

CeO₂/凹凸棒石复合材料的微波均相合成及其催化性能

陆晓旺^{1,2,3}, 李霞章², 陈志刚⁴

- (1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013;
2. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164;
3. 常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 常州 213164;
4. 苏州科技学院 化学生物与材料工程学院, 苏州 215009)

摘 要: 采用微波均相沉淀法合成 CeO₂/凹凸棒石复合材料; 借助热重(TG)/差示扫描量热(DSC)分析仪、X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)附带能谱(EDS)仪、选区电子衍射(SAED)、拉曼(Raman)光谱和傅里叶红外光谱(FT-IR)等测试手段对复合材料进行表征; 研究 CeO₂ 负载量和反应温度对复合材料结构、形貌和催化氧化性能的影响, 并且对复合材料的形成机理进行分析。结果表明: 当 CeO₂ 负载量为 50%(CeO₂ 与凹凸棒石的质量分数), 微波反应温度为 100 °C 时, 经 450 °C 煅烧, CeO₂ 纳米颗粒可以较好地分散在凹凸棒石表面; 当使用此复合材料作为催化剂, 其对亚甲基蓝的脱色率可达到 96%。

关键词: 复合材料; 二氧化铈; 凹凸棒石; 微波均相合成; 催化性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Microwave homogeneous synthesis of CeO₂/palygorskite composite and its catalytic performance

LU Xiao-wang^{1,2,3}, LI Xia-zhang², CHEN Zhi-gang⁴

- (1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
3. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
4. School of Chemistry Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: CeO₂/palygorskite composites were synthesized by the microwave homogeneous precipitation method. Thermogravimetry (TD)/differential scanning calorimetry (DSC) analysis, powder X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM) with energy-dispersive spectroscopy (EDS), selected area electron diffraction (SAED), Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) tests were used to characterize the composites. The effects of CeO₂ loading amount and reaction temperature on the structure, morphology and catalytic performance of the composites were investigated. The formation mechanism of the composite was also studied. The result shows that at CeO₂ loading of 50% (mass fraction of CeO₂ to palygorskite), microwave reaction temperature of 100 °C and calcination temperature of 450 °C, the CeO₂ nanoparticles distribute well on the surface of the palygorskite. When the composite is used as the catalyst, the decolorization ratio of methylene blue can reach 96%.

Key words: composite; CeO₂; palygorskite; microwave homogeneous synthesis; catalysis performance

染料废水的化学成分复杂、色度高、有机污染物含量高、可生化降解性差,且大部分染料废水还具有致癌性,已成为难处理的工业废水之一^[1]。催化湿式氧化法是应用广泛的废水处理技术之一,具有去除率高、设备投资费用低和无二次污染等优点,但其反应温度和压力较高,且反应效率低。催化剂的加入对湿式氧化法降解废水研究具有重大意义,其可以有效降低湿式氧化对高温高压的苛刻工艺需求,提高氧化速度^[2-3]。

凹凸棒石是一种多孔性链层状结构的含水富镁铝硅酸盐纤维状黏土矿物,具有独特的层链状晶体结构,晶粒呈十分细小的棒状形态,且具有较大的比表面积和发达的矩形内孔孔道($0.38\text{ nm} \times 0.63\text{ nm}$),能为许多金属(或其氧化物)的固定化提供有利条件,因此,凹凸棒石表现出很强的表面活性和吸附性能,是一种性能优异的天然催化剂载体材料^[4]。氧化铈(CeO_2)是一种廉价的稀土材料,其具有良好的催化和稳定性,较强的氧化-还原性能,已作为催化剂的活性组分应用到工业催化领域^[5-6],但是,纳米颗粒 CeO_2 较难与水分离,催化剂回收困难,限制了其应用和发展。近年来以高比表面的材料如碳纳米管、活性炭、 Al_2O_3 等作为载体与纳米 CeO_2 复合制备催化剂已经成为催化研究领域中的一个重要的发展方向^[7-9]。

制备凹凸棒石负载型复合材料的方法目前主要有浸渍法、沉淀法和水热法等^[10-12],微波辅助法合成无机纳米材料,是一种新型的化学合成方法,其具有加热速度快、加热均匀、节能高效、便于控制、无污染、选择性加热等特点。在用微波辅助法合成 CeO_2 /凹凸棒石复合材料过程中,可使受热物体在不同深度产生热,可以使加热更快捷、均匀,缩短加热时间,避免了 CeO_2 颗粒合成过程中的晶粒异常长大,同时微波能加快多孔材料凹凸棒石内部的传热速度,消除内扩散的影响^[13]。目前,微波均相沉淀法合成 CeO_2 /凹凸棒石复合材料鲜见文献报道。

为此,本文作者用微波均相沉淀法制备 CeO_2 /凹凸棒石复合材料,探讨 CeO_2 负载量和反应温度对材料结构和形貌的影响,研究该材料催化降解亚甲基蓝的效果及其影响因素。

1 实验

1.1 实验材料

凹凸棒石由江苏南大紫金科技集团有限公司提供,将凹凸棒石研磨,过筛孔直径为 0.150 mm 的筛

子后密封保存。硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、盐酸(质量分数,36.5%)、氧化铈(CeO_2)均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产,自制去离子水。

1.2 复合材料的制备

将用盐酸提纯的凹凸棒石分散于 100 mL 去离子水中,超声处理一定时间。然后将一定配比的硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加入上述溶液中,超声分散并在室温搅拌一定时间,将一定量(Ce 与 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的摩尔比为 1:3)的尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)加入凹凸棒石悬浮液中,放入 MCR-3 型微波化学反应器(巩义市予华仪器有限责任公司生产)中,设定微波频率 2450 MHz ,输出功率 400 W ,搅拌加热 20 min ,抽滤、烘干,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧得到。 CeO_2 /凹凸棒石复合材料的合成工艺参数如表 1 所列。

表 1 纳米 CeO_2 /凹凸棒石复合材料的微波均相合成参数

Table 1 Microwave homogeneous synthesis parameters of CeO_2 /palygorskite composites

Sample No.	CeO_2 loading amount/%	Reaction temperature/ $^\circ\text{C}$
S1	20	100
S2	50	100
S3	100	100
S4	50	60
S5	50	150

1.3 复合材料的表征

采用美国 TA 公司生产的 Q600 型热分析仪对前驱体样品进行热重(TG)/差示扫描量热(DSC)分析;采用日本理学 D/max 2500PC 型粉末 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪对样品的物相进行分析,测试温度为室温,采用 Cu 靶 K_α 射线($\lambda=1.5406\text{ \AA}$),扫描角度范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$;采用日本电子 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscope, HRTEM, 配备 Gatan 832 CCD 数码相机)观察复合材料形貌,工作电压为 200 kV ;采用高分辨透射电子显微镜自带的牛津能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)进行微区元素定性分析;采用美国 Nicolet 460 型傅里叶红外光谱(FT-IR)仪对样品进行红外光谱分析;采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 DXR 型激光显微 Raman 光谱仪进行 Raman 光谱分析(激光波长为 532 nm);用日本岛津 UV2450 紫外可见分光光度计测定催化亚甲基蓝降解过程中不同时间段的吸光度。

1.4 复合材料的催化氧化性能

取 100 mL 亚甲基蓝溶液(20 mg/L)置于 250 mL 锥形瓶中,将 0.1 g 的 CeO_2 /凹凸棒石复合材料催化剂放入锥形瓶中,待分散后加入 10 mL 30%(质量分数)的 H_2O_2 ,在磁力搅拌器上搅拌,每隔一定时间取出样品 5 mL,8000 r/min 条件下离心分离 5 min,取上层清液,用 Spectrumbab 22 PC 型分光光度计在其最大吸收波长 665 nm 处测其吸光度,根据下式计算其降解率:

$$D = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为脱色率,%; A_0 和 A 分别为催化反应前后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品的热分析

图 1 所示为 S2 样品煅烧前的 TG-DSC 曲线。由图 1 可见,DSC 曲线 100 °C 左右出现的吸热峰主要是由于凹凸棒石表面吸附水,孔道吸附水的失去和 CeO_2 吸附水的失去,对应的热重曲线急剧下降,质量损失约为 5%;在 240 °C 左右处出现一个吸热峰,主要是由于凹凸棒石本身化学吸附水和部分结晶水的失去,450~650 °C 范围内凹凸棒石失去层间结构羟基水和结晶水,同时伴随发生结构折叠,内部孔道逐步坍塌,质量损失约为 3%;650~800 °C 范围内凹凸棒石结构进一步松弛,并逐渐非晶化,由于固体物质结构变化缓慢,因此,在 TG-DSC 曲线上表现为样品质量基本不变的吸热效应;810 °C 时出现一个较强的放热峰,可能是由凹凸棒石分解成新结晶相所致^[14]。以上分析表明,样品的煅烧温度不宜超过 450 °C,否则可能引起凹凸棒石自身结构的破坏。因此,选择 450 °C 作为复合材料的煅烧温度。

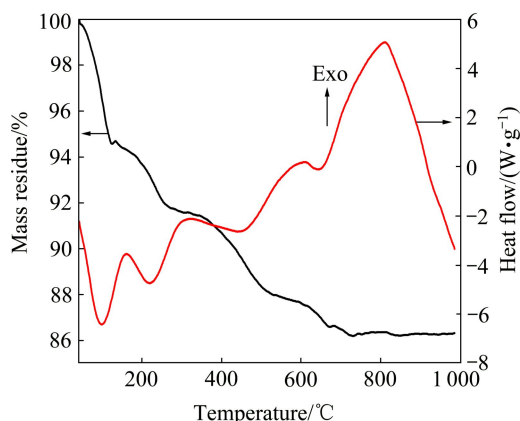


图 1 S2 样品煅烧前的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of sample S2 before calcination

2.2 样品的 XRD 分析

图 2 所示为纯凹凸棒石和负载不同量 CeO_2 的凹凸棒石样品的 XRD 谱。从图 2 中可以看出:特征峰出现在 2θ 为 28.6°、33.1°、48.1°和 56.8°附近,分别对应立方萤石结构 CeO_2 的(111)、(200)、(220)和(331)晶面(JCPDS34-0394)。图 2 中 2θ 为 8.4°、13.6°和 19.7°的特征衍射峰分别对应凹凸棒石的(110)、(200)和(040)晶面^[4]。在样品 S1~S5 中,凹凸棒石在 2θ 为 8.4°附近的(110)晶面特征衍射峰的强度均减弱,同时向高角度方向移动,分析认为:表面氧化物已渗入到凹凸棒石晶格中,使凹凸棒石(110)晶面的层间距逐渐减小^[15],而 CeO_2 的衍射峰强度逐渐增大。这说明反应前后凹凸棒石的结构没有发生变化,同时在所制备的样品中存在 CeO_2 。

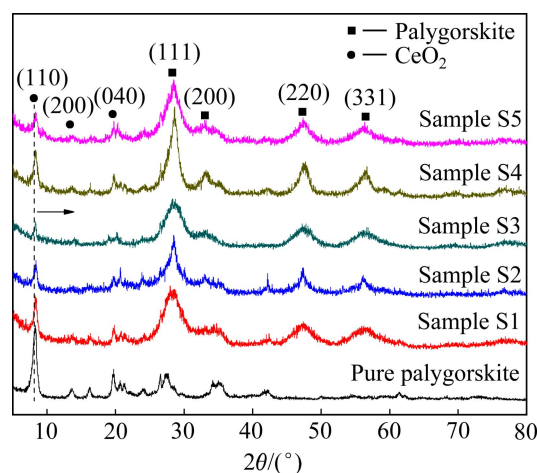


图 2 不同样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of different samples

2.3 样品的 TEM 和 EDS 分析

图 3 所示为纯凹凸棒石和不同 CeO_2 负载量(负载量分别为 20%、50%和 100%)的 CeO_2 /凹凸棒石复合材料的 TEM 像。由图 3(a)可见,纯凹凸棒石呈纤维结构,直径为 20~40 nm,长度为 0.5~2 μm,棒体表面上不存在单一的颗粒。由图 3(b)~(d)可见,随着 CeO_2 负载量的增加,凹凸棒石表面的颗粒在逐渐增多, S2 样品中凹凸棒石表面均匀附着一层分散良好的细小颗粒,粒径为 5~10 nm,相互之间没有明显的团聚现象(见图 3(c))。而 S1 样品(见图 3(b))中 CeO_2 颗粒出现了少量的团聚, S4 样品(见图 3(d))中的 CeO_2 颗粒大量团聚并促使凹凸棒石同样发生团聚。此外,制备的复合材料中凹凸棒石的微观结构没有被破坏,仍以纤维状形式存在。

图 4 所示为不同反应温度下制备的 CeO_2 /凹凸棒

石复合材料的 TEM 像。由图 4(a)可以看出, 当反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 只有极少量 CeO_2 颗粒吸附在凹凸棒石表面, 而在凹凸棒石外许多 CeO_2 颗粒发生了团聚。这是因为温度较低, 缺少成核驱动力, 未在凹凸棒石表面成核长大。如图 4(b)所示, 当反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CeO_2 颗粒发生了团聚, 吸附在凹凸棒石的一侧,

这是因为温度过高, 反应过于剧烈, CeO_2 颗粒由于未得到有效分散而发生团聚。从图 3(c)中可以看到, 当反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CeO_2 颗粒可以较好地分散在凹凸棒石表面。

图 5 所示为 S2 样品的 HRTEM、SAED 像和 EDS 谱。图 5(a)所示为单根凹凸棒石的 HRTEM 照片, 可

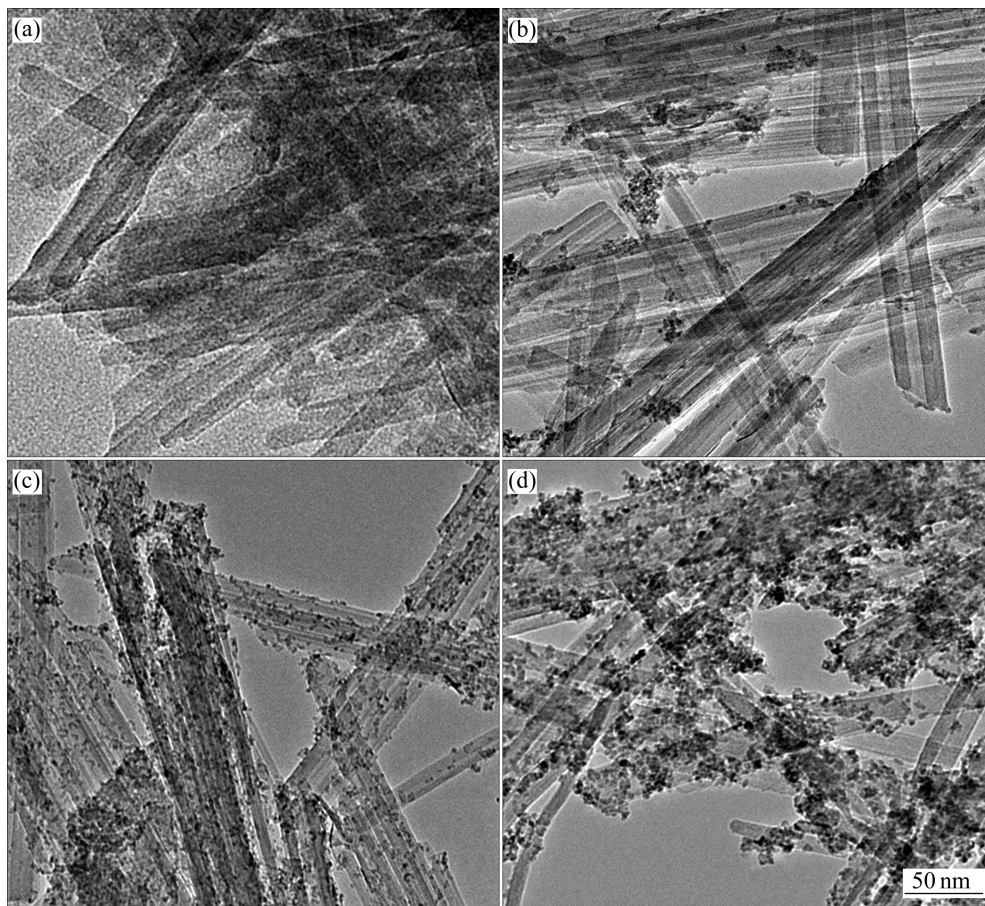


图 3 纯凹凸棒石和不同 CeO_2 负载量凹凸棒石复合材料的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of pure palygorskite and CeO_2 -load palygorskite composites with various loading amounts: (a) Pure palygorskite; (b) Sample S1; (c) Sample S2; (d) Sample S3

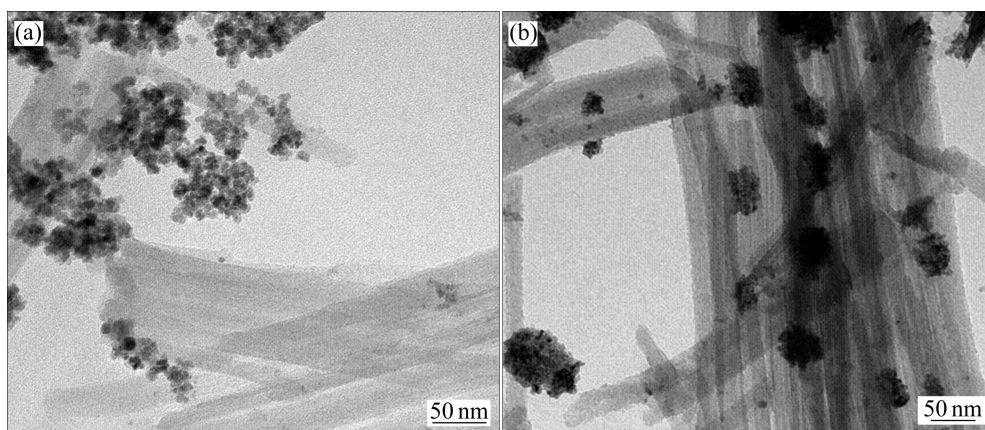


图 4 不同反应温度下制备的 CeO_2 /凹凸棒石复合材料的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of CeO_2 /palygorskite composites prepared at different reaction temperatures: (a) Sample S4; (b) Sample S5

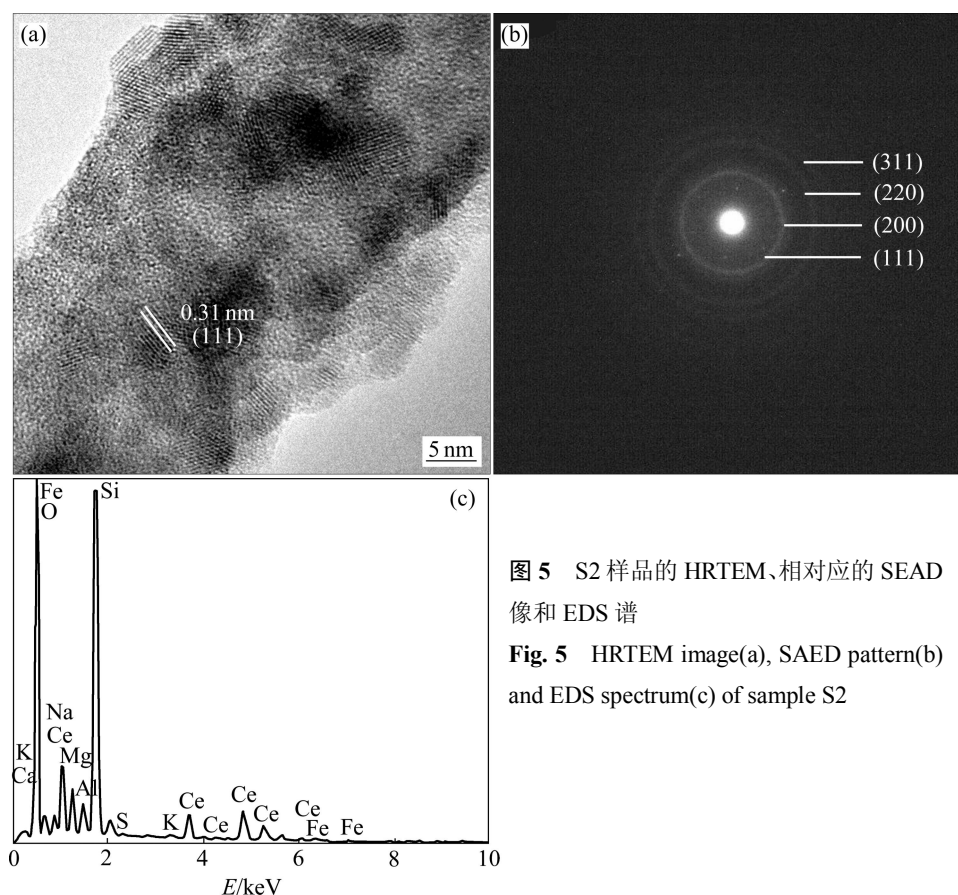


图 5 S2 样品的 HRTEM、相对应的 SAED 像和 EDS 谱

Fig. 5 HRTEM image(a), SAED pattern(b) and EDS spectrum(c) of sample S2

以清晰看到 CeO_2 纳米颗粒直径为 5~10 nm, 吸附在凹凸棒石表面, 图中晶面距 0.31nm 对应着 CeO_2 的(111)晶面, 其选区衍射表现为多晶的同心圆环(见图 5(b)), 衍射环自内而外依次对应 CeO_2 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。这从微观上说明了 CeO_2 以多晶的形式吸附在凹凸棒石的表面。图 5(c)所示为 S2 样品的 EDS 谱。从图 5(c)中可以看出, 该样品主要由 Fe、K、Ce、Mg、Al、Si 和 O 等元素组成, 在这些元素中, Fe、Mg、Al、K、Si 和 O 是凹凸棒石的重要组成元素^[16], Ce 峰来源于 CeO_2 的负载。

2.4 样品的 Raman 谱图

图 6 所示为纯凹凸棒石和 S2 样品的拉曼光谱。由图 6 可见, 在 1450 cm^{-1} 出现的峰对应于凹凸棒石的特征峰, 与文献[17]一致; 当在凹凸棒石表面沉积 CeO_2 纳米颗粒后, 凹凸棒石的特征峰强度减弱, 在 465 cm^{-1} 左右出现了对应于立方 CeO_2 的 F_{2g} 振动峰^[18], 说明 S2 样品中 CeO_2 纳米颗粒负载到凹凸棒石表面, 这与 XRD 谱一致, 也与 TEM 像的分析一致。

2.5 形成机理分析

图 7 所示为纯凹凸棒石和 CeO_2 /凹凸棒石复合材

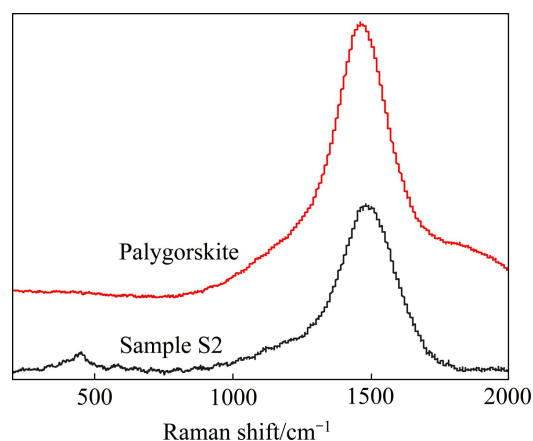


图 6 纯凹凸棒石和 S2 样品的 Raman 谱

Fig. 6 Raman spectra of pure palygorskite and sample S2

料(S2 样品)的 FT-IR 谱。图 7 中 1196 cm^{-1} 附近的吸收峰均为凹凸棒土中 Si—O 键的伸缩振动峰, 1030 和 982 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si—O 伸缩振动分裂成的两个峰, 480 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 的弯曲振动峰^[19], 1650 cm^{-1} 左右的吸收峰为表面吸附水分子 H—O—H 键间的弯曲振动峰, 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动峰。 3550 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Mg—OH/Al—OH 或者 Fe—OH 键的伸缩振动峰^[20]。

可以看出, S2 样品在 1385 cm^{-1} 附近处出现一个新的吸收峰, 可能是 Ce—O 键的吸收峰^[21]。由 FT-IR 谱图可知, 反应前后凹凸棒石的结构没有发生变化, 凹凸棒石表面存在活性点 M—OH(主要是 Si—OH、Mg—OH、Al—OH 和 Fe—OH), 其使凹凸棒石表面保持较高的活性, 通过化学反应形成 Ce—O—M 键与凹凸棒石结合达到负载的目的。

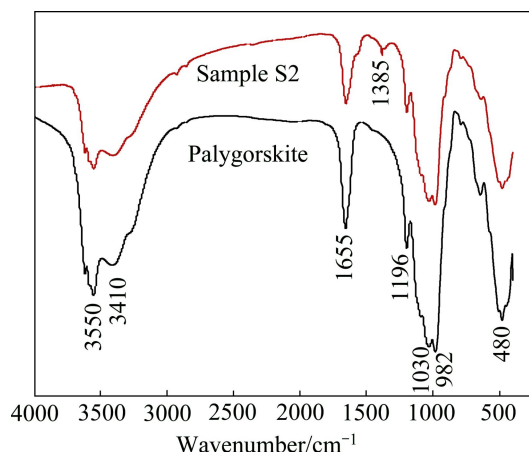


图7 纯凹凸棒石和 S2 样品的 FT-IR 谱

Fig. 7 FT-IR spectra of pure palygorskite and sample S2

在溶液中凹凸棒石表面的部分金属离子和活性吸附点(M—OH)与 Ce³⁺发生吸附和离子交换。在微波加热条件下, 尿素开始水解, 产生 OH⁻, 同时 Ce³⁺氧化成 Ce⁴⁺^[22], 形成 Ce(OH)₄, 最后凹凸棒石表面的活性中心(主要是 Si—OH)与 Ce⁴⁺发生化学反应, 通过形成 Ce—O—Si 键与凹凸棒石结合在一起达到负载的目的。其反应机理图见图 8, 反应方程式如下:

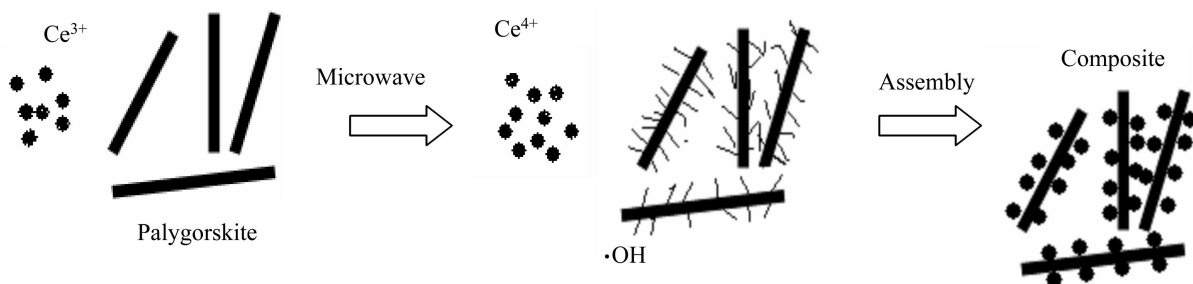
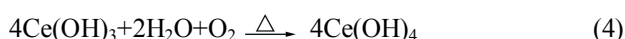
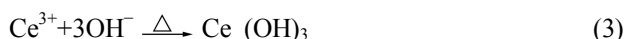


图8 复合材料的合成机理示意图

Fig. 8 Schematic illustration of formation mechanism of composite

2.6 样品的性能测试

图 9 所示为 CeO₂/凹凸棒石复合材料催化降解亚甲基蓝对比图。从图 9 中可以看出, 在不添加催化剂仅存在 H₂O₂ 时, 亚甲基几乎没有降解, 纯 CeO₂(国药化学试剂有限公司生产)和合成的复合材料对亚甲基蓝都具有一定的降解效果。而纯 CeO₂ 的催化氧化的脱色率很低, 这可能是由于在反应温度较低的情况下, 纯的 CeO₂ 的催化活性很低, 不能促使 H₂O₂ 产生更多的·OH 自由基。CeO₂/凹凸棒石复合材料对亚甲基蓝降解表现出相对较高的催化氧化活性, 这是由于凹凸棒石具有丰富的孔道结构和较大的比表面积, 对亚甲基蓝分子有着很好的原位吸附能力, 同时凹凸棒石中含有较多的 Si⁴⁺、Mg²⁺和 Al³⁺等金属离子, 当 CeO₂ 纳米粒子在负载到凹凸棒石表面时, Si⁴⁺、Mg²⁺和 Al³⁺等金属离子与 Ce⁴⁺离子发生离子交换, 产生空穴位(Si⁴⁺、Mg²⁺和 Al³⁺等金属离子的离子半径均小于 Ce⁴⁺离子半径), 为晶格氧提供了更大的活动空间, 提高了催化剂中晶格氧的活动和传递能力, 产生纳米粒子与载体间的协同催化效应, 促进溶液中 H₂O₂ 分解产生更多高活性的·OH 自由基, 自由基·OH 可以使亚甲基蓝有机大分子发生破坏, 从而达到降解的目的^[23], 反应方程式如下:



有机染料 RH 首先吸附在催化剂表面快速的发生脱氢反应形成自由基 R·、H⁺ 和 Ce³⁺, 接着自由基 R·与溶液中 H₂O₂ 形成·OH 自由基, 同时 Ce³⁺、H₂O₂ 和 H⁺反应形成 Ce⁴⁺、·OH 自由基和 H₂O, 因此 Ce 离子通过氧化还原循环能催化过氧化氢分解产生·OH 自由基。从图中可以看出, 当 CeO₂ 负载量为 50%时, 反应温度为 100 ℃时, 亚甲基蓝的脱色率可达到 96%, 这是因为 CeO₂ 颗粒可以较好地分散在凹凸棒石的表面, 增大了催化剂和染料废水的接触面积, CeO₂ 颗粒

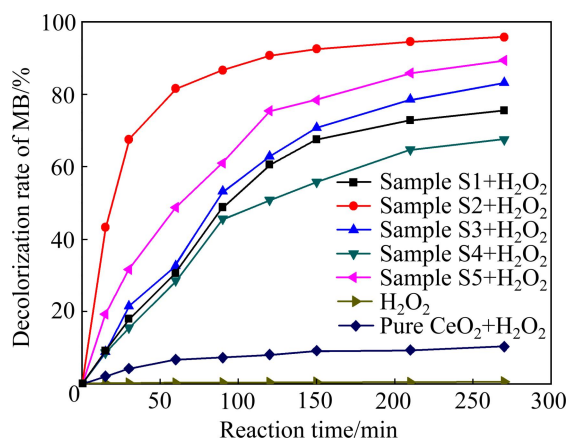


图9 CeO₂/凹凸棒石复合材料对亚甲基蓝的降解率

Fig. 9 Decolorization rates of MB over CeO₂/palygorskite composites

和凹凸棒石之间产生了较好的协同催化作用,从而提高了对亚甲基蓝的脱色率。

图10所示为以S2样品为催化剂在不同反应时间的亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱。从图10中可看出:未对亚甲基蓝进行催化氧化前,亚甲基蓝的发色团的最大吸收峰在665 nm左右,随着反应时间的延长,此吸收峰的强度逐渐减弱,270 min后几乎完全消失,说明亚甲基蓝中的有色基团被破坏,从而达到了脱色的目的。

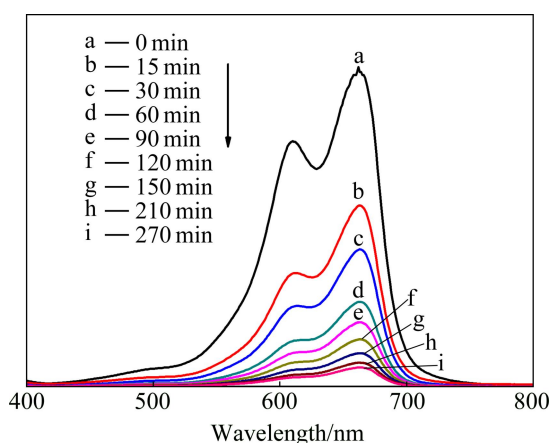


图10 以S2样品为催化剂在不同反应时间时亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱

Fig. 10 UV-Vis spectra of methylene blue after different treating times using sample S2 as catalyst

3 结论

1) 以硝酸铈为铈源,尿素为沉淀剂,凹凸棒石为

载体,采用微波均相沉淀法,通过工艺优化参数,快速合成了CeO₂/凹凸棒石复合材料,且CeO₂纳米颗粒尺寸为5~10 nm,均匀地分散在凹凸棒石表面。

2) 当CeO₂负载量为50%,微波反应温度为100℃,煅烧温度为450℃时,制备的CeO₂/凹凸棒石复合材料表现出优异的催化性能,其对亚甲基蓝的脱色率可达到96%。

REFERENCES

- [1] CHEN J S, LIU M C, ZHANG J D, XIAN Y, JIN L. Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions[J]. *Chemosphere*, 2003, 53: 1131–1136.
- [2] 王建兵, 杨少霞, 祝万鹏, 王伟, 李祥. 催化湿式氧化法处理废水的研究进展[J]. *化工环保*, 2007, 27(4): 295–300.
WANG Jian-bing, YANG Shao-xia, ZHU Wan-peng, WANG Wei, LI Xiang. Advances in research on wastewater treatment by catalytic wet air oxidation process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2007, 27(4): 295–300.
- [3] 方景礼. 废水处理的实用高级氧化技术: 第一部分—各类高级氧化技术的原理、特性和优缺点[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(8): 350–355.
FANG Jing-li. Practical advanced oxidation processes for wastewater treatment: 1. The principle, characteristic, advantage and disadvantage of various advanced oxidation technologies[J]. *Electroplating and Finishing*, 2014, 33(8): 350–355.
- [4] 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 68–69, 76–84.
CHEN Tian-hu, XU Xiao-chun, YUE Shu-cang. Nanometer mineralogy and geochemistry of palygorskite clays in the border of Jiangsu and Anhui Provinces[M]. Beijing: Science Press, 2004: 68–69, 76–84.
- [5] 王炜, 陈志刚, 陈丰, 王太斌. 利用竹叶模板合成分级多孔CeO₂材料及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2565–2571.
WANG Wei, CHEN Zhi-gang, CHEN Feng, WANG Tai-bin. Synthesis of hierarchical porous ceria templated from bamboo leaves and their catalytic performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2565–2571.
- [6] QU Z P, YU F L, ZHANG X D, WANG Y, GAO J S. Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229(8): 522–532.
- [7] RAO R C, ZHANG Q Y, LIU H D, YANG H X, LING Q, YANG M, ZHANG A M, CHEN W. Enhanced catalytic performance of CeO₂ confined inside carbon nanotubes for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 363/364(11): 283–290.
- [8] TIAN L H, LI C T, LI Q, ZENG G M, GAO Z, LI S H, FAN X P.

- Removal of elemental mercury by activated carbon impregnated with CeO₂[J]. *Fuel*, 2009, 88(9): 1687–1691.
- [9] GE C Y, LIU L C, LIU Z T, YAO X J, CAO Y, TANG C J, GAO F, DONG L. Improving the dispersion of CeO₂ on γ -Al₂O₃ to enhance the catalytic performances of CuO/CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts for NO removal by CO[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 51(6): 95–99.
- [10] 彭书传, 谢晶晶, 庆承松, 陈天虎, 徐惠芳, 陈菊霞, 袁君. 负载 TiO₂/凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(10): 1208–1212.
- PENG Shu-chuan, XIE Jing-jing, QING Cheng-song, CHEN Tian-hu, XU Hui-fang, CHEN Ju-xia, YUAN Jun. Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff wastewater by titania coated palygorskite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(10): 1208–1212.
- [11] 陈丰, 李霞章, 陆晓旺, 王健美, 倪超英, 陈志刚. 凹凸棒石/CeO₂ 复合纳米材料的合成、表征及催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(1): 52–56.
- CHEN Feng, LI Xia-zhang, LU Xiao-wang, WANG Jian-mei, NI Chao-ying, CHEN Zhi-gang. Preparation and characterization of palygorskite/CeO₂ nano-composite material and its catalytic performance[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(1): 52–56.
- [12] 赵晓兵, 靳超, 张跃, 陈志刚. Ce_{1-x}Mn_xO_{2- δ} -凹凸棒石 (Ce_{1-x}Mn_xO_{2- δ} -ATP) 纳米复合材料的制备及催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(7): 1580–1586.
- ZHAO Xiao-bing, JIN Chao, ZHANG Yue, CHEN Zhi-gang. Preparation and catalytic properties of Ce_{1-x}Mn_xO_{2- δ} -attapulgitite nanocomposite materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(7): 1580–1586.
- [13] 姚莹, 何乐萍, 赵萍. 微波处理对凹凸棒石吸附性能的影响[J]. *金属矿山*, 2008, 388(10): 135–137.
- YAO Ying, HE Le-ping, ZHAO Ping. Effect of microwave treatment on the adsorption performance of attapulgitite[J]. *Metal Mine*, 2008, 388(10): 135–137.
- [14] 陈天虎, 王健, 庆承松, 彭书传, 宋根先, 郭燕. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(11): 1406–1410.
- CHEN Tian-hu, WANG Jian, QING Cheng-song, PENG Shu-chuan, SONG Yin-xian, GUO Yan. Effect of heat treatment on structure, morphology and surface properties of palygorskite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(11): 1406–1410.
- [15] 李霞章, 姚超, 陈志刚. 凹凸棒石/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 纳米复合材料的制备及其催化氧化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(8): 1307–1311.
- LI Xia-zhang, YAO Chao, CHEN Zhi-gang. Preparation and catalytic oxidation property of attapulgitite/Ce_{1-x}Zr_xO₂ nanocomposites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(8): 1307–1311.
- [16] ABDUL-LATIF N, WEAVER C E. Kinetics of dissolution of palygorskite (attapulgitite) and sepiolite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1969, 17: 169–178.
- [17] 刘惠, 杨海存, 叶青, 倪庆婷, 龚方红. 凹凸棒石表面接枝 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(6): 848–853.
- LIU Hui, YANG Hai-cun, YE Qing, NI Qing-ting, GONG Fang-hong. γ -aminopropyl triethoxysilane graft on surface of attapulgitite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(6): 848–853.
- [18] LEE Y, HE G, AKEY A J, SI R, FLYTZANIS-STEPHANOPOULOS M, HERMAN I P. Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO_{2- δ} and Au-CeO_{2- δ} during CO oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 12952–12955.
- [19] STEUDEL A, BATENBURG L F, FISCHER H R, WEIDLER P G, EMMERICH K. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 44(1/2): 95–104.
- [20] FAN Q H, SHAO D D, HU J, WU W S, WANG X K. Comparison of Ni²⁺ sorption to bare and ACT-graft attapulgitites: Effect of pH, temperature and foreign ions[J]. *Surface Science*, 2008, 602: 778–785.
- [21] 奚丽荷, 江海军, 朱忠其, 张瑾, 柳清菊. CeO₂ 掺杂 TiO₂ 光催化剂的性能研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(7): 1146–1148.
- XI Li-he, JIANG Hai-jun, ZHU Zhong-qi, ZHANG Jin, LIU Qing-ju. Study on properties of CeO₂-doped TiO₂[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(7): 1146–1148.
- [22] TANG C C, BANDO Y S, LIU B D, GOLBERG D. Cerium oxide nanotubes prepared from cerium hydroxide nanotubes[J]. *Advance Material*, 2005, 17: 3005–3009.
- [23] ZHAO X B, MENG Y Q, LU X W, LI X Z. Sol-gel synthesis and catalytic property of Ce_{1-x}Ti_xO₂ nanocomposites supported on attapulgitite clay[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2013, 66: 22–30.

(编辑 陈卫萍)