

复合氧化物的设计合成及其 NH_3 -SCR 催化性能研究

陈英, 周晓霞, 王进, 谢治国, 陈航榕

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 以两种表面活性剂 Brij-35 和 P123 作为介孔结构造孔剂, 通过水热晶化法, 制备多种活性组分 V_2O_5 、 WO_3 、 CuO 和 Al_2O_3 共负载的 ZrO_2 - TiO_2 (ZT) 基介孔复合氧化物催化剂 V_2O_5 - WO_3 - CuO - Al_2O_3 / ZrO_2 - TiO_2 (简称 VWCuAl/ZT)。研究表明, 活性组分均匀分散于介孔载体中, 该复合催化材料针对 NO 的 NH_3 -SCR 催化反应中, 相比于浸渍法制备的非介孔 I-VWCuAl/ZT 和商用催化剂 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂(V-W/Ti) 表现出优异的低温催化活性和稳定性, 可以在较宽温度范围(200℃~500℃)内实现 NO 的高效催化还原。

关键词: 水热晶化; 介孔 ZrO_2 - TiO_2 ; VWCuAl/ZT; NH_3 -SCR; NO

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis of Mesoporous Composite Oxides for the Catalysis of NH_3 -SCR

CHEN Ying, ZHOU Xiao-Xia, WANG Jin, XIE Zhi-Guo, CHEN Hang-Rong

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A novel mesoporous ZrO_2 - TiO_2 (ZT) based multi-component composite oxide catalyst V_2O_5 - WO_3 - CuO - Al_2O_3 / ZrO_2 - TiO_2 (VWCuAl/ZT) was successfully synthesized by one-pot hydrothermal method using both Brij-35 and P123 as composite template. The results indicated that the active species of V_2O_5 , WO_3 , CuO and Al_2O_3 could be homogeneously dispersed into mesoporous ZrO_2 - TiO_2 catalyst carrier. Compared with the reference samples of non-mesoporous I-VWCuAl/ZT and the traditional commercial catalyst V_2O_5 - WO_3 /TiO₂(V-W/Ti), the prepared VWCuAl/ZT showed a superior low-temperature catalytic activity and high stability over the reaction of NH_3 -SCR of NO, especially high catalytic efficacy for NO reduction within a wide temperature range of between 200℃ to 500℃.

Key words: hydrothermal; mesoporous ZrO_2 - TiO_2 ; VWCuAl/ZT; NH_3 -SCR; NO

氮氧化物是导致光化学烟雾、酸雨、臭氧层破坏等重大环境问题的主要原因之一, 严重危害着人类健康与生存环境, 因此, 氮氧化物的有效去除迫在眉睫^[1]。氮氧化物的处理方法主要有选择性催化还原法^[2-3]、选择性非催化还原法^[4-5]和存储-催化还原法^[6-7], 其中, NH_3 选择性催化还原(NH_3 -SCR)氮氧化物技术因其效率高而得到广泛应用。该技术主要是在催化剂的作用下, 以 NH_3 作为还原剂, 将

NO_x 还原成 N_2 和 H_2O ^[8]。 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂(记为 V-W/Ti)作为商用催化剂, 虽然被广泛应用于固定源燃煤烟气的脱硝和柴油车尾气中 NO_x 的净化, 但是其温度窗口较窄, 低温活性和高温热稳定性较差在一定程度上限制了其应用^[9-12]。据报道, 在 NO 的 NH_3 -SCR 催化反应中, 以锐钛矿型 TiO₂ 为载体的催化剂具有优良的抗硫性^[13-14], 但其存在机械强度差、比表面积低以及晶型不稳定的问题^[15]。制备比

收稿日期: 2015-02-19; 收到修改稿日期: 2015-05-12

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51225202)

China National Funds for Distinguished Young Scientists(51225202)

作者简介: 陈英(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: cyabcxyz@126.com

通讯作者: 陈航榕, 研究员. E-mail: hrchen@mail.sic.ac.cn

表面积较大的介孔氧化钛/氧化锆复合材料作为催化剂载体,不仅可以提高 TiO_2 的机械强度和比表面积,而且也可以增强 TiO_2 结构的稳定性。

本研究采用两种表面活性剂 Brij-35 和 P123 形成复合模板作为介孔结构的造孔剂,通过水热晶化法,成功制备出介孔锆钛复合氧化物 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2(\text{ZT})$ 载体材料,进而负载过渡金属氧化物 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO-Al}_2\text{O}_3$ 作为活性组分,合成出复合氧化物 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO-Al}_2\text{O}_3$ 均匀分散的 ZT 催化剂(VWCuAl/ZT),用于 NO 的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能研究。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

采用水热晶化法制备复合物载体 ZT: 首先将 1.2 mL 正丙醇锆(70wt%, Aldrich)和 8.8 mL 钛酸四丁酯(CR, 国药集团)加入 40 mL 乙醇溶液中,在室温下连续搅拌;然后将其加入到含有 4.5 g 的 Brij-35 和 3.7 g 的 P123 的水溶液中(100 mL),在 120℃ 水热晶化处理 24 h 之后,用乙醇溶液洗涤样品,过滤后在 100℃ 烘箱中进行干燥处理。最后,在马弗炉中经过 500℃ 煅烧处理 4 h 得到介孔复合氧化物 ZT。

水热晶化法制备样品 VWCuAl/ZT: 首先将 1.2 mL 正丙醇锆(70wt%, Aldrich)和 8.8 mL 钛酸四丁酯(CR, 国药集团)加入 40 mL 乙醇溶液中,在室温下连续搅拌;然后将其加入到含有偏钒酸铵、偏钨酸铵、五水硫酸铜、异丙醇铝以及 1 g 二水合草酸的 Brij-35(4.5 g)和 P123(3.7 g)水溶液中(100 mL),其余过程同上。其中, V、W、Cu、Al 的含量分别为载体(ZT)重量的 1.9wt%、18.7wt%、5wt%、2wt%。

为了考察介孔结构对样品催化性能的影响,采用浸渍法制备了活性组分负载量相同的样品 I-VWCuAl/ZT。具体操作是:将 P25 加入 100 mL 水中,在室温下连续搅拌;然后将硝酸锆、偏钒酸铵、偏钨酸铵、五水硫酸铜、异丙醇铝以及 1 g 二水合草酸加入到上述水溶液中;再用水溶液洗涤样品,过滤后在 100℃ 烘箱中进行干燥处理。最后,在马弗炉中经过 500℃ 煅烧处理 4 h 得到样品 I-VWCuAl/ZT。

1.2 催化剂的表征

在 Rigaku D/Max-2200 PC 型 X 射线衍射仪上进行样品的 XRD 衍射分析, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。在 Micromeritics Tristar 3000 型孔径分析仪上测得样品的比表面积和孔径分布, 先将样品在 He 气中于 120℃ 预处理 6 h, 再于液氮温度下进行 N_2 吸附-脱附实验。采用 JEOL 200CX 型透射电镜(TEM)进行透射分析。 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 是用 Micromeritics

ChemiSorb 2750 化学吸附仪测得, 催化剂用量为 0.05 g, 在 He 气氛中预处理 1 h。待温度冷却到 50℃ 以下时, 用 25 mL/min 的 H_2 (浓度 10%)吹扫, 基线平稳后, 以 10℃/min 的速率升温至 900℃, 用热导池(TCD)检测氢气的消耗量, 从而得到催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 曲线。

1.3 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能评价

将一定量的催化剂, 压片、过筛, 称取得到 200 mg 60-80 目的催化剂。烟气成分如下: NO , 500×10^{-6} ; NH_3 , 500×10^{-6} ; O_2 , 5%, He 作平衡气; 气体总流量: 200 mL/min, 空速为: $43,000 \text{ h}^{-1}$ 。当 NO 的浓度达到平衡值后再进行催化性能测试, 升温速率为 6℃/min。NO 转化率计算公式如下:

$$\text{NO}(\%) = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

此处, “in”和“out”分别代表入口处和出口处的 NO 气体含量。

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸附/脱附分析

图 1 为载体 ZT 和催化剂 VWCuAl/ZT 的 N_2 吸附-脱附曲线, 表 1 列出了相应的孔结构参数。从图 1 可以看出介孔载体 ZT 和催化剂 VWCuAl/ZT 的 N_2 吸附-脱附曲线都呈现出 IV 型滞后环, 说明样品存在介孔结构。相比于介孔 ZT 载体($99 \text{ m}^2/\text{g}$), 负载过渡金属氧化物的催化剂 VWCuAl/ZT 仍然保持较大的比表面积, 达到 $102 \text{ m}^2/\text{g}$ 。并且相对于载体 ZT 的孔容量($0.71 \text{ cm}^3/\text{g}$)和平均孔径(35.8 nm), 催化剂 VWCuAl/ZT 的孔径分布更为狭窄(14.9 nm), 但孔容明显降低($0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$), 这可能与部分高度分散的活性组分进入介孔孔道, 导致催化剂的孔容量和

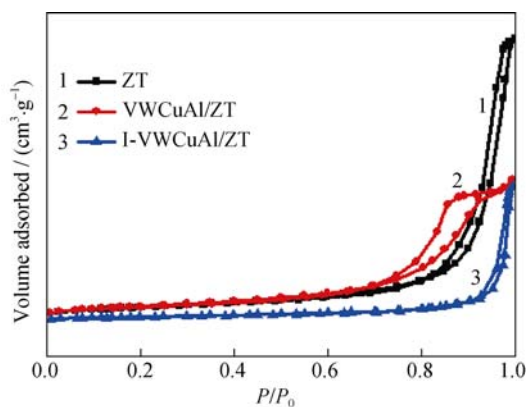


图 1 不同催化剂样品及载体 ZT 的 N_2 吸附-脱附曲线
Fig. 1 N_2 adsorption/desorption isotherms of different catalysts and catalyst support ZT

表 1 不同催化剂样品及载体 ZT 的孔结构参数
Table 1 Texture properties of different catalysts and catalyst support ZT

Sample	ZT	VWCuAl/ZT	I-VWCuAl/ZT
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	99	102	42
Pore size /nm	35.8	14.9	—
$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.71	0.36	—

孔尺寸变小有关。研究还发现经过简单浸渍法制备的参照样品 I-VWCuAl/ZT(42 m²/g)由于不存在介孔结构, 比表面积较小。

2.2 XRD 分析

图 2 为载体 ZT 和催化剂 VWCuAl/ZT 的 XRD 图谱, 从图中可以发现, VWCuAl/ZT 催化剂和载体 ZT 都展现出与锐钛矿 TiO₂ 相同的衍射峰, 说明试样 VWCuAl/ZT 和 ZT 的主晶相为锐钛矿 TiO₂。除此之外, 在催化剂 VWCuAl/ZT 的 XRD 图谱中并未发现其它形式氧化物的衍射峰, 说明活性组分 V₂O₅、WO₃、CuO 和 Al₂O₃ 高度分散于介孔载体 ZT 中。

2.3 TEM 和 SEM 结果

图 3 为介孔载体 ZT 和催化剂 VWCuAl/ZT 的 TEM 照片。从图 3(a)可以看出, 载体 ZT 为多晶态, 并且具有均匀的孔道结构。负载活性组分之后的催化剂 VWCuAl/ZT(如图 3(b))依然维持着载体 ZT 的多晶结构和孔道结构, 未析出任何氧化物的团聚体, 说明活性组分高度分散在介孔载体 ZT 中。图 3(b)对应的 EDS 图谱(图 3(c))结果显示水热晶化法制备的试样 VWCuAl/ZT 中含有 V、W、Cu、Al、Zr、Ti 和 O 元素, 进一步说明活性组分被成功负载到载体上。从图 4(a)也可清楚看出 VWCuAl/ZT 存在着明显的介孔孔道结构, 而与图 4(b)中的 STEM 图相对应的元素分布图(图 4(c))进一步验证活性组分在整个载体中高度均匀的分散。

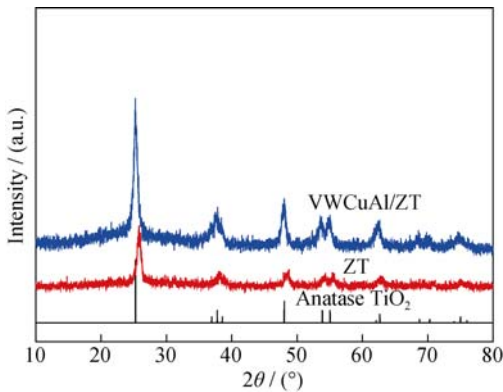


图 2 介孔 ZT 载体与催化剂 VWCuAl/ZT 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of mesoporous ZT support and VWCuAl/ZT catalyst

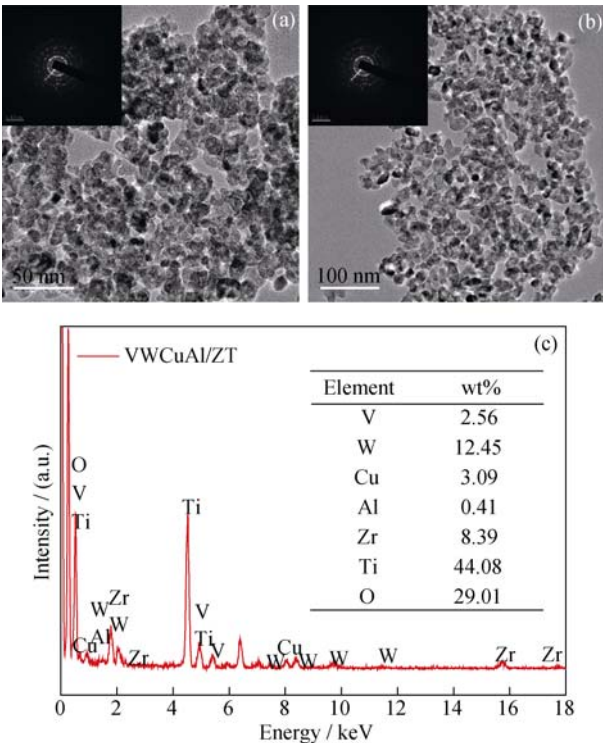


图 3 (a)介孔 ZT 载体典型的 TEM 照片以及相应的 SAED 图片(插图); (b)催化剂 VWCuAl/ZT 典型的 TEM 照片以及相应的 SAED 图片(插图); (c)对应图(b)的 VWCuAl/ZT 的 EDS 图谱及元素含量

Fig. 3 Typical TEM images and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern (inset) of mesoporous ZT support (a) and VWCuAl/ZT catalyst (b), and EDS spectrum (c) corresponding to (b) as well as elements weight percentage of VWCuAl/ZT (inset)

2.4 H₂-TPR 分析

为了研究催化剂的 SCR 反应机理, 对所合成的催化剂 VWCuAl/ZT 和商用催化剂 V-W/Ti 进行 H₂-TPR 测试, 结果如图 5 所示。商用催化剂 V-W/Ti 在 450℃ 和 750℃ 出现了 2 个强的氧化还原峰; 而试样 VWCuAl/ZT 材料则在 200、350 和 700℃ 出现了 3 个强的氧化还原峰, 200℃ 低温处的氧化还原峰归因于高度分散的 CuO 活性物种^[16], 350℃ 和 700℃ 处氧化还原峰则由于氧化铜与钒、钨等氧化物活性组分之间的协同催化作用, 造成峰位往低温方向移动。因此相比于商用催化剂, VWCuAl/ZT 催化剂表现出更优的低温催化氧化还原活性。

2.5 NO 的 NH₃-SCR 性能测试与分析

在相同工况(空速 43000 h⁻¹, 温度 150~500℃)下, 对所制备的催化剂 VWCuAl/ZT 和 I-VWCuAl/ZT 以及传统商用催化剂(V-W/Ti)进行 NO 的 NH₃-SCR 性能测试, 结果如图 6 所示。催化测试结果表明商用催化剂 V-W/Ti 在 250℃ 对 NO 的转换效率可以达到 81%, 在 300~430℃ 能够实现 90% NO

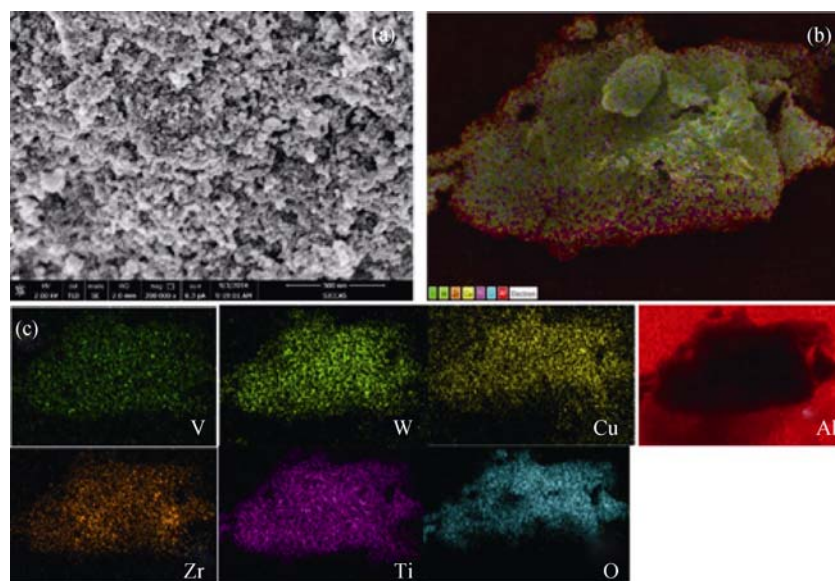


图 4 催化剂 VWCuAl/ZT 典型的(a) SEM 照片和(b) STEM 照片及其相应的元素分布图(c)

Fig. 4 (a) SEM image, (b) STEM image and (c) corresponding elements mapping of VWCuAl/ZT catalyst

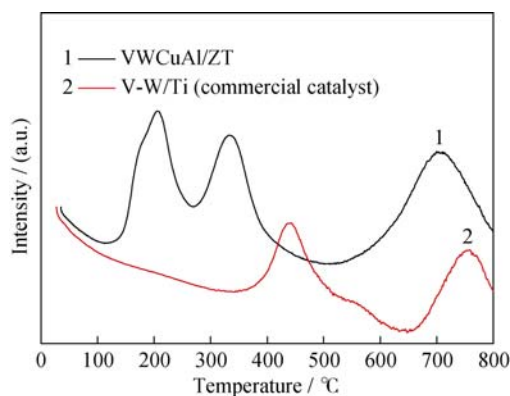


图 5 催化剂 VWCuAl/ZT 和商用催化剂(V-W/Ti)的 H_2 -TPR 图谱

Fig. 5 H_2 -TPR profiles of the prepared VWCuAl/ZT and commercial catalysts

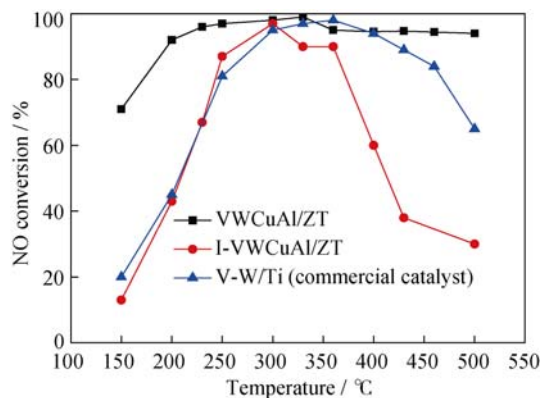


图 6 商用催化剂以及催化剂 VWCuAl/ZT 和 I-VWCuAl/ZT 的催化活性比较

Fig. 6 Comparison of NO conversion over the VWCuAl/ZT, references commercial catalyst and I-VWCuAl/ZT catalyst

的转化; 浸渍法制备的非介孔催化剂 I-VWCuAl/ZT 在 230℃ 对 NO 的转换效率达到 70%, 在 260~320℃ 能够实现 90% NO 的转化。而水热晶化法制备的介孔催化剂 VWCuAl/ZT 在 150℃ 对 NO 的转换效率高达 71%, 在 200~500℃ 能够实现高于 92% NO 的转化, 具有更优异的低温催化活性和更宽的反应窗口, 催化活性明显优于两组参照催化剂。究其原因, 一方面孔道结构的存在有利于反应气与催化剂的接触与扩散传质, 加快反应进程; 另一方面来自于所制备的催化剂多组分间的协同作用, 以及活性组分在介孔载体上的均匀分散/负载等有关。此外, 三次重复催化实验的结果表明 VWCuAl/ZT 介孔催化剂具有优异的催化稳定性和高的催化剂活性(图 7)。以下将进一步讨论载体与活性组分对催化性能的影响。

2.5.1 催化剂载体

商用催化剂(V-W/Ti)选择锐钛矿 TiO_2 作为载

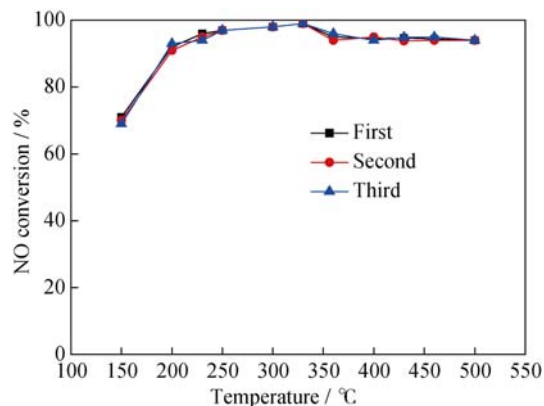


图 7 样品 VWCuAl/ZT 的重复使用性能

Fig. 7 Reusability of the sample VWCuAl/ZT

体, 主要是因为 SCR 反应中, TiO_2 表面上的硫酸盐化进程缓慢, 且形成的硫酸盐稳定性较差, 从而有效提高催化剂的抗硫中毒性。此外, 钒氧物种在载体 TiO_2 上分散性良好, 可作为 SCR 反应的活性位点^[17]。但是, 锐钛矿型 TiO_2 是一个不稳定的晶型, 在一定条件下易转变成热力学稳定的金红石相。除此之外, V_2O_5 的存在还加剧这种转变, 从而造成锐钛矿载体的烧结和比表面降低, 影响其催化活性。本实验以较大比表面积的介孔 ZrO_2 - TiO_2 复合材料 ($99 \text{ m}^2/\text{g}$) 作为催化剂载体, 一方面可以增强 TiO_2 结构的稳定性, 避免其发生相变, 提高重复使用性; 另一方面引入 ZrO_2 可以提高材料的比表面积, 有助于活性组分在载体的高度分散, 增加活性组分与反应气体的有效接触面积, 进一步提高材料的催化活性。更重要的是介孔结构的存在有利于反应气体的扩散, 并与催化剂活性中心充分接触, 因而大大提高样品的催化性能。

2.5.2 活性组分

(1) 铜氧化物

商用催化剂 V-W/Ti 虽然在中温段 $300\sim 430^\circ\text{C}$ 能够实现高达 90% 的 NO 转化率, 但低温活性较差(图 6)。另外, 研究表明含过渡金属氧化物的 SCR 催化剂具有较好低温催化活性, 其低温活性按以下顺序递减: $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{V} > \text{Ni}$ ^[18]。本实验合成的催化剂 VWCuAl/ZT 的 H_2 -TPR 氧化还原峰温度远远低于商用催化剂 V-W/Ti, 这主要是由于活性物种 CuO 的引入, 其高度均匀的分散以及与其他活性组分间的相互协同催化作用, 极大地改善了催化剂的低温催化活性, 提高了材料 VWCuAl/ZT 对 NO 的催化还原效率。

(2) 铝氧化物

NH_3 吸附是 SCR 反应中的速控步骤, 它在催化剂表面的形式有两种: 一种是分子态的 NH_3 , 通过 Lewis 酸性位与配位非饱和的阳离子作用; 另一种是 NH_4^+ 的形式, 与 Brönsted 酸性位的 -OH 表面基团作用^[19-20]。催化剂中酸性位的增加可以加速 NH_3 的吸附速率和吸附量。 Al_2O_3 具有较高比表面积、高分散度、良好的吸附性、热稳定性和较强的表面酸性等优点, 将其引入 ZrO_2 - TiO_2 不仅能增强材料的抗热老化能力, 而且可以增加催化剂体系的酸性位, 从而提高对 NO 的催化还原效率。此外, Al_2O_3 均匀分散在 ZrO_2 - TiO_2 载体中, 可以抑制 ZrO_2 - TiO_2 颗粒的团聚, 也有助于其它活性组分的均匀分散, 从而使得催化剂具有更高的催化活性^[21]。

综上所述, 在 VWCuAl/ZT 催化剂体系中, 掺

杂活性组分 CuO、 Al_2O_3 不仅有助于提高催化剂的低温催化活性, 而且有助于增加材料的酸性位, 促进催化剂对反应气体 NH_3 的吸附。更重要的是, 催化剂载体 ZT 大的比表面积和介孔结构有利于活性组分 V_2O_5 、 WO_3 、CuO 和 Al_2O_3 在载体的高度分散, 增加催化剂的活性位点与反应气体的有效接触面积, 从而进一步提高材料的催化活性。

3 结论

采用复合模板的水热晶化法制备出高比表面积的介孔 VWCuAl/ZT 催化剂。在空速为 43000 h^{-1} 的条件下, 相比于商用催化剂 V-W/Ti, 所制备的催化剂 VWCuAl/ZT 不仅在低温 (150°C) 对 NO 的转换效率可以高达 71%, 而且在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 可以实现高于 92% NO 的转化, 展现出更优异的低温催化活性和更宽的反应窗口, 这主要归因于催化剂中存在高分散的活性组分、丰富的酸性位和介孔结构。

参考文献:

- [1] 徐海迪, 邱春天, 张秋林, 等. WO_3 对 MnO_x - CeO_2 / ZrO_2 - TiO_2 整体式催化剂 NH_3 选择性催化还原 NO_x 性能的影响. 物理化学学报, 2010, **26(9)**: 2449-2454.
- [2] MONTICELLI O, LOENDERS R, JACOBS P A, *et al.* NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on fau type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals. *Appl. Catal. B-Environ.*, 1999, **21(3)**: 215-220.
- [3] LIU Z M, WOO S I. Recent advances in catalytic DeNO(X) science and technology. *Catal. Rev.*, 2006, **48(1)**: 43-89.
- [4] HAN X H, WEI X L, SCHNELL U, *et al.* Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces. *Combust Flame*, 2003, **132(3)**: 374-386.
- [5] BAE S W, ROH S A, KIM S D. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process. *Chemosphere*, 2006, **65(1)**: 170-175.
- [6] TAKAHASHI N, YAMAZAKI K, SOBUKAWA H, *et al.* The low-temperature performance of NO_x storage and reduction catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, **70(1/4)**: 198-204.
- [7] KLEIN J, WU D L, TSCHAMBER V, *et al.* Carbon-NSR catalyst interaction: Impact on catalyst structure and NO_x storage efficiency. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2013, **132-133**: 527-534.
- [8] 杨 玲, 李 茂, 李建军. SCR 催化剂的研究进展. 四川化工, 2012, **15(6)**: 26-29.
- [9] BRÖER S, HAMMER T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V_2O_5 - WO_3 / TiO_2

- catalyst. *Appl. Catal. B*, 2000, **28(2)**: 101–111.
- [10] KOBAYASHI M, MIYOSHI K. $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH_3 : influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability. *Appl. Catal. B*, 2007, **72(3/4)**: 253–261.
- [11] GARCIA-BORDEJE E, CALVILLO L, LAZARO M J, *et al.* Vanadium supported on carbon-coated monoliths for the SCR of NO at low temperature: effect of pore structure. *Appl. Catal. B*, 2004, **50(4)**: 235–242.
- [12] GROSSALE A, NOVA I, TRONCONI E. Study of a Fe-zeolite-based system as NH_3 -SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment. *Catalysis Today*, 2008, **136(1/2)**: 18–27.
- [13] YAO X., ZHANG L, LI L, *et al.* Investigation of the structure, acidity, and catalytic performance of $\text{CuO/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 at low temperature. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2014, **150-151**: 315–329.
- [14] LIU C X, CHEN L, LI J H, *et al.* Enhancement of activity and sulfur resistance of CeO_2 supported on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46(11)**: 6182–6189.
- [15] REDDY B M., KHAN A. Recent advances on $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides as catalysts and catalyst supports. *Catal. Rev.*, 2005, **47(2)**: 257–296.
- [16] BENNICI S, GERVASINI A. Catalytic activity of dispersed CuO phases towards nitrogen oxides (N_2O , NO, and NO_2). *Appl. Catal. B*, 2006, **62(3/4)**: 336–344.
- [17] 刘仁龙, 邬旭宏, 王文芳, 等. 钒氧化物催化剂上 NH_3 -SCR 反应物的吸附-脱附. 化学通报, 2012, **75(7)**: 600–605.
- [18] DONOVAN A P, BALU S U, PANAGIOTIS G S. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 : I. Evaluation and characterization of first row transition metals. *Journal of Catalysis*, 2004, **221(2)**: 421–431.
- [19] BUSCA G, CENTI G, MARCHETTI L, *et al.* Chemical and spectroscopic study of the nature of a vanadium oxide monolayer supported on a high-surface-area TiO_2 anatase. *Langmuir*, 1986, **2(5)**: 568–577.
- [20] EIGENMANN F, MACIEJEWSKI M, BAIKER A. Selective reduction of NO by NH_3 over manganese–cerium mixed oxides: relation between adsorption, redox and catalytic behavior. *Appl. Catal. B-Environ*, 2006, **62(3)**: 311–318.
- [21] IMAGAWA H, TANAKA T, TAKAHASHI N, *et al.* Titanium-doped nanocomposite of Al_2O_3 and $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ as a support with high sulfur durability for NO_x storage-reduction catalyst. *Appl. Catal. B-Environ*, 2009, **86(1/2)**: 63–68.