



## 低温 CO-SCR 催化剂 UiO-66 制备及其脱硝性能

李 韧<sup>1</sup>, 何汉兵<sup>1,2</sup>, 张 丽<sup>1</sup>, 曾 婧<sup>1</sup>, 郑雅杰<sup>1</sup>, 马 英<sup>3</sup>

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;
3. 永清环保股份有限公司, 长沙 410001)

**摘 要:**通过溶剂热法在不同调节剂种类、浓度条件下制备 UiO-66 改性催化剂, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)等对催化剂进行表征。考察不同调节剂种类、浓度对 UiO-66 形貌、结构组成以及选择性催化还原(CO-SCR)性能的影响。结果表明: UiO-66-HCl 催化剂具有良好的脱硝性能和分散性以及更多的路易斯酸性位点和 CUS(不饱和金属位点)。CO-SCR 催化性能测试结果显示, 在对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)与调节剂的摩尔比为 1:4, 脱硝温度为 170 °C 时, UiO-66-HCl 脱硝率达到 95%。

**关键词:** UiO-66 催化剂; 催化脱硝; CO-SCR; 配体缺陷

**文章编号:** 1004-0609(2021)-04-0968-09

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**引文格式:** 李 韧, 何汉兵, 张 丽, 等. 低温 CO-SCR 催化剂 UiO-66 制备及其脱硝性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 968-976. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37778

LI Ren, HE Han-bing, ZHANG Li, et al. UiO-66 catalyst preparation and low-temperature denitration properties of CO-SCR[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 968-976. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37778

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是大气污染和生态破坏的主要污染源之一, 会产生酸雨、臭氧层空洞等诸多环境问题。选择性催化还原技术(SCR)是脱硝的主流途径, 催化剂和还原剂的选择是核心。CO 是一种典型的还原剂, 广泛存在于汽车尾气及工业废气中, 因此, 将 CO 用于选择性催化还原 NO<sup>[1]</sup>(CO-SCR), 可达到以废治废的目的。此外, CO、NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 之间可以很好地相互作用从而可用于同时脱硫脱硝<sup>[2-4]</sup>。因此, 在脱硝领域, 此类低价环保型催化剂受到广泛的关注。

金属有机骨架(MOF)可以定义为结晶的多孔固体, 其晶格通过有机配体与金属离子或金属离子簇

连接<sup>[5-6]</sup>。金属-配体配位键的方向性负责在晶格中创建空间和空隙, 结构的稳定性取决于这些配位键的强度, 而这些配位键在共价键之间具有中等能量。MOF 中可能的活性位点包括带有自由协调位点的金属位点、官能团或容纳在空隙中的客体。结构缺陷也被认为是催化中潜在的活性位点<sup>[7]</sup>。

创建有缺陷的节点已经成为设计 MOF 催化材料的合理方法, 通过直接方法或合成后的处理产生缺陷是非常常见的策略<sup>[8]</sup>。配体与金属间的配位键较弱, 这个弱点可导致 MOF 材料的配体或金属的选择性替代, 并且产生基于缺陷的催化位点<sup>[9]</sup>。例如, 通过水解, UiO-66 的节点缺陷随洗涤的次数增

**基金项目:** 湖南省战略性新兴产业科技攻关与重大科技成果转化项目(2017GK4010); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ40378, 2020JJ4685); 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室开放基金课题资助项目(HB201908); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放基金资助项目(JKF20-02)

**收稿日期:** 2020-07-08; **修订日期:** 2020-12-04

**通信作者:** 何汉兵, 副教授, 博士; 电话: 0731-88710171; E-mail: hehanbinghb@163.com

加而增加<sup>[10]</sup>。

UiO-66 金属有机骨架材料属于面心立方晶系, 具有 8 Å (1 Å = 0.1 nm) 的四面体结构和 11 Å 的八面体结构通过三角窗口 (约 6 Å) 相连<sup>[11]</sup>。UiO-66 的理论配位数为 12, 但在实际结构存在一定的配体缺陷现象, 可通过改变反应时间、调节剂及温度等控制<sup>[12]</sup>。

目前, 关于 UiO-66 合成过程中的各个因素对缺陷的影响已经有一定的研究。

在 UiO-66 的合成中, 使用单羧酸盐调节剂 (例如苯甲酸, 甲酸, 乙酸或三氟乙酸(TFA)), 通过与配体竞争结合金属前体, 不仅控制了微晶尺寸, 而且还控制了缺陷的形成<sup>[13]</sup>。所得 MOF 中缺陷的浓度取决于合成混合物中调节剂的浓度, 从而可控地提高固体孔隙率<sup>[14]</sup>。此外, VERMOORTELE 等<sup>[15]</sup>展示了 TFA 的掺入如何在 Zr<sub>6</sub> 簇上打开更多的路易斯酸性位点和不饱和金属位点(CUS)。同样, 可以通过热处理从已经有缺陷的框架中去除 TFA, 从而进一步增加 Zr 的 CUS 数量。

本文将 UiO-66 应用于烟气催化领域, 研究了不同酸调节剂及其浓度对 UiO-66 的晶体结构、形貌和粒径的影响, 同时考察缺陷的形成及其对 CO-SCR 的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与试剂

实验所用盐酸(HCl)、对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)、二甲基甲酰胺(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)、甲酸(HCOOH)、乙酸(CH<sub>3</sub>COOH)、苯甲酸(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)和甲醇(CH<sub>3</sub>OH)均为分析纯, 来自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验装置与分析仪器

#### 1.2.1 催化剂物化性能表征仪器

采用日本 RigakuD 公司 TTR III 型 X 射线衍射仪(XRD)对所合成的材料进行物相结构的检测, Cu 靶( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), 扫描范围  $2\theta$  为  $5^\circ\sim 45^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ; JSM-6360LV 型电子扫描显微镜对材料进行表面微观形貌观察; 用耐驰-449-F3 型热重分析仪(TGA)对材料进行热重分析。

#### 1.2.2 催化剂脱硝性能表征装置

通过实验室对合成的催化剂进行脱硝性能检测实验, 催化剂脱硝性能表征装置如图 1 所示。实

验体系由配气系统、催化系统、检测系统 3 个部分组成, 配气系统由装有 CO、NO 标准气的钢瓶和配气仪组成, 催化系统由固定反应器和管式电阻炉组成, 检测系统为德国 MRU 公司 VARIO PLUS 型增强型烟气分析仪。采用抗高温石英棉将 0.2 g 催化剂固定于石英管中部, 放置于程序控温的管式电阻炉中进行反应。在 250 °C 下, 1%CO+99%N<sub>2</sub>(体积分数)微还原气氛中, 催化剂预处理 1 h。然后通入反应气体:  $\varphi(\text{CO})=1600\times 10^{-6}$ ,  $\varphi(\text{NO})=800\times 10^{-6}$ , 平衡气氛为氮气, 再经过程序性升温控制以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度从 50 °C 升至 200 °C 进行脱硝率测试。利用烟气分析仪检测并实时记录出口处 NO 浓度。脱硝率计算公式如下:

$$\eta = \frac{\text{NO}_{(\text{in})} - \text{NO}_{\text{x}(\text{out})}}{\text{NO}_{(\text{in})}} \times 100\% \quad (1)$$

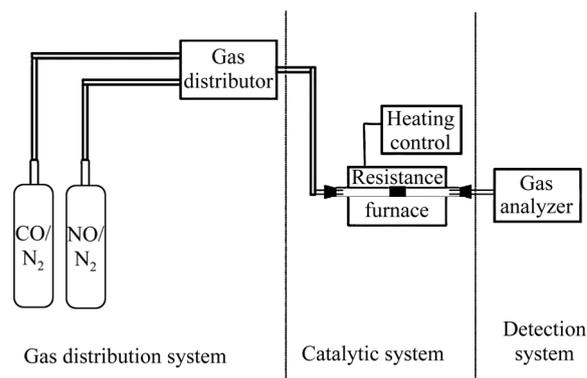


图 1 催化剂脱硝性能表征装置

Fig. 1 Device for characterizing denitration performance of catalyst

### 1.3 实验方法

采用溶剂热法制备不同调节剂种类、浓度的 UiO-66 改性催化剂。

#### 1.3.1 不同调节剂种类制备的 UiO-66 改性催化剂

控制对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)与调节剂(37%盐酸(质量分数)、乙酸、甲酸、苯甲酸)的摩尔比为 1:4。

具体过程为: 将 1.16 g 氯化锆和 0.83 g 对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)溶解在 150 mL N,N-二甲基甲酰胺中, 不添加调节剂/加 1.65 mL 37%盐酸、乙酸、甲酸、苯甲酸的调节剂, 磁力搅拌 30 min。然后将溶液转移到反应容器中, 200 mL 衬有聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 在烘箱中于 120 °C 下反应 24 h。冷却至

室温后,离心分离。产物用二甲基甲酰胺和甲醇反复洗涤。之后,产品在120℃下干燥12h。然后将所得材料研磨成粉末状。在马弗炉中空气气氛在250℃煅烧30min,所得样品分别记为UiO-66、UiO-66-HCl、UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH、UiO-66-HCOOH、UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH。

### 1.3.2 制备不同调节剂浓度的UiO-66改性催化剂

以37%盐酸为调节剂,控制对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)与调节剂的摩尔比为1:4、1:8、1:16、1:32。

具体过程为:将1.16g氯化锆和0.83g对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)溶解在150mL N,N-二甲基甲酰胺中,分别加1.65mL、3.30mL、6.60mL、13.20mL的37%盐酸,磁力搅拌30min。然后将溶液转移到反应容器中,200mL衬有聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,在烘箱中于120℃下反应24h。冷却至室温后,离心分离。产物用二甲基甲酰胺和甲醇反复洗涤。之后,产品在120℃下干燥12h。然后将所得材料研磨成粉末状。在马弗炉中空气气氛在250℃煅烧30min,所得样品分别记为UiO-66-HCl-1、UiO-66-HCl-2、UiO-66-HCl-3、UiO-66-HCl-4。

## 2 结果与讨论

### 2.1 调节剂种类对XRD的影响

由图2可以看出,制备的所有改性UiO-66催化剂,在2θ为7.4°、8.5°、14.8°、17.1°、25.8°、30.8°处都有6个主要特征峰,分别对应于UiO-66

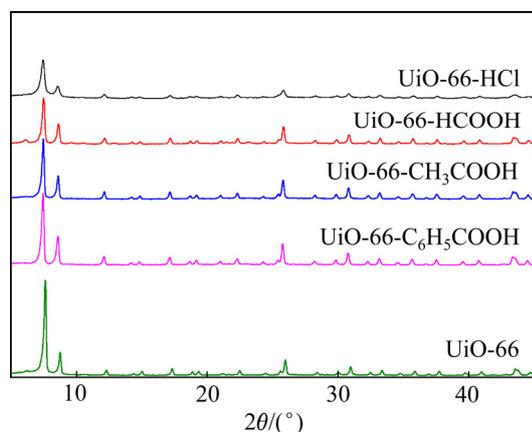


图2 不同调节剂种类制备的UiO-66改性催化剂与原始UiO-66对比的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of UiO-66-modified catalysts prepared by different regulators compared with original UiO-66

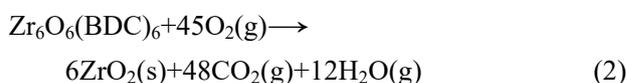
的(111)、(200)、(222)、(400)、(442)和(711)晶面,与文献报道非常吻合,证明了UiO-66的合成<sup>[16]</sup>。添加酸类调节剂后,UiO-66的峰位置不变,峰强降低,证明其结晶度下降,晶粒变小,粒径降低。其中,UiO-66-HCl的XRD峰相对较宽且峰强较弱,表明盐酸等酸类促进UiO-66的结晶度低,且粒径较小。

### 2.2 调节剂种类对晶体形貌的影响

从图3可以看出,UiO-66-HCl、UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH、UiO-66-HCOOH、UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH与原始UiO-66(e)对比,粒径较小普遍偏小,且比偏向八面体的原始UiO-66更趋向球形。UiO-66-HCOOH在其中晶粒最为细小。UiO-66-HCl显出凹凸结构和聚集态,可能是因为盐酸不利于晶体生长<sup>[17]</sup>。

### 2.3 调节剂种类对缺陷的影响

配体缺陷通常通过热重分析(TGA)进行研究和证明。脱羟基的UiO-66,即Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(BDC)<sub>6</sub>有氧分解的化学方程式可用于证明其存在<sup>[15,18]</sup>。



对于理想晶体Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(BDC)<sub>6</sub>,其配体BDC与Zr<sub>6</sub>中心的物质的量比为6。理想晶体Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(BDC)<sub>6</sub>的分子量(C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>O<sub>30</sub>Zr<sub>6</sub>,1628)比唯一的固体产物6ZrO<sub>2</sub>(6ZrO<sub>2</sub>,739.2)高1.2倍。将最终产物6ZrO<sub>2</sub>的质量设为100%,则理想晶体对应的平台期(代表无溶剂的理想晶体)则应达到220%。但是,它通常远低于理论值,这意味着实际所得的UiO-66比理想方程式所定义的理想晶体更轻。

以UiO-66-HCl为例,由图4可以看出,UiO-66-HCl的平稳期远远低于220%,这表明UiO-66-HCl比理想化UiO-66更轻,即框架中缺少配体。这证明了UiO-66-HCl中存在大量的缺陷。UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH、UiO-66-HCOOH的平稳期趋近,在UiO-66-HCl与220%之间。这证明其中存在缺陷,但明显少于UiO-66-HCl。

必须看到,原始UiO-66也是在400℃才降至代表理想Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(BDC)<sub>6</sub>的220%的水平线。这或许与催化剂清洗方式有关<sup>[19]</sup>,清洗越干净,材料越快突

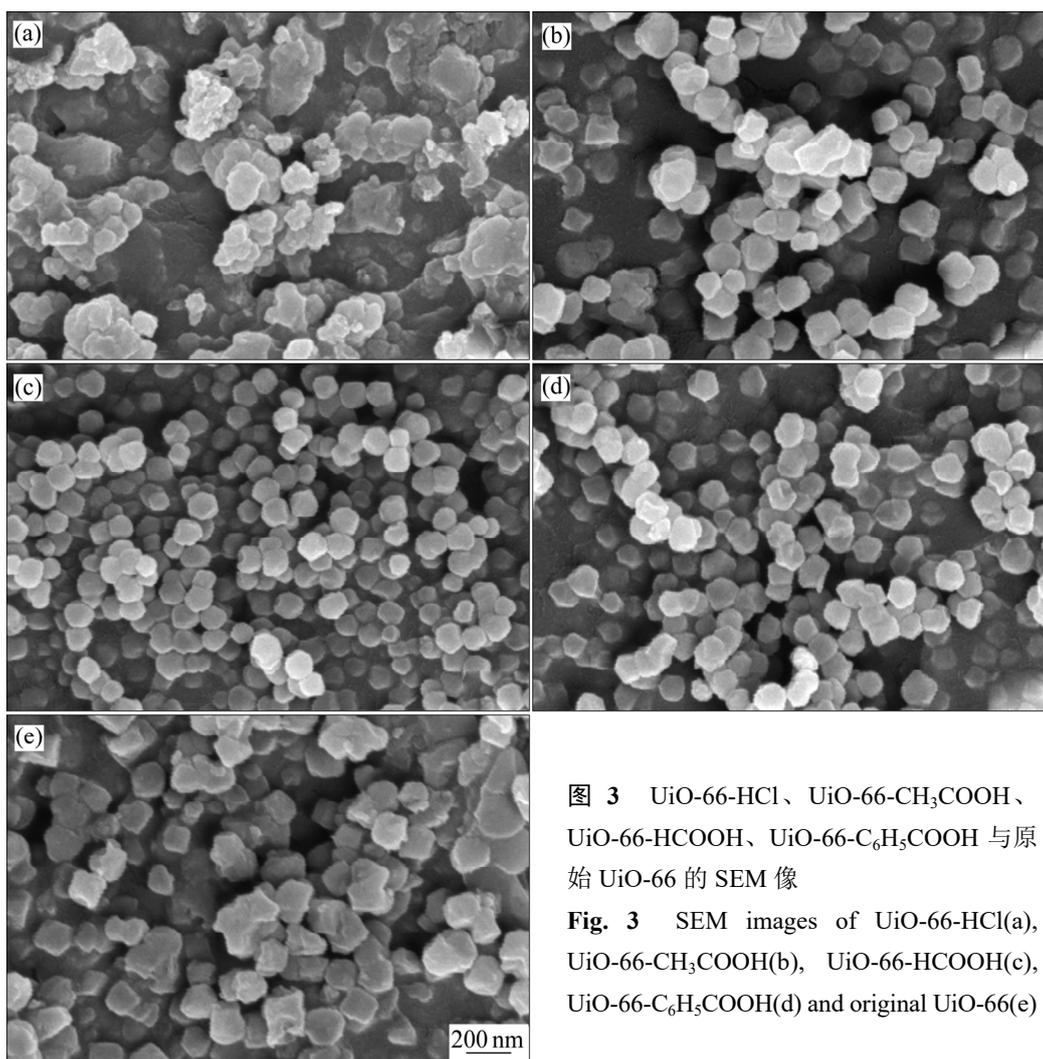


图 3 UiO-66-HCl、UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH、UiO-66-HCOOH、UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 与原始 UiO-66 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of UiO-66-HCl(a), UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH(b), UiO-66-HCOOH(c), UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH(d) and original UiO-66(e)

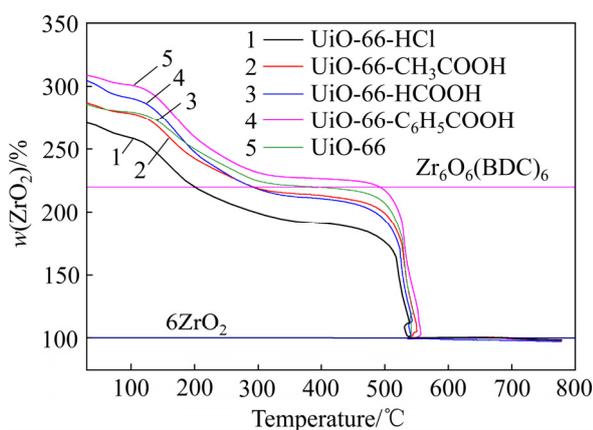


图 4 UiO-66-HCl、UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH、UiO-66-HCOOH、UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 与原始 UiO-66 的热重图谱(相对于 ZrO<sub>2</sub>)

Fig. 4 Thermogravimetric spectra UiO-66-HCl, UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH, UiO-66-HCOOH, UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH and original UiO-66 (with respect to ZrO<sub>2</sub>)

破 220%。

而 UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 的平稳期高于 220% 的线。除了控制 Zr-BDC MOFs 的成核外, 苯甲酸可能是 MOF 的客体<sup>[13]</sup>。因苯甲酸与对苯二甲酸结构类似, 苯甲酸配体作为表面配体来完成表面锆原子的配位壳层; 同时, 苯甲酸分子较大, 残留在框架中, 不能通过洗涤而去除, 成为了 MOF 的客体。UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 的平稳期明显高于理论值, 证明了客体苯甲酸的存在。

所得 UiO-66 中缺少某些连接基<sup>[19]</sup>, 配体 BDC 与 Zr<sub>6</sub> 中心的比例小于 6。配体 BDC 与 Zr<sub>6</sub> 的物质的量比由以下公式计算:

$$n(\text{BDC}):n(\text{Zr}_6)=6*(m_1-100\%)/120\% \quad (3)$$

式中:  $m_1$  指图 4 的热重曲线中平台期对应的相对质量, 120% 指完美晶体的 6 个配体分解后下降的相对

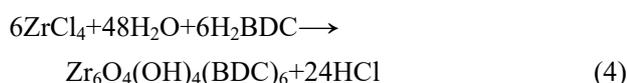
质量。

在 UiO-66-HCl 的体系中,  $n(\text{BDC}):n(\text{Zr}_6)=6 \times (154\% - 100\%) / 120\% = 4.5$ , 即每 6 个配体中缺少 1.5 个配体。同样, UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH、UiO-66-HCOOH 的  $n(\text{BDC}):n(\text{Zr}_6)$  为 5.5, 即每 6 个配体中缺少 0.5 个配体; 原始 UiO-66 的  $n(\text{BDC}):n(\text{Zr}_6)$  为 5.9, 即每 6 个配体中缺少 0.1 个配体。

## 2.4 调节剂种类对脱硝反应的影响

从图 5 发现 UiO-66-HCl、UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH、UiO-66-HCOOH 与原始 UiO-66 相比, 脱硝率均有提升, 在 150 °C 时脱硝率可以提高到 70% 以上。其中, UiO-66-HCl 在 170 °C 时脱硝率可以达到接近 95%; UiO-66-HCOOH 在 200 °C 时脱硝率可以达到接近 85%; UiO-66-CH<sub>3</sub>COOH 在 180 °C 时脱硝率可以达到 80%。UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 的脱硝率下降, 可能是夹杂的苯甲酸分子比甲酸等分子大, 残留在框架中并阻碍分子进出, 从而抑制反应。

制备 UiO-66 的理想化反应方程式:



由此可知, 反应过程中添加盐酸, 会抑制反应的进行, 使反应平衡左移。这抑制材料的生产, 导致晶粒过小, 材料形貌不完整, 从而产生大量缺陷。材料的缺陷在 Zr<sub>6</sub> 簇上打开更多的路易斯酸性位点和 CUS, 增加了 UiO-66 的比表面积<sup>[20]</sup>, 从而提高催化剂活性。

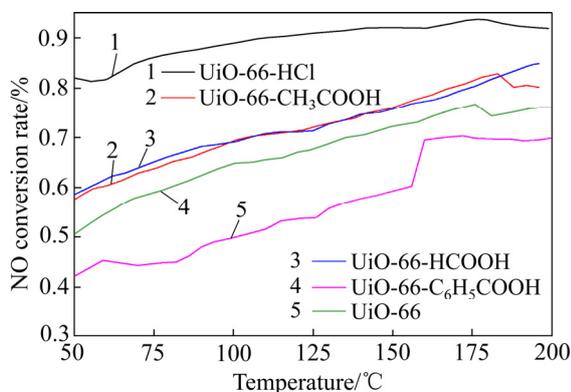


图 5 不同调节剂种类制备的 UiO-66 改性催化剂和原始 UiO-66 的脱硝率

Fig. 5 Denitration reaction efficiencies of original UiO-66 and UiO-66 modified with different types of modulators

加甲酸和乙酸的原理类似。MOF 制备中, 调节剂通常具有与配体分子相同或相似的化学性质, 但它是单头的而不是双头或多头的。乙酸与配体竞争与金属阳离子的配位, 当乙酸成功与金属阳离子配位后, 由于它是单头的, 无法继续与金属离子配位, 故其作用终止。

对比图 2、图 6 和图 7 可以发现, 材料的平稳期越低, 即缺陷越多, 则 XRD 峰越不明显, 催化脱硝性能越强。其中, UiO-66-HCl 的 TGA 的平稳期最低,  $n(\text{BDC}):n(\text{Zr}_6)$  为 4.5, 表明存在更多的配体缺陷。框架更加多孔, 缺陷更多, 也产生了大量的路易斯酸性位点和 CUS, 催化脱硝性能最强, 脱硝率在 170 °C 达到 95%。同时, 氯化物可能部分补偿样品中的配体缺陷, 即使彻底清洗后, 其中许多也含有大量缺陷。而当调节剂为苯甲酸时, 由于苯甲酸与对苯二甲酸较为接近, 可能产生类似“随着  $n(\text{BDC}):n(\text{Zr})$  的增大而 UiO-66 越完整”的现象<sup>[19]</sup>; 同时, 苯甲酸分子比甲酸等分子大, 夹杂在 UiO-66 中则不能通过洗涤而去除, 成为 UiO-66 的客体。最终, UiO-66-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 的 TGA 的平稳期比 UiO-66 高, 脱硝性能低, 脱硝率在 170 °C 达到 70%。

## 2.5 调节剂浓度对 XRD 的影响

从图 6 可以看出, 添加盐酸后, UiO-66 的峰位置不变, 峰强降低, 材料团聚程度升高; 随着盐酸添加量的增加, 峰强逐渐增强并趋近原始 UiO-66

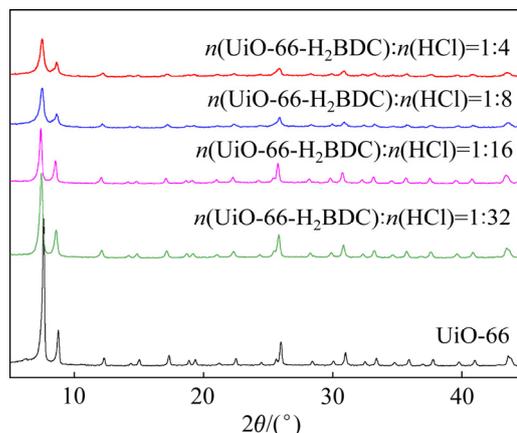


图 6 不同调节剂浓度制备的 UiO-66 改性催化剂与原始 UiO-66 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of UiO-66-modified catalysts prepared with different concentrations compared with original UiO-66

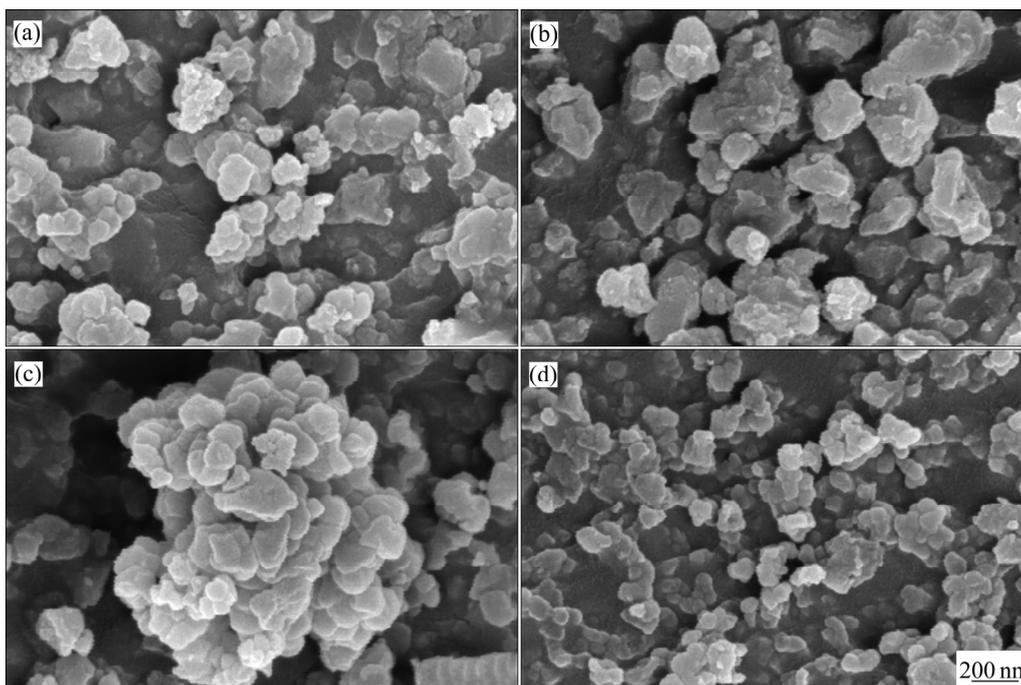


图 7 不同调节剂浓度制备的 UiO-66 的 SEM 像

**Fig. 7** SEM images of UiO-66 prepared with different concentrations of modifier: (a) UiO-66-HCl-1; (b) UiO-66-HCl-2; (c) UiO-66-HCl-3; (d) UiO-66-HCl-4

的峰。当对苯二甲酸( $H_2BDC$ )与盐酸的摩尔比为 1:4 时, UiO-66 的峰强最低, 结晶程度最低, 因此缺陷最多, 进而影响后续脱硝率。盐酸的添加会一定程度上降低 UiO-66 的结晶, 但随着调节剂浓度的增加, UiO-66 结晶度逐渐升高。峰宽随着调节剂浓度的增加略有上升但不明显, 因此晶粒大小略有减小。盐酸中含有一定量的水, 随着含水量的增加, 溶液会反应更快, 聚集率较高, 晶粒尺寸减小<sup>[13]</sup>。

## 2.6 调节剂浓度对晶体形貌的影响

从图 7 可以看出, 随着盐酸添加量的增加, UiO-66 结晶度逐渐升高并趋近原始 UiO-66 的结晶度。同时, 晶体呈块状, 并未完全形成八面体结构。扫描电镜图像显示颗粒是连续生长和相互重叠的, 可能是  $H_2O$  的作用和盐酸的抑制作用共同影响, 导致连续成核<sup>[13]</sup>。与乙酸、苯甲酸不同, 盐酸浓度的增加不能形成更大的晶粒<sup>[13, 17]</sup>, 但影响着催化剂的团聚程度。HCl 能增强  $ZrCl_4$  在 DMF 中的溶解度, 并加速了晶体的形成<sup>[20]</sup>。可以看到, 对苯二甲酸( $H_2BDC$ )与盐酸的摩尔比为 1:4~1:16 时, UiO-66 的团聚现象较为明显; 对苯二甲酸( $H_2BDC$ )与盐酸的

摩尔比为 1:32 时, UiO-66 的分散程度较高, 同时晶粒较为细小, 均一性更强。

## 2.7 调节剂浓度对脱硝反应的影响

从图 8 可以看出, 盐酸添加量对 UiO-66 脱硝反应效率没有显著影响, 但脱硝率逐渐下降。

对比图 3、图 6 和图 7 可以发现, 随着添加的盐酸浓度增加, UiO-66 的 XRD 峰趋于尖锐, 形貌

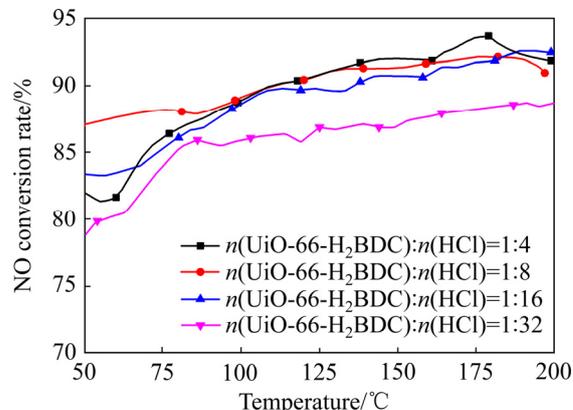


图 8 调节剂浓度对脱硝反应效率的影响

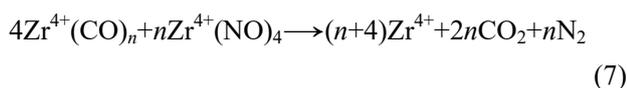
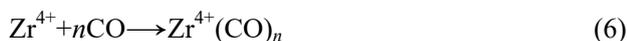
**Fig. 8** Effect of modifier concentration on reaction efficiency of denitration

逐渐规整,大小趋于均一,但脱硝率逐渐下降。对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)与盐酸的摩尔比为1:4~1:16时,200℃时脱硝率在90%~95%之间。对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)与盐酸的摩尔比为1:32时,200℃时脱硝率为85%。

HCl通过中和溶剂(DMF)中的碱性物质(胺),并在连接剂结合之前协助形成Zr<sub>6</sub>团簇,加速合成反应进行。同时,强酸也抑制着反应限度。H<sub>2</sub>O的含量影响UiO-66的结晶度和晶粒大小。综合来看,盐酸浓度增加不能增大晶粒,但使UiO-66的晶体形貌随着盐酸浓度增加趋于完整,使缺陷减少,从而导致CUS等活性位点减少,脱硝率下降。

### 2.8 催化脱硝过程探讨

以UiO-66为催化剂进行催化脱硝的一个可能过程是,它利用极高的规格的比表面积和大量的路易斯酸性位点和CUS将CO和NO吸附在UiO-66的活性位点上,形成了活化的吸附物种,以促进CO和NO<sub>x</sub>形成CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>。催化脱硝过程可能是Langmuir-Hinshelwood机制<sup>[21-23]</sup>。可能的反应公式如下:



更开放的孔结构和更多的开放位点使调制的UiO-66成为一种优良的反应催化剂。显然,团簇周围空间的增加有利于反应物的同时活化。

## 3 结论

1) 通过溶剂热法成功制备出UiO-66催化剂及其系列催化剂,对催化剂材料的结构、表面形貌、结构和物相组成表征发现,不添加调节剂的UiO-66趋向八面体结构,添加调节剂的UiO-66粒径较小普遍偏小,更趋向球形。以盐酸为调节剂时,调节剂浓度对晶粒大小没有明显影响。

2) 调节剂的种类和浓度影响催化剂的配体缺陷,从而增加比表面积和大量的路易斯酸性位点及CUS。添加的调节剂为盐酸,对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)

与调节剂的摩尔比为1:4时,UiO-66-HCl的脱硝性能最好,脱硝率在170℃时达到95%。

## REFERENCES

- [1] 秦毅红, 杜凯, 刘峰, 等. 催化CO还原脱硝可行性研究[J]. 广州化工, 2017, 45(9): 95-97.  
QIN Yi-hong, DU Kei, LIU Feng, et al. Feasibility study of CO-SCR[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(9): 95-97.
- [2] ZHANG Li, QIN Yi-hong, CHEN Bai-zhen, et al. Catalytic reduction of SO<sub>2</sub> by CO over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(11): 2960-2965.
- [3] 龙佳驹, 何汉兵, 李忠濮, 等. Ni掺杂型OMS-2低温抗硫脱硝性能研究[J]. 功能材料, 2019, 50(8): 8084-8090.  
LONG Jia-ju, HE Han-bing, LI Zhong-pu, et al. Low-temperature sulfur and denitrification performance of Ni-doped OMS-2[J]. Functional Materials, 2019, 50(8): 8084-8090.
- [4] 何汉兵, 马小鹏, 李忠濮, 等. 钴铁双金属有机骨架及其炭化产物的低温脱硝性能研究[J]. 功能材料, 2018, 49(12): 12001-12006.  
HE Han-bing, MA Xiao-peng, LI Zhongpu, et al. Low-temperature denitration performance of Co-Fe bimetal MOF and its carbonized products[J]. Functional Materials, 2018, 49(12): 12001-12006.
- [5] 王原, 何汉兵, 郑雅杰. 核壳结构ZIF-67@CuO<sub>x</sub>催化剂及其低温CO-SCR脱硝研究[J]. 功能材料, 2019, 50(9): 9069-9075.  
WANG Yuan, HE Han-bing, ZHENG Ya-jie. Core-shell structure ZIF-67@CuO<sub>x</sub> catalyst and its low-temperature CO-SCR denitration research[J]. Functional Materials, 2019, 50(9): 9069-9075.
- [6] 任倩, 何汉兵, 张丽, 等. CTAB辅助合成MIL-100(Fe)及其NO-CO催化性能[J]. 功能材料, 2018, 49(4): 4018-4023.  
REN Qian, HE Han-bing, ZHANG Li, et al. CTAB-assisted synthesis of MIL-100(Fe) and its NO-CO catalytic performance[J]. Functional Materials, 2018, 49(4): 4018-4023.
- [7] DHAKSHINAMOORTHY A, OPANASENKO M, ČEJKA J, et al. Metal organic frameworks as heterogeneous catalysts

- for the production of fine chemicals[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(10): 2509–2540.
- [8] KOZACHUK O, LUZ I, XAMENA F X, et al. Multifunctional, defect-engineered metal-organic frameworks with ruthenium centers: sorption and catalytic properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(27): 7058–7062.
- [9] MORRIS R E, CEJKA J. Exploiting chemically selective weakness in solids as a route to new porous materials[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(5): 381–388.
- [10] FANG Z, BUEKEN B, De VOS D E, et al. Defect-engineered metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(25): 7234–7254.
- [11] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13850–13851.
- [12] 周 川, 原 博, 张守鑫, 等. 锆基金属有机骨架 UiO-66 的合成及在化学防护领域中的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(10): 4614–4622.
- ZHOU Chuan, YUAN Bo, ZHANG Shou-xin, et al. Synthesis of zirconium-based metal organic framework UiO-66 and its research progress in the field of chemical protection[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2019, 38(10): 4614–4622.
- [13] SCHAATE A, ROY P, GODT A, et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals[J]. *Chemistry*, 2011, 17(24): 6643–6651.
- [14] FANG Z, DURHOLT J P, KAUER M, et al. Structural complexity in metal-organic frameworks: simultaneous modification of open metal sites and hierarchical porosity by systematic doping with defective linkers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(27): 9627–9636.
- [15] VERMOORTELE F, BUEKEN B, LE BARS G, et al. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: The unique case of UiO-66(Zr)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(31): 11465–11468.
- [16] GERAVAND E, FARZANEH F, GHIASI M. Metalation and DFT studies of metal organic frameworks UiO-66(Zr) with vanadium chloride as allyl alcohol epoxidation catalyst[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1198: 126940.
- [17] QIU J, FENG Y, ZHANG X, et al. Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 499: 151–158.
- [18] VALENZANO L, CIVALLERI B, CHAVAN S, et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(7): 1700–1718.
- [19] SHEARER G C, CHAVAN S, ETHIRAJ J, et al. Tuned to perfection: Ironing out the defects in metal-organic framework UiO-66[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(14): 4068–4071.
- [20] KATZ M J, BROWN Z J, COLON Y J, et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 9449–9451.
- [21] WANG Y, ZHANG L, LI R, et al. MOFs-based coating derived Me-ZIF-67@CuO<sub>x</sub> materials as low-temperature NO-CO catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122757
- [22] WANG J, SCHOPFER M P, SARJEANT A A N, et al. Heme-copper assembly mediated reductive coupling of nitrogen monoxide ( $\cdot$ NO)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(2): 450–451.
- [23] QIN Y H, HUANG L, ZHANG D L, et al. Mixed-node A-Cu-BTC and porous carbon based oxides derived from A-Cu-BTC as low temperature NO-CO catalyst[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2016, 66: 64–68.

## Preparation and low-temperature CO-SCR denitration properties of UiO-66 catalyst

LI Ren<sup>1</sup>, HE Han-bing<sup>1,2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, ZENG Jing<sup>1</sup>, ZHENG Ya-jie<sup>1</sup>, MA Ying<sup>3</sup>

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Key Laboratory of Environmental Protection Mining and Metallurgy Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

3. Yongqing Environmental Protection Co., Ltd., Changsha 410001, China)

**Abstract:** UiO-66 modified catalysts were prepared by solvothermal method under different types and concentrations of regulators, and the characterization of the catalyst were detected by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analyzer (TGA). The effects of different regulator types and concentrations on UiO-66 were investigated, including the morphology, structure and CO-SCR performance. The results show that UiO-66-HCl catalyst has better denitration performance and dispersibility, more Lewis acid sites and CUS (Coordinatively unsaturated sites). The CO-SCR performance of UiO-66-HCl shows that when the molar ratio of H<sub>2</sub>BDC to modifier is 1:4, the denitration rate reaches 95% at 170 °C.

**Key words:** UiO-66 catalyst; catalytic denitration; CO-SCR; ligand defect

**Foundation item:** Project(2017GK4010) supported by the Hunan Province's Scientific Technology Project of Strategic Emerging Industries and Major Achievement Transformation in 2017, China; Projects (2019JJ40378, 2020JJ4685) supported by the Hunan Province Natural Science Foundation, China; Project(HB201908) supported by the Open Foundation of State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, China; Project (JKF20-02) supported by the Open Foundation of Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, China

**Received date:** 2020-07-08; **Accepted date:** 2020-12-04

**Corresponding author:** HE Han-bing; Tel: +86-731-88710171; E-mail: hehanbinghbb@163.com

(编辑 王超)