

CeO₂ 对 MnO_x 催化剂低温脱硝性能的影响及其机理研究

邬博宇¹, 张深根^{1,2}, 张生杨¹, 刘波¹, 张柏林^{1,2}

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 南昌大学 物理与材料学院, 南昌 330031)

摘要: 氮氧化物(NO_x)作为我国主要的大气污染物, 通常采用氨气选择性催化还原(NH₃-SCR)技术实现其超低排放。低温 NH₃-SCR 具有能耗低、成本低等优势, 但在 120 °C 条件下, MnO_x 基催化剂普遍存在稳定性不足和 SO₂、H₂O 中毒的问题。为提高 MnO_x 基催化剂在低温、稀薄烟气条件下的脱硝性能, 本研究采用沉淀-焙烧分解法制备了 CeO₂/MnO_x 催化剂。通过一系列表征手段, 系统研究了 CeO₂ 对催化剂结构、表面性质及低温 NH₃-SCR 性能的影响。结合第一性原理计算, 从微观层面揭示了 CeO₂ 对催化机理的影响及其反应活化能降低的内在原因。结果表明, 添加 CeO₂ 细化了催化剂微观颗粒尺寸, 降低了主晶相 MnO₂ 的占比, 显著提升了催化剂的弱酸位点浓度, 提高了 Mn³⁺/Mn 和 O_v/O 比值, 改善了催化剂的表面酸性和氧化还原性能。其中, Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂中 Mn : Ce 物质的量比为 10 : 3 和 10 : 5, 两者均在 120 °C 获得了 98% 以上的 NO 转化率和较好的稳定性, 且添加 CeO₂ 使团聚态的 MnO_x 得到分散和 Mn⁴⁺ 分布浓度降低, 这在一定程度上阻碍了高价态 Mn⁴⁺ 对 NH₃ 和 NO 的过度氧化, 从而抑制了 N₂O 的形成, 提升了催化剂的 N₂ 选择性。第一性原理计算进一步证实, 添加 CeO₂ 可降低反应路径中各中间态的活化能, 从而降低反应温度并提高低温 NH₃-SCR 效率。

关键词: 低温氨气选择性催化还原; CeO₂/MnO_x 催化剂; 反应机理

中图分类号: X701 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0087-09

Effect of CeO₂ on Low-temperature Denitrification Performance of MnO_x Catalysts and Its Mechanism

WU Boyu¹, ZHANG Shengen^{1,2}, ZHANG Shengyang¹, LIU Bo¹, ZHANG Bolin^{1,2}

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Physics and Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Nitrogen oxides (NO_x), as main atmospheric pollutants in China, are usually removed through ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) technology to achieve ultra-low emissions. Low-temperature NH₃-SCR has gained much attention due to its low energy consumption and cost. However, MnO_x-based catalysts generally suffer from insufficient stability and are susceptible to SO₂ and H₂O poisoning at 120 °C. To improve the denitrification

收稿日期: 2025-02-05; 收到修改稿日期: 2025-04-13; 网络出版日期: 2025-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(52204414); 国家节能低碳材料生产应用示范平台项目(TC220H06N)

National Natural Science Foundation of China (52204414); Low-Carbon Materials Production and Application Demonstration Platform Program (TC220H06N)

作者简介: 邬博宇(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: wuboyu@aol.com

WU Boyu (1997-), male, PhD candidate. E-mail: wuboyu@aol.com

通信作者: 张深根, 教授. E-mail: zhangshengen@ncu.edu.cn; 张柏林, 副研究员. E-mail: zhangbolin@ncu.edu.cn

ZHANG Genshen, professor. E-mail: zhangshengen@ncu.edu.cn;

ZHANG Bolin, associate professor. E-mail: zhangbolin@ncu.edu.cn

performance of MnO_x -based catalysts under low temperature and lean flue gas conditions, $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ catalysts were prepared by precipitation-calcination decomposition method in this study. Influence of CeO_2 modification on structure, surface properties and low-temperature NH_3 -SCR performance of catalyst was systematically studied. Combining first principles calculations, influence of CeO_2 modification on catalytic mechanism for reducing activation energy of the reaction was revealed at microscopic level. The results showed that addition of CeO_2 refined micro particle size of catalyst, reduced proportion of main crystalline phase MnO_2 , significantly increased concentration of weak acid sites in the catalyst, augmented proportion of Mn^{3+}/Mn and O_α/O , and improved surface acidity and redox performance of the catalyst. The prepared Mn10Ce3 and Mn10Ce5 catalysts achieved a NO conversion rate of over 98%, maintaining stability even at 120 °C. Addition of CeO_2 dispersed the aggregated MnO_x and reduced concentration of Mn^{4+} distribution, which to some extent hindered excessive oxidation of NH_3 and NO by high valence Mn^{4+} , thereby suppressing N_2O formation and improving N_2 selectivity of the catalyst. First principles calculations further confirmed that CeO_2 modification reduced the activation energy of various intermediate states in reaction pathway, lowering the reaction temperature and improving the low-temperature NH_3 -SCR efficiency.

Key words: low-temperature ammonia selective catalytic reduction; $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ catalyst; reaction mechanism

NO_x 是我国首要大气污染物, 可造成光化学污染、酸雨等多种形式的污染。 NH_3 -SCR 是烟气脱硝的主流技术, 其主要反应为 $4\text{NO}+4\text{NH}_3+\text{O}_2\rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ ^[1]。然而, 现有 NH_3 -SCR 催化剂(如 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$)工作温度高、能耗大, 且易受高热高尘烟气冲刷而缩短使用寿命^[2]。低温 NH_3 -SCR 技术可降低烟气脱硝能耗和成本, 是工业、企业减污降碳协同增效的重要举措, 其关键是研发高效稳定的低温 NH_3 -SCR 催化剂。

近年来, 新型 MnO_x 、 CeO_2 基等体系低温 NH_3 -SCR 催化剂的研究备受关注^[3]。锰氧化物(MnO_x)具有丰富的表面酸性位点和较强的氧化还原性能, 低温 NH_3 -SCR 活性佳, 但 N_2 选择性和稳定性差, 易将 NO_x 还原为温室气体 N_2O , 同时 MnO_x 对烟气中的 SO_2 与 H_2O 敏感, 易发生中毒失活^[4-6]。 CeO_2 具有优异的储-释氧特性和良好的氧化还原性能, 且较 MnO_x 具有更高的 SO_2 耐受性, 但作为单一活性组分的低温 NH_3 -SCR 催化剂, 其性能不足^[7]。 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 复合基催化剂可结合 MnO_x 良好的表面酸性和 CeO_2 优异的氧化还原性能, 有望获得高效、稳定的低温 NH_3 -SCR 催化剂^[8]。Li 等^[9]研究了 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 界面相互作用, 发现 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 界面能够增强表面酸性和氧化还原性能, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 之间的循环有助于催化过程, 从而促进 NH_3 -SCR。然而, 现有研究多是在较高 NO 浓度条件下进行, 对低 NO 浓度工况下 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 催化剂在 SO_2 与 H_2O 等组分影响下的活性衰减规律与机理

仍缺乏系统探讨, 亟需进一步研究在稀薄 NO 排放条件下提升 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 催化剂活性和稳定性的方法和机理。

本研究采用沉淀-焙烧分解法制备了 Mn : Ce 物质的量比为 10 : 0、10 : 1、10 : 3 和 10 : 5 的催化剂, 对比分析了不同催化剂的物相、微观结构、表面吸附特性和氧化还原性能, 评价了催化剂样品理化性质和 NH_3 -SCR 性能, 并通过第一性原理计算分析了添加 CeO_2 对催化反应路径和中间反应活化能的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂制备

采用沉淀-焙烧分解法制备 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 催化剂。将醋酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 麦克林试剂)与硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 麦克林试剂)按照一定物质的量比混合, 加入去离子水后置于水浴锅中, 通过磁力搅拌充分混合溶解, 并在搅拌过程加入氨水($\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, 质量分数 25%~28%, 麦克林试剂)进行沉淀, 然后在 80 °C 下持续搅拌蒸发去除烧杯中大部分的水, 并置于 80 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥 2 h, 最后放入 450 °C 管式炉中焙烧 3 h, 获得 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 复合氧化物 NH_3 -SCR 催化剂。根据 Mn : Ce 物质的量比为 10 : 0、10 : 1、10 : 3 和 10 : 5, 将所得催化剂分别记为 Mn10、Mn10Ce1、Mn10Ce3、Mn10Ce5。

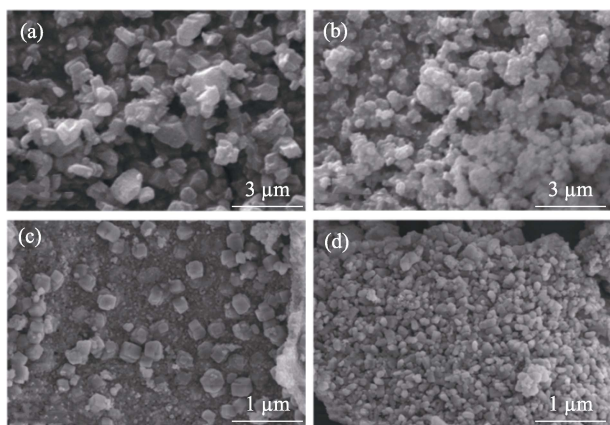


图 3 (a) Mn10、(b) Mn10Ce1、(c) Mn10Ce3 和(d) Mn10Ce5 催化剂样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of (a) Mn10, (b) Mn10Ce1, (c) Mn10Ce3, and (d) Mn10Ce5 catalysts

表明其具有非刚性介孔结构。催化剂的孔径分布高值区域为 2~5 nm, 峰值为 3.8 nm (图 S1(b))。表 S1 是根据 N_2 吸附-脱附测试得到的催化剂比表面积 (S_{BET})、孔容和平均孔径。Mn10、Mn10Ce1、Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂的 S_{BET} 分别为 34.7、35.4、37.3 和 38.3 $m^2 \cdot g^{-1}$, 可见添加 CeO_2 可在一定程度上提高催化剂的比表面积。这一结果与 SEM 形貌观察结果一致。此外, 催化剂样品孔容较小, 为 0.067~0.079 $cm^3 \cdot g^{-1}$, 平均孔径为 6.8~7.9 nm。各样品孔结构相近, 孔容之间差异较小, 平均孔径也较为一致。

2.2 表面吸附特性分析

催化剂表面吸附特性是决定其活性的重要因素之一^[3]。图 4 是催化剂样品的 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 和 NO 程序升温脱附 (NO-TPD) 曲线, 从图中可以看出 NH_3 -TPD 和 NO-TPD 曲线均在 50~200 $^{\circ}C$ 和 200~400 $^{\circ}C$ 范围内出现两个脱附峰, 分别记为 Peak I 和 Peak II。对于 NH_3 -TPD, Peak I 的峰面积通常表征 NH_3 在弱酸吸附点的吸附量, 即催化剂表面弱酸吸附点浓度, 而 Peak II 的峰面积表征 NH_3 在强酸吸附点的吸附量, 即催化剂表面强酸吸附点浓度^[17]。一般而言, 弱酸位点和强酸位点均能作为 NH_3 -SCR 反应吸附位点, 而弱酸位点在低温条件下贡献更大^[18]。对于 NH_3 -TPD 和 NO-TPD, Peak I 的峰面积均大于 Peak II 的峰面积, 表明催化剂样品的弱酸位点浓度较高。

表 S2 是根据脱附峰面积计算的催化剂样品的 NH_3 和 NO 吸附量。催化剂表面吸附 NH_3 通常被认为是 NH_3 -SCR 反应的第一步, NH_3 吸附能力可表征催化剂表面酸性, 是决定催化剂活性的关键因素之一^[19]。由表 S2 中 NH_3 -TPD 数据可知, 催化剂表面的弱酸位点浓度随着 CeO_2 添加量的增加而提高,

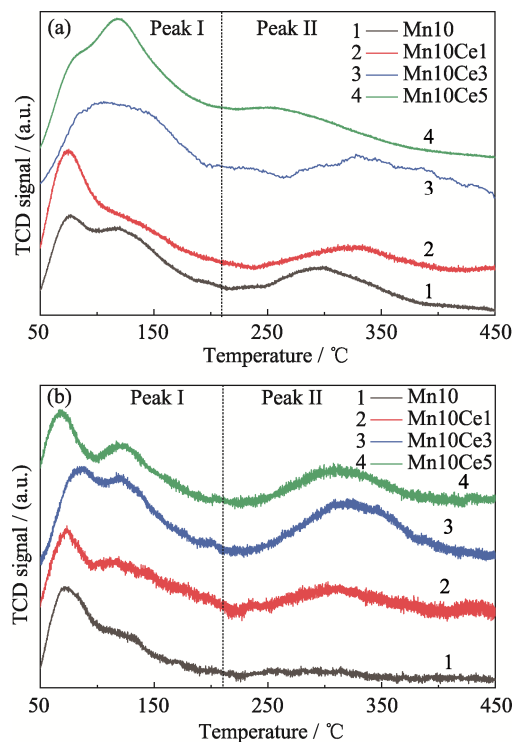


图 4 催化剂样品的(a) NH_3 -TPD 和(b) NO-TPD 曲线

Fig. 4 (a) NH_3 -TPD and (b) NO-TPD profiles of the prepared catalysts

而强酸位点浓度呈现无规律变化。Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂表面总吸附位点浓度显著高于 Mn10, 分别达到 117.6 和 131.1 $\mu mol \cdot g^{-1}$ 。在金属氧化物表面, NH_3 催化还原 NO 的反应通常主要遵循两种机理: Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理, 即 NO 和 NH_3 均吸附在催化剂表面, 然后发生反应; Eley-Rideal (E-R) 机理, 即 NH_3 吸附在表面, NO 直接从气相参与反应^[1]。由表 S2 中 NO-TPD 数据可知, 催化剂样品对 NO 的吸附能力显著低于对 NH_3 的吸附能力, 因此可推断该催化剂样品催化还原 NO 主要由单吸附机制主导。

2.3 表面元素特性分析

NH_3 -SCR 催化剂表面元素化学态同样是影响其活性的重要因素之一^[20]。图 5 是催化剂样品的 Mn2p、Ce3d 和 O1s 高分辨 X 射线光电子能谱 (XPS) 图谱, 表 S3 是根据 XPS 总图谱获得的催化剂表面 Mn、Ce、O 含量和根据高分辨 XPS 图谱获得的 Mn^{3+}/Mn 、 Ce^{3+}/Ce 、 O_a/O 比值。Mn10 催化剂表面 Mn 含量为 36.4% (原子分数), 随着 CeO_2 的添加, 表面 Mn 含量降低而 Ce 含量升高, 样品表面 O 含量为 63.6%~66.2% (原子分数), 各催化剂样品中 O 元素含量差异较小。

Mn2p 高分辨 XPS 图谱可去卷积分解为两组双峰 (图 5(a)), 分别为 Mn^{4+} (644.5 eV) 和 Mn^{3+}

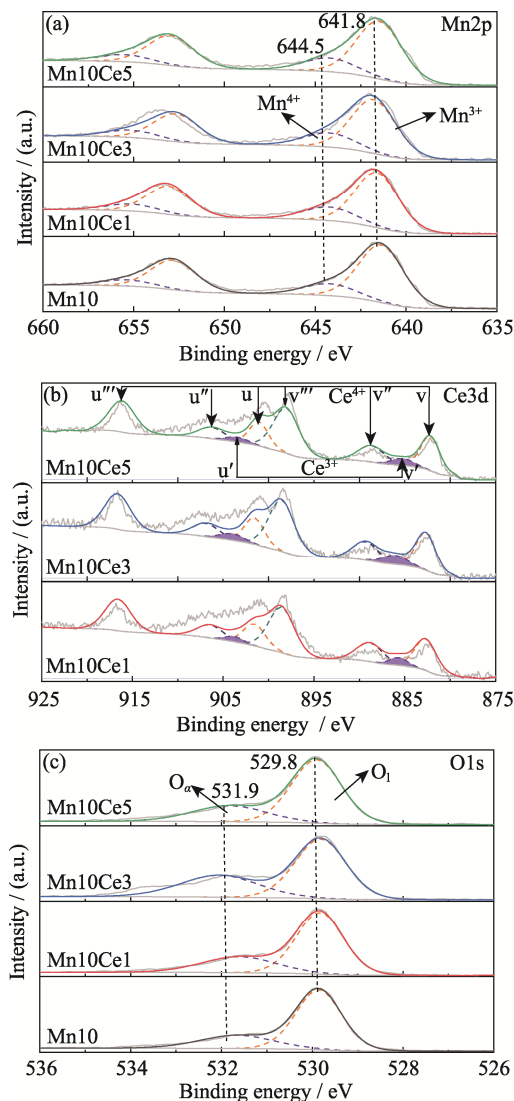


图5 催化剂样品的(a) Mn2p、(b) Ce3d和(c) O1s高分辨XPS图谱

Fig. 5 High-resolution XPS spectra of (a) Mn2p, (b) Ce3d and (c) O1s of the prepared catalysts

(641.8 eV)^[21-22]。由表 S3 可知, Mn10 催化剂中 Mn³⁺/Mn 为 19.4%, 而 Mn10Ce1、Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂中 Mn³⁺/Mn 分别为 21.3%、22.4% 和 23.2%, 表明随着 Ce 含量的增加, Mn³⁺/Mn 比值略有提升, 即 MnO₂ 含量略有降低。这与 XRD 显示 MnO₂ 物相含量降低的结果一致。Ce3d 高分辨 XPS 图谱去卷积可获得 4 组双峰(图 5(b)), 其中 v-u、v''-u'' 和 v'''-u''' 为 3d¹⁰4f⁰ 电子态, 说明存在 Ce⁴⁺ 离子, 而 v'-u' 对应 3d¹⁰4f¹ 电子态, 说明存在 Ce³⁺ 离子^[23-24]。Mn10Ce1、Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂中 Ce³⁺/Ce 比值分别为 5.7%、7.9% 和 6.4%, 其中 Mn10Ce3 催化剂中 Ce³⁺ 含量最高。Mn³⁺ 和 Ce³⁺ 含量增加可为催化剂表面提供多价态的吸附位点, 有利于提升催化剂的 NH₃-SCR 活性。图 5(c) 是 O1s 高分辨 XPS 图谱, 可分解为表征表面自由氧(O_α, 531.9 eV)和晶格

氧(O_β, 529.8 eV)的两个单峰。Mn10、Mn10Ce1、Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂中 O_α/O_β 比值分别为 26.4%、29.0%、35.9% 和 29.3%, 可见添加 CeO₂ 可提升催化剂中 O_α 的含量。O_α 在催化剂表面具有较强的氧化性能, 是 NH₃-SCR 过程的重要媒介, 可促进电子迁移, 提高催化剂的活性^[25]。

2.4 催化剂的氧化还原性能

NH₃-SCR 属于界面催化的氧化还原反应, 因而表面氧化还原性能同样是影响催化剂活性的关键因素之一^[26]。H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)通过在一定温度范围内测试催化剂表面的 H₂ 消耗量, 可较好地表征催化剂表面的氧化还原和电子迁移性能。图 6 是催化剂样品的 H₂-TPR 曲线, 峰面积代表催化剂在对应温度范围内的 H₂ 消耗量相对值。由图 6 可见, H₂-TPR 曲线与 NH₃-TPD 和 NO-TPD 曲线具有相似的形状, 即在低温段(Peak I)和高温段(Peak II)各存在一个 H₂ 还原峰, 其中 Peak I 表征 Mn⁴⁺→Mn³⁺ 的还原过程, Peak II 主要表征 Mn³⁺→Mn²⁺ 和 Ce⁴⁺→Ce³⁺ 的还原过程^[27]。此外, 添加 CeO₂ 使 H₂ 还原峰 Peak I 和 Peak II 均向低温方向偏移, 如 Mn10 的 Peak I 在 299 °C 处, 而 Mn10Ce1、Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 的 Peak I 分别偏移至 267、233 和 240 °C, 表明添加 CeO₂ 使 Mn⁴⁺ 更易在低温被还原, 这有利于提高催化剂在低温催化反应的能力。

表 S4 是由 H₂-TPR 曲线中还原峰面积获得的 H₂ 消耗量相对值, 可表征催化剂样品对反应物氧化活化性能的相对强弱。Mn10、Mn10Ce1、Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 在 Peak I 的 H₂ 消耗量相对值分别为 3.3、3.2、4.4 和 4.1, 而总 H₂ 消耗量相对值分别为 19.7、20.1、19.6 和 18.3。Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 在低温段的 H₂ 消耗量略有增加, 而总 H₂ 消耗量略有下降, 表明添加 CeO₂ 不仅使 Peak I 向低温方向偏移, 而且在一定程度上提升了催化剂在低温段的氧化还原性能。结合 XPS 结果可知, 添加 CeO₂ 使催化剂中 Mn³⁺/Mn 比值提高, 即 Mn⁴⁺/Mn 比值略有下降,

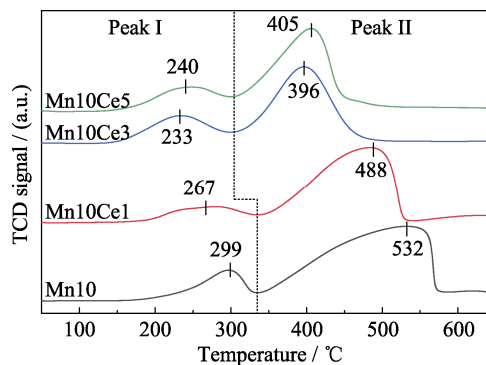


图6 催化剂样品的 H₂-TPR 曲线

Fig. 6 H₂-TPR profiles of the prepared catalysts

因此可以推断低温段 H_2 消耗量的增加主要归因于活跃的 O_α 浓度的提升。

2.5 催化剂活性和稳定性分析

活性、选择性和稳定性是评价催化剂的重要指标^[28]。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 中通常存在 NO 转化为 N_2 的主反应和转化为 N_2O 等的副反应, 一般采用 NO 转化率和 N_2 选择性评价 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂的活性和选择性。如图 7(a)所示, 随着反应温度由 90°C 升温至 150°C , Mn10Ce1 、 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂的 NO 转化率均呈现先上升而后趋于平稳的趋势, 且明显高于未添加 CeO_2 的 Mn10 催化剂。 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂在 120°C 的 NO 转化率达到 98% 以上, 在 140°C 的 NO 转化率接近 100%, 而 Mn10 催化剂仅在 120°C 获得最高 86% 的 NO 转化率。根据 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和 NO-TPD 结果可知, 添加 CeO_2 明显提高了催化剂的弱酸位点浓度, 而 XPS 结果表明添加 CeO_2 还提升了 O_α/O 比值。可见弱酸位点浓度的提升为低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 提供了更多的反应位点, O_α/O 比值的提升可更好地氧化活化吸附态 NH_3 , 因此 Mn10Ce1 、 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂具有较高的 NO 转化率。本研究制备的 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂表现出优异的低温 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性, 优于相关 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_x$ 复合氧化物催化剂(表 S5)。在低反应物浓度(100 ppm NO)条件下, Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂的起活温度较低, 均在 120°C 时表现出较高的 NO 转化率, 分别达到 99.1% 和 98.2%。此外, 两种催化剂的 T_{90} (NO 转化率达到 90% 所需的温度)均低至 110°C , 表明其在低温区具有突出的催化性能。

如图 7(b)所示, 所有催化剂样品的 N_2 选择性随反应温度升高而下降, 其中 Mn10 催化剂的 N_2 选择性相对最低, 即随着反应温度的升高, 在 Mn10 催化剂作用下副产物 N_2O 的生成显著增加; 而添加 CeO_2 后催化剂的 N_2 选择性得到改善, 其中 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂的 N_2 选择性相对最佳。一般而言, NO 转化率在一定温度范围内随着反应温度的升高而提升, 但 NO 转化生成 N_2O 的副反应也会加剧, 导致 N_2 选择性降低^[29]。这可能是因为相对高温条件下更多强酸位点参与反应, 反应物更易被过度氧化从而形成 N_2O 。根据 XPS 结果, 添加 CeO_2 提升了 Mn^{3+} 浓度, 降低了 Mn^{4+} 浓度, 这在一定程度上抑制了高价态 Mn^{4+} 对 NH_3 和 NO_x 的过度氧化。此外, MnO_x 基催化剂表面氧化能力强是导致 N_2O 生成的重要原因之一^[30]。添加 CeO_2 使团聚态 MnO_x 得到一定程度的分散, 而分散的 CeO_2 主要提供 O 传输通道, 抑制 MnO_x 对反应物的连续氧化和 N_2O 的形成, 从而提升 N_2 选择性。

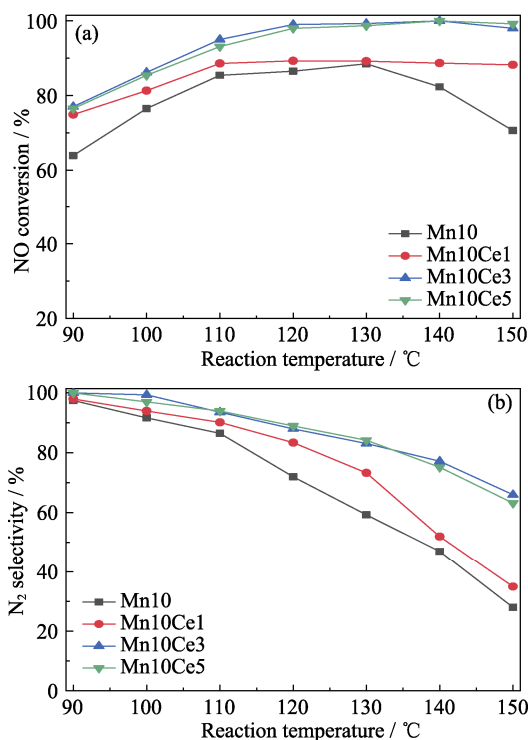
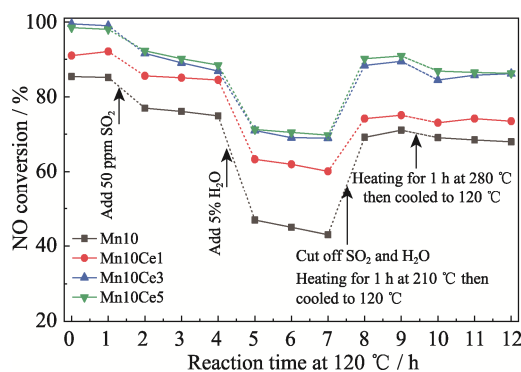


图 7 催化剂在 $90\sim 150^\circ\text{C}$ 的(a) NO 转化率和(b) N_2 选择性
Fig. 7 (a) NO conversion and (b) N_2 selectivity of the prepared catalysts in the range of $90\sim 150^\circ\text{C}$

图 8 是 SO_2 和 H_2O 对催化剂样品活性的影响。在模拟烟气中加入 50 ppm 的 SO_2 反应 1 h 后, Mn10 、 Mn10Ce1 、 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂的 NO 转化率分别迅速下降至 77%、86%、92% 和 92%, 且在继续反应 2 h 过程中缓慢下降; 随后再继续通入 5% (体积分数) 的 H_2O 反应 1 h 后, NO 转化率进一步分别下降至 47%、63%、71% 和 72%, 且在继续反应 2 h 过程中仍缓慢下降; 然后停止通入 SO_2 和 H_2O , 升温至 210°C , 加热 1 h 后降温至 120°C , Mn10 、 Mn10Ce1 、 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂的 NO 转化率分别恢复到 69%、74%、88% 和 90%。 210°C 热处理可部分恢复催化剂活性, 而当热再生温度提高至 280°C 时, NO 转化率不升反降, 表明过高温可能导致催化剂颗粒烧结或晶相转变, 损害活性位点分散性, 最终导致催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能下降。基于 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的分解温度范围, 210°C 可有效分解 NH_4HSO_4 并去除部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 同时避免过高温对催化剂表面结构的破坏。然而, 催化剂仍难以恢复至初始活性水平, 说明 SO_2 和 H_2O 在低温工况下对 MnO_x 基催化剂的中毒与破坏作用具有一定的不可逆性。这可能是由于催化剂样品发生硫中毒和水中毒后, 表面产生 MnSO_4 等金属硫酸盐或不可逆地形成覆盖在活性位点上的络合物, 此外部分活性组分在高温下易发生烧结或相变, 导致

图 8 催化剂在 120 °C 的抗 SO₂ 和 H₂O 性能Fig. 8 SO₂ and H₂O resistance of the prepared catalysts at 120 °C

比表面积下降和孔道堵塞。这些因素均可能造成催化剂的永久性失活。未添加 CeO₂ 的 Mn10 催化剂样品更易受 SO₂ 和 H₂O 的影响, 而添加了 CeO₂ 的 Mn10Ce1、Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂对 SO₂ 和 H₂O 耐受性有所提升, 且随着 CeO₂ 添加量的增多, 其耐受性越强。研究表明, CeO₂ 对 SO₂ 具有更强的亲和性^[1], 可将 SO₂ 对 MnO_x 的毒化作用转移至 CeO₂, 从而更好地保护具有高活性的 MnO_x 组分。

图 8 显示, 同时通入 SO₂ 与 H₂O 后催化剂的 NO 转化率显著降低。以 Mn10 为例, 单独通入 SO₂ 时 NO 转化率为 74.9%, 而同时通入 SO₂ 与 H₂O 时降至 43.0%, 降幅达 31.9%。Mn10Ce5 催化剂的 NO 转化率从 88.5% 降至 69.8%, 降幅仅为 18.7%。这主要是由于 H₂O 可促进 SO₂ 在催化剂表面的吸附, 且能促进 NH₄HSO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 的形成和在催化剂表面的沉积, 从而更显著地影响催化剂活性^[1]。总体而言, 添加 CeO₂ 通过提升其弱酸位点浓度和表面 Mn³⁺、O_a 的含量, 提高了催化剂的 NH₃-SCR 活性; 通过分散 Mn 组分和降低表面 Mn⁴⁺ 含量以抑制对反应物的过度氧化, 改善了催化剂的 N₂ 选择性; 通过转移 SO₂ 对 Mn 组分的毒化作用, 强化了催化剂对 SO₂ 和 H₂O 的耐受性。采用沉淀-焙烧分解法制备的 Mn10Ce3 催化剂样品的 NH₃-SCR 活性相对较高, 而 Mn10Ce5 催化剂样品的稳定性相对较好。虽然通过升温热处理一段时间可较好地恢复催化剂活性, 但添加 CeO₂ 仍未能彻底解决 MnO_x 基催化剂在 SO₂ 和 H₂O 条件下稳定性不佳的难题。

2.6 催化剂低温 NH₃-SCR 机理分析

XRD 分析表明催化剂中的 Mn 以 MnO₂ 为主晶相, CeO₂ 以无定形非晶态形式存在。本工作进一步构建了由三层 MnO₂ 晶体薄层和 CeO₂ 二聚体构成的 CeO₂/MnO₂ 催化剂表面模型, 分析 CeO₂ 的作用机理。具体的表面模型构建步骤见补充材料及

图 S2^[15]。NH₃ 和 NO 吸附是 NH₃-SCR 的关键步骤。吸附能(E_{ads})定义为

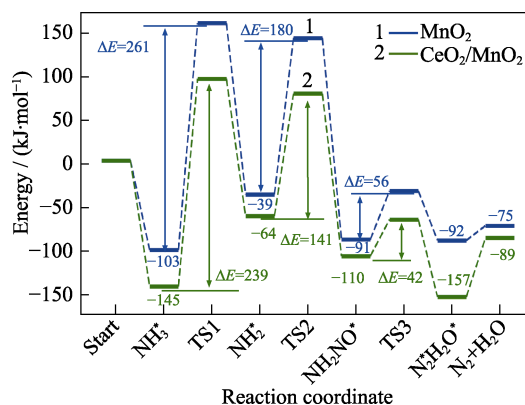
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+NH}_3} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{NH}_3}) \quad (3)$$

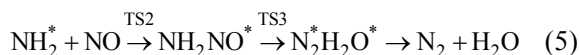
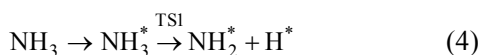
式中, $E_{\text{surface+NH}_3}$ 是 NH₃ 吸附后模型的能量, E_{surface} 是催化剂表面模型的能量, E_{NH_3} 是 NH₃ 气体分子的能量。表 1 是 NH₃ 在催化剂模型表面 O₁ 和 O_a 不同位点的 E_{ads} 。在所有位点(Site 1~4)上, NH₃ 在 O_a 处的 E_{ads} 显著高于在 O₁ 处。例如, 在位点 3(Site 3), NH₃ 在 O_a 上的吸附能达到 -2.06 eV, 明显大于在同一位点 O₁ 上的吸附能(-1.60 eV), 吸附稳定性提高了 0.46 eV。此外, 其他位点也表现出类似趋势(位点 1 提高了 0.33 eV, 位点 2 提高了 0.44 eV, 位点 4 提高了 0.74 eV)。从各位点吸附能数据可以看出, 催化剂表面的 O_a 比 O₁ 具有更强的 NH₃ 吸附能力, 从而可为 NH₃-SCR 提供更多的活性物种。不同位点间的吸附能差异亦揭示了表面结构和位点环境对 NH₃ 吸附行为的影响。在 O₁ 处, 吸附能为 -1.60~-1.10 eV; 而在 O_a 处, 吸附能则为 -2.06~-1.61 eV, 表明 O_a 对 NH₃ 的吸附作用更强且更稳定。这种差异可能源于 O_a 具有更高的电子云密度与氧化活性, 更容易与 NH₃ 形成稳定配位吸附态, 从而加速后续 NH₃ 的氧化与活化反应过程。

图 9 是 MnO₂ 和 CeO₂/MnO₂ 的表面 NH₃-SCR 反应路径和中间反应活化能。

表 1 NH₃ 在 CeO₂/MnO₂ 表面不同吸附位点的吸附能
Table 1 NH₃ adsorption energies at different sites on CeO₂/MnO₂ surface

Site	NH ₃ @O ₁	NH ₃ @O _a
1	-1.28 eV	-1.61 eV
2	-1.53 eV	-1.97 eV
3	-1.60 eV	-2.06 eV
4	-1.10 eV	-1.84 eV

图 9 MnO₂ 和 CeO₂/MnO₂ 的表面 NH₃-SCR 路径Fig. 9 NH₃-SCR pathways on the surface of MnO₂ and CeO₂/MnO₂



从图 9 能量变化曲线可以看出, NH_3 在 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_2$ 表面上的吸附能低于在 MnO_2 表面上的吸附能, 即 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_2$ 对 NH_3 具有更强的吸附能力。这与 NH_3 -TPD 结果一致。在 MnO_2 表面上, TS1、TS2 和 TS3 态的活化能分别为 261、180 和 56 kJ/mol, 而在 $\text{CeO}_2/\text{MnO}_2$ 表面上, 其活化能分别为 239、141 和 42 kJ/mol, 表明添加 CeO_2 可降低反应路径中各中间反应的活化能, 从而降低 NH_3 -SCR 温度, 提高催化剂在低温下的 NH_3 -SCR 效率。结合 XPS 表征结果发现, 催化剂表面 O_a/O 比值随 CeO_2 修饰量的增加而明显提高。从图 9 中 NH_3 向 NH_2^* (式(4))转化的关键步骤来看, 表面 O_a/O 比值的增加显著降低了该步骤的反应能垒。 O_a/O 比值较高时, NH_3 脱氢能垒明显更低($\Delta E=239$ kJ/mol), 未添加 CeO_2 的 MnO_2 样品表面则表现出较高的能垒($\Delta E=261$ kJ/mol)。脱氢步骤能量势垒降低表明表面存在的 O_a 物种显著促进了 NH_3 分子的初始活化过程, 可能是由于 O_a 物种的高反应活性使其更容易与吸附的 NH_3 相互作用, 降低 NH_3 解离为 NH_2 的反应能垒。此外, $\text{CeO}_2/\text{MnO}_2$ 表面形成的 NH_2^* 也明显更稳定 (-64 kJ/mol), 而 MnO_2 的相应能级较高 (-39 kJ/mol), 说明较高的 O_a/O 比值不仅有利于 NH_3 活化, 还使活化后的中间产物 NH_2^* 稳定性增强, 抑制副反应, 促进 NH_3 -SCR 顺利进行。

CeO_2 对 MnO_2 催化剂性能的改善可以从氧化还原性能和表面结构两方面解释。一方面, CeO_2 具有独特的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 可逆氧化态, 其高效的氧化还原特性能够提供额外的活性氧物种, 促进 NO 氧化和中间体转化。此外, 引入 CeO_2 能够显著提高催化剂表面的 O_a/O 比例, 不仅为 NH_3 的吸附和活化提供了更多反应位点, 还能通过改善氧传递速率加快 NH_3 -SCR 关键反应步骤。这种较高的氧化还原性能是 CeO_2 提升反应效率的关键因素。另一方面, CeO_2 能够调控 MnO_2 表面的酸性特征, 优化 NH_3 的吸附和活化行为。适量的弱酸位点不仅避免了 NH_3 过强吸附导致的反应路径受阻, 还有助于减少副产物的生成。 CeO_2 与 MnO_2 之间的电子协同作用能够优化表面电子结构, 增强电子迁移效率, 进一步降低反应的能量壁垒。此外, 添加 CeO_2 使中间反应构型的能量降低, 提高了中间体 NH_2^* 的稳定性, 从而避免其过度氧化形成 N_2O 。

3 结论

(1) 添加 CeO_2 细化了催化剂微观颗粒尺寸, 降低了主晶相 MnO_2 的占比, 显著提升了催化剂的弱酸位点浓度, 提高了 Mn^{3+}/Mn 和 O_a/O 比值, 改善了催化剂的表面酸性和氧化还原性能, 从而有利于提升催化剂低温 NH_3 -SCR 性能。

(2) 本研究制备的 Mn10Ce3 和 Mn10Ce5 催化剂在 120°C 获得了 98% 以上的 NO 转化率, 且在 120°C 低温条件下具有较好的稳定性, 但添加 CeO_2 未能完全解决 SO_2 导致的 MnO_x 基催化剂失活难题, 仍有待进一步研究。

(3) 添加 CeO_2 使团聚态的 MnO_x 得到分散和 Mn^{4+} 分布浓度降低, 这在一定程度上阻碍了高价态 Mn^{4+} 对 NH_3 和 NO_x 的过度氧化, 从而抑制了 N_2O 的形成, 提升了催化剂的 N_2 选择性。

(4) 通过第一性原理计算, 研究了 CeO_2 对反应路径中关键步骤能量壁垒的影响, 发现添加 CeO_2 可降低反应路径中各中间反应的活化能, 从而降低 NH_3 -SCR 的反应温度, 提高催化剂在低温下的 NH_3 -SCR 效率。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250044> 查看。

参考文献:

- [1] ZHANG K Y, LUO N, HUANG Z S, *et al.* Recent advances in low-temperature NH_3 -SCR of NO_x over Ce-based catalysts: performance optimizations, reaction mechanisms and anti-poisoning countermeasures. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **476**: 146889.
- [2] YAN Z D, SHAN W P, SHI X Y, *et al.* The way to enhance the thermal stability of V_2O_5 -based catalysts for NH_3 -SCR. *Catalysis Today*, 2020, **355**: 408.
- [3] HAN L P, CAI S X, GAO M, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 by using novel catalysts: state of the art and future prospects. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(19): 10916.
- [4] NIU Z R, GAO F Y, WU W J, *et al.* Preparation and optimization of Mn-based catalysts for low-temperature NH_3 -SCR: component selection, synthesis strategy and influencing factors. *Separation and Purification Technology*, 2025, **357**: 130103.
- [5] XU G Y, GUO X L, CHENG X X, *et al.* A review of Mn-based catalysts for low-temperature NH_3 -SCR: NO_x removal and $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ resistance. *Nanoscale*, 2021, **13**(15): 7052.
- [6] CHEN Y L, SHU S, WANG S X, *et al.* Mn-HAP SCR catalyst: preparation and sulfur resistance. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(10): 1065.
- [7] WANG M M, REN S, XING X D, *et al.* Catalytic performance of CeO_2 -NPs and α - MnO_2 mixed oxides catalysts for low-temperature NH_3 -SCR of NO . *Journal of the Energy Institute*, 2022, **103**: 54.

- [8] WANG Y L, QIAN X Y, SHEN C Y, *et al.* Graphene based mesoporous manganese-cerium oxides catalysts: preparation and low-temperature catalytic reduction of NO. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(1): 81.
- [9] LI T Y, LI W J, WEY M Y. Strategies for designing hydrophobic MnCe-montmorillonite catalysts against water vapor for low-temperature NH₃-SCR. *Fuel*, 2023, **350**: 128857.
- [10] ZHANG P F, LU H F, ZHOU Y, *et al.* Mesoporous MnCeO_x solid solutions for low temperature and selective oxidation of hydrocarbons. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8446.
- [11] XIONG S C, CHEN J J, HUANG N, *et al.* The poisoning mechanism of gaseous HCl on low-temperature SCR catalysts: MnO_x-CeO₂ as an example. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **267**: 118668.
- [12] XIE Q, AN D Q, ZHOU L S, *et al.* Deactivation induced by metal sulfate over MnCeO_x catalyst in NH₃-SCR reaction at low temperature. *Journal of Rare Earths*, 2024, **42**(6): 1056.
- [13] CHEN W B, XU S Z. Unraveling the complete mechanism of the NH₃-selective catalytic reduction of NO over CeO₂. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(23): 15481.
- [14] MA J J, YANG Y Y, GAO M Y, *et al.* Preparation and activity of CeO₂ nanoparticles in synthesis of polycarbonates from CO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(1): 70.
- [15] GONÇALVES P R G, DE ABREU H A, DUARTE H A. Stability, structural, and electronic properties of hausmannite (Mn₃O₄) surfaces and their interaction with water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(36): 20841.
- [16] ZHANG B L, ZHANG S G, LIU B. Effect of oxygen vacancies on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Applied Surface Science*, 2020, **529**: 147068.
- [17] WANG C Z, LI Q Y, ZHANG Z L, *et al.* Enhancement strategies for NH₃-SCR performance of MnCeO_x nanowire aerogel catalyst: synergistic modulation of phosphotungstic acid and structure. *Separation and Purification Technology*, 2025, **358**: 130361.
- [18] LI W M, LIU H D, CHEN Y F. Fabrication of MnO_x-CeO₂-based catalytic filters and their application in low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**(28): 12657.
- [19] LUO N, GAO F Y, LIU H H, *et al.* Hierarchical structured Ti-doped CeO₂ stabilized CoMn₂O₄ for enhancing the low-temperature NH₃-SCR performance within highly H₂O and SO₂ resistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, **343**: 123442.
- [20] LI Y S, SUN Z X, ZHANG Z P, *et al.* Enhancing reactive oxygen release-replenishment and Lewis acid acidity by Nb doping in NbmCeO_x for simultaneous elimination of NO_x and toluene. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **364**: 124842.
- [21] HAO S J, CAI Y D, WEI W, *et al.* Distinct effect of preparation methods on reaction efficiency of Mn-Ce/Al₂O₃ catalysts in low-temperature NH₃-SCR. *Journal of Rare Earths*, 2024, **42**(10): 1865.
- [22] SHI W, LIU J J, ZHU Y, *et al.* Extruded monolith MnO_x-CeO₂-TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of low temperature flue gas from an industry boiler: deactivation and recovery. *Journal of Rare Earths*, 2023, **41**(9): 1336.
- [23] ZHANG Y Y, HAI G T, HUANG Z S, *et al.* Ce-doping rather than CeO₂ modification and their synergistic effect: promotion from Ce species in the electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over NiFe-LDH. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(38): 2401449.
- [24] HUANG X B, WANG P, TAO J Z, *et al.* CeO₂ modified Mn-Fe-O composites and their catalytic performance for NH₃-SCR of NO. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(5): 573.
- [25] YE L M, LU P, CHEN X B, *et al.* The deactivation mechanism of toluene on MnO_x-CeO₂ SCR catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **277**: 119257.
- [26] ZHANG B L, DENG L F, LIEBAU M, *et al.* Tar induced deactivation and regeneration of a commercial V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst during selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Fuel*, 2022, **316**: 123324.
- [27] WANG F M, CAI Q, GAO J Q, *et al.* Synthesis of hollow structured MnCeO_x@PrCeO_x catalyst for low temperature NH₃-SCR with enhanced SO₂ resistance. *Applied Surface Science*, 2025, **685**: 162067.
- [28] LIU B, LIU J, XIN L, *et al.* Unraveling reactivity descriptors and structure sensitivity in low-temperature NH₃-SCR reaction over CeTiO_x catalysts: a combined computational and experimental study. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(13): 7613.
- [29] LI J C, ZHANG C, FANG D L, *et al.* The inhibition mechanism of N₂O generation in NH₃-SCR process by water vapor. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, **485**: 136881.
- [30] CHEN L, YAO X J, CAO J, *et al.* Effect of Ti⁴⁺ and Sn⁴⁺ co-incorporation on the catalytic performance of CeO₂-MnO_x catalyst for low temperature NH₃-SCR. *Applied Surface Science*, 2019, **476**: 283.

补充材料:

CeO₂ 对 MnO_x 催化剂低温脱硝性能的 影响及其机理研究

邬博宇¹, 张深根^{1,2}, 张生杨¹, 刘波¹, 张柏林^{1,2}

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 南昌大学 物理与材料学院, 南昌 330031)

S1 催化剂表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α , Rigaku Ultima IV, 日本)分析催化剂物相和晶体结构, 扫描速率为 10 (°)/min, 扫描范围为 $2\theta=10^{\circ}\sim90^{\circ}$ 。采用拉曼光谱仪(Raman, Horiba LabRAM HR Evolution, 法国)采集样品拉曼光谱, 激光源波长为 532 nm。采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 500, 德国)观察催化剂的微观形貌。采用比表面与孔隙度分析仪(Quadasorb SI, 美国), 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法计算比表面积、孔容和孔径。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Al K α , Thermo ESCALAB 250XI, 美国)分析表面元素化学态, 激发源为单色 X 射线, 电子结合能通过 C1s (284.8 eV)校正。

采用全自动程序升温化学吸附仪(Micromeritics Autochem II 2920, 美国)进行 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD, Temperature Programmed Desorption)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR, Temperature Programmed Reduction)、NO 程序升温脱附(NO-TPD, Temperature Programmed Desorption)测试。样品首先在 300 °C 下以 30 mL·min⁻¹ 流量吹扫高纯 He 气流 30 min, 并冷却至室温。对于 NH₃-TPD 测试, 以 30 mL·min⁻¹ 流量通入体积分数为 10% 的 NH₃/He 混合气体, 吸附饱和后关闭 NH₃/He 气流, 切换 He 气流吹扫 1 h 以去除样品表面弱物理吸附的 NH₃, 然后以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至指定温度进行解吸脱附, 采用热导检测器(TCD, Thermal Conductivity Detector)检测 NH₃ 脱附量。对于 H₂-TPR 测试, 以 30 mL·min⁻¹ 流量通入体积分数为 10% 的 H₂/He 混合气体, 以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至指定温度进行 H₂ 还原, 采用 TCD 检测 H₂ 消耗量。对 NO-TPD 测试, 以 30 mL·min⁻¹ 流量通入体积分数为 1.0% 的

NO/He 混合气体, 切换 He 气流吹扫 1 h 以去除样品表面弱物理吸附的 NO, 然后以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至指定温度进行解吸脱附, 采用 TCD 检测 NO 脱附量。

S2 第一性原理计算方法

本研究采用 Quantum ESPRESSO 软件包^[S1]开展第一性原理计算, 通过自旋极化 DFT+U 方法进行电子结构模拟, 并采用 DFT-D4 模型^[S2]进行色散力修正。弛豫过程的收敛标准设定为 0.02 eV/Å², 其中 Mn 和 Ce 元素的 Hubbard U 修正值分别取 3.9 和 4.5 eV。通过 Quantum ESPRESSO 软件包的 hp.x 模块系统计算确定 Hubbard U 修正值。

S3 MnO₂ 和 CeO₂/MnO₂ 模型的构建

Gonçalves 等^[S3]发现(001)晶面为 MnO₂ 的最优裂解面。在催化反应过程中, 表面重构可能导致实际反应中主要暴露面变化, 即使在体相中(220)晶面占优势, 在实际反应过程中不一定具有代表性。MnO₂ 的(001)晶面具有较为规则、对称的原子排列, 便于构建稳定的三层晶体薄层模型以揭示 NH₃-SCR 机理。本文选择 MnO₂ 的(001)晶面研究 Mn10 样品表面性能。MnO₂ 晶体薄层在 1 个 10.5 Å×10.5 Å×25 Å 的超胞中完成全部原子弛豫优化。由于 CeO₂ 二聚体在 MnO₂ 表面的初始位置对催化剂构型有显著影响, 通过扫描法寻找 CeO₂ 二聚体在 MnO₂ 表面的合适位点, 以获得全局最低能量构型的 CeO₂/MnO₂ 催化剂表面模型。CeO₂/MnO₂ 催化剂表面模型的形成能(E_{form})定义为

$$E_{\text{form}} = E_{\text{system}} - E_{\text{substrate}} - E_{\text{dimer}} \quad (1)$$

式中, E_{system} 为完全弛豫构型的能量, $E_{\text{substrate}}$ 为

MnO₂ 基底的能量, E_{dimer} 为 CeO₂ 二聚体在 10.5 Å×10.5 Å×25 Å 真空盒中的能量。

将 CeO₂ 二聚体放置在距 MnO₂ (001)晶面 4 Å 处, 以 0.5 Å 步长沿 X轴和 Y轴在三层 MnO₂ 晶体薄层基底上扫描(图 S2(a))。在扫描过程中, 除了基底支撑层外, 所有原子都被允许进行弛豫。图 S2(b)展示了 CeO₂ 二聚体位置与模型 E_{form} 之间的关系, 其中最大 E_{form} 为-6.18 eV。本研究选择最稳定构型的 CeO₂/MnO₂ 模型代表 Mn10Ce3 样品。

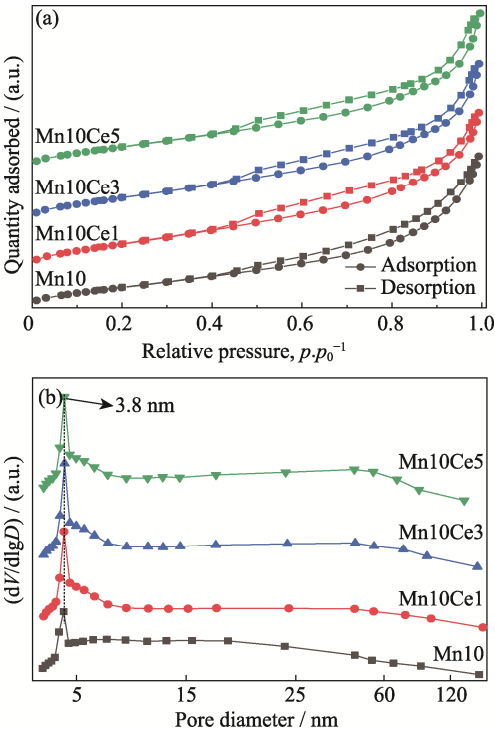


图 S1 催化剂样品的(a) N₂ 吸附-脱附等温线和(b) BJH 孔径分布曲线
Fig. S1 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) corresponding BJH pore diameter distributions of the prepared catalysts

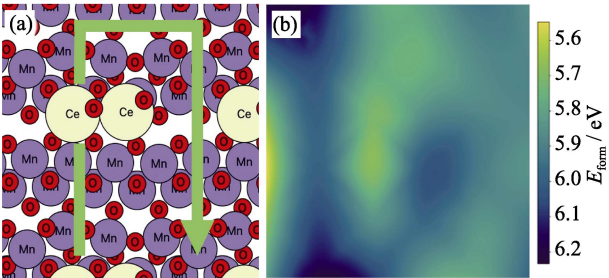


图 S2 (a) CeO₂ 二聚体在 MnO₂ 表面的最佳构型和(b) CeO₂/MnO₂ 催化剂表面模型形成能
Fig. S2 (a) Optimal configuration of CeO₂ dimer on MnO₂ surface and (b) formation energy of CeO₂/MnO₂ model

表 S1 催化剂样品的比表面积、孔容和平均孔径
Table S1 Specific surface area, pore volume and average pore size of the prepared catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
Mn10	34.7	0.078	7.9
Mn10Ce1	35.4	0.067	6.8
Mn10Ce3	37.3	0.074	7.2
Mn10Ce5	38.3	0.079	7.5

表 S2 催化剂样品的 NH₃ 和 NO 吸附量($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table S2 Adsorption capacity for NH₃ and NO of the prepared catalysts ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)

Catalyst	NH ₃ -TPD			NO-TPD		
	Peak I	Peak II	Total	Peak I	Peak II	Total
Mn10	64.4	35.3	99.7	1.9	0.4	2.3
Mn10Ce1	66.1	17.9	84.0	1.9	1.0	2.9
Mn10Ce3	72.6	45.0	117.6	2.3	1.9	4.2
Mn10Ce5	100.6	30.5	131.1	2.1	1.0	3.1

表 S3 催化剂样品表面元素分析(% , 原子分数)
Table S3 Surface elements analysis of the prepared catalysts (% , atom fraction)

Catalyst	Mn	Ce	O	Mn ³⁺ /Mn	Ce ³⁺ /Ce	O _a /O
Mn10	36.4	-	63.6	19.4	-	26.4
Mn10Ce1	30.1	4.4	65.5	21.3	5.7	29.0
Mn10Ce3	21.9	11.9	66.2	22.4	7.9	35.9
Mn10Ce5	19.6	15.6	64.8	23.2	6.4	29.3

表 S4 催化剂样品 H₂-TPR 测试的 H₂ 消耗量相对值
Table S4 H₂ relative consumption of the prepared catalysts by H₂-TPR test

Catalyst	Peak I	Peak II	Total
Mn10	3.3	16.4	19.7
Mn10Ce1	3.2	16.9	20.1
Mn10Ce3	4.4	15.2	19.6
Mn10Ce5	4.1	14.2	18.3

表 S5 本研究制备催化剂的 NH₃-SCR 性能与文献数据对比
Table S5 Comparison of NH₃-SCR performance of the samples prepared in this study with existing literature

Catalyst	NO conversion @120 °C/%	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	NO inlet/ppm
Mn10Ce3	99.1	110	100
Mn10Ce5	98.2	110	100
MnO _x -CeO ₂ ^[S4]	-	120	400
NbmCeO _x ^[S5]	-	200	1000
Mn-Ce/Al ₂ O ₃ ^[S6]	~98	100	500
MnO _x -CeO ₂ -TiO ₂ ^[S7]	~28	220	3000
CeO ₂ /Mn-Fe-O ^[S8]	~98	-	500

参考文献:

- [S1] CARNIMEO I, AFFINITO F, BARONI S, *et al.* Quantum ESPRESSO: one further step toward the exascale. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2023, **19**(20): 6992.
- [S2] TKACHENKO N V, DITTMER L B, TOMANN R, *et al.* Smooth dispersion is physically appropriate: assessing and amending the D4 dispersion model. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, **15**(42): 10629.
- [S3] GONÇALVES P R G, DE ABREU H A, DUARTE H A. Stability, structural, and electronic properties of hausmannite (Mn_3O_4) surfaces and their interaction with water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(36): 20841.
- [S4] LI W M, LIU H D, CHEN Y F. Fabrication of MnO_x - CeO_2 -based catalytic filters and their application in low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**(28): 12657.
- [S5] LI Y S, SUN Z X, ZHANG Z P, *et al.* Enhancing reactive oxygen release-replenishment and Lewis acid acidity by Nb doping in NbmCeO_x for simultaneous elimination of NO_x and toluene. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **364**: 124842.
- [S6] HAO S J, CAI Y D, WEI W, *et al.* Distinct effect of preparation methods on reaction efficiency of Mn-Ce/ Al_2O_3 catalysts in low-temperature NH_3 -SCR. *Journal of Rare Earths*, 2024, **42**(10): 1865.
- [S7] SHI W, LIU J J, ZHU Y, *et al.* Extruded monolith MnO_x - CeO_2 - TiO_2 catalyst for NH_3 -SCR of low temperature flue gas from an industry boiler: deactivation and recovery. *Journal of Rare Earths*, 2023, **41**(9): 1336.
- [S8] HUANG X B, WANG P, TAO J Z, *et al.* CeO_2 modified Mn-Fe-O composites and their catalytic performance for NH_3 -SCR of NO. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(5): 573.