

SO₄²⁻改性后的 TiO₂(锐钛和/或金红石)表面上 MoO₃ 的分散性质研究

张丽萍¹ 朱海洋² 李晓伟² 万海勤² 董 林^{*2}

(¹ 四川理工学院材料与化学工程系, 自贡 643000)

(² 南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要: 采用红外(IR)、拉曼(Raman)、X-射线衍射(XRD)、程序升温还原(TPR)等方法考察了经硫酸根改性后的金红石(SR)与锐钛矿(SA)的混合比例变化时的负载型催化剂, MoO₃/TiO₂(SR+SA), 的一些物理化学性质(如活性组分 MoO₃ 的分散行为、表面酸碱性、氧化还原性)的变化规律。结果表明: 对于 MoO₃/TiO₂(SR+SA)样品, 低含量 MoO₃ 表面分散时倾向于优先与混合载体中的改性金红石(SR)发生作用; TiO₂ 载体表面 SO₄²⁻ 的存在, 使得载体表面产生了新的酸性位, 导致样品中表面分散的钼物种主要以聚合八面体状态存在。

关键词: MoO₃; SO₄²⁻; TiO₂

中图分类号: O643; O647

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0577-07

Dispersion Behaviors of Molybdena on SO₄²⁻-modified TiO₂ (Rutile and/or Anatase)

ZHANG Li-Ping¹ ZHU Hai-Yang² LI Xiao-Wei² WAN Hai-Qin² DONG Lin^{*2}

(¹Department of Materials and Chemical Engineering, Sichuan Institute of Science and Technology, Zigong, Sichuan 643000)

(²Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: FTIR, Raman, XRD and TPR were employed to investigate the influence of SO₄²⁻ on the physical chemistry properties (such as dispersion of molybdena, surface acidity, oxidation and reduction) of MoO₃ supported on mixed TiO₂ with different rutile (SR) and anatase (SA) ratios. The results indicated that (1) molybdena would preferentially disperse on SR surface in the mixed TiO₂ (SR+SA); (2) the existence of surface SO₄²⁻ would create the Brönsted acid sites on rutile surface and lead to the formation of polymeric octahedral molybdena species instead of the isolated molybdena species.

Key words: MoO₃; SO₄²⁻; TiO₂

0 引 言

含钼催化剂由于其重要的工业应用背景(如:加氢脱硫、烯烃部分氧化和异构化等),在过去的几十年间一直受到催化研究工作者的重视^[1-6]。在钼催化剂催化反应中,活性钼组分通常都负载于氧化物载体(Al₂O₃, TiO₂, SiO₂)表面^[5-9]。由于钼组分与不同载体的相互作用不同,在各个体系中 Mo 组分会表现出不同的物理化学性质(如吸附-脱附性,氧化还原性,

催化活性等)。近 20 年来,已有许多关于负载型 MoO₃ 催化剂的结构性质和催化性能以及活性组分与载体相互作用的报道^[7-15]。

TiO₂ 被广泛地应用于物理、化学和材料科学领域。作为催化剂载体, TiO₂ 在许多重要的催化反应中有应用,如 V₂O₅/TiO₂ 催化剂在部分选择氧化邻二甲苯制备邻二甲苯甲酸酐反应、氨催化还原氮氧化物以及催化氧化 SO₂ 制备 SO₃ 反应; MoO₃/TiO₂ 催化剂在光催化氧化乙醇反应和 CoO-MoO₃/TiO₂ 催

收稿日期:2006-11-28。收修改稿日期:2007-01-24。

国家自然科学基金资助项目(No.20573053)。

*通讯联系人。E-mail: donglin@nju.edu.cn

第一作者:张丽萍,女,42岁,硕士,副教授;研究方向:光化学分析,催化材料制备及性能。

化剂在石油加氢脱硫等反应中,均表现出了良好的性能^[4,16-20]。众所周知, TiO_2 具有 3 种不同的晶体结构,即锐钛矿、金红石和板钛矿型。由于负载组分与载体的相互作用,同种载体的不同结构(如锐钛矿和金红石)负载的钼催化剂也会表现出不同的催化性能^[15,21]。例如, Kim 等深入研究了氧化钼与金红石和锐钛矿载体的相互作用,考察了 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的物理化学性质以及载体结构对表面钼物种在甲醇氧化反应活性的影响^[15,21]。Matsumura 等报道了金红石和锐钛矿在光催化氧化萘反应中的协同作用^[22]。他们的结果都说明,即使同是 TiO_2 载体的催化剂,其晶型不同时会有性质上的明显差异。

催化工业中常用的 TiO_2 载体,例如 Degussa P-25,其中金红石与锐钛矿的比值为 1:3^[5,8,9],但是,对于催化剂载体中锐钛矿和金红石的真正作用到底有哪些差异很少有研究报道。以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料制备 TiO_2 是常用方法之一。但是在制备过程中,由于种种原因要彻底地除去产物中的 SO_4^{2-} 离子十分困难。另一方面, SO_4^{2-} 离子的存在也会在一定程度上表现出与纯的 TiO_2 不同的性质。Xu 等合成了 SO_4^{2-} 改性纳米金红石颗粒,他们的研究发现 SO_4^{2-} 的改性会增强 TiO_2 表面的 Brönsted 和 Lewis 酸位,导致在可见光范围内就具有高的光催化活性^[23]。显而易见,深入考察活性组分与载体(和/或改性载体)表面的相互作用以及由于相互作用所引起的物理化学性质变化,将有助于理解实际催化剂中活性物种的催化性能,并为这类催化剂的设计提供理论参考。

本工作以红外和拉曼为主要手段,辅助以 XRD、TPR 等表征方法对 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2(\text{SR}+\text{SA})$ 催化剂进行了表征,研究了经硫酸根改性后的金红石与锐钛矿比例变化时的负载型催化剂的一些物理化学性质(如活性组分 MoO_3 的分散行为、表面酸碱性、氧化还原性)的变化规律,并对相关结果进行了讨论。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 SO_4^{2-} 改性的 TiO_2 载体的制备

1.1.1.1 锐钛矿

室温下将一定量的钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶于乙醇溶剂中(溶液 A);另将一定量的蒸馏水和冰醋酸也溶于乙醇溶剂中(溶液 B)。然后将溶液 B 加入溶液 A。混合液中,钛酸丁酯、蒸馏水和冰醋酸的含量

分别约为 0.5、3.9 和 $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在机械搅拌器搅拌下,使其迅速混合,产物呈凝胶状。老化 2 d 后,用醇溶剂,蒸馏水洗涤并离心分离产物直至加水后无油状物质出现。然后将所得到的沉淀物在 383 K 下烘干,研磨均匀后,将过 120 目($125 \mu\text{m}$)筛的样品置于马福炉中空气气氛下 823 K 焙烧 5 h,其 BET 比表面积为 $58 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,XRD 结果表明为锐钛矿结构。

1.1.1.2 含有 SO_4^{2-} 的锐钛矿

此锐钛矿载体由日本化学会生产,编号为 JRC-TIO-1,其中锐钛含量大于 95.0%, SO_3 含量为 3.64%,使用前将其研磨均匀,置于马福炉中空气气氛下 823 K 焙烧 5 h,其 BET 比表面积为 $73 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.1.1.3 含有 SO_4^{2-} 的金红石

按照 SO_3 含量为 3.64%称取一定量的 96%的硫酸,配成 pH 约为 1.5 的溶液,加入一定量的金红石样品(JRC-TIO-3),搅拌 1 h,363 K 油浴蒸干水分,所得固体物质在 373 K 烘箱中烘干过夜,取出后将其研磨均匀,置于马福炉中空气气氛下 773 K 焙烧 4 h,其 BET 比表面积为 $35.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.1.2 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 体系样品的制备

以 SO_4^{2-} 改性的金红石和锐钛矿按比表面积不同比例混合,即金红石的比表面积占载体的总体积分别为 100%、75%、50%、25%和 0%,混合成 5 种载体。将这混合载体与一定量的 MoO_3 (0.2 mmol $\text{MoO}_3/100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$)混合研磨 30 min 后,在 O_2 气氛中,723 K 焙烧 12 h,取出样品后再研磨 15 min,在同样气氛中,723 K 再焙烧 12 h。所得 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 样品分别记作 02MoTi- $x\%$ SR,所表示的意义是:混合载体中金红石所占的比表面积为 $x\%$ 。

1.2 样品表征

1.2.1 X 射线衍射(XRD)

测试在 Philips X'Pert Pro 衍射仪上进行,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),Ni 滤波片。管压为 40 kV,管流为 40 mA。

1.2.2 比表面积测试(BET)

在 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径测定仪上进行。样品首先在 573 K 下活化,并抽真空至 0.6 Pa,然后在液氮温度(77 K)下进行比表面积测试。

1.2.3 激光拉曼光谱(LRS)

测试在 Jobin-Yvon(France-Japan)T64000 型激光拉曼光谱仪上进行,使用 Ar^+ 离子激光器,激发波长为 514.5 nm,激光功率为 300 mW,扫描时间为 20 s。

1.2.4 原位傅立叶红外(*in situ* FTIR)

在 Bruker Vector 22 型傅立叶红外光谱仪上进行测试,分辨率为 4 cm^{-1} ,背景和样品的扫描次数均为 40 次,扫描波长为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。利用吡啶作为探针分子来表征样品表面的酸性位。取一定量的样品($\approx 15\text{ mg}$)压制成薄而透明完整的自支撑片,将此自支撑片放入真空红外池中,接上真空系统,在 673 K , 10^{-2} Pa 条件下预处理 2 h,然后冷至室温,扫描红外池及样品的背景谱。把红外池重新接上真空系统,在 10^{-2} Pa ,释放吡啶蒸汽 1 min,使样品置于此蒸汽中吸附 30 min。之后将样品在 423 K , 10^{-2} Pa 条件下处理 2 h,除去表面物理吸附的吡啶,冷至室温后,扫描红外池及样品的吸附谱。利用红外差谱法得到吡啶吸附的谱图。

1.2.5 程序升温还原(TPR)

在自组装的仪器上进行,采用热导检测器,样品装入 U-型石英管中,升温前经 N_2 (流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 在 373 K 吹扫 1 h,冷却至室温后,切换成 $\text{Ar} + \text{H}_2$ 混合气 (其中 H_2 的体积含量为 7%, 流速 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 样品用量为 100 mg 。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别给出了 $02\text{MoTi-}x\%\text{SR}$ 样品焙烧后的 XRD 和 Raman 结果。作为对比,图中还给出了 MoO_3 在未改性的锐钛矿载体上($02\text{MoTi-}0\%\text{R}$)的结果。从图中可以看出,各个样品中均未检测到晶

相 MoO_3 的特征衍射峰以及对应的拉曼散射峰。在拉曼图谱中出现在 964 cm^{-1} 的散射峰则对应于表面分散态钼物种中 Mo=O 伸缩振动散射,说明样品中的钼物种都处于表面高分散状态。另外,对于 MoO_3/SR 和 MoO_3/SA 样品,其表面钼物种的 Mo=O 的散射峰的位置分别在 964 和 959 cm^{-1} 处,这要高于未改性载体表面钼物种的 Mo=O 的散射峰的位置^[24]。这一结果表明,SR 载体表面的钼物种都处于八面体配位状态,这与以前所得到的在低钼含量时金红石表面的钼物种主要以四面体配位为主不同,这应当与载体表面存在的 SO_4^{2-} 有关^[24]。

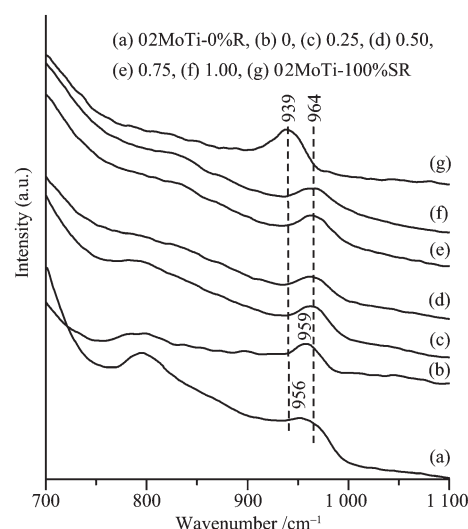


图 2 $02\text{MoTi-}x\%\text{SR}$ 样品的 Raman 结果

Fig.2 Raman spectra of $02\text{MoTi-}x\%\text{SR}$ samples with different SR/(SR+SA) ratios

根据文献报道,对于采用浸渍法制备的 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 样品,当溶液的 pH 值较低时,表面的钼物种倾向于生成二维聚合的八面体配位的结构,并且其 Mo=O 伸缩振动的拉曼散射峰在 964 cm^{-1} 处^[21]。考虑到载体表面有强酸性的 SO_4^{2-} 存在, MoO_3 在与载体相互作用时都是处于较强的酸性环境中倾向于形成聚合的八面体钼物种。对于 $\text{MoTi-}x\%\text{SR}$ 样品 ($x=25, 50$ 和 75), 表面分散钼物种的 Mo=O 伸缩振动的拉曼散射峰位置与金红石表面钼物种的位置相同都在 964 cm^{-1} 处, 这表明 MoO_3 可能优先分散在改性后金红石载体表面。

图 3 和 4 分别给出了 $02\text{MoTi-}100\%\text{SR}$ 和 $02\text{Mo-}0\%\text{SR}$ 样品的 TPR 结果。作为比较,在相应的图中也给出了金红石、锐钛矿、改性后的金红石以及改性后的锐钛矿的还原曲线。 TiO_2 是一种 n 型半

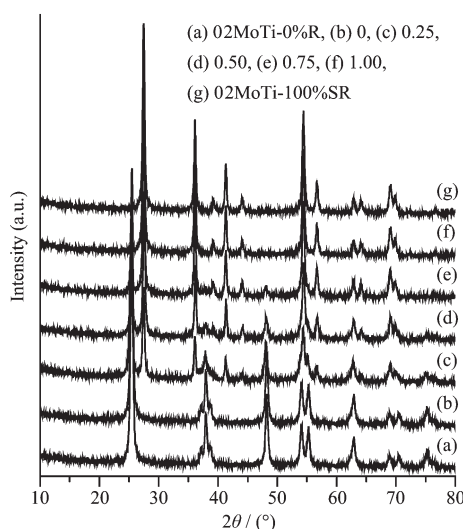


图 1 $02\text{MoTi-}x\%\text{SR}$ 样品的 XRD 结果

Fig.1 XRD patterns of $02\text{MoTi-}x\%\text{SR}$ samples with different SR/(SR+SA) ratios

导体,在还原气氛中其表面会产生较高浓度的 n 型缺陷(即出现 Ti^{3+} 离子和表面氧空位),不稳定的 Ti^{3+} 离子会将电子传递给表面的钼物种以及 SO_4^{2-} 回到较为稳定的 Ti^{4+} 状态,从而促进了表面物种的还原^[25,26]。对于金红石和锐钛矿载体,其还原峰较弱且宽,分别处于 545 和 625 $^{\circ}C$ 。这一结果说明金红石载体相对锐钛矿载体更容易发生还原,即在较低的温度会还原生成 Ti^{3+} 离子。据此,可以认为金红石载体表面在较低的温度下即可以促进表面物种的还原。对于改性后的金红石载体,如图 3(c)所示,其在 512 $^{\circ}C$ 处出现了一个还原峰;而对于改性后的锐钛矿的载体,如图 4(c)所示,分别在 647 和 665 $^{\circ}C$ 处出

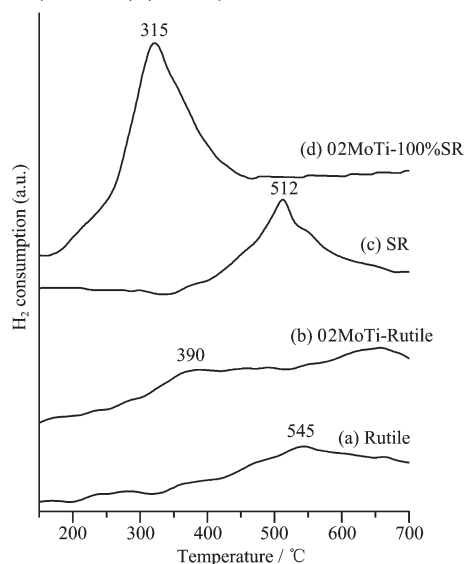


图 3 02MoTi-100%SR 样品的 TPR 结果

Fig.3 TPR profiles of 02MoTi-100%SR samples

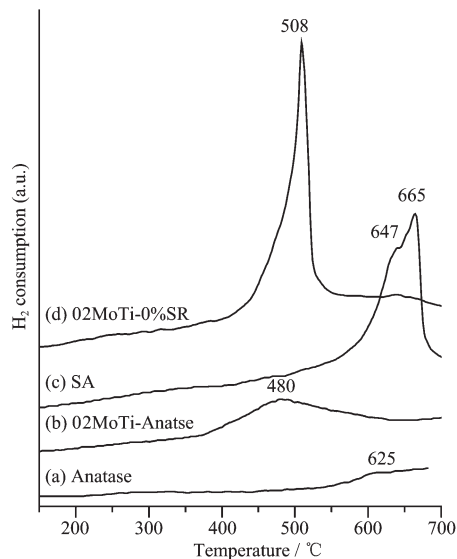


图 4 02MoTi-0%SR 样品的 TPR 结果

Fig.4 TPR profiles of 02MoTi-0%SR samples

现了 2 个还原峰。这些还原峰应当都归属于载体表面 SO_4^{2-} 的还原,其还原温度的差异当与载体的促进作用的大小有关。而对 02MoTi-100%SR 和 02Mo-0%SR 样品,对应于分散态钼物种的还原峰分别在 315 和 508 $^{\circ}C$,金红石载体表面的钼物种的还原温度明显低于锐钛矿载体表面钼物种的还原温度,同样可以归属于载体对还原促进作用的强弱。

图 5 给出了 02MoTi- x %SR 样品的 TPR 结果。其表面钼物种的还原温度与金红石载体表面钼物种的还原温度相近在 344 $^{\circ}C$ 左右。这一结果与拉曼结果一致,同样表明钼物种优先分散在混合载体中改性的金红石表面。

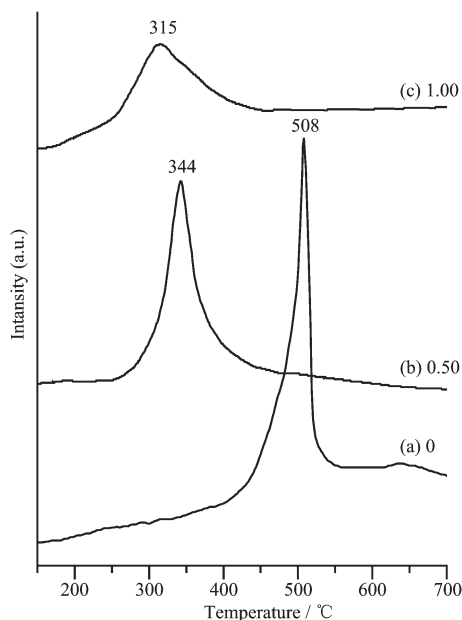


图 5 02MoTi- x %SR 样品的 TPR 结果

Fig.5 TPR profiles of 02MoTi- x %SR samples with different SR/(SR+SA) ratios

图 6 和 7 分别给出了金红石、锐钛矿、改性后的金红石、改性后的锐钛矿及其负载 MoO_3 后样品在 1400~1800 cm^{-1} 范围吡啶吸附的红外表征结果。在金红石和锐钛矿载体载体的红外结果中只观测到了吡啶吸附在 Lewis 酸位的红外吸收峰,位于 1442,1489 和 1605 cm^{-1} 处^[27]。对于 SO_4^{2-} 改性后的载体,在其红外结果中均在 1541 和 1634 cm^{-1} 观测到了分别对应于吡啶吸附在 Brönsted 酸位和吡啶质子化的红外吸收峰,表明 SO_4^{2-} 的引入增加了载体表面酸性位的种类^[27]。结合以前的报道^[24],较低负载量的 MoO_3 负载在未改性的金红石和锐钛矿载体表面,钼物种分别处于孤立四面体和聚合八面体的配位环境中,而且表面聚合八面体钼物种会产生

Brönsted 酸位, 其吸附吡啶的红外吸收峰位于 1541 cm^{-1} 处。因此, 如图 6(b) 和 7(b) 所示。

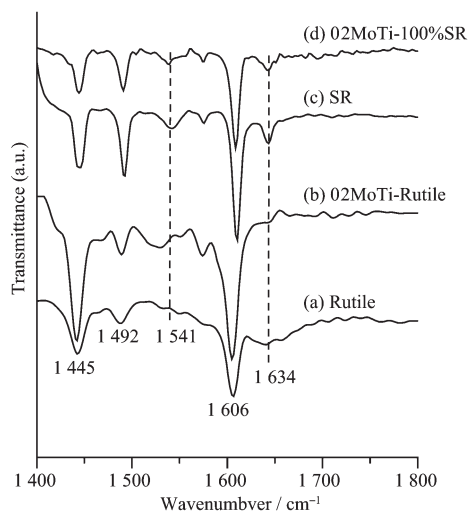


图6 02MoTi-100%SR 样品的吡啶吸附红外结果

Fig.6 FTIR spectra in $1400\sim1800\text{ cm}^{-1}$ of pyridine adsorbed on 02MoTi-100%SR sample

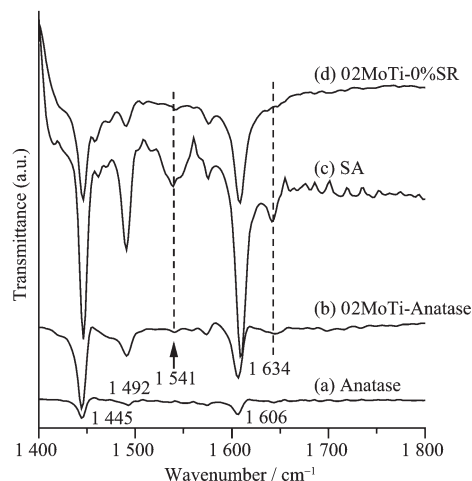


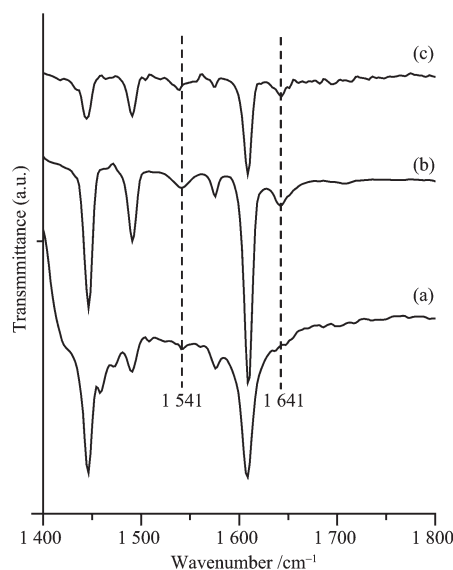
图7 02MoTi-0%SR 样品的吡啶吸附红外结果

Fig.7 FTIR spectra in $1400\sim1800\text{ cm}^{-1}$ of pyridine adsorbed on 02MoTi-0%SR sample

对于 MoO_3 负载在金红石和锐钛矿载体表面的样品, 由于拉曼结果支持表面钼物种都处于聚合八面体状态, 在红外结果中出现的 1541 cm^{-1} 吸收峰应当认为是表面八面体钼物种和表面 SO_4^{2-} 离子共同作用的结果。而对于 1634 cm^{-1} 处出现的吸收峰则应当只与载体表面 SO_4^{2-} 离子有关。值得注意的是, 对于 MoO_3 负载在改性后的金红石载体表面的样品, 在 1541 和 1634 cm^{-1} 两处的吸收峰都可以检测到; 而对于 MoO_3 负载在改性后的锐钛矿载体表面的样品, 只检测到了 1541 cm^{-1} 的吸收峰, 如图 6 (d) 和 7(d) 所示, 1634 cm^{-1} 处吸收峰的消失可能是由

于分散态的钼物种覆盖了锐钛矿载体表面的 SO_4^{2-} 离子所致。

图 8 给出的是 02MoTi-0%SR, 02MoTi-50%SR 和 02MoTi-100%SR 样品在 $1400\sim1800\text{ cm}^{-1}$ 范围吡啶吸附的红外表征结果。在所有样品的结果中, 均可观测到吡啶吸附在 Lewis 酸位和 Brönsted 酸位的吸收峰。在谱图 b 和 c 上, 可以检测到 1634 cm^{-1} 处对应于吡啶质子化后的红外吸收峰, 而在谱图 a 中则没有检测到对应的吸收峰, 这说明 MoO_3 在改性后的混合载体表面分散时, 也会优先分散在混合载体中的金红石载体表面。



Samples with different SR/(SR+SA) ratio: (a) 0, (b) 0.50, (c) 1.00

图8 02MoTi-x%SR 样品的吡啶吸附红外结果

Fig.8 FTIR spectra in $1400\sim1800\text{ cm}^{-1}$ of pyridine adsorbed on 02MoTi-x%SR samples

如先前讨论的那样, 金属氧化物的表面由于水的解离会生成 2 种不同的羟基 OH_b 和 OH_a [24,28,29]。同样, 金红石和锐钛矿载体表面羟基的酸碱性同样会影响着 SO_4^{2-} 离子、 MoO_3 与载体之间的相互作用。金红石和锐钛矿载体表面分别存在 3 种和 2 种不同的羟基。 MoO_3 会优先与混合载体表面碱性最强的羟基发生作用 [19,24,30]。同样考虑 SO_4^{2-} 离子的酸性, SO_4^{2-} 亦会优先与金红石和锐钛矿载体表面的碱性羟基发生作用, 即与金红石载体表面的 R-OH_b 和锐钛矿载体表面的 A-OH_b 。因此, 对于改性后的载体, 其表面是否存在碱性羟基应当取决于 SO_4^{2-} 的负载量以及载体表面 R-OH_b 和 A-OH_b 的密度。图 9 和 10 给出了表面 SO_4^{2-} 物种与金红石(110)面和锐钛矿

(001)面相互作用的示意图。如图所示, R-OH_b 和 A-OH_b 的密度分别为 0.86 和 1.14 mmol/100m²TiO₂^[31]。表 1 给出的是 XPS 和 ICP 定量分析 Ti/S 原子比结果。据此, 可以计算出, 在改性后的金红石和锐钛矿表面 SO₄²⁻离子密度分别为 0.06 和 0.16 mmol/100 m² TiO₂。考虑 SO₄²⁻通常是四面体构型, 粗略地假设 1 个表面 SO₄²⁻物种会消耗载体表面的 2 个碱性羟基。所以, 载体表面剩余的 R-OH_b 和 A-OH_b 密度分别为 0.74 和 0.82 mmol/100 m² TiO₂。MoO₃ 会优先与混合载体中的改性金红石的 R-OH_b 发生作用, 这可以从 Raman、TPR 和 FTIR 结果中得到证实。另外, 从 Raman 和 FTIR 结果中, 可以得出样品中的钼物种都是处于聚合八面体状态, 这主要是由于表面 SO₄²⁻的存在, 使得载体表面存在较多的酸性中心。MoO₃ 在改性载体上分散时形成的新物种会倾向于分散载体表面的酸性, 相比而言, 聚合八面体状态的钼物种比孤立四面体状态的钼物种能够更好的分散载体表面的酸性。因此, 在改性后的样品中, 钼物种大多处于聚合八面体状态。

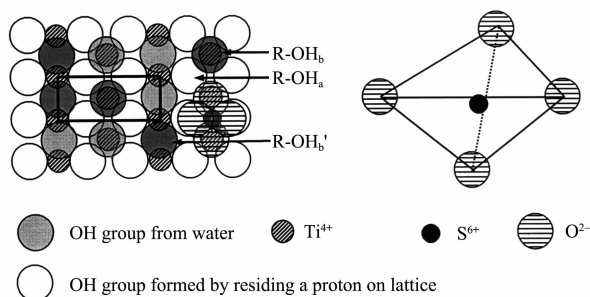


图 9 金红石(110)面羟基分布及表面 SO₄²⁻配位结构示意图

Fig.9 Schematic diagram of OH groups on the (110) plane of rutile and the coordination structure of a surface SO₄²⁻ species

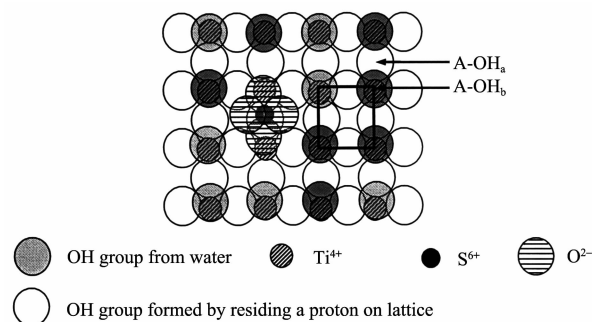


图 10 锐钛(001)面羟基分布及表面 SO₄²⁻配位结构示意图
Fig.10 Schematic diagram of OH groups on the (001) plane of anatase and the coordination structure of a surface SO₄²⁻ species

表 1 SR 和 SA 体相和表面 Ti/S 原子比

Table 1 Bulk and surface Ti/S atom ratio of SR and SA

Sample	Ti/S atom ratio	
	Bulk (ICP)	Surface (XPS)
SR	26.81	6.96
SA	26.81	6.88

3 结 论

(1) 对于 MoO₃/TiO₂(SR+SA)样品, Raman、FTIR 和 TPR 结果表明 MoO₃ 表面分散时会优先与混合载体中的改性金红石发生作用。

(2) 表面 SO₄²⁻的存在, 在载体表面产生了新的酸性位, 导致样品中在低钼含量时金红石载体表面的钼物种主要以聚合八面体状态存在, 这与低钼含量时未改性的金红石载体表面的钼物种主要以孤立的四面体配位形式存在不同。

参考文献:

- [1] Massoother F E. *Adv. Catal.*, **1978**, *27*:265~310
- [2] Reddy B M, Chary K V R, Subrahmanyam V S, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1985**, *81*:1655~1667
- [3] Ng K Y S, Gulari E. *J. Catal.*, **1985**, *95*:33~40
- [4] Liu Y C, Griffin G L, Chan S S, et al. *J. Catal.*, **1985**, *94*:108~119
- [5] Masuoka Y, Niwa M, Murakami Y. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*:1477~1482
- [6] Zhang W, Desikan A, Oyama S T. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*:14468~14476
- [7] Nag N K. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*:2324~2327
- [8] Quincy B R, Houalla M, Proctor A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*:1520~1526
- [9] Reddy B M, Chowdhury B. *J. Catal.*, **1998**, *179*:413~419
- [10] Desikan A N, Huang L, Oyama S T. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*:10050~10056
- [11] Desikan A N, Huang L, Oyama S T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, *88*:3357~3365
- [12] Bond G C, Tahir S F. *Appl. Catal.*, **1993**, *105*:281~288
- [13] Arco D M, Holgado J M, Martin C, et al. *J. Catal.*, **1986**, *99*:19~27
- [14] Machej T, Haber J, Turek M A, et al. *Appl. Catal.*, **1991**, *70*:115~128
- [15] Kim D S, Kuru Y, Wachs I E, et al. *J. Catal.*, **1989**, *120*:325~336
- [16] XU Bo-Lian(许波连), FAN Yi-Ning(范以宁), LIU Liu(刘浏), et al. *Zhongguo Kexue B(Sci. in China Ser. B)*, **2002**, *45*:

- 407~415
- [17]Matsuda S, Kato A. *Appl. Catal.*, **1983**,**8**:149~165
- [18]Reiche M A, Ortelli E, Baiker A. *Appl. Catal. B*, **1999**,**23**: 187~203
- [19]Dunn J P, Koppula P R, Stenger H G, et al. *Appl. Catal. B*, **1998**,**19**(2):103~117
- [20]Ng K Y S, Gulari E. *J. Catal.*, **1985**,**92**:340~354
- [21]Kim D S, Segawa K, Soeya T, et al. *J. Catal.*, **1992**,**136**:539~553
- [22]Ohno T, Tokieda K, Higashida S, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **244**(2):383~391
- [23]Yang Q, Xie C, Xu Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**: 5554~5560
- [24]Zhu H Y, Shen M M, Wu Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:11720~11726
- [25]Decanlo S J, Apple T M, Dybowski C R. *J. Phys. Chem.*, **1983**,**87**:194~196
- [26]Meriaudeau P, Ellested O M, Naccache C. *J. Catal.*, **1982**, **75**:243~250
- [27]Bezrodna T, Puchkovska G, Shimanovska V, et al. *J. Appl. Surf. Sci.*, **2003**,**214**:222~231
- [28]Wachs I E, Saleh R Y, Chan S S, et al. *Appl. Catal.*, **1985**, **15**:339~352
- [29]Primet M, Pichat P, Mathieu M V. *J. Phys. Chem.*, **1971**,**75**: 1216~1226
- [30]Rodenas E, Yamaguchi T, Hattori H, et al. *J. Catal.*, **1981**,**69**: 434~444
- [31]Chen Y, Zhang L F. *Catal. Lett.*, **1992**,**12**:51~62