化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

研究论文
Article
DOI: 10.6023/A18010036

X-射线吸收谱原位表征 Cu-Zn/SiO_2 催化剂 Cu 价态

贾臻龙[a] 涂云宝[a] 王建强*,[a] Frenkel, Anatoly I.[b] 杨为民*,[a]
刘仲能[a] 许中强[a]

([a] 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 上海 201208)
([b] Yeshiva University, Physics Department, New York, NY10016, United States)

摘要 铜基催化剂的价态组成与制备方法、还原温度有关, 也是决定其催化性能的关键因素. 本文对比研究 Cu-Zn/SiO_2 和 Cu/SiO_2 催化剂前驱体在不同还原温度下的价态组成及其醋酸甲酯加氢性能. 采用同步辐射 X 射线吸收谱原位表征催化剂前驱体的 Cu K 边的 X 射线近边吸收谱(XANES), 通过线性组合分析方法(LCF)拟合 XANES 吸收谱得到了催化剂前驱体在不同还原温度下氧化态(Cu^{2+}、Cu^{+})和金属态(Cu^{0})的组分含量. 结果表明: (1)采用蒸氨法添加 Zn 制备的 Cu-Zn/SiO_2 催化剂前驱体铜组分还原度高; (2)催化剂前驱体在还原过程中 Cu^{+}主要存在于低温还原阶段(<250 ℃), 且 Cu^{0}+Cu^{+}含量较低(≤40%); (3)金属态铜是醋酸酯加氢反应的活性中心.

关键词 Cu/SiO_2; Cu-Zn/SiO_2; 醋酸甲酯; 乙醇; XANES

In situ X-ray Absorption Spectroscopy Characterization of Copper Valence State in Cu-Zn/SiO_2 Catalyst

Jia, Zhenlong[a] Tu, Yunbao[a] Wang, Jianqiang*,[a] Frenkel, Anatoly I.[b]
Yang, Weimin*,[a] Liu, Zhongneng[a] Xu, Zhongqiang[a]

([a] *Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208*)
([b] *Physics Department, Yeshiva University, New York, NY 10016, United States*)

Abstract The valence states of copper-based catalyst are still controversial for whether Cu^{+} exists or even dominates the corresponding catalysis performance, especially for the catalyst prepared by unconventional method. For example, Cu/SiO_2 catalyst prepared by deposition-precipitation exhibits different ratio of Cu^{0} and Cu^{+} in the literatures. Zinc-doping Cu/SiO_2 catalyst is primarily chosen for carbonyl hydrogenation. Additionally, the copper catalysts employed in the industrial reactor require a doping of zinc for catalyst stability and relatively low temperature reduction, which makes the valence states of copper catalyst under working conditions even more complicated. In this paper, copper phyllosilicate, 15 wt% Cu-5.0 wt% Zn/SiO_2, was prepared by ammonia evaporation method with the following procedures: (1) complexation of Cu/Zn to silica-sol by mixing of an amount of copper ammonia solution (0.5 mol/L) and zinc ammonia solution (0.5 mol/L) with silicasol (5%, SiO_2) for 5 h at room temperature, and then decomposition of metal ammonia under 95 ℃; (2) dried, crushed and calcined at 450 ℃ for 4 h. The Cu/SiO_2 catalyst precursor without the addition of zinc was prepared with the same procedures as Cu-Zn catalyst precursor. The valence states of copper catalyst of Cu-Zn/SiO_2 and Cu/SiO_2 catalyst during hydrogen reduction in the temperature range of 20 ℃ to 350 ℃ has been studied by *in situ* X-ray absorption spectroscopy characterization under the atmosphere of 10% H_2 in He, 50 mL/min. Valence state composition was analyzed by using Linear Combination Fitting (LCF) method based on X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) spectra, which indicated: (1) the reduction degree of Cu^{2+} to Cu^{0} is increased with the addition of zinc; (2) Cu^{+} occurred and mainly existed at low reduction temperature (<250 ℃) with a low concentration, but it diminished completely at high reduction temperature; (3) Cu^{0} could be the active center for hydrogenation of methyl acetate to ethanol.

Keywords Cu/SiO_2; Cu-Zn/SiO_2; methyl acetate; ethanol; XANES

1 引言

以工业副产醋酸酯为原料催化加氢生产燃料乙醇对发展清洁燃料、拓宽石化下游产品链、提高装置综合效益以及发展合成气制乙醇成套技术等均具有深远意义[1]. 铜基催化剂因其高效的羰基加氢性能而被广泛研究与工业应用[2~7]. 该类催化剂通常需要加入 Zn、Al、Si 等助剂, 提高金属活性成分的分散度、热稳定性和催化性能[2]. 其中, Cu-Zn 催化剂应用较为广泛, 且在多种

* E-mail: wangjq.sshy@sinopec.com, yangwm.sshy@sinopec.com
Received January 18, 2018; published June 13, 2018.
Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at http://sioc-journal.cn.
Project supported by the international cooperation project between China Petrochemical Technology Co., Ltd. and Yeshiva University.
中国石油化工科技开发有限公司与美国叶史瓦大学国际合作项目资助.

 © 2018 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

酯加氢反应中表现出良好的催化性能[1,8~10]. Scheur 等[11]研究发现添加金属助剂 ZnO 会增加 CuO 吸附表面积, 使 CuO 得到更好的分散, 显著提高醋酸甲酯加氢的活性和反应产物的选择性. Cu-Zn/SiO_2 催化剂已成为工业醋酸酯加氢催化剂设计的主流方向[1]. 铜基催化剂氢还原活化后的价态及其组成是影响酯加氢反应性能的关键因素. 采用沉积沉淀法[12~15]、离子交换法[16]、蒸氨法[17,18]等制备的 Cu/SiO_2 催化剂前驱体, 都可能形成层状硅酸铜. 相关 XPS 研究提出或证明 Cu/SiO_2 催化剂前驱体在适当温度下还原后可形成具有与 Cu^0 协同作用的 Cu^+, 并提出 Cu^+ 来源于层状硅酸铜的还原[17,18].

本研究通过蒸氨法[1]制备的含锌层状硅酸铜, 经氢气还原可得到具有良好醋酸酯加氢性能的 Cu-Zn/SiO_2 催化剂(反应转化率为 98.0%, 选择性可达 98.5%), 其性能显著优于同类方法制备的不含锌 Cu/SiO_2 催化剂. 鉴于铜基催化剂的制备方法、还原温度、助剂等最终决定了反应条件下催化剂的价态及其性能[19,20], 原位连续检测锌添加前后层状硅酸铜在氢气还原过程中 Cu 物种的价态变化, 是研究价态组成及助剂 Zn 作用的理想方法. 本文采用原位 X 射线近边吸收谱(XANES)技术表征铜基催化剂前驱体在不同还原温度下的价态变化、价态组成以及锌添加的影响, 以期进一步明确催化剂活性中心价态与催化性能的关系.

2 结果与讨论

2.1 催化剂前驱体表征

2.1.1 催化剂前驱体组成

催化剂前驱体组成测定采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)方法, 其中 Si 的测定采用 NaOH 溶解样品再用硝酸中和处理, Cu、Zn 元素含量的测定采用高氯酸-氢氟酸加热溶解再用硝酸酸化处理. 测试结果表明: Cu/SiO_2 催化剂前驱体中 Cu 含量为 12%; Cu-Zn/SiO_2 催化剂前驱体中铜含量为 11.5%, Zn 含量为 3.6%, 其中元素含量均以重量百分比计. 可见, 两种催化剂前驱体中铜含量接近, 说明在催化剂前驱体制备过程中锌氨溶液的加入, 尽管改变了催化剂前驱体制备体系的 pH 值, 但在相同的制备工序中没有导致 Cu 含量的显著变化.

2.1.2 催化剂前驱体物理性能

表 1 列出了催化剂前驱体的比表面积(S_{BET})、孔容(V)、平均孔径(D)测试数据. 采用蒸氨法制备的催化剂前驱体具有较大的催化剂比表面积和平均孔径, Zn 添加前后对催化剂前驱体的物理性能影响较小. 由此, 催化反应中, 传质和扩散对这两种催化剂影响近似. 因此, 在相同反应条件下得到的催化活性数据, 能够反映催化剂上 Cu 活性中心的催化性能.

表 1 催化剂前驱体物理性能

Table 1 Catalyst physico-chemical properties

Catalyst	S_{BET}/(m^2•g^{-1})	V/(cm^3•g^{-1})	D/nm
Cu/SiO_2	502.4	0.849	7.57
Cu-Zn/SiO_2	495.2	0.841	6.98

2.1.3 催化剂前驱体物相组成

图 1 为 Cu/SiO_2 和 Cu-Zn/SiO_2 催化剂前驱体还原前后原位 XRD 图谱. 催化剂前驱体还原前经 450 ℃焙烧, 呈氧化态. 经与 XRD 标准图谱对照, 两种氧化态催化剂前驱体的物相都由 CuO (35.7° 和 38.9°, JCPDS#45-0937)、层状硅酸铜(约 31°)[18]及无定形 SiO_2 组成. 较强的层状硅酸铜衍射峰包, 表明氧化态 Cu/SiO_2 催化剂前驱体上具有更多的层状硅酸铜. 氧化铜衍射峰与部分层状硅酸铜衍射峰重叠, XRD 图谱不能完全确认相关衍射峰来源于 CuO. 另外, 两种前驱体均呈现为层状硅酸铜结构的蓝绿色, 表明催化剂前驱体上仅可能存在微量的 CuO.

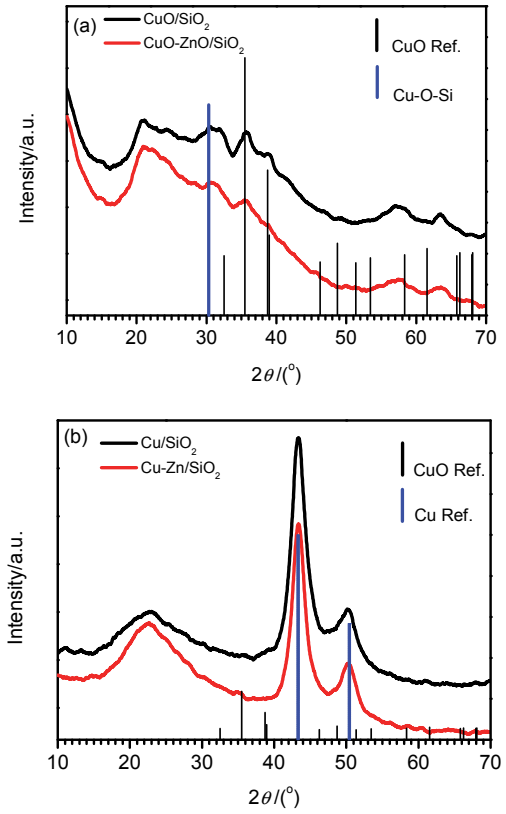

图 1 Cu/SiO_2 和 Cu-Zn/SiO_2 catalysts 催化剂前驱体还原前后 XRD 谱

Figure 1 XRD patterns of Cu/SiO_2 and Cu-Zn/SiO_2 catalyst precursors

(a) calcined at 450 ℃; (b) Reduced at 350 ℃

催化剂前驱体经 350 ℃还原后, CuO 及层状硅酸铜还原为金属 Cu^0 (43.4°, 50.3°, JCPDS#04-0836), 且半峰宽相近, 表明添加 Zn 前后, 还原后的催化剂上的铜粒子大小相当, 约 5 nm. 图 2 为 Cu/SiO_2 和 Cu-Zn/SiO_2 催化剂前驱体还原后的 HAADF-STEM 图像及 Cu 粒子分

 © 2018 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

布柱状图. 电镜分析得出的 Cu 粒子平均粒径与前述 XRD 计算结果较为一致. 同时, 高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(High-Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM)统计结果亦显示添加 Zn 后, Cu 粒径分布较为均匀. 微量 Zn 的存在没有影响 Cu 粒子的大小, 与文献[21]结果一致.

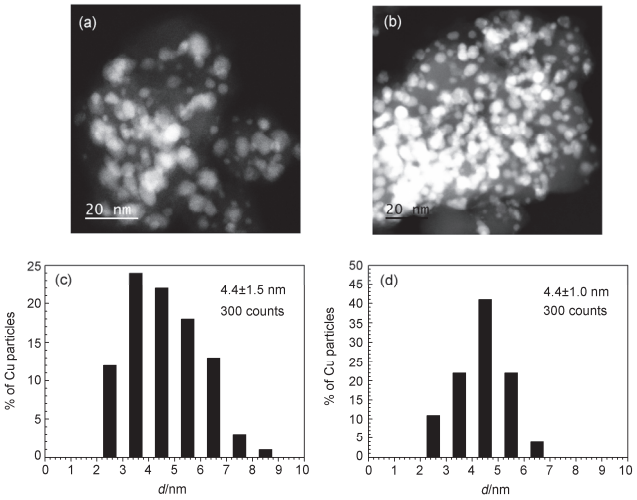

图 2 Cu/SiO_2 (a, c)和 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ (b, d)催化剂前驱体还原后的 HAADF-STEM 图像及 Cu 粒子分布柱状图

Figure 2 HAADF-STEM image of catalysts and histograms of the nanoparticle diameters obtained from STEM images: (a, c) Cu/SiO_2, (b, d) $Cu\text{-}Zn/SiO_2$

2.1.4 催化剂前驱体在不同还原温度下的 XANES 近边结构

图 3 为 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体在不同还原温度下的 Cu K 边 XANES(图 3a)及其一阶微分谱图(图 3b). 由图 3a, 3b-20 ℃和 CuO 标样谱图对比可见, 还原前室温下 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体 XANES 峰形非常接近于 CuO 标样, 但又存在着差异. 图 3b 中 CuO 标样在约 8983.8 eV 处有一个主峰, 归属为 1s-4p shakedown 跃迁, 是四方晶系 Cu^{2+}化合物的特征峰; 还原前室温下 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体该峰位移了约 2 eV, 这是由于配体–金属电荷转移效应(ligand-to-metal charge transfer, LMCT)存在着差异所造成的[22,23]. CuO 标样在约 8990.5 eV 处还有一个主峰, 归属为 1s-4p 常规跃迁, 室温下 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体该峰位移了约 1 eV, 进一步表明 Cu^{2+}原子周围环境相对于 CuO 标样发生了变化[24]. 因此, $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体上的氧化铜含量很少, 其主体结构为硅酸铜.

由图 3b-350 ℃和 Cu 标样谱图对比可见, 350 ℃下 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体 XANES 线型和 Cu 标样的线型十分相似, 以及程序升温还原研究结果(见支持信息图 S1), 表明催化剂前驱体经 350 ℃还原后铜物种已接近全部还原为 Cu^0. 此外, Cu 标样的特征峰位于约 8979 eV, Cu_2O 标样的特征峰位于约 8980 eV(对应于 1s-4p 轨道跃迁). 150 ℃下 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体 XANES 线型明显呈现了 Cu^+的特征峰.

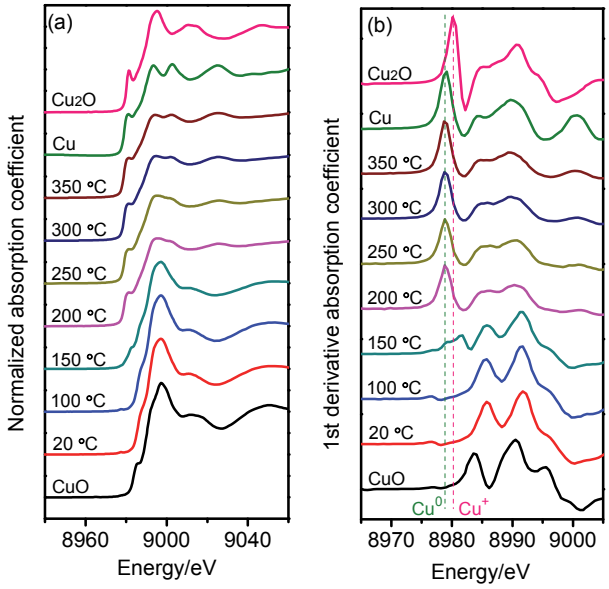

图 3 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体与标样的 Cu K 边 XANES (a)及其一阶偏导谱(b)

Figure 3 Cu K-edge XANES spectra of $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ catalyst precursor and reference: (a) Normalized XANES spectra; (b) first derivative spectra

图 4 为 Cu/SiO_2 催化剂前驱体在不同还原温度下的 Cu K 边 XANES(图 4a)及其一阶微分谱图(图 4b). 与 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体还原过程类似, Cu/SiO_2 催化剂前驱体在 350 ℃时 Cu^{2+}亦转变成了 Cu^0, 在 200 ℃下 Cu/SiO_2 催化剂 XANES 线型亦明显呈现了 Cu^+的特征峰. 比较图 3 和图 4 可知, 在氧化态下 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 和

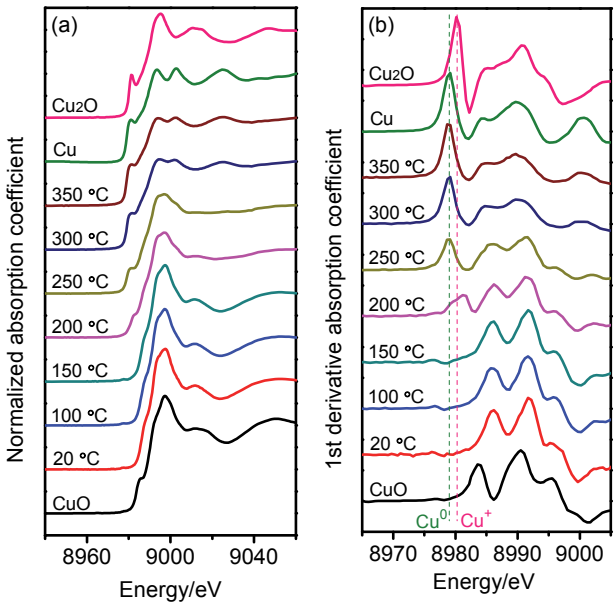

图 4 Cu/SiO_2 催化剂前驱体与标样的 Cu K 边 XANES (a)及其一阶偏导谱(b)

Figure 4 Cu K-edge XANES spectra of Cu/SiO_2 catalyst precursor and reference: (a) Normalized XANES spectra; (b) first derivative spectra

 © 2018 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

Cu/SiO_2 催化剂前驱体谱图几乎相同, 但 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 在 200 ℃即明显出现约 8979.0 eV 特征峰, 而 Cu/SiO_2 在 250 ℃才出现, 这说明 $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体较易在高温下还原, Zn 的加入对 Cu 物种的还原影响明显.

2.1.5 催化剂前驱体 Cu 价态组成

线性组合方法 LCF[25]广泛应用于 XANES 谱解析, 即利用已知物种的图谱使用最小二乘法对未知样的图谱进行线性组合. $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 和 Cu/SiO_2 催化剂前驱体从室温到 350 ℃原位还原过程中存在多种价态, 可采用线性组合方法 LCF 对还原过程不同温度下的图谱进行拟合, 得到中间温度下的价态组成.

前已述及, 由于配体-金属电荷转移效应, 催化剂前驱体上 Cu 的氧化态和标样 CuO 谱峰存在明显差异, LCF 拟合可将室温下的 XANES 谱作为初态(Cu^{2+}). 两种催化剂前驱体的 H_2-TPR 研究(见支持信息, 图 S1)表明在 350 ℃下, 催化剂前驱体上的铜物质可认为已被完全还原, 因此 LCF 拟合可将 350 ℃时的 XANES 谱作为末态(Cu^0). 此外, 结合氧化亚铜标准物的 XANES 谱, 对还原过程中不同温度下的 XANES 谱进行 LCF 拟合, 得到不同还原温度下 Cu^0、Cu^+、Cu^{2+}组分相对含量, 拟合结果见图 5(不同温度下的拟合曲线见支持信息, 图 S2～S11). 由图 5 可见, $Cu\text{-}Zn/SiO_2$ 催化剂前驱体相对于 Cu/SiO_2 催化剂前驱体较易还原; 在还原过程中均生成了少量的 Cu^+物种, 但该 Cu^+在更高温度下即被还原为金属 Cu.

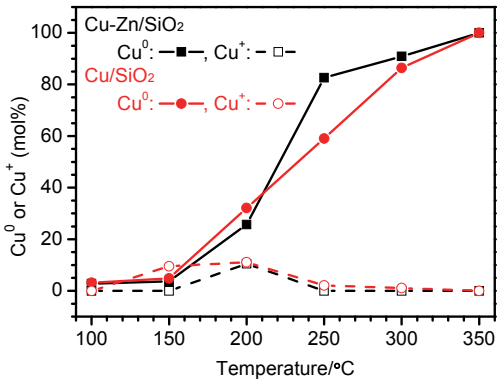

图 5 不同还原温度下催化剂前驱体价态组成

Figure 5 Copper valence compositions in catalyst precursors at different temperatures

2.2 催化剂醋酸甲酯加氢反应性能对比

图 6 是 Zn 的添加对 Cu/SiO_2 催化剂上醋酸甲酯转化率(图 6a)和乙醇选择性(图 6b)的影响. 可以看出, 添加助剂 Zn 后, 醋酸甲酯转化率和乙醇选择性在较宽的温度范围内均明显高于未加 Zn 的催化剂. 催化剂前驱体还原过程中价态研究表明, 上述两种催化剂前驱体在 350 ℃下还原后, 铜均呈现为金属态, 基本不含一价铜, 可见零价铜可以是酯加氢反应的催化活性中心. 此外, 由于催化剂组成、孔结构以及催化剂铜金属粒子大小相近, 锌添加显著提高醋酸酯加氢催化性能可能还源于 Cu-Zn 之间的相互作用.

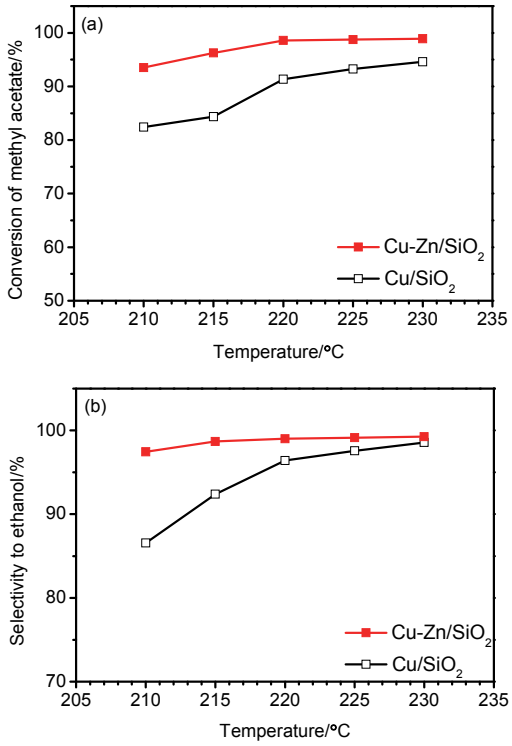

图 6 Zn 添加对催化剂上醋酸甲酯转化率和乙醇选择性的影响

Figure 6 Effect of zinc addition on the catalytic performance of the catalyst

(a) conversion of methyl acetate; (b) selectivity to ethanol

3 结论

铜基催化剂前驱体的 Cu K 边同步辐射 X 射线吸收谱研究表明: (1)采用蒸氨法制备的 Cu/SiO_2 催化剂前驱体在添加 Zn 之后有助于提高催化剂前驱体还原度; (2)催化剂前驱体在还原过程中 Cu^+仅存在于低温还原阶段, 且 Cu^0+Cu^+含量较低; (3)金属态铜可以是醋酸酯加氢反应的活性中心.

4 实验部分

4.1 催化剂前驱体制备和表征

将一定量的硝酸铜、硝酸锌溶解于氨水中, 分别制备得到 0.5 mol/L 的铜氨和 0.5 mol/L 的锌氨络合液. 用去离子水将硅溶胶稀释为 5%的硅溶胶溶液. 将一定量铜氨溶液、或铜氨-锌氨混合溶液滴入 300 g 的 5%硅溶胶溶液中和, 得到含金属浆液, 经机械搅拌, 再升温到 95 ℃加热分解、老化, 洗涤、过滤、干燥、粉碎, 再挤条成型、450 ℃焙烧 4 h 即得到负载型 15 wt% Cu/SiO_2 和 15 wt% Cu-5.0 wt% Zn/SiO_2 催化剂前驱体. 催化剂前驱体组成测定采用 ICP-AES 方法测定(Varian 725 ES). 催化剂前驱体的比表面积和孔分布采用物理吸附仪

 © 2018 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

(ASAP 2020M, TriStar3000)进行表征. 原位 XRD 表征物相组成(D8 Advance SS). 还原后催化剂上 Cu 粒径表征采用 STEM(JEOL ARM200F).

同步辐射原位X射线吸收光谱XAFS实验在美国国家同步辐射光源(NSLS)的 X19A 线站上进行. 铜基催化剂压制成薄片, 安置在原位 XAFS 反应池(the Nashner-Adler cell[26,27]). 以体积分数为 10%的 H_2-He 混合气作为还原气(流速约为 50 mL/min), 从室温(20 ℃)以 10 ℃/min 升至测试温度(20, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ℃), 并在测试温度下恒温 1 h, 记录 Cu K 边的 XANES(X-ray absorption near edge structure)谱图. 金属铜箔(Cu^0)、氧化铜粉末(CuO)、氧化亚铜粉末(Cu_2O)等标样由 NSLS X19A 线站提供. Cu 价态组成分析采用 Athena 软件[25]内置线性组合方法 LCF[28](Line Combination Fitting)进行.

4.2 活性评价

以醋酸甲酯和高纯氢为原料进行催化剂加氢性能评价. 催化剂前驱体为Φ1.5～2.0 mm×3～6 mm 三叶草型条状. 反应器Φ20 mm×4 mm×670 mm, 内置Φ3 热电偶套管, 装入固定床反应器等温段进行考察, 催化剂前驱体装载量 25 mL. 将制得的催化剂前驱体在氢、氮混合气氛中 350 ℃还原得到活性催化剂. 评价条件: 温度范围 210～230 ℃, 压力 3.0 MPa, 空速 0.6 h^{-1}, 氢酯摩尔比 30. 气相产物在线分析, 液相产品取样分析. 通过 Agilent GC7890A 多维色谱仪, 采用外标法进行气相产物定量; 借助氢火焰检测器(FID), 采用校正曲线法进行液相产物定量.

醋酸甲酯转化率 X 和乙醇选择性 S 计算方法:

$$X=\frac{n_{\mathrm{MA},1}-n_{\mathrm{MA},2}}{n_{\mathrm{MA},1}}\times 100\%$$

$$S=\frac{n_{\mathrm{ET},2}}{n_{\mathrm{MA},1}-n_{\mathrm{MA},2}}\times 100\%$$

式中: X, S: 摩尔转化率、选择性; n: 物质的量, 单位为 mol; 下标: MA 为醋酸甲酯, ET 为乙醇, 1 为原料, 2 为加氢产物.

致谢

感谢“绿色化工与工业催化国家重点实验室”提供催化剂前驱体样品、活性测试及实验室物化表征. 感谢美国叶史瓦大学王琦博士在同步辐射原位表征实验上的帮助. 致谢美国布鲁克海文国家实验室的国家同步辐射光源设施(US DOE, Contract No. DE-SC0012704)提供同步辐射吸收谱实验.

References

[1] Zong, H. Y.; Tu, Y. B.; Chen, S. P.; Liu, Z. N. *Ind. Catal.* **2015**, *23*, 234 (in Chinese). (宗弘元, 涂云宝, 陈仕萍, 刘仲能, 工业催化, **2015**, *23*, 234.)
[2] Guan, X.; Cao, Z. B.; Han, D. Y.; Yang, T. Y.; Gong, J. Y. *Contemp. Chem. Ind.* **2015**, *44*, 991 (in Chinese). (管鑫, 曹祖宾, 韩冬云, 杨天宇, 宫建远, 当代化工, **2015**, *44*, 991.)
[3] Zhang, Y. L.; Wang, M.; Cao, P.; Liao, J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 794 (in Chinese). (张涌灵, 王敏, 曹鹏, 廖建, 化学学报, **2017**, *75*, 794.)
[4] Wang, Z. Q.; Xu, Z. N.; Peng, S. Y.; Zhou, Z. F.; Pan, P. B.; Lin, L.; Qin, Y. Y.; Guo, G. C.; Yao, Y. G. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 759.
[5] Zhu, Y.; Kong, X.; Cao, D.-B.; Cui, J.; Zhu, Y.; Li, Y.-W. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3675.
[6] Ma, X.; Chi, H.; Yue, H.; Zhao, Y.; Xu, Y.; Lv, J.; Wang, S.; Gong, J. *AIChE J.* **2013**, *59*, 2530.
[7] Kong, X.; Ma, C.; Zhang, J.; Sun, J.; Chen, J.; Liu, K. *Appl. Catal. A* **2016**, *509*, 153.
[8] Li, H.; Huang, W. J.; Xiao, C. C.; Cong, H. F.; Gao, X.; Li, X. G. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2015**, *34*, 3644 (in Chinese). (李洪, 黄伟进, 肖财春, 从海峰, 高鑫, 李鑫钢, 化工进展, **2015**, *34*, 3644.)
[9] Chen, G.; Shen, W.; Xu, H. L. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1601 (in Chinese). (陈庚, 沈伟, 徐华龙, 化学学报, **2002**, *60*, 1601.)
[10] Yin, A. Y.; Guo, X. Y.; Dai, W. L.; Fan, K. N. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1285 (in Chinese). (尹安远, 郭晓洋, 戴维林, 范康年, 化学学报, **2010**, *68*, 1285.)
[11] van de Scheur, F. T.; Staal, L. H. *Appl. Catal. A* **1994**, *108*, 63.
[12] Chen, L.-F.; Guo, P.-J.; Qiao, M.-H.; Yana, S.-R.; Li, H.-X.; Shen, W.; Xu, H.-L.; Fan, K.-N. *J. Catal.* **2008**, *257*, 172.
[13] Guo, X.; Yin, A.; Dai, W.-L.; Fan, K. *Catal. Lett.* **2009**, *132*, 22.
[14] Zhao, L.; Zhao, Y.; Wang, S.; Yue, H.; Wang, B.; Lv, J.; Ma, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 13935.
[15] Van Der Grift, C. J. G.; Elberse, P. A.; Mulder, A.; Geus, J. W. *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 275.
[16] Toupance, T.; Kermarec, M.; Lambert, J. F.; Louis, C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2277.
[17] Gong, J.; Yue, H.; Zhao, Y.; Zhao, S.; Zhao, L.; Lv, J.; Wang, S.; Ma, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13922.
[18] Chen, L. F.; Guo, P. J.; Qiao, M. H.; Yan, S. R.; Li, H. X.; Shen, W.; Xu, H. L.; Fan, K. N. *J. Catal.* **2008**, *257*, 172.
[19] Yang, W. L.; Zhao, Y. J.; Wang, S. P.; Ma, X. B. *Chem. Ind. Eng.* **2016**, *33*, 1 (in Chinese). (杨文龙, 赵玉军, 王胜平, 马新宾, 化学工业与工程, **2016**, *33*, 1.)
[20] Grandjean, D.; Pelipenko, V.; Batyrev, E. D.; van den Heuvel, J. C.; Khassin, A. A.; Yurieva, T. M.; Weckhuysen, B. M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20175.
[21] Catillon-Mucherie, S.; Ammari, F.; Krafft, J. M.; Lauron-Pernot, H.; Touroude, R.; Louis, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11619.
[22] Bair, R. A.; Goddard III, W. A. *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 2767.
[23] DuBois, J. L.; Mukherjee, P.; Stack, T.; Hedman, B.; Solomon, E. I.; Hodgson, K. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5775.
[24] Kau, L. S.; Spira-Solomon, D. J.; Penner-Hahn, J. E.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6433.
[25] Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537.
[26] Frenkel, A. I.; Hills, C. W.; Nuzzo, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12689.
[27] Nashner, M. S.; Frenkel, A. I.; Adler, D. L.; Shapley, J. R.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7760.
[28] Gaur, A.; Shrivastava, B. D.; Joshi, S. K. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, *190*, 12084.

(Cheng, B.)

 © 2018 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences