

文章编号: 1001-3555(2017)01-0061-13

SnO₂ 改性 TiO₂ 对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂 结构和 SCR 性能影响

陈梦寅¹, 赵梦梦¹, 余海涛¹, 张鹏举¹, 唐富顺^{1,*}, 阮乐¹, 杨宏斌^{1,2,*}, 李凝¹

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004;
2. 广西壮族自治区固体废物管理中心, 广西 南宁 530028)

摘要: 采用共沉淀法将 SnO₂ 组分掺入到 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂载体 TiO₂ 中, 并通过多种物理化学手段, 考察了不同 SnO₂ 掺入量时对催化剂结构, 表面分散物种和 SCR 性能影响. 结果表明, SnO₂ 掺入到 TiO₂ 中, 元素 Sn 与 Ti 以 Sn—O—Ti 键形式相互作用, 促进锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变. 在特定条件下, VO_x 与 WO_x 物种和 SnTi 氧化物之间以 V—O—Ti(Sn) 和 W—O—Ti(Sn) 键形式相互作用, 提高了 VO_x 物种可还原能力、促进了具有更多 B 酸量四面体 WO_x 物种和 V⁵⁺ 物种生成. VW/SnTi 催化剂表面 VO_x 物种与 WO_x 物种之间的相互作用更强. 因此, VW/SnTi 催化剂具有更好的 SCR 活性.

关键词: V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂; 掺杂; SnTiO_x 复合氧化物; DeNO_x; 作用机制

中图分类号: O643; O643.3 **文献标志码:** A

V₂O₅-WO₃/TiO₂ (锐钛) 催化剂 NH₃ 选择性催化还原 NO (NH₃-SCR) 是电厂等固定源和柴油车移动源应用最为广泛的 De-NO_x 技术之一, 其在 300~400 °C 之间具有 90% 以上的 NO_x 转化率, 以及较好的抗 SO₂ 中毒能力等^[1-5]. 但是该催化技术在我国火电厂等工程应用中依然存在某些问题, 其中主要是较低温反应窗口窄和生产成本较高等. 近十几年来, 研究者一直致力于对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的掺杂改性研究, 部分替代催化剂中成本较高的组分, 特别是含量达到 8%~10% WO₃ 组分, 以谋求 SCR 性能相近, 但更具性价比的脱硝催化剂.

V₂O₅/TiO₂ 催化剂引入大量的 WO₃ 组分, 其中一个重要的原因是为了防止锐钛矿 TiO₂ (A) 向金红石相 TiO₂ (R) 转变, 以防止催化剂表面积下降和分散态 VO_x 物种团聚生成 V₂O₅ 晶相而降低活性^[3]. 然而, 有趣的是, 一些研究结果表明, TiO₂ 中引入 SnO₂ 组分后生成了金红石结构的 SnTiO_x 复合型氧化物^[6-7], 其具有与锐钛矿型 TiO₂ 相比相近的比表面积和更好的热稳定性^[8-9], 并且以 SnTiO_x 复合型

氧化物为载体负载制备的 V₂O₅/Sn_{0.5}Ti_{0.5}O_x 和 V₂O₅-WO₃/Sn_{0.5}Ti_{0.5}O_x 催化剂亦表现出了较好的 SCR 活性^[10-11]. 如 Sun 等^[10] 报道, 以 Sn_{0.5}Ti_{0.5}O_x 氧化物为载体负载 V₂O₅ 和 WO₃ 的催化剂具有很大的比表面积, 并使表面活性物种得到较好的分散, 在 200~350 °C 之间取得了较好的 SCR 活性. 另外, Dong 等^[11] 发现, 金红石结构的 Sn_{0.5}Ti_{0.5}O_x 复合型氧化物上负载 V₂O₅ 活性组分后, 催化剂表面的 VO_x 物种能得到很好的分散, 以及产生较多 B 酸位中心, 从而导致其具有很高的 SCR 催化活性. 可见, TiO₂ 中掺杂 SnO₂ 组分后, 尽管促进生成了金红石结构的 SnTiO_x 复合型氧化物, 但负载 V₂O₅ 和 WO₃ 后催化剂均具有较好的 SCR 活性. 然而, 现有文献结果缺乏对不同 SnO₂ 组分掺杂量对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂结构及性能的影响研究以及 SnO₂ 在催化剂中的作用机制深入探讨. 因此, V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的 SnO₂ 掺杂改性研究是非常有意义的, 仍然值得进一步深入研究探讨.

我们拟通过利用共沉淀法将 SnO₂ 组分引入到

收稿日期: 2017-01-03; 修回日期: 2017-02-12.

基金项目: 广西自然科学基金项目 (No. 2014GXNSFAA118057); 广西科学研究与技术开发计划项目 (No. 1598007-39); 桂林理工大学博士基金 (No. 002401003321) 资助项目 (Guangxi Natural Science Foundation (No. 2014GXNSFAA118057); Guangxi Science Research and Technology Development Project (No. 1598007-39); Guilin University of Technology Doctoral Fund (No. 002401003321)).

作者简介: 陈梦寅 (1992-), 男, 硕士生, E-mail: 1609561729@qq.com (Chen Meng-yin (1992-), Male, Master candidate).

* 通讯联系人, E-mail: tfushun@163.com, zxcvbnmyhb@163.com.

V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂载体 TiO_2 中, 主要研究 SnO_2 组分对催化剂结构、表面分散物种和 SCR 活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

锐钛矿型 TiO_2 制备^[12]: 在冰水浴和搅拌情况下, 将 14 mL $TiCl_4$ 缓慢滴入 500 mL 水中, 配置 0.25 mol/L $TiCl_4$ 溶液. 以 2 mol/L 氨水为沉淀剂, 滴加至上述溶液中至 pH>9 后继续搅拌 1 h, 静置老化 24 h. 所得沉淀经过抽滤洗涤至 1 mol/L $AgNO_3$ 溶液检测不出 Cl^- 为止. 100 °C 干燥过夜, 500 °C 空气气氛下焙烧 4 h. 锐钛矿型 TiO_2 标记为 TiO_2 (A).

$x\%$ SnO_2 - TiO_2 复合氧化物制备: 在 0.25 mol/L $TiCl_4$ 溶液中加入适量 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, 以 2 mol/L 氨水为沉淀剂, 滴加至上述溶液中至 pH > 9 后继续搅拌 1 h, 静置老化 24 h. 所得沉淀经过抽滤洗涤至 1 mol/L $AgNO_3$ 溶液检测不出 Cl^- 为止. 100 °C 干燥过夜, 600 °C 空气气氛下焙烧 4 h. $x\%$ SnO_2 - TiO_2 复合型氧化物标记为 $xSnTi$.

采用共浸渍法, 以上述 TiO_2 氧化物和复合氧化物 SnO_2 - TiO_2 载体分别负载 1% V_2O_5 和 5% WO_3 活性组分. 将上述 TiO_2 或 SnO_2 - TiO_2 复合氧化物加入到 15 mL 的 0.5 mol/L $H_2C_2O_4$ 水溶液中(含有偏钒酸铵、钨酸铵), 80 °C 水浴蒸干, 100 °C 干燥过夜, 500 °C 空气气氛下焙烧 4 h. 1% V_2O_5 、5% WO_3 、 $x\%$ SnO_2 为其在催化剂中所占的质量百分数. 所制的 1% V_2O_5 -5% WO_3 / TiO_2 催化剂标记为 VW/Ti, 1% V_2O_5 -5% WO_3 / $x\%$ SnO_2 - TiO_2 催化剂标记为 VW/ $xSnTi$.

金红石型 TiO_2 制备^[12]: 在冰水浴和搅拌情况下, 将 14 mL $TiCl_4$ 缓慢滴入 500 mL 水中, 配置 0.25 mol/L $TiCl_4$ 溶液. 将 $TiCl_4$ 水溶液在 50 °C 水浴温度下搅拌 24 h, 抽滤洗涤水解产物, 100 °C 干燥过夜, 500 °C 焙烧 4 h. SnO_2 制备: 将适量的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 直接在 500 °C 焙烧 4 h. 金红石型 TiO_2 标记为 TiO_2 (R)

1.2 催化剂表征

X 射线衍射分析(XRD): 所用仪器为 Philips X'pert pro X 射线衍射仪, 测定条件为 Cu 靶, Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 40 mA. 扫描角度 $10^\circ \sim 80^\circ$.

比表面积(BET): 所用仪器为 ST2000B, 200 °C 氮气氛下预处理 1 h, 测试条件-196 °C 氮气吸附, 催化剂用量 0.3 g.

激光拉曼光谱(Raman): 所用仪器为 Thermo Fisher Scientific DXR, 测定条件为, 激光器波长为 532 nm, 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫面范围为 $61 \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$.

程序升温还原(H_2 -TPR): 取 0.1 g 催化剂样品置于 U 型石英管中, 用 ($H_2 + Ar$) 混合气(含 H_2 5%) 流经催化剂样品, 流速为 20 mL/min. 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 热导池响应耗氢信号, 得到 H_2 -TPR 谱图. 用 CuO 作外标对 TPR 谱图中的耗氢峰面积进行标定, 以定量地计算催化剂的耗氢量.

X 射线光电子光谱(XPS): 所用仪器为 ESCALAB 250Xi (美国热电公司). $MgK\alpha$ 为 X 光源, 以污染碳 C $1s = 284.6\text{ eV}$ 作为校准样品荷电效应.

NH_3 吸附-原位漫反射红外光谱(NH_3 -DRIFTS): 采用赛默飞(ThermoFisher) IS10 傅里叶原位红外光谱仪, 波速范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 16 次, 分辨率为 4 cm^{-1} , 原位池窗片为 KBr. 取 25 mg 催化剂粉末, 在 N_2 气流(30 mL/min)中 300 °C 恒温处理 0.5 h, 降至 50 °C 后通入 1% NH_3/N_2 (30 mL/min)气至吸附饱和, 切换 N_2 气流(30 mL/min)吹扫 1 h, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 100 °C, 在不同温度下记录样品的红外光谱, 得 NH_3 -DRIFTS 谱.

NH_3 吸附-程序升温脱附(NH_3 -TPD): 取催化剂样品约 0.25 g 置空气流(20 mL/min)中升温至 300 °C 处理 0.5 h, 切换 N_2 气流(20 mL/min)降至 100 °C, 再切换纯 NH_3 气流经样品约 0.5 h. 重新切换 N_2 气流(20 mL/min)吹扫至热导池信号基线平稳, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 500 °C, 热导池检测器响应脱附 NH_3 信号, 得 NH_3 -TPD 谱图.

1.3 催化剂 SCR 活性评价

催化剂粉末样品经研磨、压片和破碎, 取粒径 0.450 ~ 0.280 mm 样品, 用量 0.24 或 0.72 g. 反应前催化剂样品预先经 500 °C 空气流处理 0.5 h. 反应条件: 150 ~ 450 °C, 0.1 MPa, 原料气组成 NO 0.075%、 NH_3/NO (mol ratio) = 1.06 和 O_2 3.1%, 其余为 N_2 . 混合气流量 450 mL/min (空速 $1.11 \times 10^5\text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 或 $3.75 \times 10^4\text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$). 用 Saltzman 法(GB/T 15436-1995)测定反应前后 NO_x 浓度^[13-14].

2 结果与讨论

2.1 催化剂 SCR 活性

为了消除外扩散的影响, 以使催化活性尽可能

处在本征动力学区域, SCR 性能评价采用了较高的空速 $11.13 \times 10^4 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 条件, 催化剂 NO 转化率评价结果见图 1. 从图 1A 中可见, 300 °C 反应温度下, VW/2.5SnTi 催化剂 NO 转化率为 27%. 当

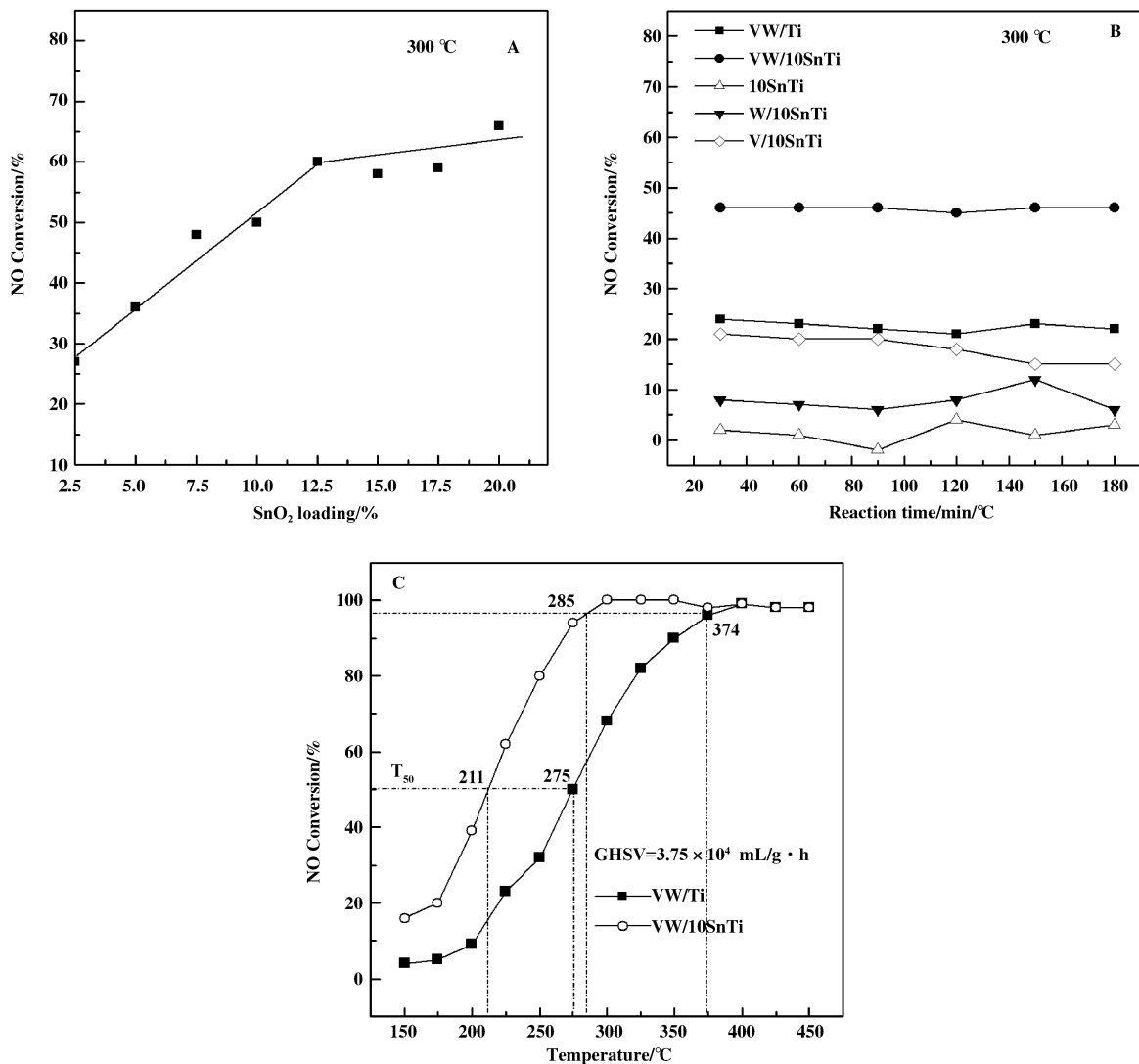


图 1 掺杂 SnO₂ 的 VW/Ti 催化剂 SCR 性能的影响

Fig. 1 NO conversion of SnO₂-modified VW/Ti catalysts

SnO₂ 的负载量介于 2.5% ~ 12.5% 之间时, 随着 SnO₂ 负载量提高, VW/SnTi 催化剂 NO 转化率逐渐从 27% 提高至 63%; 但是在 SnO₂ 负载量较高的 12.5% ~ 20% 时, NO 转化率递增速率减弱而趋于平缓. 如图 1B 所示为 10SnTi、V/10SnTi、W/10SnTi 和 VW/10SnTi 催化剂在 300 °C 下的平衡转化率. 10SnTi 复合氧化物其 NO 转化率为 2%, 几乎不显活性. 利用浸渍法分别对 10SnTi 复合氧化物负载 VO_x 和 WO_x 物种后, 催化剂 NO 转化率均

有所提升, 且 V/10SnTi (18%) > W/10SnTi (8%). 另外, VW/10SnTi 催化剂 (46%) SCR 活性优于 V/10SnTi 催化剂 (18%), 表明在将 WO₃ 加入到 V/10SnTi 催化剂中能提高催化剂 NO 转化率. VW/10SnTi 催化剂 (46%) NO 转化率优于 VW/Ti 催化剂 (25%). 此外, 从图 1C 中可见, 与 VW/Ti 催化剂相比, VW/10SnTi 催化剂的最佳转化率窗口从 374 拓展至 285 °C、T₅₀ 窗口从 275 拓展至 211 °C, 显示了更佳的低温反应性能, 在 150 ~ 450 °C 之间

拥有更宽的反应窗口. 这说明以 SnTi 复合氧化物为载体的 V_2O_5 - WO_3 催化剂具有更好的 SCR 活性. 通常活性组分与载体之间的相互作用将影响到其在催化反应中的性能^[15]. 因此, 将 SnO_2 引入到 VW/Ti 催化剂载体 TiO_2 中时, 可能提高了 VO_x 和 WO_x 物种的性能以及促进了 VO_x 物种与 WO_x 物种之间的相互作用, 从而提高了其催化性能, 但是当 SnO_2 组分达到一定程度, 无法再有效提高催化剂 NO 转化率.

2.2 催化剂物相结构及比表面积(XRD 和 BET)

掺杂 SnO_2 的 VW/Ti 催化剂 X 射线衍射图谱(XRD)和比表面积如图 2 和表 1 所示. 从图 2 可见, VW/Ti 催化剂 XRD 图谱中仅见 $TiO_2(A)$ 衍射峰, 没有观察到 V_2O_5 和 WO_3 的衍射峰, 说明 VO_x 物种与 WO_x 物种在催化剂表面高度分散. VW/SnTi 催化剂 XRD 图中可见新增 $TiO_2(R)$ 衍射峰, 表明催化剂有 $TiO_2(R)$ 生成; 同时, 没有观察到 SnO_2 、 V_2O_5 和 WO_3 晶相衍射峰, 说明 VO_x 物种和 WO_x 物种在 VW/SnTi 催化剂表面均匀分散. 随着 SnO_2 在

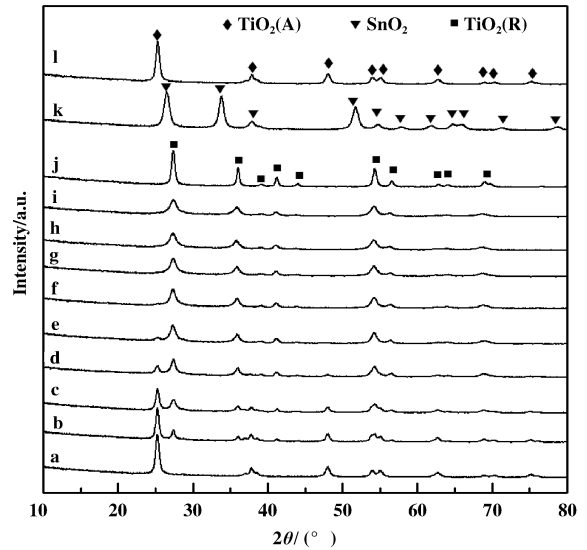


图 2 掺杂 SnO_2 的 VWT 催化剂 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of SnO_2 -modified VWT catalysts
a. VW/Ti; (b ~ i) VW/ $xSnTi$; b. 2.5%; c. 5%; d. 7.5%;
e. 10%; f. 12.5%; g. 15%; h. 17.5%; i. 20%;
j. $TiO_2(R)$; k. SnO_2 ; l. $TiO_2(A)$

表 1 载体和催化剂的结构数据

Table 1 The textural data of supports and catalysts

SnO ₂ Loading/%	TiO ₂ (A) ratio/%	TiO ₂ (R) ratio/%	BET /(m ² · g ⁻¹)	Crystallite size/nm	
				TiO ₂ (A)-101	TiO ₂ (R)-110
2.5	72.6	27.4	61.3	16.6	20.8
5	64.8	35.2	56.9	15.9	11.5
7.5	31.1	68.9	47.9	14.2	12.6
10	18.6	81.4	46.2	8.8	9.7
12.5	9.7	90.3	44.4	—	10.1
15	—	100.0	55.3	—	9.0
17.5	—	—	62.4	—	8.9
20	—	—	60.2	—	8.9
VW/Ti	—	—	80.6	14.0	—
TiO ₂ (A)	—	—	97.2	14.4	—
TiO ₂ (R)	—	—	30.6	—	15.6

TiO_2 中负载量的增加, 25.3°处 $TiO_2(A)$ -101 面衍射峰逐渐减弱, 27.3°处 $TiO_2(R)$ -110 面衍射峰逐渐增强. 通过 Eq1 方程计算 $TiO_2(R)$ 在催化剂中所占含量^[6], 其结果见表 1.

$$X_R = \frac{1}{1 + (0.8I_A/I_R)} \quad (\text{Eq1})$$

式中, X_R 为 $TiO_2(R)$ 为在样品中质量百分数, I_A 、

I_R 样品中 $TiO_2(A)$ -101 面和 $TiO_2(R)$ -110 面衍射峰强度. 当 SnO_2 的负载量为 2.5% 时, VW/2.5SnTi 催化剂中 $TiO_2(R)$ 占有量为 27.4%; 随着 SnO_2 负载量的增加, VW/SnTi 催化剂中 $TiO_2(R)$ 占有量逐渐增多, $TiO_2(A)$ 占有量逐渐减少; 掺杂量至 15% Sn 时催化剂中已全部转变为 $TiO_2(R)$, 说明 SnO_2 组分掺入到 TiO_2 中能促进 $TiO_2(R)$ 的生成. 利用谢

乐公式^[8]计算 TiO₂(A)-101 面和 TiO₂(R)-110 面粒径结果见表 1, 随着 SnO₂ 负载量的提高, TiO₂(A) 和 TiO₂(R) 粒径均呈现减小趋势, 表明元素 Sn 的掺入能抑制 TiO₂(A) 和 TiO₂(R) 的晶粒的生长. 鉴于 Sn⁴⁺(0.071 nm) 离子半径与 Ti⁴⁺(0.068 nm) 离子半径相接近, 因此, 不论是锐钛矿型 TiO₂ 还是金红石型 TiO₂, 大量 Sn 离子能够成功插入到 TiO₂ 晶格中替换部分 Ti⁴⁺, Sn、O、Ti 3 者之间存在键合作用, 造成 TiO₂ 晶格扭曲和收缩, 抑制 TiO₂ 晶型生长^[6-9]. 由于锐钛矿型 TiO₂ 是不稳定的体系, 在任何外在因素影响下都有转化为热力学稳定的金红石型结构趋势^[16]. 根据相关报道, V₂O₅/TiO₂ 和 MnO₂/TiO₂ 催化剂中 V⁴⁺ 和 Mn⁴⁺ 插入到 TiO₂ 晶格中并取代部分 Ti⁴⁺ 离子生成 M—O—Ti 键(M=V 和 Mn)从而导致 TiO₂(A) 向 TiO₂(R) 转变^[13,17]. 另外, Gao 等^[7] 对纯 TiO₂ 和 SnTi 氧化物研究发现, SnTi 复合氧化物表面生成金红石型 TiO₂ 时对应的温度显著低于纯 TiO₂. 因此, 当采用共沉淀法将元素 Sn 掺入到 TiO₂ 中时, 元素 Sn 与 Ti 之间以 Sn—O—Ti 键的方式相互作用, 降低了 TiO₂ 晶型转变温度, 促进锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变.

从表中 1 可见, VW/2.5SnTi 催化剂比表面积为 61.3 m²/g, 将 SnO₂ 的负载量提高至 12.5% 时, 催化剂比表面积从 61.3 m²/g 下降至 44.4 m²/g; 但是将 SnO₂ 负载量继续提高至 20% 时, VW/SnTi 催化剂比表面积不再继续下降, 反而从 44.4 m²/g 提高至 60.2 m²/g. 由于金红石型 TiO₂ 比表面积远小于锐钛矿型 TiO₂. 因此当 SnO₂ 负载量位于 2.5% ~ 12.5% 时, 催化剂比表面积逐渐减小, 主要归因于锐钛矿 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变, 金红石型 TiO₂ 在催化剂中占有量增多所致; 当 SnO₂ 负载量位于 12.5% ~ 20% 时, 催化剂比表面积的增大主要归因于当 SnO₂ 掺入量为 12.5% 时, VW/SnTi 催化剂中锐钛矿型 TiO₂ 已基本转变成金红石型 TiO₂, 继续对其提高 SnO₂ 负载量时, 由于元素 Sn 与 Ti 之间强相互作用抑制 TiO₂(R) 晶粒生长, 从而提高 TiO₂ 的比表面积.

2.3 催化剂拉曼光谱分析(Raman)

图 3 为掺杂 SnO₂ 的 VW/Ti 催化剂的 Raman 图谱. 从图 3 中可见, VW/Ti 催化剂中仅观察到 146、400、518 和 641 cm⁻¹ 处锐钛矿型 TiO₂ 拉曼特征峰^[18], 表明催化剂中只存在锐钛矿型 TiO₂. 与

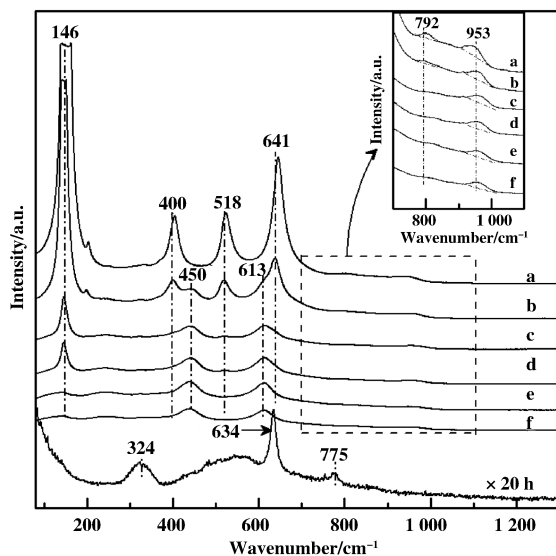


图 3 掺杂 SnO₂ 的 VW/Ti 催化剂 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of SnO₂-modified VW/Ti catalysts
a. VW/Ti; b. VW/5SnTi; c. VW/10SnTi; d. VW/12.5SnTi;
e. VW/15SnTi; f. VW/20SnTi

VW/Ti 催化剂相比, VW/5SnTi 催化剂在 450 和 613 cm⁻¹ 处可见新增金红石型 TiO₂ 拉曼特征峰^[18], 表明在 VW/5SnTi 催化剂中同时存在两种晶相结构 TiO₂. 随着 SnO₂ 在 TiO₂ 中掺入量的提高, 与 VW/5SnTi 催化剂相比, 锐钛矿型 TiO₂ 拉曼特征峰明显减弱, 而金红石型 TiO₂ 拉曼特征峰显著增强; 当 SnO₂ 负载量提高至 15% 时, VW/15SnTi 催化剂 Raman 图谱中仅观察到金红石型 TiO₂ 拉曼特征峰, 表明在 VW/15SnTi 催化剂中只存在金红石型 TiO₂. 同时, 当 SnO₂ 负载量介于 12.5% ~ 20% 时, 随着 SnO₂ 负载量的增加, 金红石型 TiO₂ 拉曼特征峰强度减弱, 金红石型 TiO₂ 有序度下降. 另外, 在 VW/SnTi 催化剂中均未在 324、634 和 775 cm⁻¹ 处观察到与晶相 SnO₂ 相关的拉曼特征峰. 由此可知, 不论是锐钛矿型 TiO₂ 还是金红石型 TiO₂, Sn⁴⁺ 离子能够进入到 TiO₂ 晶格中以 Sn—O—Ti 键方式相互作用, 且促进锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变, 与 XRD 分析结果一致.

从图 3 中可见, VW/Ti 催化剂 W—O 和 W=O 的特征峰分别位于 792 和 953 cm⁻¹, 表明 WO_x 物种以四面体和八面体形式存在^[19]. 加入 SnO₂ 组分后, 随着负载量的提高, W—O 和 W=O 的特征峰未见明显偏移, 但是其特征峰强度逐渐减弱, 表明催化剂中部分八面体 WO_x 物种向四面体 WO_x 物种转变^[19].

2.4 催化剂的可还原性(H_2 -TPR)

掺杂 SnO_2 的 VW/Ti 催化剂的 H_2 -TPR 图谱如 4 所示. $10SnTi$ 复合氧化物在 572 和 800 °C 存在两个

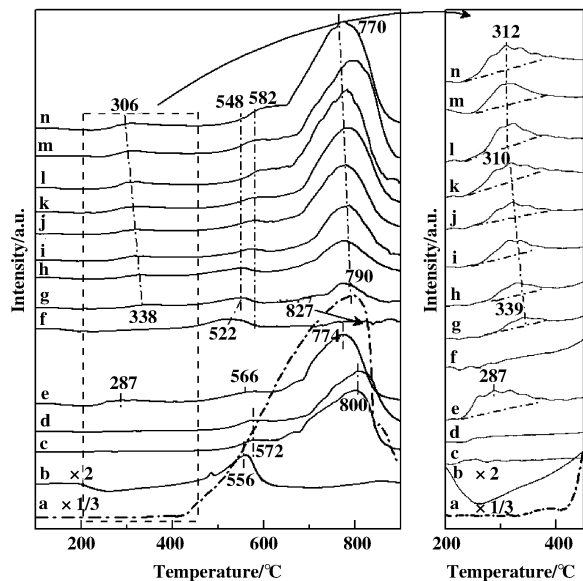


图 4 掺杂 SnO_2 的 VW/Ti 催化剂 H_2 -TPR 图谱

Fig. 4 H_2 -TPR profiles of SnO_2 -modified VW/Ti catalysts

a) SnO_2 , b) $TiO_2(R)$, c) $10SnTi$, d) $W/10SnTi$, e) $V/10SnTi$, f) VW/Ti, (g~n) VW/x $SnTi$: g. 2.5%; h. 5%; i. 7.5%; j. 10%; k. 12.5%; l. 15%; m. 17.5%; n. 20%

还原峰, 分别与金红石型 TiO_2 中 556 °C 处 $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ 的还原峰和 SnO_2 中 796 °C 处 $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$ 还原峰相对应. 加入 WO_3 后, $10SnTi$ 复合氧化物还原峰未见明显偏移. 将 V_2O_5 组分负载到 $10SnTi$ 氧化物上后, $10SnTi$ 氧化物中 Ti^{4+} 和 Sn^{4+} 还原峰分别往低温方向偏移至 566 和 774 °C. 同时, 与 $10SnTi$ 和 $W/10SnTi$ 催化剂相比, $V/10SnTi$ 催化剂在 287 °C 处生成一个新的还原峰, 应为催化剂表面 VO_x 物种的还原^[10,40]. VW/Ti 催化剂分别在 522 和 827 °C 存在两个还原峰, 分别为催化剂表面 V^{5+} 离子和 W^{6+} 离子的还原^[20]. 将 SnO_2 组分引入到 VW/Ti 催化剂载体 TiO_2 中后, 在 790 °C 处生成一个 Sn^{4+} 离子的还原峰. 随着引入量的提高, Sn^{4+} 离子还原峰耗氢量增大且往低温方向偏移至 770 °C, 与 VW/ $SnTi$ 催化剂中 582 °C 处新生成的 Ti^{4+} 的还原峰叠加. 同时, 尽管高温段 VO_x 物种还原峰从 522 偏移至 548 °C, 且耗氢量逐渐减少, 但是相应的在 200 ~ 450 °C 之间处生成了一个新的 VO_x 物种还原峰. 图 5 为 VW/ $SnTi$ 催化剂 VO_x 物种耗氢量与 SnO_2 负载量的

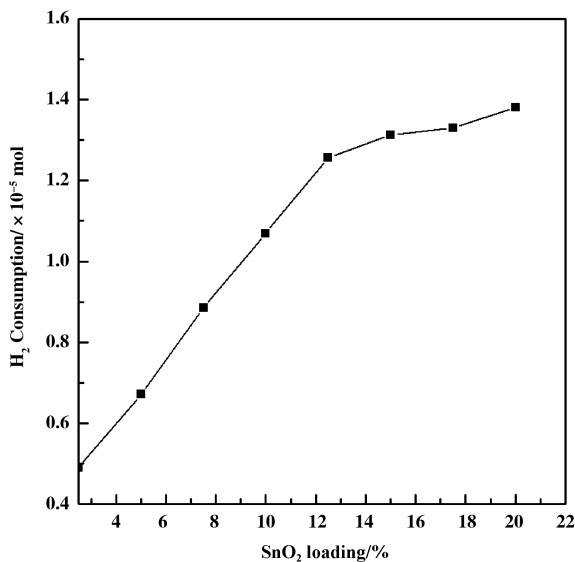


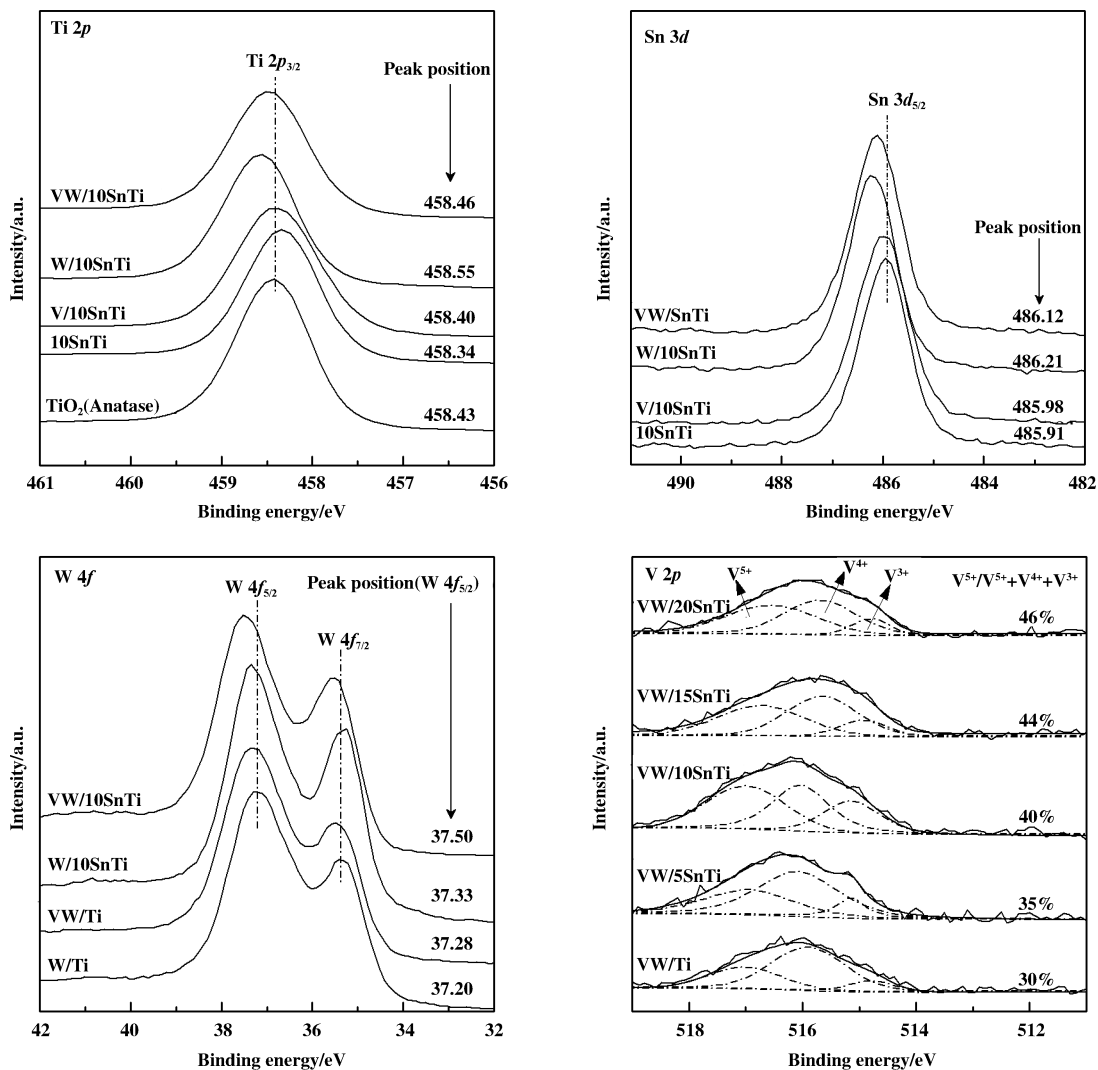
图 5 VW/ $SnTi$ 催化剂 VO_x 物种耗氢量与 SnO_2 负载量的关系

Fig. 5 H_2 consumption of VO_x species over VW/ $SnTi$ catalysts with SnO_2 loading

关系. 当 SnO_2 组分掺入量介于 2.5% ~ 15% 时, 低温段 VO_x 物种还原峰从 339 偏移至 310 °C, 耗氢量从 0.49×10^{-5} mol 提高至 1.26×10^{-5} mol; 继续提高掺杂量至 20% 时, 低温段 VO_x 物种还原峰峰顶温度基本维持在 312 °C, 且耗氢量递增速率减弱趋于平缓. 由此可知, 元素 Sn 掺入到催化剂的载体 TiO_2 中, 能提高催化剂 VO_x 物种的可还原能力, 但是当 SnO_2 组分掺入量达到一定程度后, 无法再大幅度提高其可还原能力.

2.5 催化剂的 X 射线光电子光谱分析(XPS)

图 6 分别为 VW/Ti 催化剂掺杂 SnO_2 的 XPS 图谱. 从 Ti 2p 图谱中可见, TiO_2 样品中, Ti $2p_{3/2}$ 态能级分裂峰位于 458.43 eV, 表明 TiO_2 中主要是以 Ti^{4+} 为主^[1,6]. $10SnTi$ 氧化物 Ti $2p_{3/2}$ 态能级分裂峰位于 458.34 eV, 比 TiO_2 样品的 Ti $2p_{3/2}$ 态能级结合能 458.43 低了 0.09 eV, 说明将元素 Sn 掺入到 TiO_2 中后, 元素 Sn 与 Ti 之间存在强相互作用, 导致部分 Ti^{4+} 离子被还原成 Ti^{3+} 离子^[6], 与 XRD 和 Raman 结果一致. 利用浸渍法对 $10SnTi$ 氧化物分别负载 VO_x 和 WO_x 物种后, Ti $2p_{3/2}$ 态能级分裂峰位从 458.3 eV 分别迁移到 458.4 和 458.6 eV, 表明 VO_x 和 WO_x 物种与元素 Ti 之间以 V—O—Ti 和 W—O—Ti 键方式相互作用, 降低了 Ti 离子周围的

图6 掺杂 SnO_2 的 VW/Ti 催化剂 XPS 图谱Fig. 6 XPS spectra of SnO_2 -modified VW/Ti catalysts

电子云密度. 利用共浸渍法将 VO_x 物种和 WO_x 物种负载到 10SnTi 氧化物上后, $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 态能级分裂峰位从 458.34 迁移至 458.46 eV. VW/SnTi 催化剂中 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 态能级相较于与 $\text{W}/10\text{SnTi}$ 催化剂, 低了 0.09 eV.

从 $\text{Sn } 3d$ 图谱中可见, 利用浸渍法分别对 10SnTi 氧化物负载 VO_x 和 WO_x 之后, $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 态能级结合能级分别从 485.91 迁移至 485.98 和 486.21 eV, 表明 VO_x 物种与 WO_x 和元素 Sn 之间存在较强的相互作用, 部分电子转移到 V 和 W 离子周围, Sn 离子周围电子云密度降低. 利用共浸渍法将 VO_x 物种和 WO_x 物种负载到 SnTi 氧化物中后, $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 态能级结合能级从 485.91 迁移至 486.12 eV, 介于

V/10SnTi 和 W/10SnTi 催化剂之间. 由此可知, 在 VW/SnTi 催化剂表面 VO_x 物种与 WO_x 物种之间发生了相互作用, 可能以 V—O—W 的键合形式相互作用, 并减弱了 VO_x 物种与 WO_x 物种和载体 SnTi 氧化物之间的相互作用.

由于 V—O—W 键的形成势必对催化剂表面的 WO_x 物种结合能态势产生影响. 从 $\text{W } 4f$ 图谱中可见, W/Ti 和 VW/Ti 催化剂 $\text{W } 4f_{5/2}$ 态能级分别为 37.20 和 37.28 eV, 相差了 0.08 eV. W/10SnTi 和 VW/10SnTi 催化剂 $\text{W } 4f_{5/2}$ 态能级分别为 37.33 和 37.50 eV, 差值从 0.08 提高至 0.17 eV. 由此可知, VW/SnTi 催化剂表面 WO_x 与 VO_x 物种之间的相互作用强于 VW/Ti 催化剂.

从 V 2p 图谱中可见, VW/Ti 和 VW/SnTi 催化剂 V 2p_{3/2} 态 XPS 峰位在 514.03 ~ 518.50 eV 范围, 表明催化剂中 VO_x 物种分别以 V⁵⁺、V⁴⁺ 和 V³⁺ 离子的形式存在^[21-22]. VW/Ti 催化剂中 V⁵⁺/(V⁵⁺+V⁴⁺+V³⁺) 占比为 30%. SnO₂ 组分引入到催化剂载体 TiO₂ 中, 当元素 Sn 负载量介于 0 ~ 15% 时, V⁵⁺/(V⁵⁺+V⁴⁺+V³⁺) 占比从 30% 提高至 44%, 但是继续提高至 20% 时, V⁵⁺ 物种含量从 44% 提升至 46%, 仅提升了 2%, 递增速率减弱趋于平缓.

2.6 催化剂表面酸性

图 7A 为掺杂元素 Sn 的 VW/Ti 的 100 °C 下

NH₃ 吸附-原位漫反射红外光谱 (NH₃- *in situ* DRIFTS), 可以认为, 此时催化剂表面吸附的 NH₃ 为化学吸附态. 从图 7A 中可见, 1 442 和 1 663 cm⁻¹ 处为 NH₃ 吸附在催化剂表面 B 酸位上形成的对称以及非对称 NH₄⁺ 伸缩振动, 1 175、1 566、3 239 和 3 379 cm⁻¹ 处为 NH₃ 吸附在 L 酸位上形成的 N—H 伸缩振动, 1 624 和 3 669 cm⁻¹ 处为吸附 NH₃ 化学反应消耗羟基所致^[1,23-25]. 利用 1 442 和 1 175 cm⁻¹ 处振动峰面积代入经验方程中估算 VW/SnTi 催化剂 B 酸量和 L 酸量和 SnO₂ 负载量之间的关系^[25,43], 其结果列于表 2, 并如图 8A 所示. 锐钛矿

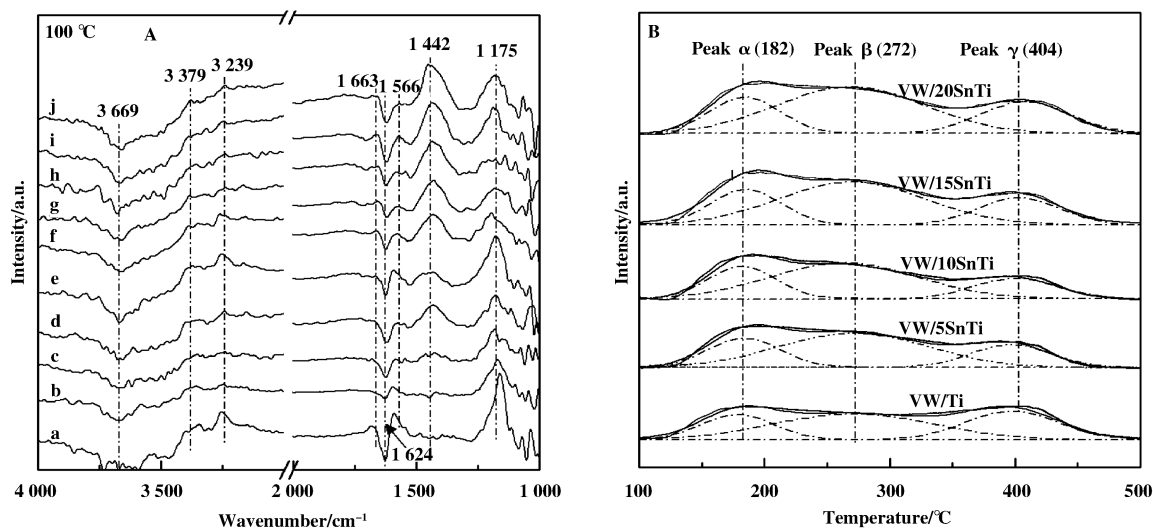


图 7 掺杂 SnO₂ 的 VW/Ti 催化剂 NH₃-DRIFTS 和 NH₃-TPD 图谱

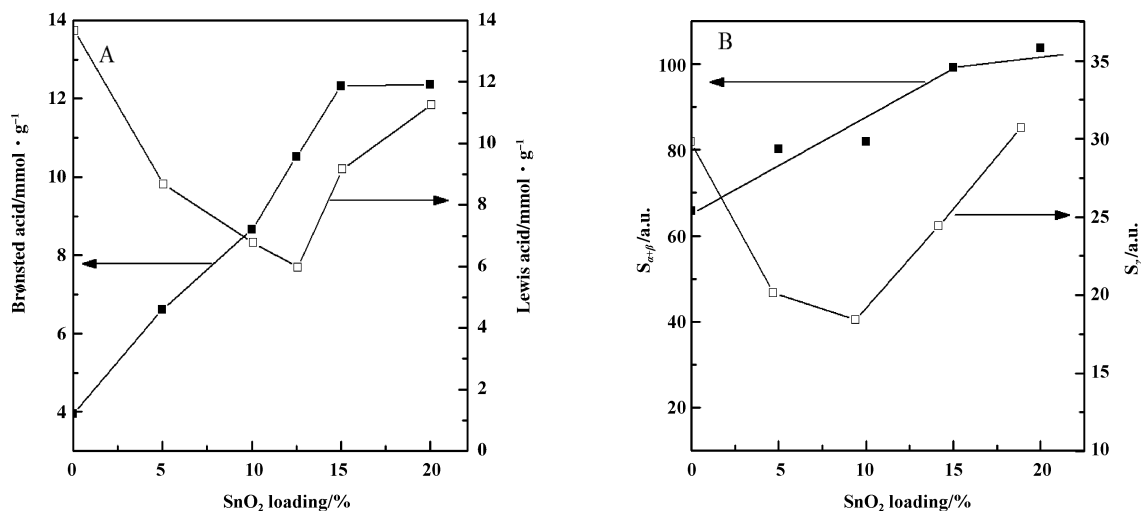
Fig. 7 NH₃-DRIFTS and NH₃-TPD spectra of SnO₂-modified VW/Ti catalysts

a. TiO₂; b. 10SnTi; c. V/10SnTi; d. W/10SnTi; e. VW/Ti; (f~i) VW/xSnTi; f. 5%; g. 10%; h. 12.5%; i. 15%; j. 20%

表 2 VW/SnTi 催化剂表面酸特征与 SnO₂ 负载量的关系

Table 2 Acidity feature of the VW/SnTi catalyst with SnO₂ loading

SnO ₂ Loading /%	Brønsted acid /(mmol · g ⁻¹)	Lewis acid /(mmol · g ⁻¹)	S _α /(a. u.)	S _β /(a. u.)	S _γ /(a. u.)
5	6.62	8.68	23.09	57.14	20.14
10	8.66	6.77	23.77	58.19	18.42
12.5	10.52	5.97	—	—	—
15	12.33	9.17	29.25	69.95	24.42
20	12.36	11.26	27.80	75.86	30.70
VW/Ti	3.94	13.66	19.19	46.62	29.81
TiO ₂ (A)	—	15.15	—	—	—
10SnTi	—	9.80	—	—	—
V/10SnTi	2.00	6.34	—	—	—
W/10SnTi	5.83	8.63	—	—	—

图8 VW/SnTi 催化剂表面酸量与 SnO₂ 负载量的关系Fig. 8 Acidity feature of the VW/SnTi catalyst with SnO₂ loadingA) The amount of Bronsted acid and Lewis acid of NH₃-DRFTIR;B) The area of weak acid(Peak α+Peak β) and strong acid(Peak γ) of NH₃-TPD

型 TiO₂ 表面仅见 L 酸位(1 175 cm⁻¹), 对其负载 SnO₂ 后, 10SnTi 复合氧化物未见有 B 酸位生成, 表明 SnO₂ 掺入到锐钛矿型 TiO₂ 中后不会提供 B 酸位. 利用浸渍法分别将 V₂O₅ 和 WO₃ 负载到 10SnTi 复合氧化物上, 在 1 442 cm⁻¹ 处均生成新的 B 酸位, 表明 VO_x 物种和 WO_x 物种能提供 B 酸位. 将 SnO₂ 组分引入到催化剂载体 TiO₂ 中后, 当掺杂量介于 0% ~ 15% 时 VW/SnTi 催化剂表面 B 酸量逐渐从 3.94 递增至 12.33; 但是将掺杂量继续提高至 20% 时, VW/15SnTi 和 VW/20SnTi 催化剂表面 B 酸量分别为 12.33 和 12.36, 催化剂表面 B 酸量递增速率减弱趋于平缓. 同时, 将 SnO₂ 组分掺入到催化剂的载体 TiO₂ 中后, 当 SnO₂ 掺入量介于 2.5% ~ 12.5% 时, 随着 SnO₂ 负载量的增加, VW/SnTi 催化剂表面 L 酸位逐渐减弱, 但是将 SnO₂ 负载量从 12.5% 提高至 20% 时, 催化剂表面 L 酸位不再继续减弱, 反而逐渐增强.

图 7B 为 SnO₂ 掺杂的 VW/Ti 催化剂的 NH₃-TPD 图谱, 分峰积分结果见表 2 和图 8A 所示. 从图 7B 可见, VW/Ti 催化剂和 VW/SnTi 催化剂上存在两个弱酸峰, 其峰顶温度分别为 182 和 272 °C, 以及 404 °C 处的强酸峰. 从图 8B 中可见, 将 SnO₂ 组分加入到 VW/Ti 催化剂中, 当 SnO₂ 负载量低于 15% 时, 催化剂中弱酸酸量增加; 但是持续提高至

20% 时, 弱酸酸量递增速率减弱趋于平缓. NH₃-TPD 和 NH₃-DRFTIR 结果表明元素 Sn 掺入到催化剂载体中能提高催化剂 B 酸酸量, 但是当 SnO₂ 组分达到一定掺入量后无法再大幅度提高 B 酸酸量. 另可见, 随着 SnO₂ 负载量的提高, VW/SnTi 催化剂中强酸酸量则先减少后递增, 并且与锐钛矿型 TiO₂ 相比, 10SnTi 复合氧化物表面 L 酸位减弱. 对比图 8 中 NH₃-DRFTIR 和 NH₃-TPD 结果可见, 催化剂表面弱酸酸量及强酸酸量随 SnO₂ 负载量的变化趋势分别与催化剂表面 B 酸和 L 酸的变化趋势相一致. 这说明, VW/SnTi 催化剂上强酸位主要为 L 酸, 而弱酸位主要为 B 酸, 并存在二种强度的 B 酸. 前述 XRD、Raman 和 XPS 等结果表明, SnO₂ 组分掺入到 TiO₂ 中时, 元素 Sn 与 Ti 之间以 Sn—O—Ti 形式相互作用, 促使锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变. 由于锐钛矿型 TiO₂ 比金红石型 TiO₂ 具有更多的酸性中心^[26], 因此, 当 SnO₂ 负载量较低时, 催化剂表面 L 酸位减少, 主要归因于 TiO₂ 晶型转变导致金红石型 TiO₂ 在催化剂中占比增多所致. SnO₂ 负载量较高时, 催化剂表面 L 酸增强, 主要归因于元素 Sn 与金红石型 TiO₂ 以 Sn—O—Ti 键形式相互作用, 提供了新的 L 酸位中心.

2.7 SnO₂ 组分掺杂的催化作用探讨

已有文献结果表明, 当金红石型 TiO₂ 具有较

大的比表面积且 VO_x 物种负载量低于表面分散容量时, 与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (A) 催化剂相比, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (R) 催化剂在制备过程中若使用草酸溶液, 可使得 VO_x 物种能均匀分散在金红石型 TiO_2 表面并具有较好的可还原性, 从而提高 SCR 活性^[27-28]; 另外, Jehng 等^[29] 报道, 由于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ 催化剂表面 VO_x 物种较 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂具有更好的可还原能力, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ 催化剂表现出更好的 SCR 活性; V_2O_5 基催化剂中掺杂 SnO_2 组分后 VO_x 物种可还原性能的提高, 其主要原因为 VO_x 物种与 SnO_2 组分之间存在强电子作用^[30]. XRD 和 Raman 等结果表明, 将 SnO_2 组分引入到催化剂载体 TiO_2 中后, Sn 与 Ti 以 Sn—O—Ti 键合方式发生了相互作用, 促进了锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 转变. 根据 XPS 结果, VW/SnTi 催化剂表面 VO_x 物种和 WO_x 物种与载体 SnTi 复合氧化物以 V—O—Ti (Sn) 和 W—O—Ti (Sn) 的形式相互作用, 这种相互作用不仅提高了 VW/SnTi 催化剂上 VO_x 物种可还原性, 也使得催化剂中 V^{5+} 物种占比提高, 进而导致 VW/SnTi 催化剂表面 VO_x 物种能够提供更多的 B 酸位^[31]. 另外, 基于前人的结果, 当 TiO_2 (R) 具有较大的比表面积和 MoO_x 物种负载量低于表面分散容量情况下, $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ (R) 催化剂中 MoO_x 物种主要以四面体物种形式存在且具有更多的 B 酸量^[32], 而 WO_x 和 MoO_x 物种在载体 TiO_2 上分散时具有相似的结构和形态特征^[33-34]. SnO_2 组分引入到催化剂载体 TiO_2 中促进了金红石型 TiO_2 的大量生成, 这使 WO_x 物种更易于以四面体形式分散, 同时 Sn 与 W 之间的相互作用也能促使四面体 WO_x 物种的生成, 因此, VW/Ti 催化剂中掺 SnO_2 组分后促进四面体 WO_x 物种生成, 这也是 VW/SnTi 催化剂上 B 酸酸性和酸量增加的原因之一^[19,35,41].

根据上述 VW/SnTi 催化剂表面酸性的考察结果, VW/SnTi 催化剂上存在两种强度的弱酸, 且弱酸位主要由 B 酸构成. 由于 TiO_2 和 SnO_2 不提供 B 酸位, 因此, 吸附 NH_3 脱附温度较低 (峰顶温度 $182\text{ }^\circ\text{C}$) 的弱酸位应主要为 VO_x 物种上的 B 酸构成, 较高脱附温度 (峰顶温度 $272\text{ }^\circ\text{C}$) 的弱酸位应主要为 WO_x 物种的存在而产生的 B 酸构成. 从表 2 和图 8B 可见, VW/SnTi 催化剂上表面 VO_x 物种与 Sn 的相互作用使得催化剂中 V^{5+} 物种占比提高而导致的 B 酸增加是有限的, 变化幅度较小. 因此, 原

位 NN_3 -IR 吸附显示的催化剂表面 B 酸变化, 应较大程度地来源于 WO_x 物种的存在而产生的 B 酸变化. 根据 H_2 -TPR 和 XPS 结果, VW/SnTi 催化剂表面 WO_x 与 VO_x 物种之间的相互作用强于 VW/Ti 催化剂, 亦即掺杂 Sn 后 VW/SnTi 催化剂表面 VO_x 物种与 WO_x 物种相互作用增强, 说明在 SnTiO_x 复合氧化物表面, VO_x 物种与 WO_x 物种更易于相互作用, 并以 V—O—W 键合方式提供更多的桥式 B 酸位, 这应是 VW/SnTi 催化剂上 B 酸酸性和酸量增加的其中原因之一.

综上所述, 尽管以共沉淀法在 TiO_2 载体中掺入 Sn 组分后, TiO_2 晶型由锐钛矿向金红石型转变, 但是 VO_x 物种和 SnTi 之间的相互作用, 却增强了 VW/SnTi 催化剂上 VO_x 物种可还原性, 并使得催化剂中 V^{5+} 物种占比提高, VO_x 物种能够提供的 B 酸位更多. 更为重要的, SnO_2 组分引入到催化剂载体 TiO_2 后, 催化剂表面的 WO_x 物种更易于形成具有更多 B 酸量的四面体形式分散, 以及 WO_x 与 VO_x 物种之间的相互作用增强并以 V—O—W 键合方式提供更多的桥式 B 酸位. 由于 VO_x 物种的可还原性提升有利于对吸附态 NH_3 物种的氧化脱氢反应^[36], 同时, 据 Topsøe 等提出的 B 酸反应机理, SCR 反应主要在催化剂表面 B 酸位中心上进行^[37]. 因此, 本研究工作中共沉淀法掺入 Sn 组分的 VW/SnTi 催化剂较 VW/Ti 催化剂具有更好的 SCR 活性. 可以推测的是, 共沉淀法掺入 Sn 组分的 VW/SnTi 催化剂上发生的 SCR 反应过程应遵循 E-R 机理, 当 NH_3 强吸附在与 V_2O_5 相互作用的 WO_3 位上形成储氨中心, 再通过更快的表面扩散过程将 NH_3 转移至 V 活性位, 从而显著提高催化剂活性^[38-39,42]. 当然, VW/SnTi 催化剂中 SnO_2 负载量达到一定程度后, 催化剂表面 VO_x 可还原性和 B 酸量递增速率减弱趋于平缓, 使得其催化活性无法大幅度的提高.

3 结论

采用共沉淀法将 SnO_2 组分引入到 VW/Ti 催化剂载体 TiO_2 中, Sn 离子进入到 TiO_2 晶格中以 Sn—O—Ti 的形式相互作用, 促使锐钛矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 转变. 在特定条件下, VO_x 和 WO_x 物种与 SnTi 复合氧化物之间以 V—O—Ti (Sn) 和 W—O—Ti (Sn) 的形式相互作用, 促使 VO_x 物种可还原能力的提升以及八面体 WO_x 物种向四面体 WO_x 物

种转变. V⁵⁺物种和四面体 WO_x物种的生成提高了催化剂 B 酸酸量. VW/SnTi 催化剂表面 VO_x物种与 WO_x物种之间相互作用强于 VW/Ti 催化剂. 因此, 以 SnTi 复合氧化物为载体的 V₂O₅-WO₃ 催化剂拥有更好的 SCR 活性.

参考文献:

- [1] Chen L, Li J H, Ge M F. Promotional effect of Ce-doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with low vanadium loading for selective catalytic of NO_x by NH₃[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(50): 21177-21184.
- [2] Cheng K, Liu J, Zhang T, *et al.* Effect of Ce doping of TiO₂ support on NH₃-SCR activity over V₂O₅-WO₃/CeO₂-TiO₂ catalyst [J]. *J Environ Sci*, 2014, **26**(10): 2106-2113.
- [3] Busca G, Lietti L, Ramis G, *et al.* Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **18**: 1-36.
- [4] a. Yu Rui (喻瑞), Zhao Zhen-chao (赵侦超), Zheng Zhen-yu (张振宇), *et al.* Effects of modification and reaction atmosphere on the catalytic performance of Cu/Al-rich beta zeolite in selective catalytic of NO by NH₃ (Pt 修饰和反应气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH₃-SCR 反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 428-434.
b. Zhao Kun(赵堃), Han Wei-liang(韩维亮), Zhang Guo-dong(张国栋), *et al.* Review of metal oxide catalysts for diesel exhaust purification(柴油车 SCR 脱硝金属氧化物催化剂研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 494-504.
- [5] a. Song Zhong-xian (宋忠贤), Ning Ping (宁平), Li Hao (李昊), *et al.* Effect of Ce/Mn molar ratio on the low-temperature catalytic activity of CeO₂-MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃(不同 Ce/Mn 摩尔比对 CeO₂-MnO_x 催化剂低温 NH₃ 选择性催化还原 NO 的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 422-430.
b. Su Qian(苏潜), Huang Yan(黄妍), Zhang Yin(张颖), *et al.* Effects of copper sources on selective catalytic reduction of NO with NH₃ of Cu-SAPO-34(铜源对 Cu-SAPO-34 氨催化还原 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 151-158.
c. Guo Zhi-min(郭志敏), Yuan Jian(袁坚), Peng Xiao-jin(彭小晋), *et al.* The effect of sodium salts on catalytic activity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ over NH₃-SCR reaction (钠盐对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 反应活性的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 547-556.
- [6] Kaleji B K, Sarraf-Mamoory R. Nanocrystalline sol-gel TiO₂-SnO₂ coating: Preparation, characterization and photo-catalytic performance [J]. *Mater Res Bull*, 2012, **47**(2): 362-369.
- [7] Gao Y Q, He T, Zhao L S, *et al.* Structure and phase transition behavior of Sn⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(42): 18121-18124.
- [8] Zhang L, Li L L, Xiong Y, *et al.* Promotional effect of doping SnO₂ into TiO₂ over a CeO₂/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(4): 2188-2196.
- [9] Dong L H, Tang YX, Li B, *et al.* Influence of molar ratio and calcination temperature on the properties of Ti_xSn_{1-x}O₂ supporting copper oxide for CO oxidation [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, **180**(10): 451-462.
- [10] Sun C Z, Dong L H, Yu W J, *et al.* Promotion effect of tungsten oxide on SCR of NO with NH₃ for the V₂O₅-WO₃/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ catalyst: Experiments combined with DFT calculation [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2011, **346**(1): 29-38.
- [11] Dong L H, Sun C Z, Tang C J, *et al.* Investigation of surface VO_x species and their contributions to activities of VO_x/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ catalysts toward selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2012, **431**(29): 126-136.
- [12] Li Y Z, Xu B L, Fan Y N, *et al.* The effect of titania polymorph on the strong metal-support interaction of Pd/TiO₂ catalysts and their application in the liquid phase selective hydrogenation of long chain alkadienes [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, **216**(1): 107-114.
- [13] Zhuang K, Qiu J, Tang F S, *et al.* The structure and catalytic activity of anatase and rutile supported manganese oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**(10): 4463-4469.
- [14] Tang FS, Xu B L, Shi H H, *et al.* The poisoning effect of Na⁺ and Ca²⁺ ions doped on the V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2010, **94**(1): 71-76.
- [15] Kang Li-na (亢丽娜), Guo Jiang-yuan (郭江渊), Zhang Hong-xi (张鸿喜), *et al.* Activity and stability of Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalyst in the aqueous phase hydrogenation system (Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂在水相加氢体系中

- 的活性既稳定性研究 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 119-125.
- [16] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A. Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR [J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(19): 4545-4549.
- [17] Martinez-Huerta M V, Fierro J L G, Banares M A. Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO₂ anatase-to-rutile under reactive environments: H₂ reduction and oxidative dehydrogenation of ethane [J]. *Catal Commun*, 2009, **11**(1): 15-19.
- [18] Li J G, Ishigaki T, Sun X D. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(13): 4969-4976.
- [19] Shin B, Dung T W, Lee H. Structure, surface acidity and catalytic activity of WO₃-TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x [J]. *J Ceram Process Res*, 2014, **15**(2): 125-129.
- [20] Wang C Z, Yang S J, Chang H Z, *et al.* Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂: Acidity, surface species and catalytic activity [J]. *Chem Eng J*, 2013, **225**(6): 520-527.
- [21] Xu Yang-yang (徐阳阳), Liu Zi-li (刘自力), Xiong Xiao-long (熊小龙), *et al.* V-Mo-O catalyst performance and catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde (V-Mo-O 催化剂的制备及催化甲苯合成甲醛的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 39-46.
- [22] Li Q, Hou X X, Yang H S, *et al.* Promotional effect of CeO_x for NO reduction over V₂O₅/TiO₂-carbon nanotube composites [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2012, **356**: 121-127.
- [23] Shan W P, Liu F D, He H, *et al.* A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, **115**(4): 100-106.
- [24] Michalow-Make K A, Lu Y, Kowalski K, *et al.* Flame-made WO₃/CeO_x-TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(10): 5657-5672.
- [25] Peng Y, Li K Z, Li J H. Identification of the active sites on CeO₂-WO₃ catalysts for SCR of NO_x with NH₃: An in situ IR and raman spectroscopy study [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, **141**(2): 483-492.
- [26] Habuta Y K, Narishige N, Okumura K, *et al.* Catalytic activity and solid acidity of vanadium oxide thin layer loaded on TiO₂, ZrO₂, and SnO₂ [J]. *Catal Today*, 2003, **78**(1): 131-138.
- [27] Satsuma A, Takenake S, Tanaka T, *et al.* Studies on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts II. Vanadia-titania catalyst: effect of strating solution and phase of titania [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2002, **232**(2): 93-106.
- [28] Cai Y P, Ozkan U S. Vanadia/titania catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Appl Catal*, 1991, **78**: 241-255.
- [29] Jehng J M. Dynamic States of V₂O₅ Supported on SnO₂/SiO₂ and CeO₂/SiO₂ mixed-oxide catalysts during methanol oxidation [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(30): 5816-5822.
- [30] Fu Y H, Ma H C, Wang Z L, *et al.* Characterization and reactivity of SnO₂-doped V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalysts in dehydrogenation of isobutane to isobutene [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, **221**(1): 163-168.
- [31] Liu X, Li J H, Li X, *et al.* NH₃ selective catalytic reduction of NO: A large surface TiO₂ support and its promotion of V₂O₅ dispersion on the prepared catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(6): 878-887.
- [32] Zhu H Y, Shen M M, Wu Y, *et al.* Dispersion behaviors of molybdena on titania (Rutile and/or Anatase) [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(23): 11720-11726.
- [33] Liu Z M, Zhang S X, Li J H, *et al.* Promoting effect of MoO₃ on the NO_x reduction by NH₃ over CeO₂/TiO₂ catalyst studied with in situ DRIFTS [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, **144**(1): 90-95.
- [34] Koh H L, Park H K. Characterization of MoO₃-V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *J Ind Eng Chem*, 2013, **19**(1): 73-79.
- [35] Solis J L, Frantti J, Lantto V. Characterization of phase structures in semiconducting SnWO₄ powders by mossbauer and raman spectroscopies [J]. *Phys Rev B*, 1998, **57**(21): 13492-13500.
- [36] Tang F S, Zhaung K, Yang F, *et al.* Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Chin J Catal*, 2016, **33**(4): 933-940.
- [37] Topsøe N Y. Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ on-line fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Science*, 1994, **265**(5176): 1217-1219.
- [38] Alemany L J, Lietti L, Ferlazzo N, *et al.* Reactivity and

- physicochemical characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x catalysts [J]. *J Catal*, 1995, **155**(1): 117-130.
- [39] Paganini M C, Acqua L D, Giamello E, *et al.* An EPR study of the surface chemistry of the V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst: Redox behaviour and state of V(IV) [J]. *J Catal*, 1997, **166**(2): 195-205.
- [40] Dong L H, Zhang L L, Sun C Z, *et al.* Study of the properties of CuO/VO_x/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ catalysts and their activities in NO+CO reaction [J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(5): 468-480.
- [41] Maksimov G M, Litvak G S, Budneva A A, *et al.* WO₃/MO₂ (M=Zr, Sn, Ti) heterogeneous acid catalysts: Synthesis, study, and use [J]. *Kinet Catal*, 2006, **47**(4): 581-588.
- [42] Kleemann M, Elsener M, Koebel M, *et al.* Investigation of the ammonia adsorption on monolithic SCR catalysts by transient response analysis [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2000, **27**(4): 231-242.
- [43] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts [J]. *J Catal*, 1993, **141**: 347-354.

Effect of TiO₂ Modulation by SnO₂ on the Structure and SCR Performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts

CHEN Meng-yin¹, ZHAO Meng-meng¹, YU Hai-tao¹, ZHANG Peng-ju¹,
TANG Fu-shun^{1*}, RUAN Le¹, YANG Hong-bin^{1,2*}, LI Ning¹

(1. *College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Function Materials, Guilin 541004, China;*
2. *Guangxi solid waste management center, Nanning 530028, China*)

Abstract: SnO₂ additives were added to TiO₂ carrier of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst by co-precipitation and the effect of SnO₂ content on the structure, dispersed species and SCR performance of the catalyst were investigated by various physical and chemical methods. XRD, Raman and BET results showed that SnO₂ additives can interact with TiO₂ through Sn—O—Ti bond, promoting the TiO₂ crystalline phase transfer from Anatase to Rutile. H₂-TPR, XPS and NH₃-DRIFTS results showed that VO_x species and WO_x species could interact with SnTi oxide through V—O—Ti(Sn) and W—O—Ti(Sn) bonds. Under special circumstances, this interaction could improve the reducibility of VO_x species and favor the formation of V⁵⁺ species and tetrahedral WO_x species with more B acid site, and also enhanced the interaction between VO_x species and WO_x species over VW/SnTi catalysts. As a result, these advantages brought about the better SCR activity for VW/SnTi catalysts.

Key words: V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts; doping; SnTiO_x oxide; SCR; catalytic mechanism