

纳米 TiO₂ 表面晶相结构转化 及其光催化活性研究

卫毅梅¹, 柏杨巍^{1*}, 刘丹妮¹, 郭东衡², 徐林辉¹, 贾世琪¹, 孙菲¹

(1. 中国环境科学研究院流域水污染综合治理研究中心, 北京 100012;

2. 山西省环境科学研究院, 山西 太原 030027)

摘要: 催化剂的表面结构对于调控其催化活性具有重要的作用。采用高温煅烧的方法诱导锐钛相纳米 TiO₂ 发生金红石相转变, 对其光催化活性和金红石相含量分析发现, 仅少量的金红石相生成可显著提高纳米 TiO₂ 光催化活性, 同时明显改变催化体系中不同自由基的相对含量。·OH 的生成浓度仅有稍微增加, 而 O₂·⁻ 的浓度从 0.233 μM/h 迅速增加到 0.501 μM/h, 说明煅烧过程诱导纳米 TiO₂ 的表面结构发生显著改变, 金红石相 TiO₂ 优先在纳米 TiO₂ 颗粒表面区域生成。通过与模型金红石相/锐钛相纳米 TiO₂ 表面异质结构对比, 进一步验证了表面晶相异质结构可显著提高纳米 TiO₂ 催化活性。

关键词: 光催化; 纳米 TiO₂; 晶相转变; 表面晶相异质结构

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0171-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.036

Transformation of surface crystalline phase structure of nano-TiO₂ and accompanying photocatalytic activity

WEI Yi-mei¹, BAI Yang-wei^{1*}, LIU Dan-ni¹, GUO Dong-heng², XU Lin-hui¹,
JIA Shi-qi¹, SUN Fei¹

(1. Research Center for Comprehensive Control Water Pollution in River Basin, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Shanxi Research Institute of Environmental Science, Taiyuan 030027, China)

Abstract: The surface structure of the catalyst plays an important role in adjusting and controlling its catalytic activity. Herein, the sintering treatment method is used to induce anatase nano-TiO₂ to transform into rutile phase. The phase transformation is verified by XRD patterns. It is found from analyzing the photocatalytic activity and the content of rutile phase that even a small amount of rutile phase is formed, the photocatalytic activity of nano-TiO₂ can be improved greatly and the relative content of different free radicals in the catalytic system will be obviously changed. The generation concentration of ·OH enhances slightly but the generation concentration of O₂·⁻ increases significantly from 0.233 μM·h⁻¹ to 0.501 μM·h⁻¹, which suggests an obvious structure change occurs on nano-TiO₂ surface during sintering process, probably anatase-to-rutile phase transformation occurs preferentially in the surface area of nano-TiO₂ particles. Compared with the model rutile/anatase nano-TiO₂ surface heterostructure, it is further verified that the surface crystalline heterostructure can significantly improve the catalytic activity of nano-TiO₂. To further demonstrate the formation of surface phase heterostructure, a model anatase/rutile TiO₂ composite with surface heterostructure is fabricated for comparison, which verifies that the enhanced photocatalytic activity arises from the formation of surface anatase/rutile phase heterostructure.

Key words: photocatalysis; nano-TiO₂; crystalline phase transformation; surface crystalline phase heterostructure

环境污染和能源短缺是限制社会经济可持续发展的重要问题。半导体光催化技术利用羟基自由基(·OH)的高氧化活性实现有机污染物的无选择性矿化降解, 具有氧化能力强、无二次污染等优点, 因而在环境污染治理领域具有广泛的应用潜力^[1-3]。其中最典型的 TiO₂ 材料由于光催化活性稳定、价格低廉而受到广泛关注^[4-5], 但其光催化效率距实际环境应用仍有较大的差距, 深入理解纳米 TiO₂ 的结构-效应关系, 对于调控纳米 TiO₂ 的光催化活性, 开发高活性光催化剂具有重要的意义。

TiO₂ 具有 2 种典型的晶型: 锐钛相和金红石

相。当锐钛相纳米 TiO₂ 经过适当温煅烧后, 发生从锐钛相到金红石相的相转变。一般来说, 锐钛相比金红石相具有更强的光催化活性^[6-7]。但当金红石相与锐钛相组成混晶结构时, 如商业化的 P25 纳米颗粒, 由于形成异质结构可以促进光生载流子的分离, 因而具有更强的活性^[8]。为更精确调控纳米 TiO₂ 光催化活性, 研究人员深入研究了纳米 TiO₂ 的高温晶相结构转变过程。Gray 等^[9]发现纳米 TiO₂ 高温相转变过程中可以在界面处形成 Ti⁴⁺ 位点, 显著提高纳米 TiO₂ 活性; Fichtorn 等^[10]通过理论计算发现, 扭曲的 Ti⁴⁺ 位点可以进一步转化生成金红

收稿日期: 2019-09-09; 修回日期: 2019-10-21

作者简介: 卫毅梅(1990-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为流域水污染治理, jsqzyx@163.com; 柏杨巍(1983-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为水污染物控制, 通讯联系人, baiyw@craes.org.cn。

石相 TiO₂ 晶核。

由于 TiO₂ 光催化反应涉及光生载流子从催化剂体相迁移到催化剂表面以及光生载流子与催化剂表面结合物种反应 2 个过程,因此 TiO₂ 表面晶相结构对其光催化活性具有重要影响^[11-13]。对于高温煅烧诱导纳米 TiO₂ 晶相转变过程来讲,其表面区域与体相区域的晶相转变并不同步,因此研究 TiO₂ 的表面晶相转变对于调控其光催化活性具有重要意义。尽管如此,由于缺少有效的微观表征技术手段,深入解析纳米 TiO₂ 表面晶相转变仍面临着很大的挑战。笔者通过考察不同温度煅烧对纳米 TiO₂ 光催化活性的影响,分析光照过程中纳米 TiO₂ 表面羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)生成规律,构建锐钛相/金红石相纳米 TiO₂ 核壳结构模型,发现锐钛相 TiO₂ 煅烧后表面区域与体相区域的晶相转变并不同步,锐钛相向金红石相转变优先在纳米 TiO₂ 颗粒表面区域发生。

1 实验部分

1.1 实验材料

锐钛相纳米 TiO₂、金红石相纳米 TiO₂、钛酸四丁酯、对苯二甲酸、3,3'-[1-(苯氨酰基)-3,4-四氮唑]-二(4-甲氧基-6-硝基)苯磺酸钠(XTT 钠盐),美国 Sigma-Aldrich 公司生产;罗丹明 B,国药集团化工试剂有限公司生产;实验用水来自 Milipore 高纯水系统(产水电阻率为 18.2 M Ω)。500 W 氙灯光源、400 nm 截止滤光片,畅拓科技有限公司生产。

1.2 锐钛相纳米 TiO₂ 高温煅烧

取 1.0 g 锐钛相纳米 TiO₂ 放入石英舟中,然后放置于马弗炉中,分别经 500、600、650℃ 和 700℃ 煅烧 2 h,考察温度对锐钛相纳米 TiO₂ 晶相转变的影响,产物分别标记为 Anatase(500)、Anatase(600)、Anatase(650)和 Anatase(700)。未煅烧的锐钛相纳米 TiO₂ 标记为 Anatase。

1.3 锐钛相包覆金红石相纳米 TiO₂ 制备

将金红石相纳米 TiO₂ 粉末浸在含钛酸四丁酯的异丙醇溶液中(其中钛酸四丁酯/金红石相纳米 TiO₂ 的质量比为 5%),在空气条件下搅拌 8 h 以便钛酸四丁酯发生水解反应生成无定形 TiO₂,经异丙醇、水多次洗涤干燥后放入马弗炉中于 400℃ 煅烧 2 h,无定形 TiO₂ 转化为锐钛相纳米 TiO₂,产物标记为 TiO₂(R/A-1)。为提高金红石相纳米 TiO₂ 表面锐钛相含量,多次重复以上步骤,产物标记为 TiO₂(R/A-n)(n=1~4)。

1.4 纳米 TiO₂ 结构形貌表征

纳米 TiO₂ 的形貌结构采用透射电镜(FEI Tecnai F20 型)进行表征;晶体结构采用 X 射线晶体衍射仪(X'Pert PRO MPD 型)进行分析;荧光强度采用荧光光谱仪(Horiba Fluoromax-4 型)进行测定;吸光度采用紫外-可见分光光度计(Aligent 8453 型)进行测定。

1.5 光催化降解活性评估

选用罗丹明 B 作为目标污染物,对光催化剂样品的活性进行评估。称取 0.1 g TiO₂ 光催化剂分散在 150 mL 罗丹明 B(10 $\mu\text{g}/\text{g}$)溶液中,超声 10 min 以使 TiO₂ 纳米颗粒分散均匀。采用 500 W 长弧汞灯(365 nm)作为紫外光源进行罗丹明 B 的光催化降解实验。通过循环冷却装置控制反应器温度在 20℃。定时从反应器中取 2 mL 样品,经离心分离后,测定上清液在 553 nm 处的吸光度,通过标准曲线确定罗丹明 B 浓度。

1.6 活性氧物种检测

光催化过程中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的浓度采用对苯二甲酸荧光探针的方法进行测定^[14]。以对苯二甲酸溶液作为探针分子,其与 $\cdot\text{OH}$ 反应后生成荧光产物羟基对苯二甲酸,通过测定产物的荧光强度(激发波长为 312 nm,发射波长为 426 nm)进行 $\cdot\text{OH}$ 含量分析。超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)的浓度采用 XTT 钠盐作为探针分子进行测定^[15]。XTT 钠盐与 $\text{O}_2\cdot^-$ 反应后生成甲臌产物,通过测定 470 nm 处的紫外-可见吸收进行 $\text{O}_2\cdot^-$ 含量分析。

2 结果与讨论

2.1 锐钛相 TiO₂ 煅烧后的晶相转变与催化活性

锐钛相 TiO₂ 经煅烧后的 XRD 谱图和光催化活性如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,采用锐钛相 TiO₂ 为起始物质,当煅烧温度达到 600℃ 时,开始出现锐钛相到金红石相的转变,随着煅烧温度升高,其晶相转变程度加剧。由图 1(b)可以看出,经 650℃ 后, TiO₂ 具有最强的光催化活性,此时 TiO₂ 中金红石相质量分数为 8.57%。TiO₂ 光催化活性提高是由于钛相/金红石相 TiO₂ 异质结可以提高光生载流子分离效率^[16-17],但仅少量(2.30%、600℃)金红石相就可显著提高光催化活性,说明可能存在其他作用促使纳米 TiO₂ 光催化活性的提高。由于催化剂表面是催化反应的发生场所,催化剂的表面结构如活性位点对催化活性具有重要的调控作用,但 XRD 并不能确定 TiO₂ 表面区域与体相区域

的晶相转变情况。

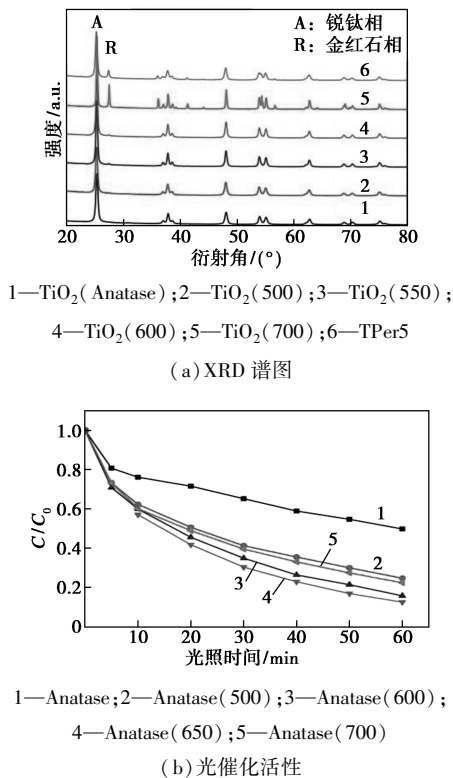
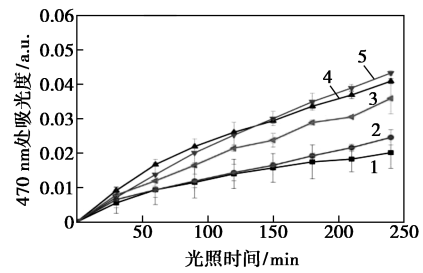
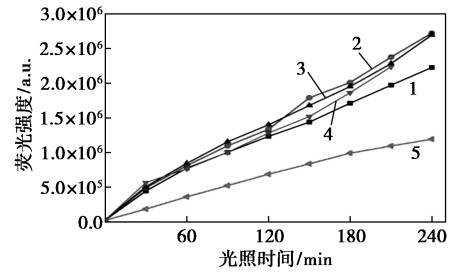


图1 锐钛相TiO₂经煅烧后的XRD谱图和光催化活性

在光催化降解污染物过程中最终起作用的为活性氧物种(ROS),而ROS的生成过程与催化剂表面结构紧密相关^[18],因此借助于光催化过程中ROS的生成及浓度变化动力学过程考察TiO₂煅烧过程中的表面晶相结构变化情况。在UV光照过程中,TiO₂反应体系产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和过氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$),分别采用对苯二甲酸荧光光度法和XTT吸光度法进行测定。经UV光照后,XTT-TiO₂溶液在470 nm处出现吸收峰,说明此过程中有 $\text{O}_2\cdot^-$ 生成。样品溶液的吸光度动力学变化情况如图2(a)所示。由图2(a)可以看出,随UV光照时间的延长,XTT溶液在470 nm处的吸光度逐渐增加,说明反应体系中 $\text{O}_2\cdot^-$ 浓度逐渐增强。对苯二甲酸-TiO₂溶液经UV光照后的荧光强度动力学变化如图2(b)所示。由图2(b)可以看出,与 $\text{O}_2\cdot^-$ 浓度变化情况类似,随光照时间延长,对苯二甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 反应产物的荧光强度增强,说明反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度逐渐升高。随煅烧温度升高, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 浓度变化情况与TiO₂光催化活性变化情况一致,说明煅烧后TiO₂形成锐钛相/金红石相异质结,可以促进活性氧物种的生成,从而提高TiO₂光催化活性。



(a) XTT 溶液为指示剂



(b) 对苯二甲酸溶液为指示剂

1—Anatase; 2—Anatase (500); 3—Anatase (600);
4—Anatase (650); 5—Anatase (700)

图2 锐钛相TiO₂经煅烧后 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 生成动力学曲线

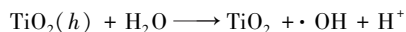
2.2 锐钛相TiO₂表面晶相转变与活性氧物种生成行为

为进一步揭示活性氧物种生成情况,根据XTT的 $\varepsilon(470\text{ nm}) = 21.6/\text{mM}\cdot\text{cm}$ 及2-羟基对苯二甲酸的标准曲线可以计算出溶液中 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度。TiO₂样品中金红石相含量、催化反应速率常数 k 及活性氧物种浓度变化情况如表1所示。由表1可以看出,经煅烧后,当金红石相质量分数 $<8.57\%$ 时,光催化反应速率常数随金红石相质量分数的增加显著增强,对应的催化体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成浓度仅有稍微增加,而 $\text{O}_2\cdot^-$ 的浓度从 $0.233\ \mu\text{M}/\text{h}$ 迅速增加到 $0.501\ \mu\text{M}/\text{h}$,说明煅烧后形成的锐钛相/金红石相异质结不仅可以提高光生载流子分离效率,也可以显著促进 $\text{O}_2\cdot^-$ 的生成。

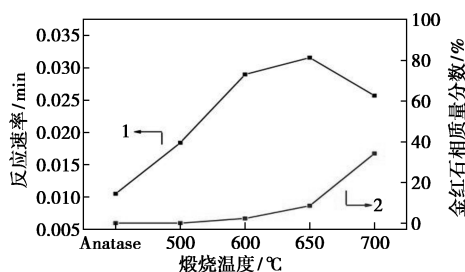
表1 锐钛相TiO₂煅烧后金红石相质量分数、催化反应速率和ROS变化情况

煅烧温度	金红石相质量分数/%	催化反应速率/ k/min^{-1}	ROS浓度	
			$c(\cdot\text{OH})/(\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1})$	$c(\text{O}_2\cdot^-)/(\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1})$
Anatase	0	0.0105	1.02	0.233
500°C	0	0.0184	1.27	0.284
600°C	2.30	0.0290	1.25	0.474
650°C	8.57	0.0316	1.02	0.501
700°C	34.2	0.0257	0.504	0.416

反应体系中 $O_2 \cdot^-$ 和 $\cdot OH$ 的生成过程如下^[19]:



光催化过程中活性物种的生成与催化剂的光生载流子分离效率和催化剂表面结构紧密相关。在 TiO_2 煅烧样品反应体系中, $O_2 \cdot^-$ 的生成浓度增强程度明显高于 $\cdot OH$, 如图 3 所示。说明在 TiO_2 煅烧样品反应体系中, $TiO_2(e)$ 更易与表面结合 O_2 分子发生反应生成 $O_2 \cdot^-$, 说明煅烧后 TiO_2 的表面结构发生显著变化。由于在煅烧温度 $< 650^\circ C$ 时, 仅有 $< 8.57\%$ 的锐钛相转变为金红石相, 因此在煅烧过程中, TiO_2 表面区域与体相区域的晶相转变并不同步, TiO_2 的晶相转变优先从表面区域发生。



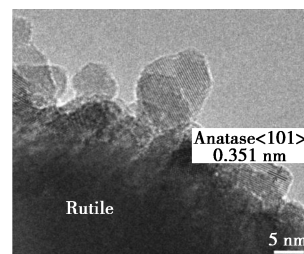
1—反应速率; 2—金红石相质量分数

图 3 锐钛相 TiO_2 经煅烧后其反应速率常数与金红石相质量分数间关系

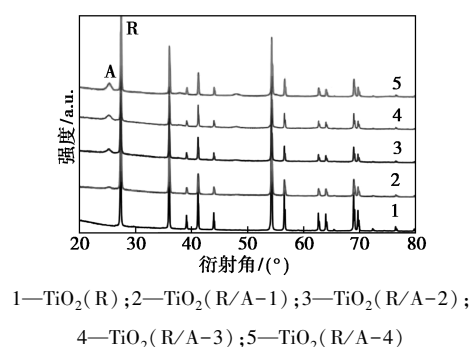
2.3 金红石相 TiO_2 表面包覆锐钛相模型结构的光催化活性

为了进一步阐述锐钛相 TiO_2 煅烧后形成的表面锐钛相/金红石相异质结, 在金红石相 TiO_2 表面通过浸渍法沉积 TiO_2 , 经 $400^\circ C$ 煅烧后形成表面锐钛相, 内核为金红石相的异质结构。通过控制沉积次数控制表面负载锐钛相 TiO_2 量, 记为 $TiO_2(R/A-n)$ (n 为沉积次数)。高分辨透射电镜照片清晰地展示了在金红石相 TiO_2 颗粒表面生长的锐钛相 TiO_2 微晶^[20], 说明成功构建了表面相异质结结构 TiO_2 , 如图 4(a) 所示。通过 XRD 对表面负载锐钛相 TiO_2 的量进行表征, 结果如图 4(b) 所示, 可以看出, 随着沉积次数增加, 表面负载锐钛相 TiO_2 量逐渐增多。光催化降解罗丹明 B 的实验表明 $TiO_2(R/A-n)$ 的光催化活性也随沉积次数增加而逐渐增强 [图 4(c)]。当 $n < 4$ 时, 由于表面负载锐钛相 TiO_2 量较少 ($< 6\%$), 从而在 TiO_2 表面形成锐钛相/金红石相异质结, 显著增强了 TiO_2 体系的光催化活性; 当 $n = 4$ 时, TiO_2 光催化活性一定程度上降低, 这是由于金红石相 TiO_2 表面完全被锐钛相 TiO_2 覆盖,

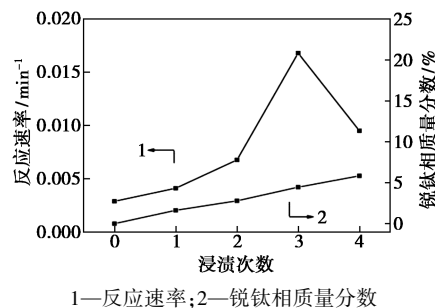
从而降低了暴露在 TiO_2 表面区域的锐钛相/金红石相异质结, 抑制了光催化活性。这一结果进一步验证了锐钛相 TiO_2 煅烧后优先在 TiO_2 表面区域发生晶相转变, 从而形成表面相异质结构。



(a) TEM 照片



(b) XRD 谱图



1—反应速率; 2—锐钛相质量分数

(c) 锐钛相质量分数与光催化降解罗丹明 B 降解速率间的关系

图 4 锐钛相包覆金红石相 TiO_2 的 TEM 照片和 XRD 谱图, 锐钛相质量分数与光催化降解罗丹明 B 降解速率间的关系

2.4 高温煅烧诱导的锐钛相 TiO_2 晶相转变机制

锐钛相 TiO_2 煅烧后晶相转变机制如图 5 所示。由图 5 可以看出, 当 TiO_2 经 $> 600^\circ C$ 煅烧后, 首先在 TiO_2 表面区域发生晶相转变, 生成金红石相 TiO_2 晶粒, 从而在 TiO_2 表面区域形成锐钛相/金红石相异质结, 这一过程可以提高表面区域的光生电荷分离效率, 同时易于与吸附在金红石相晶粒表面的 O_2 分子发生反应, 形成更多的活性物种参与光催化反应, 提高光催化反应效率。当温度进一步升高后, 表面金红石相 TiO_2 晶粒逐渐生长, 最终锐钛相纳米 TiO_2 颗粒转变为金红石相 TiO_2 。

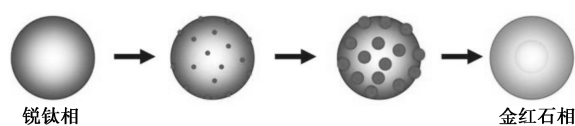


图5 锐钛相TiO₂煅烧后晶相转变机制

3 结论

通过高温煅烧锐钛相TiO₂诱导纳米TiO₂发生晶相转变,分析了光催化活性、活性氧物种生成行为,结果发现煅烧TiO₂样品时晶相转变优先发生于表面区域,形成TiO₂表面区域的锐钛相/金红石相异质结可以显著提高其光催化活性。通过构建金红石相/锐钛相纳米TiO₂表面异质结构模型体系进一步验证了表面晶相异质结构对于调控纳米TiO₂催化活性的重要作用。这一结果对调控光催化活性,推动光催化技术环境应用具有重要的意义。

参考文献

- [1] Zhang H, Chen G, Bahnemann D W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(29): 5089–5121.
- [2] 王丽, 赵辉, 刘进, 等. 非均相多酸催化在光催化领域的应用研究进展[J]. *工业水处理*, 2019, 39(8): 9–18.
- [3] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(9): 1522–1529.
- [4] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(13): 2904–2940.
- [5] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9919–9986.
- [6] Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A. Titanium dioxide (anatase and rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9754–9823.
- [7] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 798–801.
- [8] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(19): 4545–4549.
- [9] Li G, Dimitrijevic N M, Chen L, et al. The important role of tetrahedral Ti⁴⁺ sites in the phase transformation and photocatalytic activity of TiO₂ nanocomposites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5402–5403.
- [10] Zhou Y, Fichtorn K A. Microscopic view of nucleation in the anatase-to-rutile transformation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 8314–8321.
- [11] Carneiro J T, Savenije T J, Moulijn J A, et al. How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2211–2217.
- [12] 黄兵华, 张晓飞, 宋磊, 等. TiO₂ 光催化水处理技术综述 [J]. *水处理技术*, 2014, 40(3): 11–21.
- [13] Imanishi A, Fukui K. Atomic-scale surface local structure of TiO₂ and its influence on the water photooxidation process [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(12): 2108–2117.
- [14] Zhao L, Chen X, Wang X, et al. One-step solvothermal synthesis of a carbon@TiO₂ dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(30): 3317–3321.
- [15] Li Y, Zhang W, Niu J, et al. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5164–5173.
- [16] Su R, Bechstein R, Sør L, et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(49): 24287–24292.
- [17] Ma R, Chen T. Checking the synergetic effect between anatase and rutile [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(32): 19479–19485.
- [18] Zhang J, Nosaka Y. Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(20): 10824–10832.
- [19] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2612–2619.
- [20] Zhang J, Xu Q, Feng Z, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1766–1769. ■
- [15] Trost B M, Koester D C, Sharif E U. Ruthenium-catalyzed multicomponent reactions: Access to α -silyl- β -hydroxy vinylsilanes, stereodefined 1, 3-dienes, and cyclohexenes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(8): 2634–2638.
- [16] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548–552.
- [17] Cui H, Zhang Y, Qiu Z, et al. Synthesis and characterization of cobalt-substituted SBA-15 and its high activity in epoxidation of styrene with molecular oxygen [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 101(1): 45–53.
- [18] Shukla P, Sun H, Wang S, et al. Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 380–385.
- [19] Lin M, Xia C, Zhu B, et al. Green and efficient epoxidation of propylene with hydrogen peroxide (HPPO process) catalyzed by hollow TS-1 zeolite: A 1.0 kt/a pilot-scale study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 370–375.
- [20] Masteri-Farahani M, Farzaneh F, Ghandi M. Synthesis and characterization of molybdenum complexes with bidentate Schiff base ligands within nanoreactors of MCM-41 as epoxidation catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 248(1): 53–60.
- [21] Grivani G, Tangestaninejad S, Halili A. A readily prepared, highly reusable and active polymer-supported molybdenum carbonyl Schiff base complex as epoxidation catalyst [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, 10(8): 914–917. ■

(上接第170页)