Ce 改性 Mn-Fe 碳基催化剂低温脱硝性能及抗硫活性研究

李浩杰[1],辛力坚[1],刘 岗[1],张志勇[1],刘显丽[1],李 霞[1],郭江源[1],张海峰[2],宋 涛[3*]
(1.内蒙古电力(集团)有限责任公司内蒙古电力科学研究院分公司,内蒙古 呼和浩特 010010;
2.江苏橙果能源环保有限公司,江苏 南京 210012; 3.南京师范大学,江苏 南京 210023)

摘要:以硝酸氧化处理后的椰壳活性炭为原料,负载硝酸锰、硝酸铁和硝酸铈等活性物质,经中低温煅烧制备 Ce 改性 Mn-Fe 碳基低温抗硫脱硝催化剂。利用固定床脱硝评价实验装置并结合 BET、SEM-Mapping、XPS 等表征方法研究其低温脱硝性能及抗硫活性。结果表明,Ce 改性 Mn-Fe 碳基催化剂具有高比表面积,且表面 Mn 均匀分布,较高的 Mn^{4+}、Ce^{3+} 和表面吸附氧(O_α)含量增强了碳基催化剂脱硝及抗硫性能。在 130~220℃的脱硝效率高达 99%以上;低 SO_2 浓度对催化剂脱硝性能基本无抑制作用,持续反应 8 h 脱硝效率仍高达 88.78%。

关键词:低温脱硝;碳基催化剂;SO_2 中毒;Ce
中图分类号:TQ032.4 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)11-0159-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.029

Low-temperature denitrification performance and anti-sulfur activity of Ce-modified Mn-Fe carbon-based catalyst

LI Hao-jie[1], *XIN Li-jian*[1], *LIU Gang*[1], *ZHANG Zhi-yong*[1], *LIU Xian-li*[1], *LI Xia*[1], *GUO Jiang-yuan*[1], *ZHANG Hai-feng*[2], *SONG Tao*[3*]
(1.Inner Mongolia Power Technology Research Institute, Inner Mongolia Power (Group) Co., Ltd., Hohhot 010010, China; 2.Jiangsu Orange Fruit Energy Environmental Protection Co., Ltd., Nanjing 210012, China; 3.Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract:Coconut shell activated carbon treated by nitric acid oxidation is used as raw material to load with manganese nitrate, ferric nitrate, cerium nitrate and other active substances, then calcined at low-medium-temperature to obtain Ce-modified Mn-Fe carbon-based low-temperature anti-sulfur denitrification catalyst. Its low-temperature denitrification performance and anti-sulfur activity are studied by using a fixed-bed denitrification evaluation experimental device and combining with the characterization methods, such as BET, SEM-Mapping, XPS. Results show that the prepared Ce-modified Mn-Fe carbon-based catalyst has a high specific surface area and a uniform distribution of Mn on its surface. The higher Mn^{4+}, Ce^{3+} and surface adsorbed oxygen (O_α) contents enhance its denitrification and anti-sulfur performances. The denitrification efficiency of the catalyst exceeds 99% at 130-220℃. The denitrification performance of the catalyst cannot be inhibited at low SO_2 concentration, and the denitrification efficiency remains still 88.78% for 8 h of continuous reaction.

Key words: low-temperature denitrification; carbon-based catalyst; SO_2 caused deactivation; Ce

氮氧化物(NO_x)是大气污染物的重要成分之一,其通过光化学氧化还原会导致酸雨、全球变暖和臭氧破坏等问题,严重损害人类健康和动植物生长[1]。目前,选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction,SCR)技术因其经济系和高效性而成为减少 NO_x 排放的主要方法[2]。SCR 技术主要涉及标准 SCR 反应、快速 SCR 反应和慢速 SCR 反应 3 种典型反应[3],其反应式分别如下:

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \longrightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$2NH_3 + NO + NO_2 \longrightarrow 2N_2 + 3H_2O \quad (2)$$

$$4NH_3 + 3NO_2 \longrightarrow 3.5N_2 + 6H_2O \quad (3)$$

SCR 装置通常位于脱硫剂和静电除尘器之前,以避免烟气重新加热。但是,为了克服 SO_2 的负面影响并延长 NH_3-SCR 催化剂的使用寿命,SCR 装置可位于下游脱硫剂和静电除尘器中,同时可以提高低温下 N_2 选择性[4]。尽管此布局极大地降低了 SO_2 的影响,但烟气仍然含有一定量 SO_2,所以设计在低温(<300℃)下具有优异选择性催化性能和抗

收稿日期:2024-07-15;**修回日期**:2024-09-11
基金项目:内蒙古电力集团(有限)责任公司内蒙古电力科学研究院分公司资助项目(电科院〔2023〕81 号)
作者简介:李浩杰(1982),男,硕士,副高级工程师,主要研究方向为电力环保及动力工程,461096378@qq.com;宋涛(1987),男,博士,教授,主要研究方向为污染物控制,通讯联系人,tsong@njnu.edu.cn。

硫高脱硝活性的 NH_3-SCR 催化剂是发展 SCR 技术的关键。

近年来,碳基材料(如活性炭)因具有来源广泛、比表面积大、孔隙结构发达、理化性质稳定、表面含氧与含氮官能团丰富等特点,被认为是极具发展与应用前景的脱硝催化剂或催化剂载体[5]。直接利用活性炭作为催化剂的 SCR 脱硝效率较低(约 40%),但经硝酸氧化和空气热氧化改性活性炭并负载活性元素可以显著提高脱硝效率[6]。

因此,利用高效活性元素和结构载体优化活性炭,制备具有超强活性、优异稳定性和宽范围温度窗口的低温 SCR 催化剂是近年来研究热点之一,特别是由过渡金属氧化物组成的低温 SCR 催化剂备受关注。Mn—Fe—O_x 基催化剂在 100~300℃的宽温度窗口下表现出优异的 SCR 性能和高氮气选择性。如 Mn—Fe[7-8]、Mn—Fe/TiO_2[9] 和 V_2O_5—Mn—Fe 凹凸棒土等催化剂[10],当催化温度低于 250℃时,脱除氮氧化物效率低。

Mn-Fe-O_x 催化剂高脱硝效率因其在 NH_3-SCR 过程会诱导 NO 氧化反应生成 NO_2[7],而 NO_2 与 NH_3 的反应比 NO 更高效。Zhang 等[11]证明 $FeMnO_x/TiO_2$ 表面吸附氧将 NO 氧化成 NO_2 或亚硝酸盐以加快脱硝。Fang 等[12]研究发现,非晶态 Mn-Fe-O_x 中高密度的晶格氧在 NO 氧化过程中起着主导和主要作用。然而,基于 Mn-Fe-O_x 的催化剂通常需要其他活性元素来提高其催化选择性和抗二氧化硫能力。在各种活性元素中,铈(Ce)因在 Mn-Fe-O_x 基催化剂的低温 SCR 中展现出高选择性和抗二氧化硫性而备受关注[4]。同时,铈作为碱性材料具有吸附和解吸活性氧的优异氧化还原能力,对 NO 氧化成 NO_2 和 NO_2 吸收成亚硝酸盐或硝酸盐具有促进作用[13]。

笔者以硝酸氧化后的椰壳活性炭为载体、硝酸铈为前驱体制备改性 Mn-Fe 碳基催化剂。采用固定床脱硝评价实验台研究低温(100~220℃)条件下脱硝活性、烟气 SO_2 浓度对脱硝性能的影响规律及持续抗硫活性,并结合 BET、SEM-Mapping、XPS 等表征分析,探讨催化剂样品的理化特性,以揭示其结构-活性关系。

1 实验与方法

1.1 实验材料

椰壳活性炭购自上海庭友木业有限公司,其比表面积为 515.1 m^2/g,平均孔径为 1.051 nm,灰分质量分数为 15%。硝酸(HNO_3),分析纯;50%硝酸锰[$Mn(NO_3)_2$]溶液,分析纯;硝酸铁[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$],分析纯;硝酸铈[$Ce(NO_3)_2$],分析纯;实验用水为去离子水。

1.2 催化剂的制备

以制备 12 g 催化剂为例介绍催化剂制备流程:

步骤 1:将椰壳活性炭破碎,经去离子水清洗 3~4 次后,置于(105±5)℃烘箱干燥 24 h,过筛至 25~40 目,得到样品 AC;

步骤 2:将步骤 1 得到的样品 AC 用 40% HNO_3 溶液于 80℃恒温水浴锅中浸渍,同时磁力搅拌 1.5 h,然后用去离子水洗涤至中性,再置于(105±5)℃烘箱干燥 24 h,得到硝酸氧化的活性炭样品 HAC;

步骤 3:称取 3.46 g 50% $Mn(NO_3)_2$ 溶液、0.15 g $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 粉末和 0.11 g $Ce(NO_3)_2$ 粉末,加入适量去离子水,通过超声震荡 1.5 h 配制成含有 Mn/Fe/Ce 前驱体混合溶液;

步骤 4:依据等体积浸渍法,取步骤 2 制备的 10.98 g HAC 浸入步骤 3 前驱体溶液,磁力搅拌 20 h 后置于(105±5)℃烘箱干燥 24 h,得到负载 Mn、Fe、Ce 的活性炭样品 MAC;

步骤 5:将步骤 4 所得样品 MAC 放入水平管式炉内,在 200 mL/min N_2 气氛、5℃/min 升温速率条件下,由室温升至 400℃,并保持在 400℃下煅烧 4 h;

步骤 6:停止加热,待炉温降至 200℃时,将气氛切换为 200 mL/min 空气气氛,保持在 200℃下继续煅烧 2 h,停止加热后自然冷却至室温,即得到 12 g 高抗硫性低温碳基 SCR 脱硝催化剂样品,记为 7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC。

1.3 实验装置与流程

利用微型固定床脱硝实验装置对催化剂样品的脱硝效率进行评估,实验装置如图 1 所示。

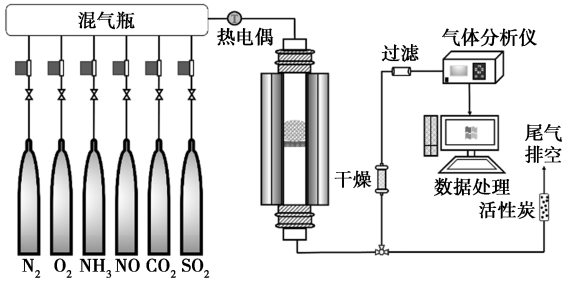


图 1 微型固定床脱硝实验装置

该装置主要由立式固定床系统、模拟烟气系统、烟气分析系统和尾气净化系统组成。立式固定床反

应器床体为石英管(内径 25 mm,外径 30 mm,长度 500 mm),支撑孔板(孔径 200 目)位于距离下端管口 200 mm 处,反应过程中使用电加热炉(TPV-1200-30-200 型,安徽科幂仪器有限公司生产)保持恒温,最高温度为 1200℃。实验所需的各组分烟气流量由各自的质量流量计(流量控制精度±0.01% S.P.)控制。反应后气体经过滤装置去除灰尘后通过在线气体分析仪(EcomJ2KN)持续测量。

实验开始时,首先,将 12 g 催化剂置于石英管的支撑孔板上,并通入纯净 N_2 吹扫以去除实验装置内空气。然后,以 5℃/min 的升温速度将管式炉加热到设定反应温度(100~220℃)。达到目标温度后,气体切换至模拟烟气,其中模拟烟气由 O_2、CO_2、SO_2、NO、NH_3 和 N_2 经气体混合室混合均匀后进入石英管。最后,反应后气体经在线气体分析仪测定并记录于电脑内。其中,体积空速(*GHSV*)为 10 000 h^{-1},总流量为 2 L/min,NH_3/NO 摩尔比始终为 1,当研究抗硫性能时,SO_2 体积分数为 0~150 μL/L,各组分体积分数如表 1 所示。

表 1　模拟烟气各组分体积分数

组分体积分数	数值	组分体积分数	数值
$\varphi(O_2)$/%	6	$\varphi(NH_3)$/(μL·L^{-1})	400
$\varphi(CO_2)$/%	12	$\varphi(SO_2)$/(μL·L^{-1})	0~150
$\varphi(NO)$/(μL·L^{-1})	400	$\varphi(N_2)$/%	平衡气

1.4　数据处理与表征评估

采用 NO 脱除效率(η_{NO},%)作为催化剂脱硝效率的评价依据,其计算式为:

$$\eta_{NO} = \{[\varphi(NO)_{in} - \varphi(NO)_{out}]/\varphi(NO)_{in}\} \times 100\% \quad (4)$$

式中:$\varphi(NO)_{in}$ 为反应器进气口 NO 体积分数,%;$\varphi(NO)_{out}$ 为反应器出气口 NO 体积分数,%。

利用全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET,NOVA2200e 型,美国康塔生产)测定催化剂样品的比表面积及孔隙结构参数;利用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS,美国赛默飞,EscaLab 250Xi)检测催化剂样品中 C 1s、O 1s、Ce 3d、Fe 2p、Mn 2p 元素价态;利用场发射扫描电子显微镜(SEM,Sigma 500 型,德国蔡司生产)测试催化剂样品的表面微观形貌;利用 X 射线能谱仪(EDS/Mapping,EDS Quantax 型,德国布鲁克生产)测定催化剂样品表面的元素分布。

2　实验结果与讨论

2.1　反应温度对催化剂脱硝效率的影响

在无 SO_2 的模拟烟气气氛下,反应温度(100~220℃)对 7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂脱硝效率的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出,在反应温度为 100℃时,7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂的脱硝效率已达 91.65%;当反应温度超过 130℃时,脱硝效率更显著提高到 98.99%以上。

表 2　反应温度对催化剂脱硝效率的影响

反应温度/℃	100	130	160	190	220
η_{NO}/%	91.65	98.99	99.99	100	100

7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂在较宽的低温工作温度窗口内实现了优异的 SCR 活性:一方面,低温 SCR 反应遵循 Eley-Rideal 机理(气态 NO 与吸附的 NH_3 反应生成活化过渡态并分解为 H_2O 和 N_2)和 Langmuir-Hinshelwood 机理(吸附的 NO 与相邻位点上吸附的 NH_3 反应生成 H_2O 和 N_2)[14-15],而硝酸氧化改性显著提高了 HAC 表面的含氧官能团和骨架结构,这些含氧官能团是 NH_3 吸附于催化剂表面的活性位点,直接增强了 SCR 脱硝效率;另一方面,Mn 基催化剂中路易斯酸位点和布朗斯特劳里酸位点的高分散性和非晶态 Mn-Fe-Ce-O_x 中高密度的晶格氧在 NO 氧化过程中起着主导作用[16],进一步导致催化剂低温脱硝活性的升高[12]。同时,Ce 作为碱性材料具有极佳的氧化还原能力,可吸附和解吸活性氧,对将 NO 氧化成 NO_2 和将 NO_2 吸收成亚硝酸盐或硝酸盐也有促进作用[13]。

2.2　SO_2 体积分数对催化剂脱硝效率的影响

实际燃煤电厂在脱硫除尘后的烟气中仍会含有少量 SO_2,烟气中 SO_2 的存在将对催化剂的催化活性产生负面影响。复杂的烟气组分会对活性位点产生竞争吸附,硫酸盐和亚硫酸盐物种会使催化剂中毒堵塞,进而影响催化剂低温 SCR 反应,且停止 SO_2 的引入后不可恢复原来的脱硝活性。7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂在反应温度为 180℃时,处理含有不同体积分数 SO_2 模拟烟气时的脱硝效率如图 2 所示。

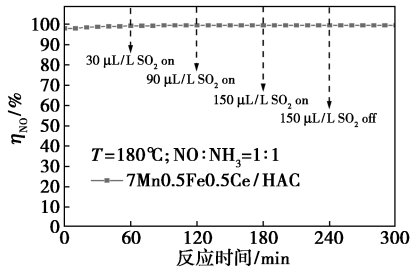
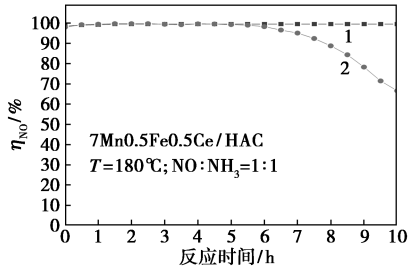


图 2　SO_2 体积分数对催化剂脱硝效率的影响

由图 2 可知，SO_2 体积分数从 30 μL/L 增加到 150 μL/L 过程中，每个体积分数下保持反应 1 h，各阶段脱硝效率始终维持于 99%以上；当 SO_2 停止加入后，催化剂仍以 99.5%的高脱硝效率继续反应。相较于双金属氧化物催化剂，Mn-Fe-Ce 组合催化剂具备极佳抗 SO_2 能力和工业应用前景。这是因为 7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂具有丰富的酸性位点和活性物种（Mn^{4+}、Ce^{3+} 和 Fe^{3+}）以及良好的氧化还原能力[17]；Fe 的加入促进了 Mn 和 Ce 在催化剂表面分散，降低硫酸盐的生成，同时，掺杂 Fe 可有效抑制 SO_2 与 NO_x 在催化剂活性位点上竞争吸附，从而明显提高催化剂抗硫性[18]。

2.3 催化剂的持续性反应脱硝效率

反应温度为 180℃、SO_2 体积分数为 0 μL/L 和 90 μL/L 条件下，7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂持续反应 10 h 的脱硝效率如图 3 所示。



1—0 μL/L SO_2；2—90 μL/L SO_2

图 3 烟气中 SO_2 对催化剂持续反应脱硝效率的影响

由图 3 可知，在无 SO_2 时，7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂表现出高活性、高稳定性；而在 90 μL/L SO_2 气氛下，前 5 h 表现优异，之后开始下降，第 8 h 结束时脱硝效率仍高达 88.78%，接着很快下降至第 10 h 的 66.58%。这是由于随着反应持续进行，在催化剂的作用下 SO_2 与 NH_3 反应生成硫酸氢铵/硫酸铵物种，覆盖了催化剂表面活性位点，进而影响了反应物在催化剂表面的吸附和扩散，最终催化剂显示出了 NH_3-SCR 活性下降。此外，SO_2 也可能会与活性中心位点结合生成金属硫酸盐物种，导致活性中心位点减少，且金属硫酸盐热稳定性较好，加热再生后催化剂活性仍然难以恢复[19]。

2.4 催化剂表征分析

为了进一步探究 7Mn0.5Fe0.5Ce/HAC 催化剂的脱硝活性和抗硫性能，揭示反应温度、SO_2 体积分数和持续反应对催化剂表面结构以及活性中心元素的影响，对反应前后的催化剂分别进行 BET、SEM-Mapping、XPS 分析。新鲜催化剂、无 SO_2 气氛反应 1 h 后、180℃无 SO_2 气氛下反应 10 h 后、180℃ 30-150 μL/L SO_2 反应后、180℃ 90 μL/L SO_2 反应 10 h 后的 5 种样品分别记为 1#、2#、3#、4#、5#。

2.4.1 BET 分析

新鲜催化剂和不同工况反应后催化剂的比表面积、孔容积、平均孔径等结构参数如表 3 所示。

表 3 新鲜催化剂和不同工况反应后催化剂 BET 分析结果

样品	BET 比表面积/（$m^2 \cdot g^{-1}$）	孔容积/（$cm^3 \cdot g^{-1}$）	平均孔径/nm
1#	443.9	0.191	1.418
2#	420.1	0.187	1.395
3#	422.2	0.177	1.384
4#	411.7	0.165	1.424
5#	377.9	0.139	1.057

从表 3 中可以看出，椰壳炭在 HNO_3 氧化过程中，由于酸腐蚀而使孔结构更加发达，负载活性组分后平均孔径为 1.418 nm，远高于原始椰壳炭的 1.051 nm，说明 HNO_3 氧化后有利于负载更多的活性组分（Fe/Mn/Ce）和提高活性炭的吸附性能。负载 7% Mn、0.5% Fe、0.5% Ce 的催化剂具有较好的孔隙结构，比表面积为 443.9 m^2/g。在不含 SO_2 烟气反应后，温度和反应时间对其孔隙结构基本无影响，这也对应于稳定且优异的脱硝效率。当模拟烟气含有 SO_2 时，反应温度为 180℃、SO_2 体积分数为 30~150 μL/L，每阶段保持 1 h，短时间的 SO_2 气氛对催化剂的比表面积和平均孔径影响较小，这是由于 SO_2 的少量引入提高了催化剂酸性位点的总量，尤其是弱酸性位点，未形成硫酸盐物质阻塞催化剂孔隙。反应温度 180℃、SO_2 体积分数为 90 μL/L 持续反应 10 h 后其比表面积、总孔体积、平均孔径均出现降低，这是由于产生的硫酸盐物质覆盖在催化剂表面，堵塞催化剂活性位点，此时也表现出脱硝效率的明显下降。

2.4.2 SEM-Mapping 分析

进一步分析催化剂反应前后微观结构和表面元素分布情况，新鲜催化剂和不同工况反应后催化剂的 SEM-Mapping 分析照片如图 4 所示。其中，第 1 层为 SEM 照片，第 2 层为 C、O、Mn、Fe、Ce 和 S 元素的 Mapping 照片，第 3 层为 Mn 元素，第 4 层为 S 元素。

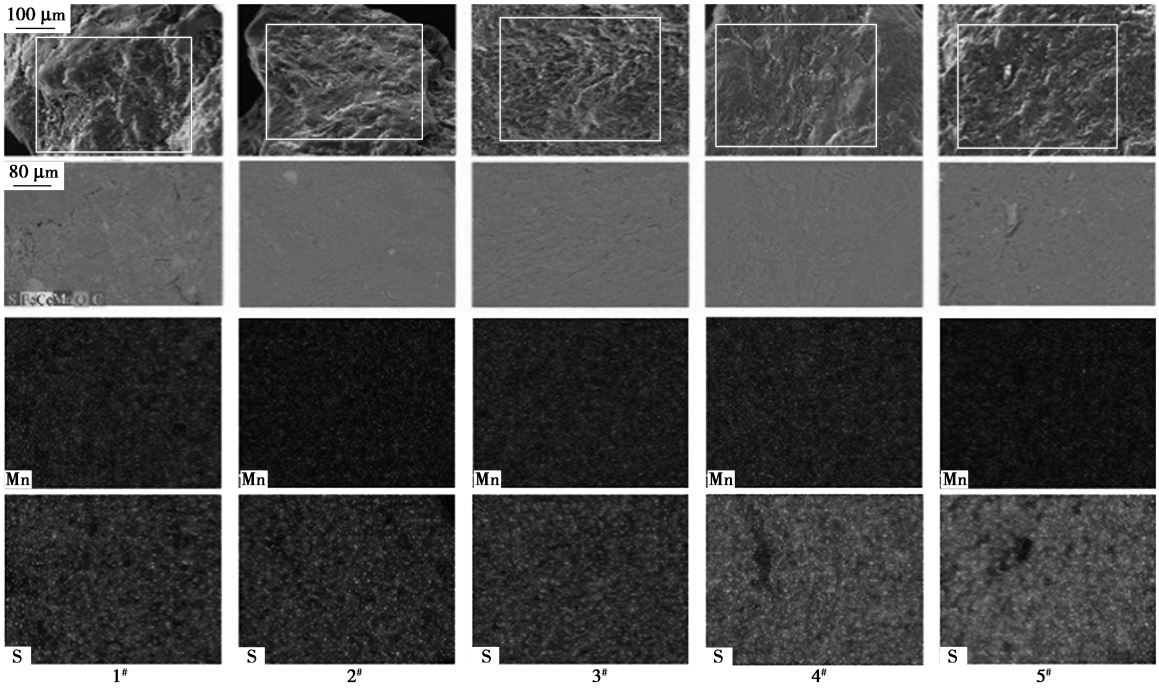
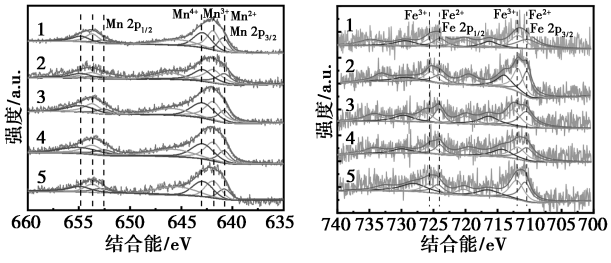


图 4　新鲜催化剂和不同工况反应后催化剂的 SEM-Mapping 分析

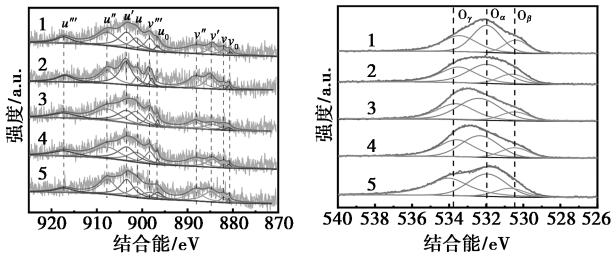
综合图 4 和表 3 可知,负载 Mn、Fe、Ce 的新鲜催化剂表面致密,其表面孔隙以小孔为主,微观孔隙结构也得到了显著改善。从催化剂表面 Mapping 照片可以看出,新鲜催化剂表面的 O 元素明显且分布均匀。可以观察到较为明显的 Mn 元素均匀分布于碳基催化剂微孔内,这有助于提高催化剂的 Mn^{4+} 活性位点数量,从而强化其低温脱硝性能。相比于 1#、无 SO_2 气氛的 2# 和 3# 样品,在 SO_2 气氛反应后的 4# 和 5# 样品中催化剂表面 S 元素明显增多,且均匀覆盖在催化剂表面。特别是连续反应 10 h 的 5# 样品反应时间更长,S 元素累积量更多。该结果是 NH_4HSO_4 或 $(NH_4)_2SO_4$ 沉积催化剂表面,同时含 S 物质堆积导致了催化剂表面微孔的堵塞和对 Mn、Fe、Ce 活性组分和活性位点的包裹,从而大大降低其低温脱硝性能。

2.4.3　XPS 分析

为研究所制备催化剂的稳定性,利用 XPS 对反应前后 5 种催化剂样品表面元素状态进行 XPS 分析,结果如图 5 和表 4 所示。



(a) Mn 2p　　(b) Fe 2p



(c) Ce 3d　　(d) O 1s

1—1#;2—2#;3—3#;4—4#;5—5#

图 5　催化剂样品 XPS 谱图

表 4　催化剂样品中 Mn、Fe、Ce 和 O 元素价态的相对质量分数

催化剂样品	1#	2#	3#	4#	5#
$w(Mn^{2+})$/%	32.07	33.32	31.92	34.21	39.89
$w(Mn^{3+})$/%	31.68	29.09	32.06	30.94	27.81
$w(Mn^{4+})$/%	36.25	37.59	36.02	34.85	32.31
$w(Fe^{2+})$/%	45.39	47.44	48.02	50.68	51.94
$w(Fe^{3+})$/%	54.61	52.56	51.97	49.32	48.06
$w(Ce^{3+})$/%	40.26	41.93	39.87	37.49	30.57
$w(Ce^{4+})$/%	59.74	58.07	60.13	62.51	69.43
$w(O_\alpha)$/%	45.84	45.22	47.13	43.04	41.32
$w(O_\beta)$/%	17.13	15.45	13.11	15.60	16.46
$w(O_\gamma)$/%	37.03	39.33	39.76	41.36	42.22

从图 5(a)中可以看出,在 639.6~645.3 eV 和 651.4~656.4 eV 处有 2 个主峰,分别属于 Mn $2p_{3/2}$

和 Mn $2p_{1/2}$[8,21]。Mn $2p_{3/2}$峰在 640.8、641.9 eV 和 642.9 eV 处拟合为 3 个特征峰,分别对应于 Mn^{2+}、Mn^{3+}和 Mn^{4+}[21]。

1#~4# Mn 元素各价态含量变化不大,且以 Mn^{4+}状态为主,而硫中毒后 5#的 Mn^{4+}含量明显降低,Mn^{2+}含量升高,脱硝活性降低。高价锰 Mn^{4+}是锰元素高脱硝活性的关键[22],其可促进 NH_3 和 O_2 在催化剂表面上吸附,使催化剂表面富含大量的氧空位和吸附态氧,改善催化剂比表面积,并使活性位点分散。

从图 5(b)中可以看出,705.9~714.8 eV 和 721.7~727.3 eV 处的 2 个主峰分别归属于 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$[8]。Fe $2p_{3/2}$ 峰拟合成 2 个峰:Fe^{3+}(711.8 eV)和 Fe^{2+}(710.5 eV),且 5 种样品中 Fe^{3+}和 Fe^{2+}相对含量基本一致,Fe^{3+}原子比硫中毒后略微下降。铁的价态在 Fe^{3+}和 Fe^{2+}之间相互转化有利于形成晶格氧,同时 Fe^{3+}能使 NO 转化为 NO^{3-}和 NO^{2-},促进催化剂的低温脱硝活性。

从图 5(c)中可以看出,Ce 3d 衍射谱可被拟合为 10 个 XPS 谱峰,结合能从低到高依次标记为 v_0(880.8 eV)、v(882.0 eV)、v′(884.5 eV)、v″(888.0 eV)、u_0(896.6 eV)、v‴(898.3 eV)、u(901.2 eV)、u′(903.4 eV)、u″(907.7 eV)、u‴(917.2 eV)[4,18,20]。其中,v_0、v′、u_0、u′峰归属于 Ce^{3+},其余谱峰归属于 Ce^{4+},Ce^{4+}是主要存在形态。一般认为 Ce^{3+}对于 SCR 反应具有重要意义,因为其能促进表面形成氧缺陷提升表面氧含量[4,20]。经过 SO_2 中毒后,Ce^{3+}物种参与了 SCR 反应导致相对含量逐渐减少,而 Ce^{4+}相对含量逐渐增加,进而表现脱硝活性降低。

从图 5(d)中可以看出,O 1s 谱图拟合为 3 个特征峰,分别归属于吸附氧 O_α(532.0 eV)、晶格氧 O_β(530.5 eV)、氧空位 O_γ(533.5 eV)[8,23]。值得注意的是,吸附氧 O_α 由于其更高的活动性在氧化还原反应中表现出比 O_β 更高的活性,从而促进 NO 氧化为 NO_2,有利于反应活性的提高[8]。另外,由于反应产物沉积在催化剂表面,导致 O_γ 含量升高。

3 结论

(1)Ce 改性 Mn-Fe 碳基催化剂在低温(130~220℃)表现了优异的催化活性(脱硝效率>99%),在 0~150 μL/L SO_2 体积分数下具有高抗硫性能,在 180℃、90 μL/L SO_2 体积分数下持续反应 8 h 仍保持 88.78%高脱硝性能。

(2)催化剂表面 Mn 均匀分布,含有较高 Mn^{4+}和表面吸附氧(O_α)的含量,有利于碳基催化剂的脱硝及抗硫性能。但由于含 S 颗粒在催化剂表面的堆积堵塞,降低了低温脱硝活性。

(3)Ce 改性 Mn-Fe 碳基催化剂是一种拥有高比表面积的无定型微晶结构,且表面有较多的 Ce^{3+}和 Mn^{4+},促进了表面的氧化还原和电子转移,从而产生更多的酸性吸附位点促进 SCR 反应。

参考文献

[1] 史光,朱繁,喻瑞.NH_3-SCR 脱硝催化剂抗硫性能的研究进展[J].分子催化,2023,37(4):405-418.

[2] 戴豪波,杜凯敏,郑渭建,等.NH_3-SCR 脱硝催化剂研究进展[J].现代化工,2021,41(5):40-44.

[3] Mohan S,Dinesha P,Kumar S.NO_x reduction behaviour in copper zeolite catalysts for ammonia SCR systems:A review[J].Chemical Engineering Journal,2020,384:123253.

[4] Luo N,Gao F,Liu H,*et al*.Hierarchical structured Ti-doped CeO_2 stabilized $CoMn_2O_4$ for enhancing the low-temperature NH_3-SCR performance within highly H_2O and SO_2 resistance[J].Applied Catalysis B:Environmental,2024,343:123442.

[5] 张超,郝敏彤,孙维,等.碳基材料脱硝催化剂的研究进展[J].现代化工,2022,42(8):70-74.

[6] 陈薇,肖高,郭杰,等.煤基活性炭表面改性对稀土负载型 CeO_2/AC 低温脱硝性能的影响[J].环境工程学报,2018,12(7):1959-1967.

[7] López-Hernández I,Mengual J,Palomares A E.The influence of the support on the activity of Mn-Fe catalysts used for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J].Catalysts,2020,10(1):63.

[8] Zhang K,Yu F,Zhu M,*et al*.Enhanced low temperature NO reduction performance via MnO_x-Fe_2O_3/vermiculite monolithic honeycomb catalysts[J].Catalysts,2018,8(3):100.

[9] Huang T,Zhang Y,Zhuang K,*et al*.Preparation of honeycombed holmium-modified Fe-Mn/TiO_2 catalyst and its performance in the low temperature selective catalytic reduction of NO_x[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology,2018,46(3):319-327.

[10] Zhou X,Huang X,Xie A,*et al*.V_2O_5-decorated Mn-Fe/attapulgite catalyst with high SO_2 tolerance for SCR of NO_x with NH_3 at low temperature[J].Chemical Engineering Journal,2017,326:1074-1085.

[11] Zhang M,Li C,Qu L,*et al*.Catalytic ox idation of NO with O_2 over $FeMnO_x$/TiO_2:Effect of iron and manganese oxides loading sequences and the catalytic mechanism study[J].Applied Surface Science,2014,300:58-65.

[12] Fang N,Guo J,Shu S,*et al*.Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of Fe0.3Mn0.5Zr0.2 catalyst for NO removal by NH_3-SCR[J].Chemical Engineering Journal,2017,325:114-123.

(下转第 169 页)

力学。因此,P 体相掺杂于 $BiVO_4$ 光阳极表面有利于光生载流子的转移和分离,从而实现高效的 PEC 分解水。对实现 $BiVO_4$ 基光阳极高效 PEC 分解水提供了一个简单和初步可行的后处理方法。

参考文献

[1] Arto I, Capellan-Perez I, Lago R, *et al*. The energy requirements of a developed world[J]. Energy for Sustainable Development, 2016, 33:1-13.

[2] Karapekmez A, Dincer I. Development of a new solar, gasification and fuel cell based integrated plant[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(6):4196-4210.

[3] Opeyemi B M. Path to sustainable energy consumption: The possibility of substituting renewable energy for non-renewable energy [J]. Energy, 2021, 8:228.

[4] Cabanillas A R, Valdesueiro D, Fernandez-Ibaez P, *et al*. Hydrogen from wastewater by photocatalytic and photoelectrochemical treatment[J]. Journal of Physics Energy, 2020, 3(1):012006.

[5] Xu X, Zhou Q, Yu D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(79):33677-33698.

[6] Wang S, Chen P, Yun J H, *et al*. An electrochemically treated $BiVO_4$ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. Angewandte Chemie, 2017, 56(29):8500-8504.

[7] Wang L, Shi X, Jia Y, *et al*. Recent advances in bismuth vanadate-based photocatalysts for photoelectrochemical water splitting[J]. 中国化学快报:英文版, 2021, 32(6):1869-1878.

[8] Mao G, Wu H, Qiu T, *et al*. WO_3@ Fe_2O_3 Core-shell heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2022, (8):25-30.

[9] Kim J H, Lee J S. Elaborately modified $BiVO_4$ photoanodes for solar water splitting[J]. Advanced Materials, 2019, 31(20): 1806931-1806938.

[10] Saxena S, Verma A, Asha K, *et al*. Nanostructured Ni:$BiVO_4$ photoanode in photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation——ScienceDirect [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(51):26746-26757.

[11] Xiong X, Wong N H, Ernawati L, *et al*. Revealing the enhanced photoelectrochemical water oxidation activity of Fe-based metal-organic polymer-modified $BiVO_4$ photoanode[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 644:533-545.

[12] Cai J, Tang X, Xu L, *et al*. Accelerated oxygen evolution kinetics on hematite by Zn^{2+} for boosting the photoelectrochemical water oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics, 2022, 919:165853.

[13] Lotfi S, Ouardi M E, Ahsaine H A, *et al*. Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of $BiVO_4$ photocatalysts: A review[J]. Catalysis Reviews, 2024, 66(1):214-258.

[14] Li J, Yuan H, Zhang W, *et al*. Construction of $BiVO_4$/BiOCl@ C Z-scheme heterojunction for enhanced photoelectrochemical performance [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(11):1971-1980.

[15] Pan R, Liu J, Li Y, *et al*. Electronic doping-enabled transition from n-to p-type conductivity over Au@ CdS core-shell nanocrystals toward unassisted photoelectrochemical water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(40):23038-23045.

[16] Velazquez-Rizo M, Iida D, Ohkawa K. Photoelectrochemical and crystalline properties of a GaN photoelectrode loaded with α-Fe_2O_3 as cocatalyst[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1):12586.

[17] Yang C, Yan J, Wu J, *et al*. Photocatalytic splitting of water on g-C_3N_4-based single-atom Pt catalysts with stable "sandwich" structure: A combined first principles and semi-empirical investigation [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2023, 102(1):27-38.■

(上接第 164 页)

[13] Cao L, Chen L, Wu X, *et al*. TRA and DRIFTS studies of the fast SCR reaction over CeO_2/TiO_2 catalyst at low temperatures[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 557:46-54.

[14] Meng D, Zhan W, Guo Y, *et al*. A highly effective catalyst of Sm-MnO_x for the NH_3-SCR of NO_x at low temperature: promotional role of Sm and its catalytic performance [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10):5973-5983.

[15] Ji J, Gao N, Song W, *et al*. Understanding the temperature-dependent H_2O promotion effect on SO_2 resistance of MnO_x-CeO_2 catalyst for SCR denitration [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324:122263.

[16] Qian L, Liu H, Chen T, *et al*. Characterization and SCR performance of nano-structured iron-manganese oxides: Effect of annealing temperature[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, 17(9): 2328-2337.

[17] Huo Y, Liu Kuo, Liu J, *et al*. Effects of SO_2 on standard and fast SCR over $CeWO_x$: A quantitative study of the reaction pathway and active sites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 301:120784.

[18] Liu X, Wang P, Shen Y, *et al*. Boosting SO_2-resistant NO_x reduction by modulating electronic interaction of short-range Fe—O coordination over Fe_2O_3/TiO_2 catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(16):11646-11656.

[19] Zhang L, Zou W, Ma K, *et al*. Sulfated temperature effects on the catalytic activity of CeO_2 in NH_3-selective catalytic reduction conditions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(2): 1155-1163.

[20] Wang B, Wang M, HN L, *et al*. Improved activity and SO_2 resistance by Sm-modulated redox of $MnCeSmTiO_x$ mesoporous amorphous oxides for low-temperature NH_3-SCR of NO[J]. ACS Catal, 2020, 10(16):9034-9045.

[21] Gordienko Y A, Lomonosov V I, Ponomareva E A, *et al*. Chemical and phase transformation in W-Mn-containing catalysts for oxidative coupling of methane[J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 2019, 93(3):421-430.

[22] 郭梓阳,霍旺晨,张育新,等.锰基低温 NH_3-SCR 脱硝催化剂的研究概述[J].材料导报,2021,35(13):13085-13099.

[23] 潘磊,卢平,徐贵玲,等.Mn/Fe 改性碳基催化剂低温脱硝特性[J].中国电机工程学报,2021,41(24):8510-8519.■