

壳聚糖/Ti-W-V-Mn 基金属氧化物复合脱硝催化剂的制备及性能研究

王新翠¹ 刘 瑾^{1,2*} 李 真^{1,2} 王 凯¹ 张定仑¹

(1.安徽建筑大学材料与化学工程学院,合肥 230022;

2.安徽省先进建筑材料重点实验室,合肥 230022)

摘 要 利用壳聚糖(CS)与 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物复合制备新型选择性催化还原(SCR)催化剂 CS/Ti-W-V-Mn,应用于 NO 的无氨辅助脱硝催化。采用 SEM、FT-IR、XRD、BET 及催化活性评价对催化剂的结构与性能进行表征。结果表明,CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂不仅在低温区(180~250℃)具有良好的无氨催化脱硝性能,在高温区(350~400℃)仍具有较高的无氨脱硝活性。其中,当 CS 与 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的投料比(质量比)为 1:1 时,催化性能最优,NO 的转化率可在宽温度范围(180~400℃)内始终保持 100%。该催化剂在低温无氨重复脱硝测试中仍具有较高的催化活性,可重复性较好。

关键词 壳聚糖, Ti-W-V-Mn 基金属氧化物, 无氨选择性催化还原, 催化脱硝

中图分类号 X701.7

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0215-06

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.049

Synthesis and catalytic activity of CS/Ti-W-V-Mn oxide for ammonia-free SCR of NO

Wang Xincui¹ Liu Jin^{1,2} Li Zhen² Wang Kai¹ Zhang Dinglun¹

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230022;

2.Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui Jianzhu University, Hefei 230022)

Abstract A novel ammonia-free denitrification catalyst was prepared by combining chitosan (CS) with Ti-W-V-Mn metal oxides. The structures and properties were characterized by scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and microporous analyzer. And the catalytic denitrification activities of catalysts were collected by gas analyzer. The results indicated that the CS/Ti-W-V-Mn composite catalysts not only showed good catalytic activity at low temperature (180~250℃), but also performed well at high temperature (350~400℃). Especially, the NO conversion could up to 100% within 180~400℃ when the weight ratio between CS and Mn-V-W-Ti oxides was 1:1 and it's repeatability of activity testing at low temperature without ammonia was good.

Key words chitosan, Ti-W-V-Mn oxide, ammonia-free selective catalytic reduction (SCR), catalytic denitrification

随着工业的发展,工业废气排放量日益增长,由此引发的环境污染问题成为社会各界广泛关注的课题。氮氧化物(NO_x)是工业废气的主要组成部分,也是引起酸雨、雾霾、温室效应及光化学烟雾等环境问题的主要源头^[1-3]。NO_x 有很多形式,其中 NO 是危害较大且脱除较为困难的主要存在形式。

目前 SCR-NH₃ 法被认为是最好的脱硝技术,它是在特定催化剂作用下,用氨选择性地

还原为 N₂ 的方法。该技术因效率高、无二次污染而得到了广泛应用^[4-5]。但氨气作为一种易泄露且易燃的气体,在使用上存在一定的安全隐患。因此,在催化脱硝体系中引入可替代氨气的还原性气体,或在催化剂体系中引入还原性组分,受到越来越多的关注。

随着 TiO₂/V₂O₅/WO₃ 脱硝催化剂工艺的日渐成熟,在工业领域被大量应用^[6-7]。并且随着低温

基金项目:安徽省科技攻关项目(1604a0802113);国家自然科学基金项目(21171004);安徽省重点技术研究开发项目(1704a0802134)

作者简介:王新翠(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子与化学建材。

联系人:刘瑾(1964-),男,教授,博士,主要研究方向为功能高分子与化学建材。

选择性催化还原(SCR)技术的研究发展,催化剂可以由无机物向高聚物进行转变。高聚物具有分子量大,分子链上基团种类多,且与 NO_x 作用明显等优点,是一种良好的载体。目前对聚合物如何在脱硝中发挥其特有的价值是十分热门的话题。聚合物不仅要与 NO_x 之间有一定的亲和性,以充分发挥载体的价值,还要求不能够减弱活性组分的催化活性。

壳聚糖(CS)作为天然高分子,具有十分优异的特性,尤其是其分子链上含有大量的活性基团——氨基^[8-10]。本实验制备了 CS/Ti-W-V-Mn 基金属氧化物复合脱硝催化剂,利用 CS 分子链上的大量氨基作为活性点,在无氨气作为还原性气体的条件下完成催化脱硝,减少了因使用氨气而带来的安全及成本问题。同时,CS 在大自然中含量较多,成本较低,原料易得。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

钛酸丁酯(AR),成都市科龙化工试剂厂;仲钨酸铵(AR),阿拉丁工业有限公司;四水合氯化锰(AR),天津市博迪化工有限公司;偏钨酸铵(AR)、CS(AR)、无水乙醇(AR)、氢氧化钠(AR)和乙酸(AR),国药集团化学试剂有限公司; NO/Ar 混合气体、 O_2/Ar 混合气体和 Ar 气,南京上元工业气体厂。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国 Nicolet Instrument 公司,分辨率为 0.09cm^{-1} ,扫描 32 次,常温下进行测试;比表面积超微孔孔径分析仪(JW-BK132F 型),北京精微高博科学技术有限公司, 110°C 下干燥 12h 后在液氮(77K)条件下进行氮气吸脱附;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型),日本 JEOL 公司,室温下置于导电硅胶上进行喷金处理;烟气分析仪(GASTiger 6000-NOX-Z 型),深圳市万安迪测控技术有限公司,常温下运行,测试量程: $0\sim 6000\times 10^{-6}$ 。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的制备

TiO_2 的制备:取 20mL 钛酸丁酯搅拌溶解于 100mL 无水乙醇中,得到淡黄色溶液,记为溶液 A;再取 80mL 无水乙醇于烧杯中,依次加入 10mL 去离子水和 10mL 乙酸,不断搅拌,待溶解后记为溶液 B;将溶液 A 置于滴管中,缓慢滴入溶液 B,控制滴速以在 30min 左右滴完溶液 A 为准;搅拌 1h 后,将混合溶液置于烘箱中干燥,可得微黄色的 TiO_2 晶体,研磨即可得白色 TiO_2 粉末。

Ti-W 金属氧化物制备:将仲钨酸铵搅拌分散于 350mL 去离子水中,加入上述制备的 TiO_2 ,继续搅拌分散 1h;将分散液进行抽滤,去除溶剂,然后置于烘箱中干燥;干燥后的样品经研磨后置于马弗炉中,以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 260°C ,煅烧 1h;随后继续以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 500°C ,煅烧 2h;冷却至室温即可得 Ti-W 金属氧化物。

Ti-W-V 金属氧化物的制备:将偏钨酸铵搅拌分散于 350mL 去离子水中,加入上述制备的 Ti-W 金属氧化物,并继续搅拌分散 1h,得到均匀分散液;随后对分散液进行抽滤,并将得到的滤渣置于烘箱中干燥;干燥后的样品经研磨后置于马弗炉中,以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 260°C ,煅烧 1h;随后继续以相同的升温速率升至 500°C ,煅烧 2h;然后冷却至室温,即可得 Ti-W-V 金属氧化物。

Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的制备:取上述制备的 Ti-W-V 金属氧化物搅拌分散于 150mL 去离子水中,随后依次加入四水合氯化锰和 2mL 乙酸,继续搅拌,分散液呈黄色;将分散液进行抽滤,去除溶剂,置于烘箱中干燥;样品经研磨后置于马弗炉中,以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 260°C ,煅烧 1h;随后继续以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 500°C ,煅烧 2h;冷却至室温后,即可得 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物。

1.2.2 CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂的制备

按表 1 所示 CS 与 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的投料比(CS: Ti-W-V-Mn, 质量比),取 CS 搅拌溶解于 2%(wt, 质量分数,下同)的稀乙酸溶液中,同时取上述制备的 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物在去离子水中搅拌分散 30min;然后将 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的分散液倒入到 CS 乙酸溶液中,不断搅拌,并加入适量 5mol/L 的 NaOH 以中和乙酸,直至有絮状沉淀物析出;随后继续搅拌 1h,将混合液进行抽滤,然后将滤渣置于烘箱中过夜干燥,研磨后即可得 CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂,根据投料比的不同,分别为 CS/Ti-W-V-Mn(1:10)、CS/Ti-W-V-Mn(1:5)和 CS/Ti-W-V-Mn(1:1)。

表 1 CS 与 Ti-W-V-Mn 的投料比设计及对应的 BET 比表面积

样品编号	投料比/CS: Ti-W-V-Mn	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
1	纯 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物	49
2	1:10	42
4	1:5	39
5	1:1	13

1.3 催化活性测试

采用固定床反应器对 CS/Ti-W-V-Mn 复合脱

硝化剂的催化活性进行测试,具体流程如图1所示。模拟气体总流量为300mL/min,NO气体流速为120mL/min, O_2 /Ar混合气体流速为30mL/min,Ar气为平衡气体。其中,NO在测试之前混合于Ar气中,浓度为 6000×10^{-6} ; O_2 /Ar混合气体中 O_2 占50%。取2g CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂置于固定床反应器中,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至指定温度区间,记录不同温度下NO气体的浓度,按公式(1)计算该温度下NO气体转化率(η)。

$$\eta(\text{NO}) = \frac{C_0 - C_1}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为NO气体的转化率,%; C_0 表示NO气体的初始浓度, $\times 10^{-6}$; C_1 表示各测试温度下NO气体的实际浓度, $\times 10^{-6}$ 。

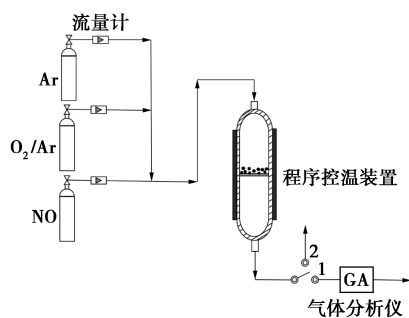


图1 催化活性测试流程示意图

2 结果与讨论

2.1 CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂结构分析

2.1.1 SEM分析

图2为CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂的SEM图。由图可知,随着CS在催化剂中含量的增加,Ti-W-V-Mn基金属氧化物表面的覆盖层的量越

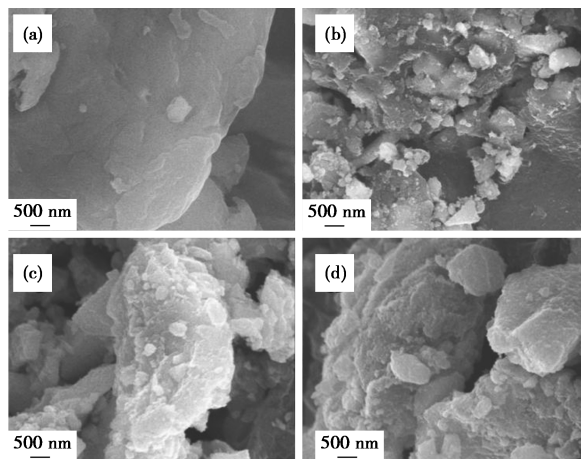


图2 CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂的SEM图

[(a) Ti-W-V-Mn; (b) CS/Ti-W-V-Mn(1:10);

(c) CS/Ti-W-V-Mn(1:5); (d) CS/Ti-W-V-Mn(1:1)]

来越多,表明CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂中CS与Ti-W-V-Mn基金属氧化物复合良好,有利于增加氨基活性点与NO气体的接触,从而提高催化脱硝活性。

2.1.2 BET分析

催化剂及Ti-W-V-Mn基金属氧化物的BET比表面积测试如表1所示。由表可见,Ti-W-V-Mn基金属氧化物的BET比表面积为 $49\text{m}^2/\text{g}$,CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂的BET比表面积随着CS量的增加而逐渐减小。结合图2可以得出,随着CS量的增加,Ti-W-V-Mn基金属氧化物的表面覆盖了更多的CS,从而使得CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂的BET比表面积减小。

2.1.3 FT-IR分析

图3是CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂与CS的FT-IR谱图。由图可见, 3360cm^{-1} 和 3294cm^{-1} 处分别对应的是CS中缔合—OH与缔合—NH₂的伸缩振动吸收峰。 2925cm^{-1} 和 2871cm^{-1} 是CS结构中饱和C—H的两个伸缩振动吸收峰。 1647cm^{-1} 和 1586cm^{-1} 处分别对应CS结构中酰胺I和酰胺II的特征吸收峰。CS结构中—CH₃的变形振动和对称变形振动吸收峰分别在 1419cm^{-1} 和 1376cm^{-1} 处。 $1021\sim 1063\text{cm}^{-1}$ 处是壳聚糖结构中C—O的伸缩振动吸收峰^[11-12]。CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂中CS的特征吸收峰强度有一定程度减弱,但总体并未发生明显变化,由此可知,无机金属氧化物的复合并未破坏CS的骨架结构。

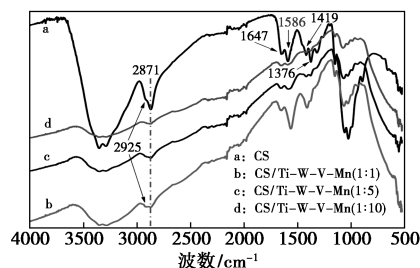


图3 CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂与CS的FT-IR谱图

2.1.4 XRD分析

图4是CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂和Ti-W-V-Mn基金属氧化物的XRD谱图。由图可知,催化剂及金属氧化物中主要体现的是TiO₂锐钛矿晶型衍射峰,这说明W、V、Mn这3种金属元素的氧化物在催化剂中并未形成完整的晶相结构,且在催化剂中较为分散。TiO₂的锐钛矿晶型与金红石晶型相比,其结构稳定性虽有降低,但更有利

于在催化过程中提供更多的活性位点,从而提高催化剂的催化活性。同时,CS 的复合引入,使得衍射峰强度有所减弱,这说明 CS 的复合对原来的金属氧化物的晶体结构产生了较大影响,可以带来更多的晶体缺陷,这都将有利于催化剂催化活性的提高。

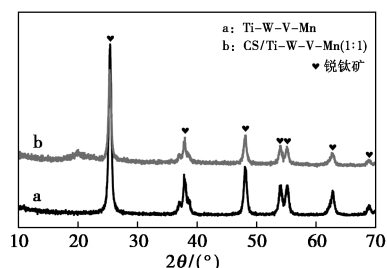


图 4 CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂和 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的 XRD 谱图

2.2 催化活性分析

CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂在低温无 NH_3 条件下,NO 气体转化率随温度的变化趋势如图 5 所示。由图可见,当温度在 160°C 以上时,CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂可使 NO 气体转化率高达 100%,其催化脱硝活性明显高于未复合 CS 的 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物,说明 CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂具有优异的无氨低温脱硝性能。当温度低于 160°C 时,CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂作用下 NO 气体转化率表现为先降低,再随着温度的升高而逐渐增加。这可能是由于催化剂是多孔结构材料,对气体具有一定的吸附能力所致,当温度升高时,催化剂中吸附的气体分子被释放出来,使得 NO 气体浓度增加,导致 NO 气体转化率减小。由图还可以发现,当 CS 与 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的投料比为 1:1 时,催化剂的脱硝性能最优,可使得 NO 气体转化率在 $180\sim 250^\circ\text{C}$ 内保持 100%。

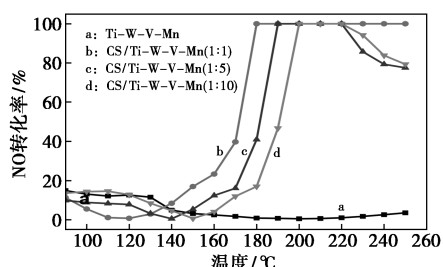


图 5 CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂的低温催化效率

CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂在较高温度区间($\geq 250^\circ\text{C}$)的脱硝效率随温度变化趋势如图 6 所示。由图可见,当温度高于 350°C 时,不同投料比的催化剂均能使得 NO 气体转化率达 100%,表现出了良好的高温催化脱硝性能。其中,当 CS 与

Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的投料比为 1:1 时,催化剂的催化性能最优,该催化剂能在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 温度范围内使得 NO 气体转化率始终保持在 100%。与低温区域脱硝效率结合分析可知,CS/Ti-W-V-Mn (1:1)复合脱硝催化剂具有良好的宽温域无氨脱硝性能。

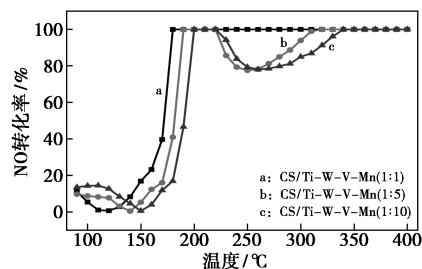


图 6 CS/Ti-W-V-Mn 复合脱硝催化剂高温催化效率

2.3 催化稳定性分析

对 CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂在高温区间内的无氨脱硝催化稳定性进行研究,重点分析催化剂的重复脱硝性能。具体过程为:前一次测试结束后,关闭气体并保持测试装置密封,搁置一夜;然后取出部分催化剂以备后续表征测试;再将装置密封,继续进行脱硝测试。首先,对催化剂低温催化稳定性进行测试,结果如图 7 所示。前两次脱硝测试均在 $90\sim 150^\circ\text{C}$ 温度区间内进行,对比两次测试结果可以发现,催化剂在第二次测试中的脱硝活性明显低于第一次测试的原始催化剂。但随着温度的升高,NO 气体转化率逐渐升高,在 250°C 时达到了 95%。对比分析前两次的测试结果,再继续升高温度,在前两次的基础上,进行了第三次脱硝测试,具体结果如图 7 所示。可以得出,经历过前两次脱硝测试后,该催化剂在 320°C 以上时仍能使得 NO 气体转化率达到 100%,表现出了良好的高温无氨脱硝性能。在第三次测试中,维持温度在 330°C 不变,测试了在该温度下 NO 气体转化率随时间的变化趋势,结果表明,催化反应在 330°C 下维持 0.5h 以后,NO 气体转化率出现了明显的下降;继续反应

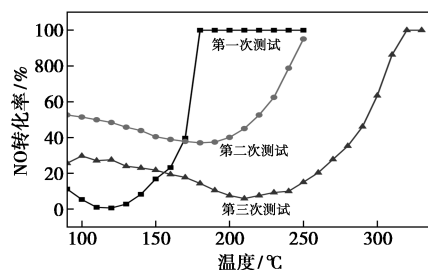


图 7 CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂 3 次低温脱硝对比

2.5h后,NO气体转化率基本维持在50%左右。

同时,对CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂在高温区的催化稳定性也进行了测试,结果如图8所示。由图可以发现,随着重复次数的增加,催化剂的催化活性逐渐降低。第一次测试时,NO气体转化率在高温区可达100%;但在第三次测试中,NO气体转化率在高温区只有40%左右,可重复性较差。随后,继续维持400℃不变,观察NO气体转化率的变化,发现NO气体转化率不断下降,0.5h内已经降到30%左右,说明催化剂的高温催化稳定性较差。对比图7和图8,可以发现,随着脱硝测试重复次数的增加,催化剂的催化活性逐渐降低。可能的原因是,脱硝测试结束后,在取出催化剂样品时,催化剂与空气发生接触,使得催化剂在催化过程中产生的一些活性组分发生了变化,从而降低了催化剂的催化活性。

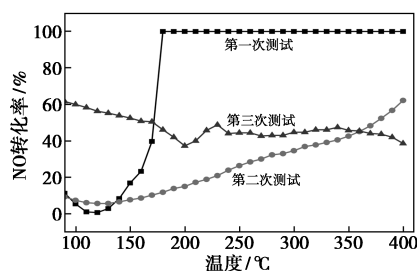


图8 CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂
3次高温脱硝对比

图9所示为CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂脱硝测试前后的FT-IR谱图。由图9(a)可见,经过250℃脱硝测试后,催化剂仍有少量CS的官能

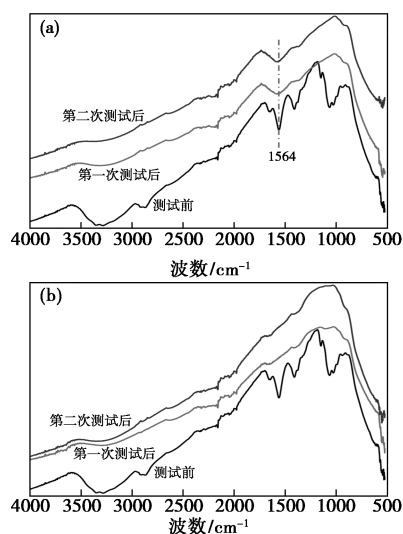


图9 CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂
脱硝测试前后FT-IR谱图
[(a)250℃低温脱硝;(b)400℃高温脱硝]

团存在。但图9(b)中,催化剂经过400℃的脱硝测试后,基本为无机物,无明显有机物的官能团存在。这也就解释了,在低温脱硝测试中,催化剂的可重复性较好;但在高温脱硝测试中,催化剂的可重复性较差。结合CS的分解温度(290℃)可知,在高温400℃下,CS早已发生了结构上的分解。

图10所示为CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂脱硝前后的XRD谱图。由图10(a)可以发现,在低温下,随着脱硝测试重复次数的增加,样品的衍射峰强度在减弱,说明样品中锐钛矿晶型的晶体结构出现了更多的晶体缺陷,有利于催化脱硝活性的提高。所以,CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂在低温重复脱硝测试中仍具有较好的脱硝活性。由图10(b)可知,在高温下,样品的衍射峰强度随着重复次数的增加而增强,表明样品内部的晶型更趋于规整,晶体缺陷更少。因此可知,在高温重复脱硝测试中,CS/Ti-W-V-Mn复合脱硝催化剂的催化效率在逐渐降低。

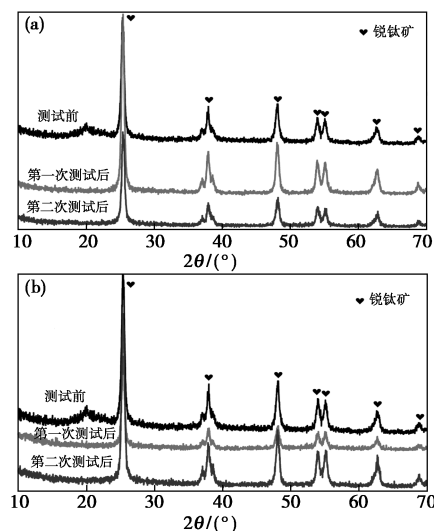


图10 CS/Ti-W-V-Mn(1:1)复合脱硝催化剂
脱硝前后的XRD谱图
[(a)低温脱硝;(b)高温脱硝]

由此,分析认为CS/Ti-W-V-Mn基金属氧化物复合脱硝催化剂的脱硝机理存在以下可能:(1)催化剂中金属组分的未配对d电子与NO中未配对电子配对,削弱了N—O键,促进该共价键的断裂,产生 N^{2+} 和 O^{2-} 离子^[13];同时被催化剂中的晶格缺陷所吸附,吸附后的 N^{2+} 和 O^{2-} 离子进攻催化剂体系中的一 NH_2 ,生成对应的 H_2O 和 N_2 。(2)上述 N^{2+} 离子与NO气体分子发生碰撞,产生 N_2O 。(3)混合气体中的 O_2 直接将NO氧化为 NO_2 。

3 结论

(1)CS 与 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物的复合,没有使 CS 和 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物原有的结构遭到破坏,并且形成了 CS 在外侧、Ti-W-V-Mn 基金属氧化物在内侧的结构,有利于促进氨基活性点与 NO 气体的接触。同时,CS 在催化剂中所占比例越大,催化剂表面的 CS 覆盖得越多,使得催化剂的比表面积逐渐减小。

(2)CS/Ti-W-V-Mn 基金属氧化物复合脱硝催化剂在低温区(180~250℃)具有良好的催化脱硝性能,可使得 NO 气体转化率高达 100%。同时,该催化剂在高温区(350~400℃) also 具有很高的脱硝活性,仍可使得 NO 气体转化率保持在 100%。

(3)在 CS/Ti-W-V-Mn 基金属氧化物系列复合脱硝催化剂中,CS 与 Ti-W-V-Mn 基金属氧化物最优投料比为 1:1 时,催化剂表现出较高的宽温域催化脱硝性能,可使得 NO 气体转化率在 180~400℃ 温度范围内始终保持 100%。该催化剂在低温脱硝测试中具有一定的可重复性,催化稳定性也高于高温重复脱硝测试。

参考文献

- [1] 齐雪,陈红萍,杨旭.钛基 SCR 脱硝催化剂的研究进展[J].山东化工,2017,46(22):39-41.

- [2] Gao R H, Zhang D S, Maitarad P, et al. Morphology-dependent properties of $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ nanostructures for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(20): 10502-10511.
- [3] 曹俊,周林,席文昌.SCR 脱硝催化剂中毒的研究进展[J].应用化工,2018,47(2):380-385.
- [4] 范晓丹,张襄楷,徐廷献.壳聚糖改性污泥活性炭的脱硝脱硝性能[J].环境科学学报,2012,32(7):1750-1756.
- [5] 张奎,王悦,孙雪晴,等.FeZSM-5 骨架调控及其对 NO_x 的 SCR 性能研究[J].合成化学,2018,26(1):9-14.
- [6] 高岩,秦涛,彭吉伟,等.四元 SCR 催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝性能[J].功能材料,2013,44(14):2092-2096.
- [7] 杨佳,李平,王姝.SCR 脱硝催化剂的制备方法[J].化工管理,2015,8(23):11-12.
- [8] 尚玉婷,陈莉.壳聚糖-TiO₂ 复合絮凝剂的制备及其在印染废水处理中的应用[J].天津工业大学学报,2013,32(3):56-60.
- [9] 陈伟,廖卫平,金明善,等.壳聚糖修饰炭黑负载 Pt-Au 催化剂对甲醇氧化的电催化性能[J].燃料化学学报,2012,40(12):1459-1465.
- [10] 云亮,刘峥,李海莹,等.壳聚糖原位合成复合炭材料及表征[J].炭素技术,2016,35(6):28-32.
- [11] 王爱勤,赵培庆,高小军,等.壳聚糖与不同金属锌盐配位的红外光谱研究[J].光谱学与光谱分析,1999,19(6):817-820.
- [12] 赵国骏,姜涌明,孙龙生,等.不同来源壳聚糖的基本特性及红外光谱研究[J].功能高分子学报,1998,11(3):403-407.
- [13] 郭静,李彩亭,路培,等.CeO₂ 改性 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的低温 SCR 法脱硝性能及机制研究[J].环境科学,2011,32(8):2240-2246.

收稿日期:2019-02-19

修回日期:2020-04-26

(上接第 214 页)

- [24] Magdalane C M, Kaviyarasu K, Raja A, et al. Photocatalytic decomposition effect of erbium doped cerium oxide nanostructures driven by visible light irradiation: investigation of cytotoxicity, antibacterial growth inhibition using catalyst [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2018, 185: 275-282.
- [25] 陈永刚.异质结构 TiO₂ 光催化剂的研析[D].济南:山东轻工业学院,2010.
- [26] Zhou B, Zhao X, Liu H J, et al. Visible-light sensitive cobalt doped BiVO₄ (Co-BiVO₄) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99: 214-221.
- [27] Magdalane C M, Kaviyarasu K, Matinise N, et al. Evaluation on La₂O₃ garlanded ceria heterostructured binary metal oxide nanoplates for UV/visible light induced removal of organic dye from urban wastewater [J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2018, 26: 49-60.
- [28] 张进.水热法制备钒酸铋及可见光催化降解亚甲基蓝溶液研究[J].广东化学,2012,39(17):34-35.
- [29] Ma S, Li R, Lv C, et al. Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical for photocatalysis and gas sensor applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 730-740.
- [30] Zhang Y, Zhang X T, Wang D, et al. Protecting hydrogenation-

generated oxygen vacancies in BiVO₄ photoanode for enhanced water oxidation with conformal ultrathin amorphous TiO₂ layer [J]. Applied Surface Science, 2017, 403: 389-395.

- [31] Niu F, Chen D, Qin L S, et al. Synthesis of Pt/BiFeO₃ heterostructured photocatalysts for highly efficient visible-light photocatalytic performances [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 143: 386-396.
- [32] Tian N, Huang H W, He Y, et al. Mediator-free direct Z-scheme photocatalytic system: BiVO₄/g-C₃N₄ organic-inorganic hybrid photocatalyst with highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(9): 4297-4307.
- [33] Harrington D A, Van den Driessche P. Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 8005-8013.
- [34] Parmar K P S, Kang H J, Bist A, et al. Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation over metal-doped monoclinic BiVO₄ photoanodes [J]. ChemSusChem, 2012, 55: 1926-1934.
- [35] Zalfani M, Mahdouani M, Bourguiga R, et al. Experimental and theoretical study of optical properties and quantum size phenomena in the BiVO₄/TiO₂ nanostructures [J]. Superlattice Microstruct, 2015, 83: 730-744.

收稿日期:2019-03-21

修回日期:2020-05-02