

文章编号:1673-2812(2017)04-0570-05

白云石碳化制备碱式碳酸镁的新钙镁分离方法

郑利娜^{1,2}, 余红发^{2,3}

(1. 西安工程大学, 陕西 西安 710048; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

3. 南京航空航天大学土木工程系, 江苏 南京 210016)

【摘要】 以白云石碳化法为基本方法, 在碳化过程中加入添加剂乙酰丙酮, 并控制体系的 pH 值, 得到了一种改良的钙镁分离方法, 制备出高纯碱式碳酸镁。通过单因素实验, 研究了煅白消化条件、精镁乳液碳化条件对消化、碳化效率和产品纯度的影响。结果表明, 最佳的实验条件为: 消化时间 40 min、消化温度 50℃、消化液固比 50:1; 碳化至 pH 值为 10 时加入添加剂乙酰丙酮(HAA), 且加入量为 0.005~0.020 mol/L, 抽滤 pH 值为 8.5。得到的碱式碳酸镁产品的化学成分为: MgO>41.00%, CaO<0.63%, Fe≤0.05%。

【关键词】 白云石碳化法; 乙酰丙酮(HAA); 钙镁分离; 高纯碱式碳酸镁

中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A DOI: 10.14136/j.cnki.issn 1673-2812.2017.04.011

Novel Method of Calcium and Magnesium Separation in Preparation of Basic Magnesium Carbonate with Dolomite by Carbonation

ZHENG Lina^{1,2}, YU Hongfa^{2,3}

(1. XI'AN Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 3. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

【Abstract】 High-purity basic magnesium carbonate was prepared by a novel carbonation method with dolomite, for which acetyl acetone was added and the pH value of the system was monitored. The influences of digestion and carbonation conditions of fine emulsion of magnesium on the process of digestion and carbonation, as well as on the purity of the product, were well studied through single factor experiment. The results indicate that the optimized condition is confined as follows: calcinations time is 40 min, digestion temperature is 50℃, and liquid-solid ratio is 50:1; 0.005~0.020 mol/L HAA is added to the mixture at pH 10, and filtrated at pH 8.5. The content of the basic magnesium carbonate is MgO of more than 41.00wt%, CaO of less than 0.63wt% and Fe of 0.05wt%.

【Key words】 dolomite by carbonation; acetyl acetone(HAA); separation of calcium and magnesium; high purity basic magnesium carbonate

1 引言

在精镁乳液到精制重镁水的碳化过程中, 白云石碳化法制备碱式碳酸镁和氧化镁工艺方法中的关键一般在于, 如何有效地解决钙镁分离问题。目前的解决

方法包括二次碳化法^[1-3]、加压碳化法^[4-5]、白云石碳氮双循环法^[6]、卤水—白云石碳化法改进^[7-9]等。具体地: 二次碳化法是对一次碳化后的含钙重镁水进行热解, 在得到含钙碳酸镁之后, 再将其二次碳化, 使含钙碳酸镁中的钙沉淀下来得到精制重镁水; 加压碳化是在碳化时增加压力, 以增大碳化体系中 CO₂ 浓度, 使

收稿日期: 2016-02-29; 修订日期: 2016-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276264); 中国科学院“百人计划”资助项目(B0210)

作者简介: 郑利娜(1988-), 女, 博士, 主要从事无机非金属材料研究。E-mail: zhenglina623@126.com。

更多的镁进入液相,增加重镁水中碳酸氢镁的含量;白云石碳氨双循环法是通过在重镁水中通入氨气,使溶液中的碳酸氢镁直接转变成碱式碳酸镁;卤水—白云石碳化法改进是通过乳化除渣分离去除白云石中的大部分杂质,控制反应条件经循环晶种法获得一定粒度的氢氧化镁沉淀,再以 PAM 聚沉,煅烧得到氧化镁。

然而,这些方法均存在一定的缺陷,例如:二次碳化和加压碳化法工艺复杂、能耗增加且设备投入较高;白云石碳氨双循环法和卤水—白云石碳化法改进的钙镁分离效果不明显。本文主要研究了在白云石碳化过程中加入一种新的添加剂乙酰丙酮(HAA),同时控制体系中的 pH 值^[10-11]而明显提高钙镁分离效率,改良了白云石碳化法中的钙镁分离工艺,制备出高纯碱式碳酸镁。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

2.1.1 原料及试剂 (1)白云石:产自内蒙古旗下营,其原料组成为: MgO 20.96%, CaO 30.66%, Fe₂O₃ 0.30%, SiO₂ 0.80%。

(2)乙酰丙酮:天津市永大化学试剂有限公司,基本性质见表 1。

表 1 乙酰丙酮的基本性质
Table 1 Basic property of acetylacetone

Chemical formula	Content	Boiling range (95 %)/℃	Density /d ₄ ²⁰	Sensitivity to iron	Water solubility experiment
C ₅ H ₈ O ₂	≥98.00%	137~141	0.975~0.980	qualified	qualified

2.1.2 仪器设备 ICP-原子吸收仪(ICAP 6500 DUO,美国热电公司)、低真空电子显微镜(JSM-5610LV,日本电子光学公司)、普通烘箱(上海和呈仪器有限公司)、X-pert PRO X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD,荷兰帕纳科公司)。

2.2 实验过程

2.2.1 白云石煅烧和消化制备精镁乳液 将白云石破碎至 2~5cm,在高温管式炉中以 930~1020℃ 的温度煅烧 2h,得到煅白(MgO·CaO);向煅白中加水,分别控制反应温度为 40℃、50℃、60℃、70℃,反应时间为 40min、60min、80min、100min,液固比为 30:1、40:1、50:1、60:1进行消化,消化完毕后过 60 目筛,得到精镁乳液 Mg(OH)₂·Ca(OH)₂。研究了液固比、消化温度和消化时间对氧化镁提取率的影响。

2.2.2 精镁乳液碳化制备精制重镁水 在精镁乳液中通入 CO₂,通过碳化反应使 Mg(OH)₂ 转化为 Mg

(HCO₃)₂,Ca(OH)₂ 转化为 CaCO₃ 沉淀,并通过抽滤使 CaCO₃、Mg(HCO₃)₂ 分开而完成钙镁分离。影响条件有碳化温度,碳化时间、碳化 pH。碳化步骤为:向消化得到的精镁乳液中通入 CO₂ 至 pH 值为 12.0~9.0,得到第一碳化体系;向第一碳化体系中加入一定量 HAA,混合得到混合体系,混合体系中 HAA 的浓度为 0.005~0.020mol/L;向混合体系中通入二氧化碳至 pH 值为 9.0~8.0,以产生碳酸钙固体,分离出固体后的液相为第二碳化体系,即为精制重镁水。

2.2.3 重镁水热解制备高纯碱式碳酸镁 在 95~100℃ 的温度下热解重镁水,得到高纯碱式碳酸镁。

2.2.4 氧化镁提取率的计算

提取率=(重镁水中氧化镁含量/精镁乳液中氧化镁含量)×100%。其中,重镁水中氧化镁含量测定:ICP-原子吸收测量;精镁乳液中氧化镁含量测定:使用精密注射器取一定体积的精镁乳液,以盐酸溶解,再精确称重,进行 EDTA 滴定分析,得出其中氧化镁含量。

3 结果与讨论

3.1 消化条件的选择

在消化时间为 40min,消化液固比为 50:1,消化温度分别为 40℃、50℃、60℃、70℃ 的条件下进行实验,结果如图 1 所示,消化温度对 MgO 提取率的影响总体趋势是随着温度的升高,提取率逐渐减小;但在温度为 50℃ 时,提取率最高。虽然提高消化温度可以加速煅白的消化,但消化反应属于放热反应,在低温水中更有利于反应进行,所以煅白消化温度选择为 50℃。

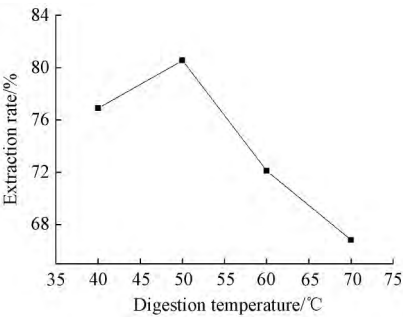


图 1 消化温度对 MgO 提取率的影响
Fig. 1 Effect of digestion temperature on extraction rate of MgO

在消化温度为 50℃,消化液固比为 50:1,消化时间分别为 40min、60min、80min、100min 的条件下进行实验,结果如图 2 所示,当消化时间为 40min 时,MgO 提取率最高,时间增长,提取率反而明显降低,这是由于消化时间过长会使浆液吸收空气中的 CO₂ 而降低消化浆料的活性,影响反应顺利进行,同时能耗增大,所以煅白消化时间选择为 40min。

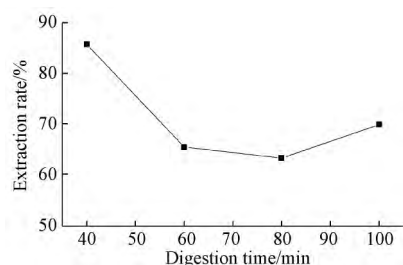


图2 消化时间对 MgO 提取率的影响

Fig. 2 Effect of digestion time on extraction rate of MgO

在消化温度为 50°C , 消化时间为 40min, 液固比分别为 30:1、40:1、50:1、60:1 的条件下进行实验, 结果如图 3 所示。随着液固比的增大, MgO 提取率呈现先增大后减小的趋势, 液固比为 50:1 时, 提取率最高。液固比过大, 会增加碳化 and 热解负荷, 并产生大量废液, 使能耗增大; 液固比过小, 则消化不彻底, 残渣率高, 浪费煅白, 所以煅白消化的液固比选择为 50:1。

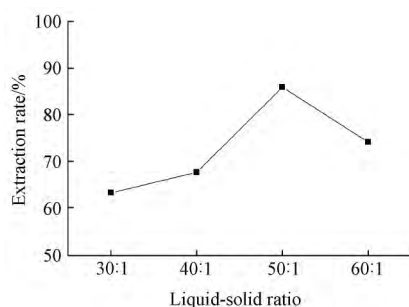


图3 液固比对 MgO 提取率的影响

Fig. 3 Effect of liquid-solid ratio on extraction rate of MgO

3.2 碳化条件的选择

提高碳化过程中氧化镁提取率的关键是在氢氧化镁溶解的同时如何阻止碳酸钙的溶解。其中一种有效方法是在碳化过程中加入添加剂, 通过一定的反应, 提高钙镁分离率, 最终提高氧化镁提取率和产品的纯度。选取添加剂 HAA, 在碳化过程中加入, 控制好碳化温度(室温), 加入添加剂、抽滤及体系的 pH, 可较好地解决钙镁分离问题。以加入 HAA 的 pH、抽滤 pH、加入的 HAA 量为影响因素进行单因素实验, 研究了各条件对氧化镁提取率和碱式碳酸镁纯度的影响, 以选定碳化步骤的适宜条件。

3.2.1 加入 pH、抽滤 pH、加入的 HAA 量对氧化镁提取率的影响 在抽滤 pH 值为 8.5, 加入 HAA 量为 1.5mL, 碳化结束体系 pH 值为 6.8, 加入 pH 分别为 12.0、10.0、9.5、9.0 的条件下进行实验, 结果如图 4 所示。随着加入 pH 值的降低, 提取率呈现先增大后减小的趋势, 在 pH 值为 10 时达到最大。加入 pH 的选择标准是使镁进行络合反应从沉淀状态转化至液相, 从而增大氧化镁提取率。在 pH 值为 10 时加入, 一方面此时体系中的氢氧化钙碳化转化为碳酸钙, 而氢氧

化镁也开始碳化转化为碳酸氢镁进入液相; 另一方面加入的 HAA 可以与 Mg^{2+} 进行配位反应, 形成络离子而降低溶液中 Mg^{2+} 浓度, 此反应促进了氢氧化镁的电离, 使固相氢氧化镁转化成镁-乙酰丙酮络合物而进入液相。两方面的共同作用使镁更多地进入液相而增大了氧化镁的提取率。所以加入 pH 值选择为 10。

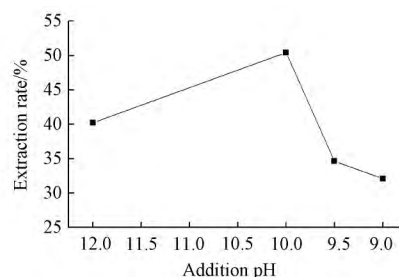


图4 加入 pH 对 MgO 提取率的影响

Fig. 4 Effect of addition pH value on extraction rate of MgO

在加入 pH 值为 10.0, 加入 HAA 量为 1.5mL, 碳化结束体系 pH 值为 7.0, 抽滤 pH 值分别为 9.0、8.7、8.5、8.0 的条件下进行实验, 结果如图 5 所示, 随着抽滤 pH 值的降低, MgO 提取率呈现先缓慢增大后急剧减小的趋势, 在 pH 为 8.5 时达到最大。抽滤 pH 的选择标准与此时体系中镁钙的各自存在状态有关, 使镁更多地作为络合物留在液相中, 钙则作为碳酸钙沉淀于固相中, 从而增大氧化镁提取率并实现钙镁分离。抽滤 pH 值过低, 镁络合物不能稳定存在, 影响更多镁进入液相而减小氧化镁提取率。所以抽滤 pH 值选择为 8.5。

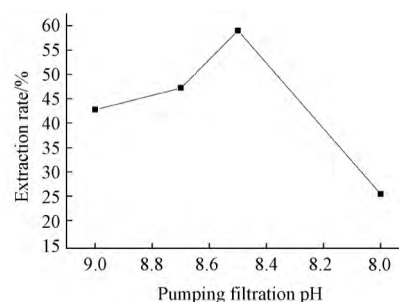


图5 抽滤 pH 对 MgO 提取率的影响

Fig. 5 Effect of pumping filtration pH value on MgO extraction rate

在加入 pH 为 10.0, 抽滤 pH 为 8.5, 碳化结束体系的 pH 为 6.7, 加入 HAA 量分别为 0.5mL、1.3mL、1.5mL、2.5mL 的条件下进行实验, 结果如图 6 所示, 随着 HAA 加入量的增加, MgO 提取率变化不大, 说明加入量对提取率的影响不大, 只需满足络合反应的需要即可。实验得出加入量的范围是体系中 HAA 的浓度为 0.005~0.020mol/L 为宜。

3.2.2 加入 pH、抽滤 pH、加入的 HAA 量对产品纯度的影响 将上述各单因素碳化实验得到的重镁水在 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下热解, 得到的碱式碳酸镁产品的含量

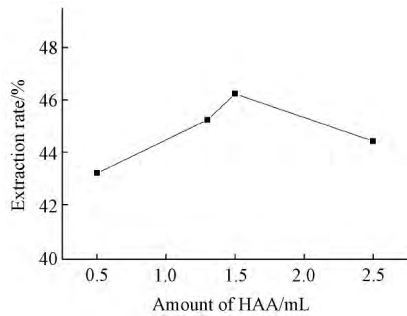


图 6 HAA 加入量对 MgO 提取率的影响

Fig. 6 Effect of amount of HAA on MgO extraction rate of MgO

分析如表 2 所示。结果表明,产品化学成分总体指标为:MgO>41.00%,CaO<0.63%,Fe≤0.05%,符合标准 HG/T 2959-2010《工业水合碱式碳酸镁》^[12]对工业水合碱式碳酸镁一等品的技术要求。说明碳化过程中加入添加剂 HAA 能够有效地实现钙镁分离。



表 2 实验数据表

Table 2 Experimental data						
Entry	Addition pH	Pumping filtration pH	Amount of HAA/mL	Analysis results/%		
				MgO	CaO	Fe
1	12.0	8.5	1.5	42.27	0.44	0.02
2	10.0	8.5	1.5	45.86	0.56	0.008
3	9.5	8.5	1.5	41.09	0.52	0.03
4	9.0	8.5	1.5	43.22	0.61	0.02
5	10.0	9.0	1.5	42.21	0.62	0.05
6	10.0	8.7	1.5	41.93	0.43	0.04
7	10.0	8.0	1.5	41.30	0.40	0.05
8	10.0	8.5	0.5	43.26	0.42	0.009
9	10.0	8.5	1.3	42.37	0.25	0.0075
10	10.0	8.5	2.5	41.61	0.47	0.02

3.3 高纯碱式碳酸镁的物相组成和微观形貌

在最优条件下所得的高纯碱式碳酸镁的 SEM 图如图 7(a)所示,碱式碳酸镁晶体是由形似玫瑰花瓣

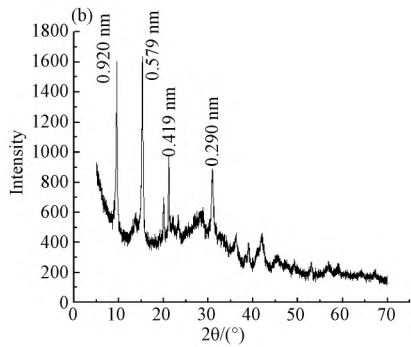


图 7 高纯碱式碳酸镁的 SEM 形貌(a)和 XRD 谱图(b)

Fig. 7 SEM image and XRD pattern of high-purity basic magnesium carbonate

状、一层一层的片状晶体均匀叠加团聚在一起,在片状之间形成空洞,片状团聚在一起形成球状。产物的 XRD 图谱如图 7(b)所示,经过标准谱图对比,可知碱式碳酸镁为 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O,且纯度较高。

3.4 钙镁分离原理讨论

文献^[13]中提出在一定的 pH 条件下,乙酰丙酮能够与镁发生反应生成镁-乙酰丙酮络合物,而在精镁乳液的碳化过程中,随着二氧化碳的通入,体系逐步酸化,pH 值逐渐降低。随着体系 pH 值的减小,HAA 可以与 Mg²⁺进行配位反应(式 1),形成络离子而降低溶液中 Mg²⁺浓度,此反应促进了氢氧化镁的电离(式 2),使固相氢氧化镁转化成镁-乙酰丙酮络合物而进入液相。体系 pH 值越小,则越有利于络合反应的完全进行。



然而,另一方面,如果体系 pH 值小于 7.5,则碳酸钙会转化为碳酸氢钙,也会进入溶液,反而不利于钙镁分离;并且镁-乙酰丙酮络合物的稳定性也会下降。

因此,可以通过控制碳化过程中体系的 pH 值,使其保持在适当范围,即能保证镁离子尽可能充分地与 HAA 络合,形成稳定络合物,从而保留在溶液中,又不使钙转化为可溶于体系溶液中的碳酸氢钙,而保留在固相中。再利用抽滤分离液固相,达到高效快速分离钙镁的目的。

4 结 论

1. 确定了白云石碳化法制备高纯碱式碳酸镁时消化过程的最佳工艺条件:消化时间 40min,消化温度 50℃,消化液固比 50:1。
2. 首次在碳化过程中加入钙镁分离的添加剂乙酰丙酮。碳化步骤为:向消化得到的精镁乳液中通入二氧化碳至 pH 值为 12.0~9.0,得到第一碳化体系;向第一碳化体系中加入 HAA,得到混合体系,混合体系中 HAA 的浓度为 0.005~0.020mol/L;向混合体系中通入二氧化碳至 pH 值为 9.0~8.0,以产生碳酸钙固体,分离出固体后的液相为第二碳化体系,即为精制

重镁水。碳化过程的最优工艺条件为:加入 pH 值 10, 抽滤 pH 值 8.5, HAA 加入量 $0.005 \sim 0.020 \text{ mol/L}$ 。在此工艺条件下, 添加剂 HAA 能有效地实现碳化过程中的钙镁分离, 得到高纯的碱式碳酸镁, 其中: $\text{MgO} > 41.00\%$, $\text{CaO} < 0.63\%$, $\text{Fe} \leq 0.05\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 王志强, 刘家祥, 饶发明. 以轻烧白云石为原料二次碳化法制备高纯碱式碳酸镁[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1437~1441.
- [2] 胡庆福, 胡晓湘. 白云石碳化法生产活性氧化镁新工艺[J]. 无机盐工业, 2005, 36(06): 36~38.
- [3] 伊弘. 循环碳化法制备轻质碳酸镁、氧化镁工艺研究[D]. 武汉工程大学硕士学位论文, 池汝安, 朱国才, 武汉, 2009, 5.
- [4] 涂杰, 徐旺生. 白云石加压碳化法制备碱式碳酸镁新工艺[J]. 非金属矿, 2010, 33(01): 45~48.
- [5] 白云山. 菱镁矿、白云石生产高纯度碳酸镁和氧化镁新工艺研究[D]. 陕西师范大学硕士学位论文, 林书玉, 西安, 陕西师范大

学, 2005: 11.

- [6] 张从良, 彭国胜, 段平. 碳氨法白云石生产轻质氧化镁的正交试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(06): 5~7.
- [7] 夏勇亮. 轻烧白云石粉料制备氧化镁研究[D]. 北京化工大学硕士学位论文, 北京, 北京化工大学, 2013, 5.
- [8] 张华, 聂鹏飞, 徐春和, 徐旺生. 白云石制备高纯氧化镁的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(04): 22~24.
- [9] 吴成友, 余红发, 李颖, 等. 白云石高纯氧化镁工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2011, 40(10): 9~12.
- [10] 杨雪梅, 胡珊, 文渊, 郑谦, 周美珍. 利用硼泥制备氧化镁的条件[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(05): 727~731.
- [11] 李秋菊, 刘华彦. pH 值对氢氧化镁晶体生长的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(04): 609~611.
- [12] 工业水合碱式碳酸镁[S]. HG/T 2959-2010.
- [13] Kundu D, Roy S K. De-masking of Magnesium-acetylacetonate Complex for Direct Ethylenediaminetetraacetic Acid Titration of Calcium and Magnesium in the Same Solution and at the Same pH[J]. Analyst, 1993, 118(07): 905~908.

(上接第 563 页)

参 考 文 献

- [1] Lingkui Zhao, Caiting Li, Jie Zhang, et al. Promotional Effect of CeO_2 Modified Support on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ Catalyst for Elemental Mercury Oxidation in Simulated Coal-fired Flue Gas [J]. Fuel, 2015, 153(1): 361~369.
- [2] R. Stolle, H. Koeser, H. Gutberlet. Oxidation and Reduction of Mercury by SCR DeNOx Catalysts under Flue Gas Conditions in Coal Fired Power Plants[J]. Appl. Catal. B: Environ, 2014, 144(1): 486~497.
- [3] Xu W, Wang H, Zhu T, Kuang J, Jing P. Mercury Removal from Coal Combustion Flue Gas by Modified Fly Ash[J]. J Environ Sci., 2013, 25(2): 393~398.
- [4] 黄永健, 周蓉生, 张成江, 汪云亮. 大气环境中汞污染的研究进展[J]. 物探与化探, 2002, 26(4): 296~298.
- [5] Ye Wu, Shuxiao Wang, David G. Streets, et al. Trends in Anthropogenic Mercury Emissions in China from 1995 to 2003[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(17): 5312~5318.
- [6] Xiaoyu Wen, Caiting Li, Xiaopeng Fan, et al. Experimental Study of Gaseous Elemental Mercury Removal with $\text{CeO}_2/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(7): 2939~2944.
- [7] Jianrong Li, Jinsheng Chen, et al. Fe-Mn-Ce/ceramic Powder Composite Catalyst for Highly Volatile Elemental Mercury Removal in Simulated Coal-fired Flue Gas [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 25(25): 352~358.
- [8] 雷艳丽, 黄华伟, 等. 第一原理研究 Zr 元素对 UO_2 结构与力学性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(1): 126~129.
- [9] 李文明, 吴一, 刘晨吉, 郑树凯, 闫小兵. Cd-O 共掺杂 ZnTe 第一性原理计算[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(3): 405~409.
- [10] 陈佰树, 胡飞, 吴坤, 高智勇. 基于第一性原理研究 Heusler 合金 Fe_2CuCa 的结构和性能[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(2): 168~172.

- [11] Wenchao Ji, Zheming Shen, Maohong Fan, et al. Adsorption Mechanism of Elemental Mercury (Hg^0) on the Surface of MnCl_2 (110) Studied by Density Functional Theory [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283(1): 58~64.
- [12] Bingkai Zhang, Jing Liu, Yingju Yang, Ming Chang. Oxidation Mechanism of Elemental Mercury by HCl over MnO_2 Catalyst: Insights from First Principles [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 354~362.
- [13] Shujuan Sun, Dongsheng Zhang, Chunyu Li, et al. Density Functional Theory Study of Mercury Adsorption and Oxidation on $\text{CuO}(111)$ Surface[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258(15): 128~135.
- [14] Wenpo Shan, Fudong Liu, Hong He, Xiaoyan Shi, Changbin Zhang. An Environmentally-benign $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 in Simulated Diesel Exhaust[J]. Catal Today, 2012, 184(1): 160~165.
- [15] 王钰源, 张红艳, 潘飞, 等. PANI/ CeO_2 /WC 复合材料的制备及性能[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(4): 564~569.
- [16] 张红艳, 黄惠, 郭忠诚, 赖耀斌, 付仁春. 水热法制备杂化型 CeO_2/WC 复合材料的电化学性能及表面结[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(2): 197~202.
- [17] 闫志国, 周小渊, 徐艳萍, 宣爱国, 吴元欣. CeO_2 掺杂 Mn 的密度泛函理论[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(4): 7~12.
- [18] Yine Xie, Caiting Li, et al. Experimental Study on Hg^0 Removal from Flue Gas over Columnar MnOx-CeO_2 /activated Coke[J]. Applied Surface Science, 2015, 333(1): 59~67.
- [19] Xunan Zhang, Caiting Li, et al. Simultaneous Removal of Elemental Mercury and NO from Flue Gas by $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ Catalysts[J]. Applied Surface Science, 2015, 347: 392~400.
- [20] Nolan Michael, Grigoleit Sonja, Sayl Dean C., et al. Density Functional Theory Studies of the Structure and Electronic Structure of Pure and Defective Low Index Surfaces of Ceria[J]. Surface Science, 2005, 576(1/3): 217~229.