

# 对 NaZSM-5 分子筛盐酸改性制备 TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 光催化剂\*

李 莉<sup>1</sup> 王宽岭<sup>1</sup> 李家博<sup>2</sup> 张文杰<sup>1</sup>

1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110159
2. 沈阳石蜡化工有限公司 沈阳 110141

**摘 要** 用盐酸改性处理 NaZSM-5 得到 HZSM-5 分子筛载体,再用溶胶-凝胶法在 NaZSM-5 和 HZSM-5 表面合成 TiO<sub>2</sub> 前驱体,将其煅烧制备出 TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 负载型光催化剂。分别用扫描电镜、X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱和 BET 氮吸附对光催化剂的表面形貌、晶相结构和比表面积进行表征,研究了 NaZSM-5 分子筛盐酸改性对 TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 光催化剂的影响。结果表明,盐酸改性对 NaZSM-5 分子筛骨架结构的影响不大,但是使其结晶度有所降低。负载后 TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸明显减小, TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 光催化剂的比表面积比纯 TiO<sub>2</sub> 有较大增长。对 NaZSM-5 分子筛盐酸改性提高了 TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 对甲基橙的吸附和光催化降解能力。重复使用四次后, TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 光催化剂的光催化降解率下降为初次使用时的 82.4%。

**关键词** 无机非金属材料, ZSM-5, 溶胶-凝胶, 负载型光催化剂

**分类号** O643

**文章编号** 1005-3093(2010)05-0535-05

## Effect of Hydrochloric Acid Modification of NaZSM-5 Zeolite on the Properties of TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 Photocatalyst

LI Li<sup>1</sup> WANG Kuanling<sup>1</sup> LI Jiabo<sup>2</sup> ZHANG Wenjie<sup>1\*\*</sup>

1.School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159

2.Shenyang Paraffin-wax Chemical Company Ltd., Shenyang 110141

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50774074, and National Key Basic Research and Development Program of China No.2005CB121104.

Manuscript received January 24, 2010; in revised form May 4, 2010.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83978969, E-mail: metalzhang@yahoo.com.cn

**ABSTRACT** HZSM-5 zeolite was prepared by modification of NaZSM-5 zeolite with 0.3 mol/L hydrochloric acid. Photocatalysts of TiO<sub>2</sub>/NaZSM-5 and TiO<sub>2</sub>/HZSM-5 were prepared by dispersing TiO<sub>2</sub> precursor onto the surface of NaZSM-5 and HZSM-5 zeolites using sol-gel method followed by calcination process, and the photocatalysts were characterized. The results show that the structure of the zeolite does not noticeably change after modification of NaZSM-5 by HCl, but its crystallinity reduces. Crystalline size of TiO<sub>2</sub> decreases obviously after loading. The adsorption capacity of methyl orange and photocatalytic activity as well as surface area of the supported TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalyst are significantly increased compared with that of bare TiO<sub>2</sub>. Further improvements of the properties were achieved after hydrochloric acid modification of the zeolite. Degradation rate of TiO<sub>2</sub>/HZSM-5 is 82.4% of the initial activity after the photocatalyst was reused for 4 times.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, ZSM-5, sol-gel, supported photocatalyst

TiO<sub>2</sub> 光催化剂的化学稳定性好、成本低、氧化

能力强、降解效果好且无毒无污染,广泛用于水和空气的净化<sup>[1-3]</sup>。在处理废水时,直接使用 TiO<sub>2</sub> 粉体悬浮体系或将其负载在载体上,粉体 TiO<sub>2</sub> 易凝聚失活和难以回收。负载型 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有易分离、便于回收和可重复使用等优点,是当前研究的热点<sup>[4-6]</sup>。(Y、MCM 等)分子筛具有均匀的孔道结构,

\* 国家自然科学基金 50774074 和国家重点基础研究发展计划 2005CB121104 资助项目。

2010 年 1 月 24 日收到初稿;2010 年 5 月 4 日收到修改稿。

本文联系人:张文杰,教授

可用做  $\text{TiO}_2$  的载体<sup>[7-11]</sup>; 负载型分子筛光催化剂的复相体系可降低  $\text{TiO}_2$  晶体的成核自由能, 利于纳米尺寸  $\text{TiO}_2$  晶体的生成; 分子筛具有高比表面积和良好的吸附性能, 使降解物富集到  $\text{TiO}_2$  周围, 提高反应速率。同时, 分子筛有助于形成  $\text{TiO}_2$ /分子筛复合体表面吸附-光催化活性中心<sup>[12]</sup>。

由于 ZSM-5 型分子筛具有高比表面积、优异的热稳定性和独特的表面酸性, 有研究者将其用作二氧化钛的载体<sup>[13,14]</sup>。本文用盐酸处理 NaZSM-5 制得 HZSM-5, 用溶胶-凝胶法在 HZSM-5 分子筛表面合成  $\text{TiO}_2$  前驱体, 然后制得  $\text{TiO}_2$ /HZSM-5 光催化剂, 研究负载型  $\text{TiO}_2$ /ZSM-5 的吸附和光催化特性, 并揭示盐酸处理分子筛诱发光催化剂活性变化的机理。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{TiO}_2$ /NaZSM-5 和 $\text{TiO}_2$ /HZSM-5 的制备

酸处理是一种常用的分子筛改性方法<sup>[15,16]</sup>。取 50 g NaZSM-5(Si/Al=50) 置于 1 L 四颈烧瓶中, 再加入 400 mL 浓度为 0.3 mol/L 的 HCl 水溶液。将四颈烧瓶置于 90 °C 电加热套中并强力搅拌 4 h。将处理后的分子筛抽滤, 用蒸馏水充分洗涤, 然后将滤饼置于 110 °C 烘箱中干燥 12 h, 再置于马弗炉中于 550 °C 煅烧 4 h, 即得到盐酸处理过的 HZSM-5。

将 10 mL 无水乙醇与 3 mL 去离子水混合均匀, 制得 A 液; 将适量 NaZSM-5 或 HZSM-5 分子筛加入到 10 mL 钛酸四丁酯、0.1 mL 浓盐酸和 30 mL 无水乙醇的混合液中, 搅拌均匀, 制得 B 液。在强力搅拌下将 A 液逐滴加至 B 液以形成溶胶, 继续搅拌溶胶直至形成凝胶。将凝胶在室温下老化 12 h 后放入烘箱中于 90 °C 下干燥 24 h。将干燥的凝胶研磨后置于坩埚中, 放入 400 °C 马弗炉中煅烧 2 h 后冷却至室温后得到  $\text{TiO}_2$ /NaZSM-5 或  $\text{TiO}_2$ /HZSM-5 光催化

剂。将其取出后研磨、待用。光催化剂中  $\text{TiO}_2$  的负载量为 30%(质量分数)。

### 1.2 催化剂的表征

用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定催化剂的晶体结构,  $\text{CuK}\alpha$  射线, 根据 Scherrer 公式计算晶粒的大小。用 S-3400N 型扫描电镜观察光催化剂表面形貌, 样品表面喷金以消除电荷积累。在 WQF-410 型傅里叶变换红外光谱仪上进行光谱测试。用 BET 氮吸附法, 在 F-Sorb 3400 比表面分析测试仪上分析光催化剂的比表面积。

光催化剂反应活性评价在自制的反应器中进行。在容积为 250 mL 的反应器中心上方悬有 20 W 紫外杀菌灯光源(主波长 253.7 nm), 反应溶液体积为 50 mL, 甲基橙的初始浓度为 10 mg/L, 固定二氧化钛浓度为 500 mg/L。光催化剂吸附性能的评价方法: 用 721E 型可见分光光度计在甲基橙最大吸收波长(468 nm)处测定 10 mg/L(甲基橙初始浓度  $C_0$ ) 甲基橙溶液吸光度, 记为  $A_0$ ; 将甲基橙溶液倒入反应器中, 再加入光催化剂, 在暗处磁力搅拌 15 min, 确保吸附平衡后取出 5 mL, 用微滤膜(0.45  $\mu\text{m}$ ) 过滤后测定吸光度, 记为  $A_1$ (甲基橙浓度为  $C_1$ ); 开启光源, 在磁力搅拌下光照 30 min 后取样, 过滤后再测定吸光度, 记为  $A_2$ (甲基橙浓度为  $C_2$ )。根据朗伯-比尔定律计算甲基橙溶液的吸附率  $A$  和光催化降解率  $\Omega$ :  $A = (C_0 - C_1)/C_0 \times 100\% = (A_0 - A_1)/A_0 \times 100\%$ ,  $\Omega = (C_1 - C_2)/C_0 \times 100\% = (A_1 - A_2)/A_0 \times 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

从图 1 可以看出, 不规则的 NaZSM-5 和 HZSM-5 颗粒粒径约为 1  $\mu\text{m}$ ,  $\text{TiO}_2$  颗粒的大小差别较大。分子筛负载  $\text{TiO}_2$  后光催化剂的颗粒发生了团聚, 是  $\text{TiO}_2$  包覆在分子筛颗粒表面的结果。催化剂颗粒的

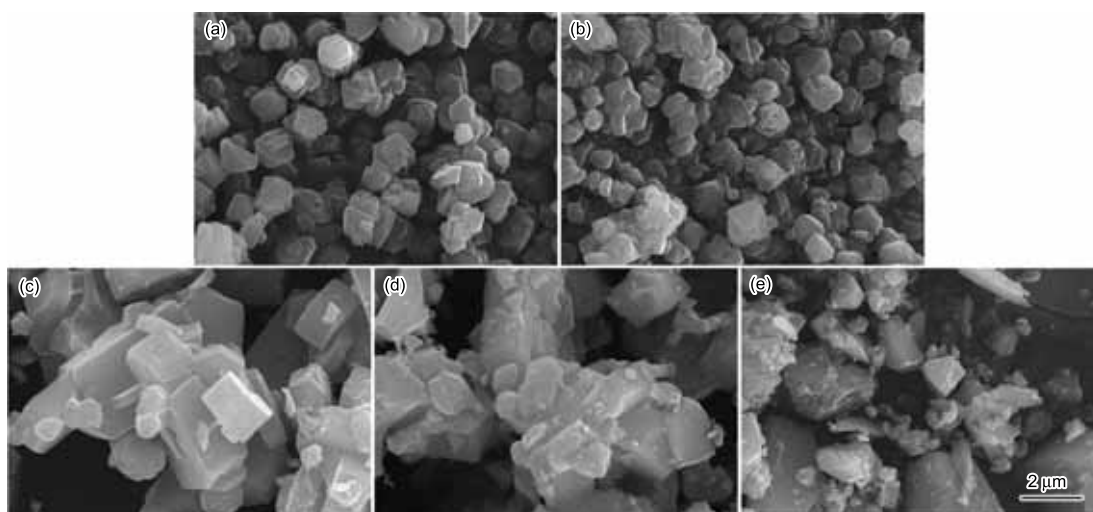


图 1 NaZSM-5、HZSM-5、 $\text{TiO}_2$ /NaZSM-5、 $\text{TiO}_2$ /HZSM-5 和  $\text{TiO}_2$  的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of NaZSM-5(a), HZSM-5(b),  $\text{TiO}_2$ /NaZSM-5(c),  $\text{TiO}_2$ /HZSM-5 (d), and  $\text{TiO}_2$  (e)

团聚是脱水引起的, 催化剂颗粒表面上的自由水分子可与表面的钛羟基和硅羟基形成氢键。当颗粒彼此紧密接近时, 水与相邻颗粒表面上钛羟基和硅羟基也形成氢键, 产生桥接作用。当进一步脱水时形成化学键, 从而形成难以分散的硬团聚<sup>[17]</sup>。

图 2 表明, 盐酸处理后得到的 HZSM-5 分子筛基本保持原有 NaZSM-5 的衍射特征峰, 只是衍射峰向高衍射角方向轻微位移, 强度略有减弱。说明 NaZSM-5 分子筛的结晶度有所下降, 但对分子筛的骨架结构影响不大<sup>[15]</sup>。图 2 中 25.2°、38.1°、48.1°、55.1° 和 62.8° 的特征衍射峰分别对应于锐钛矿 (101)、(004)、(200)、(211) 和 (204) 晶面的衍射, 表明复合材料中 TiO<sub>2</sub> 以锐钛矿形式存在。比较 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/NaZSM-5 和 TiO<sub>2</sub>/HZSM-5 的 XRD 谱图, 负载后 TiO<sub>2</sub> 衍射峰的强度明显降低, 这是由于 TiO<sub>2</sub> 负载到分子筛表面或孔道内, 其含量相对分子筛基体来说比较少。纯 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/NaZSM-5 和 TiO<sub>2</sub>/HZSM-5 在  $2\theta=25.3^\circ$  处均有明显衍射峰, 这是锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰, 没有金红石型 TiO<sub>2</sub> 生成。由于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 比金红石型 TiO<sub>2</sub> 更易产生“电子-空穴对”, 其光催化活性更高<sup>[18]</sup>。

在图 3 中 3400 cm<sup>-1</sup> 出现了强的吸收峰, 是 ZSM-5 分子筛吸附的水分子的振动吸收峰; 在 1660 cm<sup>-1</sup> 左右出现了较弱的吸收峰, 是分子筛所吸附的水羟基振动所致; 在 800 cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰是 Si—O 键的对称伸缩振动吸收峰, 在 470 cm<sup>-1</sup> 左右出现的吸收峰是 Si—O 键的弯曲振动所致, 在 1109 cm<sup>-1</sup> 出现了很强的吸收峰, 是 Si—O 键反对称伸缩振动所致。经过盐酸改性后, 上述吸收峰的强度基本上没有变化, 说明盐酸改性没有改变分子筛的骨架结构<sup>[19]</sup>, 与 XRD 结果一致。

比较 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/NaZSM-5 和 TiO<sub>2</sub>/HZSM-5 的 FT-IR 谱图, 负载后催化剂在 960 cm<sup>-1</sup> 附近没有出现新的 Ti—O—Si 键的吸收峰<sup>[20]</sup>。这说明, TiO<sub>2</sub> 与 NaZSM-5 和 HZSM-5 没有发生明显的化学键合作用, TiO<sub>2</sub> 进入分子筛的孔道或负载在其表面上。

由表 1 可见, 纯二氧化钛对水溶液中的甲基橙

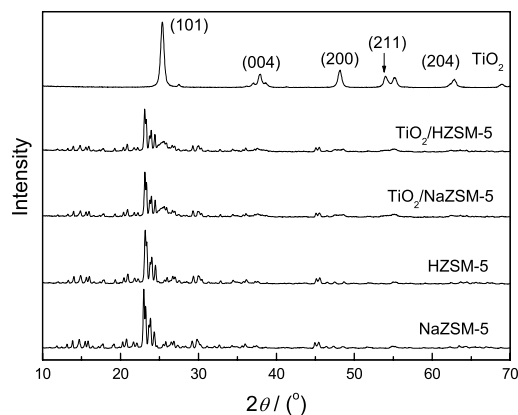


图 2 TiO<sub>2</sub>、ZSM-5 和 TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 的 XRD 谱图  
Fig.2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub>, ZSM-5 and TiO<sub>2</sub>/ZSM-5

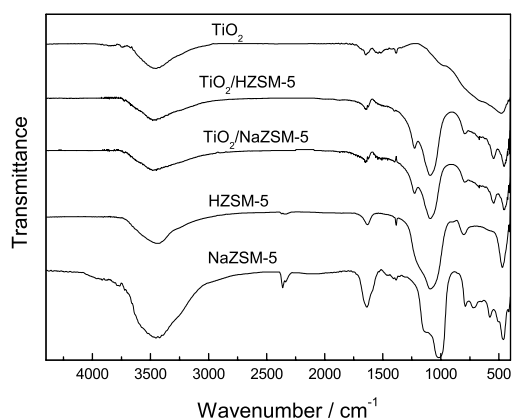


图 3 纯 TiO<sub>2</sub>、ZSM-5 和 TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 的 FT-IR 谱图  
Fig.3 FT-IR spectra of pure TiO<sub>2</sub>, ZSM-5 and TiO<sub>2</sub>/ZSM-5

吸附能力很弱, 为 0.81%, 而 NaZSM-5 分子筛对甲基橙的吸附能力较高, 为 2.35%, 可见盐酸改性提高了 NaZSM-5 分子筛对甲基橙的吸附性能; 负载 TiO<sub>2</sub> 后, TiO<sub>2</sub>/NaZSM-5 对甲基橙的吸附性能提高到 1.72%, 为 TiO<sub>2</sub>/NaZSM-5 的 1.5 倍。其原因是, 纯 TiO<sub>2</sub> 的比表面积为 84.2 m<sup>2</sup>/g, TiO<sub>2</sub>/NaZSM-5 的比表面积大于纯 TiO<sub>2</sub> 的 2 倍, 因为分子

表 1 光催化剂和分子筛的比表面积和吸附性能以及 TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸

Table 1 BET surface area and adsorption ability of the photocatalysts and zeolites, and crystalline size of TiO<sub>2</sub>

| Sample                    | SBET/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | Crystalline size/nm | Adsorption of MO/% |
|---------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------|
| TiO <sub>2</sub>          | 84.2                                 | 45                  | 0.81               |
| NaZSM-5                   | 229.3                                |                     | 2.35               |
| HZSM-5                    | 337.5                                |                     | 4.82               |
| TiO <sub>2</sub> /NaZSM-5 | 174.8                                | 18                  | 1.72               |
| TiO <sub>2</sub> /HZSM-5  | 235.9                                | 19                  | 4.11               |

筛的比表面积比较大。经过盐酸处理后 HZSM-5 的比表面积比 NaZSM-5 提高了一半,使  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  的比表面积又有明显增大。上述结果说明,负载型光催化剂对甲基橙的吸附性能有所增强;  $\text{TiO}_2$  负载到盐酸改性的分子筛上后,光催化剂的吸附性能进一步提高。根据分子的大小,甲基橙分子不能进入到 ZSM-5 分子筛的孔道内部,而只能吸附在分子筛的外表面。但是,分子筛的外表面仍然可同时附着  $\text{TiO}_2$  和甲基橙。

根据 XRD 衍射峰积分半峰宽,用 Scherrer 公式计算得到  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{NaZSM-5}$  和  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  光催化剂中  $\text{TiO}_2(101)$  面(对应  $2\theta=25.3^\circ$ ) 平均晶粒尺寸分别为 45、18 和 19 nm。可见将  $\text{TiO}_2$  负载在分子筛表面,可抑制其晶粒的生长。在一般情况下小晶粒光催化剂具有更高的光催化活性,且晶粒变小与比表面积增大具有一定的相关性。

光照时间为 150 min,在浓度相同的情况下,纯  $\text{TiO}_2$  光催化甲基橙降解率为 78.0%,  $\text{TiO}_2/\text{NaZSM-5}$

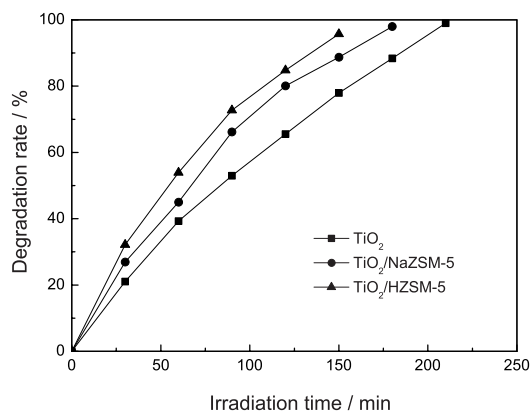


图 4 纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$  光催化降解甲基橙的活性

Fig.4 Photocatalytic degradation of methyl orange on pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$

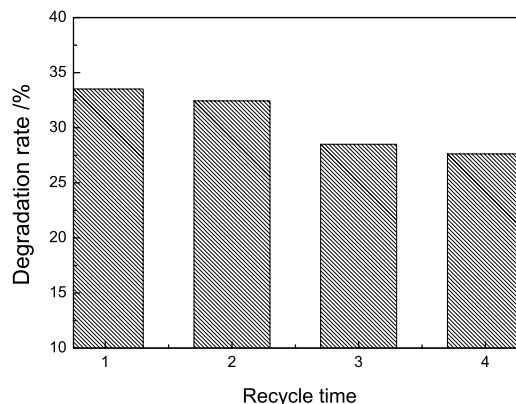


图 5  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  循环使用后的甲基橙降解率

Fig.5 Methyl orange degradation rate on  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  after several cycles

5 的光催化降解率为 88.7%,而  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  的光催化降解率为 95.8%(图 4)。由此可见,负载型  $\text{TiO}_2/\text{NaZSM-5}$  光催化降解活性比纯  $\text{TiO}_2$  有明显提高,对  $\text{NaZSM-5}$  的盐酸改性进一步增强了负载型光催化剂的活性。综合表 1 光催化剂对染料的吸附率和图 4 光催化剂对染料的降解率可以看出,  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  能够使甲基橙溶液在 2.5 h 内完全脱色。XRD 分析、比表面积和吸附性能结果表明,  $\text{TiO}_2$  负载在高比表面的分子筛表面,有利于  $\text{TiO}_2$  粒子的扩散和分布。 $\text{TiO}_2$  纳米粒径的减小,使其光催化效率提高。同时,比表面积的增加为染料分子提供了较多的吸附位,可提高反应速率和降解效率,具有高比表面的分子筛载体起着富集目标污染物的作用。

为了评价  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  光催化剂的可重复使用性,对负载型  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  光催化剂进行了 4 次重复使用实验,结果如图 5 所示。重复使用 4 次后,光催化降解率为初次使用时降解率的 82.4%。随着使用次数的增加光催化剂的活性有一定的降低,其原因有<sup>[21]</sup>: 1) 紫外灯的辐射使  $\text{TiO}_2$  价带上的电子跃迁到导带,减少了价带上的电子数量,即可用于光催化降解的电子-空穴数目减小,从而降低了光催化剂的活性; 2) 在降解过程中部分钛离子从分子筛表面脱落,使光催化剂中的  $\text{TiO}_2$  含量降低,光催化活性逐渐下降。

### 3 结 论

以 NaZSM-5 和 0.3 mol/L 盐酸处理得到的 HZSM-5 分子筛为载体,用溶胶-凝胶法可制备  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  负载型光催化剂。盐酸处理前后 ZSM-5 分子筛晶体结构变化不大,但结晶度有所下降,比表面积明显增大。负载  $\text{TiO}_2$  后的光催化剂比表面积明显增大。负载型光催化剂对甲基橙的吸附性能和光催化降解活性与纯  $\text{TiO}_2$  相比有显著提高,盐酸改性后负载型光催化剂对染料的吸附和光催化降解能力进一步增强。 $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  负载型光催化剂能多次重复使用而保持较高的光催化活性。

### 参 考 文 献

- 1 A.Hagfeldt, M.Gratzel, Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chemical Review*, **95**, 49(1995)
- 2 A.Fujishima, T.N.Rao, D.A.Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, **1**, 1(2000)
- 3 W.J.Zhang, K.L.Wang, S.L.Zhu, Y.Li, F.H.Wang, H.B.He, Yttrium-doped  $\text{TiO}_2$  films prepared by means of DC reactive magnetron sputtering, *Chemical Engineering Journal*, **155**(1-2), 83(2009)
- 4 D.Y.Wang, H.C.Lin, C.C.Yen, Influence of metal plasma ion implantation on photo-sensitivity of anatase  $\text{TiO}_2$  thin films, *Thin Solid Films*, **515**, 1047(2006)

- 5 W.J.Zhang, Y.Li, S.L.Zhu, F.H.Wang, Fe-doped photocatalytic TiO<sub>2</sub> film prepared by pulsed dc reactive magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **21**, 1877(2003)
- 6 J.O.Carneiro, V.Teixeira, A.Portinh, A.Magalh, P.Coutinho, C.J.Tavares, R.Newton, Iron-doped photocatalytic TiO<sub>2</sub> sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications, *Material Science and Engineering B*, **138**, 144(2007)
- 7 H.Yahiro, T.Miyamoto, N.Watanabe, H.Yamaura, Photocatalytic partial oxidation of  $\alpha$ -methylstyrene over TiO<sub>2</sub> supported on zeolites, *Catalysis Today*, **120**(2), 158(2007)
- 8 S.Easwaramoorthi, P.Natarajan, Photophysical properties of phenosafranine (PHNS) adsorbed on the TiO<sub>2</sub>-incorporated zeolite-Y, *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**(1-3), 185(2005)
- 9 S.J.Yoon, Y.H.Lee, W.J.Cho, I.O.Koh, M.J.Yoon, Synthesis of TiO<sub>2</sub>-entrapped EFAL-removed Y-zeolites novel photocatalyst for decomposition of 2-methylisoborneol, *Catalysis Communications*, **8**(11), 1851(2007)
- 10 R.Portela, M.C.Canela, B.Sanchez, F.C.Marques, A.M.Stumbo, R.F.Tessinari, J.M.Coronado, S.Suarez, H<sub>2</sub>S photodegradation by TiO<sub>2</sub>/M-MCM-41 (M=Cr or Ce):Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**(3-4), 643(2008)
- 11 FENG Lili, ZHAO Wei, LIU Yang, JIAO Liang, LI Xingguo, Photocatalytic degradation of rhodamine B by nanocrystalline TiO<sub>2</sub> loaded into MCM-41 molecular sieves, *Acta Physica-Chimica Sinica*, **25**(7), 1347(2009)  
(冯利利, 赵威, 刘洋, 焦亮, 李星国, MCM-41 分子筛担载纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化降解罗丹明 B, *物理化学学报*, **25**(7), 1347(2009))
- 12 G.Li, X.S.Zhao, M.B.Ray, Advanced oxidation of orange II using TiO<sub>2</sub> supported on porous adsorbents: The role of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, *Separation and Purification Technology*, **55**(1), 91(2007)
- 13 A.N.Okte, O.Yilmaz, Characteristics of lanthanum loaded TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 photocatalysts: Decolorization and degradation processes of methyl orange, *Applied Catalysis A: General*, **354**(1-2), 132(2009)
- 14 T.Masato, K.Takashi, H.Manabu, R.Diana, Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites, *Journal of Catalysis*, **246**(2-3), 235(2007)
- 15 LIU Hongmei, SHEN Wenjie, LIU Xiumei, BAO Xinhe, XU Yide, Effect of acid treatment of zeolite on catalytic performance of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization, *Chinese Journal of Catalysis*, **25**(9), 688(2004)  
(刘红梅, 申文杰, 刘秀梅, 包信和, 徐奕德, 分子筛的酸处理对 Mo/HZSM-5 催化甲烷无氧芳构化反应性能的影响, *催化学报*, **25**(9), 688(2004))
- 16 S.T.Costas, G.V.Athanasios, N.Lori, P.E.Niccholaos, Effect of the degree and type of dealumination method on structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **47**(2), 369 (2001)
- 17 LI Jinze, HUANG Jie, CHEN Hao, LI Yiyu, SU Xiaodong, The influence of La-doping on the properties of TiO<sub>2</sub> thin films, structure, *Chinese Journal of Materials Research*, **23**(5), 546(2009)  
(李金泽, 黄洁, 陈浩, 厉以宇, 苏晓东, La 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 薄膜性能的影响, *材料研究学报*, **23**(5), 546(2009))
- 18 G.Marc, V.Augugliaro, L.Muoz, Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO<sub>2</sub> systems surface and bulk characterization, *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**(5), 1026(2001)
- 19 F.F.Li, Y.S.Jiang, L.X.Yu, Z.W.Yang, T.Y.Hou, S.M.Sun, Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science*, **252**(5), 1410(2005)
- 20 C.M.Zhu, L.Y.Wang, L.R.Kong, Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO<sub>2</sub>+UV in aqueous solution, *Chemosphere*, **41**(3), 303(2000)
- 21 M.L.Huang, C.F.Xu, Z.B.Wu, Y.F.Huang, J.M.Lin, J.H.Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments*, **77**(2), 327(2008)