

文章编号: 1000-324X(2007)06-1221-06

金属丝网型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂的制备及其表征

谢晶, 卢晗锋, 刘华彦, 李秋菊, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

摘要: 以 316L 不锈钢丝网为基材, 利用电泳沉积技术对丝网表面进行改性, 考察了添加剂浓度、电压加压方式、热处理温度对铝粉在丝网表面包覆效果的影响, 制备出表面规整、高粘结强度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 载体膜, 在 30min 超声振荡后, 载体膜脱落率仅为 0.5wt%; 结合表面浸涂技术, 在丝网上涂覆纳米 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, 通过 SEM、XRD、BET 等手段对催化剂进行表征, 发现丝网表面催化剂负载均匀, 比表面积达到 $119.4\text{m}^2/\text{g}$, 在 30min 超声振荡后, 脱落率为 5.0wt%。催化燃烧性能测试表明, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在不锈钢丝网上有较好的活性, 高空速、高浓度的甲苯在 400°C 基本能被完全燃烧。

关键词: 金属丝网; 电泳沉积; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; 催化燃烧

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Wire-mesh Catalyst Coated by $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

XIE Jing, LU Han-Feng, LIU Hua-Yan, LI Qiu-Ju, CHEN Yin-Fei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A well-adhered and uniform $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ layer with only 0.5wt% lost after 30min vibration was formed on the 316L wire mesh surface after electrophoretic deposition and thermal treatment. The effects of concentration of additives, the way of applied voltage, temperature of thermal treatment on the binding strength of surface layer were investigated. In addition, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ obtained from the method of co-deposition were wash-coated onto the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -wire mesh. The wire-mesh catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET). The results show that the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ is combined strongly with wire mesh and only lost 5.0wt% after 30min vibration, and its BET surface area reaches $119.4\text{m}^2/\text{g}$ when mixed with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Then the wire-mesh catalysts were applied for catalytic combustion of toluene, the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ coated onto wire mesh shows good activity, and the toluene can be cleared up at 400°C in high space velocity and high concentration condition.

Key words: metal wire mesh; electrophoretic deposition; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; catalytic combustion

1 引言

传统催化燃烧易挥发性有机废气 (VOCs) 是采用蜂窝陶瓷以及颗粒状催化剂^[1-4], 蜂窝陶瓷催化剂存在传质和传热效率不高, 机械强度差, 催化剂寿命短, 不能重复利用等缺点; 而颗粒催化剂在催

化燃烧强放热反应中会产生“热点”和局部高温, 催化剂容易烧结失活, 并且颗粒催化剂床层压降高, 不适合处理大通量有机废气, 特别是当含有粉尘的废气通过时, 催化剂床层易被阻塞。不锈钢丝网整体结构催化剂具有低压降、高热传导率、强机械性能和可再生利用等优点^[5], 比较适宜应用在这种大

收稿日期: 2006-11-27, 收到修改稿日期: 2007-01-09

基金项目: 浙江省科技厅重点项目 (2006C21079)

作者简介: 谢晶 (1981-), 男, 硕士研究生. E-mail: xiejing1125@hotmail.com. 通讯联系人: 陈银飞. E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

通量和强放热反应中。

贵金属催化剂低温活性高, 选择性好^[6], 在 VOCs 催化燃烧反应中应用最为广泛, 但其价格昂贵, 易中毒失活, 废气处理成本较高^[7]。近年来纳米钙钛矿型稀土复合氧化物 ABO_3 被认为是可以取代贵金属的氧化催化剂^[8]。因此, 将纳米钙钛矿型稀土复合氧化物负载于金属丝网上处理大流量 VOCs 具有许多优势。但金属丝网比表面积小, 催化剂和金属材料粘合强度差等缺点限制了它的应用。因此需要发展一种适宜的制备技术, 可以在金属表面形成一层适于催化剂负载的载体膜, 使催化剂和金属材料有较好的粘合性。电泳沉积技术是一种温和的成膜技术, 它不受基底物形状限制, 成膜厚度可控, 且实验装置简单, 是理想的丝网整体结构载体制备方法^[9,10]。

本工作利用电泳沉积技术, 制备出高粘结强度的丝网表面 Al_2O_3/Al 膜, 并通过涂覆技术将纳米钙钛矿型稀土复合氧化物 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 涂覆于丝网上。探索了丝网整体催化剂的制备条件和催化燃烧特性。

2 实验部分

2.1 不锈钢丝网载体膜的制备

取 0.74g, $\phi 5\mu m$ 的铝粉颗粒为沉积物, 称取一定量的聚丙烯酸 (PAA) 和三乙胺 (TEA) 为稳定剂和分散剂加入到无水乙醇 380mL (分析纯) 中形成悬浮液, 将此悬浮液超声振荡 30min。将不锈钢丝网 (316L, 20 目) 剪成 3cm \times 7cm, 经 10wt% 稀硫酸处理洗去表层油脂和污物后, 将其作为阳极, 以两片相同大小的不锈钢丝网为双面阴极, 控制电压 0~220V, 铝粉粒子沉积于中间不锈钢丝网上。电泳沉积后室温干燥 24h, 氩气保护下 750~850 $^{\circ}C$ 烧结 3h, 然后再在 500 $^{\circ}C$ 空气中煅烧 5h。

2.2 活性组分的制备

采用共沉淀法^[11]制备 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 。将镧、锶、锰的硝酸盐按照原子比 0.8:0.2:1 配成 400mL 溶液 (总阳离子浓度为 0.1mol/L), 以 $NaOH/Na_2CO_3=2:1$ (摩尔比) 的混合碱液 ($NaOH$ 浓度为 0.5mol/L) 为沉淀剂进行滴加, 终点 pH 值控制在 10 左右。沉淀物老化 2h 后抽滤, 并用无水乙醇洗涤 3 次, 80 $^{\circ}C$ 下干燥 24h, 所得样品经 350 $^{\circ}C$ 预烧 2h, 然后在 700 $^{\circ}C$ 下焙烧 2h。

2.3 活性组分的涂覆

取质量比为 1:1 的 $\gamma-Al_2O_3$ (209m²/g, 浙江弘晟材料科技股份有限公司) 和 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 各 5g,

加入 45mL 去离子水, 添加 5mL 乙二醇作为表面活性剂, 用浓硝酸调节 pH=6, 球磨 2h 制备成活性组分涂覆液。将制备好的金属丝网载体浸渍于活性组分涂覆液中 1min, 快速拉出, 吹开网孔, 室温干燥 1h, 然后在空气气氛中 500 $^{\circ}C$ 煅烧 2h, 重复以上操作多次, 达到催化剂活性组分负载量为 2%。

2.4 样品的表征

在 X 射线粉末衍射仪 (D/max-RB) 上分析样品的晶相结构, $Cu K\alpha$ 靶, 扫描步长为 0.04 $^{\circ}/s$; 在 JSM-6301F 型场发射扫描电镜上观察样品形貌; 在 ASAP2020 型全自动氮物理吸附仪上测试比表面积 (BET)。在丝网 KQ-100 型超声波清洗器中测试催化剂和载体膜表面的粘结强度, 样品放置在烧杯中, 振荡 30min, 测其重量损失程度。

2.5 催化活性测试

活性测试反应装置如图 1 所示。反应管长 350mm, 内径 9mm。放入管式加热炉, 加热炉等温区约 120mm, 温差 <3 $^{\circ}C$ 。将每片丝网催化剂卷曲成 $\phi 8mm$ 圆柱, 床层高 100mm, 将其置于反应管等温区。反应尾气采用 Agilent 6890N 色谱气动阀直接进样在线分析, 填充柱内硅藻土为担体, 固定液为 DNP, TCD 检测器。有机气体发生器置于冰水混合物中以保证为 0 $^{\circ}C$ 有机物蒸汽压, 采用质量流量计 (D07-11A/ZM) 调节两路气的流量可以控制进气浓度和空速。空白实验显示 450 $^{\circ}C$ 时甲苯转化率 <3%。

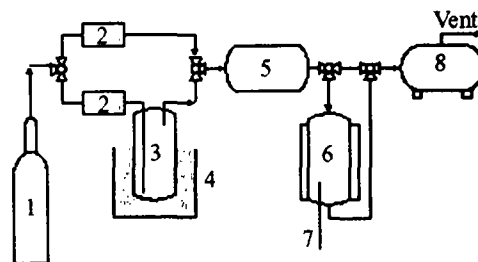


图 1 催化燃烧反应装置示意图

Fig. 1 Apparatus for the catalytic combustion of VOCs

1. Gas cylinder (air); 2. Mass flow controller; 3. Saturator; 4. Ice water; 5. Mixing chamber; 6. Reactor; 7. Thermocouple; 8. Gas chromatography

3 结果和讨论

3.1 不锈钢丝网表面载体膜的制备和表征

3.1.1 电泳沉积时添加剂的影响

悬浮液中胶粒或固体粒子因吸附分散质中离子形成带电胶核, 再吸附一些电性相反的离子和少量

吸附同性离子形成胶粒带电层, 胶粒带电层相对于介质本体的电位差为 ξ 电势. 固体粒子有了一定的 ξ 电势, 在电场作用下才会移动^[12]. 而加入添加剂 PAA(聚丙烯酸) 和 TEA(三乙胺) 分别是为了提高胶体颗粒在悬浮液中的稳定性和溶液的导电性, 使胶粒在电迁移过程中减少相互碰撞而团聚, 并提高迁移速率. 表 1 为不同添加剂用量对悬浮液稳定性和电泳沉积的影响, 发现添加剂的用量存在一个最佳值, PAA 为 $1 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, TEA 为 $5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, 此时悬浮液最稳定, 沉积效果最好. 而当 PAA 为 $5 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, TEA 为 $2.5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 时, 添加剂用量过大却导致了铝粉粒子团聚沉降, 悬浮液变澄清, 而无法进行电泳沉积. 这可能是无水乙醇为分散质的悬浮液中加入大量添加剂 PAA 和 TEA 后, 使无水乙醇电离出大量 H^+ , 从而破坏了胶粒双电层结构, 使得悬浮液失去稳定性.

3.1.2 电泳沉积时电压加压方式的影响

电泳沉积过程中, 由于胶粒大小不一致, 在电泳过程中迁移速率也不同, 而电压加压方式又是影响其迁移速率的主要因素. 从表 2 看出, 用 100V 或 150V 沉积 10min, 悬浮液中铝粉沉积不完全, 在

经过 800°C 氩气气氛烧结 3h, 空气气氛中 500°C 煅烧 5h 的热处理后, 表面载体膜容易脱落. 220V 沉积 10min 有最大的沉积量, 但热处理后超声振荡 30min, 载体膜脱落率达到 70wt% 以上. 采用分阶段加压方式效果最好, 沉积完全, 热处理后超声振荡 30min 脱落率仅小于 0.5wt%, 机械强度也最高. 分阶段加压, 悬浮液中铝粉颗粒所受电场力分阶段增大, 低电压时小胶粒迁移速率大于大胶粒, 因而首先沉积于丝网上, 随着电压的加大, 大颗粒铝粉也逐渐沉积于丝网上, 此时丝网上铝粉沉积排布具有规律性. 在后续氩气保护热处理烧结过程中, 内层细小铝粉颗粒最先熔融, 从而可以在不锈钢丝网表面形成致密的 Al 层, 外层大颗粒铝粉虽然不先熔融, 但会与内层铝粉有较好的粘附强度, 且使表面具有较高的粗糙度, 继而使后续催化剂负载可以有更好的粘附效果.

3.1.3 热处理温度的影响

不锈钢丝网表面沉积上一层铝粉后, 需要通过热处理使铝粉熔融, 才能使其均匀烧结在丝网表面, 其中热处理温度是铝粉粘附强度的一个关键因素. 热处理烧结是在氩气气氛下烧结 3h. 铝粉熔点

表 1 添加剂浓度对悬浮液及电泳沉积的影响

Table 1 Effect of additive's concentration during the electrophoretic deposition of aluminum

PAA/wt%	TEA/mol·L ⁻¹	State of suspension after 30min	Deposition phenomena
2×10^{-4}	1.0×10^{-3}	A little sedimentation	A little deposition
2×10^{-4}	5.0×10^{-3}	A little sedimentation	A little deposition
2×10^{-4}	2.5×10^{-2}	Most sedimentation	A little deposition
1×10^{-3}	1.0×10^{-3}	Stable	A little deposition, non-uniform
1×10^{-3}	5.0×10^{-3}	Stable	Good deposition
1×10^{-3}	2.5×10^{-2}	A little sedimentation	A little deposition
5×10^{-3}	1.0×10^{-3}	A little sedimentation	A little deposition, non-uniform
5×10^{-3}	5.0×10^{-3}	Most sedimentation	A little deposition, non-uniform
5×10^{-3}	2.5×10^{-2}	Complete sedimentation	No deposition

Electrophoretic deposition at 220V for 10min

表 2 电压加压方式对电泳沉积的影响

Table 2 Effect of DC voltage during the electrophoretic deposition of aluminum

Voltage/V	50	100	150	220	Deposition	Vibration 30min after thermal treatment
Time/min	0	10	0	0	Not complete	15-20wt% loss
	0	0	10	0	Not complete	25-40wt% loss
	0	0	0	10	Complete deposition	70-80wt% loss
	3	3	3	1	Complete deposition	<0.5wt%

Note: PAA: $1 \times 10^{-3}\text{wt}\%$; TEA: $5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

为 660°C, 实验中选取 750、800、850°C 三个温度点进行熔融烧结。750°C 烧结之后, 铝粉非常细腻, 除了与丝网接触的一层铝粉, 超声振荡后几乎全部脱落; 850°C 烧结之后, 铝粉粘结成小块, 手触即脆裂脱落; 800°C 烧结的铝粉与丝网有很大的粘结强度, 超声振荡脱落率仅 <0.5wt%。

3.1.4 不锈钢丝网载体膜的表征

图 2 为不锈钢丝网载体膜表层元素分析 EDS 图, 经过 800°C 氩气保护熔融, 空气气氛中 500°C 煅烧后表层有氧元素出现, O 和 Al 的原子比为 1:2, 说明表层是 Al 和 Al₂O₃ 的混合层。图中没有发现 Fe 元素的存在, 说明铝粉已经紧密包覆了不锈钢丝网。图 3(a) 为未经处理的不锈钢丝网扫描电镜照片, 未经处理的不锈钢丝网表面有些微孔, 但总体比较光滑, 在此表面上不易直接负载催化剂活性组分; 图 3(b) 为不锈钢丝网经电泳沉积铝粉和热处理后, 丝网上已覆上一层均匀致密的 Al₂O₃/Al 载体膜; 图 3(c) 为不锈钢丝网表面上 Al₂O₃/Al 载体膜的扫描电镜照片, 此时丝网表面黏附了一层铝颗粒, 并且颗粒之间堆砌形成了一些孔道, 丝网表面变得粗糙, 这将使后期涂覆的催化剂活性组分与丝网之间结合力更大。

3.2 催化剂活性组分的表征

图 4(a) 为制备的钙钛矿粒子的 SEM 图像, 实验

中制备的钙钛矿粒子粒径在 40nm 左右, 但颗粒间略有团聚。图 4(b) 为 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 与 γ-Al₂O₃ 混合球磨后涂覆于不锈钢丝网表面的扫描电镜图像, 可以看出, 除丝网交接处 (吹开网孔时流动所致), 不锈钢丝网基本被活性组分涂层均匀覆盖。图 4(c) 可以看出 γ-Al₂O₃ 将 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 分散得更均匀, 微小孔道明显增多。而图 5 为三种物质的 XRD 图谱, 从图可知, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 与 γ-Al₂O₃ 混合球磨之后, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 钙钛矿的特征峰基本不发生变化, 说明 γ-Al₂O₃ 并不影响 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 晶相结构。钙钛矿 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 比表面积为 14.8m²/g, γ-Al₂O₃ 的比表面积为 209.7m²/g, 当 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃

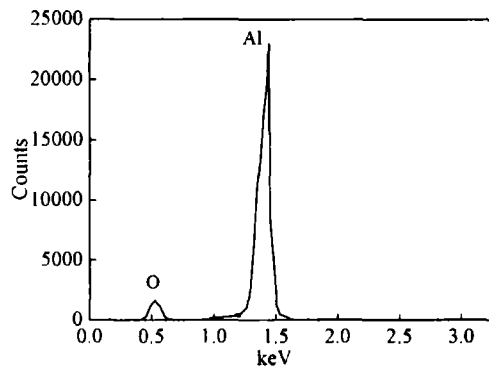


图 2 丝网热处理后的 EDS 表面元素分析图

Fig. 2 EDS spectrum of the Al-coated wire mesh after calcination

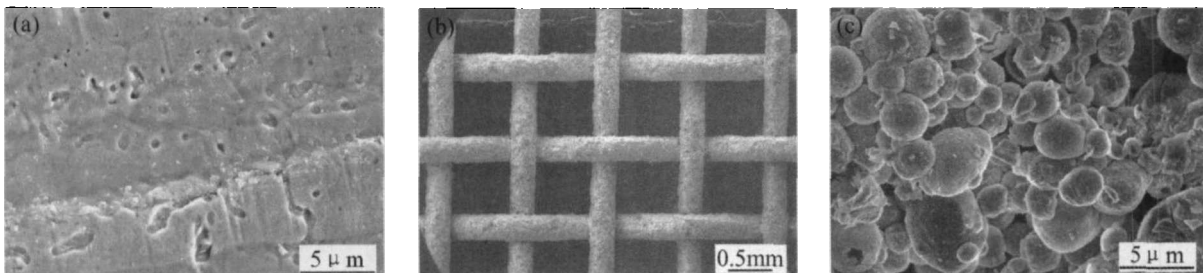


图 3 未经处理的不锈钢丝网表面和覆有 Al₂O₃/Al 载体膜的丝网表面扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of the surface of wire mesh and the Al₂O₃/Al-coated wire mesh

(a) Wire mesh; (b) Al₂O₃/Al-coated wire mesh; (c) Al₂O₃/Al-coated wire mesh with large magnification

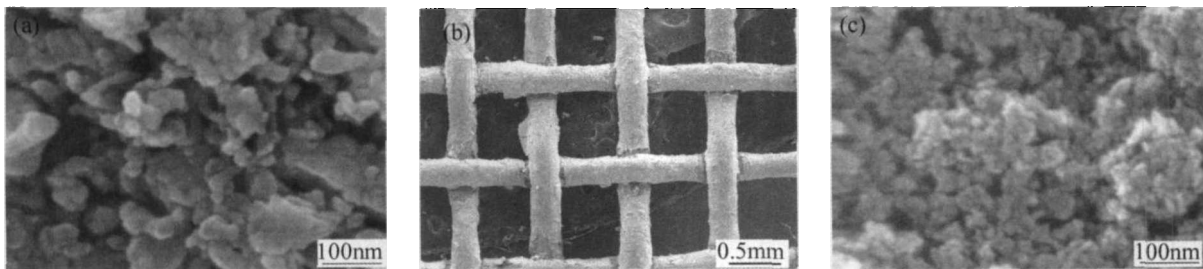


图 4 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 和 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 与 γ-Al₂O₃ 混合球磨后涂覆于丝网上的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ mixed with γ-Al₂O₃

(a) La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃; (b) Wire-mesh catalyst; (c) Wire-mesh catalyst with large magnification

和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合后比表面积达到了 $119.4\text{m}^2/\text{g}$, 说明被 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 充分分散. 此丝网催化剂超声振荡 30min 后, 活性组分损失率 $<5\text{wt}\%$, 说明 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和丝网载体层结合力较强.

3.3 催化燃烧活性测试

以甲苯催化燃烧为探针反应, 采用连续流动法测定金属丝网型催化剂活性. 图 6(a) 和 6(b) 分别为甲苯在不同浓度、不同空速下随温度转化率变化曲线, 由图可知, 同温度点, 随着甲苯浓度的提高, 转化率呈下降趋势; 同温度点, 随空速的增大, 甲苯转化率下降, 因为随着空速的提高, 反应物停留时间缩短, 转化率会相应的下降^[13]. 从这六组甲苯催化燃烧反应转化率曲线也可看出, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在不锈钢丝网上保持了良好的催化燃烧活性, 高空速、高浓度的甲苯, 在 400°C 以内基本能被完全燃烧; 甲苯这六组转化率曲线都比较缓和, 转化率随温度没有发生阶越和突变, 从另一个侧面也说明不锈钢丝网上的催化燃烧反应传热速率快, 催化剂床层等温效果好. 图 7 为金属丝

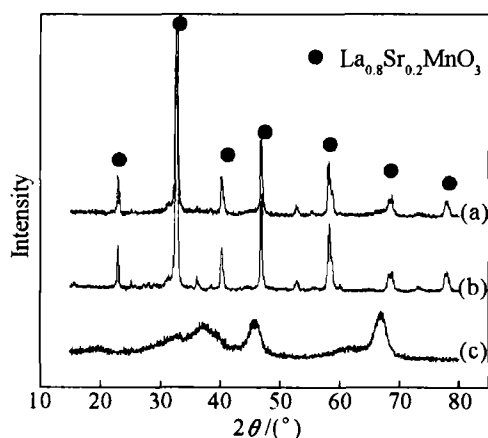


图 5 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of materials

(a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

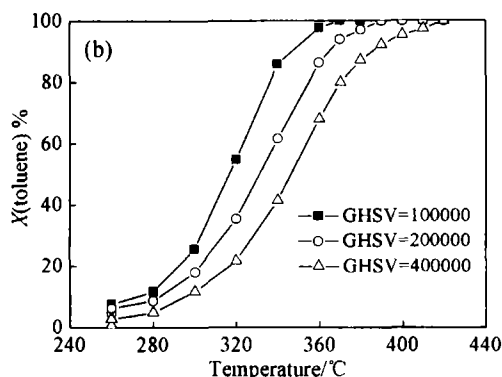
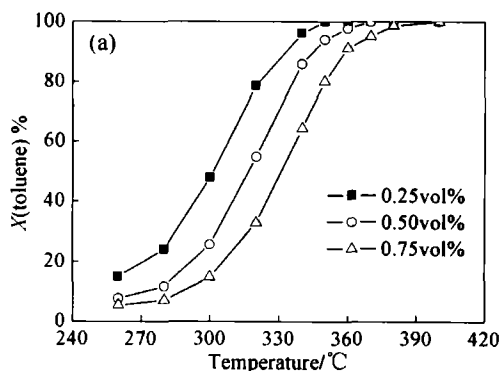


图 6 甲苯转化率随反应温度变化的曲线

Fig. 6 Catalytic combustion result of toluene

(a) $\text{GHSV}=100000\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{g}_{\text{cat}})^{-1}$, (0.25–0.75vol%); (b) 0.5vol%, ($\text{GHSV}=100000\text{--}400000\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{g}_{\text{cat}})^{-1}$)

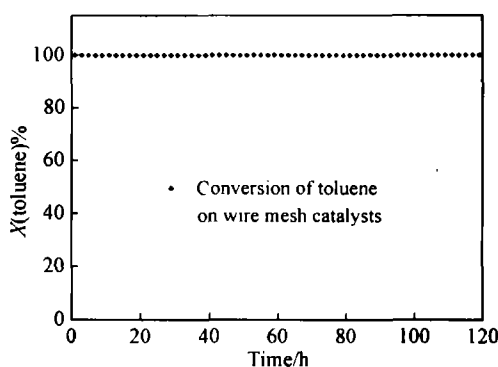


图 7 金属丝网催化剂 120h 稳定性测试结果

Fig. 7 120h test of wire mesh catalysts ($C=0.5\text{vol}\%$, $\text{GHSV}=200000\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{g}_{\text{cat}})^{-1}$, $T=390^\circ\text{C}$)

网催化剂在 390°C 催化燃烧甲苯, 连续运行 120h, 催化剂没有出现失活现象, 甲苯可以被完全燃烧, 说明 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 负载于金属丝网上具有良好的稳定性.

4 结论

1. 考察了电泳沉积和热处理条件, 结果表明, 在 PAA 为 $1 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, TEA 为 $5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, 分阶段加电压, 800°C 氩气保护烧结条件下, 不锈钢丝网表面可以包覆一层致密均匀的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 载体膜, 载体膜与丝网粘合强度大, 在 30min 超声振荡下, 脱落率 $<0.5\text{wt}\%$.

2. 采用湿涂覆法在丝网载体膜表面负载具有良好钙钛矿晶型的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 颗粒在表面负载均匀, 比表面积达到 $119.4\text{m}^2/\text{g}$, 并且粘合强度较大, 在超声振荡 30min, 脱落率 $<5\text{wt}\%$.

3. 对丝网 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂上甲苯催化燃烧反应研究发现, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 保持了良好的催化燃烧活性, 在高空速、高浓度下 400°C 基本能

将甲苯完全燃烧, 并且金属丝网在长时间连续运行中表现出良好的稳定性.

参考文献

- [1] 闫宗兰, 林霞, 罗建海, 等 (YAN Zong-Lan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 653-658.
- [2] Salvatore S, Simona M, Carmelo C, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **40** (1): 43-49.
- [3] Li W B, Zhuang M, Hua J. *Catalysis Today*, 2004, **93** (1): 205-209.
- [4] Roark S E, Cabrera-Fonseca J, Milazzo M, et al. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, **130** (3): 329-337.
- [5] Anders F, Ahlstrom S, Claes U I O. *Chemical Engineering Journal*, 1999, **73** (3): 205-216.
- [6] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. *Catalysis Today*, 2001, **68** (1-3): 255-262.
- [7] Thevenin P O, Ersson A G, Kusar H M J, et al. *Applied catalysis A: General*, 2001, **212** (1-2): 189-197.
- [8] Labhsetwar N K, Watanabe A, Biniwale R B, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **33** (2): 165-173.
- [9] Kyung S Y, Jiang Z D, Jong S C. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **168** (2-3): 103-110.
- [10] Kyung S Y, Jin S C, Jong S C. *Catalysis Today*, 2004, **97** (2-3): 159-165.
- [11] 刘源, 秦永宁. 催化学报, 1998, **19** (2): 173-176.
- [12] 卢立柱, 胡湖生, 谢慧琴, 等. 化工冶金, 1998, **19** (2): 97-103.
- [13] 应卫勇, 廖仕杰, 房鼎业. 化工学报, 2002, **53** (10): 1051-1055.