

氧化还原沉淀法制备 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂 及其低温 SCR 活性

陈 健, 郑玉婴, 张延兵, 邹海强, 卢秀恋

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要: 先用十二烷基硫酸钠(SDS)对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行表面改性, 然后采用氧化还原沉淀法制得一系列的 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂。考察了催化剂在 80~180℃ 的选择性催化还原(SCR)反应活性, 并通过 BET、XRD、FESEM、TEM、XPS 和 H_2 -TPR 等表征手段对催化剂的结构及性能进行分析。结果显示, $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂在空速 210 L/(g_{cat}·h)和温度 140~180℃ 条件下, 脱硝效率达到 85%~100%, 这明显优于等体积浸渍法制备的催化剂的低温 SCR 催化活性, 且 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的活性最优。分析结果表明, $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂中 MnO_2 以纳米片状均匀分散在多壁碳纳米管载体表面; 弱结晶性的结构和高价锰, 较高的表面吸附含氧量及较强的低温区氧化还原能力是 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂具有优异低温 SCR 活性的原因。另外, 和 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂相比, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂表现出良好的抗水和抗硫性能。

关 键 词: 十二烷基硫酸钠; 选择性催化还原; 氮氧化物; 多壁碳纳米管; 锰氧化物

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Preparation of $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ Catalysts by a Redox Method and Their Activity in Low-temperature SCR

CHEN Jian, ZHENG Yu-Ying, ZHANG Yan-Bing, ZOU Hai-Qiang, LU Xiu-Lian

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Pristine multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were modified by sodium dodecyl sulfate (SDS). Afterwards, a series of $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ were prepared *via* a redox method and used in selective catalytic reduction (SCR) of NO_x at 80–180℃. Structural properties and catalytic performance were investigated by specific surface area measurements (BET), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). The characterization results indicate that the nanoflaky MnO_2 highly disperse on MWCNTs. The results show that the low-temperature SCR activities of $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalysts are 85%–100% at 140–180℃ at a weight hourly space velocity of 210 L/(g_{cat}·h), higher than that of catalyst fabricated *via* the wet impregnation method. The 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalyst displays first-rate SCR activity, which is attributed to its low crystallinity, high concentrations of Mn^{4+} and oxygen absorption onto the catalyst surface, as well as excellent reducibility. Additionally, compared to the $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ catalyst, the 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalyst exhibits higher resistance to H_2O and SO_2 .

Key words: sodium dodecyl sulfate; selective catalytic reduction; nitrogen oxide; multi-walled carbon nanotube; manganese oxide

收稿日期: 2016-03-15; 收到修改稿日期: 2016-04-25

基金项目: 福州市科技计划(2015H0016) Science and Technology Program of Fuzhou (2015H0016)

作者简介: 陈 健(1991–), 男, 硕士研究生. E-mail: 1160964727@qq.com

通讯作者: 郑玉婴, 教授. E-mail: yzhen@fzu.edu.cn

氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物,能引起雾霾、光化学烟雾、臭氧层破坏及一系列人体健康问题^[1]。当前应用最广泛、技术最成熟的治理工业源 NO_x 的技术是以氨气(NH_3)为还原剂的选择性催化还原法(Selective catalytic reduction, SCR)^[2-3]。SCR 技术去除 NO_x 的关键材料是催化剂,目前商用钒钛催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 在中温段(300~400℃)催化性能优越^[4],在该温度段脱硝设备被置于脱硫除尘装置之前,该催化剂在高灰量和高 SO_2 环境下容易失活^[2, 5],因此理想的脱硝工艺是将 SCR 脱硝设备置于脱硫设备和除尘装置之后,但是此时的烟气温度会降低至 200℃ 以下^[6]。为了避免中温催化剂需要再加热烟气浪费能耗,开发高效的且能适应低温活性窗口(80~200℃)的催化剂具有重要的意义。

锰基催化剂在 NH_3 -SCR 反应中有较强的低温催化性,因而低温 NH_3 -SCR 催化剂的研究主要集中在氧化锰基催化剂。Kapteijn 等^[7]测试了一系列纯锰氧化物(MnO_x)的 NH_3 -SCR 活性,发现其催化活性和 N_2 选择性由氧化物状态和结晶度决定,其中 MnO_2 的单位面积活性最高, Mn_2O_3 的 N_2 选择性最高。但是,制备的无载体 MnO_x 催化剂存在自身结构不稳定、比表面积小及低温活性不理想等缺点。因此,研究各种负载型 MnO_x 催化剂,使其具有优良的低温反应活性和催化效率是解决这些问题的有力措施,如 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ ^[8]、 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ ^[9]、 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[10] 和 MnO_x/ACF ^[11] 等催化剂。而碳纳米管因具有孔隙发达、比表面积大、机械强度高及纳米直径等优点,

很适合作为载体负载纳米级金属或金属氧化物,在催化剂载体方面具有广阔的应用前景^[12]。虽然已有相关研究报道了碳纳米管负载锰氧化物(MnO_x/CNTs)催化剂,但是它们的低温活性都集中在 200~300℃ 的温度范围内,且低温 SCR 活性均不理想。所以,研究和开发新型低温高效 MnO_x/CNTs 催化剂具有重要的理论和实用价值。

本工作采用新颖简单易行的氧化还原沉淀法,制备出 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 系列催化剂,研究了其低温 SCR 催化活性及抗 H_2O 、抗 SO_2 性能,并将其与传统等体积浸渍法制备的 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂进行比较,旨在为开发高效廉价的低温 SCR 实用型催化剂提供新的思路和方法。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

图 1 为制备 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的流程图。首先,将 0.3 g MWCNTs(直径为 60~100 nm,深圳纳米港有限公司)加入到 50 mL 去离子水中,磁力搅拌一段时间后加入 0.0237 g 的 SDS;随后将混合均匀的悬浊液置于 100 W 超声波清洗器中超声分散 1 h,使得 SDS 半胶束所形成的外壳能够充分吸附在 MWCNTs 表面,形成荷电层^[13];再将一定量的浓 HNO_3 (国药集团化学试剂有限公司, AR)加入到上述悬浮液中,并混合搅拌 12 h,让分散在 MWCNTs 表后将体系升温至 70℃ 并缓慢滴加 20 mL 的 KMnO_4 (国药集团化学试剂有限公司, AR)溶液,使 KMnO_4 在酸性溶液

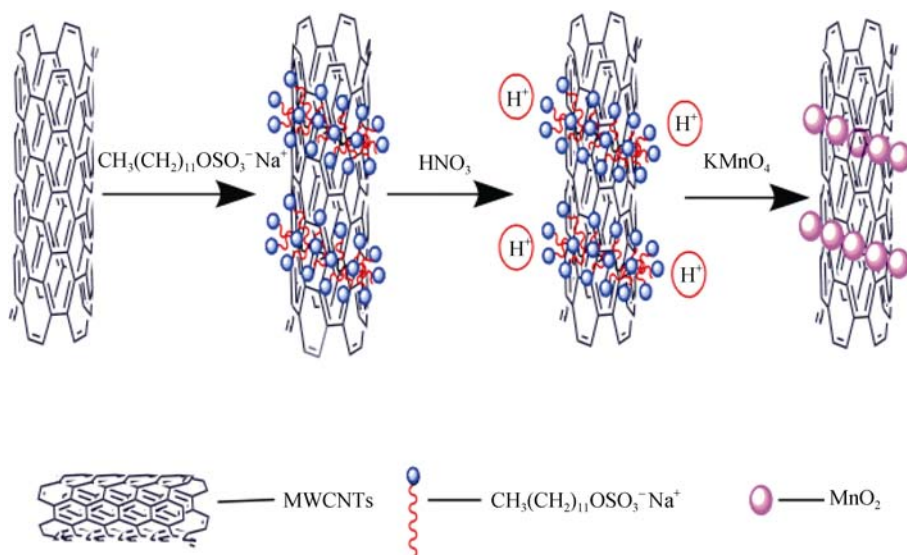
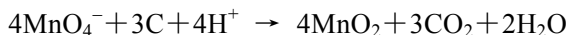


图 1 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration for preparing $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalysts

中与碳纳米管表面的碳反应, 消耗 H^+ 离子的同时在 MWCNTs 表面原位沉积 MnO_2 。其中浓 HNO_3 与 KMnO_4 的摩尔比为 1: 1, 反应时间为 1 h。 KMnO_4 和 MWCNTs 在酸性体系中的反应, 可由如下化学方程式所示^[14-15]:



最后, 将制得的 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂过滤, 并用无水乙醇和去离子水反复洗涤数次。得到产物在 105°C 的真空干燥箱中干燥 12 h。所得催化剂用 Y $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 表示, Y 代表 Mn/C 的摩尔比率。为了对比, 根据参考文献[16], 采用传统等体积浸渍法, 在管式炉 300°C 有氧环境下煅烧制备 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂(Mn/C 的摩尔比率为 10%)。

1.2 催化剂 SCR 活性评价

在实验室自制的不锈钢固定反应器中进行催化剂的活性评价, 实验温度通过程序升温系统控制。模拟烟道气体总流量为 700 mL/min, 其中 NO 为 400×10^{-6} , NH_3 为 400×10^{-6} , O_2 占 5%, SO_2 为 100×10^{-6} (选用), H_2O 为 5%(选用), 其余为平衡气体 N_2 , 催化剂用量为 200 mg, 质量空速(WHSV)为 210 L/(g_{cat}·h)。气体流量由质量流量计控制, 气体在进入管式电阻炉之前先通过气体混合器混合均匀, 再经过预热器预热后进入反应器, 运行温度在 $80^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。用 KM950 烟气分析仪测定管式电阻炉中进出口气体的成分及含量。

催化剂的脱硝活性用 NO_x 转化率来评价, 并由下式计算得到:

$$\delta(\text{NO}_x) = \frac{\phi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \phi(\text{NO}_x)_{\text{out}}}{\phi(\text{NO}_x)_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中, $\delta(\text{NO}_x)$ 为 NO_x 转化率, $\phi(\text{NO}_x)_{\text{in}}$ 和 $\phi(\text{NO}_x)_{\text{out}}$ 分别为反应器进出口处 NO_x 的体积分数。

1.3 催化剂的表征

采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 M 全自动比表面积及微孔孔隙分析仪测定催化剂的比

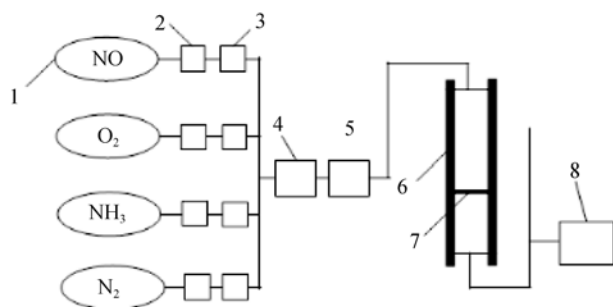


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Scheme of experiment apparatus

1. Air source; 2. Reducing valve; 3. Mass flowmeter; 4. Gas mixer; 5. Preheater; 6. Heater; 7. Sample; 8. Flue gas analyzer

表面积和孔容孔径, 样品测试前经 350°C 真空处理 4 h, 以 N_2 为吸附质, 在 -196°C 下进行测定。采用日本 Rigaku 公司的 Dmax/3C 型 X 射线多晶衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$)测定样品物相, 操作电压为 40 kV, 操作电流为 20 mA, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 扫描角度 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。在美国 FEI 公司 Nova NanoSEM 230 型场发射扫描电子显微镜下对催化剂表面形态进行观察。在美国 FEI 公司 Tecnai G2F20 型透射电子显微镜下观测催化剂样品微观结构。在美国 Thermo Scientific 公司的 Escalab 250 型 X 射线光电谱仪下进行 XPS 测试, 测试结果通过 XPS PEAKER 4.1 软件进行分析。在天津先权仪器有限公司 TP-5080 型动态吸附仪上进行 H_2 -TPR 测试, 测试时取 50 mg 样品用纯 N_2 在 200°C 吹扫 1 h, 然后冷却至 50°C , 再通入流速为 30 mL/min 的 6% H_2/N_2 , 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 800°C 进行程序升温还原。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 SCR 活性评价结果

图 3 显示了不同负载量的 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂在 $80 \sim 180^\circ\text{C}$ 范围内的脱硝活性, 由图可知, $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂在整个温度区间的脱硝率都很低, 在 180°C 时才达到约 70% 的脱硝率。而 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂具有较好的催化活性, 120°C 时, 催化剂的脱硝率为 75%~92%; 160°C 时, 催化剂的脱硝率达到 93%~100%, 且其催化活性随着 Mn/C 摩尔比的增加呈现先增加后下降的趋势, 并在 Mn/C 摩尔比为 10% 时达到最大, 该

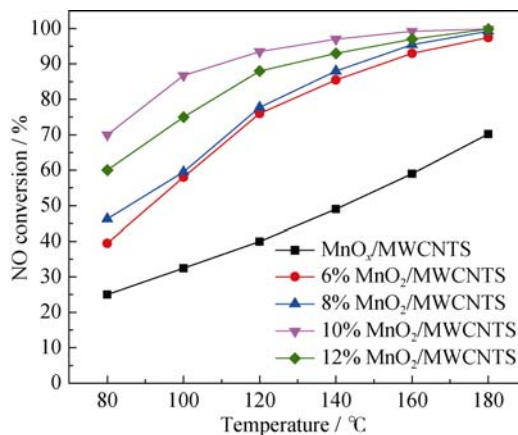


图 3 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 及 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 SCR 活性
Fig. 3 SCR activity of $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalysts and $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ catalyst

Reaction conditions: $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=400 \times 10^{-6}$, $[\text{O}_2]=5\%$, N_2 as balance gas, WHSV=210 L/(g_{cat}·h), 200 mg sample

催化剂在 80℃ 活性高达 70%, 140℃ 即可达到 97% 以上的转化率。但是当进一步增大 Mn/C 摩尔比, 催化剂活性不再升高反而下降, 这可能是由于过高的负载量导致活性组分发生聚集而使暴露的活性位点减少所致。

2.2 BET 分析

表 1 为负载锰氧化物前后 MWCNTs 的比表面积、孔容和平均孔径的孔结构参数。与酸化 MWCNTs 相比, $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂的比表面积和孔容都有所减小, 而平均孔径变大, 这可能是由于负载的 MnO_x 颗粒填充或堵塞了载体的部分孔道。另外, 与原始 MWCNTs 和酸化 MWCNTs 相比, 可以看出不同负载量的 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的比表面积都增大, 这可以归因于形成的纳米 MnO_2 均匀地包覆在 MWCNTs 表面。值得注意的是, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂虽然表现出最佳的低温 SCR 活性, 但它的比表面积并不是催化剂中最大的, 说明比表面积不是影响催化剂活性的决定性因素^[17]。

2.3 X 射线衍射分析

图 4 为 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 、 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 及原始 MWCNTs 的 XRD 图谱, 从图中可以看出原始 MWCNTs 只在 $2\theta=26.1^\circ$ 、 42.8° 、 54.2° 和 77.6° 附近有明显的石墨衍射峰^[18], 且这些衍射峰强度均随着催化剂负载量的增加而减弱, 说明 MnO_2 催化剂均匀地分散在 MWCNTs 表面, 它与碳纳米管间的相互作用逐渐增强。此外, 不同负载量的 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂在 $2\theta=12.4^\circ$ 、 36.6° 和 66.3° 处有三处明显的宽衍射峰, 归属于层状结构 $\delta\text{-MnO}_2$ (PDF #52-0556)^[19], 其为含钾的水合二氧化锰。 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂都具有较宽的衍射峰形, 这是因为反应温度为 70℃, 反应速度较快, 晶体的形成和生长较快, 产物的结晶性较差。另外, $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 XRD 图谱中显示 MnO_x 的 6 处特征衍射峰, 分别位于 $2\theta =$

18.1° 、 38.9° 、 36.1° 、 58.6° 、 59.8° 和 74.1° , 归属于黑锰矿晶体 Mn_3O_4 ^[20] (PDF #24-0734)。一般而言, 高氧化态的氧化锰更有利于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应^[21], 因此 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 的低温 SCR 活性高于 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂。

2.4 FESEM 表征

图 5 为原始 MWCNTs、 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 及 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 FESEM 照片。比较图 5(a)、5(b) 可以看出, 原始 MWCNTs 的表面较为光滑, 没有颗粒状物质; 而 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂部分区域出现明显的 MnO_x 颗粒团聚现象。图 5(c) 和 (d) 为 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂在不同放大倍数下的 FESEM 照片。在低倍 FESEM 照片上可以明显看到原始 MWCNTs 上生长的 MnO_2 呈现层状结构, 该形貌也符合 XRD 分析的 $\delta\text{-MnO}_2$ 层状晶相。而从高倍 FESEM 照片可以更加清晰地看到, 无序纳米片为主要产物, 纳米片弯曲并且相互连接形成网络状

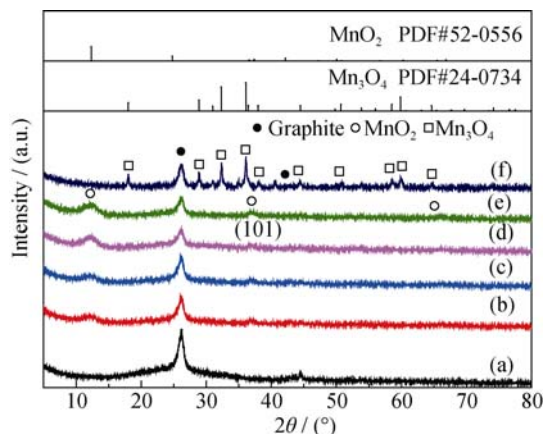


图 4 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 及 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalysts and $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ catalyst
(a) Pristine MWCNTs; (b) 6% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$; (c) 8% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$; (d) 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$; (e) 12% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$; (f) $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$

表 1 原始 MWCNTs、酸化 MWCNTs 及不同催化剂样品的比表面积、孔体积、平均孔径
Table 1 BET surface area, pore volumes and average pore size of pristine MWCNTs, acid-treated MWCNTs and different catalyst samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
Pristine MWCNTs	72	0.15	8.1
Acid-treated MWCNTs	91	0.18	7.7
$\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$	69	0.15	9.0
6% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$	99	0.28	11.2
8% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$	100	0.29	11.6
10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$	94	0.29	12.5
12% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$	111	0.31	11.3

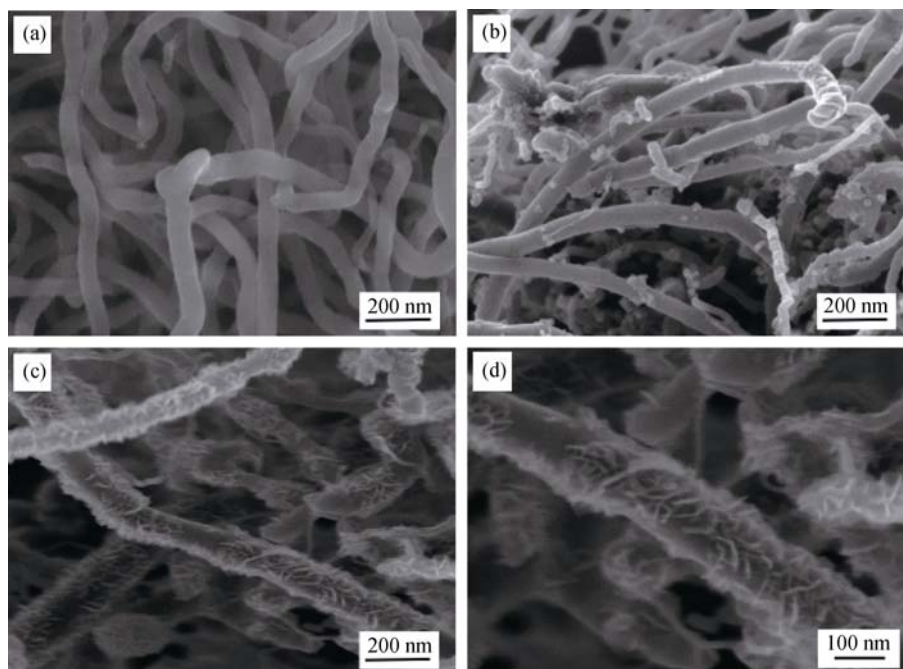


图 5 原始 MWCNTs (a), $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ (b) 及 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ (c, d) 催化剂的 FESEM 照片

Fig. 5 FESEM images of (a) pristine MWCNTs, (b) $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ catalyst and (c, d) 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalyst

的片状结构, 均匀缠绕在 MWCNTs 表面, 这种纳米片状的 MnO_2 , 在 MWCNTs 表面分散得很好, 可为催化反应提供更多的活性位点, 进而增强 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 SCR 活性。

2.5 透射电镜分析

利用透射电镜对原始 MWCNTs、 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 及 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的微观形貌进一步分析, 原始 MWCNTs(图 6(a))轮廓清晰, 表面无杂质; 而 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂(图 6(b))部分区域出现明显的 MnO_x 颗粒团聚现象, 这可能是其低温 SCR 活性较低的原因。另外, 从图 6(c)可以看出, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂中 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米薄片均匀缠绕在 MWCNTs 表面, 这一微观形貌与 XRD 和 SEM 照片显示的结果一致。从对应的高分辨透射分析(图 6(d))可以看出, $\delta\text{-MnO}_2$ 上存在弱的晶格条纹, 对应晶面(101), 说明 $\delta\text{-MnO}_2$ 趋于无定型, 这一结果与 XRD 分析相一致。为了研究 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的表面元素成分, 对图 6(c)中所选定的红色圆形区域进行能谱分析, 结果如图 6(e)所示。从 EDX 分析可以看出, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 样品表面含有 Mn 和 O 两种元素(Cu 元素来自于铜网, Si 元素来自于 Si 漂移探测器), 表明锰氧化物已成功负载在碳纳米管表面。并且, EDX 结果中还存在微量 K 元素, 这是由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 生成过程中引入到 MnO_2 的层间导致的, 而一定量的 K 离子有利于稳定 $\delta\text{-MnO}_2$ [22]。

2.6 X 射线光电子能谱分析

为了分析催化剂表面吸附氧含量和负载锰氧化物的价态, 对 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂进行 XPS 表征, 结果如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 $\text{Mn}2p$ 峰分别位于 642.3 和 654.0 eV 附近, 其能隙差为 11.7 eV, 即 Mn 以 MnO_2 形式存在 [23]。而 Mn^{4+} 是最活跃的 Mn 物种, 它能促进 SCR 反应进行, 这也是催化剂表现出优异低温 SCR 活性的主要原因。图 7(b)中 $\text{O}1s$ 谱峰结合能位于 531.4~534.0 eV 和 529.8~530.1 eV 的峰分别归属于晶格氧 O^{2-} 的峰(用 O_s 表示)及表面吸附氧峰(用 O_L 表示) [24]。研究表明, 表面吸附氧的存在有利于 NO 转化为 NO_2 , 进而加速 SCR 反应 [25]。

利用峰面积求得 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂表面吸附氧与晶格氧的相对含量, 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的表面吸附氧含量为 66.7%, 高于 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 61.1%。因此可以推断出, 较高的表面吸附氧含量是 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂具备较优低温 SCR 活性的原因之一。

2.7 H_2 -TPR 分析

图 8 为 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 和 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 H_2 -TPR 图, 由图可知, $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂只在 350~562℃ 范围内出现一个还原峰, 此还原峰归属于 Mn_3O_4 向 MnO 的还原, 说明样品中只存在 Mn_3O_4 , 这与图 4 的结果一致。而 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$

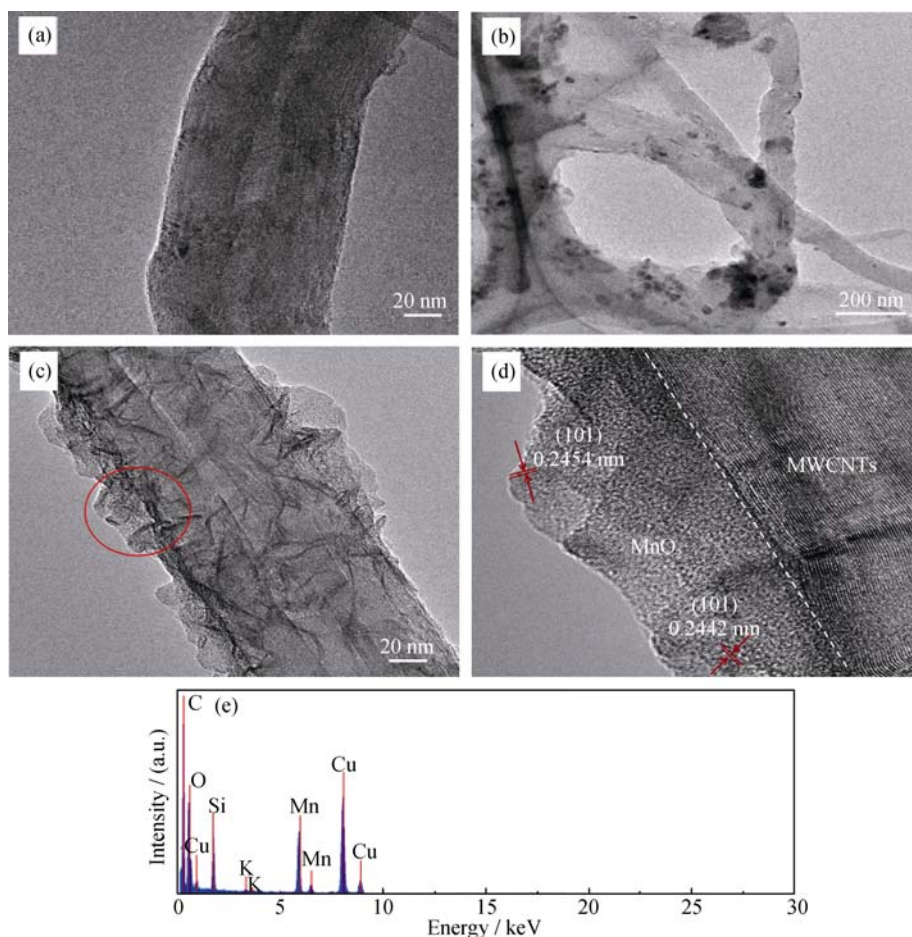


图 6 原始 MWCNTs (a), $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ (b) 及 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ (c) 催化剂的 TEM 谱图和 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ (d) 催化剂的 HRTEM 图像; (e) c 中红色圆形区域的 EDX 谱图

Fig. 6 TEM images of (a) pristine MWCNTs, (b) $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ catalyst and (c) 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalyst and HRTEM image of 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalyst, as well as (e) EDX pattern of 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalyst from the annular region in (c)

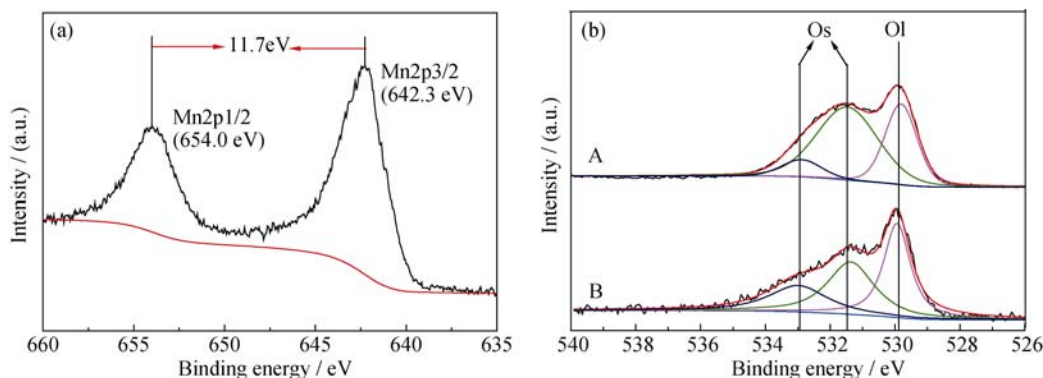


图 7 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 $\text{Mn}2p$ XPS 谱图及不同催化剂样品的 $\text{O}1s$ XPS 谱图

Fig. 7 $\text{Mn}2p$ XPS spectra of 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ catalyst (a) and $\text{O}1s$ (b) spectra of different catalyst samples (a) $\text{Mn}2p$; (b) $\text{O}1s$, (A) 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$, (B) $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$

催化剂在 181~351℃ 和 358~512℃ 范围内出现了两个还原峰, 分别归属于 MnO_2 向 Mn_3O_4 以及 Mn_3O_4 向 MnO 的还原^[26]。可见, 与 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂相比, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂具有较低的还原温度, 表明催化剂具有较好的氧化还原能力。

2.8 H_2O 和 SO_2 对催化剂活性的影响

催化剂先在 180℃ 连续稳定反应 1 h 后, 在 180℃ 分别考察了添加 5% H_2O 和 100×10^{-6} SO_2 的添加对催化剂活性的影响, 结果如图 9 所示。如图 9 所示, 加入 5% H_2O 后的 1~6 h 时间内, $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$

表 2 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 及 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂表面氧的相对含量

Table 2 Relative content of O for 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ and $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ catalyst

Sample	$\text{O}_s/\%$	$\text{O}_L/\%$
10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$	66.7	33.3
$\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$	61.1	38.9

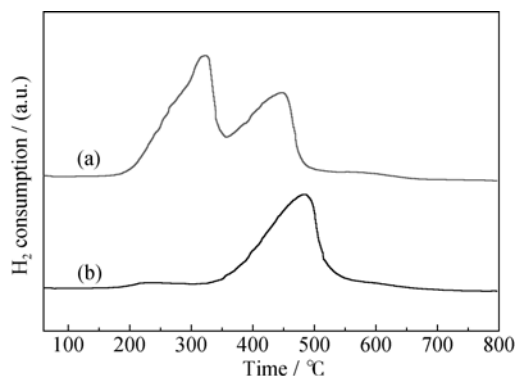


图 8 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ (a)及 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ (b)催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig. 8 H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) profiles for 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ (a) and $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ (b) catalyst

催化剂的脱硝率由初始的 70.1%下降至 37.6%左右;而 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的仍能达到 90.2%,仅下降了 10%左右。切断 H_2O 后, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的脱硝效率恢复至初始水平 100%, $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂的脱硝效率恢复至 54.5%。以上结果表明, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂具有较好的抗 H_2O 性能。

由图 9 可知, 经过 6 h 的抗硫实验两种催化剂的脱硝率均有下降, 且 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂活性下降幅度明显小于 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂。切断

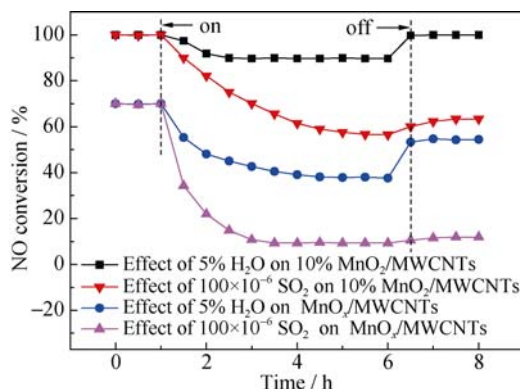


图 9 H_2O 和 SO_2 对催化剂 SCR 活性的影响

Fig. 9 Effect of H_2O and SO_2 on the SCR activities of catalysts at 180°C

Reaction conditions: $[\text{NO}]=[\text{NH}_3]=400\times 10^{-6}$, $[\text{O}_2]=5\%$, $[\text{H}_2\text{O}]=5\%$, $[\text{SO}_2]=100\times 10^{-6}$, N_2 as balance gas, $\text{WHSV}=210\text{ L}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$, 200 mg sample

SO_2 后, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂的脱硝率分别恢复 7%和 3%。可见, 相对于 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂具有较好的抗 SO_2 性能。

3 结论

采用一种新颖的氧化还原沉淀法制备了 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 脱硝催化剂, 该方法制备过程简单, 耗时短, 且环境友好。在 $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂中, 其负载的纳米片状 MnO_2 能够均匀缠绕在 MWCNTs 表面, 催化活性测试结果表明, $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂具有良好的低温 SCR 活性, 温度为 160°C 时, NO_x 最高转化率均高于 93%。其中, 当 Mn/C 摩尔比为 10% 时, $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂呈现最好的低温 SCR 活性, 140°C 可达到 97% 以上的转化率。另外, 与传统等体积浸渍法制备的 $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ 催化剂相比, 10% $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ 催化剂中具有较好的抗 H_2O 和抗 SO_2 性能。

参考文献:

- [1] WU D W, ZHANG Q L, LIN T, *et al.* Effect of Fe on the selective catalytic reduction of NO by NH_3 at low temperature over $\text{Mn}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27**(5): 495–500.
- [2] GAO R H, ZHANG D S, LIU X G, *et al.* Enhanced catalytic performance of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ microspheres for selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**(1): 191–199.
- [3] NIE J Y, WU X D, MA Z R, *et al.* Tailored temperature window of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ SCR catalyst by addition acidic metal oxides. *Chin. J. Catal.*, 2014, **35**(8): 1281–1288.
- [4] FANG C, ZHANG D S, CAI S X, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over nanoflaky MnO_x on carbon nanotubes *in situ* prepared via a chemical bath deposition route. *Nanoscale*, 2013, **5**(19): 9199–9207.
- [5] POURKHALIL M, MOGHADDAM A Z, RASHIDI A, *et al.* Preparation of highly active manganese oxides supported on functionalized MWNTs for low temperature NO_x reduction with NH_3 . *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **279**: 250–259.
- [6] YAO G H, WANG F, WANG X B, *et al.* Magnetic field effects on selective catalytic reduction of NO by NH_3 over Fe_2O_3 catalyst in a magnetically fluidized bed. *Energy*, 2010, **35**(5): 2295–2300.
- [7] KAPTEIJN F, SINGOREDJO L, ANDREINI A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1994, **3**(2): 173–189.

- [8] QI G S, YANG R T, CHANG R. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, **51(2)**: 93–106.
- [9] LI J H, CHEN J J, KE R, *et al.* Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts. *Catal. Commun.*, 2007, **8(12)**: 1896–1900.
- [10] KIJLSTRA W S, BRANDS D S, POELS E K, *et al.* Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Catal.*, 1997, **171(1)**: 208–218.
- [11] SHEN B X, GUO B B, WU C F, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO by MnO_x/ACF . *Environ. Pollut. Control*, 2006, **28(11)**: 801–803.
- [12] WANG H J, WANG X H, ZHENG J D, *et al.* $\text{Pt/MoO}_3\text{-WO}_3/\text{CNTs}$ catalyst with excellent performance for methanol electrooxidation. *Chinese J. Catal.*, 2014, **35(10)**: 1687–1694.
- [13] TAN Z Q, ABE H, NAITO M, *et al.* Arrangement of palladium nanoparticles templated by supramolecular self-assembly of SDS wrapped on single-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, 2010, **46(24)**: 4363–4365.
- [14] MA S B, AHN K Y, LEE E S, *et al.* Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes. *Carbon*, 2007, **45(2)**: 375–382.
- [15] JIN X B, ZHOU W Z, ZHANG S W, *et al.* Nanoscale microelectrochemical cells on carbon nanotubes. *Small*, 2007, **3(9)**: 1513–1517.
- [16] WANG L S, HUANG B C, SU Y X, *et al.* Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH_3 : catalytic activity and characterization. *Chem. Eng. J.*, 2012, **192**: 232–241.
- [17] WANG X, ZHENG Y Y, XU Z, *et al.* Amorphous MnO_2 supported on carbon nanotubes as a superior catalyst for low temperature NO reduction with NH_3 . *Rsc. Adv.*, 2013, **3(29)**: 11539–11542.
- [18] HU J, YUAN A B, WANG Y Q, *et al.* Improved cyclability of nano- MnO_2/CNT composite supercapacitor electrode derived from room-temperature solid reaction. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2009, **25(5)**: 987–993.
- [19] ZHU G, DENG L J, WANG J F, *et al.* Hydrothermal preparation and the capacitance of hierarchical MnO_2 nanoflower. *Colloid. Surface. A*, 2013, **434**: 42–48.
- [20] BAYKAL A, KAVAS H, DURMUS Z, *et al.* Sonochemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 nanoparticles. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2010, **8(3)**: 633–638.
- [21] ZHANG Y B, ZHENG Y Y, WANG X, *et al.* Fabrication of Mn-CeO_x/CNTs catalysts by a redox method and their performance in low-temperature NO reduction with NH_3 . *RSC Adv.*, 2015, **5(36)**: 28385–28388.
- [22] JULIEN C M, MASSOT M, POINSIGNON C. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochim. Acta A*, 2004, **60(3)**: 689–700.
- [23] DAI Y, LI J H, PENG Y, *et al.* Effects of MnO_2 crystal structure and surface property on the $\text{NH}_3\text{-SCR}$ reaction at low temperature. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2012, **28(7)**: 1771–1776.
- [24] WANG Y L, WANG X J, ZHAN L, *et al.* Structure control of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNFs/cordierite}$ monolith catalyst and its catalytic performance on NO removal from flue gas. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27(8)**: 800–806.
- [25] LIU F D, HE H, DING Y, *et al.* Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **93(1)**: 194–204.
- [26] ETTIREDDY P R, ETTIREDDY N, MAMEDOV S, *et al.* Surface characterization studies of TiO_2 supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH_3 . *Appl. Catal. B*, 2007, **76(1/2)**: 123–134.