

文章编号: 1673-0062(2010)01-0064-06

## 微波固相法制备 Cu/ZSM-5 催化剂及其催化性能

阳鹏飞<sup>1,2</sup>, 周继承, 任文明<sup>1</sup>

(1 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2 湘潭大学 化工学院“绿色催化与反应工程”  
湖南省高校重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

**摘要:** 采用微波固相法和离子交换法制备了 Cu/ZSM-5 催化剂, 利用 XRD、IR、BET 和 SEM 等手段对催化剂样品进行了表征, 考察了不同方法制备的改性 ZSM-5 催化剂上 Cu 的负载量. 结果表明, 在相同原料质量比下 ( $M(\text{Cu}(\text{AC})_2) : M(\text{HZSM}-5) = 1:5$ ), 微波固相法制备的催化剂中, Cu 的负载量为 5.65%; 离子交换法制备的催化剂中, Cu 的负载量为 1.86%, 且微波固相法所需时间仅为传统加热条件下离子交换法所需时间的 1/39, 同时微波辐射能促进活性组分在分子筛表面及孔道上的分散和固态离子交换反应. NO 催化分解反应活性结果表明, 微波固相法制备的催化剂具有更高的催化分解活性及稳定性.

**关键词:** Cu/ZSM-5 分子筛; 一氧化氮; 催化分解; 微波辐射; 固态相互作用

**中图分类号:** O643.3      **文献标识码:** A

## Preparation of Cu/ZSM-5 Catalysts by Dry Reaction under Microwave Irradiation and Their Catalytic Performances

YANG Peng-fei<sup>1,2</sup>, ZHOU Ji-cheng<sup>1</sup>, REN Wen-ming<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering University of south china Hengyang Hunan 421001, China  
2. Key Laboratory of Green Catalysis and Chemical Reaction Engineering of Hunan Province, School of Chemical Engineering Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

**Abstract** Cu/ZSM-5 molecular sieve catalysts were prepared by dry reaction under microwave irradiation and ion-exchange. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, BET surface area, scanning electron microscopy. The Cu loading in the catalysts prepared by different method were investigated. The results showed that under the same mass ratio of raw materials ( $M(\text{Cu}(\text{AC})_2) : M(\text{HZSM}-5) = 1:5$ ), the Cu loading of  $w(\text{Cu}) = 1.86\%$  over the catalysts can be achieved by the ion-exchange for 780 minutes, and it took only 20 minutes to achieve the Cu loading of  $w(\text{Cu}) = 5.65\%$  over the catalysts by dry reaction under microwave irradiation. The reaction

收稿日期: 2009-12-25

作者简介: 阳鹏飞 (1978-), 男, 南华大学化学化工学院讲师, 博士研究生, 主要研究方向: 工业催化.

time of dry reaction under microwave irradiation is 1/39 of ion-exchange. Moreover, Cu species were dispersed on the surface of ZSM-5 molecular sieve, and a part of them gave rise to solid-state ion exchange with cation of zeolite under microwave irradiation. In addition, the catalytic performance of the catalysts for NO catalytic decomposition was investigated. Compared with the catalysts prepared by ion exchange, the catalysts prepared by dry reaction under microwave irradiation showed higher catalytic activity and stability for NO catalytic decomposition.

**Key words** Cu/HZSM-5 zeolite; Nitrogen Oxide; Catalytic Decomposition; solid-state interaction; solid-state interaction

## 0 引言

近年来,随着工业的发展和机动车数量的增加,向大气中排放的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )量越来越多,对环境和人们的生活造成了严重危害。如何采取高效的脱硝措施,消除氮氧化物污染已成为环境保护中高度重视的研究课题<sup>[1-4]</sup>。自 Iwanoto 等<sup>[5]</sup>发现铜离子交换型沸石分子筛催化剂能直接催化分解  $\text{NO}_x$  后, Cu/ZSM-5 催化剂具有良好的催化活性及稳定性,被认为是目前最具工业应用前景的催化剂。大量文献证明<sup>[6-7]</sup>其催化分解 NO 活性与铜离子的交换度有关,而且在一定的交换度范围内随着铜含量的增加,NO 生成  $\text{N}_2$  的转化率升高。但由于分子筛的离子交换量有限<sup>[8]</sup>,采用离子交换法制备高铜含量的分子筛催化剂相当困难,需要进行多次交换和焙烧,周期长且效率低,在多次交换和焙烧后易使分子筛的晶体结构遭到破坏。

微波固相法利用微波作为一种非电离电磁能,具有快速加热及特殊的电磁效应等特点,基于金属盐类或金属氧化物在大比表面积载体上自发分散的原理,将活性组分与分子筛进行机械混合后通过微波辐射对其加热来引发固态离子交换反应,从而控制活性组分在分子筛表面的分布,以制备高负载量的催化剂。该方法是一种新型的催化剂制备方法,能弥补固相分散法缺点。与传统方法相比,采用微波固相法制备的催化剂,活性组分负载量大、分散度高,而且处理时间短,过程简单。如尹笃林等<sup>[9]</sup>利用微波固相法制备了  $\text{ZnCl}_2/\text{Y}$  催化剂,发现  $\text{ZnCl}_2$  可分散于分子筛表面,且与分子筛中的阳离子发生了固态离子交换反应;刘百军等<sup>[10]</sup>利用微波技术制备了  $\text{NW}/\text{TDO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  加氢脱硫催化剂,发现微波处理改变了催化剂的孔径分布,提高了活性组分在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的分散性。

从已发表有关微波固相法制备催化剂的文献来看<sup>[11-13]</sup>,其研究用的微波炉都是由家用微波炉改装,不能很好的控温,在反应过程中经常存在飞温现象,因此离实际应用还存在很大的差距。可见,利用温度可控的微波反应器,进行微波固相法制备催化剂的研究很有必要。

本文通过引进 CEM 公司生产的 Phoenix 型温度可控的微波马弗炉,利用微波固相法制备了 Cu/ZSM-5 催化剂,采用 XRD、IR、BET 和 SEM 等手段对催化剂样品进行表征,研究了不同方法制备的改性 ZSM-5 分子筛上 Cu 的负载量及催化剂中 Cu 物种的分布状态,考察了其在 NO 催化分解反应中的催化性能,并对不同方法制备的 Cu/ZSM-5 催化剂催化性能进行了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

**HZSM-5 分子筛的制备:**将 NaZSM-5 分子筛(长岭长炼催化剂厂提供,硅铝比为 33)与 0.4 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液( $\text{NaZSM-5}:\text{NH}_4\text{NO}_3$ (溶液)=1:10(m:v))在 368 K 水浴中交换 4 h,洗涤,过滤,重复交换四次,在 393 K 下干燥 10 h,然后在空气气氛下以 1 K/min 的速率升至 823 K 焙烧 4 h,冷却后即制得 HZSM-5 分子筛。

**离子交换法:**按固液比为 15 g/L 的比例将 HZSM-5 放入一定浓度的  $\text{Cu}(\text{AC})_2$  溶液中,用氨水调节 pH 值至 7,在温度为 323 K 的水浴中搅拌 12 h,过滤,洗涤,373 K 下干燥,制得的催化剂以 L-Cu/ZSM-5 表示。为了获得不同 Cu 含量的催化剂,可将上述样品进行多次交换。

**微波固相法:**称取一定量的  $\text{Cu}(\text{AC})_2$  和 HZSM-5 分子筛机械混合后充分研磨,然后放入 CEM 公司生产的 Phoenix 微波马弗炉中,先程序升温至 473 K,然后保持温度为 473 K 下煅烧 20

min 洗涤, 过滤, 373 K 下干燥, 制得的催化剂以 M Cu/HZSM-5 表示。

### 1.2 催化剂表征

催化剂的 X 射线衍射表征 (XRD) 在日本理学公司生产的 D MAX-1200 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K $\alpha$  射线, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速度 2°/min, 扫描范围为 2 $\theta$  为 5°~50°。红外光谱表征 (IR) 在美国 Thermo 公司产的 Nicolet 308 型 FT-IR 红外光谱仪上进行, KBr 压片, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 取 4000~400 cm<sup>-1</sup> 红外光谱。比表面积和孔分布表征 (BET) 在美国康塔公司的 NOVA 4000e 型物理吸附仪上进行, 用氮气吸附容量法测定比表面积和孔结构, 比表面积用 BET 法测算, 孔径分布用 BJH 法测定。扫描电子显微镜表征 (SEM) 在捷克 Tescan 公司的 Vega TS 2136MX 型扫描电子显微镜上完成。催化剂样品表面采用离子溅射技术进行喷金处理, 在不同放大倍数下进行观察拍照。催化剂中 Cu 含量通过美国 Perkin-Elmer 公司生产的 5100 PC 型原子吸收光谱仪进行测定。

### 1.3 催化剂活性评价

反应在北京欣航盾石化科技有限公司生产的 MRT-6123 型微反实验装置上进行。装置由载气系统、反应系统、温度控制系统和取样系统组成。反应器内径为 10 mm, 长 500 mm 的不锈钢管, 催化剂装填于反应管中部恒温区。反应温度由控温系统控制在 323~923 K 可调。反应原料气根据模拟烟道气的比例在线配制, 通过预混合器混合进入反应器内反应。尾气中 NO 浓度由美国 Thermo Environmental Instruments 公司生产的 42C 型 NO<sub>x</sub> 分析仪进行在线检测。

以  $X_{NO}$  表示 NO 的转化率, 有:

$$X_{NO} = \frac{C_{in}(NO) - C_{out}(NO)}{C_{in}(NO)}$$

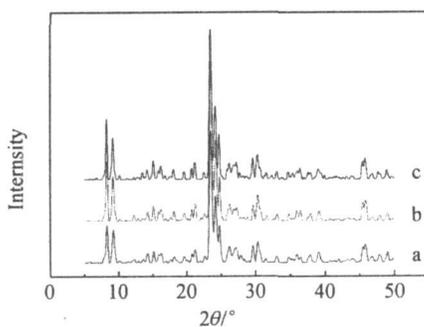
式中  $C_{in}(NO)$  为反应前原料气中 NO 浓度 (mol/L),  $C_{out}(NO)$  为反应后出口处 NO 浓度 (mol/L)。以 NO 的转化率评价催化剂的催化活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果及铜含量分析

图 1 为 HZSM-5 分子筛及不同方法制备的 Cu 负载量分别为 3.6wt% 的 Cu/ZSM-5 催化剂的 X 射线衍射图。可看出各催化剂的 XRD 谱图与 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱图基本一致, 分子

筛特征峰 (2 $\theta$  分别为 7.8°, 8.7°, 24.5°, 24.9°) 位置和强度均没有明显变化, 表明交换后的分子筛没有发生相转变, 负载并没有破坏载体结构, 证明将微波加热技术用于分子筛负载确实是一个行之有效的新的方法。同时交换后的催化剂中没有检测出 Cu 物种的特征峰, 这说明制备过程中 Cu 物种以很小的颗粒 (< 3 nm 的 XRD 检测极限) 存在且高度分散于 HZSM-5 载体中。



(a) pure HZSM-5 (b) M Cu/HZSM-5 (c) L Cu/HZSM-5

图 1 不同样品 XRD 图

Fig 1 The XRD patterns of different samples

表 1 为不同交换液浓度下, 采用离子交换法制备的 Cu/ZSM-5 催化剂上 Cu 的负载量。可见, 在传统加热条件下离子交换法制备的催化剂, 随着交换液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度的提高, Cu 的负载量呈先上升后下降的趋势, 多次交换能获得较高的 Cu 负载量。这是因为 Cu<sup>2+</sup> 交换量与离子交换浓度密切相关, 交换液浓度过高会影响 Cu<sup>2+</sup> 在溶液中的解离度, 不利于交换的进行; 反之, 会降低离子交换速率, 影响催化剂中 Cu<sup>2+</sup> 的负载量。表 2 为不同原料质量比下, 采用微波固相法制备的样品经水充分洗涤、过滤、干燥后, 制备的 Cu/ZSM-5 催化剂上 Cu 的负载量。由表 2 可见, 微波固相法制备的催化剂经水充分洗涤以后, 仍然保持较高的 Cu 负载量。在相同原料质量比下 (M (Cu(AC)<sub>2</sub>):M (HZSM-5) = 1:5), 离子交换法制备的催化剂中, Cu 的负载量为 1.86% (使用 3g Cu(AC)<sub>2</sub> 溶解于 1 L 蒸馏水中, 与 15 g HZSM-5 进行离子交换。因此, M (Cu(AC)<sub>2</sub>):M (HZSM-5) = 1:5 Cu(AC)<sub>2</sub> 溶液摩尔浓度为 0.015 mol/L); 微波固相法制备的催化剂中, Cu 的负载量为 5.63%。后者的负载量是前者的 3 倍以上, 且微波固相法所需时间仅为传统加热条件下离子交换法所需时间的 1/39。综上所述, 相比离子交换法等传统方法,

采用微波固相法制备催化剂处理时间大大缩短, 催化剂效率很高, 能很轻易的获得活性组分高负载量的

表 1 离子交换法制备的 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂上 Cu 的负载量

Table 1 Cu loading of Cu/ZSM-5 molecular sieve catalysts prepared by Ion exchange

制备方法	浓度 (mol L <sup>-1</sup> )	交换时间 (min)	煅烧时间 (min)	Cu 含量 %
离子交换法	0.015	480	300	1.86
	0.050	480	300	2.98
	0.150	480	300	3.75
	0.300	480	300	3.62
	0.050*	480	300	5.66

\* 二次离子交换制备的 Cu/ZSM-5 催化剂.

表 2 微波固相法制备的 Cu/ZSM-5 分子筛催化剂上 Cu 的负载量

Table 2 Cu loading of Cu/ZSM-5 molecular sieve catalysts prepared by solid-state microwave irradiation

制备方法	M (Cu(AC) <sub>2</sub> ): M (HZSM-5)	煅烧时间 (min)	Cu 含量 %
微波固相法	1:9	20	2.31
	1:7	20	3.66
	1:5	20	5.65
	1:3	20	8.96
	1:1	20	23.11

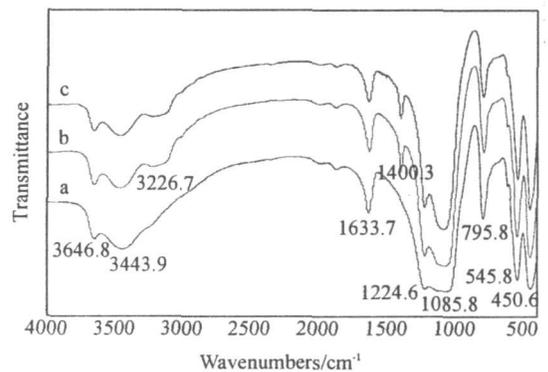
## 2.2 IR 分析结果

HZSM-5 分子筛及不同方法制备的 Cu/ZSM-5 催化剂红外光谱图如图 2 所示, 谱图上出现 450 cm<sup>-1</sup>, 545 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup>, 1 085 cm<sup>-1</sup>, 1 224 cm<sup>-1</sup>, 1 633 cm<sup>-1</sup> 和 3 226 cm<sup>-1</sup>, 3 443 cm<sup>-1</sup>, 3 646 cm<sup>-1</sup> 等吸收峰. 545 cm<sup>-1</sup> 为四面体变形伸缩振动吸收峰, 795 cm<sup>-1</sup> 为对称伸缩振动峰, 1 085 cm<sup>-1</sup> 和 1 224 cm<sup>-1</sup> 分别为 ZSM-5 中面内和面外不对称伸缩振动峰, 1 633 cm<sup>-1</sup> 为水的变形振动峰, 3 226 cm<sup>-1</sup>, 3 443 cm<sup>-1</sup> 和 3 646 cm<sup>-1</sup> 分别为硅羟基、桥联羟基和铝羟基的振动峰吸收峰. 由图 2 可见, 与 HZSM-5 分子筛红外光谱图相比, 改性分子筛催化剂红外光谱图在 3 226 cm<sup>-1</sup> 处, 硅羟基振动峰吸收峰的相对强度明显增强, 这是因为 Cu<sup>2+</sup> 与 HZSM-5 分子筛发生了相互作用, 形成了 Cu-O 键代替 Si-O 键的缘故. 同时在 1 400 cm<sup>-1</sup> 还观察到一个新峰, 这表明分散在分子筛中的 Cu 物种与分子筛存在多种配位键合作用.

## 2.3 BET 分析结果

表 3 为 HZSM-5 分子筛及不同方法制备的 Cu 含量为 3.6% 的 Cu/ZSM-5 催化剂的 BET 结

果, 可见, 离子交换法制备催化剂比表面积最小, 为 256 m<sup>2</sup>/g. Cu 物种主要分布于分子筛内表面. 微波固相法制备的催化剂, 由于微波加热时间短, 使分布于分子筛外表面的 Cu 物种比离子交换法制备的催化剂多, 故其比表面积和微孔体积等均比离子交换法制备的催化剂有显著增大, 分布为 308 m<sup>2</sup>/g 和 0.043 mL/g.



(a) pure HZSM-5 (b) M Cu HZSM-5 (c) L Cu HZSM-5

图 2 不同样品 IR 图

Fig 2 The IR spectra of different samples

表 3 不同样品的 BET 实验结果

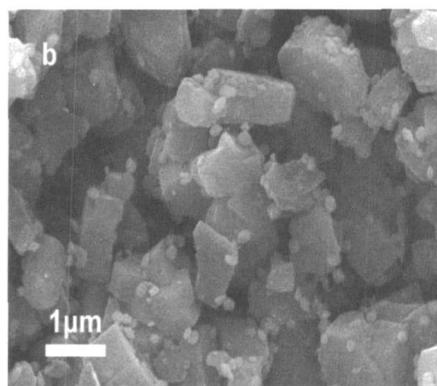
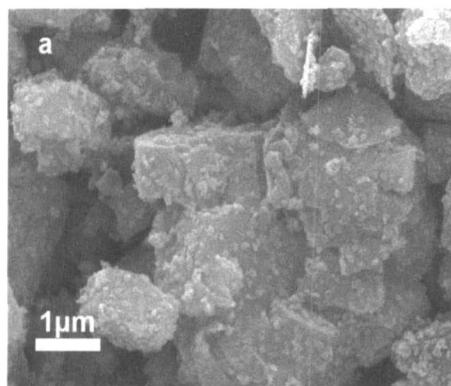
Table 3 BET surface area pore volume and average Pore diameters of different samples

样 品	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_m / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$\bar{d} / (\text{nm})$
离子交换法制备的催化剂	256	0.09	0.61
纯 HZSM-5 分子筛	325	0.11	0.56
微波固相法制备的催化剂	308	0.10	0.58

## 2.4 SEM 分析结果

不同方法制备的 Cu/ZSM-5 催化剂的 SEM 照片如图 3 所示,可以看出, Cu 物种成功地高度

分散在 HZSM-5 分子筛上,微波固相法制备的催化剂外表面分散的 Cu 物种较离子交换法制备催化剂多,其结果与 XRD 及 BET 表征结果一致。



(a) M Cu/HZSM-5 (b) L Cu/HZSM-5

图 3 不同样品 SEM 照片

Fig 3 SEM images of different samples

## 2.5 不同方法制备的 Cu/ZSM-5 催化剂催化性能比较

在反应温度为 823 K; 空速 (GHSV) 为  $3000 \text{ h}^{-1}$ ; NO 浓度(体积分数)为  $5 \times 10^{-3}$ ;  $\text{O}_2$  含量为 8% (体积含量)条件下,用相同原料质量比 ( $\text{M}(\text{Cu}(\text{AC})_2) : \text{M}(\text{HZSM}-5) = 1:5$ ),使用不同方法制备的 Cu/ZSM-5 催化剂上 NO 催化分解反应结果如图 4 所示.微波固相法制备的 Cu/ZSM-5 催化剂在反应初期,NO 的转化率为 82.8%,随反应时间的延长其活性下降幅度较小,反应 15 h 后催化剂基本达到稳定状态,在反应时间为 25 h 时,NO 转化率仍维持在 58% 以上.相同条件下,离子交换法制备的 Cu/HZSM-5 催化剂在反应初期,NO 的转化率为 56.4%.随反应时间的延长其活性下降速度较快,反应 25 h 后,NO 转化率仅为 30.2%.以上实验结果表明,在相同原料质量比下,由微波固相法制备的催化剂在催化活性和稳定性方面均好于由离子交换法制备的催化剂;同时微波辐射能促进铜离子与分子筛中的

阳离子进行固态离子交换反应,在微波固相法制备的催化剂中,铜物种大多数以交换态形式存在.根据单学蕾<sup>[14]</sup>等研究表明以氧化态存在的铜物种 ( $\text{CuO}$ ) 上没有氧吸附位,不是 NO 分解反应的活性中心; $\text{CuO}-\text{H}-\text{ZSM}-5$  催化剂的活性与  $\text{H}-\text{ZSM}-5$  分子筛相近,二者的 NO 转化率都是 2.5%;而以离子状态存在的铜才是 NO 催化分解反应的活性中心.

微波固相法制备的催化剂在催化活性和稳定性方面均好于由离子交换法制备的催化剂,结合表征结果,其原因在于:在原料质量比 ( $\text{M}(\text{Cu}(\text{AC})_2) : \text{M}(\text{HZSM}-5)$ ) 同为 1:5 的条件下,使用不同方法制备的催化剂其 Cu 的负载量不同,由微波固相法制备的催化剂其 Cu 的负载量为 5.63%,而离子交换法制备的催化剂其 Cu 的负载量为 1.86%.参考前人的研究结果<sup>[7]</sup>,即铜离子交换度在 0% - 150% 之间的 Cu/ZSM-5 催化剂,其催化活性随交换度的增加而增加.可见,上述实验结果与其一致;另一种可能原因:微波固相

法制备的催化剂,由于微波加热时间短,使分布于分子筛外表面的 Cu 物种比离子交换法制备的催化剂多,根据气固催化反应过程,不仅包括催化反应过程,而且还包括反应气体在催化剂中的传递过程.分布于外表面的活性组分可能更有利于反应气体在催化剂上的扩散、吸附、反应以及产物气体的解吸、扩散,从而提高 NO 的转化率.

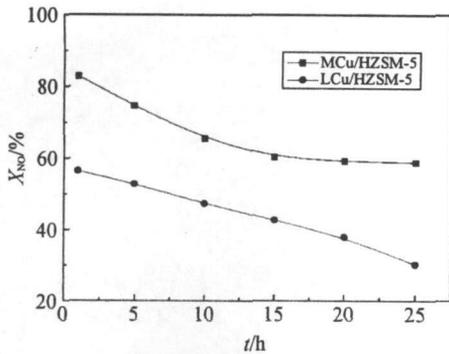


图 4 NO 转化率与反应时间的关系

Fig 4 Correlation between conversion of NO and reaction time over Cu/ZSM-5

### 3 结论

采用微波固相法制备 Cu/ZSM-5 催化剂是一种高效、简便的方法,所需时间仅为传统加热条件下离子交换法所需时间的 1/39 就可以获得相当或更高的 Cu 离子负载量,同时能促进活性组分在分子筛表面分散和固态离子交换反应.被交换上的 Cu 物种与分子筛存在多种配位键合作用,且在分子筛外表面的分散多于由离子交换法制备的催化剂.微波固相法制备的催化剂催化分解 NO 的活性及稳定性方面均大大超过另两种方法,在反应最初 NO 转化率高达 82.8%,经反应 25 h 后,转化率仍维持在 58% 以上.

### 参考文献:

[1] Sung Youl Park, Bal Raj Deshwal, Seung Hyun Moon. NO<sub>x</sub> removal from the flue gas of oil-fired boiler using a multistage plasma-catalyst hybrid system [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89: 540-548.

[2] Sherril Elzey, Ananka Mubayi, Sarah C. Larsen, et al. FTIR study of the selective catalytic reduction of NO<sub>2</sub> with ammonia on nanocrystalline NaY and CuY [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 285:

48-57.

[3] Santhosh Kumar M, Schwidder M, Gr nert W, et al. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content. Part II: Assessing the function of different Fe sites by spectroscopic in situ studies [J]. Journal of Catalysis, 2006, 239: 173-186.

[4] Mendionoz S, Martin-Rojo A B, Rivera F, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by methane in excess oxygen over Rh based alumina pillared clays [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 64: 161-170.

[5] Masakazu Iwanoto, Hidenori Yahiro, Kenji Tada, et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. I. Decomposition on excessively copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites [J]. Journal of Physical Chemistry, 1991, 95: 3727-3730.

[6] 曲虹霞, 钟 秦, 邓选英. Ce<sup>3+</sup> (La<sup>3+</sup>) 改性 Cu-ZSM-5 催化剂分解 NO 活性的研究 [J]. 中国环境科学, 2006, 26(4): 395-399.

[7] 韩一帆, 汪 仁. NO 在铜离子交换型沸石上的催化分解 [J]. 催化学报, 1996, 17(4): 336-339.

[8] 郭锡坤, 李治国, 陈庆生. 酸处理 HZSM-5 负载 Cu 催化剂的制备及其催化性能 [J]. 汕头大学学报, 2006, 21(3): 12-16.

[9] 尹笃林, 银董红, 李谦和, 等. 微波固相法制备的 ZnCl<sub>2</sub>/Y 在 α-萘环氧化物重排反应中的催化性能 [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 251-254.

[10] 刘百军, 查显俊, 孟庆民, 等. 用微波技术制备 NW/TiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢脱硫催化剂 [J]. 催化学报, 2005, 26(6): 458-462.

[11] Ying Wang, Jian Hua Zhu, Jie Ming Cao, et al. Basic catalytic behavior of MgO directly dispersed on zeolites by microwave irradiation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 26: 175-184.

[12] Jianli Liu, Donghong Yin, Dulin Yin. ZnCl<sub>2</sub> supported on NaY zeolite by solid-state interaction under microwave irradiation and used as heterogeneous catalysts for high regioselective Diels-Alder reaction of myrcene and acrolein [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 209: 171-177.

[13] Rui Ran, Duan Weng, Xiaodong Wu, et al. Rapid synthesis of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3+λ</sub> catalysts by microwave irradiation process [J]. Catalysis Today, 2007, 126: 394-399.

[14] 单学蕾, 关乃佳, 曾 翔, 等. 含铜 MFI 分子筛的 H<sub>2</sub>-TPR 和 O<sub>2</sub>-TPD 研究 [J]. 催化学报, 2001, 22(3): 237-241.