ZSM-5-TiO₂ 协同吸附-光催化去除空气中甲苯污染物的研究

曹艳凤^a 王金果^a 乔洁琼^a 万惠新^b 李和兴^a 朱建^{*,a}

(^a 上海师范大学 教育部资源化学重点实验室 上海 200234)

(^b 上海医药集团股份有限公司 中央研究院 上海 201203)

摘要 通过溶剂热制备纳米晶 TiO₂, 再通过浸渍法将其负载于 ZSM-5, 获得 ZSM-5-TiO₂ 复合材料. 考察了多种因素对吸附和光催化性能的影响, 发现控制 TiO₂ 负载量及改变 ZSM-5 样品的硅铝比可显著改善 HI 疏水因子, 提高对有机污染物的吸附能力和光催化降解效率, 实现吸附和光催化协同净化空气. 结合表征, 对吸附及光催化的构效关系和协同效应进行了初步探索.

关键词 ZSM-5-TiO₂ 复合材料; 吸附; 光催化

Adsorption-Photocatalytic Synergistic Removal of Toluene Vapor in Air on ZSM-5-TiO₂ Composites

Cao, Yanfeng^a Wang, Jinguo^a Qiao, Jieqiong^a Wan, Huixin^b
Li, Hexing^a Zhu, Jian^{*,a}

(^a Key Laboratory of Resource Chemistry of Ministry of Education, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

(^b Shanghai Pharmaceutical Holdings Co., Ltd, Central Research Institute, Shanghai 201203, China)

Abstract As we all know, titanium dioxide (TiO₂) is one of the most promising photocatalysts for degradation of toxic volatile organic compounds (VOC) ideally under environmentally friendly conditions. While H-ZSM-5 zeolites are commonly used in industrial catalysis as an important adsorbent or host material. This paper mainly focused on designing TiO₂-sorbent hybrid photocatalytic materials, especially those supported on ZSM-5 zeolites, with the objective of fabricating efficient photodegradation systems toward organic compounds diluted in air. ZSM-5-TiO₂ composites were fabricated by an impregnation method. First, the TiO₂ nanocrystals with diameter about 5 nm were prepared by solvothermal process. Next, these TiO₂ nanocrystals were loaded on the ZSM-5 zeolites through impregnating at a relatively low temperature about 150 °C. The obtained samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The fundamental adsorption-photocatalytic behaviors were investigated in the removal of toluene vapor diluted in air. In the case of hybrid photocatalysts, the initial toluene concentration in gas phase was significantly reduced because of adsorption into the ZSM-5. After photo-irradiation started, toluene was continuously decomposed. The results found that TiO₂ nanocrystals were uniformly distributed on the surface of ZSM-5 zeolites by using of impregnation method. Simultaneously the synergistic effects between adsorption properties and photocatalysis were discussed in this paper, as well as the structure-activity relationship. The weight ratio of TiO₂ and SiO₂/Al₂O₃ ratio of the ZSM-5-TiO₂ composites will significantly affect hydrophobicity index (HI), adsorption and photocatalytic efficiency. The effect of the amount of the adsorbent on the photocatalytic activity was investigated and provided a novel physicochemical insight into adsorption-photocatalytic synergistic removal of organic pollutants. The present study affords a fundamental understanding of hybrid materials of TiO₂ and ZSM-5 zeolite, highlighting an enhancement of photocatalytic activity of supported TiO₂ on such adsorbed materials.

Keywords ZSM-5-TiO₂ composites; adsorption; photocatalysis

1 引言

近年来环境污染加强, 对生态平衡、人类健康和社会经济可持续发展构成了严重威胁, 环境净化受到全世界的广泛重视. 在众多污染中, 空气污染由于流动性大、不易觉察以及难以治理等而成为环境净化的重点. 事实上, 人们每天平均大约有 80% 以上的时间在室内度

过, 虽然室内污染物的浓度较低, 但由于接触时间很长, 是危害人类健康的重要因素. 室内空气的污染源主要有甲醛、苯、甲苯等挥发性有机污染物. 目前, 针对这类污染物使用的处理方法有吸附、生物处理、化学处理、热处理、催化氧化、相转移和光催化降解等方法. 其中, 吸附和光催化降解被认为是消除这些污染物最有效的方法之一^[1~5]. 通过吸附能够快速去除污染物, 但容易

* E-mail: jianzhu@shnu.edu.cn; Tel.: 0086-021-64322272

Received November 20, 2012; published January 25, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20825724, 20907032, 20937003).

项目受国家自然科学基金(Nos. 20825724, 20907032, 20937003)资助.

达到饱和吸附而失活,同时通过脱附再生吸附剂可能造成二次污染^[6~8].光催化主要依靠 TiO_2 等半导体材料^[9~12],在光照下产生强氧化能力的活性物种,将有机物彻底氧化为 CO_2 以及其他无机物,其优点是节能、无二次污染、对各种有机污染物具有普适性^[13,14],缺点是存在光生电子和空穴对容易复合,导致量子效率较低,同时反应速率慢,难以快速净化空气^[15~17].

将吸附技术与光催化技术相结合,能够发挥各自的优势,协同快速净化空气.目前有关这方面的研究报道较少, Tsukasa 等^[18]发现吸附剂负载光催化剂能够在吸附剂- TiO_2 界面快速富集污染物,从而提高光催化降解速率, Yamashita 等^[19~22]研究了吸附剂表面亲疏水性对吸附-光催化性能的影响,郭洪臣等^[23,24]也进行了相关研究.目前普遍采用有机钛源为前驱体,通过浸渍焙烧将 TiO_2 修饰在吸附剂表面,该工艺较复杂,且 TiO_2 纳米晶尺寸难以控制,难以实际应用.

本文采用溶剂热法先制备 5 nm 左右的纳米晶 TiO_2 ,再用浸渍法将其负载于 ZSM-5 分子筛表面,在 150 °C 低温条件下合成均匀负载的 ZSM-5- TiO_2 复合材料,系统研究了 TiO_2 负载量及 ZSM-5 材料的硅铝比对吸附及光催化性能的影响.结合相关表征,对构效关系进行了初步探索.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 负载量对 ZT500-y 结构及性能的影响

由图 1 的 SEM 形貌可见,商业 Z500 为表面光滑的微米级块状单晶,负载 5 wt% TiO_2 后外表面产生均匀分布的小于 20 nm 纳米粒子;增加 TiO_2 负载量到 20 wt%,纳米粒子发生局部团聚,导致分布均匀性下降;当负载量为 40 wt% 时,纳米粒子严重团聚,粒径增大至 100 nm 以上,并导致 Z500 和 TiO_2 分相.图 2 的 TEM 形貌显示, Z500 为块状晶体,且保持良好的有序孔道结构.

图 1 不同 TiO_2 含量样品的 SEM 照片. (a) Z500, (b) ZT500-5, (c) ZT500-20, (d) ZT500-40

Figure 1 SEM images of samples with different content of TiO_2 . (a) Z500, (b) ZT500-5, (c) ZT500-20, (d) ZT500-40

而 TiO_2 呈均匀分散纳米粒子,粒径小于 10 nm, ZT500-20 表面出现粒径约 20 nm 的 TiO_2 粒子,高分辨图显示由若干 5 nm 左右且高结晶度的小晶粒团聚而成,且晶格间距约为 0.35 nm,对应于锐钛矿(101)面的晶面间距,与 SAED 插图显示结果一致.

图 2 不同 TiO_2 含量样品的 TEM 照片(a) Z500, (b) TiO_2 , (c, d, e) ZT500-20, 插图为 SAED 图

Figure 2 TEM images of samples with different content of TiO_2 (a) Z500, (b) TiO_2 , (c, d, e) ZT500-20, inset is SAED pattern

根据 XRD 谱(图 3), Z500 在 8.0° 和 8.8° 显示 ZSM-5 特征衍射峰, TiO_2 负载量较低时, ZSM-5 特征峰未发生明显减弱,即低负载量 TiO_2 对 ZSM-5 的晶体结构影响不大,负载量增加到 20% 导致特征峰强度下降,可能是由于 TiO_2 样品的遮盖效应引起^[19].在各种 ZT500 样品中,随 TiO_2 含量增加,位于 $2\theta=25.4^\circ$ 和 27.1° 的特征峰强度逐渐增强,表明 TiO_2 已负载于 Z500 样品上.但与 ZSM-5 的特征峰相比较, TiO_2 特征峰的强度仍然较弱,可能与其较小的晶粒尺寸有关.从位于 25.4° 的锐钛矿相特征峰估算出的纯 TiO_2 晶粒尺寸为 4.6 nm,与高分辨 TEM 观测到的结果一致.

图 3 不同 TiO_2 含量样品的 XRD 图

Figure 3 XRD patterns of samples with different content of TiO_2 (a) TiO_2 , (b) Z500, (c) ZT500-5, (d) ZT500-10, (e) ZT500-20, (f) ZT500-40, (g) ZT500-60

由表 1 可见, 随 TiO_2 负载量增加, ZT500 的比表面积(S_{BET})逐渐减小, 主要归因于 TiO_2 粒子堵塞 Z500 中的部分微孔, 由此也可说明平均孔径(D_p)略增加. 由于 TiO_2 晶粒尺寸较小, 即使负载 60% 的 TiO_2 , ZT500-60 仍然具有高 S_{BET} ($222 \text{ m}^2/\text{g}$). 表 1 列举了不同样品对甲苯和水的吸附能力, 并计算了 HI 疏水因子, 显然, 随 TiO_2 负载量的增加, 甲苯吸附量逐渐减小, 而水吸附量逐渐增加, HI 疏水因子急速下降, 表明负载 TiO_2 导致表面疏水性下降而亲水性上升.

图 4 为各样品的 XPS 谱. Si 2p 谱表明 Si 物种均为 Si^{4+} , TiO_2 负载量增加导致电子结合能(BE)发生正移. 从 O 1s 谱可见, Z500 中主要存在一种氧物种, 可归属于 Si-O-Si 中的 O, 对应于 BE 为 $532.7 \text{ eV}^{[13]}$. 负载 TiO_2 后, 在 BE 为 530.1 eV 处出现一新峰, 可归属于 Ti-O-Ti 中的 $\text{O}^{[25]}$, 但在 530.4 eV 处未见对应于 Si-O-Ti 中桥连 O 的特征峰, 表明 TiO_2 未进入 ZSM-5 晶格而仅吸附在表面. 随 TiO_2 负载量增加, 位于 532.7 eV 处的峰发生明显正移. 同时, Ti 物种均以 Ti^{4+} 存在, 分别对应于 Ti 2p_{1/2}

和 Ti 2p_{3/2} 能级上 BE 为 458.7 eV 和 464.5 eV 的二个特征峰. 随 TiO_2 负载量的增加, BE 未发生位移, 表明 TiO_2 以独立相存在, 未形成 Si-O-Ti 键.

图 5 为不同 TiO_2 负载量的 ZT500 样品在气相去除甲苯的活性比较. 前 3 h 为暗吸附过程, 3~8 h 为光降解过程. 从吸附性能来看, 纯 Z500 对甲苯具有强吸附, 3 h 后对 422 ppm 甲苯的吸附率达 91%. 随 TiO_2 负载量增加, 对甲苯的吸附能力逐渐降低, 纯 TiO_2 样品吸附能力最弱. 为比较不同样品的光催化性能, 我们根据图 5 将光降解曲线按照一级动力学模型进行拟合, 计算出不同 ZT500 样品中 TiO_2 的表现反应动力学常数 K . 由表 1 可见, 纯 ZSM-5 样品不具有光催化活性. 随 TiO_2 负载量增加, K 值先增加后减小, 当 TiO_2 负载量为 20% 时, 光催化活性最高, 比纯 TiO_2 提高 2.5 倍, 显示 TiO_2 和 Z500 的协同效应, 可归因于甲苯污染物在 ZT500 表面的吸附富集效应. 一方面, 当 TiO_2 负载量过低(5%), 由于 ZT500-5 的 HI 疏水因子过高(3.68), 对甲苯的选择性吸附极高, 导致表面污染物覆盖 TiO_2 的活性中心, 同时

表 1 不同样品的孔结构、吸附及光催化活性参数

Table 1 Pore structure parameters, adsorption and photocatalytic activity of different samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	D_p/nm	Toluene ads./ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\text{H}_2\text{O ads.}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	HI ^a	Rate constant K^b/h^{-1}
Z500	287	2.84	98	21	4.67	0
ZT500-5	279	2.96	92	25	3.68	0.70
ZT500-10	275	3.14	89	32	2.78	0.97
ZT500-20	265	3.21	82	48	1.71	1.29
ZT500-40	249	3.29	73	82	0.89	1.08
ZT500-60	222	3.34	58	116	0.50	1.01
ZT30-20	213	3.42	51	49	1.04	1.43
ZT200-20	267	3.23	73	66	1.10	1.32
TiO_2	169	5.77	40	188	0.21	0.52
ZT500-20m	256	3.02	—	—	—	0.57

^a HI 疏水因子 = 饱和吸附时甲苯的吸附量/饱和吸附时水的吸附量; ^b K 为基于等质量 TiO_2 计算得到的表观速率常数.

图 4 不同 TiO_2 含量样品的 XPS 图

Figure 4 XPS spectra of samples with different content of TiO_2
(a) Z500, (b) ZT500-5, (c) ZT500-20, (d) ZT500-40

HI 因子过高抑制了水的吸附,不利于活性物种 $\cdot\text{OH}$ 羟基自由基产生,导致光催化活性下降,其对应的 K 仅为 0.70. 另一方面,当 TiO_2 负载量过高 ($>20\%$),则 ZT500-40 表面亲水性过高,抑制对甲苯的吸附富集,导致光催化活性下降,对应于 K 由 20% TiO_2 负载量时的 1.29 下降到 1.08.

图5 不同 TiO_2 含量样品气相降解甲苯活性图

Figure 5 Photocatalytic degradation of toluene in gaseous phase on samples with different content of TiO_2

2.2 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比对 ZTx-20 结构和性能的影响

选用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 30 和 200 的 Z30 及 Z200 为载体,由相同方法制备 TiO_2 负载量为 20% 的 ZT30-20 和 ZT200-20. 从表 1 可见,随 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比增加,HI 疏水因子逐渐增加. Al 增加导致亲水性增强,主要归因于 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 造成电荷不平衡,有利于在 ZSM-5 表面形成表面羟基,从而提高亲水性. 从图 6 的 XPS 可见, Z30、Z200 和 Z500 三种载体的 Si 2p 和 O 1s 的电子态基本相同. 负载 TiO_2 后, ZT30 的 Si 2p 和 O 1s 电子态未发生明显变化,但 ZT200 和 ZT500 的 Si 2p 和 O 1s 能级上 BE 均显著增大,且 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比越大, BE 正移也显著,可

图6 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比样品的 XPS 图

Figure 6 XPS spectra of the samples with different mole ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) Z30, (b) Z200, (c) Z500, (d) ZT30-20, (e) ZT200-20, (f) ZT500-20

能与不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比样品中铝氧四面体和硅氧四面体的比例有关. 结合上节分析,我们认为吸附在 ZSM-5 表面上的 TiO_2 可诱导 ZSM-5 表面的 Si-O-Si 逐渐转变为 Si-OH.

图 7 为不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比样品气相降解甲苯活性图. 由图可见,随载体 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的增加,样品对甲苯的吸附能力逐渐增加,与 HI 因子逐渐增加的规律相一致. 但样品的光催化本征活性(K)则随 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的增加而减小,进一步证明过高或过低的 HI 因子均不利于活性的提高. 为达到实际使用中对污染物快速去除和持续降解的目的,我们选用 ZT500-20 为最佳催化剂. 虽然其光催化活性略低于 ZT30-20 和 ZT200-20,但其吸附能力较强,且在 ZT500-y 系列样品具有最高催化本征活性,能对污染物实现持续降解. 与机械混合获得的 ZT500-20m 相比,浸渍法在提高对甲苯的吸附效率和光催化降解活性均有明显优势. 图 8 显示, ZT500-20 经 5 次套用后仍具有稳定的吸附性能和良好的光催化活性,具有良好的实际应用前景.

图7 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比样品气相降解甲苯活性图

Figure 7 Photocatalytic degradation of toluene in gaseous phase on the samples with different mole ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

图8 ZT500-20 样品气相降解甲苯用活性图

Figure 8 Stability of ZT500-20 in photocatalytic degradation of toluene in gaseous phase

3 结论

通过两步法在 150 °C 的低温条件下合成了不同 TiO_2 负载量和不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的 ZSM-5- TiO_2 样品, 随 TiO_2 负载量下降和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比增加, HI 因子增大, 表面疏水性增强, 有利于提高对气相中甲苯的吸附, 同时甲苯在催化剂表面的富集, 也有利于提高光催化活性, 但 TiO_2 负载量过低或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 较高, 导致疏水性过强, 表面大量吸附甲苯覆盖 TiO_2 活性位, 并完全抑制了水吸附, 不利于活性物种 $\cdot\text{OH}$ 羟基自由基产生, 导致光催化活性下降. 综合考虑吸附和降解性能, TiO_2 负载量为 20% 和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 500 的 ZT500-20 能较好地实现对甲苯的快速吸附和持续降解, 具有最佳的潜在应用价值.

4 实验部分

4.1 催化剂的制备

4.1.1 ZSM-5 的制备

ZSM-5 由上海卓悦化工科技有限公司提供, 其相关参数如表 2.

表2 不同 ZSM-5 样品的结构参数

Table 2 Structure parameters of different ZSM-5 samples

Sample	孔径/nm	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
Z30	0.53~0.58	15~45	≥ 310
Z200	0.53~0.58	150~300	≥ 310
Z500	0.53~0.58	≥ 500	≥ 300

4.1.2 TiO_2 纳米粒子的制备

将 5.0 mL TiCl_4 在 N_2 保护下加入 50.0 mL 叔丁醇中 (30~40 °C 水浴加热), 搅拌至澄清溶液后移入水热釜. 样品在 110 °C 条件下陈化 48 h, 所得固体经离心分离后用无水乙醇、四氢呋喃洗涤 2~3 次, 80 °C 干燥后得到纳米 TiO_2 粉体.

4.1.3 ZSM-5- TiO_2 复合材料的制备

将纳米 TiO_2 粉体配制制成 0.25 g/L 的 TiO_2 乙醇溶液. 称取 0.50 g ZSM-5, 加入一定量的 0.25 g/L 的 TiO_2 乙醇溶液, 调节 TiO_2 的负载量分别为 5%, 10%, 20%, 40% 和 60% (wt%). 搅拌 30 min 后, 溶液在室温条件下静置 6 h, 然后将溶液放入 150 °C 烘箱中干燥 24 h, 得到不同 TiO_2 负载量的 ZSM-5- TiO_2 复合材料. 样品标记为 ZTx-y, 其中 x 为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, y 为 TiO_2 的百分负载量. 由 Z500 和 20% (wt%) TiO_2 机械混合制备的催化剂样品表示为 ZT500-20m.

4.2 催化剂的表征

采用 Rigaku Dmax-3C 型多晶 X 射线衍射 (XRD) 仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.1418$ nm) 测定样品晶相. 使用日本电子公司的 JEM2010 型透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜观察催化剂的颗粒尺寸和结晶形态. 使用 NOVO 4000 型气体吸附分析仪在液氮温度 (-196 °C) 下测定 N_2 的吸附-脱附等温线, 并根据 BET 方法得到催化剂的比表面积. 使用 PHI (Phi5000) X 射线光电子能谱仪研究了样品的表面电子态. 利用 IGA-101 重量吸附仪测定样品在 40 °C 对水或甲苯的吸附能力.

4.3 催化剂的评价

采用自制装置进行吸附-光催化剂的气-固相性能测试. 称取吸附-光催化剂 100 mg, 用微型进样针将 4 μL 甲苯注入 2 L 反应釜 (甲苯起始反应浓度为 420 ± 5 ppm). 保持反应釜温度为 40 °C, 在无光条件下进行暗光吸附 3 h, 每 0.5 h 采集一次气体样品, 用气相色谱 (Shimadzu GC-2014C) 进行在线含量分析. 吸附平衡后, 打开氙灯光源 (300 W, 15 mA) 进行光催化降解实验, 光照 5 h, 每 1 h 采样一次, 进行含量分析. 根据甲苯浓度的变化, 比较所制备的不同 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合材料的吸附-光催化活性. 每次活性测试均重复三次以上, 重复实验结果在允许的误差范围以内 ($\pm 5\%$).

References

- [1] Maciucă, A.; Dupeyrat, C. B.; Tatibouët, J. M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, *125*, 432.
- [2] Zhao, S.; Ramakrishnan, G.; Su, D.; Rieger, R.; Koller, A.; Orlov, A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *104*, 239.
- [3] Long, C.; Liu, P.; Li, Y.; Li, A.-M.; Zhang, Q.-X. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 4506.
- [4] Inumaru, K.; Yasui, M.; Kasahara, T.; Yamaguchi, K.; Yasuda, A.; Yamanaka, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12117.
- [5] Zhang, Y.-M.; Qiao, Z.-A.; Li, Y.-T.; Liu, Y.-L.; Huo, Q. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17283.
- [6] Kilic, N.; Ballantine, J. A. *Analyst* **1998**, *123*, 1795.
- [7] Walcarius, A.; Mercier, L. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4478.
- [8] Wu, Z.-X.; Zhao, D.-Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3332.
- [9] Sato, K.; Hirakawa, T.; Komano, A.; Kishi, S.; Nishimoto, C. K.; Mera, N.; Kugishima, M.; Sano, T.; Ichinose, H.; Negishi, N.; Seto, Y.; Takeuchi, K. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *106*, 316.
- [10] Hoffman, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- [11] Halaoui, L. I.; Abrams, N. M.; Mallouk, T. E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *9*, 6334.
- [12] Fujishima, A.; Zhang, X.-T. *Compt. Rend. Chim.* **2006**, *9*, 50.

- [13] Stock, N. L.; Peller, J.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1747.
- [14] Peller, J.; Wiest, O.; Kamat, P. V. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1926.
- [15] Cui, Y.-L.; Cao, C.-C.; Zuo, J.-X. *Water Sci. Eng. Technol.* **2011**, *4*, 76. (崔贇璐, 曹长春, 左金星, 水科学与工程, **2011**, *4*, 76.)
- [16] Sun, H.-Q.; Ullah, R.; Chong, S.; Ang, H. M.; Tadé, M. O.; Wang, S. B. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *108-109*, 127.
- [17] Connelly, K. A.; Idriss, H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 260.
- [18] Torimoto, T.; Ito, S.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1275.
- [19] Kuwahara, Y.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H. *Chem. Commun.* **2008**, 4783.
- [20] Kuwahara, Y.; Yamashita, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2407.
- [21] Kuwahara, Y.; Aoyama, J.; Miyakubo, K.; Eguchi, T.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H. *J. Catal.* **2012**, *285*, 223.
- [22] Takeuchi, M.; Hidaka, M.; Anpo, M. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *237-238*, 133.
- [23] Guo, P.; Liu, C.-Y.; Gao, M.; Wang, X.-S.; Guo, H.-C. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 573. (郭鹏, 刘春燕, 高敏, 王祥生, 郭洪臣, 催化学报, **2010**, *31*, 573.)
- [24] Zhang, W.-J.; Yu, Y.; Li, K.-X. *Funct. Mater.* **2012**, *43*, 1308. (张文杰, 于杨, 李可心, 功能材料, **2012**, *43*, 1308.)
- [25] Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B. *J. Catal.* **1996**, *161*, 524.

(Cheng, B.; Lu, Z.)