

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0456

吴爽, 许振冲, 李俊, 等. 2015. TiO₂ 对 In-Ag-O/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CO 选择性还原 NO 的改性研究[J]. 环境科学学报, 35(9): 2745-2751

Wu S, Xu Z C, Li J, et al. 2015. TiO₂ doped In-Ag-O/ γ -Al₂O₃ for selective catalytic reduction of NO with CO [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(9): 2745-2751

TiO₂ 对 In-Ag-O/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CO 选择性还原 NO 的改性研究

吴爽^{1,2}, 许振冲², 李俊³, 周明东², 臧树良^{2,*}

1. 华东师范大学化学系, 上海 200062

2. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 抚顺 113001

3. 辽宁大学稀散元素化学研究所, 沈阳 110036

收稿日期: 2015-02-15

修回日期: 2015-05-07

录用日期: 2015-05-07

摘要: 以 TiO₂、 γ -Al₂O₃ 及 TiO₂- γ -Al₂O₃ 复合氧化物为载体, 以 In-Ag-O 基为活性组分, 采用等体积浸渍法制备了一系列 In/Ag 催化剂, 通过 XRD、BET、SEM、H₂-TPR 等技术手段对催化剂表面形态进行分析, 并考察了催化剂对 CO 选择性还原 NO 的反应活性和载体中 TiO₂ 含量对催化性能的影响。结果表明, TiO₂ 的添加促进了活性组分铜和银物种的分散, 当 TiO₂ 的含量为载体的 15% 时制备的催化剂活性最高, 合适的 TiO₂ 与 γ -Al₂O₃ 配比使活性组分与载体之间发生了强烈的相互作用, 由此提高了 CO 选择性还原 NO 的活性。

关键词: TiO₂; In; Ag; γ -Al₂O₃; NO; CO

文章编号: 0253-2468(2015)09-2745-07

中图分类号: X511

文献标识码: A

TiO₂ doped In-Ag-O/ γ -Al₂O₃ for selective catalytic reduction of NO with CO

WU Shuang^{1,2}, XU Zhenchong², LI Jun³, ZHOU Mingdong², ZANG Shuliang^{2,*}

1. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062

2. College of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001

3. Institute of Rare and Scattered Elements, Liaoning University, Shenyang 110036

Received 15 February 2015;

received in revised form 7 May 2015;

accepted 7 May 2015

Abstract: A series of In/Ag-based catalysts with In-Ag-O as the active components were prepared by impregnation method using TiO₂, γ -Al₂O₃, and TiO₂- γ -Al₂O₃ as the carriers. The micro-structure of the catalysts was fully characterized by XRD, BET, SEM, and H₂-TPR technology. The catalytic activity of selective reduction of NO with CO, and the effect of TiO₂ content on the catalytic performance were investigated. The results indicated that the addition of TiO₂ promoted the dispersion of indium and silver species, whereas the optimal activity was obtained with 15 wt% TiO₂ applied in the carrier. It was assumed that an appropriate ratio of TiO₂ and γ -Al₂O₃ might induce a strong interaction between the active components and carriers, which may lead to an improvement of catalytic activity for selective reduction of NO with CO.

Keywords: TiO₂; In; Ag; γ -Al₂O₃; NO; CO

1 引言 (Introduction)

随着世界各国汽车数量的与日俱增, 汽车尾气中的主要污染成分 CO 和 NO_x 可导致酸雨、光化学烟雾和臭氧空洞效应, 对生物、环境及生态系统造成重大危害。污染源中的 CO 是性能优良的还原剂,

如能不添加还原剂实现 CO 催化还原 NO_x, 将成为最具经济技术优势的 NO_x 脱除技术。目前催化 CO 还原 NO_x 常用的贵金属 Pt、Pd、Rh (Yin *et al.*, 2012; Nováková, 2001; Van Spronsen *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2013; Xiao *et al.*, 2014) 矿藏稀少价格昂贵, 有氧条件下活性急降, 金属氧化物和分子筛催

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (No. 2012BAF03B00)

Supported by the National Key Technology Research and Development Program (No. 2012BAF03B00)

作者简介: 吴爽 (1980—), 女, E-mail: wushuang05715@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: slzang@lnu.edu.cn

Biography: WU Shuang (1980—), female, E-mail: wushuang05715@163.com; * Corresponding author, E-mail: slzang@lnu.edu.cn

剂 (Patel *et al.*, 2014; Bizreh *et al.*, 2014; Yao *et al.*, 2014) 等普遍存在反应温度高, 尤其对 N_2 选择性差等问题。

为解决上述问题需寻找新的适合我国矿产资源的催化体系, 研究发现稀散金属钢基催化剂对氮氧化物的净化具有一定效果 (Richter *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2007; Maunula *et al.*, 1998; Haneda *et al.*, 2001, 2003; Luo *et al.*, 2007), 利用此点可将我国的稀散资源优势转化为技术优势和经济优势。国内外学者已对钢基催化剂进行了一定的研究, Erkkfeldt 等 (2012) 制备的 In_2O_3/Al_2O_3 催化剂在 350 °C 时 NO_x 最高转化率为 47%, 但活性温度窗口较窄, 其他科研工作者掺杂 Fe (Serra *et al.*, 2008)、Co (Lónyi *et al.*, 2012)、Ce (Berndt *et al.*, 2003)、Pt (Kikuchi *et al.*, 1996)、Pd (Decolatti *et al.*, 2011a) 等组分解决这一问题, 但均以 ZSM 分子筛为载体, 稳定性不高、实用性不强。

许多研究表明 (Furusawa *et al.*, 2003; Rao *et al.*, 2012; Breen *et al.*, 2007; Konova *et al.*, 2007) 高度分散的银物种具有独特的自还原性能和较高催化特性, 能显著降低催化反应温度, 提高催化剂的活性。本课题组曾将银物种加入到 In_2O_3/Al_2O_3 催化剂中发现钢和银物种有很好的协同作用, CO 选择性还原 NO 的活性温度窗口变宽, 但活性一般, 究其原因因为 In_2O_3 在 Al_2O_3 载体上的分散度有待提高 (Park *et al.*, 2002)。有研究报道 (Li *et al.*, 2008), TiO_2 对 $Ag/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂还原 NO 的低温活性有很大提高, 进一步的研究表明, TiO_2 改性 $Ag/\gamma-Al_2O_3$ 能吸附储存 NO_x 、改善银物种的分散性从而提高反应活性 (Tanaka *et al.*, 2013)。但 TiO_2 对钢和银物种分散以及 $In-Ag-O/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上 CO 选择性还原 NO 的改性研究并没有相关报道, 因此本文以不同 TiO_2 含量的 $TiO_2-\gamma-Al_2O_3$ 复合氧化物为载体, 以硝酸钢和硝酸银为活性组分前驱体, 利用等体积浸渍法制备负载型催化剂, 分析对比 CO 选择性催化还原 NO 的反应活性, 并采用 BET、XRD、SEM、 H_2 -TPR 等多种表征手段研究催化剂的宏观-微观特性。

2 实验部分 (Experimental section)

2.1 载体的制备

将购于山东淄博久如工贸有限公司的硅铝复合大孔的拟薄水铝石经 110 °C 干燥 1 h, 在 550 °C 下

焙烧 4 h 后得到 $\gamma-Al_2O_3$ 载体, 记为 Al。二氧化钛购于天津瑞金特化学品有限公司, 记为 Ti。将一定量的钛酸异丙酯溶于异丙醇溶液中, 保持溶液体积为 20 mL, 再加入上述 $\gamma-Al_2O_3$ 载体, 陈化 8 h, 120 °C 干燥后 550 °C 焙烧 6 h, 根据配比不同制得 TiO_2 含量为 5%、10%、15%、20% 的钛铝复合载体, 分别记为 5TA、10TA、15TA、20TA。

2.2 催化剂的制备

催化剂采用等体积浸渍法制备, 步骤如下: 用蒸馏水溶解 $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ 和 $AgNO_3$ 形成盐溶液, 加入一定量的上述 $\gamma-Al_2O_3$ 载体, 常温浸渍、110 °C 干燥、600 °C 焙烧、压片, 过筛取 40–60 目, 得到钢、银含量均为 8% 的催化剂样品, 分别记为 $InAg/Al$ 、 $InAg/Ti$ 、 $InAg/5TA$ 、 $InAg/10TA$ 、 $InAg/15TA$ 、 $InAg/20TA$ 。

2.3 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 的测定采用日本理学 D/MAX-RB 衍射仪, 管压: 40 kV, 管流: 100 mA, 测角仪半径: 185 mm, 采用 $\theta \sim 2\theta$ 连续扫描方式, 步长 0.02 mm, 扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10 \sim 75^\circ$; 用美国麦克公司 (ASAP 2020) 比表面测定仪 (BET) 测定样品的比表面积、孔容和平均孔径, 样品在 300 °C 下抽真空预处理 4 h 后, 以 N_2 为吸附质, 在 -196°C 下进行测量; 用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品的形貌, 工作电压 5 kV, 工作距离 3~7 mm, 分辨率 1 nm, 真空度 10^{-8} Pa; 采用 Micromeritics Autochem 2920 化学吸附仪测定催化剂的氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 谱图, 样品测试前在 300 °C 用氦气处理 1 h, 然后将气氛换至 10% H_2 -Ar 混合气, 流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 至 700 °C 测试, 氢耗信号采用热导池检测器检测。

2.4 催化剂活性评价

在自制的多气路固定床连续流动微型反应器上对催化剂进行活性评价。装置由气路及其控制系统、反应器及其控制系统、分析检测系统 3 部分构成, 如图 1 所示。将催化剂放入石英反应管中, 在石英管下端用石英棉托起催化剂, 将石英管安装到微型反应器的加热套中, 催化剂床层温度即反应温度通过插入床层的热电偶测量。模拟气组成为: NO (0.2%)、 CO (4.6%)、 O_2 (1.5%), He 为平衡气, 空速为 7500 h^{-1} , 采用美国 varian 公司的气相色谱仪 (SP-3400) 检测气体浓度。用 N_2 的选择性 $S(N_2)$ 、 CO

的转化率 $C(\text{CO})$ 来表征催化剂的活性,评价公式如下:

$$S(\text{N}_2) = (2[\text{N}_2]_{\text{outlet}}/[\text{NO}]_{\text{inlet}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$C(\text{CO}) = \{([\text{CO}]_{\text{inlet}} - [\text{CO}]_{\text{outlet}})/[\text{CO}]_{\text{inlet}}\} \times 100\% \quad (2)$$

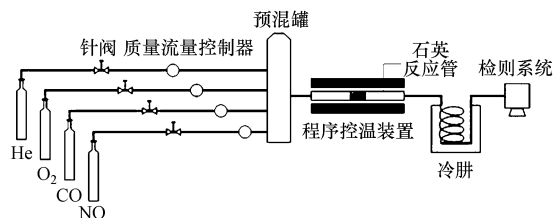


图1 实验装置图

Fig.1 Flow chart of experimental apparatus

3 结果 (Results)

3.1 催化剂活性测试结果

图2为不同载体及不同钛含量载体的 In-Ag-O 基催化剂上 CO 选择性还原 NO 为 N₂ 的催化活性与

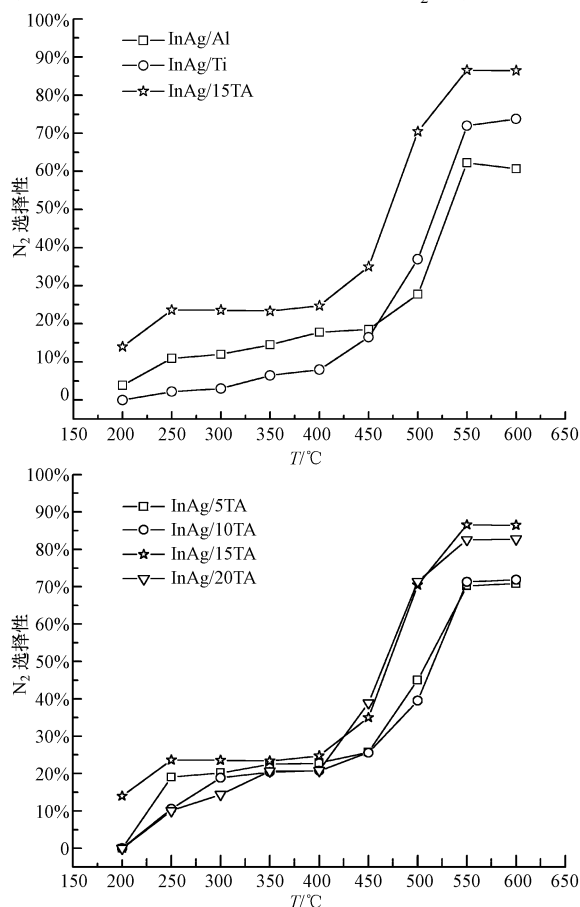


图2 不同催化剂上 NO 转化为 N₂ 的选择性

Fig.2 Conversion of NO to N₂ at different temperatures over different catalysts

反应温度的关系.从图2可以看出,N₂的选择性在200~400℃缓慢上升,400~500℃忽然升高,在550℃达到最大值.在200~450℃ InAg/Ti 催化剂 N₂ 的选择性最低,而450~600℃却比 InAg/Al 催化剂的产率高.

对于单一氧化物载体而言,复合氧化物载体的催化活性有所改善,在200~400℃活性顺序为 InAg/15TA > InAg/5TA > InAg/10TA > InAg/20TA,而在400~600℃的活性顺序为 InAg/15TA ≈ InAg/20TA > InAg/5TA > InAg/10TA,其中 InAg/15TA 催化剂上 CO 选择性还原 NO 为 N₂ 的产率最高,说明 TiO₂ 与 γ -Al₂O₃、与铜和银物种之间存在合适的配比.

由图3可见,随着反应温度的升高,CO 的转化率逐渐升高,250~300℃达到最高值,且最高转化率都在80%以上.在100~250℃低温区的活性为 InAg/Ti > InAg/Al > InAg/20TA > InAg/10TA > InAg/15TA > InAg/5TA,250℃以上活性相差不大.

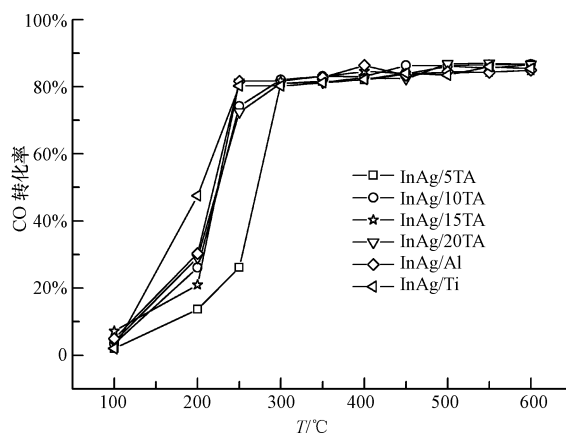


图3 不同催化剂上 CO 转化为 CO₂ 的产率

Fig.3 Conversion of CO to CO₂ at different temperatures over different catalysts

3.2 催化剂的比表面积和孔结构分析

为了进一步解释 TiO₂ 对 In-Ag-O/ γ -Al₂O₃ 催化剂的促进作用,对其进行比表面积和孔结构分析.由表1可以看出,在 InAg/Al 催化剂中逐步引入二氧化钛,催化剂比表面和孔容孔径都有不同程度的下降,主要是由 TiO₂ 具有较小的比表面积所致.结合 XRD 结果发现 5%、10%、15% TiO₂/ γ -Al₂O₃ 载体表面无明显 TiO₂ 结晶生成,可以推测 TiO₂ 形成了无定形的晶相并分散在 γ -Al₂O₃ 的表面及缝隙中,占据了原有的孔道.另外,相比于单一的 TiO₂ 和 γ -Al₂O₃ 载体,负载铜和银物种后比表面积和孔容变小,孔径

变大,这是因为负载的活性组部分团聚或者堵塞了载体的部分孔道.但从催化剂的孔结构特征来看(图4),随着二氧化钛含量的增加,催化剂孔径分布略微变宽,总体仍保留了 InAg/Al 的骨架结构特征,并且 N_2 吸附-脱附等温线为 IV 类等温线(Tahir and Amin, 2015),存在滞后环和毛细凝结的多层吸附情况,是一种有梯度变化的介孔孔道.可见,将 TiO_2 负载在 $\gamma-Al_2O_3$ 上虽然降低了催化剂的比表面积,但提高了载体结构的复杂性,为活性组分的负载提供更多的活性位点,从而有利于催化剂活性的提高.

表 1 催化剂和载体的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Surface area, pore volume and pore size of the supports and catalysts

Supports and Catalysts	Surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore size/ nm
TiO_2	9.47	0.022	9.27
$\gamma-Al_2O_3$	362.36	0.97	10.66
InAg/Ti	7.49	0.019	10.08
InAg/Al	252.44	0.72	11.40
InAg/5TA	240.32	0.67	11.09
InAg/10TA	224.75	0.63	11.23
InAg/15TA	213.47	0.58	10.79
InAg/20TA	201.46	0.55	11.01

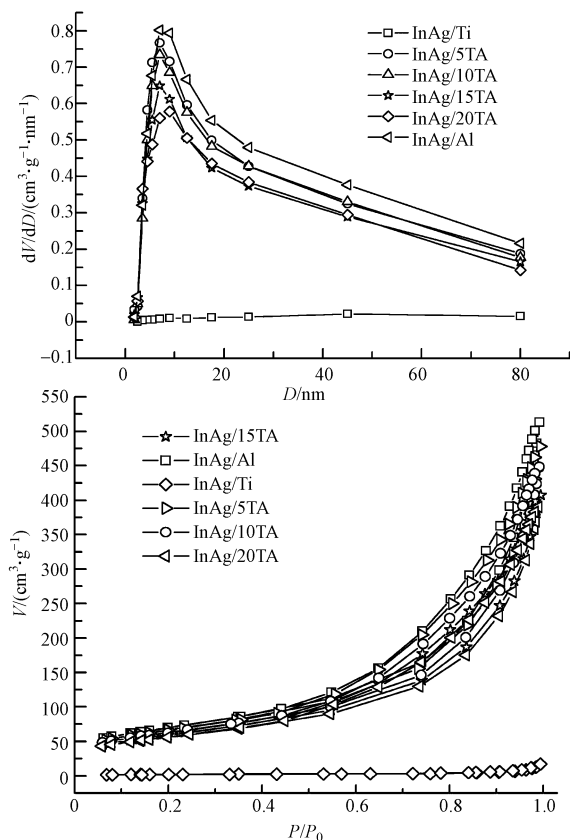


图 4 不同催化剂的孔径分布和 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.4 Pore diameter distribution and N_2 adsorption-desorption isotherms of different catalysts

3.3 催化剂的晶体结构分析

不同催化剂的 XRD 结果见图 5.从单一载体上铜和银物种的分散情况来看,在 In8Ag8/Al 催化剂中观察到晶相 In_2O_3 特征衍射峰,表明氧化铝仅能很好的分散 8% 的银物种却不能分散 8% 的铜物种,而在 TiO_2 载体上铜和银物种都没有很好分散.相比之下,复合载体催化剂中均未观测到铜和银物种的特征峰,说明 TiO_2 的加入增加了铜物种在载体上的分散容量,有助于铜和银物种的高度分散,并且复合载体催化剂的特征衍射峰强度很小,峰形较宽,表明催化剂的晶粒尺寸很小,呈短程有序而长程无序,铜和银物种在复合载体上以单层或者无定形的形式存在.当 TiO_2 含量为载体的 15% 时可以观察到微弱的 TiO_2 晶化峰,而进一步增加含量, TiO_2 发生了团聚,晶化峰强度增大,结合活性测试结果,此催化剂中二氧化钛的含量不宜超过 15%,对应的分散容量为 $0.61 \text{ mmol}/100 \text{ m}^2 \gamma-Al_2O_3$.另外,在 InAg/15TA 谱图中能观察到 $AgInO_2$ 特征衍射峰,但强度明显弱于 InAg/Ti 谱图的对应峰,说明 $AgInO_2$ 得到均匀分散,而 $AgInO_2$ 属于 ABO_2 铜铁矿型结构,对 CO 选择性催化还原有一定的活性(郑华荣等, 2011; 赵峰等, 2001; Kato *et al.*, 2009),从而提高了 InAg/15TA 催化剂上 CO 选择性还原 NO 为 N_2 的产率.

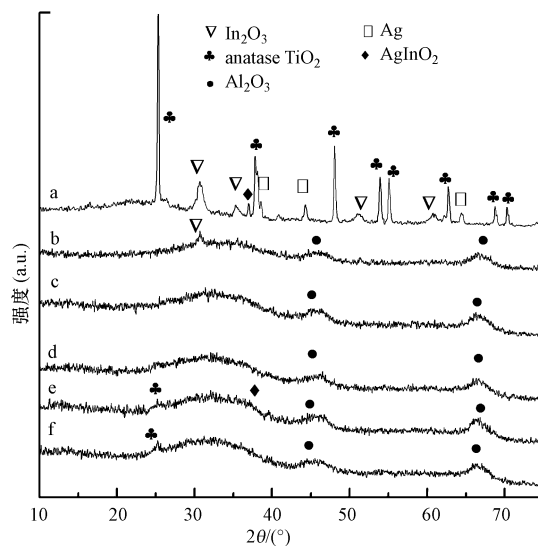


图 5 不同催化剂的 XRD 谱图 (a. InAg/Ti; b. InAg/Al; c. InAg/5TA; d. InAg/10TA; e. InAg/15TA; f. InAg/20TA)
Fig.5 XRD patterns of catalysts with different catalysts

3.4 催化剂的表面形貌分析

SEM 图可以直观观察催化剂活性组分在载体表面的分散状态,从图 6 可以看出, InAg/Al 催化剂

分散不是很均匀,有结块或团聚现象,从而使活性变差,而加入 TiO₂后 InAg/15TA 催化剂表面分散性很好,形成网状结构并且孔道丰富,这增加了反应气与催化剂的有效接触面积,从而提高了催化活性,可见通过添加 TiO₂加强活性组分和载体的相互作用抑制团聚,这也与 XRD 结果相一致。

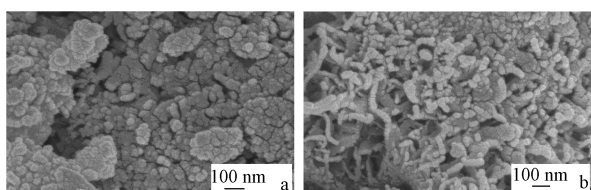


图 6 InAg/Al (a) 和 InAg/15TA (b) 催化剂的 SEM 图

Fig.6 SEM images of InAg/Al (a) and InAg/15TA (b)

3.5 催化剂的 H₂-TPR 表征

TiO₂添加到 InAg/ γ -Al₂O₃催化剂中,由于活性组分与载体强烈的相互作用使催化活性显著提高, H₂-TPR 可以进一步研究金属与载体之间的相互作用,以 TiO₂、 γ -Al₂O₃和不同 TiO₂含量的复合载体制得的催化剂的 H₂-TPR 曲线见图 7. 低于 250 °C 的峰为 Ag₂O 或 Ag⁺ 的还原峰 (Richter *et al.*, 2002, 2004; Bartolomeu *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015), 341 °C、406 °C、407 °C 为 (InO)⁺ 或高度分散 In₂O₃ 的还原峰 (Lónyi *et al.*, 2012; Berndt *et al.*, 2003; Decolatti *et al.*, 2011b; Serra *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2002), 452 °C、466 °C、488 °C、511 °C 为大颗粒或者团聚的 In₂O₃ 的还原峰 (Zhou *et al.*, 1997; Berndt *et al.*, 2003; Decolatti *et al.*, 2011b; Serra *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2002), 结合活性测试结果发现,低温区 (<250 °C) 出峰位置越低,峰面积越大, N₂ 的产率越低,这是因为低温区为 Ag₂O 或 Ag⁺ 的还原峰, Ag₂O 具有很高的催化 NO 氧化生成 NO₂ 的活性和选择性,但对 N₂ 的选择性就降低了。

当 TiO₂含量添加到载体的 15% 时,低温无还原峰,推测硝酸银在催化剂焙烧过程中分解为 Ag 或者与银作用生成对活性有益的稳定配合物 AgInO₂, 这可能因为适量的 Ti 促使 Ag 物种与载体间形成强烈的相互作用,形成的 Ag-O-Ti, Ag-O-Al 键能够有效固定 Ag 物种,抑制它在煅烧过程中的迁移和长大,进而得到较小颗粒,分散度较高的样品,分散性越好颗粒越小,只有当活性组分与载体相互作用变强时,小颗粒才更加难以还原,即添加 TiO₂后银物种还原温度移向高温区,特别是含量到载体的 15% 时,相互作用更强烈,银物种的还原峰移向高温

(407 °C). 通过 407 °C 还原峰的面积可以看出 (InO)⁺ 或者高度分散 In₂O₃ 的生成量很多, TiO₂ 的加入减弱了银物种与 γ -Al₂O₃ 之间的相互作用,使银物种的还原温度移向低温,该区域峰的还原温度越低对反应越有利. 另外,该催化剂只有一个还原峰说明氢气的扩散、吸附性能相近,还原过程同时进行,催化剂的粒度均一,由此说明适量 TiO₂ 的添加使 Ag、Ag⁺、(InO)⁺、In₂O₃ 和 AgInO₂ 等活性位稳定共存并高度分散,显著提高了催化剂的活性。

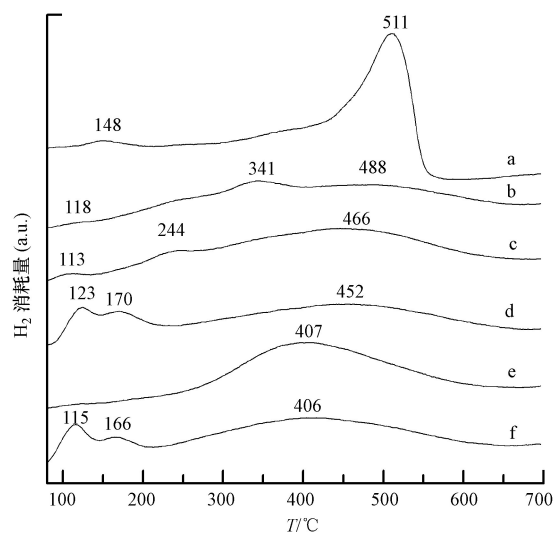


图 7 不同催化剂的 H₂-TPR 曲线 (a. InAg/Ti, b. InAg/Al, c. InAg/5TA, d. InAg/10TA, e. InAg/15TA, f. InAg/20TA)

Fig.7 H₂-TPR curves of catalysts with different supports and TiO₂ contents

4 结论 (Conclusions)

1) 在 CO 选择性催化还原 NO 的反应中,以 TiO₂ 和 γ -Al₂O₃ 复合载体制备的催化剂比以 TiO₂ 或 γ -Al₂O₃ 单一载体制备的催化剂活性高, N₂ 的选择性在 550 °C 能达到 80% 以上。

2) 对催化剂进行了 BET 表征,结果表明, TiO₂ 负载后虽然降低了 InAg/Al 催化剂的比表面积,但总体仍保留了 InAg/Al 的骨架结构特征,并且催化剂的活性并没有随着比表面和孔容的下降而减弱,说明催化剂的比表面积和孔结构特征对催化活性影响不大。

3) XRD 和 SEM 分析结果表明添加 TiO₂ 有助于银和银物种的分散,但 TiO₂ 的含量不宜超过载体的 15%. 将 TiO₂ 负载在 γ -Al₂O₃ 上提高了载体结构的复杂性,为活性组分的负载提供更多的活性位点,有

利于催化剂活性的提高。

4) H_2 -TPR 曲线和 SEM 图像可看出 TiO_2 在载体中的含量为 15% 时活性组分之间、活性组分与载体之间发生了强烈的相互作用,使催化剂保持最多的活性位并且颗粒均一、分散度高,因此催化剂 InAg/15TA 表现出了优异的催化活性。

5) 通过上述研究,初步推测 TiO_2 的加入稳定了银物种并削弱了铜物种与氧化铝的相互作用,使多个活性位稳定共存并高度分散,由此显著提高了催化剂的活性,但铜与银之间具体的相互作用以及在反应过程中的作用机理仍需进行系统研究。

责任作者简介: 臧树良,男,教授,博士生导师,辽宁省稀散元素化学重点实验室主任,全国稀散金属学术委员会副主任,辽宁省化学会理事长,发表的论文中有 100 余篇收录于 SCI、EI。E-mail: slzang@lnu.edu.cn.

参考文献 (References):

- Bartolomeu R, Henriques C, Da Costa P, *et al.* 2011. $deNO_x$ over Ag/H-ZSM-5: Study of NO_2 interaction with ethanol [J]. *Catalysis Today*, 176(1): 81-87
- Berndt H, Schütze F W, Richter M, *et al.* 2003. Selective catalytic reduction of NO under lean conditions by methane and propane over indium/ cerium-promoted zeolites [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 40(1): 51-67
- Bizreh Y W, Al-Hamoud L, AL-Joubeh M. 2014. A study on the catalytic activity of new catalysts for removal of NO_x , CH and CO emitted from car exhaust [J]. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 16: 55-63
- Breen J P, Burch R, Hardacre C, *et al.* 2007. An investigation of the thermal stability and sulphur tolerance of Ag/ γ - Al_2O_3 catalysts for the SCR of NO_x with hydrocarbons and hydrogen [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 70(1/4): 36-44
- Decolatti H, Solt H, Lónyi F, *et al.* 2011a. The role of Pd-In interactions on the performance of PdIn-Hmordenite in the SCR of NO_x with CH_4 [J]. *Catalysis Today*, 172(1): 124-131
- Decolatti H P, Martínez-Hernández A, Gutiérrez L B, *et al.* 2011b. Characterization of dispersed indium species obtained by thermal treatment of In- NH_4 -zeolites and their impact on the SCR of NO_x [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1/3): 41-50
- Erkfeldt S, Petersson M, Palmqvist A. 2012. Alumina-supported In_2O_3 , Ga_2O_3 and B_2O_3 catalysts for lean NO_x reduction with dimethyl ether [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 117-118: 369-383
- Furusawa T, Lefferts L, Seshan K, *et al.* 2003. Comparison of Ag/ Al_2O_3 and Ag-ZSM5 catalysts for the selective reduction of NO with propylene in the presence of oxygen [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 42(1): 25-34
- Haneda M, Joubert E, Ménézo J C, *et al.* 2001. Reaction intermediates in the selective reduction of NO with propene over $Ga_2O_3-Al_2O_3$ and $In_2O_3-Al_2O_3$ catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical)*, 175(1/2): 179-188
- Haneda M, Kintaichi Y, Bion N, *et al.* 2003. Mechanistic study of the effect of coexisting H_2O on the selective reduction of NO with propene over sol-gel prepared $In_2O_3-Al_2O_3$ catalyst [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 42(1): 57-68
- Kato S, Fujimaki R, Ogasawara M, *et al.* 2009. Oxygen storage capacity of $CuMO_2$ (M = Al, Fe, Mn, Ga) with a delafossite-type structure [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 89(1/2): 183-188
- Kikuchi E, Ogura M, Aratani N, *et al.* 1996. Promotive effect of additives to In/H-ZSM-5 catalyst for selective reduction of nitric oxide with methane in the presence of water vapor [J]. *Catalysis Today*, 27(1/2): 35-40.
- Konova P, Arve K, Klingstedt F, *et al.* 2007. A combination of Ag/alumina and Ag modified ZSM-5 to remove NO_x and CO during lean conditions [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 70(1/4): 138-145
- Li J H, Zhu Y Q, Ke R, *et al.* 2008. Improvement of catalytic activity and sulfur-resistance of Ag/ $TiO_2-Al_2O_3$ for NO reduction with propene under lean burn conditions [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 80(3/4): 202-213
- Li M, Wu X D, Cao Y D, *et al.* 2013. NO reduction by CO over Rh/ Al_2O_3 and Rh/ $AlPO_4$ catalysts: Metal-support interaction and thermal aging [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 408: 157-163
- Lónyi F, Solt H E, Valyon J, *et al.* 2012. The SCR of NO with methane over In, H- and Co, In, H-ZSM-5 catalysts: The promotional effect of cobalt [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 117-118: 212-223
- Luo C K, Li J H, Zhu Y Q, *et al.* 2007. The mechanism of SO_2 effect on NO reduction with propene over In_2O_3/Al_2O_3 catalyst [J]. *Catalysis Today*, 119(1/4): 48-51
- Maunula T, Kintaichi Y, Inaba M, *et al.* 1998. Enhanced activity of In and Ga-supported for NO reduction by hydrocarbons sol-gel alumina catalysts in lean conditions [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 15(3/4): 291-304
- Nováková J. 2001. Reduction of NO by hydrogen versus reduction by CO over Pt, Pd and Rh clusters in NaX zeolite [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 30(3/4): 445-457
- Park P W, Ragle C S, Boyer C L, *et al.* 2002. In_2O_3/Al_2O_3 Catalysts for NO_x reduction in lean condition [J]. *Journal of Catalysis*, 210(1): 97-105
- Patel A, Shukla P, Rufford T E, *et al.* 2014. Selective catalytic reduction of NO with CO using different metal-oxides incorporated in MCM-41 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 255: 437-444
- Rao K N, Ha H P. 2012. SO_2 promoted alkali metal doped Ag/ Al_2O_3 catalysts for CH_4 -SCR of NO_x [J]. *Applied Catalysis A: General*, 433-434: 162-169
- Richter M, Langpape M, Kolf S, *et al.* 2002. Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component $deNO_x$ catalysts [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 36(4): 261-277
- Richter M, Bentrup U, Eckelt R, *et al.* 2004. The effect of hydrogen on

- the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃[J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 51(4): 261-274
- Serra R, Vecchiotti M J, Miró E, *et al.* 2008. In, Fe-zeolites: Active and stable catalysts for the SCR of NO_x-Kinetics, characterization and deactivation studies [J]. Catalysis Today, 133-135: 480-486
- Tahir M, Amin N S. 2015. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photo catalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄ [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 162: 98-109
- Tanaka T, Ando C, Hamaguchi T, *et al.* 2013. Improved low temperature removal of NO_x from lean-burn exhaust via adsorption on TiO₂-modified Ag-alumina[J]. Applied Catalysis A: General, 464-465: 296-304
- Van Spronsen M A, Van Baarle G J C, Herbschleb C T, *et al.* 2015. High-pressure *operando* STM studies giving insight in CO oxidation and NO reduction over Pt(110) [J]. Catalysis Today, 244: 85-95
- Wang X Y, Jiang L L, Wang J Y, *et al.* 2015. Ag/bauxite catalysts: Improved low-temperature activity and SO₂ tolerance for H₂-promoted NH₃-SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 165: 700-705
- Xiao P, Davis R C, Ouyang X Y, *et al.* 2014. Mechanism of NO reduction by CO over Pt/SBA-15 [J]. Catalysis Communications, 50: 69-72
- Yang D, Li J H, Wen M F, *et al.* 2007. Selective catalytic reduction of NO_x with methane over indium supported on tungstated zirconia [J]. Catalysis Communications, 8(12): 2243-2247
- Yao X J, Xiong Y, Sun J F, *et al.* 2014. Influence of MnO₂ modification methods on the catalytic performance of CuO/CeO₂ for NO reduction by CO [J]. Journal of Rare Earths, 32(2): 131-138
- Yin Z F, Li C Q, Su Y W, *et al.* 2012. Investigation of reaction mechanisms of NO with CO on Pd₁/MgO and Pd₄/MgO catalysts [J]. Chemical Physics, 395: 108-114
- 赵峰, 刘英骏, 李能, 等. 2001. ABO₂型复合氧化物上 CO-NO 的反应性能[J]. 物理化学学报, 17(6): 511-515
- 郑华荣, 陈永娟, 董辉, 等. 2011. 制备方法对 AgInO₂ 结构及光催化性能的影响[J]. 无机化学学报, 27(3): 468-472
- Zhou X J, Xu Z S, Zhang T, *et al.* 1997. The chemical status of indium in indium impregnated HZSM-5 catalysts for the SCR of NO with CH₄ [J]. Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical), 122(2/3): 125-129