

改性介孔 Al_2O_3 负载的高分散铜基催化剂的结构与催化性能

于一夫¹ 邹志强¹ 孟 明^{*1} 谢亚宁² 胡天斗² 张 静²

(¹ 天津大学化工学院, 天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300072)

(² 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 采用浸渍法制备了 LaCeZr 或 YCeZr 改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的系列 Cu 基催化剂, 运用 XRD、BET、EXAFS、XPS 和 H_2 -TPR 等技术对催化剂的结构进行了详细表征, 探讨了催化剂中 Cu 物种的存在形式及其还原性能, 并与 CO 的氧化性能相关联。氮气吸附-脱附测试结果表明, 催化剂具有很高的比表面积以及较均一的介孔结构。XRD 结果表明, 未改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Cu 基催化剂经 800 °C 高温焙烧后, Cu 物种与载体作用强烈, 形成了 CuAl_2O_4 尖晶石相, 而 EXAFS 结果显示, 助剂改性后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Cu 基催化剂上 Cu 物种主要以高分散的 CuO 形式存在, 促进了催化剂对 CO 的低温氧化性能。 H_2 -TPR 结果表明, 同一系列样品随焙烧温度提高, CuO 的还原温度升高, 晶格氧的活动度降低, 导致活性的下降。LaCeZr 改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的铜基催化剂于 650 °C 焙烧后显示出了较强的抗硫和抗水性能。

关键词: Cu 氧化物; CO 氧化; Al_2O_3 改性; EXAFS

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0223-06

Structures and Catalytic Performance of Highly Dispersed Cu-Based Catalysts Supported on Modified Mesoporous Al_2O_3

YU Yi-Fu¹ ZOU Zhi-Qiang¹ MENG Ming^{*1} XIE Ya-Ning² HU Tian-Dou² ZHANG Jing²

(¹ School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The Cu-based catalysts supported on mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by LaCeZr or YCeZr were prepared by impregnation. The structures of the catalysts were carefully characterized by XRD, BET, XAFS, XPS and H_2 -TPR techniques. The state of copper species and their reducibility were investigated and correlated with the CO oxidation performance of the catalysts. N_2 adsorption and desorption isotherms reveal that the catalysts possess high specific surface areas and uniform pore size distributions in mesoporous range. The XRD results indicate that after calcination at 800 °C the copper species supported on pure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ without modification exist as CuAl_2O_4 spinel, while the EXAFS results show that the copper species supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by LaCeZr or YCeZr exist as highly dispersed CuO crystallites, which facilitates the CO oxidation. H_2 -TPR results show that for the same series of the catalysts the reduction peaks of CuO species shift to higher temperatures with the calcination temperature increasing, implying the decrease of the mobility of lattice oxygen, and resulting in the decrease of oxidation activity. The copper catalyst supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by LaCeZr exhibits strong sulfur and water-resistance performance after calcination at 650 °C.

Key words: copper oxides; CO oxidation; Al_2O_3 modification; EXAFS

收稿日期: 2009-07-06。收修改稿日期: 2009-11-01。

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2006AA06Z348)和国家自然科学基金(No.20676097)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengm@tju.edu.cn

第一作者: 于一夫, 男, 23 岁, 硕博连读生; 研究方向: 催化新材料。

随着排放法规的日趋严格,对汽车尾气中碳氢化合物和一氧化碳的低排放甚至零排放要求将成为必然。然而在汽车冷启动的最初几十秒内,由于尾气及催化剂床层的温度比较低($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$),三效催化剂的效率较为低下,仍有约 70% 的 CO 和烃类污染物被排放出去,因此开发高效能低温氧化催化剂显得尤为重要^[1-2]。过渡金属 Cu 对 CO 氧化具有优异的催化性能,目前已成为非贵金属低温氧化催化剂的研究热点之一^[3-6]。另外,载体材料往往能够决定汽车尾气净化催化剂的性能和寿命^[7],从上世纪九十年代至今,具有储氧/释氧作用的稀土储氧材料(OSM)和具有较高比表面积和较强抗热老化能力的 Al_2O_3 一直占据着载体材料的主导地位^[8]。文献报道,稀土元素 Ce 具有很强的储氧释氧能力^[9-10],与 Cu 作用形成的 Cu-O-Ce 物种具有很好的氧化性能^[11];元素 Zr 可以进一步提高 Ce 的分散度和储氧性能,从而改善催化活性^[12];La 和 Y 的添加可以有效提高催化剂的高温稳定性^[13-15]。因此,本文采用组合助剂 LaCeZr 和 YCeZr 改性载体 Al_2O_3 ,制得负载型 Cu 基催化剂,对其结构进行了详细表征,并探讨了催化氧化性能与催化剂结构的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用分步浸渍法制得。将工业 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (天津化工研究设计院提供,比表面积约为 $204\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 在研钵中磨碎,标准筛筛分后取 40~60 目之间颗粒作为浸渍载体。首先用 3 mL 蒸馏水同时溶解 $0.162\text{ g La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.161\text{ g Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.163\text{ g Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成溶液,向制得的溶液中快速加入 $2\text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40~60 目) 并轻轻摇匀。在室温下静置 14 h (此时载体表层水基本消失) 后送入到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 8 h,然后在空气气氛下于一定温度 x 下焙烧 2 h。焙烧后的样品用上述同种方法浸渍上 3 mL 蒸馏水溶解的 $0.453\text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$,经过 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 8 h 和相同温度 x 下焙烧 2 h 后得到催化剂 Cu-La-Ce-Zr/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - x , x 为前面制备过程中两次的焙烧温度, $x=500$ 、650 或 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,将此催化剂记为 La 系列。其中 Cu 原子的含量相对载体的质量百分数为 6%,而助剂与 Cu 的原子比是: $(\text{La}+\text{Ce}+\text{Zr})/\text{Cu}=0.6$,其中 $\text{La}:\text{Ce}:\text{Zr}=1:1:1$ 。采用上述相同的方法仅将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用等物质的量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替,制得 Y 系列样品。

为方便比较,同时还制备了 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的未改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 直接浸渍负载的 Cu 基催化剂,记为 CA 系列。不同系列样品分别记作 CA_x , La_x 和 Y_x , x 代表催化剂焙烧温度,如 La650,表示样品 Cu-La-Ce-Zr/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -650。

1.2 催化剂表征

比表面积和孔径分布测试在 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下于康塔公司生产的 QuadroSorb SI 仪器上进行。测试前,样品于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空条件下处理 8 h。用 BET 曲线的线性部分 ($P/P_0=0.089\sim 0.297$) 来计算比表面积。孔径分布用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 公式由吸附/脱附等温线的脱附支计算。

X-射线粉末衍射(XRD)测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型多晶粉末衍射仪, $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda=0.17902\text{ nm}$) 为辐射源,管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$,步长为 0.03° 。

Cu-K 边 X-射线吸收精细结构(EXAFS)测定在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置的 1W1B 光束线上的 XAFS 实验站进行,储存环电子能量约 2.5 GeV ,平均环电流 120 mA 。用透射法在常温常压下测定粉体样品及标样 CuO 和 CuAl_2O_4 的 Cu-K 边 X-射线吸收谱。

程序升温还原(H_2 -TPR)测试在 Thermo-Finnigan 公司生产的 TPDRO 1100 SERIES 动态吸附仪上进行。以含 5 vol% H_2 的氢氮混合气为还原气,样品用量 30 mg ,气体流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品温度从室温升到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

X-射线光电子能谱(XPS)测试在 PH-1600 ESCA SYSTEM 型 X 射线光电子能谱仪上进行,光源为 $\text{Mg-K}\alpha$ 射线 ($E_b=1253.6\text{ eV}$),真空度为 $5.0\text{ }\mu\text{Pa}$,结合能误差为 $\pm 0.2\text{ eV}$,以污染碳 ($\text{C}1s$, $E_b=284.6\text{ eV}$) 作为能量校正标准。

1.3 催化剂活性评价

活性测试是在内径为 8 mm 的石英管式固定床反应器中进行,石英管长约 50 cm ,40~60 目的催化剂置于反应管内恒温区的石英棉上,床层高度约为 2.5 cm 。采用电炉加热,炉壁及石英管内均插有热电偶,用于温度控制与测试。气体流量由高精度质量流量计(控制精度 1%)控制。组成为 $\text{CO}:\text{O}_2:\text{N}_2=3:15:132$ (体积比) 的原料混合气自上而下通过催化剂床层,空速为 30000 h^{-1} 。用配有 TCD 和 FID 检测器的气相色谱(北京分析仪器厂,SP-3430 型)分析原料及产物。

2 结果与讨论

2.1 BET 结果

图 1 示出了焙烧温度为 650 °C 样品的氮气吸附-脱附等温线和与之对应的孔径分布曲线。可以看到,所有样品的吸脱附等温线都是典型的介孔材料 IV 型曲线^[11];吸附支缓慢上升到高压区,吸附量增加趋近恒定,脱附支非常缓慢的移动到中等 P/P_0 区后陡然下降。这种典型的 H2 型迟滞回线表明样品本身是蜂窝状孔结构但并无有序结构^[16],尽管如此,孔径分布曲线显示样品具有比较均一的介孔孔径分布。所有样品的比表面积以及孔结构数据均列在表 1 中。从表中可以看出,不同助剂组合的添加对

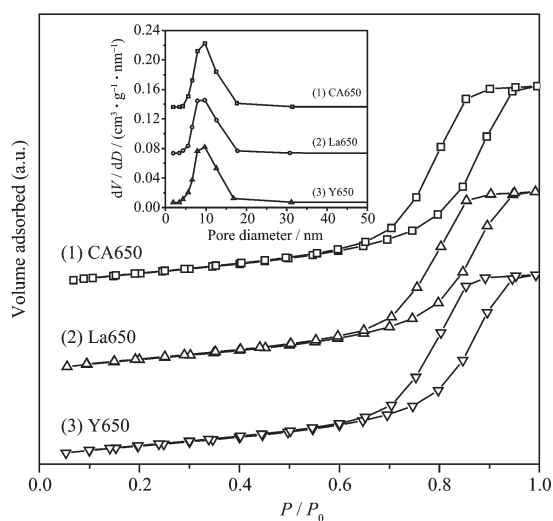


图 1 650 °C 焙烧样品的氮气吸附脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore diameter distributions of the samples calcined at 650 °C

表 1 样品的比表面积与孔结构数据

Table 1 Specific surface areas and pore structure data of the samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter / nm	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CA650	172	9.7	0.514
CA800	151	9.7	0.555
La500	178	7.9	0.514
La650	162	9.7	0.505
La800	145	9.7	0.514
Y500	172	9.7	0.507
Y650	164	9.7	0.515
Y800	138	9.4	0.502

比表面积影响很小。随着焙烧温度的提高虽然比表面积有所下降,但都在 $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,这表明载体具有较高的热稳定性。

2.2 XRD 和 EXAFS 结果

图 2 示出了样品的 XRD 图。从图中可以看出, La、Y 体系中各样品均出现了比较明显的 Al_2O_3 的衍射峰和较弱的 CeO_2 衍射峰,但是均未发现 Cu 物种对应的衍射峰,这可能是由于 Cu 物种高度分散或者是 Cu 氧化物微晶粒子太小以致于 XRD 技术检测不到。从 CA 系列样品的 XRD 图中可以看到在 CA650 中出现了明显的 CuO 的衍射峰,说明此时 CuO 晶粒相对较大,分散相对较差;而在 CA800 中出现了 CuAl_2O_4 的衍射峰,表明 Cu 与载体之间发生了强烈的相互作用。由此可以推断,组合助剂 LaCeZr 或 YCeZr 的添加可以有效促进活性物种 CuO 的分散,抑制 Cu 物种与载体之间发生相互作用,保护活性物种。根据谢乐公式计算 650 °C 焙烧后的样品 Al_2O_3 的晶粒大小,发现 La、Y 的添加使得 Al_2O_3 晶粒由 6.0 nm 减小到 4.7 nm,说明组合助剂的添加有效提高了载体 Al_2O_3 的抗烧结能力。

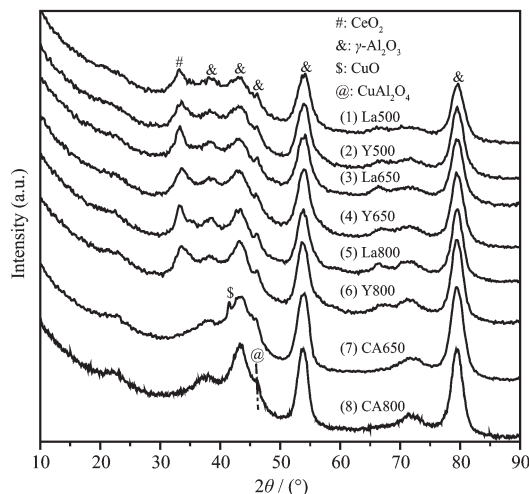


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different samples

由于 XRD 未能提供助剂改性的样品上 Cu 物种的信息,因此对各个样品进行了 EXAFS 测试。图 3 是将 La、Y 体系以及标样 CuO 的 EXAFS 原始数据经过背景扣除、归一化、 $E-K$ 转化、 μ_0 拟合和傅立叶变换后得到的 Cu-K 边径向结构函数谱图。从图中可以看出,各样品中出现的主配位峰均与标样 CuO 接近,但峰强度较标样小很多,此外,高壳层的配位峰较标样也弱得多,由此推断,样品中 Cu 物

种以高分散的 CuO 形式存在^[17]。

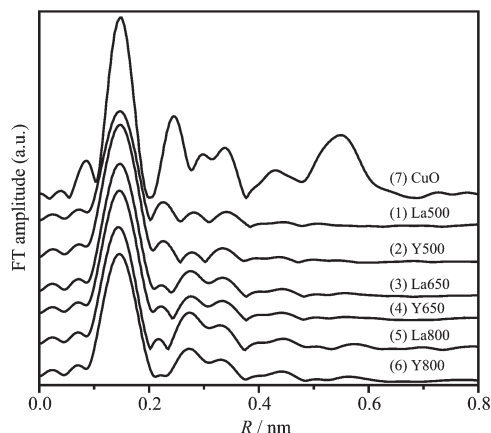


图 3 样品以及标样 CuO 的 Cu-K 边径向结构函数
Fig.3 Radial structure functions of Cu-K edge of the samples and the standard compounds CuO

2.3 H₂-TPR 结果

图 4 示出了经过助剂改性和未经改性的 Al₂O₃ 负载的 Cu 基催化剂的 H₂-TPR 谱图。从图中可以看出,除 CA800 外,各样品在 200~270 °C 温区均呈现双峰,其中 La800 的低温还原峰不明显,这是由于过于宽化的高温还原峰与其发生重叠所致。由 EXAFS 分析可知,Cu 物种主要是以 CuO 形式分散在催化剂表面,所以这 2 个还原峰都应归属于 CuO 物种的还原。其中在 200~230 °C 之间的低温还原峰 α 峰归属于高分散氧化铜的还原,此部分氧化铜与助剂尤其是提供活性氧物种的 CeO₂ 之间存在较强的相互作用,对低温催化氧化性能贡献较大;而在 240~270 °C 之间的高温还原峰(β 峰)归属为孤立的与助剂作用较弱的 CuO 微晶的还原,这部分 CuO 对催化活性贡献相对较小。从峰温来看,低温还原峰峰温顺序依次为 La500 < Y500 < La650 < Y650 < La800 < CA650 < Y800, 对应的峰值依次是 214、215、223、227、228、229 和 230 °C。对于 La、Y 体系,随着焙烧温度的提高,低温还原峰向高温方向偏移,而且低温还原峰的峰面积也随之减小,对 CO 低温氧化不利;高温还原峰也随焙烧温度升高向高温方向偏移的现象则可能是与高温焙烧后 CuO 微晶的长大有关。对图中各个曲线进行比较还可以发现,在同一焙烧温度下,由组合助剂改性之后的 Al₂O₃ 负载的 Cu 基催化剂的低温还原峰面积明显比未改性的 Al₂O₃ 负载的催化剂大,甚至在样品 CA800 的 H₂-TPR 谱图上低温还原峰已经消失,进一步说明助剂改性能促进 CuO 物种的还原。

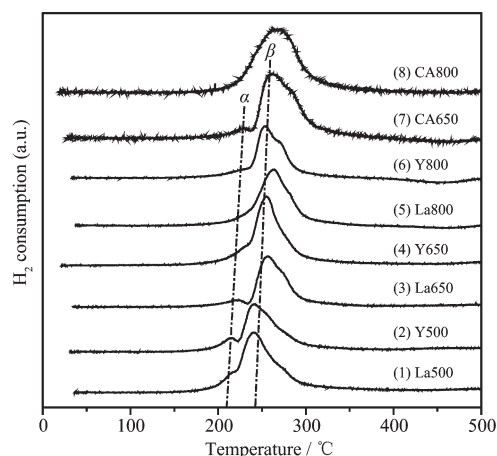


图 4 样品的 H₂-TPR 谱图
Fig.4 H₂-TPR profiles of the samples

2.4 XPS 结果

为了进一步分析催化剂的表面原子组成及其表面原子价态,分别对样品 La650、Y650 进行了 XPS 测试。图 5 给出的是 La650 和 Y650 样品的 Cu-XPS 谱图,在 952.4 eV 处的峰应归属于 Cu2p_{1/2},而 932.9 eV 处的峰则归属于 Cu2p_{3/2}。据文献报道^[18],在 939~944 eV 范围内出现的震激峰以及 Cu2p_{3/2} 轨道在较高结合能 (933.0~933.8 eV) 处出现峰值都是 CuO 存在的主要特征。而如果震激峰没有出现以及 Cu2p_{3/2} 轨道结合能在较低处(932.2~933.1 eV)则说明存在铜的还原态物种。从图 5 可以明显看出,在 938~944 eV 范围内出现了 Cu2p_{3/2} 轨道的震激峰,这表明催化剂中存在 CuO 物种。同时在较低能量 932.9 eV 处出现了 Cu2p_{3/2} 结合能峰则表明催化剂中也存在少量还原态 Cu 物种。由于 Cu₂O 和 Cu⁰ 中 Cu2p_{3/2} 轨道结合能的峰位置以及峰形极为相似,仅从 XPS 不能确定催化剂中还原态 Cu 物种是以

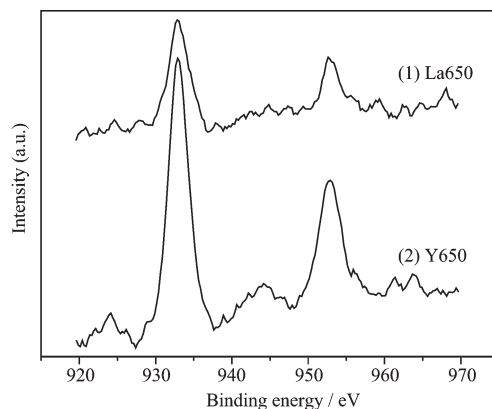


图 5 650 °C 焙烧样品的 Cu-XPS 谱图
Fig.5 Cu XPS spectra of the samples calcined at 650 °C

Cu_2O 还是 Cu^0 的形式存在,以前的研究表明^[19-20],含铈的其他氧化物载体负载的催化剂中,也有少量低价铜物种的存在,原位红外证实,这种低价铜物种是 Cu^{+} ^[20],因此,将 932.9 eV 处的结合能峰归属为 Cu^+ 物种。

表 2 650 °C 焙烧的助剂改性的样品表面的原子组成

Table 2 Surface atomic percentages of the modified Al_2O_3 supported catalysts calcined at 650 °C

Sample	Percentage of surface atoms / %							$\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Zr}+\text{La}(\text{Y}))$	
	O	Al	Cu	Ce	Zr	La	Y	Nominal	XPS
La650	66.4	32	1.2	0	0.2	0.2	0	0.625	0.75
Y650	60.9	36.9	1.4	0.1	0.3	0	0.4	0.625	0.75

2.5 CO 氧化活性测试结果

所有样品对 CO 的氧化活性示于图 6 中。催化活性是根据 CO 转化率达到 99% 时所对应的温度 T_{99} 来比较的。可以看出,经改性的 Al_2O_3 负载的 Cu 基催化剂其 T_{99} 比未经改性的 Al_2O_3 负载的 Cu 基催化剂的 T_{99} 低很多,即活性明显提高。图 2 的 XRD 结果显示组合助剂的添加可以促进活性组分 CuO 的高度分散并有效抑制 CuO 与载体 Al_2O_3 之间的相互作用;而表 2 的 XPS 数据则说明组合助剂可以使 CuO 在催化剂表面得到富集,提供更多的活性位。这些表征结果都很好地解释了组合助剂添加之后催化剂活性明显提高这一现象。从图 6 中还可以看到对于同一系列催化剂,随着焙烧温度的提高其催化活性逐渐降低,这与样品的还原难易程度有关。从图 4 的 H_2 -TPR 中可以看到,焙烧温度越高,样品的低温还原峰 α 峰的峰温越高且峰面积越小,即高分散 CuO 还原越难,从而导致催化活性的降低。

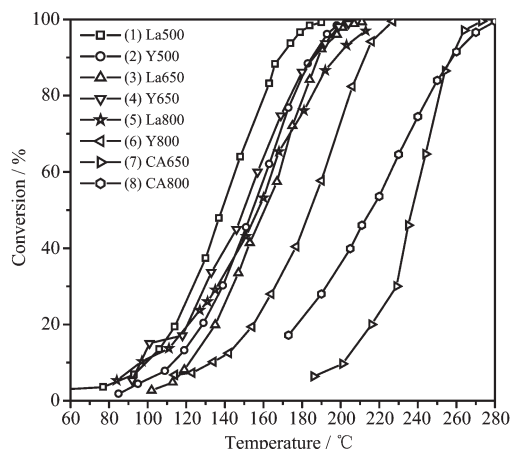


图 6 样品对 CO 的转化率曲线

Fig.6 CO conversion curves of the samples

由于汽车尾气中总是含有一定量的 SO_x , 为了

由 XPS 计算的 La650、Y650 样品的表面原子含量列于表 2 中。可以看到活性组分 Cu 的百分含量 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Zr}+\text{La}(\text{Y}))$ 为 0.75, 明显大于理论值 0.625, 这表明在助剂组合的调配下 CuO 在催化剂表面得到富集,从而能够为催化反应提供更多的活性位。

考察催化剂的应用前景,对催化剂的抗硫性能进行了测试。在反应气中引入 0.035% 的 SO_2 , 其它气体组成不变,考察了样品 La650 对 CO 的氧化活性,并与不含 SO_2 的情况进行比较,如图 7 所示。可以看到, SO_2 的存在对 CO 氧化活性影响很小;当温度低于 175 °C 时, SO_2 的存在使催化剂的活性反而更高,这可能是由于低温时 SO_2 对催化剂的硫化程度比较低,即对催化剂活性的抑制作用不明显,另一方面, SO_2 自身又能将 CO 氧化,最终体现为 CO 的转化率的上升。当温度高于 175 °C 时,随着 SO_2 对催化剂硫化作用不断增强,催化剂的活性开始逐渐降低,但是从图 7 可以看出,催化剂 La650 在 SO_2 存在的条件下 T_{99} 也仅仅是升高了十几度。而该反应是在 SO_2 浓度为 0.035% 的条件下进行测试的,远远超过了实际汽车尾气中的硫含量,因此,可以认为,该组合助剂改性的 Al_2O_3 负载的 Cu 基催化剂具有很强的抗硫性能。此外,对具有较高氧化活性的样

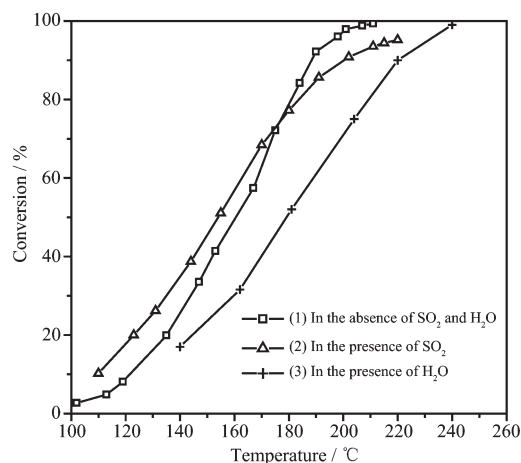


图 7 样品 La650 在含硫或含水气氛下对 CO 的转化率

Fig.7 CO conversion over the sample La650 in the atmosphere containing SO_2 or water

品 La650 还进行了抗水蒸气性能测试,即在反应气氛中引入了 10%的水蒸气,结果表明,该催化剂具有一定的抗水蒸气能力,CO 完全转化温度较无水蒸气时略有升高,相同反应温度下,CO 转化率最大降幅约 30%,对应的反应温度约 190 °C。

3 结 论

经过组合助剂 LaCeZr 或 YCeZr 改性之后的 Al_2O_3 负载的 Cu 基催化剂其催化活性得到明显提高。XRD 和 EXAFS 分析表明,组合助剂的添加可以促进 CuO 的分散度,并抑制 Cu-Al 间的相互作用。XPS 分析表明,组合助剂的添加可以使 Cu 物种在催化剂表面得到富集,从而为催化反应提供更多的活性位。焙烧温度升高直接使高分散 CuO 物种的还原变得困难,从而使催化活性降低。LaCeZr 组合助剂改性的催化剂,在 0.035% SO_2 存在的情况下对 CO 的低温氧化活性依然很高,表明催化剂具有很强的抗硫性能。此外,该催化剂也具有一定的抗水蒸气能力,反应体系中引入 10%的水蒸气后,相同反应温度下催化剂上 CO 转化率的最大降幅约 30%。

参考文献:

- [1] LUO Jin-Yong(罗金勇), MENG Ming(孟 明), ZHA Yu-Qing(查宇清), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(5):861-866
- [2] WU Shi-Hua(吴世华), LI Bao-Qing(李保庆), ZHANG Shou-Min(张守民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(8):811-814
- [3] Skarman B, Grandjean D, Benfield R E. *J. Catal.*, **2002**, **211**(1):119-133
- [4] ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), HUANG Wei-Ping(黄唯平), ZHANG Shou-Min(张守民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(11):1153-1159
- [5] ZHANG Li-Ping(张丽萍), WAN Hai-Qin(万海勤), ZHU Jie(朱 捷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(3):427-431
- [6] Wang S P, Zheng X C, Wang X Y, et al. *Catal. Lett.*, **2005**, **105**(3/4):163-168
- [7] Liotta L F, Macaluso A, Longo A, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **240**(1/2):295-307
- [8] CAI Li(蔡 黎), ZHAO Ming(赵 明), PI Zhan(皮 展). *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2008**, **29**(2):108-112
- [9] YAO Jin-Song(姚金松), MENG Ming(孟 明), LUO Jin-Yong(罗金勇), et al. *Chinese J. Mol. Catal. (Fenzi Cuihua)*, **2006**, **20**(4):300-305
- [10] YANG Zhi-Qiang(杨志强), MAO Dong-Sen(毛东森), ZHU Hui-Lin(朱慧琳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(5):812-817
- [11] Luo M F, Ma J M, Lu J Q, et al. *J. Catal.*, **2007**, **246**(1):52-59
- [12] Cao J L, Wang Y, Zhang T Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2008**, **78**(1/2):120-128
- [13] LI Xiang(李 想), MENG Ming(孟 明), YAO Jin-Song(姚金松), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(2):211-216
- [14] ZHANG Xiao-Yu(张晓玉), LIU Zhi-Min(刘志敏), WEI Zhen-Ling(魏振玲), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2006**, **27**(9):823-826
- [15] WANG Yong-Jun(王永军), YUAN Shu-Hua(袁书华), SHI Zhong-Hua(史忠华), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**, **28**(2):97-99
- [16] Cao J L, Wang Y, Yu X L, et al. *Appl. Catal. B*, **2008**, **79**(1):26-34
- [17] MENG Ming(孟 明), ZHANG Zhong-He(张忠和), LUO Jin-Yong(罗金勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):298-302
- [18] Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl. Catal. A*, **2003**, **244**(1):155-167
- [19] Zou Z Q, Meng M, Guo L H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **163**(2/3):835-842
- [20] Luo J Y, Meng M, Zha Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:8694-8701