

Ti-Si 复氧化物载体对金催化剂上丙烯环氧化的影响

戴茂华, 汤丁亮, 袁友珠

(厦门大学化学化工学院化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 以 TiCl_4 和 SiCl_4 为原料, 采用水解和非水水解溶胶-凝胶两种方法制备了一系列不同 Ti 含量的 Ti-Si 复氧化物载体, 继而用沉积-沉淀法制得载金催化剂. 采用 X 射线衍射、紫外-可见漫反射光谱、 N_2 吸附和高分辨透射电镜对催化剂进行了表征, 并考察了催化剂在氢气和氧气存在下的丙烯气相环氧化催化性能. 研究表明, 钛含量在 6% ~ 14% 范围内时, 两种方法制得的 Ti-Si 复氧化物均为无定形结构, 但采用非水水解溶胶-凝胶法制得的载体比表面积较高. 以非水水解溶胶-凝胶法制备的钛含量 10% 的 Ti-Si 复氧化物为载体得到的载金催化剂表现出较高的活性和选择性, 反应 60 min 时, 丙烯转化率为 5.7%, 240 min 后降为 3.3%, 环氧丙烷的选择性稳定于 95% 左右. 还考察了非水水解溶胶-凝胶的陈化时间和金沉积-沉淀溶液的 pH 值等对反应结果的影响.

关键词: 非水水解; 溶胶-凝胶; 氧化钛; 氧化硅; 复氧化物; 金; 丙烯; 环氧化; 环氧丙烷

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of Ti-Si Mixed Oxide Support on Gold Catalysts for Gas-Phase Epoxidation of Propylene

DAI Maohua, TANG Dingliang, YUAN Youzhu*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Titania-silica mixed oxides prepared by hydrolytic and one-step non-hydrolytic sol-gel routes using TiCl_4 and SiCl_4 as precursors were employed as the gold catalyst supports for gas-phase epoxidation of propylene in O_2 and H_2 . Characterization studies of the supports and catalysts were performed by means of X-ray diffraction, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, N_2 adsorption, and high-resolution transmission electron microscopy. The results indicated that the amorphous Ti-Si mixed oxides containing 6% - 14% of Ti could be prepared by both sol-gel routes, but those by non-hydrolytic sol-gel afforded higher surface area and significant mesopores. A superior catalytic performance was obtained with the gold catalyst supported on the non-hydrolytic sol-gel Ti-Si mixed oxide containing 10% of Ti. The propylene conversion was 5.7% at the initial 60 min and 3.3% at 240 min of time on stream. The selectivity for propylene oxide was as high as 95%. The influences of aging time for the non-hydrolytic sol-gel and pH value for the Au deposition-precipitation on the performance of the Au catalyst were also discussed.

Key words: non-hydrolytic; sol-gel; titania; silica; mixed oxide; gold; propylene; epoxidation; propylene oxide

环氧丙烷(PO)是一种重要的有机化工原料,传统氯醇法是目前工业上生产 PO 的主要方法之一,但该方法在生产过程中会产生大量的无机盐废液和含氯的副产物,环境污染问题严重. 随着“绿色化

学”的兴起,一些新型环氧化反应合成路线被陆续报道,如以 H_2O_2 为氧化剂的 TS-1 分子筛^[1]及杂多酸^[2]催化丙烯环氧化体系、以氧气或空气作氧化剂的银催化丙烯气相环氧化体系^[3]以及熔融盐体

收稿日期: 2006-05-17. 第一作者: 戴茂华, 男, 1981 年生, 硕士.

联系人: 袁友珠. Tel: (0592)2184565; E-mail: zyuan@xmu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(20021002, 20473065, 20433030)和福建省科技重大专项(2005HZ01-3)资助项目.

系^[4]和光催化剂体系^[5]等。

用金催化剂在氢气和氧气气氛中原位生成 H_2O_2 的丙烯气相环氧化则又为 PO 的高效合成开辟了一条新的途径^[6]。采用沉积-沉淀法将金高度分散于各种含 Ti 载体(如 TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TS-1, Ti-MCM-41/48 和三维介孔 Ti-Si 材料等)表面,在 H_2 和 O_2 气氛中以及较温和的反应温度下,生成环氧化物的选择性达 95% 以上^[7~18]。研究表明,获得较好丙烯环氧化催化性能的关键在于所制备的金催化剂必须具备一些条件,如金粒子大小为 2~5 nm 左右并高度分散、以 Ti 含量适度且 Ti 物种孤立存在或高度隔离的 Ti-Si 复氧化物为载体以及载体有大小合适的孔道等。

采用非水水解溶胶-凝胶法制备的 Ti-Si 复氧化物具有微观结构可控和金属离子高分散性的优点,并表现出独特的物理化学性能,有望应用于设计制备新型催化材料^[19~23]。我们曾以 TiCl_4 和 SiCl_4 为原料,采用醚解反应路线的非水水解溶胶-凝胶法制备了 Ti-Si 复氧化物,再采用沉积-沉淀法制得载金催化剂。结果表明,该催化剂具有较优良的催化丙烯环氧化反应性能^[24]。本文运用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱、 N_2 吸附和高分辨透射电镜(HRTEM)对载体和催化剂进行了表征,以期更深入地了解催化剂结构与催化性能之间的关联。

1 实验部分

1.1 载体和催化剂的制备

参照文献^[19~24]的醚解反应路线非水水解溶胶-凝胶法制备 Ti-Si 复氧化物,具体操作步骤如下:在 Ar 气氛下,将计量的异丙醚和二氯甲烷加入到三颈圆底烧瓶中,室温搅拌下加入计量的 TiCl_4 和 SiCl_4 , 搅拌 1 h, 倒入带聚四氟乙烯内衬的压力容器中,密封后置于 110 °C 烘箱中,在自身压力下反应 96 h, 自然冷却。将生成的固凝胶用二氯甲烷洗涤、捣碎,转移到三颈烧瓶中,于 40 °C 真空下抽去有机溶剂,得到的粉末状物质于 120 °C 真空干燥过夜,经研磨后置于马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率升温至 500 °C 焙烧 5 h, 得到非水水解 Ti-Si 复氧化物载体。不同 Ti 含量的样品分别标记为 Ti-Si- N_x , x 代表 Ti 的摩尔百分含量(%)。作为对比,以 TiCl_4 和 SiCl_4 为原料,采用水解方法制备了相同 Ti 含量的

Ti-Si 复氧化物载体,记为 Ti-Si- H_x 。

催化剂采用沉积-沉淀法制备^[13], 控制理论载金量为 4%。取一定量 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 100 ml 去离子水中,在 60 °C 加热和搅拌下滴加 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液,调节溶液的 $\text{pH} = 7.5 \pm 0.1$, 然后加入 Ti-Si 载体,再次调节 $\text{pH} = 7.5 \pm 0.1$, 继续搅拌 2 h 后洗涤、过滤,40 °C 下真空干燥 12 h, 最后在 400 °C 空气气氛中焙烧 4 h。由两种载体制备的催化剂分别标记为 Au/Ti-Si- N_x 和 Au/Ti-Si- H_x 。

1.2 样品的表征

XRD 分析在 Panalytical X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪上进行,测定条件为 Cu K α ($\lambda = 0.15064$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。UV-Vis 漫反射光谱测定在 Varian Cary 5000 型紫外-可见漫反射光谱仪上进行,以 BaSO_4 为参比,扫描范围 200~800 nm, 用螳螂式监测器收集信号。HRTEM 观察在 Philips 公司 FEI Tecnai 30 型透射电子显微镜下进行,场发射 FEG, 激发电压 300 kV, 线分辨率为 0.1 nm, 点分辨率为 0.2 nm, 信息分辨率为 0.14 nm。 N_2 吸附-脱附测定在 Micromeritics 公司 ASAP 2010 M+C 型比表面积和孔隙分析仪上进行,以高纯氮为吸附质,在液氮温度下测定其 N_2 吸附-脱附等温曲线,用 BET 方法计算比表面积,用 BJH 方法计算孔径分布。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在常压固定床微型反应装置上进行,采用内径为 $\phi 6$ mm 的玻璃直管反应器,管式电炉加热,每次催化剂用量为 0.15 g, 反应气体组成用质量流量计调控 C_3H_6 : H_2 : O_2 : N_2 体积比为 1:1:1:7, 经过混合后通过催化剂床层,空速为 4000 ml/(g·h), 出口反应物由加热带保温流经 3 个六通进样阀,连接两台气相色谱仪在线分析。用色谱柱 Porapak-T (2 m) 分析有机产物(FID 检测器, GC-950); 色谱柱 5A (3 m) 和 Porapak-Q (3 m) 分析 N_2 , O_2 , CO_x 和丙烯等(TCD 检测器, GC-8A)。采用内标法计算丙烯转化率和产物选择性。

2 结果与讨论

2.1 载体和催化剂的表征结果

由于不同金属氯化物和金属烷氧基化合物等的水解速度相差较大,常规的水解溶胶-凝胶法较难制得金属组分高度分散或高度隔离的双金属复氧化物。非水水解溶胶-凝胶法获得 Ti 高分散性 Ti-Si

复氧化物的化学基础在于:在加热和无水无氧条件下,金属氯化物和金属烷氧基化合物之间发生缩合反应,形成 M-O-M' 化学键,即 $M-Cl + M'-OR \rightleftharpoons M-O-M' + R-Cl$;金属烷氧基化合物可以通过其氯化物的醚解 $M'-Cl + ROR \rightleftharpoons M'-OR + RCl$ 而原位生成。因此,非水水解溶胶-凝胶法生成 M-O-M' 化学键有两种可能的合成反应路线^[19~23]:(1) 金属氯化物和金属烷氧基化合物间的缩合反应路线,即 $MCl_n + M(OR)_n \rightleftharpoons 2MO_{n/2} + nRCl$; (2) 金属氯化物的醚解反应路线,即 $MCl_n + n/2ROR \rightleftharpoons MO_{n/2} + nRCl$ 。

图 1 是采用醚解反应路线的非水水解溶胶-凝胶法制备的载体 Ti-Si-N_x 和载金催化剂 Au/Ti-Si-N_x 的 XRD 谱。测试结果表明,载体及对应的载金催化剂的 XRD 谱无明显差异,为简化起见,未列出载体 Ti-Si-N_x 本身的 XRD 谱。当 Ti 含量小于 14% 时,载体及对应的载金催化剂均为无定形结构,并且没有出现金粒子的特征衍射峰;当 Ti 含量高于 14% 时,载体及对应的载金催化剂只有明显的锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰。这些结果表明,在 Ti 含量小于 14% 时, Ti-Si-N_x 复氧化物的 Ti 物种可能是高分散的,而相应载金催化剂中,金粒子尺寸较小,并可能呈高分散状态。

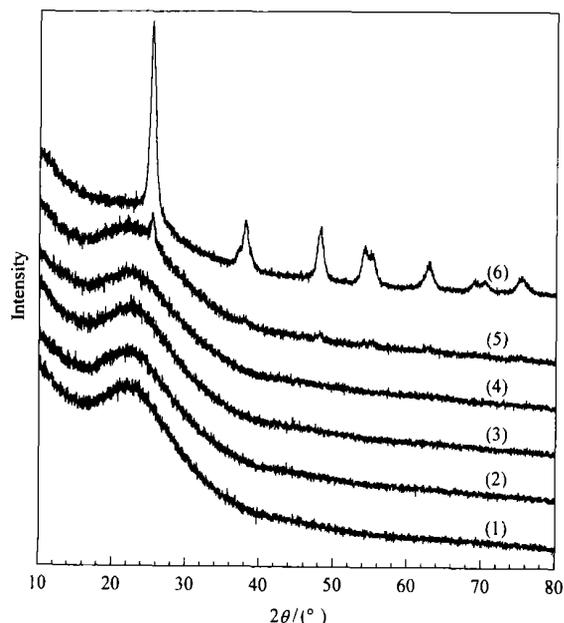


图 1 不同 Ti 含量载金催化剂 Au/Ti-Si-N_x 的 XRD 谱
Fig 1 XRD patterns of Au/Ti-Si-N_x with different Ti contents
x: (1) 6, (2) 8, (3) 10, (4) 12, (5) 14, (6) 20
(Ti-Si-N_x—Titania-silica mixed oxides prepared by the non-hydrolytic sol-gel method, x is the Ti molar content (%).)

图 2 是采用醚解反应路线的非水水解溶胶-凝胶法制备的载体 Ti-Si-N_x 和载金催化剂 Au/Ti-Si-N_x 的 UV-Vis 谱。从图中可以看出,当 Ti 含量低于 14% 时,载体和载金催化剂在 220~245 nm 处有一宽化的吸收峰,表明这些样品中 Ti 基本处于四配位状态,但不排除存在少量的聚集态八面体配位物种或锐钛矿型微晶;而当 Ti 含量达到 20% 时,在 330 nm 处出现了隔离的锐钛矿型 TiO₂ 的吸收峰^[12]。此外,在 500~600 nm 处还可观察到归属为纳米金的紫外吸收峰^[25],随着载体 Ti 含量的增加,该范围内的吸收峰增强,这可能与 Ti 含量增加使得负载在 Ti 活性位上的 Au 的含量也相对增大有关。

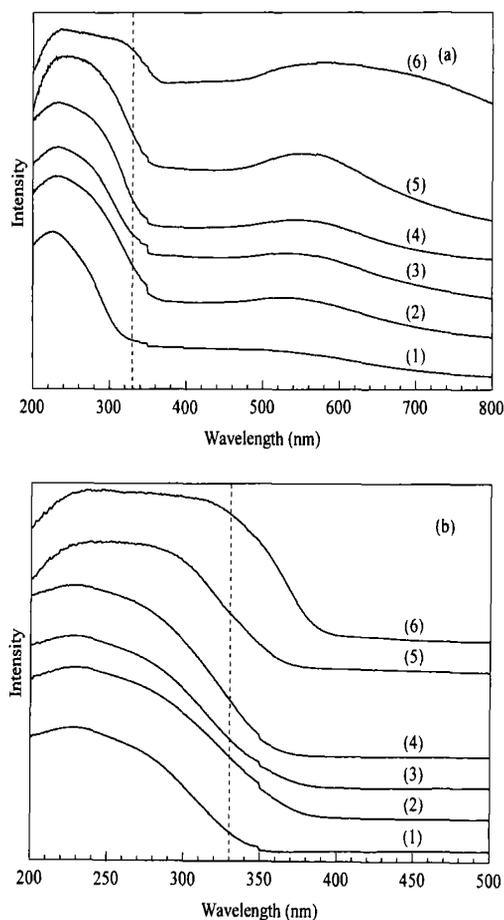
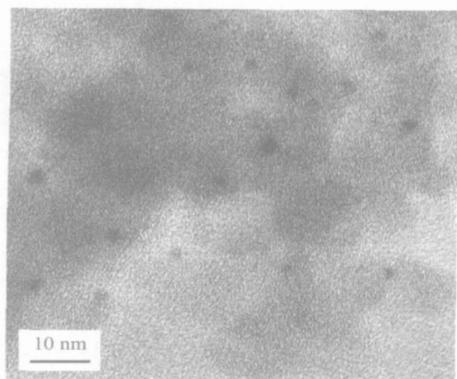


图 2 不同 Ti 含量载体 Ti-Si-N_x 和载金催化剂 Au/Ti-Si-N_x 的 UV-Vis 谱

Fig 2 UV-Vis spectra of Ti-Si-N_x (a) and Au/Ti-Si-N_x (b) with different Ti contents
x: (1) 6, (2) 8, (3) 10, (4) 12, (5) 14, (6) 20

图 3 是 Au/Ti-Si-N₁₀ 催化剂的 HRTEM 照片。可以看出,样品中的金粒子在载体表面分布较为均匀,高度分散,粒子大小为 2~4 nm。这与 XRD 的测试结果相一致。

图 3 Au/Ti-Si-N₁₀ 催化剂的 HRTEM 照片Fig 3 HRTEM image of the Au/Ti-Si-N₁₀ catalyst

2.2 钛含量的影响

表 1 是不同 Ti 含量 Au/Ti-Si-N_x 催化剂的比表面积、平均孔径以及在丙烯环氧化反应中的催化性能,作为对比,表中还列出了不同 Ti 含量 Au/Ti-Si-H_x 催化剂的活性数据。从表 1 可以看出,当 Ti

含量大于 8% 时, Au/Ti-Si-N_x 催化剂的比表面积明显高于 Au/Ti-Si-H_x 催化剂。丙烯直接气相环氧化的产物有 PO、乙醛、丙烯醛、丙酮和 CO_x (CO 和 CO₂) 等。对于 Au/Ti-Si-N_x 催化剂,反应的主要产物为 PO, 当 Ti 含量为 6% ~ 10% 时,随载体中 Ti 含量增大,丙烯转化率和 PO 选择性均呈上升趋势,当 Ti 含量为 10% 时,丙烯转化率达 5.7%, PO 选择性为 95.0%; 进一步增加 Ti 含量,丙烯转化率和 PO 选择性均呈下降趋势。与 Au/Ti-Si-N_x 催化剂相比, Au/Ti-Si-H_x 催化剂上丙烯转化率较低,但 PO 选择性较高,丙烯转化率随 Ti 含量的增加先增大后减小,而 PO 选择性则随 Ti 含量增加而下降。在相同的反应条件下, Au/Ti-MCM-41, Au/Ti-MCM-48 和 Au/3D-Ti-Si 催化剂(未加促进剂和修饰剂)上丙烯转化率分别为 3.2%, 3.5% 和 4.0%, PO 选择性分别为 87.8%, 91.2% 和 93.6%^[13]。可见,非水水解方法制备的 Ti-Si 复氧化物载金催化剂是较为优秀的催化剂之一。

表 1 不同载金催化剂对丙烯气相环氧化反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of different catalysts for gas-phase epoxidation of propylene

Catalyst	A_{BET} m ² /g	Ti content (%)	Average pore diameter (nm)	Conversion of propylene (%)	Selectivity (%)				
					PO	CH ₃ CHO	C ₂ H ₃ CHO	(CH ₃) ₂ CO	CO _x
Au/Ti-Si-N ₆	107	6	3.5	1.8	81.5	4.5	1.6	0.3	6.7
Au/Ti-Si-N ₈	242	8	3.4	3.6	90.1	3.0	1.1	0.1	5.7
Au/Ti-Si-N ₁₀	434	10	3.7	5.7	95.0	2.3	1.0	0.1	1.6
Au/Ti-Si-N ₁₂	348	12	3.9	3.8	94.0	1.9	1.9	0.7	1.5
Au/Ti-Si-N ₁₄	342	14	3.9	2.2	92.0	2.1	2.3	1.6	2.1
Au/Ti-Si-H ₆	123	6	4.6	1.8	96.4	0.4	1.4	1.8	0.0
Au/Ti-Si-H ₈	242	8	4.8	1.8	95.5	0.4	1.5	1.8	0.1
Au/Ti-Si-H ₁₀	267	10	3.7	2.3	95.0	0.5	1.4	1.3	0.1
Au/Ti-Si-H ₁₂	155	12	3.5	2.1	92.1	1.4	1.5	1.2	4.7
Au/Ti-Si-H ₁₄	81	14	3.8	1.1	91.4	1.6	1.9	1.1	4.0
Au/TiO ₂ (P-25) ^a	45	100	14.4	0.7	99.9	0.0	0.0	0.0	0.0
Au/TS-1 ^b	420	2.5	2.5	0.3	8.0	35.0	43.2	16.4	0.0

Reaction conditions: feed gas C₃H₆ O₂ H₂ N₂ volume ratio 1 1 1 7, GHSV = 4000 ml/(g·h), catalyst 0.15 g, reaction temperature 120 °C, reaction time 60 min.

^a P-25 was received from Degussa Co., Germany; Reaction temperature 70 °C, reaction time 60 min.

^b TS-1 was obtained from Prof. Guo X W at Dailian University of Technology, China; Reaction temperature 120 °C, reaction time 60 min.

Ti-Si-H_x — Titania-silica mixed oxides prepared by hydrolytic sol-gel method, x is the Ti molar content (%); PO — Propylene oxide.

2.3 非水水解溶胶-凝胶陈化时间的影响

为研究载体制备对催化剂催化性能的影响,在非水水解制备载体 Ti-Si-N₁₀ 时,考察了溶胶-凝胶反应时间(陈化时间)对载金催化剂催化丙烯气相环氧化性能的影响,结果示于图 4。陈化时间为 72 h 时,反应 60 min 后,丙烯转化率为 1.7%, PO 选择性为 85%; 当陈化时间增加到 96 h 时,催化剂的丙烯转化率和 PO 选择性均大幅度提升,分别达到

5.7% 和 95%; 但当陈化时间进一步增加到 120 和 144 h 时,催化剂的丙烯转化率又分别下降为 2.9% 和 2.5%, PO 选择性也分别降为 93% 和 92%。因此,选择合适的非水水解溶胶-凝胶反应时间,对于获得较高催化性能的载金催化剂是十分必要的,反应时间过短和过长,均不利于载金催化剂性能的提高。这可能与在加热和无水无氧条件下的非水水解溶胶-凝胶过程中,硅钛前驱体之间的缩合作用是一

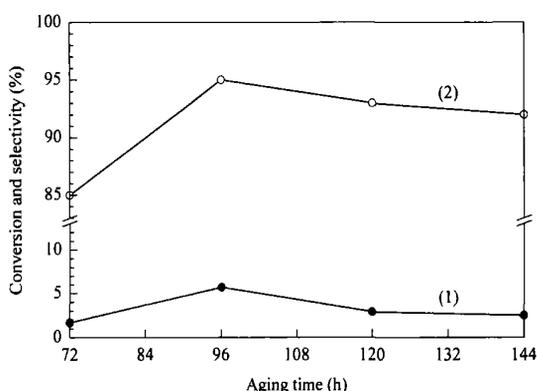


图 4 制备载体 Ti-Si-N₁₀ 时的陈化时间对载金催化剂催化丙烯气相环氧化性能的影响
 Fig 4 Influence of aging time of Ti-Si-N₁₀ during the preparation on the performance of Au/Ti-Si-N₁₀ for gas-phase epoxidation of propylene
 (1) Propylene conversion, (2) PO selectivity
 (The reaction conditions are the same as in Table 1.)

个可逆化学反应有关,但尚需进一步的深入研究.

2.4 沉积-沉淀 pH 的影响

影响载金催化剂活性和选择性的一个重要因素,是沉积-沉淀时溶液的 pH 值. 为此,本文以 Ti-Si-N₁₀ 复氧化物为载体,使用 0.05 mol/L 的 NaOH 水溶液调节沉积-沉淀溶液的 pH 值,制备出一系列 Au/Ti-Si-N₁₀ 催化剂,各催化剂对丙烯环氧化反应的催化性能如图 5 所示. 从图中可以看出,与其他载金催化剂类似,沉积-沉淀溶液的 pH 值对催化剂的性能具有显著影响. 溶液 pH 值从 5.5 升高到 9.5 时,所得催化剂的丙烯转化率呈火山形变化,在

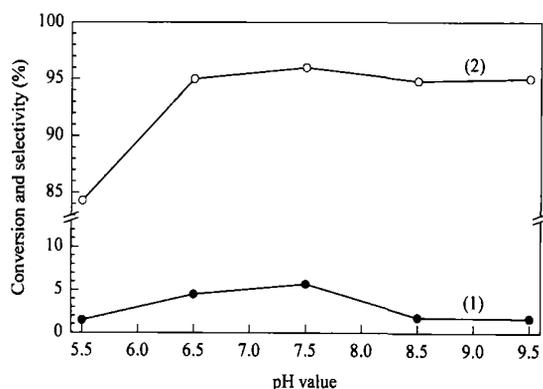


图 5 沉积-沉淀溶液的 pH 值对载金催化剂催化丙烯气相环氧化性能的影响
 Fig 5 Influence of pH value in the deposition-precipitation of Au on the performance of Au/Ti-Si-N₁₀ for gas-phase epoxidation of propylene
 (1) Propylene conversion, (2) PO selectivity
 (The reaction conditions are the same as in Table 1.)

pH 值 7.5 时达到最高值 5.7%. pH 值对 PO 选择性的影响则较为平缓,但也是在 pH 值 7.5 时有较高的选择性,达到 95%. 因此,过低或过高的溶液 pH 值都不利于丙烯转化率的提高,而 pH 对 PO 选择性的影响较小. HRTEM 图像(未示出)表明,沉积-沉淀溶液 pH 值不同,金纳米粒子的尺寸和分散情况也不同,这或许是影响载金催化剂活性和选择性的重要因素之一.

2.5 催化剂的稳定性

图 6 示出了 Au/Ti-Si-N₁₀ 和 Au/Ti-Si-H₁₀ 催化剂对丙烯气相环氧化反应的催化性能随时间的变化. 对于 Au/Ti-Si-N₁₀ 催化剂,在 30 min 时,丙烯转化率为 6.7%, PO 选择性 94%; 60 min 时,丙烯转化率为 5.7%, PO 选择性 95%; 240 min 后,丙烯转化率降为 3.3%, PO 选择性仍保持在 95% 以上. 对于 Au/Ti-Si-H₁₀ 催化剂,反应 30 min 时,丙烯转化率为 2.5%, PO 选择性为 95%; 240 min 后,丙烯转化率为 1.4%, PO 选择性维持在 95% 左右. 可见,虽然 Au/Ti-Si-N₁₀ 催化剂随反应进行呈缓慢失活趋势,但其转化率优于 Au/Ti-Si-H₁₀ 催化剂. 表明非水水解溶胶-凝胶法制备的 Ti-Si 复氧化物在丙烯气相环氧化用载金催化剂中有一定的潜在价值.

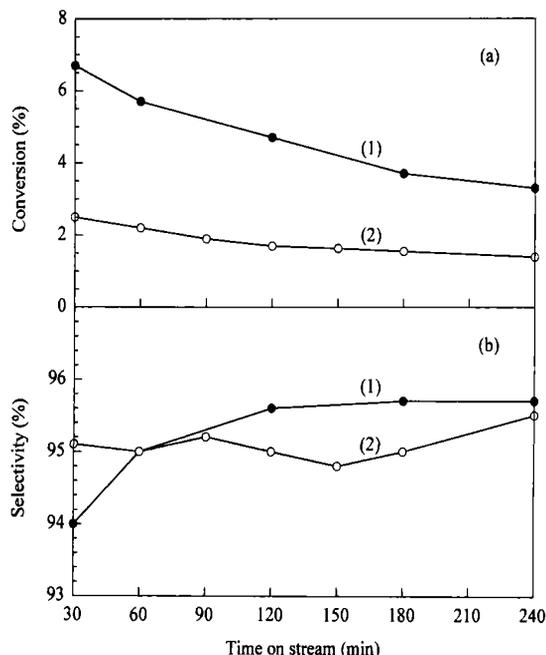


图 6 Au/Ti-Si-N₁₀ 和 Au/Ti-Si-H₁₀ 催化剂对丙烯气相环氧化反应的催化性能
 Fig 6 Epoxidation of propylene over Au/Ti-Si-N₁₀ (1) and Au/Ti-Si-H₁₀ (2) catalysts as a function of time on stream
 (a) Propylene conversion, (b) PO selectivity
 (The reaction conditions are the same as in Table 1.)

3 结 论

以 TiCl_4 和 SiCl_4 为原料,以异丙醚和二氯甲烷为介质,在 110 °C 下进行非水水解溶胶-凝胶反应制备 Ti-Si 复氧化物时,经 500 °C 焙烧的样品为无定形, Ti 物种具有很高的分散性,比表面积较高;控制非水水解溶胶-凝胶反应时间为 96 h, 沉积-沉淀金的溶液 pH 值为 7.5, 焙烧温度 400 °C 时,所得载金催化剂的金粒子尺寸为 2~4 nm 且高度分散. 催化剂表现出良好的丙烯环氧化催化性能,其中 Au/Ti-Si-N₁₀ 催化剂活性较高,失活速度缓慢,反应 60 min 时,丙烯转化率为 5.7%, 240 min 后为 3.3%, 对环氧丙烷的选择性稳定在 95% 左右. 这些结果优于以水解法制备的相同组成的载金催化剂.

参 考 文 献

- Cleric M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, **129** (1): 159
- Xi Z W, Zhou N, Sun Y, Li K L. *Science*, 2001, **292** (5519): 1139
- Geenen P V, Boss H J, Pott G T. *J Catal*, 1982, **77**(2): 499
- Nijhuis T A, Musch S, Makkee M, Moulijn J A. *Appl Catal A*, 2000, **196**(2): 217
- Yoshida H, Tanaka T, Yamamoto M, Funabiki T, Yoshida S. *Chem Commun*, 1996, (18): 2125
- Nijhuis T A, Makkee M, Moulijn J A, Weckhuysen B M. *Ind Eng Chem, Res*, 2006, **45**(10): 3447
- Haruta M. *Catal Today*, 1997, **36**(1): 153
- Uphade B S, Tsubota S, Hayashi T, Haruta M. *Chem Lett*, 1998, (12): 1277
- Kalvachev Y A, Hayashi T, Tsubota S, Haruta M. *J Catal*, 1999, **186**(1): 228
- Uphade B S, Okumura M, Tsubota S, Haruta M. *Appl Catal A*, 2000, **190**(1-2): 43
- Uphade B S, Yamada Y, Nakamura T, Haruta M. *Appl Catal A*, 2001, **215**(1-2): 137
- Uphade B S, Akita T, Nakamura T, Haruta M. *J Catal*, 2002, **209**(2): 331
- Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, Haruta M. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**(12): 1546
- Cumaranatunge L, Delgass W N. *J Catal*, 2005, **232** (1): 38
- Chowdhury B, Bravor-Su áez J J, Dat é M, Tsubota S, Haruta M. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**(3): 412
- 孙菲菲, 钟顺和. 催化学报 (Sun F F, Zhong Sh H. *Chin J Catal*), 2003, **24**(8): 600
- 原宇航, 祁炜, 周兴贵, 袁渭康. 分子催化 (Yuan Y H, Qi W, Zhou X G, Yuan W K. *J Mol Catal (China)*), 2004, **18**(3): 185
- 刘文明, 李凤仪, 刘芬, 罗来涛. 分子催化 (Liu W M, Li F Y, Liu F, Lou L T. *J Mol Catal (China)*), 2001, **15**(6): 487
- Vioux A. *Chem Mater*, 1997, **9**(11): 2292
- Andrianainarivelo M, Corriu R, Leclercq D, Mutin P H, Vioux A. *J Mater Chem*, 1996, **6**(10): 1665
- Lafond V, Mutin P H, Vioux A. *Chem Mater*, 2004, **16** (25): 5380
- Hay J N, Raval H M. *J Mater Chem*, 1998, **8**(5): 1233
- Lafond V, Mutin P H, Vioux A. *J Mol Catal A*, 2002, **81**(1): 182
- Dai M H, Tang D L, Lin Zh J, Yang H W, Yuan Y Zh. *Chem Lett*, 2006, **35**(8): 878
- Gu J L, Xiong L M, Shi J L, Hua Z L, Zhang L X, Li L. *J Solid State Chem*, 2006, **179**(4): 1060

(Ed ChRH)