

Ir/CeO₂ 催化剂的表征和 CO 氧化性能

胡盼静 伍燕妮 郑海影 孟 涟 金凌云 罗孟飞*

(浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

摘要: 采用浸渍法制备了 Ir/CeO₂ 催化剂, 考察了催化剂的 CO 氧化活性。随着 Ir 负载量的增加, Ir/CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性先上升后下降, 当 Ir 的负载量为 1% 时, 催化剂的活性最高。Ir/CeO₂ 催化剂中 Ir 以 IrO₂ 的形式存在, 当低负载量(≤1%) 时以分散形式存在; 高负载量(>1%) 时以晶相 IrO₂ 的形式存在。随着 Ir 负载量增加, Ir 粒子逐渐变大, 反应比速率和反应转换频率(TOF) 逐渐下降, 表明小粒子上具有更高的 CO 反应活性。同时也发现金属态 Ir 催化剂的 CO 氧化活性高于氧化态 IrO₂ 催化剂。

关键词: Ir/CeO₂ 催化剂; CO 氧化; 转换频率(TOF)

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)12-2389-06

Ir/CeO₂ Catalysts: Characterization and Performance for CO Oxidation

HU Pan-Jing WU Yan-Ni ZHENG Hai-Ying MENG Lian JIN Ling-Yun LUO Meng-Fei*

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China)

Abstract: A series of Ir/CeO₂ catalysts were prepared by an impregnation method, and were tested for CO oxidation. It was found that the activity of Ir/CeO₂ catalysts for CO catalytic oxidation rose first and then declined with Ir loading. The catalysts showed the highest activity when Ir content was 1%. Ir existed in the form of IrO₂ in the Ir/CeO₂ catalysts. IrO₂ was highly dispersed with low Ir loading (≤1%), and existed as crystalline phase with high Ir loading (>1%). Ir particle size increased gradually with Ir loading, but specific rate and turnover frequency (TOF) declined gradually. It indicated that the catalyst with small particle size had a higher CO reactivity. It was also found that for CO oxidation, the activity of Ir catalyst with metal state was higher than that with oxidation state.

Key words: Ir/CeO₂ catalysts; CO oxidation; turnover frequency (TOF)

0 引 言

CO 催化氧化在燃料电池、CO 气体传感器、封闭循环式 CO₂ 激光器、空气净化及封闭系统内微量 CO 消除等方面有着广泛的应用^[1]。催化剂通常选择非贵金属催化剂和贵金属催化剂。然而非贵金属催化剂虽然价格低廉、原料易得, 但是其活性和热稳定性都不如贵金属催化剂。

贵金属 Ir 催化剂不仅在 CH₄ 氧化^[2]、汽车尾气净化^[3]、催化加氢^[4]、肼分解^[5]、燃料电池电极材料^[6] 方面有重要应用, 同时在 CO 氧化方面也表现出较高的催化性能。Zhang 等^[7]研究了在双金属 IrFe/Al₂O₃ 催化剂的富氢气氛中 CO 的选择性氧化, 发现当 Ir 负载在预先形成的 Fe/Al₂O₃ 上时, 形成的 IrFe/Al₂O₃ 结构, 能使更多的金属 Ir 物种暴露在催化剂表面, 有利于 CO 的吸附。Huang 等^[8]采用均匀沉积沉淀法

收稿日期: 2011-04-29。收修改稿日期: 2011-06-20。

国家自然科学基金(No.20873125)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn

和沉积沉淀法制备了不同氧化物载体负载的 Ir/TiO₂、Ir/Al₂O₃、Ir/MnO₂、Ir/CeO₂ 催化剂,并用于富氢气氛下的 CO 优先氧化,结果表明,Ir/CeO₂ 催化剂的催化性能优于其它几种催化剂。

CeO₂ 是一种具有萤石型(CaF₂)晶体结构的稀土材料,属于立方晶系。由于 Ce 具有+3 和+4 两种化合价,其氧化物呈现出独特的氧化还原性能从而受到人们的广泛关注。CeO₂ 负载贵金属具有很高的 CO 氧化性能,Fernández-García 等^[9]采用浸渍法制备了 Pd/Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂,发现 Pd/CeO₂/Al₂O₃ 的 CO 催化氧化活性明显高于 Pd/Al₂O₃ 催化剂,并且 Pd/CeO₂/Al₂O₃ 的 CO 氧化起始温度比 Pd/Al₂O₃ 催化剂降低了约 130 °C,这可以归因于引入稀土元素 Ce 后,在 Pd-Ce 界面上生成了空穴,促进了 CO 和 O₂ 在 Pd-Ce 界面上的活化,从而提高了催化剂的活性。Zhu 等^[10]研究发现,Pd/CeO₂-TiO₂ 催化剂在室温下即表现出高的催化活性,相同条件下其活性高于 Pd/CeO₂、Pd/SnO₂-TiO₂、Pd/ZrO₂-TiO₂、Pd/CeO₂-Al₂O₃ 和 Pd/TiO₂ 催化剂。Parinyaswan 等^[11]制备了不同 Pt、Pd 比例的 Pt-Pd/CeO₂ 催化剂,并用于 CO 的选择性氧化,发现催化剂具有优异的催化性能和良好的稳定性能。然而对于 CeO₂ 负载 Ir 催化剂的研究尚未见报道。

本工作用模板剂法制备了高比表面积的 CeO₂ 载体,采用浸渍法制备了 Ir/CeO₂ 催化剂,并考察了催化剂的 CO 氧化性能,并用 XRD、低温氮气吸附-脱附、Raman、TPR、原位红外漫反射光谱分析(In-situ DRIFT, In-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)、XPS 等表征手段对催化剂进行了详细的表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

CeO₂ 载体采用模板法制备,称取 8.685 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶解于 200 mL 去离子水中,与含有 15.688 g 十二烷基硫酸钠(SDS)的 80 mL 水溶液混合,搅拌 0.5 h 后再滴加 0.7 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液至 pH 值为 10±0.5,使得 Ce(OH)₄ 沉淀完全;在室温下继续搅拌 24 h,然后在 90 °C 下晶化 3 d,沉淀物用去离子水过滤洗涤,最后用无水乙醇洗涤 3 次,然后在 120 °C 烘箱中干燥过夜,最后在 500 °C 下焙烧 4 h 得到 CeO₂。CeO₂ 比表面积为 245 m²·g⁻¹。

Ir/CeO₂ 催化剂采用浸渍法制备。将载体与一定

含量的 H₂IrCl₆ 溶液进行浸渍,使 Ir 的负载量分别为 0.5%、1%、2.5%、5%(质量分数),浸渍 8 h 后,在 80 °C 下旋转蒸发仪中将多余水分去除,然后放入 120 °C 烘箱中干燥过夜,最后在 500 °C 下焙烧 2 h,得到 Ir/CeO₂ 催化剂,记做 *w*Ir/CeO₂,其中 *w* 为 Ir 的负载量(wt%)。Ir/CeO₂ 催化剂经 500 °C 下 H₂ 还原 2 h,得到还原态催化剂,记为 Ir/CeO₂H。

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在固定床(i.d.=8 mm)微型反应装置上进行。反应管的内径为 6 mm,催化剂为粉末样品,装样量为 200 mg。反应原料气组成为 φ(CO):φ(O₂):φ(N₂)=1:1:98(volume fraction),气体流量为 40 mL·min⁻¹,空速为 12 000 mL·g⁻¹·h⁻¹,控制反应温度的热电偶位于石英管内催化剂床层中心位置。反应前催化剂没有经过任何预处理。在每个温度点下大约反应 1 h 使活性达到稳定,取反应物和产物采用气相色谱仪进行定量分析。CO 反应前后的混合气由 Agilent 6850 气相色谱仪检测,检测器为 TCD 检测器,色谱条件如下:HP PLOT 色谱柱(30 m×0.32 mm×12.0 μm),N₂ 为载气,20 mL·min⁻¹,分流比 1/50,进样口温度 100 °C,检测器温度 150 °C,进样量 1 mL。根据反应前后 CO 峰面积百分比计算反应转化率。

1.3 催化剂表征

1.3.1 比表面积测定

N₂ 吸附-脱附实验在英国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1 型 N₂ 物理吸附仪上进行,测试温度为 -196 °C,采用 BET 公式计算样品的比表面积。

1.3.2 X 射线粉末衍射分析(XRD)

X 射线粉末衍射实验(XRD)在 PANalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪上进行。以 Cu Kα 为射线源,石墨单色器滤光,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,步长 0.03°,扫描范围 10°~90°,停留时间 8 s,所有 XRD 测试均在静态空气气氛下进行。催化剂物相分析采用 MDI Jade 软件用 Rietveld 方法拟合得到。

1.3.3 CO 化学吸附

CO 化学吸附实验在 Quantachrome 公司的 CHEMBET-3000 仪器上进行。样品先在 H₂(5%)-N₂(95%)(体积分数)混合气氛中 400 °C 下预处理 1 h,然后用高纯 He 气吹扫并降温至 30 °C,通过脉冲法注射 CO 气体。假定 CO 在 Ir 上的化学吸附关系为 CO:Ir=1:1(原子比),通过 CO 的吸附量来计算 Ir 的分散

度。

1.3.4 氢气程序升温还原(H₂-TPR)

氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验采用常温固定床反应器进行,称取 25 mg 样品装在石英管中,通入 H₂(5%)-N₂(95%)(体积分数)的混合气,气体流量为 30 mL·min⁻¹,升温速率 10 °C·min⁻¹,采用热导池(TCD)检测升温过程中 H₂ 消耗量。

1.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)

X 射线光电子能谱是在 Vg Escalab MK-2 型分光计上测定的,使用的是 Al K α 射线(1 486.6 eV)。X 射线源的加速电压为 12.5 kV,功率为 250 W。将样品压成 10 mm 直径,1 mm 厚的圆片固定在样品托上,然后样品移入高真空室,分析室的真空度为 2 $\times$ 10⁻⁸ Pa。污染碳的结合能为 C1s=284.6 eV。

1.3.6 Raman 表征

Raman 表征采用 Renishaw 公司的 RM1000 型激光共焦显微拉曼光谱仪,激光波长为 514.4 nm,扫描范围 200~2 000 cm⁻¹。

1.3.7 原位红外漫反射光谱分析(*in situ* DRIFT)

原位红外漫反射光谱是在配备有 MCT 检测器和漫反射附件的 Nicolet 470 型红外光谱仪上进行的。CO 吸附所用气体为:1%CO+99%Ar(体积分数),测试前催化剂先在 Ar 气氛下 400 °C 预处理 30 min,然后降至室温,此时采集背景图谱。然后通入 CO 吸附气 30 min 至 CO 吸附饱和后,再通入高纯 Ar 气 30 min,将样品池中的气相 CO 完全吹扫,最后进行扫描。采集背景时累积扫描次数为 32 次,采集样品时累积次数为 8 次,仪器的分辨率为 4 cm⁻¹。

表 1 Ir/CeO₂ 催化剂的比表面积、晶胞参数和晶粒大小

Table 1 Specific surface area, crystallite size and lattice parameter for Ir/CeO₂ catalysts

Sample	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	Crystallite size / nm	Lattice parameter / nm
CeO ₂	245	3.4	0.541 0
0.5Ir/CeO ₂	244	3.4	0.541 0
1Ir/CeO ₂	241	3.4	0.541 2
2.5Ir/CeO ₂	238	3.3	0.541 1
5Ir/CeO ₂	234	3.4	0.540 9

图 2 是 Ir/CeO₂ 催化剂的 Raman 谱图。从图中可以看出,所用催化剂在 460 cm⁻¹ 左右均出现了 Raman 振动峰,458 cm⁻¹ Raman 峰归属为具有 CaF₂ 结构的 CeO₂ 的 F_{2g} 特征振动峰^[12]。载体 CeO₂ 还在 600 cm⁻¹ 处出现一个弱的 Raman 振动峰,这归属为 CeO₂ 纳米颗粒固有的氧缺位的振动峰^[13-14]。负载 Ir

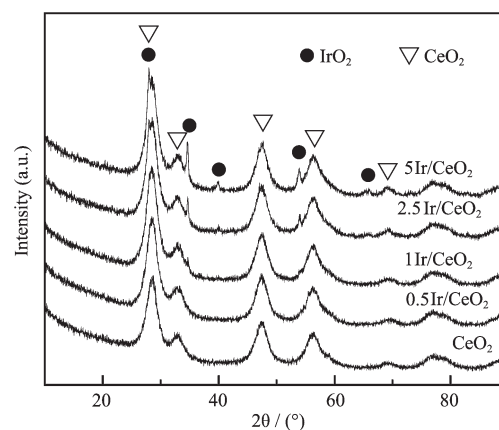


图 1 Ir/CeO₂ 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for Ir/CeO₂ catalysts

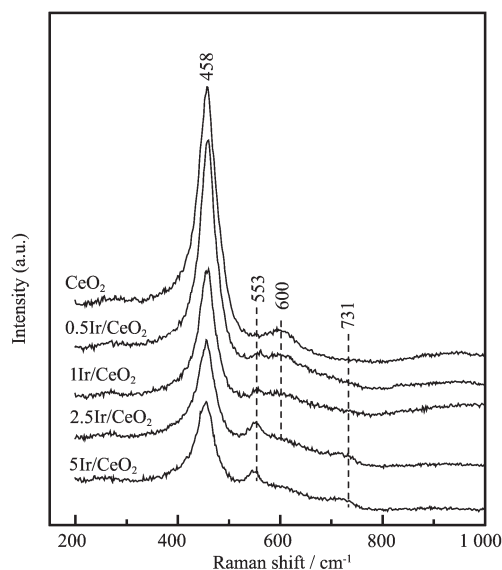
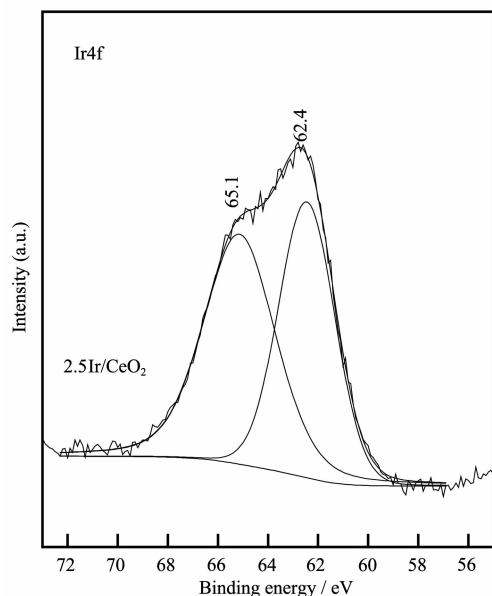
2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相结构

图 1 是 Ir/CeO₂ 催化剂的 XRD 图。从图中可以看出,低 Ir 负载量(0.5%)时,Ir/CeO₂ 催化剂观察不到 Ir 物种的衍射峰,只观察到载体 CeO₂ 的特征衍射峰,这可能是由于 Ir 物种以高分散的形式存在,或者 IrO₂ 的晶粒很小,以至于不能被 XRD 检测到。当 Ir 负载量为 1%时,开始观察到弱的 IrO₂ 衍射峰,表明 Ir 物种是以 IrO₂ 的形式存在的;并且随着负载量的增加,IrO₂ 的衍射峰逐渐增强。表 1 是 Ir/CeO₂ 催化剂的比表面积、晶胞参数和晶粒大小。从表 1 可以看出,随着负载量的增大,CeO₂ 晶粒和晶胞参数基本保持不变,负载 Ir 后催化剂的比表面积略有下降。

后,催化剂在 553 cm⁻¹ 处出现了 Raman 振动峰,归属为 IrO₂ 的 E_g 振动模式。当负载量进一步增加到 2.5%和 5%时,在 731 cm⁻¹ 出现了较弱的 Raman 振动峰,这是 IrO₂ 的 B_{2g} 和 A_{1g} 2 个振动模式的重叠峰^[15]。说明催化剂中的 Ir 是以 IrO₂ 形式存在的。

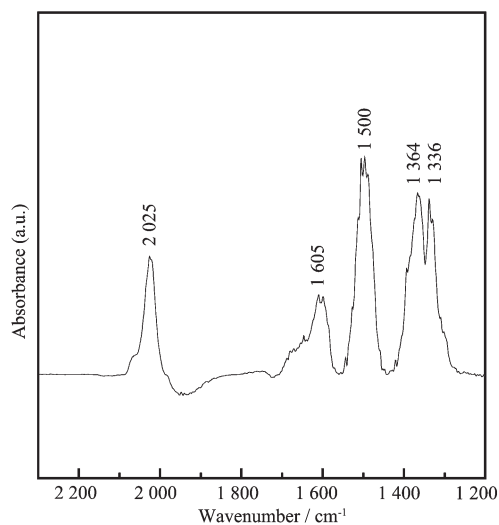
图 3 是 2.5Ir/CeO₂ 催化剂的 XPS 谱图。对应的

图 2 Ir/CeO₂ 催化剂的 Raman 谱图Fig.2 Raman spectra for Ir/CeO₂ catalysts图 3 2.5Ir/CeO₂ 催化剂中 Ir(4f) 的 XPS 谱图Fig.3 Ir(4f) XPS spectra for 2.5Ir/CeO₂ catalyst

Ir4f_{5/2} 和 Ir4f_{7/2} 结合能分别为 65.1 和 62.4 eV, 接近文献报道 IrO₂ 的 Ir4f_{5/2} 和 Ir4f_{7/2} 的结合能(64.7 和 61.7 eV)^[16]。表明催化剂中 Ir 的价态是+4 价, 与催化剂的 Raman 表征结果是相一致的。

2.2 Ir/CeO₂ 催化剂 CO 吸附的原位 IR 表征

图 4 是 2.5Ir/CeO₂ 催化剂吸附 CO 的原位红外谱图。从图 4 可以看出, 在 2 025 cm⁻¹ 处出现 CO 吸附峰, 此峰归属于贵金属 Ir 表面的线式吸附的 CO 吸附^[17]。1 700~1 200 cm⁻¹ 区域内的红外吸收峰归属

图 4 2.5Ir/CeO₂ 催化剂 30 °C 吸附 CO 的原位红外谱图Fig.4 *In situ* DRIFT spectra for CO chemisorption over 2.5Ir/CeO₂ catalyst at 30 °C

于催化剂表面 CO₃²⁻ 的振动峰^[18], 这说明 CO 在催化剂上与表面氧物种反应容易形成 CO₃²⁻ 物种, 而部分 CO 吸附在 Ir⁰ 上。

2.3 催化剂的还原性能

图 5 是 Ir/CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图。从图可以看出, 载体 CeO₂ 在高温区(>400 °C) 出现还原峰, 归属于 CeO₂ 表面 Ce⁴⁺ 的还原^[19]。然而, 负载 Ir 后的催化剂, 高温区(>400 °C) 的还原峰明显变弱, 而在低温区(<300 °C) 出现新的还原峰, 并且在高 Ir 负载量时出现一个重叠的还原峰。根据图 5 的 TPR 峰面积, 以 CuO 为外标, 计算了低温峰(<300 °C) 的耗氢量。实际耗氢量是根据催化剂中 IrO₂ 还原(IrO₂+2H₂=Ir+

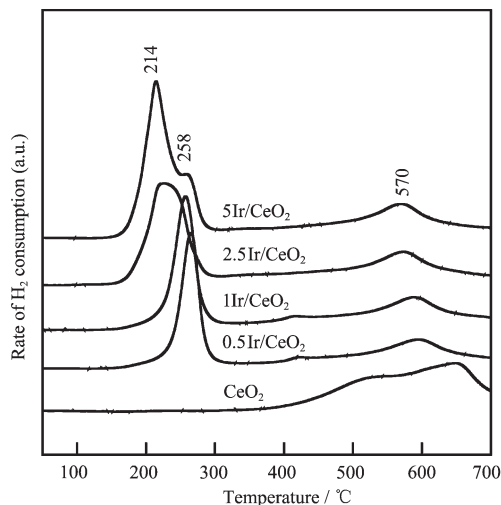
图 5 Ir/CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图Fig.5 H₂-TPR profiles of Ir/CeO₂ catalysts

表 2 Ir/CeO₂ 催化剂低温还原峰(<300 °C)的实际耗氢量和理论耗氢量Table 2 Calculated and found hydrogen consumption for low temperature reduction (<300 °C) of Ir/CeO₂ catalysts

Sample	Hydrogen consumption / (mmol _{H₂} · g _{cat} ⁻¹)		
	Found ^a	Calcd. ^b	Difference ^c
0.5Ir/CeO ₂	0.76	0.05	0.71
1Ir/CeO ₂	0.87	0.10	0.77
2.5Ir/CeO ₂	1.07	0.26	0.81
5Ir/CeZrO ₂	1.24	0.52	0.72

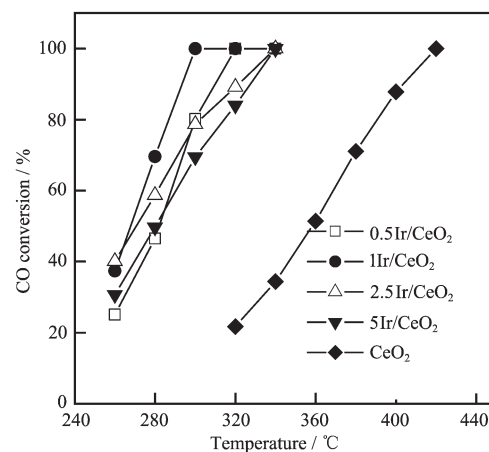
^a Calibrated by the quantitative reduction of CuO powder; ^b Calculated according to IrO₂+2H₂=Ir+2H₂O; ^c Found hydrogen consumption minus calculated hydrogen consumption

2H₂O)来计算的。表 2 是 Ir/CeO₂ 催化剂的低温还原峰(<300 °C)的实际耗氢量和理论耗氢量。从表 2 中可以看出,催化剂的实际耗氢量明显大于理论耗氢量,并且实际耗氢量与理论耗氢量之间的差值为每克催化剂 0.75 mmol H₂ 左右。实际耗氢量大于 IrO₂ 的理论耗氢量归因于 IrO₂ 还原过程中伴随着表面 CeO₂ 的还原。由于 IrO₂ 很容易还原并生成了贵金属 Ir, H₂ 在 Ir 上被解离化学吸附成活性的原子态氢,而后通过表面迁移与 CeO₂ 表面氧发生反应,从而导致 CeO₂ 表面氧还原温度的降低。因此,低温区(<300 °C)还原峰是 IrO₂ 和 CeO₂ 表面部分氧的共同还原。此外,在低负载量(≤1%)时,低温区(<300 °C)只出现 258 °C 的还原峰;而高负载量时出现 214 和 258 °C 2 个重叠的还原峰。由于高负载量时出现了晶相 IrO₂(图 1),因此 214 °C 还原峰为晶相 IrO₂ 的还原;而 258 °C 还原峰为高分散 IrO₂ 的还原,同时伴随着 CeO₂ 表面氧的还原。

2.4 催化剂的 CO 氧化性能

图 6 是 Ir/CeO₂ 催化剂上 CO 转化率与反应温度的关系。从图 6 可以看出,载体 CeO₂ 的 CO 氧化活性较低,完全转化温度高达 420 °C。负载 Ir 后,催化剂的 CO 氧化活性明显提高。随着 Ir 负载量的增加,Ir/CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性先提高后下降,当 Ir 的负载量为 1%时,催化剂的活性最高。

表 3 是 Ir/CeO₂ 催化剂中 Ir 的分散度、Ir 粒子尺

图 6 Ir/CeO₂ 催化剂上 CO 转化率与反应温度的关系Fig.6 Relationship between CO conversion and reaction temperature over Ir/CeO₂ catalysts

寸、反应比速率和反应转换频率(TOF)。从表 3 可见,随着 Ir 负载量增加,Ir 粒子逐渐变大,然而反应比速率是下降的。从 0.5Ir/CeO₂ 催化剂时的反应比速率 $4.9 \times 10^4 \text{ mmol}_{\text{CO}} \cdot \text{g}_{\text{Ir}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降到 5Ir/CeO₂ 催化剂的 $5.2 \times 10^3 \text{ mmol}_{\text{CO}} \cdot \text{g}_{\text{Ir}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 下降近 10 倍;同时反应的 TOF 也随着 Ir 含量的增加而下降,但下降幅度明显低于比速率的变化。这说明大粒子 Ir 表面的 CO 氧化活性是下降的。同时由于 Ir 粒子随着 Ir 含量明显增大,因此比速率下降尤为明显,说明小粒子上具有更高的 CO 反应活性。

表 3 Ir/CeO₂ 催化剂中 Ir 的分散度、Ir 粒子尺寸、反应比速率和转换频率(TOF)Table 3 Ir dispersion, Ir particle size, specific rate and turnover frequency(TOF) of Ir/CeO₂ catalysts

Catalyst	Dispersion / %	Particle size / nm	Specific rate ^a / (mmol _{CO} · g _{Ir} ⁻¹ · h ⁻¹)	TOF ^a / s ⁻¹
0.5Ir/CeO ₂	26.4	3.8	4.9×10^4	0.101
1Ir/CeO ₂	20.1	4.9	3.7×10^4	0.099
2.5Ir/CeO ₂	13.2	7.5	1.2×10^4	0.051
5Ir/CeO ₂	6.5	15.2	5.2×10^3	0.044

^a Reaction temperature at 280 °C; TOF: turnover frequency

图 7 是 2.5Ir/CeO₂ 催化剂还原前后的 CO 氧化性能比较。由图 7 可知, 经还原处理后的 2.5Ir/CeO₂H 催化剂活性明显高于空气中焙烧的催化剂, 在 220 °C 就能将 CO 完全氧化, 说明还原态 Ir 催化剂的活性高于氧化态 Ir 催化剂。

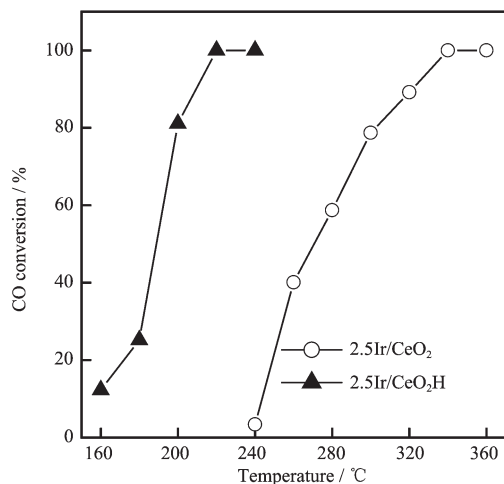


图 7 2.5Ir/CeO₂ 和 2.5Ir/CeO₂H 催化剂的 CO 氧化活性

Fig.7 Activity of 2.5Ir/CeO₂ and 2.5Ir/CeO₂H catalysts for CO oxidation

图 8 是 2.5Ir/CeO₂ 和 2.5Ir/CeO₂H 催化剂分别在 200 和 260 °C 时的反应稳定性。从图 8 可以看出, 2.5Ir/CeO₂ 在反应 500 min 内转化率基本保持不变, 说明 2.5Ir/CeO₂ 催化剂的反应非常稳定。然而 2.5Ir/CeO₂H 催化剂出现失活的现象, 这是由于金属态的 Ir 在反应过程中接触氧气, 逐步氧化为活性较低的金属氧化物 IrO_x, 从而导致了活性的下降。说明金属

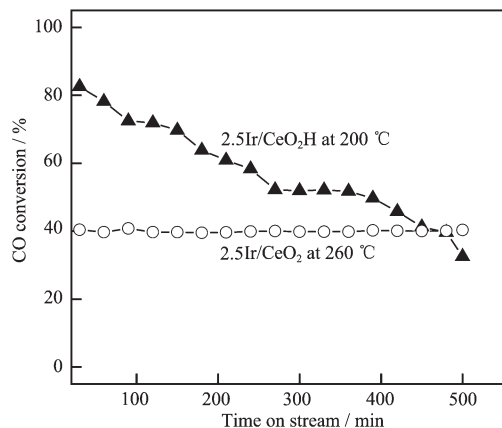


图 8 2.5Ir/CeO₂ 和 2.5Ir/CeO₂H 催化剂分别在 200 和 260 °C 时的反应稳定性

Fig.8 CO oxidation over 2.5Ir/CeO₂ and 2.5Ir/CeO₂H catalysts with time on stream at 200 and 260 °C, respectively

态 Ir 的 CO 氧化活性高于氧化态 IrO_x, 在反应过程中如何保持金属态 Ir, 对于提高 Ir/CeO₂H 催化剂的稳定性是至关重要的。

3 结 论

Ir/CeO₂ 催化剂中 Ir 以 IrO₂ 的形式存在, 当低负载量(≤1%)时以高分散形式存在; 高负载量(>1%)时以晶相 IrO₂ 的形式存在。随着 Ir 负载量增加, Ir 粒子逐渐变大, 反应比速率和反应转换频率(TOF)逐渐下降, 表明小粒子上具有更高的 CO 反应活性。同时也发现金属态 Ir 催化剂的 CO 氧化活性高于氧化态 IrO_x 催化剂。

参考文献:

- [1] Yuan Y Z, Kozlova A P, Asakura K, et al. *J. Catal.*, **1997**, **170**(1):191-199
- [2] Ohtsuka H. *Catal. Lett.*, **2011**, **141**(3):413-419
- [3] Wang A Q, Ma L, Cong Y, et al. *Appl. Catal., B: Environ.*, **2003**, **40**(4):319-329
- [4] Reyes P, Rojas H, Pecchi G, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, **179**(1/2):293-299
- [5] Balcon S, Mary S, Kappenstein C, et al. *Appl. Catal., A: Gen.*, **2000**, **196**(2):179-190
- [6] Toyir J, Gélín P, Belatel H A, et al. *Catal. Today*, **2010**, **157**(1/2/3/4):451-455
- [7] Zhang W S, Wang A Q, Li L, et al. *Catal. Today*, **2008**, **131**(1/2/3/4):457-463
- [8] Huang Y Q, Wang A Q, Wang X D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**(16):3880-3886
- [9] Fernández-García M, Martínez-Arias A, Salamanca L N, et al. *J. Catal.*, **1999**, **187**(2):474-485
- [10] Zhu H Q, Qin Z F, Shan W J, et al. *J. Catal.*, **2005**, **233**(1): 41-50
- [11] Parinyaswan A, Pongstabodee S, Luengnaruemitchai A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, **31**(13):1942-1949
- [12] Keramidias V G, White W B. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **59**(3): 1561-1562
- [13] McBride J R, Hass K C, Poindexter B D, et al. *J. Appl. Phys.*, **1994**, **76**(4):2435-2441
- [14] Dohevi-Mitrovi Z D, Gruji-Brojin M U, epanovi M J, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, **18**:S2061-S2068
- [15] Liao P C, Chen C S, Ho W S, et al. *Thin Solid Films*, **1997**, **301**(1/2):7-11
- [16] Chen R S, Chang H M, Huang Y S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **271**(1/2): 105-112
- [17] Huang Y Q, Wang A Q, Li L, et al. *J. Catal.*, **2008**, **255**(2): 144-152
- [18] Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, et al. *J. Catal.*, **2006**, **237**(1):1-16
- [19] Luo M F, Lu G L, Zheng X M, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**, **17**(18):1553-1557