

Mn/ZIF-67 复合催化剂低温协同催化还原 NO_x 的研究

张艳芳¹, 夏福婷^{1,2}, 何云刚¹, 段玉梅¹, 阙婷婷¹, 段开娇^{1,2*}

(1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南省高校工业废气绿色净化技术科技创新团队, 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程中心, 云南 昆明 650504;
2. 昆明理工大学, 非常规冶金教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 考察了溶剂热、浸渍-溶剂热法合成 ZIF-67 和 Mn/ZIF-67 催化剂的 NH₃-SCR 脱硝性能, 结果发现, Mn 和 ZIF-67 的相互作用不仅拓宽了 Mn/ZIF-67 催化剂的低温窗口, 而且提高了其低温催化活性, 该催化剂在 100~200℃ 的脱硝效率大于 98%。同时考察了煅烧时间和煅烧温度对 Mn/ZIF-67 催化剂脱硝活性的影响, 得到最佳煅烧时间为 3 h、煅烧温度为 350℃。XRD、SEM、BET、NO_x-TPD、XPS、NH₃-TPD 等表征结果表明, Mn/ZIF-67 催化剂形成的 CoMn₂O_{4.5} 增大了催化剂的比表面积, 产生的双金属协同效应增加了表面氧物种和活性酸位点, 加速了 NH₃、NO、NO₂ 反应气体的吸附, 进而提高了催化剂的低温脱硝活性。

关键词: Mn/ZIF-67; NH₃-SCR; NO_x; 钴锰尖晶石; 协同作用; 低温

中图分类号: X701; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)08-0162-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.031

Catalytic reduction of NO_x by Mn/ZIF-67 composite catalyst at low temperature

ZHANG Yan-fang¹, XIA Fu-ting^{1,2}, HE Yun-gang¹, DUAN Yu-mei¹,
QUE Ting-ting¹, DUAN Kai-jiao^{1,2*}

(1. Yunnan Provincial Higher Educational Technology Innovation Team in Green Purification Technology for Industrial Waste Gas, National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China;
2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy of the Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The NH₃-SCR denitrification performance of ZIF-67 and Mn/ZIF-67 catalysts synthesized via solvothermal and impregnation-solvothermal methods is investigated. It is found that the interaction between Mn and ZIF-67 widens the low temperature window of Mn/ZIF-67 catalyst, and also increases its catalytic activity at low temperature. The denitrification efficiency of the catalyst exceeds 98% at 100–200°C. The impact of calcination time and temperature on the denitrification activity of Mn/ZIF-67 catalyst is also investigated. The optimum calcination time and temperature are 3 h and 350°C, respectively. XRD, SEM, BET, NO_x-TPD, XPS, NH₃-TPD and other characterization results show that CoMn₂O_{4.5} formed by Mn/ZIF-67 catalyst increases the specific surface area of the catalyst, more importantly, the bimetallic synergistic effect increases the surface oxygen species and active acid sites. The adsorption of NH₃, NO and NO₂ reaction gases is accelerated, and the denitrification activity of the catalyst at low temperature is improved.

Key words: ZIF-67; NH₃-SCR; NO_x; Co-Mn spinel; synergy; low temperature

NO_x 是主要的大气污染物之一, 不仅会造成酸雨、光化学烟雾, 还会危害人类的呼吸器官, 所以 NO_x 的净化脱除一直是研究热点。NH₃-SCR 作为目前的主流脱硝技术, 以 NH₃ 作为还原气体将 NO_x 转化为无毒无害的 N₂ 和 H₂O。2019 年我国电力行业已经完成了 NO_x 的最低排放限制的标准, 对于非电力行业, 如水泥厂、玻璃厂、钢铁厂和垃圾焚烧所

产生的 NO_x 烟气温度低, 一般在 120~180℃^[1-2], 而商用 V-W-Ti 系列催化剂在 300~400℃ 才能达到良好的脱硝效果, 无法直接用于非电力行业的烟气脱硝, 因此开发适用于非电力行业的低温高脱硝活性的催化剂迫在眉睫。

金属-有机框架材料(MOF)是由无机材料和有机配体经过自组装形成的多孔材料, 近年来广泛应

收稿日期: 2022-09-21; 修回日期: 2023-05-31

基金项目: 国家博士后科学基金面上项目(M623075, 2017); 云南省科技技术项目(FD119, 2017); 国家自然科学基金项目(21767030)

作者简介: 张艳芳(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为大气污染控制, 1005224953@qq.com; 段开娇(1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为大气污染控制, duankj1986@126.com。

用于催化领域。王等^[3]用水热法制备了 MIL-100 (Fe) 催化剂, 在 250 ~ 325℃ 的 NO_x 转化率达到 97%。蒋等^[4]合成了单相 Co/Mn-MOF-74 催化剂, 其在 180 ~ 240℃ 的 NO_x 转化率也达到 96%, 因此 MOF 材料在脱硝领域具有很大的潜能, ZIF-67 作为 MOF 中的一种, 具有大的比表面积和多样的拓扑结构^[5-7], 在水蒸气回流的情况下表现出优越的稳定性。含 NO_x 烟气中同时含有大量的水蒸气, 将 ZIF-67 作为脱硝催化剂则可以提高催化剂在含水烟气中的稳定性, 并且 ZIF-67 在脱硝方面少有研究。Mn 基催化剂以出色的氧化还原性能和多变的价态被广泛制成脱硝催化剂, 但是其仍然存在温窗较窄、低温活性有待提高的问题。因此, 笔者以 Mn 元素为活性组分, 通过浸渍和溶剂热法负载到 ZIF-67 上, 合成了 Mn/ZIF-67 催化剂, 在考察催化活性的基础上获得了最佳煅烧时间和煅烧温度参数。并通过 XRD、SEM、NO_x-TPD、XPS、BET 和 NH₃-TPD 等表征手段考察了 Mn 与 ZIF-67 协同作用对提高低温 NH₃-SCR 活性的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

1.1.1 实验仪器

智能型数字温度控制器, 睿电仪器有限公司生产; 箱式电阻炉, 上海一恒科学仪器有限公司生产; 智能气路显示仪, 北京晓涛科技有限公司生产; MGA5 型移动式红外烟气分析仪, 德国名优公司生产。

1.1.2 实验试剂

2-甲基咪唑、Co(NO₃)₂·6H₂O、MnN₂O₆·4H₂O, 均为 AR, 上海麦克林生化科技有限公司生产; CH₃OH, AR, 天津市致远化学试剂有限公司生产; NO(φ=2.00%)、NH₃(φ=1.00%)、N₂(φ≥99.999%)、O₂(φ≥99.5%), 昆明广瑞达特种气体有限责任公司生产。

1.2 ZIF-67 的制备

将摩尔比为 4:1 的 2-甲基咪唑和 Co(NO₃)₂·6H₂O 分别溶于适量的甲醇中, 两溶液混合后装入聚四氟乙烯的高压反应釜, 115℃ 反应 12 h, 之后经过离心, 洗涤, 烘干得到 ZIF-67。

1.3 Mn/ZIF-67 的制备

将制得的 ZIF-67 溶于一定量的甲醇中, 加入 MnN₂O₆·4H₂O, 超声 2 h, 装入反应釜 100℃ 反应 1 h, 烘干之后, 煅烧得到 Mn/ZIF-67。

1.4 催化剂的表征

利用 Rigaku Smartlab SE (XRD) 对材料进行晶体结构分析, Cu 靶 Kα 辐射, 扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 5 ~ 50°。通过德国 ZEISS GeminiSEM 300 (SEM) 在不同放大倍数下观察材料表面形态。通过美国 Micromeritics ASAP 2460 (BET) 测量催化剂的比表面积和孔隙结构, 在 300℃ 下进行 N₂ 吸附/脱附实验。XPS 使用美国 Thermo Scientific k-Alpha 仪器, 激发源 Al ka 射线的电压为 1 486.6 eV, 以 C1s 为 284.8 eV 结合能进行电荷校正, 测出的数据用 Avantage 分析催化剂的元素价态。利用 Micromeritics Autochem1 II 2920 型 NH₃-TPD 的程序升温还原反应仪测试催化剂表面酸强度, 在 200℃ 下用 Ar 气流 (30 mL/min) 吹扫 1 h, 冷却至 50℃ 后, 通入 10% NH₃/Ar 混合气 (30 mL/min) 吸附至饱和, 之后用 Ar (30 mL/min) 吹扫 1 h, 去除表面的 NH₃, 最后在 Ar 气氛下以 10℃/min 升温至 800℃, 用 TCD 检测脱出气体。NO_x-TPD 以 10℃/min 的升温速率升至 650℃, 期间使用德国 MGA5 红外气体分析仪实时监测 NO_x 浓度的变化, 之后用 Origin 作图。

1.5 催化剂的活性测试

将催化剂进行过筛 (40 ~ 60 目), 取 100 mg 装入石英管中, 将石英管置于管式电阻炉中, 模拟的烟气进入石英管与催化剂发生反应, NO_x 浓度用 German MGA5 infrared gas analyzer 进行测试。模拟烟气成分由 500 μg/g NO、500 μg/g NH₃ 和 5% O₂ 组成, 测试温度为 50 ~ 350℃, 每 50℃ 取 1 个测试点, 气体总流量为 200 mL/min。

活性评价方法如下:

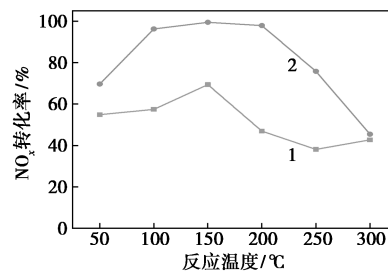
$$W = [(NO_{x(a)} - NO_{x(b)}) / NO_{x(a)}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: W 为 NO_x 的转化率; a 为参与反应的烟气体积; b 为反应之后的烟气体积。

2 催化剂活性影响及讨论

2.1 Mn 改性前后催化剂的脱硝活性

不同催化剂的脱硝活性如图 1 所示。



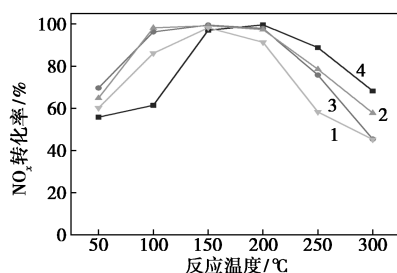
1—ZIF-67; 2—Mn/ZIF-67

图 1 不同催化剂的脱硝活性

从图 1 中可以看出,ZIF-67 本身具有一定的脱硝能力,但是低温下脱硝活性不理想,50℃时,NO_x 转化率为 54%,在 150℃时表现出最佳的脱硝效果,NO_x 转化率在 70%左右,随着反应温度的继续升高,NO_x 转化率随之下降。Mn/ZIF-67 在 50℃时脱硝率就达到了 70%,在 100~200℃区间范围内 NO_x 转化率大于 98%,说明 Mn 和 ZIF-67 产生了相互作用,不仅使得 Mn/ZIF-67 催化剂低温下的反应温窗变宽,还提高了其催化活性。

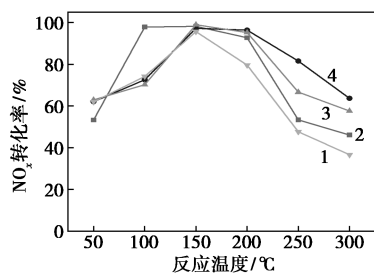
2.2 煅烧时间和温度对 Mn/ZIF-67 脱硝活性的影响

煅烧时间和煅烧温度是影响催化剂活性的重要因素之一,因此考察了不同煅烧时间和煅烧温度对 Mn/ZIF-67 脱硝效率的影响,结果如图 2、图 3 所示。从图 2 中可以看出,煅烧时间为 3.5 h 时,Mn/ZIF-67 在 100℃的反应温度下,脱硝率仅有 61%,当反应温度高于 200℃时,Mn/ZIF-67 表现出较好的脱硝性能,但是低温下效果不佳,推测是因为煅烧时间过长导致催化剂出现烧结现象降低了低温下的脱硝活性。随着煅烧时间的增加,其余催化剂在低温下的 NO_x 去除率逐渐增加,煅烧时间为 3 h 时,Mn/ZIF-67 在 50℃的反应温度下有最佳的脱硝效果,脱硝率为 70%,因此,催化剂的最佳煅烧时间为 3 h。从图 3 中可以看出,只有当煅烧温度为 350℃时,Mn/ZIF-67 在 100℃的反应温度下有大于 98%



1—2 h;2—2.5 h;3—3 h;4—3.5 h

图 2 不同煅烧时间对催化剂脱硝性能的影响



1—300℃;2—350℃;3—400℃;4—450℃

图 3 不同煅烧温度对催化剂脱硝性能的影响

的 NO_x 转化率,其余几个煅烧温度的催化剂只有 70%左右的脱硝率,当反应温度高于 200℃时,煅烧温度为 400℃的催化剂脱硝效果最佳。综上所述,Mn/ZIF-67 的最佳煅烧时间为 3 h,煅烧温度为 350℃。

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征

通过 XRD 来分析样品的相组成和晶体结构,如图 4 所示。

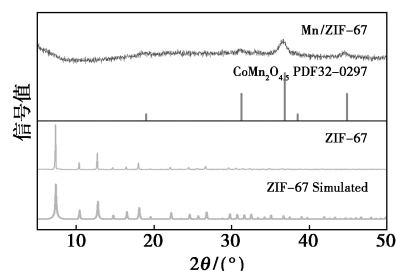


图 4 催化剂的 XRD 图

从图 4 中可以看出,用溶剂热法制备的 ZIF-67 与晶体模型拟合得到的标准 ZIF-67 卡片一致,并且没有出现杂峰,表明成功合成了 ZIF-67 纯晶体。引入活性组分 Mn 后,Mn 与 ZIF-67 中的 Co 相互作用使催化剂表现出 CoMn₂O_{4.5} 尖晶石相,由于 Co-Mn 双金属之间的强相互作用使得 Mn/ZIF-67 催化剂的结晶度降低,说明双金属协同作用有效抑制了 CoO_x 和 MnO_x 的结晶,增大了其比表面积^[8]。根据 sherrer 公式,晶粒减小,物质谱带的峰会变宽。在 36.82°处的衍射峰对应的是 CoMn₂O_{4.5} (PDF 32-0297) (3 1 1) 晶面,44.83°处对应的是 CoMn₂O_{4.5} (4 0 0) 晶面,表明体系中独特的尖晶石结构有利于 NH₃-SCR 反应^[9-10]。

3.2 SEM 表征

煅烧前后 ZIF-67 及 Mn/ZIF-67 的 SEM 图如图 5 所示。

从图 5(a)、图 5(b)中可以看出,ZIF-67 呈棱角明显的十二面体形貌,表面光滑,并且颗粒分散,没有明显的团聚现象。从图 5(c)、图 5(d)中可以看出,煅烧后的 ZIF-67 依然保持较完整的十二面体结构,表面有纤维状的凸起,说明 350℃的煅烧温度并不会导致 ZIF-67 结构上的坍塌。从图 5(e)、图 5(f)中可以看出,Mn/ZIF-67 催化剂的晶粒尺寸明显减小,这有利于增大催化剂的比表面积,图中并没有看到十二面的结构,而是形成了竖立片状堆积而

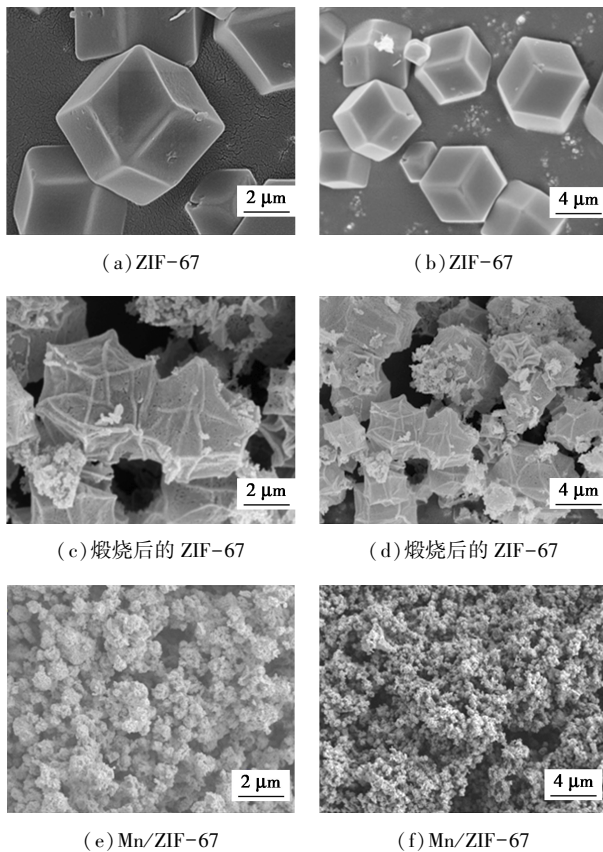
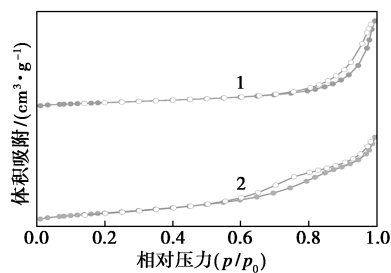


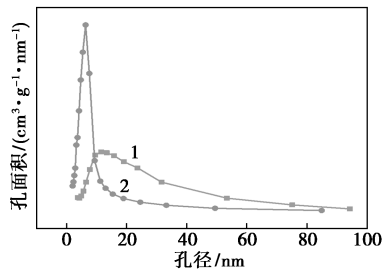
图5 煅烧前后 ZIF-67 及 Mn/ZIF-67 的 SEM 图成的形貌,这与 XRD 分析结果一致。

3.3 BET 表征

催化剂的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布如图 6 所示。



(a) 催化剂的 N₂ 吸脱附曲线



(b) 孔径分布

1—ZIF-67; 2—Mn/ZIF-67

图6 催化剂的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布

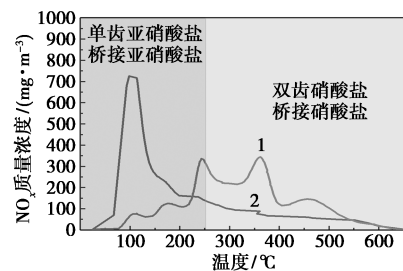
从图 6(a)中可以看出, ZIF-67 属于 IUPAC 分类中的 III 型等温线, H3 滞后环。吸附气体量随分压的增加而上升, 在低压端 (p/p_0 为 0.0~0.1) 位置, 催化剂的吸附量较为平缓, 偏向于 X 轴, 说明此时 N₂ 与催化剂作用力较弱, N₂ 分子以单层到多层吸附在介孔的内表面, 并且吸附层数不受限制; 在高压端 (p/p_0 为 0.8~1.0) 处出现滞后环, 相比低压端的吸附量增加, 并没有出现吸附饱和的趋势。Mn/ZIF-67 属于 V 型等温线, H3 滞后环。与 III 型等温线类似, 由于毛细凝聚的发生, 在中压端 (p/p_0 为 0.3~0.8) 吸附量上升较快, 并伴有 1 个滞后环, 说明 Mn/ZIF-67 为介孔材料^[11], 活性组分 Mn 的加入有利于 N₂ 的吸脱附。在高压位置 2 个材料的吸附量都增加, 表明催化剂中形成的孔是粒子堆积造成的。从图 6(b)中可以看出, Mn/ZIF-67 的孔径分布比较集中, 而 ZIF-67 孔径分布比较散, 原因是因为不同粒径的十二面体随机堆积, 所以造成催化剂孔径、孔体积分布不均匀, 从 SEM 中可以证实 ZIF-67 的晶粒大小不一。催化剂的比表面积和孔结构参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, Mn/ZIF-67 的比表面积大于 ZIF-67, 较大的比表面积可以提供更多的活性位点和酸性位点, 正是 Co-Mn 之间的协同作用有利于增大催化剂的比表面积, 提高 NH₃-SCR 的脱硝活性, BET 表征结果与 XRD、SEM 和脱硝活性图结果相一致。

表 1 催化剂的比表面积和孔结构参数

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
ZIF-67	75.74	0.3774	18.79
Mn/ZIF-67	93.42	0.2653	8.89

3.4 NO_x-TPD 表征

利用 NO_x-TPD 考察催化剂对 NO_x 的吸脱附性能, 结果如图 7 所示。



1—ZIF-67; 2—Mn/ZIF-67

图7 催化剂的 NO_x-TPD 图

从图 7 中可以看出, 250°C 以下可归因于不稳定

的单齿亚硝酸盐和桥接亚硝酸盐的解析峰,可以明显观察到吸附在 Mn/ZIF-67 上的单齿亚硝酸盐和桥接亚硝酸盐物种较多^[12-13],这是因为 Mn/ZIF-67 具有较大的比表面积,可以为 NO_x 提供更多的吸附位点,并且其解析温度较低,说明 NO_x 物种容易在低温下分解;250℃ 以上归因于具有更高热稳定性的双齿硝酸盐和桥接硝酸盐,而在 Mn/ZIF-67 催化剂中没有明显的解析峰,表明其表面不稳定的单齿亚硝酸盐和桥接亚硝酸盐物种完全分解为气态产物,没有生成更稳定的硝酸盐。当有 NH₃ 通入时,加速了 NH₃ + NO₂ → N₂ + H₂O 的反应速率,促进了“fast-SCR”,进而提高了催化剂的脱硝性能,说明 Mn/ZIF-67 有利于 NO_x 在催化剂上吸附和脱附^[14-15],这与 BET、脱硝活性图的结果相一致。

3.5 XPS 表征

为了进一步探究催化剂表面元素的分布及价态,利用 XPS 测试了 ZIF-67、Mn/ZIF-67 的 XPS 谱图,考察 Mn 的加入对 ZIF-67 的影响,结果如图 8 所示。

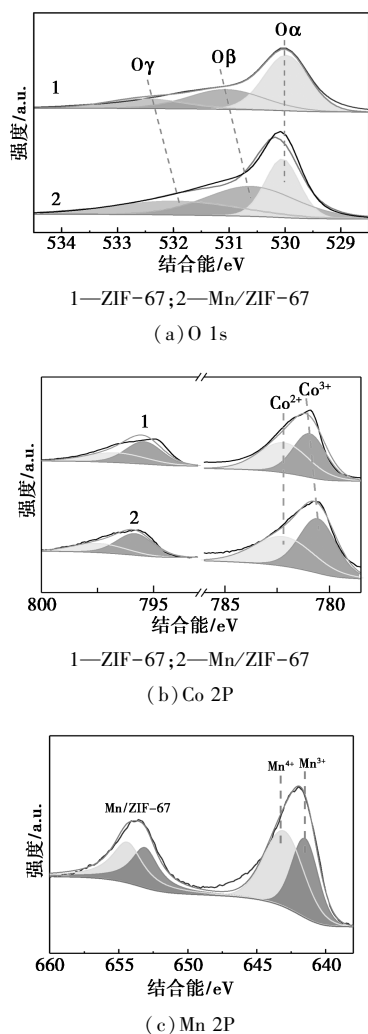


图 8 催化剂的 XPS 图

从图 8(a)中可以看出, O_α 为晶格氧(529.1 eV), O_β 为化学吸附不稳定的氧(530.94 eV), O_γ 为氧以类羟基的形式吸附(532.7 eV)^[16], O_β 和 O_γ 可以归为表面化学吸附氧。O_α 物种的峰结合能最低,表明其具有较高的迁移率和反应性^[17-18],文献[19-20]中的研究表明,表面吸附氧比晶格氧的迁移性更好,能促进吸附 NH₃,更有利于 NO 向 NO₂ 的转化。不同催化剂的表面元素价态分布如表 2 所示。从表 2 中可以看出,加入 Mn 后 O_β 和 O_γ 物种的质量分数明显增加,并且结合能向低能偏移,这是由于 Mn 进入了 ZIF-67 晶格中造成了缺陷,进而产生大量的氧空位,而氧空位使周围的电子发生富集,大量的表面吸附氧可以捕获 Mn 和 Co 相互作用过程中产生的电子,使更多的表面吸附氧物种用于 NO→NO₂ 的活化,进而促进了 NH₃-SCR 反应。从图 8(b)中可以看出,2 个主峰分别为位于 780.5 eV 和 790.8 eV,对应着 Co 2p 3/2 轨道和 Co 2p 1/2 轨道,经过拟合,Co 2p 3/2 轨道可分为 Co²⁺(781.3 eV)和 Co³⁺(779.8 eV) 2 个峰,通过表 2 可以看到,Mn/ZIF-67 的 Co³⁺ 离子浓度有所增加。Mn/ZIF-67 拟合出来的 Co³⁺ 的峰比 ZIF-67 Co³⁺ 的峰结合能向低结合能方向有偏移,表明在还原过程中 Co³⁺ 更容易得到电子,加速电荷的转移,有利于提高 NH₃-SCR 脱硝性能。从图 8(c)中可以看出,2 个特征峰分别位于 642 eV 和 653 eV,分别对应着 Mn 2p 3/2 轨道和 Mn 2p 1/2 轨道,Mn 2p 3/2 经过拟合得到 Mn⁴⁺(643.2~643.5 eV)和 Mn³⁺(641.6~641.9 eV) 2 个峰,可以观察到 Mn⁴⁺ 物种的峰面积比 Mn³⁺ 物种的峰面积大,并且有文献表明,大量的 Mn⁴⁺ 物种可以提供更多的活性位点,有利于氧化还原的循环和“fast-SCR”反应^[21]。综上所述,Mn/ZIF-67 表现出良好的脱硝性能与其表面大量的吸附氧物种、大比表面积以及双金属之间的电荷转移密切相关。

表 2 不同催化剂的表面元素价态分布

样品	表面原子质量分数/%	
	(O _β +O _γ)/O	Co ³⁺ /Co
ZIF-67	49.4	50.39
Mn/ZIF-67	69.2	52.58

3.6 NH₃-TPD 表征

利用 NH₃-TPD 对不同催化剂进行分析,结果如图 9 所示。

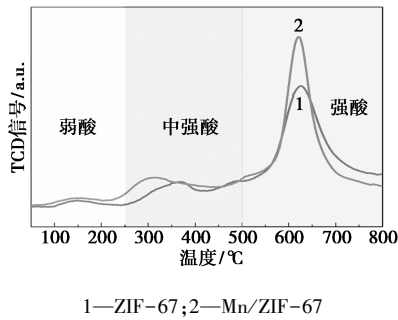


图 9 催化剂的 NH₃-TPD 图

从图 9 中可以看出, 250℃ 以下归因于 NH₃ 和 NH₄⁺ 与 B 酸位点的连接, 高于 500℃ 的脱附峰可归因于 NH₃ 与 L 酸的结合^[22]。Mn/ZIF-67 强酸的脱附峰比 ZIF-67 的脱附峰面积大, 证明 Mn/ZIF-67 中有更多的强酸, 较大的比表面积提供了更多的酸位, 大量的表面吸附物种提高了酸的活性, 改善了对气体分子的吸附, 这与 BET、XPS、NO_x-TPD 分析结果相一致。文献[23-24]中的研究表明 L 酸具有更好的热稳定性, 大量的 L 酸使吸附在催化剂表面的 NH₃ 更容易发生脱氢反应, 当 NO 存在时, 迅速生成 NH₂NO, 之后分解成 N₂+H₂O, Co-Mn 的协同作用提供了更多的酸物种, 使 Mn/ZIF-67 催化剂在低温下表现的优异脱硝性能。

4 结论

在低温 NH₃-SCR 反应中, 将 ZIF-67 单独作为脱硝催化剂, 其在 50~150℃ 的 NO_x 转化率为 50%~70% 左右, 表明其本身具有一定的低温脱硝效果, 但是远达不到非电力行业的低温脱硝限值。通过浸渍-溶剂热合成的 Mn/ZIF-67 催化剂使得 Mn 和 ZIF-67 产生了强协同作用, 不仅拓宽了 Mn/ZIF-67 催化剂的低温窗口, 而且提高了催化活性, 其在 100~200℃ 的脱硝效率高达 98% 以上, 并得到该催化剂的最佳煅烧时间和煅烧温度为 3 h、350℃。XRD、SEM、BET、NO_x-TPD、XPS、NH₃-TPD 等表征表明, ZIF-67 中的 Co 与 Mn 形成了 CoMn₂O_{4.5} 尖晶石和竖立片状堆积形貌, 明显减小了催化剂的晶粒尺寸, 增大了催化剂的比表面积。同时, Co-Mn 之间的协同效应增加了催化剂表面吸附氧和酸性位点的数量, 增强了反应气体分子的吸附, 从而使 Mn/ZIF-67 在低温下表现出优异活性。故而, Mn/ZIF-67 催化剂在非电力行业的低温脱硝中具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] Chen C, Feng C, Wang Y X, *et al.* Design of robust Co-doped Mn₃O₄ spinel catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 154384-154388.
- [2] Liu J Q, Wei X, Ren X, *et al.* Study on the mechanism of NO_x reduction by NH₃-SCR over Mn and M (M = V, Ti) Co-doped CoCr₂O₄ catalyst [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 524: 112283-112288.
- [3] Wang P, Zhao H M, Sun H, *et al.* Porous metal-organic framework MIL-100(Fe) as an efficient catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Royal Soc Chemistry Advances*, 2014, 90: 48912-48919.
- [4] Jiang H X, Niu Y, Wang Q Y, *et al.* Single-phase SO₂-resistant to poisoning Co/Mn-MOF-74 catalysts for NH₃-SCR [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 113: 46-50.
- [5] Lenoard R M, MacGillivray J W, Sons H. Metal-organic frameworks design and application [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49: 9565-9697.
- [6] Cui Y, Yue Y, Qian G, *et al.* Luminescent functional metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1126-1162.
- [7] Ferey G. Hybrid porous solids: Past, present, future [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(1): 191-214.
- [8] Zhang L, Shi L, Huang J, *et al.* Rational design of high-performance DeNO_x catalysts based on Mn_xCo_{3-x}O₄ nanocages derived from metal-organic frameworks [J]. *American Chemical Society Catalysis*, 2014, 4: 1753-1763.
- [9] Cai S J, Liu K, Zha H, *et al.* A general strategy for the insitu decoration of porous Mn-Co bi-metal oxides on metal mesh/foam for high performance de-NO_x monolith catalysts [J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 5648-5657.
- [10] Tang X L, Li C L, Yi H H, *et al.* Facile and fast synthesis of novel Mn₂CoO₄@rGO catalysts for the NH₃-SCR of NO_x at low temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 467-476.
- [11] Liu Y Y, Gao F Y, Song J K, *et al.* Superior catalytic performance within H₂O-vapor of W-modified CoMn₂O₄/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134770-134776.
- [12] Zhang X L, Wang D F, Wu G D, *et al.* One-pot template-free preparation of mesoporous MgO-ZrO₂ catalyst for the synthesis of dipropyl carbonate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 555: 130-137.
- [13] Zhang Z P, Li R M, Wang M J, *et al.* Two steps synthesis of CeTiO_x oxides nanotube catalyst: Enhanced activity, resistance of SO₂ and H₂O for low temperature NH₃-SCR of NO_x [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119542-119549.
- [14] Long R Q, Yang R T. FT-IR and kinetic studies of the mechanism of Fe³⁺ exchanged TiO₂-pillared clay catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 190: 22-31.
- [15] Liu F, He H, Zhang C, *et al.* Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over environmental-friendly iron titanate catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175: 18-25.

(下转第 174 页)

- [20] Liu H, Fan Z, Sun C, *et al.* Improved activity and significant SO₂ to tolerance of samarium modified CeO₂-TiO₂ catalyst for NO selective catalytic reduction with NH₃ [J]. *Appl Catal B*, 2019, 244 (13) : 671-683.
- [21] Du X S, Gao X, Fu Y X, *et al.* The co-effect of Sb and Nb on the SCR performance of the V₂O₅/TiO₂ catalyst [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 38 (13) : 406-412.
- [22] Guo X Y, Bartholomew C, Hecker W, *et al.* Effects of sulfate species on V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts in coal and biomass-fired systems [J]. *Appl Catal B*, 2009, 92 (16) : 30-40.
- [23] Huang N, Geng Y, Xiong S C, *et al.* The promotion effect of ceria on high vanadia loading NH₃-SCR catalysts [J]. *Catal Commun*, 2019, 121 : 84-88.
- [24] Dupin J C, Levasseur A, Vinatier P, *et al.* Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides [J]. *Chem Phys*, 2000, 26 (2) : 1319-1324.
- [25] Yusuke I, Shinichi H, Makoto M, *et al.* Bulk vanadium oxide versus conventional V₂O₅/TiO₂:NH₃-SCR catalysts working at a low temperature below 150°C [J]. *ACS Catal*, 2019, 9 (10) : 9327-9331.
- [26] Du X S, Xue J Y, Wang X M, *et al.* Oxidation of sulfur dioxide over V₂O₅/TiO₂ catalyst with low vanadium loading: A theoretical study [J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122 : 4517-4523.
- [27] Arnarson L, Rasmussen S, Falsig H, *et al.* Coexistence of square pyramidal structures of oxo vanadium (+5) and (+4) species over low-coverage VO_x/TiO₂ (101) and (001) anatase catalysts [J]. *Chem Phys*, 2015, 119 (23) : 23445-23452.
- [28] Zhang D J, Ma Z R, Wang B D, *et al.* Effect of manganese and/or ceria loading on V₂O₅-MoO₃/TiO₂ NH₃ selective catalytic reduction catalyst [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 379 (23) : 305-312.
- [29] Chen L, Li J H, Ge M F, *et al.* The poisoning effect of alkali metals doping over nano V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. *Chem Eng J*, 2011, 170 (26) : 531-537.
- [30] Muhammad S M, Anil K P, Heon P H. Novel sulfation effect on low-temperature activity enhancement of CeO₂-added Sb-V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR [J]. *Appl Catal B*, 2014, 152 (26) : 28-37.
- [31] Mitran G, Neatu F, Pavel O D, *et al.* Behavior of molybdenum-vanadium mixed oxides in selective oxidation and disproportionation of toluene [J]. *Mater*, 2019, 12 (5) : 748.
- [32] Jong M W, Jeong T K, Soon K J, *et al.* Primary factors affecting denitrification efficiency of V-based catalysts in low-temperature selective catalytic reduction using NH₃ [J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 556 : 150632.
- [33] Zhou D S, Ren Z Y, Li B, *et al.* Influence of hexagonal boron nitride on the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over CuO_x/TiO₂ [J]. *RSC Adv*, 2015, 25 (8) : 31-42.
- [34] Geng Y, Chen X L, Yang S J, *et al.* Promotional effects of Ti on a CeO₂-MoO₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 : 16951-16958.
- [35] Qian L, Hou X, Yang H, *et al.* Promotional effect of CeO_x for NO reduction over V₂O₅/TiO₂-carbonnanotube composites [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2012, 356 (25) : 121-127.
- [36] 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*, 2014, 144 (26) : 90-95.
- [37] Gao X T, Bare S R, Fierro J, *et al.* Structural characteristics and reactivity/reducibility properties of dispersed and bilayered V₂O₅/TiO₂/SiO₂ catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103 (29) : 618-629.
- [38] Binous H, Razzak S, Hossain M, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over VO_x/CaO-γ-Al₂O₃ using lattice oxygen [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 28 (6) : 51-54.
- [39] Zhu M H, Lai J K, Tumuluri U, *et al.* Nature of active sites and surface intermediates during SCR of NO with NH₃ by supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139 (44) : 15624-15627.
- [40] Chang H G, Li J H, Yuan J, *et al.* Mn-doped CeO₂-WO₃ catalysts for NH₃-SCR of NO_x: Effects of SO₂ and H₂ regeneration [J]. *Catal Today*, 2013, 201 : 139-144.
- [41] Hu W S, Zhang S, Qi X, *et al.* Mechanistic investigation of NH₃ oxidation over V-0.5Ce(SO₄)₂/Ti NH₃-SCR catalyst [J]. *Catal Commun*, 2018, 112 : 1-4. ■

(上接第 167 页)

- [16] Gao F Y, Chu C, Zhu W J, *et al.* High-efficiency catalytic oxidation of nitric oxide over spherical Mn Co spinel catalyst at low temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479 : 548-556.
- [17] Xu Z, Li Y, Guo J, *et al.* An efficient and sulfur resistant K-modified activated carbon for SCR denitrification compared with acid and Cu-modified activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395 : 125047-125052.
- [18] Sun L, Cao S, Huang Y, *et al.* Vox supported on TiO₂-Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ core-shell structure catalyst for NH₃-SCR of NO [J]. *Royal Society of Chemistry*, 2019, 9 : 30340-30349.
- [19] Cao J, Rohani S, Liu W, *et al.* Influence of phosphorus on the NH₃-SCR performance of CeO₂-TiO₂ catalyst for NO_x removal from co-incineration flue gas of domestic waste and municipal sludge [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610 : 463-473.
- [20] Jiang L, Liang Y, Liu W, *et al.* Synergistic effect and mechanism of FeO_x and CeO_x Co-doping on the superior catalytic performance and SO₂ tolerance of Mn-Fe-Ce/ACN catalyst in low-temperature NH₃-SCR of NO_x [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 : 106360-106362.
- [21] Liu C, Shi J W, Gao C, *et al.* Manganese oxide-based catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 522 : 54-69.
- [22] Liu L J, Xu K, Su S, *et al.* Efficient Sm modified Mn/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 592 : 117413-117421.
- [23] Zhu Y J, Xiao X X, Wang J T, *et al.* Enhanced activity and water resistance of hierarchical flower-like Mn-Co binary oxides for ammonia-SCR reaction at low temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569 : 150989-150924.
- [24] Xu D, Chen P, Chang X D, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Ce-modified (Co, Mn)₃O₄ hollow porous microspheres [J]. *Chemical Physics*, 2022, 557 : 111486-111491. ■