

汽车尾气三效催化剂的现状、发展及动向

叶青 金钧 陈永宝 王道

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京, 100022)

摘要 阐明了汽车尾气治理的必要性, 分析了3种废气(NO_x 、CO、HC)所发生的化学反应, 并三效催化(TWC)的主要成份: 活性组分、助剂、涂层、载体及其发展进行了综述。

关键词 汽车尾气、三效催化剂、净化

分类号 O 643.332

随着交通事业的发展, 世界汽车拥有量正在急剧地增加, 在过去40年里汽车数量翻了10番, 目前已达5亿辆。若汽车数量每年以2.5%的速度线性递增, 40年后, 世界汽车数量将会达到10亿辆。汽车尾气主要由CO、 CO_2 、 NO_x 和少量 SO_2 及相当部分未完全燃烧的碳氢化合物(HC)、固体油烟组成。表1是我国7大城市汽车污染物的分担率^[1]。从表中可以看出汽车尾气将成为主要的污染源, 所以汽车尾气的治理势在必行。目前治理汽车尾气催化剂的研究已成为国内的热点。人们把同时治理CO、HC、 NO_x 的催化剂称为三效催化剂(简称TWC), 本文主要从汽车尾气发生的化学反应、TWC国内外发展及动向3个方面来论述。

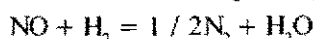
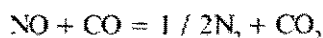
表1 城市汽车源的污染物分担率(φ) %

城市	CO	HC	NO
北京	48~64	60~74	10~22
上海	69	37	-
沈阳	27~38	-	45~53
济南	28	-	46
杭州	24~70	-	-
乌鲁木齐	12~50	-	-
广州	70	-	43

1 汽车尾气发生的化学反应

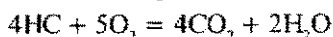
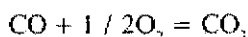
1.1 汽车尾气发生的化学反应

1) 氮氧化物(NO_x)的还原, NO为例:



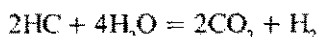
Rh对 N_2 的形成具有好的活性和选择性, 它是催化剂的主要部分。

2) 一氧化碳(CO)和碳氢化合物(HC)的氧化:



Pt、Pd是除去CO、HC的有效金属。

3) 其他的反应:



从以上方程式可看出汽车尾气中主要发生了氧化-还原反应。Schlatter等^[2]根据汽车尾气发生的

氧化-还原反应,定义了 Schlatte 常数“S”:

$$S = \frac{(3n+1)[C_nH_{2n+1}] + 3n[C_nH_{2n}] + [CO] + [H_2]}{2[O_2] + [NO]}$$

S 的倒数为 R, 称为氧化-还原率, 当 $R=1$ 时, CO、HC、NO 反应达到化学计量比 (stoichiometry of reaction), 即等当点, 此时 $V(\text{空气})/V(\text{燃料}) (A/F) = 14.6$ (以下以 A/F 表示), CO、NO 的转化率达到了最优化。

1.2 三效催化剂的操作窗口

CO、HC、NO 转化的最优化操作点对应的 A/F (空燃比) = 14.6, 当 $A/F > 14.6$ (贫燃、富氧) 时 CO、HC 转化率较高, 当 $A/F < 14.6$ (富燃、贫氧) 时 NO 的转化率较高。因为 A/F 偏离化学计量比 14.6 ± 1 时, 则其中一种或几种组分的转化率就大幅度下降 (见图 1)。为了保持 3 种污染物的转化率较高, 反应应在 $A/F = 14.6$ 左右, 人们把此区域称为“操作窗口” (Operating Window)。在正常行驶情况下, A/F 的变化范围比图 1 中的范围大得多。为了将 A/F 的实际范围稳定在 14.6 ± 0.1 的窗口内, 在发动机的控制系统中需要有一个氧传感器和反馈系统, 将氧气分压严格保持在正确水平, 当 A/F 偏离窗口时, 这个系统能很快校正。高温固体电解质材料, 如二氧化锆, 可以作为氧传感器。

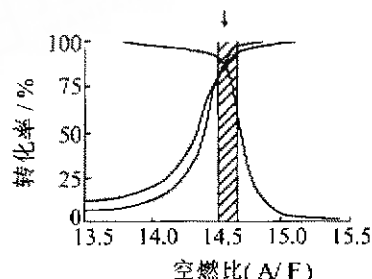


图1 三效催化剂的操作窗口

2 TWC 国内外的的发展

国外汽车尾气催化剂发展分为 4 个阶段: ① 铂、钯氧化型催化剂。它是 70 年代的第一代产品, 此催化剂仅对 CO、HC 有催化作用, 这是由于早期的法规只限制 CO、HC 的排放; ② 还原-氧化双段催化系统。它是 70 年代发展起来的第二代产品, 在还原段, NO 被还原成 NH_3 , 但经氧化段后它又被复原为 NO, 由于这些原因, 它并未得到实质性的应用; ③ 同时治理 3 种污染物的三效催化剂简称 (TWC)。它是 80 年代发展起来的第三代产品, TWC 加上氧传感器闭路循环反馈系统能控制空燃比 $A/F = 14.6 \pm 1$ 在化学计量比附近, 它的主要成分是铂、铑等贵金属; ④ 单金属钯的 TWC。它出现于 1992 年, 主要目的是取代铂和铑。虽然 Pt/Rh 的活性和稳定性较好, 但价格较贵。因为我国的稀土资源较丰富, 人们力图选择低成本、实用的稀土和钯的氧化物代替贵金属, 如: 钙钛矿 (ABO_3)、尖晶石型 (A_2BO_4) 等复合氧化物催化剂。

3 TWC 的组成

3.1 TWC 催化剂的活性组分

3.1.1 贵金属为活性组分

TWC 催化剂通常是以贵金属 (Pt、Rh、Pd) 为活性组分, $\gamma-Al_2O_3$ 为第二载体, 将它涂附在熔点达 $1350^\circ C$ 的堇青石上, 并在第二载体中加入 Ce、La、Ba、Zr 等作为改性助剂, 它们能增强氧化铝的热稳定性, 减少比表面的损失, 并能提高贵金属的分散度, 防止金属聚集, 还能促进水煤气转化。活性组分是通过浸渍的方法, 分散在大比表面积的 $\gamma-Al_2O_3$ 上。

对于 TWC 来说, Pt、Pd 主要氧化 CO、HC, Rh 主要还原 NO_x 。其中 Pd 对 CO 和不饱和碳氢化合物的氧化活性比 Pt 好。另外, Pd 的热性能比 Pt 好, 但 Pd 的抗中毒能力不如 Pt, Pt 对饱和碳氢化合物的活性比 Pd 好。当 $A/F = 14.25$ (富油) ~ 14.85 (贫油), 3 种活性组分的单金属和复合金属的活性如下:

氧化 HC, CO: Pt / Rh = Pd / Rh > Pd > Rh > Pt

还原 NO_x: Pt / Rh > Pd / Rh > Rh > Pd > Pt

3.1.2 非贵金属为活性组分

目前由于贵金属的来源及经济的限制,非贵金属 TWC 催化剂研究较多,其主要以过渡元素氧化物(如: ZnO, Cr₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, FeO, CuO, Co₃O₄, NiO, MnO₂, CeO₂, La₂O₃等)及其尖晶石、钙钛矿结构复合氧化物为活性组分。它们对 CO、HC、NO_x的活性如下:

氧化 CO: Co₃O₄ > CuO-Cr₂O₃ / Al₂O₃ > Fe₂O₃ > CuO > Cr₂O₃

氧化 C₂H₄: CuO-Cr₂O₃ / Al₂O₃ > Fe₂O₃ > Co₃O₄ > Cr₂O₃

NO_x还原 CO: Fe₂O₃ > CuCr₂O₄ > CuO > Cr₂O₃ > NiO > Co₃O₄ > MnO₂ > V₂O₅

但使用时由于单组分氧化物耐热性差,活性低,起燃温度高,在使用上受到限制。一般采用多组分的复合型氧化物为催化剂。通过复合活性组分的配方和采用适当的制备技术,使其性能赶上贵金属催化剂。

3.2 载体

在早期的汽车催化市场中,占主导地位的是用球状活性 γ -Al₂O₃ 负载的贵金属三效催化剂。随着对贵金属分散度、热稳定性的要求不断提高,尾气净化更广泛采用了整体型催化剂。整体型催化剂包括:金属型和蜂窝陶瓷体型。整体型陶瓷载体催化剂主要使用多孔的堇青石 (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) (47~62 孔/cm²)。这种陶瓷载体具有一组薄壁的平行通道,它减少了压力降,强度高、几何表面积大,适于在高温条件下使用。金属载体是 Fe-5Al-20Cr 合金组成,由于金属本身的一些特点,整体型金属载体催化剂已引起人们的注意。金属载体具有:① 薄的孔壁,如: 50 μ m, 提供更大的几何表面积和更开放的集合结构;② 由于热容低而具有更好的导热性;③ 更高的抗热冲击的机械强度。与蜂窝陶瓷载体相比,金属载体除了价格高以外,具有预热性能好和压降更低等优点,使之在欧洲也有相当的市场。

3.3 涂层及助剂

通常选用活性 γ -Al₂O₃ 作为三效催化剂的第 2 载体,将涂层均匀固定在涂层载体内表面是制备催化剂的关键。涂层提供了贵金属活性组分及助剂分散所需的稳定的高表面积。整个催化剂的稳定性在很大程度上依赖于涂层表面积大小和涂层在载体上的附着力。涂层通常包括涂层稳定剂和 γ -Al₂O₃。w(γ -Al₂O₃) 通常超过 90%, 所以 γ -Al₂O₃ 的稳定是关键。制备涂层首先要通过研磨得到高分散的固体 γ -Al₂O₃, 然后再调成浆液,通过先抽真空再浸渍来完成第 2 载体的制备。为了提高 γ -Al₂O₃ 的稳定性,可通过添加其它氧化物来改善,如碱土金属作为稳定剂可明显推迟 γ -Al₂O₃ 的相变温度和减少表面积损失。常用的助剂有 Ce, 少量的 La, Y, Nd, Sm 以及碱土金属 Ba, Sr, Ca, Mg。具有贮氧功能的 CeO₂ 作为助剂加入 TWC 能显著降低由 A/F 调变而对催化剂的性能造成的不良影响,从而扩大操作窗口。如由于 CeO₂ 的加入使 Pt / CeO₂ 催化剂在较宽的操作窗口下(包括贫氧、富氧)都比 Pt 活性好。而且 CeO₂ 也使 Pt 表面的氧化物种活化,在低温下就被还原。

4 TWC 发展的动向

4.1 含钯的非贵金属催化剂

对于 TWC 的 3 种贵金属 Pd, Pt, Rh 来说, Pd 是廉价的,且在低温下已有优良的活性。因此, Pd 有可能取代 Rh。现在人们正致力于研究和开发用 Pd 作为三效催化剂的基本活性组分。虽然在低温下及燃料中 S, Pb 等元素能使催化剂中毒,使单 Pd 催化剂的活性低于 Pt-Rh 和 Pd-Rh 催化剂,但是若加入 Pd 促进剂 Ba 等可以提高催化剂抗硫能力。

Hirohisa 等^[1]制得一种 Pd-复合物的三效催化剂,通过实验室和在内燃机上对其净化性能进行评

价,他们将Pd-复合物与Pt-Rh / Al_2O_3 、Pd / Al_2O_3 (单金属Pd的形式存在)催化剂比较. 在+0.25 A / F的小的操作窗口附近,老化催化剂的活性为Pt-Rh / Al_2O_3 >Pd-复合物>Pd / Al_2O_3 (图2),在+1.0 A / F的大操作窗口附近,它的CO转化活性为Pt-Rh / Al_2O_3 =Pt-复合物>Pd / Al_2O_3 ,其中Pd-复合物的活性较好,可代替Pt-Rh / Al_2O_3 ,HC的转化率Pt-Rh / Al_2O_3 =Pd-复合物>Pd / Al_2O_3 ,NO的转化率Pd-复合物>Pt-Rh>Pd- Al_2O_3 (见图3). 运行测试如图4所示,图2~图4中○表示Pd-复合物;□表示Pt-Rh / Al_2O_3 ;△表示Pd/ Al_2O_3 ,所有的CO、NO、THC的转化低于标准的要求. 从实验结果可看出,Pd-复合物极有潜力代替非铑的催化剂.

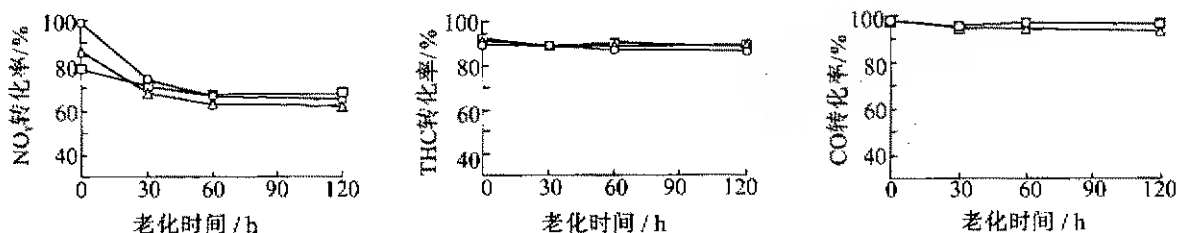


图2 在计算的化学量比+0.25 A/F点的三效转化率

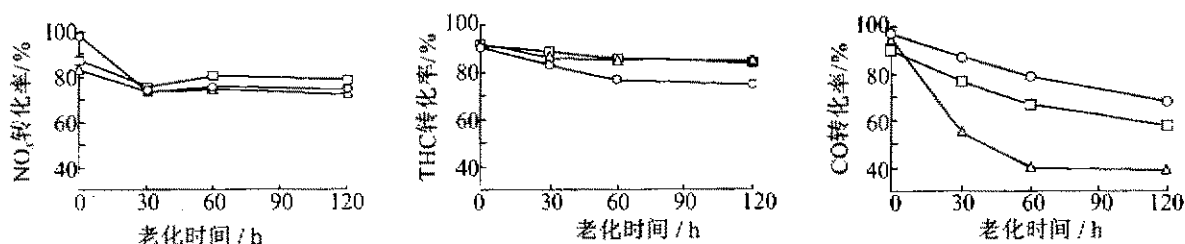


图3 在计算的化学量比+1.0 A/F点的三效催化率

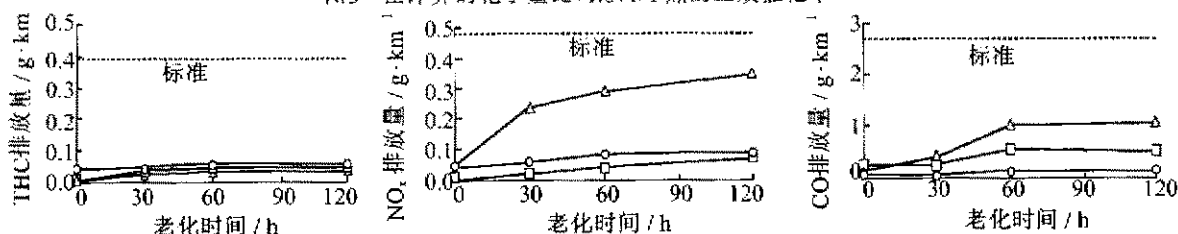


图4 汽车运行排放测试

Sekiba 等^[4]研究了Pd (含量 2.83 g / L) 稀土复合氧化物三效催化剂,并与Pt-Rh(含量 0.88 g / L)三效催化剂进行比较,在内燃机上对其净化性能进行评价. 从图5所示,在宽的 A / F时,Pd 催化剂的性能优于 Pt-Rh 催化剂;而在窄的 A / F时,对NO的转化率,Pd 低于 Pt-Rh.

但当加入碱性元素 (Cs, Ba, La 和 Ce)或过渡金属 (Ni和Co)的氧化物可改进其活性,筛选出以Pd-Ce-Ba / Al_2O_3 对NO的活性较好(见图6). 这可能是由于这些添加剂将电子反馈给Pd,从而减少了HC对它的毒害. 由图6可见,改进的Pd催化剂显示出很好的性能,在“富况”条件下,NO转化率得到改进,可与常规的Pt-Rh催化剂相媲美.

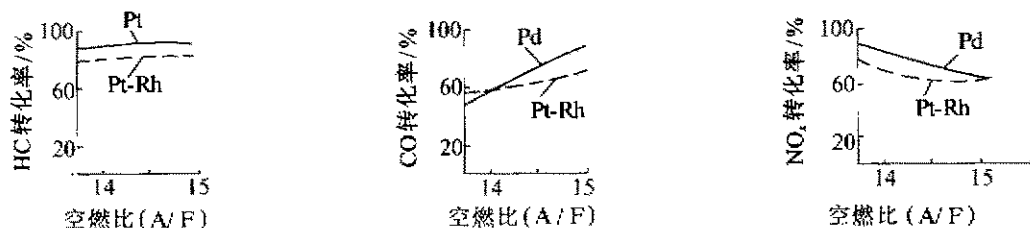


图5 Pd催化剂与Pt-Rh催化剂的活性比较

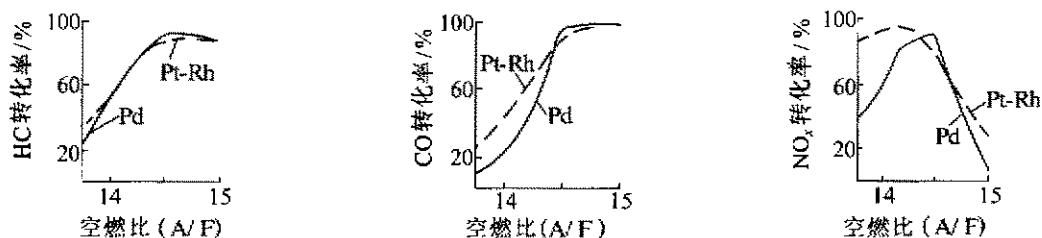


图6 Pd催化剂与Pt-Rh催化剂的活性比较

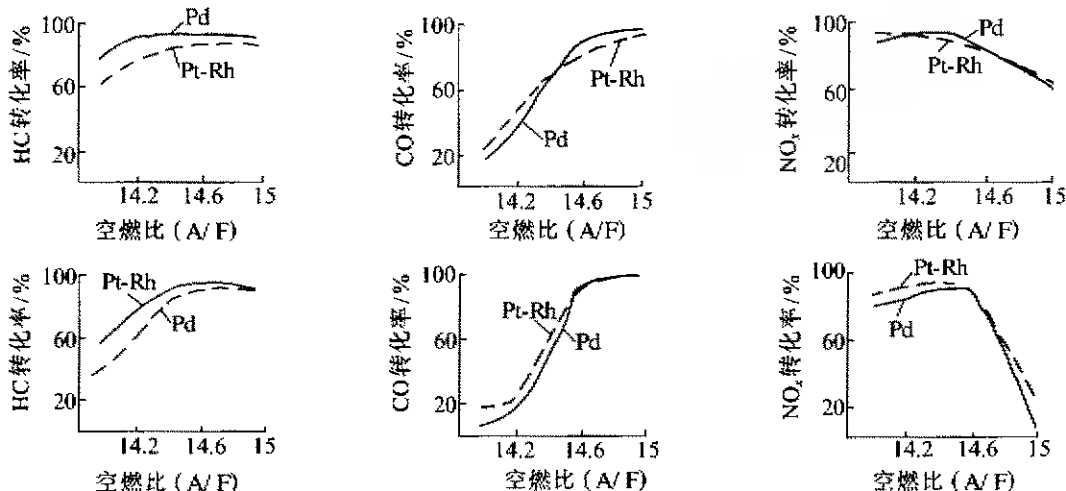


图7 改进的Pd催化剂与Pt-Rh催化剂的活性比较

4.2 泡沫金属为载体的催化剂^[5]

通常的三效催化剂的载体是使用球形的 γ - Al_2O_3 、整体型蜂窝陶瓷体及整体型金属带卷制成的金属体(包含不锈钢和 $w(\text{Cr})=20\%$, $w(\text{Al})=5\%$)。在过去的30年, Metal Matrix 母公司(MMX)直属的 Astro ally 公司研究了一种不锈钢(含Ni合金)的泡沫金属载体,它具有更高的热传导性能、点火速度快等优点,另外,实验表明,它与整体型蜂窝陶瓷体和整体型金属载体相比,其HC、NO、CO转化90%所需的载体的体积分别为0.36 L、0.62 L、0.73 L,所以,当它的体积与整体型载体相同时具有比它们更高的活性。另外,泡沫金属具有3孔/ cm^2 而陶瓷体具有62孔/ cm^2 ,所以与整体型相比具有更高的气流阻力,所以它的优化还需要进一步的工作。

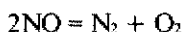
4.3 汽车贫燃(Lean-burn)内燃机的三效催化剂

为了改善燃料的燃烧效率及减少汽车排放的使地球变暖的 CO_2 的问题,需要降低汽车排气中 CO_2 的含量并减少燃料的消耗率,采用稀混合气,使空燃比提高到A/F达18~21是极有效的方法。在此情况下,尾气含氧量将达5%,可节约燃料15%。然而,在氧化条件下传统的TWC催化剂不能治理 NO_x 。

常规的三效催化剂能控制CO和HC排放,但几乎无法控制 NO_x 的排放。因此,应致力研制在“贫燃”下控制 NO_x 排放的催化剂。

一种方法是在尾气通过注入一种还原剂 NH_3 ,使它在内燃机中与 NO_x 反应形成无害的物质,但此种方法在实际中没有实用价值,因为若控制不好 NH_3 本身是一种污染物。

另外,通过 NO_x 的分解,治理 NO_x 是较有吸引力的方法,不需要还原剂,方程如下:



在温度低于1172K时,NO的分解在热力学上是允许的,但是活化能太高,Li,Y等在时研究了温度为873K时几种催化剂,但是它们的活性和热稳定性无使用价值。近来研究表明,使用金属离子交换沸石

催化剂可以在富氧条件下有效地分解 NO_x 。

日本于 1994 年发明了一种新型的催化剂^[6], 这种催化剂能净化氧过剩稀混合气发动机排出 NO_x 。这些催化剂是铜交换沸石 (Cu-ZSM-5)、碱金属负载在氧化铝上, 贵金属负载在沸石上。新的催化剂称为 NO 贮存和还原催化剂 (NSR)。它们的作用原理是: 无 O_2 时催化剂对 NO_x 的贮存量很低, 但是随着 O_2 浓度的增加贮存量很快增加。贮存在催化剂中的 NO_x 以氧化物的 NO_3^- 的形式存在, NO_x 与 Ba^{2+} 反应形成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。实验表明, 催化剂的碱性越强, NO_x 储存量越大。这些结果表明, NO_x 在贵金属上被氧化最后储存形成 NO_x 硝酸盐。在氧化条件下形成的硝酸盐, 在化学计量比附近通过在贵金属催化剂上还原物种 (HC、CO、 H_2 等) 将 NO_2 还原成 N_2 。作用机理如图 8 所示。但是, 这些催化剂有很多问题, 如低的 NO 转化率、窄的温度操作窗, 和稳定性较差。

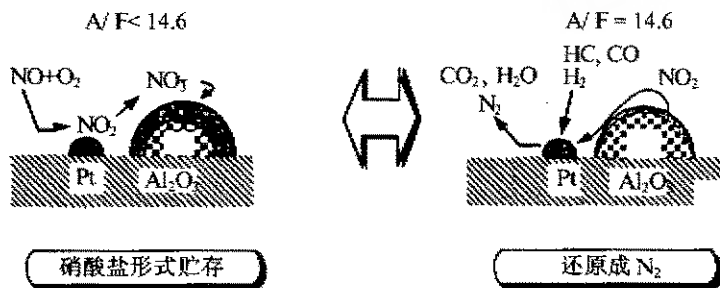


图8 NO_x 贮存还原机理

参 考 文 献

- 1 韩志雄. 汽车尾气污染排放状况. 环境科学, 1992, 13(3): 40
- 2 Jacques Barbier Jr, Daniel Duprez. Stream effects in three way catalysis. Applied Catalysis B: Environment, 1994, 4: 105~140
- 3 Hirohisa Tanaka, Hirotohi Fujikawa, Ichiro Takahashi. Perovskite-Pd three-way catalysts for automotive applications. Society of Engineers Paper, NO.930251, 1993
- 4 Cooper B J. Platinum catalysts for automotive. Platinum Metals Review, 1994, 38(1): 2
- 5 Arun D. A new catalyst support structure for automotive catalytic converters. Society of Engineers Paper, NO.971032, 1997
- 6 Naoto Miyoshi, Shinichi Matsumoto, Kenji Katols. Development of new concept three-way catalysts for automotive lean-burn engines. Society of Engineers Paper, No.950809, 1995

Status and Tendency of the Three-way-catalyst Used in the Treatment of Automotive Exhaust Gases

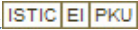
Ye Qing Jin Jun Chen Yongbao Wang Dao

(College of Environment and Energy Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing, 100022)

Abstract The importance of the treatment of automotive exhaust gases has been discussed in this paper. Chemical reactions of the three exhaust gases NO_x , CO and HC are analyzed. The main components, assistant agent, coating, supporter and the trendence of development of the three-way-catalyst (TWC) are also reviewed.

Keywords automotive exhaust gases, three way catalyst, purgation

汽车尾气三效催化剂的现状、发展及动向

作者: [叶青](#), [金钧](#), [陈永宝](#), [王道](#), [Ye Qing](#), [Jin Jun](#), [Chen Yongbao](#), [Wang Dao](#)
作者单位: [北京工业大学环境与能源工程学院, 北京, 100022](#)
刊名: [北京工业大学学报](#) 
英文刊名: [JOURNAL OF BEIJING POLYTECHNIC UNIVERSITY](#)
年, 卷(期): 1999, 26(1)
被引用次数: 14次

参考文献(6条)

1. [韩志雄](#) [汽车尾气污染排放状况](#) 1992(03)
2. [Jacques Barbier Jr](#); [Daniel Duprez](#) [Stream effects in three way catalysis](#) [外文期刊] 1994
3. [Hirohisa Tanaka](#); [Hirotoishi Fujikawa](#); [Ichiro Takahashi](#) [Perovskite-Pd three-way catalysts for automotive applications](#) 1993
4. [Cooper B J](#) [Platinum catalysts for automotive](#) 1994(01)
5. [Arun D A](#) [new catalyst support structure for automotive catalytic converters](#) 1997
6. [Naoto Miyoshi](#); [Shinichi Matsumoto](#); [Kenji Katols](#) [Development of new concept three-way catalysts for automotive lean-burn engines](#) 1995

本文读者也读过(10条)

1. [朱振忠](#). [田群](#). [陈宏德](#). [ZU Zheng-zhong](#). [TIAN Qun](#). [CHEN Hong-de](#) [汽车尾气三效催化剂](#) [期刊论文] - [中国环保产业](#) 2002(7)
2. [杨玉芬](#). [陈啟虎](#). [张永晖](#). [李建东](#). [崔建兰](#). [YANG Yu-fen](#). [CHEN Qi-hu](#). [ZHANG Yong-hui](#). [LI Jian-dong](#). [CUI Jian-lan](#) [浅谈三效催化剂的研究进展](#) [期刊论文] - [山东化工](#) 2010, 39(7)
3. [王宏达](#) [汽车尾气处理中的三效催化剂技术进展](#) [期刊论文] - [科技创新导报](#) 2011(11)
4. [黎维彬](#). [林纓](#). [张雨](#). [孙立胜](#). [朱文彦](#) [含铂汽车尾气三效催化剂的研究](#) [期刊论文] - [宁夏大学学报\(自然科学版\)](#) 2001, 22(2)
5. [高玲](#). [尚福亮](#). [杨海涛](#). [黄学辉](#). [Gao Ling](#). [Shang Fuliang](#). [Yang Haitao](#). [Huang Xuehui](#) [汽车尾气净化三效催化剂的合成与性能](#) [期刊论文] - [无机盐工业](#) 2007, 39(2)
6. [刘菊荣](#). [宋绍富](#) [汽车尾气净化技术及催化剂的发展](#) [期刊论文] - [石油化工高等学校学报](#) 2003, 17(1)
7. [肖益鸿](#). [蔡国辉](#). [詹瑛琰](#). [魏可镁](#) [汽车尾气催化净化技术发展动向](#) [期刊论文] - [中国有色金属学报](#) 2004, 14(z1)
8. [肖彦](#). [张燕](#). [袁慎忠](#). [赵耀武](#). [刘毅](#). [鞠文鹏](#). [王林江](#). [郭子峰](#). [吴群英](#). [陈楠](#). [XIAO Yan](#). [ZHANG Yan](#). [YUAN Shenzhong](#). [ZHAO Yaowu](#). [LIU Yi](#). [JU Wenpeng](#). [WANG Linjiang](#). [GUO Zifeng](#). [WU Qunying](#). [CHEN Nan](#) [新型汽车三效催化剂的研制](#) [期刊论文] - [工业催化](#) 2009, 17(7)
9. [冯长根](#). [樊国栋](#). [刘霞](#). [Feng Changgen](#). [Fan Guodong](#). [Liu Xia](#) [三效催化剂中促进剂氧化铈的作用研究进展](#) [期刊论文] - [化工进展](#) 2005, 24(3)
10. [张宏艳](#). [牟元平](#). [常志伟](#). [ZHANG Hong-yan](#). [MU Yuan-ping](#). [CHANG Zhi-wei](#) [汽车尾气净化三效催化剂研究进展](#) [期刊论文] - [化工科技](#) 2006, 14(5)

引证文献(14条)

1. [周洪柱](#) [新型汽车尾气净化催化剂的研究](#) [期刊论文] - [工业催化](#) 2005(11)
2. [朱振忠](#). [田群](#). [陈宏德](#) [汽车尾气三效催化剂](#) [期刊论文] - [中国环保产业](#) 2002(7)

3. 谭炯, 陈峰, 万家义 燃气炉低温催化燃烧研究[期刊论文]-西南民族学院学报(自然科学版) 2002(2)
4. 郭广勇, 白希尧, 初庆东, 王燕 汽车尾气治理技术现状与发展[期刊论文]-交通环保 2001(6)
5. 齐延 LPG汽车尾气净化催化剂的研究[学位论文]硕士 2006
6. 郭锡坤, 孟韩, 陈耀文 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_3$ 钙钛矿型氧化物的制备及催化性能研究[期刊论文]-汕头大学学报: 自然科学版 2011(4)
7. 郭锡坤, 史作辉, 陈耀文 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_3$ 系列钙钛矿型复合氧化物的制备与三效催化性能[期刊论文]-中国科技论文在线 2009(12)
8. 郑育英, 邓淑华, 黄慧民, 周立清, 余双平 汽车尾气净化催化剂的研究进展[期刊论文]-广东工业大学学报 2004(3)
9. 郭锡坤, 贾海建, 范倩玉, 李文衍, 刘伟明 Cu-Ce-Zr-O 复合氧化物催化剂的制备与三效催化性能[期刊论文]-催化学报 2009(2)
10. 钱颖 介孔 La-Co-Ce 复合氧化物催化剂的制备、性能及其结构表征[学位论文]硕士 2004
11. 徐岩 乙炔为还原剂在Ce基催化剂上选择催化还原 NO_x 的研究[学位论文]硕士 2005
12. 陈默, 曹端林, 李永祥, 王建龙 车用三效催化剂的研究进展[期刊论文]-化工中间体 2011(5)
13. 赵超越, 牟莹 汽车工业中气态挥发性有机化合物的排放及其防治对策[期刊论文]-汽车工程 2009(4)
14. 周玉香 贵金属-稀土复合型金属蜂窝载体催化剂的研究[学位论文]硕士 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_bjgydxxb200001025.aspx