

# TiO<sub>2</sub>/ACF 复合材料的 Sol-Gel 法制备及其对苯的去除性能

刘守新, 刘正锋

(东北林业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 以钛酸四丁酯为钛源, 采用改进溶胶-凝胶法合成 TiO<sub>2</sub> 前驱体; 采用浸渍-提拉法将 TiO<sub>2</sub> 前驱体负载在活性炭纤维 (ACF) 表面制得 TiO<sub>2</sub>/ACF 复合材料. 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、低温液氮吸附等对 TiO<sub>2</sub>/ACF 复合材料晶相结构、表面结构等进行了表征. 在静态自制光催化反应装置中紫外光照射条件下, 以高浓度 (2926.5 mg/m<sup>3</sup>) 气态苯考察 TiO<sub>2</sub>/ACF 对气相有机污染物的去除性能, 以气相色谱-质谱 (GC-MS) 检测中间产物种类与分布. 结果表明: TiO<sub>2</sub> 于 ACF 表面形成完整薄层, 随负载次数增加, TiO<sub>2</sub>/ACF 比表面积下降; TiO<sub>2</sub> 薄层变厚、开裂, 甚至脱落. 400 °C 煅烧时 TiO<sub>2</sub> 已完全转变为锐钛矿相, 随煅烧温度升高, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸变大, 至 700 °C 时开始有金红石相生成. 负载 2 次, 400 °C 煅烧 TiO<sub>2</sub>/ACF 复合材料 TiO<sub>2</sub>/ACF-400-2 表现出最高活性. TiO<sub>2</sub>/ACF 对苯的去除过程中未检测到毒性较大的酚、醌类中间产物.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 活性炭纤维; 溶胶-凝胶; 苯; 去除

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Removal of Gaseous Benzene over TiO<sub>2</sub>/ACF Composite Prepared by Improved Sol-Gel Method

LIU Shou-Xin, LIU Zheng-Feng

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>/ACF composite was prepared by improved sol-gel method using Ti(OBu)<sub>4</sub> as titanium source. TiO<sub>2</sub> precursor was loaded on activated carbon fiber (ACF) by dip-coating method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and N<sub>2</sub>(77K) adsorption were used to characterize the obtained composite. High concentration gaseous benzene in a static-mode photocatalytic reactor was used as model compound for photocatalytic activity test. Gas chromatograph-mass spectrum (GC-MS) was used for intermediates identification. The results show that TiO<sub>2</sub> can form perfect thin film on ACF surface. With the increase of dip-coating times, surface area of TiO<sub>2</sub>/ACF decrease, thickness of TiO<sub>2</sub> film increase, then split and even fall off. Complete anatase can be formed for the sample calcinated at 400 °C and phase transformation of anatase to rutile occurs at 700 °C. The crystal size of TiO<sub>2</sub> decrease with the increase of calcination temperature. The sample of TiO<sub>2</sub>/ACF-400-2 calcinated at 400 °C and dip-coated twice exhibits the highest activity for benzene removal. Intermediate analysis result reveals that no toxic of phenol and quinone compound is detected.

**Key words:** titanium dioxide; activated carbon fiber; sol-gel; benzene; removal

挥发性有机物 (VOCs) 包括甲醛、苯、甲苯、低级醇、酮和含氯有机物等. 其中苯于 1993 年被世界卫生组织 (WHO) 确定为致癌物, 国际癌症研究机构 (IARC) 将其划分为 I 类致癌物. 我国 GB/T18883-2002 规定室内苯的允许浓度为 0.11 mg/m<sup>3</sup>. VOCs 引

起的室内空气污染问题已引起人们广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 活性炭纤维 (ACF) 具有较大的外表面积, 而且大量微孔都开口在纤维表面, 在吸附和解吸过程中, 分子吸附的途径短, 吸附质可以直接进入微孔, 其对气相 VOCs 具较高吸附亲和势, 是 VOCs 吸附去除的有效材料.

但 ACF 对 VOCs 的吸附主要以微孔填充为主,吸附容量有限,短时间即可达吸附饱和实效。

$\text{TiO}_2$  微粒界面的光诱导电子转移过程所诱发的光化学反应对于消除环境中有机污染物质具有显著效果, $\text{TiO}_2$  可望发展成为直接利用空气中氧和太阳能降解有毒有害污染物的绿色氧化材料<sup>[4-7]</sup>。将  $\text{TiO}_2$  与多孔炭复合研究表明,多孔炭作为吸附中心,其强吸附性能可对低浓度有机污染进行有效富集、浓缩,为  $\text{TiO}_2$  提供高浓度反应环境,加快  $\text{TiO}_2$  的光催化降解速度; $\text{TiO}_2$  作为降解中心可形成多孔炭内外吸附质的浓度差,实现多孔炭的原位再生,延长多孔炭达到吸附饱和的时间,增加多孔炭的平衡吸附量<sup>[8,9]</sup>。另外,多孔炭的吸附可有效减少挥发性光催化中间产物的释放,可以消除挥发性中间产物所产生的二次污染<sup>[10-12]</sup>。ACF 具有一定的网状结构,吸附、脱附速度快,质量轻且易处理成型,有利于被处理气体与所负载的  $\text{TiO}_2$  充分接触,使 ACF 的高吸附性能与  $\text{TiO}_2$  光催化氧化性能有机结合。

本工作以钛酸四丁酯为钛源,采用改进 sol-gel 法在多孔 ACF 表面合成  $\text{TiO}_2$  前驱体,通过在氮气保护下程序升温处理制得  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  复合光催化剂,用高浓度( $2926.5\text{mg}/\text{m}^3$ )的气态苯来考察复合材料对苯的去除性能。系统考察了催化剂活性变化规律,并结合 XRD、SEM、GC-MS 表征结果,探讨了复合材料的结构特征和苯去除过程中吸附于其表面的中间产物的种类与分布。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{TiO}_2/\text{ACF}$ 的合成

将聚丙烯腈基 ACF( $\text{CO}_2$  活化制备,厚 1mm,比表面积  $817.7\text{m}^2/\text{g}$ ,碘值  $812\text{mg}/\text{g}$ ,平均孔径 1.9nm,秦皇岛紫川炭纤维有限公司)裁剪成  $15.5\text{cm} \times 5.5\text{cm}$  的小块,然后将其浸入浓度约为  $1\text{mol}/\text{L}$  的 HCl 溶液中静置 5min,再用去离子水洗涤 4 次,去除纤维碎片,置于烘箱中于  $150^\circ\text{C}$  烘干 2h,自然冷却至室温,储于干燥器中备用。

在干燥的四口烧瓶中加入 70mL 无水乙醇,在搅拌状态下加入 35mL 钛酸四丁酯,然后加入 23mL 冰醋酸,以  $300\text{r}/\text{min}$  速度搅拌 30min,制得 A 液。在烧杯中加入 32.4mL 去离子水,再加入 35mL 无水乙醇,搅拌均匀,用  $1.0\text{mol}/\text{L}$  的 HCl 调节  $\text{pH} = 2 \sim 3$ ,制得 B 液。在恒温  $25^\circ\text{C}$  条件下向 A 液中以  $0.1\text{mL}/\text{s}$  的速度缓慢滴加 B 液并充分搅拌;滴加完毕后再搅拌 1h 得  $\text{TiO}_2$  溶胶。将制得溶胶置于  $35^\circ\text{C}$  恒温箱中陈化 2h。

采用浸渍提拉法(提拉速度为  $5\text{cm}/\text{min}$ )将陈化后的  $\text{TiO}_2$  溶胶涂敷在预先处理好的 ACF 上。再置于烘箱中  $105^\circ\text{C}$  烘干。重复上述步骤可实现  $\text{TiO}_2$  前驱体在 ACF 上的多次负载。将  $\text{TiO}_2$  前驱体/ACF 置于水平管式电阻炉中,在氮气(流量  $30\text{mL}/\text{min}$ )气氛下,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  速度升温到  $200^\circ\text{C}$  后,恒温 2h 以使挥发物完全挥发。再以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率至  $300 \sim 800^\circ\text{C}$ ,并在此温度下煅烧 2h,之后自然冷却到室温,得到  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  复合光催化材料。试样标记为  $\text{TiO}_2/\text{ACF}-m-n$ ,其中  $m$  为煅烧温度, $n$  为涂敷次数。对照试样以铝片代替 ACF,涂敷 2 次,在相同实验条件下合成。

### 1.2 材料表征

以 QUANTA200 扫描电镜观察  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  粒子形貌、大小及分布。比表面积测试在 ST-2000 比表面孔径测定仪上进行,采用液氮温度( $77\text{K}$ )下  $\text{N}_2$  吸附法测定比表面积,以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  做参比。以 D/MAX 2200 型 X 射线衍射仪(日本理学电机公司)分析催化剂的晶型结构。测定条件为室温  $\text{Cu K}\alpha$  射线,管电压  $40\text{kV}$ ,管电流  $40\text{mA}$ 。根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸。

### 1.3 苯的去除性能测试

苯的去除性能测试在自行设计的静态反应装置( $d = 100\text{mm}$ ,  $H = 400\text{mm}$ ,  $V = 1.5\text{L}$ )中进行。反应器中心石英玻璃管内置 8W 低压汞灯(主波长  $365\text{nm}$ )为紫外光光源。向反应器外层夹套通入循环水并使反应器置于恒温水槽中使反应温度维持在  $95^\circ\text{C}$ ,以使加入的液态苯完全气化。反应器外层以铝箔包覆,以避免其它光干扰。反应器玻璃之间接口均为磨口且涂有高真空硅酯。反应开始前,将反应器内废气吹出后封闭。反应器顶部两个端口接微型真空循环泵(流量为  $0.2\text{L}/\text{min}$ ),使气体在反应系统内循环分布均匀。

将 4 块制得的  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  对称悬挂于反应器内金属载体架上,置于反应器中央。在避光条件下,以微量进样器由进样口注入纯苯  $5\mu\text{L}$ (对应苯浓度  $2926.5\text{mg}/\text{m}^3$ ),开启循环泵,待 120min 苯完全挥发并达吸附平衡后,开启紫外灯,每隔一定时间取样,以 7890 II 气相色谱仪检测苯浓度变化。气相色谱条件:采用毛细管柱 AT-FFAP( $30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.33\mu\text{m}$ ),FID 检测器,检测器温度  $120^\circ\text{C}$ ,柱温  $90^\circ\text{C}$ ,进样温度  $100^\circ\text{C}$ 。

### 1.4 中间产物分析

反应进行一段时间(20, 40, 60, 80, 100min)之后,将  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  取出,置于 100mL 乙醚中萃取,在超声震荡器中震荡 20min,用脱脂棉过滤,将滤液在安捷伦 6890N-5973W 气相色谱-质谱仪上进行 GC-MS 分析。气相色谱条件:毛细管色谱柱 DB-17MS,柱长 30m,内径  $0.25\text{mm}$ ,膜厚  $0.25\mu\text{m}$ ;载气:  $\text{N}_2$  (99.99%) 柱流量

1 mL/min, 进样量 1  $\mu$ L, 不分流; 气化室温度 260  $^{\circ}$ C, 升温程序为 40  $^{\circ}$ C 起温, 保持 3 min, 以 20  $^{\circ}$ C/min 程序升温至 250  $^{\circ}$ C 保持 5 min, GC-MS 接口温度 290  $^{\circ}$ C. 质谱条件: 电离源 EI 电子能量 70 eV, 离子源温度 230  $^{\circ}$ C.

2 结果与讨论

2.1 苯的去除性能测试结果

对照实验结果表明, 在无催化剂存在条件下, 苯不发生直接光解反应, 浓度不变. 在 ACF 单独存在下, 吸附平衡后紫外光照 60 min 时苯的浓度仅降低 5.6%. TiO<sub>2</sub> (附载于铝片上) 单独存在下, 60 min 紫外光照后苯的降解率为 27.6%.

图 1 为涂敷 2 次不同温度煅烧制得 TiO<sub>2</sub>/ACF 对苯的降解曲线. 400  $^{\circ}$ C 煅烧制得 TiO<sub>2</sub>/ACF 表现出最高活性. 高于 400  $^{\circ}$ C 时, 随煅烧温度升高, 其对苯的去除性能下降. 对于 TiO<sub>2</sub>/ACF, 热处理温度直接影响 TiO<sub>2</sub> 的存在形式、酸性位和催化剂的比表面积. 当温度升高后, ACF 的酸性位分解, 从而导致提供给 TiO<sub>2</sub> 的活性位减少, 进而影响 TiO<sub>2</sub> 分布<sup>[13-15]</sup>.

不同负载次数 400  $^{\circ}$ C 煅烧制得 TiO<sub>2</sub>/ACF 对苯的去除性能测试结果如图 2. 由图 2 可以看出, 在反应起始阶段, TiO<sub>2</sub> 负载次数由 1 次提高到 2 次后, 光催化活性略有提高, 反应 60 min 后, TiO<sub>2</sub>/ACF-400-1 对苯的去除率为 37.67%, TiO<sub>2</sub>/ACF-400-2 则提高到 39.53%, 活性提高了 4.9%. 随着负载次数继续增加, 苯的去除率呈波动性变化. 负载次数与苯的去除率对应关系为: 2 次 > 1 次 > 5 次 > 4 次 > 3 次. 由此表明, 在 TiO<sub>2</sub> 含量达到一定之后, 并非所有 TiO<sub>2</sub> 均参与光催化反应, 甚至堵塞 ACF 孔隙. 负载次数为 2 次时苯去除率最高的结果证实了这一点.

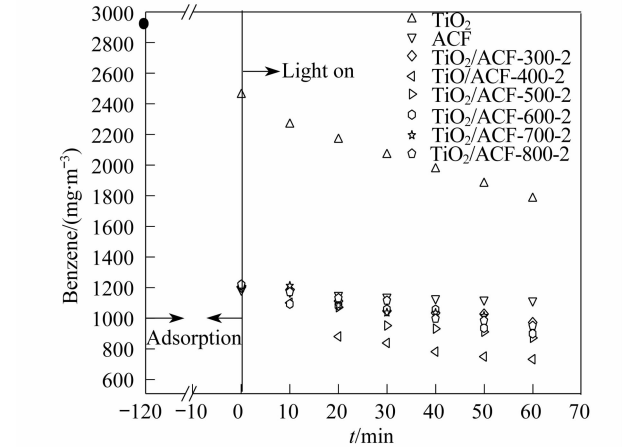


图 1 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub>/ACF 去除苯性能的影响  
Fig. 1 Effect of calcination temperature on the benzene removal performance of TiO<sub>2</sub>/ACF

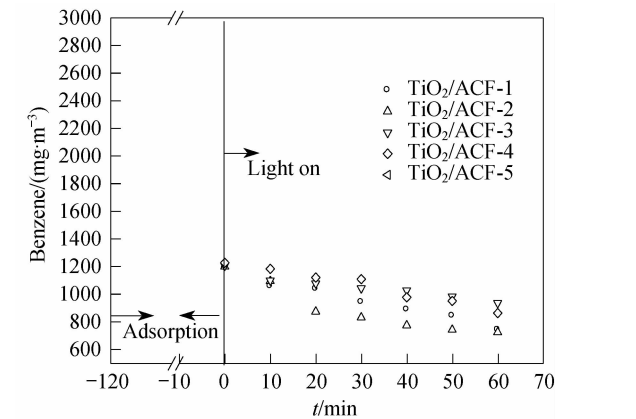


图 2 负载次数对 TiO<sub>2</sub>/ACF 去除苯性能的影响  
Fig. 2 Effect of dip-coating times on the benzene removal performance of TiO<sub>2</sub>/ACF

2.2 SEM 及比表面积测试结果

从 ACF 与 TiO<sub>2</sub>/ACF 的 SEM 图 (图 3) 可以看出, 当负载次数为 1 次时, TiO<sub>2</sub> 在 ACF 表面形成完整薄层, 随着负载次数增加, TiO<sub>2</sub> 薄层变厚、开裂, 甚至部分脱落, 有效接受光照进行气相光催化反应 TiO<sub>2</sub> 薄层面积减小. 比表面积测试结果表明 (表 1), 随着负载次数的增加, TiO<sub>2</sub>/ACF 比表面积下降, 从而也影响材料对苯的去除性能.

2.3 XRD 测试结果

图 4 为涂敷 2 次不同温度煅烧制得 TiO<sub>2</sub>/ACF 的 XRD 图谱. 在 300  $^{\circ}$ C 时, 样品中 TiO<sub>2</sub> 未形成完整晶体结构, 为锐钛矿相和无定形结构的混合体. 400  $^{\circ}$ C 时已完全转变为锐钛矿相, 在  $2\theta = 25.28^{\circ}$  处均有明显衍射峰, 且其余各峰对应的面间距  $d$  值与 JCPDS 卡中 211272 号锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的  $d$  值完全一致. 随温度升高, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰的峰形变窄、变尖, 晶粒尺寸变大 (表 2). 至 700  $^{\circ}$ C 时开始有金红石相生成.

2.4 中间产物分析

TiO<sub>2</sub>/ACF 的活性测试结果表明, 在反应 60 min 后其活性下降, 100 min 时几乎完全失活, ACF 表面 TiO<sub>2</sub> 由原来的白色变为浅黄色. 由于苯的光催化氧

表 1 不同制备条件下 TiO <sub>2</sub> /ACF 的比表面积 Table 1 Specific surface area of TiO <sub>2</sub> /ACF prepared under different conditions			
Sample	Surface area /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Sample	Surface area /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> /ACF-300-2	425.928	TiO <sub>2</sub> /ACF-400-1	461.671
TiO <sub>2</sub> /ACF-400-2	417.828		
TiO <sub>2</sub> /ACF-500-2	391.910	TiO <sub>2</sub> /ACF-400-3	407.755
TiO <sub>2</sub> /ACF-600-2	371.774	TiO <sub>2</sub> /ACF-400-4	361.419
TiO <sub>2</sub> /ACF-700-2	352.463	TiO <sub>2</sub> /ACF-400-5	244.699
TiO <sub>2</sub> /ACF-800-2	351.971	ACF	817.659

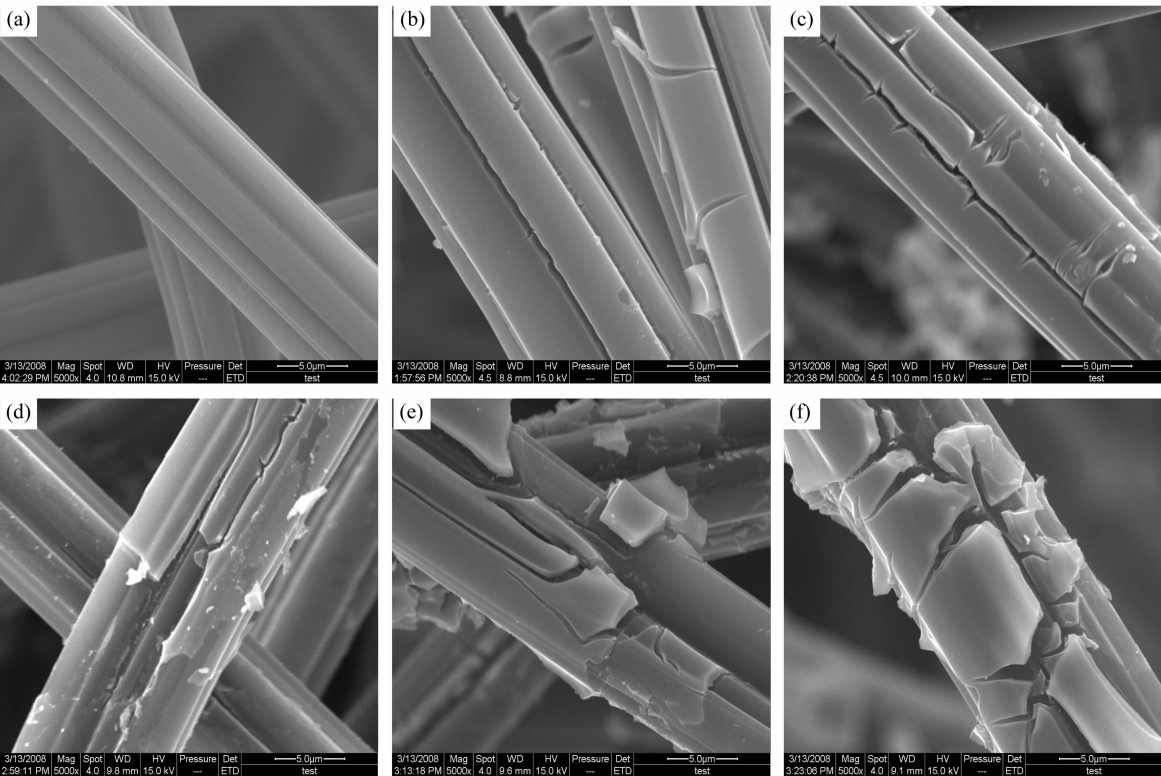


图3 ACF与TiO<sub>2</sub>/ACF的SEM照片  
Fig. 3 SEM images of ACF and TiO<sub>2</sub>/ACF

(a: ACF; b: TiO<sub>2</sub>/ACF-400-1; c: TiO<sub>2</sub>/ACF-400-2; d: TiO<sub>2</sub>/ACF-400-3; e: TiO<sub>2</sub>/ACF-400-4; f: TiO<sub>2</sub>/ACF-400-5)

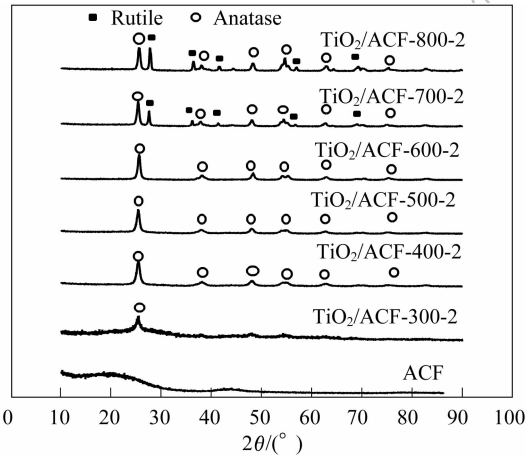


图4 不同煅烧温度TiO<sub>2</sub>/ACF的XRD图谱  
Fig. 4 XRD patterns of TiO<sub>2</sub>/ACF calcinated at different temperatures

化反应历程复杂,受实验条件影响较大,不同研究者获得降解产物差异较大<sup>[9-16]</sup>. 线色谱分析未检测到气相反应物中中间产物的存在.

图5为TiO<sub>2</sub>/ACF-400-2表面萃取出中间产物不同保留时间的质谱谱图. GC-MS具体解析结果见表3. 值得注意的是,本研究并未检测到报道较多且毒性较大酚、醌类中间产物的存在. 释放挥发性毒性更大中间产物是制约TiO<sub>2</sub>光催化技术在空气污染去除领

表2 不同煅烧温度TiO<sub>2</sub>/ACF的晶粒大小  
Table 2 Crystalline size of TiO<sub>2</sub> for TiO<sub>2</sub>/ACF calcinated at different temperatures

Sample	Crystalline size/nm
TiO <sub>2</sub> /ACF-300-2	9.57
TiO <sub>2</sub> /ACF-400-2	12.1
TiO <sub>2</sub> /ACF-500-2	13.8
TiO <sub>2</sub> /ACF-600-2	15.7
TiO <sub>2</sub> /ACF-700-2	17.2
TiO <sub>2</sub> /ACF-800-2	17.4

域应用的主要因素之一<sup>[1-5,7,8,17-21]</sup>. 由此也表明,本法合成的TiO<sub>2</sub>/ACF复合材料对于实现室内VOCs的深度净化具有较好应用前景.

3 结论

紫外光照条件下,溶胶-凝胶法合成的TiO<sub>2</sub>/ACF复合材料对高浓度苯的去除表现出较高活性,对于实现室内VOCs的深度净化具有较好应用前景. 煅烧温度、负载次数是影响TiO<sub>2</sub>/ACF材料苯去除性能的主要因素. 负载2次,400℃煅烧TiO<sub>2</sub>/ACF复合材料TiO<sub>2</sub>/ACF-400-2表现出最高活性. TiO<sub>2</sub>于ACF表面形成完整薄层,随负载次数增加,TiO<sub>2</sub>/ACF

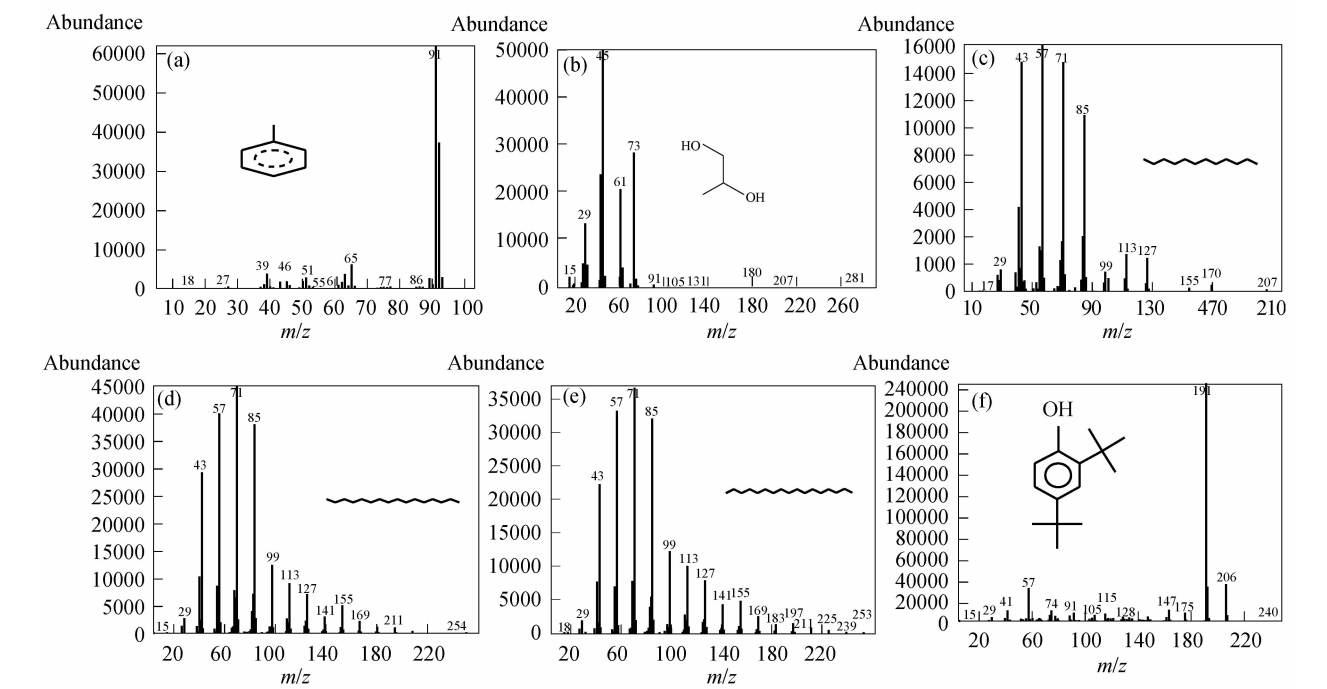













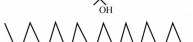




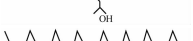





图 5 不同保留时间中间产物的质谱图

Fig. 5 MS spectra of identified intermediated with different retention times  
(a) 4.3min; (b) 5.2min; (c) 6.4min; (d) 9.8min; (e) 11.0min; (f) 11.2min

表 3 不同反应时间 TiO<sub>2</sub>/ACF 表面中间产物的 GC-MS 鉴定结果

Table 3 GC-MS indentification result of intermediates adsorbed on TiO <sub>2</sub> /ACF surface with different reaction times						
Reaction time /min	Peak No.	Retention time /min	Compound	Molecular weight	Confidence /%	Content /%
20	1	4.3		92	94	27.123
	2	5.2		76	72	72.877
40	1	4.3		92	95	12.234
	2	5.2		76	72	82.129
	3	11.2		206	95	5.637
	1	4.3		92	91	6.055
60	2	5.2		76	72	69.473
	3	6.4		170	83	5.841
	4	9.8		226	83	5.324
	5	11.0		352	90	3.723
	6	11.2		206	97	9.584
	1	4.3		92	94	8.068
80	2	5.2		76	72	74.543
	3	9.8		226	83	4.083
	4	11.0		352	83	4.427
	5	11.2		206	97	8.879
	1	4.3		92	91	6.954
100	2	5.2		76	72	74.310
	3	9.8		226	83	5.416
	4	11.0		352	90	4.529
	5	11.2		206	97	8.790
	1	4.3		92	91	6.954

比表面积下降,  $\text{TiO}_2$  薄层变厚、开裂, 甚至脱落.  $400^\circ\text{C}$  时  $\text{TiO}_2$  已完全转变为锐钛矿相. 随温度升高, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶粒尺寸变大, 至  $700^\circ\text{C}$  时开始有金红石相生成.  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  对苯的光催化氧化去除不产生毒性较大的酚、醌类中间产物.

### 参考文献:

- [1] Einaga H. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, **88**(2): 357-362.
- [2] Lin T, Mao Z P, Gong C, *et al.* *Chin. Chem. Lett.*, 2007, **18**(2): 241-243.
- [3] Zhang S C, Zheng Z J, Wang J H. *Chemosphere*, 2006, **65**(11): 2282-2288.
- [4] Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **38**(3): 215-225.
- [5] Liu S X, Qu Z P, Han X W, *et al.* *Catal. Today*, 2004, **93-95**: 877-884.
- [6] Lichtin N N, Sadeghi M. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 1998, **113**(1): 81-88.
- [7] Alberici R M, Jardim W F. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1997, **14**(1-2): 55-68.
- [8] Liu S X, Chen X Y, Chen X. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **143**(1-2): 257-263.
- [9] Liu S X, Chen X Y, Chen X. *J. Chem. Techno. & Bio-techno.*, 2007, **82**(5): 453-459.
- [10] Wu J-F, Hung C-H, Yuan C-S. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2005, **170**(3): 299-306.
- [11] Doucet N, Zahraa O, Bouchy M. *Catal. Today*, 2007, **122**(1-2): 168-177.
- [12] Hisanaga T, Tanaka K. *J. Hazard. Mater.*, 2002, **93**(3): 331-337.
- [13] Matos J, Laine J, Herrmann J M. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, **18**(3-4): 281-291.
- [14] Peral J, Ollis D F. *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 1997, **115**(2): 347-354.
- [15] Obuchi E, Sakamoto T, Nakano K, *et al.* *Chem. Engi. Sci.*, 1999, **54**(10): 1525-1530.
- [16] Martra G, Coluccia S, Marchese L. *Catal. Today*, 1999, **53**(4): 695-702.
- [17] Wang W, Ku Y. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2003, **159**(1): 47-59.
- [18] Fu X, Zeltner W A, Anderson M A. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1995, **6**(3): 209-224.
- [19] Gumy D, Giraldo S A, Rengifo J, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, **78**(1-2): 19-29.
- [20] Maira A J, Yeung K L, Soria J, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, **29**(4): 327-336.
- [21] Yuan R S, Guan R B, Zheng J T. *Scripta Materialia*, 2005, **52**(12): 1329-1334.