

基于DFT的Mn掺杂CaO催化-吸附 协同脱硝降碳机理

郭锐¹, 谢华清¹, 于震宇¹, 邵正日²

(1. 东北大学 低碳钢铁前沿技术教育部工程研究中心, 辽宁 沈阳 110819; 2. 营口理工学院, 辽宁 营口 115014)

摘要: 基于密度泛函理论(DFT)构建了以CaO为催化基底、金属Mn为掺杂金属的催化-吸附双功能催化剂,探究了NO、CO与降碳反应物CO₂在催化剂表面的吸附行为及其脱硝降碳反应机理。结果表明:CO和NO分别以弱化学吸附和化学吸附的形式吸附在CaO表面;Mn掺杂显著增强CaO催化剂对CO和NO的吸附性能;Mn掺杂前后的CaO催化剂均表现出较好的CO₂吸附性能;在CaO和Mn-CaO表面,CO-SCR反应速率的决定步骤为NO的解离反应,Mn掺杂使该反应的能垒降低了约0.27 eV;随着温度升高,Mn-CaO催化剂的决速步反应自由能垒逐渐升高,而CO₂吸附反应的自由能变化(绝对值)则逐渐降低,表明其具有良好的低温脱硝降碳性能。本研究为协同脱硝降碳双功能催化剂的设计与研发提供了新思路。

关键词: 脱硝降碳;催化-吸附;CO-SCR;Mn改性;第一性原理

中图分类号: O 643.31

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2025)10-0066-08

Mn-Doped CaO Catalytic-Adsorption Synergistic Mechanism for Denitration and Carbon Reduction Based on DFT

GUO Rui¹, XIE Hua-qing¹, YU Zhen-yu¹, SHAO Zheng-ri²

(1. Engineering Research Center of Frontier Technologies for Low-Carbon Steelmaking (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China. Corresponding author: XIE Hua-qing, E-mail: xiehq@mail.neu.edu.cn)

Abstract: A dual-functional catalyst with CaO as the substrate and Mn as the dopant metal was constructed using density functional theory (DFT). The adsorption behaviors of NO, CO and carbon reduction reactant (CO₂) were studied, alongside the reaction mechanisms for denitration and carbon reduction. Results show that CO and NO adsorb on the CaO surface through weak and strong chemical adsorption, respectively, with Mn doping enhancing adsorption for both. The Mn-doped CaO catalysts also exhibit excellent CO₂ adsorption properties, making them effective decarbonization carriers. The rate-determining step for the CO-SCR reaction is the dissociation of NO, with Mn doping lowering its energy barrier by approximately 0.27 eV. As temperature increases, the free energy barrier of the rate-determining step reaction over the Mn-CaO catalyst gradually rises, while the absolute value of the free energy change for the CO₂ adsorption reaction gradually decreases, demonstrating the catalyst's superior low temperature denitration and decarbonization performance. This study offers new insights for developing dual-functional catalysts for simultaneous denitration and carbon reduction.

Key words: denitration and decarbonization; catalytic-adsorption; CO-SCR; Mn-modified; first principle

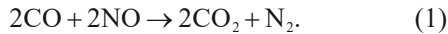
我国的污染防治与气候变化应对方式已经 迈入温室气体与环境污染协同治理的新阶

收稿日期: 2024-03-07

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2225043).

作者简介: 郭锐(1999—),男,江西赣州人,东北大学硕士研究生;谢华清(1987—),男,山东菏泽人,东北大学副教授,博士生导师.

段^[1].氮氧化物(NO_x)是广受关注的大气污染物,目前的减排工作已经初具成效,但是总量依旧巨大,治理形势仍然严峻.NO是主要的氮氧化物污染物^[2],同时工业烟气中通常还含有大量CO和CO₂,目前有研究^[3-5]发现,通过特定催化剂可以实现CO选择性催化还原NO,反应原理如式(1)所示:



一氧化碳选择性催化还原(CO-SCR)脱硝方法能减少CO,NO排放^[6],相较于传统的NH₃-SCR方法,减少了使用还原剂NH₃的成本且无需考虑过量NH₃造成的二次污染^[7],具有极大的发展前景,而该过程最重要的部分为催化剂的选择.Chen等^[8]研究发现Mn的加入提高了Pt基催化剂的BET(吸附等温曲线)比表面积,使还原峰和解吸峰向低温区移动,表明掺杂Mn元素可以增强CO吸附能力和氧化还原性能.Zhang等^[9]制备了掺杂Mn的铁基金属有机骨架MnO_x-Fe₃O₄纳米材料,结果表明,Mn是氧化铁的理想促进剂,可以减小晶粒尺寸,改善还原性,提高迁移率和晶格氧的数量,增强活性NO和CO的吸附能力.

与此同时,烟气自身含有的CO₂以及脱硝反应产生的CO₂会增加碳排放压力.CaO是CO₂吸收剂中最常见的一种物质,其在CO₂吸收过程中表现出高吸收能力和低材料损耗^[10].研究^[11-12]证明,CaO还可以作为CO-SCR反应的催化剂,但其低温催化性能并不理想,于是本文提出将Mn负载到CaO表面以改善其CO-SCR反应的催化性能,得到具有催化、吸附双功能的催化剂.

密度泛函理论(DFT)计算目前已在催化领域有着广泛应用.本文基于DFT探究Mn掺杂前后CaO催化剂的脱硝降碳作用,从原子层面上探究Mn-CaO催化-吸附双功能催化剂的作用机理,主要研究反应气体CO,NO以及产物CO₂在催化剂表面的吸附特性,以及催化剂作用下的CO-SCR脱硝反应机理,确定关键反应步速,并探究Mn掺杂CaO催化-吸附协同脱硝降碳对温度的敏感性.

1 建模和计算

如图1a所示,本文建立了含4层原子的CaO(001)的2×2周期性平板模型模拟表面,添加了2nm厚度真空层以消除相邻平板间的影响,在计算过程中为了模拟真实表面,将下方的2层原子进行固定,上2层原子及吸附物质原子可在任意

方向弛豫.为了模拟锰掺杂表面,将平板表面一个Ca原子替换为Mn原子,其余设置不变,构建了Mn-CaO表面模型,如图1b所示.

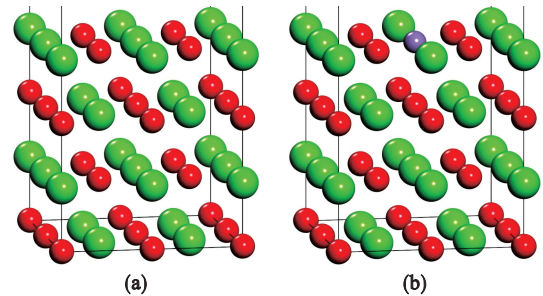


图1 优化后的CaO表面和Mn-CaO表面模型(●代表Ca,●代表O,●代表Mn)

Fig. 1 Optimized models of CaO and Mn-CaO surfaces(● represents Ca; ● represents O; ● represents Mn)

(a)—CaO表面;(b)—Mn-CaO表面.

本计算在Materials Studio软件的DMol³模块中进行,采用广义梯度近似GGA中的Perdew-Burke Ernzerhof(PBE)泛函,选择的基组为双数值轨道加轨道极化函数基组(DNP 4.4),使用DFT-D2进行色散力校正.能量收敛标准为 1.0×10^{-5} Ha,最大受力收敛标准为 1.0×10^{-2} Ha/nm,最大位移收敛标准为 5.0×10^{-4} nm;SCF(self-consistent field)收敛标准为 1.0×10^{-6} Ha.经过测试,轨道截取半径取为0.55 nm,使用Monkhorst-Pack方法选取 $2 \times 2 \times 1\ 000$ 点网格对倒数空间进行取样.

对于非均相催化而言,气体分子首先在催化剂表面扩散并在表面吸附,采用吸附能 E_{ads} 衡量催化剂表面对于气体吸附的强弱:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab+molecule}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{molecule}}. \quad (2)$$

式中: $E_{\text{slab+molecule}}$ 为吸附完成后体系的全部能量; E_{slab} 为吸附前催化剂表面模型的能量; E_{molecule} 为吸附的反应气体分子的能量.若吸附能为负,表示吸附过程是放出能量的,吸附能够发生,且吸附能的绝对值越大表示吸附放出的能量越多,吸附更容易发生.

当表面存在2个(或以上)分子共吸附时,气体分子会相互影响,共吸附的相互作用能 E_{inter} 计算如式(3)所示:

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{system}} + E_{\text{surface}} - E_{\text{system(A)}} - E_{\text{system(B)}}. \quad (3)$$

式中: E_{inter} 表示表面上吸附物A和B的共吸附构型的相互作用能; E_{system} 是共吸附构型的总能量; E_{surface} 是表面模型的能量; $E_{\text{system(A)}}$ 和 $E_{\text{system(B)}}$ 分别是A和B在表面上的吸附构型的能量.当 E_{inter} 值为

负数时,表示吸附过程中两种反应分子相互促进,反之则相互抑制。

通过几何优化得到反应的初始态(IS)、中间态(IM)和最终态(FS)的构型和能量,采用LST/QST的方法搜索并获得过渡态(TS)的结构和能量,从而计算反应能垒 E_a ,计算公式为

$$E_a = E_{TS} - E_{IS} \quad (4)$$

式中: E_a 为反应能垒; E_{TS} 为过渡态的能量; E_{IS} 为反应初始态的能量.能垒的值通常为正值,且值越小表示反应越容易发生。

吉布斯自由能变 ΔG 定义为

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (5)$$

其中: ΔE , ΔZPE 和 $T\Delta S$ 分别表示DFT计算的总能量、零点能量和熵贡献的变化.通过分析CO-SCR反应吉布斯自由能变、CO₂吸附的吉布斯自由能变随温度的变化,获得CaO基催化剂协同脱硝降碳对烟气温度的适应性。

2 计算结果与讨论

2.1 钙基催化剂表面CO-SCR脱硝反应

2.1.1 CO在CaO和Mn/CaO表面的吸附

经构型优化发现,CO在CaO,Mn-CaO表面均存在5种不同位点的稳定吸附构型,如图2和图3所示.CO在CaO表面的最稳定吸附为bridge位点吸附,对应的吸附能为-0.425 8 eV;在Mn-

CaO表面的最稳定吸附为Mn top位点吸附,对应的吸附能为-0.533 3 eV,说明Mn的掺杂使得Mn-CaO表面对CO的吸附增强,相较于CaO表面吸附能提高了约25%,且在Mn top位点吸附的CO键长由0.114 6 nm延长到了0.116 1 nm,表明C—O键被Mn活化,有利于后续的反应。

图4a为CaO的bridge位点吸附构型的态密度(PDOS)图,在-4.5 eV,-0.7 eV以及3.6 eV能量的电子轨道处,C原子与O原子出现重叠的共振峰,表明C原子与表面O原子存在轨道杂化现象,而Ca原子并没有参与到杂化现象中,说明CaO表面对CO的吸附主要依靠其表面的O原子与CO的C原子成键.图4b为Mn-CaO的Mn top位点吸附构型的PDOS(态密度)图,在-6.1,-0.3和1.2 eV能量的电子轨道处,C原子与Mn原子出现重叠的共振峰,C原子的p轨道和Mn原子的d轨道存在杂化现象,说明CO稳定吸附在Mn-CaO表面主要依靠C—Mn键.对比图4a和4b,CO吸附在Mn-CaO表明存在更多的轨道交叠,更多的原子轨道交叠表明会形成更加稳定的化学键,说明Mn的掺杂增强了表面对CO的吸附.结合吸附能和PDOS图可以判断,CO在CaO和Mn-CaO表面均可稳定吸附,且CO分子和催化表面存在少量的电子转移,形成了弱化学键;同时Mn的掺杂能够提供酸性位点,使得CaO对CO的吸附能力得到提高。

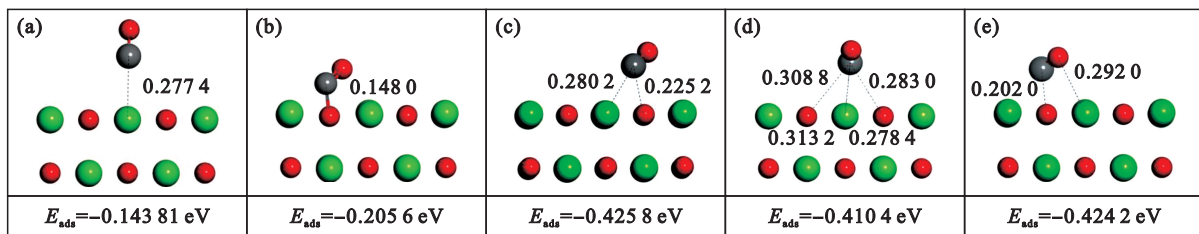


图2 CO在CaO表面的吸附构型(●代表Ca,●代表O,●代表C)

Fig.2 Adsorption configuration of CO on CaO surface (● represents Ca; ● represents O; ● represents C)
(a)—Ca top位点; (b)—O top位点; (c)—bridge位点; (d)—hollow位点; (e)—Ca-O双齿位点.

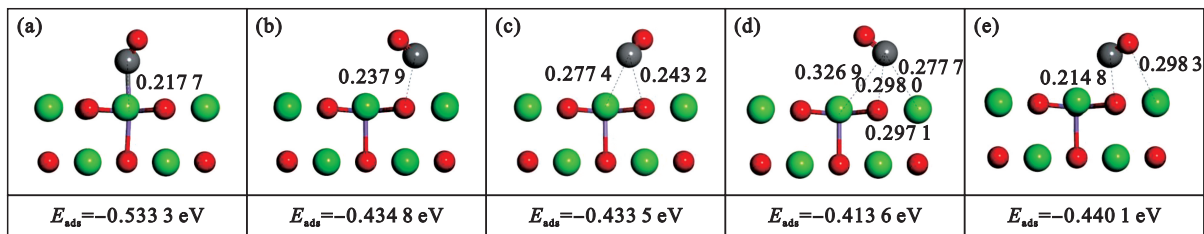


图3 CO在Mn-CaO表面的吸附构型(●代表Ca,●代表O,●代表C)

Fig.3 Adsorption configuration of CO on Mn-CaO surface (● represents Ca; ● represents O; ● represents C)
(a)—Mn top位点; (b)—O top位点; (c)—Ca-O bridge位点; (d)—hollow位点; (e)—Ca-O双齿位点.

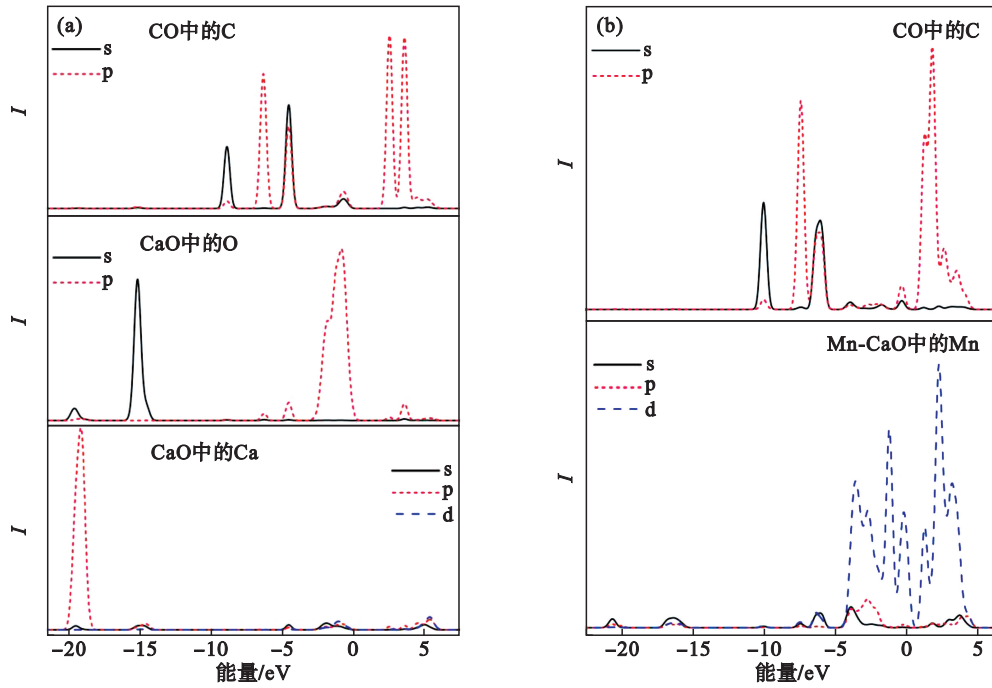


图 4 CO在CaO和Mn-CaO表面最稳定吸附构型的PDOS图

Fig. 4 PDOS diagram of the most stable adsorption configuration of CO on CaO and Mn-CaO surfaces (a)—CaO表面; (b)—Mn-CaO表面.

2. 1. 2 NO在CaO和Mn/CaO表面的吸附

NO在CaO和Mn-CaO表面分别存在3,4种稳定吸附构型,如图5和6所示.NO在CaO表面的最稳定吸附为O top位点吸附,对应的吸附能为-0.838 5 eV;而在Mn-CaO表面的最稳定吸附构型转变为Mn-O bridge位点吸附,对应的吸附

能为-1.507 9 eV,相较于CaO表面提高了约80%,说明Mn的掺杂使得Mn-CaO表面对于NO的吸附显著增强了,且在Mn-O bridge位点吸附的NO键长由0.116 7 nm延长到0.119 9 nm,表明N-O键被Mn活化.

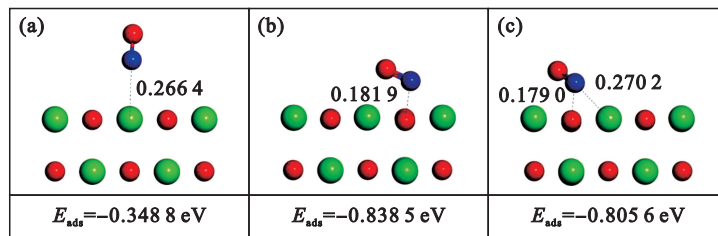


图 5 NO在CaO表面的吸附构型(●代表Ca,●代表O,●代表N)

Fig.5 Adsorption configuration of NO on CaO surface (● represents Ca, ● represents O, ● represents N) (a)—Ca top位点; (b)—O top位点; (c)—bridge位点.

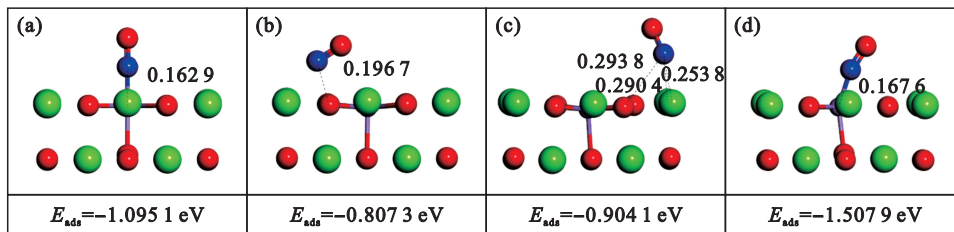


图 6 NO在Mn-CaO表面的吸附构型(●代表Ca,●代表O,●代表N)

Fig.6 Adsorption configuration of NO on Mn-CaO surface (● represents Ca, ● represents O, ● represents N) (a)—Mn top位点; (b)—O top位点; (c)—hollow位点; (d)—Mn-O bridge位点.

由各自吸附构型的PDOS图(图7)可以看出,CaO表面NO中的N原子与CaO中的O原子出现重叠的共振峰,存在轨道杂化现象,意味着N,O原

子存在电子转移,形成了化学键.而Mn掺杂后催化剂表面NO中的N原子轨道几乎不再与CaO中的O原子轨道存在交叠,反而与Mn原子的d轨道

出现杂化,意味着Mn掺杂后NO更易于吸附在Mn原子上.结合吸附能和PDOS图可以判断,NO在

CaO和Mn-CaO表面的吸附均为化学吸附,而Mn的掺杂使得CaO对NO的吸附能力得到显著提高.

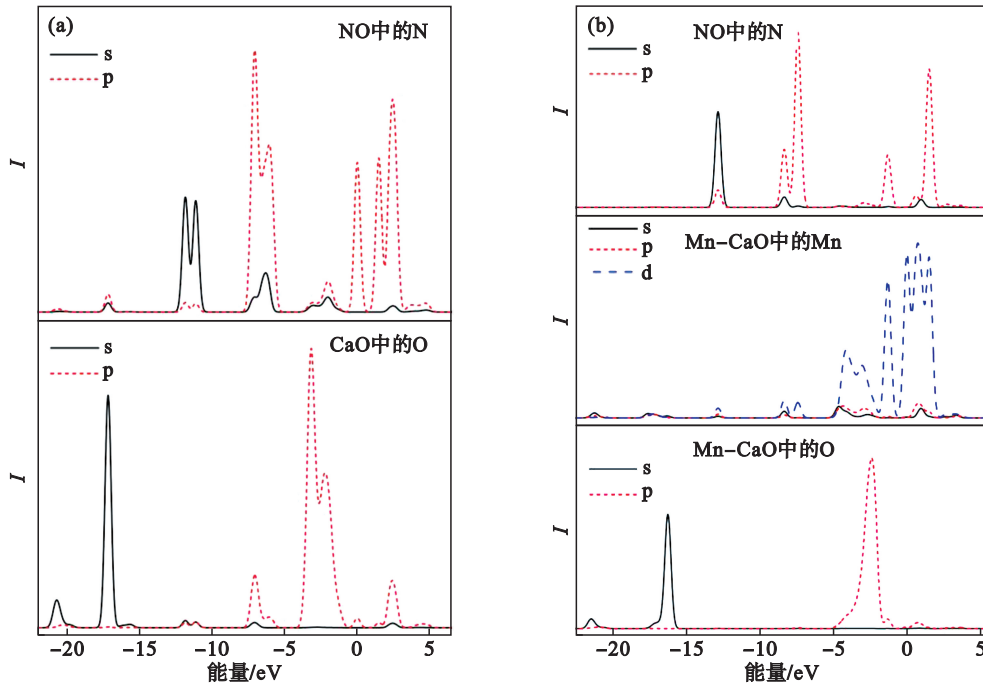


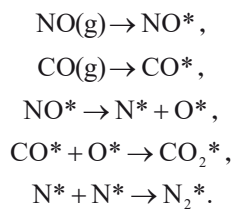
图7 NO在CaO和Mn-CaO表面最稳定吸附构型的PDOS图

Fig. 7 PDOS diagram of the most stable adsorption configuration of NO on CaO and Mn-CaO surfaces

(a)—CaO表面; (b)—Mn-CaO表面.

2.1.3 CaO和Mn/CaO表面脱硝反应路径

由前文计算可知,CO和NO都能以化学吸附的形式吸附到催化剂表面,当参加反应的CO和NO分子吸附在催化剂表面邻近位置并被活化,进而生成CO₂和N₂的反应遵循Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理^[13],反应过程将包含以下步骤(g:气体状态,*:吸附态):



反应过程及各构型能量见图8,CO和NO先吸附在催化剂表面(IS1→IM1),吸附态的NO被活化并解离为N原子和O原子(IM1→IM2),O原子与吸附在表面的CO反应生成吸附态的CO₂(IM2→IM3),之后吸附态CO₂脱附成为气体分子(IM3→FS1),表面剩余的N原子会结合生成N₂(IS2→IM4),之后脱附成为N₂气体分子(IM4→FS2).

各反应对应的反应能垒及反应能见表1,反应开始时发生吸附反应,CO和NO共同吸附到催化剂表面,根据吸附能计算发现,相较于单独的吸附,CO和NO的共吸附能由-1.264 eV减少到

-1.201 eV,降低约5%,而在Mn-CaO表面,由于CO抢占Mn位点使得NO在hollow位点吸附,共吸附能由-1.437 eV增加到-1.483 eV,增加约3%.可以看到Mn的掺杂可以提高共吸附的吸附能,且Mn掺杂可以使CO和NO的吸附产生微弱的相互促进作用.

由表1可知,反应能垒最大的反应是NO解离的反应(IM1→IM2,NO中的氧断键并吸附到表面Ca-O bridge位点),该过程是CO-SCR反应的速率决定步骤.相比CaO表面,Mn-CaO表面的决速步反应的能垒由3.955 eV下降到3.689 eV(下降6.7%),说明Mn的掺杂有利于NO的解离从而提高反应速率.另外,对于CO₂脱附后表面N原子的结合(IS2-IM4)而言,Mn的掺杂使得能垒由3.240 eV显著降低到了0.518 eV(下降84%),说明Mn的掺杂对于氮原子结合生成N₂有着极大的促进作用.

需要注意的是,生成的N₂分子在Mn-CaO表面的脱附(IM4-FS2)会较为困难,这是因为N₂分子的吸附不是物理吸附,而是化学吸附在Mn-CaO表面,造成这些问题的原因可能是Mn的d轨道电子进入N₂分子的1π轨道上,N₂和Mn发生了电子转移^[14].

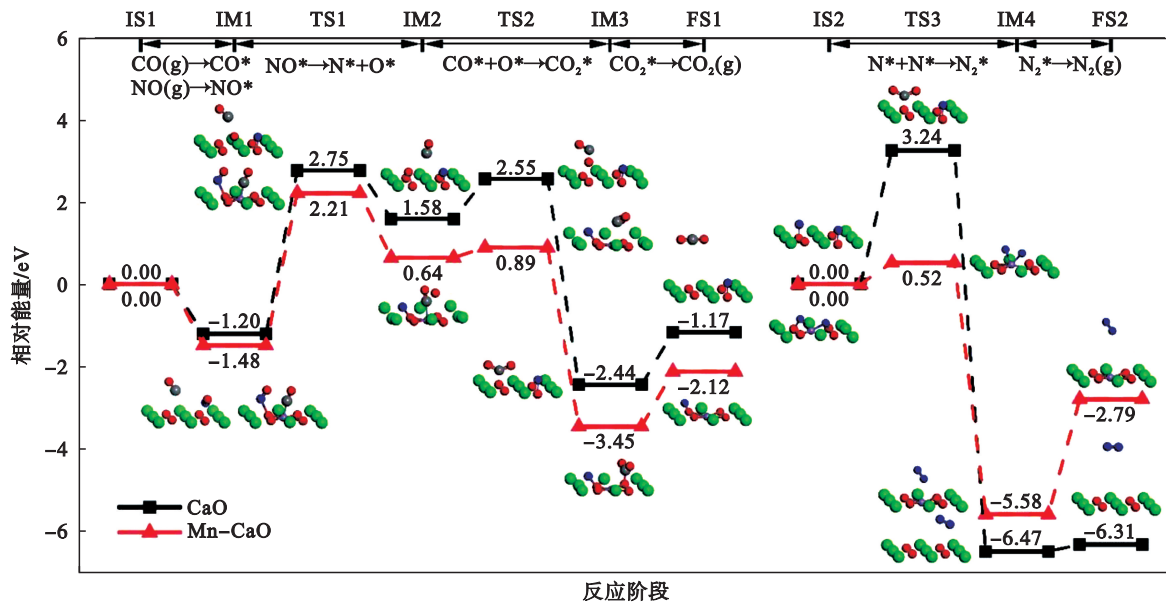


图 8 CaO 和 Mn-CaO 表面 CO-SCR 反应能阶图 (●代表 Ca, ●代表 O, ●代表 Mn, ●代表 C, ●代表 N)
 Fig. 8 Energy level diagram of CO-SCR reaction on CaO and Mn-CaO surfaces (● represents Ca; ● represents O; ● represents Mn; ● represents C; ● represents N)
 (IS: 初始态; IM: 中间态; TS: 过渡态; FS: 最终态)

表 1 CaO 和 Mn-CaO 表面 CO-SCR 反应能垒及反应能
 Table 1 Energy barrier and reaction energy of CO-SCR reaction on CaO and Mn-CaO surfaces

| 反应 | 反应阶段 | CaO | | Mn-CaO | |
|---------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | | E_a/eV | E_r/eV | E_a/eV | E_r/eV |
| $CO(g)+NO(g) \rightarrow CO^*+NO^*$ | IS1→IM1 | | -1.201 | | -1.483 |
| $CO^*+NO^* \rightarrow CO^*+N^*+O^*$ | IM1→IM2 | 3.955 | 2.781 | 3.689 | 2.126 |
| $CO^*+N^*+O^* \rightarrow CO_2^*+N^*$ | IM2→IM3 | 0.967 | -3.716 | 0.245 | -4.093 |
| $CO_2^*+N^* \rightarrow CO_2(g)+N^*$ | IM3→FS1 | | 0.965 | | 1.331 |
| $N^*+N^* \rightarrow N_2^*$ | IS2→IM4 | 3.240 | -6.474 | 0.518 | -5.576 |
| $N_2^* \rightarrow N_2(g)$ | IM4→FS2 | | 0.165 | | 2.787 |

2.2 钙基催化剂表面 CO₂ 吸附反应

钙基催化剂在催化 CO-SCR 脱硝的同时, CaO 位点也将吸附烟气自身含有的 CO₂ 组分以及脱硝反应产生的 CO₂, 将探究钙基催化剂对 CO₂ 的吸附性能.

经计算发现, CO₂ 在 CaO 和 Mn-CaO 表面分别存在 3, 5 种稳定吸附构型, 如图 9 和图 10 所示. 其中 CO₂ 在 CaO, Mn-CaO 表面的最稳定吸附位点分别为 O top 位点、O top(1) 位点, 对应的吸附能分别为 -1.414 9 和 -1.383 1 eV. 图 11 展示了

CO₂ 在各自稳定吸附位点的吸附构型 PDOS 图, CO₂ 中的 C 原子与两种催化剂表面的 O 原子均出现多处重叠的共振峰, 表明 C 原子的 s, p 轨道与表面 O 原子的 s, p 轨道存在杂化现象, 形成了 C—O 共价键. 结合吸附能和 PDOS 图可知, CO₂ 在 CaO 和 Mn-CaO 表面的吸附均属于化学吸附, 虽然 Mn 的掺杂使得 CaO 对 CO₂ 的吸附能力略微降低了 (约 2%), 但掺杂前后的催化剂对于 CO₂ 均能实现较为稳定的吸附.

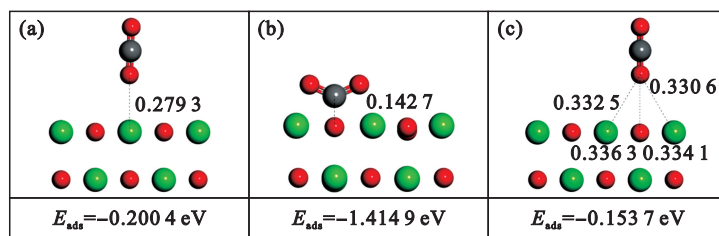


图 9 CO₂ 在 CaO 表面的吸附构型 (●代表 Ca, ●代表 O, ●代表 C)
 Fig.9 Adsorption configuration of CO₂ on CaO surface (● represents Ca; ● represents O; ● represents C)
 (a)—Ca top 位点; (b)—O top 位点; (c)—bridge 位点; (d)—hollow 位点; (e)—Ca—O 双齿位点.

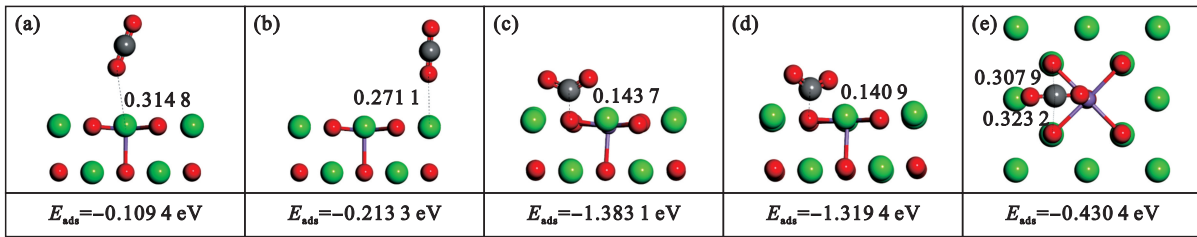


图 10 CO_2 在 Mn-CaO 表面的吸附构型(●代表 Ca, ●代表 O, ●代表 C, ●代表 Mn)

Fig.10 Adsorption configuration of CO_2 on Mn-CaO surface (● represents Ca; ● represents O; ● represents C; ● represents Mn)

(a)—Mn top 位点; (b)—Ca top 位点; (c)—O top(1) 位点; (d)—O top(2) 位点; (e)—hollow 位点.

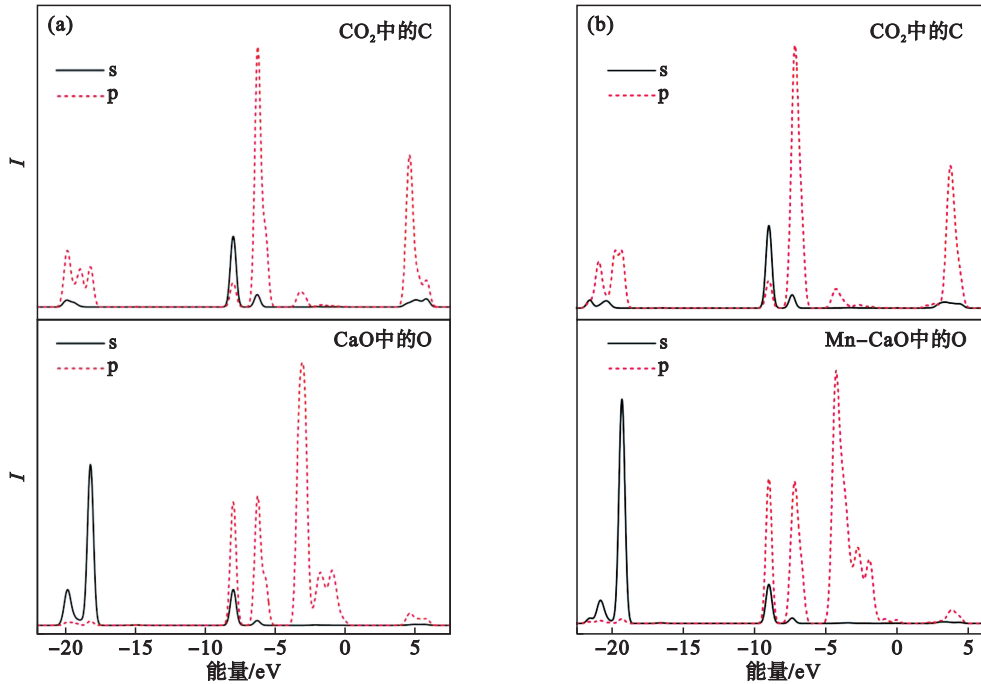


图 11 CO_2 在 CaO 和 Mn-CaO 表面最稳定吸附构型的 PDOS 图

Fig. 11 PDOS diagram of the most stable adsorption configuration of CO_2 on CaO and Mn-CaO surfaces

(a)—CaO 表面; (b)—Mn-CaO 表面.

2.3 钙基催化剂协同脱硝降碳温度特性

工业实际应用中,温度往往会对催化和吸附产生较大影响,通过分析热力学修正后的吉布斯自由能变,探究温度对于脱硝决速步反应($\text{CO}^* + \text{NO}^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{N}^* + \text{O}^*$)和 CO_2 吸附反应两方面的影响.图 12 为 Mn-CaO 表面脱硝决速步自由能垒 (ΔG_R) 和 CO_2 吸附自由能变 (ΔG_A) 随温度的变化,可以看出,随着温度升高,脱硝决速步反应自由能垒在逐渐升高,说明对于表面的 NO 解离反应,温度升高并不利于反应发生,催化剂低温时的催化性能要优于高温条件下的;而随着温度升高, CO_2 吸附反应自由能变的绝对值在减小,说明 CO_2 吸附到表面并碳酸化的过程同样会随着温度升高而减弱.此外,温度对于 CO_2 吸附的影响较小,即使在 1 000 K 的温度下,吸附能仍有 -120 kJ/mol ,远大于化学吸附的标准,推测是碳酸化的过程形成的共价键较强使得吸附能受温度影响较小.

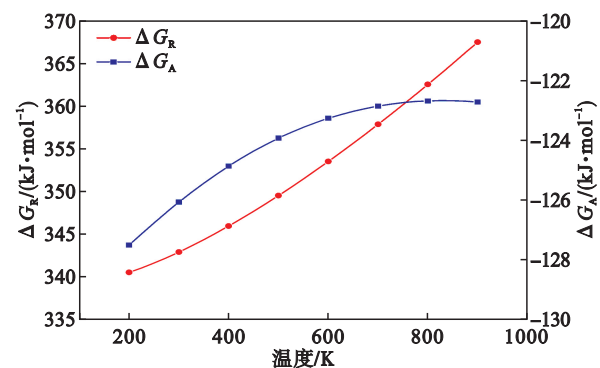


图 12 自由能垒和吸附自由能变随温度的变化

Fig. 12 Variation of free energy barrier and adsorption free energy change with temperature

综上, Mn-CaO 的催化、吸附性能随着温度升高均逐渐下降.目前工业上正在努力寻求高效的低温 ($<573 \text{ K}$) SCR 催化剂,以避免复杂的烟气组分对于催化剂的污染,在此温度下, Mn-CaO 催化剂表面具有优良的催化性能和 CO_2 吸附能

力,这种催化-吸附双功能性可以为 Mn-CaO 低温催化剂的设计和制备提供参考。

3 结 论

1) CO 和 NO 可分别以弱化学吸附和化学吸附的形式吸附在 CaO 表面, Mn 的掺杂进一步提高 CaO 催化剂对于 CO 和 NO 的吸附性能, 反应遵循 L-H 反应机理。

2) 在 CaO 和 Mn-CaO 表面的 CO-SCR 反应过程中, 决定反应速率的关键基元反应是 NO 的解离反应, Mn 掺杂使得这一步的能垒由 3.955 eV 下降到 3.689 eV; 另外对于催化剂表面 N 原子结合生成 N₂ 的过程, Mn-CaO 表面的能垒显著降低, 说明 Mn 掺杂有利于 CaO 表面的 CO-SCR 反应。

3) 从降碳角度而言, Mn 掺杂前后的 CaO 催化剂均具有较好的 CO₂ 吸附性能, 是良好的降碳载体。

4) 在 Mn-CaO 表面的决速步反应自由能垒随着温度升高逐渐提高, CO₂ 吸附自由能(绝对值)随着温度升高逐渐降低, 催化吸附双功能催化剂的低温性能要优于高温性能。

参考文献:

- [1] 戴静怡, 曹媛, 陈操操. 城市减污降碳协同增效内涵、潜力与路径 [J]. 中国环境管理, 2023, 15(2): 30-37.
(Dai Jing-yi, Cao Yuan, Chen Cao-cao. Synergistic connotations, potential and paths of urban pollution and carbon emissions reduction [J]. *Chinese Journal of Environmental Management*, 2023, 15(2): 30-37.)
- [2] Skalska K, Miller J S, Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: a review [J]. *Science of The Total Environment*, 2010, 408(19): 3976-3989.
- [3] Zhang S, Luan N, Liang J X, et al. Catalysis on singly dispersed bimetallic sites [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7938.
- [4] Yao X J, Gao F, Yu Q, et al. NO reduction by CO over CuO-CeO₂ catalysts: effect of preparation methods [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(5): 1355-1366.
- [5] Qin Y, Fan S Y, Gao J S, et al. Effect of Cu-doped Co-Mn spinel for boosting low-temperature NO reduction by CO: exploring the structural properties, performance, and mechanisms [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15: 11885-11894.
- [6] 刘凯杰, 于庆波, 王奎明, 等. 低温下 CO 选择性催化还原 NO_x 的实验研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(7): 972-977.
(Liu Kai-jie, Yu Qing-bo, Wang Kui-ming, et al. Experimental study on selective catalytic reduction of NO_x with CO at low-temperature [J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2017, 38(7): 972-977.)
- [7] 秦勤, 王宁, 孙明雪, 等. 乙二胺合钴-尿素络合法脱除 NO 的实验研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(8): 1113-1117.
(Qin Qin, Wang Ning, Sun Ming-xue, et al. Experimental study on removal of NO by using Co(en)₃³⁺ and urea complexation [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016, 37(8): 1113-1117.)
- [8] Chen H F, Gao X, Wang K, et al. The effect of transition metals (Me: Mn, Cu) on Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for the catalytic reduction of NO by CO [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2022, 135(3): 1553-1571.
- [9] Zhang Y, Zhao L, Chen Z A, et al. Promotional effect for SCR of NO with CO over MnO_x-doped Fe₃O₄ nanoparticles derived from metal-organic frameworks [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 46: 113-125.
- [10] Barker R. The reversibility of the reaction CaCO₃ ⇌ CaO + CO₂ [J]. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 2007, 23(10): 733-742.
- [11] Allen D, Hayhurst A N. The effect of CaO on emissions of nitric oxide from a fluidised bed combustor [J]. *Fuel*, 2015, 158: 898-907.
- [12] Liao X J, Shao J A, Zhang S H, et al. Effects of CO₂ and CO on the reduction of NO over calcined limestone or car in oxy-fuel fluidized bed combustion [J]. *IET Renewable Power Generation*, 2019, 13(10): 1633-1640.
- [13] Tao L, Wang J K, Qin Q J, et al. Simple anion-modified layered double oxides use for controlling Cu valence states for low-temperature CO-SCR [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 44: 103654.
- [14] 吕扬, 李强, 李晴, 等. 氮气在 M-g-C₃N₄ (M=Fe, Co, Ni) 表面吸附的第一性原理研究 [J]. 人工晶体学报, 2018, 47(12): 2476-2481.
(Lyu Yang, Li Qiang, Li Qing, et al. First-principles study on the nitrogen molecule adsorbed on the M-g-C₃N₄ (M=Fe, Co, Ni) [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(12): 2476-2481.)