计划(2021YFB2601601);交通运输部水运科学研究院基本科研业务费项目(72404)

第一作者:高宇(1993—),男,汉族,内蒙古鄂尔多斯人,博士,助理研究员。研究方向:新能源清洁能源船舶。E-mail:gaoyu@wti.ac.cn。

\*通信作者:李坤(1987—),男,汉族,河南商丘人,硕士,副研究员。研究方向:新能源清洁能源船舶。E-mail:likun@wti.ac.cn。

[Keywords]  $\text{NH}_3$ -fuel engine; exhaust gas treatment; Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst; catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O

目前,全球绝大多数远洋商船仍采用柴油机作为动力来源,然而燃用传统化石燃料,导致向大气中排放了大量二氧化碳<sup>[1]</sup>。为加快减少航运业温室气体排放量,国际海事组织(International Maritime Organization, IMO)于2023年7月修订了船舶温室气体减排战略,明确在2050年前后实现航运业温室气体净零排放的总体目标,并提出了分阶段目标和措施。自2024年1月起,欧盟将航运业纳入碳排放交易体系(European Union Emission Trading Scheme, EU ETS),对船舶温室气体排放征收高额费用。与此同时,全球主要航运大国也在积极酝酿推出温室气体减排战略和政策。在国际社会合力推动下,全球航运业正处于加快实现绿色低碳转型的关键时期。

全球航运业普遍认为,推动远洋商船采用碳中和或零碳替代燃料是减少航运业温室气体排放量的根本途径<sup>[2]</sup>。通过可再生能源生产的绿氨燃料,具有不含碳、较易储存运输的特点,已被认为是颇具应用前景的船用替代燃料之一<sup>[3]</sup>。因此,世界主要的船用发动机制造商,如德国MAN公司和芬兰瓦锡兰公司,均已研发成功船用氨燃料发动机,并获得了大量订单。然而,在正常工况下,船用氨燃料发动机的废气中存在较多的未燃NH<sub>3</sub>和由NH<sub>3</sub>燃烧产生的NO<sub>x</sub>(NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O)等污染物,其浓度很高,如不加处理直接排放,将对人类健康和生态环境造成严重危害<sup>[4-11]</sup>。

船用氨燃料发动机废气中的NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>可采用选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)技术去除,该技术已十分成熟,已在全球各类商船中应用数十年,可以直接用于氨动力船舶。但是,N<sub>2</sub>O通常很难通过SCR反应去除。N<sub>2</sub>O是一种典型的温室气体,其造成温室效应的能力比CO<sub>2</sub>强数百倍,IMO和欧盟相关法规已将其列入限排清单。因此,亟须研发一种船用氨燃料发动机废气N<sub>2</sub>O处理技术,以满足未来氨动力船舶的使用需求。

主流的热废气N<sub>2</sub>O去除方法包括高温分解法、选择性非催化还原法(selective non-catalytic reduction, SNCR)、催化分解法等<sup>[12]</sup>。其中,高温分解法和非选择性催化还原法的操作温度较高(通常可达800~1 000℃),而船用氨燃料发动机废气温度相对较低。采用这两种方法去除N<sub>2</sub>O,需要对废气进行二次加热,并消耗大量能量。催化分解法是在催化剂作用下,将N<sub>2</sub>O直接分解为N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>,其产物无

污染,操作温度较低(通常为300~500℃),更适合船舶应用。

催化分解法的核心在于催化剂。N<sub>2</sub>O催化分解催化剂主要包括过渡金属氧化物催化剂和贵金属催化剂。其中,过渡金属氧化物催化剂具有成本低、热稳定性好、N<sub>2</sub>O催化分解活性高的优点,显示出较好的应用前景,正受到研究者的广泛关注<sup>[13]</sup>。研究表明,Cu、Fe、Mn、Co、Ni等过渡金属元素的氧化物对N<sub>2</sub>O具有较高的催化分解活性<sup>[13]</sup>。其中,Cu氧化物具有丰富的表面氧空位和氧迁移能力,因而在较宽的温度范围内显示出较好的催化活性<sup>[14]</sup>。此外,Cu氧化物催化剂还具有环境友好、价格低廉的优点,已成为N<sub>2</sub>O催化分解催化剂的研究热点<sup>[15]</sup>。

Choi等<sup>[15]</sup>将Cu氧化物活性组分负载于CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体表面,研究了不同Ce/Y物质的量比对催化剂性能的影响。结果表明,Cu/Ce<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>催化剂具有相对较高的活性,Ce/Y物质的量比对催化剂表面氧空位数量有明显影响。司庆宇等<sup>[16]</sup>采用离子交换法,将Cu物种负载于SSZ-13分子筛表面,从而合成出Cu-SSZ-13催化剂,并研究了该催化剂的N<sub>2</sub>O催化分解机理。结果表明,Cu-SSZ-13催化剂表面存在的大量独立Cu<sup>2+</sup>位点是参与催化反应的主要活性中心。Gao等<sup>[17]</sup>通过密度泛函理论研究发现,当N<sub>2</sub>O分子中的N原子与Cu活性位点相结合时,发生N<sub>2</sub>O分解反应的能垒相对较低,有利于提高N<sub>2</sub>O分解反应速率。丁林等<sup>[18]</sup>合成出铜钴复合氧化物(Co、Cu质量比为0.6)催化剂,发现引入稀土金属Ce对钴铜催化剂活性有明显的促进作用。催化剂表征结果显示,Ce的引入提高了Cu和Co位点间的电子传输能力,从而提高了N<sub>2</sub>O的催化分解速率。

总体而言,目前关于Cu氧化物催化剂的研究主要集中在催化剂载体的筛选和优化方面,这是因为Cu活性位点在催化剂表面的分散状态,以及N<sub>2</sub>O在催化剂表面的吸附活化效果均与载体材料的物化性质密切相关。TiO<sub>2</sub>是一种常见的催化剂载体,具有较高的比表面积、丰富的表面缺陷和良好的热稳定性<sup>[19]</sup>,已在船用和陆用SCR催化剂中应用多年,其性能已得到普遍认可。以往的研究表明,Cu氧化物活性组分可在TiO<sub>2</sub>载体表面充分分散并具备较为活跃的化学状态,有利于产生较高的催化活性<sup>[20]</sup>。因此,将Cu氧化物与TiO<sub>2</sub>载体结合可能是探索开发船用N<sub>2</sub>O分解催化剂的绝佳思路,但类似

研究仍然很少。

采用浸渍法合成出一系列过渡金属氧化物/TiO<sub>2</sub>催化剂,对比不同催化剂的 N<sub>2</sub>O 催化分解性能。在此基础上,选取 Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂为重点研究对象,研究不同 Cu 负载量对 Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 N<sub>2</sub>O 催化分解性能的影响。采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、N<sub>2</sub> 吸附脱附、H<sub>2</sub> 程序升温还原(H<sub>2</sub> temperature programmed reduction, H<sub>2</sub>-TPR)、O<sub>2</sub> 程序升温脱附(O<sub>2</sub> temperature programmed desorption, O<sub>2</sub>-TPD)、原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in-situ* diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, *in-situ* DRIFTS)等表征手段对催化剂进行表征,并根据表征结果分析探讨相关催化反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用浸渍法制备 Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、Co<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、Ni<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、Mn<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,过渡金属元素与 TiO<sub>2</sub> 载体质量比为 0.05,即负载量为 5%。首先,称取 5 份 TiO<sub>2</sub> 粉末(德固赛, P25),每份质量为 2 g,分别加入 5 份 50 mL 去离子水中,在室温下搅拌 5 min。其次,分别称取一定量的分析纯过渡金属前驱体[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入上述溶液中,在室温下搅拌 10 min,得到混合浆液。然后,将各份混合浆液置于鼓风干燥箱中,在 80 °C 空气氛围中干燥 6 h。接着,将干燥后得到的固体置于马弗炉中,在 500 °C 空气氛围中焙烧 3 h,即得到催化剂固体。最后,将催化剂固体压片、研磨、过筛,制成 40~60 目的颗粒用于活性评价实验。

此外,采用相同方法制备了 Cu 负载量(质量分数)为 1.25%、2.5%、5%、10%、20% 的 Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂,分别记为 Cu<sub>1.25</sub>/TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2.5</sub>/TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>10</sub>/TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>20</sub>/TiO<sub>2</sub>,以研究不同 Cu 负载量对催化性能的影响。

### 1.2 催化剂表征

采用荷兰 PANalytical B. V. 公司生产的 X'Pert3 Powder 型 X 射线衍射分析仪对催化剂进行 XRD 表征。管内电流 40 mA,电压 40 kV,辐射源为 K<sub>α</sub>,靶材为 Cu,扫描范围 2θ = 10°~80°,扫描速率为 10 (°)/min,步长 0.02°。

采用全自动物理吸附仪(QUDRASORB SI,美国 Quantachrome)对催化剂的比表面积和孔隙状况进行表征。测试温度为液氮温度(-196 °C),采用 Brunauer-Emmet-Teller(BET)方程计算催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线的比表面积。采用 Barrett-Joyner-

Halenda(BJH)模型,通过 N<sub>2</sub> 解吸等温线计算平均孔径、孔体积和孔径分布。

采用全自动化学吸附分析仪(ChemStar,美国 Quantachrome)进行 H<sub>2</sub>-TPR、O<sub>2</sub>-TPD 测试。每次测试实验前,先将催化剂样品在 300 °C 的 He 流(50 mL/min)中预处理 30 min,然后冷却至 50 °C,测试升温速率为 10 °C/min。O<sub>2</sub>-TPD 实验中采用的反应气为 O<sub>2</sub>-He 混合气,其 O<sub>2</sub> 含量(体积分数)为 5%。H<sub>2</sub>-TPR 实验中采用反应气为 H<sub>2</sub>-Ar 混合气,其 H<sub>2</sub> 体积分数为 5%。

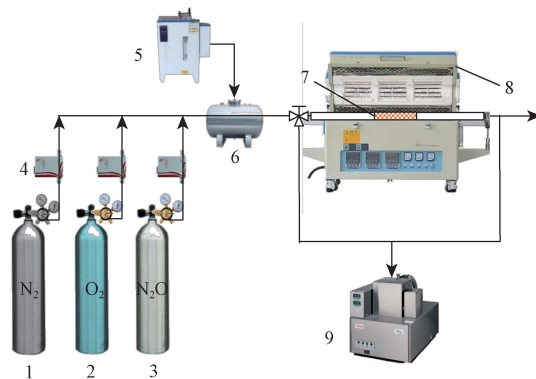
采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700,美国 ThermoFisher)进行 *In-situ* DRIFTS 测试。测试前,将催化剂置于 200 °C N<sub>2</sub> 氛围(100 mL/min)下预处理 30 min。测试采用的反应气为 300 × 10<sup>-6</sup> N<sub>2</sub>O 与 10% O<sub>2</sub> 的混合气,测试时间为 30 min。

### 1.3 催化剂活性评价

催化剂活性测试装置如图 1 所示。采用石英玻璃固定床反应器(内径 5 mm,壁厚 1 mm)盛装待测催化剂。每次测试的催化剂用量为 0.2 mL(约 0.1 g)。为去除催化剂表面物理吸附的杂质,每次试验前,先用 200 mL/min 的高纯 N<sub>2</sub> 在 150 °C 下吹扫催化剂样品 1 h。测试开始后,向反应器中通入 200 mL/min 的反应物气体(含 300 × 10<sup>-6</sup> N<sub>2</sub>O 和 10% O<sub>2</sub>)。同时,将催化剂样品从 150 °C 程序加热(2 °C/min)至 450 °C。采用傅里叶变换红外光谱仪(IGS,美国 ThermoFisher)测量反应气入口、出口端气体 N<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 浓度。N<sub>2</sub>O 转化率计算公式为

$$R = \frac{w_{in} - w_{out}}{w_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:  $w_{in}$ 、 $w_{out}$  分别为反应器入口、出口 N<sub>2</sub>O 浓度, 10<sup>-6</sup>。



1 为 N<sub>2</sub> 气瓶;2 为 O<sub>2</sub> 气瓶;3 为 N<sub>2</sub>O 气瓶;4 为质量流量计;5 为水蒸气发生器;6 为气体混合器;7 为催化剂床层;8 为管式加热炉;9 为红外烟气分析仪

图 1 催化剂活性测试装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of catalyst activity testing device

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂性能分析

催化剂  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Co}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Mn}_5/\text{TiO}_2$  的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解活性随反应温度的变化情况如图 2 所示。可知,当反应温度在 200 ~ 225 °C 范围内时,各催化剂均未展现出明显的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解活性。当反应温度由 225 °C 提高至 350 °C 时,各催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率均随反应温度的升高而明显升高。与其他催化剂相比,  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率明显较高。各催化剂在 350 °C 下的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率由高到低的排序为  $\text{Cu}_5/\text{TiO}_2 > \text{Co}_5/\text{TiO}_2 > \text{Ni}_5/\text{TiO}_2 > \text{Mn}_5/\text{TiO}_2 > \text{Fe}_5/\text{TiO}_2$ 。当反应温度由 350 °C 进一步升高至 450 °C 时,各催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率均提高至 100%。以上实验结果显示,  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂比  $\text{Fe}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Co}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Mn}_5/\text{TiO}_2$  催化剂具有更加优异的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解性能,故对  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂开展进一步研究。

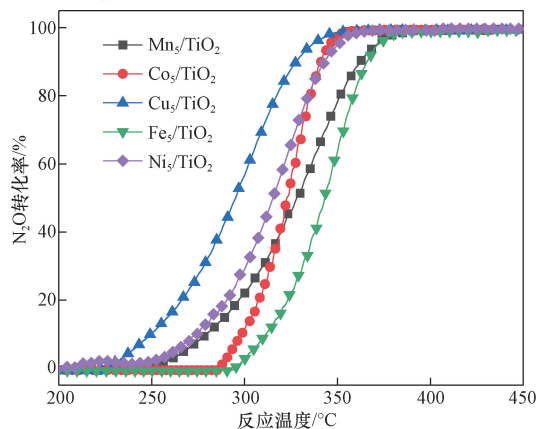


图 2 不同过渡金属催化剂  $\text{N}_2\text{O}$  转化性能随反应温度的变化情况

Fig. 2 Changes of  $\text{N}_2\text{O}$  conversion performance of different transition metal catalysts with reaction temperature

不同 Cu 负载量的  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率随反应温度的变化情况如图 3 所示。可知,在 200 ~ 225 °C 范围内,各催化剂均未展现出明显的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解活性。在 225 ~ 325 °C 范围内,各催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率随反应温度升高而显著提高。此外,随着 Cu 负载量由 1.25% 升高至 20%,  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解活性呈现出先增强后减弱的变化规律。与其他催化剂相比, Cu 负载量为 5% 的  $\text{Cu}_5/\text{TiO}_2$  催化剂显示出较高的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解性能。当反应温度由 325 °C 升高至 450 °C,各催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率均达到 100%。

氨燃烧后会生成大量水蒸气并随发动机废气排出,故需对  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂开展抗水性实验,以

进一步评估其在氨燃料发动机废气处理方面的适用性。抗水性实验所采用的水蒸气浓度为 15%,反应温度为 350 °C,实验时间为 10 h,其他实验条件与性能测试实验相同,实验结果如图 4 所示。可知,水蒸气的引入对  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率和反应产物无明显影响,表明该催化剂具有良好的抗水性。

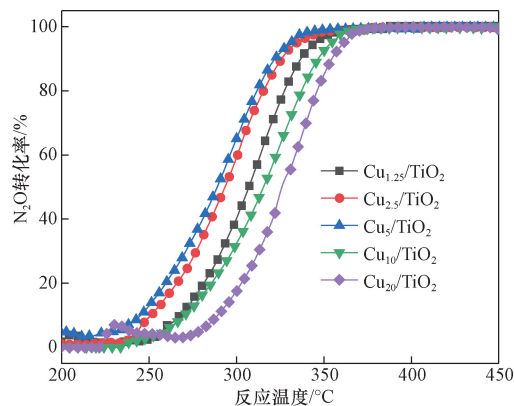


图 3  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率随反应温度的变化情况

Fig. 3 Changes of  $\text{N}_2\text{O}$  conversion performance of  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  catalysts with reaction temperature

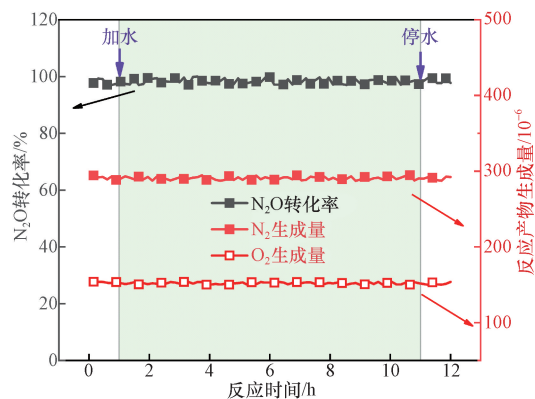


图 4  $\text{Cu}_5/\text{TiO}_2$  催化剂抗水性测试结果

Fig. 4 Water resistance test results of  $\text{Cu}_5/\text{TiO}_2$  catalyst

### 2.2 XRD

为深入探究  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解反应机理,对所制备  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂开展了一系列表征测试,根据国际衍射数据中心(The International Centre for Diffraction Data, ICDD)发布的衍射峰数据对 XRD 谱图进行分析。 $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂的 XRD 表征结果如图 5 所示。可知,各催化剂的 XRD 谱图形态较为接近,均存在十分明显的  $\text{TiO}_2$  物种衍射峰,对应晶相类型包括锐钛矿相(ICDD, No. 21-1276)和晶红石相(ICDD, No. 21-1272)。这主要是因为  $\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$  催化剂采用了商用的 P25  $\text{TiO}_2$  载体,

该材料由约 80% 的锐钛矿相和约 20% 的晶红石相组成。此外,  $Cu_{1.25}/TiO_2$ 、 $Cu_{2.5}/TiO_2$ 、 $Cu_5/TiO_2$  催化剂的 XRD 谱图中未出现 Cu 相关物种衍射峰, 而  $Cu_{10}/TiO_2$ 、 $Cu_{20}/TiO_2$  催化剂的 XRD 谱图中,  $2\theta$  为  $36.1^\circ$  处存在较为明显的 CuO 物种 (ICDD, No. 80-1917) 衍射峰。这表明  $Cu_{1.25}/TiO_2$ 、 $Cu_{2.5}/TiO_2$ 、 $Cu_5/TiO_2$  催化剂表面的 Cu 物种具有较高的分散度<sup>[21]</sup>, 而  $Cu_{10}/TiO_2$ 、 $Cu_{20}/TiO_2$  催化剂表面的 CuO 物种可能出现了明显的团聚现象<sup>[22]</sup>。

将测得的 XRD 谱图数据导入 XRD 谱图处理软件 JADE v6.0, 通过 CuO 衍射峰参数计算  $Cu_x/TiO_2$  催化剂表面的 CuO 晶粒尺寸, 结果如表 1 所示。可知, 随着 Cu 负载量由 10% 增加到 20%, CuO 物种的平均晶粒尺寸明显增加。

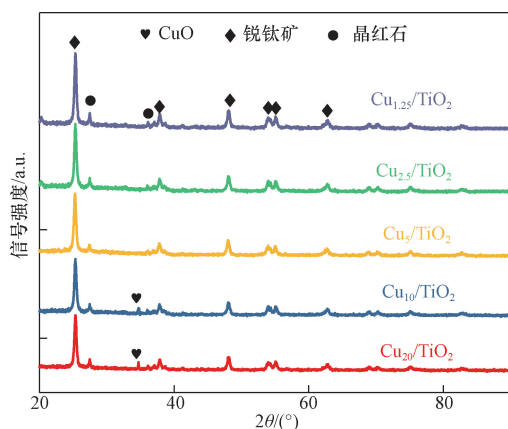


图 5  $Cu_x/TiO_2$  催化剂的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of  $Cu_x/TiO_2$  catalysts

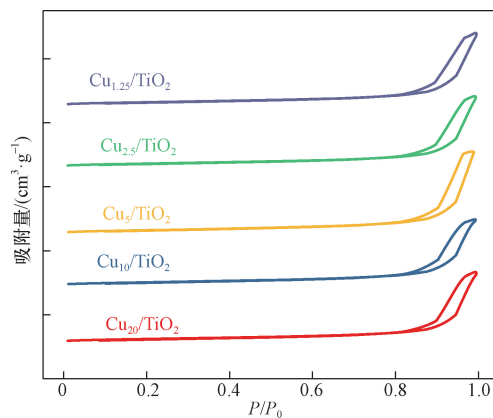
表 1  $Cu_x/TiO_2$  催化剂表面 CuO 平均晶粒尺寸计算结果

Table 1 Calculation results of average grain size of CuO on  $Cu_x/TiO_2$  catalyst surface

催化剂类型	平均晶粒尺寸/nm
$Cu_{1.25}/TiO_2$	—
$Cu_{2.5}/TiO_2$	—
$Cu_5/TiO_2$	—
$Cu_{10}/TiO_2$	$53 \pm 5$
$Cu_{20}/TiO_2$	$123 \pm 13$

### 2.3 $N_2$ 吸附脱附

采用  $N_2$  吸附脱附法对  $Cu_x/TiO_2$  催化剂的表面结构性质进行了表征, 结果如图 6、图 7 和表 2 所示。可知,  $Cu_x/TiO_2$  催化剂的  $N_2$  吸附/脱附等温线均为具有 H3 型回滞环的 IV (a) 型  $N_2$  吸附/脱附等温线, 表明  $Cu_x/TiO_2$  催化剂可被归类为介孔材料<sup>[21]</sup>。如图 7 所示,  $Cu_x/TiO_2$  催化剂的表面孔径均主要分布在 40.2 nm 左右, 而随着 Cu 负载量超过 5%, 催化剂表面小于 40.2 nm 的孔隙显著减少。如表 2 所示, 随着 Cu 负载量超过 5%, 催化剂的比表



$P/P_0$  为相对压力,  $P_0$  为气体在吸附温度时的饱和蒸汽压,  $P$  为吸附平衡时气相的压力

图 6  $Cu_x/TiO_2$  催化剂的  $N_2$  吸附脱附等温线

Fig. 6  $N_2$  adsorption and desorption isotherms of  $Cu_x/TiO_2$  catalysts

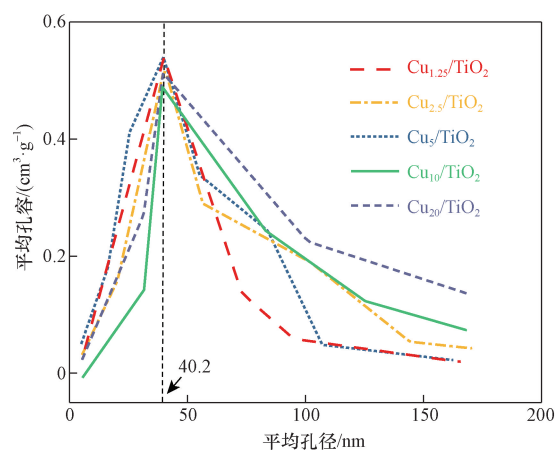


图 7  $Cu_x/TiO_2$  催化剂的表面孔径分布图

Fig. 7 Pore size distribution of  $Cu_x/TiO_2$  catalysts

表 2  $Cu_x/TiO_2$  催化剂物理吸附计算结果

Table 2 Physical adsorption calculation results of  $Cu_x/TiO_2$  catalyst

催化剂类型	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	平均孔容/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/ nm
$Cu_{1.25}/TiO_2$	102.33	0.30	23.37
$Cu_{2.5}/TiO_2$	98.51	0.33	22.21
$Cu_5/TiO_2$	100.23	0.29	22.13
$Cu_{10}/TiO_2$	79.16	0.55	30.51
$Cu_{20}/TiO_2$	60.22	0.52	36.82

面积显著降低。结合 XRD 测试结果分析可知, Cu 负载量过高导致催化剂表面的 Cu 物种发生团聚并覆盖催化剂载体表面较小的孔隙, 从而导致催化剂比表面积降低, 不利于反应物分子的吸附和活化。因此, 具有较低 Cu 负载量的  $Cu_{1.25}/TiO_2$ 、 $Cu_{2.5}/TiO_2$  和  $Cu_5/TiO_2$  催化剂显示出相对较好的催化活性。

## 2.4 H<sub>2</sub>-TPR

采用 H<sub>2</sub>-TPR 表征对 Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的 Cu 氧化物的化学状态和氧化还原性能进行表征, 测试温度范围为 100 ~ 800 °C, 结果如图 8 所示。可知, 各催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图中均存在明显的还原峰。峰中心位于 212、205、182、221、198 °C 的还原峰主要归因于 H<sub>2</sub> 对 CuO 物种的还原, 峰中心位于 355、310、271、312、281 °C 的还原峰主要归因于 H<sub>2</sub> 对 Cu<sub>2</sub>O 物种的还原<sup>[23]</sup>。由于 TiO<sub>2</sub> 在 650 °C 以下通常难以被 H<sub>2</sub> 还原, 因此 600 °C 的以上的还原峰可归属于 H<sub>2</sub> 对 TiO<sub>2</sub> 物种的还原过程<sup>[22]</sup>。上述结果表明, Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的 Cu 物种主要以 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 的形式存在。此外, Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 物种的还原峰中心对应温度低于其他催化剂, 这表明 Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 物种较易被还原, 具有较强的氧迁移能力。前人研究表明, 催化剂表面的氧迁移过程是影响 N<sub>2</sub>O 催化分解的关键环节, 催化剂表面的氧迁移能力越强, 反应速率越快<sup>[24]</sup>。因此, Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面 Cu 物种具有较强的氧迁移能力, 有利于其展现出优异的 N<sub>2</sub>O 催化分解性能。

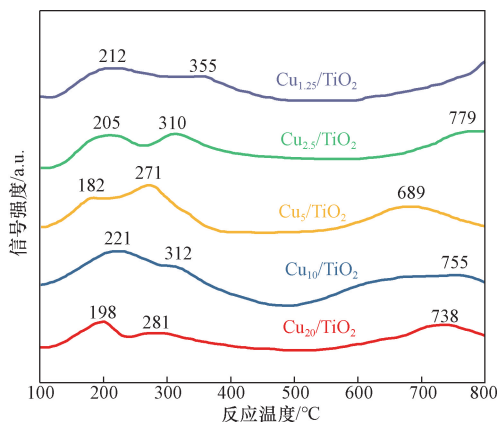


图 8 Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线图

Fig. 8 H<sub>2</sub>-TPR curves of Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

## 2.5 O<sub>2</sub>-TPD

催化剂表面的氧空位含量是影响 N<sub>2</sub>O 催化分解活性的重要因素之一<sup>[13]</sup>。采用 O<sub>2</sub>-TPD 测试对 Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面的氧空位进行了表征, 测得的 O<sub>2</sub>-TPD 曲线如图 9 所示。以往的研究表明, 250 °C 以下的解吸氧信号主要归因于催化剂表面物理吸附的氧的解吸, 250 ~ 600 °C 的解吸氧信号主要归因于催化剂的表面化学吸附氧物种从氧空位中的解吸, 600 ~ 900 °C 的解吸氧信号主要归因于催化剂表面晶格氧的解吸<sup>[22]</sup>。

如图 9 所示, Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 谱图在 50 ~ 250 °C 各有一个明显的峰值, 说明在此温度范围

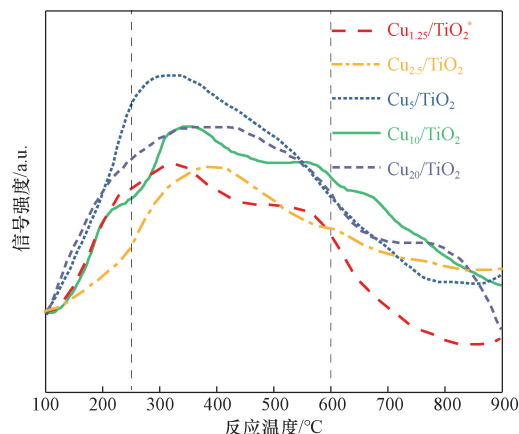


图 9 Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 曲线图

Fig. 9 O<sub>2</sub>-TPD curves of Cu<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts

内, 催化剂表面大量物理吸附的氧被解吸。此外, 在 250 ~ 600 °C 温度范围内, Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的解吸氧信号强度明显高于其他催化剂, 说明 Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面有更多的氧空位, 有利于使其展现出有益的 N<sub>2</sub>O 催化分解活性。

## 2.6 In-situ DRIFTS

为探究 Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂表面 N<sub>2</sub>O 吸附活化产物和反应的关键中间体, 对 Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂开展了 In-situ DRIFTS 测试, 反应温度为 350 °C。Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂预吸附 O<sub>2</sub> 后再吸附 N<sub>2</sub>O 的原位红外光谱如图 10 所示。可知, 向催化剂表面引入 O<sub>2</sub> 30 min 后, 催化剂的原位红外光谱中没有出现明显的氧物种相关谱带。N<sub>2</sub>O 开始引入的 10 min 内, 催化剂的原位红外光谱中出现明显的 Cu<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>O 物种谱带 (2 000 ~ 2 500 cm<sup>-1</sup>), 这表明 N<sub>2</sub>O 分子可被催化剂表面的 Cu 位点吸附并配位结合。随着 N<sub>2</sub>O 引入时间的进一步延长, Cu<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>O 物种谱带逐步被 Cu<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> 物种的吸收峰 (2 157 cm<sup>-1</sup>) 所覆盖, 归属于 Cu<sup>2+</sup>-O 物种的 (3 652 cm<sup>-1</sup>) 吸收峰逐渐形成<sup>[25]</sup>, 表明 Cu 位点表面配位吸附的 N<sub>2</sub>O 分子与 O<sub>2</sub> 反应生成 N<sub>2</sub> 和 -O 物种。

Cu<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂预吸附 N<sub>2</sub>O 后再吸附 O<sub>2</sub> 的原位红外光谱如图 11 所示。可知, 向催化剂表面引入 N<sub>2</sub>O 30 min 后, 原位红外光谱中出现了 Cu<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> 物种 (2 155 cm<sup>-1</sup>) 和 Cu<sup>2+</sup>-O 物种的 (3 651 cm<sup>-1</sup>) 吸收峰, 表明催化剂表面已经发生 N<sub>2</sub>O 催化分解反应<sup>[25]</sup>。随着 O<sub>2</sub> 引入时间的逐渐延长, Cu<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> 物种 (2 155 cm<sup>-1</sup>) 和 Cu<sup>2+</sup>-O 物种的 (3 651 cm<sup>-1</sup>) 吸收峰强度逐渐减弱, 这可能归因于没有 N<sub>2</sub>O 的持续补充, 催化剂表面的 Cu<sup>+</sup>-N<sub>2</sub> 物种 (2 155 cm<sup>-1</sup>) 和 Cu<sup>2+</sup>-O 物种被反应逐渐消耗而减少。

上述测试结果表明, 催化剂表面的 N<sub>2</sub>O 催化分解反应的主要步骤如下。

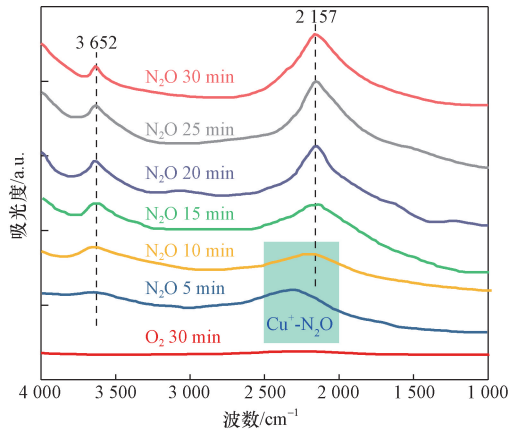


图 10  $Cu_5/TiO_2$  催化剂预吸附  $O_2$  后再吸附  $N_2O$  的原位红外光谱

Fig. 10 *In-situ* DRIFTS spectra of  $N_2O$  adsorbed by  $Cu_5/TiO_2$  catalyst after pre-adsorption of  $O_2$

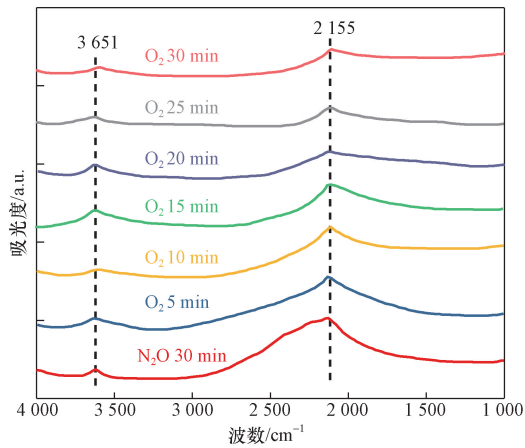


图 11  $Cu_5/TiO_2$  催化剂预吸附  $N_2O$  后再吸附  $O_2$  的原位红外光谱

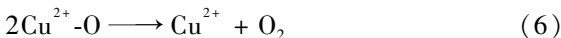
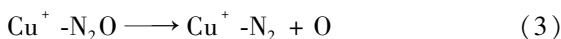
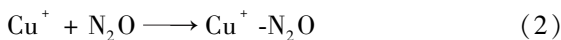
Fig. 11 *In-situ* DRIFTS spectra of  $O_2$  adsorbed by  $Cu_5/TiO_2$  catalyst after pre-adsorption of  $N_2O$

(1)  $N_2O$  吸附配位于催化剂表面  $Cu$  位点, 形成  $Cu^+-N_2O$  物种。

(2)  $Cu^+-N_2O$  物种解离氧原子  $Cu^+-N_2$  物种和  $Cu^{2+}-O$  物种。

(3)  $Cu^+-N_2$  物种表面的  $-N_2$  基团脱离形成  $N_2$ ,  $Cu^{2+}-O$  物种表面的  $-O$  基团与临近的  $-O$  基团结合形成  $O_2$ 。

可能涉及的反应方程式如下。



### 3 结论

采用浸渍法制备了一系列过渡金属氧化物/ $TiO_2$  催化剂, 考察了过渡金属元素类型对催化剂  $N_2O$  催化分解性能的影响。以  $Cu_x/TiO_2$  催化剂作为重点研究对象, 研究了  $Cu$  负载量对催化剂  $N_2O$  催化分解性能的影响, 以及  $Cu_5/TiO_2$  催化剂的抗水性能。结果表明,  $Cu_5/TiO_2$  催化剂 (5%  $Cu$ ) 显示出优异的低温催化活性和抗水性能, 其  $N_2O$  转化率可在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  达到 100%, 并在较高水蒸气浓度下长时间保持稳定。采用 XRD、 $N_2$  吸附脱附、 $H_2$ -TPR、 $O_2$ -TPD、*In-situ* DRIFTS 等表征手段对性能较优的  $Cu_5/TiO_2$  催化剂的物化性质和表面反应中间体进行了表征分析。基于表征测试结果, 创新性地从表面活性位点、表面活性物种、微观反应路径等多个角度深入分析了  $Cu_5/TiO_2$  催化剂表面的  $N_2O$  分解反应机理。研究结果以期对中国突破氨燃料发动机近零排放控制关键技术, 推动低碳、零碳内燃机产业发展起到促进作用。主要研究结论如下。

(1) 与  $Cu_{10}/TiO_2$ 、 $Cu_{20}/TiO_2$  催化剂相比,  $Cu_{1.25}/TiO_2$ 、 $Cu_{2.5}/TiO_2$ 、 $Cu_5/TiO_2$  催化剂表面的  $Cu$  负载量相对较低, 使得  $Cu$  物种具有相对较高的分散度, 有利于形成更加丰富的催化活性活性位点。另外, 较低的  $Cu$  负载量也有助于保证催化剂具有较高的比较面积, 有助于催化剂对反应物分子的捕获和吸附。

(2) 与其他  $Cu_x/TiO_2$  催化剂相比,  $Cu_5/TiO_2$  催化剂表面的氧物种相对更加活跃, 具有较强的氧迁移能力, 有助于使  $Cu_5/TiO_2$  催化剂展现出较高的  $N_2O$  催化分解反应速率。同时,  $Cu_5/TiO_2$  催化剂表面具有相对较多的氧空位, 有助于快速捕获  $N_2O$  分解释放的氧原子, 从而提高反应速率。

(3) 原位红外测试结果表明,  $N_2O$  分子在  $Cu$  位点表面的吸附和活化是  $Cu_5/TiO_2$  催化剂  $N_2O$  催化反应的关键步骤。  $Cu$  位点表面吸附的  $N_2O$  物种通过解离氧原子转化为  $-N_2$  基团, 而后转化为  $N_2$ 。解离的氧原子迁移至邻近的  $Cu$  位点形成  $Cu^{2+}-O$  物种,  $Cu^{2+}-O$  物种表面的氧原子相互结合形成  $O_2$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Krantz G, Brandao M, Hedenqvist M, et al. Indirect  $CO_2$  emissions caused by the fuel demand switch in international shipping [J]. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 2022, 102: 1-11.
- [2] Liu J, Cavagnaro R J, Deng Z D, et al. Renewable ammonia as an energy fuel for ocean exploration and transportation [J]. *Marine Technology Society Journal*, 2020, 54(6): 126-136.

- [3] Mallouppas G, Ioannou C, Yfantis E A. A review of the latest trends in the use of green ammonia as an energy carrier in maritime industry[J]. *Energies*, 2022, 15(4): 1-11.
- [4] Lee D, Song H H. Development of combustion strategy for the internal combustion engine fueled by ammonia and its operating characteristics[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2018, 32(4): 1905-1925.
- [5] Liu L, Wu Y, Wang Y. Numerical investigation on the combustion and emission characteristics of ammonia in a low-speed two-stroke marine engine[J]. *Fuel*, 2022, 314: 1-10.
- [6] Liu L, Tan F, Wu Z, et al. Comparison of the combustion and emission characteristics of  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  in a two-stroke low speed marine engine[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(40): 17778-17787.
- [7] Niki Y. Reductions in unburned ammonia and nitrous oxide emissions from an ammonia-assisted diesel engine with early timing diesel pilot injection[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2021, 143(9): 1-7.
- [8] Reiter A J, Kong S C. Combustion and emissions characteristics of compression-ignition engine using dual ammonia-diesel fuel [J]. *Fuel*, 2011, 90(1): 87-97.
- [9] Ichikawa Y, Niki Y, Takasaki K, et al. Experimental study of combustion process of  $\text{NH}_3$  stratified spray using imaging methods for  $\text{NH}_3$  fueled large two-stroke marine engine[J]. *Applications in Energy and Combustion Science*, 2023, 13(3): 1-12.
- [10] Niki Y, Nitta Y, Sekiguchi H, et al. Diesel fuel multiple injection effects on emission characteristics of diesel engine mixed ammonia gas into intake air[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2019, 141(6): 1-7.
- [11] Mounaïm-Rousselle C, Bréquigny P, Dumand C, et al. Operating limits for ammonia fuel spark-ignition engine[J]. *Energies*, 2021, 14(14): 1-13.
- [12] 石晶. Cu-Mn-O 复合氧化物催化剂的制备及其  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解性能[D]. 太原: 山西大学, 2017.  
Shi Jing. Preparation and catalytic performance of Cu-Mn-O composite oxide catalyst for  $\text{N}_2\text{O}$  catalytic decomposition[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017.
- [13] Park Y K, Kim B S. Catalytic removal of nitrogen oxides ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) from ammonia-fueled combustion exhaust: a review of applicable technologies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141958.
- [14] Rizzetto A, Sartoretti E, Khoma K, et al. The oscillatory behaviour of Cu-ZSM-5 catalysts for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition: investigation of Cu species by complementary techniques[J]. *Chemphyschem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2024, 33(9): 1-9.
- [15] Choi S, Bok N K, Phil H H, et al. Enhancement of catalytic  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition by modulating oxygen vacancies over Cu/Ce<sub>1</sub>-XX catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 121: 462-471.
- [16] 司庆宇, 樊星, 张玮航, 等. Fe-Beta 和 Cu-SSZ-13 复合催化剂同时催化  $\text{NO}_x$  还原和  $\text{N}_2\text{O}$  分解[J]. *中国环境科学*, 2024, 6: 1-11.  
Si Qingyu, Fan Xing, Zhang Weihang, et al. Simultaneous reduction of  $\text{NO}_x$  and decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over composite catalyst of Fe-Beta and Cu-SSZ-13[J]. *China Environmental Science*, 2024, 6: 1-11.
- [17] Gao C, Li J, Zhang J, et al. DFT study on mechanisms of the  $\text{N}_2\text{O}$  direct catalytic decomposition over Cu-ZSM-5: the detailed investigation on NO formation mechanism[J]. *Catalysts*, 2020, 10(6): 646-656.
- [18] 丁林, 曹雨来, 宋永吉, 等. Co-Cu-M ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ce}$ ) 催化剂催化分解  $\text{N}_2\text{O}$  性能[J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3519-3523.  
Ding Lin, Cao Yulai, Song Yongji, et al. The study of catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over Cu-Co-M ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ce}$ ) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(11): 3519-3523.
- [19] Wang W, Wang S, Gu S, et al. High-temperature selective reduction of  $\text{NO}_x$  into  $\text{N}_2$  catalyzed by different ion-doped titania[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151720.
- [20] Chen Y, Li J, Teng W, et al. Revealing the crystal-plane effects of CuO during the  $\text{NH}_3$ -SCR over CuO/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110787.
- [21] 姜正雄, 高宇, 吴玺田, 等. 钨掺杂对 MnCeTiO<sub>x</sub> 催化剂脱硝性能的影响及其机理[J]. *科学技术与工程*, 2022, 22(20): 8972-8979.  
Jiang Zhengxiong, Gao Yu, Wu Xitian, et al. Effects and mechanism of W doping on De- $\text{NO}_x$  performance of MnCeTiO<sub>x</sub> catalyst [J]. *Science Technology and Engineering*, 2022, 22(20): 8972-8979.
- [22] Gao Y, Han Z, Cheng S, et al. A mixed catalyst prepared by mechanically milling VW/TiO<sub>2</sub> and low content of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for SCO of high-concentration  $\text{NH}_3$ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(42): 20108-20119.
- [23] Magdalena J. TPR study and catalytic performance of noble metals modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCO [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 70: 66-71.
- [24] Zhu H, Li Y, Zheng X. *In-situ* DRIFTS study of CeO<sub>2</sub> supported Rh catalysts for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 571: 89-95.
- [25] Fanning P E, Vannice M A. A DRIFTS study of Cu-ZSM-5 prior to and during its use for  $\text{N}_2\text{O}$  Decomposition[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207(2): 166-182.