

水处理技术与环境保护

# 表面磷酸化 CeO<sub>2</sub> 选择性还原 NO 及其碱金属耐受性

李 顺, 胡方方, 王闻之, 蔡思翔\*, 姜 宏

(海南大学 材料科学与工程学院, 南海海洋资源利用国家重点实验室, 海南省特种玻璃重点实验室, 海口 570228)

**摘要:** 以 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O 为原料, 采用浸渍法制备了磷酸化 CeO<sub>2</sub> 催化剂。以 NH<sub>3</sub> 为还原剂, 考察了磷酸化 CeO<sub>2</sub> 催化剂氨选择性催化还原 (NH<sub>3</sub>-SCR) NO 的脱硝性能。利用 XRD、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XPS、NH<sub>3</sub>-TPD、原位漫反射红外光谱对催化剂结构和性能进行了表征。结果表明, 在 250~500 °C 范围内, 磷酸化 CeO<sub>2</sub> 催化剂 (CeP<sub>0.05</sub>) 使 NO 的转化率在 90% 以上, 且在碱金属和碱土金属中毒后, 在 300~400 °C 范围内, 磷酸化 CeO<sub>2</sub> 催化剂使 NO 的转化率仍保持在 80% 以上。磷酸化 CeO<sub>2</sub> 催化性能的增强可归因于酸位点数量的增加, 尤其是 Brønsted 酸位点数量的增加。磷酸化改性产生更多的 Ce<sup>3+</sup> 和化学吸附氧, 提高了催化剂的氧化还原能力。当碱金属沉积在催化剂上时, 碱金属被诱导迁移到磷酸化 CeO<sub>2</sub> 的表面与 Ce—O—P 碱捕获位点结合, 从而阻止碱金属攻击 Ce<sup>4+</sup> 活性位点。

**关键词:** CeO<sub>2</sub>; 磷酸化; 氨选择性催化还原; 碱金属耐受性; 氮氧化物; 环境保护

**中图分类号:** X701; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-0995-10

## Surface phosphorylation of CeO<sub>2</sub> for selective reduction of NO and its alkali metal tolerance

LI Shun, HU Fangfang, WANG Wenzhi, CAI Sixiang\*, JIANG Hong

(State Key Laboratory of Marine Resources Utilization of the South China Sea, Special Glass Laboratory of Hainan Province, College of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China)

**Abstract:** Phosphorylated CeO<sub>2</sub> catalysts were firstly prepared by impregnation method using Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O as raw materials, and then its denitration performance over selective catalytic reduction of NO using NH<sub>3</sub> as reducing agent (NH<sub>3</sub>-SCR) was investigated. The structures and properties of catalysts were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XPS, NH<sub>3</sub>-TPD and *in situ* DRIFTS. The results showed that the NO conversion rate was more than 90% in temperature range 250~500 °C, and remained above 80% in the range of 300~400 °C even after phosphorylated CeO<sub>2</sub> catalyst was poisoned by alkali metals and alkaline earth metals. The enhanced catalytic performance of phosphorylated CeO<sub>2</sub> was attributed to the increase in the number of acid, especially Brønsted acid sites. The phosphorylation modification produced more Ce<sup>3+</sup> and chemisorbed oxygen, which improved the redox capacity of the catalyst. When deposited on the catalyst, the alkali metals were induced to migrate to the surface of phosphorylated CeO<sub>2</sub> and bound to the Ce—O—P base capture site, being prevented from attacking the Ce<sup>4+</sup> active site.

**Key words:** CeO<sub>2</sub>; phosphorylation; NH<sub>3</sub>-SCR; alkali metal tolerance; nitrogen oxides; environmental protection

氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是主要的大气污染物之一, 会带来诸如光化学烟雾、PM<sub>2.5</sub>、臭氧层破坏、酸雨等一系列问题<sup>[1-2]</sup>。目前, 使用氨气作为还原剂选择性催化还原 NO<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) 的技术是应用最广泛且

收稿日期: 2021-11-19; 定用日期: 2022-03-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211128

基金项目: 海南省自然科学基金青年基金项目 (221QN0859); 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2020015); 海南大学科研平台建设 (ZY2019HN09)

作者简介: 李 顺 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1208808626@qq.com。联系人: 蔡思翔 (1991—), 男, 博士, 讲师, 硕士生导师, E-mail: 993049@hainanu.edu.cn。

最成熟的技术,具有优异催化性能的催化剂是  $\text{NH}_3$ -SCR 技术的核心。其中,已经商用的催化剂是用于燃煤电厂和柴油车尾气处理的  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ ( $\text{MoO}_3$ )/ $\text{TiO}_2$ <sup>[3]</sup>。但其存在以下缺点:(1)活性温度区间窄(300~400 °C);(2)含有有毒的  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; (3)对碱金属以及碱土金属的耐受性差<sup>[4-5]</sup>。因此,亟需环境友好的具有碱金属抗性的非钒催化剂用于  $\text{NH}_3$ -SCR。

$\text{CeO}_2$  具有优异的储氧能力和还原性,被认为是  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂的良好活性组分<sup>[6]</sup>。但是  $\text{CeO}_2$  的酸位不足,在反应中会导致氨的非选择性氧化<sup>[7]</sup>,致使其催化性能较差。另外,在燃煤/生物电厂、玻璃炉等固定源产生的烟气中含有大量碱金属或碱土金属(K、Na、Ca)<sup>[8-12]</sup>,碱金属或碱土金属原子可以与催化剂中的氧原子相互作用,导致催化剂的还原性和表面酸度降低<sup>[13]</sup>。因此,需要对  $\text{CeO}_2$  进行改性提高其催化活性和碱金属耐受性。有报道对  $\text{CeO}_2$  基催化剂进行了酸性增强改性。一种策略是硫酸化增强  $\text{CeO}_2$  酸性,以此提高催化剂对  $\text{NH}_3$  的吸附能力<sup>[10]</sup>。但是,硫酸化形成的  $\text{Ce}-\text{O}-\text{S}$  键的键能较强,较强的  $\text{Ce}-\text{O}-\text{S}$  键的键能抑制了  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  之间的氧化还原循环,减少了化学吸附氧,导致催化剂氧化还原性能降低<sup>[14]</sup>。良好的氧化还原能力有助于催化剂吸附的  $\text{NO}$  和  $\text{NH}_3$  的活化,可以提高催化剂的催化活性<sup>[15]</sup>。与引入硫酸相比,磷酸具有适宜的酸性、热稳定性和离子交换能力。其应可对用于  $\text{NH}_3$ -SCR 的  $\text{CeO}_2$  进行改性。

基于以上分析,本文利用磷酸对  $\text{CeO}_2$  表面进行改性,以期增强  $\text{CeO}_2$  表面酸位,并利用酸位提升  $\text{CeO}_2$  的氨吸附活化能力与构建抗碱中心。运用 XRD、XPS、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、 $\text{NH}_3$ -TPD、原位红外对催化剂的结构和性能进行了表征,探索了磷酸化在碱金属耐受性上起到的积极作用,观察  $\text{CeO}_2$  和磷酸化  $\text{CeO}_2$  表面碱金属中毒前后的反应行为。磷酸化  $\text{CeO}_2$  催化剂在燃煤/生物电厂等固定源产生的烟气中去除  $\text{NO}_x$  方面具有一定的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , AR, 上海麦克林生化科技有限公司;  $\text{KNO}_3$ , GR, 西亚化学科技(山东)有限公司;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ , AR, 广州化学试剂厂。

3KW D/MAX2200V X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司; ASAP 2460 比表面与孔隙度分析仪、Autochem II 2920 化学吸附仪,美国 Micromeritics 公司; ESCALAB Xi+ X 射线光电子能谱仪、Nicolet iS50

傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

### 1.2 制备

空气气氛下, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在管式炉中 500 °C 煅烧 5h,升温速率为 5 °C/min,得到  $\text{CeO}_2$ 。磷酸化  $\text{CeO}_2$  催化剂( $\text{CeP}_x$ )的制备过程如下:将 4 g (23.24 mmol)  $\text{CeO}_2$  分散在 100 mL 去离子水中,加入一定量的  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,搅拌 20 min 使其溶解,使用旋转蒸发仪在 70 °C 下旋蒸得到粉末。将粉末在管式炉中 500 °C 煅烧 5h,升温速率为 5 °C/min,制得  $\text{CeP}_x$  催化剂[P 和 Ce 的物质的量比为  $x$ ,  $x=0.01$ 、0.05、0.1、0.2、0.4]。

含量为 1% (以催化剂的质量为基准,下同)  $\text{K}_2\text{O}$  中毒的催化剂制备:取 1 g  $\text{CeO}_2$  或  $\text{CeP}_{0.05}$  分散在 50 mL 去离子水中,然后加入 0.021 g  $\text{KNO}_3$ ,搅拌 20 min 使其溶解,使用旋转蒸发仪在 70 °C 下旋蒸制得粉末。再将粉末放入管式炉中 500 °C 煅烧 5h,升温速率为 5 °C/min,制得催化剂表示为  $\text{K}/\text{CeO}_2$  或  $\text{K}/\text{CeP}_{0.05}$ 。含量为 1%  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  中毒催化剂的制备方法和  $\text{K}_2\text{O}$  中毒催化剂相同, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NaNO}_3$  的加入量分别为 0.030、0.037 和 0.028 g,制得的催化剂分别命名为  $\text{Ca}/\text{CeP}_{0.05}$ 、 $\text{Mg}/\text{CeP}_{0.05}$  和  $\text{Na}/\text{CeP}_{0.05}$ 。

### 1.3 结构表征

XRD 用于分析催化剂的晶体结构,  $\text{Cu K}\alpha$  射线源,  $2\theta$  范围是 10°~80°。为了研究催化剂的比表面积、孔径及孔径,在比表面与孔隙度分析仪上进行了-196 °C 下的  $\text{N}_2$  吸附和解吸实验,预处理时间为 5 h。XPS 在 X 射线光电子能谱仪上进行,所有结合能均通过碳峰(C 1s 的结合能为 284.6 eV)进行校正。 $\text{NH}_3$ -TPD 测试在化学吸附仪上完成,将 50~100 mg 样品先用氦气加热到 300 °C 预处理 1 h 后,降温至 50 °C。然后通入体积分数为 5% 的  $\text{NH}_3$ ,并在 50 °C 吹扫 1 h,基线稳定后,从 50 °C 以 10 °C/min 的速率升至 500 °C。 $\text{NH}_3$ -TPD 曲线的积分面积使用 Origin 软件对曲线进行积分得到。

使用傅里叶变换红外光谱仪进行原位红外光谱测试。红外光谱在 1000~1800  $\text{cm}^{-1}$  范围内收集,以 4  $\text{cm}^{-1}$  分辨率累积 64 次扫描。每个样品在 400 °C 下用体积分数为 99.999% 的  $\text{N}_2$  预处理 0.5 h,并在程序冷却过程中每 50 °C 采集一次背景。对于  $\text{NH}_3$  的吸附和解吸,催化剂在 200 °C 通入体积分数 0.1%  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  为平衡气体)。然后从 200 °C 以 5 °C/min 的速率升至 400 °C,每 50 °C 采集一次数据。对于  $\text{NO}+\text{O}_2$  和预吸附的  $\text{NH}_3$  之间的反应,催化剂在 250 °C 通入体积分数 0.1% 的  $\text{NH}_3$  中吸附 1 h 后,将  $\text{NH}_3$  切换为  $\text{N}_2$  吹扫 15 min。关闭  $\text{N}_2$  再通入体积分数为 0.1%

NO+体积分数 15% O<sub>2</sub>, 同时打开自动采样程序, 连续采谱 60 min。

#### 1.4 活性测试

催化剂活性测试在固定床石英反应器中进行, 反应温度范围为 150~500 °C, 以 10 °C/min 的升温速率进行程序升温。将 300 mg 催化剂 (40~60 目) 加入到石英管 (内径: 8 mm) 中。反应气体组成如下: 体积分数为 0.05% NO、0.05% NH<sub>3</sub>、0.01% SO<sub>2</sub> (使用时), 体积分数 5% O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 作为平衡气体。总流速为 200 mL/min, 空速 (GHSV)=60000/h。用烟气分析仪测量 NO、N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的浓度。NO 转化率达到 90% 时, 对应的反应温度记为 T<sub>90</sub>。最后, 样品的 NO 转化率通过下式计算:

$$C_{\text{NO}}/\% = (\varphi_{\text{in}} - \varphi_{\text{out}}) / \varphi_{\text{in}} \times 100 \quad (1)$$

式中: C<sub>NO</sub>/% 为 NO 转化率, %;  $\varphi_{\text{in}}$  和  $\varphi_{\text{out}}$  分别为进、出反应器的气体中 NO 的体积分数, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

CeO<sub>2</sub>、CeP<sub>0.01</sub>、CeP<sub>0.05</sub>、CeP<sub>0.1</sub>、CeP<sub>0.2</sub>、CeP<sub>0.4</sub>、K/CeO<sub>2</sub> 和 K/CeP<sub>0.05</sub> 的 XRD 谱图如图 1a 所示。

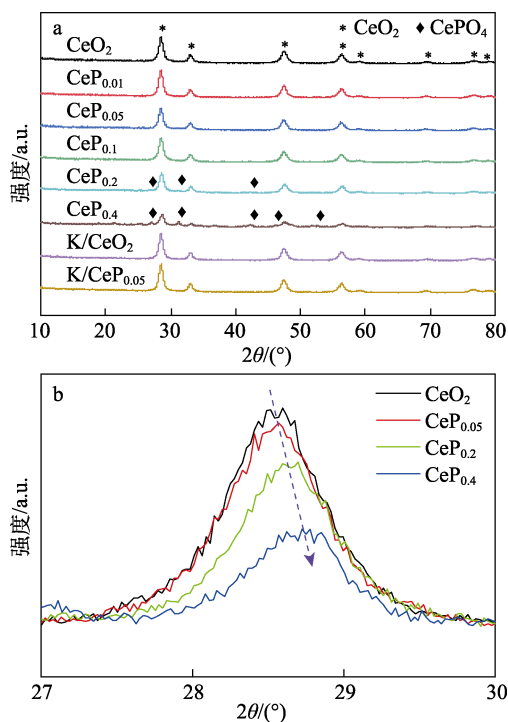


图 1 催化剂的 XRD 谱图 (a) 及放大的 (111) 衍射峰 (b)  
Fig. 1 XRD spectra (a) and enlarged (111) diffraction peaks (b) of the catalyst

图 1a 中, 在  $2\theta=28.6^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.4^\circ$ 、 $59.1^\circ$ 、 $69.4^\circ$ 、 $76.7^\circ$  和  $79.1^\circ$  处出现归属于萤石型 CeO<sub>2</sub> 结构的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 和 (420) 晶面特征衍射峰 (JCPDS No.

34-0394) [16]。当 P 的投料量较低时, 除 CeO<sub>2</sub> 特征峰外, 未发现 P 物种的衍射峰, 可能是 P 以无定型的磷酸盐的形式存在, 或者 P 的含量低于 XRD 检测限所致 [1,17]。当 P 的投料量增加时, 在 CeP<sub>0.2</sub> 和 CeP<sub>0.4</sub> 谱图中,  $2\theta=27.0^\circ$ 、 $31.1^\circ$  和  $42.4^\circ$  处出现归属于独居石型 CePO<sub>4</sub> 结构的 (200)、(012) 和 (221) 晶面特征衍射峰 (JCPDS No. 32-0199)。而且所有图像均未出现钾的衍射峰, 说明钾物种良好的分散在催化剂表面。

此外, 萤石型 CeO<sub>2</sub> 特征峰的强度随着 P 负载量的增加而逐渐降低 (如图 1b 所示), 这表明 P 的引入抑制了 CeO<sub>2</sub> 晶粒的生长; 衍射峰也向高角度方向移动, 这可能是由于部分磷物种以离子形式 (P<sup>5+</sup>) 进入 CeO<sub>2</sub> 的萤石结构导致晶格常数改变所致。

CeO<sub>2</sub>、CeP<sub>0.01</sub>、CeP<sub>0.05</sub>、CeP<sub>0.1</sub>、CeP<sub>0.2</sub>、CeP<sub>0.4</sub>、K/CeO<sub>2</sub> 和 K/CeP<sub>0.05</sub> 的比表面积、孔容、孔径列于表 1。表 1 中, 与 CeO<sub>2</sub> 相比, 磷酸改性后催化剂的比表面积和孔容减小, 而孔径增加, 这可能是由于 P 物种覆盖在原催化剂的表面并堵塞在孔中 [12]。由于 K<sup>+</sup> 物种的表面覆盖效应, 两种中毒催化剂样品的孔容和比表面积均低于相应的未中毒催化剂样品 [18]。为简化实验, 下文选择 CeP<sub>0.05</sub>、K/CeP<sub>0.05</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 K/CeO<sub>2</sub> 催化剂进行 XPS、NH<sub>3</sub>-TPD 和原位红外分析, 探究磷酸改性和 K<sup>+</sup> 中毒对 CeP<sub>0.05</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 催化剂表面元素组成、表面酸性和催化机理的影响。

表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and pore diameter of catalysts

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔径/nm	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)
CeO <sub>2</sub>	62.28	14.5	0.215
CeP <sub>0.01</sub>	57.07	15.3	0.211
CeP <sub>0.05</sub>	49.71	17.6	0.207
CeP <sub>0.1</sub>	57.73	15.1	0.209
CeP <sub>0.2</sub>	34.95	18.4	0.142
CeP <sub>0.4</sub>	14.73	15.7	0.054
K/CeO <sub>2</sub>	51.03	15.7	0.201
K/CeP <sub>0.05</sub>	49.50	16.8	0.199

### 2.2 XPS 分析

CeP<sub>0.05</sub>、K/CeP<sub>0.05</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 K/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 谱图见图 2。如图 2a 所示, 4 种催化剂的 Ce 3d XPS 光谱被分为 8 个特征峰 [19]。位于 901.0、907.7 和 916.8 eV 的特征峰分别标记为 u、u<sub>2</sub> 和 u<sub>3</sub>。这些峰是 Ce<sup>4+</sup> 3d<sub>3/2</sub> 的特征峰。882.5、888.9 和 898.4 eV 处的特征峰归属于 Ce<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub>, 分别标记为 v、v<sub>2</sub> 和 v<sub>3</sub>。Ce<sup>3+</sup> 的特征峰位于 903.2 和 884.8 eV, 分别标记为 u<sub>1</sub> 和 v<sub>1</sub> [20]。表 2 为 4 种催化剂表面元素的摩尔分数计算结果。4 种催化剂表面, Ce<sup>3+</sup> 的摩尔分数 [n(Ce<sup>3+</sup>)/n(Ce<sup>3+</sup>+Ce<sup>4+</sup>)] 分别为 15.7%、11.3%、21.5%

和 17.6%。CeO<sub>2</sub> 磷酸化后 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数从 CeO<sub>2</sub> 的 15.7%增加到 CeP<sub>0.05</sub> 的 21.5%。较高的 Ce<sup>3+</sup>摩尔分数可以产生更多的不饱和键和氧空位,有利于 NO 的吸附和氧化<sup>[21]</sup>。K<sup>+</sup>中毒后, CeP<sub>0.05</sub> 上 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数从 CeP<sub>0.05</sub> 的 21.5%下降到 K/CeP<sub>0.05</sub> 的 17.6%,可能是由于 K<sup>+</sup>的添加可以抑制 Ce<sup>4+</sup>向 Ce<sup>3+</sup>的转化<sup>[22]</sup>。但 K/CeP<sub>0.05</sub> 中 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数 (17.6%) 仍高于 K/CeO<sub>2</sub> (11.3%), 这表明磷酸改性可以有效缓解 K<sup>+</sup>对磷酸化 CeO<sub>2</sub> 催化剂的影响。从表 2 可以看出, K/CeP<sub>0.05</sub> 表面的钾摩尔分数 (2.38%) 明显大于 K/CeO<sub>2</sub> (1.64%), 可能是由于 CeO<sub>2</sub> 表面磷酸盐固定了 K<sup>+</sup>, 阻止其向催化剂内部迁移。P 在 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂中的摩尔分数为 7.61%,  $n(P)/n(Ce)=0.393$ , 与实际投料量 [ $n(P)/n(Ce)=0.05$ ] 相比变大, 可以认为磷酸化 CeO<sub>2</sub> 的 P 物种主要集中于催化剂表面, 可以增进催化剂表面的酸位分布, 对催化剂的活性与碱金属耐受性有利。

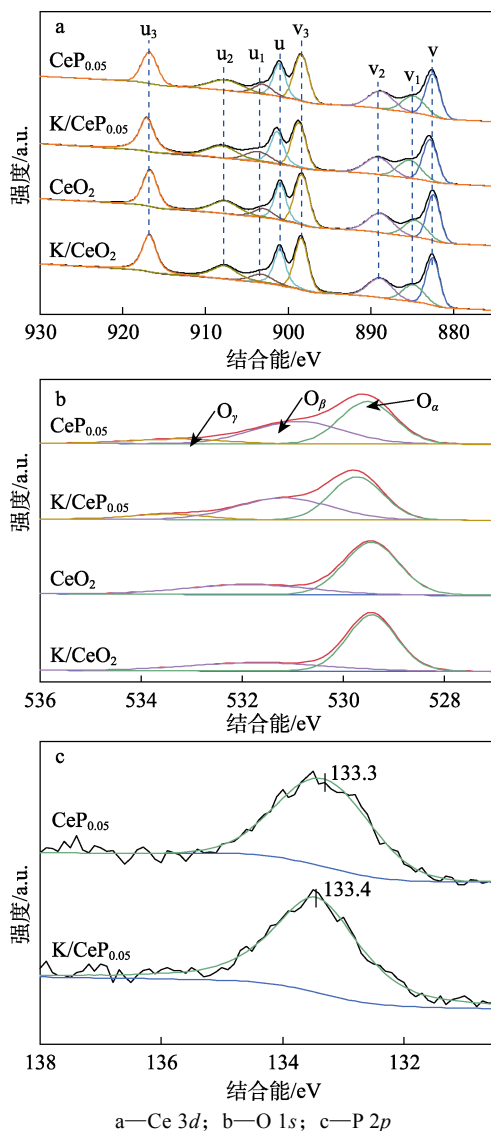


图 2 催化剂的 XPS 谱图  
Fig. 2 XPS spectra of catalysts

表 2 新鲜催化剂和 K<sup>+</sup>中毒催化剂的 XPS 测试结果  
Table 2 XPS results of the fresh and K<sup>+</sup> poisoned catalysts

样品	x(Ce)/%	x(O)/%	x(P)/%	x(K)/%	[n(Ce <sup>3+</sup> )/n(Ce <sup>3+</sup> +Ce <sup>4+</sup> )]/%	[n(O <sub>β</sub> )/n(O)]/%
CeO <sub>2</sub>	25.17	74.83	—	—	15.7	32.4
K/CeO <sub>2</sub>	23.46	74.90	—	1.64	11.3	22.8
CeP <sub>0.05</sub>	19.36	73.04	7.61	—	21.5	40.2
K/CeP <sub>0.05</sub>	18.76	71.33	7.53	2.38	17.6	35.6

注: n(O)为 n(O<sub>α</sub>), n(O<sub>β</sub>), n(O<sub>γ</sub>)的总和。

CeP<sub>0.05</sub>、K/CeP<sub>0.05</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 K/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 O 1s XPS 谱图如图 2b 所示。曲线拟合后, CeO<sub>2</sub> 和 K/CeO<sub>2</sub> 的 O 1s XPS 谱图主要为晶格氧 (记为 O<sub>α</sub>) 和化学吸附氧 (记为 O<sub>β</sub>), 磷酸化后, CeP<sub>0.05</sub> 和 K/CeP<sub>0.05</sub> 出现羟基基团 (记为 O<sub>γ</sub>)<sup>[23]</sup>。CeP<sub>0.05</sub> 催化剂的化学吸附氧摩尔分数 (40.2%) 比 CeO<sub>2</sub> (32.4%) 高得多。与 CeO<sub>2</sub> 相比, CeP<sub>0.05</sub> 的 O<sub>α</sub> 结合能移动到更高值, 这可能是由于更多 Ce<sup>3+</sup>造成的氧缺陷和 Ce—O—P 的存在所致。K<sup>+</sup>中毒后, CeP<sub>0.05</sub> 的化学吸附氧摩尔分数从 CeP<sub>0.05</sub> 的 40.2%下降到 K/CeP<sub>0.05</sub> 的 35.6%, K/CeO<sub>2</sub> 催化剂的化学吸附氧摩尔分数下降更多, 只有 22.8%。化学吸附氧在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中起到重要作用, 其可以将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 进行快速 SCR 过程: NO+NO<sub>2</sub>+2NH<sub>3</sub>=2N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>O<sup>[24]</sup>。CeP<sub>0.05</sub> 和 K/CeP<sub>0.05</sub> 的 P 2p 的 XPS 谱图见图 2c。与 CeP<sub>0.05</sub> 相比, 位于 133.3 eV 的 P 2p 特征峰在 K/CeP<sub>0.05</sub> 中向高结合能处偏移, 证明 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>能够诱导 K<sup>+</sup>与其进行优先结合, 从而保护催化剂表面的活性位点。

### 2.3 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

为了更好地了解催化剂样品的表面酸度, 进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 分析, 结果如图 3 所示。每个催化剂均在 100~500 °C 温度范围内出现连续解吸峰, 这是由于存在具有不同热稳定性的各种酸位, 包括物理吸附和弱吸附的酸位 (100~200 °C)、中强吸附的酸位 (200~400 °C)<sup>[25]</sup>。CeP<sub>0.05</sub> 具有最好的 NH<sub>3</sub> 吸附能力, 在 150~500 °C 的范围内呈现出较宽的脱附峰, 这是由于磷酸盐提供的中强酸位所致。每个催化剂的 NH<sub>3</sub> 吸附容量和 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线积分得到的面积成正比, CeP<sub>0.05</sub>、K/CeP<sub>0.05</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 K/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线积分面积如表 3 所示。CeO<sub>2</sub> 磷酸化后, CeO<sub>2</sub> 的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线积分面积从 15665.6 a.u. 提升到 CeP<sub>0.05</sub> 的 27959.4 a.u.。K<sup>+</sup>中毒后, CeO<sub>2</sub> 和 CeP<sub>0.05</sub> 表面酸度都受到了不同程度的破坏, 但是 K/CeP<sub>0.05</sub> 的积分面积是 K/CeO<sub>2</sub> 的 2.06 倍。因此, 磷酸化 CeO<sub>2</sub> 由于具有更丰富的表面酸性, 更强的氨气吸附能力, 不仅提高了 CeO<sub>2</sub> 的催化活性, 还提高了催化剂的抗碱能力。

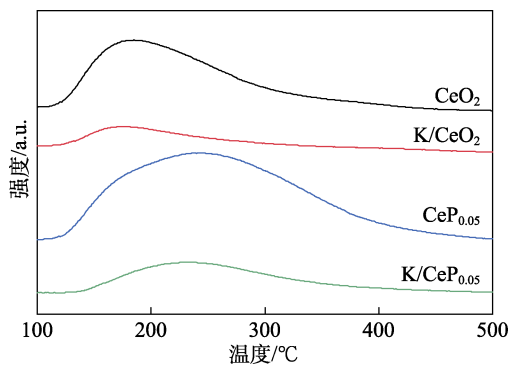


图 3 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线  
Fig. 3 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of catalysts

表 3 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线积分面积  
Table 3 Integral areas of NH<sub>3</sub>-TPD curves of catalysts

样品	积分面积/a.u.
CeO <sub>2</sub>	15665.6
K/CeO <sub>2</sub>	3968.9
CeP <sub>0.05</sub>	27959.4
K/CeP <sub>0.05</sub>	8186.1

### 2.4 原位红外分析

通过原位红外光谱研究了磷酸化处理前后的 CeO<sub>2</sub> 催化剂对反应物种吸附及其表面反应过程的影响。

#### 2.4.1 NH<sub>3</sub> 吸附

为了进一步确定催化剂对 NH<sub>3</sub> 吸附情况, 在升温的情况下进行了 NH<sub>3</sub> 吸附的原位红外实验。NH<sub>3</sub> 吸附在 CeO<sub>2</sub> 和 CeP<sub>0.05</sub> 上的红外光谱如图 4a、c 所示。CeO<sub>2</sub> 在吸附 NH<sub>3</sub> 后, 1278 和 1157 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰属于 Lewis 酸(L)位点上 N—H 的对称弯曲振动吸收峰<sup>[26-28]</sup>; 1537 和 1510 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰可归属于氧化中间体(—NH<sub>2</sub>)中 N—H 键的剪式振动吸收峰<sup>[29]</sup>。CeP<sub>0.05</sub> 在吸附 NH<sub>3</sub> 后, 在 1595 和 1253 cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于 Lewis 酸位点上吸附的 NH<sub>3</sub> 的 N—H 键的对称和不对称弯曲振动吸收峰<sup>[30-31]</sup>; 1505 cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于—NH<sub>2</sub> 中 N—H 键的剪式振动吸收峰; 1678 和 1440 cm<sup>-1</sup> 处出现了强吸附在 Brønsted 酸(B)位点上 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的 N—H 键的对称和不对称弯曲振动吸收峰<sup>[32-33]</sup>, 其主要由磷酸盐产生。由于吸附的 NH<sub>3</sub> 物种的热分解, 1253、1440 和 1505 cm<sup>-1</sup> 等吸收峰强度随着温度升高而变弱, CeP<sub>0.05</sub> 上吸附的 NH<sub>3</sub> 具有很好的稳定性, 在 400 °C 下仍然存在。对于两种中毒催化剂, NH<sub>3</sub> 吸附在其上的红外光谱如图 4b、d 所示。图 4b、d 中, 吸收带强度远低于相应新鲜样品的红外谱中的吸收带强度, 表明 K 物种抑制了 NH<sub>3</sub> 的吸附。K/CeO<sub>2</sub> 的 NH<sub>3</sub> 吸收带强度很小, 而 K/CeP<sub>0.05</sub> 仍然具有很强的 Lewis 酸位点和 Brønsted 酸位的吸附峰。因此, 由于 CeP<sub>0.05</sub> 具有更

多 Lewis 酸位点和 Brønsted 酸位点, 酸位的增多强化了 NH<sub>3</sub> 的吸附和活化, 所以磷酸改性使催化剂活性更好。

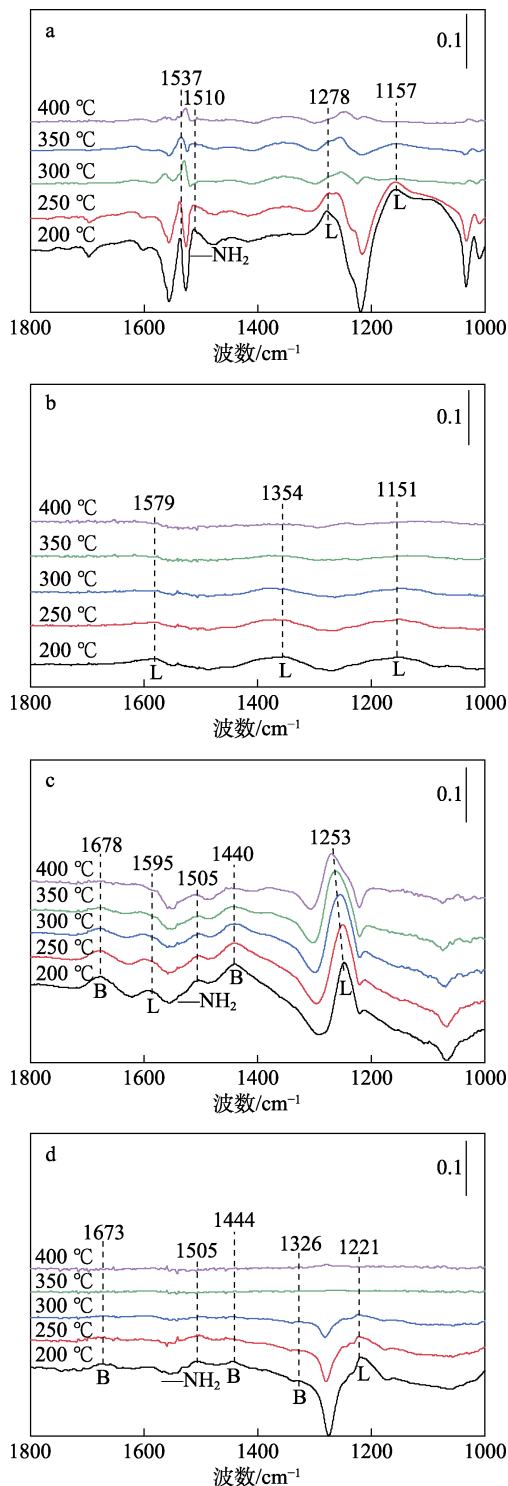


图 4 CeO<sub>2</sub> (a)、K/CeO<sub>2</sub> (b)、CeP<sub>0.05</sub> (c)、K/CeP<sub>0.05</sub> (d) 的 NH<sub>3</sub> 吸附-脱附原位漫反射红外谱图  
Fig. 4 *In situ* DRIFTS of CeO<sub>2</sub> (a), K/CeO<sub>2</sub> (b), CeP<sub>0.05</sub> (c) and K/CeP<sub>0.05</sub> (d) for NH<sub>3</sub> adsorption-desorption

#### 2.4.2 NO<sub>x</sub> 与预吸附的 NH<sub>3</sub> 物质之间的反应

为了探索吸附的 NH<sub>3</sub> 和 NO<sub>x</sub> 物种之间的反应,

在 250 °C 下进行了预吸附 NH<sub>3</sub> 再通入 NO+O<sub>2</sub> 的原位红外实验, 结果如图 5 所示。

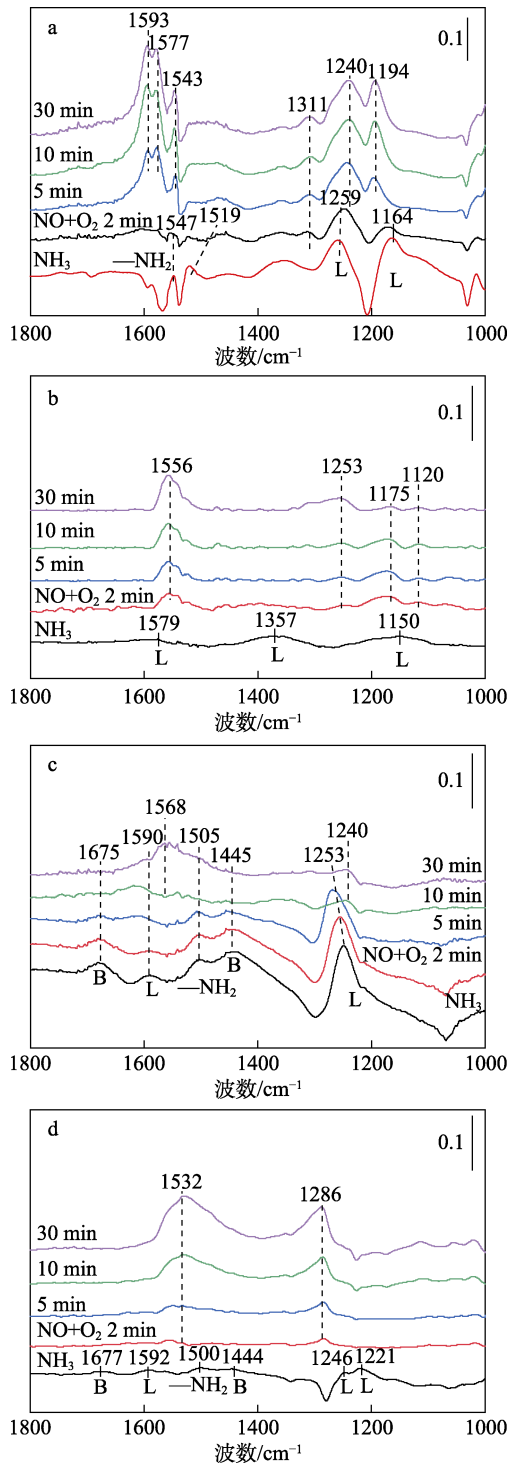


图 5 CeO<sub>2</sub> (a)、K/CeO<sub>2</sub> (b)、CeP<sub>0.05</sub> (c)、K/CeP<sub>0.05</sub> (d) 在 250 °C 下预吸附 NH<sub>3</sub> 后通入 NO+O<sub>2</sub> 的原位漫反射红外光谱图

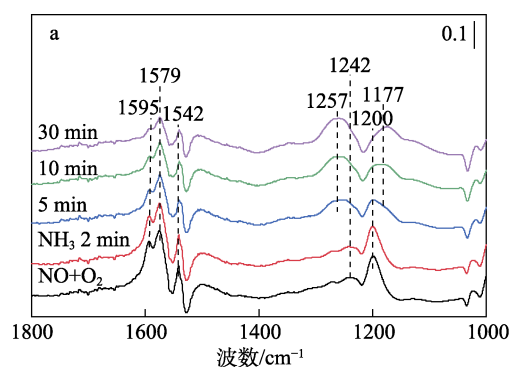
Fig. 5 *In situ* DRIFTS of CeO<sub>2</sub> (a), K/CeO<sub>2</sub> (b), CeP<sub>0.05</sub> (c) and K/CeP<sub>0.05</sub> (d) for NO+O<sub>2</sub> adsorption after pre-adsorption of NH<sub>3</sub> at 250 °C

从图 5a 可以看出, 用 NH<sub>3</sub> 预处理 CeO<sub>2</sub>, 在其表面产生了 Lewis 酸位点吸附的 NH<sub>3</sub> 的 N—H 键对

称弯曲振动吸收峰 (1259 和 1164 cm<sup>-1</sup>) 和—NH<sub>2</sub> 的 N—H 键剪式振动吸收峰 (1547 和 1519 cm<sup>-1</sup>)。引入 NO+O<sub>2</sub> 后, 随着时间的延长, 所有峰逐渐变弱并在 5 min 后消失。同时, 出现了气态 NO<sub>2</sub> 的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰 (1593 cm<sup>-1</sup>) [34]、双齿硝酸盐的 N—O 的不对称伸缩振动吸收峰 (1577 和 1543 cm<sup>-1</sup>)、单齿亚硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰 (1311 cm<sup>-1</sup>) [4] 和桥连硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰 (1240 和 1194 cm<sup>-1</sup>) [27,35], 几个吸附的 NO<sub>x</sub> 物种随着时间的延长而增多。从图 5c 可以看出, CeP<sub>0.05</sub> 催化剂在吸附 NH<sub>3</sub> 后表面产生了 Lewis 酸位点吸附的 NH<sub>3</sub> 的 N—H 键不对称和对称弯曲振动吸收峰 (1590 和 1253 cm<sup>-1</sup>)、Bronsted 酸位点吸附的 NH<sub>3</sub> 的 N—H 键的对称和不对称弯曲振动吸收峰 (1675 和 1445 cm<sup>-1</sup>)、—NH<sub>2</sub> 的 N—H 键的剪式振动吸收峰 (1505 cm<sup>-1</sup>)。引入 NO<sub>x</sub> 后, 随着时间的延长, 吸附 NH<sub>3</sub> 的所有吸收峰逐渐变弱并在 10 min 后消失, 双齿硝酸盐的 N—O 键不对称伸缩振动吸收峰 (1568 cm<sup>-1</sup>) [36] 和桥连硝酸盐的 N—O 键不对称伸缩振动吸收峰 (1240 cm<sup>-1</sup>) 强度逐渐增强, 这意味着吸附的 NO<sub>x</sub> 物种取代了吸附的 NH<sub>3</sub> 物种, 即 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂上吸附的 NH<sub>3</sub> 物种作为反应中间体参与了 NH<sub>3</sub>-SCR 反应。对于两种中毒催化剂 (图 5b、d), K/CeO<sub>2</sub> 对 NH<sub>3</sub> 的吸附较弱, NH<sub>3</sub> 吸附峰在通入 NO<sub>x</sub> 之后消失, 说明 K<sup>+</sup> 中毒后的 CeO<sub>2</sub> 表面的催化反应路径被完全切断, 失活主要是由于表面酸位被中和而减少, 对 NH<sub>3</sub> 的吸附和活化功能降低所致。然而, 磷酸化 CeO<sub>2</sub> 在 K<sup>+</sup> 中毒后催化剂上仍然具有更多的 NH<sub>3</sub> 物种, 在引入 NO<sub>x</sub> 后, 与 NO<sub>x</sub> 反应后消失。说明磷酸化 CeO<sub>2</sub> 在 K<sup>+</sup> 中毒后仍具有大量酸性位点, 大量酸性位点保证了 NH<sub>3</sub> 的吸附和活化, NH<sub>3</sub>-SCR 反应在 K<sup>+</sup> 中毒的磷酸化 CeO<sub>2</sub> 上可以顺利进行。

### 2.4.3 NH<sub>3</sub> 与预吸附的 NO<sub>x</sub> 物质之间的反应

为了探索吸附的 NO<sub>x</sub> 和 NH<sub>3</sub> 物种之间的反应过程, 在 250 °C 下进行了预吸附 NO+O<sub>2</sub> 再通入 NH<sub>3</sub> 的原位红外测定, 结果见图 6。



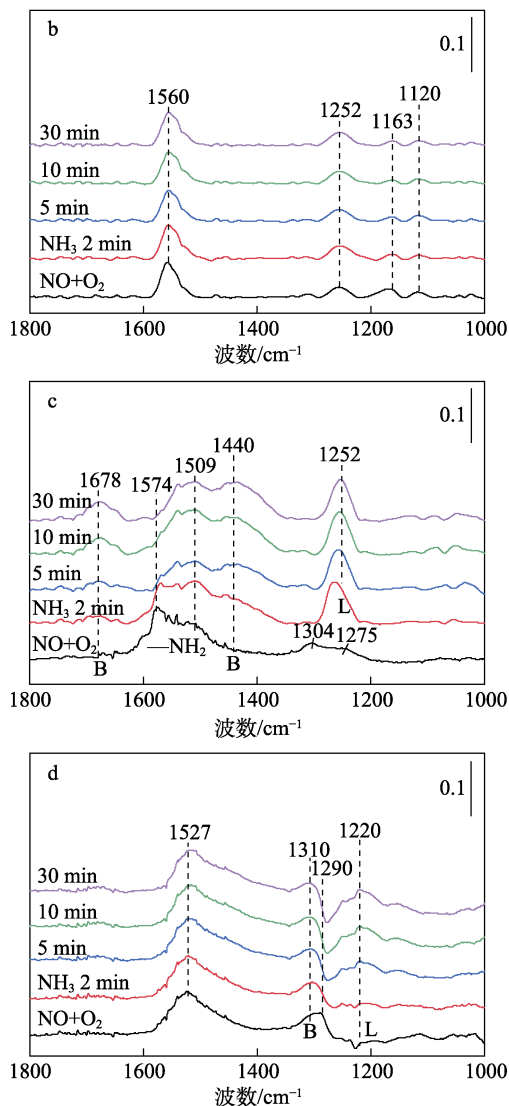


图 6 CeO<sub>2</sub> (a)、K/CeO<sub>2</sub> (b)、CeP<sub>0.05</sub> (c)、K/CeP<sub>0.05</sub> (d) 在 250 °C 下预吸附 NO+O<sub>2</sub> 后通入 NH<sub>3</sub> 的原位漫反射红外光谱图

Fig. 6 *In situ* DRIFTS of CeO<sub>2</sub> (a), K/CeO<sub>2</sub> (b), CeP<sub>0.05</sub> (c) and K/CeP<sub>0.05</sub> (d) for NH<sub>3</sub> adsorption after pre-adsorption of NO+O<sub>2</sub> at 250 °C

从图 6a 可以看出, CeO<sub>2</sub> 在预吸附 NO+O<sub>2</sub> 后产生了吸附的 NO<sub>2</sub> 的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰 (1595 cm<sup>-1</sup>)、双齿硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰 (1579 和 1542 cm<sup>-1</sup>) 和桥连硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰 (1242 和 1200 cm<sup>-1</sup>)。引入 NH<sub>3</sub> 后, 桥连硝酸盐的吸收峰在 30 min 内消失, 其他吸收峰强度减弱, 这意味着催化剂表面形成了对 NH<sub>3</sub>-SCR 不利的稳定的惰性吸附硝酸盐物种, 其在吸附之后不反应, 然后沉积于表面, 导致反应路径被切断, 阻碍 NH<sub>3</sub>-SCR 反应。此外, 在 5 min 时出现了两条 NH<sub>3</sub> 吸附于 Lewis 酸位点的 N—H 键的对称弯曲振动吸收峰 (1257 和 1177 cm<sup>-1</sup>)。CeO<sub>2</sub> 上吸附的硝酸盐物种几乎不与 NH<sub>3</sub> 反应, 表明 NH<sub>3</sub>-SCR 反应在 CeO<sub>2</sub> 催化剂上的催化

机理是 Eley-Rideal 机理 (E-R 机理)<sup>[15]</sup>。

然而, 在图 6b 的整个测试时间内, K/CeO<sub>2</sub> 催化剂上的 NO<sub>x</sub> 物种的吸收峰强度几乎没有变化, 表明 K/CeO<sub>2</sub> 催化剂上的 NO<sub>x</sub> 物种是惰性物种, 其在吸附之后不反应, 然后沉积于表面, 导致反应路径被切断。由于 K/CeO<sub>2</sub> 上吸附的硝酸盐物种不与 NH<sub>3</sub> 反应, 表明 K<sup>+</sup> 的添加没有改变 CeO<sub>2</sub> 反应机理, 反应机理仍然是 E-R 机理。

图 6c 中, CeP<sub>0.05</sub> 上吸附的 NO<sub>x</sub> 物种吸收峰随着 NH<sub>3</sub> 的引入而变弱。在 5 min 时, 1574 cm<sup>-1</sup> 处的双齿硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰消失, 在 2 min 时, 1304 和 1275 cm<sup>-1</sup> 处的单齿硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰消失。这些现象表明, 与 CeO<sub>2</sub> 相比, CeP<sub>0.05</sub> 表面产生的硝酸盐物种都与 NH<sub>3</sub> 物种反应, 表明磷酸改性改变了催化机理, NH<sub>3</sub>-SCR 反应在 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂上的机理是 Langmuir-Hinshelwood 机理 (L-H 机理)<sup>[15]</sup>。此外, 在 2 min 时出现了 Lewis 酸吸附的 NH<sub>3</sub> 物种的 N—H 键的对称弯曲振动吸收峰 (1252 cm<sup>-1</sup>) 和 Brønsted 酸吸附的 NH<sub>3</sub> 物种的 N—H 键的对称和不对称弯曲振动吸收峰 (1678 和 1440 cm<sup>-1</sup>), 表明 CeP<sub>0.05</sub> 具有很好的 NH<sub>3</sub> 吸附能力。图 6d 中, 因为引入了 K<sup>+</sup>, 产生了惰性的单齿硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰 (1527 cm<sup>-1</sup>)<sup>[37]</sup>。在 2 min 内, 1290 cm<sup>-1</sup> 处的单齿硝酸盐的 N—O 键的不对称伸缩振动吸收峰与 NH<sub>3</sub> 反应消失<sup>[38]</sup>, 同时出现了 Lewis 酸吸附的 NH<sub>3</sub> 物种的 N—H 键的对称弯曲振动吸收峰 (1220 cm<sup>-1</sup>) 和 Brønsted 酸吸附的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 物种的 N—H 键的不对称弯曲振动吸收峰 (1310 cm<sup>-1</sup>)。因此, 与 K/CeO<sub>2</sub> 相比, K/CeP<sub>0.05</sub> 上的 NO<sub>x</sub> 物种更容易与 NH<sub>3</sub> 物种发生反应, 有利于 NH<sub>3</sub>-SCR 反应进行。此外, K<sup>+</sup> 的添加也没有改变 CeP<sub>0.05</sub> 的反应机理, K/CeP<sub>0.05</sub> 上的反应机理仍然是 L-H 机理。

## 2.5 催化剂性能评价

图 7a 为 CeP<sub>x</sub> (x=0.01、0.05、0.1、0.2、0.4) 和 CeO<sub>2</sub> 在 150~550 °C 下的 NO 转化率测试结果。CeP<sub>x</sub> 催化剂的 NO 转化率曲线走势和 HAN 等<sup>[15]</sup> 的测试结果相同。随着温度的升高, NO 的转化率增大, 达到催化剂的 T<sub>90</sub> 温度区间后, 因为 NH<sub>3</sub> 过度氧化, 导致催化剂活性降低。CeO<sub>2</sub> 在整个温度区间内的催化活性很低, 在 400 °C 下的 NO 转化率最高只有 52.5%。根据 NH<sub>3</sub>-TPD 和原位红外的结果可知, 这是由于 CeO<sub>2</sub> 的表面酸性不足, NH<sub>3</sub> 的吸附与活化过程较难发生<sup>[7,31]</sup>, 而且在 CeO<sub>2</sub> 上的 NH<sub>3</sub> 和 NO 会发生竞争吸附, 吸附 NO 产生的惰性硝酸盐物种不反应, 然后沉积于表面, 导致反应路径被切断, 阻碍 NH<sub>3</sub>-SCR 反应<sup>[10]</sup>。CeP<sub>0.05</sub> 具有较佳的 SCR 活性,

CeP<sub>0.05</sub> 在 250~500 °C 温度区间内, NO 转化率在 90% 以上, 在温度为 225 °C 时, CeP<sub>0.05</sub> 的 NO 转化率达到 86.1%。这是由于磷酸化的 CeO<sub>2</sub> 氧化还原性能和表面酸性增强, 有利于 NH<sub>3</sub> 和 NO 的吸附与活化, 吸附的 NH<sub>3</sub> 物种可以与吸附的硝酸盐物种反应, 保证了 NH<sub>3</sub>-SCR 反应路径顺利进行。

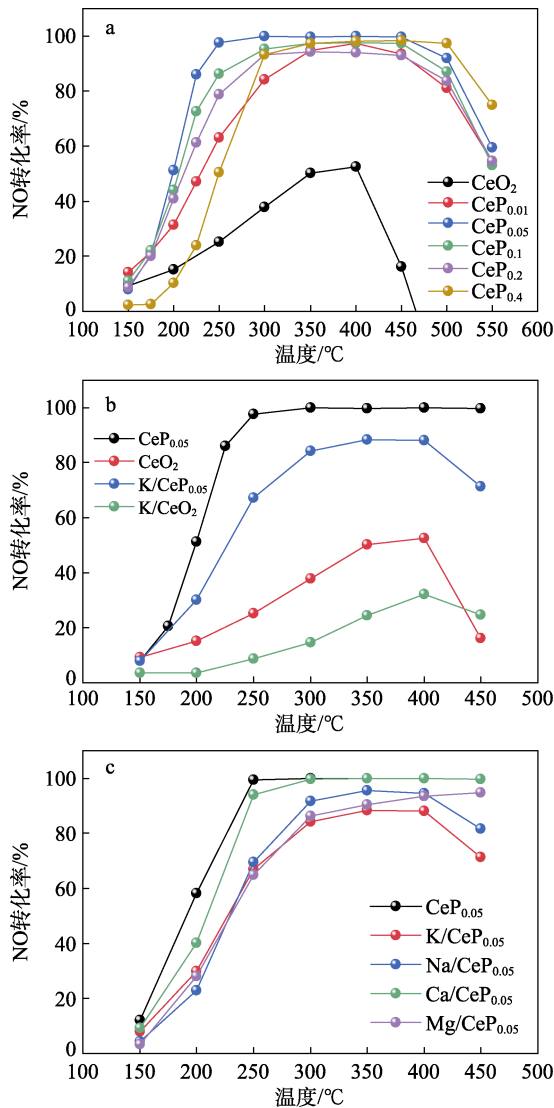


图 7 催化剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性 (a); CeP<sub>0.05</sub> 与 CeO<sub>2</sub> 催化剂的 K<sup>+</sup>中毒前后活性对比 (b); CeP<sub>0.05</sub> 对 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>的耐受性 (c)

Fig. 7 NH<sub>3</sub>-SCR activity of catalysts (a); Activity comparison of CeP<sub>0.05</sub> and CeO<sub>2</sub> catalysts before and after K<sup>+</sup> poisoning (b); Tolerance of CeP<sub>0.05</sub> to K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> (c)

进一步探究了 K<sup>+</sup>对催化剂的影响 (图 1b)。图 1b 中, 掺入钾后, CeO<sub>2</sub> 的活性变得很差, 这是由于 K<sup>+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>活性位点的结合造成催化剂表面酸位的减少和氧化还原位点的削弱, 而且吸附 NO 后会产生惰性硝酸盐物种<sup>[39]</sup>。而 K/CeP<sub>0.05</sub> 仍然具有较好的活性, 在 300~400 °C 下, NO 转化率大于 80%。这是

由于 K<sup>+</sup>中毒后 K/CeP<sub>0.05</sub> 依然保存大量酸性位点。此外, 生物质燃料燃烧产生的烟气中还含有大量的 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>等碱金属或碱土金属, 因此也测试了 CeP<sub>0.05</sub> 对其的耐受性 (图 7c)。图 7c 中, 毒害作用大小排序为 K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>, 虽然碱金属和碱土金属对 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂的催化活性有不同程度的影响, 但是失活机理相似, 均减少了酸性位点数量, 降低了催化剂的还原性<sup>[9,40]</sup>。

在评估 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂的应用可行性时, 催化剂的稳定性和 SO<sub>2</sub> 耐受性是两个重要性能指标。因此, 有必要测试 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂的稳定性和 SO<sub>2</sub> 耐受性, 结果见图 8。如图 8 所示, CeP<sub>0.05</sub> 在 250 °C 下运行 24 h, NO 转化率保持不变。图 8 中的插图显示了 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂对 SO<sub>2</sub> 的抗性结果。CeP<sub>0.05</sub> 催化剂在引入 SO<sub>2</sub> 之前, 稳定催化了 2 h。在通入体积分数 0.01% SO<sub>2</sub> 后, CeP<sub>0.05</sub> 上的 NO 转化率缓慢降低, 8 h 后 NO 转化率稳定在 80%左右。这可能是由于 SO<sub>2</sub> 可以与 CeO<sub>2</sub> 的活性成分反应生成 Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 阻碍了 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>的转化。同时, NH<sub>3</sub> 也与烟气中的 SO<sub>3</sub> 反应生成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 它们会沉积在催化剂表面, 导致催化剂失活<sup>[41]</sup>。综上所述, 磷酸化 CeO<sub>2</sub> 在固定源的 NO<sub>x</sub> 减排中表现出应用的可行性。

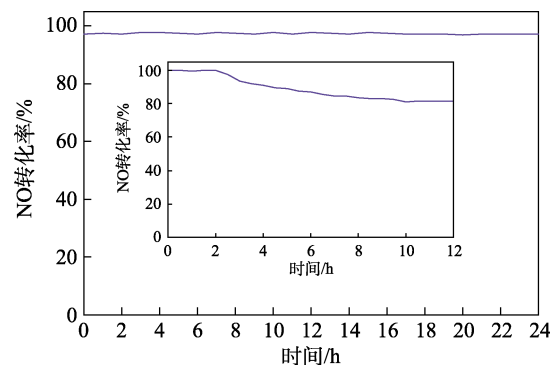


图 8 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂在 250 °C 下的稳定性 (插图为 CeP<sub>0.05</sub> 催化剂在 300 °C 下的 SO<sub>2</sub> 耐受性)

Fig. 8 The stability of CeP<sub>0.05</sub> catalyst at 250 °C and tolerance to SO<sub>2</sub> at 300 °C (illustration)

### 3 结论

采用浸渍法制备了磷酸化 CeO<sub>2</sub>, 将其应用于 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO 反应。CeP<sub>0.05</sub> 催化剂表现出最好的催化活性, 在 250~500 °C 区间内, NO 转化率在 90% 以上; K<sup>+</sup>中毒后, CeP<sub>0.05</sub> 仍然具有较好的活性, 在 300~400 °C 区间内, NO 转化率大于 80%。在 SO<sub>2</sub> 耐受性实验中, 在 300 °C 下, 通入体积分数 0.01% SO<sub>2</sub> 运行 8 h 后, CeP<sub>0.05</sub> 的 NO 转化率稳定在 80%左右。根据 XPS 结果可知, 磷酸化可以



提高 Ce 物种的还原性并产生更多的化学吸附氧。当 K<sup>+</sup> 沉积在磷酸化 CeO<sub>2</sub> 催化剂上时, K<sup>+</sup> 将被诱导迁移到表面与磷酸盐结合, 从而阻止 K<sup>+</sup> 攻击 Ce<sup>4+</sup> 活性位点, 并显著提高抗 K<sup>+</sup> 活性。根据 NH<sub>3</sub>-TPD 和原位红外结果可知, 磷酸改性能够增强催化剂表面原有的 Lewis 酸位点数量, 并形成新的 Brønsted 酸位点。保证了磷酸化 CeO<sub>2</sub> 在 K<sup>+</sup> 中毒后仍然保持对 NH<sub>3</sub> 的吸附能力。CeO<sub>2</sub> 催化剂在吸附 NO 后产生惰性硝酸盐, 惰性硝酸盐不和吸附的 NH<sub>3</sub> 物种反应, 然后沉积于表面, 导致反应路径被切断, 阻碍 NH<sub>3</sub>-SCR 反应。NH<sub>3</sub>-SCR 在 CeO<sub>2</sub> 催化剂上以 E-R 机制进行, NH<sub>3</sub>-SCR 反应在 CeP<sub>0.05</sub> 上的机理是 L-H 机理。此外, K<sup>+</sup> 的添加没有改变催化剂的反应机理。磷酸化 CeO<sub>2</sub> 表现出优异的脱硝性能, 有望成为取代 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> 的高效、耐碱、耐硫的工业脱硝催化剂。

#### 参考文献:

- [1] LIU X G (刘晓刚), FEI H T (费浩天), LIU Y Q (刘奕琦), *et al.* Denitrification performance of Cu(x)/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1845-1849.
- [2] GAO Z H (高梓寒), MU Y (穆杨), YANG R N (杨润农), *et al.* NH<sub>3</sub>-SCR denitrification performance over bimetal exchanged Cu-Mn/SSZ-39 catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1621-1627, 1692.
- [3] LIU X S, JIANG P, CHEN Y, *et al.* A basic comprehensive study on synergetic effects among the metal oxides in CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127833.
- [4] GRANGER P, SIAKA H W, UMBARKAR S B. What news in the surface chemistry of bulk and supported vanadia based SCR-catalysts: Improvements in their resistance to poisoning and thermal sintering[J]. *Chemical Record*, 2019, 19(9): 1813-1828.
- [5] GUO Y Y, XU X F, GAO H, *et al.* Ca-poisoning effect on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts with different vanadium loading[J]. *Catalysts*, 2021, 11(4): 445.
- [6] ZHOU Y H, REN S, YANG J, *et al.* NH<sub>3</sub> treatment of CeO<sub>2</sub> nanorods catalyst for improving NH<sub>3</sub>-SCR of NO[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 98: 199-205.
- [7] GENG Y, JIN K, MEI J, *et al.* CeO<sub>2</sub> grafted with different heteropoly acids for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121032.
- [8] FANG D, HE F, XIE J L. Characterization and performance of common alkali metals and alkaline earth metals loaded Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO<sub>x</sub> removal with NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(2): 319-331.
- [9] ZHU N, SHAN W, SHAN Y L, *et al.* Effects of alkali and alkaline earth metals on Cu-SSZ-39 catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124250.
- [10] ZHOU Z Z, LAN J M, LIU L Y, *et al.* Enhanced alkali resistance of sulfated CeO<sub>2</sub> catalyst for the reduction of NO<sub>x</sub> from biomass fired flue gas[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149:106230.
- [11] CAI S X, XU T Y, WANG P L, *et al.* Self-protected CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>@SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> catalysts with extraordinary resistance to alkali and heavy metals for NO<sub>x</sub> reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12752-12760.
- [12] KANG K K, YAO X J, CAO J, *et al.* Enhancing the K resistance of CeTiO<sub>x</sub> catalyst in NH<sub>3</sub>-SCR reaction by CuO modification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123551.
- [13] DU X S, GAO X, QU R Y, *et al.* The influence of alkali metals on the Ce-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(12): 2075-2081.
- [14] JI J W, JING M Z, WANG X W, *et al.* Activating low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR catalyst by breaking the strong interface between acid and redox sites: A case of model Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> study[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 39: 212-223.
- [15] HAN L P, CAI S X, GAO M, *et al.* Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> by using novel catalysts: State of the art and future prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(19): 10916-10976.
- [16] WANG W, XIONG Z B, HE W F, *et al.* Influence of thiourea modification on the NH<sub>3</sub>-SCR activity of CeO<sub>2</sub>: Simultaneous tuning morphology and surface acidity[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 98: 322-333.
- [17] YI T, ZHANG Y B, LI J W, *et al.* Promotional effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(2): 300-307.
- [18] LI M Y, GUO R T, HU C X, *et al.* The enhanced resistance to K deactivation of Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR reaction by the modification with P[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 814-822.
- [19] ZHANG P, WANG P L, CHEN A L, *et al.* Alkali-resistant catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by using Ce—O—B alkali-capture sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11970-11978.
- [20] GAO X, JIANG Y, ZHONG Y, *et al.* The activity and characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 734-739.
- [21] MA S Y, GAO W Q, YANG Z D, *et al.* Superior Ce—Nb—Ti oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 94: 73-84.
- [22] ZHOU G Y, MAITARAD P, WANG P L, *et al.* Alkali-resistant NO<sub>x</sub> reduction over SCR catalysts via boosting NH<sub>3</sub> adsorption rates by in situ constructing the sacrificed sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(20): 13314-13321.
- [23] ZHANG Z P, LI R, WANG M J, *et al.* Two steps synthesis of CeTiO<sub>x</sub> oxides nanotube catalyst: Enhanced activity, resistance of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119542.
- [24] JIANG Y, GAO W Q, BAO C Z, *et al.* Comparative study of Ce—Nb—Ti oxide catalysts prepared by different methods for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111161.
- [25] LIU Q, MI J X, CHEN X P, *et al.* Effects of phosphorus modification on the catalytic properties and performance of CuCeZr mixed metal catalyst for simultaneous removal of CO and NO<sub>x</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130228.
- [26] WANG J P, YAN Z, LIU L L, *et al.* In situ DRIFTS investigation on the SCR of NO with NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst supported by activated semi-coke[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 660-669.
- [27] LIU Z M, ZHANG S X, LI J H, *et al.* Promoting effect of MoO<sub>3</sub> on the NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst studied with in situ DRIFTS[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 90-95.
- [28] MA L, CHENG Y S, CAVATAIO G, *et al.* In situ DRIFTS and temperature-programmed technology study on NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 156/157: 428-437.
- [29] ZHANG Y P, YUE X P, HUANG T J, *et al.* In situ DRIFTS studies of NH<sub>3</sub>-SCR mechanism over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1307.
- [30] YU Y K, WANG J X, CHEN J S, *et al.* Promotive effect of SO<sub>2</sub> on the activity of a deactivated commercial selective catalytic reduction catalyst: An in situ DRIFTS study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(42): 16229-16234.