

Relationship of Structure-Activity for Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ on Composite Oxides Containing Ce and Transition Metal

Ning Lan, Hua Pan*, Zhenghui Chen, Qian Wu, Didi Luo

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang
Email: 974015479@qq.com, *panhua.7@163.com

Received: Mar. 5th, 2019; accepted: Mar. 20th, 2019; published: Mar. 27th, 2019

Abstract

Series of composite oxides containing Ce and transition metal were prepared by coprecipitation method. Relationship of structure-activity for catalytic reduction of NO_x by NH₃ on composite oxides containing Ce and transition metal was investigated by activity test and catalyst characterization. It shows that NO_x conversion over catalysts decreased in the order of 4Ce1Ni > 4Ce1Mn > 4Ce1Cu > CeO₂ > 4Ce1Cr. 4Ce1Ni with good water tolerance exhibits the highest NO_x conversion of 92% at 325°C. The activity of composite oxides containing Ce and transition metal catalysts is related to their physico-chemical structure, active oxygen species and active sites of transition metal. Both surface area and the ratio of O_{latt}/O_{ads} decreased in the order of 4Ce1Ni > 4Ce1Mn > 4Ce1Cu > CeO₂ > 4Ce1Cr, which showed positive correlation with activity. The active components of 4Ce1Ni, 4Ce1Mn, 4Ce1Cu, CeO₂ and 4Ce1Cr, are Ni²⁺, Mn³⁺ and Mn⁴⁺, Cu²⁺ and Cr⁶⁺ respectively. The catalytic activity of Ni²⁺ is the highest, followed by Mn³⁺ and Mn⁴⁺.

Keywords

Transition Metal, Ce, Catalytic Reduction, NO_x

铈基过渡金属复合氧化物上氨催化还原NO_x的构效关系

蓝 宁, 潘 华*, 陈郑辉, 吴 谦, 骆迪迪

浙江树人大学, 生物与环境工程学院, 浙江 杭州

*通讯作者。

文章引用: 蓝宁, 潘华, 陈郑辉, 吴谦, 骆迪迪. 铈基过渡金属复合氧化物上氨催化还原 NO_x 的构效关系[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(2): 107-116. DOI: 10.12677/hjct.2019.92016

摘要

采用共沉淀法制备了一系列铈基过渡金属复合氧化物催化剂, 通过催化活性评价和催化表征考察了铈基过渡金属复合氧化物催化还原 NO_x 的构效关系。研究表明: 铈基过渡金属复合氧化物催化剂活性为 $4\text{Ce1Ni} > 4\text{Ce1Mn} > 4\text{Ce1Cu} > \text{CeO}_2 > 4\text{Ce1Cr}$ 。 4Ce1Ni 催化剂在 325°C 时 NO_x 最大转化率可达92%, 同时其具有良好的抗水性。铈基过渡金属复合氧化物催化剂的活性与其物化结构、表面活性氧物种比值和过渡金属活性组分的形态有关。催化剂的比表面积和 $\text{O}_{\text{latt}}/\text{O}_{\text{ads}}$ 比值大小均为 $4\text{Ce1Ni} > 4\text{Ce1Mn} > 4\text{Ce1Cu} > \text{CeO}_2 > 4\text{Ce1Cr}$, 与催化活性成正相关性。 4Ce1Ni 、 4Ce1Mn 、 4Ce1Cu 、 CeO_2 和 4Ce1Cr 催化剂中活性组分分别为 Ni^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} , 其中 Ni^{2+} 的催化活性最强, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 次之。

关键词

过渡金属, 铈, 催化还原, 氮氧化物

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

NO_x 是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的重要前体物。我国是 NO_x 的排放大国, 但近年来随着我国脱硝工作的全面实施, NO_x 的排放量逐年下降。从 2012 年的 2337.8 万吨减少到 2017 年的 1851.8 万吨[1]。

氨选择性催化还原($\text{NH}_3\text{-SCR}$)是目前脱硝的主流技术, 其广泛应用于电厂和柴油机尾气的脱硝中。虽然 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 是 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 工业化应用的催化剂[2], 但其存在如下缺点: ① 操作温度窄($300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$); ② V 的强氧化性会使部分 SO_2 氧化成 SO_3 , 从而影响催化剂的使用寿命; ③ 该催化剂中的 V 有毒, 且易流失, 会对环境造成二次污染。因此, 新型 SCR 催化剂的研发成为研究的热点[3]。已报道的新型 SCR 催化剂主要分为贵金属(Pt, Pd, Ag 等)催化剂、过渡金属(Mn, Fe, V, Cu, Cr, Co 等)氧化物催化剂、分子筛负载过渡金属(尤其是 Cu 和 Fe)催化剂 3 类。贵金属催化剂具有很强的催化活性, 尤其是低温活性[4], 但其存在价格昂贵、操作温度窄和富氧条件下活性较差的缺点。因此, 学者们主要集中在过渡金属基催化剂的研发[5] [6] [7] [8]。研究的重点主要集中在 4 个方面: ① 高效纳米结构的过渡金属氧化物的研究, 如纳米棒 MnO_2 [9]和纳米线 NiCo_2O_4 [10]; ② 载体的选择与优化研究[11]; ③ 催化剂耐硫抗水性研究[12]; ④ 反应机理研究[7]。在高效 SCR 过渡金属催化剂的研究中, 过渡金属复合氧化物显示出良好的催化活性, 尤其是 Ce 基过渡金属复合氧化物, 如 FeCeO_x [13]、 MnCeO_x [14]、 CuCeO_x [15] 等。由于 Ce 具有较强的氧化还原性, 在 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的转变过程中会在催化剂表面产生大量的氧缺位, 在氧缺位上的表面化学吸附氧可极大的促进低温下 NO 氧化成 NO_2 , 从而提高脱硝效率[16] [17]。然而, 现有报道大多集中于 Ce 与某个过渡金属形成的复合氧化物研究, 鲜有关于比较不同 Ce 基过渡金属复合氧化物催化行为的研究。

综上所述, 本文比较了一系列铈基过渡金属复合氧化物催化剂催化还原 NO_x 的催化性能。通过催化表征分析了铈基过渡金属复合氧化物催化剂的活性与催化剂物化结构的构-效关系, 从而揭示铈基过渡金属复合氧化物催化剂催化还原 NO_x 的催化行为。

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

采用共沉淀法制备各种铈基过渡金属复合氧化物催化剂。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 $\geq 99\%$) 和 $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 $\geq 99\%$) 溶解于去离子水中 (Ce/M 的原子摩尔比是 4:1, $\text{M}=\text{Cr}$ 、 Mn 、 Ni 和 Cu)。然后, 将 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 $\geq 99\%$) 溶液逐滴加入上述溶液并缓慢搅拌直到最终 pH 值达到 10.0。在室温下沉淀 12 h 后过滤, 并用去离子水洗涤, 得到的沉淀物在 220°C 干燥 2 h, 最后在 500°C 下煅烧 2 h 得到一系列 Ce_4MO_x ($\text{M}=\text{Cr}$ 、 Mn 、 Ni 和 Cu) 催化剂, 催化剂标记为 4Ce1M。用同样的方法制备 CeO_2 催化剂。催化剂在使用前压片并筛分成 40~60 目的颗粒。

2.2. 催化活性评价

催化活性测试在长度为 25 cm, 内径为 10 mm 的微型固定床催化反应装置中进行, 实验模拟气的组分为 $\varphi(\text{NO}) = 4.6 \times 10^{-4}$ 、 $\varphi(\text{NO}) = 4.3 \times 10^{-4}$ 、 $\varphi(\text{O}_2) = 8\%$ 、 $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 0\%$ 或 15% 和 N_2 为载气, 反应温度范围为 100°C ~ 500°C , 催化剂装量为 0.2 g, 气体总流量为 $700 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空速为, 产物中的 NO 、 NO_2 的浓度由多组分烟气分析仪测量。

2.3. 催化表征

采用美国麦克公司 ASAP2020 物理吸附仪, 在液氮温度 (-196°C) 下采用氮气吸附法来测定样品孔结构的数据。样品测定前在 200°C 下抽真空 14 h。

XRD 衍射用阶梯扫描的方式, 在 Rigaku D/MaxIII B 全自动 X 射线粉末衍射仪上采集, $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 辐射源, 功率 $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$, 衍射束置石墨单色器除去 $\text{K}\beta$ 辐射, 入射波长为 0.15405 nm , 阶宽 0.02° , 2θ 为 5° ~ 80° , 每步计数时间 4 s。

采用 XPS 分析样品表面的各元素相对含量比例, 仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System, 采用条件为铝/镁靶, 高压 14.0 kV , 功率 259 W , 真空优于 $1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) eV 的全扫描谱 (通能为 93.9 eV), 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱 (通能为 23.5 eV 或 46.95 eV)。以 $\text{C}1\text{S} = 284.8 \text{ eV}$ 为基准进行结合能校正, 采用 XPSPeak4.1 软件进行分峰拟合。

3. 结果与讨论

3.1. 催化活性比较

图 1 比较了在无水汽时铈基过渡金属复合氧化物催化剂的活性。 CeO_2 的催化活性较差, 其在 325°C 时, 最高 NO_x 转化率为 20%。 $4\text{Ce}1\text{Cr}$ 复合氧化物的活性最差, 其在 300°C 最高 NO_x 转化率仅为 10%。其余 3 种铈基过渡金属复合氧化物催化剂的活性均高于 CeO_2 。铈基过渡金属复合氧化物催化剂的 NO_x 最高转化率为 $4\text{Ce}1\text{Ni} > 4\text{Ce}1\text{Mn} > 4\text{Ce}1\text{Cu} > 4\text{Ce}1\text{Cr}$ 。 $4\text{Ce}1\text{Ni}$ 催化剂在 325°C 时 NO_x 最大转化率可达 92%, 但在低于 275°C 的低温范围中, $4\text{Ce}1\text{Mn}$ 催化剂的活性略高于 $4\text{Ce}1\text{Ni}$, 表现出最好的低温活性, 其在 275°C 时 NO_x 的最高转化率为 85%。 Mn 基催化剂被认为是一种良好的低温脱硝催化剂[18]。

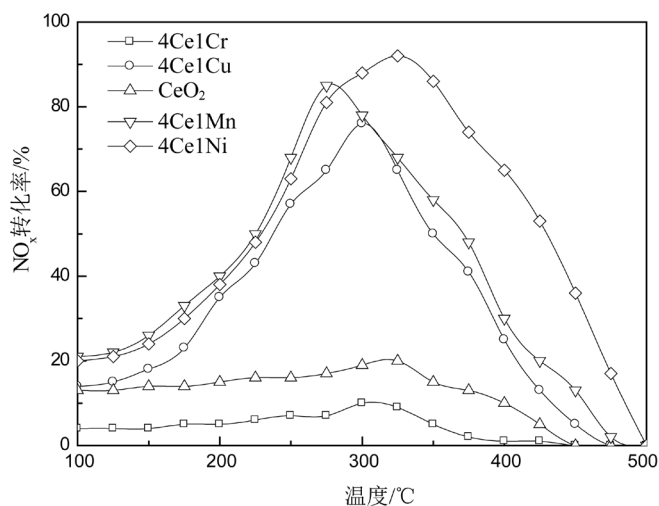


Figure 1. The activity of catalysts

图 1. 催化剂的活性

3.2. 水蒸气的影响

图 2 考察了 10% 水蒸气对活性最高 4Ce1Ni 催化剂的影响。水蒸气对 4Ce1Ni 催化剂的催化活性有一定的抑制作用,在水汽存在时, NO_x 最高转化率从 92% 下降到 88%。在低温范围内(低于 275 °C),水蒸气对 4Ce1Ni 催化剂的影响较明显,但在高温范围内(高于 275 °C),水蒸气对催化剂的影响较小。

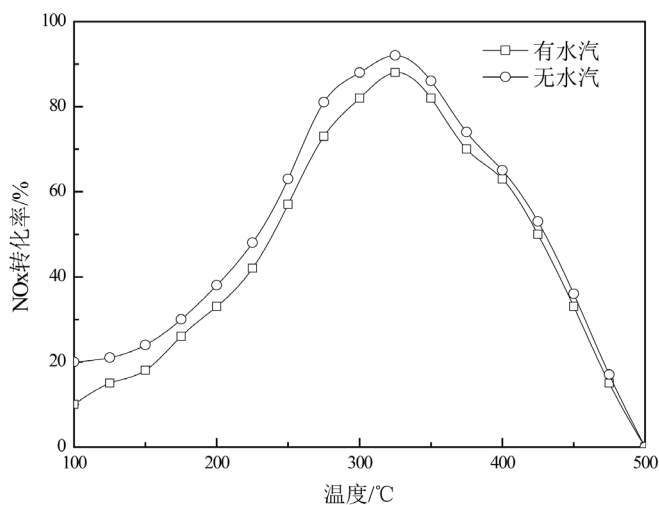


Figure 2. Effect of water vapor on the activity of 4Ce1Ni catalyst

图 2. 水蒸气对 4Ce1Ni 催化剂活性的影响

3.3. 构效关系

表 1 比较了 5 种催化剂的比表面积和孔体积。可以看出,催化剂的比表面积大小为 $4\text{Ce1Ni} > 4\text{Ce1Mn} > 4\text{Ce1Cu} > \text{CeO}_2 > 4\text{Ce1Cr}$, 催化剂的孔体积的顺序与比表面积相反。结合催化活性结果,得到催化剂的活性与催化剂的物化结构(比表面和孔体积)有一定的相关性,与比表面积成正相关性,与孔体积成负相关性。催化活性最好的 4Ce1Ni 具有最大的比表面和最小的孔体积。较大的比表面积能够增大与反应气体的接触面积,提高催化剂活性。

Table 1. Surface area and pore volume of catalysts
表 1. 催化剂的比表面积和孔体积

催化剂	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)
4Ce1Cu	55.2	0.08
4Ce1Cr	15.1	0.13
4Ce1Mn	60.9	0.07
4Ce1Ni	63.5	0.06
CeO ₂	33.2	0.11

图 3 为 5 种催化剂的 XRD 谱图。通过 PDF 卡片(PDF#75-0076)，在 CeO₂ 催化剂中主要是 CeO₂ 衍射峰，其主要的衍射峰 $2\theta = 28.7^\circ$ 的为(111)晶面，此外还含有(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)和(422)等晶面。在铈基过渡金属复合氧化物催化剂仍主要以 CeO₂ 衍射峰为主，但在不同的催化剂中 CeO₂ 衍射峰略有不同，在 4Ce1Cu 和 4Ce1Cr 催化剂中 CeO₂ 衍射峰与 CeO₂ 催化剂相同，未出现新增物相的衍射峰和 CeO₂ 衍射峰的消失。这表明在 4Ce1Cu 和 4Ce1Cr 催化剂中 Cu 和 Cr 的物相为无定型晶型。而在催化活性较强的 4Ce1Ni 和 4Ce1Mn 催化剂中不但出现了部分 CeO₂ 衍射峰的消失，而且出现了新物相的衍射峰。在 4Ce1Ni 催化剂中除了 CeO₂ 衍射峰外，通过 PDF 卡片(PDF#89-7131)发现了 NiO 衍射峰(-111)晶面($2\theta = 43.3^\circ$)和(111)晶面($2\theta = 62.9^\circ$)。在 4Ce1Mn 催化剂中 CeO₂ 衍射峰(400)、(420)和(422)消失，而通过 PDF 卡片(PDF#24-0734)检测出 Mn₃O₄ 的衍射峰(521)晶面($2\theta = 60.2^\circ$)和(400)晶面($2\theta = 64.7^\circ$)，通过 PDF 卡片(PDF#72-1982)发现 MnO₂ 的衍射峰(400)晶面($2\theta = 36.6^\circ$)和(220)晶面($2\theta = 44.4^\circ$)。这表明 Ni 和 Mn 与 Ce 的相互作用强于 Cr 和 Cu。

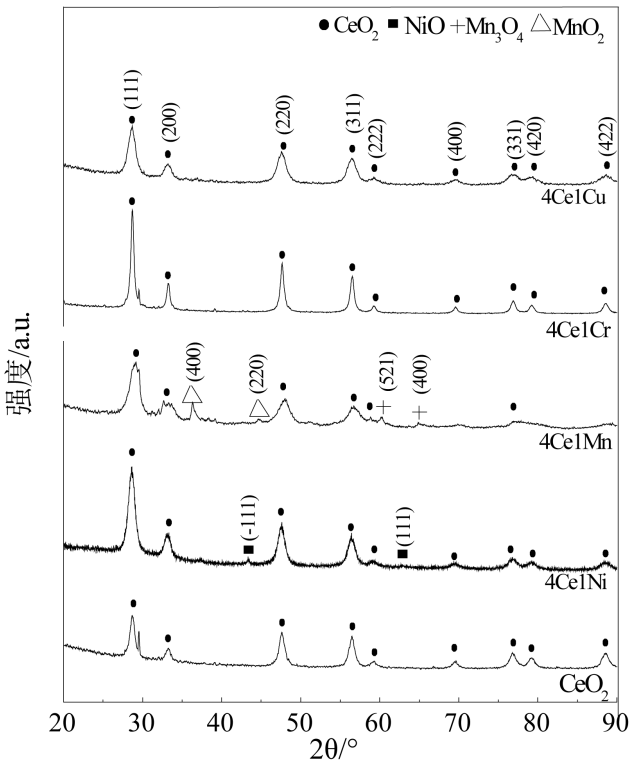


Figure 3. XRD spectrum of catalysts
图 3. 催化剂的 XRD 谱图

为了阐明铈基过渡金属复合氧化物催化剂表面物种特性,采用 XPS 分析了催化剂表面 Ce、过渡金属和 O 的化学形态。图 4 是 5 种催化剂的 O1s 谱图,催化剂表面氧物种包括晶格氧(O_{latt})和表面吸附氧(O_{ads}),结合能范围分别为 528.5~529.5 和 532~533 eV [19] [20]。 O_{latt} 和 O_{ads} 被认为是活性氧物种,会对于脱硝催化剂的活性起重要作用[13]。5 种催化剂的 O_{latt} 结合能相近在 529.5 eV 左右。 O_{ads} 结合能相差较大,4Ce1Cr 和 CeO_2 的 O_{ads} 结合能较高,而 4Ce1Ni 和 4Ce1Mn 的 O_{ads} 结合能较低。表 1 罗列了 5 种催化剂的 O1s 分析结果,各催化剂表面 O_{latt}/O_{ads} 的比值依次为 4Ce1Ni > 4Ce1Mn > 4Ce1Cu > CeO_2 > 4Ce1Cr,这与催化活性的顺序相同。表明铈基过渡金属复合氧化物催化剂的脱硝活性与其表面晶格氧的含量成正相关性,即晶格氧(O_{latt})含量越多,铈基过渡金属复合氧化物催化剂活性效果越好。

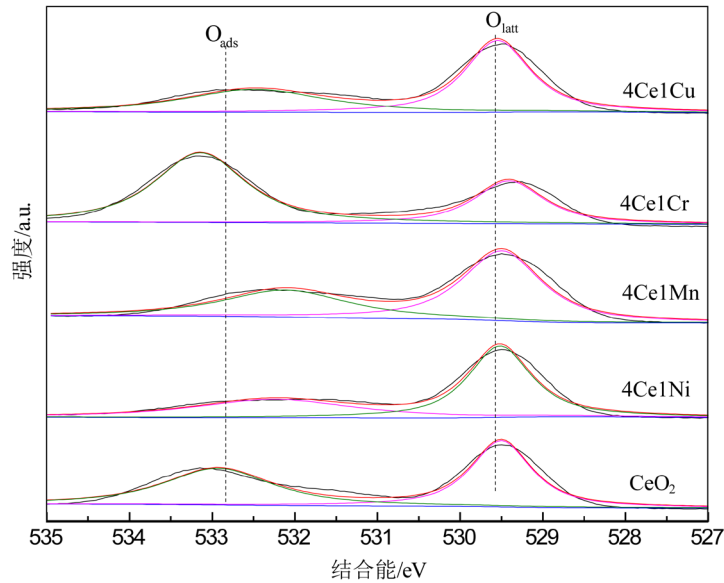


Figure 4. O1s spectrum of catalysts
图 4. 催化剂的 O1s 谱图

Table 2. O1S and Ce3d results of catalysts
表 2. 催化剂 O1s 和 Ce3d 的结果

催化剂	结合能(eV)		O_{latt}/O_{ads}	$(u' + v'): (u'' + v''): (u''' + v''')$
	O_{latt}	O_{ads}		
4Ce1Cu	529.5	532.5	1.4	40:20:40
4Ce1Cr	529.4	533.1	0.7	40:30:30
4Ce1Mn	529.5	532.1	1.6	32:35:33
4Ce1Ni	529.5	532.2	1.7	40:30:30
CeO_2	529.5	532.9	1.0	35:31:34

图 5 为 5 种催化剂上 Ce3d 的谱图。5 种催化剂均存在 3 对高束缚能偶极子(u'''/v'''), (u''/v'')和(u'/v')。 (u'''/v''') 可归因于 $Ce(IV)$ 的 $3d^9 4f^0 O_2 p^6$ 形式, (u''/v'')归因于 $Ce(IV)$ 的 $3d^9 4f^1 O_2 p^5$ 形式, (u'/v')则归属于 $Ce(IV)$ 的 $3d^9 4f^2 O_2 p^4$ 形式[21]。因此 5 种催化剂表面的 Ce 均以 Ce^{4+} 的形式存在。从表 2 中可见,不同催化剂中 $Ce(IV)$ 的形式比例有所不同,4Ce1Mn 催化剂含有最小比例的 $Ce(IV)3d^9 4f^2 O_2 p^4(u' + v')$, 4Ce1Cu 催化剂含有最小比例的 $Ce(IV)3d^9 4f^2 O_2 p^5(u'' + v'')$, 4Ce1Cr 和 4Ce1Ni 催化剂含有最小比例的 $Ce(IV)3d^9 4f^2 O_2 p^6(u''' + v''')$ 。

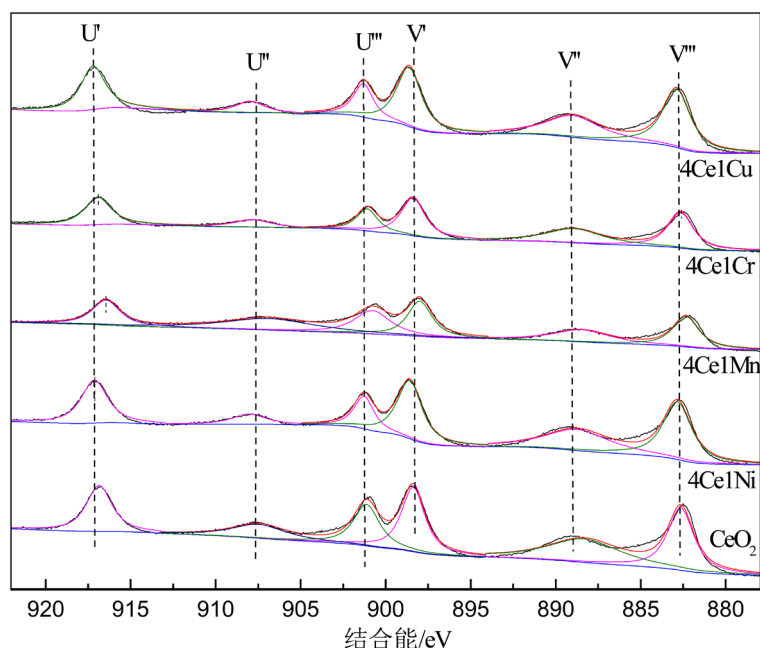


Figure 5. Ce3d spectrum of catalysts

图 5. 催化剂的 Ce3d 谱图

图 6~9 为铈基过渡金属复合氧化物催化剂过渡金属 2p 的谱图。表 3 罗列了过渡金属不同形态的结合能及其比值。4Ce1Cu 催化剂表面上 Cu 以 Cu^{2+} 和 Cu^+ 形式存在，结合能分别为 934.4 和 932.4 eV [22]。其中以 Cu^{2+} 为主， $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 49.9:1$ 。4Ce1Cr 催化剂表面上 Cr 以 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 形式存在，其 $\text{Cr}2p_{1/2}$ 结合能分别为 588.8 和 586.3 eV， $\text{Cr}2p_{3/2}$ 结合能分别为 579.5 和 577.5 eV [23]。其中以 Cr^{6+} 为主， $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+} = 1.8$ (见表 3)。4Ce1Mn 催化剂表面上不同形态 Mn 的结合能为 643.2、642.0 和 640.8 eV，可分别归属于 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} [24]。其中 $\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{2+} = 40:43:17$ 。4Ce1Ni 催化剂表面上 Ni 以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiO 形式存在，结合能分别为 867.1 和 855.4 eV [25]， $\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{NiO} = 0.96$ 。

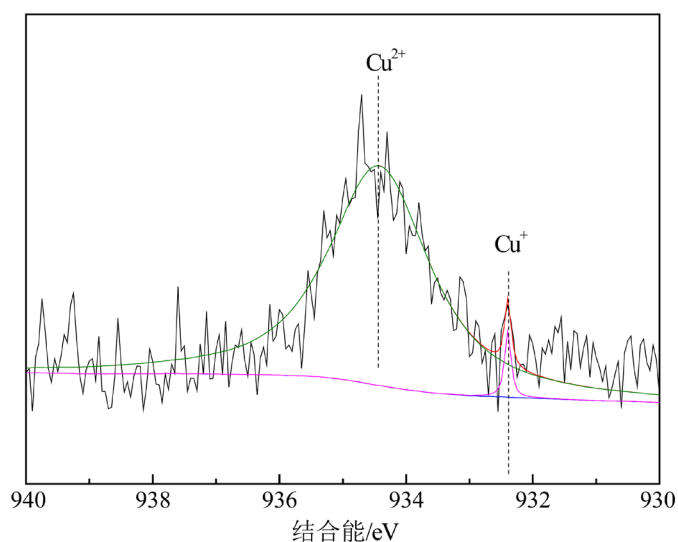


Figure 6. Cu2p spectrum of 4Ce1Cu catalyst

图 6. 4Ce1Cu 催化剂的 Cu2p 谱图

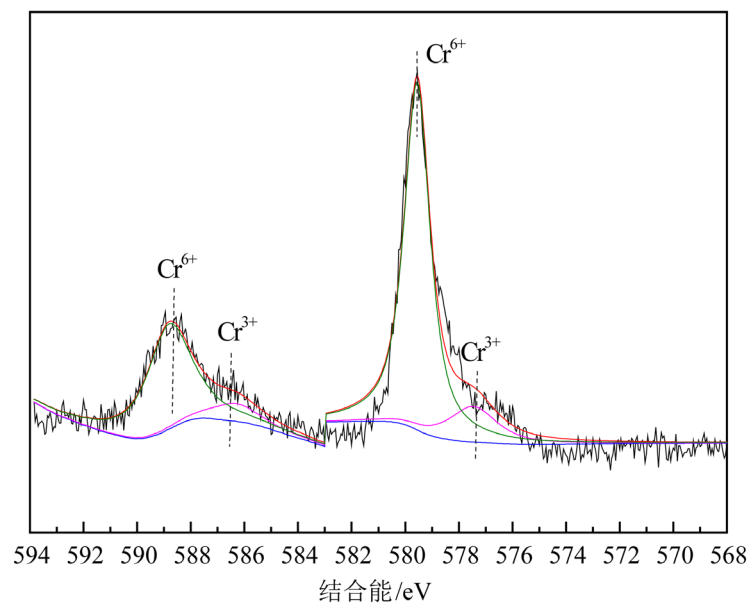


Figure 7. Cr2p spectrum of 4Ce1Cr catalyst
图 7. 4Ce1Cr 催化剂的 Cr2p 谱图

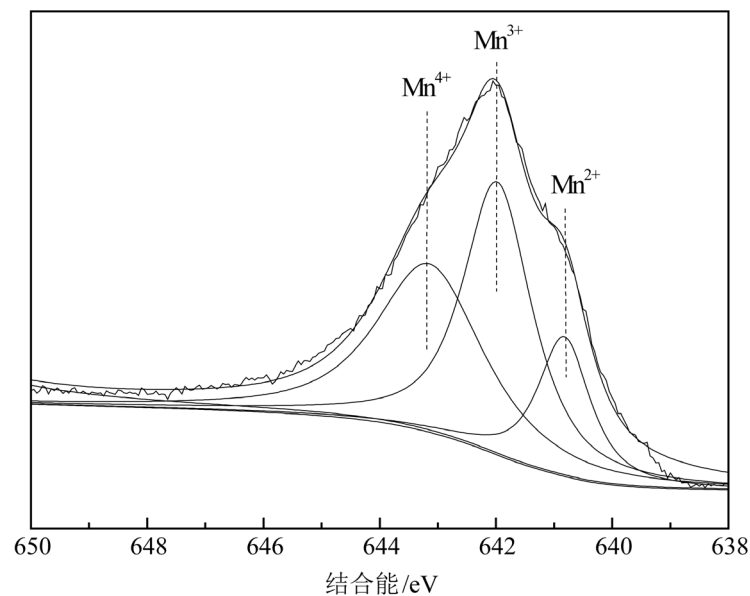


Figure 8. Mn2p spectrum of 4Ce1Mn catalyst
图 8. 4Ce1Mn 催化剂的 Mn2p 谱图

Table 3. XPS results of transition metals
表 3. 过渡金属元素的 XPS 结果

催化剂	4Ce1Cu		4Ce1Cr		4Ce1Mn			4Ce1Ni	
表面形态	Cu ²⁺	Cu ⁺	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Ni(OH) ₂	NiO
结合能(eV)	934.4	932.4	579.5	577.5	643.2	642.0	640.8	867.1	855.4
比值	Cu ²⁺ :Cu ⁺ = 49.9		Cr ⁶⁺ :Cr ³⁺ = 1.8		Mn ⁴⁺ :Mn ³⁺ :Mn ²⁺ = 40:43:17			Ni(OH) ₂ :NiO = 0.96	

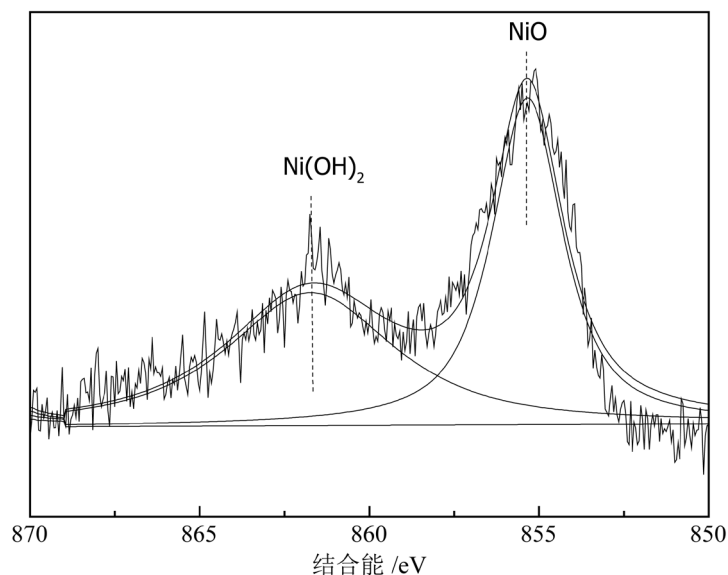


Figure 9. Ni2p spectrum of 4Ce1Ni catalyst

图 9. 4Ce1Ni 催化剂的 Ni2p 谱图

4. 结论

铈基过渡金属复合氧化物催化剂活性为 $4\text{Ce1Ni} > 4\text{Ce1Mn} > 4\text{Ce1Cu} > \text{CeO}_2 > 4\text{Ce1Cr}$ 。其中 4Ce1Ni 在 325°C 下 NO_x 最大转化率为 92%，水蒸气对 4Ce1Ni 催化剂具有轻微的影响。 4Ce1Ni 具有最大的比表面积 ($63.5 \text{ m}^2/\text{g}$) 和活性物种比值 ($\text{O}_{\text{latt}}/\text{O}_{\text{ads}} = 1.7$)。 Ni^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} 分别为 4Ce1Ni 、 4Ce1Mn 、 4Ce1Cu 、 CeO_2 和 4Ce1Cr 催化剂的主要活性组分，其中 Ni^{2+} 具有最强的催化活性， Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 次之。

基金项目

浙江省自然科学基金资助项目 (LY19E080023)；浙江树人大学中青年学术团队项目 (XKJ0516205)；浙江树人大学科研启动基金资助项目 (KXJ0517102)；新苗人才计划 (2018R421011)；浙江树人大学高级别预研项目。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境统计年报[R]. 2012-2017.
- [2] Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F. (1998) Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **18**, 1-36. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00040-X)
- [3] Hu, Y., Griffiths, K. and Norton, P.R. (2009) Surface Science Studies of Selective Catalytic Reduction of NO : Progress in the Last Ten Years. *Surface Science*, **603**, 1740-1750. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.09.051>
- [4] Kang, M., Kim, D.J., Park, E.D., Kim, J.M. and Eyring, E.M. (2006) Two-Stage Catalyst System for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3 at Low Temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, **68**, 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.013>
- [5] Li, J.H., Chang, H.Z., Ma, L., Hao, J.M. and Yang, R.T. (2011) Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 over Metal Oxide and Zeolite Catalysts—A Review. *Catalysis Today*, **175**, 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.034>
- [6] Shan, W. and Song, H. (2015) Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 at Low Temperature. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 4280-4288. <https://doi.org/10.1039/C5CY00737B>
- [7] Fu, M.F., Li, C.T., Lu, P., Qu, L., Zhang, M.Y., Zhou, Y., Yu, M.G. and Fang, Y. (2014) A Review on Selective Catalytic Reduction of NO_x by Supported Catalysts at $100\text{--}300^\circ\text{C}$ —Catalysts, Mechanism, Kinetics. *Catalysis Science & Technology*, **4**, 123-135.

- Technology*, **4**, 14-25. <https://doi.org/10.1039/C3CY00414G>
- [8] Chen, L., Si, Z.C., Wu, X.D., Weng, D., Ruan, R. and Yu, J. (2014) Rare Earth Containing Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia: A Review. *Journal of Rare Earths*, **32**, 907-917. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60162-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60162-9)
- [9] Tian, W., Yang, H., Fan, X. and Zhang, X. (2011) Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Different-Shaped MnO₂ at Low Temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 105-109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.078>
- [10] Liu, Y., Xu, J., Li, H., Cai, S., Hu, H., Fang, C., Shi, L. and Zhang, D. (2015) Rational Design and *in Situ* Fabrication of MnO₂@NiCo₂O₄ Nanowire Arrays on Ni Foam as High-Performance Monolith de-NO_x Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 11543-11553. <https://doi.org/10.1039/C5TA01212K>
- [11] Ma, Z., Yang, H., Li, Q., Zheng, J. and Zhang, X. (2012) Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Fe-Cu-OX/CNTs-TiO₂ Composites at Low Temperature. *Applied Catalysis A: General*, **427-428**, 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.028>
- [12] Jiang, B., Liu, Y. and Wu, Z. (2009) Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO on MnO_x/TiO₂ Prepared by Different Methods. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1249-1254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.013>
- [13] Han, J., Meeprasert, J., Maitarad, P., Nammuangruk, S., Shi, L. and Zhang, D. (2016) Investigation of the Facet-Dependent Catalytic Performance of Fe₂O₃/CeO₂ for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 1523-1533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09834>
- [14] Qi, G.S., Yang, R.T. and Chang, R. (2004) MnO_x-CeO₂ Mixed Oxides Prepared by Co-Precipitation for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**, 93-106. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.023>
- [15] Lee, S.M., Park, K.H. and Hong, S.C. (2012) MnO_x/CeO₂-TiO₂ Mixed Oxide Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperature. *Chemical Engineering Journal*, **195-196**, 323-331. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.009>
- [16] Liu, Z.M., Yi, Y., Zhang, S.X., Zhu, T.L., Zhu, J.Z. and Wang, J.G. (2013) Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Mn-Ce Mixed Oxide Catalyst at Low Temperatures. *Catalysis Today*, **216**, 76-81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.06.009>
- [17] Wei, Y.J., Sun, Y., Su, W. and Liu, J. (2015) MnO₂ Doped CeO₂ with Tailored 3-D Channels Exhibits Excellent Performance for NH₃-SCR of NO. *RSC Advances*, **5**, 26231-26235. <https://doi.org/10.1039/C5RA01355K>
- [18] Liu, C., Shi, J.W., Gao, C. and Niu, C. (2016) Manganese Oxide-Based Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃: A Review. *Applied Catalysis A: General*, **522**, 54-69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.023>
- [19] Jampaiah, D., Ippolito, S.J., Sabri, Y.M., Reddy, B.M. and Bhargava, S.K. (2015) Highly Efficient Nanosized Mn and Fe Codoped Ceria-Based Solid Solutions for Elemental Mercury Removal at Low Flue Gas Temperatures. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 2913-2924. <https://doi.org/10.1039/C5CY00231A>
- [20] Venkataswamy, P., Rao, K.N., Jampaiah, D. and Reddy, B.M. (2015) Nanostructured Manganese Doped Ceria Solid Solutions for CO Oxidation at Lower Temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 122-132. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038>
- [21] He, C., Yu, Y.K., Shi, J.W., Shen, Q. and Liu, H. (2015) Mesoporous Cu-Mn-Ce-O Composites with Homogeneous Bulk Composition for Chlorobenzene Removal: Catalytic Performance and Microactivationcourse. *Materials Chemistry and Physics*, **157**, 87-100. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.020>
- [22] He, C., Liu, H., Shi, J.W., Ma, C., Pan, H. and Li, G. (2015) Anionic Starch-Induced Cu-Based Composite with Flake-Likemesostructure for Gas-Phase Propanal Efficient Removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, **454**, 216-225. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.021>
- [23] 仲蕾. 铬基催化剂的制备及其催化氧化 NO 的性能研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [24] Pan, H., Jian, Y., Chen, C., Hao, Z.P., Shen, Z.X. and Liu, H.X. (2017) Sphere-Shaped Mn₃O₄ Catalyst with Remarkable Low-Temperature Activity for Methyl-Ethyl-Ketone Combustion. *Environmental Science & Technology*, **51**, 6288-6297. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00136>
- [25] Mansour, A.N. (1994) Characterization of Beta-Ni(OH)₂ by XPS. *Surface Science Spectra*, **3**, 239-246. <https://doi.org/10.1116/1.1247752>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjcet@hanspub.org