

$\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -凹凸棒石($\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP) 纳米复合材料的制备及催化性能

赵晓兵¹, 靳超¹, 张跃¹, 陈志刚²

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164; 2. 苏州科技学院 化学与生物工程学院, 苏州 215011)

摘要: 采用共沉淀法制备 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -凹凸棒石($\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP)纳米复合材料, 考察不同 Mn 掺杂量和负载量对纳米复合材料结构和性能的影响; 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和 Raman 光谱仪等对复合材料的微观结构等进行表征。结果表明: 当负载量为 50%(质量分数)时, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ 颗粒在 ATP 表面分散情况较好, 晶粒为 7~11 nm; 当 $x \leq 0.2$ 时, Mn 的掺杂未使 CeO_2 的萤石结构发生变化, 活性组分以固溶态存在于载体表面, $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -ATP 复合材料对苯酚的催化降解效果较好, 其化学需氧量(COD)去除率可达 97%, 优于单一 ATP 和 CeO_2 材料的催化降解效果; 当 $x > 0.2$ 时, 复合材料中出现 Mn_2O_3 相, 其催化性能降低。

关键词: 纳米复合材料; 氧化铈; 氧化锰; 固溶体

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Preparation and catalytic properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -attapulgite nanocomposite materials

ZHAO Xiao-bing¹, JIN Chao¹, ZHANG Yue¹, CHEN Zhi-gang²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Department of Chemistry and Bioengineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -attapulgite ($\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP) nanocomposite materials were prepared by coprecipitation method. The effects of Mn doping concentration and loading amount of composite oxide on the structures and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP were investigated. X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM) and laser Raman spectra (LRS) were employed to characterize the microstructures of the composite materials. The results show that when the loading amount is 50% (mass fraction), $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ particles with a uniform size of 7~11 nm disperse on the surface of ATP. When x is less than 0.2, Mn doping does not change the fluorite structure of CeO_2 , and $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions are supported on the surface of ATP. The catalytic efficiency of $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -ATP in oxidizing phenol is better than that of pure CeO_2 or ATP. The chemical oxygen demand (COD) removal rate of $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -ATP can reach 97%. When x is larger than 0.2, Mn_2O_3 phase emerges in composite materials and the catalytic efficiency decreases.

Key words: nanocomposite material; ceria; manganese oxide; solid solution

酚类及其衍生物被广泛用于石油、涂料、塑料和医药等行业, 是工业生产的主要原料之一, 但其对人体任何组织都有显著腐蚀作用, 属于高毒类药品, 是水中一类主要的有机污染物, 所以, 工业废水中含酚废水的去除十分重要。

湿式氧化技术处理毒性有机污染物的技术要求苛刻, 大多数需要在高温、高压的水溶液体系中进行。为了实现高效氧化, 催化湿式氧化技术得到了快速发展, 其反应条件简单、降解彻底^[1]。金属氧化物催化剂已成功应用于酚类废水的处理^[2-4], 稀土元素铈属于

镧系元素,其氧化物活性很高,晶体结构较为独特,具有优越的储氧、释氧的能力以及氧化-还原(Ce^{3+}/Ce^{4+})能力,被广泛用于催化领域的研究。将Zr、Pr、Ti、La、Sm和Fe等元素掺杂到 CeO_2 中制备复合催化材料已有大量研究^[5-7],结果表明,掺杂后的 CeO_2 比单一 CeO_2 的催化性能强。锰是最常见的过渡金属之一,价格低廉,主要以+2、+3和+4价存在,且具有良好的氧化-还原活性,多用于氧化-还原催化研究。锰与污染物分子或离子相互作用时,易得电子而被还原,从而氧化污染物,达到降解污染物的目的。LARACHI等^[8]发现铈锰复合氧化物材料在催化湿式氧化酚类毒性有机物方面表现出很高的活性。MACHIDA等^[9]认为, CeO_2 和 MnO_x 之间存在强烈的协同效应,这种效应能极大地提高两种物质的氧化-还原性能,增强催化剂表面氧物种的移动性,从而使催化剂的性能得到大幅度提高。ABECASSIS-WOLFOVICH等^[10]深入研究了 CeO_2 和 MnO_x 之间的协同作用,认为具有储氧特性的 CeO_2 在由 Ce^{4+} 转变为 Ce^{3+} 的过程中不断向 Mn^{3+} 提供氧,促使 Mn^{3+} 转变为 Mn^{4+} ,同时不断产生氧活性种。

此外,通过使用具有丰富孔道及合适孔结构的载体负载活性组分可以防止活性组分的团聚,使其分散强化,有利于增加比表面积,载体自身还能催化反应提供活性中心,一部分载体还能与活性组分之间产生协同作用,从而使催化剂性能得到大幅度提高。目前,国内外研究较多的载体主要有氧化铝、分子筛、活性炭和天然矿物粘土等。凹凸棒石具有较大的比表面积及集合体发育微细孔隙构造,晶体结构中存在直径为0.6 nm左右的孔道,可满足异相催化反应所需的微孔和表面特征,而孔道中存在大量活化中心,吸附和催化氧化性良好^[11],适合作为催化剂载体。

本文作者以凹凸棒石为载体,采用共沉淀法制备 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP纳米复合材料,并以苯酚为目标降解物,研究复合催化剂的催化性能。

1 实验

1.1 试剂

凹凸棒石由江苏南大紫金科技集团有限公司提供,研磨至半径小于0.15 mm,密封保存。硝酸锰($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,分析纯)、六水合硝酸亚铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,分析纯)、25%氨水($NH_3 \cdot H_2O$,分析纯)、苯酚(C_6H_5OH ,分析纯),均由国药集团化学试剂有限公司提供。

1.2 复合材料的制备

采用共沉淀法制备 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP纳米复合材料。具体工艺如下:将凹凸棒石粉末研磨至一定细度,配成5%水悬浮液;称取一定量硝酸铈和硝酸锰,放入其中,超声至均匀分散;称取一定量氨水并配置成pH=10的溶液,室温下剧烈搅拌,同时将凹凸棒石、硝酸铈和硝酸锰的混合悬浮液连续滴入氨水溶液中,继续搅拌4 h,室温陈化2 h;将反应后混合液抽滤,水和乙醇各洗3次,120℃干燥6 h,研磨至粉末,分别在350℃马弗炉中焙烧4 h,得到 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP纳米复合材料。其工艺参数如表1所列。

表1 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP纳米复合材料的工艺参数

Table 1 Processing parameters of $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP nanocomposite materials

Sample No.	x	Loading amount ¹⁾ /%
M1	0.1	50
M2	0.2	50
M3	0.3	50
M4	0.4	50
M5	0.5	50
M6	0.2	10
M7	0.2	30
M8	0.2	70
M9	0.2	90

1) Mass fraction of $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ to ATP.

1.3 表征手段

采用日本理学D/max 2500PC型X粉末衍射(XRD)仪对样品的物相进行分析,测试温度为室温,采用Cu靶 $K_{\alpha}(\lambda=0.154\ 06\ nm)$,扫描角度范围为5°~80°;采用荷兰PHILIPS-FEI公司生产的Tecnai 12型透射电子显微镜(TEM)观察复合材料的形貌,仪器的工作电压为120 kV;采用英国Renishaw公司生产的Renishaw inVia型激光共焦拉曼光谱仪(LRS)对复合材料的成分进行分析。

1.4 催化实验

取1 L浓度为400 mg/L的苯酚模拟废水5份,放入5个反应容器中,分别加入M1、M2、M3、纯 CeO_2 及纯ATP,使用以钢瓶氧气为气源的臭氧供气系统(臭氧发生量为3 g/h)向反应器中通入臭氧化气体,在室温下对苯酚溶液进行降解处理。每隔一定时间取样,经8 000 r/min离心分离5 min后,取上层清液,采用江苏盛奥华环保科技有限公司生产的6B-2型智能消

解仪和 6B-80 型 COD 快速测定仪, 根据国家标准 GB11914—89 中规定的重铬酸钾法测定苯酚溶液的 COD 值, 按照式(1)计算降解率 D :

$$D = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 和 C 分别表示处理前、后苯酚溶液的 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为由不同铈、锰配比制得的 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP 纳米复合材料的 XRD 谱。由图 1 分析可知, 2θ 为 28° 、 33° 、 47° 、 56° 是 CeO_2 的特征衍射峰, 分别对应于 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面 (JCPDS34-0394), 反映了复合氧化相典型的 CeO_2 萤石结构。图中 XRD 的特征衍射峰普遍较宽, 说明样品具有纳米尺寸。当 $x > 0.2$ 时, 在 2θ 为 42° 、 39° 和 24° 处出现较微弱的 Mn_2O_3 特征峰, 分别对应 (102)、(406) 和 (312) 晶面 (JCPDS02-1062), 这说明 Mn 掺杂到一定程度后会出现相分离相, 而当 Mn 含量较小 ($x \leq 0.2$) 时, 并没有出现此特征峰, 表明 Mn 离子固溶于 CeO_2 , 以取代 Ce 原子位的形式存在, 掩盖了 MnO_x 的特征峰。Mn 的进入并未改变 CeO_2 的萤石结构类型, 但改变了 CeO_2 部分特征衍射峰强度, 随着 Mn 含量的增加, CeO_2 特征峰强度整体呈逐渐降低的趋势, 且衍射峰系统性地向高角度方向移动, 表明 Mn 离子在一定程度上影响了 CeO_2 的晶体结构。根据布拉格衍射方程: $2d \sin \theta = n\lambda$, 根本原因是在复合催化剂制备过程中, Mn 被掺杂到 CeO_2 晶格中, 造成 CeO_2 晶胞参数发生变化, 因为 Mn 的离子半径 ($r(Mn^{3+}) = 0.0645 \text{ nm}$, $r(Mn^{2+}) = 0.080 \text{ nm}$) 小于 Ce^{4+} 的半径 (0.094 nm), 导致 CeO_2 晶胞变小, 表现出衍射峰向高角度偏移。MACHIDA 等^[9]也认为, Mn^{3+} 的半径 (0.066 nm) 小于 Ce^{4+} 的半径 (0.094 nm), 会导致 Mn^{3+} 进入 CeO_2 晶格中形成铈-锰氧化物固溶体, 掩盖了锰物种的衍射。这证实了 MnO_x 与 CeO_2 之间形成铈-锰氧化物固溶体是可能的。由此可知, 要获得单一固溶相的 Mn 掺杂 CeO_2 晶体物质, 必须使掺杂浓度 $x \leq 0.2$ 。

取(111)衍射峰的半高宽, 根据 Scherrer 公式计算平均晶粒尺寸:

$$d = K\lambda / (F_w \cos \theta) \quad (2)$$

式中: K 为 Scherrer 常数, 此处取 0.89; 波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$; F_w 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角。由此计算出复合物中 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ 晶粒平均尺寸为 7~11 nm。

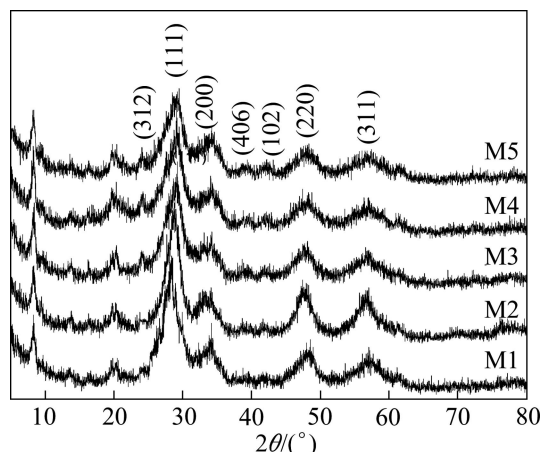


图 1 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP 纳米复合材料的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP nanocomposite materials

2.2 EDS 分析

图 2 所示为 $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_{2-\delta}$ -ATP 纳米复合材料样品的 EDS 谱。从图 2 可以看出, 样品中含有 C、O、Mg、Al、Si、K、Fe、Ce 和 Mn 元素, 与纯 ATP 相比较^[11], Ce 和 Mn 元素的出现说明这些元素已经掺入 ATP 中, 然而 Mn 元素的含量仅为 2.39% (质量分数), 且这部分 Mn 与 CeO_2 形成了固溶体, 导致在 $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_{2-\delta}$ -ATP 样品的 XRD 谱中未出现 MnO_x 所对应的衍射峰。

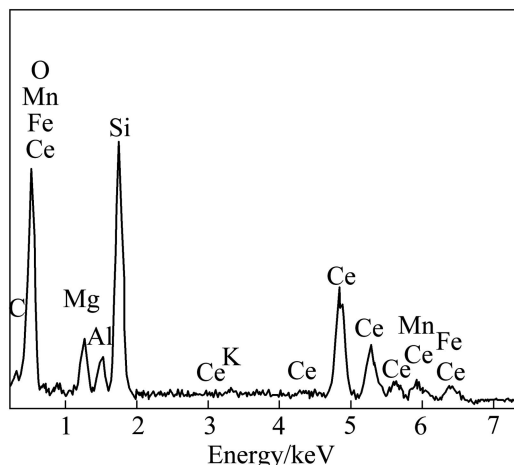


图 2 $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_{2-\delta}$ -ATP 纳米复合材料的 EDS 谱

Fig.2 EDS spectrum of $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_{2-\delta}$ -ATP nanocomposite materials

2.3 Raman 光谱分析

图 3 所示为样品 M1、M2 和 CeO_2 的 Raman 光谱。由图 3 可知, 在约 460 cm^{-1} 处有一较强、具有 F_{2g}

对称性的振动谱带, 这是萤石结构固有的特征 Raman 峰模型, 萤石类氧化结构受控于晶格氧的振动以及晶粒的对称性, 而 MnO_x 的 Raman 特征峰主要集中在 650 、 592 和 580 cm^{-1} 处^[12-13]。对比可以看出, 复合材料的 Raman 谱中并没有出现 MnO_x 特征峰, 且 Mn 的存在还使得 CeO_2 的结构发生变形。随着 Mn 掺杂量的增加, 萤石特征峰强度大幅度降低, 可能因为 Mn 的相对原子质量远远小于 Ce 的, 且 Mn 离子的进入有助于提高金属-阴离子键的振动频率, 即 Mn 进入 CeO_2 晶格中形成固溶体^[14], 这与 XRD 谱的分析结果相对应。随着 Mn 含量的增加, Raman 谱出现系统性向低波段移动的趋势, 这种结构变形与氧空位的存在有关, 它有利于晶格氧的移动, 影响复合材料中金属的氧化-还原反应^[15-16]。

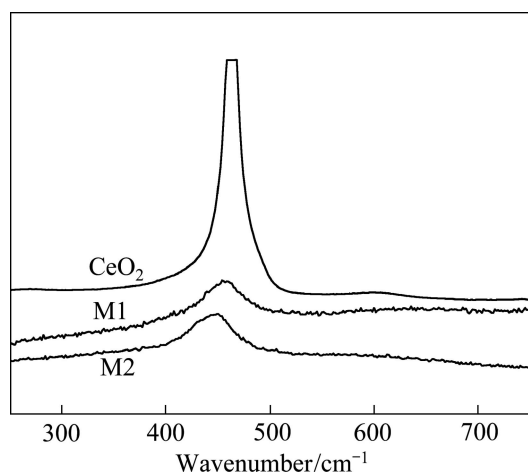


图 3 CeO_2 和 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP 纳米复合材料的 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectra of CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP nanocomposite materials

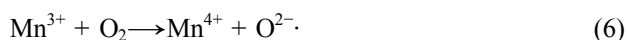
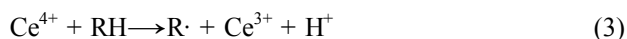
2.4 TEM 分析

图 4 所示为 ATP 及不同负载量制得的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP 纳米复合物的 TEM 像。图 4(a)所示为纯 ATP 的 TEM 像, 由图 4(a)可知, 纯 ATP 是长度几百纳米至几微米的棒状结构物质, 直径为 $15\sim 20 \text{ nm}$, 具有较大的比表面积^[17-18]。当负载量为 10% 时, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ 在 ATP 表面分布稀疏, 几乎无颗粒存在 (见图 4 (b))。随着负载量的增加, 包覆的纳米粒子逐渐增多, 当负载量为 50% 时, 复合氧化物的纳米粒子棒表面的密集程度明显增加, 且分布较均匀, 包覆效果较好 (见图 4(d)); 当负载量达到 70% 时, ATP 表面 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ 纳米粒子明显增多, 甚至出现粒子团聚加重的现象。此外, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ 颗粒的平均晶粒在

10 nm 左右, 这与根据 XRD 计算出的颗粒大小一致。反应液与 ATP 之间的相互作用使得 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ 活性组分颗粒细化, 分散均匀。但复合材料中也有一部分颗粒的分散性较差, 即使负载量较低时也有轻微团聚, 可能是因为氨水作沉淀剂时以瞬间成核的方式产生大量的晶核, 这些早期晶粒在与 ATP 表面发生作用之前已经长大, 这主要是由于晶体生长速度太快而使复合材料在形成过程中产生缺陷, 而具有极大比表面积微小粒子间的团聚作用力也加剧了晶粒团聚。

2.5 催化氧化苯酚性能分析

图 5 所示为样品 M1、M2、M3、ATP 和 CeO_2 对苯酚溶液的 COD 降解率曲线。由图 5 可以看出, 催化反应 6 h 后, ATP 对苯酚的 COD 去除率为 63% 左右, 这可能是因为 ATP 载体本身具有吸附能力。单纯 CeO_2 对苯酚的催化效果最差, COD 去除率仅为 49%, 可能是因为无 ATP 负载的 CeO_2 在反应过程中发生团聚, 使得其催化性能大幅度降低。而复合材料催化剂对催化氧化效果影响显著, 随着反应时间的延长, 二者的吸附和降解效果均呈现逐渐上升的趋势, 相同的反应时间, 降解率可达 97% 以上。与 M2 相比, Mn 含量较低的样品 M1 的平均催化活性较低, 原因可能是微量 Mn 只能与部分 Ce 形成循环协同效应, 使得催化活性降低。样品 M3 的催化活性低于样品 M2 的, 其原因可能是较多的 Mn 掺杂使复合材料的比表面积下降^[19]。Mn 离子进入 CeO_2 晶格形成固溶体时因为掺杂不同于 Ce^{4+} 价态的离子而引起取代缺位, 根据电荷平衡原则, 该缺陷有助于形成氧空位, 氧空位浓度增加会引起体系能量变化, 使体系稳定性降低^[20], 这有利于在催化过程中将晶格表面缺陷部分作为活性中心或反应中心, 从而提高催化活性。湿式空气氧化有机物属于自由基反应, 加入催化剂促进 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 等自由基的产生^[21], 其过程如下:



在湿式降解苯酚的过程中, 所用催化剂表面的氧空位可以促进周围氧气在催化剂表面的吸附, 并通过式(4)生成自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 进而按照式(5)与溶液中 H^+ 反应生成 $\text{HO}_2\cdot$ 。所以, $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP 催化剂能够大幅度提高活性氧的产生速率, 增强对苯酚的催化降解活性。此外, ATP 本身含有的过渡金属氧化物具有较

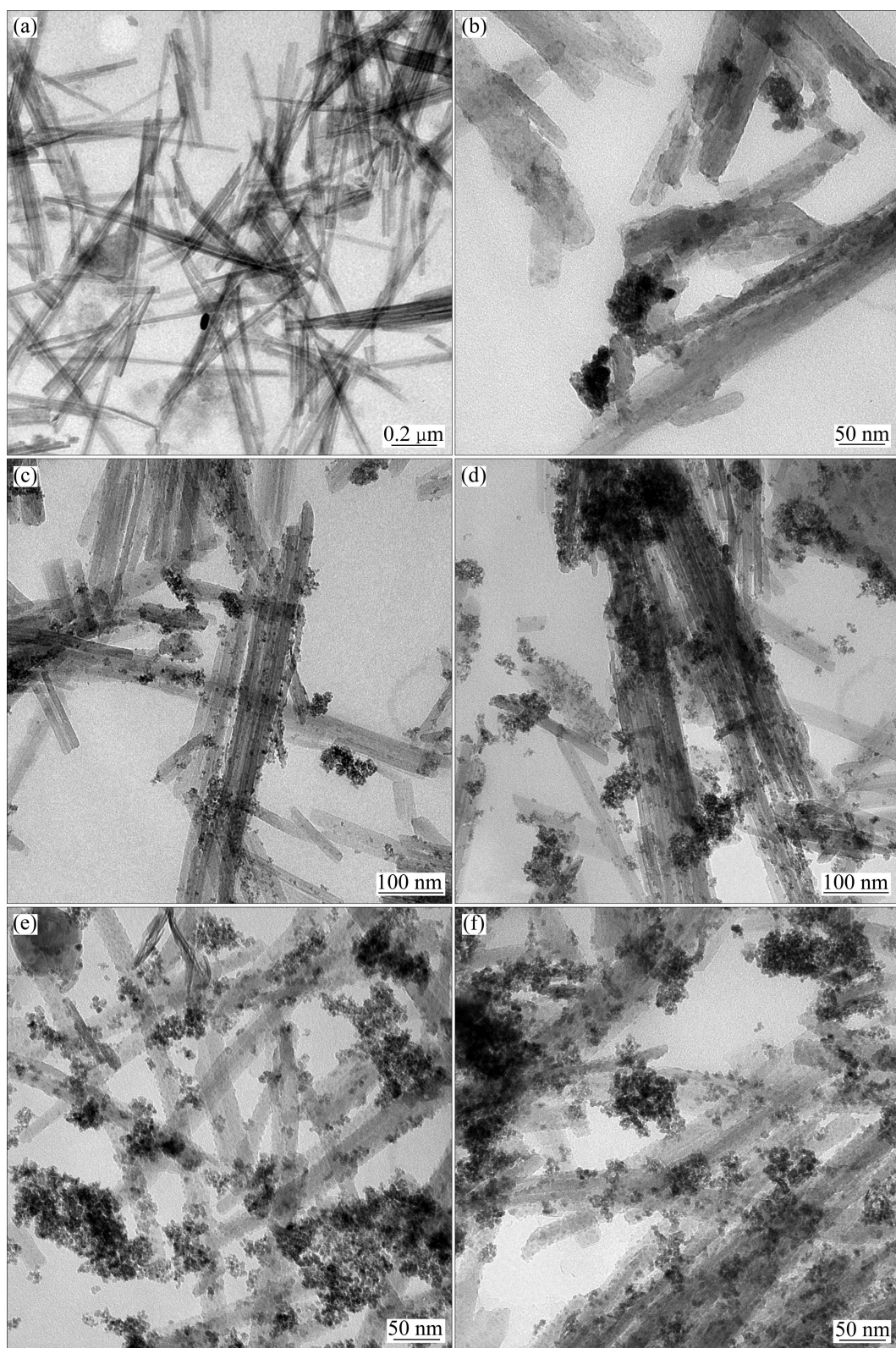


图 4 $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP 复合材料的 TEM 像

Fig.4 TEM images of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ -ATP nanocomposite materials: (a) ATP; (b) M6; (c) M7; (d) M2; (e) M8; (f) M9

多的晶格空位，载体表面的金属离子会向载体的晶格空位发散，加强了活性组分与载体的相互作用，从而

增加了 CeO_2 晶粒中的晶格氧，由此产生纳米粒子与载体之间的协同催化效应^[22-24]，促进催化效果。

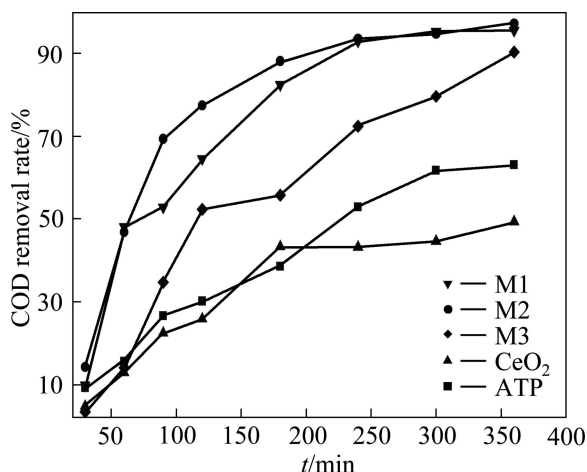


图5 不同样品对苯酚的COD降解率曲线

Fig.5 Curves of COD removal rate in oxidation phenol of different samples

3 结论

1) 采用共沉淀法将 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ 复合氧化物负载于凹凸棒石表面,通过控制不同锰含量和不同负载量,制备出催化性能良好的负载型复合材料催化剂。当 x 为 0.2、负载量为 50% 时,所制备的 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP 复合材料的负载效果较好,且 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ 以固溶体的形式存在。

2) $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP 复合材料对苯酚具有较高的催化降解活性,对苯酚的 COD 去除率达 97%。 $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ -ATP 复合材料中活性组分之间以及活性组分与载体之间的相互协同作用使得复合材料比纯 ATP 或者纯 CeO_2 具有更强的催化氧化能力。

REFERENCES

- [1] HAMOUDI S, SAYARI A, BELKACEMI K, BONNEVIOT L, LARACHI F. Catalytic wet oxidation of phenol over $Pt_xAg_{1-x}MnO_2/CeO_2$ catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 62(4): 379-388.
- [2] PHU N H, HOA T T K, TAN N V, THANG H V, HA P L. Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2001, 34(4): 267-275.
- [3] DUBEY A, RIVES V, KANNAN S. Catalytic hydroxylation of phenol over ternary hydrotalcites containing Cu, Ni and Al[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 181(1/2): 151-160.
- [4] LIOU R M, CHEN S H, HUNG M Y, HSU C S, LAI J Y. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2005, 59(1): 117-125.
- [5] FAN J, WU X, YANG L. The SMSI between supported platinum and $CeO_2-ZrO_2-La_2O_3$ mixed oxides in oxidative atmosphere[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3/4): 303-312.
- [6] SONG Z, LIU W, NISHIGUCHI H, TAKAMI A, NAGAOKA K, TAKITA Y. The Pr promotion effect on oxygen storage capacity of Ce-Pr oxides studied using a TAP reactor[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 329: 86-92.
- [7] SINGH P, HEGDE M S. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO_2 and $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M=Zr, Y, Ti, Pr$ and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(12): 3248-3256.
- [8] LARACHI F, BELKACEMI K, HAMOUDI S, SAYARI A. Kinetics of carbon oxide evolution in temperature-programmed oxidation of carbonaceous laydown deposited on wet oxidation catalysts[J]. Catalysis Today, 2001, 64(3/4): 163-177.
- [9] MACHIDA M, KUROGI D, KIJIMA T. NO_x storage and reduction characteristics of Pd/MnO_x-CeO_2 at low temperature[J]. Catalysis Today, 2003, 84(3/4): 201-207.
- [10] ABECASSIS-WOLFOVICH M, LANDAU M V, BRENNER A, HERSKOWITZ M. Low-temperature combustion of 2,4,6-trichlorophenol in catalytic wet oxidation with nanocasted Mn-Ce-oxide catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2007, 247(2): 201-213.
- [11] 马玉恒, 方卫民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 43-46.
MA Yu-heng, FANG Wei-min, MA Xiao-jie. Advances in attapulgite research and application[J]. Material Review, 2006, 20(9): 43-46.
- [12] QI G, YANG R T, CHANG R. MnO_x-CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(2): 93-106.
- [13] ANZUE N, ITOH T, MOHAMEDI M. In situ Raman spectroscopic study of thin-film $Li_{1-x}Mn_2O_4$ electrodes[J]. Solid State Ionics, 2003, 156(3/4): 301-307.
- [14] HAO S, LV T. Preparation and characterization of porous $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(s): 247-249.
- [15] ATRIBAK I, BUENO-LÓPEZ A, GARCÍA-GARACÍA A. Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO_2-ZrO_2 mixed oxides[J]. Journal of Catalysis, 2008, 259(1): 123-132.
- [16] FORNASIERO P, KAŠPAR J, GRAZIANI M. Redox behavior of high surface area Rh-loaded $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ mixed

- oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 167(2): 576–580.
- [17] LIU Y, LIU P, SU Z, LI F, WEN F. Attapulgite-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via co-precipitation technique[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2020–2025.
- [18] 陈天虎, 彭书传, 黄川徽, 史晓莉, 冯有亮. 从苏皖凹凸棒石粘土制备纯凹凸棒石[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(8): 965–969.
- CHEN Tian-hu, PENG Shu-chuan, HUANG Chuan-hui, SHI Xiao-li, FENG You-liang. Preparation of pure palygorskite from palygorskite clays in Jiangsu and Anhui[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(8): 965–969.
- [19] ADAMOWSKA M, MULLER S, COSTA P D, KRZTON A, BURG P. Correlation between the surface properties and deNO_x activity of ceria-zirconia catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(3/4): 278–289.
- [20] 张国芳, 薛燕峰, 许交兴, 邱晓清, 李广社, 李莉萍. 纳米Ce_{1-x}Co_xO_{2-δ}固溶体的水热合成及表征[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(4): 603–607.
- ZHANG Guo-fang, XUE Yan-feng, XU Jiao-xing, QIU Xiao-qing, LI Guang-she, LI Li-ping. Hydrothermal synthesis and characterization of nanometer Ce_{1-x}Co_xO_{2-δ} solid solution[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(4): 603–607.
- [21] 杨少霞, 冯玉杰, 万家峰, 蔡伟民, 祝万鹏, 蒋展鹏. CeO₂掺杂RuO₂/γ-Al₂O₃催化剂结构与湿式氧化降解苯酚的活性研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(5): 897–901.
- YANG Shao-xia, FENG Yu-jie, WAN Jia-feng, CAI Wei-min, ZHU Wan-peng, JIANG Zhan-peng. Structure and activity of RuO₂/γ-Al₂O₃ catalyst doped with CeO₂ in wet air oxidation degradation of phenol[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 26(5): 897–901.
- [22] LAOSIRIPOJANA N, SANGTONGKITCHAROEN W, ASSABUMRUNGRAT S. Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂[J]. *Fuel*, 2006, 85(3): 323–332.
- [23] LAOSIRIPOJANA N, ASSABUMRUNGRAT S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66(1/2): 29–39.
- [24] 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.

(编辑 陈卫萍)