

# 原位沉淀技术制备整体型 Mn/Ti-Si/堇青石 选择性催化还原催化剂

黄海凤, 周小燕, 卢晗锋, 俞河, 陈银飞

(浙江工业大学, 浙江省 杭州市 310014)

## Monolithic Mn/Ti-Si/Cordierite Catalyst Prepared by In-situ Deposition for SCR-DeNO<sub>x</sub>

HUANG Haifeng, ZHOU Xiaoyan, LU Hanfeng, YU He, CHEN Yinfei

(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang Province, China)

**ABSTRACT:** The MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/cordierite monolithic catalyst was prepared by in-situ deposited method, with cordierite as carrier. The adhesion of the coat and the catalytic activity in low temperature were investigated. The results show that the coat prepared by in-situ deposited method has good adhesion, and it can be enhanced by adding SiO<sub>2</sub>. Furthermore, the added SiO<sub>2</sub> improves the specific surface area of the washcoat. The MnO<sub>x</sub> prepared by the same method was also well dispersed, its main crystalline phases was Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, its particle diameter was between 0.5 to 1 μm. The catalytic activity measurement results show that monolithic catalysts have good activity, especially when the atom ratio of Ti and Si was 1, the catalytic behavior reached to 90% on 180 °C.

**KEY WORDS:** selective catalytic reduction; denitration; in-situ deposition; TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>; Mn; cordierite

**摘要:** 为提高整体型低温选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)催化剂表面活性组分的牢固度和分散性,以堇青石为载体,通过原位沉淀技术制备整体构件型的低温MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>催化剂,考察催化剂涂层的牢固度和脱硝活性。结果表明,利用原位沉积技术可以使TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合氧化物涂层均匀、致密地分散在堇青石载体上,并且具有很强的黏附性,SiO<sub>2</sub>的引入可以进一步提高涂层的比表面积和与载体的结合强度。在TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>涂层表面同样可以通过原位沉积使MnO<sub>x</sub>活性组分高度分散在涂层表面,晶相以Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主,颗粒尺寸分布在0.5~1.0 μm。SCR脱硝活性测试表明,整体催化剂表现出优良的低温SCR脱硝活性,尤其是当涂层n(Ti):n(Si)=1:1时,催化剂在180 °C时脱硝效

率达到90%以上。

**关键词:** 选择性催化还原; 脱硝; 原位沉积法; TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>; Mn; 堇青石

## 0 引言

在NH<sub>3</sub>-SCR烟气脱硝中,高温V-Ti-O催化剂已经得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>,但高温催化剂置于除尘和脱硫装置之前<sup>[4]</sup>,存在烟灰堵塞孔道和催化剂磨损大的问题。而低温SCR技术置于脱硫和除尘工序之后<sup>[4-5]</sup>,可以有效缓解SO<sub>2</sub>和粉尘对催化剂的毒化和堵塞作用。低温SCR技术的关键问题是催化剂,Mn/TiO<sub>2</sub>体系催化剂是目前研究较多且催化效果较好的低温SCR催化剂<sup>[4,6-11]</sup>。但目前文献报道的Mn/TiO<sub>2</sub>催化剂多集中在颗粒类型<sup>[4,6-10]</sup>,虽然其具有脱硝效率高,稳定性好的特点,但存在催化剂床层压降高,残留粉尘堵塞催化剂孔隙的缺点,从工程应用角度看,有必要开发一种制备简单、压降低和传质优良并适合工业应用的整体构件型Mn/TiO<sub>2</sub>催化剂。

现有的整体型催化剂一般采用直接整体成型技术,通过把固体粉末催化剂挤压成型,制备成蜂窝陶瓷或波纹板式结构,但这一技术通常需要大量的催化剂粉末,并且整体结构的强度不高,催化剂寿命也受到影<sup>[12-16]</sup>。而蜂窝堇青石陶瓷材料作为载体的催化剂通常采用悬浮液浸渍技术,这一技术同样也需要大量的催化剂浆液,并且很难保证浆液在载体表面的涂覆均匀,同时浆液中的黏结剂也可能覆盖活性位<sup>[17-18]</sup>。

为解决整体构件催化剂制备中普遍存在的涂覆均匀性和负载牢固度的问题,该文采用原位沉淀

**基金项目:** 浙江省科技厅重大专项(2007C03004-2); 浙江省自然科学基金(Y5090202)。

The Science and Technology Department of Zhejiang Province (2007C03004-2); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China(Y5090202)。

合成技术，制备了以  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物为涂层的 Mn 催化剂，并对催化剂进行了比表面积 (specific surface area, BET)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征，考察了不同涂层催化剂的脱硝活性。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

#### 1.1.1 堇青石表面涂层原位负载

将 400 孔/ $\text{in}^2$  堇青石分割成直径为 11 mm，长 50 mm 的柱状，用去离子水洗净，超声波处理 30 min 后 110 °C 烘干 12 h。取一定量  $\text{TiOSO}_4$  在 60 °C 水浴搅拌，使其完全溶解，然后加入一定量硅溶胶 (30% 的  $\text{SiO}_2$ )，使溶液中 Ti 与 Si 保持一定的比例，然后搅拌并静置 1 h。将堇青石在溶液中浸渍后吹去表面多余溶液，110 °C 干燥 10 min，冷却后放入 25% 的氨水溶液中浸泡 10 min，取出吹去残液，110 °C 干燥 2 h。重复数次，直到涂层涂覆量大于 10%。然后在 110 °C 下干燥 12 h，再在 550 °C 下焙烧 5 h。样品用 Si/CH、Ti/CH 和 Ti-Si/CH 表示。

#### 1.1.2 催化剂活性组分 Mn 的原位负载

将负载有涂层的堇青石放入 20% 的醋酸锰溶液中浸泡后取出吹去表面多余溶液，110 °C 干燥 10 min，冷却后放入碳酸铵溶液中浸泡 5 min，取出吹去表面残液。重复数次，然后在 110 °C 下干燥 12 h，再在 500 °C 下焙烧 6 h。直到活性组分负载量约为 5%。无涂层的催化剂标号为 Mn/CH，纯  $\text{SiO}_2$  涂层的催化剂标号为 Mn/Si/CH，纯  $\text{TiO}_2$  涂层的催化剂标号为 Mn/Ti/CH， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  涂层的催化剂标号为 Mn/Ti-Si/CH。

### 1.2 牢固度测定

涂层的牢固度测试采用昆山市超声仪器有限公司生产的 KQ5200E 型超声波清洗器。容量为 10 L，超声频率为 40 kHz，超声功率为 200 W，加热功率为 400 W。

涂层涂覆量  $\gamma$  为

$$\gamma = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $m_0$  为空白载体的质量，g； $m_1$  为载体涂覆涂层后的质量，g。

将已涂覆涂层的载体用超声波清洗器处理 30 min，110 °C 干燥 12 h，550 °C 焙烧 5 h 后称量，用涂层损失率  $\Delta\gamma$  来表征涂层的牢固度。涂层损失

率  $\Delta\gamma$  计算公式为

$$\Delta\gamma = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  分别为超声波处理前后涂层的涂覆量； $m_1$ 、 $m_2$  分别为超声波处理前后涂覆涂层载体的总质量，g。催化剂的牢固度测试同上。

### 1.3 催化剂表征

BET 测试采用 Micromeritics ASAP 2020C 型吸附仪，吸附测定之前，样品于 250 °C 下真空脱气 3 h，在液氮温度 (-196 °C) 进行氮气吸附-脱附。样品的比表面积采用 BET 法计算。

SEM 分析采用日本 Hitachi 公司 S24700 型场发射扫描电镜测定样品的表面形貌，场发射电压 15.0 kV。测试之前，为增加样品的导电性，将其放在特制的样品架上，喷金 1 min 左右。

XRD 测试采用瑞士 ARL 公司 SCINTAG XTRA 高分辨多晶 X 射线衍射仪，Ni 滤波，Cu 靶，Ka 辐射源，管电压为 40 kV，管电流为 50 mA，扫描范围为 15°~80°，步幅为 0.04°。

### 1.4 催化剂脱硝活性评价

催化剂的活性评价在自制的管式 U 形玻璃反应器中进行。反应管内径为 12 mm，壁厚 1 mm，整体高为 20 cm。模拟烟气流速为 500 mL/min，其中  $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO}) = 1 \text{ mol/mol}$ ， $\varphi(\text{NO}) = 0.05\%$ ， $\varphi(\text{O}_2) = 5\%$ ，其余为  $\text{N}_2$ ，空速  $6317 \text{ h}^{-1}$  (按堇青石蜂窝陶瓷的体积计算)。室温 30 °C 空白实验测试结果显示，模拟烟气中  $V(\text{NO})/V(\text{NO}_2) = 3:1$ ， $\text{NO}_x$  体积分数为 0.05%，误差范围为  $\pm 5\%$ 。气体流量和组成由质量流量计调节和控制。气体分析采用德图 TESTO350-XL 烟气分析仪。实验装置及流程见图 1。

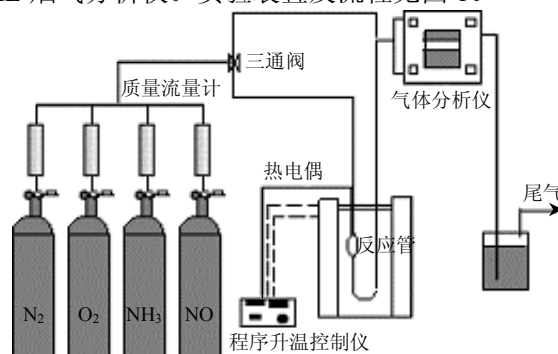


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow chart of the experimental apparatus

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性组分牢固度和织构表征

由于堇青石的比表面积较小 ( $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[19-20]</sup>，为

为了提高催化剂在堇青石表面的分散性,需要在载体上预先负载高比表面积的涂层。涂层通过原位沉淀方法负载到堇青石表面后,其牢固度测定结果见表1。由表1可知,涂层经超声波处理后损失率均在10%以下,涂层的牢固度较好,能够抵抗气流的冲刷和热震动,防止剥落。Si的加入进一步降低了涂层的损失率,提高了涂层的牢固度,这是由于 $\text{SiO}_2$ 介电常数低(3.29)<sup>[21]</sup>、亲水性强,促使其能较容易地黏附在同样介电常数低( $5.35 \pm 0.15$ )<sup>[22]</sup>、亲水性强的堇青石( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )上。

表1 样品制备参数和比表面积

Tab. 1 Preparation parameters and specific surface area of samples

样品名称	涂层 Ti/Si 比/ (mol/mol)	涂层负 载量/%	$\text{MnO}_x$ 负 载量/%	损失率/ %	焙烧温 度/ $^\circ\text{C}$	比表面积/ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Si/CH	0:1	17.8	—	1.20	550	27.34
Ti/CH	1:0	10.5	—	5.50	550	1.70
Ti-Si/CH	1:1	17.0	—	2.70	550	19.86
Mn/CH	—	—	6.8	2.70	500	—
Mn/Si/CH	0:1	13.4	4.1	0.71	500	—
Mn/Ti/CH	1:0	11.4	4.9	1.10	500	—
Mn/Ti-Si/CH	1:1	15.4	4.9	0.54	500	23.56

为了解催化剂活性组分与涂层的黏附性,对 Mn/CH、Mn/Si/CH、Mn/Ti/CH 和 Mn/Ti-Si/CH 4 种催化剂进行了牢固度测定(见表1)。可以看出,含涂层催化剂的损失率在1%左右,而不含涂层的催化剂在堇青石表面损失率达到2.7%,这表明涂层的加入更有利于提高 $\text{MnO}_x$ 催化剂在载体表面的黏附性。分别比较催化剂和涂层的牢固度,发现当催化剂活性组分 $\text{MnO}_x$ 负载到涂层表面后,可进一步提高涂层和堇青石的黏附性,并能有效阻止涂层的脱落。

表1给出了带各种涂层的堇青石比表面积,由表可知,Ti/CH的比表面积很小(与堇青石底材比表面积相当,  $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ),当加入等摩尔的 $\text{SiO}_2$ 后,涂层的比表面积提高了10倍以上,当将 $\text{MnO}_x$ 负载到Ti-Si涂层后,比表面积增加到  $23.56 \text{ m}^2/\text{g}$ ,这表明 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 涂层可使 $\text{MnO}_x$ 在表面高度分散。

## 2.2 SEM 表征

图2给出了带有不同涂层的堇青石表面SEM图。由图2可知,纯堇青石表面较为粗糙,存在2~4  $\mu\text{m}$  孔径的孔隙,这样的结构为涂层的负载提供了有利条件。当表面负载纯 $\text{SiO}_2$ 或纯 $\text{TiO}_2$ 涂层时,裂缝宽度较窄(100~300 nm);当表面负载 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 复合氧化物涂层时,涂层表面出现了很多宽裂纹

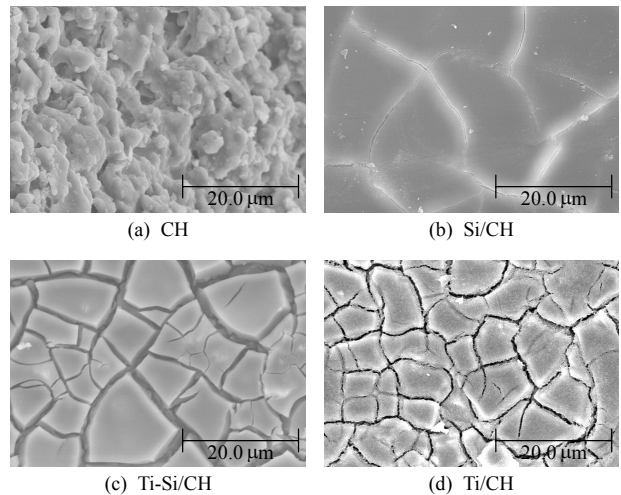


图2 涂层表面的SEM图

Fig. 2 SEM images of costs

(1~3  $\mu\text{m}$ ),为 $\text{MnO}_x$ 颗粒的分散提供了比 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 更好的条件。

图3给出了Mn/Ti-Si/CH催化剂表面SEM图,由图3可知, $\text{MnO}_x$ 颗粒高度分散在 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 涂层表面,颗粒尺寸分布在0.5~1  $\mu\text{m}$ ,没有出现聚集现象,催化剂表面孔隙较多,能够达到催化剂高活性位点和高比表面积的要求。另外Mn颗粒镶嵌在涂层的缝隙中还能阻止涂层震落,这也是催化剂的牢固度比涂层好的原因。

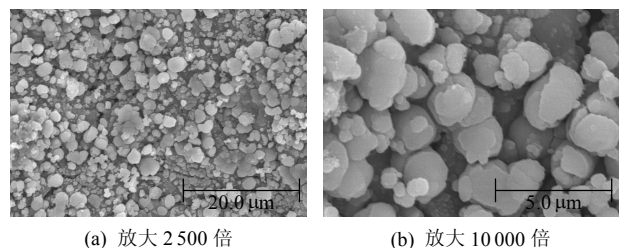


图3 Mn/Ti-Si/CH催化剂表面的SEM图

Fig. 3 SEM images of Mn/Ti-Si/CH catalysts

## 2.3 XRD 表征

图4给出了各样品的XRD图。由图4可知,

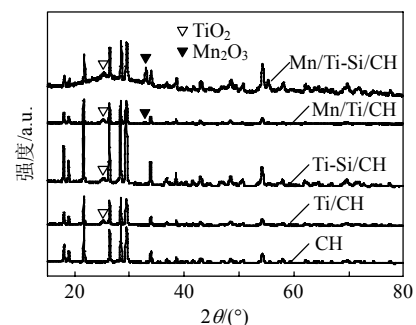


图4 样品的XRD图

Fig. 4 XRD images of samples

纯堇青石的峰强且杂。对比 5 条谱图可以看出, Ti/CH、Ti-Si/CH、Mn/Ti/CH 和 Mn/Ti-Si/CH 在  $25.3^\circ$  都出现了锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的特征峰, 说明采用原位合成法能够在表面得到锐钛矿  $\text{TiO}_2$ 。Mn/Ti/CH 和 Mn/Ti-Si/CH 在  $33.1^\circ$  出现了  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的特征峰, Wang<sup>[23]</sup>指出由沉积法得到的  $\text{MnCO}_3$  分解形成的  $\text{MnO}_x$  与焙烧温度有关, 当温度低于  $400^\circ\text{C}$  时  $\text{MnO}_x$  的主要形式为  $\text{MnO}_2$ , 当温度高于  $400^\circ\text{C}$  时  $\text{MnO}_x$  的晶相由  $\text{MnO}_2$  快速向  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  转化。因此在  $500^\circ\text{C}$  下焙烧形成的  $\text{MnO}_x$  主要为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。

#### 2.4 催化剂脱硝活性

为了解整体构件催化剂的 SCR 脱硝活性, 图 5 给出了  $80\sim 240^\circ\text{C}$  催化剂的脱硝活性。图 5(a) 为催化剂在不同反应温度下  $\text{NO}_x$  转化率的变化曲线, 由图 5(a) 看出,  $\text{MnO}_x$  直接负载在纯堇青石或纯  $\text{SiO}_2$  涂层表面时,  $\text{MnO}_x$  整体催化剂没有表现出优良的脱硝活性。但是当涂层为  $\text{TiO}_2$  时, 催化剂则表现出较高的脱硝活性, 在  $180^\circ\text{C}$  时达到 90%。这表明  $\text{SiO}_2$  涂层的高比表面积并不能促进  $\text{MnO}_x$  活性的提高, SCR 脱硝活性高低与涂层  $\text{TiO}_2$  存在密切相关。在  $\text{TiO}_2$  中引入  $\text{SiO}_2$  形成复合氧化物的涂层后, Mn/Ti-Si/CH 活性没有随着 Si 的加入而下降, 相反活性略有上升, 尤其是在大于  $200^\circ\text{C}$  温度下反应时, 催化剂对  $\text{NO}_x$  高选择性可以得到很好的维持, 这表明  $\text{SiO}_2$  引入后  $\text{TiO}_2$  本身化学性质并没有发生较大变化。 $\text{SiO}_2$  在复合氧化物中充当了结构助剂的作用, 使锐钛矿  $\text{TiO}_2$  颗粒分散在  $\text{SiO}_2$  的网络结构中, 从而提高  $\text{TiO}_2$  比表面积并促进其与  $\text{MnO}_x$  相互作用。

为了解 4 种整体构件催化剂对  $\text{NO}_x$  中 NO 和  $\text{NO}_2$  的选择性, 图 5(b) 和图 5(c) 分别给出了 NO 和  $\text{NO}_2$  的转化率图。由图 5(b) 看出,  $\text{MnO}_x$  直接负载在纯堇青石或纯  $\text{SiO}_2$  涂层表面时,  $\text{MnO}_x$  整体催化剂的 NO 转化活性不高。但是当涂层为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物时, 催化剂表现出较高的 NO 转化活性且二者基本一致。这说明催化剂对 NO 的转化活性与涂层  $\text{TiO}_2$  仍密切相关, 且  $\text{SiO}_2$  的加入对 NO 的转化效率影响不大。在  $\text{TiO}_2$  中引入  $\text{SiO}_2$  形成复合氧化物的涂层后, Mn/Ti-Si/CH 在整个温度测试范围( $80\sim 240^\circ\text{C}$ )内  $\text{NO}_2$  转化率始终保持在 80% 以上, 表现出很好的活性。这表明  $\text{SiO}_2$  的引入对  $\text{TiO}_2$  本身化学性质并没有发生较大变化,  $\text{SiO}_2$  充当助剂促进了 Mn/Ti-Si/CH 对  $\text{NO}_2$  的转化。

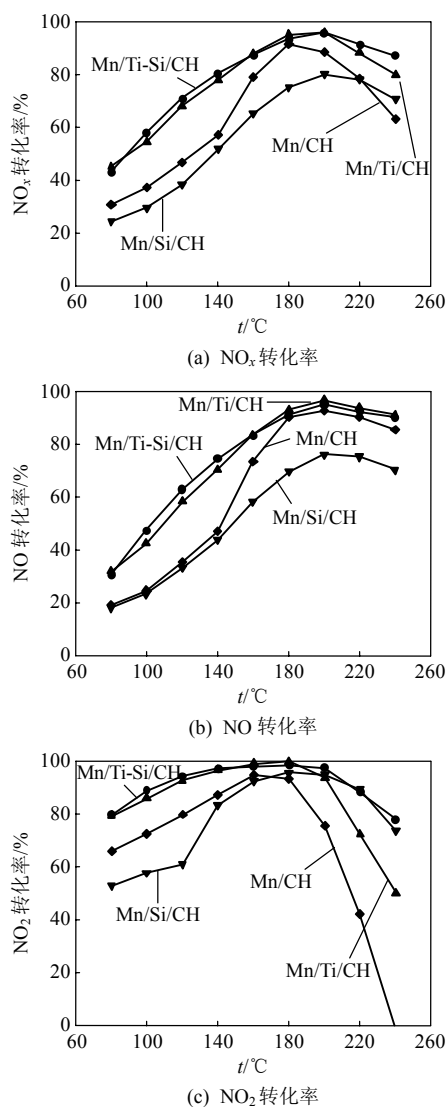


图 5 温度对催化剂催化性能的影响  
Fig. 5 Effect of temperature on catalysis

### 3 结论

1) 以廉价的  $\text{TiOSO}_4$  和硅溶胶为原料, 采用原位合成技术可以在蜂窝堇青石陶瓷表面合成高比表面积的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物涂层, 涂层在堇青石表面非常均匀并具有良好的黏附性。

2) 采用原位沉积技术在带有涂层的堇青石表面可以负载高度分散的  $\text{MnO}_x$  催化剂,  $\text{MnO}_x$  颗粒粒径较小且分布均匀, 能够达到催化剂高活性点位和高比表面积的要求。整体催化剂表现出优良的低温 SCR 脱硝活性, Si 的加入能进一步提高催化剂的脱硝效率, Mn/Ti-Si/CH 在  $120^\circ\text{C}$  时脱硝效率达到 70%,  $180^\circ\text{C}$  时达到 90%。

### 参考文献

- [1] Ramis G, Yi L, Busca G, et al. Adsorption, activation, and oxidation

- of ammonia over SCR catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 157(2): 523-535.
- [2] Tronconi E, Nova I, Ciardelli C, et al. Redox features in the catalytic mechanism of the “standard” and “fast”  $\text{NH}_3$ -SCR of  $\text{NO}_x$  over a V-based catalyst investigated by dynamic methods[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(1), 1-10.
- [3] Khodayari R, Odenbrand C U I. Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation: effect of sulphate groups on the activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33(4): 277-291.
- [4] Ettireddy P R, Ettireddy N, Mamedov S, et al. Surface characterization studies of  $\text{TiO}_2$  supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$ [J]. *Applied Calysis B: Environmental*, 2007, 76(1-2): 123-134.
- [5] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, et al. Ceria modified  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  as a superior catalyst for NO reduction with  $\text{NH}_3$  at low-temperature[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(13): 2217-2220.
- [6] Peña DA, Uphade B S, Smirniotis P G.  $\text{TiO}_2$ -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ : I. evaluation and characterization of first row transition metals [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221(2): 421-431.
- [7] 寻洲, 童华, 黄妍, 等. Mn-Ce-Fe/ $\text{TiO}_2$  低温催化还原 NO 的性能 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(9): 1733-1738.  
Xun Zhou, Tong Hua, Huang Yan, et al. Reduction of NO with Mn-Ce-Fe/ $\text{TiO}_2$  as catalyst at low temperature[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(9): 1733-1738(in Chinese).
- [8] Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y, et al. Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(3): 488-494.
- [9] Yu J, Guo F, Wang Y L, et al. Sulfur poisoning resistant mesoporous Mn-base catalyst for low-temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(1-2): 160-168.
- [10] 周超强, 董国君, 龚凡, 等. 铜锰复合低温  $\text{NH}_3$ -SCR 整体催化剂的制备及其性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(5): 588-594.  
Zhou Chaoqiang, Dong Guojun, Gong Fan, et al. Preparation and characterization of monolith catalysts loaded with copper and manganese for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2009, 37(5): 588-594(in Chinese).
- [11] Kim Y J, Kwon H J, Nam I S, et al. High de $\text{NO}_x$  performance of Mn/ $\text{TiO}_2$  catalyst by  $\text{NH}_3$ [J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(3-4): 244-250.
- [12] 黄忠涛. 工业催化剂手册[M]. 化学工业出版社, 2004: 133-136.  
Huang Zhongtao. *Enchiridion of industrial catalyst*[M]. Chemical Industry Press, 2004: 133-136(in Chinese).
- [13] Blanco J, Ana Bahamonde, Esperanza Alvarez, et al. Two-bed catalytic system for  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  removal[J]. *Catalysis Today*, 1998, 42(1-2): 85-92.
- [14] Forzatti P, Ballardini D, Sighicelli L. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(1-3): 87-94.
- [15] Nijhuis T A, Beers A E W, Vergunst T, et al. Preparation of monolithic catalysts[J]. *Catalysis Reviews*, 2001, 43(4): 345-380.
- [16] Avila P, Blanco J, Bahamonde A, et al. Influence of the binder on the properties of catalysts based on titanium-vanadium oxides[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(15): 4113-4118.
- [17] Chung K S, Jiang Z D, Gill B S, et al. Oxidative decomposition of o-dichlorobenzene over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 237(1-2): 81-89.
- [18] Klimczak M, Kern P, Heinzlmann T, et al. High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on  $\text{NH}_3$ -SCR catalysts—part I:  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(1-2): 39-47.
- [19] Shigapov A N, Graham G W, McCabe R W, et al. The preparation of high-surface-area cordierite monolith by acid treatment[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 182(1): 137-146.
- [20] Liu Q Y, Liu Z Y, Wu W. Effect of  $\text{V}_2\text{O}_5$  additive on simultaneous  $\text{SO}_2$  and NO removal from flue gas over a monolithic cordierite-based  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(S1): S285-S289.
- [21] 倪文, 陈娜娜. 堇青石的矿物学特性及其应用[J]. *地址评论*, 1995, 41(4): 340-348.  
Ni Wen, Chen Nana. Mineralogical features of cordierite and its application[J]. *Gelological Review*, 1995, 41(4): 340-348(in Chinese).
- [22] Zhen C M, Zhao Z Q, He Z W, et al. Low dielectric constant nanoporous  $\text{SiO}_2$  films formed by twice modification processing[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(12): 1470-1473.
- [23] Wang H Z, Zhao H L, Liu B, et al. Facile preparation of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanowires by thermal decomposition of  $\text{MnCO}_3$ [J]. *Chemical Research in Chinese University*, 2010, 26(1): 5-7.



黄海凤

收稿日期: 2010-11-08。

作者简介:

黄海凤(1954), 女, 教授, 主要从事大气污染控制研究, hhf66@zjut.edu.cn。

(责任编辑 张媛媛)