• 研究论文 •

多级孔结构 WO_3/ZrO_2 固体酸催化剂的烷基化催化性能研究

陈崇城^{a,b} 陈航榕^{*,b} 叶争青^b 施剑林^b 俞建长^{*,a}

(^a 福州大学材料学院 福州 350108)

(^b 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘要 采用复合模板表面活性剂辅助水热法一步合成 WO_3/ZrO_2 体系多级孔固体酸催化剂, 探讨了煅烧温度对所合成催化剂试样酸强度及酸量的影响, 并考察了催化剂针对苯和十二烯的烷基化反应中的催化性能. 结果表明, WO_3/ZrO_2 体系催化剂具有较强的酸强度, 并且与催化剂的比表面积和晶化程度有密切关系, 比表面积的增大和四方相 ZrO_2 的生成能有效地提高催化剂的酸强度. 该催化剂具有优良的烷基化反应催化活性和选择性, 其中 450 °C, 5 h 煅烧的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品酸性最强, 其烷基化催化活性和选择性最优.

关键词 氧化钨; 氧化锆; 多级孔; 固体酸; 烷基化; 选择性

Alkylation Catalysis over the WO_3/ZrO_2 Solid Acid Catalyst with Hierarchically Porous Structure

Chen, Chongcheng^{a,b} Chen, Hangrong^{*,b} Ye, Zhengqing^b

Shi, Jianlin^b Yu, Jianchang^{*,a}

(^a College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(^b Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract Series of WO_3/ZrO_2 solid acid catalysts with hierarchically porous structure were prepared by the one-pot hydrothermal method involving templating from a composite surfactant. The effect of calcination temperatures of the prepared catalysts on the acid strength was studied as well as the total amount of acidity. The reaction of benzene alkylation with 1-dodecene was chosen as model acid catalysis. The results indicated that the acid strength and the total amount of acidity of the prepared catalysts increased with increasing of surface area and crystallization of *t*- ZrO_2 . Such catalyst shows a strong catalytic activity of the alkylation, and both the alkylation conversion and selectivity increase with acid strength. Herein, the catalyst sample calcined at 450 °C for 5 h has the highest catalytic activity and selectivity.

Keywords tungsten oxide; zirconia; hierarchically porous; solid acid; alkylation; selectivity

烷基化反应是现代石化工业的重要工艺过程之一^[1], 例如在酸性催化剂作用下, 烷基化得到的异辛烷又称之为烷基化汽油^[2], 这种汽油辛烷值高, 燃烧热值高, 且对环境友好, 是十分理想的汽油调和组分, 可以满足严格的环保法要求. 苯和烯烃烷基化后产生的直链

烷基苯(LAB)是生产直链烷基苯磺酸盐(LAS)的重要前驱物^[3], 生产直链烷基苯磺酸盐(LAS)由于具有表面张力低, 能使固体微粒分散, 优良的泡沫性能、洗涤性能和优异的生物降解性能, 一直是合成洗涤剂的主要成分^[4]. 同时阴离子表面活性剂在表面活性剂生产中一直

* E-mail: hrchen@mail.sic.ac.cn

Received June 15, 2011; revised September 25, 2011; accepted October 24, 2011.

Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50872140).

国家自然科学基金(No. 50872140)资助项目.

占主导地位,而 LAS 同时也是阴离子表面活性剂的主要品种之一^[5].

目前工业生产中,烷基化过程大多以硫酸和氢氟酸作为催化剂^[6],由于液体酸有很强的腐蚀性和刺激性,造成的设备腐蚀和环境污染相当严重,产物的分离也比较困难^[7],因此迫切需要寻找一种高效长寿、且与环境友好的固体酸催化剂.近年来,复合氧化物型固体超强酸由于不存在硫酸根离子流失而导致失活等优点引起了广泛的关注,其中以 WO_3/ZrO_2 , $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 等氧化物体系最为引人注目^[8,9].这类固体超强酸热稳定性高,并且在 H_2 , O_2 和 H_2O 的环境下均保持稳定^[10,11];活性组分不易流失,可用于高温及液相反应,具有更好的应用前景^[12,13].本文采用复合模板表面活性剂辅助水热法一步合成具有多级孔结构的介孔 ZrO_2 基复合氧化钨固体酸催化剂,利用多级孔材料高的比表面积和孔容,提高催化剂的催化活性,并探讨其在烷基化反应中的催化活性、选择性和重复使用性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取 4.5 g 聚氧乙烯月桂醚 BRIJ 35 (AR, J&K)和 3.7 g 聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯 P123 (AR, SIGMA)溶于 100 mL 水中,加入一定量的磷钨酸($\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) (AR, 国药集团)搅拌 3 h,使其完全溶解.再将 10 mL 正丙醇锆逐滴加到溶液中,搅拌 12 h 至混合液呈均匀的乳浊液.将混合液转移到水热釜中,在一定温度下水热 24 h.用乙醇溶液洗涤所得样品过滤后,在 100 °C 干燥过夜.将所制备的粉末样品放置于马弗炉煅烧,煅烧温度分别为 450, 550, 700, 800 和 900 °C;煅烧时间 5 h,样品分别记为 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(700)$, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(800)$ 和 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(900)$.将未经煅烧的样品记为 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)测试在 Rigaku D/Max-2200PC 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA.

样品的比表面积和孔径分布在 Micromeritics Tristar 3000 型孔径分析仪中上测得.样品在 He 气中于 120 °C 预处理 6 h,再于液氮温度下进行 N_2 吸附-脱附实验.

透射电镜(TEM)和成分分析(EDS)采用 JEOL 200CX 型 TEM.扫描电镜(SEM)为 JEOL JSM6700F 型 SEM.

氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)采用 TP-5080 全自动吸附仪,催化剂用量为 50 mg,先在 400 °C 用 N_2 吹扫,以

去除样品孔道内残存的其他气体分子.随后冷却到 100 °C,吸附 2% NH_3 /98% N_2 ,吸附饱和后以 15 °C/min 升至 900 °C,用 TCD 检测器来检测氨气的脱附信号.

1.3 烷基化反应

选用苯与正十二烯进行烷基化活性评价.反应在三口烧瓶中进行,催化剂含量占 3 wt%.每隔 1 h 取样一次,每次取样 20 μL ,样品通过 Agilent GC-MS 仪进行测试,初始温度 25 °C,升温速率 10 °C/min.通过改变反应物比例和反应温度,研究了不同反应条件下其烷基化性能的变化趋势.十二烯的转化率记为 1-LAB, 2#链上的十二烷基苯的选择性记为 2-LAB.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构分析

图 1 为代表性 WO_3/ZrO_2 样品经 550 °C 5 h 煅烧后的 SEM 与 TEM 照片.可以看出,所合成的固体酸试样不仅具有 200~600 nm 的大孔结构,同时在大孔墙体之间还分布着均匀的蠕虫状介孔结构,说明材料具有多级孔的结构特征.这是由于经水解后带羟基的无机物种与两性表面活性剂亲水基团的缩聚作用,以及因疏水基团的长链及其与小尺寸的 Brij35 表面活性剂胶粒的共聚作用,合成出一种具有多级孔特征、结构稳定的介孔材料^[14].

图 1 代表性 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$ 试样的典型 SEM (a) 和 TEM (b) 照片

Figure 1 SEM (a) and TEM (b) images of the prepared $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$ sample

2.2 煅烧温度对催化剂材料酸强度的影响

将所制备的酸催化剂样品在不同温度下煅烧, 研究煅烧温度对催化剂材料酸性能的影响. 对煅烧后的样品进行 N_2 吸附分析的结果如表 1 所示, 可以看出, 通过采用复合模板表面活性剂辅助水热工艺一步法直接合成 WO_3/ZrO_2 体系固体酸催化剂, 具有典型的介孔结构和高的比表面积. 随着煅烧温度的升高, 材料的比表面积逐渐降低, 最可几孔径大小则逐渐增大.

表 1 经不同温度煅烧后催化剂样品的 BET 分析结果

Table 1 BET surface area of the WO_3/ZrO_2 catalysts calcined at different temperatures

样品名称	BET/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	最可几 孔径/nm	孔容量/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$	317	1.9	0.41
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$	185	2.0	0.19
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$	153	2.7	0.21
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(700)$	92	3.0	0.14
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(800)$	56	5.0	0.14
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(900)$	29	6.9	0.10

图 2 是 WO_3 负载量为 20% 的催化剂样品经不同温度煅烧后的 NH_3 -TPD 分析曲线. 一般来说, 低温脱附峰 ($T_m = 25 \sim 200^\circ\text{C}$) 相应于弱酸中心, 中温峰 ($T_m = 200 \sim 400^\circ\text{C}$) 相应于中等酸中心, 高温峰 ($T_m > 400^\circ\text{C}$) 相应于强酸中心. 而对应的峰面积则代表总酸量的大小. 从图中可以明显看出, 随着煅烧温度的提高, 催化剂试样的酸强度和总酸量都明显降低, 这是因为煅烧温度的升高使得催化剂样品的比表面积下降, 减少了表面酸中心的分布, 从而降低了催化剂的酸性^[14].

图 2 催化剂样品经不同温度煅烧后的 NH_3 -TPD 分析结果

Figure 2 NH_3 -TPD Profiles of the WO_3/ZrO_2 samples calcined at different temperatures

(1) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$; (2) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$; (3) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$; (4) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(700)$; (5) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(800)$; (6) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(900)$

2.3 骨架晶化对材料酸强度的影响

为了探讨骨架晶化对材料酸强度的影响, 分别取直接水热未经煅烧的样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$, 450°C ($\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$) 和 550°C ($\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$) 煅烧的三组样品进行相应的结构与酸性表征. 图 3 为催化剂样品煅烧前后的 XRD 分析结果, 从图上可以看出, 没有经过热处理的样品呈无定型状态. 样品经 450°C 煅烧后, 出现了四方相 ZrO_2 的衍射峰, 但晶化程度较差; 将煅烧温度升到 550°C , 可以看出其衍射峰强度明显增强, 说明晶化程度进一步提高. 此外, 从 XRD 衍射峰可以看出所有试样没有出现对应 WO_3 的衍射峰, 这说明钨物种很好掺杂于 ZrO_2 骨架中或者以无定型或纳米晶的形式高度分散于 ZrO_2 基体中.

图 3 不同温度煅烧后催化剂样品的 XRD 分析结果

Figure 3 XRD patterns of the WO_3/ZrO_2 samples calcined at different temperatures

同时, 通过对样品的 N_2 -吸附脱附分析(见表 1)可以看出, 无定型或者晶化程度差的催化剂样品具有更高的比表面积, 这有利于催化剂中形成更丰富的表面酸位, 从而提高催化剂的总酸量和催化活性, 这可以从样品的 NH_3 -TPD 测试图谱(图 2)中得到证实. 此外, 通过样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$ 和 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$ 的 NH_3 -TPD 的对比可以发现, 虽然样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$ 的比表面积明显低于样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$, 但它同样具有较强的酸性, 这说明四方相 ZrO_2 的存在有利于提高催化剂的催化能力. 综上所述结果可以认为催化剂试样的比表面积和晶化程度是影响催化剂酸性能的主要影响因素.

2.4 XPS 分析

图 4(a)是 WO_3/ZrO_2 催化剂样品 550°C 煅烧前后的 XPS 全扫描对比图, 从图中可以看出, 材料中主要含有 W, O, Zr, Cu 等元素, 其中 Cu 元素的存在是由测试制样压片过程中受到污染造成的, 没有发现 P 元素的存在; 并且煅烧前后峰的位置没有发现改变, 这说明煅烧前后催化剂中的各元素物种没有发生大的改变. 为了进一步

确定催化剂中 W 物种的存在方式和煅烧前后的变化, 对 W4f 段进行窄扫描, 如图 4(b) 所示, 图中 35.6 eV 和 37.6 eV 分别对应的是 WO_3 造成的 $\text{W4f}_{7/2}$ 峰和 $\text{W4f}_{5/2}$ 峰^[16~18]. 这说明催化剂样品在煅烧前后 W 物种都是以 WO_3 的形式存在, 同时, 材料经煅烧晶化后, 结构更加紧密, 煅烧后的样品具有更大的结合能.

图4 WO_3/ZrO_2 催化剂样品 550 $^\circ\text{C}$ 煅烧前后的 XPS 全扫描(a) 和 W4f 窄扫描(b) 对比图

Figure 4 The XPS survey (a) and W4f (b) spectra of the $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$ and $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$ samples

(1) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$; (2) $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$

2.5 烷基化实验结果分析

2.5.1 不同苯烯比影响

选取 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$ 作为催化剂样品. 通过在反应物总质量不变的情况下改变苯和十二烯的比例(苯烯比分别为 2:1, 4:1, 6:1, 8:1 和 10:1)来研究反应物的比例对烷基化反应结果的影响, 如图 5 所示, 从图中可以看出, 当催化剂用量保持不变时, 增加苯在反应液中的比例可以有效地提高烷基化催化反应的转化效率. 当苯与十二烯比例在 2:1 时, 反应后十二烯的转化率为 78%, 而当苯的比例提高到 10:1 时, 十二烯的转化率立即迅速提高到 100%, 然而提高反应物中苯的比例在提高十二烯转化率的同时却降低了目标产物 2-LAB

的选择性, 这是因为苯的增加使得反应物中苯处于过量状态, 十二烯能够更容易与其接触发生反应, 提高十二烯的转化率, 但是在促进反应进程的同时, 因为反应的快速进行使得大量副产物的生成, 从而导致 2-LAB 选择性的降低^[19].

图5 样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$ 在不同苯烯比条件下的烷基化反应结果

Figure 5 Effect of benzene/1-dodecene molar ratio on dodecene conversion and product selectivity

Conditions: temperature = 110 $^\circ\text{C}$, catalyst weight = 3 wt%

2.5.2 酸强度影响

取 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(550)$ 和 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(700)$ 四组催化剂样品, 通过对样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析(结果见图 2), 可以看出, 样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$ 与 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$ 样品的酸强度和总酸量较高, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(700)$ 最低. 对这四组样品进行烷基化实验, 结果如图 6 所示. 可以看出, 催化剂的酸强度越高, 十二烯的转化率和 2-LAB 的选择性也越高, 这是因为酸强度越高, 反应物中的十二烯能够更快与酸中心结合, 促使十二烯转化为十二烷基苯. 对于非晶化的样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$ 由于未经过煅烧, WO_3 和 ZrO_2 的结合不够紧密, 催化剂的酸性位在反应过程中容易流失, 随着反应的进行, 催化效果有所降低. 而具有最强酸性的煅烧

样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$, 其酸性位在反应过程中不容易流失, 因此能够在获得高的十二烯转化率的同时保持高的 2-LAB 的选择性. 此外, 由图 6 可以看出, 随着煅烧温度的升高, 尽管晶化程度也进一步提高, 但是试样的比表面积却明显降低, 因此造成烷基化反应的催化活性和选择性逐渐降低. 这说明优良的催化剂活性是催化剂试样合适的比表面积大小和四方相晶化程度综合的结果, 这与上述 NH_3 -TPD 分析结果相一致.

图 6 不同酸强度样品的烷基化反应效果对比图

Figure 6 Effect of calcination temperatures on dodecene conversion and product selectivity

Conditions: temperature=110 °C, benzene/1-dodecene molar ratio=6, catalyst weight=3 wt%

2.6 催化剂的重复使用性能

通过正丁醇和乙酸的酯化反应作为酸催化剂的探针反应来进行研究催化剂的重复使用性能, 图 7 为催化剂上乙酸和正丁醇的酯化反应性能. 可以看出, 多级孔结构的 WO_3/ZrO_2 催化剂的酯化反应活性较传统工艺制备的 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{n})$ 参照试样明显增强, 这是由于多级孔结构使得催化剂具有更丰富的表面酸位分布, 并且使得反应物能够更充分地地与孔道内的活性中心接触, 从而促进催化剂活性增加. 未经煅烧的催化剂因为其比表面积大, 酸性强, 酸量多, 在反应的初始具有高的酯化转化

率. 而晶化后的催化剂样品尽管在反应的初始阶段的转化率较低, 但是随着反应的进行, 转化率可以持续稳定的增加, 体现出较为持久的催化活性. 其中, 未煅烧的催化剂样品以及经过低温晶化的样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(450)$ 具有最好的酯化反应催化活性, 这与之前的 NH_3 -TPD 分析结果相一致.

图 7 不同固体酸催化剂及参照试样上的酯化反应性能

Figure 7 Esterification of acetic acid and *n*-butanol over the different samples

Reaction conditions: $n(\text{CH}_3\text{COOH})/n(\text{n-BuOH}) = 1.5$; $w(\text{catalyst}) = 3 \text{ wt\%}$; 120 °C. The (n) after 20% WO_3/ZrO_2 means that the sample was prepared by conventional impregnation method (as a reference sample)

在酯化反应后, 对反应过后的催化剂样品用乙醇进行反复清洗, 过滤后在 100 °C 干燥 24 h 后, 进行第二次的酯化反应测试, 重复进行此步骤直到其酯化反应效果出现明显下降为止. 重复实验结果见表 2, 其中 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{n})$ 为传统工艺制备的催化剂参照样品. 从表 2 结果可以看出材料的晶化程度对催化剂的稳定性有着重要的影响, 未经热处理的样品 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{f})$ 尽管由于比表面积很大, 初始活性高, 但由于孔道中还有有机表面活性剂残留, 并且由于非晶骨架使得在重复使用过程中容易产生积碳而降低催化活性. 随着热处理温度的提高, 催化剂的重复使用性明显增强, 特别是经过 550 °C 煅烧的试样具有较 450 °C 煅烧试样更为优异的重复使用性. 这是由于一方面 550 °C 煅烧的试样较 450 °C 热处理试样具有更优异的四方相氧化锆晶化程度, 这有利于催化活性和稳定性的提高; 另一方面较高热处理温度使氧化钨物种与氧化锆骨架的结合更加紧密, 使得反应过程中酸中心不容易流失, 从而显著提高了催化剂的稳定性. 此外, 比较传统工艺制备的无多孔结构的参照试样 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{n})$, 可以看出多级的孔道结构在增加活性酸中心数量的同时也能有效地降低催化剂的酸量损失, 使得催化剂较传统工艺制备的样品具有更加优异的重复使用性和稳定性^[20].

表 2 不同催化剂样品在酯化反应中的重复使用性能

Tabal 2 Reusablity of the catalysts in the esterification

Sample	Conversion/%					
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
WO ₃ /ZrO ₂ (f)	100	98	82	—	—	—
WO ₃ /ZrO ₂ (450)	100	100	96	85	—	—
WO ₃ /ZrO ₂ (550)	100	100	100	100	89	82
WO ₃ /ZrO ₂ (n)	95	87	76	—	—	—

3 结论

通过复合模板剂水热法一步合成具有多级孔结构的 WO₃/ZrO₂ 复合氧化物型固体酸催化剂, 探讨了不同煅烧温度和试样晶化程度对催化剂的酸性能的影响. 研究表明经 450 °C 煅烧的 WO₃/ZrO₂ 催化剂样品同时具有晶化的四方相 ZrO₂ 骨架结构和高的比表面积, 因而酸催化活性和选择性最强. 针对不同试样的烷基化催化结果表明经过合适温度煅烧的多级孔结构的 WO₃/ZrO₂ 复合氧化物型固体酸催化剂具有良好的烷基化催化活性和选择性, 烷基化效果与苯烯比和催化剂酸强度密切相关. 同时, 多级孔结构明显提高了材料的比表面积, 增加了材料的表面强酸中心和总酸量, 从而提高了催化剂活性, 并且还能够有效地降低反应过程中的酸性流失, 稳定性高, 具有优异的重复使用性能.

References

- Tian, L.; Li, J. W.; Li, Y. X. *Chin. J. Catal.* **2008**, 29(9), 889.
- Liu, Y.; Hu, R.-S.; Liu, G.-L.; Xu, C.-M. *J. Mol. Catal.* **2010**, 24(3), 217 (in Chinese).
(刘鹰, 胡瑞生, 刘贵丽, 徐春明, 分子催化, **2010**, 24(3), 217.)
- Song, W.; Xu, X.-L.; Shi, H.-X. *Fine Chem. Intermed.* **2008**, 38(3), 62 (in Chinese).
(宋伟, 徐雪丽, 史恒欣, 精细化工中间体, **2008**, 38(3), 62.)
- Guerra, S. R.; Merat, L. M. O. C.; San Gil, R. A. S.; Dieguez, L. C. *Catal. Today* **2008**, 223, 133.
- Craciun, I.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 277, 1.
- Bordoloi, A.; Devassy, B. M.; Niphadkar, P. S.; Joshi, P. N.; Halligudi, S. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 253, 239.
- Corte's-Ja'come, M. A.; Angeles-Chavez, C.; Lo'pez-Salinas, E.; Navarrete, J.; Toribio, P.; Toledo, J. A. *Appl. Catal. A* **2007**, 318, 178.
- Zhang, J. J.; Song, Y. Q.; Zhang, Y. F.; Zhou, X. L.; Jin, Y. Q.; Xu, L. Y. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 374.
- Gao, Z.; Chen, J.-M.; Yao, Y.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **1995**, 16, 111 (in Chinese).
(高滋, 陈建民, 姚宇宁, 高等学校化学学报, **1995**, 16, 111.)
- Mao, D.-S.; Lu, G.-Z.; Chen, Q.-L.; Lu, W. K. *Chemistry* **2001**, 5, 278 (in Chinese).
(毛冬森, 卢冠忠, 陈庆龄, 卢文奎, 化学通报, **2001**, 5, 278.)
- Cui, X.-Y.; Wang, L.; Shen, J. *Chem. Res.* **2010**, 21(3), 92 (in Chinese).
(崔晓燕, 王雷, 沈健, 化学研究, **2010**, 21(3), 92.)
- Liu, H. Y.; Ma, Z.; Chu, Y.; Sun, W. D. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* **2006**, 287, 10.
- Zhang, X.; He, D. H.; Zhang, Q. J.; Ye, Q.; Xu, B. Q.; Zhu, Q. M. *Appl. Catal. A* **2003**, 249, 107.
- Santiesteban, J. G.; Vartuli, J. C.; Han, S.; Bastian, R. D.; Chang, C. D. *J. Catal.* **2007**, 168, 431.
- Chen, H.-R.; Gu, J.-L.; Shi, J.-L.; Liu, Z.-C.; Gao, J.-H.; Ruan, M.-L.; Yan, D. S. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2010.
- Katrib, A.; Hemming, F.; Wehrer, P.; Hilaire, L.; Maire, G. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, 76, 195.
- Yang, B.; Lei, J.-R.; Wang, D.-Z.; Huang, N.-K. *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **2001**, 19(1), 41 (in Chinese).
(杨斌, 雷家荣, 汪德志, 黄宁康, 原子与分子物理学报, **2001**, 19(1), 41.)
- Asim, N.; Radiman, S.; bin Yarmo, M. A. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 2652.
- Tian, Z.; Qin, Z.-F.; Wang, G.-F.; Dong, M.; Wang, J.-G. *J. Fuel Chem. Technol.* **2006**, 34(5), 612 (in Chinese).
(田震, 秦张峰, 王国富, 董梅, 王建国, 燃料化学学报, **2006**, 34(5), 612.)
- Chen, C.-C.; Chen, H.-R.; Yu, J.-C.; Ye, Z.-Q.; Shi, J.-L. *Chin. J. Catal.* **2011**, 32(4), 647 (in Chinese).
(陈崇城, 陈航榕, 俞建长, 叶争青, 施剑林, 催化学报, **2011**, 32(4), 647.)

(A1106151 Sun, H.)