

Catalytic Performance of TiO₂ Support of Transition Metal Catalysts for NO Reduction by Ammonia

Didi Luo, Hua Pan*, Ning Lan, Zhenghui Chen, Shengkang Wang, Qian Wu, Xuesong Chen, Li Wang

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang
Email: 1434452940@qq.com, *panhua.7@163.com

Received: May 8th, 2019; accepted: May 23rd, 2019; published: May 30th, 2019

Abstract

Support TiO₂ was synthesized by sol-gel method, and a series of transition metal/TiO₂ catalysts were prepared by impregnation method. Combination of N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and catalytic behavior of NO reduction with NH₃ on transition metal/TiO₂ catalysts were carried out by activity test. The results show that the activities of transition metal/TiO₂ catalyst decrease in the order of Mn/TiO₂ > Fe/TiO₂ > Cr/TiO₂ > Co/TiO₂. Mn/TiO₂ catalyst exhibits the highest activity among various catalysts, and the maximum de-NO_x efficiency can reach 93% at 250°C. The deNO_x activity of transition metal/TiO₂ catalysts is positively correlated with the specific surface area and pore volume of the catalysts. The active component of the catalysts is the determining factor for the activity of the catalysts. The active sites of Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Cr/TiO₂ and Fe/TiO₂ catalysts are Mn⁴⁺, Co₃O₄, Cr³⁺ and Fe³⁺, respectively. A suitable ratio of oxygen active species (O_{latt}/O_{surf} = 4.7) and active sites of Mn⁴⁺ make the high activity of Mn/TiO₂ catalyst.

Keywords

TiO₂, Transition Metal, Catalytic Reduction, NO_x, Catalytic Performance

氨催化还原NO_x中TiO₂负载过渡金属催化剂的催化行为

骆迪迪, 潘 华*, 蓝 宁, 陈郑辉, 王晟康, 吴 谦, 陈雪松, 王 莉

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: 骆迪迪, 潘华, 蓝宁, 陈郑辉, 王晟康, 吴谦, 陈雪松, 王莉. 氨催化还原 NO_x 中 TiO₂ 负载过渡金属催化剂的催化行为[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(3): 272-281. DOI: 10.12677/hjct.2019.93039

Email: 1434452940@qq.com, *panhua.7@163.com

收稿日期: 2019年5月8日; 录用日期: 2019年5月23日; 发布日期: 2019年5月30日

摘要

采用溶胶-凝胶法合成了TiO₂催化剂载体, 并通过浸渍法制备了一系列TiO₂负载过渡金属脱硝催化剂。结合N₂吸脱附、X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)等手段, 及催化活性评价研究了过渡金属/TiO₂催化剂在氨选择催化还原NO_x(NH₃-SCR)中的催化行为。研究表明: 过渡金属/TiO₂催化剂活性为Mn/TiO₂ > Fe/TiO₂ > Cr/TiO₂ > Co/TiO₂。Mn/TiO₂催化剂的脱硝活性最好, 在250℃时最大脱硝效率达到93%。过渡金属/TiO₂催化剂的脱硝活性与催化剂的比表面积和孔体积成正相关性。催化剂的活性组分是决定催化剂活性的主要因素, Mn/TiO₂、Co/TiO₂、Cr/TiO₂和Fe/TiO₂催化剂中活性组分分别为Mn⁴⁺、Co₃O₄、Cr³⁺和Fe³⁺。合适的氧活性物种比值(O_{latt}/O_{surf} = 4.7)和高活性的Mn⁴⁺活性位使得Mn/TiO₂催化剂具有高催化活性。

关键词

二氧化钛, 过渡金属, 催化还原, 氮氧化物, 催化行为

Copyright © 2019 by authors 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. 前言

雾霾是目前我国面临的严重大气环境问题, NO_x 是引起雾霾的主要污染物。目前脱硝较为成熟的技术是NH₃-SCR [1] [2] [3]。脱硝催化剂是NH₃-SCR技术的核心, 传统钒基催化剂的最佳操作温度窗口为300℃~400℃, 故只能放在除尘和脱硫之前, 因此催化剂易受碱金属和SO₂污染而失活[4] [5] [6], 而且也无法达到工业烟气脱硝的要求(≤300℃)。因此, 开发低温SCR催化剂受到学者们的广泛关注。目前对低温SCR脱硝催化剂的研究主要集中于过渡金属氧化物催化剂。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MnO₂ [7]和纳米线NiCo₂O₄ [8]; ② 载体的选择与优化研究[9]; ③ 催化剂耐硫抗水性研究[10]; ④ 反应机理研究[11]。然而, 现有报道大多集中于某个过渡金属脱硝催化剂的研究, 鲜有关于比较不同过渡金属催化剂催化行为的研究。

本研究比较了一系列TiO₂负载过渡金属催化剂对烟气脱硝的催化性能。通过催化表征分析了过渡金属/TiO₂催化剂的活性与催化剂活性的催化行为。

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

在40℃下Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 99%)乙醇(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 99%)溶液加入去离子水后溶液缓慢凝胶。在110℃下凝胶干燥一晚, 然后在500℃下煅烧4 h得到TiO₂载体。利用M(NO₃)_x(M = Cr, Mn, Fe 和 Co) (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 99%)和草酸(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 99%)水溶液以1:2的摩尔比充分混合后, 加入TiO₂载体并磁力

搅拌 12 h, 再在 60℃ 下干燥一夜, 然后在 450℃ 空气中煅烧 4 h, 制备出 5% 过渡金属/TiO₂ 催化剂。

2.2. 催化表征

采用美国麦克公司 ASAP2020 物理吸附仪, 在液氮温度(-196℃)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℃ 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, Cu/Kα 辐射源, 功率 40 kV × 40 mA, 衍射束置石墨单色器除去 Kβ 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 × 10⁻⁶ Pa。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan 3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) 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 C1s = 284.8 eV 为基准进行结合能校正。

2.3. 催化剂的活性评价

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 φ(NO) = 4.6 × 10⁻⁴、φ(NH₃) = 4.3 × 10⁻⁴、φ(O₂) = 8% 和 N₂ 为载气, 反应温度范围为 100℃~500℃, 催化剂装量为 0.2 g, 气体总流量为 700 mL·min⁻¹, 产物中的 NO、NO₂ 的浓度由多组分烟气分析仪测量, 脱硝效率 η 通过式(1)计算得到:

$$\eta = \frac{[\text{NO}]_{\text{进}} - [\text{NO}]_{\text{出}} - [\text{NO}_2]_{\text{出}}}{[\text{NO}]_{\text{进}}} \quad (1)$$

式(1)中[NO]_进为模拟气中 NO 的浓度, 10⁻⁶; [NO]_出为产物中 NO 的浓度, 10⁻⁶; [NO₂]_出为产物中 NO 的浓度, 10⁻⁶。

3. 结果与讨论

3.1. 催化活性

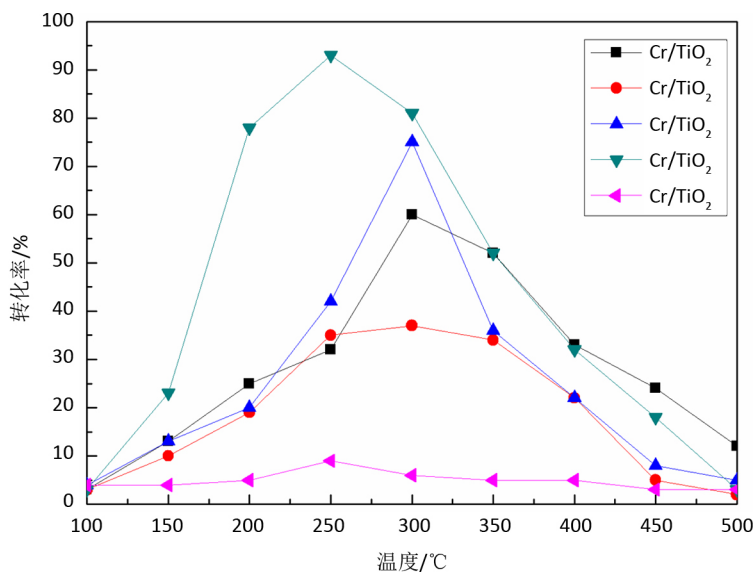


Figure 1. Comparison of catalytic activities of TiO₂ supported transition metal catalysts
图 1. TiO₂ 负载过渡金属催化剂的催化活性比较

图 1 比较了过渡金属/TiO₂ 催化脱硝的活性。相比 TiO₂ 催化剂, 过渡金属/TiO₂ 催化剂活性都有所提高。在 5 种催化剂上, NO_x 转化率均随着温度的增高先上升后降低。过渡金属/TiO₂ 催化剂活性为 Mn/TiO₂ > Fe/TiO₂ > Cr/TiO₂ > Co/TiO₂ > TiO₂。Mn/TiO₂ 具有最高的催化活性, 其在 250℃ 时, 脱硝效率能达到 93%。Fe/TiO₂ 具有较好的催化活性, 其在 300℃ 时, 脱硝效率能达到 74%。TiO₂ 则基本无催化活性, 在 200℃ 时 NO_x 转化率仅为 9%。

3.2. 催化行为

表 1 比较了 5 种催化剂的比表面积和孔体积。可以看出, 当 TiO₂ 负载过渡金属以后催化剂的比表面积和孔体积都有所减少, 4 种过渡金属催化剂的比表面积和孔体积大小为 Mn/TiO₂ > Fe/TiO₂ > Cr/TiO₂ > Co/TiO₂。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)有一定的正相关性。催化活性最好的 Mn/TiO₂ 具有最大的比表面和孔体积。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[1]。

Table 1. Specific surface area and pore volume of catalysts

表 1. 催化剂的比表面积和孔体积

催化剂	Mn/TiO ₂	Co/TiO ₂	Fe/TiO ₂	Cr/TiO ₂	TiO ₂
比表面积(m ² /g)	26.70	13.35	23.20	21.11	78.04
孔体积(cm ³ /g)	0.13	0.07	0.12	0.10	0.14

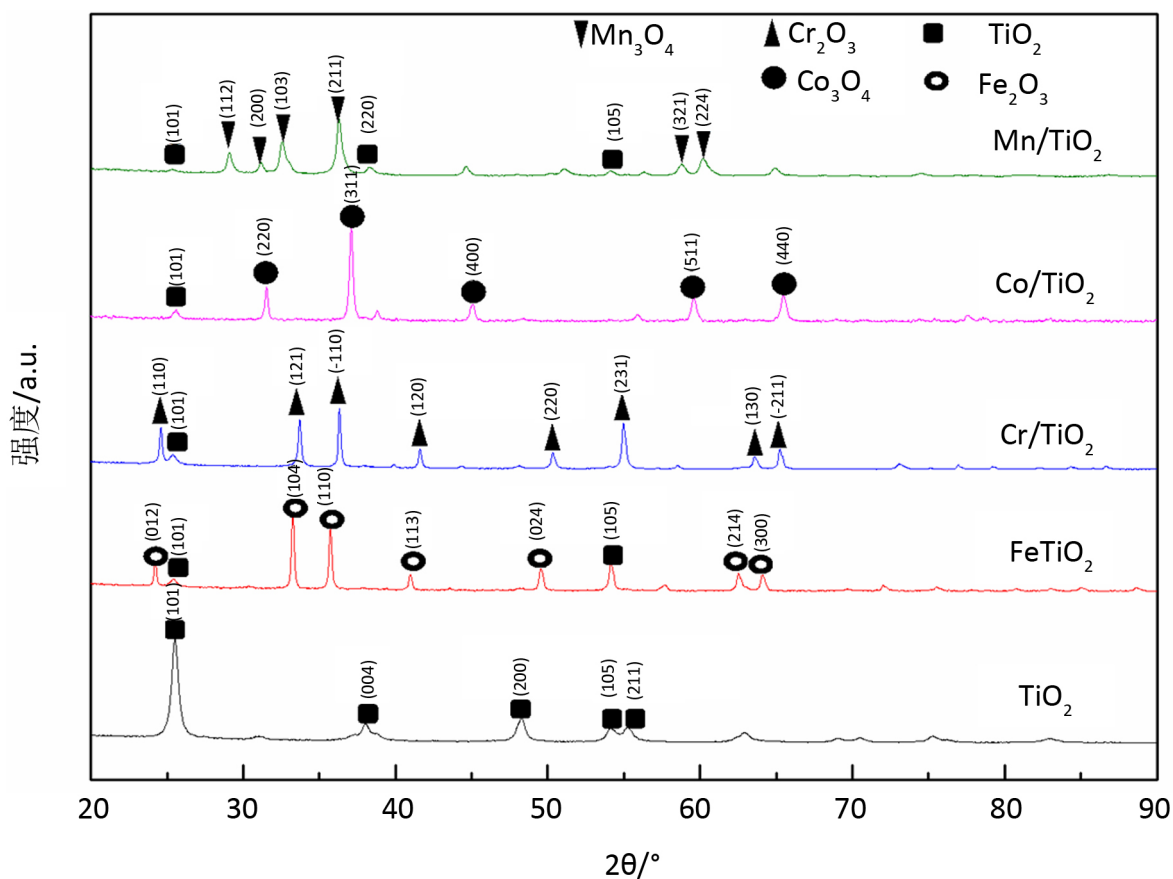


Figure 2. XRD spectra of five catalysts

图 2. 5 种催化剂的 XRD 谱图

图 2 为 5 种催化剂的 XRD 谱图。通过 PDF 卡片(PDF#80-0382), Mn/TiO₂ 催化剂中 Mn 主要以 Mn₃O₄ 晶型存在, 其主要的衍射峰 $2\theta = 28.9^\circ$ 的晶面为(112)和 $2\theta = 36.1^\circ$ 的晶面为(211)。通过 PDF 卡片(PDF#74-1656), Co/TiO₂ 催化剂中 Co 主要以 Co₃O₄ 晶型存在, 主要衍射峰 $2\theta = 31.3^\circ$ 、 $2\theta = 36.9^\circ$ 、 $2\theta = 44.9^\circ$ 、 $2\theta = 59.5^\circ$ 和 $2\theta = 65.4^\circ$ 的晶面分别为(220)、(311)、(400)、(511)和(440)。Fe/TiO₂ 催化剂中的 Fe 以 Fe₂O₃ 晶型存在, 通过 PDF 卡片(PDF#89-0597), 主要衍射峰 $2\theta = 33.1^\circ$ 的晶面为(104)、 $2\theta = 35.6^\circ$ 的晶面为(110)、和 $2\theta = 49.4^\circ$ 的晶面为(024)。通过 PDF 卡片(PDF#85-0730), Cr/TiO₂ 催化剂中的 Cr 以 Cr₂O₃ 的晶型存在, 其主要衍射峰 $2\theta = 24.5^\circ$ 的晶面为(110)、 $2\theta = 33.6^\circ$ 的晶面为(121)、 $2\theta = 36.2^\circ$ 的晶面为(-110)、 $2\theta = 54.8^\circ$ 的晶面为(231)和 $2\theta = 65.1^\circ$ 的晶面为(-211)。TiO₂ 主要以 TiO₂ (PDF#73-1764) 的形式存在, 其衍射峰 $2\theta = 25.4^\circ$ 的晶面为(101)、 $2\theta = 37.9^\circ$ 的晶面为(004)、 $2\theta = 48.2^\circ$ 的晶面为(200)、 $2\theta = 54.1^\circ$ 的晶面为(105)、 $2\theta = 55.2^\circ$ 的晶面为(211)。Fe/TiO₂ 中的 Ti 主要以(TiO₂PDF#73-1764)的形式存在, 主要衍射峰 $2\theta = 25.3^\circ$ 的晶面为(101)和 $2\theta = 54.1^\circ$ 的晶面为(105)。Co/TiO₂ 中的 Ti 以 TiO₂ (PDF#73-1764) 的形式存在, 主要衍射峰 $2\theta = 25.4^\circ$ 的晶面为(101)。Cr/TiO₂ 中的 Ti 以 TiO₂ (PDF#73-1764) 的形式存在, 主要衍射峰 $2\theta = 25.4^\circ$ 的晶面为(101)。Mn/TiO₂ 中的 Ti 主要以(TiO₂PDF#73-1764)的形式存在, 主要衍射峰 $2\theta = 25.4^\circ$ 的晶面为(101)和 $2\theta = 54.1^\circ$ 的晶面为(105)。催化剂中过渡金属活性组分不同是造成催化剂活性差异的原因之一。

通过 XPS 对 5 种催化剂表面过渡金属、Ti 和 O 的物种形态的进一步分析。图 3 为 5 种催化剂的 O1s 的谱图。催化剂表面氧物种包括晶格氧(O_{latt})、表面氧(O_{surf})、吸附氧(O_{ads}), 其结合能分别为 528.9~529.3 eV、531.4~531.7 eV、532.4 eV [12] [13]。晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf})被认为是活性氧物种, 会对于催化剂的活性起重要作用[14]。从图 3 中可见, Mn/TiO₂、Co/TiO₂、Fe/TiO₂ 和 Cr/TiO₂ 催化剂表面均含有晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf}), 而 TiO₂ 催化剂表面却只含有晶格氧 O_{latt}。5 种催化剂的 O1s 分析结果见表 2。由表 2 可知, 5 种催化剂表面 O_{latt}/O_{surf} 的比值依次为 Fe/TiO₂ > CeO₂ > Cr/CeO₂ > Co/CeO₂。结合催化活性结果, 合适的 O_{latt}/O_{surf} 比值(4.7)可能是 Mn/TiO₂ 催化剂具有高活性的原因。

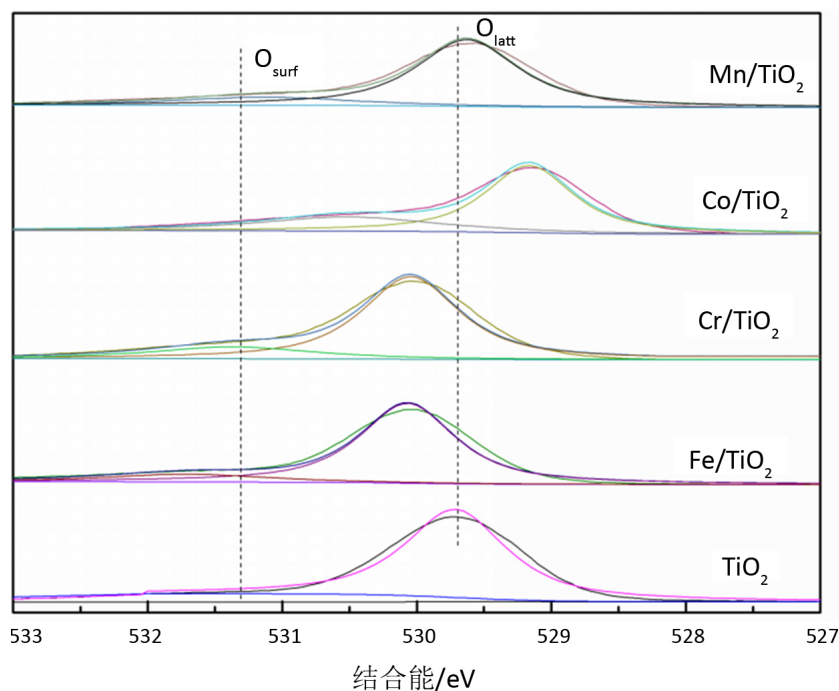


Figure 3. O1s spectra of five catalysts
图 3. 5 种催化剂的 O1s 谱图

Table 2. XPS results of O1s
表 2. O1s 的 XPS 结果

催化剂	结合能(eV)		O_{latt}/O_{surf}	Ti ⁴⁺ 的峰面积
	O_{latt}	O_{surf}		
Mn/TiO ₂	529.6	531.1	4.7	10,516.2
Co/TiO ₂	529.1	530.5	2.3	1743.7
Fe/TiO ₂	529.7	531.3	7.5	6139.4
Cr/TiO ₂	520.0	531.3	4.2	3218.2
TiO ₂	529.7	\	\	186,523.5

图 4 为 5 种催化剂上 Ti2p 的谱图。Ti²⁺、Ti³⁺和 Ti⁴⁺对应的结合能分别为 455.50, 456.50 和 458.5 eV [15]。结果表明 5 种催化剂均以 TiO₂ 形态存在。图 5~图 8 为过渡金属 2p 谱图。从图 5 的 Mn2p_{3/2} 的谱图可知, Mn/TiO₂ 催化剂表面上 Mn 以 Mn²⁺、Mn³⁺和 Mn⁴⁺的形式存在[16], 三种形态的比值为 Mn²⁺:Mn³⁺:Mn⁴⁺ = 85:100:108 (见表 3)。图 6 的 Cr2p 谱图可见, Cr/TiO₂ 催化剂表面上 Cr 以 Cr³⁺形式存在[17] (见表 3)。图 7 的 Fe2p_{3/2} 谱图可知, Fe/TiO₂ 催化剂表面上 Fe 以 Fe²⁺和 Fe³⁺的形式存在[18], 其 Fe²⁺/Fe³⁺ = 0.4 (见表 3)。从图 8 的 Co2p 谱图可见, Co/TiO₂ 催化剂存在携上峰现象, 说明其表面不含 Co⁰ [19]。Co2p_{3/2} 的结合能为 779.7 eV, Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 的峰间距为 15.20 eV, 表明 Co/TiO₂ 催化剂表面 Co 以 Co₃O₄ 的形式存在[19]。

综上所述, Mn/TiO₂ 催化剂上各种价态的 Mn 分布较为平均。Fe/TiO₂ 催化剂上的 Fe 以 Fe³⁺的形式为主。Cr/TiO₂ 催化剂上的 Cr 以 Cr³⁺的形式存在。Co/CeO₂ 催化剂上的 Co 以 Co₃O₄ 的形式存在。

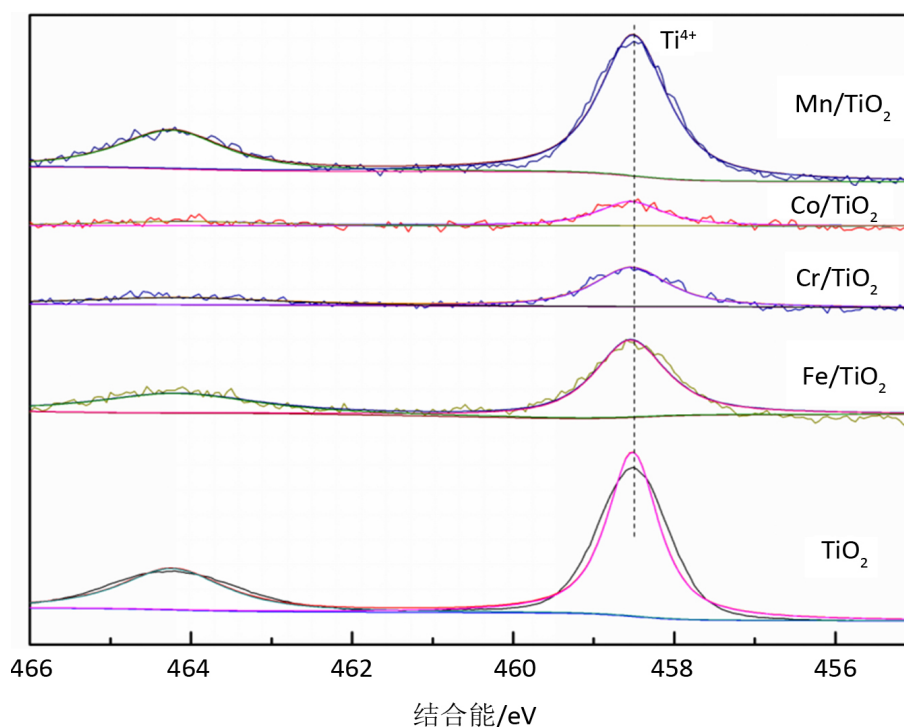


Figure 4. Ti2p spectra of five catalysts
图 4. 5 种催化剂的 Ti2p 谱图

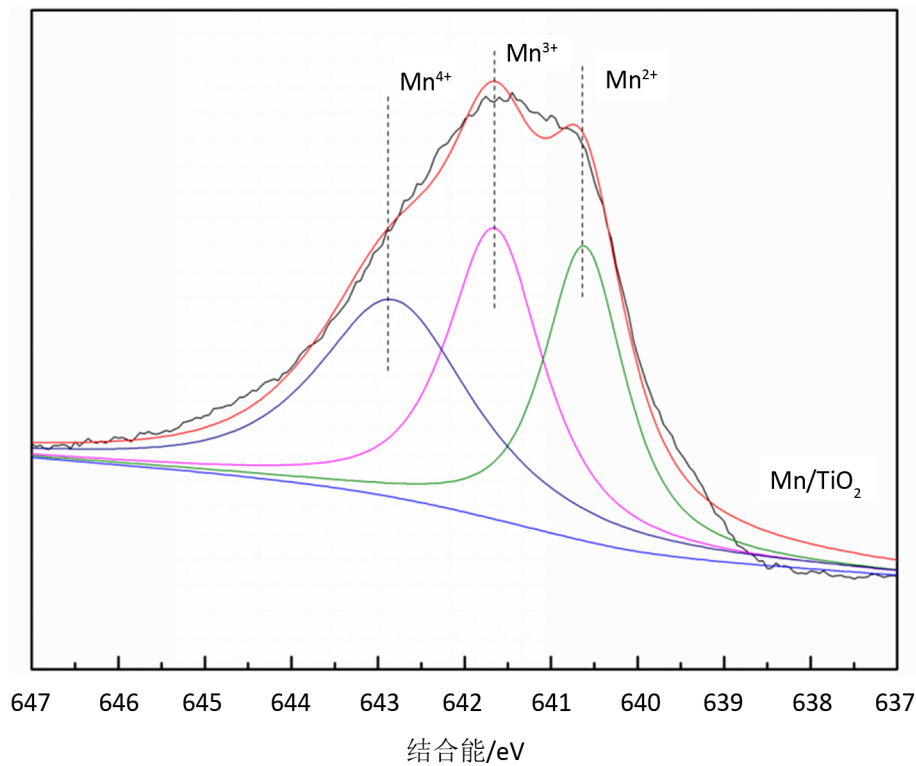


Figure 5. XPS spectra of Mn2p_{3/2}
图 5. Mn2p_{3/2} 谱图

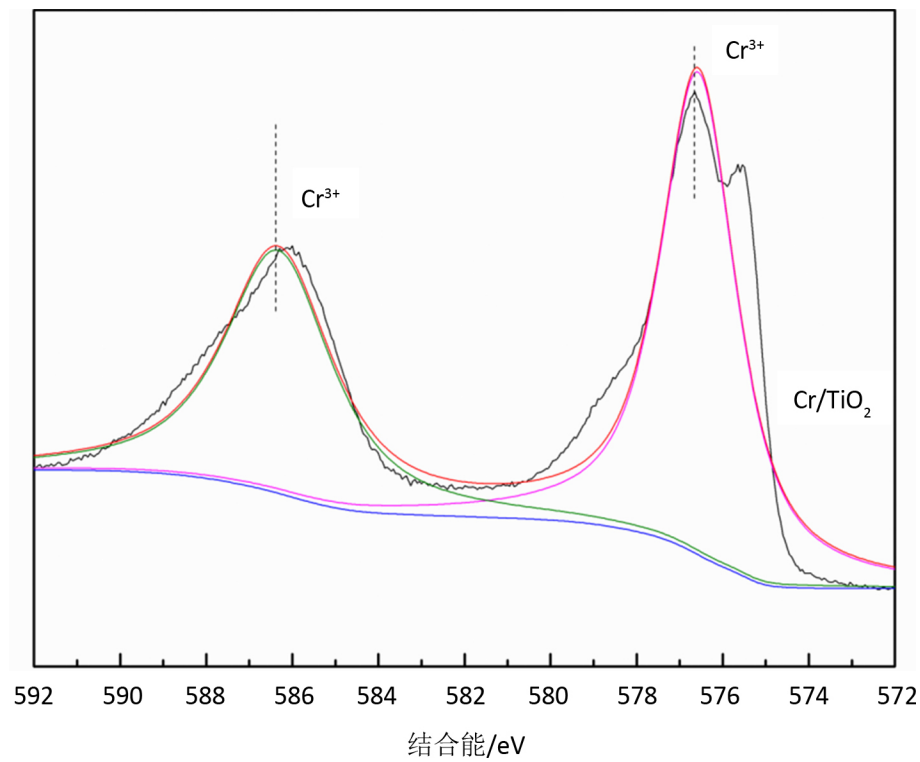


Figure 6. XPS spectra of Cr2p
图 6. Cr2p 谱图

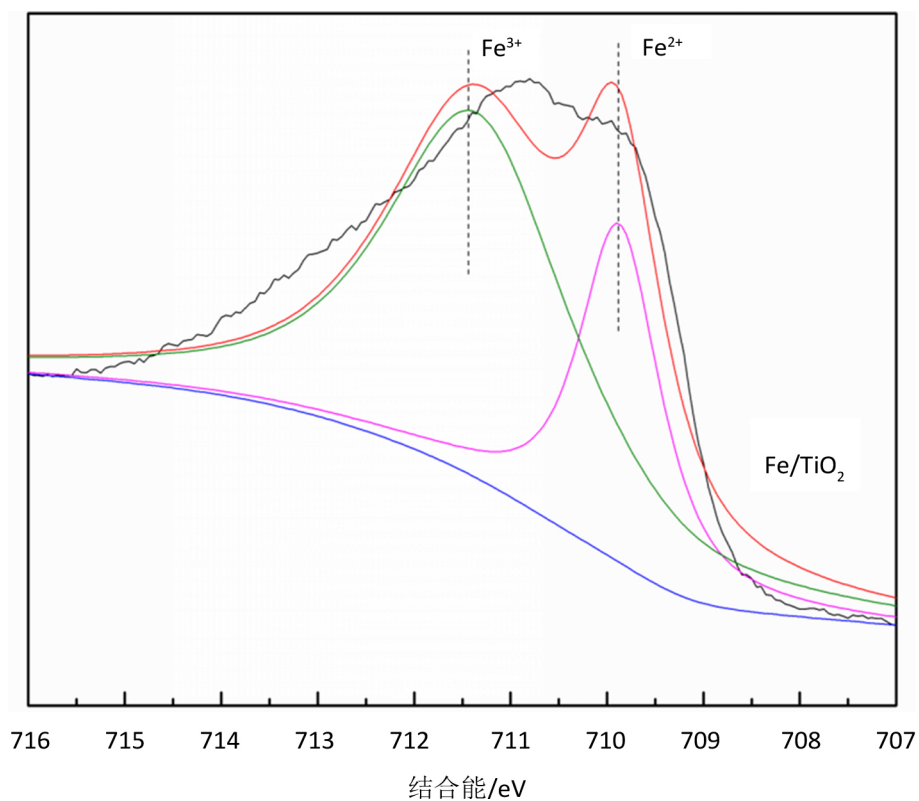


Figure 7. XPS spectra of Fe $2p_{3/2}$
图 7. Fe $2p_{3/2}$ 谱图

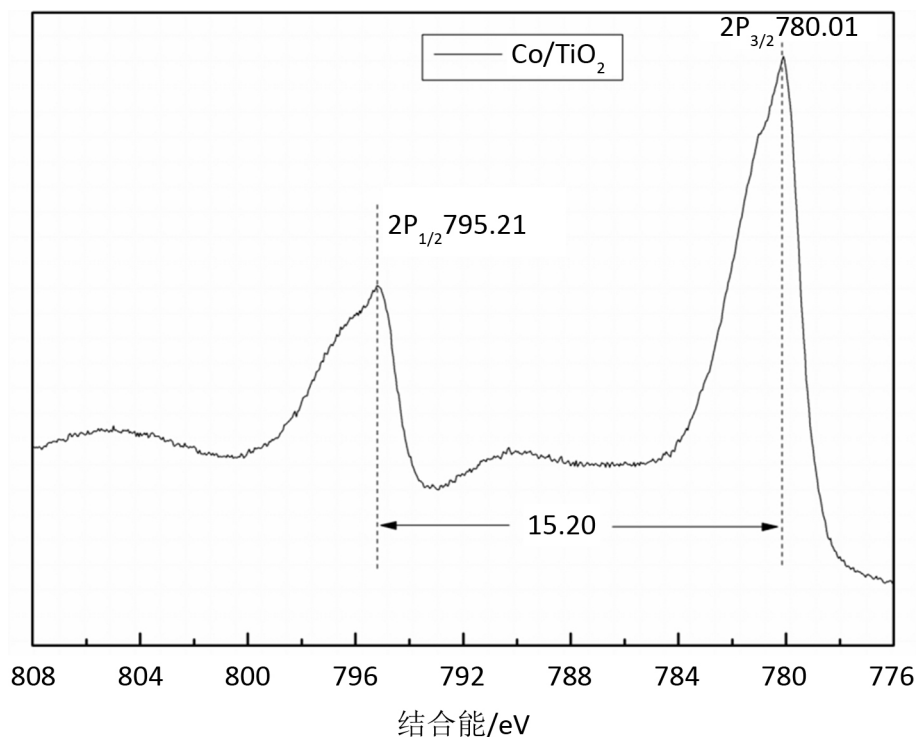


Figure 8. XPS spectra of Co $2p$
图 8. Co $2p$ 谱图

Table 3. XPS results of Mn2p and Fe2p
表 3. Mn2p 和 Fe2p 的 XPS 结果

催化剂	Mn/TiO ₂			Fe/TiO ₂	
	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
表面形态					
结合能(eV)	640.6	641.7	642.8	709.9	711.4
比值	Mn ²⁺ :Mn ³⁺ :Mn ⁴⁺ = 85:100:108			Fe ²⁺ :Fe ³⁺ = 0.4	

4. 结论

过渡金属/TiO₂ 催化剂的活性为 Mn/TiO₂ > Fe/TiO₂ > Cr/TiO₂ > Co/TiO₂ > TiO₂。其中 Mn/CeO₂ 脱硝活性最好, 在 250℃ 时, 脱硝效率能达到 93%。Mn/TiO₂ 催化剂中的活性组分为 Mn₃O₄, 其表面氧化物为晶格氧(O_{latt})和表面氧(O_{surf}), 晶格氧(O_{latt})/表面氧(O_{surf}) = 4.7 为合适的氧活性物种比值。

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] 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. *化学工程与技术*, 2019, 9(2): 107-116.
- [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] Peng, Y., Li, J., Shi, W., Xu, J. and Hao, J. (2012) Design Strategies for Development of SCR Catalyst: Improvement of Alkali Poisoning Resistance and Novel Regeneration Method. *Environmental Science & Technology*, **46**, 12623-12629. <https://doi.org/10.1021/es302857a>
- [5] Peng, Y., Li, J.H., Si, W.Z., Luo, J.M., Dai, Q.Z., Luo, X.B., Liu, X. and Hao, J.M. (2014) Insight into Deactivation of Commercial SCR Catalyst by Arsenic: An Experiment and DFT Study. *Environmental Science & Technology*, **48**, 13895-13900. <https://doi.org/10.1021/es503486w>
- [6] Jiang, Y., Gao, X., Zhang, Y., Wu, W., Song, H., Luo, Z. and Cen, K. (2014) Effects of PbCl₂ on Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Vanadia-Based Catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, **274**, 270-278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.026>
- [7] 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>
- [8] 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>
- [9] 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>
- [10] 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>
- [11] 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 - 300°C—Catalysts, Mechanism, Kinetics. *Catalysis Science & Technology*, **4**, 14-25. <https://doi.org/10.1039/C3CY00414G>

- [12] 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>
- [13] 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>
- [14] 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>
- [15] 刘洪喜, 蒋业华, 詹兆麟, 汤宝寅. PIIIID 复合强化处理轴承钢表面 TiN 膜层的 XPS 表征. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9): 2585-2589.
- [16] Pan, H., Jian, Y. and Chen C. (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>
- [17] 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.
- [18] Pan, H., Guo, Y.H. and Bi, H.T. (2015) NO_x Adsorption and Reduction with C₃H₆ over Fe/Zeolite Catalysts: Effect of Catalyst Support. *Chemical Engineering Journal*, **280**, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.093>
- [19] 任丽丽. 担载型分子筛催化剂上 CH₄ 选择还原 NO 反应的研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2003.

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: hjctet@hanspub.org