

Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio, depositadas sobre un soporte modificado de TiO_2 y su estudio en la reacción de oxidación de CO a CO_2

R. Arreola-Sánchez*, S.I. Fierro-Mosco y J.A. García-Macedo

Departamento de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior Cd. Universitaria Coyoacán. México, Ciudad de México, 04510.

*e-mail: arreola@fisica.unam.mx

Received 8 September 2016; accepted 14 October 2016

En este artículo, se reporta la síntesis de catalizadores heterogéneos con baja carga de paladio (Pd/TiO_2), usando el método de depósito-precipitación con urea (DPU) y la evaluación de la actividad catalítica mediante la reacción de oxidación de CO a CO_2 ; mostrando conversión de CO a temperatura ambiente. Los resultados indican, que el catalizador Pd/TiO_2 con 2 % de Pd exhibe excelente actividad para la oxidación de CO y alta estabilidad, durante un periodo de cuarenta y nueve días

Descriptores: Catalizadores de paladio; oxidación de CO; baja carga de Pd; alta estabilidad; actividad catalítica.

In this article, we report the synthesis of heterogeneous catalysts with low palladium loading (Pd/TiO_2) by deposition-precipitation using urea (DPU) and the catalyst activity that was evaluated by means of the CO- CO_2 oxidation reaction, showing CO conversion at room temperature. The results indicate that Pd/TiO_2 catalyst with 2 % Pd exhibits excellent activity for CO oxidation and high stability during forty-nine days.

Keywords: Palladium catalysts; CO oxidation; low palladium loading; catalytic activity; high catalyst stability.

PACS: 81.07.-b; 81.16.Hc

1. Introducción

Los catalizadores ambientales desempeñan un papel cada vez más importante, debido al impacto que causan las emisiones de monóxido de carbono al aire. Por consiguiente, durante décadas se han desarrollado diferentes tecnologías para reducir las emisiones contaminantes con la finalidad de contribuir a la calidad de vida y lograr que estas sean económicamente rentables. La oxidación catalítica de CO a bajas temperaturas ha despertado un gran interés, debido a amplias aplicaciones, entre ellas, la limpieza de aire en interiores, la eliminación de trazas de CO, sensores de gas de CO, control de emisiones del automóvil, etc., [1–4].

El catalizador de paladio soportado se ha propuesto como una alternativa al tradicional convertidor catalítico de tres vías (TWC), ya que muestra una excelente actividad a temperaturas bajas en la reacción de oxidación de CO e hidrocarburos. Además, se caracteriza por tener resistencia a la sinterización térmica en comparación con los catalizadores de Pt y Rh soportados. Adicionalmente, el paladio tiene grandes ventajas económicas comparado con algunos metales nobles [5–7]. Se han reportado varias investigaciones de paladio soportado en diferentes óxidos (CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3), obteniendo buenas conversiones de CO [8–11]. Esto se debe al tamaño de partícula del Pd, la morfología de superficie y la interacción de paladio-soporte; que promueven sitios activos en la interfaz (metal y óxido). Por otro lado, se ha reportado que el estado químico y la actividad de los catalizadores de paladio soportados, depende del tipo de soporte de óxido metálico y el proceso de preparación [12]. De esta manera, el

soporte juega un rol importante al proporcionar un almacenamiento de oxígeno [13–17].

El dióxido de titanio es considerado uno de los materiales más populares, por tener un rango amplio de aplicaciones en fotocatalisis, celdas solares, sensores, catálisis heterogénea, etc., [18]. Es bien conocido que el TiO_2 se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalinas, las cuales son: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). Cada estructura exhibe diferentes propiedades físicas y químicas [19]. Además, el TiO_2 es conocido como un óxido metálico reducible que tiene fuertes interacciones con los metales nobles comparado con óxidos metálicos como SiO_2 , Al_2O_3 y MgO [20, 21]. Sin embargo, las fases anatasa y rutilo del dióxido de titanio son ampliamente utilizadas por sus propiedades estructurales, físicas, químicas y superficiales, tales como: estabilidad térmica, densidad y la brecha energética [22]. Por lo tanto, los metales nobles soportados en dióxido de titanio, presentan excelentes propiedades físico-químicas y propiedades catalíticas, en sus diferentes formas cristalinas y tamaños de cristal, lo que los hace atractivos para la aplicación en muchas reacciones [23–26].

En este trabajo se plantea el desarrollo de catalizadores de paladio en un soporte modificado de TiO_2 , utilizando baja carga de metal, tratando de tener estabilidad, desplazando la temperatura y evaluando la actividad catalítica por medio de la reacción de oxidación de CO a CO_2 . De igual forma, se realizó la caracterización por medio de XRD y TEM del catalizador que presentó el mejor desempeño con base en los resultados obtenidos en la evaluación catalítica.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

2.1.1. Preparación de los soportes de TiO₂

En la preparación de los soportes, se utilizó la técnica de impregnación con cationes (butóxido de titanio (IV)) para generar rompimiento de enlaces en la superficie y la generación de posibles sitios vacantes. Suspendiendo 1.6 g de soporte (Aeroxide Degussa P-25, área superficial 50-15 m²/g, pH= 4.5) en 20 mL de agua desionizada. Se le agregó, lentamente, el 20 % de precursor butóxido de titanio (IV) (97 % Sigma-Aldrich), durante 12 - 14 horas con fuerte agitación y temperatura constante. Posteriormente, se dejó reposar durante 24 horas e inmediatamente se secó a 100°C por 12 horas.

2.1.2. Preparación de los catalizadores de paladio

Para la impregnación Pd en los soportes, previamente se preparó una disolución de Pd (NO₃)₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich) con una concentración de 4.2 × 10⁻³ M y 0.42 M de urea. Para obtener las concentraciones deseadas de ambas soluciones fue necesario disolver en agua desionizada la cantidad de Pd (NO₃)₂ · 6H₂O y urea. El método de DPU consistió en colocar 0.3 g del soporte en una solución que contenía al precursor de Pd (Pd (NO₃)₂ · 6H₂O y urea). La mezcla se sometió a agitación durante 20 horas. Después se separó el sólido por centrifugación, se secó a 150°C por 8 horas y se almacenó sin cuidados especiales.

2.2. Reacción de oxidación CO

La actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO a CO₂ se evaluó en un microreactor de lecho catalítico de cuarzo ($\emptyset_{DI}=0.9$ mm) a presión atmosférica (585 mmHg) conectado a un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 500, equipado con un metanizador, que convierte catalíticamente el CO y CO₂ en metano. Se colocaron 40 mg de catalizador, sobre una cama de fibra de vidrio en el microreactor de lecho fijo y se sometió a una corriente de hidrogeno a 300°C por 2 horas, con el propósito de reducir a paladio metálico (Pd⁰) las muestras de catalizador Pd/TiO₂.

La prueba consistió en alimentar al microreactor un flujo de 20 mL/min una mezcla de concentración certificada (Praxair) al 1 % de CO y 1 % de O₂ en balance con nitrógeno (v:v). El porcentaje de conversión en función de la temperatura de reacción se determinó según la Ec. (1):

$$\%Conv_{co} = 100 * \left(1 - \frac{A_0}{A_T}\right) \quad (1)$$

Dónde:

$\%Conv_{co}$ = porcentaje de conversión de CO a la temperatura de reacción T.

A₀ = área cromatográfica del CO en ausencia de catalizador correspondiente a la concentración inicial.

A_T = área cromatográfica del CO a la temperatura T en presencia de catalizador.

2.3. Caracterización

Las mediciones de difracción de Rayos X (XRD) fueron llevadas a cabo en un difractor de Rayos X, Bruker 08 Advance con un detector de ojo de lince. Las condiciones de operación que se utilizaron fueron: una radiación Cu-K α con una longitud de onda 1.54 Å, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA con una velocidad de paso de 0.02°/min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 20 a 80°. Los picos de difracción de las fases del cristal fueron referidos a la base de datos 082084 ICSD para la identificación de fase anatasa y 088625 ICSD para la identificación de fase rutilo.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en un microscopio JEOL JEM-2010F FasTEM con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución punto a punto de 0.19.

3. Resultados y discusión

3.1. Actividad catalítica

La actividad catalítica se realizó con la medición de la reacción de oxidación de CO a CO₂ utilizando los catalizadores con diferentes cargas de paladio (1 %, 1.5 %, 2 %, 2.5 % y 3 %). Los materiales se activaron en presencia de hidrógeno a 300°C en un lapso de 2 horas, como se mencionó anteriormente, en donde se llevó a cabo el proceso de reducción del precursor de paladio a paladio metálico, realizando, inmediatamente, las pruebas de actividad catalítica. En la Fig. 1, se observa el efecto de la actividad catalítica con las diferentes cargas de Pd, teniendo una conversión de CO a CO₂ aproximadamente del 100 % a temperaturas menores de los 160°C. Examinando la temperatura de conversión de CO al 50 %, el orden de actividad de las diferentes cargas de paladio fue de la siguiente manera: 2 % Pd \approx 2.5 % Pd > 3 % Pd > 1.5 % Pd > 1 % Pd y esta se va incrementando gradualmente con el aumento de temperatura. Como se puede observar también, los catalizadores con baja carga de metal muestran mejor desempeño al presentar actividad a temperaturas inferiores, comparado con el catalizador que utiliza actualmente el automóvil (curvas de materiales nuevos, seminuevos y usados).

Los materiales con 2 % y 2.5 % de paladio mostraron una buena conversión y estabilidad, debido a que lograron desplazar la temperatura de conversión de monóxido de carbono, aproximadamente en su totalidad, a una temperatura de 110°C. Mientras que Li *et al.* [27] reportaron una conversión del 100 % de CO a la temperatura de 119°C con una carga de Pd 10 % soportada en grafito, sin mostrar conversión a temperatura ambiente. Se le dio un seguimiento a estos dos catalizadores, midiendo la actividad catalítica cuatro veces

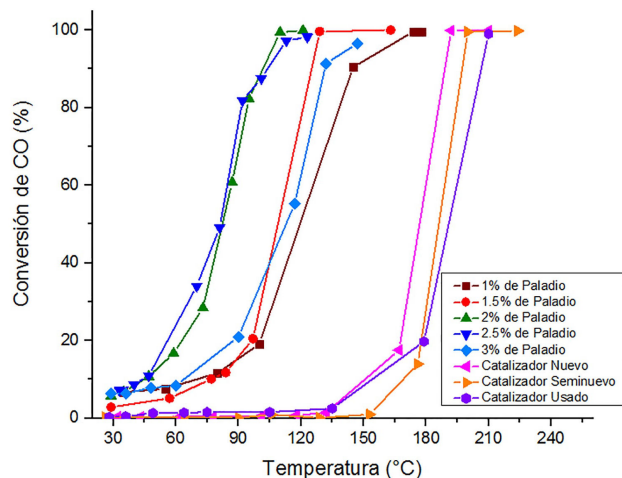


FIGURA 1. Efecto de carga de Pd 1 %, 1.5 %, 2 %, 2.5 % y 3 % sobre la actividad catalítica.

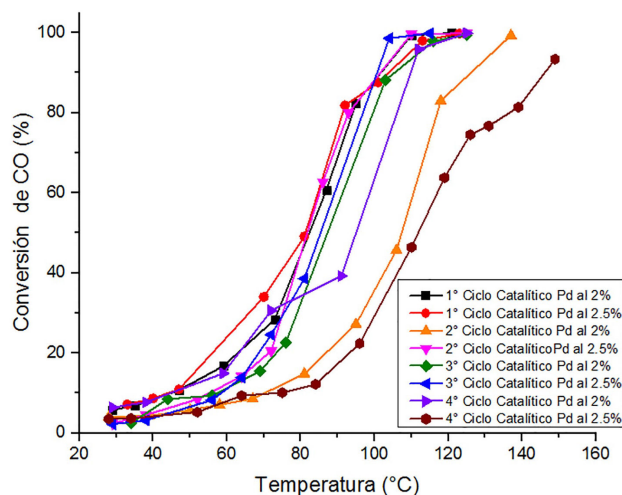


FIGURA 2. Efecto de los ciclos catalíticos en los catalizadores de 2 % y 2.5 % de Pd.

más y dejando por periodos reposar el catalizador sin realizarle cuidados especiales. En la Fig. 2, muestra que se tiene una conversión de CO a CO₂ a temperatura ambiente en los cuatro ciclos catalíticos de ambos materiales y conforme transcurre el tiempo, la actividad catalítica va disminuyendo. Se observa en el segundo ciclo catalítico de 2 % de Pd que disminuye totalmente su actividad, teniendo una conversión del 50 % de CO a una temperatura de 110°C y el 100 % a los 137°C. Durante el tercer ciclo catalítico, se exhibe una mejoría en la respuesta, con una conversión del 50 % a los 85°C y el 100 % a los 125°C; el cuarto ciclo catalítico tuvo el 100 % de conversión a esa misma temperatura. En cuanto al 2.5 % de paladio nos muestra una buena estabilidad por días y la actividad catalítica va disminuyendo poco a poco. Como se observa en la Fig. 2, la conversión del 100 % de CO a CO₂ en el primero, segundo y tercer ciclo catalítico va de 123°C, 110 y 115°C, respectivamente. Hasta el cuarto ciclo catalítico el desplazamiento de temperatura es muy notorio con una conversión de CO de 50 % a 112°C y el 93 % a los

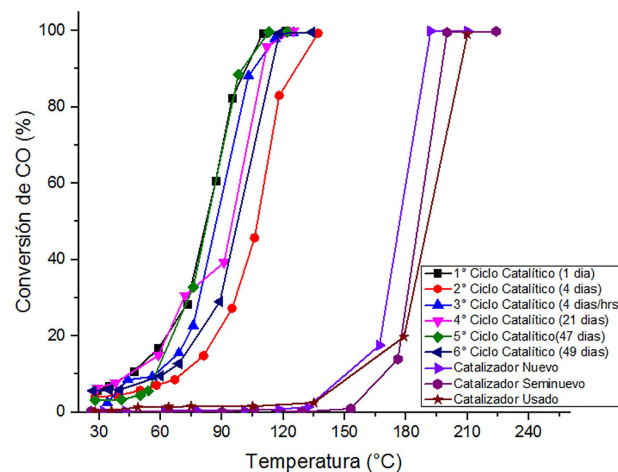


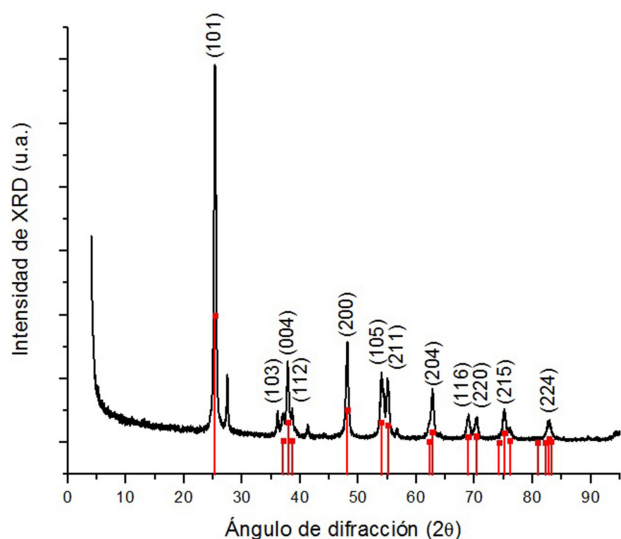
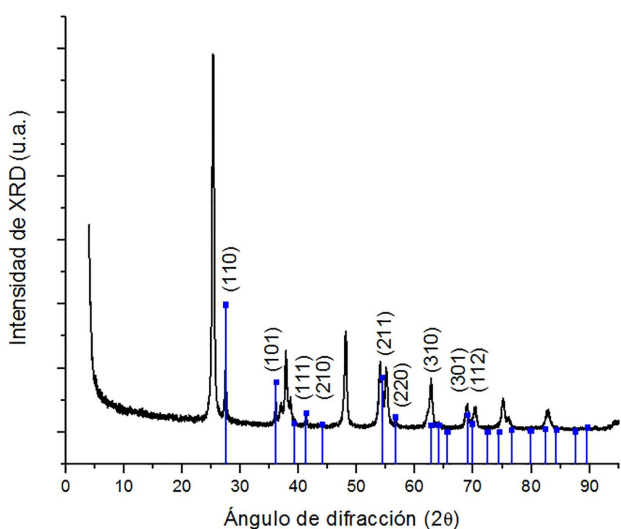
FIGURA 3. Efecto de la actividad catalítica de 2 % Pd en 49 días.

149°C, las causas posibles son por el desgaste del material o la sinterización térmica.

Se continuó el estudio al material de 2 % de paladio y su respectiva caracterización estructural, por tener menor carga de metal y exhibir buena actividad catalítica. El primer día y a los cuarenta y siete días las curvas se sobreponen al 30 % de CO (Fig. 3), teniendo el mismo comportamiento en la curva hasta la conversión total de CO a los 110°C. Como se mencionó anteriormente, el segundo ciclo catalítico muestra una caída en la actividad y una mejoría en el tercer ciclo catalítico, teniendo una diferencia de temperaturas de 12°C al 100 % de CO. Una explicación es que las moléculas de CO se quimisorben en la superficie metálica para dar paso a la formación de las moléculas de CO₂. Al formarse los enlaces químicos no se puede llevar a cabo la desorción, por lo que hasta realizar varias corridas de oxidación de CO, el catalizador muestra mejoría. Sin embargo, a los cuarenta y nueve días la conversión de CO al 100 % es de 134°C, disminuye la actividad catalítica de esta manera. Como se observó la conversión total de CO a CO₂ se lleva a cabo en un intervalo de 110°C a 137°C dentro de los 49 días, mostrando en todos los materiales respuesta de conversión a temperatura ambiente.

3.2. Caracterización XRD

El patrón de difracción obtenido de Pd/TiO₂ con carga de 2 % de paladio, muestra dos fases cristalinas del dióxido de titanio. En la Fig. 4 del catalizador Pd/TiO₂, se observan los picos en $2\theta = 25.32, 37.86, 48.06, 53.97, 55.02, 62.75, 75.16$ y 82.76 , respectivamente corresponden a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (2 1 5) y (2 2 4) de la fase anatasa. De igual forma, se ven picos de menor intensidad en $2\theta = 27.40, 36.08, 41.24, 44.04, 54.03, 54.32, 56.63$ y 64.05 , correspondiendo a los planos (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0) y (3 1 0) de la fase rutilo del TiO₂ (Fig. 5). De esta manera, la fase anatasa se encuentra en mayor proporción. La estimación de tamaño de cristal del dióxido de titanio para la fase anatasa se calculó en el plano

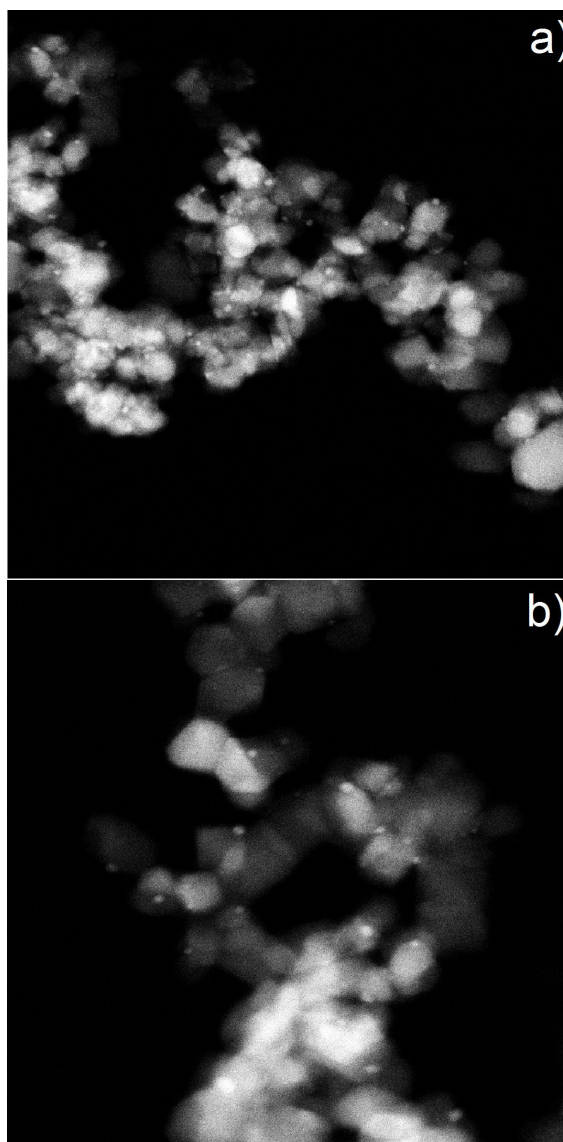
FIGURA 4. Patrón de XRD de fase anatasa y catalizador Pd/TiO₂FIGURA 5. Patrón de XRD de fase rutilo y catalizador Pd/TiO₂.

(1 0 1) utilizando la ecuación propuesta por Scherrer [28], en nuestro caso es de 12 nm.

Los picos característicos del Pd no se observan en el patrón, de acuerdo con Li *et al.*, los picos se pueden ver débilmente hasta una carga del 6 % y son claros a partir de 10 % de paladio, apareciendo en $2\theta = 40.05, 46.60, 68.14$ y 82.04 , los cuales son atribuidos a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) con estructura cubica centrada del paladio [27], lo que nos indica que las especies de paladio se encuentran altamente dispersas sobre la superficie del dióxido de titanio.

3.3. TEM

Las Figs. 6 a) y b) muestran las imágenes de TEM en contraste Z del catalizador de Pd/TiO₂ con carga de 2 % de Paladio, el cual fue activado con hidrógeno a 300°C. En las imágenes se muestra claramente que las especies de paladio presentan una morfología esférica. El diámetro promedio de las nano-

FIGURA 6. a) y b) Imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) de Pd/TiO₂.

partículas de paladio y la desviación estándar se determinó contando 300 partículas de paladio de diversas imágenes TEM como las representadas en las Figs. 6 a) y b). El diámetro promedio de las nanopartículas es de 4.51 ± 0.92 nm, como lo indica la Fig. 7.

3.4. Influencia del soporte y contenido de paladio en la actividad

Ha sido documentado que el tamaño de las partículas metálicas es uno de los factores más importantes para determinar la actividad. Además, se ha reportado en diferentes investigaciones que el soporte afecta a la actividad catalítica de los catalizadores soportados. Como resultado, se ha señalado que la actividad de los catalizadores soportados depende críticamente de ambos [29] y, con esto, se busca diseñar catalizadores con alto rendimiento, teniendo en cuenta la contribución

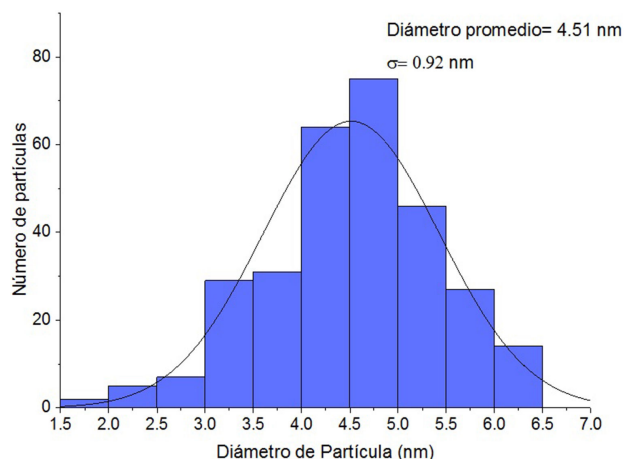


FIGURA 7. Distribución de tamaño de partículas de paladio.

significativa de los soportes [30]. De esta manera, los resultados obtenidos de la actividad catalítica de los soportes de Pd/TiO₂, fueron favorables para la oxidación de CO y las diferentes cargas de metal presentan efectos en la actividad catalítica. En particular, el catalizador con 2% de paladio, como lo muestran los resultados de XRD y TEM, se encuentra en mayor proporción la fase anatasa y con nanopartículas de paladio de 4.51 ± 0.92 nm, lo cual favorece el desempeño de dicho catalizador.

Finalmente, para tener una explicación más detallada sobre el comportamiento de las especies en la superficie que se involucran en la reacción de oxidación de CO, se plantea realizar espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS); con el fin de conocer la variación de los estados de valencia de las especies de paladio en la superficie durante los diferentes pasos de las reacciones involucradas y así determinar las especies activas en la reacción de oxidación de CO. Sin embargo, se ha sostenido por varios investigadores que la especie activa del Pd es el paladio metálico y la reacción sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [31–33]. Por otro lado, Luo y Zheng [34] demostraron que el PdO es una especie activa del Pd para la oxidación de CO, a través de la observación del comportamiento redox de las especies de Pd en el catalizador PdO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. Aunque, otros investigadores sugieren el Pd y PdO son especies activas de Pd en

la superficie [35–37] y, Kulshreshtha y Gadgil [38] señalaron que la formación de una cierta cantidad de especies PdOx no estequiométrica durante la reacción es útil para la oxidación de la reacción CO.

4. Conclusiones

La modificación del soporte comercial (Aeroxide Degussa P-25) y las bajas cargas de paladio con la técnica DPU, crean una fuerte afinidad en la interfase nanopartícula-soporte. En la evaluación de la actividad catalítica, mediante la reacción de oxidación de CO a CO₂, los catalizadores mostraron excelentes resultados desplazando la temperatura en la que el convertidor catalítico de tres vías lleva a cabo por completo la reacción de oxidación de CO. Además, de que los cinco materiales presentaron actividad a temperatura ambiente. El catalizador con mejor desempeño catalítico y estabilidad fue el de 2% de paladio en un periodo de cuarenta y nueve días, con una conversión de CO al 100% a la temperatura de 110°C, mostrando que partículas pequeñas de metal aumentan el área superficial y, como consecuencia, hay una mejor dispersión del paladio en el soporte, evitando especies de mayor tamaño [39]. En los materiales de 2% y 2.5% se llegó a la saturación de la superficie del soporte, con esto el intercambio entre las moléculas adsorbidas y desorbidas es mínimo, haciendo que la curva de conversión de CO se mantenga constante. En el catalizador con 2.5% de paladio, se observó que con el paso del tiempo su actividad catalítica cae, encontrando como posibles explicaciones el desgaste de material o sinterización térmica que sufre el material.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por la técnica de microscopía electrónica TEM, al técnico Antonio Morales Espino por la difracción de Rayos X y proporción de fichas ICSD, y al Sr. Antonio Zarco Reséndiz por su servicio técnico de la Facultad de Química. Adicionalmente, se agradece a Adriana García Aguirre por el tiempo en la discusión y corrección de la redacción. Este trabajo fue financiado por CONACYT 17607, PAPIIT IN11515 y SECTI/053/2016.

1. S. Gallardo, T. Aida, H. Niyama, Korean, *J. Chem. Eng.* **15** (1998) 480-485.
2. B.K. Chang, B.J. Tatarchuk, *J. Mater. Eng. Perform.* **15** (2006) 453-456.
3. H. Rosso, C. Galletti, S. Fiorot, G. Saracco, E. Garrone, V. Secchia, *J. Porous Mater.* **14** (2007) 245-250.
4. L.C. Wang, Q. Liu, X.S. Huang, Y.M. Liu, Y. Cao, K.N. Fan, *Appl. Catal. B: Environ.* **88** (2009) 204-212.
5. H. Zhu, Z. Quin, W. Shan, W. Shen, J. Wang, *Catal. Today* **126** (2007) 382-386.
6. P. Fornasiero, J. Kaspar, V. Sergo, M. Grazian, *J. Catal.* **182** (1999) 56.
7. J.A. Anderson, M.F. García, *Supported Metals in Catalysis (Imperial College Press, London, 2005)*, pp. 285-297.
8. M. Fernandez-García, A. Martínez-Arias, L.N. Salamanca, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* **187** (1999) 474.
9. S. Abbet *et al.*, *Surf. Sci.* **514** (2002) 249-255.
10. Y. Yang, K.M. Saoud, V. Abdelsaye, G. Glaspell, S. Deevi, M.S. El-Shall, *Catal. Comm.* **7** (2006) 281-284.

11. O. Pozdnyakova *et al.*, *J. Catal.* **237** (2006) 17-18.
12. W.-J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **213** (2001) 85.
13. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* **50** (1999) 175-206.
14. C.N. Costa, S.Y. Christou, G. Georgio, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* **219** (2003) 259-272.
15. M. Zhao, M. Shen, J. Wang, W. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 7883-7890.
16. M. Shen, M. Yang, J. Wang, J. Wen, M. Zhao, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 3212-3221.
17. M. Jin, J.N. Park, J.K. Shon, J.H. Kim, Z. Li, Y.K. Park, J.M. Kim, *Catal. Today* **185** (2013) 183-190.
18. S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **23** (2011) 4085-4093.
19. Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J.M. Jie He, H. Yang, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **216** (2004) 107-114.
20. N. Li, Q.Y. Chen, L.F. Luo, G.S. Hu J.Q. Lu, *Appl. Catal. B: Environ.* **142-143** (2013) 532-532.
21. V.M. Shinde, G. Madras, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 18798-18814.
22. Z. Rui, S. Wu, C. Peng, H. Ji, *J. Chem. Eng.* **243** (2014) 254-264.
23. V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, M.F.R. Pereira, *Appl. Catal. B: Environ.* **99** (2010) 198-205.
24. P.A.P. Nascente, S.S. Maluf, C.R.M. Afonso, R. Laners, A.N. Pimheiro, E.R. Leite, *Appl. Surf. Sci.* **315** (2014) 490-498.
25. P. Weerachawanasak, O. Mekasuwandumrong, M. Arai, S.I. Fujita, P. Praserttham, J. Panpranot, *J. Catal.* **262** (2009) 199-205.
26. J. Panpranot, K. Kontapakdee, P. Praserttham, *Appl. Catal. A.* **314** (2006) 128-133.
27. Y. Li, Y. Yu, J.G. Wang, J. Song, Q. Li, M. Dong, C. J. Liu, *Appl. Catal. A.* **125** (2012) 189-196.
28. Y.L. Du, Y. Deng, M.S. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 2405-2408.
29. T. Schalow *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7601.
30. M. Haruta, *J. Nanopart. Res.* **5** (2003) 3.
31. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, *Surf. Sci.* **76** (1978) 323.
32. T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **69** (3) (1978) 1267.
33. D.R. Rainer, M. Koranne, S.M. Vesecky, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **101** (50) (1997) 10769.
34. M.-F. Luo, X.-M. Zheng, *Appl. Catal. A: Gen.* **189** (1999) 15.
35. A.M. Venezia, L.F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, D. Horváth, L. Guzzi, *Appl. Catal. A: Gen.* **211** (2001) 167.
36. S.N. Pavlova, V.I. Savchenko, V.A. Sadykov, V.I. Zaikovskii, A.V. Kalinkin, *React. Kinet. Catal. Lett.* **59** (1) (1996) 103.
37. N.I. Jaeger, K. Möller, P.J. Plath, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* **1** (82) (1986) 3315.
38. S.K. Kulshreshtha, M.M. Gadgil, *Appl. Catal. B: Environ.* **11** (1997) 291.
39. M. Haruta, *Appl. Catal. A* **6** (2002) 102-115.