

# 掺杂型 Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 制备及脱硝性能研究

柳召刚, 张蕊, 李梅\*, 胡艳宏, 张晓伟, 王觅堂

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古自治区高效稀土现代冶金新技术与  
应用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:**采用改进共沉淀法制备稀土 Y 掺杂的 Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $k$  为 Ce 和 Y 物质的量比,  $k=0/1, 1/2, 2/1, 1/0$ ) 催化剂。研究掺杂稀土元素 Y 对催化剂低温脱硝性能的影响, 同时通过 XRD、BET 和 H<sub>2</sub>-TPR 等方法对催化剂进行了表征。结果表明, Y 的掺杂使催化剂的还原温度向低温方向迁移; 能够细化铁铈复合氧化物的孔径, 使其比表面积和比孔容增大, 增加其微孔含量, 使得催化剂表面活性中心增多, 有利于催化活性的提高, 其中, Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $k=1/2$ ) 催化剂的低温 SCR 的脱硝活性最高, 为 94.5%。

**关键词:** Y 掺杂; Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 低温脱硝

中图分类号: TF123; TQ133

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0118-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.028

## Preparation and denitration performance for the doping catalyst of Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

LIU Zhao-gang, ZHANG Rui, LI Mei\*, HU Yan-hong, ZHANG Xiao-wei, WANG Mi-tang

(School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology,

Key Laboratory of Inner Mongolia Autonomous on New Technologies of Modern Metallurgy and

Application of Rare Materials, Baotou 014010, China)

**Abstract:** The preparation process for the doping catalyst of Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $k=0/1, 1/2, 2/1$  and  $1/0$ ) is studied by improved co-precipitation method. The effect of Y doping on Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for low temperature SCR is studied. The obtained doping catalysts are characterized by XRD, BET and H<sub>2</sub>-TPR. The results show that with the doping of Y, the reduction temperature of the catalysts is lowered. The pore size becomes smaller. Meanwhile, the BET surface area and pore volume of iron-cerium mixed oxide catalyst are increased as well. It is also found that more pore contents leads to more catalyst surface activity centers, which is beneficial to improve catalytic activity. The Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $k=1/2$ ) shows the highest SCR denitration activity (94.5%).

**Key words:** Y doping; Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; low temperature denitration

选择性催化还原(SCR)控制氮氧化物技术具有高选择性和高效性, 是目前应用最为广泛的烟气脱硝技术<sup>[1]</sup>。目前商业化使用的催化剂多为钒系催化剂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>, 活性温度区间为 300~400℃, 温度窗口窄, 且窗口温度较高, 只适合高温脱硝工艺。因此, 开发低温高效的 SCR 催化剂对烟气脱硝技术具有十分重要的现实意义<sup>[2]</sup>。过渡金属元素 Fe 有 +3 和 +2 两种价态, 具备可变价态是能够发生 SCR 反应的必要条件, 而这又为具备良好的氧化还原能力奠定了坚实的基础。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的

γ 型和非晶型结构有利于增加催化的比表面积和催化剂的低温活性<sup>[3]</sup>。另外铁氧化物(FeO<sub>x</sub>)作为助剂加入到催化剂中, 能够提升催化剂的脱硝效率, 活性温度向低温区拓展, 且抗 H<sub>2</sub>O 抑制和 SO<sub>2</sub> 中毒的能力大幅增强<sup>[4-5]</sup>。

稀土催化材料因具有催化活性高, 比表面积大, 稳定性好等优点, 所以被广泛作为添加剂掺杂到催化剂中, 用于提高催化剂的活性<sup>[6-7]</sup>。Zhao 等<sup>[8]</sup>发现 Ce 掺杂后 Fe-Mn 复合氧化物颗粒分散性提高, 比表面积增大, 且其氧化还原性能增强。Zhang

收稿日期: 2015-04-24

基金项目: 国家杰出青年基金(51025416); 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT1065); 内蒙古自治区高等学校创新团队发展计划资助(NMGIRT1104)

作者简介: 柳召刚(1965-), 男, 硕士, 教授, 主要从事稀土冶金与功能材料的研究, liuzg65@163.com; 李梅(1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向为稀土冶金与应用, 通讯联系人, limei@imust.cn。

等<sup>[9]</sup>研究发现,掺入稀土元素 Y 能够提高 N、Y 共掺杂催化剂的催化活性,以及增大其比表面积。Bouattour 等<sup>[10]</sup>研究了 Li<sup>+</sup>-Rb<sup>+</sup>-Y<sup>3+</sup> 共掺杂的光催化剂,发现 Y 的加入能够提高催化剂光催化活性,其原因在于 Y<sup>3+</sup> 能够产生超氧自由基,且可以作为氧的吸附中心,从而促使电子空穴的分离。增多超氧自由基及增大催化剂比表面积,都有利于 SCR 脱硝反应的进行。笔者采用共沉淀法合成 Y 掺杂 Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,研究其对 Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的低温 SCR 脱硝活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用碳铵-氨水共沉淀法制备掺杂型 Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*k* 为 Y 和 Ce 物质的量比, *k* = 0/1、1/2、2/1、1/0) 催化剂。按照目标配比,将一定量的 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 与硝酸铁、硝酸铈制备成混合溶液,然后将沉淀剂溶液滴加到其中,至沉淀完全。沉淀完成后继续搅拌 10 min,直接过滤,并用去离子水洗涤至中性,所得样品于 105℃ 下干燥,然后在马弗炉中于 400℃ 下焙烧 5 h 得到 Y-Ce/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

### 1.2 催化剂的活性测试

采用固定床装置进行 SCR 测试。反应气氛组成为:500 μg/g NH<sub>3</sub>, 500 μg/g NO, 5% O<sub>2</sub>, 平衡气为 N<sub>2</sub>。催化实验在温度为 100~400℃, 烟气流量为 500 mL/min, 空速比为 50 000 h<sup>-1</sup> 条件下进行, 出口气体的 NO 和 NO<sub>2</sub> 含量采用德国产 ECOM PLC 型烟气分析仪检测。

NO<sub>x</sub> 转化率  $\eta$  为:

$$\eta = [(\varphi(\text{NO}_x)_{\text{in}} - \varphi(\text{NO}_x)_{\text{out}})] / \varphi(\text{NO}_x)_{\text{in}}$$

式中,  $\varphi(\text{NO}_x)_{\text{in}}$  为反应器入口处的氮氧化物体积分数;  $\varphi(\text{NO}_x)_{\text{out}}$  为反应器出口处的氮氧化物体积分数。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的 XRD 测试在德国 Bruker 公司生产的 Advanced D8 X-ray Diffraction Analyzer 型衍射仪上进行,以 Cu 靶为辐射线源,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,步长为 0.1,扫描速率为 4°/min, 20~80°扫描。

利用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司生产的 ASAP2020 型比表面积及孔径测定仪测试催化剂的孔径分布、比表面积和比孔容等孔结构参数。首先在 200℃ 下将催化剂真空脱附处理 2 h,

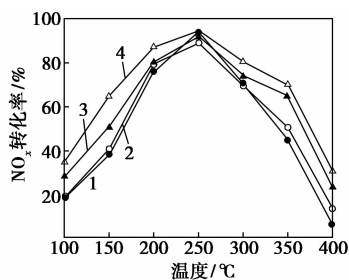
然后以 N<sub>2</sub> 为吸附质进行测试;最后利用 BET 方程计算催化剂的比表面积;参照 BJH 模型对 N<sub>2</sub> 脱附等温线进行分析,得到催化剂的比孔容及孔径分布。

H<sub>2</sub> 程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)测试是在氢气程序升温还原吸附仪 TP5080(天津先权公司生产)上进行。催化剂装载在 U 型反应器中,首先升温至 300℃ 用 N<sub>2</sub> 吹扫 1 h,然后通入 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气(50 mL/min),以 10°/min 的速率程序升温到 900℃,同时采集 TPR 图谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钇掺杂对铁铈复合氧化物催化剂 SCR 脱硝性能的影响

不同 Y 掺杂量对催化剂脱硝效率的影响如图 1 所示。由图 1 可见,在 100~250℃,不同催化剂的活性随着温度的升高均呈上升的趋势;而在 250~400℃,催化剂的脱硝活性随着温度的升高逐渐降低。这是因为在 300℃ 左右,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逐渐向更稳定的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相转化,而  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有利于提高催化剂的低温活性。当  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成时,铁氧体的比表面积减少,因而影响到微粒的特性,从而其脱硝催化活性降低。由图 1 还可知,相比于没有掺杂稀土元素 Y 的 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> 催化剂,由于 Y 的掺杂,催化剂的活性都得到了明显提高,同时使催化剂的低温活性增加。但是催化剂脱硝活性并非随 Y 掺杂量的增加而呈线性增加,与其他 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.01-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (*y* = 0.05、0.07) 复合氧化物催化剂相比, Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的活性最好,为 94.5%。



1—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>; 2—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.05</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>;  
3—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.03</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub>; 4—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>

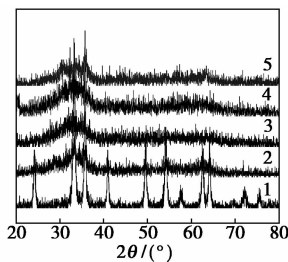
图 1 钇掺杂量对铁铈复合氧化物催化剂 SCR 脱硝的影响

### 2.2 铁铈钇复合氧化物催化剂表征分析

#### 2.2.1 催化剂的 XRD 晶相分析

Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.01-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (*y* = 0、0.03、0.05 和 0.07) 系列催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可知,

Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.01-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (y = 0.03、0.05 和 0.07) 系列催化剂都未表现出明显的钇氧化物 XRD 晶格衍射峰,表明铁铈钇复合氧化物中不存在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相;对比 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> 和 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.01-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 系列催化剂的 XRD 图谱可知:Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.01-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 系列催化剂中均未见铁、铈氧化物的 XRD 衍射峰,可见,利用共沉淀法所制备的催化剂中,所掺杂的钇氧化物与铈、铁活性组分存在相互作用。而这种相互作用会影响复合氧化物的微观孔隙结构,并对钇、铈、铁元素在复合氧化物表面分散性及价态产生重要影响,从而对复合氧化物催化剂的 SCR 脱硝活性产生影响。



1—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Fe<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>; 3—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>;  
4—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.05</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>; 5—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.03</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub>

图 2 铁铈钇复合氧化物催化剂的 XRD 图谱

### 2.2.2 Y 添加前后催化剂孔隙结构分析

负载不同质量分数的 Y 和 Ce 元素的铁基催化剂的孔隙结构如表 1 所示。

表 1 不同催化剂样品的比表面积和孔容测试结果

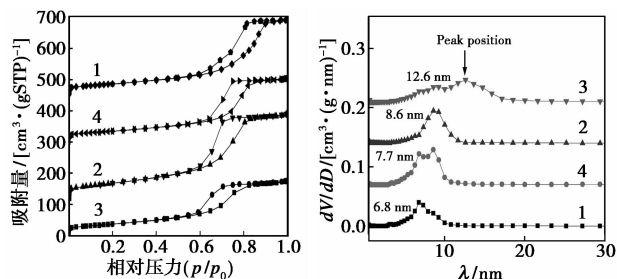
样品	BET 表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	比孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.97	0.171	14.2
Fe <sub>0.90</sub> Ce <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	134.76	0.276	5.4
Fe <sub>0.90</sub> Ce <sub>0.07</sub> Y <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	192.06	0.395	5.7
Fe <sub>0.90</sub> Ce <sub>0.05</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	126.06	0.297	6.5
Fe <sub>0.90</sub> Ce <sub>0.03</sub> Y <sub>0.07</sub> O <sub>2</sub>	131.93	0.356	7.5

从表 1 可以看出,掺杂铈、钇氧化物均会细化铁氧化物的孔径,并提高其比表面积和比孔容;Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> 和 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的比表面积分别为 134.76 m<sup>2</sup>/g 和 192.06 m<sup>2</sup>/g,分别是纯铁氧化物比表面积的 3.65 和 5.20 倍。可见 Y、Ce 氧化物能迅速增大铁氧化物的比表面积;但随着 Y 质量分数的增加,其比表面积有减小的趋势,其中 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> 催化剂表面积最大。

铁铈钇复合氧化物催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附测试结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,铁铈钇复合氧化物催

化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线为 IV 类型,存在 H<sub>2</sub> 型滞后环。与 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> 相比,掺杂钇后的铁铈钇复合氧化物催化剂的滞后环闭合点 p/p<sub>0</sub> 向左偏移,并且铁铈钇复合氧化物存在大量“墨水瓶”形状结构的介孔,可见,掺杂钇会使铁铈复合氧化物微孔含量增加。

由图 3(b)可知,掺杂钇会促使铁铈复合氧化物催化剂的孔径分布曲线峰顶位置向右边偏移,可见,掺杂钇会粗化铁铈复合氧化物的孔径,促使其平均孔径增大(表 1 所示);与其他 Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (y = 0.03、0.05) 复合氧化物催化剂相比,Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.03</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的孔径分布曲线峰顶位置所对应的孔径最大,为 12.6 nm。



(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (b) 孔径分布

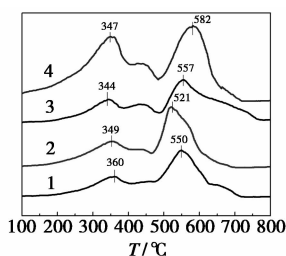
1—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>; 2—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.05</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>;  
3—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.03</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub>; 4—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>

图 3 铁铈钇复合氧化物催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附测试结果

综上所述,稀土钇的掺杂能够使铁铈复合氧化物催化剂的比表面积增大,微孔增多,平均粒径增大。根据活性中心理论,大的比表面积能够提供较多的表面活性中心,而在催化剂表面活性中心上会发生催化反应。另一方面,孔容越大,催化剂微孔内能容纳反应气的体积越大,越有利于 SCR 反应的进行。Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> 催化剂孔容最大,微孔含量最多,这与 SCR 脱硝活性测试结果相符合。

### 2.2.3 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 图谱分析

通过 H<sub>2</sub>-TPR 谱图中还原峰峰温的高低,反应催化剂氧化还原能力的强弱,即还原峰温度越低,则催化剂的还原能力越强<sup>[11]</sup>。铁的氧化物还原顺序为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO,而 FeO 被还原为 Fe 则需要温度达到 600℃ 以上。文献[12]中研究了 La-Mn-Ce-O 复合氧化物体系的 H<sub>2</sub>-TPR,在 500℃ 以下发现其表现出 Ce 氧化物的还原峰和 Mn 氧化物的还原峰。铁铈钇复合氧化物催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱如图 4 所示。



1—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>; 2—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>;  
3—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.05</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>; 4—Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.03</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub>

图4 铁钪钇复合氧化物催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

由图4可知,在300~600℃,各催化剂均有2个明显的还原峰,与Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>催化剂相比,掺杂Y后的Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(y=0.03、0.05和0.07)系列催化剂的H<sub>2</sub>-TPR 2个还原峰的峰温均向低温移动,说明稀土Y的掺杂能够使催化剂的还原能力增强,其中Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>催化剂还原峰温度降低最多,即低温还原峰对应的温度降低11℃,高温还原峰降低29℃。同时,各种催化剂还原峰所对应的温度均不完全相同,查阅文献得知催化剂的还原主要是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO两个过程的还原<sup>[13]</sup>。其中,350℃左右的峰对应着催化剂中Ce<sup>4+</sup>-O-Ce<sup>4+</sup>键上表面氧的还原以及Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的还原;550℃左右的峰对应着Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO的还原。

按照还原峰温度从高到低的顺序为:Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.03</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>2</sub>>Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.05</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>>Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>,铁钪钇复合氧化物催化剂脱硝效率的顺序与该顺序表现出高度的相关性。综合以上分析得出,掺杂稀土Y能够提高催化剂的氧化还原性质,即而使催化剂的脱硝活性提高。

### 3 结语

(1)掺杂钪不仅会使铁钪复合氧化物催化剂的中低温SCR脱硝性能得到提高,也会使其完全转化温度窗口得到扩宽。

(2)在铁钪钇复合氧化物催化剂中,掺杂的钪与铁、钪元素存在相互作用,能够细化铁钪复合氧化物的孔径,使其比表面积和比孔容增大,增加其微孔含量,使得催化剂表面活性中心增多,从而使其SCR脱硝活性提高。

(3)掺杂Y后的Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10-y</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(y=0.03、0.05和0.07)系列催化剂的H<sub>2</sub>-TPR两个还原峰的

峰温均向低温移动,而Fe<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.07</sub>Y<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>催化剂还原峰温度降低最多,即低温还原峰对应的温度降低11℃,高温还原峰降低29℃。

### 参考文献

- [1] Koebel M, Elsener M, Madia G. Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO<sub>2</sub> at low temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(1): 52-59.
- [2] 赖瑞云,唐晓龙,易红宏,等. Mn-Mg-O<sub>x</sub> 催化剂低温NH<sub>3</sub>选择性催化还原NO的性能研究[J]. *现代化工*, 2014, 34(9): 76-79.
- [3] 赵志利,李建伟,陈标华. 三氧化二铁晶型对铁铬系高温变换催化剂性能的影响[J]. *现代化工*, 2006, 26(2): 143-146.
- [4] 卓文钦,吴新,丛俊. γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对SCR DeNO<sub>x</sub>的促进试验研究[J]. *南京师范大学学报(工程技术版)*, 2010, 10(1): 54-58.
- [5] Shen B X, Liu T, Zhao N. Iron-doped Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(9): 1447-1454.
- [6] Chmielarz L, Kustrowski P, Zbroja M, et al. Selective reduction of NO with NH<sub>3</sub> over pillared clays modified with transition metals [J]. *Catalysis Today*, 2004, 90(1/2): 43-49.
- [7] Shen B, Ma H, Yao Y. Mn-CeO<sub>x</sub>/Ti-PILCs for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 499-506.
- [8] Zhao H, Zhang D, Wang F, et al. Modification of ferrite-manganese oxide sorbent by doping with cerium oxide [J]. *Process Safety and Environment Protection*, 2008, 86(6): 448-454.
- [9] Zhang Huarong, Tan Keqin, Zheng Haiwu, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> codoped with yttrium and nitrogen [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 125(1/2): 156-160.
- [10] Bouattour S, Rego A M B D, Ferreira L F. Photocatalytic activity of Li<sup>+</sup>-Rb<sup>+</sup>-Y<sup>3+</sup> doped or codoped TiO<sub>2</sub> under sunlight irradiation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(7): 818-825.
- [11] 王虹,赵震,徐春明,等. LaBO<sub>3</sub> 钙钛矿型复合氧化物同时消除柴油机尾气炭颗粒和NO [J]. *催化学报*, 2008, 29(7): 649-654.
- [12] 刘咏,孟明,姚金松,等. 多元介孔混合氧化物La-Mn-Ce-O催化剂的制备与表征 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(5): 641-646.
- [13] Qin S D, Zhang C H, Xu J, et al. Effect of Mo addition on precipitated Fe catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 304(1/2): 128-134. ■