

纳米孔炭负载 MnO_x 催化剂上苯甲醇氧化反应性能刘 钢¹, 张秀艳¹, 徐 跃², 张 敏¹, 贾明君¹, 张文祥¹, 吴通好¹¹吉林大学化学学院, 吉林长春 130021²吉林大学分析测试中心, 吉林长春 130021

摘要: 以纳米孔炭(NC)为载体,采用浸渍法制备了一系列 MnO_x/NC 催化剂,并用于以空气为氧源的苯甲醇液相氧化反应. 通过X射线衍射、X射线光电子能谱、 N_2 吸附-脱附和 H_2 -程序升温还原等手段对催化剂进行了表征,考察了催化剂中 Mn 负载量和焙烧温度,以及反应条件等对反应性能的影响. 结果表明,10% MnO_x/NC 催化剂的活性较高,反应 4 h 后苯甲醇转化率可达 80.4%;明显高于活性炭负载的 MnO_x 催化剂. 这主要归因于其表面存在大量高分散、且易于还原的 Mn 物种.

关键词: 纳米孔炭; 氧化锰; 负载型催化剂; 苯甲醇; 氧化反应; 苯甲醛; 活性炭

中图分类号: O643

文献标识码: A

Nanoporous Carbon Supported MnO_x Catalysts for Oxidation of Benzyl AlcoholLIU Gang¹, ZHANG Xiuyan¹, XU Yue², ZHANG Min¹, JIA Mingjun^{1,*}, ZHANG Wenxiang¹, WU Tonghao^{1,*}¹College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, Jilin, China²Measurement and Testing Center, Jilin University, Changchun 130021, Jilin, China

Abstract: A series of nanoporous carbon (NC) supported MnO_x catalysts (MnO_x/NC) prepared by conventional wet impregnation were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, N_2 adsorption-desorption, and H_2 -temperature programmed reduction. They were tested as catalysts for the oxidation of benzyl alcohol using air as the oxygen source. The influence of various factors such as Mn loading, calcination temperature, and reaction conditions on their catalytic performance was investigated. The 10% MnO_x/NC catalyst exhibited its relatively high activity (80.4% conversion of benzyl alcohol after 4 h reaction), which is much higher than that of the catalyst prepared using conventional activated carbon as the support. The excellent catalytic activity of MnO_x/NC can be mainly assigned to the formation of highly dispersed and easily reduced MnO_x species on the surface of the NC support.

Key words: nanoporous carbon; manganese oxide; supported catalyst; benzyl alcohol; oxidation; benzaldehyde; activated carbon

醇氧化生成相应的羰基化合物是有机合成中的重要反应之一^[1];目前工业上仍主要采用含氧无机化合物(如重铬酸盐和高锰酸盐)作为氧化剂,产生的重金属盐会造成严重的环境污染^[2~4].从绿色化学角度考虑,开发氧气或空气氧化醇类的工艺路线已成为今后研究和发展的主要趋势.负载型贵金属催化剂(如 Pd, Pt 或 Au 等)在这类反应中表现出较为优异的催化性能^[5~8];但价格昂贵,因而限制了它们的实际应用.研究表明,不同类型的氧化锰(MnO_x)催

化剂在以氧气为氧化剂的苯甲醇氧化反应中表现出较好的催化性能.文献[9~11]发现,隐钾锰矿型八面体分子筛(K-OMS-2,含有 MnO_6 八面体结构)能高选择性地催化气相氧分子与苯醇、烯丙基醇及脂肪醇的液相氧化反应.胡敬等^[12]研究表明,低温焙烧的无定形 MnO_x 对苯甲醇液相氧化反应具有较高的催化活性,并且催化剂性能与 Mn 物种存在的状态密切相关,易于还原的 MnO_x 物种的存在有利于反应的进行.Tang 等^[13,14]采用浸渍法制备的活性炭(AC)负载

收稿日期: 2010-04-23.

联系人: 贾明君. Tel: (0431)85155390; E-mail: jiamj@jlu.edu.cn

吴通好. Tel: (0431)88499140; E-mail: wth@jlu.edu.cn

基金来源: 新世纪优秀人才支持计划; 国家自然科学基金(20403006); 高等学校博士学科点基金新教师项目(20090061120024).

的 MnO_x 催化剂, 在苯甲醇液相氧化反应中表现出良好的催化性能. 他们认为, AC 表面高分散的 MnO_x 物种是反应的主要活性中心.

综上可见, 有效地调控 Mn 物种的存在状态是获得高性能催化剂的关键. 对于炭载催化剂而言, 炭材料本身的孔结构和表面性质等影响反应物及产物分子的吸附与扩散, 同时也会影响负载活性相物种的分散和存在状态^[15,16]. 近期多种结构新颖的多孔性炭材料相继被合成出来, 如以介孔硅基材料为硬模板制备的 CMK 系列炭材料^[17]、以嵌段共聚化合物为模板, 通过自组装方法制备的介孔炭材料^[18]等. 这都为炭载催化剂的设计和开发提供了新的契机.

最近, 本研究组报道了一种制备纳米孔炭的新方法, 即先采用溶胶-凝胶法制得一种含有磷铝组分和柠檬酸的有机/无机复合物前驱体, 之后通过高温炭化和去除磷铝组分即可得到纳米孔炭 (NC) 材料^[19]. 这类材料具有均一的孔径分布, 并且表面存在大量羧基和醌基等含氧官能团, 具有良好的潜在应用前景^[20]. 基于此, 本文以 NC 为载体, 制备了一系列 MnO_x/NC 催化剂, 并用于以空气为氧源的苯甲醇液相氧化反应, 考察了 Mn 负载量、焙烧温度等制备参数对催化剂性能的影响, 研究了催化剂稳定性以及在无溶剂条件下的反应性能. 另外, 还采用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和程序升温还原 (TPR) 等手段对催化剂结构和表面性质进行了表征, 探讨了载体性质与催化剂活性中心及反应性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

NC 参照文献[19]制备. 原料柠檬酸:蔗糖: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 摩尔比为 0.5:1.0:1.0:1.0. AC 为商品煤质活性炭 (淮北联炭化工有限公司).

采用浸渍法制备炭载 MnO_x 催化剂. 首先取 0.14 ml 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (50%) 加入到 1.5 ml 的 H_2O 中, 搅拌条件下向溶液中加入 0.5 g 的 NC, 继续搅拌 3 h 后, 放入 383 K 烘箱中干燥过夜. 将干燥后的粉末置于管式炉中以 2.5 K/min 的速率升至 873 K, 恒温保持 6 h, 得到催化剂记为 MnO_x/NC . 当焙烧温度分别为 473 和 673 K 时, 催化剂分别记为 $\text{MnO}_x/\text{NC}-473$ 和 $\text{MnO}_x/\text{NC}-673$.

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相分析在 Lab 6000 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 射线, Ni 单色器, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA. N_2 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 型微孔测量仪上进行, 于 673 K 脱气 12 h, 液氮温度下吸附. TPR 实验在自制装置上进行, 以 H_2 -Ar 混合气为载气, TCD 为检测器. 首先将 50 mg 催化剂在 Ar 中于 373 K 预处理 1 h, 在 H_2 -Ar 混合气流中以 10 K/min 的速率进行程序升温. XPS 表征在 VGESCALAB Mark II 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 以 Mg K_α 射线为发射源.

1.3 催化剂的评价

苯甲醇液相氧化反应在装有回流冷凝管的 50 ml 三颈烧瓶中进行. 油浴加热, 冷凝管上部开口端有一个气球, 充入空气. 典型反应条件和步骤为: 首先将 10 ml 甲苯和 1 mmol 苯甲醇加入到三颈烧瓶中, 加热至 353 K 后加入 0.3 g 催化剂, 然后打开连接气球的活塞开始反应. 无溶剂条件下的苯甲醇氧化反应在附有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中进行. 产物分析在 Shimadzu GC-8A 型气相色谱仪上进行, HP-5 毛细管色谱柱, FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相

图 1 为不同催化剂样品的 XRD 谱. 可以看出, 经 873 K 焙烧的 NC 负载 MnO_x 催化剂只在 $2\theta = 26^\circ$ 和 44° 附近出现两个相对较宽的衍射峰, 可归属为炭载体 (002) 和 (101) 晶面的衍射^[19,20]. 经不同温度焙烧的样品, 衍射峰没有明显变化. 所有 MnO_x/NC 催化剂上均未出现 MnO_x 晶相的衍射峰. 这表明 Mn 物种高度分散在载体上. 在 10% MnO_x/AC 样品上, 除载体本身的衍射峰外, 还在 $2\theta = 35^\circ$, 41° 和 59° 附近出现了可归属为 MnO_x 晶相的衍射峰 (JCPDS 01-078-0424), 表明在该样品中至少有一部分 Mn 物种是以团聚的 MnO_x 晶相粒子的形式存在.

2.2 催化剂的织构性质

表 1 列出了 NC 和 AC 载体及其负载 MnO_x 样品的织构性质. NC 载体的吸附-脱附等温线 (图略) 可归属为 IV 型, 表明样品中有大量介孔存在. 其平均孔径为 3.4 nm, 比表面积为 $1072 \text{ m}^2/\text{g}$. AC 的吸附-脱附等温线归属为 I 型, 表明样品中有大量微孔

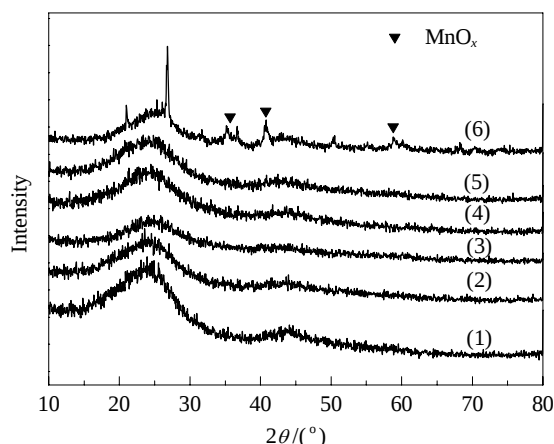


图 1 不同催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of various carbon supported MnO_x catalyst samples. (1) 5% MnO_x/NC ; (2) 10% MnO_x/NC ; (3) 15% MnO_x/NC ; (4) 10% $\text{MnO}_x/\text{NC-473}$; (5) 10% $\text{MnO}_x/\text{NC-673}$; (6) 10% MnO_x/AC . NC—nanoporous carbon; AC—activated carbon. 473 and 673 refer to calcination temperature (K) of the samples.

表 1 不同炭载体和催化剂样品的结构性质

Table 1 Textural properties of carbon supports and carbon-supported MnO_x catalysts

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Volume (cm^3/g)	Pore size ^a (nm)
NC	1072	0.91	3.4
10% MnO_x/NC	785	0.64	3.4
AC	598	0.30	<2.0
10% MnO_x/AC	473	0.22	<2.0

^aAverage pore diameter calculated from desorption branch by the BJH model.

存在, 其比表面积为 $598 \text{ m}^2/\text{g}$. 负载 Mn 后, 各样品的比表面积和孔体积均有所减小. 与 AC 载体相比, NC 载体的比表面积、孔体积和孔径均较大. 这有利于活性相物种在载体表面的高度分散.

2.3 催化剂表面 Mn 的性态

图 2 为不同炭载 MnO_x 催化剂的 XPS 谱. 根据文献 [21~23] 报道, MnO , Mn_2O_3 和 MnO_2 中 Mn^{2+} , Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 电子结合能分别为 640.9, 641.8 和 642.4 eV; 当有载体或第二组分元素存在时, 电子结合能会发生相应的变化. 采用 Lorentzian-Gaussian 法对 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 谱图进行解迭处理所得到的三个主要谱峰为 640.9, 642.5 和 644.1 eV, 可分别归属为 Mn^{2+} , Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的信号. 这表明各样品中均同时存在三种价态的 Mn 物种. 与 MnO_x/AC 样品相比, 以 NC 为载体制备的样品中 Mn^{3+} 含量相对较高, 说明 MnO_x/NC 样品中存在相对较多的 Mn_2O_3 物种.

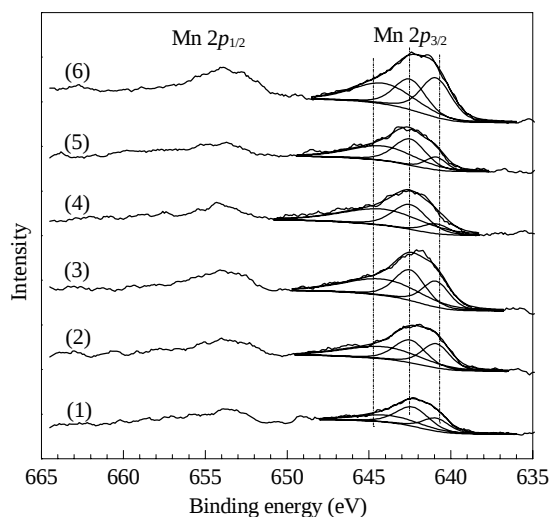


图 2 不同催化剂样品的 XPS 谱

Fig. 2. XPS spectra of various carbon-supported MnO_x catalysts. (1) 5% MnO_x/NC ; (2) 10% MnO_x/NC ; (3) 15% MnO_x/NC ; (4) 10% $\text{MnO}_x/\text{NC-473}$; (5) 10% $\text{MnO}_x/\text{NC-673}$; (6) 10% MnO_x/AC .

随着 MnO_x/NC 样品焙烧温度的升高, 样品表面 Mn^{4+} 含量相对减少, Mn^{2+} 含量增加, 样品表面 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 物种的总量增加. 这表明焙烧温度也会对 Mn 物种的价态产生一定的影响.

2.4 催化剂的催化活性

图 3 是 MnO_x/NC 和 MnO_x/AC 催化剂上苯甲醇氧化反应结果. 作为对比, 还给出了 MnO_2 (焙烧 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 制得) 上的反应结果. 由图可见, 所有负载型 MnO_x 催化剂均表现出较高的催化活性 (目的

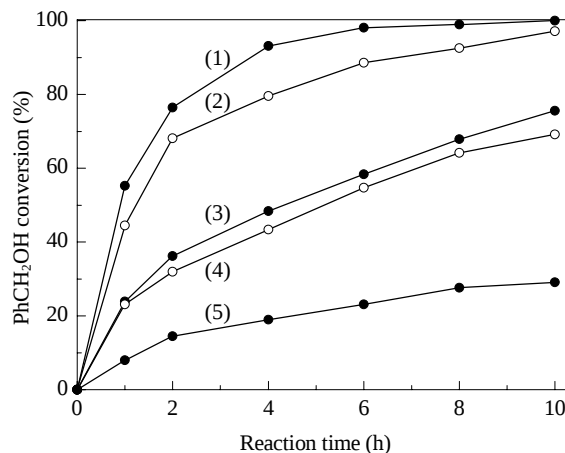


图 3 不同催化剂样品上苯甲醇氧化反应

Fig. 3. Catalytic oxidation of benzyl alcohol over various carbon-supported MnO_x catalysts. (1) 15% MnO_x/NC ; (2) 10% MnO_x/NC ; (3) 10% MnO_x/AC ; (4) 5% MnO_x/NC ; (5) MnO_2 . Reaction conditions: 353 K, catalyst 0.3 g, benzyl alcohol 1.0 mmol, toluene 10 ml, air pressure 0.1 MPa.

产物苯甲醛选择性接近 100%); 催化活性均明显高于未负载的 MnO_2 催化剂. 其中, 在 5% MnO_x/NC 催化剂上苯甲醇转化率在反应 4 h 后达到 43.1%; 当 Mn 负载量增至 10% 时, 苯甲醇转化率明显升高, 反应 4 h 后达 80.4%; Mn 负载量至 15% 时可达 91.5%. 相比之下, 10% MnO_x/AC 催化剂的活性相对较低, 反应 4 h 后苯甲醇转化率仅为 48.4%, 明显低于 10% MnO_x/NC 催化剂.

以 10% MnO_x/NC 催化剂为例, 考察了催化剂焙烧温度对其性能的影响, 结果见图 4. 可以看出, 473 K 焙烧的催化剂活性较低, 反应 4 h 后苯甲醇转化率仅为 30.3%; 随着焙烧温度的升高, 催化剂活性明显升高. 由 XPS 结果可知, 较高的焙烧温度有利于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 物种的形成; 结合文献^[14]结果, 可以认为催化剂表面存在适量的高分散的 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 物种可能更有利于提高催化剂活性.

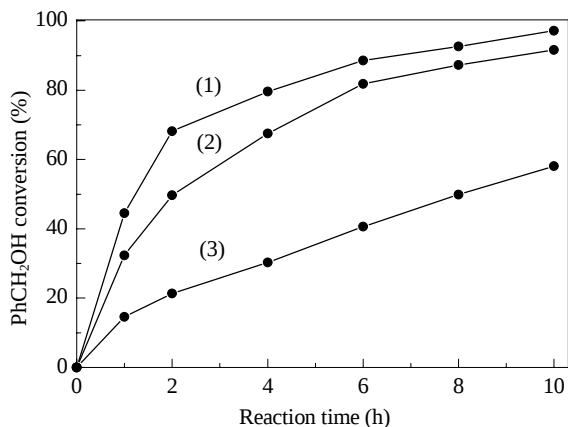


图 4 不同温度焙烧的 10% MnO_x/NC 催化剂上苯甲醇氧化反应

Fig. 4. Catalytic oxidation of benzyl alcohol over different catalysts. (1) 10% MnO_x/NC -873; (2) 10% MnO_x/NC -673; (3) 10% MnO_x/NC -473. Reaction conditions: 353 K, catalyst 0.3 g, benzyl alcohol 1.0 mmol, toluene 10 ml, air pressure 0.1 MPa.

对 10% MnO_x/NC 催化剂进行了重复使用性能测试, 结果见图 5. 需要指出的是, 在循环使用前, 催化剂需在 873 K 氩气中焙烧 3 h. 可以看出, 循环使用 3 次后, 催化剂仍然保持较高的活性, 与新鲜的催化剂基本相当. 这表明 MnO_x/NC 催化剂具有良好的重复使用性.

此外, 本文还采用中断实验的方法以进一步考察催化剂稳定性, 结果见图 6. 具体操作步骤是: 反应 2 h 后趁热将催化剂从反应液中滤出, 之后再

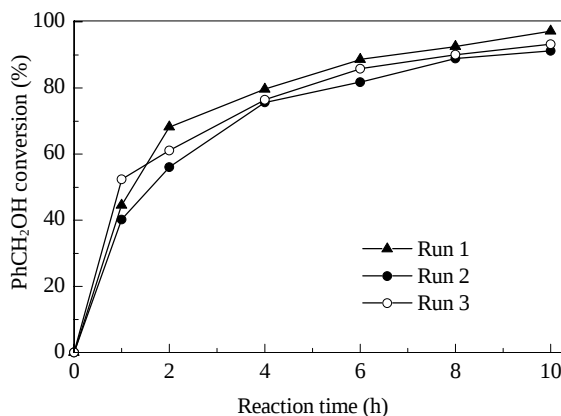


图 5 10% MnO_x/NC 催化剂的循环使用性能

Fig. 5. Catalytic performance of 10% MnO_x/NC catalyst during reaction cycles. Reaction conditions: 353 K, catalyst 0.3 g, benzyl alcohol 1.0 mmol, toluene 10 ml, air pressure 0.1 MPa.

反应液投入到反应器中继续进行反应. 结果发现, 苯甲醇转化率没有明显变化. 这一结果表明反应过程中基本没有催化剂活性组分流失到反应体系中. 可见, MnO_x/NC 催化剂在苯甲醇氧化反应中具有很高的稳定性.

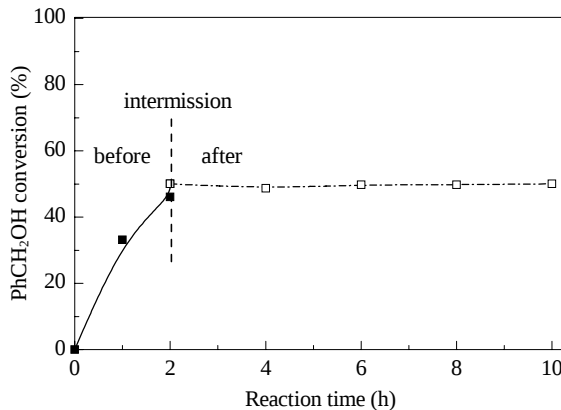


图 6 10% MnO_x/NC 催化剂的中断实验结果

Fig. 6. Heterogeneous reaction check for 10% MnO_x/NC . Reaction conditions: 353 K, catalyst 0.3 g, benzyl alcohol 1.0 mmol, toluene 10 ml, air pressure 0.1 MPa.

表 2 考察了反应条件对 10% MnO_x/NC 催化性能的影响. 由表可见, 增加苯甲醇的量时, 相同反应时间内苯甲醇转化率显著降低, 但苯甲醇转化的总量有所增加. 这主要归因于反应物与催化剂活性位接触几率增加. 另外, 还在文献^[14]采用的反应条件下考察了 10% MnO_x/NC 催化剂上氧气为氧源时苯甲醇氧化反应性能, 发现反应 4 h 后苯甲醇转化率为 59.8%, 明显高于文献中 MnO_x/AC 催化剂的活性

表 2 不同反应条件下 10% MnO_x/NC 催化剂上苯甲醇氧化反应
Table 2 Effect of reaction conditions on the catalytic properties of 10% MnO_x/NC

Entry	T/K	p/MPa	$n(\text{PhCH}_2\text{OH})/\text{mmol}$	V(PhCH_3)/ml	X(PhCH_2OH)/%
1	353	0.1	1	10	97.1
2	353	0.1	3	10	59.1
3	353	0.1	5	10	37.4
4*	373	0.1	2	10	59.8
5	353	2.0	50	—	7.6
6	383	2.0	50	—	18.7
7	393	2.0	50	—	29.1
8	413	2.0	50	—	41.1

Reaction conditions: catalyst 0.3 g, air as the oxygen source, 10 h (*catalyst 0.2 g, O_2 as the oxygen source, 4 h).

(42.5%).

此外, 还在无溶剂条件下考察了 10% MnO_x/NC 的催化性能 (见表 2 实验 5~8). 反应在附有聚四氟乙烯内衬的不锈钢釜中进行, 反应压力为 2 MPa. 结果表明, 该催化剂在无溶剂的条件下仍然表现出一定催化活性; 随着反应温度的升高, 催化活性明显提高, 至 413 K 时, 苯甲醇转化率在反应 10 h 后达到了 41.1%.

2.5 催化剂的氧化-还原性能

为了探究 MnO_x/NC 催化剂具有较高催化活性的原因, 本文采用 H_2 -TPR 技术对 10% MnO_x/NC , 10% MnO_x/AC 催化剂及相应的载体的氧化-还原性能进行了研究结果示于图 7. 由图可见, 在 AC 载体上于高温区出现了一个宽的还原峰, 应归属为载体表面含氧物种的还原. 相比之下, NC 载体出现了很强的对应于含氧物种的还原峰, 表明载体上存在大量的含氧官能团^[20]. 10% MnO_x/AC 和 10% MnO_x/NC 样品在低温区出现了新的还原峰, 应归属为 MnO_x 物种的还原. 需要注意的是, 10% MnO_x/NC 样品上对应于炭载体的还原峰向低温方向移动, 且峰面积明显减小. 这主要归因于 Mn 物种和炭载体之间产生的相互作用所致. 结合 XPS 结果及文献[24,25]报道可以认为, 10% MnO_x/AC 样品在 630 K 左右的还原峰应归属为 MnO_2 物种的还原; 而 10% MnO_x/NC 样品在 755 K 左右的还原峰应归属为 Mn_2O_3 物种的还原, 且还原峰面积较大, 表明样品中存在大量易于还原的 Mn 物种. 本课题组已有研究表明^[20], NC 材料具有纳米孔结构, 且表面存在包括羧基、醛基和内酯基在内的大量含氧官能团. 因此, 可以认为 NC 材料独特的孔结构和表面性质有利于 Mn 物种在其表面的分散, 而这些高分散且易于还

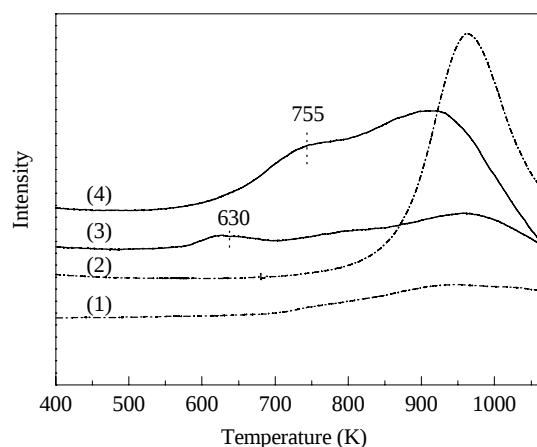


图 7 不同载体和催化剂样品的 H_2 -TPR 谱

Fig. 7. H_2 -TPR profiles of different support and catalyst samples. (1) AC; (2) NC; (3) 10% MnO_x/AC ; (4) 10% MnO_x/NC .

原的 Mn 物种很可能是该催化剂具有较高活性的主要原因.

3 结论

以纳米孔炭 NC 为载体制备的 MnO_x/NC 催化剂在以空气为氧源的苯甲醇氧化反应中表现出较高的催化活性和稳定性. 炭载体的种类、Mn 负载量及焙烧温度等因素对催化剂性能的影响较大. NC 载体本身具有的纳米孔结构、高比表面积及丰富的表面含氧官能团等特性能够使 Mn 物种高分散于其表面上, 并且表现出适宜的氧化-还原特性. 这应是 MnO_x/NC 催化剂具有良好催化氧化性能的主要原因.

参 考 文 献

- Mallat T, Baiker A. *Chem Rev*, 2004, **104**: 3037
- Punniyamurthy T, Velusamy S, Iqba J. *Chem Rev*, 2005, **105**: 2329

- 3 Enache D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley A F, Herzing A A, Watanabe M, Kiely C J, Knight D W, Hutchings G J. *Science*, 2006, **311**: 362
- 4 Yamaguchi K, Mizuno N. *Angew Chem Int Ed*, 2002, **41**: 4538
- 5 Zhan B Z, White M A, Sham T K, Pincock J A, Doucet R J, Ramana Rao K V, Robertson K N, Cameron T S. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 2195
- 6 Wang L C, Liu Y M, Chen M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 6981
- 7 Hou W, Dehm N A, Scott R W J. *J Catal*, 2008, **253**: 22
- 8 Li C L, Zhang Q H, Wang Y, Wan H L. *Catal Lett*, 2008, **120**: 126
- 9 Son Y C, Makwana V D, Howell A R, Suib S L. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**: 4280
- 10 Luo J, Zhang Q, Garcia-Martinez J, Suib S L. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 3198
- 11 Calvert C, Joesten R, Ngala K, Villegas J, Morey A, Shen X F, Suib S L. *Chem Mater*, 2008, **20**: 6382
- 12 胡敬, 孙科强, 何代平, 徐柏庆. 催化学报 (Hu J, Sun K Q, He D P, Xu B Q. *Chin J Catal*), 2008, **28**: 1025
- 13 Tang Q H, Chen Y T, Zhou C J, Chen T, Yang Y H. *Catal Lett*, 2009, **128**: 210
- 14 Tang Q H, Huang X N, Chen Y T, Liu T, Yang Y H. *J Mol Catal A*, 2009, **301**: 24
- 15 Rodriguez-Reinoso F. *Carbon*, 1997, **36**: 159
- 16 Serp P, Figueiredo J L. *Carbon Materials for Catalysis*. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, 2009. 131
- 17 Lee J, Yoon S, Hyeon T, Oh S M, Kim K B. *Chem Commun*, 1999: 2177
- 18 Meng Y, Gu D, Zhang F, Shi Y, Yang H, Li Z, Yu C, Tu B, Zhao D. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**: 7053
- 19 Liu G, Liu Y, Wang Z, Liao X, Wu S, Zhang W, Jia M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **116**: 439
- 20 Liu G, Liu Y, Zhang X, Yuan X, Zhang M, Zhang W, Jia M. *J Colloid Interf Sci*, 2010, **342**: 467
- 21 Allen G.C, Harris S J, Jutson J A, Dyke J M. *Appl Surf Sci*, 1989, **37**: 111
- 22 Reddy A S, Gopinath C S, Chilukuri S. *J Catal*, 2004, **243**: 278
- 23 Zou Z Q, Meng M, Zha Y Q. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 468
- 24 Wei L S, Li J H, Tang X F. *Catal Lett*, 2009, **127**: 107
- 25 Ramesh K, Chen L W, Chen F X, Liu Y, Wang Z, Han Y F. *Catal Today*, 2008, **131**: 477