

不同方法合成的沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)的表征和催化性能

刘明明 吕文苗 史秀锋 范彬彬* 李瑞丰

(太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

摘要: 以二甲基咪唑为有机连接体和以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Zn 源, 在甲醇与氨水的混合溶液、甲醇和 DMF 3 种不同的合成体系中合成了沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8(分别记为 ZIF-8(NH_4OH)、ZIF-8(MeOH)和 ZIF-8(DMF)), 并采用 XRD、FTIR、 N_2 吸附、SEM、TPD 及 Knoevenagel 缩合反应等手段对所合成材料进行了表征。结果表明, 采用这 3 种不同的合成方法均可成功制备出 ZIF-8, 所合成的 ZIF-8 的形貌基本一致, 但其晶粒大小和酸碱性能有较大区别, 同 ZIF-8(NH_4OH)和 ZIF-8(DMF)相比, ZIF-8(MeOH)晶粒分布集中、平均粒径较小且具有较大的外比表面积和较多的酸碱位。不同方法合成的 ZIF-8 在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能有很大差异, ZIF-8(MeOH)催化活性明显高于 ZIF-8(DMF)和 ZIF-8(NH_4OH), 其较高的催化活性, 同其较大的外比表面积和酸碱性能密切相关。

关键词: 金属-有机骨架材料; ZIF-8; 多相催化; Knoevenagel 缩合反应; 苯甲醛; 丙二腈

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)03-0579-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.009

Characterization and Catalytic Performance of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Synthesized by Different Methods

LIU Ming-Ming LÜ Wen-Miao SHI Xiu-Feng FAN Bin-Bin* LI Rui-Feng

(Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A series of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) samples was synthesized in a mixture of methanol and aqueous ammonia, methanol, and DMF, respectively (denoted as ZIF-8 (NH_4OH), ZIF-8 (MeOH) and ZIF-8 (DMF)) with 2-methylimidazole as an organic linker and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ or $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as Zn source. The physicochemical properties and catalytic performance of the samples were characterized by XRD, FTIR, N_2 adsorption, SEM, TPD and Knoevenagel reaction. The results show that ZIF-8 can be synthesized by three methods and the samples synthesized by different methods have similar morphologies, but different particle sizes and acid-base properties. ZIF-8 (MeOH) has much narrower particle size distribution, smaller particle size as well as more acid and base centers than those of ZIF-8 (NH_4OH) and ZIF-8 (DMF). The ZIF-8 samples exhibit significant difference in catalytic performance for Knoevenagel reaction from benzaldehyde and malononitrile. ZIF-8(MeOH) is the most effective catalyst. The higher catalytic activity of the ZIF-8 (MeOH) sample is closely related with its higher external surface area and acid-base properties.

Key words: metal-organic frameworks; ZIF-8; heterogeneous catalysis; knoevenagel condensation reaction; benzaldehyde; malononitrile

收稿日期: 2013-05-27。收修改稿日期: 2013-10-08。

国家自然科学基金(No.20971095)和山西省回国留学人员科研(No.2013-047)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fanbinbin@tyut.edu.cn

0 引言

金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是由金属离子与有机配体通过自组装过程而生成的一类新型多孔材料,具有比表面积大,孔道结构规整,孔道和表面化学性质可调变等特征,在吸附、分离和催化等方面均表现出了广阔的应用前景^[1-3]。沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)是MOFs材料的一种,它是由过渡金属原子(Zn/Co)与咪唑或咪唑衍生物连接而生成的一类新型的、具有沸石拓扑结构的纳米多孔材料。ZIFs不仅具有上述MOFs的优点,而且同MOFs材料相比,其具有更优良的热和水热稳定性^[4-5]。ZIF-8是ZIFs材料中最具有代表性的一种,ZIF-8骨架结构由金属Zn离子与甲基咪唑酯(mIm)中的N原子相连形成的 ZnN_4 四面体结构单元构成,拓扑结构与方钠石(sodalite, SOD)类似,每个单元晶胞包含2个SOD笼,SOD笼直径为1.16 nm,每个SOD笼通过6个Zn原子组成的六元环笼口相连,六元环笼口直径为0.34 nm,其比表面积可达 $1\,400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,热稳定性可达 $420\text{ }^\circ\text{C}$ ^[6-7]。ZIF-8是目前研究最为广泛的一类ZIFs材料,对其应用研究已涉及气体吸附、分离、储氢和催化等多个领域^[8-10]。在催化应用方面,ZIF-8因其所具有的独特孔道结构、高的热稳定性、表面积及表面酸碱性能等特点,在作为非均相催化剂和催化剂载体方面显示出一定潜在的优越性^[11-14]。

ZIF-8通常可通过下列3种研究较多且较为成熟的方法进行合成,即:将2-甲基咪唑和硝酸锌置于甲醇溶液中于室温下进行合成^[6];将2-甲基咪唑和氢氧化锌置于甲醇和氨水的混合溶液中于室温下进行合成^[15];将2-甲基咪唑和硝酸锌置于DMF中进行溶剂热合成^[16]。尽管我们可从合成方法的过程对这3种方法的合成特点有所了解,但目前尚未有对采用这些方法所合成材料的物化性能进行较为详细的比较研究。基于ZIF-8在吸附分离及作为催化剂和催化剂载体上的重要性,本工作采用上述3种不同方法合成了ZIF-8材料,通过XRD、FTIR、 N_2 吸附、SEM和TPD等手段对所合成的ZIF-8材料的物化性能进行了较为详细的表征,并选择Knoevenagel缩合这一合成精细化工产品的重要反应为探针反应,对所合成ZIF-8的催化性能进行考察。旨在通过以上的研究为基于ZIF-8材料方面的应用和性能改进方面提供有价值的信息。

1 实验部分

1.1 ZIF-8 催化剂的制备

参照文献的合成方法^[6],将70 mL含有3.3 g 2-甲基咪唑的甲醇溶液加入到70 mL含有1.5 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液中,室温搅拌24 h,离心分离,所得固体用50 mL甲醇洗涤3次,80 $^\circ\text{C}$ 过夜干燥,所得样品记为ZIF-8(MeOH);参照文献的合成方法^[15],将20 mL含有1.29 g 2-甲基咪唑的甲醇溶液缓慢加入到100 mL含有0.78 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的氨水(25% V/V)中,室温搅拌48 h,离心分离,用50 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}(1:1, \text{V/V})$ 的混合溶液洗涤3次,80 $^\circ\text{C}$ 过夜干燥,所得样品记为ZIF-8(NH_4OH);参照文献的合成方法^[16],将0.89 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.49 g 2-甲基咪唑溶于80 mL DMF中,随后将上述混合液转移至带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中,以5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至140 $^\circ\text{C}$,晶化24 h,离心分离,用50 mL DMF和甲醇各洗涤3次,于80 $^\circ\text{C}$ 下过夜干燥,所得样品记为ZIF-8(DMF)。

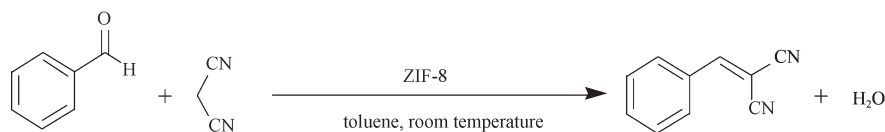
1.2 样品表征

X射线衍射(XRD)测试采用日本Shimadzu XRD-6000型X射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶($\lambda=0.154\,18\text{ nm}$),石墨单色器,电压40 kV,电流30 mA,扫描范围 $5^\circ\sim 45^\circ$,扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,DS(divergence slit)为 1° ,RS(receiving slit)为 1° ,SS(scatter slit)为0.15 mm。FTIR测试在SHIMADZU FT-IR-Affinity-1红外光谱仪上进行,KBr压片,以空气为背景进行测试。低温 N_2 吸附/脱附测试采用美国NOVA1200型比表面积和孔径测试仪,测试前样品经150 $^\circ\text{C}$ 真空(至10.64 Pa)活化3 h。SEM测试采用日本电子株式会社JSM-6700F型扫描电子显微镜,样品测试前需经过超声分散及喷金处理。 NH_3 -TPD和 CO_2 -TPD测试在TP-5076 TPD/TPR动态吸附仪上进行。在 NH_3 -TPD实验中,首先将100 mg样品置于石英管中,在氦气气氛下程序升温至250 $^\circ\text{C}$,升温速率10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,在250 $^\circ\text{C}$ 下活化处理1 h,降温至40 $^\circ\text{C}$ 时,吸附5% $\text{NH}_3/\text{He}(\text{V/V})$ 至饱和,然后恒温通入氦气吹扫1 h,再在氦气中程序升温至250 $^\circ\text{C}$ 结束,用热导(TCD)检测 NH_3 脱附量;在 CO_2 -TPD中,首先将100 mg样品置于石英管中,在氦气气氛下程序升温至250 $^\circ\text{C}$,升温速率10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,在250 $^\circ\text{C}$ 下活化处理1 h,降温至40 $^\circ\text{C}$ 时,吸附5% $\text{CO}_2/\text{He}(\text{V/V})$ 至饱和,然后恒温通入氦气吹扫1 h,再在氦气中程序升温至250 $^\circ\text{C}$ 结

束,用热导(TCD)检测 CO_2 脱附量。

1.3 催化评价

苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应(示意图1)在 50 mL 的圆底烧瓶中进行。称取 0.02 g 催化剂加入瓶中,再加入 1.9 mmol 苯甲醛和 1.9 mmol 丙二腈,最后加入 10 mL 甲苯,置于室温下搅拌反应。反应产物使用日本岛津 GC-2014C 型气相色谱仪进行



Scheme 1 Knoevenagel reaction of benzaldehyde with malononitrile over ZIF-8 catalyst

2 结果与讨论

2.1 不同方法制备的 ZIF-8 样品的 XRD 表征

图 1 为采用实验部分所述 3 种不同方法所合成的 ZIF-8 样品的 XRD。从图 1 可看出,3 种方法合成的样品均显示了与文献中报道一致的对应 ZIF-8 的特征衍射峰,即(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222),且三样品的衍射峰强度基本没有较大差别。这一现象表明采用这 3 种不同的方法均能合成出具有高结晶度的纯相 ZIF-8 样品。

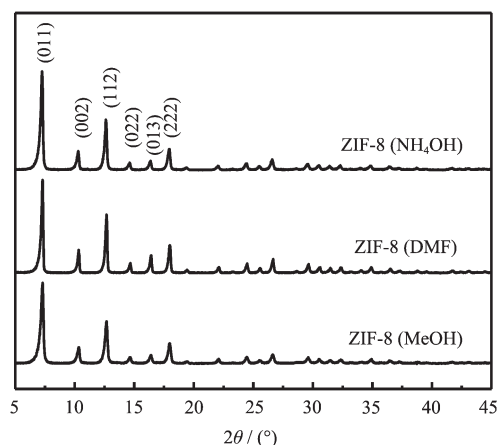


图 1 不同方法合成的 ZIF-8 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZIF-8 samples synthesized by the different methods

2.2 不同方法合成的 ZIF-8 样品的 FTIR 表征

不同方法所合成的 ZIF-8 样品的 FTIR 如图 2 所示。从图 2 可看出,3 种方法合成的样品均显示了与文献报道一致的对应 ZIF-8 的红外吸收光谱,其中 3 138 和 2 933 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于甲基和咪唑环中 C-H 键的伸缩振动峰。在 ZIF-8(DMF)样

分析,FID 检测器,色谱柱为 RTX-1 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 m),进样口温度与检测器温度均为 300 $^{\circ}\text{C}$,分流进样,分流比为 50:1, N_2 为载气,载气流速为 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。色谱分析采用程序升温,初始柱温为 100 $^{\circ}\text{C}$,以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温到 200 $^{\circ}\text{C}$,并保持 5 min。

品中,1 583 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 DMF 中的 C=O 键的伸缩振动吸收峰。另外,在所合成样品的 FTIR 谱图中,均未观察到在 2 600 cm^{-1} 处和 1 843 cm^{-1} 处分别归属于 N-H $\cdots$ N 氢键的吸收峰和 2-甲基咪唑中 N-H 键的振动吸收峰,这表明在不同的合成体系中,2-甲基咪唑可完全去质子化,这 3 种不同合成体系中均具有制备出纯相的 ZIF-8 的必要条件^[16]。

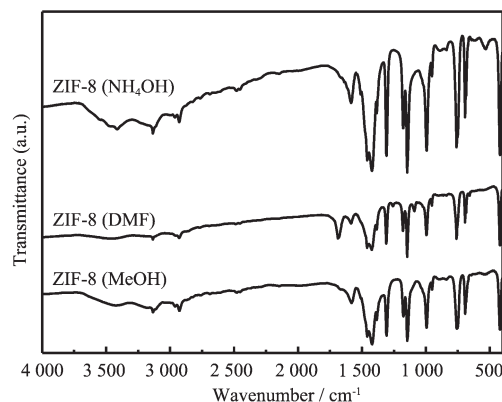
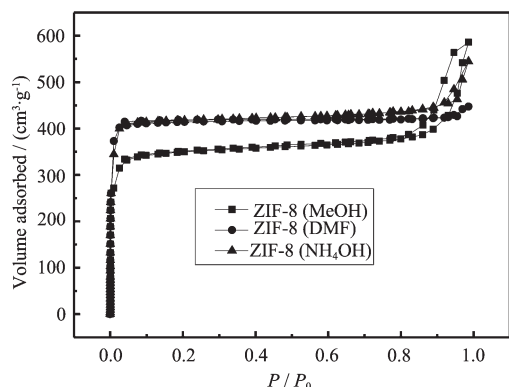


图 2 不同方法合成的 ZIF-8 样品的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of ZIF-8 samples synthesized by different methods

2.3 不同方法合成的 ZIF-8 样品的氮吸附表征

采用 N_2 吸附对不同方法合成的 ZIF-8 样品的孔结构和比表面进行了表征。图 3 为不同 ZIF-8 样品的 N_2 吸附-脱附等温线。从图 3 可看到 ZIF-8 (MeOH)、ZIF-8(DMF)和 ZIF-8(NH_4OH)的吸附-脱附等温线与普通微孔沸石的 I 型吸附等温线相似,说明 ZIF-8 属于典型的微孔结构。当相对压力 $P/P_0 > 0.8$ 时,吸附量急剧增大,这是由于 N_2 分子填充粒子间的空隙所致。表 1 为不同方法合成的 ZIF-8 的物理性质。从表中可以看到所合成的 ZIF-8 样品均具有

图 3 不同方法合成的 ZIF-8 的 N_2 吸附-脱附等温线Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms of ZIF-8 samples synthesized by different methods

大的比表面积和孔体积,但采用不同方法合成的样品在比表面、外表面积和孔体积上有所差异。ZIF-8(DMF)和 ZIF-8(NH_4OH)的比表面积相近,ZIF-8(MeOH)的比表面积明显低于 ZIF-8(DMF)和 ZIF-8(NH_4OH),但其外表面积在所制备的三样品中最大。另外,ZIF-8(MeOH)和 ZIF-8(NH_4OH)的孔体积相近

且明显高于 ZIF-8(DMF)的孔体积。

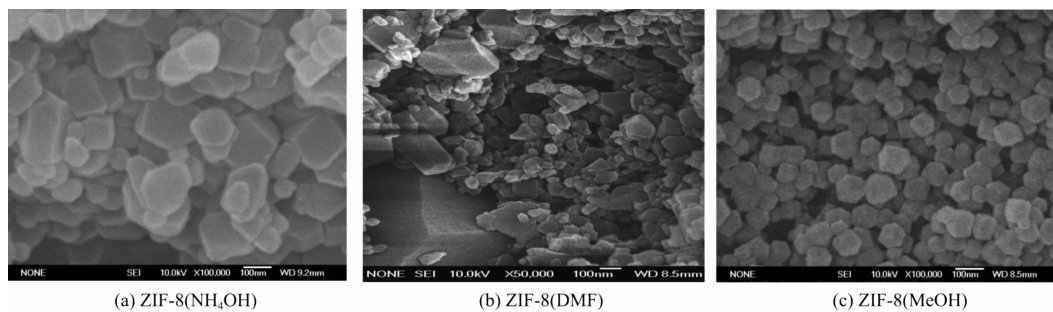
2.4 不同方法合成的 ZIF-8 样品的 SEM 表征

采用 SEM 对不同方法所合成的 ZIF-8 样品的形貌特征进行表征(图 4)。从图 4 中可看到,不同方法所合成的 ZIF-8 的形貌特征基本一致,但在粒径大小和分布上有较大的差异。ZIF-8(NH_4OH)和 ZIF-8(DMF)的颗粒大小分布不均匀,前者以粒径大小集中在 150 nm 左右的粒子为主,其中掺杂有一些为 50~70 nm 左右的小粒子,而后者颗粒粒径分布极为不均匀,颗粒尺寸分布在 250~40 nm 范围内。同 ZIF-8(NH_4OH)和 ZIF-8(DMF)相比,ZIF-8(MeOH)的晶体形状更加规整,粒度大小分布均匀,主要集中在 80 nm。这一现象表明 ZIF-8 晶体结构的规整程度及粒径大小,不仅与配体和中心离子间的相互作用有关,还与配体与溶剂之间的相互作用有关。ZIF-8(MeOH)均匀的粒径分布和较小的晶粒尺寸导致其在所合成的 3 个样品中具有最大的外比表面积(N_2 吸附表征结果)。

表 1 不同方法合成的 ZIF-8 的组织性质

Table 1 Textural properties of ZIF-8 samples synthesized by different methods

Sample	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{external} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{pore} / (cm^3 \cdot g^{-1})$
ZIF-8(NH_4OH)	1 403	47	0.84
ZIF-8(DMF)	1 390	11	0.69
ZIF-8(MeOH)	1 181	66	0.91

(a) ZIF-8(NH_4OH)

(b) ZIF-8(DMF)

(c) ZIF-8(MeOH)

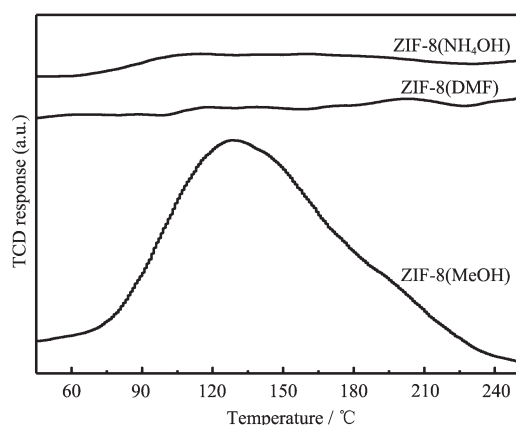
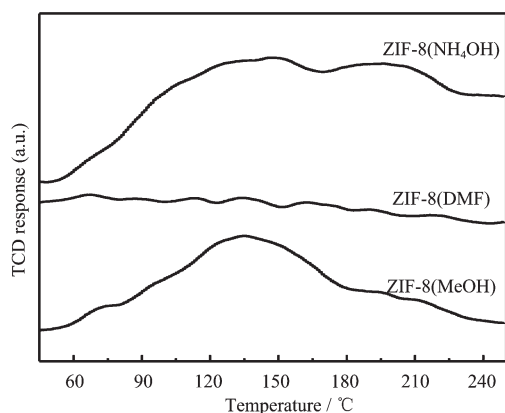
图 4 不同方法制备的 ZIF-8 样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of ZIF-8 samples synthesized by different methods

2.5 不同方法合成的 ZIF-8 样品的 TPD 表征

采用 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 对不同方法合成的 ZIF-8 样品的酸碱性能进行了表征。图 5 为不同方法合成的 ZIF-8 样品的 NH_3 -TPD 图。从图中可看到,在所制备的三样品中,ZIF-8(MeOH)具有较多的酸性位,而 ZIF-8(NH_4OH)和 ZIF-8(DMF)上的酸性位均很

少。图 6 为不同方法合成的 ZIF-8 样品的 CO_2 -TPD 图,从图中可看到,不同方法制备的样品无论在碱性位的强度还是在量上均有明显区别,其中 ZIF-8(MeOH)和 ZIF-8(NH_4OH)上具有较多的碱性位,而 ZIF-8(DMF)的碱性位较少。从 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 的表征结果可看到,不同的合成方法对于所制备的

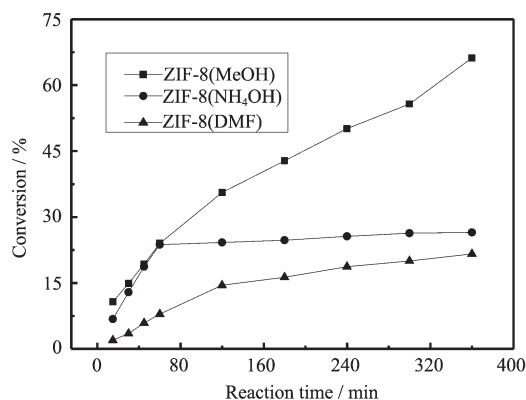
图5 不同方法合成的 ZIF-8 的 NH_3 -TPD 图Fig.5 NH_3 -TPD profiles of ZIF-8 samples synthesized by different methods图6 不同方法合成的 ZIF-8 的 CO_2 -TPD 图Fig.6 CO_2 -TPD profiles of ZIF-8 samples synthesized by different methods

ZIF-8 样品自身的酸碱性能有很大影响。

2.6 催化性能

苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应是酸碱协同催化反应^[17], ZIF-8 中的金属离子 Zn 可作为 L 酸性位, 而配体 2-甲基咪唑中的 N 可作为碱性位^[15,18], 因此 ZIF-8 可用于涉及酸碱协同催化的反应^[16,19]。图 7 为不同方法合成的 ZIF-8 的催化性能随反应时间的变化曲线。由图可见, 不同方法合成的 ZIF-8 对反应的催化活性有很大影响。在相同的反应条件下, ZIF-8(MeOH) 的催化活性明显高于 ZIF-8(NH_4OH) 和 ZIF-8(DMF) 的催化活性, 在反应 6 h 后, ZIF-8 (MeOH) 的反应活性可达到 67%, 而 ZIF-8 (NH_4OH) 和 ZIF-8(DMF) 的催化活性仅分别为 25 % 和 20% 左右。采用不同方法所制备 ZIF-8 样品催化性能的差异主要由下列两个主要方面所致。一方面 ZIF-8 (MeOH) 在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩

合反应中, 其较高的催化活性的同其较大的外比表面积密切相关。由于 ZIF-8 的孔口直径为 0.34 nm, 而反应物苯甲醛与丙二腈的动力学直径约为 0.60 和 0.43 nm, 很明显分子底物分子不能进入孔腔内, 所以苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应只能在 ZIF-8 的外表面上进行。这与 Chizallet 等^[15]报道的 ZIF-8 用于催化植物油的酯交换反应, 所有的活性位位于材料的外表面上, 而不是在材料的孔内相一致。因此, 从理论上分析, 在相同的反应条件下, 催化剂的外表面积越大, 其可利用的活性中心就越多, 反应的转化率就越高。由氮吸附表征可知, ZIF-8 (MeOH) 的外表面积明显高于 ZIF-8(DMF) 和 ZIF-8 (NH_4OH) 的外表面积, 因此其表现出最高的催化活性。另一方面, 不同方法合成的 ZIF-8 所表现出的不同催化性能同其表面的酸碱性能密切相关。在所制备的三样品中, ZIF-8 (MeOH) 同时具有较多酸性位和碱性位, ZIF-8(NH_4OH) 只具有较多的碱性位而酸性位很少, 而 ZIF-8(DMF) 无论其酸性位还是碱性位均很少。因此, ZIF-8 (MeOH) 在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中所表现出优良催化性能也同其表面所具有的适宜酸碱活性位密切相关。此外, 不同方法合成的 ZIF-8 在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中, 其催化活性随反应时间的变化趋势也有所不同。在反应前 60 min 内, ZIF-8 (NH_4OH) 和 ZIF-8(DMF) 催化剂的活性随反应时间的进行而增大, 二者几乎呈线性关系, 但当反应时间达到 120 min 后, 苯甲醛转化率随反应的进行增幅很



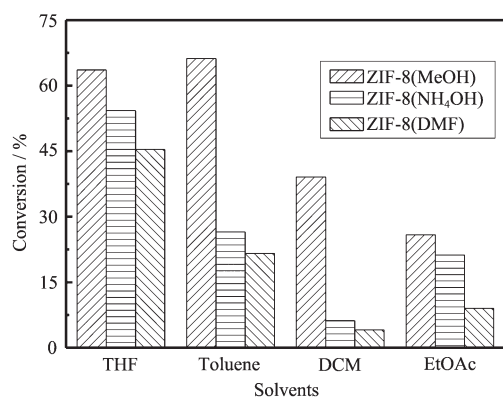
Reaction conditions: 0.02 g catalyst, 1.9 mmol benzaldehyde, 1.9 mmol malononitrile, 10 mL toluene, room temperature

图7 反应时间对不同方法合成的 ZIF-8 的催化性能的影响

Fig.7 Effect of reaction time on the Knoevenagel reaction over ZIF-8 samples synthesized by different methods

小。而以 ZIF-8(MeOH) 为催化剂时, 在反应 6 h 内, 苯甲醛转化率随着反应的进行不断升高, 且升高的幅度明显大于 ZIF-8(NH₄OH) 和 ZIF-8(DMF)。

图 8 为反应溶剂对不同方法合成的 ZIF-8 的催化性能的影响。从图中可以看出, 溶剂对不同方法合成的 ZIF-8 的催化性能有很大影响。在所选择的甲苯、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(DCM)和乙酸乙酯(EtOAc) 4 种反应溶剂中, ZIF-8(MeOH) 的催化活性明显高于 ZIF-8(NH₄OH) 和 ZIF-8(DMF) 的催化活性。溶剂的性质对不同 ZIF-8 样品催化性能的影响有所不同, ZIF-8 (MeOH) 在甲苯中具有最高的活性, 而 ZIF-8(NH₄OH) 和 ZIF-8(DMF) 在四氢呋喃中具有最高的活性。



Reaction conditions: 0.02 g catalyst, 1.9 mmol benzaldehyde, 1.9 mmol malononitrile, 6 h, room temperature

图 8 溶剂对不同方法合成的 ZIF-8 的催化性能的影响

Fig.8 Effect of the solvent on the Knoevenagel reaction over ZIF-8 samples synthesized by different methods

溶剂对催化剂催化性能的影响特别复杂, 溶剂效应受溶剂的性质、催化剂的性质(如: 亲水性与疏水性、颗粒大小、孔体积、比表面积和外表面积等)及反应底物的性质等多方面的影响^[20]。在 ZIF-8 催化苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中的所观察到的溶剂效应, 我们目前尚不能给出明确的结论, 需要进一步的研究。

3 结 论

采用 2-甲基咪唑和硝酸锌于甲醇溶液中的室温合成、2-甲基咪唑和氢氧化锌于甲醇和氨水的混合溶液中的室温合成及 2-甲基咪唑和硝酸锌于 DMF 中的溶剂热合成这 3 种不同的合成方法均可

成功制备出 ZIF-8, 所合成的 ZIF-8 的形貌基本一致, 但其晶粒大小有较大区别, ZIF-8(MeOH) 的晶粒较其它两种方法所制备的 ZIF-8 粒径分布更均匀且平均粒径较小。不同方法合成的 ZIF-8 在苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能有很大差异, ZIF-8 (MeOH) 的催化活性显著高于 ZIF-8 (NH₄OH) 和 ZIF-8(DMF)。这是由于 ZIF-8(MeOH) 与 ZIF-8(NH₄OH) 和 ZIF-8(DMF) 相比, ZIF-8(MeOH) 具有较大的外表面积和较多的酸碱位。

参考文献:

- [1] Ma S, Zhou H C. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*(1):44-53
- [2] Li J R, Sculley J, Zhou H C. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2):869-932
- [3] Dhakshinamoorthy A, Garcia H. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*(15):5262-5284
- [4] Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*(1):58-67
- [5] Venna S R, Carreon M A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(1):76-78
- [6] Venna S R, Jasinski J B, Carreon M A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(51):18030-18033
- [7] Park K S, Ni Z, Cté A P, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*(27):10186-10191
- [8] Luebbers M T, Wu T, Shen L, et al. *Langmuir*, **2010**, *26*(19):15625-15633
- [9] Bux H, Chmelik C, Krishna R, et al. *J. Membrane. Sci.*, **2011**, *369*(1):284-289
- [10] Jiang H L, Akita T, Ishida T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(5):1304-1306
- [11] Jiang H L, Liu B, Akita T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(32):11302-11303
- [12] Zahmakiran M. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*(41):12690-12696
- [13] Nguyen L T L, Le K K A, Phan N T S. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2012**, *33*(4):688-696
- [14] Miralda C M, Macias E E, Zhu M, et al. *ACS Catal.*, **2011**, *2*(1):180-183
- [15] Chizallet C, Lazare S, Bazer-Bachi D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(35):12365-12377
- [16] Tran U P N, Le K K A, Phan N T S. *ACS Catal.*, **2011**, *1*(2):120-127
- [17] Sinhamahapatra A, Pal P, Tarafdar A, et al. *ChemCatChem*, **2013**, *5*(1):331-338
- [18] Zhou X, Zhang H P, Wang G Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, *366*:43-47
- [19] Zhu M Q, Srinivas D, Bhogeswararao S, et al. *Catal. Commun.*, **2013**, *32*:36-40
- [20] Phan N T S, Jones C W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *253*(1/2):123-131