

综述

# 二氧化钛纳米管的制备及其在 SCR 脱硝领域应用的研究进展

王秋麟, 江朱平, 蔡宇宙, 金 晶

(上海理工大学, 能源与动力工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 二氧化钛纳米管 (TiNTs) 是一种新型一维纳米材料, 因其较大的比表面积和独特的中空管状结构备受关注。该文报道了 TiNTs 常用制备方法的合成原理和主要影响因素; 探讨了 TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构及其优化调控; 阐述了 TiNTs 作为载体对催化剂低温脱硝活性和抗中毒性能的提升作用及其作用机制; 最后, 指出发展经济高效的 TiNTs 先进制备工艺, 探明 TiNTs 载体与活性组分耦合增效机制, 有望最大程度激发 TiNTs 负载型催化剂低温活性和抗中毒性能, 从而推进 TiNTs 负载型催化剂在 SCR 脱硝领域的广泛应用。

**关键词:** 纳米材料; 二氧化钛纳米管; 脱硝; 低温催化; 抗中毒性能; 功能材料

**中图分类号:** O643.3; TQ426; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1106-11

## Research progress of titania nanotubes preparation and its application in SCR denitrification

WANG Qiulin, JIANG Zhuping, CAI Yuzhou, JIN Jing

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Titania nanotube (TiNTs) is a new one-dimensional nano material and has attracted much attention due to its large specific surface area and unique hollow tubular structure. The synthesis mechanism and main influence factors of common preparation methods of TiNTs are reported. The microstructures of TiNTs supported catalysts and their regulations are discussed. The promotional effect and its mechanism of TiNTs as carrier on low-temperature denitration activity and anti-poisoning performance of catalyst are reported. Finally, it is pointed out that developing economical and efficient advanced preparation process of TiNTs, exploring the coupling and synergistic mechanism between TiNTs carrier and active components, and hopefully stimulating the low-temperature activity and anti-poisoning performance of TiNTs supported catalyst to the maximum extent are the key and difficult points to solve the widespread application of TiNTs supported catalyst in SCR denitration field.

**Key words:** nano materials; titania nanotubes; denitration; low temperature catalysis; anti-poisoning performance; functional materials

化石燃料燃烧依然是满足中国经济快速发展的主要能量来源。然而, 随之而来的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ , 通常指  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$ ) 排放会对人体和生态环境造成严重危害。为此, 国家环境保护部颁布了《锅炉大气污染物排放标准 (GB13271—2014)》, 对新建燃煤锅炉  $\text{NO}_x$  排放提出了严格要求 ( $\text{NO}_x$  排放量 <  $300 \text{ mg/m}^3$ )。部分地方政府 [如北京市《锅炉大气

污染物排放标准 (DB11/139—2015)》、上海市《锅炉大气污染物排放标准 (DB31387—2017)》、杭州市《锅炉大气污染物排放标准 (DB201) 征求意见稿》等] 甚至将  $\text{NO}_x$  排放限值缩紧至  $30\sim 50 \text{ mg/m}^3$ 。因此, 发展和完善先进的脱硝技术对化石燃料清洁、安全和高效利用具有重要意义。

现有  $\text{NO}_x$  排放控制技术主要包括燃料预处理技

收稿日期: 2021-09-19; 定用日期: 2022-02-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210938

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52006144)

作者简介: 王秋麟 (1987—), 女, 副教授, E-mail: wangq11987@usst.edu.cn。

术<sup>[1]</sup>、低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术<sup>[2]</sup>和燃烧后处理技术<sup>[3]</sup>。选择性催化还原法 (SCR) 是目前广为应用的最有效的燃烧后烟气脱硝技术。目前, 商用 SCR 催化剂 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) 活性温度窗口为 300~400 °C<sup>[4]</sup>。为尽量避免催化剂腐蚀和磨损, SCR 装置通常布置于脱硫和除尘设备之后, 此处烟气温度仅为 150~160 °C。为使催化剂充分发挥活性, 通常布置蒸汽烟气换热器, 对催化装置入口烟气进行再热以达到催化剂活性温度窗口。烟气再热既增加额外设备, 又消耗大量热能。因此, 低温高效 SCR 催化剂具有显著经济效益和广阔的应用前景。过渡金属氧化物 (如 VO<sub>x</sub><sup>[4]</sup>、MnO<sub>x</sub><sup>[5]</sup>、CeO<sub>x</sub><sup>[6]</sup>、CuO<sub>x</sub><sup>[7]</sup>和 FeO<sub>x</sub><sup>[8]</sup>等) 在低温下具有良好脱硝活性, 是现阶段低温催化剂的研究热点。然而, 已有低温催化剂对实际烟气成分, 如粉尘颗粒、碱金属 (如 Na、K 和 Ca 等)、重金属 (如 Hg、Pb 和 Cd) 和酸性气体 (如 SO<sub>2</sub> 和 HCl) 等异常敏感, 难以长期高效运行<sup>[9-11]</sup>。鉴于此, 研制具有强抗中毒性能的高效低温催化剂是低温催化脱硝技术广泛应用的前提。

催化剂性能不仅取决于活性组分, 还与载体类型密切相关<sup>[12-17]</sup>。二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 具有化学性质稳定、无毒性、价格低廉等特点, 是目前最常使用的 SCR 催化剂载体<sup>[18-22]</sup>。与其他形貌的 TiO<sub>2</sub> 相比, TiO<sub>2</sub> 纳米管 (TiNTs) 作为载体对催化剂低温脱硝性能具有更显著的优化作用, 是更为理想的 SCR 催化剂载体材料<sup>[23-26]</sup>。国内外学者对 TiNTs 在光催化降解和电解水制氢等方面的研究和应用颇为关注<sup>[27-29]</sup>, 但鲜有综述报道 TiNTs 应用于 SCR 脱硝领域的研究进展。本文综述了 TiNTs 在 SCR 脱硝领域研究现状, 概括了 3 种常用的 TiNTs 制备方法、合成原理及主要影响因素, 重点探讨了 TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构及其优化调控, 深入阐述了 TiNTs 作为载体对催化剂低温脱硝活性及抗中毒性能的提升作用及作用机制, 为后续研究提供借鉴和指导。

## 1 TiNTs 制备方法

TiNTs 载体微观形貌和晶相结构对 TiNTs 负载型催化剂低温脱硝性能影响显著<sup>[23-26]</sup>。优化制备方法和工艺条件从而精准调控 TiNTs 微观形貌和晶相结构, 是获得低温活性高和抗中毒能力强的 TiNTs 负载型催化剂的重要前提。目前, TiNTs 主要制备方法有模板法、水热法和阳极氧化法。

### 1.1 模板法

#### 1.1.1 模板法原理

模板法是利用模板微结构的空域作用来调控目标材料的结构和尺寸<sup>[30]</sup>。采用模板法制备 TiNTs 主要步骤如图 1a 所示。首先, 准备满足制备

需求的多孔模板; 其次, 通过物理或化学方法将 TiO<sub>2</sub> 纳米基元沉积入模板孔洞; 最后, 利用酸或碱溶液溶解去除模板, 得到排列有序 TiNTs 成品<sup>[31]</sup>。

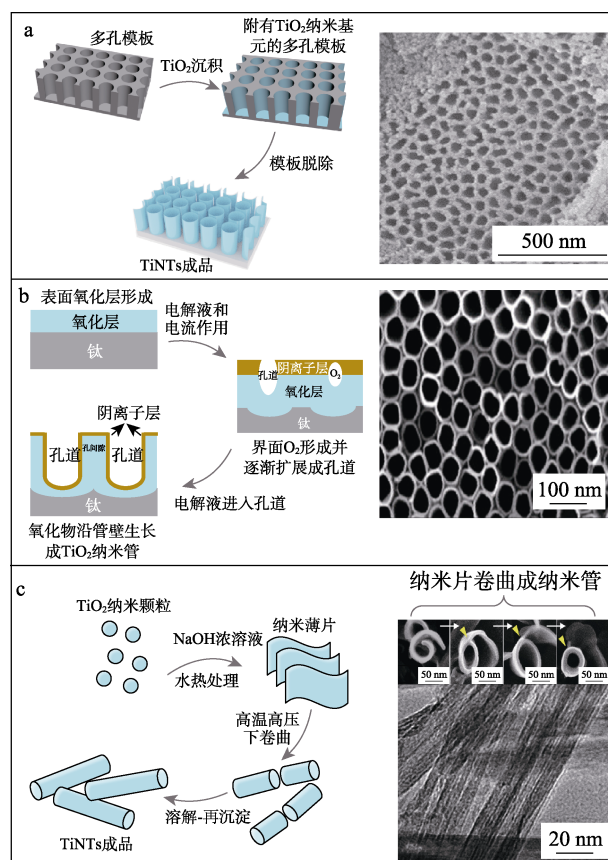


图 1 模板法 (a)<sup>[31, 38]</sup>、阳极氧化法 (b)<sup>[39-40]</sup>、水热法 (c)<sup>[41, 48-49]</sup> 合成 TiNTs 原理图及 TiNTs 成品的 SEM<sup>[31, 39, 41]</sup> 和 TEM<sup>[38, 40, 48-49]</sup> 图

Fig. 1 Preparation mechanism of TiNTs by template method (a)<sup>[31, 38]</sup>, anodic oxidation (b)<sup>[39-40]</sup> and hydrothermal method (c)<sup>[41, 48-49]</sup> as well as SEM<sup>[31, 39, 41]</sup> and TEM<sup>[38, 40, 48-49]</sup> images of TiNTs product

#### 1.1.2 模板法主要影响因素

模板法制备 TiNTs 主要影响因素包括模板类别和沉积工艺。常用模板有表面活性剂模板<sup>[32]</sup>和氧化铝模板<sup>[30-31]</sup>。前者是由于表面活性剂分子同时含有亲水性和疏水性基团, 能与钛酸四丁酯溶胶自发组装成有序聚集体胶束, 从而形成中空纳米管<sup>[33]</sup>。表面活性剂模板虽制备简单, 但其孔隙尺寸和形状不易控制, 难以精准调控 TiNTs 成品微观形貌<sup>[27]</sup>。后者表面纳米孔分布均匀有序、排列紧密 (孔密度高达  $1.0 \times 10^{11}$  个/cm<sup>2</sup>)、性能稳定, 且孔径 (5~200 nm)、孔距和膜厚等参数可调<sup>[34]</sup>, 能实现 TiNTs 成品微观形貌灵活调控, 目前运用更为广泛。

TiO<sub>2</sub> 纳米基元沉积入模板孔洞的主要方式有电沉积法<sup>[35]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[36]</sup>。电沉积法是通过水解和电沉积反应将含 Ti 前驱体引入并附着于多孔模板内

壁的方法。该过程电压大小、沉积时间和沉积温度等均会对 TiNTs 成品管径、管长、管壁厚度、晶型和有序性造成影响<sup>[35]</sup>。溶胶-凝胶法是凭借液体内部压力、毛细管效应或空气压力等促使含 Ti 前驱体溶胶沉积入模板孔洞<sup>[36]</sup>。该方法中溶胶含水量或含乙醇量和模板在溶胶中浸没时间会显著影响 TiNTs 成品微观形貌。溶胶含水量过高或含乙醇量过低会加快 TiO<sub>2</sub> 前驱体水解, 导致 TiO<sub>2</sub> 纳米基元直径过大且分布不均匀, 不利于 TiNTs 生长; 模板在溶胶中浸没时间过长会使 TiNTs 壁厚增加, 直至开口封闭反而形成 TiO<sub>2</sub> 纳米线<sup>[36]</sup>。

模板法虽可制备管径均匀、排列有序且形貌可控的 TiNTs, 但受模板形貌限制, TiNTs 成品普遍管径较大(100~500 nm)且比表面积较小(70~150 m<sup>2</sup>/g), 而且酸或碱溶解去除模板过程极易破坏 TiNTs 形貌结构, 导致 TiNTs 成品表面粗糙且有破损<sup>[37]</sup>。

## 1.2 阳极氧化法

### 1.2.1 阳极氧化法原理

阳极氧化法是指在含氟离子电解液中以纯 Ti 片为阳极, Pt 片或石墨等为阴极, 经阳极氧化腐蚀而得到 TiNTs<sup>[39-40, 42]</sup>。国内外学者对 TiNTs 在阳极氧化法中的生长机制仍存在争议, 提出了包括场致溶解理论<sup>[43]</sup>、黏性流动模型<sup>[44]</sup>、氧气气泡模具效应<sup>[45]</sup>等诸多理论。王晶等<sup>[40]</sup>结合氧气气泡模具效应和黏性流动模型对 TiNTs 生长机制作出了较为合理地解释(如图 1b 所示): (a) 纯 Ti 片在电解液和电流作用下形成表面氧化层; (b) 电解液中阴离子(F<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>等)嵌入氧化层, 在氧化层和电解液界面处形成阴离子层, 阴离子层厚度随阳极氧化过程延长逐渐增加; (c) 阴离子层下部因阴离子 O<sup>2-</sup>或 OH<sup>-</sup>等放电而产生 O<sub>2</sub> 气泡, O<sub>2</sub> 气泡逐渐扩大形成“最初孔核”; (d) O<sub>2</sub> 气泡不断膨胀扩展直至顶破上部的阴离子层形成孔道; (e) 电解液进入该孔道发生电解作用产生氧化物, 氧化物由孔底部沿管壁向上逐渐生长最终形成 TiNTs。

### 1.2.2 阳极氧化法主要影响因素

阳极氧化法制备 TiNTs 主要受电解液成分、电压大小和氧化时间等参数影响。当采用含 HF 或 NH<sub>4</sub>F 的乙酸溶液作为电解液时, 纯 Ti 片化学溶解速率较大, TiNTs 成品管长较短(<400 nm)<sup>[39]</sup>; 当采用有机溶剂型电解液(如含 NH<sub>4</sub>F 的乙二醇)时, 因其酸性较弱、溶液黏稠度高、氟离子传输慢, TiNTs 成品管长长(达几百微米)、管径大(几百纳米)且表面更光滑。合适的电解液氟离子质量分数(0.1%~1%)<sup>[43]</sup>, 电压值(10~30 V)和氧化时间(60~180 min)<sup>[46]</sup>是成功制备具有完整形貌结构 TiNTs 的关键因素。电压过低或氧化时间过短仅形

成排列紧密的多孔阵列; 电压过高或氧化时间过长, 纳米管管口和管壁易破碎成海绵状氧化物, 不利于形成具有完整形貌的 TiNTs。

阳极氧化法步骤简单, 成品分布均匀、排列有序、管径可控(20~200 nm), 具有明显半导体特性, 更适用于光催化领域<sup>[47]</sup>。该方法制备成本高且含氟溶液污染环境, 至今仅限于实验室小规模应用<sup>[12]</sup>。

## 1.3 水热法

### 1.3.1 水热法原理

水热法通常是将 TiO<sub>2</sub> 前驱体颗粒与 NaOH 浓溶液混合均匀后转移至水热釜中高温高压水热处理, 再经酸洗、水洗、干燥和煅烧后得到 TiNTs 粉末<sup>[48-49]</sup>。学者们普遍认为水热法制备 TiNTs 主要经历以下过程: TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒在 NaOH 浓溶液中首先形成钛酸盐纳米片; 纳米片再在高温高压下缓慢卷曲成尺寸较短的纳米短管; 纳米短管再通过溶解-再沉淀机理逐渐生长成结构完整的纳米管; 再利用稀盐酸或稀硝酸(浓度≤0.1 mol/L)和去离子水洗涤去除 Na<sup>+</sup>, 最终干燥得到 TiNTs 成品(如图 1c 所示)<sup>[48-49]</sup>。

### 1.3.2 水热法主要影响因素

采用水热法制备 TiNTs 可通过改变 TiO<sub>2</sub> 前驱体种类、水热温度、水热时间和洗涤液 pH 等工艺条件调控 TiNTs 成品微观结构。TiO<sub>2</sub> 主要有金红石相和锐钛矿相两种晶相, 研究表明, 金红石相 TiO<sub>2</sub> 有利于形成管长较长且结构完整的 TiNTs, 而锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 更趋向于合成片断式双层卷曲纳米管<sup>[50]</sup>。减小前驱体粒径并增大其比表面积, 能加快水热反应, 有助于增大 TiNTs 成品比表面积并提高其结构完整度<sup>[50]</sup>。合适的水热温度(100~150 °C)有助于合成管径均匀(约 10 nm)、管长较长(几百纳米)且结构完整的 TiNTs<sup>[51-52]</sup>; 水热温度过低(<100 °C), TiO<sub>2</sub> 主要以纳米片和纳米颗粒形式存在; 水热温度过高(>150 °C), 反而会形成两端封闭的纳米线或纳米棒<sup>[52]</sup>。除了适当的水热温度, 由纳米片卷曲成纳米管还需要足够长的水热时间(>12 h)<sup>[53]</sup>。然而, 水热时间过长(>72 h)反而会导致团聚现象, 使纳米管向纳米线或纳米带转变<sup>[54]</sup>。

除了上述影响因素, 酸洗也是保证纳米片顺利卷曲成纳米管的关键步骤<sup>[55]</sup>。CHEN 等<sup>[56]</sup>研究了洗涤液 pH 对 TiNTs 晶体结构和比表面积的影响。结果表明, 洗涤液 pH 为 1.6、7.0 和 12.0 时, TiNTs 成品分别呈锐钛矿、偏钛酸(H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)和钛酸钠盐结构; 当 pH=12.0 时, TiNTs 比表面积较小且仍存在较多团聚严重的片状结构; 当 pH=1.6 和 7.0 时, TiNTs 成品比表面积大且结构完好, 归因于 H<sup>+</sup>能通过离子交换置换出 Na<sup>+</sup>生成质子化钛酸盐, 该片状质子化钛酸盐易于卷曲形成纳米管状结构。

### 1.3.3 水热法优化增效措施

水热法步骤简单、成本低、成品管径小 (10~20 nm)、比表面积大 (约 400 m<sup>2</sup>/g), 是目前实验室规模制备用作 SCR 催化剂载体的 TiNTs 较为理想的选择; 但其耗时较长、成管率低且难以精准调控 TiNTs 微观形貌是目前制约该方法大规模工业应用的瓶颈问题。微波耦合<sup>[57-59]</sup>、超声辅助<sup>[60]</sup>和表面活性剂添加<sup>[61-62]</sup>是缩短水热法成管时间和提高成管率的有效措施。CHIANG 等<sup>[58]</sup>利用 400 W 微波耦合水热法制备 TiNTs, 水热温度为 130 °C 时仅需 3 h 就制得了比表面积为 367 m<sup>2</sup>/g 的 TiNTs, 归因于微波对水分子加热速率远高于传统传热途径, 且能快速消除反应体系中的温度梯度, 从而加速水热反应速率<sup>[59]</sup>。但该方法仍处于实验室小规模生产阶段。TENG 等<sup>[60]</sup>采用超声 (40 kHz, 500 W) 辅助水热法制备 TiNTs, 结果发现在 90 °C 低温条件下水热反应 5 h 就能制得管长几十微米的超长 TiNTs, 得益于超声作用能促使 Na<sup>+</sup> 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格内部并破坏 Ti—O—Ti 键, 使 TiO<sub>2</sub> 颗粒在碱液中溶胀为絮状中间产物, 有效加快水热反应。LI 等<sup>[61]</sup>通过在水热反应体系中添加阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 显著提高 TiNTs 成管率, 归因于 CTAB 的阳离子与中间产物纳米片的阴离子相互作用, 有效促进纳米片卷曲形成纳米管。

## 2 TiNTs 负载型催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝研究进展

### 2.1 TiNTs 负载型催化剂形貌结构及其优化调控

TiNTs 本身几乎无脱硝活性<sup>[63]</sup>, 但其独特的中空管状结构和大比表面积, 有利于催化活性组分在其表面高度分散, 增强活性组分与载体间相互作用, 从而优化催化剂脱硝性能, 是颇为理想的催化剂载体材料。催化剂微观形貌结构对其宏观催化性能起决定性作用。探明影响 TiNTs 负载型催化剂形貌结构关键因素及其优化调控, 可为研制高低温活性和强抗中毒性能的 TiNTs 负载型催化剂提供重要的理论指导。

#### 2.1.1 TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构影响因素

TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构与制备工艺和活性组分关系密切。前者包括催化剂合成方法、煅烧温度和煅烧时间等; 后者包括活性组分前驱体种类、活性组分粒径、活性组分负载量等。

##### 2.1.1.1 制备工艺影响

TiNTs 负载型催化剂制备方法主要包括共沉淀法<sup>[64]</sup>、水热法<sup>[65]</sup>和浸渍法<sup>[66-68]</sup>。共沉淀法是通过在载体与活性组分混合液中加入适量沉淀剂, 促使活性沉淀物形成并析出的方法。水热法是将载体与活

性组分混合液置于压力容器中经溶解和结晶过程实现活性组分在载体表面的负载。浸渍法是将 TiNTs 浸渍于含活性金属离子的前驱体溶液, 利用 TiNTs 自身毛细管作用使金属离子进入 TiNTs 多孔结构。其中, 浸渍法<sup>[26,69]</sup>因操作简单, 成本低廉, 活性组分负载量上限高, 所以是目前最常用的 TiNTs 负载型催化剂合成方法。

TiNTs 晶体结构以偏钛酸为主, Ti 主要以 Ti—O—Ti 键和 Ti—OH 键存在<sup>[67-68]</sup>, 负载活性组分对其晶体结构几乎无影响<sup>[69-70]</sup>。LEE 等<sup>[64]</sup>采用共沉淀法制得 MnFe/TiNTs 催化剂, 结果表明, MnFe/TiNTs 催化剂虽比表面积高达 305 m<sup>2</sup>/g, 但团聚较为严重 (如图 2a 所示)。CHEN 等<sup>[70]</sup>采用浸渍法制备 MnCe/TiNTs 催化剂, 发现活性组分 MnO<sub>x</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 不仅均匀分散于 TiNTs 外壁面, 还能顺利进入内径为 3~6 nm 的 TiNTs 管内 (如图 2b 所示)。LAI 等<sup>[65]</sup>采用水热法制备 ZnO-TiNTs 催化剂, 结果显示 ZnO 形成直径为 20~30 nm 纳米短棒依附于 TiNTs 外壁面 (如图 2c 所示)。

催化剂制备过程中的煅烧温度和煅烧时间对 TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构亦有显著影响。煅烧温度过低、时间过短, 活性组分前驱体难以完全转化成高活性氧化态; 煅烧温度过高、时间过长容易造成催化剂烧结、团聚和破碎<sup>[64,73]</sup>。DAMMA 等<sup>[73]</sup>研究了浸渍法制备 Mn/TiNTs 催化剂过程中煅烧温度和煅烧时间对催化剂形貌结构的影响, 结果表明, Mn/TiNTs 催化剂在 400 °C 下煅烧 2 h, 能较好地保持中空管状结构和较长的管长; 当煅烧温度升高至 550 和 650 °C 且煅烧时间延长至 12 h 时, 催化剂纳米管发生严重坍塌和破碎, 导致催化剂表面酸性位数量明显减少 (图 3a)、高价态 Mn 摩尔分数和化学吸附氧 (O<sub>a</sub>) 摩尔分数显著降低 (图 3b)。

##### 2.1.1.2 活性组分影响

TiNTs 负载型催化剂微观形貌与活性组分种类和粒径相关联。AGUILAR 等<sup>[66]</sup>采用浸渍法制备 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiNTs 催化剂, 借助 HRTEM 和 Raman 光谱探究活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 在 TiNTs 载体表面负载形式, 结果表明, WO<sub>3</sub> 倾向于均匀分散于 TiNTs 内壁面 (如图 2d 所示), 而 V 以孤立单钒酸盐形式 [(M-O)<sub>3</sub>V<sup>5+</sup>=O] 高度分散于 TiNTs 内外壁面。CAMPOSECO 等<sup>[72]</sup>采用浸渍法制备了一系列 M/TiNTs (M=Ag、Au、Ce、La、Fe、Mn、Pd、Pt、V 和 W) 催化剂并对其进行表征, 发现 M/TiNTs 催化剂比表面积均在 200~300 m<sup>2</sup>/g 范围内; 但活性组分分散于 TiNTs 载体内壁面还是外壁面取决于活性金属颗粒粒径与 TiNTs 内径相对大小: Au 颗粒因直径 (3~5 nm) 大于 TiNTs 内径 (约 3 nm) 而分布于

TiNTs 外壁面 (如图 2g 所示), 其他颗粒直径 (1~2 nm) 小于 TiNTs 内径的活性金属颗粒, 倾向于附着于 TiNTs 内壁面 (如图 2e 和 f)。

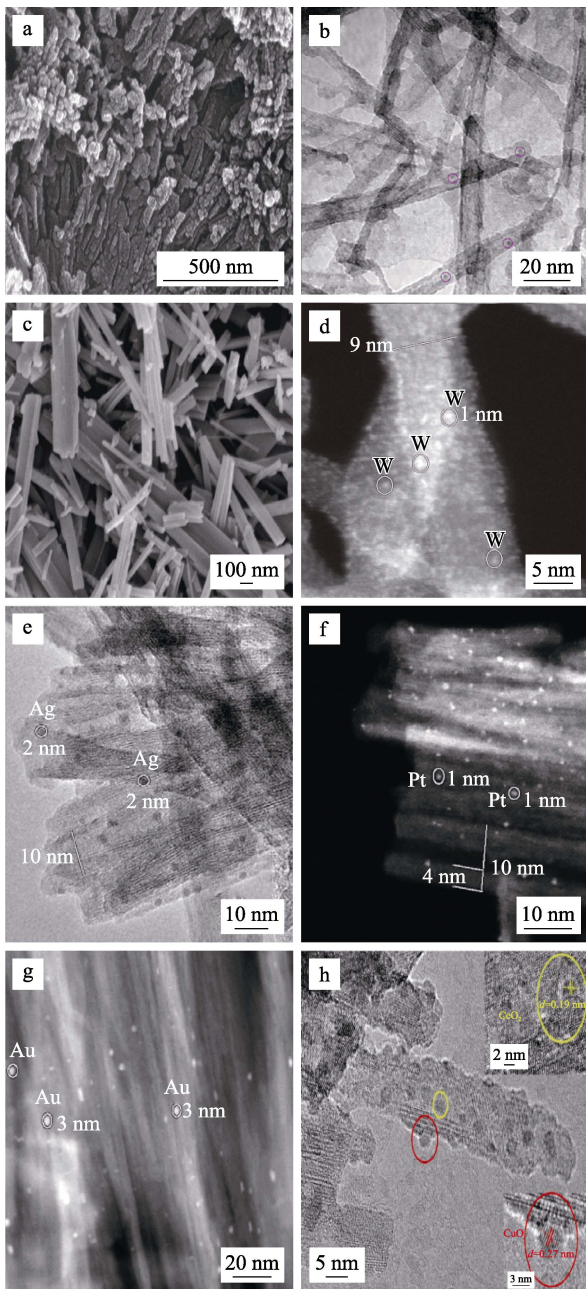


图 2 共沉淀法制得的 MnFe/TiNTs 催化剂 (a)<sup>[64]</sup>、浸渍法制得的 MnCe/TiNTs 催化剂 (b)<sup>[70]</sup>、水热法制得的 ZnO-TiNTs 催化剂 (c)<sup>[65]</sup>、浸渍法制得的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiNTs 催化剂 (d)<sup>[66]</sup>、浸渍法制得的 Ag、Pt、Au/TiNTs (e、f、g)<sup>[72]</sup>及 Ce-in-TiNTs-Cu-out 催化剂 (h)<sup>[71]</sup>的 SEM 或 TEM 图

Fig. 2 SEM or TEM images of MnFe/TiNTs catalyst prepared by coprecipitation method (a)<sup>[64]</sup>, MnCe/TiNTs catalyst prepared by impregnation method (b)<sup>[70]</sup>, ZnO-TiNTs catalyst prepared by hydrothermal method (c)<sup>[65]</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiNTs catalyst prepared by impregnation method (d)<sup>[66]</sup>, Ag, Pt, Au/TiNTs catalysts prepared by impregnation method (e, f, g)<sup>[72]</sup>, Ce-in-TiNTs-Cu-out prepared by impregnation method (h)<sup>[71]</sup>

活性组分负载量也是影响 TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构关键因素之一。LAI 等<sup>[65]</sup>采用水热法制备 ZnO-TiNTs 催化剂, 结果表明随着 Zn/Ti 质量比由 0.1 增加至 0.3, ZnO 以直径为 10~15 nm 纳米棒形式分散于 TiNTs 外壁面; 当 Zn/Ti 质量比继续增加至 0.4 和 0.5 时, ZnO 团聚成大颗粒覆盖在 TiNTs 外壁面。

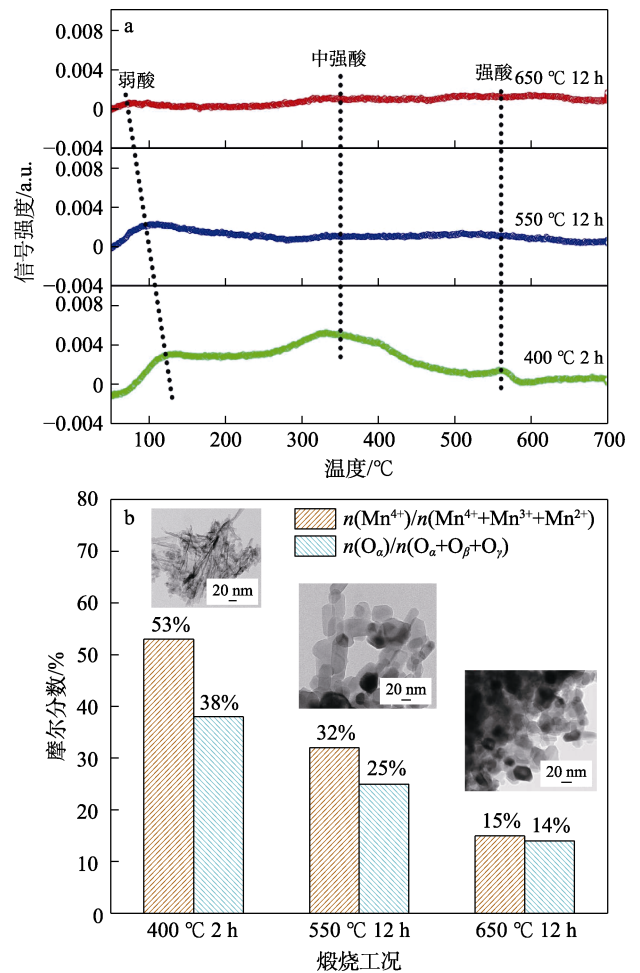


图 3 Mn/TiNT 催化剂表面酸性 (a) 和表面 Mn<sup>4+</sup> 和 O<sub>α</sub> 摩尔分数 (b) 随煅烧工况的变化<sup>[73]</sup>

Fig. 3 Surface acidity (a) as well as surface Mn<sup>4+</sup> and O<sub>α</sub> molar fraction (b) of Mn/TiNTs catalyst varying with calcination conditions<sup>[73]</sup>

活性组分前驱体类型对其在 TiNTs 表面负载形式和负载量有显著影响。WANG 等<sup>[74]</sup>分别以 VOSO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 作为活性组分前驱体制备 V/TiNTs(S)和 V/TiNTs(N)催化剂。结果表明, V/TiNTs(S)表面 V 原子负载量显著高于 V-TiNTs(N)。主要原因可归纳为两方面: 一方面, VOSO<sub>4</sub> 中 VO<sup>2+</sup>半径小于 VO<sub>3</sub><sup>-</sup>半径, 更易进入 TiNTs 管内; 另一方面, VO<sup>2+</sup>能与 TiNTs 层间质子发生离子交换, 促进 VOSO<sub>4</sub> 与 TiNTs 相互作用。其对 V 元素在 TiNTs 表面负载形式进行了深入探究, 发现以 VOSO<sub>4</sub> 为前驱体时 VO<sup>2+</sup>与

TiNTs 层间  $H^+$  交换使其以  $V_2O_5$  形式负载于 TiNTs 表面, 而以  $NH_4VO_3$  为前驱体时  $VO_3^-$  则与  $Ti-O-Ti$  中 O 原子相互作用以  $V_2O_4$  形式附着于 TiNTs 表面 (如图 4 所示)。

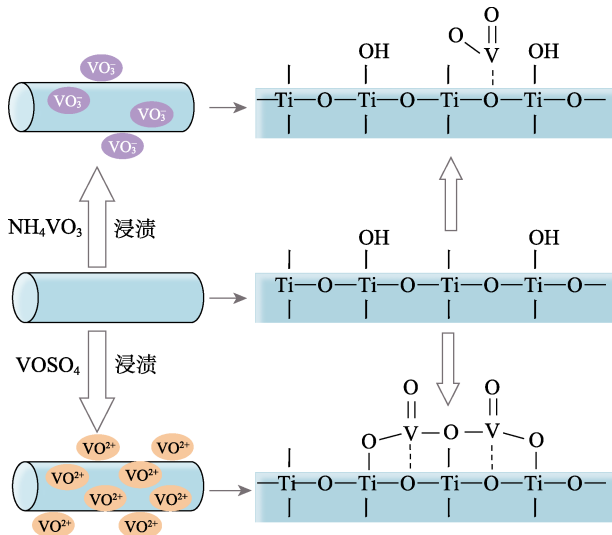


图 4  $VOSO_4$  和  $NH_4VO_3$  在 TiNTs 表面负载机制<sup>[74]</sup>

Fig. 4 Loading mechanism of  $VOSO_4$  and  $NH_4VO_3$  on TiNTs surface<sup>[74]</sup>

### 2.1.2 TiNTs 负载型催化剂形貌结构优化调控

TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构是催化剂低温活性和抗中毒性能的决定因素, 因此探明 TiNTs 负载型催化剂微观形貌结构关键影响因素并掌握其优化调控机制, 是制取高效 SCR 催化剂重要前提。根据上述调研可知, 优化催化剂制备工艺、选择合适活性组分种类、负载量和前驱体是促进活性组分在 TiNTs 表面负载的重要手段。YAO 等<sup>[71]</sup>进一步借助真空和超声辅助手段实现了活性组分在 TiNTs 内外

壁面定向诱导分散 (如图 5 所示)。他们首先将 TiNTs 浸渍于  $Ce(NO_3)_3$  溶液, 借助真空和超声辅助诱导 Ce 原子进入 TiNTs 管内得到 Ce-in-TiNTs; 然后在常温常压下将 Ce-in-TiNTs 浸渍于  $Cu(NO_3)_2$  溶液, 此时 Cu 原子难以再进入管内而附着于 TiNTs 外壁面, 从而成功制得 Ce 原子分布于管内而 Cu 原子分布管外的 Ce-in-TiNTs-Cu-out 催化剂 (如图 2 h 所示)。

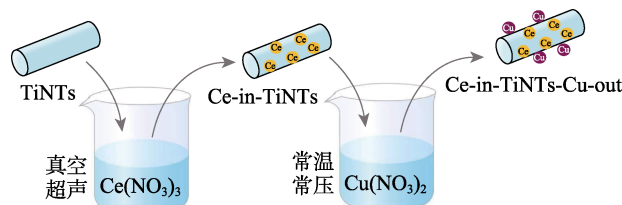


图 5 Ce-in-TiNTs-Cu-out 催化剂定向诱导制备<sup>[71]</sup>

Fig. 5 Directional induction preparation of Ce-in-TiNTs-Cu-out catalyst<sup>[71]</sup>

### 2.2 TiNTs 负载型催化剂 $NH_3$ -SCR 脱硝性能

常见 TiNTs 负载型催化剂脱硝活性和抗中毒性能如表 1 所示, TiNTs 负载型催化剂具有高低温活性、宽温度窗口和强抗中毒能力。常见 TiNTs 负载型催化剂在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  低温条件下也能脱除 90% 以上  $NO_x$  且脱硝效率可在较宽温度范围内 ( $100\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ ) 保持在 60% 以上; TiNTs 负载型催化剂抗中毒性能优异, 即使在含  $SO_2$  和  $H_2O$  气氛中或碱金属处理后, 亦能达到较高的脱硝效率。此外, TiNTs 负载型催化剂脱硝活性还能保持长时间稳定<sup>[25]</sup>。陈雄波<sup>[24]</sup>考察 Ce/TiNTs 催化剂脱硝活性和稳定性时发现, 该催化剂能在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  下连续运行 168 h 且脱硝效率始终保持在 99%~100% 范围, 为 TiNTs 负载型催化剂实际工业应用提供了可行性支撑。

表 1 常见 TiNTs 负载型催化剂的脱硝活性和抗中毒性能

Table 1 Denitrification activity and toxicity resistance of common TiNTs supported catalysts

催化剂	$T_{90\%}/^\circ\text{C}$	$T_{>60\%}/^\circ\text{C}$	$\eta_{S+H}/\%$	$\eta_{AM}/\%$	反应工况					参考文献	
					$\phi(NH_3)/\%$	$\phi(NO)/\%$	$\phi(SO_2)/\%$	$\phi(H_2O)/\%$	$w(AM)/\%$		GHSV/ $h^{-1}$
Mn/TiNTs	180	120~250	60 (200 $^\circ\text{C}$ )	—	0.05	0.05	0.005	5	—	40000	[68]
MnCe/TiNTs	250	180~370	70 (300 $^\circ\text{C}$ )	—	0.07	0.07	0.025	1.5	—	100000	[70]
$V_2O_5-WO_3$ /TiNTs	300	240~420	80 (350 $^\circ\text{C}$ )	—	0.05	0.05	0.005	5	—	40000	[66]
V/TiNTs	275	250~450	—	90 (330 $^\circ\text{C}$ )	0.06	0.06	—	—	1.2	100000	[74]
Ce/TiNTs-out	275	220~500	—	90 (350 $^\circ\text{C}$ )	0.06	0.06	—	—	1	100000	[75]
Mn/TiNTs	100	100~250	—	—	0.1	0.1	—	—	—	50000	[76]
Ce/TiNTs	200	150~350	—	—	0.1	0.1	—	—	—	50000	[76]
V/TiNTs	150	100~350	—	—	0.1	0.1	—	—	—	50000	[76]
Cu/TiNTs	150	100~300	—	—	0.1	0.1	—	—	—	50000	[76]
Fe/TiNTs	200	200~350	—	—	0.1	0.1	—	—	—	50000	[76]

注:  $T_{90\%}$  表示脱硝效率达 90% 所需温度;  $T_{>60\%}$  表示脱硝效率高于 60% 的温度范围;  $\eta_{S+H}$  和  $\eta_{AM}$  分别表示  $SO_2$  和  $H_2O$  同时存在或碱金属 ( $Na^+$  和  $K^+$ ) 处理后, 脱硝效率最大值及其所对应的反应温度;  $\phi(NH_3)$ 、 $\phi(NO)$ 、 $\phi(SO_2)$ 、 $\phi(H_2O)$  和  $w(AM)$  分别表示  $NH_3$ 、 $NO$ 、 $SO_2$  和  $H_2O$  体积分数及碱金属质量分数; GHSV 为空速。— 表示无数据。

### 2.2.1 TiNTs 负载型催化剂脱硝低温活性提升机制

$\text{NH}_3$ -SCR 脱硝反应主要包括  $\text{NH}_3$  在催化剂表面酸性位吸附以及吸附态  $\text{NH}_3$  与气相或吸附态  $\text{NO}_x$  发生氧化还原反应。TiNTs 作为载体对催化剂低温脱硝活性提升作用主要归因于 TiNTs 对催化剂吸附能力的有力增强以及对催化剂氧化还原性能的优化调控。

#### 2.2.1.1 TiNTs 增强催化剂吸附能力

TiNTs 负载型催化剂具有强大的吸附能力, 主要归功于: (1) TiNTs 比表面积大 (约  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 增加了反应物与催化剂表面接触率<sup>[63]</sup>; (2) TiNTs 中空纳米管状结构的限域效应和毛细作用<sup>[24]</sup>促使反应物分子富集于管内, 增强了催化剂对反应物分子的捕获能力; (3) TiNTs 主要晶型为偏钛酸, 含有丰富的 Ti—OH 结构, 使得催化剂表面 Brønsted 酸性位数量显著增多<sup>[76-77]</sup>; (4) TiNTs 大比表面积促进了活性组分高度分散, 使催化剂表面产生了更多 Lewis 酸性位<sup>[72]</sup>。BONINGARI 等<sup>[76]</sup>采用浸渍法制备了一系列  $\text{MO}_x/\text{TiNTs}$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$  和  $\text{Co}$ ) 催化剂, 结果表明,  $\text{MnO}_x/\text{TiNTs}$ 、 $\text{VO}_x/\text{TiNTs}$ 、 $\text{CrO}_x/\text{TiNTs}$  和  $\text{CuO}_x/\text{TiNTs}$  催化剂脱硝效率在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  下均接近 100%, 很大程度上归因于  $\text{NH}_3$  分子在 TiNTs 管内富集, 增加了局部反应物浓度, 从而加快了  $\text{NH}_3$ -SCR 反应。LEE 等<sup>[64]</sup>对比了  $\text{MnFe}/\text{TiO}_2$  和  $\text{MnFe}/\text{TiNTs}$  催化剂低温脱硝活性, 结果表明,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时后者脱硝效率 (接近 100%) 高于前者 (90%)。他们认为  $\text{MnFe}/\text{TiNTs}$  催化剂更大的比表面积 ( $305 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和更多的表面中强酸含量 ( $0.92 \text{ mmol/g}$ ) 是其具有优异低温活性的主要原因 (如表 2 所示)。进一步研究表明, 反应物分子在 TiNTs 管内和管外吸附强弱不同。KITANO 等<sup>[77]</sup>采用密度泛函理论模拟计算  $\text{NH}_3$  吸附于 TiNTs 管内和管外表面 Ti—OH 和 Ti—OH—Ti 结构所需吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ ,  $\text{kJ/mol}$ ), 结果如图 6 所示。管内 Ti—OH—Ti 和 Ti—OH 结构对  $\text{NH}_3$  的吸附能绝对值较管外更大, 表明  $\text{NH}_3$  分子更易吸附于 TiNTs 内表面 Brønsted 酸性位。

表 2  $\text{MnFe}/\text{TiO}_2$  和  $\text{MnFe}/\text{TiNTs}$  催化剂比表面积和表面酸性位数量<sup>[64]</sup>

Table 2 Specific surface area and surface acid amount of  $\text{MnFe}/\text{TiO}_2$  and  $\text{MnFe}/\text{TiNTs}$  catalysts<sup>[64]</sup>

催化剂	$\text{MnFe}/\text{TiO}_2$	$\text{MnFe}/\text{TiNTs}$
$\eta_{150 \text{ }^\circ\text{C}}/\%$	90	约 100
比表面积/ $(\text{m}^2/\text{g})$	70	305
中强酸含量/ $(\text{mmol/g})$	0.23	0.92
强酸含量/ $(\text{mmol/g})$	0.42	0.30

注:  $\eta_{150 \text{ }^\circ\text{C}}$  表示催化剂在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时的脱硝效率。

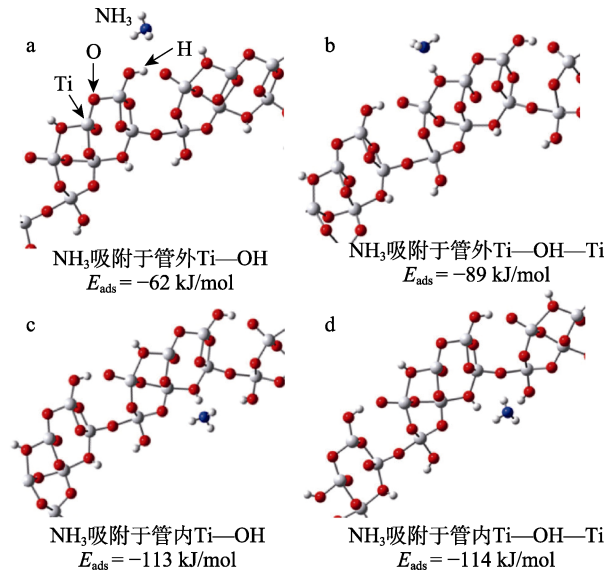
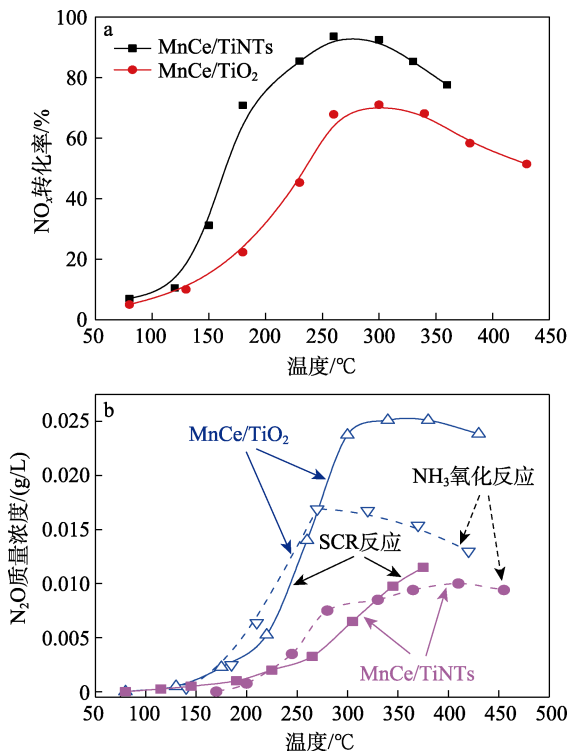


图 6 密度泛函理论计算  $\text{NH}_3$  分子吸附于 TiNTs 管内、外 Ti—OH 和 Ti—OH—Ti 结构所需吸附能<sup>[77]</sup>

Fig. 6 Adsorption energy required for  $\text{NH}_3$  adsorbing on Ti—OH and Ti—OH—Ti inside and outside of TiNTs nanotubes calculated by density functional theory<sup>[77]</sup>

#### 2.2.1.2 TiNTs 优化催化剂氧化还原能力

除了增强催化剂吸附能力, TiNTs 作为载体还能显著提高催化剂氧化还原能力, 主要归因于: (1) TiNTs 大比表面积能促进活性组分在其内外壁面高度分散, 使活性原子由催化剂晶相内部暴露于表面, 增加催化剂表面活性位<sup>[24]</sup>; (2) TiNTs 中空纳米管限域效应能约束管内金属及其氧化物生长, 增加催化剂表面缺陷, 有利于  $\text{O}_2$  分子解离吸附产生更多表面活性氧物种<sup>[25]</sup>; (3) TiNTs 量子尺寸效应能促进活性组分与载体间电子传输, 加快催化剂氧化还原循环<sup>[71]</sup>。YAO 等<sup>[78]</sup>对比研究了  $\text{MnO}_x/\text{TiNTs}$  和  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  催化剂脱硝性能, 结果表明前者具有更高的低温活性和更宽的活性温度窗口, 归因于  $\text{MnO}_x$  与 TiNTs 相互作用增加了催化剂表面化学吸附氧含量, 促使  $\text{NO}$  氧化生成  $\text{NO}_2$ , 促进“快速-SCR 反应”, 从而提高低温脱硝效率。不仅如此, TiNTs 作为载体对催化剂氧化还原能力具有优化调控作用, 能有效抑制  $\text{NH}_3$  过度氧化, 降低  $\text{N}_2\text{O}$  等副产物产生并提高  $\text{N}_2$  选择性。CHEN 等<sup>[70]</sup>对比研究  $\text{MnCe}/\text{TiNTs}$  和  $\text{MnCe}/\text{TiO}_2$  催化剂脱硝活性时发现, 前者  $\text{NO}_x$  转化率在  $75\sim 425 \text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内均高于后者 (如图 7a 所示); 同时  $\text{MnCe}/\text{TiNTs}$  催化剂的  $\text{N}_2\text{O}$  产量明显低于  $\text{MnCe}/\text{TiO}_2$  催化剂 (如图 7b 所示)。TiNTs 作为载体对脱硝过程副反应的抑制作用归因于 TiNTs 中空纳米管状结构的限域作用能约束  $\text{MnO}_2$  生长, 对催化剂氧化能力进行适当调控, 从而抑制  $\text{NH}_3$  在催化剂表面氧化析氢, 减少  $\text{N}_2\text{O}$  等副产物生成。



注:  $\phi(\text{NO})=\phi(\text{NH}_3)=0.07\%$ ,  $\phi(\text{O}_2)=3.5\%$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气,  $\text{GHSV}=10000\text{ h}^{-1}$

图 7 MnCe/TiNTs 和 MnCe/TiO<sub>2</sub> 催化剂作用下 NO<sub>x</sub> 转化率 (a) 和 N<sub>2</sub>O 产量 (b) [70]

Fig. 7 NO<sub>x</sub> conversion (a) and N<sub>2</sub>O yield (b) over MnCe/TiNTs and MnCe/TiO<sub>2</sub> catalysts [70]

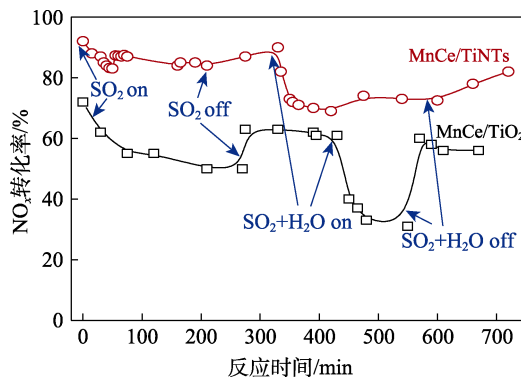
### 2.2.2 TiNTs 负载型催化剂抗中毒性能强化机制

实际烟气组分复杂, 粉尘颗粒、碱金属 (如 Na、K 和 Ca 等)、重金属 (如 Hg、Pb、Cd) 和酸性气体 (如 SO<sub>2</sub> 和 HCl) 等均会造成催化剂失活, 缩短催化剂使用寿命, 增加催化剂更换频率。TiNTs 作为载体能有效提升催化剂抵抗 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和碱金属等毒害作用的能力, 为 TiNTs 负载型催化剂实现工业应用奠定基础。

#### 2.2.2.1 TiNTs 提升催化剂抗硫抗水性能

SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 致使 SCR 催化剂失活的主要原因包括 [79-80]: (1) SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 与 NH<sub>3</sub> 竞争表面酸性位, 阻碍 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附和活化; (2) SO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 反应消耗还原剂并生成硫酸铵或硫酸氢铵覆盖于催化剂表面或堵塞催化剂孔道; (3) SO<sub>2</sub> 直接与活性组分反应形成低活性金属硫酸盐, 导致催化剂活性降低; (4) H<sub>2</sub>O 在催化剂表面分解导致表面羟基化, 诱使催化剂晶体结构畸变或坍塌; (5) SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 具有协同作用, 同时存在会加剧催化剂中毒失活。AGUILAR 等 [66] 研究了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiNTs 催化剂的抗硫抗水性能, 结果表明, 反应气氛中加入体积分数为 0.005% SO<sub>2</sub> 对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiNTs 催化剂脱硝活性无明显影响; 即使体积分数为 0.005% SO<sub>2</sub> 和 5% H<sub>2</sub>O 同时存在, 350 °C 时 NO<sub>x</sub> 转化率仅由 94%

(气氛中无 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 时) 下降至 80%。CHEN 等 [70] 通过 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 暂态响应实验探讨 MnCe/TiNTs 和 MnCe/TiO<sub>2</sub> 催化剂抗硫抗水性能, 结果如图 8 所示。对于 MnCe/TiNTs 催化剂, 反应气氛中加入体积分数为 0.025% SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 转化率仅由 92% (气氛中无 SO<sub>2</sub> 时) 下降至 84%; 停止通入 SO<sub>2</sub> 后, NO<sub>x</sub> 转化率能回升至初始值, 表明 Mn-Ce/TiNTs 催化剂在含 SO<sub>2</sub> 气氛中活性下降属于可逆失活; 同时通入体积分数为 0.025% SO<sub>2</sub> 和 1.5% H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> 转化率明显下降但能维持在 70% 以上; 停止通入 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 后, NO<sub>x</sub> 转化率几乎能恢复至新鲜催化剂水平。PAPPAS 等 [81] 考察了 Mn/TiNTs 催化剂在含 H<sub>2</sub>O 气氛中的稳定性, 结果表明, 在 140 °C 下 Mn/TiNTs 催化剂在含体积分数为 10% H<sub>2</sub>O 气氛中能稳定运行 90 h 且脱硝效率保持在 95% 以上。学者们将 TiNTs 对催化剂抗硫抗水性能的提升作用归功于 [68,70]: (1) TiNTs 作为载体能扩大催化剂比表面积, 缓解硫酸铵盐等物质对催化剂孔道和表面的堵塞或覆盖; (2) TiNTs 作为载体增加了催化剂表面酸性位, 减轻了 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 与 NH<sub>3</sub> 间的竞争吸附; (3) 毒物分子直径小于 TiNTs 管径时, 因限域效应而容易进入 TiNTs 管内, 从而保护 TiNTs 外壁面活性位不受毒物侵害。



注: 反应温度=300 °C,  $\phi(\text{NO})=\phi(\text{NH}_3)=0.07\%$ ,  $\phi(\text{O}_2)=3.5\%$ ,  $\phi(\text{SO}_2)=0.025\%$ ,  $\phi(\text{H}_2\text{O})=1.5\%$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气,  $\text{GHSV}=100000\text{ h}^{-1}$

图 8 MnCe/TiNTs 和 MnCe/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化下 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 暂态响应实验 [70]

Fig. 8 Experiment on transient response of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over MnCe/TiNTs and MnCe/TiO<sub>2</sub> catalysts [70]

#### 2.2.2.2 TiNTs 提升催化剂抗碱金属性能

碱金属也会因覆盖催化剂表面活性位或与催化剂活性组分结合而使催化剂中毒失活 [82]。TiNTs 作为载体能有效增强催化剂抗碱金属中毒能力 [69,83], 主要归功于两方面原因 (如图 9 所示)。一方面, TiNTs 中空管状结构能发挥“屏障效应”, 将碱金属颗粒隔离于管外, 从而避免管内活性组分遭受碱金属毒害。CHEN 等 [75] 将 TiNTs 先后浸泡于过量二甲苯溶液 (为达到堵塞 TiNTs 管道的目的) 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



前驱体溶液, 得到  $\text{CeO}_2$  仅分散于 TiNTs 外壁面的  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs-out}$  催化剂; 再对比  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs-out}$ 、 $\text{Ce}/\text{TiNTs}$  ( $\text{CeO}_2$  均匀分散于 TiNTs 内外壁面) 和  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂的抗碱金属中毒性能。结果表明, 掺杂  $\text{Na}^+$  后  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs-out}$  催化剂严重失活, 而  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs}$  催化剂脱硝活性却得以保持, 验证了 TiNTs 的中空管状结构能有效保护管内活性组分, 从而使  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝反应在管内持续进行的结论; 另一方面, TiNTs 是由层状偏钛酸卷曲而成的多层纳米管结构, 层间含有大量质子, 易与碱金属阳离子发生离子交换而将其固定于层间, 从而保护分布于管内的活性组分<sup>[24]</sup>。基于此, WANG 等<sup>[69]</sup> 采用乙醇改性处理的方式在 TiNTs 管间引入大量羟基基团, 增强  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs}$  催化剂离子交换能力; 乙醇改性处理后的  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs}$  催化剂掺杂  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  后的  $\text{NO}_x$  转化率相比普通  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs}$  催化剂掺杂  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  后的脱硝效率分别提高了 15% 或 60%。该结果证实, 增加羟基基团使 TiNTs 负载型催化剂离子交换能力得以增强, 是提高催化剂抗碱金属中毒性能的有效途径。

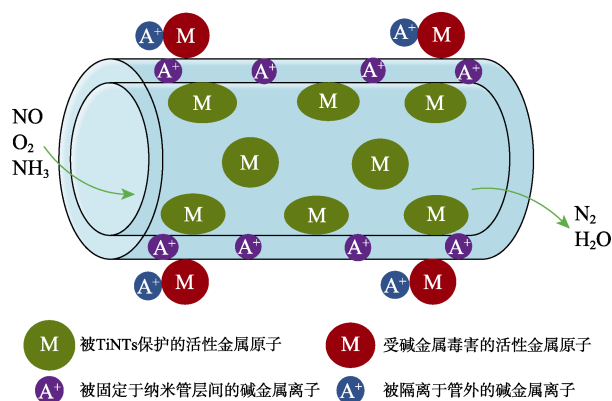


图 9 TiNTs 负载型催化剂抗碱金属中毒机制<sup>[75]</sup>

Fig. 9 Mechanism of resistance to alkali poisoning of TiNTs supported catalysts<sup>[75]</sup>

### 2.3 TiNTs 负载型催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应机理

普遍认为,  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝反应遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理和 Eley-Rideal (E-R) 机理<sup>[80]</sup>。前者认为吸附态  $\text{NH}_3$  与吸附态  $\text{NO}_x$  (即硝酸盐或亚硝酸盐类物质) 反应生成中间络合物后, 分解产生  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ; 后者认为吸附态  $\text{NH}_3$  与气相  $\text{NO}_x$  发生氧化还原反应产生  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。TiNTs 负载型催化剂表面  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝反应机理与活性组分有关。王芃芦<sup>[25]</sup> 采用傅里叶原位红外探究了  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{CeO}_2/\text{TiNTs}$  和  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiNTs}$  催化剂  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝反应机理, 结果表明两者反应机理略有不同。 $\text{CeO}_2/\text{TiNTs}$  催化剂对  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_x$  均表现出较强吸附能力, 此催化剂表面的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反应既有 E-R 机理又有 L-H 机理, 但以 E-R 反应机理为主; 而  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiNTs}$  催化剂表面

吸附态  $\text{NH}_3$  仅与气相  $\text{NO}_x$  反应生成双齿硝酸盐、桥连状硝酸盐等中间产物, 也即只遵循 E-R 反应机理; 在  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiNTs}$  催化剂中进一步添加  $\text{MoO}_3$ , 增加了表面 Brønsted 酸性位和氧空位含量, 促进了  $\text{NO}_x$  在催化剂表面的吸附, 使得吸附态  $\text{NH}_3$  与吸附于相邻酸性位的  $\text{NO}_x$  反应生成单齿硝酸盐和单齿亚硝酸盐的过程得以加强, 因此反应机理由单一 E-R 机理转变为 E-R 机理和 L-H 机理共存。

### 3 结束语与展望

TiNTs 被认为是一种极具发展潜力和应用前景的 SCR 催化剂载体。TiNTs 独特的中空纳米管状结构和大比表面积, 能促进活性组分高度分散并加强各组间相互作用、丰富催化剂表面酸性位和活性物种, 从而提高催化剂低温脱硝活性并增强催化剂抗硫抗水性能; TiNTs 中空纳米管状结构能发挥“屏障效应”, 保护管内催化剂活性组分免受碱金属等毒物侵害; TiNTs 纳米管层间所含有大量质子, 能通过离子交换将碱金属阳离子固定于层间, 从而增强催化剂抗碱金属中毒能力。目前, 制约 TiNTs 负载型催化剂在 SCR 脱硝领域大规模工业应用的主要因素为: (1) TiNTs 制备成本高、耗时长且成管率低, 限制了 TiNTs 负载型催化剂大规模生产和应用; (2) TiNTs 载体与活性组分间耦合增效机制尚待明晰, 导致 TiNTs 负载型催化剂的催化活性仍未能充分激发。因此, 发展经济、高效的 TiNTs 先进制备工艺, 探明 TiNTs 载体与活性组分耦合增效机制, 最大程度激发 TiNTs 负载型催化剂低温活性和抗中毒性能, 是实现 TiNTs 负载型催化剂广泛应用于 SCR 脱硝领域的关键点和难点。

### 参考文献:

- [1] HE X M (何选明), WANG C X (王春霞), CHEN C (陈诚), *et al.* Research on pretreatment technology of low rank coal[J]. Fuel Chemical Processes (燃料与化工), 2014, 45(4): 4-7.
- [2] LI L (李磊). Low nitrogen modification on technology and problems of medium and small gas fired boilers[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2021, 88(11): 159-160.
- [3] ZHANG H L (张洪亮), SHI Q (施琦), LONG H M (龙红明), *et al.* Analysis of  $\text{NO}_x$  removal process in sintering flue gas[J]. Iron Steel (钢铁), 2017, 52(5): 100-106.
- [4] ZHAO M M (赵梦梦), CHEN M Y (陈梦寅), ZHANG P J (张鹏举), *et al.* Influence of  $\text{SiO}_2$ -doped  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts by coprecipitation method on SCR performance[J]. Journal of Molecular Catalysis (分子催化), 2017, 31(3): 223-235.
- [5] WEI L, WANG Z W, LIU Y X, *et al.* Support promotion effect on the  $\text{SO}_2$  and  $\text{K}^+$  co-poisoning resistance of  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$  for  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  of  $\text{NO}$ [J]. Journal of Hazardous Material, 2021, 416(6): 126117.
- [6] ZHANG W J, LIU G F, JIANG J, *et al.* Temperature sensitivity of the selective catalytic reduction (SCR) performance of  $\text{Ce-TiO}_2$  in the presence of  $\text{SO}_2$ [J]. Chemosphere, 2020, 243(6): 125419.
- [7] XI Y, OTTINGER N A, KETURAKIS C J, *et al.* Dynamics of low temperature  $\text{N}_2\text{O}$  formation under SCR reaction conditions over a Cu-SSZ-13 catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,

- 294(15):120245.
- [8] WANG P, YU D, ZHANG L D, *et al.* Evolution mechanism of NO<sub>x</sub> in NH<sub>3</sub>-SCR reaction over Fe-ZSM-5 catalyst: Species-performance relationships[J]. *Applied Catalysis A General*, 2020, 607(19):117806.
- [9] ZHANG P (张鹏), JIA Y Y (贾媛媛), TANG Z H (唐中华), *et al.* Research advances in poisoning resistance of vanadium-titanium denitration catalysts against SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 41(4): 67-71.
- [10] GUO Z M (郭志敏), YUAN J (袁坚), PENG X J (彭小晋), *et al.* The effect of sodium salts on catalytic activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> over NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2016, 30(6): 547-556.
- [11] LIU X L, ZHAO Z W, NING R L, *et al.* Ce-Doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with low vanadium loadings as SCR catalysts and the resistance of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(2): 375-383.
- [12] FENG Q (冯晴), ZENG X J (曾贤君), ZHANG L J (张利杰), *et al.* Summary of transition metal manganese-based denitration catalyst for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2021, 53(1): 7-13, 23.
- [13] WEN N N, LING R, SU Y X, *et al.* SCR of NO with CH<sub>4</sub> over Fe/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 105014.
- [14] KIJLSTRA W S, BIERVLIET M, POELS E K, *et al.* Deactivation by SO<sub>2</sub> of MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16(4): 327-337.
- [15] XIE W W (谢旺旺), ZHOU G H (周广贺), ZHANG X H (张晓虹), *et al.* Research progress of attapulgite application in flue gas SCR denitration catalytic reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2020, 34(6): 546-558.
- [16] ZHANG L, DU T Y, QU H X, *et al.* Synthesis of Fe-ZSM-5@Ce/mesoporous-silica and its enhanced activity by sequential reaction process for NH<sub>3</sub>-SCR[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313(7): 702-710.
- [17] SHAO J M, WANG Z H, LIU P X, *et al.* Interplay effect on simultaneous catalytic oxidation of NO<sub>x</sub> and toluene over different crystal types of MnO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(4): 5433-5441.
- [18] LI H H (李航航), ZHAO W (赵炜), WANG Q (王谦), *et al.* Boron-modified vanadia/titania catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2021, 35(2): 121-129.
- [19] WANG H, YUAN B, HAO R L, *et al.* A critical review on the method of simultaneous removal of multi-air-pollutant in flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378(24): 122115.
- [20] YANG Y (杨洋), HU Z (胡准), MI R L (米容立), *et al.* Effect of Mn loading on catalytic performance of nMnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2020, 34(4): 313-325.
- [21] GONG P J, XIE J L, FANG D, *et al.* Enhancement of the NH<sub>3</sub>-SCR property of Ce-Zr-Ti by surface and structure modification with P[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 505(7): 144641.
- [22] GONG P J, XIE J L, CHENG X K, *et al.* Elucidate the promotional effects of Sn on Ce-Ti catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR activity[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 93(3): 1053-1063.
- [23] WANG H Q, CHEN X B, WENG X L, *et al.* Enhanced catalytic activity for selective catalytic reduction of NO over titanium nanotube-confined CeO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(11): 1042-1045.
- [24] CHEN X B (陈雄波). Study on the deNO<sub>x</sub> activity and the resistance to alkali & alkaline earth metal poisoning of ceria doped titanate nanotubes[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2012.
- [25] WANG P L (王芃芦). The superior NH<sub>3</sub>-SCR activity and poison resistance of titanate and ceria nanotubes supported DeNO<sub>x</sub> catalysts[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2018.
- [26] XIONG L Y, ZHONG Q, CHEN Q Q, *et al.* TiO<sub>2</sub> nanotube-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for selective NO reduction by NH<sub>3</sub>[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30(4): 836-841.
- [27] WANG Q (王俏), WANG W (王威), CUI F Y (崔福义), *et al.* Preparation, modification and application of titanium dioxide nanotubes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2015, 34(5): 1311-1316,1322.
- [28] FENG Y Y, RIJNAARTS H, YNTEMA D, *et al.* Applications of anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on the removal of aqueous contaminants of emerging concern: A review[J]. *Water Research*, 2020, 186(19): 116327.
- [29] LIAO J M (廖金明), CHEN X X (成先雄), WANG P H (王鹏辉), *et al.* The preparation of titania nanotubes and its application in photocatalytic degradation of organic matter research progress[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2016, 42(8): 6-10.
- [30] HOYER P. Formation of a titanium dioxide nanotube array[J]. *Langmuir*, 1996, 12(6): 1411-1413.
- [31] PAN F (潘峰), ZHANG W (张旺), ZHANG D (张荻). Research advances in template-assisted synthesis of TiO<sub>2</sub>[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2015, 29(1): 22-30.
- [32] JUNG J H, KOBAYASHI H, VAN BOMMEL K J C, *et al.* Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO<sub>2</sub> structures using an organogel template[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(4): 1445-1447.
- [33] ZHU P X (朱培旭), WU M M (吴明梅), HUANG A H (黄爱红). The investigation on preparation of mesoporous materials by using self-assembly of surfactant molecules[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2001, 32(6): 590-594.
- [34] REN Q W (任青文), ZHAO P Y (赵丕阳), WANG Y W (王岩伟), *et al.* Research review of the preparation of alumina template and its influence parameters[J]. *Plating Finishing (电镀与精饰)*, 2017, 39(8): 19-24.
- [35] ZHANG H C, ZHOU M L, FU Q, *et al.* Observation of defect state in highly ordered titanium dioxide nanotube arrays[J]. *Nanotechnology*, 2014, 27(25): 275603.
- [36] LI X H (李晓红), ZHANG X G (张校刚), LI H L (力虎林). Template synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2001, 22(1): 130-132.
- [37] KONG X R (孔祥荣), PENG P (彭鹏), SUN G X (孙桂香), *et al.* Research advances in TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 2007, 70(1): 8-13.
- [38] XUE H S (薛寒松), LI H J (李华基), HU H F (胡慧芳), *et al.* Photocatalytic property of lanthanum-doped titanium dioxide nanotubes[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报)*, 2008, 26(1): 18-23.
- [39] ZWILLING V, AUCOUTURIER M, DARQUE-CERETTI E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(6): 921-929.
- [40] WANG J (王晶), FAN H W (范昊雯), ZHANG H (张贺), *et al.* Anodizing process of titanium and formation mechanism of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2016, 28(2): 284-295.
- [41] LIU P R, ZHANG H M, LIU H W, *et al.* A facile vapor-phase hydrothermal method for direct growth of titanate nanotubes on a titanium substrate via a distinctive nanosheet roll-up mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(47): 19032-19035.
- [42] SIVAPRAKASH V, NARAYANAN R. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes via electrochemical anodization with different water content[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 37(2): 142-146.
- [43] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, *et al.* Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes[J]. *Journal of Material Research*, 2003, 18(11):2588-2593.
- [44] SKELDON P, THOMPSON G E, GARCIA-VERGARA S J, *et al.* A tracer study of porous anodic alumina[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2006, 11(9): B47.
- [45] ZHU X F, SONG Y, LIU L, *et al.* Electronic currents and the formation of nanopores in porous anodic alumina[J]. *Nanotechnology*, 2009, 47(20): 475303.
- [46] OZKAN S, MAZARE A, SCHMUKI P. Critical parameters and factors in the formation of spaced TiO<sub>2</sub> nanotubes by self-organizing anodization[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 268(10): 435-447.
- [47] ABEGA A V, NGOMO H M, NONGWE I, *et al.* Easy and convenient

- synthesis of CNT/TiO<sub>2</sub> nanohybrid by in-surface oxidation of Ti<sup>3+</sup> ions and application in the photocatalytic degradation of organic contaminants in water[J]. *Synthetic Metals*, 2019, 251(5): 1-14.
- [48] KASUGA T, HIRAMATSU M, HOSON A, *et al.* Formation of titanium oxide nanotube[J]. *Langmuir*, 1998, 14(12): 3160-3163.
- [49] WENG L Q, SONG S H, HODGSON S, *et al.* Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(8):1405-1409.
- [50] LI X F, ZHAO Y, JIAO Q Z, *et al.* Preparation of one-dimensional titanate nanomaterials using different titania sources[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(8): 1996-2000.
- [51] MA Y T, LIN Y, XIAO X R, *et al.* Sonication-hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(2): 237-243.
- [52] YUAN Z Y, SU B L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241(1/2/3): 173-183.
- [53] SEO H K, KIM G S, ANSARI S G, *et al.* A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92(11): 1533-1539.
- [54] MA R, FUKUDA K, SASAKI T, *et al.* Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13):6210-6214.
- [55] ZHANG P (张萍), XU L (许丽), WANG L (王莉). Study on crystal and morphological control of TiO<sub>2</sub> nanotubes synthesized by hydrothermal method[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2018, 47(5):894-896.
- [56] CHEN X B, WANG H Q, GAO S, *et al.* Effect of pH value on the microstructure and deNO<sub>x</sub> catalytic performance of titanate nanotubes loaded CeO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 377(1): 131-136.
- [57] CHEN H Y, LO S L, CHANG H L. Microwave-assisted synthesis of titanate nanotubes loaded with platinum with enhanced selectivity for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from methanol[J]. *Nano*, 2020, 15(10): 2050129.
- [58] CHIANG H L H, OU H H, HUANG C W. Adsorption of Cu (II) in aqueous solution using microwave-assisted titanate nanotubes[J]. *Applied Nanoscience*, 2018, 9(4): 505-514.
- [59] BAI B (白波), ZHAO J L (赵景联). Study of the preparation of nanosized TiO<sub>2</sub> by microwave hydrothermal methods and its photocatalytic performance[J]. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 2005, 68(10): 776-780.
- [60] TENG H H, XU S K, WANG J K. Ultrasonication-assisted hydrothermal synthesis of ultralong TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(10): 2326-2329.
- [61] LI R M, CHEN G M, DONG G J, *et al.* Controllable synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub> by CTAB-assisted hydrothermal route[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(10): 4684-4689.
- [62] ZHONG Y K, CHANG S, DONG G J, *et al.* Preparation and characterization of a novel double-walled Na<sub>2</sub>(TiO)SiO<sub>4</sub> nanotube by hydrothermal process with CTAB as an assistant[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239(3): 70-77.
- [63] CAMPOSECO R, CASTILLO S, MEJIA-CENTENO I, *et al.* Boosted surface acidity in TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotubes as catalytic supports[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356(34): 115-123.
- [64] LEE T Y, LIOU S H, BAI H L, *et al.* Comparison of titania nanotubes and titanium dioxide as supports of low-temperature selective catalytic reduction catalysts under sulfur dioxide poisoning[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2017, 67(3): 292-305.
- [65] LAI Y S, CHENG C T, LIOU J L, *et al.* The ZnO-Au-titanium oxide nanotubes (TiNTs) composites photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction application[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21): 30020-30029.
- [66] AGUILAR R M, CAMPOSECO R, CASTILLO S, *et al.* Acidity, surface species, and catalytic activity study on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube catalysts for selective NO reduction by NH<sub>3</sub>[J]. *Fuel*, 2017, 198(12): 123-133.
- [67] GANNOUN C, TRUKI A, KOCHKAR H, *et al.* Elaboration and characterization of sulfated and unsulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes catalysts for chlorobenzene total oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147(7): 58-64.
- [68] CAMPOSECO R, CASTILLO S, RODRIGUEZ-GONZALEZ V, *et al.* Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> at low temperature over manganese oxide catalysts supported on titanate nanotubes[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2018, 205(11): 1583-1593.
- [69] WANG P L, WANG H Q, CHEN X B, *et al.* Novel SCR catalyst with superior alkaline resistance performance: enhanced self-protection originated from modifying protonated titanate nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 3(2): 680-690.
- [70] CHEN X B, WANG P L, FANG P, *et al.* Tuning the property of Mn-Ce composite oxides by titanate nanotubes to improve the activity, selectivity and SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O tolerance in middle temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167(13): 221-228.
- [71] YAO G S, WU L P, LV T, *et al.* The effect of CuO modification for a TiO<sub>2</sub> nanotube confined CeO<sub>2</sub> catalyst on the catalytic combustion of butane[J]. *Open Chemistry*, 2018, 16(1): 1-8.
- [72] CAMPOSECO R, CASTILLO S, MEJIA-CENTENO I, *et al.* Behavior of Lewis and Brønsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 236(18): 235-243.
- [73] DAMMA D, PAPPAS D K, BONINGARI T, *et al.* Study of Ce, Sb, and Y exchanged titania nanotubes and superior catalytic performance for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 287(8): 119939.
- [74] WANG H Q, WANG P L, CHEN X B, *et al.* Uniformly active phase loaded selective catalytic reduction catalysts (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TNTs) with superior alkaline resistance performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324(7): 507-515.
- [75] CHEN X B, WANG H Q, WU Z B, *et al.* Novel H<sub>2</sub>Ti<sub>12</sub>O<sub>25</sub>-confined CeO<sub>2</sub> catalyst with remarkable resistance to alkali poisoning based on the "shell protection effect"[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(35): 17479-17484.
- [76] BONINGARI T, PAPPAS D K, SMIRNIOTIS P G. Metal oxide-confined interweaved titania nanotubes M/TNT (M = Mn, Cu, Ce, Fe, V, Cr, and Co) for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in the presence of excess oxygen[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365(9): 320-333.
- [77] KITANO M, WADA E, NAKAJIMA K, *et al.* Protonated titanate nanotubes with Lewis and Brønsted acidity: Relationship between nanotube structure and catalytic activity[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(3): 385-393.
- [78] YAO Y, ZHANG S L, ZHONG Q, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO over manganese supported on TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(9):694-701.
- [79] XIAO Y T (肖雨亭), WU P (吴鹏), WANG L (王玲), *et al.* Mechanism of sulfur poisoning on low-temperature SCR denitration catalyst Ce-modified Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2019, 39(4): 431-436.
- [80] TAN W, LIU A N, XIE S H, *et al.* Ce-Si mixed oxide: A high sulfur resistant catalyst in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction through the mechanism-enhanced process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 4017-4026.
- [81] PAPPAS D, BONINGARI T, Boolchand P, *et al.* Novel manganese oxide confined interweaved titania nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 334(2): 1-13.
- [82] KANG K K (亢科科), YAO X J (姚小江), LUO W (骆雯), *et al.* Research progress on the alkali metal resistance of the ceria-based denitration catalysts[J]. *Modern Chemical Research (当代化工研究)*, 2020, 55(2): 31-33.
- [83] WANG P L, WANG H Q, CHEN X B, *et al.* Design strategies for a denitrification catalyst with improved resistance against alkali poisoning: The significance of nanoconfining spaces and acid-base balance[J]. *Chemcatchem*, 2016, 8(4): 787-797.