

水热处理锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列及其增强的光电催化活性

戴高鹏^{*,1,2} 刘素芹¹ 罗天雄¹ 王 松¹ 胡安正³

(¹ 湖北文理学院化学工程与食品科学学院, 襄阳 441053)

(² 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(³ 湖北文理学院物理与电子学院, 襄阳 441053)

摘要: 在含氟溶液中, 通过电化学阳极氧化钛片成功制备了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列, 先在 450 °C 下煅烧使其晶化为锐钛矿相, 再在不同温度下水热处理了这些锐钛矿阵列。用 XRD、SEM 和 XPS 表征了所制备的样品。通过在氙灯光照下光电催化降解对氯苯酚水溶液来检测样品的活性。以对苯二甲酸作为探测分子, 用荧光光谱检测了在氙灯光照下样品表面产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。通过线性伏安扫描的间隙光照实验, 测定了样品的光电流响应。结果表明后水热处理对锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的结晶度和形貌没有影响, 但光电催化活性明显增强, 而不同温度处理的样品的活性差别不大。水热处理后的 TiO_2 纳米管阵列的光电催化活性增强的原因是, 水热后 TiO_2 纳米管阵列表面羟基含量明显增加, 使得其在光电催化过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 增加。

关键词: 锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列; 水热; 温度; 光电催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1617-06

Hydrothermal Treatment and Enhanced Photoelectrocatalytic Activity of Anatase TiO_2 Nanotube Arrays

DAI Gao-Peng^{*,1,2} LIU Su-Qin¹ LUO Tian-Xiong¹ WANG Song¹ HU An-Zheng³

(¹Department of Chemical and Food Science, Hubei University of Art and Science, Xiangyang, Hubei 441053, China)

(²State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(³Department of Physics and Electronic Engineering, Hubei University of Art and Science, Xiangyang, Hubei 441053, China)

Abstract: Highly ordered TiO_2 nanotube arrays (TNs) were prepared by electrochemical anodization of titanium foil in a mixed electrolyte solution containing fluorions, and then calcined at 450 °C to transform them from amorphous to anatase, followed by hydrothermal treatment at different temperatures. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photoelectrocatalytic (PEC) activity of the samples was evaluated by degradation of p-chlorophenol aqueous solution under xenon lamp irradiation. The production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) on the surface of xenon lamp irradiated samples was detected by a photoluminescence (PL) technique using terephthalic acid (TA) as a probe molecule. The transient photocurrent response is measured by several on-off cycles of intermittent irradiation. It was found that hydrothermal treatment exhibited no influence on the crystallization and morphology of anatase TNs, but the photocurrent density and PEC activity of anatase TNs after hydrothermal treatment were enhanced. There is little difference on the PEC activity of samples after hydrothermal treatment at different temperatures. The enhanced PEC activity of the anatase TNs was attributed to the fact that the increasing number of hydroxyl groups on the surface of anatase TNs after hydrothermal treatment, which enhanced the increasing of $\cdot\text{OH}$ in the PEC process.

Key words: anatase TiO_2 nanotube arrays; hydrothermal treatment; temperature; photoelectrocatalytic

收稿日期: 2011-01-31。收修改稿日期: 2011-03-23。

国家自然科学基金(No.21103131), 湖北省教育厅基金(No.T201215, Q20122507)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dgp2000@126.com Tel: 0710-3592609

过去 10 多年里, 由于二氧化钛纳米管在光催化^[1]和光电催化^[2-3]等领域应用的巨大潜力而引起人们的广泛关注。目前, 制备 TiO_2 纳米管的方法有很多, 包括溶胶-凝胶法^[4]、模板法^[5]、水热法^[6]、晶种生长法^[7]和阳极氧化法^[8]。这些方法中, 用电化学阳极氧化法所制备 TiO_2 纳米管阵列高度有序, 结构规整, 与钛基体结合牢固, 且易于从光催化降解溶液中分离回收并循环利用, 在实际应用上更具优势。与固定化的 TiO_2 纳米颗粒膜比较, 有序纳米管结构为电子提供了一条垂直的、最短的渗透通道^[9], 减小了光生载流子复合概率^[10], 因此 TiO_2 纳米管阵列能表现出更高的光电催化性能及光电转换效率。光照下, 在偏压作用下, 光生电子通过垂直的管壁能快速进入钛基 TiO_2 纳米管阵列导电基体, 更利于电子分离和传输, 促进了光生载流子的分离, 表现出更好的光电催化活性^[11-13]。

很多研究表明 TiO_2 的光催化活性与制备条件和后处理方法密切相关, 特别是后处理方法对其活性影响非常大^[14-15]。 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下热处理后, 结构没有明显变化, 但表面会吸附更多的氧, 使得其光催化活性显著地提高^[16]。水热也常用于材料的合成和后处理, 可以在低温下改善材料的结构和性能。Kontos 等通过水热处理 P25 膜后, 其光催化活性约是处理前的 2 倍^[17]。本研究中, 我们用阳极氧化法制备了 TiO_2 纳米管阵列, 通过煅烧处理使其晶化为锐钛矿, 再在不同温度下水热处理这些样品以期提高其光电催化活性。这是第一次关于水热处理锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的报道, 该研究将为制备高光催化活性 TiO_2 薄膜提供新的思路。

1 实验部分

1.1 TiO_2 纳米管阵列样品的制备

所有试剂都是分析纯, 电解液组分包括 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_4$ 、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠和 $0.5\text{ wt}\%$ NaF, pH 约为 4。阳极氧化前, 先将钛片 (0.25 mm , 纯度为 99%) 依次放入丙酮、异丙醇、甲醇和蒸馏水中超声清洗 15 min , 再用氮气流吹干。实验装置采用两电极体系, 以钛片为阳极, 铂片为阴极, 室温下, 在 20 V 的电压下氧化 10 h 。阳极氧化完毕, 迅速用足量蒸馏水充分冲洗, 再用氮气流吹干, 然后在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h (升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 使其晶化为锐钛矿。最后, 将锐钛矿纳米管阵列置入

100 mL 的聚四氟乙烯水热釜底部, 加入 80 mL 水, 密封后, 在不同温度下保温 8 h , 待水热釜自然冷却至室温后, 取出样品, 将样品在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h 。

1.2 表征

采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜观察了样品的形貌。用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-RB 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行了 XRD 测定。工作条件为: 用 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 扫描速率为 $(2\theta)0.05^\circ\cdot\text{s}^{-1}$, 加速电压和应用电流分别为 40 kV 和 80 mA 。采用英国 VG 科技公司出产的 VG ESCALAB 210 电子能谱仪对样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, X 射线源为 $\text{Mg K}\alpha$ 射线, 样品的结合能都以来自 XPS 仪器本身的油污碳(C1s , $E_b=284.8\text{ eV}$)为内标进行荷电校正。

1.3 光电化学测试

用带标准三电极体系的电化学分析仪 (CHI660C, 上海辰华仪器有限公司) 测定了样品的光电流, 其中以面积为 0.5 cm^2 的样品为工作电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液) 为参比电极, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 水溶液为电解液, 在 $-0.5\sim 1.0\text{ V}$ 间通过线性伏安扫描测定样品的光电流与暗电流, 扫描速度为 $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。用 300 W 的氙灯作为光源, 波长小于 365 nm 范围内的平均光密度约为 $20\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

1.4 光电催化活性

在带标准三电极体系的电化学分析仪 (CHI660C) 上进行光电催化降解实验, 其中以 TiO_2 纳米管阵列为光阳极, 铂丝为阴极, Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液) 为参比电极, 光阳极上加偏压 0.5 V 。在一个长方形容器的 ($25(\text{W})\times 25(\text{L})\times 50(\text{H})\text{ mm}$) 中装入 15 mL 浓度为 $1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对氯苯酚水溶液, 将 $2\times 2\text{ cm}^2$ 的 TiO_2 纳米管阵列置入该溶液中, 用 300 W 的氙灯作为光源, 氙灯垂直置于距反应池 10 cm 处。光照前先让催化剂、对氯苯酚和水达到一个吸附-脱附平衡。然后每光照 10 min 后, 从降解池中取少量溶液, 用紫外可见光谱仪 (UV-2550) 来测定对氯苯酚的浓度, 测完后再将取出的溶液倒回降解池。为了比较, 也检测了在不施加偏压时 TiO_2 纳米管阵列的光催化活性。还检测了施加 0.5 V 的偏压但没有光照时 TiO_2 纳米管阵列的电氧化活性。

1.5 羟基自由基(OH)分析

用对苯二甲酸为探针分子通过荧光光谱测定了

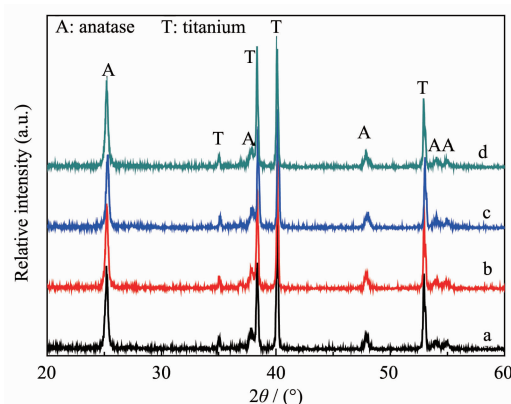
光照后在样品/水界面生成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。对苯二甲酸能与 $\cdot\text{OH}$ 快速反应生成高荧光物质邻羟基对苯二甲酸^[18-19]。邻羟基对苯二甲酸在 425 nm 处能产生荧光,其荧光强度与水中的 $\cdot\text{OH}$ 的量成正比。该实验操作步骤与光催化降解实验类似,只需将对氯苯酚溶液换为浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对苯二甲酸和 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 混合水溶液。光照后,用 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计测定邻羟基对苯二甲酸产生的荧光光谱。测试中用 315 nm 的光激发邻羟基对苯二甲酸,每隔 10 min,测定一次位于 425 nm 的荧光光强变化。

2 结果与讨论

2.1 相结构与形貌

众多周知, TiO_2 的晶相结构和结晶度对光催化活性和光电化学性质有很大的影响。晶相结构可以用 XRD 来表征,不同 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 图如图 1 所示。一般地,用阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管阵列是无定形的^[15]。通过 450 °C 煅烧 3 h 后的样品的所有衍射峰分别对应于钛金属相和锐钛矿相(图 1a),钛金属相来源于钛基体,锐钛矿相是高温煅烧后无定形 TiO_2 转化来的。将煅烧处理后的 TiO_2 纳米管阵列再在不同温度下水热处理 8 h 后,它们的 XRD 图与只煅烧处理过的样品比较,没有发现明显的差别,锐钛矿相的峰的强度和宽度没有明显变化,说明水热处理对锐钛矿 TiO_2 阵列的晶相结构和结晶度没有影响。

用 SEM 观察了 TiO_2 纳米管阵列的形貌(如图 2)。图 2a 是煅烧后的 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 图,从图中可看出,高度有序的纳米管阵列生长在钛基体



(a) un-treated, (b) 120 °C, (c) 160 °C, (d) 180 °C

图 1 不同温度水热处理前后的锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of anatase TNs before and after hydrothermal treatment at different temperatures

上,纳米管平均直径约 110 nm,管壁厚约 20 nm。图 2a 中的插入图展示了纳米管阵列的截面,可以看到整齐的纳米管阵列垂直生长在钛基体上,纳米管长约 2 μm 。将煅烧后的样品在 180 °C 下水热 8 h 后,样品的形貌也没有明显变化(图 2b),说明水热处理对锐钛矿纳米管的构架没有影响。

2.2 光电化学性质

通过线性扫描测试了不同 TiO_2 纳米管阵列电极的光电化学性质。图 3 显示了不同样品的线性扫描图。从图中可看出,对于所有的样品,光源一关闭,光电流迅速降为零;光源一开启,光电流立即增加并又回到一个稳值。说明 TiO_2 在光照下,价带上的电子被激发到导带上,在外电场的作用下,导带上的电子沿 TiO_2 纳米管管壁传向钛基体,再传向外电路,这样就产生了光电流。在 -0.5~0.5 V 间,光电流逐渐

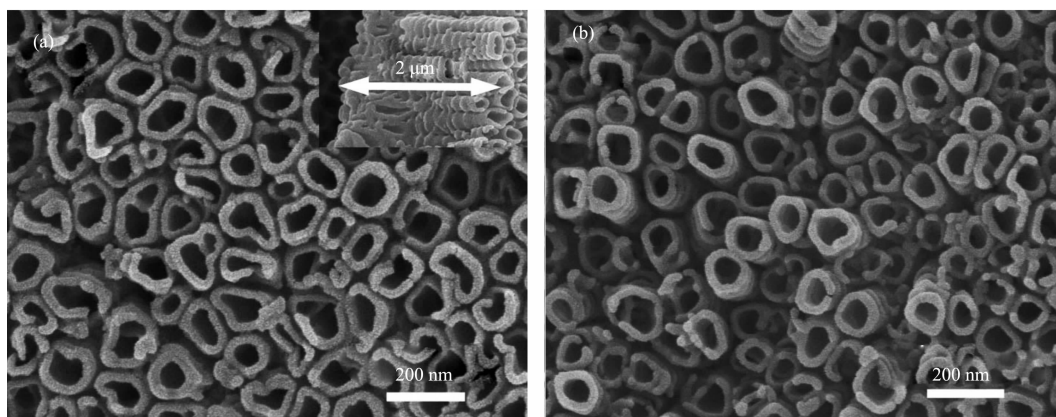
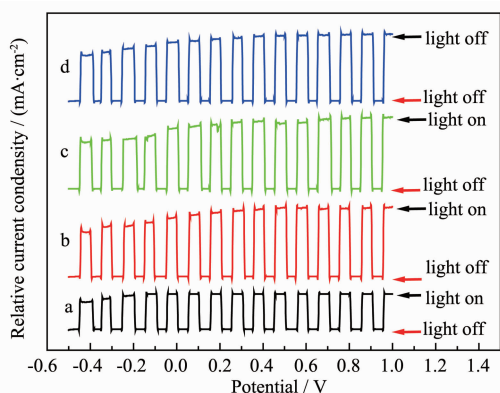


图 2 180 °C 水热处理前后的锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 图

Fig.2 SEM images of anatase TNs before (a) and after (b) hydrothermal treatment at 180 °C



(a) un-treated, (b) 120 °C, (c) 160 °C, (d) 180 °C

图 3 间隙光照下不同 TiO_2 纳米管阵列的线性伏安扫描图

Fig.3 Linear-sweep photovoltammograms of different TNs under chopped irradiation in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ supporting electrolyte

增加,偏压大于 0.5 V 时,光电流逐渐稳定,增加很少,故我们在下面的光电催化降解中采用 0.5 V 的偏压。再仔细观察发现,锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列经水热处理后,在所有偏压范围内,其光电流密度明显增加,约是未水热处理的样品的 2 倍。不同温度水热处理后的样品的光电流差别很少,说明水热温度对光电流的影响很少。高光电流意味着更多的光生电子有效地通过外电路从 TiO_2 纳米管传入对电极,光生电子和空穴的分离效率更高,更有利于光电催化。

2.3 光电催化活性

通过在室温下光电催化降解对氯苯酚来检测样品的活性。图 4A 展示了 160 °C 下水热 8 h 后的锐钛

矿 TiO_2 纳米管阵列的光电催化降解、光催化降解和电化学氧化降解对氯苯酚的差异。从图中可看出其光电催化的降解速率明显比其他两个降解过程快。80 min 后,光电催化降解了 96.9% 的对氯苯酚,而同样的光照条件下光催化只降解了 58.6% 的对氯苯酚。对氯苯酚在电化学过程中没有降解,说明在 0.5 V 的偏压下对氯苯酚没有发生电化学氧化。

图 4B 比较了不同温度下水热处理前后的锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的光电催化活性。从图中可看出,将煅烧后的 TiO_2 纳米管阵列水热处理后,其光电催化活性明显增强,且不同水热温度处理的样品的活性差别很小,说明水热处理能显著增强 TiO_2 的光催化活性,但水热温度的影响很小。前面的结果显示,水热处理并未改变样品的结构和形貌,那是什么原因使得其活性增强呢?为研究增强活性的原因,我们通过 XPS 研究了不同样品表面氧的化学态。在所有样品的 XPS 全谱中 (这里未用图示) 都含有 Ti、O 元素,但都不含 F 元素,这是由于所有样品都经过了煅烧处理,氟元素在高温下都挥发了^[19]。图 5 展示了不同样品的 $\text{O}1s$ 高分辨谱。 $\text{O}1s$ 峰可以拟合为 2 个峰,位于 530.1 eV 的主峰对应 TiO_2 中的 Ti-O,位于 531.7 eV 的小峰属于 TiO_2 表面吸附的 $\cdot\text{OH}$ ^[20]。虽然水热处理过程中, H_2O 易于吸附在 TiO_2 纳米管阵列膜上,但在 XPS 仪器的超真空下这些物理吸附的 H_2O 也易于脱附,故这些羟基属于 TiO_2 表面的 Ti-OH。进一步观察发现水热处理后的样品的羟基含量 (约 28.3%) 明显高于水热处理前的样品 (约 18.1%),这是由于无定形 TiO_2 在煅烧过程中 TiO_2 纳米管膜

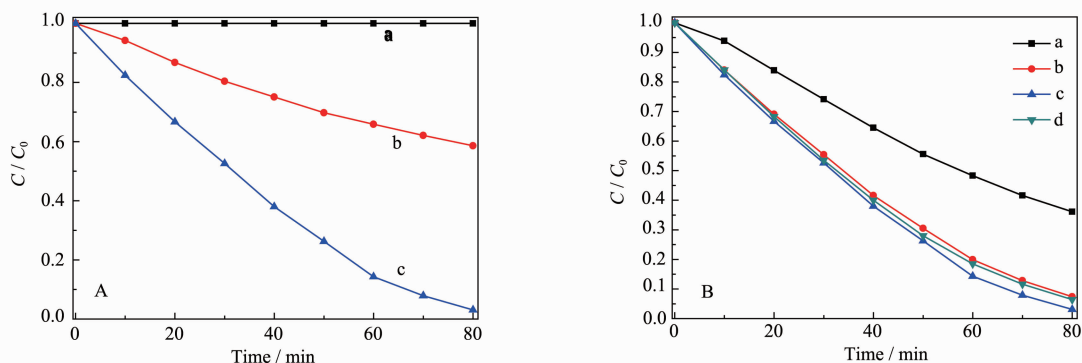


图 4 (A) 160 °C 下水热处理 8 h 后的锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的电化学氧化(a)、光催化(b)和光电催化(c)降解对氯苯酚的活性比较;(B) 不同温度下水热处理前后的锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的光电催化活性比较。

Fig.4 (A) Electrochemical oxidation (a), photocatalytic (b) and photoelectrocatalytic (c) activity of anatase TNs after hydrothermal treatment at 160 °C for 8h for the degradation of p-chlorophenol. (B) Comparison of photoelectrocatalytic activity of anatase TNs before (a) and after hydrothermal treatment at different temperatures. (b) 120 °C, (c) 160 °C and (d) 180 °C

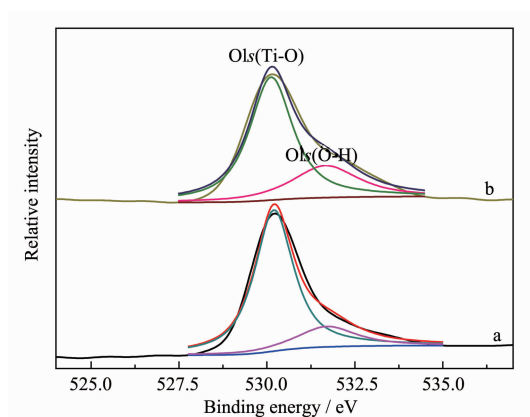


图 5 160 °C 水热处理前(a)和处理后(b)的锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的 O1s 高分辨谱

Fig.5 High-resolution XPS spectra of O1s region for antase TNs before (a) and after (b) hydrothermal treatment at 160 °C for 8 h

表面发生了脱水反应($\text{Ti-OH} + \text{HO-Ti} \rightarrow \text{Ti-O-Ti} + \text{H}_2\text{O}$), 而煅烧后的样品在经过水热, Ti-O-Ti 键又会破坏生成 Ti-OH , 这与文献^[17,21]的研究结果一致。在光催化过程中, TiO_2 表面的羟基基团能与光生空穴反应生成羟基自由基($\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$), 然后羟基自由基参与光催化降解反应, 表面羟基越多, 光催化活性越强^[17], 因此不难理解水热处理后的样品的光电催化

活性显著增加。水热处理后的样品的光电催化活性增加的原因主要是由于它们的表面羟基自由基增加。

为进一步证实不同样品的光催化活性的差异与表面羟基集团的作用, 检测了光照后不同 TiO_2 纳米管阵列膜表面产生的羟基自由基。图 6A 展示了对苯二甲酸溶液的荧光光谱与光照时间的关系。随着光照时间的增加, 装有 160 °C 水热处理后的样品的溶液在 425 nm 处的荧光强度逐渐增加, 然而, 没有可见光光照或溶液中没有样品时, 荧光强度并没有增加, 说明荧光是由 $\cdot\text{OH}$ (紫外光照下在 $\text{TiO}_2/\text{水}$ 界面生成的) 与对苯二甲酸反应生成的邻羟基对苯二甲酸产生的^[18]。通常, 荧光强度与所产生的羟基自由基的量成正比。图 6B 比较了光照 30 min 后水热前后的锐钛矿样品的荧光强度。从图中可以清楚地看到, 水热处理后的样品产生的羟基自由基明显多于水热处理前的样品, 说明水热后的样品产生的 $\cdot\text{OH}$ 更多。这是由于光照后, TiO_2 价带上产生的空穴并与表面吸附的羟基反应生成 $\cdot\text{OH}$, 样品表面的羟基含量越高, 产生的羟基自由基越多。水热处理后的样品表面的羟基含量增加, 故其产生的羟基含量高, 光电催化活性高。

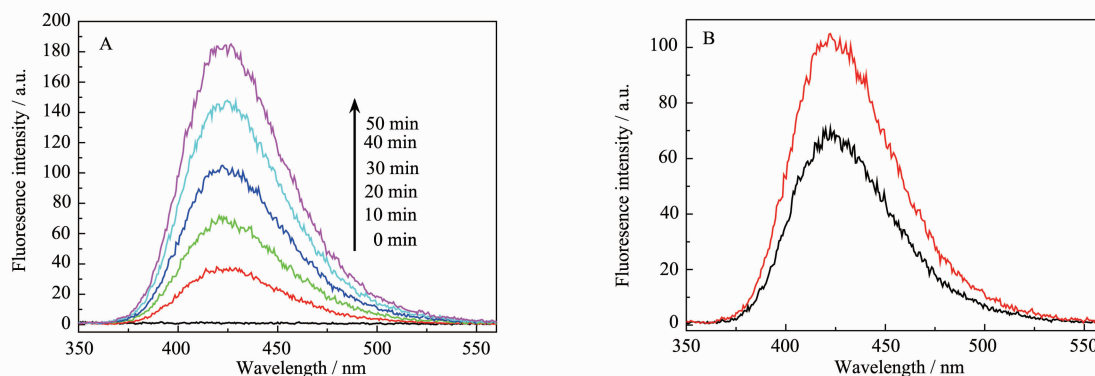


图 6 (A) 装有 160 °C 水热处理后的锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列的对苯二甲酸($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)碱性溶液的荧光光谱与光照时间的关系图; (B) 光照 30 min 后, 装有水热处理前后的 TiO_2 纳米管阵列膜的对苯二甲酸($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)碱性溶液的荧光光谱

Fig.6 (A) PL spectral changes with light irradiation time on the TNs after hydrothermal treatment at 160 °C in a $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ basic solution of TA, and (B) Comparison of PL spectra of the TiO_2 nanotube samples before (a) and after (b) hydrothermal treatment in a $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ basic solution of TA under light irradiation at a fixed 30 min

3 结 论

在含有 Na_2SO_4 、 H_3PO_4 、 NaF 和柠檬酸钠的混合

电解质溶液中, 通过阳极氧化钛片成功制备了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列。450 °C 煅烧处理后无定形的 TiO_2 纳米管转化为锐钛矿相, 再在不同温度下水

热处理煅烧后的样品,其晶相结构和表观形貌没有变化,但光电催化活性明显增强,而不同温度水热处理后的样品的光电催化活性差别不大。水热处理后的样品的活性增加的原因是由于水热后其表面羟基含量明显增加,使得其生成的 $\cdot\text{OH}$ 增加。

参考文献:

- [1] LIU You-Song(刘有松), ZHANG Bing(张斌), ZHU Lei(朱蕾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(8):1555-1563
- [2] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**:065707
- [3] CHEN Yi(陈怡), SHI Li-Yi(施利毅), YUAN Shuai(袁帅), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24** (4):680-684
- [4] Jung J H, Kobayashi H, Bommel K J C, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(4):1445-1447
- [5] Yu H G, Yu J G, Cheng B, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**:065604
- [6] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Langmuir*, **1998**,**14** (12):3160-3163
- [7] Yue L, Gao W, Zhang D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128** (34):11042-11043
- [8] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**,**90**(14):2011-2075
- [9] Grimes C A. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:1451-1457
- [10] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7** (1):69-74
- [11] Yu J G, Dai G P, Huang B B. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:16394-16401
- [12] Bai J, Liu Y B, Li L H, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**98**(3/4):154-160
- [13] LI Dan-Dan(李丹丹), LIU Zhong-Qing(刘中清), YAN Xin(颜欣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(7):1358-1362
- [14] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(50):13871-13879
- [15] Yu J G, Dai G P, Cheng B. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(45):19378-19385
- [16] Yu J C, Lin J, Lo D, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**(18):7304-7308
- [17] Kontos A I, Arabatzis I M, Tsoukleris D S, et al. *Catal. Today*, **2005**,**101**(3/4):275-281
- [18] Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2000**,**2**(3):207-210
- [19] Yu J G, Wang W G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(16):6743-6750
- [20] Yu J C, Yu J G, Zhao J C. *Appl. Catal. B*, **2002**,**36**(1):31-43
- [21] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**253**(1/2):112-118