

## 改性沉积-沉淀法制备 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水煤气变换反应催化剂

李锦卫, 詹瑛瑛, 张凤利, 林性怡, 郑 起

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建福州 350002)

**摘要:**采用共沉淀法、沉积-沉淀法和改性沉积-沉淀法制备了 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 运用 N<sub>2</sub> 吸附、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和透射电镜等技术对其进行了表征, 考察了制备方法对 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂水煤气变换反应催化活性的影响。结果表明, 改性沉积-沉淀法制备的催化剂具有最好的催化活性, 150 °C 时 CO 转化率达 82.3%。该催化剂比表面积较大, 金粒子尺寸(3~5 nm)较小且分布均匀。载体氧化铁以无定形态和结晶态共存, 金与载体间存在较强的相互作用, 这对催化剂活性的提高起着重要作用。

**关键词:** 改性沉积-沉淀法; 氧化铁; 负载型金催化剂; 水煤气变换反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Water-Gas Shift Catalyst Prepared by Modified Deposition-Precipitation Method

LI Jinwei, ZHAN Yingying, ZHANG Fengli, LIN Xingyi, ZHENG Qi

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China)

**Abstract:** The Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared by co-precipitation, deposition-precipitation, and modified deposition-precipitation methods and was characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and transmission electron microscopy. The catalyst activity for the water-gas shift (WGS) reaction was discussed. Under strictly controlled conditions, the Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by modified deposition-precipitation displayed higher activity for the WGS reaction than that prepared by co-precipitation and deposition-precipitation. In the former case, the CO conversion of 82.3% was obtained with a feed gas of 10% CO/N<sub>2</sub> at 150 °C. Wherein, gold particles of 3-5 nm were highly dispersed on the surface of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support that existed in an amorphous and crystalline state. A relatively strong interaction between gold particles and the support occurred, which was beneficial for the WGS reaction.

**Key words:** modified deposition-precipitation; iron oxide; supported gold catalyst; water-gas shift reaction

水煤气变换(WGS)反应因其在汽车尾气治理过程中的重要性以及在车载燃料电池上富氢重整气净化中的应用前景, 再次引起研究者的极大兴趣。自从 Andreeva 等<sup>[1]</sup>首次报道了 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的低温水煤气变换反应催化活性后, 人们对金催化剂的制备和微观结构进行了大量的研究, 发现金催化剂的活性受制备方法的影响较大, 不同的制备方

法可得到不同粒径的金微粒, 从而导致不同的金-载体相互作用, 最终表现出不同的催化性能<sup>[2]</sup>。目前, 制备金催化剂的方法有传统的浸渍法<sup>[3]</sup>、共沉淀法<sup>[4]</sup>、沉积-沉淀法<sup>[5]</sup>以及微乳法<sup>[6]</sup>等。虽然利用这些方法通过严格控制制备条件均可获得具有较好催化活性的金催化剂, 但对于工业应用却都存在一定的不足。Andreeva 等<sup>[7]</sup>对沉积-沉淀法进行了改进,

收稿日期: 2007-09-14。第一作者: 李锦卫, 男, 1977 年生, 博士研究生。

联系人: 郑 起。Tel: (0591) 83731234-8112; E-mail: zhengqi@fzu.edu.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20771025); 福建省科技计划项目(2002H026)。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

制得的催化剂中大部分金颗粒被高度分散在载体表面,并在一定程度上降低了金与载体间的相互作用,获得了高活性的纳米金催化剂.王桂英等<sup>[8]</sup>和华金铭等<sup>[9]</sup>曾尝试采用该方法制备纳米金催化剂,但均未达到预期目的.

本文在前期工作<sup>[9]</sup>的基础上,采用改性沉积-沉淀法获得了较高性能的负载型 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,并利用 N<sub>2</sub> 吸附、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和透射电镜(TEM)等表征手段,考察了共沉淀法、沉积-沉淀法和改性沉积-沉淀法等制备方式对催化剂结构和催化性能的影响,研究了载体相结构与催化剂中金-载体间相互作用的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

#### 1.1.1 共沉淀法(CP)

按一定比例将 0.2 mol/L HAuCl<sub>4</sub> 溶液和 1.0 mol/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液混合,获得的混合溶液(Au 与 Fe 的原子为 1:60)和沉淀剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液(1.0 mol/L)并流加入到强烈搅拌下的底液(pH 值为 8.0 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液)中进行共沉淀.反应参数如下:反应温度 60 °C, pH 值 8.0, 搅拌速率 250 r/min, 陈化时间 1 h. 将所得沉淀物洗涤至检测不到氯离子为止,再经 120 °C 干燥,最后在 300 °C 下焙烧 2 h(升温速率为 5 °C/min),自然冷却即制得所需催化剂,记为 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP.

#### 1.1.2 沉积-沉淀法(DP)

以 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和沉淀剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为原料采用共沉淀法先制得载体 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将载体破碎后超声分散到 50 ml 去离子水中,并用 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液调节 pH 值为 8.0,最后在强烈搅拌下逐滴加入 HAuCl<sub>4</sub> 溶液,并用 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液维持体系 pH 值不变,所得沉淀物经过滤、洗涤、干燥和焙烧即制得所需催化剂,记为 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DP.反应参数及焙烧条件同上.

#### 1.1.3 改性沉积-沉淀法(MDP)

将 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和沉淀剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液并流加入到搅拌中的底液(pH 值为 8.0 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液)中,将所得沉淀物洗涤数次后分散到 50 ml 去离子水中,其余操作同沉积-沉淀法(即将 Au 改性沉积至 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的前驱物上),制得的催化剂记为 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MDP.

### 1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在改装的 CO 高温变换催化剂

测试装置(CO-CMAT9001,北京航盾新技术发展有限公司)上进行.催化剂装填量为 0.5 ml,先用 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气在 150 °C 下原位还原 9 h,然后改通 10% CO/N<sub>2</sub>,使其流经恒温 82 °C 的水浴罐,生成 WGS 反应气进行活性测试.具体的测试条件为:常压,空速 10 000 h<sup>-1</sup>,汽/气比 1:1,测试温度范围 150~300 °C(采用程序升温控制升温速率 3 °C/min,温度间隔 50 °C,每个温度点保持时间为 5~6 h).原料气和产物中 CO 的含量通过 Shimadzu GC-8A 型气相色谱仪在线检测.催化剂活性用 CO 的转化率表示:  $X(\text{CO}) = 100\% \times (1 - V_o/V_i) / (1 + V_o)$ . 式中, V<sub>i</sub> 和 V<sub>o</sub> 分别为原料气中和出口气中 CO 的体积分数.

### 1.3 催化剂的表征

采用 OMNISORP 100CX 型气体吸附孔径测定仪(美国 Coulter 公司)测定催化剂的比表面积和孔结构.样品在 200 °C 抽真空预处理至  $1 \times 10^{-3}$  Pa 压力后,在液氮温度下采用 N<sub>2</sub> 吸附进行测定. XRD 表征在荷兰 PANalytical 公司 X'pert Pro X 射线粉末衍射仪上进行,采用 X'Celerator 探测器, Co K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.17902$  nm)为辐射源,管压 40 kV,管流 20 mA,扫描步长 0.033 3°,扫描速率为 40 s/step. 用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜观察催化剂的形貌.样品研细经乙醇超声波分散后,取悬浮液滴置于镀碳膜的铜网上,自然晾干后在 200 kV 电子束下观察. XPS 测定在美国 PHI Quantum 2000 型光电子能谱仪上进行. Al K<sub>α</sub> 光源,电通量为 46.5 eV,分析室真空度保持在  $1.33 \times 10^{-9}$  Pa,实验结果采用 C 1s ( $E_b = 284.8$  eV)校正.

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备方法对催化剂活性的影响

图 1 为不同方法制备的 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂经还原处理后的水煤气变换反应活性.实验发现,采用改性沉积-沉淀法制备的样品表现出了良好的低温水煤气变换活性,在 150 °C 时 CO 转化率达 82.3%.而沉积-沉淀法制备的样品活性最差,即使在 200 °C 时 CO 转化率也仅为 55%.

### 2.2 制备方法对催化剂比表面积和孔容的影响

表 1 给出了上述三种方法制备的金催化剂的比表面积及孔结构数据.从表中可知,不同制备方法获得的样品,孔径相差不大,均为 3~4 nm.但比表面积存在着较大差别,改性沉积-沉淀法和共沉淀法

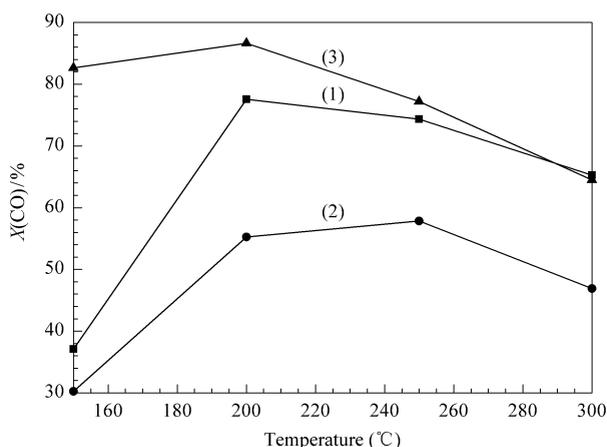


图 1 制备方法对 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性的影响

Fig 1 Effect of preparation methods on the catalytic activity of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for WGS reaction

(1) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP, (2) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DP, (3) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MDP

(Catalyst reduction with 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> at 150 °C for 15 h preceded all activity tests. CP: co-precipitation; DP: deposition-precipitation; MDP: modified deposition-precipitation.)

制备的样品比表面积和孔容相当,而沉积-沉淀法制备的样品的比表面积和孔容均较小.这可能与沉积-沉淀法制备的样品经二次焙烧造成载体孔结构变化有关.经过催化反应后,所有样品的比表面积均显著下降,说明在还原预处理和催化反应过程中催化剂的结构性质发生了改变<sup>[1]</sup>.

表 1 不同方法制备的 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的织构数据

Table 1 Texture data of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by different methods

Catalyst	BET surface area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore radius (nm)
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CP	116 (22)	0.2317	4.0
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DP	79 (16)	0.1174	3.0
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MDP	132 (23)	0.2226	3.4

<sup>a</sup> The numbers in parentheses denote the BET surface areas of the used catalysts.

### 2.3 催化剂的物相结构

图 2 为各催化剂经 150 °C 下 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气还原以及活性测试后的 XRD 谱.可见,经还原处理后三种催化剂中均只存在 Au<sup>0</sup> 相,没有 Au<sub>2</sub>O 或 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相.载体均表现为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,但各样品相应的衍射峰强度不同,说明不同方法制备的催化剂载体结晶程度不同.根据 Scherrer 公式计算共沉淀、沉积-沉淀法和改性沉积-沉淀法得到的催化剂中载体 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的平均晶粒度大小分别为 22.0, 24.0 和 20.6 nm.而经反应后的样品在 2θ = 44.6° [Au (111)] 处出现了较为尖锐的单质金特征衍射峰,说

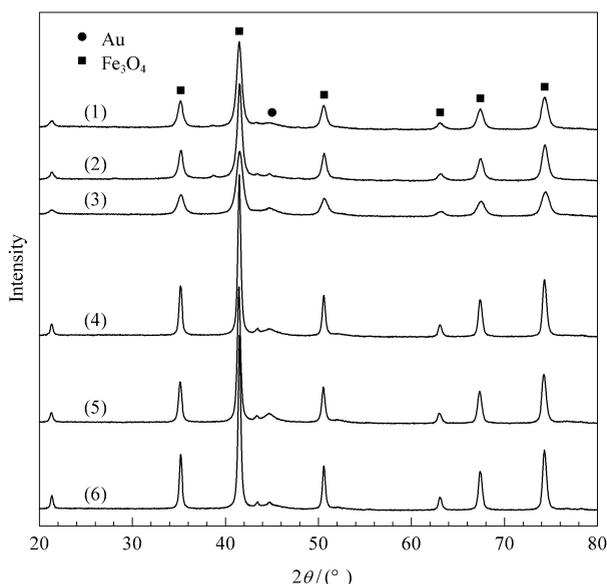


图 2 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂还原后和反应后的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after being reduced and WGS reaction

(1) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP reduced, (2) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DP reduced,

(3) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MDP reduced, (4) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP used,

(5) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DP used, (6) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MDP used

明在水煤气变换反应过程中金粒子发生了一定程度的烧结.反应后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征衍射峰也变得十分尖锐,其晶粒度分别增大至 45.2, 48.0 和 38.2 nm,说明在水煤气变换反应过程中不仅金粒子发生了烧结,载体粒子也发生了聚集,但各催化剂样品的烧结程度不同.

### 2.4 催化剂的 TEM 表征

图 3 为不同方法制备的 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TEM 照片.由图可见,不同方法制备的催化剂中金颗粒和载体的形貌很不一样,共沉淀法制备的样品中载体主要以无定形相存在,金粒子尺寸大小不一,并有少量金簇生成. Andreeva 等<sup>[7]</sup>认为在共沉淀法制样过程中极易形成金簇,并有部分金颗粒被包裹在载体颗粒中而不能被催化反应所利用.沉积-沉淀法制备的样品中,载体经过二次焙烧后晶化程度较高,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶格条纹清晰可见,且金粒子分散在载体颗粒表面,粒径约为 6~8 nm.而改性沉积-沉淀法制备的样品中,载体的晶格条纹零星可见,即同时存在无定形相与晶态的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,且金粒子大小均匀地分布于载体表面上,粒径约为 3~5 nm.

### 2.5 催化剂的 XPS 谱

利用 XPS 对不同制备方法合成的 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品表面物种存在状态进行了研究,拟合结果

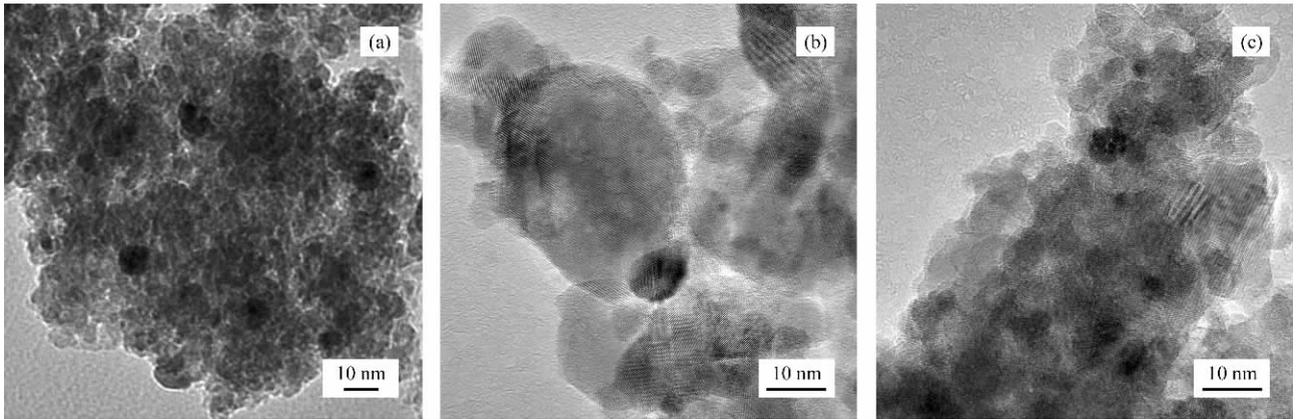


图 3 不同 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品的透射电镜照片

Fig 3 TEM images of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by different methods

(a) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP, (b) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DP, (c) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MDP

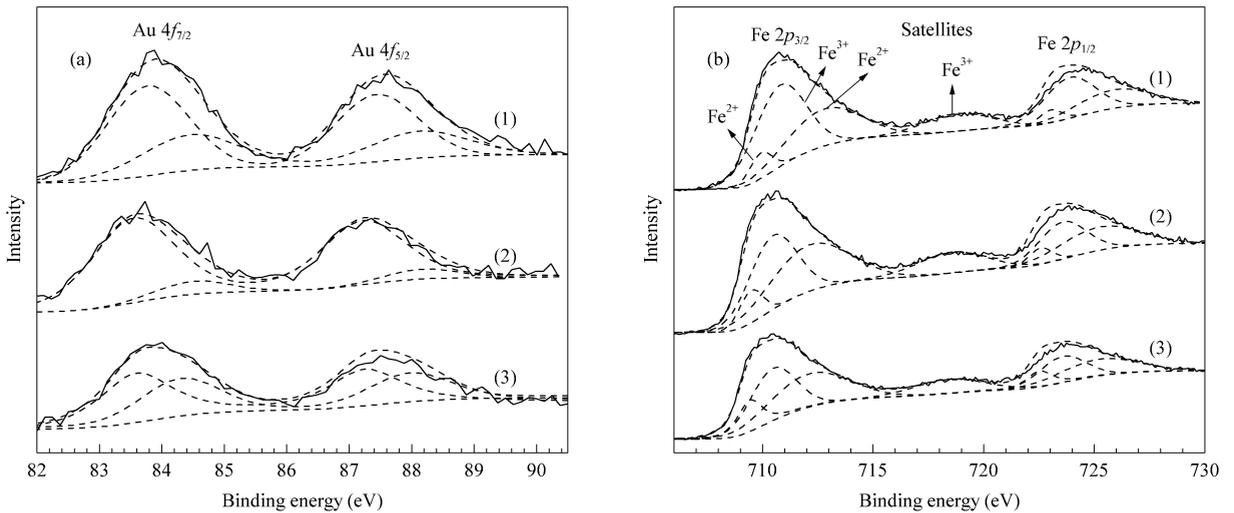


图 4 不同 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品中 Au 4f 和 Fe 2p 的 XPS 谱

Fig 4 XPS spectra at Au 4f (a) and Fe 2p (b) regions of different Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples

(1) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP, (2) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DP, (3) Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MDP

如图 4 所示. 图 4(a)为 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Au 4f 电子的 XPS 谱. 根据文献报道<sup>[10]</sup>, 金属态金(Au<sup>0</sup>)的峰集中出现在 83.8 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>)和 87.45 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>), 而 Au<sup>+</sup>(AuCl)和 Au<sup>3+</sup>(HAuCl<sub>4</sub>)的 Au 4f<sub>7/2</sub> 分别出现在 86.2 和 87.3 eV. 由图 4(a)可知, 谱峰均为单质金 Au 4f 的特征峰, 说明经过 300 °C 焙烧后金物种基本上转化为单质. 进一步对谱图进行解析发现, Au 4f 的特征峰可解析为两组特征峰: Au 4f<sub>7/2</sub>(83.0~85.0 eV)和 Au 4f<sub>5/2</sub>(87.0~89.0 eV). 其中 Au 4f<sub>7/2</sub> 可拟合为结合能大于 84.0 eV 和小于 84.0 eV 的两个峰, 它们分别是较小金颗粒(d ≤ 2 nm)和较大金颗粒的 Au 4f<sub>7/2</sub> 特征峰<sup>[11, 12]</sup>, 而各样品中两峰峰面积之比分别为 0.46,

0.12 和 0.49 (见表 2). 说明采用沉积沉淀法制备的样品中尺寸小于 2 nm 的金粒子比例较少.

金的外层电子构型为[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>, d 轨道完全充满, 通常无催化活性. 但当金以纳米尺寸颗粒存在并表现出非金属特性时, Au 5d 电子部分流入 Fe 的 3d 轨道, 使得 Au 带部分正电荷, 此时 Au 的 d 轨道未充满, 在电子结构上与 Pt 相似, 具有类似 Pt 的催化活性<sup>[13]</sup>. 从图 4(b)可以看出, 由于金的添加, Fe 2p<sub>3/2</sub> 的电子结合能相对于标准图谱均有所降低, 这说明 Au 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间存在着相互作用. 另外, Fe 2p<sub>3/2</sub> 特征峰可拟合为 709.5 和 710.5 eV 两个峰, 分别为 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>, 而且各样品中 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 比值也不相同, 分别为 0.239, 0.192 和

0.415(见表2)。不同样品表面 Fe 的价态存在差异证实了不同方法制备的样品中 Au 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间的相互作用强弱不同。结合活性测试结果,认为改性沉积-沉淀法获得的样品中 Au 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间的相互作用

较强,使得相应样品的活性最佳。另外,XPS 谱中出现的 712.6 和 718.5 eV 的峰则可能是 Fe 3d-O 2p 杂化产生的 Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub> 的震激卫星峰<sup>[14~16]</sup>。

表 2 不同方法制备的 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XPS 表征结果  
Table 2 XPS data for Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by different methods

Catalyst	Binding energy (eV)							
	Au 4f <sub>7/2</sub>		Sn1/Sn2*	Fe 2p <sub>3/2</sub>				Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CP	83.7	84.5	0.46	709.4	710.6	712.4	718.7	0.239
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DP	83.6	84.5	0.12	709.5	710.5	712.1	718.6	0.192
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MDP	83.6	84.4	0.49	709.4	710.5	712.1	718.4	0.415

\* Sn1/Sn2 is the area ratio of the two peaks featuring binding energies higher and lower than 84.0 eV, respectively.

### 3 结论

制备方法不同导致 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的微观结构和性质不同,进而表现为各催化剂的活性有较大差异。三种不同制备方法获得的催化剂的活性随载体铁氧化物粒子的增大而降低。共沉淀法制备的样品载体主要为无定形态,金粒子大小不一,有部分金簇形成;沉积-沉淀法制备的样品载体结晶程度较高,金粒子较大;而改性沉积-沉淀法制备的样品载体以无定形态和结晶态共存,金粒子较小,分布最均匀。经过焙烧后金物种以单质金的形式存在,不同样品中活性组分金与载体间的相互作用不同,使得各样品表面 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 的比值不同。载体的结晶度在一定程度上影响金与载体间相互作用的强弱,进而对催化剂的性能有重要影响。改性沉积-沉淀法制备的催化剂中金与载体间的相互作用较强,因而具有良好的 WGS 催化活性。

### 参 考 文 献

- Andreeva D, Idakiev V, Tabakova T, Andreev A, Giovanoli R. *Appl Catal A*, 1996, **134**(2): 275
- 王东辉,郝郑平,程代云,史喜成. 自然科学进展(Wang D H, Hao Zh P, Cheng D Y, Shi X Ch. *Prog Natur Sci*), 2002, **14**(8): 794
- Liu Z M, Vannice M A. *Catal Lett*, 1997, **43**(1-2): 51
- Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Lijima S. *J Catal*, 1989, **115**(2): 301
- Tabakova T, Idakiev V, Andreeva D, Mitov I. *Appl*

*Catal A*, 2000, **202**(1): 91

- 陈葳,肖益鸿,詹瑛瑛,蔡国辉,林性贻,魏可镁,郑起. 催化学报(Chen W, Xiao Y H, Zhan Y Y, Cai G H, Lin X Y, Wei K M, Zheng Q. *Chin J Catal*), 2003, **24**(11): 867
- Andreeva D, Tabakova T, Idakiev V, Christov P, Giovanoli R. *Appl Catal A*, 1998, **169**(1): 9
- 王桂英,余加佑,廉红蕾,李雪梅,贾明君,张文祥,吴通好,葛炎东. 高等学校化学学报(Wang G Y, Yu J Y, Lian H L, Li X M, Jia M J, Zhang W X, Wu T H, Ge Y D. *Chem J Chin Univ*), 2000, **21**(5): 752
- 华金铭,郑起,林性贻,魏可镁. 催化学报(Hua J M, Zheng Q, Lin X Y, Wei K M. *Chin J Catal*), 2003, **24**(12): 957
- Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bowman K D. *Handbook of X-Ray Photo-electron Spectroscopy*. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Inc, 1995. 182
- Rao C N R, Vijayakrishnan V, Aiyer H N, Kulkarni G U, Subbanna G N. *J Phys Chem*, 1993, **97**(43): 11157
- Wang C-T, Ro S-H. *J Non-Cryst Solids*, 2006, **352**(1): 35
- Hao Zh P, An L D, Wang H L, Hu T D. *React Kinet Catal Lett*, 2000, **70**(1): 153
- Weckhuysen B M, Wang D J, Rosynek M P, Lunsford J H. *J Catal*, 1998, **175**(2): 347
- Lin T C, Seshadri G, Kelber J A. *Appl Surf Sci*, 1997, **119**(1-2): 83
- Fujii T, de Groot F M F, Sawatzky G A, Voogt F C, Hibma T, Okada K. *Phys Rev B*, 1999, **59**(4): 3195

(Ed LYX)