

## 在 Mo 改性的 Rh/AC(Rh/MoO<sub>x</sub>) 催化剂上的四氢糠醇选择性加氢

韩立峰 张 伟 鲁墨弘 李明时\* 单玉华

(常州大学石油化工学院, 江苏省精细化工重点实验室, 常州 213164)

**摘要:** 以 Mo 改性的 Rh/AC (Rh-MoO<sub>x</sub>/AC) 为催化剂, 研究了四氢糠醇加氢开环制备 1,5-戊二醇的催化性能。采用 TEM、XPS 和 NH<sub>3</sub> 吸附热量表征催化剂, 并考察了反应工艺条件。表征结果表明, 低价态 Mo 所提供的中等强度的酸中心是加入 Mo 可提高催化剂活性的主要原因。催化反应结果表明: 以水为溶剂, 以  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$  的 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC 为催化剂, 还原温度为 550 °C, 反应温度为 120 °C, 反应压力为 8 MPa, 反应时间为 10 h, 四氢糠醇的转化率为 64%, 1,5-戊二醇的选择性为 100%。

**关键词:** 催化剂; 催化剂制备; 催化加氢; Rh-MoO<sub>x</sub>/AC 催化剂; 四氢糠醇; 1,5-戊二醇

中图分类号: O643.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)02-0297-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.056

## Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydrofurfuryl Alcohol to 1,5-Pentanediol over Mo Modified Rh/AC (Rh-MoO<sub>x</sub>/AC) Catalysts

HAN Li-Feng ZHANG Wei LU Mo-Hong LI Ming-Shi\* SHAN Yu-Hua

(Key Lab of Fine Chemical Engineering, Jiangsu, School of Petrochemical Engineering,  
Changzhou University, Changzhou, 213164, China)

**Abstract:** Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol was investigated over Mo modified Rh/AC (Rh-MoO<sub>x</sub>/AC) catalysts. The Rh-MoO<sub>x</sub>/AC catalysts were characterized by TEM, XPS and microcalorimetry of NH<sub>3</sub> adsorption. The reaction conditions of the hydrogenolysis were optimized. The results show that the medium strength acid site, provided by MoO<sub>x</sub> with lower oxidation state by doping molybdenum, is the main factor for improving the catalytic activity. The optimized reaction conditions are catalyst-Rh-MoO<sub>x</sub>/AC with molar ratio  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}$  of 0.15, reduction temperature of 550 °C, reaction temperature of 120 °C, reaction pressure of 8 MPa, reaction time of 10 h and using water as the solvent. Under these conditions, 64% conversion of tetrahydrofurfuryl alcohol with selectivity of almost 100% toward 1,5-pentanediol is obtained.

**Key words:** catalysis; catalyst preparation; catalytic hydrogenation; Rh-MoO<sub>x</sub>/AC catalyst; tetrahydrofurfuryl alcohol; 1,5-pentanediol

## 0 前 言

利用生物质资源作为原材料代替石油生产化学品在化学工业中已经变得越来越重要了<sup>[1-2]</sup>。因此, 开发以生物质平台化合物为基础原料生产大需求量化学品的单体 1,5-戊二醇, 具有重要的工业意义。

呋喃及其衍生物, 比如糠醛和 5-羟甲基糠醛都

可以分别利用戊糖和己糖进行酸催化脱水得到<sup>[3]</sup>。这些化合物可以代替石油, 制造塑料和精细化学品<sup>[4-5]</sup>。四氢糠醇由于其可降解性和低毒性被当成一种绿色溶剂广泛用于溶解脂肪和树脂<sup>[6]</sup>。四氢糠醇的另一种用途是生产 1,5-戊二醇。1,5-戊二醇的下游产品具有广泛用途和良好性能, 是重要化工原料, 在增塑剂、墨水和喷墨油墨、涂料和香料、聚氨

收稿日期: 2014-09-16。收修改稿日期: 2014-12-01。

国家自然科学基金(No.21307009); 江苏高校优势学科建设工程项目; 江苏省高校自然科学基金基础研究项目(No.12KJB530001)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: mingshili@cczu.edu.cn

酯和聚酯的生产方面应用广阔<sup>[7]</sup>。随着全球环保意识的不断增强,人们更加青睐 1,5-戊二醇下游环保型产品,如聚酯胶黏剂、聚酯热熔胶等<sup>[8]</sup>。

由于原料不同,1,5-戊二醇的主要合成方法有环戊二烯法、戊二酸直接加氢法、戊二酸二甲酯加氢法、糠醇法以及乙烯醚和丙烯醛法。然而,这些方法都存在着一些不足。早期,有关文献报道了 Cu 系催化剂对四氢糠醇催化加氢的催化性能,得到的主要产物是 1,2-戊二醇,而 1,5-戊二醇的选择性很低<sup>[9]</sup>。因此,制备一种高选择性的催化剂是非常必要的。最近,有文献报道了以 Re 系金属改性的 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂对四氢糠醇加氢制备 1,5-戊二醇有较高的收率<sup>[10-13]</sup>。笔者在文献的基础上,以活性炭(AC)为载体,制备了 Mo 改性的 Rh/AC 催化剂,考察了不同  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}$ 、不同还原温度对催化剂的影响,并通过催化剂表征探讨 Mo 在催化反应中的作用,在此基础上考查了温度、压力对反应的影响,获得最优的反应工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

四氢糠醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇,阿拉丁试剂有限公司;正戊醇,分析纯,上海凌风化学试剂有限公司;Rh-MoO<sub>x</sub>/AC 催化剂,自制;活性炭(比表面积 714 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,孔容 0.165 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,孔径 2.79 nm),陕西瑞科新材料股份有限公司;氮气、氢气,工业品。

### 1.2 催化剂的制备

称取适量的活性炭于烧杯中,加入配置好的 Rh/Cl<sub>3</sub> 溶液于室温下浸渍 12 h,再放在 110 °C 的烘箱中干燥 3 h,接着在烘干的 Rh/AC 催化剂中加入适量的 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 溶液于室温下浸渍 12 h,再于 110 °C 下烘干 3 h。最后把制备好的催化剂用 H<sub>2</sub> 还原 3 h,钝化 1 h。催化剂 Rh 负载量均为 5%,Mo 与 Rh 的物质的量的比  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}$  分别为 0,0.05,0.1,0.15,0.2 和 0.5。

### 1.3 催化剂的表征

TEM 采用日本电子株式会社的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜观测催化剂微观形貌。XPS 采用英国 Thermo VG 公司 Multilab 2000 型 X 射线光电子能谱仪测定催化剂表面组成和元素的化合态。光源为 Mg K $\alpha$ ( $h\nu=1\,253.6\text{ eV}$ ),通过能 20 eV,以标准 C1s(284.6 eV)峰来校准其他元素的特征峰。微量吸附量热测定在 C80 量热仪上进行,以 NH<sub>3</sub> 为探针

分子,样品吸附前经 500 °C 氢气还原 2 h,再抽真空 2 h 处理后,在 35 °C 进行吸附热测定,每次 NH<sub>3</sub> 气体导入量为 1~10 mol,直至体系平衡压力达到 500~800 Pa。

### 1.4 加氢反应

在带搅拌的 100 mL 不锈钢高压反应釜中,加入适量催化剂,四氢糠醇 1 g,蒸馏水 19 g,关闭反应釜,用氮气置换反应釜中的空气 3 次,升温至 120 °C,充入氢气使反应压力至 8 MPa,开始搅拌,恒温反应 10 h,反应结束,关闭装置。待反应液分层后,取样,用气相色谱进行分析,气相色谱采用 CP3800 色谱仪(CP-Sil5 CB,30 m×0.25 mm×0.39  $\mu\text{m}$ ),起始温度为 120 °C,最终温度为 240 °C,升温速率为 20 °C·min<sup>-1</sup>,气化室温度为 240 °C,检测器温度为 240 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 催化剂的 XPS 分析

通过 XPS 可以表征催化剂表面金属的价态。经不同温度氢气还原 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ ) 催化剂样品的 XPS 谱图见图 1。

图 1 中特征峰均以 C1s 峰(284.6 eV)为定标标准,可以看出 350 °C 还原的催化剂上观察到了结合能分别在 232.6 和 236.0 eV 附近的特征峰;而 450、550 和 650 °C 还原的催化剂样品的峰形大体是一致的,除观察到结合能分别在 232.6 和 236.0 eV 附近的特征峰外,还观察到 228.6 eV 附近的特征峰。通常,在 Mo3d 解析谱中位于 232.6 eV 处的特征峰归属于 Mo<sup>6+</sup> 的 3d<sub>5/2</sub> 电子,结合能 236 eV 处的结合能

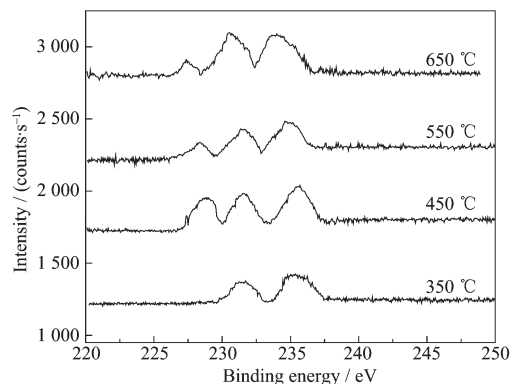


图 1 不同还原温度 5%Rh-MoO<sub>x</sub>/AC ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ ) 的 XPS 图

Fig.1 XPS spectra over the Mo3d region for 5%Rh-MoO<sub>x</sub>/AC ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ ) at different reduction temperatures

特征峰对应于 Mo<sup>6+</sup>的 3d<sub>3/2</sub>, 而结合能位于 228.6 eV 处的特征峰归属于 Mo<sup>2+</sup>价态。由此说明,经 350 °C 还原的催化剂中只有 Mo<sup>6+</sup>物种,而没有观察到 Mo<sup>2+</sup>价态。当还原温度升至 450 °C, Mo<sup>6+</sup>物种才能被还原为 Mo<sup>2+</sup>。Mo<sup>2+</sup>的存在可能有利于四氢糠醇的吸附活化,这可以从下面的实验结果得到验证。

### 2.1.2 催化剂的透射电镜分析

透射电镜可观察到负载型催化剂表面金属组分的颗粒大小及分散情况。分别经 350 °C、450 °C、550 °C、650 °C 下还原的 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ )催化剂样品的 TEM 照片见图 2。

从图 2 可以看出, a 图中金属粒子的尺寸大约为 3 nm, b 图和 c 图中金属粒子的尺寸大约为 4 nm, d 图中金属粒子的尺寸大约为 25 nm。通常情况下,还原温度升高会导致金属晶粒发生团聚而增大,从图中可以看出,在还原温度为 350 °C~550 °C 范围内,对金属分散度影响不大,金属粒径为 3~4 nm,还原温度达 650 °C 会导致金属晶粒尺寸显著增

大,从而引起催化活性下降,这与下述反应结果相符。

### 2.1.3 NH<sub>3</sub> 吸附热量表征催化剂酸性

微量吸附量热是表征固体表面吸附性能的有效方法,通过测定 NH<sub>3</sub> 吸附的微分吸附热可表征催化剂表面酸中心的强度, NH<sub>3</sub> 吸附的覆盖度(吸附量)可表征催化剂表面酸中心数目。不同 Mo 含量的 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC 催化剂的 NH<sub>3</sub> 吸附量热图见图 3。

从图 3a 可以看出,不含 Mo 的 Rh/AC 催化剂上 NH<sub>3</sub> 吸附量仅为 210 μmol·g<sup>-1</sup>, 含有 Mo 的催化剂 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ )和 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.5$ )的 NH<sub>3</sub> 吸附量分别达到 330 和 450 μmol·g<sup>-1</sup>。从图 3b 可以看出, 不含 Mo 的 Rh/AC 催化剂上 NH<sub>3</sub> 吸附的初始吸附热仅为 60 kJ·mol<sup>-1</sup>, 且绝大部分是弱吸附, 含有 Mo 的催化剂 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ )和 Rh-MoO<sub>x</sub>/AC( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.5$ )上 NH<sub>3</sub> 吸附的初始吸附热分别达到 97 和 106 kJ·mol<sup>-1</sup>。由此说明, Mo 的引入使催化剂的酸中心数目和酸强度都有显著

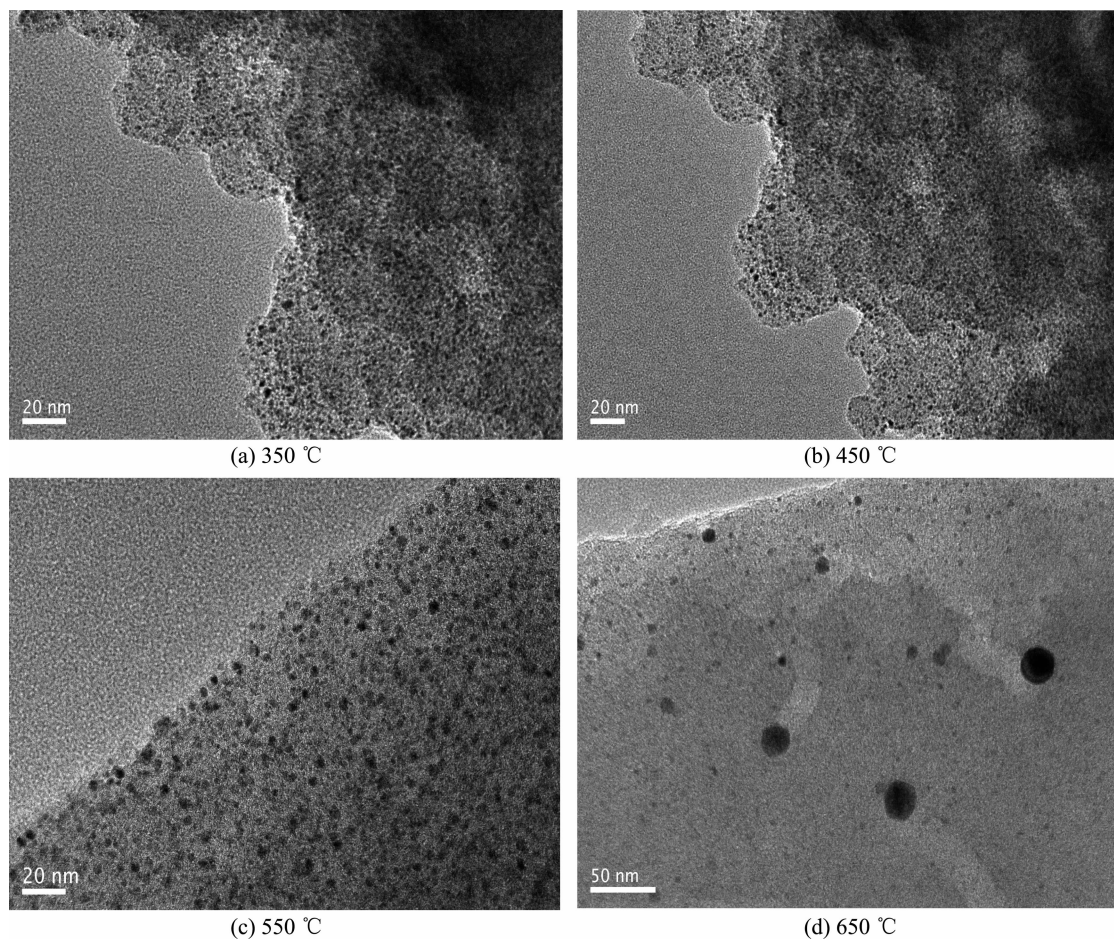
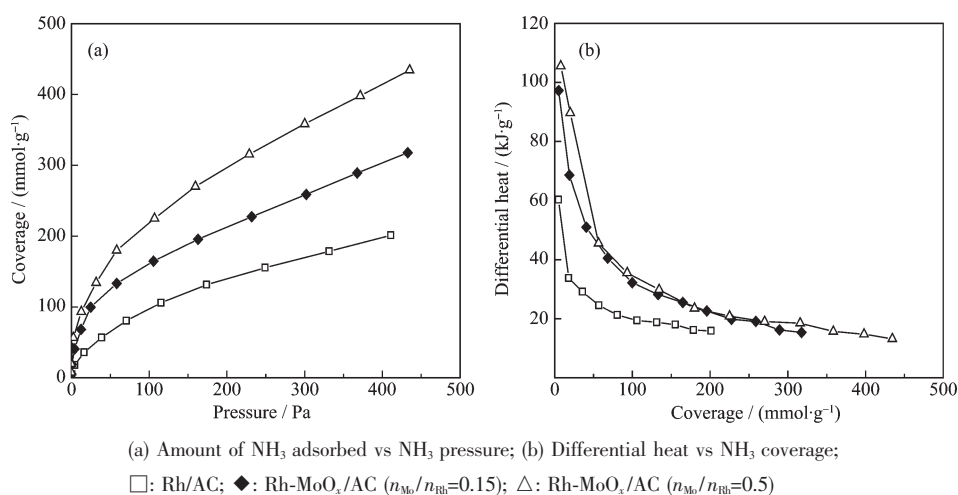


图 2 不同温度还原的 5%Rh-MoO<sub>x</sub>/AC ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ )催化剂的 TEM 图

Fig.2 TEM images of 5%Rh-MoO<sub>x</sub>/AC ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ ) at different reduction temperatures

图 3 不同 Mo 含量催化剂的  $\text{NH}_3$  吸附量热图Fig.3 Microcalorimetric adsorption of  $\text{NH}_3$  over the catalysts

增大。作者认为,四氢糠醇加氢开环制备 1,5-戊二醇反应需要双功能催化剂,Rh 提供加氢功能,Mo 主要提供开环所需的酸性功能。低价态 Mo 所提供的中等强度的酸中心是加入 Mo 可提高催化剂活性的主要原因。

## 2.2 四氢糠醇加氢反应性能

### 2.2.1 $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}$ 对反应的影响

$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}$  对反应的影响如表 1 所示。

由表 1 可以看出:随着  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}$  的增加,四氢糠醇的转化率先升高后下降,在  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$  时,四氢糠醇的转化率最高,达到 76%,而 1,5-戊二醇的选择性并没有明显的变化。从表中可以看出,微量的

钼含量对于改变催化剂的活性有着重要的影响,较高的催化活性是由 Rh 和  $\text{MoO}_x$  的相互作用的结果。根据已有文献可知, $\text{MoO}_x$  可催化醇氧化,醇分子可以吸附在  $\text{MoO}_x$  表面从而形成 Mo-醇物种<sup>[14]</sup>。前述催化剂表征结果表明,催化剂经适当温度还原会出现低价态  $\text{Mo}^{2+}$ ,这种低氧化态  $\text{MoO}_x$  表现出中等强度的酸性。因此,我们可以推断,低氧化态  $\text{MoO}_x$  中的中等强度酸性中心所具有的开环作用与金属 Rh 具有的加氢中心协同作用,是 Rh- $\text{MoO}_x$ /AC 催化剂对四氢糠醇加氢制备 1,5-戊二醇具有较高催化活性和选择性的主要原因。

表 1 钼和铑的物质的量的比对四氢糠醇加氢反应性能的影响

Table 1 Effect of molar ratio Mo/Rh on the hydrogenolysis of the tetrahydrofurfuryl alcohol

| Entry | $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}$ | Conversion / % | Selectivity of product / % |         |        |
|-------|-------------------------------|----------------|----------------------------|---------|--------|
|       |                               |                | 1,5-PeD                    | 1,2-PeD | Others |
| 1     | 0                             | 10             | 100                        | —       | —      |
| 2     | 0.05                          | 57             | 99                         | —       | 1      |
| 3     | 0.10                          | 64             | 100                        | —       | —      |
| 4     | 0.15                          | 76             | 100                        | —       | —      |
| 5     | 0.20                          | 72             | 100                        | —       | —      |
| 6     | 0.50                          | 70             | 100                        | —       | —      |

Reaction conditions: 20 ml aqueous solution of 5wt% THFA,  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=8\text{ MPa}$ ,  $t=10\text{ h}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.28\text{ g}$ , Catalyst reduction temperature= $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , PeD=pentanediol.

### 2.2.2 催化剂还原温度对反应的影响

催化剂的还原温度对反应的影响如表 2 所示。

由表 2 可以看出催化剂的还原温度对于催化剂的活性影响非常明显,随着催化剂还原温度的升

高,四氢糠醇的转化率先升高后下降,但是 1,5-戊二醇的选择性并没有明显变化。由表 2 结合图 1 可以看出,在较低的还原温度下,不会出现  $\text{Mo}^{2+}$  价态的  $\text{MoO}_x$ ,而在相对较高的还原温度下都出现了

表 2 还原温度对四氢糠醇加氢反应性能的影响

Table 2 Effect of reduction temperature on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol

| Entry | Reduction temperature / °C | Conversion / % | Selectivity of product / % |         |        |
|-------|----------------------------|----------------|----------------------------|---------|--------|
|       |                            |                | 1,5-PeD                    | 1,2-PeD | Others |
| 1     | 350                        | 15             | 100                        | —       | —      |
| 2     | 450                        | 29             | 99                         | 1       | —      |
| 3     | 550                        | 64             | 100                        | —       | —      |
| 4     | 650                        | 16             | 100                        | —       | —      |

Reaction conditions: 20 mL aqueous solution of 5wt% THFA,  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=8\text{ MPa}$ ,  $t=10\text{ h}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.1\text{ g}$ , PeD=pentanediol.

Mo<sup>2+</sup>价态的 MoO<sub>x</sub>, 由此可以推断出, Mo<sup>2+</sup>价态有利于提高催化剂的活性。同时再结合表 2 和图 2 可以看出, 当还原温度过高时, 金属粒子的尺寸明显变大, 金属粒子出现了团聚现象, 影响了催化剂的活性。由以上结果可以得出, 催化剂的最佳还原温度为 550 °C。

### 2.2.3 反应温度对反应的影响

反应温度对反应的影响如表 3 所示。

由表 3 可以看出: 反应温度低于 160 °C, 四氢

糠醇的转化率随着反应温度的升高逐步增加, 而反应温度高于 160 °C, 由于受热力学平衡限制, 四氢糠醇转化率随温度升高而降低。另一方面, 反应温度为 100 °C 和 120 °C 时, 产物中只检测到 1,5-戊二醇, 而反应温度升高至 140 °C, 产物中开始出现 1,2-戊二醇及其它副产物, 随着反应温度升高, 1,5-戊二醇的选择性逐步下降。综合考虑, 选择最优反应温度为 120 °C。

表 3 反应温度对四氢糠醇加氢反应活性的影响

Table 3 Effect of temperature on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol

| Entry | Temperature / °C | Conversion / % | Selectivity of product / % |         |        |
|-------|------------------|----------------|----------------------------|---------|--------|
|       |                  |                | 1,5-PeD                    | 1,2-PeD | Others |
| 1     | 100              | 37             | 100                        | —       | —      |
| 2     | 120              | 64             | 100                        | —       | —      |
| 3     | 140              | 66             | 98                         | 1       | 1      |
| 4     | 160              | 72             | 98                         | 1       | 1      |
| 5     | 180              | 46             | 93                         | 4       | 3      |
| 6     | 200              | 32             | 84                         | 8       | 7      |

Reaction conditions: 20 mL aqueous solution of 5wt% THFA,  $P=8\text{ MPa}$ ,  $t=10\text{ h}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.1\text{ g}$ , Catalyst: Rh-MoO<sub>3</sub>/AC ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ ), Catalyst reduction temperature=550 °C, PeD=pentanediol.

### 2.2.4 反应压力对反应的影响

反应压力对反应的影响如表 4 所示。

由表 3 可以看出: 反应压力对四氢糠醇的转化率影响明显, 随着反应压力的增加, 四氢糠醇的转

化率逐渐升高, 当反应压力为 8 MPa 时, 四氢糠醇的转化率达到 64%, 考虑到设备的限制, 未进一步提高压力试验。同样从表中可以看出, 反应压力的变化对 1,5-戊二醇的选择性没有明显影响。综合考

表 4 反应压力对四氢糠醇加氢反应活性的影响

Table 4 Effect of pressure on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol

| Entry | Pressure / MPa | Conversion / % | Selectivity of product / % |         |        |
|-------|----------------|----------------|----------------------------|---------|--------|
|       |                |                | 1,5-PeD                    | 1,2-PeD | Others |
| 1     | 4              | 3              | 100                        | —       | —      |
| 2     | 6              | 35             | 100                        | —       | —      |
| 3     | 8              | 64             | 100                        | —       | —      |

Reaction conditions: 20 mL aqueous solution of 5wt% THFA,  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10\text{ h}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.1\text{ g}$ , Catalyst: Rh-MoO<sub>3</sub>/AC ( $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ ), Catalyst reduction temperature=550 °C, PeD=pentanediol.

虑,选择反应压力为 8 MPa。

### 3 结 论

以活性炭为载体,通过 Mo 改性的铑/炭(Rh-MoO<sub>x</sub>/AC) 催化剂对四氢糠醇加氢制备 1,5-戊二醇表现出较高的活性和选择性。Rh-MoO<sub>x</sub>/AC 催化剂的最佳  $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Rh}}=0.15$ , 催化剂最佳还原温度为 550 °C, 还原产生的低价态 Mo 所提供的中等强度的酸中心是加入 Mo 可提高催化剂活性的主要原因。在优化的反应条件下:以水为溶剂,原料四氢糠醇浓度为 5%,催化剂用量为原料质量的 10%,反应温度为 120 °C,压力为 8 MPa,时间为 10 h,四氢糠醇的转化率为 64%,1,5-戊二醇的选择性为 100%。

#### 参考文献:

- [1] George W, Huber, Sara I, et al. *Chem. Rev.*, **2006**,**106**:4044-4089
- [2] Avelino C, Sara I, Alexandra V. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2411-2502
- [3] ZHAO Hui-Ji(赵会吉), XING Jing-Xian(邢金仙), LIU Chen-Guang(刘晨光). *J. China Univ. Petrol.* (石油大学学报), **2003**,**27**(1):91-94
- [4] Bicker M, Hirth M, Vogel H. *Green Chem.*, **2003**,**5**:280-284
- [5] Juben N C, Yuriy R L, James A D. *Green Chem.*, **2007**,**9**:342-350
- [6] Manoj A T, Vijaykumar V M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**(10):3275-3282
- [7] Schlaf M. *Dalton Trans.*, **2006**:4645-4653
- [8] HUANG Ji-Yue(黄集钺), BAI Xiao-Lin(白晓琳), CHENG Guang-Jian(程光剑), et al. *Chem. Intermed.* (化工中间体), **2007**,**26**(2):11-13
- [9] Adkins H, Connor R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**,**53**:1091-1093
- [10] Shuichi K, Ippei F A, Shimao, et al. *Chem. Commun.*, **2009**:2035-2037
- [11] Shuichi K, Naoyuki U, Yasunori S, et al. *J. Catal.*, **2009**,**267**(1):89-92
- [12] Kaiyou C, Shuichi K, Takeshi K, et al. *Chemcatchem*, **2010**,**2**(5):547-555
- [13] Shuichi K, Yoshinao N, Keiichi T. *J. Catal.*, **2011**,**280**:221-229
- [14] Seman M, Kondo J N, Domen K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(50):12965-12977