[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201228245

www.whxb.pku.edu.cn

还原热处理对铈锆铝复合氧化物性能的影响

肖益鸿* 杨黄根 蔡国辉 郑 勇 郑 瑛 魏可镁
(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

摘要: 采用共沉淀法制备铈锆铝复合氧化物($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CZA)和铈锆复合氧化物($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, CZ), 将样品分别在空气和 10% H_2/Ar 气氛下进行热处理, 利用X射线粉末衍射(XRD)、 O_2 脉冲吸附、 H_2 程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)等手段研究了复合氧化物的结构及性能. 结果表明: CZA样品经 950 °C 还原热处理后出现 CeAlO_3 晶相, 热处理温度越高, 越有利于 CeAlO_3 物相生成. CZA 储氧量(OSC)随着还原热处理温度升高逐渐增大, 至 900 °C 达到 $1270.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; 温度继续升高, OSC 减小, 1100 °C 还原热处理后 CZA 的 OSC 仅为 $23.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 研究发现还原热处理中形成 CeAlO_3 , 其显著影响 CZA 样品的储氧性能和还原性能.

关键词: 铈锆铝复合氧化物; 还原热处理; CeAlO_3 ; 储氧性能; 还原性能

中图分类号: O643

Influence of Reductive Treatment on the Performance of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Oxide

XIAO Yi-Hong* YANG Huang-Gen CAI Guo-Hui ZHENG Yong
ZHENG Ying WEI Ke-Mei

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: A $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite oxide (CZA) and a $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ composite oxide (CZ) were prepared by the co-precipitation method. The samples were thermally aged in a flowing air atmosphere and in 10% H_2/Ar flow. The structure and performance of the composite oxides were studied by X-ray diffraction (XRD), oxygen storage capacity (OSC) measurements, and H_2 temperature-programmed reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$). The results show that a CeAlO_3 phase was formed after CZA was reductively aged at 950 °C and an increase in temperature benefited the formation of CeAlO_3 . The OSC of CZA increased with an increase in the reductive treatment temperature and it was $1270.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ when the temperature reached 900 °C. However, the OSC decreased with an increase in the temperature. After CZA was reduced at 1100 °C the OSC was only $23.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. We found that the OSC and the reducibility of the material were remarkably influenced by the formation of a CeAlO_3 phase after CZA was reductively aged.

Key Words: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite oxide; Reductive treatment; CeAlO_3 ; Oxygen storage capacity; Reducibility

1 引言

为了满足更严格汽车尾气排放法规要求, 通常将三效催化剂(TWC)安装在靠近发动机的位置, 使其能够快速起燃而有效去除汽车冷启动阶段排放

的污染物.¹ 由于靠近发动机处的温度高达 900–1100 °C, 这样对 TWC 的高温耐热性能提出了更高的要求.²

Al_2O_3 因具有大的比表面积和较好的耐热性能

Received: September 2, 2011; Revised: October 18, 2011; Published on Web: November 7, 2011.

*Corresponding author. Email: xyh@fzu.edu.cn; Tel: +86-591-83731234-8109.

The project was supported by the Key Industrial Science-Technology Program of Fujian Province, China (2010H6014).

福建省工业科技重大项目(2010H6014)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

一度作为TWC的载体材料,但在温度达到1000 °C时会发生相变而降低催化剂的热稳定性.³ CeO₂-ZrO₂复合氧化物(CZ)有着优异的储氧性能和较好的耐热性成为TWC的储氧材料,能使催化剂在理论空燃比附近有效除去CO、HC、NO_x.^{4,5} 但是,当温度高于900 °C时,其会发生烧结.⁶ CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃复合氧化物(CZA)在1100 °C的高温下,仍然具有较大的比表面积和较好的储氧性能.⁶⁻⁹

Morikawa等¹⁰用其“扩散阻碍”模型,解释了CZA具有优异性能的原因.他们认为,CZ和Al₂O₃在纳米尺度均匀混合下,在高温焙烧时Al₂O₃能够阻碍CZ粒子的扩散而抑制CZ的烧结,使CZA在高温下保持较大的比表面积和优异的储氧性能.这一模型很好地解释了CZA在氧化性气氛下热处理时所呈现的结果,因为该条件下CZA中铈铝间没有发生固相反应.而在一定温度下还原热处理时,CeO₂和Al₂O₃会反应生成CeAlO₃.^{11,12} Morikawa等¹³研究还发现,对CZA负载Pt的催化剂(Pt/CZA)进行还原热处理可大大增强Pt/CZA的储氧性能,这种增强效果可能是形成了Ce和Zr排列更规则的 κ -Ce₂Zr₂O₈固溶体的缘故;Pt/CZA在1000 °C还原热处理时,CeO₂和Al₂O₃会反应生成少量的CeAlO₃,但并不影响其储氧性能.因此,Morikawa等认为,CZA在还原性气氛下热处理有着更好的“扩散阻碍”效应.

然而,汽车尾气净化催化剂实际是在还原性和氧化性气氛交替下使用,¹⁴而文献报道的多数为氧化性气氛下研究结果.Lassi等^{15,16}对CZA负载Pd/Rh催化剂进行了实验室氧化和还原热处理、发动机台架和整车路况实验的比较研究,发现CZA负载Pd/Rh催化剂在一定条件下都会形成CeAlO₃.他们认为,实验室还原热处理对催化剂物相的改变更符合发动机台架和整车路况实验的结果.可见,实验室还原热处理的研究对实际汽车尾气催化剂的研制有着重要意义.

为了进一步弄清CZA还原热处理时CeAlO₃的形成与温度的关系,以及CeAlO₃的形成是否影响材料储氧性能和还原性能等,我们考察了CZA还原热处理后结构及性能的变化,讨论了CZA在还原性气氛下热处理时的“扩散阻碍”可行性.

2 实验部分

2.1 样品的制备

以氨水(分析纯,福建泉州东海试剂)为沉淀剂,

采用共沉淀法制备CZA(Ce、Zr、Al摩尔比为1:1:2).^{10,13,17} 将含有1 mol·L⁻¹ Al(NO₃)₃·9H₂O(分析纯,广东汕头西陇化工)、0.5 mol·L⁻¹ Ce(NO₃)₃·6H₂O(工业纯,山东淄博荣瑞达)、0.5 mol·L⁻¹ ZrO(NO₃)₂·2H₂O(工业纯,广东东方锆业)的混合盐溶液逐滴滴入含NH₃量为理论中和量1.2倍的氨水中,并搅拌12 h;所得沉淀前驱液经70 °C水浴陈化12 h;离心、洗涤,并重复三次;沉淀物在100 °C下干燥12 h;再将其置于马弗炉中500 °C焙烧5 h得到样品,记为CZA-500;将CZA-500样品分别在南京大学仪器厂OTL1100系列对开式管式炉中流动空气和10% H₂/Ar气氛下(流速为200 mL·min⁻¹) 900 °C、1000 °C焙烧5 h,记为CZA-air-900、CZA-air-1000和CZA-H₂-900、CZA-H₂-1000.如上所述条件制备一系列CZ(Ce、Zr摩尔比为1:1)样品.

2.2 样品的表征

样品的物相表征在荷兰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 α ($\lambda=0.117902$ nm)为辐射源,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描步长0.0167°,扫描速率为0.2 (°)·s⁻¹.输出结果已转化为Cu K α .采用美国Micromeritics公司Tristar 3000型物理吸附仪,在液氮温度下进行N₂物理吸附,测定样品比表面积,样品测定前经300 °C抽真空预处理3 h. O₂脉冲化学吸附采用美国Micromeritics公司AutoChem II 2920化学吸附仪,用热导检测器(TCD)检测氧吸附量.称取样品100 mg,置于U型石英反应管内,500 °C氢气气氛下预处理45 min,降温至300 °C保持20 min,待基线稳定后,以高纯Ar气为载体气,用定量管脉冲注射O₂直至吸附饱和,载气流速为50 mL·min⁻¹. H₂-TPR采用美国Micromeritics公司AutoChem II 2920化学吸附仪,用TCD检测耗氢量.称取样品100 mg,置于U型石英反应管内,500 °C氧气气氛下预处理45 min,以高纯Ar气吹扫2 h,降至室温,待基线稳定后,以体积分数10% H₂/Ar混合气进行程序升温还原,气体流速为30 mL·min⁻¹,升温速率为10 °C·min⁻¹,程序升温范围为室温至800 °C.使用Peak fit软件计算还原峰峰面积,采用标样校正,求其耗氢量.

3 结果与讨论

3.1 样品的XRD分析

图1为不同气氛和温度下热处理的CZA样品

图1 不同气氛和温度下热处理的CZA样品的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of CZA samples after calcination in different atmospheres at different temperatures
(a) CZA-500; (b) CZA-air-900; (c) CZA-air-1000;
(d) CZA-H₂-900; (e) CZA-H₂-1000. (●) κ -Ce₂Zr₂O₈;
(○) fluorite or t'' -phase of CeZrO₄; (□) CeAlO₃.
 T in samples CZA- T , CZA-air- T , and CZA-H₂- T represent treatment temperatures.

的XRD图谱.从图中看出,CZA-500、CZA-air-900、CZA-air-1000样品在 2θ 为 29° 、 33° 、 48° 、 57° 处出现特征衍射峰,说明在上述条件下的CZA样品为萤石或 t'' 相CeZrO₄固溶体,其具有大量的不对称的氧离子.¹³还原热处理后,CZA-H₂-900、CZA-H₂-1000中CeZrO₄衍射峰都向高角偏移,这可能是形成了铈和锆离子排列更规则的 κ -Ce₂Zr₂O₈固溶体,^{13,18,19}CZA-H₂-1000样品在 2θ 为 24° 、 41° 、 55° 、 60° 、 71° 处出现了归属于CeAlO₃的衍射峰(JCPDS No. 01-081-1185),这是由于CZA在1000 °C还原性气氛下热处理时,CeO₂和Al₂O₃发生了固相化合反应生成CeAlO₃;¹³而在此温度氧化性气氛下得到的CZA-1000没有观察到CeAlO₃的衍射峰.¹⁰图2为CZA在还原性气氛下700、900、950、1000、1100 °C热处理样品的XRD图谱.从图中看出,当温度升高到950 °C时,观察到弱的CeAlO₃衍射峰;当温度为1100 °C时,CeAlO₃衍射峰变得尖锐,且在 2θ 为 34° 处出现了归属于CeAlO₃的强衍射峰.高温还原热处理更有利于CZA样品中CeO₂和Al₂O₃反应形成CeAlO₃.^{15,20}

从图1、图2中CZA样品XRD图谱看出,均没有出现Al₂O₃物相的特征衍射峰.Morikawa等¹⁰报道,共沉淀法制备的CZA中铈锆固溶体和氧化铝以纳米尺度均匀混合,氧化铝以无定形结构分散在铈锆固溶体晶粒间,具有“扩散阻碍”效应.Wang等¹⁷报道,共沉淀法制备的CZA中大量的氧化铝进入铈锆晶格形成铈锆铝固溶体,使铈锆铝产生更多的氧

图2 不同温度下还原热处理的CZA样品XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of CZA samples after reductive treatment at different temperatures
(a) CZA-H₂-700; (b) CZA-H₂-900; (c) CZA-H₂-950;
(d) CZA-H₂-1000; (e) CZA-H₂-1100. (●) κ -Ce₂Zr₂O₈;
(○) fluorite or t'' -phase of CeZrO₄; (□) CeAlO₃; (★) ZrO₂

空位和晶格缺陷.由X射线衍射分析软件Jade 5.0,得到CZA-500样品的晶胞参数为0.5336 nm,CZ-500的晶胞参数为0.5367 nm,这可能是因为半径更小的Al³⁺(0.057 nm)进入到铈锆固溶体晶格中,取代半径更大的Ce⁴⁺(0.097 nm)占据的位置而形成铈锆铝固溶体,导致晶格收缩,晶胞参数减小.¹⁷所以我们认为,在CZA样品中,部分氧化铝进入铈锆晶格形成铈锆铝固溶体,另一部分氧化铝则以无定形结构分散在铈锆固溶体晶粒间.CZA样品中CeAlO₃的形成,除了与热处理温度和气氛有关外,可能与Al₂O₃在CZA中的存在形式也有关.

3.2 样品的比表面积

表1为CZ、CZA氧化和还原热处理样品的比表面积.从表中可看出,随着热处理温度的升高,CZ、CZA样品比表面积逐渐减小,可见样品烧结程度逐渐增大,这与图1、图2中XRD图谱的变化一致.在各温度下氧化热处理后,CZA样品比CZ具有更高的比表面积,另从表2中可看出CZA样品比CZ具有更大的储氧量(OSC)值,这可能与CZA样品在氧

表1 不同温度下CZ、CZA氧化和还原热处理样品的比表面积

Table 1 Specific surface area of CZ and CZA samples after oxidative and reductive treatment at different temperatures

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$						
	500 °C	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1100 °C
CZ oxidized	59.6	51.0	37.1	17.3	9.4	1.8	0.0
CZ reduced		55.5	39.4	20.0	13.1	7.4	2.0
CZA oxidized	138.4	119.3	89.6	49.0	32.1	21.7	14.8
CZA reduced		105.7	78.2	33.2	21.7	14.7	9.2

表2 不同温度下氧化和还原热处理 CZ、CZA 样品在 300 °C 时的储氧量(OSC)
Table 2 Oxygen storage capacity (OSC) measurement results at 300 °C of CZ and CZA samples after
oxidative and reductive treatment at different temperatures

Sample	OSC/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)						
	500 °C	700 °C	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1100 °C
CZ oxidized	371.4	322.4	233.9	198.3	167.8	157.5	100.0
CZ reduced		385.0	422.4	617.2	736.1	867.4	1060.7
CZA oxidized	532.7	448.4	422.6	311.5	306.0	296.8	226.8
CZA reduced		581.2	751.8	1270.3	771.8	585.7	23.2

The OSC value is the result calculated by conversing the sample to CeO_2 per gram.

化热处理时具有“扩散阻碍”效应有关。¹⁰ 然而, 在各温度下还原热处理后, CZA 样品仍然具有更高的比表面积, 但 CZA 经 950 °C 还原热处理后, OSC 显著减小, 经 1000 和 1100 °C 还原热处理后, 其 OSC 均比 CZ 小, 这可能正是 CZA 样品在还原热处理时形成了 CeAlO_3 的缘故. CZ、CZA 样品比表面积与 OSC 值的变化规律难以准确描述, 这可能与 CZ、CZA 样品主要表现为体相储氧有关.⁴

3.3 样品的储氧性能

表 2 为在不同温度下氧化和还原热处理 CZ、CZA 样品在 300 °C 时的 OSC. 从表中可看出, CZ、CZA 在氧化热处理时, OSC 都随温度的升高而降低; 但在同一温度下, CZA 的 OSC 比 CZ 要高. 这是由于随着氧化热处理温度的升高, CZ、CZA 的晶粒长大, 晶胞的生长趋于完整, CeO_2 晶体中的氧空穴减少, 晶格氧的移动能力减弱;²¹ 另一方面, CZA 中存在“扩散阻碍”效应, 其储氧性能要优于 CZ.¹⁰

CZ、CZA 还原热处理时, CZ 随着还原热处理温度的升高, OSC 逐渐增大, 而 CZA 随着还原热处理温度的升高, OSC 逐渐增大, 900 °C 时达到 $1270.3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 此后不再增大; 在低于 1000 °C 时热处理, 同一温度下 CZA 的 OSC 比 CZ 高, 而经 1000 °C 和 1100 °C 还原热处理后, CZA 的 OSC 比 CZ 小; CZA 在 950 °C 还原热处理后, OSC 显著减小, 但仍然高于同温度下氧化热处理 CZA 样品, 随着还原热处理的温度进一步升高, OSC 逐渐降低, 经 1100 °C 还原热处理后, CZA-H₂-1100 的 OSC 仅为 $23.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显低于 1100 °C 氧化热处理后 CZA-air-1100 和 CZ-air-1100 的 OSC, 也大大低于 1100 °C 还原热处理后 CZ-H₂-1100 样品.

根据图 2 中 XRD 图谱的分析, 随着还原热处理温度的升高, 铈锆固溶体特征衍射峰越来越尖锐, CZA 的烧结程度增大, 但由于生成了铈和锆离子排列越来越规则的 $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 固溶体, 其储氧性能

增强.^{13,22,23} 另外, CZA 在高温还原性气氛下生成 CeAlO_3 , 使其储氧能力显著降低.^{24,25} 表 2 数据还显示, 还原热处理后 CZA 的 OSC 增大, 可能有 $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ 固溶体的产生; 而 OSC 降低, 主要是 CeAlO_3 形成的缘故.

从图 2 中 CZA-H₂-1100 样品的 XRD 图谱中观察到了 ZrO_2 的衍射峰, 但我们认为 ZrO_2 的分相并非 OSC 显著降低的本质原因. 因从表 2 中可看出, CZA-H₂-950 的 OSC 就开始出现显著减小, CZA-H₂-1000 的 OSC 进一步减小; 而从图 2 中看到, CZA-H₂-950 开始出现弱的 CeAlO_3 衍射峰, CZA-H₂-1000 的 CeAlO_3 衍射峰则更强, 但均未出现 ZrO_2 的衍射峰. 另外, CZA-H₂-1100 出现了 ZrO_2 的分相, 可能正是由于 CeO_2 和 Al_2O_3 反应形成大量的 CeAlO_3 所致, 使得 CZA-H₂-1100 的储氧性能显著降低. 所以我们认为, CZA 在还原热处理后由于 CeAlO_3 的形成, 其储氧能力显著降低.

3.4 样品的还原性能

图 3、图 4 为不同气氛和温度下热处理的 CZ、CZA 样品 H₂-TPR 图, 表 3 为由两图中得到的还原峰

图3 不同气氛和温度下热处理的 CZ 样品 H₂-TPR 图
Fig.3 H₂-TPR profiles of CZ samples after calcination in
different atmospheres at different temperatures
(a) CZ-500, (b) CZ-air-900, (c) CZ-air-1000,
(d) CZ-H₂-900, (e) CZ-H₂-1000

图4 不同气氛和温度下热处理的CZA样品H₂-TPR图
Fig.4 H₂-TPR profiles of CZA samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

(a) CZA-500, (b) CZA-air-900, (c) CZA-air-1000,
(d) CZA-H₂-900, (e) CZA-H₂-1000

表3 不同气氛和温度下热处理的CZ、CZA样品
H₂-TPR还原峰温和耗氢量

Table 3 Temperatures of reduction peak and hydrogen consumption values of H₂-TPR for CZ and CZA samples after calcination in different atmospheres at different temperatures

Sample	Temperature of reduction peak/°C		Hydrogen consumption value/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	CZ	CZA	CZ	CZA
500 °C fresh	554	537	458	783
900 °C oxidized	583	579	395	542
1000 °C oxidized	643	598	206	418
900 °C reduced	503	526	1352	2136
1000 °C reduced	500	540	1776	1601

The hydrogen consumption value is the result calculated by converting the sample to CeO₂ per gram.

温和耗氢量。据文献^{26,27}报道, CeO₂表面氧的还原峰位于500 °C左右, 体相氧还原峰位于800 °C左右, 而CZ、CZA氧化和还原热处理样品主要为位于500–643 °C内的体相氧还原峰。这是由于掺杂的Zr⁴⁺、Al³⁺进入到CeO₂晶格中, 造成晶格缺陷, 降低了晶格氧活化能, 使体相氧移动能力增强, 从而体相晶格氧的还原峰温向低温区移动, 表面氧的还原峰温向高温区移动, 表面氧和体相氧的还原峰耦合。^{21,26,28}

从表3中可知, 氧化热处理后的CZA比CZ还原峰温更低、耗氢量更大, 可见CZA比CZ有着更好的氧移动能力和耐热性能, 这可能是由于CZA中存在“扩散阻碍”效应。¹⁰ 然而, 还原热处理后的CZA却比CZ还原峰温更高, CZA-H₂-1000还原峰温比CZ-H₂-1000高40 °C; CZ-H₂-1000耗氢量比CZ-H₂-900大424 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 而CZA-H₂-1000耗氢量比

CZA-H₂-900小535 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是因为CZA在1000 °C还原热处理时生成了不能被进一步还原的CeAlO₃, 而显著影响了CZA样品的还原性能。²⁰ 从上述的研究结果分析, CZ、CZA氧化和还原热处理样品还原性能与储氧性能的变化吻合, 而CZA在还原热处理后性能变化的原因与CeAlO₃的形成密切相关。

4 结 论

共沉淀法制备的CZA样品经氧化热处理, 其比CZ具有更优异的储氧性能和还原性能, 符合“扩散阻碍”模型效应。但CZA样品经还原热处理, 储氧量随着还原热处理温度的升高逐渐增大, 900 °C时达到1270.3 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; 温度继续升高, CeAlO₃的形成使得CZA储氧量逐渐减小; 经1100 °C还原热处理后, CZA-H₂-1100储氧量显著降低。CZA储氧性能受还原热处理时CeAlO₃形成的影响, 与还原性能的变化结果相吻合。在还原性气氛下对CZA热处理, 其不符合“扩散阻碍”模型效应。如何消除这种负面效应, 使CZA在氧化性和还原性气氛下热处理时均具有优异的性能, 这有待深入研究。

References

- (1) Heck, R. M.; Farrauto, R. J. *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 443.
- (2) Di Monte, R.; Fornasiero, P.; Desinan, S.; Kašpar, J. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4273.
- (3) Chuang, C. C.; Hsiang, H. I.; Hwang, J. S.; Wang, T. S. *J. Alloy. Compd.* **2009**, 470, 387.
- (4) Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N. *Catal. Today* **2003**, 77, 419.
- (5) Guo, J. X.; Yuan, S. H.; Gong, M. C.; Zhang, L.; Wu, D. D.; Zhao, M.; Chen, Y. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, 23 (1), 73. [郭家秀, 袁书华, 龚茂初, 张磊, 吴冬冬, 赵明, 陈耀强. 物理化学学报, **2007**, 23 (1), 73.]
- (6) Wei, Z. L.; Li, H. M.; Zhang, X. Y.; Yan, S. H.; Lv, Z.; Chen, Y. Q.; Gong, M. C. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 455, 322.
- (7) Zhang, X. Y.; Long, E. Y.; Li, Y. L.; Guo, J. X.; Zhang, L. J.; Gong, M. C.; Wang, M. H.; Chen, Y. Q. *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, 18, 139.
- (8) Cai, L.; Zhao, M.; Pi, Z.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Chin. J. Catal.* **2008**, 29, 108. [蔡黎, 赵明, 皮展, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报, **2008**, 29, 108.]
- (9) Cai, L.; Wang, K. C.; Zhao, M.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, 25 (5), 859. [蔡黎, 王康才, 赵明, 龚茂初, 陈耀强. 物理化学学报, **2009**, 25 (5), 859.]
- (10) Morikawa, A.; Suzuki, T.; Kanazawa, T.; Kikuta, K.; Suda, A.; Shinjo, H. *Appl. Catal. B* **2008**, 78, 210.

- (11) Shyu, J. Z.; Weber, W. H.; Gandhi, H. S. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92* (17), 4964.
- (12) Miki, T.; Ogawa, T.; Ueno, A.; Matsuura, S.; Sato, M. *Chem. Lett.* **1988**, 565.
- (13) Morikawa, A.; Kikuta, K.; Suda, A.; Shinjo, H. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 542.
- (14) Vidal, H.; Bernal, S.; Kašpar, J. *Catal. Today* **1999**, *54*, 93.
- (15) Hietikko, M.; Lassi, U.; Kallinen, K.; Savimäki, A.; Härkönen, M.; Pursiainen, J.; Laitinen, R. S.; Keiski, R. L. *Appl. Catal. A* **2004**, *277*, 107.
- (16) Lassi, U.; Polvinen, R.; Suhonen, S.; Kallinen, K.; Savimäki, A.; Härkönen, M.; Valden, M.; Keiski, R. L. *Appl. Catal. A* **2004**, *263*, 241.
- (17) Wang, J.; Wen, J.; Shen, M. Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5113.
- (18) Kishimoto, H.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Ueda, K.; Hosono, H.; Kawazoe, H. *J. Alloy. Compd.* **2000**, *312*, 94.
- (19) Yamamoto, T.; Suzuki, A.; Nagai, Y.; Tanabe, T.; Dong, F.; Inada, Y.; Nomura, M.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 9253.
- (20) Liotta, L. F.; Longo, A.; Pantaleo, G.; Di Carlo, G.; Martorana, A.; Cimino, S.; Russo, G.; Degandllo, G. *Appl. Catal. B* **2009**, *90*, 470.
- (21) Zhu, Q. C.; Li, X. M.; Li, H. M.; Zheng, L. M.; Chen, Y. Q.; Gong, M. C. *J. Inorg. Mater.* **2010**, *25* (1), 13. [祝清超, 黎秀敏, 李红梅, 郑灵敏, 陈耀强, 龚茂初. 无机材料学报, **2010**, *25* (1), 13.]
- (22) Nagai, Y.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; Nonaka, T.; Okamoto, T.; Suda, A.; Sugiura, M. *Catal. Today* **2002**, *74*, 225.
- (23) Wang, H. F.; Guo, Y. L.; Lu, G. Z.; Hu, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 8289.
- (24) Prakash, A. S.; Shivakumara, C.; Hegde, M. S. *Mater. Sci. Engin. B* **2007**, *139*, 55.
- (25) Kakuta, N.; Ikawa, S.; Eguchi, T.; Murakami, K.; Ohkita, H.; Mizushima, T. *J. Alloy. Compd.* **2006**, *408–412*, 1078.
- (26) Damyanova, S.; Pawelec, B.; Arishtirova, K. *Appl. Catal. A* **2008**, *337*, 86.
- (27) Fornasiero, P.; DiMonte, R.; Rao, G. R.; Kašpar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Grazinai, M. *J. Catal.* **1995**, *151* (1), 168.
- (28) Yao, M. H.; Baird, R. J.; Kunz, F. W.; Hoost, T. E. *J. Catal.* **1997**, *166* (1), 67.