

S 掺杂形式对 TiO₂ 基光催化剂结构和性能的影响

王玉萍 曹金丽 彭盘英*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要: 采用改进的 Sol-gel 法制备了 S-TiO₂ 和 TiO₂, 用 1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 对 TiO₂ 进行表面修饰制成的 SO₄²⁻/TiO₂。采用 XRD、IR、UV-Vis、SEM 和 EDS 等技术对催化剂的结构进行了表征, 以 L 酸(1-萘酚-5-磺酸)为目标物, 考察了所制备的催化剂的性能。结果表明: S-TiO₂ 的禁带宽度明显降低, 并且对 400~650 nm 区域的可见光都有一定的吸收, 其可见光活性和紫外光活性均高于 SO₄²⁻/TiO₂ 和纯 TiO₂。

关键词: 硫掺杂; SO₄²⁻表面修饰; 光催化活性

中图分类号: O613.51; O614.41⁺1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-2010-06

The Effect of S-Doping Methods on Structure and Activity of TiO₂ Based Photocatalysts

WANG Yu-Ping CAO Jin-Li PENG Pan-Ying*

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract: The S-TiO₂ and TiO₂ were prepared by the improved sol-gel method, the SO₄²⁻/TiO₂ was prepared by impregnation of TiO₂ with H₂SO₄ solution(1 mol·L⁻¹). The photocatalysts were characterized by XRD, IR, UV-Vis, SEM, EDS and the photocatalytic activities were evaluated by photodegradation of L-acid(1-naphthol-5-sulfonic acid) under ultraviolet and visible light radiation. The results showed that the band gap of S-TiO₂ was reduced obviously, the visible light absorption was extended to 400~650 nm, and the photocatalytic activities were higher than both SO₄²⁻/TiO₂ and pure TiO₂ under either ultraviolet radiation or visible light radiation.

Key words: S-doping; SO₄²⁻ surface modification; photocatalytic activity

TiO₂ 光催化氧化是一种有潜力和发展前途的废水末端处理技术, 是当前最受重视和具有广阔应用前景的光催化氧化剂^[1,2]。但是 TiO₂ 是宽禁带($E_g = 3.2$ eV) 半导体化合物, 对应的激发光波长在 387 nm, 属于紫外光区, 而这部分紫外线(300~400 nm)只占到达地面上的太阳光能的 4%~6%^[3], 太阳能利用率很低, 限制了 TiO₂ 光催化技术应用和发展。因此, 拓展 TiO₂ 的光谱吸收范围、提高太阳能利用率已成为目前光催化研究的热点课题。

研究表明, 在 TiO₂ 中掺杂一些离子, 可有效抑制光生电子与空穴的复合, 提高其光催化活性, 一些掺杂还可以减小 TiO₂ 的禁带宽度, 扩大它的光吸收

范围, 提高对太阳光的利用率^[4]。其中, 硫掺杂被认为是能使 TiO₂ 产生较高可见光活性^[5-8]的一种方法。由于合成方法不同, 产生的掺杂方式、结果也不同。Umebayashi 研究小组^[9]通过直接氧化 TiS₂ 得到响应至 550 nm 光源的 TiO_{2-x}S_x 光催化剂, 可见光下对亚甲基蓝有很好的去除能力。Ohnoi 研究小组^[10]和朱启安等^[11]以异丙醇钛和硫脲为原料, 合成了硫置换 TiO₂ 晶格中的 Ti⁴⁺, 形成 S⁴⁺或 S⁶⁺掺杂态的 TiO₂ 光催化剂, 硫掺杂使催化剂的可见光活性得到很大提高。近年的研究也发现 TiO₂ 经硫酸浸渍处理并焙烧后得到 SO₄²⁻改性的 TiO₂ 光催化剂, 与 TiO₂ 相比具有更高的光催化氧化活性和稳定性^[12-18]。目前, 不同 S 掺

收稿日期: 2009-07-18。收修改稿日期: 2009-08-31。

江苏省自然科学基金项目(No.BK2009409); 南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设项目。

*通讯联系人。E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

第一作者: 王玉萍, 女, 46 岁, 副教授; 研究方向: 光催化氧化。

杂形式对 TiO₂ 基光催化剂的结构和可见光活性的影响的比较研究尚少见报道。本文采用改进的 Sol-gel 法制备了 S-TiO₂ 和 TiO₂, 用 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 对 TiO₂ 进行表面修饰制成的 SO₄²⁻/TiO₂。利用 XRD、SEM、IR 和 UV-Vis 等手段对所制备的催化剂进行了表征,以 L 酸(1-萘酚-5-磺酸)溶液的光催化降解为模型反应考察催化剂的光催化活性,探讨了不同硫掺杂形式提高光催化活性的作用机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

主要实验试剂:钛酸四丁酯(CP),无水乙醇(A.R.),乙酰丙酮(A.R.),硫酸(A.R.),硫脲(A.R.),L-酸(质量分数为 98%,平原县忠臣化工有限公司提供),实验用水为蒸馏水

主要实验仪器:超声波清洗机(KQ-100 型,昆山市超声仪器有限公司),酸度计(ORION-818 型,美国奥立龙电化学分析仪器公司),程序控温炉(WT-100 型,东南大学四达仪器公司),磁力搅拌器(GSP-80-04),紫外-可见分光光度计(Cary5000 型,美国 Varian 公司),离心机(FulgorTDL-5B 型),250 W 高压汞灯(南京电子管厂),XPA-2 光化学反应仪(南京胥江机电厂),金卤灯 250W(南京胥江机电厂提供)

1.2 催化剂的制备

以钛酸四丁酯为钛源,乙酰丙酮作为反应的抑制剂,采用改进的 Sol-gel 法制备 S-TiO₂。将 5 mL 钛酸四丁酯、无水乙醇 10 mL 以及 5.2 mL 乙酰丙酮,充分混合形成 A 溶液。0.5 g 硫脲、5 mL 无水乙醇及与 A 溶液等量的抑制剂乙酰丙酮、蒸馏水混合后得到 B 溶液。将 A 溶液缓慢加入 B 溶液中控制滴速。滴加完毕继续激烈磁力搅拌反应 5 h 得到悬浮态溶液。放入恒温干燥箱(控制温度 70 °C)烘 12 h 后,得到的胶状产物。在程序控温炉中 500 °C 煅烧 3 h。用玛瑙研钵将煅烧的产物研磨,制得 S-TiO₂。

采用以上相同方法,不加硫脲反应 5 h 得到的悬浮态溶液于 70 °C 烘干后,得到的固体每克以 5 mL 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液浸渍,再于 70 °C 烘干后在 500 °C 下煅烧 3 h 得到 SO₄²⁻/TiO₂;TiO₂ 的制备条件,除浸渍 H₂SO₄ 溶液外与 SO₄²⁻/TiO₂ 相同。

1.3 催化剂的表征

催化剂的光吸收性能由 UV-Vis 光谱仪进行检测,所有光谱已经对光谱响应进行了修正,在室温下进行测量;粉体的晶相用 XRD 表征,测定条件为室

温 Cu K α 射线,管电压 45 kV,管电流 40 mA。根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸。催化剂粉体的形貌用 SEM 表征,放大倍数 5000;样品的 FTIR 表征,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹,分辨率:4 cm⁻¹,扫描次数:32 次,压片未加入 KBr。利用 Varian 的 Cary5000 紫外-可见分光光度计,以高纯 BaSO₄ 为标准试剂,室温下测定漫反射光谱,测量波长范围为:200~800 nm。光催化剂的 XPS 谱图由美国 PHI 公司的 PHI550 型多功能电子能谱仪测定,辐射源:Al K α ,管电流:30 mA,管电压:10 kV,窄扫描通能 23.5 eV,以本体的污染源 C1s 结合能(284.6 eV)为标准,对样品进行核电校正,从而确定样品的结合能。

1.4 光催化活性的测试

光催化降解实验采用的是 XPA-2 光化学反应仪,冷却水温度为 20~25 °C。在 20 mg·L⁻¹ 的 L-酸溶液 150 mL 中加入催化剂 0.15 g,采用曝气法使反应液与催化剂充分混合,以 250 W 的紫外灯为紫外光源或 250 W 的金卤灯为可见光源,每隔 0.5 h 取样一次,高速离心分离 10 min 后,取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度。L-酸的最大吸收波长为 240 nm。光照后有机物的去除率由下式计算:

$$\text{去除率 } D = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$$

式中, A_0 、 A 分别为 L-酸溶液的初始吸光度、降解后吸光度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为 TiO₂、SO₄²⁻/TiO₂、S-TiO₂ 3 种催化剂的 XRD 图。其中 $2\theta=25.28^\circ, 48.06^\circ, 37.76^\circ$ 处出现的峰分别对应于 TiO₂ 锐钛矿衍射峰,而在 $2\theta=27.4^\circ$ 处的衍射峰是金红石相的特征峰^[19]。根据 XRD 图中的

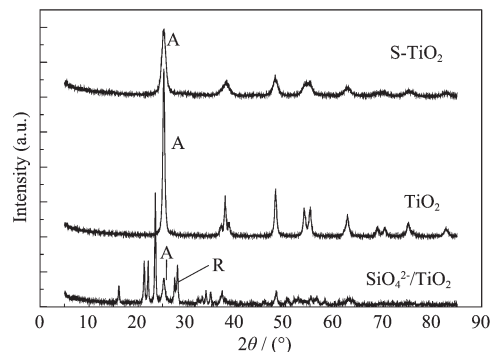


图 1 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different catalysts

(101)和(110)晶面相对衍射强度由公式 $X_A=100/(1+1.265I_{110}/I_{101})$ 计算锐钛矿型 TiO_2 的相对含量; 根据 XRD 图中的最强衍射峰的半高宽 β 和 Scherrer 公

式: $d=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算催化剂的晶粒尺寸, 计算结果列于表 1 中。

从图 1 及表 1 可知, 500 °C 下煅烧, TiO_2 、 S-TiO_2

表 1 样品的硫含量、粒径、禁带宽度、锐钛相的含量

Table 1 Sulfur content, crystal size, band gap and anatase content of catalysts

Sample	Sulfur content* / at%	Anatase phase / %	Crystal size / nm	Band gap / eV
TiO_2	0	100	6.9	2.80
S-TiO_2	6.17	100	5.2	2.12
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	9.39	43.4	4.7	2.51

*Sulfur content is estimated from EDS data.

均是单一的锐钛矿相, 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 出现了金红石相, 同时还伴随有 TiOSO_4 的衍射峰^[20](TiOSO_4 的特征峰为 $2\theta=21.3^\circ, 23.5^\circ, 28.0^\circ$), 说明 SO_4^{2-} 不仅仅是吸附于 TiO_2 表面, 而且在高温条件下与 TiO_2 结合形成了化合物 TiOSO_4 , 降低了 TiO_2 的相转变温度, 以致于在 500 °C 下出现了金红石相。此外, 由表 1 可以看出各催化剂的粒径均在 10 nm 的数量级上, 无论是 H_2SO_4 溶液修饰还是硫脲掺杂, 对 TiO_2 催化剂粒径的影响不大。X 射线能谱(EDS)表征结果 S-TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂中含有 S 元素, S 原子的含量分别为 6.17% 和 9.39%。

图 2 为 3 种催化剂的紫外可见漫反射光谱。通过将 Kubelka-Munk 函数 $F(R)$ 与光子能量乘积的平方根对入射光子能量 $h\nu$ 作图, 然后将图中直线部分外推至 $F(R)=0$ 处, 确定催化剂的禁带宽度(E_g)^[21], 样品结果见图 2 中插图及表 1。

从图 2 及表 1 中可以看出, TiO_2 的吸收带边位于 400 nm, 对可见光区几乎是全反射。而掺杂样品由于硫在晶格中的作用使催化剂对可见光的吸收性能增强, 吸收带边发生红移。这两种方法都可以将 TiO_2 吸收带边拓宽至可见光区域, 其原因是对于 S-TiO_2 光催化剂, 随着硫的掺杂, $2p$ 轨道发生杂化, 导

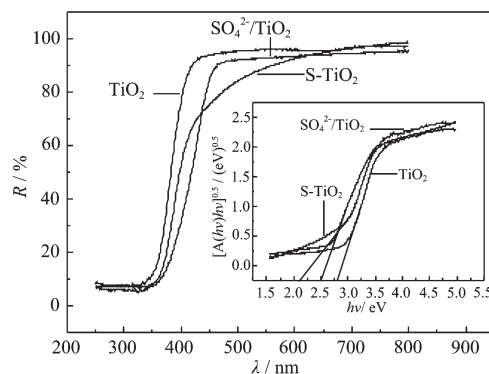
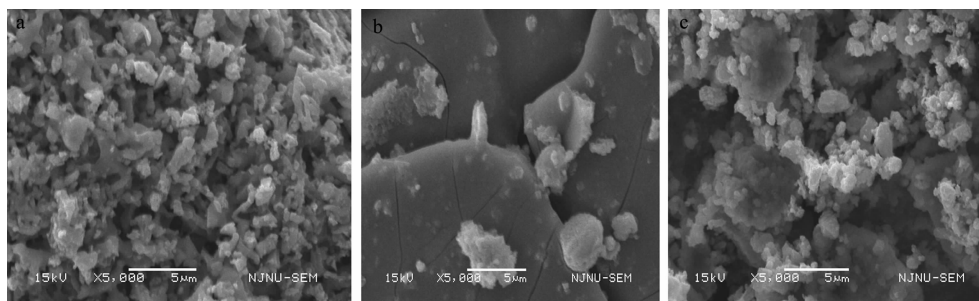


图 2 催化剂的漫反射图

Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different catalysts

致 TiO_2 的能带变窄, 从而吸收可见光, 实现向可见光区域的红移^[22]。对于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 一般认为, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂光催化活性的提高与其表面键合 SO_4^{2-} 中 S=O 双键的强电子诱导效应有关^[23]。样品吸收光谱红移也可能是因为 S=O 双键对电子强烈的诱导作用降低了电子-空穴对分离所需的光子能量所致。

图 3 为 3 种催化剂的 SEM 图。从图中可以比较出 3 种催化剂的形态, 其中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 与 TiO_2 相比发生大量团聚, 形成大颗粒; 而 S-TiO_2 与 TiO_2 相比



a: S-TiO_2 ; b: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$; c: TiO_2

图 3 催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM images of different catalysts

团聚明显降低,可能是由于硫掺杂入 TiO_2 的晶胞使其体积变小所致^[19]。由此可见,以硫脲为硫源的掺杂形式可以改善催化剂的团聚现象。

图 4 为 3 种催化剂的 FTIR 光谱图。

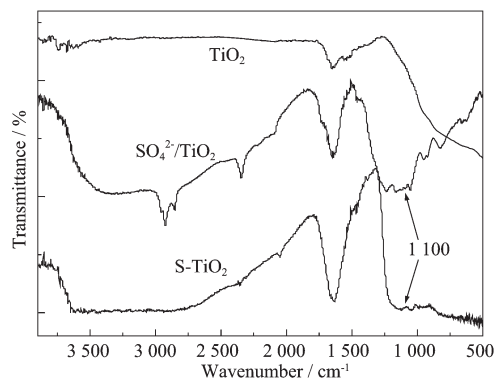


图 4 催化剂的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectra of different catalysts

从图谱中可知, 1620 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 TiO_2 上的水分子 H-O-H 键之间的弯曲振动峰, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 S-TiO_2 样品在该处的峰较强,说明掺杂能使样品的亲水性能提高;而 3100 cm^{-1} 附近的吸收峰则可以归结为样品表面羟基 O-H 键的伸缩振动。此外,与纯 TiO_2 相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 S-TiO_2 在 1100 cm^{-1} 附近出现 2 个强吸收峰,而 S-O 或 S=O 键反对称伸缩振动吸收峰正好在 $800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间^[15,24],可以认为,这 2 个样品中均存在 S-O 或 S=O 键。在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品的红外图谱中还可以看出该催化剂表面还残留有部分有机物,并且经 SO_4^{2-} 修饰后, Ti-O 键的振动吸收峰由原来的 650 cm^{-1} 附近向低频 618 cm^{-1} 移动^[15]。

2.1 催化剂的光催化活性

按 1.3.5 的测试方法比较了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 TiO_2 、 S-TiO_2 3 种催化剂在不同光源下对 L-酸的光催化活性,实验结果如图 5 所示。

由图 5 可知,与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 TiO_2 相比,无论是可见光活性还是紫外光活性, S-TiO_2 光催化剂对 L-酸都具有较高的活性,这主要是因为 S-TiO_2 催化剂是 S^{6+} 、 S^{4+} 和 S^{2-} 的阴、阳离子共掺杂的催化剂^[25],在 S/TiO_2 催化剂的晶格内, S 取代 O, 形成 Ti-S 键,而在催化剂的表面, S 是 S^{6+} 和 S^{4+} 形式形成 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 基团整合在 TiO_2 表面。

图 6 为 S-TiO_2 催化剂样品的表层及经 Ar^+ 溅射后达到稳定时,粒子内部约 10 nm 处 $\text{S}2p$ 的高分辨 XPS 图谱。由图 6 可知,催化剂的表层在 168 eV 出

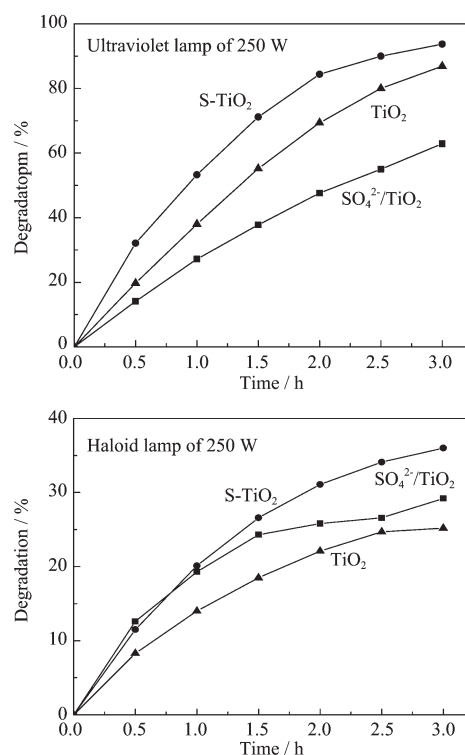


图 5 不同光源下 L-酸的降解率

Fig.5 Degradation efficiency of L-acid with different light source

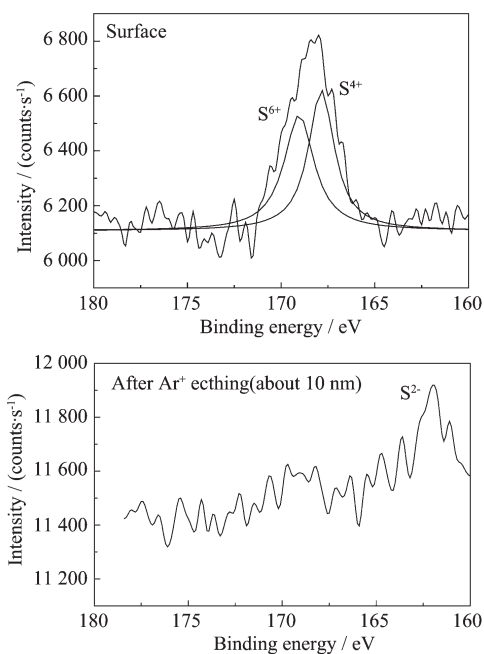


图 6 催化剂的表层和深层 $\text{S}2p$ 的高分辨 XPS 图谱

Fig.6 $\text{S}2p$ of HRXPS spectra of the surface and deep layer of S/TiO_2

现特征峰,而在催化剂内部在 162.7 eV 附近出现特征峰。图中 162.7 eV 处的低能峰对应于以 S^{2-} 形式存

在的 S 原子,为 TiO_2 晶格中部分氧原子被 S 原子取代所形成的 Ti-S 键^[9],而 168 eV 附近的高能峰通常是 S^{6+} 或 S^{4+} 等 S 原子氧化物形式的峰^[10,11]。 S-TiO_2 催化剂在焙烧前 S 以 S^{2-} 存在于催化剂中,焙烧后,催化剂中的 S 原子以 S^{4+} 和 S^{6+} 两种价态存在^[19]。由于晶粒中存在 S^{2-} 和 S^{6+} 及 S^{4+} 杂质离子, S^{6+} 及 S^{4+} 可以作为电子受体与电子反应, S^{2-} 可以与空穴反应,即在 S/ TiO_2 催化剂中同时存在电子和空穴俘获剂^[26]。从而拓宽了催化剂的可见光吸收范围,并提高其光催化活性。另外,利用 ζ 电位与 pH 值的关系曲线得到 S- TiO_2 和 TiO_2 的悬浮液的等电点分别为 4.75 和 6.4^[27],相比纯 TiO_2 表面来说,S- TiO_2 表面正电荷大量减少,即纯 TiO_2 表面的 Ti-OH^{2+} 基团被 Ti-O-SO_3^- 基团所替代^[28]。这与 FTIR 实验结果相符合。螯合在 TiO_2 表面的 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 能使 S- TiO_2 表面的 Lewis 酸性增强,这有助于提高光催化剂对反应物的吸附能力,而使光催化剂表面吸附的 OH⁻增多,OH⁻能俘获 TiO_2 光生空穴而转化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基,进而提高光生电子空穴对的分离效率,促进光催化反应的进行。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的可见光活性与 TiO_2 相比也有一定的提高,主要是 SO_4^{2-} 与 TiO_2 结合,减小了 TiO_2 的带隙能,使其光吸收范围向可见光区域发生了偏移;而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的紫外光活性的降低,结合表 1 及 SEM 图,发现可能是由于过量的 SO_4^{2-} 使催化剂中存在大量金红石相而影响催化剂的光催化性能,也可能是催化剂的团聚现象严重而影响催化剂表面活性位对紫外线的吸收所致^[8]。由此可见,以硫脲为硫源所得到的 S- TiO_2 ,其紫外光和可见光活性都高于纯 TiO_2 。而用 H_2SO_4 对 TiO_2 进行表面修饰,能够降低 TiO_2 的带隙能,拓宽催化剂的可见光吸收范围,可以提高催化剂的可见光活性,但由于催化剂粒子的团聚和锐钛矿相的减少导致紫外光活性低于纯 TiO_2 。

3 结 论

(1) 采用改进的 Sol-gel 法制备的 S- TiO_2 和用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 对 TiO_2 进行表面修饰制成的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$,两种掺杂方法都能够使 TiO_2 的禁带宽度降低,拓宽了 TiO_2 对可见光的吸收范围,提高 TiO_2 的可见光催化性能。

(2) 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 对 TiO_2 进行表面修饰易使 TiO_2 发生团聚现象,而以硫脲为硫源进行掺杂,可以改善 TiO_2 的团聚现象,从而使 TiO_2 的紫外可见光催化性能都能进一步提高。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(1):69~96
- [2] Fujish M A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2000**,**1**(1):1~21
- [3] JIAN Pan-Ming(菅盘铭), XIA Ya-Mu(夏亚穆), LI De-Hong(李德宏), et al. *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2001**,**22**(2): 161~164
- [4] SHI Jian-Wen(石建稳), CHEN Shao-Hua(陈少华), WANG Shu-Mei(王淑梅), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(*Haugong Jinzhan*), **2009**,**28**(2):251~258
- [5] Wingkei H, Jimmy C Y, Lee S C. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**(4):1171~1176
- [6] CHEN Xiao-Yu(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2007**,**23**(5):701~708
- [7] LIU Cheng(刘成), CHEN Wei(陈卫), TAO Hui(陶辉), et al. *Chinese Environ. Sci.*(*Huanjing Kexue*), **2009**,**30**(6): 1653~1657
- [8] ZHOU Wu-Yi(周武艺), CAO Qing-Yu(曹庆云), TANG Shao-Xi(唐绍裘), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2006**,**21**(4):776~783
- [9] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, et al. *Chem. Lett.*, **2003**, **32**(4):330~331
- [10] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M, et al. *Chem. Lett.*, **2003**,**32**(4):364~365
- [11] ZHU Qi-An(朱启安), WANG Shu-Feng(王树峰), ZHANG Ping(张平), et al. *Fine Chem.*(*Jingxi Huagong*), **2007**,**24**(6): 526~530
- [12] SU Wen-Rui(苏文悦), FU Xian-Zhi(付贤智), WEI Ke-Mei(魏可镁). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**,**17**(1):28~31
- [13] GAO Yuan(高远), XU An-Wu(徐安武). *J. Guangdong Non-ferrous Met.*(*Guangdong Youse Jinshu Xuebao*), **2002**, **12**(2):90~94
- [14] Li H X, Li G S, Zhu J, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **226**:93~100
- [15] Yin H L, Tan Z Y, Liao Y T, et al. *J. Environ. Radioact.*, **2006**,**87**:227~235
- [16] YE Zhao(叶钊), ZHANG Han-Hui(张汉辉), PAN Hai-Bo(潘海波). *Spectrosc. Spectral Anal.*(*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*), **2004**,**24**(3):261~265
- [17] DU Jin-Ju(杜金菊), XU An-Wu(徐安武), ZHU Jing-Yan(祝静艳). *Acta Sci. Nat. Univ. Sun.*(*Zhongshan Daxue Xuebao*(*Ziran Kexue Ban*)), **2001**,**40**(3):48~51
- [18] PENG Shao-Hong(彭少洪), ZHANG Yuan-Ming(张渊明), ZHONG Li(钟理). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(12):2258~2262

- [19]LI Jie(李 杰), WANG Yu-Ping(王玉萍), PENG Pan-Ying(彭盘英). *J. NJNU. Nat. Sci. Edi.(Nanjing Shida Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2007**,**30**(4):56~60
- [20]CHEN Shao-Yuan(陈绍源), YANG Jun(杨 骏), LIU Ying-Shi(刘颖诗). *Chem. Res. Appl.(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2006**,**18**(11):1326~1329
- [21]FANG Yan-Fen(方艳芬), HUANG Ying-Ping(黄应平), LIU Li-Ming(刘立明), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(23):2693~2700
- [22]CAI Ling-Feng(蔡领峰), PENG Feng(彭 峰), CHEN Chun-Lin(谌春林), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2008**,**16**(8):70~74
- [23]SHENG Jun(沈 俊), LUO Ni(罗 妮), ZHANG Ming-Jun(张明俊), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(3):264~268
- [24]FENG Guang-Jian(冯光建), LIU Su-Wen(刘素文), YU Jiao-Xian(俞娇仙), et al. *J. Sandong Ins. Light Ind.(Shangdong Qinggongye Xueyuan Xuebao)*, **2008**,**22**(1):58~61
- [25]Wang Y P, Li J, Peng P Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**254**(16):5276~5280
- [26]HUA Nan-Ping(华南平), WU Zhun-Yi(吴遵义), DU Yu-Kou(杜玉扣), et al. *Acta Phys. -Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1081~1085
- [27]WANG Yu-Ping(王玉萍). *Thesis for the Doctorate of Nanjing University of Science and Technology*(南京理工大学博士学位论文). **2008**.
- [28]Ou Y, Lin J D , Zou H M, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2005**,**241**(1~2):59~64