

文章编号: 1000-324X(2008)03-0454-05

焙烧温度对 CuO 在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散和催化 CO 完全氧化性能的影响

王 哲, 赵 曦, 万海勤, 朱 捷, 刘 斌, 董 林
(南京大学 化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘 要: 采用浸渍法制备了经不同温度焙烧的 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并通过 BET、XRD、UV-DRS、H₂-TPR 以及 CO 完全氧化反应, 研究了不同焙烧温度对 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 CuO 组分的分散、还原和催化性质的影响. 结果表明: 当焙烧温度为 450°C 时, CuO 在 γ -Al₂O₃ 上的分散容量约为 0.56mmol/100m²; 当焙烧温度达到 750°C 时, Cu²⁺ 同时占据 γ -Al₂O₃ 载体 (110) 面上的八面体和四面体空位. 对于 450°C 焙烧的低 CuO 含量的样品, 在 H₂-TPR 结果中只观察到处于八面体空位的 CuO 物种的还原, 而经 750°C 焙烧的样品则同时观察到处于八面体和四面体空位的 CuO 物种的还原, 且处于八面体空位的 CuO 的还原会促进处于四面体空位的 CuO 的还原. 处于八面体空位的 CuO 在 CO 完全氧化反应中的活性要高于处于四面体空位的 CuO.

关 键 词: CuO/ γ -Al₂O₃; CO 完全氧化反应; 焙烧温度

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Influence of Calcination Temperature on the Dispersion Behavior and CO Oxidation Properties of CuO/ γ -Al₂O₃ Catalyst

WANG Zhe, ZHAO Xi, WAN Hai-Qin, ZHU Jie, LIU Bin, DONG Lin

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: CuO/ γ -Al₂O₃ samples were prepared by impregnating γ -Al₂O₃ with an aqueous solution containing requisite amount of Cu(NO₃)₂. BET, XRD, UV-DRS, H₂-TPR and CO oxidation were employed to characterize the dispersion, reduction behavior and catalytic properties of CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst calcinated at different temperatures. The results indicate that the dispersion capacity of CuO on the surface of γ -Al₂O₃ is about 0.56mmol/100m² when it is calcinated at 450°C; while for the samples calcinated at 750°C, Cu²⁺ would occupy both the octahedral and tetrahedral vacant sites on the (110) plane of γ -Al₂O₃. For samples with low CuO loading amount, only the reduction peak of Cu²⁺ in octahedral coordination environment is observed in *xx*Cu/Al-450 samples; while for *xx*Cu/Al-750 samples, the reduction peaks of Cu²⁺ in octahedral and tetrahedral coordination environment can be observed and the reduction of Cu²⁺ in octahedral coordination environment would promote the reduction of Cu²⁺ in tetrahedral coordination environment. The CO oxidation results indicate that the activity of dispersed CuO species in octahedral coordination environment is higher than that in tetrahedral coordination environment.

Key words: CuO/ γ -Al₂O₃; CO oxidation; calcination temperature

收稿日期: 2007-07-23, 收到修改稿日期: 2007-10-11

基金项目: 国家自然科学基金 (20573053)

作者简介: 王 哲 (1983-), 女, 硕士研究生. E-mail: wangzhe_nju@163.com

通讯联系人: 董 林, 教授. E-mail: donglin@nju.edu.cn

1 引言

在负载型金属氧化物催化剂中, CuO 由于其良好的催化性能和低廉的价格, 被广泛地应用于烃类催化氧化、汽车尾气净化和 NO_x 催化消除等领域^[1-6]. 其中, CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 CO 完全氧化反应中表现出优良的催化性能, 展现了潜在的应用前景^[7]. 研究表明, 影响负载型金属氧化物催化剂的物理化学性质及催化性能的因素很多, 例如: 负载量、改性组分、pH 值和焙烧温度等^[7].

γ -Al₂O₃ 为缺陷的尖晶石结构, 其择优暴露晶面为 (110) 面, 它由相互交替、等几率出现的 C 层和 D 层组成. (110) 面上存在两种晶格空位, 即四面体空位和八面体空位^[8,9], 负载的金属氧化物的阳离子可以有选择地嵌入这些四面体或者八面体空位中^[10].

在以往的工作中, 我们已经注意到在负载型金属氧化物催化剂体系里, 载体的体相和表面结构差异会对负载组分的性质产生重要的影响, 如 TiO₂(锐钛矿) 和 TiO₂(金红石) 表面分散的 MoO₃ 物种性质明显不同^[11]. 但是, 焙烧温度等制备条件对活性组分分散行为、催化性质的影响却研究的相对较少. 同时, 大多数研究体系都处于热力学稳定状态, 而在原位条件下对活性组分在氧化物载体表面分散过程的研究则更少.

本工作主要考察焙烧温度对 CuO 在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散、还原以及催化反应性能的影响, 并结合载体的表面结构对相关结果进行了讨论.

2 实验部分

2.1 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂制备

以所需负载量的 Cu(NO₃)₂ 溶液浸渍 γ -Al₂O₃(750°C 焙烧 7h, BET: 155.9 m²·g⁻¹) 载体, 室温搅拌 1h 后置于 90°C 油浴中搅拌蒸干, 在 100°C 干燥过夜, 研磨均匀, 在流动空气气氛下, 分别经 450°C 或 750°C 焙烧 7h. 为了方便讨论, 将样品标记为 xx Cu/Al-450 或者 xx Cu/Al-750, 如 04Cu/Al-450 表示在 450°C 焙烧的 0.4mmol CuO/100m² γ -Al₂O₃ 的样品, 04Cu/Al-750 表示在 750°C 焙烧的 0.4mmol CuO/100m² γ -Al₂O₃ 的样品.

2.2 催化剂表征

BET 在 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径测定仪上进行, 样品首先在 573K 下活化, 并抽真空至 5 μ m 汞柱, 然后在液氮温度 (77K) 下进行比表面积测试.

XRD 在 Philips X'pert Pro 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶 K α 辐射 ($\lambda=0.15418$ nm), Ni 滤波片. 管压为 40kV, 管流为 40mA. *in-situ* XRD 在 Philips X'pert

Pro 衍射仪上通过安装专用高温附件 HTK1200 进行, 采用 Cu 靶 ($\lambda=0.15418$ nm), Ni 滤波片, 管压为 40kV, 管流为 40mA. 在流动空气气氛下, 室温 25°C 开始升温, 达到 100°C 时, 每隔 100°C 进行一次物相分析直至 400°C, 400°C 开始每隔 50°C 进行一次物相分析直至 600°C, 600°C 以后每隔 20°C 进行一次物相分析直至 900°C.

UV-DRS 在 Shimadzu UV-2401 紫外光谱仪上进行, 波长范围为 200~900nm, 以光谱纯 BaSO₄ 作为参比物, 并用 BaSO₄ 将样品适当稀释后压样测试.

H₂-TPR 在自组装的 TPR 仪器上进行, 采用热导池检测器, 样品装入 U 型石英管中, 经 N₂ 在 100°C 吹扫 1h, 冷却至室温后, 切换至 H₂+Ar 混合气, 其中 H₂ 占 7%(体积百分比), 流速为 60mL·min⁻¹, 升温速率为 10°C·min⁻¹, 样品用量为 100mg.

“CO+O₂”催化反应在流动体系内进行, 取 25mg 样品装入 U 型石英管中, N₂ 气氛下 100°C 吹扫 1h, 冷却至室温后, 切换至反应气 (体积组成: CO 1.6%, O₂ 20.8%, N₂ 77.6%), 产物经 13X 分子筛+5A 分子筛 (分离 O₂, N₂ 和 CO) 和 Propak Q(检测 CO₂) 分离后采用热导检测器检测, 反应温度区间为 200~300°C, 空速 30000mL·g⁻¹·h⁻¹.

3 结果和讨论

3.1 XRD 结果

图 1 给出的是 xx Cu/Al-450 样品的 XRD 结果. 如图所示, 当 CuO 的负载量为 0.4mmol/100m² 时, 没有出现晶相 CuO 的特征衍射峰; 而当 CuO 的负载量 ≥ 0.8 mmol/100m² 时, 则在 $2\theta=35.5^\circ$ 和 38.8° 出现了晶相 CuO 的特征衍射峰. XRD 定量^[12,13] 结果如图 2 所示, 表明当焙烧温度为 450°C 时, CuO 在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散容量 (Dispersion Capacity) 约为 0.56mmol/100m².

图 3 给出的是 xx Cu/Al-750 样品的 XRD 结果. 如图所示, 当 CuO 的负载量 < 2.0 mmol/100m² 时, 没有出现晶相 CuO 的特征衍射峰; 而当 CuO 的负载量 ≥ 2.0 mmol/100m² 时, 则在 $2\theta=35.5^\circ$ 和 38.8° 出现了晶相 CuO 的特征衍射峰. 同时, 可以看到当 CuO 负载量增加时, 在 $2\theta=36.7^\circ$ 附近逐渐出现了新的衍射峰, 这是由于焙烧温度较高 (750°C), 部分 CuO 与载体发生反应形成晶相 CuAl₂O₄, 因此, 无法用图 2 的 XRD 定量方法得到 750°C 时 CuO 在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散容量.

值得注意的是, 10Cu/Al-450 样品的 XRD 图谱中出现了明显的晶相 CuO 的特征衍射峰, 而 10Cu/Al-750 样品却没有出现任何晶相 CuO 的衍射峰. 为了更细致地考察焙烧温度对 CuO 在 γ -Al₂O₃

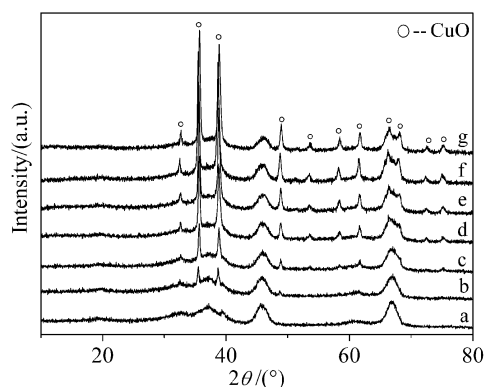
图 1 $xx\text{Cu}/\text{Al}-450$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for $xx\text{Cu}/\text{Al}-450$ samples with different CuO loading amounts

(a-g) Refer to 0.4, 0.8, 1.0, 1.6, 2.0, 2.4 and 3.0 mmolCuO/100m² $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

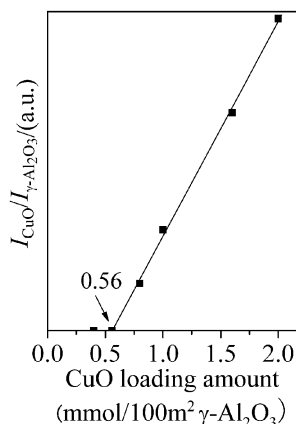
图 2 $xx\text{Cu}/\text{Al}-450$ 样品的 XRD 定量结果

Fig. 2 Quantitative XRD results of $xx\text{Cu}/\text{Al}-450$ samples

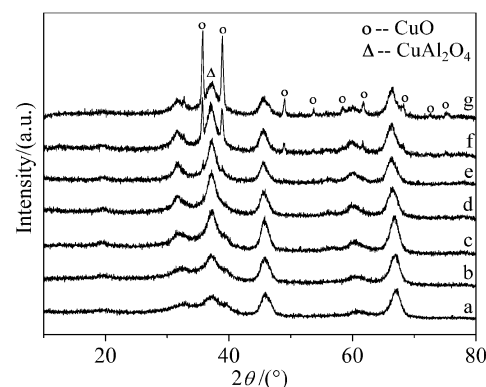
图 3 $xx\text{Cu}/\text{Al}-750$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns for $xx\text{Cu}/\text{Al}-750$ samples with different CuO loading amounts

(a-g) Refer to 0.4, 0.8, 1.0, 1.6, 2.0, 2.4 and 3.0 mmolCuO/100m² $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

载体上的分散和铜物种存在状态的影响, 实验选择了未经焙烧的 $10\text{Cu}/\text{Al}$ 样品, 对其进行了原位高温 XRD 表征, 结果如图 4A 所示. 25°C 和 100°C 时, 在 $2\theta=25.7^\circ$, 33.6° 和 36.5° 等处出现了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 的特征衍射峰. 当温度上升到 200°C 时, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 分解为 CuO 物种, 在 $2\theta=35.5^\circ$ 和 38.8° 处开始出现晶相 CuO 的特征衍射峰. 随着温度继续上升, 晶相 CuO 的衍射峰逐渐增强. 直至 620°C 时, 伴随着晶相 CuO 特征衍射峰的减弱, 在 $2\theta=36.7^\circ$ 处出现了对应于铜铝尖晶石的特征衍射峰. 当温度高于 740°C 时, 晶相 CuO 的衍射峰完全消失, 而 CuAl_2O_4 的特征衍射峰逐渐增

强. 这与上述常规 XRD 结果相互支持.

为了讨论焙烧温度对 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面的分散状态的影响, 从 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的表面结构和 CuO 的 Cu^{2+} 在表面的嵌入情况两方面来考虑. 图 5 给出的是 Cu^{2+} 嵌入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 择优暴露面 (110) 面上八面体空位的示意图. 按此模型图, 可以看出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 C 层和 D 层的平均八面体空位密度为 2 sites/mesh (1 个 mesh 代表 1 个表面晶格), 若 O^{2-} 的半径取 0.14nm , 则每个 mesh 的面积为 0.443nm^2 , 即 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上八面体空位密度为 $0.75\text{mmol}/100\text{m}^2$. 然而, 根据图 2 的 XRD 定量结果, CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的分散容量为 $0.56\text{mmol}/100\text{m}^2$, 尚不到 $0.75\text{mmol}/100\text{m}^2$. 这可能是由于样品在焙烧前, Cu^{2+} 嵌入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面八面体空位, 伴随着两个 NO_3^- 覆盖其上保持电荷平衡, 而 NO_3^- 的屏蔽效应导致载体表面相邻的空位不能用于 Cu^{2+} 的继续分散, 所以在本实验条件下, 经过一次浸渍后检测到的 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的分散容量约为 $0.56\text{mmol}/100\text{m}^2$, 这与朱海洋等最近报道的 CuO/TiO_2 体系的研究结果相类似^[14]. 随着焙烧温度的升高, Cu^{2+} 开始进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上的四面体空位, 当焙烧温度达到 750°C 时, Cu^{2+} 同时占据 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的八面体空位和四面体空位, 并有晶相 CuAl_2O_4 形成.

3.2 UV-DRS 结果

图 6 给出的是 UV-DRS 的结果. 据文献报道, $210\sim 350\text{nm}$ 的吸收峰对应 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷转移^[15-18], $600\sim 900\text{nm}$ 的吸收峰对应八面体配位环境的 Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁^[18-20], $400\sim 500\text{nm}$ 处的吸收峰则对应于 CuAl_2O_4 即四面体配位环境的 Cu^{2+} ^[20]. 对比 450°C 焙烧的 b、d 样品和 750°C 焙烧的 a、

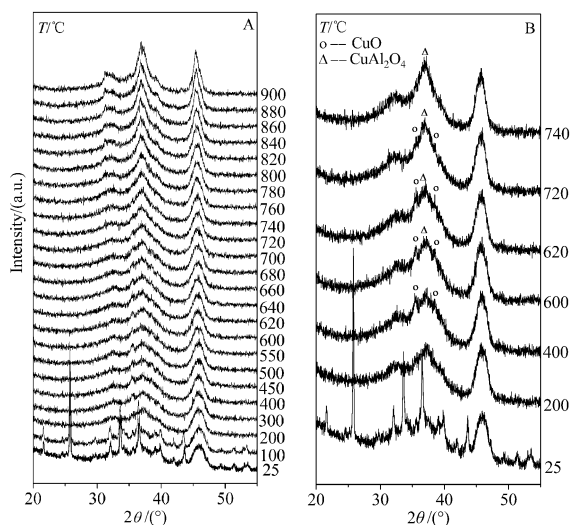
图 4 未经焙烧的 $10\text{Cu}/\text{Al}$ 样品的 *in-situ* XRD 图谱

Fig. 4 *in-situ* XRD patterns of the uncalcined sample with CuO loading amount of 1.0 mmolCuO/100m² $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A: *in-situ* XRD patterns at different temperatures; B: Enlarged *in-situ* XRD patterns for the characteristic ones

c 样品, 可以发现, 450 和 750°C 焙烧的样品均在 241 和 713nm 处有一宽化的吸收峰, 同时可以观察到经 750°C 焙烧的样品在 417nm 处有一弱吸收峰, 而 450°C 焙烧的样品却没有. 这表明, 450°C 焙烧的样品只有处于八面体配位的 Cu²⁺, 而对于 750°C 焙烧的样品, Cu²⁺ 可以同时嵌入载体的八面体和四面体空位.

3.3 TPR 结果

图 7A 给出的是 xx Cu/Al-450 及晶相 CuO 样品的 TPR 结果. 对于 04Cu/Al-450 样品, 只在 208°C 处出现一还原峰, 结合 XRD 和 UV-DRS 结果, 该还原峰应归属为八面体配位环境的分散态 CuO 物种的还原. 对于 08Cu/Al-450 和 10Cu/Al-450 样品, 分别在 200°C 和 230°C 附近出现的两个还原峰, 应分别归属为分散态的 CuO 和晶相 CuO 物种的还原. 当 CuO 负载量更高时, TPR 图谱上均只出现了一个还原峰, 这应该是分散态 CuO 和晶相 CuO 共同作用的结果. 随着 CuO 负载量的增多, 晶相

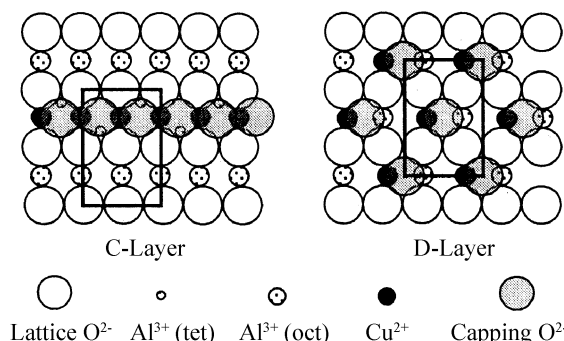


图 5 Cu²⁺ 嵌入 γ -Al₂O₃ 表面八面体空位中的示意图
Fig. 5 Schematic diagram for the incorporated Cu²⁺ in the surface octahedral vacant sites of γ -Al₂O₃

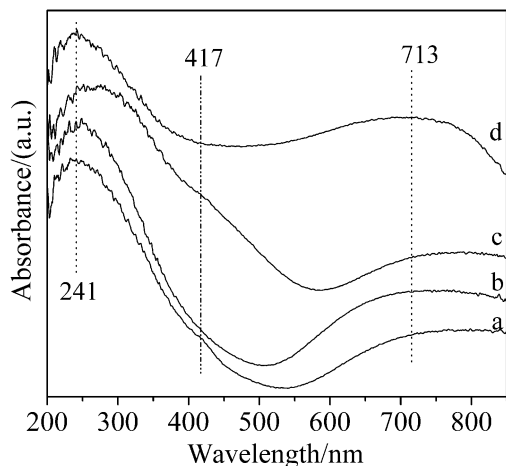


图 6 不同温度焙烧 xx Cu/Al-450 样品的 UV-DRS 结果
Fig. 6 UV-DRS results of xx Cu/Al-450 samples calcined at different temperatures
(a-d) Refer to 04Cu/Al-750; 04Cu/Al-450; 10Cu/Al-750; 10Cu/Al-450

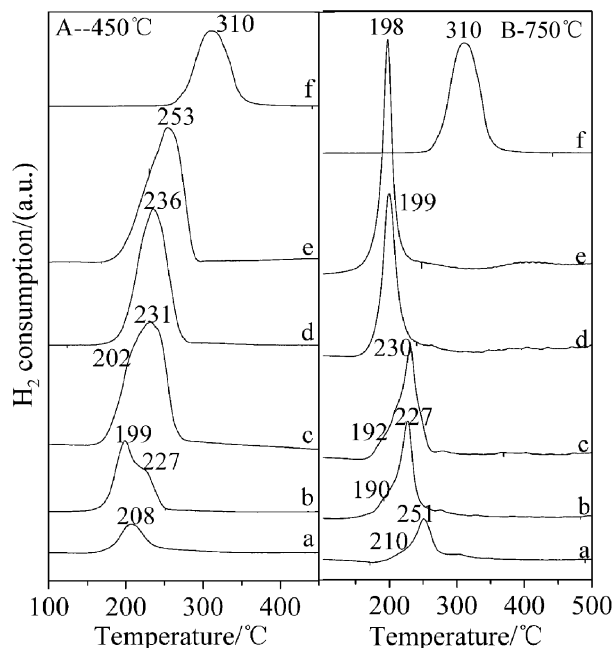


图 7 xx 10Cu/Al-450 和 xx 10Cu/Al-750 样品的 TPR 结果

Fig. 7 TPR profiles of xx 10Cu/Al-450 and xx 10Cu/Al-750

(a-e): Refer to 0.4, 0.8, 1.0, 1.6 and 2.0 mmolCuO/100m² γ -Al₂O₃, respectively; f: Crystalline CuO

CuO 的颗粒增大, 还原峰的温度向高温方向移动.

图 7B 给出的是 xx Cu/Al-750 及晶相 CuO 样品的 TPR 结果. 结合前面 XRD 和 UV-DRS 结果, 750°C 时分散态的 Cu²⁺ 同时占据 γ -Al₂O₃ 载体表面的八面体空位和四面体空位. 对比 04Cu/Al-450 样品的 TPR 图谱, 04Cu/Al-750 样品中位于 210°C 的还原峰应归属为八面体配位环境的分散态 CuO 的还原, 而位于 251°C 的还原峰则应归属为四面体配位环境的分散态 CuO 的还原, 即表面铜铝尖晶石的还原. 同时 08Cu/Al-750 与 10Cu/Al-750 样品中位于 ~190°C 和 ~230°C 的还原峰也应当分别对应八面体和四面体配位环境的分散态 CuO 的还原, 与 04Cu/Al-750 样品不同的是, 这两类分散态 CuO 物种的还原温度均向低温方向移动了大约 20°C, 这应当与文献报道的氢溢流效应和自催化还原现象有关 [21,22], 即处于八面体空位的 Cu²⁺ 优先还原促进了四面体空位的 Cu²⁺ 的还原. 而且从图 7B-a、b、c 中可以看出, 对应于四面体配位环境的 CuO 的还原峰面积要远大于八面体配位环境的 CuO 的峰面积, 也就是说对于以上三个样品处于四面体空位的 CuO 要多于处于八面体配位环境的 CuO. 对于 16Cu/Al-750 和 20Cu/Al-750 样品, 随着 CuO 的负载量上升, 八面体配位环境的 CuO 物种与四面体配位环境的 CuO 物种的还原峰更加趋于一致, 在 ~200°C 处出现了一个还原峰, 这应归属为两种

分散态 CuO 的协同还原. 同时, 对于高 CuO 负载量的 $xx\text{Cu}/\text{Al}-750$ 样品, 特别是 $20\text{Cu}/\text{Al}-750$ 样品, 300°C 以后出现一个宽化的还原峰, 应当对应于体相铜铝尖晶石 CuAl_2O_4 的还原.

3.4 CO 完全氧化结果

图 8 给出的是不同温度下“ $\text{CO}+\text{O}_2$ ”反应活性结果. 当反应温度在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 之间, CuO 负载量相同 ($xx=04$ 或 10) 时, $xx\text{Cu}/\text{Al}-450$ 样品的 CO 转化率均要高于 $xx\text{Cu}/\text{Al}-750$ 样品. 罗孟飞等认为高分散态的 CuO 是 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的主要活性组分^[23], 考虑到 450°C 焙烧的样品中只有处于八面体配位环境的分散态 CuO, 而 750°C 焙烧的样品中同时有处于八面体和四面体配位环境的分散态 CuO, 并且根据 TPR 结果, 对于此样品处于四面体配位环境的分散态的 CuO 多于八面体配位的 CuO. 由此可以看出, 处于八面体配位环境的分散态的 CuO 物种的“ $\text{CO}+\text{O}_2$ ”反应活性要高于四面体配位环境的分散态的 CuO 物种. 该结果表明在低 CuO 含量的样品中, 选择适当的焙烧温度以避免分散态的表面四面体铜物种的形成, 将有利于提高催化剂的反应活性.

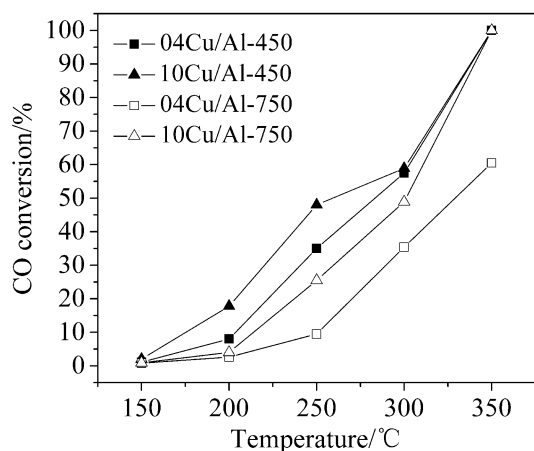


图 8 $xx\text{Cu}/\text{Al}-450$ 和 $xx\text{Cu}/\text{Al}-750$ 样品在不同温度下的 CO 完全氧化反应活性

Fig. 8 CO oxidation activities of $xx\text{Cu}/\text{Al}-450$ and $xx\text{Cu}/\text{Al}-750$ samples at different temperatures

4 结论

1. CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的分散行为与焙烧温度有关. 当焙烧温度为 450°C 时, Cu^{2+} 优先占据 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面择优暴露面 (110) 面的八面体空位, 此时 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散容量约为 $0.56\text{mmol}/100\text{m}^2$. 当焙烧温度达到 750°C 时, Cu^{2+} 同时占据 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的八面体空位和四面体空

位, 并有晶相 CuAl_2O_4 形成, 此时 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的分散容量要大于 450°C 时的分散容量.

2. TPR 结果表明, 处于八面体空位的分散态的 CuO 物种的还原会促进处于四面体空位的分散态 CuO 物种的还原.

3. “ $\text{CO}+\text{O}_2$ ”反应活性表明, 处于八面体配位环境的分散态 CuO 物种, 其对“ $\text{CO}+\text{O}_2$ ”反应活性要高于处于四面体配位环境的分散态 CuO 物种, 说明选择合适的焙烧温度对于 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 这类催化剂的制备具有重要意义.

参考文献

- [1] Larsson P, Andersson A, Wallenberg L R, et al. *J. Catal.*, 1996, **163** (2): 279–293.
- [2] Larsson P, Andersson A. *J. Catal.*, 1998, **179** (1): 72–89.
- [3] Centi G, Nigro C, Perathoner S, et al. *Catal. Today*, 1993, **17** (1): 159–166.
- [4] Centi G, Perathoner S, Kartheuser B, et al. *Catal. Today*, 1993, **17** (1): 103–110.
- [5] Centi G, Perathoner S, Kartheuser B, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1992, **1** (2): 129–137.
- [6] Park P W, Ledford J S. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, **15** (3–4): 221–231.
- [7] Turek A M, Wachs I E, DeCanio E. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** (12): 5000–5007.
- [8] Schuit G A, Gates B C. *AIChE J.*, 1973, **19** (3): 417–438.
- [9] Jimenez-Conzalez J, Schmeiber D. *Surf. Sci.*, 1991, **250** (1–3): 59–70.
- [10] Xia W S, Wan H L, Chen Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **138** (2–3): 185–195.
- [11] Zhu H Y, Shen M M, Wu Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** (23): 11720–11726.
- [12] Xie Y C, Tang Y Q. *Adv. Catal.*, 1990, **37**: 1–43.
- [13] Xu B, Dong L, Chen Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, **94** (13): 1905–1909.
- [14] Zhu H Y, Wu Y, Zhao X, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **243** (1): 24–30.
- [15] Chary K V R, Seela K K, Sagar G V, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (2): 658–663.
- [16] Chary K V R, Sagar G V, Naresh D, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** (19): 9437–9444.
- [17] Velu S, Suzuki K, Okazaki M, et al. *J. Catal.*, 2000, **194** (2): 373–384.
- [18] Friedman R M, Freeman J J. *J. Catal.*, 1978, **55** (1): 10–28.
- [19] Pralieu H, Mikhailenko S, Chajar Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, **16** (4): 359–374.
- [20] Chen L Y, Horiuchi T, Osaki T, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, **23** (4): 259–269.
- [21] 董林, 金永湫, 陈懿. 中国科学 (B 辑), 1996, **26** (6): 561–566.
- [22] Hurst N W, Gentry S, Jones, A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (2): 233–309.
- [23] Luo M F, Fang P, He M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **239** (1–2): 243–248.