

纳米结构 Au/Fe₂O₃ 的制备、表征及催化氧化性能

赵建波^{1,2} 符 滕¹ 李 磊¹ 丁维平^{*,1}

(¹ 介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(² 河南省表界面科学重点实验室, 郑州轻工业学院, 郑州 450002)

摘要: 分别以纳米和块状氧化铁为载体, 通过沉积沉淀法制备了 Au/Nano-Fe₂O₃ 和 Au/Bulk-Fe₂O₃, 并对其进行了表征和催化氧化性能测试。结果表明: 对于 Au/Nano-Fe₂O₃, 5 nm Au 颗粒被尺寸相当的 Nano-Fe₂O₃ 所包覆, 形成新颖的类似核壳结构; 对于 Au/Bulk-Fe₂O₃, 3 nm Au 颗粒高度分散于 Bulk-Fe₂O₃ 的表面。在 1-苯乙醇的氧化反应中, Au/Nano-Fe₂O₃ 显示出比 Au/Bulk-Fe₂O₃ 更好的催化活性。活性的增强主要与小尺寸的 Nano-Fe₂O₃ 以及 Au 和 Nano-Fe₂O₃ 更大的接触界面有关。相比于广泛受到重视的 Au 的尺寸效应来说, 对于 Au/Nano-Fe₂O₃ 而言, Fe₂O₃ 尺寸的影响更大。

关键词: 金; 氧化铁; 多相催化; 纳米结构; 氧化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)07-1489-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.247

Synthesis, Characterizations and Catalytic Performance of Nanostructure Au/Fe₂O₃

ZHAO Jian-Bo^{1,2} FU Teng¹ LI Lei¹ DING Wei-Ping^{*,1}

(¹Key Lab of Mesoscopic Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(²Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University
of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Au/Nano-Fe₂O₃ and Au/Bulk-Fe₂O₃ were prepared by the deposition precipitation method using Nano-Fe₂O₃ and Bulk-Fe₂O₃, respectively, as the support. The materials were characterized and evaluated for the aerobic oxidation of 1-phenylethanol. The results show that the Au/Nano-Fe₂O₃ possesses a novel structure with ~5 nm Au nanoparticles surrounded by the equal-sized nano Fe₂O₃, while ~3 nm Au nanoparticles are highly dispersed on the surface of Bulk-Fe₂O₃ in Au/Bulk-Fe₂O₃. Au/Nano-Fe₂O₃ shows the enhanced activity for the aerobic oxidation of 1-phenylethanol than that of Au/Bulk-Fe₂O₃. The promoted catalytic property is related to the equal-sized nano Fe₂O₃ and more boundaries between Au and Nano-Fe₂O₃. In comparison with Au nanoparticle size effect, which has attracted considerable attention in current literatures, our results indicate that the particle size of the support has significant influence on the activity of Au catalysts.

Key words: gold; iron oxide; heterogeneous catalysis; nanostructures; oxidation

0 引 言

长期以来, Au 一直被认为是一种不具有催化

活性的“惰性”贵金属。然而, 1987 年, 日本大阪国立工业技术研究院的 Haruta 等^[1-3]发现小于 10 nm 的负载型金纳米颗粒可在 -73 °C 活化 CO 和 O₂ 生成

收稿日期: 2014-01-28。收修改稿日期: 2014-04-18。

国家自然科学基金(No.21273107)和河南省教育厅自然科学基金(No.2010A530013)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Dingwp@nju.edu.cn; 会员登记号: S060006176P。

CO₂,这彻底改变了人们对于金化学的认识。自此,在化学和材料等研究领域便兴起一股“淘金热”,至今方兴未艾。通常,小尺寸的金颗粒(<10 nm)才具有催化活性,同时金纳米的活性还和载体的性质、尺寸,以及金与载体的相互作用等因素密切相关^[4]。比如,Xu 等^[5]发现负载于 CeO₂(110)晶面的金纳米颗粒比负载于(111)和(100)的金具有更好的醇类氧化脱氢性能。Corma 等^[6-7]制备了 4 nm 和 16 nm CeO₂ 负载的金纳米颗粒,发现前者对 CO 氧化反应的活性比后者高 2 个数量级。4 nm CeO₂ 可能更容易还原,其上的金更容易带正电荷,16 nm CeO₂ 负载的金主要为金属态,而带正电的金活性更高,这是两种催化剂性能差别的主要原因。

氧化铁是一种重要的金属氧化物和催化活性材料,以其为载体得到的 Au/Fe₂O₃ 是研究最早的金催化剂之一,并且在氧化反应和选择加氢等反应中具有很高的活性^[2,8-11]。随着纳米材料可控合成技术的发展和日趋成熟,可根据需要设计并制备出不同形貌、尺寸及物相组成的 Fe₂O₃,进而实现对负载型金纳米催化剂性能的有效调控^[12-13]。Centomo 等^[14]发现 Au/Fe₂O₃ 催化剂的活性和选择性随着载体中纳米结构氧化铁含量的增加而增大。H₂-TPR 表征显示纳米结构的氧化铁更容易被 H₂ 还原,这可能是其性能提高的关键因素。Schüth 等^[15]以纳米尺度的氧化铁为载体,采用溶胶沉积法制备了 Au/Fe₂O₃,该催化剂在 CO 氧化反应中具有很高的催化活性,作者认为尺寸大于 1 nm 的 Au 团簇是活性中心,但忽视了氧化铁的尺寸的影响。截至目前,关于 Fe₂O₃ 的尺寸对金催化剂的性能的影响仍然非常有限^[16-17]。近期,我们以金溶胶为晶种制备了 Au-Fe₃O₄ 复合粒子,负载于 Al₂O₃ 后得到 Au-FeO_x/Al₂O₃。该催化剂在 1-苯乙醇的氧化反应中具有比 Au/Al₂O₃ 和 Au/FeO_x 更高的催化活性,活性增强的主要原因在于 Au 和 FeO_x 之间接触界面的增加以及两者的协同效应^[18]。然而,我们采用的金晶种诱导法存在制备过程繁琐、成本较高和制备量较少等缺点,能否采用简便易行和成本低廉的方法得到 Au-Fe₂O₃ 纳米复合催化剂是我们关心的问题。基于上述因素,本工作以纳米氧化铁为载体,通过沉积沉淀法得到了 Au/Nano-Fe₂O₃,该催化剂为类似核/壳结构,与 Au/Bulk-Fe₂O₃ 的结构完全不同;其在 1-苯乙醇的氧化反应中具有更高的活性,结合催化剂的表征结果,揭示了 Au/Nano-Fe₂O₃ 具有较高活性的根源。

1 实验部分

1.1 载体和催化剂的制备

Nano-Fe₂O₃:参考相关文献制备^[15]。过程如下:8.08 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 200 mL 去离子水中,pH=1.87,置于油浴中加热至 80 ℃,pH=1.13;将 0.25 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 溶液滴加到上述溶液中,至 pH=8.2;继续搅拌 0.5 h,趁热过滤该溶液,并用 1 L 去离子水洗涤,滤饼于 80 ℃烘箱中干燥过夜,最后 120 ℃下 16 h 即可。

Au/Nano-Fe₂O₃,Au/Bulk-Fe₂O₃ 和 Au/TiO₂:采用沉积沉淀法制备^[19]。1 g Fe₂O₃ 加入 80 mL 水中,室温下搅拌 2 h;加入 3 mL 0.024 mol·L⁻¹ HAuCl₄ 溶液,继续搅拌 2 h;再加入 0.45 g 尿素,于油浴中加热至 80 ℃并搅拌 16 h;离心、洗涤后,沉淀物在 60 ℃下真空干燥后,120 ℃下 H₂ 还原 3.0 h。

Au/Fe₂O₃(CP):采用共沉淀法制备^[8,20]。5.24 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 2.0 mL 0.024 mol·L⁻¹ HAuCl₄ 溶液混合,再加入 16 mL 去离子水,搅拌 10 min;将 0.5 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 水溶液逐滴加入上述溶液中,直至 pH=8.2,并在室温下搅拌 2 h;离心、洗涤后,所得沉淀物 80 ℃干燥过夜,最后空气中 120 ℃煅烧 16 h,相应的催化剂记为 Au/Fe₂O₃(CP)。

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积在 Micromeritics ASAP-2020 型比表面和孔径测定仪上进行。约 0.1 g 样品在一定温度下活化,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。

X 射线粉末衍射(XRD):载体和催化剂的物相在日本岛津公司 XRD-6000 上进行测量,Cu Kα(λ=0.154 18 nm),发射电压 40 kV,电流 30 mA。

程序升温还原(H₂-TPR):将 250~420 μm (40~60)目的待测样品放置于石英管中,在 60 mL·min⁻¹ Ar 下,以 10 ℃·min⁻¹ 升温至 150 ℃并保持 2 h,然后冷却至 30 ℃。切换为 5% H₂/N₂,以 10 ℃·min⁻¹ 升温至 600 ℃。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES):Au 的含量在 PE Optima 5300DV 上测试。称取适量样品经王水溶解后,定容到一定的体积后测试。

高分辨透射电镜(HRTEM):样品的高分辨电镜图片在 JEOL JEM-2010 测试,工作电压为 200 kV。取适量样品放于乙醇(或水)中超声处理 5 min,然后提拉挂网。待溶剂蒸干后,将样品送入分析腔中测量。

X 射线光电电子能谱(XPS): 样品的 XPS 谱图在 UIVAC-PHI 5000 Versa Probe 上测试。真空度 $<10^{-6}$ Pa, 单色化 $\text{Al K}\alpha$, 所有元素的电子结合能以污染碳 $\text{C1s}=284.6$ eV 为参照。

1.3 催化剂的性能评价

1-苯乙醇 1 mmol, 二甲苯 10 mL, 催化剂 0.19 g (0.012 5 mmol Au) 加入 25 mL 三颈瓶中。100 $^{\circ}\text{C}$ 下, 鼓泡通入 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ O_2 , 开启磁力搅拌并计时, 间隔一段时间取样, 在 GC-2014 上确定产物的组成及各组分含量。

2 结果与讨论

2.1 氮气吸附脱附等温线

$\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的氮气吸附脱附曲线如图 1 所示。由图可知, 在 $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 上沉积 Au 后, 所得到的催化剂比表面积明显下降, 由 206 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 110 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 但从比表面积判断, $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 中的 Fe_2O_3 仍处于纳米尺度。与之对应, $\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Au}/\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面积分别为 5 和 3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 X 射线粉末衍射(XRD)

载体对金催化剂的性能影响很大。各样品的 XRD 如图 2 所示。由图 2a 可知, 块体 Fe_2O_3 主要以 α 相为主, 可能还有极少量的 γ 相。以其为载体, 得到的 $\text{Au}/\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰没有任何变化, 说明金的引入并未改变其结构, 同时也说明金的负载

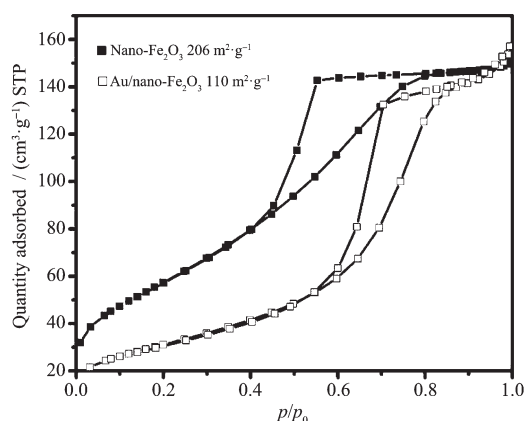
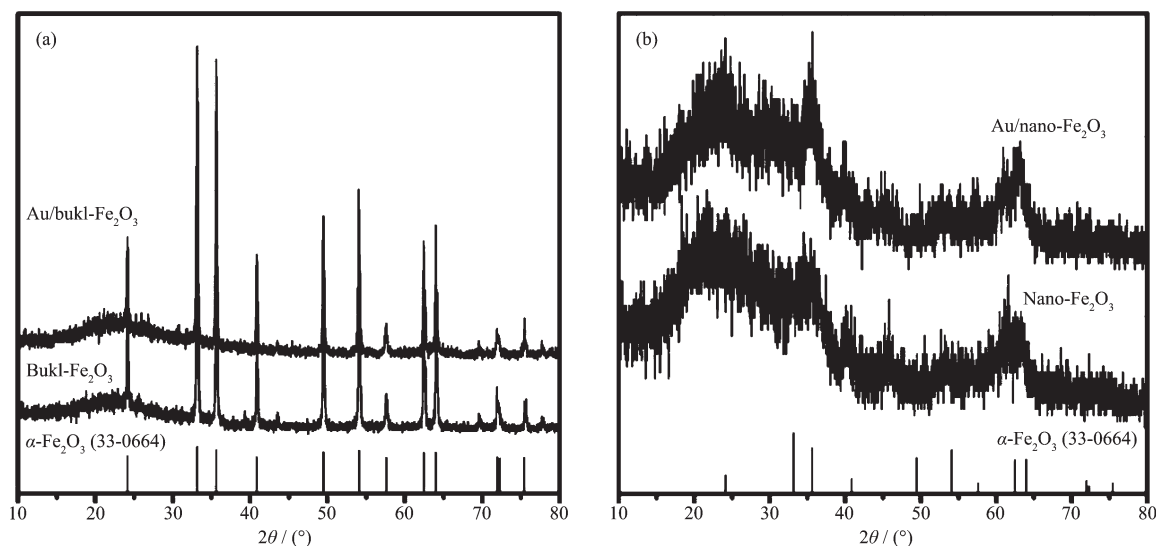


图 1 $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的氮气吸附脱附等温线

Fig.1 N_2 absorption desorption isotherms of $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$

量很低。我们的 FeO_x 是在碱性环境中得到的, 结合相关文献的结果^[15,21-23], 初步判定 FeO_x 主要含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 可能还有少量的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。同时由图 2b 看出, 我们制备的 $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准谱图 (PDF 33-0664) 也较吻合, 这也验证了上面的判定结果。但是, $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰很弱, 远不如块体 Fe_2O_3 尖锐, 这说明 $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的结晶度较差, 并且粒径也较小, 这和其比表面积较大也相一致。 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 特征峰的强度有所增加, 结合其比表面积已减小, 说明负载金的过程中 $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒径有所增加。



(a) $\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Au}/\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$; (b) $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$

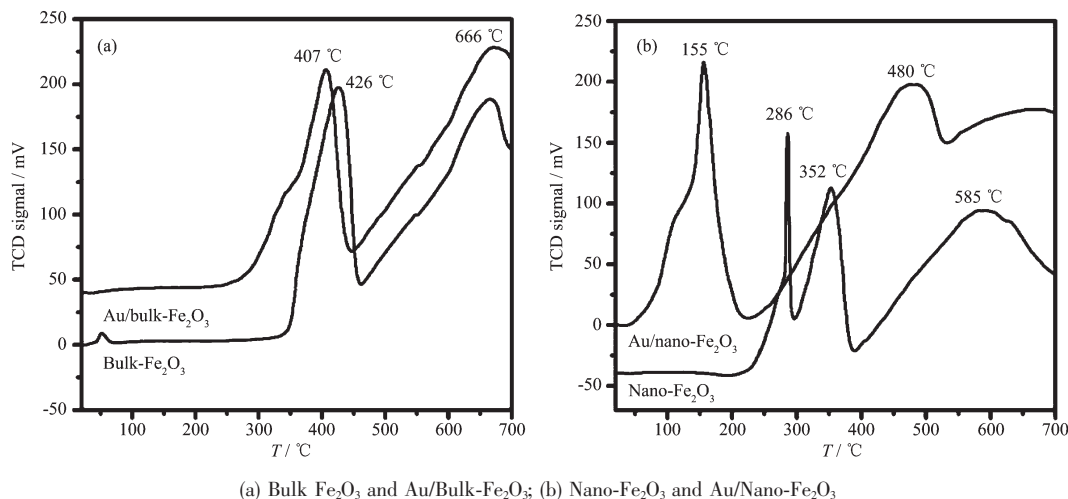
图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples

2.3 程序升温还原(H₂-TPR)

为了了解各样品的氧化还原性质,我们进行了 H₂-TPR 测试,结果如图 3 所示。由图 3a 可知,无论 Bulk-Fe₂O₃ 还是 Au/Bulk-Fe₂O₃ 的 H₂-TPR 都有两组峰,分别在 400 °C 和 660 °C 左右,在小于 400 °C 处还各有一肩峰。根据相关文献,第一个峰温度归属于 Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄ 的还原过程^[11,15,23-24],后者则和 Fe₃O₄ 还原至 FeO 的过程有关^[19,25-26]。Au 沉积在 Bulk-Fe₂O₃ 上后,400 °C 位置的还原峰向低温方向移动了 19 °C,说明 Au 的引入提高了 Bulk-Fe₂O₃ 表面晶格氧的活动性,这与以前的文献结果也一致^[11,26-27]。在图 3b 中,Nano-Fe₂O₃ 的还原峰有 3 个:286 °C、352 °C

和 585 °C。根据文献报道^[11,24,27-29],第一个还原峰可能跟羟基氧化铁的还原有关,这也与 XRD 的表征结果相一致。与 Bulk-Fe₂O₃ 类似,352 °C 和 585 °C 位置的还原峰分别对应于 Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄, 以及 Fe₃O₄ 至 FeO 的还原过程^[24],Nano-Fe₂O₃ 的还原温度的降低可能和其较大的比表面积有关^[11,21]。Au 沉积到 Nano-Fe₂O₃ 上后,对应于 Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄ 过程的还原温度降低了近 200 °C,并且可能和羟基氧化铁的还原过程叠加在一起;Fe₃O₄ 至 FeO 的还原温度也降低了约 100 °C。上述结果表明,Au 沉积到 Nano-Fe₂O₃ 后,极大提高了 Nano-Fe₂O₃ 表面晶格氧的活动性,这将对催化反应非常有利。



(a) Bulk Fe₂O₃ and Au/Bulk-Fe₂O₃; (b) Nano-Fe₂O₃ and Au/Nano-Fe₂O₃

图 3 样品的 H₂-TPR 图

Fig.3 H₂-TPR profiles of samples

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)

为了确定载体表面 Au 的分布及化学状态,我们进行了 XPS 测试,结果如图 4 和表 1。Au/Bulk-Fe₂O₃ 中 Au4f_{7/2} 的电子结合能约在 83.9 eV, 接近 Au⁰ 的电子结合能 84 eV^[30-31], 表明该催化剂中 Au 以金属态存在。结合催化剂的 XPS 和 ICP 测试结果,我们推测 Au/Bulk-Fe₂O₃ 中 Au 高度分散于载体的表面,因此其信号很强。遗憾的是,在相近金含量的 Au/Nano-Fe₂O₃ 中,未检测 Au 的信号。Ar 离子溅射 72 s 后,仍未出现 Au 的信号,这说明载体的表面没有金颗粒存在,或者 Au/Nano-Fe₂O₃ 中 Au 的体相含量(1.5wt%)偏低,以致其表面浓度低于 XPS 的检测限。为了验证后一种可能,我们又采用共沉淀法制备了金含量相近且表征结果已经比较清楚的 Au/Fe₂O₃(CP),进行 XPS 测试。如图 4 和表 1 中所示,检测出了金的信号,这就排除了后一种假设。因

此,我们制备的 Au/Nano-Fe₂O₃ 的结构可能是 Au 在中间,周围被 Nano-Fe₂O₃ 包覆,即类似 Au Core-Nano-Fe₂O₃ Shell,因此检测不到催化剂表面的 Au。

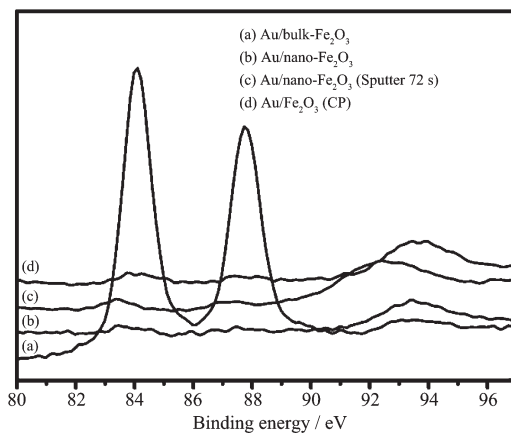


图 4 负载金催化剂的 Au4f XPS

Fig.4 Au4f XPS of Au catalysts

表 1 催化剂中金的含量

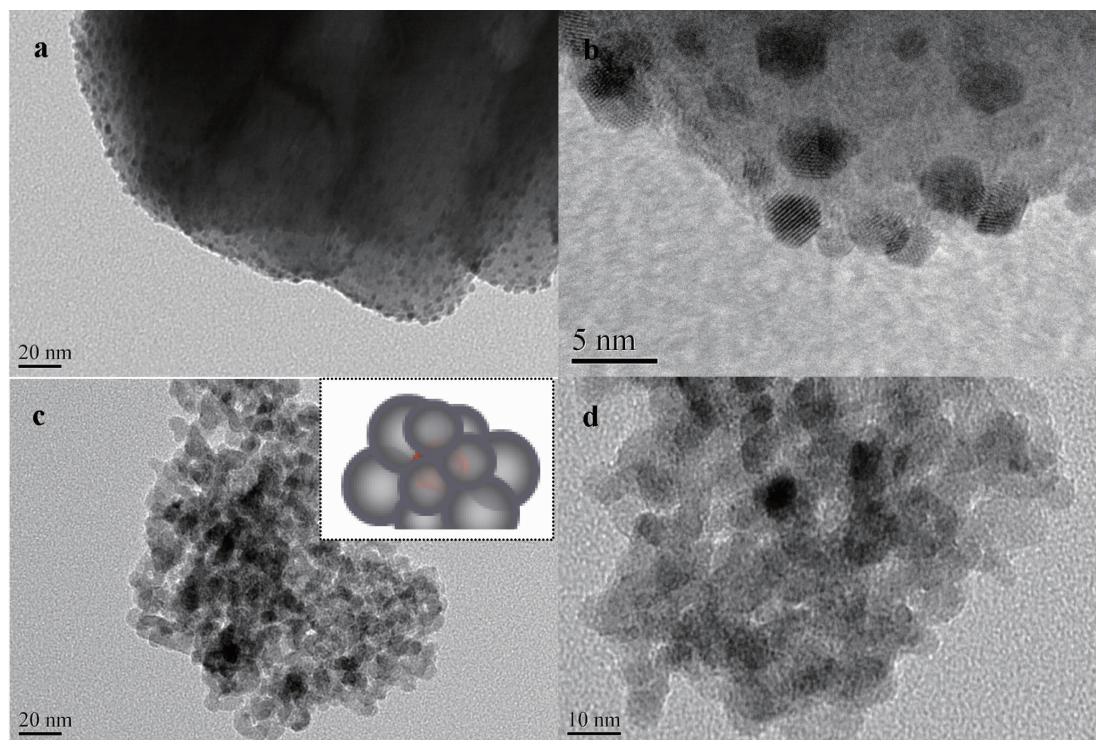
Table 1 Au content of nanocatalysts

Catalysts	ICP / %	XPS / %
Au/Bulk- Fe_2O_3	1.4	2.01
Au/Nano- Fe_2O_3	1.5	No detected
Au/ Fe_2O_3 (CP)	1.3	0.06

2.5 高分辨透射电镜(HRTEM)

为了确定 Au 、 $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的尺寸以及进一步确认 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构, 我们又进行了高分辨透射电镜测试, 结果如图 5 所示。在 $\text{Au}/\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 中,

Au 的平均粒径为 3 nm, 并且可以观测到 Au 的晶格条纹, 其晶面间距为 0.233 nm, 对应于 $\text{Au}(111)$ 晶面^[32-33], 并且可以清晰地看到 Au 高度分散于 $\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面。在 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 中, Au 的平均粒径为 5 nm, $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒径为 5~10 nm, Au 颗粒被包围在 $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 中间, 即类似核壳结构。结合前面的 XPS 表征结果, 我们可以确定 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 为类似核壳结构, 其结构模型如图 5c 中内插图所示。形成该纳米结构的原因正在研究中。



(a, b) $\text{Au}/\text{bulk Fe}_2\text{O}_3$; (c, d) $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$, the inset is the physical model, red and grey colors represent Au and $\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$, respectively

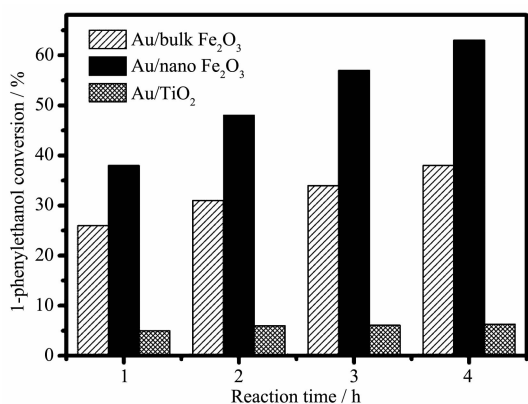
图 5 负载金催化剂的 HRTEM

Fig.5 Representative HRTEM images of supported gold catalysts

2.6 催化性能

以 1-苯乙醇氧化为苯乙酮为探针反应考察上述催化剂的催化性能, 结果如图 6 所示。由图可知, 分别以 $\text{Au}/\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 反应 1 h 时, 1-苯乙醇的转化率分别为 25% 和 38%; 反应 4 h 时, 1-苯乙醇的转化率依次增加到 38% 和 63%, 也就是说 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 比 $\text{Au}/\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 的活性更高。以经典的 Au/TiO_2 作催化剂, 1-苯乙醇的转化率只有 6% 左右, $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 也显示出比 Au/TiO_2 更好的活性。对于负载金催化剂而言, 关于金的粒径与催化活性的关系, 目前通行的认识是在小于 5 nm 时, 其具有较高的催化活性, 且尺寸越小

活性可能越高。本文涉及的 $\text{Au}/\text{Bulk-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Au}/\text{Nano-Fe}_2\text{O}_3$ 中金的粒径分别为 3 nm 和 5 nm, 相应金的分散度为 39% 和 23% (将金纳米颗粒视为球形, 以其粒径计算)^[34-35], 然而前者的活性不如后者, 说明除了金的粒径外, 还有其它因素在起作用, 根据文献以及本文的结果, 载体的种类、尺寸以及金和载体的界面对其性能影响也很大。有文献报道^[36], 与 SiO_2 等惰性载体相比, Fe_2O_3 、 CoO_x 、 NiO_x 等所谓“活泼”载体负载的金催化剂粒径效应不那么明显, 这些载体可以按照 Mars-Van Krevelen 反应机理经历氧化还原的循环而提供具有反应活性的氧化物参与反应^[37], 因此较大尺寸的金颗粒仍可观察到较

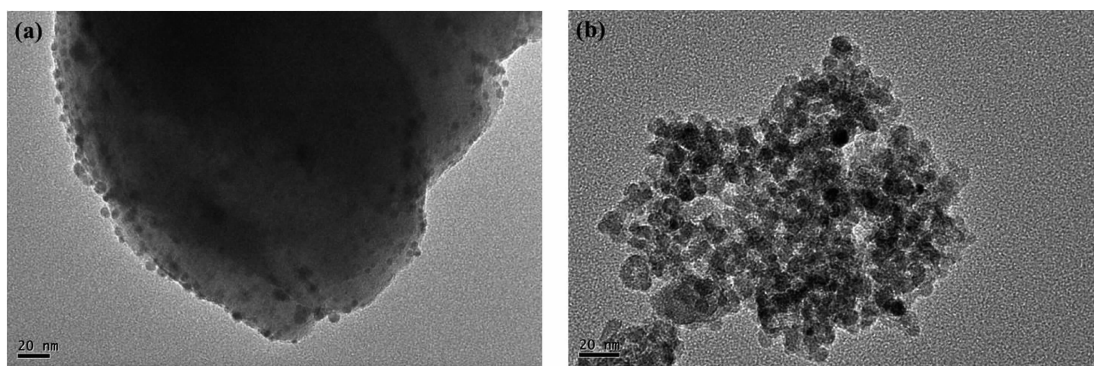


Reaction conditions: 1-phenylethanol 1 mmol, catalysts 0.19 g (0.012 5 mmol Au), *o*-xylene 10 mL, 100 °C, 20 mL·min⁻¹ O₂

图 6 负载金催化剂的催化氧化性能

Fig.6 Catalytic performances of supported gold catalysts. 结合前面的 H₂-TPR 表征结果, Au/Nano-Fe₂O₃ 催化剂中 Nano-Fe₂O₃ 的晶格氧活性更

强,这是该催化体系活性高的一个原因。有很多证据表明催化反应多发生在金-氧化物的界面处,因此接触界面的大小对反应的影响极大^[18,38-40]。本研究所制备的 Au/Nano-Fe₂O₃,金颗粒被氧化铁颗粒四周包裹着,这使得 Au 与 Nano-Fe₂O₃ 有更大的接触界面^[17],同时,金周围的氧化铁并非致密结构,反应分子可以通过颗粒之间的间隙而接触到反应界面,从而获得高的催化性能,这也和我们前期阐明的金-氧化铁半包裹结构的研究结果一致^[18]。反应后 Au/Bulk-Fe₂O₃ 和 Au/Nano-Fe₂O₃ 催化剂的 HRTEM 如图 7 所示。可以看出,反应后两者的形貌基本不变,前者中 Au 的粒径略有增加,由原来的 3 nm 增加至 4 nm,后者中 Au 的粒径基本保持不变。由此可见,壳层 nano Fe₂O₃ 结构一定程度上提高了 Au 纳米颗粒的热稳定性。



(a) Au/bulk Fe₂O₃; (b) Au/Nano-Fe₂O₃

图 7 反应后负载金催化剂的 HRTEM

Fig.7 Representative HRTEM images of supported gold catalysts after reaction

3 结 论

本文通过简便易行的方法制备了 Au/Nano-Fe₂O₃, 并对其进行结构表征和催化性能测试, 得到的结论如下:

(1) Au/Nano-Fe₂O₃ 形成新颖的类似核壳结构即 Au 颗粒被 Nano-Fe₂O₃ 所包覆, 而 Au/Bulk-Fe₂O₃ 的结构则不同, Au 颗粒高度分散于 Bulk-Fe₂O₃ 的表面;

(2) 在 1-苯乙醇的氧化反应中, Au/Nano-Fe₂O₃ 显示出比 Au/Bulk-Fe₂O₃ 更好的催化活性。活性的增强主要与小尺寸的 Nano-Fe₂O₃ 以及 Au 和 Nano-Fe₂O₃ 更大的接触界面有关。

(3) 就 Au/Nano-Fe₂O₃ 而言, 相比金的尺寸, 载体的尺寸的影响更大。

参考文献:

- [1] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, et al. *Chem. Lett.*, **1986**, *2*: 405-408
- [2] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, **1989**, *115*: 301-309
- [3] Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, **1993**, *144*: 175-192
- [4] Bond G C, Thompson D T. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1999**, *41*: 319-388
- [5] Wang M, Wang F, Ma J, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*: 292-294
- [6] Carrettin S, Concepcion P, Corma A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*: 2538-2540
- [7] Guzman J, Carrettin S, Corma A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 3286-3287

- [8] Herzing A A, Kiely C J, Carley A F, et al. *Science*, **2008**, **321**:1331-1335
- [9] Li L, Wang A, Qiao B, et al. *J. Catal.*, **2013**,**299**:90-100
- [10] Zhu Y, Tian L, Jiang Z, et al. *J. Catal.*, **2011**,**281**:106-118
- [11] Milone C, Ingoglia R, Schipilliti L, et al. *J. Catal.*, **2005**, **236**:80-90
- [12] Zhong Z, Ho J, Teo J, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:4776-4782
- [13] Mou X, Wei X, Li Y, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:5107-5120
- [14] Centomo P, Zecca M, Noto V D, et al. *ChemCatChem*, **2010**, **2**:1143-1149
- [15] Liu Y, Jia C J, Yamasaki J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:5771-5775
- [16] Wang G H , Li W C, Jia K M, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**, **364**:42-47
- [17] Shodiya T, Schmidt O, Peng W, et al. *J. Catal.*, **2013**,**300**: 63-69
- [18] Zhao J B, Liu H, Ye S, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:9546-5553
- [19] Zanella R, Giorgio S, Henry C R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:7634-7642
- [20] Peng Q, Zhang Y, Shi F, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 6476-6478
- [21] Neri G, Visco A M, Galvagno S, et al. *Thermochim. Acta*, **1999**,**329**:39-46
- [22] Hutchings G J, Hall M S, Carley A F, et al. *J. Catal.*, **2006**, **242**:71-81
- [23] Quero S G, Lizana F C, Keane M A. *J. Catal.*, **2013**,**303**:41-49
- [24] Carabineiro S A C, Bogdanchikova N, Tavares P B, et al. *RSC Advances*, **2012**,**2**:2957-2965
- [25] Khoudiakov M, Gupta M C, Deevi S. *Appl. Catal. A*, **2005**, **291**:151-161
- [26] Solsona B E, Garcia T, Jones C, et al. *Appl. Catal. A*, **2006**, **312**:67-76
- [27] Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R, et al. *Catal. Today*, **2007**, **122**:341-351
- [28] Ilieva L I, Andreeva D H, Andreev A A. *Thermochim. Acta*, **1997**,**292**:169-174
- [29] Albonetti S, Bonelli R, Delaigle R, et al. *Appl. Catal. A*, **2010**,**372**:138-146
- [30] Park E D, Lee J S. *J. Catal.*, **1999**,**186**:1-11
- [31] Wang L, Meng X, Wang B, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**: 5003-5005
- [32] Wu B, Zhang H, Chen C, et al. *Nano Res.*, **2009**,**2**:975-983
- [33] Bonelli R, Albonetti S, Morandi V, et al. *Appl. Catal. A*, **2011**,**395**:10-18
- [34] Bond G C, Thompson D T. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1999**,**41**: 319-388
- [35] Bi Q Y , Du X L, Liu Y M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:8926-8933
- [36] Schubert M M, Hackenberg S, VanVeen A C, et al. *J. Catal.*, **2001**,**197**:113-122
- [37] Gluhoi A C, Bogdanehikova N, Nieuwenhuys B E. *J. Catal.*, **2005**,**229**:154-162
- [38] Yan T, Redman D W, Yu W Y, et al. *J. Catal.*, **2012**,**294**: 216-222
- [39] Kang Y, Ye X, Chen J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**: 1499-1505
- [40] Cargnello M, Doan-Nguyen V V T, Gordon T R, et al. *Science*, **2013**,**341**:771-773