

华北电力大学

专业硕士学位论文

硅基单原子催化剂催化 H_2O_2 氧化 NO 的研究

Study on oxidation of NO by H_2O_2 over silica-based single-atom catalysts

宋政

2025 年 5 月

国内图书分类号: X131
国际图书分类号: 623

学校代码: 10079
密 级: 公开

专业硕士学位论文

硅基单原子催化剂催化 H_2O_2 氧化 NO 的研究

硕 士 研 究 生: 宋政

导 师: 高正阳教授

企 业 导 师: 段志洁教授级高工

申 请 学 位: 能源动力硕士

专 业 领 域: 动力工程

学 习 方 式: 全日制

所 在 学 院: 能源动力与机械工程学院

答 辩 日 期: 2025 年 5 月

授予学位单位: 华北电力大学

Classified Index: X131
U.D.C: 620

Thesis for the Professional Master's Degree

**Study on oxidation of NO by H₂O₂ over silicon-
based single-atom catalysts**

Candidate:	Song Zheng
Supervisor:	Prof. Gao Zhengyang
Enterprise mentor:	Senior Engineer Duan Zhijie
Professional Degree Applied for:	Master of Professional Degree
Speciality:	Power Engineering
Cultivation ways:	Full-time
School:	School of Energy, Power and Mechanical Engineering
Date of Defence:	May, 2025
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《硅基单原子催化剂催化 H_2O_2 氧化 NO 的研究》，是本人在导师指导下，在华北电力大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果。论文中除已注明部分外不包含他人已发表或完成的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。论文由本人撰写，未使用人工智能代写。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：

日期： 年 月 日

华北电力大学学位论文使用授权书

学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。

本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

本学位论文属于（请在相应方框内打“√”）

☒ 公开 ☐ 内部 ☐ 秘密 ☐ 机密 ☐ 绝密

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘要

燃煤过程排出的 NO 是一种污染物，会引发雾霾、酸雨等环境问题。当下广泛应用的选择性催化还原（SCR）技术存在低负荷工况下脱硝效率降低、废弃催化剂有毒、氨逃逸致设备堵塞等弊端。过氧化氢（H₂O₂）氧化法是一种很有前景的绿色脱硝技术，然而，目前的金属氧化物催化剂面临活性低、H₂O₂ 利用率低和稳定性差等问题，且主导 NO 氧化的自由基种类存在争议。单原子催化剂具有高催化活性、高选择性的特点，有望成为解决这一问题的关键。

首先，本文采用球磨法将 Co 高度分散在 SBA-15 上，得到硅基单原子催化剂 CoSACs，并对其进行 XRD、BET、XPS、ICP、TEM、AC-HAADF-STEM、XAFS 等表征方法分析其物理化学性质。XRD、TEM 和 BET 表明，CoSACs 保留了 SBA-15 的二维六角形介孔结构，比表面积为 981 m²·g⁻¹，孔径为 6.9 nm；EXAFS 和 ACSTEM 表明，CoSACs 属于单原子催化剂，并获得了 Co 的精确配位环境。其中，CoSACs 的 Co-O 配位数为 4.1，XPS 检测表明，Co 的价态为 +2。

进而，本文搭建试验台进行催化 H₂O₂ 氧化 NO 的实验，并结合理论计算进行机理分析。实验表明 CoSACs 在 H₂O₂ 与 NO 的低摩尔比（1.56）、超低温（80 °C）和超高空速（720000 h⁻¹）的条件下实现了 90% 的 NO 脱除效率，在近十年的相关文献中，其性能表现突出。机理分析表明：利用均一的 Co-O₄ 位点，H₂O₂ 主要定向转化为超氧自由基（·O₂⁻），并且·O₂⁻ 能将 NO 深度氧化为 NO₃⁻，这与以往报道中认为单线态氧（¹O₂）是 NO 氧化的主要自由基的观点相反。

最后，针对实验中出现的 CoSACs 硫中毒问题，本文对 CoSACs 硫中毒的形成机理进行探索，研究表明 SO₂ 和 H₂O₂ 在 CoSACs 表面反应生成 H₂SO₄，积累的 SO₄²⁺ 是引发硫中毒现象的关键因素。对此，本文在 CoSACs 的制备过程中引入 Ti 元素，并进行实验，实验表明 Ti 作为牺牲剂优先与 SO₂ 发生反应，有效提高了催化剂的抗硫性，并且 Ti 的引入并不影响 Co 位点的活性。

关键词：Co 单原子催化剂；NO 的氧化脱除；H₂O₂ 的活化；自由基；抗硫性

Abstract

The NO emitted during the coal combustion process is a kind of pollutant, which can trigger environmental problems such as smog and acid rain. The currently widely used selective catalytic reduction (SCR) technology has drawbacks such as a decrease in denitrification efficiency under low-load working conditions, toxicity of waste catalysts, and equipment blockage caused by ammonia escape. The hydrogen peroxide (H_2O_2) oxidation method is a promising green denitrification technology. However, the current metal oxide catalysts face problems such as low activity, low H_2O_2 utilization rate, and poor stability, and there is still a controversy regarding the types of radicals that dominate the oxidation of NO. Single-atom catalysts, characterized by high catalytic activity and high selectivity, are expected to be the key to solving this problem.

Firstly, in this paper, the ball-milling method was adopted to highly disperse Co on SBA-15, and the silicon-based single-atom catalyst CoSACs was obtained. XRD, BET, XPS, ICP, TEM, AC-HAADF-STEM, XAFS and other characterization methods were used to analyze its physical and chemical properties. XRD, TEM and BET results showed that CoSACs retained the two-dimensional hexagonal mesoporous structure of SBA-15, with a specific surface area of $981 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a pore diameter of 6.9 nm. EXAFS and AC-STEM indicated that CoSACs belonged to single-atom catalysts, and the precise coordination environment of Co was obtained. Among them, the Co-O coordination number of CoSACs was 4.1, and XPS detection showed that the valence state of Co was +2.

Furthermore, in this paper, a test bench was set up to conduct the experiment of catalytic oxidation of NO by H_2O_2 , and the mechanism analysis was carried out in combination with theoretical calculations. The experiment showed that CoSACs achieved a NO removal efficiency of 90% under the conditions of a low molar ratio (1.56) of H_2O_2 to NO, an ultra-low temperature (80°C) and an ultra-high space velocity (720000 h^{-1}). Its performance was outstanding compared with the relevant literatures in the past decade. The mechanism analysis showed that by utilizing the uniform Co-O₄ sites, H_2O_2 was mainly directionally converted into superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$), and $\cdot\text{O}_2^-$ could deeply oxidize NO to NO_3^- , which was contrary to the previous reports that singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) was the main radical for NO oxidation.

Finally, aiming at the problem of sulfur poisoning of CoSACs that occurred in the experiment, this paper explored the formation mechanism of sulfur poisoning of CoSACs. The research showed that SO_2 and H_2O_2 reacted on the surface of CoSACs to form H_2SO_4 , and the accumulated SO_4^{2+} was the key factor triggering the sulfur poisoning phenomenon. In response to this, Ti element was introduced during the

ABSTRACT

preparation process of CoSACs, and the experiment showed that Ti, as a sacrificial agent, preferentially reacted with SO₂, effectively improving the sulfur resistance of the catalyst, and the introduction of Ti did not affect the activity of Co sites.

Keywords: Co Single-atom catalyst, NO oxidation, H₂O₂ activation, Free radical, sulfur - resistance

目录

摘要	I
ABSTRACT	I
第 1 章 绪 论	1
1.1 课题背景	1
1.2 脱硝方法	2
1.2.1 低温等离子体法	2
1.2.2 固相吸附法	2
1.2.3 液相络合法	3
1.2.4 氧化吸收法	3
1.2.4.1 液相高级氧化技术法	4
1.2.4.2 臭氧氧化法	4
1.2.4.3 H ₂ O ₂ 氧化法	5
1.3 H ₂ O ₂ 氧化法的文献分析	6
1.4 本文的研究思路和内容	10
第 2 章 实验及计算方法	12
2.1 实验装置及性能测试方法	12
2.2 实验药品及仪器	13
2.3 催化剂的制备方法	13
2.4 催化剂表征方法	14
2.4.1 X 射线衍射 (XRD)	14
2.4.2 比表面积和孔结构 (BET)	14
2.4.3 X 射线光电子能谱 (XPS)	14
2.4.4 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS)	14
2.4.5 透射电子显微镜 (TEM) 和球差校正扫描透射电镜 (AC-STEM)	14
2.4.6 电子自旋共振 (EPR)	14
2.4.7 热重分析 (TG-DSC)	15
2.5 计算方法	15

2.6 本章小结	15
第 3 章 硅基单原子催化剂的制备和表征	16
3.1 引言	16
3.2 催化剂的制备及性能筛选	16
3.3 表征结果分析	17
3.3.1 XRD 分析	17
3.3.2 BET 分析	18
3.3.3 TEM 图像	19
3.3.4 HAADF-STEM 图像	21
3.3.5 XPS 分析	21
3.3.6 XAFS 分析	22
3.4 本章小结	24
第 4 章 CoSACs 催化 H ₂ O ₂ 氧化 NO 的脱硝实验和机理研究	25
4.1 引言	25
4.2 催化剂脱硝性能分析	25
4.2.1 温度的影响	25
4.2.2 空速的影响	26
4.2.3 摩尔比和 H ₂ O ₂ 浓度的影响	27
4.2.4 其他因素对催化剂的影响	28
4.2.5 催化剂的稳定性	30
4.3 催化过程的机理	30
4.3.1 自由基鉴定和猝灭实验	30
4.3.2 H ₂ O ₂ 高选择性定向活化机制和 NO 氧化的反应机理	32
4.4 应用前景	33
4.4.1 同类催化剂的性能对比	33
4.4.2 SCR 氧化剂成本/H ₂ O ₂ 费用	33
4.5 本章小结	34
第 5 章 CoSACs 硫中毒的形成机理及抗硫改性策略	35
5.1 引言	35

5.2 CoSACs 硫中毒的形成机理研究	35
5.2.1 表面 SO ₂ 饱和滴定实验	35
5.2.2 预处理-脱硝实验	36
5.2.3 SO ₂ 环境下废旧催化剂与新鲜催化剂受热特性对比	37
5.2.4 催化剂表面的洗涤液分析	38
5.2.5 催化剂硫中毒特性分析	38
5.3 针对抗硫性提高的改性策略	39
5.3.1 催化剂的改性策略及性能筛选	39
5.3.2 CoTi 催化剂的抗硫效果	41
3.3.3 XRD 分析	41
5.3.4 XPS 分析	42
5.3.5 BET 和 ICP 分析	43
5.4 本章小结	44
第 6 章 结论与展望	45
6.1 主要工作与结论	45
6.2 创新点	46
6.3 展望	46
参考文献	47
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	55
致 谢	57
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	58

第 1 章 绪论

1.1 课题背景

随着我国经济的迅猛发展，人民对美好生活的日益增长，近年来能源需求持续攀升。据《中国统计年鉴 2023》数据显示，见图 1-1 所示，我国能源消费总量逐年上升，2021 年全年能源消费总量为 54.1 亿吨标准煤。其中，煤炭消费量占比 56.2%，仍占据主要地位，且煤炭消费中 54%用于火力发电行业。燃煤发电过程中会产生大量烟尘、硫氧化物（ SO_x ）、氮氧化物（ NO_x ）、重金属（如汞、镉、铅等）及可挥发性有机物（VOCs）等污染物会导致雾霾、酸雨、光化学污染及臭氧层破坏等环境污染问题^[1-3]。高效脱除燃煤电站污染物，对于改善环境质量和保护人民健康具有重大意义。

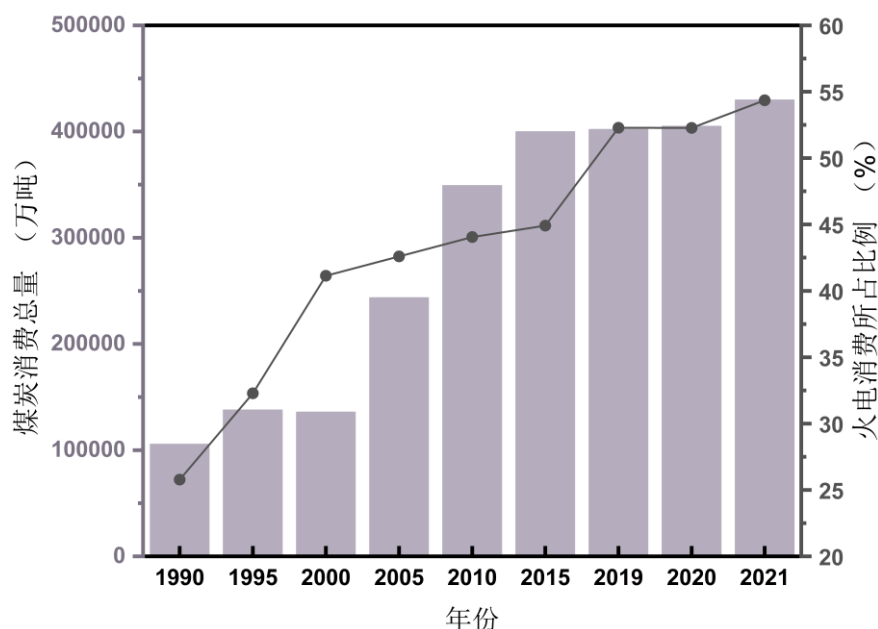


图 1-1 煤电消费总量以及火电消费所占比例

当前，燃煤电站普遍采用的选择性催化还原(SCR)技术^[4]，是一种高效的烟气脱硝手段，广泛应用于电力、钢铁、化工和交通运输。该技术的基本原理是，在催化剂的作用下，向烟气中注入的还原剂（氨气或尿素），将烟气中的 NO_x 转化为无害的 N_2 和 H_2O 。这些化学反应在催化剂的活性表面上进行，反应温度一般位于 $230\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 之间，实际应用中更常见的温度范围是 $320\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 。

目前，SCR 技术在应用过程中存在一些弊端。其催化剂反应温度窗口相对狭窄，仅在 $290\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内具有较高脱硝效率，导致在锅炉启停时段和低负荷运行条件下难以满足排放要求。催化剂在有灰环境中工作时容易受到磨损与堵塞，降低催化剂的活性。废旧催化剂因含 V、Cr、Ni、Cu 和 As 等元素而被

归类于危险废弃物^[5]，处理不好会导致环境污染。该技术还存在氨逃逸问题，逃逸的氨与烟气中的 SO_2 和 H_2O 反应生成黏性强的硫酸氢铵（ABS），可能导致空气预热器等下游烟道设备堵塞，增加设备维修成本^[6]。SCR 技术在处理烧结机、炼焦炉、回转窑以及工业锅炉等排出的中低温烟气中的氮氧化物时，其脱除效果不尽如人意。开发一种低温、经济且环保的脱硝方法，使其能够与 SCR 技术相结合甚至是替代，这是非常有意义的。在这方面， H_2O_2 氧化法具有巨大潜力。

1.2 脱硝方法

在脱硝技术的研究中，低温等离子体法、固相吸附法、液相络合法和氧化吸收法是备受关注的几种主要技术。以下将对这几种技术进行简要介绍。

1.2.1 低温等离子体法

低温等离子技术，依据其发生方式的不同，主要可以分为三种：电子束辐照法^[7]、电晕放电法^[8]以及介质阻挡放电法^[9]。其脱除 NO_x 的主要途径包括分解途径和氧化途径，分解反应是指电子与 N_2 碰撞产生的 N 原子将 NO 转化为 N_2 ，而氧化反应则是 NO 在等离子体作用下被氧化成 NO_2 ，与 H_2O 放电产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基作用，生成硝酸或亚硝酸。低温等离子体法面临的主要问题是富氧条件下 NO 脱除率显著降低，且在没有催化剂的情况下，烃类的加入仅能促使 NO 通过氧化转化为 NO_2 后被 H_2O 吸收去除。

低温等离子技术可以达到较高的脱硝效率，并且整个过程中不会产生废水等二次污染物，其产生的副产物还可用作农用化肥，具有一定的经济价值。但也存在一些弊端，高能电子的产生需要大量能量，电子枪的价格较高且使用寿命有限，限制其在工业领域的广泛应用。

1.2.2 固相吸附法

在常温下，将 NO 催化氧化为 NO_2 是一种具有潜力的脱硝策略，生成的 NO_2 可以在水的存在下转化为硝酸。活性炭、活性炭纤维等材料^[10-12]，凭借其较大的比表面积、高孔隙率和相对化学惰性，展现出了巨大的应用潜力。然而，NO 到 NO_2 的催化氧化技术仍处于发展的初级阶段，仍有许多方面需要进一步的研究。NO 氧化为 NO_2 的过程受到材料的表面特性（包括孔结构、比表面积、官能团和形态）、 O_2 浓度以及反应温度的影响。除了通过引入金属改性外，还可以通过优化吸附和催化过程进一步提高催化性能，但 NO 转化率对 O_2 浓度的强烈依赖限制其应用。

1.2.3 液相络合法

NO 在水中的溶解度很低，这造成在液相中传质阻力较大，使得传统的湿法工艺实现很难实现高效脱除。一些研究者发现，铁、钴、镍等过渡金属的络合物可与 NO 形成 π 酸配位体的络合物，使 NO 的溶解度增加，达到脱硝的目的。以 Fe(II)EDTA 为例^[13]，Fe(II)EDTA 存在弊端：烟气中的 O₂ 与之发生氧化反应，使其转变为 Fe(III)EDTA。Fe(III)EDTA 对 NO 的吸附能力极小，这导致了络合剂逐渐失活。这一问题已成为该技术大规模应用的主要障碍。

针对 Fe(II)EDTA 在脱硝过程中的氧化问题，仍需要寻找到有效的解决方案。在众多脱硝技术中，氧化吸收法因其出色的脱硝效果、相对较低的成本以及对环境造成的二次污染较小等优点，受到了越来越多的关注。

1.2.4 氧化吸收法

NO_x 包括了 N₂O、NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄ 和 N₂O₅ 等多种形态，其中 NO 与 NO₂ 对大气环境破坏性最大。在燃煤锅炉排放的烟气中，NO_x 中超过 95%，由于 NO 不溶于水的特点，传统的湿法难以将其去除。为了克服这一难题，目前的思路是将 NO 转化为更高价态的氮氧化物，如 NO₂、NO₃ 或 N₂O₅，这些高价态的氮氧化物能够与水反应生成 HNO₃，溶解度的提高增强了 NO_x 的去除效率。NO_x 能够与烟气中的其他酸性气体（如 SO₂、HCl、HF 等）进行一体化脱除，由于吸收后的 NO_x 和 SO₂ 通常转化成 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻，可加工制成肥料进行再次利用，这有助于实现资源化和环境友好的双重目的。

针对燃煤锅炉烟气中 NO_x 处理方法的问题，调整 NO 的价态以增强其溶解性，已成为一种常用的解决方案。在此过程中，高级氧化剂如 NaClO₂、HClO₃、KMnO₄ 等展现出了优异的性能。在促进 NO 的快速氧化过程中，氧化剂的选择至关重要。表 1-1 详细列出了多种常见氧化剂的标准还原电势，这一指标反映了氧化剂的氧化能力强弱。具有高电势的氧化剂被视为理想的氧化介质。氧化剂的如何高效活化却成为了一个难题，为了克服这一难题，研究者利用了 H₂O₂、O₃、Na₂S₂O₈ 等初级氧化剂，并借助辅助手段（包括光、热、电、催化剂等）来进行激活生成所需的活性自由基。近年来，针对 NO 的氧化吸收脱除问题，研究者们进行了大量深入的工作。通过实验和理论分析，系统考察了不同氧化剂在脱硝过程中的具体效果。这些研究不仅加深了对氧化剂性能及其作用机制的理解，还为开发更高效、更环保的烟气净化技术提供了宝贵的经验。

表 1-1 标准氧化还原电势^[14, 15]

氧化剂	电势 (V)	氧化剂	电势 (V)
F ₂	2.87	O ₃	2.07
·OH	2.80	·O	2.05
SO ₄ ⁻	2.60	Na ₂ S ₂ O ₈	2.01
·O ₂ ⁻	2.21	H ₂ O ₂	1.77
HO ₂ ·	1.70	Cl ₂	1.36
¹ O ₂	1.56	ClO ₂	1.50

1.2.4.1 液相高级氧化技术法

液相高级氧化技术是将氧化剂放入鼓泡反应器中与 NO 接触反应，将不溶于水的 NO 氧化为易溶于水的 NO_x，从而实现 NO 的脱除。常见的氧化剂有氯基氧化剂 (ClO₂, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻) 和硫基氧化剂 (PS, S₂O₈²⁻, PMS, SO₅²⁻)。

Anette Heijnesson Hultén 等人利用 ClO₂ 为氧化剂进行脱硝，在摩尔比为 0.6 时，NO 的脱除效率为 94%^[16]，Deshwal 等^[17]人在研究中发现 SO₂ 对 NO 的脱除有促进作用。可能由于 SO₂ 可以促进 NO₂ 在溶液中的吸收，避免其分解重新变为 NO。Sun 等通过电子顺磁共振 (EPR) 检测自由基的形成，并通过自由基的猝灭实验加以辅证，表明了 ClO₂ 溶液中产生的羟基对 NO 起主要作用。产物通过离子色谱进行分析表明 NO 最终变为 NO₃⁻^[18]。

Deshwal 等^[19]以 NaClO₂ 溶液作为氧化剂，在 45 °C，溶液 pH 值低于 4 时，脱硝效率可以达到 81%。在 NaClO₂/尿素中发现 PH 对 NO 具有较大的影响，当 PH 较高时会对 NO 的脱除效率起抑制作用，当 PH 较高时会影响 NO₂ 的吸收从而影响 NO 的脱除^[20]。Raghunath^[21]等通过在 NH₃/NaClO 为氧化剂的体系中加入 NH₃，提高了 NO 和 SO₂ 一体化脱除的效果。NH₃ 与 NO 和 SO₂ 生成 NH₄NO₂、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₃ 和 (NH₄)₂SO₄，这些产物具有一定的经济价值，有利于减少成本^[21]。

Adewuyi 等^[22]通过硫基氧化剂过硫酸钠溶液氧化吸收 NO，在最佳工况下达到 83%。Adewuyi 等^[23]通过添加 Fe²⁺等其他辅助手段增加 NO 和 SO₂ 在过硫酸钠溶液中的脱除效果。Liu 等^[22]通过加热和 UV 激活过硫酸铵使得体系中产生更多的 SO₄⁻和·OH。通过自由基的猝灭实验，来判断在体系中产生的对 NO 起关键作用的自由基。

1.2.4.2 臭氧氧化法

臭氧以其卓越的氧化能力著称，其高达 2.07V 的氧化电位可以直接将燃煤

烟气中的 NO 和 SO_2 转化为高价态氮氧化物。臭氧在中低温环境(低于 270°C)下表现出良好的稳定性,能长时间保持其活性,且最终分解为无毒无害的氧气,不会对环境造成二次污染。通过先进的介质阻挡放电(DBD)反应装置^[24],能够高效、稳定地实现臭氧的大规模生产,这不仅满足了工业应用中对臭氧的大量需求。在废水处理领域,臭氧氧化技术已展现出显著成效^[25,26],而在烟气污染物脱除这一新兴领域,臭氧氧化法被视为具有潜力和前景的技术手段之一。

Mok 利用 O_3 对 NO 和 SO_2 进行一体化脱除,在 O_3/NO 为 1 左右时, NO 约有 95%被氧化为 NO_2 ,利用数值计算研究了 NO 于 O_3 的反应的动力学反应机理,在摩尔比在 0~1 时,计算和实验结果吻合。研究发现, O_3/NO 摩尔比高于 1 时, NO 深度氧化为更易溶于水的 N_2O_5 ,当 O_3/NO 至少为 2 时, NO 才能更有效地氧化为 N_2O_5 ,但是在 O_3/NO 为 1.5 时,系统不可避免得发生臭氧溢出,造成额外的污染和浪费。考虑 NO 的氧化深度的同时,又要考虑臭氧的逃逸对环境造成的不利影响,是臭氧氧化法的一大技术难题^[27-29]。

1.2.4.3 H_2O_2 氧化法

H_2O_2 在合适的条件下会发生分解产生多种具有强氧化能力的活性自由基,其氧化还原电位较高,能够与多种类型的污染物反应,将这些污染物氧化为对环境无害的物质。 H_2O_2 的最终分解产物仅是 H_2O 和 O_2 ,被认为是一种绿色环保的氧化剂,在工业和净化场景中得以广泛运用^[30,31]。近年来,出现一种新的应用方向,即将其氧化方法引入到燃煤烟气污染物的净化领域,并且在这个领域已经有了一些研究成果。Kasper 等^[32]将 H_2O_2 溶液直接喷入高温烟气当中,利用高温将 H_2O_2 活化成 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质,这些活性物质具有较强的氧化性能,能够快速将 NO 氧化成为易溶解的 NO_2 、 HNO_2 以 HNO_3 等物质。通过这样的方式,成功实现了 NO 的高效脱除。当 H_2O_2 与 NO 的摩尔比分别被设定为 1.6 和 2.6 时,脱硝效率较好,分别为 75%和 96%。极低的 H_2O_2 消耗量表明其出巨大的潜力,但反应温度需要控制在 500°C 以上,需要额外投入大量能耗,限制了其工业应用。借助辅助手段可降低 H_2O_2 的活化能垒,从而实现在低温下将 H_2O_2 激活,辅助手段包括紫外光(UV)^[33]、超声波^[34]、均相催化和非均相催化以及它们之间的组合。

UV/ H_2O_2 首先在水处理领域得到了很好的应用^[35-37]。逐渐向烟气净化领域应用。Liu 等人利用鼓泡反应器对 NO 和 SO_2 进行一体化脱除, SO_2 脱除效率达到 100%, NO 的脱除效率与多种反应条件密切联系,如 UV 功率、 H_2O_2 的 PH 和浓度等有关。同时改进反应器,使得气液充分接触,将 NO 的脱除效率提高至 80%。其技术优势是不产生额外污染,但 UV 的高能耗、高建设成本及安全

性低阻碍了其进一步的应用。

均相 Fenton 法最早在 1894 年, 由英国科学家 H.J.H.Fenton 提出。其原理是在 H_2O_2 中加入亚铁离子 (Fe^{2+}), 促使体系内大量生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 。后续研究表明, 引入过渡金属离子, 如 Cu^+ 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Cu^{2+} 等, 不仅能够对 H_2O_2 起到催化作用, 部分离子还可与 Fe^{2+} 协同作用, 进一步提升反应效率。同时, 通过向传统 Fenton 试剂内分别添入过氧乙酸 (CH_3COOOH)、次氯酸钠 (NaClO)、氯化钠 (NaCl)、溴化钠 (NaBr) 等物质, 制备成复合型氧化剂, 再将其汽化后, 可用于对燃煤烟气污染物实施氧化脱除操作。均相 Fenton 体系存在诸多局限性, 一方面, 它仅能在低 PH 条件下发生反应; 另一方面, 反应结束后, 体系内的金属离子难以实现有效分离与回收, 而且容易产生铁泥这类副产物, 这些缺点严重制约了均相 Fenton 体系在大规模工业领域的推广与应用。

科研人员一直尝试优化 H_2O_2 脱硝流程, 其中一个方向便是将 H_2O_2 转化为蒸汽形态。相较于传统的非均相 Fenton 法, H_2O_2 蒸汽催化氧化具有独特的优势, 温度的升高可以使得 H_2O_2 分解速率加快, 且污染物分子被氧化的速度也提升, 可以极大增强污染物的脱硝性能。相较于传统非均相 Fenton 体系里, $\cdot\text{OH}$ 仅存在于溶液中, 只有扩散至气液接触的边界, 才能于 NO_x 接触并发生反应, 而在这个过程中的传质效率难免受限。在 H_2O_2 蒸汽催化氧化体系, 生成的活性自由基和 NO_x 在气相环境里接触更加充分, 传质阻力更小使得化学反应更加高效。反应效率的显著提高使得 H_2O_2 用量大幅减少, 节约了原材料, 更具有应用前景。

1.3 H_2O_2 氧化法的文献分析

在 H_2O_2 氧化法脱硝过程中, H_2O_2 所产生的活性自由基(包括 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$) 发挥着关键作用, 它们能够将 NO 氧化成为易溶物质(例如 NO_2 、 HNO_2 和 HNO_3)^[38]。通过碱性溶液对氧化后的 NO_x 进行吸收, 从而实现完全去除。其中, H_2O_2 作为一种低成本的绿色化学氧化剂, 在氧化过程后只会产生水作为副产物, 对环境十分友好。当前, 紫外线、超声波以及过渡金属被交叉运用来活化 H_2O_2 。由于紫外线和超声波存在高能耗的问题, 并且在实际应用中不易放大, 所以使用催化剂进行非均相活化展现出了最佳的工业前景。但有关 H_2O_2 /非均相催化剂同时去除 NO_x 的研究相对有限。当大多数催化剂能够实现约 90% 的 NO 去除效率时, H_2O_2 的利用率(即 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 的摩尔比)、催化剂处理烟气的能力(以空速来衡量)以及催化剂的寿命便成为了限制其应用的关键因素。Liu 等人对在 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 催化剂存在下, 使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为吸收液同时去除 NO_x 和 SO_2 ,

最佳脱除效率达到了 91.4%，且 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 达到了历史最低值为 1.5。然而，该方法存在空速较低的问题，并且在长达 15 小时的测试过程中，脱除效率略有下降^[39]。寻找一种在长期运行中稳定高效的去除 NO_x 的催化剂显得尤为必要^[40]。

但目前该方法的催化剂仍存在一些不足之处。本文对近十年的相关文献进行调研分析，对各项性能数据进行了搜集与整理，结果见表 1-2，绘制了能够直观反映其性能的图表，如图 1-2，在此基础上，从五个关键维度，即催化温度、反应物摩尔比、 H_2O_2 浓度、空速以及测试时间，对催化剂性能进行对比。这五个维度紧密关联着当下领域的瓶颈，其中催化温度反映催化剂工作所需能耗以及反应难易程度， H_2O_2 浓度和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 摩尔比反映催化剂的活性和应用时的经济性，空速反映了烟气处理能力的强弱，而测试时间则体现了催化剂在的稳定性，综合这些维度有助于深入了解现阶段催化剂的发展现状和瓶颈，为后续研究与优化奠定坚实基础。

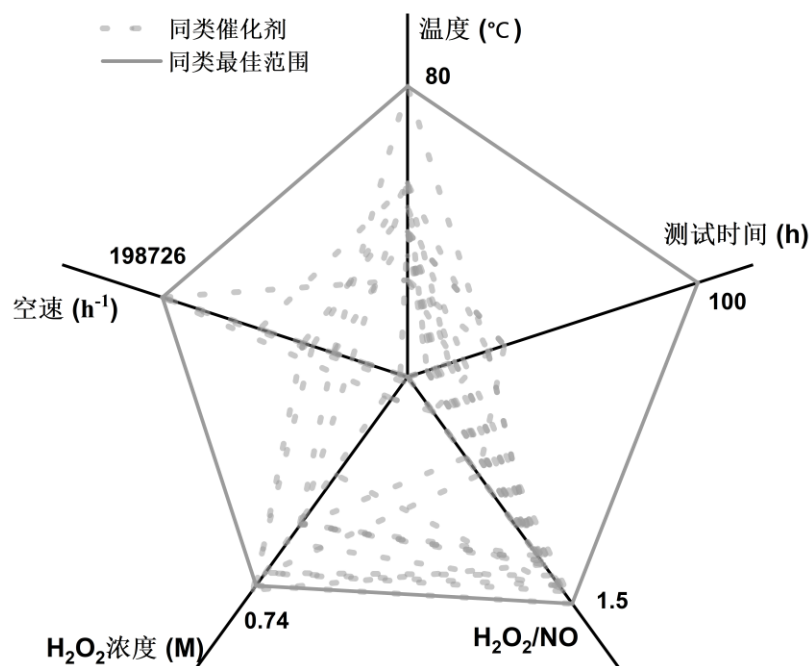


图 1-2 同类催化剂的性能图

表 1-2 性能图的数据

名称	初始浓度	温度	空速	H ₂ O ₂ 浓度	H ₂ O ₂ /NO	测试时间	脱除效率
Nzvi ^[41]	400 ppm NO 1400 ppm SO ₂	/	198726 h ⁻¹	4.56 mol/L	17.17	25 h	NO: 88% SO ₂ : 100%
Hematite ^[42]	550 ppm NO 17000 ppm SO ₂	160 °C	/	/	679	12 h	NO: 80% SO ₂ : 100%
FeAlO _x ^[43]	500 ppm NO 2000 ppm SO ₂	160 °C	/	/	/	/	NO: 80% SO ₂ : 100%
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ ^[44]	550 ppm NO 2000 ppm SO ₂	160 °C	/	/	/	30 h	NO: 74% SO ₂ : 100%
Fe ₂ O ₃ ^[45]	530 ppm NO	140 °C	45000 h ⁻¹	2 mol/L	4.7	2 h	NO: 78%
Fe ⁰ ^[46]	373 ppm NO	120 °C	198726 h ⁻¹	4.895 mol/L	24.26	5 h	NO: 80.4%
Fe-TiO ₂ ^[47]	500 ppm NO	200 °C	60000 h ⁻¹	1.958 mol/L	13.44	/	NO: 94%
Pt-TiO ₂ ^[48]	500 ppm NO	140 °C	6000 h ⁻¹	0.97 mol/L	12	30 h	NO: 96.7%
La _{1-x} CaxFeO ₃ ^[49]	500 ppm NO	140 °C	/	2 mol/L	4.98	2 h	NO: 90%
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ^[50]	500 ppm NO 2000 ppm SO ₂	140 °C	/	1 mol/L	2.5	12 h	NO: 92.5% SO ₂ : 99.8%
Fe ₂ (MoO ₄) ₃ ^[51]	350 ppm NO	260 °C	90,000 h ⁻¹	0.979	4	100 h	NO: 92.1%
Fe ₂ (MoO ₄) ₃ ^[39]	400 ppm NO 1400 ppm SO ₂	150 °C	84758 h ⁻¹	0.74 mol/L	1.5	15 h	NO: 91.4% SO ₂ : 99.8%
Alkali-Magnetic Modified Fly Ash ^[52]	350 ppm NO 800 ppm SO ₂	130 °C	/	1 mol/L	2.99	/	NO: 80% SO ₂ : 100%
Modified-fly ash ^[53]	500 ppm NO	140 °C	/	2 mol/L	40	/	NO: 90%
Fe _{2.5} Mo _{0.5} O ₄ ^[38]	500 ppm NO 1000 ppm SO ₂	140 °C		3 mol/L	2.69	4 h	NO: 91% SO ₂ : 100%
Modified Fe-Rich Palygorskite ^[54]	500 ppm NO 2000 ppm SO ₂	140 °C		9.79 mol/L	7.84		NO: 89% SO ₂ : 100%
HY molecular sieve ^[55]	500 ppm NO	140 °C	/	1 mol/L	3.8	5 h	NO:95%
Mo/TiO ₂ ^[56]	500 ppm NO	80 °C	60000 h ⁻¹	9.79 mol/L	6	24 h	NO:92.56%

接下表

续表 1-2

名称	初始浓度	温度	空速	H ₂ O ₂ 浓度	H ₂ O ₂ /NO	测试时间	脱除效率
AFA ^[57]	500 ppm NO 500 ppm SO ₂	140 °C	/	2 mol/L	40	10 h	NO:92% SO ₂ :99%
Cu-Fe/TiO ₂ ^[58]	500 ppm NO 500 ppm SO ₂	120 °C	120000 h ⁻¹	9.79 mol/L	6	24 h	NO:95.8% SO ₂ :100%
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ ^[59]	400 ppm NO 2000 ppm SO ₂	140 °C	/	/	3.1	/	NO:95% SO ₂ :100%
Fe/ZSM-5 ^[60]	500 ppm NO	140 °C	/	1.63 mol/L	2.94	12 h	NO:90%
2.5 U-LaFeO ₃ ^[61]	350 ppm NO	120 °C	77000 h ⁻¹	0.326 mol/L	4.7	10 h	NO:82.89%
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ ^[62]	500 ppm NO 1000 ppm SO ₂	140 °C	/	2 mol/L	5.38	6 h	NO:82.4% SO ₂ :100%

加粗字体的数据是根据文献中的实验条件通过公式 (1-1)计算得到

$$\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO} \text{ 的摩尔比} = \frac{22.4(273 + T)C_{\text{H}_2\text{O}_2}V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1000 \times 273C_{\text{NO}}G} \quad (1-1)$$

式中:

T—— 环境温度(°C);

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ —— H₂O₂ 浓度(mol·L⁻¹);

$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ —— H₂O₂ 的添加速率(mL·min⁻¹);

CNO—— NO 的入口浓度(ppm);

G—— 总气体流量(L·min⁻¹)。

上述数据分析表明，当前尚未发现能在五个维度上均展现出优异性能的催化剂。只有深入探究 H_2O_2 的活化过程以及 NO 的氧化机理，才能提升催化剂的性能，突破现有瓶颈。

研究者对于在氧化 NO 中发挥重要作用的自由基种类的观点，随着研究的深入在不断发生改变。起初，已有研究普遍认为在芬顿或类芬顿高级氧化体系当中， $\cdot\text{OH}$ 是活化 H_2O_2 的主要产物，且在氧化过程中起关键作用^[39]。当前，越来越多的研究人员已然认识到 $^1\text{O}_2$ 具备更长的寿命（4 μs ）、更高的选择性以及更强的反应活性。在水中有有机污染物的降解方面，它相较于寿命较短（10-3 μs ）且无选择性的 $\cdot\text{OH}$ 展现出更为优越的性能。正因如此， $^1\text{O}_2$ 日益受到关注^[63, 64]。在催化 H_2O_2 氧化 NO 的反应中，有研究者发现 $^1\text{O}_2$ 发挥着重要作用^[61]。然而，本文认为 $\cdot\text{O}_2^-$ 有望成为氧化 NO 更好的选择。与 $^1\text{O}_2$ ($E_0=1.52\text{ V}$) 相比^[14, 65]， $\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位更高，为 2.4 V，而且能够生成 $^1\text{O}_2$ ^[66]。若能选择一种能够对 NO 进行高效氧化的自由基并进行定向生成它，是解决当前催化剂活性低以及过 H_2O_2 利用率低问题的最佳途径。

当前催化剂均为金属团簇或纳米颗粒（NPs），其具有复杂且数量众多的活性位点，使得 H_2O_2 的活化途径呈现出非一致性，导致所生成的自由基类型复杂，这导致难于理解不同自由基的作用机制，尤其是要明确在污染物降解过程中起到关键作用的自由基类型。

单原子催化剂（SACs）的出现带来了新的解决方案。通过各种先进的表征测量手段发现，相较于金属纳米颗粒，单原子催化剂能够为催化位点提供更为准确且均匀的配体结构。单原子催化剂的特殊活性位点结构，使其能对反应路径具有独特的选择性，可精准地控制反应方向，减少副反应的发生，提高目标产物的选择性。在此背景下，Hu 等人将单原子钴嵌入 BCN 基质中，成功实现了过硫酸盐向 $^1\text{O}_2$ 的完全转化，转化率高达 100%^[67]。单原子催化剂凭借自身优势，在高选择性定向产生特定自由基、探究不同自由基对 NO 的作用机制以及确立未来催化剂的设计原则而言，都具有至关重要的意义。

1.4 本文的研究思路和内容

基于调研，当前催化剂在催化温度、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 的摩尔比、 H_2O_2 浓度、空速与寿命这五个关键维度的性能表现上存在瓶颈。这些评价维度体现催化剂反应难易、活性、应用经济性、烟气处理能力及稳定性。要想提升性能需先深入理解 H_2O_2 活化过程与 NO 的氧化机理，目前研究表明主导 NO 氧化的自由基种类存争议。单原子催化剂具有均一的活性位点，使得 H_2O_2 定向生成针对 NO 的自由基，实现了 NO 的高效脱除。通过实验研究和密度泛函理论计算相结合的方法

法，探究自由基高选择性定向生成的机制和 NO 氧化的反应机理，在此基础上厘清催化剂存在不足的根源，进而开展针对性的改性优化，最终为进一步工业化应用提供理论支持。具体研究内容如下：

(1) 硅基单原子催化剂的制备及表征

本文采用球磨法，合成具有 Co-O₄ 结构的 CoSACs，采用 XRD、BET、XPS、ICP、TEM、AC-STEM、XAFS 等表征方法分析催化剂的物理化学性质，单原子催化剂的合成及其精确表征是后续开展 NO 脱除实验、研究 H₂O₂ 高选择性活化机制以及 NO 氧化机理的重要基础。

(2) CoSACs 催化 H₂O₂ 氧化 NO 的脱硝实验和机理研究

通过性能测试装置考察并获得催化温度、H₂O₂/NO 的摩尔比、H₂O₂ 浓度、空速、测试时间、PH、共存气体组（O₂、CO₂ 和 SO₂）等相关运行参数对于反应体系脱硝性能的影响规律；通过自由基猝灭实验和电子顺磁共振（EPR）技术探究生成自由基类型，结合理论计算，探究 H₂O₂ 高选择性定向活化机制和 NO 氧化的反应机理。

(3) CoSACs 硫中毒的形成机理及抗硫改性策略

在上一章节的实验中，明显观测到 CoSACs 出现了 SO₂ 中毒现象。设计了 SO₂ 饱和滴定实验和分步预处理实验初步判断 SO₂ 对表面的影响类型和催化剂表面生成物类型，结合热重分析和离子色谱进一步证实。对 CoSACs 进行针对性改性优化，将 Ti 元素引入催化剂的不同结构层次，寻找有效提升其抗硫性能的改性方案。XRD、BET、XPS、ICP 等表征方法分析催化剂的物理化学性质；对催化剂进行耐硫性测试。

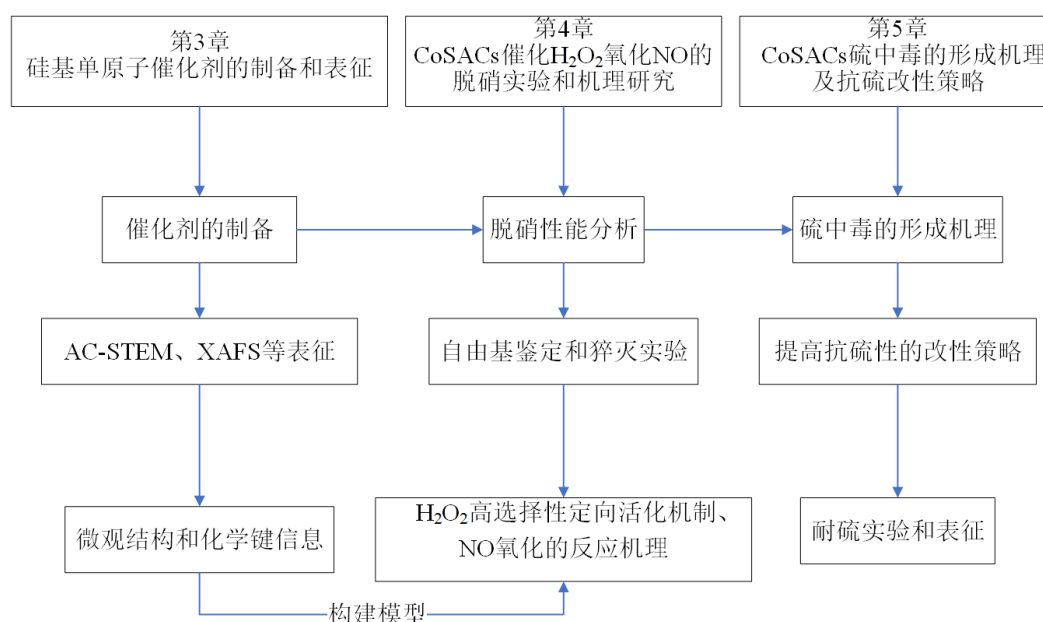


图 1-3 研究思路

第 2 章 实验及计算方法

2.1 实验装置及性能测试方法

实验装置如图 2-1 所示，其由三个部分构成：模拟烟气生成单元、催化氧化吸收单元以及废气检测单元。模拟烟气由氮气（ N_2 ）、一氧化氮（ NO ）、二氧化碳（ CO_2 ）、二氧化硫（ SO_2 ）和氧气（ O_2 ）组成，总流量为 2 L/min，通过减压阀和质量流量控制器进行控制。利用注射泵将 H_2O_2 注入汽化管（石英螺旋管，内径 2 mm）以产生 H_2O_2 气体。该气体与烟气混合后进入催化氧化反应器。在油浴加热的 U 形玻璃管（内径 1 cm，长 30 cm）中， H_2O_2 与催化剂接触，首先被活化为自由基，自由基将 NO 氧化为高价态的氮氧化物。氧化产物被亚硫酸铵（ $(NH_4)_2SO_3$ ，0.5 M，500 mL）或去离子水（100 mL）吸收后，使用两种吸收液时得到的脱硝效率分别以脱除效率和氧化效率的命名来区分。默认工作条件为： H_2O_2 浓度为 0.326 M，注射速率为 200 μ L/min，催化温度为 80 $^{\circ}C$ ，平衡气为 N_2 ，总气体流速为 2 L/min。随实验中的变量，相应条件进行改变。汽化温度由 140 $^{\circ}C$ 的油浴控制。在此条件下，系统中的饱和水蒸气压力对应的温度为 51 $^{\circ}C$ 的。每次实验使用 0.1 g 催化剂，并用石英棉固定。催化剂的粒度在 400-600 目之间，以防止管道堵塞，此时气体时空速（GHSV）为 720,000 h^{-1} 。烟气浓度由便携式气体分析仪（RW5）记录， NO 脱除效率见式 (2-1)， H_2O_2/NO 的摩尔比见式 (1-1)。

$$\text{脱除/氧化效率} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中

C_{in} —— NO 的入口浓度和出口浓度（ppm）；

C_{out} —— NO 的出口浓度和出口浓度（ppm）。

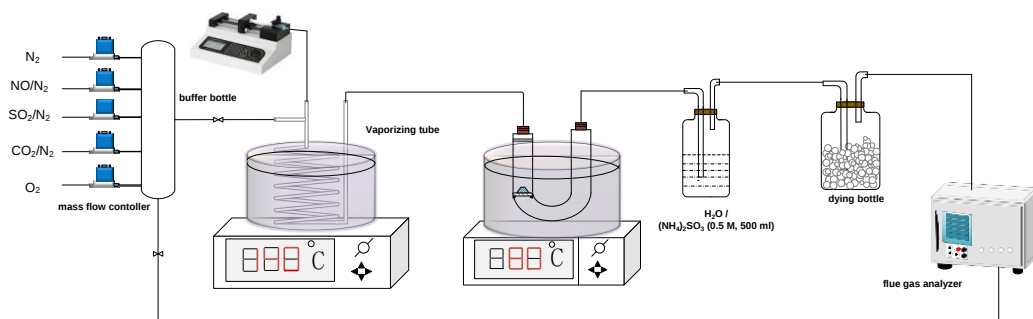


图 2-1 脱硝装置设备图

2.2 实验药品及仪器

本文所使用的药品及试剂、级别和生产厂家见表 2-1；本文所使用的设备、型号和生产厂家见表 2-2。

表 2-1 药品及试剂

名称	纯度	生产厂家
正硅酸乙脂 (TEOS)	AR	上海麦克林生化科技有限公司
Co (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	AR	上海麦克林生化科技有限公司
TiCl ₃	AR	上海麦克林生化科技有限公司
聚醚 P123	AR	默克
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	AR	上海麦克林生化科技有限公司
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	AR	上海麦克林生化科技有限公司
HCl	AR	上海麦克林生化科技有限公司
CaCl ₂	AR	上海麦克林生化科技有限公司
H ₂ O ₂	30 wt%	上海麦克林生化科技有限公司
N ₂ 气体	99.99%	河北中宁气体化工有限公司
O ₂ 气体	99.99%	河北中宁气体化工有限公司
NO 气体	2.02% (N ₂ 平衡)	河北中宁气体化工有限公司
SO ₂ 气体	1% (N ₂ 平衡)	河北中宁气体化工有限公司

表 2.2 实验仪器名称，型号和生产厂家

设备名称	型号	生产厂家
烟气分析仪	RW5	MRU
流量计	D07-19B	七星华创
注射泵	LSP01	保定齐力
管式炉	ZD-SK2	梓航

2.3 催化剂的制备方法

本文采用 SBA-15 作为载体，使用球磨法制备硅基单原子催化剂。在水热条件下，硅源和模板剂进行缩合形成含模板的 SBA-15；过渡金属前体 (Co(NO₃)₂·6H₂O) 可以通过球磨引入到模板和硅壁之间的固有的有限空间，并且在随后的热解过程中，以单个原子的形式锚定硅基载体上，得到 CoSACs；在水热过程中，引入 Ti 与硅源和模板剂进行缩合形成含模板的 Ti-SBA-15。使用球磨法，将 Co 分散在催化剂表面，热解后得到 CoTi 催化剂。

2.4 催化剂表征方法

2.4.1 X 射线衍射 (XRD)

使用布鲁克 D8 Advance 衍射仪用于表征的物质的晶相结构、物质组成和介孔规整度, 在 40 kV 和 40 mA 的条件下, 采用铜 $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.15406$ nm), 以 $1^\circ/\text{min}$ 的步宽记录 X 射线衍射图谱。

2.4.2 比表面积和孔结构 (BET)

在 77 K 下的氮气吸附-脱附等温线通过美国麦克 ASAP 2460 分析仪测量。所有样品在 393 K 下脱气 6 h。根据吸附分支, 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算孔径分布。

2.4.3 X 射线光电子能谱 (XPS)

XPS 表用于测量催化剂表面的元素组成和元素结合能, 使用配备有铝 $K\alpha$ X 射线源 ($h\nu = 1486.6$ eV)、在 12.5 kV 和 16 mA 条件下工作的美国赛默飞世尔 ESCALAB Xi + 设备进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 结合能以 284.8 eV 的 C1s 为参考。

2.4.4 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS)

在北京同步辐射装置 (BSRF) 的 1W1B 光束线上进行钴 K 边的 X 射线吸收近边结构 (XANES) 分析。XAFS 的数据处理主要用到两个软件, 分别是 Athena 和 Artemis。能量校正和数据归一化在 Athena 软件上进行, 拟合结果中, 原子间距的误差为 $\pm 1\%$, 配位数的误差为 $\pm 10\%$ 。

2.4.5 透射电子显微镜 (TEM) 和球差校正扫描透射电镜 (ACSTEM)

通过在 200 kV 加速电压下工作的透射电子显微镜 (TEM, JEM-F200) 和经像差校正的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM, 赛默飞世尔科学光谱 300) 确定材料表面的微观形貌。

2.4.6 电子自旋共振 (EPR)

通过电子自旋共振谱仪 (EPR, 布鲁克 EMX Plus) 确定反应体系中的自由基种类。

2.4.7 热重分析 (TG-DSC)

催化剂的热重分析使用法国 Setaram 公司生产的 Labsys Evo1150 热重分析仪上进行测试。每次称取大约使用 15 mg 的催化剂粉末样品置于刚玉坩埚中, 在天平上以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升至 600 °C, 整个测试在氮气气氛下完成。

2.5 计算方法

在本文中, 所有的 DFT 计算都是用维也纳从头算模拟包 (VASP) 进行的。所有的计算都使用了投影增强波 (PAW) 方法^[68]交换相关相互作用使用广义梯度近似 (GGA) 方法^[69]和 Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) 泛函进行处理。基于 DFT-D3 框架^[70], 考虑了范德华相互作用修正。对于 SACs 模型, 真空层为 20 Å^[71]。进行模拟几何优化采用 450 eV 能量截止和 2×2×1 Γ -centered k 点。对于每个原子, 力标准要求设置为 0.02 eV/Å。为了获得基态电子构型和能量的准确信息, 采用了收敛阈值为 10⁻⁵ eV 的 4×4×1 k 点网格进行电子自洽计算 k 点和能量截止。采用 Bader 电荷分析法进行电荷分析。为了检测气体分子在催化剂表面的粘附强度, 采用下式来计算解吸能 (E_{des}), 见式 (2-3):

$$E_{des} = E_{sur} + E_{gas} - E_{adsorb} \quad (2-3)$$

E_{des} 表示解吸能; E_{sur} 表示表面能; E_{gas} 表示气体能, E_{adsorb} 表示吸附能。

其中 O_2 , 1O_2 和 $\cdot O_2^-$, 在计算中进行了一系列的区分。 O_2 与 1O_2 通过改变键长来进行区分, 初始设置 O_2 键长为 1.2075 (NIST 的实验数据), MAGMOM=2*2, 初始设置 1O_2 键长为 1.26, NUODOWN=0。对于 $\cdot O_2^-$ 则采用中和电子的方法进行计算。

2.6 本章小结

介绍了实验装置并详细讲述了实验流程和方法; 阐明了实验所需的化学试剂及设备 and 实验用催化剂的制备方法; 介绍了反应前后催化剂的表征和分析方法, 包括 XRD、XPS、XAFS 和 EPR 等; 介绍了计算的具体公式和方法。所述实验部分和分析方法是本论文的基础, 可为后续实验研究奠定基础。

第 3 章 硅基单原子催化剂的制备和表征

3.1 引言

当前, 尚未有能够在五个关键维度上均表现优异的催化剂, 这极大地限制了 H_2O_2 氧化法的推广应用。以往常规催化剂均为团簇和纳米颗粒催化剂, 因活性位点复杂, 催化时易生成多种产物, 不仅导致 H_2O_2 利用率低, 而且在氧化 NO 过程中的关键自由基类型难以明确。相较而言, 单原子催化剂能够提供均匀精确的活性位点, 提升 H_2O_2 活化的选择性, 提高性能表现, 并且借助精确的位点有利于后续的机理探索。因此, 单原子催化剂的合成及其精确表征是开展后续污染物脱除实验、研究 H_2O_2 高选择性活化机制以及 NO 氧化机理的重要基石。

本文采用球磨法合成不同的硅基催化剂, 筛选得到 CoSACs, XRD、BET、XPS、ICP、TEM、AC-HAADF-STEM、XAFS 等表征方法对其物理化学性质和原子的配位环境进行分析。

3.2 催化剂的制备及性能筛选

本文通过球磨法, 将过渡金属引入硅壁和模板剂之间的固有空间, 简便地制备出单原子催化剂, 并且借助更大的球磨机, 可以实现大规模的制备。

在制备过程中, 将聚醚 P123 (2.0 g) 溶解在盐酸水溶液 (1.60 M, 75.0 g) 中。加入正硅酸乙酯 (TEOS, 4.25 g), 在 40 °C 下搅拌 24 h, 然后在 100 °C 下进行水热处理 24 h。经过过滤并干燥后, 回收含模板的 SBA-15。将含模板的 SBA-15 (5 g) 和六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.175 g) 加入到球磨罐中, 以 500 r/min 的速度球磨 20 分钟以获得样品。在空气流 (200 mL/min) 中于 550 °C 下煅烧 3 小时以去除模板剂后, 获得催化剂 CoSACs。为了进行比较, 按照上述方法使用六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 g) 来获得 Co 纳米催化剂 (CoNPs)。按照 CoSACs 的制备方法, 将过渡金属前驱体换为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 , 分别得到 Fe、Cu、Mn、Ni、Ti 催化剂。

单原子催化剂中, 不同金属的位点对 H_2O_2 的活性差异巨大, 所以对催化剂进行性能筛选。在未添加催化剂的空白实验条件下, 仅依靠 H_2O_2 脱除 NO, 效率只有 4%。由此能够发现, Fe、Cu、Mn、Ni、Ti 催化剂对 H_2O_2 均未表现出活性, 作为催化剂的载体的 SBA-15 同样如此。Fe 催化剂稍有活性, 脱除效率

为 9%。CoSACs 催化效率最高为 90%，而 CoNPs 较低为 49%。接下来对 CoSACs 展开深入表征，获取其精确结构，CoNPs 作为对照，为后续深入探究其性能、反应机理等提供坚实基础。

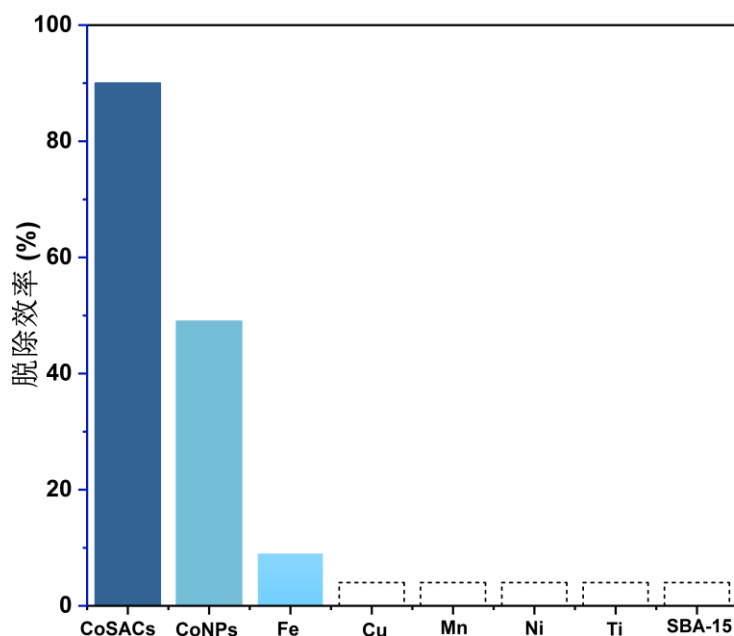


图 3-1 不同催化剂的 NO 脱除效率

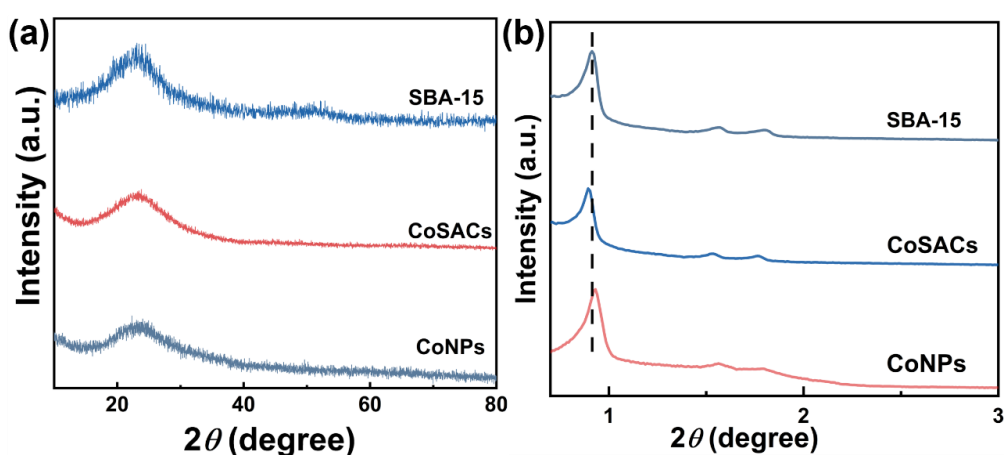
3.3 表征结果分析

3.3.1 XRD 分析

广角 X 射线衍射 (WAXRD) 在材料领域中最常用的结构表征工具之一。晶体所具有的周期性结构能够与 X 射线相互作用，产生衍射效应。物质的晶面组成决定了特定的衍射特征。这些特征可以在衍射谱图中出现，反映出材料的晶体结构。通过分析 WAXRD 衍射谱图，能够准确分析材料的物相。为了判断合成过程中负载物对介孔结构的影响，进行广角 XRD 测试。可以看到晶体结构在负载物存在下的变化情况，包括晶面间距、晶体取向等方面的改变。这利于深入了解负载物与介孔材料之间的相互作用。如图 3-2a 所示，在所有样品的 XRD 图谱中，在 15° 至 23° 之间出现了一个宽衍射峰，这归因于无定形二氧化硅。对于所获得的催化剂，即使是 CoNPs，也没有观察到金属钴或氧化钴的衍射峰，这表明 Co 物种已经进入了 SBA-15 的骨架和孔道中，且在 SBA-15 介孔中分散良好。

小角 X 射线衍射 (SAXRD) 在介孔材料的表征中是常用方法之一。对于介孔材料，其介孔阵列的周期性常数处于纳米级别，这使得在小角衍射区 0° 至 5° 的范围内，能够观察到因孔道规则有序而引发的 X 射线衍射信号。通常情况下，

在小角范围内，衍射峰的数目、高低以及宽窄与孔结构的规整性存在联系。当衍射峰数目越多、峰越高且越窄时，表明孔结构的规则性越好。通过衍射峰的位置，还可以确定孔壁之间的距离，判断出孔径的大小。如图 3-2b，通过 SAXRD 的分析，可以清晰地了解介孔材料的孔道排列情况以及孔径大小等关键信息，所有样品在低角度 XRD 图案中呈现出一个集中的峰（ 0.8° 附近）以及两个较弱的峰，分别对应（100）、（110）和（200）反射。这反映了二维六角形孔隙对称性在负载钴之后仍然保持良好^[72]。与 CoSACs 相比，CoNPs 样品的（110）和（200）反射峰较弱。这表明大量钴的引入占据了部分孔道空间，降低了介孔结构的孔隙对称度^[72]。



a) 广角 X 射线衍射图；b) 小角 X 射线衍射图

图 3-2 SBA-15, CoSACs 和 CoNPs 的 XRD 图

3.3.2 BET 分析

N_2 吸附-脱附等温曲线和 BJH 孔径分布曲线可以揭示 SBA-15 的结构特性。如图 3-3 所示，SBA-15 展现出介孔分子筛典型的 IV 型吸附-脱附等温线。在较高相对压力的区间（ $0.5 < p/p_0 < 1$ ），呈现出 H1 型滞后环，这一特征表明 SBA-15 具有两端开放的管状毛细孔结构。见图 3-3，SBA-15 的孔径分布较主要集中在 8 nm 附近。表明介孔材料的孔尺寸具有较高的均一性，并且孔径相对较大。这种均一的孔尺寸和较大的孔径使得 SBA-15 在催化领域成为极好的材料。在吸附分离领域，其均匀的孔径可以实现高效吸附；在催化领域，较大的孔径有利于反应物和产物的扩散，提高催化效率。

在 N_2 吸附等温线中，所有样品都具有明确 H1 型滞后环的 IV 型等温线，这反映了具有圆柱形的有序介观结构^[73]。 N_2 吸附-脱附分析结果与 SAXRD 结果一致，表明合成的所有材料为具有二维六方结构的介孔氧化硅材料，具体信息见表 3-1。

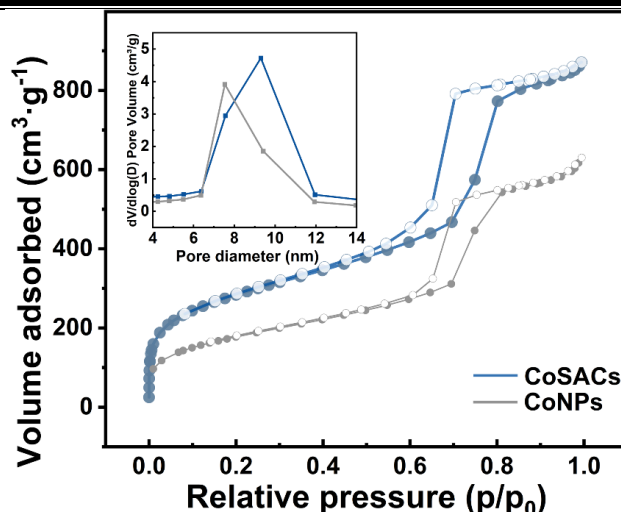


图 3-3 CoSACs 和 CoNPs 的 N₂ 吸附-脱附曲线图

表 3-1 催化剂表面信息及元素含量

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	a_0 (nm)	Metal content (wt%)
SBA-15	988	1.29	6.9	-
CoSACs	981	1.24	6.9	1.04
CoNPs	637	0.956	6.9	9.97

3.3.3 TEM 图像

通过 TEM 观察催化剂的表面形貌。如图 3-4, TEM 图像中 CoSACs 和 CoNPs 呈现出黑白条纹的周期性介孔结构。在 CoSACs 中未观测到 CoO_x 纳米颗粒。所有样品能看到规则的孔道排列。从整体上看, 样品具有较好的蜂窝状结构, 为典型的二维 $p6mm$ 六方相结构。图中所示样品的孔径约为 6 至 8 nm, 孔壁厚度大约在 3 至 5 nm。能量色散 X 射线光谱 (EDX) 映射揭示了 Co 成分在 SBA-15 中的均匀分布。相比 CoSACs, 由于 CoNPs 大量引入了 Co, 导致金属氧化物颗粒的聚集, 出现一些对比度较大的暗区和小黑点^[73], 这种情况使得 Co 占据了部分通道空间, 进而导致 CoNPs 的平均孔体积 ($0.956 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 比 CoSACs ($1.24 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 小。

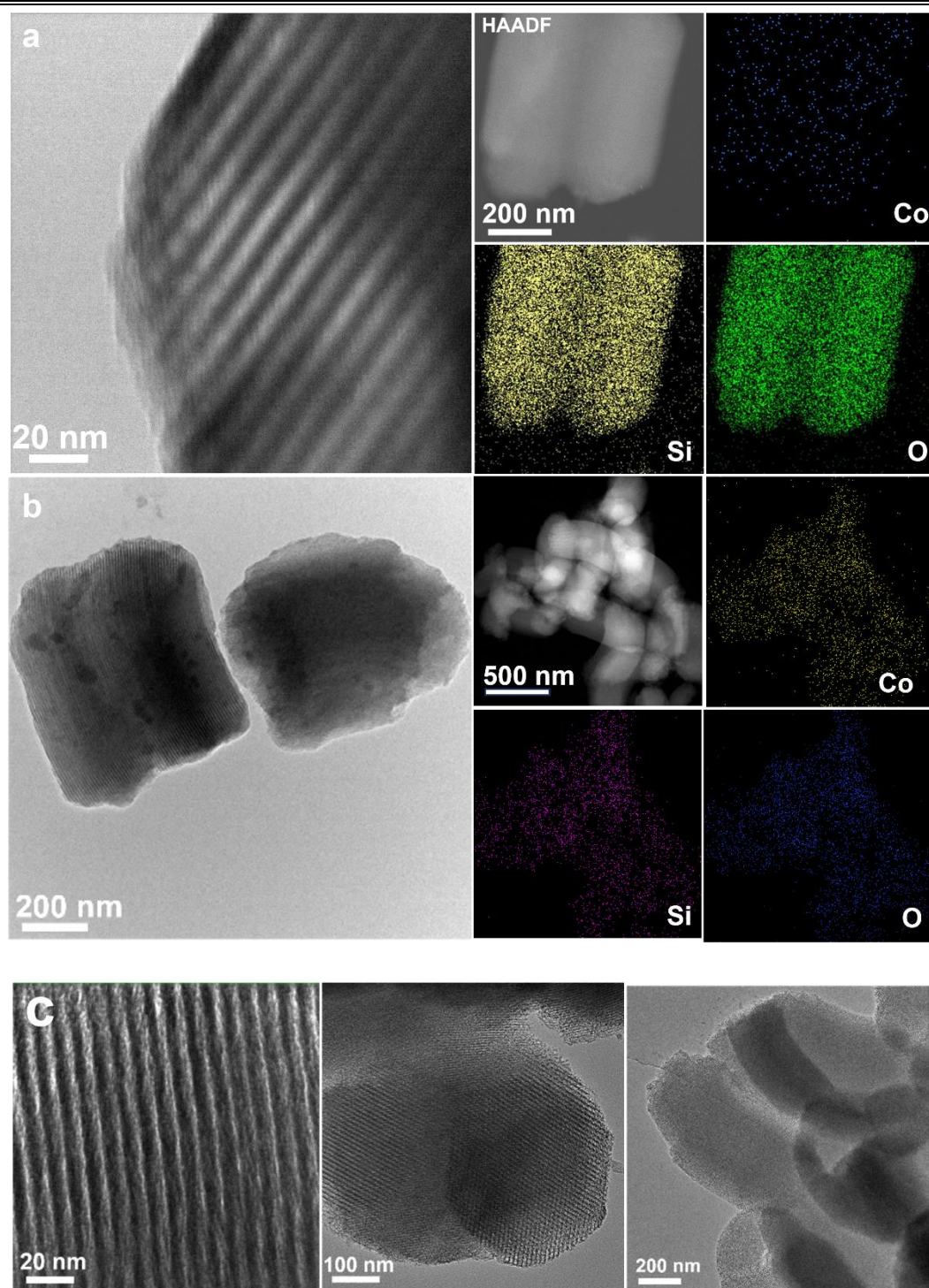


图 3-4 TEM 图和 EDS 图：a) CoSACs；b) CoNPs；c) CoSACs

3.3.4 HAADF-STEM 图像

通过球差校正高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 进一步表征了 CoSACs 的微观结构。把样品研磨成细粉末溶解在乙醇中, 然后滴加到铜网中, 把铜网干燥后进行 STEM 测试。如图 3-5, Co 物种主要以单原子形式存在, 而不是团簇或纳米颗粒。

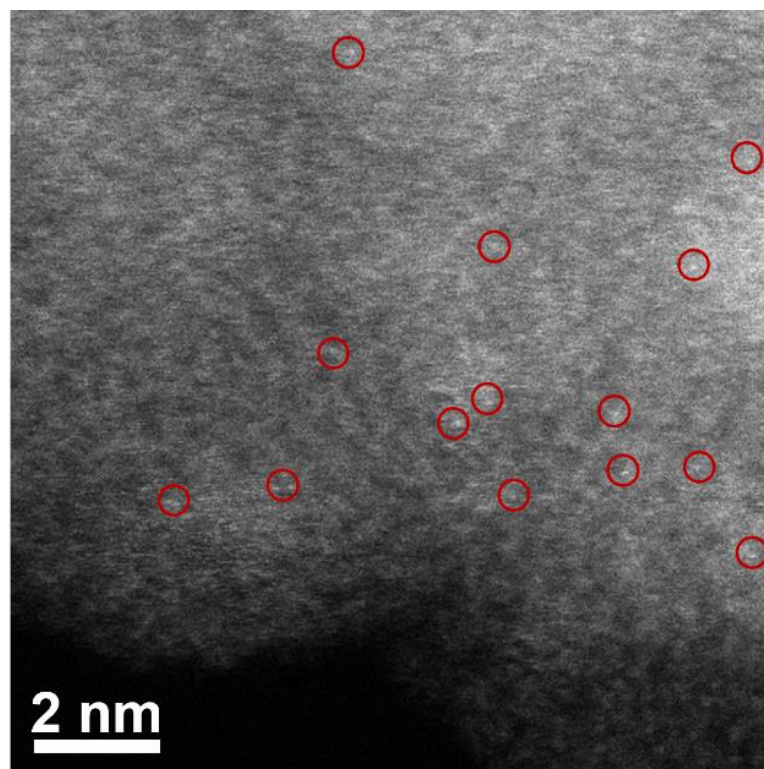
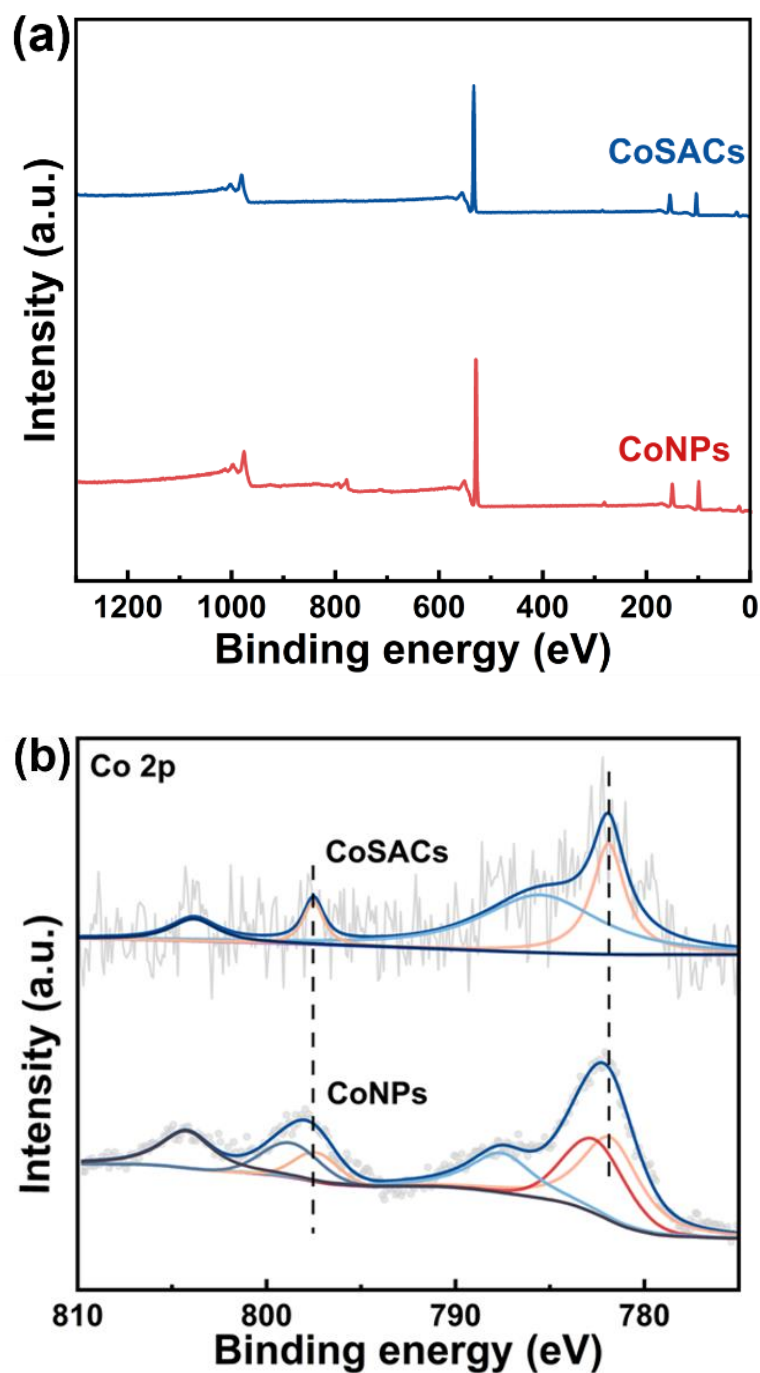


图 3-5 CoSACs 样品的 HAADF-STEM

3.3.5 XPS 分析

对催化剂表面进行 XPS 表征分析, 如图 3-6, 在 X 射线光电子能谱 (XPS) 全谱中, 由于 CoNPs 中 Co 的大量引入, 图谱出现了 Co 峰。进一步通过高分辨率钴 2p 光谱对两种催化剂的价态进行精细分析, 结果显示二者呈现显著差异, 高分辨率的钴 2p 光谱显示出四个解卷积峰, 结合能为 781.89 和 797.50 eV 的峰分别对应于 Co^{2+} 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}; 结合能为 783.02 和 799.06 eV 的峰分别对应于 Co^{3+} 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}^[74]。因此, CoNPs 中由于 Co 的团聚, 在表面形成了混合价态的位点, 使得具有高活性的位点较少, 从而降低了催化剂的性能表现。可以得出结论: CoNPs 中 Co^{2+} 和 Co^{3+} 共存, 而在 CoSACs 中仅检测到 Co^{2+} 物种。



a) XPS 全谱; b) 高分辨率的 Co 2p 光谱
b) 图 3-6 CoSACs 和 CoNPs 的 XPS 图谱

3.3.6 XAFS 分析

本小节为研究 Co 的局部配位环境, 对 CoSACs 进行了扩展 X 射线吸收精细结构光谱分析, 见图 3-7 和表 3-2。Co K 边 X 射线近边吸收谱显示, CoSACs 的吸收边位置位于 Co foil 和 Co₃O₄ 之间, 表明钴原子的价态在 0 和 +3 之间^[75]。

傅里叶变换 (FT) 的 k^2 加权 EXAFS 光谱在 $1.5\text{\AA}$ 处显示一个主要峰，对应于 Co-O 第一配位，并且在 $2.2\text{\AA}$ 处没有检测到 Co-Co 配位峰^[76]，这表明 Co 物种是良好隔离的。这些结果也通过小波变换 (WT) 得到了证实。如图 3-8 所示，CoSACs 的强度最大值远离钴箔的强度最大值，并且与 Co_3O_4 的强度最大值有很大不同，排除了样品中存在聚集的钴或氧化钴的情况。通过拟合 EXAFS 光谱，获得了钴的精确配位环境^[77]。CoSACs 的 Co-O 配位数为 4.1。可以通过以上信息建立下一章中用于理论计算的结构模型。

表 3-2 同步辐射拟合结果

Sample	Scattering path	Distance ($\text{\AA}$)	C.N.	σ^2 ($\text{\AA}^2$)	ΔE_0 (eV)	R-factor
Co foil	Co-Co	2.49	12	0.006	7.5	0.001
CoSACs	Co-O	1.99	4.1	0.008	-6.5	0.002

(The errors of the EXAFS fitting results: Distance, $\pm 1\%$; C.N, $\pm 20\%$; σ^2 , $\pm 20\%$; ΔE_0 , $\pm 20\%$)

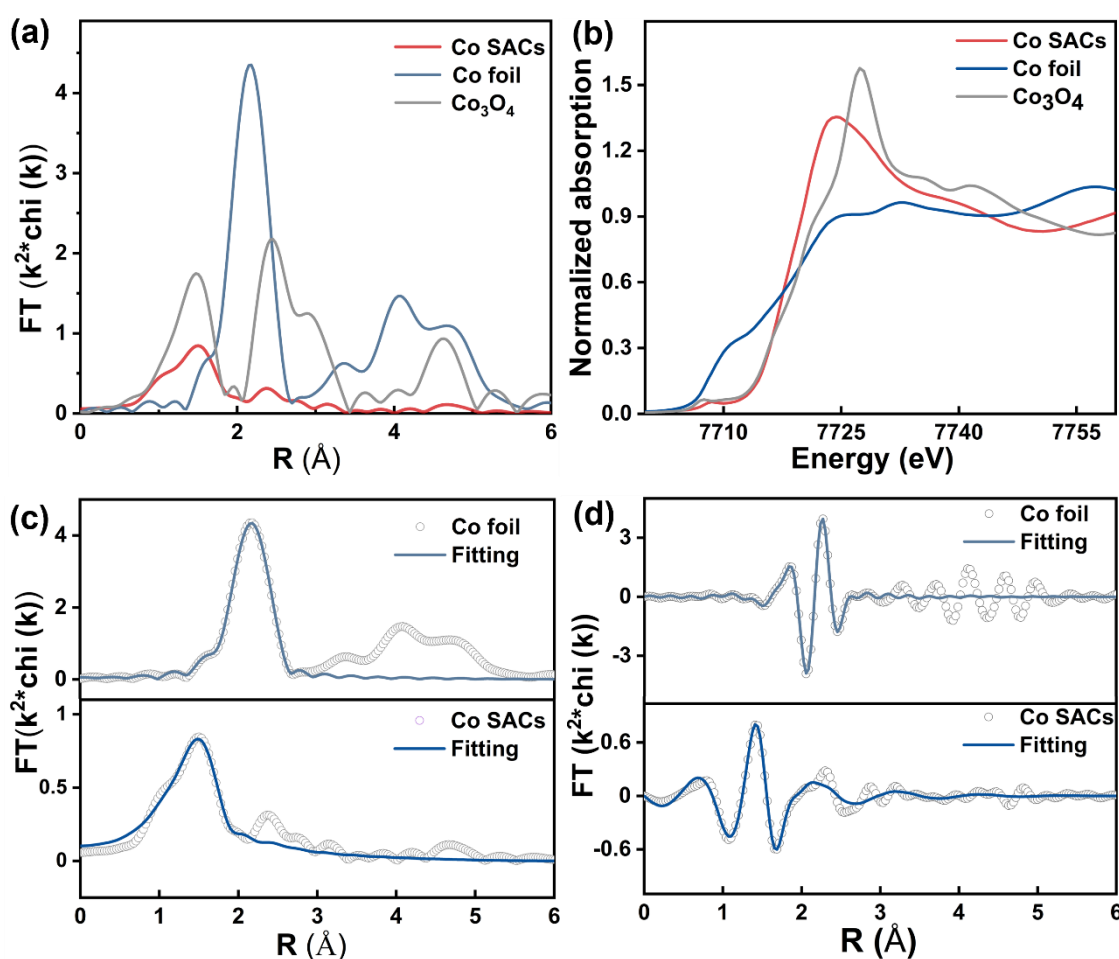


图 3-7 a) EXAFS; b) XANES; c, d) Co K 边 R-space EXAFS 拟合结果图;

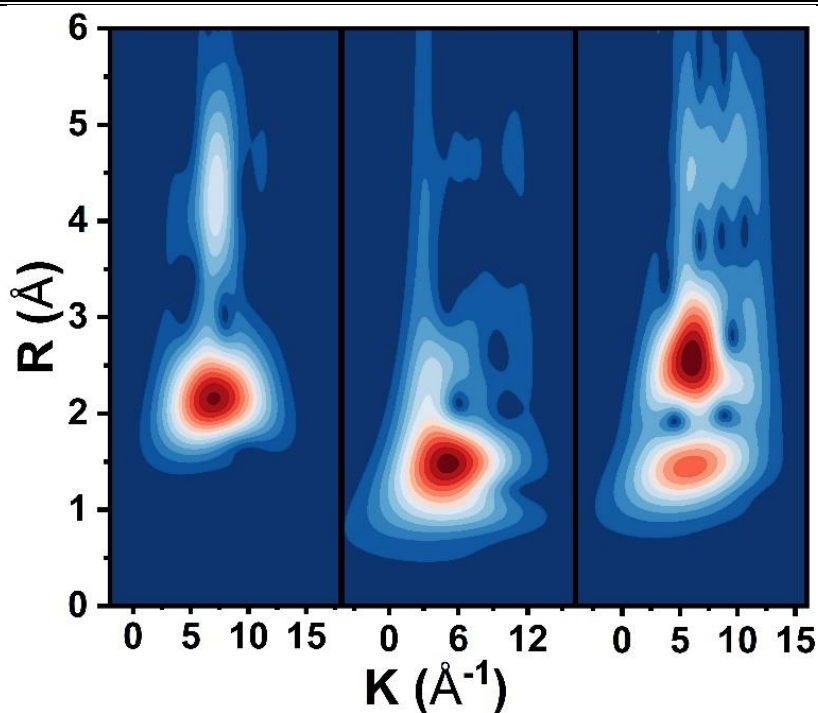


图 3-8 K 边 EXAFS 谱的小波变换

3.4 本章小结

本章采用球磨法将 Co 高度分散在 SBA-15 上，得到硅基单原子催化剂 CoSACs，并采用 XRD、BET、XPS、ICP、TEM、AC-HAADF-STEM、XAFS 等表征方法对其分析的物理化学性质。主要结论如下：

(1) Co、Fe、Cu、Mn、Ni、Ti 通过球磨法负载到 SBA-15 的表面，性能测试筛选出具有高效脱硝性能的 CoSACs。XRD、TEM 和 BET 确认了在使用球磨法负载 Co 之后，载体原本的二维六角形孔隙得到良好的保持。

(2) 通过 ICP 测定了 CoSACs 中 Co 的负载率为 1.04%，基于 BET 测其比表面积，CoSACs 的比表面积为 $981 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔径为 6.9 nm。改性后的催化剂比表面积略微减小，平均孔径不变，孔容积减小。

(3) EXAFS 和 ACSTEM 表明，Co 以单原子的形式分散固定在催化剂表面，并获得了 Co 的精确配位环境。其中，CoSACs 的 Co-O 配位数为 4.1，借助 XPS 检测表明 Co 的价态呈现为 +2。

第 4 章 CoSACs 催化 H_2O_2 氧化 NO 的脱硝实验和机理研究

4.1 引言

在本文第三章节中，成功合成出具有 Co-O₄ 结构的 CoSACs。本章节进行性能测试，并结合理论计算探索催化反应的构效关系。 H_2O_2 在 CoSACs 的 Co-O₄ 位点上，高选择性地活化为 $\cdot\text{O}_2^-$ ，实现了 NO 的高效脱除。

本章节通过性能测试装置考察并获得催化温度、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 的摩尔比、 H_2O_2 浓度、空速、测试时间、pH、共存气体组分 (O_2 、 CO_2 和 SO_2) 等相关运行参数对于反应体系脱硝性能的影响规律；通过自由基猝灭实验和电子顺磁共振 (EPR) 技术探究生成自由基类型，结合理论计算，探究 H_2O_2 高选择性定向活化机制和 NO 氧化的反应机理；根据 SCR 氧化剂成本的评估标准，分析 CoSACs 应用时的经济性。

4.2 催化剂脱硝性能分析

本小节考察催化剂在不同条件下脱除 NO 的催化活性。在无催化剂的空白实验中，极低的 H_2O_2 浓度、温度以及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 的摩尔比使得最大脱除效率仅为 4%，这表明单独的 H_2O_2 对 NO 的氧化能力很弱^[32]，但催化剂的存在显著提高了 NO 的去除效率。为判断催化剂基底本身对 H_2O_2 活化的影响，对 SBA-15 进行催化 H_2O_2 氧化 NO 的实验，表明载体在无金属负载状态下无催化作用，排除了底物本身具有活性部位的可能。

4.2.1 温度的影响

本文研究在 60 °C 至 180 °C 温度范围内催化活性的变化。具体实验条件如下： H_2O_2 浓度为 1%，流速为 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ ；NO 浓度为 500 ppm；总流量为 1.5 L/min。

如图 4-1 所示，在低温条件下，CoNPs 与 CoSACs 均展现出了较为出色的催化性能。其中，CoSACs 在 80 °C 时，其氧化效率能够达到 80%，而脱除效率为 90%。相比之下，CoNPs 存在明显的性能差距。这种性能上的差异，很可能是由于 CoNPs 的高活性位点较少。

对于同一样品，其氧化效率与脱除效率曲线存在一定的差距。这一现象是由所使用的吸收剂不同所引起的。在测量氧化效率时，所采用的吸收液是去离

子水。去离子水的作用主要是吸收深度氧化的产物，氧化效率能够更为精准地反映出催化剂的真实性能。而在测量脱除效率时，使用的是亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ，0.5 M，500 mL)。碱性的亚硫酸铵吸收剂能够及时吸收浅度氧化产物，从而有效避免这些产物由于自身的不稳定性而分解为 NO 或者 NO_2 ，反映实际工业应用时的脱除效果。

在低温区间，氧化效率与脱除效率曲线之间的差距较大；而当温度升高时，差距则逐渐变小，这表明高温环境不仅会对催化剂本身的性能产生影响，同时还会促使中间产物发生分解。随着温度升高，中间产物分解加速，使得脱除效率更趋向于氧化效率。

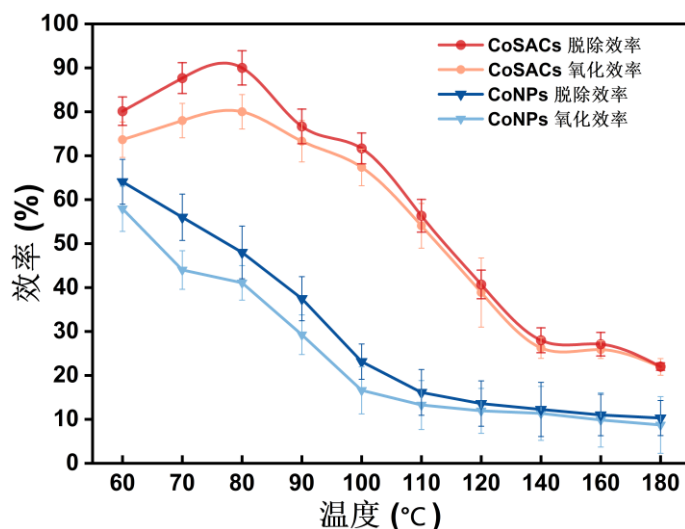


图 4-1 温度对催化剂脱硝性能的影响

此外，结合 XPS 结果分析可知，CoSACs 中 Co 均为+2 价；而 CoNPs 具有混合价态的钴物种，表明高选择性的活性位点数量较少，导致性能较差。对于 CoSACs 而言，均一的 Co-O₄ 位点使得催化剂具有活性高。与此同时，规则的介孔结构和较大的比表面积发挥了重要作用，介孔结构有利于 NO 在孔道中的扩散，使得反应物能够更快速地到达活性位点进行反应；较大的比表面积有助于负载更多的 Co-O₄ 位点，能够为反应提供更多的活性中心。

4.2.2 空速的影响

空速能够有效反映催化剂处理烟气的能力大小，同时也体现了气体在催化剂表面的停留时长。在实际的工业应用场景中，高空速对于催化剂的实用价值是有利的，较高的空速表明在单位时间内能够处理更多的烟气量，有利于提高生产效率和降低成本。

为了准确探究空速的影响，排除不同碱性吸收剂浓度以及因气体流速变化而导致的接触时间差异等复杂因素的干扰，实验中采用去离子水作为吸收液，

即仅对样品的氧化效率进行比较分析^[41, 51]。具体的实验条件设定如下：保持 H_2O_2 浓度为 1%，当改变总气体流速时， H_2O_2 流速与总气体流速按相同比例增大，以此保证 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 的摩尔比恒定在 1.56。同时，将催化剂质量控制在 0.1 g，温度稳定在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，NO 浓度维持在 500 ppm。

空速对脱硝效率的影响曲线如图 4-2 所示，随气流速度的增加，NO 在 CoSACs 催化剂上的停留时间明显变短^[41, 51]，这使 NO 与活性位点、 H_2O_2 之间的有效反应时间减少，导致了 NO 的氧化效率降低。实验表明 CoSACs 的最佳空速为 720000 h^{-1} 。从反应产物的角度来看，随着气流速度加快，系统产生了更多的 NO_2 ，这表明氧化反应的深度在降低^[47]。在相同的空速变化范围内，CoNPs 的氧化效率变化相对较小。这可能是由于 CoNPs 的 Co 负载量较高。CoNPs 的活性位点中，具有高活性的位点相对较少，导致了 CoNPs 与 CoSACs 在氧化效率上存在较大差距。

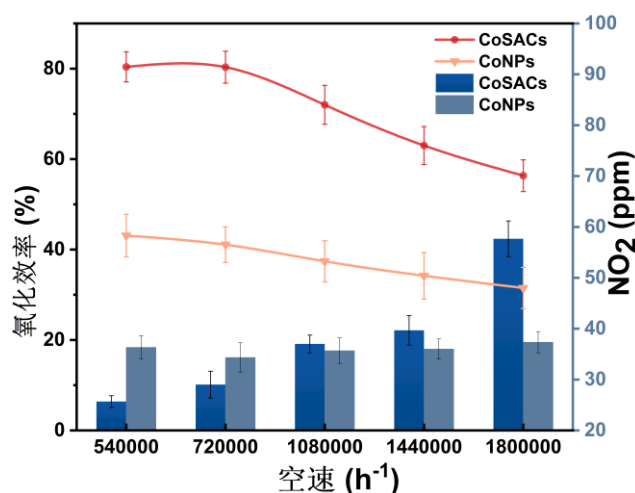
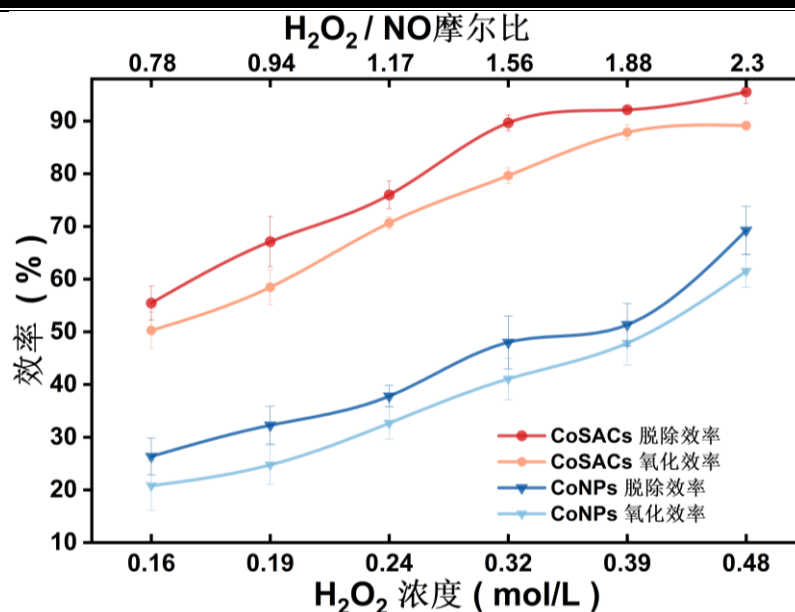


图 4-2 空速对催化剂脱硝性能的影响

4.2.3 摩尔比和 H_2O_2 浓度的影响

通过改变 H_2O_2 的浓度研究了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 的摩尔比对催化剂的影响。具体实验条件如下： H_2O_2 流速为 200 ul/min ，总气体流量为 1.5 L/min ，NO 浓度为 500 ppm，催化剂质量为 0.1 g，反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。

如图 3-9 所示，当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 的摩尔比从 0.78 增加到 1.56 时，NO 的脱除效率从 55% 增加到 90%。选择 1.56 的摩尔比作为最佳经济条件。催化剂在低浓度 H_2O_2 下的优异性能可归因于其出色的耐水性和高活性。同时，使用的 H_2O_2 浓度在已有文献中最低，低浓度下能够保持优秀的催化性能，说明活性位点的高效和优异的抗水性。


 图 4-3 摩尔比和 H₂O₂ 浓度对催化剂脱硝性能的影响

H₂O₂ 在实际应用场景中是一把双刃剑，其浓度对应用时的安全性有极大的影响。H₂O₂ 的浓度当高于 3% 时，就有较强腐蚀性，与人的皮肤接触，会导致皮肤红肿，并产生水泡，严重的会造成灼伤。若接触到眼睛，可能会引发角膜溃疡、眼内炎等严重眼部疾病，甚至是失明。H₂O₂ 浓度当升至 69% 以上时，随时可能引爆。在存在一定火源或者特定温度下时，就会引发气相爆炸，造成破坏。即便浓度处于 40% 以上，仍有相当大的爆炸可能。无论是受热、遭撞击，还是遇到电火花，都有可能成为爆炸的因素。这使得高浓度 H₂O₂ 在工业应用过程中的生产环节，运输过程，操作环节具有危险性。这不仅增加了工业运行成本，还对人员安全和周边环境造成威胁。

然而，CoSACs 在 H₂O₂ 浓度仅为 1% 的条件下，CoSACs 就能展现出较好的脱除效果。这一优势极大地降低了 H₂O₂ 的生产成本，减少了资源的浪费；由于浓度低，在运输、储存和操作过程中的安全性得到保障，无需担心爆炸和腐蚀；对设备的腐蚀性也降低，延长了设备的使用寿命，减少了设备维护和更新的成本。CoSACs 的出现提高了 H₂O₂ 应用的安全性。

4.2.4 其他因素对催化剂的影响

本小节研究了 H₂O₂ 的 pH 值以及气体组分对脱硝效率产生的影响。在已有研究中，当体系处于低 pH 状态时，由于 H⁺ 浓度较高，多数催化剂的活性受到了积极的促进作用^[19]。这是因为 H⁺ 在催化反应过程中参与了关键步骤，它可能通过改变催化剂表面的电荷分布、影响反应物的吸附形态或者参与反应中间体的形成等方式，来增强催化剂的催化活性。但当环境转变为碱性条件时，很多

催化剂的活性受到了很大的影响。碱性环境中的 OH^- 可能会与催化剂表面的活性位点发生相互作用，从而改变其原本的结构和性质，或者干扰反应物与催化剂之间正常的吸附和反应过程，导致催化剂难以发挥出应有的催化效果。

CoSACs 能够在较宽 pH 范围内保持良好活性，见图 4-4a，这表明 CoSACs 的结构和性质使其具有对碱性具有较强的耐受性，可能是其特殊的活性中心，使其在不利的碱性条件下依然能够稳定地催化反应进行。

在实验中，当过 H_2O_2 的浓度为 1%，流速设定为 $200 \mu\text{L}/\text{min}$ ，并且在总气体流量为 $1.5 \text{ L}/\text{min}$ 、NO 浓度为 500 ppm、催化剂质量为 0.1 g 以及催化剂温度维持在 80°C 的情况下，对反应体系中的其他气体组分，如 O_2 和 CO_2 对催化剂效率的影响进行了研究。结果表明，这两种气体在该反应体系中对催化剂效率的影响几乎可以忽略不计。它们在反应过程中可能并未与催化剂发生明显的相互作用。

SO_2 存在却对催化剂产生了明显的影响。见图 4-4d，当体系中 SO_2 的浓度达到 500 ppm 时，催化剂的性能受到了干扰。 SO_2 可能会与催化剂表面发生吸附、反应等过程，导致催化剂的活性位点被占据或者其结构被破坏，进而影响了催化剂对目标反应的催化效率，使得整个反应体系的性能发生改变。

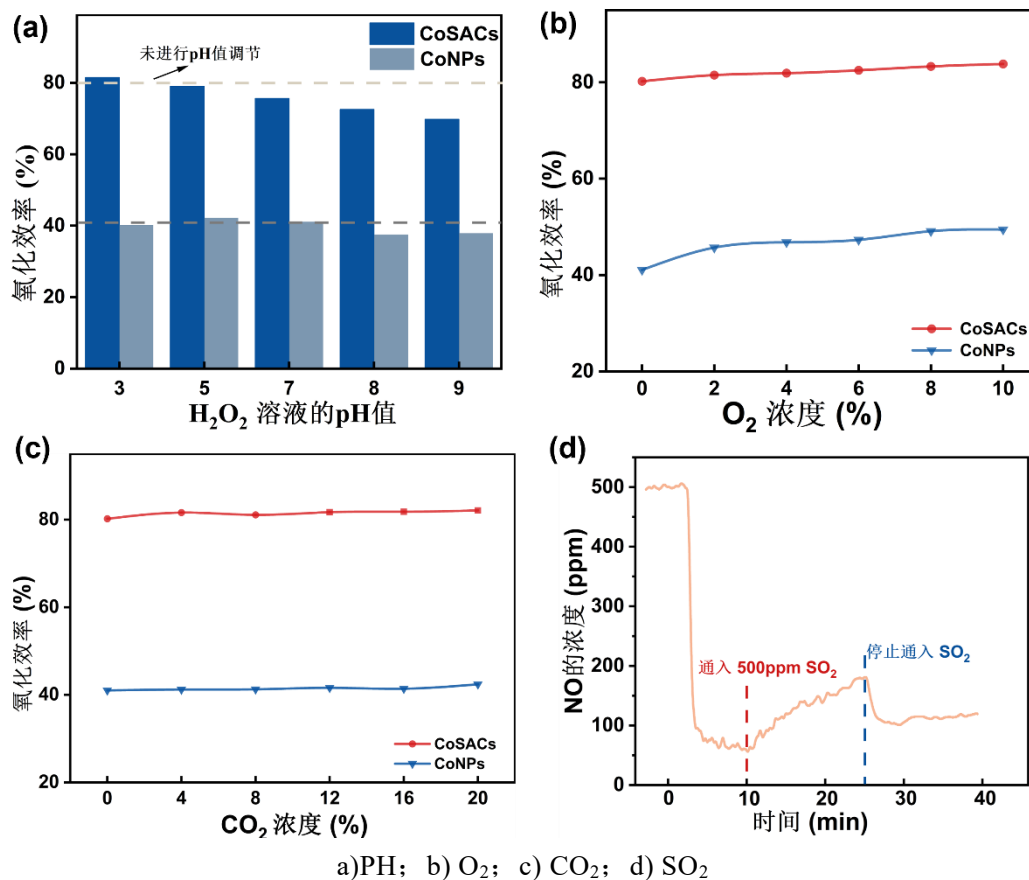


图 4-4 不同因素对催化剂脱硝的影响

4.2.5 催化剂的稳定性

如图 4-5，经过 200 小时的测试，NO 的脱除效率仅下降了 10%。比较新鲜催化剂和使用 50 h 后的 XPS 精细光谱，没有发现明显变化，表明催化剂具有良好的稳定性。

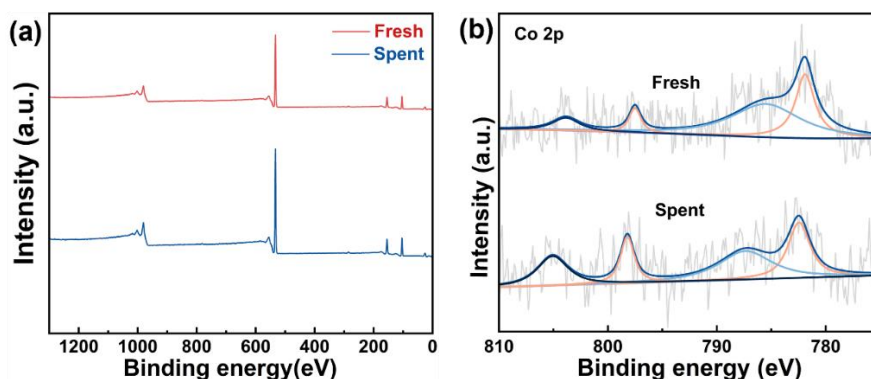


图 4-5 催化剂反应前后的 XPS 图 a) 全谱；b) 高分辨率的 Co 2p 光谱

4.3 催化过程的机理分析

4.3.1 自由基鉴定和猝灭实验

为确定 H_2O_2 活化所产生的自由基种类，本小节开展了电子顺磁共振(EPR)测试，见图 4-6a。在测试过程中，观察到特征信号： $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ (1:2:2:1)、 $\text{DMPO}\cdot\text{O}^{2-}$ (具有独特的六重线信号) 以及 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol-N-oxyl (TEMPO, 表现为三重线信号) 加合物的指纹峰。这些指纹峰表明 CoSACs/ H_2O_2 体系有 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的生成。 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 的峰强度明显高于 $\cdot\text{OH}$ ，结果表明，在这些自由基物种中， $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 占据主导地位^[78]。随着时间的推移，这三种自由基的信号越来越强。如图 4-7 所示，这一现象表明自由基正在持续产生。

进行了猝灭实验，来确定主要的自由基^[61, 78]。如图 4-6b，实验使用了多种猝灭剂，其中包括甲醇(MeOH)、L-组氨酸(His)和对苯醌(BQ)，分别针对 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 进行捕获。以往通常认为 $\cdot\text{OH}$ 是去除 NO 的最佳自由基，然而对 CoSACs 却有所不同。 BQ 和 His 对 NO 氧化有显著的抑制作用，特别是 BQ 。通过对抑制率的分析得出： His (66%) > BQ (38%) > TBA (6%)。实验表明：不同自由基对 NO 去除率的贡献顺序为 $\cdot\text{O}^{2-}$ > $^1\text{O}_2$ > $\cdot\text{OH}$ 。由于总抑制率超过了氧化率，所以必须考虑到自由基的转化， $\cdot\text{O}^{2-}$ 是产生 $^1\text{O}_2$ 的关键前体^[79]。在 EPR 测试中注入 BQ (猝灭 $\cdot\text{O}^{2-}$) 测试是否产生 $^1\text{O}_2$ ，如图 4-6c 所示， $\text{DMPO}\cdot^1\text{O}_2$ 的 EPR 谱未出峰，实验证实了 $^1\text{O}_2$ 绝大部分是来源于 $\cdot\text{O}^{2-}$ ，而并非是 H_2O_2 。

在完全淬灭 $\cdot\text{O}_2^-$ 的条件下,对氧化效率进行了测量,结果显示其仅为 14%。与此同时,开展了一项空白实验,即在无催化剂的情况下进行相同的猝灭实验,此时所测得的氧化效率仅有 4%,与仅有 H_2O_2 与 NO 反应的氧化效率一致,这排除猝灭剂对 H_2O_2 的影响。通过进一步计算可以得知, $\cdot\text{O}_2^-$ 在所有自由基对氧化效率的贡献中所占的比例高达 86.84%,表明 H_2O_2 在整个反应体系中高度选择性地转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

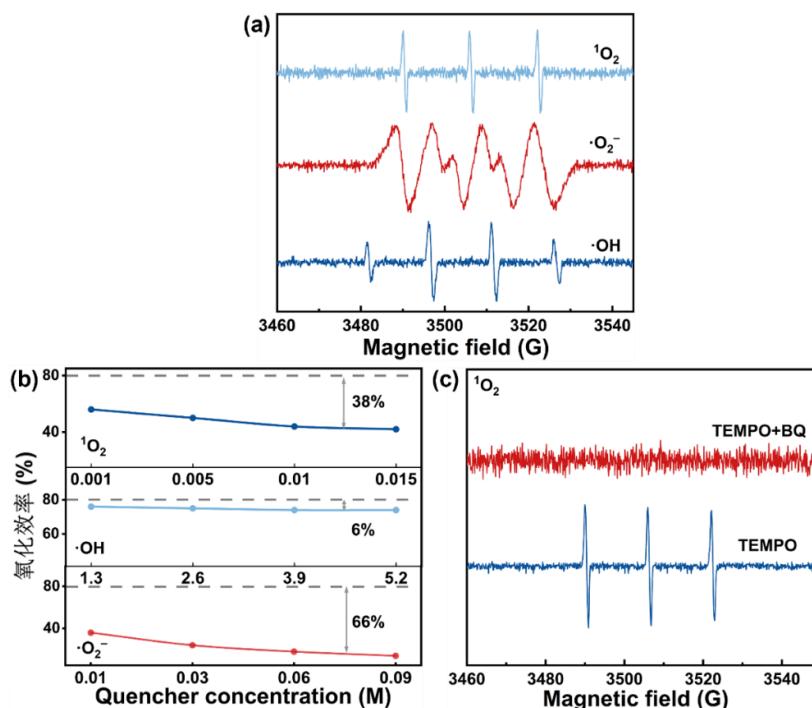


图 4-6 a) 电子自旋共振 EPR 测试; b) 自由基清除实验; c) 在苯醌存在下, $^1\text{O}_2$ 的 EPR 光谱

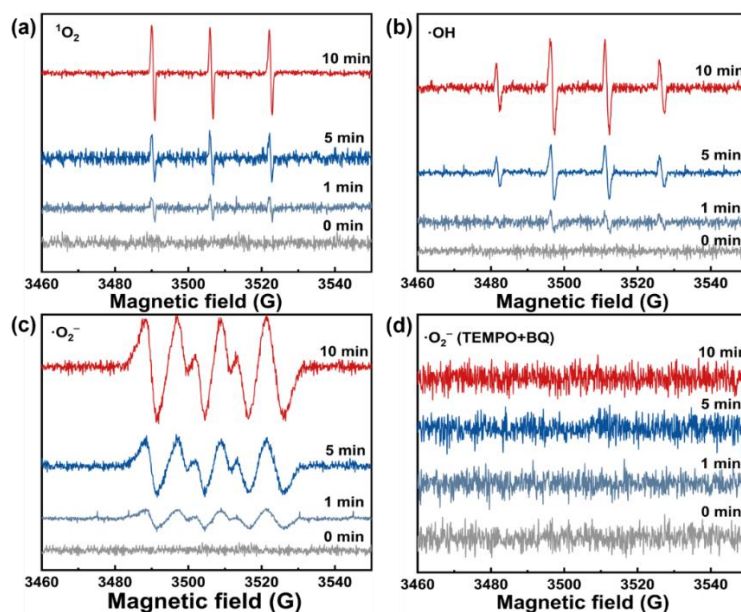


图 4-7 EPR 信号图: a) $^1\text{O}_2$; b) $\cdot\text{OH}$; c) $\cdot\text{O}_2^-$; d) 苯醌存在下的 $^1\text{O}_2$

4.3.2 H₂O₂ 高选择性定向活化机制和 NO 氧化的反应机理

为确定 H₂O₂ 活化的主要产物, 计算了潜在自由基(O_2 , $\cdot O_2^-$, 1O_2 , $\cdot OOH$, $\cdot OH$) 在 CoSACs 表面的脱附能, 如图 4-8 所示。 O_2 , $\cdot O_2^-$, 1O_2 的脱附能明显低于 $\cdot OH$ 和 $\cdot OOH$ 的脱附能, 这表明由于 $\cdot OH$ 和 $\cdot OOH$ 的脱附能较高, 不太可能是主要产物。各种自由基的脱附能与接下来对电荷密度差异的分析结果一致。围绕 O_2 的电子转移的等值面分布最不明显, 对应的电荷转移值最小 ($0.04 e$)。因此, 在 CoSACs 上 $\cdot O_2^-$ 的脱附能最低这一现象就很好理解了。 $\cdot O_2^-$ 的脱附能为 $2.35 eV$, 远低于其他自由基。由于 $\cdot O_2^-$ 的脱附能最低, 它在各种自由基中最容易脱附, 这表明 $\cdot O_2^-$ 应该是 H₂O₂ 在 CoSACs 上活化的主要产物。脱附能的理论计算结果和自由基猝灭的实验结果都表明: $\cdot O_2^-$ 是 H₂O₂ 在 CoSACs 上活化的主要产物。

基于上述理论计算和实验结果, 可以确认, H₂O₂ 在 CoSACs 上能够高选择性生成 $\cdot O_2^-$ 。猝灭实验表明, $\cdot O_2^-$ 在 NO 的氧化过程中起到了主要作用。根据先前的研究^[66], $\cdot O_2^-$ 很容易转化为 1O_2 , 这种转化可以很好地解释在猝灭实验中 1O_2 所起的作用。

先前的研究表明^[61], $\cdot OH$ 与 NO 反应往往会生成 HNO₂, 而 1O_2 与 NO 反应会生成另一种污染气体 NO₂。与 1O_2 和 $\cdot OH$ 相比, $\cdot O_2^-$ 能够与 NO 发生深度的氧化反应, 其产物是 NO₃⁻, 减少了 NO₂ 带来的二次污染, 从而提高了 NO 的去除效率。并且, 由一部分 $\cdot O_2^-$ 随后生成的 1O_2 在这三种自由基中与 NO 的反应活性最高^[61]。结合实验结果表明, 定向活化生成 $\cdot O_2^-$ 是一种更好的去除 NO 策略。

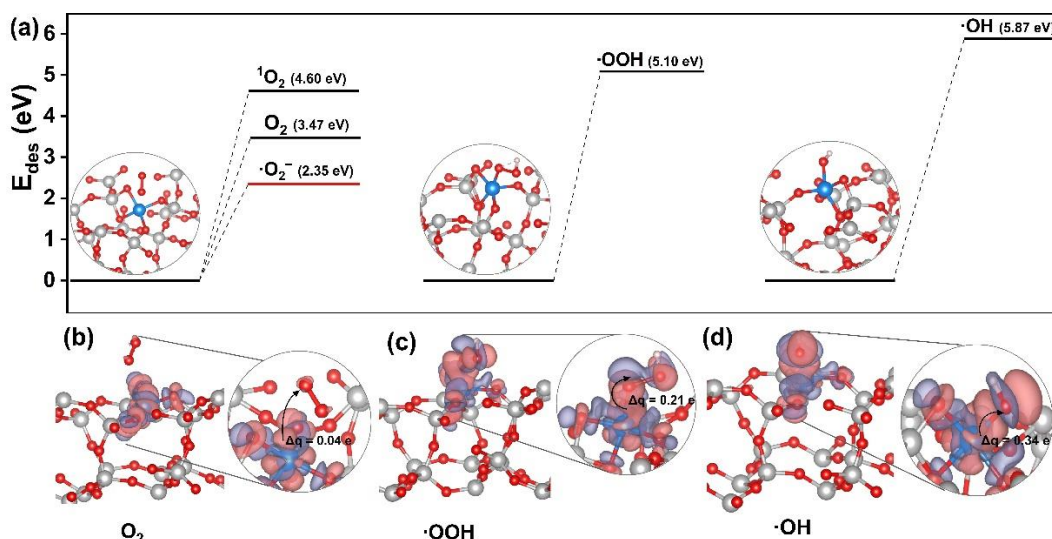


图 4-8 a) 五个自由基的吸附情况; b-d) 在 CoSACs 上因气体吸附而引起的电荷密度差异 (等值面水平: 0.00184612)

4.4 应用前景

4.4.1 同类催化剂的性能对比

目前 H_2O_2 氧化法的主要问题是无法应用,主要问题是催化剂的活性不足、稳定性差、无法大规模放大和催化温度要求较高。针对以上问题,将催化剂性能评价细分为五个维度。结合表 1-2,将本研究中的催化剂性能与前人文献进行对比,如图 4-9 所示,CoSACs 催化剂较好的活性,能够在相对温和的条件下更高效地催化 H_2O_2 参与氧化反应;在稳定性方面表现卓越,能够在长时间的反应过程中保持良好的催化性能,减少了催化剂的更换,制备使用的球磨法,可通过引入更大的球磨机实现大规模工业生产,为 H_2O_2 氧化法的实际应用提供了更有力的支持。

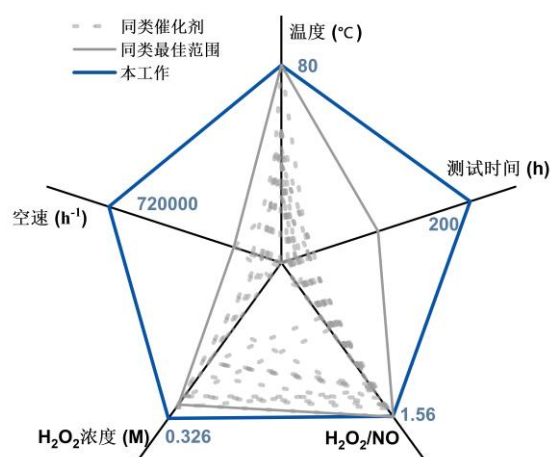


图 4-9 CoSACs 的性能参数与同类催化剂的对比

4.4.2 SCR 氧化剂成本/ H_2O_2 费用

根据《燃煤烟气脱硝装备运行效果评价技术要求》(GB/T 34340-2017),SCR 氧化剂成本评价要求,在使用 CoSACs 催化 H_2O_2 氧化 NO 的条件下, H_2O_2 成本大致处于 B 级水平左右,表明其在经济层面具有可行性,也为后续进一步优化工艺、控制成本提供了关键的参考依据。

表 4-1 SCR 氧化剂费用评价标准及 H_2O_2 费用

	级别	成本
单位氮氧化物脱除成本	A 级	$\leq \text{¥} 3000/\text{t NO}_x$
	B 级	$\text{¥} 3000\text{-}5000/\text{t NO}_x$
	B 级	$> \text{¥} 5000/\text{t NO}_x$
H_2O_2 费用(摩尔比 1.56 时)	3% H_2O (¥ 2.3/25kg)	$\text{¥} 3536/\text{t NO}_x$

4.5 本章小结

在本章节中，该催化剂利用均匀且具有高活性的 Co-O₄ 位点，促进 H₂O₂ 高选择性地定向生成 $\cdot\text{O}^{2-}$ ，实现了 NO 的高效脱除。

(1) 考察了不同工况对脱硝效率的影响：提高 H₂O₂ 浓度和 H₂O₂/NO 摩尔比可以增大体系中的自由基含量从而显著提高 NO 的脱除效率；而增大模拟烟气流量，NO 的催化氧化脱除受到抑制；反应在低温条件下活性较好；H₂O₂ 的 pH、烟气中 O₂、CO₂ 浓度等运行参数对于 NO 的脱除效果影响不大；烟气 SO₂ 对催化剂具有明显的毒害作用。

(2) 脱硝实验表明：CoSACs 在低 H₂O₂/NO 摩尔比（1.56）、高空速（720000 h⁻¹）以及超低温（80 °C）等条件下，CoSACs/H₂O₂ 体系能以 90% 的效率经济有效地去除 NO，经过 200 小时的测试，NO 的脱除效率仅下降了 10%。与近十年的文献进行比较，性能远超同类催化剂。对氧化剂成本进行评估，表明 CoSACs/H₂O₂ 体系具有经济性和应用前景。

(3) 基于猝灭实验和理论计算，分析 H₂O₂ 高选择性定向活化机制：不同自由基对 NO 去除率的贡献顺序为 $\cdot\text{O}^{2-} > {}^1\text{O}_2 > \cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{O}^{2-}$ 对 NO 氧化的贡献中所占的比例为 86.84%，且 ${}^1\text{O}_2$ 主要是由 $\cdot\text{O}^{2-}$ 的转化生成； $\cdot\text{O}^{2-}$ 的脱附能（2.35 eV）在所有自由基中最低，表明其最容易脱附。综上，H₂O₂ 在 CoSACs 上能够高选择性定向生成 $\cdot\text{O}^{2-}$ 。

(4) 分析在 CoSACs 上 NO 氧化的反应机理：H₂O₂ 主要在 Co-O₄ 位定向转化为 $\cdot\text{O}^{2-}$ ， $\cdot\text{O}^{2-}$ 在 NO 深度氧化生成 NO₃⁻ 中起关键作用，这与以往报道的 ${}^1\text{O}_2$ 是 NO 氧化的主要自由基不同。在三种自由基中， ${}^1\text{O}_2$ 与 NO 的反应性最高，生成的产物是另一种污染气体 NO₂。 $\cdot\text{O}^{2-}$ 能够直接、彻底地将 NO 氧化为稳定物质。该过程有效地避免了中间不稳定产物的二次污染，提高了 NO 的去除效率。此外，由一部分 $\cdot\text{O}^{2-}$ 生成的 ${}^1\text{O}_2$ 也对 NO 的去除有重要贡献。

第 5 章 CoSACs 硫中毒的形成机理及抗硫改性策略

5.1 引言

上一章的实验出现了 CoSACs 的 SO_2 中毒现象。一般来说，湿法脱硫系统在设置再热器的情况下，末端温度通常在 70-80 $^{\circ}\text{C}$ 。CoSACs 能够在超低温下实现脱硝，烟气可以先进行脱硫处理，然后再进行脱硝。根据中国标准(GB13233-2011)和欧盟标准(BREF)，脱硫后的烟气会有残余 SO_2 （根据不同燃料和脱硫方法在 35-150ppm 之间）。这要求 CoSACs 具有一定的抗硫性。

为了解决这一问题，首先要了解硫中毒的形成原因。本章设计了 SO_2 饱和滴定实验和分步预处理实验初步判断 SO_2 对表面的影响类型和催化剂表面生成物，结合热重分析和离子色谱进一步证实。然后，本文对催化剂进行改性。向催化剂的不同结构层次引入 Ti，研究不同改性策略对催化剂性能的影响规律，进而找到最佳的改性方案。采用 XRD、BET、XPS、ICP 等表征方法分析催化剂的物理化学性质，对催化剂进行耐硫性测试。

5.2 CoSACs 硫中毒的形成机理研究

5.2.1 表面 SO_2 饱和滴定实验

硫中毒可能有以下原因： SO_2 与 NO 存在竞争吸附， SO_2 在活性位点上逐渐饱和，NO 的氧化效率不断下降； SO_2 改变了催化剂表面的理化性质。为判断硫中毒是 SO_2 对催化剂本身的毒害，还是因 SO_2 与 NO 竞争吸附，干扰脱硝的传质过程所导致，设计了 SO_2 饱和滴定实验。在实验过程中，全程注入 H_2O_2 ，CoSACs 先置于浓度为 500 ppm 的 SO_2 环境下进行 15 分钟的预处理，完成预处理后，关闭 SO_2 通入 NO，进行 15 分钟的脱硝。不断重复上述的预处理和脱硝步骤。如图 5-1 所示，通过脱硝效率的变化，分析 SO_2 对催化剂脱硝效果的影响。

当通入 H_2O_2 后，氧化效率迅速上升到 90%，并保持一段时间的稳定。然后关闭 NO 气体，并向其中通入 SO_2 进行 15 分钟的预处理操作。完成预处理后，再次开展 15 分钟的脱硝测试。此时，NO 的氧化效率出现了明显的下降，降低至 77%，并且在后续的过程中一直保持稳定状态。在预处理阶段，体系中仅有 H_2O_2 和 SO_2 在 CoSACs 表面进行反应，并无 NO 的参与，表明是 H_2O_2 和 SO_2 反应的沉积物导致脱硝效率下降。且沉积物对催化剂产生的影响是不可逆的。

继续重复上述的操作，随着实验的进行，表面沉积物不断累积，脱硝效率

持续下降。经过 9 次的预处理，NO 的氧化效率从最初的 90% 降至 20%。实验通过将 H_2O_2 和 SO_2 单独对催化剂进行预处理，排除 SO_2 干扰 NO 传质过程所导致的硫中毒。基于以上实验表明：硫中毒与 H_2O_2 和 SO_2 的反应物在催化剂的表面的积累有关。

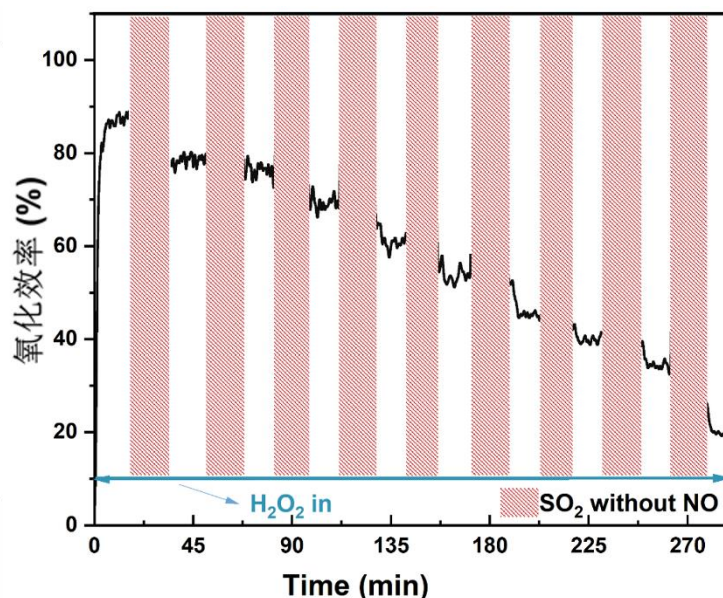


图 5-1 SO_2 饱和和滴定实验

5.2.2 预处理-脱硝实验

在上一小节中，验证了 SO_2 对催化剂的影响是由于表面沉积物。基于元素守恒的理论进行推测， H_2O_2 与 SO_2 发生反应所产生的沉淀物可能是 H_2SO_4 。

设计实验进行验证， SO_2 、 H_2O_2 和 H_2SO_4 分别在 CoSACs 进行预处理，对脱硝性能进行比较分析，具体的实验内容如下：

实验（1）：在 SO_2 浓度为 2000 ppm， H_2O_2 浓度设定为 1%，流速控制在 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，CoSACs 在这样的条件下进行 1.5 h 的预处理。使得 CoSACs 表面充分接触并与 SO_2 和 H_2O_2 发生反应。在完成预处理后，开展单独的脱硝实验。在整个脱硝实验过程中观测这种预处理方式对 CoSACs 表面性质以及脱硝性能的影响。

实验（2）：将 H_2SO_4 （浓度为 0.3 mol/L，流速为 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ ）注入蒸发系统，持续 1.5 h。 H_2SO_4 与 CoSACs 在表面累积，1.5 h 后，同样进行单独的脱硝实验。观测脱硝效率的改变情况，分析 H_2SO_4 对 CoSACs 脱硝性能的影响程度。

如图 5-2 所示，通过实验（2）向体系中注入所预测的沉淀物 H_2SO_4 来进行验证。经 H_2SO_4 进行预处理后，脱硝性能的下降趋势与实验（1）中经 SO_2 预处理后情况类似，其脱硝效率从 80% 下降至 40% 左右。汽化的硫酸溶液持续与催化剂表面充分接触，使得催化剂表面富集的 SO_4^{2-} 增多，造成了脱硝效率下降。

可表明 SO_4^{2-} 具有抑制作用。据此推测实验 (2) 中 SO_2 对催化剂的影响, H_2O_2 在催化剂表面活化生成自由基, SO_2 被氧化生成的 SO_4^{2-} 吸附在催化剂的表面, 对脱硝有抑制作用。 SO_4^{2-} 持续与 Co 位点结合, 致使位点不断失活。

综上所述, H_2O_2 和 SO_2 形成的沉淀物对脱硝性能的影响与 H_2SO_4 类似, 进一步验证 SO_4^{2-} 对催化剂表面的活性位点有毒害作用, 致使催化剂的性能下降的猜想, 为理解 SO_2 影响催化剂性能的形成因素提供了关键依据。

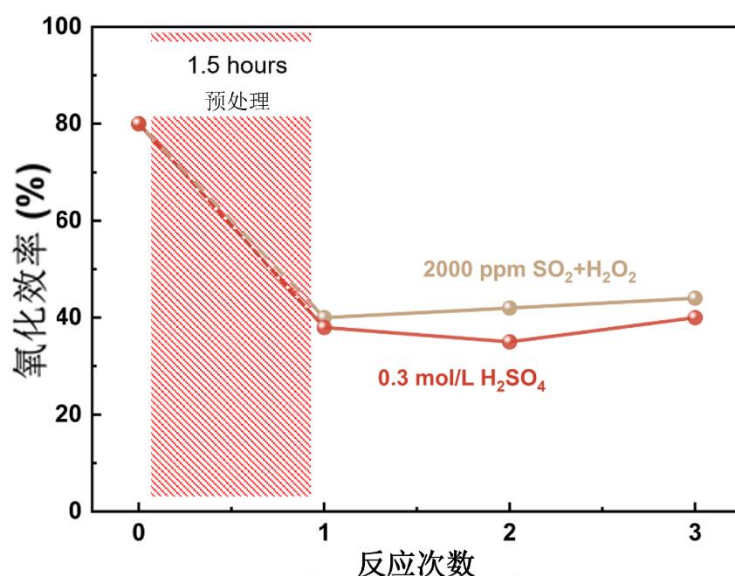


图 5-2 催化剂预处理实验的结果

5.2.3 SO_2 环境下废旧催化剂与新鲜催化剂受热特性对比

在热重分析实验过程中, 新鲜催化剂以及在 SO_2 环境下使用了 1.5 h 后的废旧催化剂分别被放置于高精度的热重分析仪内。实验从温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 开始启动, 以恒定速率升温, 直至温度达到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。在整个升温过程中, 高灵敏天平持续测量催化剂的质量, 并记录下相应的失重率数据。

如图 5-3 所示, 新鲜催化剂的 TG 曲线在整个测试温度范围内仅存在一个重量损失。在更高的温度内, 未检测到有进一步的重量损失。低于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现的重量损失, 可以合理地归因于催化剂所吸收的水分在受热情况下逐渐蒸发。废旧催化剂则不同, 其 TG 曲线中有两个重量损失。在温度约为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现的重量损失, 这是由于催化剂表面吸附的水分在加热过程中蒸发所导致的。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 有一个重量损失, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到峰值, 此时的 DSC 曲线较新鲜催化剂的有一个向下的吸热峰, 这是归因于废旧催化剂表面的硫酸的分解。在 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 在 DSC 曲线出现一个明显的放热峰。高温下 SO_4^{2-} 与催化剂表面结合, 形成更稳定的物质, 体系能量降低从而放热。

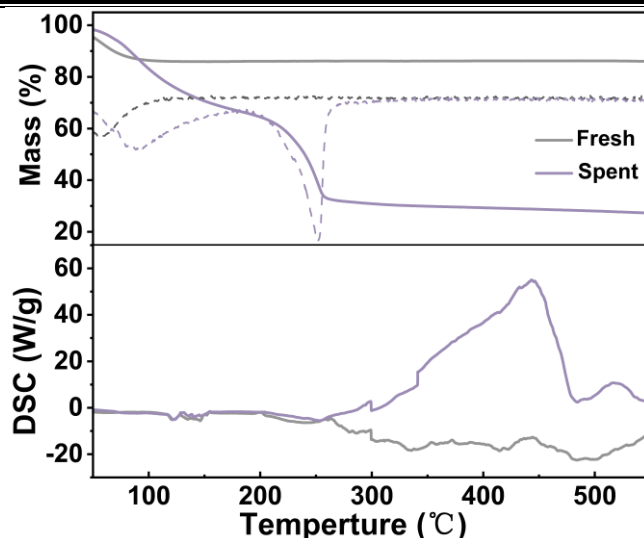


图 5-3 CoSACs 的热重分析图

5.2.4 催化剂表面的洗涤液分析

为了获得耐硫性测试后表面物质(硫酸盐和可溶性金属离子)的定量数据, 0.2 g 废催化剂分散在 20 ml 去离子水中, 超声作用 2 小时, 过滤出固体, 保留液相以进行后续试验, 用离子色谱仪(DIONEX ICS-1100AR, 印度 Thermofiner Science)分析液体中的硫酸盐。该系统由一个 IC 泵、一个进样阀、柱加热器、一个离子交换分析柱(AS19)和一个保护柱(AG19)组成。样品用注射器加载到 100 μ 的 L 样品环上。所有的柱、管和配件都是由聚醚醚酮制成的。在 IC 测量过程中, 洗脱液为 25 mm KOH, 流速为 0.38mL/min, 外加电流为 24 mA。

从催化剂表面洗涤液中测出 SO_4^{2-} , 详细信息见表 5-1。进一步表明在废旧催化剂表面所形成的沉积物是 H_2SO_4

表 5-1 洗涤液的离子色谱结果

峰名称	峰类型	峰面积 $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	峰高 μS	样品量 (mg/L)	稀释倍数	浓度 (mg/L)
SO_4^{2-}	BMB*	0.006	0.017	0.4161	1	0.416

5.2.5 催化剂硫中毒特性分析

SO_2 滴定实验确认 SO_2 对催化剂影响源于表面产生沉积物, 预处理-脱硝实验和热重分析等手段判断沉积物为 H_2SO_4 。 SO_2 可以通过与催化剂表面活性相物种直接接触, 并与 H_2O_2 的活化产物发生反应生成 H_2SO_4 , 因其分解温度要高于反应温度, 在此温度范围内不容易发生分解反应, SO_4^{2-} 长时间的累积在催化剂表面, 占据催化剂的活性位, 导致催化剂中毒失活。了解催化剂的 SO_2 中毒形成机理和途径对于后续的抗硫改性是十分必要的。

5.3 针对抗硫性提高的改性策略

5.3.1 催化剂的改性策略及性能筛选

硫中毒问题在 SCR 催化剂领域已有较多的报道,但在 H_2O_2 氧化法的背景下该问题的探讨极少。若想提高催化剂的抗硫性,关键要从硫中毒的内在机理入手,即减少催化剂表面硫酸的生成以及活性位点的硫酸化。本文通过向催化剂的不同层次引入的 Ti,探究不同改性策略对催化剂性能的影响规律,进而找到最佳的改性方案。选择 Ti 元素作为掺杂元素,并设计了三种不同的引入策略。**A:** CoSACs 二次改性,将 Ti 覆盖在活性位点上;**B:** Ti、Co 球磨法同时负载在表面,**C:** Ti 掺杂进载体,再将 Co 负载在催化剂的表面。具体合成步骤如下:

XCoTi_x-A: 将 CoSACs (5 g) 和一定量 TiO_2 加入到球磨罐中,以 500 r/min 的速度球磨 20 分钟以获得样品。在空气流 (200 mL/min) 中于 550 °C 下煅烧 3 小时以去除模板剂后,获得催化剂 CoTi_x-A。合成时加入 TiO_2 的质量为 0.15 g 的催化剂,命名为 CoTi-A,当加入的 TiO_2 的质量为 0.3 g,命名为 CoTi_{doub}-A

CoTi_x-B: 将含模板的 Ti-SBA-15 (5g)、六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.175 g) 和一定量 TiO_2 加入到球磨罐中,以 500 r/min 的速度球磨 20 分钟以获得样品。在空气流 (200 mL/min) 中于 550 °C 下煅烧 3 小时以去除模板剂后,获得催化剂 CoTi_x-B。合成时加入 TiO_2 的质量为 0.15 g 的催化剂,命名为 CoTi-B,当加入的 TiO_2 的质量为 0.3 g,命名为 CoTi_{doub}-B

CoTi_x-C 催化剂: 聚醚 P123 (10.0 g) 溶解在盐酸水溶液 (1.60 M, 375.0 g) 中。加入正硅酸乙酯 (TEOS, 21.25 g), 将一定量的 TiCl_3 (1.46 g) 和 H_2O_2 (30%, 3.6 g) 混合物缓慢加入, 在 40 °C 下搅拌 24 h, 然后在 100 °C 下进行水热处理 24 h。经过过滤并在环境条件下干燥后,回收含模板的 Ti-SBA-15。将含模板的 Ti-SBA-15 (5 g) 和六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.175 g) 加入到球磨罐中,以 500 r/min 的速度球磨 20 分钟以获得样品。在空气流 (200 mL/min) 中于 550 °C 下煅烧 3 小时以去除模板剂后,获得催化剂 CoTi_x-C。合成时加入 TiCl_3 的质量为 1.46 g 的催化剂,命名为 CoTi-C,当加入的 TiCl_3 的质量为 2.92 g,命名为 CoTi_{doub}-C。

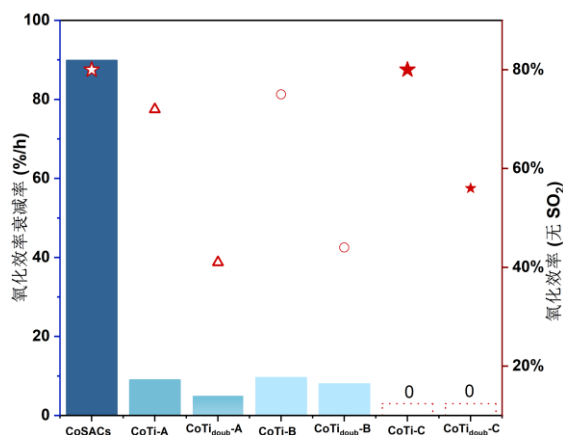
将催化剂在 500 ppm SO_2 的气体组分下,在 H_2O_2 浓度为 1%、流速为 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、NO 浓度为 500 ppm 以及总流量为 1.5 L/min,催化剂温度为 80 °C,进行 2 h 脱硝实验。测试单位时间内氧化效率下降程度来评价抗硫性。同时,在无 SO_2 的相同工况下,进行单独脱硝实验,测试不同改性策略对催化剂脱硝性能的影响。为排除 Ti 对脱硝的影响,对于每种改性方案中不加入 Co 元素,

制备出 Ti 催化剂进行脱硝实验，结果表明单独 Ti 元素对 H_2O_2 无催化作用。

Wang^[62]等人采用 TiO_2 包裹 Fe_3O_4 ，形成球壳结构，利用 NO 和 SO_2 对 TiO_2 壳的通过性不同，达到提高抗硫性的目的。本文首先将 Ti 覆盖在活性位点上，提出了改性策略 A:将 TiO_2 通过球磨法分散在 CoSACs 表面，再高温固化。如图 5-4 所示，CoTi-A 较 CoSACs 在有 SO_2 的条件下，氧化效率的衰减速度为 9%，当 Ti 的负载量加倍时，衰减速度降为 5%，表明 Ti 的引入可以减缓硫中毒的速度。Ti 和活性位点可能有两种结合方式，一是 Ti 覆盖在活性位点的表面，起保护作用；二是与 Co 位点结合，形成更稳定的结构。但在进行单独脱硝时，CoTi-A 的脱硝性能较 CoSACs 有所下降为 72%，Ti 的引入量加倍时，脱硝性能进一步降低为 41%。表明 Ti 的引入降低了催化剂的脱硝性能，覆盖在活性位点的 Ti 可能阻碍了活性位点与 NO 的传质过程从而降低了脱硝性能；另一方面 Ti 和 Co 形成的新结构对 H_2O_2 的活性降低。提出了新的改性方案 B，将 Co 和 Ti 元素通过球磨的方式同时固定在空白载体上。从图中可以看出，同样 Ti 的引入减缓了硫中毒，但影响催化剂的脱硝性能。CoTi-B 和 CoTi_{doub}-B 在无 SO_2 的氧化效率分别为 75%和 44%，较方案 A 稍有提高。

结合改性策略得到规律，Ti 的引入能够有效减缓硫中毒，随着引入的质量上升，抗硫性增加。但 Ti 引入的引入影响了脱硝性能。较 Ti 覆盖在活性位点上的方案 A，Co 和 Ti 同时负载在催化剂的表面的方案 B 中对活性影响较小。由此提出将 Ti 引入催化剂的基底，从而不影响 Co 位点在表面的负载，提出了改性方案 C。

CoTi-C 和 CoTi_{doub}-C 在存在 SO_2 的条件下，氧化衰减率为 0，氧化效率可以保持，不会衰减。在进行脱硝测试时，CoTi-C 达到 CoSACs 的脱硝性能为 80%，但当载体中 Ti 的引入量加倍时，脱硝性能下降为 56%。CoTi-C 能够在 SO_2 存在的条件下进行稳定脱硝，且 Ti 的引入不会降低脱硝性能。在下面的章节中，CoTi-C 的命名改为 CoTi 催化剂。



5-4 不同改性催化剂的抗硫性和脱硝性能

5.3.2 CoTi 催化剂的抗硫效果

在无 SO_2 的条件下展开脱硝实验。系统中通入 H_2O_2 时，如图 5-5 所示，NO 的浓度开始逐渐下降，直至降低至 100 ppm，此时，氧化效率稳定在约 80% 左右，表明在该条件下，CoTi 催化剂展现出了良好的脱硝性能，Ti 的引入对 NO 的脱除没有明显影响。

当向系统内通入 500 ppm 的 SO_2 时，NO 的浓度开始上升，最终上升至 200 ppm。可能是由于 SO_2 的竞争吸附作用。在催化剂表面， SO_2 与 NO 竞争吸附位点，使得原本用于吸附 NO 的活性位点被 SO_2 占据，导致 NO 的脱除效率下降。部分 H_2O_2 被用于脱除 SO_2 ，这也在一定程度上影响了 NO 的脱除效率。之后，脱硝效率约 3 小时之内保持相对平稳的状态。

在实验进行到 185 分钟时，催化剂突然发生了失活现象。通过对整个实验过程的仔细分析可以判断，催化剂中的 Ti 所起的作用并非是强化固定活性位点。相反，Ti 以一种牺牲剂的形式，通过自身的某些作用来保护 Co-O₄ 位点。

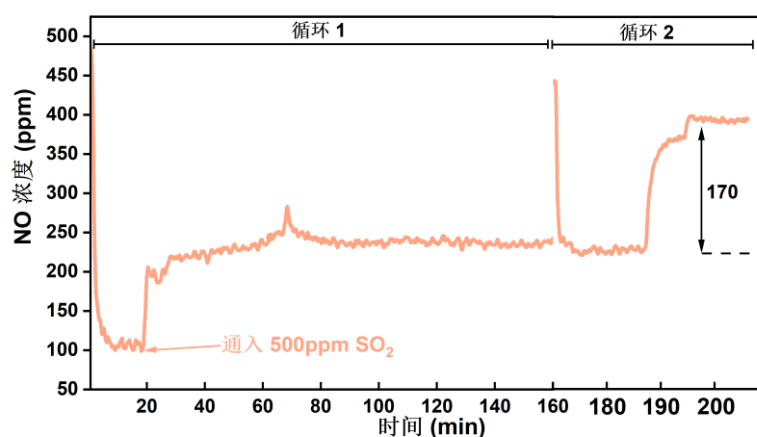
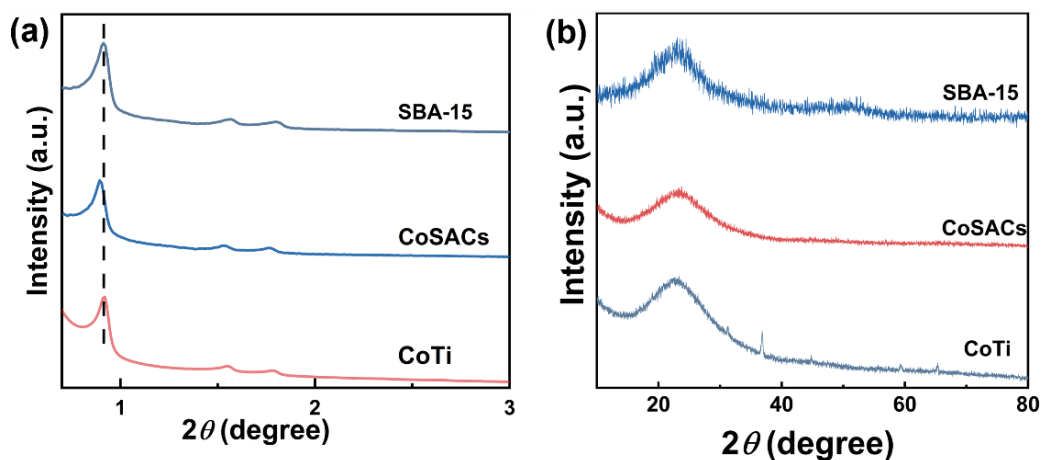


图 5-5 CoTi 在 SO_2 存在下的脱硝曲线

3.3.3 XRD 分析

CoTi 催化剂的 XRD 图谱如图 5-6 所示，所有样品在小角 XRD 图案中出现一个集中的峰 (0.8° 附近) 以及两个较弱的峰，分别对应 (100)、(110) 和 (200) 反射。这反映了二维六角形孔隙的对称性在负载 Ti 和 Co 之后仍然保持良好^[72]。TiCo 催化剂引入 Ti 之后，基底原有的介孔结构、高比表面积等特性不变，有利于后续负载的更多的 Co 位点。改性得到的 CoTi 催化剂的脱硝性能得以保持，确保在脱硝过程中展现出稳定且高效的催化效能。在全谱 XRD 图谱中，CoTi 催化剂出现几个小峰，这表明 Ti 物种在在体内分散不均匀，存在小纳米

颗粒^[62]。这可能是由于在制备过程中，小部分的 Ti 会发生聚集，没有很好得加入 Si 和表面活性剂的自组装过程。



a) 广角 X 射线衍射图；b) 广角 X 射线衍射图

图 5-6 SBA-15、CoSACs 和 CoTi 的 XRD 图

5.3.4 XPS 分析

为考察催化剂表面各元素的价态，对催化剂表面进行了 XPS 表征。如图 5-7，在 XPS 全谱中，由于 Ti 的大量引入，TiCo 催化剂出现了 Ti 峰。采用 X 射线光电子能谱（XPS）对 Co、Ti 的价态进行表征。如图 5-8b 所示，CoTi 催化剂在高分辨率的 Ti2p 光谱显示出两个解卷积峰，结合能为 459.8 和 465.3 eV，主要的峰在结合能 458 eV 左右，对应八面体中的 Ti^{4+} ，其他较小的峰可能是由于自旋-轨道分裂产生的 Ti2p_{1/2} 峰以及 O1s 谱线重叠等因素导致的^[80]。

如图 5-8a 所示，比较 CoTi 催化剂和 CoSACs 的高分辨率的钴 2p 光谱显示出四个解卷积峰，结合能为 781.89 和 797.50 eV 的峰分别对应于 Co^{2+} 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}；Ti 的引入，使得 Co 2p_{3/2} 峰向右偏移。这可能是由于小部分 Co 并非与 O 结合，与表面的 Ti 形成金属键相互作用结合在一起。

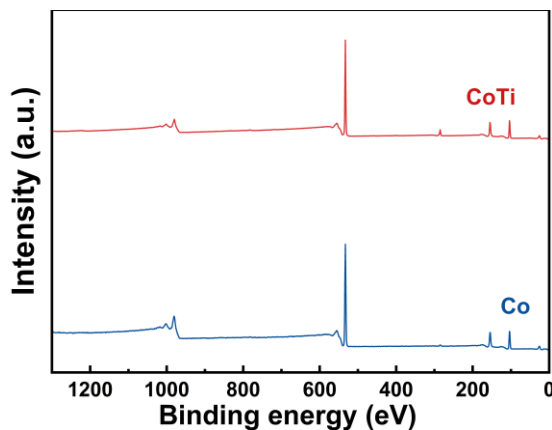
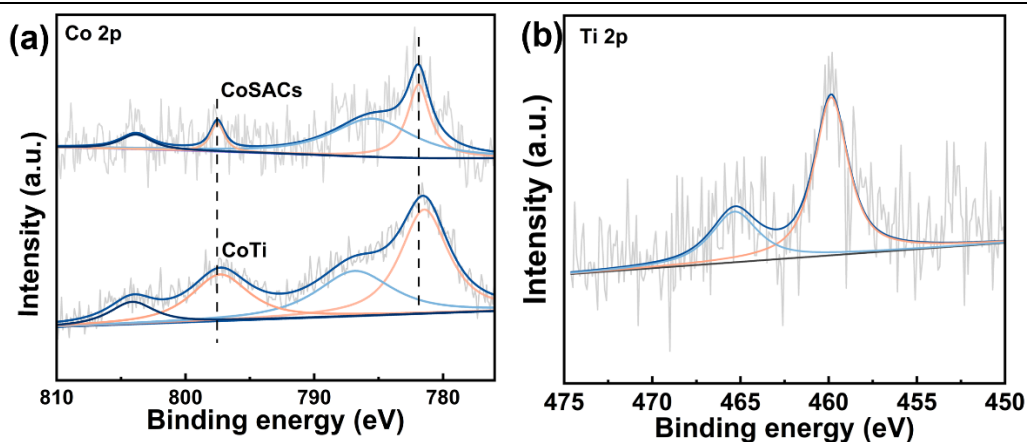


图 5-7 催化剂的 XPS 全谱图



a) Co 2p 精细谱；b) Ti 2p 精细谱

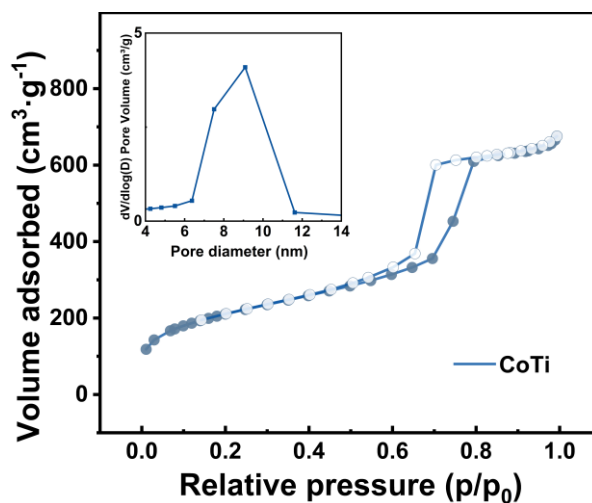
图 5-8 催化剂的 XPS 图

5.3.5 BET 和 ICP 分析

比表面积在一定程度上影响了催化剂的性能，表面积越大，反应物之间接触越好。如图 5-9 所示，将 Ti 掺杂进基底，CoTi 催化剂的表面积、孔容和孔径均有一定成度的下降。可能是因为在制备过程中,Ti 的引入，影响了悬浊液中 Si 和表面活性剂的自组装过程。CoTi 催化剂的具体信息见表

表 5-2 催化剂表面信息及元素含量

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	a_0 (nm)	Metal content (wt%)
SBA-15	988	1.29	6.9	-
CoSACs	981	1.24	6.9	1.04(Co)
CoTi	750	1.04	6.6	1.25(Co)、0.194(Ti)


 图 5-9 CoTi 的 N_2 吸脱附曲线图

5.4 本章小结

CoSACs 可在超低温下实现高效脱硝，但存在硫中毒的弊端，限制了其应用。烟气可以先进行脱硫处理，然后再进行脱硝。但脱硫后烟气含 35-150ppm 的残余 SO_2 ，所以 CoSACs 需具一定抗硫性。

(1) 通过 SO_2 滴定实验，确认 SO_2 对催化剂影响源于表面产生沉积物，预处理-脱硝实验表明 H_2O_2 和 SO_2 形成的沉淀物对脱硝性能的影响与 H_2SO_4 类似，结合热重分析等手段判断沉积物为 H_2SO_4 。 SO_2 可以通过与催化剂表面活性相物种直接接触与 H_2O_2 的活化产物发生反应生成 H_2SO_4 ，累积在催化剂表面的 SO_4^{2-} 会占据催化剂的活性位，导致催化剂中毒失活。

(2) 对催化剂进行针对性的改性，通过向催化剂的不同层次引入 Ti，探究不同改性策略对催化剂性能的影响规律，进而找到最佳的改性方案。将 Ti 作为 SO_2 牺牲剂引入催化剂，优先与 SO_2 反应，且不影响 Co 位点的活性。成功实现了催化剂的改性和抗硫性的提高，为解决硫中毒提供新的方案。

(3) XRD 表明 Ti 物种在骨架分散不均匀，存在小纳米颗粒，但不改变载体的介孔形貌。XPS 表明 Ti 呈+4 价。Ti 的引入，使得 Co 2p_{3/2} 峰向右偏移。这可能是由于小部分 Co 并非与 O 结合，而是与表面的 Ti 形成金属键，但不影响 CoSACs 的性能表现。BET 表明改性后的比表面积、孔径和孔容均有略微降低

第 6 章 结论与展望

6.1 主要工作与结论

本文制备了 Co 单原子催化剂 (CoSACs), 利用同步辐射等先进手段对其进行全面表征; 详细考察了不同工况对 CoSACs 脱硝的影响, 结合实验和表征手段建立了催化剂结构特性与催化剂活性之间的联系, 密度泛函理论计算揭示 H_2O_2 在催化剂表面的高选择性活化机制和 NO 与自由基的反应机理; 在此基础上对 CoSACs 进行改进, 探明催化剂硫中毒的形成因素, 并进行针对性地改性, 拓展了其应用前景。具体结论如下:

(1) 通过球磨法制备的 CoSACs, 保留 SBA-15 的二维六角形介孔形貌, 相较于 SBA-15, 其表面积略微减小为 $981 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径为 6.9 nm 。EXAFS 和 ACSTEM 表明, Co 以单原子的形式分散固定在催化剂表面, 并获得了 Co 的精确配位环境。其中, CoSACs 的 Co-O 配位数为 4.1, 借助 XPS 检测表明 Co 的价态呈现为 +2。

(2) 考察了不同工况对脱硝效率的影响: 提高 H_2O_2 浓度和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 摩尔比可以增大体系中的自由基含量, 从而显著提高 NO 的脱除效率; 而增大模拟烟气流量时, NO 的脱除受到抑制; 反应在低温条件下活性较好; H_2O_2 的 pH、烟气中 O_2 、 CO_2 浓度等运行参数对于 NO 的脱除效果影响不大; 烟气中 SO_2 对催化剂具有明显的毒害作用。

(3) 在自行构建的实验台上, 考察了不同工况对脱硝效率的影响, 实验结果显示: CoSACs 在低 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ 摩尔比 (1.56)、高空速 (720000 h^{-1}) 以及超低温 (80°C) 等条件下, CoSACs/ H_2O_2 体系能以 90% 的去除率经济有效地去除 NO, 经过 200 小时的测试, NO 的脱除效率仅下降了 10%。与近十年的文献进行比较, CoSACs 具有较好的脱硝性能, 参照 SCR 氧化剂成本的评价标准, CoSACs 具有一定的经济性。

(4) 探究了 H_2O_2 在 CoSACs 的高选择性活化机制以及活化产物与 NO 的反应机理: H_2O_2 主要在 Co-O₄ 定向活化为 $\cdot\text{O}^{2-}$, $\cdot\text{O}^{2-}$ 在 NO 深度氧化生成 NO_3^- 中起关键作用, 这与以往报道的 $^1\text{O}_2$ 是 NO 氧化的主要自由基不同。在三种自由基中, $^1\text{O}_2$ 与 NO 的反应性最高, 生成的产物是另一种污染气体 NO_2 。 $\cdot\text{O}^{2-}$ 能够直接、彻底地将 NO 氧化为稳定物质。该过程有效地避免了中间不稳定产物的二次污染, 提高了 NO 的去除效率。此外, 由一部分 $\cdot\text{O}^{2-}$ 生成的 $^1\text{O}_2$ 也对 NO 的去除有重要贡献。结合实验结果可知, H_2O_2 定向活化生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 是去除 NO 的更优策略。

(5) 探究了 SO_2 影响催化剂的形成因素并对 CoSACs 进行针对性地改性提高。 SO_2 和 H_2O_2 在催化剂表面生成的 H_2SO_4 对催化剂有毒害作用。通过 SO_2 滴定实验, 确认 SO_2 对催化剂影响来自表面产生沉积物, 通过预处理-脱硝实验和热重分析等手段判断沉积物为 H_2SO_4 。累积在催化剂表面的 SO_4^{2-} 会占据催化剂的活性位。导致催化剂中毒失活。通过向载体引入 Ti 元素进行改性, SO_2 在催化剂表面优先与 Ti 进行结合, 以牺牲剂的策略成功提高了催化剂的抗硫性。

6.2 创新点

(1) 与传统金属氧化物催化剂催化 H_2O_2 生成多种类型的自由基不同, 本文利用单原子催化剂的均一位点, 使得 H_2O_2 高选择性定向生成一种能够对 NO 进行高效氧化的自由基, 解决当前催化剂活性低以及 H_2O_2 利用率低的问题。 H_2O_2 的高选择性活化策略对于芬顿氧化法脱除污染物、不同自由基对污染物的作用机制以及确立未来催化剂的设计原则而言, 都具有至关重要的意义。

(2) “ SO_2 滴定”和“预处理-脱硝”法结合表征结果, 揭示了硫中毒的形成机理。

(3) 将 Ti 作为 SO_2 牺牲剂引入催化剂, 成功实现了催化剂的改性和抗硫性的提高。

6.3 展望

本文对硅基单原子催化剂催化 H_2O_2 氧化 NO 进行了系统的实验与机理研究, 获取了一定的结果。但仍需要进一步开展相关研究工作:

(1) 深入研究氧化剂的活化过程和 NO 氧化的反应过程, 建立动力学模型并获取动力学参数, 为寻找未来应用于不同污染物脱除的催化剂的共同性的设计思路。

(2) 设计并合成新型改性催化剂, 提高长时间运行的稳定性, 以满足工业应用需求。

(3) 考察 CoSACs/ H_2O_2 体系对其他污染物的脱除效果, 为实现多污染物一体化脱除提供理论依据。

参考文献

- [1] Zhu S J, Lyu Q G, Zhu J G, et al. Effect of Air Distribution on NO Emissions of Pulverized Coal and Char Combustion Preheated by a Circulating Fluidized Bed [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7): 7909-7915.
- [2] Adewuyi Y G, Sakyi N Y. Simultaneous Absorption and Oxidation of Nitric Oxide and Sulfur Dioxide by Aqueous Solutions of Sodium Persulfate Activated by Temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33): 11702-11711.
- [3] Hailili R, Ji H, Wang K, et al. ZnO with Controllable Oxygen Vacancies for Photocatalytic Nitrogen Oxide Removal [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(16): 10004-10017.
- [4] Wang B, Song Z, Sun L. A review: Comparison of multi-air-pollutant removal by advanced oxidation processes – Industrial implementation for catalytic oxidation processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409(128136).
- [5] Dai Z J, Wang L L, Tang H, et al. Speciation analysis and leaching behaviors of selected trace elements in spent SCR catalyst [J]. *Chemosphere*, 2018, 207(440-448).
- [6] Tong T, Chen J J, Xiong S C, et al. Vanadium-density-dependent thermal decomposition of NH_4HSO_4 on VO/TiO₂ SCR catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2019, 9(14): 3779-3787.
- [7] Lakshmipathiraj P, Chen J-q, Doi M, et al. Electron beam treatment of gas stream containing high concentration of NO_x: An in situ FTIR study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229(344-350).
- [8] 刘露, 介质阻挡耦合电晕放电法同时脱硫脱硝的实验研究 [D], 2020.
- [9] 于靖尚, 王健, 杜胜男等. 低温等离子体技术脱除氮氧化物研究进展 [J]. *辽宁化工*, 2021, 50(04): 486-488+492.
- [10] Abdulrasheed A A, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A review of existing and emerging technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 94(1067-1085).
- [11] Qie Z, Sun F, Zhang Z, et al. A facile trace potassium assisted catalytic activation strategy regulating pore topology of activated coke for combined removal of toluene/SO₂/NO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389(124262).
- [12] Perdana I, Creaser D, Öhrman O, et al. A comparison of NO_x adsorption on Na, H and BaZSM-5 films [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(1): 82-91.

-
- [13] 刘晖. Fe^{2+} -EDTA 络合吸收一氧化氮的性能研究 [D], 2019.
 - [14] Guo R-T, Hao J-K, Pan W-G, et al. Liquid Phase Oxidation and Absorption of NO from Flue Gas: A Review [J]. Separation Science and Technology, 2015, 50(2): 310-321.
 - [15] Liu Y, Adewuyi Y G. A review on removal of elemental mercury from flue gas using advanced oxidation process: Chemistry and process [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016, 112(199-250).
 - [16] Hultén A H, Nilsson P, Samuelsson M, et al. First evaluation of a multicomponent flue gas cleaning concept using chlorine dioxide gas – Experiments on chemistry and process performance [J]. Fuel, 2017, 210(885-891).
 - [17] Deshwal B R, Jin D S, Lee S H, et al. Removal of NO from flue gas by aqueous chlorine-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 649-655.
 - [18] Sun S, Ma S, Yang B, et al. NO Removal from Flue Gas by Using Chlorine Dioxide Solution [J]. Energy & Fuels, 2019,
 - [19] Deshwal B R, Lee S H, Jung J H, et al. Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic NaClO₂ solution [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(1): 33-38.
 - [20] Wei J, Luo Y, Yu P, et al. Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with NaClO₂/(NH₂)₂CO solutions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(1): 16-22.
 - [21] Raghunath C V, Mondal M K. Experimental scale multi component absorption of SO₂ and NO by NH₃/NaClO scrubbing [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314(537-547).
 - [22] Liu Y, Wang Y, Xu W, et al. Simultaneous absorption–oxidation of nitric oxide and sulfur dioxide using ammonium persulfate synergistically activated by UV-light and heat [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 130(321-333).
 - [23] Adewuyi Y G, Sakyi N Y, Arif Khan M. Simultaneous removal of NO and SO₂ from flue gas by combined heat and Fe^{2+} activated aqueous persulfate solutions [J]. Chemosphere, 2018, 193(1216-1225).
 - [24] Yuan D, Wang Z, He Y, et al. Ozone Production with Dielectric Barrier Discharge from Air: The Influence of Pulse Polarity [J]. Ozone: Science & Engineering, 2018, 40(494 - 502).
 - [25] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
 - [26] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic

-
- ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1): 27-42.
- [27] Wang Z, Zhou J, Fan J, et al. Direct Numerical Simulation of Ozone Injection Technology for NO_x Control in Flue Gas [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2432-2438.
- [28] Lin F, Wang Z, Ma Q, et al. N₂O₅ Formation Mechanism during the Ozone-Based Low-Temperature Oxidation deNO_x Process [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6): 5101-5107.
- [29] Wang H, Zhuang Z, Sun C, et al. Numerical evaluation of the effectiveness of NO₂ and N₂O₅ generation during the NO ozonation process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41(51-58).
- [30] Shikuku V O, Nyairo W N. Advanced Oxidation Processes for Dye Removal From Wastewater [M]//WANI K A, JANGID N K, BHAT A R. *Impact of Textile Dyes on Public Health and the Environment*. Hershey, PA, USA; IGI Global. 2020: 205-238.
- [31] Priyadarshini M, Das I, Ghangrekar M M, et al. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316(115295).
- [32] Kasper J M, Iii C A C, Cooper C D. Control of Nitrogen Oxide Emissions by Hydrogen Peroxide-Enhanced Gas-Phase Oxidation Of Nitric Oxide [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1996, 46(2): 127-133.
- [33] Hao R L, Zhao Y, Yuan B, et al. Establishment of a novel advanced oxidation process for economical and effective removal of SO₂ and NO [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318(224-232).
- [34] Liu Y X, Liu Z Y, Wang Y, et al. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas using ultrasound/Fe²⁺/heat coactivated persulfate system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342(326-334).
- [35] Wols B A, Hofman-Caris C H. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water [J]. *Water research*, 2012, 46(9): 2815-2827.
- [36] He H, Ji Q, Gao Z, et al. Degradation of tri(2-chloroisopropyl) phosphate by the UV/H₂O₂ system: Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation [J]. *Chemosphere*, 2019, 236(124388).
- [37] Rozas O, Vidal C, Baeza C, et al. Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H₂O₂ treatment and toxicity assessment [J]. *Water research*, 2016, 98(109-118).
- [38] Song Z, Wang B, Yang W, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ through heterogeneous catalytic oxidation-absorption process using magnetic Fe_{2.5}M_{0.5}O₄ (M = Fe, Mn, Ti and Cu) catalysts with vaporized H₂O₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386(123883).

-
- [39] Liu X, Wang C a, Zhu T, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ from coal-fired flue gas based on the catalytic decomposition of H₂O₂ over Fe₂(MoO₄)₃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371(486-499).
 - [40] Jia S, Pu G, Gao J, et al. Oxidation-absorption process for simultaneous removal of NO_x and SO₂ over Fe/Al₂O₃@SiO₂ using vaporized H₂O₂ [J]. Chemosphere, 2022, 291(133047).
 - [41] Zhao Y, Yuan B, Shen Y, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ from flue gas using vaporized H₂O₂ catalyzed by nanoscale zero-valent iron [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(25): 25526-25537.
 - [42] Ding J, Zhong Q, Zhang S, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ from coal-fired flue gas by catalytic oxidation-removal process with H₂O₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243(176-182).
 - [43] Ding J, Zhong Q, Zhang S, et al. Size- and shape-controlled synthesis and catalytic performance of iron–aluminum mixed oxide nanoparticles for NO_x and SO₂ removal with hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283(633-642).
 - [44] Huang X, Ding J, Zhong Q. Catalytic decomposition of H₂O₂ over Fe-based catalysts for simultaneous removal of NO_x and SO₂ [J]. Applied Surface Science, 2015, 326(66-72).
 - [45] Wu B, Xiong Y, Ru J, et al. Enhancement of NO absorption in ammonium-based solution using heterogeneous Fenton reaction at low H₂O₂ consumption [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(12): 3407-3416.
 - [46] Zhao y, Yuan B, Hao R, et al. Low-Temperature Conversion of NO in Flue Gas by Vaporized H₂O₂ and Nanoscale Zerovalent Iron [J]. Energy & Fuels, 2017, 31
 - [47] Chen L, Li Y, Zhao Q, et al. Removal of NO_x Using Hydrogen Peroxide Vapor over Fe/TiO₂ Catalysts and an Absorption Technique [J]. Catalysts, 2017, 7(12): 386.
 - [48] Chen L, Xu Z, He C, et al. Gas-phase total oxidation of nitric oxide using hydrogen peroxide vapor over Pt/TiO₂ [J]. Applied Surface Science, 2018, 457(821-830).
 - [49] Wu B, Xiong Y. A novel low-temperature NO removal approach with •OH from catalytic decomposition of H₂O₂ over La_{1-x}Ca_xFeO₃ oxides [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(43-53).
 - [50] Wu B, Xiong Y, Ge Y. Simultaneous removal of SO₂ and NO from flue gas with OH from the catalytic decomposition of gas-phase H₂O₂ over solid-phase Fe₂(SO₄)₃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331(343-354).
 - [51] Chen L, Yang W, Wang Y, et al. Investigation on the NO Removal from Simulated Flue Gas by Using H₂O₂ Vapor over Fe₂(MoO₄)₃ [J]. Energy & Fuels,

- 2018, 32(8): 8605-8613.
- [52] Yang B, Ma S, Cui R, et al. Novel Low-Cost Simultaneous Removal of NO and SO₂ with ·OH from Decomposition of H₂O₂ Catalyzed by Alkali-Magnetic Modified Fly Ash [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(13): 5339-5347.
- [53] Cui R, Yang B, Li S, et al. Heterogeneous Fenton catalysts prepared from modified-fly ash for NO_x removal with H₂O₂ [J]. Catalysis Communications, 2019, 119(180-184).
- [54] Yang S, Xu D, He S, et al. Modified Fe-Rich Palygorskite as an Efficient and Low-Cost Heterogeneous Fenton Catalyst for NO_x and SO₂ Removal [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(7): 8493-8502.
- [55] Cui R, Ma S, Yang B, et al. The roles of Brønsted acidity in low-temperature catalytic oxidation of NO over acidic zeolites with H₂O₂ [J]. Chemosphere, 2020, 251(126561).
- [56] Chen J, Pu G, Li J. Oxidation of NO_x Using Hydrogen Peroxide Vapor over Mo/TiO₂ [J]. ACS Omega, 2020, 5(20): 11784-11791.
- [57] Cui R, Ma S, Yang B, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ with H₂O₂ over silica sulfuric acid catalyst synthesized from fly ash [J]. Waste Management, 2020, 109(65-74).
- [58] Jia S, Pu G, Xiong W, et al. Investigation on Simultaneous Removal of SO₂ and NO over a Cu–Fe/TiO₂ Catalyst Using Vaporized H₂O₂: An Analysis on SO₂ Effect [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(37): 13474-13484.
- [59] Wang H, Zhang B, Yang H, et al. New insights on the effects of SO₂ on NO oxidation from flue gas with H₂O₂ vapor over Fe₂O₃/SiO₂ [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 165(138-150).
- [60] Li J, Ma S, Cui R, et al. Study on the Mechanism of Catalytic Oxidation of NO with H₂O₂ Based on Fly-Ash-Derived Fe/ZSM-5 Catalysts [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(12): 6397-6408.
- [61] Qian Z, Luo M, Feng X, et al. Unexpected role of singlet oxygen generated in urea-modulated LaFeO₃ perovskite heterogeneous Fenton system in denitrification: Mechanism and theoretical calculations [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 338(123042).
- [62] Wang B, Song Z, Liu F, et al. Novel Fe₃O₄@TiO₂ core–shell nanostructure catalyst for NO removal through heterogeneous Fenton processes [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434(140100).
- [63] Hong P, Wu Z, Yang D, et al. Efficient generation of singlet oxygen (¹O₂) by hollow amorphous Co/C composites for selective degradation of oxytetracycline via Fenton-like process [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421(129594).

-
- [64] Batchelor S N, Carr D, Coleman C E, et al. The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 59(3): 269-275.
 - [65] Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics / editor-in-chief, Robert C. Weast [M]. CRC handbook of chemistry and physics / editor-in-chief, Robert C. Weast, 1997.
 - [66] Wang J, Wang S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401(126158).
 - [67] Zhao X, Li X, Zhu Z, et al. Single-atom Co embedded in BCN matrix to achieve 100% conversion of peroxymonosulfate into singlet oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300(120759).
 - [68] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Physical review letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
 - [69] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
 - [70] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *The Journal of chemical physics*, 2010, 132(15): 154104.
 - [71] Ma L, Zhang J-M, Xu K-W, et al. A first-principles study on gas sensing properties of graphene and Pd-doped graphene [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 343(121-127).
 - [72] Baerlocher C, McCusker L B. Practical Aspects of Powder Diffraction Data Analysis [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 85(391-428).
 - [73] Xie X, Xie R, Suo Z, et al. A highly dispersed Co-Fe bimetallic catalyst to activate peroxymonosulfate for VOC degradation in a wet scrubber [J]. *Environmental Science: Nano*, 2021, 8(10): 2976-2987.
 - [74] Liang H, Zhang B, Gao P, et al. Strong Co-O-Si bonded ultra-stable single-atom Co/SBA-15 catalyst for selective hydrogenation of CO₂ to CO [J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(3): 610-621.
 - [75] Zhang R, Sun Z, Zong C, et al. Increase of Co 3d projected electronic density of states in AgCoO₂ enabled an efficient electrocatalyst toward oxygen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2019, 57(753-760).
 - [76] Pan Y, Lin R, Chen Y, et al. Design of Single-Atom Co-N₅ Catalytic Site: A Robust Electrocatalyst for CO₂ Reduction with Nearly 100% CO Selectivity and Remarkable Stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4218-4221).
 - [77] Ye C, Zheng M, Li Z, et al. Electrical Pulse Induced One-step Formation of Atomically Dispersed Pt on Oxide Clusters for Ultra-Low-Temperature Zinc-

-
- Air Battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(51): e202213366.
- [78] Nosaka Y, Nosaka A Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(17): 11302-11336.
- [79] Wang L, Lan X, Peng W, et al. Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408(124436).
- [80] Trukhan N N, Romannikov V N, Shmakov A N, et al. H₂O₂-based selective oxidations over titaniumsilicates of SBA-15 type [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 59(2): 73-84.

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

（一）发表的学术论文

- [1] Gao Z, Song Z, Miao Z, et al. High selectivity of H_2O_2 activation to $\cdot\text{O}_2^-$ for efficient NO oxidation over Co single-atom catalyst [J]. Nano Research, 2025, 18(3): 94907255. (IF = 9.6)
- [2] Jiao M, Song Z, Zhang Y, et al. A three-dimensional printed Si/rGO anode for flexible Li-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(37): 25047-25055. (IF = 11.9)

致谢

衷心感谢导师高正阳教授、杨维结老师、叶陈良老师对本人的精心指导。
他们的言传身教将使我终生受益。

感谢实验室全体老师和同窗们的热情帮助和支持！
特此致谢。

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
答辩主席	严勇	副教授	北京工业大学 化学与生命科学学院	材料化学
答辩委员 1	高正阳	教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热物理
答辩委员 2	叶陈良	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热物理
答辩委员 3	董帅	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热物理
答辩委员 4	付文锋	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热物理
答辩委员 5	马凯	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热物理