

二硫代钨酸铵晶体的合成、表征与热分解机理的研究

安高军 柳云骐* 柴永明 周同娜 刘晨光

(中国石油大学,重质油国家重点实验室,CNPC 催化重点实验室,东营 257061)

摘要: 本工作用偏钨酸铵和硫化铵为原料,在水溶液中合成二硫代钨酸铵晶体 $[(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2]$ 。用紫外-可见光谱(UV-Vis)的方法研究了二硫代钨酸铵晶体的形成机理。采用元素分析、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、激光拉曼光谱(LRS)等对化合物进行了表征。结果表明采用该方法制备出的二硫代钨酸铵晶体,晶型良好。热重-差热分析(TG-DTA)、原位 X 射线衍射(*in situ* XRD)和 FTIR 等结果表明二硫代钨酸铵晶体在氢气气氛下的热分解主要发生在 160~450 °C 之间,分两步进行,首先分解为 $\{\text{WOS}_2\}$,随后转化为二硫化钨。

关键词: 二硫代钨酸铵; 偏钨酸铵; 原位 XRD; 热分解机理

中图分类号: O614.61*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1813-06

Synthesis, Characterization and Thermal Decomposition Mechanism of Ammonium Tungsten Oxide Sulfide Crystal

AN Gao-Jun LIU Yun-Qi* CHAI Yong-Ming ZHOU Tong-Na LIU Chen-Guang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC,
China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061)

Abstract: Ammonium tungsten oxide sulfide $[(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2]$ crystal was synthesized in aqueous solution using ammonium metatungstate (AMT) and ammonium sulfide as raw materials. The formation mechanism of $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ was studied by Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. The as-synthesized compound was characterized by Elemental analysis, X-ray power diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and Laser Raman spectroscopy (LRS). The results show that the as-synthesized $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ is with good crystallinity. In addition, thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA), *in situ* XRD and FTIR results reveal that $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ undergoes thermal decomposition in the range of 160~450 °C in hydrogen by two steps, where $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ is converted to $\{\text{WOS}_2\}$ firstly between 160 °C and 300 °C and then transformed to WS_2 eventually.

Key words: ammonium tungsten oxide sulfide; ammonium metatungstate; *in situ* XRD; thermal decomposition mechanism

0 引 言

过渡金属硫属化合物由于具有令人感兴趣的结构化学、不平常的电学性能和丰富的插入化学而使它们成为化学、固体物理及材料化学的研究热点^[1]。另一方面,由于这类化合物在生物体系方面的潜在应用而日益受到人们的重视^[2,3],目前国内外已对作为

固氮酶活性中心的钼(钨)铁硫原子簇化合物的合成、结构及性质做了大量研究^[4]。此外,硫代金属铵盐还是油品加氢脱硫和加氢脱氮过程中常用的催化剂前驱体^[5-7]。二硫代钨酸铵是一类重要的硫代金属铵盐,其热分解后可以得到氧化钨的硫化中间产物 $\{\text{WOS}_2\}$,对研究氧化钨催化剂预硫化过程的相转变具有重要意义。目前此类化合物的合成方法主要是

收稿日期:2006-05-23。收修改稿日期:2006-07-28。

国家重点基础研究发展规划(973 计划)(No.2004CB217807)和中国石油重点基础研究项目(No.04A50502)。

*通讯联系人。E-mail: liuyq@mail.hdpu.edu.cn

第一作者:安高军,男,26岁,博士研究生;研究方向:催化反应工程。

将钨酸溶于碱液后,于冰浴环境中,在液体表面快速通入 H_2S 反应,冷却、结晶^[8]。这种方法的缺点是操作条件苛刻,不易控制;合成过程中需要使用剧毒、易挥发的 H_2S 气体作硫化剂,不仅对操作人员造成危害,而且还易污染环境。

为了寻找一种反应条件温和、操作简便、安全、对环境无污染的合成方法,在本工作采用硫化铵作硫化剂,在缓和的条件下合成二硫代钨酸铵晶体。采用元素分析、XRD、FTIR、LRS 等方法对所合成的化合物进行表征,同时利用 TG-DTA、*in situ* XRD 和 FTIR 等方法对二硫代钨酸铵晶体在氢气气氛下的热分解机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 合成方法

称取 5 g 偏钨酸铵(A.R.,上海化学试剂公司),加入 5 mL 去离子水,搅拌溶解;接着加入 15 mL 浓氨水,于 60 °C 搅拌反应 20 min(此时反应体系的 pH 值约为 9);然后加入 35 mL 硫化铵溶液(A.R.,上海振兴化工二厂),于 60 °C 搅拌反应 30 min,停止反应,真空抽滤,去掉反应过程中出现的少量蓝色沉淀,然后将滤液于 0 °C 静置 24 h,得到黄色晶体,真空抽滤,去离子水和无水乙醇分别洗涤三遍,晾干即得最终的二硫代钨酸铵晶体,产率约为 45%。

1.2 仪器及表征

二硫代钨酸铵晶体的 XRD 分析采用荷兰 Panalytical 公司产的 X' Pert Pro MPD 型原位 X 射线衍射仪。测定条件为:辐射源为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154\ 06\ \text{nm})$,管压 45 kV,管流 40 mA,扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,发散狭缝 1° ,接收狭缝 0.3 mm,检测器为闪烁计数器。在对二硫代钨酸铵晶体进行氢气气氛下的原位 XRD 分析时,先在室温下(25 °C)通氢气将整个系统吹扫 20 min,接着以 $40\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度从室温分段升至 600 °C,在达到预定段的扫描温度后稳定 15 min 再进行扫描,扫描完成后立即进入下一段升温程序。扫描段的温度分别为 25 °C、150 °C、200 °C、300 °C、400 °C、600 °C,当系统冷至室温后(25 °C)再对 600 °C 分解的样品进行一次扫描。

二硫代钨酸铵合成产物的元素分析(N、H、O)采用 Varil EL-3 型元素分析仪进行;硫含量测定采用 SLFA-800 型 X 射线荧光硫分析仪进行;FTIR 分析采用美国 Thermo Nicolet 公司 NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片,扫描范围:400~4 000

cm^{-1} ;UV-Vis 光谱分析则在 Varian Cary50 型紫外可见分光光度计上进行,扫描范围:200~600 nm,扫描速率:600 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$;TG-DTA 分析采用北京分析仪器厂的 WCT-2 型微机热重-差热天平,测试时可以控制 3 种不同的气氛,测试温度范围:室温至 1 400 °C,升温速度:10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;LRS 光谱分析则采用法国 J.Y.公司的 LabRam-010 激光拉曼光谱仪,He/Ne 激光光源,激发功率为 15 mW,扫描范围 100~4 000 cm^{-1} ,积分时间为 20 s,扫描次数为 3 次;管式炉分解时,先通氢气将系统吹扫 20 min,然后升至预定温度,稳定 15 min,随后快速冷至室温,分解温度分别为 150 °C、250 °C、350 °C、450 °C。

2 结果与讨论

2.1 合成过程的 UV-Vis 光谱分析

实验发现,反应时间和溶液的 pH 值对产物的生成有明显的影响,要得到目标产物二硫代钨酸铵,控制反应时间是关键。为了探索合成过程与产物生成的关系,我们采用加入碱液提高溶液 pH 值的方法,控制适当的反应时间,利用 UV-Vis 光谱的方法对整个合成过程中间产物的存在形式进行了监测。典型的反应过程为:5 g 偏钨酸铵溶于 5 mL 去离子水中,澄清后加入 15 mL 氨水,开始加热搅拌(温度保持在 60 °C),同时每隔 5 min 取样一次,分别记录不同反应时间产物的 UV-Vis 光谱,结果如图 1 所示。图中曲线 e 为钨酸与氨水反应后的溶液(即 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液)的 UV-Vis 光谱图。

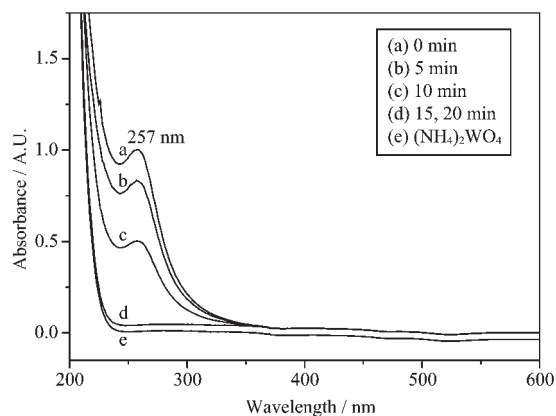


图 1 偏钨酸铵与氨水反应不同时间产物的 UV-Vis 谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of ammonium metatungstate hydrolysis products at different time

从图 1 可以看出,反应初期在 257 nm 处均出现偏钨酸铵的特征吸收峰,只是吸收峰的强度随反

应时间的延长而逐渐减弱,15 min 后该吸收峰则完全消失,并且与曲线 e 完全一致,表明 15 min 后偏钨酸铵已水解转化为正钨酸铵。而若水解时间超过 30 min,则合成产物中会混有少量白色的仲钨酸铵晶体;水解时间超过 2 h,则得不到二硫代钨酸铵晶体,而几乎全部是仲钨酸铵晶体。这可以从不同形式钨酸根相互转化的关系图(图 2)得到解释,在碱性体系中偏钨酸根离子可以转化为正钨酸根离子,但是增加反应时间正钨酸根离子会进一步转化为仲钨酸根离子。因此在本工作条件下水解时间控制在 20 min 为宜,以保证溶液中钨主要以正钨酸根离子的形式存在。

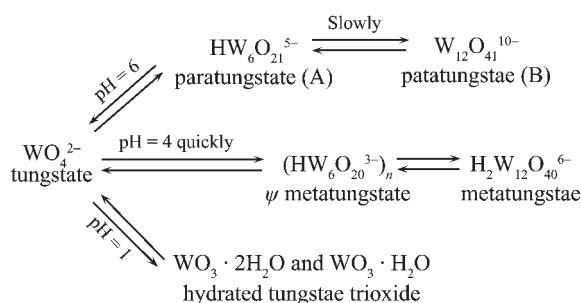


图 2 偏钨酸根离子在不同 pH 值下的转化规律^[9]

Fig.2 Relationships between WO_4^{2-} polymerization and pH values

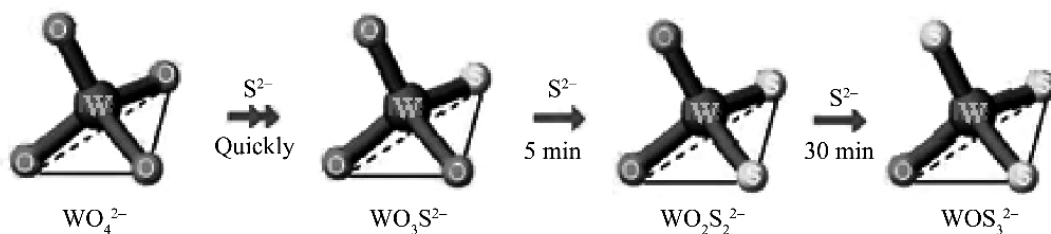
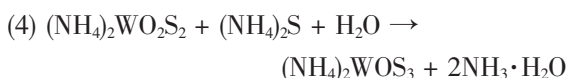
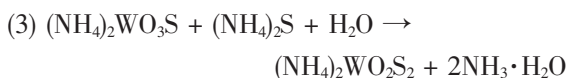
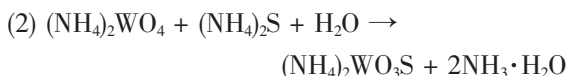
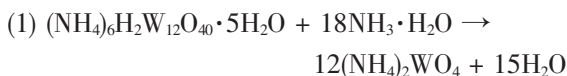


图 4 WO_4^{2-} 被 S^{2-} 取代过程示意图

Fig.4 Process of replacement of S^{2-} for WO_4^{2-}

根据前面的分析,整个反应过程可以表述如下:



据此,可以认为由于偏钨酸根离子在不同 pH 值下是以不同形式存在,而要制备二硫代钨酸铵晶体的关键是先将偏钨酸根离子转变为正钨酸根离

子。图 3 为上述反应溶液与硫化铵反应制备 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ 过程中不同反应时间中间产物的 UV-Vis 光谱图。从图 3 可以看出 5 min 时即在 272、335 nm 处出现 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ 的二取代的特征吸收峰^[8],10 min,15 min,20 min,25 min,30 min 均为二取代的吸收峰,但从 35 min 开始在 386 nm 处出现三取代的迹象,40 min 后三取代的趋势逐渐变得明显,386 nm 处的吸收峰随反应时间的延长而逐渐增强,因此在本实验条件下取代反应的时间控制在 30 min 为宜。根据 UV-Vis 的分析结果可以得出反应过程的示意图,如图 4 所示。

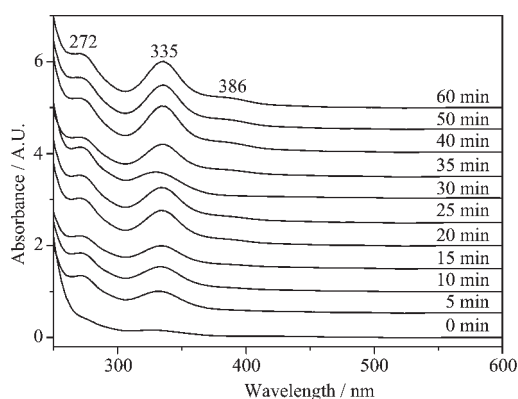


图 3 二硫代钨酸铵生成的 UV-Vis 图谱

Fig.3 UV-Vis spectra for the formation of $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$

子;在正钨酸根离子与硫化铵反应过程中,要适当控制反应时间,过长的反应时间不利于二取代产物的生成。另外,从上面的反应可以看出生成二硫代钨酸铵的反应是一个放出氨气的过程,因此在反应的后期及时将氨气释放出反应体系有利于反应向正方向移动,并且有利于产物的结晶和产率的提高。

2.2 XRD 表征

图 5 为所合成的二硫代钨酸铵晶体的 XRD 图。从图 5 可以看出,合成产物具有良好的结晶度,图中衍射峰的位置与 JCPDS 标准卡片(No.01-071-0759)中二硫代钨酸铵特征衍射峰的位置完全一致,无任何杂质的衍射峰,表明所合成的产物为单斜晶系的

二硫代钨酸铵晶体,且晶型良好。

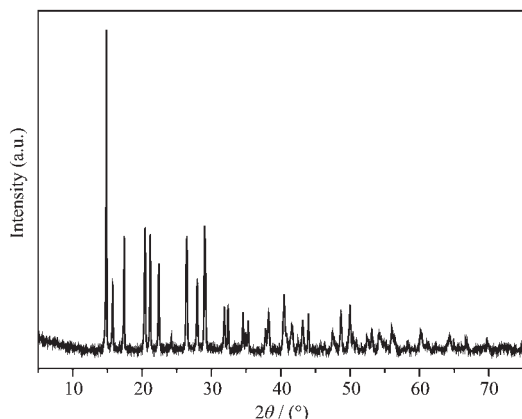


图 5 二硫代钨酸铵晶体的 XRD 图

Fig.5 XRD pattern of as-synthesized $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$

表 1 为所合成得到产物的元素分析实测数据和理论计算数据,从表 1 可以看出,所合成产物的元素分析数据与理论计算值基本一致。结合 XRD 数据可以看出所合成的化合物确为二硫代钨酸铵晶体。

表 1 二硫代钨酸铵晶体的元素分析结果
Table 1 Results of elemental analysis for $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$

Element	N	H	W	O	S
Calcd. / %	8.86	2.54	58.20	10.12	20.28
Found / %	8.94	2.68	57.93	10.25	20.20

2.3 FTIR 光谱分析

图 6 为二硫代钨酸铵和四硫代钨酸铵晶体的 FTIR 光谱图。从图 6 可以看出,与四硫代钨酸铵相比,二硫代钨酸铵光谱中振动峰的数目要明显多于四硫代钨酸铵。其中最显著的差别就是在二硫代钨酸铵光谱的 863 cm^{-1} 和 806 cm^{-1} 处出现两个很强的

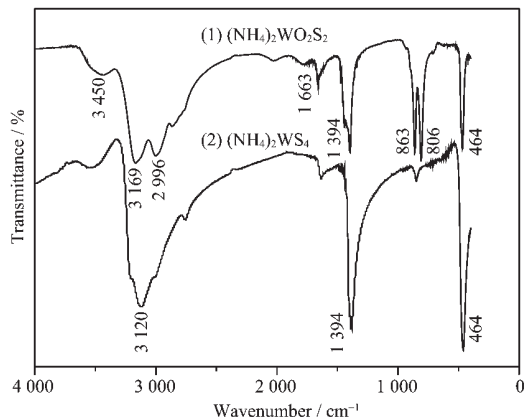


图 6 二硫代钨酸铵和四硫代钨酸铵的 FTIR 谱图
Fig.6 FTIR spectra of as-synthesized $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ (1) and $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (2)

振动峰,这是由二硫代钨酸铵晶体中 W-O 键振动引起的^[8],表明所合成晶体中含有氧元素;在 464 cm^{-1} 处出现一个强吸收峰,这是 S^{2-} 在 W^{6+} 为核心的周围配位形成的 W-S 键的特征吸收峰; 3450 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 O-H 键的伸缩振动峰,这可能是由于所合成晶体吸附空气中微量的水而引起的; 3169 cm^{-1} 和 2996 cm^{-1} 处的振动峰归属于 NH_4^+ 中 N-H⁺ 的伸缩振动峰; 1663 cm^{-1} 和 1394 cm^{-1} 处的振动峰则归属于 NH_4^+ 中 N-H 的变形振动峰^[10]。除此之外其他杂质峰极少,表明所合成的产物应该就是 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ 晶体。

2.4 LRS 光谱分析

图 7 为所合成的二硫代钨酸铵晶体的 LRS 光谱。其中 846 cm^{-1} 处的强吸收峰是二硫代钨酸铵晶体中端基 W=O 双键的对称伸缩振动峰; 801 cm^{-1} 处的吸收峰则是端基 W=O 双键的不对称伸缩振动峰^[11]; 468 cm^{-1} 处的吸收峰则是 W-S 的特征吸收峰; 309 cm^{-1} 处的吸收峰则是桥式 O-W-O 键的变形振动峰; 275 cm^{-1} 与 235 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于桥式 O-W-S 键的变形振动峰。这与文献^[12]中按照其它方法合成的二硫代钨酸铵晶体的 LRS 报道结果一致。

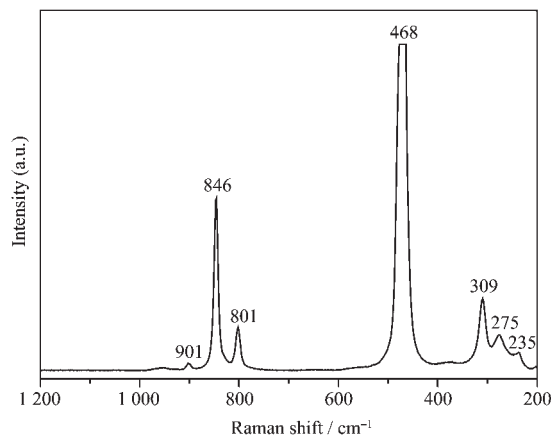


图 7 二硫代钨酸铵晶体的 LRS 谱图

Fig.7 LRS spectrum of as-synthesized $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$

2.5 TG-DTA 分析

图 8 为二硫代钨酸铵晶体在氢气气氛中热分解的 TG-DTA 结果。从图 8 可以看出,二硫代钨酸铵在氢气气氛下的热分解主要分两个阶段进行。第一阶段的分解主要发生在 $160\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,失重率为 15.90%。据此推断第一阶段的分解过程为:



反应(1)的理论失重率为 16.47%,与实际失重率

基本吻合,表明推断的分解方程式是正确的。这一阶段是一个吸热过程,在 227 °C 处出现一个明显的吸热峰。在 300 °C 后又立即发生第二阶段的分解,这与二硫代钨酸铵在氮气气氛的分解过程有明显的不同^[12]。氮气气氛下二硫代钨酸铵在第一阶段分解结束后会稳定一段时间再发生第二阶段的分解,而在氢气气氛下则不存在这一稳定期,这可能是由于氢气的存在更有利于{WOS₂}的还原,使{WOS₂}在更低的温度下即可被进一步还原。第二阶段的分解主要发生在 300~450 °C 之间,失重率为 5.27%。据此推断第二阶段的分解过程为:



反应(2)的理论失重率为 5.06%,与实际失重率基本吻合,表明推断的分解方程式是正确的。这一阶段是一个轻微放热的过程,且放热峰的范围较宽,这可能是由于无定形的{WOS₂}转变为晶态的 WS₂ 是一个能量降低的过程,所生成的 WS₂ 在氢气存在的情况下,晶格排列并聚集,逐渐趋于规整所造成。从 TG 曲线还可以看出,随着分解温度的进一步提高,在 700 °C 以后仍有少量的失重,这可能是由于 WS₂ 在高温下被氢气进一步还原又失去部分的硫所造成。此外,在 100~130 °C 之间出现少量失重,这可能是由于二硫代钨酸铵晶体中微量吸附水的失去所造成(从前面 FTIR 结果亦可看出所合成的晶体中可能吸附空气中微量的水)。

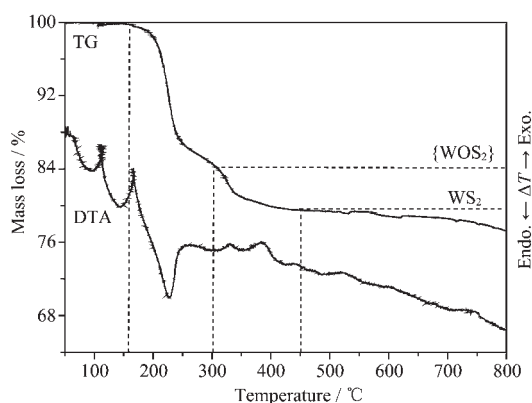


图 8 二硫代钨酸铵在氢气气氛中热分解的 TG-DTA 图

Fig.8 TG-DTA curves for the decomposition of as-synthesized (NH₄)₂WO₂S₂ under hydrogen atmosphere

2.6 二硫代钨酸铵热分解的原位 XRD 研究

二硫代钨酸铵晶体在氢气气氛下热分解的原位 XRD 结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,二硫代钨

酸铵在氢气气氛 150 °C 分解 15 min 后晶型基本上没有发生变化,其 XRD 图与 25 °C 时基本相同,只是某些衍射峰的强度略有下降,说明二硫代钨酸铵在 150 °C 时基本上未发生分解。这一结果与前面 TG-DTA 的分析结果一致,因为 TG-DTA 的分析结果表明二硫代钨酸铵在氢气气氛下的热分解是从 160 °C 才开始进行。

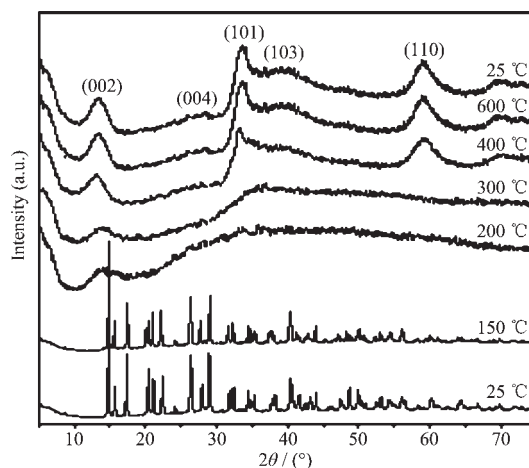


图 9 二硫代钨酸铵在氢气气氛下的原位 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of *in situ* decomposition products of (NH₄)₂WO₂S₂ in hydrogen

而在氢气气氛 200 °C 分解 15 min 后,二硫代钨酸铵的特征衍射峰完全消失,其 XRD 图中几乎无明显衍射峰出现,说明此时二硫代钨酸铵已分解转化为无定形的钨硫氧化合物{WOS₂},这一结果也与 TG-DTA 的分析结果一致。300 °C 分解后产物基本上仍为无定形的,只是在 2θ=35.0°左右的位置略凸出一个峰,表明此时分解产物基本上仍为{WOS₂},但可能已有少量的二硫化钨微晶生成。这与 TG-DTA 的分析结果一致,因为 TG-DTA 的结果表明 300 °C 是二硫代钨酸铵晶体发生相转变的关键点,其从 300 °C 开始由{WOS₂}转化为二硫化钨。而在 400 °C 分解 15 min 后,二硫化钨的晶型已比较明显,其{002}、{101}、{110}等晶面的衍射峰均已出现。随着分解温度的进一步升高,二硫化钨的特征衍射峰愈加明显,{002}、{004}、{101}、{103}、{110}等晶面的衍射峰(对应 *d* 值分别为 6.46、3.13、2.65、2.27、1.56)逐渐增强,峰面宽度变窄。说明随着分解温度的升高,二硫化钨的晶型逐渐完整,二硫代钨酸铵最终完全转化为六方晶系的 2H-WS₂ (特征衍射峰的 *d* 值分别为 6.18、3.09、2.67、2.27、1.58)。此外,从图 9 还可以看出冷却后产物的 XRD 图与 600 °C 分解产物的 XRD 图完全

一致,说明分解产物在冷却的过程中晶相结构保持不变。

2.7 二硫代钨酸铵热分解的 FTIR 研究

本小节我们将二硫代钨酸铵在管式炉氢气气氛下不同温度的分解产物分别做红外光谱,从而为二硫代钨酸铵在氢气气氛下热分解机理的研究提供进一步的依据。图 10 为二硫代钨酸铵在氢气气氛下不同温度分解产物的 FTIR 谱图。

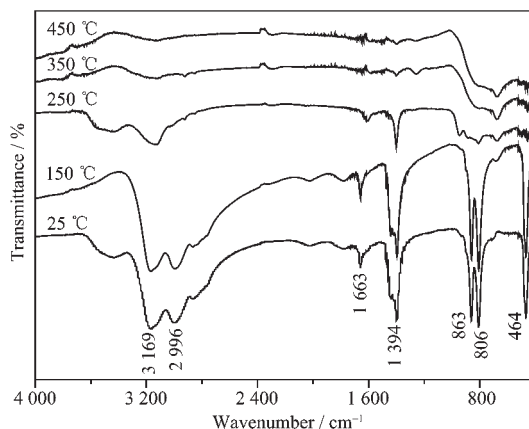


图 10 二硫代钨酸铵在氢气气氛不同温度分解产物的 FTIR 谱图

Fig.10 FTIR spectra of decomposition products of $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ under different temperatures in hydrogen

从图 10 可以看出,二硫代钨酸铵在 150 °C 分解后产物的 FTIR 谱图与 25 °C 时的谱图相比几乎没有发生变化,说明此时二硫代钨酸铵并没有发生分解,这与前面的分析结果一致。而 250 °C 分解产物的谱图与 25 °C 时相比则发生明显的变化,其中 NH_4^+ 中 N-H 的伸缩振动峰(3169 cm^{-1} 和 2996 cm^{-1})和 N-H 的变形振动峰(1663 cm^{-1} 和 1394 cm^{-1})均明显减弱或消失,但并没有完全消失,这可能是由于分解时间较短,产物中仍残留有少量的 N-H 结构。此外 W-O 键的吸收峰(863 cm^{-1} 和 806 cm^{-1})亦明显减弱,但在 806 cm^{-1} 处仍存在一个弱的吸收峰,说明此时产物中仍含有 W-O 结构,这与前面的分析结果也是基本一致。另外值得注意的一点是,二硫代钨酸铵在 250 °C 分解后原来结构中 W-S 的特征吸收峰(464 cm^{-1})完全消失,这可能是由于在 250 °C 分解后原来以 W^{6+} 为核心的四面体结构遭到破坏,从而导致原来以 W^{6+} 为核心配位形成的 W-S 键的特征吸收峰消失。二硫代钨酸铵在 350 °C、450 °C 分解后,原有结构中 N-H 键和 W-O 键的吸收峰均完全消失,表明

此时已转化为二硫化钨,这也与前面的分析结果一致。

3 结 论

(1) 本工作以偏钨酸铵和硫化铵为原料在水溶液中合成出二硫代钨酸铵晶体,与以硫化氢为硫化剂的合成方法相比,该制备方法简单有效、易于操作。XRD、元素分析、FTIR 和 LRS 表征结果均表明合成产物为二硫代钨酸铵晶体,且晶型良好。

(2) 合成过程的 UV-Vis 结果表明,二硫代钨酸铵晶体的形成是按照偏钨酸铵先转化为正钨酸铵,再被硫化铵取代的机理进行;控制适当的反应时间有利于二硫代钨酸铵的生成。

(3) TG-DTA、*in situ* XRD 和 FTIR 的表征结果表明,二硫代钨酸铵在氢气气氛下的热分解过程分两个阶段进行,第一阶段发生在 160~300 °C,二硫代钨酸铵转化为钨硫氧化物(WOS_2);第二阶段则发生在 300~450 °C,钨硫氧化物转化为二硫化钨。

参考文献:

- [1] DONG Yan-Zhi (董言治), JIA Cui-Ying (贾翠英), AN Yong-Lin (安永林), et al. *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Mater.)*, **2002**, *17*(3):605~608
- [2] Cramer S P, Hodgson K O, Gillum W O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*(11):3398~3407
- [3] Cramer S P, Gillum W O, Hodgson K O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*(12):3814~3819
- [4] WEI Chang-Ping (魏长平), LI Hai-Dong (李海东), WU Guang-Feng (吴广峰). *Jilin Gongxueyuan Xuebao (J. Jilin Inst. Technol.)*, **1994**, *15*(3):56~59
- [5] Alvarez L, Espino J, Ornelas C, et al. *J. Mol. Catal.*, **2004**, *210*(1~2):105~117
- [6] Alonso G, Berhault G, Aguilar A, et al. *J. Catal.*, **2002**, *208*(2):359~369
- [7] Nava H, Ornelas C, Aguilar A, et al. *J. Catal.*, **2003**, *86*(4):257~265
- [8] McDonald J W, Friesen G D, Rosenhein L D, et al. *Inorg. Chimica Acta*, **1983**, *72*:205~210
- [9] LIU Jiu-Qing, XU Zhen-Liang, ZHOU Kang-Gen. *J. Memb. Sci.*, **2004**, *240*(1~2):1~9
- [10] KE Yi-Kan (柯以侃), DONG Hui-Ru (董慧茹). *Analytical Chemistry Handbook, Vol.2* (分析化学手册(第三分册), 第二版). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [11] Horsley J A, Wachs I E, Brown J M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*(15):4014~4020
- [12] van der Vlies A J, Kishan G, Niemantsverdriet J W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(13):3449~3457