

1003-7713/2005/02-273-6

CO₂ 和 C₂H₄ 光催化合成丙烯酸 Cu/ZnO-TiO₂ 催化剂*

赵 春, 钟顺和**

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘 要: 采用溶胶凝胶法制备了金属负载的复合型固体材料 Cu/ZnO-TiO₂, 并用 X 射线衍射、透射电子显微术、BET 比表面测试、红外吸收光谱、紫外-可见漫反射光谱以及光催化反应等实验技术对固体材料的表面结构、光响应性能、化学吸附性能以及光反应性能进行了表征和评价。实验结果表明, 制得的固体材料粒径约为 10 nm, 晶体结构以锐钛矿型 TiO₂ 为主; ZnO 和 TiO₂ 复合后部分地形成了 Zn-O-Ti 键联, 提高了对 250 ~ 400 nm 光的吸收强度; 金属 Cu 的负载扩展了材料在可见光范围的吸收, 且使其紫外吸收限发生蓝移; 反应物在固体材料表面的吸附态是影响光反应结果的主要因素; CO₂ 卧式吸附态和 C₂H₄ 非解离双点吸附态是光合成丙烯酸的有效吸附态, 100°C 以下合成丙烯酸的选择性大于 87%。

关键词: 光催化; CO₂; C₂H₄; 丙烯酸; 复合型固体材料 Cu/ZnO-TiO₂

中图分类号: O643 文献标识码: A

Study on Cu/ZnO-TiO₂ Catalyst for Photo Stimulated

Synthesis of Crylic Acid from CO₂ and C₂H₄ *

Zhao Chun, Zhong Shunhe**

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

Abstract The metallic Cu modified n-p coupled semiconductor Cu/ZnO-TiO₂ was prepared by the sol-gel method, and its surface structure, absorptivity of ultraviolet light, chemisorption properties and photocatalytic behaviors were investigated by techniques of X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), BET surface area (BET), Infrared absorption spectra (IR), UV-visible diffused reflectance spectra (UV-vis) and photo stimulated surface catalytic reaction. The results show that the main crystal structure of the catalyst is anatase TiO₂ with the particle size about 10 nm. The Zn-O-Ti bond is formed and the absorption intensity in the wavelength region of 250 ~ 400 nm is enhanced through the coupling of ZnO and TiO₂, while the absorption region is expanded to visible light with the UV absorbance limit shifting to the shorter wavelength region after Cu supported on the coupled semiconductor ZnO-TiO₂. The adsorption states of reactants are important factors influencing the results of photocatalytic reaction, while the bridge adsorption state of CO₂ formed on Cu and Lewis acid sites Ti⁴⁺ and undissociated of C₂H₄ formed on Cu and Lewis base sites bridge-O are the effective intermediates to synthesize the crylic acid with the selectivity over 87% under the temperature of 100°C.

Keywords Photocatalysis, CO₂, C₂H₄, Crylic acid, Coupled solid material Cu/ZnO-TiO₂

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

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

Received 10 January 2004; in final form 9 April 2004.

1 引言

丙烯酸作为现代化工中极为重要的基础原料和中间体,在涂料、纺织、建筑材料等行业均有优异的应用前景^[1]. CO_2 与 C_2H_4 直接合成丙烯酸作为重要的原子经济型反应之一,对碳、氧资源合理利用、环境保护以及丙烯酸合成等研究均具有重要意义. 由于 CO_2 分子十分稳定,且反应受热力学平衡的限制,常规的热表面催化反应技术难以实现这类反应. 基于前人对 CO_2 活化方面的研究成果^[2-4],以及本研究组在光催化合成方面已取得的成绩^[5,6],本工作设计并制备出金属负载的 n-p 复合型固体材料 $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$,将其应用于紫外光催化 CO_2 与 C_2H_4 直接合成丙烯酸的反应中,并着重研究了光促表面催化反应机理.

2 实验

2.1 固体材料制备

定量 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于适量去离子水,并加入与水等体积的冰醋酸制得混合溶液. 在室温及强烈搅拌条件下,将混合液缓慢滴入正钛酸丁酯的乙醇溶液中制得透明溶胶,继续搅拌即转变为凝胶. 经室温老化 24 h, 120°C 干燥 24 h, 500°C 煅烧 5 h 后,以 5% H_2/N_2 混合气在 300°C 下还原 5 h,即得所需固体材料,记为 $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$,其组成为 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}=1:20:100$.

2.2 固体材料表征

固体材料前驱物的还原在常规程序升温还原 (TPR) 装置上进行. 样品用量 50 mg, 5% H_2 -95% N_2 (体积分数) 的还原气,升温速率 $8^\circ\text{C}/\text{min}$,热导池检测耗氢量. 固体材料的比表面积采用美国 Quantachrom 公司的 CHEMBET3000 脉冲气相色谱化学吸附仪测定. 将样品颗粒制成乙醇悬浮液并经超声波震荡分散后滴在铜网上,采用日本 JEM-CX-II 型透射电子显微镜 (TEM) 直接观察固体材料的粒度. 固体材料物相组成由日本理学 2308X 射线衍射仪 (XRD) 测定, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, Ni 滤波器,扫描范围 $2\theta: 10^\circ \sim 80^\circ$,管电压 27.5 kV,管电流 25 mA,并根据 Scherrer 公式计算晶粒平均粒径. 固体材料的化学组成及吸附性能用 HITACHI270-30 型红外光谱仪测定,铜质样品池, KBr 镜片. 采用 0.1 mPa 高真空清洁固体材料表面后进行红外扫描,得到固体样品红外光谱 (IR). 将定量的高纯气体引入样品池,

于设定温度下吸附 2 h 后用真空泵抽至 0.1 Pa,进行气体吸附态的 IR 测定. 用 PE 公司 Lambda 35 紫外-可见分光光度计测定,波长为 250 ~ 1100 nm.

2.3 固体材料光促表面催化反应活性评价

采用套管式石英制气-固光催化固定床反应器,反应装置结构如图 1 所示. 固体催化剂装填在反应器夹层中,厚度约 2 mm,装填量 3 mL,催化剂床层上下两端装填有石英砂. 辐射光源为 125 W 紫外线高压汞灯,主波长为 365 nm,置于套管中央,反应器外设有铝制光反射套,原料气经混合后进入反应器,床层温度由控温仪和空冷装置控制. 原料及反应产物用 HP-4890D 型气相色谱仪分析, CO_2 转化率 X_{CO_2} 和产物 i 的选择性 S_i 分别按下式计算:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{已消耗原料气中 CO}_2 \text{ 的摩尔数}}{\text{原料气 CO}_2 \text{ 的总摩尔数}} \times 100\%$$

$$S_i = \frac{\text{产物 } i \text{ 中所含 C 原子的摩尔数}}{\text{产物中含 C 原子的总摩尔数}} \times 100\%$$

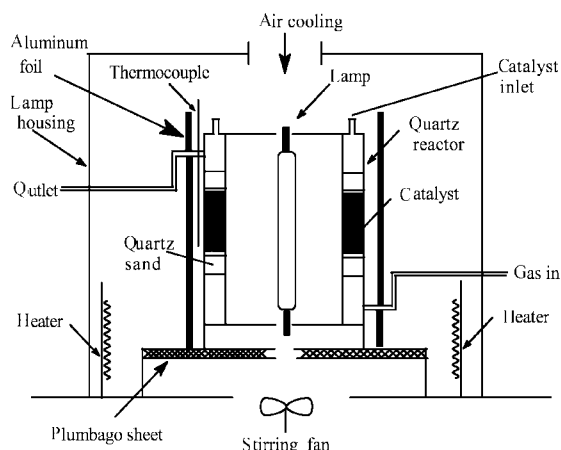


图1 光反应器结构

Fig. 1 Structure of the photoreactor

3 结果与讨论

3.1 固体材料组成及结构

从固体材料的 IR 谱(图 2)可见,纯物质中 Ti-O 键和 Zn-O 键的伸缩振动吸收峰分别为 759 和 494 cm^{-1} ,当 ZnO 和 TiO_2 复合后(曲线 c),二者的振动吸收峰均发生较大红移,说明 ZnO 和 TiO_2 之间存在着强相互作用,在 627 cm^{-1} 处出现新的振动吸收峰,与 Zn-O 键和 Ti-O 键的振动吸收峰差别较大,经分析为新形成的 Zn-O-Ti 化学键联的振动吸收峰. 由此可以确定固体材料表面存在以下几类活性位:金属 Cu、Lewis 酸位 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} ,以及 Lewis 碱位 Ti-O-Zn、Zn-O-Zn 及 Ti-O-Ti 键的桥氧.

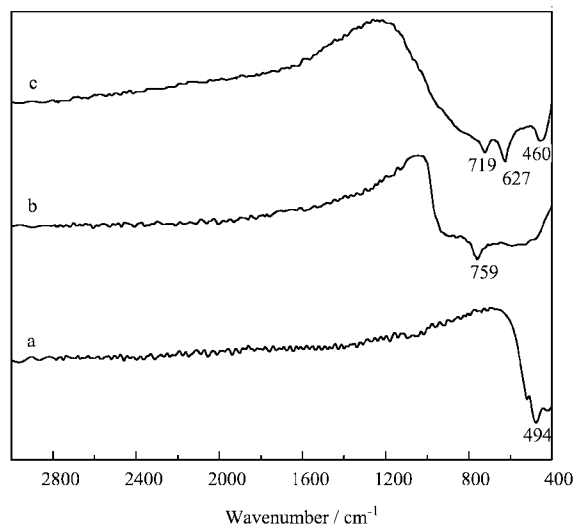


图2 固体材料 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of solid materials

a. ZnO, b. TiO₂, c. Cu/ZnO-TiO₂.

固体材料的 TPR 实验结果如图 3 所示. 各样品中 CuO 的还原温度均低于纯 CuO, 这说明 Zn²⁺ 和 Ti⁴⁺ 的存在有利于氢气的吸附及活化^[7,8], 从而促进 CuO 的还原. 比较曲线 c 和 b, 负载于 ZnO 和 TiO₂ 表面的 CuO 还原温度相差较大, 说明 CuO 与 TiO₂ 和 ZnO 间分别存在不同的相互作用. 由此可以进一步确认, Cu/ZnO-TiO₂ 固体材料 TPR 曲线中出现的宽化还原峰可以分解为两部分, 分别为与 TiO₂ 和 ZnO 作用的 CuO 还原峰. 纯 ZnO 和 TiO₂ 在 600℃ 以下无法被还原(曲线略), 二者复合后, 在 502℃ 处出现了还原峰(曲线 d), 说明 ZnO 和 TiO₂ 间相互作用

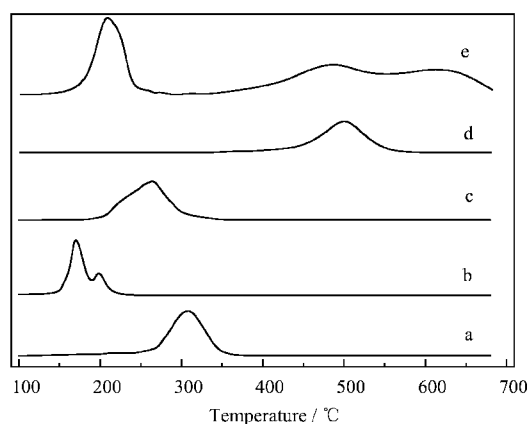


图3 固体材料的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR results of solid materials

a. CuO, b. CuO-TiO₂, c. CuO-ZnO
d. ZnO-TiO₂, e. CuO/ZnO-TiO₂.

形成的 Zn-O-Ti 键比较容易被还原.

图 4 为固体材料的 XRD 实验结果, 谱图中仅出现了宽化的锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰, 说明所制备固体材料的晶相结构以锐钛矿型 TiO₂ 为主, Cu 的含量较低, 未能出现其特征衍射峰. 根据 ZnO-TiO₂ 二元固溶体相图^[9] 以及相应报道^[10,11], 在所采用的制备工艺下, 体系中应同时存在 ZnO 和 Zn₂TiO₄ 相, 但谱图中没有显示. 为作比较, 将 Zn²⁺ 含量增加至 $n_{Zn} : n_{Ti} = 3 : 10$, 谱图曲线 c 出现了 Zn₂TiO₄ 的特征衍射峰 ($2\theta = 35.3^\circ$ 和 29.8°), 但仍无 ZnO 的特征峰出现. 由此可以确定, 在本实验采用的制备工艺下, Zn²⁺ 更容易进入 TiO₂ 晶格, 优先形成 Zn₂TiO₄ 相. 结合红外测定结果可以确定, 在 Cu/20% ZnO-TiO₂ 体系中同时存在 ZnO 和 Zn₂TiO₄ 相, 但是二者与 TiO₂ 相互间隔而未能形成完整晶

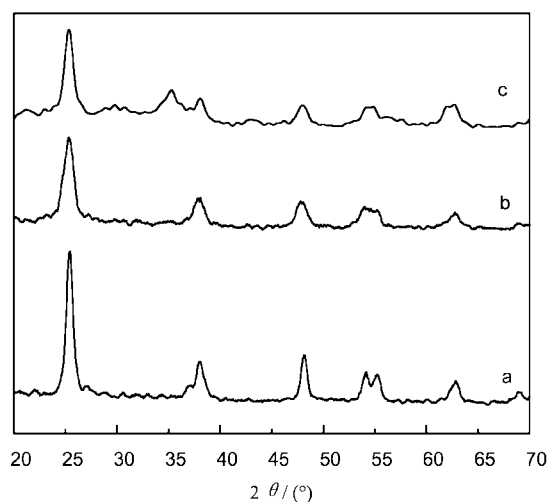


图4 固体材料的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of solid materials

a. TiO₂, b. Cu/20% ZnO-TiO₂, c. Cu/30% ZnO-TiO₂.

型, 因而在 XRD 谱图中未有显示. 同时, 由于 Zn²⁺ 的进入和 ZnO 的间隔破坏了 TiO₂ 晶体的完整性, 导致其衍射峰的峰形钝化, 强度较小. 根据 Scherrer 公式计算得出固体材料中 TiO₂ 的平均晶粒粒径为 8.1 nm, 该结果与由 TEM 观测到的固体颗粒粒径约为 10 nm(图略) 较为接近, 由此也可以看出, 固体材料中各组分的聚集度很小. BET 实验测得固体材料的比表面积为 97.3 m²/g.

3.2 固体材料的吸光性质

由图 5 可以看到 Cu/ZnO-TiO₂ 对 250~400 nm 的紫外光有较好的吸收, 因此, 可以应用于以主波长

365 nm 的紫外灯为辐照光源的催化反应中. 与单纯 TiO_2 相比, ZnO 的加入可明显提高材料对紫外光的吸收率, 而金属 Cu 的负载则提高了材料对可见光的吸收率, 并使其紫外吸收限发生蓝移, 使固体材料在紫外光照射下能够产生具有更强氧化和还原能力的光生载流子.

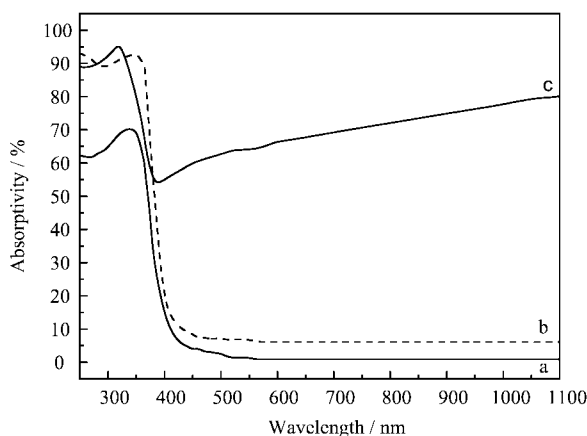


图5 固体材料的 UV-vis 谱线

Fig. 5 UV-vis curves of solid materials

a. TiO_2 , b. ZnO-TiO_2 , c. Cu/ZnO-TiO_2 .

3.3 固体材料的化学吸附性能

3.3.1 CO_2 在固体材料表面的吸附. 图6是 Cu/ZnO-TiO_2 表面吸附 CO_2 的红外谱. 气态 CO_2 (曲线 e) 的特征吸收峰主要有 O=C=O 键的弯曲振动吸收峰 (648 cm^{-1}) 及其组频 (3552 cm^{-1}), O=C=O 键反对称伸缩振动吸收峰 (2336 和 2248 cm^{-1}). 25°C 下, CO_2 被吸附后出现一系列新的吸收峰: 1812 和

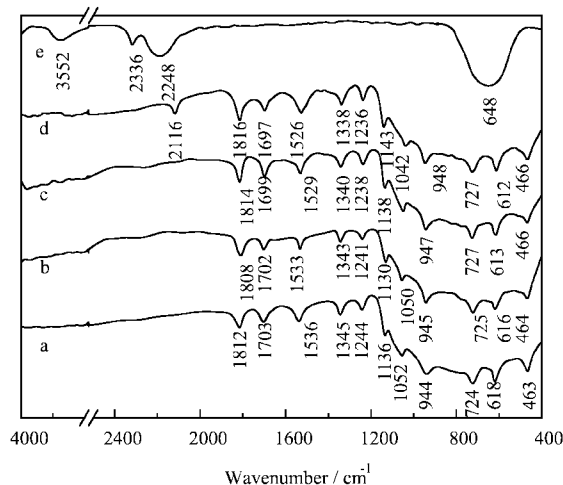


图6 Cu/ZnO-TiO_2 吸附 CO_2 红外谱

Fig. 6 IR spectra of CO_2 on Cu/ZnO-TiO_2

a. 25°C , b. 80°C , c. 100°C , d. 120°C , e. $\text{CO}_2(\text{gas})$.

1136 cm^{-1} 对应于表面双齿吸附态的振动吸收^[12]; 1536 和 1345 cm^{-1} 为表面金属 Cu 上形成的 CO_2 剪式吸附态的振动吸收峰^[13]. 1703 、 1244 、 1052 以及 944 cm^{-1} 处的振动吸收峰对应于在金属 Cu 和表面 Lewis 酸位协同作用下形成的 CO_2 卧式吸附态的振动吸收^[13]. 同时, 固体材料本身 Ti-O 键和 Ti-O-Zn 键的振动吸收峰发生较大位移, 分别由 719 和 627 cm^{-1} 移至 724 和 618 cm^{-1} , 而 Zn-O 键振动吸收峰的位移相对较小, 说明 Ti-O 键和 Ti-O-Zn 键是 CO_2 的主要吸附活性位. 综合以上实验结果确定 CO_2 可以在 Cu/ZnO-TiO_2 表面 Ti-O-Zn 键的桥氧和 Ti^{4+} 的作用下形成双齿吸附态, 在金属 Cu 上形成剪式吸附态, 还可以在金属 Cu 与 Ti^{4+} 的协同作用下形成卧式吸附态.

80°C (图6曲线 b) 时, 各吸附态的特征峰均有轻度红移, 说明随吸附温度的提高各吸附态的活化程度加深, 但是当温度提高到 100°C (图6曲线 c) 时, 双齿吸附态的特征吸收峰开始发生蓝移, 吸附强度减弱, 而其它特征峰均保持红移的趋势并且没有出现新的吸收峰. 120°C 时 (图6曲线 d), 卧式吸附态中 C-O 键的振动吸收峰 (1244 和 1052 cm^{-1}) 继续红移, C-O 键活化程度进一步加深, 并且在 2116 cm^{-1} 处出现了端位羰基 (Cu-CO) 的振动吸收峰^[14], 说明部分卧式吸附态的 C-O 键发生断裂. 由此可知, 温度低于 100°C 时 CO_2 在催化剂表面主要形成分子吸附态, 且温度的提高可以促进 C-O 键的活化. 但当温度达到 120°C 部分 CO_2 发生解离, C-O 键断裂.

3.3.2 C_2H_4 在固体材料表面的吸附. Cu/ZnO-TiO_2 表面吸附 C_2H_4 的红外谱见图7. 曲线 e 是气态 C_2H_4 的红外吸收谱图, 其中 930 cm^{-1} 是 C_2H_4 中 C-H 反式非平面摇摆振动的吸收峰, 其倍频出现在 1904 和 1860 cm^{-1} 处, 1464 、 1446 和 1420 cm^{-1} 为 $=\text{CH}_2$ 剪式振动吸收峰, 2944 cm^{-1} 为 C-H 键对称伸缩振动吸收峰. 在 25°C 下, C_2H_4 在固体材料表面吸附后 (图7曲线 a), 3080 和 2960 cm^{-1} 处出现了 $=\text{CH}_2$ 键的反对称和对称伸缩振动吸收峰, 1637 cm^{-1} 处出现了 C=C 键伸缩振动吸收峰, 说明 C_2H_4 的吸附态中保留了双键, 且吸附后其分子对称性被破坏. 在 1260 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 为 C_2H_4 在 Cu 表面进行垂直吸附所形成中间态的特征吸收峰^[15,16]. 此外其它特征吸收峰都发生了不同程

度的位移,但是没有甲基、表面羟基或其它分解碎片的特征吸收峰出现,表明 C₂H₄ 并未发生解离吸附. 固体材料中 Zn-O 键和 Ti-O-Zn 键的振动吸收峰位移较大,分别由 460 cm⁻¹ 和 627 cm⁻¹ 移至 480 和 618 cm⁻¹,应为 C₂H₄ 的吸附活性位. 经分析确定 C₂H₄ 以 H 和 C 吸附于固体材料表面 Lewis 碱位 Ti-O-Zn 键的桥氧及金属 Cu 位上,形成非解离双点化学吸附态.

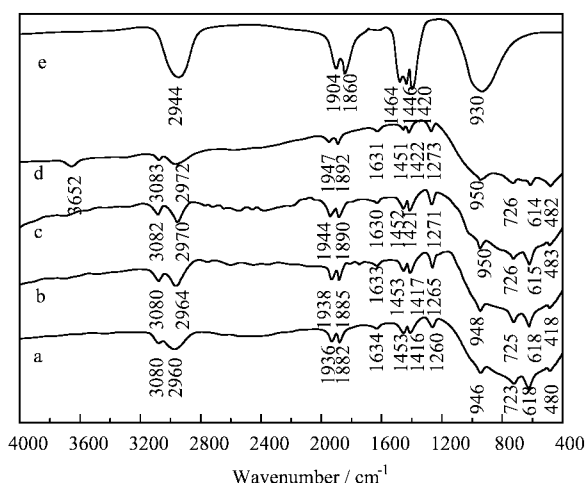


图7 Cu/ZnO-TiO₂ 吸附 C₂H₄ 红外谱图

Fig.7 IR spectra of C₂H₄ on Cu/ZnO-TiO₂

a. 25°C, b. 80°C, c. 100°C, d. 120°C, e. C₂H₄(gas).

随着吸附温度的提高,各吸收峰位置均发生了不同程度的位移,说明 C₂H₄ 在催化剂表面的吸附强度增加,相互作用更为明显. 到 120°C 时(图 7 曲线 d), 3652 cm⁻¹ 处出现了表面羟基的振动吸收峰,同时 C-H 反式非平面摇摆振动的吸收峰位移加大. 以上事实表明,提高温度可以促使 C-H 键的活化,当温度达到 120°C 时,吸附的 C₂H₄ 分子发生解离,其端位 H 与表面晶格氧发生键连形成表面羟基.

3.4 固体材料的光催化反应性能

在室温 ~200°C 进行了空管光反应实验和程序升温热表面反应实验. 结果在 200°C 以下,并未检测到空管光反应和程序升温热表面反应产物.

由表 1 可以看出,温度对反应结果的影响比较显著. CO₂ 转化率随温度的升高而上升, 100°C 时达到最大值,此后继续升温则迅速下降. 丙烯酸的选择性在 80 ~100°C 变化不大,但是超过 100°C 则明显下降. 综合前面的实验分析认为,该反应结果与反应物在固体材料表面的吸附性能有关,而且反应物的吸附态是主要影响因素. 通过对红外光谱的分析可知,

表 1 反应温度对光反应性能的影响

Table 1 The effect of reaction temperature on the photoreaction behaviors

T/°C	X _{CO₂} /%	S _{CH₂=CHCOOH} /%	S _{CH₃CHO} /%	S _{CO} /%
80	0.43	89.5	5.8	4.7
100	0.83	87.2	7.0	5.8
120	0.49	80.6	10.3	9.1
150	0.45	79.5	11.43	9.2

Reaction conditions: Normal pressure, CO₂:C₂H₄ = 1:1.5 (molar ratio), space velocity 200 h⁻¹, UV intensity 40 mW/cm².

80 ~100°C 反应物在固体材料表面主要以分子吸附态存在,提高温度有利于卧式吸附态 CO₂ 中 C-O 键以及非解离吸附态 C₂H₄ 中 C-H 键的活化,从而促进反应物在固体材料表面的吸附及光反应的发生,CO₂ 转化率随之提高. 此时丙烯酸的选择性较高,表明非解离吸附态对丙烯酸的生成比较有利. 但丙烯酸的选择性并没有随 CO₂ 转化率的提高而提高,相反却保持着平稳略降的趋势,原因可能是丙烯酸的极性较大,在催化剂表面的吸附强度高于乙醛,因此在测得的产物组成中丙烯酸的含量并没有预期的高. 当吸附温度超过 100°C 时 C-O 键和 C-H 键活化加剧并有部分发生断裂,形成解离吸附态,其光反应活性较低且不利于丙烯酸的生成. 因此,CO₂ 转化率和丙烯酸选择性均有所下降,而乙醛和 CO 的选择性则继续升高. 该结果也表明,CO₂ 的卧式吸附态是促使合成丙烯酸反应发生的主要活性态. 因此,利用“表面-热”的协同作用以促进该吸附态的形成是目标反应发生的前提.

从反应结果可以看出,在 Cu/ZnO-TiO₂ 表面,反应生成丙烯酸的选择性比较高,这为进一步研究循环式反应提供了有利的基础,具有非常广阔的开发潜力和应用前景.

4 光促表面催化反应机理

综合前面对 CO₂ 和 C₂H₄ 在 Cu/ZnO-TiO₂ 催化剂表面吸附性能和光催化反应性能的分析结果,提出光促 CO₂ 与 C₂H₄ 直接合成丙烯酸的表面反应机理如图 8. 首先,固体材料吸收紫外光,产生光生载流子并进一步在固体材料内部重新分布. 由于 ZnO ($E_{BV} = -7.5$ eV, $E_{CV} = -4.1$ eV)^[10] 和 TiO₂ ($E_{BV} = -7.8$ eV, $E_{CV} = -4.4$ eV)^[17] 的能带位置交错,二者结合后会产生 n-p 复合效应使光生载流子定向移动,且金属 Cu 和 TiO₂ 间存在的 Schottky 能垒^[14],

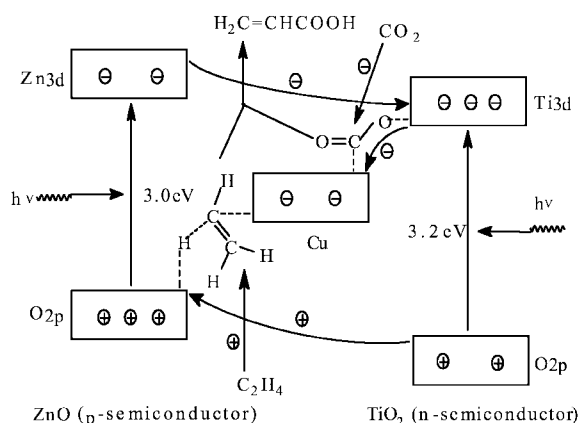
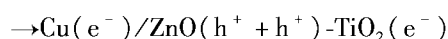
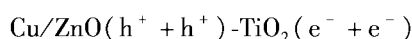
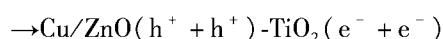
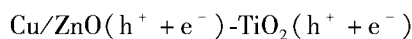
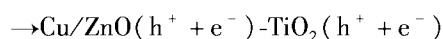
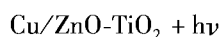


图8 光促 CO_2 和 C_2H_4 在 $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 固体材料表面合成丙烯酸反应机理示意图

Fig. 8 A mechanism of photocatalytic reaction to form the acrylic acid on the $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ catalyst

也会造成光生载流子的重新分布,二者的共同作用使得 ZnO 上光生空穴富集,而 TiO_2 和金属 Cu 上光生电子富集,实现了对光生载流子的有效分离.



然后,吸附在固体材料表面的反应物捕获光生载流子发生化学反应生成产物,具体过程为: CO_2 在金属 Cu 和表面Lewis酸位 Ti^{4+} 的协同作用下形成高反应活性的卧式吸附态,捕获聚集在金属 Cu 上的光生电子后进一步促进 $\text{C}=\text{O}$ 键的活化; C_2H_4 在金属 Cu 和表面Lewis碱位桥氧的共同作用下形成非解离双点吸附态,其端位 H 捕获桥氧上的光生空穴后带有微量正电荷;带正电荷的 H 进攻已被活化的 $\text{C}=\text{O}$ 键,而与 H 相连的 C 则同 CO_2 中的 C 作用形成过渡态,该过渡态进一步稳定即生成吸附态的丙烯酸.由此也可以看出,金属的负载和半导体的复合不仅促进了光生载流子的分离,而且还提供了丰富的表面活性位,使反应物能够形成有效的吸附活性态.

5 结论

采用溶胶凝胶法制备的 $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 固体材料,在 ZnO 与 TiO_2 之间部分的形成了 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Ti}$ 键联,提高了对紫外光的吸收率,金属 Cu 的负载进一

步将吸光范围扩展至可见光,使其可以作为优良的光反应表面催化材料加以应用;反应物的吸附态是决定表面光反应的重要因素. CO_2 和 C_2H_4 在 $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 固体材料表面分别形成具有高反应活性的卧式吸附态和非解离双点吸附态,能够高选择性地促进丙烯酸的光合成.

参考文献

- [1] Fan W (范薇), Huang P X (黄普选). *Jiangsu Chemical Industry* (江苏化工), 2001, **29**: 45
- [2] Freund H J, Roberts M W. *Surface Science Reports*, 1996, **25**: 225
- [3] Wang J W (王建伟), Zhong S H (钟顺和). *Progress in Chemistry* (化学进展), 1998, **10**: 374
- [4] Zhong S H (钟顺和), Wang A J (王爱菊), Li H S (黎汉生), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 156
- [5] Gao F (高峰), Zhong S H (钟顺和). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 611
- [6] Chen S Zh (陈崧哲), Zhong Sh H (钟顺和). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2002, **18**: 1099
- [7] Sun X Y (孙晓宇), Xie C G (谢关根), Zhang H S (张宏升), et al. *Journal of Fudan University (Natural Science)* (复旦学报:自然版), 1995, **34**: 214
- [8] Zhong Sh H (钟顺和), Wang J H (王杰慧). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1995, **16**: 263
- [9] Lin Y H (林元华), Zhang Z T (张中太), Huang S L (黄淑兰), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 1999, **14**: 853
- [10] Landlt-Börnstein, 1984, III/7e, 146
- [11] Zhao B Y (赵璧英), Wang S M (王少萌), Guo Q L (郭沁林), et al. *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报), 1990, **6**: 403
- [12] Seifert O K, Wolter B, Dillmann, et al. *Surface Science*, 1999, **421**: 176
- [13] 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
- [14] Kyoko K B, Kazuhiro S, Hitoshi K, et al. *Applied Catalysis A: General*, 1997, **165**: 391
- [15] Kubota J, Kondo J U, Domen K, et al. *J. Phys. Chem.* 1994, **98**: 7653
- [16] Jenks C J, Bent B E. *Surface Science Letters*, 1992, **277**: L89
- [17] Vinodgopal K, Kamat P V. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 841