



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-0411

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



柔性负载型催化剂催化净化气态污染物研究进展

倪书权¹, 高凤雨^{1,2}, 唐晓龙^{1,2}, 易红宏^{1,2}, 王成志¹, 杨晨¹

(¹北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083; ²工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 当前灰霾等大气污染问题备受关注, 高效、廉价的催化净化材料作为污染治理技术的核心之一, 其研发意义非凡。以柔性材料为基底制备的新型整体式催化剂因催化活性高、加工成型简单、应用灵活、易于实现催化剂原位再生等优点, 成为环境催化领域发展的一个新兴热点方向。本文介绍了以金属泡沫、有机泡沫以及纤维等柔性材料为载体的催化剂特性和应用领域, 重点阐述了上述柔性负载型催化剂的典型合成过程及其对气态污染物(如NO_x、甲苯、甲醛等)的催化性能和净化机制, 综述了其在脱硝领域的应用研究成果, 包括抗硫耐水机理、纤维滤布催化剂的协同除尘脱硝能力以及碳泡沫催化剂的高效催化性能等。通过总结分析柔性负载型催化剂阶段性研究成果、应用现状以及实际应用问题, 进一步展望其在环境催化净化领域的研究方向、重点和难点。催化剂黏结性、活性、稳定性的提升以及移动床反应器-催化剂的匹配设计与优化都将是柔性高效一体式催化剂的研发重心所在, 此类催化剂的成功研发将会为中小型燃煤炉窑尾气的催化净化提供技术核心与保障。

关键词: 柔性材料; 金属泡沫; 有机泡沫; 纤维; 气态污染物; 催化; 催化剂; 选择催化还原

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2019)12-5390-12

Research progress in catalytic purification of gaseous pollutants by flexible supported catalysts

NI Shuquan¹, GAO Fengyu^{1,2}, TANG Xiaolong^{1,2}, YI Honghong^{1,2}, WANG Chengzhi¹, YANG Chen¹

(¹School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

²Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083, China)

Abstract: At present, air pollution such as haze has attracted great attention. Using efficient and inexpensive catalytic purification materials is one of the cores of pollution control technologies, and the development is of great significance. The novel monolithic catalyst prepared from flexible materials has become an emerging hot spot because of its high catalytic activity, simple processing and molding, flexible application, and easy *in-situ* regeneration. This paper describes the characteristics and applications of the catalysts based on flexible materials such as metal foams, organic foams and fibers. The typical synthesis process of the above flexible supported catalysts and their catalytic performance and the purification mechanism for gaseous pollutants (such as NO_x, toluene, formaldehyde, etc.) are highlighted. The application results of flexible supported catalysts in the field of denitrification are reviewed, including the

收稿日期: 2019-03-19; 修改稿日期: 2019-07-04。

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2017YFC0210605); 国家自然科学基金(21806009, U1660109); 京津冀协同创新推动项目(Z161100002716025)。

第一作者: 倪书权(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境催化。E-mail: 15603226081@163.com。

通信作者: 唐晓龙, 教授, 博士生导师, 研究方向为大气污染控制及资源化。E-mail: txiaolong@126.com。

引用本文: 倪书权, 高凤雨, 唐晓龙, 等. 柔性负载型催化剂催化净化气态污染物研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(12): 5390-5401.

Citation: NI Shuquan, GAO Fengyu, TANG Xiaolong, et al. Research progress in catalytic purification of gaseous pollutants by flexible supported catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(12): 5390-5401.

mechanism of sulfur and water resistance, the synergistic dedusting and denitrification capacity of fiber filter catalysts and the high catalytic performance of carbon foam catalysts. By summarizing and analyzing the research results, application status and practical application of flexible supported catalysts, we further prospect the research direction, emphasis and difficulty in the field of environmental catalytic purification. improving the catalyst's cohesiveness, activity, stability and matching design and optimization of moving bed reactor-catalyst will be the focus of the research and development of flexible and efficient integrated catalysts. Such catalysts could provide technical supports for the catalytic purification of the tail gas from small and medium-sized coal-fired furnaces.

Keywords: flexible material; metal foam; organic foam; fiber; gaseous pollutant; catalysis; catalyst; selective catalytic reduction

为改善 NO_x 、挥发性有机物 (VOCs) 等引起的大气环境污染以及人体健康问题, 国家规定 NO_x 排放量 5 年内减少 15%; 到 2020 年挥发性有机物 (VOCs) 减排 10% 以上。2018 年《国家先进污染防治技术目录 (大气污染防治领域)》又将中低温脱硝与 VOCs 催化净化技术列为重点研发技术。因此, 对于非电力行业 (钢铁、有色、建材、石油化工等) 烟气治理而言, 高效中低温 SCR 脱硝催化剂、甲苯/甲醛等 VOCs 净化催化剂的研发对实现环境空气质量持续改善具有重要的研究和应用意义。

SCR 是目前 NO_x 处理的主流技术, 其技术核心为催化剂, 包括传统中高温催化剂与新型中低温催化剂。后者具有低温活性高、无毒、适用范围广等众多优点, 但该技术尚不成熟。迄今为止, 中低温 SCR 催化剂多集中于过渡金属 (Mn、Co、Ce、Fe、Cu 等^[1-2]) 以及贵金属 (Ag^[3]、Pt^[4]等) 的开发。在实验室条件下, 催化活性非常优异, 但在工业应用中, 烟气气氛中的 SO_2 等易于造成催化剂中毒, 使催化活性大大降低。故而催化剂抗水抗硫研究是中低温 SCR 催化剂开发的研究重点之一。净化 VOCs 的典型技术包括吸附、催化氧化、等离子体分解、热氧化以及生物过滤, 其中催化氧化技术因其快速高效而备受关注, 但催化剂的开发应用仍待完善。据研究表明, 添加过渡金属助剂^[5-6]、构造特殊结构和形貌^[7]以及新型合成方法的开发^[8]等均是提升 SCR 催化剂抗硫抗水性能和 VOCs 催化净化性能的重点突破方向。在此基础之上进行负载型催化剂的优化制备, 又可进一步降低催化剂生产成本、床层压降, 提升其催化活性、再生能力以及抗硫耐水性等综合性能。负载型催化剂对于载体的筛选尤为重要, 传统载体多适用于固定式反应器, 间歇操作、运行流程复杂, 催化剂失活与再生 (甚至抛弃) 问题凸显, 造成大量资源和成本浪费以及二次环境

污染。

近年来, 以活性炭纤维为代表的柔性催化剂因其比表面积大、易于再生、装卸简便且活性高等优点, 被广泛应用于大气污染控制领域。柔性负载型催化剂为新型高效催化剂的研发和中小型移动床反应器的设计提供了新的技术思路和应用可能。本文首先介绍了柔性材料的分类和催化应用领域, 阐述柔性负载型催化剂的典型合成过程, 重点论述其对典型气态污染物 (如 NO_x 、甲苯、甲醛等) 的催化性能和净化机制, 为柔性负载型催化剂在环境催化净化领域的研究与应用提供理论指导和技术借鉴。

1 柔性材料特性与应用

柔性材料种类繁多, 特性各异, 部分柔性材料由于富含孔道结构、透气性能好、比表面积大、易于加工成型, 被广泛应用于环境催化领域, 如纤维、金属泡沫以及有机泡沫等。金属泡沫力学性能与流体力学性能俱佳; 碳纤维材料具有优良的吸附脱附性能; 纤维滤布作为除尘布袋原材料, 可实现协同脱硝除尘; 有机泡沫价格低廉, 经其碳化后形成的 3D 立体多孔碳泡沫是具有碳材料性质的一种理想催化剂基底。上述各类材料均有其特殊的理化性质, 制备出的催化剂也各有其特点, 其材料特性与应用情况如表 1 和表 2 所示。

2 柔性泡沫金属负载型催化剂

通常在常规整体催化剂上, 活性组分易因分布不均且易于聚集影响催化剂活性, 导致催化剂在实际应用中的性能降低。因此, 开发表面性质稳定且活性组分高度分散的高性能整体催化剂具有重要的现实意义。泡沫金属材料是一种新型功能性材料, 与有机高分子材料相比, 具有良好的耐高温性能和机械强度; 与陶瓷泡沫相比, 具有优良的韧性。此

表1 典型柔性材料物理特性

材料	孔隙率 $\theta/\%$	平均孔径	比表面积/体积密度	耐温特性/ $^{\circ}\text{C}$	抗压强度	拉伸强度	传热系数/热导率
泡沫镍	50 ~ 98	0.1 ~ 10mm	0.1 ~ 1.5g/cm ³	>500	$\geq 250\text{kPa}$	8 ~ 50MPa	$> 3\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
泡沫铜	50 ~ 98	0.1 ~ 10mm	0.1 ~ 1.5g/cm ³	>900	$\geq 250\text{kPa}$	8 ~ 50MPa	$> 6\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
活性碳纤维	—	1.0 ~ 4.0nm	1000 ~ 1500m ² /g	1000(惰性) 500(空气)	—	—	—
三聚氰胺泡沫	≤ 99.9	—	0.004 ~ 0.012g/cm ³	-180~200	$> 7\text{kPa}$	$\geq 80\text{kPa}$	0.034W/(m·K)
泡沫炭	>60	—	0.08 ~ 0.8g/cm ³	<3000(惰性)	15 ~ 50MPa	—	$\geq 0.08\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

表2 柔性材料特性与环境应用情况表

分类		柔性材料特点	环境应用
纤维材料	碳纤维 ^[9]	新型碳质吸附催化材料, 吸附、脱附、再生性能优越	吸附、多污染物协同脱除
	玻璃纤维	耐高温(260 $^{\circ}\text{C}$), 耐腐蚀, 使用寿命长	除尘
	芳纶纤维	耐持续高温(204 $^{\circ}\text{C}$)、高强度高模、高耐磨、抗弯能力强、低密度、过滤精度高、耐腐蚀	除尘、脱硝
	聚四氟乙烯 PTFE 纤维	完全对称的中性高分子化合物, 热稳定性、化学稳定性、绝缘性能良好, 具有较好的不粘性和疏水性, 表面张力低, 撕裂强度、耐腐蚀性和拉伸性能较差	除尘
	聚酰亚胺 P84 纤维 ^[10]	耐高温(240 $^{\circ}\text{C}$)、耐辐射、难燃、电绝缘、比表面积大, 易被酸、碱腐蚀	除尘、脱硝 ^[10]
	聚苯硫醚 PPS 纤维 ^[11]	阻燃性、化学稳定性、尺寸稳定性良好, 相对耐高温(160~240 $^{\circ}\text{C}$)	除尘、脱硝 ^[12]
金属泡沫	镍泡沫 ^[13]	新型 3D 立体功能型泡沫材料, 孔隙度高、体密度小、抗热冲击性能、机械加工性能、流体力学性能优良, 固有的抗拉强度、比表面积大、耐碱腐蚀	电极材料, 光、电催化、甲苯甲酸催化氧化、甲烷催化分解产氢、脱硝
	钴泡沫		
	铜泡沫 ^[14]		
	镍钴泡沫		
	镍铜泡沫		
	钴铜泡沫		
有机泡沫	金属丝网 ^[15]	导热性、导电性、表面电子效应优良	电极、油水分离、光催化、甲苯催化氧化、脱硝 ^[15]
	聚氨酯(PUR)	密度低、质轻、比强度高、热导率低, 耐腐蚀性、耐霉菌性、耐高温性、抗冲击性、缓冲减震性、隔音吸音性能、隔热性、电绝缘性能均很优异	保温、降噪、吸附、洁污、催化剂载体
	聚苯乙烯(PS)		
	聚氯乙烯(PVC)		
	聚乙烯(PE)		
	酚醛树脂(PF)		
	碳泡沫 ^[16] (以沥青、密度小、强度高、抗热震、易加工, 导电、导热、吸波等物化性能良好)	好, 可与金属或非金属复合形成高性能结构材料	电极材料, 水电解、吸附、催化剂载体
	聚氨酯、酚醛树脂和生物质等为前体)		

类材料优良的稳定性、导热性以及传质能力, 使其成为新型催化剂载体之一, 尤其是柔韧性较好的泡沫镍和泡沫铜, 经其制备的催化剂不仅具有整体性好、接触面积大等颗粒与平面催化剂不具备的优良特性, 而且在一定程度上可以保持甚至超越颗粒与平面催化剂的催化性能, 具体催化性能比较如表3所示。因此, 泡沫金属负载型催化剂被广泛应用于电催化^[17]、水解^[18]、气态污染物净化^[13,15]等众多领域。

2.1 泡沫镍催化剂

由于含 VOCs 烟气成分的复杂性使得单独的催化体系往往难以发挥预期的净化效果, 研究表明, 等离子体和光催化技术的加入大大提升了催化剂在 VOCs 催化净化中的效果。

在等离子体协同泡沫镍负载金属氧化物催化氧化甲苯的研究中发现^[29], 大比表面积的泡沫镍与等离子体协同作用增强了活性组分的分散性, 提升了催化剂的稳定性和活性。具有导电特性的泡沫镍在电沉积法催化剂制备领域也得以应用, 多孔透气结

表 3 3D 泡沫金属负载型催化剂与颗粒、平面催化剂催化性能比较

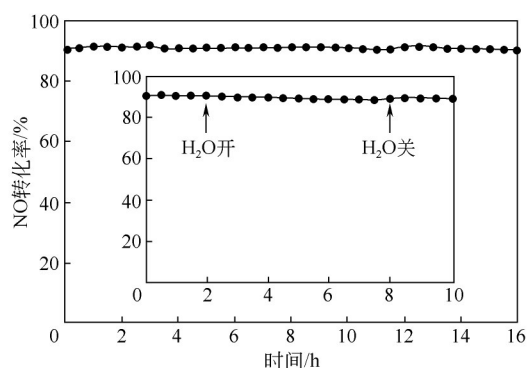
污染物	催化剂	制备方法	反应条件	净化效率	参考文献
NO _x	MnO _x (颗粒)	共沉淀法	[NO]=[NH ₃]=500×10 ⁻⁶ , [O ₂]=5% ^① , N ₂ 平衡, GHSV=64000h ⁻¹	>80%(175 ~ 275℃), 88%(200℃)	[19]
	Ni(0.4)-MnO _x (颗粒)	共沉淀法	[NO]=[NH ₃]=500×10 ⁻⁶ , [O ₂]=5% ^① , N ₂ 平衡, GHSV=64000h ⁻¹	>80%(90 ~ 275℃), 100%(120 ~ 240℃)	[19]
	3DH-NM/NF(3D 泡沫镍 Ni-Mn 氧化物纳米片)	水热法	[NO]=[NH ₃]=500×10 ⁻⁶ , [O ₂]=3% ^① , N ₂ 平衡, GHSV=20000h ⁻¹	>80%(245 ~ 360℃), 91%(270℃)	[13]
	Mn _x Co _{3-x} O ₄ (颗粒)	氧化还原法	[NO]=[NH ₃]=500×10 ⁻⁶ , [O ₂]=3% ^① , N ₂ 平衡, GHSV=38000h ⁻¹	>80%(165 ~ 350℃), 98.5%(225℃)	[20]
	MnO ₂ @NiCo ₂ O ₄ @Ni(3D)	两步水热法	[NO]=[NH ₃]=500×10 ⁻⁶ , [O ₂]=3% ^① , N ₂ 平衡, GHSV=20000h ⁻¹	>80%(127 ~ 227℃), 96%(175℃)	[21]
	Fe _x -Cu _y /ZSM5(颗粒)	超声+湿法浸渍	[NO]=[NH ₃]=1000×10 ⁻⁶ , [O ₂]=3% ^① , N ₂ 平衡, GHSV=45000h ⁻¹	>80%(190 ~ 500℃), 98%(225 ~ 350℃)	[22]
	Fe ₂ O ₃ @CuO _x (3D)	煅烧+水热	[NO]=[NH ₃]=500×10 ⁻⁶ , [O ₂]=3% ^① , N ₂ 平衡, GHSV=20000h ⁻¹	>80%(250 ~ 380℃), 90%(275℃)	[14]
甲苯	Ag-TiO ₂ (颗粒)	溶胶-凝胶法+微波	甲苯 9mg/L, 流速 1.5L/min, 245nm 波长光, 25℃	75%(210min)	[23]
	Ni/Ag-TiO ₂ (3D)	电化学沉积	甲苯 0.9mmol, 365nm 波长光, 室温	95%(60h, 60% 相对湿度)	[24]
	CuO/γ-Al ₂ O ₃ (颗粒)	浸渍法	甲苯 600mg/m ³ , 40℃, 电压 5000 ~ 7000V, 电流 0.3 ~ 1.2μA	70.7%	[25]
	CuO NW(纳米线)/泡沫 Cu(3D)	原位焙烧	甲苯 300×10 ⁻⁶ , 干空气 400mL/min, N ₂ 200mL/min, 等离子体	>96%(40V, 1 ~ 1.5A), 100%(40V, 1.5A)	[26]
甲醛	TiO ₂ (平面)	浆料涂覆法	甲醛 50×10 ⁻⁶ , 365nm 波长光, 25℃, 光强 3.6mW/cm ²	98%	[27]
	La ³⁺ -TiO ₂ /NF(3D 泡沫镍)	溶胶-凝胶+涂覆	甲醛 1.05mg/m ³ , 254nm 波长光, 常温, 光强 19.85mW/cm ²	94%	[28]

① 为体积分数。

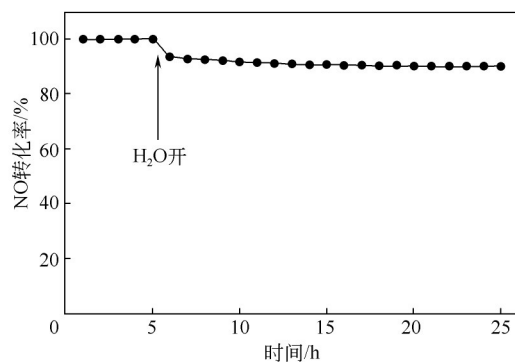
构的泡沫镍还为液相光催化向气相光催化转换提供了可能。Zhang 等^[24]通过电沉积法制备的三种以泡沫镍为基底的复合半导体氧化物光催化剂 (Ni/Ag-TiO₂、Ni/Ag-ZnO、Ni/Ag-WO₃) 均表现出良好的甲苯降解性能, 其中 Ni/Ag-TiO₂ 催化剂在 60% 湿度下光催化效果最佳。在适量水蒸气存在条件下, 光催化剂表面可以形成自由基直接攻击甲苯分子并抑制电子-空穴复合, 羟基和水分子的捕获效应使更多的羟基自由基吸附在光催化剂的表面, 增强光催化降解速率。然而, 催化剂表面过量的水蒸气分子会占据甲苯吸附位点, 在吸附过程中与甲苯分子竞争。因此, 水蒸气浓度太低或太高都不利于甲苯的光催化降解。Yang 等^[30]通过对具有光催化降解甲醛功能的 TiO₂/NF (泡沫镍) 催化剂的研究, 确定出了甲醛降解的最佳光强和甲醛过量系数, 进一步利用泡沫镍的整体性设计出具有甲醛降解功能的新型一体化光催化氧化 (PCO) 反应器。泡沫镍负载型催化剂在单组分 VOCs 净化中的成功应用为其催化净化多组分 VOCs 的研究提供了可能。

泡沫镍催化剂的独特微观结构、高导热性以及

活性组分之间的协同作用使其在脱硝^[13]和柴油车尾气烟灰催化燃烧^[31-34]等领域也具有优异的净化性能。Cai 等^[13]通过简单的水热合成法联合煅烧处理将泡沫镍用于 NH₃-SCR 脱硝催化剂的制备, 在镍泡沫上成功原位合成出多孔 Ni-Mn 氧化物纳米片 (3DH-NM/NF) 作为三维分层整体催化剂。如表 3 所示, 与纯 Ni-MnO_x 颗粒相比, 其催化活性虽有所下降, 但依旧良好。分析表明, 3DH-NM/NF 催化剂对于颗粒催化剂良好催化活性的保持主要是因为其三维分层结构、Mn 和 Ni 物种之间的强协同效应、暴露的活性位点、结构缺陷的富集以及表面酸性的增强, Mn 和 Ni 之间的协同效应增强了泡沫镍表面活性氧物种、可还原物种以及酸度, 3DH-NM/NF 催化剂的这些理想特性为其带来了优良的 NO_x 净化性能。由图 1 可知, 3DH-NM/NF 催化剂具有比 Ni-MnO_x 颗粒催化剂更加优异的耐 H₂O 性能, 主要原因在于催化剂表面丰富的酸性位点使 NH₃ 在催化剂表面上优先吸附, 从而提升催化剂的稳定性和耐 H₂O 性。为进一步改善催化剂低温活性与催化性能, 该课题组 Liu 等^[21]在镍泡沫上原位制备了分



(a) 3DH-NM/NF耐H₂O性、稳定性测试^[31]
(270℃, [NO]=[NH₃]=500μL/L, [O₂]=3%, [H₂O]=8%,
N₂平衡, GHSV=20000h⁻¹)



(b) Ni-MnO_x耐H₂O性测试^[19]
(230℃, [NO]=[NH₃]=500μL/L, [O₂]=5%, [H₂O]=10%,
N₂平衡, GHSV=6400h⁻¹)

图1 不同催化剂抗水性能对比图

级MnO₂@NiCo₂O₄纳米线阵列作为NH₃-SCR的新型整体脱NO_x催化剂,制备过程如图2所示。后者在保持催化剂稳定性的同时,起活温度与最佳脱硝温度均下降120℃左右,比Mn_xCo_{3-x}O₄颗粒催化剂更低,且最大NO转化率达到96%,这说明分级的Ni-Co纳米线是锰氧化物的优良载体,可改善活性组分负载量和分散度。

研究结果表明催化剂性能优异的原因有三点:一是MnO₂@NiCo₂O₄@Ni泡沫的高比表面积可以暴露出更多的氧化还原物质和吸附位点,使得更多的NO和NH₃分子参与反应;二是Ni、Co和Mn多种氧化物之间的协同催化作用;三是泡沫镍为基底的

锰基催化剂表面存在大量的不饱和Ni原子、结构缺陷和表面酸性位,在Co改性后,催化剂表面上的Bronsted酸位点和Lewis酸位点进一步增加,这与之前的研究相互印证。具有丰富大孔结构的泡沫镍也使其在含烟尘尾气净化研究中脱颖而出,李新刚课题组采用水热法联合浸渍法在泡沫镍表面分别负载了氧化钴纳米颗粒装饰的Fe₂O₃纳米片(xCo/Fe-NF)^[31]、K修饰的Co₃O₄纳米线(xKCo-NW)^[33]、CeO₂纳米颗粒装饰的Mn₂O₃纳米片(Ce/Mn-NF)^[34]等多种高催化燃烧活性的一体式催化剂,其中xKCo-NW合成和催化燃烧烟灰如图3所示。泡沫镍相互连接的大孔结构显著提高了烟尘颗粒与催化剂的接触概率,同时促进传质,通过特殊方法合成的纳米片或纳米线结构的金属氧化物依旧保持了较大的孔道结构,并且具有较好的催化氧化活性。钴氧化物和铈氧化物的装饰为烟灰氧化过程提供了新的活性位点和更多的活性氧,并且Co和Fe氧化物、Ce和Mn氧化物之间的相互作用可以产生新的活性相,如尖晶石CoFe₂O₄和固溶体MnCeO_x。该课题组还揭示了柴油车尾气中的NO在氧化为NO₂后可以作为烟灰催化氧化的氧化剂从而促进烟灰颗粒的催化燃烧,化学吸附态NO_x比气态NO₂具有更高的氧化活性,而钾的添加在提供新的活性位点的同时又可吸附和储存NO_x,在催化剂上形成化学吸附NO_x和硝酸盐/亚硝酸盐。因此,上述几种一体式泡沫镍催化剂具有优异的烟灰催化燃烧活性。可见,泡沫镍负载型催化剂在NO_x、VOCs、碳烟催化净化中的研究成果为一体式催化剂的开发提供了理论基础,对于颗粒形态催化剂应用缺陷的弥补也使其在实际应用的进程中前进了一大步。

2.2 泡沫铜催化剂

泡沫铜与泡沫镍具有类似的三维立体多孔结构以及物理性质,也被广泛应用于气态污染物净化领域。Fang等^[14]制造的三维分层泡沫状整体式脱硝催化剂Fe₂O₃@CuO_x在NH₃-SCR实验中显示出比纯

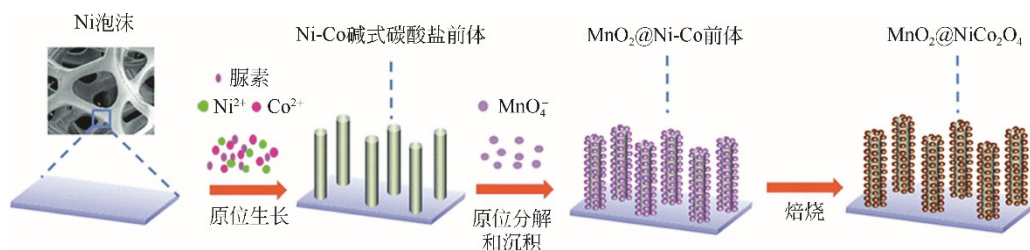
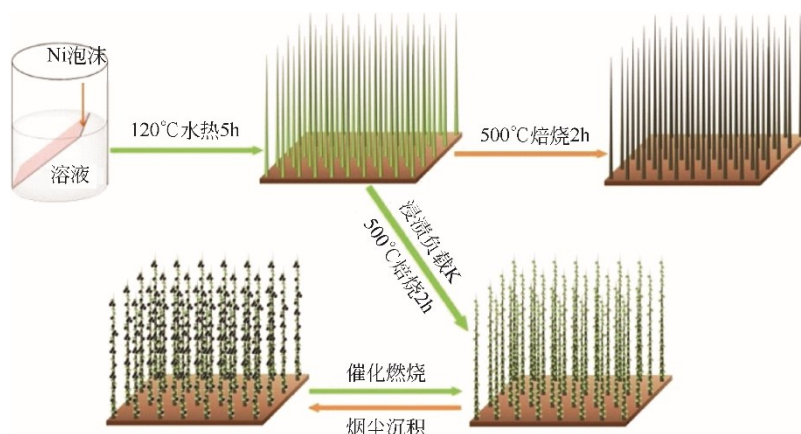


图2 MnO₂@NiCo₂O₄@Ni泡沫合成方法的示意图^[21]

图3 $x\text{KCo-NW}$ 催化剂的合成和烟尘催化燃烧示意图^[33]

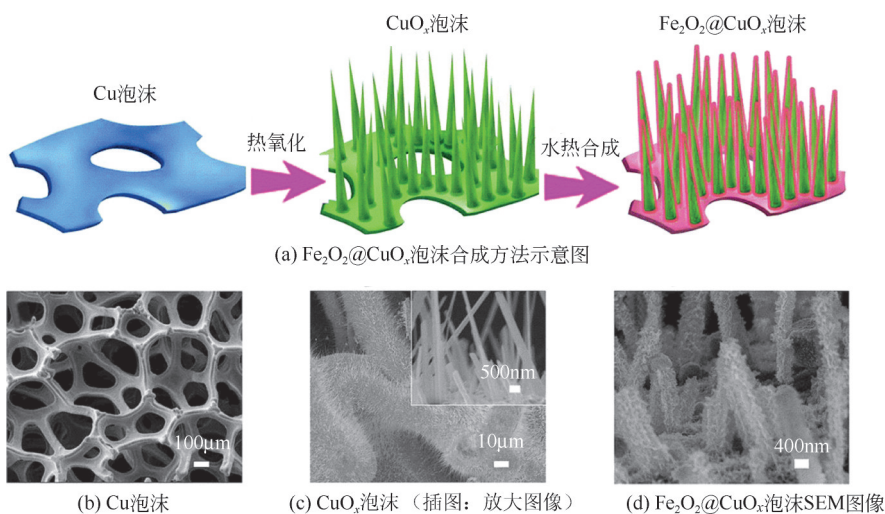
CuO_x 泡沫更广泛的操作温度窗口和更高的催化活性，其合成方法及表面结构如图4所示。此催化剂的三维分层结构、活性组分的均匀分布、富含吸附氧物种的氧化铜和氧化铁以及二者之间的强相互作用均有助于 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}_x$ 催化剂脱硝性能提升。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}_x$ 催化剂表面具有大量优先吸附 NH_3 的酸性位点， Fe_2O_3 又可显著降低硫酸盐的生成速率^[35]。因此，催化剂具有优良的稳定性和 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 抗性。Zheng 等^[26]在铜泡沫表面装饰 CuO 纳米线，用于等离子体协同催化氧化甲苯。从图5可以看出，等离子体与催化剂之间产生的协同效应可有效催化转化甲苯，当电压40V、电流1.5A时，原位装饰 CuO 纳米线的泡沫铜催化剂甲苯常温转化率高达100%，相比于颗粒形态催化剂具有更高的催化活性，主要原因在于泡沫铜经过煅烧之后可形成具有特殊表面形貌的 CuO 纳米线，增加其比表面积，促进活性组分分散，提升催化剂性能。上述研究表明，泡沫

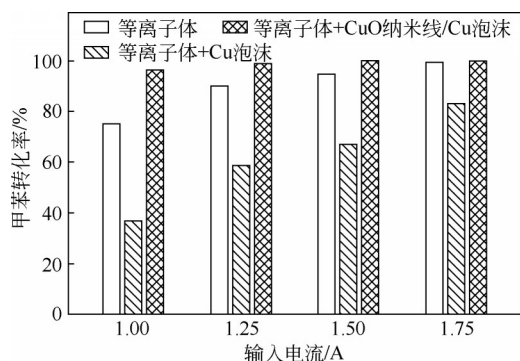
铜通过简单的原位氧化即可生成具有催化活性的 CuO_x 纳米线，具有良好的整体性能，再辅以其他的活性组分或特殊的催化方式便可成功实现 NO_x 、甲苯等气态污染物的脱除。因此，在脱硝与甲苯净化中，具有优异表现的3D分层泡沫铜催化剂为发展生态友好型一体式高性能催化剂提供了新的方向。

3 纤维材料负载型催化剂

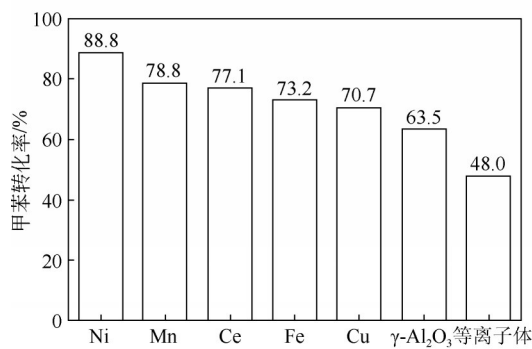
3.1 碳纤维催化剂

目前，工业应用的SCR催化剂多为钒钛系催化剂，在低温条件下净化效果较差。而部分碳基催化剂可以在相对低的温度（100~250℃）下有效地运行，催化床位于脱硫装置的下游，烟气无需再热，避免了现有锅炉改装。在报道的催化剂中，碳材料上负载金属氧化物具有相对优良的低温催化活性^[36]，由于独特的机械和结构特性^[37]而被广泛应用于SCR催化剂研发。Zhu 等^[38]采用低温等离子体和

图4 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}_x$ 泡沫的合成示意图及扫描电镜图^[14]



(a) 40V电压, 不同电流, 甲苯 300×10^{-6} , 干空气400mL/min, N_2 200mL/min^[26]



(b) 甲苯600mg/m³, 40℃, 电压5000~7000V, 电流0.3~1.2mA, $\gamma-Al_2O_3$ 负载不同金属氧化物^[25]

图5 不同催化剂甲苯催化性能对比图

硝酸对活性炭纤维 (ACF) 进行改性, 然后以 CeO_2 作为活性组分分别进行负载, 两种催化剂在 180℃ 时 NO 转化率最高, 分别为 86.01% 和 93.96%, 其中硝酸改性的催化剂活性较高。研究显示, 强碱强酸改性对于活性炭纤维催化剂催化活性提升较大^[39], 说明碳纤维载体孔结构和表面性质对于催化剂的性能影响较大。Lu 等^[40]揭示了活性炭纤维表面的金属氧化物可以作为 O_2 、NO、 NH_3 的电子转移站, 加快电子转移, 促进反应进行, 从而提升催化剂 NH_3 -SCR 活性。尤其是 CeO_2 和 La_2O_3 , 因为 Ce 和 La 的电子结构 5d 轨道均只有一个电子, 提供了良好的电子转移轨道。因此, 加载稀土元素氧化物 (La_2O_3 和 CeO_2) 的尿素/ACF 催化剂在低温 (100℃) 乃至常温 (30℃) 均具有较高的 SCR 催化活性^[41-42]。Jiang 等^[43]以 ACF 作为 NO 的吸附剂和尿素-SCR 的催化剂载体, 发现除 O_2 和 NO 浓度对 NO 转化率的影响之外, 铈和铜之间的协同效应产生的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 和 Cu^{2+}/Cu^+ 氧化还原对可大大提高催化剂活性, 原理如图 6 所示。因此, 尿素- CeO_2 -CuO/ACF 显示出比尿素- CeO_2 /ACF 更好的催化活性, 尤其是 10% 尿素-4.5% CeO_2 -4.5%CuO/ACF 在室温下展现出超过 90% 的 NO 转化率 3h 以上。Wang 等^[44]通过共沉淀法

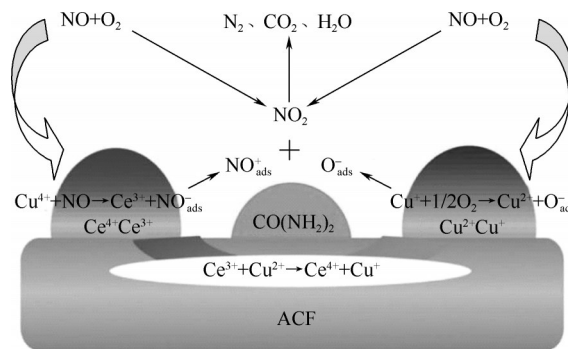


图6 铈和铜之间的协同效应示意图^[43]

制备的 MnO_2 @ACF 催化剂用于室温下催化净化低浓度 NO (50 μ L/L)。当 MnO_2 负载量为 3.64% (质量分数) 时, NO 的氧化效率从未负载 MnO_2 的 20.1% 提高到 30.6%, 可见随 MnO_2 负载量的增加可显著提高催化剂对 NO 的催化氧化效率, 主要原因在于 MnO_2 的添加不仅可以增加 NO 吸附位点, 还促进了催化剂对 NO 的氧化作用, 而且微孔活性炭纤维本身也具有一定的催化氧化作用^[9]。所以兼具优良吸附作用和一定催化作用的多孔活性炭纤维, 在负载具有良好催化作用的金属氧化物后有望实现中低温乃至室温下 NO_x 净化的实际应用。

活性炭纤维不仅在 NO_x 净化中具有较好的效果, 而且在其他气态污染物的脱除中也表现良好。研究表明, 吸附法和催化法在挥发性有机物净化当中具有优异的效果, 通过吸附材料^[45]负载金属氧化物将二者有机结合, 这种吸附-降解-解吸净化模式大大提升了催化剂的 VOCs 净化能力。如 Li 等^[46]通过原位沉积法研发的纳米结构 TiO_2 /活性炭纤维毡 (ACFF) 多孔复合材料, 还有 Tian 等^[45]通过在 ACF 毡表面沉积 TiNF 来开发 TiO_2 超长纳米纤维/活性炭纤维 (TiNF/ACF) 多孔复合材料, 在甲苯催化净化实验中均表现出优异的吸附性能与光催化活性。碳基 TiO_2 复合材料的固-固界面可以提升催化剂的电荷转移和空间分离能力, 缓解了纯 TiO_2 存在的电子-空穴复合问题^[47], 使催化剂的光催化活性大大提升, 而且此类催化剂克服了单独吸附材料的二次污染问题。Dai 等^[48]制备的 16.12% MnO_2 /ACF 样品由于活性炭纤维富含微孔、比表面积大、透气性好、吸附能力优异以及 MnO_x 等过渡金属氧化物良好的催化氧化性能, 显著提升了催化剂室温下去除甲醛的能力。该作者还揭示了 MnO_2 的通道结构是影响甲醛降解能力的重要因素, $\delta-MnO_2$ 的 2D 通道结构相比于 $\alpha-MnO_2$ 、 $\gamma-MnO_2$ 的 1D 通道结构更

加适合甲醛分子的扩散和吸附, 所以 δ - MnO_2 更适合甲醛催化净化。碳纤维负载金属氧化物将吸附与催化完美结合, 为 VOCs 净化开发出了一种新型高效一体化材料。

3.2 纤维滤布材料催化剂

目前, NO_x 和粉尘去除装置都是单功能且彼此独立的, 这导致了大量空间和成本浪费^[49]。为了优化这些大气净化装置, 早期研究提出了一种改进的过滤室, 其中包括用滤布材料制备脱硝催化剂, 用于 NO_x 和粉尘颗粒协同脱除, 此技术的难点在于提高活性组分与纤维滤布之间黏合强度的同时, 还需保持催化剂良好的催化活性和稳定性。

Kang 等^[49]研究了滤袋表面负载 MnO_x 的催化剂, 在 150°C 时 NO 转化率为92.6%, 并且除尘效率依旧保持在99.9%。其他金属离子的掺杂往往可以提升单元催化剂的活性, 如Ce的掺杂^[11]可在硝酸酸化的聚苯硫醚上形成 MnCeO_x 固溶体, 当负载量为 $296\text{g}/\text{m}^2$ 、温度窗口在 $130 \sim 160^\circ\text{C}$ 范围内, NO_x 去除效率可以持续保持较高, 且随负载量的升高而升高。Chen 等^[12]通过氧化还原法将 MnO_2 - Fe_2O_3 成功地沉积在聚苯硫醚过滤毡的表面, 并在低温 NH_3 -

SCR 活性测试中展示出99.2%的脱硝活性, 揭示了Fe的掺杂大大提升了聚苯硫醚负载型催化剂的催化活性。因此, 金属氧化物之间的协同作用可以显著提升催化剂催化活性, 而如何提升活性组分与基底之间的黏结性并保持高效性的问题还有待解决。Zheng 等^[50]通过聚吡咯(PPy)辅助在PPS过滤毡的表面均匀地负载 MnO_2 活性组分制造 MnO_2 /PPS催化过滤毡, 用于从烟道气中脱除 NO_x , 在具有高黏合强度的同时获得了大于70%的 NO 转化率。Yang 等^[51]使用功能性发泡涂层设计制备了一种新型的 Mn-La-Ce-Ni-O_x ($\text{Mn/La/Ce/Ni}=2.5/2.5/1/1$, 摩尔比)/PPS催化过滤材料, 在负载量为 $250\text{g}/\text{m}^2$ 、温度为 200°C 的测试条件下, NO 去除效率可以达到95%, 当加入 $300\mu\text{L/L}$ 的 SO_2 之后, NO 去除效率依然可以保持在85%以上, 具有较好的抗 SO_2 性能。后来Yang 等^[10]以此为基础, 以P84为基底设计制备了一种新型的 Mn-Ce-Nb-O_x /P84催化过滤器, 用于在低温下协同去除粉尘和 NO , 净化过程如图7所示。

图8说明在 $140 \sim 220^\circ\text{C}$ 范围内催化过滤器具有优异的催化活性, 当催化剂负载量为 $450\text{g}/\text{m}^2$ 时,

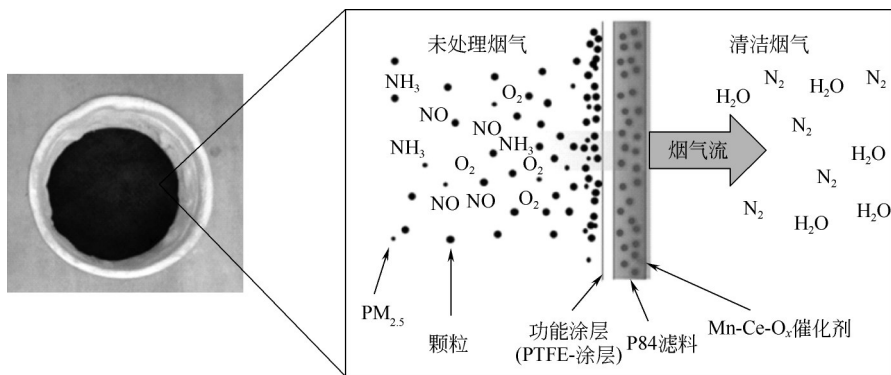


图7 Mn-Ce-Nb-O_x /P84催化过滤器的结构和示意图^[10]

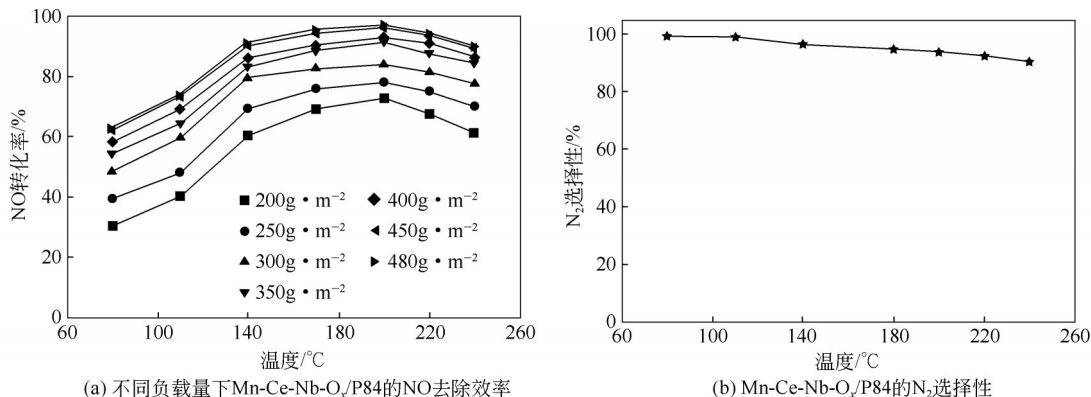


图8 Mn-Ce-Nb-O_x /P84的 NO 转化率和 N_2 选择性^[10]

Mn-Ce-Nb-O_x/P84 催化过滤器的 NO 去除率在 200℃ 时达到 95.3%，并且具有良好的 N₂ 选择性。此外，Mn-Ce-Nb-O_x/P84 催化剂的除尘效率高达 99.98%，PM_{2.5} 去除率也达到 99.98%，同时对 SO₂ 也具有较好的抗性。由此可见，通过功能性发泡涂层和金属掺杂两种方法联合处理，可在一定程度上解决纤维滤布催化剂存在的难题。因此，基于纤维滤布材料催化剂的协同除尘脱硝技术有望实现工业试验与应用。

4 柔性有机泡沫负载型催化剂

众多研究表明，3D 立体泡沫结构催化剂可以克服常规填充床的一些缺点。高孔隙率结构降低了催化剂床层的压降，即使在高的空间速度下，同样具有合适的传质能力。有机泡沫作为 3D 立体泡沫的一类，由于其吸附脱附性能优异，成本低廉，被广泛应用于催化转化、吸波材料以及日常生活等领域^[52]。

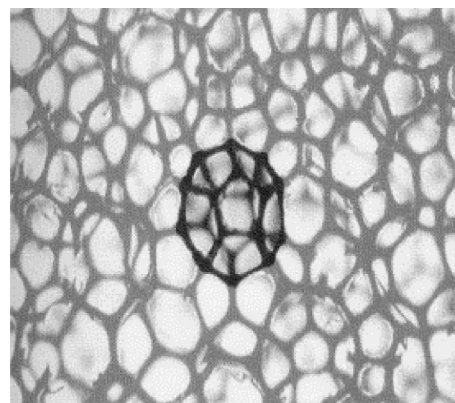
4.1 酚醛(炭)泡沫催化剂

开孔软质酚醛泡沫是柔性多孔泡沫中的一种，具有良好的阻燃性和耐老化特性、价格低廉，是一种优良的基体材料。由于其优异的疏水性能，当用于净化烟气中 SO₂、NO_x 时，SO₂、NO_x 遇水可被催化氧化转变成硫酸和硝酸，具有一定的协同脱硫脱硝能力，而且具有良好的再生性能，但催化活性还有待提高。许绿丝课题组^[16,53-54]经过多年实验探究发现，酚醛泡沫在经过炭化之后形成的酚醛炭泡沫不仅具有炭材料孔隙率高、热稳定性好和密度低等物理特性，而且兼具耐腐蚀、成本低、孔径可控、易于成型且成型工艺简单等优点。该课题组通过内改性、外改性两种方法为酚醛炭泡沫添加 Fe、Cu、Mg、Co、Mn 等不同活性组分，实验结果表明，经过改性的酚醛炭泡沫催化剂具有更好的 SO₂、NO_x 协同脱除能力，尤其是经过内改性的酚醛炭泡沫负载的活性组分分布更加均匀，比表面积更大，而且不影响酚醛泡沫表面的有机官能团，与外改性相比具有更好的催化活性。为提升催化剂催化活性和使用寿命，在金属改性的同时，还可进行硝酸铵、尿素、丙烯酸、偶联剂等其他方式改性，从而进一步提升其黏结性、稳定性以及催化活性。

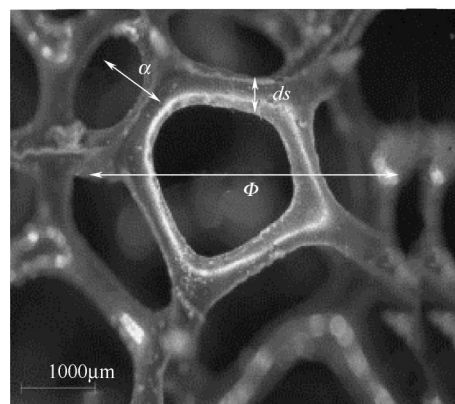
4.2 其他有机泡沫催化剂

有机泡沫直接用于催化领域效果虽然不佳，但经其炭化后的炭泡沫却是一种理想的催化剂载体。Hajiesmaili 等^[55]将聚氨酯泡沫炭化形成炭泡沫，形

貌如图 9 所示，然后负载 TiO₂，用其进行气态甲醇光催化氧化。炭泡沫比未炭化的聚氨酯泡沫具有更大的比表面积，比传统的蜂窝光催化剂具有更大的光穿透深度，光催化性能也因此而显著提升。聚氨酯泡沫不仅可以直接作为催化剂基底，还可当作模板^[56]通过浸渍法生产机械强度更高的陶瓷泡沫、韧性更佳金属泡沫、吸附脱附效果更好的炭泡沫^[57-58]。炭泡沫经过酸改性、有机改性等方法改性后，其物化性能又会进一步改善。Ying 等^[59]发现，使用 HNO₃ 等氧化剂氧化沥青基泡沫炭 (MPCF)，炭泡沫孔壁表面可以生长出均匀的 CNFs 包覆层，使其比表面积大大增加。另外，通过控制生长时间还可保持气孔的高度开放。因此，这类 CNF/MPCF 催化剂基底在气相催化反应中具有良好的传质性能。此外，CNFs 高比表面积的一维纳米结构又可提高活性组分的分散性，进一步使催化剂的活性大大提升。Ordonsky 等^[60]通过在泡沫表面上添加不同量的聚丙烯 (PP) 来改变泡沫的酸度，然后在炭泡沫上涂覆磺化聚苯乙烯，从而制备出一种表面富含酸性位点且黏结稳定的新型催化剂，此催化剂在研究中表现出良好的选择性和催化稳定性。因此，



(a) 聚氨酯泡沫



(b) 炭泡沫

图9 聚氨酯泡沫和炭泡沫^[55]

新型催化材料的开发和特殊合成方法的探索对于高效长效催化剂的研发具有重要意义。

5 结语与展望

本文总结了柔性金属泡沫、纤维材料以及有机泡沫等典型柔性材料在催化剂制备中的适用特性,综述了其在气态污染物(NO_x 、甲苯、甲醛等)催化净化领域的研究概况,并分析了其在不同气态污染物催化净化过程中的作用机理。

柔性金属泡沫因其优良的延展性、导热性、力学性能以及3D立体多孔结构,被广泛应用于环境催化研究,与活性组分的结合不仅克服了颗粒形态催化剂压损大、成本高以及装卸困难等缺点,又保持了颗粒形态催化剂的高效催化性能,所以此类材料有望应用于催化净化 NO_x 、甲苯以及甲醛等气体污染物的高效一体式催化剂制备,大孔结构对于碳烟的催化燃烧也具有独特的优势;活性碳纤维作为新型碳材料,比表面积大、微孔结构丰富、表面富含有机官能团等诸多特性,使其在负载金属氧化物后催化性能异常优异,并且保持其本身的吸附特性;纤维滤布材料作为除尘布袋的原材料,在负载活性组分后,理论上可用于协同脱硝除尘;柔性有机泡沫成本低廉,力学性能较好,具有可控孔径,可作为催化剂载体,但催化活性还有待提高;炭泡沫是经有机泡沫进一步炭化形成,在保持有机泡沫3D立体多孔结构的同时可大大增加其比表面积,有机泡沫表面官能团经高温炭化后又可转化为活性位点,从而显著提升气态污染物净化性能。

上述柔性负载型催化剂因其优良的催化活性、循环再生能力以及一体化性能,在环境催化领域具有巨大的应用潜力。但此类负载型催化剂由于活性组分易于脱落、催化净化(活性组分-载体)协同机制尚未明确以及成本和工艺技术的限制,工业应用尚不成熟。因此,柔性负载型催化剂的研究重点将集中在以下几方面。

(1) 通过探索新型负载方法、优化催化剂制备条件以及在柔性基底制备过程中添加适量活性组分或前体进行自带高效催化作用材料的制备等方法,提升基底与活性组分之间的结合力,减少活性组分脱落。

(2) 深入研究催化剂(活性组分-载体)协同作用机理,揭示不同催化剂形貌对于催化剂性能的影响,探究特殊形貌催化剂的最佳制备条件,做到特殊形貌催化剂的可控合成,为制备更加高效、长

效、稳定的催化剂提供理论基础与技术核心。

(3) 完善移动床催化反应器-催化剂的匹配设计与优化,为新型柔性催化剂提供最佳反应场所和最优反应条件。

参考文献

- [1] LI K, TANG X L, YI H H, et al. Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Co-Ce- O_x catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192: 99–104.
- [2] OLSSON L, WIJAYANTI K, LEISTNER K, et al. A kinetic model for sulfur poisoning and regeneration of Cu/SSZ-13 used for NH_3 -SCR[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 394–406.
- [3] WANG X Y, JIANG L L, WANG J Y, et al. Ag/bauxite catalysts: improved low-temperature activity and SO_2 tolerance for H_2 -promoted NH_3 -SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 700–705.
- [4] VALTANEN A, HUUHTANEN M, RAUTIO A R, et al. Noble metal/CNT based catalysts in NH_3 and EtOH assisted SCR of NO[J]. Topics in Catalysis, 2015, 58(14/15/16/17): 984–992.
- [5] GAO F Y, TANG X L, YI H H, et al. Promotional mechanisms of activity and SO_2 tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x - CeO_2 catalysts for SCR of NO_x with NH_3 at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 20–31.
- [6] LI Y, LI Y P, WANG P F, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over MnFeO_x nanorods[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 213–222.
- [7] LI S H, HUANG B C, YU C L. A CeO_2 - MnO_x core-shell catalyst for low-temperature NH_3 -SCR of NO[J]. Catalysis Communications, 2017, 98: 47–51.
- [8] ZHANG D S, ZHANG L, FANG C, et al. MnO_x - CeO_2 /CNTs pyridine-thermally prepared *via* a novel *in situ* deposition strategy for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. RSC Advances, 2013, 3(23): 8811–8819.
- [9] ZHANG Z Q, ATKINSON J D, JIANG B Q, et al. Nitric oxide oxidation catalyzed by microporous activated carbon fiber cloth: an updated reaction mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148: 573–581.
- [10] YANG B, SHEN Y S, SU Y, et al. Removal characteristics of nitrogen oxides and particulates of a novel Mn-Ce-Nb- O_x /P84 catalytic filter applied for cement kiln[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 50: 133–141.
- [11] LIU Q, ZHENG Y Y, WANG X. Research on de-NO by low-temperature SCR based on MnO_x - CeO_2 /PPSN[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(4): 452–455.
- [12] CHEN X H, ZHENG Y Y, ZHANG Y B. MnO_2 - Fe_2O_3 catalysts supported on polyphenylene sulfide filter felt by a redox method for the low-temperature NO reduction with NH_3 [J]. Catalysis Communications, 2018, 105: 16–19.
- [13] CAI S X, ZHANG D S, SHI L Y, et al. Porous Ni-Mn oxide nanosheets *in situ* formed on nickel foam as 3D hierarchical monolith de- NO_x catalysts[J]. Nanoscale, 2014, 6(13): 7346–7353.
- [14] FANG C, SHI L Y, HU H, et al. Rational design of 3D hierarchical foam-like Fe_2O_3 @ CuO_x monolith catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. RSC Advances, 2015, 5(15): 11013–11022.
- [15] CAI S X, LIU J, ZHA K W, et al. A general strategy for the *in situ* decoration of porous Mn-Co bi-metal oxides on metal mesh/foam for

- high performance de-NO_x monolith catalysts[J]. *Nanoscale*, 2017, 9 (17): 5648–5657.
- [16] 李锦, 许绿丝, 李宝宁, 等. 改性酚醛基炭泡沫的表面结构及脱硫脱硝[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(5): 1637–1642.
- LI J, XU L S, LI B N, et al. Surface structure and simultaneous removal of SO₂ and NO of modified phenolic carbon foam[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(5): 1637–1642.
- [17] XIONG X H, DING D, CHEN D C, et al. Three-dimensional ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 154–161.
- [18] RAJA D S, LIN H W, LU S Y. Synergistically well-mixed MOFs grown on nickel foam as highly efficient durable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting at high current densities[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 1–13.
- [19] WAN Y P, ZHAO W R, TANG Y, et al. Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149(6): 114–122.
- [20] ZHANG L, SHI L Y, HUANG L, et al. Rational design of high-performance deNO_x catalysts based on Mn_xCo_{3-x}O₄ nanocages derived from metal-organic frameworks[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(6): 1753–1763.
- [21] LIU Y, XU J, LI H R, et al. Rational design and *in situ* fabrication of MnO₂@NiCo₂O₄ nanowire arrays on Ni foam as high-performance monolith de-NO_x catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11543–11553.
- [22] ZHANG T, LIU J, WANG D X, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over HZSM-5-supported Fe-Cu nanocomposite catalysts: the Fe-Cu bimetallic effect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149(6): 520–531.
- [23] LI X B, WANG L L, LU X H. Preparation of silver-modified TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1): 639–647.
- [24] ZHANG Q, LI F, CHANG X Y, et al. Comparison of nickel foam/Ag-supported ZnO, TiO₂, and WO₃ for toluene photodegradation[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2014, 29(7): 789–794.
- [25] WU J L, HUANG Y X, X Q B, et al. Decomposition of toluene in a plasma catalysis system with NiO, MnO₂, CeO₂, Fe₂O₃, and CuO catalysts[J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2013, 33(6): 1073–1082.
- [26] ZHENG M F, YU D Q, DUAN L J, et al. *In-situ* fabricated CuO nanowires/Cu foam as a monolithic catalyst for plasma-catalytic oxidation of toluene[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 100: 187–190.
- [27] LIAO Y C, XIE C S, LIU Y, et al. Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(6): 4437–4444.
- [28] 丁震, 冯小刚, 陈晓东, 等. 金属泡沫镍负载纳米TiO₂光催化降解甲醛和VOCs[J]. *环境科学*, 2006 (9): 1814–1819.
- DING Z, FENG X G, CHEN X D, et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde and VOCs in air on the porous nickel mesh coated with nanometer TiO₂[J]. *Environmental Science*, 2006 (9): 1814–1819.
- [29] GUO Y F, YE D Q, CHEN K F, et al. Toluene removal by a DBD-type plasma combined with metal oxides catalysts supported by nickel foam [J]. *Catalysis today*, 2007, 126(3/4): 328–337.
- [30] YANG L P, LIU Z Y, SHI J W, et al. Design consideration of photocatalytic oxidation reactors using TiO₂-coated foam nickels for degrading indoor gaseous formaldehyde[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126 (3/4): 359–368.
- [31] CAO C M, XING L L, YANG Y X, et al. Diesel soot elimination over potassium-promoted Co₃O₄ nanowires monolithic catalysts under gravitation contact mode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 32–45.
- [32] CAO C M, LI X G, ZHA Y Q, et al. Crossed ferric oxide nanosheets supported cobalt oxide on 3-dimensional macroporous Ni foam substrate used for diesel soot elimination under self-capture contact mode[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(11): 5857–5864.
- [33] CAO C M, XING L L, YANG Y X, et al. The monolithic transition metal oxide crossed nanosheets used for diesel soot combustion under gravitational contact mode[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 406: 245–253.
- [34] XING L L, YANG Y X, CAO C M, et al. Decorating CeO₂ nanoparticles on Mn₂O₃ nanosheets to improve catalytic soot combustion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6 (12): 16544–16554.
- [35] SHEN B X, LIU T, ZHAO N, et al. Iron-doped Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(9): 1447–1454.
- [36] LI H, YU D H, HU Y, et al. Effect of preparation method on the structure and catalytic property of activated carbon supported nickel oxide catalysts[J]. *Carbon*, 2010, 48(15): 4547–4555.
- [37] JIANG B Q, LIU Y, WU Z B. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnO_x/TiO₂ prepared by different methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1249–1254.
- [38] ZHU L L, HUANG B C, WANG W H, et al. Low-temperature SCR of NO with NH₃ over CeO₂ supported on modified activated carbon fibers [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(6): 394–398.
- [39] LI P, LU P, ZHAI Y B, et al. Low temperature SCR of NO with catalysts prepared by modified ACF loading Mn and Ce: effects of modification method[J]. *Environmental technology*, 2015, 36(18): 2390–2400.
- [40] LU P, LI C T, ZENG G M, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(1/2): 157–161.
- [41] ZENG Z, LU P, LI C T, et al. Reaction of NO at low temperature by ACF loading urea and rare-earth element oxides (La₂O₃, CeO₂) [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2012, 65(11): 1992–1998.
- [42] ZENG Z, LU P, LI C T, et al. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by urea loaded on activated carbon fibre (ACF) and CeO₂/ACF at 30 °C: the SCR mechanism[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(11): 1331–1337.
- [43] JIANG X, LU P, LI C T, et al. Experimental study on a room temperature urea-SCR of NO over activated carbon fibre-supported CeO₂-CuO[J]. *Environmental technology*, 2013, 34(5): 591–598.
- [44] WANG M X, LIU H N, HUANG Z H, et al. Activated carbon fibers loaded with MnO₂ for removing NO at room temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 101–106.
- [45] TIAN M J, LIAO F, KE Q F, et al. Synergetic effect of titanium dioxide ultralong nanofibers and activated carbon fibers on adsorption and photodegradation of toluene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 962–976.
- [46] LI M, LU B, KE Q F, et al. Synergetic effect between adsorption and photodegradation on nanostructured TiO₂/activated carbon fiber felt porous composites for toluene removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 88–98.
- [47] YAO Y, LI G H, CISTON S, et al. Photoreactive TiO₂/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4952–4957.
- [48] DAI Z J, YU X W, HUANG C, et al. Nanocrystalline MnO₂ on an

- activated carbon fiber for catalytic formaldehyde removal[J]. RSC Advances, 2016, 6(99): 97022–97029.
- [49] KANG M, PARK E D, KIM J M, et al. Simultaneous removal of particulates and NO by the catalytic bag filter containing MnO_x catalysts[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(1): 86–89.
- [50] ZHENG Y Y, ZHANG Y B, WANG X, et al. MnO_2 catalysts uniformly decorated on polyphenylene sulfide filter felt by a polypyrrole-assisted method for use in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. RSC Advances, 2014, 4(103): 59242–59247.
- [51] YANG B, ZHENG D H, SHEN Y S, et al. Influencing factors on low-temperature deNO_x performance of Mn-La-Ce-Ni- O_x /PPS catalytic filters applied for cement kiln[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 24: 148–152.
- [52] 邱军, 李娜. 有机多孔泡沫材料应用的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 91–95.
- QIU J, LI N. Research progress of application for organic porous foam [J]. Materials Research, 2012, 26(3): 91–95.
- [53] 纳宏波, 许绿丝, 李锦. 改性酚醛基活性炭泡沫的制备与表征[J]. 材料导报, 2010, 24(18): 104–107.
- NA H B, XU L S, LI J. Study on the surface characters of modified phenolic based activated carbon foam[J]. Materials Review, 2010, 24 (18): 104–107.
- [54] 程辛, 许绿丝. 钴、锰改性方法对酚醛炭泡沫除 SO_2/NO 的影响[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2014, 35(5): 552–557.
- CHENG X, XU L S. Modification methods of Co and Mn and the influence on removal of SO_2 and NO of the carbon foams from phenolic resin[J]. Journal of Huaqiao University(Natural Science), 2014, 35(5): 552–557.
- [55] HAJIESMAILI S, JOSSET S, BÉGIN D, et al. 3D solid carbon foam-based photocatalytic materials for vapor phase flow-through structured photoreactors[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 382(1): 122–130.
- [56] JANIK H, MARZEC M. A review: fabrication of porous polyurethane scaffolds[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 48: 586–591.
- [57] CHEN S L, HE G H, HU H, et al. Elastic carbon foam *via* direct carbonization of polymer foam for flexible electrodes and organic chemical absorption[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(8): 2435–2439.
- [58] HE S J, CHEN W. High performance supercapacitors based on three-dimensional ultralight flexible manganese oxide nanosheets/carbon foam composites[J]. Journal of Power Sources, 2014, 262: 391–400.
- [59] YING B, LIANG Z, WANG C X, et al. Synthesis of carbon nanofiber/carbon-foam composite for catalyst support in gas-phase catalytic reactions[J]. New Carbon Materials, 2011, 26(5): 341–346.
- [60] ORDOMSKY V, SCHOUTEN J, VAN D S J, et al. Foam supported sulfonated polystyrene as a new acidic material for catalytic reactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207: 218–225.