



## Mn基低温脱硝催化剂性能优化研究进展

许芸 邬博宇 庄柯 张乾 徐静馨 张深根 朱法华 张柏林

### Progress of performance optimization for Mn-based SCR catalysts at low temperature

XU Yun, WU Boyu, ZHUANG Ke, ZHANG Qian, XU Jingxin, ZHANG Shengen, ZHU Fahua, ZHANG Bolin

引用本文:

许芸, 邬博宇, 庄柯, 张乾, 徐静馨, 张深根, 朱法华, 张柏林. Mn基低温脱硝催化剂性能优化研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(1): 142–157. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.04.15.004

XU Yun, WU Boyu, ZHUANG Ke, ZHANG Qian, XU Jingxin, ZHANG Shengen, ZHU Fahua, ZHANG Bolin. Progress of performance optimization for Mn-based SCR catalysts at low temperature[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(1): 142–157. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.04.15.004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.04.15.004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### [MnO<sub>x</sub>FeO<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>低温选择性催化还原NO<sub>x</sub>和抗毒性研究](#)

Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and anti-toxicity of MnO<sub>x</sub>FeO<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>  
工程科学学报. 2020, 42(3): 321 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.11.05.002>

#### [改性炼钢污泥催化剂的催化脱硝性能](#)

Study of the catalytic denitrification activity of a modified steelmaking sludge catalyst  
工程科学学报. 2023, 45(3): 499 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.12.16.006>

#### [冶金含铁尘泥制备的MnCe掺杂Fe基催化剂及特性](#)

Preparation and characteristics of MnCe-doped Fe-based catalysts using metallurgical dust and mud containing iron  
工程科学学报. 2024, 46(3): 407 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.04.27.002>

#### [微波辅助炭基催化剂催化热解生物质的研究进展](#)

Research progress on biomass catalytic pyrolysis via microwave effects combined with carbon-based catalysts  
工程科学学报. 2023, 45(9): 1592 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.11.16.002>

#### [甲苯催化氧化研究进展](#)

Current progress on catalytic oxidation of toluene: a review  
工程科学学报. 2024, 46(7): 1286 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.11.17.003>

#### [直接甲醇燃料电池 \(DMFC\) 阳极过渡金属基催化剂的研究进展](#)

Research progress in anode transition metal-based catalysts for direct methanol fuel cell  
工程科学学报. 2022, 44(4): 625 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.30.005>

# Mn 基低温脱硝催化剂性能优化研究进展

许芸<sup>1)</sup>, 邬博宇<sup>2)</sup>, 庄柯<sup>1)</sup>, 张乾<sup>1)</sup>, 徐静馨<sup>1)</sup>, 张深根<sup>2)</sup>, 朱法华<sup>1)</sup>, 张柏林<sup>2)</sup>✉

1) 国家能源集团科学技术研究院有限公司低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室, 南京 210023 2) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: [zhangbolin@ustb.edu.cn](mailto:zhangbolin@ustb.edu.cn)

**摘要** 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是我国首要大气污染物, 主要采用选择性催化还原(SCR)技术进行排放控制. 研发高效、稳定的低温脱硝催化剂可避免高能耗的烟气再热, 具有显著的节能降碳效益. 锰氧化物(MnO<sub>x</sub>)因多变的化学态和丰富的晶格缺陷而表现出优良的氧化还原性能, 并具有极强的表面酸性, 在催化还原 NO<sub>x</sub> 反应中表现出良好的低温活性, 但 N<sub>2</sub> 选择性低、抗 H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> 性能差, 难以实现长期的高效稳定脱硝. 近年来, 改性提升 Mn 基催化剂的研究十分广泛, 加快了 Mn 基催化剂工业应用的步伐. 本文从低温活性、N<sub>2</sub> 选择性和稳定性三个方面, 总结了 Mn 基催化剂的脱硝反应机理、元素掺杂改性、催化剂结构设计等最新研究进展, 指出了当前的研究重点和难点, 可为下一步研究提供参考.

**关键词** 氮氧化物; 选择性催化还原; 锰基催化剂; N<sub>2</sub> 选择性; 稳定性; 元素掺杂

**分类号** X511

## Progress of performance optimization for Mn-based SCR catalysts at low temperature

XU Yun<sup>1)</sup>, WU Boyu<sup>2)</sup>, ZHUANG Ke<sup>1)</sup>, ZHANG Qian<sup>1)</sup>, XU Jingxin<sup>1)</sup>, ZHANG Shengen<sup>2)</sup>, ZHU Fahua<sup>1)</sup>, ZHANG Bolin<sup>2)</sup>✉

1) State Key Laboratory of Low-carbon Smart Coal-fired Power Generation and Ultra-clean Emission, China Energy Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210023, China

2) Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail: [zhangbolin@ustb.edu.cn](mailto:zhangbolin@ustb.edu.cn)

**ABSTRACT** The emission of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), the primary air pollutant in China, reached 8.96 million tons in 2022, considerably higher than the emissions of volatile organic compounds, particulate matter, and sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>). NO<sub>x</sub> emission control is the focus and challenge with respect to air pollution management in China. Selective catalytic reduction (SCR) is widely employed to control the emission of NO<sub>x</sub> in industrial flue gas because of its high efficiency and stability, and it can be used to realize ultralow NO<sub>x</sub> emission. A catalyst is a vital factor of the SCR technology. Commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts have satisfactory tolerance to poisoning factors such as SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and the operating temperature is generally in the high-temperature range of 300–420 °C. Although the catalysts can be more effectively adapted to the medium-temperature range of 200–300 °C by increasing the loading amount of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, their low-temperature activity is poor at temperatures less than 200 °C. The development of efficient and stable catalysts for SCR at low temperatures can prevent the high energy consumption associated with flue gas reheating, resulting in considerable energy saving and carbon reduction benefits. Manganese oxides (MnO<sub>x</sub>) exhibit remarkable redox properties due to variable chemical states and abundant lattice defects, and they have considerably strong surface acidity, showing satisfactory low-temperature activity in the reaction of catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. However, Mn-based catalysts suffer poor resistance to H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>, making it difficult to achieve efficient and stable denitrification (i.e., deNO<sub>x</sub>) over an extended period of time. They have poor N<sub>2</sub> selectivity and are prone to catalytic conversion

收稿日期: 2024–04–15

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(52204414); 低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放课题(D2023FK085); 国家节能低碳材料生产应用示范平台项目(TC220H06N); 佛山市人民政府科技创新专项资金项目(BK22BE001)

of  $\text{NO}_x$  into the greenhouse gas  $\text{N}_2\text{O}$ . Modification and enhancement of Mn-based catalysts have been extensively researched in recent years, which has expedited the pace of their industrial application. This study summarizes the latest research progress on reaction mechanism, elemental doping, and structure design of Mn-based catalysts in the aspects of low-temperature activity,  $\text{N}_2$  selectivity, and stability. Elemental doping modification is the primary method for optimizing the  $\text{N}_2$  selectivity and  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$  tolerance of these catalysts. In terms of comprehensive low-temperature activity,  $\text{N}_2$  selectivity, and stability, the doping components should have satisfactory oxygen storage–release ability to provide abundant oxygen vacancies and high stability to disperse  $\text{MnO}_x$  and increase the tolerance to  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$ ; appropriate structural design can block the poisoning of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$ ; in particular, surface hydrophobic modification can weaken the promotion effect of  $\text{H}_2\text{O}$  on poisoning of  $\text{SO}_2$ . In conclusion, this study indicates the ongoing research focuses and difficulties, which can provide references for future research.

**KEY WORDS** nitrogen oxides; selective catalytic reduction; Mn-based catalysts;  $\text{N}_2$  selectivity; stability; element doping

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是我国首要大气污染物,2022年全国排放量仍高达895.7万吨,远高于挥发性有机物、颗粒物和二氧化硫( $\text{SO}_2$ )排放量的566.1、493.4和243.5万吨,是我国大气污染物减排的重点和难点<sup>[1-2]</sup>.选择性催化还原(SCR)技术因其高效、稳定而被广泛应用于工业烟气脱硝,可实现 $\text{NO}_x$ 的超低排放,技术核心是脱硝催化剂.现有商用 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂对 $\text{SO}_2$ 、颗粒物、 $\text{H}_2\text{O}$ 等毒化因子具有良好的耐受性,工作温度一般为300~420℃的高温区间,通过增加 $\text{V}_2\text{O}_5$ 负载量可使催化剂较好地适应200~300℃的中温区间,但其在200℃以下的低温脱硝活性差<sup>[3]</sup>.研发适应于低温条件下的新型脱硝催化剂可避免高能耗的烟气再热,具有显著的节能降碳效益.

锰氧化物( $\text{MnO}_x$ )因多变的化学态和丰富的晶格缺陷而表现出优良的氧化还原性能,并具有极强的表面酸性,在催化还原 $\text{NO}_x$ 反应中表现出良好的低温活性,是新型低温脱硝催化剂的主要研究对象<sup>[4-5]</sup>.与 $\text{V}_2\text{O}_5$ 不同, $\text{MnO}_x$ 易与 $\text{SO}_2$ 等结合形成硫酸盐而致催化剂不可逆失活<sup>[6]</sup>.改性以提高对 $\text{SO}_2$ 等毒化因子的耐受性是当前Mn基催化剂研发的关键难点之一,但随着 $\text{SO}_2$ 、颗粒物超低排放的逐步实现,为Mn基催化剂的长效服役提供了更好的条件,使节能降碳的低温SCR技术更具应用前景.此外,Mn基催化剂的 $\text{N}_2$ 选择性差,易将 $\text{NO}_x$ 催化转化为温室气体 $\text{N}_2\text{O}$ ,且其高活性温度区间窄,150℃以下的高选择性脱硝性能仍有待进一步提升<sup>[7-8]</sup>.

新型Mn基低温脱硝催化剂的研究一直是低温烟气脱硝领域关注的热点. Wei等<sup>[9]</sup>总结了Mn基脱硝催化剂的化学失活机制,综述了提高Mn基催化剂抗 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ 和碱/重金属离子的研究进展. Xu等<sup>[10]</sup>总结了元素掺杂、载体选择、制备方法等改进Mn基催化剂抗 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_2$ 性能的研究进展.

熊尚超等<sup>[11]</sup>综述了对Mn基脱硝催化剂具有毒害作用的 $\text{SO}_2$ 、碱/重金属的致失活机制及耐毒对策.目前,针对Mn基催化剂活性、选择性和稳定性研究缺乏较为全面的总结.本文针对催化剂的低温活性、 $\text{N}_2$ 选择性和稳定性三个基本特性,总结了Mn基催化剂的脱硝反应机理、元素掺杂改性、催化剂结构设计等的最新研究进展,指出了Mn基脱硝催化剂当前研究的重点和难点,可为下一步研究提供参考.

## 1 Mn基脱硝催化剂的低温活性

### 1.1 催化剂活性评价方法

催化活性是评价催化剂性能优劣的首要指标,决定了催化过程反应物的转化效率.实验室研究常以NO转化率 $\eta$ ( $\eta = ([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}})/[\text{NO}]_{\text{in}}$ ,  $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 分别为入口和出口的NO体积分数)来评价脱硝催化剂的活性.其评价平台一般如图1所示<sup>[12]</sup>,采用烟气模拟装置配制NO、 $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2$ 模拟工业烟气,通入 $\text{NH}_3$ 后经过脱硝催化剂即可进行SCR反应,最终通过烟气分析仪检测反应前后NO的浓度即可评价NO转化率.NO转化率虽不能表征催化剂的本征特性,但能较好地反应在特定条件下催化转化NO的程度.

### 1.2 单一Mn基催化剂

Mn基低温脱硝催化剂的研究已有数十年的历史,其优异的低温脱硝活性获得了研究人员的认可,是当前低温脱硝催化剂的主要研究对象<sup>[13]</sup>. Kapteijn等<sup>[14]</sup>在1994年即研究发现单一 $\text{MnO}_x$ 的脱硝活性与Mn的化学态密切相关,相同比表面积下 $\text{MnO}_x$ 的活性排序为 $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_5\text{O}_8 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}$ ,即 $\text{MnO}_x$ 的脱硝活性随着Mn价态的增高而提升.该工作为 $\text{MnO}_x$ 催化剂的研究提供了参考,后续研究更注重制备以 $\text{Mn}^{4+}$ 为主的高价态、多价态 $\text{MnO}_x$ 催化剂. Chen等<sup>[15]</sup>研究了沉淀

剂对  $\text{MnO}_x$  催化剂结构和活性的影响, 结果表明采用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉淀分别获得微球形  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和不规则纳米颗粒  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  为主的物相, 以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  物相为主的催化剂具有更佳的氧化还原性能和表面酸性, 因而获得了更优的脱硝活性, 在  $175\text{ }^\circ\text{C}$  可达到  $85\%$  的  $\text{NO}$  转化率. 该研究还表明,  $\text{Mn}$  基催化剂中高价态  $\text{Mn}$  有利于形成较优的氧化还原循环.

Gu 等<sup>[16]</sup> 分别以  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  作为前驱体经浸渍法制备  $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂, 发现两种前驱体制备的催化剂中  $\text{Mn}$  的主要物相分别是  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$ , 而  $\text{MnO}_2$  催化剂的中间反应构型  $\text{NH}_2\text{OH}$  和  $\text{NHNO}$  的分解活化能更低, 因此以  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  作为前驱体制备的催化剂活性更高, 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  可达到  $97\%$  的  $\text{NO}$  转化率. 与此结论不同的是, Wang 等<sup>[17]</sup> 通过  $\text{MgAlO}_x$  浸渍负载了高分散  $\text{MnO}_x$  催化剂, 对比分析了  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{MnSO}_4$  作为前驱体的效果, 发现采用  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  浸渍后于  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧获得的  $\text{MnO}_x/\text{MgAlO}_x$  催化剂具有最高的  $\text{Mn}^{4+}$  浓度, 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  可达到  $98\%$  的  $\text{NO}$  转化率. Dong 等<sup>[18]</sup> 将  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  共同球磨制备了  $\text{MnO}_2$  催化剂(图 2), 催化剂具有高的比表

面积、丰富的氧空位和酸性位点, 在  $75\text{ }^\circ\text{C}$  和  $100\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{NO}$  转化率分别达到了  $94\%$  和  $100\%$ . 以上研究均表明, 高价态的  $\text{MnO}_x$  在  $\text{SCR}$  反应中表现出更高的脱硝活性.

高价态  $\text{MnO}_2$  的晶型对脱硝反应同样具有较大影响. Liang 等<sup>[19]</sup> 利用密度泛函理论(DFT)分析了  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  的理化性质, 表明  $\text{MnO}_2$  的高催化活性主要源于其二配位 O 与  $\text{NH}_3$  中 H 的强结合能力, 而  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  对  $\text{NH}_3$  的吸附能力最强, 对  $\text{NO}$  的捕获能力也相对较高; 当  $\text{Mn}$  与  $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  配位时,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  表面形成  $\text{Mn}-\text{O}-\text{W}$  或  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mo}$  键, 可改变电子分布特征而提高对  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}$  吸附, 并减小脱氢阻碍. Du 等<sup>[20]</sup> 采用浸渍法制备了  $\text{FeO}_x/\beta$ - $\text{MnO}_2$  催化剂, 使  $\text{Fe}-\text{Mn}$  协同作用以提高催化剂的氧化还原性能和表面酸性, 结果发现负载  $\text{FeO}_x$  后  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{NO}$  转化率由  $57\%$  提升至了接近  $100\%$ . Song 等<sup>[21]</sup> 将  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  共同球磨制备了  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , 添加  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  制备了  $\text{Ce}-\text{Ti}$  双原子高分散负载于  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的催化剂, 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  获得了接近  $100\%$  的  $\text{NO}$  转化率, 分析表明  $\text{Ce}-\text{Ti}$  双原子增强了  $\text{Mn}$  对  $\text{NH}_3$  的吸

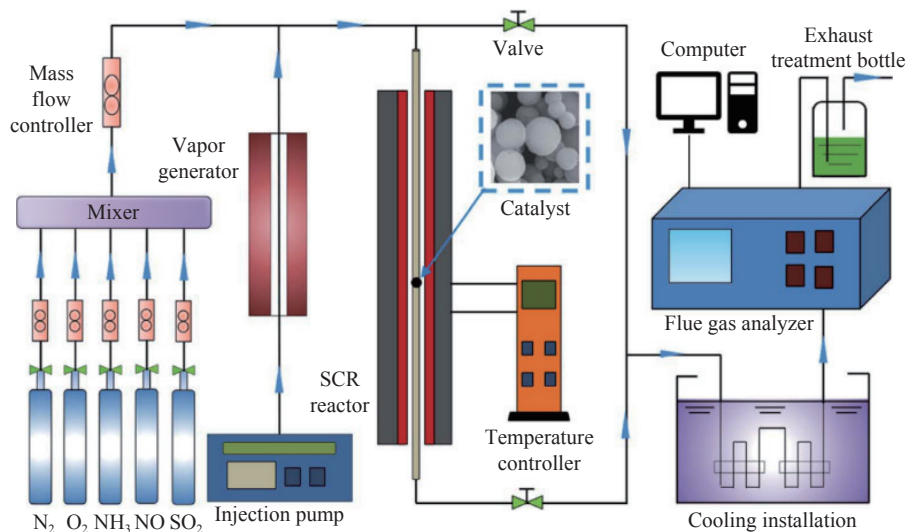


图 1 催化剂活性评价装置<sup>[12]</sup>

Fig.1 Catalytic activity evaluation device<sup>[12]</sup>

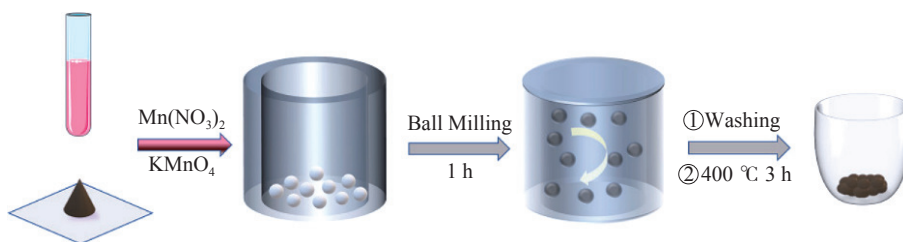


图 2  $\text{MnO}_2$  催化剂的合成步骤<sup>[18]</sup>

Fig.2 Synthesis procedures for the preparation of the  $\text{MnO}_2$  catalyst<sup>[18]</sup>



附能力,从而提升了催化剂的活性. Zhou 等<sup>[22]</sup>以合成  $\alpha$ -FeOOH 浸渍负载 ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), 焙烧获得  $\text{MnO}_x/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化剂, 在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以  $72000\text{ h}^{-1}$  的体积空速 (Gas hourly space velocity, GHSV) 达到了 90% 以上的 NO 转化率.

### 1.3 元素掺杂的 Mn 基催化剂

SCR 反应依赖于脱硝催化剂的表面酸性和氧化还原性.  $\text{MnO}_x$  同时具有优良的表面酸性和氧化还原性能, 而通过元素掺杂可通过协同效应进一步优化, 即复合基催化剂中一组分提供更优的表面酸性, 而另一组分提供更佳的氧化还原性, 从而获得比单一组分催化剂更优的脱硝活性. 稀土元素的表面酸性不佳, 但具有优异的储释氧能力, 采用 Ce、Sm、La 等稀土元素掺杂可极大地丰富 Mn 基催化剂的氧空位, 从而提高其脱硝活性<sup>[3, 23]</sup>. Lin 等<sup>[24]</sup>采用溶胶-凝胶法制备的  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  达到了 96% 的 NO 转化率, 远高于  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂, 分析表明 Ce 的掺杂极大地丰富了 Mn 基催化剂的氧空位, 降低了催化反应的活化能 (图 3). Li 等<sup>[25]</sup>研究发现 Mn 掺杂可显著提升  $\text{CeO}_2$  表面氧空位储量, 并形成超氧化物和过氧化物物种, 能有效地将 NO 氧化为  $\text{NO}_2$ , 从而基于“快速 SCR”反应实现高效脱硝. Serrano-Lotina 等<sup>[26]</sup>采用浸渍法制备了 Mn-Ce、Mn-Co 和 Mn-Fe 双金属氧化物催化剂, 发现添加 Ce 的 Mn-Ce 催化剂活性最佳, 在  $170\text{ }^\circ\text{C}$  达到了 88% 的 NO 转化率, 其次是添加 Co 和 Fe. Zhang 等<sup>[27]</sup>采用 NaOH 改性粉煤灰浸渍负载 Mn-Ce 催化剂, 在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  可

获得约 85% 的 NO 转化率.

Kong 等<sup>[28]</sup>采用 HCl 溶液处理含钛高炉渣后作为载体, 经浸渍负载制备  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ /含钛高炉渣催化剂, 可实现高炉渣的利用并降低脱硝成本, 但催化剂在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  才获得高于 80% 的 NO 转化率, 明显低于采用钛白粉制备的催化剂. 此外, 该作者采用未经 HCl 处理的高炉渣负载的 Mn-Ce 催化剂在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  仅获得了 52% 的 NO 转化率<sup>[29]</sup>. Li 等<sup>[30]</sup>发现在摩尔比 Mn/Ce=1/3 的 Mn-Ce 催化剂中添加摩尔分数为 3% 的 Co, 可较好的提高催化剂表面氧、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  含量, 在  $87\text{ }^\circ\text{C}$  以上实现了超过 80% 的 NO 转化率. Zhao 等<sup>[31]</sup>采用 Sm 改性 Mn-Ce 催化剂并负载于蜂窝状堇青石, 当摩尔比 Sm/Mn=0.1 时, 催化剂在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  即可获得 80% 的 NO 转化率. Nie 等<sup>[32]</sup>发现采用 Ce、Cu 共掺杂可提高  $\text{MnO}_x$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的分散度, 制备的 Mn-Ce-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂在  $125\text{ }^\circ\text{C}$  获得了约 90% 的 NO 转化率. Wang 等<sup>[33]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 Mn-Ce- $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  催化剂, 在  $130\text{ }^\circ\text{C}$  获得了 100% 的 NO 转化率.

除了稀土元素, 其他过渡金属元素、非金属元素的掺杂均能通过增加  $\text{MnO}_x$  的晶格缺陷等方式丰富氧空位, 提高催化剂的氧化还原性能. Zhao 等<sup>[34]</sup>采用溶剂热法制备了  $\text{Mn}_4\text{FeO}_x$ 、 $\text{MnFeO}_x$  和  $\text{MnFe}_4\text{O}_x$  催化剂, 发现  $\text{MnFeO}_x$  催化剂中 Mn、Fe 元素高度分散, 具有较强的表面还原性能和丰富的氧空位, 其 NO 转化率在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  可达到 80%. Chen 等<sup>[35]</sup>研究了沉淀剂对共沉淀法制备的  $\text{MnFeO}_x$  催化剂理

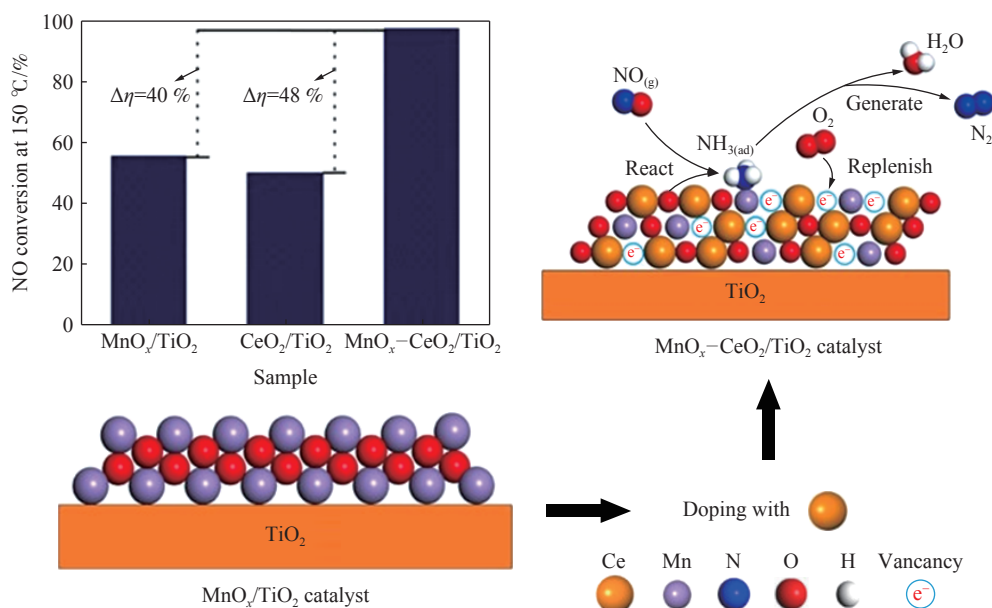


图 3 Ce 掺杂丰富  $\text{MnO}_x$  氧空位及  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  和  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$  活性对比<sup>[24]</sup>

Fig.3 Enriching the oxygen vacancies of  $\text{MnO}_x$  via doping with Ce and the activity comparison of  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , and  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ <sup>[24]</sup>

化性质的影响,发现沉淀剂的阴离子可决定催化剂的物相,而阳离子可影响催化剂的形貌,以 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{OH}^-$ 沉淀可分别获得 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_5\text{O}_8$ 相,且以 $\text{CO}_3^{2-}$ 沉淀获得的 $\text{MnFeO}_x$ 催化剂在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 即可获得超过90%的NO转化率.Zhou等<sup>[36]</sup>采用分级氧化法制备的Mn-Fe催化剂在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 获得了91.3%的NO转化率和100%的 $\text{N}_2$ 选择性.Kim等<sup>[37]</sup>采用浸渍法制备了Mn-V-Sb复合基催化剂,当摩尔比 $\text{Mn/V}=0.5$ 时,催化剂形成了丰富的氧空位和表面活性氧,通过提高NO至 $\text{NO}_2$ 的氧化能力,优化了催化剂的低温脱硝活性.Xu等<sup>[38]</sup>在溶胶-凝胶法制备Mn-Fe催化剂的过程添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,拓宽了Mn-Fe催化剂在高温段的高活性区间,但其低温活性不佳,合成的 $5\text{Fe}-3\text{Mn}-\text{S}/\text{TiO}_2\text{-SG}$ 催化剂在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 仅有67%的NO转化率.

NO催化还原通常遵循Langmuir-Hinshelwood(L-H)和Eley-Rideal(E-R)机制,其反应路径均涉及NO或 $\text{NH}_3$ 先被氧化后还原的过程.Ren等<sup>[39]</sup>基于 $\text{NO}_x$ 还原之前需被选择性催化氧化(SCO),采用广泛应用于SCO反应的 $\text{RuO}_x$ 掺杂改性Mn-Ce催化剂,发现掺杂 $\text{RuO}_x$ 的催化剂在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 达到了100%的NO转化率和87%的 $\text{N}_2$ 选择性,分析表明Ru掺杂增强了Ce、Mn、Ti之间的相互作用,并能促进中间产物由稳定的双齿硝酸基向活跃的单齿硝酸基转变,从而基于Mars-van Krevelen、Langmuir-Hinshelwood和Eley-Rideal反应路径提升催化活性.

## 2 Mn基脱硝催化剂的 $\text{N}_2$ 选择性

### 2.1 $\text{N}_2\text{O}$ 生成机理

选择性是催化剂的重要指标之一.国家标准GB/T 38219—2019规定脱硝催化剂的 $\text{N}_2$ 选择性计算方法为 $S = 1 - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}} / ([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}})$ (其中 $[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}$ 为反应器出口 $\text{N}_2\text{O}$ 体积分数, $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ 和 $[\text{NO}_x]_{\text{out}}$ 为反应器入口和出口 $\text{NO}_x$ 体积分数, $[\text{NH}_3]_{\text{in}}$ 和 $[\text{NH}_3]_{\text{out}}$ 分别为反应器入

口和出口 $\text{NH}_3$ 体积分数). $\text{MnO}_x$ 脱硝催化剂在催化脱硝过程易形成温室气体 $\text{N}_2\text{O}$ ,造成催化剂的 $\text{N}_2$ 选择性差.Zeng等<sup>[40]</sup>研究了 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 催化剂上 $\text{N}_2\text{O}$ 的形成机制,发现 $\text{MnO}_x$ 和 $\text{TiO}_2$ 分别作为脱硝反应的主要氧化还原位点和酸性位点,当摩尔比 $\text{Mn/Ti}$ 增加时,氧化还原位点增多而酸性位点减少,使 $\text{NH}_3$ 过度氧化( $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ )和NO非选择性还原( $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ )而形成 $\text{N}_2\text{O}$ (图4).该研究指出改善 $\text{MnO}_x$ 的分散性和提高催化剂表面酸性,是优化Mn基催化剂 $\text{N}_2$ 选择性的可行策略.

高价态 $\text{MnO}_x$ 具有较强的氧化还原性能,使其获得了优良的脱硝活性,但过度的氧化能力导致 $\text{NH}_3$ 直接氧化或NO非选择性还原形成 $\text{N}_2\text{O}$ . $\text{N}_2\text{O}$ 的形成与反应温度有显著关联,随着反应温度的升高,在同一催化剂上 $\text{N}_2\text{O}$ 的生成量可显著增加.Liu等<sup>[41]</sup>采用溶胶浸渍法制备了 $\text{TiO}_x$ 纳米棒负载的Mn基催化剂,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 获得了100%的NO转化率,但 $\text{N}_2$ 选择性仅有55%.Kim等<sup>[42]</sup>发现 $\text{MnO}_x$ 负载于二维片状 $\text{TiO}_2$ 的活性要优于负载于其他锐钛矿 $\text{TiO}_2$ ,当Mn负载质量分数达到12%时,催化剂在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的NO转化率可达到96%,而 $\text{N}_2$ 选择性接近100%.Zhang等<sup>[43]</sup>将 $\text{KMnO}_4$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 原位沉积于蒙脱石,形成了高比表面积、海绵状孔结构的 $\text{MnO}_x$ 催化剂,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 同样获得了接近100%的NO转化率和100%的 $\text{N}_2$ 选择性.Li等<sup>[44]</sup>采用 $\text{KMnO}_4$ 和 $\text{MnSO}_4$ 沉淀制备的 $\text{MnO}_x$ 催化剂在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 即可获得100%的NO转化率,而在沉淀过程采用乳酸菌进行生物矿化可使生物质与Mn之间形成 $\text{Mn-O-C}$ 和 $\text{Mn-O-N}$ 结构,并提供更多的氧空位和更高的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}$ 比,从而调控Mn基催化剂的表面氧化性能以改善 $\text{N}_2$ 选择性.由此可见,Mn基催化剂在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,其 $\text{N}_2$ 选择性相对较高,而随着温度达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{N}_2\text{O}$ 的生成量显著增加.

Yang等<sup>[45]</sup>揭示了Mn基催化剂上的脱硝反

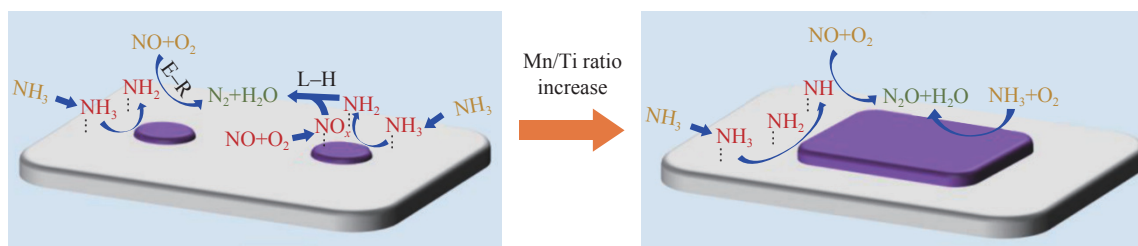


图4 MnTi催化剂上可能的脱硝反应路径<sup>[40]</sup>

Fig.4 Possible SCR reaction route on MnTi catalyst (purple:  $\text{MnO}_x$  species; gray:  $\text{TiO}_2$ )<sup>[40]</sup>

应机理及 N<sub>2</sub>O 生成机制, NO<sub>x</sub> 还原主要通过 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 和 Eley-Rideal(E-R) 两种路径机制进行(图 5), 当吸附于活性位点的 -NO<sub>2</sub> 被氧化为 -NO<sub>3</sub> 时, 即可通过 L-H 路径与吸附态 NH<sub>3</sub> 反应形成 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 进而分解形成 N<sub>2</sub>O(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>→N<sub>2</sub>O+2H<sub>2</sub>O); 当吸附于活性位点的 -NH<sub>2</sub> 被氧化为 -NH 时, 即可通过 E-R 路径与自由态 NO 反应形成 N<sub>2</sub>O. 研究表明 NO<sub>x</sub> 在 Mn 基催化剂上的还原路径受反应温度的影响显著, 在反应温度低于 150 °C 时主要遵循 L-H 反应路径, 而在较高温度下主要遵循 E-R 反应路径<sup>[46-47]</sup>.

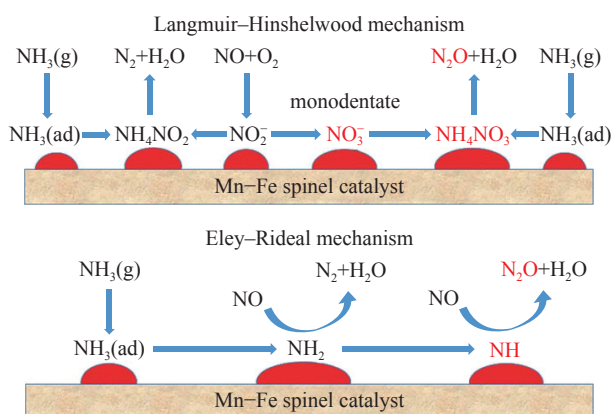


图 5 Mn-Fe 尖晶石催化剂上 L-H 和 E-R 机制路径示意图<sup>[45]</sup>

Fig.5 SCR reaction through the Langmuir-Hinshelwood (L-H) and Eley-Rideal (E-R) mechanisms over Mn-Fe spinel catalyst<sup>[45]</sup>

## 2.2 元素掺杂调控 N<sub>2</sub> 选择性

通过元素掺杂调控 MnO<sub>x</sub> 催化剂的氧化还原性能, 优化表面酸性, 是提升 N<sub>2</sub> 选择性的重要途径.

Zhang 等<sup>[6, 48]</sup> 发现采用 Zr-Ti 共同掺杂 Mn 基催化剂可使 MnO<sub>x</sub> 更为分散, 降低其催化氧化能力, 从而抑制 N<sub>2</sub>O 的形成, 而 Zr、Ti 分别单独掺杂制备的 Mn-Zr 和 Mn-Ti 催化剂 N<sub>2</sub> 选择性不佳. Zhang 等<sup>[12]</sup> 采用共沉淀法制备的 Mn<sub>6</sub>Zr 催化剂在 125 °C 获得了 96% 的 NO 转化率, 但其 N<sub>2</sub> 选择性仅为 85% 左右, 并随着反应温度的升高显著下降. Che 等<sup>[49]</sup> 采用无定形 ZrTiO<sub>x</sub> 负载并锚定高度分散的 MnO<sub>x</sub>, 通过 Ti<sup>4+</sup> 和 Zr<sup>4+</sup> 连接的 O 共同桥接 Mn<sup>3+</sup> (图 6), 调节 MnO<sub>x</sub> 的氧化性能, 实现了对 Mn 基催化剂 N<sub>2</sub> 选择性的调控, 催化剂在 120 °C 获得了 90% 以上的 NO 转化率和 95% 以上的 N<sub>2</sub> 选择性.

稀土元素掺杂同样广泛应用于优化 MnO<sub>x</sub> 的氧化还原性能, 以提升 N<sub>2</sub> 选择性. Gevers 等<sup>[50]</sup> 研究发现 Ce 的添加可提高 Mn-Ti 基催化剂的比表面积和 Mn 的分散性, 使催化剂中 Mn 组分由结晶态转变为无定型的分散态, 削弱 Mn 基催化剂的氧化能力(图 7), 阻碍了反应中间产物被进一步氧化形成 N<sub>2</sub>O, 从而提高了 N<sub>2</sub> 选择性. Liu 等<sup>[51]</sup> 则制备了以 CeO<sub>2</sub> 为外壳的核壳结构 CeO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub> 催化剂, 在 100 °C 获得了 95% 的 NO 转化率和 100% 的 N<sub>2</sub> 选择性. Zhao 等<sup>[52]</sup> 采用 FeVO<sub>4</sub> 纳米棒负载 Mn-Ce 制备了 Mn<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>/FeVO<sub>4</sub> 催化剂, 在 90 °C 即可获得 90% 的 NO 转化率和 100% 的 N<sub>2</sub> 选择性. Liu 等<sup>[53]</sup> 采用原位沉积法制备了 Mn-La<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 在 105 °C 即达到了 80% 的 NO 转化率, 且在 150 °C 以下具有优异的 N<sub>2</sub> 选择性. He 等<sup>[54]</sup> 构筑

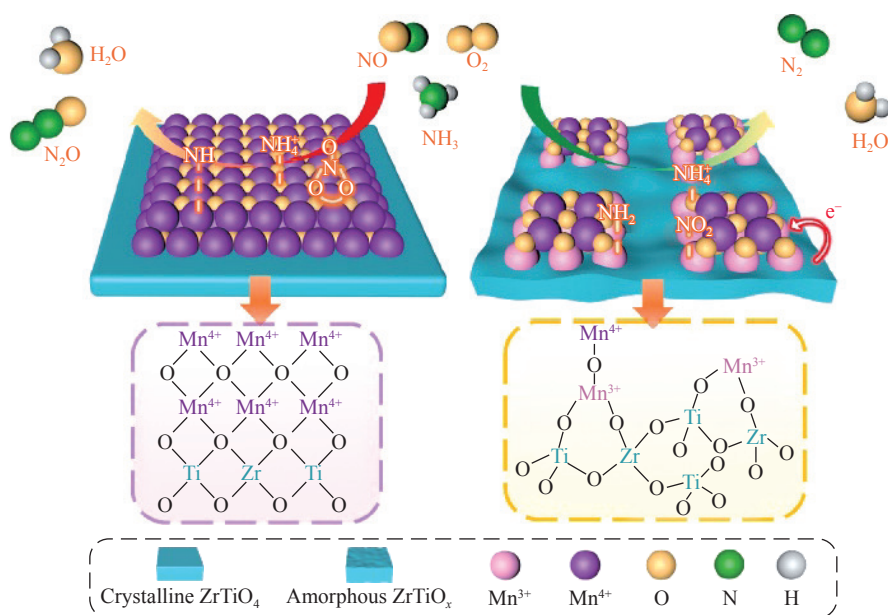


图 6 通过构建无定形载体在高 N<sub>2</sub> 选择性催化剂上的反应机理<sup>[49]</sup>

Fig.6 Reaction mechanism over highly N<sub>2</sub> selective catalyst via the construction of amorphous support<sup>[49]</sup>



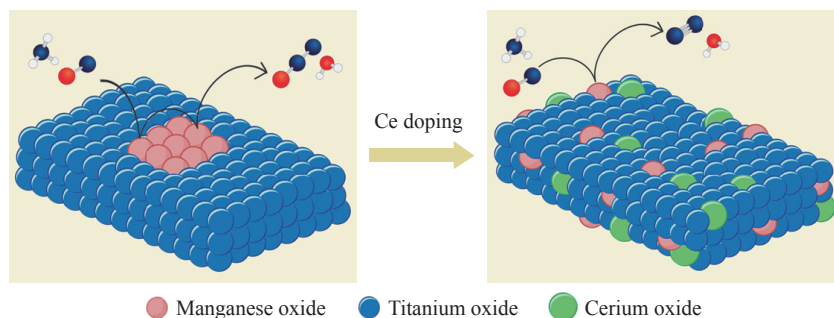


图 7 Ce 掺杂分散 MnO<sub>x</sub> 以提高 N<sub>2</sub> 选择性示意图<sup>[50]</sup>

Fig.7 Ce-doped dispersed MnO<sub>x</sub> to increase N<sub>2</sub> selectivity<sup>[50]</sup>

了由 TiO<sub>2</sub>-{001}晶面负载的 Sm-MnO<sub>x</sub> 催化剂, 在 140 °C 获得了 80% 的 NO 转化率和 85% 的 N<sub>2</sub> 选择性, 其催化脱硝反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理. Xu 等<sup>[55]</sup> 采用浸渍法制备的 Dy 掺杂 Dy<sub>0.15</sub>Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 100 °C 可获得 98% 的 NO 转化率和接近 100% 的 N<sub>2</sub> 选择性. Niu 等<sup>[56]</sup> 发现 Tm 可提高催化剂表面 Mn<sup>4+</sup> 和活性氧浓度等, 采用浸渍法制备的 Tm 改性 Tm<sub>0.1</sub>Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 120 °C 获得了 97% 的 NO 转化率和 100% 的 N<sub>2</sub> 选择性, 其反应主要通过 Eley-Rideal 机制的反应路径.

在 MnO<sub>x</sub> 中掺杂加入非金属元素同样可以分散 Mn 位点, 起到调控 MnO<sub>x</sub> 氧化还原性能的目的. Wu 等<sup>[57]</sup> 发现在 MnO<sub>x</sub> 催化剂中加入 SiO<sub>2</sub> 使 NO 转化率有所下降而 N<sub>2</sub> 选择性提升, 在 150 °C 的 NO 转化率由 99% 下降至 95%, N<sub>2</sub> 选择性由 65% 提高至 85%, 同时基于 DFT 计算揭示了该催化剂催化还原 NO 的反应路径如图 8 所示.

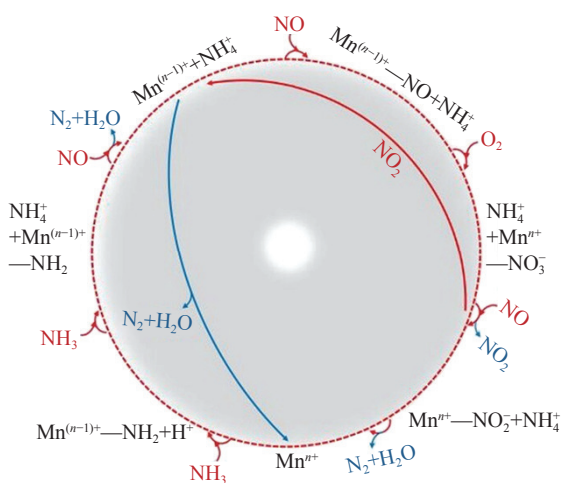


图 8 NH<sub>3</sub> 激活和 NO 激活的 NH<sub>3</sub>-SCR 催化循环示意图<sup>[57]</sup>

Fig.8 NH<sub>3</sub>-activated and NO-activated NH<sub>3</sub>-SCR data of the NO<sub>x</sub> catalytic cycle<sup>[57]</sup>

总体而言, MnO<sub>x</sub> 的较强氧化还原性能影响了 NO<sub>x</sub> 的还原路径, 使 NO<sub>x</sub> 转化为 N<sub>2</sub>O 致 N<sub>2</sub> 选择性

低, 影响了 Mn 基催化剂的应用效果. MnO<sub>x</sub> 产生较强氧化还原性能的重要原因之一是高价态 Mn 位点的聚集, 通过元素掺杂使 MnO<sub>x</sub> 更加分散可削弱其氧化还原性能, 从而实现对 N<sub>2</sub> 选择性的优化. 需要注意, 削弱 MnO<sub>x</sub> 的氧化还原性能也意味着脱硝活性的下降. 实际上, Mn 基催化剂的 NO 转化率在中低温范围内随着温度的升高而提升, 而 N<sub>2</sub> 选择性则随着 NO 转化率的提升而下降, 催化剂在应用过程受 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 影响同样会使 N<sub>2</sub> 选择性上升. Zhang 等<sup>[58]</sup> 研究认为烟气中 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 同样能抑制 NO 和 NH<sub>3</sub> 的过度氧化, 阻碍催化过程 N<sub>2</sub>O 的形成, 从而使 N<sub>2</sub> 选择性提高. 由此可见, 元素掺杂等手段改进 Mn 基催化剂的 N<sub>2</sub> 选择性需调控活性和选择性之间的平衡, 最佳方法是在调控催化还原反应路径的前提下, 不影响脱硝活性.

### 3 Mn 基催化剂的稳定性

催化剂的稳定性决定其能否长效服役. Mn 基脱硝催化剂在 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 作用下易失活, 是限制其工业应用的关键. 如 Li 等<sup>[59]</sup> 采用溶剂热法制备的 Fe 掺杂 MnO<sub>x</sub> 催化剂在 100 °C 获得了 90% 的 NO 转化率, 在 150 °C 经体积分数为 1×10<sup>-4</sup> 的 SO<sub>2</sub> 处理 6 h 后转化率显著下降至低于 10%, 于 400 °C 热处理再生后 100 °C 的 NO 转化率也仅恢复到 18%. 这表明 Mn 活性组分在 SO<sub>2</sub> 作用下易导致不可逆的失活. Fan 等<sup>[60]</sup> 研究了 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂在 100 ~ 250 °C 温度区间的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能, 结果表明在 150 °C 时 SO<sub>2</sub> 最易与 Mn 结合形成盐而致不可逆失活. Song 等<sup>[61]</sup> 采用电纺丝法制备了 MnFeNb<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> (摩尔比 Nb/Mn=0.2、Nd/Mn=0.1) 纳米丝状催化剂, 在 120 °C 以空速 36000 h<sup>-1</sup> 反应达到了约 95% 的 NO 转化率, 但在通入体积分数为 1×10<sup>-4</sup> 的 SO<sub>2</sub> 后 NO 转化率下降至了 54%. Xu 等<sup>[62]</sup> 采用柠檬酸发泡法制备的摩尔比 Mn/Fe=0.2 的 MnFeO<sub>x</sub>



催化剂,在 50 °C 即可获得 80% 的 NO 转化率,且在体积分数 5% 的 H<sub>2</sub>O 与体积分数为 5×10<sup>-5</sup> 的 SO<sub>2</sub> 条件下短暂反应仍能保持良好的活性,但未分析在 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 条件下催化剂的持续稳定性. 强化 Mn 基催化剂对 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 的耐受性已成为当前的研究重点,一般可通过元素掺杂、结构设计等手段.

### 3.1 元素掺杂提升稳定性

Ce 的掺杂是提高 Mn 基催化剂对 SO<sub>2</sub> 耐受性的常用方法. 研究人员认为 Ce 比 Mn 更容易与 SO<sub>2</sub> 结合,从而可作为牺牲位点将 SO<sub>2</sub> 对 Mn 的毒化转移至 Ce,但基于该原理在理论上并不能保证 Mn 基催化剂的长期稳定,即当 Ce 组分沉积硫酸盐饱和后, Mn 组分将被 SO<sub>2</sub> 毒化,从而难以确保 Mn 基催化剂的长期稳定运行<sup>[63]</sup>. 如 Ruiz-Martínez 等<sup>[64]</sup> 研究发现添加 Ce 将导致 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 150 °C 的催化活性下降,可在一定程度上提高 Mn 基催化剂对 SO<sub>2</sub> 的耐受性,但在长期使用中 SO<sub>2</sub> 仍会导致 Mn、Ce 硫酸盐的形成,使其产生不可逆的失活.

Wang 等<sup>[65]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,在 200 °C 获得了良好的 SO<sub>2</sub> 耐受性,分析发现 SO<sub>2</sub> 条件的硫酸盐优先在 Ce 组分上形成,从而保护了 Mn 组分. Qin 等<sup>[66]</sup> 采用水热法合成了花朵形状 TiO<sub>2</sub>,并通过浸渍法制备了 MnCe/TiO<sub>2</sub> 催化剂,在 150 °C 获得了 95% 的 NO 转化率和 98% 的 N<sub>2</sub> 选择性,于 200 °C 在体积分数 5% 的 H<sub>2</sub>O 和体积分数为 1×10<sup>-4</sup> 的 SO<sub>2</sub> 条件下反应 11 h 后 NO 转化率由 100% 下降至 89%. Han 等<sup>[67]</sup> 采用 KMnO<sub>4</sub> 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 共沉淀负载于氧化石墨烯,经 120 °C 水热反应、110 °C 干燥后获得摩尔比 Mn/Ce=3 的催化剂,测试表明该催化剂在 80 °C 即表现出接近 100% 的 NO 转化率,在 160 °C 以体积空速 14400 h<sup>-1</sup>、体积分数为 1×10<sup>-4</sup> 的 SO<sub>2</sub> 和体积分数为 5% 的 H<sub>2</sub>O 条件下测试 6 h 后,NO 转化率由 100% 下降至 84%. Qing 等<sup>[68]</sup> 在 MnCe/Ti 催化剂中掺杂 SiO<sub>2</sub> 抑制了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的结晶团聚,并提升了催化剂比表面积,且 SiO<sub>2</sub> 掺杂降低了催化剂对 SO<sub>2</sub> 的吸附能力和提升了 SO<sub>3</sub> 的脱附性能,缓解了 Mn 氧化物的硫酸盐化,从而优化了 Mn-Ce 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能.

元素掺杂改进 Mn 基催化剂的研究已十分广泛,过渡金属元素、主族金属元素和非金属元素都被广泛用于掺杂改进 Mn 基催化剂. Chen 等<sup>[69]</sup> 采用聚乙二醇沉淀法制备了 Sm 掺杂的 MnFeO<sub>x</sub> 催化剂,当摩尔比 Sm/Mn=0.1 时,催化剂在 75 °C 即获得了 100% 的 NO 转化率,并于 200 °C 在体积分

数 5% 的 H<sub>2</sub>O 和体积分数为 1×10<sup>-4</sup> 的 SO<sub>2</sub> 条件下反应 3 h 后仍能保持 90% 的 NO 转化率,分析表明 Sm 的添加诱导了 SO<sub>2</sub> 与 Fe 和 Sm 优先结合,从而保护了 Mn 组分. Li 等<sup>[70]</sup> 采用一锅法合成的 SmCeMn/Ti 催化剂在 175 °C 获得了 100% 的 NO 转化率,分析发现催化剂中 Mn 提供了大量的 Brønsted 酸性位点和 Mn<sup>4+</sup>,Ce 基于其优异的储释氧能力提供丰富的氧空位,并与 Mn<sup>3+</sup> 反应形成 Mn<sup>4+</sup> 促进催化反应循环,Sm 则更多地承受了 SO<sub>2</sub> 对 Mn 组分的作用,从而提高了催化剂对 SO<sub>2</sub> 的耐受性. Huang 等<sup>[71]</sup> 进一步采用稀土元素 Sm 和 Ho 改性 Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂,发现 Ho 可更好地提升催化剂表面酸性和氧化还原性,从而提升 150 °C 以下低温活性,而 Sm 则能更好地提升抗 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 中毒性能.

Wang 等<sup>[72]</sup> 发现 La 和 Co 可提高 Mn<sup>4+</sup> 和表面活性氧含量, Mn-La-Co/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 120 °C 以上能获得高于 80% 的 NO 转化率,并在体积分数 5% 的 H<sub>2</sub>O 和体积分数为 5×10<sup>-5</sup> 的 SO<sub>2</sub> 条件下反应 2 h 仍能稳定保持 86% 的 NO 转化率(图 9). Zhang 等<sup>[73]</sup> 采用浸渍法制备的 Ho<sub>0.2</sub>Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂在 140 °C 具有 98% 的 NO 转化率和 100% 的 N<sub>2</sub> 选择性,180 °C 时添加体积分数 10% 的 H<sub>2</sub>O 反应 5 h 后,NO 转化率由 100% 下降至 93%. 总体而言,过渡金属元素掺杂提高 MnO<sub>x</sub> 对 SO<sub>2</sub> 耐受性的原理主要是以掺杂元素作为牺牲位点,承受 SO<sub>2</sub> 的毒化,从而保护了 MnO<sub>x</sub>,但该途径未从根本上解决 SO<sub>2</sub> 的毒化,实验室反应数小时后即出现较大幅度的 NO 转化率下降,在实际应用中仍然难能实现长期稳定.

元素掺杂的另一策略是调控催化剂对 SO<sub>2</sub> 的

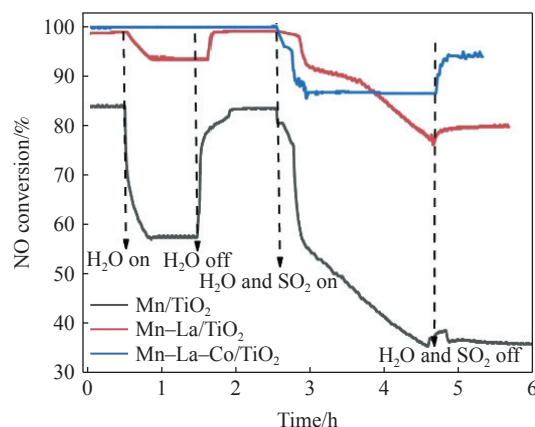


图 9 Mn/TiO<sub>2</sub>、Mn-La/TiO<sub>2</sub> 和 Mn-La-Co/TiO<sub>2</sub> 催化剂的抗 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 性能<sup>[72]</sup>

Fig.9 Water and sulfur tolerances of Mn/TiO<sub>2</sub>, Mn-La/TiO<sub>2</sub>, and Mn-La-Co/TiO<sub>2</sub> catalysts<sup>[72]</sup>

吸附和氧化能力,从而抑制  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的形成. Chen 等<sup>[74]</sup> 采用“结晶-热解-氧化”策略原位构建了 F 掺杂的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  催化剂,增强了催化剂表面酸性, F 取代 O 抑制了  $\text{SO}_2$  与  $\text{Mn}^{3+}$  之间的电子迁移,使催化剂能选择性地将 NO 氧化为  $\text{NO}_2$ , 而抑制  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$ , 因而催化剂于  $160^\circ\text{C}$  在体积分数 5% 的  $\text{H}_2\text{O}$  和体积分数为  $5 \times 10^{-5}$  的  $\text{SO}_2$  条件下反应 6 h 后 NO 转化率仅由 100% 下降至 83%. Xiong 等<sup>[75]</sup> 采用 Cu 改性  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  尖晶石制备  $(\text{Cu}_{1.0}\text{Mn}_{2.0})_{1-\delta}\text{O}_4$  催化剂, 在  $125^\circ\text{C}$  获得了 90% 的 NO 转化率和较优的抗  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_2$  性能, 分析表明  $\text{SO}_2$  在  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  表面以  $-\text{Mn}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{Mn}-$  的形式存在, 而 Cu 的添加分散了尖晶石表面的 Mn 元素, 减少了  $\text{MnSO}_4$  的形成. Chen 等<sup>[76]</sup> 发现采用水热法制备的  $\text{MnCoO}_x$  微球催化剂具有优异的活性的稳定性, 当摩尔比  $\text{Mn}/\text{Co}=1$  时, 催化剂在  $100^\circ\text{C}$  即可获得 100% 的 NO 转化率和 85% 的  $\text{N}_2$  选择性, 并于  $175^\circ\text{C}$  在体积分数 5% 的  $\text{H}_2\text{O}$  和体积分数为  $5 \times 10^{-5}$  的  $\text{SO}_2$  条件下反应 10 h 仍能保持 NO 转化率几乎不下降, 其原因是 Co 可抑制  $\text{SO}_2$  作用下  $\text{MnSO}_4$  的形成.

### 3.2 结构设计提高稳定性

通过对催化剂进行结构设计, 构筑特殊结构阻碍  $\text{SO}_2$  对  $\text{MnO}_x$  的毒化, 是提高 Mn 基催化剂对  $\text{SO}_2$  耐受性的又一策略. Wu 等<sup>[77]</sup> 以  $\text{MnCO}_3$  尾矿制备了比表面积高达  $428.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的核壳结构  $\text{SiO}_2@$  $\text{MnO}_x$  催化剂, 发现 Mn、Si 相互结合提高了对  $\text{NH}_3$  的吸附能力, 且 DFT 分析表明  $\text{SO}_2$  在  $\text{SiO}_2$  外壳的吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ ) 最低 ( $-2.07 \text{ eV}$ ), 即  $\text{SiO}_2$  外壳优先吸

附了  $\text{SO}_2$ , 从而保护了 Mn 活性组分(图 10), 最终该催化剂在  $200^\circ\text{C}$  获得了接近 100% 的 NO 转化率和 96% 的  $\text{N}_2$  选择性, 并于  $225^\circ\text{C}$  在体积分数 10% 的  $\text{H}_2\text{O}$  和体积分数为  $1 \times 10^{-4}$  的  $\text{SO}_2$  条件下反应 10 h 仍能保持 85% 的 NO 转化率. Li 等<sup>[78]</sup> 经三步合成  $\text{MnO}_x@$  $\text{TiO}_2@$  $\text{CeO}_2$  核壳结构催化剂, 内核 Mn、Ti 可提供丰富的氧化还原位点, 而外壳  $\text{CeO}_2$  可提供丰富的酸性位点, 极大地提高了催化剂对  $\text{NH}_3$  的吸附, 从而提高催化剂在有  $\text{H}_2\text{O}$  条件下的活性. Jiang 等<sup>[79]</sup> 将  $\text{TiO}_2(\text{P}25)$  经水热处理制备为钛纳米管(TiNTs), 发现以该 TiNTs 作为载体制备  $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$  催化剂可较好地提升  $\text{N}_2$  选择性, 并能使部分铵盐沉积于 TiNTs 内部, 从而缓解管外部活性物质的中毒, 提高催化剂对  $\text{SO}_2$  的耐受性. Li 等<sup>[80]</sup> 则发现了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的不同晶面脱硝效果的差异, Mn-Ce 负载于暴露 {001} 面的  $\text{TiO}_2$  比负载于暴露 {101} 面的  $\text{TiO}_2$  具有更高的活性和对  $\text{SO}_2$  的耐受性, 分析表明 {001} 面的五配位 Ti 和二配位 O 能优先与  $\text{SO}_2$  结合, 并抑制  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的形成.

$\text{H}_2\text{O}$  一般被认为是  $\text{SO}_2$  吸附及转化形成硫酸盐的促进剂, 通过对催化剂进行表面疏水改性, 避免  $\text{H}_2\text{O}$  吸附于催化剂表面, 从而抑制  $\text{SO}_2$  的吸附和转化, 是强化 Mn 基催化剂稳定性的重要策略之一. Li 等<sup>[81]</sup> 采用浸渍法以陶瓷滤芯(LDC)负载 Mn-Co 催化剂, 在  $100^\circ\text{C}$  即获得了 99% 的 NO 转化率, 进一步添加聚四氟乙烯(PTFE)进行表面疏水改性(图 11), 提升了催化剂的低温抗  $\text{H}_2\text{O}$  性能. Zhang 等<sup>[82]</sup> 在  $\text{MnO}_x$  纳米线中加入改性的 PTFE,

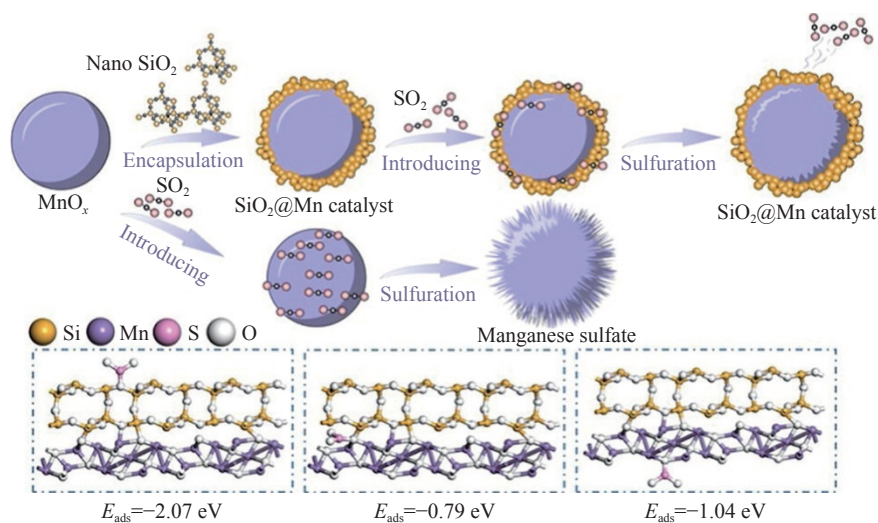


图 10  $\text{SiO}_2$  外壳对 Mn 组分的保护作用及  $\text{SO}_2$  在 Si、Mn 上的吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ )<sup>[77]</sup>

Fig.10 Protection of  $\text{SiO}_2$  shell on Mn component and adsorption energy ( $E_{\text{ads}}$ ) of  $\text{SO}_2$  on Si and Mn sites<sup>[77]</sup>



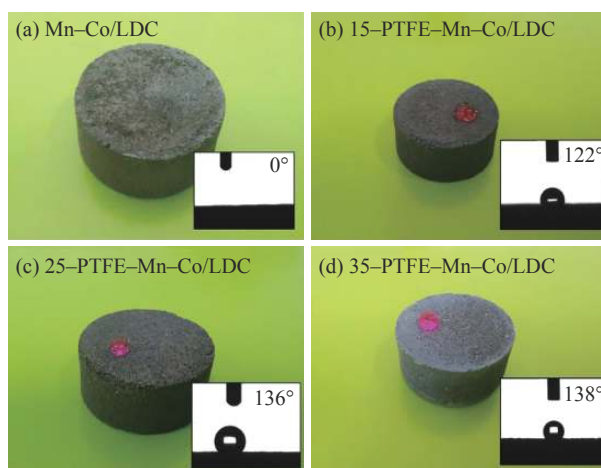


图 11 (a) Mn-Co/LDC 和 (b~d) PTFE-Mn-Co/LDC 催化剂的图像和接触角<sup>[81]</sup>

Fig.11 Images and contact angles of (a) Mn-Co/LDC and (b~d) PTFE-Mn-Co/LDCs<sup>[81]</sup>

可使  $MnO_x$  纳米线更整齐地排列并获得表面疏水性能, 并提高催化剂的抗  $H_2O$  和  $SO_2$  性能. Li 等<sup>[83]</sup> 采用八烷基三甲基溴化铵 ( $C_{11}H_{26}BrN$ ) 表面疏水改性的蒙脱石负载 Mn-Ce, 获得的催化剂虽在 200 °C 仅达到 80% 的 NO 转化率, 但在含  $H_2O$  体积分数 10% 的烟气中表现出良好的稳定性. Zhu 等<sup>[84]</sup> 设计了一种分层花朵形貌的 Mn-Co 催化剂, 可提高  $NH_3$  相对于  $H_2O$  的竞争吸附能力, 从而提升催化剂的抗  $H_2O$  性能.

综上所述, 提高 Mn 基催化剂对  $H_2O$  和  $SO_2$  耐受性的主要方法可概括为: 元素掺杂提供优先与  $SO_2$  结合的牺牲位点, 达到转移  $SO_2$  毒化和保护  $MnO_x$  的目的; 元素掺杂抑制  $SO_2$  向  $SO_3$  的转化, 达到减少  $MnSO_4$ 、 $NH_4HSO_4$  和  $(NH_4)_2SO_4$  形成的目的; 设计核壳结构、多孔结构、表面疏水结构等保护结构, 阻隔  $H_2O$  和  $SO_2$  与  $MnO_x$  的直接接触.

表 1 总结了上文未列出的部分新型 Mn 基脱硝催化剂的 NO 转化率、 $N_2$  选择性和抗  $H_2O/SO_2$  性能, 表中  $NO_x$  和  $O_2$  为体积分数, 摩尔比  $NO_x/NH_3=1$ , 可以看出 Mn 基催化剂在体积分数 5%~10% 的  $H_2O$  和体积分数为  $5 \times 10^{-5}$ ~ $2 \times 10^{-4}$  的  $SO_2$  条件下, 反应时长低于 24 h 时即均出现了较为明显的活性下降. 现有钒钛系脱硝催化剂一般要求达到 24000 h 的使用寿命, 从当前 Mn 基催化剂抗  $H_2O/SO_2$  性能研究结果来看, 仍难以满足长期稳定脱硝的要求. Mn 基脱硝催化剂在低温条件下的抗  $H_2O/SO_2$  性能依然是当前研究的重点和难点.

### 3.3 $H_2O$ 和 $SO_2$ 对脱硝反应的积极作用

部分研究认为  $SO_2$  对 Mn 基催化剂并非仅有

毒化作用, 在特定条件下反而能对脱硝反应起到一定的积极作用. 如 Chen 等<sup>[105]</sup> 采用溶剂热法制备了具有多孔结构的 Mn-Ce 催化剂, 在 150 °C 获得了 92.6% 的 NO 转化率, 在模拟烟气中加入体积分数为  $2 \times 10^{-4}$  的  $SO_2$  时, NO 转化率不降反升, 由 92.6% 提高到 97.8%, 分析认为  $SO_2$  可抑制  $NH_3$  过度氧化形成 NO, 且形成的  $Ce(SO_4)_2$  可作为 Brønsted 酸性位点, 从而提高了脱硝效率. 少量研究同样认为  $H_2O$  对  $SO_2$  致失活不仅没有促进作用, 反而可在一定程度上缓解  $SO_2$  的毒化作用. Ji 等<sup>[106]</sup> 研究发现在 100 °C 的低温条件下,  $H_2O$  可在  $MnO_x-CeO_2$  催化剂表面缺陷上形成大量羟基, 促使  $SO_2$  在催化剂表面形成亚硫酸盐而非硫酸盐, 亚硫酸盐的沉积对催化剂干扰较小, 使脱硝反应依然能通过 E-R 和 L-H 机制发生. 该研究测试表明单一的  $SO_2$  可使 NO 转化率由 100% 下降至 20%, 而  $H_2O+SO_2$  条件下 NO 转化率仅下降至 60%. An 等<sup>[107]</sup> 同样研究了  $H_2O$  对 Mn 基催化剂的积极作用, 采用水热法制备的  $\gamma-MnO_2$  催化剂 150 °C 获得了 100% 的 NO 转化率, 分别于 250 °C 在  $SO_2$  和  $SO_2+H_2O$  的条件下致失活后, 在 350 °C 热处理再生, 发现在  $SO_2$  条件下失活后 150 °C 的 NO 转化率降到 40% 以下, 再生后为 80% 左右, 而在  $SO_2+H_2O$  条件下失活后 NO 转化率仍接近 50%, 再生后达到了 95% 以上. 该研究发现  $H_2O$  吸附于  $MnO_2$  表面可作为  $O_2$  的吸附位点, 并通过氢键降低吸附能垒, 从而降低脱硝反应的活性能(图 12).

## 4 结语

$MnO_x$  优异的低温脱硝活性受到研究人员的青睐, 但  $MnO_x$  的  $N_2$  选择性低、抗  $H_2O/SO_2$  性能差, 难以实现长期的高效稳定脱硝, 阻碍了其工业应用. 近年来对 Mn 基催化剂的研究十分广泛, 相关研究论文体量庞大, 均主要围绕提升 Mn 基催化剂的低温活性、 $N_2$  选择性和稳定性开展研究. 本文综述了 Mn 基脱硝催化剂国内外最新研究进展, 从低温活性、 $N_2$  选择性和稳定性三个方面, 总结了 Mn 基催化剂的脱硝反应机理、元素掺杂改性、催化剂结构设计等的研究现状, 主要结论如下:

(1)  $MnO_x$  的脱硝活性随着 Mn 元素价态的升高而提升, 高价态 Mn 有利于形成较优的氧化还原循环, 具备多价态的  $MnO_x$  在催化剂中应以  $MnO_2$  为主; 元素掺杂可通过协同效应进一步优化  $MnO_x$  的表面酸性和氧化还原性能, 即复合基催化剂中一组分提供更优的表面酸性, 而另一组分提供更



表 1 Mn 基催化剂的 NO 转化率、N<sub>2</sub> 选择性和抗 H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> 性能Table 1 NO conversion, N<sub>2</sub> selectivity, and H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> tolerance of Mn-based catalysts

No.	Cat alysts	Preparation	NO <sub>x</sub> /10 <sup>-6</sup> , O <sub>2</sub> /%	Gas flow or GHSV	NO conversion	N <sub>2</sub> selectivity	H <sub>2</sub> O/%, SO <sub>2</sub> /10 <sup>-6</sup>	NO conversion	Ref.
1	Mn-MP	hydrothermal	500, 5	300 mL·min <sup>-1</sup>	98% at 175 °C	~ 25% at 175 °C	0, 50 (175 °C)	~ 100% to ~ 90% after 6 h	[85]
2	Mn-Ce/Zeolite	Hydrothermal + solid diffusion	500, 3	36000 h <sup>-1</sup>	~ 97% at 200 °C	~ 90% at 200 °C	0, 100 (200 °C)	~ 97% to ~ 20% after 4 h	[86]
3	Mn-Ce/sewage sludge	impregnation	400, 5	130 mL·min <sup>-1</sup>	89% at 200 °C		0, 100 (220 °C)	~ 82% to 27% after ~ 2 h	[87]
4	Mn-Fe-La/TiO <sub>2</sub>	sol-gel	1000, 7	1000 mL·min <sup>-1</sup>	100% at 160 °C	100% at 160 °C	0, 100 (200 °C)	100% to 98% after 6 h	[88]
5	MnO <sub>x</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Impregnation	500, 5	100 mL·min <sup>-1</sup>	91% at 200 °C	76% at 200 °C	5, 50 (200 °C)	91% to 34% after 8 h	[89]
6	Mn-Ce-Ti	precipitation	1000, 10	200 mL·min <sup>-1</sup>	~ 95% at 200 °C	~ 77% at 140 °C	10, 100 (225 °C)	100% to ~ 70% after 10 h	[90]
7	Mn-Ce/AC	Impregnation	500, 7	500 mL·min <sup>-1</sup>	88% at 150 °C	92% at 150 °C	5, 100 (200 °C)	94% to 51% after 8 h	[91]
8	Mn-Ce/AC	impregnation	500, 7	500 mL·min <sup>-1</sup>	~ 89% at 150 °C	~ 82% at 150 °C	5, 100 (250 °C)	~ 91% to ~ 51% after 8 h	[92]
9	Mn-Ce/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	precipitation	1000, 3	600 mL·min <sup>-1</sup>	98% at 125 °C	99% at 125 °C	5, 100 (200 °C)	100% to 72% after 6 h	[93]
10	MnCe/GAC-CNTs	Impregnation	550, 5	10000 h <sup>-1</sup>	100% at 150 °C	100% at 150 °C	5, 50 (150 °C)	100% to 92% after 6 h	[94]
11	MnCeEuO <sub>x</sub>	One-pot	500, 10	300 mL·min <sup>-1</sup>	100% at 150 °C	~ 79% at 150 °C	10, 50 (230 °C)	~ 95% to 74% after 13 h	[95]
12	MnCePrO <sub>x</sub>	hydrothermal	600, 5	108000 h <sup>-1</sup>	~ 92% at 200 °C	~ 97% at 200 °C	5, 100 (250 °C)	~ 95% to ~ 80% after ~ 24 h	[96]
13	Cr <sub>0.006</sub> Mn <sub>0.05</sub> CeTiO <sub>x</sub>	One-pot	500, 5	500 mL·min <sup>-1</sup>	~ 95% at 175 °C	~ 100% at 175 °C	5, 100 (250 °C)	~ 100% to ~ 85% after 24 h	[97]
14	Mn-Ce-Fe/at tapulgitite	Impregnation + 3D-printed	500, 5	100 mL·min <sup>-1</sup>	100% at 150 °C	91% at 150 °C	5, 100 (150 °C)	100% to 60% after ~ 12 h	[98]
15	Mn <sub>2</sub> CeMo <sub>0.2</sub> /porous ceramics	Impregnation	500, 6	150000 h <sup>-1</sup>	95% at 100 °C		7, 100 (160 °C)	98% to 88% after ~ 6 h	[99]
16	MnCeWFe/cordierite	impregnation	1000, 5	500 mL·min <sup>-1</sup>	90.4% at 150 °C	~ 98% at 150 °C	5, 200 (150 °C)	90% to ~ 89% after ~ 1 h	[100]
17	S-Mn <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> Co <sub>1</sub> Ce <sub>4</sub> / Ti/Si	sol-gel + impregnation	400, 5	100 mL·min <sup>-1</sup>	99% at 160 °C		10, 50 (250 °C)	99% to 93% after 6 h	[101]
18	Mn <sub>2</sub> Sm <sub>1</sub> /TiO <sub>2</sub>	Impregnation	500, 5	80000h <sup>-1</sup>	~ 90% at 150 °C	~ 90% at 150 °C	5, 100 (200 °C)	~ 90% to ~ 51% after 12 h	[102]
19	Sm <sub>0.2</sub> MnTiSnO <sub>y</sub>	solvothermal	500, 5	100 mL·min <sup>-1</sup>	~ 96% at 200 °C	~ 95% at 200 °C	5, 25 (250 °C)	99% to 75% after 11 h	[103]
20	Mn <sub>0.25</sub> Fe <sub>0.75</sub>	Impregnation	500, 5	30000 h <sup>-1</sup>	94% at 125 °C	~ 100% at 125 °C	10, 200 (150 °C)	~ 100% to ~ 88% after 10 h	[104]

佳的氧化还原性, 从而获得比单一 Mn 基催化剂更优的脱硝活性。

(2) MnO<sub>x</sub> 的较强氧化还原性能影响了 SCR 反应路径, 使 NH<sub>3</sub> 直接氧化或 NO 非选择性还原形成 N<sub>2</sub>O 致 N<sub>2</sub> 选择性低。元素掺杂提高 MnO<sub>x</sub> 的分散性以削弱氧化还原性能, 可调控 SCR 反应的路径, 实现对 N<sub>2</sub> 选择性的优化, 但削弱 MnO<sub>x</sub> 的氧化还原性能也意味着脱硝活性的下降, 因此需调控活性和选择性之间的平衡, 最佳方法是在调控催化还原反应路径的前提下, 不影响脱硝活性。

(3) 强化对 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 的耐受性是 Mn 基催化剂研究的重点和难点, 也是限制其工业应用的关键。

元素掺杂改性可提供牺牲位点以转移 SO<sub>2</sub> 毒化来保护 MnO<sub>x</sub>, 但理论上牺牲位点吸附 SO<sub>2</sub> 饱和后仍将毒化 MnO<sub>x</sub>; 元素掺杂还可调控催化剂对 SO<sub>2</sub> 的吸附和氧化能力, 从而抑制 MnSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的形成; 设计核壳结构、多孔结构、表面疏水结构等保护结构, 阻隔 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 与 MnO<sub>x</sub> 的直接接触, 同样可缓解催化剂的失活。

基于本文的分析, MnO<sub>x</sub> 良好的氧化还原性能和表面酸性使其表现出优异的低温脱硝活性, 但同样使其 N<sub>2</sub> 选择性低, 且对 H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> 耐受性差, 限制了其工业应用。元素掺杂改性是优化 N<sub>2</sub> 选择性和提高 H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> 耐受性的主要途径, 综合低温

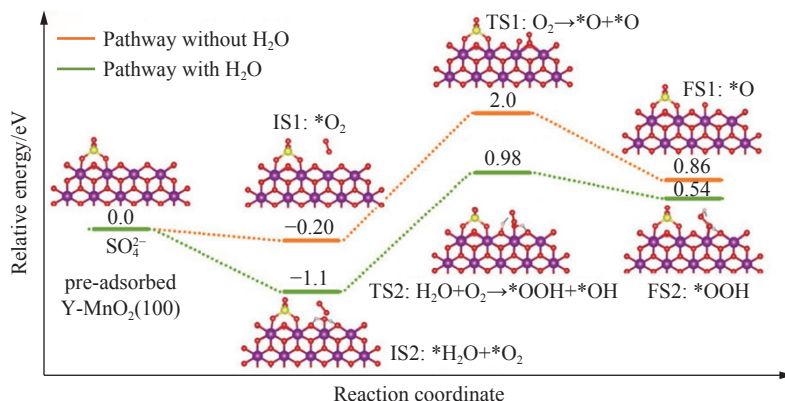


图 12 预吸附  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\gamma\text{-MnO}_2(100)$  在有/无  $\text{H}_2\text{O}$  条件下对  $\text{O}_2$  吸附活性能对比(紫色: Mn, 红色: O, 黄色: S, 白色: H; IS、TS 和 FS 分别代表初始、中间和最终态)<sup>[107]</sup>

Fig.12 Optimized configurations and energy profiles for the  $\text{O}_2$  activation pathway with/without  $\text{H}_2\text{O}$  on the  $\text{SO}_4^{2-}$ -preadsorbed  $\gamma\text{-MnO}_2(100)$  surface (purple, Mn; red, O; yellow, S; and white, H; IS, TS and FS means initial state, transition state and final state, respectively)<sup>[107]</sup>

活性、 $\text{N}_2$  选择性和稳定性来看, 掺杂组分应具备良好的储-释氧能力以提供丰富的氧空位, 具备较高的稳定性以分散  $\text{MnO}_x$  并提高对  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_2$  的耐受性; 结构设计可阻隔  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_2$  的毒化, 特别是表面疏水改性等可削弱  $\text{H}_2\text{O}$  对催化剂表面  $\text{SO}_2$  的毒化。此外, 成形并构件化是脱硝催化剂工程应用的前提, 催化剂成形工艺已相当成熟, 但对 Mn 基催化剂成形仍应加强研究, 避免成形过程降低催化剂的活性。总之, 强化低温条件下的抗  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$  性能应作为当前研究重点, 才能尽快实现 Mn 基脱硝催化剂的工业应用。

## 参 考 文 献

- [1] Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China. *China Ecological Environment Statistics Annual Report 2022* [J/OL]. (2023-12-29) [2024-04-15]. [https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202312/t20231229\\_1060181.shtml](https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202312/t20231229_1060181.shtml) (中华人民共和国生态环境部. 2022 年中国生态环境统计年报 [J/OL]. (2023-12-29) [2024-04-15]. [https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202312/t20231229\\_1060181.shtml](https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202312/t20231229_1060181.shtml))
- [2] Zhu F H, Zhang J Y, Xu Z. Current situation and predicament of China's industrial flue gas treatment and relevant suggestions. *China Environ Prot Ind*, 2020(10): 13 (朱法华, 张静怡, 徐振. 我国工业烟气治理现状、困境及建议. *中国环保产业*, 2020(10): 13)
- [3] Zhang B L, Zhang S Y, Zhang S G. The use of rare earths in catalysts for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ . *Prog Chem*, 2022, 34(2): 301 (张柏林, 张生杨, 张深根. 稀土元素在脱硝催化剂中的应用. *化学进展*, 2022, 34(2): 301)
- [4] Xu S Y, Li D, Li J L, et al. Structure analysis and typical applications of manganese oxides in energy and environment. *J Mater Eng*, 2022, 50(8): 82

(徐思瑜, 李德, 李佳璐, 等. 锰氧化物的结构分析及其在能源与环境中的典型应用. *材料工程*, 2022, 50(8): 82)

- [5] Zhang S Y, Zhang B L, Wu B Y, et al. Effect of samarium on the  $\text{N}_2$  selectivity of  $\text{Sm}_x\text{Mn}_{0.3-x}\text{Ti}$  catalysts during selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ . *Int J Miner Metall Mater*, 2023, 30(4): 642
- [6] Zhang B L, Liebau M, Liu B, et al. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over Mn-Zr-Ti mixed oxide catalysts. *J Mater Sci*, 2019, 54(9): 6943
- [7] Han L P, Cai S X, Gao M, et al. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  by using novel catalysts: State of the art and future prospects. *Chem Rev*, 2019, 119(19): 10916
- [8] Zhang Y F, Xia F T, He Y G, et al. Catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by Mn/ZIF-67 composite catalyst at low temperature. *Mod Chem Ind*, 2023, 43(8): 162 (张艳芳, 夏福婷, 何云刚, 等. Mn/ZIF-67 复合催化剂低温协同催化还原  $\text{NO}_x$  的研究. *现代化工*, 2023, 43(8): 162)
- [9] Wei L G, Guo R T, Zhou J, et al. Chemical deactivation and resistance of Mn-based SCR catalysts for  $\text{NO}_x$  removal from stationary sources. *Fuel*, 2022, 316: 123438
- [10] Xu G Y, Guo X L, Cheng X X, et al. A review of Mn-based catalysts for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR:  $\text{NO}_x$  removal and  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$  resistance. *Nanoscale*, 2021, 13(15): 7052
- [11] Xiong S C, Zhong R L, Zhou S Y, et al. Research progress on denitrification catalysts for selective catalytic reduction of ammonia from stationary sources. *China Environ Sci*, 2023, 43(5): 2161 (熊尚超, 钟若兰, 周诗雨, 等. 固定源氨选择性催化还原脱硝催化剂研究进展. *中国环境科学*, 2023, 43(5): 2161)
- [12] Zhang S B, Li H X, Zhang A C, et al. Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by low-temperature  $\text{NH}_3$  over  $\text{Mn}_x\text{Zr}_1$  mixed-oxide catalysts. *RSC Adv*, 2022, 12(3): 1341
- [13] Zhang S G, Zhang B L, Liu B, et al. A review of Mn-containing oxide catalysts for low temperature selective catalytic reduction

- of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: Rreaction mechanism and catalyst deactivation. *RSC Adv*, 2017, 7(42): 26226
- [14] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, et al. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl Catal B*, 1994, 3(2-3): 173
- [15] Chen Z C, Ren S, Wang M M, et al. Structure-activity strategy comparison of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>OH precipitants on MnO<sub>x</sub> catalyst for low-temperature NO abatement. *Mol Catal*, 2022, 531: 112693
- [16] Gu S C, Gui K T, Ren D D, et al. The effects of manganese precursors on NO catalytic removal with MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst at low temperature. *React Kinet Mech Catal*, 2020, 130(1): 195
- [17] Wang B, Wang Z P, Yang Z, et al. Highly active MnO<sub>x</sub> supported on the MgAlO<sub>x</sub> oxides derived from LDHs for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Fuel*, 2022, 329: 125519
- [18] Dong Y Y, Jin B F, Liu S M, et al. Abundant oxygen vacancies induced by the mechanochemical process boost the low-temperature catalytic performance of MnO<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub>-SCR. *Catalysts*, 2022, 12(10): 1291
- [19] Liang Y J, Gao C, Zhang Z R, et al. Modulation of paired acid centers for the α-, β-, γ- and δ-MnO<sub>2</sub> for the NH<sub>3</sub>-SCR: A comparative density functional theory (DFT) study. *Mol Catal*, 2023, 546: 113252
- [20] Du B, Hu Y T, Cheng T, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over an FeO<sub>x</sub>/β-MnO<sub>2</sub> composite. *RSC Adv*, 2023, 13(10): 6378
- [21] Song J J, Liu S M, Ji Y J, et al. Dual single-atom Ce-Ti/MnO<sub>2</sub> catalyst enhances low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance with high H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> resistance. *Nano Res*, 2023, 16(1): 299
- [22] Zhou H M, Qian L L, Cheng T, et al. Effect of MnO<sub>x</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from goethite on selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *J Chem*, 2022, 2022: 5049161
- [23] Zhang B L, Zhang S G, Liu B. Effect of oxygen vacancies on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Appl Surf Sci*, 2020, 529: 147068
- [24] Lin F, Wang Q L, Zhang J C, et al. Mechanism and kinetics study on low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR over manganese-cerium composite oxide catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(51): 22763
- [25] Li M F, Gao M, He G Z, et al. Mechanistic insight into the promotion of the low-temperature NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction activity over Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> catalysts: A combined experimental and density functional theory study. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(9): 3875
- [26] Serrano-Lotina A, Cruz K, Bañares M A, et al. Bimetallic MnO<sub>2</sub>-supported catalysts for selective reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Operando IR studies. Appl Surf Sci*, 2023, 610: 155550
- [27] Zhang P, Yu W H, Gao B, et al. Denitration performance and mechanism of Mn-Ce supported alkali-modified fly ash catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR. *Fuel*, 2024, 357: 129878
- [28] Kong M, Zhang H D, Wang Y C, et al. Efficient MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/Ti-bearing blast furnace slag catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO at low temperature: Study of support treating and Mn/Ce ratio. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(5): 108238
- [29] Kong M, Zhang H D, Wang Y C, et al. Deactivation mechanisms of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/Ti-bearing blast furnace slag low-temperature SCR catalyst by PbO and PbCl<sub>2</sub>. *Mol Catal*, 2022, 521: 112209
- [30] Li X L, Niu Y F, Li J, et al. Trace Co doping improves NH<sub>3</sub>-SCR performance and poisoning resistance of Ce-Mn-based catalysts. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140180
- [31] Zhao S Q, Song K L, Jiang R Y, et al. Sm-modified Mn-Ce oxides supported on cordierite as monolithic catalyst for the low-temperature reduction of nitrogen oxides. *Catal Today*, 2023, 423: 113966
- [32] Nie W, Yan X, Yu F N, et al. Study on the effect of Ce-Cu doping on Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for selective catalytic reduction in NO with NH<sub>3</sub>. *Environ Geochem Health*, 2023, 45(7): 5357
- [33] Wang J X, Yi X F, Ng D, et al. Synthesis and characterization of Mn-Ce-VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for SCR of NO<sub>x</sub> at low temperatures: Role of Mn, Ce and V oxide. *Top Catal*, 2020, 63(9-10): 913
- [34] Zhao F, Zhang G D, Tang Z C, et al. Construction of fluffy MnFe nanoparticles and their synergistic catalysis for selective catalytic reduction reaction at low temperature. *Fuel*, 2022, 322: 124185
- [35] Chen Z C, Ren S, Xing X D, et al. Unveiling the inductive strategy of different precipitants on MnFeO<sub>x</sub> catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Fuel*, 2023, 335: 126986
- [36] Zhou T X, Liu L, Wang B D, et al. Insights into the enhanced activity and SO<sub>2</sub> resistance of air oxidation treated Mn-Fe doped biochar catalyst in the low-temperature catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Fuel*, 2024, 357: 129989
- [37] Kim D H, Park Y J, Jung M G, et al. Tailoring the catalytic properties of Mn-V metal oxide composites for NO<sub>x</sub> abatement with NH<sub>3</sub> under NO- or NO<sub>2</sub>- rich conditions. *Appl Surf Sci*, 2023, 628: 157332
- [38] Xu J Q, Zheng T, Zou X L, et al. The facilitating effect of sulfide treatment coupled sol-gel method on NH<sub>3</sub>-SCR activity of Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J Energy Inst*, 2024, 112: 101458
- [39] Ren Z X, Zhang H L, Huang J, et al. Investigation of RuO<sub>x</sub> doping stimulated the high catalytic activity of CeO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction: Structure-activity relationship and reaction mechanism. *J Alloys Compd*, 2022, 910: 164814
- [40] Zeng Y Q, Lyu F Y, Wang Y N, et al. New insight on N<sub>2</sub>O formation over MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Mol Catal*, 2022, 525: 112356
- [41] Liu H, Yan Z, Mu H F, et al. Promotional role of the TiO<sub>x</sub> nanorod arrays as a support to load MnO<sub>x</sub> for low-temperature NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>: comparison of two preparation strategies. *Energy Fuels*, 2022, 36(2): 965
- [42] Kim H S, Lee H, Kim H, et al. Enhanced NH<sub>3</sub>-SCR activity at



- low temperatures over  $\text{MnO}_x$  supported on two-dimensional  $\text{TiO}_2$  derived from ZIF-8. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 110107
- [43] Zhang X L, Jin S, Liu S W, et al. Low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR over hierarchical  $\text{MnO}_x$  supported on montmorillonite prepared by different methods. *ACS Omega*, 2023, 8(14): 13384
- [44] Li L, Tang X L, Li Z, et al. Self-assembled biomineralized  $\text{MnO}_x$  for low temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ . *Colloids Surf A*, 2022, 642: 128667
- [45] Yang S J, Xiong S C, Liao Y, et al. Mechanism of  $\text{N}_2\text{O}$  formation during the low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  over Mn-Fe spinel. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(17): 10354
- [46] Jiang B Q, Deng B Y, Zhang Z Q, et al. Effect of Zr addition on the low-temperature SCR activity and  $\text{SO}_2$  tolerance of Fe-Mn/Ti catalysts. *J Phys Chem C*, 2014, 118(27): 14866
- [47] Yang S J, Guo Y F, Yan N Q, et al. Remarkable effect of the incorporation of titanium on the catalytic activity and  $\text{SO}_2$  poisoning resistance of magnetic Mn-Fe spinel for elemental mercury capture. *Appl Catal B*, 2011, 101(3-4): 698
- [48] Zhang B L, Zhang S G, Liu B, et al. High  $\text{N}_2$  selectivity in selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  over Mn/Ti-Zr catalysts. *RSC Adv*, 2018, 8(23): 12733
- [49] Che Y, Liu X Y, Shen Z, et al. Improved  $\text{N}_2$  selectivity of  $\text{MnO}_x$  catalysts for  $\text{NO}_x$  reduction by engineering bridged  $\text{Mn}^{3+}$  sites. *Langmuir*, 2023, 39(21): 7434
- [50] Gevers L E, Enakonda L R, Shahid A, et al. Unraveling the structure and role of Mn and Ce for  $\text{NO}_x$  reduction in application-relevant catalysts. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 2960
- [51] Liu F Y, Li J Q, Sohn H Y, et al. Redox on Mn-Ce interface and its effects on low temperature selective catalytic reduction for  $\text{NO}_x$  removal. *Fuel*, 2023, 350: 128806
- [52] Zhao S Q, Shi J W, Niu C H, et al.  $\text{FeVO}_4$ -supported Mn-Ce oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ . *Catal Sci Technol*, 2021, 11(20): 6770
- [53] Liu X, Xie H D, Mu G, et al. Preparation of high catalytic active Mn-La<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub> denitration catalyst by *in situ* deposition method. *Catal Lett*, 2024, 154(3): 899
- [54] He X, Zhu F J, Dong L L, et al. Sm-MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-{001} with preferentially exposed anatase{001} facet for selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$ . *Appl Catal A*, 2023, 664: 119353
- [55] Xu B, Wang Z, Hu J, et al. Dy-modified Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst used for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  in ammonia at low temperatures. *Molecules*, 2024, 29(1): 277
- [56] Niu C H, Wang B R, Xing Y, et al. Thulium modified MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for the low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with ammonia. *J Cleaner Prod*, 2021, 290: 125858
- [57] Wu H L, Liu W Z, Liang Y, et al. Design strategy of the MnO<sub>x</sub> catalyst for SCR of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$ : Mechanism of lead poisoning and improvement method. *Inorg Chem*, 2023, 62(42): 17341
- [58] Zhang B L, Liebau M, Suprun W, et al. Suppression of  $\text{N}_2\text{O}$  formation by  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$  over a Mn/Ti-Si catalyst. *Catal Sci Technol*, 2019, 9(17): 4759
- [59] Li H R, Schill L, Gao Q, et al. The effect of dopants (Fe, Al) on the low-temperature activity and  $\text{SO}_2$  tolerance in solvothermally synthesized MnO<sub>x</sub>  $\text{NH}_3$ -SCR catalysts. *Fuel*, 2024, 358: 130111
- [60] Fan Z Y, Cheng G, Liu J N, et al. Insight into the temperature-dependent  $\text{SO}_2$  resistance over Mn-based de- $\text{NO}_x$  catalyst. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 110202
- [61] Song K L, Gao C, Lu P, et al. Bimetallic modification of MnFeO<sub>x</sub> nanobelts with Nb and Nd for enhanced low-temperature de- $\text{NO}_x$  performance and  $\text{SO}_2$  tolerance. *Fuel*, 2023, 331: 125861
- [62] Xu Q, Li Z Y, Wang L, et al. Understanding the role of redox properties and  $\text{NO}$  adsorption over MnFeO<sub>x</sub> for  $\text{NH}_3$ -SCR. *Catal Sci Technol*, 2022, 12(6): 2030
- [63] Jin R B, Liu Y, Wang Y, et al. The role of cerium in the improved  $\text{SO}_2$  tolerance for  $\text{NO}$  reduction with  $\text{NH}_3$  over Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst at low temperature. *Appl Catal B*, 2014, 148: 582
- [64] Ruiz-Martínez J, Gevers L E, Enakonda L R, et al. Effect of  $\text{SO}_2$  poisoning on undoped and doped Mn-based catalysts for selective catalytic reduction of  $\text{NO}$ . *Catal Sci Technol*, 2022, 12(22): 6838
- [65] Wang Q L, Wang R, Huang X N, et al. Sulfur/water resistance and regeneration of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ . *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(2): 107345
- [66] Qin B, Guo R T, Zhou J, et al. A novel flower-like MnCe/TiO<sub>2</sub> catalyst with controlled morphology for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$ . *Appl Surf Sci*, 2022, 598: 153823
- [67] Han Q, Jin S L, Wang J T, et al. Insights to sulfur-resistant mechanisms of reduced graphene oxide supported MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR. *J Phys Chem Solids*, 2022, 167: 110782
- [68] Qing M X, Zhang L L, Liu L, et al. Depth investigation of the regulation mechanism of SiO<sub>2</sub> on the denitrification performance and sulfur resistance of MnCe/Ti SCR catalyst. *Chem Eng J*, 2023, 475: 145852
- [69] Chen Z C, Ren S, Wang M M, et al. Insights into samarium doping effects on catalytic activity and  $\text{SO}_2$  tolerance of MnFeO<sub>x</sub> catalyst for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR reaction. *Fuel*, 2022, 321: 124113
- [70] Li J F, Liu H, Qin Q J, et al. Functional distinction of different components in SmCeMn/Ti catalytic system for  $\text{NH}_3$ -SCR. *Appl Surf Sci*, 2023, 636: 157775
- [71] Huang L H, Hua J. Effect of different doping elements on performance of Ce-Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature denitration. *J Rare Earths*, 2023, 41(5): 689
- [72] Wang Y, Xie H D, Liu H, et al. La and Co addition to Mn/TiO<sub>2</sub>

- catalysts for enhancing low-temperature denitrification activity and H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> Tolerance. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(44): 18303
- [73] Zhang Y P, Wu P, Li G B, et al. Improved activity of Ho-modified Mn/Ti catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27(21): 26954
- [74] Chen C, Wang Y X, Li J X, et al. In situ construction of heteroatom F-doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts with robust activity and SO<sub>2</sub> resistance for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperature. *Appl Catal B*, 2023, 338: 123086
- [75] Xiong S C, Peng Y, Wang D, et al. The role of the Cu dopant on a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel SCR catalyst: Improvement of low-temperature activity and sulfur resistance. *Chem Eng J*, 2020, 387: 124090
- [76] Chen R Y, Fang X Y, Li J H, et al. Mechanistic investigation of the enhanced SO<sub>2</sub> resistance of Co-modified MnO<sub>x</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139207
- [77] Wu H L, Liu W Z, Jiang X Y, et al. Unveiling the SO<sub>2</sub> resistance mechanism of a nanostructured SiO<sub>2</sub>(x)@Mn catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO. *Inorg Chem*, 2023, 62(25): 9971
- [78] Li H R, Schill L, Fehrmann R, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide with a novel Mn-Ti-Ce oxide core-shell catalyst having improved low-temperature activity and water tolerance. *J Energy Inst*, 2023, 109: 101266
- [79] Jiang Z P, Wang Q L, Cai Y Z. Enhanced catalytic activity and SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O tolerance for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over titanate nanotubes supported MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst at low temperature. *Catal Surv Asia*, 2022, 26(3): 161
- [80] Li J C, Zhang C, Li Q, et al. Promoting mechanism of SO<sub>2</sub> resistance performance by anatase TiO<sub>2</sub>{001} facets on Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts during NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Chem Eng Sci*, 2022, 251: 117438
- [81] Li K, Zhou T, Xu X Q, et al. PTFE-modified Mn-Co-based catalytic ceramic filters with H<sub>2</sub>O resistance for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Sustainability*, 2022, 14(9): 5353
- [82] Zhang N Q, Li L C, Zhang B B, et al. Polytetrafluoroethylene modifying: A low cost and easy way to improve the H<sub>2</sub>O resistance ability over MnO<sub>x</sub> for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7(3): 103044
- [83] Li T Y, Li W J, Wey M Y. Strategies for designing hydrophobic MnCe-montmorillonite catalysts against water vapor for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Fuel*, 2023, 350: 128857
- [84] 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. *Appl Surf Sci*, 2021, 569: 150989
- [85] Chen R Y, Fang X Y, Li Z G, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over a novel MOF-derived MnO<sub>x</sub> catalyst. *Appl Catal A*, 2022, 643: 118754
- [86] Wang S H, Li X D, Ren S, et al. Effects of different exposed crystal surfaces of CeO<sub>2</sub> loaded on an MnO<sub>2</sub>/X catalyst for the NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *CrystEngComm*, 2022, 24(27): 4991
- [87] Xu J C, Zhang X Y, Sun Y L, et al. Improvement of low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR catalytic activity over Mn-Ce oxide catalysts supported on sewage sludge char activated with KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Korean J Chem Eng*, 2020, 37(12): 2152
- [88] Hou X X, Chen H P, Liang Y H, et al. La modified Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts to improve SO<sub>2</sub> resistance for NH<sub>3</sub>-SCR at low-temperature. *Catal Surv Asia*, 2020, 24(4): 291
- [89] Yang Z, Wang Z P, Liu W, et al. Highly efficient MnO<sub>x</sub> catalysts supported on Mg-Al spinel for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(5): 110873
- [90] Wu H L, Liu W Z, Cao J, et al. Mechanistic and performance insights into low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR based on Ce-modified Mn-Ti catalysts. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 110072
- [91] Wang M M, Ren S, Jiang Y H, et al. Insights into co-doping effect of Sm and Fe on anti-Pb poisoning of Mn-Ce/AC catalyst for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>. *Fuel*, 2022, 319: 123763
- [92] Wang M M, Guo R T, Ren S, et al. Revealing M (M = Cu, Co and Zr) oxides doping effects on anti-PbCl<sub>2</sub> poisoning over Mn-Ce/AC catalysts in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Appl Catal A*, 2022, 643: 118749
- [93] Yang Z Z, Tang P F, Xu C H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as a super support for Mn-Ce based NH<sub>3</sub>-SCR catalyst: Improvement of catalytic performance and H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> tolerance for NO<sub>x</sub> removal. *J Energy Inst*, 2023, 108: 101201
- [94] Xu Y C, Wang P C, Pu Y J, et al. MnCe/GAC-CNTs catalyst with high activity, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O tolerance for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Sep Purif Technol*, 2023, 305: 122498
- [95] Wang Q J, Wang Y H, Wei L H, et al. Promotional mechanism of activity of CeEuMnO<sub>x</sub> ternary oxide for low temperature SCR of NO<sub>x</sub>. *J Rare Earths*, 2023, 41(6): 965
- [96] Wu T, Ren S, Guo R T, et al. The promotion effect of Pr doping on the catalytic performance of MnCeO<sub>x</sub> catalysts for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Fuel*, 2024, 357: 129917
- [97] Liu W Y, Gao Z H, Sun M, et al. One-pot synthesis of Cr<sub>n</sub>Mn<sub>p</sub>CeTiO<sub>x</sub> mixed oxides as NH<sub>3</sub>-SCR catalysts with enhanced low-temperature catalytic activity and sulfur resistance. *Chem Eng Sci*, 2022, 251: 117450
- [98] Li Y Q, Jiang P, Tian J Q, et al. 3D-printed monolithic catalyst of Mn-Ce-Fe/attapulgite for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia at low temperature. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(4): 105753
- [99] Zhou T, Jin J, Zhang H. Mn-Ce catalysts/LDPC modified by Mo for improving NH<sub>3</sub>-SCR performance and SO<sub>2</sub> resistance at low temperature. *Metals*, 2023, 13(5): 938
- [100] Ding S Y, Li C Y, Zhang J, et al. Doping regulation increased SCR activity, selectivity, and hydrothermal stability of Mn-based cordierite catalyst. *Appl Surf Sci*, 2022, 595: 153484

- [101] Qiu L, Li D K, Li H L, et al. Improvement of sulfur and water resistance with Fe-modified S-MnCoCe/Ti/Si catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Chemosphere*, 2022, 302: 134740
- [102] Liu L J, Xu K, Su S, et al. Efficient Sm modified Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature. *Appl Catal A*, 2020, 592: 117413
- [103] Qin Q J, Chen K A, Xie S Z, et al. Enhanced SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O resistance of MnTiSnO<sub>3</sub> composite oxide for NH<sub>3</sub>-SCR through Sm modification. *Appl Surf Sci*, 2022, 583: 152478
- [104] Zhu H J, Wang R. Phosphotungstic acid-promoted Mn-Fe bimetal oxide with high sulfur resistance for low-temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with NH<sub>3</sub>. *J Alloys Compd*, 2023, 936: 168272
- [105] Chen J Y, Fu P, Lv D F, et al. Unusual positive effect of SO<sub>2</sub> on Mn-Ce mixed-oxide catalyst for the SCR reaction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Chem Eng J*, 2021, 407: 127071
- [106] Ji J W, Gao N Z, Song W, et al. Understanding the temperature-dependent H<sub>2</sub>O promotion effect on SO<sub>2</sub> resistance of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst for SCR denitration. *Appl Catal B*, 2023, 324: 122263
- [107] An D Q, Ji J W, Cheng Q N, et al. Facile H<sub>2</sub>O-contributed O<sub>2</sub> activation strategy over Mn-based SCR catalysts to counteract SO<sub>2</sub> poisoning. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(39): 14737