• 研究论文 •

固相法制备纳米 Co_3O_4 催化剂及其催化甲苯完全氧化性能

熊德胜 秦 枫 徐华龙 沈 伟*

(上海市分子催化和功能材料重点实验室 复旦大学先进材料实验室 复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 采用环境友好的固相法制备了高活性甲苯氧化 Co_3O_4 催化剂, 通过与传统沉淀法和柠檬酸络合-燃烧法制备的 Co_3O_4 催化剂比较, 固相合成法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ 催化剂在催化甲苯完全氧化反应中表现了很好的活性和稳定性, 甲苯转化率为 95% 时的反应温度 T_{95} 为 230 °C, 反应 60 h 活性没有下降. 通过 XRD, Raman, FT-IR, XPS 等手段对 Co_3O_4 催化剂的结构和表面性能进行了表征, 结果表明固相法制备的 Co_3O_4 催化剂具有较多的表面缺陷, 催化剂表面 Co—O 键较弱, 具有较强的活化氧的能力, 表现出突出的甲苯完全氧化的催化活性.

关键词 甲苯; 完全氧化; Co_3O_4 催化剂; 固相法

Preparation of Co_3O_4 Catalysts by a Solid-state Reaction for Total Oxidation of Toluene

Xiong, Desheng Qin, Feng Xu, Hualong Shen, Wei*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Highly active Co_3O_4 catalysts ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$) are synthesized by a simple and environmentally friendly solid-state reaction. Compared with Co_3O_4 made by precipitation and citrate methods, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ catalysts possess larger surface area, smaller particle size, weaker surface Co—O bond and more surface defects. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ catalysts exhibit high activity and stability for total oxidation of toluene, with a toluene conversion of 95% at 230 °C without any observable trend of deactivation in 60 h.

Keywords toluene; total oxidation; cobalt oxide; solid-state reaction

工业生产释放的低浓度芳烃(例如苯、甲苯、二甲苯等)等挥发性有机气体(VOCs)是主要的大气污染物组分, 它们可以形成光化学烟雾, 还会引发人体细胞的癌变^[1,2], 因此世界各国都规定了严格的法规限制这些污染物的排放. 催化燃烧技术是消除 VOCs 最有效和最常用的方法之一^[3], 这种方法具有起燃温度低、无二次污染、适用范围广和节约能源等优点. 目前用于催化 VOCs 燃烧的催化剂主要是贵金属和过渡金属氧化物催化剂, 贵金属催化剂(主要是 Pt, Pd, Au)活性很好,

但是易中毒、易烧结、易挥发, 而且价格非常昂贵, 限制了它的广泛应用. 过渡金属氧化物低温活性虽然不及贵金属催化剂, 但是在一定的温度下仍然能够表现出足够好的净化 VOCs 的效果, 而且价格低廉、来源广泛, 具有良好的应用前景, 被视为贵金属催化剂合适的替代物^[4~6]. 其中 Co_3O_4 被证实具有优良的催化短链烃类完全氧化的活性^[7~11], 能够在较低的温度下催化分解甲烷、乙烯、丙烯和丙烷等. 但是 Co_3O_4 用于催化芳香烃完全氧化的报道非常少.

* E-mail: wshen@fudan.edu.cn

Received April 6, 2011; revised July 27, 2011; accepted August 15, 2011.

Project supported by the Chinese Ministry of Science and Technology, the “863” State Key Research Project (No. 2009AA033701) and Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (Nos. 08DZ2270500, 09DZ2271500).

863 重点计划(No. 2009AA033701)、上海市科学技术委员会基金(Nos. 08DZ2270500, 09DZ2271500)资助项目.

钴基催化剂在实验室研究和工业生产中都有广泛的应用,可以用于 CO 氧化^[12]、乙烷氧化脱氢^[13]、N₂O 分解^[14]、烃类完全氧化^[15]、费托合成^[16]、乙醇水蒸汽重整^[17]等反应. Co₃O₄ 催化剂的性能与制备方法密切相关^[18-20],常见的制备方法有沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法和热分解法等,这些制备方法都存在一些缺点,如制备过程复杂、工业大规模生产困难、制备过程中会排放废水和有毒气体.因此,开发一种易于放大生产、环境友好、能够得到大比表面积 Co₃O₄ 的制备方法是一件很有意义的事. Cao 等^[10]以碱式碳酸钴和柠檬酸为原料,通过高能球磨法制备前驱体,焙烧后得到高活性的 Co₃O₄ 催化剂,对丙烷氧化表现出非常好的活性; Benjamin 等^[11]以硝酸钴和氢氧化钠为原料,通过固相法制备得 Co₃O₄ 催化剂,对丙烷的完全氧化也表现出不错的活性,但是这些方法制得的前驱体需要大量水洗涤除去对反应有影响的钠离子,或者使用大量强碱,对环境不够友好.本文以醋酸钴和草酸为原料,通过固相法制备 Co₃O₄ 的前驱体,通过在合适的温度下焙烧,得到了大比表面积的纳米氧化钴催化剂 Co₃O₄-SR.这种方法过程简单,能耗低,而且环境友好,没有废水和有毒气体产生,易于放大生产.本文还研究了催化剂前驱体焙烧温度对 Co₃O₄ 催化剂物化性质和催化活性的影响,通过 XRD, BET, XPS, FT-IR, Raman 等方法对催化剂的结构和物理化学性质进行了表征,考察了 Co₃O₄-SR 催化甲苯完全氧化的活性,并与氨水沉淀法和柠檬酸络合溶胶-凝胶法制备得到的 Co₃O₄ 催化剂进行了比较.

1 实验部分

1.1 催化剂的合成

固相法制备催化剂的过程如下:

称取一定量的 Co(CH₃COO)₂(分析纯),在碾钵中碾细,然后加入化学计量比的草酸,继续碾磨,碾磨的过程中固体逐渐变成浆糊状,同时有很强的醋酸味道产生^[21],碾磨 60 min 后放置在 60 °C 烘箱中干燥 12 h,干燥之后在马福炉中于一定温度下焙烧 4 h(按照焙烧温度的不同,分别标记为 Co₃O₄-SR-300, Co₃O₄-SR-400, Co₃O₄-SR-500 和 Co₃O₄-SR-600).

为了比较不同制备方法得到的 Co₃O₄ 催化剂的性能,我们还使用氨水沉淀法^[22]和柠檬酸络合-燃烧法^[23]合成了 Co₃O₄.

氨水沉淀法过程如下,边搅拌边将浓氨水溶液加入到 0.5 mol/L Co(NO₃)₂ 溶液中,直到溶液的 pH 达到 9.0,形成淡黄色溶胶状沉淀,老化 60 min 后过滤,用蒸馏水洗涤沉淀 3 次,在 120 °C 烘箱中干燥 12 h,然后在 400

°C 空气气氛中焙烧 4 h,得到的催化剂标记为 Co₃O₄-PR-400.

柠檬酸络合-燃烧法制备过程如下,将 0.5 mol/L Co(NO₃)₂ 溶液和 0.5 mol/L 柠檬酸溶液混合,其中金属离子和柠檬酸的物质的量的比为 1:1,搅拌 1 h,然后将混合溶液在 80 °C 干燥 24 h,再在 110 °C 下干燥 4 h,得到灰褐色松软的前驱体.前驱体在空气气氛中 400 °C 焙烧 4 h 得到 Co₃O₄ 催化剂,标记为 Co₃O₄-SG-400.

1.2 催化剂的表征

样品的氮吸附-脱附等温线是在 Micromeritics 公司的 TriStar 3000 自动物理吸附仪上测定,测量前将催化剂在真空下 120 °C 处理 2 h,然后在液氮温度 77 K 下用高纯氮进行吸附和脱附.采用 Bruker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪进行催化剂样品的结构分析表征. X 射线源为 0.15418 nm Cu K α ,管电流 40 mA,管电压 40 kV,采用 PSD 检测器.用日本 JEOL 公司 TEM-200CX 型透射电子显微镜对样品的形貌和颗粒大小进行表征,工作电压为 100 kV. XPS 测试采用 Perkin-Elmer PHI 5000C ESCA 型系统,功率 250 W. (Al K α radiation = 1486.6 eV, pass energy = 93.9 eV). TG/DTA 测试分别采用 Perkin Elmer 公司生产的 TGA7 型热重分析仪和 DTA7 型差热分析仪. TPR 测定在天津先权 TP5080 化学吸附仪上进行,将 50 mg 粉末样品在氮气气氛中经 200 °C 处理 1 h,然后冷却至室温后,再以 30 mL/min 的 H₂-N₂(氢浓度 5%)混合气以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率对催化剂进行程序升温还原. FT-IR 是采用 NICOLET 公司的 Nexus 470 型傅立叶变换红外光谱仪.

1.3 催化剂的评价

催化剂的活性测试在微型固定床反应器中进行,反应器内径为 6 mm.称取 200 mg 催化剂(粒径为 60~80 目)装入石英管内部,催化剂床层上下分别填装小颗粒的石英砂,以减小反应器的死体积.采用鼓泡法用空气将甲苯引入反应器中,保持甲苯的浓度在 (1000~8000)×10⁻⁶,反应气空速为 3600~60000 mL·g⁻¹·h⁻¹,反应之前催化剂先在反应气氛中(160 °C)预处理 1.5 h,这样做是为了避免在反应测试的初期因为甲苯分子在催化剂上的吸附导致计算出来的转化率大于实际的转化率.使用气相色谱测量反应前后气体中的甲苯的浓度,反应的产物只有 CO₂ 和 H₂O,通过反应前后甲苯浓度的变化来计算甲苯的转化率:

$$X = \frac{I-O}{I} \times 100\%$$

I 和 O 分别代表反应前和反应后反应气中甲苯的浓度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

不同催化剂的比表面积列于表 1 中, 可以看出, 不同制备方法得到的催化剂, 经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 后, 得到的 Co_3O_4 催化剂的比表面积有明显差别, 使用固相法制备的 Co_3O_4 -SR 催化剂具有最大的比表面积, 沉淀法次之, 柠檬酸络合-燃烧法得到的 Co_3O_4 催化剂比表面积最小, 说明制备方法对催化剂的比表面积有很大影响; 从表 1 还可以看出, 以固相法制备的催化剂中, 焙烧温度对制得的催化剂的比表面积有明显影响, 随着焙烧温度的降低, 比表面积逐渐增大。

为了研究制备方法和焙烧温度对 Co_3O_4 催化剂结构的影响, 我们对所有催化剂做了 XRD 测试, 结果显示在图 1 中. 结果表明, 经过碾磨和烘干之后, 原料醋酸钴的衍射峰消失, 醋酸钴和草酸发生了固相反应, 生成了草酸钴, 前驱体的 XRD 图上没有明显的衍射峰, 说明烘干后的草酸钴以无定型存在, 经过焙烧之后所有的催化剂都仅显示纯的尖晶石结构 Co_3O_4 (PDF 78-1970) 的衍射峰. 与 Co_3O_4 -PR-400 和 Co_3O_4 -SG-400 相比, Co_3O_4 -SR-400 的衍射峰明显变宽, 根据 Scherrer 公式计算的催化剂颗粒的平均粒径列于表 1, 固相法制备的催化剂的平均粒径为 13 nm, 明显小于参比催化剂的 19 和

32 nm, 这与 BET 结果中 Co_3O_4 -SR-400 具有更大比表面积的结果符合; 固相法制备的催化剂中, 不同温度下焙烧得到的催化剂粒径差别很大, 焙烧温度从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 粒径从 10 nm 增大到 32 nm. 详细比较固相法制备的催化剂和参比催化剂的 XRD 图谱发现, 与 Co_3O_4 -PR-400 和 Co_3O_4 -SG-400 相比, Co_3O_4 -SR-400 的 (311) 衍射峰向高角度偏移, 三个催化剂的 (311) 衍射峰位置分别为 36.85° , 36.83° 和 36.95° . Liu 等^[10]和 Zavyalova 等^[24]的研究都表明, 衍射峰向大角度方向偏移意味着 Co_3O_4 晶胞参数变小, 晶体结构发生了扭曲, 晶粒存在较多缺陷, 而这些缺陷有利于催化剂的活性. 本文中采用固相法制备的 Co_3O_4 的 XRD 衍射峰向高角度偏移, 说明固相法制备的 Co_3O_4 催化剂颗粒存在更多的缺陷, 从而有利于活性. 图 2 是固相法制备的催化剂 Co_3O_4 -SR-400 的 TEM 照片, 从图中可以看出, 固相法制备的 Co_3O_4 颗粒呈球形, 分散性比较好, 大小比较均匀, 约为 17 nm, 与通过 Scherrer 公式计算得到的平均粒径 13 nm 比较接近.

固相法制备的催化剂具有较多的晶体结构缺陷可以从它们的 Raman 谱图上得到验证. 图 3 是催化剂的 Raman 谱图, $680\sim 690\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰是 Co_3O_4 尖晶石结构的特征峰^[25], 所有催化剂在这一区域都有峰, 但峰的

表 1 Co_3O_4 样品的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of Co_3O_4 samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D^a/nm	Temperature of α position/ $^\circ\text{C}$	Temperature of β position/ $^\circ\text{C}$	$\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{latt}}+\text{O}_{\text{ads}})^b/\%$
Co_3O_4 -SR-300	92	0.208	10	267	405	68.8%
Co_3O_4 -SR-400	90	0.230	13	277	398	64.1%
Co_3O_4 -SR-500	39	0.109	29	314	406	62.3%
Co_3O_4 -SR-600	24	0.085	33	318	395	60.7%
Co_3O_4 -PR-400	53	0.217	19	310	411	60.6%
Co_3O_4 -SG-400	22	0.095	32	340	401	50.4%

^a Crystallite sizes calculated by the Scherrer formula. ^b $\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{latt}}+\text{O}_{\text{ads}})$ intensity ratio obtained from deconvolution of O_{1s} spectra.

图 1 Co_3O_4 样品的 XRD 谱

Figure 1 XRD patterns of Co_3O_4 samples

图 2 Co_3O_4 -SR-400 样品的 TEM 图

Figure 2 TEM images of Co_3O_4 -SR-400 sample

位置有差别, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-PR-400}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SG-400}$ 的峰在 687 cm^{-1} , 而 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ 的峰向低波数方向偏移, 焙烧温度越低, 偏移更大; 而且峰的半峰宽也不相同, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-300}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-400}$ 的半峰宽明显大于 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-PR-400}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SG-400}$ 的半峰宽. Lopes 等^[26]的研究表明, Co_3O_4 在 687 cm^{-1} 的 Raman 峰是高价态 Co 离子所处的亚晶格的特征峰, 峰的位置与晶体的结构缺陷有关, 晶格畸变或者尖晶石结构的残余应力的变化会导致峰位置发生位移. 固相法制备的催化剂的 Raman 峰向低波数位移, 表明固相法制备的 Co_3O_4 具有更多的表面缺陷, 且随焙烧温度的降低, Raman 峰向更低的波数偏移, 说明缺陷的量也有所增加, 这个结果与 XRD 的结论相吻合. 图 4 中给出了 4 种催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-300}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-400}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-PR}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SG}$ 的 FI-IR 谱, 630 cm^{-1} 左右的峰对应的是尖晶石结构中 Co—O 键的振动模, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ 的吸收峰向低波数方向偏移, 说明其 Co—O 键相对比较弱^[27,28], 催化剂具有较强的氧化还原性能.

图 3 Co_3O_4 样品的 Raman 谱

Figure 3 Raman spectra of Co_3O_4 samples

图 4 Co_3O_4 样品的 FT-IR 谱

Figure 4 FT-IR patterns of Co_3O_4 samples

图 5 为三种不同制备方法的催化剂的 O_{1s} XPS 谱, 三种 Co_3O_4 催化剂的表面均存在着两种化学价态不同的氧物种, 其中 529.4 eV 的峰对应于表面晶格氧 O^{2-} , 531.2 eV 的峰对应于表面吸附氧物种^[29]. 两种氧物种的

O_{1s} XPS 峰面积比列于表 1, 与作为参考的沉淀法和柠檬酸络合-燃烧法制备的 Co_3O_4 相比, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ 催化剂表面有更多的吸附氧. 催化剂的完全氧化能力, 与表面吸附氧的量直接相关, 表面吸附氧越多, 催化剂的催化氧化能力就越强^[10], 因此, 采用固相反应法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ 催化剂具有更强的完全氧化催化性能.

图 5 Co_3O_4 样品中 O_{1s} 的 XPS 谱

Figure 5 XPS spectra of O_{1s} in Co_3O_4 samples

我们使用程序升温还原技术比较了不同催化剂的氧化还原性能, 结果如图 6 所示, 所有的样品都有 2 个还原峰 α 和 β , 低温还原峰 α 对应于 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} , 高温还原峰 β 对应 Co^{2+} 到金属 Co 的还原过程^[30]. 各催化剂还原峰 α 和 β 的峰温温度列于表 1. 3 种不同制备方法的催化剂中, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ 催化剂具有最低的低温还原温度, 为 $267\text{ }^\circ\text{C}$, 沉淀法和柠檬酸络合-燃烧法制得的催化剂, 低温还原温度分别为 310 和 $340\text{ }^\circ\text{C}$. 表明固相法制备的催化剂具有更好的低温还原能力. 这是因为固相法制备的催化剂 Co—O 键较弱, 随着焙烧温度的提高, Co_3O_4 晶粒变大, 其 Co—O 键逐渐变强, 低温还原峰温度也逐渐升高.

图 6 Co_3O_4 样品中的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱

Figure 6 $\text{H}_2\text{-TPR}$ profiles of Co_3O_4 samples

2.2 催化性能与讨论

图 7 是使用不同制备方法得到的 3 个催化剂的甲苯

催化燃烧性能. 用于 VOCs 完全氧化的催化剂活性常用 VOCs 转化率达到 50% 和 95% 时的反应温度 T_{50} 和 T_{95} 进行表征, T_{50} 和 T_{95} 越低, 催化剂活性越高. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-400}$ 的甲苯氧化的 T_{50} 为 222 $^{\circ}\text{C}$, T_{95} 为 230 $^{\circ}\text{C}$, 而 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-PR-400}$ 的 T_{50} 和 T_{95} 分别为 252 和 258 $^{\circ}\text{C}$; $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SG-400}$ 的 T_{50} 和 T_{95} 分别为 258 和 263 $^{\circ}\text{C}$. 采用固相反应法合成的 Co_3O_4 催化剂具有最高的催化活性. 在以草酸盐为前驱物的固相化学反应过程中, 反应物固体在机械力作用下反应, 表面缺陷丰富, 得到的产物粒子粒径小, 表面 $\text{Co}-\text{O}$ 键较弱, 活化氧的能力更强, 所以具有更好的甲苯燃烧性能, 能在更低的反应温度下分解甲苯.

图 7 不同制备方法的 Co_3O_4 样品中的甲苯完全氧化活性

Figure 7 Catalytic activity of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods for total oxidation of toluene

图 8 是固相法制备的经过不同温度焙烧后的 Co_3O_4 催化剂的甲苯完全氧化活性, 其中 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-300}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-400}$ 的催化性能差别不大, 但是 BET 和 XRD 的结果表明 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-300}$ 比表面积更大、粒径更小, TPR 测试也表明 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-300}$ 低温还原性也比较好. TG 结果显示前驱体要在 370 $^{\circ}\text{C}$ 以上才能完全分解, 所以在 300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂还含有部分未分解完全的前驱体, 限制了催化剂的活性; 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后前驱体分解完全, 虽然粒径有所增大、表面积有所减少, 但是活性与 300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂基本相同; 进一步提高焙烧温度, 催化剂的活性就有很大的下降, 因为焙烧温度过高会导致 Co_3O_4 颗粒烧结、晶粒增大、比表面积减小, 从而减弱催化剂的活性. 所以在 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧时, 既能保证催化剂前驱体的完全分解, 也能使得到的 Co_3O_4 催化剂粒径比较小、比表面积比较大, 具有较高的催化活性.

为了考察催化剂的稳定性, 我们对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-400}$ 进行了 60 h 连续活性测试, 分别在一个转化率较低的温度和一个转化率较高的温度下进行. 结果显示, 在 220 $^{\circ}\text{C}$ 反应时, 在刚开始的 4 h 内, 催化剂的活性略有下降, 甲苯的转化率从 18.6% 降到了 11.8%, 说明反应存在诱

图 8 焙烧温度对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ 的催化甲苯完全氧化活性的影响
Figure 8 Effect of calcinations on the catalytic activity of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR}$ catalysts for total oxidation of toluene

导期, 这种活性下降的现象在很多实验室研究和工业催化反应中都可以观测到^[31]; 接下来的 56 h 甲苯的转化率基本保持不变, 维持在 11% 左右; 而在 230 $^{\circ}\text{C}$ 反应时, 甲苯的转化率一直维持在 95% 左右. 表明固相法制备的 Co_3O_4 催化剂具有良好的稳定性.

图 9 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-400}$ 催化剂在不同温度的稳定性

Figure 9 Stability of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SR-400}$ catalyst for total oxidation of toluene

3 结论

本文报道了一种利用固相反应制备 Co_3O_4 的方法, 本方法过程简单, 能耗低, 环境友好. 与常规的沉淀法、柠檬酸络合-燃烧法相比, 固相法制备得到的 Co_3O_4 催化剂粒径小、表面缺陷较多、表面 $\text{Co}-\text{O}$ 键较弱、表面吸附氧丰富, 具有更好的活化氧的能力, 表现出更好的催化甲苯完全氧化活性. 催化剂前驱体的焙烧温度对催化剂的活性有很大影响, 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧时催化剂的性能最优. 对催化剂进行了 60 h 的老化测试, 在 230 $^{\circ}\text{C}$ 甲苯的转化率始终保持在 95% 以上, 说明草酸固相法制备得到的 Co_3O_4 催化剂有很好的稳定性.

References

- 1 Kim, S. C.; Shin, W. G. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 310.
- 2 Spivey, J. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 2165.
- 3 Li, W. B.; Wang, J. X.; Gong, H. *Catal. Today* **2009**, *148*, 811.
- 4 Delimaris, D.; Ioannides, T. *Appl. Catal. B-Environ.* **2008**, *84*, 303.
- 5 Xu, J. G.; Tian, Z. J.; Wang, J. W.; Xu, Y. P.; Xu, Z. S.; Lin, L. W. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 373 (in Chinese).
(徐金光, 田志坚, 王军威, 徐云鹏, 徐竹生, 林励吾, 化学学报, **2004**, *62*, 373.)
- 6 Sang, C. K.; Wang, G. S. *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, *98*, 180.
- 7 Busca, G.; Daturi, M.; Finocchio, E.; Lorenzelli, V. *Catal. Today* **1997**, *33*, 239.
- 8 Solsona, B. T.; Davies, E.; Taylor, S. H. *Catal. Lett.* **2007**, *116*.
- 9 McCarty, J. G.; Chang, Y. F.; Wong, V. L.; Johansson, M. E. *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **1997**, *42*, 158.
- 10 Liu, Q.; Wang, L. C.; Chen, M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. L. *J. Catal.* **2009**, *263*, 104.
- 11 Benjamin, S.; Thomas, E. D.; Tomas, G. *Appl. Catal. B-Environ.* **2008**, *84*, 176.
- 12 Pollard, M. J.; Weinstock, B. A.; Bitterwolf, T. E.; Griffiths, P. R. *J. Catal.* **2008**, *254*, 218.
- 13 Chen, T.; Li, W. Z.; Zhang, J. F.; Wan, H. L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1760 (in Chinese).
(陈铜, 李文钊, 张晋芬, 万惠霖, 化学学报, **2004**, *62*, 1760.)
- 14 Chellam, U.; Xu, Z. P.; Zong, H. C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 650.
- 15 Finocchio, E.; Busca, G.; Lorenzelli, V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1587.
- 16 Gao, L.; Xu, Y.; Hou, B.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1851 (in Chinese).
(高恋, 徐耀, 侯博, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2008**, *66*, 1851.)
- 17 Llorca, J.; Dalmon, J. A.; Homs, N. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3573.
- 18 Yue, W.; Hill, A. H.; Harrison, A.; Zhou, W. Z. *Chem. Commun.* **2007**, (24), 2518.
- 19 Jin, X. Q.; Hu, Z. G.; Xie, L. J.; Fu, G. R.; Zhang, Z. Y.; Yang, Y. Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 845 (in Chinese).
(金小青, 胡中爱, 谢莉倩, 付国瑞, 张子瑜, 杨玉英, 化学学报, **2010**, *68*, 845.)
- 20 Christoskova, S. G.; Stoyanova, M.; Georgieva, M. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *60*, 59.
- 21 Chen, W. F.; Li, F. S.; Liu, J. X.; Song, H. C.; Yu, J. Y. *Chin. J. Catal.* **2005**, *26*, 1073 (in Chinese).
(陈伟凡, 李凤生, 刘建勋, 宋洪昌, 于吉义, 催化学报, **2005**, *26*, 1073.)
- 22 Pope, D.; Walker, D. S.; Moss, R. L. *J. Catal.* **1977**, *47*, 33.
- 23 Backman, L. B.; Rautiainen, A.; Lindblad, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *208*, 223.
- 24 Zavyalova, U.; Scholz, P.; Ondruschka, B. *Appl. Catal. A* **2007**, *323*, 226.
- 25 He, L.; Li, Z. C.; Zhang, Z. J. *Nanotechnology* **2008**, *15*, 155606.
- 26 Lopes, I.; Hassan, N. E.; Guerba, H.; Wallez, G.; Davidson, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5826.
- 27 Busca, G.; Guidetti, R.; Lorenzelli, V. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 989.
- 28 Fattakhova, Z. T.; Ukharskii, A. A.; Shiryaev, P. A.; Berman, A. D. *Kinet. Katal.* **1986**, *27*, 884.
- 29 Ding, W.; Chen, Y.; Fu, X. *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 69.
- 30 Tang, C. W.; Yu, W. Y.; Lin, C. J.; Wang, C. B.; Chien, S. H. *Catal. Lett.* **2007**, *116*, 161.
- 31 Jiang, H.; Cui, W.; Shu, Y. Y.; Xu, Y. D. *Chin. J. Catal.* **1999**, *20*, 213 (in Chinese).
(姜辉, 崔巍, 舒玉英, 徐奕德, 催化学报, **1999**, *20*, 213.)

(A1104062 Qin, X.)