

YSZ-Al₂O₃ 的制备及其负载的单钯密偶催化剂的催化性能

宋为聪 史忠华 姚艳玲 黎秀敏 陈耀强 龚茂初*

(四川大学绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 采用胶溶法制备了含 YSZ(Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂, 质量比为 1:9) 为 0, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt% 的 YSZ-Al₂O₃, 分别用低温 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射(XRD)、氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)技术对它们进行了表征。低温 N₂ 吸附结果表明, 1000 °C 焙烧 5 h 后, 钇锆含量为 15% 的 YSZ-Al₂O₃ 有最大的比表面积和孔容, 分别达到 146 m²·g⁻¹ 和 0.41 mL·g⁻¹, 孔径分布集中在 9~10 nm。XRD 结果表明, 添加钇锆的氧化铝以 γ 相存在, 钇锆以固溶体形式存在于氧化铝中。以 YSZ-Al₂O₃ 材料为载体, 采用浸渍法制备了 Pd 含量为 2 g·L⁻¹ 的单钯密偶催化剂。催化剂活性测试结果表明, 添加钇锆能有效地提高催化剂对丙烷的催化活性。当钇锆含量达到 15% 时, 催化剂的起燃温度最低, 为 275 °C。

关键词: 胶溶法; YSZ-Al₂O₃; 起燃温度; 单钯密偶催化剂

中图分类号: O614.33*2; O643.32*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0838-06

Preparation of YSZ-Al₂O₃ and Catalytic Performance of Supported Single Palladium Close Coupled Catalysts

SONG Wei-Cong SHI Zhong-Hua YAO Yan-Ling LI Xiu-Min

CHEN Yao-Qiang GONG Mao-Chu*

(The Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, The Ministry of Education of China,
Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: Mixed oxides of yttria-zirconia-alumina with 0, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt% of YSZ(yttria-stabilized zirconia, yttria:zirconia = 1:9, mass ratio) were synthesized by peptizing method. The prepared products were characterized by low temperature nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction(XRD), and NH₃-temperature programmed desorption (NH₃-TPD). Low temperature nitrogen adsorption-desorption results showed that after calcination at 1000 °C the sample with 15% YSZ exhibited the largest specific surface area of 146 m²·g⁻¹ and pore volume of 0.41 mL·g⁻¹, also exhibited narrower pore size distribution centered at 9~10 nm. XRD results revealed that the alumina containing YSZ was γ -alumina, and the YSZ existed as solid solution in alumina. Single palladium close coupled catalysts were prepared by impregnation method, the content of Pd was 2 g·L⁻¹. The results showed that the activity of Pd/YSZ-Al₂O₃ was superior to that of Pd/Al₂O₃ when the YSZ was added into the support. While the content of YSZ reached 15%, the prepared Pd catalyst exhibited the lowest light-off temperature of 275 °C.

Key words: peptizing method; YSZ-Al₂O₃; light-off temperature; single Pd close coupled catalyst

汽车尾气已经成为大气的主要污染源之一。自 20 世纪 70 年代以来, 汽车尾气净化催化剂已经得

到广泛应用^[1-3]。目前满足欧Ⅲ及以上标准的催化剂一般由两部分组成: 三效催化剂(TWC)和密偶催化

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-03-20。

国家自然科学基金(No.20803049)、教育部博士点基金(No.20070610026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn; Tel.: (028)85418451

第一作者: 宋为聪, 男, 23 岁, 硕士研究生; 研究方向: 多相催化及新催化材料。

剂(CCC)。三效催化剂能同时净化尾气中的烃类化合物(HC)、CO以及NO;密偶催化剂主要是消除冷启动时排放的HC,因为冷启动排放的HC大约占到整个运行周期的60%~80%^[3]。由于密偶催化剂较接近发动机,因此要求其具有更强的抗高温老化性,同时因为CO的氧化能放出大量的热,使催化剂温度过高而需要限制CO的转化^[2]。常用的密偶催化剂以 γ -Al₂O₃为载体,钨为活性组分,钨、钨、钨、钨等做助剂^[4]。

γ -Al₂O₃作为尾气净化催化剂常用载体,其热稳定性、比表面、孔容、孔径分布、表面酸性在很大程度上影响催化剂的催化活性。在高温水热条件下 γ -Al₂O₃容易转变为 α -Al₂O₃,比表面急剧下降,导致催化剂活性降低甚至失活。研究表明在氧化铝中添加碱金属、碱土金属及稀土元素,可增加氧化铝的热稳定性,抑制比表面积的减少^[5-9]。

氧化钨有强的氧离子传导能力和酸碱两性特性,因此在催化领域有广泛的应用^[10-12]。但是由于氧化钨在1200℃以下四方相或者立方相就会转变为单斜相而限制其应用。在氧化钨中掺杂氧化钨或者氧化钙,低温下就能够得到四方或者准立方萤石相。立方相中氧离子位于钨离子组成的四面体和八面体中,是一个开放型结构,氧离子扩散能力最强。但是由于其在高温下比表面较小,不适合汽油车高空速和高温的运行条件,若将其与氧化铝共同制备,则具备二者的优点,既有较大的比表面,又有好的催化性能。

Huang等^[13,14]在氧化铝上浸渍钨钨做载体研究了铜催化剂上CO的催化活性,发现钨钨能明显提高铜的还原性能和铜催化剂的催化性能,CO的起燃温度明显降低。李丽娜等^[15]采用YSZ- γ -Al₂O₃为载体,研究了甲烷的催化燃烧活性,结果表明钨钨的加入提高了甲烷的氧化活性。另外,氧化钨也能起到稳定氧化铝的作用,并且其稳定效果要优于氧化钨^[2]。Horiuchi等^[16]将氧化钨稳定的氧化铝在1200℃煅烧后比表面仍有50 m²·g⁻¹。然而YSZ-Al₂O₃作为载体应用到汽车尾气净化催化剂中的密偶催化剂尚未见报导。

本工作采用胶溶法制备了不同比例的YSZ-Al₂O₃,并以此为载体制备了单钨密偶催化剂。考察了不同组分对材料抗高温性能的影响,以及以其为载体制备的单钨催化剂对尾气中丙烷的催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 氧化铝的制备

将高粘和低硅大孔两种拟薄水铝石等质量混合,加入硝酸钨和硝酸钨的水溶液,固定氧化钨与氧化钨的质量比为1:9。在氧化铝中钨钨的质量分数分别是0、10%、15%、20%、25%。然后加入10 mL硝酸使其形成溶胶。将制得的溶胶经陈化、煮沸后,加入40%的聚乙二醇(PEG)调浆,喷雾干燥,所得的样品在马弗炉中600℃焙烧3 h,然后将样品在1000℃焙烧5 h。所得样品分别记为YSZ-0、YSZ-10、YSZ-15、YSZ-20、YSZ-25。

1.2 催化剂的制备

将以上制得的YSZ-Al₂O₃载体用等体积浸渍法制得单钨催化剂,并添加硝酸钨作助剂,混合研磨后涂覆于体积为2.5 mL的堇青石蜂窝陶瓷基体上,经干燥并在550℃下焙烧3 h后得整体式催化剂的新鲜样品。将由YSZ-0制得的催化剂记为Cat1,以此类推,分别为Cat2、Cat3、Cat4、Cat5。Pd的理论含量为2 g·L⁻¹。

1.3 载体和催化剂的表征

用西北化工研究院生产的ZXF-5型自动吸附仪测定氧化铝的比表面积、孔容、孔径及孔径分布,样品400℃下真空处理1 h,以高纯氮气为吸附质,在液氮温度(-196℃)下进行测定。用日本理学电机DX-2500 X-射线衍射仪进行物相表征。激发光源为Cu K α 射线($\lambda=0.15418$ nm),管电压40 kV,管电流25 mA,石墨单色器,正比计数器,扫描速率为0.03°·S⁻¹,在 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 范围内进行扫描,采用Jade-6X-射线数据处理软件进行数据处理。样品的表面酸性测定在自组装的NH₃-TPD(氨气程序升温脱附)装置上进行,样品用量为80 mg,色谱柱为不锈钢空柱($L=2$ m, $\Phi=3$ mm)。样品在30 mL·min⁻¹氩气流中加热到400℃并保持1 h后,降至室温后,吸附氨气(20 mL·min⁻¹)1 h后,切换成氩气(载气),待色谱基线走直后,以8℃·min⁻¹的速度升温至600℃,用TCD进行检测(柱箱温度恒定在100℃)。

1.4 催化剂活性的测定

活性测试在自制的不锈钢多路固定床连续流动微型反应器中进行,各路气体分别用质量流量计计量进入混合器。模拟气组成为CO(0.86%),C₃H₈(0.06%),NO(0.06%),CO₂(12%)和10%的水蒸气,N₂为平衡气,O₂的含量可调节。气体空速为30 000 h⁻¹。

用汽车排气分析仪检测不同温度下反应前后模拟气中反应气的浓度,从而得到反应气的转化率。实验中使用 T_{50} 和 T_{90} 表示催化剂的反应活性。 T_{50} 为反应物转化率达 50% 时的反应温度, T_{90} 为反应物转化率达 90% 的反应温度。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝的结构特性

图 1 为系列氧化铝样品在 1000 °C 焙烧 5 h 的 XRD 图。由图可以看出, 样品 YSZ-0 在 2θ 角为 25.5° 、 43.4° 、 57.5° 等处出现了 α 相衍射峰, 添加了钇锆后, 没有检测到 α 相, 氧化铝以 γ 相存在。在 30.3° 、 35.2° 、 50.3° 、 60.2° 和 81.8° 处出现了钇锆固溶体 ($Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$) 的衍射峰, 这说明氧化钇进入了氧化

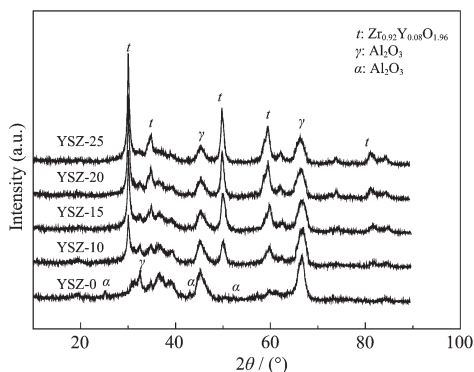


图 1 YSZ- Al_2O_3 样品 1000 °C 焙烧 5 h 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of YSZ- Al_2O_3 calcined at 1000 °C for 5 h

铝的晶格,以固溶体的形式存在于氧化铝中。随着钇锆含量的增加,钇锆固溶体的衍射峰逐渐增强,表明钇锆固溶体的晶型更加完整。氧化铝的衍射峰强度逐渐减弱,这可能是一定量的钇锆离子进入了氧化铝的晶格中,减小了氧化铝晶格的完整性,在衍射晶面上的铝原子和氧原子减少,衍射峰减弱。而进入氧化铝晶格中的钇锆离子抑制了氧化铝中氧离子和铝离子之间的迁移,推迟了 γ 相的相转变温度,从而抑制了由介稳态 γ 相向热力学稳定态的 α 相的转变,起到了稳定氧化铝的作用^[17]。由图还可以看出,氧化铝的衍射峰向低角度偏移,这说明比铝离子 (0.054 nm) 大的钇 (0.107 nm) 和锆 (0.084 nm) 离子进入了氧化铝的晶格中,使晶胞参数增大。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 和四方晶系晶胞参数和晶面间距的关系式 $1/d^2=(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2$ ^[18],晶胞参数与晶面间距成正比,与 θ 角成反比关系。添加钇锆后,氧化铝的晶胞参数增大,晶面间距也随之增大,导致 θ 角减小。

2.2 氧化铝的织构性能

表 1 列出了各种 YSZ- Al_2O_3 在 1000 °C 焙烧 5 h 的比表面积、孔容和平均孔径。1000 °C 焙烧 5 h 的各样品的吸附等温线和孔径分布结果见图 2。由表 1 可以看出,与 YSZ-0 相比,添加钇锆后氧化铝的比表面均有所增加,其中 YSZ-15 比表面最大,达到 $146\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,比 YSZ-0 增加了 $37\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,然而随着钇锆含量的进一步增加,比表面、孔容也随着减小,YSZ-25 的比表面积和孔容与 YSZ-0 相近。

表 1 YSZ- Al_2O_3 样品 1000 °C 焙烧 5 h 的 N_2 吸附-脱附和 XRD 结果

Table 1 Results of nitrogen adsorption-desorption and XRD of YSZ- Al_2O_3 calcined at 1000 °C for 5 h

Samples	BET specific surface area /	Pore volume /	Average pore diameter /	Average grain sizes by XRD /
	($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)		nm	nm
YSZ-0	109	0.33	9.12	7.7
YSZ-10	141	0.40	8.76	7.8
YSZ-15	146	0.41	9.41	10.2
YSZ-20	120	0.35	8.08	10.4
YSZ-25	118	0.32	8.63	10.8

在制备过程中,钇锆采用硝酸盐作为前驱体,这样得到的盐溶液具有很强的酸性,随着含量的增大,酸性逐渐增强。例如 15% 和 25% 的溶液 pH 值分别为 1.5 和 0.5。文献报道^[19],一定的酸性能够侵蚀拟薄水铝石的表面,破坏表面的 Al-O-Al 键。在焙烧过程中,钇锆离子的嵌入阻止了 Al-O-Al 键的再形成,使氧化铝的晶粒不完整,这点从 XRD 可以看出,氧

化铝的衍射峰随着钇锆含量的增加逐渐减弱。钇锆离子的进入在高温条件下阻止氧化铝的相变,起到稳定氧化铝的作用。另外晶粒的缺陷也能产生一些新的孔道,增强离子传导能力。但是酸性过高,拟薄水铝石会发生溶解和再结晶,这就失去了低硅大孔拟薄水铝石所具有的大孔特性,使孔塌陷,比表面降低。也就是说酸性对氧化铝成型的影响出现一个峰

值,与实验数据所反映的一样。由低温 N₂ 吸附-脱附结果可以得出结论,适量添加钇锆后能够有效地提高氧化铝的高温结构性能。

由图 2 中的 N₂ 吸附-脱附等温线可看出,5 种样品均具有典型的介孔材料(2~50 nm)特征的 IV 型吸附等温线。并且由于毛细管凝聚现象,在相对压力为 0.7~1.0 处出现滞后环,属于典型的 H₂ 型,表明样品的孔形状为狭缝型和瓶型^[20]。由孔径分布图可以看出,样品的孔结构均为介孔孔道分布,除样品 YSZ-25 为双峰分布外,其他样品都是单峰分布,说明孔结构比较单一。样品 YSZ-25 孔径分布中除了占主导的介孔孔道外,还有一定的小孔,可能是钇锆固溶体的孔。由图还可以看出钇锆氧化铝除了 YSZ-15 外,孔径都变小,并向小孔方向移动。主要原因一方面是溶液酸性的影响,另一方面钇锆含量过高造成表面孔的堵塞,这两者都会使材料的比表面和孔容有所下降。

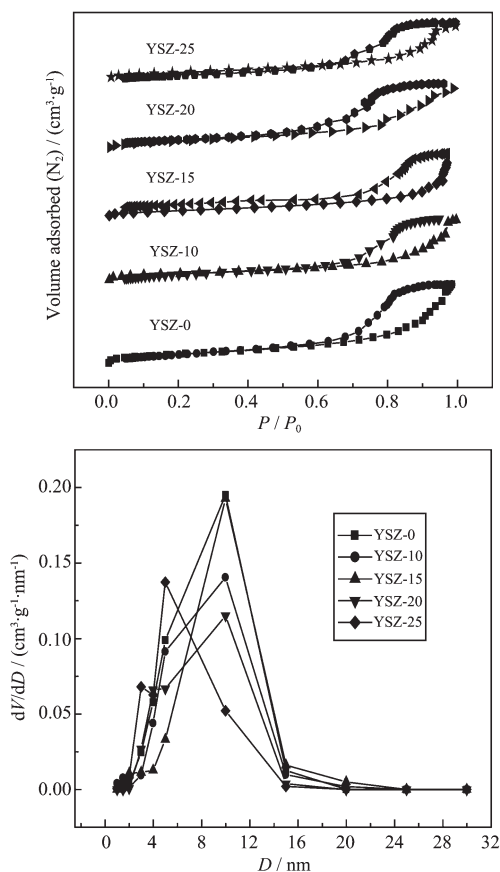


图 2 YSZ-Al₂O₃ 样品 1 000 °C 煅烧 5 h 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of YSZ-Al₂O₃ calcined at 1 000 °C for 5 h

表 1 还列出了样品根据 Scherrer 方程所得到的平均晶粒度。可以看出,随着钇锆含量的增加,样品的平均晶粒度逐渐增大。但是与比表面、孔径的变化规律不一致,这表明样品的比表面是晶粒之间的相互堆积形成的孔道以及晶粒的外表面积,与晶粒本身的大小并没有直接关系。

2.3 氧化铝的 NH₃-TPD 结果

载体的表面酸性会影响载体与贵金属活性组分的相互作用,并且会极大的影响机动车尾气中 HC 化合物的 H-C 键的活化。YSZ-Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 结果见图 3。由图可以看出,各氧化铝样品的脱附温度区间都是在 50~400 °C 之间,主峰值分别为 151、189、201、163、159 °C。当钇锆引入氧化铝中,NH₃ 的脱附峰向高温移动,表明钇锆的引入增强了氧化铝的表面酸性。样品 YSZ-15 具有最大的峰面积和最高的脱附温度(201 °C),说明此时样品的表面酸性位和酸强度都是最强的。当钇锆含量超过 15% 时,样品的酸性逐渐减弱,酸量减少,但仍然高于纯的氧化铝。

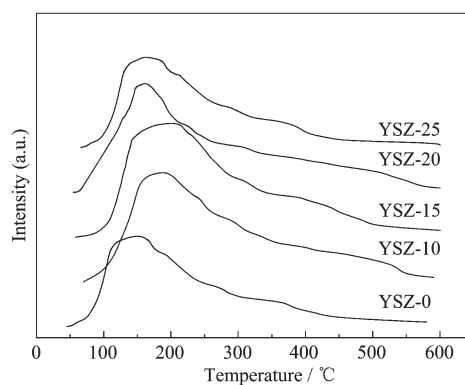


图 3 YSZ-Al₂O₃ 样品的 NH₃-TPD 图

Fig.3 NH₃-TPD profiles of YSZ-Al₂O₃ calcined at 1 000 °C for 5 h

氧化锆是一种两性氧化物^[21],在和氧化铝作用时可以起到酸性氧化物的作用,修饰氧化铝表面的酸性位和酸强度。随着钇锆含量的增加,在氧化铝表面的结构缺陷(Al-O-Zr)也就越多,酸性也增强^[22]。但是根据表面酸性位的产生过程,表面羟基数和铝原子数直接决定了氧化铝的表面酸量,较大的比表面和孔容是吸附较多 NH₃ 的动力学基础,同时较大的比表面使得样品的表面活性位较多,使其能够吸附较多的 NH₃,从而使 NH₃-TPD 的峰面积较大,峰温较高。钇锆含量过高,结晶的钇锆固溶体在氧化铝表面聚集,而使表面的铝原子和羟基数减小,从而使酸性降低。

2.4 催化剂活性测试

图 4 为各催化剂对 C_3H_8 的活性结果, 各催化剂对 C_3H_8 转化的温度特性列于表 2。由图 4 和表 2 可见, 催化剂活性顺序为, Cat3>Cat4>Cat2>Cat5>Cat1。这说明载体中添加了钇锆的催化剂的催化活性要好于纯的氧化铝, 钇锆的添加能够增强单钯催化剂对丙烷的催化活性。Cat3 的催化活性最好, 起燃温度(T_{50})和完全转化温度(T_{90})分别为 275 和 318 $^{\circ}C$, 丙烷的转

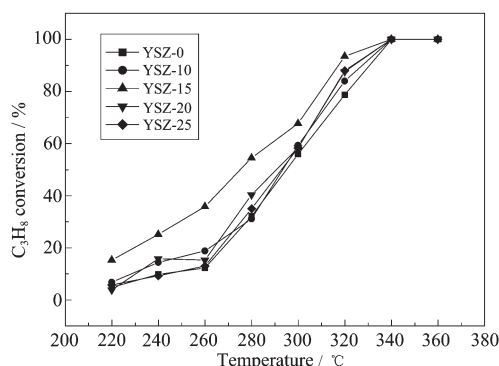


图 4 各催化剂对 C_3H_8 的转化率和温度的关系曲线
Fig.4 Conversion-temperature profiles for the conversion of C_3H_8 over different Pd/YSZ- Al_2O_3 catalysts

表 2 各催化剂对 C_3H_8 转化的温度特性

Table 2 T_{50} and T_{90} temperatures for the conversion of C_3H_8 on different Pd/YSZ- Al_2O_3 catalysts

Sample	Cat1	Cat2	Cat3	Cat4	Cat5
$T_{50} / ^{\circ}C$	298	290	275	293	295
$T_{90} / ^{\circ}C$	331	325	318	325	328

3 结 论

(1) YSZ- Al_2O_3 系列材料具有大的比表面、孔容和很好的高温稳定性, 含 YSZ 15% 的载体经 1000 $^{\circ}C$ 焙烧 5 h 后比表面积、孔容、孔径分别为 $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.41 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 9.41 nm 。添加钇锆的 4 种氧化铝结构相似, 钇锆以固溶体形式存在于氧化铝表面, 并有少量进入氧化铝晶格中, 阻止了氧离子和铝离子的移动, 增强了高温热稳定性。另外钇锆与氧化铝之间的相互作用也增强了材料的表面酸性。

(2) 以 YSZ-15 制得的催化剂对丙烷具有最好的催化活性, 起燃温度和完全转化温度低, 分别为 275 和 318 $^{\circ}C$ 。

参考文献:

[1] Heck R M, Farrauto R J. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, **221**:

化率随温度的升高迅速提高, 很快能够达到完全转化, 表明该催化剂具有优异的温度特性。而 Cat5 的催化活性较差, 起燃温度为 295 $^{\circ}C$, 与 Cat3 相差 20 $^{\circ}C$ 。

出现这样的活性结果有以下几方面原因: (1) 氧化铝载体表面的酸性位是暴露在表面的 Brönsted 酸 M^+ , 在反应过程中与反应物 C_3H_8 中的 $\ominus H$ 生成 $M^{\oplus} \ominus H$ 键, 从而使丙烷活化^[23], YSZ-15 具有最强的表面酸性和最大表面酸量, 因此以其为载体的催化剂催化活性也最好; (2) 氧化锆的氧移动能力是氧化铝的 3 倍, 并且具有开放性的萤石结构, 在反应过程中表面的氧离子与吸附在催化剂上的反应物分子发生反应, 产生氧空位, 体相的氧离子通过扩散传质补充, 周而复始, 使尾气中 HC 分子得到连续、快速转化^[24]; (3) 钇锆铝之间的相互作用, 使铝离子和锆离子的配位数发生改变, 促进了氧空位的产生和晶格氧的扩散^[19]; (4) 载体大的比表面积也有利于贵金属分散, 大的孔径和孔容有利于反应物和产物的传质、传热, 这与前面的比表面数据分析又是一致的。总的来说, 添加了钇锆的氧化铝做载体制备的催化剂的催化性能要优于纯氧化铝做载体的催化剂。

443~457

- [2] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. *Catal. Today*, **2003**, **77**: 419~449
- [3] Matsumoto S. *Catal. Today*, **2004**, **90**: 183~190
- [4] Hu Z C, Ronald M H. *US Patent* 6044644. **2000**.
- [5] Wilcox L, Burnside G, Kiranga B, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 51~56
- [6] Wu X D, Yang B, Weng D. *J. Alloys Compd.*, **2004**, **376**: 241~245
- [7] YUE Bao-Hua(岳宝华), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), ZHENG Xiao-Ming(郑小明). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(3): 533~536
- [8] Liotta L F, Macaluso A, Arena G E, et al. *Catal. Today*, **2002**, **75**: 439~449
- [9] GONG Mao-Chu(龚茂初), WEN Mei(文梅), ZHANG Jie(章洁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**(1): 50~54
- [10] Li Y W, He D H, Yuan Y B, et al. *Fuel*, **2002**, **81**: 1611~1617
- [11] Chen Y Z, Liaw Biing-Jye, Kao C F, et al. *Appl. Catal. A*:

- General*, **2001**,**217**:23~31
- [12]Sohn J R, Cho E S. *Appl. Catal. A: General*, **2005**,**282**: 147~154
- [13]Dow W P, Huang T J. *J. Catal.*, **1996**,**160**:171~182
- [14]Dow W P, Wang Y P, Huang T J. *J. Catal.*, **1996**,**160**:155~171
- [15]LI Li-Na(李丽娜), CHEN Yao-Qiang(陈耀强), GONG Mao-Chu(龚茂初), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**:2235~2238
- [16]Horiuchi T, Teshima Y, Osaki T, et al. *Catal. Lett.*, **1999**, **62**:107~111
- [17]ZHANG Li-Juan(张丽娟), DONG Wen-Ping(董文萍), CHEN Yao-Qiang(陈耀强). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:1738~1742
- [18]XIN Qin(辛勤). *Experimental Method of Solid Catalyst* (固体催化剂研究方法). Beijing: Science Press, **2004**.155
- [19]Guo Y, Lu G Z, Zhang Z G, et al. *Catal. Today*, **2007**,**126**: 441~448
- [20]Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, et al. *Catal. Today*, **1998**,**41**:207~219
- [21]Kodansha Ltd, Translated by ZHENG Lu-bin (郑禄彬), WANG Gong-wei (王公慰). *New Solid Acids And Bases Their Catalytic Properties*(新固体酸和碱及其催化作用). Beijing: Chemistry Industry Press, **1992**.53
- [22]Castillo S, Moran-Pineda M, Gomez R, et al. *Catal. Comm.*, **2001**,**2**:295~300
- [23]DONG Wen-Pin(董文萍), ZHANG Li-Juan(张丽娟), GONG Mao-Chu(龚茂初), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:998~1002
- [24]Zhao Q, Wang X P, Cai T X. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**,**225**:7~13