

碱金属助剂对 Au-Pt/CeO₂ 催化剂催化水煤气变换反应活性的影响

于强强, 李 杨, 邹旭华, 卓红英, 姚媛媛, 索掌怀

烟台大学应用催化研究所, 山东烟台 264005

摘要: 制备了碱金属 M (M = Na, K, Rb 和 Cs) 掺杂的 Au-Pt/CeO₂ 催化剂, 考察了其催化水煤气变换反应的活性, 并采用 X 射线衍射、H₂ 程序升温还原、紫外-可见漫反射光谱和 X 射线光电子能谱技术研究了 K 助剂对 Au-Pt/CeO₂ 催化剂结构和表面性质的影响. 结果表明, 添加少量电负性较低的 K 虽然使 Pt 的还原变得困难, 但有利于 Au 金属态的稳定, 并使催化剂表面 Ce³⁺ 富集而产生氧空位, 显著提高了 Au-Pt/CeO₂ 催化剂活性. 当 K 负载量为 0.025%, 反应温度 250 °C 时, CO 转化率可达 95%.

关键词: 氧化铈; 铂; 金; 钾; 助剂; 水煤气变换反应

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Alkali Metal Promoters on Water-Gas Shift Activity over Au-Pt/CeO₂ Catalyst

YU Qiangqiang, LI Yang, ZOU Xuhua, ZHUO Hongying, YAO Yuanyuan, SUO Zhanghuai*

Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China

Abstract: Au-Pt/CeO₂ catalyst samples modified with alkali metals M (M = Na, K, Rb, and Cs) were prepared and their catalytic activity for water-gas shift (WGS) was evaluated. The structure and surface properties of the Au-Pt/CeO₂ catalyst promoted by potassium were investigated by X-ray powder diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The higher activity obtained on the K-promoted Au-Pt/CeO₂ sample was possibly due to the reduction of Au³⁺ species and the enrichment of Ce³⁺ on the catalyst surface, which generated more oxygen vacancies. The catalytic activity of Au-Pt/CeO₂ was greatly influenced by the alkali metals. When the K content was 0.025%, the CO conversion achieved up to 95% at 250 °C.

Key words: ceria; platinum; gold; potassium; promoter; water-gas shift

近年来, Au 催化剂越来越多地用于水煤气变换 (WGS) 反应^[1]. Haruta 等^[2]研究发现, 高度分散的 Au 催化剂具有较高的催化 CO 低温氧化反应活性, 且具有良好的湿度增强效应. Andreeva 等^[3,4]研究表明, 采用共沉淀法制备 Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂时, 沉淀 pH 值和 Au 负载量对低温 WGS 反应活性影响较大. Fu 等^[5,6]研究发现, Au/CeO₂ 催化剂具有很高的催化活性, 这是非金属态的 Au 与 CeO₂ 表面相互作用的结果. 然而, 在 WGS 反应过程中, Au 催化剂常因纳米 Au 粒子聚集长大^[7]和表面吸附碳酸盐物种等导致其催化性能急剧下降, 因而在实际应用中受到限制.

第二组分的加入是提高 Au 粒子稳定性的有效

方法之一. 文献[8,9]将 Au-Pd 合金用于催化 CO 氧化反应, 由于 Pd 与 Au 较强的相互作用, 使得 Au 颗粒变小及活性提高. Hurtado-Juan 等^[10]研究发现, 双组分 Au-Pt 催化剂活性和稳定性远好于单金属催化剂, 但在高温或长时间运转时, 该催化剂因表面积炭而逐渐失活. 研究表明, 碱金属助剂可通过中和催化剂表面部分酸中心, 调变其酸碱性, 提高催化剂的抗积炭能力, 从而改善催化剂稳定性^[11,12]; 作为电子性助剂, 碱金属可调变主催化剂的电子结构, 使反应分子的化学吸附能力和反应活化能发生变化^[13]; 碱金属的加入还会引起催化剂几何结构的变化^[14,15]. 因此, 本文采用 X 射线衍射 (XRD)、H₂-程序升温还原

收稿日期: 2009-11-20.

联系人: 索掌怀. Tel: (0535)6902514; Fax: (0535)6902233; E-mail: zhsuo@ytu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20473070, 20973148); 山东省科技攻关计划 (2009GG10007022).

(H₂-TPR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和X射线光电子能谱(XPS)技术研究了碱金属助剂Na, K, Rb和Cs对Au-Pt/CeO₂催化剂结构及其催化WGS反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在搅拌下,将2%氨水溶液滴加到0.2 mol/L的Ce(NO₃)₃溶液中,直至pH=10.沉淀物经抽滤、洗涤,于120℃干燥12 h,再于400℃焙烧5 h,即得到橙黄色的CeO₂粉末.

采用共浸渍法制备M-Au-Pt/CeO₂ (M = Na, K, Rb和Cs)催化剂.取适量的CeO₂粉末,等体积浸渍于HAuCl₄-H₂PtCl₆混合溶液中24 h.自然风干后,在90℃干燥12 h,洗涤除去Cl⁻,干燥,然后将所得样品等体积浸渍于MnO₃溶液中.自然风干后,于500℃焙烧4 h,即得M-Au-Pt/CeO₂催化剂,其中Au和Pt负载量均为1%.

1.2 催化剂的活性评价

WGS反应在小型固定床连续流动反应装置中常压下进行,催化剂用量0.5 ml.将150℃下的饱和水蒸气与纯CO(10 ml/min)混合作为原料气,二者的摩尔比为8(水经液体进样泵计量进入).反应前催化剂均在200℃纯H₂下进行预处理.使用GC-950型气相色谱仪(炭黑小球填充柱,TCD检测,Ar载气)及QIC-20型气体质谱仪(英国Hiden公司)在线分析尾气中H₂含量,用H₂生成率换算成CO转化率来反映催化剂活性.

1.3 催化剂的表征

样品的物相测试在日本岛津XRD-6100型XRD仪上进行,Cu K_α射线源,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围2θ=20°~80°,扫描速率6°/min,石墨单色检测器,闪烁计数器记录衍射强度.

H₂-TPR测试在天津先权公司TP-5000型多用吸附仪上进行,催化剂用量0.078 g.样品先于120℃用高纯N₂吹扫2 h,然后降至室温,再切换成10%H₂-90%Ar还原气.待基线平稳后,以10℃/min升至800℃,尾气经5A分子筛脱水后进入TCD检测器,记录耗H₂量.

样品的UV-Vis DRS谱在北京普析通用TU-1901型紫外-可见漫反射光谱仪上进行,扫描范

围200~800 nm,扫描间隔5 nm.

催化剂表面的元素分析在VG ESCALAB 210型XPS仪上进行,Mg K_α射线(1 253.6 eV),功率200 W,采用CAE固定通能模式,高分辨谱通能30 eV,全谱通能100 eV.用C 1s(E_b=285.0 eV)进行结合能校正.样品经研磨、压片后置于样品池中抽真空10 h以上,真空度2.7 μPa.

2 结果与讨论

2.1 不同Au-Pt/CeO₂样品上WGS的反应活性

图1为碱金属助剂对0.5%M-Au-Pt/CeO₂催化剂上WGS反应活性的影响.由图可以看出,随着反应温度的升高,催化剂活性均升高,且受掺杂碱金属的影响.其中K和Na掺杂的Au-Pt/CeO₂催化剂活性较高,Rb次之,Cs最低.文献[12,16]在研究负载型Pt催化剂用于富氢条件下的CO选择氧化时,也发现K掺杂的催化效果最佳.由碱金属掺杂所导致的催化剂活性不同通常被归结为碱金属电负性的差异,使得相应催化剂的供电子效应不同所致.其中添加K等电负性较低的碱金属有利于WGS反应的进行.Kuriyama等^[17]认为,由于K的存在减弱了CO与Pt的相互作用,同时也改变了CO吸附位,因而活性提高.

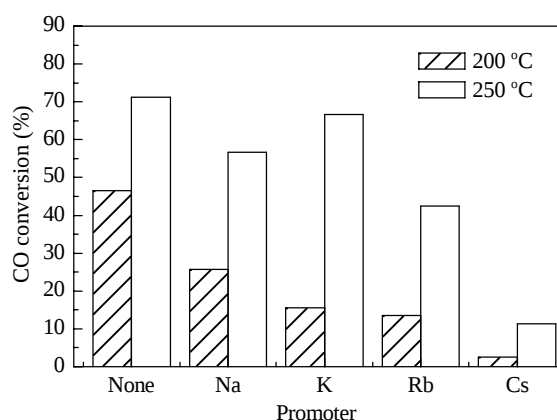


图1 碱金属助剂对Au-Pt/CeO₂上WGS反应活性的影响
Fig. 1. Effect of alkali metal promoters on WGS reaction activity over 0.5%M-Au-Pt/CeO₂ catalysts. Reaction conditions: *n*(H₂O)/*n*(CO) = 8, CO 10 ml/min, catalyst 0.5 ml.

由图1还可以看出,碱金属的掺杂导致催化剂上WGS反应活性下降,这可能是由于碱金属的掺杂量过多,覆盖了催化剂表面活性位,从而导致其活性降低.

图2为K掺杂量对Au-Pt/CeO₂催化剂活性的影响。可以看出, 0.025%K-Au-Pt/CeO₂的活性最高, 在250℃时CO转化率可达95%。继续增加K含量, 催化剂活性反而逐渐下降。可见, 少量K的引入可提高Au-Pt/CeO₂催化剂的活性。在200℃, 反应100 h后, 0.025%K-Au-Pt/CeO₂催化剂上CO转化率仍维持在40%左右, 其变化趋势较小, 表明K的引入提高了催化剂的稳定性。

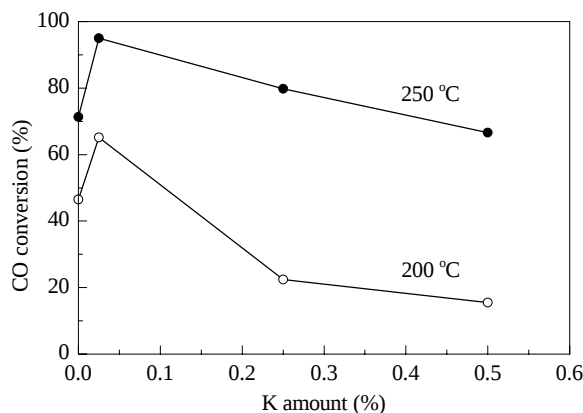


图2 K掺杂量对K-Au-Pt/CeO₂催化活性的影响

Fig. 2. Effect of K loading on WGS reaction activity over the K-Au-Pt/CeO₂ catalyst. Reaction conditions are the same as in Fig. 1.

2.2 催化剂的物相

图3为M-Au-Pt/CeO₂催化剂样品的XRD谱。可以看出, 碱金属的引入不仅使立方萤石相CeO₂载体的特征衍射峰变得尖锐, 而且还出现Au⁰的特征衍

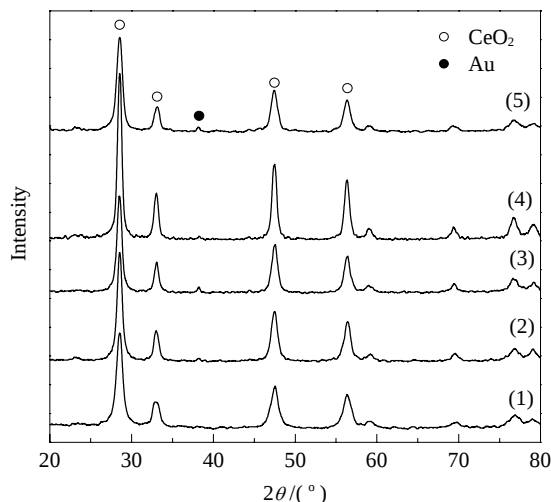


图3 M-Au-Pt/CeO₂催化剂样品的XRD谱

Fig. 3. XRD patterns of M-Au-Pt/CeO₂ catalyst samples. (1) Au-Pt/CeO₂; (2) 0.025%K-Au-Pt/CeO₂; (3) 0.25%K-Au-Pt/CeO₂; (4) 0.5%K-Au-Pt/CeO₂; (5) 0.5%Cs-Au-Pt/CeO₂.

射峰。这说明碱金属的引入不仅不能抑制CeO₂晶粒长大, 而且还不利于Au的分散。随着K掺杂量的降低, CeO₂特征衍射峰变弱, 说明少量K的引入可部分抑制CeO₂的晶粒长大。依据谢乐公式, 初步估算了0.025%K-Au-Pt/CeO₂, 0.25%K-Au-Pt/CeO₂, 0.5%K-Au-Pt/CeO₂和0.5%Cs-Au-Pt/CeO₂催化剂中Au晶粒的粒径(分别为16.6, 25.2, 19.1和23.1 nm); 而Au-Pt/CeO₂催化剂因Au衍射峰很弱而无法估算。此外, 未发现有Au_xPt_y合金相生成。

2.3 催化剂的还原性能

图4为M-Au-Pt/CeO₂催化剂样品的H₂-TPR谱。由图可见, Cs的加入使Pt物种的还原峰温由97℃升高到258℃; 而K的加入则使还原峰温升至120~186℃(随着K含量的降低, Pt的还原峰向低温移动, 说明此时Pt的还原变得容易)。同时, 碱金属的引入还使得CeO₂表面氧物种的还原峰向低温移动。这主要是由于碱金属的加入增强了催化剂上的H₂溢流效应, 从而有利于载体CeO₂的还原。

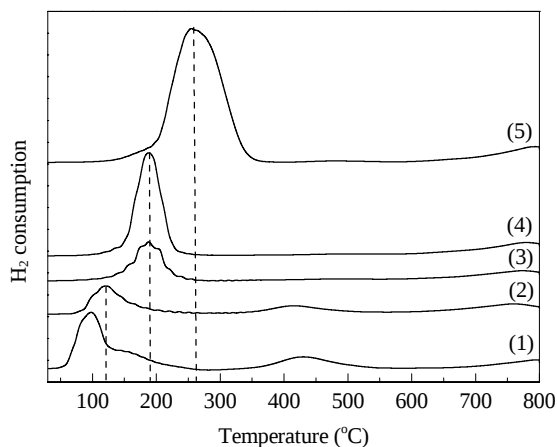


图4 M-Au-Pt/CeO₂催化剂样品的H₂-TPR谱

Fig. 4. H₂-TPR profiles of M-Au-Pt/CeO₂ catalyst samples. (1) Au-Pt/CeO₂; (2) 0.025%K-Au-Pt/CeO₂; (3) 0.25%K-Au-Pt/CeO₂; (4) 0.5%K-Au-Pt/CeO₂; (5) 0.5%Cs-Au-Pt/CeO₂.

2.4 UV-Vis DRS结果

图5是M-Au-Pt/CeO₂催化剂样品的UV-Vis DRS谱。可以看出, Au-Pt/CeO₂催化剂在550 nm附近出现非常宽化的紫外吸收峰, 归属于Au纳米粒子的等离子共振吸收^[18], 而K的引入使该吸收峰增强。作为电子性助剂, 少量K的引入改变了主催化剂的电子结构, 使Au更趋向于以零价态的形式存在。这与H₂-TPR结果一致。

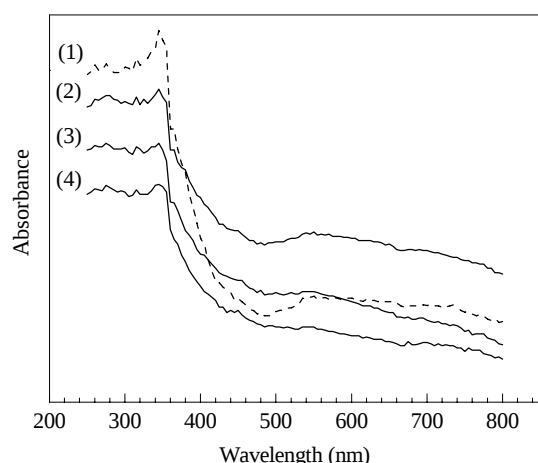


图 5 K-Au-Pt/CeO₂ 催化剂样品的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 5. UV-Vis diffuse reflectance spectra of K-Au-Pt/CeO₂ catalyst samples. (1) Au-Pt/CeO₂; (2) 0.025%K-Au-Pt/CeO₂; (3) 0.25% K-Au-Pt/CeO₂; (4) 0.5% K-Au-Pt/CeO₂.

2.5 催化剂表面物种的化学态

为了考察催化剂活性与其表面物种的化学态之间的关系,对 Au/CeO₂, Pt/CeO₂, Au-Pt/CeO₂ 和 0.025%K-Au-Pt/CeO₂ 催化剂进行了 XPS 分析,结果示于图 6。一般认为, Au⁰ 4f_{7/2} 结合能位于 83.8 eV,而 Au⁺ 4f_{7/2} 和 Au³⁺ 4f_{7/2} 的则分别位于 86.2 和 87.3 eV^[19]。由图可见, Pt 的引入使 Au/CeO₂ 中 Au 4f_{7/2} 结合能由 83.98 移到 84.32 eV,即 Pt 的存在使 Au 呈现部分氧化态。这是由于 Au 5d 带电子部分转移到 Pt 5d 带上所致。而 K 的引入又使样品中 Au 4f_{7/2} 结合能位移到 84.06 eV,即 Au⁰ 态。这表明通过调节催化剂中 Pt 和 K 的比例,可使得催化剂表面具有适宜的 Au^{δ+}/Au⁰ 比,从而有利于提高催化剂活性。

由各样品的 XPS 谱中 Pt 4f 可以看出, Pt/CeO₂ 中

Pt 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 结合能分别为 73.47 和 76.65 eV,介于 Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺ 之间,这表明在催化剂焙烧过程中,已有部分 Pt²⁺ 被氧化成 Pt⁴⁺。当 Au 存在时, Au-Pt/CeO₂ 的 Pt 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 移向 73.59 和 76.62 eV。由于 K 的给电子作用,导致 K 的加入使得 Pt 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 结合能均移向较低能级,位于 73.17 和 76.51 eV。

对各样品的 XPS 谱中 Ce 3d 采用 8 峰法进行拟合,其中以 V 和 U 分别表示 Ce⁴⁺ 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}, Vⁱⁱ, Vⁱⁱⁱ 及 Uⁱⁱ, Uⁱⁱⁱ 表示各自的两个卫星峰,而 Vⁱ 和 Uⁱ 分别表示 Ce³⁺ 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}。对于 Au/CeO₂ 样品, V, Vⁱ, Vⁱⁱ 和 Vⁱⁱⁱ 分别位于 882.77, 885.30, 889.88 和 898.54 eV; 而 U, Uⁱ, Uⁱⁱ 和 Uⁱⁱⁱ 分别位于 900.99, 904.04, 907.81 和 916.98 eV。可见, Ce 以 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 形式存在。对于 Au-Pt/CeO₂, Pt 的引入导致 Ce⁴⁺ 的 V 和 U 略向高能方向位移(分别位于 883.35 和 901.80 eV), 其卫星峰也发生相应位移; 归属于 Ce³⁺ 的 Vⁱ 和 Uⁱ 基本未发生位移,但强度略有增强,表明有更多 Ce⁴⁺ 被还原成 Ce³⁺。K 引入后, V 和 U 分别位于 883.05 和 901.36 eV, Vⁱ 和 Uⁱ 峰强度增强,表明 Ce⁴⁺ 的还原更加明显。这主要是由于 K 在催化剂中起到了电子型助剂的作用。催化剂表面 K⁺ 的存在,使更多的 Ce 以 Ce³⁺ 形式存在,而 Ce³⁺ 的存在使 CeO₂ 表面产生更多的氧空缺。

对于 Au/CeO₂ 样品, O 1s 可拟合成 3 个峰,分别位于 529.66, 531.85 和 533.74 eV。当引入 Pt 到 Au/CeO₂ 中时,这 3 个峰均移向高能级(分别位于 530.22, 532.70 和 535.21 eV); 当引入 K 到 Au-Pt/CeO₂ 中时,这 3 个峰又向低能区位移(分别位于 529.92, 531.97 和 533.80 eV)。

由 XPS 谱处理得各样品中元素结合能及其表面

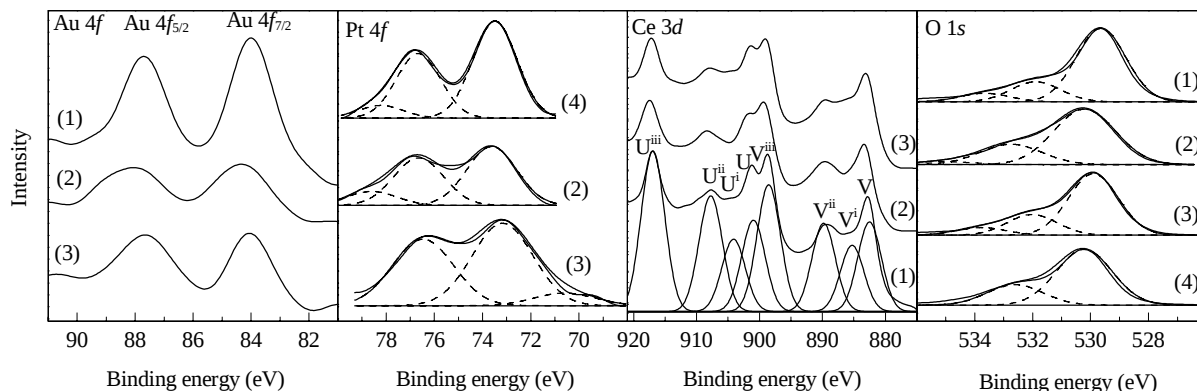


图 6 Au/CeO₂, Au-Pt/CeO₂, K-Au-Pt/CeO₂ 和 Pt/CeO₂ 催化剂的 XPS 谱

Fig. 6. XPS spectra of Au/CeO₂ (1), Au-Pt/CeO₂ (2), K-Au-Pt/CeO₂ (3), and Pt/CeO₂ (4) catalyst samples.

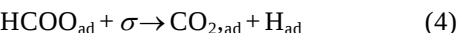
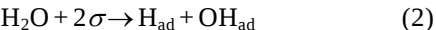
表 1 由 XPS 谱得出的各催化剂样品中元素的结合能及表面原子浓度

Table 1 Binding energy of various elements and surface atom concentration derived from XPS spectra of different catalyst samples

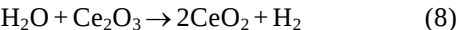
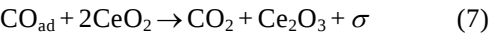
Sample	Binding energy (eV)				Surface atomic concentration (%)				Atomic ratio (%)				
	Au	Pt	Ce	O	Au	Pt	Ce	O	Au/Ce	Pt/Ce	Au/O	Pt/O	Ce/O
Au/CeO ₂	83.9	—	882.7	529.6	0.7	—	22.9	76.3	3.1	—	0.9	—	30.1
Pt/CeO ₂	—	73.4	883.2	530.2	—	0.8	22.0	77.2	—	3.7	—	1.06	28.5
Au-Pt/CeO ₂	84.3	73.5	883.3	530.2	0.2	0.6	18.4	80.7	1.4	3.4	0.33	0.77	22.7
K-Au-Pt/CeO ₂	84.1	73.1	882.8	529.8	0.3	0.7	22.1	76.8	1.3	3.3	0.39	0.96	28.7

原子浓度列于表 1. 可以看出, 与 Au-Pt/CeO₂ 相比, K 的加入使催化剂表面 Au, Pt 及 Ce 的浓度增加, 但 Au/Ce 及 Pt/Ce 比变化不大. Pt 的引入使得 Au/CeO₂ 样品表面 O 的浓度由 76.3% 增加到 80.7%, 而 K 的引入又使其降至 76.8%. 这可能与 CeO₂ 的还原有关. CeO₂ 还原产生更多的 Ce³⁺ 及氧空位, 后者向表面迁移并富集, 而氧空位的产生和富集有利于提高催化剂活性^[20,21]. 加入 K 后, 催化剂表面 O 的浓度减少, 使 Au/O, Pt/O 及 Ce/O 比显著增加, 表面 Au, Pt 及 Ce 相对富集, 活性组分增加, 因而催化剂活性增加.

为得到活性和稳定性更高的催化剂, 人们研究了 CeO₂ 催化剂上 WGS 反应机理, 但各自的观点不一致. 文献[22~24]认为该反应按如下步骤进行:



其中, σ 代表催化剂的活性位. 该机理认为步骤 (4) 是反应决速步, 称为吸附机理或甲酸盐机理. 而文献[25~27]认为 WGS 反应遵循氧化还原机理, 即:



CO 吸附在金属活性位上形成吸附态 CO_{ad}, 载体 CeO₂ 中晶格氧参与反应, 将 CO_{ad} 氧化成 CO₂, 而催化剂表面的氧空位有利于 H₂O 分子的活化.

Azzam 等^[28]认为, Pt 催化剂上 WGS 反应活性及稳定性与所采用的载体有关, 载体性质不同, 其遵循反应机理不同. 对还原性载体负载的催化剂, 由于载体容易提供晶格氧和氧空位, 有利于 CO_{ad} 的氧化和 H₂O 分子的活化, 氧化还原过程更易发生. 在 K-Au-Pt/CeO₂ 催化剂中, Au, Pt 和 CeO₂ 对 WGS 反应均具有催化作用, 而 K 的加入有利于晶格氧的转移

和氧空位的产生, 因此也可提高催化剂活性. Wang 等^[15]将 K-Au/AC 催化剂用于富氢条件下的 CO 选择氧化反应, 发现 K 的加入不仅能够产生更多的活性 Au 物种而使得活性提高, 而且抑制了 Au 粒子的烧结而使其稳定性显著提高. 这与本文结果一致. 但是过量的 K 会使 CO₂ 难以脱附而使催化剂活性降低.

3 结论

采用等体积浸渍法制备了高活性的碱金属掺杂的 M-Au-Pt/CeO₂ 催化剂. 碱金属的引入不同程度地改变了 Au-Pt/CeO₂ 催化剂上 WGS 的反应性能. 其中少量电负性较低的 K 的加入显著提高了 Au-Pt/CeO₂ 催化剂的性能, 且当 K 负载量为 0.025% 时, 催化剂活性最高. 在 Au 催化剂中, 引入第二金属 Pt 和碱金属助剂 K 的作用是不同的: Pt 的引入使 Au 呈现部分氧化态, 而 K 的引入又使 Au 倾向于呈零价态, 同时导致 Pt 的还原变得困难, 从而有利于 CeO₂ 还原产生更多的 Ce³⁺ 和氧空位, 表面氧浓度减少, 在 Au, Pt 和 Ce 表面相对富集, 活性中心增多, 因而催化剂的活性提高.

参 考 文 献

1 Burch R. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, **8**: 5483

2 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J Catal*, 1989, **115**: 301

3 Andreeva D, Idakiev V, Tabakova T, Andreev A. *J Catal*, 1996, **158**: 354

4 Andreeva D, Idakiev V, Tabakova T, Ilieva L, Falaras P, Bourlinos A, Travlos A. *Catal Today*, 2002, **72**: 51

5 Fu Q, Saltsburg H, Flytani-Stephanopoulos M. *Science*, 2003, **301**: 935

6 Fu Q, Deng W L, Saltsburg H, Flytani-Stephanopoulos M. *Appl Catal B*, 2005, **56**: 57

7 Luengnaruemitchai A, Osuwan S, Gulari E. *Catal Commum*, 2003, **4**: 215

8 Venezia A M, Liotta L F, Pantaleo G, La Parola V, Deganello G, Beck A, Koppány Z, Frey K, Horváth V, Gruci L. *Appl Catal A*, 2003, **251**: 359

- 9 麻春艳, 李新华, 金明善, 廖卫平, 管仁贵, 索掌怀. 催化学报 (Ma Ch Y, Li X H, Jin M Sh, Liao W P, Guan R G, Suo Zh H. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 535
- 10 Hurtado-Juan M A, Yeung C M Y, Tsang S C. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1551
- 11 何代平, 丁云杰, 尹红梅, 王涛, 朱何俊. 催化学报 (He D P, Ding Y J, Yin H M, Wang T, Zhu H J. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 111
- 12 Minemura Y, Kuriyama M, Ito S, Tomishige K, Kunimori K. *Catal Commun*, 2006, **7**: 623
- 13 Asano K, Ohnishi C, Iwamoto S, Shioya Y, Inoue M. *Appl Catal B*, 2008, **78**: 242
- 14 Tang Q H, Huang X N, Wu Ch M, Zhao P Zh, Chen Y T, Yang Y H. *J Mol Catal A*, 2009, **306**: 48
- 15 Wang F, Lu G X. *Catal Lett*, 2007, **115**: 46
- 16 Tanaka H, Kuriyama M, Ishida Y, Ito S, Tomishige K, Kunimori K. *Appl Catal A*, 2008, **343**: 117
- 17 Kuriyama M, Tanaka H, Ito S, Kubota T, Miyao T, Naito S, Tomishige K, Kunimori K. *J Catal*, 2007, **252**: 39
- 18 Daniel M C, Astruc D. *Chem Rev*, 2004, **104**: 293
- 19 Pawelec B, Venezia A M, La Parola V, Cano-Serrano E, Campos-Martin J M, Fierro J L G. *Appl Surf Sci*, 2005, **242**: 380
- 20 Andreeva D, Ivanov I, Ilieva L, Abrashev M V, Zanella R, Sobczak J W, Lisowski W, Kantcheva M, Avdeev G, Petrov K. *Appl Catal A*, 2009, **357**: 159
- 21 Tabakova T, Boccuzzi F, Manzoli M, Sobczak J W, Idakiev V, Andreeva D. *Appl Catal B*, 2004, **49**: 73
- 22 Shido T, Iwasawa Y. *J Catal*, 1993, **141**: 71
- 23 金恒芳, 胡延平, 李灿, 辛勤. 催化学报 (Jin H F, Hu Y P, Li C, Xin Q. *Chin J Catal*), 1996, **17**: 123
- 24 Jacobs G, Graham U M, Chenu E, Patterson P M, Dozier A, Davis B H. *J Catal*, 2005, **229**: 499
- 25 Li Y, Fu Q, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal B*, 2000, **27**: 179
- 26 Gorte R J, Zhao S. *Catal Today*, 2005, **104**: 18
- 27 Tibiletti D, Meunier F C, Goguet A, Reid D, Burch R, Boaro M, Vicario M, Trovarelli A. *J Catal*, 2006, **244**: 183
- 28 Azzam K G, Babich I V, Seshan K, Lefferts L. *J Catal*, 2007, **251**: 153