

# 1 Sm-Mn/Ti 蜂窝式低温脱硝催化剂性能研究<sup>1</sup>

2 张生杨<sup>1)</sup>, 邬博宇<sup>1)</sup>, 洪晨城<sup>1)</sup>, 张深根<sup>1,2)✉</sup>, 张柏林<sup>2)✉</sup>

3 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

4 ✉ 通信作者, E-mail: zhangshengen@ncu.edu.cn, zhangbolin@ncu.edu.cn

5 摘 要 传统选择性催化还原 (SCR) 催化剂在 200°C 以下存在脱硝效率低的瓶颈。Mn 基催化剂是一种较有应用  
6 潜力的低温 SCR 催化剂, 但目前尚缺乏对成型 Mn 基催化剂的性能研究。本文采用共沉淀及混练挤出成型技术, 制  
7 备了不同活性组分负载量的 Sm-Mn/Ti- $\gamma$  ( $\gamma = 3, 1.5, 1$ ) 蜂窝式低温脱硝催化剂。结果表明, Sm-Mn/Ti-1.5 蜂窝式  
8 催化剂 NO 转化率达到 90% 以上, N<sub>2</sub> 选择性达到 70% 以上, 且具有显著的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能, 在 100–180°C 下展现  
9 出最优综合性能。分析表明, Sm-Mn/Ti-1.5 表面 Mn<sup>4+</sup> 占比 (56.50%) 和弱酸性位点数量 (280.7  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 均高于  
10 其他样品。高含量 Mn<sup>4+</sup> 通过促进更多反应物种活化提升催化活性; 而丰富的弱酸性位点, 提供充足的吸附位点, 提  
11 升低温 NO 转化率, 避免副产物 N<sub>2</sub>O 生成, 从而提高 N<sub>2</sub> 选择性。此外, 该催化剂表面 Sm<sup>3+</sup>/Sm (24.10%) 和 O<sub>v</sub>/O  
12 (25.12%) 含量分别低于 Sm-Mn/Ti-3 和 Sm-Mn/Ti-1, 这有效调节 Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup>/Sm<sup>2+</sup> 的双氧化还原循环, 维持  
13 高活性时, 避免过度氧化生成 N<sub>2</sub>O。对比发现, 由于表面 Sm<sup>3+</sup>/Sm 含量高和酸性低, 导致 Sm-Mn/Ti-3 的 NO 转化  
14 率虽高但 N<sub>2</sub> 选择性低; 而 Sm-Mn/Ti-1 表面 O<sub>v</sub>/O 含量最高, 但其 Mn<sup>4+</sup>/Mn 含量低和酸位点少, 导致其 NO 转化率也低。  
15 综上所述, 通过调控活性组分负载量实现了 Sm-Mn/Ti 催化剂氧化能力与酸性位点的协同优化, 获得了兼顾高 NO  
16 转化率和良好 N<sub>2</sub> 选择性的 Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂, 为开发高效低温 SCR 催化剂提供了新策略。

17 关键词 选择性催化还原; Mn 基催化剂; 元素掺杂; 整体式催化剂; N<sub>2</sub> 选择性

18 分类号 X511

19

## 20 Study of performance on Sm-Mn/Ti honeycomb SCR catalyst at low 21 temperature

22

23 ZHANG Sheng-yang<sup>1)</sup>, WU Bo-yu<sup>1)</sup>, HONG Chen-cheng<sup>1)</sup>, ZHANG Shen-gen<sup>1,2) ✉</sup>, ZHANG Bo-lin<sup>2) ✉</sup>

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

25 2) School of Physics and Material Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China

26 ✉ Corresponding author, E-mail: zhangshengen@ncu.edu.cn, zhangbolin@ncu.edu.cn

27 **ABSTRACT** Selective catalytic reduction (SCR) technology is a key technology for industrial flue gas denitrification.  
28 However, traditional SCR catalysts suffer from low efficiency below 200°C. The Mn-based catalysts exhibit high catalytic  
29 performance and great application potential under low temperature, but systematic studies on monolithic Mn-based catalysts  
30 are lacking. In this article, Sm-Mn/Ti- $\gamma$  ( $\gamma = 3, 1.5, 1$ ) monolithic honeycomb catalysts with varying active component loads  
31 are prepared by co-precipitation combined with mixing-extrusion molding method. Honeycomb catalysts with no cracks on  
32 the surface, good smoothness, and excellent molding ability are obtained. The performance test results demonstrate that the

收稿日期: 2025-03-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (52204414); 国家节能低碳材料生产应用示范平台项目 (TC220H06N); 北京市自然科学基金面上项目 (2242046)

地址: 北京市海淀区学院路 30 号  
E-mail: xuebaozr@ustb.edu.cn

邮政编码: 100083  
http://cje.ustb.edu.cn

电话: 010-62333436

33 Sm-Mn/Ti-1.5 catalyst exhibited over 90% NO conversion and 70% N<sub>2</sub> selectivity between 100–180°C. Characterization and  
34 testing techniques, including XRD, FESEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption tests, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, and NH<sub>3</sub>-TPD, are conducted to  
35 explore the effect of the Sm-Mn/Ti ratio on the surface phase, structure, species, redox capacity, and adsorption capacity of  
36 the catalyst. The XRD results indicate that only TiO<sub>2</sub> phase exists, with no other phases detected, this indicates that the Sm  
37 and Mn elements are uniformly dispersed on the catalyst surface and do not form any long-range ordered lattice. The SEM  
38 characterization results show that the catalysts are consisted of colonies and nanoparticles on their surfaces. Highly dispersed  
39 element distribution and small surface structure are beneficial for improving the catalytic performance. N<sub>2</sub> adsorption-  
40 desorption tests indicate that the catalysts are consisted of the mesoporous structures. The XPS characterization, H<sub>2</sub>-TPR and  
41 NH<sub>3</sub>-TPD test results reveal that the Sm-Mn/Ti-1.5 catalyst possesses the highest Mn<sup>4+</sup> content (56.5%) and weak acid site  
42 amount (280.7 μmol·g<sup>-1</sup>) among the tested samples. The elevated Mn<sup>4+</sup> concentration enhances the catalytic activity by  
43 facilitating the activation of more reactive species. While the increased amounts of weak acidity sites provide sufficient  
44 adsorption sites to promote the conversion of NO and reduce the formation of N<sub>2</sub>O. Notably, the XPS characterization results  
45 also show that the Sm-Mn/Ti-1.5 catalyst exhibits a lower ratio of Sm<sup>3+</sup>/Sm (24.10%) than Sm-Mn/Ti-3, and a lower ratio of  
46 O<sub>a</sub>/O (25.12%) than Sm-Mn/Ti-1. This effectively regulates the double redox cycle of Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>/Sm<sup>2+</sup>, sustaining  
47 high activity while mitigating N<sub>2</sub> selectivity. It is found that Sm-Mn/Ti-3 has a high NO conversion but a low N<sub>2</sub> selectivity  
48 due to excessive Sm<sup>3+</sup>/Sm and decreased acidity on its surface. Although Sm-Mn/Ti-1 has the highest ratio of O<sub>a</sub>/O, its low  
49 NO conversion is due to the fewer amount of Mn<sup>4+</sup> species and weak acid sites. In summary, the synergistic optimization of  
50 the oxidation ability and acidic sites of Sm-Mn/Ti catalyst is achieved by regulating the loading of active components,  
51 resulting in a Sm-Mn/Ti-1.5 catalyst that balances high NO conversion rate and good N<sub>2</sub> selectivity. In order to verify the  
52 SO<sub>2</sub> poisoning resistance of the Sm-Mn/Ti-1.5 catalyst, the NH<sub>3</sub>-SCR experiments are carried out in a 50 ppm SO<sub>2</sub>  
53 atmosphere at 120°C. The results show that the high NO conversion rate and N<sub>2</sub> selectivity maintained for 12 h without  
54 significant decrease, which demonstrates that the Sm-Mn/Ti-1.5 catalyst also exhibits excellent SO<sub>2</sub> resistance. The present  
55 study achieves the formation and optimization of active components of Mn-based catalysts, offering a new strategy for  
56 efficient low-temperature SCR catalyst development.

57 **KEY WORDS** selective catalytic reduction; Mn-based catalyst; element doping; monolithic catalyst; N<sub>2</sub> selectivity

58 工业烟气中的氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是大气的主要污染物之一, 可造成温室效应、酸雨、光化学污  
59 染、细颗粒物 PM 2.5、臭氧层破坏等生态环境问题<sup>[1]</sup>。选择性催化还原 (SCR) 技术是降低工业烟  
60 气中的 NO<sub>x</sub> 含量的重要方法<sup>[2]</sup>。然而, 现有 V 基催化剂工作温度为 300–420°C, 在低温条件下活性  
61 较差, 难以满足钢铁等行业低温 (120–300°C) 烟气脱硝的需求<sup>[3, 4]</sup>。随着全国各地超低排放标准  
62 的推行, 低温催化剂的研发越来越受到重视<sup>[5]</sup>。

63 锰氧化物 (MnO<sub>x</sub>) 因其具有较强的氧化还原能力, 在低温 SCR 催化剂研发中备受关注<sup>[5, 6]</sup>。  
64 但是, Mn 基催化剂存在 N<sub>2</sub> 选择性低和抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力差等缺陷, 严重制约了其进一步应用<sup>[7, 8]</sup>。  
65 研究表明, 适当添加 Sm 元素有助于提升催化剂的 N<sub>2</sub> 选择性及抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能<sup>[9]</sup>。然而, 实验室  
66 制备的粉体催化剂在实际应用过程中存在安装难度大, 烟气阻力大, 容易堵塞失活等问题, 难以满  
67 足工业应用的要求。此外, 目前针对成型 Mn 基催化剂的研究较少<sup>[10, 11]</sup>。因此, 有必要对成型 Sm-  
68 Mn 基催化剂进行深入的研究。TiO<sub>2</sub> 可提供高比表面积和稳定结构, 增强活性组分的分散性, 常被  
69 用作成型脱硝催化剂的载体<sup>[12, 13]</sup>。活性组分负载量也对催化剂的性能存在显著影响。过高的活性  
70 组分含量, 导致氧化还原能力过强, 造成副产物 N<sub>2</sub>O 的生成; 同时活性组分负载量增加, 也会导  
71 致经济成本增加。因此, 有必要整体式制备 Sm-Mn/Ti 催化剂, 并研究活性组分负载量对催化性能  
72 的影响, 以调节活性组分/载体配比, 使其满足低温高效脱硝需求, 并取得更佳的经济效益。

73 本文通过共沉淀及混练挤出成型技术制备以 TiO<sub>2</sub> 为载体的 Sm-Mn/Ti 蜂窝式催化剂, 研究活性  
74 组分负载量对低温脱硝性能的影响, 以获得综合性能最佳的整体式催化剂, 促进 Sm-Mn 低温催化  
75 剂的实际应用。

## 76 1 材料与实验

### 77 1.1 催化剂的制备

78 催化剂的制备包括：（1）共沉淀：将四水乙酸锰（AR，99.0%）和六水硝酸钆（AR，  
79 99.9%）溶解于去离子水中得到前驱体溶液；将 1.6 M 的氨水溶液和前驱体溶液同时滴入 1000 mL  
80 去离子水中进行共沉淀，通过调节滴加速度，使 pH 始终保持 10.0。（2）老化：将共沉淀得到的非  
81 均相混合物，剧烈搅拌老化 24 小时，静置 2 天后过滤得到具有活性组分的前驱体泥浆。（3）配  
82 料：根据催化剂氧化物计算其质量，制备 1 kg 催化剂，需添加 50 g 玻璃纤维、1 g 纸浆、10 g 硬脂  
83 酸、35 g 甘油、25 g 乳酸等辅料，添加 13 g 聚氧化乙烯和 8 g 氨基羧甲基纤维素等粘结剂。（4）混  
84 练：将前驱体泥浆和工业钛白粉混练 2 小时后，再加入成型辅料充分混练 1 小时，然后添加聚氧化  
85 乙烯和氨基羧甲基纤维素等粘结剂混练半小时，最终得到催化剂前驱体泥料。（5）挤出成形：将脱  
86 模的泥料取出，利用蜂窝模具挤出得到孔尺寸为 6 cm × 6 cm，长度为 60 cm 的蜂窝式催化剂前体。  
87 （6）干燥和焙烧：使用不密封的塑料膜将蜂窝式催化剂前体覆盖，在阴凉通风环境下阴干 5 到 7  
88 天；待前体完全干燥后，在 500°C 下焙烧 2 小时最终得到 Sm-Mn/Ti-y 蜂窝式催化剂，其中(Sm +  
89 Mn) / Ti 的摩尔原子比为 y : 10，活性组分负载量 y 为 3、1.5、1。

### 90 1.2 催化剂的表征

91 采用 X 射线衍射仪（XRD，Rigaku-2038，日本）来检测样品的物相结构。采用扫描电子显微  
92 镜（FESEM，ZEISS Sigma 300，德国）观察不同催化剂的微观形貌。采用全自动比表面及孔隙度  
93 分析仪（Micromeritics ASAP 2460，美国）进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验，测定催化剂的微观孔结构，根  
94 据 Brunauer-Emmett-Teller（BET）多层吸附理论和 Barrett-Joyner-Halenda（BJH）方法分析催化剂  
95 的比面积、孔容和孔径分布。采用 X 射线光电子能谱仪（XPS，Thermo Scientific K-Alpha，美国）  
96 分析样品表面元素组成和原子价态。采用程序升温化学吸附分析仪（天津先权 5080，中国）进行  
97 程序升温脱附（NH<sub>3</sub>-TPD）和进行程序升温还原（H<sub>2</sub>-TPR）测试。

### 98 1.3 催化剂的性能评价

99 本文使用 SCR 脱硝性能测试平台对催化剂的性能进行评价，模拟烟气成分为 500 ppm  
100 NH<sub>3</sub>、500 ppm NO、5 vol% O<sub>2</sub>、（抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能测试时通入 50 ppm SO<sub>2</sub>），N<sub>2</sub> 为平衡气体，气体  
101 总流速为 300 mL·min<sup>-1</sup>，空气流速为 2000 h<sup>-1</sup>。采用便携式红外烟气分析仪（Madur Photon II，  
102 PGD 100，奥地利）检测进/出口 NO<sub>x</sub> 气体浓度。将催化剂安装在反应器中，待通入的模拟烟气稳定  
103 后，升温至目标温度，稳定一段时间后，记录反应出口 NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub> 气体的浓度。催化剂的 NO  
104 转化率和 N<sub>2</sub> 选择性计算公式如下<sup>[14, 15]</sup>：

$$105 \quad X_{\text{NO}} = \left(1 - \frac{c_{\text{NO}_x, \text{out}}}{c_{\text{NO}_x, \text{in}}}\right) \times 100\%$$

106 (1)

$$107 \quad S_{\text{N}_2} = \left(1 - \frac{2c_{\text{N}_2\text{O}, \text{out}}}{c_{\text{NO}, \text{in}} - c_{\text{NO}, \text{out}}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

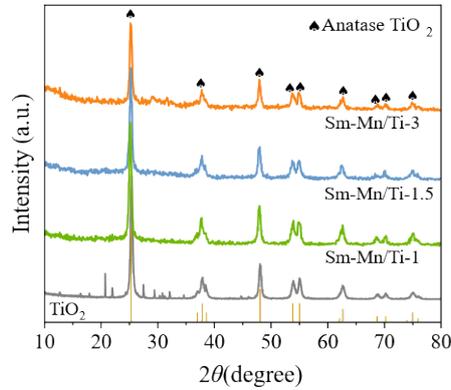
108 式中， $X_{\text{NO}}$  和  $S_{\text{N}_2}$  分别表示 NO 转化率和 N<sub>2</sub> 选择性， $c_{\text{NO}, \text{in}}$  为 NO 的进口浓度， $c_{\text{NO}_x, \text{out}}$  为  
109 NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 的出口浓度。

## 110 2 结果与讨论

### 111 2.1 表面结构及形貌分析

112 图 1 展示了 TiO<sub>2</sub> 载体和不同活性组分负载量的催化剂的 XRD 图谱。如图所示，Sm-Mn/Ti-  
113 3、Sm-Mn/Ti-1.5 和 Sm-Mn/Ti-1 催化剂上仅观察到基本相同的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 衍射峰（No. 21-  
114 1272），说明催化剂中存在的晶体形式均为 TiO<sub>2</sub> 载体<sup>[12]</sup>。XRD 图谱中未检测到任何与 Sm、Mn 物

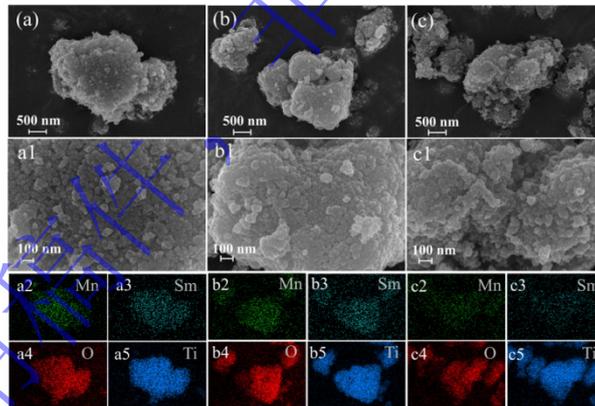
115 种相关的衍射峰，说明 Sm 和 Mn 物种以非晶体类型的无定形态高分散在催化剂表面，这有利于在  
 116 催化剂表面形成更多氧缺陷及活性位点，从而提升催化活性<sup>[10]</sup>。从图中还可以看到，随着 Sm 和  
 117 Mn 添加量的增加，TiO<sub>2</sub> 的衍射峰强度略有降低，说明 Mn、Sm 和 Ti 组分并非简单氧化物混合，  
 118 增加 Sm-Mn 组分含量有利于增强 Sm-Mn 和 Ti 之间相互作用，导致载体 TiO<sub>2</sub> 结晶度下降。



119  
120 **图 1** 不同催化剂的 XRD 图谱

121 **Fig.1** XRD patterns of different catalysts

122 通过扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 Sm-Mn/Ti-y (y = 3、1.5、1) 催化剂活性组分负载量对催  
 123 化剂表面微观形貌的影响。如图 2 所示，所有催化剂在低放大倍数下呈现不规则球形团聚，提高放  
 124 大倍数观察可以发现，球形团聚是由尺寸更小的纳米颗粒组成，这有利于促进反应气体与表面活性  
 125 物种之间的充分接触。对比三种催化剂的 SEM 图可知，活性组分负载量对催化剂表面形貌的影响  
 126 并不显著。采用微区元素能谱分析 (EDS) 对小颗粒表面进行了面扫描，从元素分布图中可以看  
 127 到，Mn 和 Sm 元素在颗粒表面分布较为均匀，高度分散的元素分布有利于催化性能的提升<sup>[16]</sup>。随  
 128 着活性组分负载量增加，Mn 和 Sm 元素在催化剂表面的富集程度显著增加。



129  
130 **图 2** 不同催化剂的 SEM 图和元素分布: (a) Sm-Mn/Ti-3; (b) Sm-Mn/Ti-1.5; (c) Sm-Mn/Ti-1

131 **Fig.2** SEM images and element distribution of different catalysts: (a) Sm-Mn/Ti-3; (b) Sm-Mn/Ti-1.5; (c) Sm-Mn/Ti-1

132 通过 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验表征原料 TiO<sub>2</sub> 载体和不同 Sm-Mn/Ti 催化剂的 BET 表面积和孔结构信  
 133 息，结果如表 1 所示。

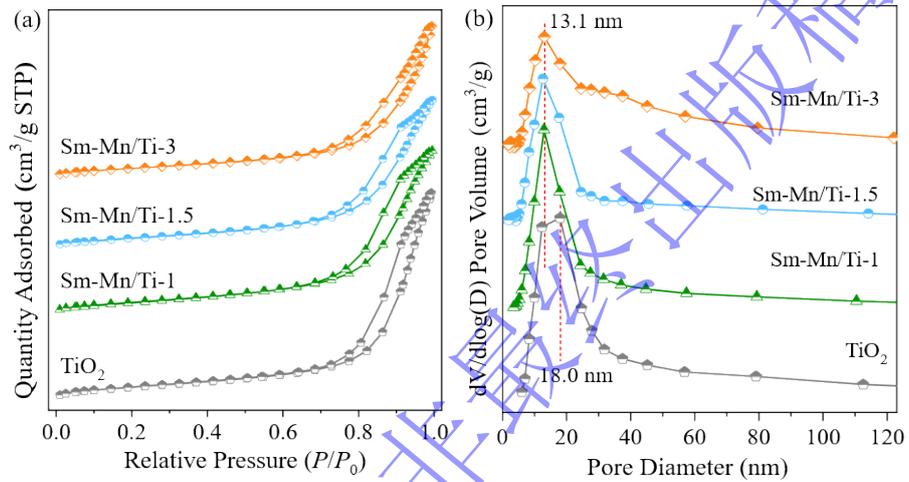
134 **表 1 催化剂比表面积、孔容、孔径参数**

135 **Table 1** Specific surface area, pore volume, and pore size parameters of the catalysts

Catalysts	BET surface area / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Pore volume / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	Pore size / nm
Sm-Mn/Ti-3	64.0	0.27	17.2
Sm-Mn/Ti-1.5	68.8	0.27	15.7
Sm-Mn/Ti-1	76.8	0.30	15.5
TiO <sub>2</sub>	83.6	0.37	17.9

136 从表中看到，在所有样品中，TiO<sub>2</sub> 载体的比表面积、孔体积和孔径最大；随着活性组分含量增

137 加，比表面积、孔体积和孔径都出现不同程度的减小。造成该结果的原因可能是混练过程中 Sm-  
 138 Mn 前驱体在 TiO<sub>2</sub> 载体的孔隙中沉积，在焙烧后形成的颗粒造成孔道堵塞；此外，焙烧过程导致  
 139 TiO<sub>2</sub> 原有的孔结构坍塌，使得比表面积降低。结合脱硝活性测试结果可知，活性组分负载量不同所  
 140 致的比表面积差异并非决定脱硝性能的关键因素<sup>[17]</sup>。表 1 中还可以发现，随着活性组分 Sm-Mn 含  
 141 量增加，孔体积逐渐减小，孔径逐渐增大，说明活性组分负载量增加有助于增加大孔数量，减少中  
 142 小孔数量。活性组分负载量适当降低，使催化剂保留尺寸不同的孔，有利于催化反应的进行<sup>[18]</sup>。  
 143 图 3(a)和(b)分别是测试样品的氮气吸附-脱附等温线和基于 BJH 法计算的孔径分布曲线。如图  
 144 3(a)所示，所有样品显示出 V 型曲线和 H2b 型滞回环。相对压力 ( $P/P_0$ ) 为 0.7–1.0 下，由于氮气  
 145 在孔道中的毛细凝聚现象，出现吸附滞回线，说明样品主要为介孔结构<sup>[16]</sup>。如图 3(b)所示，TiO<sub>2</sub>  
 146 原料的孔径分布曲线的峰值出现在 18 nm 处，而 Sm-Mn/Ti-y ( $y = 3、1.5、1$ ) 催化剂的孔径分布曲  
 147 线的峰值出现在 13 nm 处，进一步证明催化剂中主要为介孔结构<sup>[15、19]</sup>。从图中还可以看到，活性  
 148 组分负载量 y 增加，孔径分布曲线的峰值明显降低，且孔径分布逐渐向大孔径的方向变宽。



149  
 150 **图 3** 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和 BJH 孔径分布曲线

151 **Fig.3** N<sub>2</sub> sorption isotherms and BJH pore diameter distribution of the catalysts

152 **2.2 表面元素及价态分析**

153 采用 XPS 技术对 Sm-Mn/Ti 催化剂的 Sm 3d、Mn 2p、Ti 2p、O 1s 光谱进行了分析，结果如图  
 154 4 和表 2 所示。从表 2 中看到，活性组分负载量  $y = 1、1.5、3$  的 Sm-Mn-Ti-y 催化剂表面 Mn/Sm 原  
 155 子比为 0.9、1.0 和 0.6 含量。随着活性组分负载量逐渐增加，催化剂表面 Mn 元素含量呈现先增加  
 156 后减少的趋势。这是由于随着活性组分含量增加，MnO<sub>x</sub> 团聚程度增加，导致表面 Mn 含量降低<sup>[15]</sup>。  
 157 图 4(a)显示了催化剂的 Mn 2p 光谱，其中包含两个自旋轨道分裂峰，分别为 Mn 2p<sub>1/2</sub> 和 Mn  
 158 2p<sub>3/2</sub>。以 Mn 2p<sub>3/2</sub> 解卷积为例，结合能位于 641.2–641.9 eV 的特征峰归因于 Mn<sup>3+</sup>物种，位于  
 159 642.6–643.8 eV 的特征峰对应 Mn<sup>4+</sup>物种<sup>[20、21]</sup>。Mn<sup>4+</sup>具有比 Mn<sup>3+</sup>更强的氧化性，较高的 Mn<sup>4+</sup>/Mn 比  
 160 例有助于提升氧化还原能力，这有利于促进 SCR 反应过程中更多 NO/NH<sub>3</sub> 物种的活化，对提升低  
 161 温脱硝性能具有重要意义<sup>[20]</sup>。

162 **表 2 催化剂表面元素组成和原子比**

163 **Table 2** Surface elemental composition and atomic ratio of the catalyst

Catalyst	Elemental composition / %					Surface valence atomic ratio / %				
	Mn/Sm	Mn	O	Sm	Ti	Sm <sup>3+</sup> /Sm	Mn <sup>4+</sup> /Mn	O <sub>w</sub> /O	*Sm <sup>3+</sup>	*Mn <sup>4+</sup>
Sm-Mn/Ti-3	0.6	4.2	68.1	6.6	21.1	30.8	49.3	22.9	2.0	2.1
Sm-Mn/Ti-1.5	1.0	4.6	67.3	4.6	23.5	24.1	56.5	25.1	1.1	2.6
Sm-Mn/Ti-1	0.9	3.5	67.1	3.8	25.6	22.3	31.3	52.0	0.9	1.1

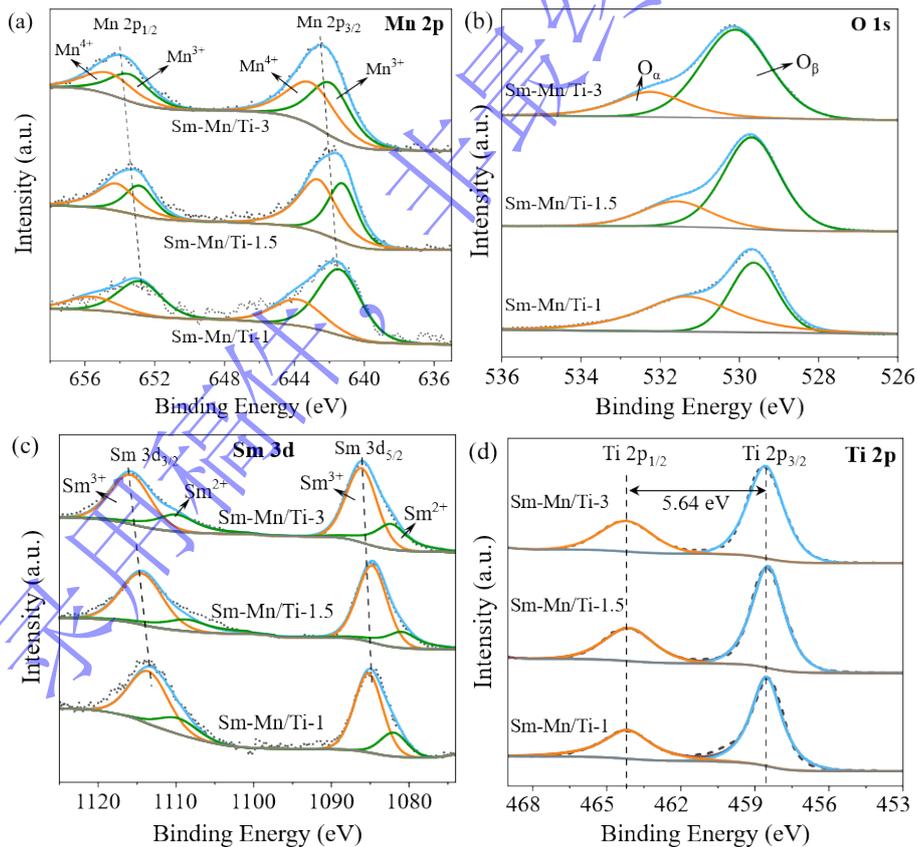
164 注：\*Mn<sup>4+</sup>和\*Sm<sup>3+</sup>表面原子浓度值为表面原子浓度和不同价态原子相对比的乘积。

165 如表 2 所示，随着活性组分含量的增加，催化剂表面 Mn<sup>4+</sup>/Mn 比例呈现先上升后下降的趋势。  
 166 Sm-Mn/Ti-1.5 表面的 Mn<sup>4+</sup>/Mn 比例最高，达到 56.50%；其次是 Sm-Mn/Ti-3 催化剂表面 Mn<sup>4+</sup>

167 /Mn, 为 49.3%。根据催化剂表面原子浓度和不同价态原子占比计算得到的表面  $Mn^{4+}$  浓度列于表 2  
 168 中。Sm-Mn/Ti-1.5 表面  $Mn^{4+}$  浓度 (2.6%) 明显高于 Sm-Mn/Ti-3 (2.1%), 前者表面较高的  $Mn^{4+}$  浓  
 169 度与其优异的低温催化活性相吻合。从图中还可以观察到, Sm-Mn/Ti-3 催化剂的 Mn 2p 谱向高结  
 170 合能处偏移。这是由于该催化剂活性组分 Mn 和 Sm 浓度较高, Mn 和 Sm 之间存在的强烈相互作  
 171 用, 致使其活性组分周边电子云密度变化<sup>[22]</sup>。

172 如图 4(b)显示了催化剂的 O 1s 图谱。将 O 1s 光谱解卷积为两个特征峰, 结合能位于 532.3 eV  
 173 处的峰对应表面活性氧  $O_\alpha$ , 位于 530 eV 处的峰对应晶格氧  $O_\beta$ <sup>[23, 24]</sup>。从表 2 中可以看出, 随着活  
 174 性组分负载量  $y$  增加, Sm-Mn/Ti-1、Sm-Mn/Ti-1.5 和 Sm-Mn/Ti-3 催化剂表面  $O_\alpha/O$  比例依次递减,  
 175 分别为 52.0%、25.1%和 22.9%, 说明活性组分含量过高, 不利于催化剂表面活性氧的形成。而表  
 176 面活性氧  $O_\alpha$  是最活跃的氧物种, 在 SCR 反应中具有比晶格氧  $O_\beta$  更高的迁移率, 可促进氧化还原  
 177 循环的进行<sup>[25]</sup>。从上述结果可知, 尽管 Sm-Mn/Ti-1 表面  $O_\alpha$  相对含量最高, 但其表面  $Mn^{4+}$  占比不  
 178 足, 也会导致其催化活性下降。

179 图 4(c)显示了催化剂 Sm 3d 光谱包含两个位于 1083.8 eV 和 1080.6 eV 处的特征峰, 分别对应  
 180  $Sm^{3+}$  和  $Sm^{2+}$  物种<sup>[14, 26]</sup>。随着活性组分含量  $y$  的增加, 催化剂表面  $Sm^{3+}/Sm$  逐渐增加。 $Sm^{3+}$  的增加  
 181 将促进氧化还原循环  $Mn^{3+} + Sm^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+} + Sm^{2+}$  加速  $Sm^{3+}$  和  $Mn^{3+}$  之间电子转移, 从而促进  
 182  $NH_3/NO_x$  物种在反应过程中的活化<sup>[27]</sup>。从催化剂的 Sm 3d 谱中同样可以观察到, 随着活性组分含  
 183 量增加, 其 Sm 3d 谱峰向高结合能偏移, 说明活性组分 Sm 和 Mn 之间相互作用增强<sup>[22]</sup>。图 4(d)展  
 184 示了不同 Sm-Mn/Ti 催化剂 Ti 2p 的 XPS 高分辨能谱图。如图所示, 随着活性组分含量  $y$  的变化,  
 185 催化剂对应的 Ti 2p 光谱并未发生明显变化, 说明活性组分的增加对 Ti 组分的影响并不显著。



186  
 187  
 188 **图 4** 不同催化剂的 XPS 图谱. (a) Mn 2p; (b) O 1s; (c) Sm 3d; (d) Ti 2p

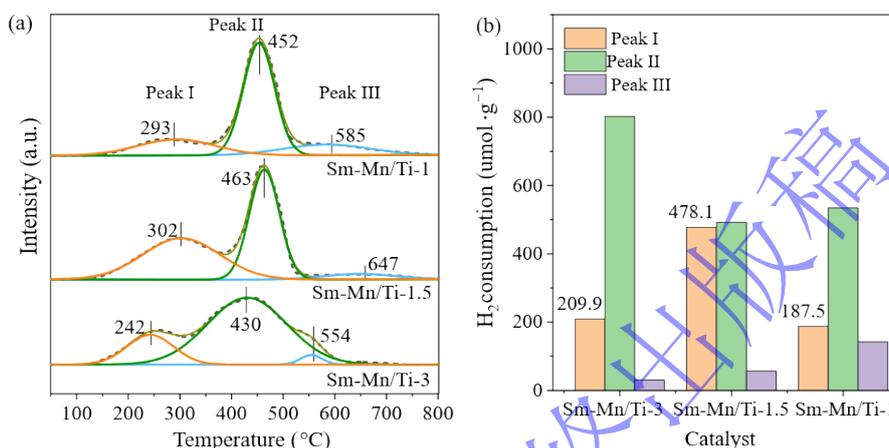
189 **Fig. 4** XPS spectra of the catalysts. (a) Mn 2p; (b) O 1s; (c) Sm 3d; (d) Ti 2p

### 190 2.3 表面还原特性及酸性分析

191 催化剂的表面氧化还原特性可一定程度表征催化过程中迁移电子进行氧化还原反应的能力<sup>[28]</sup>。  
 192 采用  $H_2$ -TPR 技术探究了活性组分负载量 ( $y = 3, 1.5, 1$ ) 对 Sm-Mn/Ti- $y$  催化剂表面氧化还原能力

193 的影响, 结果如图 5 所示。

194 如图 5(a)所示, 催化剂的  $H_2$ -TPR 曲线呈现三个主要的还原峰: 位于低温区间 242–302°C 内的  
195 还原峰 I 对应  $MnO_2$  还原为  $Mn_2O_3$  的过程, 位于区间 430–463°C 内的还原峰 II 对应  $Mn_2O_3$  还原为  
196  $MnO$  的过程以及部分  $Sm^{3+}$  物种的还原, 位于较高温区间 554–647°C 内的还原峰对应  $Sm^{3+}$  物种的  
197 还原过程<sup>[26, 29]</sup>。从图中还可以看出,  $Sm-Mn/Ti-3$  催化剂的三个还原峰温度均低于  $Sm-Mn/Ti-1.5$ 。  
198 这与 XPS 分析结果一致,  $Sm-Mn/Ti-3$  活性组分添加量增加, 致使其活性组分  $Sm$  和  $Mn$  存在的相  
199 互作用强于  $Sm-Mn/Ti-1.5$ 。因此,  $Sm-Mn/Ti-3$  表现出更低的还原峰温度。=这种氧化还原能力的增  
200 强, 促进了  $NH_3$  和  $NO_x$  过度氧化, 使副产物  $N_2O$  生成浓度增加, 最终导致  $N_2$  选择性降低。



201  
202 **图 5**  $Sm-Mn/Ti-y$  ( $y = 3, 1.5, 1$ ) 催化剂的  $H_2$ -TPR 图谱及  $H_2$  消耗量分布

203 **Fig.5**  $H_2$ -TPR spectra and  $H_2$  consumption distribution of  $Sm-Mn/Ti-y$  ( $y = 3, 1.5, 1$ ) catalysts

204 图 5(b)和表 3 显示了根据  $H_2$ -TPR 曲线的还原峰面积计算得到不同还原峰  $H_2$  的消耗量。从图中  
205 看到,  $Sm-Mn/Ti-1.5$  催化剂还原峰 I 的  $H_2$  消耗量最大, 为 478.1  $\mu mol \cdot g^{-1}$ , 其次是  $Sm-Mn/Ti-3$  和  
206  $Sm-Mn/Ti-1$ 。 $Sm-Mn/Ti-3$  催化剂表面还原峰 I 的  $H_2$  消耗量并未随着活性组分负载量的增加而提升。  
207 根据表 2 结果,  $Sm-Mn/Ti-3$  催化剂的活性组分添加量较高, 但该催化剂表面  $Mn/Sm$  原子比 0.6 明  
208 显低于  $Sm-Mn/Ti-1.5$ , 致使其表面  $Mn^{4+}$  浓度 (2.1%) 减少。还原峰温度表征金属氧化物被还原的  
209 难易程度,  $H_2$  消耗量表征特定温度范围内活性组分的消耗量<sup>[30]</sup>。

210 从上述结果可知, 尽管  $Sm-Mn/Ti-1.5$  表面氧化还原能力略弱于  $Sm-Mn/Ti-3$  催化剂, 但是  $Sm-$   
211  $Mn/Ti-1.5$  催化剂的还原峰 I 消耗量最高, 表明其表面  $Mn^{4+}$  物种浓度最高, 较高  $Mn^{4+}$  浓度有助于促  
212 进更多的反应气体分子  $NO/NO_x$  在 SCR 反应中活化。

213 **表 3 催化剂的  $H_2$  消耗量和酸量**

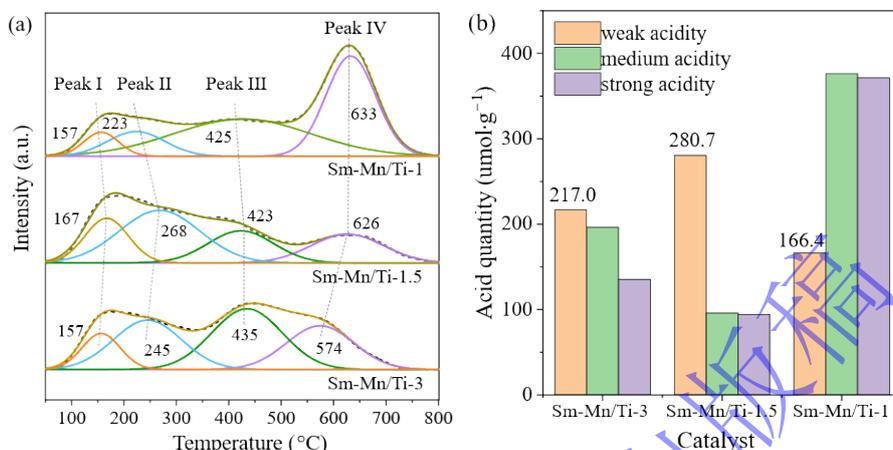
214 **Tab.3**  $H_2$  consumption and acidity amount of the catalysts

Catalyst	$H_2$ consumption ( $\mu mol \cdot g^{-1}$ )				Acidity amount ( $\mu mol \cdot g^{-1}$ )			
	Peak I	Peak II	Peak III	Total	Weak acidity	Medium acidity	Strong acidity	Total
$Sm-Mn/Ti-3$	209.9	802.1	31.0	1043.1	217.0	196.4	135.4	548.8
$Sm-Mn/Ti-1.5$	478.1	492.4	57.1	1027.6	280.7	95.9	94.2	470.8
$Sm-Mn/Ti-1$	187.5	534.5	142.5	864.5	166.4	376.6	371.4	914.4

215  $NH_3$  吸附是 SCR 脱硝反应的关键环节, 催化剂表面酸性越高, 其对  $NH_3$  的吸附能力越强<sup>[31]</sup>。  
216 通过  $NH_3$ -TPD 实验探究了活性组分负载量  $y$  对  $Sm-Mn/Ti-y$  ( $y = 3, 1.5, 1$ ) 催化剂表面酸性及酸  
217 性位点数量分布的影响, 结果如图 6 和表 3 所示。

218 如图 6(a)所示, 所有催化剂的  $NH_3$ -TPD 曲线均呈现 4 个明显  $NH_3$  脱附峰。其中, 位于低温区  
219 间 157–167°C 和 223–268°C 处的脱附峰 I 和脱附峰 II 归因于 Brønsted 弱酸性位点, 位于中温区  
220 423–435°C 处的脱附峰 III 归因于 Brønsted 中强酸位点<sup>[32]</sup>, 位于 574–633°C 处的脱附峰 IV 归因于  
221 吸附能力较强的 Lewis 强酸位点<sup>[30]</sup>。图中不同脱附峰温度对应强度不同的酸位, 脱附峰面积可表  
222 征酸位点数量<sup>[31]</sup>。在 SCR 脱硝过程中, 存在氧化还原循环和酸性循环。若反应物吸附在吸附能力  
223 强的酸性位点上, 发生氧化还原反应后, 其反应产物难以脱附, 导致酸性循环受阻, 从而影响 SCR

224 反应的进行<sup>[5, 33]</sup>。本文主要研究 Sm-Mn/Ti- $y$  ( $y = 3, 1.5, 1$ ) 催化剂在 60–180°C 范围内的低温脱  
 225 硝性能, 因此重点考察弱酸性位点强度和数量对低温脱硝性能的影响。从图 6(b)和表 3 可知, 催化  
 226 剂弱酸性位点的数量最多的是 Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂, 达到 280.7  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 其次是 Sm-Mn/Ti-3 和  
 227 Sm-Mn/Ti-1, 分别达到 217.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  和 166.4  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这一分布规律与催化剂相应的低温脱硝活  
 228 性顺序相吻合, 表明弱酸位点是决定低温脱硝活性的关键因素之一。



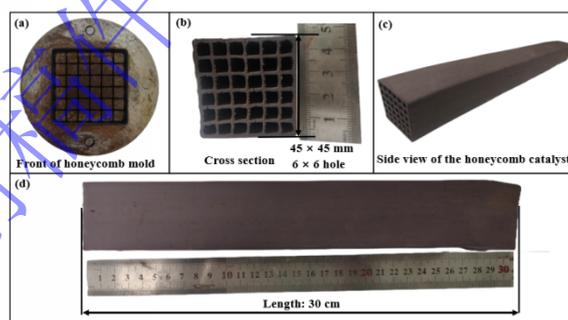
229  
 230 **图 6** Sm-Mn/Ti- $y$  ( $y = 3, 1.5, 1$ ) 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱及酸性位点数量

231 **Fig. 6**  $\text{NH}_3$ -TPD profiles and acid sites amount of Sm-Mn/Ti- $y$  ( $y = 3, 1.5, 1$ ) catalysts

232 从表 3 中还可以看出, 活性组分负载量最高的 Sm-Mn/Ti-3 催化剂表面弱酸性位点数量低于  
 233 Sm-Mn/Ti-1.5, 说明活性组分负载过量不利于形成弱酸性位点。活性组分负载量最低的 Sm-Mn/Ti-  
 234 1 催化剂具有数量最多的中酸和强酸位点, 表明该催化剂在更高温度下对反应物分子具有较强的吸  
 235 附-脱附能力, 可促进 Sm-Mn/Ti-1 在更高温度范围内实现良好的脱硝活性。

## 236 2.4 催化剂的成型及性能评价

237 图 7(a)为蜂窝孔模具, 图 7(b、c、d)显示了通过该模具挤出成型的 Sm-Mn/Ti 蜂窝式脱硝催化  
 238 剂样品。其横截面尺寸为 45 mm  $\times$  45 mm, 内部呈 6 $\times$ 6 孔阵列排布, 样品长度为 30 厘米。经干燥  
 239 和焙烧处理后, 该催化剂表面无裂痕, 光洁度好, 成型效果良好。该工艺为 Mn 基催化剂的成型及  
 240 应用提供了有益的参考。



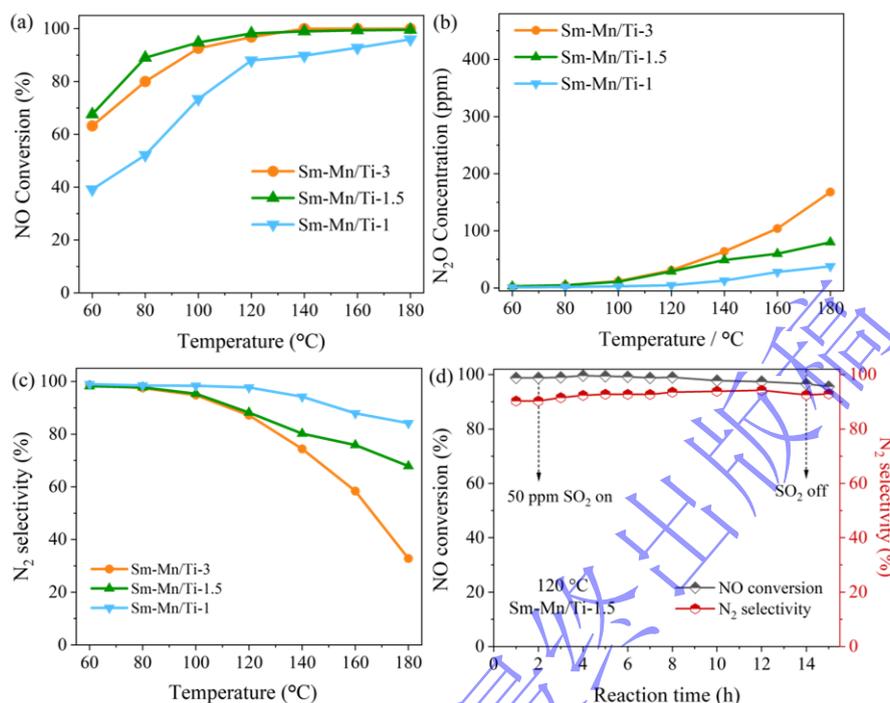
241  
 242 **图 7** 蜂窝孔模具及 Sm-Mn/Ti 蜂窝式催化剂

243 **Fig. 7** Honeycomb hole mold and the Sm-Mn/Ti honeycomb catalyst

244 对于 Mn 基催化剂,  $\text{NH}_3$  选择性催化还原 NO 为  $\text{N}_2$  的过程中, 还存在 NO 转化为  $\text{N}_2\text{O}$  的副反  
 245 应。因此, 评价催化剂性能两个重要指标为 NO 转化率和  $\text{N}_2$  的选择性, 其中  $\text{N}_2$  的选择性一般还可  
 246 以用反应过程中生成  $\text{N}_2\text{O}$  浓度来评价。工业烟气中含有少量  $\text{SO}_2$  也会对脱硝性能造成影响, 催化  
 247 剂抗  $\text{SO}_2$  中毒性能也是一项关键评价指标。从上述蜂窝式催化剂中截取部分进行 SCR 脱硝性能测  
 248 试, 其 NO 转化率、 $\text{N}_2$  选择性、 $\text{N}_2\text{O}$  浓度及抗  $\text{SO}_2$  中毒结果如图 8 所示。

249 如图 8(a)所示, 所有催化剂的 NO 转化率均随温度升高而提升。在 60–180°C 范围内, 活性组  
 250 分负载量不同的催化剂 NO 转化率存在明显差异。其中, Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂表现出最高的 NO 转

251 化率，其次依次为 Sm-Mn/Ti-3 和 Sm-Mn/Ti-1。值得注意的是，Sm-Mn/Ti-1.5 和 Sm-Mn/Ti-3 的 NO  
 252 转化率较为接近，而 Sm-Mn/Ti-1 的 NO 转化率明显低于前二者，这一现象表明催化剂的低温活性  
 253 并未随着活性组分负载量的增加而简单增加，而是受多种因素综合影响。在 120°C 以上，Sm-  
 254 Mn/Ti-1.5 的 NO 转化率达到 96.8% 以上。



255  
 256 **图 8** 催化剂的 (a) NO 转化率; (b) N<sub>2</sub>O 生成浓度; (c) N<sub>2</sub> 选择性; (d) 耐 SO<sub>2</sub> 性能

257 **Fig. 8** (a) NO conversion, (b) N<sub>2</sub>O concentration, (c) N<sub>2</sub> selectivity, and (d) SO<sub>2</sub> resistance of catalysts

258 从图 8(b) 中可以发现，催化剂 N<sub>2</sub>O 生成浓度和活性组分负载量呈现正相关的关系。在  
 259 60–180°C 范围内，Sm-Mn/Ti-1 具有最低 NO 转化率，而其副产物 N<sub>2</sub>O 浓度是最低；在 120°C 以  
 260 上，Sm-Mn/Ti-1.5 的 N<sub>2</sub>O 浓度明显小于 Sm-Mn/Ti-3。从图中还可以看到，所有催化剂的 N<sub>2</sub>O 浓度  
 261 均随温度升高而上升。从图 8 (c) 中可以看出，催化剂的 N<sub>2</sub> 选择性也同样随着活性组分负载量增  
 262 加而降低，并且随着温度升高而逐渐下降。在 180°C 时，Sm-Mn/Ti-1 和 Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂的 N<sub>2</sub>  
 263 选择性分别为 84% 和 68%，而 Sm-Mn/Ti-3 催化剂的 N<sub>2</sub> 选择性迅速降到了 33%。

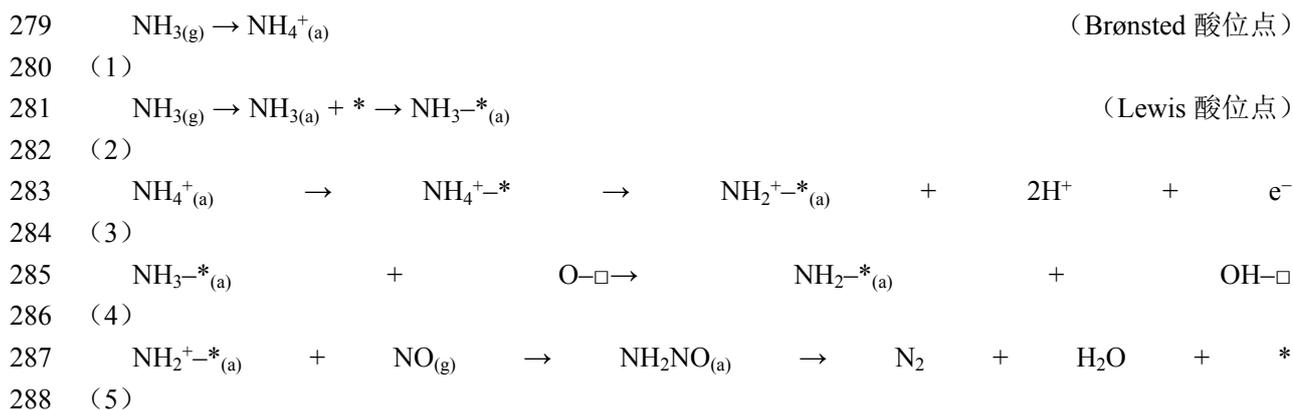
264 综合对比三种催化剂可以发现，Sm-Mn/Ti-1 催化剂虽然具有最高的 N<sub>2</sub> 选择性，但是该催化剂  
 265 的 NO 转化率明显低于另外两个催化剂；Sm-Mn/Ti-3 催化剂具有优异的 NO 转化率，但其 N<sub>2</sub> 选择  
 266 性较差，且活性组分负载量高，催化剂成本高；而 Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂具有最高的 NO 转化率和  
 267 相对较高的 N<sub>2</sub> 选择性，且活性组分负载量适当降低。因此，可以认为 Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂具有最  
 268 优的综合性能和更佳的经济效益。

269 进一步评价 Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能。如图 8(d) 所示，在 120°C 下，Sm-Mn/Ti-  
 270 1.5 催化剂在 50 ppm 的 SO<sub>2</sub> 气氛中作用 12 小时后，依旧保持 95.6% 左右的 NO 转化率和 92.9% 左右  
 271 的 N<sub>2</sub> 选择性，其 NO 转化率和 N<sub>2</sub> 选择性均没有发生明显的下降，说明了该催化剂具有优异的抗  
 272 SO<sub>2</sub> 中毒性能。

## 273 2.5 低温脱硝机理分析

274 通常认为 SCR 催化剂上的反应机制主要包括双吸附机和单吸附两种机制，其中预吸附态 NO<sub>x</sub>  
 275 和预吸附态 NH<sub>3</sub> 通过双吸附的 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机制进行反应，而吸附态 NH<sub>3</sub> 和气体  
 276 NO 通过单吸附的 Eley-Rideal (E-R) 机制进行反应<sup>[34]</sup>。据以往研究表明<sup>[14]</sup>，Sm-Mn 催化剂上同时  
 277 存在 E-R 机制和 L-H 机制，其中 E-R 机制在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应起主导作用。

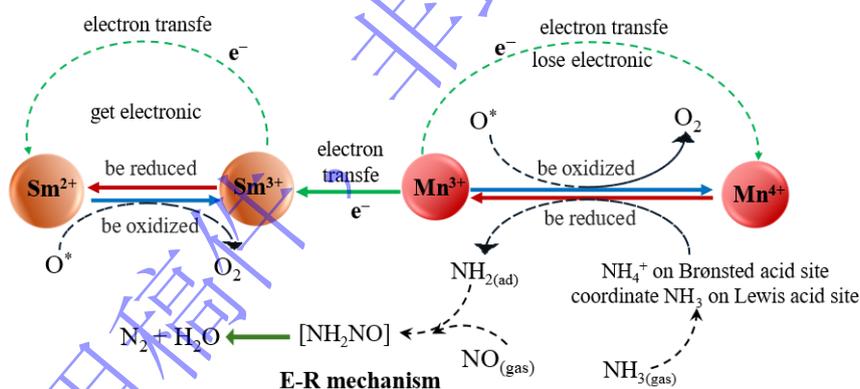
278 E-R 机制的反应过程如式 1-5<sup>[14, 27]</sup>：



289 其中，“g”表示气相，“a”代表吸附态物种，“\*”和“□”代表不同的活性位点。

290  $\text{NH}_3$ -TPD 测试结果表明，Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂表面主要包含 Brønsted 酸性位点和 Lewis 酸性  
 291 位点。其中  $\text{NH}_3$  吸附在 Brønsted 酸位点上形成  $\text{NH}_4^+$  基团，而 Lewis 位点通过配位作用结合  $\text{NH}_3$  分  
 292 子（式 9 和 10）。在 SCR 反应过程中，配位  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  基团经活化脱氢后，生成反应中间体  
 293  $[\text{NH}_2^+]*$ （式 11 和 12）。该中间体与气态  $\text{NO}$  反应，首先形成  $\text{NH}_2\text{NO}$  中间体，最终分解形成  $\text{N}_2$   
 294 和  $\text{H}_2\text{O}$  产物（公式 13）[9, 15]。

295 如图 9 所示，Sm-Mn/Ti 催化剂表面存在的 Sm 和 Mn 协同作用主要表现为：通过促进双氧化  
 296 还原循环  $\text{Mn}^{4+} + \text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Sm}^{3+}$  实现电子转移加速，从而提升低温活性[35, 36]。Mn 物种作为最  
 297 活跃的活性位点，通过吸附活化  $\text{NO}/\text{NH}_3$  分子生成活性中间体，此过程中  $\text{Mn}^{4+}$  被还原为  $\text{Mn}^{3+}$ ；而  
 298 相邻的  $\text{Sm}^{3+}$  则通过捕获电子使  $\text{Mn}^{3+}$  重新被氧化为  $\text{Mn}^{4+}$ ，同时生成的  $\text{Sm}^{2+}$  在表面活性氧作用下迅  
 299 速恢复为  $\text{Sm}^{3+}$ 。这种 Mn 和 Sm 双金属之间电子协同效应，使得  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$  的双氧化  
 300 还原循环得以持续运行，进而促进低温 SCR 反应的高效进行。



301 图 9 Sm-Mn-Ti 催化剂的 SCR 反应机制

302 Fig. 9 SCR reaction mechanism on Sm-Mn-Ti catalyst

303 从  $\text{NO}$  转化率结果来看，Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂具有最优的低温脱硝活性。根据催化剂表面孔结  
 304 构分析可知，活性组分负载量对催化剂表面孔结构及比表面积造成的影响，对提升低温活性的贡献  
 305 较小。据 XPS 分析结果，随着活性组分含量的增加，催化剂表面  $\text{Mn}^{4+}$  相对浓度呈现先上升后下降  
 306 的趋势。具体而言，催化剂表面  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  占比从大到小的排序为 Sm-Mn/Ti-1.5、Sm-Mn/Ti-3、Sm-  
 307 Mn/Ti-1，这一顺序与其  $\text{NO}$  转化率性能高低的排序完全一致。与此同时，随着活性组分添加量增  
 308 加，致使  $\text{MnO}_x$  在催化剂表面团聚。进而 Sm-Mn/Ti-3 催化剂表面 Mn/Sm 比例为 0.6，明显低于  
 309 Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂（1.0），Sm-Mn/Ti-1.5 表现出较高的  $\text{Mn}^{4+}$  浓度（2.6%）。高浓度  $\text{Mn}^{4+}$  提供具有  
 310 优良氧化性的活性位点，从而促进更多  $\text{NO}/\text{NH}_3$  物种在反应位点上的活化，这对提升低温脱硝性能  
 311 具有重要意义[18]。Sm-Mn/Ti-3 催化剂表面  $\text{O}_a$  浓度低于 Sm-Mn/Ti-1.5，也是导致该催化剂的  $\text{NO}$  转  
 312 化率不如 Sm-Mn/Ti-1.5 的原因之一。尽管 Sm-Mn/Ti-1 表面  $\text{O}_a$  相对含量最高，但其表面  $\text{Mn}^{4+}$  占比  
 313

314 不足, 最终导致其催化活性下降。

315 一般而言, 随着氧化还原能力增强, NO 转化率提升的同时, 会出现副反应形成  $N_2O$  导致  $N_2$   
316 选择性降低。催化剂表面  $Sm^{3+}$  相对含量从高到低依次为 Sm-Mn/Ti-3、Sm-Mn/Ti-1.5、Sm-Mn/Ti-  
317 1, 这与催化剂的  $N_2$  选择性顺序相吻合。Sm-Mn/Ti-3 催化剂表面 Mn/Sm 原子比例低于 1, 致使其  
318 表面  $Sm^{3+}$  浓度增加, 使得该催化剂活性组分 Sm 和 Mn 之间存在强烈的相互作用, 通过促进  $Mn^{4+}$   
319 / $Mn^{3+}$  和  $Sm^{3+}/Sm^{2+}$  的双氧化还原循环, 提高催化活性同时, 由于 NO/ $NH_3$  过度氧化导致  $N_2O$  增加,  
320 降低  $N_2$  选择性。因此, Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂表面  $Sm^{3+}$  相对含量较低, 能够维持较高低温催化活性  
321 的同时, 有效避免了因过度氧化生成  $N_2O$ 。

322 此外, Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂还拥有数量最多的弱酸性位点, 其次为 Sm-Mn/Ti-3 和 Sm-Mn/Ti-1。  
323 丰富的弱酸位点通过提供更多的反应位点, 促进了反应过程中的酸性循环。这不仅保证了较高的  
324 NO 转化率, 还维持了较高的  $N_2$  选择性。

325 综上所述, Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂表面较高的  $Mn^{4+}$  相对含量和丰富表面酸性位点, 以及不过高  
326 的  $Sm^{3+}$  和  $O_a$  含量, 是实现高 NO 转化率和  $N_2$  选择性的关键因素。

## 327 4 结论

328 (1) 在 100–180°C 之间, Sm-Mn/Ti-1.5 蜂窝式催化剂的 NO 转化率达到 90% 以上,  $N_2$  选择性  
329 达 70% 以上, 在本文所研究的三种催化剂中具有最优的综合性能。同时该催化剂具有优异的抗  $SO_2$   
330 中毒性能。

331 (2) Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂表面  $Mn^{4+}$  浓度较高,  $Mn^{4+}/Mn$  比例达到 56.50%。 $Mn^{4+}$  具有较好的氧  
332 化性, 催化剂表面  $Mn^{4+}$  含量增加有助于促进更多反应物种活化, 从而提高其低温催化活性。此  
333 外, Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂表面  $Sm^{3+}$  和  $O_a$  相对含量分别低于 Sm-Mn/Ti-3 和 Sm-Mn/Ti-1.5, 这有助  
334 于调节  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  和  $Sm^{3+}/Sm^{2+}$  的双氧化还原循环, 维持较高低温催化活性的同时, 避免过度氧化  
335 生成  $N_2O$ 。

336 (3) Sm-Mn/Ti-1.5 催化剂表面较多的酸性位点提供了丰富的吸附/活化位点, 是该催化剂同时  
337 实现较高的 NO 转化率和良好的  $N_2$  选择性的关键因素之一。

338 (4) 随着活性组分负载量增加, Sm-Mn/Ti 催化剂的 BET 比表面积和孔容减小, 孔径增大。然  
339 而, 活性组分负载量的变化对催化剂的表面孔结构及比表面积造成的影响, 并未对催化剂的低温脱  
340 硝性能产生显著改变。

## 341 参考文献

- 342 [1] Paolucci C, Khurana I, Parekh A A, et al. Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in  $NO_x$   
343 selective catalytic reduction. *Science*, 2017, 357(6354): 898
- 344 [2] Park Y K, Kim B S. Catalytic removal of nitrogen oxides (NO,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ) from ammonia-fueled combustion exhaust:  
345 A review of applicable technologies. *Chem Eng J*, 2023, 461: 141958
- 346 [3] Gao Z F, Long H M, Gao X P, et al. Preparation and characteristics of Mn-Ce-doped Fe-based catalysts using  
347 metallurgical dust and mud containing iron. *Chin J Eng*, 2024, 46(3): 407  
348 (高志芳, 龙红明, 高翔鹏, 等. 冶金含铁尘泥制备的 Mn-Ce 掺杂 Fe 基催化剂及特性. 工程科学学报, 2024,  
349 46(3): 407)
- 350 [4] Feng X B, Wang B R, Gao G, et al.  $Mn_3Co_{3-y}O_x$  bimetallic oxide prepared by ultrasonic technology for significantly  
351 improved catalytic performance in the reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$ . *Fuel*, 2023, 352: 129159
- 352 [5] Chen X, Gao P, Huang L, et al. Ultra-low temperature selective catalytic reduction of  $NO_x$  into  $N_2$  by micron  
353 spherical  $CeMnO_x$  in high-humidity atmospheres containing  $SO_2$ . *Appl Catal B Environ*, 2025, 360: 124552
- 354 [6] Zhang B L, Hong H, Wang T Q, et al. Progress and prospects of flue gas de $NO_x$  technology for the iron and steel  
355 industry. *Chin. J. Eng*, 2023, 45(9): 1602

- 356 (张柏林, 洪华, 王天球, 等. 钢铁工业烟气脱硝技术应用进展及前景. 工程科学学报, 2023, 45(9): 1602)
- 357 [7] Tang Y, Tao Y, Wu J, et al. MnFeTiO<sub>x</sub>/attapulgite catalysts with excellent potassium resistance for SCR of NO<sub>x</sub> with  
358 NH<sub>3</sub> at low temperatures. *J Mater Res*, 2019, 34(07): 1188
- 359 [8] Zhang D, Ma Z, Wang B, et al. V<sub>x</sub>Mn<sub>(4-x)</sub>Mo<sub>3</sub>Ce<sub>3</sub>/Ti catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *J*  
360 *Environ Sci*, 2020, 88: 145
- 361 [9] Sun P, Jin S, Wang J, et al. Deep insights into the promotion role of Sm doping in the sulfur resistance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
362 catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR: A combined experimental and DFT study. *J Phys Chem Solids*, 2024, 184: 111666
- 363 [10] Hou L M, Lu L B, Gao H M, et al. Study on the effect of roasting temperature on denitration performance of rare  
364 earth tailings monolithic catalyst activated by sulfuric acid. *Rare Metals & Cemented Carbides*, 2024, 52(4): 40  
365 (侯丽敏, 卢林博, 高红敏, 等. 焙烧温度对硫酸活化稀土尾矿成形催化剂脱硝性能的影响研究. 稀有金属与硬  
366 质合金, 2024, 52(4): 40)
- 367 [11] Zhang Z Q, Li J T, Tian J, et al. The effects of Mn-based catalysts on the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with  
368 NH<sub>3</sub> at low temperature: A review. *Fuel Process Technol*, 2022, 230: 107213
- 369 [12] Liu H, Chen J J, Wang Y, et al. Interaction mechanism for simultaneous elimination of nitrogen oxides and toluene  
370 over the bifunctional CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxide catalyst. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(7): 4467
- 371 [13] Zhang Z P, Li R M, Wang M J, et al. Two steps synthesis of CeTiO<sub>x</sub> oxides nanotube catalyst: Enhanced activity,  
372 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>. *Appl Catal B-environ*, 2021, 282: 119542
- 373 [14] Zhang S, Zhang B, Wu B, et al. Effect of samarium on the N<sub>2</sub> selectivity of Sm<sub>x</sub>Mn<sub>0.3-x</sub>Ti catalysts during selective  
374 catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Int J Min Met Mater*, 2023, 30(4): 642
- 375 [15] Zhang B L, Liebau M, Liu B, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Mn-Zr-Ti mixed oxide  
376 catalysts. *J Mater Sci*, 2019, 54(9): 6943
- 377 [16] Qi L, Sun Z G, Yang T, et al. Effect of different introduction methods of cerium and tin on the properties of titanium-  
378 based catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *J Colloid Interf Sci*, 2022, 613: 320
- 379 [17] Tian J L, Hou H Y, Guo Z F, et al. Study of the catalytic denitrification activity of a modified steelmaking sludge  
380 catalyst. *Chin. J. Eng*, 2023, 45(3): 499  
381 (田京雷, 侯环宇, 郭泽锋, 等. 改性炼钢污泥催化剂的催化脱硝性能. 工程科学学报, 2023, 45(3): 499)
- 382 [18] Fan A, Jing Y, Guo J, et al. Investigation of Mn doped perovskite La-Mn oxides for NH<sub>3</sub>-SCR activity and SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  
383 resistance. *Fuel*, 2022, 310: 122237
- 384 [19] Li X, Niu Y, Li J, et al. Trace Co doping improves NH<sub>3</sub>-SCR performance and poisoning resistance of Ce-Mn-based  
385 catalysts. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140180
- 386 [20] Huang J, Huang H, Jiang H, et al. The promotional role of Nd on Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst for the low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR  
387 of NO<sub>x</sub>. *Catal Today*, 2019, 332: 49
- 388 [21] Zhou Y, Su B, Ren S, et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified Mn-Ce/AC catalyst with high ZnCl<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> tolerance for low-  
389 temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(5): 106323
- 390 [22] Luan X, Yang Z, Zhai Y, et al. A superior MnNiAlO<sub>x</sub> catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR: Performance  
391 enhancement and denitration mechanism. *Fuel*, 2024, 376: 132756
- 392 [23] Li X, Ren S, Chen Z, et al. Promoting mechanism of CuO on catalytic performance of CeFe catalyst for simultaneous  
393 removal of NO<sub>x</sub> and CO. *Fuel*, 2023, 347: 128435
- 394 [24] He Y, Liu J, Zhang G, et al. Interfacial effects promote the catalytic performance of CuCoO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> metal oxides for  
395 the selective reduction of NO by CO. *Chem Eng J*, 2023, 465: 142856
- 396 [25] Feng X B, Zeng J L, Zhu J R, et al. Gd-modified Mn-Co oxides derived from layered double hydroxides for improved  
397 catalytic activity and H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> tolerance in NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> reaction. *J Colloid Interf Sci*, 2024, 659: 1063
- 398 [26] Wang B, Wang M, Han L, et al. Improved activity and SO<sub>2</sub> resistance by Sm-modulated redox of MnCeSmTiO<sub>x</sub>  
399 mesoporous amorphous oxides for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO. *ACS Catal*, 2020, 10(16): 9034
- 400 [27] Chen Z, Ren S, Wang M, et al. Insights into samarium doping effects on catalytic activity and SO<sub>2</sub> tolerance of  
401 MnFeO catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Fuel*, 2022, 321: 124113

- 402 [28] Zhu W J, Tang X L, Gao F Y, et al. The effect of non-selective oxidation on the  $Mn_2Co_1O_x$  catalysts for  $NH_3$ -SCR:  
403 Positive and non-positive. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123797
- 404 [29] Sun C, Liu H, Chen W, et al. Insights into the Sm/Zr co-doping effects on  $N_2$  selectivity and  $SO_2$  resistance of a  
405  $MnO_x$ - $TiO_2$  catalyst for the  $NH_3$ -SCR reaction. *Chem Eng J*, 2018, 347: 27
- 406 [30] Han L, Cai S, Gao M, et al. Selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  by using novel catalysts: State of the art  
407 and future prospects. *Chem Rev*, 2019, 119(19): 10916
- 408 [31] Yuan X, Zhao X, Li Y, et al. Boosting the  $H_2O$  resistance and  $NH_3$ -SCR activity over sulfated  $FeCe_{0.5}Sm_aTi_4O_x$ -S  
409 catalysts by Sm modification. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 110010
- 410 [32] Yang G, Zhao H, Luo X, et al. Promotion effect and mechanism of the addition of Mo on the enhanced low  
411 temperature SCR of  $NO_x$  by  $NH_3$  over  $MnO_{x/y}$ - $Al_2O_3$  catalysts. *Appl Catal B Environ*, 2019, 245: 743
- 412 [33] Li X, Ren S, Xing X, et al. New insight on optimization of acid promoter over Fe/Zr catalyst for selective catalytic  
413 reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$ . *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(6): 108925
- 414 [34] Chen L, Ren S, Liu L, et al. Catalytic performance over Mn-Ce catalysts for  $NH_3$ -SCR of NO at low temperature:  
415 Different zeolite supports. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(2): 107167
- 416 [35] Zhang S Y, Zhang S G, Wang J S, et al. Promotion effect of Zr incorporation on catalytic performance over  $MnV_2O_6$   
417 catalyst for  $NO_x$  removal in a wide temperature range. *J Mater Sci*, 2024, 59(45): 21040
- 418 [36] Wang J, Xie H, Shu D, et al. The promotion of  $NH_3$ -SCR performance and its mechanism on Sm modified birnessite.  
419 *Fuel*, 2024, 356: 129604

录用稿件，  
非最终出版稿