

Л.П. Олексенко, В.К. Яцимирский, Ю. Чень, Л.В. Луценко

**АКТИВНОСТЬ Ag-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

Исследована каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода 10 % Ag-цеолитных систем, сформированных при высоких температурах ( $T_{\text{форм}}$  до 700 °С). Установлено, что дополнительная восстановительная обработка образцов приводит к повышению активности 10 % Ag-NaX, 10 % Ag-NaA, 10 % Ag-NaZSM-5 (37), 10 % Ag-NaZSM-5 (47), 10 % Ag-NaM. Показано, что активность цеолитных систем в значительной степени определяется количеством активных центров — кластеров Ag<sup>0</sup> и высокодисперсных частиц металлического серебра, которые образуются при формировании катализаторов и в ходе каталитической реакции.

В настоящее время в каталитическом окислении СО широко исследуются нанесенные металлсодержащие (Ag, Au, Pt, Pd, 3d-металлы) и оксидные (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub>) системы на основе керамики, цеолитов и оксидных носителей — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> [1—3]. Повышенное внимание исследователей уделяется нанесенным катализаторам на основе серебра в связи с их стабильной активностью в окислительных процессах [4—6]. С другой стороны, в качестве носителей для получения нанесенных катализаторов перспективно использование цеолитов, так как их развитая структура может обуславливать определенное распределение активных компонентов, повышение их содержания в поверхностном слое катализаторов и, соответственно, увеличение активности. Высокая термическая стабильность цеолитов может обеспечить устойчивую активность нанесенных систем, полученных на их основе, в частности, в окислении СО.

В данной работе исследована природа активных центров Ag-содержащих нанесенных систем на основе цеолитов и влияние высокотемпературного формирования катализаторов на их активность в реакции окисления монооксида углерода.

В качестве носителей использовали цеолиты NaA, NaX, NaM, NaZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 37, 47, 69), Na,K-ERI. Нанесенные Ag-содержащие катализаторы с содержанием металла 10 % мас. готовили методом пропитки предварительно гранулированных цеолитов (0.5—1 мм) раствором AgNO<sub>3</sub>. Катализаторы предварительно формировали при термообработке образцов на воздухе до 700 °С.

Каталитическую активность образцов в реакции окисления монооксида углерода изучали в реакционной газовой смеси (1 % СО + 20 % O<sub>2</sub> + 79 % He) в проточном реакторе. Состав реакционной смеси анализировали хроматографически с использованием детектора по теплопроводности. Газы (O<sub>2</sub>, СО, СО<sub>2</sub>) разделяли на колонке,

заполненной активированным углем СКТ с нанесенным NiSO<sub>4</sub>. Скорость газового потока — 0.1 л/мин, навеска образца — 0.25 г. Мерой каталитической активности служила температура практически полного превращения монооксида углерода ( $T_{100}$ ).

Дериватографическое исследование металлсодержащих катализаторов проводили на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей. Температуру печи увеличивали с линейной скоростью нагрева 2.5 °С/мин в интервале 25—700 °С. Для кривой потери массы шкала выбиралась в пределах 100—200 мг. Навеска образцов нанесенных катализаторов — 0.5 г.

Фазовый состав образцов изучали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadju) при таких условиях записи: излучение CuK<sub>α</sub>, напряжение 40.0 кВ, ток 30.0 мА, интервал сканирования 10—60°, скорость сканирования 4.00°/мин.

Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>) нанесенных катализаторов осуществляли хроматографическим методом в проточной установке при атмосферном давлении при использовании газовой смеси состава 10 % H<sub>2</sub> + 90 % Ar при линейной скорости нагрева 10 °С/мин.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) Ag-содержащих цеолитных систем регистрировали на спектрометре UV VIS Specord M-40 в области 200—850 нм.

Предварительное формирование 10 % Ag-содержащих нанесенных катализаторов на основе цеолитов в интервале температур 20—700 °С ( $T_{\text{форм}} = 700$  °С), проведенное на воздухе в условиях ДТА-исследования, показало, что разложение прекурсора (AgNO<sub>3</sub>) на цеолитных носителях происходит в разных температурных интервалах и имеет неодинаковый характер.

Термолиз AgNO<sub>3</sub>, нанесенного на цеолиты NaA и NaX, происходит совместно с выделением воды в интервале температур 50—350 °С, о чем свидетельствует наличие в дериватограммах по

одному неразделенному эндотермическому эффекту на кривых ДТА и соответствующих им уширенных со стороны низких температур минимумов на кривых ДТГ при 230 и 210 °С (табл. 1). Процесс превращения  $\text{AgNO}_3$  в случае катализаторов  $\text{Ag-NaX}$  и  $\text{Ag-NaA}$  завершается при 330 и 355 °С соответственно, а потеря массы для них при температуре завершения процесса разложения прекурсора составляет 73.5 мг (14.7 %) и 70 мг (14 %), что значительно превышает теоретически рассчитанную величину  $\Delta m$  (25 мг) при разложении нанесенного  $\text{AgNO}_3$  до металлического серебра.

Для катализаторов 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37, 47, 69$ ) разложение нанесенного нитрата серебра проходит в несколько этапов — выделение физически сорбированной воды в интерва-

$T_{\text{max}}=200, 270, 300$  °С для 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (69) и  $T_{\text{max}}=200, 310, 510$  °С для 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (37)). Потеря массы, соответствующая полному разложению нанесенного  $\text{AgNO}_3$  и, по-видимому, частичной дегидратации катализаторов 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (47), 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (69) и 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (37) в интервале температур 45—340 °С составляет 43, 46 и 53 мг. На поверхности образцов  $\text{Ag-Na,K-ERI}$ ,  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (37) и  $\text{Ag-NaM}$  постоянство массы достигается при более высокой температуре. В интервале 400—700 °С для этих образцов на кривых ТГ наблюдается значительная (11.5—25 мг) потеря массы за счет выделения цеолитной структурно-связанной воды. В случае катализаторов 10 %  $\text{Ag-Na,K-ERI}$ , 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (37) и 10 %  $\text{Ag-NaM}$  в отличие от других образцов в области

Т а б л и ц а 1

Данные термического анализа 10 %  $\text{Ag}$ -цеолитных систем (навеска 0.5 г)

10 % $\text{Ag}$ -цеолит	$T_{\text{max}}^{\text{ДТГ}}$ , °С	Термо-эффекты	Температурный интервал формирования катализатора, °С	$\Delta m$ , мг (%)
$\text{Ag-NaX}$	230	1 эндо	50–125	14 (2.8)
			50–355	73.5 (14.7)
			50–500	78 (15.6)
$\text{Ag-NaA}$	210	1 эндо	50–125	11 (2.2)
			50–330	70 (14)
			50–700	89 (17.8)
$\text{Ag-NaZSM-5}$ (47)	100	1 эндо; 2 экзо	45–125	14 (2.8)
	220		125–160	5 (1)
	280		160–340	24 (4.8)
$\text{Ag-NaZSM-5}$ (69)	110	1 эндо; 3 экзо	340–700	20 (4)
	200; 270; 300		45–125	7 (1.4)
	340; 410		125–330	39 (7.8)
$\text{Ag-Na, K-ERI}$	130	2 эндо	330–700	20 (4)
	480		45–300	37 (7.4)
			300–400	2 (0.4)
$\text{Ag-NaZSM-5}$ (37)	110–160	1 эндо; 3 экзо	400–700	19 (3.8)
	200; 310; 510		20–330	53 (10.6)
			330–500	5 (1)
$\text{Ag-NaM}$	160	1 эндо; 3 экзо	500–700	6.5 (1.3)
	250		20–350	45 (9)
	310; 500		350–700	25 (5)

ле температур 50—125 °С ( $T_{\text{max}}^{\text{ДТГ}}=100—110$  °С) и ступенчатое разложение нитрата серебра с выделением  $\text{NO}_2$  и кислорода, сопровождающееся дальнейшим взаимодействием образовавшегося  $\text{Ag}$  с кислородом воздуха, о чем свидетельствует наличие экзотермических эффектов на кривых ДТА ( $T_{\text{max}}=220, 280$  °С для 10 %  $\text{Ag-NaZSM-5}$  (47),

высоких температур (около 500 °С) на кривых ДТГ присутствуют экстремумы при 480, 510 и 500 °С соответственно. Зафиксированная общая потеря массы на кривых ТГ для исследованных 10 %  $\text{Ag}$ -содержащих цеолитных систем в интервале температур 20—700 °С составляет 70.5—89 мг. Согласно данным ДТА, по сравнению с теоретически рассчитанной потерей массы, избыточные величины  $\Delta m$  для 10 %  $\text{Ag}$ -цеолитных систем обусловлены наличием определенного количества физически сорбированной ( $T=50—150$  °С) и структурно-связанной цеолитной воды, которая выделяется выше 250—300 °С. Разный характер разложения нитрата серебра на различных цеолитных носителях и наличие разного количества физически-сорбированной и структурно-связанной цеолитной воды может обуславливать разные условия формирования фазы активного компонента, что в свою очередь может определять фазовый состав, размеры частиц, их локализацию, приводить к определенному распределению частиц активного компонента и, соответственно, влиять на каталитическую активность.

При исследовании каталитической активности установлено, что нанесенные цеолитные 10 %  $\text{Ag}$ -системы, предварительно сформированные в интервале температур 20—700 °С, имеют высокую активность в реакции окисления  $\text{CO}$  — на всех образцах достигается полное превращение  $\text{CO}$  в I и II циклах катализа (табл. 2). При этом зафиксирована значительная зависимость ак-

тивности от природы носителя — для наиболее (Ag–NaX) и наименее (Ag–NaM) активных в окислении CO катализаторов разница в температурах полного превращения CO ( $\Delta T_{100}$ ) составляет 79 °C в I цикле и 99 °C во II цикле катализа. Испытание катализаторов в многоциклическом режиме работы показало устойчивую активность для Ag-систем на основе цеолитов NaA, Na, K-ERI, NaM, NaX и NaZSM-5 (37) (табл. 2). Наибольшую активность среди исследованных Ag-цеолитных систем ( $T_{\text{форм}}=20\text{—}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) имеет образец Ag–NaX.

Активность нанесенных 10 % Ag-содержащих систем в первом цикле окисления CO уменьшается в ряду: Ag–NaX  $\approx$  Ag–NaA > Ag–NaZSM-5 (47) > Ag–NaZSM-5 (69)  $\approx$  Ag–Na, K-ERI > Ag–NaZSM-5 (37) > Ag–NaM.

Во втором цикле катализа ряд активности несколько изменен: Ag–NaX  $\approx$  Ag–NaA > Ag–Na, K-ERI > Ag–NaZSM-5 (47) > Ag–NaZSM-5 (37) > Ag–NaZSM-5 (69) > Ag–NaM, но при этом, как и в первом цикле катализа, наиболее активными катализаторами являются Ag–NaX и Ag–NaA, а наименее активен Ag–NaM.

Причина различия в активности Ag-содержащих цеолитных катализаторов может обуславливаться разницей в фазовом составе, в распределении активных центров и их количестве в поверхностном слое катализатора.

При изучении фазового состава нанесенных Ag-цеолитных катализаторов методом рентгенофазового анализа установлено, что в дифрактограммах 10 % Ag-цеолитных образцов (рис. 1, а, б) присутствуют рефлексы двух фаз — Ag<sup>0</sup> ( $2\theta=38.1^{\circ}$ ,  $2\theta=44.3^{\circ}$ ,  $2\theta=60.0^{\circ}$ ) и Ag<sub>2</sub>O ( $2\theta=32.8^{\circ}$ ,  $2\theta=38.1^{\circ}$ ,  $2\theta=50.4^{\circ}$ ), в отличие от систем Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность ( $T_{100}$ , °C) Ag-содержащих цеолитных систем в реакции окисления CO

10 % Ag-цеолит	$T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , O <sub>2</sub>		$T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , O <sub>2</sub> ; 500 °C, H <sub>2</sub>	
	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл
Ag–NaX	246	221	178	166
Ag–NaA	247	224	192	189
Ag–Na, K-ERI	279	235	192	189
Ag–NaZSM-5 (47)	269	269	242	236
Ag–NaZSM-5 (37)	285	279	223	217
Ag–NaZSM-5 (69)	278	303	295	305
Ag–NaM	325	320	306	312

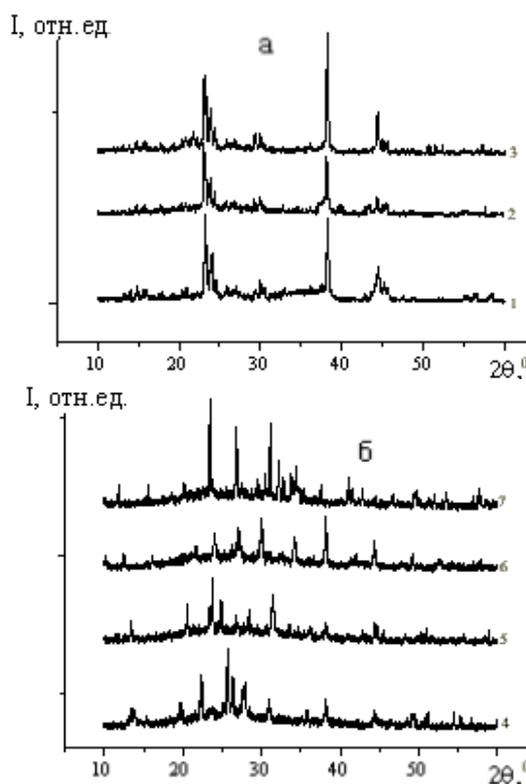


Рис. 1. Дифрактограммы 10 % Ag-цеолитных катализаторов. а: 1 — 10 % Ag–ZSM-5 (69); 2 — 10 % Ag–ZSM-5 (37); 3 — 10 % Ag–ZSM-5 (47); б: 4 — 10 % Ag–NaM; 5 — 10 % Ag–Na, K-ERI; 6 — 10 % Ag–NaA; 7 — 10 % Ag–NaX.

для которых согласно [7, 8] рефлексы кристаллических фаз Ag<sub>2</sub>O и Ag<sup>0</sup> начинают проявляться при содержании серебра выше 15—20 % мас. Наличие фазы Ag<sub>2</sub>O во всех исследованных 10 % Ag-цеолитных системах подтверждено также методом ТПВ-H<sub>2</sub> — в спектрах зафиксированы максимумы поглощения водорода, соответствующие восстановлению Ag<sup>+</sup> → Ag<sup>0</sup> при температурах 150—270 °C. В случае наиболее активного образца рефлексы при  $2\theta=38.1^{\circ}$  и  $2\theta=44.3^{\circ}$  в дифрактограмме 10 % Ag–NaX, относящиеся к Ag<sup>0</sup>, имеют низкую интенсивность и практически не проявляются (рис. 1, б, спектр 7). Возможной причиной отсутствия рефлексов в дифрактограмме может быть аморфное состояние сформированной фазы активного компонента и значительное уширение рефлексов, что свидетельствует о высокодисперсном состоянии частиц Ag<sup>0</sup>, распределенных в цеолите.

Различие в активности 10 % Ag-цеолитных катализаторов может также обуславливаться разным количеством активных центров, которые формируются в ходе предварительной обработки и при воздействии реакционной среды. Отмечено разное

влияние реакционной среды на активность катализаторов Ag-носитель — в случае наиболее активных образцов Ag-NaX и Ag-NaA во II цикле катализа зафиксировано дальнейшее повышение активности ( $\Delta T_{100}=23-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что может свидетельствовать о формировании дополнительного количества активных центров в ходе каталитической реакции.

Для изучения влияния характера обработки 10 % Ag-катализаторов при высоких температурах на формирование активных центров, их природу и активность была исследована каталитическая активность образцов после их предварительной комплексной окислительно-восстановительной обработки — последовательного прокаливания на воздухе до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{форм}}=20-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а затем прогревания в токе газовой смеси  $\text{H}_2+\text{Ar}$  до  $500-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Как видно из данных табл. 2, восстановительная обработка повышает активность большинства исследованных образцов — 10 % Ag-NaX, 10 % Ag-NaA, 10 % Ag-NaZSM-5 (37), 10 % Ag-NaZSM-5 (47), 10 % Ag-NaM. Значения повышения температур полного превращения CO ( $\Delta T_{100}$ ) для Ag-содержащих цеолитных систем, сформированных в ходе окислительно-восстановительной обработки, по сравнению с Ag-катализаторами, сформированными в ходе ДТА-исследования ( $T_{\text{форм}}=20-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), изменяются от  $17$  до  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$  в первом цикле катализа и от  $8$  до  $62\text{ }^{\circ}\text{C}$  — во втором (табл. 2). Исключение составляют 10 % Ag-Na,K-ERI и 10 % Ag-NaZSM-5 (69), для которых дополнительная обработка в токе водорода приводит к повышению температуры полного превращения CO, соответственно, на  $24$  и  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В случае наиболее активного катализатора 10 % Ag-NaX дальнейшее повышение активности ( $\Delta T_{100}=12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наблюдается и во втором цикле катализа.

Ряды активности нанесенных 10 % Ag-содержащих систем после высокотемпературной окислительно-восстановительной обработки в первом и втором цикле каталитического окисления CO практически совпадают: Ag-NaX > Ag-NaA > Ag-NaZSM-5 (37) > Ag-NaZSM-5 (47) > Ag-NaZSM-5 (69) > Ag-Na,K-ERI > Ag-NaM. Как и в случае катализаторов, сформированных в интервале температур  $20-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , наиболее активными катализаторами являются Ag-NaX и Ag-NaA, а наименее активным — Ag-NaM.

Для выяснения природы активных центров исследованных систем было проведено исследование образцов методом электронной спектроскопии диффузного отражения, который широко используется для характеристики Ag-содержащих катализаторов. В электронных спектрах Ag-цеолитных систем, предварительно сформированных в

интервале температур  $20-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , до проведения каталитической реакции наблюдаются полосы поглощения при  $250-255\text{ нм}$ , которые соответствуют переходу  $4d^{10} \rightarrow 4d^9s^1$  ионов  $\text{Ag}^+$  (рис. 2, а) и полосы поглощения около  $295-305\text{ нм}$ , которые отно-

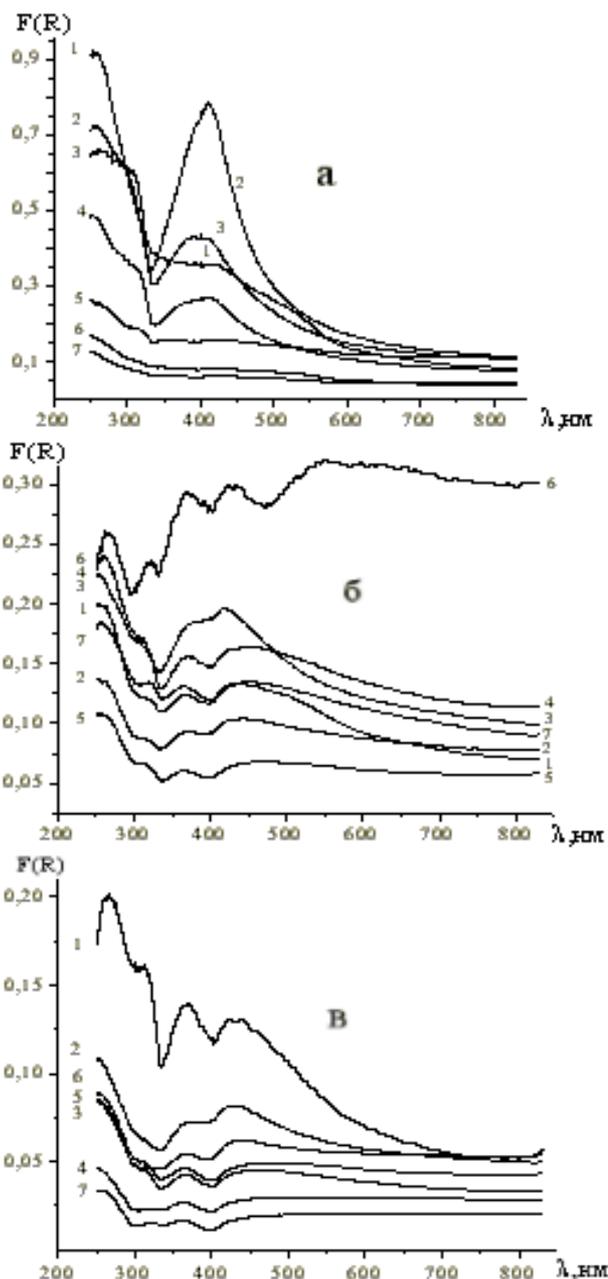


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения 10 % Ag-цеолитных катализаторов: а — до катализа ( $T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ); б — после катализа ( $T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ); в — после катализа ( $T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ;  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ ): 1 — 10 % Ag-NaM; 2 — 10 % Ag-ZSM-5 (47); 3 — 10 % Ag-ZSM-5 (69); 4 — 10 % Ag-ZSM-5 (37); 5 — 10 % Ag-NaA; 6 — 10 % Ag-NaX; 7 — 10 % Ag-Na,K-ERI.

сятся к кластерам  $Ag_n^{\delta+}$  ( $2 < n < 4$ ) согласно [9]. Присутствие полос поглощения при 400—420 нм в спектрах диффузного отражения Ag-цеолитных катализаторов свидетельствует о наличии в них кластеров серебра [10]. Следует отметить, что в спектрах ЭСДО наиболее активных катализаторов наблюдаются широкие полосы поглощения около 420 нм, которые имеют низкую интенсивность благодаря наличию кластеров и высокодисперсных частиц металлического серебра. Это согласуется с уширением дифракционных линий, соответствующих кристаллитам металлического Ag в дифрактограмме катализатора 10 % Ag–NaX. При укрупнении частиц  $Ag^0$  полосы поглощения смещаются в коротковолновую область спектра. В ЭСДО спектрах наименее активных образцов Ag–NaZSM-5 (37) и Ag–NaM до катализа присутствуют полосы поглощения при 370—384 нм, которые соответствуют микрокристаллическому серебру [10].

В ЭСДО спектрах Ag-систем после проведения каталитической реакции (рис. 2, б, в) в области 350—450 нм наблюдаются две достаточно интенсивные четко выраженные полосы поглощения, что свидетельствует об уменьшении в ходе катализа относительного количества кластеров серебра и высокодисперсного  $Ag^0$  (416—430 нм) и частичном переходе их в микрокристаллическое состояние (364—372 нм). Незначительное увеличение интенсивности полосы поглощения при 310—315 нм в электронных спектрах образцов после катализа свидетельствует также об образовании определенного количества частичек металлического серебра достаточно большого размера [10], что, по-видимому, может приводить к снижению активности.

Методом ЭСДО установлено, что в ходе формирования Ag-цеолитных катализаторов могут образовываться катионные  $Ag^+$ -кластеры, кластеры металлического серебра и высокодисперсные частички  $Ag^0$ . При этом активными центрами Ag-цеолитных систем, по-видимому, являются кластеры металлического серебра и высокодисперсные частички  $Ag^0$ . Кластеры катионов серебра  $Ag^+$  могут служить источником дополнительных активных центров, которые образуются при восстановлении в реакционной среде в ходе катализа.

Таким образом, исследование каталитической активности в реакции окисления СО нанесенных Ag-содержащих систем на основе цеолитов показало, что 10 % Ag-катализаторы после предварительной высокотемпературной (20—700 °С)

обработки имеют высокую и устойчивую активность в реакционной смеси с избытком кислорода (1 % СО + 20 % O<sub>2</sub> + 79 % He). Для проявления высокой активности 10 % Ag-катализаторов благоприятна предварительная обработка в токе водорода, которая способствует появлению дополнительных активных центров — микрочастиц  $Ag^0$  и кластеров катионов  $Ag^+$ . Наибольшую активность среди исследованных Ag-цеолитных катализаторов имеет образец Ag–NaX.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю 10 % Ag-цеолітних систем, сформованих при високих температурах (до 700 °С). Встановлено, що додаткова відновлювальна обробка зразків приводить до підвищення активності 10 % Ag–NaX, 10 % Ag–NaA, 10 % Ag–NaZSM-5 (37), 10 % Ag–NaZSM-5 (47), 10 % Ag–NaM. Показано, що активність цеолітних систем значною мірою визначається кількістю активних центрів — кластерів катіонів срібла  $Ag^+$  і частинок металічного срібла, які утворюються при формуванні катализаторів і в ході каталітичної реакції.

**SUMMARY.** The catalytic activity in CO oxidation of 10 % Ag-zeolite systems after their formation at high temperatures (up to 700 °C) was investigated. It was established that additional reduction treatment of samples lead to the increasing of activity of 10 % Ag–NaX, 10 % Ag–NaA, 10 % Ag–NaZSM-5 (37), 10 % Ag–NaZSM-5 (47), 10 % Ag–NaM. It was shown, that activity of zeolite systems mostly determined by the quantity of active centres — clusters of  $Ag^+$  cations and particles of metallic silver which formed during catalyst formation and catalytic.

1. Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yun-Long Xie // *J. Molecular Catal. A: Chem.* -2005. -**239**. -P. 243—248.
2. Xiaolan Tang, Baocai Zhang, Yong Li et al. // *Appl. Catal. A: General.* -2005. -**288**. -P. 116—125.
3. Jonas Jansson // *J. Catal.* -2000. -**194**. -P. 55—60.
4. Imamura S., Yamada H., Utani K. // *Appl. Catal. A.* -2000. -**192**. -P. 221—226.
5. Song K., Kang S., Kim S.D. // *Catal. Lett.* -1997. -**49**. -P. 65—68.
6. Zhenping Qu, Mojie Cheng, Chuan Shi, Xinhe Bao // *J. Molec. Catal. A: Chem.* -2005. -**239**. -P. 22—31.
7. Simionato M., Assaf E.M. // *Materials Res.* -2003. -**5**, № 4. -P. 535—539.
8. Luo M., Yuan X., Zheng X. // *Appl. Catal. A.* -1998. -**175**. -P. 121—129.
9. Shibata J., Shimizu K., Takada Y. et al. // *J. Catal.* -2004. -**227**. -P. 367—374.
10. Dai W.-L., Cao Y., Ren L.-P. et al. // *Ibid.* -2004. -**228**. -P. 80—91.