

磷原子诱导钒酸铋光阳极高效光电化学分解水研究

王宇宏¹, 成伟杰¹, 王朝霞¹, 郭少青^{1*}, 管晓垒¹, 高利珍², 王志豪¹

(1. 太原科技大学环境与资源学院, 山西 太原 030024; 2. 山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006)

摘要:通过在电镀过程实现P体相掺杂制备P-BiVO₄光阳极, P-BiVO₄光阳极的起始电位相比于BiVO₄光阳极发生明显的阴极位移。在光电化学分解水反应中, P-BiVO₄表现出高效的选择性和活性。EIS和UPS测试结果表明, P掺杂能够显著加快光阳极的电荷转移, 加速BiVO₄光阳极载流子的分离, 从而延长了空穴寿命和促使空穴向表面转移, 能够有效地提升光电化学分解水的OER动力学。

关键词: 钒酸铋; 光电化学; 分解水; 光催化; 电催化

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)11-0165-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.030

Phosphorus atom induced BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical splitting of water

WANG Yu-hong¹, CHENG Wei-jie¹, WANG Zhao-xia¹, GUO Shao-qing^{1*}, GUAN Xiao-lei¹, GAO Li-zhen², WANG Zhi-hao¹

(1. School of Environment and Resources, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: P-BiVO₄ photoanode is prepared through P-phase doping during electroplating. The initial potential of P-BiVO₄ photoanode shifts significantly compared with that of BiVO₄ photoanode. P-BiVO₄ exhibits high selectivity and activity in the photoelectrochemical water-splitting reaction. EIS and UPS tests indicate that P doping can significantly accelerate the charge transfer and carrier separation of BiVO₄ photoanode, thus extending the hole life and promoting the hole transfer to the surface, and effectively improving the OER kinetics of photoelectrochemical water-splitting.

Key words: BiVO₄; photoelectrochemical; water splitting; photocatalysis; electrocatalysis

随着全球人口数量持续增加, 能源需求也在增加^[1]。传统的化石能源不仅开采成本逐渐上升, 而且其燃烧产生的污染问题也日益严重^[2]。传统化石能源的有限性和地域分布不均导致能源供应存在很大的不确定性, 这使得各国纷纷寻求开发新能源^[3]。在应对能源供应的紧张、提升能源供给的多元化与稳定性上, 可再生能源的利用显得尤为关键。通过光电化学反应将普通的水转化为氢气和氧气, 进而生产出清洁、零污染的氢能源^[4]。与传统的化石燃料燃烧相比, 氢能的使用不会产生二氧化碳等温室气体和有害物质, 有助于减少空气污染和缓解全球气候变化问题^[5]。未来, 随着技术的不断进步和成本的降低, 光电化学分解水制氢技术有望在全球范围内得到更广泛地应用和推广。

光电化学(PEC)分解水技术被认为是解决能源危机的重大突破^[6]。迄今为止, 许多氧化物材料如TiO₂、WO₃、BiVO₄和Fe₂O₃光阳极已被广泛用作PEC分解水^[7-8]。其中, 单斜晶相BiVO₄由于其合适的带边位置、较强的可见光吸收能力(高达520 nm, 带隙为2.4 eV)以及在中性电解质中的稳定性, 成为一种很有前途的光阳极材料^[9-10]。但其贫瘠的光生载流子迁移率、较长的空穴扩散长度(100 nm)、缓慢的析氧反应动力学等因素严重限制了其PEC性能^[11-12]。为了克服上述限制因素, 人们尝试了许多方法, 如构建异质结、引入掺杂剂、形貌设计、晶面工程、助催化剂负载等^[13-16]。然而BiVO₄的PEC分解水性能远远未达到理想水平。

非金属原子改性掺杂能够充分改善光敏半导体

收稿日期: 2024-06-18; 修回日期: 2024-09-07

基金项目: 山西省博士科研基金项目(20232048); 山西省基础研究青年项目(202303021212213); 山西省重点研发计划社会发展项目(20191079); 中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2022A051)

作者简介: 王宇宏(1993-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为光电化学分解水, wangyuhong@tyust.edu.cn; 郭少青(1972-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为能源清洁利用, 通讯联系人, guosq@tyust.edu.cn。

表面的吸附特性以及载流子的转移特性^[17]。基于此,笔者研究了一种简单的 BiVO₄ 光阳极掺杂方法,在电镀制备 BiOI 过程中添加磷酸溶液得到掺杂的 BiOI,随后使用退火过程制备得 P 掺杂的 BiVO₄ 光阳极,其表现出优异的 PEC 分解水性能。通过一系列物理表征与光电化学表征研究了 P 掺杂对提升原始 BiVO₄ 光阳极中光生载流子的转移和分离的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铋 [Bi(NO₃)₃·5H₂O]、对苯醌(C₆H₄O₂)、二甲基亚砜(C₂H₆OS),阿拉丁试剂公司生产;碘化钾(KI)、乙酰丙酮氧化钒(C₁₀H₁₄O₅V)、硝酸(HNO₃)、氢氧化钠(NaOH),国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器:马弗炉(STM-3-12)、电化学工作站(Bio-Logic VMP3)、铂片(Pt 220)、饱和 Ag/AgCl 电极(R0303)、气相色谱仪(TRACE™ 1310E)。

1.2 光阳极的制备

1.2.1 BiVO₄ 光阳极的制备

将 20 mmol KI 溶于 50 mL 去离子水中,搅拌 30 min 后加入 HNO₃,调节 pH 至 1.70~1.72,搅拌 15 min 后加入 2 mmol 硝酸铋,再搅拌 15 min 即成镀液。将这种溶解物与 20 mL 无水乙醇混合,其中含有 4.6 mmol 对苯醌,激烈搅拌数分钟。利用 FTO 为工作电极(WE),铂片为对电极(CE),饱和 Ag/AgCl 为参比电极(RE),在 -0.1 V (VSAg/AgCl) 外加偏压作用下,将镀液电沉积于典型的三电极体系中,沉积时间为 5 min,沉积后用去离子水冲洗得到 BiOI 电极。在空气中干燥。将含 8 μmol 乙酰丙酮氧化钒的 40 μL 二甲基亚砜滴入乙酰丙酮氧化钒的 BiOI 电极中,置于马弗炉中煅烧,在 50℃ 下煅烧 80 min,再在 450℃ 下煅烧 120 min,最后在 450℃ 保持不变。将电极从马弗炉中取出,在电极冷却至室温的状态下,于 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 30 min,除去 BiVO₄ 电极上多余的 V₂O₅。将得到的 BiVO₄ 用去离子水将电极冲洗干净,然后用红外线烤灯在空气中烘干。

1.2.2 P-BiVO₄ 光阳极的制备

掺杂 P 元素的 BiVO₄ 的光阳极的制备即在添加 HNO₃ 调节 pH 前加入 20 μL 的磷酸溶液,其他实验流程与 BiVO₄ 光阳极的制备相同。

1.3 材料表征及测试方法

通过 X 射线衍射仪(XRD, Puker D8 Advance, λ=0.154 nm)测试材料的 XRD 谱图。利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU-8010)观察制备的光阳极的形貌。通过记录循环伏安法得到的双层电容(C_{dl})来评估 BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 的电化学活性表面积(ECSA)(在非法拉第电流的电压范围内不同扫描速率下的 CV 曲线)。并通过电化学阻抗谱(EIS)表征 BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 上的电荷转移过程。BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的 PEC 性能在三电系统中进行背光源条件下的测试。将 P-BiVO₄ 光阳极(1×1 cm²)、铂片(2×1 cm²)、饱和 Ag/AgCl 的 BiVO₄ 分别作为 WE、CE、RE。所有测试中,光阳极的照射面积为 1×1 cm²。使用装有 AM1.5 滤光镜的 300 W 氙灯(Microsolar 300UV,北京泊菲莱科技有限公司生产)模拟太阳光,照射在工作电极表面(进光量为 100 mW/cm²)。电化学工作站(BIO-Logic VSP)用于光电化学测试。在 0.01 mol/L 的磷酸盐缓冲液(pH 7.4)中分别测试 BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的 LSV 曲线。

2 结果与讨论

2.1 材料合成及表征

在 F 掺杂的 FTO 衬底上电沉积制备得 P 掺杂的碘氧铋(P-BiOI)纳米片,然后通过煅烧过程中钒插层方式将 P-BiOI 电极转化为 P-BiVO₄ 光阳极。制备得到 P-BiVO₄ 光阳极。

BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,制备得到的初始 BiVO₄ 光阳极呈现出由相互连通的孔隙组成的平均直径为 200~400 nm 的蠕虫状三维纳米孔状结构。从图 1(b)中可以看出,与 BiVO₄ 光阳极相比,P-BiVO₄ 光阳极的形貌未发生明显改变,仍然为蠕虫状三维纳米孔状结构。

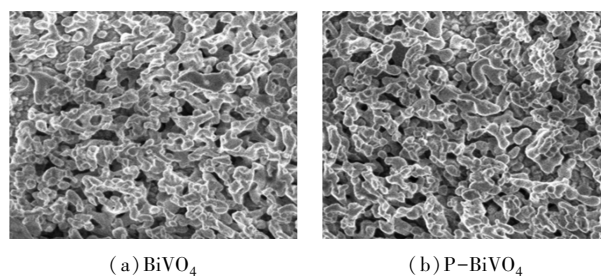


图 1 BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的 SEM 图

BiVO₄ 与 P-BiVO₄ 光阳极的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,BiVO₄ 与 P-BiVO₄ 光阳

极没有明显的差异,均为单斜白钨矿相(JCPDS 14-0688),进一步表明 P 掺杂改性前后晶格结构未发生改变。因此,初步预测经 P 掺杂修饰后未改变 BiVO_4 的晶型结构。

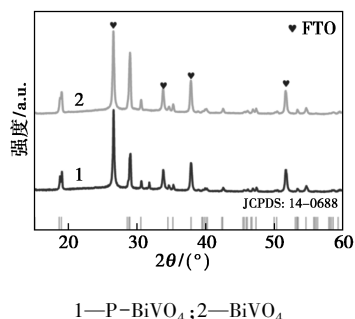


图 2 BiVO_4 和 P-BiVO_4 光阳极的 XRD 谱图

BiVO_4 和 P-BiVO_4 光阳极的 UV-Vis 和 T_{auc} 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, P-BiVO_4 光阳极与 BiVO_4 光阳极的 UV-Vis 相似,表明 P 耦合并没有改变 BiVO_4 光阳极的光吸收能力。此外,从图 3(b)中可以看出, BiVO_4 和 P-BiVO_4 光阳极的带隙 (E_g) 分别为 2.42 eV 和 2.45 eV。由此可见, P-BiVO_4 光阳极的吸收光子通量与 BiVO_4 光阳极的吸收光子通量相似。

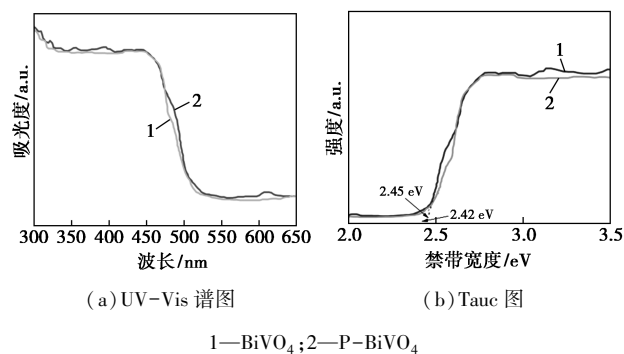


图 3 BiVO_4 和 P-BiVO_4 光阳极的 UV-Vis 谱图及 T_{auc} 图

2.2 P-BiVO_4 光电化学分解水性能研究

为了探索 P 掺杂对 BiVO_4 光阳极的 PEC 性能的影响,在 0.01 mol/L PBS (pH 7.4) 溶液中,在 1.5 G AM 背光照下 BiVO_4 和 P-BiVO_4 光阳极的 LSV 曲线和 $ABPE$ 、 $IPCE$ 光谱如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出, P-BiVO_4 光阳极起始电位发生了明显的阴极位移,且在 1.23 V_{RHE} 偏压下,光电流密度高达 1.8 mA/cm^2 ,其达到 BiVO_4 光阳极的 225%。此外,在假设法拉第效率为 100%的情况下,通过光电流曲线计算 BiVO_4 和 P-BiVO_4 光阳极在应用偏压下的光电转换效率 ($ABPE$)。从图 4(b)中可以看

出, P-BiVO_4 光阳极在 0.63 V_{RHE} 时的 $ABPE$ 峰值达到 0.71%,远高于 BiVO_4 光阳极在 0.95 V_{RHE} 时的 $ABPE$ 峰值 0.11%。此外,由图 4(c)可知,从 2 种光阳极的单色光电转换效率 ($IPCE$) 可得,从紫外光到可见光区域内, P-BiVO_4 光阳极的 $IPCE$ 始终优于 BiVO_4 光阳极 (P-BiVO_4 光阳极的 $IPCE$ 为 32.3%,而 BiVO_4 的 $IPCE$ 为 8.2%)。

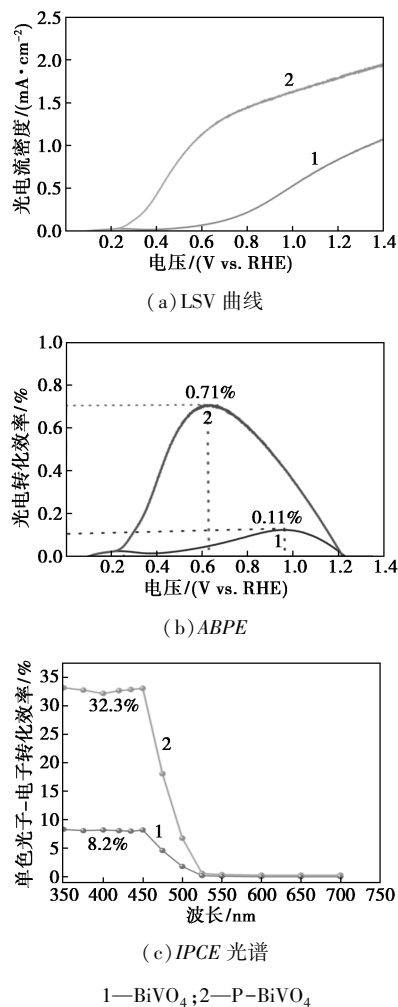


图 4 BiVO_4 和 P-BiVO_4 光阳极的 LSV 曲线和 $ABPE$ 、 $IPCE$ 光谱

通过光电流-时间实验评估 P-BiVO_4 的 PEC 稳定性,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 1.23 V_{RHE} 偏压下进行 8 h 的 PEC 电解水后, BiVO_4 光阳极的光电流密度降至 0.1 mA/cm^2 左右,仅为初始值的 12.5%左右。然而,在同等条件下, P-BiVO_4 光阳极在 8 h 后仍保持初始光电流密度的 94.4%。当光阳极发生光腐蚀时,由空穴积累引起的金属离子从 BiVO_4 晶格中解离对 BiVO_4 光阳极的稳定性是不利的。进一步采用电感耦合等离子体 (ICP) 技术检测 PEC 稳定性测试后溶解在 PBS 溶

液中 V 和 Bi 的质量分数来探究 BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的光腐蚀作用,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,BiVO₄ 光阳极稳定性试验后 PBS (pH 7.4) 中 V 的质量分数为 92.514×10^{-9} ,证实了 BiVO₄ 光阳极在 OER 过程中发生了严重的光腐蚀。然而,P-BiVO₄ 光阳极稳定性试验后 PBS (pH 7.4) 中 V 的质量分数为 27.735×10^{-9} 。另外,通过稳定性测试后,BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极对应的 PBS (pH 7.4) 溶液中 Bi 的质量分数分别为 12.487×10^{-9} 和 3.517×10^{-9} 。因此,P-BiVO₄ 光阳极的光腐蚀相对较弱。结果证明 P 掺杂降低了 BiVO₄ 光阳极中金属离子的解离,从而有效抑制了 BiVO₄ 光阳极的光腐蚀,提高了其 PEC 稳定性。

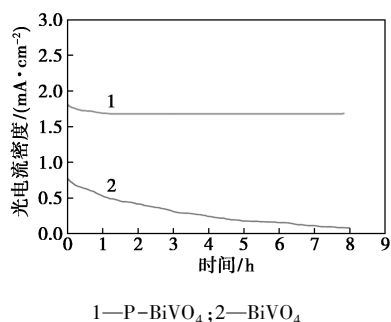


图 5 1.23 V_{RHE} 下光阳极稳定性试验

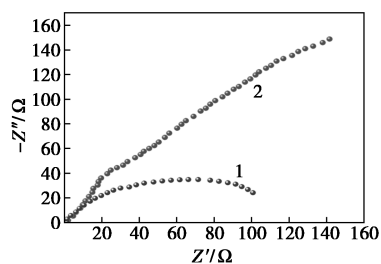
表 1 稳定性测试后 PBS 缓冲液中 Bi、V 的质量分数

光阳极	Bi 质量分数	V 质量分数
BiVO ₄	12.487×10^{-9}	92.514×10^{-9}
P-BiVO ₄	3.517×10^{-9}	27.735×10^{-9}

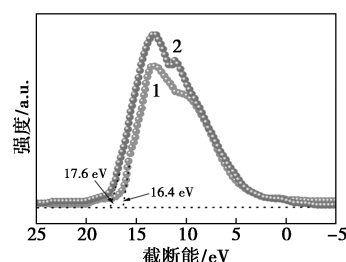
根据 PEC 分解水过程中通过反应体系的电子摩尔数和析出的氧气量的测定,计算出 P-BiVO₄ 光阳极上析氧和析氢的法拉第效率 (FE_{O_2} 、 FE_{H_2}) 分别高达 98.8% 和 96.2%。因此,P-BiVO₄ 光阳极在 PEC 分解水中实现了高效的产物选择性。

2.3 P-BiVO₄ 优异性能探究

P-BiVO₄ 光阳极具有高的光电流密度、较低起始电位和高效的选择性。BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的 EIS 谱图和 UPS 谱图如图 6 所示。



(a) EIS 谱图



(b) UPS 谱图

1—BiVO₄; 2—P-BiVO₄

图 6 BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的 EIS 谱图和 UPS 谱图

电化学阻抗谱图 (EIS) 被进一步用来分析空穴的转移过程。从图 6(a) 中可以看出,BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 光阳极的曲线由 Zview 软件拟合的一个半圆组成,该半圆可分为溶液电阻 (R_s) 和电荷转移电阻 (R_{ct})。奈奎斯特曲线中半圆的直径代表电荷转移电阻 (R_{ct}),反映与 OER 反应过程中空穴转移相关的电阻。P-BiVO₄ 光阳极的弧半径比 BiVO₄ 光阳极的圆弧半径小,说明 P-BiVO₄ 光阳极的空穴更容易注入到电解液中参与 OER。结果表明,P-BiVO₄ 光阳极表现出更优异的 OER 反应动力学。另外,通过紫外光电子能谱 (UPS) 测量的 BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 的功函数进一步证明了 P-BiVO₄ 的优异的电荷转移能力。由图 6(b) 可知,BiVO₄ 和 P-BiVO₄ 的截止能量分别为 17.6 eV 和 18.1 eV。因此,BiVO₄ 的功函数分别为 $\Phi(\text{BiVO}_4) = h\nu - E_{\text{Cutoff}} = 21.22 \text{ eV} - 16.4 \text{ eV} = 4.82 \text{ eV}$ 。P-BiVO₄ 的功函数 $\Phi(\text{P-BiVO}_4) = h\nu - E_{\text{Cutoff}} = 21.22 \text{ eV} - 17.6 \text{ eV} = 3.62 \text{ eV}$ 。P-BiVO₄ 的较小功函数表明 P-BiVO₄ 具有更强的电荷传递能力,从而有效增强 PEC 分解水反应性能。

3 结论

通过在电镀过程中实现 P 体相掺杂制备得 P-BiVO₄ 光阳极。在 PEC 分解水反应中制备得到的 P-BiVO₄ 光阳极的起始电位相比于 BiVO₄ 光阳极发生了明显的阴极位移。另外,P-BiVO₄ 光阳极在 1.23 V_{RHE} 电位下的光电流密度高达 1.8 mA/cm²,其达到 BiVO₄ 光阳极的 225%。另外,在 PEC 分解水过程中,P-BiVO₄ 光阳极对产物表现出较高的选择性 ($FE_{H_2} = 96.2\%$; $FE_{O_2} = 98.8\%$)。EIS 和 UPS 测试结果表明,p 掺杂能够显著加快光阳极的电荷转移,加速 BiVO₄ 光阳极的载流子的分离,从而延长了空穴寿命和促使空穴向表面转移来提升 OER 动

力学。因此,P 体相掺杂于 BiVO₄ 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 BiVO₄ 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 BiVO₄ 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.* WO₃@Fe₂O₃ 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 BiVO₄ photoanodes for solar water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(20):1806931-1806938.
- [10] Saxena S, Verma A, Asha K, *et al.* Nanostructured Ni:BiVO₄ 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 BiVO₄ 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 Zn²⁺ 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 BiVO₄ photocatalysts: A review [J]. *Catalysis Reviews*, 2024, 66(1):214-258.
- [14] Li J, Yuan H, Zhang W, *et al.* Construction of BiVO₄/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 -Fe₂O₃ as cocatalyst [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1):12586.
- [17] Yang C, Yan J, Wu J, *et al.* Photocatalytic splitting of water on g-C₃N₄-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. ■
- [18] Liu X, Wang P, Shen Y, *et al.* Boosting SO₂-resistant NO_x reduction by modulating electronic interaction of short-range Fe—O coordination over Fe₂O₃/TiO₂ 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 CeO₂ in NH₃-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 SO₂ resistance by Sm-modulated redox of MnCeSmTiO_x mesoporous amorphous oxides for low-temperature NH₃-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 NH₃-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. ■

(上接第 164 页)

- [13] Cao L, Chen L, Wu X, *et al.* TRA and DRIFTS studies of the fast SCR reaction over CeO₂/TiO₂ 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 NH₃-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 H₂O promotion effect on SO₂ resistance of MnO_x-CeO₂ 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 SO₂ 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.