

# 石墨烯基介孔锰铈氧化物催化剂：制备和低温催化还原 NO

王艳莉, 钱心怡, 沈春银, 詹亮

(华东理工大学 化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 锰铈氧化物由于较强的氧化还原活性、优良的低温脱硝性能, 已被广泛用于选择性催化还原(SCR)脱硝反应, 但是锰铈氧化物存在活性组分易团聚、比表面积较低等问题, 限制其催化剂活性的提高。本研究以介孔结构的石墨烯基  $\text{SiO}_2(\text{G@SiO}_2)$  纳米材料为模板, 采用水热法制备了系列石墨烯基介孔锰铈氧化物( $\text{G@MnO}_x\text{-CeO}_2$ )催化剂, 并考察了该催化剂在低温下(100~300 °C)的 SCR 脱硝性能。结果表明, 与石墨烯基铈氧化物( $\text{G@CeO}_2$ )相比,  $\text{G@MnO}_x\text{-CeO}_2$  催化剂具有较高脱硝活性。当 Mn、Ce 与模板  $\text{G@SiO}_2$  质量比分别为 0.35、0.90 时,  $\text{G@Mn(0.35)Ce(0.9)}$  催化剂的脱硝活性最佳, 220 °C 下 NO 转化率达到最高(80%)。添加适量  $\text{MnO}_x$ , 提高了  $\text{G@MnO}_x\text{-CeO}_2$  催化剂的比表面积、孔容, 降低了催化剂的结晶度; 并且  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  以纳米尺度(2~3 nm)较为均匀地分散于石墨烯片层表面。此外, 由于  $\text{MnO}_x$  与  $\text{CeO}_2$  之间存在协同作用, Mn 原子可以部分替代 Ce 原子掺杂于  $\text{CeO}_2$  的晶体结构中形成  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  固溶体, 使  $\text{G@Mn(0.35)Ce(0.9)}$  催化剂表面存在较高含量的高价态  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  以及较高的化学吸附氧浓度, 从而展现出较高的脱硝性能。该工作为  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  基催化剂在低温  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  中的实际应用提供了基础数据。

**关键词:** 石墨烯; 铈氧化物; 锰氧化物; NO; 选择性催化还原

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)01-0081-09

## Graphene Based Mesoporous Manganese-Cerium Oxides Catalysts: Preparation and Low-temperature Catalytic Reduction of NO

WANG Yanli, QIAN Xinyi, SHEN Chunyin, ZHAN Liang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Manganese and cerium oxides are extensively used for selective catalytic reduction (SCR) in denitrification reaction due to their high redox ability and excellent low-temperature SCR activities. However, these catalysts still face problems such as easy aggregation of active components and low specific surface area, which restricts the enhancement of catalytic activity. Here, graphene based  $\text{SiO}_2$  nanocomposites ( $\text{G@SiO}_2$ ) with mesoporous structure was used as the template to prepare series of graphene based mesoporous manganese-cerium oxides ( $\text{G@MnO}_x\text{-CeO}_2$ ) catalysts by hydrothermal method. The obtained catalysts were investigated for selective catalytic reduction (SCR) of NO at low temperature (100–300 °C). The results indicate that  $\text{G@MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalyst

收稿日期: 2023-05-11; 收到修改稿日期: 2023-08-02; 网络出版日期: 2023-10-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51472086, 51002051, 22075081, 20806024); 上海市自然科学基金(12ZR1407200)

National Natural Science Foundation of China (51472086, 51002051, 22075081, 20806024); Natural Science Foundation of Shanghai (12ZR1407200)

作者简介: 王艳莉(1975–), 女, 博士, 副教授. E-mail: ylwang@ecust.edu.cn

WANG Yanli (1975–), female, PhD, associate professor. E-mail: ylwang@ecust.edu.cn

exhibits better SCR activity than graphene based cerium oxides ( $G@CeO_2$ ). With the mass ratio of Mn and Ce to  $G@SiO_2$  of 0.35 and 0.90, respectively, the  $G@Mn(0.35)Ce(0.9)$  catalyst shows the best NO removal activity with the maximum conversion of 80% at 220 °C. It is found that the addition of appropriate amount of  $MnO_x$  increases specific surface area and pore volume but decreases crystallinity of the catalyst  $G@MnO_x-CeO_2$ . Furthermore,  $MnO_x$  and  $CeO_2$  are uniformly distributed on the surface of graphene sheets in the form of nanoparticles. In addition, partial replaced Ce atoms is actually doped with Mn atoms into the structure of  $CeO_2$  to form  $MnO_x-CeO_2$  solid solution, resulting in higher percentage of  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  with higher valance states and  $Ce^{4+}$ , and higher concentration of surface chemisorbed oxygen on the surface. These results contribute to higher SCR activity of the  $G@Mn(0.35)Ce(0.9)$  catalyst. This work provides promising basic data for the practical application of  $MnO_x-CeO_2$  based catalysts in low temperature  $NH_3$ -SCR.

**Key words:** graphene; cerium oxide; manganese oxide; NO; selective catalytic reduction

氮氧化物( $NO_x$ )作为大气污染物之一,对生态环境和人体健康都造成了极大危害,因此有效控制 $NO_x$ 的排放刻不容缓。以 $NH_3$ 为还原剂的选择性催化还原(SCR)技术以其 $NO_x$ 脱除率高、成本低、操作稳定等优点,成为当前工业应用和研究的主流方向<sup>[1-2]</sup>。SCR技术脱除 $NO_x$ 的核心在于所使用的催化剂。目前广泛应用的SCR催化剂为商业钒钛催化剂,但其操作温度较高(350~450 °C)<sup>[3]</sup>,高于烟气温度,需要对烟气进行再加热处理,增加了成本。因此,进行低温SCR脱硝催化剂的应用基础研究具有重要的意义。

近年来,低温 $NH_3$ -SCR脱硝催化剂的研究主要集中在以过渡金属氧化物(Fe、V、Cr、Cu、Co、Mn等氧化物)为活性组分的催化剂。其中,Mn因其电子排布为 $3d^54s^2$ ,d轨道处于半充满状态,易发生电子转移,具有丰富的可变价态,且易在低温条件下发生价态转换,从而表现出优越的低温脱硝性能<sup>[4]</sup>。 $MnO_x$ 催化剂尽管在低温下催化NO还原反应的能力较强,但是单一锰氧化物催化剂的 $N_2$ 选择性和抗 $SO_2$ 性能仍需提高。目前研究主要通过掺杂其它金属氧化物(如Ce、Fe、Sn、Zr等氧化物)来提高催化剂的稳定性及脱硝性能<sup>[5-12]</sup>,其中 $MnO_x-CeO_2$ 催化剂脱硝性能较为优异。 $CeO_2$ 以其较强的储氧能力和氧化还原能力而得到广泛研究,并且 $CeO_2$ 在反应中通过 $Ce^{4+}$ 和 $Ce^{3+}$ 两个不同价态相互转化来储存氧和释放氧,从而形成表面氧空位。上述特性使催化剂对NO具有较强的氧化能力,从而促进SCR反应的进行。

合适的载体可以提供巨大的比表面积用于负载活性组分,不仅使活性组分高度分散于其表面,而且可以抑制活性组分发生团聚。目前碳基材料载体(如活性炭、活性碳纤维、碳纳米管等)是研究较多

的低温 $MnO_x-CeO_2$ 催化剂载体<sup>[13-15]</sup>,尽管这些碳基催化剂的催化活性较高,但仍存在活性组分易团聚、电子传导性较差等不足,限制了脱硝性能。石墨烯作为一种新型碳纳米材料,具有良好的机械性能和导电性、高比表面积、高电子迁移能力等优异性能<sup>[16-17]</sup>。Lu等<sup>[18]</sup>报道了 $TiO_2$ -石墨烯复合材料( $TiO_2-GE$ )搭载的 $CeO_x-MnO_x$ 催化剂用于 $NH_3$ -SCR催化反应,研究发现在 $GE/TiO_2$ 质量比为0.8、 $Ce/Mn$ 摩尔比为0.3、 $(Ce+Mn)/TiO_2-GE$ 质量比为0.7的条件下,该催化剂具有较高的NO转化率(180 °C时达到99%),并表现出良好的 $N_2$ 选择性(在80~180 °C范围内超过97%)。分析表明,掺杂石墨烯促进了 $MnO_x$ 发生价态转变,使 $TiO_2-GE$ 载体表面上存在多种价态的锰氧化物,促进电子迁移能力,提高了催化剂的氧化还原能力,进而提高了脱硝性能。Xiao等<sup>[19]</sup>采用水热法制备了 $MnO_x-CeO_2$ /石墨烯催化剂和 $MnO_x-CeO_2$ ,并比较了两种催化剂在60~180 °C下的SCR活性。结果表明,引入石墨烯提高了催化剂比表面积,改善了活性位点的均匀分布,并促进了 $MnO_x$ 与 $CeO_2$ 之间的协同作用,从而提高了SCR活性和抗 $SO_2$ 性能。

针对锰铈氧化物在石墨烯表面上易团聚、比表面积较低等问题,并鉴于石墨烯基介孔 $SiO_2(G@SiO_2)$ 纳米材料具有较高的比表面积( $\sim 1000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>,本研究希望综合锰铈氧化物优良的低温SCR活性和石墨烯基介孔 $SiO_2$ 纳米材料的优点,提高催化剂活性。首先以氧化石墨烯为基体,制备了具有介孔结构的 $G@SiO_2$ 纳米材料,以其作为模板,采用水热合成法将锰氧化物和铈氧化物负载其上,然后刻蚀 $SiO_2$ 制备一系列石墨烯基介孔锰铈氧化物( $G@MnO_x-CeO_2$ )催化剂,并研究其脱硝性能,旨在为 $MnO_x-CeO_2$ 基催化剂的实际应用提供理论基础。

## 1 实验方法

### 1.1 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备

图 1 为 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备流程示意图。首先以氧化石墨烯为原料, 制备 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板, 详细制备过程见本课题组前期研究<sup>[21-22]</sup>; 然后采用水热法将 MnO<sub>x</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 担载在上述 G@SiO<sub>2</sub> 模板上; 最后用 80 °C、2 mol/L 的 NaOH 溶液刻蚀 24 h 去除材料中的 SiO<sub>2</sub>, 制得所需 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂。采用相同方法制备单组分石墨烯基铈氧化物(G@CeO<sub>2</sub>、Ce 与模板 G@SiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.9) 催化剂以及未使用 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板所制锰铈氧化物(MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>), 其中锰铈元素摩尔比均为 1。为了便于表述, 这里将不同载锰量、载铈量 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂标记为 G@Mn(X)Ce(Y), 其中 X 为 Mn 与 G@SiO<sub>2</sub> 的质量比, Y 为 Ce 与 G@SiO<sub>2</sub> 的质量比。详细制备过程见补充材料。

### 1.2 脱硝活性评价

在内径为 12 mm 的固定床反应器中评价催化剂的脱硝活性, 模拟烟气组成为 0.05% NO、0.055% NH<sub>3</sub>、5% O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 为平衡气, 总流速为 500 mL/min, 对应的空速为 62000 h<sup>-1</sup>。采用德国 MRU 公司的 VARIO PLUS 型增强型烟气分析仪在线检测原料气及尾气中 NO 和 O<sub>2</sub> 的浓度。为了排除气流不稳定等因素的影响, 反应在每个温度点停留 2 h 后读取数据。

### 1.3 样品表征

采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的表面形貌。采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜分析表征所制催化剂的形貌、金属氧化物分散情况、晶格条纹等。采用美国 Quantachrome 公司生产的

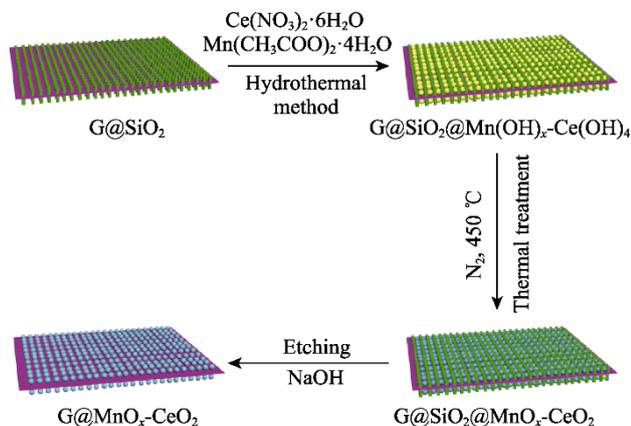


图 1 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备流程图

Fig. 1 Preparation of G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst

QUADRASORB SI 型全自动吸附仪测定催化剂的比表面积和孔结构。吸附质为氮气, 吸附温度为 77 K。根据 BET 法计算样品的比表面积  $S_{\text{BET}}$ , 采用 DFT 法分析样品的孔径分布。采用日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征样品的物相结构, 使用 Cu K $\alpha$  射线, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描范围为 10°~80°。采用英国 Renishaw 公司生产的 InVia-Reflex 型激光显微拉曼光谱仪进行拉曼分析, 测定样品中所含有的化学键及基团。采用 PHI 5000 Versa Probe 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析, 测定样品表面各元素的浓度及化学态, 以 AlK $\alpha$  为 X 射线激发源, 分析时的真空度低于 10<sup>-7</sup> Pa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性

#### 2.1.1 G@CeO<sub>2</sub>、G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 脱硝活性比较

为了便于表述, 这里将 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂标记为 G@MnCe。图 2 给出了以 G@SiO<sub>2</sub> 为模板制备的 G@Ce(0.9) 和 G@Mn(0.35)Ce(0.9) 催化剂在不同反应温度(100~300 °C) 的 NO 转化率, 同时给出了未使用 G@SiO<sub>2</sub> 模板所制 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性结果。可以看出, G@Ce(0.9) 的低温(100~200 °C) 脱硝活性很低, NO 转化率均低于 15%, 300 °C 下 NO 转化率仅达约 30%。G@Mn(0.35)Ce(0.9) 具有较高的脱硝活性, 160 °C 下 NO 转化率为 66%, 220 °C 下 NO 转化率达到最大, 约为 80%。该结果表明, 引入 MnO<sub>x</sub> 显著提高了 G@CeO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性。未使用 G@SiO<sub>2</sub> 模板制备的 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的低温(低于 160 °C) 脱硝活性很低, NO 转化率始终低于 25%, 220 °C 下 NO 转化率为 64%。以上结果表明, 以

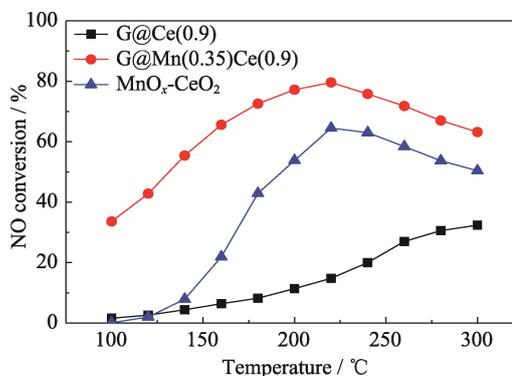


图 2 不同催化剂在不同反应温度的脱硝活性

Fig. 2 NO conversions at different reaction temperatures over various catalysts

G@SiO<sub>2</sub> 为模板所制 G@MnCe 催化剂比未使用 G@SiO<sub>2</sub> 模板所制 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 具有更高的脱硝活性, 这可能是由于 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板改变了 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 在石墨烯表面的分散性, 进而影响其脱硝活性。

### 2.1.2 金属担载量对脱硝活性的影响

图 3 为锰铈元素摩尔比为 1 时, 不同金属担载量时 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性。由图可以看出, 三种催化剂上 NO 转化率均随反应温度升高呈现先上升后下降的趋势, 存在一个最佳的反应温度。推断其原因如下<sup>[23]</sup>: 在低温条件下, SCR 反应速率主要受动力学控制, 温度升高有利于提高 NO 转化率; 到达最佳温度点之后, SCR 反应速率主要受热力学控制, 而 SCR 反应为放热反应, 温度升高反而抑制 SCR 反应的进行, 并且在较高温下, 反应物中的 NH<sub>3</sub> 逐渐氧化生成 NO<sub>x</sub>, 因而降低了 NO 转化率。三种催化剂脱硝活性按从高到低排序为: G@Mn(0.35)Ce(0.9)>G@Mn(1)Ce(2.7)>G@Mn(0.18)Ce(0.45)。其中, G@Mn(0.35)Ce(0.9) 催化剂具有最高的脱硝活性, NO 转化率在 140 °C 下约为 55%, 180 °C 下达 73%, 220 °C 下达到最大值(80%), 该结果与 Liu 等<sup>[24]</sup>报道的 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 微球双壳结构催化剂的活性评价结果基本一致。G@Mn(0.18)Ce(0.45) 和 G@Mn(1)Ce(2.7) 催化剂的最高 NO 转化率分别达 69% 和 73%。G@Mn(0.35)Ce(0.9) 催化剂的循环脱硝活性评价结果见补充材料图 S1, 可以看出, 经过 2 次循环后该催化剂的脱硝活性基本维持在初始水平, 显示出良好的循环性能。以上结果表明, 为获得较好的脱硝效果, 催化剂适宜的 Mn 与模板 G@SiO<sub>2</sub> 质量比为 0.35, Ce 与模板 G@SiO<sub>2</sub> 质量比为 0.90。

## 2.2 催化剂的物化性质与其脱硝活性的内在关系分析

### 2.2.1 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板的孔结构

图 4 分别给出了 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板的 N<sub>2</sub> 吸附-

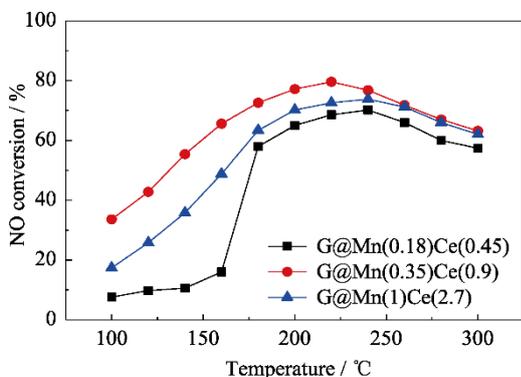


图 3 不同金属担载量时 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的脱硝活性  
Fig. 3 NO conversions over G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts with different metal loadings

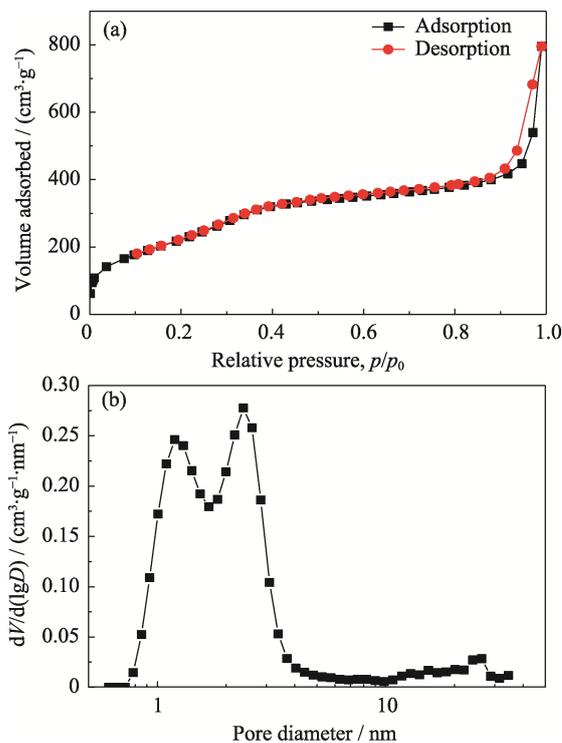


图 4 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板的(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布曲线

Fig. 4 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherm and (b) corresponding pore size distribution curve of G@SiO<sub>2</sub> template

脱附等温线以及孔径分布曲线。根据 IUPAC 分类规则, 该吸脱附曲线属于第 IV 型吸脱附等温线(图 4(a)), 且在较高相对压力( $p/p_0$ )区间内有 H3 型滞后环, 表明该材料具有介孔结构。由图 4(b)所示的孔径分布曲线可知, 该材料中的孔径主要集中分布在 1.2、2.4 nm 左右, 尤其是 2.4 nm 左右的介孔。根据 BET 法测得材料的比表面积为 954.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 孔容为 1.23 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径为 5.17 nm。G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板具有较高的比表面积以及良好的孔道结构, 为负载金属氧化物提供了良好的生长条件。

### 2.2.2 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的孔结构

图 5 给出了不同金属担载量时 G@MnCe 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布图, 孔结构参数如表 1 所示。从图 5(a)中可以看出, 吸脱附等温线均属于 IUPAC 分类中的 IV 型, 且存在 H3 型滞后环, 说明 G@MnCe 催化剂中均存在介孔结构。根据孔径分布图(图 5(b)), 这些催化剂中同时存在介孔和微孔, G@MnCe 上孔分布的总量比 G@Ce(0.9) 显著增加。由表 1 可知, 向 G@Ce(0.9) 中添加 MnO<sub>x</sub> 后, 催化剂的比表面积和总孔容均增加, 平均孔径减小。其中, G@Mn(0.35)Ce(0.9) 的比表面积和总孔容分别达到 197.5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 0.287 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。较大的比表面积和孔容有利于反应气体吸附在金属氧化物催

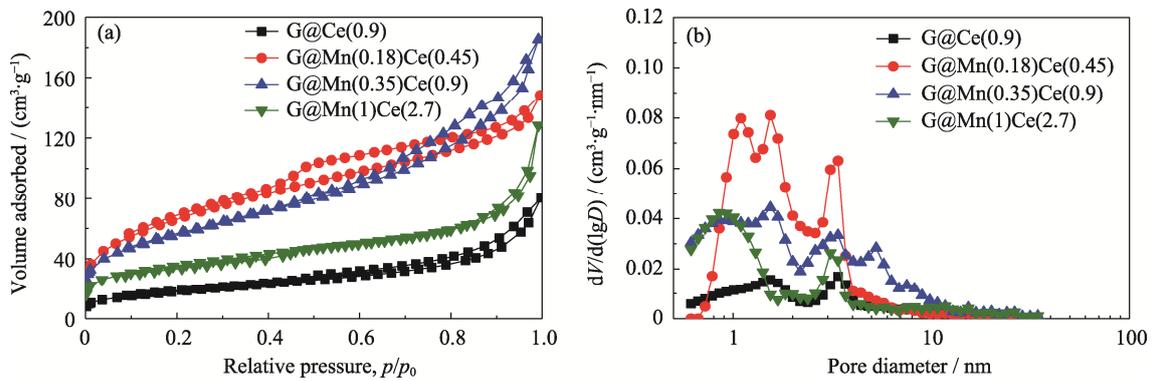


图 5 不同金属担载量时 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的(a)N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布曲线  
Fig. 5 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) corresponding pore size distribution curves of G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts with different metal loadings

表 1 不同催化剂的孔结构参数

Table 1 Pore parameters of various catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
G@Ce(0.9)	65.0	0.125	7.67
G@Mn(0.18)Ce(0.45)	241.2	0.230	3.81
G@Mn(0.35)Ce(0.9)	197.5	0.287	5.82
G@Mn(1)Ce(2.7)	126.6	0.199	6.29

\* $S_{\text{BET}}$ : BET specific surface area;  $V_{\text{total}}$ : Total pore volume

剂表面, 促进 SCR 反应。此外, 随金属担载量的增加, G@MnCe 催化剂的比表面积逐渐减小, 总孔容变化不大, 而平均孔径略有增大, 说明金属担载量的增加并没有严重堵塞孔道。结合催化剂脱硝活性评价结果(图 3)可以推断, 当金属担载量较少时, 增大金属担载量会增加催化剂表面的活性位点; 但是过高的金属担载量又会堵塞孔道, 催化剂的活性组分之间相互堆叠, 导致活性组分利用率降低。

### 2.2.3 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的微观结构

采用扫描电镜分析 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的微观形貌, 图 6 所示为 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的 SEM 照片。从图 6 中可以看到, G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂呈现出明显的二维片状结构, 并且在石墨烯片层上分布了大量纳米颗粒。与 G@SiO<sub>2</sub> 模板相比(图 S2), 其片层表面较为粗糙, 有利于 NO 和 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面发生吸附和活化。

采用透射电镜对 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的微观形貌和结构进一步表征, 图 7(a~d)所示为 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的 TEM 照片。从图 7(a, b)中可以看出, 该催化剂仍为二维片状结构, 且可清晰观察到石墨烯的褶皱结构, 金属氧化物以纳米尺度(2~3 nm)较为均匀地分布在石墨烯片层的表面, 其原因在于: 石墨烯表面生长的介孔 SiO<sub>2</sub>, 不仅能

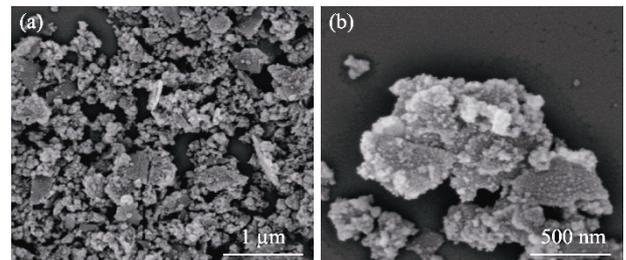


图 6 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的 SEM 照片  
Fig. 6 SEM images of G@Mn(0.35)Ce(0.9) catalyst

有效抑制褶皱状石墨烯的团聚, 而且介孔的限域作用能有效提高金属氧化物的分散性<sup>[25]</sup>及其活性位点的利用率。从催化剂的高分辨透射电镜(HRTEM)照片(图 7(c, d))中可以观察到清晰的 CeO<sub>2</sub> 晶格条纹, 测量可得晶面间距为 0.279 和 0.317 nm, 分别对应于 CeO<sub>2</sub> 的(200)和(111)晶面<sup>[26-27]</sup>。需要指出的是, G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的 HRTEM 照片中并没有发现 MnO<sub>x</sub> 的晶格条纹。为了探究 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂中的元素分布, 测试选定区域的元素分布图, 结果如图 7(e~i)所示。可以看出, 该催化剂中含有 C、Mn、Ce、O 四种元素, 并且 Mn、Ce 元素在石墨烯片层中分布得较为均匀。

### 2.2.4 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的晶体结构

图 8 给出了不同金属担载量时 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图, 同时给出 G@Ce(0.9)催化剂的 XRD 结果。可以看出, G@Ce(0.9)催化剂在  $2\theta=28.4^\circ$ 、 $33^\circ$ 、 $47.2^\circ$ 、 $56.3^\circ$  处的衍射峰, 分别对应立方萤石结构 CeO<sub>2</sub>(JCPDS 43-1002)的(111)、(200)、(220)、(311)晶面。三种不同金属担载量的 G@MnCe 催化剂的 XRD 谱图仅显示出具有立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub> 衍射峰, 而且随着金属担载量增加, CeO<sub>2</sub> 衍射峰逐渐增强。与 G@Ce(0.9)相比, G@Mn(0.18)Ce(0.45)、G@Mn(0.35)Ce(0.9)和

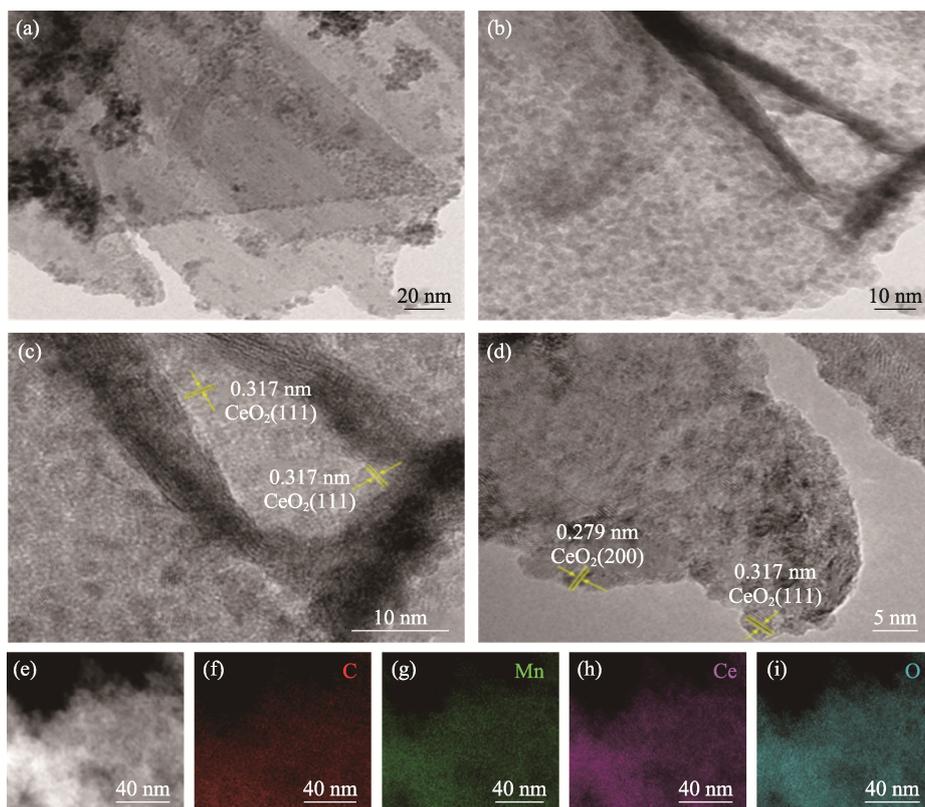


图 7 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的(a-d)TEM 照片, (e-i)选定区域 TEM 照片及其对应的 C、Mn、Ce、O 元素分布图  
Fig. 7 (a-d) TEM images, (e-i) TEM image and corresponding C, Mn, Ce, O element mappings for selected area of G@Mn(0.35)Ce(0.9) catalyst

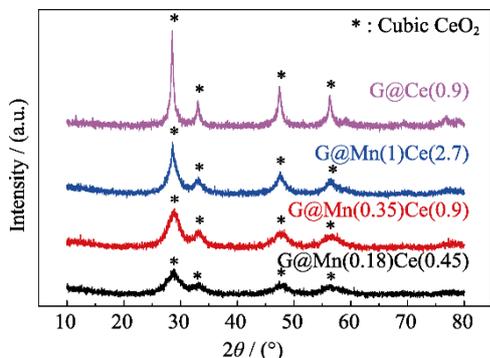


图 8 不同样品的 XRD 谱图  
Fig. 8 XRD patterns of different samples

G@Mn(1)Ce(2.7)催化剂衍射峰的峰形变宽并且峰强度明显减弱,说明其结晶度下降,晶粒变小,低结晶度的 CeO<sub>2</sub> 也会对脱硝活性起积极作用。值得注意的是,上述 G@MnCe 催化剂上均未观察到 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 特征衍射峰( $2\theta=18.1^\circ$ 、 $28.9^\circ$ 、 $32.4^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $44.3^\circ$ 、 $58.5^\circ$ 、 $59.9^\circ$ ),并且没有出现其他形式的 MnO<sub>x</sub> 衍射峰,该结果与 TEM 的表征结果一致。这可能由于 MnO<sub>x</sub> 与 CeO<sub>2</sub> 的晶体结构相似, Mn 原子可以部分替代 Ce 原子掺杂于 CeO<sub>2</sub> 的晶体结构中形成 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 固溶体<sup>[28]</sup>或者 MnO<sub>x</sub> 以无定形态形式存

在,也有可能由于锰氧化物在 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板表面分散良好。此外, G@MnCe 催化剂中未出现明显的石墨烯特征衍射峰,这可能由于石墨烯含量较低,低于 XRD 的检测限所致。

### 2.2.5 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的表面化学性质

为了进一步证实 Mn 元素存在于 G@MnCe 催化剂中,对催化剂进行 Raman 测试,结果如图 9 所示。可以看出, G@Ce(0.9)和 G@Mn(0.35)Ce(0.9)的拉曼谱图均在 1350、1600 cm<sup>-1</sup> 位置处出现两个明显的吸收峰,分别对应于石墨烯的 D 峰和 G 峰,分别代表 sp<sup>3</sup> 和 sp<sup>2</sup> 杂化的碳原子。G@Ce(0.9)催化剂谱图中位于 463 cm<sup>-1</sup> 的谱峰归属于立方萤石结构 CeO<sub>2</sub> 的 F<sub>2g</sub> 特征振动峰。G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂中也出现了立方萤石结构 CeO<sub>2</sub> 的 F<sub>2g</sub> 振动峰,但峰位置向低拉曼位移方向偏移(从 463 cm<sup>-1</sup> 蓝移到 456 cm<sup>-1</sup>),这种偏移可能是由 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂内形成了锰铈固溶体所致<sup>[29-30]</sup>。并且, G@Mn(0.35)Ce(0.9)谱图中位于 644 cm<sup>-1</sup> 处的峰归属于 MnO<sub>x</sub> 中 Mn-O 键的伸缩振动峰<sup>[31]</sup>,表明 G@MnCe 催化剂中确实存在 Mn。结合 TEM、XRD 和 Raman 表征结果,可以证明 Mn 原子掺杂于 CeO<sub>2</sub> 中形成 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 固溶体。

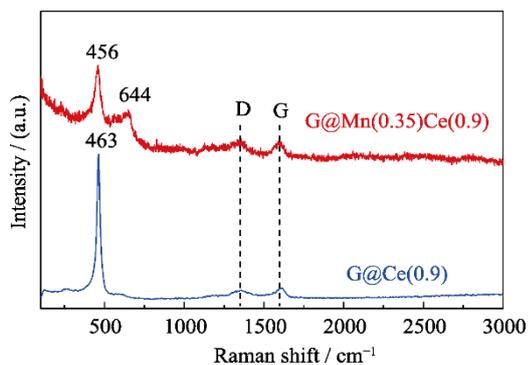


图 9 G@Ce(0.9)和G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的Raman谱图  
Fig. 9 Raman spectra of G@Ce(0.9) and G@Mn(0.35)Ce(0.9) catalysts

为进一步确定 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂表面各元素形态和浓度, 对其进行了 XPS 测试。图 10 为 G@Mn(0.35)Ce(0.9)样品的 XPS 全谱图及其 C1s、O1s、Mn2p 以及 Ce3d 的分峰谱图, 并且将其表面各元素浓度分别列于表 2 中。从图 10(a)中可以得到, 催化剂表面主要存在 Mn、Ce、C、O 四种元素。

从图 10(b)中可以看出, G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂在 284.8、286.6、289.0 eV 的位置处各出现了一个峰, 分别对应于石墨中的 C-C 和氧化后的 C-O 和 C=O 的峰<sup>[32]</sup>。氧化石墨烯表面存在与氧结合的碳, 可以提供与 MnO<sub>x</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 定向连接的活性位点<sup>[33]</sup>, 从而有利于金属氧化物在其表面生长。

从图 10(c)中可以看出, G@Mn(0.35)Ce(0.9)样品的 O1s 谱图呈现不对称状态, 说明 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂表面上的氧存在不止一

种状态。经过分峰处理, 在 529.6~529.8 eV 及 531.6~532.0 eV 的位置各出现一个峰, 其中位于 529.6~529.8 eV 的谱峰对应于晶格氧(记作 O<sub>α</sub>)的特征峰, 531.6~532.0 eV 的谱峰则对应于化学吸附氧(记作 O<sub>β</sub>)的峰。利用峰面积求得样品表面 O<sub>α</sub> 和 O<sub>β</sub> 的相对含量, 结果见表 2。由表 2 可知, 催化剂表面的化学吸附氧 O<sub>β</sub> 的浓度约占表面所有氧含量的 45.2%。有研究表明<sup>[34]</sup>, 化学吸附氧 O<sub>β</sub> 物种比晶格氧 O<sub>α</sub> 物种具有更高的催化活性, 有利于 NO 转化为 NO<sub>2</sub>, 促进“快速 SCR”反应(4NH<sub>3</sub>+2NO+2NO<sub>2</sub>→4N<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O)进行, 从而提高催化活性。G@Mn(0.35)Ce(0.9)表面具有较高浓度的化学吸附氧, 促进 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 从而提高催化剂的脱硝活性。

从图 10(d)所示的 Mn2p 的 XPS 谱图中可以看出, 653.5 和 641.8 eV 处的峰分别对应于 Mn2p<sub>1/2</sub> 和 Mn2p<sub>3/2</sub>。对 Mn2p<sub>3/2</sub> 的峰进行分峰拟合, 在 641.0~642.0 eV、642.2~642.5 eV 和 643.3~643.7 eV 位置的峰分别归属于 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 的特征峰<sup>[35]</sup>, 表明 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂表面存在 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 三种价态的锰氧化物。文献[36]表明, 高价态的锰物种 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 在氧化-还原反应中具有较高的活性, (Mn<sup>3+</sup>+Mn<sup>4+</sup>)/(Mn<sup>2+</sup>+Mn<sup>3+</sup>+Mn<sup>4+</sup>) 比例越高其催化活性越强。由表 2 可知, G@Mn(0.35)Ce(0.9)中(Mn<sup>3+</sup>+Mn<sup>4+</sup>) 占有 Mn 含量的 80.1%, 高价态 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 的大量存在, 有利于提高该催化剂的 SCR 活性。

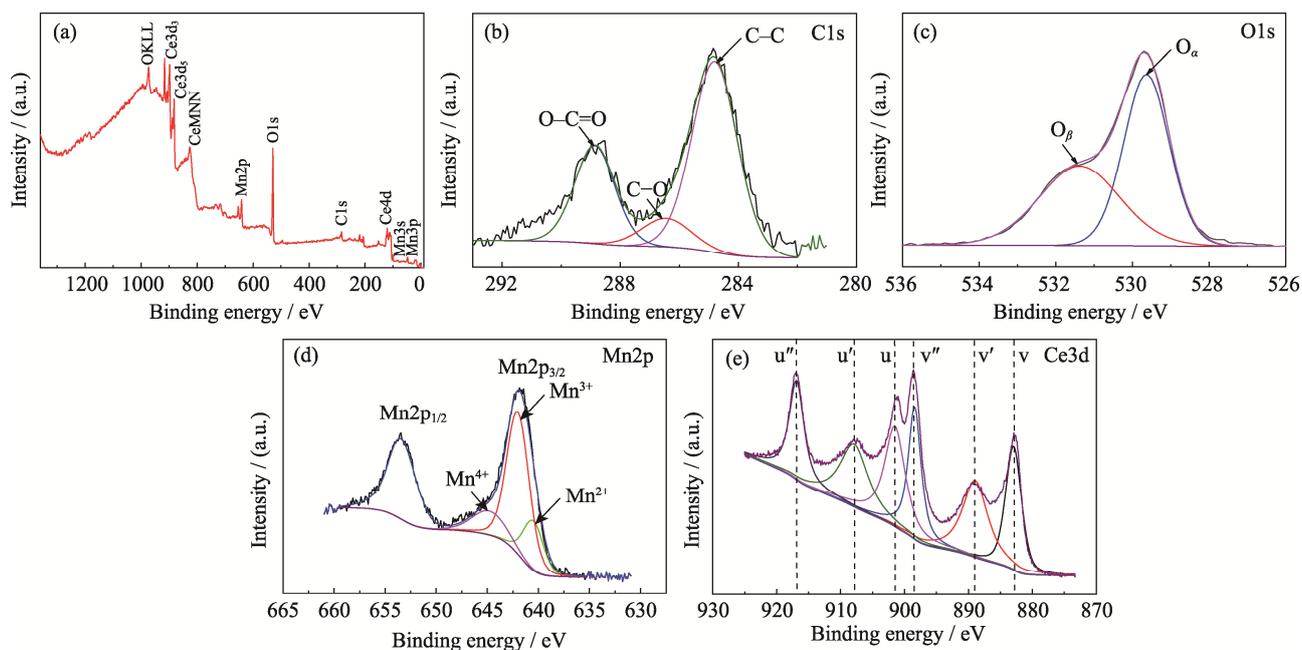


图 10 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的 XPS 谱图  
Fig. 10 XPS spectra of G@Mn(0.35)Ce(0.9) catalyst  
(a) Total survey; (b) C1s; (c) O1s; (d) Mn2p; (e) Ce3d

表 2 G@Mn(0.35)Ce(0.9)催化剂的表面元素浓度  
Table 2 Surface atomic concentrations of G@Mn(0.35)Ce(0.9) catalyst

Sample	Surface atomic concentration/%				Relative atomic ratio/%	
	C	O	Mn	Ce	O <sub>β</sub> /O	(Mn <sup>3+</sup> +Mn <sup>4+</sup> )/Mn
G@Mn(0.35)Ce(0.9)	18.10	65.72	8.26	7.92	45.2	80.1

从图 10(e)所示的 Ce3d 分峰谱图中可以看出, 在 883.0、889.0、898.4、901.6、908.0、916.9 eV(记作 u'', u', u, v'', v', v)的位置有六个峰, 均归属于 Ce<sup>4+</sup>, 未发现 Ce<sup>3+</sup>价态的铈氧化物(885.9 和 904.7 eV), 说明催化剂中 Ce 是以 Ce<sup>4+</sup>形式存在, 这也与 XRD 的表征结果一致。

### 3 结论

本研究以氧化石墨烯为原料, 制备了石墨烯基介孔 G@SiO<sub>2</sub> 模板, 采用水热法将 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 负载其上制备了 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂, 考察了不同金属负载量、反应温度等对催化剂脱硝活性的影响, 得到以下结论:

1) 石墨烯基介孔 G@SiO<sub>2</sub> 模板具有较高的比表面积以及良好的孔道结构, 且石墨烯表面存在与氧结合的碳(如 C-O 和 C=O), 为金属氧化物的负载提供了良好的生长条件;

2) 与 G@CeO<sub>2</sub> 相比, G@MnCe 催化剂在相同的反应温度区间(100~300 °C)内具有较高的脱硝活性; 随金属负载量增加, G@MnCe 催化剂的脱硝活性呈先增大后减小的趋势, 在 Mn 与模板 G@SiO<sub>2</sub> 质量比为 0.35、Ce 与模板 G@SiO<sub>2</sub> 质量比为 0.9 条件下所制催化剂具有最佳的脱硝活性, 220 °C 下 NO 的转化率最高, 达到 80%;

3) 相对于 G@CeO<sub>2</sub> 而言, G@MnCe 催化剂具有较高的比表面积、较大的孔容和较低的结晶度, 并且 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 以纳米尺度(2~3 nm)较为均匀地分散于石墨烯片层表面; 由于 MnO<sub>x</sub> 与 CeO<sub>2</sub> 之间存在协同作用, Mn 原子可以部分替代 Ce 原子掺杂在 CeO<sub>2</sub> 的晶体结构中形成 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 固溶体, 从而提高催化剂的脱硝活性;

4) G@Mn(0.35)Ce(0.9) 催化剂表面存在较高含量的高价态 Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>、Ce<sup>4+</sup>及其较高的化学吸附氧浓度, 使该催化剂具有较高的 SCR 活性。

### 补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230229> 查阅。

### 参考文献:

- [1] QI G, YANG R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron and manganese oxides supported on titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **44(3)**: 217.
- [2] KOMPIO P G, BRUCKNER A, HIPLER F, *et al.* A new view on the relations between tungsten and vanadium in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for the selective reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 2012, **286(1)**: 237.
- [3] LEE I Y, KIM D W, LEE J B, *et al.* A practical scale evaluation of sulfated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst from metatitanic acid for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **90(3)**: 267.
- [4] KANG M, PARK E D, KIM J M, *et al.* Manganese oxide catalysts for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **327(2)**: 261.
- [5] QI G, YANG R T. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 2003, **217(2)**: 434.
- [6] WU Z B, JIN R B, LIU Y, *et al.* Ceria modified MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> as a superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low-temperature. *Catalysis Communications*, 2008, **9(13)**: 2217.
- [7] LIU Z M, YANG Y, ZHANG S X, *et al.* Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce mixed oxide catalyst at low temperatures. *Catalysis Today*, 2013, **216**: 76.
- [8] LI Yi, LI Y P, WANG P F, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over MnFeO<sub>x</sub> nanorods. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 213.
- [9] DENG S S, LI Y H, A R T, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over manganese and tin oxides supported on titania. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, **32(10)**: 2403.
- [10] CHANG H Z, LI J H, CHEN X Y, *et al.* Effect of Sn on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst for SCR of NO<sub>x</sub> by ammonia: Enhancement of activity and remarkable resistance to SO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, 2012, **27**: 54.
- [11] YAO X J, CHEN L, CAO J, *et al.* Enhancing the deNO<sub>x</sub> performance of MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanorod catalyst for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR by TiO<sub>2</sub> modification. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**: 46.
- [12] TANG X L, WANG C Z, GAO F Y, *et al.* Effect of hierarchical element doping on the low-temperature activity of manganese-based catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8(5)**: 104399.
- [13] WANG Y L, LI X X, ZHAN L, *et al.* Effect of SO<sub>2</sub> on activated carbon honeycomb supported CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> catalyst for NO removal at low temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54(8)**: 2274.
- [14] SHEN B X, LIU T. Deactivation of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub>/ACF catalysts for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR in the presence of SO<sub>2</sub>. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, **26(11)**: 3009.
- [15] ZHANG D S, ZHANG L, SHI L Y, *et al.* In situ supported MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub> on carbon nanotubes for the low-temperature selective

- catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Nanoscale*, 2013, **5(3)**: 1127.
- [16] JIAO J Z, LI S H, HUANG B C. Preparation of manganese oxides supported on graphene catalysts and their activity in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, **31(7)**: 1383.
- [17] XU H M, QU Z, ZONG C X, *et al.* MnO<sub>x</sub>/graphene for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury. *Environmental Science and Technology*, 2015, **49(11)**: 6823.
- [18] LU X N, SONG C Y, JIA S H, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over cerium and manganese oxides supported on TiO<sub>2</sub>-graphene. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **260(12)**: 776.
- [19] XIAO X, SHENG Z Y, YANG L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over a manganese and cerium oxide/graphene composite prepared by a hydrothermal method. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6(5)**: 1507.
- [20] YAO W Q, WU S B, ZHAN L, *et al.* Two-dimensional porous carbon-coated sandwich-like mesoporous SnO<sub>2</sub>/graphene/mesoporous SnO<sub>2</sub> nanosheets towards high-rate and long cycle life lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **361**: 329.
- [21] YANG S B, ZHAN L, XU X Y, *et al.* Graphene-based porous silica sheets impregnated with polyethyleneimine for superior CO<sub>2</sub> capture. *Advanced Materials*, 2013, **25(15)**: 2130.
- [22] YAO W Q, CUI Y S, ZHAN L, *et al.* Two-dimensional sandwich-like Ag coated silicon-graphene-silicon nanostructures for superior lithium storage. *Applied Surface Science*, 2017, **425(1)**: 614.
- [23] LV L, SHEN Y Q. Selective catalytic reduction with NH<sub>3</sub> at low temperature. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2011, **17(2)**: 103.
- [24] LIU Chang, GAO G, SHI J W, *et al.* MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> shell-in-shell microspheres for NH<sub>3</sub>-SCR de-NO<sub>x</sub> at low temperature. *Catalysis Communications*, 2016, **86**: 36.
- [25] KONG Z K, LI Y, WANG Y L, *et al.* Monodispersed MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> solid solution as superior electrocatalyst for Li<sub>2</sub>S precipitation and conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**: 123697.
- [26] DENG D Y, CHEN N, XIAO X C, *et al.* Electrochemical performance of CeO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated graphene oxide as an electrode material for supercapacitor. *Ionics*, 2017, **23(1)**: 121.
- [27] YAO W Y, LIU Y, WU Z B. The promoting effect of CeO<sub>2</sub>@Ce-O-P multi-core@shell structure on SO<sub>2</sub> tolerance for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature. *Applied Surface Science*, 2018, **442**: 156.
- [28] MACHIDA M, UTO M, KUROGI D, *et al.* Solid-gas interaction of nitrogen oxide adsorbed on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>: a DRIFTS study. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11(3)**: 900.
- [29] ZHANG X M, DENG Y Q, TIAN P, *et al.* Dynamic active sites over binary oxide catalysts: *In situ*/operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **191**: 179.
- [30] YOU X C, SHENG Z Y, YU D Q, *et al.* Influence of Mn/Ce ratio on the physicochemical properties and catalytic performance of graphene supported MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> oxides for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperature. *Applied Surface Science*, 2017, **423**: 845.
- [31] WU Y Z, LIU S Q, WANG H Y, *et al.* A novel solvothermal synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2013, **90**: 210.
- [32] WANG Y L, KANG Y, GE M, *et al.* Cerium and tin oxides anchored onto reduced graphene oxide for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures. *RSC Advances*, 2018, **8(63)**: 36383.
- [33] LU X N, SONG C Y, CHANG C C, *et al.* Manganese oxides supported on TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53(29)**: 11601.
- [34] WANG X, ZHENG Y Y, XU Z, *et al.* Low-temperature NO reduction with NH<sub>3</sub> over Mn-CeO<sub>x</sub>/CNT catalysts prepared by a liquid-phase method. *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4(6)**: 1738.
- [35] FAN Z Y, SHI J W, GAO C, *et al.* Rationally designed porous MnO<sub>x</sub>-FeO<sub>x</sub> nanoneedles for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(19)**: 16117.
- [36] SUN M T, HUANG B C, MA J W, *et al.* Morphological effects of manganese dioxide on catalytic reactions for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, **32(6)**: 1501.

补充材料:

# 石墨烯基介孔锰铈氧化物催化剂：制备和催化还原 NO 性能

王艳莉, 钱心怡, 沈春银, 詹亮

(华东理工大学 化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

## 1 实验部分

### 1.1 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备

#### G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂的制备:

称取 0.1 g 上述制备的 G@SiO<sub>2</sub> 模板加入到 50 mL 乙醇中, 超声分散 2 h。系列实验均按照 Mn/Ce 元素摩尔比为 1, 称取一定量的 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和尿素 (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) 溶于水, 依次滴入到 G@SiO<sub>2</sub> 乙醇混合液中, 搅拌 1 h; 之后将所得混合溶液移至水热釜中于 180 °C 反应 12 h。冷却后抽滤、洗涤, 80 °C 烘箱干燥, 然后于 450 °C 氮气气氛中煅烧 3 h, 最后用 2 mol/L 的 NaOH 溶液于 80 °C 下刻蚀 24 h 后得到所

需 G@MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂。

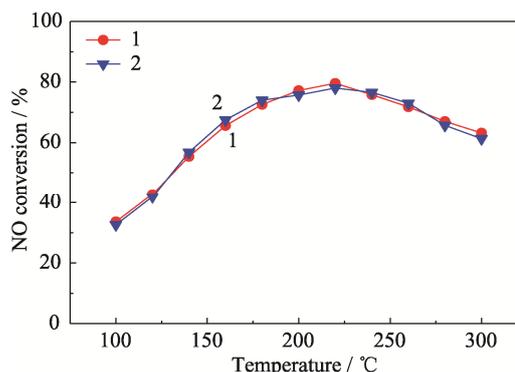


图 S1 G@Mn(0.35)Ce(0.9) 催化剂的循环脱硝活性  
Fig. S1 Cyclic NO removal activity of G@Mn(0.35)Ce(0.9) catalyst

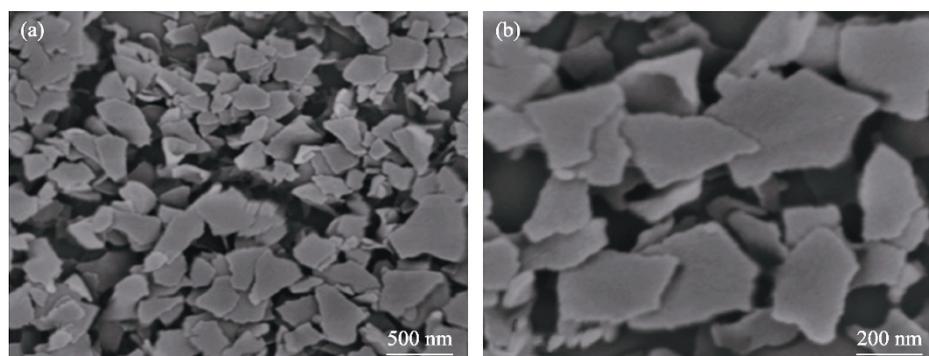


图 S2 G@SiO<sub>2</sub> 介孔模板的 SEM 照片  
Fig. S2 SEM images of G@SiO<sub>2</sub> mesoporous template