

共沉淀法掺杂 SiO_2 对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂 SCR 性能的影响

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

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 桂林理工大学 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 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: 通过共沉淀法将 SiO_2 组分掺入到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂 TiO_2 载体中, 并通过多种物理化学手段, 考察了不同 SiO_2 掺杂量对催化剂结构、表面性质与 SCR 性能的影响。结果表明, SiO_2 掺入到 TiO_2 中, Si 与 Ti 形成 Si—O—Ti 键, 使催化剂比表面积增加。Si—O—Ti 键的生成以及 SiO_x 物种上的 -OH 基团使催化剂表面 Brønsted 酸增加, 但新增的 Brønsted 酸对 SCR 反应不利, 并且 SiO_2 的掺杂也使得 V^{5+} 含量降低, Si—O—V 键合作用使分散的 VO_x 物种更难还原。Si 组分以共沉淀法掺入到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂会造成脱硝活性的显著下降。

关键词: SiTiO_x 复合氧化物; $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂; 掺杂; SCR; VO_x 物种

中图分类号: TF823, O643.3

文献标志码: A

现阶段我国火电厂和工业窑炉等固定源脱硝主要采用 NH_3 选择性催化还原 NO ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) 技术, 其通常采用的催化剂为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ^[1-4], 催化剂生产技术也已被五大电力集团等国内公司纷纷引进生产。不管是板式还是整体挤出式脱硝催化剂产品, 其生产过程中均采用了大量的含 Si 成型粘结剂。另外, 燃煤灰分中也含有大量的含 Si 化合物, 在催化剂使用过程中沉积于其表面。由于 SiO_2 具有很高的键结合强度、大的比表面积、良好的热稳定性, 因此也被用于脱硝催化剂配方的调配中进行掺杂改性。Pan 等^[5]以溶胶凝胶法将 Si 掺杂到 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂后催化剂表面的氧化还原能力提高; 黄海凤等^[6]以硫酸氧钒和硅溶胶为原料, 通过共沉淀法对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂掺杂 Si 组分后催化剂脱硝活性提高。然而, $\text{CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂(溶胶凝胶法掺杂)和 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂(浸渍法掺杂)中添加 SiO_2 后催化剂 NO 转化效率却下降, 并且反应过程中催化剂表面有亚硝酸盐形成^[7-8]; 刘雪松等^[9]以浸渍法对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂掺杂 Si 后催化剂的酸量增加和酸性增强, 但聚合态的活性 VO_x 物种减少和 NO 转化率降低; 缪

明烽等^[10]以机械混合法和李云涛等^[11]以溶胶凝胶法掺杂 Si 后也发现 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂脱硝活性降低。另外, Kobayashi 等^[12]以共沉淀法对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂加入适量的 SiO_2 可以增加催化剂的脱硝活性, 但是过量 SiO_2 会使催化剂脱硝活性下降。综上所述, 因催化剂的组成和制备不同, 加入 SiO_2 的量也不同, 将 Si 组分引入 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂进行改性后存在着不同的研究结果, Si 组分的作用机制也不够完善, 仍值得进一步的深入研究和探索。我们拟采用共沉淀法对 TiO_2 载体掺杂 Si 组分进行改性后负载 V_2O_5 和 WO_3 活性组分, 研究阐明 Si 的掺杂对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂 SCR 性能的影响机制, 为商用脱硝催化剂的生产工艺技术开发提供基础参考信息。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

(1) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合载体采用共沉淀法制备。将一定量的四氯化钛缓慢加入 500 mL 冰水混合物中, 充分搅拌至完全溶解。称取一定量的 ST-20 硅溶胶, 将其倒入上述溶液, 充分搅拌至混合均匀。搅

收稿日期: 2017-04-25; 修回日期: 2017-06-02.

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). 资助项目 (Guangxi Natural Science Foundation (No. 2014GXNSFAA118057); Guangxi Science Research and Technology Development Project (No. 1598007-39)).

作者简介: 赵梦梦 (1990-), 女, 硕士生, E-mail: 2440674417@qq.com (Zhao Meng-meng (1990-), female, Master candidate).

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

拌条件下,逐滴滴加 2 mol/L 的氨水至溶液 pH 在 9~10 之间,继续搅拌 2 h,老化 24 h,抽滤洗涤至检测不出 Cl^- ,置于干燥箱中空气气氛下 100 °C 干燥 12 h,研磨,马弗炉空气气氛下 500 °C 焙烧 4 h,制得 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合载体。

(2) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂采用共浸渍法制备。称取适量草酸于适量蒸馏水中,配制成草酸溶液,再称取适量偏钨酸铵溶解于上述草酸溶液,配制成偏钨酸铵的草酸溶液,全部倒入 1 000 mL 容量瓶中,加水至刻度线,放置至深蓝色备用。称取所需量的偏钨酸铵溶于适量偏钨酸铵的草酸溶液,将上述复合载体浸入该混合溶液中,于 80 °C 水浴蒸干,干燥箱中空气气氛下 100 °C 干燥 2 h,马弗炉空气气氛下 500 °C 焙烧 4 h,制得 1.0% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/x\% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 和 2.5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/x\% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂, $x=0.2, 1.0, 3.0, 5.0$, 其中 1.0%、2.5%、5.0%、 $x\%$ 是指各组分在催化剂中所占的质量分数。所制的 1.0% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/\text{TiO}_2$ 和 2.5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂简称 1V5W/Ti 和 2.5V5W/Ti, 1.0% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/x\% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 和 2.5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/x\% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂简称 1V5W/ $x\text{Si-Ti}$ 和 2.5V5W/ $x\text{Si-Ti}$ 。

1.2 催化剂表征

X-射线粉末衍射(XRD):用 X 射线粉末衍射测定组成催化剂物相的晶相状态。所用仪器为荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO X 射线衍射仪,仪器主要参数分别为 Cu 靶, Ni 滤波片,管压 40 kV,管电流 40 mA,衍射角度 $10^\circ \sim 80^\circ$, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 。

比表面积(BET):所用仪器为 ST2000B, 200 °C N_2 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。

NH_3 吸附-原位漫反射红外光谱($\text{NH}_3\text{-DRIFTS}$):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 $4\ \text{cm}^{-1}$,原位池窗片为 KBr。取 0.25 g 催化剂粉末填满原位池凹槽,在 N_2 气氛下 300 °C 处理 30 min,降温至 50 °C,通入 1% NH_3/N_2 至吸附饱和,切换至 N_2 ,吹扫 30 min,以 5 °C/min 升温至 200 °C,记录不同温度下样品的红外光谱得到 $\text{NH}_3\text{-DRIFTS}$ 谱图。

NH_3 吸附-程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$):取催化剂样品 0.25 g,于空气气氛下以 10 °C/min 升温至 500 °C 预处理 30 min,降温至 100 °C,切换 NH_3 气

流经样品吸附 30 min,再切换 N_2 气流吹扫至 TCD 检测器基线平稳,以 5 °C/min 速率升温至 600 °C, TCD 检测器响应脱附 NH_3 信号,得 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱图。

程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$):取催化剂 0.1 g,于空气气氛下以 10 °C/min 升温至 500 °C 预处理 30 min,降温至 100 °C,切换至(H_2+Ar)混合气气流至 TCD 检测器基线平稳,10 °C/min 升温至 900 °C, TCD 检测器响应耗氢信号,得到 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图,并以纯 CuO 标定耗氢量。

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

紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS):所用仪器为 Shimadzu UV-2401PC。以硫酸钡为参比样品,在室温条件下空气气氛中测试。

1.3 SCR 反应

SCR 反应催化剂活性评价在微型催化反应装置中进行。实验室模拟配气组成 NO 为 0.075%, $\text{NH}_3/\text{NO}(\text{mol ratio})$ 为 1.06, SO_2 为 0.02% (注明 on SO_2 表示配气中含有 SO_2 ,未注明的表示配气中不含 SO_2), O_2 为 3.1%, N_2 为平衡气。催化剂粉末经研磨,压片,过筛(粒径 0.450~0.280 mm),用量 0.48 g 或 1.20 g。反应前催化剂样品在空气气氛下 500 °C 处理 30 min,反应条件为 300 °C, 0.1 MPa,空速为 $5.5 \times 10^4\ \text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 或 $1.1 \times 10^4\ \text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。用 Saltzman 法(GB/T 15346-1995)测定反应前后 NO 浓度^[13]。

2 结果与讨论

2.1 SCR 活性

图 1 为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂不同温度及其不同 SiO_2 掺杂量的 NO 转化率。从图 1A 可见,当空速 $1.1 \times 10^4\ \text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 时, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂在不同反应温度下的 NO 转化率随温度的升高而增大,250 °C 时即可获得 80% 以上的 NO 转化率。当温度达到 300 °C 时,NO 转化率几乎达到了 100%,在 300~400 °C 之间几乎不变。因此,考察共沉淀法掺杂 Si 组分对复合 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 氧化物负载的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂 SCR 性能的影响条件选定温度为 300 °C。另外,当反应空速为 $5.5 \times 10^4\ \text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 时,1.0% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/\text{TiO}_2$ 和 2.5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5.0% WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂在 300 °C 时的 NO 转化率分别为 51.56% 和 90.59%,因此为了消除外扩散的

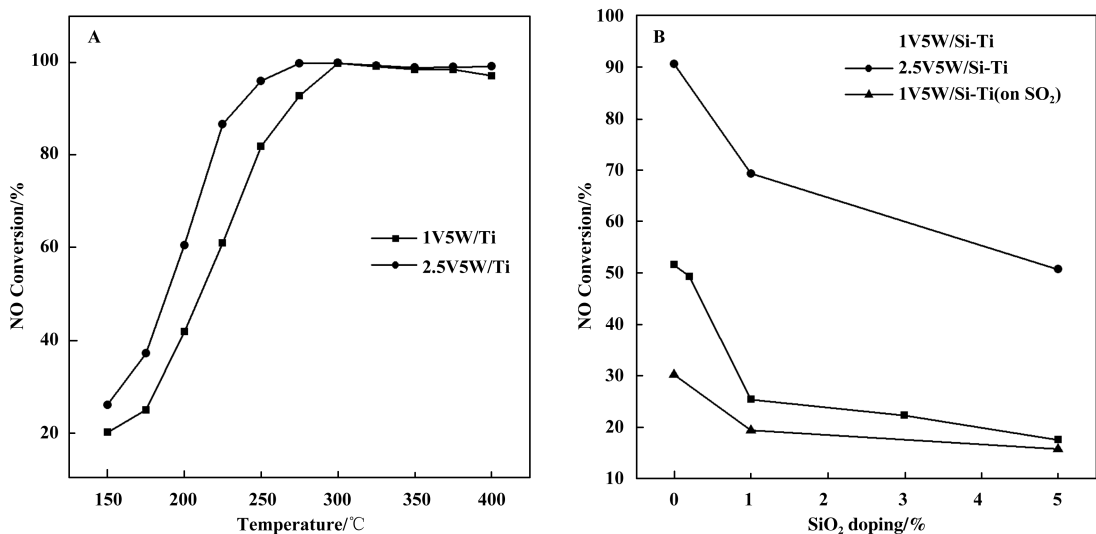


图 1 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂不同温度及其不同 SiO₂ 掺杂量的 NO 转化率

Fig. 1 NO conversion of NO over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts at different temperature and with different doping SiO₂ content
(A: GHSV 1.1×10⁴ mL/(g·h); B: GHSV 5.5×10⁴ mL/(g·h), Reaction temperature 300 °C)

影响而使考察条件尽可能处于本征动力学范围，实验条件的选取中采用反应空速 5.5×10⁴ mL/(g·h)，反应温度 300 °C。从图 1B 可见，在空速 5.5×10⁴ mL/(g·h) 和 300 °C 反应温度下，1V5W/Ti 催化剂 NO 转化率为 51.56%，2.5V5W/Ti 催化剂 NO 转化率为 90.59%，而当采用共沉淀法对其掺杂元素 Si 后，SCR 活性随即下降。尽管 V5W/3Si-Ti 和 V5W/5Si-Ti 催化剂的 NO 转化率下降减慢，但仍然表明出较为明显的下降。可见，掺杂 Si 组分对不同 V₂O₅ 负载量的 V₂O₅-5.0% WO₃/TiO₂ 催化剂 SCR 活性影响趋势相似。由于工程上的脱硝催化剂一般采用 V₂O₅ 负载量为 1% 左右的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂，因此，我们主要考察掺杂 Si 组分对 1.0% V₂O₅-5.0% WO₃/TiO₂ 催化剂的 SCR 性能影响。钒基催化剂具有良好的抗 SO₂ 性，所以考察 Si 掺杂催化剂的抗 SO₂ 性是十分重要的。从图 1B 中可知，SO₂ 的存在会使催化剂发生不同程度的钝化，导致脱硝活性下降，Si 组分的掺杂使催化剂钝化程度减小，活性下降速率减缓，但仍然表现出下降趋势。这主要是因为当烟气中有 SO₂ 存在时，SO₂ 首先会被氧化成 SO₃，然后 SO₃ 与 NH₃ 反应生成硫酸铵等物质，这些物质会在催化剂表面沉积，堵塞孔道，进而影响脱硝效果。这说明以共沉淀法在 TiO₂ 掺杂 SiO₂ 组分，对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的 SCR 活性是极为不利的，SiO₂ 组分表现为毒化作用。根据

已有的研究结果，燃煤灰分中的碱性组分等对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂有毒化作用，碱性组分与催化剂中主活性组分 VO_x 物种化合生成钒酸盐，使催化剂表面酸性和 VO_x 物种可还原性下降，降低了催化剂 SCR 活性^[13]。因此，在 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂中掺杂 SiO₂ 组分后可能由于 SiO_x 物种与 VO_x 和 WO_x 之间存在一定的相互作用，且影响到了催化剂表面活性物种的表面酸性与可还原性，从而导致催化剂 SCR 活性降低。

2.2 催化剂物相结构及表面积 (XRD 和 BET)

图 2 是不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂 XRD 图谱。所测催化剂样品的 XRD 图谱中仅见锐钛矿型 TiO₂ 特征衍射峰，但随着 SiO₂ 掺杂量增加，锐钛矿 TiO₂ 特征衍射峰强度产生了明显的逐渐降低，并且半峰宽变大，这表明锐钛矿 TiO₂ 载体的结晶度降低并形成了更小的晶粒^[4]。同时，所有样品没有观察到 V₂O₅ 和 WO₃ 特征衍射峰，表明 VO_x 和 WO_x 物种在催化剂表面高度分散。锐钛矿 TiO₂ 的晶粒大小可以通过谢乐公式计算 ($D = K\gamma / (B \cos\theta)$)，K 为 Scherrer 常数 0.89，B 为衍射峰半高宽 (rad)，D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度 (nm)，θ 为衍射角 (rad)，γ 为 X 射线波长 0.154 056 nm)，其结果见表 1。1V5W/Ti 催化剂 TiO₂ 粒径为 19.51 nm，利用共沉淀法对其掺杂 SiO₂，1V5W/1Si-Ti、1V5W/3Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂粒径依次为

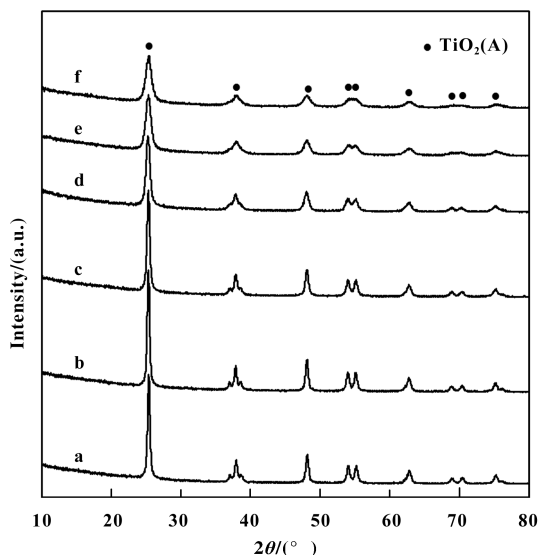


图 2 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content

(a. TiO₂; b. 1V5W/Ti;c. 1V5W/0.2Si-Ti;
d. 1V5W/1Si-Ti; e. 1V5W/3Si-Ti; f. 1V5W/5Si-Ti)

11.91、9.7 和 9.01 nm，粒径减小，表明 SiO₂ 掺入到 TiO₂ 中能抑制其粒径生长。这主要是因为 Si 的电负性比 Ti 的强，使 Ti 周围的电子密度降低，屏蔽效应减小，与电子结合能力增强，与 Ti 键合的 O 周围的电子密度也减少，使其对应的电子结合能升高。同时，Si 周围的电子密度升高，屏蔽效应增大，与电子结合能力降低，与 Si 键合的 O 周围的电子密度也有所升高，导致其电子结合能降低，最终形成 Ti—O—Si 键，使 SiO₂ 以网络结构进入复合物中。SiO₂ 的连通网络限制了 TiO₂ 的输运，从而使 TiO₂ 晶粒的生长速率降低，进而可很好控制 TiO₂/SiO₂ 复合材料中 TiO₂ 的颗粒大小^[14]。从图 2 可见，1V5W/Ti 催化剂中 TiO₂ 的 101 面对应的角度为 25.29°，利用共沉淀法掺杂 Si 组分后，1V5W/1Si-Ti、1V5W/3Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂中 TiO₂ 的 101 面对应的角度分别为 25.25°、25.36° 和 25.35°。根据 Song 等^[15] 的研究，Si⁴⁺ 半径为 0.041 nm，而 Ti⁴⁺ 半径为 0.068 nm，当 Si⁴⁺ 被比其半径更大的 Ti⁴⁺ 取代时，在 TiO₂-SiO₂ 网络中会造成一定的晶格畸变，这种晶体结构上的变化从而反应在了 XRD 中衍射峰的偏移上。

由表 1 中 BET 比表面积测试结果知，1V5W/Ti 催化剂的比表面积为 48.89 m²/g，掺杂 Si 组分后，

表 1 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂的
比表面积和 TiO₂(101) 粒径

Table 1 Particle size of TiO₂(101) and BET surface areas of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content

Catalysts	BET/(m ² · g)	Particle size/nm
1V5W/Ti	48.89	19.51
1V5W/1Si-Ti	107.92	11.91
1V5W/3Si-Ti	151.63	9.76
1V5W/5Si-Ti	200.84	9.01

1V5W/1Si-Ti、1V5W/3Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂比表面积分别为 107.92 m²/g、151.63 m²/g 和 200.84 m²/g。与 1V5W/Ti 催化剂相比，1V5W/Si-Ti 催化剂的比表面积大大增加。根据 Baur^[16] 研究，Si—O 键长大概是 0.16 nm，Grillo 等^[17] 研究发现 Ti—O 键长是 0.197 nm，Si—O 键长比 Ti—O 键长要短，因此 Si 原子会代替一部分 Ti 原子，导致晶格变形，并且使总体的孔径大小从中孔变化到微孔^[18]，因此产生了较大的比表面积。

2.3 表面酸性(NH₃-DRIFTS 和 NH₃-TPD)

在 SCR 反应中，催化剂表面酸性起着重要作用，图 3(A) 给出了 100 °C 条件下不同 SiO₂ 掺杂量的催化剂表面酸性的 NH₃-DRIFTS 图谱。可以认为，此时催化剂表面吸附的 NH₃ 为化学吸附态。由图 3(A) 可见，对 1V5W/Ti 催化剂进行表面吸附 NH₃ 时，在 1 435 和 1 685 cm⁻¹ 位置出现了弱的吸收峰，可归属于吸附在催化剂表面的 Brønsted 酸位 NH₄⁺ 离子的 N-H 非对称和对称弯曲振动^[19]。同时，在 3 242、3 355、1 583 和 1 180 cm⁻¹ 位置出现相对较强的吸收峰，可归属于吸附在催化剂表面 Lewis 酸位 NH₃ 分子的 N-H 对称和非对称弯曲振动^[20-21]。随着 SiO₂ 掺杂量的增加，在 1 240 cm⁻¹ 处的峰强逐渐增加，它不属于任何 NH₃ 的吸附物种，而是 NH₃ 在升温过程中被氧化后形成的硝酸盐或者亚硝酸盐物种^[22-24]，可以认为这是 NH₃ 的吸附物种受到催化剂表面晶格中的自由氧原子氧化所致^[25]，这类双齿硝酸盐的形成不利于催化剂脱硝活性的提高^[8]。1 240 cm⁻¹ 处的红外吸收峰随着 SiO₂ 掺杂量的增加而逐渐增强，说明 SiO₂ 的掺杂使得催化剂某些物种上吸附的 NH₃ 更易发生氧化反应，应是导致催化剂 SCR 活性下降的原因之一。图 3(A) 中可以看到，1435 cm⁻¹ 处 Brønsted 酸位上

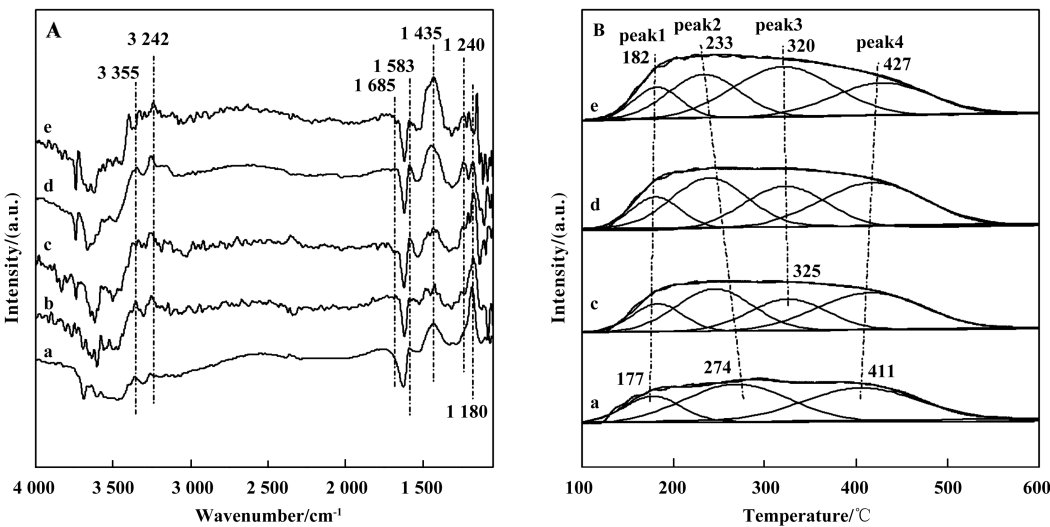


图 3 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂 NH₃-DRIFTS (A) 和 NH₃-TPD (B) 图谱
Fig. 3 NH₃-DRIFTS (A) spectra and NH₃-TPD (B) sprofiles of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content
(a. 1V5W/Ti; b. 1V5W/0.2Si-Ti; c. 1V5W/1Si-Ti; d. 1V5W/3Si-Ti; e. 1V5W/5Si-Ti)

的振动吸收峰强度随着 SiO₂ 掺杂量的增加而逐渐增大,同时利用 1 435 cm⁻¹ 处振动峰面积代入经验方程中可以粗略地估算催化剂上 Brønsted 酸量与 SiO₂ 负载量之间的关系^[26-27],可得到 1V5W/Ti、1V5W/1Si-Ti、1V5W/3Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂上的 Brønsted 酸量分别约为 6.92、7.66、10.58 和

14.84 mmol/g,结果表明 Si 组分的掺杂增加了催化剂表面 Brønsted 酸的酸量.

为了进一步阐明 Si 掺杂后催化剂表面酸量的变化,对不同 SiO₂ 掺杂量的催化剂进行了 NH₃-TPD 测试,结果如图 3 (B) 及表 2 所示.由于脱附温度处于 100 °C 以上,因此可以认为 1V5W/Ti 催

表 2 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂 NH₃-TPD 脱附峰面积
Table 2 NH₃-TPD desorption peak areas of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content

Catalysts	Desorption peak areas/(a. u.)			
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
1V5W/Ti	27	68	—	64
1V5W/1Si-Ti	27	60	46	77
1V5W/3Si-Ti	29	62	68	88
1V5W/5Si-Ti	28	60	100	61

化剂上呈现的 3 种强度的脱附峰均为化学吸附的 NH₃ 脱附. 可以认为, 411 °C 处的脱附峰(Peak4)主要为催化剂表面 Lewis 酸位上吸附的 NH₃ 脱附; 177 °C 处的脱附峰(Peak1)主要为催化剂表面 Brønsted 酸位上吸附的 NH₃ 脱附, 主要来源于 VO_x 物种; 274 °C 处的脱附峰(Peak2)也主要为催化剂表面 Brønsted 酸位上吸附的 NH₃ 脱附, 主要来源于 WO_x 物种或 WO_x 物种与 VO_x 物种的桥连结

构^[28-29]. 当以共沉淀法于 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂中掺入 Si 组分后, Peak1 和 Peak2 脱附峰酸量未见明显的变化,但在 320 °C 左右处出现了一个新的脱附峰(Peak3),该脱附峰酸量随着 SiO₂ 掺杂量的增加有较为显著的增加. 我们推测这可能是由于 Ti 原子的电负性比 Si 原子的弱,电子向 Si 原子移动,致 Si 原子的负电荷增加,在催化剂上产生新的 Brønsted 酸^[30]. 综上所述,1V5W/Ti 催化剂中掺入

Si 组分后 Si—O—Ti 键的生成以及 SiO_x 物种上的 -OH 基团导致了催化剂表面 Brønsted 酸的增加, 并且这些 Brønsted 酸相比 WO_x 物种和 VO_x 物种上的 Brønsted 酸酸性强, 因而吸附的 NH_3 脱附温度相对较高. 然而对照图 1 中 NO 转化率结果, 这些 Brønsted 酸的增加反而对 SCR 反应不利, 说明可能是太强的酸性位上吸附反应的过渡态物种不易得到脱附分离, 或者可能还有其他的因素也导致了催化剂 SCR 活性的下降, 因此有必要对 1V5W/Ti 催化剂中掺入 Si 组分后的可还原能力进行考察.

2.4 催化剂可还原能力 (H_2 -TPR)

为了考察 1V5W/Si-Ti 催化剂的氧化还原性能, 采用 H_2 -TPR 对催化剂进行了表征, 结果如图 4 所示. 可以看到, 1V5W/Ti 催化剂 (曲线 a) 在 398 °C

表明催化剂上 V 离子的还能程度减小; 同时 500 ~ 600 °C 间的宽泛还原峰面积明显随 SiO_2 掺杂量的增加而增大, 且峰顶温度明显向高温偏移至 574 °C. 在接近单层分散以上时 V_2O_5 - WO_3 /Si O_2 -Ti O_2 催化剂中 SiO_2 和 Ti O_2 在测试范围内很难被还原^[31-32], 而且 V/Si O_2 催化剂上的 VO_x 物种的还原峰峰顶温度比 V/Ti O_2 催化剂上的 VO_x 物种的还原峰峰顶温度高 100 °C 以上^[33]. 因此可以认为 300 ~ 500 °C 间的还原峰归属于与 Ti 相互作用的 VO_x 物种还原, 而 500 ~ 700 °C 范围内的新增还原峰可归属于与 Si 相互作用的 VO_x 物种还原. 可以推测, Si 掺杂后 Si 与 Ti 之间 Si—O—Ti 键的强相互作用, 减弱了 V 与 Ti 和 Si 之间的相互作用, 故掺杂 Si 后催化剂上的 VO_x 物种还原温度升高, 且 Si 掺杂量越多, 还原温度升高越明显, 可还原性越差.

为了相对准确地考察样品的可还原程度, 对 300 ~ 500 °C (Peak1) 和 500 ~ 700 °C (Peak2) 间的还原峰进行标定积分, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知,

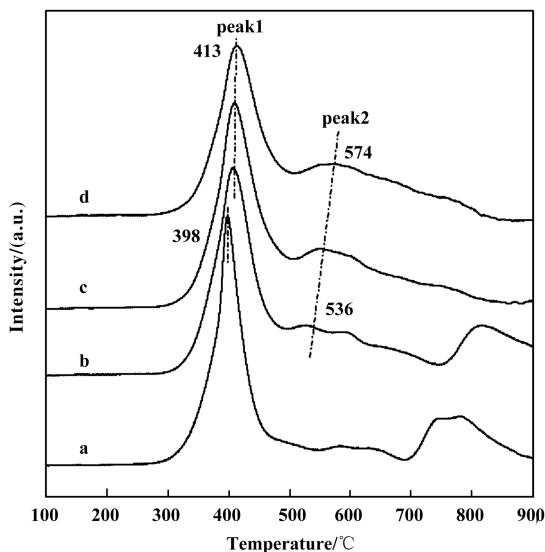


图 4 不同 SiO_2 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂 H_2 -TPR 图谱

Fig. 4 H_2 -TPR profiles of 1V5W/Ti catalysts with different SiO_2 content

(a. 1V5W/Ti; b. 1V5W/1Si-Ti; c. 1V5W/3Si-Ti; d. 1V5W/5Si-Ti)

处存在一个较为显著的还原峰, 500 ~ 600 °C 间存在一个较为弱小的宽泛还原峰, 以及 800 °C 左右还有一个明显的还原峰. 700 ~ 800 °C 处的还原峰可归属于 WO_x 物种的还原, 其余低温还原峰可归属于 VO_x 物种的还原. 当 1V5W/Ti 催化剂中以共沉淀法掺杂 Si 组分后, 催化剂的 398 °C 处低温还原峰温度随 SiO_2 掺杂量的增加而向高温小幅偏移至 413 °C, 表明催化剂上 V 离子的可还原能力降低, 同时 398 °C 处低温还原峰面积随 SiO_2 掺杂量的增加而减小,

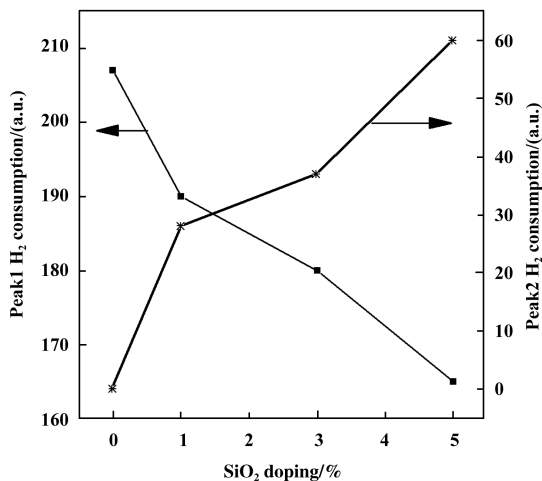


图 5 不同 SiO_2 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂上 VO_x 物种耗氢量

Fig. 5 VO_x H_2 consumption of 1V5W/Ti catalysts with different SiO_2 content

(■ Peak1; * Peak2)

随着 SiO_2 掺杂量的增加, Peak1 的耗氢量逐渐减小而 Peak2 的耗氢量逐渐增大, 同一样品上 Peak1 的耗氢量减小值与 Peak2 的耗氢量增加值基本相近 (二条曲线基本对称). 这说明共沉淀法掺杂 Si 后, 部分 VO_x 物种与表面 SiO_x 物种相互作用而分散, 这种 Si—O—V 键合作用使分散的 VO_x 物种更难还

原. 根据文献[34], 催化剂的还原性是由晶粒排列和晶粒粒径共同决定的, 而 V₂O₅ 与 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物发生相互作用, 使得原来晶体的排列变得更加混乱, 表现出更差的还原性, 从而使得 VO_x 物种更难被还原. 另外, 还原峰的位置与催化剂结合吸附氧和晶格氧的能力有关, 还原峰向高温方向移动, 说明催化剂表面或者氧空缺处的化学吸附氧物

种和晶格氧物种不易移动, 较难还原, 活性降低. 故 Si 的掺杂使催化剂可还原性降低, 不利于 SCR 活性的提升.

2.5 X 射线光电子光谱分析 (XPS)

为了进一步阐明 SiO₂ 的添加对 V₂O₅ 与 TiO₂ 之间作用的影响, 以 XPS 来表征样品的表面原子结合情况, 结果见表3. 从表3中可知, 与1V5W/Ti

表 3 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂的 O1s, Ti2p 和 V2p 的结合能
Table 3 O1s, Ti2p and V2p binding energy of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content

Catalysts	Binding energy/eV			V ⁵⁺ /(V ⁴⁺ +V ⁵⁺)/%
	O 1s	Ti 2p	V 2p	
1V5W/Ti	529.62	458.43	515.71	65
1V5W/1Si-Ti	529.77	458.56	515.54	48
1V5W/5Si-Ti	529.83	458.60	515.44	46

相比, 1V5W/1Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 样品的 O 1s 和 Ti 2p 结合能明显增大. 这种结合能的增大是由于电负性大的 Si 取代了 Ti-O-Ti 中电负性小的 Ti 形成 Si—O—Ti 键, 从而使 Ti—O 键电子云密度增加导致结合能增大^[35-37]. 同时也发现 Si 的添加使 V 的结合能减小. 这种结合能的减小是由于 Si—O—Ti 键的形成减弱了 V 与载体之间的相互作用, 并且 Ti 的电负性相对较小, 这使得 Si、V 易掺杂进入其晶格中, 从而降低 V 的结合能. 根据已有研究结果, 活性组分与载体之间的相互作用减弱, 不利于活性的提高^[4], V 2p 的结合能降低, 意味着聚合态的 VO_x 物种减少, 降低催化剂活性^[38], 同时相同物种结合能降低, 则可还原性减弱^[39-41]. 因此, SiO₂ 掺入到 1V5W/Ti 催化剂中, 使 V 2p 能级结合能降低, 从而导致 VO_x 物种可还原性变差, 降低催化剂 SCR 活性.

图 6 是不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂的 XPS 图谱. 从图 6 V 2p 的 XPS 图谱可以看出, 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂均存在一个 V 2p 峰, 但不是正态分布, 因此, 对此峰进行拟合分峰处理. 可以看出, 不同 SiO₂ 掺杂量的催化剂 V 2p 峰均由 2 个峰组成, 分别是 V⁴⁺ 和 V⁵⁺. 从表 2 中可知, 对于 1V5W/Ti 催化剂, V⁵⁺ 所占比例为 65%, 掺杂 Si 组分后, 1V5W/1Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂 V⁵⁺ 所占比例分别为 48% 和 46%, 表明 SiO₂ 的掺杂使 V⁵⁺ 含量减少. 根据 Topsoe^[20-21,42] 提出的

Brønsted 酸机理, 在 SCR 反应中, NH₃ 先吸附在 Brønsted 酸位上形成-NH₄⁺, 然后被临近的 V⁵⁺=O 氧化形成-NH₃⁺, 同时 V⁵⁺=O 被还原成 H-O-V⁴⁺; -NH₃⁺ 与气相中的 NO 结合形成-NH₃+NO, 然后分解生成 N₂ 和 H₂O; H-O-V⁴⁺ 在空气中 O₂ 作用下重新氧化为 V⁵⁺=O. 由此, 脱硝活性的提高需要 V⁵⁺-OH 和 V⁵⁺=O 某一活性位的增加或者两者同时增加. 从 XPS 分峰拟合结果中看出, Si 掺杂后, V⁵⁺ 含量降低, 不利于活性的提高.

从图 6 W4f 的 XPS 图谱知, 对于 1V5W/Ti 催化剂, W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 结合能分别为 35.47 和 37.32 eV, 利用共沉淀法对其掺杂 Si 组分后, 1V5W/1Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂的 W 4f_{7/2} 结合能分别为 35.29 和 35.21 eV, W 4f_{5/2} 结合能分别为 37.20 和 37.12 eV. 由此, SiO₂ 的掺杂使 W 4f 轨道结合能降低. 根据文献[43-44], 可能是由于催化剂中部分四面体 WO_x 物种向八面体 WO_x 物种转变, 不利于活性的提高.

催化剂表面的氧主要包括晶格氧和化学吸附氧, 它们对催化剂的活性均产生一定的影响. 表面化学吸附氧被认为是整个反应过程中最活泼的, 并且一般来说化学吸附氧的含量越高催化剂活性越强. 图 6 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂 O 1s XPS 图谱中, O_α 表示晶格氧, O_β 表示化学吸附氧. 对于 1V5W/Ti 催化剂, O_α 所占比例为 28%, 掺杂 Si 组分后, 1V5W/1Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂 O_α

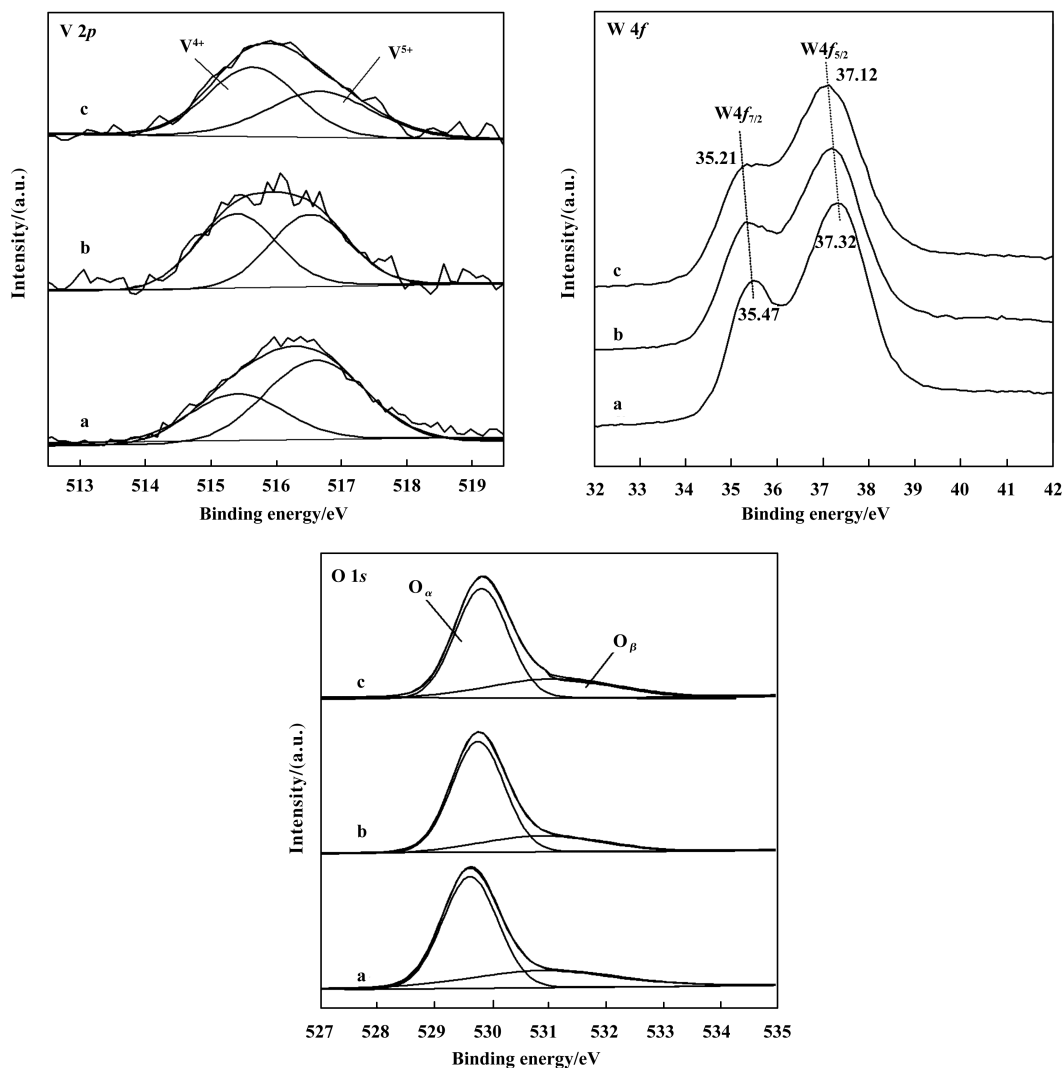


图6 不同SiO₂掺杂量的1V5W/Ti催化剂的XPS图谱

Fig. 6 XPS spectra of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content

(a. 1V5W/Ti; b. 1V5W/1Si-Ti; c. 1V5W/5Si-Ti)

所占比例分别为25%和24%，表明SiO₂的掺杂会抑制化学吸附氧在活性元素表面的生成，降低表面活性位，从而降低催化剂的活性。

2.6 紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS)

不同SiO₂掺杂量的1V5W/Ti的UV-vis DRS图谱如图7所示。由图7可见，TiO₂载体在400 nm处出现一吸收边，为O²⁻→Ti⁴⁺电子转移对应的从O 2p价带到Ti 3d价带电子激发^[45]。利用浸渍法对TiO₂负载VO_x物种和WO_x物种之后，在483 nm处存在一新的吸收边，对应于VW/Ti催化剂表面分散的VO_x物种^[46]；未见WO_x物种的吸收边，可能为钨氧中心中O²⁻→W⁶⁺的电子传递对应的吸收边与TiO₂吸收边叠加所致^[47]。利用共沉淀法对1V5W/

Ti催化剂掺杂SiO₂，掺杂Si组分后，VO_x物种的吸收边向低波数方向移动，说明使VO_x物种聚合度减小和可还原性下降。由此可知，在VW/Si-Ti催化剂表面VO_x物种与SiO_x物种之间存在相互作用。由于V₂O₅/TiO₂催化剂对吸附态NH₃物种的氧化脱氢活性与催化剂表面VO_x物种的可还原能力密切相关^[45]，因此VO_x可还原能力对催化剂SCR性能有着重要的影响。又因催化剂中VO_x物种可还原性降低不利于价带中的电子进入导带，产生较少电子空穴对，导致紫外吸收边向低波数方向偏移^[13,45,47]，故1V5W/Si-Ti催化剂中VO_x物种较1V5W/Ti催化剂中VO_x物种具有较差的可还原性。故对1V5W/Ti掺杂元素Si后，降低了VO_x物种的

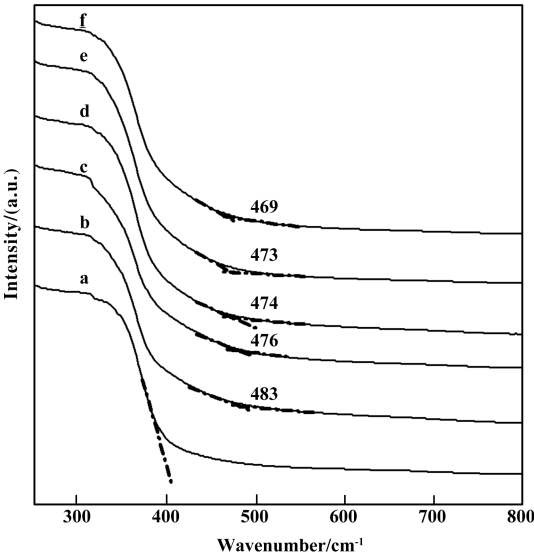


图 7 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂的 UV-vis DRS 图谱

Fig. 7 UV-vis DRS spectra of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content

(a. TiO₂; b. 1V5W/Ti; c. 1V5W/0.2Si-Ti; d. 1V5W/1Si-Ti; e. 1V5W/3Si-Ti; f. 1V5W/5Si-Ti)

可还原性，从而降低催化剂 SCR 活性。

图 8 是不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂的 Eg，左上角的小图是不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂的 Eg 的柱形图。活性钒物种在载体上的配位状态可以通过固体紫外漫反射来表征，通常聚合

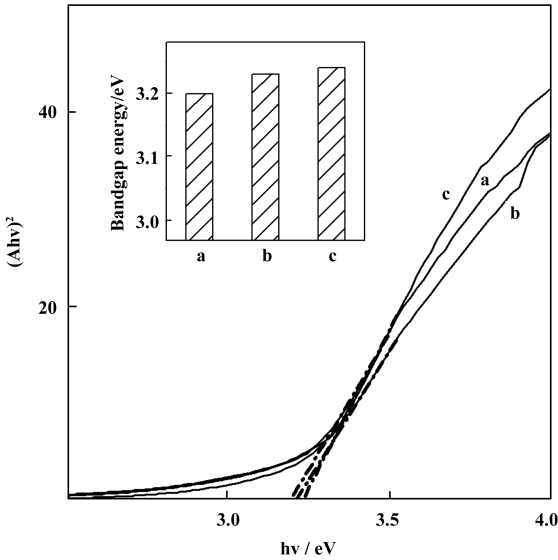


图 8 不同 SiO₂ 掺杂量的 1V5W/Ti 催化剂的 Eg

Fig. 8 Eg of 1V5W/Ti catalysts with different SiO₂ content (a. 1V5W/Ti; b. 1V5W/1Si-Ti; c. 1V5W/5Si-Ti)

态物种具有更大的电子离域，其配位电子跃迁会随着物种聚合度的增加而逐渐向低 Eg 值方向移动^[48]。Wachs 等^[49]研究表明，在钒氧物种中 V—O—V 键的数量和钒物种的带隙宽度之间存在定量关系，Eg 值越大，孤立态钒氧物种的比例越大，即其分散度越大，相反，高聚合度以及晶态钒氧物种具有较小的 Eg 值。当表面钒氧物种完全呈单分子分散态时，Eg 值为 3.55 eV；当样品中只有聚合态 VO_x 链或结晶态时，其 Eg 值为 3.02 eV。因此利用 Kubelka-Munk 公式计算得出不同 SiO₂ 掺杂量的催化剂的 Eg 值，如图 8 所示。1V5W/Ti、1V5W/1Si-Ti 和 1V5W/5Si-Ti 催化剂 Eg 值分别为 3.20、3.23 和 3.24 eV。由此可知，Si 组分的掺杂使 VO_x 物种的 Eg 值增大，则催化剂上的聚合态 VO_x 减少。根据文献^[50]，聚合态 VO_x 的活性比单体钒氧物种的活性大约高 10 倍，故聚合态 VO_x 物种减少导致活性降低，与 SCR 活性测试结果一致。

2.7 SiO₂ 组分掺杂的催化作用

利用共沉淀法在 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂合成过程中掺杂 Si 组分后，Si 与 Ti 形成 Ti—O—Si 键，SiO₂ 以网络结构进入复合物中，限制了 TiO₂ 的输运，进而很好的控制 TiO₂/SiO₂ 复合氧化物中 TiO₂ 颗粒大小。又因部分 Ti 原子被 Si 原子替代，导致晶格变形，使得催化剂比表面积大大增加。根据酸性表征结果，Si 的添加使催化剂表面 Brønsted 酸含量增加，但催化剂表面 Brønsted 酸的增加是由于 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂中掺入 Si 组分后 Si—O—Ti 键的生成以及 SiO_x 物种上的 -OH 基团导致，并且这些 Brønsted 酸相比 WO_x 物种和 VO_x 物种上的 Brønsted 酸酸性较强，但太强的酸性位上吸附反应的过渡态物种不易得到脱附分离，因此这些 Brønsted 酸的增加反而不利于 SCR 反应的进行。与此同时，反应过程中催化剂表面新增的 Brønsted 酸上吸附的 NH₃ 被氧化后形成的双齿硝酸盐也不利于催化剂脱硝活性的提高，随着 Si 掺杂量的提高，更多的 NH₃ 被氧化，这也导致了催化剂 SCR 反应活性下降。另外，V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂中 VO_x 物种是催化剂主活性组分，催化剂 VO_x 物种的氧化还原性与 SCR 活性密切相关。共沉淀法掺杂 Si 后，部分 VO_x 物种与表面 SiO_x 物种相互作用而分散，这种 Si—O—V 键合作用使分散的 VO_x 物种更难还原。同时，V₂O₅ 与 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物之间的相互作用，使原来晶体的排列变得更为混乱，表现出

更差的还原性,也使 VO_x 物种更难被还原,降低催化剂脱硝活性. 此外,根据 Topsoe 提出的 Brønsted 酸机理,脱硝活性的提高需要 $\text{V}^{5+}\text{-OH}$ 和 $\text{V}^{5+}=\text{O}$ 某一活性位或者两者同时增加,但 Si 的掺杂降低了 V^{5+} 的含量,不利于催化剂活性的提高. 由此可见, Si 组分以共沉淀法掺入到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂结构中后,将会造成脱硝活性的下降,这是商用脱硝催化剂生产工艺开发和制造过程中需要特别注意的.

3 结论

利用共沉淀法对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂掺杂 Si 组分后,催化剂 SCR 性能迅速降低. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂中, Si 与 Ti 形成 Si-O-Ti 键,部分 Ti 原子被 Si 原子代替,使催化剂比表面积增加,但 SiO_2 的添加使催化剂表面产生新的 Brønsted 酸,新增的 Brønsted 酸上吸附的 NH_3 易被氧化,使催化剂脱硝活性下降. 另外,共沉淀法掺杂 SiO_2 后,部分 VO_x 物种与表面 SiO_x 物种相互作用而分散,这种 Si-O-V 键合作用使分散的 VO_x 物种更难还原. 同时, SiO_2 的掺杂也使得 V^{5+} 含量降低,不利于催化剂脱硝活性的提高. 故 Si 组分以共沉淀法掺入到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂结构中后,将会造成脱硝活性的下降.

参考文献:

- [1] Wei zheng-le(韦正乐), Huang Bi-chun(黄碧纯), Ye Dai-qi(叶代启), *et al.* Review of catalysts for low-temperature SCR of NO_x (烟气 NO_x 低温选择性催化还原催化剂研究进展)[J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2007, **26**(3): 320-325.
- [2] Forzatti P. Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis[J]. *Appl Catal A Gener*, 2001, **222**(1/2): 221-236.
- [3] Sun Ke-qin(孙克勤), Zhong Qin(钟 秦), Yu Ai-hua(于爱华). Study on arsenic poisoning of SCR catalyst SCR(催化剂的砷中毒研究)[J]. *Chin Environ Pro Ind* (中国环保产业), 2008, **1**: 40-42.
- [4] Xie X, Lu J, Hums E, *et al.* Study on the deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ selective catalytic reduction catalysts through transient kinetics[J]. *Ener & Fue*, 2015, **29**: 3890-3896.
- [5] Pan Y, Zhao W, Zhong Q, *et al.* Promotional effect of Si-doped $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *J Environ Sci*, 2013, **25**(8): 1703-1711.
- [6] Huang Hai-feng(黄海凤), Zeng Li(曾 立), Lu Han-feng(卢哈锋), *et al.* Preparation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 制备及其选择性催化还原脱硝活性)[J]. *J Chem Eng Chin Univer*(高校化学工程学报), 2009, **23**(5): 871-877.
- [7] Zhong Liu-Cheng(钟柳成), Lin He(林 赫), Huang Zhen(黄 震). Effects of SiO_2 addition on SCR performance of TiO_2 supported manganese-cerium catalysts(添加 SiO_2 对钛基锰铈氧化物 SCR 催化剂性能的影响)[J]. *Mod Vehic Pow* (现代车用动力), 2013, (1): 35-42.
- [8] Peng Y, Liu C, Zhang X, *et al.* The effect of SiO_2 on a novel $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Appl Catal B Environ*, 2013, **140/141**: 276-282.
- [9] Liu Xue-song(刘雪松), Wu Xiao-dong(吴晓东), Xu Teng-fei(许腾飞), *et al.* Effects of silica additive on the $\text{NH}_3\text{-SCR}$ activity and thermal stability of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ catalyst (Si 改性对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性和热稳定性的影响)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2016, **37**(8): 1340-1346.
- [10] Liao Ming-feng(缪明烽), Zhong Qin(钟 秦), Li Yun-tao(李云涛), *et al.* Effects of active component and composite carrier on denitrating activity of selective catalytic reduction catalyst(活性组分含量和复合载体对 SCR 催化剂脱硝活性的影响)[J]. *Environ Pro Chem Ind*(化工环保), 2011, **31**(6): 553-556.
- [11] Li Yun-tao(李云涛), Mao Yu-jie(毛宇杰), Zhong Qin(钟 秦), *et al.* Effects of components of SCR catalyst on De- NO_x performance(SCR 催化剂的组成对其脱硝性能的影响)[J]. *J Fuel Chem Techno.* (燃料化学学报), 2009, **37**(5): 601-606.
- [12] Kobayashi M, Kuma R, Masaki S, *et al.* $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Appl Catal B Environ*, 2005, **60**(3/4): 173-179.
- [13] Tang F, Xu B, Shi H, *et al.* The poisoning effect of Na^+ and Ca^{2+} ions doped on the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Appl Catal B Environ*, 2010, **94**(1/2): 71-76.
- [14] Liu J X, Bai L N, Shi F, *et al.* Pore structure characterization of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite aerogel prepared via ambient pressure drying by sol pre-modification process[J].

- Adv Mater Res*, 2012, **534**: 101–105.
- [15] Song C F, Meng K L, Yang P, *et al.* Structure and photoluminescence properties of sol-gel TiO₂-SiO₂ films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **413**(1): 155–159.
- [16] Baur W H. Silicon-oxygen bond lengths, bridging angles Si-O-Si and synthetic low tridymite[J]. *Acta Crystall*, 1977, **33**(8): 2615–2619.
- [17] Grillo M E, Lujano J, Carrazza J. Computational study of structural and thermal properties of the microporous titanasilicate ETS-10[J]. *Stu Surf Sci & Catal*, 1997, **105**: 2323–2330.
- [18] Pan Y, Zhao W, Zhong Q, *et al.* Promotional effect of Si-doped V₂O₅/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *J Environ Sci*, 2013, **25**(8): 1703–1711.
- [19] Long R Q, Yang R T. Characterization of Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. *J Catal*, 2000, **194**(1): 80–90.
- [20] 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.
- [21] Topsoe N Y, Topsoe H, Dumesic J A. Vanadia/Titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia: I. combined temperature-programmed in-situ FTIR and on-line mass-spectroscopy studies[J]. *J Catal*, 1995, **151**(1): 226–240.
- [22] Ramis G, Larrubia M A. An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃/Al₂O₃ SCR catalysts[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2004, **215**(1): 161–167.
- [23] Kijlstra W S, Brands D S, Smit H I, *et al.* Mechanism of selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnO_x/Al₂O₃, I. adsorption and desorption of the single reaction components[J]. *J Catal*, 1997, **171**: 208–218.
- [24] Wu Z, Jiang B, Liu Y, *et al.* DRIFT study of manganese/titania-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Environ Sci & Technol*, 2007, **41**(16): 5812–5817.
- [25] Valyon J, Hall W K. Studies of the surface species formed from nitric oxide on copper zeolites[J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(6): 1204–1212.
- [26] Peng Y, Li K, Li J. 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, **140/141**(2): 483–492.
- [27] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for IR absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J]. *Cheminform*, 1993, **141**(2): 347–354.
- [28] Wang C, Yang S, Chang H, *et al.* Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts: Acidity, surface species and catalytic activity[J]. *Chem Engineer J*, 2013, **225**(6): 520–527.
- [29] Lietti L, Alemany J L, Forzatti P, *et al.* Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia[J]. *Catal Today*, 1996, **29**(1): 143–148.
- [30] Hu Shi-lei(胡石磊), Ye Dai-qi(叶代启). Effect of potassium on the selective reduction of NO by NH₃ on V₂O₅ catalysts(钾对催化剂选择性催化还原氮氧化物的性能影响特性研究)[J]. *Environ Pol Conver*(环境污染与防治), 2008, **30**(7): 43–46.
- [31] Reiche M A, Maciejewski M, Baiker A. Characterization by temperature programmed reduction[J]. *Catal Today*, 2000, **56**(4): 347–355.
- [32] Casanova M, Schermanz K, Llorca J, *et al.* Improved high temperature stability of NH₃-SCR catalysts based on rare earth vanadates supported on TiO₂-WO₃-SiO₂[J]. *Catal Today*, 2012, **184**(1): 227–236.
- [33] Reiche M A, Ortelli E, Baiker A. Vanadia grafted on TiO₂-SiO₂, TiO₂ and SiO₂ aerogels: Structural properties and catalytic behaviour in selective reduction of NO by NH₃[J]. *Appl Catal B Environ*, 1999, **23**(2/3): 187–203.
- [34] Li Peng(李鹏), Zhang Ya-ping(张亚平), Xiao Rui(肖睿), *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂-ZrO₂ monolith catalysts(整体式 V₂O₅-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂用于 NH₃ 选择性催化还原 NO_x)[J]. *Acta Scienti Nat U Sunya: Nat Sci*(中南大学学报自然科学版), 2013, **44**(4): 1719–1726.
- [35] Jiang Dong(姜东), Xu Yao(徐耀), Hou Bo(侯博), *et al.* Synthesis and photocatalytic property of SiO₂/TiO₂ (SiO₂/TiO₂ 催化剂的制备及其光催化性能)[J]. *J Inorg Mater*(无机材料学报), 2008, **23**(5): 1080–1084.
- [36] Li Yue-xiang(李越湘), Wang Hui-tian(王添辉), Peng Shao-qin(彭绍琴), *et al.* Synergistic effect of Eu³⁺ and Si⁴⁺ co-doping on photocatalytic activity of titanium dioxide (Eu³⁺、Si⁴⁺ 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的协同效应)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2004, **20**(12): 1434–1439.
- [37] Fang Yu-tang(方玉堂), Yi Li-qun(易立群), Liu Yan-

- shan(刘艳山), *et al.* Study on monolithic Ti-doped silica gel adsorbent based on Ceramic Fiber (陶瓷基钛掺杂硅胶块体吸附剂研究) [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 2006, **64**(6): 515-520.
- [38] Madia G, Elsener M, Koebel M, *et al.* Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process [J]. *Appl Catal B Environ*, 2002, **39**(2): 181-190.
- [39] Xing Shuai(邢帅), Jiang Hong(姜宏), Xiong Chunrong(熊春荣), *et al.* Research of silicon-based composite oxides supported on oxidized cocount shell active carbon as denitration catalyst at low temperature (椰壳活性炭氧化后负载硅基复合氧化物低温脱硝催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal* (分子催化), 2016, **30**(2): 140-150.
- [40] Wang Shu-jie(王舒捷), Zhou Gu-chu(邹谷初), Xu Yao(徐尧), *et al.* Ce-based catalysts for simultaneous removal of both diesel soot and NO_x (Ce基复合氧化物同时催化去除碳烟-NO_x的性能研究) [J]. *J Mol Catal* (分子催化), 2015, **29**(1): 60-67.
- [41] Cao F, Xiang J, Su S, *et al.* The activity and characterization of MnO_x-CeO₂-ZrO₂/γ-Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Chem Engineer J*, 2014, **243**(1): 347-354.
- [42] Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. Vanadia-titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric-oxide by ammonia: II. studies of active sites and formulation of catalytic cycles [J]. *J Catal*, 1995, **151**(1): 241-252.
- [43] Chen Meng-yin(陈梦寅), Zhao Meng-meng(赵梦梦), Yu Hai-tao(余海涛), *et al.* Effect of TiO₂ modulation by SnO₂ on the structure and SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst (SnO₂改性TiO₂对V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂结构和SCR性能影响) [J]. *J Mol Catal* (分子催化), 2017, **31**(1): 61-73.
- [44] 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 Proce Res*, 2014, **15**(2): 125-129.
- [45] 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]. *Environ Sci-Eng*, 2014, **26**(10): 2106-2113.
- [46] Larrubia M A, Busca G. An ultraviolet-visible-near infrared study of the electronic structure of oxide-supported vanadia-tungsta and vanadia-molybdena [J]. *Mater Chem & Phys*, 2001, **72**(3): 337-346.
- [47] Zhang S, Zhong Q. Surface characterization studies on the interaction of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for low temperature SCR of NO with NH₃ [J]. *J Sol Sta Chem*, 2015, **221**: 49-56.
- [48] Li Ze-ying(李泽英), Tang Qing(唐清), Zuo Zhao-hong(左赵宏), *et al.* Influence of texture structures of TiO₂ supports on surface properties and SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst (载体对V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂表面性质及其选择性催化还原脱硝性能的影响) [J]. *J Ind Catal* (工业催化), 2016, **24**(7): 41-48.
- [49] Wachs I E, Weckhuysen B M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports [J]. *Appl Catal A Gener*, 1997, **157**(1/2): 67-90.
- [50] Xu B, Fan Y, Liu L, *et al.* Dispersion state and catalytic properties of vanadia species on the surface of V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Sci China Chem*, 2002, **45**(4): 407-415.

**Influence of SiO₂ -doped V₂ O₅ -WO₃ /TiO₂
Catalysts by Co-precipitation Method on SCR Performance**

ZHAO Meng-meng¹, CHEN Meng-yin¹, ZHANG Peng-ju¹, ZHAO Hui¹,
TANG Fu-shun^{1, *}, YUAN Le¹, YANG Hong-bin^{2, 1, *}

(1. *College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology,
Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal
Deposits and Development of New Materials in Guangxi, Guilin 541004, China;*

2. *Guangxi solid waste management center, Nanning 530028, China*)

Abstract: SiO₂ components were doped into TiO₂ carrier of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts by co-precipitation and the effect of SiO₂ content on the structure, dispersed species and SCR performance of the catalyst were investigated by various physical and chemical methods. XRD and BET results showed that SiO₂ can interact with TiO₂ through Si—O—Ti bond which increased BET surface areas of catalysts. NH₃-DRIFTS, NH₃-TPD, H₂-TPR, XPS and UV-vis DRS results showed that Si—O—Ti bond and -OH species on SiO_x can increase the amount of Brønsted acid, but the newly-increased Brønsted acid was unfavorable for the SCR reaction. Also, doping of SiO₂ decreased V⁵⁺ content and Si—O—V bond can reduce the reducibility of VO_x species. Therefore, SiO₂ doping into V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts by co-precipitation method can result in a significant decrease of the SCR activity.

Key words: SiTiO_x oxide; V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts; doping; SCR; VO_x species