

Sm 掺杂提高 Mn 基催化剂低温活性和抗水抗硫性

段玉梅¹, 张靖¹, 何云刚¹, 段开娇^{1,2*}

(1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650500;

2. 非常规冶金教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 为了提高氨选择性催化还原(NH₃-SCR)NO_x 催化剂的高温选择性、低温活性、抗水抗硫性, 采用共沉淀-水热法掺杂 Sm 合成了一种独特的层状-颗粒共存形态的 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂。结果表明, Sm_{0.7}MnO_x 催化剂在 75~250℃ 的宽温度范围内实现了 100% 的 NO_x 转化率和 N₂ 选择性, 而且在 125℃、水含量为 15%、SO₂ 浓度为 50 ppm 的条件下能保持 100% 的脱硝活性。表征结果显示, Sm_{0.7}MnO_x 催化剂具有卓越的表面积和孔容、低结晶度、强氨吸附能力和强氧化还原能力, 能促进 NH₃ 的吸附与活化, 从而促进脱硝反应的进行。

关键词: NH₃-SCR; 钐锰催化剂; 抗水性; 抗硫性; 脱硝活性

中图分类号: O643.36; X701.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)02-0144-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.024

Sm doping improves the low-temperature activity and enhances the resistance to water and sulfur of SmMnO_x catalysts

DUAN Yu-mei¹, ZHANG Jing¹, HE Yun-gang¹, DUAN Kai-jiao^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China;

2. The Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming 650093, China)

Abstract: The selectivity at high temperatures, as well as the reactivity and resistance to water and SO₂ at low temperatures, represent two critical challenges in the development of ammonia-selective catalytic reduction (NH₃-SCR) NO_x catalysts. To address these issues, this study synthesized a unique Sm_{0.7}MnO_x catalyst with a layered-particle coexisting structure via co-precipitation and hydrothermal doping of samarium (Sm). Results indicate that the Sm_{0.7}MnO_x catalyst achieves 100% NO_x conversion and N₂ selectivity across a broad temperature range of 75–250°C. Notably, the reaction temperature window is significantly expanded, and the catalyst maintains 100% denitrification efficiency under conditions of 125°C, 15% H₂O, and 50 ppm SO₂. Characterization studies reveal that the Sm_{0.7}MnO_x catalyst exhibits superior surface area and pore volume, low crystallinity, strong ammonia adsorption capacity, and enhanced REDOX properties, which collectively promote NH₃ adsorption and activation, thereby facilitating the denitrification process.

Key words: NH₃-SCR; samarium manganese catalyst; water resistance; sulfur resistance; denitrification activity

氮氧化物作为主要空气污染物之一, 不仅会导致光化学污染、酸雨和臭氧层空洞等环境问题, 还严重威胁人类健康。选择性催化还原技术(NH₃-SCR)因其高效稳定的脱硝率而被广泛应用于氮氧化物的去除。然而, 商业化的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂^[1-2] 在温度低于 300℃ 时脱硝效果低, 而钢铁、玻璃、陶瓷和水泥等行业排放的废气温度在除尘和脱硫处理后仍低于 220℃, 甚至低至 50~100℃, 这要求催化剂具备优异的低温脱硝能力^[3-4]。

过渡金属锰在低温下表现出优异的 SCR 活性, 这得益于其丰富的价态和显著的氧化还原性能。然而, 由于单一锰基催化剂的物理和化学性质各不相

同, 极大地限制了其在含有水和 SO₂ 的低温烟气中的应用。可以通过掺杂元素和增加或改变载体, 提高锰基催化剂的比表面积、活性位点以及氧化还原能力和酸强度, 从而增强锰基催化剂的抗水和抗硫性能。研究表明, 钐掺杂锰基催化剂具有显著的活性和 SO₂/H₂O 抗性。Chen 等^[5] 采用浸渍法制备了 Sm(0.2)-Mn/BC 催化剂, 其在掺杂钐后表面吸附氧增强, 促进了 NO 氧化转化, 提升了 N₂ 选择性, 同时其表面弱酸和中强酸也明显增加, 增加了 SCR 反应活性位点, 其在 125~250℃ 较宽温度范围拥有 80% 以上催化活性和 90% 以上 N₂ 选择性。Tong 等^[6] 通过共沉淀法掺杂钐制备了 Sm_{0.3}MnNi₂Ti₇O_x,

收稿日期: 2025-05-12; 修回日期: 2025-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51968075); 云南省基础研究计划面上项目(202501AT070443)

作者简介: 段玉梅(1998-), 女, 硕士生, 1502553000@qq.com; 段开娇(1986-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为环境催化及固体废物资源化, 通讯联系人, duankj1986@126.com。

其在 150~390℃ 拥有 100% 的催化活性和 70% 以上的 N₂ 选择性,并且在 240℃ 下含 5% 的 H₂O 和 0.000 1% 的 SO₂ 气氛中仍有 80% 以上的脱硝活性,表明 Sm 的加入不仅可以增加吸附的 NO/NH₃ 种类、BET 表面积、表面酸量、Mn⁴⁺ 含量、表面吸附氧和氧化还原能力,还可以抑制硫酸铵/硫酸氢盐的生成,有利于催化剂 NH₃-SCR 活性的提高。尽管掺杂 Sm 的锰基催化剂已显示出显著的低温活性,但其低温抗性和 N₂ 选择性仍需提高。同时,由于 SO₂+NH₃ 反应生成的硫酸铵和硫酸氢铵在 150℃ 下难以分解,导致非电工业超低温(50~100℃)烟气脱硝过程中催化剂的不可逆失活。

为了解决上述问题,许多研究表明引入活性牺牲位点和开发独特的疏水结构是两个关键的解决方案。Luo 等^[7]发现,即使在高浓度水和 SO₂(10% H₂O+0.000 1% SO₂)的情况下,CoMn₂O₄/CeTiO_x 催化剂仍能保持 90% 的催化稳定性。而这种稳定性归因于 Ce 和 Mn 之间的协同界面,以及高浓度 Ce⁴⁺ 生成了更多的氧空位和高效的活性位点。此外,作为功能基团的表面羟基(·OH),因其在提高催化剂对水和硫的耐受性方面有重要作用而受到广泛关注。它作为水和 SO₂ 的吸附位点,充当关键中间体,并显著影响电子结构和金属分散^[8-9]。因此,制备含有高浓度活性·OH 基团的 SmMnO_x 催化剂是提高在高含水量条件下水耐受性的有前景且至关重要的方法。同时,K 的存在也有助于快速形成活性·OH 基团^[10-11]。例如,高锰酸钾不仅提供 Mn,还提供 K,后者作为吸附位点^[12-13],在高含水环境中能有效捕获水分子并将其分解生成羟基^[14]。这些·OH 基团可以将 SO₂ 锚定在催化剂表面,延缓 SmMnO_x 催化剂的水和硫中毒。

基于此,本研究以 KMnO₄ 为锰源,采用共沉淀-水热法掺杂 Sm 制备 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂,研究其催化性能以及在超低温下 NH₃-SCR 反应中的耐水性和抗硫性。并通过 XRD、SEM、BET、TG、H₂-TPR、NH₃-TPD、XPS 表征,探讨引入 Sm 后,催化剂微观结构与脱硝活性之间关系。研究 Sm_{0.7}MnO_x 表面存在的钾元素和丰富的羟基牺牲位点对增强催化剂抗水和硫的作用,并测试其稳定性。

1 实验部分

1.1 实验材料

N₂(体积分数 99.99%)、NH₃(体积分数 1%)、NO(体积分数 2%)、O₂(体积分数 99.9%)、SO₂(体

积分数 2%),昆明广瑞达特种气体有限责任公司生产;高锰酸钾(AR)、25%氨水(AR),天津市致远化学试剂有限公司生产;六水合硝酸钐(AR),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;盐酸(AR),重庆川东化工(集团)有限公司生产。

1.2 催化剂制备步骤

量取 1 mL 盐酸加入到 30 mL 去离子水中,再称取一定量(0、1、4、7、10 mmol)的 Sm(NO₃)₃·6H₂O 和 10 mmol KMnO₄ 加入混合液中,在搅拌条件下滴加 8 mL 氨水。搅拌 10 min 后移入高压反应釜中在 100℃ 下水热反应 12 h,待温度降至室温后用去离子水洗至 pH=7,在 100℃ 下干燥 12 h,得到 MnO_x、Sm_{0.1}MnO_x、Sm_{0.4}MnO_x、Sm_{0.7}MnO_x、Sm₁MnO_x 催化剂。

1.3 催化剂表征

用 X 射线衍射(XRD)测试分析催化剂的物相及组成,所用仪器为德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance,测试角度 2θ=10°~80°,扫描速率 6°/min。用扫描电镜(SEM)测试催化剂的表观结构形貌,所用仪器为美国 Nova 生产的 Nano SEM450 场发射型。用 X 射线光电子能谱(XPS)测量催化剂组分价态,使用的仪器为具有单色化 AlKα 源(1 486.6 eV, 15 kW)的 Thermo Scientific K-Alpha。使用贝尔索普-马克斯物理化学吸附分析仪(日本 Microtrac BEL 公司)测量催化剂的比表面积和孔隙结构。用 NH₃-TPD(AutoChem II 2920)评估催化剂的表面酸性。通过 H₂-TPR 表征催化剂的氧化还原性质。使用 TGA/DSC1 热重分析仪分析催化剂表面的热稳定性。

1.4 催化剂性能评价

先通入 N₂ 吹扫 30 min 以排出管路中的杂气,然后通入 NO 和 O₂,待催化剂吸附饱和,再通入 NH₃ 通过质量流量计模拟烟气中各气体组分的浓度,保证各反应温度稳定 50 min,后由气袋集气,每个反应温度集气 3 次,取每个温度的稳定平均值作为其 NO_x 测试浓度。催化剂抗水抗硫实验用的水蒸气由鼓泡法产生,SO₂ 由标准气瓶提供。对于水和硫耐受性实验,温度恒定为 125℃,水含量设定为 15%,SO₂ 浓度设定为 5×10⁻⁵。使用德国 MGA5 红外气体分析仪、国产 B1010-N₂O 便携式一氧化二氮检测器分析反应后产生的 NO_x 和一氧化二氮气体。NO_x 转化率和 N₂ 选择性计算如下式。

$$\text{NO}_x \text{ 转化率}(\%) = \frac{([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}) / [\text{NO}_x]_{\text{in}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

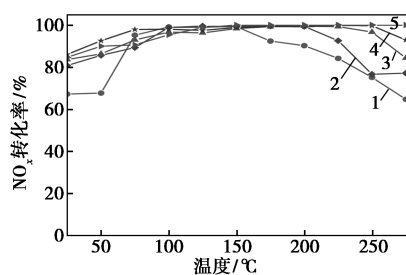
$$N_2 \text{ 选择性}(\%) = \frac{([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}})}{([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}})} \quad (2)$$

式中, $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ 为 NO_x 进口浓度, 10^{-6} ; $[\text{NO}_x]_{\text{out}}$ 为 NO_x 出口浓度, 10^{-6} ; $[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}$ 为 N_2O 出口浓度, 10^{-6} 。

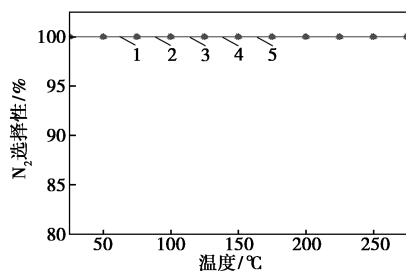
2 结果与讨论

2.1 催化剂的脱硝活性与 N_2 选择性

为了探究钐掺杂量对催化剂性能的影响, 制备了 Sm/Mn 摩尔比为 0、0.1、0.4、0.7、1.0 的催化剂 MnO_x 、 $\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_x$ 、 $\text{Sm}_{0.4}\text{MnO}_x$ 、 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 、 Sm_1MnO_x , 并对其进行脱硝活性和 N_2 选择性测试, 结果如图 1 所示。纯高锰酸钾制备的 MnO_x 催化剂仅在 75~150℃ 之间能达到 95% 以上的脱硝活性, 其余温度下其脱硝效果较低且温窗窄。而掺杂 Sm 后 SmMnO_x 催化剂在整个温度区间内的活性都有显著提升, 并且随着 Sm/Mn 摩尔比从 0.1 增加到 0.7 时, 催化剂在低温段 (<75℃)、中高温段 (>175℃) 的活性明显增强, 反应温窗明显变宽, 而继续增加 Sm/Mn 摩尔比到 1 时, 催化剂低温段活性却略有下降, 因此当 Sm/Mn 摩尔比为 0.7 时催化剂具有最优的催化活性。值得一提的是, 采用共沉淀-水热法制备的 MnO_x 和 SmMnO_x 催化剂在所有温度区间下的 N_2 选择性都达到了 100%。



(a) NO_x 转化率



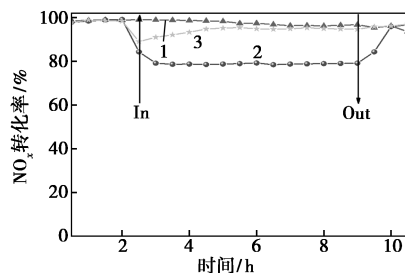
(b) N_2 选择性

1— MnO_x ; 2— $\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_x$; 3— $\text{Sm}_{0.4}\text{MnO}_x$; 4— $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$; 5— Sm_1MnO_x

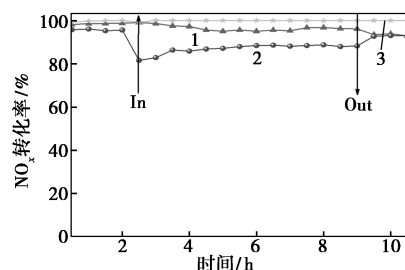
图 1 钐掺杂量对 SmMnO_x 催化剂的活性及 N_2 选择性的影响

2.2 催化剂的抗水抗硫性

即使经过脱硫处理, 工厂排放烟气中仍残留有一定的 SO_2 和水, 使得 NH_3 -SCR 催化剂不可避免地接触到水和硫, 导致中毒失活^[15-16]。为了测试催化剂在水硫环境中的性能, 选择了纯锰源催化剂 MnO_x 和 Sm 掺杂之后脱硝活性更好的催化剂 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 在 NO 和 NH_3 含量为 5×10^{-4} 、 O_2 含量为 5%、 H_2O 含量为 15%、 SO_2 含量为 5×10^{-5} 、 N_2 作平衡气、 $\text{GHSV} = 70\,771 \text{ h}^{-1}$ 、反应温度为 125℃ 条件下进行了抗水、抗硫和水硫共抗实验, 如图 2 所示。结果表明, 在仅含水 15% 的条件下, MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂都保持了较高的 NO_x 转化率, 但 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的活性略低于 MnO_x 催化剂。相比之下, SO_2 对 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂产生了更显著影响。当 SO_2 进入反应后, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的活性从 98% 迅速下降到 80% 左右, 随着时间的增加又缓慢升至 85% 左右, 并在移除 SO_2 后迅速恢复至 98%。这可能是由于引入 SO_2 后, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂表面形成了硫酸铵, 阻塞活性位点^[17-18] 引起了可逆失活。这表明 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的硫毒性是可逆的, 表现出良好的低温硫耐受性。而 MnO_x 催化剂抗 SO_2 性能较差, 当 SO_2 进入反应后, MnO_x 催化剂的脱硝活性在整个测试期间降至 75% 左右, 且在移除 SO_2 后活性的



(a) MnO_x 催化剂



(b) $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂

1—仅含 15% 水; 2—仅含 5×10^{-5} SO_2 ;
3—同时含 15% 水及 5×10^{-5} SO_2

图 2 两种催化剂的抗水、抗硫和水硫共抗性能测试

注: in 为水和/或 SO_2 进入时间, out 为移除水和/或 SO_2 。

恢复较缓慢。值得注意的是, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂在水和硫共存的环境中表现出优异的 NO_x 催化活性, 其脱硝效率在整个温度范围内保持在 100%。去除杂质气体(水和/或 SO_2)后, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的活性迅速有效恢复到原始水平。这表明高水环境不仅没有使催化剂的活性位点失活, 反而增强了催化剂对 SO_2 的抗性。这可能是由于掺杂 Sm 后, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂表面的 Sm 和 Mn 形成了强烈的相互作用, 当 SO_2 和 H_2O 进入反应后, 使得活性位点上的水分子迅速被活化, 形成了新的表面羟基^[10-14], 并与 SO_2 发生反应, 形成 HSO_3^- , 保护活性 Mn 位点不被磺化。 MnO_x 催化剂也表现出良好的水和硫抗性, 这可能与 MnO_x 催化剂的结构有关。

3 催化剂表征

从图 1 和图 2 中可以看出, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂在 75~250℃ 的宽温度范围内实现了 100% 的 NO_x 转化率和 N_2 选择性, 在低于 75℃ 时脱硝活性高于 85%, 不仅反应温窗变宽, 而且在 125℃、15% 水、 5×10^{-5} SO_2 的条件下能保持 100% 的脱硝活性。因为反应温度越低, 硫酸铵盐越易生成并沉积在催化剂表面, 还可能发生 Mn 原子硫酸化。而 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂表现出优越低温抗水抗硫性能。因此, 对 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂进行 XRD、SEM、BET、TG-DTG、XPS、 NH_3 -TPD、 H_2 -TPR 等一系列表征, 以分析 Sm 掺杂前后催化剂的物相、形貌及表面物种的变化, 探究其抗水抗硫性能提高的原因。

3.1 XRD 分析

Sm 掺杂前后 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 在 MnO_x 催化剂上观察到 MnO_2 和 Mn_3O_4 的峰, 在 20~30° 之间的宽峰可以归属于无定型 MnO_x , 表明 MnO_x 结晶度很低; 而 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂不仅在 16~63° 之间观察到 MnO_2 和 Mn_3O_4 峰, 而且在 $2\theta = 22.3^\circ$ 、 26.2° 和 42.6° 观察到 Sm_2O_3 , 其在 16~36° 之间的宽峰属于 MnO_x 和 SmO_x 且结晶度较低。说明 Sm 的引入不仅形成了 Sm_2O_3 , 还改变了 MnO_2 的结晶度或颗粒大小, 使得 Sm 和 Mn 之间能形成强烈的相互作用, 同时这种低结晶度反映了活性组分在 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂上的良好分散, 提高催化性能^[19], 所以 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂在低温段和高温段的催化活性比 MnO_x 催化剂高。尽管如此, 关于 SmMnO_x 催化剂抗水性和抗硫性的几项研究^[20] 已

确定了一个共同因素: SmMnO_x 催化剂的高硫抗性往往需要低结晶度。所以 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂容易受到 SO_2 毒害(结合图 2)。

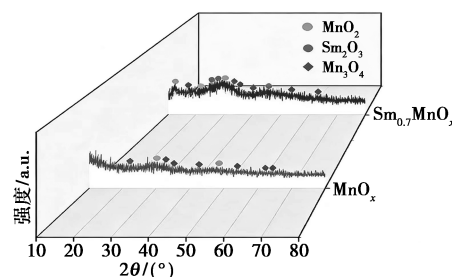


图 3 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的 XRD 谱图

3.2 SEM 分析

为了探究 Sm 掺杂对催化剂微观形貌的影响, 使用 SEM 对 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂进行表征, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出 MnO_x 催化剂主要是大量具有褶皱的层状片结构组成的纳米墙 $\delta\text{-MnO}_2$ 结构, 尺寸大约在几十纳米到上百纳米之间。这些片状结构紧密堆积, 形成了一个多孔的网络。由图 4(b) 可以看出, 引入 Sm 后, 催化剂的表面结构发生了显著变化, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂主要为片状结构上长有颗粒状, 且颗粒含量比较多, 最终呈现出一种颗粒和片状共存的形貌结构。值得注意的是, 相比 MnO_x 催化剂, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 的片状更大且更均匀堆叠, 且这些微小颗粒主要生长在片状的末端。结合 XRD 结果, 这表明原始片状结构, 主要由 Mn 组成, 在引入 Sm 后得以重构, 生长的颗粒可能是 Sm 和 Mn 之间在水热反应后的冷却过程中发生了重结晶造成的。此外, 在 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂上观察到的片状结构源自纯高锰酸钾中的 $\delta\text{-MnO}_2$ 结构, 纯 $\delta\text{-MnO}_2$ 结构的低温催化活性较差^[21], 从而导致 MnO_x 催化剂脱硝性能较差。同时 $\delta\text{-MnO}_2$ 片状结构上含有丰富的 $\cdot\text{OH}$ ^[22-23], K 能有效捕获水蒸气, 促进其均匀分布并分解为 OH^- 和 H^+ 。因此, 催化剂上 $\cdot\text{OH}$ 活性位点的增加显著增强了对 SO_2 的吸附能力, 抑制了 SO_2 与 NO 之间的竞争吸附, 从而提高了催化剂对水和硫的耐受性。

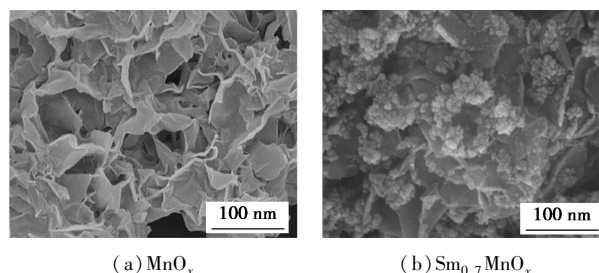
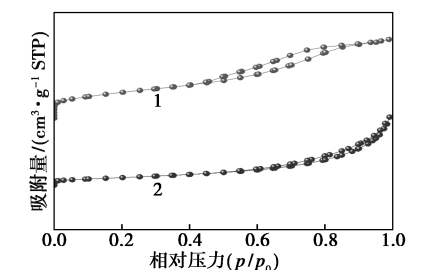


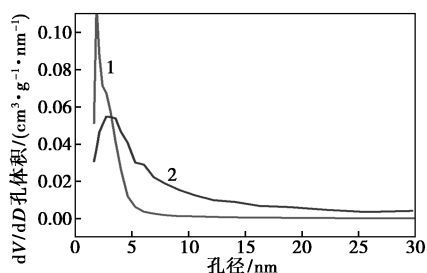
图 4 Sm 掺杂前后对催化剂微观形貌的影响

3.3 BET 分析

为了探究 Sm 掺杂对催化剂表面积和孔体积的影响,进行了 N₂ 吸附-脱附表征测试,结果如图 5、表 1 所示。从图 5 可以看出 MnO_x 催化剂的 N₂ 吸附脱附等温线属于 IV 型吸附等温线及 H₂ 型回滞环,表明 MnO_x 催化剂孔径分布较窄,主要集中在较小的孔径范围内;而 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂以属于 IV 型等温线 H₃ 型回滞环,表明 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂典型的介孔结构,Sm 的引入使得孔径分布更加均匀,且在较大的孔径范围内也有分布,这表明其孔结构更加复杂,包含更多的中孔和微孔。表 1 结果显示,相对于 MnO_x 催化剂,Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的比表面积更大,这意味着 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂具有更多的表面活性位点,有助于提高催化反应的效率。Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的孔体积(0.488 8 cm³/g)远高于 MnO_x 催化剂(0.198 cm³/g),这表明 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的孔结构更加发达,有助于反应物和产物在其内部的扩散。因此,Sm 的引入不仅增加了 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂比表面积和孔体积,还改善了其孔径分布,使得孔结构更加复杂和发达。更高的比表面积和更大的孔体积通



(a) N₂ 吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—MnO_x; 2—Sm_{0.7}MnO_x

图 5 MnO_x 和 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图

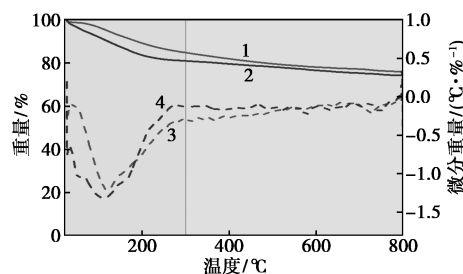
表 1 MnO_x 和 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的比表面积和孔体积

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
MnO _x	140.13	0.1980
Sm _{0.7} MnO _x	145.35	0.4888

常意味着更多的活性位点和更好的扩散性能^[24], 获得更好的脱硝活性。

3.4 TG 分析

图 6 为 Sm 掺杂前后的催化剂 TG-DTG 分析图,由图中可以看出 2 种催化剂仅在 250℃ 下有明显的失重,这是吸附态和结晶态水的热损失。其中 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂失重更多,这是由于其 δ-MnO₂ 层状结构中含有的吸附态和结晶态水较多^[25]。而 Sm_{0.7}MnO_x 和 MnO_x 在 750℃ 有 1 个微弱分解峰,这可能是由于该温度下 MnO₂ 向 Mn₂O₃ 转变造成的^[26]。同时 Sm_{0.7}MnO_x 的化学氧损失量比 MnO_x 多,结合 XRD 结果可知,这是由于 Sm_{0.7}MnO_x 的结晶度高于 MnO_x,使得其上的 MnO₂ 更容易转变为 Mn₂O₃,拥有更强的电子转移能力。



1—MnO_x-TGA; 2—Sm_{0.7}MnO_x-TGA; 3—MnO_x-DTG; 4—Sm_{0.7}MnO_x-DTG

图 6 MnO_x 和 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的 TG-DTG 曲线

3.5 XPS 分析

采用 XPS 分析研究了 MnO_x 和 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂中表面氧种类及元素分布,结果如图 7 和表 2 所示。如图 7(a) 所示, Mn 2p_{3/2} 峰可以分解为 Mn⁴⁺ (643.2 ~ 643.6 eV)、Mn³⁺ (642.0 ~ 642.4 eV) 以及 Mn²⁺ (640.8 ~ 641.4 eV)^[27] 3 个组分。对于 MnO_x 催化剂, Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的峰位分别出现在 641.1、642.1 eV 和 643.1 eV 处;而在 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂中, Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺ 峰位分别在 641.2、642.2 eV 和 643.2 eV 处,结合能均有微弱的提升,这是由于 Sm 的掺杂改变其化学环境,使得高价态的 Mn 更稳定。结合表 2, Sm_{0.7}MnO_x 催化剂中的 Mn⁴⁺ 含量为 44.92%, 显著高于 MnO_x 催化剂 (39.58%)。而 Mn⁴⁺ 能够加速 NO 的转化,促进“快速 SCR 反应”^[28]。这或许解释了高 Mn⁴⁺ 含量的 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂表现出优异脱硝活性。此外, Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的 (Mn⁴⁺ + Mn³⁺)/Mn 为 84.83%, 显著高于 MnO_x (74.96%)。这表明 Sm 掺杂的 Sm_{0.7}MnO_x 催

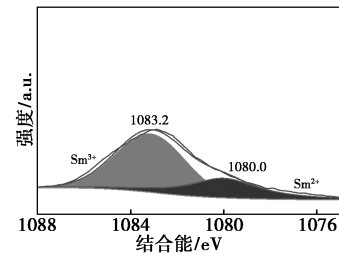
剂显著促进了高价态 Mn 的形成。而较高的 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 含量有助于提高催化活性和 N₂ 选择性^[29-30] 因此, Mn⁴⁺/Mn 和 (Mn⁴⁺ + Mn³⁺)/Mn 的高比例对于 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的优异催化性能和 N₂ 选择性至关重要。

图 7(b) O 1s 谱可以分为 3 个特征峰, 其中 529.6~529.8, 531.3~531.5 eV 和 532.9~533.5 eV 的峰分别被归类为晶格氧(O_β)、化学吸附氧(O_α)和酸/羟基物种(O_γ)^[31]。对于 MnO_x 催化剂, O_α 的峰位于 531.1 eV, O_β 在 529.5eV, 而 O_γ 在 532.5 eV。Sm_{0.7}MnO_x 催化剂中, O_α、O_β 和 O_γ 的峰位分别在 531.1、529.7 eV 和 532.9 eV 处, 均出现明显的结合能提升, 这表明 Sm 掺杂到了氧化锰晶格中。研究表明, O_α 在 NO 氧化过程中具有高迁移率和活性, 能够显著加速 NO 向 NO₂ 的氧化过程, 促进“快速 SCR”反应^[32]。结合表 2, Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的 O_α 浓度(49.86%) 高于 MnO_x 催化剂(42.41%), 从而具有更高的氧化性, 提高催化活性。

表 2 MnO_x 和 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂上 XPS 的表面价态分布 (%)

催化剂	O _α /(O _α +O _β)	Sm ²⁺ /Sm	Mn ⁴⁺ /Mn	(Mn ⁴⁺ +Mn ³⁺)/Mn
KMnO ₄	42.41	—	39.58	74.96
Sm _{0.7} MnO _x	49.86	28.80	44.92	84.83

图 7(c) 为 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的 Sm 3d 谱图, Sm 3d_{3/2} 峰可以解析为 2 个组分, 分别对应于 Sm²⁺ 在 1 080.0~1 080.2 eV 和 Sm³⁺ 在 1 083.2~1 083.4 eV^[33]。从图 7(c) 中可以看出, Sm 的引入使得 Sm



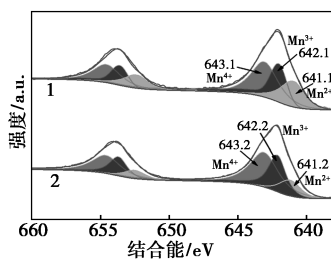
(c) Sm_{0.7}MnO_x 的 Sm 3d

图 7 MnO_x 和 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的 XPS 光谱

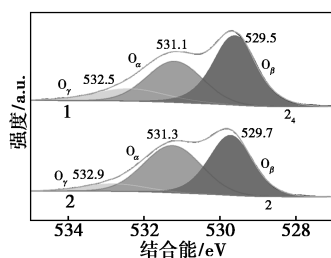
和 Mn 形成强烈的相互作用, 同时使 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂表面的电子转移变为 (Sm²⁺ + Mn⁴⁺ ⇌ Mn³⁺ + Sm³⁺), 提高了其在 NH₃-SCR 反应中的性能。

3.6 NH₃-TPD 分析

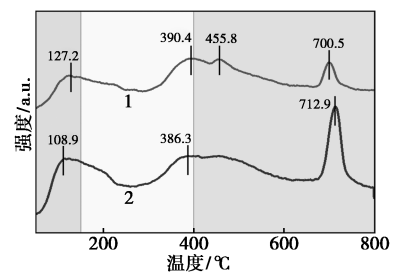
由于催化剂表面酸位点对氨的吸附能力是影响 SCR 活性和 SO₂ 耐受性的关键因素, 使用 NH₃-TPD 表征方法检测了 MnO_x 和 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂表面酸位点的数量和强度。所得的 NH₃-TPD 谱图和酸含量计算结果如图 8 和表 3 所示。NH₃-TPD 谱图可以分为 3 个部分: 弱酸脱附峰(50~150℃)、中强酸脱附峰(150~400℃)和强酸脱附峰(400~800℃)^[34]。结合表 3, 对比 MnO_x 催化剂, Sm_{0.7}MnO_x 催化剂的弱酸由 0.725 mmol/g 提升至 0.991 mmol/g, 中强酸由 2.478 mmol/g 提升至 2.764 mmol/g, 强酸由 4.490 mmol/g 提升至 5.162 mmol/g。表明 Sm 掺杂能够极大地提高 MnO_x 催化剂的酸含量, 不仅能够增加催化剂的弱酸(Brønsted 酸)的含量, 还能显著提高催化剂中强酸的含量, 即增加路易斯酸的含量。且由于解吸温度越高, 表明酸性越强, 吸附的 NH₃ 越多^[35-36]。而 Sm 掺杂后 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂在 712.9℃ 有 1 个强脱附峰, 这与其强吸附的路易斯酸位点有关, 表明 Sm_{0.7}MnO_x 催化剂对 NH₃ 的吸附能力显著高于 MnO_x, 所以具有较高超低温活性。同时, 路易斯酸位的增加可以减弱水的竞争吸附, 提高催化剂的抗水性。



1—MnO_x; 2—Sm_{0.7}MnO_x
(a) Mn 2p



1—MnO_x; 2—Sm_{0.7}MnO_x
(b) O 1s



1—MnO_x; 2—Sm_{0.7}MnO_x

图 8 催化剂的表面酸性

表 3 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的表面酸量计算结果

催化剂	弱酸/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	中强酸/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	强酸/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	总酸量/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
MnO_x	0.725	2.487	4.490	7.702
$\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$	0.991	2.764	5.162	8.917

3.7 H_2 -TPR 分析

催化剂的氧化还原能力可以直接反映其催化活性。因此,对 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂进行了 H_2 -TPR 实验以测试其氧化还原能力,结果如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出, MnO_x 催化剂分别在 246.6、368.3、438.4、565.7 $^\circ\text{C}$ 处存在还原峰,分别对应于 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ (250~340 $^\circ\text{C}$)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ (456~501 $^\circ\text{C}$) 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow$ 氧化锰 (526~554 $^\circ\text{C}$) 的还原^[37]。而 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂由于特殊的片状和颗粒共存的结构导致其在 170.6、249.7、319.4、339.0、369.1、435.5 $^\circ\text{C}$ 和 561.2 $^\circ\text{C}$ 都出现了还原峰,前 2 个对应 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ 的 H_2 还原峰,中间 4 个对应 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 的 H_2 还原峰,最后一个对应 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的 H_2 还原峰。值得注意的是, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的还原峰起始温度均向较低温度偏移,表明它们在低温下的氧化还原性能有所提升,Sm 引入后催化剂表面的 MnO_x 形式多样、价态多种,使得氧化还原反应更容易进行,从而提高了催化效率。结合图 9(b) 中 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的 H_2 吸附量可知,混合氧化物的还原峰通常不只

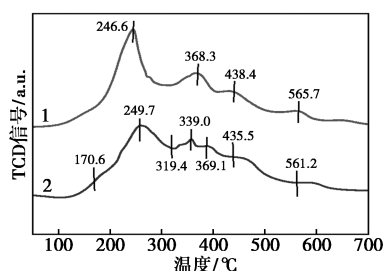
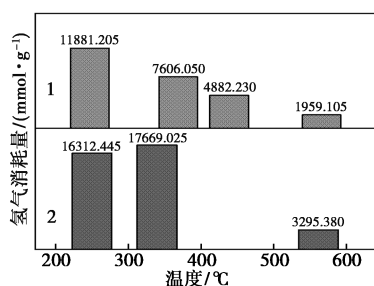
对应一种金属氧化物,但 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂中均未发现 Sm 的还原峰,这表明由于钐与锰氧化物之间的相互作用使得钐氧化物的含量减少,钐可能与锰形成 Sm-O-Mn 共价键,导致金属氧化物的还原并消耗大量 H_2 ^[38]。此外, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂在 200~300 $^\circ\text{C}$ 和 300~400 $^\circ\text{C}$ 范围内表现出最大的 H_2 消耗峰面积。这表明该催化剂含有最高水平的 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} ,证实了 XPS 的结果。

4 总结

本研究通过共沉淀-水热法制备了 MnO_x 和 SmMnO_x 催化剂用于 NH_3 -SCR 反应,在此基础上,考察了不同 Sm 掺杂含量对催化剂脱硝活性的影响。脱硝活性测试结果表明,与 MnO_x 相比, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂表现出优异的超低温催化活性和完全的氮气选择性,不仅反应温窗变宽,而且在 125 $^\circ\text{C}$ 、15%水、 5×10^{-5} SO_2 的条件下能保持 100% 的脱硝活性。对 MnO_x 和 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂进行了一系列表征,发现经过 Sm 掺杂有效控制了 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的微观结构和化学组成,形成了层状 δ - MnO_2 结构与颗粒形态共存的结构,增强了其脱硝活性。同时,增大了 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂的比表面积和孔容,增加了活性位点,有利于反应气体的吸附与生成物的扩散,提高了催化剂表面酸含量和氧化还原能力,促进 NH_3 的吸附与活化,从而促进脱硝反应的进行。 $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂较低的结晶度增强了钐和锰之间的强协同效应,提高了催化剂表面高价锰的含量,增强了 Sm^{2+} 和 Mn^{4+} 之间的电子转移,从而提高了催化剂在超低温下的脱硝活性。此外,在高水和低硫的环境中, $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 催化剂表面的活性位点上 $\cdot\text{OH}$ 可用作牺牲位点快速捕获 SO_2 并生成 HSO_3^- ,同时 K 能迅速活化水分子,产生更多的 $\cdot\text{OH}$,补充 $\cdot\text{OH}$,从而保护 Mn 活性位点免受磺化。

参考文献

- [1] Cao J, Yao X J, Yang F M, *et al.* Improving the denitration performance and K-poisoning resistance of the V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst by Ce^{4+} and Zr^{4+} co-doping[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(1): 95-104.
- [2] Chen X, Liu Q, Yuan C, *et al.* Emission characteristics of fine particulate matter from ultra-low emission power plants[J]. Environ Pollut, 2019, 255: 113157.
- [3] Zhang Y, Zhu J, Lyu Q, *et al.* Experimental study on ultra-low NO_x emissions from pulverized coal preheating combustion[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2020, 16(1): e2560.
- [4] Yang J, Ren S, Zhang T, *et al.* Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for

(a) H_2 -TPR 图谱(b) H_2 吸附量1— MnO_x ; 2— $\text{Sm}_{0.7}\text{MnO}_x$ 图 9 催化剂的 H_2 -TPR 图谱和 H_2 吸附量

- low-temperature SCR of NO[J]. Chem Eng J, 2020, 379: 122398.
- [5] Chen L, Yang J, Ren S, *et al.* Effects of Sm modification on biochar supported Mn oxide catalysts for low-temperature NH₃-SCR of NO [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 98: 234–243.
- [6] Tong Y, Li Y, Li Z, *et al.* Influence of Sm on the low temperature NH₃-SCR of NO activity and H₂O/SO₂ resistance over the Sm_aMn-Ni₂Ti₇O_x (a = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 590: 117333.
- [7] Luo J, Gao F, Liu H, *et al.* Hierarchical structured Ti-doped CeO₂ stabilized CoMn₂O₄ for enhancing the low-temperature NH₃-SCR performance within highly H₂O and SO₂ resistance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 343: 123442.
- [8] Chen J, Li Z, Tan W, *et al.* Facilely fabricated single-site Pt^{δ+}-O(OH)_x-species associated with alkali on zirconia exhibiting superior catalytic oxidation reactivity [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(28): 12685–12696.
- [9] Zhang Z, He G, Li Y, *et al.* Effect of hydroxyl groups on metal anchoring and formaldehyde oxidation performance of Pt/Al₂O₃ [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(15): 10916–10924.
- [10] Choi Y, Kim G, Kim J, *et al.* Anchoring catalytically active species on alumina via surface hydroxyl group for durable surface reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 325: 122325.
- [11] Du J, Han S, Huang C, *et al.* Comparison of precursors for the synthesis of Cu-SSZ-39 zeolite catalysts for NH₃-SCR reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 338: 123072.
- [12] Yang G, Luo X, Liu S, *et al.* Modulating active oxygen species on α-MnO₂ with K and Pb for SCR of NO at low temperatures [J]. Catal Sci Technol, 2023, 13(23): 6685–6698.
- [13] Fang X, Liu Y, Chen L, *et al.* Influence of surface active groups on SO₂ resistance of birnessite for low-temperature NH₃-SCR [J]. Chem Eng J, 2020, 399: 125798.
- [14] Huang J, Tong Z, Huang Y, *et al.* Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3/4): 309–314.
- [15] Skalska K, Miller J S, Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: A review [J]. Sci. Total Environ. 2010, 408(19): 3976–3989.
- [16] Shen B, Wang Y, Wang F, *et al.* The effect of Ce-Zr on NH₃-SCR activity over MnO_x (0.6)/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ at low temperature [J]. Chem Eng J, 2014, 236: 171–180.
- [17] Zhao W, Tang Y, Wan Y, *et al.* Promotion effects of SiO₂ or/and Al₂O₃ doped CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. J Hazard Mater, 2014, 278: 350–359.
- [18] Chen J, Fu P, Lv D, *et al.* Unusual positive effect of SO₂ on Mn-Ce mixed-oxide catalyst for the SCR reaction of NO_x with NH₃ [J]. Chem Eng J, 2021, 407: 127071.
- [19] Xie J, Ye Y, Li Q, *et al.* Denitrification performance and sulfur resistance mechanism of Sm-Mn catalyst for low temperature NH₃-SCR [J]. Frontiers of Chemical Science & Engineering, 2023, 17: 617–633.
- [20] Duan X, Yang J, Gao H, *et al.* Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures; Shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties [J]. CrystEngComm, 2012, 14(12): 4196–4204.
- [21] Sun Q, Cui P, Fan T, *et al.* Effects of Fe(II) on Cd(II) immobilization by Mn(III)-rich δ-MnO₂ [J]. Chem Eng J, 2018, 353: 167–175.
- [22] Gao F, Tang X, Yi H, *et al.* Improvement of activity, selectivity and H₂O & SO₂-tolerance of micro-mesoporous CrMn₂O₄ spinel catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO_x [J]. Applied Surface Science, 2019, 466: 411–424.
- [23] Fang D, Xie J, Hu H, *et al.* Identification of MnO_x species and Mn valence states in MnO_x/TiO₂ catalysts for low temperature SCR [J]. Chem Eng J, 2015, 271: 23–30.
- [24] Xu H, Qu Z, Zong C, *et al.* MnO_x/Graphene for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(11): 6823–6830.
- [25] Li G, Wang B, Wang Z, *et al.* Reaction mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO_x over Fe-Mn oxides supported on fly-ash-derived SBA-15 molecular sieves; Structure-activity relationships and in situ DRIFT analysis [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(35): 20210–20231.
- [26] Gao F, Tang X, Yi H, *et al.* Mn₂NiO₄ spinel catalyst for high-efficiency selective catalytic reduction of nitrogen oxides with good resistance to H₂O and SO₂ at low temperature [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 89: 145–155.
- [27] Xiong S, Peng Y, Wang D, *et al.* The role of the Cu dopant on a Mn₃O₄ spinel SCR catalyst: Improvement of low-temperature activity and sulfur resistance [J]. Chem Eng J, 2020, 387: 124090.
- [28] Yun J, Tong Z, Hu X, *et al.* Modification of CrCeO_x with Mo: Improved SO₂ resistance and N₂ selectivity for NH₃-SCR at medium-low temperatures [J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12: 4789–4797.
- [29] Liu J, Wu X, Hou B, *et al.* NiMn₂O₄ sphere catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃: Insight into the enhanced activity via solvothermal method [J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(2): 105152.
- [30] Zhang Y, Li H, Li Z, *et al.* Optimization of catalytic activity of Mn-CoO_x catalyst for NH₃-SCR at low temperature by response surface method [J]. Fuel, 2024, 357: 129934.
- [31] Nuguid R J G, Ferri D, Marberger A, *et al.* Modulated excitation Raman spectroscopy of V₂O₅/TiO₂: Mechanistic insights into the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(8): 6814–6820.
- [32] Zhu M, 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]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(44): 15624–15627.
- [33] Luo S, Zhou W, Xie A, *et al.* Effect of MnO₂ polymorphs structure on the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over TiO₂-palygorskite [J]. Chem Eng J, 2016, 286: 291–299.
- [34] Liu L, 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.
- [35] Xu Y, Wang P, Pu Y, *et al.* MnCe/GAC-CNTs catalyst with high activity, SO₂ and H₂O tolerance for low-temperature NH₃-SCR [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 305: 122498.
- [36] Chang H, Chen X, Li J, *et al.* Improvement of activity and SO₂ tolerance of Sn-modified MnO_x-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperatures [J]. Environ. Sci. Technol, 2013, 47(10): 5294–5301.
- [37] Lee M J, Kim D H, Lee M, *et al.* Enhanced NO_x removal efficiency for SCR catalyst of well-dispersed Mn-Ce nanoparticles on hexagonal boron nitride [J]. Environ Sci Pollut Res, 2019, 26: 36107–36116.
- [38] Sun C, Liu H, Chen W, *et al.* Insights into the Sm/Zr co-doping effects on N₂ selectivity and SO₂ resistance of a MnO_x-TiO₂ catalyst for the NH₃-SCR reaction [J]. Chem Eng J, 2018, 347: 27–40. ■