

1003-7713/2005/03-389-6

负载型复合半导体 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的结构与吸光性能*

胡蓉蓉, 钟顺和**

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 采用表面改性法制备了负载型复合半导体材料 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$, 用 X 射线衍射、比表面测定、透射电子显微镜、红外光谱、拉曼光谱、紫外可见漫反射等技术对固体材料的结构进行了表征, 并从固体材料的光响应性能和化学吸附性能方面进行了评价. 结果表明, $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表面存在着高度分散的 MoO_3 和 TiO_2 微晶, 它们之间有一定的复合和键联作用, 形成了 Mo-O-Ti 键; $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料表面对丙烷分子有化学吸附性能, Mo=O 键上的端氧是 C_3H_8 的活性吸附位; 与本体 MoO_3 和 TiO_2 相比, 复合后 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的能隙值有所增加, 在紫外光区的吸光强度也明显加强, 使得光生载流子的复合效率得到抑制, 并产生了一定的量子尺度效应.

关键词: 复合半导体; 表面改性法; 光催化; 能隙值; 吸光强度

中图分类号: O643 文献标识码: A

Surface Structure and Photon Absorption Property of Supported Coupled Semiconductors $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ *

Hu Rongrong, Zhong Shunhe**

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Solid material of supported coupled semiconductors $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ was prepared by the chemical modification method. BET, XRD, TEM, IR, Raman and UV-Vis DRS experiments were used to characterize the surface structure, photon absorbing and chemisorbing ability of the material. It was shown that there are some extremely small particles of anatase and MoO_3 crystallites dispersed well on the surface of SiO_2 , which also can be coupled each other by the bonds of Ti-O-Mo . The active adsorption sites of the material exist on its surface, according to IR results, and C_3H_8 can be chemisorbed at the Lewis base sites of the Mo=O bonds to form molecular states. Compared with MoO_3 and TiO_2 , the edge energy of $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ was improved and a significant rise of the photon absorbing intensity is observed, which proves the coupled structure has stronger photon ability to take in the UV light, hold back the recombination of photoexcited electron-hole pairs and exhibit the quantum size effects.

Key words Coupled semiconductors, Chemical modification method, Photocatalysis, Edge energy, Photon absorbing intensity

1 引言

自 1978 年发现了甲烷和乙烷能在紫外光激发

下光氧化为甲醛以来, 低碳烷烃光催化氧化合成含氧化合物已成为重要的催化课题之一. 重要前提是制备对烷烃分子有良好的吸附性能、并对紫外光有

* Project supported by the Natural Key Basic Research of China (2001CCA03600).

** Corresponding author, Tel: 022-87893574; Email: shzhong@public.tpt.tj.cn

Received 22 April 2004; in final form 4 June 2004.

稳定的光响应性能的催化剂,许多禁带大于 2.5 eV 的半导体材料成为研究的热点.而利用贵金属沉积、半导体复合、过渡金属离子掺杂、表面光敏化等手段对这些半导体材料进行修饰更是增强其光催化性能的主要途径^[1].本研究采用了表面改性法制备出负载型复合半导体 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$,以期利用半导体的复合效应,提高体系对光能的利用效率,促进光催化反应的进行.实验利用 X 射线衍射、比表面测定、红外光谱、激光拉曼光谱、紫外可见漫反射等技术对固体材料的结构进行了表征,并从固体材料的光响应性能和化学吸附性能方面对催化剂进行了评价.

2 实验

2.1 固体材料的制备

2.1.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的制备^[2].以 TiCl_4 、异丙醇和丙酮为原料,制备氯化醇钛盐的丙酮溶液,等体积浸渍 SiO_2 载体(比表面积为 $350 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.15 mm ,饱和吸水量为 $1.5 \text{ mL}/\text{g}$),浸渍液浓度以 Ti^{4+} 在 SiO_2 表面的单层覆盖率为 50% 计算(Ti^{4+} 约 $1.1 \text{ mol}/\text{L}$),再经老化、表面反应、干燥、煅烧制得白色的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表面复合物.

2.1.2 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的制备.以 MoO_3 为原料,在自行设计的一套玻璃反应器中于 90°C 下与过量的浓盐酸(HCl 含量 36% ~ 38%,密度 $1.18 \text{ mg}/\text{L}$) 反应制得墨绿色 MoOCl_4 的盐酸溶液,加热蒸出过量的盐酸.室温下等体积浸渍 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表面复合物(浸渍液的浓度按 $\text{Mo}^{6+}/\text{Ti}^{4+}$ 原子比为 1:1 的模型计算配制,即 Mo^{6+} 为 $1.1 \text{ mol}/\text{L}$),经振荡使得浸渍达到均匀一致,所得浸渍液密封后在 90°C 下进行表面反应 24 h.再经干燥、氨水浸泡和洗涤过滤至无 Cl^- (AgNO_3 检验), 110°C 烘干 5 h,最后在马弗炉中 450°C 焙烧 5 h 制得负载型复合半导体 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$,其中 TiO_2 的质量分数为 9.6%, MoO_3 的质量分数为 17.3%.

2.2 固体材料的表征

比表面积(BET)采用美国 Quantachrom 公司的 CHEMBET3000 脉冲气相色谱化学吸附仪测定.

X 射线衍射分析(XRD)采用日本理学 2308X 射线衍射仪测定. $\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电压 27.5 kV,管电流 25 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$.

透射电子扫描(TEM)是采用日本 JEM-CX-II 型透射电子显微镜.将样品研磨后,制成乙醇的悬浮

溶液,并用超声波振荡分散,滴于铜网表面观察.

红外光谱(IR)采用 HITACHI270-30 型红外光谱仪(分辨率为 2 cm^{-1})、双光路扫描测定.铜质红外池具有 KBr 窗口,并连接高真空(0.133 mPa)净化表面系统和高纯气体引入系统.采用负载法制样,扫描前样品片在红外池中用 6.67 mPa 高真空净化表面 2 h.

Raman 光谱采用 BRUKER 公司 RFS 100/S 型 FT-Raman 光谱仪测定,以 Nd:YAG 激光器(Ge Diode: 1064 nm)为激发光源,光源狭缝宽度为 7.0 mm ,激光器的最大输出功率为 530 mW ,检测器为 D-418-S(使用前经液氮冷却 1 h),扫描后的谱图用 OPUS-OS/2 软件进行处理.

紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)采用 Perkin Elmer-Lambda35 UV-Vis Spectrometer 测试,扫描范围为 $250 \sim 700 \text{ nm}$,扫描狭缝为 2.0 nm .以 BaSO_4 为标准白板调零, $240 \text{ nm}/\text{min}$ 的速度扫描,利用 UV-winlab 输出 UV-Vis DRS 谱图.

2.3 化学吸附性能的测定

固体样品的化学吸附性能用 C_3H_8 分子探针红外光谱表征,分子探针红外光谱的测定装置系统与固体红外光谱测定装置相同.试样在测定了固体红外光谱后,通过气体引入系统通入超纯 C_3H_8 气体于室温和 6.67 mPa 下吸附 2 h 后,进行红外扫描,得到气相分子-固体表面体系的红外谱图,用低真空($133 \mu\text{Pa}$)消除吸附后余气,接着进行吸附态的红外光谱测定.

3 结果和讨论

3.1 固体材料的结构表征

测定 SiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 与 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的比表面分别为 348.7、296.2、 $243.6 \text{ m}^2/\text{g}$.分析可知,与载体 SiO_2 相比,负载型复合半导体的比表面积有一定程度的减少,这是由于负载的活性组分部分进入了载体的介孔中,从而减小了自由体积而降低了表面积. $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合物保持了本体 SiO_2 的机械强度和物理性质^[2],而具有催化活性的 MoO_3 和 TiO_2 在其表面得到分布.

通过对固体材料的 XRD 的测定发现, $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 与载体 SiO_2 的 XRD 谱基本相同,都只在 2θ 为 22° 处形成一个弥散的衍射峰,未出现晶相 MoO_3 和 TiO_2 的衍射峰,说明 MoO_3 和

TiO_2 在载体 SiO_2 表面上已经高度分散, 没有在其介孔中产生大量聚集的现象。

图1为固体材料放大 19×10^4 倍的 TEM 照片。从图中可以明显地观察到, 在无定形 SiO_2 的表面分散着 MoO_3 和 TiO_2 的微晶颗粒, 且颗粒的直径大约为 10 nm。

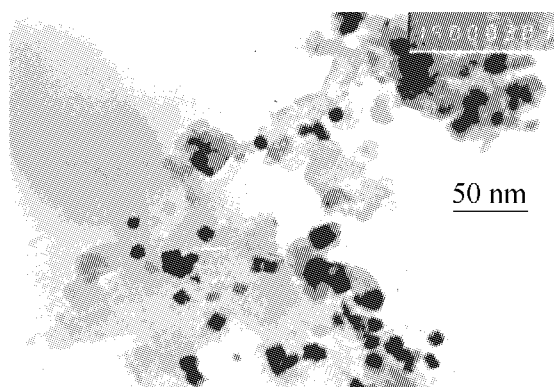


图1 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 TEM 图 ($\times 190,000$)
Fig.1 TEM of $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ ($\times 190,000$)

固体材料的 Raman 表征结果见图2。由图2a可知, TiO_2 有很强的 144 cm^{-1} 的拉曼特征峰, 这是锐钛矿型 TiO_2 形成的标志^[3]。图2b中具有 MoO_3 晶相的拉曼特征峰为 667 、 820 、 995 cm^{-1} , 其中 995 cm^{-1} 对应 $\text{Mo}=\text{O}$ 的末端振动, 287 cm^{-1} 对应 $\text{Mo}=\text{O}$ 的弯曲振动, 820 和 667 cm^{-1} 对应 $\text{Mo}-\text{O}$ 的伸缩振动^[4]。复合后的 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 拉曼光谱为图2c (放大 50 倍), 可以观察到 669 、 823 和 998 cm^{-1} 处有晶相 MoO_3 的拉曼特征峰, 而代表锐

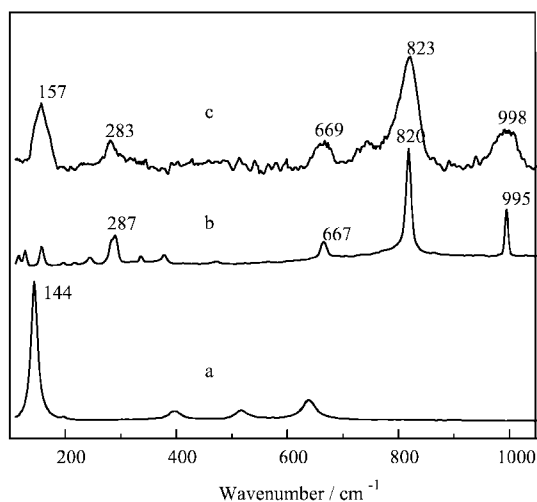


图2 TiO_2 (a)、 MoO_3 (b) 和 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c) 的 Raman 谱
Fig.2 Raman spectra of TiO_2 (a), MoO_3 (b) and $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ (c)

钛矿的 144 cm^{-1} 特征峰也蓝移至 157 cm^{-1} 处, 这说明了复合半导体 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表面存在着 MoO_3 和 TiO_2 微晶。由于 Raman 光谱本身对表面局部结构的 M-O 振动更敏感, 因而能对 XRD 未能检验出的 MoO_3 及 TiO_2 微晶结构进行进一步的补充。

图3为固体材料的 IR 表征结果。通过分析, 锐钛矿型 TiO_2 (图3a) 在 $400 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 由一宽且强的吸收带, 670 cm^{-1} 是 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的振动吸收; MoO_3 (图3b) 在 996 cm^{-1} 处有一个具有双键性质的 $\text{Mo}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 在波数 880 和 600 cm^{-1} 处有两个 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 键的特征吸收峰; SiO_2 载体 (图3c) 在 $1300 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 处有一强而宽的吸收带, 其中 800 、 1080 、 1162 cm^{-1} 是 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体键的伸缩振动谱带, 456 cm^{-1} 是 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 变形振动谱带。图3e 是 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 IR 谱, 与图3a和c相比, $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动谱带从 1162 和 1080 cm^{-1} 位移至 1165 和 1088 cm^{-1} , $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 变形振动谱带位移至 460 cm^{-1} , $\text{Ti}-\text{O}$ 键的振动吸收也移至 683 cm^{-1} , 说明 TiO_2 和 SiO_2 有一定的相互作用, 且 960 cm^{-1} 出现的新吸收峰与单纯的 $\text{Ti}-\text{O}$ 及 $\text{Si}-\text{O}$ 键的振频相差很大, 可归属为材料表面形成的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振频^[2]。在 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合半导体 (图3d) 的谱图中, SiO_2

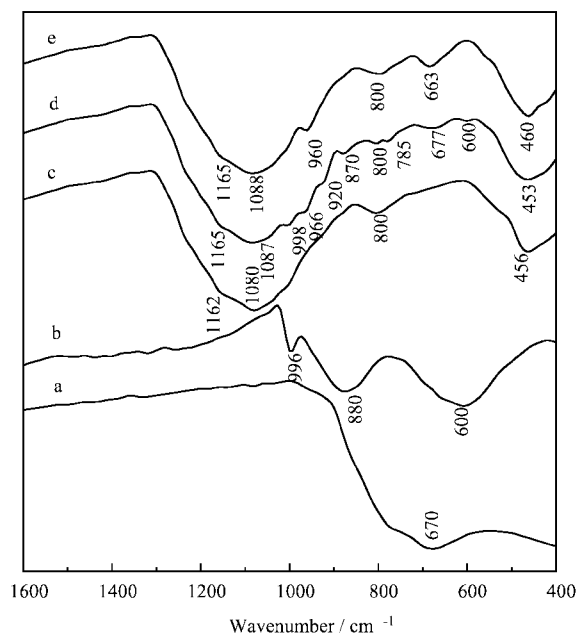


图3 TiO_2 (a)、 MoO_3 (b)、 SiO_2 (c)、 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ (d) 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (e) 的 IR 谱
Fig.3 IR Spectra of TiO_2 (a), MoO_3 (b), SiO_2 (c), $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ (d) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (e)

载体的各振动峰无明显变化, 998、870 cm^{-1} 处的谱峰分别为 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 的振动吸收, 677、966 cm^{-1} 处的谱峰对应于 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 的振动吸收, 出现的新吸收峰 920 及 785 cm^{-1} 则归属于 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Si}$ ^[5] 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$ ^[6] 的振动吸收. 这些分析说明, $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合半导体的体相仍保持了 SiO_2 的化学结构状态; 其表面既有 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 、 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键, 又有 MoO_3 和 TiO_2 复合形成的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$ 键以及 MoO_3 、 TiO_2 与 SiO_2 键联形成的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键.

图4为固体材料的紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)测定结果. UV-Vis DRS 不仅能表征固体材料的光响应性能, 而且还是表征金属原子状态的有效手段, 可以用来判断其配位状态, 给出有用的结构信息. 图4e为 SiO_2 的 DRS 谱, 它对紫外光基本不吸收, 因此可作为光催化剂的理想载体材料. 图4d为锐钛矿 TiO_2 的 DRS 谱, 可以观察到 200~400 nm 出现了明显的吸收带, 这是由于与钛配位的氧原子上的电子跃迁到了中心钛原子的空轨道, 即 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Ti}3\text{d}$ 的电荷转移形成的特征吸收, 其中 230 nm 的吸收峰是四配位钛的特征峰, 330 nm 处的吸收峰是钛聚集晶化后产生的锐钛矿的吸收峰^[7]. 图4c为晶体 MoO_3 的 DRS 谱, 由于 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Mo}4\text{d}$ 的电荷转移, 它形成的吸收带出现在 200~450 nm, 且 240 和 330 nm 处的特征吸收谱带分别代表四面体配位结构

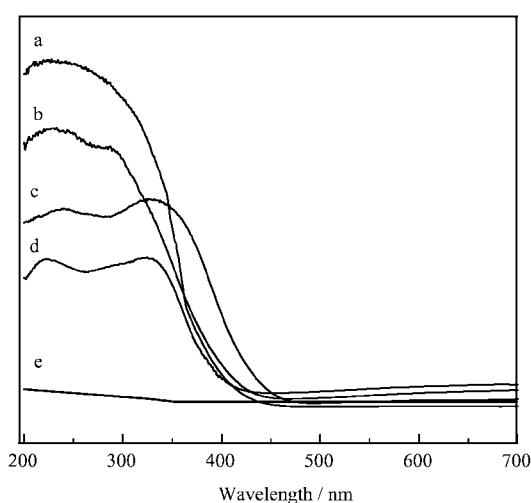


图4 $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (a)、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b)、 MoO_3 (c)、 TiO_2 (d) 和 SiO_2 (e) 的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 4 An UV-Vis DRS spectra of $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (a), $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (b), MoO_3 (c), TiO_2 (d) and SiO_2 (e)

和八面体配位结构的钼^[8]. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 DRS 谱为图4b, 在 230 nm 处观察到有明显的吸收峰, 说明大部分的钛以高分散的四配位状态存在, 另外, 在 290 nm 处还出现了微弱的肩峰, 说明复合物表面存在少量的一维聚合 $(\text{TiO}_4)_n$ ^[9]. $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合半导体的 DRS 谱见图4a, 从中可以看出, 该复合半导体在 240~300 nm 出现一较宽的吸收峰, 它的形成是 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Ti}3\text{d}$ 和 $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Mo}4\text{d}$ 电荷转移的共同作用, 表明 TiO_2 和 MoO_3 之间产生了复合, 并在 SiO_2 载体表面得到分散.

通过以上表征, 可以得到以下信息: 在负载型复合半导体 $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的表面, 一方面存在着 MoO_3 和 TiO_2 微晶, 它们在载体表面高度分散, 并分别与 SiO_2 形成了键联; 另一方面 MoO_3 和 TiO_2 作为两种宽禁带的半导体也互相发生了复合, 其表面构造如图5.

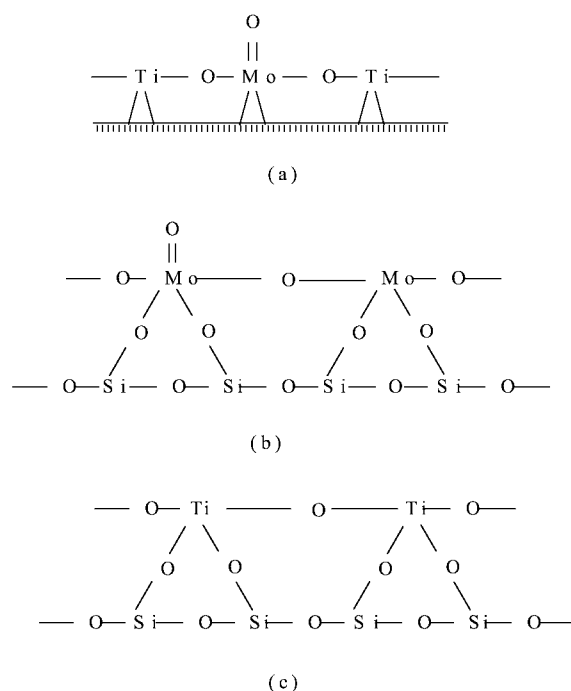


图5 $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的表面构造

Fig. 5 Surface structure of sample $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

3.2 固体材料的化学吸附性能

我们利用 C_3H_8 作为探针分子, 进一步研究负载型复合半导体 $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的化学吸附性能, 图6为 $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2-\text{C}_3\text{H}_8$ 体系的 IR 测定结果. 通过对比图6 a 和 b 可知, 在 760、815、1380、1445、2910 和 2950 cm^{-1} 处存在丙烷的六个吸收峰, 其中 760 cm^{-1} 处对应亚甲基的平面摇摆振动

(图 6a 中的 740 cm⁻¹), 815 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C-C δ 键的振动吸收(对应图 6a 中的 800 cm⁻¹), 1445、1380 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是由甲基的对称变形振动和非对称变形振动(对应图 6a 中的 1480 和 1395 cm⁻¹)形成的, 2910 和 2950 cm⁻¹ 处的吸收峰是由亚甲基和甲基的 C-H 键的伸缩振动引起的(对应图 6a 中的 2880 cm⁻¹). 由于吸附态分子中亚

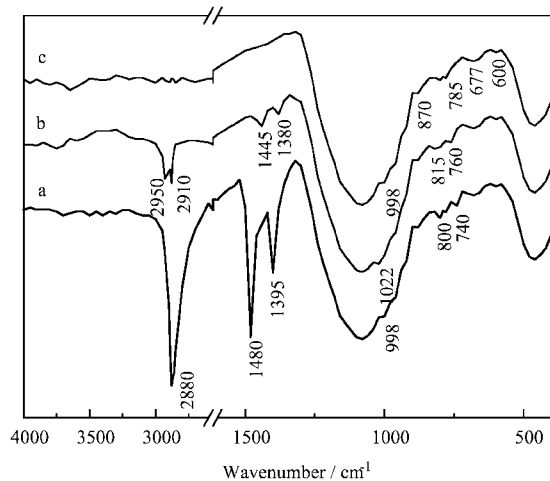


图 6 MoO₃-TiO₂/SiO₂ 吸附 C₃H₈ 的红外光谱

Fig. 6 IR spectra of C₃H₈ adsorbed on MoO₃-TiO₂/SiO₂ surface

- a. MoO₃-TiO₂/SiO₂ + C₃H₈ (g),
- b. MoO₃-TiO₂/SiO₂ + C₃H₈ (ad),
- c. MoO₃-TiO₂/SiO₂.

甲基和亚甲基的 C-H 键振频变化较大, 可以确定 C₃H₈ 分子是以 C-H 键中的 H 吸附在 MoO₃-TiO₂/SiO₂ 表面. 通过对比图 6 b 和 c 发现, 吸附了 C₃H₈ 后, 复合半导体表面的 Mo=O 键伸缩振动的波数有明显变化, 由原来的 998 cm⁻¹ 蓝移至 1022 cm⁻¹, 而其它的表面键(如 Mo-O-Mo、Mo-O-Ti、Ti-O-Ti 等)的振频基本未变或变化很少, 这些表明 Mo=O 键上的端基 O(Lewis 碱位)是 MoO₃-TiO₂/SiO₂ 表面的吸附位, 其化学吸附模型见图 7.

3.3 固体材料的光响应性能及量子尺度效应

能带宽度 E_g 值是表征半导体材料紫外光响应性能的重要指标, 将紫外可见漫反射谱中(图 4)的 F(R) ~ λ 曲线进行转化, 利用 (F(R) hν)² ~ hν 图可确定相应半导体的 E_g 值^[10], 如图 8 所示. 很明显, 负载型复合半导体 MoO₃-TiO₂/SiO₂ 的 E_g 值(3.62 eV) 高于本体 TiO₂ 和 MoO₃ 的 E_g 值, 在 200 ~ 450 nm 的吸光程度也明显增强, 提高了材料对紫外光的利用率, 能隙值的增加还使产生的光生载流

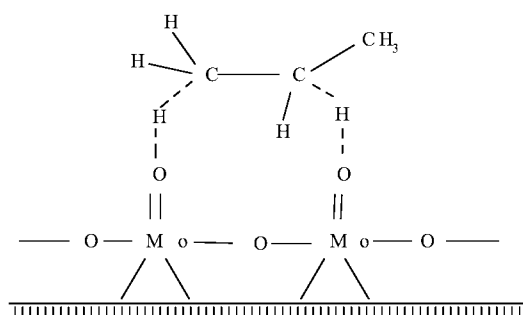


图 7 C₃H₈ 在 MoO₃-TiO₂/SiO₂ 上的分子吸附态

Fig. 7 The molecular adsorption state of C₃H₈ on MoO₃-TiO₂/SiO₂

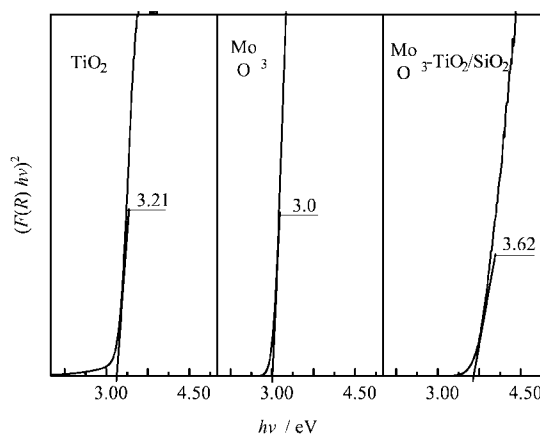


图 8 TiO₂、MoO₃ 和 MoO₃-TiO₂/SiO₂ 的能隙值 E_g

Fig. 8 The edge energy of TiO₂, MoO₃ and MoO₃-TiO₂/SiO₂

子移动性减弱, 复合困难, 使光催化材料有了更强的氧化/还原能力.

另外, 根据 E_g 值的变化, 我们还可以对表面微晶的尺度进行估算. Lassalatte 曾假设当 TiO₂ 在 SiO₂ 表面是层层增长的模式^[11], 建立了能隙值的变化与粒子尺度的关系为:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{4\mu_{xy}L_{xy}^2} + \frac{\hbar^2}{8\mu_zL_z^2} \quad (1)$$

式中, \hbar 为普朗克常数; μ_{xy} 和 μ_z 为覆盖层平面和垂直面的电子-空穴对的有效质量; L_{xy} 和 L_z 分别为水平方向和垂直方向的长度, 由于是理想的覆盖薄层, L_{xy} 与 L_z 相比, 可以近似认为趋于无穷, 这样 ΔE_g 就直接与 L_z 有关, 简化为:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8\mu_zL_z^2} \quad (2)$$

由于本研究组在 MoO₃-TiO₂/SiO₂ 固体材料的制备中, TiO₂ 和 MoO₃ 都是以单层覆盖的形式负载于 SiO₂ 表面, 故可用式(2)的简化模型对微晶的尺

度进行估算. 算出 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表面的 MoO_3 和 TiO_2 微晶的尺度大致在 1 ~ 10 nm 的数量级范围内, 该结果与图 1 的结论基本一致, 说明在 SiO_2 表面上的 MoO_3 和 TiO_2 颗粒有着一定的量子尺度效应, 而且由于这种纳米级粒子的粒径小于空间电荷层的厚度, 使得光生载流子可通过简单的扩散就能从粒子内部迁移至表面, 进而与其他的物种发生反应, 因此可以提高固体材料的光催化活性.

参 考 文 献

- [1] Han S T (韩世同), Xi H L (习海玲). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 339
- [2] Zhong S H (钟顺和), Wang J H (王杰慧). *Petrochemical Technology* (石油化工), 1993, **22**: 307
- [3] Gao X, Bare S R, Fierro J I G J. *Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 5653
- [4] Zhang Y Z (章俞之), Huang Y S (黄银松). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2001, **59**: 2076
- [5] Shao Y (邵宇), Zhong S H (钟顺和). *J. Mole. Catal.* (分子催化), 1997, **11**: 342
- [6] Wang D W (王大文), Zhong S H (钟顺和). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 515
- [7] Bengoa J F, Gallegos N G, Marchetti S G. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **24**: 163
- [8] Fernanda G, Paulo R S, Jean G, *et al. Appl. Catal. A: General*, 2000, **193**: 195
- [9] Gao X T, Wachs I E. *Catalysis Today*, 1999, **233**:
- [10] Delgass W N. Academic Press, New York, 1979.
- [11] Lassaletta G, Fernandez A, Espinds J P, *et al. J. Phys. Chem. B*, 1995, **99**: 1484