

ZnO 纳米粒子多相催化 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 气相光化学反应的研究

井立强^{*, a, b} 孙晓君^b 蔡伟民^{b *} 徐自力^c 杜尧国^c 傅宏刚^a

(^a 黑龙江大学化学化工学院 哈尔滨 150001)

(^b 哈尔滨工业大学环境科学与工程系 哈尔滨 150001)

(^c 吉林大学环境科学与工程系 长春 130021)

摘要 利用自制的 ZnO 纳米粒子和商品的 ZnO 粒子,研究了 ZnO 粒子多相催化 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 的气相光化学反应. 利用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)和气相色谱仪(GC)对反应物 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 以及主要气相产物 3-庚酮进行了定量分析,考察了不同条件下它们的降解和产生趋势,初步探讨了氧气和水蒸气对 ZnO 粒子多相催化 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 气相光化学反应的影响,并对反应的一些现象作了描述及相应的说明. 结果表明,无论有无氧气存在, ZnO 粒子均能够对 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 的气相光化学反应起一定的催化作用,但是有氧气的催化活性比无氧气的高. 这可能说明了 ZnO 的光催化作用主要与生成的活性氧物种(O^*)有关,同时光致空穴(h^+)也能够直接引发氧化反应;虽然 ZnO 纳米粒子的光催化活性随着焙烧温度的升高而降低,但是均比商品的高. 而在模拟大气的条件下, ZnO 纳米粒子对 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 的气相光化学反应有很大的影响,大大地促进了 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 的降解,这说明 ZnO 纳米粒子的存在对大气中 SO_2 -烃的气相光化学反应的影响是不容忽视的. 此外,对 ZnO 粒子多相催化 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 气相光化学反应的机理进行了探讨.

关键词 ZnO, 纳米粒子, 光化学反应, 多相催化, SO_2 , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

Study on $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ Gas Phase Photochemical Reaction Catalyzed Heterogeneously on ZnO Nanoparticles

JING, Li-Qiang^{*, a, b} SUN, Xiao-Jun^b CAI, Wei-Min^b XU, Zi-Li^c
DU, Yao-Guo^c FU, Hong-Gang^a

(^a School of Chemistry and Chemical Technology, Heilongjiang University, Harbin 150001)

(^b Department of Environmental Sciences and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(^c Department of Environmental Sciences and Engineering, Jilin University, Changchun 130021)

Abstract The $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ gas phase photochemical reaction catalyzed heterogeneously on ZnO particles was studied by using the home-made ZnO nanoparticles and commercial ZnO particles. The degradation or production trends of reactants $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ and SO_2 and the main gas product 3-heptanone were investigated by their quantitative analysis using GC/MS and GC methods. The effects of O_2 and H_2O gases on the heterogeneous catalysis in $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ gas phase photochemical reaction on ZnO particles were also primarily discussed, and the reactive phenomena were simply described. The results show that the ZnO particles have considerable catalytic effects on $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ gas phase photochemical reaction regardless of the existence of O_2 , but the catalytic activity with O_2 is higher than that without O_2 . This indicates that the catalytic effects of ZnO may mainly result from the produced active oxygen species (O^*), at the same time the photo-induced hole (h^+) could also directly induce oxidation reaction. The photocatalytic activity of ZnO nanoparticles is higher than that

* E-mail: jlqiang@sohu.com

Received April 25, 2002; revised July 4, 2002; accepted September 9, 2002.

of commercial ZnO particles although the activity decreases as the calcination temperature increases. Under the condition of simulated atmosphere, the ZnO nanoparticles have strong effects on $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ gas phase photochemical reaction, greatly promoting the degradation of $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ and SO_2 , which shows that the effects of ZnO nanoparticles in the atmosphere on the hydrocarbon- SO_2 gas phase photochemical reaction can not be ignored. In addition, mechanisms of the heterogeneous catalysis in $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ gas phase photochemical reaction was also discussed.

Key words ZnO, nanoparticle, photochemical reaction, heterogeneous catalysis, SO_2 , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

大气污染问题如酸雨、光化学烟雾和气溶胶等都与对流层中大气光化学反应有关,均相大气光化学反应的研究已有许多报道^[1~3]. 大气颗粒物化学研究表明,大气中存在着半导体粒子如 ZnO, PbO 和 Fe_2O_3 等^[4]. 目前颗粒物的采集只限于普通粒子,但在实际大气中不能排除纳米粒子的存在. 而半导体纳米粒子的光催化活性远高于普通粒子^[5,6],所以在实际的大气中半导体纳米粒子的光催化作用可能是不容忽视的. 尤其对以煤烟污染为主要特征的我国^[7],半导体纳米粒子多相催化烃与 SO_2 气相光化学反应的研究具有特别重要的意义. 半导体纳米粒子光催化氧化治理气相污染物的研究已有报道^[8,9],而多相催化烃与 SO_2 的气相光化学反应的研究报道较少. ZnO 作为一种重要的半导体光催化剂,在能量的转换与储存^[10,11]、光催化降解水体中的有机污染物^[12,13]等方面均有报道,而气相光催化反应的研究报道较少.

本文研究了 ZnO 粒子多相催化 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 的气相光化学反应. 实验表明,在模拟大气的条件下, ZnO 纳米粒子对 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 的气相光化学反应有很大的影响. 这不仅对全面了解半导体粒子的光催化性质有一定的帮助,而且对正确评估大气环境质量以及控制和治理大气环境污染具有现实而深远的意义,同时也是对大气污染化学理论的重要补充.

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Varian 3700 型气相色谱仪 (GC1), 配有氢火焰离子化检测器和 SE-54 石英毛细管柱 (50 m \times 0.245 mm) 以及 3390A 型 HP 积分记录仪; 4150 型 Finnigan-MAT 气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS); 上海分析仪器厂 102G 型气相色谱仪 (GC2), 配有热导检测器和 QDX 102 填充柱 (2 m \times 2 mm) 以及岛津 C-R6A 积分记录仪; 自制石英光化学反应瓶 (300 mL), 带温控夹

套,光源为 400 W 高压汞灯 ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$).

1.2 试剂与材料

$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (色谱纯), SO_2 (大连光明化工研究所), N_2 和 O_2 均为高纯 (长春氧气厂); ZnO 纳米粒子自制^[14,15], 并利用 XRD, TEM, XPS, SPS, BET 和 ESR 等测试技术对其进行了表征. 320, 430 和 550 焙烧而制得的纳米粒子均为纤锌矿结构, 粒径分别为 13.5, 19.3 和 26.1 nm, 比表面积分别为 47.3, 35.5 和 22.6 m^2/g ; 商品 ZnO 粒子 (沈阳试剂二厂) 为纤锌矿结构, 粒径大约为 200 nm.

1.3 实验方法^[16~18]

反应物的原始浓度分别为: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 是 4 % ($1.66 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), SO_2 是 4 % ($1.66 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), O_2 是 20 % 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是 2 %. 首先将 0.1 g 的 ZnO 粒子以薄层形式平铺于石英反应瓶底壁上, 然后向已抽成真空的反应瓶中依次注入一定量的 H_2O (有水时), $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, SO_2 和 O_2 (有氧时), 最后充入高纯氮, 使体系压力略高于常压, 以补充取样的损失. 在暗处晃动反应瓶以便使反应物的浓度恒定, 即达到吸附平衡和分布均匀 (约 20 min), 开始光照计时. 每隔 0.5 h 分别取 0.5 和 1.0 mL 气体样品进行色谱分析, 以便分别测试 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 .

用化学法检验气态和凝聚态产物中 SO_3 的生成; 用 GC/MS 对光化学反应中的主要气相产物进行定性分析. 用 GC1 在分析 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 浓度的过程中, 同时利用外标法对主要气相产物 3-庚酮进行定量分析, 用 GC2 对 SO_2 进行定量分析.

2 结果与讨论

在实验研究过程中, 普遍发现光化学反应约在 15 min 时, 反应瓶内出现棕色烟雾, 60 min 左右烟雾最浓, 接着逐渐变得稀薄, 约 90 min 时基本消失. 光化学反应发生得越快, 出现烟雾和烟雾消失所需的时间相对越短. 3h 反应后, 在反应瓶底部均有淡黄

色或无色凝聚物生成,经化学法证实气相和液相产物中均有 SO_3 生成.

2.1 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 的光化学反应

研究了有无氧气对光化学反应的影响,结果发现,无氧气时 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 的降解均比有氧气时的快,但是无论有无氧气 SO_2 的降解均比 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 快(图 1). 而气相中主要产物 3-庚酮的量并不随光照时间的延长而增加,却是出现一个峰值(图 2). 当氧气存在时,峰值出现的时间滞后. 1.5 h 后无氧气的 3-庚酮值比有氧气时低,这些均说明了无氧气的光化学反应比有氧气的快. $^3\text{SO}_2$ 在光化学反应过程中一定起着关键的作用反应物的降解速度和产物的生成速度,甚至产物的进一步降解都与其有着很大的关系^[7,19]. 无氧气的降解反应比有氧气的快,这可能

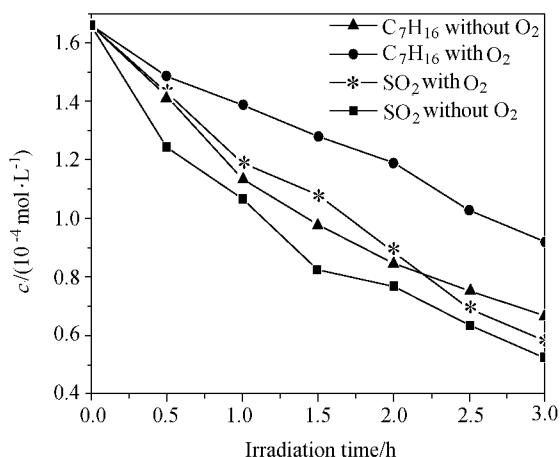


图 1 有无氧对 SO_2 和 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 降解的影响

Figure 1 Effects of the condition with O_2 and without O_2 on the degradation of SO_2 and $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

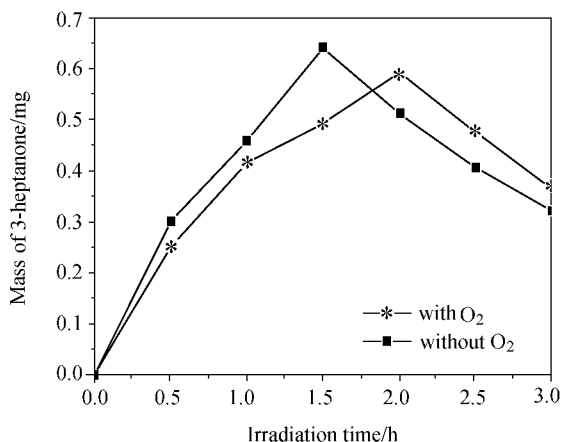


图 2 有无氧对 3-庚酮生成量的影响

Figure 2 Effects of the condition with O_2 and without O_2 on the mass of 3-heptanone

与过量的氧气对 $^3\text{SO}_2$ 有猝灭作用有关^[20].

2.2 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2\text{-ZnO}$ (商品) 的光化学反应

在该反应体系中,无光照不发生反应,但是反应过程中若停止光照,则 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 在短时间内(约 5 min)有轻微的降解,继续光照降解加快,这说明在光化学反应过程中过渡产物自由基发挥着重要的作用,以便使反应停止光照后仍能够持续一段时间.这与徐自力等^[21]报道的通过自旋捕集——ESR 技术证实了在 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-SO}_2$ 光化学反应体系中有自由基信号的结论是相符的.

考察了商品 ZnO 的引入对有无氧气两种情况下反应物降解的影响,结果发现,无氧气时 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 的降解均比有氧气时快,但是无论有无氧气 SO_2 的降解也均比 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 的快(图 3),这与无 ZnO 时的实验结果是一致的.一方面,当 ZnO 存在时,根据半导体的光催化理论,有氧气的条件下,由于产生了活性氧物种(O^*)或光生空穴按理 ZnO 应该加速降解反应^[8,22];而另一方面由于过量的氧气对 $^3\text{SO}_2$ 有猝灭作用使降解反应变慢.综合结果是有氧气时该降解反应变慢了,可见 $^3\text{SO}_2$ 是反应的关键因素,且氧气对它的影响比较大,同时可能也说明了商品 ZnO 的光催化活性比较低.图 4 反映了 3-庚酮的量随着光照时间的变化,可见在相同反应时间后的庚酮值无氧气的始终比有氧气的高,同样说明了过量氧气的存在使反应物的降解和 3-庚酮的生成受到抑制.

通过对图 1 和图 3 的对比分析(图 5),可以发现,在氧气存在下, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 的降解有 ZnO 的反

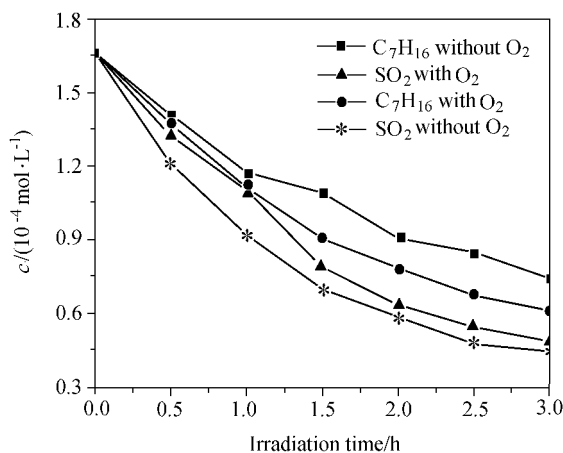


图 3 商品 ZnO 存在下有无氧对 SO_2 和 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 降解的影响

Figure 3 Effects of the condition with O_2 and without O_2 on the degradation of SO_2 and $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ in the presence of commercial ZnO

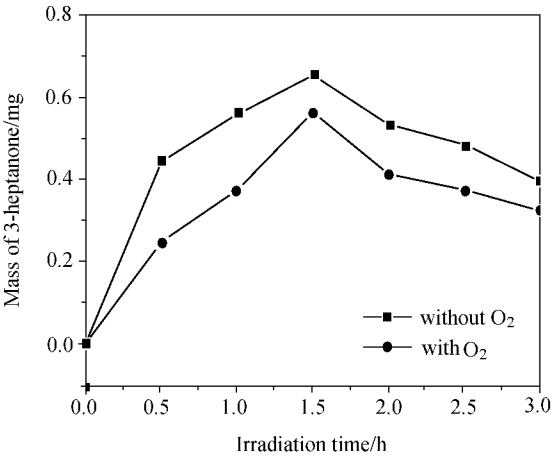


图4 商品 ZnO 存在下有无氧对 3-庚酮生成量的影响
Figure 4 Effects of the condition with O₂ and without O₂ on the mass of 3-heptanone in the presence of commercial ZnO

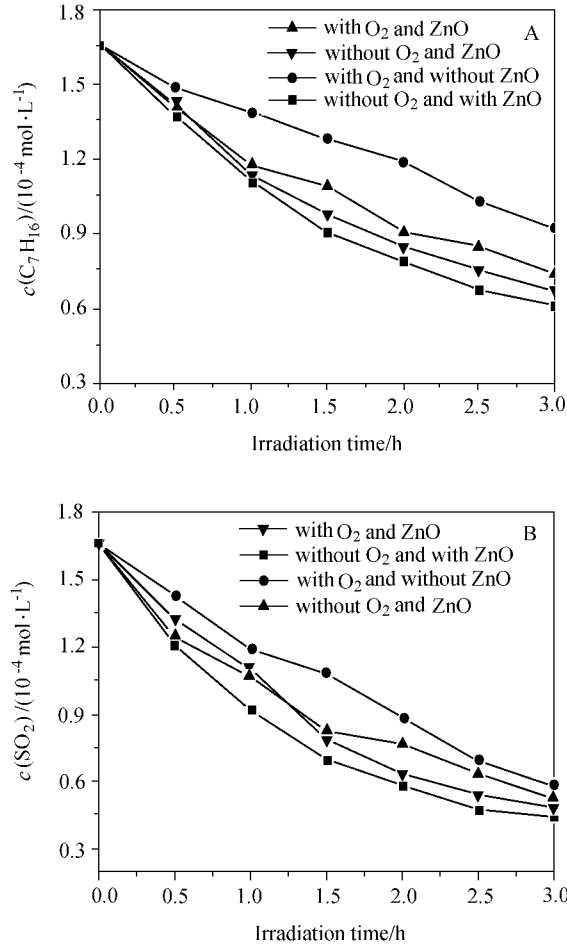


图5 有无氧对有无 ZnO 存在下 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (A) 和 SO₂ (B)降解的影响
Figure 5 Effects of the condition with O₂ and without O₂ on the degradation of $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (A) and SO₂ (B) in the presence or absence of commercial ZnO

应均比无 ZnO 的快,且差距比较大,这说明了 ZnO 起到了较大的催化作用,且 ZnO 的引入对 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO₂ 降解反应的影响程度相差不大;而在无氧气的条件下, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO₂ 的降解有 ZnO 的反应也均比无 ZnO 的快,从变化程度来看对 SO₂ 的影响比 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 的大,可见在无氧气时 ZnO 也能够对光化学反应起一定的催化作用,但是有氧气时催化活性比无氧气时高.这可能说明了 ZnO 的光催化作用主要与生成的活性氧物种有关,同时光致空穴(h⁺)也能够直接引发氧化反应.

2.3 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-ZnO}$ (纳米粒子) 的光化学反应

图 6 反映了氧气存在下不同的 ZnO 纳米粒子的引入对 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO₂ 降解的影响,可见 ZnO 的引入均加快了反应物的降解,虽然纳米粒子的催化活性随

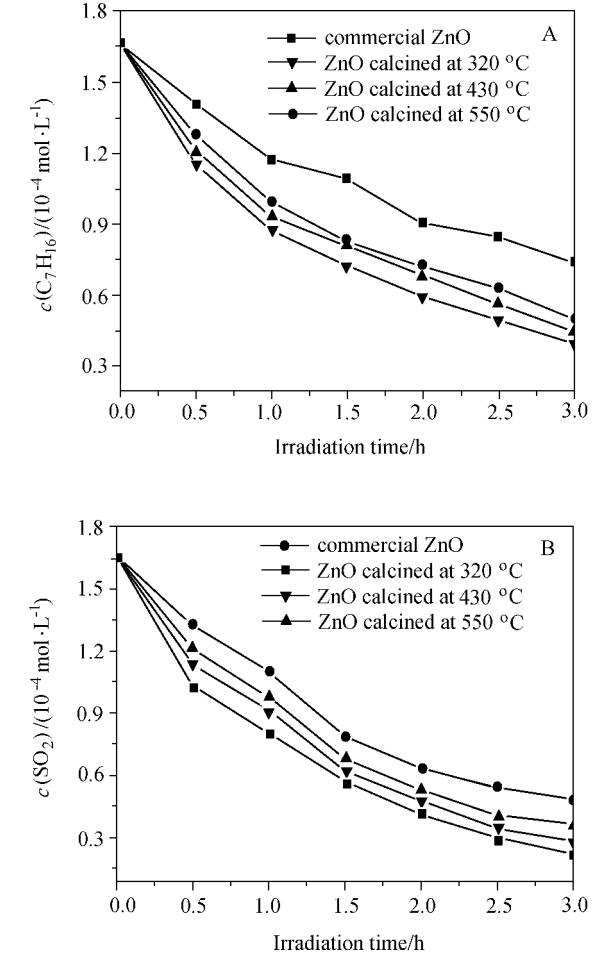


图6 不同温度焙烧的 ZnO 纳米粒子对 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (A) 和 SO₂ (B)降解的影响
Figure 6 Effects of ZnO nanoparticles calcined at different temperature on the degradation of $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (A) and SO₂ (B)

着焙烧温度的升高而降低,但是均比商品的活性高,这说明了 ZnO 粒子的光催化活性主要受其性质如粒子尺寸和表面积等的影响,即随着 ZnO 粒子粒径的减小和表面积的增加,其光催化活性逐渐增加,这与表征结果是一致的^[14,15].

图 7 反映了氧气存在下 ZnO 纳米粒子的引入对 3-庚酮生成量的影响,可见庚酮的量出现了一个峰值,随着焙烧温度的升高其峰值出现的时间滞后,且 3 h 反应后庚酮的量越来越高,这也说明了纳米粒子的催化活性随着焙烧温度的升高而降低.

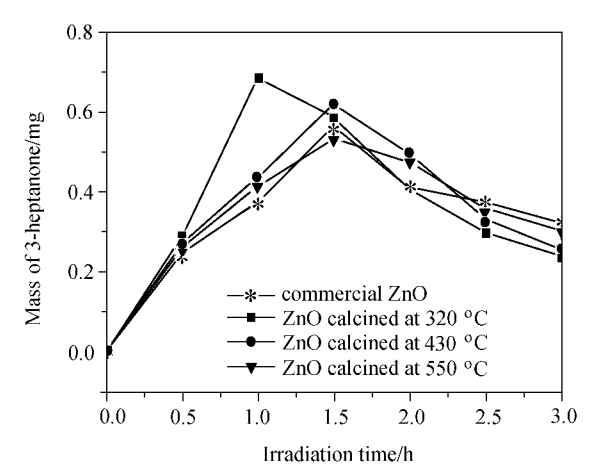


图 7 不同温度焙烧的 ZnO 纳米粒子对 3-庚酮生成量的影响

Figure 7 Effects of ZnO nanoparticles calcined at different temperature on the mass of 3-heptanone

2.4 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O-ZnO}$ 的光化学反应

图 8 反映了在有氧气的条件下,水蒸汽对 320 焙烧的 ZnO 纳米粒子和商品 ZnO 多相催化 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 光化学反应的影响,可见水的引入均促进

了反应物的降解,但是相对来说,水对纳米粒子的影响要比商品的大.这与 ZnO 粒子光催化氧化降解 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$

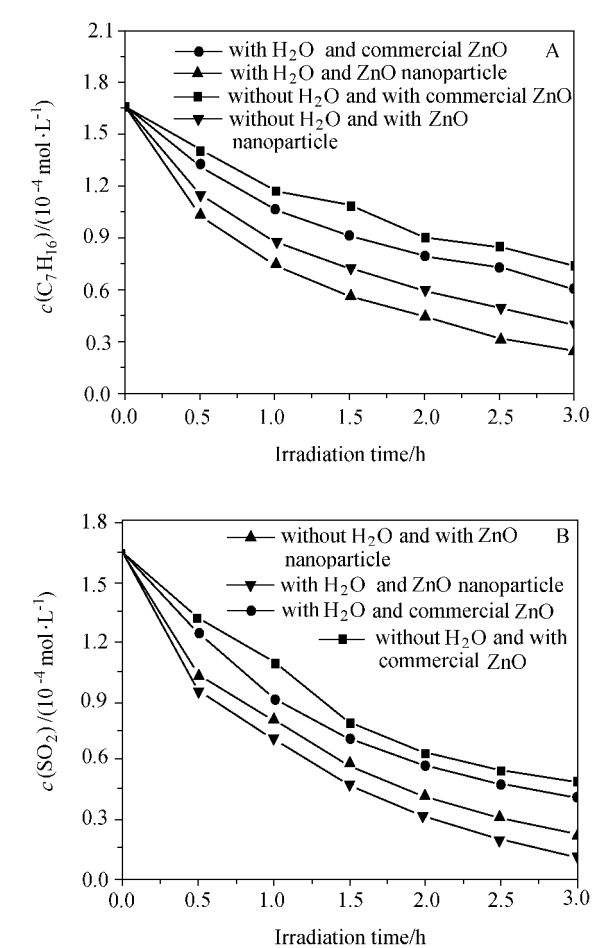


图 8 有无水蒸气对商品或纳米粒子 ZnO 存在下 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 和 SO_2 降解的影响

Figure 8 Effects of the condition with H_2O and without H_2O on the degradation of $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (A) and SO_2 (B) in the presence of commercial ZnO and ZnO nanoparticles calcined at 320

表 1 在模拟大气环境下 ZnO 纳米粒子和商品 ZnO 对 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ 光化学反应的影响

Table 1 The effects of ZnO nanoparticles calcined at 320 and commercial ZnO on the $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2$ gas phase photochemical reaction on the condition of model atmosphere

Irradiation time/h	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ concentration (c/c_0)			SO_2 concentration (c/c_0)		
0	1	1	1	1	1	1
0.5	0.895	0.793	0.621	0.861	0.751	0.575
1	0.836	0.641	0.448	0.716	0.549	0.424
1.5	0.771	0.551	0.339	0.667	0.424	0.281
2	0.717	0.479	0.270	0.533	0.342	0.184
2.5	0.619	0.441	0.193	0.416	0.284	0.114
3	0.554	0.363	0.149	0.351	0.241	0.059

: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$; : $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-ZnO}$ (commercial); : $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O-ZnO}$ (nanoparticle).

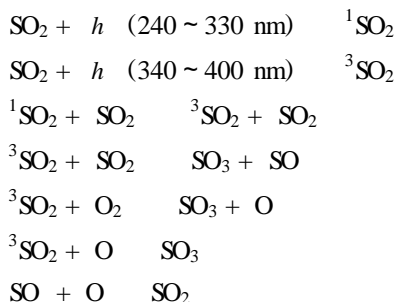
$C_7H_{16}^{[16]}$ 或 $SO_2^{[18]}$ 所反映的结论是一致的. 因为水是空穴的捕获剂, 所以当水蒸汽引入后, 可产生另一活性组分 $\cdot OH$, 其是很强的氧化剂, 进一步加快了反应物的降解^[8]. 而纳米粒子的比表面积较大, 易于吸附水分子而捕获光生空穴, 故水对它的影响要比商品的显著.

一般认为大气中氧气的分压为 20%, 水蒸汽的分压为 2%, 其余主要为氮气^[4]. 表 1 反映了在模拟大气环境下 ZnO 纳米粒子和商品 ZnO 对 $n-C_7H_{16}-SO_2$ 光化学反应的影响, 可见纳米粒子大大地促进了 $n-C_7H_{16}$ 和 SO_2 的降解. 因为太阳光中含有 1% ~ 3% 的紫外光, 且大气中 SO_2 和烃的浓度较低, 所以 ZnO 纳米粒子的存在对大气中烃- SO_2 的气相光化学反应的影响是不容忽视的.

2.5 反应机理的探讨

GC/MS 定性分析表明在 $n-C_7H_{16}-SO_2-O_2$ 和 $ZnO-n-C_7H_{16}-SO_2-O_2$ 的气相光化学反应中主要的气相产物均有庚稀、庚醇和庚酮^[23], 并且根据半导体光催化氧化的机理^[8,22]和烃- SO_2 的气相光化学反应的机理^[2,3,7,20,21], 可以推测 ZnO 粒子多相催化烃- SO_2 的气相光化学反应的机理, 光化学反应的机理为:

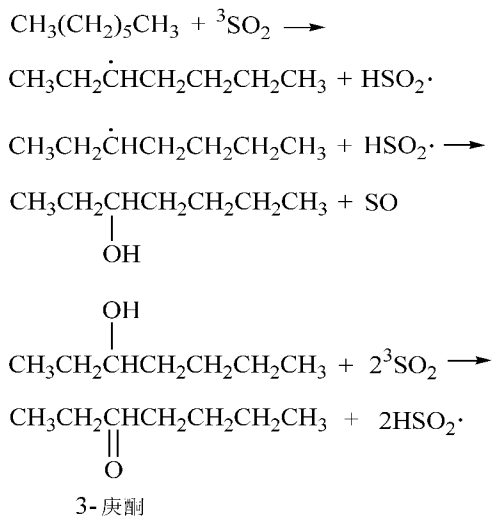
(1) 无 ZnO 时: 均相光化学反应



3SO_2 可对烃摘氢引发自由基反应^[21,24]:

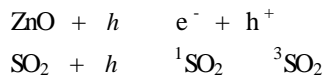


可见, 3SO_2 是反应的关键, 决定反应的速度. 烷烃被 3SO_2 摘氢的位置主要取决于 C—H 键的键能, 伯碳的 CH_2-H 键能为 410 kJ/mol, 仲碳的 $-CH_2-H$ 键能为 401 kJ/mol, 故摘取仲碳上的氢比摘取伯碳上的氢容易. 所以可认为 3SO_2 对 $n-C_7H_{16}$ 的摘氢反应主要发生在仲碳上, 光化学反应体系中最初的稳定产物是 $-CH-$ 氧化形成的仲醇, 仲醇被 3SO_2 氧化成酮, 形成的酮在光及 3SO_2 的作用下分裂成短碳链物种及自由基, 接着再进一步的矿化. 以庚酮的生成为例:

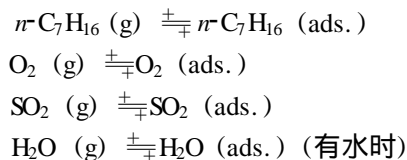


(2) 有 ZnO 时: 多相光化学反应

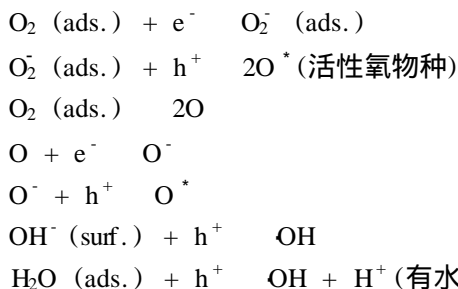
(i) 光生电子-空穴、 3SO_2 的产生



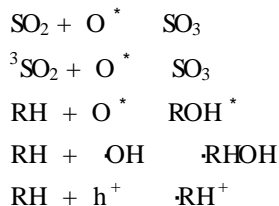
(ii) 反应物的吸附



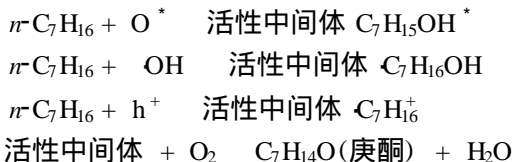
(iii) 活性物种的产生



(iv) 活性中间体及产物的生成, 除了 (1) 中所发生的均相光化学反应外, 还可能:



(v) 活性中间体的继续氧化 (以庚酮的生成为例)



可见 ZnO 的引入, 使反应体系中生成了 O^* , 其很活泼, 3SO_2 , O^* 都可与 $n-C_7H_{16}$, SO_2 作用, 故二者

降解加快. 加入水后, 又产生另一活性物种 $OH\cdot$, 是一种很好的氧化剂, 所以加快了降解反应.

References

- Smith, P. P.; Spicer, L. P. *Chemosphere* **1975**, 3, 131.
- Du, Y.-G.; Zhao, X.-M.; Guo, H.-C.; Xu, Z.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **1991**, 12(11), 1499 (in Chinese). (杜尧国, 赵晓明, 郭海忱, 徐自力, 高等学校化学学报, **1991**, 12(11), 1499.)
- Du, Y.-G.; Zhang, Y.; Xu, Z.-L.; Guo, H.-C. *Chem. J. Chin. Univ.* **1993**, 14(8), 1127 (in Chinese). (杜尧国, 张颖, 徐自力, 郭海忱, 高等学校化学学报, **1993**, 14(8), 1127.)
- Chemistry Department of Harbin Institute of Technology, *General Chemistry*, Harbin Institute of Technology Press, Harbin, **1992**, p. 310 (in Chinese). (哈尔滨工业大学化学系, 普通化学, 哈尔滨工业大学出版社, 哈尔滨, **1992**, p. 310.)
- Xu, Z. L.; Shang, J.; Du, Y. G.; Liu, C. M. *Mater. Sci. Eng., B* **1999**, 56, 211.
- Zhang, L.-D.; Mou, J.-M. *Nanomaterials and Nanostructures*, Science Press, Beijing, **2001**, p. 16. (in Chinese). (张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构, 科学出版社, 北京, **2001**, p. 16.)
- Xu, Z.-L.; Du, Y.-G.; Liu, C.-M.; Kang, C.-L.; Xie, Z.-L. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*, **1998**, 67 (in Chinese). (徐自力, 杜尧国, 刘春明, 康春莉, 谢忠雷, 吉林大学自然科学学报, **1998**, 67.)
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95(1), 69.
- Maira, A. J.; Yeung, K. L.; Lee, C. Y.; Lee, T. -Y. *J. Catal.* **2000**, 192, 185.
- Li, W.-H.; Hao, Y.-Z.; Qiao, X.-B.; Zhang, L.; Yang, M.-Z.; Cai, S.-M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1999**, 15(10), 905 (in Chinese). (李卫华, 郝彦忠, 乔学斌, 张莉, 杨迈之, 蔡生民, 物理化学学报, **1999**, 15(10), 905.)
- Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98(12), 3183.
- Gouvea, C. A. K.; Wypych, F.; Moraes, S. G.; Duran, N.; Peralta-Zamora, P. *Chemosphere* **2000**, 40, 427.
- Claire, R.; Pierre, B. *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, 60, 235.
- Jing, L. Q.; Xu, Z. L.; Sun, X. J.; Shang, J.; Cai, W. M. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 180, 308.
- Jing, L.-Q.; Zheng, Y.-G.; Xu, Z.-L.; Dong, F.-X.; Sun, X.-J.; Cai, W.-M.; Xu, Y.-K. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 22(11), 1885 (in Chinese). (井立强, 郑莹光, 徐自力, 董凤霞, 孙晓君, 蔡伟民, 徐英凯, 高等学校化学学报, **2001**, 22(11), 1885.)
- Jing, L.-Q.; Xu, Z.-L.; Du, Y.-G.; Sun, X.-J.; Wang, L.; Zhou, X.-Q.; Shan, H.-Y.; Cai, W.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23(5), 871 (in Chinese). (井立强, 徐自力, 杜尧国, 孙晓君, 王玲, 周秀清, 单洪岩, 蔡伟民, 高等学校化学学报, **2002**, 23(5), 871.)
- Shang, J.; Xu, Z.-L.; Du, Y.-G.; Guo, H.-C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21(8), 1299 (in Chinese). (尚静, 徐自力, 杜尧国, 郭海忱, 高等学校化学学报, **2000**, 21(8), 1299.)
- Jing, L.-Q.; Sun, X.-J.; Xu, Z.-L.; Cai, W.-M.; Du, Y.-G. *Chin. J. Catal.* **2002**, 23(1), 37 (in Chinese). (井立强, 孙晓君, 徐自力, 蔡伟民, 杜尧国, 催化学报, **2002**, 23(1), 37.)
- Tang, X.-Y. *Atmosphere Environment Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **1990**, p. 124 (in Chinese). (唐孝炎, 大气环境化学, 高等教育出版社, 北京, **1990**, p. 124.)
- Du, Y.-G.; Guo, H.-C.; Liao, Z.-H.; Xu, Z.-L. *Chongqing Environ. Sci.* **1995**, 17(6), 11 (in Chinese). (杜尧国, 郭海忱, 廖朝晖, 徐自力, 重庆环境科学, **1995**, 17(6), 11.)
- Xu, Z.-L.; Shang, J.; Liu, C.-M.; Du, Y.-G.; Wang, L.; Guo, H.-C. *Chem. J. Chin Univ.* **1999**, 20(9), 1455 (in Chinese). (徐自力, 尚静, 刘春明, 杜尧国, 王玲, 郭海忱, 高等学校化学学报, **1999**, 20(9), 1455.)
- Litter, M. I. *Appl. Catal., B* **1999**, 23, 89.
- Xu, Z.-L.; Wang, L.; Zhou, X.-Q.; Shan, H.-Y.; Guo, H.-C.; Du, Y.-G. *J. Chin. Mass Spec. Soc.* **1998**, 20(3, 4), 143 (in Chinese). (徐自力, 王玲, 周秀清, 单洪岩, 郭海忱, 杜尧国, 质谱学报, **1998**, 20(3, 4), 143.)
- Badcock, C. C.; Sidebottom, H. W.; Calvert, J. G.; Makarov, P. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93(13), 3115.