张 巍,张凯凯,宋权斌,等.铜基 LDHs 衍生物 SCR 脱硝催化剂的研究进展 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5435-5447.
Zhang W, Zhang K K, Song Q B, et al. Research progress of SCR denitrification catalysts for copper-based LDHs derivatives [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5435-5447.

铜基 LDHs 衍生物 SCR 脱硝催化剂的研究进展

张 巍[1,2*],张凯凯[1,2],宋权斌[1,2],尹艳山[1,2],成 珊[1,2],宣艳妮[1,2],阮 敏[1,2],刘 涛[1,2],周昭仪[1,2],姚志豪[1,2],李丹聪[1,2] (1.长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410114；2.可再生能源电力技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114)

摘要：铜基层状双氢氧化物(Cu-LDHs)是一种由正电荷层板和层间负电荷阴离子构成的层状化合物,以其卓越的离子交换性、可调节的层间结构、独特的记忆效应、优异的催化活性和良好的热稳定性,在脱硝领域展现出巨大的应用潜力.因此,本文综述了 Cu-LDHs 衍生物催化剂在脱硝技术中的应用进展,从金属掺杂、载体负载和阴离子调控等多个角度,对 Cu-LDHs 衍生物 SCR 催化剂的类型进行了系统分类.探讨了 Cu-LDHs 衍生物在 SCR 系统中 NH_3、CO 和 C_3H_6 作为还原剂的反应机制.此外,详细阐述了 Cu-LDHs 衍生物催化剂在抗硫性能、抗水热老化性能和抗碱金属中毒性能方面的强化策略,旨在通过综合手段增强催化剂的稳定性和耐用性.最后,对 Cu-LDHs 衍生物的未来研究方向进行了前瞻性展望.

关键词：层状双氢氧化物(LDHs)；选择性催化还原(SCR)；铜基；反应机理；抗硫性
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5435-13

Research progress of SCR denitrification catalysts for copper-based LDHs derivatives. ZHANG Wei[1,2*], ZHANG Kai-kai[1,2], SONG Quan-bin[1,2], YIN Yan-shan[1,2], CHENG Shan[1,2], XUAN Yan-ni[1,2], RUAN Min[1,2], LIU Tao[1,2], ZHOU Zhao-yi[1,2], YAO Zhi-hao[1,2], LI Dan-cong[1,2] (1.School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114,China；2.Renewable Energy Power Technology Key Laboratory of Hunan Province, Changsha 410114, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5435~5447

Abstract：Copper-based layered double hydroxides (Cu-LDHs) are layered compounds composed of positively charged lamels and interlayer negative anions. With their excellent ion exchange properties, adjustable interlayer structure, unique memory effect, excellent catalytic activity and good thermal stability, they show great application potential in the field of denitrification. In this paper, the application progress of Cu-LDHs derivative catalysts in denitrification technology was reviewed. The types of SCR catalysts for Cu-LDHs derivatives were systematically classified from the perspectives of metal doping, carrier loading and anion regulation. The reaction mechanism of NH_3, CO and C_3H_6 as reducing agents in SCR system of Cu-LDHs derivatives was investigated. In addition, the strengthening strategy of the Cu-LDHs derivative catalyst in the aspects of sulfur resistance, hydrothermal aging resistance and alkali metal poisoning resistance was described in detail, aiming to enhance the stability and durability of the catalyst by comprehensive means. Finally, the future research direction of Cu-LDHs derivatives is prospectively prospected.

Key words：layered double hydroxides (LDHs)；selective catalytic reduction (SCR)；copper based；reaction mechanism；sulfur resistance

在全球能源消耗总量不断攀升的背景下,氮氧化物(NO_x)的排放量急剧增加,对自然环境和人类健康造成了严重的威胁[1].因此,对燃烧过程中产生的 NO_x 排放进行严格控制和监管变得至关重要.在众多 NO_x 控制技术中,选择性催化还原(SCR)技术以其高效的 NO_x 去除能力和技术成熟度,在工业领域得到了广泛的应用和认可[2].

层状双氢氧化物(LDHs)称为类水滑石化合物或阴离子粘土,是一类具有多种组成的层状结构材料,具有可调的物理化学性质[3].在结构上,水滑石具有带正电的水镁石层,层间空间充满了阴离子和水分子[4].它们由通式 $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$ 表示,其中 M^{2+}是二价金属离子 Mg^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等,M^{3+}是三价金属离子 Al^{3+}、Fe^{3+}、Mn^{3+}

收稿日期：2025-03-04
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52006016);湖南省自然科学基金资助项目(2023JJ30047,2021JJ40573,2020JJ4098,2025JJ60890;湖南省教育厅科学研究重点项目(21A0216);湖南省教育厅优秀青年项目(202B041,22B0291);长沙市自然科学基金资助项目(kq2014104);长沙理工大学青年教师成长计划项目(2019QJCZ044)
* 责任作者, 副教授, weizhang@csust.edu.cn

等,A 是层间有机或无机阴离子,如 Cl^-、NO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}等[5].通过改变 M^{2+}、M^{3+}和 A 可以合成不同的 LDHs,获得不同性能的 LDHs.另外,通过高温煅烧处理,LDHs 可以转变为具有较大比表面积和较强碱性的复合金属氧化物(LDO),即混合金属氧化物和尖晶石的混合物[6-7].LDO 催化剂的活性组分分散度远高于普通负载型催化剂,且可产生更多的表面酸性位点,使其具有优异的低温 SCR 活性[8].与传统的 LDHs 催化剂相比,LDHs 衍生的复合氧化物作为 SCR 催化剂主要有以下优点:(1)金属离子在 LDHs 层中的高度分散可导致活性物种的粒径减小并提高催化活性;(2)离子之间的相互作用可提高热稳定性和氧化还原反应性能;(3)金属的高稳定性和可控性(添加一种或几种辅助金属离子)可以拓宽温度窗口,提高催化活性.LDHs 衍生的 SCR 催化剂,既可以催化脱除烟气中的 NO*x*,又能抑制其他毒性物质(SO_2、H_2O、碱金属等)的影响[9-10].

近年来,以铜、锰、镁和铁为主要活性成分的 LDHs 衍生的单/多金属氧化物催化剂在中低温 SCR 反应中得到了广泛的研究[9,11-14].铜基催化剂在中低温环境中活性和 N_2 选择性较好,可以实现同时脱硫和脱硝处理,是一种潜力较大的中低温脱硝催化剂[15-16].本文主要总结了不同铜基 LDHs(Cu-LDHs)衍生物催化剂的类型,探讨催化剂在 NH_3-SCR、CO-SCR 和 C_3H_6-SCR 的反应机理,以及对抗硫抗水性能和抗金属中毒性能的强化策略.最后对 Cu- LDHs 衍生物催化剂的未来发展进行了展望.

1 Cu-LDHs 衍生物 SCR 催化剂

引入不同的活性金属或阴离子可以调整水滑石状层的组成,优化金属阳离子在层内的分散性.在焙烧和还原过程中,形成了高度分散且稳定的金属颗粒,通过金属间的协同作用提升催化活性.本节对目前所研究的各种 Cu-LDHs 衍生物催化剂进行总结和讨论.

1.1 掺杂型 Cu-LDHs 衍生物催化剂

在 Cu-LDHs 层中掺杂一些物质可以促进金属间的相互作用和活性中心的分散,形成表面协同氧空位(SSOVs)和表面氧空位(SOVs),有助于 NO 解离,提高氧的迁移率和氧化还原能力.

不同元素的引入可以增强催化剂的氧化还原能力(表 1),促进低价态 Cu^+、Cu^0 的形成,Cu^{2+}和 Cu^+物种的共存对促进快速氧化还原循环至关重要.Fe 的引入可以降低 SCR 反应中 NO_x 的转化温度, 但会导致 NO 的最大转化率降低[17].而 Ce 的引入,会使铜和铈物种之间发生强烈的协同相互作用,部分 Cu^{2+}还原为 Cu^+,即:$Ce^{3+}+Cu^{2+}\leftrightarrow Ce^{4+}+Cu^+$;此外,$CeO_2$ 晶粒的尺寸影响 $Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$还原温度,还原发生在与铜物质(低温)接触的 CeO_2 微晶表面以及大块 CeO_2(高温)中的活性氧,促进了低温脱硝活性[18].与其他金属(Mg、Co、Ni)相比,Zn 的加入减小了 Cu 的颗粒尺寸,暴露更多的活性中心,ZnO 物种促进了 CuO 在三元复合材料中的还原,使 CuO 物种的 Cu^{2+}/Cu^+价态更容易发生变化[19].Mn 掺杂可以提高 Cu^{2+}和 Mn^{4+}浓度,促进在 m-t 界面形成 Cu^{2+}-O_2-Mn^{4+}实体,有利于反应物分子的吸附和活化,从而增强催化剂的氧化还原行为,充分促进了 Cu^{2+}和 Mn^{4+}之间的相互作用[20].此外,有研究发现 C 的掺杂可调控 Cu-LDHs 的结构变化,促进活性中心均匀分散,增强了 CuO_x 物种的分布,并且使孔径增大[21-22].而且碳的添加降低了表观活化能和反应能垒,有利于 SCR 反应[23].

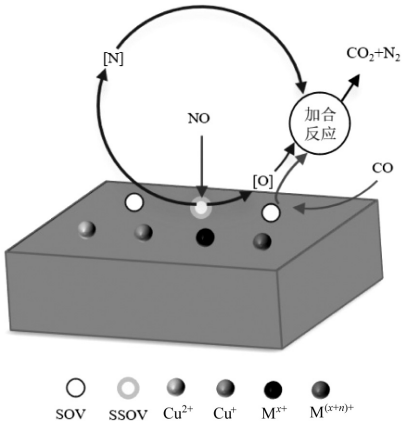


图 1 SOV 和 SSOV 的作用机制

Fig.1 Mechanism of SOV and SSOV

M 为其他金属

氧空位(OVs)是金属氧化物中氧原子从晶格中脱离形成的一种空位缺陷,对催化剂的反应物吸附和氧化还原反应具有促进作用[24].一般来说,SOVs 是在单个金属原子上产生,SSOVs 主要在多金属催化剂上产生,CO 预处理能够促进 SSOVs 和 SOVs 的

形成,有助于 NO 在催化剂表面的吸附和解离,促进催化反应的进行(图 1)[25].Cu 和 Co 之间的协同作用产生 Cu^{+}−△−Co^{3+}(△代表 SSOVs)形式的 SSOVs,显著增强 CO 吸附能力,促进了铜和钴物种的氧化还原循环,另外,SOVs 促进了 N−O 键的解离[26].Liu 等[27]发现 Cu 和 Fe 之间的强协同作用产生更多的表面活性氧物种(Cu^{2+}−O−Fe^{3+}和 Cu^{2+}−O−Cu^{2+})并增强氧化还原能力,这些活性氧被还原成有缺陷的 Cu^{+}−□−Fe^{2+}和 Cu^{+}−□−Cu^{+}(□代表氧空位)物种,从而促进 SCR 反应.

表 1　近年来文献报道较多的掺杂型 Cu−LDHs 衍生物催化剂

Table 1　Doped Cu−LDHs derivative catalysts have been reported in recent years

元素	反应条件	最佳效率温度(℃)	效率(%)	表面特性			掺杂作用	参考文献
				比表面积(m^2/g)	孔径(nm)	孔体积(cm^3/g)		
Ce	$[NH_3]$ = 0.25vol%;[NO] = 0.25vol%;$[O_2]$ = 2.5vol% ; [He] = 97vol%	275	96	240	−	−	提高催化剂的氧化还原能力	[18]
Zn	$[NH_3] = 480\times10^{-6}$vol%;[NO] = 600×10^{-6}vol%;$[O_2]$ = 5vol%;N_2 作为平衡气;GHSV=30,000h^{-1}	240	80	56	21.5	0.3	增加酸位点数量	[19]
Mn	$[NH_3] = 500\times10^{-6}$vol%;[NO] = 500×10^{-6}vol%;$[O_2]$ = 7vol%;N_2 作为平衡气;GHSV=36,000h^{-1}	210	85	56	16	0.18	提高反应物分子的吸附和活化能力,增强催化剂的氧化还原能力	[20]
C	$[NH_3] = 600\times10^{-6}$vol%;[NO] = 600×10^{-6}vol%;$[O_2]$ = 5vol%;N_2 作为平衡气;GHSV=45,000h^{-1}	210	90	85	7.0	0.2	提高活性组分的分散性,提高催化剂的氧化还原能力	[23]
Al	[CO] = 1000×10^{-6}vol%;[NO] = 500×10^{-6}vol%;N_2 作为平衡气;GHSV=15,300h^{-1}	150	96.6	125.5	12.9	0.44	增大 Cu 基催化剂的比表面积,暴露更多的活性中心	[26]
Mg	$[NH_3] = 500\times10^{-6}$vol%;[NO] = 500×10^{-6}vol%;$[O_2]$ = 5vol%;Ar 作为平衡气;GHSV=60,000h^{-1}	150	96.7	228.7	14.69	1.68	提高催化剂的氧化还原能力	[28]

综上,金属材料和碳材料作为掺杂剂可以有效地改善 Cu 基催化剂的催化活性,主要的原因是:(1)掺杂一些活性物质可以增强金属的相互作用,从而增强活性中心的分散;(2)增强其氧化还原能力,促进低价态铜物质的形成;(3)形成更多的 SSOV 和 SOV,促进 NO 解离,增强氧的迁移率.

1.2　负载型 Cu−LDHs 衍生物催化剂

负载型金属催化剂中,载体不仅提升活性组分分散度,还能增加活性位点的数量,除了金属负载量、颗粒大小和金属表面形态等特征外,还强调了载体性质、金属−载体协同作用在 Cu−LDHs 催化剂的重要性.

金属离子负载到 Cu−LDHs 催化剂,能够在氧化物晶体表面形成固溶体,导致轻微的晶格变形,促进金属相互作用,并且金属之间的氧化还原反应为 SCR 提供了活性位,有利于气体的吸附[29].除了金属负载外,新型材料负载 Cu−LDHs 也具有良好的催化活性.有研究者将堇青石担载类水滑石衍生复合金属氧化物,制备去除 NO*x* 的类水滑石衍生整体式催化剂.涂覆次数为两次时制得的整体式催化剂的催化活性最佳,且具有良好的热稳定性、抗水性和耐久性[30-31].此外,天然斜发沸石可以改善水滑石中金属活性中心的分布,LDH 负载在斜发沸石上在 NO 还原方面表现出优于单相 LDH 的催化活性,沸石中的 Brønsted 酸位点促进催化过程中氨的吸附和积累[32].

作为负载型催化剂,负载量是影响催化性能的重要因素,适量的负载有助于活性物质在催化剂表面分散,改善催化剂性能[33].但过量的负载会导致活性位点被覆盖,降低比表面积,从而抑制催化剂的催化性能[34].催化剂的活性很大程度上取决于铜含量,由于竞争性氨氧化,在低温区(<250℃),催化剂的活性随着铜负载量的增加而急剧提高[35].钱俊宁等[36]研究表明当负载量为 5%时,CuO 分散性较差,使得部分活性中心被覆盖,导致催化活性和选择性均低于未负载催化剂.当负载量达到 8%阈值时,原有载体表面的活性位点减少与新 CuO 位点生成,使之达到动态平衡,继续增加 CuO 不再改变其活性和选择性,此时整个体系内的活性中心最多.当负载量超过 8%后,过量 CuO 持续覆盖表面,导致比表面积下降,使得催化活性下降,还原能力降低.

综上,不同载体对催化剂的活性位点和氧化还原能力有显著影响,也应该采取适量的负载量,防止占据活性位点导致比表面积减少.

1.3 改变插层型 Cu−LDHs 衍生物催化剂

由于阴离子和相邻层板之间的氢键、范德华力相互作用,使 Cu−LDHs 拥有独特的阴离子交换能力,各种阴离子(如无机、有机以及配合物阴离子)可以与 LDHs 的阴离子进行交换,改变原来的结构,得到相应的插层 Cu−LDHs[37-39].因此,利用水滑石的这种特性,可以合成一系列具有特殊功能的新材料,提升催化剂的稳定性,并优化催化剂催化效果.

铜与 LDHs 的强亲和力使阴离子插层 Cu−LDHs 衍生物催化剂具有更优的催化性能和 N_2 选择性[40]. Carja 等[41]研究了钒酸盐作为层间阴离子的柱状 MgAl−LDH 催化剂和 Cu 取代的柱状 MgAl−LDH 催化剂.结果表明,Cu 的改性可以提高由 CuMgAl−LDH 柱状氧代钒酸盐获得的催化剂,在 350~450℃下的 NO 转化率接近 80%,在高温下观察到较高的 NO 还原率可能是由于铜的存在,但在中低温(T=250℃)下的 NO 转化率仅为 28%.此外,在 200~500℃下 N_2O 的选择性不超过 2%,表明 Cu 的改性可以提高 SCR 催化剂的 N_2 选择性.

Cu−LDHs 前体衍生的混合金属氧化物中,层间阴离子显著影响金属化学态及催化剂热稳定性[42]. Muñoz 等[43]利用碳酸根作为补偿阴离子制备由水滑石前体获得的 Cu−Al 催化剂,表现出高的热稳定性和优异催化活性,在 360℃下 NO 转化率达到 100%.然而,由水滑石和孔雀石混合物煅烧的催化剂在低温下产生更多的 N_2O.为了减少由于碳酸根阴离子的存在而产生的孔雀石,Lopes 等[44]使用对苯二甲酸盐作为补偿阴离子,从水滑石前体制备铜基催化剂.研究发现 Cu−50c(Cu/(Cu+Ni)=50)是最佳催化剂,因为它具有良好的质地和结构特征、良好的还原性以及较高的热稳定性和化学稳定性.根据长期稳定性测试的观察,随着时间的推移,Cu−50c 在液流中没有失活现象.对苯二甲酸盐作为补偿阴离子比碳酸盐有着更高的表面积和更高的活性.

不同层间阴离子的交换能力也存在一定的差异,阴离子交换时电荷越低,半径越大,其交换能力越差,越容易被置换进去[45].常见的部分阴离子交换能力顺序:$CO_3^{2-}>SO_4^{2-}>HPO_4^{2-}>OH^->F^->Cl^->Br^-> NO_3^-$[46-47],因此硝酸根最容易被交换.Tao 等[48]采用尿素水热法合成了 SO_4^{2-}、Cl^-、NO_3^-和 CH_3COO^-插层的 LDH 催化剂,实验结果表明,用不同阴离子修饰可以调节铜物质的价态.其中,LDO(N)/$Cu_{7.5}$ 催化剂能够产生更多的 Cu^+活性位点,增强 CO 吸附能力,形成 Cu^+−CO 物种,产生大量氧空位,从而吸附 NO 分子,促进 L−H 机制快速反应(图 2).并且 LDO(N)/$Cu_{7.5}$ 大大降低了 NO_x 物种的分解温度,更容易解离和转化表面上的硝酸盐物种,暴露出更多的活性中心.

综上所述,阴离子不仅影响 Cu−LDHs 的形貌和结构等物理性质,还影响化学性质.目前阴离子对催化机理的作用尚不明确,对不同阴离子插层的催化剂,探究对其脱硝机理的影响需要进一步研究.

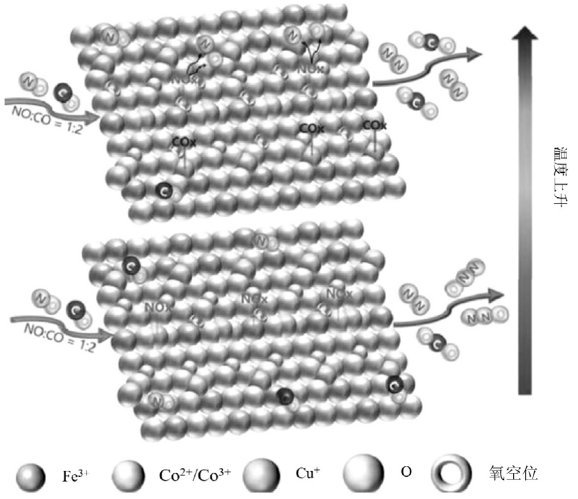


图 2 LDO(N)/$Cu_{7.5}$ 对 NO + CO 的反应机理[48]

Fig.2 Reaction mechanism of LDO(N)/$Cu_{7.5}$ for NO + CO[48]

2 Cu−LDHs 衍生物脱硝反应机制

SCR 技术是一种将 NO_x 转化为无害的 N_2 和 H_2O 的过程,通过在催化剂上使用还原剂与 NO_x 反应实现.因其稳定性、高脱硝效率、良好选择性和无污染等优势,SCR 技术已成为全球脱硝领域内应用最广泛的技术[49].常用的还原剂有 NH_3、CO 和 C_3H_6 等.本节对 NH_3−SCR、CO−SCR、C_3H_6−SCR 等反应机制在 LDHs 衍生物脱硝领域中的应用进行了总结.

2.1 NH_3−SCR

在 NH_3−SCR 反应中主要分为两类机理:Langmuir−Hinshelwood(L−H)机理和 Eley−Rideal(E−R)机理[50].低温下 NH_3−SCR 反应主要遵循 L−H 机制,

即吸附态 NH_3 与吸附态 NO 在催化剂表面发生反应.而 E−R 吸附机理为单一吸附机理,是吸附后的 NH_3 与气态 NO 发生反应.

也有部分研究者发现 L−H 和 E−R 共同存在的机制,即在脱硝过程中同时涉及两种不同的机制.Wu 等[51]在 NH_3−SCR 反应过程中,发现 $Cu_{0.5}Mg_{2.5}Fe_1$−LDO 催化剂在低温下同时存在 L−H 机理和 E−R 机理.Du 等[52]研究 CuAl−LDO 和 CuAl−LDO/TiO_2NTs 催化剂的反应机理.发现在这两种催化剂表面同时发生 E−R 机制和 L−H 机制,但 E−R 机制是 CuAl−LDO 催化剂的主要反应机制,CuAl−LDO/TiO_2NTs 催化剂的反应机理如图 3 所示.Yang 等[53]发现 NH_4^+及其脱氢中间体(—NH_2)在配位状态下比 NH_3 更活泼,能够优先与 NO 反应生成 NH_2NO.NH_4^+/NH_3 与 NO 反应生成 NH_3HNO/NH_3NO,进一步分解为 NH_2NO,最终,分解为 N_2 和 H_2O,符合 E−R 机制.当吸附的 NH_3 与硝酸盐反应时,NO 被吸附并结合到金属氧化物表面,形成单齿硝酸盐物种,这些物种再与配位吸附的 NH_3 反应生成 N_2 和 H_2O,遵循 L−H 机制.

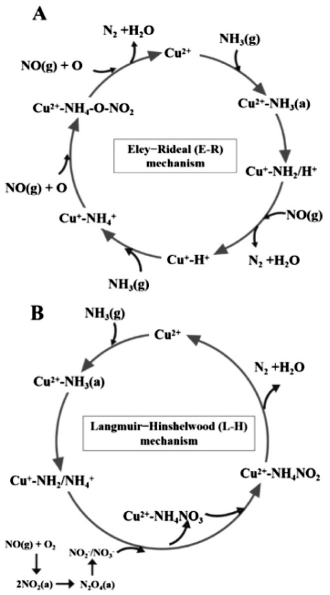


图 3　CuAl−LDO/TiO_2 NTs 催化的 NH_3−SCR 反应机理[52]

Fig.3　The NH_3−SCR reaction mechanisms over CuAl−LDO/TiO_2 NTs catalyst[52]

NH_3 吸附和活化是 NH_3−SCR 反应的关键过程.NH_3 在 Cu−LDHs 表面上的吸附主要为在 Brønsted 酸位点上的 NH_4^+和存在于 Lewis 酸位点上的 NH_3[54].而 NH_3 吸附产生的 H^+与 O_2 反应生成 H_2O[55].Wu 等[56]研究发现 CuO 和 Cu_2O 物种的协同分布促进了 NH_3 在催化剂表面的吸附.其中,CuO 是 NH_3−NO 的主要吸附和活化位点,而 Cu_2O 作为氧吸附活性位点,促进活性氧的生成,同时将 Cu^+氧化为 Cu^{2+}.此外,密度泛函理论(DFT)计算显示,NH_3 在 Cu 离子位点上的吸附能远高于在 OH 位点上,表明具有不饱和配位的金属离子的 Lewis 酸位点比 Brønsted 酸位点具有更大的捕获 NH_3 分子的能力.

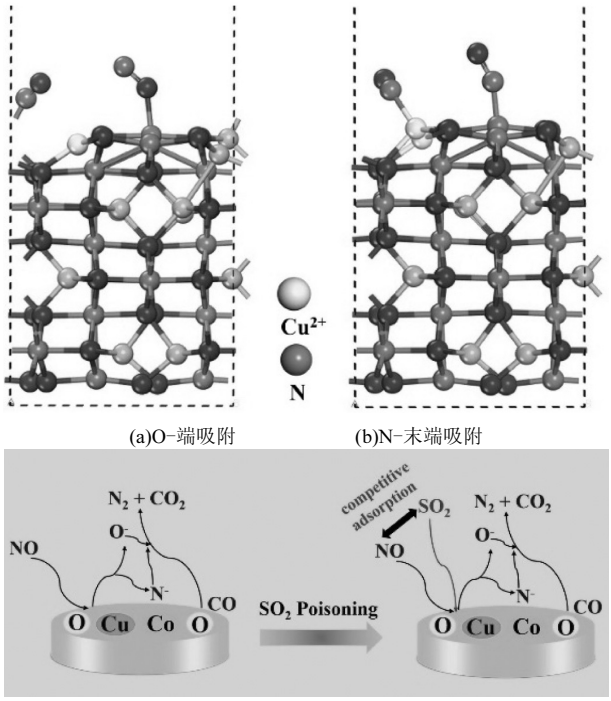
2.2　CO−SCR

许多研究人员提出催化剂在 CO−SCR 反应中的机制,最常见的反应机制分别是 Langmuir−Hinshelwood(L−H)机理、Eley−Rideal(E−R)机理和 Mars van Krevelen(MvK)机理[57-59].与 L−H 机理和 E−R 机理不同的是,在 MvK 机理中 CO 吸附在催化剂表面,与晶格氧发生反应,生成氧空位(OVs),NO 吸附在 OVs 上并解离成 N 和 O 原子.两个 N 原子结合生成 N_2,或者一个 N 原子与另一个 NO 分子反应生成 N_2O,N_2O 可以在较高温度下转化为 N_2[25].

在 CO−SCR 反应中,CO 分子与催化剂活性位点作用生成多种碳酸盐中间体,包括单齿碳酸盐、双齿碳酸盐、重碳酸盐、羧酸盐以及物理吸附的 CO 和气态 CO_2.在 50~200℃时部分 CO 发生反应形成表面碳酸盐.表面碳酸盐在约 100℃时很容易分解并以 CO_2 的形式释放,在 300~600℃高温下双齿碳酸盐开始分解[60].Zang 等[55]发现在 L−H 机理中, CuMgFeO 催化剂上的 Cu^{n+}−CO 条带在 O_2 存在下消失,碳酸盐被分解和重组.这表明 Cu 活性位点上存在 O_2 和 CO 的竞争性吸附.吸附 CO 与 CuMgFeO 表面氧结合生成碳酸盐,碳酸盐分解为 CO_2.Cu^+−CO 的生成对增强低温下的催化反应至关重要[61].一般情况下,NO 和 CO 吸附和解离主要在催化剂表面进行上述转化,NO 优先吸附在催化剂表面形成各种硝酸盐物种,从而抑制了 CO 的积累[62].

为了更加深入研究 CO−SCR 中 Cu−LDHs 的 NO 吸附细节.Zhang 等[63]使用 DFT 计算比较了 NO 在 O 端和 N 端的两种吸附方式.O 原子或 N 原子以一定角度倾斜在 Cu^{2+}−Co^{3+}表面.计算结果表明,NO 与 O 端 Cu^{2+}和 Co^{3+}金属位点结合时,吸附能为 −3.216eV(图 4(a)),而 N 端结合的吸附能为 −3.752eV(图 4(b)),说明 NO 更容易作为 N 端吸附在

(110)表面的 Cu^{2+}–Co^{3+}活性位点上.另外,经过结构优化后,NO 连接在离 N 端较远的 Co^{2+}位置,这也表明 N 端吸附更加稳定.NO 吸附后 N–O 键被拉伸,键长增加,促使了 N–O 键断裂.之后研究了 SO_2 存在下的 CO–SCR 反应,发现在反应中没有检测到中间物种.随着时间的延长,硫酸盐物种明显增多.SO_2 的引入抑制了 NO_x 物种在催化剂表面的吸附.图 4(c)显示了 CuCoAlO 催化剂在有无 SO_2 气氛的 CO–SCR 反应路径.



(c) CuCoAlO 催化剂上的 CO–SCR 反应机理

图 4 CuCoAlO 催化剂 NO 在(110)面 Cu^{2+}–Co^{3+}活性位点上的吸附能和反应机理[63]

Fig.4 The adsorption energy and reaction mechanism of NO on the (110) plane Cu^{2+}–Co^{3+} active site of CuCoAlO catalyst[63]

然而,不同的催化剂和反应条件的差异导致形成多样的活性中间体,并产生不同的反应路径,并不完全遵循 MvK 机理进行.Pan 等[26]采用 DFT 研究了 CO 在 CuCoAl–LDO 催化剂表面上的 NO 还原,计算了 CuCo–LDO 和 CuCoAl–LDO 的过渡态和势垒.发现还原反应是通过 NO 的二聚化发生的.两个 NO 分子吸附在铜和钴的顶位上,N 端相互靠近形成 ONNO 二聚体;ONNO 吸附在铜位的 N 端并断裂,形成 ONNO;中间体 ONNO 解离生成 N_2O 和 O 自由基;N_2O 被重新吸附,O 和 N 端分别吸附在 Co 和 Cu 位上;N_2O 解离生成 N_2,N_2 解吸后在空气中释放,O 自由基随后与 CO 反应.基于势垒图,CuCoAl–LDO 实现了低激活能和高能量增益(图 5).

此外,O_2 和 CO 浓度对 CO–SCR 反应催化性能具有显著影响.由于 O_2 和 NO 均能与 CO 反应,是否有 O_2 参与反应会导致不同的反应机制.过量 O_2 可将 NO 氧化生成 N_2O 中间体,并使催化剂表面发生氧化.在氧化性气氛中,CO 更易转化为 CO_2,削弱了对 NO 的还原作用,导致 NO 转化率下降.增加 CO 浓度会影响 CO–SCR 脱硝性能,高浓度 CO 可抑制 NO 和催化剂氧化,促进 CO–NO 反应[64].在无氧条件下,吸附态 CO(Cu^{+}–CO 和 Fe^{2+}–CO)与 NO_x 吸附物种(桥式硝酸盐和双齿硝酸盐)之间的 CO–SCR 反应遵循 L–H 机制.在高温条件下,NO_x 吸附物种(桥式硝酸盐、双齿硝酸盐及单齿硝酸盐)与气相 CO 之间的反应转为遵循 E–R 机理,反应路径转变过程如图 6 所示[27].

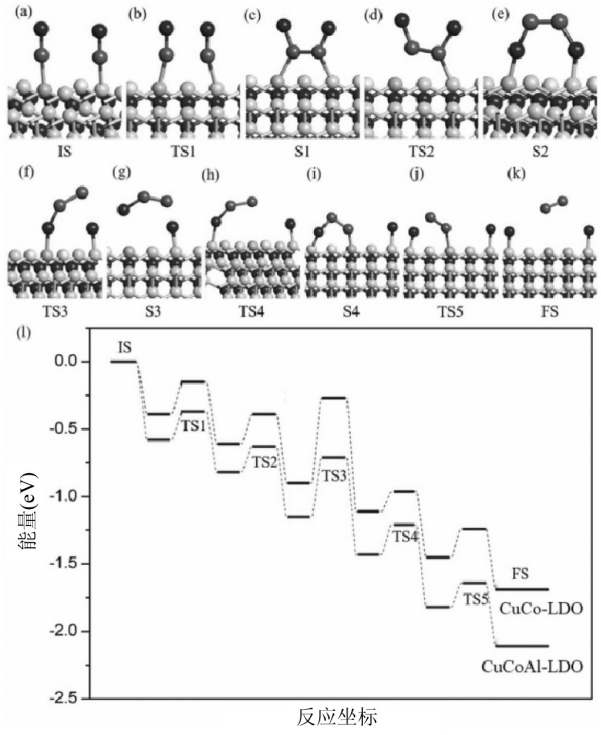


图 5 CuCo–LDO 和 CuCoAl–LDO 的催化剂过渡态[26]

Fig.5 Catalyst transition state of CuCo–LDO and CuCoAl–LDO[26]

综上,不同的催化剂在 CO–SCR 反应时有着不同的反应机理,这些机理可能同时存在或单独存在,

而且反应条件的不同也有所改变.此外,氧空位对 NO 吸附和解离起着至关重要的作用,而 O_2 和 CO 的浓度也是影响反应的关键因素.

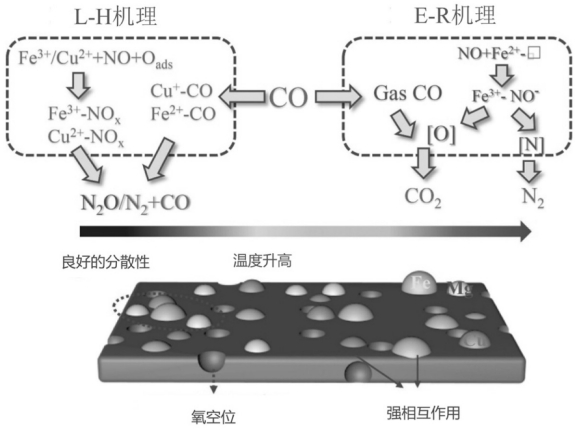


图 6　$Cu_{1.2}FeMg_{2.8}$–LDO 脱硝催化剂反应图[27]

Fig.6　Reaction diagram of $Cu_{1.2}FeMg_{2.8}$–LDO catalyst for NO removing[27]

2.3　C_3H_6–SCR

尽管许多先前的研究已经深入探讨了 NO_x 与 C_3H_6 之间的 SCR 反应机理,但由于其复杂性,至今尚未有明确的定论.经过众多国内外学者的大量研究,C_3H_6–SCR 反应机理主要被划分为两大类别[65-66]:①氧化还原机理—NO 在催化剂表面活化为硝酸盐物种(或者 NO_x(ads))和 $C_xH_yO_z$(ads)(醋酸盐物种),$C_xH_yO_z$(ads)与 NO_x(ads)反应生成含氮有机中间体(R–NO_2、R–ONO),反应中间体迅速转化为 R–CN、异氰酸酯(R–NCO)、R–NH_2 等重要中间产物,最终与 NO 和 O_2 等生成 N_2、CO_2 和 H_2O;②吸附分解机理—吸附的 NO 分解为 N_{ad} 和 O_{ad},两个 N_{ad} 结合生成 N_2,O_{ad} 则与烃类反应生成 CO_2,部分 N_{ad} 与 NO_{ad} 反应形成 N_2O.

活性中心在反应机理中起非常重要的作用.Cu–LDHs 催化剂的活性中心主要包括 Lewis 酸中心、Cu^+、Cu^{2+}和含氧物质铜[67-68].Lewis 酸中心会导致双齿硝酸盐向桥连硝酸盐的转变,并影响其数量.在催化剂表面,NO 和 O_2 吸附于 Lewis 酸中心形成硝酸盐物种,然后与含氧烃发生反应生成 N_2,增加 Lewis 酸位点可提高 NO 向 N_2 的转化率[69].Yuan 等[70]研究 CuTi 类水滑石发现,表面 Cu^{2+}的还原温度符合催化活性的最佳反应温度,Cu^{2+}→Cu^{+}的氧化还原循环是 SCR 反应的关键步骤,Cu^{2+}物种是 C_3H_6 对 NO 进行 SCR 反应的最活跃的物种.此外,计算了基于表面 Cu^{2+}物种和总 Cu 含量的 NO 反应的周转频率,在 220℃时 Cu^{2+}表面物种的 TOF 随铜钛摩尔比的不同而略有变化.这些相似的 TOF 值直接表明表面 Cu^{2+}物种是 Cu_xTi_1–复合氧化物催化剂的活性中心.

催化剂组分和反应条件的不同均会造成中间产物和反应路径的变化.–NCO 和–NO_2 作为 C_3H_6–SCR 反应中的重要中间体,并提出了可能的反应途径.Mrad 等[17]认为氰化物和异氰酸盐是 C_3H_6– SCR 催化 NO 的重要中间体.在 O_2 存在下,NO 被氧化成表面硝酸盐,而丙烯被氧化成表面含氧物质(如丙酮).这些物质进一步反应生成–NCO 和–CN,最终通过氧化或水解转化为 N_2、CO_2 和 H_2O.WEN 等[71-72]分别研究了 Cu_xFe_y–600c 催化剂和 $Cu_xNi_yFe_z$–C 催化剂,在 Cu_xFe_y–600c 催化剂上,存在 C_3H_6–SCR 反应、晶格氧的消耗–补充循环和 C_3H_6 化合物还原三种的途径.对于 C_3H_6–SCR 反应,C_3H_6 部分氧化成羧酸盐($C_xH_yO_z$)与 NO 氧化成硝酸盐.随后,中间体反应形成 R–NCO,然后水解成酰胺基(–NH),最终与吸附的 NO 反应转化为 N_2、CO_2 和 H_2O.除了 O_2 之外,晶格氧还可以通过 MvK 机理将 C_3H_6 氧化为 $C_xH_yO_z$,如图 7 所示.在 $Cu_xNi_yFe_z$–C 催化剂反应机理中发现,还有另一种重要的中间体有机硝基 R–NO_2.在环境温度下,反应气体吸附在 Lewis 酸位点上,形成吸附物质(ad–NO_2、N_2O_4、ad–C_3H_6 等)和各种硝酸盐.C_3H_6 通过单齿硝酸盐氧化成 $C_xH_yO_z$ 并进一步反应产生有机硝基 R–ONO.随后,随着温度的进一步升高,R–NO_2 和 R–ONO 物种转化为 R–NCO,在 NO 和 O_2 下进一步转化为 N_2 和 H_2O.而 Ni 的掺入有助于 R–NO_2 的形成,Cu 和 Ni 之间的强协同作用增强了 R–NCO 的形成.

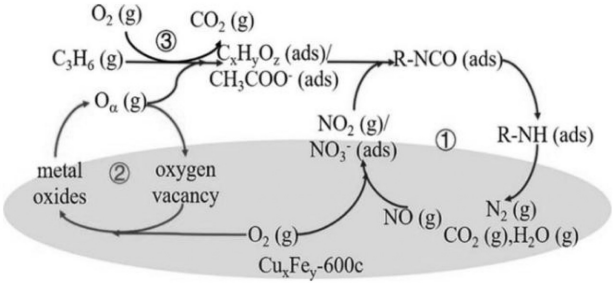


图 7　Cu_xFe_y–600c 催化剂上 C_3H_6–SCR 的反应机理[71]

Fig.7　The proposed reaction mechanism of C_3H_6–SCR over Cu_xFe_y–600c catalysts[71]

虽然 LDHs 衍生物在 C_3H_6−SCR 的反应机制大致分为氧化还原机理和吸附分解机理,但在氧化还原反应中不同条件的活性中心、中间产物和反应路径也有所不同,不能完全符合这两类机理,因此对 C_3H_6−SCR 反应的深入研究还很有必要.

3 Cu−LDHs 衍生物抗毒化性能的强化

3.1 抗硫性能的强化

在反应过程中,SO_2 可以与 NH_3 反应形成 $(NH_4)_2SO_3$ 和 NH_4HSO_4,这些物质在 280℃以下不会分解,最终沉积在催化剂表面,堵塞催化剂孔隙[1,73-74].此外,SO_2 可能与活性组分(如 CuO)反应并形成稳定的硫酸盐物种,这对于 SCR 反应是失活的[75].Yan 等[76]发现 SO_2 中毒后大多数硫酸盐物质沉积在催化剂表面.由于吸附的 SO_2、表面形成的硫酸盐和其他物种(如 MnO_x、CuO)占据了活性中心,导致 SCR 活性降低.因此,必须考虑 SO_2 对催化性能的影响.

然而,在 SCR 中,SO_2 对 SCR 的影响是复杂的.有研究提出 SO_2 在 Cu−LDHs 衍生物催化剂上的反应机理:首先 SO_2 与表面 OH 基团或 O^{2-} 阴离子相互作用,形成表面配位的 SO_3^{2-}、HSO_3^- 和 SO_4^{2-},当 O^{2-} 阴离子被消耗时,气相中的 O_2 可以补充,使得氧化反应可以继续反应,直至表面被 SO_3^{2-}、HSO_3^- 和 SO_4^{2-} 物种覆盖[77].WEN 等[78]发现 SO_2 对 C_3H_6−SCR 活性的影响随温度变化,表现为对低温(<250℃)时抑制活性和对中高温(≥250℃)时促进活性.在其基础上提出了 SO_2 对 C_3H_6−SCR 性能影响的复杂机理(图 8).吸附

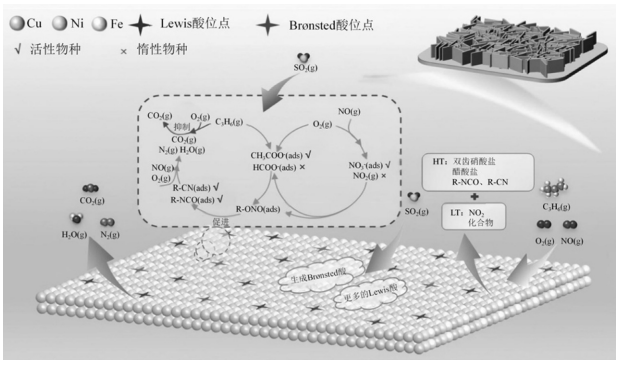


图 8 SO_2 对 C_3H_6−SCR 机理影响的示意[78]

Fig. 8 A schematic graph showing the impact of SO_2 on C_3H_6−SCR mechanism[78]

SO_2 后,催化剂表面除生成 SO_2 外,还生成表面硫化物、亚硫酸盐和硫酸盐.其中表面硫化物作为主要硫化物,引入惰性 Lewis 酸中心,甚至覆盖活性中心,这导致产生少量活性硝酸盐和惰性甲酸盐,抑制低温活性.随着温度的升高,一方面表面硫化物分解释放出活性中心,导致惰性酸中心减少和活性酸中心暴露,有利于 C_3H_6−SCR 反应的进行;另一方面,抑制 C_3H_6 燃烧,C_3H_6 在额外的 Brønsted 酸中心上活化,更多的双齿硝酸盐、R−NCO 和新的活性−CN 物种作为活性中间体有利于提高中高温活性.

一般来说,结构好的催化剂可以降低催化剂活性位点的中毒程度.另外研究发现前驱体模板法能够提高催化剂的比表面积,增强其氧化还原能力和酸性位点数量,从而提升催化活性和抗硫性能[79].YAN 等[80]研究发现由高度分散的 AMO−Cu−Al−CO_3LDH 前体制备出“花状”形态的 Cu_4AlO_x 催化剂,具有比 CuO/Al_2O_3 更好的抗 SO_2 能力,这是因为 Cu_4AlO_x 催化剂具有更多的表面高分散的铜物种,从而提高了对 SO_2 中毒的耐受性.

对于硫酸盐,反应过程中存在生成和分解的动态过程,因此可以通过减少硫酸盐的形成来提高抗 SO_2 能力.Wu 等[51]发现 Mg_3Fe_1−LDO 催化剂上的硫酸盐物种比 $Cu_{0.5}Mg_{2.5}Fe_1$−LDO 催化剂上的硫酸盐物种多,说明 Cu 的引入可以减少催化剂表面硫酸盐物种的生成.Liu 等[27]研究发现 MgO 对酸性气体具有优异吸附性能,引入 Mg 物种可有效抑制 $CuSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 的形成,从而延缓催化剂失活.Wu[81]和刘江宁[82]分别研究了 CuAl−LDO/CNTs(I)催化剂和 CuMgAl−LDO/CNTs 催化剂的抗硫性能.CNTs 的引入增强了催化剂的弱酸性位点,减弱了催化剂表面 SO_2 的吸附能力,降低了硫酸铵的稳定性,铜基活性中心促进硫酸铵的反应.Meng 等[83]发现 CNT 可以促进 NH_4HSO_4 与 NO 的持续反应,避免低温(<250℃)下催化剂表面过量硫酸铵盐的形成和积累,呈现出优异的低温脱硝活性及抗硫性能.

失活的主要原因是硫酸盐阻断了活性位点.因此,可以通过创造牺牲点来保护反应位点.有研究发现,SO_2 吸附位点与 OH^-、O^{2-} 和 O−Ni(Cu 或 Al)位点相关,在 SO_2 吸附过程中,SO_2 根据配位与碱性位点发生反应(图 9),位于晶面边缘和角部的氧原子比基面氧原子的碱性更强,对 SO_2 的吸附更重要[84].此外,

碱性越强,晶格氧越多,催化剂对 SO_2 的吸附性能越好.Zang 等[55]研究发现 SO_2 的引入抑制了 NH_3 和 NO_x 在催化剂表面的吸附以及硫酸铵物质的形成,导致催化剂失活.CuMgFeO 比 CuFeO 具有更少的三配位硫酸盐物种和更多的 Lewis 酸位点, 这说明 Mg 的引入对 SO_2 的吸附更强,而且还可以增加酸位数量,从而增强催化剂的抗硫能力.Yan 等[28]研究 Mg 改性的 CuMgMnAl−CO_3LDHs 首先通过共沉淀法合成,并且在 LDHs 煅烧后制备新型 CuMgMnAlO_x 催化剂.与 $Cu_2Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ 和 Mn/γ−Al_2O_3 催化剂相比,$Cu_{0.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ 催化剂即使在 SO_2(100×10^{-6}vol%)和 H_2O(5%)共存下也表现出明显的稳定性.Mg 改性的 $Cu_2Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ 催化剂可以吸附 SO_2,增强催化剂的抗硫性能.这种牺牲位点的构建对于减轻 SO_2 对催化剂的影响有着较好的效果.

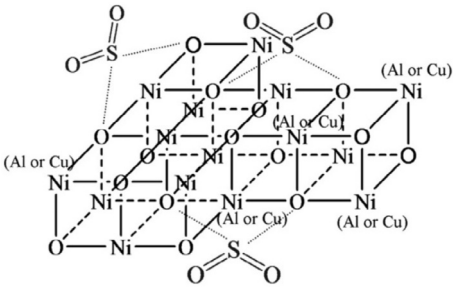


图 9　碱性位点对于 SO_2 吸附[84]

Fig.9　The basic sites are important for SO_2 adsorption[84]

此外,由于硫氧化物和 NO_x 之间的竞争吸附会对催化性能产生较大的不利影响,因此,可以加速 SCR 反应中中间物种的形成提高抗硫性.另外,还可以研究和开发耐 SO_2 的化合物或材料提高抗硫性.这需要今后更加深入的研究.

3.2　抗水热老化性能的强化

在 SCR 中,水蒸气对催化剂的抑制作用主要分为可逆失活和不可逆失活两大类.H_2O 的可逆吸附作用是由于 H_2O 与 NH_3 和 NO 的竞争吸附作用[27,85],这种可逆吸附作用通入 H_2O 时 NO_x 转化率降低,停止通入 H_2O 后,NO_x 转化率可以恢复.但 H_2O 在催化剂表面吸附和分解形成的羟基会导致催化剂不可逆失活[86].生成的羟基只有在 252~502℃的温度下才会被脱附,因此这种失活不能通过去除气相中的 H_2O 来去除.

良好的材料特性是对抑制水蒸气中毒的有效途径.ZHANG 等[19]发现$(Cu_4Zn)_2$Al−MMO 催化剂在水蒸气存在时活性降低,主要原因是 LDHs 衍生催化剂的“记忆效应”,但该效应具有可逆性,随着温度的升高,更多的 LDHs 结构转变为相应的 MMO 结构材料,抑制了“记忆效应”的影响.同时,高温下水蒸气在 SCR 活性位点上的竞争性吸附减弱,抑制了 NH_3 氧化,提高了 SCR 反应的选择性.因此,随着反应温度的升高,催化剂的抗水蒸气性能逐渐提高,特别是在 300℃时,NO 转化率超过了原来的值.

另外,通过引入金属等方法可以改变催化剂的化学性质,如活性位点、氧空位等,来增强催化剂的抗水热老化性能.Yan 等[87]通过引入 5% H_2O,研究 $Ce_y/Cu_4Al_1O_x$ 催化剂 NO_x 转化率的变化.结果说明,$Ce_2/Cu_4Al_1O_x$−LDO 催化剂表现出最好的抗 H_2O 活性下降能力,催化剂的活性仅下降了 12.5%.这是由于 CeO_2−x 掺杂到 $Cu_4Al_1O_x$−LDO 载体中增加了比表面积并产生了更多的氧空位.

总之,Cu−LDHs 独特的结构对催化剂抗水热老化具有良好的效果,但目前 Cu−LDHs 与选择疏水特性良好的载体以及在催化剂表面添加具有疏水特性的组分的研究少之又少,今后可以进一步研究提高催化剂抗 H_2O 性能可行的途径.

3.3　抗碱金属中毒性能的强化

除了 SO_2 和 H_2O 外,烟气中的碱金属对 Cu−LDHs 催化剂也有一定的毒害作用.一方面是碱金属以非液态盐颗粒的形式积聚在催化剂表面或堵塞催化剂的孔隙,从而导致催化剂失活.Zhang 等[63]研究发现随着 K 掺杂量的增加,碱金属可以占据 CuCoAlO 催化剂更多的孔道和活性中心,导致催化剂失活.另一方面,碱金属还会通过与催化剂表面的活性中心反应,改变催化剂的化学环境,影响氧化还原性能.Zang 等[60]发现 K 中毒后,K−CuMgFe−500 催化剂仅在 198℃时出现 $Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}$的还原峰,表明 K 的引入导致 Cu^{+}物种减少,不利于 CO 吸附.同时,K−CuMgFe−500 催化剂的 H_2 消耗量明显低于 CuMgFe−500 催化剂,表明 K 的引入削弱了 CuMgFe−500 催化剂的氧化还原能力.此外 K−CuMg−500 的 O_β 浓度降低,不利于“快速 SCR”过程.Wen 等[78]研究结果表明 K^{+}导致一些小孔堵塞或产生大孔,削弱了 Cu 和 Ni 之间的协同作用,降低了催化剂的还原性,导致活性下降.

为了解决碱金属引起的中毒问题,有研究表明,用水或硫酸溶液清洗可以恢复中毒催化剂的部分 SCR 活性,但用水洗涤被认为是最好的方法,因为它不会导致任何催化剂活性物种的损失[88-89].Yan 等[80]通过用去离子水洗涤,然后在 60℃下干燥 12h,0.25wt% K 和 Na 中毒的 Cu_4AlO_x 催化剂的 NO_x 转化率分别由 74.3%和 74.7%上升至 77.9%和 79.9%,与新鲜催化剂相比,再生催化剂的活性有一定程度的下降,这可能是再生过程中活性成分的损失.

综上所述,对于碱金属中毒,失活主要是由于沉积在催化剂表面的重金属盐覆盖活性位点和氧化还原性能的减弱.但是目前碱金属对 Cu-LDHs 表面酸性的影响尚未明确,今后需要对此方面进一步探索.

4 结语

目前 Cu-LDHs 催化剂在脱硝的工业化应用中还存在很多问题,未来关于铜基水滑石催化性能强化的研究可以考虑以下几个方面(图 10):

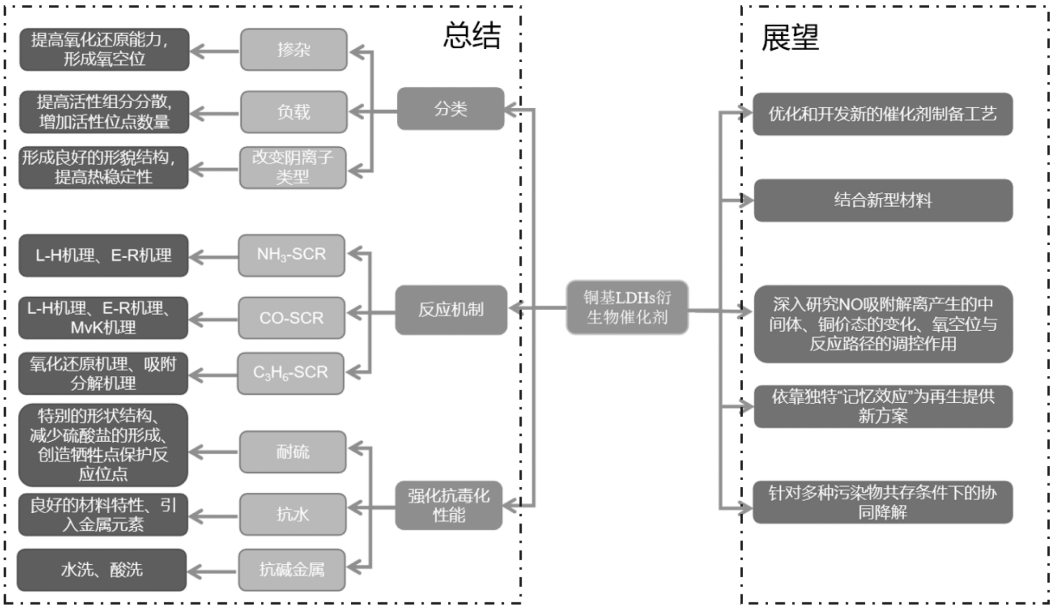


图 10 Cu-LDHs 衍生物催化剂总结与展望概念

Fig.10 Summary and perspective schematic of copper-based LDHs-derived catalysts

4.1 由于 LDHs 的性质和功能主要取决于其独特的结构和制备方法,高分散性、充分暴露活性位点、控制形貌等功能对 Cu-LDHs 衍生物的制备过程提出了更高的要求.未来的关键需进一步优化和开发新的催化剂制备工艺.

4.2 Cu-LDHs 与金属氧化物、石墨烯、碳纳米管等材料复合,可提升催化性能.这种复合设计能增强铜活性组分的分散性和稳定性,同时利用材料间的协同效应,显著提高催化活性和选择性.未来还可结合一些新型材料,通过结构调控和界面优化,进一步改善催化效率与稳定性.

4.3 目前已经证实催化剂在脱硝过程中存在 L-H 机理、E-R 机理、MvK 机理、氧化还原机理和吸附分解机理,但对于 NO 吸附解离产生的中间体、铜价态的变化、氧空位与反应路径的调控作用等需要更加深入研究.

4.4 对中毒催化剂进行再生,可以恢复其活性,延长其使用寿命,降低成本.因此,对催化剂的再生进行深入研究是十分必要的.可以依靠 Cu-LDHs 的独特"记忆效应"为再生提供新方案.

4.5 在实际工业烟气环境中,烟气中的其它组分对催化剂的毒害作用更为严重,现有研究大多只针对单一污染物展开,而针对多种污染物共存条件下的协同降解需要进一步研究.

参考文献:

[1] Du Y L, Liu L L, Feng Y L, et al. Enhancement of NH_3-SCR performance of LDH-based MMnAl (M = Cu, Ni, Co) oxide catalyst: influence of dopant M [J]. RSC Advances, 2019,9(68):39699-39708.

[2] Elkaee S, Phule A D, Yang J H. Advancements in (SCR) technologies for NO_x reduction: A comprehensive review of reducing agents [J].

Process Safety and Environmental Protection, 2024,184:854−880.

[3] Hu X, Zheng W Y, Wu M C, et al. Composites of metal−organic frameworks (MOFs) and LDHs for energy storage and environmental applications: Fundamentals, progress, and perspectives [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2023,37:e00691.

[4] Altalhi A A, Mohamed E A, Negm N A. Recent advances in layered double hydroxide (LDH)−based materials: fabrication, modification strategies, characterization, promising environmental catalytic applications, and prospective aspects [J]. Energy Advances, 2024,3(9): 2136−2151.

[5] Li F, Duan X. Applications of layered double hydroxides [M]. Layered Double Hydroxides, 2005:193−223.

[6] Zhao X F, Zhang F Z, Xu S L, et al. From layered double hydroxides to ZnO−based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV−blocking properties of the product [J]. Chemistry of Materials, 2010,22(13):3933−3942.

[7] Manohara G V, Norris D, Maroto−Valer M M, et al. Acetate intercalated Mg–Al layered double hydroxides (LDHs) through modified amide hydrolysis: a new route to synthesize novel mixed metal oxides (MMOs) for CO_2 capture [J]. Dalton Transactions, 2021, 50(21):7474−7483.

[8] Nie Y, Yan Q H, Chen S N, et al. CuTi LDH derived NH_3−SCR catalysts with highly dispersed CuO active phase and improved SO_2 resistance [J]. Catalysis Communications, 2017:47−50.

[9] Luan X R, Yang Z, Zhai Y J, et al. A superior $MnNiAlO_x$ catalyst for low−temperature NH_3−SCR: Performance enhancement and denitration mechanism [J]. Fuel, 2024,376:132756.

[10] Feng X B, Zeng J L, Zhu J R, et al. Gd−modified Mn−Co oxides derived from layered double hydroxides for improved catalytic activity and H_2O/SO_2 tolerance in NH_3−SCR of NO_x reaction [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024,659:1063−1071.

[11] Chen S N, Vasiliades M A, Yan Q H, et al. Remarkable N_2−selectivity enhancement of practical NH_3−SCR over $Co_{0.5}Mn_1Fe_{0.25}Al_{0.75}O_x$−LDO: The role of Co investigated by transient kinetic and DFT mechanistic studies [J]. Applied Catalysis B−Environmental, 2020,277:119186.

[12] Wang B, Wang Z P, Yang Z, et al. Highly active MnO_x supported on the $MgAlO_x$ oxides derived from LDHs for low temperature NH_3−SCR [J]. Fuel, 2022,329:125519.

[13] Feng X B, Zhu J R, Song K L, et al. Insight into the reasons for enhanced NH_3−SCR activity and SO_2 tolerance of Mn−Co layered oxides [J]. Separation and Purification Technology, 2024,336:126285.

[14] Yan Q H, Xiao J W, Gui R R, et al. Insights into enhancement of NH_3−SCR activity and N_2selectivity of LDHs−derived $NiMnAlO_x$ catalysts: Combination of experiments and DFT calculations [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024,343:123489.

[15] Li X Y, Lu G, Qu Z P, et al. The role of titania pillar in copper−ion exchanged titania pillared clays for the selective catalytic reduction of NO by propylene [J]. Applied Catalysis A: General, 2011,398(1/2): 82−87.

[16] 孙佳兴,张志越,支静涛,等.过渡金属氧化物(MnO_x−CeO_2)改性铜基催化剂的低温 SCR 脱硝性能研究 [J]. 动力工程学报, 2018,38(9): 732−739.
Sun J X, Zhang Z Y, Zhi J T, et al. Low−temperature SCR denitrification performance of a Cu−based catalyst modified by MnO_x−CeO_2 [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2018,38(9):732−739.

[17] Mrad R, Cousin R, Poupin C, et al. Propene oxidation and NO reduction over MgCu–Al(Fe) mixed oxides derived from hydrotalcite−like compounds [J]. Catalysis Today, 2015,257:98−103.

[18] Basag S, Kocol K, Piwowarska Z, et al. Activating effect of cerium in hydrotalcite derived Cu−Mg−Al catalysts for selective ammonia oxidation and the selective reduction of NO with ammonia [J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2017,121(1):225−240.

[19] Zhang Y S, Li C M, Yu C, et al. Synthesis, characterization and activity evaluation of Cu−based catalysts derived from layered double hydroxides (LDHs) for DeNO reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,330:1082−1090.

[20] Wei F J, Liu L F, Wang C, et al. Cu(Mn)MgAl mixed oxides with enhanced performance for simultaneous removal of NO_x and toluene: Insight into the better collaboration of CuO and MnO_x via layered double hydroxides (LDHs) precursor template [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,462:142150.

[21] Li Q, Yang H S, Ma Z X, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH_3over CuO_x−carbonaceous materials [J]. Catalysis Communications, 2012,17:8−12.

[22] Gonçalves R G L, Petrolini D D, Marcos F C F, et al. Highly porous CuZnAl layered double hydroxides prepared by biochar−templated co−precipitation method as catalysts for the preferential oxidation of CO reaction [J]. Applied Clay Science, 2023,232:106776.

[23] Wu X F, Liu J N, Liu X Z, et al. Fabrication of carbon doped Cu−based oxides as superior NH_3−SCR catalysts via employing sodium dodecyl sulfonate intercalating CuMgAl−LDH [J]. Journal of Catalysis, 2022,407:265−280.

[24] Niu K, Liu Q L, Liu C X, et al. Unraveling the role of oxygen vacancies in metal oxides: Recent progress and perspectives in NH_3−SCR for NO_x removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,487: 150714.

[25] Du Y, Gao F Y, Tang X L, et al. Mechanistic insight into the enhanced NO reduction by CO over a pre−reduced Cu_xO_y−CeO_2 multiphase catalyst [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5):110386.

[26] Pan K K, Yu F, Liu Z S, et al. Enhanced low−temperature CO−SCR denitration performance and mechanism of two−dimensional CuCoAl layered double oxide [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(3):108030.

[27] Liu J, Zang P C, Liu X Q, et al. A novel highly active catalyst form CuFeMg layered double oxides for the selective catalytic reduction of NO by CO [J]. Fuel, 2022,317:123469.

[28] Yan Q H, Chen S N, Zhang C, et al. Synthesis of $Cu_{0.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ mixed oxide from layered double hydroxide precursor as highly efficient catalyst for low−temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018,526:63−74.

[29] Chen J Y, Fu W, Cai C, et al. Activity of CuCoCe layered double hydroxides catalysts and mechanism for C_3H_6−SCR [J]. Fuel, 2024, 369:131789.

[30] 聂　瑀.铜钛基选择性催化还原催化剂的制备及脱硝性能评价 [D]. 北京:北京林业大学, 2017.
Nie Y. Preparation and NO_x conversion performance of CuTi selective catalytic reduction catalyst [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2017.

[31] 黎　哲.堇青石负载 CuCoFe 类水滑石衍生催化剂的制备及同时去除 VOCs 和 NO_x性能研究 [D]. 北京:北京林业大学, 2020.
Li Z. Synthesis of cordierite supported layered double hydroxides−derived CuCoFe mixed metal oxide catalysts and their performance for simultaneous removal of VOCs and NO_x [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.

[32] Szymaszek-Wawryca A, Summa P, Duraczynska D, et al. Hydrotalcite-Modified Clinoptilolite as the Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia (NH_3-SCR) [J]. Materials, 2022,15(22):7884.

[33] Cheng X X, Zhang X Y, Su D X, et al. NO reduction by CO over copper catalyst supported on mixed CeO_2 and Fe_2O_3: Catalyst design and activity test [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,239: 485-501.

[34] Patel A, Shukla P, Pan G T, et al. Influence of copper loading on mesoporous alumina for catalytic NO reduction in the presence of CO [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017,5(3):2350-2361.

[35] Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Łasocha A, et al. Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002,35(3):195-210.

[36] 钱俊宁,李 斌,董丽辉,等.类水滑石负载铜基催化剂的 CO 还原 NO 催化性能的研究 [J]. 广西大学学报(自然科学版), 2017,42(5): 1843-1850.
Qian J N, Li B, Dong L H, et al. Study on catalytic performance of hydrotalcite like compounds supported copper based catalysts on NO reduction with CO [J]. Journal of Guangxi University (Nat Sci Ed), 2017,42(5):1843-1850.

[37] Zhu W J, Li Y, Zhao C X, et al. Insights into the catalytic performance of LDHs-derived CoAlO oxides with different anions intercalation for propane total oxidation [J]. Applied Surface Science, 2024,642: 158546.

[38] Kameda T, Uchida H, Kumagai S, et al. Regeneration of carbonate-intercalated Mg–Al layered double hydroxides (CO_3·Mg–Al LDHs) by CO_2-induced desorption of anions (X) from X·Mg–Al LDH (X = Cl, SO_4, or NO_3): A kinetic study [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021,165:207-213.

[39] Iyi N, Sasaki T. Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide) [J]. Applied Clay Science, 2008,42(1):246-251.

[40] Barrabés N, Frare A, Föttinger K, et al. Pt-Cu bimetallic catalysts obtained from layered double hydroxides by an anion-exchange route [J]. Applied Clay Science, 2012,69:1-10.

[41] Carja G, Delahay G. Mesoporous mixed oxides derived from pillared oxovanadates layered double hydroxides as new catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004,47(1):59-66.

[42] Zhang L H, Zhu J, Jiang X R, et al. Influence of nature of precursors on the formation and structure of Cu–Ni–Cr mixed oxides from layered double hydroxides [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006,67(8):1678-1686.

[43] Muñoz V, Zotin F M Z, Palacio L A. Copper–aluminum hydrotalcite type precursors for NO_x abatement [J]. Catalysis Today, 2015,250: 173-179.

[44] Lopes D, Zotin F, Palacio L A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,237:327-338.

[45] Barbosa A C d A, Fonseca C G, Wypych F, et al. Structural analysis of dehydrated gibbsite-based layered double hydroxides Li-Al-X (X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, and SO_4^{2-}) by DFT calculations [J]. New journal of Chemistry, 2020,44(24):10137-10145.

[46] Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds [J]. Clays and Clay Minerals, 1983,31(4):305-311.

[47] Costa D G, Rocha A B, Souza W F, et al. Comparative structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-Al-An- hydrotalcite-like compounds (A^{n-}=Cl^-, F^-, Br^-, OH^-, CO_3^{2-} or NO_3^-): An ab initio study [J]. Applied Clay Science, 2012,56:16-22.

[48] Tao L, Wang J K, Qin Q J, et al. Simple anion-modified layered double oxides use for controlling Cu valence states for low-temperature CO-SCR [J]. Surfaces and Interfaces, 2024,44:103654.

[49] Gholami F, Tomas M, Gholami Z, et al. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review [J]. Science of The Total Environment, 2020,714:136712.

[50] Chen L, Agrawal V, Tait S L. Sulfate promotion of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on ceria [J]. Catalysis Science & Technology, 2019,9(8):1802-1815.

[51] Wu X F, Liu J N, Liu L L, et al. Superior CuMgFe mixed oxide catalysts engineered by tuning the redox cycle for enhancing NO_x removal performance [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(6):108824.

[52] Du Y L, Liu X Z, Liu J N, et al. DeNO_x performance enhancement of Cu-based oxides via employing a TiO_2 phase to modify LDH precursors [J]. RSC Advances, 2022,12(16):10142-10153.

[53] Yang F, Wang X P, Qu C, et al. Boosting NO removal performance of selective catalytic reduction with NH_3on hydrotalcite derived NiCuFe mixed oxides synthesized via urea hydrothermal method [J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2024,137(3):1435-1454.

[54] Wei F J, Liu L F, Wu X F, et al. Simultaneous removal of NO_x and toluene on CuMnMgAl layered double oxides (LDO) derived from layered double hydroxides (LDHs) Precursor [J]. Catalysis Letters, 2024,154(3):1184-200.

[55] Zang P C, Liu J, He Y J, et al. LDH-derived preparation of CuMgFe layered double oxides for NH_3-SCR and CO oxidation reactions: Performance study and synergistic mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,446:137414.

[56] Wu X, Meng H, Du Y L, et al. Insight into Cu_2O/CuO collaboration in the selective catalytic reduction of NO with NH_3: Enhanced activity and synergistic mechanism [J]. Journal of Catalysis, 2020,384:72-87.

[57] Zhang Y, Zhao L, Duan J, et al. Insights into deNO_x processing over Ce-modified Cu-BTC catalysts for the CO-SCR reaction at low temperature by in situ DRIFTS [J]. Separation and Purification Technology, 2020,234:116081.

[58] Li T C, Li L S, Wang J K, et al. Selective catalytic reduction of NO by CO over α-Fe_2O_3 catalysts [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023,150:110018.

[59] Wang H, Dang X Q, Huang Y, et al. Research progress of Cu-based and Ce-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO with CO [J]. Surfaces and Interfaces, 2024,48:104310.

[60] Zang P C, Liu J, Zhang G J, et al. Insights into the highly activity CuMgFe oxides for the selective catalytic reduction of NO by CO: Structure-activity relationships and K/SO_2 poisoning mechanism [J]. Fuel, 2023,331:125800.

[61] Li J F, Zhu J X, Fu S Y, et al. Insight into copper-cerium catalysts with different Cu valence states for CO-SCR and in-situ DRIFTS study on reaction mechanism [J]. Fuel, 2023,339:126962.

[62] 周远松,高凤雨,唐晓龙,等.金属氧化物催化 CO 还原 NO 的研究进展 [J]. 化工进展, 2019,38(11):4941-4948.
Zhou Y S, Gao F Y, Tang X L, et al. Research progress on NO reduction by CO over metal oxide catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019,38(11):4941-4948.

[63] Zhang Y, Zhao L, Kang M D, et al. Insights into high CO-SCR

performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H_2O/SO_2 and alkali metal resistance [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,426:131873.

[64] Gilea D, Seftel E M, Van Everbroeck T, et al. NO reduction with CO on metal nanoparticles/layered double hydroxides heterostructures obtained via the structural memory effect [J]. Catalysis Today, 2024,425:114342.

[65] Hamada H. Selective reduction of NO by hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons over metal oxide catalysts [J]. Catalysis Today, 1994,22(1):21−40.

[66] Xu J Q, Wang H L, Guo F, et al. Recent advances in supported molecular sieve catalysts with wide temperature range for selective catalytic reduction of NO_x with C_3H_6 [J]. Rsc Advances, 2019,9(2): 824−838.

[67] Zhou J Y, Li N, Wang X R, et al. Effects of the preparation method of Cu SAPO 34catalysts in de−NO_x SCR by propylene [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(4):108160.

[68] Lee K, Kosaka H, Sato S, et al. Effects of Cu loading and zeolite topology on the selective catalytic reduction with C_3H_6 over Cu/zeolite catalysts [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019,72:73−86.

[69] Yuan D L, Li X Y, Zhao Q D, et al. Effect of surface Lewis acidity on selective catalytic reduction of NO by C_3H_6 over calcined hydrotalcite [J]. Applied Catalysis A: General, 2013,451:176−183.

[70] Yuan D L, Li X Y, Zhao Q D, et al. A novel CuTi−containing catalyst derived from hydrotalcite−like compounds for selective catalytic reduction of NO with C_3H_6 under lean−burn conditions [J]. Journal of Catalysis, 2014,309:268−279.

[71] Wen N N, Su Y X, Deng W Y, et al. Selective catalytic reduction of NO with C_3H_6 over CuFe−containing catalysts derived from layered double hydroxides [J]. Fuel, 2021,283:119296.

[72] Wen N N, Su Y X, Deng W Y, et al. Synergy of CuNiFe−LDH based catalysts for enhancing low−temperature SCR−C_3H_6 performance: Surface properties and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,438:135570.

[73] Xu W Q, He H, Yu Y B. Deactivation of a Ce/TiO_2 Catalyst by SO_2 in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 [J]. The Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2009,113(11): 4426−4432.

[74] Yan Q H, Chen S N, Zhang C, et al. Synthesis and catalytic performance of $Cu_1Mn_{0.5}Ti_{0.5}O$ mixed oxide as low−temperature NH_3−SCR catalyst with enhanced SO_2 resistance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,238:236−247.

[75] Xiong Y, Tang C J, Yao X J, et al. Effect of metal ions doping (M=Ti^{4+}, Sn^{4+}) on the catalytic performance of MnO_x/CeO_2catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Applied Catalysis A: General, 2015,495:206−216.

[76] Yan Q H, Chen S N, Qiu L, et al. The synthesis of $Cu_yMn_zAl_{1-z}O_x$ mixed oxide as a low−temperature NH_3−SCR catalyst with enhanced catalytic performance [J]. Dalton Transactions, 2018,47(9):2992−3004.

[77] Zhao L, Duan J, Yang S W, et al. Cu promoted hydrotalcite−based NiAl mixed oxides in adsoption and oxidation of SO_2 reaction: Experimental and theoretical study [J]. Separation and Purification Technology, 2018,207:231−239.

[78] Wen N N, Zhou H, Ning S Y, et al. Research on resistance of $Cu_xNi_yFe_z$−LDHs derived catalysts to poisoning components and insight into the complex role of SO_2 on C_3H_6−SCR performance [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(2):109464.

[79] He Z H, Wang Y, Liu Y X, et al. Recent advances in sulfur poisoning of selective catalytic reduction (SCR) denitration catalysts [J]. Fuel, 2024,365:131126.

[80] Yan Q H, Nie Y, Yang R Y, et al. Highly dispersed Cu_yAlO_x mixed oxides as superior low−temperature alkali metal and SO_2 resistant NH_3−SCR catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2017,538:37−50.

[81] Wu X, Meng H, Du Y L, et al. Fabrication of highly dispersed Cu−based oxides as desirable NH_3−SCR catalysts via employing CNTs to decorate the CuAl−layered double hydroxides [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(36):32917−32927.

[82] 刘江宁.强抗硫 CuAl 基复合氧化物脱硝催化剂的构筑及其性能提升机制研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2021.
Liu J N. Study on fabrication of CuAl−based mixed oxides catalysts with strong SO_2 resistance and its performance promotion mechanism [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.

[83] Meng H, Liu J N, Du Y L, et al. Novel Cu−based oxides catalyst from one−step carbothermal reduction decomposition method for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Catalysis Communications, 2019,119:101−105.

[84] Zhao L, Li X Y, Zhao J. Correlation of structural and chemical characteristics with catalytic performance of hydrotalcite−based CuNiAl mixed oxides for SO_2 abatement [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,223:164−171.

[85] Sun P L, Cheng X X, Lai Y H, et al. NO_x reduction by CO over ASC catalysts in a simulated rotary reactor: effect of CO_2, H_2O and SO_2 [J]. Rsc Advances, 2018,8(64):36604−36615.

[86] 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 H_2O/SO_2 resistance [J]. Nanoscale, 2021,13(15):7052−7080.

[87] Yan Q H, Gao Y S, Li Y R, et al. Promotional effect of Ce doping in $Cu_4Al_1O_x$−LDO catalyst for low−T practical NH_3−SCR: Steady−state and transient kinetic studies [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,255:117749.

[88] Yao X J, Wang Z, Yu S H, et al. Acid pretreatment effect on the physicochemical property and catalytic performance of CeO_2 for NH_3−SCR [J]. Applied Catalysis A: General, 2017,542:282−288.

[89] Shen B X, Yao Y, Chen J H, et al. Alkali metal deactivation of Mn–CeO_x/Zr−delaminated−clay for the low−temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013,180:262−269.

作者简介：张　巍(1974−),男,湖南常德人,副教授,博士,主要从事绿色能源开发利用及大气污染控制过程中环境催化新方法和新技术的研究.发表论文 30 余篇.weizhang@csust.edu.cn.