

NO 和 NO₂ 在 V₂O₅/AC 催化剂表面的反应行为孙德魁^{1,2}, 刘振宇^{1,3}, 贵国庆¹, 黄张根¹, 刘清雅³, 肖 勇¹¹中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001²中国科学院研究生院, 北京 100049³北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

摘要: 采用程序升温脱附、在线质谱和原位漫反射红外光谱等手段, 比较了 NO 和 NO₂ 在 V₂O₅ 及 V₂O₅/AC 催化剂表面的选择催化还原 (SCR) 反应行为. 结果表明, 氨以质子态 NH₄⁺ 和共价态 NH₃ 分子两种形态吸附于纯 V₂O₅ 表面, V=O 为氨的主要吸附活性位. 无氧状态下, NO 和 NO₂ 皆可与吸附于 V₂O₅ 表面的 NH₃ 反应, 并且 NO₂ 与吸附态 NH₃ 的反应活性高于 NO. 但在 V₂O₅/AC 催化剂表面, 同样在无氧条件下, NO 几乎不与吸附态 NH₃ 反应, 而 NO₂ 却可以反应并生成 N₂. 在 V₂O₅/AC 表面, NO 很容易被气相 O₂ 氧化为 NO₂, 然后参与 SCR 反应. 可见, NO₂ 是 NO 在 V₂O₅/AC 表面发生 SCR 反应的中间体.

关键词: 五氧化二钒; 活性炭; 氮氧化物; 氨; 选择性催化还原

中图分类号: O643/X7

文献标识码: A

Reaction of NO and NO₂ with NH₃ over V₂O₅/AC CatalystSUN Dekui^{1,2}, LIU Zhenyu^{1,3,*}, GUI Guoqing¹, HUANG Zhanggen¹, LIU Qingya³, XIAO Yong¹¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China³State Key Laboratory of Chemical Resources Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: Temperature-programmed desorption, on-line mass spectroscopy, and in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy were performed to study selective catalytic reduction (SCR) of NO and NO₂ with NH₃ over V₂O₅ and activated carbon (AC)-supported V₂O₅ (V₂O₅/AC). The results show that both protonated (NH₄⁺) and molecularly coordinated (NH₃) ammonia species form on the V₂O₅ surface and V=O bond is the primary active site. Both NO₂ and NO can react with the adsorbed ammonia in the absence of oxygen, but the activity of NO₂ is superior to that of NO. On the V₂O₅/AC surface, NO₂ still can react with the adsorbed NH₃ species to form N₂, but NO shows little activity unless oxygen is present. SCR of NO on V₂O₅/AC proceeds through oxidation of NO to NO₂ by oxygen on the AC surface followed by reaction of NO₂ with NH₃ species adsorbed and activated on the V₂O₅ surface.

Key words: vanadium oxide; activated coke; nitrogen oxide; ammonia; selective catalytic reduction

燃煤产生的 NO_x 是污染大气的主要物质之一. NH₃ 选择性催化还原 (SCR) NO_x 技术是目前应用最广泛的烟气 NO_x 脱除技术^[1-3]. 国际上工业化的 SCR 催化剂以 V₂O₅/TiO₂ 为主体并添加 WO₃ 和/或 MoO₃, 具有很高的脱硝活性^[2,4], 但其操作温度需高于 350 °C^[5,6], 以防止低温下烟气中 SO₂ 的毒化作用. 这样高的温度要求使得脱硝单元只能装在除尘系统上游, 难以与很多锅炉系统配套, 因此能够在除尘之后使

用的低温催化剂成为国内外的研究重点^[7].

有关低温 SCR 催化剂的报道很多, 其中活性焦 (AC) 负载 V₂O₅ 的催化剂 (V₂O₅/AC) 在 180~250 °C 表现出很高的脱硝活性^[8,9], 在低含水条件下 SO₂ 不仅不会毒化催化剂而且会促进脱硝反应^[10,11]. 目前有关 V₂O₅/AC 催化剂表面 NH₃ 的吸附和活化等脱硝机理的认识取得一些进展. 如马建蓉等^[12]通过程序升温脱附-质谱 (TPD-MS) 研究发现, V₂O₅/AC 具有比

收稿日期: 2009-05-29.

联系人: 刘振宇. Tel: (0351)4053091; E-mail: zyliu@sxicc.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20736001, 20877078); 国家高技术研究发展计划 (863 计划 2007AA05Z310).

AC 更高的 NH₃ 氧化活性以及更高的 SCR 反应活性和选择性; 刘清雅等^[13]对 SCR 催化剂表面的 NH₃ 吸附与活化做了系统总结, 指出 NH₃ 的吸附和阶段性氧化脱氢是 SCR 反应的核心步骤。

很多催化剂上 SCR 反应主要发生在气相 NO 和经吸附并活化的 NH₃ 之间, 但在 AC 催化剂表面 NO 容易被 O₂ 氧化为 NO₂^[14,15], 这被认为是炭基催化剂脱硝机理重要的组成部分^[16~19]。可见, 虽然 NO₂ 在全部 NO_x 中的含量较少, 但在反应中的作用很大^[20]。

对于 V₂O₅/AC 催化剂, Galvez 等^[21]通过暂态实验提出气相 NO 与吸附态 NH₃ 发生反应。而 Huang 等^[22]通过 TPD 和 IR 等手段提出, 吸附于催化剂表面 Lewis 酸位的 NH₃ 既和气相 NO 反应, 也和吸附态 NO₂ 反应, 但对于 NO 和 NO₂ 反应性能的区别未做进一步讨论。为进一步揭示 NO 和 NO₂ 在 V₂O₅/AC 催化剂表面的反应行为, 本文采用原位漫反射红外光谱 (DRIFTS) 和 TPD-MS 技术对此进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制 V₂O₅/AC 催化剂。将山西新华化工厂的活性焦 (AC) 筛分至 30~60 目, 常温浸渍于 NH₄VO₃-H₂C₂O₄ 溶液中 5 h, 然后依次在 50 和 110℃ 下分别干燥 6 和 12 h。将干燥后的样品于 500℃ Ar 气氛中煅烧 5 h 后, 再于 250℃ 空气中氧化 5 h, 制得 V₂O₅ 负载量为 2% 的 V₂O₅/AC 催化剂。

1.2 催化剂的表征

TPD 实验在直径为 10 mm 的固定床反应器中进行。将 0.15 g 样品装入反应器中, 升至 120℃ 干燥 0.5 h 后降至室温, 然后以 100 ml/min 的流速通入含 0.15% NH₃ 或 0.02% NO₂ 的 Ar 气 1 h, 再经常温 Ar 吹扫 0.5 h 后通入反应气, 以 10℃/min 升温至 400℃。用 Blazers OmniStar 200 型四极杆质谱 (MS) 在线检测整个过程的尾气组成。吸附实验在原位漫反射红外光谱仪上进行, 采用 Equinox 55 傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Bruker 公司), KBr 分束器和 MCT 检测器。漫反射附件为美国 Thermo Spectra-Tech 公司 0030-102 反应池, ZnSe 窗片。所用气体 (含 0.15% NH₃, 0.15% NO 和 0.02% NO₂ 的 Ar) 经流量计控制后通入反应池, 总流量为 100 ml/min。所有红外数据采用 Kubelka-Munk 函数形式采集, 红外分辨率为 8

cm⁻¹, 扫描 200 次。

2 结果与讨论

2.1 NO 和 NO₂ 在 V₂O₅ 表面的反应行为

图 1 为 200℃ 时 V₂O₅ (分析纯, 上海科晶精细化学品公司) 表面吸附 NH₃ 并经 Ar 吹扫后与 NO 和 NO₂ 的反应行为, V₂O₅ 自身的吸收谱已经作为背景扣除。经 NH₃ 吸附后, V₂O₅ 表面在 3000~3450 cm⁻¹ 出现了强吸收峰, 归属于吸附态 NH₃ 在 V₂O₅ 表面产生的强吸附^[3]。随后通入 NO 或 NO₂ 后, 归属于 NH₃ 的这些吸收峰强度逐渐降低, 说明 NH₃ 被 NO 或 NO₂ 消耗, 表明吸附态的 NH₃ 均可与 NO 和 NO₂ 发生反应。但比较通入 NO 和 NO₂ 各 15 min 后的红外谱后可以看到, 后者的 NH₃ 吸收峰比前者的略低, 这意味着在 V₂O₅ 表面吸附的 NH₃ 更易于与 NO₂ 反应。

为了比较 NO 和 NO₂ 与吸附态 NH₃ 的反应行为, 图 2 给出了 V₂O₅ 在 30℃ 下吸附 NH₃ 后, 分别在 NO 和 NO₂ 气氛中程序升温的 DRIFTS 谱。可以看到, 吸附 NH₃ 后 V₂O₅ 表面在 3000~3450 cm⁻¹ 出现了归属于吸附态 NH₃ 的强吸收峰, 在 2969 (2δ_{as}H-N-H) 和

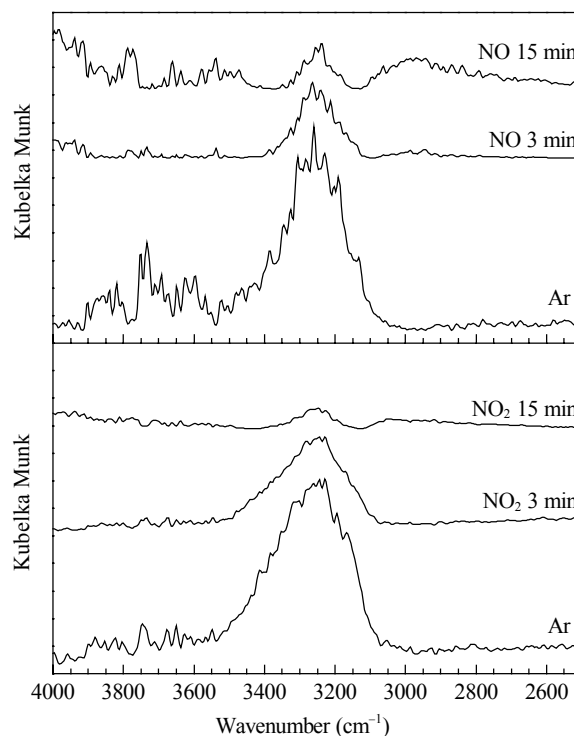


图 1 200℃ 下, NO 和 NO₂ 与 V₂O₅ 表面吸附态 NH₃ 的反应

Fig. 1. In situ DRIFTS spectra of V₂O₅ adsorbed with NH₃ at 200 °C and purged by Ar, then contacted with NO or NO₂.

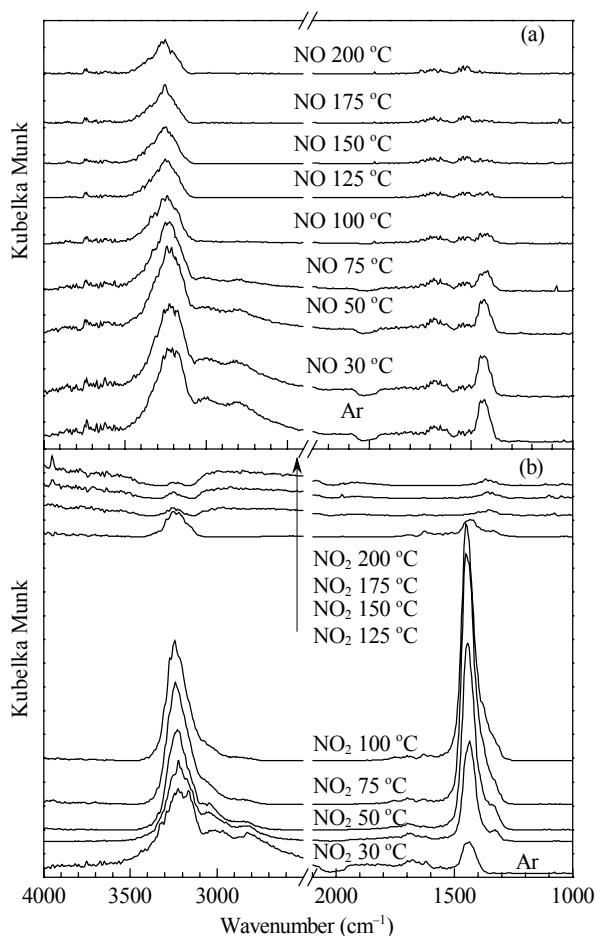


图 2 NH_3 在 V_2O_5 表面于 NO 和 NO_2 气氛中升温的 DRIFTS 谱

Fig. 2. In situ DRIFTS spectra of V_2O_5 at various temperatures during TPO in NO (a) and NO_2 (b) after NH_3 adsorption at 30°C .

1625 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{H-N-H}$) 处出现了归属于 Lewis 酸位 NH_3 的吸收峰, 在 2801 ($2\delta_{\text{as}}\text{H-N-H}$), 1687 ($\delta_{\text{as}}\text{H-N-H}$) 和 1448 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{H-N-H}$) 等处出现了归属于 Brönsted 酸位的 NH_4^+ 离子的吸收峰^[1,3,4], 说明 NH_3 以两种形态吸附于 V_2O_5 表面. 在 2030 和 1979 cm^{-1} 处出现的负峰可归属于 $\text{V}_5^+=\text{O}$ 键的振动吸收^[3,23], 这说明 NH_3 吸附于 V_2O_5 表面的 $\text{V}=\text{O}$ 位.

分别通入 NO 和 NO_2 后, V_2O_5 表面的 NH_3 吸收峰强度随着温度的升高逐渐降低, 同时 $\text{V}=\text{O}$ 处的负吸收峰逐渐变小, 但不同气氛中 NH_3 吸收峰降低的规律明显不同, 这说明虽然 NO 和 NO_2 都能和吸附于 V_2O_5 表面的 NH_3 发生反应, 但差异较大. 30°C 通入 NO 后, NH_3 吸收峰没有明显变化, 但随着温度的升高, NH_3 的所有吸收峰均逐渐减弱, 这可能源于温度升高后 NO 和吸附态 NH_3 的反应以及 NH_3 的脱附.

相比而言, 30°C 下通入 NO_2 后, $3000\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 之间的 N-H 键吸收峰明显降低, 1448 cm^{-1} 处的 NH_4^+ 离子吸收峰强度明显增高 (特别是在 100°C 以下), 这说明即使在常温下, NO_2 也可能与吸附态 NH_3 发生反应, 而生成的 H_2O 使 V_2O_5 表面的 NH_3 转变成了 NH_4^+ , 因为尽管 V_2O_5 本身只有 Lewis 酸位, 但吸附的水会与 $\text{V}=\text{O}$ 键作用生成 V-OH (或 V_5^+-OH), 从而将 Lewis 酸位转变为 Brönsted 酸位, 由此形成 $-\text{NH}_4^+$ ^[13,24], 这从侧面反映了 NO_2 可能优先和 Lewis 酸位的共价态 NH_3 反应, 并且 NH_4^+ 吸收峰增强和 $\text{V}=\text{O}$ 负峰减弱同时出现也说明 $\text{V}=\text{O}$ 是共价态 NH_3 的主要吸附活性位. 当温度升至 200°C 时, 图 2 (a) 中 $3000\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 间的 N-H 键吸收峰仍保留一定的强度, 在 1625 和 1514 cm^{-1} 处还能观察到分别归属于 NH_3 和 NH_2 的弱吸收峰, 这说明即使温度升至 200°C , 仍有 NH_3 存在, 且不与 NO 反应. 在 150°C 时, 图 2 (b) 中 $3000\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 处的 N-H 键吸收已经相当弱, 1625 和 1514 cm^{-1} 处的 NH_3 和 NH_2 的吸收峰也基本观察不到; 至 200°C 时, 在 1365 cm^{-1} 处和 $2900\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ 间出现了弱吸收峰, 显示 NO_2 在 V_2O_5 表面发生吸附, 说明 NH_3 消耗完毕后 NO_2 在 V_2O_5 表面发生了吸附. 显然, 在 V_2O_5 表面 NO_2 比 NO 更易与吸附态 NH_3 发生反应.

2.2 NO 和 NO_2 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 表面的反应行为比较

图 3 为 $2\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 在 30°C 吸附 NH_3 饱和并经 Ar 吹扫后, 分别在 Ar, NO 和 NO_2 气氛中升温时的 NH_3 逸出和 N_2 生成曲线. 从 NH_3 逸出曲线可以看出, Ar 气氛中 NH_3 在 135°C 有一个很强的逸出峰, 说明 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 对 NH_3 有明显的吸附能力; NO 气氛中有两个 NH_3 逸出峰, 分别位于 110 和 146°C , 但逸出总量与 Ar 条件下的差别不大, 说明没有氧气时, NO 与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 表面吸附态 NH_3 的反应非常有限, NO 可能有选择地消耗了某些吸附态 NH_3 , 使得 135°C 的峰强度降低, 从而使 110 和 146°C 处峰突出. 这说明 NH_3 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 表面可能存在多种吸附形态.

从图 3(b) 可以看到, 在 Ar 和 NO 气氛中几乎没有 N_2 生成, 但在 NO_2 气氛中, 153°C 处出现了一个较强的 N_2 峰, 表明 NO_2 和吸附的 NH_3 发生了 SCR 反应. 由此可见, 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 表面 NO 基本不与消耗吸附态 NH_3 反应, 所以没有 N_2 生成; 而 NO_2 消耗了大量的吸附态 NH_3 并生成 N_2 , 发生了明显的 SCR 反应.

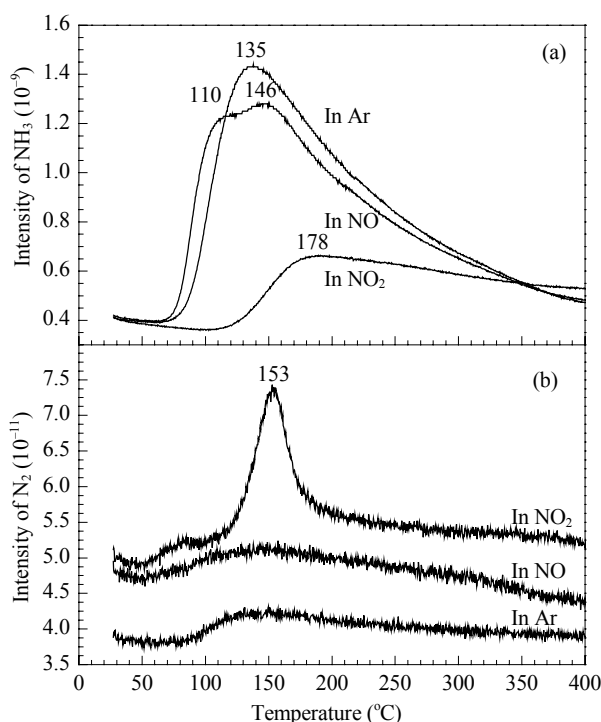


图3 2%V₂O₅/AC 吸附 NH₃ 后在 Ar, NO 和 NO₂ 气氛中的 NH₃ 释放行为 (a) 和 N₂ 的生成曲线 (b)

Fig. 3. MS curves of NH₃ (a) and N₂ (b) from 2%V₂O₅/AC during TPD or TPO in Ar, NO, and NO₂.

2.3 V₂O₅/AC 表面的 SCR 反应

对于 NH₃-SCR 脱硝反应, 目前有两种反应机理, 即 Eley-Rideal 机理和 Langmuir-Hinshelwood 机理, 前者认为吸附态 NH₃ 和气相 (或弱吸附相) 的 NO_x 发生反应, 后者认为反应发生在吸附态 NH₃ 和吸附态 NO_x 之间. 其机理差异是参与 SCR 反应的 NO_x 是否吸附. 普遍认为, 在较高温度下 (350 °C 左右) 使用的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂遵循 Eley-Rideal 机理^[1,2,12,20]. 对于在较低温度下 (200 °C 以下) 使用的 V₂O₅/AC 催化剂, 图 3 已经表明 NO₂ 与 NH₃ 反应的能力明显强于 NO, 且 NO 在无氧条件下几乎不与 NH₃ 发生反应, 但不能确定 NO₂ 以何种状态参与 SCR 反应.

图 4 为 V₂O₅/AC 在 30 °C 吸附 NO₂ 后分别于 Ar 和 NH₃ 气氛中升温的 NO₂ 逸出曲线. 可以看到, Ar 气氛中在 153 °C 有一个很强的 NO₂ 脱附峰, 且在 92 °C 和 220 °C 处各有一个肩峰, 说明 NO₂ 在 V₂O₅/AC 表面有很明显的吸附, 吸附态至少有三种. 相比之下, NH₃ 气氛中 NO₂ 的逸出峰强度明显较低, 只在 144 °C 处有一个强度较弱的峰, 说明 NH₃ 消耗了吸附于 V₂O₅/AC 表面的 NO₂, 即 V₂O₅/AC 表面的 SCR 反

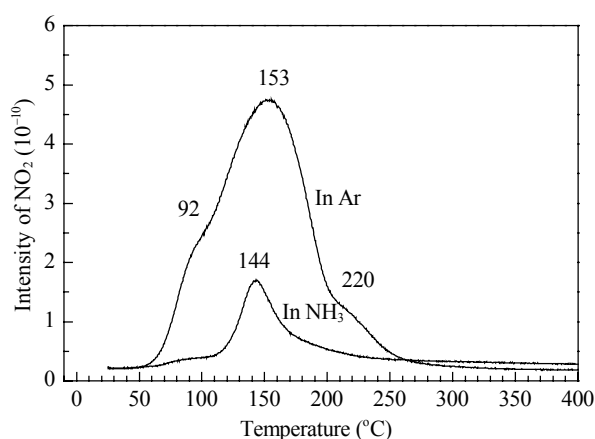


图4 Ar 和 NH₃ 气氛中 NO₂ 的释放行为

Fig. 4. NO₂ release behavior of 2%V₂O₅/AC in Ar or NH₃.

应通过 Langmuir-Hinshelwood 机理完成.

研究表明, NO 在 AC 表面很容易被 O₂ 氧化为 NO₂^[15,25,26], 这有可能是 O₂ 促进 V₂O₅/AC 表面 SCR 反应的原因. 为了进一步认识吸附态 NO₂ 的 SCR 反应行为, 图 5 对比了 V₂O₅/AC 于 30 °C 分别吸附 NO₂ 或 NO+O₂ 混合气, 并经 Ar 吹扫后再与 NH₃ 接触的

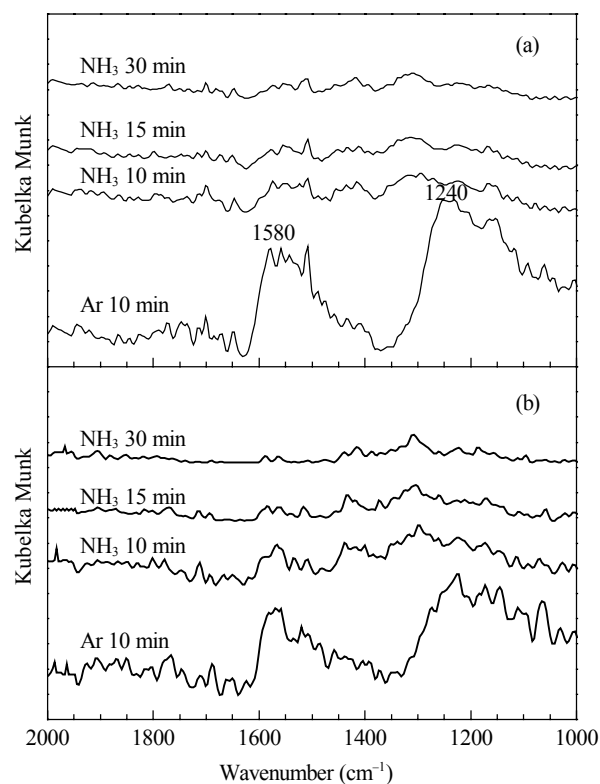


图5 NO₂ (a) 和 NO+O₂ (b) 在 2%V₂O₅/AC 表面吸附后与 NH₃ 反应的 DIRFITS 谱

Fig. 5. DIRFITS spectra of 2%V₂O₅/AC purged by Ar after NO₂ (a) and NO+O₂ (b) adsorption at 30 °C, and then contacted with NH₃.

DIRFITS 谱. 可见吸附 NO_2 后样品在 1580 cm^{-1} 附近和 $1200\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ 间出现了两个宽的、属于吸附态 NO_2 的特征吸收峰^[1,27,28], 通入 NH_3 后这两处吸收带的强度逐渐降低直至消失, 整个过程没有看到 NH_3 的吸收峰. 这说明吸附的 NO_2 与 NH_3 发生了反应, NH_3 与 NO_2 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 表面的竞争吸附很弱. 而吸附 $\text{NO}+\text{O}_2$ 后样品也出现了 NO_2 的两个宽吸收峰, 通入 NH_3 后这两处吸收带也逐渐降低直至消失, 说明在 O_2 存在下, NO 被氧化为 NO_2 吸附于催化剂表面, 进而和 NH_3 进行 SCR 反应.

图 6 是 AC 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 吸附 $\text{NO}+\text{O}_2$ 的 DIRFITS 谱. 经 Ar 吹扫后, 在 1580 处和 $1200\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ 间出现了吸附态 NO_2 的吸收峰, 表明 NO 在 AC 表面很容易被氧化成 NO_2 . 值得指出的是, 1580 cm^{-1} 处是个单一吸收峰, 而非图 5 中很宽的谱带, 说明 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 上的 V_2O_5 有很强的氧化性, 可将 NO 氧化为多种类型的 NO_x . 通入 NH_3 后, NO_2 吸收峰的降低比图 5 中明显慢得多, 这说明 AC 的 SCR 活性远不如 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$, 这是因为 V_2O_5 促进了 NH_3 的吸附和活化^[13].

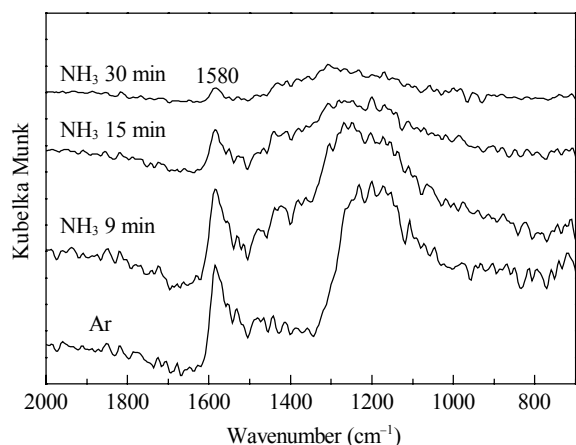


图 6 $\text{NO}+\text{O}_2$ 在 AC 表面吸附后与 NH_3 反应的 DIRFITS 谱

Fig. 6. DIRFITS spectra of AC purged by Ar after adsorption of $\text{NO}+\text{O}_2$ at $30\text{ }^\circ\text{C}$, and then contacted with NH_3 .

3 结论

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂表面的 SCR 脱硝过程遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理, NO_2 是 NO 的反应中间体. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 氨在催化剂上以 V_2O_5 为活性中心形成 NH_3 和 NH_2 等物种, NO_2 与吸附态 NH_3 的反应活性明显大于 NO ; 对于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$, 无氧条件下 NO 很难与吸

附的氨物种反应. SCR 过程包括 AC 表面上 NO 被 O_2 氧化为 NO_2 , NH_3 在 V_2O_5 表面的吸附与活化以及吸附态 NO_2 与吸附态 NH_3 的反应三个步骤.

参 考 文 献

- Ramis G, Busca G, Bregani F, Forzatti P. *Appl Catal*, 1990, **64**: 259
- Ramis G, Yi L, Busca G, Turco M, Kotur E, Willey R J. *J Catal*, 1995, **157**: 523
- Centeno M A, Carrizosa I, Odorizola J A. *Appl Catal B*, 2001, **29**: 307
- Parvulescu V I, Boghosian S, Parvulescu V, Jung S M, Grange P. *J Catal*, 2003, **217**: 172
- Bosch H, Janssen F. *Catal Today*, 1988, **2**: 369
- Forzatti P. *Catal Today*, 2000, **62**: 51
- Qi G, Yang R T. *J Catal*, 2003, **217**: 434
- Zhu Z P, Liu Z Y, Liu S J, Niu H X. *Appl Catal B*, 1999, **23**: L229
- Lazaro M J, Galvez M E, Ruiz C, Juan R, Moliner R. *Appl Catal B*, 2006, **68**: 130
- Zhu Z P, Liu Z Y, Niu H X, Liu S J. *J Catal*, 1999, **187**: 245
- Zhu Z P, Liu Z Y, Liu S J, Niu H X. *Appl Catal B*, 2001, **30**: 267
- 马建蓉, 刘振宇, 黄张根, 刘清雅. 催化学报 (Ma J R, Liu Zh Y, Huang Zh G, Liu Q Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 91
- 刘清雅, 刘振宇, 李成岳. 催化学报 (Liu Q Y, Liu Zh Y, Li Ch Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 636
- Mochida I, Kisamori S, Hironaka M, Kawano S, Matsu-mura Y, Yoshikawa M. *Energy Fuels*, 1994, **8**: 1341
- Zawadzki J, Wisniewski M, Skowronska K. *Carbon*, 2003, **41**: 235
- Juntgen H, Richter E, Kuhl H. *Fuel*, 1988, **67**: 775
- Shiraham N, Mochida I, Korai Y, Choi K H, Enjoji T, Shimahara T, Yasutake A. *Appl Catal B*, 2005, **57**: 237
- Tang X, Hao J, Yi H, Li J. *Catal Today*, 2007, **126**: 406
- Mochida I, Korai Y, Shirahama M, Kawano S, Hada T, Seo Y, Yoshikawa M, Yasutake A. *Carbon*, 2000, **38**: 227
- Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. *Appl Catal B*, 1998, **18**: 1
- Galvez M E, Boyano A, Lazaro M J, Moliner R. *Chem Eng J*, 2008, **144**: 10
- Huang B, Huang R, Jin D, Ye D. *Catal Today*, 2007, **126**: 279
- Jung S M, Grange P. *Appl Catal B*, 2002, **36**: 325
- Ramis G, Busca G, Lorenzelli V, Forzatti P. *Appl Catal*, 1990, **64**: 243
- Zhu Z P, Liu Z Y, Liu S J, Niu H X. *Fuel*, 2000, **79**: 651
- Richter E. *Catal Today*, 1990, **7**: 93
- Kijlstra W S, Brands D S, Poels E K, Blik A. *J Catal*, 1997, **171**: 208
- Qi G, Yang R. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 15738