

# 掺杂铬对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的磁性和结构稳定性影响\*

陈林深<sup>a\*\*</sup>, 冯春木<sup>a</sup>, 傅毛生<sup>b</sup>, 陈诵英<sup>b</sup>

(浙江大学 a. 分析测试中心西溪分中心, b. 催化研究所, 杭州 310028)

**摘要:** 利用物理特性测试仪对共沉淀法制备的  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的磁性能进行测试, 发现掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  并经 350、600℃ 焙烧的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  样品, 饱和磁化强度  $M_s$  和剩磁  $M_r$  随掺杂量的增加而下降, 矫顽磁场强度  $H_c$  随掺杂量的增加而增加. XRD 平均晶粒测试结果显示, 样品的平均晶粒大小随掺杂量的增加而减小. 在共沉淀过程掺杂的  $\text{Cr}^{3+}$  经 600℃ 热处理后已进入  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  晶格. 晶格中的  $\text{Cr}^{3+}$  对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  分解  $\text{CO}_2$  的  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  循环反应性能产生很大影响. 纯  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  循环反应 15 次失活, 而掺 4%  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  循环反应 50 次仍然具有活性.

**关键词:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; 掺杂; 磁性能;  $\text{CO}_2$  分解

中图分类号: O482.52, O614.81 文献标识码: A

## Doping Effect of $\text{Cr}^{3+}$ on Magnetic Properties and Structure Stability of $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ \*

Chen Linshen<sup>a\*\*</sup>, Feng Chunmu<sup>a</sup>, Fu Maosheng<sup>b</sup>, Chen Songying<sup>b</sup>

(a. Center Laboratory at Xixi Campus, b. Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

**Abstract**  $\text{Cr}^{3+}$  doping  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  was prepared by mixed ions co-precipitation. The magnetic properties were investigated by the physical property measurement system. The saturation magnetization  $M_s$ , remanent magnetization  $M_r$  and coactivity  $H_c$  were calculated from 5 K hysteretic loops of different  $\text{Cr}^{3+}$  doping content  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  after being annealed at 350 and 600℃. With the increasing of  $\text{Cr}^{3+}$  content, for 350℃ annealing samples,  $M_s$  decreased from 32.49 to 18.11 emu/g,  $M_r$  decreased from 9.39 to 3.72 emu/g and  $H_c$  increased from 230 to 2500 Oe, for 600℃ annealing samples,  $M_s$  decreased from 44.59 to 21.73 emu/g,  $M_r$  decreased from 14.04 to 10.32 emu/g and  $H_c$  increased from 350 to 720 Oe, respectively. It was obviously shown that the magnetic properties of samples change corresponded to the doping content of  $\text{Cr}^{3+}$ . XRD measurement also showed that the crystallite size and cell parameter of samples decreased as the increasing of  $\text{Cr}^{3+}$  doping content. These results affirmed that  $\text{Cr}^{3+}$  entered the lattice of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  after being annealed at 600℃. The existence of  $\text{Cr}^{3+}$  in the structure of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dramatically raised the stability of the spinel structure and  $\text{CO}_2$  cycle decomposition times. Pure  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  lost its activity just after 15 cycle reactions, and the phase abundance of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  remained about 5%, while  $\text{Cr}^{3+}$  doping  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  still had some activities after 50 reaction times and the phase abundance of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  still had 20%.

**Key words**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , Doping, Magnetic properties,  $\text{CO}_2$  decomposition

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20277033).

\*\* Corresponding author, E-mail: chenls@zju.edu.cn Received 25 November 2002; in final form 13 March 2003.

## 1 引 言

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  作为功能材料和催化剂,一直受到研究者的重视. 上世纪 90 年代发现  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  经  $\text{H}_2$  还原形成氧缺位  $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $\delta > 0$ ) 后能与  $\text{CO}_2$  反应并夺取氧<sup>[1-3]</sup>, 可用于密闭空间中  $\text{CO}_2$  的清除, 对维持生命保障体系的正常运转具有很重要的意义. 密闭空间中清除  $\text{CO}_2$  同时水解  $\text{H}_2\text{O}$  使氧再生是一个不断循环的反应过程, 理论上要求  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  与  $\text{H}_2$  反应生成  $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $\delta > 0$ ),  $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  与  $\text{CO}_2$  反应恢复到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  这一循环反应能进行无限次. 事实上, 随着循环反应的进行,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  骨架结构逐步瓦解, 产生  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$  等杂质相, 体系中  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  含量越来越少. 由于  $\text{Fe}_3\text{C}$  等对分解  $\text{CO}_2$  无活性, 因此, 体系总的分解  $\text{CO}_2$  效果越来越差. 为提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的使用活性和寿命, 通过改善反应条件可以部分来实现, 但是通过掺杂等途径改进  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的结构、微结构, 提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  骨架结构的稳定性, 避免被  $\text{H}_2$  过度还原, 有可能大大延长循环反应寿命. 然而必须使掺杂的元素真正进入  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的晶格才能起稳定结构的作用.

本工作中采用混合离子共沉淀法制备掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  样品. 为弄清共沉淀过程  $\text{Cr}^{3+}$  是否进入到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  晶格, 考虑到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  分解  $\text{CO}_2$  的反应在  $350^\circ\text{C}$  以下进行, 以及  $350^\circ\text{C}$  焙烧后样品仍然很细, 无法通过晶胞参数的变化来判断, 而非磁的  $\text{Cr}^{3+}$  取代部分尖晶石结构中  $\text{Fe}^{3+}$  会引起样品磁性能的变化<sup>[4]</sup>. 因此, 采用测定掺  $\text{Cr}^{3+}$  前后样品的磁性能来证实  $\text{Cr}^{3+}$  是否进入  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的晶格. 同时考察了掺杂前后  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的循环反应性能的变化以说明掺杂的作用.

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

用分析纯  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{NaOH}$  为原料, 采用混合离子共沉淀法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . 反应时  $[\text{Ni}^{2+}] = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 1.2 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{NaOH}] = 3.0 \text{ mol/L}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔比为 1:2. 制备时先把两种金属离子充分混合, 在  $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 11 \sim 14$  条件下, 与  $\text{NaOH}$  并流共沉淀得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  沉淀物. 沉淀产物经充分洗涤、 $150^\circ\text{C}$  空气干燥, 再在空气气氛中  $350^\circ\text{C}$  焙烧 3 h. 同样条件制备掺杂 4%、

8% 铬(占  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔分数)的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  样品, 所得  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  样品供  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  循环反应、XRD 和磁性能测试用. 掺杂 0、4% 和 8% 铬的样品在空气气氛中  $600^\circ\text{C}$  焙烧 3 h 分别供 XRD 和磁性能测试.

### 2.2 XRD 测试

XRD 测定是在日本理学 D/max 2550PC 全自动多晶 X 射线衍射仪上进行. 实验条件:  $(293 \pm 1) \text{K}$ , 功率  $300 \text{ mA} \times 40 \text{ kV}$ ,  $\text{DS/SS}$  为  $1^\circ$ ,  $\text{RS}$  为  $0.3 \text{ mm}$ , 阶梯扫描方式收集数据, 阶宽  $0.02^\circ$ , 固定时间  $1 \text{ s}$ , 测试角度范围  $15^\circ \sim 100^\circ$ . XRD Rietveld 结构分析采用 Rietica 软件<sup>[5]</sup>. 平均晶粒用 Scherrer 公式求得.

### 2.3 磁性能测定

磁滞回线测定是在美国 Quantum Design 公司 PPMS-9 物理特性测试系统上进行的, 扫场速度为  $100 \text{ Oe/s}$ .

### 2.4 $\text{H}_2/\text{CO}_2$ 循环反应

$\text{H}_2/\text{CO}_2$  循环反应装置见文献 [6]. 反应温度为  $583 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2$  流量  $40 \text{ mL/min}$ , 每次循环反应时  $\text{H}_2$  还原时间为 3 h, 还原结束先把体系抽真空 10 min, 再用高纯 Ar 吹扫 10 min, 然后通入  $\text{CO}_2$  至  $0.1 \text{ MPa}$ , 立即记录反应开始时间, 总的分解反应时间为 4 h, 分别测定了掺杂 0、4% 样品的循环反应性能. 反应结束后, 样品冷却至室温再取出, 供 XRD 测试.

## 3 结果和讨论

表 1 是掺杂量分别为 0、4%、8% 的样品经  $350$ 、 $600^\circ\text{C}$  焙烧后平均晶粒大小.  $350^\circ\text{C}$  焙烧后的样品, 平均晶粒都很细, 尤其掺杂铬以后, 所得样品的平均晶粒值约是不掺杂样品的一半.  $600^\circ\text{C}$  焙烧导致样品平均晶粒增大, 而掺杂样品平均的均晶粒大小仍然比纯的样品小.

表 1 样品的平均晶粒大小

Table 1 Crystallite size of samples

| $\text{Cr}^{3+}$ content                    | 0    | 4%   | 8%   |
|---|------|------|------|
| Crystallite size/nm ( $350^\circ\text{C}$ ) | 6.3  | 3.2  | 2.9  |
| Crystallite size/nm ( $600^\circ\text{C}$ ) | 26.7 | 21.2 | 20.5 |

表 2 是经  $600^\circ\text{C}$  焙烧的不同掺杂量样品的晶胞参数大小. 由表 2 的数据可以发现, 随着掺杂量的增加, 样品的晶胞参数逐步减小.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  晶胞参数的文献值是  $0.834 \text{ nm}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  的离子半径为  $0.064 \text{ nm}$ ,

而 Fe<sup>3+</sup> 的离子半径为 0.067 nm<sup>[7]</sup>. 当 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格中的部分 Fe<sup>3+</sup> 被 Cr<sup>3+</sup> 取代, 将导致 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶胞参数的减小. 从 600℃ 焙烧样品的晶胞参数随掺铬量的增加而逐步减小的现象可以判断, 600℃ 焙烧样品中掺杂的 Cr<sup>3+</sup> 已进入 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶格中.

表 2 600℃ 焙烧样品的晶胞参数

Table 2 Cell parameter of samples calcined at 600℃

| Cr <sup>3+</sup> content | 0       | 4%      | 8%      |
|--------------------------|---------|---------|---------|
| Cell parameter/nm        | 0.83375 | 0.83294 | 0.83245 |

图 1 是掺杂量不同的样品经 350 和 600℃ 焙烧后在 5 K 条件下获得的磁滞回线, 表 3 是根据图 1 求得的样品饱和磁化强度 *M<sub>s</sub>*、剩磁 *M<sub>r</sub>* 和矫顽磁场强度 *H<sub>c</sub>*. 从表 3 的结果可知, 无论是 350℃ 还是 600℃ 焙烧的样品, 它们的磁性能与掺铬量都呈现有规律的变化, *M<sub>s</sub>* 和 *M<sub>r</sub>* 随掺铬量的增加而减小, 而 *H<sub>c</sub>* 则随掺铬量的增加而增加.

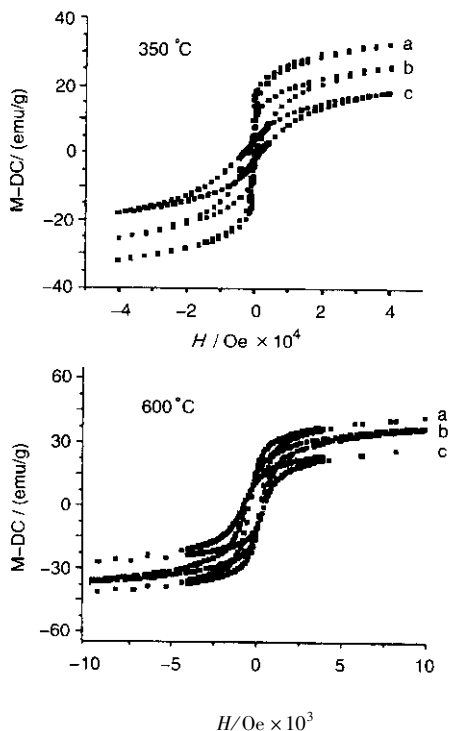


图 1 不同温度焙烧的样品 5 K 时磁滞回线  
曲线 a、b、c 的 Cr<sup>3+</sup> 含量分别为 0%、4%、8%

Fig. 1 5 K hysteresis loops of samples annealing at 350 , 600℃  
Patterns a , b and c correspond to samples of Cr<sup>3+</sup>  
containing 0 , 4% and 8% , respectively

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构内部的分子磁矩大小所决定, 分子磁矩大, 样品的 *M<sub>s</sub>* 和 *M<sub>r</sub>* 也大. 在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构中, Ni<sup>2+</sup> 和一半 Fe<sup>3+</sup> 位于八面体( B )位置, 另一半位于四面体( A )位置. 掺杂 Cr<sup>3+</sup> 时根据晶体场稳定化能, Cr<sup>3+</sup> 取代的是八面体( B )位的. Cr<sup>3+</sup> 掺杂 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的磁性( 分子磁矩 )是由 A、B 位上离子磁矩的反向排列而来的:

$$\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Cr}_x^{3+}]\text{O}_4$$

( *x* 为掺杂量, 分别为 0.08 , 0.16 )

$$m = (1 - x)m_{\text{Fe}} + m_{\text{Ni}} + xm_{\text{Cr}} - m_{\text{Fe}}$$

$$= m_{\text{Ni}} + x(m_{\text{Cr}} - m_{\text{Fe}})$$

*m* 为分子磁矩. 因为 Cr<sup>3+</sup> 有 3 个成单电子, Fe<sup>3+</sup> 有 5 个成单电子,

$$m_{\text{Cr}} - m_{\text{Fe}} \approx -2[\mu_{\text{B}}]$$

八面体位的部分 Fe<sup>3+</sup> 被掺杂离子 Cr<sup>3+</sup> 取代后, 所得尖晶石的磁性将变小. 另一方面, 由于掺杂后样品的平均晶粒更细, 其界面的原子间距会进一步变大, 这也将导致饱和磁化强度的降低, 并使 *H<sub>c</sub>* 增大<sup>[8]</sup>. 事实上, 表 3 的结果正好反映了这样的变化情况, 说明共沉淀样品经 600℃ 处理后 Cr<sup>3+</sup> 已进入 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的 B 位.

表 3 样品的磁性能参数

Table 3 The magnetic parameters of samples

| Calcined temp. | Parameters                     | Cr <sup>3+</sup> content |       |       |
|----------------|--------------------------------|--------------------------|-------|-------|
|                |                                | 0                        | 4%    | 8%    |
| 350℃           | <i>M<sub>s</sub></i> ( emu/g ) | 32.49                    | 26.04 | 18.11 |
|                | <i>M<sub>r</sub></i> ( emu/g ) | 9.39                     | 7.31  | 3.72  |
|                | <i>H<sub>c</sub></i> /Oe       | 230                      | 1800  | 2500  |
| 600℃           | <i>M<sub>s</sub></i> ( emu/g ) | 44.59                    | 41.06 | 21.73 |
|                | <i>M<sub>r</sub></i> ( emu/g ) | 14.04                    | 13.01 | 10.32 |
|                | <i>H<sub>c</sub></i> /Oe       | 350                      | 520   | 720   |

图 2 是掺杂前后 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品经 15 和 50 次循环反应后的 XRD Rietveld 图, 表 4 是 XRD Rietveld 分析结果. 从表 4 可知 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品经 15 次循环反应后, 样品已基本上转化成 Fe<sub>*x*</sub>Ni<sub>1-*x*</sub> 和 Fe<sub>3</sub>C 物相. 而掺入铬以后, 虽然经过 50 次循环反应, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相含量仍然有 20%, 分解 CO<sub>2</sub> 的活性还有初始活性的 40%, Fe<sub>*x*</sub>Ni<sub>1-*x*</sub> 和 Fe<sub>3</sub>C 相含量分别达到 41.20% 和 39.02%. 因此, 由于掺杂离子 Cr<sup>3+</sup> 的存在, 大大提高了 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的使用寿命.

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是铁氧体材料, 它的 *M<sub>s</sub>* 和 *M<sub>r</sub>* 是由

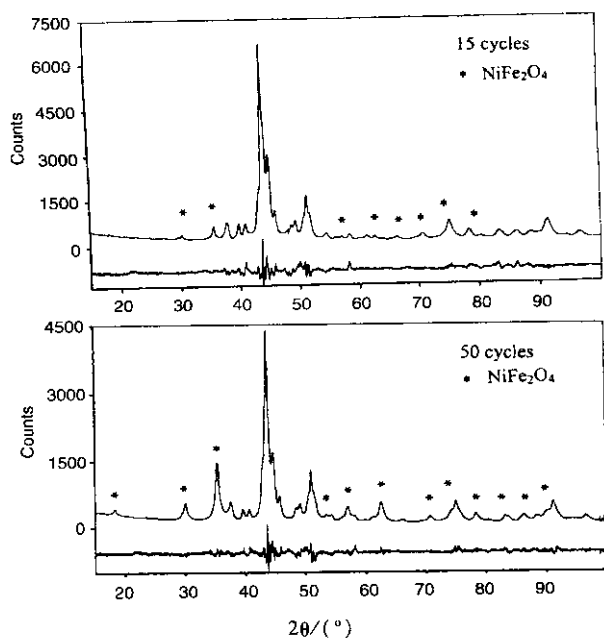


图2 掺铬 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品经循环反应后的 XRD Rietveld 图谱

Fig.2 XRD Rietveld pattern of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after reaction cycles

表4 样品的 XRD Rietveld 分析结果

Table 4 XRD Rietveld analysis results of samples

|                                      | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Cr <sup>3+</sup> doped NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|--------------------------------------|----------------------------------|---|
| Cycle times                          | 15                               | 50  |
| $R_{wp}$                             | 9.78                             | 11.25   |
| $R_p$                                | 7.25                             | 9.24  |
| $S$                                  | 1.79                             | 1.91  |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /%  | 4.93                             | 19.75   |
| Fe <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> /% | 48.15                            | 41.23   |
| Fe <sub>3</sub> C/%                  | 46.72                            | 39.02   |

$R_{wp}$  = weighted pattern factor,  $R_p$  = pattern factor,  $S$  = goodness of fit<sup>[9]</sup>.

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品进行 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 循环反应时,首先 H<sub>2</sub> 对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 还原使其变成氧缺位结构.还原时 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中 O<sup>2-</sup> 向晶格外迁移,与吸附的氢结合生成 H<sub>2</sub>O 并给出电子,同时 Fe<sup>3+</sup> 得到电子变成 Fe<sup>2+</sup> 保持电中性, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成为氧缺位结构.该缺位化合物与 CO<sub>2</sub> 反应时, Fe<sup>2+</sup> 氧化变成 Fe<sup>3+</sup>, O<sup>2-</sup> 向晶格内迁移,氧缺位的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 恢复至正常结构.由于 Ni<sup>2+</sup> 比 Fe<sup>3+</sup> 更易得到电子还原成 Ni, Ni 对 H<sub>2</sub> 的活化存在溢流作用<sup>[10]</sup>,进一步提高了氢的还原能力,以至少量的铁被还原出来与 Ni 形成合金.随着循环反应的进行,尖晶石结构骨架很快散架,因此循环反应寿命短. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 掺杂 Cr<sup>3+</sup> 后, Cr<sup>3+</sup> 占据

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构的 B 位,而 Fe-O-Cr 键比 Fe-O-Fe 键稳定<sup>[11]</sup>,因此, Cr<sup>3+</sup> 的掺入对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构具有稳定作用,使其晶格中的氧比纯 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 难被还原,同时晶体骨架中存在的 Cr<sup>3+</sup> 会产生钉扎作用,使得到的氧缺位化合物不易被过度还原并造成结构部分崩塌,从而能提高循环反应寿命.

## 4 结论

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品掺杂 Cr<sup>3+</sup> 前后  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  都产生很大变化,说明共沉淀样品热处理后 Cr<sup>3+</sup> 进入 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格,取代尖晶石结构 B 位的部分 Fe<sup>3+</sup>.进入 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格的 Cr<sup>3+</sup> 能大大提高 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4- $\delta$</sub>  骨架结构的稳定性,使 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 循环反应寿命延长,纯 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 循环反应 15 失活,而掺 4% Cr<sup>3+</sup> 的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 循环反应 50 次仍然具有活性,为实用化提供很好的依据.

## 参考文献

- [1] Tsuji M, Yamamoto T, Tamaura Y, et al. *Applied Catalysis A: General*, 1996, **142**: 31
- [2] Wada Y, Yoshida T, Tsuji M, et al. *Energy Convers Mgmt.*, 1995, **36**: 641
- [3] Kato H, Kodama T, Tsuji M, et al. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**: 5689
- [4] Kwang Pyo Chae, Young Bae Lee, Jae Gwang Lee, et al. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, **220**: 59
- [5] Howard C J, Hunter B A. A Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron powder Diffraction Patterns, Lucas Heights Research Laboratories, Australia, 1997. 2
- [6] Kodama T, Tominaga K, Tabata M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 1287
- [7] Qian Yitai (钱逸泰). *An Introduction to Chemical Crystallography (结晶化学导论)*, Hefei (合肥): University of Science and Technology of China Press (中国科学技术大学出版社), 1999.
- [8] Zhang Lide (张立德), Mou Jimei (牟季美). *Nanomaterials and Nanostructure (纳米材料和纳米结构)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2002.
- [9] Young R A. *The Rietveld Method*, Oxford Science Publication, 1993. 22
- [10] Li Yumin (李玉敏). *Fundamental of Industrial Catalysis (工业催化原理)*, Tianjin (天津): Tianjin University Press (天津大学出版社), 2000.
- [11] Topsøe H, Boudart M. *J. Catal.*, 1973, **31**: 346