

羟基硅酸镁纳米管负载非晶态 Co-B 催化环己烯氢甲酰化

苏芃赫¹ 甄路安¹ 陈 雅¹ 刘晓彤¹ 朱宝林¹ 张守民¹ 黄唯平^{*,1,2,3}

(¹南开大学化学学院, 天津 300071)

(²天津化学化工协同创新中心, 天津 300071)

(³先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 采用浸渍化学还原法制备羟基硅酸镁纳米管(MgSNTs)负载非晶态钴硼催化剂(Co-B/MgSNTs)。应用 X 衍射技术(XRD), 透射电子显微镜(TEM), X 射线光电子能谱仪(XPS), 元素分析(ICP)和比表面积(BET)分析等手段对催化剂进行了表征。研究了催化剂对于环己烯氢甲酰化反应的催化活性及循环使用。研究表明, 具有高比表面积($250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、较强耐受性和稳定性的 MgSNTs 可以有效的分散金属粒子, 防止活性中心团聚和流失, 催化环己烯的转化率为 75.8%, 醛的选择性为 65.8%, 实验重复 3 次以上, 催化剂依然保持良好的催化活性和选择性。

关键词: 纳米管; 硅酸镁; 氢甲酰化; 环己烯

中图分类号: O614.81⁺2; O613.8⁺1; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)12-2197-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.275

Catalytic Performances for Hydroformylation of Cyclohexene of MgSNTs-Supported Amorphous Co-B Catalysts

SU Peng-He¹ ZHEN Lu-An¹ CHEN Ya¹ LIU Xiao-Tong¹

ZHU Bao-Lin¹ ZHANG Shou-Min¹ HUANG Wei-Ping^{*,1,2,3}

(¹College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(²Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300071, China)

(³Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Novel silicate nanotubes supported amorphous Co-B (Co-B/MgSNTs) were synthesized via a hydrothermal method followed by impregnation-chemical reduction processes. The catalysts were characterized with X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), atomic emission spectrometer (ICP) and brunauer-Emmett-Tellerv (BET) surface-area analyzers. The catalytic activity and recyclability of catalysts for hydroformylation of cyclohexene were evaluated. The conversion of cyclohexene over the catalysts is 75.8% and selectivity for aldehyde is 65.8%. The results indicate that Co-B nanoparticles were deposited on the inner and outer surface of MgSNTs, which had large specific surface area and high stability. Furthermore, the tubular structure of nanotubes could prevent nanoparticle from agglomeration. The catalyst used for 3 recycles shows good catalytic activity.

Keywords: nanotubes; silicate; hydroformylation; cyclohexene

收稿日期: 2018-06-12。收修改稿日期: 2018-10-04。

国家自然科学基金(No.21373120, 21071086)和 111 计划项目(No.B12015)资助。

*通信联系人。E-mail: hwp914@nankai.edu.cn, Tel: +13820096974

0 引言

烯烃的氢甲酰化反应是指烯烃与 H_2 和 CO 在催化剂的作用下,在烯烃双键上发生反应生成醛的反应过程。这是一个原子利用率为 100% 的典型的原子经济反应^[1]。20 世纪 30 年代德国鲁尔化学公司的 Otto Roelen 在研究钴催化费托反应时最先发现了氢甲酰化反应^[2]。该反应一经面世,就广泛的应用于化学工业生产当中。

目前世界上制备醛的方法有很多,但其中最主要的还是通过烯烃的氢甲酰化反应来制取,现在全世界范围内每年通过氢甲酰化制得的醛达数百万吨,并且产量还在逐年增加^[3]。醛类化学品是重要的化工原料或中间体,通过后续的氢化、氧化、缩合、胺化和烷基化等反应,进而可以得到醇、酸、酯、胺、酮等其它化学品^[4-5],这些化学品广泛应用于增塑剂、表面活性剂、溶剂、香料等领域。

几十年来,基于氢甲酰化反应的钴基^[6]、铱基^[7-8]和铑基^[9-10]等催化剂被广泛研究。事实上,钴基催化剂比铑基和铱基催化剂便宜得多但负载型钴基催化剂催化烯烃氢甲酰化反应的催化活性普遍较差。目前工业上通过氢甲酰化反应生产醛普遍采用均相催化剂,其具有很高的催化活性和选择性,但将其与产物分离困难,特别是与高沸点产物醛分离。因此,探索具有高活性和稳定性的多相催化体系催化剂是一项有意义的工作。近年来,无机载体负载金属型氢甲酰化催化剂被广泛研究,常用的催化剂载体有 ZrO_2 ^[11]、 Al_2O_3 ^[12-13]、 MgO ^[14]、 SiO_2 ^[15-17]、分子筛^[18]、多孔有机聚合物^[19]和磁性载体^[20]等,不幸的是,负载型催化剂的循环使用依然是具有挑战的难题。

纳米管具有大的比表面积(SSA),已被广泛用作非均相催化剂载体,碳纳米管负载型催化剂催化烯烃氢甲酰化反应已有报道^[21-22],并显示出很高的催化活性。课题组前期工作采用一维管状和表面多羟基结构的二氧化钛纳米管(TNTs)作为载体,将催化活性中心铆接在管的内外表面上,负载非晶态钴硼调控环己烯氢甲酰化反应并取得良好的循环效果^[23],通过纳米管状空间的“限域效应”来调控催化醋酸乙烯酯氢甲酰化反应^[24]。

MgSNTs 与 TNTs 类似,具有较高的 SSA 和一维管状结构,吸附能力强,孔径比二氧化钛纳米管的大,因此适合作为氢甲酰化反应催化剂的载体,它可以有效地分散和固载金属活性组分,提高催化剂的

反应活性和稳定性,并能克服均相催化体系中催化剂与产物难分离的缺点。陈晨等^[25]制备 MgSNTs 负载 Au 催化剂催化乙醇选择性氧化制乙醛,得到了较好的效果。本文采用 MgSNTs 为载体制备负载型非晶态钴硼催化剂(Co-B/MgSNTs)并研究了其催化环己烯氢甲酰化的性能。

1 实验部分

环己烯由神马集团提供,其它试剂均为分析纯试剂,用前未经处理。 CO 、 H_2 和其它气体纯度均为 99.99%。

1.1 催化剂合成

1.1.1 硅酸镁载体的合成

MgSNTs 根据文献^[25]合成。具体合成过程如下: 1.5 g 硝酸镁溶解于乙醇-水溶液,在搅拌条件下逐滴加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅酸钠水溶液 10 mL,然后加入 2 g 氢氧化钠固体,搅拌 24 h。将上述反应液转移至 100 mL 聚四氟乙烯水热反应釜中,马弗炉 200 $^{\circ}\text{C}$ 水热反应 48 h。之后经离心、洗涤、干燥得到 MgSNTs。将 MgSNTs 放入马弗炉 300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 得到 MgSNTs-300。

1.1.2 催化剂的制备

催化剂制备采用浸渍-化学还原方法:按设计配制氯化六氨合钴饱和水溶液,随后加入 1.00 g MgSNTs,得到橙色钴溶液-载体的混合物,搅拌 6 h 后,低能超声 3 h。将负载钴的硅酸镁纳米管混合液离心,之后用少量去离子水洗涤、离心得到橙色固体。再用 25 mL 去离子水将上述橙色固体转移至三口圆底烧瓶中,持续搅拌。在冰水浴和氩气保护下,恒压滴加 20 mL KBH_4 溶液 ($1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),伴随大量气体的产生,混合液颜色由橙色逐渐变为黑色。之后继续搅拌 2 h。搅拌完毕后,离心得到黑色固体,水洗至中性后,离心,产物 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h,得到 Co-B/MgSNTs。将上述载体替换为 MgSNTs-300,得到催化剂 Co-B/MgSNTs-300。

1.2 催化剂表征

采用 ICP-9000, USA Thermo Jarrell-Ash Corp 测试仪对所制样品的 Co 元素进行定量分析;XRD 分析使用 D/MAX-RAX 型 X 射线衍射仪,将样品研磨后压片,放于 X 射线衍射仪中对样品进行分析。扫描范围 2θ 为 $3^{\circ} \sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $6^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ 。X 射线衍射仪配置为使用 Cu 靶、 $K\alpha$ 辐射源和石墨单色器,X 射线管的工作电流和工作电压分别为 40 mA

和 40 kV, 入射波长为 0.154 nm; 通过 Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜(TEM)对样品进行观测, 加速电压为 200 kV; XPS 测试是在 PHI 5000 Versa Probe 仪器上进行的, 俄歇电子能谱(AES)型号为 PHI670xi Scanning Auger Nanoprobe, C1s 的结合能峰 284.8 eV; 比表面积测定在 Autosorb-1-MP 1530VP 型自动物理吸附仪上液氮温度下完成。

1.3 催化剂催化氢甲酰化反应性能评价

催化剂催化烯烃氢甲酰化反应在 GS-0.25 型高压釜中进行。具体操作为: 将 5 mL 的反应底物、1 g 催化剂、65 mL 反应溶剂放入高压釜中, 然后封闭高压釜。先通入一定量 CO 气体置换釜中空气, 充放气 2 次。置换完毕后, 充入总压力为 6 MPa, 体积之比 2:1 的 CO 和 H₂。压力稳定后, 开启加热装置和搅拌装置。待接近反应温度 150 °C 时, 降低加热电压, 在

设定的恒温条件下反应。到达预设的反应时间后, 停止反应, 冷却反应釜至室温。先将反应釜内气体放出后, 于通风橱中开启高压釜, 取出反应混合液, 离心回收催化剂, 用反应溶剂将其转移至反应釜进行循环实验, 循环实验中催化剂命名为: Co-B/MgSNTs-300-X(X=1, 2, 3, 4), X 是指催化剂的第 X 次使用。

上层清液用 GC-MS 定性、岛津 GC-2014 定量分析反应样品。具体的色谱分析条件如下: 进样器温度为 255 °C, 检测器温度为 260 °C, SE-30 毛细管色谱柱。程序升温条件为: 初温 100 °C, 保持 3 min 后, 以 10 °C·min⁻¹ 升温至 150 °C, 再以 25 °C·min⁻¹ 升温至 250 °C, 并保持 5 min。

本文采用下列公式计算环己烯的转化率、环己基甲醛的选择性及生成速率, 其中 n 为各物质的物质的量, m 为 Co 的质量, t 为反应时间:

$$\text{Conversion of cyclohexene} = \frac{n_{\text{Cyclohexene with reactive consumption}}}{n_{\text{Cyclohexene raw materials}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Selectivity of cyclohexyl formaldehyde} = \frac{n_{\text{Cyclohexyl formaldehyde}}}{n_{\text{Cyclohexene with reactive consumption}}} \times 100\% \quad (2)$$

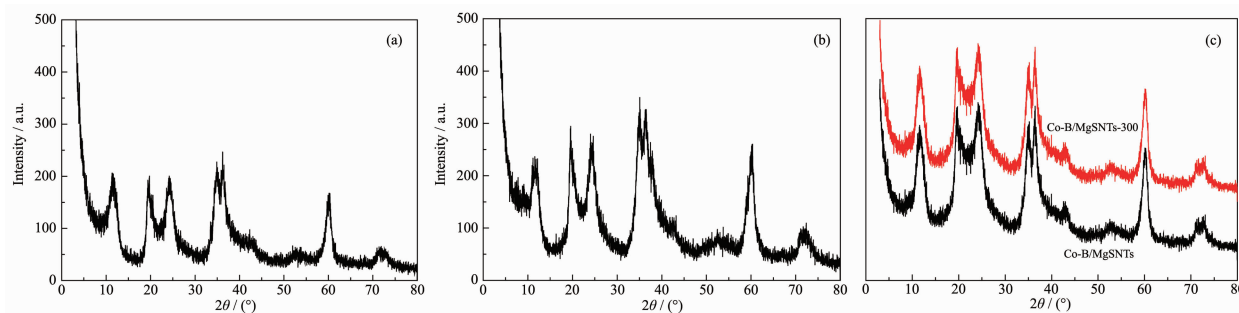
$$\text{Generation rate of cyclohexyl formaldehyde} / (\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{n_{\text{Cyclohexyl formaldehyde}}}{m_{\text{Co}} t} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 物相分析

采用 X 射线衍射技术对载体和催化剂进行物相和结晶度分析, 对比发现, 图 1 中所有主峰均对应于正交相羟基硅酸镁(Mg₃Si₂O₅(OH)₄), 晶格常数为 $a=0.53$ nm, $c=0.73$ nm, 归属于 PDF No.82-1838。这与文献^[25]报道的结果一致。图 1(b)为 300 °C 煅烧后载

体的 X 射线衍射图, 与图 1(a)对比没有新峰出现, 但峰形更尖锐, 说明样品稳定性较好, 经 300 °C 煅烧后产物结晶度提高, 物相未发生变化, 仍为羟基硅酸镁。图 1(c)为催化剂 Co-B/MgSNTs 和 Co-B/MgSNTs-300 的 XRD 图, 图中并未出现钴硼合金的衍射峰, 说明钴硼合金在样品中高度分散且为非晶态, 与文献^[23]氧化钛负载钴硼合金催化剂的 XRD 结果类似。



(a) MgSNTs; (b) MgSNTs-300; (c) Co-B/MgSNTs and Co-B/MgSNTs-300

图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples

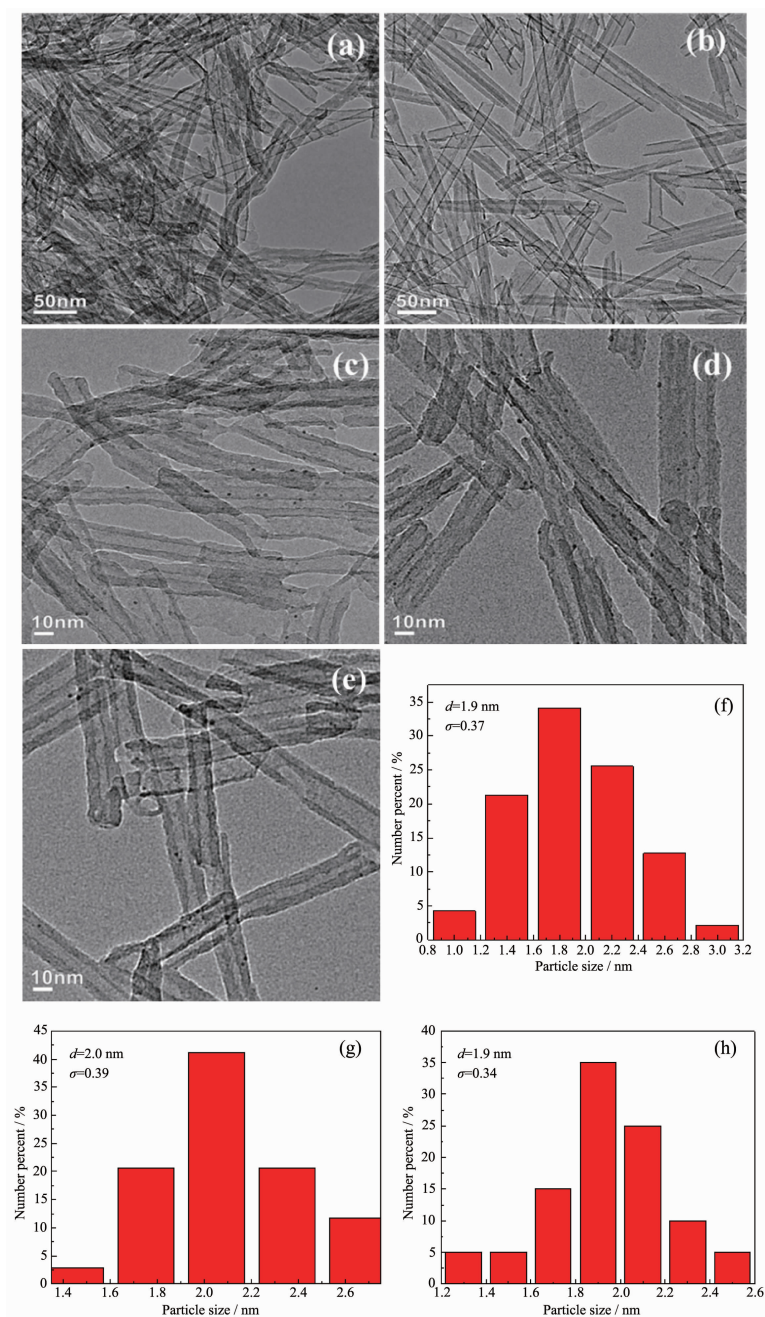
2.2 形貌分析

图 2 为 MgSNTs 和催化剂样品的 TEM 图。由图

2(a,b)可知, MgSNTs 具有开口的管状结构, 且经 300 °C 煅烧后, 管状结构未被破坏。管长可达数百纳米,

管内径约为 4~20 nm,壁厚为 3~5 nm。因此,钴的配合物不仅可以在外壁沉积,还可以顺利进入管内沉积在纳米管壁上。MgSNTs 的管状结构可以有效固载和分散 Co-B 纳米粒子。由图 2(c,d)可以看出,非晶态 Co-B 纳米粒子尺寸均匀的固定在纳米管的内外表面。图 2(e)为 Co-B/MgSNTs-300-4 的 TEM 图,从图中可以看出多次氢甲酰化反应后 MgSNTs 的管

状结构保持完好,表面依然均匀沉积着 Co-B 纳米粒子,说明该催化剂稳定性较好,但与反应前相比,Co-B 纳米粒子数量有所减少。图 2(f~h)分别为催化剂 Co-B/MgSNTs、Co-B/MgSNTs-300 和 Co-B/MgSNTs-300-4 中 Co-B 的粒径分布图,由图可知 Co-B 纳米粒子尺寸均一,大都集中在 2 nm。由此说明氢甲酰化反应过程中 Co-B 纳米粒子并未明显的团聚变大,催化



(a) MgSNTs; (b) MgSNTs-300; (c) Co-B/MgSNTs; (d) Co-B/MgSNTs-300; (e) Co-B/MgSNTs-300-4; (f) Co-B/MgSNTs; (g) Co-B/MgSNTs-300; (h) Co-B/MgSNTs-300-4; d is average particle size and σ is standard deviation

图 2 样品的 TEM 图和粒径分布图

Fig.2 TEM images and particle size distributions graphs of particles of samples

活性的降低应为表面沉积不牢固的 Co-B 纳米粒子在反应过程中流失所致。

2.3 比表面积和 ICP 分析

表 1 给出了经计算后载体与负载钴硼催化剂的 SSA。对比发现负载钴硼合金后催化剂的比表面积显著下降,这主要由分布在纳米管内外壁上的钴硼合金导致。

孔径分布表明载体 MgSNTs 样品的孔径主要分布在 3.3, 4.2, 8.9 和 18.8 nm,这与 TEM 图很好的吻合,与先前的报道基本一致^[26]。经煅烧后 MgSNTs-

300 样品的孔径略微变大,这可能是煅烧提高样品结晶性所致,且 TEM 图表明经煅烧后样品管壁更清晰,孔径更明显。负载钴硼合金后催化剂的孔径均明显减小,Co-B/MgSNTs 样品的孔径分布在 2.8, 4.6 和 10.5 nm,这与载体的孔径分布基本吻合。

表 1 中 ICP 结果显示 Co-B/MgSNTs、Co-B/MgSNTs-300 样品中的 Co 含量分别为 4.75% 与 5.61%,说明煅烧后的载体更有利于活性中心的负载,这可能是由于煅烧导致纳米管部分断裂,长度降低,在浸渍过程中更有利于钴氨配离子扩散进入管内。

表 1 氢甲酰化催化剂的比表面积

Table 1 Specific surface area (SSA) of Hydroformylation catalysts

Sample	Co content / % (w/w)	SSA / (m ² ·g ⁻¹)	Pore size / nm
MgSNTs	—	250	3.3, 4.2, 8.9, 18.8
MgSNTs-300	—	236	3.9, 5.0, 9.8, 20.8
Co-B/MgSNTs	4.75	210	2.8, 4.6, 10.5
Co-B/MgSNTs-300	5.61	195	2.9, 4.8, 11.1

2.4 XPS 分析

文献多采用 XPS 测定含 Co-B 催化剂样品中 B、Co 元素的存在状态与含量^[27]。图 3(a)为样品 Co-B/MgSNTs-300 中 Co2p 的谱图。其结合能可分为 4 个峰,分别位于 781.1, 785.9, 796.3, 802.9 eV。结合能在 781.1 和 796.3 eV 可归属为 Co²⁺物种,另外一组峰为它的相应卫星峰^[28]。图 3(b)显示 B1s 有位于 191.5 和 188.3 eV 的 2 个结合能峰。位于 191.5 eV 的峰对应于硼的各种氧化物的特征峰,这在金属硼化合物中很常见,因为其暴露在空气中很容易被氧

化^[29-30]。位于 188.3 eV 处的峰可归属于 Co-B 的相互作用峰,说明钴硼物种的存在^[31]。表 2 给出了由 XPS 测试计算得到的 B、Co 元素在催化剂中的相对原子比,其值接近于 1:1,这与理论值相吻合。

表 2 XPS 测定的样品中 B、Co 元素组成

Table 2 Co, B elemental compositions of the catalyst derived from XPS

Element	B	Co
Atom fraction / %	7.37	8.16

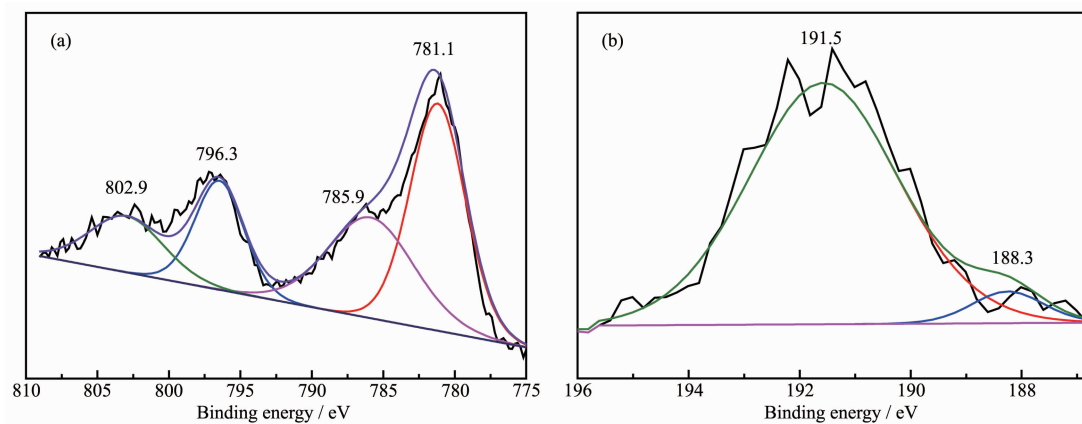


图 3 Co-B/MgSNTs-300 样品的(a) Co2p 和(b) B1s 的 XPS 谱图

Fig.3 (a) Co2p and (b) B1s XPS spectra of Co-B/MgSNTs-300

2.5 载体处理对环己烯氢甲酰化催化反应的影响

实验中考察了 MgSNTs 载体以及经煅烧后

MgSNTs-300 载体制备的钴硼催化剂的催化性能。参考二氧化钛纳米管负载非晶态钴硼催化剂的报^[23],

本实验选取 130、140、150 °C 作为考察温度, 选取 4.0、5.0、6.0 MPa 作为考察压力, 评价催化剂的催化性能。表 3 给出了羟基硅酸镁纳米管煅烧前后负载非晶态钴硼催化剂催化环己烯氢甲酰化反应的具体影响。由表 3 中数据可知伴随温度与合成气压力的增加, 底物环己烯的转化率、生成醛的选择性均明显提高。分析转化率、选择性数据可知, 较优的反应温度为 150 °C, 合成气压力为 6.0 MPa。

对比表 3 中数据可知, 在同样的反应条件下催

化剂 Co-B/MgSNTs-300 催化环己烯氢甲酰化的活性明显高于 Co-B/MgSNTs。这一方面可能是由于煅烧使得载体结晶性提高, 且部分载体的断裂, 管长度的降低更有利于活性中心前驱体进入管内负载, 从而提高活性中心的负载量, 并且管长降低后也有利于反应物和产物扩散入或离开催化中心; 另一方面 Co-B/MgSNTs-300 中 Co 的含量较高些(表 1)。因此后续实验我们采用 Co-B/MgSNTs-300 考察催化剂的循环使用。

表 3 载体处理对环己烯氢甲酰化反应的影响^a

Table 3 Influence of support processing on hydroformylation of cyclohexene^a

Catalyst	Syngas pressure / MPa	Temperature / °C	Conversion / %	Selectivity / %
Co-B/MgSNTs	4.0	130	48.5	52.5
Co-B/MgSNTs	5.0	140	52.7	58.0
Co-B/MgSNTs	6.0	150	68.3	62.3
Co-B/MgSNTs-300	4.0	130	52.3	54.6
Co-B/MgSNTs-300	5.0	140	55.2	60.1
Co-B/MgSNTs-300	6.0	150	75.8	65.8

^a Reaction conditions: 5 mL cyclohexene, 65 mL tetrahydrofuran, 1.0 g catalyst, 10 h of reaction time and $V_{CO}:V_{H_2}=2:1$

2.6 Co-B/MgSNTs-300 在环己烯氢甲酰化反应中的循环利用

实验考察了钴硼催化剂的稳定性, 反应完毕后, 离心得到催化剂, 用溶剂四氢呋喃将其转移至高压反应釜, 加入环己烯, 充气后继续反应。重复实验数据如表 4 所示。分析可知, 随着催化剂使用次数的增加, 环己烯的转化率有所下降, 从 75.8% 下降到 67.5%, 环己基甲醛的生成速率由 $43.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{Co}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

h^{-1} 降低到 $36.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{Co}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这是因为催化剂表面与载体结合不稳定的钴会在循环反应时脱落(图 2(e)), 进而导致催化剂的活性有所降低。当载体表面不稳定的钴完全脱落后催化性能趋于稳定。这说明, 硅酸镁纳米管适合为氢甲酰化反应载体, 采用浸渍-化学还原法制备的 Co-B/MgSNTs-300 催化剂催化稳定性较好。

表 4 催化剂 Co-B/MgSNTs 催化环己烯氢甲酰化反应的循环使用效果^a

Table 4 Recycling of as-prepared Co-B/MgSNTs-300 catalyst^a

Catalyst	Conversion / %	Selectivity / %	Generation rate / ($\text{mmol} \cdot \text{g}_{Co}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Co-B/MgSNTs-300-1	75.8	65.8	43.8
Co-B/MgSNTs-300-2	70.8	82.81	39.1
Co-B/MgSNTs-300-3	66.5	79.54	35.3
Co-B/MgSNTs-300-4	67.5	80.26	36.0

^aReaction conditions: 5 mL cyclohexene, 65 mL tetrahydrofuran, 1.0 g B-Co/MgSNTs-300, 150 °C and $V_{CO}:V_{H_2}=2:1$ with syngas pressure 6.0 MPa

2.7 Co-B/MgSNTs-300 催化环己烯氢甲酰化机理

众多文献报道了钴基催化剂催化烯烃氢甲酰化的反应机理^[23,32-33]。Heck^[34]在 20 世纪 60 年代提出钴基催化稀炔氢甲酰化反应的循环机理, 文献认为反应过程中最重要的是 $\text{HCo}(\text{CO})_x$ 的生成, 然后由其解

离生成活性中心 $\text{HCo}(\text{CO})_{x-1}$ 。可用图 4 阐述 Co-B/MgSNTs 催化环己烯氢甲酰化的催化循环过程。在催化反应条件下, Co-B/MgSNTs-300 会在 CO/H_2 作用下转化成 $\text{H}_3\text{Co}(\text{CO})_x\text{-B/MgSNTs-300}$, 然后经过环己烯的吸附配位, CO 的插入, H_2 的氧化加成和环己

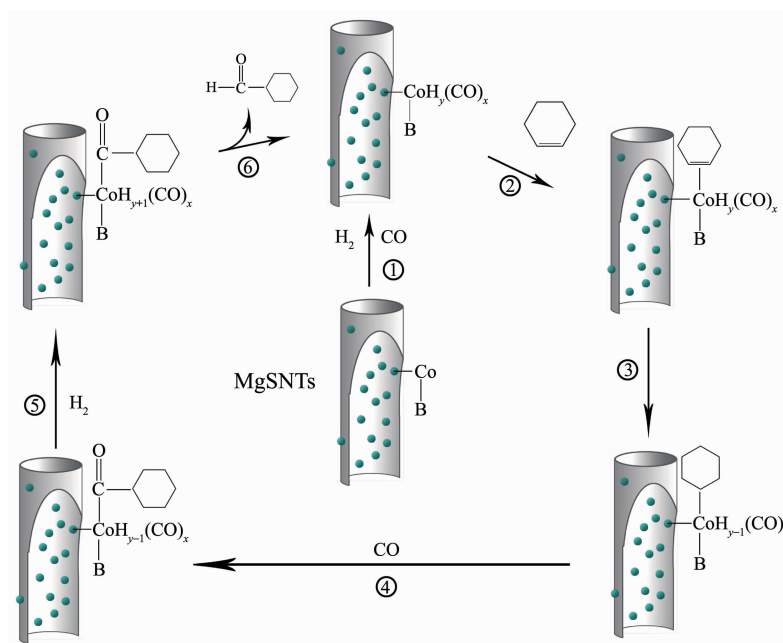


图 4 催化环己稀氢甲酰化的循环机理图

Fig.4 Reaction mechanism of cyclohexene hydroformylation by Co-B/MgSNTs-300

甲酰基还原消除一系列反应生成环己基甲醛。

3 结 论

以羟基硅酸镁纳米管为载体,设计合成出新的廉价高活性负载钴-硼催化剂。合成的催化剂对环己烯的氢甲酰化具有催化活性,同时具有良好的稳定性。硅酸镁纳米管具有较高的 SSA 和一维管状结构,它可以有效地分散和固载金属活性组分,提高催化剂的反应活性和稳定性,并能克服均相体系中催化剂与产物难分离的缺点。实验证明,该催化剂循环性较好,多次使用可保持良好的催化活性。

参考文献:

- [1] Xu D F, Zhao B G. *Sci. China: Chem.*, **2017**,**60**(7):839-840
- [2] Cai C X, Yu S C, Liu G D, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2011**,**353**: 2665-2670
- [3] Bhagade S S, Chaurasia S R, Bhanage B M. *Catal. Today*, **2018**,**309**:147-152
- [4] Lotfia-El Majdoub, YAO Fang-Tao(姚方滔), SHI Ya-Sai(史亚赛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(3):479-484
- [5] TONG Xue(仝雪), YANG Feng-Li(杨凤丽), REN Jing(任婧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(1): 129-134
- [6] Li Y Q, Wang P, Liu H, et al. *Green Chem.*, **2016**,**18**:1798-1806
- [7] Pospech J, Fleischer I, Franke R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**:2852-2872
- [8] Patureau F W, Worch C, Siegler M A, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2012**,**354**:59-64
- [9] Fuchs D, Rousseau G, Diab L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:2178-2182
- [10] Xue X R, Song Y, Xu Y C, et al. *New J. Chem.*, **2018**,**42**: 6640-6643
- [11] Izumi Y, Asakura K, Iwasawa Y. *J. Catal.*, **1991**,**127**(2):631-644
- [12] Alini S, Bottino A, Capannelli G, et al. *Appl. Catal., A*, **2005**, **292**:105-112
- [13] Sivasankar N, Frei H. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(15):7545-7553
- [14] Izumi Y, Iwasawa Y. *J. Phys. Chem.*, **1992**,**96**:10942-10948
- [15] Han D F, Li X H, Zhang H D, et al. *J. Catal.*, **2006**,**243**(2): 318-328
- [16] Liu J, Yan L, Jiang M, et al. *Chin. J. Catal.*, **2016**,**37**(2):268-272
- [17] Zhao Y P, Zhang X M, Sanjeevi J, et al. *J. Catal.*, **2016**,**334**: 52-59
- [18] Ahmed M, Sakthivel A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**,**424** (1):85-90
- [19] Sun Q, Dai Z F, Liu X L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(15):5204-5209
- [20] Garcia M A S, Oliveira K C B, Costa J C S, et al.

- ChemCatChem*, **2015**,**7**:1566-1572
- [21]Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, et al. *Appl. Catal., A*, **1999**, **187**:213-224
- [22]Prasad V, Vasanthkumar M S. *J. Nanopart Res.*, **2015**,**17**: 398-496
- [23]Hu X J, Shi Y K, Zhang Y J, et al. *Catal. Commun.*, **2015**, **59**:45-49
- [24]Shi Y K, Hu X J, Zhu B L, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:62215-62222
- [25]Du X J, Fu N H, Zhang S L, et al. *Nano Res.*, **2016**,**9**(9): 2681-2686
- [26]CHEN Lan-Hua(陈兰花), LI Xuan(李轩), GUO Xiang-Ke(郭向可), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **7**(29):1333-1338
- [27]Li F, Ma R, Cao B, et al. *Appl. Catal., A*, **2016**,**514**:248-252
- [28]Zhang X, Liu R R, Zang Y P, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**:5946-5949
- [29]Arzac G M, Rojas T C, Fernández A. *ChemCatChem*, **2011**, **3**:1305-1313
- [30]Arzac G M, Rojas T C, Fernández A. *Appl. Catal., B*, **2012**, **128**:39-47
- [31]Li Y Q, Xu H B, Huang H Y, et al. *Electrochem. Commun.*, **2018**,**86**:140-144
- [32]Hebrard F, Kalck P. *Chem. Rev.*, **2009**,**109**:4272-4282
- [33]Shi Y K, Hu X J, Zhu B L, et al. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2015**,**31**(5):851-857
- [34]Heck R F, Breslow D S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**,**83**:4023-4027