钟标城 ,周广英 ,王文辉 ,等. 2011. Fe 掺杂对 MnO_x催化剂结构性质及低温 SCR 反应机制的影响[J]. 环境科学学报 31(10): 2091-2101 Zhong B C Zhou G Y ,Wang W H , *et al.* 2011. The effects of Fe substitution on the structure of MnO_x catalyst and reaction pathway for low temperature SCR[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(10): 2091-2101

Fe 掺杂对 MnO_x 催化剂结构性质及低温 SCR 反应机制的影响

钟标城¹,周广英¹,王文辉¹,付名利¹,吴军良¹,陈礼敏¹,黄碧纯¹², 叶代启^{12,*}

1. 华南理工大学环境科学与工程学院 广州 510006

2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,广州 510006
 收稿日期:2010-12-26
 修回日期:2011-02-26
 录用日期:2011-03-07

摘要:采用 Fe 对 MnO_x催化剂的低温选择性催化还原(SCR)活性进行改性,并通过 N₂吸附、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)及原 位漫反射傅里叶红外(in situ DRIFTS)重点探讨了 Fe 引入后催化剂结构性质的变化及对低温 SCR 反应机制的影响.结果表明,Fe 的掺杂能显 著提高催化剂的低温 SCR 性能,Fe/(Fe + Mn)物质的量比为 0.3 $A00 \ \$ 下焙烧而成的 Fe(0.3) -MnO_x(400)催化剂具有最佳的低温活性及 N₂ 选择性.铁锰间存在较强的相互作用,Fe 掺杂后催化剂部分氧化物呈无定形结构,猛在催化剂表面富集,催化剂的晶格氧量增加的同时其稳定 性降低,具有优良的氧化还原性能.原位漫反射傅里叶红外光谱(in situ DRIFTS)结果显示,Fe 的添加增强了催化剂吸附 NH₃的活化脱氢能力, 使得反应中 NO 的吸附态主要呈现为具有较高活性的亚硝酰基(NO⁻)构型,促进了吸附物种在催化剂颗粒表面产生快速、可逆的氧化/还原反 应 从而显著提高了 NO_x的去除效率.

关键词: 低温 SCR; 铁锰复合氧化物; 吸附; 原位漫反射傅里叶红外光谱; 反应机制

文章编号:0253-2468(2011)10-2091-11 中图分类号:X511 文献标识码:A

The effects of Fe substitution on the structure of MnO_x catalyst and reaction pathway for low temperature SCR

ZHONG Biaocheng¹, ZHOU Guangying¹, WANG Wenhui¹, FU Mingli¹, WU Junliang¹, CHEN Limin¹, HUANG Bichun^{1,2}, YE Daiqi^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510006

2. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education , Guangzhou 510006

Received 26 December 2010; received in revised form 26 February 2011; accepted 7 March 2011

Abstract: MnO_x catalyst was modified with Fe substitution and the structure properties of composite oxide and reaction pathway of low temperature SCR was investigated by N_2 adsorption, XRD, XPS and in situ DRIFTS. The activity was greatly enhanced after the substitution and the highest SCR activity and N_2 selectivity was achieved on Fe-Mn mixed oxides with the molar ratio of Fe/(Fe + Mn) = 0.3 calcined at 400 °C. Amorphous structure was observed resulted from the interaction of Fe and Mn, with Mn enriched on the surface and enhanced mobile lattice oxygen, leading to better redox properties. The in situ DRIFTS results indicated that the addition of Fe contributed to the activation of adsorbed NH₃ species and maintained the adsorption of NO in the high activity NO⁻ form. Therefore, a fast and reversible redox process between the adsorbed species developed on the catalyst surface, resulting in remarkable enhancement of the NO_x conversion.

Keywords: low temperature SCR; Fe-Mn mixed oxides; adsorption; in situ DRIFTS; reaction pathway

1 引言(Introduction)

近年来、猛氧化物因其良好的低温选择性催化

还原(SCR)活性而受到人们的高度重视.研究表明, 多种因素会影响锰氧化物催化剂在低温 SCR 反应 中的活性,Wallin 等(2004)研究认为,锰氧化物催

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 20977034);大气污染控制广东高校工程技术研究中心资助项目(No. N910009a);广东高校科技成果转 化项目(No. cgzhzd0803)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20977034), the Guangdong High Education Engineering Technology Research Center for Air Pollution Control(No. N910009a) and the Fund of Transforming of Scientific Achievements in Guangdong Colleges(No. cgzhzd0803) 作者简介:钟标城(1986—),男,E-mail: zhong7828329@126.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: cedqye@scut.edu.cn Biography: ZHONG Biaocheng (1986—), male,E-mail: zhong7828329@126.com; * Corresponding author,E-mail: cedqye@scut.edu.cn

化剂高的低温活性是因其富含完成整个催化循环 过程所需的活性氧物种; Kapteijin 等(1994) 发现, 无载体 MnO₂的活性和 N₂选择性是由催化剂的氧化 态和结晶程度决定的. 然而,单一锰氧化物及其负 载型催化剂,如 MnO_x(Kang et al., 2007)、MnO_x/ Al_2O_3 (Singoredjo et al. ,1992) 及 MnO_x /TiO₂ (Qi et al. 2003) 普遍的最佳活性温度偏高(>150 ℃), 且选择性、耐硫、耐水性能也需改善. 铁及其氧化物 因具有廉价易得、无毒害性的特点,在 SCR 催化剂 的研究中同样受到广泛应用. 研究指出,铁基催化 剂,如 Fe-ZSM (Long et al., 1999)及 Fe₂O₃-PILC (Yang et al., 1992; Chen et al., 1995) 与传统的 V_2O_5 -WO₃/TiO₂催化剂相比具有更高的催化活性和 更宽的活性温度范围.同时,在以铁或其氧化物为 活性组分的 SCR 催化剂研究中 此类催化剂多表现 出较高的热稳定性及较优异的选择性和耐硫、耐水 性能,如 Apostolescu 等(2006)报道的Fe₂O₃-WO₃/ ZrO,催化剂和 Liu 等(2008 2010) 研制的 Fe, TiO,系 列催化剂.基于锰和铁基催化剂的上述特点,为进 一步提高催化剂的低温活性和稳定性 研究人员尝 试将两者进行结合. Long 等(2002) 研究发现,用共 沉淀法制备的铁锰基复合氧化物催化剂(Fe-Mn、 Fe-Mn-Zr 和 Fe-Mn-Ti) 在 100~180 ℃ 内具有较高 NO 催化活性 同时 催化剂在 140~180 ℃范围内具 有较强的耐水性能,但其催化机理尚未明确,抗硫 性能也有待进一步加强. Wu 等(2008) 将过渡金属 (Fe、Cu、Ni 和 Cr) 掺入催化剂 Mn/TiO2中 发现过渡 金属会抑制烧结 使 MnO, 处于非晶相 ,进而能有效 提高催化剂在低温范围内的活性,其中,Fe的作用 最为明显. 然而,关于活性组分铁锰间的作用影响 及低温 SCR 催化反应中间过程等方面的研究仍有 待丰富.

铁和锰同为变价金属,均存在多种价态形式, 铁在+3价时稳定, 猛在+2,+4,+7价时稳定,而 当两者复合后还可能稳定一些不常见或混合价态 的活性离子(娄向东等,1994).不同的金属离子存 在形态可使催化剂表现出不同的物化结构和表面 特性,进而影响其催化活性.因此,研究铁锰间的影 响机制有助于此类低温 SCR 催化剂的开发.同时, 为避免负载环节造成的影响,从根本上对催化剂性 能进行优化,本文将研究目标集中到作为活性组分 的铁锰金属氧化物上,采用柠檬酸法制备 Fe-MnO_x 复合氧化物催化剂,并采用 N₂吸附、XRD、XPS 及原 位漫反射傅里叶红外(in suit DRIFTS)研究铁组分的掺杂对锰氧化物催化剂结构性质及低温 SCR 反应机制的影响,以期为高效低温 SCR 脱硝催化剂性能的改善研究提供初步的理论依据.

2 实验部分 (Experimental section)

2.1 催化剂的制备及活性评价

实验采用柠檬酸法制备系列 Fe(*n*) -MnO_x(*y*) 复合氧化物催化剂,制备过程同 Flavia 等(2009) 的 报道类似. 其中 *n* 表示 Fe/(Fe + Mn) 物质的量比 *y* 表示焙烧温度(℃). 单一铁、锰氧化物催化剂制备 方法相同,分别表示为 FeO_x及 MnO_x.

催化剂活性评价在固定床连续流动微型反应 器中(直径 d = 12 mm)进行. 样品量 700 mg ,NO 体 积分数(ψ)为 1000×10⁻⁶ ,NH₃体积分数为 1000× 10⁻⁶ ,O₂体积分数为 5% ,Ar 为平衡气 ,各反应气的 组分流量由质量流量计控制 ,反应空速为 30000 h⁻¹.反应前后气体组成中 NO_xNO₂经过 42i-HL 型 化学发光 NO-NO₂-NO_x分析仪(美国 Thermo 公司) 在线分析.反应后 N₂采用气相色谱仪(GC9560)在 线检测. NO_x转化率(δ (NO_x))及 N₂选择性 (ε (N₂))分别按以下公式计算(Tang *et al* 2007):

$$\delta(\mathrm{NO}_{x}) \frac{\psi(\mathrm{NO}_{x})_{\mathrm{in}} - \psi(\mathrm{NO}_{x})_{\mathrm{out}}}{\psi(\mathrm{NO}_{x})_{\mathrm{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

 $\varepsilon(N_2) = \frac{\psi(N_2)_{out}}{\psi(NO_x)_{in} - \psi(NO_x)_{out}} \times 100\%$ (2)

式中 ψ (NO_x)_{in}为进口 NO_x 的体积分数; ψ (NO_x)_{out} 为出口 NO_x 的体积分数; ψ (N₂)_{out}为出口 N₂ 的体 积分数.

2.2 催化剂表征

使用美国 Micromerities 公司的 ASAP 2020M 全自 动比表面积及孔隙分析仪测定催化剂的表面积和孔结 构信息 样品使用量为 100 mg 经 300 ℃抽真空预处理 120 min 以 N₂为吸附质 于 – 196 ℃进行测定.

X 射线衍射(XRD) 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪,主要参数为: Cu Kα 射线, 操作电压为 40 kV,操作电流为 40 mA,扫描范围 (2θ)为5~90°.

X 射线光电子能谱分析(XPS)采用 VG Multilab 2000 电子能谱仪测定,其测试条件为 Mg Kα 射线 (hν = 1253.6 eV), C1s 校准结合能 284.6 eV.

In situ DRIFTS 通过附带漫反射原位池和高灵 敏度 MCT 检测器的 Nicolet6700 傅里叶红外光谱仪 进行分析. 红外光谱仪采样范围为 4000 ~ 600 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为 64 次,进气流 量为 100 mL•min⁻¹. 催化剂粉末试样直接置于原位 池的样品台内并压实,反应前于 400 ℃下经过 Ar 吹 扫 2 h 除去表面杂质后,先降至不同的实验温度,摄 取单通道光谱为背景,再通入反应气体.以 Ar 为平 衡气,反应气体直接进入红外光谱仪的原位池与催 化剂作用,反应气体的组成及各组分体积分数与活 性测试相同.

3 结果(Results)

3.2

3.1 催化剂活性评价结果

实验条件下,Fe(*n*)-MnO_x(*y*)系列催化剂的活 性评价结果如图 1 所示.由图 1a 可知,80 ℃下 Fe(0.3) -MnO_x(400) 催化剂上 NO_x转化率达 93.6%,而单一 MnO_x和 FeO_x上分别仅为49%和 26%,说明添加 Fe 后的复合催化剂活性得到显著提 高. 同时,在实验温度范围内,单一 FeO_x显示出较高 的 N₂选择性,复合氧化物催化剂的 N₂选择性也优 于单一 MnO_x,可见 Fe 的掺杂还能提高 N₂选择性. 从图 1b 可知,300 ℃和400 ℃下焙烧而成的 Fe (0.3) -MnO_x催化剂,其催化性能差异主要体现在 N₂ 的选择性上,Fe(0.3) -MnO_x(400) 在80 ℃下 N₂选择 性为100%,并且在100~150 ℃温度范围内可达90% 以上. 当反应温度及催化剂焙烧温度提高后,复合氧 化物的低温活性及选择性进一步降低. 总体而言,Fe (0.3) -MnO_x(400) 具有最佳的低温选择性催化还原 活性.



复合组分催化剂的比表面积增大,孔径变小,而孔 体积基本不变. 各催化剂比表面大小顺序为: FeO_x $<MnO_x < Fe(0.2) -MnO_x(400) < Fe(0.3) -MnO_x$ (400) $< Fe(0.4) -MnO_x(400) . 在上述活性测试结$ 果中复合氧化物催化剂也表现出较高的低温活性,可能是因为 Fe 的掺杂使得催化剂拥有较大的比表面和较适宜的孔结构,从而有利于反应气体的吸附,而且单位面积内的催化活性位较多,有利于低温 SCR 反应的进行. 然而,对于拥有最大比表面积 $的 Fe(0.4) -MnO_x(400) 催化剂,其在 80 ~ 100 °C 温$ $度范围内的催化活性略低于 Fe(0.3) -MnO_x(400),$ 两个催化剂的低温活性和比表面积之间并非线性关系,因此,可认为复合氧化物较大的比表面积只是其具有出色低温活性的原因之一.

表1	不同催化剂的	BET	比表面积、	孔容和孔径
----	--------	-----	-------	-------

 Table 1
 BET surface area ,pore volume and average pore diameter of different catalysts

	BET 比表面积 /(m ² •g ⁻¹)	孔体积 /(cm ³ •g ⁻¹)	平均孔径 /nm
MnO _x	13.63	0.11	13.20
Fe(0.2) $-MnO_x$ (400)	49.34	0.13	7.80
Fe(0.3) $-MnO_x$ (400)	65.01	0.12	4.98
Fe(0.4) $-MnO_x$ (400)	86.16	0.13	4.07
FeO_x	12.71	0.15	35.44

3.3 XRD 表征结果

不同氧化物催化剂 XRD 图谱如图 2 所示. 由图 2 可知 ,单一 FeO_x主要由 Fe₂O₃(JCPDS: 33-664) 和 Fe₃O₄(JCPDS: 26-1136) 组成; 单一 MnO_x主要物相 为 Mn₂O₃(JCPDS: 41-442),同时还有部分Mn₃O₄ (JCPDS: 24-0734) 物相; 对于 Fe(0.2) -MnO₂(400) 复合氧化物 其主要物相为 Mn₃O₄ 同时含有少量的 Mn₂O₃物相,说明少量Fe的掺杂利于Mn,O₃向 Mn₃O₄相态转变. 随着 Fe 含量的增加,对样品的衍 射图谱产生了显著的影响,Fe/(Fe+Mn)为0.3的 XRD 谱图显示出弥散的峰型且强度降低 同时并未 观测到铁氧化物的特征峰,这可能是因为更多的 Fe 加入后高度分散,抑制了晶簇的形成,显著降低了 催化剂的晶粒尺寸.该样品图谱只在 $2\theta = 32.6^{\circ}$ 处 显示出宽泛且强度较弱的衍射峰 具体指认其物相 较困难 但其有较低的晶化度 ,部分氧化物可能呈 无定形结构(Kang et al. 2007),这种结构有利于质 子的快速嵌入和脱嵌,可在催化剂表面颗粒和体相 范围内产生快速、可逆的吸/脱附及氧化/还原反 应,有利于低温 SCR 反应的进行(Tang et al., 2007) 在上述评价结果中该催化剂也显示出较高 的活性. 对该样品在不同温度下焙烧后的 XRD 谱图 进一步分析发现 焙烧温度越高 ,其结晶度也越高 , 当焙烧温度在 500 ℃以上,主要显示为 Mn,O, 的特 征峰. Tang 等(2007)研究发现, 锰氧化物随焙烧温 度的升高会发生 $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3$ 相态的转变. 因此, 可认为 Fe(0.3) -MnO_x(400) 催化剂物相以 Mn₃O₄ 为主. 当 Fe 含量进一步增加 ,Fe/(Fe + Mn) 为 0.4 的 XRD 谱图在 2*θ* = 43. 2°和 62. 9°处可见 Fe₃O₄的 衍射峰 在 $2\theta = 35.1^\circ$ 处出现 Fe₃ Mn₃O₈ 复合氧化物 相(JCPDS: 75-0034), 晶型铁氧化物和复合氧化物 相的生成可能会降低催化剂低温活性(Pavani et al. 2006),这与相应活性测试结果相一致(图 1). 由此,可以推断Fe(0.3)-MnO_x(400)之所以具



- 图 2 不同催化剂的 XRD 谱图(a. MnO_x(400) b. Fe(0.2) -MnO_x(400) c. Fe(0.3) -MnO_x(400) d. Fe(0.4) -MnO_x(400) e. FeO_x(400) , f. Fe(0.3) -MnO_x(300) g. Fe(0.3) -MnO_x(500) h. Fe(0.3) -MnO_x(600))
- Fig. 2 XRD patterns of various catalysts(a. $MnO_x(400)$, b. $Fe(0.2) MnO_x(400)$, c. $Fe(0.3) MnO_x(400)$, d. $Fe(0.4) MnO_x(400)$, e. $FeO_x(400)$, f. $Fe(0.3) MnO_x(300)$ g. $Fe(0.3) MnO_x(500)$ h. $Fe(0.3) MnO_x(600)$)

有较好的低温活性,其原因之一是该催化剂具有上述有利于低温 SCR 反应进行的物相结构.

3.4 XPS 表征结果

各催化剂 XPS 表征结果如图 3 和表 2 所示. 催 化剂 $Mn2p_{2/3}XPS$ 图谱拟合结果(图 3a)表明,Mn 以 $Mn^{4+}(643.6)$ 、 $Mn^{3+}(642.3)$ 和 $Mn^{2+}(640.7)$ (Tang et al. 2007; Liu et al. 2010) 3 种价态形式共 存于单一 MnO_x 及复合氧化物催化剂上. 单一 FeO_x 的 Fe2p 谱图(图 3b)显示出两个主要峰,其结合能 分别在 725(Fe2p1/2)和711.5(Fe2p2/3) eV 处,是 Fe³⁺的典型峰(Liu et al. 2009). 当铁锰复合后,随 着 Fe 含量的增加,催化剂的 XPS 谱图的峰型变宽, 各价态 Mn 的相对含量发生变化(图 3a,表 2),复合 氧化物的 Fe2p 图谱在 709.8 eV 处显示出明显的 Fe²⁺峰. 研究上述现象,其原因可能是由于 Fe 与 Mn 通过电子间相互传递的形式发生了作用,类似于 Cu 与 Mn(Kang et al. ,2006; Liu et al. ,2010),其作用 方式可表示为: Mn³⁺ + Fe³⁺ \leftrightarrow Mn⁴⁺ + Fe²⁺及 Mn³⁺ + Fe²⁺ \leftrightarrow Mn²⁺ + Fe³⁺,从而使得不同价态的 Fe 及 Mn 在复合氧化物催化剂表面共存. 从表 1 可知,对 于具有较好催化性能的 Fe(0.3) -MnO_x(400) 及 Fe (0.4) -MnO_x(400) 催化剂,其表面 Fe/(Fe + Mn) 的 测量值均远低于设计值,结合 XRD 结果可知,Fe 的 掺杂有助于锰元素在表面的富集而并非以晶簇的 形式存在. 研究表明,适当表面锰元素浓度能改善 其催化性能(Chen et al. 2009),而过高的表面锰含 量会促进低温 SCR 过程中副产物的生成,降低反应 的 N₂选择性(Yang et al. 2004).这与图 1 中复合催 化剂的 NO_x转化率及 N₂选择性评价结果相一致.





一般在氧化物上主要存在的氧物种有: 分子氧 O_2 、分子吸附氧 O_2^- 、原子吸附氧 O^- 、晶格氧 O_2^- . 气 相氧、吸附氧及晶格氧之间保持着如下的动态平 衡: $O_2(gas) \leftrightarrow O_2(ads) \leftrightarrow O_2^-(ads) \leftrightarrow 2O^-(ads) \leftrightarrow 2O^-(ads) ↔ 2O^-(ads) ↔ 2O^-(ads) ↔ 2O^-(ads) ↔ 2O^-(ads) ↔ 2O^-(ads) → 3D 術 (明彩兵$ 等 2010). 为研究催化剂表面氧物种, 对各样品的 O1s 谱进行拟合(图 3c),其中,结合能在 529.9~ 529.5 eV 处的峰为晶格氧(O^{2-})的特征峰,以 O^{*}表示.结合能 531.3 eV 处的峰归属为表面化学吸附氧 (O_2^{2-} , O^- , OH⁻, carbonate and CO_3^{2-})(Kang *et al.* 2007),以 O["]表示.由表 2 可知,各催化剂表 面氧与金属离子物质的量比差别不大,但都远大于

预期值2 表明这些材料表面上富集了大量的氧. 与 单一 MnO_x 相比,复合氧化物催化剂上O'/(O' +O'') 的比值均较大 这意味着 Fe 的掺杂使催化剂形 成更多的表面氧化物.其中 Fe(0.3) -MnO_{*}(400) 催 化剂具有最高的晶格氧含量 同时其晶格氧与金属 的结合能也较低,其稳定性也较弱.金属颗粒作为 氧迁移和存储的窗口有促进氧传递的作用.在氧化 物上面掺杂金属颗粒能提高氧的存储性 同时氧的 活性也会增加(Bedrane et al. 2002). 而在催化反应 中 氧化物催化剂是通过自身的氧化还原过程促进 反应进行的,反应物应首先与催化剂表面氧作用, 使催化剂还原,生成产物,再与气相中的氧作用重 新氧化.从氧的动态平衡过程来看,活性氧种主要 是通过表面结构的 O^{2-} 离子和吸附的 O_{2} 氧化形成 的 催化剂表面氧化物离子的不稳定性提供了反应 的驱动力,结合催化剂相应活性测试结果可知,铁 铥复合氧化物催化剂的催化活性应与氧的储存和

迁移能力(活动性)密切相关.在 MnO。催化剂中加 入 Fe,可能增加了氧在低温下存储和释放交换能 力.在 SCR 反应过程,复合氧化物催化剂有着较多 表面氧化物 还原性气体 NH3更容易吸附于表面高 价态的表面金属点位上,与表面氧作用,吸附点位 被还原 同时表面结构的 0^{2-} 离子被氧化形成活性 氧种,进而可促进 SCR 反应的进行(Wu et al., 2007).表面活性氧种在反应中被消耗后留下大量 的氧空位 利于气相 O2的吸附 ,吸附的氧与表面还 原态的金属离子相互作用不断得到电子,生成 0,- $\mathbf{n} \mathbf{0}^{-}$,最终转变为 $\mathbf{0}^{2-}$,维持反应中氧物种的动态 平衡. 氧物种间的转化事实上也是氧元素电子得失 的过程 复合氧化物催化剂表面非化学计量比多价 态铁锰的共存有利于电子的传递,能提高催化剂的 氧化还原性能(Lee et al. 2006).

表 2 催化剂表面物种 XPS 分析结果

.e 2	XPS	analyses	of t	he	surface	compositions	for	these	catalysts
------	-----	----------	------	----	---------	--------------	-----	-------	-----------

Table 2 XPS analyses of the surface compositions for these catalysts										
样品	Mn	Fe	0	С	Fe/ (Fe+Mn)	0/ (Fe + Mn)	Mn ^{2 +} / (Mn ^{3 +} + Mn ^{4 +})	Mn ^{3 +} / (Mn ^{2 +} + Mn ^{4 +})	Mn ^{4 +} / (Mn ^{2 +} + Mn ^{3 +})	0´/ (0´ + 0")
MnO _x	10.95%	-	58.52%	30.53%	-	5.3	0.60	0.64	0.31	0.56
Fe(0.2) $-MnO_x$ (400)	10.10%	1.69%	58.54%	29.67%	0.14	5.6	0.65	0.46	0.41	0.77
Fe(0.3) $-MnO_x$ (400)	9.16%	2.25%	60.86%	27.73%	0.20	5.0	0.80	0.53	0.26	0.89
Fe(0.4) $-MnO_x$ (400)	8.86%	2.44%	59.95%	28.74%	0.22	5.3	0.36	0.75	0.45	0.64
FeO_x	-	10.20%	56.70%	33.10%	-	5.3	-		-	0.25

3.5 In suit DRIFTS 结果

3.5.1 NH₃吸附实验 图 4a 给出了 80 ℃下 NH₃ $\pi NH_3 + O_2 \propto MnO_4$ 催化剂上吸附的原位红外图谱. NH3通入5 min 后 在 3740、3400~3100、1694、1550 及1190 cm⁻¹处出现了吸收峰. 3740 cm⁻¹为表面羟 基峰(Qi et al. 2003) 3400~3100 cm⁻¹归属干 N— H 伸缩振动(Ramis et al. ,2004),1694 cm⁻¹ 归属为 吸附于 B 酸位上的 NH₄⁺ (Liu et al., 2009), 1550cm⁻¹及1190cm⁻¹分别为配位吸附 NH₃的反对 称(δ_{as}) 和对称伸缩(δ_{s}) 振动(Apostolescu *et al.*, 2006) 属于 L 酸位的吸附. 随着 NH, 的继续通入, 在1453 cm⁻¹处出现的弱吸收峰归属于 NH,物种 (Ramis et al. ,1997); 1190 cm⁻¹ 处 δ_s(NH₃) 峰型产 生明显变化 ,于 1223 cm⁻¹和 1165 cm⁻¹处出现同属 于配位形式的吸收峰 其在通入 O₂得到恢复. Ramis

等(1997)研究指出 L 酸位吸附的 NH3在活化脱氢 的同时其吸附点位会被还原,通入 0,后重新被氧 化 其过程可表示为: Mⁿ⁺ + NH₃ + O^{2−}→M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ -NH₂ + OH⁻ 2M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ + 1/2O₂→2Mⁿ⁺ + O²⁻. 本文 中前述 XPS 表明 单一 MnO,催化剂上 Mn 以不同价 态共存于催化剂表面,相对含量 Mn³⁺ > Mn²⁺ > Mn⁴⁺ 同时其晶格氧含量较少且较稳定(表 2).结 合本实验结果,可认为1190 cm⁻¹、1223 cm⁻¹和 1165 cm^{-1} 分别为 NH₃在不同 Mn 位上的配位形式. 1190 cm⁻¹归属于 Mn⁴⁺ 位上的 NH₃ 在无氧条件下, NH,持续通入时,少量吸附的 NH,在氧化脱氢,吸附 点位被还原成 Mn³⁺(1223 cm⁻¹) 和 Mn²⁺(1165 cm⁻¹),生成较少的酰胺和羟基,其对应1453 cm⁻¹ 及 3740 cm⁻¹ 处峰强逐渐增强但不明显. 在通入氧 后 3740 cm⁻¹和 1190 cm⁻¹处峰强大幅增加 ,1453

 cm^{-1} 处显示为高强度且宽泛的峰型,在后续红外实验中观测到 NO_x物种在 1450 cm^{-1} 处有较强的吸附峰. 因此 在 O₂通入后上述谱图的变化情况可由两方面说明: 一方面由于吸附点位重新被氧化,另一方面可见 NH₃可被 O₂单独氧化. 报道指出(刘清雅等 2006), NH₃的氧化会导致参与 SCR 反应的 NH₃ 量减少,而且可能产生新的 NO_x使脱硝率降低. 因此,可认为 MnO_x催化剂活性较差的原因之一是其较易发生 NH₃氧化过程.

图 4b 为 80 ℃下 NH₃和 NH₃ + O₂在 Fe(0.3) – MnO_x(400) 催化剂上吸附的原位红外图谱. 由图中 可以看出,就光谱峰位而言,复合氧化物催化剂的 NH₃表面吸附红外结果与 MnO_x相似. 不同的是,在 NH₃吸附 35 min 后,复合氧化物红外谱图在 3700、 1694、1550、1453、1300 ~ 1100 cm⁻¹处峰强均高于单 --MnO_x,尤其在1453 cm⁻¹处NH₂峰表现最为明显. XRD 及 XPS 结果显示 Fe 与 Mn 具有较强的相互作 用,Fe的掺杂能使 Mn 在催化剂表面富集,使表面 Mn 更多地以还原态 Mn^{2+} 存在(表 2) ,催化剂的晶 格氧含量也较高且其稳定性较弱. 由此可见, Fe 的 掺杂增加了的催化剂的吸附位,使1694、1550及 1300~1100cm⁻¹处NH₃吸附峰强较单一MnO₄大而 Mn²⁺在 Fe(0.3) -MnO_x(400) 催化剂上的大量存在, 使得 δ_s (NH₃) 在 1165 cm⁻¹ 处最为明显. 同时由于 Fe(0.3) -MnO_x(400) 催化剂较强的表面吸附位氧化 性吸附 NH₂的活化脱氢性能提高,1453 cm⁻¹处 NH,峰的强度在无 O,条件下远大于单一 MnO, O, 的通入对各峰强度影响不大,只是在1223 cm⁻¹处 显现出上述类似的 NH。不同配位形式的吸附峰 表 明在 Fe(0.3) - MnO_x(400) 催化剂表面 , 气氛中的 O₂ 不参与 NH₃的活化脱氢 ,而是氧化已被部分还原的 吸附位.





3.5.2 NO 吸附实验 图 5a 给出了 MnO_x催化剂在 80 ℃下 NO 及 NO + O₂吸附的原位红外图谱. 从图 中可以看出,通入 NO 后,在 1690、1614、1530、1450 及 1201 cm⁻¹ 处出现了 NO 的吸收峰. 其中 1690 cm⁻¹归属于 N₂O₄(Wu *et al.* 2007),1614 cm⁻¹为表 面弱吸附的 NO₂或气相 NO₂(Machida *et al.* 2000), 1530 cm⁻¹和 1201 cm⁻¹归属于亚硝酰基(Nitrosyl: NO⁻)物种(Kijlstra *et al.*,1997),1450 cm⁻¹为硝基 物种(Qi *et al.* 2004).当在气氛中增加 O₂吸附 30 min 后,1530 cm⁻¹及 1201 cm⁻¹ 处峰消失,1450 cm⁻¹位置的峰强急剧增大,并于 1300 cm⁻¹和 1034 cm⁻¹处出现归属于硝基类(Bidentate nitrates)物种 (Pena *et al.*,2004; Chi *et al.*,2000)的新峰.可见, 在 MnO_x催化剂表面,吸附的亚硝酰基不稳定,易被

O,进一步氧化成较高价的 NO 吸附形式.

图 5b 为 80 ℃下 NO 和 NO + O₂在 Fe(0.3) – MnO_x(400) 催化剂上吸附的原位红外图谱,同时给 出了单一 FeO_x在 NO + O₂气氛下吸附 30 min 后的红 外图谱(Insert Graph) 以作参考. 从图中可以看出, 复合氧化物上 NO 的红外吸附谱图与单一 MnO_x相 比有较大差异,在无氧条件下其峰型较类似于单一 FeO_x,亚硝酰基(1201 cm⁻¹) 能稳定存在,其峰强远 大于单一 MnO_x和单一 FeO_x催化剂上的吸附,通入 氧后部分被氧化,但其峰依然存在,同时,1450 cm⁻¹ 和 1300 cm⁻¹处硝基类物种的吸附峰强远小于单一 MnO_x. 可见 Fe 的掺杂能促进 NO⁻在催化剂表面的 稳定吸附,同时可抑制硝基类物种的生成.



图 5 80 ℃下 NO 及 NO + O₂在不同催化剂上吸附的原位红外图谱(a. MnO_x(400) b. Fe(0.3) -MnO_x(400) 和 FeO_x(400) (Insert)) Fig. 5 DRIFT spectra of different catalysts exposed to NO and NO + O₂ for various times at 80 ℃(a. MnO_x(400) b. Fe(0.3) -MnO_x(400) and FeO_x(400) (Insert))

3.5.3 瞬态实验过程 为观测 SCR 反应过程中催 化剂表面物种变化情况,更好地考察 NH₃和 NO 的 吸附在 SCR 反应中的作用,进行了两组瞬态反应实 验. 首先在 NH₃氧化工况下,切断 NH₃,考察通入 NO 和 O_2 与吸附 NH₃反应. 结果如图 6 所示.

由图可知,对于单一 MnO_x 和 Fe(0.3)- MnO_x (400)催化剂,其表面 NH₃的吸附峰均会随着 NO + O₂的通入而不断减弱或消失,其中,吸附于 L 酸位 上 NH₃的对称伸缩振动峰 δ_s (NH₃)最为明显.在反 应一段时间后在催化剂上均出现 NO 的吸附构型, 且峰位与单独吸附NO或NO + O₂时类似,只是在 1751 cm⁻¹和 1560 cm⁻¹处弱吸附峰未进行归属,其 中,1751 cm⁻¹位置的峰为反式—(NO)₂的伸缩振动 (Apostolescu *et al*,1997; Machida *et al*. 2000),1560 cm⁻¹处峰归属于硝酸盐物种(Huang *et al*. ,2001; 张栖等 2010). 说明催化剂上 NH₃的吸附物种均能 随反应而消耗 L 酸位上吸附的 NH₃活性最高. 不同 的是,在 Fe(0.3)-MnO_x(400)催化剂上(图 6b), δ_s (NH₃)的消耗速率更快,在 15 min 时其在 1201 cm⁻¹处 NO 吸附峰就已非常明显,且在 3650 cm⁻¹及 1620 cm⁻¹位置可明显观察到 H₂O 的吸附峰(Qi *et al*. 2004; Wu *et al*. 2007).



图 6 80 ℃下不同催化剂上先 NH₃ + O₂吸附平衡后再通入 NO + O₂的红外光谱(a. MnO_x b. Fe(0.3) -MnO_x(400)) Fig. 6 DRIFT spectra of different catalysts preadsorbed with NH₃ + O₂ and then with NO + O₂ for various times at 80 ℃(a. MnO_x b. Fe(0.3) -MnO_x

(400))

在 NO 氧化工况下 ,考察通入 NH₃ 与吸附的 NO 反应. 反应过程的红外光谱表征如图 7 所示. 随着

 NH_3 的持续通入,在两种催化剂上均可发现 3400 ~ 3100 cm⁻¹区域 N—H 伸缩振动逐渐增强,说明催化

剂表面 NH_3 的吸附量持续增加. 对于单一 MnO_x 催化 剂(图 7a) $NH_3 + O_2$ 的通入对其主要 NO 吸附峰强 无明显影响,在 15 min 后可见 1694 cm⁻¹处 NH_4 ⁺和 1560 cm⁻¹处配位 NH_3 的吸附峰. 可见,单一 MnO_x 催 化剂表面吸附的 NO 物种很难与 NH_3 发生反应,即 使在已有 NH_3 吸附峰的情况下,NO 的吸附峰依然 存在. 然而,对于Fe(0.3) - MnO_x (400) 催化剂(图7b), 其红外图谱随 $NH_3 + O_2$ 的通入产生了明显的变化. 亚硝酰基峰(1201 cm⁻¹) 在 $NH_3 + O_2$ 通入5 min后就 已消失. 随着 NH_3 的继续通入,1614、1450 及 1034 cm⁻¹处峰强逐渐减弱,1694、1550、1453 和 1190 cm⁻¹处各种 NH_3 的吸附峰强均逐渐增强,同时在 3650 cm⁻¹及 1620 cm⁻¹处可明显观察到 H_2 O 的吸 附峰.





Fig. 7 DRIFT spectra of different catalysts preadsorbed with NO + O₂ and then with NH₃ + O₂ for various times at 80 °C (a. MnO_x ; b. Fe(0.3) - MnO_x (400))

从上述原位红外研究中可以看出, NH_3 能较强 地吸附于单一 MnO_x 和 Fe(0.3) - MnO_x (400) 表面, 并主要都以 NH_4 ⁺和配位吸附 NH_3 的形式存在. 在 通入 NO + O₂时,吸附的 NH_3 都能参与反应而消耗. 在吸附的 NH_3 随 NO + O₂的持续通入而消耗后,在 MnO_x 催化剂表面主要出现稳定硝基类形式的 NO 吸附峰(图 6a),而在其表面硝基物种难以再与吸附 的 NH_3 反应(图 7a).可见在单一 MnO_x 催化剂上主 要表现为典型的吸附 NH_3 并在 O₂作用下氧化脱氢 与气相 NO 反应生成 NH_2 NO 中间产物,进而生成 N_2 和 H_2 O 的过程.

而在 Fe(0.3) -MnO_x(400) 催化剂表面,吸附的 NH₃在通入 NO + O₂后消耗,在催化剂表面大量稳定 生成亚硝酰基物种及少量硝基类物种(图 6b),而从 NO + O₂吸附饱和再通入 NH₃ + O₂的暂态实验(图 7b) 中可知其都能参与反应而被消耗.由此可见,在 Fe(0.3) -MnO_x(400) 催化剂表面反应机理明显与单 - MnO_x不同,结合相关文献报道(Kapteijn *et al.*, 1994; Qi *et al.*,2004; Ramis *et al.*,1997; Wu *et al.*, 2007), Fe(0.3) -MnO_x(400) 份析及实验所得结果, Fe(0.3) -MnO_x(400) 催化剂催化低温脱除 NO_x的反 应途径可推断如下: $\begin{array}{l} \mathrm{NH}_{3}(\mathrm{~g}) \rightarrow \mathrm{NH}_{3}(\mathrm{~a}) \\ 1/2\mathrm{O}_{2}(\mathrm{~g}) + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{O}^{2-} \\ \mathrm{NH}_{3}(\mathrm{~a}) + \mathrm{O}^{2-} \rightarrow \mathrm{NH}_{2}(\mathrm{~a}) + \mathrm{OH}(\mathrm{~a}) + \mathrm{e}^{-} \\ \mathrm{NH}_{2}(\mathrm{~a}) + \mathrm{NO}(\mathrm{~g}) \rightarrow \mathrm{NH}_{2}\mathrm{NO}(\mathrm{~a}) \\ \mathrm{NO}(\mathrm{~g}) + \mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{NO}^{-} \\ \mathrm{NO}^{-} + \mathrm{NH}_{3}(\mathrm{~a}) \rightarrow \mathrm{NH}_{2}\mathrm{NO}(\mathrm{~a}) + \mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \\ \mathrm{NH}_{2}\mathrm{NO}(\mathrm{~a}) \rightarrow \mathrm{N}_{2}(\mathrm{~g}) + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}(\mathrm{~g}) \\ \mathrm{NO}^{-} + 1/2\mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{NO}_{2}^{-} \\ \mathrm{NO}_{2}^{-} + \mathrm{H}^{+} \rightarrow \mathrm{HNO}_{2}(\mathrm{~a}) \\ \mathrm{HNO}_{2}(\mathrm{~a}) + \mathrm{NH}_{3}(\mathrm{~a}) \rightarrow \mathrm{NH}_{4}\mathrm{NO}_{2}(\mathrm{~a}) \rightarrow \\ \mathrm{NH}_{2}\mathrm{NO}(\mathrm{~a}) + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{N}_{2}(\mathrm{~g}) + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}(\mathrm{~g}) \end{array}$

4 结论(Conclusions)

1) 一定量的 Fe 掺杂能显著提高 MnO_x催化剂 的低温 NH₃-SCR 活性及选择性 ,Fe(0.3) -MnO_x (400) 催化剂在 80 ℃下的 NO_x转化率可达 93% 以 上 N₂选择性为 100%. 铁锰间存在较强的相互作 用 ,Fe 改性后催化剂部分氧化物呈无定形结构 ,锰 在催化剂表面富集 ,催化剂晶格氧量增加的同时其 稳定性降低 ,具有较高的氧化还原性能.

2) 与单一 MnO_x相比,在 Fe(0.3) -MnO_x(400)

催化剂上,吸附 NH₃的活化脱氢能力较强,反应中生 成更多的 NH₂中间体,并与气相中的 NO 反应生成 NH₂NO,进而分解为 N₂和 H₂O;吸附的 NO 在反应 过程主要以亚硝酰基形式存在,其具有较高的低温 SCR 活性,而少量被氧化形成的硝基物种通过与 H⁺结合生成 HNO₂进而也会与吸附的 NH₃反应,进 一步促进了 NO_x的去除.

责任作者简介:叶代启,男,博士,教授(博士生导师),现任 华南理工大学环境科学与工程学院环境工程系主任.主要研 究方向为大气环境科学与污染控制、环境空气净化处理技 术,在国内外刊物上发表论文70余篇,近三年来主持科研项 目20余项. E-mail: cedqye@ scut. edu. cn.

参考文献(References):

- Apostolescu N , Geiger B , Hizbullah K ,et al. 2006. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts[J]. Applied Catalysis (B: Environmental) ,62: 104–110
- Bedrane S , Descorme C , Duprez D. 2002. Investigation of the oxygen storage process on ceria and ceria-zirconia-supported catalysts [J]. Catalysis Today ,75: 401-405
- Chen J P , Yang R T , Kikkinides E S , et al. 1995. Delaminated Fe₂O₃pillared clay: its preparation , characterization , and activities for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Journal of Catalysis , 151: 135–146
- Chen Z H , Li X H , Gao X , et al. 2009. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on a Cr-Mn mixed oxide at low temperature [J]. China J Catal , 30(1): 4-6
- Chi Y , Chuang S S C. 2000. The effect of oxygen concentration on of TiO₂-supported catalysts for selective NO_x reduction with propylene over CuO/-Al₂O₃[J]. Catalysis Today ,62: 303–318
- Flavia G , Bibiana P , Luis E , et al. 2009. Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic compounds [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) ,92: 194–200
- Huang H Y , Yang R T. 2001. Removal of NO by reversible adsorption on Fe Mn based transition metal oxides [J]. Langmuir , 17: 4997–5003
- Kang M , Park E D , Kim J M , et al. 2006. Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH₃ [J]. Catalysis Today ,111: 236– 241
- Kang M , Park E D , Kim J M , et al. 2007. Manganese oxide catalysts for NO_x redunction with NH₃ at low temperatures [J]. Applied Catalysis A ,327 (2): 261–269
- Kapteijn F , Singoredjo L , Andreini A. 1994. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) ,3 (2/3):173–189
- Kijlstra W S , Brands D S , Smit H I , et al. 1997. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over MnO_x/Al_2O_3 II.

reactivity of adsorbed $\rm NH_3$ and NO complexes [J]. J Catal , 171: 219–230

- Lee J Y , Hong S H , Cho S P , et al. 2006. The study of NO_x catalyst in low temperature using nano-sized supports [J]. Current Applied Physics , 6: 996–1000
- Liu F D , He H , Ding Y , Zhang C B , et al. 2010. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) 96: 408–420
- Liu F D , He H , Ding Y , et al. 2008. Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ in the medium temperature range [J]. Chem Commun , 17: 2043–2045
- Liu F D , He H , Ding Y , et al. 2009. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) ,93: 194–204
- Liu L J , Yu Q , Zhu J , et al. 2010. Effect of MnO_x modification on the activity and adsorption of $CuO/Ce_{0.67}$ $Zr_{0.33}$ O_2 catalyst for NO reduction [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 349: 246–255
- 刘清雅, 刘振宇, 李成岳, 等. 2006. NH₃ 在选择性催化还原 NO 过 程中的吸附与活化[J]. 催化学报, 27(7): 636-646
- Liu Q Y, Liu Z Y, Li C Y, et al. 2006. Adsorption and activation of NH₃ during selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 27(7): 636-646(in Chinese)
- Long R Q , Yang R T , Chang R. 2002. Low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 over Fe-Mn based catalysts[J]. Chem Commun ,5: 452-453
- Long R Q , Yang R T. 1999. Superior Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. J Am Chem Soc , 121:5595-5596
- 娄向东,王晓兵,贾晓华.2006. 锰酸铁及其掺杂镁、银化合物的制 备与表征[J].无机盐工业,37(5):18-20
- Lou X D , Wang X B , Jia X H. 2006. Preparation and characterization of FeMnO₃ and FeMnO₃ doped with Mg or Ag powders [J]. Inorganic Chemicals Industry , 37(5): 18–20(in Chinese)
- Machida M , Uto M , Kurogi D , et al. 2000. MnO_x-CeO₂ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperatures [J]. Chem Mater , 12: 3158–3164
- 明彩兵,叶代启,梁红.等. 2010. 过渡金属-铈复合氧化物对碳烟的 催化燃烧性能和表征[J]. 环境科学学报,30(1): 158-164
- Ming C B, Ye D Q, Liang H, et al. 2010. Catalytic combustion performance of soot over cerium based transition metal composite oxide catalysts [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(1): 158– 164(in Chinese)
- Pavani M , Sreekanth D , Panagiotis G. 2006. Titania supported bimetallic transition metal oxides for low temperature SCR of NO with NH₃ [J]. Ind Eng Chem Res ,45: 6444-6449
- Pena D , Uphade B , Reddy E , et al. 2004. Identification of surface species on titania-supported manganese , chromium , and copper oxide low-temperature SCR catalysts [J]. J Phys Chem B , 108: 9927-9936

- Qi G S , Yang R T. 2003. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania
 [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) ,44(3): 217–225
- Qi G S , Yang R T. 2004. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by coprecipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) , 51: 93– 106
- Ramis G , Larrubia M. 2004. An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂ O₃/Al₂ O₃ catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A , 215(1/2): 161–167
- Ramis G , Li Y , Busca G. 1997. Adsorption , activation and oxidation of ammonia over SCR catalysts [J]. Journal of Catalysis , 157: 523-535
- Singoredjo L , Korver R , Kapteijn F , et al. 1992. Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) ,1(4): 297–316
- Tang X L , Hao J M , Xu W G , *et al.* 2007. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods [J]. Catalysis Communications ,8: 329–333
- Wachs I E , Deo G , Weckhuysen B M , et al. 1996. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over supported vanadium catalysts [J]. Journal of Catalysis , 161: 211–221

- Wallin M , Forser S Q , Thormahlen P , et al. 2004. Screening of TiO₂supported catalysts for selective catalytic reduction with ammonia [J]. Ind Eng Chem Res ,43:7723–7731
- Wu Z B , Jiang B Q , Liu Y , et al. 2007. DRIFT study of manganese/ titania-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Environmental Science & Technology ,41(16): 5812–5817
- Wu Z B , Jiang B Q , Liu Y , et al. 2008. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Applied Catalysis (B: Environmental) ,79(4): 347–355
- Wu Z B , Jin R B , Liu Y , et al. 2008. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. Catalysis Communications ,9: 2217–2220
- Yang R T , Chen J P , Kikkinides E S , et al. 1992. Pillared clays as superior catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Ind Eng Chem Res , 31: 1440–1445
- 张栖,刘有发,钟标城.等. 2010. 贫燃条件 Ag-Rh/CeO₂-ZrO₂-Al₂
 O₃协同催化 C₃H₃选择性催化还原 NO 的原位红外研究[J]. 环境科学学报,30(10): 2022-2029
- Zhang X , Liu Y F , Zhong B C *et al.* 2010. In situ DRIFTS study of Ag-Rh/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO with C₃ H₆ under lean-burn conditions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 30(10) : 2022–2029(in Chinese)