

# 原位漫反射红外光谱技术用于气固催化 反应机理的研究\*

许建华 陈清林 纪红兵\*\*

(华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室 广州 510640)

**摘 要** 漫反射傅立叶变换红外光谱技术是一种对固体粉末样品进行直接测量的光谱方法,是近年来发展起来的一项较理想的原位表征技术。原位漫反射红外技术由于可直接对催化剂表面的吸附态物种给出红外信号,可方便地跟踪鉴定反应中间态和产物,从而为催化反应体系反应机理的考察给出直接的证据。本文对于原位漫反射红外技术用于低温水煤气变换反应和水气逆变换反应、醇类的水蒸气重整、含 CO<sub>2</sub> 的合成气制取甲醇、低碳烃制合成气、CO 催化氧化以及其他烃类和含氧化合物的氧化等方面进行了综述,认为该技术可很好地剖析气固相催化反应机理。

**关键词** 原位漫反射红外光谱 气固相催化反应 反应机理

**中图分类号**: O643.32; O657.33 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2008)06-0811-10

## Application of In Situ DRIFTS in the Investigation of Reaction Mechanisms for Gas Solid Catalytic Reactions

Xu Jianhua Chen Qinglin Ji Hongbing\*\*

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) is one of spectral methods to measure solid powder samples directly, and is recently received increasing interest as an ideal *in situ* technology. This *in situ* DRIFTS can give the signal of adsorption species, track the reaction intermediates and products, thus provides the direct evidence for the reaction mechanism. The gas solid catalytic reactions using *in situ* DRIFTS are reviewed, including low temperature water-gas shift and reverse water-gas shift reaction, ethanol steam-reforming reaction, methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-containing syngas, syngas synthesis from low-carbon hydrocarbon, catalytic CO oxidation, oxidation of other alkylaromatics and oxygen-containing organic compounds. *In situ* DRIFTS is considered to be an effective tool to give an insight of reaction mechanisms for gas solid catalytic reaction systems.

**Key words** *in situ* DRIFTS; gas solid catalytic reaction; reaction mechanism

### 1 引言

漫反射光谱是在测量染料、颜料等在紫外-可见区的吸收中发展起来的,到 20 世纪 60 年代已成为一项成熟的技术<sup>[1,2]</sup>。漫反射傅立叶变换红外光谱

(diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS) 则是近年来发展起来的一项原位 (*in situ*) 表征技术,是通过对催化剂上现场反应吸附态的跟踪表征以获得一些很有价值的表面反应信息,进而对反应机理进行剖析,已在催化表征中日益受

收稿: 2007 年 8 月, 收修改稿: 2007 年 9 月

\* 国家重大基础研究前期研究专项 (No. 2004CCA03100)、广东省自然科学基金项目 (No. 04020128) 和新世纪优秀人才支持计划资助

\*\* 通讯联系人 e-mail: cejbji@scut.edu.cn

到重视<sup>[3-5]</sup>。该表征技术适合于固体粉末样品的直接测定<sup>[6]</sup>以及材料的表面分析<sup>[7]</sup>。将漫反射方法、红外光谱与原位技术结合,试样处理简单,无需压片,并且不改变样品原有形态,所以较之其他原位红外方法更容易实现在各种温度、压力和气氛下的原位分析<sup>[8]</sup>。本文就原位漫反射红外技术应用于气固相催化反应的机理进行了剖析,分类进行探讨。

## 2 低温水煤气变换反应和水气逆变换反应

水煤气变换( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , water-gas shift, WGS)主要用于合成氨等工业中的制氢及调节合成气制造加工过程中的 $\text{CO}/\text{H}_2$ 比。20世纪80年代中后期,由于WGS的催化剂基本能满足工业生产的要求,有关这方面的研究报道开始减少<sup>[9]</sup>;但从90年代中后期开始,由于燃料电池的兴起,尤其近几年来开发活性高、稳定性好、能够满足大规模商业应用、价格低廉的催化剂成为研究的热点。但金属负载型催化剂上WGS反应机理的研究进展缓慢,使得开发高活性WGS催化剂的研究受到一定的限制<sup>[10]</sup>。有关WGS反应机理研究得较多的是二氧化铈上负载活性金属如Pt、Rh、Ni等体系,但对于载体 $\text{CeO}_2$ 和活性金属成分在WGS反应机理中扮演的角色没有达成一致的观点,就此问题现主要存在两种分歧:第一种是Li等<sup>[11]</sup>和Bunluesin等<sup>[12]</sup>提出的氧化-还原反应机理,即吸附在金属上的CO被 $\text{CeO}_2$ 氧化,随后水分再氧化 $\text{CeO}_2$ ;第二种是Shido和Iwasawa<sup>[13]</sup>提出的表面甲酸盐机理。Li的红外和动力学实验支持了第一种机理,而此结论是基于相对较高的 $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 比,CO在动力学方程中的反应级数为零的基础下得出的。Shido和Iwasawa提出的表面甲酸盐机理由于缺少足够的证据使得很长的一段时期内氧化-还原机理占主流,但随着原位技术和漫反射红外光谱的结合,为第二种机理提供大量的证据。

Jacobs等利用原位DRIFTS和其他的表征方法对Pt/ $\text{CeO}_2$ 催化WGS<sup>[14-16]</sup>和RWGS<sup>[17-19]</sup>体系的反应机理进行了一系列探讨。Jacobs等<sup>[20-22]</sup>选取接近实际燃料电池燃烧状态的高 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 比,反应温度在350以下,在此反应条件下动力学方程中CO的反应级数为一级。他们<sup>[23]</sup>发现Pt促进 $\text{CeO}_2$ 部分氧化从而产生 $\text{CeO}_2$ 表面的活性桥式羟基。根据原位漫反射红外和TPR、XANES测定催化剂还原程度的表征结果,可知活性羟基可能有两种产生的途径:第一种是Pt的氧化物还原为零价的Pt从而分裂 $\text{H}_2$ ,氢

溢流到催化剂表面产生羟基;第二种是 $\text{H}_2$ 或CO移走 $\text{CeO}_2$ 表面覆盖的氧原子形成空穴,随后 $\text{H}_2\text{O}$ 在空穴上分解产生羟基。用原位漫反射红外技术对负载不同Pt量的WGS催化反应及其表面甲酸盐覆盖的动力学进行探讨<sup>[24-26]</sup>,发现Pt负载量多的催化剂其表面甲酸盐的覆盖程度受WGS反应速率的限制。这表明金属Pt负载量不但有助于活性羟基的产生,而且有助于甲酸盐的分解,因此试验测定中采用了高CO转化率和贵金属Pt负载量。原位漫反射红外图谱研究表明反应温度为250以上时,负载活性组分Pt的催化剂上的羟基红外强度要比没有负载Pt的 $\text{CeO}_2$ 强度大,这和TPR和XANES的表征结果一致。反应气体以不同的顺序通入或者抽出空白载体和Pt催化剂上的对比原位反应实验中,甲酸盐和羟基红外强度的变化形式表明Pt是活性中心,羟基数量多时形成的甲酸盐物种也随之增多,甲酸盐形成的同时羟基数量也随之减少,CO和活性羟基发生了反应形成甲酸盐。模拟燃料电池燃烧的WGS反应的原位漫反射红外研究发现<sup>[27-29]</sup>:甲酸盐的红外峰强度随着水气的加入减少,并且负载Pt的量较多时甲酸盐减少的幅度也大,这表明Pt的负载量增加时由于WGS的反应速率加大而使得甲酸盐分解的速度加快;但CO的另一种吸附态 $\text{CO-Pt}$ 在水气加入后红外峰强度不发生变化,这表明CO的这种吸附态不是WGS反应机理的中间体。他们利用原位漫反射红外测定CO同位素交换实验进一步获得有利证据,表明甲酸盐是WGS反应过程中的活性中间物种。图1为 $^{12}\text{CO}$ 切换为 $^{13}\text{CO}$ 的部分原位漫反射红外图谱<sup>[30]</sup>。

原位漫反射红外图谱结果表明CO吸附饱和后再切换为 $^{13}\text{CO}$ 时,Pt-CO吸附物种很快转换为Pt- $^{13}\text{CO}$ ,甲酸盐在催化剂Pt/ $\text{CeO}_2$ 上不变化,碳酸盐的切换速度也较快,但是要比物种Pt-CO的切换慢很多。WGS反应时将 $^{12}\text{CO}$ 切换为 $^{13}\text{CO}$ ,Pt-CO物种红外峰强度几乎没有发生变化,甲酸盐和碳酸盐物种的红外峰强在 $\text{H}_2\text{O}$ 加入后明显减弱,两者减少的速率相近,同时 $\text{H}^{12}\text{COOH}$ 切换为 $\text{H}^{13}\text{COOH}$ 的时间明显缩短; $\text{CO}_2$ 产物随着甲酸盐物种的减少开始出现,并且切换的频率和甲酸盐的分解速率是一致的。这些都表明甲酸盐和碳酸盐可能是WGS反应的活性中间体,同时瞬时反应实验也证明碳酸盐是由于 $\text{H}_2\text{O}$ 的加入后,甲酸盐分解而形成的,这些都为WGS的甲酸盐机理提供强有力的证据。Jacobs等<sup>[30]</sup>根据原位漫反

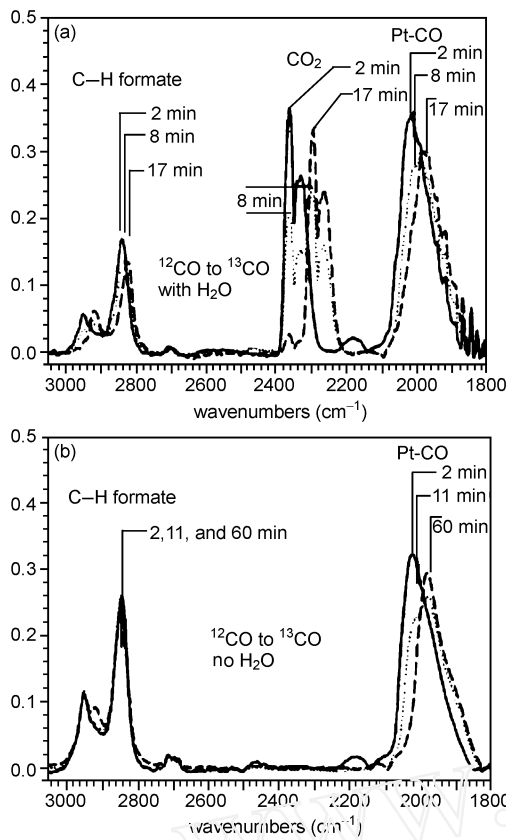


图 1 CO 同位素切换水汽变换反应时的原位反应红外图谱:(a) CO 吸附后再切换为<sup>13</sup>CO; (b) WGS 反应时<sup>12</sup>CO 切换为<sup>13</sup>CO<sup>[30]</sup>

Fig. 1 The DRIFTS of CO isotope surface exchange for WGS. (a) CO isotope exchange in the absence of water; (b) CO isotope exchange in the presence of water<sup>[30]</sup>

射红外结果提出 WGS 的反应机理如图 2 所示。

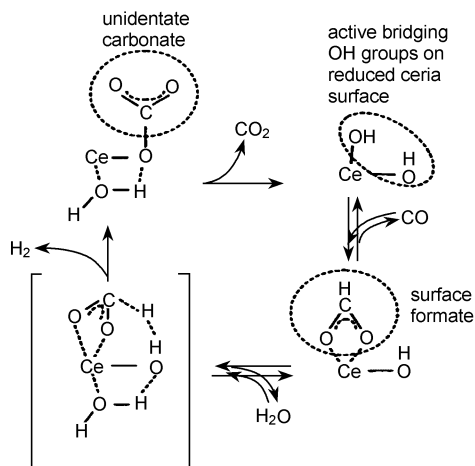


图 2 催化剂 Pt/CeO<sub>2</sub> 上 WGS 的反应机理<sup>[30]</sup>

Fig. 2 Reaction mechanism of WGS over Pt/CeO<sub>2</sub><sup>[30]</sup>

H<sub>2</sub>O 解离吸附或氢气溢流到催化剂表面形成活

性羟基,与通入的 CO 结合形成甲酸盐物种;该甲酸盐物种虽然低温下较稳定,但能借助水蒸气实现自催化分解为氢气和二氧化碳。

### 3 醇类的水蒸气重整

醇类水蒸气重整 ( $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$ ) 是燃料电池中氢来源的途径之一<sup>[31]</sup>。尽管在催化反应研究中,一些学者提出了该反应的几种活性态<sup>[32-34]</sup>,但由于未对反应条件下的表面物种进行考察而未能提供有利证据。基于近年来原位漫反射技术在气固相反应机理研究中的有效应用,Ranggnathan 等<sup>[35]</sup>和 Llorca 等<sup>[36]</sup>利用原位漫反射红外和多种表征手段对醇类水蒸气重整反应的表面物种进行了探讨。图 3 为 Jacobs<sup>[37]</sup>用原位漫反射对 Pt/CeO<sub>2</sub> 上甲醇水蒸气重整进行研究的红外图谱。图 3A 是 160 °C 下 Pt/CeO<sub>2</sub> 上甲醇吸附图谱,明显存在甲氧基物种(a 线),随着水蒸气的通入(b 线)含甲氧基的红外强度减少,与此同时有甲酸盐物种形成。从图 3B(水蒸气加入不同时间的红外图谱)可以看出水蒸气通入 15min 后甲酸盐红外峰的强度减少,同时有碳酸盐物种出现并且其峰强增大。图 3C 是不同的温度下催化剂吸附甲醇和甲醇重整反应时原位漫反射谱图对比,在甲醇吸附考察的图谱中,催化剂表面形成的含甲氧基吸附物种在不同的吸附温度下都达到吸附饱和。甲醇水蒸气重整原位反应中含甲氧基的红外峰强随着反应温度的升高明显减少;甲酸盐物种的红外峰强从 150 °C 到 200 °C 时增大,温度继续升高反而减少,这表明甲酸盐是含甲氧基分解的一种重要中间物种。Jacobs 利用原位漫反射红外方法提出 Pt/CeO<sub>2</sub> 上甲醇水蒸气重整的反应机理如图 3D 所示:(1) 甲醇在催化剂上的解离吸附形成含甲氧基和吸附态氢;(2) 通过与吸附水分相互作用,含甲氧基分解为甲酸盐;(3) 甲酸盐在水的促进下进一步分解为吸附氢和碳酸盐;(4) 吸附态的碳酸盐分解为 CO<sub>2</sub> 产物。Ranggnathan 等<sup>[35]</sup>在 230 °C 下 Pd/ZnO 和 Pd/CeO<sub>2</sub> 上甲醇水蒸气重整反应的原位漫反射图谱研究中,发现有甲酸盐中间物种出现,认为甲醇重整是通过甲酸盐这一活性中间体分解为产物;同时也表明了碱性大的 Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂其 CO 选择性大,而酸性大的 Pd/ZnO 催化剂其 CO<sub>2</sub> 选择性大。Llorca 等<sup>[36]</sup>在 Co/ZnO 催化剂上乙醇蒸气重整反应的原位漫反射研究中探测到中间物种乙氧基、乙醛、乙酸盐和二甲基甲酮等。结合其他的表征手

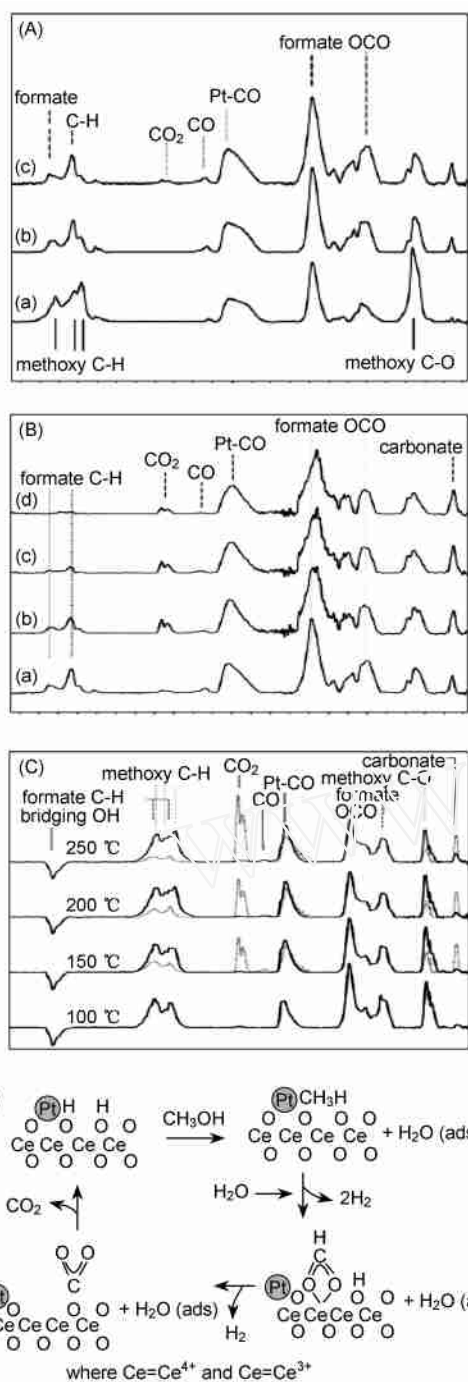


图 3 (A) 甲醇在 Pt/CeO<sub>2</sub> 上吸附不同时间图谱; (B) 通入水汽后甲酸盐的分解图谱; (C) 不同的温度下催化剂吸附甲醇和甲醇重整反应时原位漫反射谱图对比; (D) 催化剂 Pt/CeO<sub>2</sub> 上甲醇水蒸气重整机理<sup>[37]</sup>

Fig. 3 (A) The spectra of methanol adsorption for different time on Pt/CeO<sub>2</sub>; (B) The spectra of formate adsorption after H<sub>2</sub>O adding; (C) The comparison spectra of methanol adsorption and methanol steam reforming; (D) The mechanism scheme of methanol steam reforming on Pt/CeO<sub>2</sub><sup>[37]</sup>

段认为乙醇蒸气重整机理先是乙醇和 ZnO 或者 CoO 上的羟基反应形成乙醛,乙醛物种在通过 C—C 键断裂形成乙酸盐物种,乙酸盐再分解为 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 等产物。

#### 4 含 CO<sub>2</sub> 的合成气制取甲醇

醇是重要的有机化工原料,又是一种潜力巨大的车用燃料和燃料电池燃料。铜基催化剂在中、低压合成气制甲醇的工艺过程中发挥了重要作用;而研究其反应机理无论是对催化剂的开发、改进,还是对整个工艺流程和反应器的设计都有着至关重要的作用<sup>[38]</sup>。早期该体系机理的探究主要是利用示踪原子技术<sup>[38]</sup>进行研究。陈实等<sup>[39]</sup>利用原位红外技术和 Neophytides 等<sup>[40]</sup>利用原位漫反射技术,同时结合程序升温对 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 合成甲醇反应体系进行研究时,都检测到甲酸盐和碳酸盐物种,并提出了当时情况下较为合理的甲醇合成反应机理。由于工业上甲醇的生产通常是含 CO<sub>2</sub> 的合成气在高温、高压下制取,因此大多数的机理研究是针对于高温高压下铜基催化剂。

用醇类(乙醇、丙醇等)作助剂制备甲醇是近年来新出现的一种低温液相甲醇合成法,这种新的甲醇合成法的机理探索也成为广大科研者的研究热点<sup>[31]</sup>,目前为止关于该体系机理的研究报道极少。Yang 等提出用醇类作助剂合成甲醇,并利用原位漫反射技术对采用乙醇<sup>[41-43]</sup>或异丙醇<sup>[44]</sup>作助剂,铜基催化剂上含 CO<sub>2</sub> 的合成气制甲醇的反应机理进行了详尽探讨。图 4 为 Yang 用原位漫反射红外研究 150 °C 下异丙醇作助剂, Cu/ZnO 上含 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的合成气制甲醇的反应机理原位漫反射图谱<sup>[44]</sup>。图 4A 是合成气在催化剂上的甲酸盐吸附物种(a 线)和形成甲酸盐物种后再通入异丙醇(b 线)原位反应的图谱。首先在 ZnO 和 Cu 上形成甲酸盐吸附峰(1 572 cm<sup>-1</sup>),甲酸盐形成后再通入异丙醇时甲酸盐红外峰强减小转而出出现新的物种异丙氧基(1 708 cm<sup>-1</sup>)和甲酸异丙酯(1 753, 1 743和1 739 cm<sup>-1</sup>),由此说明甲酸盐易和异丙醇反应形成酯类。图 4B 为有异丙醇(a 线)和无异丙醇(b 线)作助剂反应的对比原位漫反射图谱。没有异丙醇作助剂时可检测到的吸附物种有甲酸盐(1 572、1 370、1 351 cm<sup>-1</sup>)、甲氧基(1 049 cm<sup>-1</sup>)和碳酸盐(1 534、1 487、1 409 cm<sup>-1</sup>),当加入异丙醇作为助剂,吸附物种为甲酸盐、甲酸异丙酯(1 753、1 743、1 739 cm<sup>-1</sup>)和气相甲醇

(1 056、1 032、1 008  $\text{cm}^{-1}$ ) 等,而甲酸异丙酯在低温下就易加氢为甲醇和异丙醇。合成甲醇的传统方法是借助甲氧基由甲酸盐到甲醇<sup>[45,46]</sup> (如图 5 (b) 所示),但这一步一般要在高温高压下才能进行,而加入的助剂异丙醇在低温下就能与甲酸盐生成甲酸异丙酯,甲酸异丙酯再被催化剂表面的活性氢原子还原为甲醇和异丙醇。Yang 等<sup>[41-43]</sup> 用原位漫反射红外来研究乙醇作助剂时,也发现有甲酸盐物种以及由甲酸盐和乙醇生成的甲酸乙酯。基于原位漫反射红外研究结果, Yang 等提出异丙醇做助剂合成甲醇的反应机理如图 5(a)。首先 Zn 或 Cu 上  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}$  ( $\text{O}_2$ ) 反应生成吸附态的甲酸盐,甲酸盐再和异丙醇或乙醇形成烷基甲酸盐,最后这种烷基甲酸盐物种分解为气相的甲醇。

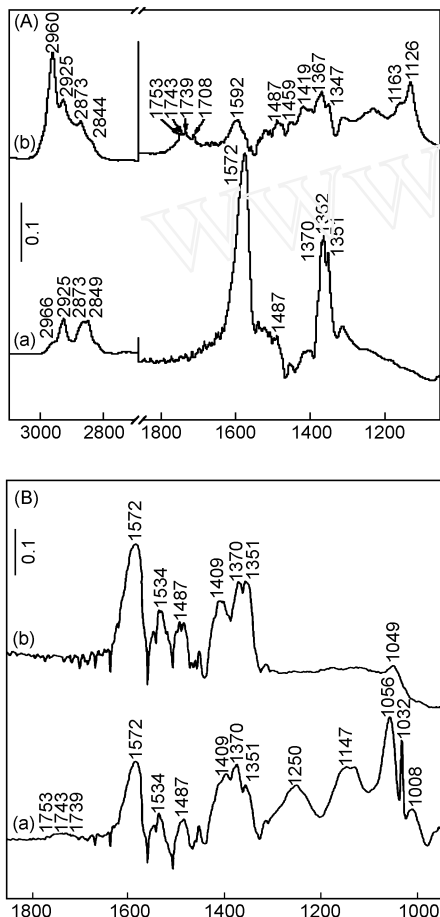


图 4 (A) 合成气在催化剂上的甲酸盐吸附物种; (B) 有、无异丙醇作助剂合成甲醇反应图谱<sup>[44]</sup>

Fig. 4 (A) The spectra of formate adsorption species of syngas reaction on catalyst; (B) The spectra of the reaction for adsorbed formate with 2-propanol and without 2-propanol promoter<sup>[44]</sup>

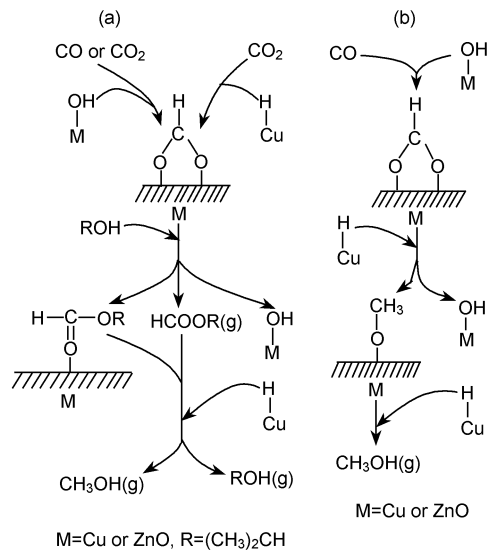


图 5 Cu/ZnO 上用异丙醇作助剂,  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  合成甲醇反应的机理图 (a),  $\text{CO}/\text{H}_2$  高温高压下合成甲醇的机理 (b)<sup>[45,46]</sup>

Fig. 5 Proposed mechanism for the synthesis reaction of (a) low temperature methanol from syngas ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ ) using 2-propanol promoter, (b) classical high-temperature methanol from syngas ( $\text{CO}/\text{H}_2$ )<sup>[45,46]</sup>

### 5 低碳烃制合成气

低碳烃制合成气以天然气制备合成气较多,其中二氧化碳重整( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ , MCR)制合成气和甲烷部分氧化( $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ , POM)制合成气是研究较多的两种转化方法。郭建忠等<sup>[47]</sup> 用原位漫反射傅里叶变换红外光谱研究  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  在不同粒径的  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  催化剂上的吸附及活化时结果表明:在不同粒径的催化剂上,检测到有  $\text{CH}_4$  解离生成的  $\text{CH}_x$  ( $x=1-3$ ) 物种,以及催化剂表面吸附的  $\text{CH}_x$  ( $x=1-3$ ) 物种与表面羟基作用生成的  $\text{CH}_x\text{-O}$  物种。Bradford 等<sup>[48]</sup> 利用原位漫反射红外技术研究载体  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ) 负载不同的活性金属(如  $\text{Ru}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Pd}$  等)上的 MCR 中载体和活性金属间相互作用时,发现  $\text{SiO}_2$  载体上负载不同的金属有  $\text{CH}_4$  和羟基(桥式硅烷醇)反应导致吸附  $\text{CO}$  态的形成,而  $\text{CH}_4$  在  $\text{TiO}_2$  载体上吸附后形成表面中间物种  $\text{CH}_x\text{O}$ 。Kroll 等<sup>[49]</sup> 用原位漫反射红外技术结合其他的表征手段对  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  上 MCR 机理研究,提出先是甲烷的活化产生表面吸附碳和气态氢,  $\text{CO}_2$  和吸附碳形成  $\text{CO}$  或者  $\text{CO}_2$  裂解为  $\text{CO}$  和表面氧原子。Tian 等<sup>[50]</sup> 用原位漫反射红外技术对  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$

上甲烷 POM 时的 Rh 态进行研究,提出 Rh 是以金属 Rh 和部分氧化态的  $\text{Rh}^+$  簇分散在载体表面上。Demoulin 等<sup>[51]</sup>用原位漫反射红外技术对  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上甲烷部分氧化研究时,认为甲烷先和催化剂表面的 PdO 形成 CO 吸附态和氧空位,接下来 CO 中间物种是吸附在还原的 Pd 位上,与载体发生反应,最终被氧化成气态  $\text{CO}_2$ 。Bouarab 等<sup>[52]</sup>用原位漫反射红外技术以及 BET、XRD 等表征手段对 500—800 °C 下  $\text{MgO}-\text{Co}/\text{SiO}_2$  上 MCR 机理进行探讨时,认为甲烷的吸附物种和催化剂上的活性羟基形成碳化物,硅酸盐层的中等碱性存储的大量碳酸盐提供表面氧使碳化物分裂为 CO。Elmasides 等<sup>[53]</sup>用原位漫反射红外技术结合稳定态与非稳态同位素切换对  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  上 POM 的机理研究提出甲烷在催化剂上发生解离吸附,邻近的金属位 Ru 或吸附的  $\text{O}_2$  参与  $\text{CH}_x$  中氢的摄取形成表面碳,表面碳物种和氧活性位形成 CO 产物。

图 6 和图 7 为 Luo 等<sup>[54]</sup>用原位漫反射红外技术结合脉冲实验对  $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3/5\text{A}$  上 POM 的机理进行研究。其中图 6 为 600 °C 下  $\text{CO}_2$  在  $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3/5\text{A}$  催化剂上吸附不同时间的原位漫反射红外图谱,发现随着吸附时间的增长,CO 线性吸附峰 ( $2\ 040\ \text{cm}^{-1}$ ) 也随之增强,碳酸盐的吸附峰 ( $1\ 800-1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ) 也呈现增强的趋势。图 7 为反应气体通入反应 10 min 后的原位漫反射红外图谱,出现了甲烷吸附峰 ( $3\ 016$ 、 $1\ 304\ \text{cm}^{-1}$ )、CO 的桥式吸附峰 ( $2\ 170$ 、 $2\ 110\ \text{cm}^{-1}$ )、CO 的线性吸附峰 ( $2\ 040\ \text{cm}^{-1}$ ) 以及甲酸盐(甲酰基) C—H 键的对称 ( $2\ 844\ \text{cm}^{-1}$ ) 和不对称振动峰 ( $2\ 918\ \text{cm}^{-1}$ )。基于以上的原位实验,提出以下的反应步

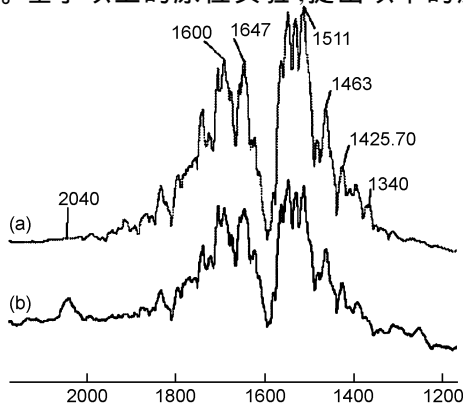


图 6 600 °C 下  $\text{CO}_2$  在  $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3/5\text{A}$  催化剂上不同吸附时间的原位漫反射红外图谱 (a) 5 min, (b) 10 min<sup>[54]</sup>

Fig. 6 Spectra of a  $\text{H}_2$ -reduced  $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3/5\text{A}$  sample exposed to  $\text{CO}_2$  at 600 °C for (a) 5 and (b) 10 min<sup>[54]</sup>

骤:甲烷在载体上解离吸附为  $\text{CH}_x$  和游离氢;吸附态的二氧化碳和载体上的游离氢形成甲酸盐物种;甲酸盐物种再脱附为甲酰基和活性氧;而  $\text{CH}_x$  物种和活性氧生成吸附态的 CO,最后脱附为 CO 产物。其中甲酸盐和甲酰基物种是活性中间体,而二氧化碳的活化依赖于氢离子的帮助,二氧化碳解离产生的活性氧与  $\text{CH}_x$  反应生成 CO。Natesakhawat 等<sup>[55]</sup>用原位漫反射红外技术对  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上丙烷水蒸气重整制合成气的机理进行考察,发现和天然气制合成气一致,也主要有甲酸盐中间物种的生成。

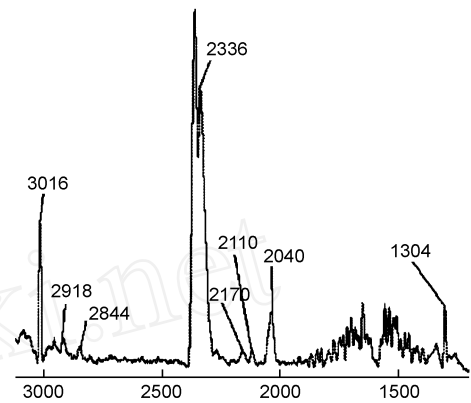


图 7 600 °C 下在  $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3/5\text{A}$  催化剂上通入反应气体  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  反应 10 min 原位漫反射红外图谱<sup>[54]</sup>

Fig. 7 Spectra of a  $\text{H}_2$ -reduced  $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3/5\text{A}$  sample exposed to a flow of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  for 10 min at 600 °C<sup>[54]</sup>

这两种制合成气的方法由于存在或能耗大、或反应条件苛刻可能出现反应热点、 $\text{CO}/\text{H}_2$  比不可调等缺点,使得耦合甲烷、二氧化碳和氧气制合成气成为近年的热点<sup>[56]</sup>。学术界对低碳烃制合成气的反应机理研究得较多的是甲烷与二氧化碳重整和甲烷部分氧化反应体系,而关于这两种反应的机理,过去主要是从反应物、产物和动力学的角度推断表面中间物,从而以此来阐明反应机理<sup>[57-59]</sup>。随着原位漫反射技术在机理研究中的应用,使得机理探讨能对催化剂上表面吸附态物种进行跟踪,从而获得一些有说服力的机理证据。作者<sup>[60]</sup>用原位漫反射红外技术对  $\text{Ru}-\text{Ce}/-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  耦合反应的机理进行研究,通过对比空白载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ru}-\text{Ce}/-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,认为甲烷在催化剂上发生解离吸附为  $\text{CH}_x$ ,然后和晶格氧形成活性中间体甲酸盐或者甲酰基,中间体再分解得到 CO,其中桥式羟基  $\text{Ru}-(\text{OH})_2$  ( $3\ 630\ \text{cm}^{-1}$ ) 参与了反应的进行。图 8 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体和负载钨活性组分催化剂上的  $\text{CH}_4$ 、

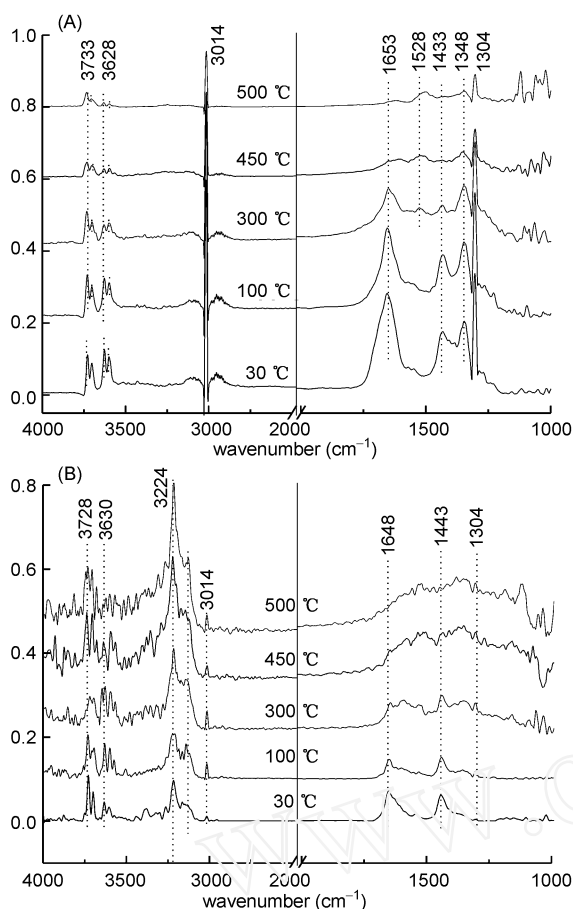


图 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体 (A) 和 8% Ru/5% Ce/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) 上通入  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  原位反应的对比 DRIFTS<sup>[60]</sup>

Fig. 8 *In situ* DRIFTS spectra of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  reaction on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) and 8% Ru/5% Ce/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B)<sup>[60]</sup>

$\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  耦合原位反应的漫反射对比图谱。

## 6 CO 催化氧化

低温 CO 催化氧化在环境保护 (尤其在汽车尾气的控制)、燃料电池、封闭体系内微量 CO 消除、CO 气体传感器以及  $\text{CO}_2$  激光器气体纯化等方面有着广泛的应用,因此成为催化领域的热门课题之一<sup>[61]</sup>;而 CO 催化氧化的反应机理也成为人们关注的热点,CO 催化氧化反应所用催化剂大体主要分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两类<sup>[62]</sup>。众多研究者应用原位漫反射红外技术和其他的表征手段对 CO 氧化体系研究,获得了全面和令人信服的信息。

Cavers 等<sup>[63]</sup>用原位漫反射红外技术对 Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上 CO 氧化反应的活性考察,发现反应活性位是氧化态 Rh 上形成的线性 CO 吸附。Fernandez-Garcia 等<sup>[64]</sup>用原位漫反射红外技术和 EPR、XANES 和 XRD 对 (Ce, Zr) $\text{O}_x$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载 Pd-Cr 双金属上 CO + NO +

$\text{O}_2$  反应的氧化还原过程进行探讨时,发现在催化剂上形成 Pd (I) 和 Cr ( ) 混和氧化物态。Assmann 等<sup>[65]</sup>用 DRIFTS 考察 Ru/ $\text{SiO}_2$  上 CO 的吸附时指出,CO 在还原态催化剂上吸附时受载体影响,但是在氧化态 Ru 的催化剂上吸附时与载体没有关系。Pozdnyakova 用原位漫反射红外技术和 XPS 以及 HRTEM 等表征手段对 Pt/ $\text{CeO}_2$ <sup>[66]</sup> 以及 Pd/ $\text{CeO}_2$ <sup>[67]</sup> 上富氢条件下,CO 的优先氧化反应 (PROX) 进行了考察,检测到 Pt/ $\text{CeO}_2$  催化剂在反应时其表面物种有 Pt-CO、碳酸盐和甲酸盐,PROX 反应时由于 CO 覆盖了金属活性位而抑止氢的氧化导致没有羟基峰出现,最后提出类似低温水蒸气变换的 CO 氧化机理。而在 Pd/ $\text{CeO}_2$  催化剂上的 PROX 反应由于 Pd 形成的氢化物易转化为水,与 CO 吸附态结合形成甲酸盐而不是 CO 的氧化反应,从而导致较低的 CO 氧化转化率。Schubert 等<sup>[68]</sup>用原位漫反射红外技术对 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上 CO 的吸附和 CO 的 PROX 动力学考察,表明 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上 CO 的覆盖量达到吸附饱和并且恒定不变,与反应时 CO 的分压无关, Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上 PROX 的反应动力学和选择性主要由活性位上的 CO 覆盖量决定。Martinez-Arias 等<sup>[69,70]</sup>利用原位漫反射红外技术、EPR 和 CO-TPD 表征手段对 CuO/ $\text{CeO}_2$  和 CuO/ $\text{ZrCeO}_4$  上 CO 氧化机理研究,发现在这两种催化剂上 CO 氧化反应的机理是包括活性金属位和载体氧化或还原的氧化-还原机理。

图 9 为 Martinez-Arias<sup>[71]</sup>用原位漫反射红外技术、EPR 和 XPS 表征手段对 CuO/ $\text{CeZrO}_4$  上  $\text{O}_2$  (NO) 氧化 CO 机理进行探讨,其中波数 2 111—2 105  $\text{cm}^{-1}$  为在一价 Cu 上形成的羟基,波数 1 900—1 000  $\text{cm}^{-1}$  为两价铜离子上形成的亚甲硝基吸附。通过对通入 NO 和不通入 NO 两种情况下  $\text{Cu}^+$ -OH 的红外峰强度变化说明 CO 转化的活性位只限定在分界面上;而实际反应条件下  $\text{Cu}^+$ -OH 峰的变化,表明在 CO 被氧化前氧化铜预先被还原。作者根据实验结果提出 NO 氧化 CO 反应体系的催化活性主要由两个因素决定:第一,界面上氧化铜的部分还原;第二,铈基载体和部分还原的氧化铜相互作用界面的氧化还原特性。除了上述用原位漫反射红外技术对 CO 氧化反应进行研究,还有利用该手段对 CO 加氢反应体系的吸附态以及机理进行研究的文献报道<sup>[72-75]</sup>,这里就不一一列举。

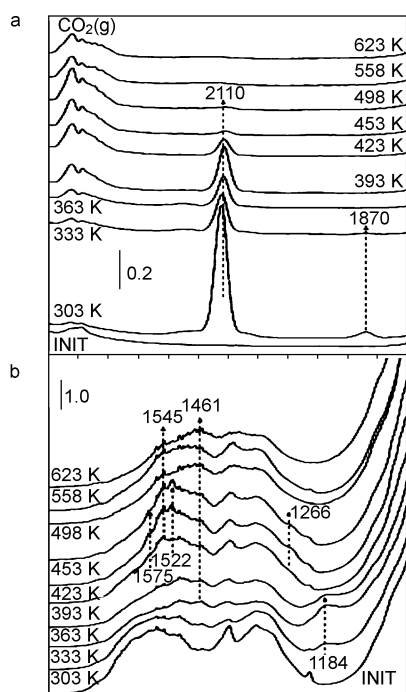


图9 CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-NO在不同反应温度下的原位漫反射红外技术图谱<sup>[71]</sup> (a) 高波数段吸附物种; (b) 低波数段吸附物种

Fig. 9 The spectra of CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-NO reaction on CuO/CeZrO<sub>4</sub> at different temperature from 303 to 623 K<sup>[71]</sup> (a) Surface species for high wavelength; (b) Surface species for low wavelength

## 7 其他烃类和含氧化合物的氧化

除了以上几个气固相反应体系较多地使用原位漫反射红外技术作为研究手段外,凡需要对真实反应条件下,催化剂表面吸附态物种进行考察的体系都能用原位漫反射技术来进行研究。如 Hinz 等<sup>[76]</sup>用原位漫反射红外技术对 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 SO<sub>2</sub> 氧化丙烷的机理进行研究,得出 SO<sub>2</sub> 的加入使得催化剂表面形成酸性位,这样促进丙烷发生 C—C 键裂解吸附产生 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C 碎片,并进一步转化为 CO 和 CO<sub>2</sub>。Vislovskiy 等<sup>[77]</sup>用原位漫反射红外技术对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上异丁烷氧化脱氢原位反应下的表面吸附物种进行考察,发现随着钒氧化物表面物种的消失,有一系列的羧酸吸附物种生成,而这种表面物种是导致结碳的主要原因。Centi 等<sup>[78]</sup>用原位漫反射红外技术对 FeMo/Boralite 上甲苯氧化为含氧化合物研究时,提出烷基的苯环被优先氧化为马尔酸酐,这种中间物种是含氧化物的前驱体。Bulushev 等<sup>[79,80]</sup>用原位漫反射红外技术对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 上甲苯氧化为苯甲醛进行研究,发现随着红外峰 2 038 cm<sup>-1</sup>

(V=O 的伸缩振动峰)的消失,开始出现羧酸盐和苯甲醛物种,但随着马尔酸酐的聚集而导致催化剂活性失活。Besselmann 等<sup>[81]</sup>用原位漫反射红外技术结合傅立叶拉曼光谱对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 上甲苯吸附和氧化研究,提出单体钒氧化物上能发生碳氢化合物的氧化吸附,而这种钒氧化物对于气相氧能否插入到吸附的碳氢化合物上也起到关键性的作用。Sambeth 等<sup>[82]</sup>用原位漫反射红外技术对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上甲醇吸附氧化进行研究时提出甲醇在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 表面的吸附形成 V-OH 和含甲氧基物种,通过钒的还原含甲氧基被氧化成 H<sub>2</sub>CO,甲酸盐物种以及部分氧化物种 CO、CO<sub>2</sub>。Krauss 等<sup>[83]</sup>用原位漫反射红外技术对 Mo/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上饱和醛吸附态物种考察,发现丙烯醛和 2-甲基丙烯醛的吸附特征峰都是羰基 C=O 和 C=C 双键。Shishido 等<sup>[84,85]</sup>用原位漫反射红外技术对 CrV<sub>0.95</sub>P<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> 上水蒸气氧化甲基吡啶进行研究,提出甲基吡啶借助 N 原子的作用吸附在催化剂表面的 Brønsted 酸性位上,随后形成的甲基取代基被氧化产生乙醛以及酸吸附物种。Yu 等<sup>[86]</sup>用原位漫反射红外技术对 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上乙醛、乙醇和丙烯部分氧化反应吸附物种进行研究,发现这些物种在该催化剂上形成烯醇新物种,而这种中间体容易和 NO + O<sub>2</sub> 反应形成 NCO,从而减少 NO。

## 8 其他反应

汽车尾气排放的 NO<sub>x</sub> 消除一直以来为学术界重点研究的领域,从开始消除 NO<sub>x</sub> 用的铜基催化剂到现在效果更好的分子筛催化剂,期间涌现了大量此类文章;特别是在用原位漫反射红外技术和其他表征手段,对于不同催化剂上采用不同还原剂去除汽车尾气 NO<sub>x</sub> 的反应机理研究方面,国内外出现大量有关这方面文献的报道<sup>[87]</sup>,这里不再一一叙述。

## 9 使用原位漫反射红外技术研究反应机理的展望

从前面的分析可以看到,原位漫反射红外技术在多相催化领域中有广泛的应用,并且随着广大研究者对原位漫反射红外技术诸多优点的认同,该表征手段越来越受到青睐。分析其原因,由于漫反射技术是建立在吸收和散射基础上,因此它特别适合于固体粉末样品表面结构、表面吸附物种的测定,同时由于漫反射克服了反射和光声光谱的不足,而成



为一种理想的原位分析方法。基于原位漫反射红外技术的特点,以下情况可以优先采用该研究方法:

(1) 所要考察的吸附物种红外活性较强。 $O_2$ 、 $H_2$  等这些对称的双原子分子没有红外活性,以及丁烯由于它的结构对称,其C=C键的红外峰强不明显,均不适用原位漫反射红外技术;而羟基、胺基、羰基、羧基等物种都有很强的红外活性,很适合用原位漫反射红外技术。

(2) 不破坏样品本身的形态,样品采用粉末状。利用原位漫反射红外技术可以对以下各种情况进行考察:第一,粉末状样品本身的考察,包括催化剂一些特征结构,样品上酸、碱性等;第二,样品表面上一些吸附态的变化,例如某种反应气体或生成气体在样品上的吸附特性,以及发生的一系列变化所导致的中间体的改变;第三,载体负载多组分的活性组分和助剂时,研究催化反应中活性组分以及助剂与载体间的相互作用;第四,真实反应条件下,气固相整个反应过程中的瞬时中间物种的考察。当反应进料是低沸点的物料如甲醇、乙醇等,也可以通过反应前引入饱和器,把进料变为气相而采用原位漫反射红外技术进行研究。

(3) 原位漫反射红外技术可适应不同条件的反应体系,即可在较广的反应温度和压力范围内均可采用该表征方法。根据反应体系选择相应的漫反射附件,如 Thermo Electron 公司的高温高压漫反射池反应附件最高反应温度可达到 900, 反应的压力可达到 1 500 psi;高温真空反应漫反射池反应温度可加热到 500, 压力范围在大气压到  $10^{-5}$  torr 间可调。

当然原位漫反射红外技术的使用范围也受到红外本身使用范围的限制,另外对于没有或很弱红外活性的样品,就无法使用该技术,对于挥发性较弱的液体样品也较难使用该技术。

## 10 结束语

原位漫反射红外技术是上世纪 90 年代后发展起来的一项新的较理想的原位表征技术,它较容易实现各种温度、压力和气氛下的原位分析,特别是在气固相催化反应机理研究时具有无需压片、保持样品原有形态等优点,使得原位漫反射红外技术近年来在反应机理研究领域得到很大的发展。基于原位漫反射红外技术在机理研究方面的各种优点,使得原位漫反射红外技术得到广泛的应用和青睐。

从原位漫反射红外技术本质进行分析,可以预见该技术不仅局限于气固相催化反应的机理研究,

且将在其他领域的原位检测方面发挥更大的作用。

## 参考文献

- [1] Kort ün G. Reflectance Spectroscopy. New York: Springer-Verlag, 1969
- [2] 罗庆尧(Luo Q Y), 邓延倬(Deng Y Z), 蔡汝秀(Cai R X)等. 分光光度分析(Spectrophotometric Analysis). 北京: 科学出版社(Beijing: Science Press), 1992. 559—600
- [3] Ryczkowski J. Catal. Today, 2001, 68(4): 263—381
- [4] 张平(Zhang P), 王乐夫(Wang L F). 中国环境科学(China Environmental Science), 2002, 22(4): 293—296
- [5] 张平(Zhang P), 姚焱(Yao Y), 王乐夫(Wang L F). 广州大学学报(Journal of Guangzhou University), 2002, 1: 24—27
- [6] 阎宏涛(Yan H T), 张平(Zhang P). 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1998, 26(5): 511—514
- [7] 唐波(Tang B), 江奇(Jiang Q), 何锡文(He X W)等. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 1999, 19(1): 98—92
- [8] Vanevery K W, Griffiths P R. Applied Spectroscopy, 1991, 45(3): 347—351
- [9] 华金铭(Hua J M), 郑起(Zheng Q), 林性贻(Lin X Y)等. 分子催化(Journal of Molecular Catalysis), 2004, 18(1): 68—80
- [10] 刘全生(Liu Q S), 张前程(Zhang Q C), 马文平(Ma W P)等. 化学进展(Progress in Chemistry), 2005, 17(3): 389—393
- [11] Li Y, Fu Q, Flytzani-Stephanopoulos M. Appl. Catal. B: Environmental, 2000, 27(3): 179—183
- [12] Bunluesin T, Gorte R J, Graham G W. Appl. Catal. B: Environmental, 1998, 15(1/2): 107—112
- [13] Shido T, Iwasawa Y. J. Catal., 1993, 141(2): 71—77
- [14] Jacobs G, Williams L, Graham U, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(38): 10398—10404
- [15] Jacobs G, Williams L, Graham U, et al. Appl. Catal. A: General, 2003, 252(1): 107—118
- [16] Jacobs G, Ricote S, Graham U, et al. Catal. Today, 2005, 106(1/4): 259—264
- [17] Goguet A, Meunier F C, Tibiletti D, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(52): 20240—20246
- [18] Jacobs G, Davis B H. Appl. Catal. A: General, 2005, 284(1/2): 31—38
- [19] Tibiletti D, Goguet A, Meunier F C, et al. Chem. Commun., 2004, (14): 1636—1637
- [20] Jacobs G, Khalid S, Patterson P M, et al. Appl. Catal. A: General, 2004, 268(1/2): 255—266
- [21] Jacobs G, Patterson P M, Williams L, et al. Catal. Lett., 2004, 96(1/2): 97—105
- [22] Meunier F C, Tibiletti D, Goguet A, et al. Appl. Catal. A: General, 2005, 289(1): 104—112
- [23] Jacobs G, Graham U M, Chenu E, et al. J. Catal., 2005, 229(2): 499—512
- [24] Jacobs G, Ricote S, Patterson P M, et al. Appl. Catal. A: General, 2005, 292: 229—243
- [25] Jacobs G, Chenu E, Patterson P M, et al. Appl. Catal. A: General, 2004, 258(2): 203—214
- [26] Goguet A, Shekhtman S O, Burch R, et al. J. Catal., 2006, 237(1): 102—110
- [27] Chenu E, Jacobs G, Crawford A C, et al. Appl. Catal. B: Environmental, 2005, 59(1/2): 45—56
- [28] Jacobs G, Patterson P M, Graham U M, et al. J. Catal., 2005, 235(1): 79—91

- [29] Jacobs G, Crawford A, Williams L, et al. *Appl. Catal. A: General*, 2004, 267(1/2): 27—33
- [30] Jacobs G, Crawford A C, Davis B H, et al. *Catal. Lett.*, 2005, 100(3/4): 147—152
- [31] 栾友顺(Luan Y S), 葛庆杰(Ge Q J), 徐恒泳(Xu H Y). *天然气化工(Natural Gas Chemical Industry)*, 2006, 31(2): 72—78
- [32] Breen J P, Burch H, Coleman H M. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2002, 39(1): 65—72
- [33] Auprêtre F, Descorme C, Duprez D. *Catal. Commun.*, 2002, 3(3): 263—270
- [34] Fierro V, Klouz V, Akdim O, et al. *Catal. Today*, 2002, 75(1/4): 141—152
- [35] Ranganathan E S, Bej S K, Thompson L T. *Appl. Catal. A: General*, 2005, 289(2): 153—162
- [36] Llorca J, Homs N, de la Piscina P R. *J. Catal.*, 2004, 227(2): 556—560
- [37] Jacobs G, Davis B H. *Appl. Catal. A: General*, 2005, 285(1/2): 43—49
- [38] 赵蔡斌(Zhao C B), 刘金辉(Liu J H). *煤化工(Coal Chemical Industry)*, 2005, (3): 39—41
- [39] 陈实(Chen S), 李晋鲁(Li J L), 朱起明(Zhu Q M)等. *清华大学学报(Tsinghua Science and Technology)*, 1987, (3): 23—30
- [40] Neophytides S G, Marchi A J, Froment G F. *Appl. Catal. A: General*, 1992, 86(1): 45—64
- [41] Yang R Q, Fu Y L, Zhang Y, et al. *J. Catal.*, 2004, 228(1): 23—35
- [42] Yang R Q, Zhang Y, Iwama Y, et al. *Appl. Catal. A: General*, 2005, 288(1/2): 126—133
- [43] Yang R Q, Zhang Y, Tsubaki N. *Catal. Lett.*, 2006, 106(3/4): 153—159
- [44] Yang R Q, Zhang Y, Tsubaki N. *Catal. Commun.*, 2005, 6(4): 275—279
- [45] Fujita S, Usui M, Ito H, Takezawa N. *J. Catal.*, 1995, 157(2): 403—411
- [46] Fisher I A, Bell A T. *J. Catal.*, 1998, 178(1): 153—161
- [47] 郭建忠(Guo J Z), 侯昭胤(Hou Z Y), 高静(Gao J)等. *催化学报(Chinese Journal of Catalysis)*, 2007, 28(1): 22—28
- [48] Bradford M C, Vannice J M A T. *Catal. Today*, 1999, 50(1): 87—96
- [49] Kroll V C H, Swaan H M, Lacombe S, et al. *J. Catal.*, 1996, 164(2): 387—398
- [50] Tian Z J, Dewaele O, Marin G B. *Catal. Today*, 1999, 57(1/2): 9—17
- [51] Demoulin O, Navez M, Ruiz P. *Appl. Catal. A: General*, 2005, 295(1): 59—70
- [52] Bouarab R, Akdim O, Auroux A, et al. *Appl. Catal. A: General*, 2004, 264(2): 161—168
- [53] Elmasides C, Verykios X E. *J. Catal.*, 2001, 203(2): 477—486
- [54] Luo J Z, Gao L Z, Ng C F, et al. *Catal. Lett.*, 1999, 62(2/4): 153—158
- [55] Natesakhawat S, Oktar M, Ozkan U S. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2005, 241(1/2): 133—146
- [56] 纪红兵(Ji H B), 谢俊锋(Xie J F), 陈清林(Chen Q L). *天然气化工(Natural Gas Chemical Industry)*, 2005, 30(6): 41—46
- [57] Prettre M, Eichner C. *Transactions of Faraday Society*, 1996, 43: 385—393
- [58] Hickman D A, Schmidt L D. *J. Catal.*, 1992, 138(1): 267—275
- [59] Rostrup-Nielsen J R, Hansen J H. *J. Catal.*, 1992, 136(2): 300—308
- [60] 纪红兵(Ji H B), 许建华(Xu J H), 谢俊锋(Xie J F)等. *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 2008, 28(6) (in press)
- [61] 陈红香(Chen H X), 尹燕华(Yin Y H). *舰船防化(Cheical Defence on Ships)*, 2006, 1: 25—29
- [62] 吴树新(Wu S X), 尹燕华(Yin Y H), 马智(Ma Z)等. *天然气化工(Natural Gas Chemical Industry)*, 2005, 30(2): 65—69
- [63] Cavers M, Davidson J M, Harkness, et al. *J. Catal.*, 1999, 188(2): 426—430
- [64] Fernandez-Garcia M, Martínez-Arias A, Iglesias-Juez A, et al. *J. Catal.*, 2003, 214(2): 220—233
- [65] Assmann J, Löffler E, Birkner A, et al. *Catal. Today*, 2003, 85(2/4): 235—249
- [66] Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, et al. *J. Catal.*, 2006, 237(1): 1—16
- [67] Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, et al. *J. Catal.*, 2006, 237(1): 17—28
- [68] Schubert M M, Kählich M J, Gasteiger H A, et al. *J. Power Sources*, 1999, 84(2): 175—182
- [69] Martínez-Arias A, Fernández-García M, Galvez O, et al. *J. Catal.*, 2000, 195(1): 207—216
- [70] Martínez-Arias A, Fernández-García M, Hungria A B, et al. *J. Catal.*, 2003, 214(2): 261—272
- [71] Martínez-Arias A, Hungria A B, Fernández-García M, et al. *J. Catal.*, 2004, 221(1): 85—92
- [72] Qi G X, Fei J H, Zheng X M, et al. *Catal. Lett.*, 2001, 72(1/2): 121—124
- [73] Zhang Y, Koike M, Yang R Q, et al. *Appl. Catal. A: General*, 2005, 292: 252—258
- [74] Xu R, Ma Z Y, Yang C, et al. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 19(5): 423—427
- [75] Koizumi N, Bian G, Murai K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, 207(2): 173—182
- [76] Hinz A, Skoglundh M, Fridell E, et al. *J. Catal.*, 2001, 201(2): 247—257
- [77] Vislovskiy V P, Bychkov V Y, Sinev M Y, et al. *Catal. Today*, 2000, 61(1/4): 325—331
- [78] Centi G, Perathoner S, Tonini S. *Catal. Today*, 2000, 61(1/4): 211—221
- [79] Bulushev D A, Reshetnikov S I, Kivi-Minsker L, et al. *Appl. Catal. A: General*, 2001, 220(1/2): 31—39
- [80] Rainone F, Bulushev D A, Kivi-Minsker L, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5(20): 4445—4449
- [81] Besselmann S, Löffler E, Muhler M. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2000, 162(1/2): 401—411
- [82] Sambeth J E, Centeno M A, Paul A, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2000, 161(1/2): 89—97
- [83] Krauss K, Drochner A, Fehlings M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2000, 162(1/2): 413—422
- [84] Shishido T, Song Z, Matsushita T, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5(12): 2710—2718
- [85] Takehira K, Shishido I, Song Z, et al. *Catal. Today*, 2004, 91/92: 7—11
- [86] Yu Y B, He H, Feng Q C. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(47): 13090—13092
- [87] Wu Q, He H, Yu Y B. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, 61(1/2): 107—116