



移动扫码阅读

胡笏,夏勇军,蒋进,等.氮掺杂二氧化钛负载钒磷氧催化氧化NO的实验研究[J].能源环境保护,2020,34(2):19-24.

HU Jia, XIA Yongjun, JIANG Jin, et al. NO oxidation catalyzed by vanadium phosphorus oxygen supported by nitrogen doped titanium dioxide[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2): 19-24.

氮掺杂二氧化钛负载钒磷氧催化氧化NO的实验研究

胡 笏¹, 夏勇军¹, 蒋 进², 支盈盈², 郑睿子², 杜大倩², 贾 勇^{2,*}

(1.安徽欣创节能环保科技股份有限公司,安徽 马鞍山 243071;

2.安徽工业大学 能源与环境学院,安徽 马鞍山 243002)

摘要:以VPO为活性组分,N掺杂TiO₂为载体,采用浸渍法制备了VPO/TiN催化剂,基于单因素实验研究了其对NO的选择性催化氧化(SCO)性能以及抗硫抗水性能。研究表明:当P/V为1/5、N/Ti为1、活性组分负载量为10%、焙烧温度为350℃时,催化剂的SCO活性最好,NO氧化率达到61%;光致发光光谱(PL)表征显示N掺杂TiO₂在催化剂表面形成的氧空位可增强催化剂对O₂的吸附;VPO/TiN催化剂抗硫抗水性能较强,反应后的催化剂表面未发现硫酸根的特征峰,水蒸气主要通过和NO竞争吸附占据活性位点来抑制催化剂的SCO活性。

关键词:氮氧化物;选择性催化氧化;VPO;氮掺杂

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:1006-8759(2020)02-0019-06

NO oxidation catalyzed by vanadium phosphorus oxygen supported by nitrogen doped titanium dioxide

HU Jia¹, XIA Yongjun¹, JIANG Jin², ZHI Yingying², ZHENG Ruizi², DU Daqian², JIA Yong^{2,*}

(1. Anhui Xinchuang Energy & Environmental Protection Science & Technology Co., Ltd., Ma'anshan 243071, China;

2. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: A series of VPO/TiN catalysts were prepared by impregnation method with VPO as the active component and N-doped TiO₂ as the carrier. Based on single factor experiments, the selective catalytic oxidation (SCO) and sulfur and water resistance of VPO/TiN catalysts to NO were studied. Studies show that when P/V is 1/5, N/Ti is 1, the active component load is 10% and the roasting temperature is 350 °C, the SCO activity of catalyst is the best and the oxidation rate of NO reaches 61%. The photoluminescence spectra (PL) showed that the oxygen vacancy formed by N-doped TiO₂ on the catalyst surface could enhance the adsorption of O₂; The VPO/TiN catalyst had strong sulfur and water resistance. Characteristic peak of sulfate was not found on the surface of the catalyst after the reaction. Water vapor inhibited the SCO activity of the catalyst mainly by competing with NO for adsorption on the active site.

Key Words: Nitrogen oxide; Selective catalytic oxidation; VPO; Nitrogen doping

0 引言

工业烟气排放的氮氧化物(NO_x)能够引起酸雨、雾霾和光化学烟雾等污染,是我国目前主要的

大气污染物之一^[1-3]。NO_x以不溶于水的一氧化氮(NO)为主,尽管选择性催化还原(SCR)脱硝技术能够较好的控制NO_x排放,但SCR脱硝技术需要消耗还原剂NH₃,运行费用相对较高且存在氨

收稿日期:2019-11-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0601805);安徽省高校科学研究项目(KJ2019A0079)

第一作者简介:胡笏(1983-),男,安徽马鞍山人,高级工程师,主要从事脱硫脱硝工程设计及研发。E-mail:masmghj@126.com

通讯作者简介:贾勇(1982-),男,湖南常德人,博士,副教授,主要研究方向为大气污染控制技术。E-mail:jiayong2000@163.com

逃逸的风险^[4]。若能将 NO 部分氧化成为 NO₂，再利用碱性吸收剂将其与 SO₂ 一并脱除，可实现同时脱硫脱硝，在我国具有良好的应用前景^[5-6]。

NO 氧化是发展同时脱硫脱硝的关键，在强氧化剂法、等离子体法和选择性催化氧化法 (SCO) 等多种方法中，SCO 法在催化剂的作用下利用烟气中的剩余 O₂ 氧化 NO，无需额外添加氧化剂，且在现有 SCR 脱硝系统中通过更换催化剂即可实现，吸引了众多研究者的关注^[7-8]。催化剂是 SCO 技术的核心，国内外研究者通过采用不同过渡金属、过渡金属组合和更换载体等方式进行了大量研究，SCO 催化剂的活性得到显著提升，NO 氧化率最高可达 80% 左右。尽管如此，SCO 催化剂催化氧化 NO 的活性普遍易受烟气中 SO₂ 水蒸气的影响而下降，还有待进一步的研究。SO₂ 与 NO 在催化剂表面的竞争吸附及催化剂活性组分的硫酸盐化是造成催化剂活性下降的主要原因，童志权课题组和李小海等研究均得出了类似的结论^[9-10]。水蒸气主要通过 NO 在催化剂表面竞争吸附占据活性位点来降低催化剂的活性。因此，提高催化剂的抗硫性能是推进 NO 催化氧化工业化的关键。

过渡金属氧化物表面通常具有能够提供质子或接受电子对的特性，即 Brønsted 酸 (B 酸) 和 Lewis 酸 (L 酸)，且催化剂的表面酸性往往与催化反应活性及选择性密切相关^[11]；SO₂ 属酸性气体，在无催化剂作用的气相中很难被氧化成 SO₃，因而通过增强催化剂的表面酸性来抑制 SO₂ 的吸附及其氧化，进而抑制催化剂表面活性组分的硫酸盐化，成为提高 SCO 催化剂抗硫性能的一个有效途径。过渡金属磷酸盐因其特殊的表面酸性和氧化还原性能被较多的应用于丁烷、环己烷和甘油脱水等轻质烷烃氧化^[11-14]。Bond G C 等研究烷烃催化氧化时指出，在氧化钒催化剂的制备过程中加入磷酸，磷 (P) 的高电负性在 V-(O-P) 键上产生极化和诱导效应，促使 V⁴⁺ 中心形成较强的 Lewis 酸性位，另外催化剂表面还存在大量的 Brønsted 酸 (P-OH, V-OH)^[12-13]。基于这一特点，本文以 VPO 为活性组分，N 掺杂 TiO₂ 为载体来增强对 O₂ 的吸附，研究制备了 VPO/TiN 催化剂，并对其催化氧化 NO 的性能和抗硫抗水性能进行了实验研究。

1 实验与方法

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 NH₄VO₃ 溶入到草酸溶液中并

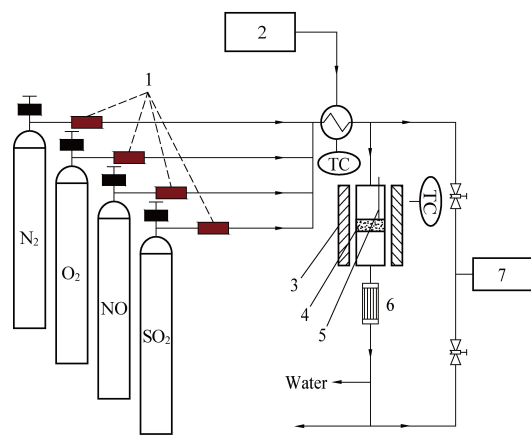
加入一定量的浓盐酸，室温搅拌 60 min 后加入一定量的 H₃PO₄ (85%)，继续搅拌 120 min，将混合物在 70 °C 的温度下水浴 10 h，得到湿凝胶状态的物质，接着将湿凝胶在 105 °C 温度下干燥 7 h，再置于马弗炉中 350 °C 焙烧 3 h，得到活性组分 VPO。

以 CO(NH₂)₂ 为氮源，将一定量的 TiO₂ 加入到 CO(NH₂)₂ 溶液中并室温搅拌 120 min，70 °C 水浴蒸干后，在马弗炉中焙烧 3 h。将焙烧后的固体用稀硫酸和蒸馏水清洗，再置于 105 °C 的烘箱中干燥 4 h，得到 TiN。以 VPO 为活性组分，TiN 为载体，采用浸渍法制备 VPO/TiN 催化剂。

1.2 活性测试

在内径为 8 mm 的固定床催化反应装置上测试催化剂 VPO/TiN 催化氧化 NO 的活性，装置流程示意图如图 1 所示。取 0.3 g 催化剂置于固定床反应器中部。利用减压阀、质量流量计调节气体 NO (1 vol.%)、N₂ (99.99 vol.%)、O₂ (99.99 vol.%) 和 SO₂ (1 vol.%) 的流量，气体混合后经预热器再进入催化反应器与催化剂接触，空速约 15 000 h⁻¹。进、出口气体浓度采用德国 MRU Varioplus 型烟气分析仪进行测量，NO 氧化率 η 可表述为：

$$\eta = C_{\text{NO}_2}^{\text{out}} / C_{\text{NO}}^{\text{in}} \quad (1)$$



1. 流量计；2. 水；3. 电炉；4. 催化剂床层；
5. 热偶；6. 冷却器；7. 烟气分析仪

图 1 催化剂活性测试装置

1.3 催化剂表征

采用低温氮气吸附 (BET) 测定催化剂比表面积和孔径分布规律。比表面积及孔径分析仪型号为北京金埃谱 V-sorb2008P 型，在真空加热条件下以液氮为吸附气体测定样品的比表面积。

采用程序升温脱附 (NO-TPD) 来研究催化剂吸附解吸 NO 的能力。全自动动态吸附仪型号为美国康塔仪器公司 Chembet PULSAR 型号。

采用光致发光光谱 (PL) 考察催化剂表面的氧空位。光谱仪型号为 Labram-HR800 (法国 JY 公司), 测试参数为: 室温条件下测定, He-Cd 为激光源 ($\lambda = 325 \text{ nm}$)。

采用 NH_3 吸附红外光谱 ($\text{NH}_3\text{-IR}$) 研究催化剂的表面酸性位特性。红外光谱仪为加拿大 Bomen 公司生成的型号为 MB154S 型红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 磷钒摩尔比 (P/V) 的影响

控制活性组分负载量 10%, 催化剂焙烧温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 实验考察了 V/P 对 VPO/Ti 催化氧化 NO 活性的影响, 结果如图 2 所示。

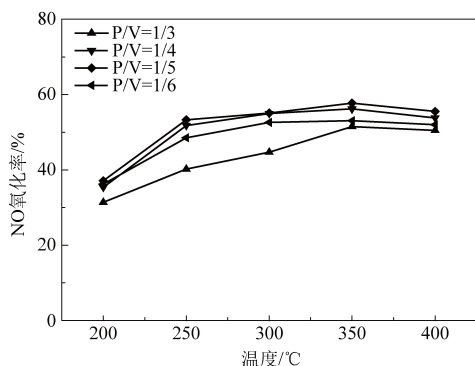


图 2 P/V 对 VPO/Ti 催化活性的影响

从图 2 中可以看出, 在 200~350 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内 NO 的氧化率随温度的升高而增大, 此后 NO 的氧化率随温度的继续升高而下降。原因可能在于受热力学平衡的限制, NO 的转化率在 350 $^{\circ}\text{C}$ 以上开始呈现下降趋势。图 2 中的实验数据同时表明, P/V 在 1/3~1/5 范围内 NO 的氧化率随着 P/V 的降低而增大, 当 P/V 为 5, 温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ 时, NO 的氧化率约 57.7%。继续降低 P/V, NO 的氧化率开始下降。磷酸加入量过高或过低都会降低催化剂的活性, 因而选择 P/V 为 1/5 的 VPO 作为活性组分进行后续实验。

2.2 焙烧温度的影响

控制 P/V 为 1/5, 活性组分负载量 10%, 实验考察了焙烧温度对 VPO/Ti 催化氧化 NO 活性的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 350 $^{\circ}\text{C}$ 温度下焙烧的催化剂活性最好, 在反应温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ 时 NO 的氧化率约 57%。继续升高焙烧温度, VPO/Ti 催化氧化 NO 的效率开始下降。原因可能在于焙烧温度过高容易导致催化剂表面微孔烧结, 降低了催化剂的比

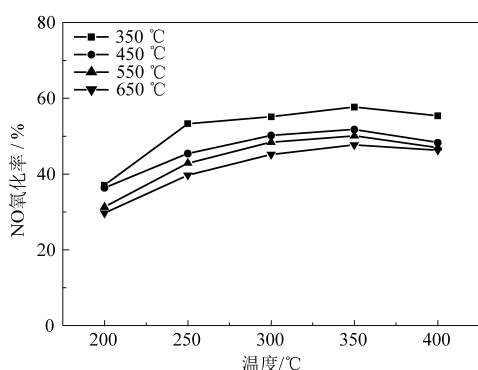


图 3 焙烧温度对 VPO/Ti 催化活性的影响

表面积和活性位点数量。

2.3 活性组分负载量的影响

控制 P/V 为 1/5, 催化剂焙烧温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 实验考察了活性组分负载量对 VPO/Ti 催化氧化 NO 活性的影响, 结果如图 4 所示。

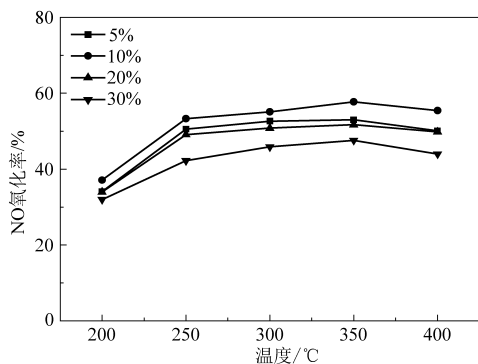


图 4 活性组分负载量对 VPO/Ti 催化活性的影响

从图 4 中可以看出, 活性组分负载量从 5% 增加到 10% 的过程中, NO 的氧化率呈上升趋势, 反应温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ 时 NO 的氧化率可达 57% 左右。此后, NO 的氧化率随着活性组分负载量的增加而下降。原因可能在于, 当活性组分负载量低于 10% 时, 活性组分在载体表面未形成均匀分布; 当活性组分高于 10% 时, 载体表面的微孔被活性组分堵塞, 造成催化剂比表面积下降。

2.4 N 掺杂载体的影响

控制 P/V 为 1/5, 催化剂焙烧温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 活性组分负载量为 10%, 实验考察了 N 掺杂 TiO_2 中 N 与 Ti 的摩尔比对催化剂活性的影响, 结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出, N/Ti 从 0 增加到 1 的过程中, NO 的氧化率呈上升趋势, 当 N/Ti 为 1, 反应温度 350 $^{\circ}\text{C}$ 时 NO 氧化率约 61%。继续增加 N/Ti, NO 氧化率开始下降。这说明适当的 N 与 Ti 的摩尔比有利于增加对 O_2 的吸附。文中后续 VPO/TiN 催化剂中 P/V 为 1/5, 活性组分负载量

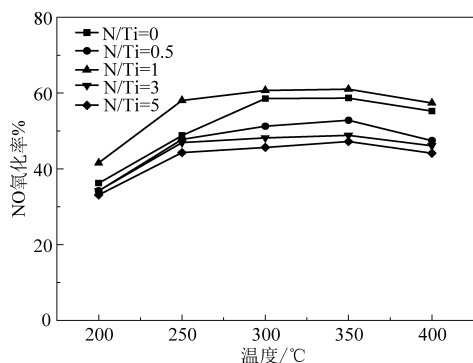


图5 N/Ti对VPO/TiN催化活性的影响

10%, N/Ti 为 1, 催化剂焙烧温度为 350 °C。

为了研究 N 掺杂前后催化剂孔结构的变化, 使用低温 N_2 吸附的方法测量催化剂的比表面积、孔体积和孔径的大小, 结果如表 1 所列。结果显示, VPO/Ti 催化剂的孔径为 120.33 nm, 比表面积为 $5.87 \text{ m}^2/\text{g}$; 掺杂 N 元素后催化剂 VPO/TiN 的孔径为 114.72 nm, 比较面积为 $8.29 \text{ m}^2/\text{g}$, 较 VPO/Ti 提高了 41.2%。VPO/TiN 催化剂较大的比表面积能在催化反应中提供更多的活性位点, 进而提高催化活性。

表 1 氮掺杂前后催化剂的比表面积

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
VPO/TiN	8.29	0.48	114.72
VPO/Ti	5.87	0.55	120.33

图 6 为 VPO/Ti 和 VPO/TiN 催化剂的 NO-TPD 图谱。从图 6 可以看出, VPO/TiN 催化剂分别在 120 °C、505 °C 和 611 °C 出现解吸峰, 但 VPO/Ti 催化剂仅在 498 °C 有解吸峰, 并且低温区域对应的解吸峰面积较小, 说明掺杂 N 元素能够提高催化剂表面特别是低温段吸附解吸 NO 的能力, 原因可能与 N 掺杂增大了催化剂的比表面积并增加了氧空位的数量有关。

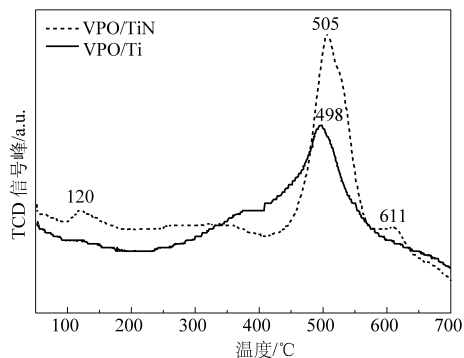


图6 VPO/TiN和VPO/Ti催化剂的NO-TPD分析

采用光致发光光谱(PL)对催化剂 VPO/Ti 和 VPO/TiN 进行表征, 结果如图 7 所示。

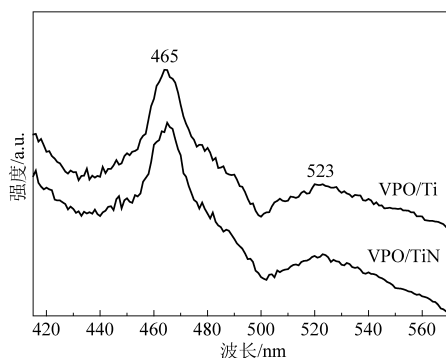


图7 催化剂的PL谱图

从图 7 中可以看出, 波长 465 nm 和 523 nm 处出现的发射峰是氧空位相关的特征峰, 前者为捕获 2 个电子($V_{O}^{\cdot\cdot}$)的 F 心, 后者为捕获 1 个电子(V_{O}^{\cdot})的 F^+ 心^[15-16]。从图 7 中还可以看出, 载体掺杂 N 后 465 nm 和 523 nm 处的发射峰强度减弱, 原因可能是 N 掺杂 TiO_2 增加了催化剂表面的氧空位。Cong Y 等研究指出, N 掺杂二氧化钛降低光致发光光谱的强度是由激发电子和空穴造成^[17]。催化剂表面氧空位越多, PL 光谱的发射峰的强度越弱。Valentin 等^[18]采用密度泛函理论研究也得到类似的结论, N 掺杂能够降低 TiO_2 表面氧空位生成的能量, 促使 TiO_2 表面氧空位的形成。N 掺杂 TiO_2 负载 VPO 能够促使催化剂表面吸附气相中的 O_2 , 并形成超氧自由基, 有利于提高 SCO 催化剂催化氧化 NO 的活性, 这与图 5 中的活性测试结果相吻合。

2.5 催化剂抗硫抗水性能测试

(1) 抗硫性能测试

控制混合烟气中 NO 为 5% (体积比, 下同)、 O_2 为 8%, SO_2 为 2%~8%, 空速约 $10\ 000 \text{ h}^{-1}$, 反应温度为 300 °C, 实验测试 VPO/TiN 催化氧化 NO 的性能, 结果如图 8 所示。

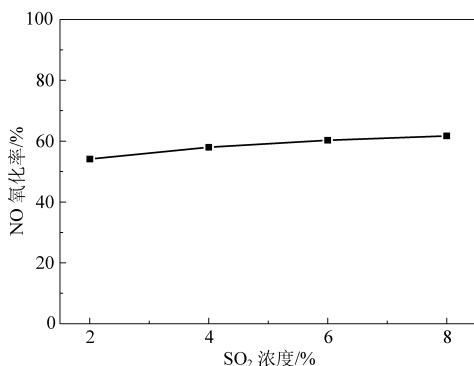


图8 VPO/TiN抗硫性能测试

从图8中可以看出,向模拟烟气中通入2%~8%(体积比,下同)的 SO_2 ,VPO/TiN催化氧化NO的活性没有下降,NO氧化率随着 SO_2 浓度的升高略有上升, SO_2 对VPO/TiN催化氧化NO的性能有一定的促进作用。对抗硫测试前后的催化剂进行FT-IR表征,结果如图9所示。从图9可以看出,抗硫测试前后催化剂的FT-IR图谱没有明显差别,抗硫测试后的催化剂在 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 处未发现有硫酸根的特征峰,这说明活性组分未被硫酸盐化,催化剂呈现出较强的抗硫性能。

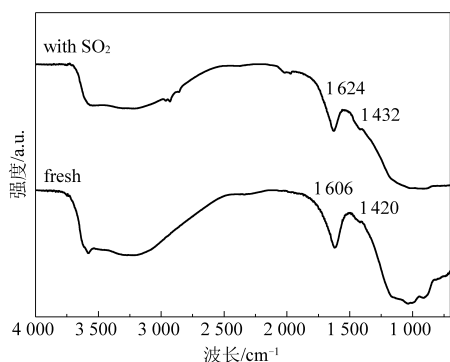


图9 抗硫测试前后VPO/TiN的红外光谱图

采用 NH_3 -IR方法表征催化剂V/Ti和VPO/TiN的表面酸性位,结果如图10所示。从图10可以看出V/Ti和VPO/TiN表面均呈现出2个特征峰, $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的是吸附在Brønsted酸性位(P-OH或V-OH)上的 NH_3 ^[19],而 $1\,613\text{ cm}^{-1}$ 处是吸附在Lewis酸性位(V=O)上的 NH_4 ^[20]。另外,从图10中还可以看出,VPO/Ti的B酸和L酸的强度均高于V/Ti,这进一步证实了VPO/Ti较强的表面酸性能够抑制 SO_2 的表面吸附,增强催化剂的抗硫性能。

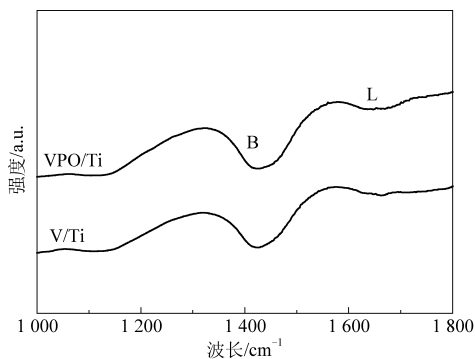


图10 V/Ti和VPO/Ti的 NH_3 -IR图

(2) 抗硫抗水性能测试

控制混合烟气中NO为5%、 O_2 为8%、 SO_2 为2%、水蒸气为4%、空速约 $10\,000\text{ h}^{-1}$,反应温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,实验测试VPO/TiN催化氧化NO的性能,

结果如图11所示。从图11中可以看出,通入 SO_2 和水蒸气后,VPO/TiN催化氧化NO的性能较未通入 SO_2 和水蒸气时低, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时NO氧化率降低约15.8%, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时NO氧化率最高约52%,较未通 SO_2 和水蒸气时低约8.3%。当烟气中通入 SO_2 和水蒸气时,VPO/TiN催化氧化NO的性能受热力学限制的现象更明显。

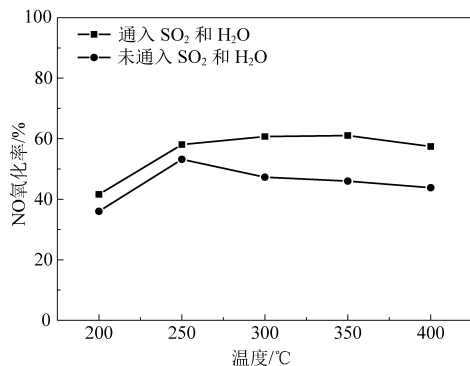


图11 VPO/TiN抗硫抗水性能测试

对抗硫抗水测试前后的催化剂进行FT-IR表征,结果如图12所示。从图12可以看出,抗硫测试前后催化剂的FT-IR图谱无明显差别,抗硫测试后的催化剂在 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 处未发现有硫酸根的特征峰,这说明活性组分未被硫酸盐化,催化剂呈现出较强的抗硫性能。当烟气中同时通入 SO_2 和水蒸气VPO/TiN催化氧化NO的性能下降,原因可能是水蒸气与NO在催化剂表面的竞争吸附所致。

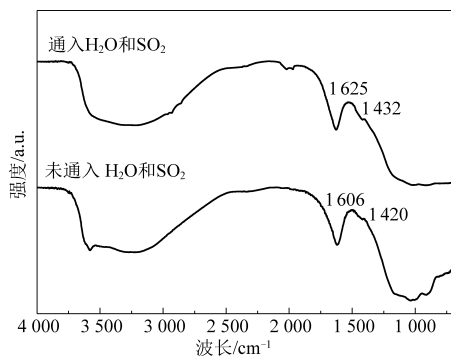


图12 抗硫抗水测试前后VPO/TiN的红外光谱图

3 结论

(1)通过单因素实验考察了制备条件对VPO催化剂催化氧化NO性能的影响,当P/V为1/5,活性组分负载量为10%,N/Ti为1,催化剂焙烧温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时VPO/TiN的活性最好,反应温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时NO的氧化率约61%。

(2)N掺杂 TiO_2 能够促使催化剂表面形成氧

空位,增加催化剂比表面积和表面 O_2 的吸附量,增强低温段吸附解吸 NO 的能力,提高催化剂催化氧化 NO 的性能。

(3)对 VPO/TiN 抗硫抗水性能进行了实验研究,结果显示 VPO/TiN 具有较强的抗硫性能。当烟气中同时通入 SO_2 和水蒸气时,NO 的氧化率有所下降,FT-IR 测试结果显示反应后的催化剂表面未发现有硫酸根的特征峰,水蒸气主要通过和 NO 竞争吸附占据活性位点来抑制 VPO/TiN 催化氧化 NO 的性能。

参考文献

- [1] LI G, WANG B, WANG H, et al. Fe and/or Mn oxides supported on fly ash-derived SBA-15 for low-temperature NH_3 -SCR [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 108: 82-87.
- [2] ZHU L, ZHONG Z, YANG H, et al. Effect of MoO_3 on vanadium based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 56: 169-179.
- [3] WANG J, QIU Y, HE S, et al. Investigating the driving forces of NO_x generation from energy consumption in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 184 (MAY20): 836-846.
- [4] BEECKMAN J W, HEGEDUS L L. Design of monolith catalysts for power plant nitrogen oxide (NO_x) emission control [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991, 30 (5): 969-978.
- [5] 李晓东, 高建民, 杜谦, 等. 氧化法烟气脱硝技术的研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41 (6): 127-137.
- [6] 杨颖欣, 薛学良, 刘勇, 等. 钢铁烧结烟气臭氧氧化脱硝正交实验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41 (S1): 139-144.
- [7] 何川. Mn-Cu/ TiO_2 催化剂的制备及其低温催化氧化 NO 的实验研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010: 4-5.
- [8] 童志权, 莫建红. 催化氧化法去除烟气中 NO_x 的研究进展 [J]. *化工环保*. 2007, 27 (3): 193-199.
- [9] 罗晶, 童志权, 黄妍, 等. H_2O 和 SO_2 对 Cr-Ce/ TiO_2 催化氧化 NO 性能影响 [J]. *环境科学学报*, 2010, 30 (5): 1023-1029.
- [10] 李小海, 张舒乐, 贾勇, 等. H_2O 和 SO_2 对 Ce (1) Mn (3) Ti 催化剂催化氧化 NO 性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40 (4): 866-871.
- [11] Busca G, Centi G, Trifirò F, et al. Surface Acidity of vanadyl pyrophosphate, active phase in n-butane selective oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90 (7): 1337-1344.
- [12] Bond G C. Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 71 (1): 1-31.
- [13] Benziger J B, Gulians V, Sundaresan S. New precursor to vanadium phosphorus oxide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1997, 33: 49-56.
- [14] Feng X Z, Yao Y, Su Q, et al. Vanadium pyrophosphate oxides: The role of preparation chemistry in determining renewable acrolein production from glycerol dehydration [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 31-39.
- [15] Li H, Zhang S, Zhong Q. Effect of nitrogen doping on oxygen vacancies of titanium dioxide supported vanadium pentoxide for ammonia-SCR reaction at low temperature [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 402: 190-195.
- [16] Lei Y, Zhang L, Meng G, et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO_2 nanowire arrays [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78 (8): 1125-1127.
- [17] Cong Y, Zhang J, Chen F, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO_2 nanophotocatalyst with high visible light activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (19): 6976-6982.
- [18] Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A, et al. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO_2 powders by EPR spectroscopy and DFT calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (23): 11414-11419.
- [19] Tang F S, Xu B L, Shi H H, et al. The poisoning effect of Na^+ and Ca^{2+} ions doped on the V_2O_5/TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94 (1-2): 71-76.
- [20] Rasmussen S B, Mikolajska E, Daturi M, et al. Structural characteristics of an amorphous VPO monolayer on alumina for propane ammoxidation [J]. *Catalysis Today*, 2012, 192 (1): 96-103.