

活化硅胶表面 Fe^{3+} 的担载及其对甲醛的催化氧化

Lotfia-El Majdoub 姚方滔 史亚赛 黎甜甜 徐庆红*
(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 硅胶颗粒经过 400 °C 高温活化后与四氯化硅在无水四氢呋喃溶剂中反应制得氯化硅胶。氯化硅胶再经乙酰胺修饰, 制备得到表面含羰基和氨基的硅胶修饰体。此组装体具有良好的配位能力, 能够与 Fe^{3+} 进行配位, 从而得到表面催化活性点均匀分布的负载型催化剂。该催化剂对甲醛催化氧化具有良好的催化性能, 最高催化效率高达 91.3%。

关键词: 活化硅胶; 表面有机化; 担载; 催化氧化; 甲醛

中图分类号: O614.81+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2015)03-0479-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.082

Supporting of Fe^{3+} on Surface of Activated Silica Gel and Its Catalytic Oxidation Performance to Formaldehyde

Lotfia-El Majdoub YAO Fang-Tao SHI Ya-Sai LI Tian-Tian XU Qing-Hong*
(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: After heated at 400 °C, the activated silica gel reacted with silicon tetrachloride to obtain chlorinated silica gel in anhydrous tetrahydrofuran. And a modified silica gel with carbonyl and amino groups on its surface was obtained by the reaction between chlorinated silica gel and acetamide. The modification has good coordination ability to Fe^{3+} , and a supported catalyst with catalytic active site of Fe^{3+} evenly distributed was then prepared by coordination between Fe^{3+} and the surface organic modified silica gel. The synthesized catalyst has good catalytic oxidation performance to formaldehyde, and a maximum conversion of formaldehyde is about 91.3%.

Key words: activated silica gel; organic surface; supported; catalytic oxidation; formaldehyde

催化技术对现代工业发展起着举足轻重的作用, 其日益广泛和深入地渗透于石油炼制、化学、高分子材料、医药等工业以及环境保护产业中。长期以来, 工业上传统使用的均相催化剂往往存在着选择性差、活性低、高温高压苛刻反应条件以及耗能大、效率低和使用过程中对环境造成污染等缺点, 因此, 合成高效、环境友好型的绿色催化剂成为研究焦点。自 20 世纪 60 年代以来, 负载型复合催化剂越来越受到重视, 因其兼具均相催化剂和多相催化剂二者优点, 它不但具有较高的活性和选择性, 腐蚀性小, 而且容易回收重复利用, 且稳定性好。负

载型催化剂通常由载体和催化活性体构成, 催化活性点均匀分布于载体表面上, 使得催化活性位与被催化有机分子之间的接触面积大大增加, 催化剂的催化效率得以提高^[1]; 另外, 无机载体可以对催化活性体起到热屏障作用, 提高了催化活性体的耐高温能力^[2]。

甲醛是一种毒性较强、易挥发性有机试剂, 能够对人体多个器官进行侵害。近年来, 因家居用品中甲醛的挥发, 使得白血病发病率高居不下, 极大地威胁着人类的生命安全。如何尽最大努力消除甲醛的毒害早已成为一个社会热点话题和化学家们

收稿日期: 2014-08-20。收修改稿日期: 2014-11-02。

国家自然科学基金(No.U1362113)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xuqh@mail.buct.edu.cn

的研究热点。将甲醛常温条件下氧化为甲酸是消除甲醛威胁的一种最为有效手段,但该过程必须有高效催化剂参与才能顺利实现。1986 年, Saleh 等发现 150 °C 时甲醛在 Ni-Pd-Al-O 材料上可以完全分解为 CO₂ 和 H₂O^[3], 开启了金属及其氧化物作为甲醛催化氧化催化剂研究的新篇章。1995 年, Christoskova 等发现了常温条件下氧化镍可分解甲醛, 但催化剂的寿命极短^[4]。后来, Sekine 等^[5]将多种金属氧化物(其中包括 Ag₂O、PdO、MnO₂、CoO、TiO₂、CeO₂ 和 Mn₃O₄ 等)用于室温封闭体系下的甲醛分解反应, 发现 MnO₂ 上甲醛的分解效率最高(>90%), 甲醛的被催化氧化转化率首次突破 90%。2003 年, Alvarez 等^[6]将 Mn/Al₂O₃ 催化剂用于甲醛的氧化反应, 220 °C 时甲醛被彻底分解。2006 年, 唐幸福等^[7]研究发现, 氧化锰分子筛(OMS-2)纳米材料 80 °C 下可以将甲醛完全氧化为 CO₂ 和 H₂O; 后来 Chen 及 He 等^[8-9]发现 K-OMS-2 分子筛在常温就能够将甲醛氧化, 并表现出很高的催化活性。

以上甲醛催化氧化催化剂均属于单一非贵金属氧化物催化剂。这种催化剂通常存在 2 种不利因素: 一种是低温催化活性不高, 但其稳定性好; 另一种则是低温催化活性高, 但其稳定性差。后来化学家们通过共沉淀法、浸渍法或溶胶-凝胶法等将 2 种或 2 种以上过渡金属(Mn、Co、Ce)掺杂, 制备得到系列复合型氧化物催化剂^[10-11]。复合型氧化物催化剂不但可以提高催化剂的催化活性, 而且使得催化剂的稳定性大大提高。另外, 金属氧化物之间的协同作用使复合氧化物比单一氧化物表现出了更高的甲醛氧化活性。2004 年, Kiss 等^[12]制备得到了用于甲醛氧化反应的 Pt(Au)/TiO₂ 催化剂, 实现了复合型氧化物催化剂常温条件下对甲醛的催化氧化。2009 年, 张等^[13]将一定量 Au 负载于三维 CeO₂ 孔材料中, 发现 Au/CeO₂ 催化剂在 75 °C 将低浓度甲醛完全氧化为水和二氧化碳。

本论文在前人的研究工作基础上, 制备得到了一种硅胶负载 Fe³⁺复合催化剂。此复合催化剂的制备过程为: 将粒径为 10 μm 左右硅胶颗粒在 400 °C 高温活化, 控制其表面羟基分布率为 0.29 nm⁻²^[14-15]; 活化硅胶与四氯化硅在无水四氢呋喃溶剂中反应制得氯化硅胶, 氯化硅胶再经乙酰胺修饰, 制备得到表面含羰基和氨基的硅胶修饰体; 利用表面含羰基和氨基的硅胶修饰体与 Fe³⁺进行配位, 制备得到表面催化活性点 Fe³⁺均匀分布的负载型催化剂。该

催化剂常温条件下对甲醛催化氧化具有良好的催化性能, 最高催化效率达到 75.3%。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(分析纯)、盐酸(37%)、四氢呋喃(99%, 分析纯)及双氧水(30%)均为北京化学试剂公司产品。FeCl₃·6H₂O(分析纯)、甲醛(40%水溶液)系天津市福晨化学试剂厂产品。钠(99.3%)购自国药集团化学试剂有限公司。

通过 Vector22 型(德国 Bruker 公司)傅立叶红外光谱仪得到测定样品的红外光谱(FT-IR), 分辨率 2 cm⁻¹, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹。样品的形貌分析在 S-4700 型扫描电子显微镜 (SEM)(日本日立公司仪器)上进行, 工作电压为 15 kV, 样品经喷金处理。利用 JEM1000(日本电子株式会社仪器)高分辨透射电镜对催化剂表面铁元素分布情况进行分析, 工作电压为 200 kV。样品的差热-失重分析在 HCT-2 热分析仪(北京恒久科学仪器厂)上进行, 升温范围从 40 到 1 000 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。甲醛氧化产物分析用 GC112A 型气相色谱仪 (上海舜宇恒平科技仪器有限公司), 色谱柱为 SE54, 柱长为 30 m, 直径 0.25 mm, 检测器为热导池检测器, 其中柱箱初始温度为 150 °C, 进样器温度为 180 °C, 热导池温度为 180 °C。利用 4510 型原子吸收分光光度计(上海恒达仪器公司)对催化反应过程中溶液里面的 Fe³⁺含量进行监控, 乙炔为燃烧气, 去离子水为参比液体。样品的元素含量在 PerkinElmer plasma 40 emission spectrometer(日本岛津公司生产)上进行分析测试。

1.2 实验步骤

1.2.1 硅胶表面羟基的硅氯化^[16]

将 50 g 经过高温焙烧后硅胶、300 mL 干燥四氢呋喃及 50 g 四氯化硅加入 500 mL 三口烧瓶中。混合物油浴加热回流 4 h 后抽滤, 并用干燥四氢呋喃洗涤 2~3 次, 即可得到硅氯化硅胶。以上所有步骤均在氮气保护条件下进行。

1.2.2 硅氯化硅胶表面的乙酰胺修饰

将 50 g 经过严格干燥的乙酰胺溶解于 300 mL 干燥四氢呋喃中。然后将上述乙酰胺溶液倒入存放硅氯化硅胶的三口烧瓶中, 整个混合体系油浴加热回流 3~4 h。反应混合物冷却至室温后抽滤, 并用干燥四氢呋喃洗涤数次。以上所有步骤均在氮气保护条件下进行。

1.2.3 乙酰胺化硅胶表面的 Fe^{3+} 配位

$3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{3+} 溶液的配制: 152 g 六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于 20 mL 盐酸($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中, 而后用去离子水准确稀释至 100 mL。此时溶液中 Fe^{3+} 浓度为 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

量取上述配好的 50 mL $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{3+} 溶液、乙酰胺化硅胶(1.2.2 步骤中制备得到)加入 100 mL 三口烧瓶中。混合物不同温度油浴加热 0~1 h。最后固体物质经过抽滤、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、去离子水洗涤数次并干燥后, 即可得到硅胶担载不同 Fe^{3+} 量的复合催化剂。

1.2.4 甲醛的催化氧化

在不同温度、相同时间条件下催化剂对甲醛的催化氧化: 分别称取复合催化剂(1.2.3 步骤中 60°C 加热 1.0 h 所得到的样品)6 份各 2.1 g, 分别加入到 6 个均含有 20 mL H_2O_2 和 15 mL 甲醛的 50 mL 圆底烧瓶中, 在 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 下搅拌 2.0 h。对比试验: 除了催化剂不加以外, 其它试剂量均同上。

在室温、不同时间条件下催化剂对甲醛的催化氧化: 分别称取复合催化剂(1.2.3 步骤中 60°C 加热 1.0 h 所得到的样品)6 份各 2.1 g, 分别加入到 6 个均含有 20 mL H_2O_2 和 15 mL 甲醛的 50 mL 圆底烧瓶中, 在室温条件下分别搅拌 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 及 4.0 h。对比试验: 除了催化剂不加以外, 其它试剂量均同上。

2 结果与讨论

2.1 合成样品的表征

合成复合催化剂的红外光谱如图 1A 所示。与

未经任何修饰的活化硅胶(图 1B)相比较, 催化剂中所含有的 C-H、C=O 及 N-H 等基团的红外吸收在谱图中均明显显现出来。由于受到其邻近的亚氨基吸电子诱导效应及 Fe^{3+} 配位效应的影响, 催化剂表面上的 C=O 伸缩振动($\nu_{\text{C=O}}$)与其在其它有机化合物中的红外吸收($1\ 870 \sim 1\ 650 \text{ cm}^{-1}$)相比发生了明显的蓝移现象, 其吸收峰位于 $1\ 646 \text{ cm}^{-1}$ 处。催化剂中 C-H 及 N-H 的红外吸收伸缩振动分别位于 $3\ 028$ 及 $2\ 791 \text{ cm}^{-1}$ 处, 其 N-C 键伸缩振动吸收($\nu_{\text{N-C}}$)位于 $1\ 400 \text{ cm}^{-1}$, 这与伯酰胺中的 N-C 吸收波数 $1\ 430 \sim 1\ 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围一致。这些基团在未经修饰的活化硅胶红外吸收中均未有表现。

乙酰胺化硅胶的差热-热失重谱图如图 2A 所示。由图可以看出, 在 40 到 1000°C 温度范围内, 乙酰胺化硅胶失重为 3 个阶段。第一阶段失重发生在 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间, 经分析, 这可能是所吸附的有机溶剂四氢呋喃挥发导致, 其对应于 60°C 左右有一较弱的吸热峰, 该过程失重比例为 0.43% ; 第二阶段失重发生在 $100 \sim 220^\circ\text{C}$ 之间, 此部分的失重可能是由于吸附于硅氯化硅胶表面的未反应的乙酰胺离去所导致, 其对应的吸热峰位于 150°C 左右, 此过程失重比例为 11.99% ; 第三阶段失重发生在 $300 \sim 1\ 000^\circ\text{C}$ 之间, 该阶段的失重则主要来自于被修饰硅胶表面有机部分的解体及燃烧离去。第三阶段的吸热是一个较为漫长的过程, 没有明显的吸热尖峰出现, 但其整体的曲线走势是向下的, 表现出一个宽峰, 这与有机多步修饰特点相一致; 该阶段有机链断裂后燃烧对应的放热区间位于 550 至 750°C , 其放热峰也是一个宽峰, 峰值位于 650°C 左右。第三阶段的失重比例为约为 3.18% 。

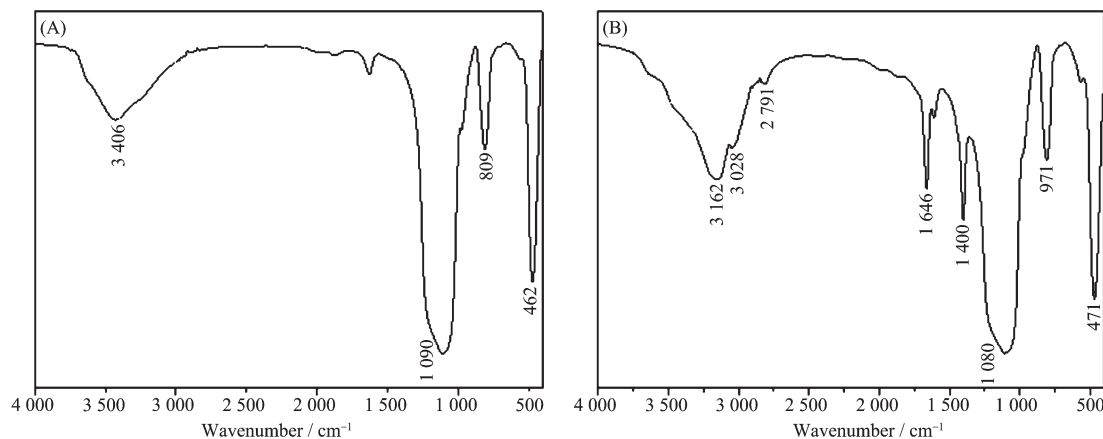


图1 活化硅胶(A)及复合催化剂(B)红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of activated silica gel (A) and composite catalyst (B)

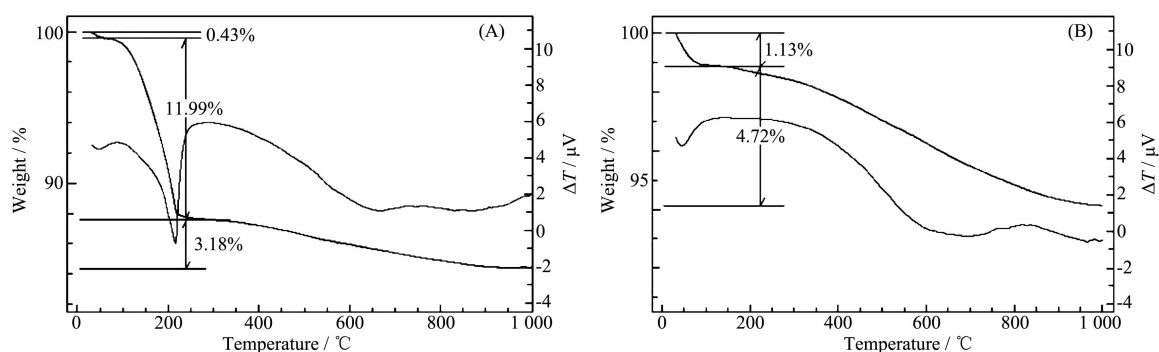


图 2 乙酰胺化硅胶(A)及复合催化剂(B)差热、热失重曲线图

Fig.2 TG-DTA analysis of activated silica gel (A) and composite catalyst (B)

复合催化剂的差热-热失重谱图如图 2B 所示。由图可以看出,催化剂的失重分为两个阶段。第一阶段失重发生在 50~150 $^{\circ}C$ 之间,这可能是硅胶表面部分残留的溶剂水蒸发所致,对应的吸热峰位于 50 $^{\circ}C$ 左右,此过程失重比例为 1.13%;第二阶段失重则是一个非常漫长的过程,其失重温度区间为 200~1 000 $^{\circ}C$ 。由于配位过程中的加热及水的溶剂化影响,原乙酰胺化硅胶表面所吸附的、大部分未反应的乙酰胺可能在 Fe^{3+} 配位过程中已提前离去,因此该阶段表现出与乙酰胺化硅胶不一样的吸热过程,原来吸附于硅氯化硅胶表面的未反应的乙酰胺离去吸热峰未表现出来。由于有机物的离去是一个较为漫长的过程,该阶段表现出来的吸热过程非常漫长,吸热峰非常宽,没有明显的波峰出现;有机物燃烧的放热过程也较为漫长,在 700~950 $^{\circ}C$ 之间,其放热峰值大约位于 850 $^{\circ}C$ 处。该阶段的失重

比例在 4.72%,略大于乙酰胺化硅胶在此阶段的失重。

图 3A 为活化硅胶(图 3A 右上角)及复合催化剂微颗粒扫描电镜图。从图中所显示的颗粒形貌可以看出,活化硅胶颗粒表面比较光滑,呈规则颗粒形状,颗粒直径大约为 10 μm 左右;当活化硅胶颗粒经过四氯化硅($SiCl_4$)、乙酰胺(NH_2COCH_3)修饰及表面 Fe^{3+} 配位后,原球型硅胶形貌遭到破坏,绝大部分硅胶颗粒发生破裂,由原来的规则球型变成不规则的块状,但也出现了一些粒径较大的硅胶颗粒出现,这可能是部分硅胶颗粒在经过表面修饰过程中发生了团聚造成的。复合催化剂的透射电镜照片如图 3B 所示。由图示可以看出,催化剂表面并未出现大块 Fe^{3+} 的集聚体,说明 Fe^{3+} 在配位过程中未发生水解而沉淀于活化硅胶修饰体表面,绝大部分 Fe^{3+} 均匀地分散于活化硅胶表面。

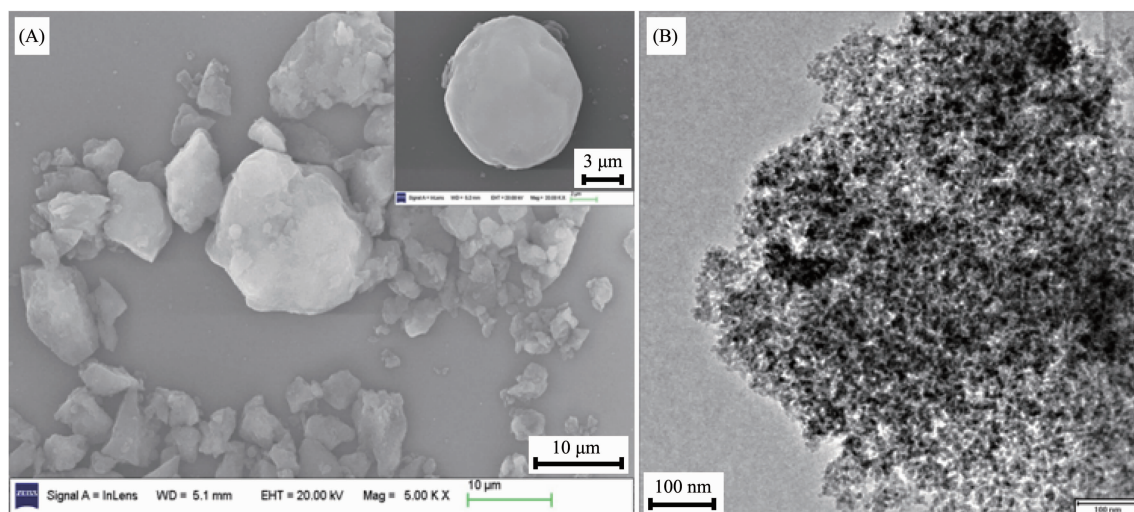


图 3 (A) 活化硅胶(右上)及复合催化剂的扫描电镜(SEM)照片; (B) 复合催化剂的透射电镜(TEM)照片

Fig.3 (A) SEM images of composited catalyst and the image of activated silica gel (in the top right corner);

(B) TEM image of composited catalyst

2.2 乙酰胺化硅胶对铁离子配位吸附性能研究

图4是在不同温度下乙酰胺化硅胶随不同的时间 Fe^{3+} 的配位吸附量示意图。从图上可以发现,随着吸附时间的延长,乙酰胺化硅胶对 Fe^{3+} 配位吸附量迅速增大。35 min 以后不同温度下乙酰胺化硅胶对 Fe^{3+} 的配位吸附量趋于缓慢,大约 45 min 左右配位吸附达到平衡。另外,从图示还可以看出, Fe^{3+} 在

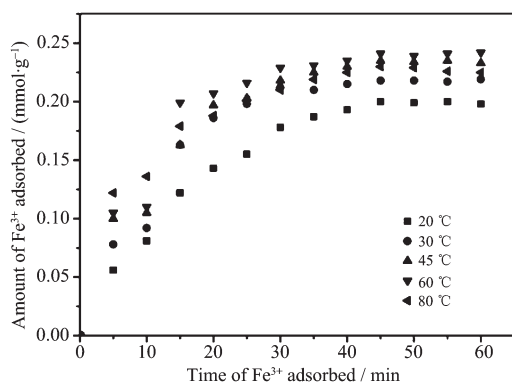


图4 乙酰胺化硅胶配位吸附铁离子量随时间、温度变化图

Fig.4 Amount of Fe^{3+} adsorbed by acetamide-modified silica gel under different times and different temperatures

乙酰胺化硅胶表面上的配位吸附量于 60 °C、45 min 为最大,此时吸附容量大约 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,乙酰胺化硅胶对 Fe^{3+} 配位最佳温度为 60 °C,最佳吸附时间为 45 min。

为了进一步证明 Fe^{3+} 与乙酰胺化硅胶表面亚氨基及羰基的配位作用,研究者对 60 °C 时 Fe^{3+} 吸附量为 $0.24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的样品进行了 N1s 的 XPS 分析,分析结果如图5所示。从 XPS 谱图中可以发现,乙酰胺化硅胶表面 N 元素存在 3 种状态, N1s 的第一种存在方式为 N-C 键,其结合能位于 400.9 eV; N1s 第二种存在方式为 N-H 键,其结合能位于 400.2 eV; N1s 第三种存在方式为 N-Si 键,其结合能位于 402.0 eV。当乙酰胺化硅胶与 Fe^{3+} 作用后,由于受到配位键的影响,有机链中 N-C 键、N-H 键及 N-Si 键的 N1s 结合能分别变化到 400.8、399.9 及 401.7 eV。而其中最为明显的是位于 399.1 eV 处第四种 N1s 电子结合能的出现。根据相关文献报道^[17],该电子结合能来自于 N 和 Fe 元素的配位键。由元素分析结果可知, Fe^{3+} 在复合催化剂中的百分含量为 0.53%,亦即参与配位的 Fe^{3+} 占整个催化剂的质量百分比为 0.53%。

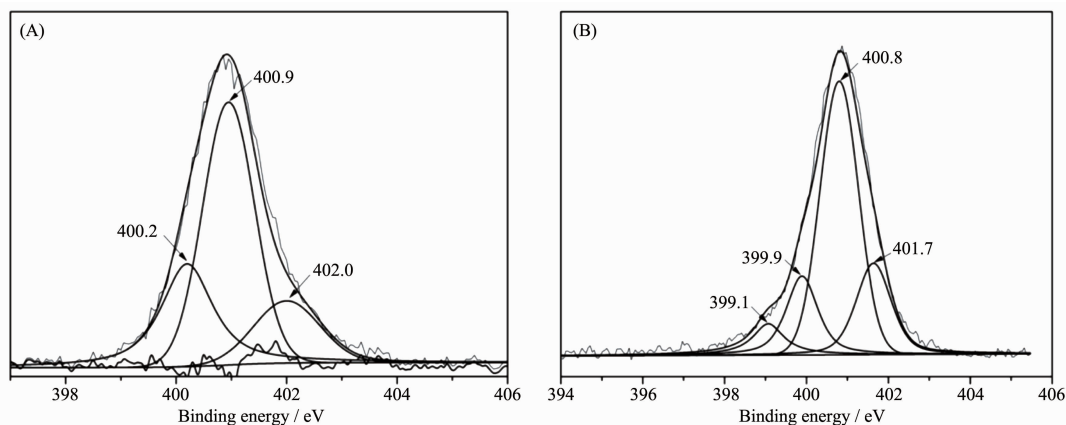


图5 N1s XPS 能谱图: 乙酰胺化硅胶中(A)及复合催化剂中(B)

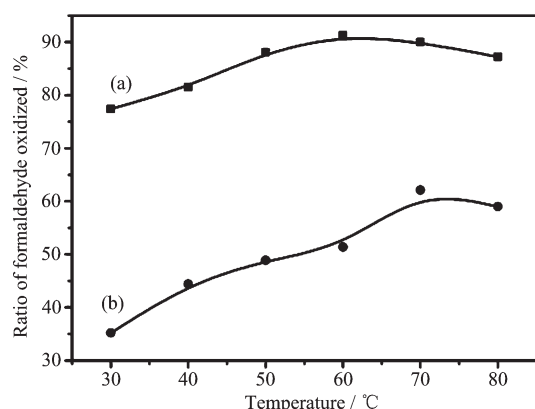
Fig.5 XPS of N1s in acetamide-modified silica gel (A) and activated silica gel (B)

2.3 复合催化剂对甲醛的催化氧化性能

在不同温度、相同时间条件下研究了催化剂对甲醛催化氧化性质。图6a为复合催化剂对甲醛的催化氧化转化率曲线图,图6b为没有加入任何催化剂、直接用 H_2O_2 对甲醛进行氧化的对比曲线。从图上明显发现,随着温度的升高,无论有无催化剂的加入,甲醛的转化率都在逐渐增大,60 °C左右甲醛的转化率达到峰值 91.3%,而后其在某一固定值上下波动。通过对比曲线 a 与曲线 b 可以看出,曲

线 a 所表示的甲醛转化率明显高于曲线 b,说明加入复合催化剂后,甲醛转化率明显增加。在不加催化剂的情况下,甲醛直接被 H_2O_2 氧化,在 30 到 60 °C 范围内甲醛转化率最大约为 62%。另外,研究过程还发现,在既没有 Fe^{3+} 配位负载、也没有过氧化氢参与情况下,活化硅胶对甲醛的转化率为 10.5%,此时氧化剂主要来自于溶液中溶解的氧气。

另外,原子吸收分光光度分析结果表明,甲醛被氧化过程中,其水溶液中 Fe^{3+} 含量几乎检测不到。



(a) Under existence of composited catalyst and H₂O₂

(b) Only existence of H₂O₂

图 6 不同温度在复合催化剂(a)及无催化剂(b)存在下
甲醛催化氧化活性曲线示意图

Fig.6 Catalytic activity of formaldehyde oxidized at
different temperatures

这说明,以配位键形式存在于硅胶表面的 Fe³⁺在催化氧化反应过程中是稳定存在的。

在室温(25 °C)、不同时间条件下研究了催化剂对甲醛催化氧化性质。图 7 为复合催化剂对甲醛的催化氧化转化率曲线图。由图曲线走势可以发现,甲醛转化率在 2.0 h 后即达到最大值 75.3%。随着催化反应时间的继续延长,甲醛被氧化率基本保持不变。反应时间在 2.0 h 之前,甲醛被氧化率是迅速上升。室温、不加催化剂情况下,甲醛转化率仅为 3.0%。

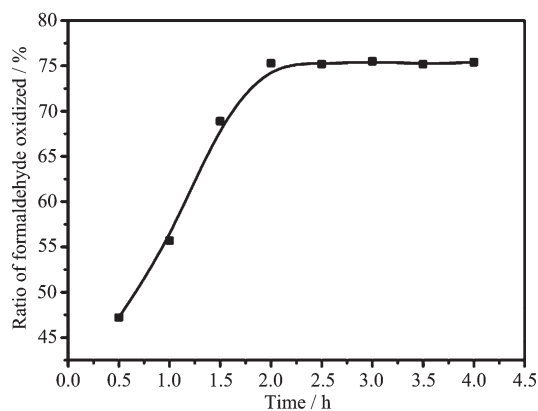


图 7 室温条件下复合催化剂存在下甲醛催化氧化
活性曲线示意图

Fig.7 Catalytic activity of formaldehyde oxidized at room
temperature

以上实验结果表明,本论文所合成的催化剂对甲醛具有明显的催化氧化功能。另外,该复合催化剂毒性极小,具有环境友好特征。

3 结 论

本论文以硅元素为桥梁,实现了活化硅胶表面的酰胺化修饰,并以酰胺化硅胶为主体合成得到了表面配位负载型硅胶-Fe³⁺复合催化剂。实验结果表明,该复合催化剂 60 °C 对甲醛的催化氧化率最高能够达到 91.3%,室温(25 °C)条件下对甲醛的催化氧化率达到 75.3%。本论文合成的甲醛催化氧化催化剂采用硅胶作为主体材料、酰胺基以化学键形式键合到活化硅胶表面并与 Fe³⁺配位固载,这样使得催化活性中心耐热性进一步增强。本论文合成的复合催化剂毒性很小,具有环境友好特征。

参考文献:

- [1] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*:6414-6415
- [2] Dong L J, Ge C L, Qin P Y, et al. *Solid State Sci.*, **2014**, *31*: 8-15
- [3] Saleh J M, Hussian S M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1986**, *82*(1):2221-2234
- [4] Christoskova S G, Danova N, Georgieva M, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1995**, *128*(2):219-229
- [5] Sekine Y, Nishimura A. *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*(11):2001-2007
- [6] Álvarez-Galván M C, de la Peña O'Shea V A, Fierro J L G, et al. *Catal. Commun.*, **2003**, *4*(5):223-228
- [7] TANG Xin-Fu(唐幸福), HUANG Xiu-Min(黄秀敏), SHAO Jian-Jun(邵建军), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2006**, *2*:97-99
- [8] Chen H, He J, Zhang C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111* (49):18033-18038
- [9] Chen T, Dou H Y, Li X L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *122*(1/2/3):270-274
- [10] Yang J J, Li D X, Zhang Z, et al. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **2000**, *137*:197-202
- [11] Tang X, Li Y, Huang X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *62*(3/4):265-273
- [12] Kecsk S T, Rask J, Kiss J. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, *273* (1/2):55-62
- [13] Zhang J, Jin Y, Li C, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**, *91*(1/2):11-20
- [14] Gurubasavaraj P M, Roesky H W. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47* (12):5324-5331
- [15] Zhuravlev L T. *Colloids Surf. A*, **1993**, *74*:7190
- [16] WU Li-Qiang(武利强), YAN Fu-Lin(闫福林), YANG Chun-Guang(杨春广), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2010**, *30*(11):1764-1767
- [17] JIA Yun-Jie(贾云洁), LI Ming-Lei(李明磊), CUI Ji-Li(崔纪利), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, *29* (3):465-473