

WC/天然沸石纳米复合材料的制备与电催化活性

姚国新¹ 施斌斌¹ 李国华^{1,2,3,*} 郑遗凡⁴

¹浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032; ²绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032;

³浙江工业大学纳米科学与工程研究中心, 杭州 310032; ⁴浙江工业大学分析测试中心, 杭州 310032)

摘要: 以天然沸石为载体, 偏钨酸铵为钨源, 将机械化学法与原位还原碳化技术结合, 制备了碳化钨与天然沸石的纳米复合材料. 制备过程中, 首先对天然沸石进行预处理, 然后按硅钨摩尔比为 2:1 配置偏钨酸铵与沸石混合物, 经机械球磨得到三氧化钨与沸石复合前驱体, 再将前驱体在管式炉内 1173 K 温度下, 在 CH₄ 与 H₂ 混合气氛中还原碳化即得碳化钨与沸石的纳米复合材料. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能量散射谱(EDS)分别对样品的晶相、形貌、微结构和化学组成进行了表征. 结果表明, 样品主要由一碳化钨、碳化二钨、石英、丝光沸石、斜发沸石等物相组成. 其中, 一碳化钨晶粒约为 30 nm, 碳化二钨的晶粒约为 20 nm. 应用粉末微电极测试了样品在中性溶液中对对硝基苯酚的电催化活性. 结果表明, 在中性溶液中样品对对硝基苯酚电催化活性优于介孔空心球状碳化钨, 样品的电还原催化活性与其 WC 的质量分数和 WC 与 W₂C 的质量比相关. 碳化钨与沸石构成复合材料后, 两者具有明显的协同效应.

关键词: 碳化钨; 天然沸石; 纳米复合材料; 电催化活性; 协同效应

中图分类号: O646; O643

Preparation and Electrocatalytic Activity of Tungsten Carbide and Zeolite Nanocomposite

YAO Guo-Xin¹ SHI Bin-Bin¹ LI Guo-Hua^{1,2,3,*} ZHENG Yi-Fan⁴

¹School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China;

²State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Hangzhou 310032, P. R. China;

³Research Center of Nanoscience and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China;

⁴Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: WC zeolite nanocomposite was synthesized by combining a mechano-chemical approach with the reduction-carbonization technique. We used natural zeolite as a support and ammonia metatungsten as the tungsten source. The pretreated zeolite was mixed with ammonia metatungsten at a $n(\text{Si}):n(\text{W})=2:1$ by a ball miller to produce the WO₃/zeolite precursor. The precursor was then reduced and carbonized in a CH₄/H₂ atmosphere at 1173 K in a furnace for a specific period of time. The product was characterized by X-ray diffractio (XRD), scanning electron microscopy(SEM), and X-ray energy diffusive spectroscopy(EDS). Results show that the sample was composed of monotungsten carbide, bitungsten carbide, quartz, mordenite and clinoptilolite. The diameter of the monotungsten carbide particles was found to be about 30 nm and that of bitungsten carbide about 20 nm. The electrocatalytic activity of the sample for *p*-nitrophenol in a neutral solution was measured using a powder microelectrode. Results show that the sample is electrocatalytically active in a neutral *p*-nitrophenol solution. The electrocatalytic activity of these samples is better than that of mesoporous tungsten carbide and this is due to the mass fraction of WC and the ratio of $w(\text{WC})/w(\text{W}_2\text{C})$. These results indicate that a synergistic effect exists between the tungsten carbide and the zeolite.

Received: September 8, 2009; Revised: December 3, 2009; Published on Web: February 5, 2010.

*Corresponding author. Email: nanozjut@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320133.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20476097), Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Y4080209, Y406094), and Science Plan of Zhejiang Province, China (2007F70039).

国家自然科学基金(20476097)、浙江省自然科学基金(Y4080209, Y406094)和浙江省科技计划(2007F70039)资助项目

Key Words: Tungsten carbide; Natural zeolite; Nanocomposite; Electrocatalytic activity; Synergistic effect

自上世纪中叶发现碳化钨(WC)在催化领域具有类 Pt 性能以来,其制备与应用研究引起了广泛关注^[1-5].在化学催化领域中,WC 可用作加氢、脱氢、异构化和烃类转化与合成等反应的催化剂^[6];在电催化领域中,WC 在氢离子化和析氢反应等方面有广泛的应用^[7-8].虽然 WC 的催化性能不如铂^[9]等贵金属催化剂,但价格低廉,具有很好的抗 H₂S 和 CO 等气体中毒的能力^[10],且具有类铂催化性能,这使 WC 在替代贵金属催化剂方面具有良好的前景.实现这一替代的关键是如何提高 WC 的催化活性,这已经成为当今研究的热点问题之一.

当金属络合物及其团簇负载到氧化物或沸石载体上时,它们会将固体催化剂的技术特点与可溶性分子催化剂的选择性结合起来^[9].作为催化剂载体,沸石或沸石型材料的优势与其本身独特的晶体结构构型和组成,以及其所负载的金属离子、氧化物和复合物有关^[10].实验证明,用铂修饰质子型沸石,可增强其催化活性,如可分别提高初始异构化率和开环率 3 和 5 倍^[11].将 NiMo 催化剂负载到沸石上,其对噻吩脱硫具有催化活性^[12].当用 NH₃ 作还原剂时,高质量分数的 CeO₂H 与沸石的复合材料是具有卓越选择性的还原反应催化剂^[13].这些结果说明,沸石是一种极好的催化剂载体,可显著提高催化剂的催化活性.

李国华等^[14]以酸化处理后的沸石为载体,采用浸渍法制备了沸石载碳化钨,并报道了其在碱性溶液中的电催化性能.本文以天然沸石为载体,将机械化学法与原位还原碳化技术相结合,制备了碳化钨与沸石的纳米复合材料,报道了其中性溶液中的电催化活性,以及碳化钨与沸石的协同效应.

1 实验部分

1.1 试剂、原料和仪器设备

试剂:对硝基苯酚(PNP)(南京大唐化工责任有限公司,纯度 $\geq 99\%$ (w),下同),氯化钠(浙江杭州大方化学试剂厂,纯度 $\geq 99.5\%$),以上试剂均为分析纯;高纯氢气(纯度 $\geq 99.999\%$)、甲烷(纯度 $\geq 99.9\%$)、氮气(纯度 $\geq 99.9\%$)均为杭州今工特种气体有限公司产物;去离子水(电导率 $\geq 5\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,型号 QSROI-500L,杭州庆升净化技术有限公司生产).

原料:天然沸石(浙江神石生物矿物有限公司),

偏钨酸铵(AMT)((NH₄)₂W₄O₁₃·H₂O, WO₃ $\geq 88\%$ 湖南株洲硬质合金厂).

仪器设备:行星式球磨机(QM-3SP4J 南京大学仪器厂),管式电阻炉(自制),电化学工作站(CHI-620B 上海辰华仪器公司).

1.2 样品的制备

1.2.1 前驱体制备

沸石预处理:称取一定量的天然沸石,经干燥后用行星式球磨机(玛瑙球磨罐)球磨,球磨时间为 6 h,转速 400 r·min⁻¹.

AMT 与沸石复合前驱体制备:将球磨后的天然沸石按一定的硅钨比配置天然沸石与偏钨酸铵的混合物,然后将混合物机械球磨,时间为 2 h,转速 400 r·min⁻¹.

1.2.2 样品制备

首先,将 AMT 与沸石复合前驱体装于石英舟内,然后将石英舟置于管式炉中,将 N₂ 通过管式炉 30 min 后,再改通 CH₄ 与 H₂ 混合气体,同时升温至 1173 K,反应一段时间后,在氮气保护下冷却至室温.

1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)分析和 X 射线能量散射谱(EDS)对样品的形貌、晶相组成和化学组成进行表征.其中,SEM 采用日本 Hitachi S-4700II 扫描电子显微镜,工作电压 15kV. XRD 在荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行,测试采用 Cu K α 射线($\lambda=0.1541\text{ nm}$),电压 40 kV,电流 40 mA,步长 0.033°,扫描范围 5°-75°或 5°-85°. XRD 物相分析和晶粒度计算采用仪器自带的分析软件 High Score 进行分析,仪器本征宽化采用厂家提供仪器调试用的多晶硅标准样品扣除.EDS 扫描电镜微区成份分析用 Thermo Noran Vantage ESI USA 的产品.

1.4 电化学性能测试

样品的电催化性能测试使用 CHI620B 型电化学工作站,实际测试过程中采用三电极体系,工作电极为粉末微电极,孔径 60 μm ,深度 60 μm ,辅助电极为大面积(1 cm²)的光亮铂片(自制),参比电极为饱和甘汞电极(SCE).其中,工作电极室与辅助电极室之间用多孔陶瓷隔膜隔开.实验测试在室温(298 K)下进行(除明确标明温度外).文中所给电极电位

值均相对于 SCE, 峰电流值已扣除背景电流. 具体方法详见参考文献[15].

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 为样品经不同时间还原碳化后的 XRD 分析结果. 其中, 曲线 a 为天然沸石的 XRD 分析结果, 其有多个衍射峰, 其中, 2θ 为 9.83° 、 20.86° 和 27.78° 的衍射峰可归属于丝光沸石的衍射峰(JCPDS: 080-0642); 2θ 为 11.19° 、 22.30° 和 29.97° 的衍射峰, 可归属于斜发沸石的衍射峰 (JCPDS: 071-1425); 2θ 为 26.63° 、 50.11° 、 59.91° 和 58.09° 的衍射峰可归属于石英的衍射峰(JCPDS: 085-0457). 曲线 b 是 AMT 与天然沸石复合前驱体的 XRD 分析结果. 与曲线 a 相比, 曲线 b 多了一组衍射峰, 其 2θ 为 24.05° 、 34.01° 和 34.76° , 可归属于三氧化钨的衍射峰(JCPDS: 087-2385). 曲线 c、d、e 和 f 为 AMT 与沸石复合前驱体分别经 2、4、6 和 8 h 还原碳化后样品的 XRD 分析结果. 从图中可看出, 曲线 c、d、e 和 f 的主要衍射峰组合基本相似, 均可看到 9.83° 、 20.86° 、 27.78° 、 11.19° 、 22.30° 、 29.97° 、 26.63° 、 50.11° 和 59.91° 衍射峰, 只是强弱有所变化. 还可看到 2θ 为 39.43° 、 38.11° 、 61.67° 、 52.30° 、 69.65° 和 74.95° 的衍射峰, 这些衍射峰可归属于碳化二钨(W_2C)的衍射峰(JCPDS: 089-2371). 也可看到 2θ 为 35.71° 、 48.37° 和 31.45° 的衍射峰, 可归属于 WC 的衍射峰(JCPDS: 072-0097). 此外还可看到 2θ 为 24.05° 的衍射峰, 与曲线 b 相比, 这个衍射峰的相对强度较弱, 可归属于 WO_3

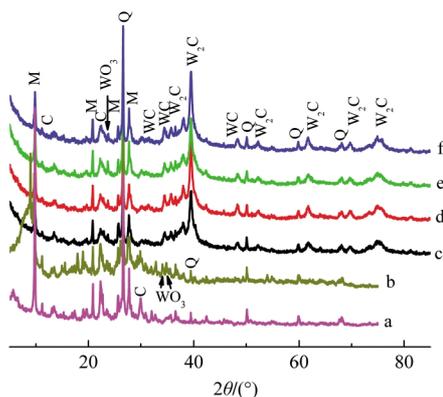


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

(a) natural zeolite; (b) AMT+natural zeolite; the samples reacted for different times(h): (c) 2, (d) 4, (e) 6, (f) 8; M: mordenite; C: clinoptilolite; Q: quartz; WO_3 : tungsten trioxide; WC: monotungsten carbide; W_2C : bitungsten carbide; AMT: $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot H_2O$

表 1 不同反应时间样品的晶相组成、质量分数(w)、质量比及晶粒大小

Table 1 Crystal phase composite, mass fraction (w), mass ratio of WC/ W_2C , and the crystal size of the samples reacted for different times

t/h	Crystal phase	w(%)	Crystal size (nm)	w(WC):w(W_2C)
2	WC	15	30.8	1:5.67
	W_2C	85	18.2	
4	WC	17	28.6	1:4.88
	W_2C	83	19.4	
6	WC	13	28.8	1:6.69
	W_2C	87	19.2	
8	WC	16	28.8	1:5.25
	W_2C	84	21.4	

的衍射峰(JCPDS: 089-2371).

表 1 是还原碳化 2、4、6 和 8 h 后, 样品中 WC 和 W_2C 的质量分数(w)、晶粒大小和质量比. 其中, 晶粒大小依照 Scherrer 公式 $d=\lambda k/(\beta \cos \theta)$ 计算得出. 式中 d 为晶粒度大小, $\lambda=0.1541$ nm, k 为常数, 通常取 0.89, β 为 WC(100)或 W_2C (121)晶面衍射峰的半峰宽, θ 为相应晶面的衍射角.

从表 1 中可看出, 前驱体经 2、4、6 和 8 h 还原碳化后, 样品中碳化钨的物相主要由 W_2C 和 WC 构成, 两者的含量随着还原碳化时间的变化而变化, WC 与 W_2C 的相对比例也随着还原碳化时间不同而变化, 先由大到小, 再由小变大, 然后再由大变小. 从表 1 中可看出, WC 与 W_2C 晶粒大小具有不同的变化特点, 当还原碳化时间为 2 h 时, WC 晶粒为 30.8 nm, 然后随着还原碳化时间的延长而稳定在 28.8 nm; W_2C 晶粒则随着还原碳化时间的延长, 从 18.2 nm 长到 21.4 nm. 这一粒径变化规律是由于在 CH_4 和 H_2 混合气氛中, WC 与 W_2C 之间的相变是一种动态平衡, 会随着反应环境中由 CH_4 裂解的 C 和 H_2 的含量变化而发生移动. 这是一个复杂的过程, 其机理仍有待进一步探讨.

2.2 SEM

图 2 为前驱体及反应 4、6、8 h 样品的 SEM 照片. 其中, 图 2a 为 AMT 与天然沸石复合前驱体的形貌. 其中, 大颗粒为沸石, 小颗粒为 AMT, 小颗粒粘附于大颗粒表面上. 图 2b 为前驱体经 4 h 还原碳化后的样品形貌. 其中, 小颗粒为 WC 和 W_2C , 粒径在 50 nm 左右, 大颗粒为沸石, 基形貌特征与前驱体基本相同. 图 2c 为 2b 的局部放大图. 图 2d 为前驱体经 6 h 还原碳化后的样品形貌, 图 2e 为 2d 的局部放大图, 与图 2(b, c)相比, WC 和 W_2C 的颗粒变

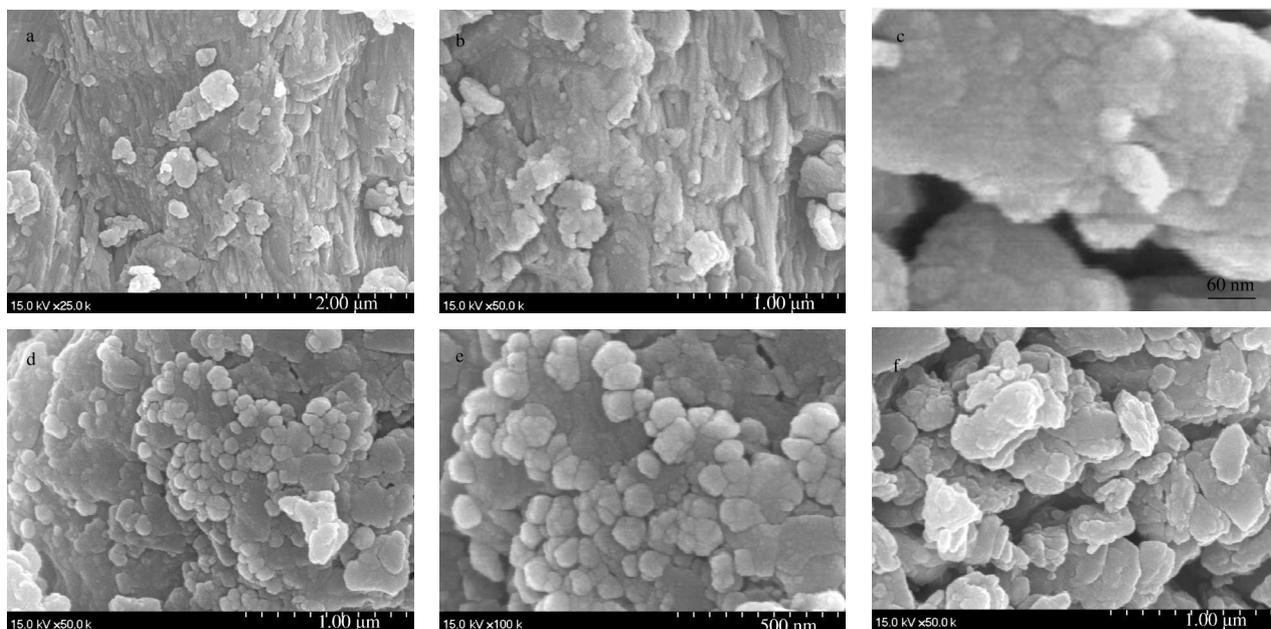


图2 样品的SEM图

Fig.2 SEM images of the samples

(a) AMT+natural zeolite; the samples reacted for different times (h): (b,c) 4, (d,e) 6, (f) 8; (c) and (e) are magnification of (b) and (d), respectively.

大, 粒径为 100 nm 左右, 并有明显的团聚现象. 在图 2(c, e)中, SEM 得到的 WC 和 W_2C 颗粒初次粒径在 30 nm 左右, 这与 XRD 计算的结果相符合. f 为前驱体经 8 h 还原碳化后的样品形貌. 与图 2(b, c)相比, WC 和 W_2C 的颗粒明显变大, 粒径大于 200 nm, 团聚现象更为严重. 上述说明, 随着还原碳化时间的延长, 样品中碳化钨颗粒变大, 团聚现象越来越严重, 这似乎与基于 Scherrer 分析结果所计算出的碳化钨晶粒大小相矛盾, 但实际上并不矛盾. 这是因为, 基于 Scherrer 分析结果所计算出的粒径大小是晶粒大小, 而 SEM 中所观察到的是颗粒大小. 颗粒往往可由多个晶粒构成的. 由于在还原碳化是在高温下进行, 细小的碳化钨晶粒会在表面能的作用下团聚, 并形成粒径较大的颗粒, 如图 2d 和 2f 所示.

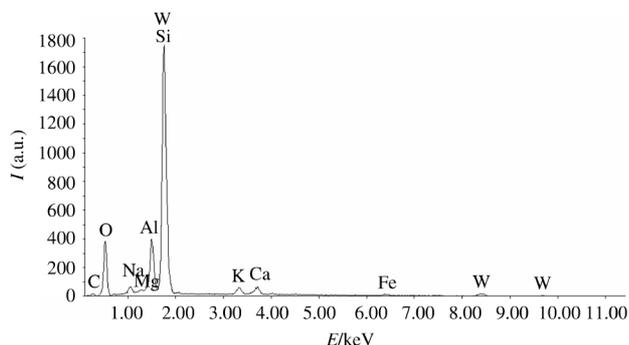


图3 反应 4 h 样品的 EDS 谱图

Fig.3 EDS spectrum of the sample reacted for 4 h

2.3 EDS

图 3 为还原碳化 4 h 样品的 EDS 分析结果. 从图 3 中可看到 C、O、Fe、Na、Mg、Al、W、Si、K、Ca 元素的谱峰. W 和 C 谱峰的存在说明样品中存在碳化钨物相. 这与 XRD 的分析结果相符. 其余元素为天然沸石的化学组成.

2.4 电催化性能

图 4 为样品在对硝基苯酚(PNP)中性溶液中的循环伏安曲线. 其中, 曲线 a 为介孔空心球状碳化钨^[6]样品; 曲线 b 为经球磨处理后的天然沸石样品; 曲线 c 为 AMT 与天然沸石复合前驱体样品; 曲线 d、e、f 和 g 分别是前驱体经 2、4、6 和 8 h 还原碳化后的样品.

从图 4 中可看出, 曲线 a 没有明显的还原峰, 在 0.58 V 处有一氧化峰, 峰电流为 $21 \mu A \cdot cm^{-2}$. 这说明介孔空心球状碳化钨在中性溶液中对 PNP 具有一定的电催化活性. 除析氢峰外, 曲线 b 没有明显的氧化峰与还原峰, 这说明天然沸石在中性体系中对对硝基苯酚没有明显的电催化活性. 曲线 c 在 -0.1 V 有一个还原峰, 峰电流为 $20 \mu A \cdot cm^{-2}$; 在 0.45 V 有一个氧化峰, 峰电流 $30 \mu A \cdot cm^{-2}$. 这说明 AMT 与沸石复合前驱体在中性溶液中对 PNP 具有一定的电催化活性. 与曲线 a 相比, 曲线 c 中多了个还原峰, 且曲线 c 中的氧化峰电位较曲线 a 负移 0.13 V, 峰电流大 $10 \mu A \cdot cm^{-2}$. 这说明 AMT 与沸石

复合前驱体在中性溶液中对对硝基苯酚的电催化活性明显强于介孔实心球状碳化钨和沸石. 结合 XRD 分析结果, AMT 与沸石复合前驱体由沸石和三氧化钨构成. 这种电催化活性的提高与 WO_3 和沸石的协同作用有关.

从图 4 可看出, 曲线 d 中有一个还原峰, 峰电位为 -0.082 V , 峰电流为 $24.27 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 一个氧化峰, 峰电位为 0.49 V , 峰电流为 $47.30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 曲线 e 中有一个还原峰, 峰电位为 -0.055 V , 峰电流为 $27.77 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 两个氧化峰, 峰电位分别为 0.514 和 1.395 V , 峰电流分别为 48.92 和 $28.84 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 曲线 f 中有一个还原峰, 峰电位为 -0.187 V , 峰电流为 $23.86 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 一个氧化峰, 峰电位为 0.525 V , 峰电流为 $38.58 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 曲线 g 中有一个还原峰, 峰电位为 -0.059 V , 峰电流为 $28.75 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 一个氧化峰, 峰电位为 0.527 V , 峰电流为 $55.69 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. 对比上述还原峰电位与峰电流, 曲线 e 的还原峰电位最正, 为 -0.055 V , 曲线 g 的还原峰电位与其接近, 曲线 f 的还原峰电位最低, 为 -0.187 V . 上述结果说明, 在中性溶液中对 PNP 的电还原而言, 还原碳化时间为 4 h 的样品的电催化活性最好, 其次是还原碳化 8 h 的样品, 最差的是还原碳化 6 h 的样品. 结合样品 XRD 的分析结果(详见表 1). 还原碳化 4 h 样品的 WC 含量(w)最高, 为 17% , WC 与 W_2C 的质量比最大, 为 $1:4.88$; 还原碳化 8 h 样品的 WC 含量其次, 为 16% , WC 与 W_2C 的质量比较大, 为 $1:5.25$; 还原碳化 6 h 样品的 WC 含量最低, 为 13% , WC 与

W_2C 的质量比最小, 为 $1:6.69$, 且上述三个样品的晶粒大小基本为 28.8 nm . 这些结果说明, 在中性溶液中样品对 PNP 的电还原催化活性与 WC 的含量及 WC 与 W_2C 的质量比密切相关, 即 WC 的含量越高, WC 与 W_2C 的质量比越大, 其电化学性能的电位越正, 性能也就越佳.

从图 4 曲线 a 和 b 中可看出, 介孔空心球状碳化钨和沸石在中性溶液中对 PNP 没有明显的电还原催化活性. 从图 4 曲线 d、e、f 和 g 中可看出, 将碳化钨与沸石构成复合材料后, 其在中性溶液中对 PNP 的电还原作用具有明显的催化活性. 这说明碳化钨与沸石构成复合材料后, 两者具有明显的协同效应.

3 结论

以天然沸石为载体, 偏钨酸铵为钨源, 将机械化学法与原位还原碳化技术结合, 成功制备了由 WC 和天然沸石构成的纳米复合材料, 复合材料中的物相组成有沸石、WC 和 W_2C , 其中 WC 的晶粒在 30 nm 左右, W_2C 的晶粒在 20 nm 左右.

在中性溶液中, 沸石和介孔空心球状碳化钨对 PNP 没有明显的电催化活性, 两者构成复合材料后对 PNP 的电还原具有明显的催化活性, 说明两者在复合材料中具有有良好的协同效应.

在中性溶液中, 碳化钨与沸石复合材料对 PNP 的电还原催化活性与 WC 的含量(w), 以及 WC 与 W_2C 的质量比密切相关, 即 WC 的含量越高, WC 与 W_2C 的质量比越大, 其电化学性能的电位越正, 性能也就越佳.

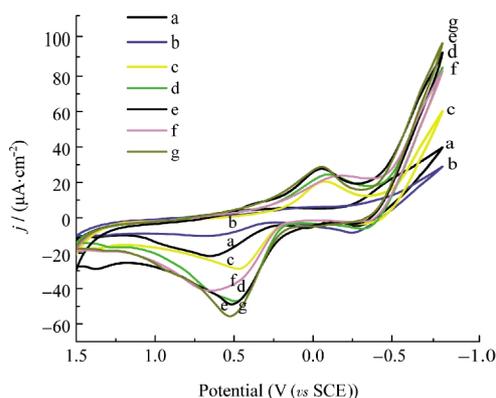


图 4 样品在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of the samples in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution

(a) hollow porous WC, (b) zeolite, (c) AMT+zeolite, the sample of different react time h(d): 2, (e) 4, (f) 6, (g) 8; PNP: *p*-nitrophenol; scan rate: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

References

- 1 Levy, R. B.; Boudart, M. *Science*, **1973**, *181*: 547
- 2 Böhm, H. *Nature*, **1970**, *227*: 484
- 3 Xiao, T. C.; Hanif, A.; York, A. P. E.; Green, J. S. *PhysChemPhys*, **2002**, *4*: 3522
- 4 Xue, H. X.; Song, G. X.; Wang, L.; Chen, J. M. *Acta Chim. Sin.*, **2003**, *61*: 208 [薛华欣, 宋国新, 王琳, 陈建民. 化学学报, **2003**, *61*: 208]
- 5 Zhang, Y. F.; Lin, W.; Wang, W. F.; Li, J. Q. *Acta Chim. Sin.*, **2004**, *62*: 1041 [章永凡, 林伟, 王文峰, 李俊钺. 化学学报, **2004**, *62*: 1041]
- 6 Wang, G. J.; Liu, R. Z.; Chang, J. S. *J. Qingdao Univ.*, **2001**, *16* (3): 51 [王广建, 柳荣展, 常俊石. 青岛大学学报, **2001**, *16*(3): 51]
- 7 Zhu, L. Z.; Cheng, Y. F.; Zhang, Q. Y. *Chin. J. Appl. Chem.*, **1999**,

- 16(4): 52 [朱龙章, 陈宇飞, 张庆元. 应用化学, **1999**, **16**(4): 52]
- 8 Ma, C. A.; Yang, Z. W.; Zhou, Y. H.; Cha, Q. X. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **1990**, **6**(5): 622 [马淳安, 杨祖望, 周运鸿, 查全性. 物理化学学报, **1990**, **6**(5): 622]
- 9 Baresel, D.; Gellert, W.; Heidemeyer, J.; Scharner, P. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1971**, **10**: 194
- 10 Palanker, V. S.; Gajyev, R. A.; Sokolsky, D. V. *Electrochim. Acta*, **1977**, **22**: 133
- 11 Kubicka, D.; Kumar, N.; Mäki-Arvela, P.; Tiitta, M.; Niemi, V.; Karhu, H.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *Journal of Catalysis*, **2004**, **227**: 313
- 12 Sarbak, Z. *Catalysis Today*, **2001**, **65**: 293
- 13 Krishna, K.; Seijger, G. B. F.; van den Bleek, C. M.; Calis, H. P. A. *Chem. Commun.*, **2002**: 2030
- 14 Li, G. H.; Zheng, Y. F.; Ma, C. A.; Li, M. C. *Chinese Journal of Catalysis*, **2005**, **26**(6): 443 [李国华, 郑遗凡, 马淳安, 李美超. 催化学报, **2005**, **26**(6): 443]
- 15 Ma, C. A.; Huang, Y.; Tong, S. P.; Zhang, W. M. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2005**, **21**(7): 721 [马淳安, 黄 焯, 童少平, 张维民. 物理化学学报, **2005**, **21**(7): 721]
- 16 Li, G. H.; Ma, C. A.; Zheng, Y. F.; Zhang, W. M. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, **85**: 234