

Mo 掺杂 Ce/石墨烯(GE)催化剂的制备及脱硝性能

李 鹏¹ 李智芳^{2,3} 耿 翠¹ 康 燕¹ 张 超¹ 杨长龙^{*,1,2,3}

(¹ 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(² 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(³ 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用浸渍法制备了不同负载量 Mo 掺杂 Ce/GE 催化剂, 对其脱硝性能进行了测试, 初步探明了 Mo 掺杂 Ce/GE 催化剂促进 SCR 活性增强的内在机制。结果表明, Mo 的添加使 $n_{\text{Ce}^{3+}}/(n_{\text{Ce}^{3+}}+n_{\text{Ce}^{4+}})$ 比率增加、表面吸附氧(O_a)含量增加及催化剂酸性位点增加, 从而提高催化剂的脱硝活性。与 5Ce/GE 和 5Mo/GE 相比, 5Ce-5Mo/GE 催化剂脱硝性能更加优异。当 Mo 负载量为 5% 时, 催化剂脱硝活性最好, 在 250 °C 时 NO_x 转化率达到 99%。此外, 5Ce-5Mo/GE 催化剂具有较好的抗硫性能。

关键词: 氮氧化物; 选择性催化还原; 石墨烯; Ce; Mo

中图分类号: O614.33²; O614.61²; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)12-2205-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.269

Mo-Doped Ce/GE Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3

LI Peng¹ LI Zhi-Fang^{2,3} GENG Cui¹ KANG Yan¹ ZHANG Chao¹ YANG Chang-Long^{*,1,2,3}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(²College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(³Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Polymeric Composite Materials, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: Mo-doped Ce/GE catalysts with different loading amounts were prepared by impregnation method, which were examined as catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 (NH_3 -SCR). Furthermore, the intrinsic mechanism of Mo-doped Ce/GE catalysts for enhancing SCR activity was preliminarily investigated. It was found that the addition of Mo can increase the ratio of $n_{\text{Ce}^{3+}}/(n_{\text{Ce}^{3+}}+n_{\text{Ce}^{4+}})$, the oxygen content on the surface and the acid sites of the catalyst, thus enhancing SCR activity. Compared with 5Ce/GE and 5Mo/GE, 5Ce-5Mo/GE catalyst showed more outstanding catalytic activity. In addition, the catalyst exhibited the best activity and almost 99% conversion of NO_x at 250 °C, when the loading amount is 5%. 5Ce-5Mo/GE catalyst exhibited good sulfur resistance performance.

Keywords: nitrogen oxide; selective catalytic reduction; graphene; Ce; Mo

0 引 言

选择性催化还原(SCR)是工业脱硝、控制氮氧化

物排放的一种有效的方法^[1-2]。目前, 商业催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 仍广泛用于工业脱硝, 但其存在使用温度高(300 °C 以上)、催化剂易失活、使用寿命短等

收稿日期: 2018-06-20。收修改稿日期: 2018-09-22。

国家自然科学基金(No.51708309), 黑龙江省自然科学基金(No.QC2017065), 黑龙江省教育厅基本科研业务专项(No.135109303, 135109103), 黑龙江省教育厅“植物性食品加工技术特色学科”专项(No.YSTSXK201872), 齐齐哈尔市科委(No.GYGG-090013-1)和齐齐哈尔大学创新创业计划资助项目。

*通信联系人。E-mail: changlongy@163.com

弊端。因此,开发低温、高活性脱硝催化剂具有重要的现实意义^[3]。

以过渡金属 Ce 为活性中心的催化剂在氧化和还原条件下,通过 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 之间的转换存储和释放氧,可以使 NO 氧化为 NO_2 ,在低温下表现出良好的脱硝性能^[4]。Huang 等制备的核壳纳米结构催化剂 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$,在 NH_3 -SCR 反应中表现出高活性和稳定性,同时具有优异的 N_2 选择性和良好的抗水、抗硫性能^[5]。Zhang 等制备的 $\text{Mn}/\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ 催化剂在 NH_3 -SCR 反应中,180 °C 时脱硝活性达到 98.1%,并且催化剂表现出较强的氧化还原性和抗水、抗硫性^[6]。Wang 等制备了 $\text{Cu}-\text{SSZ}-13$ 和 $\text{Ce}/\text{Cu}-\text{SSZ}-13$ 催化剂,在快速 SCR 反应中 Ce 的引入可以提高 NO_x 的转化率,有助于改善催化剂的低温活性,并保持了 $\text{SSZ}-13$ 催化剂的表面结构^[7]。Wang 等制备的 $\text{Mn}-\text{Fe}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{堇青石}$ 催化剂在 120~300 °C NO 转化率达到 93% 以上,原因是 Ce、Fe 的添加可以明显提高催化剂的脱硝活性^[8]。Wu 等发现催化剂 $\text{Mn}-\text{Fe}/\text{Ce}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 中 Ce 的添加可以明显提高催化剂的脱硝活性^[9]。Xu 等制备的 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ 负载型催化剂在 NH_3 -SCR 反应中,在温度范围为 80~150 °C 时具有约为 100% 的 NO 转化率^[10]。Dou 等制备了不同 Ce 负载量的 $\text{CuCe}/\text{ZSM}-5$ 催化剂,发现 Ce 的加入使晶格氧的迁移速率比 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 显著提高^[11]。在 Ce 基催化剂中引入 Mo 对 SCR 催化活性有促进作用,同时可以显著提高 N_2 选择性^[12-14]。Liu 等考察了 MoO_3 掺杂的 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 催化剂对 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的影响,高度分散的 MoO_3 不仅导致催化剂表面形成更多的 L 酸和 B 酸位,而且还增加了催化剂的表面酸性和催化剂的氧化还原性质,从而使 SCR 活性增强^[15]。Li 等研究了 $\text{CeO}_2-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂活性的影响因素,分析结果表明 Mo 的添加对催化剂失活起到了抑制作用还保护了催化剂的酸性位点^[16]。

本文基于石墨烯(GE)比表面积大和抗硫化等特性,以 GE 为载体,制备负载型 Ce/GE 、 Mo/GE 、 $\text{Ce}-\text{Mo}/\text{GE}$ 催化剂,研究 Mo 掺杂 Ce/GE 催化剂酸性位点的内在规律,确定催化剂的适宜配比,探索 Mo 掺杂 Ce/GE 催化剂促进 SCR 活性增强的机理。

1 实验部分

1.1 氧化石墨(GO)的制备

采用改良 Hummer 法制备 GO^[17]。将 5 g 石墨

粉,2.5 g 硝酸钠和 115 mL 浓硫酸加入置于冰水浴的三颈瓶中进行搅拌,待混合均匀后加入 15 g 高锰酸钾,反应 2 h 后置于 35 °C 恒温水浴继续反应 30 min,再将三颈瓶转移至冰水浴中滴加 230 mL 的去离子水,最后 98 °C 恒温水浴反应 20 min,冷却后加入 50 mL 过氧化氢搅拌 10 min。分别用 HCl 和去离子水进行洗涤、干燥。

1.2 Ce-Mo/GE 催化剂的制备

采用浸渍法制备 5Ce-5Mo/GE 催化剂。取一定量的氧化石墨粉加入到去离子水中,超声 2 h,加入 0.130 g 硝酸铈和 0.077 g 钼酸铵,搅拌 10 h,80 °C 干燥。将得到的样品研磨,在 800 °C 氮气下焙烧 8 h。改变硝酸铈和钼酸铵的量分别制备 5Ce/GE、5Mo/GE 以及 1Ce-1Mo/GE、3Ce-3Mo/GE、7Ce-7Mo/GE、9Ce-9Mo/GE 催化剂(Ce、Mo 前的数字为相应元素的负载质量分数值)。

1.3 催化剂表征

日本理学公司型号 Smartlab X 射线衍射仪(XRD)表征样品的晶体结构,条件为:Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描范围(2θ)为 5°~80°,操作电流 200 mA,操作电压 45 kV。日立公司型号 H-7650 透射电子显微镜(TEM)表征样品的微观结构(分辨率 0.2 nm,加速电压 40~120 kV)。美国康塔仪器公司型号 Autosorb IQ 比表面积和孔径分析仪测试催化剂的 N_2 吸附-脱附性质,再计算比表面积、孔径分布以及孔容。美国 Thermo Fisher 公司型号 ESCALAB 250XI X 射线光电谱仪(XPS)对样品的表面化学组成及各元素的化学状态进行表征分析。美国麦克仪器公司 AutoChem2920 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)表征分析催化剂的表面酸性。美国麦克仪器公司 AutoChem2920 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)表征分析催化剂的氧化还原性能。

1.4 催化剂的脱硝活性评价

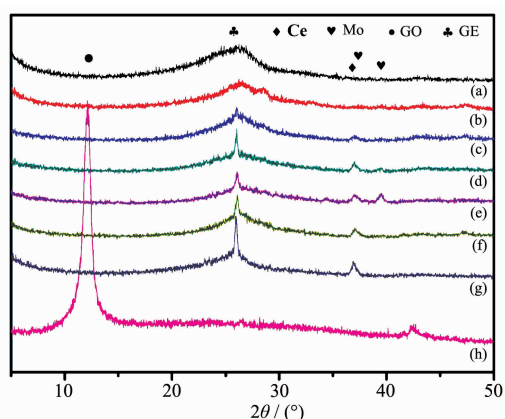
在上海江科 QJK45 脱硝实验装置进行催化剂的脱硝活性测试。催化剂用量 0.3 g,以 N_2 作为平衡气, NH_3 为 0.05%(V/V),NO 为 0.05%(V/V), O_2 含量为 5%(V/V),总气流量 $100\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应温度为 100~350 °C。根据反应温度 100、150、200、250、300、350 °C 条件下进出口 NO_x 含量 $C_{\text{NO}_x}^{\text{in}}$ 、 $C_{\text{NO}_x}^{\text{out}}$ 计算 NO_x 转化率 R 。

$$R = \frac{C_{\text{NO}_x}^{\text{in}} - C_{\text{NO}_x}^{\text{out}}}{C_{\text{NO}_x}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构及微观形貌分析

氧化石墨及不同 Ce、Mo 负载量的 Ce-Mo/GE 催化剂的 XRD 如图 1 所示。从图中 GO 的 XRD 图(h) 可以发现石墨粉氧化物 GO 在 12° 出现强衍射峰,表明石墨粉氧化物被成功合成^[18];所有制备的催化剂在 2θ 为 26.2° 处均出现明显的石墨烯(GE)特征峰,表明在制备催化剂的过程中,氧化石墨烯被成功还原^[19];图中制备的催化剂在 37° 左右同时出现 CeO_2 和 MoO_3 的特征峰,在 39° 发现 MoO_3 明显的衍射峰,说明 Ce、Mo 氧化物成功负载到石墨烯载体上。此外,我们通过 XPS 测试出 5Ce-5Mo/GE、5Ce/GE 和 5Mo/GE 的金属负载量(质量分数)分别为 Ce 3.82%、Mo 4.65%、Ce 3.72%、Mo 2.98%,进一步说明 Ce、Mo 已经成功负载到石墨烯载体上。



(a) 1Ce-1Mo/GE, (b) 3Ce-3Mo/GE, (c) 5Ce-5Mo/GE, (d) 7Ce-7Mo/GE, (e) 9Ce-9Mo/GE, (f) 5Ce/GE, (g) 5Mo/GE, (h) GO

图 1 制备的催化剂和 GO 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of as-prepared catalysts and GO

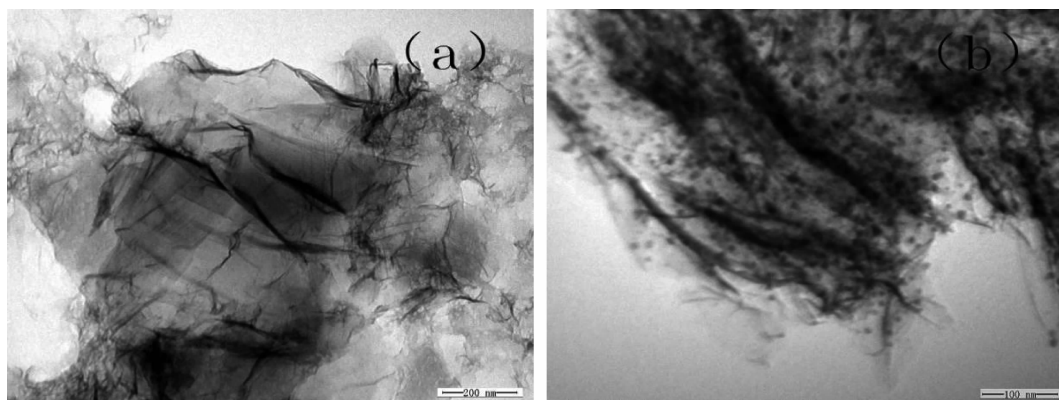


图 2 GO (a)和 5Ce-5Mo/GE (b)的 TEM 图

Fig.2 TEM images of GO (a) and 5Ce-5Mo/GE (b)

图 2 为 GO(a)和 5Ce-5Mo/GE(b)的透射电镜图。从(a)图可以看出 GO 呈透明的薄片状并且有很多的褶皱,为活性组分的负载提供了较大的比表面积。从(b)图可以看出 Ce、Mo 氧化物均匀负载于石墨烯薄片上,表明所制备的催化剂在载体上实现了活性组分的均匀分布。

图 3 为 GO、5Ce-5Mo/GE、5Ce/GE、5Mo/GE 催化剂的 N_2 吸附-脱附图。由图可见,所有催化等温线类型均为 IV 型,滞后环类型均为 H1 型。表明 GO、5Ce-5Mo/GE、5Ce/GE、5Mo/GE 中含有典型的介孔结构,这些等温线表现为滞后现象与空隙的存在形式有关。

表 1 为 GO、5Ce-5Mo/GE、5Ce/GE、5Mo/GE 催化剂的比表面积、孔容及孔径参数。可以看出 GO 具有较大的比表面积、孔容,这有利于金属活性组分均匀分散在石墨烯载体上。当负载活性组分后,比表面积和孔容减少,说明负载的金属活性组分成功地负载到石墨烯上,使比表面积减少。与 5Ce/GE 相比,5Ce-5Mo/GE 催化剂的比表面积少,但其脱硝活性高于 5Ce/GE 催化剂(见 2.2),这说明催化剂脱硝

表 1 GO、5Ce-5Mo/GE、5Ce/GE、5Mo/GE 催化剂的比表面积、孔容及孔径

Table 1 Specific surface areas, pore volumes and average pore sizes of GO, 5Ce-5Mo/GE, 5Ce/GE and 5Mo/GE

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size / nm
GO	337	1.29	3.82
5Ce-5Mo/GE	178	0.40	3.83
5Ce/GE	202	0.70	3.82
5Mo/GE	165	1.02	3.83

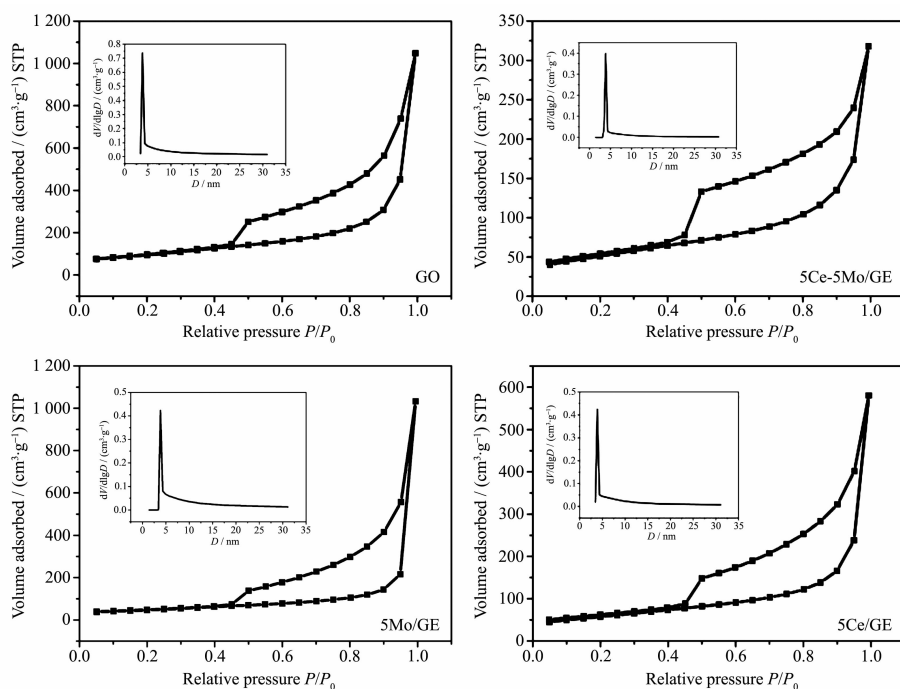
图 3 GO、5Ce-5Mo/GE、5Mo/GE、5Ce/GE 的 N_2 吸附-脱附图

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of GO, 5Ce-5Mo/GE, 5Mo/GE and 5Ce/GE

活性的高低不仅与比表面积有关还与活性组分的种类有关,同时也验证了 Mo 的引入显著地提高了催化剂的 SCR 活性。

2.2 Mo 掺杂提高 Ce/GE 催化剂脱硝活性

图 4 为不同负载量的 Ce-Mo/GE 催化剂的脱硝活性测试结果。由图可知,5Ce/GE、5Mo/GE 及 Ce-Mo/GE 的 SCR 脱硝活性均随反应温度的升高而增大,当反应温度为 250 °C 时, NO_x 转化率在 90% 以上。随负载量的增加 Ce-Mo/GE 催化剂的 SCR 催化活性呈先升后降趋势,当 Ce、Mo 负载量为 1%~5%

时催化活性呈上升趋势,而 Ce、Mo 负载量为 5%~9% 时催化活性呈下降趋势,可能是由于负载量继续增加后,活性组分发生聚集,使暴露在催化剂表面的活性位点减少。当 Ce、Mo 负载量为 5% 时的 5Ce-5Mo/GE 催化剂在 150 °C 时脱硝转化率达到 88%,在 200~350 °C 范围内催化剂的脱硝转化率达到 99% 并保持不变,表明所制备的催化剂在低温条件下仍具有高活性。

图 5(a)、(b) 分别为进行脱硝活性测试前、后的 5Ce-5Mo/GE 催化剂的 XRD 图, (b) 在 26.2° 处仍可以

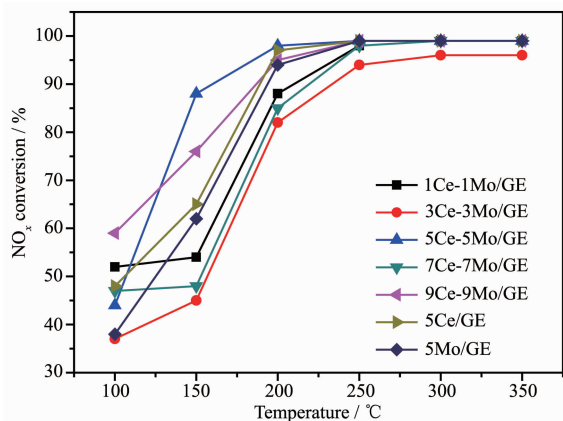
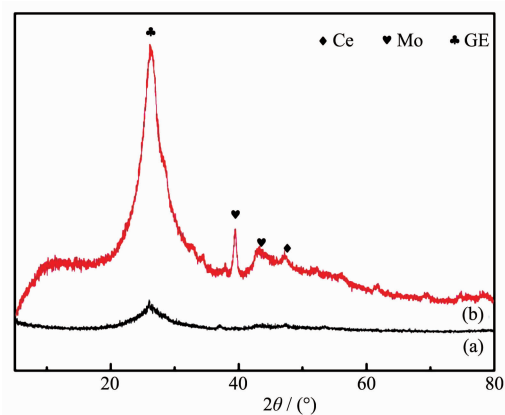
图 4 不同 Ce、Mo 负载量的 Ce-Mo/GE 催化剂 NH_3 -SCR 活性测试Fig.4 NH_3 -SCR activity of Ce-Mo/GE catalysts with different Ce and Mo loading amounts

图 5 (a) 新鲜和(b) 反应后的 5Ce-5Mo/GE 催化剂的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of fresh (a) and used (b) 5Ce-5Mo/GE catalyst

观察到石墨烯(GE)特征峰,说明进行脱硝活性测试后石墨烯结构没有被破坏,性质稳定。测试后在 39°、43°观察到 MoO_3 的特征峰,以及在 47°观察到 CeO_2 的特征峰,这可能是由于测试后催化剂的活性组分发生团聚所致。

2.3 Mo 掺杂提高 Ce/GE SCR 催化剂脱硝活性机理

图 6 为 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 $\text{Ce}3d$ XPS 谱图。 Ce^{4+} 由 4 个强峰 v (BE ~ 882.5 eV)、u (BE ~ 900.9 eV)、v' (BE ~ 898.2 eV)、u' (BE ~ 917.1 eV), 以及 2 个弱峰 v'' (BE ~ 889.4 eV) 和 u'' (BE ~ 908.2 eV) 组成。 Ce^{3+} 的峰为 v' (BE ~ 885.6 eV) 和 u' (BE ~ 903.7 eV)^[11]。从图中可以看出 Ce^{4+} 、 Ce^{3+} 共存于催化剂中, 5Ce/GE 催化剂中 $n_{\text{Ce}^{3+}}/(n_{\text{Ce}^{3+}}+n_{\text{Ce}^{4+}})$ 为 37.6%, 5Ce-5Mo/GE 催化剂中 $n_{\text{Ce}^{3+}}/(n_{\text{Ce}^{3+}}+n_{\text{Ce}^{4+}})$ 为 41.6%, 表明 Mo 的引入可以促进 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 转化, 使 $n_{\text{Ce}^{3+}}/(n_{\text{Ce}^{3+}}+n_{\text{Ce}^{4+}})$ 增加, 从而提高催化剂的 SCR 脱硝性能, 这与图 4 脱硝活性测试中 5Ce-5Mo/GE 的脱硝活性高于 5Ce/GE 结果相一致。

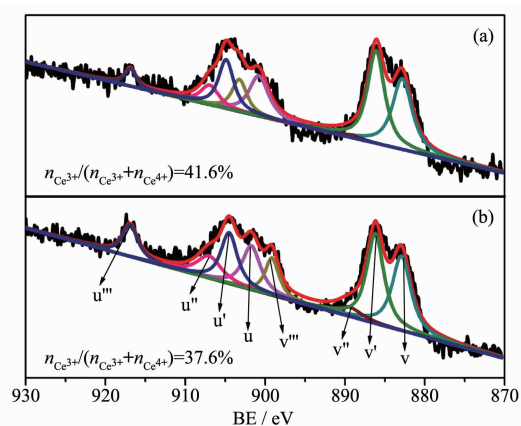


图 6 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 $\text{Ce}3d$ XPS 谱图

Fig.6 $\text{Ce}3d$ XPS spectra of 5Ce-5Mo/GE (a) and 5Ce/GE (b)

图 7 为 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 $\text{O}1s$ XPS 谱图。从 (a) 图中可以明显看出晶格氧 (O_α) 在 530.4 eV 处的特征峰、吸附氧 (O_β) 在 531.7 eV 处的特征峰、以及表面氧 (O_γ) 在 533.6 eV 处的特征峰。(a)、(b) 两图对比可以发现引入 Mo 使 O_β 的峰强度明显增强, 表明吸附氧 O_β 的比例增大, 其原因是 Mo 掺杂有助于晶格氧 O_α 向吸附氧 O_β 迁移。表面吸附氧 O_β 在 SCR 反应中比晶格氧 O_α 具有更高的迁移率^[20], 有助于提高催化剂的脱硝活性。

图 8 为 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 NH_3 -TPD

图。从图中可以明显看出催化剂在 97 °C 左右及在 400 °C 左右分别出现弱酸位和强酸位特征峰, 与文献的报道结果相符^[21]。(a)、(b) 两条曲线对比可以发现 5Ce-5Mo/GE 催化剂比 5Ce/GE 催化剂具有更强的 NH_3 解吸峰, 表明 Mo 的引入有助于促进催化剂表面形成酸性位点, 从而提高催化剂的脱硝活性。

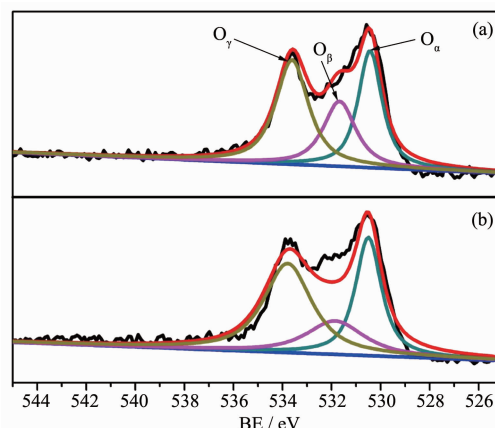


图 7 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 $\text{O}1s$ XPS 图

Fig.7 $\text{O}1s$ XPS spectra of 5Ce-5Mo/GE (a) and 5Ce/GE (b)

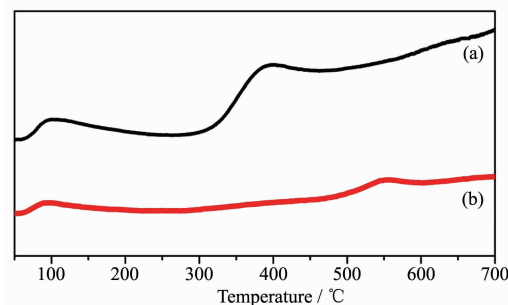


图 8 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 NH_3 -TPD 图

Fig.8 NH_3 -TPD spectra of 5Ce-5Mo/GE (a) and 5Ce/GE (b)

图 9 为 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 H_2 -TPR 图。从图中可以看出 5Ce/GE、5Ce-5Mo/GE 催化剂分

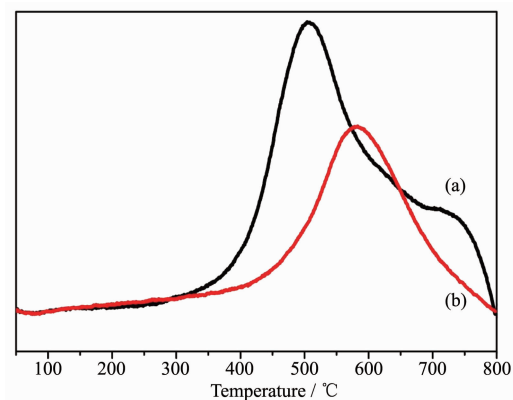


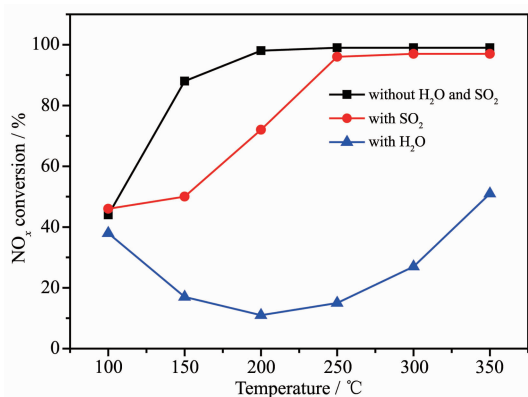
图 9 5Ce-5Mo/GE (a) 和 5Ce/GE (b) 的 H_2 -TPR 图

Fig.9 H_2 -TPR spectra of 5Ce-5Mo/GE (a) and 5Ce/GE (b)

别在 585 和 504 °C 出现了还原峰, 归属于 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} [15]。与 5Ce/GE 相比, 5Ce-5Mo/GE 的峰向低温发生偏移, 说明催化剂的低温还原性能增强。此外催化剂还原峰面积增加, 说明催化剂氧化还原性能增加, 从而使催化剂的脱硝活性增加。

2.4 5Ce-5Mo/GE 催化剂的抗水、抗硫性

图 10 为 5Ce-5Mo/GE 催化剂的抗水、抗硫活性测试。从图中明显可以看出在 SO_2 存在下催化剂抗硫性能较好。但在低温下催化剂抗硫性能相对较差, 这是由于 NH_3 与 SO_2 反应生成的硫酸铵或亚硫酸铵覆盖催化剂活性位点, 阻塞催化剂孔道使催化活性减弱。在高温下催化剂表面的 SO_2 会转化为 SO_4^{2-} 增加催化剂的表面酸性, 因此催化剂的抗硫性很好 [20]。5Ce-5Mo/GE 催化剂抗水性能较差, 是由于 H_2O 与反应气体 (NH_3 、 O_2 、 NO) 竞争性吸附催化剂表面的活性位点, 而且催化剂表面吸附的水产生的羟基会中和其表面的酸性位点, 从而使催化剂的脱硝活性降低 [22]。



Reaction conditions: NH_3 0.05%(V/V), NO 0.05%(V/V), O_2 5%(V/V), SO_2 0.01%(V/V), H_2O 3%(V/V), Balanced gas: N_2 , Total gas flow: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

图 10 5Ce-5Mo/GE 催化剂的抗水、抗硫活性测试

Fig.10 Effect of SO_2 and H_2O on NO_x conversion over 5Ce-5Mo/GE

3 结 论

制备了 Mo 掺杂 Ce/GE 的低温脱硝催化剂, Ce、Mo 金属氧化物均匀地负载在氧化石墨烯载体上。进行了催化剂脱硝活性测试, 测试结果表明催化剂的最佳负载量为 Ce 5%、Mo 5%, 在 150~350 °C 范围内催化剂的脱硝活性最好。XPS 与 NH_3 -TPD 的表征结果表明 Mo 的引入可以促进 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 转化, 使晶格氧 O_α 向吸附氧 O_β 迁移, 促进催化剂表面形成更多的酸性位点。初步探明了催化剂 SCR 活性增强

的内在机理。

参考文献:

- [1] Zha K W, Cai S X, Hu H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, **121**:25243-25254
- [2] Li X L, Li Y H. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2014**, **112**:27-36
- [3] Wang H Q, Chen X B, Gao S, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, **3**:715-722
- [4] Li B, Ren Z Y, Ma Z X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, **6**:1719-1725
- [5] Huang B J, Yu D Q, Sheng Z Y, et al. *J. Environ. Sci.*, **2017**, **55**:129-136
- [6] ZHANG Xiao-Peng (张晓鹏), SHEN Bo-Xiong (沈伯雄). *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), **2013**, **41**(1):123-128
- [7] Wang J C, Peng Z L, Qiao H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, **55**:1174-1182
- [8] WANG Kuan-Ling (王宽岭), WANG Xue-Hai (王学海), LIU Zhong-Sheng (刘忠生). *Contemporary Chemical Industry* (当代化工), **2015**, **44**(9):2057-2060
- [9] WU Da-Wang (吴大旺), ZHANG Qiu-Lin (张秋林), LIN Tao (林涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**, **27**(1):53-60
- [10] Xu L, Li X S, Crocker M, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2013**, **378**:82-90
- [11] Dou B J, Lv G, Wang C, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **270**:549-556
- [12] Liu Z M, Zhang S X, Li J H, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, **144**:90-95
- [13] Chen X L, Geng Y, Shan W P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, **57**:1399-1407
- [14] Chang H Z, Jong M T, Wang C Z, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, **47**:11692-11699
- [15] Liu Z M, Su H, Li J H, et al. *Catal. Commun.*, **2015**, **65**:51-54
- [16] Li X, Li X S, Li J H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2016**, **318**:615-622
- [17] Shao Y B, Jing T, Tian J Z, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**:103943-103955
- [18] Dou Y P, Peng J J, Li W, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2015**, **17**:1-10
- [19] Minitha C R, Rajendrakumar R T. *Adv. Mater. Res.*, **2013**, **678**:56-60
- [20] Jiang Y, Xing Z M, Wang X C, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, **29**:43-47
- [21] Rao B G, Sudarsanam P, Malleshram B, et al. *RSC Adv.*, **2016**, **6**:95252-95262
- [22] Xu C C, Sun W, Cao L M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **283**:1137-1144