



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202304036

中图分类号 X511

文献标识码 A

朱莹, 刘晶晶, 连志华, 等. Nb 掺杂对 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 活性的促进作用[J]. 环境工程学报, 2023, 17(8): 2646-2654. [ZHU Ying, LIU Jingjing, LIAN Zhihua, et al. Promotional effect of Nb doping on NH<sub>3</sub>-SCR activity over CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> oxide catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(8): 2646-2654.]

## Nb 掺杂对 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 活性的促进作用

朱莹<sup>1,2</sup>, 刘晶晶<sup>3</sup>, 连志华<sup>1</sup>, 单文坡<sup>1,4,✉</sup>

1. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 厦门 361021; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 4. 中国科学院城市环境研究所宁波观测研究站, 浙江省城市环境过程与污染控制重点实验室, 宁波 315800

**摘要** NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 (NH<sub>3</sub>-SCR) 是柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 净化的主流技术。将 Nb 引入 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 得到了一种新型的 CeSnNbO<sub>x</sub> 金属氧化物催化剂, 考察了 Nb 掺杂对催化剂结构、元素价态、活性位点、氧化还原性能、表面酸性和吸附性能的影响, 并结合 BET、XRD、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD 和 *in situ* DRIFTS 等多种表征手段明确了 Nb 对该催化剂活性的促进作用。结果表明, Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>1</sub>O<sub>x</sub> 催化剂表现出最佳活性, 在温度为 250~500 °C 时, 达到接近 100% 的 NO<sub>x</sub> 转化率。Nb 掺杂改善了催化剂的比表面积和总孔体积, 合理调控了催化剂表面酸性和氧化还原性能。此外, 催化剂表面高度分散的 Nb 物种可能与 Ce 物种耦合形成新的 Ce-O-Nb 活性位点, 有助于催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 性能的提升。本研究可为开发高效 Ce 基氧化物催化剂提供参考。

**关键词** 柴油车尾气净化; 氨选择性催化还原氮氧化物; Ce 基氧化物催化剂; 铌物种

氮氧化物 (NO<sub>x</sub>, 主要包括 NO 和 NO<sub>2</sub>) 作为大气污染物, 不仅会危害人群健康<sup>[1-2]</sup>, 还是造成酸雨、雾霾和光化学烟雾的重要因素<sup>[3]</sup>。柴油车是我国 NO<sub>x</sub> 的重要来源。根据生态环境部最新发布的《中国移动源环境管理年报 (2022) 》, 我国柴油车 NO<sub>x</sub> 排放占汽车排放总量的 88% 以上。

目前, NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 (NH<sub>3</sub>-SCR) 技术是柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 净化的主流技术, 其核心是催化剂。以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> 催化剂为代表的钒基催化剂被广泛应用于固定源烟气脱硝, 其催化效率高、抗硫性能优异, 也被引入柴油车 NO<sub>x</sub> 催化净化领域, 并规模化应用于我国国四和国五阶段柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 排放控制技术中<sup>[4-5]</sup>。钒具有生物毒性, 且温度窗口较窄、热稳定性较差<sup>[6]</sup>, 限制了钒基氧化物催化剂的进一步应用。目前, 以 Cu-SSZ-13 为代表的 Cu 基小孔分子筛因其良好的催化性能和水热稳定性, 在国六柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 催化净化中广泛应用。开发具有优异 NH<sub>3</sub>-SCR 活性的环境友好型催化剂一直是该领域的研究热点。

由于具有优异的氧化还原性能, CeO<sub>2</sub> 作为催化剂的活性组分、助剂和载体得到了广泛应用<sup>[7-8]</sup>, 但是纯 CeO<sub>2</sub> 催化剂的催化活性和热稳定性较差。在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中, 氧化还原位点和酸性位点存在协同作用。因此, 将同种功能位点高度分散, 不同功能位点紧密耦合成为该类催化剂的设计原

收稿日期: 2023-04-09; 录用日期: 2023-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52225004); 国家重点研发计划项目 (2022YFC3701804)

第一作者: 朱莹 (1995—), 女, 博士研究生, [yzhu@iue.ac.cn](mailto:yzhu@iue.ac.cn); ✉通信作者: 单文坡 (1980—), 男, 博士, 研究员, [wpshan@iue.ac.cn](mailto:wpshan@iue.ac.cn)

则<sup>[9]</sup>。基于该原则, 研究者们引入一系列助剂 (Ti<sup>[10-11]</sup>、W<sup>[12-13]</sup>、Nb<sup>[14-16]</sup>、Zr<sup>[17]</sup> 和 Sn<sup>[18-19]</sup> 等), 以改善纯 CeO<sub>2</sub> 催化剂的性能。其中, SnO<sub>2</sub> 拥有大量的本征氧缺陷和较强的 Lewis 酸性<sup>[20-22]</sup>, 因此受到了广泛关注。CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 在 250~450 °C 可实现大于 60% 的 NO<sub>x</sub> 转化率<sup>[18]</sup>。该催化剂体系兼具抗水抗硫性能<sup>[18]</sup>、抗钾中毒<sup>[23]</sup> 和抗铅中毒<sup>[19]</sup> 性能, 具有良好应用前景。

研究者们通过助剂掺杂提升了 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂的催化活性。ZHANG 等<sup>[24]</sup> 通过溶剂热法制备得到了 Ce-Sn-Ti 三元氧化物催化剂, 其在 180~460 °C 实现了 90% 的 NO<sub>x</sub> 转化率。LIU 等<sup>[25]</sup> 发现 Ce<sub>1</sub>W<sub>0.24</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 催化剂具有优异的 NH<sub>3</sub>-SCR 性能, W 物种通过与 Ce 物种耦合形成了新的 Ce-O-W 活性位点, 同时提高了催化剂在 150~300 °C 下的 NO 氧化能力, 抑制了高温下 NH<sub>3</sub> 的氧化。由于 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中的 Nb—OH 和 Nb=O 可作为 Brønsted 和 Lewis 酸性位点吸附更多的 NH<sub>3</sub> 物种<sup>[14,26-28]</sup>, 且有助于增加催化剂的氧空位<sup>[28-29]</sup>, 因此可作为活性组分或助剂提高催化剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性。基于对 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 的研究和理解, 本研究将 Nb 引入 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 催化剂开发新型 CeSnNbO<sub>x</sub> 金属氧化物催化剂, 并结合多种表征手段阐明 Nb 对催化剂活性的促进作用, 以期明确 Nb 掺杂对于活性提升的作用机制, 为开发高效 Ce 基氧化物催化剂提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 不同 Nb 掺杂量的 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂制备方法

本研究以硝酸铈作为 Ce 源、以四氯化锡作为 Sn 源、以草酸铌作为 Nb 源、以氨水作为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了摩尔比为 Ce:Sn:Nb = 1:2:a (a = 0.1、0.5、1.0、1.5 和 2.0) 的催化剂。制备过程如下: 首先, 将一定量的前驱体添加至去离子水中, 经搅拌、溶解后, 逐滴加入过量的氨水, 在室温下搅拌 12 h; 随后, 通过抽滤的方式实现固液分离, 得到已洗涤至中性的固体沉淀物, 后将其置于 100 °C 烘箱内干燥 12 h; 最后, 将干燥的沉淀前体物移至马弗炉中, 以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率线性升温至 700 °C, 焙烧 3 h, 得到最终催化剂, 命名为 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>。同时, 通过相同方法制备了 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 作为参比样品, 以对比考察 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的结构和催化性能。经压片、筛分得到 40~60 目催化剂, 以用于 NH<sub>3</sub>-SCR 活性评价。

### 1.2 NH<sub>3</sub>-SCR 活性评价

催化剂活性评价实验在多气路固定床反应器中进行, 所用模拟气控制如下: 0.05% (体积分数) NO、0.05% (体积分数) NH<sub>3</sub>、5% (体积分数) O<sub>2</sub>、5% (体积分数) H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 为平衡气, 测试温度为 150~550 °C, 总气体流量为 500 mL·min<sup>-1</sup>。采用配有光程气体池的 Antaris IGS (Thermo Fisher) 红外气体分析仪, 对反应过程中尾气各组分 (NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O) 浓度进行实时监测。实验得到的全部数据点均在反应达到稳定状态后的采集的数据经 3 次平均后得到。

NO<sub>x</sub> 转化率 (X) 和 N<sub>2</sub> 选择性 (S) 计算公式见式 (1) 和 (2)。

$$X = \left(1 - \frac{[\text{NO}_x]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \left(1 - \frac{2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}) + ([\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}})}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: [NO<sub>x</sub>] = [NO] + [NO<sub>2</sub>], [NO<sub>x</sub>]<sub>in</sub> 和 [NO<sub>x</sub>]<sub>out</sub> 分别为进气口和出气口处 NO<sub>x</sub> 的体积分数。

### 1.3 材料表征

1) N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析。使用自动物理吸附装置 MicrotracBEL 采集样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线。具体实验方法为: 首先, 对样品进行 300 °C 真空脱气 1 h, 除去其表面的杂质; 接着, 在 -196 °C 液氮温度下测定其 N<sub>2</sub> 吸附和脱附等温线。样品的比表面积为 P/P<sub>0</sub> = 0.05~0.30, 以 BET 公式为依据, 计算得到样品的比表面积; 以 BJH 模型为依据, 计算得到样品的孔径分布、总孔体积及平均孔径。

2) 粉末 X 射线衍射 (XRD)。利用荷兰 PANalytical X pert Pro 衍射仪采集样品图谱。使用  $\text{Cu K}_\alpha$  射线 (波长  $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ )，管电流和电压分别为  $40\ \text{mA}$  和  $40\ \text{kV}$ ，扫描范围为  $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ ，扫描步长为  $0.02^\circ$ 。

X 射线光电子能谱 (XPS)：采用 AXIS Supra (英国 Kratos Analytical Inc.) 测定样品的 X 射线光电子能谱，以  $\text{Al K}_\alpha$  ( $1486.6\ \text{eV}$ ) 作为 X 射线靶材，以  $\text{C 1s}$  结合能 ( $\text{BE} = 284.8\ \text{eV}$ ) 为基准对所测元素的结合能进行核电位移校正。

3)  $\text{H}_2$  程序升温还原 ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ )。本实验在 Micromeritics AutoChem 2920 化学吸附仪上进行。具体实验步骤如下：首先，在  $\text{Ar}$  气氛 (气体流量为  $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 中，将 U 型石英反应器中的  $100\ \text{mg}$  样品于  $400\ ^\circ\text{C}$  预处理  $0.5\ \text{h}$ ，后将其冷却至室温；随后，切换反应气氛为  $10\%$  (体积分数)  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (气体流量为  $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )；最后，待基线平稳后，以  $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率线性升温至  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ ，并使用热导检测器 (TCD) 对程序升温过程中的信号进行实时记录。

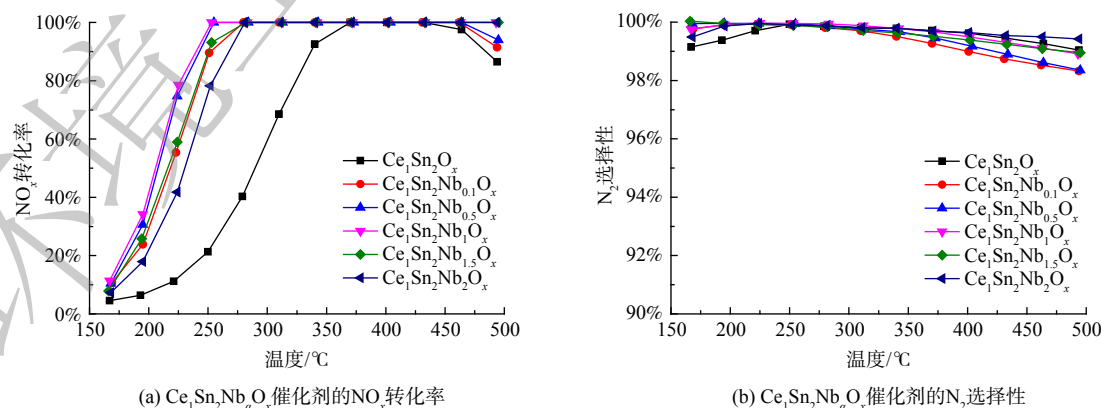
4)  $\text{NH}_3$  程序升温脱附 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ )。所用的装置与  $\text{H}_2\text{-TPR}$  实验装置相同，具体实验步骤如下：首先，在  $\text{Ar}$  气氛 (气体流量为  $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 中，将 U 型石英反应器中的  $200\ \text{mg}$  样品于  $400\ ^\circ\text{C}$  预处理  $0.5\ \text{h}$ ，然后将其冷却至室温，以除去样品表面吸附的杂质；接着，将  $0.25\%$  (体积分数)  $\text{NH}_3/\text{He}$  (气体流量为  $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 气流通入 U 型石英反应器中，在  $\text{NH}_3$  吸附饱和之后，将反应气氛转换为  $\text{Ar}$  吹扫  $2\ \text{h}$ ，以去除样品表面吸附的  $\text{NH}_3$ ；最后，待基线平稳后，在  $\text{Ar}$  吹扫下，以  $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率线性升温至  $650\ ^\circ\text{C}$ ，并使用热导检测器 (TCD) 对程序升温过程中的信号进行实时记录。

5) 原位漫反射傅立叶变换红外光谱 (*in situ* DRIFTS)。本实验在 Thermo Fisher 公司的配备有 MCT/A 检测器的 Nicolet IS50 上进行。将  $20\%$  (体积分数)  $\text{O}_2/\text{N}_2$  气氛 (气体流量为  $300\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 通入装有催化剂的原位反应池中，并于  $450\ ^\circ\text{C}$  预处理  $0.5\ \text{h}$ ，以去除催化剂表面的杂质；温度降至  $200\ ^\circ\text{C}$  并使用  $\text{N}_2$  吹扫；待信号稳定后可采集背景谱图，并在后续的光谱中自动扣减该背景谱图。采集谱图的扫描次数为  $100$  次，分辨率为  $4\ \text{cm}^{-1}$ 。在  $\text{NH}_3$  或  $\text{NO}_x$  吸附的 *in situ* DRIFTS 实验中：向装有催化剂的气体池中通入  $0.05\%$   $\text{NH}_3$  或  $0.05\%$   $\text{NO}+5\%\ \text{O}_2$  (百分数为体积分数，气体流量为  $300\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 吸附  $1\ \text{h}$ ，然后使用  $\text{N}_2$  吹扫催化剂表面  $0.5\ \text{h}$ ，并实时采集反应过程中的谱图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Nb 掺杂量对 $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$ 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性的影响

图 1 展示了  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  和不同 Nb 掺杂量的  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂的  $\text{NO}_x$  转化率和  $\text{N}_2$  选择性。 $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  的温度窗口较窄，掺杂 Nb 后，随着 Nb/Ce 摩尔比增加，催化剂的低温和高温活性均得到



注：反应条件 $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 0.05\%$  (体积分数)， $[\text{O}_2] = 5\%$  (体积分数)， $[\text{H}_2\text{O}] = 5\%$  (体积分数)， $\text{N}_2$ 为平衡气，GHSV =  $100\ 000\ \text{h}^{-1}$ 。

图 1 不同 Nb/Ce 摩尔比对  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂  $\text{NO}_x$  转化率和  $\text{N}_2$  选择性的影响

Fig. 1 Effects of different Nb/Ce molar ratios on the  $\text{NO}_x$  conversion and  $\text{N}_2$  selectivity of  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  catalysts

提升, 在 250~500 °C 达到接近 100% 的 NO<sub>x</sub> 转化率。然而, 随着 Nb/Ce 摩尔比进一步增加至 1.5 和 2.0 时, 在 150~250 °C 内, 催化剂的低温 NO<sub>x</sub> 转化率逐渐降低。因此, 适量 Nb 掺杂能有效提高催化剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性。此外, 整个温度测试区间内的 N<sub>2</sub> 选择性均大于 98%。因此, Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>1</sub>O<sub>x</sub> 为优选催化剂。

## 2.2 Nb 掺杂量对 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂物理结构的影响

由氮气的吸附-脱附等温线计算得到 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的结构参数, 如表 1 所示。Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的比表面积为 50.1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 总孔体积 0.14 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。在掺杂 Nb 后, 优选的 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>1</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的比表面积和总孔体积最大, 分别为 56.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 0.27 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。这表明最优 Nb 掺杂量有效改善了催化剂的比表面积和总孔体积, 有利于反应物和中间体分子的吸附与分散<sup>[30-31]</sup>。

## 2.3 Nb 掺杂量对 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂晶体结构的影响

图 2 显示了 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和不同 Nb 掺杂量的 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的 XRD 结果。Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 催化剂具有立方相 CeO<sub>2</sub> (*c*-CeO<sub>2</sub>, PDF 43-1002) 和四方相 SnO<sub>2</sub> (*t*-SnO<sub>2</sub>, PDF 41-1445) 晶相。在掺杂 Nb 后, 未见任何含 Nb 的结晶相, 这说明 Nb 物种以高度分散或无定形状态存在于 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂中。当 Nb/Ce 摩尔比为 0.1~1 时, *c*-CeO<sub>2</sub> 的衍射峰强度大于 *t*-SnO<sub>2</sub>, 而当 Nb/Ce 摩尔比大于 1 时, 则表明 Nb 掺杂量影响了催化剂晶相的结晶度。

## 2.4 Nb 掺杂量对 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂元素价态和活性位点的影响

图 3 (a) 表明 Ce 3d 的 XPS 谱图由 8 个高斯重叠峰组成, 自结合能从低到高分别标记为 *v*、*v'*、*v''*、*v'''*、*μ*、*μ'*、*μ''* 和 *μ'''*, 其中 *v*、*v''*、*v'''*、*μ*、*μ''* 和 *μ'''* 归属于表面 Ce<sup>4+</sup>, *v'* 和 *μ'* 归属于表面 Ce<sup>3+</sup><sup>[18,32]</sup>。在 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂表面, Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 同时存在, 其中 Ce<sup>4+</sup> 占主导地位。为了对 2 种催化剂表面 Ce 物种中所占的摩尔比进行直观比较, 通过高斯分峰拟合处理, 计算得到 Ce<sup>3+</sup>/Ce 比例, 具体见式 (3)。

$$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce} = \text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}) = \frac{S(\mu') + S(v')}{\sum [S(\mu) + S(v)]} \times 100\% \quad (3)$$

式中: *S* 代表峰面积, 计算结果标注在图 3 (a) 中。Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 催化剂 Ce<sup>3+</sup>/Ce 比例为 21.4%, 随着 Nb 掺杂量的增加, Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的 Ce<sup>3+</sup>/Ce 比例也随之增加。

图 3 (b) 中 O 1s 的 XPS 谱图由 2 个高斯重叠峰构成, 其中具有更高结合能的峰 (531.7~532.1 eV) 归属为表面吸附氧物种 (O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 或 O<sup>-</sup>, 标记为 O<sub>a</sub>), 结合能较低的峰 (530.0~530.4 eV) 归属为晶格氧物种 (O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 标记为 O<sub>β</sub>)<sup>[16,33]</sup>。为了直观地比较 O<sub>a</sub> 在 2 种催化剂表面氧物种中的比例。本研究通过高斯分峰拟合处理, 计算得到 O<sub>a</sub>/O 比例, 具体见式 (4)。

表 1 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的结构参数

Table 1 Structural parameters of Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> and Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> catalysts

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	总孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Ce <sub>1</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	50.1	11.6	0.14
Ce <sub>1</sub> Sn <sub>2</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	47.9	10.8	0.13
Ce <sub>1</sub> Sn <sub>2</sub> Nb <sub>0.5</sub> O <sub>x</sub>	47.5	14.7	0.18
Ce <sub>1</sub> Sn <sub>2</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	56.9	19.6	0.27
Ce <sub>1</sub> Sn <sub>2</sub> Nb <sub>1.5</sub> O <sub>x</sub>	44.3	19.2	0.21
Ce <sub>1</sub> Sn <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	37.2	20.8	0.19

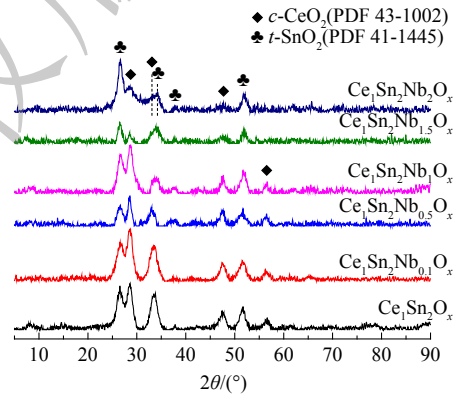
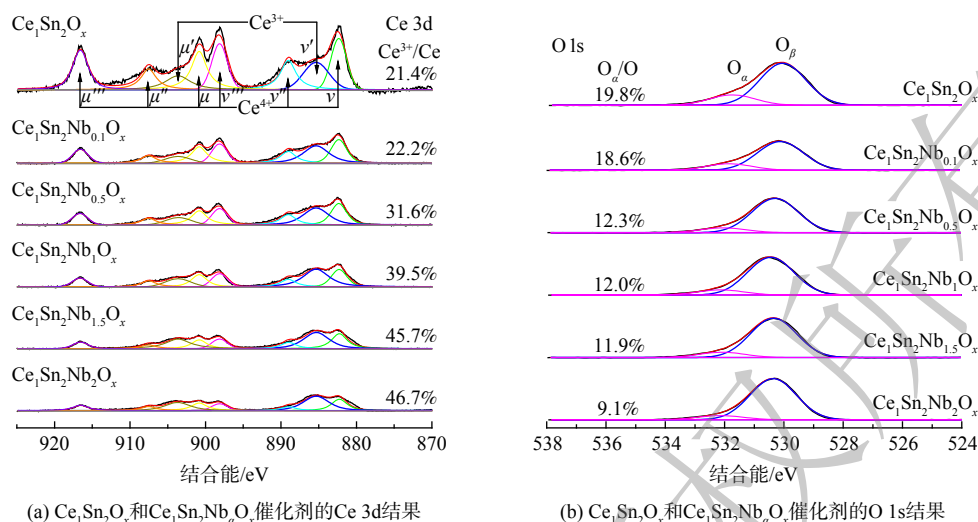


图 2 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的 XRD 结果

Fig. 2 XRD results of Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> and Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> catalysts

图3 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub>和Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>催化剂的XPS结果Fig. 3 The XPS results of Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> and Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> catalysts

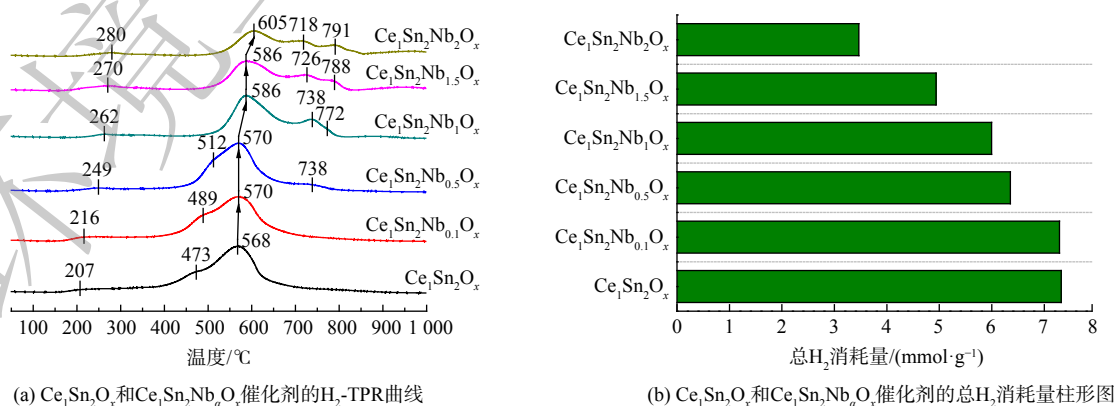
$$O_{\alpha}/O_{\beta} = \frac{S(O_{\alpha})}{S(O_{\alpha}) + S(O_{\beta})} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $S(O_{\alpha})$ 和 $S(O_{\beta})$ 代表 $O_{\alpha}$ 和 $O_{\beta}$ 的峰面积，计算结果标注在图3(b)中。Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub>催化剂 $O_{\alpha}/O_{\beta}$ 比例为19.8%，随着Nb掺杂量的增加，Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>催化剂的 $O_{\alpha}/O_{\beta}$ 比例随之降低。

Ce基催化剂中的Ce<sup>3+</sup>主要来自本征氧空穴( $O_i$ )的形成，因此Ce<sup>3+</sup>/Ce比例和 $O_{\alpha}/O_{\beta}$ 比例通常具有相同的变化趋势<sup>[12]</sup>。而本研究中，随着Nb掺杂量的增加，催化剂Ce<sup>3+</sup>/Ce比例增加，但 $O_{\alpha}/O_{\beta}$ 的比例却降低。因此，微晶或无定形的Ce<sup>3+</sup>-O-Nb<sup>5+</sup>结构可能是Ce<sup>3+</sup>的另一来源，为NH<sub>3</sub>-SCR反应提供了可能的Ce-O-Nb活性位点<sup>[14]</sup>。

## 2.5 Nb掺杂量对Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>催化剂氧化还原性的影响

图4为水热老化前后Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub>和Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>催化剂的H<sub>2</sub>-TPR曲线，并通过积分H<sub>2</sub>消耗峰的峰面积定量不同催化剂的H<sub>2</sub>消耗量。催化剂的H<sub>2</sub>-TPR曲线在207~280℃和473~791℃附近出现H<sub>2</sub>消耗峰，分别归属为表面和体相氧物种的还原<sup>[34]</sup>。随着Nb掺杂量的增加，Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>催化剂表面和体相氧的还原峰均向高温方向偏移(图4(a))，且总H<sub>2</sub>消耗量逐渐降低(图4(b))。这说明Nb掺杂不仅削弱了Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>催化剂表面氧和体相氧的流动性，还减少了可还原氧物种的数

图4 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub>和Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub>催化剂的H<sub>2</sub>-TPR结果Fig. 4 The H<sub>2</sub>-TPR results of Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> and Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> catalysts

量, 与 O 1s 的 XPS 结果一致。由此说明, Nb 对氧化还原性的影响并不是  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂活性提升的关键因素。

## 2.6 Nb 掺杂量对 $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$ 催化剂酸性的影响

本研究通过  $\text{NH}_3$ -TPD 实验探究了  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  和  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂的表面酸性, 并通过积分  $\text{NH}_3$  脱附峰的峰面积定量不同催化剂的  $\text{NH}_3$  脱附量, 结果如图 5 所示。与  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  催化剂相较, 随着 Nb/Ce 摩尔比的增加,  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂的  $\text{NH}_3$  脱附量呈现先升高后减低的趋势。对  $\text{NH}_3$  脱附量进行比表面积归一化处理, 单位比表面积上的  $\text{NH}_3$  吸附量呈上升趋势。因此, 当 Nb/Ce 摩尔比大于 1 时, 催化剂总  $\text{NH}_3$  脱附量的降低主要是由于比表面积的减小。对比  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  和  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 结果可知, Nb 掺杂使  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂表面形成了更丰富的酸性位点, 改善了催化剂的表面酸性。具体的 Lewis 酸性位点和 Brønsted 酸性位点的变化将在后续的  $\text{NH}_3$  吸附 *in situ* DRIFTS 结果说明。

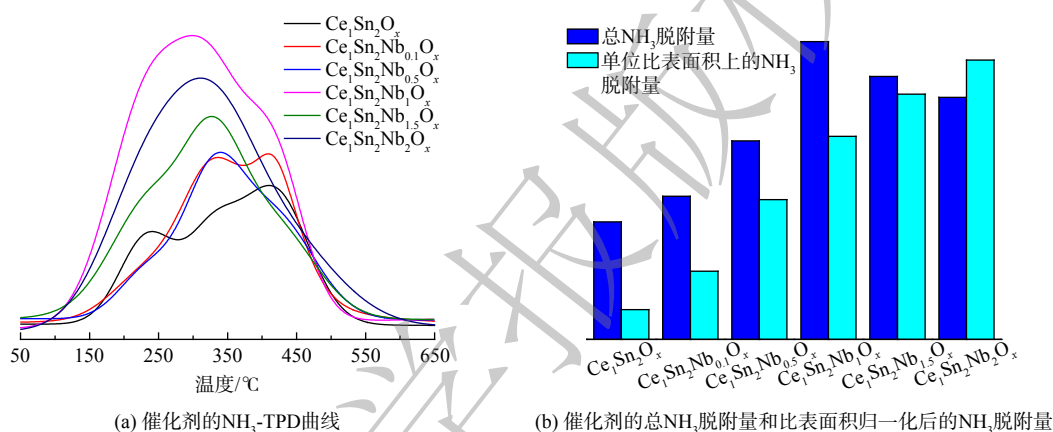


图 5  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  和  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 结果

Fig. 5 The  $\text{NH}_3$ -TPD results of  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  and  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  catalysts

## 2.7 Nb 掺杂量对 $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$ 催化剂表面吸附的影响

图 6 为  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  和  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂上  $\text{NH}_3$  吸附的 *in situ* DRIFTS 结果和  $2000\sim 1920\text{ cm}^{-1}$  的放大图。2 种类型的  $\text{NH}_3$  物种吸附在催化剂表面, 包括吸附在 Lewis 酸位上的配位  $\text{NH}_3$  物种 ( $1606$ 、 $1240\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[35-37]</sup> 和 Brønsted 酸位上的  $\text{NH}_4^+$  物种 ( $1593$ 、 $1428\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[38-39]</sup>。此外,  $1967$  和  $1960\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{Nb}=\text{O}$  的消耗峰。这说明  $\text{Nb}=\text{O}$  同样可作为催化剂表面的  $\text{NH}_3$  吸附位点<sup>[14]</sup>, 且适量

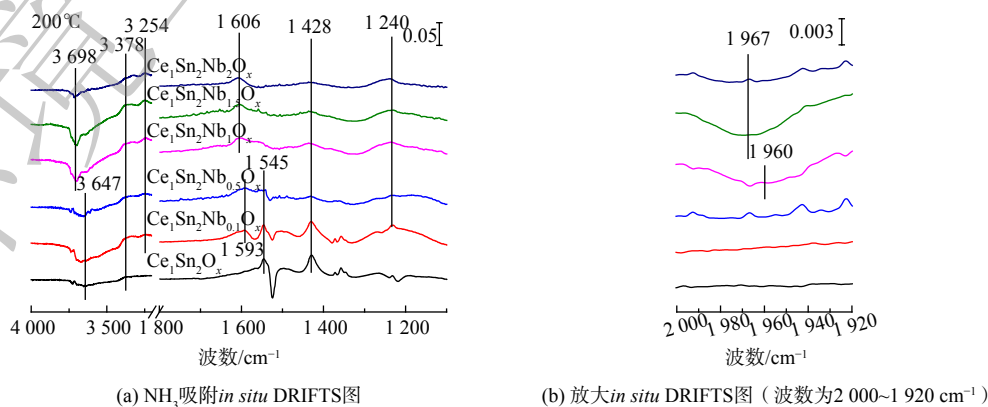


图 6  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  和  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  催化剂在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{NH}_3$  吸附 *in situ* DRIFTS 结果

Fig. 6 *In situ* DRIFTS results of  $\text{NH}_3$  adsorption at  $200\text{ }^\circ\text{C}$  on  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{O}_x$  and  $\text{Ce}_1\text{Sn}_2\text{Nb}_a\text{O}_x$  catalysts

Nb 掺杂增强了 Nb=O 对表面 NH<sub>3</sub> 物种的吸附。同时观察到了位于 3 698 和 3 647 cm<sup>-1</sup> 处的羟基消耗峰<sup>[37]</sup>、位于 3 378 和 3 254 cm<sup>-1</sup> 位置处的 N—H 伸缩振动<sup>[40-42]</sup> 和位于 1 545 cm<sup>-1</sup> 位置处的酰胺物种 (NH<sub>2</sub>) 剪切振动。与 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 相较, 随着 Nb/Ce 摩尔比的增加, Brønsted 酸位上 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 物种的吸附逐渐受到抑制, 而 Lewis 酸位上配位 NH<sub>3</sub> 物种的吸附逐渐增加。普遍认为, Lewis 酸位上吸附的 NH<sub>3</sub> 物种较 Brønsted 酸位上吸附的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 物种稳定, 因此, Nb 掺杂增强了 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂表面酸性位点的强度和稳定性。

图 7 为 NO<sub>x</sub> 吸附在 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂上的 *in situ* DRIFTS 结果, 其中 1 626 和 1 604 cm<sup>-1</sup> 位置处的峰可归属为吸附的桥式硝酸盐物种, 1 577、1 568 和 1 206~1 230 cm<sup>-1</sup> 处的红外峰可归属为吸附的双齿硝酸盐, 1 536 cm<sup>-1</sup> 处的红外峰可归属为单齿硝酸盐<sup>[18,29,43]</sup>。与 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 相较, Nb 掺杂显著抑制了催化剂表面硝酸盐的吸附<sup>[33]</sup>。

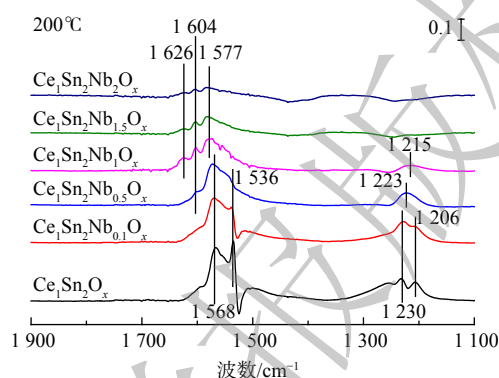


图 7 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂在 200 °C 时 NO<sub>x</sub> 吸附 *in situ* DRIFTS 结果

Fig. 7 *In situ* DRIFTS results of NO<sub>x</sub> adsorption at 200 °C on Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>x</sub> and Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> catalysts

### 3 结论

1) 优选后的 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>1</sub>O<sub>x</sub> 催化剂在体积空速为 100 000 h<sup>-1</sup> 的测试条件下, 在 250~500 °C 内实现了接近 100% 的 NO<sub>x</sub> 转化率, 且整个温度测试区间内的 N<sub>2</sub> 选择性均大于 98%。2) Nb 掺杂改善了 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的比表面积和总孔体积, 更利于活性位点的暴露和分散; Nb 物种在催化剂表面高度分散, 可能与 Ce 物种耦合形成 Ce-O-Nb 活性位点。Nb 掺杂改变了 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的表面吸附行为, 使表面 NH<sub>3</sub> 物种更倾向于吸附在 Lewis 酸性位点上, 同时抑制了催化剂表面硝酸盐的吸附。3) Nb 掺杂减弱了 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂的氧化还原性能, 但却提升了催化剂表面酸性位点的数量、强度和稳定性。通过对 Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>a</sub>O<sub>x</sub> 催化剂表面酸性位点和氧化还原位点进行合理调控, 促进了反应物的吸附与活化, 从而达到了高效的 NO<sub>x</sub> 净化效率。

### 参考文献

- [1] DUNCAN B N, LAMSAL L N, THOMPSON A M, et al. A space-based, high-resolution view of notable changes in urban NO<sub>x</sub> pollution around the world (2005-2014)[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121(2): 976-996.
- [2] BONINGARI T, SMIRNIOTIS P G. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO<sub>x</sub> abatement[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, 13: 133-141.
- [3] RICHTER A, BURROWS J P, NÜB H, et al. Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space[J]. *Nature*, 2005, 437(7055): 129-132.
- [4] LIU F D, SHAN W P, PAN D W, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> for heavy-duty diesel vehicles[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(9): 1438-1445.

- [5] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 1998, 18(1/2): 1-36.
- [6] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于NH<sub>3</sub>选择性催化还原NO<sub>x</sub>的钒基催化剂[J]. *化学进展*, 2012, 24(4): 445-455.
- [7] SHAN W P, LIU F D, YU Y B, et al. The use of ceria for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(8): 1251-1259.
- [8] LIU F D, YU Y B, HE H. Environmentally-benign catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from diesel engines: structure-activity relationship and reaction mechanism aspects[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(62): 8445-8463.
- [9] SHAN W P, YU Y B, ZHANG Y, et al. Theory and practice of metal oxide catalyst design for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Today*, 2021, 376: 292-301.
- [10] XU W Q, YU Y B, ZHANG C B, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1453-1457.
- [11] SHAN W P, LIU F D, HE H, et al. The remarkable improvement of a Ce-Ti based catalyst for NO<sub>x</sub> abatement, prepared by a homogeneous precipitation method[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(8): 1286-1289.
- [12] SHAN W P, LIU F D, HE H, et al. Novel cerium-tungsten mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(28): 8046-8048.
- [13] SHAN W P, GENG Y, CHEN X L, et al. A highly efficient CeWO<sub>x</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(4): 1195-1200.
- [14] QU R Y, GAO X, CEN K F, et al. Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2013, 142-143: 290-297.
- [15] QU R Y, PENG Y, SUN X X, et al. Identification of the reaction pathway and reactive species for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over cerium-niobium oxide catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(7): 2136-2142.
- [16] LIAN Z H, SHAN W P, ZHANG Y, et al. Morphology-dependent catalytic performance of NbO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(38): 12736-12741.
- [17] COLÓN G, VALDIVIESO F, PIJOLAT M, et al. Textural and phase stability of Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides under high temperature oxidising conditions[J]. *Catalysis Today*, 1999, 50(2): 271-284.
- [18] LIU Z M, FENG X, ZHOU Z Z, et al. Ce-Sn binary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 526-533.
- [19] LI X L, LI Y H, DENG S S, et al. A Ce-Sn-O<sub>x</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 40: 47-50.
- [20] WANG Y L, JIANG X C, XIA Y N. A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO<sub>2</sub> nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(52): 16176-16177.
- [21] FANG C, SHI L Y, LI H R, et al. Creating hierarchically macro-/mesoporous Sn/CeO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(82): 78727-78736.
- [22] ABEE M W, COX D F. NH<sub>3</sub> chemisorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO<sub>2</sub> (110) surfaces[J]. *Surface Science*, 2002, 520(1/2): 65-77.
- [23] ZHAO W X, RONG J, LUO W, et al. Enhancing the K-poisoning resistance of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst by hydrothermal method for NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 579: 152176.
- [24] ZHANG G D, HAN W L, ZHAO H J, et al. Solvothermal synthesis of well-designed ceria-tin-titanium catalysts with enhanced catalytic performance for wide temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 226: 117-126.
- [25] LIU J J, HUO Y L, SHI X Y, et al. Insight into the remarkable enhancement of NH<sub>3</sub>-SCR performance of Ce-Sn oxide catalyst by tungsten modification[J]. *Catalysis Today*, 2023, 410: 36-44.
- [26] MA Z R, WU X D, SI Z C, et al. Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in NbO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR catalysts[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2015, 179: 380-394.
- [27] MA Z R, WENG D, WU X D, et al. A novel Nb-Ce/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst with high NH<sub>3</sub>-SCR activity and stability[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 27: 97-100.
- [28] MA S Y, GAO W Q, YANG Z D, et al. Superior Ce-Nb-Ti oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 94: 73-84.
- [29] DING S P, LIU F D, SHI X Y, et al. Promotional effect of Nb additive on the activity and hydrothermal stability for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over CeZrO<sub>x</sub> catalyst[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 180: 766-774.
- [30] HAO Z F, JIAO Y L, SHI Q, et al. Improvement of NH<sub>3</sub>-SCR performance and SO<sub>2</sub> resistance over Sn modified CeMoO<sub>x</sub> electrospun fibers at low temperature[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 37-46.
- [31] YAO X J, YU Q, JI Z Y, et al. A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of CuO/Ce<sub>0.67</sub>M<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (M=Zr<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>) catalysts for NO+CO reaction[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2013, 130-131: 293-304.
- [32] LIU Z M, LIU Y X, CHEN B H, et al. Novel Fe-Ce-Ti catalyst with remarkable performance for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(17): 6688-6696.
- [33] YAN L J, LIU Y Y, ZHA K W, et al. Deep insight into the structure-activity relationship of Nb modified SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(2): 502-514.
- [34] LIU J J, HE G Z, SHAN W P, et al. Introducing tin to develop ternary metal oxides with excellent hydrothermal stability for NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 291: 120125.



- [35] XU H D, WANG Y, CAO Y, et al. Catalytic performance of acidic zirconium-based composite oxides monolithic catalyst on selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240: 62-73.
- [36] JIANG B Q, LI Z G, LEE S C. Mechanism study of the promotional effect of O<sub>2</sub> on low-temperature SCR reaction on Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> by DRIFT[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 52-58.
- [37] CHEN L, LI J H, GE M F. DRIFT study on cerium-tungsten/titania catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(24): 9590-9596.
- [38] CHEN L, LI J H, GE M F, et al. Mechanism of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(5): 836-841.
- [39] LIU Z M, ZHANG S X, LI J H, et al. Promoting effect of MoO<sub>3</sub> on the NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst studied with *in situ* DRIFTS[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2014, 144: 90-95.
- [40] SHAN W P, LIU F D, HE H, et al. A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2012, 115-116: 100-106.
- [41] WU Z B, JIANG B Q, LIU Y, et al. DRIFT study of manganese/titania-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(16): 5812-5817.
- [42] LIU F D, HE H, DING Y, et al. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2009, 93(1/2): 194-204.
- [43] LIU F D, SHAN W P, LIAN Z H, et al. The smart surface modification of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by WO<sub>3</sub> for significantly promoting the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 230: 165-176.

(责任编辑:靳炜)

## Promotional effect of Nb doping on NH<sub>3</sub>-SCR activity over CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> oxide catalyst

ZHU Ying<sup>1,2</sup>, LIU Jingjing<sup>3</sup>, LIAN Zhihua<sup>1</sup>, SHAN Wenpo<sup>1,4,\*</sup>

1. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment and Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Urban Environmental Processes and Pollution Control, Ningbo Urban Environment Observation and Research Station, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315800, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\*Corresponding author, E-mail: wpshan@iue.ac.cn

**Abstract** NO<sub>x</sub> emissions from diesel vehicles can induce a series of environmental pollution problems, including acid rain, haze and photochemical smog. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) is the dominant technology for NO<sub>x</sub> abatement from diesel vehicle exhaust. In this study, Nb was introduced to CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> to obtain a novel CeSnNbO<sub>x</sub> metal oxide catalyst. The effects of Nb doping on the structure, element valence state, active site, redox performance, surface acidity, and surface adsorption performance of the catalysts were investigated. By combining various characterization methods including BET, XRD, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD, and *in situ* DRIFTS, the promoting effect of Nb on the activity of this catalyst was clarified. The results showed that the Ce<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>Nb<sub>1</sub>O<sub>x</sub> catalyst exhibited the best activity, achieving nearly 100% NO<sub>x</sub> conversion in the temperature range of 250~500 °C. Nb doping improved the specific surface area and total pore volume of the catalyst, and reasonably regulated the surface acidity and redox performance of the catalyst. In addition, the highly dispersed Nb species on the surface of the catalyst may couple with the Ce species to form a new Ce-O-Nb active site, which contributed to improve the NH<sub>3</sub>-SCR performance of the catalyst. This study can provide reference for the development of efficient Ce-based oxide catalysts.

**Keywords** diesel emission control; selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>; CeO<sub>2</sub>-based oxide catalyst; niobium species