

氧化还原沉淀法制备 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂及其对 NO 的 NH_3 选择催化还原性能

唐幸福, 李俊华, 魏丽斯, 郝吉明

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用氧化还原共沉淀法制备了 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 复合氧化物, 并将其用于低温 NH_3 选择催化还原 NO 反应。结果表明, $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn})$ 摩尔比为 75% 的催化剂具有最好的低温催化活性, 在 120~200 °C 温度范围内得到 100% 的 NO 转化率。氮吸附-脱附、X 射线衍射和 X 射线光电子能谱测试表明, 高比表面积、 Mn-Sn 固溶体的形成和高氧化态的 Mn 物种是催化剂催化活性较高的主要原因。

关键词: 氧化锰; 氧化锡; 复合氧化物; 氨; 选择催化还原; 一氧化氮; 低温; 氧化还原共沉淀法

中图分类号: O643 文献标识码: A

$\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ Catalysts Synthesized by a Redox Coprecipitation Method for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3

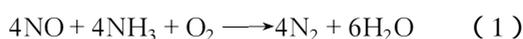
TANG Xingfu, LI Junhua, WEI Lisi, HAO Jiming*

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ composite oxides prepared by a redox coprecipitation route were tested in selective catalytic reduction of NO by NH_3 at low temperature. The results showed that the $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ catalyst with a $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn})$ molar ratio of 75% exhibited the best performance, on which NO conversion of 100% could be achieved at temperatures of 120–200 °C. The characterization results of N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy indicated that the higher surface area, the formation of solid solution between manganese and tin oxides, and the high oxidation state manganese species were responsible for the high catalytic activity of the $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ catalyst.

Key words: manganese oxide; tin oxide; composite oxide; ammonia; selective catalytic reduction; nitric oxide; low temperature; redox coprecipitation

NO 是主要的大气污染物之一^[1], 固定源几乎占 NO 排出总量的 45%^[2]。 NH_3 选择催化还原 (SCR) NO 被认为是固定源脱硝最有效的技术, 反应式如下:



所用的商用催化剂是采用 WO_3 或 MoO_3 改性的

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (锐钛矿) 催化剂^[3]。这些催化剂在相对高的工作温度 (300~400 °C) 下是非常有效的, 然而在低于 200 °C 的温度下表现出非常低的催化活性^[4]。因此, 从经济的角度出发, 须将 SCR 装置位于脱硫装置和静电除尘装置之前以满足催化剂工作需要的温度。尽管这些催化剂具有较强的抗硫性

能,但尾气中大量的灰尘仍然会导致催化剂失活.一种有效解决上述问题的方法是将 SCR 装置置于静电除尘装置后,但是此时尾气的温度降到 150~160 °C 范围内,商用催化剂在这样的低温下是不可行的.所以研发一种低温(<200 °C)高活性的 SCR 催化剂是非常有意义的.

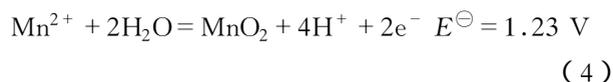
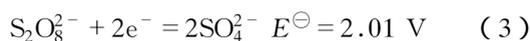
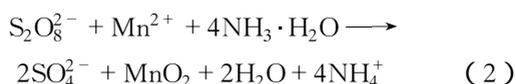
为此,人们进行了大量的研究工作,其中以 MnO_x 负载于 TiO_2 或者活性炭的催化剂低温活性最好. Smirniotis 等^[4,5]研究了锐钛矿型的 TiO_2 分别负载 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 或 Cu 的催化剂在过量氧存在下用于 NH_3 选择催化还原 NO 的反应,发现 Mn/ TiO_2 活性最高,在 120 °C 的低温下,能完全转化 NO 并获得 100% 的 N_2 选择性. Mn-Ce 固溶体在 80~150 °C 范围内对 NH_3 选择催化还原 NO 的反应具有非常高的催化活性,在 120 °C 的低温下也能获得 100% 的 NO 转化率和 100% 的 N_2 选择性^[6]. 另外,活性炭载体负载 MnO_x 催化剂在 100~200 °C 的低温区间也表现出了良好的催化活性和稳定性^[7,8]. SnO_2 是较强的 Lewis 酸,其表面能够有效吸附 NH_3 并形成 NH_3 -Sn 化学键^[9]. 采用电子顺磁共振(EPR)和 Mössbauer 光谱对 NO 与 SnO_2 反应机理进行研究,发现 NO 与 SnO_2 反应包括 NO 向 SnO_2 电子转移、氧空位的形成以及 NO_2^- 和 NO_3^- 化学吸附等^[10]. 因此用 SnO_2 作为载体可能有利于 NH_3 选择催化还原 NO 的反应.

本文采用氧化还原共沉淀法制备了 MnO_x - SnO_2 复合氧化物,并在 100~200 °C 测试了这些催化剂对 NH_3 选择催化还原 NO 反应的性能. 采用氮吸附-脱附, X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)测试对催化剂的物化性能进行了表征,初步探讨了其具有高催化活性的原因.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

MnO_x - SnO_2 复合氧化物($\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn})$ 摩尔比从 0 到 100%)通过氧化还原共沉淀方法制备. 将 25% NH_3 水溶液加入到含 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的混合水溶液中,于 50 °C 下剧烈搅拌直到溶液的 pH 等于 10.5. 通过调节各种前体的含量得到组成不同的 MnO_x - SnO_2 复合氧化物. 根据计量反应式(2), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的摩尔比固定为 1:1.



根据两个半反应(3)和(4)的电极电势 E^\ominus , 可以确保反应(2)进行完全. 以上沉淀物于 50 °C 在母液中老化 2 h 后,过滤,用蒸馏水洗涤,然后在 110 °C 干燥 12 h. 干燥过的样品在空气中于 500 °C 焙烧 4 h 即得 MnO_x - SnO_2 复合氧化物,记为 $y\text{MnO}_x$ - SnO_2 , 其中数字 y 代表样品中 $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn})$ 的摩尔比.

1.2 催化剂表征

样品的 BET 比表面积在美国 Quantachrome 的 NOVA 4000e 型物理吸附仪上测定,样品先在 300 °C 下抽真空预处理 2 h,然后在液氮温度下进行吸附. 样品的 XRD 测试在德国 Bruker/AXS D8 Advance X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 的射线源, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA. XPS 分析在美国 Pekin-Elmer 的 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行,以 Al K_α ($h\nu = 1484.6 \text{ eV}$)为激发光源,对样品进行真空处理,室温下采集谱图. 电子结合能(E_b)值以污染碳($\text{C } 1s = 284.8 \text{ eV}$)为内标校正样品的荷电效应.

1.3 催化剂活性评价

NH_3 选择催化还原 NO 实验在微型固定床石英反应器(i. d. = 8 mm)中进行. 催化剂(40~60 目)的装填量为 500 mg,反应压力为 0.1 MPa. 进气组成是 0.05% NO, 0.05% NH_3 , 3.0% O_2 以及平衡的氮气. 总气体流速是 300 ml/min, 对应的 GHSV 为 36 000 ml/(g·h). 反应器出口 NO_x 气体用英国 KANE 的 KM9106 型烟气分析仪在线分析. 数据的记录在反应 2 h 后达到稳态时进行.

2 结果与讨论

2.1 比表面积和 XRD 结果

不同 Mn 含量的 MnO_x - SnO_2 样品的比表面积列于表 1. 纯 MnO_x 和 SnO_2 的比表面积分别是 34.4 和 58.1 m^2/g , MnO_x - SnO_2 催化剂的比表面积随着 Mn 含量的增加从 106.6 m^2/g 增大到 128.9 m^2/g , 大于纯 SnO_2 或 MnO_x 的比表面积. 这表明 Mn 和 Sn 氢氧化物在共沉淀和焙烧过程中的相互

表 1 MnO_x - SnO_2 催化剂的 BET 比表面积、XPS 结果以及对 NO 的反应速率Table 1 BET surface areas, XPS results of the MnO_x - SnO_2 catalysts, and the special reaction rates (r) of NO

| Sample | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$ | $E_{\text{ik}}(\text{Mn } 2p_{3/2})/\text{eV}$ | Mole ratio | | $r^*/(\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2))$ |
|-------------------------------------|--|--|------------|-------------|---|
| | | | Mn/Sn | O/(Mn + Sn) | |
| SnO_2 | 58.1 | — | 0 | 2.1 | 0.9 |
| 25% MnO_x - SnO_2 | 106.6 | 642.1 | 0.2 | 2.3 | 2.3 |
| 50% MnO_x - SnO_2 | 121.8 | 642.2 | 0.7 | 2.1 | 4.2 |
| 75% MnO_x - SnO_2 | 128.9 | 642.2 | 2.9 | 2.1 | 4.3 |
| MnO_x | 34.4 | 641.6 | — | 3.0 | 13.6 |

* Reaction conditions: $\theta = 100^\circ\text{C}$, 0.05% NO, 0.05% NH_3 , 3.0% O_2 , He balance, GHSV = 36000 $\text{ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$.

作用有效地抑制了 MnO_x - SnO_2 晶粒的长大. 类似的现象可见于报道的 MnO_x - CeO_2 体系^[11].

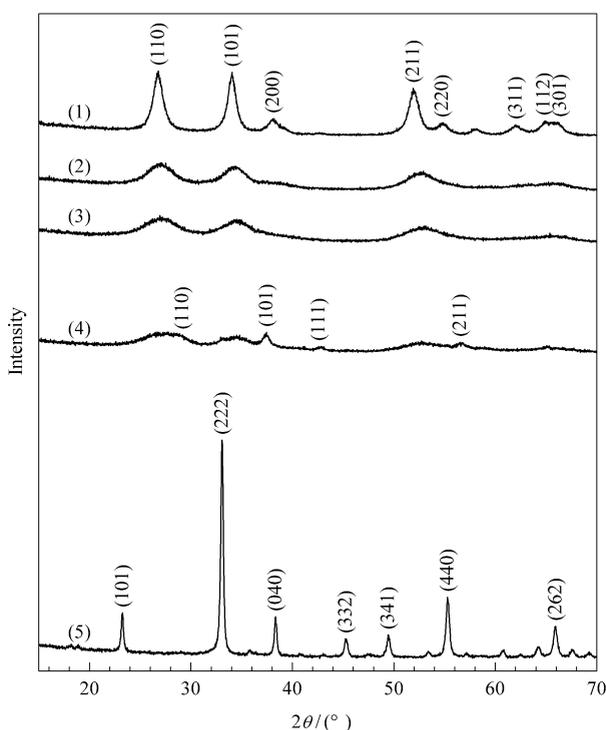
图 1 是 MnO_x - SnO_2 样品的 XRD 谱. MnO_x 在 $2\theta = 23.2^\circ, 33.1^\circ, 38.4^\circ, 45.3^\circ, 49.5^\circ$ 和 55.3° 处的强衍射峰可以归属于 α - Mn_2O_3 (JCPDS 24-0508). 纯 SnO_2 的 XRD 谱中, $2\theta = 26.7^\circ, 34.3^\circ$ 和 52.6° 处的晶体衍射峰显示了 SnO_2 的四方晶体结构 (JCPDS 21-1250). MnO_x - SnO_2 复合氧化物的相组成强烈地依赖于 MnO_x 和 SnO_2 的摩尔比. 当 $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn}) \leq 50\%$ 时, 没有出现 MnO_x 的衍射峰, 观察到的只是四方 SnO_2 的宽化衍射峰, 由于 β - MnO_2 和 SnO_2 同属于四方结构, 这表明在 MnO_2 和 SnO_2 之间可能形成了固溶体. 此外, 在 MnO_x - SnO_2 氧化

物中, SnO_2 衍射峰比纯 SnO_2 的明显向高 Bragg 角位移, 这可能是由于离子半径较小的 Mn^{4+} (0.053 nm) 进入 SnO_2 晶胞替换离子半径较大的 Sn^{4+} (0.069 nm) 形成固溶体的缘故^[12]. 当 $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn}) = 75\%$ 时, 位于 $2\theta = 27.3^\circ, 34.4^\circ$ 和 52.9° 的晶体衍射峰归属为 SnO_2 的晶体结构, 同时在谱图中出现了 $2\theta = 37.4^\circ, 42.7^\circ$ 和 56.8° 三个新的衍射峰, 这分别与四方结构的 β - MnO_2 (JCPDS 24-0735) 的 (101), (111) 和 (211) 三个晶面的衍射峰一致. 另外, SnO_2 在 $2\theta = 27.3^\circ$ 的衍射峰非常宽, 这可能是由于 β - MnO_2 的 (110) 衍射峰与 SnO_2 (110) 衍射峰重叠所致, 因为它们同属于四方结构. 在 $2\theta = 33.1^\circ$ 的弱衍射峰可能对应于 α - Mn_2O_3 的 (222) 晶面衍射, 是由于部分 MnO_2 转变为 Mn_2O_3 所致. 对比纯 SnO_2 的衍射峰, MnO_x - SnO_2 复合氧化物的衍射峰随 Mn 的含量增加而变宽, 说明相应的粒子半径变小, 对应的比表面积增加, 这与氮吸附实验结果一致.

2.2 XPS 结果

图 2(a) 给出了在相同温度下处理过的 75% MnO_x - SnO_2 和纯 MnO_x 的 Mn 2p XPS 谱. 催化剂 Mn 2p_{3/2} 峰结合能数值见表 1. 75% MnO_x - SnO_2 催化剂中 Mn 2p XPS 峰大约在 642.2 eV, 非常接近于 MnO_2 2p_{3/2} 峰. 纯 MnO_x 的 Mn 2p_{3/2} 结合能位于 641.6 eV, 与报道的 Mn_2O_3 相应的结合能一致^[13,14]. Galakhov 等^[15] 发现 Mn 3s XPS 谱用于确定 Mn 的氧化态更为有效, 因为 Mn 3s XPS 谱分裂值 (ΔE_{3s} , Mn 3s 峰与它的卫星峰的差值) 随 Mn 的平均氧化态线性下降.

图 2(b) 给出了 75% MnO_x - SnO_2 和纯 MnO_x 的 Mn 3s XPS 谱. 二者的 Mn 3s XPS 谱 ΔE_{3s} 分别是 5.0 和 5.7 eV, 这表明 75% MnO_x - SnO_2 中的 Mn 物种主要是 Mn^{4+} , 而纯 MnO_x 的 Mn 物种主要以 Mn^{3+} 存在. 这一结果与 XRD 测试结果一致.

图 1 MnO_x - SnO_2 催化剂样品的 XRD 谱Fig 1 XRD patterns of the MnO_x - SnO_2 catalysts

(1) SnO_2 , (2) 25% MnO_x - SnO_2 , (3) 50% MnO_x - SnO_2 , (4) 75% MnO_x - SnO_2 , (5) MnO_x .

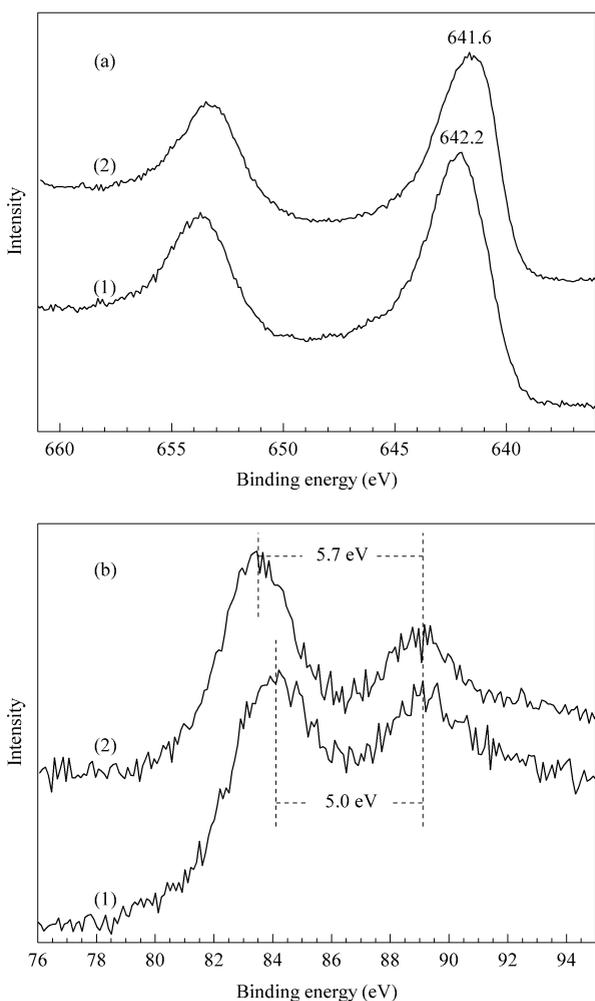


图 2 75% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 和 MnO_x 催化剂的 Mn 2p 和 Mn 3s XPS 谱

Fig 2 Mn 2p (a) and Mn 3s (b) XPS profiles of 75% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ (1) and MnO_x (2) catalysts

图 3(a) 是催化剂的 Sn 3d XPS 谱. 纯 SnO_2 的 Sn 3d_{5/2} 峰出现在 486.9 eV 处, 表明 Sn 以 Sn^{4+} 存在^[16]. $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 中的 Sn 3d_{5/2} 峰随 Mn 的含量增加向低电子结合能方向移动, 75% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 中的 Sn 3d_{5/2} 峰是 486.3 eV.

图 3(b) 是催化剂的 O 1s XPS 谱. 可以明显看出催化剂的表面存在着两类氧物种, 结合能在 529.0~531.0 eV 的 O 1s 峰是晶格氧 (O^{2-}) 的特征峰^[11,17], 结合能在 532.0~532.5 eV 的 O 1s 峰可能是缺陷氧物种或表面处于低配位的氧物种^[18]. O 1s 晶格氧 (O^{2-}) 的特征峰随 Sn 含量的增加向高结合能位移, 从纯 MnO_x 的 529.8 eV 到纯 SnO_2 的 530.9 eV, 表明 Mn 和 Sn 离子具有不同的碱性, 这主要是由于与 MnO_x 中的氧相比 SnO_2 中的氧具有

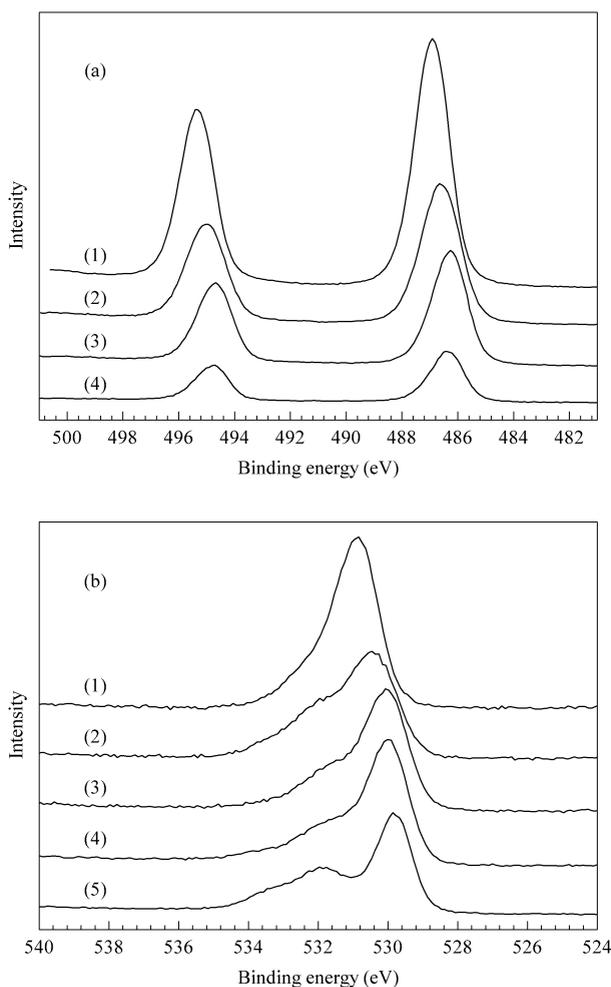


图 3 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂的 Sn 3d 和 O 1s XPS 谱

Fig 3 Sn 3d (a) and O 1s (b) XPS profiles of the $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ catalysts
(1) SnO_2 , (2) 25% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$, (3) 50% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$,
(4) 75% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$, (5) MnO_x

更多的负电荷造成的. $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 的 O 1s 晶格氧 (O^{2-}) 特征峰位于两个纯氧化物相应的峰之间, 可能是由于 MnO_x 和 SnO_2 之间形成固溶体所致. 从图 3 可知, Sn 3d_{5/2} 和 O 1s 的电子结合能都随 Sn 的含量的增加而升高, 由文献[19], 这种变化可能是由表面化学变化或 Fermi 能级的改变引起的.

从表 1 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂的 Mn/Sn 和 O/(Mn+Sn) 表面原子比可见, 表面的 Mn/Sn 原子比值比相应的体相稍低. 纯 MnO_x 表面的 O/(Mn+Sn) (即 O/Mn) 原子比值是 3.0, 这样高的比值表明 MnO_x 的表面有大量吸附的氧物种, 在 MnO_x 的 O 1s XPS 谱中明显的肩峰 ($E_b = 532.0$ eV) 也表明这类氧物种的存在. 其他催化剂表面的 O/(Mn+Sn) 比值大约是 2.1, 且不随样品的化学组成变化.

2.3 催化活性

图 4 给出了 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 在低温(100~200 °C)下 NH_3 选择还原 NO 反应中的催化性能. 可见, 催化剂的组成对其催化性能有重要影响. 纯 SnO_2 表现出非常低的催化活性; 随 Mn 含量增加, $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 的催化活性显著提高, 当 $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn}) = 75\%$ 时催化剂的活性最好, Mn 含量继续增加时, 催化活性有所下降. 值得注意的是, 75% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂在 120 °C 获得 100% NO 转化率, 而且温度升高到 200 °C, NO 转化率一直没有下降. 这与报道的在纯锰氧化物催化剂上 NO 转化率随温度升高而下降不同^[20]. 在 100 °C 时催化剂单位面积的 NO 转化速率也列于表 1, 可见单位面积的 NO 转化速率随 $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Sn})$ 摩尔比值增大而升高, 这表明 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 中 Mn 可能是主要的活性组分, 类似的结果也见于报道的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化体系中^[11, 21].

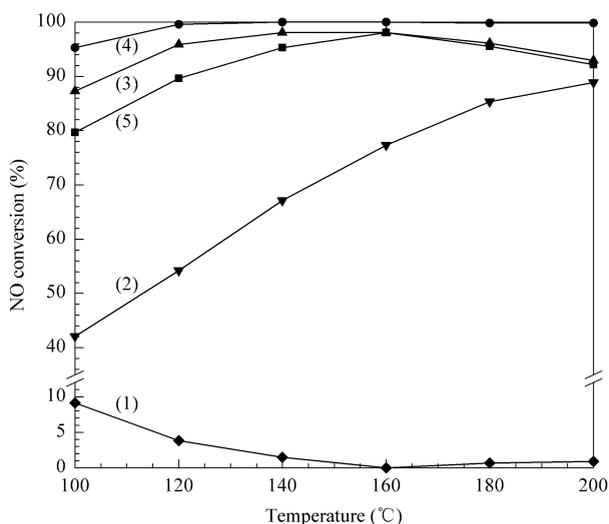


图 4 不同温度时 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂对 NH_3 选择催化还原 NO 的影响

Fig 4 Effect of temperature on the catalytic performance of $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3

(1) SnO_2 , (2) 25% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$, (3) 50% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$, (4) 75% $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$, (5) MnO_x .
(Reaction conditions: 0.05% NO, 0.05% NH_3 , 3.0% O_2 , He balance, GHSV = 36000 ml/(g·h).)

Kapteijn 等^[22]在纯锰的氧化物上进行 NH_3 还原 NO 的实验, 发现 NO 的转化率与 Mn 的氧化态之间的关系密切, NO 的转化率按以下顺序逐渐下降: $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_3\text{O}_8 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4$. 随后, 他们在负载型的 Mn 催化剂上进行同一反应, 同样得到高氧化态的 Mn 物种具有较高催化活性的结论. 类

似的结论见于 Singoredjo 等^[23]的研究结果. Park 等^[24]考察了 MnO_2 和 Mn_2O_3 作为载体对 CO 氧化反应性能的影响, 也得出了相同的结论. 他们分别用 MnO_2 和 Mn_2O_3 负载相同含量的 Pd, 实验结果表明 $\text{PdO}_x/\text{MnO}_2$ 比 $\text{PdO}_x/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 具有更高的催化活性. Xia 等^[25]研究了 Mn 基催化剂对 CO 氧化反应的影响. 发现较高氧化态锰物种有较高的 CO 氧化速率. 综合以上结果, 可见 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂的高催化活性与高氧化态 Mn 物种的存在有密切关系.

在 NH_3 低温选择催化还原 NO 反应中, 强 Lewis 酸催化剂一般具有较高的低温催化活性, 而 Brönsted 酸的存在似乎与催化剂的活性没有必然联系^[3, 5]. 在 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化体系中, 由 XPS 结果可知, Sn^{4+} 较 Mn^{4+} 离子有更强的 Lewis 酸性, 理应对 NH_3 具有更强的亲和势. 因此 NH_3 可能优先吸附在 Sn^{4+} 位, 然后与 Mn 的晶格氧物种反应形成氨氧中间体(-ONH₂)^[8]. 在低温(低于 200 °C)下, SCR 反应通常是按 Eley-Rideal 机理进行的, 这样氨氧中间体与气相中的氧反应生成氮气和水^[26]. 所以, 高比表面积能提供更多 NH_3 的吸附位, Sn^{4+} 离子提供强的 Lewis 酸位和丰富的活性位 Mn^{4+} 可能是 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂具有高活性的原因. 催化剂的抗水、抗硫以及 SCR 反应机理在进一步研究中.

3 结论

采用氧化还原共沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂在低温(120~200 °C)下用于 NH_3 选择催化还原 NO 反应, 表现出较高的低温催化性能. 高比表面积、Mn-Sn 固溶体的形成和 Mn 的高氧化态是 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂具有较高催化活性的主要原因.

参 考 文 献

- 1 Bosch H, Janssen F. *Catal Today*, 1988, (4): 369
- 2 Schneider H, Scharf U, Wokaun A, Baiker A. *J Catal*, 1994, 146(2): 545
- 3 Busca G, Lietti L, Ramis G, Berti F. *Appl Catal B*, 1998, 18(1-2): 1
- 4 Smirniotis P G, Peña D A, Uphade B S. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(13): 2479
- 5 Peña D A, Uphade B S, Smirniotis P G. *J Catal*, 2004, 221(2): 421
- 6 Qi G S, Yang R T. *Chem Commun*, 2003, (7): 848
- 7 唐晓龙, 郝吉明, 易红宏, 宁平, 李俊华, 中国环境科学

- (Tang X L , Hao J M , Yi H H , Ning P , Li J H. *Chin Environ Sci*), 2007 , **27**(6): 845
- 8 Marbán G , Valdés-Solis T , Fuertes A B. *J Catal* , 2004 , **226**(1): 138
- 9 Abee M W , Cox D F. *Surf Sci* , 2002 , **520**(1-2): 65
- 10 Canevali C , Mari C M , Mattoni M , Morazzoni F , Ruffo R , Scotti R , Russo U , Nodari L. *Sens Actuators B* , 2004 , **100**(1-2): 228
- 11 Tang X F , Li Y G , Huang X , Xu Y D , Zhu H Q , Wang J G , Shen W J. *Appl Catal B* , 2006 , **62**(3-4): 265
- 12 Shannon R D , Prewitt C T. *Acta Crystallogr B* , 1969 , **B25**(5): 925
- 13 Strohmeier B R , Hercules D M. *J Phys Chem* , 1984 , **88**(21): 4922
- 14 Castro V D , Polzonetti G. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* , 1989 , **48**(1): 117
- 15 Galakhov V R , Demeter M , Bartkowski S , Neumann M , Ovechkina N A , Kurmaev E Z , Lobachevskii N I , Mitchell J , Ederer D L. *Phys Rev B* , 2002 , **65**(11): 113102
- 16 Themlin J M , Chtaib M , Henrard L , Lambin P , Darville J , Gilles J M. *Phys Rev B* , 1992 , **46**(4): 2460
- 17 Hamoudi S , Larachi F , Adnot A , Sayari A. *J Catal* , 1999 , **185**(2): 333
- 18 Larachi F , Pierre J , Adnot A , Bernis A. *Appl Surf Sci* , 2002 , **195**(1-4): 236
- 19 Maffei S T G G , Owen G T , Penny M W , Starke T K H , Clark S A , Ferkel H , Wilks S P. *Surf Sci* , 2002 , **520**(1-2): 29
- 20 Kang M , Yeon T H , Park E D , Yie J E , Kim J M. *Catal Lett* , 2006 , **106**(1-2): 77
- 21 Qi G S , Yang R T , Chang R. *Appl Catal B* , 2004 , **51**(2): 93
- 22 Kapteijn F , Singoredjo L , Andreini A. *Appl Catal B* , 1994 , **3**(2-3): 173
- 23 Singoredjo L , Korver R , Kapteijn F , Moulijn J A. *Appl Catal B* , 1992 , **1**(4): 297
- 24 Park J S , Doh D S , Lee K Y. *Top Catal* , 2000 , **10**(1-2): 127
- 25 Xia G G , Yin Y G , Willis W S , Wang J Y , Suib S L. *J Catal* , 1999 , **185**(1): 91
- 26 Marbán G , Valdés-Solis T , Fuertes A B. *Phys Chem Chem Phys* , 2004 , **6**(2): 453