

Pt/ γ -AlOOH 纳米棒复合催化材料的制备与性能

肖龙亚^{1,2} 陈 诺¹ 代志寅¹ 文 帅¹ 汪 杰¹ 邓军阳¹ 聂龙辉^{*,1,2}

(¹ 湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

(² 湖北工业大学绿色轻质材料与加工协同创新中心, 武汉 430068)

摘要: 水热法制备了 γ -AlOOH 纳米棒, 再以此纳米棒为载体, 通过浸渍- NaBH_4 还原法制备了 Pt/ γ -AlOOH 催化剂, 考察了 Pt/ γ -AlOOH 室温催化氧化甲醛的性能及 Pt 负载量对催化性能的影响。通过 XRD, XPS, TEM 和 N_2 吸附-脱附测试等手段对所制备的样品进行表征。研究表明: Pt/ γ -AlOOH 催化剂比 Pt/ γ - Al_2O_3 具有更高的催化活性, 主要是由于前者表面具有丰富的羟基基团和高分散 Pt 纳米颗粒。Pt/ γ -AlOOH 催化剂的活性先随 Pt 含量(0.05%~0.5%(w/w))的增加而增加, 最后基本保持不变。从催化活性和成本两方面考虑, 0.2%(w/w) Pt 为最佳负载量。

关键词: 多相催化; 甲醛氧化; Pt/ γ -AlOOH 纳米棒

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)08-1470-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.180

Preparation and Catalytic Performance of Pt/ γ -AlOOH Nanorods Catalytic Materials

XIAO Long-Ya^{1,2} CHEN Nuo¹ DAI Zhi-Yin¹ WEN Shuai¹

WANG Jie¹ DENG Jun-Yang¹ NIE Long-Hui^{*,1,2}

(¹Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(²Collaborative Innovation Center of Green Light-Weight Materials and Processing,
Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: γ -AlOOH nanorods were firstly prepared via a hydrothermal method, and then Pt/ γ -AlOOH nanorods catalysts (PA) were obtained by a combined impregnation and NaBH_4 reduction method using γ -AlOOH nanorods as supports. The obtained PA was used to catalytically oxidize formaldehyde (HCHO) at room temperature and the effect of Pt content on catalytic activity was also studied. The prepared samples were characterized by XRD, TEM, XPS and N_2 adsorption-desorption isothermal test. The results show that PA reveals higher catalytic activity than Pt/ γ - Al_2O_3 , which is mainly due to the abundance of surface hydroxyls and high dispersion of Pt nanoparticles. The catalytic activities of PA firstly increase and then almost maintain unchanged with increasing of Pt content in the range of 0.05%~0.5% (w/w). 0.2% (w/w) Pt is the optimum loading considering both catalytic activity and cost.

Keywords: heterogeneous catalysis; formaldehyde oxidation; Pt/ γ -AlOOH nanorods

收稿日期: 2018-03-26。收修改稿日期: 2018-05-15。

国家自然科学基金(No.51572074)、湖北省绿色轻质材料重点实验室开放课题(No.201710A12)和大学生创新训练项目(No.201610500021)资助。

*通信联系人。E-mail: nielonghui@mail.hbut.edu.cn

0 引言

随装修热的兴起,室内空气污染越来越严重。甲醛(HCHO)已成为室内空气主要污染物之一,当人长时间呼吸甲醛含量超标的空气时,可导致诸多健康问题,甚至可致癌^[1-2]。到目前为止,多种方法被用来去除室内空气中的甲醛,如吸附法^[3-4],等离子体法^[5],光催化氧化法^[6-9],热催化氧化法^[10-18]等。在这些方法中,室温热催化氧化甲醛脱除技术因节能环保等优点而更具发展潜力^[1,10-12]。对于甲醛室温催化氧化脱除技术,催化剂的制备最为关键。负载型贵金属(Pt, Pd, Au 等)催化剂因制备方法简单、室温下反应、催化效率高、寿命长以及能彻底分解甲醛成CO₂和水等优点而引起广泛关注^[1,10-18]。如:Pt/TiO₂^[10], Pd/TiO₂^[11-12], Pt/ γ -Al₂O₃^[14], Pt/SiO₂^[13], Pd/CeO₂^[15], Pd/ γ -Al₂O₃^[16], Au/CeO₂^[17]和 Au/ γ -Al₂O₃^[18]等被用来室温催化氧化分解甲醛。

这些研究表明,负载型贵金属催化剂的活性不但跟贵金属种类有关,催化剂载体对活性也有显著影响。这主要是由于载体的属性(如比表面积、缺陷位、表面基团、氧化还原属性等)以及载体与贵金属间强相互作用能影响到贵金属的分散性和电子结构等,同时载体的孔结构也能影响催化反应的动力学过程(如扩散过程)^[14]。因此,在发展高效负载型贵金属催化剂时,载体的影响也是一个重要研究课题。

纳米 γ -AlOOH 因具有低成本、制备简单、形貌结构易调控、表面具有丰富的OH基团、环境友好等特点而被广泛研究^[19-21]。文献研究表明:具有特殊形貌和结构特征的 γ -AlOOH 在吸附、催化剂载体等方面都能显著提高其性能。如具有分等级结构孔的 γ -AlOOH 被发现是一种非常有效的吸附剂^[20]。Xu等^[19]以 γ -AlOOH 纳米片为载体,在其表面沉积Pt制备了Pt/ γ -AlOOH 催化剂,相比于其他载体,该催化剂显示出更高的催化活性。主要原因是其表面具有大量的羟基、高度分散的Pt纳米颗粒、较大的比表面积和孔体积。羟基的存在有助于提高对甲醛的吸附。但在 γ -AlOOH 纳米片制备工艺中需要消耗大量的有机溶剂和表面活性剂,对环境的危害较大。另外,从应用角度,过高的贵金属含量会增加催化剂的成本,不利于负载型贵金属催化剂的实际应用。Pt负载型催化剂通常比其他负载型贵金属催化剂展现出更高的催化活性,而文献中Pt含量偏高(通常大于0.5%(w/w))^[10,19]。因此,在保证催化剂具有

较高催化活性的前提下降低催化剂中Pt含量,是当前甲醛室温氧化领域的一个重要研究方向。

纳米 γ -AlOOH 制备方法被广泛研究和报道^[19-23],本实验中先以AlCl₃·6H₂O和NaOH为原料,采用一步水热法制得 γ -AlOOH 纳米棒,再进一步沉积低含量的Pt(0.05%~0.5%(w/w))纳米颗粒制得Pt/ γ -AlOOH 催化剂。相比商用 γ -Al₂O₃载体制备的样品,该催化剂显示出更高的催化活性。该制备工艺简单,原料易得,成本低,相对而言,对环境更友好。

1 实验部分

实验中所用试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化直接使用。

1.1 催化材料的制备

1.1.1 γ -AlOOH 纳米棒的制备

γ -AlOOH 纳米棒的制备过程参照文献^[22]进行。在15 mL AlCl₃·6H₂O(1 mol·L⁻¹)溶液中逐滴加入1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节至pH=9,将混合液加到反应釜中180℃水热反应48 h,反应后经离心分离,水洗至中性,最后在80℃下过夜干燥,得到 γ -AlOOH 纳米棒。

1.1.2 Pt/ γ -AlOOH 纳米棒复合催化材料的制备

把 γ -AlOOH 纳米棒加到10 mL 氯铂酸溶液中并搅拌30 min,得到溶液A。接着将2.5 mL NaOH(0.5 mol·L⁻¹)和NaBH₄(0.1 mol·L⁻¹)的混合溶液B快速加入到溶液A中,继续搅拌10 min。将上述溶液在100℃下加热搅拌蒸干,并进一步在60℃下干燥12 h。其中Pt含量(Pt与载体的质量百分比)分别为0.05%,0.1%,0.2%,0.5%。相应的样品分别记作PA0.05,PA0.1,PA0.2和PA0.5。同时,以商用 γ -Al₂O₃为载体制备了负载量为0.2%(w/w)的Pt/ γ -Al₂O₃样品,记作PA00.2。

1.2 催化材料的测试表征

样品的傅里叶变换红外光谱(FTIR)在Thermo Fisher iS50 FTIR 光谱仪上进行,扫描范围:4 000~500 cm⁻¹。样品物相分析在D8 X射线衍射仪上进行,以Cu K α 为辐射源(λ =0.154 06 nm),工作电压为40 kV,电流为40 mA,扫描范围为10°~80°,扫描速率为0.05°·s⁻¹。样品形貌和大小观察在Tecnai G2 F20 透射电镜上进行,工作电压为200 kV。样品X射线光电子能谱(XPS)在VG ESCALAB250xi 上进行测定。以C1s 位于284.6 eV 表面污染碳作为结合的校正基准。通过Micromeritics ASAP 3020(美国)

吸附-脱附装置测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线, 基于 N_2 吸附数据进一步计算样品的比表面积 (S_{BET})。样品预处理条件: 180 $^{\circ}C$ 脱气 3 h。孔径分布曲线通过吸附支的数据利用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法和圆柱孔为模型计算得到。孔体积和平均孔径由在相对压力 $P/P_0=0.98$ 下的单点氮吸附数据确定。原位漫反射红外光谱在 Thermo Fisher 6700 上进行测定。催化剂置于原位反应池中, 测定前在干空气氛中 180 $^{\circ}C$ 下预处理 2 h。然后室温下通入 30 $mL \cdot min^{-1}$ 含 107 $\mu g \cdot L^{-1}$ 的 HCHO 与 O_2 混合气, 所有谱图都扣除了背景, 扫描范围为 4 000~900 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3 催化材料活性的评价

甲醛催化氧化活性实验在自制反应器中进行^[14,24], 测试条件: 25 $^{\circ}C$ 、50%~60% 的相对湿度以及黑暗条件。催化剂用量为 0.3 g, 初始 HCHO 浓度维持在 $(188 \pm 4) \mu g \cdot L^{-1}$, HCHO 和 CO_2 浓度通过光子光谱仪 (INNOVA air Tech Instruments Model 1412) 在线监测。每次活性实验测定时间为 60 min。样品催化性能通过产生的 CO_2 浓度 (ΔC_{CO_2} , 表示反应 t 时刻和初始时的 CO_2 浓度差, $\mu g \cdot L^{-1}$) 来进行评价。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 结果分析

图 1 为样品 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $\gamma-AlOOH$ 的 FTIR 谱图。对于 $\gamma-Al_2O_3$ 样品, 在 3 452 cm^{-1} 处的吸收带归属为羟基基团的伸缩振动峰, 而在 1 635 cm^{-1} 处的吸收峰归属为羟基的弯曲振动峰^[19]。与 $\gamma-Al_2O_3$ 不同的是, 在 $\gamma-AlOOH$ 样品 FTIR 谱图中, 在 3 091 和 3 285 cm^{-1} 处出现了强的吸收带, 此吸收带分别归属为与 Al 成键的 O-H 基团的对称和不对称伸缩振动特征

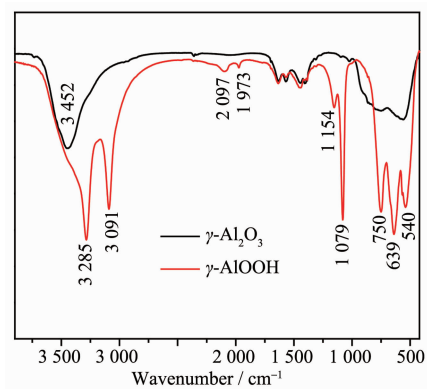


图 1 样品 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $\gamma-AlOOH$ 的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra for the $\gamma-Al_2O_3$ and $\gamma-AlOOH$

峰, 此峰强度越高说明 $\gamma-AlOOH$ 含量越高^[25-26]。而在 1 079 和 1 154 cm^{-1} 处的吸收带分别对应着与 Al 成键的 O-H 基团的对称和不对称弯曲振动峰^[25-26]。而在 500~800 cm^{-1} 间的吸收带归属为 Al-O 键振动模式^[19,25-26]。此结果表明, 在 $\gamma-AlOOH$ 样品表面含有比 $\gamma-Al_2O_3$ 更为丰富的羟基基团, 而此基团的存在有利于催化剂的负载和甲醛的氧化过程。

2.2 XRD, TEM 及 XPS 分析

图 2 为 $\gamma-AlOOH$ 和 PA0.2 样品的 XRD 图。图中所有观测到的特征衍射峰都归属为斜方晶系勃姆石 $\gamma-AlOOH$ 的特征峰 (PDF No.21-1307), 未观测到明显 Pt 的特征峰。其主要原因是 Pt 含量低, 另外也表明 Pt 分散性好、纳米粒子小的特征^[14]。同时发现, 在沉积 Pt 后, $\gamma-AlOOH$ 的各特征峰强度有所减弱, 其原因可能是表面覆盖 Pt 纳米粒子以及残留离子的屏蔽效应造成。

图 3(a,b,d,f) 分别为 $\gamma-AlOOH$, PA0.2, PA00.2 和 PA0.5 的透射电镜照片。图 3(a) 中表明 $\gamma-AlOOH$ 为短棒状, 直径为 15~20 nm, 长度为 30~120 nm。图 3(b) 中小黑点为 Pt 纳米粒子, 粒径在 2 nm 左右, 同时可见 Pt 纳米粒子在 $\gamma-AlOOH$ 表面具有良好的分散性。图 3(c) 为 PA0.2 样品的高分辨透射电镜照片, 图中显示晶格间距为 0.224 nm, 对应着 0 价 Pt(111) 面的晶面间距^[24], 表明了单质态 Pt 纳米颗粒的存在。而 PA00.2 样品 (图 3(d,e)) 中, Pt 粒径约在 4~7 nm 间, 比 PA0.2 中 Pt 纳米粒子要大。当 Pt 含量提高到 0.5% 以后, PA0.5 样品中 Pt 粒径增大到约 3~8 nm (图 3f)。图 4 为 PA0.2 样品的 Pt4d 高分辨 XPS 图谱。图中位于 314.6 eV 的特征峰归属为单质 $Pt4d_{5/2}$ 特征峰^[19], 进一步证实了 Pt 是以 0 价的单质形式存在。而 0 价 Pt 纳米颗粒具有优良的甲醛催化氧化

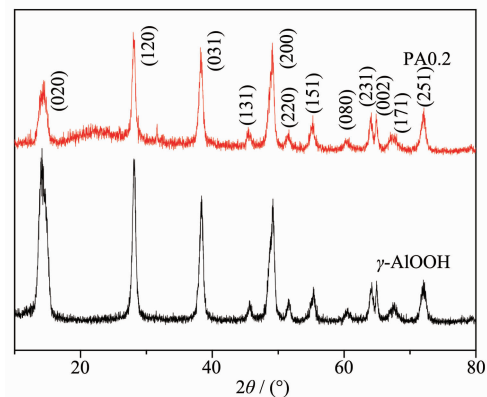


图 2 $\gamma-AlOOH$ 和 PA0.2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the $\gamma-AlOOH$ and PA0.2

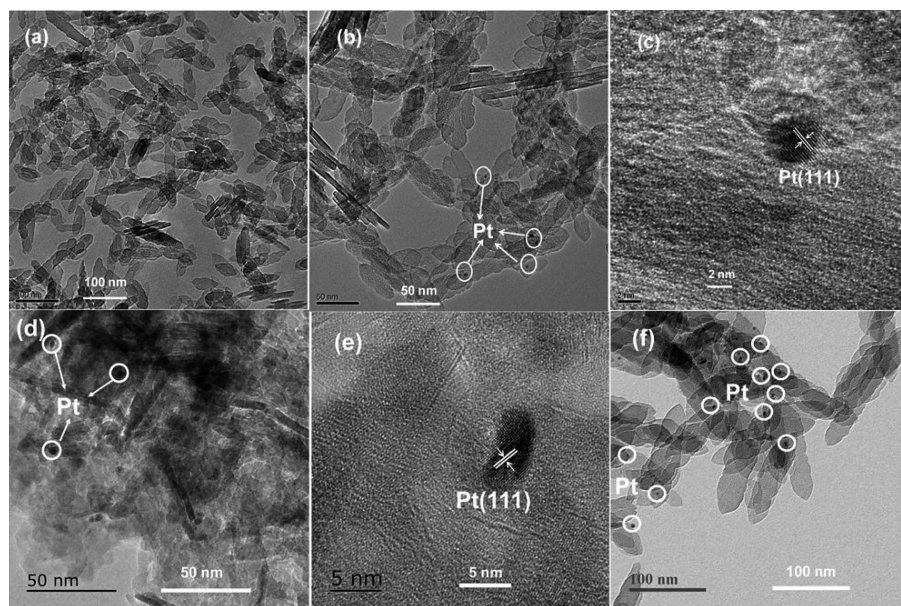


图 3 样品 γ -AlOOH (a), PA0.2 (b), PA0.2 (d) 和 PA0.5 (f) 的透射电镜照片以及样品 PA0.2 (c) 和 PA0.2 (e) 高分辨透射电镜照片

Fig.3 TEM images of the γ -AlOOH (a), PA0.2 (b), PA0.2 (d) and PA0.5 (f); HRTEM images of the PA0.2 (c) and PA0.2 (e)

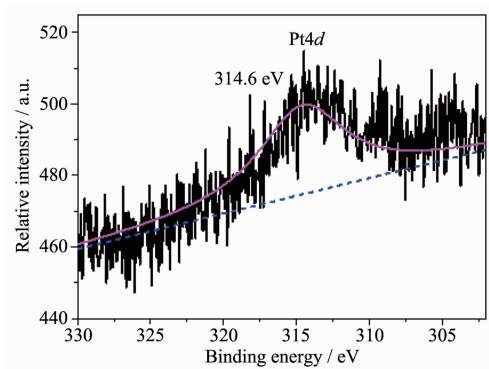


图 4 PA0.2 样品中 Pt4d 的高分辨 XPS 谱图

Fig.4 High resolution XPS spectrum for Pt4d of the PA0.2

性能^[14]。

2.3 比表面积分析

图 5 为不同 Pt 含量的样品(γ -AlOOH、PA0.2 和 PA0.5)的 N_2 吸附-脱附等温线以及相应的孔径分布曲线。IV 型的 N_2 吸附-脱附等温线表明中孔的存在^[24], 且随着 Pt 含量的增加 N_2 吸附量呈现下移趋势, 表明其比表面积随 Pt 含量的增加而下降 (图 5a)。在 $P/P_0=0.8\sim1.0$ 高压范围内, 能观察到 H3 型回滞环, 也说明存在中孔结构。图 5b 为样品的孔分布曲线。图中可见中孔和大孔的存在, 同时, 出现了 2 个孔分布峰, 较小的峰值约为 3 nm, 较大的峰值大约 30~60 nm。样品比表面积(S_{BET}), 孔体积(V_{pore})和孔

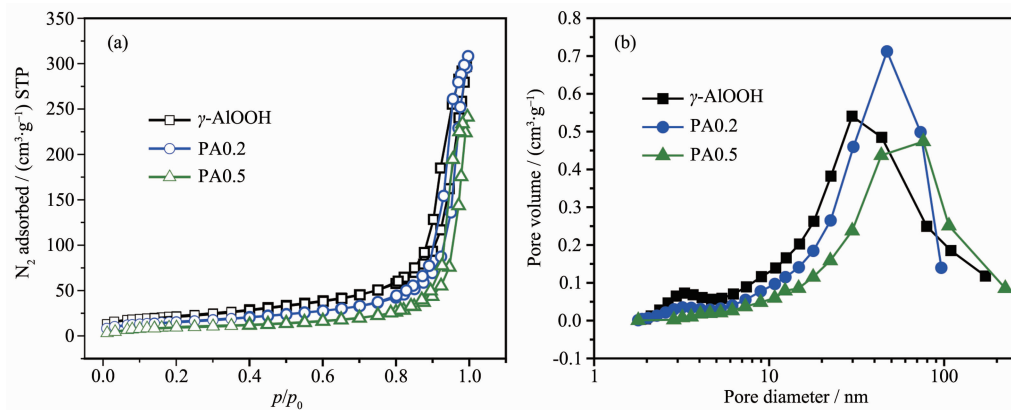


图 5 为样品 γ -AlOOH、PA0.2 和 PA0.5 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)及孔径分布图(b)

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the corresponding pore-size distribution curves (b) for the γ -AlOOH, PA0.2 and PA0.5

表 1 所制备样品的基本属性参数

Table 1 Basic parameters for the as-synthesized samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}} / \text{nm}$
$\gamma\text{-AlOOH}$	77	0.37	19.2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	137	0.96	21.9
PA0.05	75	0.44	23.6
PA0.1	67	0.39	23.1
PA0.2	57	0.35	25.1
PA0.5	37	0.22	23.9
PA00.2	101	0.73	22.2

径大小(d_{pore})如表 1 所示。随着 Pt 含量的增加,PA 样品比表面积呈下降趋势,这主要是由于 Pt 纳米颗粒和残留离子堵塞孔道所致。样品孔体积随 Pt 含量的增加呈现先增加后降低的趋势。而平均孔径在沉积 Pt 后都略有增加。相对于 PA00.2 样品,PA0.2 样品的比表面积和孔容都较小。

2.4 催化活性评价

图 6 为样品 PA00.2、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、PA0.2 和 $\gamma\text{-AlOOH}$ 甲醛氧化性能对照图。当用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-AlOOH}$ 实验时, ΔC_{CO_2} 浓度无明显变化,表明甲醛在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-AlOOH}$ 不能被氧化分解。而在样品 PA00.2 和 PA0.2 上, ΔC_{CO_2} 浓度随反应时间增加而逐渐增加,表明甲醛被氧化分解成 CO_2 和 H_2O 。同时,在 PA0.2 上 CO_2 增加速率比在 PA00.2 上快,表明 PA0.2 具有更高的催化活性。结合表征结果,虽然 PA0.2 样品的比表面积比 PA00.2 小,但催化活性却更高,其主要可能原因为载体 $\gamma\text{-AlOOH}$ 比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有更多的表面羟基基团,更有助于甲醛氧

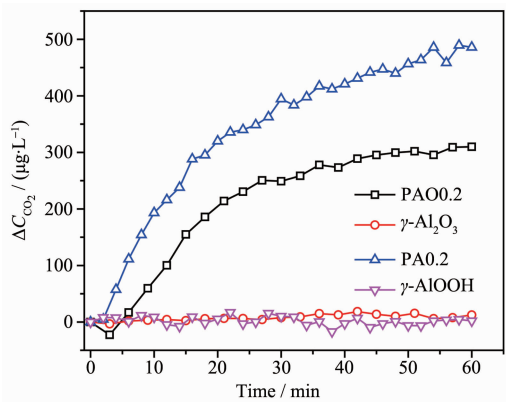


图 6 PA00.2、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、PA0.2 和 $\gamma\text{-AlOOH}$ 样品上的 ΔC_{CO_2} 浓度随反应时间的变化对照曲线

Fig.6 Changes in ΔC_{CO_2} as a function of reaction time over the PA00.2, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, PA0.2 and $\gamma\text{-AlOOH}$

化^[19];另一方面,载体 $\gamma\text{-AlOOH}$ 表面丰富的羟基基团有利于制备高分散的 Pt 纳米颗粒,图 3(b)表明 PA0.2 样品中 Pt 纳米颗粒分散性良好,且粒径较小(2 nm 左右)。同时发现,在 PA0.2 上产生的 CO_2 比初始甲醛浓度高,这是部分吸附在反应器壁上的甲醛脱附被氧化的结果^[24]。

Pt 含量对催化剂性能有显著影响(图 7)。图中,随着 Pt 含量(0.05%~0.5%)的增加, ΔC_{CO_2} 变化率先增加后基本保持不变。在 0.05%~0.2% 的范围内,活性的增加是由于 Pt 纳米粒子数量随含量的增加而增加的结果。当进一步增加到 0.5% 时,活性无明显增加,可能是由于过高 Pt 含量导致 Pt 纳米粒子的长大,表面 Pt 原子数无明显增加的结果。

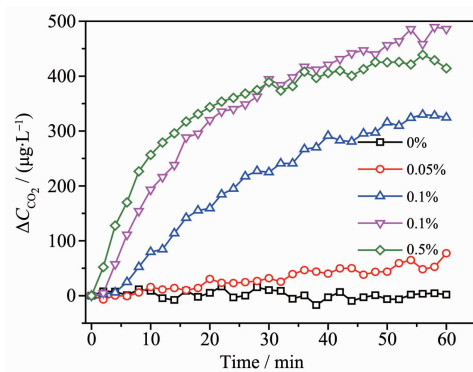


图 7 $\gamma\text{-AlOOH}$ 和不同 Pt 含量 PA 样品上的 ΔC_{CO_2} 浓度随反应时间的变化曲线

Fig.7 Changes in ΔC_{CO_2} as a function of reaction time over the $\gamma\text{-AlOOH}$ and PA samples with different Pt contents

实验中对催化剂(PA0.2)的活性稳定性进行了考察(图 8)。在 6 次的循环实验中,PA0.2 样品上的 CO_2 生成速率无明显下降,表明 PA0.2 样品具有良好的活性和稳定性。

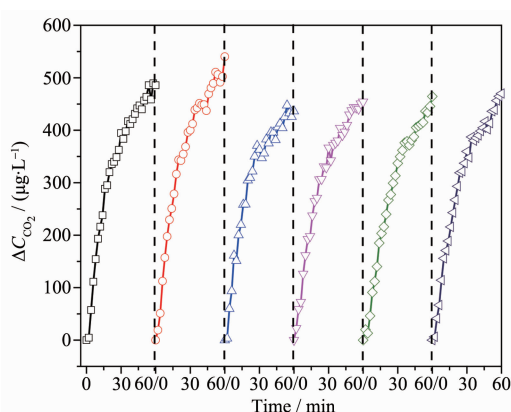


图 8 PA0.2 催化剂在 6 次循环使用中 ΔC_{CO_2} 浓度随反应时间的变化曲线

Fig.8 Changes in ΔC_{CO_2} as a function of reaction time for the PA0.2 sample in six repeated tests

2.5 催化机理

为研究 Pt/ γ -AlOOH 室温氧化甲醛机理, 实验中通过原位红外光谱(*in situ* DRIFTS)测定了反应物(HCHO+O₂) 暴露在 Pt/ γ -AlOOH 催化剂上反应过程中的中间物种(图 9)。在催化剂接触反应物后, 在位于 3 672, 2 817, 2 351, 1 614, 1 518, 1 356 和 1 284 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 且这些峰的强度随反应时间的增加而增加, 表明有新物种的生成。位于 1 614 和 1 518 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为甲酸中 COO⁻ 的不对称伸缩振动特征峰(ν_{as})^[18,27], 位于 1 356 和 1 284 cm⁻¹ 处的吸收峰则归属为甲酸中 COO⁻ 的对称伸缩振动峰(ν_s)^[27-28]。位于 2 817 cm⁻¹ 处的吸收峰属于甲酸物种中 C-H 伸缩振动峰^[27-28]。位于 3 672 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 OH 特征峰^[18,27-28]。位于 2 351 cm⁻¹ 处的

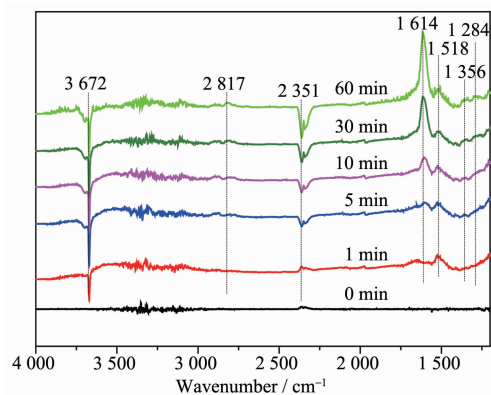


图 9 HCHO/O₂ 气流中 PA0.2 催化剂上室温下原位红外光谱随反应时间的变化

Fig.9 *In situ* DRIFTS spectra over the PA0.2 catalyst under a flow of HCHO/O₂ at room temperature and different reaction times

吸收峰归属为吸附态 CO₂ 物种^[29]。此结果表明甲酸物种是主要的中间反应物种。

基于原位红外光谱测定结果以及文献报道^[18,27-29], 甲醛氧化过程主要包括如下 4 个步骤: (1) 气态 HCHO 和 O₂ 吸附在催化剂表面, 吸附在 Pt 纳米颗粒表面的 O₂ 分子被活化生成活性氧物种; (2) 吸附态 HCHO 与活性氧物种反应生成甲酸物种; (3) 甲酸物种进一步跟活性氧物种反应生成产物 CO₂ 和 H₂O; (4) 产物 CO₂ 和 H₂O 的脱附过程。

3 结论

以 γ -AlOOH 纳米棒为载体, 通过浸渍-NaBH₄ 还原法制备了 Pt/ γ -AlOOH 催化剂, 考察了 Pt 负载量对催化性能的影响。Pt/ γ -AlOOH 催化剂相比于 Pt/ γ -Al₂O₃ 具有更高的催化活性, 主要是由于前者表面具有丰富的羟基基团和高分散 Pt 纳米颗粒。Pt/ γ -AlOOH 催化剂的活性随 Pt 含量(0.05%~0.5%)先增加, 后基本保持不变。从催化活性和成本两方面考虑, 0.2%Pt 为最佳负载量。原位红外光谱研究表明, 甲酸物种是主要的反应中间物种。由于具有较低的 Pt 负载量和较好的催化活性, Pt/ γ -AlOOH 在室内空气净化中将具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Nie L H, Yu J G, Jaroniec M, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*:3649-3669
- [2] Collins J J, Ness R, Tyl R W, et al. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2001**, *34*:17-34
- [3] Ye J W, Zhu X F, Cheng B, et al. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2017**, *4*(1):20-25
- [4] Chen F, Liu S W, Yu J G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*(27):18161-18168
- [5] Liang W J, Li J, Li J X, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *175* (12/3):1090-1095
- [6] DUAN Yue-Qin(段月琴), YANG Song-Po(杨松坡), YU Jiang-Ling(于江玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(7):1673-1677
- [7] Wang H, Liang Y H, Liu L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *344*:369-380
- [8] Zhang Y, Cui W Q, An W J, et al. *Appl. Catal., B*, **2018**, *221*:36-46
- [9] Chen F Y, An W J, Liang Y H, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**, *217*:65-80
- [10] Zhang C B, Liu F D, Zhai Y P, et al. *Angew. Chem. Int.*

- Ed.*, **2012**,**51**:9628-9632
- [11]Huang H B, Leung D Y C. *ACS Catal.*, **2011**,**1**(4):348-354
- [12]Zhang C B, Li Y B, Wang Y F, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**,**48**(10):5816-5822
- [13]An N H, Zhang W L, Yuan X L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **215-216**:1-6
- [14]Nie L H, Meng A Y, Yu J G, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**:3215 (6 Pages)
- [15]Tan H Y, Wang J, Yu S Z, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**,**49**:8675-8682
- [16]Wang Z Q, Pei J J, Zhang J S, et al. *Build. Sci.*, **2013**,**65**: 49-57
- [17]Chen B B, Shi C, Crocker M, et al. *Appl. Catal., B*, **2013**, **132-133**:245-255
- [18]Chen B B, Zhu X B, Crocker M, et al. *Catal. Commun.*, **2013**,**42**:93-97
- [19]Xu Z H, Yu J G, Jaroniec M. *Appl. Catal., B*, **2015**,**163**:306-312
- [20]TAN Qiao(谭侨), ZHU Wei(朱玮), WEI Qi(魏琪), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**30**(1):93-97
- [21]Cai W Q, Yu J G, Gu S H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(9):3977-3982
- [22]FU Xiao-Ming(傅小明). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2013**,**42**(8):1473-1476
- [23]LÜ Jian-Gang(吕建刚), ZHANG Juan(张娟), DING Wei-Ping(丁维平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(5):897-900
- [24]Nie L H, Yu J G, Li X Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**,**47**:2777-2783
- [25]Zhang J, Wei S Y, Lin J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**: 21680-21683
- [26]Vatanpour V, Madaeni S S, Rajabi L, et al. *J. Membr. Sci.*, **2012**,**401-402**:132-143
- [27]Nie L H, Wang J, Yu J G. *RSC Adv.*, **2017**,**7**:21389-21397
- [28]Xu Q L, Lei W Y, Li X Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**,**48**:9702-9708
- [29]Wang J L, Li J G, Jiang C J, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**, **204**:147-155