

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

用辛烷基硫醇单层保护 Au 纳米粒子制备 CO 氧化催化剂 Au/ γ -Al₂O₃文莉² 林种玉² 周剑章^{1,2} 古萍英² 傅锦坤² 林仲华^{1,2,*}(¹厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室; ²厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用两相法合成出含活性组分 Au 的辛烷基硫醇单层保护 Au 纳米粒子(C₈AuNPs)的正己烷溶胶, 用“逐次浸润”法将 C₈AuNPs 负载在 γ -Al₂O₃ 上, 经真空干燥及活化处理制得 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂。所制得的 Au 催化剂前体 C₈AuNPs/ γ -Al₂O₃ 表面 Au 粒子平均粒径可控制在 2-3 nm 范围内, 且分布比较单一; 催化剂活性评价 600 h 后, 其表面 Au 的粒径仍主要分布在 2-4 nm 范围内; 真空干燥温度影响 Au 催化剂的粒子尺寸和催化活性, 随着真空干燥温度的提高, Au 纳米粒子的粒径增大。将所制备的催化剂用于低温 CO 氧化反应, 催化活性评价结果表明, 经 25 °C 真空干燥制得的 2.5%(质量分数, w)Au/ γ -Al₂O₃ 具有较高的活性和长期稳定性, 其催化 CO 完全转化的最低温度为 -19 °C, 在 15 °C 下 CO 完全转化时 Au/ γ -Al₂O₃ 的单程寿命至少 900 h; 4.0%(w) Au/ γ -Al₂O₃ 在 15 °C 和进料中含水条件下对 CO 完全氧化的单程寿命不低于 2000 h, 可见催化剂具有强的抗潮湿中毒特性。综合上述实验结果, 讨论了影响 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性的可能因素。

关键词: Au 催化剂; CO 氧化; Au 纳米粒子; 干燥温度; 稳定性; 抗潮湿

中图分类号: O643

Au/ γ -Al₂O₃ Catalyst Prepared from Octanethiolate Monolayer Protected Au Nanoparticles for CO OxidationWEN Li² LIN Zhong-Yu² ZHOU Jian-Zhang^{1,2} GU Ping-Ying²
FU Jin-Kun² LIN Zhong-Hua^{1,2,*}(¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces; ²Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Octanethiolate self-assembled monolayer-protected gold nanoparticles (C₈AuNPs) were synthesized using a two-phase protocol. Au/ γ -Al₂O₃ catalysts for low-temperature oxidation of CO were prepared by depositing C₈AuNPs in hexane colloidal solution on γ -Al₂O₃ using “step-by-step soakage” method and by carrying out vacuum dryness and thermal treatment. For the as-prepared C₈AuNPs/ γ -Al₂O₃ catalysts, the majority of the gold nanoparticles deposited on the support was in a narrow size range of 2-3 nm. Even after 600 h of reaction, the gold particles were still in the size range of 2-4 nm. The vacuum dryness temperature affected significantly on the particle size, which increased with raising the vacuum dryness temperature. It was found from the evaluation results of catalytic performances that the 2.5% (mass fraction, w) Au/ γ -Al₂O₃ completely converted CO to CO₂ at -19 °C and maintained the catalytic activity at nearly 100% CO conversion for at least 900 h at 15 °C, and the 4.0% (w) Au/ γ -Al₂O₃ maintained the catalytic activity at nearly 100% conversion of CO for at least 2000 h in the presence of the reaction gas containing H₂O at 15 °C. Evidently, the catalyst had higher activity, good long-term stability and strong anti-moisture performance. The effect of possible factors on the catalytic activity of Au/ γ -Al₂O₃ was studied based on the above results.

Key Words: Au catalyst; CO oxidation; Au nanoparticles; Dryness temperature; Stability; Anti-moisture

长期以来, 人们一直认为 Au 是一种化学惰性的、没有催化活性的金属。自 Haruta 等人^[1]发现高分

Received: October 22, 2007; Revised: December 28, 2007; Published on Web: March 5, 2008.

* Corresponding author. Email: zhlin@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2189663.

国家自然科学基金(20433040, 20423002), 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室(200408)和福建省自然科学基金(Z0513002)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

散的 Au 催化剂对 CO 低温氧化反应具有很高的催化活性以后, Au 催化剂引起研究者的普遍关注^[2-11]. 在早期的工作中, Au 催化剂大多采用共沉淀法或沉淀-沉积法制备. Haruta 等人用共沉淀法制备出高负载量的 Au 催化剂, 例如 11.5%(w) Au/Fe₂O₃, 11.4%(w) Au/Co₃O₄, 在原料气含 1.0%(volume fraction, φ) CO 和经前处理后, 气体体积空速 67 mL·min⁻¹ 和反应温度-70 °C 条件下能使 CO 完全转化^[2]. 王桂英等人^[12,13]用共沉淀法制备了 4.6%和 10.8%(w)的 Au/ZnO 催化剂, 该催化剂在常温常湿、原料气为 0.5%(φ)CO (Ar 气平衡)的混合气和空速 100 mL·min⁻¹ 条件下对 CO 氧化有好的稳定性和抗水性. 然而, 在 Au 含量较低(小于 4.5%(w))、反应气未经前处理和气体体积空速较高的条件下, 具有低温催化活性、长期稳定性和强的抗潮湿中毒特性(抗水性)的 Au 催化剂仍然有待开发.

我们曾研究采用十二烷基硫醇单层保护 Au 纳米粒子(C₁₂AuNPs)的正己烷溶胶作为浸渍液来制备高活性的、用于 CO 氧化的 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂^[14]. 烷基硫醇链长是否会影响催化剂的活性值得进一步研究. 本文采用辛烷基硫醇作为 Au 纳米粒子的保护剂, 制得正己烷 C₈AuNPs 溶胶, 通过“逐次浸润”法将 C₈AuNPs 负载在 γ -Al₂O₃ 载体上, 制备 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂. 用 TEM 和 FTIR 技术对催化剂进行表征, 考察了真空干燥温度和水对催化剂 CO 氧化性能的影响. 实验结果表明, 所制备的 Au/ γ -Al₂O₃ 对 CO 氧化有较高的低温催化活性、长期稳定性、强的抗潮湿中毒特性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

智能温度调节器(A1-708P型, 测量精度: ± 0.1 °C); 气相色谱仪(102G-D 型, 热导、2 m 碳分子筛柱); 原子吸收分光光度计(WFX-IE2 型, 北京第二光学仪器厂, AAS); 透射电子显微镜(JEM-2100HC, JEOL, 日本, 电压 200 kV, TEM); FTIR 红外光谱仪(Nicolet-740SX 型, 美国).

辛烷基硫醇(98.5%, Aldrich, C₈H₁₇SH), 硼氢化钠(99%, Aldrich, NaBH₄), γ -Al₂O₃(>93%, 比表面积 190 m²·g⁻¹), 其它试剂均为分析纯, 购买于中国国药集团化学试剂有限公司. γ -Al₂O₃ 于空气气氛下 550 °C 焙烧 4 h, 备用. 配制溶液用电阻为 18.0 M Ω 以上的超纯水.

1.2 辛烷基硫醇单层保护金纳米粒子的合成

目前 Au 纳米粒子的合成有多种方法^[15-17]. 利用烷基硫醇作为 Au 纳米粒子的表面活性剂, 借助于 Au-S 键有效地在 Au 粒子表面形成单分子层, 从而阻止或减少了 Au 纳米粒子由于具有高表面自由能而聚集. 本文用改良的两相体系法采用辛烷基硫醇作为保护剂合成出单层保护 Au 纳米粒子^[15,16]. 在剧烈搅拌下, 先将 8 mL 含 0.1 mol·L⁻¹ 四丁基溴化铵((C₄H₉)₄NBr)的四氢呋喃溶液加入到 5 mL 含 3.5 \times 10⁻² mol·L⁻¹ HAuCl₄ 的 NaCl 饱和水溶液中, 继续搅拌 30 min, 待混合溶液分层后, 快速加入 12 mL 含 0.0438 mol·L⁻¹ C₈H₁₇SH 的四氢呋喃溶液. 搅拌 10 min 后, 在剧烈搅拌下, 一次性加入 5 mL 新配制的含 0.42 mol·L⁻¹ NaBH₄ 的 NaCl 饱和溶液至上述溶液中. 搅拌 2 h 后, 用分液漏斗获得有机相, 在室温下旋转蒸发, 再在其中加入 200 mL 乙醇, 剧烈振荡, 静置 24 h, 用玻砂漏斗过滤, 得黑褐色沉淀. 继续用超纯水、乙醇分别在玻砂漏斗中少量多次洗涤, 以除去剩余的硫醇、(C₄H₉)₄NBr 及 NaCl 等杂质, 获得纯的 C₈AuNPs 沉淀物, 以正己烷作为溶剂制成 Au 溶胶, 用作制备催化剂的浸渍液.

1.3 催化剂制备和活化处理

在室温下根据负载量量取计量的 C₈AuNPs 正己烷溶胶, 将其逐次缓慢地滴加到计量的 γ -Al₂O₃ 粉体中. 在这个过程中, 正己烷 Au 溶胶逐渐润湿 γ -Al₂O₃, 当 γ -Al₂O₃ 上有薄层的 Au 溶胶溶液出现时, 停止滴加, 分别在 25、40 和 60 °C 下真空干燥除去正己烷. 正己烷除去后, 尚未滴加完的正己烷 Au 溶胶继续按上述操作过程加入到 γ -Al₂O₃ 中, 反复操作直至计量的 Au 溶胶全部吸附, 制得 C₈AuNPs/ γ -Al₂O₃ 催化剂前体. 我们把上述操作过程叫做“逐次浸润”法. 用原子吸收光谱准确测定该催化剂中 Au 的含量.

将 200 mg 该催化剂前体置于内径为 5 mm 的玻璃管反应器中, 通入空速为 50 mL·min⁻¹ (SV=15000 mL·h⁻¹·g⁻¹)的原料气(2.0%(φ)CO(空气平衡)的空气混合气), 程序升温(5 °C·min⁻¹)并恒温于 180 °C, 活化 20 h 后, 继而进行活性评价.

1.4 催化剂特性表征

TEM 测试在 JEM-2100HC 型透射电子显微镜上执行. 将 1 mg Au/ γ -Al₂O₃ 置于 1 mL 乙醇中并摇匀, 加一滴该溶液到喷碳铜网(400 目)上, 在空气中放置 45 min 以上, 待溶剂完全挥发后, 观察负载在

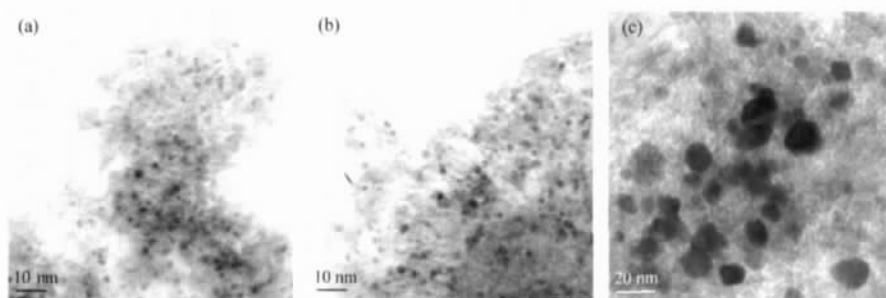


图 1 2.5%(w)Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TEM 图
Fig.1 TEM images of the 2.5% (w) Au/ γ -Al₂O₃ catalysts
(a) as prepared; (b) after 600 h of reaction; (c) no catalytic activity

γ -Al₂O₃表面的Au纳米粒子的Au核大小. 通过统计放大的TEM照片上150颗Au纳米粒子的核尺寸来确定粒子的平均尺寸及其分布. FTIR 在 Nicolet-740SX 型红外光谱议上测定, 采用 KBr 压片法制样.

1.5 活性评价操作程序

催化剂活性和稳定性评价条件是原料气为 2.0%(ϕ)CO(空气平衡)的空气混合气(绝对湿度: $4.04 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$), 气体体积空速为 $117 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($SV = 35000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$). 对于催化剂抗潮湿实验, 反应气进入反应管前经过一个 15 加湿器使其绝对湿度为 $10.86 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在空速为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($SV = 60000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 和反应温度为 15 的条件下进行催化剂稳定性评价. 催化剂活性用 CO 完全转化(100%转化)的最低反应温度(T_L)来评价, 催化剂稳定性用一恒定温度下的 CO 完全转化反应时间来评价. CO 完全转化后的反应尾气经 GC-900-SD 气相色谱仪检测, CO 含量低于 80×10^{-6} .

2 结果与讨论

2.1 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂 TEM 表征

负载于载体上的 Au 纳米粒子的形状, 特别是粒子尺寸和分散度影响着催化剂的活性. 图 1 是

2.5% Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂三个阶段的 TEM 照片, 即 C₉AuNPs 负载在 γ -Al₂O₃ 上(25 真空干燥后), Au/ γ -Al₂O₃ 活性评价 600 h 后和催化剂完全失活后. 由图 1(a)可见, 正己烷 Au 溶胶逐次滴加到 γ -Al₂O₃ 中, 经 25 真空干燥后, 负载于 γ -Al₂O₃ 上的 Au 纳米粒子呈高度分散状态, 其尺寸及分布与溶胶中的 Au 纳米粒子相比(图片未展示), 几乎没有发生改变; 制成的 C₉AuNPs/ γ -Al₂O₃ 催化剂前体的 Au 粒子的粒径主要分布在 2-3 nm 范围内(平均粒径为 $(2.3 \pm 0.8) \text{ nm}$), 粒子的尺寸分布较窄(图 2(a)). 由图 1(b)可见, 经 25 真空干燥和 180 活化处理的催化剂, 在经 600 h 的活性评价后, Au 纳米粒子仍然高度分散在载体上, 其尺寸仅有少量的增加, 平均粒径及其分布为 $(2.6 \pm 1.0) \text{ nm}$, 粒子的尺寸分布略有变宽(图 2(b)). 由图 1(c)和 2(c)所示, 催化剂完全失活后, 负载于 γ -Al₂O₃ 上的 Au 纳米粒子的粒径明显增大, 平均粒径为 $(9.6 \pm 4.9) \text{ nm}$, 粒子的尺寸分布明显变宽, 且 Au 纳米粒子在 γ -Al₂O₃ 上的分散性差, 主要的原因可能是随着反应时间的延长, Au 粒子团聚的缘故.

图 3 是正己烷 Au 溶胶逐次滴加到 γ -Al₂O₃ 中, 分别在 40 (a)和 60 (b)下真空干燥除去正己烷后, 未经活化处理的 2.5%Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TEM

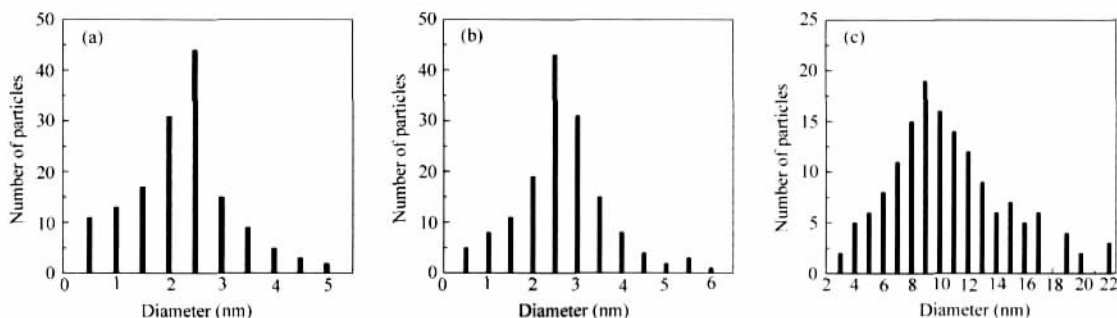


图 2 Au 纳米粒子的尺寸分布直方图
Fig.2 Size distribution histograms of gold nanoparticles corresponding to panels (a), (b), and (c) in Fig.1

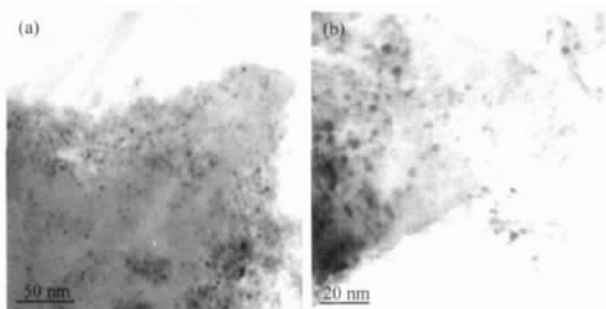


图3 不同真空干燥温度下制得的 2.5% Au/γ-Al₂O₃ 催化剂的 TEM 图

Fig.3 TEM images of the 2.5% Au/γ-Al₂O₃ catalysts prepared under different vacuum dryness temperatures (a) 40 °C; (b) 60 °C

图. 图 4 为对应于图 3(a, b) 的 Au 纳米粒子的尺寸分布直方图. 由图 1(a)、2(a)、3 和 4 可见, 经过不同温度真空干燥处理后, 负载在 γ-Al₂O₃ 上的 Au 纳米粒子均呈球形. Au 粒子在 γ-Al₂O₃ 上的平均尺寸及其分布是(2.3 ± 0.8) nm(25 °C)、(2.4 ± 0.9) nm(40 °C)和(2.6 ± 0.1) nm(60 °C). 与溶胶中的 Au 纳米粒子相比, 经 25 °C 真空干燥后负载在 γ-Al₂O₃ 上的 Au 粒子的平均粒径及其分布几乎没有发生改变. 然而, 随着干燥温度的提高, Au 粒子的粒径增加, 且其分布变宽, 表明对于通过“逐次浸润”法制得的 C₉AuNPs/γ-Al₂O₃ 催化剂前体, 低的真空干燥温度更有利于阻止负载在 γ-Al₂O₃ 上的 Au 纳米粒子的聚集和增大, 从而有效地保持粒子的较小尺寸.

2.2 催化活性评价

考察了真空干燥温度对 2.5% Au/γ-Al₂O₃ 催化剂上 CO 氧化性能的影响. 活性评价结果表明, 所有的催化剂均呈现较好的 CO 低温氧化活性, 100% CO 最低转化温度分别为 -19 °C (25 °C)、-16 °C (40 °C) 和 -10 °C (60 °C), 表明在 25 °C 真空干燥条件下, 所制得的 Au/γ-Al₂O₃ 催化剂有着更高的 CO 低温氧

化活性, 且随着干燥温度提高, 其活性降低. 结合图 1(a)、2(a)、3 和 4 的结果可推测, 经不同温度真空干燥的 Au/γ-Al₂O₃ 催化剂的活性不同的原因可能与负载在载体上的 Au 粒子的粒径大小及其分布有关. 文献已经报道, Au 粒子的尺寸是影响催化剂活性的重要因素, 其粒径越大活性越低^[18]. 那么, 经 25 °C 真空干燥的 Au/γ-Al₂O₃ 有着更高的催化 CO 氧化活性可能是由于负载在 γ-Al₂O₃ 上的 Au 粒子的粒径较小和尺寸分布较窄的缘故.

图 5(a) 是 2.5% Au/γ-Al₂O₃ 催化 CO 氧化的稳定性测试结果. 由图 5(a) 可见, 在气体体积空速为 117 mL · min⁻¹ (SV=35000 mL · h⁻¹ · g⁻¹), 恒温 15 °C 条件下, 2.5% Au/γ-Al₂O₃ 催化 CO 完全转化至少能保持 900 h 不变; 在 -5 °C 下, 催化 CO 完全转化也能至少恒定 600 h 不变. 以上结果表明, 本文所制备的 Au/γ-Al₂O₃ 对催化 CO 氧化有较高的稳定性. 比较分别以不同的烷基硫醇链长保护的 Au 纳米粒子—C₁₂AuNPs^[14] 和 C₉AuNPs 作为前体制备的 Au 催化剂, 二者在不同温度下进行活化处理后, 均可以具有较高的催化 CO 氧化的活性. 目前, 烷基硫醇链长对金催化剂活性的影响仍然是不清楚的, 我们还在进一步的研究中.

近来, 关于水对 Au 催化剂性能影响的研究较多, 对于不同的催化体系, 水的作用是不同的^[19-21]. 一般来说, 水的含量、载体氧化物的种类、Au 催化剂的制备和处理方法等因素影响催化剂的抗水性. 图 5(b) 为水对 4.0% Au/γ-Al₂O₃ 催化剂在 CO 氧化反应中稳定性的影响结果. 由图 5(b) 可见, 4.0% Au/γ-Al₂O₃ 在原料气经过一个 15 °C 加湿器, 气体体积空速为 200 mL · min⁻¹ (SV=60000 mL · h⁻¹ · g⁻¹), 反应温度为 15 °C 条件下, 催化 CO 完全氧化至少恒定 2000 h 不变, 表明本文所研究的 Au/γ-Al₂O₃ 催化剂在原料气湿度适量地增加后 (绝对湿度为 10.86 g · m⁻³), Au/

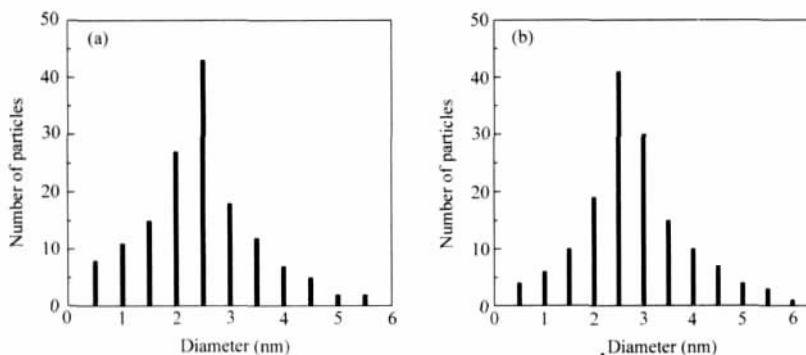


图 4 Au 纳米粒子的尺寸分布直方图

Fig.4 Size distribution histograms of gold nanoparticles corresponding to panels (a) and (b) in Fig.3

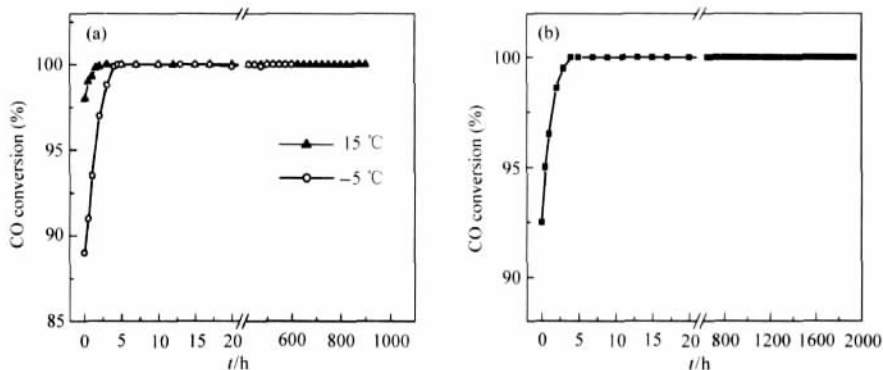


图 5 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CO 氧化活性与反应时间的关系

Fig.5 Activities for CO oxidation on the Au/ γ -Al₂O₃ catalysts as a function of reaction time

(a) at different temperatures with a flow rate of 117 mL·min⁻¹ (SV=35000 mL·h⁻¹·g⁻¹, gold loading: 2.5% (w)); (b) at 15 °C, humidity and with a flow rate of 200 mL·min⁻¹ (SV=60000 mL·h⁻¹·g⁻¹, gold loading: 4.0% (w), absolute humidity: 10.86 g·m⁻³)

γ -Al₂O₃ 催化剂显示出高的稳定性, 其具有良好的抗潮湿中毒特性. 这一结果和王桂英等^[12,13]报道的结果相类似. Haruta 等^[22]也指出在 Au/TiO₂ 氧化 CO 反应中, 水的存在增加了 CO 在 Au 粒子表面的吸附, 减少了 CO 在 TiO₂ 表面的吸附, 即水强化了 CO 氧化的催化活性.

2.3 影响催化剂活性因素的初步探讨

由图 1 和 2 的结果可见, 在催化剂活性评价过程中, 当负载在载体上的 Au 纳米粒子平均粒径在 2-3 nm 范围内, 且尺寸分布比较单一时, Au/ γ -Al₂O₃ 可保持 100% CO 完全转化; 当 Au 纳米粒子随着反应时间的延长而聚集增大、尺寸分布变宽时, Au/ γ -Al₂O₃ 活性明显降低. 活性评价结果也表明, 当 Au 纳米粒子随着真空干燥温度的提高而增大时 (图 1 (a)、1 (b)、3 和 4), 催化剂活性明显降低, 表明 Au 纳米粒子的团聚可能是催化剂活性衰减的主要原因之

一. 文献已经报道^[18,22], Au 催化剂中 Au 纳米粒子的平均粒径范围在 2-3 nm 时, 其催化 CO 氧化的反应活化能较低, 显示出较高的催化活性. 结合我们的实验结果可知, 小尺寸和单分散是纳米 Au 催化剂活性高的重要因素. 同时, 图 1 的 TEM 照片也揭示, 在整个催化剂活性评价过程中, Au 纳米粒子始终高度分散在载体上, 这也是催化剂保持高活性的重要因素之一.

在本文中, Au/ γ -Al₂O₃ 中 Au 粒子平均粒径可控制在 2-3 nm 范围内, 且高度分散在载体上, 其主要原因可能是, 采用和 γ -Al₂O₃ 没有浸润作用而又易挥发的正己烷作为制备催化剂浸渍液的溶剂, 正己烷快速挥发能使 Au 纳米粒子快速原位地定位于 γ -Al₂O₃ 表面; 定量的 Au 纳米粒子以“逐次浸润”的方式负载在 γ -Al₂O₃ 载体上, 有利于 Au 粒子高度分散在载体上; 再加上预先制备的 Au 纳米粒子纯度高, 获得的金催化剂前体无需经过清除 Na⁺、Cl⁻ 等杂质的操作程序, 这也减少了 Au 的团聚.

另外, 2.5% Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂活化后, 在单程评价全过程中等量取样进行 IR 检测. IR 检测结果表明(图 6), 催化剂保持 100% CO 完全转化时, 其表面碳酸根物种 (1200-1700 cm⁻¹) 含量很低^[23,24]; 随着催化剂活性衰减, 碳酸根物种含量明显增多; 当催化剂完全失活时, 其表面的碳酸根物种含量达到最大. 这一结果和已报道的文献结果^[12]相类似, 表明催化剂表面碳酸根物种的累积可能是引起催化剂活性衰减的另一重要因素.

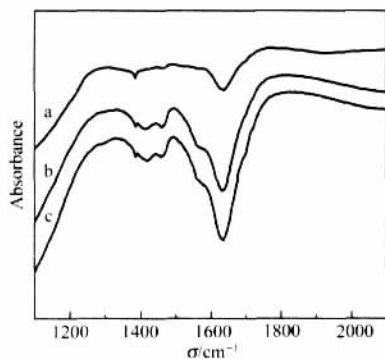


图 6 2.5% Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂在三个阶段的红外光谱
Fig.6 IR spectra of the 2.5% Au/ γ -Al₂O₃ catalyst for three stages

(a) 100% conversion of CO; (b) 60%–70% conversion of CO;
(c) no catalytic activity

3 结论

以 C₈AuNPs 正己烷溶液为浸渍液制备 Au/ γ -Al₂O₃

催化剂. TEM 结果表明, 催化剂活性评价过程中, Au 纳米粒子均高度分散在 γ - Al_2O_3 上, 其粒径仅有少量的增加, 分布略有变宽; 随着真空干燥温度的提高, Au 纳米粒子的粒径增大. 活性评价结果表明, 低的真空干燥温度更有利于 Au 催化剂获得较高的催化活性; 本文所制备的 Au/ γ - Al_2O_3 催化剂对 CO 氧化有较高的低温催化活性、长期稳定性和强的抗潮湿中毒特性.

References

- 1 Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.*, 1987: 405
- 2 Bond, G. C. *Catal. Today*, 2002, 72: 5
- 3 Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.*, 1989, 115: 301
- 4 Okumura, M.; Tsubota, S.; Iwamoto, M.; Haruta, M. *Chem. Lett.*, 1998: 315
- 5 Hao, Z. P.; An, L. D.; Wang, H. L. *Science in China B*, 2001, 44(6): 596 [郝郑平, 安立敦, 王弘立. *中国科学 B*, 2001, 44(6): 596]
- 6 Xu, Q.; Kharas, K. C. C.; Datsy, A. K. *Catal. Lett.*, 2003, 85(3-4): 229
- 7 Wang, S. R.; Wu, S. H.; Shi, J.; Zheng, X. C.; Huang, W. P. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2004, 20(4): 428 [王淑荣, 吴世华, 石娟, 郑修成, 黄唯平. *物理化学学报*, 2004, 20(4): 428]
- 8 Beltrame, P.; Comotti, M.; Della Pina, C.; Rossi, M. *Appl. Catal. A: General*, 2006, 297: 1
- 9 Centeno, M. A.; Hadjiivanov, K.; Venkov, T.; Klimev, H.; Odriozola, J. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 252: 142
- 10 Comotti, M.; Li, W. C.; Spliethoff, B.; Schüth, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 917
- 11 Comotti, M.; Weidenthaler, C.; Li, W. C.; Schüth, F. *Topics in Catal.*, 2007, 44(1-2): 275
- 12 Wang, G. Y.; Zhang, W. X.; Jiang, D. Z.; Wu, T. H. *Acta Chim. Sin.*, 2000, 58(12): 1557 [王桂英, 张文祥, 蒋大振, 吴通好. *化学学报*, 2000, 58(12): 1557]
- 13 Wang, G. Y.; Zhang, W. X.; Lian, H. L.; Jiang, D. Z.; Wu, T. H. *Appl. Catal. A: General*, 2003, 239: 1
- 14 Wen, L.; Fu, J. K.; Gu, P. Y.; Yao, B. X.; Lin, Z. H.; Zhou, J. Z. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2008, 49: 402
- 15 Xu, Q.; Xia, G.; Hu, X. Y.; Guo, R. *Journal of Yangzhou University (Natural Science Edition)*, 2002, 5(3): 27 [徐琴, 夏纲, 胡效亚, 郭荣. *扬州大学学报(自然科学版)*, 2002, 5(3): 27]
- 16 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994: 801
- 17 Schaaff, T. G.; Shafiqullin, M. N.; Khoury, J. T.; Vezmar, I.; Whetten, R. L.; Cullen, W. G.; First, P. N.; Gutiérrez-Wing, C.; Ascencio, J.; José-Yacamán, M. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 7885
- 18 Xu, X.; Luo, G. H.; Zhao, R. S. *Petrochemical Technology*, 2005, 34(9): 898 [徐新, 罗国华, 赵如松. *石油化工*, 2005, 34(9): 898]
- 19 Daté, M.; Haruta, M. *J. Catal.*, 2001, 201: 221
- 20 Debeila, M. A.; Wells, R. P. K.; Anderson, J. A. *J. Catal.*, 2006, 239: 162
- 21 Schubert, M. M.; Venugopal, A.; Kahlich, M. J.; Plzak, V.; Behm, R. *J. Catal.*, 2004, 222: 32
- 22 Haruta, M. *Catal. Surveys Japan*, 1997, 1: 61
- 23 Nyquist, R. A.; Kagel, R. O. *Infrared spectra of inorganic compounds*. New York: Academic Press, 1971: 84-221
- 24 Wang, G. Y.; Lian, H. L.; Xu, Y.; Zhang, W. X.; Jiang, D. Z.; Wu, T. H. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2001, 22(11): 1873 [王桂英, 廉红雷, 徐跃, 张文祥, 蒋大振, 吴通好. *高等学校化学学报*, 2001, 22(11): 1873]