

沉淀方法对 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂催化性能的影响

罗小军, 王 榕, 林建新, 魏可镁

福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建福州 350002

摘要: 采用沉淀法制备了 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂, 并运用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射、X 射线荧光光谱、CO 吸附和 H₂ 程序升温还原等技术对其进行了表征, 考察了沉淀时反应液的并流、反加、正加以及沉积-沉淀对所制备的 Ru/CeO₂ 催化剂氨合成性能的影响。结果表明, 不同制备方法所得到的催化剂, 其氯残留量和载体的还原性能都存在明显的差别, 最终影响了催化剂的氨合成活性, 其中采用正加法制备的催化剂上氯残留量少, 载体易还原, 因而催化活性最高, 在 10 MPa, 10 000 h⁻¹, 450 °C 反应时, NH₃ 浓度达到 11.9%。

关键词: 沉淀方法; 氨合成; 二氧化铈; 钌; 共沉淀; 沉积-沉淀

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of Precipitation Methods on Catalytic Activity of Ru/CeO₂ Catalyst for Ammonia Synthesis

LUO Xiaojun, WANG Rong*, LIN Jianxin, WEI Kemei

National Research Center of Chemical Fertilizer Catalysts, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China

Abstract: The Ru/CeO₂ catalyst was prepared by precipitation methods, including normal precipitation, reverse precipitation, parallel flow precipitation, and deposition-precipitation. The obtained catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, CO chemisorption, and X-ray fluorescence spectroscopy. The results showed that the ammonia synthesis activity of the Ru/CeO₂ catalyst prepared by normal precipitation was 11.9% at 10 MPa, 10000 h⁻¹, and 450 °C, which was higher than those obtained by other methods. The residual chloride content in this catalyst was much lower and its cerium was easier to be reduced. Thus the activity of the catalyst prepared using normal precipitation was high.

Key words: precipitation method; ammonia synthesis; cerium dioxide; ruthenium; co-precipitation; deposition-precipitation

钌催化剂是继铁催化剂之后的第二代氨合成催化剂^[1,2], 其中石墨化碳体系的钌催化剂已经在工业合成氨反应中应用, 但是碳载体在工业氨合成条件下的甲烷化问题影响了钌催化剂的稳定性^[3,4]。因此, 一些较稳定的氧化物载体, 如 Al₂O₃^[5,6], MgO^[1,7~10], MgAl₂O₃^[11]和稀土氧化物^[12~14]等也被广泛研究。其中 Al₂O₃ 和 MgO 是研究最多的两种载体。Murata 等^[9]系统研究了金属氧化物载体对钌催化剂性能的影响, 结果发现催化剂活性与氧化物的碱性有关, 碱性越强, 催化剂活性越高。由于 Al₂O₃ 表面呈酸性且电负性较大, 影响了钌与氮的电子授

受作用, 弱化了氮分子的活化, 所以 Al₂O₃ 负载钌催化剂的氨合成活性较低。MgO 是钌基催化剂较为理想的载体^[10], Ru-Ba/MgO 具有较高的催化活性, 这与 MgO 的高比表面和高碱性有关, 但 MgO 易水解和结构稳定性较低的缺点阻碍了它在工业中的进一步应用^[7,8]。Saito 等^[15]以 MgO-CeO₂ 为复合载体, 用浸渍法制备了以羰基钌为前驱体的 Ru/MgO-CeO₂ 催化剂, 其活性比相同条件下制备的 Ru/MgO 催化剂提高近 2.5 倍。Niwa 等^[12]研究发现, 以羰基钌前驱体浸渍稀土氧化物制备的催化剂 Ru/Sm₂O₃, Ru/La₂O₃ 和 Ru/CeO₂ 都具有较高的合成氨活性, 其

收稿日期: 2009-04-21.

联系人: 王 榕. Tel: (0591)83731234-8314; E-mail: rwang@fzu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20576021); 国家科技支撑计划 (2007BAE08B02); 福建省科技重大专项 (2005HZ01).

中 Ru/La₂O₃ 催化剂活性接近于 Ru-Cs/MgO, 但是 Ru/Sm₂O₃ 和 Ru/La₂O₃ 反应数小时后活性明显降低, 而 Ru/CeO₂ 却表现出稳定的氨合成性能. 赵洪雷等^[16]研究表明, 稀土氧化物表面存在两种固体碱中心: 一种是弱碱中心, 其强度和 MgO 接近; 另一种是强碱中心, 比 MgO 表面的强碱中心要强得多. 因此, CeO₂ 可能是一类较好的钌基催化剂载体.

但 CeO₂ 负载钌基催化剂的制备目前都是以 Ru₃(CO)₁₂ 为前驱体, 其昂贵的价格限制了它在工业中的应用. 由于 CeO₂ 载体表面存在强碱中心, 酸性 RuCl₃ 水溶液会与之作用, 从而影响氨合成活性. 而如果采用 RuCl₃ 的非水溶液, 由于它在有机溶剂中的溶解度低, 不利于催化剂的制备. 因此, 如何利用价廉、稳定的 RuCl₃ 为前驱体, 制备高活性的 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂值得进一步研究.

本文采用共沉淀法制备负载型 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂, 详细研究了反应液的并流、反加、正加以及沉积-沉淀对所制备的催化剂性能的影响, 利用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射 (XRD)、X 射线衍射荧光光谱 (XRF) 和 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 等手段对催化剂进行了表征, 讨论了沉淀方法对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 共沉淀法

以去离子水为底液, 按一定比例将 0.35 mol/L 硝酸亚铈 (Ce(NO₃)₃·6H₂O, AR, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液和 2.5% 的氯化钌 (RuCl₃·3H₂O, AR, 昆明贵研铂业股份有限公司) 溶液混合均匀, 加入 3.5 ml 30% 的过氧化氢 (汕头市西陇化工厂有限公司), 于 60 °C 油浴加热 30 min. 再与一定量的 1.8 mol/L 的 KOH (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液, 在搅拌的条件下分别采用正加 (NP)、反加 (RP) 和并流 (PF) 的方式进行共沉淀. 在 60 °C 下陈化 1 h, 取出静置冷却至室温, 高速离心分离后, 再经多次去离子水洗涤, 直至用 AgNO₃ 溶液检测不到氯离子为止, 最后在 120 °C 干燥 24 h. 不同沉淀方式得到的样品都分为两部分: 一部分分别标记为 Ru/CeO₂-NP', Ru/CeO₂-RP' 和 Ru/CeO₂-PF'; 另一部分则都在 H₂/Ar 混合气中于 500 °C (升温速率 4

°C/min) 还原 2 h, 分别标记为 Ru/CeO₂-NP, Ru/CeO₂-RP 和 Ru/CeO₂-PF.

1.1.2 沉积-沉淀法

首先采用两步沉淀法制备载体 CeO₂^[17]. 在一定的 0.35 mol/L Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶液中加入 3.5 ml 30% H₂O₂, 于 60 °C 油浴加热 30 min, 然后在搅拌的条件下加入适量的 1.8 mol/L KOH 溶液, 待溶液呈现橘黄色后, 取出静置冷却至室温, 经离心、洗涤、干燥, 400 °C (升温速率 4 °C/min) 煅烧 2 h, 即获得淡黄色 CeO₂ 样品.

将新制备的载体 CeO₂ 加入到 100 ml 去离子水中进行超声处理 10 min, 获得的乳浊液作为底液. 先将一定量的 2.5% 的 RuCl₃ 溶液加入其中, 再以正加方式缓慢加入一定量的 KOH 溶液 (1.8 mol/L), 其余操作同共沉淀法. 所得样品标记为 Ru/CeO₂-DP', 取其中一部分在 H₂/Ar 混合气中于 500 °C (升温速率 4 °C/min) 还原 2 h, 催化剂记为 Ru/CeO₂-DP. 所有催化剂样品中金属钌含量均为 CeO₂ 质量的 4%.

1.2 催化剂的评价

氨合成反应在四槽连续流动反应器中进行, 催化剂 (12~16 目) 用量 2 ml. 将四种催化剂样品分别置于同一个反应器的不同反应槽中, 在相同条件下同时进行活性测定, 反应压力 10 MPa, 反应气为 H₂ 和 N₂ 混合气, 空速 10 000 h⁻¹. 催化剂活性以反应器出口气体中 NH₃ 的体积分数表示^[2]. 活性测试前催化剂在常压下用反应气分别于 200, 300, 400, 425, 450, 475 和 500 °C 活化 2 h, 然后在测试条件下稳定 2 h, 产物氨用标准浓度稀硫酸吸收, 根据硫酸当量、吸收时间和剩余氢氮气体积计算出口反应气中氨的浓度.

1.3 催化剂的表征

N₂ 物理吸附在 NovaWin2 型气体吸附仪 (美国 Quantachrome) 上进行. 样品的比表面积采用 BET 方程计算求得; 孔容取 $p/p_0 = 0.99$ 时相应的吸附体积; 孔径分布曲线由 BJH 法求出.

XRF 测试采用荷兰 PANalytical 公司 Axion 型 XRF 仪. 通过压片法测试样品的元素组成及其相对百分含量.

XRD 测试在荷兰 PANalytical 公司 Xpert PRO 型 XRD 衍射仪上进行, 采用 Co K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速

度 0.2°/s.

CO 化学吸附在 Micromeritics 公司的 Auto-Chem 2910 型全自动催化剂表征系统上进行. 称取 0.1 g 样品置于 U 形石英样品管中, 在 450 °C 下用 H₂ 预还原 2 h, 载气吹扫 1.5 h 后, 在相应的气氛中降至室温, 待基线平稳后, 进行化学吸附试验.

H₂-TPR 测试采用美国 Micromeritics 公司 Autochem 2910 型自动吸附仪. 称取 0.2 g 催化剂样品置于玻璃反应器内, 在 250 °C 下高纯 He 吹扫 1 h, 降至室温, 继续用高纯氦吹至基线平稳. 以 10%H₂-90%Ar 混合气进行程序升温还原至 800 °C, 还原气流 30 ml/min, 升温速率 5 °C/min.

2 结果与讨论

2.1 沉淀方法对催化剂活性的影响

由不同沉淀方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的氨合成活性见表 1. 可以看出, 采用正加法制备的样品表现出良好的氨合成活性, 在 450 °C 时 NH₃ 浓度达到 11.86%; 而沉积-沉淀法制备的样品活性最差, 即使在 475 °C 时 NH₃ 浓度也仅为 9.34%. 比较各催化剂的氨合成转换频率 (TOF) 也可以看出, 正加法制备的样品的结果最佳.

2.2 沉淀方法对催化剂织构性质的影响

表 2 给出四种方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的织构性质. 由表可见, 各样品的孔容和平均孔径相差不大, 但比表面积存在着较大差别, 其中共沉淀法制备的样品比表面积相当, 而沉积-沉淀法制备的样品的比表面积则较小, 这可能与沉积-沉淀法制备的样品经二次煅烧造成载体孔结构变化有关. 而从图 1 所示的各催化剂孔径分布图可以看出, 由正加和沉积-沉淀法制备的样品为双峰分布, 孔径均为小孔, 其他两种方法制备的样品双峰分布并不明显. 从 N₂

表 2 各 Ru/CeO₂ 催化剂的织构性质

Table 2 Texture properties of various Ru/CeO₂ catalysts

Sample	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore radius (nm)
Ru/CeO ₂ -NP	72	0.119	3.29
Ru/CeO ₂ -RP	70	0.100	2.79
Ru/CeO ₂ -PF	78	0.108	2.74
Ru/CeO ₂ -DP	52	0.104	3.30

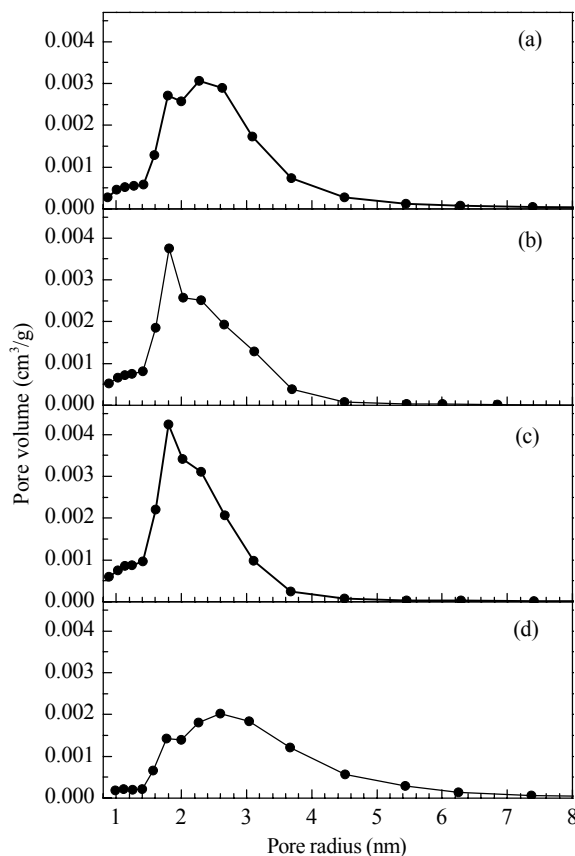


图 1 不同沉淀方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂样品的孔径分布曲线

Fig. 1. Pore size distribution of Ru/CeO₂ catalysts prepared by different precipitation methods. (a) Ru/CeO₂-NP; (b) Ru/CeO₂-RP; (c) Ru/CeO₂-PF; (d) Ru/CeO₂-DP.

表 1 沉淀方法对 Ru/CeO₂ 催化剂氨合成性能的影响

Table 1 Effect of precipitation methods on the catalytic properties of the Ru/CeO₂ catalysts

Sample	Ammonia concentration (%)			TOF (10 ⁻² s ⁻¹)		
	425 °C	450 °C	475 °C	425 °C	450 °C	475 °C
Ru/CeO ₂ -NP	8.45	11.86	11.68	8.87	10.91	9.57
Ru/CeO ₂ -RP	7.25	10.52	11.16	8.05	9.52	9.42
Ru/CeO ₂ -PF	6.91	9.89	11.13	7.93	9.10	9.38
Ru/CeO ₂ -DP	7.43	8.78	9.34	7.97	8.76	8.97

NP: normal precipitation; RP: reverse precipitation; PF: parallel-flow precipitation; DP: deposition-precipitation. Catalyst reduction with 10%H₂-90%N₂ at 500 °C for 2 h preceded all activity tests. Reaction conditions: 10 MPa, 10000 h⁻¹.

表 3 不同催化剂样品各元素含量
Table 3 Elemental concentration of different catalyst samples

Sample	Elemental concentration (%)						
	CeO ₂	F	Cl	K ₂ O	RuO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
CeO ₂	93.28	4.19	—	1.28	—	0.78	0.47
Ru/CeO ₂ -NP	92.24	3.17	0.030	0.07	3.41	0.32	0.15
Ru/CeO ₂ -RP	92.22	3.80	0.026	0.06	3.45	0.31	0.12
Ru/CeO ₂ -PF	92.43	3.63	0.029	0.06	3.41	0.30	0.15
Ru/CeO ₂ -DP	92.17	3.77	0.100	0.05	3.44	0.33	0.15

物理吸附结果看,样品的比表面积和孔结构都不是决定催化剂活性的主要因素。

2.3 XRF 结果

表 3 为各 Ru/CeO₂ 催化剂 XRF 结果. 可以看出,通过多次水洗并经过 500 °C H₂ 还原后,共沉淀法制备的各催化剂的 Cl 含量很接近,约为 0.03%. 而采用沉积-沉淀法制备的催化剂的 Cl 含量则较多,为 0.1%. 催化剂制备过程是在液相中进行,反应温度较低,反应结束后氯化物主要存在溶液中,与催化剂结合较弱,因此通过多次洗涤可以除去大部分 Cl 离子. 但研究表明,以 RuCl₃ 为前驱体,氧化物与 Cl 离子相互作用较强,难以除净催化剂中的氯^[9],本文结果与此结论一致。

由 XRF 结果可知,由沉积-沉淀法制备的催化剂,残留较多的氯离子,活性较差. 而由共沉淀制备的催化剂氯离子残留量很接近,但其活性却相差较大. 这也证明当 Cl 的残留量降低到一定程度时,残留的 Cl 已经不是影响氨合成活性的主要因素。

2.4 XRD 结果

图 2 为各催化剂经 H₂ 和 Ar 混合气 500 °C 还原后的 XRD 谱. 由图可见,经还原处理后四种催化剂中均不存在 Ru⁰ 或 RuO₂ 相,这可能是由于金属钌含量低且分散均匀,或者催化剂中的金属钌以非晶相的形式存在. 由图还可以看出,载体均表现为 CeO₂ 立方萤石结构 (JCPDS No. 81-0792). 但是在采用沉积-沉淀法制得样品的 XRD 谱中,还在 2θ = 12.3° 处有一衍射峰,此峰归属为 CeOCl 的 (001) 衍射峰 (JCPDS No. 81-0791),Kepinski 等^[18]和 Wolcyrz 等^[19]使用氯化钌和 CeO₂ 制备 Pd/CeO₂ 催化剂时,也发现类似现象. 可见沉积-沉淀法制备的样品由于有 CeOCl 生成,所以通过水洗和 H₂ 还原仍然残留有较多的 Cl.

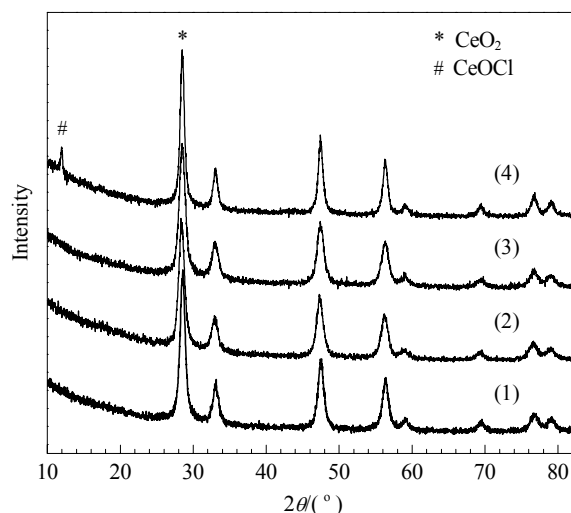


图 2 不同沉淀方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of Ru/CeO₂ catalysts prepared by different precipitation methods. (1) Ru/CeO₂-NP; (2) Ru/CeO₂-RP; (3) Ru/CeO₂-PF; (4) Ru/CeO₂-DP.

2.5 CO 吸附结果

不同方法制备的催化剂的 CO 吸附结果如表 4 所示. 可以看出,由并流法制备的样品 Ru 分散度最高,为 17.90%; 正加和反加法制备的样品的 Ru 分散度略有下降,分别为 16.24% 和 15.77%, Ru 粒径也相应变大. 沉积-沉淀法制备的样品的 Ru 分散度最低,仅为 9.46%, Ru 粒径迅速增大. 这可能是因为 Ru 溶液并不是和硝酸亚铈溶液一起沉淀,而是分步沉淀,当 RuCl₃ 溶液和 CeO₂ 载体一起混合,造成金

表 4 不同钌催化剂的化学吸附数据
Table 4 Chemisorption data of various Ru catalysts

Sample	CO uptake (ml/g)	D _{Ru} /%	d _{Ru} /nm	Ru surface area (m ² /g)
Ru/CeO ₂ -NP	1.383	16.24	8.16	59.33
Ru/CeO ₂ -RP	1.343	15.77	8.39	57.62
Ru/CeO ₂ -PF	1.524	17.90	7.40	65.38
Ru/CeO ₂ -DP	0.298	9.46	14.0	35.55

属 Ru 的团聚, 从而引起 Ru 分散度急剧下降.

从 CO 吸附数据可以看出, 由沉积-沉淀法制备的催化剂上 Ru 分散度相对较低, 氨合成活性较差. 而并流法制备的催化剂的 Ru 分散度最高, 但其氨合成活性并不是最高, 这说明 Ru/CeO₂ 催化剂活性不仅仅只和 Ru 分散度有关.

2.6 H₂-TPR 结果

图 3 为载体 CeO₂ 及未经 H₂ 和 Ar 混合气还原的各催化剂的 H₂-TPR 谱. 由图可见, 在载体 CeO₂ 上, 于 168, 360 和 455 °C 出现了三个耗氢峰, 归属为 CeO₂ 表面氧与次表面氧的还原峰^[20]. 而样品 Ru/CeO₂-NP' 在 80 和 319 °C 出现两个耗氢峰, 分别归属于 RuO₂ 的还原^[21]和载体 CeO₂ 表面氧的还原^[22]. 可见, 在样品 Ru/CeO₂-NP' 中, 载体 CeO₂ 表面氧的还原峰向低温方向移动, 而且强度明显增加, 这表明 Ru 的负载大大促进了 CeO₂ 载体表面氧的还原, 这与 Jacobs 等的结果^[22]一致, 即贵金属的负载可以促进 CeO₂ 表面氧的还原. 另外, Izumi 等^[14]认为, 负载在 CeO₂ 表面的金属 Ru 可作为 CeO₂ 载体表面氧还原的催化剂, 同时 Ru 原子簇吸附的氢可以从 Ru 原子簇溢流到载体 CeO₂ 表面, 从而有利于

载体 CeO₂ 表面氧的还原. Ramaroson 等^[23]通过研究 Ni/CeO₂ 催化剂也得出了类似的结论: CeO₂ 表面存在的氧空缺很容易离子化从而释放出电子, 在金属 Ni 存在的条件下, 这些电子可以从载体移动到金属与载体的界面上, 导致金属表面电子富集, 增加金属表面的电子密度. 同时他们也证实了氢溢流的存在, 即氢分子在 Ni 原子表面解离, 然后溢流到载体的表面.

由各催化剂 H₂-TPR 谱可以看出, 样品均出现两个还原峰, 其中低于 100 °C 的峰应为 RuO₂ 的还原峰^[21], 而在 300~400 °C 的峰应归属于载体 CeO₂ 表面氧的还原峰^[22]. 样品 Ru/CeO₂-NP' 的最高峰温为 320.8 °C, 其余三个样品分别为 328.9, 329.8 和 329.0 °C. 可以看出, 由正加方式制备的样品更有利于载体 CeO₂ 表面氧的还原. 由 250~500 °C 的各样品的峰面积可计算得出由正加、反加、并流和沉积-沉淀法制备的样品耗氢量分别为 17.53, 13.12, 5.6 和 15.28 ml/g, 这可能是由于制备方法不同, 载体与金属的接触程度存在区别, 二者接触越好, 越有利于 CeO₂ 载体的还原, 因而耗氢量最高. 综上所述, 采用正加法制得的 Ru/CeO₂-NP' 样品的载体 CeO₂ 表面氧更易被还原.

从 TPR 结果可以看出, 催化剂中载体的还原性质也会影响催化剂活性. Niwa 等^[12,13]和 Izumi 等^[14]的研究表明, CeO₂ 在还原性气氛中, 可产生给电子能力很强的低价铈和氧缺陷, 能同吸附的分子交换电荷, 进而将电荷转移到相邻的金属原子上, 促进反应物之间的反应. 同时他们也证实, 一方面, Ru/CeO₂ 催化剂中由于部分 CeO₂ 表面被还原成 Ce₂O₃, 部分还原的 CeO_{2-x} 可以通过下列式子传递电子给 Ru 原子簇表面, 从而有利于 Ru 原子表面上氮的解离吸附, $Ce^{4+}(O^{2-})_{2-x}(e^-)_{2x} + Ru = Ce^{4+}(O^{2-})_{2-x} + Ru(e^-)_{2x}$; 另一方面, 他们还认为在部分还原的 CeO_{2-x} 表面与 Ru 原子簇的界面上可以形成新的活性中心, 从而提高氨合成活性.

由 TPR 结果还可知, 正加法制得的 Ru/CeO₂ 催化剂的载体更易还原, 因而载体表面 CeO_{2-x} 的量相应增多, Ru 金属表面的电子密度增加, 给电子能力增强, 因而其氨合成活性最高, 同时部分还原的 CeO_{2-x} 表面与 Ru 原子簇的界面上可以形成更多的新的活性中心, 从而提高了催化剂活性.

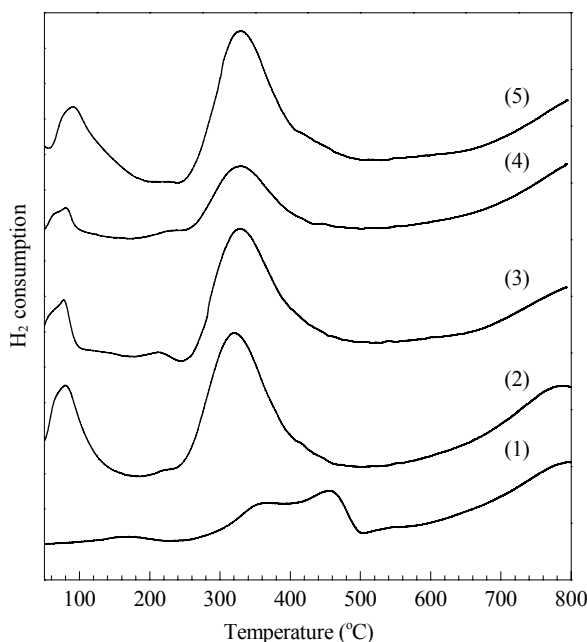


图 3 CeO₂ 载体和不同沉淀方法制备的未经还原的 Ru/CeO₂ 催化剂样品的 H₂-TPR 谱

Fig. 3. H₂-TPR profiles of CeO₂ and unreduced Ru/CeO₂ catalysts prepared by different precipitation methods. (1) CeO₂; (2) Ru/CeO₂-NP'; (3) Ru/CeO₂-RP'; (4) Ru/CeO₂-PF'; (5) Ru/CeO₂-DP'.

3 结论

本文采用不同加料方式的共沉淀法和沉积-沉淀法制备了 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂, 发现制备方法对催化剂的微观结构、氯离子的残留量和载体 CeO₂ 的还原难易程度都会产生影响, 因而各催化剂活性差别较大. 采用正加法制备的催化剂仅残留微量的氯离子, 而且载体 CeO₂ 更易还原, 因而氨合成活性最高; 而沉积-沉淀法制备的样品氯离子残留较多, 金属 Ru 分散度较低, 氨合成活性最低. Ru/CeO₂ 催化剂的催化性能不仅与残留氯的含量有关, 还与 Ru 分散度以及载体的还原性质有关.

致谢 感谢福州大学化肥催化剂国家工程研究中心的老师在论文写作和测试中给予的帮助和指导.

参 考 文 献

- 1 Li L, Zhu Z H, Yan Z F, Lu G Q, Rintoul L. *Appl Catal A*, 2007, **320**: 166
- 2 Rossetti I, Mangiarini F, Forni L. *Appl Catal A*, 2007, **323**: 219
- 3 Li Z L, Liang C H, Feng Z C, Ying P L, Wang D Z, Li C. *J Mol Catal A*, 2004, **211**: 103
- 4 Kowalczyk Z, Jodzis S, Raróg W, Zieliński J, Pielaszek J. *Appl Catal A*, 1998, **173**: 153
- 5 Okal J, Zawadzki M, Kępiński L, Krajczyk L, Tylus W. *Appl Catal A*, 2007, **319**: 202
- 6 Kojima R, Enomoto H, Muhler M, Aika K. *Appl Catal A*, 2003, **246**: 311
- 7 Szmigiel D, Raróg-Pilecka W, Miśkiewicz E, Gliński M, Kielak M, Kaszukur Z, Kowalczyk Z. *Appl Catal A*, 2004, **273**: 105
- 8 Iwamoto J, Itoh M, Kajita Y, Saito M, Machida K. *Catal Commun*, 2007, **8**: 941
- 9 Murata S, Aika K. *Appl Catal A*, 1992, **82**: 1
- 10 Moggi P, Predieri G, Maione A. *Catal Lett*, 2002, **79**: 7
- 11 Seetharamulu P, Siva Kumar V, Padmasri A H, David Raju B, Rama Rao K S. *J Mol Catal A*, 2007, **263**: 253
- 12 Niwa Y, Aika K. *J Catal*, 1996, **162**: 138
- 13 Niwa Y, Aika K. *Chem Lett*, 1996, **25**: 3
- 14 Izumi Y, Iwata Y, Aika K. *J Phys Chem*, 1996, **100**: 9421
- 15 Saito M, Itoh M, Iwamoto J, Li C Y, Machida K. *Catal Lett*, 2006, **106**: 107
- 16 赵洪雷, 郑小明, 费金华. 催化学报 (Zhao H L, Zheng X M, Fei J H. *Chin J Catal*), 1996, **17**: 227
- 17 Lee J S, Choi S C. *Mater Lett*, 2004, **58**: 390
- 18 Kepinski L, Woicyrz M, Okal J. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1995, **91**: 507
- 19 Wolecyrz M, Kepinski L. *J Solid State Chem*, 1992, **99**: 409
- 20 Fu Q, Deng W L, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal B*, 2005, **56**: 57
- 21 Hosokawa S, Kanai H, Utani K, Taniguchi Y I, Saito Y, Imamura S. *Appl Catal B*, 2003, **45**: 181
- 22 Jacobs G, Chenu E, Patterson P M, Williams L, Sparks D, Thomas G, Davis B H. *Appl Catal A*, 2004, **258**: 203
- 23 Ramarosan E, Tempere J F, Guilleux M F, Vergand F, Roulet H, Dufour G. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1992, **88**: 12