

不同量镍掺杂对锰氧化物选择性催化还原 NO 活性的影响

陈利强^{1,2}, 孙丽娜^{1,2}, 朱明霞¹, 陈丽华¹, 历 毫^{1,2},
胡冬慧^{1,2}, 刘立红^{1,2}, 袁福龙^{2,*}

(1. 黑河学院 理学院, 黑龙江 黑河 164300; 2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 通过 XRD、H₂-TPR 和 N₂ 吸附-脱附等分析测试手段, 研究了不同镍量掺杂对镍锰氧化物选择催化还原 NO 活性的影响。研究发现催化剂 Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x 的 NH₃ 选择催化还原 NO 的活性最好, 其可能原因是 Ni/(Mn + Ni) 摩尔比达到 0.4 时, 镍锰之间的相互协同作用最佳及适宜的氧化还原能力, 而这些都是有利于低温条件下 NH₃ 催化还原 NO。

关键词: 选择性催化还原; NO; 镍锰氧化物; 协同作用

中图分类号: O643.361 文献标志码: A 文章编号: 2095-008X(2018)04-0042-05

Effect of doping with different amounts of Nickel on the selective catalytic reduction NO of Manganese oxides

CHEN Li-Qiang^{1,2}, SUN Li-Na^{1,2}, ZHU Ming-Xia¹, CHEN Li-Hua¹,
LI Bo^{1,2}, HU Dong-Hui^{1,2}, LIU Li-Hong^{1,2}, YUAN Fu-Long^{2,*}

(1. College of Science, Heihe College, Heihe 164300, Heilongjiang, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Nickel-Manganese oxides were studied for selective catalytic reduction of NO by XRD, H₂-TPR and N₂ adsorption-desorption. The study was found that the catalyst Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x showed the best SCR activity, the reasons may be as follows: Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x catalyst showed the optimal synergistic effect between nickel and manganese and appropriate redox ability, which were conducive to NH₃ under the condition of low temperature catalytic reduction of NO.

Key words: selective catalytic reduction; NO; Nickel-Manganese oxides; synergistic effect

氮氧化物(NO_x)是当前大气环境污染物主要成分之一, 过量 NO_x 会导致一系列的环境问题, 如酸雨、灰霾、光化学烟雾及热岛效应等, 对人体健康及动植物危害极大^[1]。各国科学家近几十年来, 一直聚焦于 NO_x 消除研究。固定源工业化烟气脱硝技术主要是氨选择性催化还原 NO_x(NH₃-SCR), 目前市售的固定源 NH₃-SCR 法的脱硝催化剂为 V₂O₅(WO₃)/TiO₂, 其存在以下问题: V₂O₅ 具有生物毒性、操作温度窗口较窄(300~400℃)、高温时选择性低和热稳定性差^[2-4]。随着 NO_x 和 SO₂ 总量排量及排放浓度

收稿日期: 2018-11-29

基金项目: 黑龙江省教育厅科研人才专项(18KYYWFR01); 黑龙江省自然科学基金资助项目(QC2018012)

作者简介: 陈利强(1983-), 男, 江西樟树人, 副教授, 博士后, 研究方向: 环境友好催化, E-mail: chlqhxxy@163.com; * 通讯作者: 袁福龙(1961-), 男, 黑龙江佳木斯人, 教授, 研究方向: 环境功能友好催化材料。E-mail: yflhlj@163.com

标准愈加严格,为同时达到其排放标准,一般要求先脱硫后脱硝。火力发电排烟温度在脱硫后通常低于 300 °C,据统计可知,自备电站锅炉、燃煤、燃油及燃气锅炉、玻璃炉窑、垃圾焚烧炉、水泥炉窑、石化裂解炉、焦化炉、化工厂、冶金烧结炉、电子、新能源与冶金等行业的酸洗气体等锅炉排烟温度通常为 120 ~ 300 °C。因此,成熟的固定源 NH_3 -SCR 脱硝催化剂难以应用于脱硫后排放尾气的净化。在此背景下,研发低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂是解决以上锅炉排放的低温烟气问题的必然出路^[5]。

由于 Mn 的价电子层结构为 $3d^54s^2$,因此其相对于 Sm、Cr、Cu、Fe、Ce、W 和 Nb 等过渡金属具有更多的可变价态。尤其在低温时, Mn 的各氧化态之间能进行相互转化,这是其具有优异的低温 SCR 催化活性的主要原因之一^[6]。

目前 Mn 基催化剂的相关报道较多,如 MnO_x ^[7] 和 Mn 基复合氧化物。Mn 基复合氧化物主要包括以下种类: Sm-Mn^[8]、Fe-Mn^[9-11]、Ce-Mn^[12]、Eu-Mn^[13]、Co-Mn^[14]、Mn-Ti^[15]、Mn-W^[16] 和 Ni-Mn^[17-18] 等,这些催化剂都具有比较优异的低温 SCR 性能。本文采用溶胶-凝胶法合成了系列催化剂 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$),利用 X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(H_2 -TPR)和比表面积(BET)等方法研究不同镍量掺杂对锰氧化物的 NH_3 -SCR 脱硝活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用溶胶凝胶法制备了不同镍量掺杂的锰氧化物 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$), $y = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mn})$ 。按化学计量比准确称取一定量的硝酸镍和硝酸锰,确保硝酸镍和硝酸锰的总物质量是 0.010 mol。同时量取 30 mL 乙醇、30 mL 冰醋酸和 10 mL 去离子水混合,将上述硝酸盐加入该混合溶液中,在室温下搅拌 5 h。之后将所得的混合溶液在 30 °C 鼓风烘箱中静置 6 d,再将得到的干凝胶在 110 °C 的烘箱中干燥过夜。催化剂前驱体的焙烧条件为:以 5 °C/min 的升温速率从室温升至 500 °C 并保持 6 h,然后自然冷却到室温,经研磨和压片后造粒,取 40 ~ 60 目的催化剂进行 NH_3 -SCR 活性测试。

1.2 催化剂评价

1.2.1 活性测试

为模拟真实的脱硝气氛,共通入 4 路气。第 1 路气 25 mL 的 0.8% NO/N_2 ,第 2 路气 25 mL 的 0.8% NH_3/N_2 ,第 3 路气 12 mL 的 50% NO/N_2 ,第 4 路气 138 mL 的高纯 N_2 做平衡气。整个混合气中各气体的浓度为:0.1% NO 、0.1% NH_3 和 3% O_2 。催化剂体积为 0.3 mL,粒度为 40 ~ 60 目,石英管为外径 8 mm,内径 6 mm,管长 50 cm。使用氮氧化物和氨气分析仪(瑞士 ECO PHYSICS)在线分析 NO_2 , N_2O , NO 及 NH_3 ,收集每个温度点稳定 1 h 后的数据。

1.2.2 催化剂的表征

1.2.2.1 XRD 表征

采用日本理学公司生产的 D/MAX-3B(40 kV, 200 mA) 仪器对样品进行广角 XRD 测定,条件如下: Cu 靶 Ka 线($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 2θ 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 取样步长 0.02° , 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 狭缝的 $\text{DS} = 1^\circ$, $\text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3^\circ$ 。

1.2.2.2 N_2 吸附-脱附表征

使用 Instrument 公司生产的 TriStar 3020 全自动比表面积与孔径分析仪上测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线。测试前,样品要在 150 °C 下真空脱气 8 h,然后在 -196 °C 下测定样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线。

1.2.2.3 H_2 -TPR 测定

氢气程序升温还原催化剂表征可以获得催化剂的氧化还原性及表面的一些信息。本文采用先权 TP-5080 型吸附仪进行催化剂的 H_2 -TPR 测定,其操作步骤:①称取 0.020 g 催化剂粉末,用石英棉将其固

定在石英管中; ②通入纯 O₂, 其流量为 30 mL/min, 并以 10 °C/min 的升温速率由室温升高到 300 °C, 并保持 1 h; ③在 30 mL/min 的纯 O₂ 气氛下降温到室温, 并将纯 O₂ 气氛切换为 5% H₂/N₂ 的气氛, 其流量仍保持 30 mL/min; ④待基线平稳后, 以 10 °C/min 升温速率从室温升高到 900 °C。

2 结果与讨论

2.1 镍掺杂对催化性能影响

考察了催化剂 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0.1 ~ 0.5) 的 SCR 脱硝性能, 其结果见图 1。由图 1(a) 可见, 纯 MnO_x 在 90 °C 时的 NO 转化率为 53%, 而掺杂 Ni 后的催化剂 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0.1 ~ 0.5) 在 90 °C 时, 该系列催化剂的 NO 转化率达到 90% 以上。纯 MnO_x 在 110 °C 时的 NO 转化率为 76%, 而掺杂 Ni 后的系列催化剂 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0.1 ~ 0.5) 的 NO 转化率则为 100%, 这说明 Ni 掺杂能有效提高锰氧化物的低温 NO 转化率。系列催化剂 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0.1 ~ 0.5) 的操作温度窗口为 90 ~ 270 °C, 在该温度区间具有 90% 以上的 NO 转化率, 而纯 MnO_x 的操作温度窗口仅为 130 ~ 210 °C。这说明 Ni 掺杂有利于拓宽 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0.1 ~ 0.5) 氧化物的操作温度窗口。且在 210 ~ 360 °C 时, 系列催化剂 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0.1 ~ 0.5) 较纯 MnO_x 具有更高的 NO 消除率。

由图 1(b) 可见, 系列催化剂 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0 ~ 0.5) 的 N₂ 选择性, 在 110 ~ 360 °C 随温度升高而降低。150 °C 时, 纯 MnO_x 的 N₂ 选择性仅为 49%。而催化剂 Ni_{0.1}Mn_{0.9}O_x、Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_x 和 Ni_{0.3}Mn_{0.7}O_x 分别在 170、190 和 210 °C 时, 其 N₂ 选择性为 50% 左右, 而催化剂 Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x 和 Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_x 在 360 °C 时仍具有 50% 以上的 N₂ 选择性。催化剂 Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x 较 Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_x 在 190 ~ 360 °C 的表现略好的 N₂ 选择性。这说明 Ni 掺杂有利于提高 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0 ~ 0.5) 氧化物的 N₂ 选择性, 且随着 Ni 掺杂量的增加, 其 N₂ 选择性增大, 当 Ni/(Mn + Ni) 摩尔比达到 0.4 时, 其 N₂ 选择性最好。

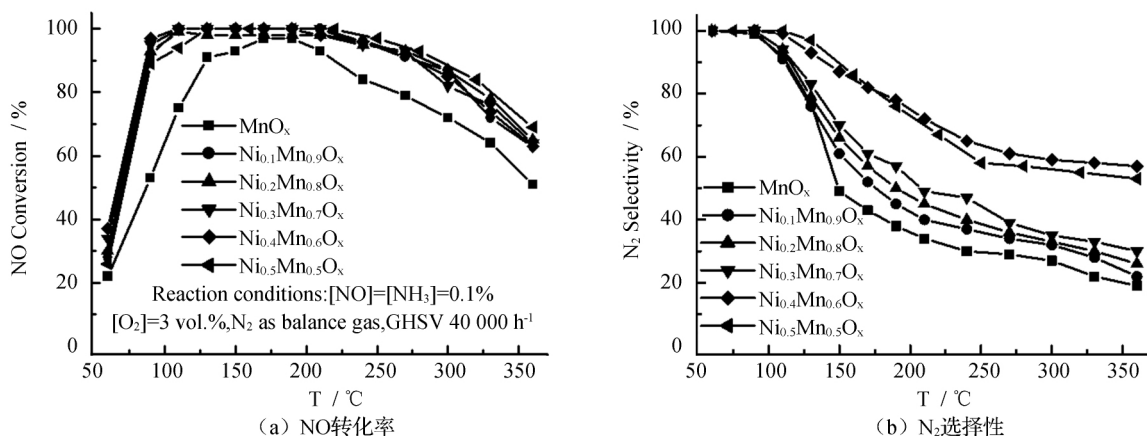


图 1 不同 Ni/(Mn + Ni) 摩尔比 Ni_yMn_{1-y}O_x 催化剂 SCR 活性评价

Fig. 1 SCR activity of Ni_yMn_{1-y}O_x catalyst with different molar ratios of Ni/(Mn + Ni)

2.2 XRD 分析

对系列催化剂 Ni_yMn_{1-y}O_x (y = 0.1 ~ 0.5) 进行了 XRD 表征, 其结果见图 2。由图 2 可见, 纯 MnO_x 样品的衍射峰归属于晶相 Mn₂O₃, 但是衍射峰比较弱(PDF card 24-0508), 这表明样品中存在相当数量的无定型锰的氧化物。样品 Ni_{0.1}Mn_{0.9}O_x 分别在 18.14°, 35.87°, 43.21° 处出现了 NiMn₂O₄ 的衍射峰, 同时在 28.70°, 32.65° 还有 Mn₂O₃ 的衍射峰, 且衍射峰强度较弱。这说明该样品是混相, 里面存在 NiMn₂O₄、Mn₂O₃ 和无定型锰的氧化物等。当 Ni/(Ni + Mn) 摩尔比为 0.2 时, 在 28.88°, 32.56°, 38.18°, 55.24° 处

对应的一系列 Mn_2O_3 衍射峰消失了, 与此同时出现了 $NiMn_2O_4$ (PDF card 01-1110) 的一系列衍射峰, 且峰强度在 $Ni/(Ni + Mn)$ 摩尔比为 0.3 时最强。后随着 Ni 掺杂量进一步增加而减弱。当 $Ni/(Ni + Mn)$ 摩尔比为 0.5 时, 在 75.45° 处出现了 NiO 的衍射峰。这说明 $Ni/(Ni + Mn)$ 摩尔比 ≤ 0.4 时, 不会出现镍氧化物的衍射峰, 镍锰主要以双金属氧化物存在, 这有利于镍锰之间的相互协同作用。

2.3 比表面积和孔结构特性分析

催化剂 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ 的比表面积和孔结构特性见表 1。由表 1 可见, $Ni_yMn_{1-y}O_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$) 的比表面积大于 MnO_x 和 NiO_x (23.1 和 $31.3 \text{ m}^2/\text{g}$), 这表明 Ni 掺杂到 MnO_x 中可明显增加 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$) 的比表面积, 且催化剂 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ ($y = 0.1 \sim 0.4$) 的比表面积受 $Ni/(Ni + Mn)$ 比的影响较小。随着 $Ni/(Mn + Ni)$ 比增加到 0.3, 催化剂 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$) 的孔体积从 $18.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ 单调增加到 $20.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ 。进一步增加 $Ni/(Ni + Mn)$ 比到 0.5, 催化剂 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_x$ 的孔体积降低到 $15.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ 。随着 $Ni/(Mn + Ni)$ 比增加, 催化剂 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ 的平均孔径也遵循类似的规律。以上结果说明: Ni 掺杂能影响 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$) 的物理化学性质, 归因于 Mn 和 Ni 之间的强相互作用。

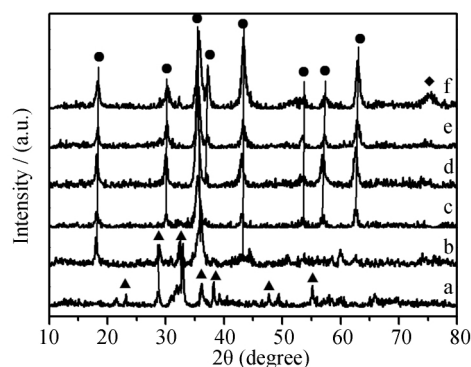
表 1 不同 $Ni/(Ni + Mn)$ 摩尔比 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ 催化剂的物理化学性

Table 1 Physicochemical data for $Ni_yMn_{1-y}O_x$ catalysts with different $Ni/(Ni + Mn)$ mole ratios

样品	催化剂表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积 / ($10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 / nm
NiO_x	31.3	6.1	7.8
MnO_x	23.1	11.3	19.6
$Ni_{0.1}Mn_{0.9}O_x$	43.3	18.8	17.4
$Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_x$	39.8	19.0	19.1
$Ni_{0.3}Mn_{0.7}O_x$	41.4	20.2	19.5
$Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x$	43.2	16.7	15.4
$Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_x$	36.9	15.2	14.5

2.4 H_2 - TPR 分析

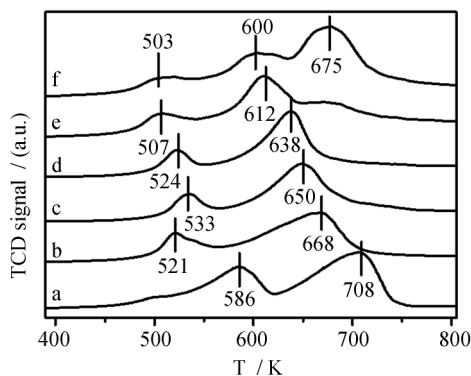
为了研究 Ni 掺杂对催化剂 $Ni_xMn_{1-x}Ti_{10}$ 氧化还原能力的影响, 对催化剂 $Ni_xMn_{1-x}Ti_{10}$ 进行了 H_2 - TPR 表征, 结果见图 3。 MnO_x 在 586 K 和 708 K 出现了两个还原峰, 分别对应于 $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$, $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ 的还原, 这与文献 [19] 一致。由于其较大的还原电位负值, MnO 不可能在低于 1073 K 的条件下进一步还原到金属 Mn, 这已被许多研究报道。样品 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$) 在 503 ~ 533 K 峰对应于 $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ 的还原, 当 $Ni/(Ni + Mn)$ 比为 0.2 时, 还原温度最高, 但随着 $Ni/(Ni + Mn)$ 比进一步增大, 还原温度向低温方向移动, 说明 Ni 与 Mn 之间发生了相互作用, 使 $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ 的还原更容易。样品



(a) MnO_x , (b) $Ni_{0.1}Mn_{0.9}O_x$, (c) $Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_x$, (d) $Ni_{0.3}Mn_{0.7}O_x$, (e) $Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x$, (f) $Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_x$ (\blacklozenge NiO , \blacktriangle Mn_2O_3 and \bullet $NiMn_2O_4$).

图 2 不同 $Ni/(Mn + Ni)$ 摩尔比 $Ni_yMn_{1-y}O_x$ 催化剂 XRD 图谱

Fig. 2 XRD figure of $Ni_yMn_{1-y}O_x$ catalyst with different molar ratios of $Ni/(Mn + Ni)$



(a) MnO_x , (b) $Ni_{0.1}Mn_{0.9}O_x$, (c) $Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_x$, (d) $Ni_{0.3}Mn_{0.7}O_x$, (e) $Ni_{0.4}Mn_{0.6}O_x$, (f) $Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_x$

图 3 $Ni_xMn_{1-x}Ti_{10}$ 催化剂的 H_2 - TPR 图谱

Fig. 3 H_2 - TPR patterns of $Ni_xMn_{1-x}Ti_{10}$ catalysts

$\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$) 在 600 ~ 708 K 的还原峰也是随着 $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mn})$ 比增大而向低温方向移动, 对于 $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mn})$ 比为 0.1, 0.2, 0.3 的样品来说, 第二个还原峰包含着 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 和 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 的还原。 $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mn})$ 比为 0.4、0.5 的样品则分别在 686 K、675 K 处出现了第三个还原峰, 且随着 Ni 增加峰面积增大, 这归属于 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 的还原。第一个还原峰向低温方向移动, 可以推断出在低温的还原能力因为 Ni 的掺杂而得到提高。这可能是该类改性催化剂具有优异的低温 NH_3 -SCR 活性的一个重要原因。优异的低温 NH_3 -SCR 活性可能与 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 还原有关。Ni 不是低温 NH_3 -SCR 反应的活性金属, 在此不讨论。众所周知, 决定催化剂氧化还原能力主要是还原温度及耗氢量。因此, 从 H_2 -TPR 分析结果可知 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_x$ 具有适当的氧化还原能力。笔者前期研究结果表明: Ni-Mn 尖晶石过高的氧化还原能力能将 NH_3 过度氧化成 N_2O 、NO 和 NO_2 , 从而导致催化剂在中温区表现出较低的 N_2 选择性^[20]。因此, 适当的氧化还原能力有利于催化剂在中温区同时表现出优异的 NO 转化率和 N_2 选择性。

3 结 论

本文对不同量 Ni 掺杂的 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_x$ ($y = 0.1 \sim 0.5$) 催化剂进行 NH_3 选择性催化还原 NO 研究, 其结果表明 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_x$ 的催化活性最好。其可能原因是 $\text{Ni}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 摩尔比达到 0.4 时, 镍锰之间的相互协同作用最佳及适宜的氧化还原能力, 而这些都是有利于低温条件下 NH_3 选择性催化还原 NO。

参考文献:

- [1] Elbouazzaoui S, Corbos E C, Courtois X, et al. A study of the deactivation by sulfur and regeneration of a model NSR Pt/Ba/Al₂O₃ catalyst [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2005, 61: 236-243.
- [2] Huang Z, Liu Z Y, Zhang X L, et al. Inhibition effect of H₂O on V₂O₅/AC catalyst for catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2006, 63: 260-265.
- [3] Larrubia M A, Ramis G, Buse Ga. An FT-IR study of the adsorption of urea and ammonia over V₂O₅-MoO₃ urea and ammonia over V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR catalysts [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2000, 27: 145-151.
- [4] Reddy B M, Rao K N, Reddy G K, et al. Characterization and catalytic activity of V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ for selective oxidation of 4-methylanisole [J]. J. Mol. Catal. A, 2006, 253: 44-51.
- [5] 陈利强, 孙晶, 刘立红, 等. 焙烧温度对镍锰钛氧化物选择催化还原 NO 活性的影响 [J]. 黑龙江大学工程学报, 2018, 9(2): 33-37.
- [6] Armor J N. Catalytic solutions to reduce pollutants [J]. Catal. Today, 1997, 38: 163-167.
- [7] Shi J W, Gao C, Liu C, et al. Porous MnO_x for low-temperature NH₃-SCR of NO_x: the intrinsic relationship between surface physicochemical property and catalytic activity [J]. J. Nanopart. Res., 2017, 19: 194-205.
- [8] Meng D M, Zhan W C, Guo Y, et al. Highly effective catalyst of Sm-MnO_x for the NH₃-SCR of NO_x at low temperature: promotional role of Sm and its catalytic performance [J]. ACS Catal., 2015, 5: 5973-5983.
- [9] France L J, Yang Q, Li W, et al. Ceria modified FeMnO_x-enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 206: 203-215.
- [10] Fang N J, Guo J X, Shu S, et al. Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of Fe_{0.3}Mn_{0.5}Zr_{0.2} catalyst for NO removal by NH₃-SCR [J]. Chem. Eng. J., 2017, 325: 114-123.
- [11] Yan L J, Liu Y Y, Zha K W, et al. Scale-activity relationship of MnO_xFeO_y nanocage catalysts derived from prussian blue analogues for low-temperature NO reduction: experimental and DFT studies [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(3): 2581-2593.
- [12] Gao G, Shi J W, Liu C, et al. Mn/CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃: comparative study on the effect of supports on low-temperature catalytic activity [J]. Appl. Surf. Sci., 2017, 411: 338-346.
- [13] Sun P, Guo R T, Liu S M, et al. The enhanced performance of MnO_x catalyst for NH₃-SCR reaction by the modification with Eu [J]. Appl. Catal. A: Gen., 2017, 531: 129-138.

(下转第 82 页)

- [2] Coleman D C , Whitman W B. Linking species richness , biodiversity and ecosystem function in soil systems [J]. *Pedobiologia* , 2005 , 49(6) : 479-497.
- [3] Rusek J. Biodiversity of Collembola and their functional role in the ecosystem [J]. *Biodiversity and Conservation* , 1998 , 7(9) : 1207-1219.
- [4] 陈建秀 , 麻智春 , 严海娟 , 等. 跳虫在土壤生态系统中的作用 [J]. *生物多样性* , 2007 , 15(2) : 154-161.
- [5] 安静超 , 殷秀琴. 小兴安岭凉水自然保护区土壤昆虫群落特征及多样性研究 [J]. *东北师范大学报: 自然科学版* , 2010 , 42(3) : 139-144.
- [6] 孙元 , 兰晓萍 , 邵红涛. 土栖弹尾虫环境指示作用研究进展 [J]. *中国农学通报* , 2014 , 30(13) : 6-9.
- [7] Yin X Q , Song B , Dong W H , et al. A review on the eco-geography of soil fauna in China [J]. *Journal of Geographical Sciences* , 2010 , 20(3) : 333-346.
- [8] 鲁显楷 , 莫江明 , 董少峰. 氮沉降对森林生物多样性的影响 [J]. *生态学报* , 2008 , 28(11) : 5532-5548.
- [9] Liu X J , Duan L , Mo J M , et al. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: An overview [J]. *Environmental Pollution* , 2011 , 159(10) : 2251-2264.
- [10] 兰晓萍 , 邵红涛 , 刘丽萍 , 等. N 沉降下弹尾虫垂直分布动态研究 [J]. *黑龙江大学学报* , 2014 , 5(1) : 55-58.
- [11] 孙元 , 陈璐 , 杨志浩 , 等. 不同施氮浓度下弹尾虫季节动态特征研究 [J]. *黑龙江大学学报* , 2016 , 7(1) : 50-53.
- [12] 杨永丽. 跳虫的采集与标本制作 [J]. *生物学通报* , 2008 , 43(3) : 53-54.
- [13] 尹文英 , 张荣祖 , 王世彰 , 等. 中国土壤动物检索图鉴 [M]. 北京: 科学出版社 , 2000.
- [14] Gongalsky K B , Persson T , Pokarzhenskii A D. Effects of soil temperature and moisture on the feeding activity of soil animals as determined by the bait-lamina test [J]. *Applied Soil Ecology* , 2008 , 39(1) : 84-90.
- [15] Choi W I , Moorhead D L , Neher D A , et al. A modeling study of soil temperature and moisture effects on population dynamics of *Paronychiurus kimi* (Collembola: Onychiuridae) [J]. *Biology and Fertility of Soils* , 2006 , 43(1) : 69-75.
- [16] Lai M , He S , Yu S , et al. Effects of experimental N addition on plant diversity in an old growth temperate forest [J]. *Ecology and Evolution* , 2018 , 8(11) : 5900-5911.
- [17] Simkin S M , Allen E B , Bowman W D , et al. Conditional vulnerability of plant diversity to atmospheric nitrogen deposition across the United States [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2016 , 113(15) : 4086-4091.

(上接第 46 页)

- [14] Li Y , Li Y P , Shi Q , et al . Novel hollow microspheres $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($x = 1 , 2$) with remarkable performance for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* , 2017 , 81: 576-585.
- [15] Guo R T , Li M Y , Sun P , et al. The enhanced resistance to P species of an Mn-Ti catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 by the modification with Mo [J]. *RSC Adv.* , 2017 , 7: 19912-19923.
- [16] Liu F D , Shan W P , Lian Z H. Novel $MnWO_x$ catalyst with remarkable performance for low temperature NH_3 -SCR of NO_x [J]. *Catal. Sci. Technol.* , 2013 , 3(10) : 2699-2707.
- [17] 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.
- [18] 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 NH_3 [J]. *Appl. Catal. B: Environ.* , 2014 , 148-149: 114-122.
- [19] Lian Z H , Liu F D , He H. Manganese-niobium mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperatures [J]. *Chem. Eng. J.* , 2014 , 250: 390-398.
- [20] Chen L Q , Niu X Y , Li Z B , et al. Promoting catalytic performances of Ni-Mn spinel for NH_3 -SCR by treatment with SO_2 and H_2O [J]. *Catal. Commun.* , 2016 , 85: 48-51.