

可循环磁性 Pt/Fe₃O₄-MCNT 催化剂上的肉桂醛选择性加氢反应

余建雁¹ 宋绍飞¹ 叶素芳² 肖 强^{*,1} 钟依均¹ 叶向荣¹ 朱伟东¹

(¹ 浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料省部共建教育部重点实验室, 金华 321004)

(² 金华职业技术学院, 金华 321007)

摘要: 采用多步法依次将制备的 Fe₃O₄ 纳米颗粒和 Pt 纳米颗粒负载到多壁碳纳米管 (MCNT) 上得到 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂, 以 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、超导量子干涉磁强计(SQUID)和热重-差热分析(TG-DTA) 对 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂的结构和磁性质进行了表征。研究发现预制备的 Fe₃O₄ 纳米颗粒与 Pt 纳米颗粒均匀地分散于 MCNT 上, 新制备以及多次使用后的 Pt/Fe₃O₄-MCNT 室温下都具有良好的超顺磁性。研究了 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂上的肉桂醛选择性加氢反应, 结果显示催化剂具有良好的 C=O 加氢活性, 肉桂醛转化率在 50% 左右时, 肉桂醇选择性可达 96% 以上。尺寸均一的 Pt 粒子均匀的分散在催化剂上可能是催化剂具有良好的 C=O 加氢选择性的重要原因。在外加磁场作用下催化剂可以高效地从液相反应体系中分离, 经多次循环使用后仍具有良好的催化性能。

关键词: Pt; 磁性催化剂; C=O 选择性; 肉桂醇; 超顺磁性; 加氢

中图分类号: O614.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)02-0271-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.025

Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde on Magnetically Recyclable Pt/Fe₃O₄-MCNT Catalysts

YU Jian-Yan¹ SONG Shao-Fei¹ YE Su-Fang² XIAO Qiang^{*,1}

ZHONG Yi-Jun¹ YE Xiang-Rong¹ ZHU Wei-Dong¹

(¹Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,
Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(²Jinhua College of Vocation and Technology, Jinhua, Zhejiang 321007, China)

Abstract: A multi-step method was adopted to prepare a magnetic Pt/Fe₃O₄-MCNT catalyst by loading as-prepared Fe₃O₄ and Pt nanoparticles onto multi-walled carbon nanotubes (MCNT). The structure and magnetic properties of the prepared Pt/Fe₃O₄-MCNT catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), superconducting quantum interference device (SQUID), and thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA). The results reveal that the as-prepared Fe₃O₄ and Pt nanoparticles are well dispersed on the MCNT. Additionally, the magnetic measurements show that both fresh and recycled magnetic Pt/Fe₃O₄-MCNT catalysts display excellent superparamagnetic properties at room temperature. The selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol was performed on the magnetic Pt/Fe₃O₄-MCNT catalyst, showing a superior activity in the hydrogenation of the C=O bond. A selectivity of 96% to cinnamyl alcohol can be achieved at a cinnamaldehyde conversion of about 50%. The reason of the good selectivity probably ascribes to the high dispersion of the uniformed Pt particles on the MCNT. Additionally, the catalyst can be easily recovered from the reaction medium under the external magnetic field and maintain its catalytic properties after used for several recycles.

Key words: Pt; magnetic catalyst; C=O selectivity; cinnamyl alcohol; superparamagnetic; hydrogenation

收稿日期: 2013-05-04。收修稿日期: 2013-07-15。

浙江省自然科学基金(No.Y4100295)、浙江省高校重大科技攻关项目(No.ZD2007002)和浙江省科技创新团队(No.2011R09020-05)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiaoq@zjnu.cn, Tel: 0579-82283457

0 引言

肉桂醛(CAL)是一种典型的含有 C=C 和 C=O 共轭双键的 α,β -不饱和醛,其 C=O 加氢产物肉桂醇(COL)广泛用于香精香料、化妆品、医药、杀菌剂的合成^[1-2]。然而热力学上,C=O 键能($715\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)较 C=C 键能($615\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)高,使得肉桂醛 C=O 键加氢反应具有很大挑战性^[3-8]。另一方面,肉桂醛具有较高的沸点($\sim 248\text{ }^{\circ}\text{C}$),其催化加氢反应通常是液相釜式反应,基于过滤分离的催化剂回收方法效率较低,且易造成催化剂和活性组分的流失。而将金属催化剂制成磁性催化剂,在外加磁场下可与液相反应体系快速分离,可大大提高催化剂的回收效率^[9-11]。最近,我们课题组报道了多元醇法制备 Pd/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂,该催化剂在外加磁场下能与液相反应体系高效分离,并显示了良好的循环使用性能,但该磁性催化剂加氢选择性较差,产物主要为 C=C 键加氢产物氢化肉桂醛和过氢产物苯丙醇,产物中肉桂醇收率很低^[12]。

金属 Pt 催化剂在 α,β -不饱和醛选择性加氢反应中具有良好的 C=O 键加氢选择性^[3,7,15-21],研究报道,金属粒子尺寸对催化性能有重要影响^[7,23-25],尺寸均一、大小适中的金属粒子是获得高选择性的关键。通过传统的沉积还原法制备的 Pt 基催化剂,往往会导致 Pt 粒子大小不均^[26-29],从而降低加氢性能。鉴于此,本文拟采用多步负载的方法制备 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂,首先采用多元醇法制备颗粒大小均一的 Fe₃O₄ 纳米颗粒^[30],将其负载到 MCNT 上制得 Fe₃O₄-MCNT 磁性复合材料,然后采用以油胺为保护剂制备颗粒大小均一的 Pt 纳米颗粒^[31],再将其负载到 Fe₃O₄-MCNT 磁性复合材料上得 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂,该磁性催化剂显示了良好的肉桂醛催化加氢活性和 C=O 加氢选择性,并能在外加磁场下方便地与液相体系分离,显示了良好的循环利用性能。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

多壁碳纳米管(MCNT),北京天奈科技有限公司;浓硝酸[纯度 65%~68%(w)],浙江中星化工试剂有限公司;乙酰丙酮铁[Fe(acac)₃,纯度大于 99%],三甘醇(纯度 99%),天津市光复精细化工研究所;乙酸乙酯(纯度大于 99.5%),无水乙醇(纯度大于 99.7%),上海联试化工试剂有限公司;氯铂酸 [H₂PtCl₆·6H₂O,纯度大于 37.5%(w)],肉桂醛(CAL,纯度 98%),油胺(纯度 80%~90%),四正辛基溴化铵(TOABr,纯度 98%),阿拉丁试

剂有限公司;硼氢化钠[NaBH₄,纯度 96%(w)],国药集团化学试剂有限公司;高纯氮(纯度 99.999%),高纯氢(纯度 99.999%),浙江金华大通气体有限公司。

1.2 磁性复合材料与催化剂的制备

1.2.1 多元醇法制备磁性纳米颗粒

称取 2 mmol Fe(acac)₃,加入 25 mL 三甘醇,超声 10 min,在 N₂ 气氛保护下加热至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 0.5 h,然后再升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 0.5 h,冷却至室温。加入 10 mL 无水乙醇和 20 mL 乙酸乙酯洗涤 Fe₃O₄ 样品颗粒,放置强磁场中分离,移除上层液,重复洗涤多次,80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜,得到 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒。

1.2.2 碳纳米管磁性复合材料的制备

称取 0.009 g Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒和 0.3 g MCNT,加入 30 mL 无水乙醇,超声 60 min,搅拌过夜,抽滤,乙醇洗涤,80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h。样品记为 Fe₃O₄-MCNT (Fe₃O₄ 含量为 3.0wt.%)。

1.2.3 磁性催化剂的制备

称取 0.1 g TOABr 加入 20 mL 甲苯中,完全溶解后加入 6 mL H₂PtCl₆ 溶液 ($7.69\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),再加入 0.022 mL 油胺(与氯铂酸物质的量比为 2:1),混合搅拌 2 h,然后加入过量的 NaBH₄ 溶液(与氯铂酸物质的量比为 10:1),搅拌 2 h 后加入 50 mL 乙醇,离心分离,乙醇洗涤 2~3 次,得到 Pt 纳米颗粒。Pt 纳米颗粒中加入 10 mL 甲苯,超声分散,再加入 0.3 g Fe₃O₄-MCNT,使 Pt 在 Fe₃O₄-MCNT 上的负载量为 3.0wt.%,超声 1 h,搅拌过夜后过滤,乙醇洗涤,80 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘干 12 h。样品记为 Pt/Fe₃O₄-MCNT。

1.3 催化剂表征

采用荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相组成,Cu K α , $\lambda=0.154\text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 $2.4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描步长 0.03° ;透射电镜(TEM)分析在日本 JEOL 公司 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜上进行,加速电压 200 kV;扫描电镜(SEM)和 X 射线能量色散谱(EDX)分析在日本日立公司 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜上进行,EDX 的元素分析范围为 Be4~U92;磁性质测试在美国 Quantum Design 公司 SQUID 磁学测量系统(MPMS)上进行,测试温度:27 $^{\circ}\text{C}$;热重-差热分析(TG-DTA)在德国 Netzsch STA 449 C 型热分析仪上进行,温度范围 25~900 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,空气气氛。

1.4 催化剂活性评价

肉桂醛选择性加氢反应在 50 mL 反应釜中进行。肉桂醛 2 mL,乙醇 16 mL,蒸馏水 2 mL,催化剂用量

0.1 g, 氢气压力为 1.4 MPa。反应前釜内空气用氮气置换 2 次后再用氢气置换 5 次, 待温度达到 80 °C, 立即充入氢气至设定压力, 同时调节搅拌速率为 1 000 r·min⁻¹, 此时记为反应起始点, 反应 3 h 后利用磁铁分离催化剂和反应液。反应液在岛津 GC-2014 气相色谱上分析, FID 检测器, DB-5 毛细管柱。反应完后催化剂加入一定量无水乙醇洗涤, 80 °C 真空干燥后进行下一次加氢反应。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管磁性复合材料与催化剂表征

2.1.1 XRD

图 1 为 MCNT、Fe₃O₄-MCNT 和 Pt/Fe₃O₄-MCNT 的 XRD 谱图。由图可以看出, 样品在 26.0° 和 42.7° 处均有 2 个峰, 对应 MCNT 中石墨片层的衍射峰 (图 1a)。Fe₃O₄-MCNT 在 35.5° 处出现新特征峰 (图 1b), 归属于磁性物种 Fe₃O₄(311) 晶面的特征衍射峰, 说明制备的材料为碳纳米管磁性复合材料。同时 Fe₃O₄ 负载量仅为 3wt.%, 因而 Fe₃O₄-MCNT 的磁性特征衍射峰并不是很强。Pt/Fe₃O₄-MCNT 催化剂 XRD 图中除了观察到 MCNT 和磁性物种 Fe₃O₄ 外, 还观察到 Pt(111) 晶面衍射峰, 表明 Pt 成功负载到多壁碳纳米管磁性复合材料上 (图 1c)。Pt/Fe₃O₄-MCNT 循环使用 4 次后, Pt(111) 晶

面衍射峰强度并未有明显降低, 说明催化剂中 Pt 纳米颗粒没有明显脱落; 而磁性物种 Fe₃O₄ 的衍射峰强度略有降低, 且并未观察到其它铁氧化物的峰, 推测催化剂多次使用过程中可能有部分 Fe₃O₄ 颗粒脱落 (图 1d)。

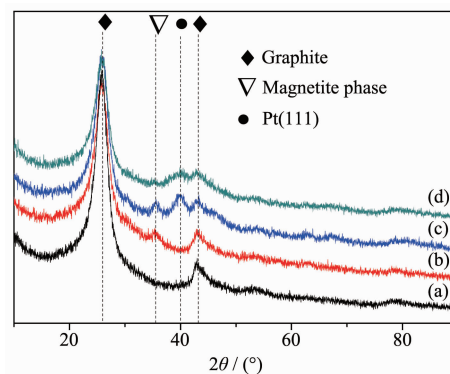


图 1 MCNT、Fe₃O₄-MCNT 和 Pt/Fe₃O₄-MCNT 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of MCNT (a), Fe₃O₄-MCNT (b), Pt/Fe₃O₄-MCNT (c), and four-recycling used Pt/Fe₃O₄-MCNT (d)

2.1.2 TEM

由 TEM 图可知, 制备的 Fe₃O₄ 磁性粒子大小均一, 大小约为 6~7 nm, 同时高分辨电镜照片测量磁性粒子的晶面间距约为 0.25 nm, 这归属于 Fe₃O₄ 晶体的

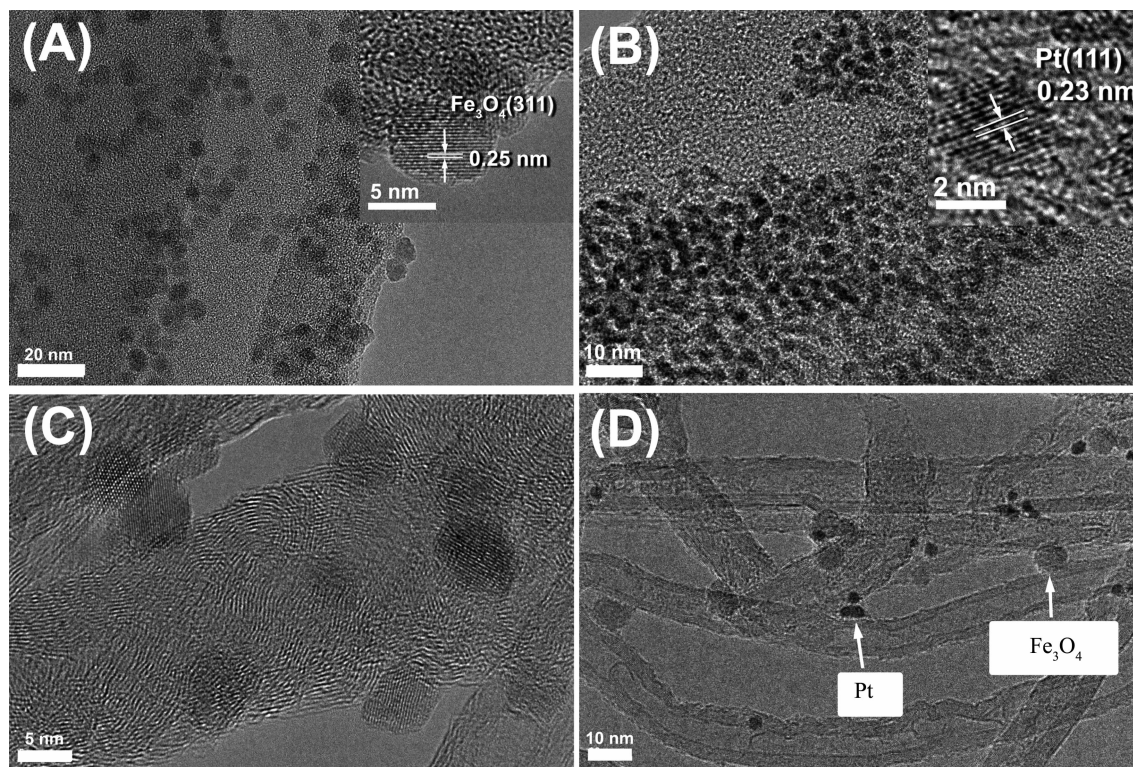


图 2 Fe₃O₄ 颗粒、Pt 颗粒、Fe₃O₄-MCNT 和 Pt/Fe₃O₄-MCNT 的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Fe₃O₄ nanoparticles (A), Pt nanoparticles (B), Fe₃O₄-MCNT (C), and Pt/Fe₃O₄-MCNT (D)

(311)晶面(图 2A)。制备的 Pt 纳米颗粒尺寸均一,大小约 2~3 nm, 尺寸均一的 Pt 纳米颗粒有助于催化选择性的提高。高分辨电镜照片上可观察到 Pt 的(111)晶面,其间距约为 0.23 nm(图 2B)。Fe₃O₄-MCNT 的 TEM 照片显示 Fe₃O₄ 磁性粒子均匀的分散到多壁碳纳米管上,粒子尺寸并未发生变化(图 2C)。当 Pt 颗粒负载到 Fe₃O₄-MCNT 磁性碳纳米管上后,Pt 与 Fe₃O₄ 颗粒大小并未改变,Pt 与 Fe₃O₄ 颗粒在 MCNT 上呈高度分散状态(图 2D)。

2.1.3 磁性质

图 3 是样品 Fe₃O₄-MCNT、Pt/Fe₃O₄-MCNT 和重复使用 4 次后的 Pt/Fe₃O₄-MCNT 室温下的磁化曲线。从图中可以看出,3 个样品的剩余磁化强度和矫顽力接近于零,表现出了良好的超顺磁性。Fe₃O₄-MCNT 的磁饱和强度为 2.5 emu·g⁻¹,负载 Pt 后,碳纳米管磁性复

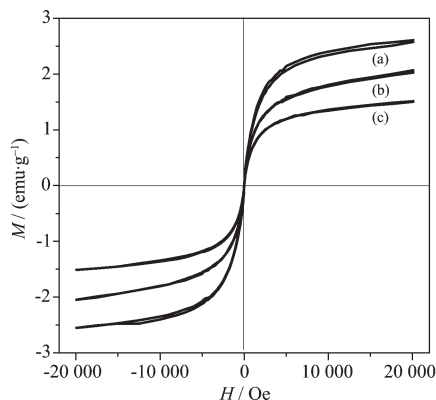


图 3 Fe₃O₄-MCNT 和使用前后 Pt/Fe₃O₄-MCNT 室温下的磁化曲线

Fig.3 Magnetization curves of Fe₃O₄-MCNT (a), fresh Pt/Fe₃O₄-MCNT (b), and the four-recycling used Pt/Fe₃O₄-MCNT at room temperature

合材料仍具有很好的超顺磁性,磁饱和强度略微减小(2.0 emu·g⁻¹),这可能是因为负载 Pt 后单位质量催化剂上的 Fe₃O₄ 量减少所致。Pt/Fe₃O₄-MCNT 经重复使用 4 次后,仍具有良好的超顺磁性,但是磁饱和强度有所降低(1.5 emu·g⁻¹),结合 XRD 表征结果,可能的原因是催化剂在反复使用过程中,有部分 Fe₃O₄ 颗粒从催化剂上脱落。

新制备和重复使用 4 次后的 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂分别分散到乙醇中,形成黑色悬浊液(图 4A, C),此悬浊液在重力场下很稳定,静置数小时后仅有少量沉降。而将此悬浊液置于外磁场后,使用前后的 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂能与乙醇迅速分离,5 min 后磁性催化剂被完全吸引到磁铁端,同时溶液呈透明状,表明催化剂在磁场作用下可与液相体系高效分离。虽然循环使用 4 次后的催化剂的磁饱和强度有所降低,但仍然显示了良好的磁性分离性能。

2.1.4 TG-DTA

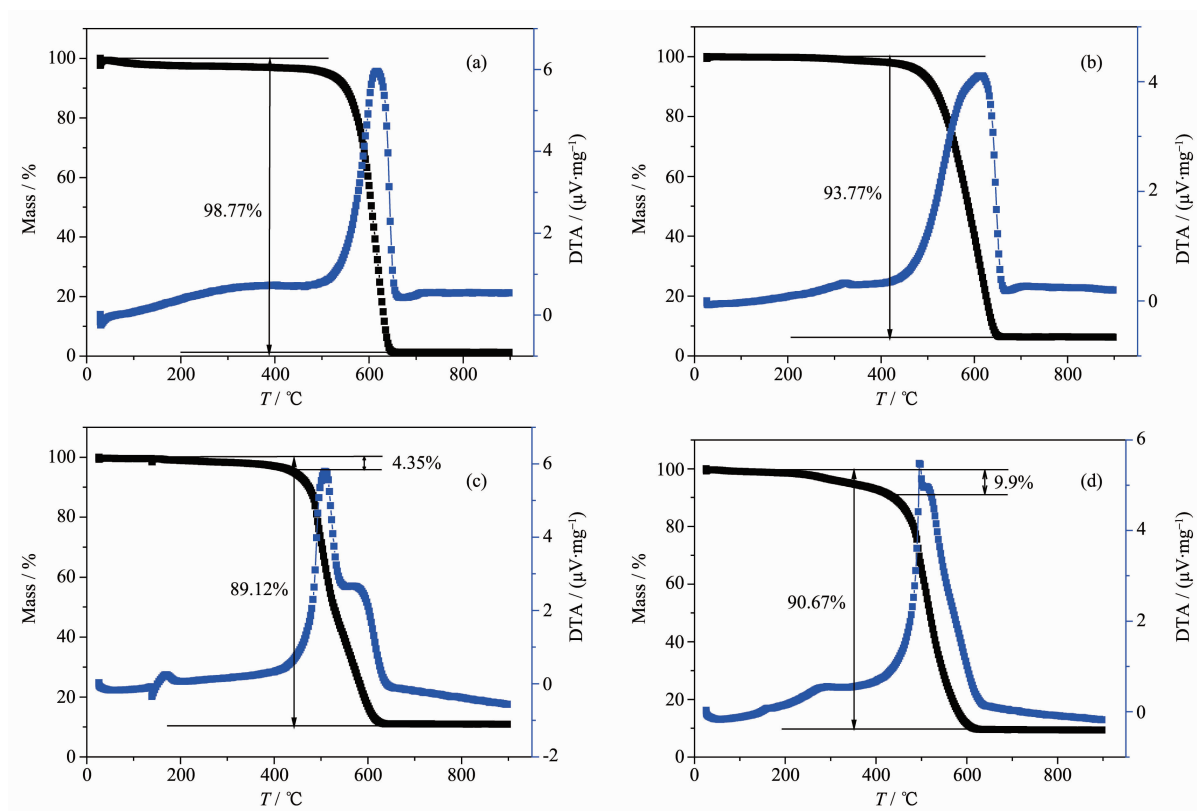
图 5 为 MCNT、Fe₃O₄-MCNT 和 Pt/Fe₃O₄-MCNT 的 TG-DTA 图。由图 5a 可知,MCNT 完全燃烧后,有大约 1.23wt% 的剩余质量,为 MCNT 制备过程中残留的金属催化剂的氧化物。图 5b 为 Fe₃O₄-MCNT 热重-差热分析(TG-DTA)图,从失重的质量来看,最终剩余质量为 6.23wt%,除去 MCNT 中的金属氧化物,认为最终 Fe₂O₃ 的含量为 5.0wt%,从而计算出 Fe₃O₄ 的含量为 4.83wt%。对比使用前后的 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂的 TG-DTA 图,发现两者的总失重分别为 89.12% 和 90.67%,其中认为 450 °C 以前的失重为有机物残留,分别扣除有机物含量后重新归一化,两者失重分别为 88.63% 和 89.64%,可计算出 Fe₃O₄ 脱落质量为 0.98%,脱落率为 20.3%。这与磁滞回线中磁性催化剂



(A, B) Pt/Fe₃O₄-MCNT (fresh), (C, D) Pt/Fe₃O₄-MCNT (four-recycling used)

图 4 使用前后样品分散在乙醇中对磁体响应的照片

Fig.4 Photographs of the samples dispersed in ethanol and separated by the magnet

图 5 MCNT, Fe₃O₄-MCNT 和 Pt/Fe₃O₄-MCNT 的热重-差热分析(TG-DTA)图Fig.5 TG-DTA curves of MCNT (a), Fe₃O₄-MCNT (b), fresh Pt/Fe₃O₄-MCNT (c), and the four-recycling used Pt/Fe₃O₄-MCNT (d)表 1 Pt/Fe₃O₄-MCNT 上的肉桂醛加氢反应结果Table 1 Results on the hydrogenation of cinnamaldehyde on the Pt/Fe₃O₄-MCNT catalyst

Cycle	Conversion / %	Selectivity / %		
		HCAL	COL	HCOL
1	52.2	2.9	96.3	0.8
2	51.2	2.0	96.5	1.5
3	48.4	2.5	95.5	2.0
4	49.0	2.0	96.2	1.8

Reaction conditions: $T=353\text{ K}$, $t=3\text{ h}$, catalyst amount: 0.1 g, CAL dose: 2 mL, ethanol (solvent) dose: 16 mL, H₂O (solvent) dose: 2 mL, initial H₂ pressure: 1.4 MPa, stirring rate: 1 000 r·min⁻¹; HCAL: hydrocinnamaldehyde, COL: cinnamyl alcohol, HCOL: hydrocinnamyl alcohol.

循环使用 4 次后,磁饱和强度下降(25%)相当,从而进一步说明磁性催化剂经循环使用后磁性下降的原因是由于 Fe₃O₄ 磁性颗粒脱落所致。

2.2 肉桂醛加氢反应

Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂具有良好的肉桂醛催化加氢性能,在考察的条件下反应 3 h 后,首次转化率可达 52.2%。与 Pd/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂^[12]不同的是,Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂上肉桂醇选择性可达 96.3%,仅有少量氢化肉桂醛和氢化肉桂醇生成,显示了良好的 C=O 加氢选择性。由于预先制备的 Pt 纳米颗粒尺寸均一(2~3 nm),因而分散到 Fe₃O₄-MCNT 磁性

复合材料上后制备的 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂具有较高的产物选择性。磁性催化剂经 4 次循环使用后,催化性能没有明显的下降,肉桂醛转化率和肉桂醇选择性分别为 49%和 96.2%。由此可以看出,制备的 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催化剂具有良好的 C=O 加氢活性,且在磁场作用下可以与液相反应体系实现高效分离,具有良好的循环使用性能。

3 结 论

通过多步负载法将预制备的 Fe₃O₄ 和 Pt 纳米颗粒负载到 MCNT 上成功得到了 Pt/Fe₃O₄-MCNT 磁性催

化剂, 该磁性催化剂上 Fe_3O_4 和 Pt 纳米颗粒尺寸均一, 具有良好的超顺磁性。肉桂醛加氢反应结果显示, 催化剂具有良好的催化性能, 首次转化率可达 52.2%, 肉桂醇的选择性可达 96.3%, 在强磁场作用下催化剂可以高效地从液相反应体系中分离, 经 4 次循环使用后催化反应转化率和肉桂醇选择性没有明显下降。

参考文献:

- [1] XU Ke-Xun(徐克勋). *Handbook of Fine Organic Industrial Chemicals and Intermediates*(精细有机化工原料及中间体手册). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**:110
- [2] Rylander P N. *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*. New York: Academic Press, **1979**.
- [3] Delbecq F, Sautet P. *J. Catal.*, **1995**,**52**:217-236
- [4] Galvagno S, Capannelli G. *J. Mol. Catal. A*, **1991**,**64**:237-246
- [5] Gutierrez V, Alvarez M, Volpe M. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**,**437**:72-78
- [6] Neri G, Arrigo I, Corigliano F, et al. *Catal. Lett.*, **2011**,**141**:1590-1597
- [7] Plomp A J, Vuori H, Krause A O I, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**,**351**:9-15
- [8] Zheng R Y, Porosoff M D, Weiner J L, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**,**419**:126-132
- [9] WANG Hua-Yu(王华瑜), ZHANG Chang-Bin(张长斌), HE Hong(贺泓), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**,**26**(7):1873-1878
- [10] Abu-Reziq R, Wang D, Post M, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2007**,**349**:2145-2150
- [11] WU Ding-Ping(伍定萍), XU Ling(徐玲), XIAO Qiang(肖强), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2012**,**26**(4):308-313
- [12] XU Ling(徐玲), SHEN Xiao-Xu(沈晓旭), XIAO Qiang(肖强), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**,**27**(8):956-960
- [13] LIU Zi-Li(刘自力), LIU Qi-Hai(刘其海), WANG Peng-Hua(汪鹏华), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2007**,**21**(2):15-121
- [14] MENG Qi(孟琦), LI He-Xing(李和兴). *J. Mol. Catal.*(分子催化), **2009**,**23**(1):56-61
- [15] Dhanagopal M, Duraiswami D, Valentine R A, et al. *J. Catal. (China)*(催化学报), **2010**,**31**:1200-1208
- [16] Guo Z, Chen Y T, Li L S, et al. *J. Catal.*, **2010**,**276**:314-326
- [17] Plomp A J, Schubert T, Storr U, et al. *Top. Catal.*, **2009**,**52**:424-430
- [18] Cao X M, Burch R, Hardacre C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:19819-19827
- [19] ZHENG Hai-Ying(郑海影), XIE Guan-Qun(谢冠群), WANG Xiao-Xia(王晓霞), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**,**26**(12):3273-3277
- [20] ZHAO Lei(赵磊), XU Xiang-Sheng(许响生), ZHANG Kai-Chao(张凯超), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**:923-927
- [21] YU Tie-Ming(俞铁铭), LI Yan(李艳), XU Xiao-Ling(徐晓玲), et al. *J. Chem. Ind. Eng.(China)*(化工学报), **2009**,**60**:1668-1672
- [22] Wu B H, Huang H Q, Yang J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:3440-3443
- [23] Claus P, Bruckner A, Mohr C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(46):11430-11439
- [24] Zhou W J, Lee J Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(10):3789-3793
- [25] Ruta M, Semagina N, Kiwi-Minsker L. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(35):13635-13641
- [26] TANG Ya-Wen(唐亚文), BAO Jian-Chun(包建春), ZHOU Yi-Ming(周益明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(8):905-908
- [27] YAO Yan-Li(姚彦丽), ZHANG Dai(张岱), XIA Xing-Hua(夏兴华). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**(5):905-908
- [28] FU Xiao-Bo(傅小波), YU Hao(余皓), PENG Feng(彭峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(6):1148-1157
- [29] Giroir-Fendler A, Richard D, Gallezot P. *Catal. Lett.*, **1990**, **5**:175-182
- [30] Cai W, Wan J Q. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**305**:366-370
- [31] Mazumder V, Sun S H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(13):4588-4589