一氧化氮选择还原锡锆固溶体催化剂的结构特性*

尉继英 朱月香 段连运 谢有畅

(北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态国家重点实验室, 北京 100871)

摘要 采用双股并流共沉淀方法制备了 SnO_2 含量从 10% 至 90% 的锡锆体系 DeNO_x 催化剂, 用 XRD、微区电子衍射、FT-Raman 及 FT-IR 等技术深入研究了锡锆体系氧化物的结构及其随组成的变化规律。结果表明, 由于 Sn^{4+} 与 Zr^{4+} 离子半径接近, SnO_2 与 ZrO_2 易于形成固溶体, 并随组成变化表现出不同的结构特征。纯 ZrO_2 为单斜相, 当少量 Sn^{4+} ($\text{SnO}_2 \leq 20\%$) 进入 ZrO_2 晶格时形成四方相富锆固溶体, Sn^{4+} 起到稳定 ZrO_2 四方相的作用; 随着 SnO_2 含量的增大, 结构从无定形或微晶态的富锆固溶体 (含 SnO_2 30 ~ 50%) 经富锆固溶体与金红石结构的富锡固溶体在 55% SnO_2 含量的共存状态变化到具有金红石结构的富锡固溶体 ($\text{SnO}_2 \geq 60\%$)。FT-Raman 和 FT-IR 光谱测试证明, Zr 进入 SnO_2 晶格使得 Sn-O 键的结合减弱, Sn 离子上的有效正电荷减小, 降低了 SnO_2 对丙烯的燃烧能力, 从而提高了对 NO 的还原活性。

关键词: NO, 选择催化还原, 锡锆固溶体, 金红石结构

中图分类号: O643.32

汽车尾气是城市大气环境中氮氧化物污染的主要来源。为了适应日趋严格的排放标准和高功率汽油或柴油发动机发展的需求, 贫燃条件下有效消除 NO_x 是世界各国亟待解决的难题。金属氧化物是一种主要类型的 NO 选择还原催化剂, 但已往的研究多集中于过渡金属氧化物。由于它们对烃有较高的完全燃烧活性而限制了其 NO 还原性能。非过渡金属氧化物 SnO_2 具有适当的氧化性和酸碱性能, 在 DeNO_x 反应中表现出较高的活性^[1]; 在高温下仍能保持稳定的四方金红石结构, 有利于催化剂的热稳定性; 同时也表现出较好的抗水和抗硫特性^[2-3]。目前含锡氧化物催化剂的研究还较少, 而主要集中于 $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系^[4-6], 但 SnO_2 的特性已经引起人们的关注。

由于 SnO_2 对烯烃仍有较强的氧化性, 熔点也较低 (1 630 $^{\circ}\text{C}$), 我们采用将 SnO_2 分散于氧化性低、热稳定性好、比表面高的载体上或在 SnO_2 晶格中加入氧化性低的离子形成固溶体的方法, 设计并制备了 Sn-Al ^[6]、 Sn-Ti ^[7] 及 Sn-Zr ^[8-9] 系列氧化锡基催化剂。这些催化剂表现出较好的 NO 还原性能。其中采用尿素均相沉淀法制备的含 60% SnO_2 锡锆固溶体催化剂 (0.4 mL) 在反应气组成为 0.121% NO、

0.110% C_3H_6 和 2.09% O_2 (He 为平衡气), 反应气流速为 113 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 相应的体积空速为 1 7000 h^{-1} 条件下, 反应温度 350 $^{\circ}\text{C}$ 时的最高 NO 转化率达 74%^[9]。对该样品在不同温度、不同氧气及丙烯浓度、不同反应空速及水热处理条件下的 NO 还原性能进行考察的结果表明, 锡锆固溶体催化剂具有较高的热稳定性和水热稳定性, 以及较好的抗氧性能和对高空速的耐受特性^[9], 已成为目前较好的催化体系之一。结构研究表明, Sn-Al 体系氧化物中, 由于 Sn^{4+} ($r=0.071 \text{ nm}$) 与 Al^{3+} ($r=0.050 \text{ nm}$) 电荷不同、离子半径相差较大、氧化物结构不同, 难以形成固溶体, 其结构是 SnO_2 在 Al_2O_3 表面分散^[6]。而 Sn^{4+} 与 Ti^{4+} ($r=0.068 \text{ nm}$) 及 Zr^{4+} ($r=0.079 \text{ nm}$) 半径接近, SnO_2 与 TiO_2 ^[7] 和 ZrO_2 ^[8] 分别形成固溶体结构。本文采用 XRD、FT-IR、FT Raman 以及微区电子衍射深入研究了锡锆体系催化剂的结构, 得到与本组马军^[8]报导所不同的结构特征。

1 实验

1.1 催化剂制备

参考前文^[9]采用双股并流共沉淀法 (co-current precipitation method, CCP 法), 制备了纯 SnO_2 、纯

表 1 不同组成锡锆固溶体催化剂样品编号

Table 1 Nomenclature of $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution catalysts prepared by co-current precipitation with different SnO_2 content calcined at 500 °C for 4 h

Sample	SZ110	SZ120	SZ130	SZ140	SZ150	SZ155	SZ160	SZ170	SZ190
SnO_2 content (<i>w</i> , %)	10	20	30	40	50	55	60	70	90

ZrO_2 以及含 SnO_2 10 % ~ 90 % (*w*) 的锡锆固溶体催化剂样品, 编号为 SZ110 ~ SZ190(后两位数字代表 SnO_2 的含量, 见表 1). 所有样品均在 110 °C 干燥过夜, 并在 500 °C 焙烧 4 h.

1.2 催化剂结构表征

(1)X 射线衍射分析(XRD) 样品物相分析以及晶胞参数的测定在 Rigaku D/MAX-2000 型 X 射线多晶粉末衍射仪上进行, Cu 靶, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速度 4 (°) · min⁻¹. 测定晶胞参数时, 样品均匀掺杂 10 % KCl 为内标, 精确测定衍射峰的 2θ 值.

(2)微区电子衍射分析 (electron diffraction)

样品微区电子衍射分析在日本产 JEM-200CX 透射电子显微镜上进行. 样品研细后用乙醇分散, 置于喷碳铜网上, 晾干后进行选区分析. 根据微区电子衍射图中多晶衍射环的半径 *R*, 代入以下公式计算衍射环对应晶面的晶面间距 *d*:

$$R \times d = L \times \lambda$$

R: 衍射环半径, *d*: 对应晶面的晶面间距, *L*: 电子显微镜焦距 (82 cm), λ: 波长, 0. 002 85 nm

(3)傅立叶变换拉曼光谱分析(FT Raman spectroscopy) 样品的 Raman 测试在 Nicolet 910 型傅立叶变换拉曼光谱仪上进行, Ge 探测器, Nd: YVO₄ 激光器, λ = 1064 nm, 激光功率为 400 mW, 扫描时累加 1000 次, 光谱分辨率为 8 cm⁻¹.

(4)傅立叶变换红外光谱分析(FT-IR spectroscopy) 样品的 FT-IR 测试在 Nicolet 750 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, DTGS Cs I 检测器和 Cs I 分束器, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹, KBr 稀释压片, 累计扫描 32 次.

2 结果与讨论

2.1 锡锆系列氧化物物相分析

Sn^{4+} (*r* = 0. 071 nm) 与 Zr^{4+} (*r* = 0. 079 nm) 半径接近, SnO_2 与 ZrO_2 都可形成四方结构, XRD 结果表明二者能够在很宽的组成范围内形成固溶体. 图 1 给出了不同组成锡锆体系氧化物 XRD 结构分析, SnO_2 含量 ≤ 50% (*w*, 下同) 样品 SZ110 ~

SZ150 的 XRD 图中不出现 SnO_2 的衍射峰; 而 ZrO_2 含量 ≤ 40% (即 SnO_2 含量 ≥ 60%) 的样品 SZ160 ~

SZ190 的 XRD 图中没有对应于 ZrO_2 的衍射峰. 晶格常数随物质固溶度线性变化是形成固溶体的特征之一, 因此我们测定了样品 SZ155 ~ SZ190 中金红石结构的晶胞参数以及晶胞体积随 SnO_2 含量的变化. 如图 2 所示, 随着样品中 ZrO_2 含量的增大, 晶胞参数及晶胞体积几乎线性增大, 这是由于离子半径较大的 Zr^{4+} (0. 079 nm) 进入 SnO_2 晶格形成了锡锆固溶体, 将晶格撑大所致. 图 1 中, 纯 ZrO_2 为单斜相, SnO_2 具有金红石结构. ZrO_2 中掺入 SnO_2 的含量小于 20%, XRD 图只表现为四方相 ZrO_2 结构, 说明少量的 Sn^{4+} 掺入 ZrO_2 晶格形成富锆固溶体, 并起到了稳定 ZrO_2 四方相的作用. SnO_2 含量为 30% 的样品表现为无定形结构; 而 SnO_2 含量为 40% ~ 50% 之间的样品具有微晶态结构, XRD 图中出现很小且宽化的四方相 ZrO_2 (111) 峰及单斜相 (111) 峰, 并不出现 SnO_2 的衍射峰. 在 SnO_2 含量为 30% ~ 50% 之间, 可能是由于 SnO_2 在四方相 ZrO_2 中的固溶度达到最大后析出, 并使富锆固溶体相互分散更均匀, 粒度减小形成微晶态. 在 SnO_2 中加入不超过 40% 的 ZrO_2 , XRD 图上只表现为金

图 1 不同组成锡锆固溶体催化剂样品的 XRD 谱图
Fig. 1 The XRD patterns of $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution catalysts with different composition prepared by CCP (co-current precipitation) method and calcined at 500 °C for 4 h in air

图2 锡锆固溶体催化剂样品($\text{SnO}_2 > 55\%$)金红石结构晶胞参数及晶胞体积随 SnO_2 含量的变化

Fig. 2 The variations of cell parameters and cell volume of rutile structure with SnO_2 content of $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution catalysts ($\text{SnO}_2 > 55\%$) prepared by CCP method and calcined at 500°C for 4 h in air

红石相 SnO_2 的衍射峰,没有 ZrO_2 峰出现,在该区间 Zr^{4+} 固溶于 SnO_2 晶格中形成富锡固溶体。 SnO_2 含量为55%的样品XRD图中既存在 SnO_2 金红石结构衍射峰,也出现四方相及单斜相 ZrO_2 衍射峰,在55% SnO_2 组成点富锆固溶体和富锡固溶体共存,体现了随 SnO_2 含量增加,由富锆固溶体到富锡固溶

体转变的过渡态。

图3给出纯 SnO_2 、 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ 以及不同组成的锡锆固溶体样品SZ120、SZ130和SZ160的电子衍射结果。纯 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ 和 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 的多晶衍射环分别反映了单斜相(112)、(110)、(111)和四方相(200)及(100)晶面的晶面间距; SnO_2 多晶衍射环反映了金红石相(211)、(200)、(101)、(110)及(301)晶面的面间距^[10]。与纯氧化物相比,锡锆固溶体随 SnO_2 含量的增加, SZ120为四方相 ZrO_2 结构; SZ130无任何明显的衍射环出现,为无定形态;含 SnO_2 60%的SZ160只体现出 SnO_2 的多晶衍射,而无 ZrO_2 衍射环出现,可见 ZrO_2 很好地固溶于 SnO_2 晶格之中。电子衍射与XRD从不同角度证明了锡锆固溶体结构的渐变特性。

综上所述,单斜相 ZrO_2 中加入小于20%的 SnO_2 形成四方相富锆固溶体,随着 SnO_2 含量的增大,首先形成无定形或微晶态富锆固溶体(含 SnO_2 30%~50%),然后经过富锆固溶体和富锡固溶体在 SnO_2 含量55%以下共存的过渡状态变化到具有金红石结构的富锡固溶体($\text{SnO}_2 \geq 60\%$)。样品经多次重复制备和XRD表征,其结构特征具有很好的重复性。本组马军^[8]对于锡锆固溶体结构的报导显示, $\text{SnO}_2 < 30\%$ 时主要形成单斜相的富锆固溶体;含 SnO_2 为40%~50%之间主要形成四方相的富锆固溶体;而 $\text{SnO}_2 > 60\%$ 表现为四方金红石型富

图3 SnO_2 、 ZrO_2 以及锡锆固溶体催化剂样品电子衍射

Fig. 3 The electron diffraction patterns of SnO_2 , ZrO_2 and $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution catalysts with different composition prepared by CCP method and calcined at 500°C for 4 h in air

体;在交界区域,氧化锡含量为 60% 的样品 ($\text{Sn}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$) 表现为无定形特征. 两组结果中 SnO_2 含量在 60% 以前的样品结构差异较大,而大于 60% 的样品一致表现为金红石结构的富锡固溶体. 为寻找产生差异的原因,我们将马军的样品 $\text{Sn}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ (SnO_2 含量为 60%) 再次在 500 °C 下焙烧 4 h,之后进行 XRD 测定表明其呈现金红石结构. 将样品 $\text{Sn}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ 的氢氧化物前驱体在 400 °C 下焙烧 4 h,结构则为无定形态. 由此可以推测马军的样品可能是由于实际焙烧温度较表观焙烧温度低造成的.

2.2 锡锆系列氧化物的 FT-Raman 光谱分析

图 4 为 SnO_2 、 ZrO_2 以及部分锡锆固溶体样品的 FT-Raman 光谱. 文献报导^[11]四方相 ZrO_2 在拉曼光谱上存在 6 个主要的拉曼散射峰,分别在 148、263、325、472、608 和 640 cm^{-1} 处;而单斜相具有 18 个拉曼散射模式^[12-14],它的最强峰位于 178 和 190 cm^{-1} ,常常被用作判断单斜相的特征峰. 我们实验中 500 °C 焙烧下得到的 ZrO_2 在 194、316、469 以及 644 cm^{-1} 处有几个主要的散射峰,在 263、533 及 573 cm^{-1} 处有小峰或肩峰,说明我们得到的 ZrO_2 为单斜相与微量四方相的混合物. 在 XRD 分析中, ZrO_2 主要表现为单斜相衍射峰,可能是由于 XRD 和 Raman 两种分析方法中的灵敏度不同所致. 纯 SnO_2 在 305、471、628、775 cm^{-1} 处有几个主要的散射峰,强度远弱于 ZrO_2 . 在 ZrO_2 中掺入 SnO_2 时,其 Raman 峰强度大大减弱. 样品 SZ120 在 152、263、314、460 及 638 cm^{-1} 处有散射峰,对应于四方相 ZrO_2 . 样品 SZ130 在所测波数范围内几乎没有特征峰,对应于 XRD 的无定形结构. 样品 SZ140 只有在 195 及 268 cm^{-1} 处有非常小的散射峰,前者归属

图 4 SnO_2 、 ZrO_2 以及锡锆固溶体催化剂样品的 FT-Raman 光谱

Fig. 4 FT-Raman spectroscopies of SnO_2 , ZrO_2 and $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution catalysts with different composition prepared by CCP method and calcined at 500 °C for 4 h in air

于单斜相 ZrO_2 , 而后者是四方相 ZrO_2 的特征峰,证明其中含有少量晶化的四方相和单斜相 ZrO_2 微晶态结构. SZ160 在 469 和 611 cm^{-1} 处有散射峰,在 773 cm^{-1} 处还有一个小的肩峰,应归属于 SnO_2 的散射. 样品 SZ155 中除含有四方相 ZrO_2 的 268 cm^{-1} 和单斜相 ZrO_2 的 195 cm^{-1} 峰以外,在 469 和 613 cm^{-1} 处较小的散射峰与样品 SZ160 中的相同,归属于 SnO_2 ,也就是说 SZ155 为 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ 和 SnO_2 三种结构的混合.

FT-Raman 分析再次证明了随 SnO_2 含量增大过程中,锡锆固溶体由四方结构到无定形或微晶态的富锆固溶体、并逐渐转化为金红石结构富锡固溶体的过程. 样品 SZ155 处于过渡状态,两种固溶体在此配比下共存. 对比 SnO_2 和 SZ160 的散射峰,相应的峰位由 628 移到 611 cm^{-1} ;由 471 移到 469 cm^{-1} ,可见 Zr^{4+} 进入 SnO_2 晶格使其散射峰红移.

2.3 锡锆体系氧化物的 FT-IR 及其催化氧化性能比较

含 SnO_2 60% (w) 的锡锆固溶体样品 SZ160 与纯 SnO_2 及 ZrO_2 的 FT-IR 光谱比较见图 5. 纯 ZrO_2 在 502、577 和 739 cm^{-1} 处有吸收峰;纯 SnO_2 在 527、610 及 674 cm^{-1} (肩峰) 处有吸收峰,其中 610 cm^{-1} 峰归属于 Sn-O 键的伸缩振动^[15]. 样品 SZ160 只在 521 (肩峰) 及 603 cm^{-1} 处有吸收峰,类似于 SnO_2 的振动,而没有归属于 ZrO_2 的振动峰. 与 SnO_2 相比, SZ160 中对应于 Sn-O 键伸缩振动的红外峰向低波数方向移动了 7 cm^{-1} ,这与前面相应样品 FT-Raman 的散射峰红移结果一致,说明 Zr^{4+} 进入 SnO_2 晶格使 Sn-O 键变弱.

图 5 SnO_2 、 ZrO_2 以及锡锆固溶体催化剂样品 SZ160 的 FT-IR 光谱

Fig. 5 FT-IR spectroscopies of SnO_2 , ZrO_2 and SZ160 prepared by CCP method and calcined at 500 °C for 4 h in air

Zr^{4+} 进入 SnO_2 晶格后部分取代 Sn^{4+} , 形成 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Zr}$ 键. 由电负性数据来看^[16], Zr 为 1.5, Sn 为 1.8, O 为 3.3. 由于 Zr 电负性小于 Sn , $\text{Zr}-\text{O}$ 之间的电子更多地向 O 偏移, 使得 $\text{Sn}-\text{O}$ 之间的电子向 O 的偏移减小, Sn^{4+} 离子上的有效正电荷减小, 由此也减小了它对丙烯的氧化作用. 前文中我们对 $\text{NO}-\text{SCR}$ 反应中 SnO_2 , ZrO_2 及 SZ160 对丙烯的氧化性能进行了比较^[9], ZrO_2 的氧化活性较低, 低温时可以检测到 CO , 且在 450°C 才可以将丙烯完全氧化为 CO_2 ; 在 SnO_2 上 300°C 丙烯转化率接近 100%, 其丙烯完全氧化活性仍然较高. SZ160 在 300°C 和 350°C 对丙烯的转化率分别为 89.6% 和 97.8%, 丙烯完全转化温度比纯 SnO_2 提高了 50°C . 对于 $\text{NO}-\text{SCR}$ 反应, 要求催化剂既要有足够的氧化能力使还原剂发生部分氧化, 形成可使 NO_x 还原的中间体; 又要求氧化性不能太高到使得还原剂被完全氧化使中间体的浓度减小, 因此催化剂对丙烯的氧化性太高或太低都不利于 NO 的还原. 低氧化性的 Zr^{4+} 进入 SnO_2 晶格一方面使表面 Sn 离子被稀释, 另一方面使 $\text{Sn}-\text{O}$ 键减弱, 都有利于降低对丙烯的完全氧化能力, 这也是锡锆固溶体催化剂对 NO 的还原活性增高的主要原因.

2.4 物相结构与 NO 还原性能关系

锡锆固溶体催化剂中, Sn^{4+} 是起氧化还原作用的主要物种, 首先 SnO_2 含量决定了催化剂氧化性能的大小, 含量太少或太多都因不能保证足够的氧化中间体而不利于 NO 的还原. 此外催化剂的晶体结构对 NO 还原也有一定的影响. 结合前文不同组成锡锆固溶体上 NO 还原活性变化可知^[9], 结构为四方相的富锆固溶体 [$\text{SnO}_2 < 20\%$ (w)] 和金红石相的富锡固溶体 ($\text{SnO}_2 > 60\%$) 具有较高的 NO 还原活性, 而处于两种相态转变之间具有过渡结构的样品其 NO 还原活性有所降低. 例如两种固溶体共存的样品 SZ155 以及由四方相富锆固溶体转变为微晶态的无定形样品 SZ130 活性较低. 由于要求 DeNO_x 催化剂具有适中的氧化性, 在四方相富锆固溶体 ($\text{SnO}_2 \leq 20\%$) 中, 氧化性随 SnO_2 含量增加而增大, SnO_2 含量为 20% 的 SZ120 其 NO 还原活性较高; 在金红石相富锡固溶体 ($\text{SnO}_2 \geq 60\%$) 中, 增大 SnO_2 含量导致丙烯完全氧化剧烈而使催化活性下降, 因此 SnO_2 含量为 60% 的 SZ160 具有最高的 NO 还原活性.

对样品 $\text{Sn}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$ ($\text{SnO}_2 = 60\%$) 进行连续 72

h 的活性测定, 在 350°C 的 NO 最高转化率由 74% 变为 72%, 表现出很好的活性稳定性. 对 72 h 反应后的催化剂进行 XRD 测试, 仍然保持金红石结构, 只是衍射峰略有宽化. 结构的稳定性是锡锆固溶体催化剂活性稳定的保证.

3 结 论

由 SnO_2 与 ZrO_2 形成的锡锆固溶体催化剂具有较高的 NO 选择催化还原性能及稳定性. 固溶体的结构随组成变化表现出由四方结构富锆固溶体 ($\text{SnO}_2 \leq 20\%$) 到金红石结构富锡固溶体 ($\text{SnO}_2 \geq 60\%$) 的渐变特征. 固溶体中 SnO_2 含量及晶体结构是催化剂 NO 还原性能的主要影响因素, SnO_2 含量 60%, 具有金红石结构的富锡固溶体 SZ160 具有最高的 NO 还原活性. 低氧化性的 Zr^{4+} 进入 SnO_2 晶格一方面使表面 Sn 离子被稀释, 另一方面使 $\text{Sn}-\text{O}$ 键减弱, 都有利于降低催化剂对丙烯的完全氧化能力, 是锡锆固溶体催化剂 NO 还原活性增高的主要原因.

References

- 1 Teraoka, Y.; Harada, T.; Iwasaki, T.; Ikeda, T.; Kagawa, S. *Chem. Lett.*, **1993**, (5): 773
- 2 Tabata, M.; Hamada, H.; Suganuma, F.; Yoshinari, T.; Tsuchida, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T. *Catal. Lett.*, **1994**, **25** (1-2): 55
- 3 Maunula, T.; Kintaichi, Y.; Inaba, M.; Haneda, M.; Sato, K.; Hamada, H. *Appl. Catal. B: Environmental*, **1998**, **15** (3-4): 291
- 4 Kung, M. C.; Park, P. W.; Kim, D. W.; Kung, H. H. *J. Catal.*, **1999**, **181** (1): 1
- 5 Park, P. W.; Kung, H. H.; Kim, D. W.; Kung, M. C. *J. Catal.*, **1999**, **184** (2): 440
- 6 Wei, J. Y.; Ma, J.; Cai, X. H.; Xie, Y. C. *J. Mole. Catal.*, **2001**, **15** (1): 1 [尉继英, 马 军, 蔡小海, 谢有畅. 分子催化 (*Fenzi Cuihua*), **2001**, **15** (1): 1]
- 7 Wei, J. Y.; Ma, J.; Zhu, Y. X.; Cai, X. H.; Xie, Y. C. *Chin. J. Chem.*, **2001**, **19**: 1063
- 8 Ma, J.; Zhu, Y. X.; Wei, J. Y.; Cai, X. H.; Xie, Y. C. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, **130**: 617
- 9 Wei, J. Y.; Zhu, Y. X.; Xie, Y. C. *Acta. Chim. Sin.*, **2002**, **60** (11): 1929 [尉继英, 朱月香, 谢有畅. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2002**, **60** (11): 1929]
- 10 Ma, J. Ph. D. Dissertation. Beijing: Peking University, 1999 [马 军. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 1999]
- 11 Mercera, P. D. L.; Ommen, J. G. V.; Doesburg, E. B. M.; Burggraaf, A. J.; Ross, J. R. H. *Appl. Catal.*, **1990**, **57**: 127
- 12 Sekulic, A.; Furic, K.; Stubicar, M. *J. Mole. Struc.*, **1997**, (410-411): 275

- 13 Feinberg, A. ; Perry, C. H. *J. Phys. Chem. Solids*, **1981**, **42**: 3
14 Keramidas, V. G. ; White, W. B. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1973**, **57**: 22
15 Gong, X. ; Wu, P. F. ; Chen, W. J. ; Yang, H. X. *J. Mater. Res.*, **1998**, **13**(2): 469
16 Yin, Y. J. Handbook of college chemistry. Jinan: Shandong Technology Press, 1985: 404 [印永嘉. 大学化学手册. 济南: 山东科技出版社, 1985: 404]

Structure Characteristic of Novel $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Solid Solution Catalysts for NO Selective Reduction*

Wei Ji-Ying   Zhu Yue-Xiang   Duan Lian-Yun   Xie You-Chang

(State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A series of $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution catalysts with SnO_2 content varied from 10% (*w*) to 90% (*w*) were prepared by co-current coprecipitation method (CCP method) using ammonia solution as precipitating agent and calcined at 500 °C for 4 h in air. The structure variation with SnO_2 content was investigated by XRD, electron diffraction, FT-Raman and FT-IR. Tin dioxide and zirconia can react with each other to form solid solutions within a large composition range. In the present work, zirconia prepared by CCP method and calcined at 500 °C was monoclinic, and tin dioxide prepared by the same way possessed rutile structure. The experiment results showed the following dependence of the solid solution structure on SnO_2 content. First, less than 20% SnO_2 inserted into the lattice of ZrO_2 could stabilize the tetragonal structure of zirconia and form the zirconia-rich solid solutions. Then, amorphous zirconia-rich solid solutions were formed in the SnO_2 content region from 30 % to 50% . Furthermore, a rutile structure tin dioxide-rich solid solution existed as SnO_2 content over 60% . Finally, the zirconia-rich solid solution and tin dioxide-rich solid solution could co-exist while the SnO_2 content maintained at 55% , which exhibited a structure transition between zirconia-rich and tin dioxide-rich solid solutions. Because the Sn – O bond was weakened and the effective electropositivity of Sn^{4+} was decreased as Zr^{4+} inserted into SnO_2 lattice as proved by FT-Raman and FT-IR measurements, both the activation and the complete combustion of propene were restrained by Zr^{4+} , as a result, the catalytic performance for NO selective reduction was promoted.

Keywords: NO, Selective catalytic reduction, $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution, Rutile structure