

双聚物电纺 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸 中空纳米纤维的制备及性能研究

甄栋兴^{1*}, 张翊¹, 张洪磊², 郑博¹, 田志鸿¹, 赵爽¹

(1. 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083; 2. 鞍钢集团工程技术有限公司, 辽宁鞍山 114021)

摘要:采用纳米结构工程,通过双聚合物静电纺丝法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型固体超强酸中空纳米纤维,考察了纺丝液性质对纳米纤维形貌的影响,通过 SEM、TEM、FT-IR、XRD、BET、酸度测定等对所制备的中空纳米纤维进行表征。结果表明,所制备的固体酸具有完整连续的中空纳米纤维结构,纤维壁上具有大量的孔结构,具备固体超强酸的特性。相较于共沉淀法制备的固体超强酸,中空纳米纤维具有更高的表面酸强度和比表面积,同时对质子传递具有更好的促进作用。

关键词:固体超强酸; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; 双聚合物; 静电纺丝; 质子传导率

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0207-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.045

Preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid hollow nanofiber by electro-spun of double polymers and research on its performance

ZHEN Dong-xing^{1*}, ZHANG Yi¹, ZHANG Hong-lei², ZHENG Bo¹,
TIAN Zhi-hong¹, ZHAO Shuang¹

(1. SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China;

2. Ansteel Engineering Technology Corporation Limited, Anshan 114021, China)

Abstract: Solid super acids are widely used in various fields. However, their morphologies are hard to control and they commonly have very low specific surface area, resulting in a low mass activity. Nanostructure engineering can increase effectively the specific surface area and easily control the morphology, especially through electrospinning method. Taking nanostructure engineering, a $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid super acid hollow nanofiber is prepared by electrospinning of double polymers, and characterized by SEM, TEM, FT-IR, XRD, BET, acidity measurement etc. Meanwhile, the effect of spinning solution properties on the morphology of nanofibers is investigated. It is found that the prepared solid acid shows a complete continuous hollow nanofiber structure with lots of pores in the fiber wall, which resulting in a higher surface acid strength and specific surface area compared with the solid acid prepared by co-precipitation. Compared with solid super acid prepared by co-precipitation, this $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid hollow nanofiber possesses higher surface acid strength and larger specific surface area, and can promote proton transfer better.

Key words: solid superacid; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; double polymers; electro-spinning; proton conductivity

自 20 世纪 70 年代以来,固体超强酸因其特有的性质和优异的性能备受关注^[1],经过半个世纪的发展,已被广泛用于不同领域。固体超强酸是指其表面酸强度大于 100% 硫酸的固体酸,其 Hammett's 酸函数 $H_0 < -11.93$ ^[2]。目前固体超强酸的种类可分为负载型、混合金属盐型、硫酸根改性金属氧化物型、复合金属氧化物型、杂多酸型和氟化磺酸树脂型^[3]。硫酸根改性金属氧化物 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Zr}$ 、 Fe 、 Sn 等)型固体超强酸,特别是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 类固体超强酸,因其催化活性高、适应性广、酸度强、可重复使用等优点^[4],已广泛应用于烃类异构化^[5]、烷基

化^[6]、酯化^[7]、油品脱氧^[8]等领域;同时,因其表面的亲水性结构和较强的质子传导能力,也被广泛应用于新能源材料的制备,如作为无机组分制备有机无机复合质子交换膜应用于氢燃料电池领域^[9]。

然而,传统的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸多数采用溶胶-凝胶法或沉淀法制备,产物往往团聚严重,很难均匀分散于应用体系中,并且比表面积较低,不利于充分利用或增加有效活性位点,同时也很难从纳米尺度控制其形貌^[10]。为了增加其比表面积,提高活性位点的利用率和数量,可采用纳米结构工程对其结构进行设计。一维中空纳米纤维具有较大的

收稿日期:2020-03-30;修回日期:2020-06-28

作者简介:甄栋兴(1987-),男,博士,工程师,研究方向为化学工程与技术,通讯联系人, zhendongxing.ripp@sinopec.com。

长径比、较高的比表面积,除了可有效暴露活性位点,同时可提供长程连续的传质通道,受到国内外众多领域学者的关注。静电纺丝是一种简单且通用的一维纳米纤维制备技术,已成功应用于各种金属氧化物、聚合物、催化材料等纳米纤维的制备^[11]。

本文采用双聚合物静电纺丝法制备固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 中空纳米纤维,考察了纺丝液性质对纳米纤维形貌的影响,表征了中空纳米纤维的物化特性,并初探了其对于质子交换膜质子传导率的影响。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, Innochem; 浓氨水 (25%~30%)、间硝基甲苯、间硝基氯苯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 浓硫酸 (95%~98%)、硝酸银, 分析纯, Alfa; 聚丙烯腈 (PAN, 相对分子质量 150 000)、聚乙烯吡咯烷 (PVP, 相对分子质量 360 000)、对硝基氯苯, 分析纯, Sigma Aldrich; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, Amresco; Nafion 溶液, 质量分数 20%, Macklin。

1.2 实验方法

1.2.1 固体超强酸颗粒的制备

取一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 完全溶于水中, 磁力搅拌并逐滴加入浓氨水, 直至溶液 pH 为 8~10。陈化 24 h 后过滤并洗涤数次, 直至硝酸银溶液检测不出氯离子。过滤物置于 100℃ 烘箱干燥 12 h 后研磨。取一定量的研磨粉末加入 1 mol/L 硫酸溶液 (15 mL/g), 磁力搅拌 12 h 后过滤, 剩余物置于 120℃ 烘箱干燥 12 h。之后分别将未硫酸化处理和硫酸化处理的粉末置于马弗炉, 550℃ 处理 3 h, 升温速率为 5℃/min。所得产物分别命名为 ZrO_2 和 SZ-P。

1.2.2 固体超强酸中空纳米纤维的制备

将一定量 PAN 于 80℃ 油浴磁力搅拌下用 DMF 溶解。之后加入一定量的 PVP 并完全溶解, 得到不同聚合物浓度和不同 PVP/PAN 比例的溶液。称取一定质量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 加入聚合物溶液并溶解, 使其浓度为 0.06 mol/L。将纺丝液转移入注射器, 选择 23G 的金属针头, 18 kV 直流电压, 接收距离 15 cm, 进料速度为 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。纺丝得到的纤维在 280℃ 下烘干 8 h, 之后将其浸入 1 mol/L 硫酸溶液 24 h。之后在 100℃ 烘箱中干燥 12 h, 置于 550℃ 马弗炉中处理 3 h, 升温速率 5℃/min, 得到固体超强酸中空纳米纤维, 命名为 SZ-F。

1.2.3 复合质子交换膜的制备

分别取一定质量 SZ-P 和 SZ-F 于乙醇溶液, 超声 30 min 后与一定量的 Nafion 溶液混合并继续超声 30 min, 得到一定固体酸含量的铸膜液。将铸膜液倒入表面皿, 80℃ 烘 8 h 后于 150℃ 真空烘箱继续烘 12 h, 得到固体酸含量为 3% 的复合膜。将复合膜浸入 3 mol/L 的硫酸溶液 24 h 后用去离子水冲洗至中性, 分别命名为 N-SZ-P 和 N-SZ-F, 同时将作为对比不含无机物的膜命名为 Nafion。

1.2.4 固体超强酸的表征

纤维和固体酸形貌使用美国 LEO153 扫描电镜 (SEM) 和荷兰 Tencni G2 F20 透射电子显微镜 (TEM) 进行表征; 使用美国 FTS3000 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测定固体酸表面化学结构; 使用日本 Rigaku TTRIII X 射线衍射仪 (XRD) 对固体酸晶体结构进行测定, 放射源采用 Cu-K_α , 波长 $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, 测试电压为 40 kV, 测试电流为 40 mA, 扫描范围为 20~60°, 扫描速率为 5°/min; 固体酸氮气吸脱附等温线 (BET) 使用美国 ASAP2420 分析仪进行测定; 采用 Hammett 指示剂法测定固体酸表面酸强度, Hammett 指示剂选取间硝基甲苯 ($\text{pK}_a = -11.99$)、对硝基氯苯 ($\text{pK}_a = -12.70$) 和间硝基氯苯 ($\text{pK}_a = -13.16$)。

1.2.5 质子传导率的测试

采用四电极交流阻抗法和 Solartron 电化学工作站测定复合膜的质子传导率, 测试频率范围为 1~ 10^5 Hz。膜在不同温度去离子水中浸泡平衡 1 h 后进行测试, 质子传导率由公式 $\sigma = L/RA$ 得到, 其中, σ 为质子传导率 (mS/cm); L 为两根铂电极间的距离 (cm); R 为膜的电阻 (Ω); A 为膜的测量有效面积 (cm^2)。

2 结果与讨论

2.1 聚合物浓度对纤维形貌的影响

聚合物浓度直接决定了纤维的形貌, 图 1 显示了在不同聚合物浓度条件下纤维的形貌变化。当聚合物浓度为 1 g/mL 时, 纺丝液黏度较低, 出现大量的串珠结构, 无法纺得完整的纤维; 当聚合物浓度为 2 g/mL 时, 纤维结构清晰完整; 而当聚合物浓度升高到 3 g/mL 时, 过高的黏度导致纤维的粘结。因此纺丝液的聚合物浓度需控制在一定范围内。

2.2 聚合物比例对纤维形貌的影响

聚合物 PVP 与 PAN 具有不同的性质, 因此两种聚合物的比例对纤维形貌具有一定影响, 图 2 显

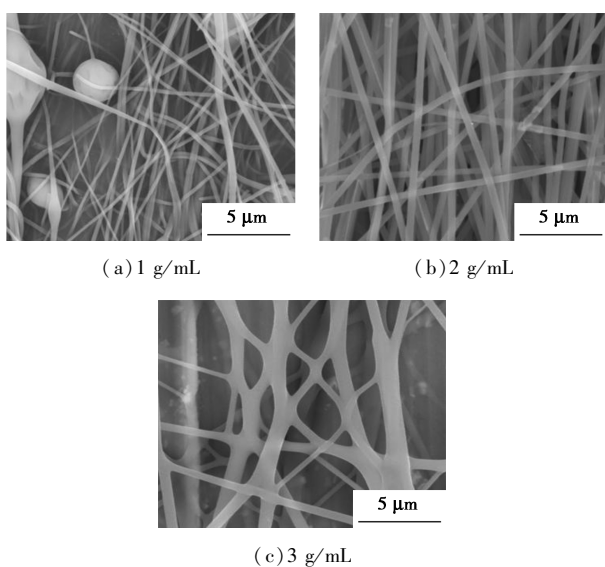


图1 不同聚合物浓度下纤维的形貌

示了不同聚合物质量比下纤维的形貌。PVP 含量较高时(4:1),纤维直径在 20~400 nm 之间,分布比较宽,直径过小的纤维在高温处理时容易坍塌而不易形成完整的无机物纤维结构;当 PAN 含量增加时(3:1),纤维直径变大,而且直径分布变得集中,平均直径为 360 nm;而当 PAN 含量继续增大时(2:1),由于纺丝液黏度的增大,出现纤维之间的互相粘结,并且直径分布变得很宽。

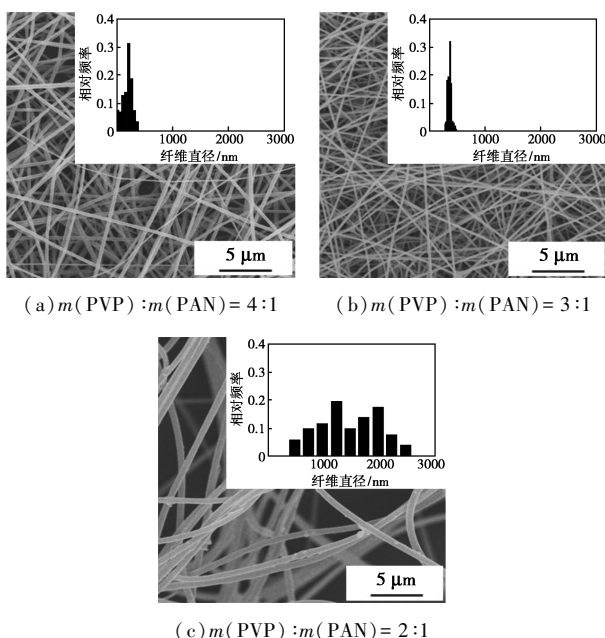


图2 不同 PVP/PAN 质量比下纤维的形貌

2.3 固体酸的形貌

图3显示了分别经共沉淀法和双聚合物静电纺丝法制备的固体酸的扫描电镜图。显然,SZ-P 呈现大小不一的块状结构,并且团聚严重,大量的颗粒

表面无法暴露。SZ-F 则显示了结构清晰完整的中空纤维结构,纤维外径约 100~300 nm,纤维由 20~50 nm 左右的颗粒堆积而成,并且纤维壁上存在大量的孔结构,如图3(c)所示。此种特殊结构一方面可以提高颗粒的有效活性表面积,另一方面完整的纤维结构可以提供连续的传递路径,降低传质阻力。

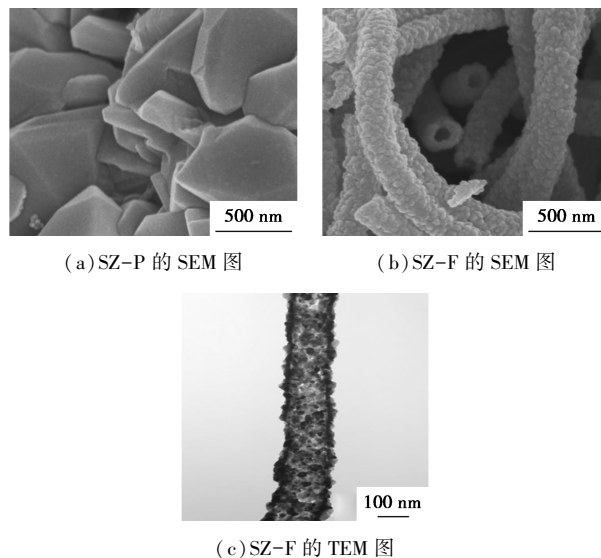


图3 SZ-P、SZ-F 的 SEM 图与 SZ-F 的 TEM 图

2.4 表面酸强度和比表面积

SZ-F、SZ-P 和 ZrO_2 的表面酸强度和比表面积如表1所示。SZ-P 的表面酸强度 ≤ -12.70 ,而 SZ-F 表面酸强度 ≤ -13.16 。表明所制备的 SZ-F 和 SZ-P 均具有固体超强酸性,且 SZ-F 的表面酸强度高于 SZ-P,这主要是因为具有中空纤维结构的 SZ-F 具有更高的比表面积,能够暴露更多的酸性位点。作为对比, ZrO_2 在所有的指示剂下都未发生变色,说明其表面不具有酸性。

表1 SZ-F、SZ-P 和 ZrO_2 的表面酸强度和比表面积

样品	Hammett 指示剂 (H_0)			比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	-11.99	-12.70	-13.16	
SZ-F	+	+	±	123
SZ-P	+	±	-	51
ZrO_2	-	-	-	—

注: +表示变色明显; ±表示变色不明显; -表示几乎不变色。

2.5 固体酸晶体结构

图4为 SZ-F、SZ-P 和 ZrO_2 的 XRD 图。可以看出,同样在 550℃ 的高温处理后,SZ-F 和 SZ-P 的晶相均以介稳的四方相为主,而 ZrO_2 则出现一定比例的单斜相。对于 ZrO_2 ,随着温度的升高,稳定相单斜相的占比会逐渐升高,而研究表明硫酸化处理

有利于介稳态四方相的保持^[9]。由于介稳的四方相具有较高的活性,与硫酸根具有更强的结合能力,因此拥有较高四方相比比例的硫酸化的 ZrO_2 具有更强的表面酸性。

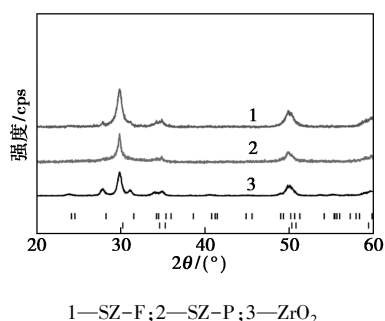


图 4 SZ-F、SZ-P 和 ZrO_2 的 XRD 图

2.6 固体酸表面化学结构

SZ-F、SZ-P 和 ZrO_2 的表面化学结构通过红外进行表征,如图 5 所示。3 种样品均在 580 和 740 cm^{-1} 附近出现吸收峰,此为 $Zr-O-Zr$ 键的红外特征吸收峰。同时在 $1\ 620$ 和 $3\ 420\text{ cm}^{-1}$ 左右也出现两个吸收峰,分别为表面羟基的弯曲振动和伸缩振动特征峰。相比于 ZrO_2 ,SZ-F 和 SZ-P 在 $1\ 000\sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 之间出现 4 个吸收峰,此系列峰为磺酸基团中 $S-O$ 的伸缩振动和 $O=S=O$ 的不对称和对称伸缩振动特征峰,为固体超强酸的典型红外吸收特征峰^[12]。由于 $S-O$ 键的作用,这种无机螯合二齿硫酸盐的结构比通常金属硫酸盐的结构更加稳固。

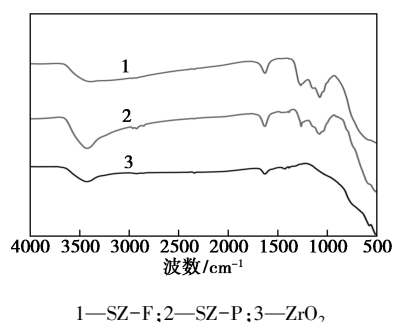


图 5 SZ-F、SZ-P 和 ZrO_2 的红外谱图

2.7 复合膜质子传导率

图 6 为 N-SZ-F、N-SZ-P 和 Nafion 膜的质子传导率曲线。可见 SZ-P 和 SZ-F 的加入均明显提高了膜的质子传导率。这主要是因为固体超强酸表面丰富的磺酸基团可以在膜内形成氢键网络,降低了质子的传递阻力,同时固体超强酸的强吸水性也促进了质子的传递。值得注意的是,N-SZ-F 的质子传导率明显高于 N-SZ-P,这是因为固体超强酸

中空纳米纤维具有较大的比表面积和连续的一维纳米纤维结构,能够为质子提供连续低阻的传递通道,对质子传递的促进作用更加明显。

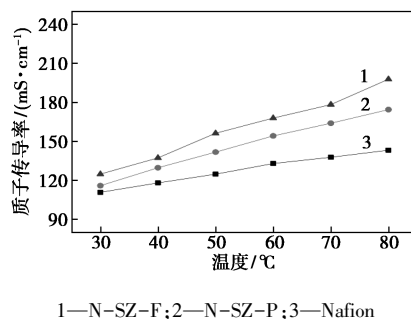


图 6 N-SZ-P、N-SZ-F 和 Nafion 膜的质子传导率

3 结论

(1) 采用双聚合物静电纺丝法制备了 SO_4^{2-}/ZrO_2 型固体超强酸中空纳米纤维,考察了纺丝液性质对纳米纤维形貌的影响。结果表明,当聚合物总浓度为 2 g/mL , $m(\text{PVP}):m(\text{PAN})$ 为 $3:1$ 时可以得到较好的纤维结构,并经高温处理后可获得外径约 $100\sim 300\text{ nm}$ 的固体酸中空纳米纤维,纤维壁上存在大量孔结构,且具备固体超强酸的特性。

(2) 中空纳米纤维的表面酸强度 $H_0 \leq -13.16$,高于共沉淀法制备的固体酸 ($H_0 \leq -12.70$)。中空纳米纤维固体超强酸的比表面积达到 $123\text{ m}^2/\text{g}$,高于共沉淀法制备的固体酸 $51\text{ m}^2/\text{g}$ 。同时,中空纳米纤维固体超强酸对质子的传递具有更好的促进作用。

参考文献

- [1] Hino M, Kobayashi S, Arata K. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion. Solid superacid catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101(21): 6439-6441.
- [2] Yamaguchi T. Recent progress in solid superacid[J]. Applied Catalysis, 1990, 61(1): 1-25.
- [3] 李德庆,米镇涛. 固体超强酸催化剂的发展与应用[J]. 化工进展, 1996, 15(4): 5-10.
- [4] Ecomier M A, Wilson K, Lee A F. Structure-reactivity correlations in sulphated-zirconia catalysts for the isomerisation of α -pinene[J]. Journal of Catalysis, 2003, 215(1): 57-65.
- [5] Kimura T. Development of $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ catalyst for isomerization of light naphtha[J]. Catalysis Today, 2003, 81(1): 57-63.
- [6] 徐威,张连红,蒋林时,等. 芳烃烷基化催化剂的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2485-2489.

(下转第 215 页)

物模型中水分子的运动状态。含有 CP 的煤层气水合物扩散系数在 $P = 10 \text{ MPa}$ 时最小, $D = 0.91 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 为一个接近 0 的数值。相同温度和压力模拟环境下, 含有 THP 的煤层气水合物扩散系数则大于 0, 说明构成氢键的水分子运动活跃, 氢键网络不固定, 氢键键能降低。

3 结论

在 NPT 动力学模拟系统下, 通过 3 种煤层气水合物的最终构象、径向分布函数、均方位移和扩散系数评价指标分析, 得出以下结论:

(1) 3 种不同的环状促进剂可与甲烷分子、氮气分子一起作为客体分子形成 SII 型煤层气水合物, 甲烷分子与氮气分子占据水合物小晶穴, 环状促进剂占据水合物的大晶穴。

(2) 相同压力下, THF 分子的促进效果优于 THP 分子, 说明相同类型的环状促进剂的作用效果不仅与促进剂分子的类型有关, 还与客体分子中氧原子与煤层气水合物中水分子之间的相互作用力有关。

(3) 环状化合物中, CP 对煤层气水合物的促进效果优于其他两种促进剂, 可参与搭建煤层气水合物模型, 并与大晶穴相互作用增强氢键的稳定性。

参考文献

- [1] 保祥, 段毅, 孙涛, 等. 热成因煤层气组成与演化模拟[J]. 天然气工业, 2010, 30(5): 136-139, 159.
- [2] Eslamianesh A, Mohammadi A H, Richon D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 46: 62-71.
- [3] 孙长宇, 陈光进. (氮气+四氢呋喃+水)体系水合物的生长动力学[J]. 石油学报(石油加工), 2005, 21(4): 102-108.
- [4] Sun Q, Guo X, Liu A. Experimental study on the separation of CH_4 and N_2 via hydrate formation in TBAB solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 50(4): 177-181.
- [5] Zhong D L, Yang C, Yang Y, et al. Experimental investigation of

methane separation from low-concentration coal mine gas ($\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$) by tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystallization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(45): 14806-14813.

- [6] 胡亚飞, 蔡晶, 李小森. 环戊烷-甲烷水合物生成过程的温度特性[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1418-1427.
- [7] Sun Z, Wang H, Yao J, et al. Effect of cage-specific occupancy on the dissociation rate of a three-phase coexistence methane hydrate system: A molecular dynamics simulation study[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2018, 55: 235-242.
- [8] 芦文浩, 梁海峰, 王帅, 等. 环状化合物-甲烷水合物稳定性的分子模拟[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2019, 44(1): 57-61, 66.
- [9] Kondori J, Zendehboudi S, James L. New insights into methane hydrate dissociation: Utilization of molecular dynamics strategy[J]. Fuel, 2019, 249: 264-276.
- [10] Jean-Pierre H. Theory of simple liquids[J]. Physics Today, 1988, 41(10): 89-90.
- [11] Hollander F, Jeffrey G A. Neutron diffraction study of the crystal structure of ethylene oxide deuterohydrate at 80°K [J]. Journal of Chemical Physics, 1977, 66: 4699-4705.
- [12] 陈正隆, 许为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [13] Wu J Y, Chen L J, Chen Y P, et al. Molecular dynamics study on the growth mechanism of methane plus tetrahydrofuran mixed hydrates[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(34): 19883-19890.
- [14] San D. Material studio[M]. Accelrys Software Inc., 2010.
- [15] Takeuchi F, Hiratsuka M, Ohmura R, et al. Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells[J]. The Journal of chemical physics, 2013, 138(12): 1-12.
- [16] Claussen W F. Suggested structures of water in inert gas hydrates[J]. Chem Phys 1951, 19(2): 259-260.
- [17] 殷开梁, 邹定辉, 杨波, 等. Materials Studio 软件涉及力场中氢键的研究[J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(12): 169-174.
- [18] Geng C Y, Wen H, Zhou H. Molecular simulation of the potential of methane reoccupation during the replacement of methane hydrate by CO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(18): 5463-5469.
- [19] Lin W, Delahaye A, Fourmison L. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO_2 +TBAB[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 264(1): 220-227.
- [20] Allen M P, Tildesley D J, Banavar J R. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1987. ■

(上接第 210 页)

- [7] 朱建良, 付文雅, 梁金花, 等. 酯化反应中 SO_4^{2-} /氧化物固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2018, 40(6): 117-123.
- [8] 李昊, 闫锋, 杨少斌. 改性固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{CoO}$ 用于 FCC 汽油氧化脱硫的研究[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(4): 484-492.
- [9] Zhen D, He G, Xu X, et al. Simultaneous enhancement of proton conductivity and methanol resistance of sulfonated poly(phthalazine ether sulfone ketone)/superacid sulfated zirconia composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Applied

Polymer Science, 2018, 135(42): 1-12.

- [10] Patel A, Brahmkhatri V, Singh N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia[J]. Renewable Energy, 2013, 51: 227-233.
- [11] Yao Y, Lin Z, Li Y, et al. Superacidic electrospun fiber-Nafion hybrid proton exchange membranes[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(6): 1133-1140.
- [12] Saravanan K, Tyagi B, Bajaj H C. Nano-crystalline, mesoporous aerogel sulfated zirconia as an efficient catalyst for esterification of stearic acid with methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 192: 161-170. ■