

CuO-CeO₂ 的固相反应法制备及其催化 CO 低温氧化性能

毛东森^{*,1} 陶丽华¹ 王 倩¹ 郭杨龙² 卢冠忠^{1,2}

(¹ 上海应用技术学院化学与环境工程学院应用催化研究所, 上海 200235)

(² 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

摘要: 采用固相化学反应法制备了一系列 CuO-CeO₂ 催化剂,并用 X-射线衍射(XRD)、程序升温还原(H₂-TPR)和氮吸附等技术对样品进行了表征,利用微反-色谱装置考察了其催化 CO 低温氧化反应的活性,研究了 CuO 含量和催化剂焙烧温度对 CuO-CeO₂ 催化活性的影响。结果表明,随着 CuO 含量的增加,CuO-CeO₂ 的催化活性提高,至不小于 15%时达到稳定;随焙烧温度的升高,CuO-CeO₂ 的催化活性先提高,至 650 °C 时达到最大,之后又降低。CuO-CeO₂ 的催化活性与其 CuO 的还原性之间有良好的对应关系。

关键词: 固相化学反应; CuO-CeO₂ 催化剂; CO 低温氧化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0447-06

Low Temperature Oxidation of CO over CuO-CeO₂ Catalyst Prepared by Solid-State Chemical Reaction

MAO Dong-Sen^{*,1} TAO Li-Hua¹ WANG Qian¹ GUO Yang-Long² LU Guan-Zhong^{1,2}

(¹Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235)

(²Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: A series of CuO-CeO₂ catalysts were prepared by solid-state chemical reaction and characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction with hydrogen (H₂-TPR) and N₂ adsorption-desorption techniques. Their catalytic performances for low temperature oxidation of CO were evaluated by using a microreactor-GC system. The effects of CuO content and catalyst calcination temperature on the performance of the CuO-CeO₂ catalysts were investigated. The results show that the catalytic activity of the prepared CuO-CeO₂ is increased with CuO content and remains constant when CuO content is not less than 15%. On the other hand, the CO conversion first increases with calcination temperature, and then decreases, with a maximum at 650 °C. The catalytic activity of CuO-CeO₂ for CO oxidation is well correlated with the reducibility of CuO.

Key words: solid-state chemical reaction; CuO-CeO₂ catalyst; low temperature CO oxidation

CO 是典型的可燃、有毒化合物,可与人体内的血红蛋白结合,削弱血红蛋白的输氧能力,损害人的中枢神经系统,而现代社会机动车使用、化石燃料燃烧以及化学工业造成大量 CO 的排放,现已成为严

重的社会问题,引起了人们的普遍关注。CO 的低温(<100 °C)消除在 CO₂ 激光器中气体的纯化、CO 气体探测器材料、呼吸用气体净化装置、烟草降害以及封闭体系(如飞机、潜艇和航天器等)中微量 CO 的消除

收稿日期:2009-09-14。收修改稿日期:2009-12-25。

上海市科委重点科研项目(No.06JC14095)、上海市教委重点学科建设项目(J51503)和上海应用技术学院科技发展基金资助项目(No.KJ2008-01)。

*通讯联系人。E-mail: dsmao@sit.edu.cn; Tel/fax: (021)-64941386

第一作者:毛东森,男,42岁,博士,教授;研究方向:稀土催化。

等方面都有重要的应用前景。因此,实现 CO 在较低温度下氧化转化已经成为催化研究的热点问题之一^[1]。

用于 CO 低温氧化反应的催化剂主要有贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类。贵金属催化剂具有很高的催化活性,但由于贵金属资源有限、价格高昂,而且一般避免不了硫中毒,抑制了其在工业中的广泛应用。因此,人们对非贵金属催化剂进行了大量的研究。其中,CuO-CeO₂ 复合氧化物被认为是最有希望替代贵金属的催化体系^[2-3]。

CuO-CeO₂ 对 CO 低温氧化反应具有高的催化活性表明,CuO 和 CeO₂ 之间存在着协同效应,且两者之间的相互作用对其催化活性有显著的影响^[4-5]。研究表明,不同的制备方法会导致 CuO 和 CeO₂ 之间的作用机制不同,从而影响 CuO-CeO₂ 的催化活性^[5-8]。目前,制备 CuO-CeO₂ 催化剂的方法较多,如浸渍法^[6-7,9-11]、共沉淀法^[8,12]、模板法^[13]、柠檬酸配位法^[14-16]和溶液燃烧法^[17-18]等。固相化学反应法是近年来发展起来的一种较新的合成方法,具有操作简便、制备条件易掌控、产率高、成本低且无需溶剂、污染少,可避免在液相中容易出现硬团聚等的优点,在配位化合物、纳米材料以及复合金属氧化物等的合成中得到了广泛的应用^[19-21],但用于 CuO-CeO₂ 复合氧化物催化剂的制备尚未见报道。

本工作采用草酸盐固相化学反应法制备 CuO-CeO₂ 催化剂,考察 CuO 含量和焙烧温度对 CuO-CeO₂ 催化剂物化和催化 CO 低温氧化反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取一定比例的硝酸铜、硝酸铈和过量的草酸(以上试剂均为分析纯)于研钵中,在通风处研磨一定时间后,所得草酸盐前驱物于 120 ℃干燥过夜,再置于马弗炉中 500 ℃焙烧 4 h 后得到 CuO-CeO₂ 催化剂。CuO 含量(原子百分比 $n_{Cu}/(n_{Cu}+n_{Ce}) \times 100$)为 5%~20%。为研究催化剂焙烧温度对 CuO-CeO₂ 的影响,将 CuO 含量为 15% 的样品分别在 500、650 和 800 ℃下焙烧 4 h。

用作比较的 CuO 含量为 10% 的 CuO-CeO₂ 催化剂采用共沉淀法制备:将准确称量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 用蒸馏水完全溶解,加热至 60 ℃滴加质量百分含量为 10% 的 Na₂CO₃ 溶液。磁力搅拌

下使沉淀完全,沉淀终点的 pH=7,再恒温搅拌 1 h,过滤,用 50~60 ℃的蒸馏水反复洗涤以除去 Na⁺,80 ℃烘干过夜。研磨后在 500 ℃于马弗炉中焙烧 4 h 得到 CuO-CeO₂ 催化剂。

1.2 催化活性的评价

催化剂的 CO 低温氧化活性测试在自建的微反-色谱装置上进行^[22]。将 0.2 g 催化剂经 0.6 g 石英砂均匀稀释后装入内径为 6 mm 的不锈钢反应器中,原料气为 1%CO、10%O₂ 和 89%N₂ 的混合气,流量为 45 mL·min⁻¹。反应产物用福立公司生产的 GC 9790 型气相色谱仪在线分析,氢气为载气,热导池检测器,色谱柱为 2 m×3 mm 的 TDX01 碳分子筛不锈钢柱,柱温采用一阶程序升温,初温 40 ℃,起始时间 6 min,升温速率 30 ℃·min⁻¹,终温 130 ℃,保持时间 3 min。

1.3 催化剂的表征

CuO-CeO₂ 催化剂的还原性采用 H₂-TPR 表征:50 mg 样品放入石英管反应器中,升温速率为 20 ℃·min⁻¹,还原气为 10%H₂ 和 90%N₂ 的混合气。催化剂的比表面积(S_{BET})在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020M+C 型物理化学吸附仪上采用 N₂ 吸附法测定。X 射线衍射(XRD)分析在日本理学 D/MAX-III 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K α 射线,管电压 40 kV、管电流 30 mA,扫描范围为 20.0°~80.0°,精度为 0.02°,扫描速度为 8°·min⁻¹。根据 Scherrer 公式计算粒子的平均粒径。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 和 2 分别为不同 CuO 含量和不同焙烧温度所制备的 CuO-CeO₂ 催化剂的 XRD 图。由此可见,所有样品的衍射峰基本与纯 CeO₂ 的特征衍射峰(PDF:81-0792)一致,表明所制备 CuO-CeO₂ 催化剂中的 CeO₂ 都呈萤石结构立方相体系。另外,从图 1 可以看出,CuO 含量为 5% 样品的 CeO₂ 的衍射峰较其它样品的 CeO₂ 的衍射峰的强度大而且尖锐,表明其结晶度好,CeO₂ 的晶粒较大。这与表 1 中 CeO₂ 粒度的计算结果相一致。这是因为 CuO 对 CeO₂ 的晶化及晶粒生成具有抑制作用,而 CuO 含量少时这种抑制作用较小所造成的。此外,图 1 中所有样品均未出现晶相 CuO 的特征衍射峰,表明在 500 ℃焙烧时,催化剂中的 CuO 一部分进入了 CeO₂ 的晶格中形成了 Cu-Ce-O 固溶体^[14],一部分以高分散的形式

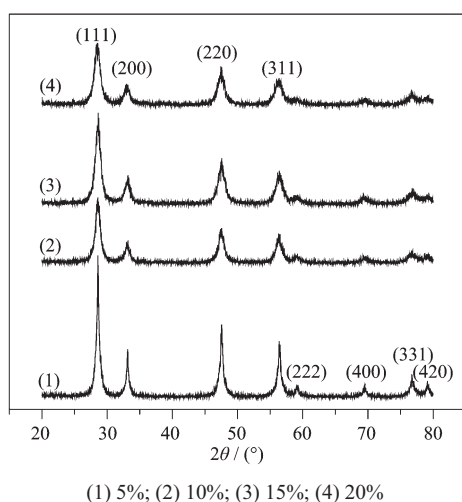


图 1 不同 CuO 含量 CuO-CeO₂ 催化剂的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of CuO-CeO₂ catalysts with different CuO contents

存在于 CeO₂ 的表面,还有一部分以微小的晶粒存在而无法被 XRD 所检测到。张继军等^[14]采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和 XRD 相定量法分别测定催化剂中总的铜含量和晶相 CuO 的含

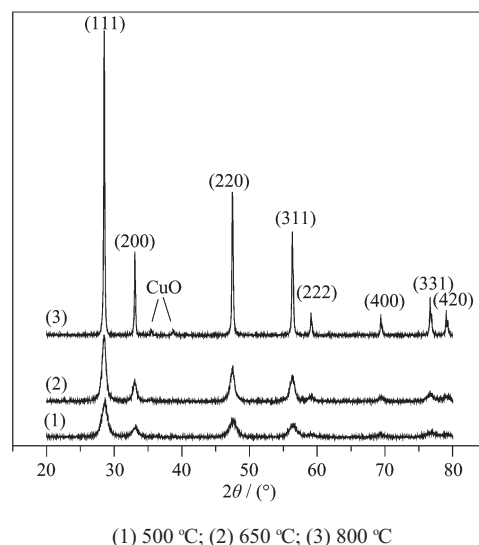


图 2 不同温度焙烧 CuO-CeO₂ 催化剂的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of CuO-CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

量,发现由柠檬酸配位法所制备的 CuO-CeO₂ 催化剂中进入 CeO₂ 晶格的 CuO 量很少,最多不超过 6% (原子百分比)。

表 1 CuO-CeO₂ 催化剂的比表面积和 CeO₂ 的粒子大小

Table 1 S_{BET} and CeO₂ crystal size of CuO-CeO₂ catalysts

No.	CuO content / %	Calcination temperature / °C	S_{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	D_{CeO_2} / nm
1	5	500	44	20
2	10	500	89	12
3	15	500	94	12
4	20	500	93	11
5	15	650	57	19
6	15	800	6	41

由图 2 可见,对于 CuO 含量为 15% 的 CuO-CeO₂ 催化剂,随焙烧温度的升高,催化剂中 CeO₂ 的衍射峰强度增强,而且峰形变窄,表明其结晶度变高,CeO₂ 的晶粒增大。尤其是当焙烧温度由 650 °C 升高至 800 °C 时,其 CeO₂ 衍射峰的强度显著增强,峰宽明显变窄,表明其 CeO₂ 的晶粒显著增大。表 1 中 CeO₂ 的粒度计算结果证明了这一点。

另外,除焙烧温度为 800 °C 的催化剂在 $2\theta=35.5^\circ$ 和 38.8° 处出现 CuO 的特征衍射峰外,其它催化剂均只有 CeO₂ 的特征衍射峰,说明对于采用固相反应法制备的 CuO 含量为 15% 的 CuO-CeO₂ 催化剂,当焙烧温度不大于 650 °C 时,催化剂中的 CuO 进入了 CeO₂ 的晶格^[14]或以微小的晶粒存在;当焙烧温度升高至 800 °C 时,由于 CeO₂ 的晶格趋于完善,

进入 CeO₂ 晶格中的 CuO 会逐渐偏析出来^[14]。另外,小晶粒的 CuO 也会因高温烧结而长大成颗粒较大的晶相 CuO。

2.2 N₂ 吸附表征

表 1 列出了不同 CuO-CeO₂ 催化剂的 BET 比表面积的测定结果。由此可见,对于在 500 °C 焙烧的样品,随着 CuO 含量的升高,催化剂的比表面积逐渐增大,至 15% 时基本不变。这与上述 XRD 的表征结果相一致,即 CuO 的加入对 CeO₂ 的烧结过程具有抑制作用。当 CuO 的含量较低(5%)时,这种抑制作用较弱,故 CeO₂ 的晶粒较大为 20 nm。随 CuO 加入量的增大,抑制作用增强,从而导致 CeO₂ 的晶粒较小(约 12 nm)。

对于 CuO 含量为 15% 的样品,随着焙烧温度的

不断升高,样品的比表面积逐渐减小,尤其当焙烧温度由 650 °C 升高至 800 °C 时,比表面积更是显著降低,这主要是由 CeO_2 的高温烧结所致。由表 1 可见,此时 CeO_2 的晶粒大小已从 650 °C 时的 19 nm 显著增大至 41 nm。

2.3 TPR 分析结果

不同 CuO 含量和不同温度焙烧的 CuO-CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 表征结果分别见图 3 和图 4。由图 3 可见,500 °C 焙烧的不同 CuO 含量的 CuO-CeO₂ 催

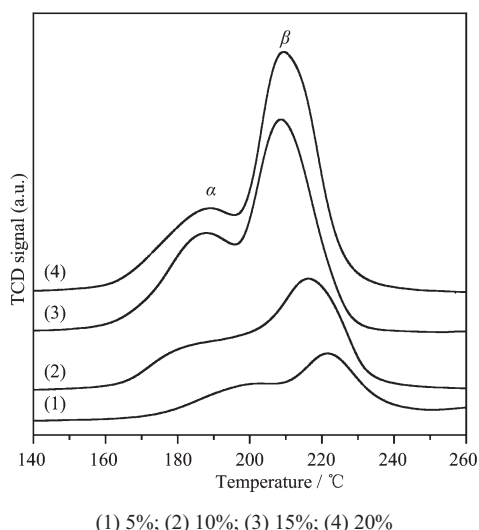


图 3 不同 CuO 含量 CuO-CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.3 H₂-TPR curves of CuO-CeO₂ catalysts with different CuO contents

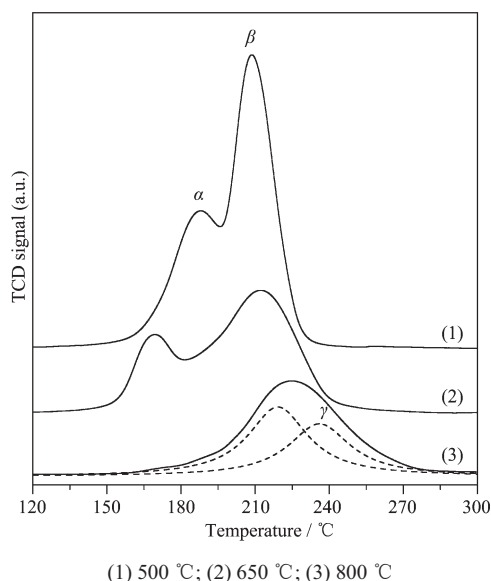


图 4 不同温度焙烧 CuO-CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.4 H₂-TPR curves of CuO-CeO₂ catalysts calcined at different temperatures

化剂均具有 2 个还原峰(α 和 β)。随着催化剂中 CuO 含量的增加, α 峰和 β 峰的强度均逐渐增强,且 β 峰的温度逐渐由 222 °C 降低至 208 °C;当 CuO 含量不小于 15% 时, α 峰和 β 峰的强度和位置都基本不变。

从图 4 可以看出,对于 CuO 含量相同(15%)的 CuO-CeO₂ 催化剂,当焙烧温度由 500 °C 升高至 650 °C 时, α 峰明显向低温方向移动,峰顶温度分别为 188 和 170 °C;而 β 峰则略向高温方向移动,其峰顶温度分别为 208 和 212 °C,且两者的强度均显著减弱。当焙烧温度进一步升高至 800 °C 时, α 峰已基本消失、仅剩下一个很宽的峰,而且其温度明显要高。通过曲线拟合可知,它实际上由两个峰重叠而成,分别为 β 和 γ 。

有关 CuO-CeO₂ 催化剂中 CuO 的还原性研究已有不少报道,如 Liu 等^[23]发现在 125~175 °C 和约 200 °C 处存在 2 个还原峰,分别对应与 CeO_2 强相互作用的 CuO 和与 CeO_2 不相关的大颗粒 CuO。而 Zheng 等^[24]报道了在约 150、200 和 280 °C 处存在 3 个还原峰,并将其分别归属于与 CeO_2 强相互作用的高分散 CuO、与 CeO_2 弱相互作用的颗粒较大的 CuO 以及晶相的 CuO。Avgouropoulos 等^[17]也报道了 CuO-CeO₂ 催化剂存在 3 个还原峰,168 °C 的低温峰为与 CeO_2 强相互作用的 CuO 的还原,210 和 250 °C 处的 2 个峰代表与 CeO_2 弱相互作用的大颗粒 CuO 的还原。根据这些文献并结合前述的 XRD 测试结果,我们认为本文 CuO-CeO₂ 催化剂中的 α 、 β 和 γ 还原峰可分别归属于与 CeO_2 强相互作用的高分散 CuO、进入 CeO_2 晶格或与 CeO_2 弱相互作用的颗粒较大的 CuO 以及晶相 CuO 的还原。

2.4 催化剂的活性

图 5 为不同 CuO 含量的 CuO-CeO₂ 催化剂对 CO 氧化反应的催化性能。由此可见,随着催化剂中 CuO 含量的增加,CO 的转化率逐渐增大,至不小于 15% 后基本不变,表明过量的 CuO 对催化剂的活性几乎无影响。这与文献^[5-6,13]所报道的情况相似,如 Luo 等^[5]在用模板法制备的 CuO-CeO₂ 催化剂时也发现其活性随 CuO 含量(3%、6%、12%、28% 和 50%)的增大而增大,至 12% 时达到恒定。

图 6 为不同焙烧温度下所制备的 CuO 含量为 15% 的 CuO-CeO₂ 催化剂的反应结果。由此可见,随催化剂焙烧温度的升高,CO 的转化率先增大,至 650 °C 时达到最大,之后又显著降低(800 °C)。郑修成等^[6]以硝酸铈在不同温度下热分解所得到的 CeO_2 为

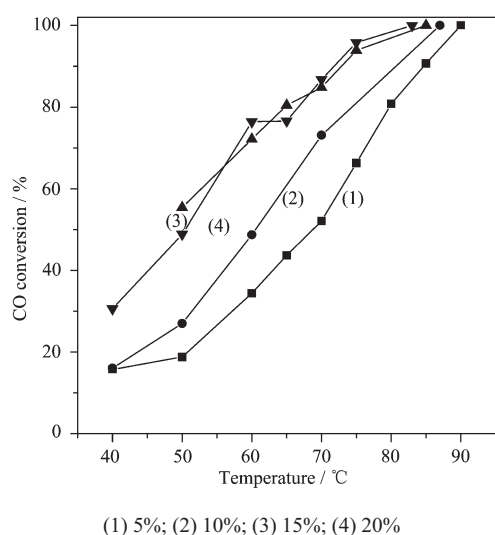


图5 不同 CuO 含量 CuO-CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性

Fig.5 CO oxidation activity of CuO-CeO₂ catalyst with different CuO contents

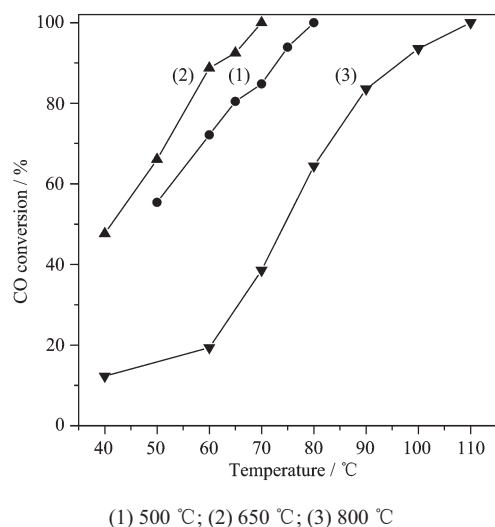


图6 不同温度焙烧 CuO-CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性

Fig.6 CO oxidation activity of CuO-CeO₂ catalyst calcined at different temperatures

载体所制备的 CuO/CeO₂ 催化剂,发现在 300~600 °C 焙烧所制备催化剂的活性彼此相近且明显高于 800 °C 焙烧的样品。刘源等^[6]在研究以 CeO₂ 气凝胶为载体所制备的 CuO/CeO₂ 催化剂时也发现催化剂的焙烧温度对其催化活性有明显的影响,且在 500 °C 焙烧时的性能最佳。上述催化剂最佳焙烧温度的不同,可能是由于催化剂的制备方法不同所致。

上述结果表明,对于固相反应法所制备的 CuO-CeO₂ 催化剂,当 CuO 含量为 15% 且在 650 °C 时,催

化剂具有最高的 CO 氧化活性,其 CO 完全氧化的温度仅为 70 °C。

研究表明,CuO-CeO₂ 催化 CO 氧化反应的活性与其 CuO 的还原性密切相关,催化剂中的 CuO 越容易还原,则 CuO 越容易和 CO 反应生成 CO₂,催化活性越高^[7,25-26]。在本文中,对于不同 CuO 含量的 CuO-CeO₂ 催化剂,当 CuO 含量由 5% 增加到 15% 时,其 CuO 的还原温度逐渐降低,表明其还原性增强,故催化剂的活性也相应地提高;当 CuO 含量不小于 15% 时,催化剂中 CuO 的还原性基本不变,故催化剂的活性也达到恒定值。对于不同焙烧温度下制备的 CuO-CeO₂ 催化剂,当焙烧温度由 500 °C 升高到 650 °C 时,其 CuO 的还原温度显著降低,表明其还原性明显增强,故催化剂的活性也相应地大幅度提高;当焙烧温度进一步升高到 800 °C 时,催化剂中 CuO 的还原性明显变差,故催化剂的活性也相应地减弱。

为了更好地了解本工作所采用的固相反应法所制备 CuO-CeO₂ 催化剂的催化性能,将其与采用共沉淀法所制备催化剂的活性和稳定性进行了比较,结果表明在完全相同的反应条件下,共沉淀制备催化剂的 CO 完全氧化温度为 105 °C,显著高于固相反应法制备催化剂所需的温度(不大于 90 °C)。此外,固相反应法制备催化剂连续反应 100 h 的 CO 转化率仍然维持 100%,而共沉淀法制备催化剂维持 CO 完全转化的反应时间仅为 24 h,反应第 26 h 时的 CO 转化率已下降至 87.3%。上述结果表明,采用固相反应法所制备的 CuO-CeO₂ 催化剂同时具有非常高的活性和稳定性。

3 结 论

铜含量和焙烧温度对固相反应法所制备的 CuO-CeO₂ 催化剂的催化性能有显著的影响,其最佳值分别为 15% 和 650 °C。CuO-CeO₂ 的催化活性与其 CuO 的还原性密切相关;CuO 越容易还原,则催化剂的活性越高。固相反应法是一种制备高性能 CO 低温氧化 CuO-CeO₂ 催化剂的有效方法。

参考文献:

- [1] ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), HANG 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
- [2] ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), WANG Xiang-Yu(王向宇),

- YU Li-Hua(于丽华), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2006**,**18**(2/3):159-167
- [3] LIANG Fei-Xue(梁飞雪), ZHU Hua-Qing(朱华青), QIN Zhang-Feng(秦张峰), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2008**,**20**(10):1453-1464
- [4] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. *J. Catal.*, **1995**,**153**(2): 317-332
- [5] Luo M F, Zhong Y J, Yuan X X, et al. *Appl. Catal. A*, **1997**, **162**(1):121-131
- [6] LIU Yuan(刘源), SUN Hai-Long(孙海龙), LIU Quan-Sheng(刘全生), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2001**,**22**(5):453-456
- [7] BIAN Yan-Feng(边平凤), LIN Rui(林瑞), LUO Meng-Fei(罗孟飞), et al. *Chin. Chem. (Huaxue Tongbao)*, **1998**,**(5)**: 50-53
- [8] Tang X L, Zhang B C, Li Y, et al. *Catal. Today*, **2004**,**93**-**95**:191-198
- [9] ZHENG Xiu-Cheng(郑修成), ZHANG Xiao-Li(张晓丽), WANG Shu-Rong(王淑荣), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2005**,**26**(11):971-976
- [10] Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Galvez O, et al. *J. Catal.*, **2000**,**195**(1):207-216
- [11] Wang S P, Zheng X C, Wang X Y, et al. *Catal. Lett.*, **2005**, **105**(3/4):163-168
- [12] Avgouropoulos G, Ioannides T, Matralis H K, et al. *Catal. Lett.*, **2001**,**73**(1):33-40
- [13] Luo M F, Ma J M, Lu J Q, et al. *J. Catal.*, **2007**,**246**:52-59
- [14] ZHANG Ji-Jun(张继军), LIU Ying-Jun(刘英骏), LI Neng(李能), et al. *Acta Phys.-Chim. Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(1):15-21
- [15] MAO Dong-Sen(毛东森), TAO Li-Hua(陶丽华), GUO Yang-Long(郭杨龙), et al. *Ind. Catal. (Gongye Cuihua)*, **2008**,**16**(10): 21-24
- [16] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:12686-12692
- [17] Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl. Catal. A*, **2003**,**244**(1): 155-167
- [18] HU Tao(胡涛), YANG Jian(杨建), ZHAO Jun(赵军), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(10):844-846
- [19] Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, et al. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**(11): 941-942
- [20] YANG Yu(杨戩), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), GE Wei-Wei(葛炜炜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(8):881-888
- [21] WANG Lu-Cun(王路存), LIU Yong-Mei(刘永梅), CAO Yong(曹勇), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(2):173-176
- [22] 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
- [23] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. *Chem. Eng. J.*, **1996**,**64**: 283-294
- [24] Zheng X C, Wu S H, Wang S P, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**, **283**(1/2):217-223
- [25] Sundar R S, Deevi S. *J. Nanopart. Res.*, **2006**,**8**:497-509
- [26] YANG Zhi-Qiang(杨志强), MAO Dong-Sen(毛东森), ZHU Hui-Lin(朱慧琳), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(10):997-1000