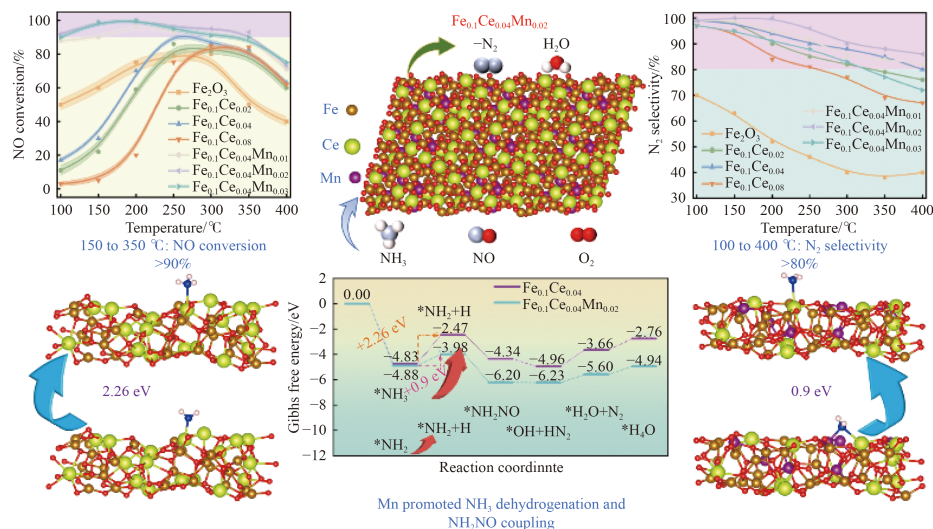


Fe-Ce-Mn 三元氧化物宽温区 NH_3 -SCR 协同机理研究

王光耀, 李雨辰, 田如锦, 牛艳青*

(西安交通大学能源与动力工程学院 热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 针对传统 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂低温活性不足、热稳定性有限及钒毒害等问题, 本研究通过溶胶凝胶法构建了一系列 Fe-Ce-Mn 三元氧化物 NH_3 -SCR 催化剂, 并系统考察其在 150–400 °C 下的脱硝性能与机理。结果表明, 最优配比 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在 150–350 °C 条件下 NO 转化率始终高于 90%, 在较高空速及不同 O_2 体积分数、 NH_3/NO 物质的量比条件下仍能兼顾高 NO 转化和超过 80% 的 N_2 选择性, 展现出优异的工况适应性。结构与表面表征显示, 该三元



体系具有均匀分散的 Fe、Ce、Mn 物种、约 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 的高比表面积以及以 4–5 nm 细介孔为主的孔结构, 同时富集表面活性氧 O_a 和高价 $\text{Fe}^{3+}/\text{Ce}^{4+}/\text{Mn}^{4+}$ 物种, 并与酸性位点协同作用, 为 NH_3 吸附活化与 NO_x 表面转化提供表面化学基础。原位 DRIFTS 联用 NH_3 -TPD、 NO -TPD 及 DFT 计算结果表明, NH_3 优先吸附于 Lewis 酸位并发生去质子化生成表面 $^*\text{NH}_2$ 物种, NO 在可迁移表面吸附氧参与下转化为单齿及桥式硝酸盐物种。上述含氮中间体在 150–350 °C 实现同温共存, 并经由 NH_2NO 关键中间体发生原位偶联, 最终生成 N_2 和 H_2O 。Mn 掺杂通过提升费米能级附近态密度并降低 NH_3 去氢及 NH_2 -硝酸盐偶联等关键步骤的能垒, 自由能分析表明, 该主通道关键步骤在热力学上更有利 (ΔG 更低), 同时电子结构 (PDOS) 显示界面电荷转移更易发生, 从而共同支持该主导反应通道。该研究为开发无钒宽温区 NH_3 -SCR 催化剂及其结构优化提供了可借鉴的设计思路。

关键词: Fe-Ce-Mn 三元氧化物; NH_3 -SCR; 宽温区; 原位 DRIFTS; DFT 机理计算

中图分类号: X511

文献标识码: A

Synergistic mechanism of Fe-Ce-Mn ternary oxides for wide-temperature NH_3 -SCR

WANG Guangyao, LI Yuchen, TIAN Rujin, NIU Yanqing*

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract: Conventional $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for NH_3 -SCR suffer from poor low temperature activity, limited thermal stability, and toxicity associated with vanadium, which restrict their application under flexible operating conditions. In this work, a series of Fe-Ce-Mn ternary oxide catalysts were synthesized by a sol-gel route and evaluated for the NH_3 -SCR of NO in the temperature range of 150 to 400 °C.

Received: 2025-12-23; Revised: 2026-01-25

Foundation items: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (xtr012025010).

中央高校基础研究专项资金 (xtr012025010) 资助

*Corresponding author. Tel: +86-18161847667, Fax: +86-029-82668703, E-mail: yqniu85@mail.xjtu.edu.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2026.JFCT.0005 CSTR: 32157.14.2097-213X.2026.JFCT.0051 Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.36986

The optimized composition Fe_{0.1}Ce_{0.04}Mn_{0.02} delivers more than 90% NO conversion between 150 and 350 °C, while maintaining N₂ selectivity above 80% even at elevated space velocity and under varied O₂ concentrations and NH₃/NO mol ratio feed ratios, indicating excellent tolerance to operating fluctuations. Structural and surface characterizations reveal uniformly distributed Fe, Ce and Mn species, a high specific surface area of about 160 m²/g, and a mesoporous network dominated by 4 to 5 nm pores, together with enriched surface adsorbed oxygen (O_a) and highly oxidized Fe³⁺/Ce⁴⁺/Mn⁴⁺ species. It synergizes with acidic sites to provide the surface chemistry foundation for NH₃ adsorption activation and NO_x surface conversion. *In situ* DRIFTS coupled with NH₃-TPD, NO-TPD and DFT calculations reveal that NH₃ preferentially adsorbs onto Lewis acid sites and undergoes deprotonation to form surface *NH₂ species, while NO is converted into monodentate and bridging nitrate species *via* migratory surface adsorbed oxygen species. These nitrogen containing intermediates coexist isothermally within the 150–350 °C range and undergo *in situ* coupling *via* the key NH₂NO intermediate, ultimately yielding N₂ and H₂O. Mn incorporation increases the density of electronic states near the Fermi level and significantly lowers the energy barriers for NH₃ dehydrogenation and NH₂ nitrate coupling, Gibbs free energy analysis indicates that the key step in this primary pathway is thermodynamically more favorable (with a lower ΔG), while the electronic structure (PDOS) reveals that charge transfer at the interface occurs more readily. Together, these findings collectively support this dominant reaction pathway. This study provides a rational design strategy for vanadium free NH₃-SCR catalysts with broad temperature window activity.

Key words: Fe-Ce-Mn ternary oxides; NH₃-SCR; wide temperature range; *in situ* DRIFTS; DFT mechanistic calculations

氮氧化物(NO_x)主要来自煤炭燃烧、工业炉窑和机动车尾气排放,是导致酸雨、雾霾和呼吸系统疾病等环境问题的主要空气污染物^[1]。在众多控制技术中,采用氨进行氮氧化物的选择性催化还原(SCR)已被公认为固定源最有效且应用最广泛的燃烧后处理技术。商业化的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ (VWTi)催化剂仍是工业领域的主流选择,尤其因其在 300–400 °C 卓越的脱硝性能而备受关注^[2]。

然而, VWTi 催化剂存在若干固有局限性。其活性在 280 °C 以下急剧下降,导致在低负荷或冷启动工况下失效。当温度高于 420 °C 时,催化剂易发生烧结和结构退化,导致热稳定性差^[3]。此外,钒元素存在毒性及环境隐患,限制了其在未来绿色催化技术中的应用前景。这些挑战促使业界日益关注开发替代性无钒催化剂,这类催化剂需具备环境友好特性,并在更宽广的温度范围内维持高活性。

过渡金属氧化物因其可调的氧化还原特性和多价金属中心,已成为新一代选择性催化还原(SCR)催化剂的理想候选材料^[4]。锰基催化剂(Mn_xO_y)凭借强氧化能力和可变价态(Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺)展现出优异的低温活性,但因相变与热不稳定性,其高温性能不理想。铈基氧化物(CeO₂)通过可逆的 Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原循环,具备卓越的氧储存与释放能力,可增强氧迁移与电子缓冲能力,从而有利于反应过程中活性位的维持与中间体转化。氧化铁(Fe₂O₃、Fe₃O₄)兼具适中的氧化还原特性、良好的耐热性及酸度调节能力,有助于增强中高温 SCR 活性^[5]。尽管 Ce-Mn、Fe-Mn 等二元氧化物已被广泛研究,但通常难以在宽温区内同时

兼顾低温起活与高温稳定性。例如 Ce-Mn 体系低温活性突出但高温易失活^[6], Fe-Mn 体系中高温活性较好但低温转化不足^[7]。因此,近年来将 Fe-Ce-Mn 构筑为三元复合氧化物的研究逐渐增多。已有进展普遍认为,三元耦合可通过酸性位供给、氧化还原循环、界面电子作用的协同,在 NH₃ 的吸附与活化、NO_x 的吸附与还原转化以及关键表面含氮中间体的生成与耦合等步骤上实现更优匹配,从而拓宽有效反应温度窗口并提升工况适应性^[8]。三元组分如何协同调控表面酸性位与氧化还原中心并实现速率匹配,仍缺乏统一的结构、性质、性能关联阐释。同时, NH₃ 吸附活化(尤其 Lewis 位相关 *NH₂ 物种)的形成与演化,以及其与 NO 参与的表面反应路径与速率控制步骤,在不同三元体系中仍存在认识分歧^[9]。

基于上述背景,本研究合成了系列组分可调且具有多孔结构的 Fe-Ce-Mn 三元氧化物催化剂。在固定床反应器中,系统评价了其在 100–400 °C 的 NH₃-SCR 活性,重点关注 NO 转化行为和温度适应性。通过 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附测试(BET 比表面积、BJH 孔径分布)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)及原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)等物性表征技术,阐明三元协同对酸性位与金属价态的耦合调控作用,并据此提出宽温区高活性形成的机理解释。研究进一步表明,合理的三元协同可在酸性位供给与氧化还原循环之间实现更优匹配,促进关键表面反应物种的形成与转化,从而提升整体脱硝效率并增强复杂工况下的稳定表现^[10]。

1 实验研究

1.1 催化剂制备

采用溶胶-凝胶法制备 Fe-Ce-Mn 混合金属氧化物催化剂。将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30 mL 去离子水中(60 °C, 30 min)得到溶液 A, 并用浓硝酸将 pH 值调节至 1。将柠檬酸溶解于 100 mL 乙醇中制得溶液 B。将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中得到混合溶液 C, 并经搅拌, 超声辅助处理形成透明溶胶。溶胶经老化(60 °C, 4 h)、干燥(150 °C, 24 h)及煅烧(400 °C, 6 h)处理, 所得样品研磨并筛分至 0.30–0.45 mm 备用^[11]。为避免命名歧义, 本文以 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_x\text{Mn}_y$ 表示样品的名义投料物质的量比, 各前驱体投料量均按该比例计算并精确称量, 以保证样品制备的可重复性与样品间可比性。

1.2 催化剂活性测试

NH_3 -SCR 脱硝性能评价借助固定床石英反应器进行, 实验装置由模拟烟气模块、石英床反应模块以及烟气成分分析模块构成^[12]。活性测试在 100–400 °C 进行, 进料组成、空速、总流量、催化剂装填量与粒径、升温程序以及 NO_x/N_2 的在线检测方式参照文献^[12]并在不同样品间保持一致, 以确保实验可重复与可比。

NH_3 转化率、NO 转化率和 N_2 选择性按下列公式计算:

$$\text{NH}_3\text{转化率}(\%) = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{NO转化率}(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{N}_2\text{选择性}(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: 下标 in 和 out 分别代表稳态下的入口体积分数和出口体积分数。

反应产物通过式 (3) N_2 选择性进行表征, 并结合 NO 转化率共同用于讨论脱硝路径与副反应抑制情况。

1.3 催化剂表征

通过 XRD 测定催化剂晶相结构, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 10°–50°扫描, 步长 0.02°, 扫描速率 4(°)/min。样品在 120 °C 真空脱气 6 h 后, 织构参数通过氮气吸附-脱附测试获得, 比表面积采用 BET 方法计算, 孔径分布采用 BJH 方法(由

脱附支线)计算。表面化学状态通过 Al $K\alpha$ 辐射的 XPS 分析, 所有结合能以 C 1s = 284.8 eV 校准。氧化还原及表面吸附特性通过 H_2 -TPR 与 $\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2$ -TPD 表征。 H_2 -TPR 在 10% H_2/Ar 气氛中于 50–400 °C 进行, TPD 在吸附吹扫后实施并升温至 400 °C。在 150 °C N_2 预处理后, 采用原位 DRIFTS 依次注入 NH_3 和 NO 进行测试, 光谱采集为 1000–4000 cm^{-1} , 并采用 Kubelka-Munk 函数处理。自旋极化密度泛函理论(Spin-polarized DFT)计算采用 VASP 软件包, 配置 GGA-PBE 泛函、DFT-D3 修正及 15 Å 真空层, 并通过吸附能与吉布斯自由能评估基本反应步骤^[12]。与表征及计算相关的其余关键参数(如原位 DRIFTS 的气氛组成与流量、升温程序、吸附/吹扫时间、分辨率与扫描数, 以及 DFT 的截断能、k 点取样、收敛判据与合理性检验等)均按文献^[12]的既定方法执行, 并在不同样品间保持一致以确保结果可比性。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构、形貌与孔结构特征

图 1 从晶相、形貌及孔结构三个层面整体揭示了 Fe-Ce-Mn 催化剂的结构特征, 为其在 NH_3 -SCR 中的高效表现提供物质基础。XRD 用于识别样品的主要晶相组成与结晶特征。如图 1(a) 所示, 各样品呈现若干特征衍射信号, 其中, Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 与 CeO_2 在多个 2θ 区间存在峰位接近或重叠, 同时整体峰形较宽, 表明样品更可能为高度分散的复合氧化物体系, 而非严格意义上的单一物相^[13]。随着 Ce 含量增加, CeO_2 相关衍射贡献逐渐增强, 说明 CeO_2 相的含量或结晶程度提高。对于 Mn 掺入样品, 未观察到可分辨的晶态 MnO_x 特征峰, 这更可能与 Mn 物种高度分散有关^[14]。此外, 部分样品出现的峰展宽与轻微位移, 主要反映晶粒尺度减小及微应变等结构效应。综合峰位分布与重叠特征, 可认为样品以 FeO_x 和 CeO_2 的衍射贡献为主, 体现为高度分散的复合氧化物体系。Mn 引入后峰形进一步局部轻微位移, 反映晶粒尺度与微应变状态发生变化。SEM 图像与 EDS 元素映射表明, Fe、Ce、Mn 在微米尺度上的分布较为均一。在 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 中, Mn 与 Fe、Ce 呈现明显共分布, 未见清晰 Mn 富集区域, 表明 Mn 相关物种具有较好的宏观分散性。与二元样品相比, Mn 掺入后颗粒由相对平整的块状团聚体转变为由细小初级颗粒堆砌形成的粗糙多级结构, 并

伴随更多边缘破碎、裂纹及开放孔等形貌特征(图 1(b)–(e))。这些形貌与孔隙结构变化有利于

反应气体在颗粒间的传质与接触过程,从结构层面为后续性能差异及反应过程讨论提供支撑。

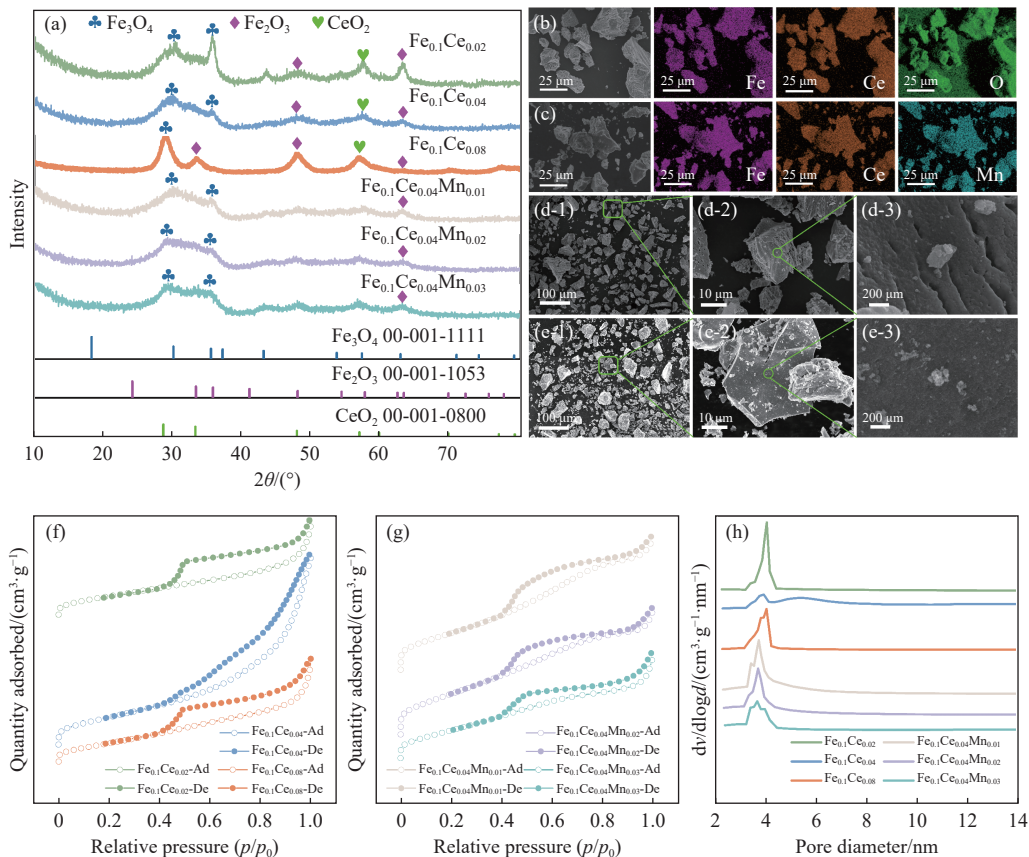


图 1 Fe-Ce-Mn 基催化剂的结构与孔结构表征: (a) XRD; (b), (c) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.02}$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的 SEM 图像及元素映射;

(d), (e) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.02}$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在不同放大倍数下的 SEM 图像; (f), (g) N_2 吸附-脱附等温线; (h) BJH 孔径分布

Fig. 1 Structural and textural characterization of Fe-Ce-Mn based catalysts: (a) XRD; (b), (c) SEM images and elemental mappings of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.02}$ and $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$; (d), (e) SEM images of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.02}$ and $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ at different magnifications; (f), (g) N_2 adsorption desorption isotherms; (h) BJH pore size distributions

N_2 吸附-脱附等温线均呈 IV 型并伴随明显滞后环,表明样品以介孔为主(图 1(f), (g))。在二元体系中, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 的比表面积与孔体积分别为 $110.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.248 \text{ cm}^3/\text{g}$, 高于 $\text{Ce} = 0.02$ ($82.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.115 \text{ cm}^3/\text{g}$) 与 $\text{Ce} = 0.06$ ($82.6 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.124 \text{ cm}^3/\text{g}$), 说明 Ce 摩尔分数为 0.04 时孔结构更为发达。进一步引入 Mn 后, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}$ 、 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 、 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}$ 的比表面积分别为 149.3、162.2 与 $122.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积分别为 0.184、0.171 与 $0.137 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。其中, $\text{Mn} = 0.02$ 在孔体积保持较高水平的同时获得最大比表面积, 而 $\text{Mn} = 0.03$ 出现回落, 说明 Mn 掺入存在适宜范围, 过量可能导致结构致密化或孔道部分堵塞^[15]。BJH 结果进一步表明, 二元样品平均孔径分别为 5.6、9.0 与 6.0 nm, 其中, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 的平均孔径较大。三元样品平均孔径则主要集中在 4–5 nm, 孔径分布更集中。考虑到

NH_3 与 NO 的动力学直径远小于该孔径范围, 4–5 nm 介孔可在保证分子扩散通畅的同时提供更大的可接触比表面积, 从而为后续催化性能差异及反应过程讨论提供结构基础。综上, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在比表面积和介孔结构参数方面具有优势, 这为后续催化性能的提升和反应机制的讨论提供了结构基础。

2.2 NH_3 -SCR 性能、反应路径及投影态密度分析

基于 2.1 节所揭示的晶相稳定性、均匀分散的 Fe/Ce/Mn 物种以及以 4–5 nm 细介孔为主的多级孔网络, 本节进一步讨论不同配比催化剂的 NH_3 -SCR 性能, 并结合原位 DRIFTS 与 DFT 结果阐明表面含氮中间体的生成与转化路径。需要强调的是, 本研究不仅给出 NO 转化率, 同时通过 N_2 选择性等指标表征产物分布, 从而在结构、性能、机理的证据链中形成闭环。

如图 2(a) 所示, Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_x$ 及 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y$ 催化剂在 100–400 °C 的 NH_3 -SCR 活性存在显著差异。 Fe_2O_3 的 NO 转化率在 100 °C 为 50%, 随温度升高至 300 °C 增至 80%, 但在 350 与 400 °C 分别降至 50% 与 40%, 呈现出有效温窗较窄且高温段活性回落的特征。引入 Ce 后, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_x$ 的活性随 Ce 含量表现为火山型变化, 其中, $x = 0.04$ 样品在 250 °C 达到最高 95%, 但低温段仍然受限, 例如在 100 与 150 °C 仅为 17% 与 30%。在此基础上进一步掺入少量 Mn 可实现全温区整体抬升, 尤其在低温段提升最为显著。 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y$ ($y = 0.01$ – 0.03) 在 100 °C 即可获得 88%–92% 的 NO 转化率, 150 °C 提升至 90%–99%, 并在 200 °C 达到 97%–100% 的近完全转化。同时在 250–350 °C 维持 90% 以上的高活性平台, 即使在 400 °C 仍保持 71%–75%。上

述结果表明, Mn 掺杂有效降低反应起燃温度并显著拓宽高效脱硝温度窗口, 为后续机理表征与理论计算揭示酸性位与可迁移表面吸附氧协同提供了宏观性能依据。在工程更关注的 250–350 °C 中温窗口内, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的 NO 转化率稳定保持在 93%–96%, $x = 0.01$ 和 0.03 也均维持在 90% 以上, 体现出对进气温度波动良好的缓冲能力和工况适应性。即使进一步升至 400 °C, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的 NO 转化率仍为 73%, 显著高于 Fe_2O_3 的 40% 以及 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 的 60%–63%, 说明 Mn 掺杂在不牺牲高温活性的前提下有效延缓了高温失活。综合低温点火温度、中温平台高度与宽度以及高温保持率, $x = 0.02$ 在该系列中实现了较优平衡, 因此, 选作后续机理分析的代表样品(图 2(a))。

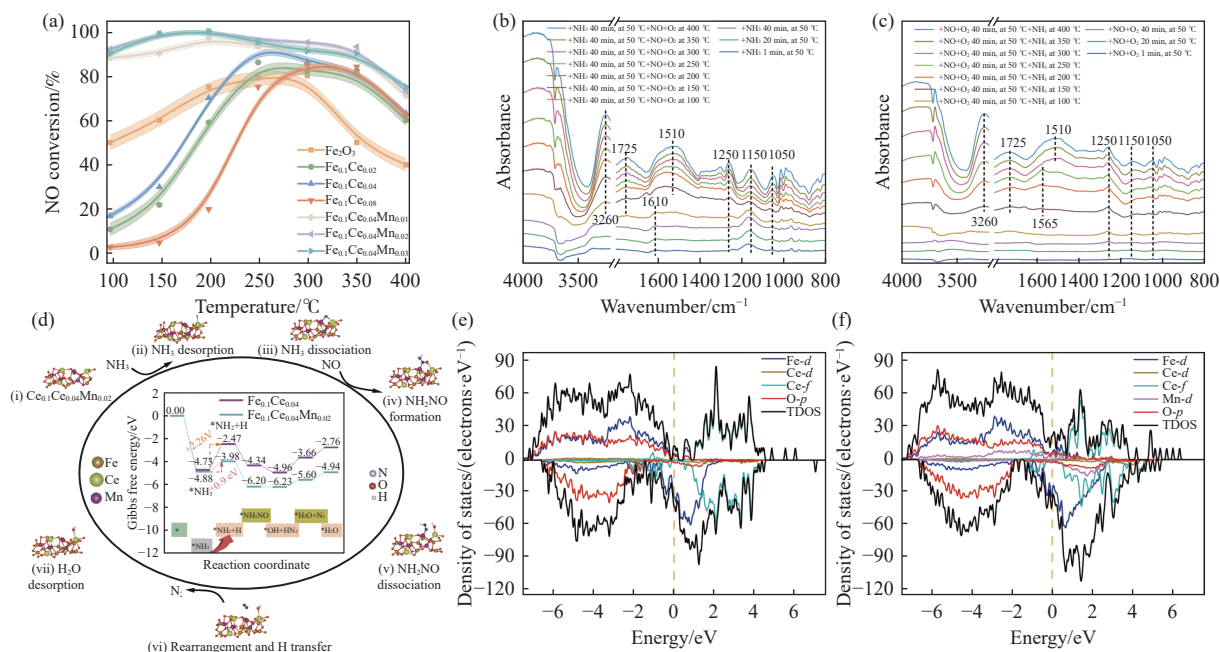


图 2 Fe-Ce-Mn 催化剂 NH_3 -SCR 性能与机理解析: (a) Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_x$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y$ 催化剂 NO 转化率随温度变化; (b) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在预吸附 NH_3 后通入 $\text{NO} + \text{O}_2$ 的原位 DRIFTS 光谱谱图; (c) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在预吸附 $\text{NO} + \text{O}_2$ 后通入 NH_3 的原位 DRIFTS 光谱谱图; (d) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 上 NH_3 -SCR 反应路径及吉布斯自由能变化; (e) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 的投影态密度(PDOS); (f) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的投影态密度(PDOS)

Fig. 2 Performance and mechanism analysis of Fe-Ce-Mn catalysts in NH_3 -SCR: (a) NO conversion as a function of temperature over Fe_2O_3 , $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_x$ and $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y$; (b) *In situ* DRIFTS spectra of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ after NH_3 pre-adsorption followed by $\text{NO} + \text{O}_2$; (c) *In situ* DRIFTS spectra of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ after $\text{NO} + \text{O}_2$ pre-adsorption followed by NH_3 ; (d) Proposed NH_3 -SCR pathway and Gibbs free energy profiles on $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ and $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$; (e) Projected density of states (PDOS) of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$; (f) Projected density of states (PDOS) of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$

原位 DRIFTS 揭示了宽温区的表面根源, 全文原位红外带分配及表面物种汇总于表 S1。无论先 NH_3 后 $\text{NO} + \text{O}_2$ 还是先 $\text{NO} + \text{O}_2$ 后 NH_3 , 100–350 °C 下 1150–1510 cm^{-1} 配位 NH_3 带均随温度减弱, 而 3260 cm^{-1} NH_2 带自 150 °C 开始明显增强,

1050 cm^{-1} NH_4^+ 带始终存在, 说明 NH_3 在升温和 NO_x 参与下不断去质子化并在 Brønsted/Lewis 酸位之间迁移, 形成以 Lewis 位 NH_2 为主、Brønsted 位 NH_4^+ 为缓冲库的稳态覆盖^[6](图 2(b), (c))。在 150–350 °C 下, 1725、1565 cm^{-1} NH_2NO 特征峰只

短暂出现且迅速衰减,表明 Lewis 位 NH_2 与硝酸盐/亚硝酸盐在该温度窗口快速耦合,经 NH_2NO 通道生成 N_2 与 H_2O ,同时避免硝酸盐过度覆盖和孔道堵塞,其行为与宏观低起燃和宽温区相一致^[17]。

DFT 自由能剖面对上述结果给出定量支撑。 NH_3 吸附自由能在 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 和 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 上分别为 -4.73 和 -4.88 eV,说明 Mn 不削弱吸附。在首步去氢过程中,二元体系中吸附态 NH_3 向 $\text{NH}_2 + \text{H}$ 的转化需跨越 2.26 eV 的能垒,而三元体系该能垒显著降低至 0.90 eV,从而使 150–350 °C 更易生成并维持具有足够覆盖度的表面 NH_2 物种。这一趋势与 Zhu 等^[18]报道的 3260 cm^{-1} 处 NH_2 特征峰在相同温度范围内持续出现的实验现象一致。 NH_2 与 NO_x 偶联生成 NH_2NO 时,三元体系自由能由 -3.98 eV 降至 -6.20 eV,而二元体系仅由 -2.47 eV 降至 -4.34 eV。在 $\text{OH} + * \text{HN}_2 \rightarrow * \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 及水脱附步骤中,三元体系自由能增加仅 +0.63 和 +0.66 eV,低于二元体系的 +1.30 和 +0.90 eV,表明 Mn 同时降低 NH_3 去氢、 $\text{NH}_2\text{-NO}_x$ 耦合和产物脱附的能垒,使 NH_2 能稳定生成、 NH_2NO 快速周转、活性位点易于再生(图 2(d))。

投影态密度进一步从电子结构层面解释 Mn 的作用。 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 中费米能级附近总态密度偏低,由 O-*p* 和 Fe-*d* 贡献为主,电子在金属-氧骨架中的迁移能力有限,且金属-氧键的共价性相对较弱。Mn 引入后,Mn-*d* 在费米能级邻域提供新的电子态,并与 O-*p*、Fe-*d*、Ce-*f* 形成更强轨道杂化,使费米能级附近总态密度显著提升、伪隙收窄,由此同时增强界面电荷转移能力并促进表面含氮物种的活化,使硝酸盐物种更易维持较高覆盖度并持续更新周转,从而加快 $* \text{NH}_2$ 与硝酸盐经 NH_2NO 的关键耦合步骤,为低能垒路径提供电子结构层面的支撑(图 1(e)、(f))^[19]。

图 2(a)–(f) 表明,三元体系通过结构、酸性、表面吸附氧、电子结构的耦合实现关键步骤的速率匹配,开放的细介孔传质通道与更高的外表面暴露度提高可接近位点密度并缩短扩散路径。Lewis 酸位促进 NH_3 吸附并去质子化生成 $* \text{NH}_2$,富集的表面吸附氧 (O_a) 与 Fe/Ce/Mn 的可逆价态转化共同使硝酸盐物种保持较高覆盖度并持续更新周转,从而与 $* \text{NH}_2$ 在同温区实现有效共存, $* \text{NH}_2$ 与硝酸盐经 NH_2NO 快速耦合生成 N_2 与 H_2O 。上述协同使催化剂在 100–400 °C 实现较低

起活温度、宽温区与较高 N_2 选择性的统一。

2.3 表面酸性与 NH_3/NO 吸附-活化对 NH_3 -SCR 机理的佐证

图 3 从 NH_3 利用效率、进料配比敏感性、酸性位分布以及表面吸附物种演化等方面,对 Fe-Ce-Mn 基催化剂在 NH_3 -SCR 中的行为进行了评价,进一步支撑其在 150–350 °C 实现宽温区高效脱硝的机理认识(图 3(a)–(h))。

如图 3(a) 所示,各催化剂的 NH_3 转化率随温度升高呈持续上升趋势,但不同体系在关键工作温区内的供氢能力差异显著。整体而言, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y$ 在 100–400 °C 的 NH_3 转化率均高于 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$,其优势主要体现在 150–350 °C 的宽温区。以性能最优的 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 为例, NH_3 转化率在 150、200、250、300 与 350 °C 分别达到 26%、40%、73%、87% 与 90%,显著高于 Fe_2O_3 的 12%、17%、25%、55% 与 70%,也高于 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 的 22%、28%、45%、76% 与 88%,表明 Mn 掺杂不仅提前了 NH_3 的有效供给起始温度,而且在中温至中高温段持续增强了 NH_3 的反应性可用度^[20]。

进一步以特征温度衡量, Fe_2O_3 的 t_{50} 与 t_{80} 分别为 292 与 378 °C,引入 Ce 后降至 258 与 329 °C,而在最优 Ce 基础上掺入少量 Mn 后可进一步压低至 215 与 275 °C,说明在 150–350 °C,三元体系能够更早达到并更稳定维持较高的 NH_3 转化水平,从而与图 2 所示 NO 转化在宽温区内保持高效与稳定的趋势一致。

在代表性温度 200 °C 下改变 NH_3/NO 摩尔比可以看到,当氨氮物质的量比 (NH_3/NO) 从 0.2 逐步提高到 0.6 时, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 上 NO 转化率由 55% 增加到 78%。氨氮物质的量比继续升至 1.0 时迅速跃升至 96%,在 1.0–1.4 基本维持在 95% 以上的平台,进一步提高到 1.6 已无明显增益(图 3(b))。这说明,当进料接近化学计量比 1:1 时,表面 $* \text{NH}_2$ 与 NO_x 物种的计量和生成速率最为匹配,过量 NH_3 不仅不能继续提高转化,反而可能引发副反应或无效氧化。结合图 2(d) 中三元体系 NH_3 去氢能垒由 2.26 eV 降至 0.90 eV、 $\text{NH}_2\text{-NO}_x$ 偶联过程更为放热的结果,可以认为在合适进料比与中温条件下,Fe-Ce-Mn 表面能够充分发挥 NH_2 -硝酸盐主通道的优势,使 200 °C 这一典型中温点即可接近完全脱硝。

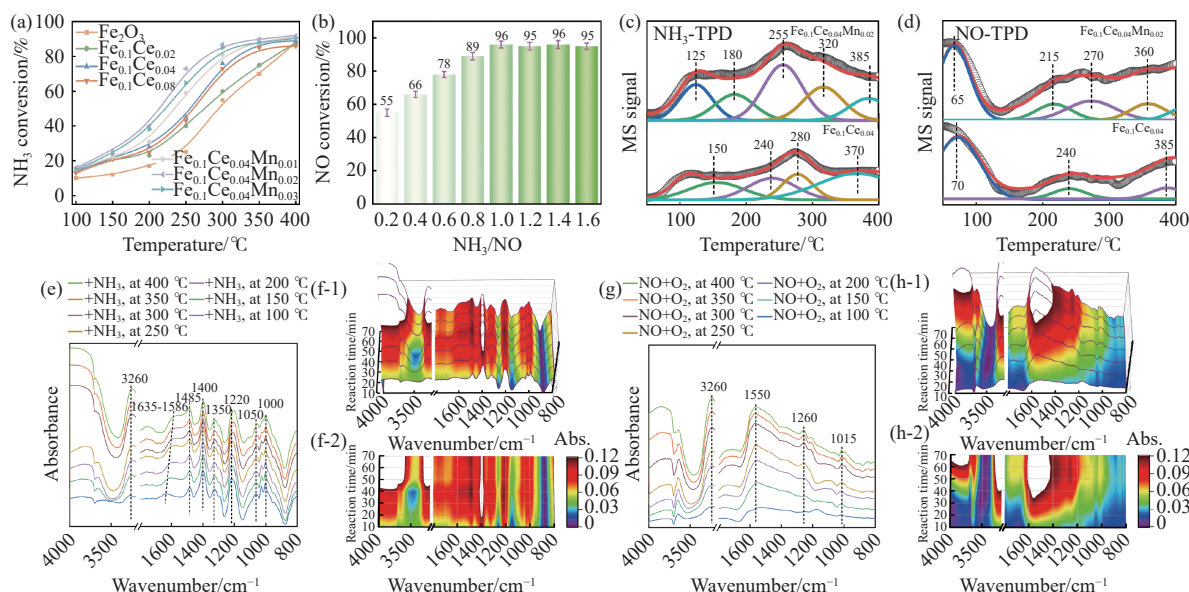


图3 Fe-Ce-Mn 基催化剂 NH_3 -SCR 活性及表面吸附行为: (a) 不同催化剂 NH_3 转化率随温度变化; (b) 200 °C 时 NH_3/NO 摩尔比对 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 催化剂 NO 转化率的影响; (c) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的 NH_3 -TPD 谱图; (d) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的 NO-TPD 谱图; (e) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在预吸附 NH_3 后通入 $\text{NO} + \text{O}_2$ 的原位 DRIFTS 光谱谱图; (f-1, f-2) 对应(e) 的三维及等高线 DRIFTS 谱图; (g) $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在预吸附 $\text{NO} + \text{O}_2$ 后通入 NH_3 的原位 DRIFTS 谱图; (h-1, h-2) 对应(g) 的三维及等高线 DRIFTS 谱图

Fig. 3 NH_3 -SCR activity and surface adsorption behavior of Fe-Ce-Mn based catalysts: (a) NH_3 conversion rates of different catalysts as a function of temperature; (b) Effect of NH_3/NO (molar ratio) on NO conversion at 200 °C over $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$; (c) NH_3 -TPD profiles of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ and $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$; (d) NO-TPD profiles of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ and $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$; (e) *In situ* DRIFTS spectra of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ after NH_3 pre-adsorption followed by $\text{NO} + \text{O}_2$; (f-1, f-2) 3D and contour DRIFTS plots corresponding to (e); (g) *In situ* DRIFTS spectra after $\text{NO} + \text{O}_2$ pre-adsorption followed by NH_3 ; (h-1, h-2) 3D and contour DRIFTS plots corresponding to (g)

NH_3 -TPD 与 NO-TPD 为上述结论提供了酸性 与 NO_x 吸附储存的结构依据。 NH_3 -TPD 显示, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 出现 120、180、255、315、380 °C 多级解吸峰, 而 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 仅在 155、240、280、365 °C 出现较少峰位且中温峰较弱(图 3(c))^[21], 表明 Mn 掺杂使弱酸/中强酸位更丰富且分布更均衡。分峰积分进一步表明, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在 180–320 °C 的中温脱附峰占比为 71.8%, 高于 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 的 43.1%, 与其更低 t_{90} 及更宽 $\geq 90\%$ 温窗一致(图 2(a))。NO-TPD 同样呈现更强的中温吸附特征: $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在 67、215、275、360 °C 具有四个解吸峰, 而 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 仅有 71、240、385 °C 三峰, 其中, 215–275 °C 峰在三元体系中更为强烈(图 3(d))^[22]。对应地, 分峰积分显示 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在 215–270 °C 的中温吸附峰占比为 39.1%, 而 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 以低温弱吸附峰为主(70 °C: 77.9%), 说明 Mn 掺杂增强了反应温区内 NO_x 的适中强度吸附能力, 从而与其 150–350 °C 更高 NO 转化表现相对应(图 2(a))。

两组原位 DRIFTS 进一步从时间温度维度揭示了这一协同吸附反应图景。对于供氨路径, 在 100 °C 时光谱中主要出现 1485、1635–1585 cm^{-1} 变

形带及 1050、1000 cm^{-1} 振动峰, 对应 Brønsted 酸位 NH_4^+ 和分子态 NH_3 。随着温度升至 200–300 °C, 上述 NH_4^+ /分子态特征逐渐减弱, 而 1400、1220 cm^{-1} 一对配位 NH_3 带显著增强并形成平台, 继续升温时 1350 与 3260 cm^{-1} 的吸收持续累积, 指示部分配位 NH_3 进一步脱氢转化为表面 $^*\text{NH}_2$ (图 3(e)、(f))^[23]。对于供 NO 路径, 预吸附 $\text{NO} + \text{O}_2$ 后, 1550 与 1260 cm^{-1} 硝酸盐特征以及 1015 cm^{-1} 亚硝酸盐峰随温度升至 300 °C 逐渐增强并进入平台。在此基础上通入 NH_3 时, 这些硝酸盐/亚硝酸盐峰在 150–300 °C 迅速衰减, 而 3260 cm^{-1} NH_2 峰则先快速增强后又随温度继续升高而减弱, 表明预成硝酸盐能够在中温区高效促进 NH_3 去质子化并立即与 NO_x 发生耦合, 实现 NH_2 与硝酸盐的快速周转(图 3(g)、(h))^[24]。

综上, 图 3 表明, 三元体系通过酸性位点调控, 含氮中间体生成, 硝酸盐物种周转, 关键中间体耦合步骤实现同温区速率匹配。Mn 掺杂使 NH_3 吸附活化与逐步脱氢过程在较低温度即可发生, 从而保证中温区 $^*\text{NH}_2$ 的持续供给。同时酸位分布的优化与更高的表面吸附氧可用性, 使硝酸盐物种在 180–275 °C 保持较高覆盖度并持续更新

周转,避免单向累积。在合理 NH_3/NO 进料比下, $^*\text{NH}_2$ 与硝酸盐经 NH_2NO 快速耦合生成 N_2 和 H_2O , 构成主反应通道。该 DRIFTS、TPD、活性证据链与图 2 PDOS 结论相互印证, 解释了 150–350 °C 的高 NO 转化与高 N_2 选择性。

2.4 N_2 选择性与反应条件适应性

图 4 从选择性和工况敏感性两个层面整体评价了 Fe-Ce-Mn 催化剂在 NH_3 -SCR 中的工程适用性(图 4(a)–(c))。整体来看, 少量 Mn 掺入后, 在保证宽温区高 NO 转化率的同时, 能够在较宽工况范围内保持优异的 N_2 选择性和对 O_2 体积分数的空速波动的强适应性。

从温度维度看, 三元样品在全温区的 N_2 选择性均显著优于 Fe_2O_3 , 并与或略优于二元 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_x$ 。100 °C 时, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}$ 、 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 和 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}$ 的 N_2 选择性已分别为 99%、99% 和 97%, 而 Fe_2O_3 仅 70%, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_x$ 为 97%–99%。在更具工程意义的 200 °C 附近, $x = 0.02$ 的三元样品 N_2 选择性可达 100%, 配合前述接近 100% 的 NO 转化, 实现高度理想的选择性。即使升至 300 °C, 其 N_2 选择性仍 90%, 明显高于 Fe_2O_3 的 40% 和二元催化剂的 88%。在 400 °C 高温段, 三元系列的 N_2 选择性仍保持在 82%、86%、72%, 高于 Fe_2O_3 的 40%。结合图 2(a) 中 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在 150–350 °C $>90\%$ 的 NO 转化率, 可以确认 Fe-Ce-Mn 体系在中温窗口内兼具高活性和高 N_2 选择性, 说明以

$^*\text{NH}_2$ -硝酸盐耦合为主的选择性通路在温度扰动下始终占主导, NH_3 直燃及 $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}$ 生成等副反应被有效抑制(图 4(a), 图 2(a))。

从气氛与流动条件看, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 对 O_2 和空速的变化也表现出良好鲁棒性。在 200 °C 固定温度下, 随着 O_2 体积分数由 0 逐步提高到 6%, NO 转化率由 32% 依次提高到 48%、66%、71%、80% 和 89%。在 6% 左右达到 96% 的峰值, 继续升至 7% 时略降至 95%, 表明适中的氧分压既可维持催化剂的氧供给能力与表面氧相关组分(如 O_a)的有效参与, 并促进硝酸盐物种的形成与覆盖。同时又可避免过量 O_2 对活性位的竞争吸附及对 NH_3 非目标氧化的促进, 从而提高净化效率, 5%–6% 为较优 O_2 区间(图 4(b))^[25]。在相同 200 °C 条件下将空速 GHSV 自 $4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 提高到 $9 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, 可见 Fe_2O_3 的 NO 转化率由 94.9% 快速下降到 52.2%, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 由 95.6% 降至 58.3%。相比之下, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 仅由 100% 轻微下降至 96.3%, 在 $6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 仍可保持 99.9% 的接近完全转化(图 4(c))。这说明在高空速、短停留时间下, Fe-Ce-Mn 三元催化剂仍能维持吸附、活化、耦合、再生闭环高效运转, 使 $^*\text{NH}_2$ 与硝酸盐在 150–350 °C 工作窗内实现快速周转, 从而在温度、 O_2 体积分数和空速同时波动的实际工况下, 依旧兼具高 NO 转化率和高 N_2 选择性, 展现出突出的工程应用潜力。

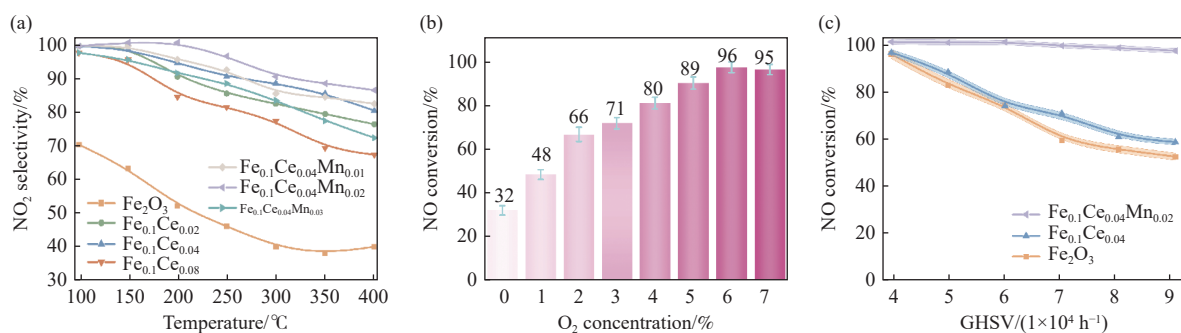


图 4 Fe-Ce-Mn 催化剂 NH_3 -SCR 选择性及反应条件影响: (a) 不同催化剂 N_2 选择性随温度变化; (b) 200 °C 时 O_2 体积分数对 NO 转化率的影响; (c) 200 °C 时空速对 NO 转化率的影响

Fig. 4 N_2 selectivity and effects of reaction conditions for Fe-Ce-Mn catalysts: (a) N_2 selectivity varies with temperature for different catalysts; (b) Effect of O_2 concentration on NO conversion at 200 °C; (c) Effect of space velocity on NO conversion at 200 °C

2.5 表面价态与活性氧物种

图 5 基于 O 1s 与 Fe 2p/Ce 3d/Mn 2p 的拟合定量结果, 定量表征表面吸附氧(O_a)比例与金属高价态分布, 旨在阐明界面电荷调节能力及其对硝酸盐物种的稳定性与更新周转行为以及 $^*\text{NH}_2$ -硝

酸盐关键中间体耦合步骤的影响。适中 Ce 含量叠加少量 Mn 掺杂, 可显著提高表面吸附氧 O_a 及 Fe^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Mn^{4+} 比例, 在 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 上构建出 O_a - Fe^{3+} - Ce^{4+} - Mn^{4+} 协同网络, 与其最佳脱硝性能高度一致。

由图 5(a) 可知, 在二元体系中, $\text{Ce} = 0.04$ 时 O_α 、 Fe^{3+} 和 Ce^{4+} 含量均高于 $\text{Ce} = 0.02$ 与 0.08 , 过低 Ce 含量难以有效提升表面可迁移氧相关组分, 过高 Ce 含量可能导致表面氧物种趋于饱和, 从而削弱 O_α 相关组分比例与其可参与反应的可用性^[26]。在此基础上引入 Mn 后, 三者含量随 $y = 0-0.02$ 持续上升, 在 0.02 处达到峰值, $y = 0.03$ 又略有回落, 呈火山型趋势。结合图 2(a) 与图 3(a) 中 $y = 0.02$ 样品的高活性和宽温区, 可认为适量 Mn 显著放大了表面可逆价态活性位密度^[27]。O 1s 谱进一步印证这一点。各样品在 529 、 532 和 533 eV 附近均可分解出晶格氧 O_γ 、表面吸附氧 O_α 及羟基 O_β 三类峰(图 5(b))。图 5(b) 显示了 O 1s 谱的变化, 随着 Ce 含量的增加, O_α 的比例逐渐上升, 尤其在 $\text{Ce} = 0.04$ 时达到最高。这表明, 适量的 Ce 可以有效增

强氧物种的可迁移性, Mn 的掺入进一步提升了 O_α 的比例, 尤其在 $y = 0$ 到 $y = 0.02$ 时, O_α 比例显著上升, 使 O_α 进一步富集。通过这种协同作用, O_α 在表面富集, 提供了 NO 氧化成硝酸盐和 NH_3 去质子反应所需的氧源。这与 NO -TPD 中 $215-275^\circ\text{C}$ 中温解吸峰和原位 DRIFTS 中亚硝酸盐先生成后消耗、硝酸盐平台保持的特征相呼应^[28]。XPS 定量结果所反映的 O_α 比例与高价态分布变化, 与 PDOS 所揭示的界面电荷转移更易发生的趋势一致, 从电子结构层面为实验观察提供微观解释。与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 相比, $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的 O_α 由 42.40% 升至 45.31% , Fe^{3+} 由 35.18% 升至 43.20% , Ce^{4+} 由 72.88% 升至 78.81% , 且 $\text{Mn}^{4+} = 35.63\%$, 表明其表面活性氧与高价态比例更高, 从而与更低 t_{90} 和更宽温区相一致(图 2(a))。

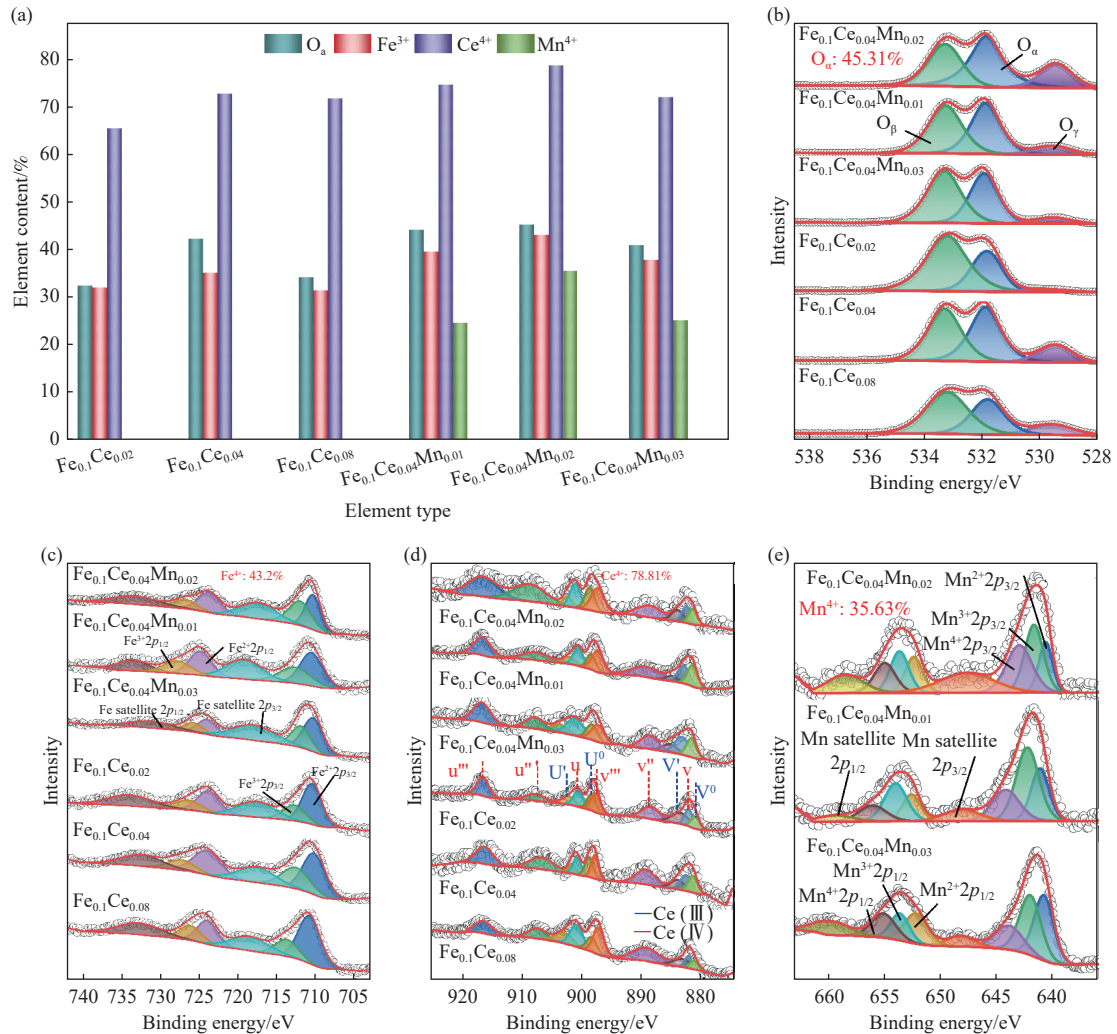


图 5 (a) XPS 光谱汇总; (b) O 1s 光谱; (c) Fe 2p 光谱; (d) Ce 3d 光谱; (e) Mn 2p 光谱
Fig. 5 (a) Summary of the XPS spectra; XPS spectra of (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) Ce 3d and (e) Mn 2p

Fe 2p 与 Ce 3d 谱共同反映 Fe、Ce 价态的协同调节(图 5(c)、(d))。Fe $2p_{3/2}$ 主峰由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 组成, 其中, Ce = 0.04 样品中 Fe^{3+} 比例最高。掺 Mn 后, $y = 0-0.02$ 过程中 Fe^{3+} 进一步增加, 主峰轻微正移且卫星峰减弱, 表明 Fe-O 共价性增强, 而 $y = 0.03$ 时该趋势回退^[29]。Ce 3d 拟合显示, Ce = 0.04 具有最高 Ce^{4+} 含量。Mn 由 0 增至 0.02 时 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比继续上升, $y = 0.03$ 略降。图 5(c)、(d) 中的 Fe 2p 和 Ce 3d 谱共同表明, Fe^{3+} 、 Ce^{4+} 的比例在适量 Mn 掺杂后进一步提高, Mn 掺杂促使 Fe、Ce 的平均价态向高价移动, 增强了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 之间的可逆价态转化能力与协同电子交换^[30]。通过这种价态调节, Fe、Ce 和 Mn 共同促进了表面吸附氧 O_a 的富集, 为氧迁移和催化反应提供了更强的支持。

Mn 2p 谱表明, 随 x 由 0.01 增至 0.02, Mn^{4+} 在总 Mn 中的占比明显上升, Mn^{2+} 与 Mn^{3+} 相应降低, 而 $y = 0.03$ 时 Mn^{4+} 比例回落(图 5(e))。结合 O_a 及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 变化, Mn 2p 谱显示, 随着 Mn 含量的增加, Mn^{4+} 的比例显著上升, 形成了以 Mn^{4+} 为主 Mn 氧团簇, 参与 NO 活化和氧迁移^[31]。当 Mn 含量为 $y = 0.02$ 时, 这一作用最为明显, Mn^{4+} 与富 O_a 环境的耦合增强了催化剂的氧化还原能力, 从

而提升了催化性能。图 5 展示了 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 催化剂的电子结构变化, 表明适量 Mn 掺杂显著提升了 Fe^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Mn^{4+} 的比例, 并通过氧物种的增强, 形成了 $\text{O}_a\text{-Fe}^{3+}\text{-Ce}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ 的协同网络。在这种网络中, O_a 与金属可逆价态之间的电子交换有助于表面电荷补偿, 因此, 表面仍可呈现较高比例的高价态组分, 并为催化过程中氧物种的参与提供了反应所需的氧源。

2.6 还原能力与表面氧吸附-脱附行为

图 6 综合反映了 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 的可逆价态转化特性和氧迁移相关行为。结果表明, Mn 掺杂显著降低了氧相关过程的起始温度, 使得在 150–350 °C 工作窗口内即可实现更活跃的电子转移与氧迁移耦合, 从而强化反应条件下的动态补偿能力。由 H_2 -TPR 可见(图 6(a)), 二元样品主要在 290 和 365 °C 出现还原峰, 而三元样品则在 235、305 和 380 °C 依次给出多级还原信号, 主峰整体左移 40–55 °C 且低中温肩峰更加清晰, 说明与 Fe、Ce 及 O_a 耦合的还原过程在更低温度即可依次启动, 表面金属价态往复与氧补给在实际反应温区内就能顺畅进行^[32]。

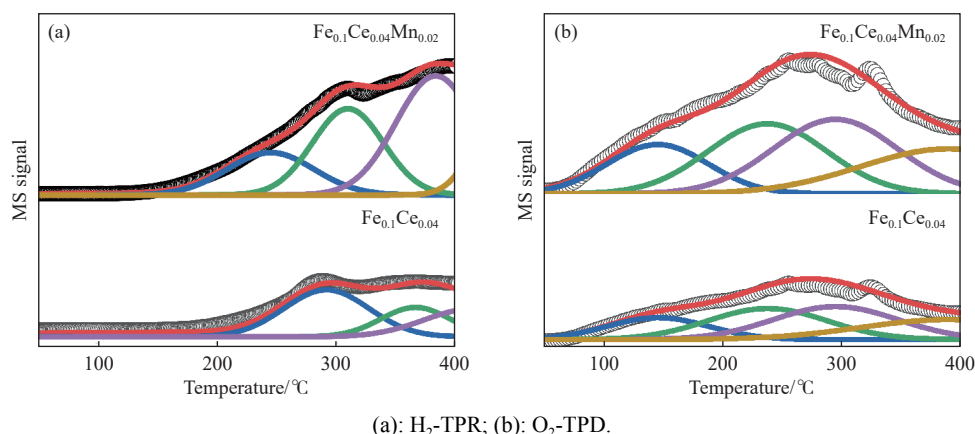


图 6 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ 与 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 催化剂的 H_2 -TPR 与 O_2 -TPD 表征
Fig. 6 H_2 -TPR and O_2 -TPD profiles of $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}$ and $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ catalysts

O_2 -TPD 结果进一步证明了这一点(图 6(b))。 $\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}$ 在 145、240、300 和 390 °C 出现氧解吸峰, 相比二元样品对应的 150、245、305 和 400 °C 整体前移 5–10 °C, 且低中温区峰形更强、更分散。结合 O 1s 中 O_a 分数的提高, 可将这些低中温峰归因于与空位耦合的表面吸附氧, 其解吸温度的降低意味着氧迁移势垒减小、在 150–300 °C 即可实现温和释放快速回补的动态平衡^[33]。一方

面为 NO 轻度氧化和硝酸盐/亚硝酸盐生成提供稳定氧源, 支撑图 1、图 2 中中温硝酸盐平台与快速起活; 另一方面避免过高氧压导致 NH_3 过氧化, 与图 3 所示宽温区内的高 N_2 选择性相一致。综上, 适量 Mn 通过协同调节还原与脱附行为, 使氧供给速率与 NH_3 -SCR 主通路在目标温域内实现内在匹配, 为 Fe-Ce-Mn 三元催化剂在宽温区和高空速下保持高效运行提供了关键动力学支撑。

3 结 论

本研究针对无钒宽温区烟气脱硝需求, 围绕 Fe-Ce-Mn 三元氧化物的成分设计、结构调控与机理解析, 构建了孔结构、酸性位点、表面吸附氧、价态分布、电子结构的机理证据链。实验表征结果与 DFT 计算在趋势与机制解释上相互印证, 共同支持所提出的主反应通道。主要结论如下:

Fe-Ce-Mn 三元氧化物在 NH₃-SCR 反应中表现出优异的宽温区活性与选择性。最优组分 Fe_{0.1}Ce_{0.04}Mn_{0.02} 在 150–350 °C 的 NO 转化率保持在 90% 以上, 200 °C 接近完全转化, 400 °C 仍具有较高活性。在高空速、不同 O₂ 体积分数及 NH₃/NO 摩尔比条件下依然维持高 NO 转化与 80% 以上的 N₂ 选择性, 显示出良好的工况适应性与工程应用潜力。

结构与表面表征表明, Fe-Ce-Mn 三元催化剂在晶相、孔结构和表面价态上协同优化。Mn 以高度分散或晶格取代形式嵌入 Fe、Ce 氧化物而不形成体相 MnO_x, 最优 Fe_{0.1}Ce_{0.04}Mn_{0.02} 具 160 m²/g 的 BET 比表面积和 4–5 nm 细介孔网络, 兼顾位点暴露与高 GHSV 下的低传质阻力。XPS 及 H₂-TPR、O₂-TPD 表明 Ce 与 Mn 协同富集 O_a 与 Fe³⁺/Ce⁴⁺/Mn⁴⁺, 在 150–350 °C 形成由 O_a 与高价态金属物种耦合的表面电子转移网络。NH₃-TPD、NO-TPD 与原位 DRIFTS 证实 Lewis 酸位 NH₃ 生成 NH₂ 并与硝酸盐经 NH₂NO 中间体偶联生成 N₂ 与 H₂O, 实现覆盖度匹配与快速更新, 从而兼具高活性与高 N₂ 选择性。

DFT 计算与 PDOS 分析从电子结构层面印证了三元体系的协同本质。Fe_{0.1}Ce_{0.04}Mn_{0.02} 上 NH₃ 首步去氢能垒显著降低, NH₂ 与硝酸盐偶联更放热, 生成物阶段能量障碍及水脱附代价同步减小。Mn-*d* 与 O-*p*、Fe-*d*、Ce-*f* 发生更强杂化, 提升了费米能级邻近态密度与电子迁移能力, 从而为低起活温度、宽活性平台和高 N₂ 选择性提供了坚实的电子学支撑。

综上, 通过优化 Ce 含量以调控表面吸附氧 (O_a) 比例与可逆价态转化能力、精细匹配 Fe/Mn 比以增强界面电荷调节并提升硝酸盐物种的覆盖度与更新周转能力, 并构建以 4–5 nm 细介孔为主的多级孔网络以提高位点可达性与传质效率, 可在 Fe-Ce-Mn 三元氧化物中形成高 O_a, 高价态, 细介孔, 高态密度的耦合特征, 使 *NH₂ 的生成速率与硝酸盐物种的更新周转速率在 150–350 °C 实现

匹配, 进而经 NH₂NO 主通道在该宽温区内持续实现高 NO 转化与高 N₂ 选择性, 为复杂烟气工况下无钒 NH₃-SCR 催化剂与反应器的理性设计提供参数化指引。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] 李东珂, 孙瑜雪, 韩宇, 等. 蜂窝陶瓷负载的 Fe-Cr 复合催化剂 CO 催化还原脱硝性能研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2025, 53(6): 927–934.
(LI Dongke, SUN Yuxue, HAN Yu, et al. Study on CO catalytic reduction DeNO_x performance of Fe-Cr Composite catalyst supported on honeycomb ceramics[J]. J Fuel Chem Technol, 2025, 53(6): 927–934.)
- [2] 方鼎立, 张成, 李君臣 等. Mn/TiO₂ 低温 SCR 催化剂钾中毒机理研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52(2): 195–205.
(FANG Dingli, ZHANG Cheng, LI Junchen et al. Study on the potassium poisoning mechanism of Mn/TiO₂ low-temperature SCR catalysts[J]. J Fuel Chem Technol, 2024, 52(2): 195–205.)
- [3] MADIA G, ELSENER M, KOEBEL M, et al. Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process[J]. Appl Catal B: Environ, 2002, 39(2): 181–190.
- [4] GUAN B, ZHAN R, LIN H, et al. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust[J]. Appl Therm Eng, 2014, 66(1/2): 395–414.
- [5] JO S-H, LEE I, PARK H, et al. Experimental evidence and mechanism of the oxygen storage capacity in MnO₂-Ce (1-*x*) Zr_xO₂/TiO₂ catalyst for low-temperature SCR[J]. Ceram Int, 2017, 43(6): 5182–5188.
- [6] HUANG X, DONG F, ZHANG G, et al. A strategy for constructing highly efficient yolk-shell Ce@ Mn@ TiO_x catalyst with dual active sites for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Chem Eng J, 2021, 419: 129572.
- [7] WANG Y, WANG G, DENG W, et al. Study on the structure-activity relationship of Fe-Mn oxide catalysts for chlorobenzene catalytic combustion[J]. Chem Eng J, 2020, 395: 125172.
- [8] WU Y, ZHAO W, AHN S H, et al. Interplay between copper redox and transfer and support acidity and topology in low temperature NH₃-SCR[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 2633.
- [9] YANG Y, LIU J, LIU F, et al. Reaction mechanism for NH₃-SCR of NO_x over CuMn₂O₄ catalyst[J]. Chem Eng J, 2019, 361: 578–587.
- [10] LI Y, HOU Y, LI B, et al. Synergistic promotion effect of acidity and redox capacity in the simultaneous removal of CB and NO_x in NH₃-SCR unit[J]. Fuel, 2023, 342: 127838.
- [11] WANG G, WANG C, LI S, et al. Optimizing FeMnCo ternary metal oxides for high-efficiency synergistic denitrification and mercury removal under broad temperature conditions[J]. Fuel, 2025, 402: 136020.
- [12] WANG GY, HU RJ, LIU Y, et al. Mn-doped Ti-Fe composite oxide catalysts for efficient low-temperature NO_x reduction: Enhancing catalytic performance and sulfur

- resistance[J]. Environ Res, 2025, 285: 122693.
- [13] HUANG L, GUO C, LIU Y, et al. Grain refinement tailoring the kinetics of phase transformation in nanograined Fe alloy: Smaller is slower[J]. Scr Mater, 2022, 221: 114948.
- [14] YANG J, REN S, SU Z, et al. In situ IR comparative study on N₂O formation pathways over different valence states manganese oxides catalysts during NH₃-SCR of NO[J]. Chem Eng J, 2020, 397: 125446.
- [15] WANG T, WAN Z, YANG X, et al. Promotional effect of iron modification on the catalytic properties of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts in the fast SCR reaction[J]. Fuel Process Technol, 2018, 169: 112–121.
- [16] WANG Y, MA Y, ZHAO Y, et al. Study on the improvement of ultra-low temperature performance and adsorption mechanism of Mn and Ce based denitrification catalysts by “NO₂ SCR”[J]. J Fuel Chem Technol, 2025, 53(1): 138–151.
- [17] 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[J]. ACS Catal, 2021, 11(13): 7613–7636.
- [18] ZHU H, QIU L, WANG R. Insights into reaction conditions for selective catalytic reduction of NO_x with a MnAl oxide catalyst at low temperatures[J]. Aerosol Air Qual Res, 2021, 21(11): 210066.
- [19] ZHANG H, LI Y, NIU J, et al. Enhanced metal – support interaction through activated carbon structure optimization: New insights into enhanced NH₃-SCR performance of Fe-Mn/AC catalysts[J]. J Environ Chem Eng, 2025, 13(3): 116820.
- [20] GAO Z, YANG R, WANG Z, et al. Promotion effect of iron on activity and N₂ selectivity of Mn/Ce catalysts in the NH₃-SCR reaction[J]. Ind Eng Chem Res, 2023, 62(22): 8673–8683.
- [21] 李娜. Fe/Mn 负载 SO₄²⁻-CeCO₃F-CePO₄ 制备及低温 NH₃-SCR 脱硝机理研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2022. (LI Na. Preparation of Fe/Mn-loaded SO₄²⁻-CeCO₃F-CePO₄ and Study on the Mechanism of Low-Temperature NH₃-SCR DeNO_x[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2022.)
- [22] ŁAMACZ A, KRZTOŃ A, DJĘGA-MARIADASSOU G. Study on the selective catalytic reduction of NO with toluene over CuO/CeZrO₂. A confirmation for the three-function model of HC-SCR using the temperature programmed methods and in situ DRIFTS[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, 142: 268–277.
- [23] YU D, WANG P, LI X, et al. Study on the role of Fe species and acid sites in NH₃-SCR over the Fe-based zeolites[J]. Fuel, 2023, 336: 126759.
- [24] HUANG Y, ZHAO H, WU X, et al. Enhanced low-temperature SCR performance of metal oxide/Cu-SSZ-13 composite catalysts: The role of oxygen species in metal oxide[J]. Chem Eng J, 2023, 475: 146407.
- [25] LIU X, WANG P, SHEN Y, et al. Boosting SO₂-tolerant catalytic reduction of NO_x via selective adsorption and activation of reactants over Ce⁴⁺-SO₄²⁻ pair sites[J]. ACS Catal, 2022, 12(18): 11306–11317.
- [26] 布仁巴雅尔. 缺陷改进铈基/钴基催化剂制备及催化分解 VOCs 研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022 (Burenbayar. Research on defect-improved cerium-based/cobalt-based catalyst preparation and catalytic decomposition of VOCs[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2022.)
- [27] XU G, GUO X, CHENG X, et al. A review of Mn-based catalysts for low-temperature NH₃-SCR: NO_x removal and H₂O/SO₂ resistance[J]. Nanoscale, 2021, 13(15): 7052–7080.
- [28] AN D, YANG S, CHENG Q, et al. Water-driven surface lattice oxygen activation in MnO₂ for promoted low-temperature NH₃-SCR[J]. Environ Sci Technol, 2024, 58(38): 16974–16983.
- [29] WU Y, WU X, FAN J, et al. Insights into the roles of different iron species on zeolites for N₂O selective catalytic reduction by CO[J]. Environ Sci Technol, 2024, 58(51): 22583–22593.
- [30] YANG J, REN S, ZHANG T, et al. Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO[J]. Chem Eng J, 2020, 379: 122398.
- [31] SUN P, LI X, CHENG X, et al. Transition metal modified Mn-based catalysts for CO-SCR in the presence of excess oxygen[J]. Environ Sci Technol, 2023, 176: 389–401.
- [32] RUI S Y, REN Y L, YE Z, et al. Fe/CeMnO_x catalysts with mechanistically decoupled redox promotion and sulfation resistance for low-temperature NH₃-SCR[J]. Water Air And Soil Pollution, 2026, 237: 204.
- [33] WANG B, WANG M, HAN L, et al. Improved activity and SO₂ resistance by Sm-modulated redox of MnCeSmTiO_x mesoporous amorphous oxides for low-temperature NH₃-SCR of NO[J]. ACS Catal, 2020, 10(16): 9034–9045.

作者简介:



王光耀(1996), 博士研究生, 研究方向为污染物生成与控制机理、金属催化剂的合成, 3120103070@stu.xjtu.edu.cn。



牛艳青(1985), 博士, 教授, 研究方向为固体燃料高效清洁燃烧基础、工业过程节能减排技术、固废熔融资源化与化学储能技术, yqniu85@mail.xjtu.edu.cn。