



从学术论文看我国 2008 年催化学科基础研究进展

高飞雪^①, 杨俊林^{①*}, 王野^②

国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085;

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: yangjl@nsfc.gov.cn

2009-04-13 收稿, 2009-05-17 接受

摘要 依据我国催化领域的学者在一些重要国际学术刊物上发表的论文, 从能源和化工催化、环境催化、绿色催化、手性催化、有机合成中的多相催化、光催化、催化新材料和催化剂新合成方法、催化活性中心和催化反应机理表征等方面, 简要介绍 2008 年我国催化学科在基础研究方面所取得的一些进展.

关键词
2008 年
催化
基础研究
进展

本文依据 2008 年我国催化研究工作者在 *J Catal*, *J Phy Chem C*, *Angew Chem Int Ed*, *J Am Chem Soc*, *Chem Commun*, *Adv Synth Catal* 和 *Green Chem* 等一些重要国际学术刊物上发表的论文, 简要介绍 2008 年我国催化学科在基础研究方面的一些进展, 主要涉及多相催化领域. 必须指出, 其他一些国际和国内重要学术刊物上也发表不少杰出的研究成果, 且近年来, 我国在电催化和催化作用的理论模拟方面也取得了较大的进步, 但因篇幅所限, 此处未予论述. 鉴于 2008 年我国催化科学界的研究成果颇丰, 且撰稿人的水平有限, 遗漏和错误在所难免.

1 能源和化工催化

催化选择氧化在能源和化工过程中占据十分重要的地位. 低碳烷烃选择氧化、丙烯环氧化、苯选择氧化制苯酚等是催化领域极具挑战性的研究课题. 针对甲烷选择氧化制甲醛, 研制了活性中心高度隔离的 $\text{CuO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂, 甲醛生成的转换频率 TOF 达 5.6 s^{-1} , 并探明反应过程中形成的 Cu^{I} 上分子氧的还原活化在甲烷选择氧化中发挥关键作用^[1]. 针对丙烷选择氧化反应, 通过超声处理和水热方法合成了 $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_x\text{Te}_{0.20}\text{Nb}_{0.16}\text{O}_n$ ($x = 0.35 \sim 0.50$) 复合氧化物催化剂, 在 $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.41}\text{Te}_{0.20}\text{Nb}_{0.16}\text{O}_n$ 上, 380 时获

得了 55% 的丙烷转化率和 60% 的丙烯酸选择性^[2]. 针对丙烯环氧化反应, 研究表明硼修饰可以显著促进 $\text{K}^+-\text{FeO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂上以 N_2O 为氧化剂的反应性能, 在丙烯转化率为 4.8% 时环氧丙烷的选择性为 79%^[3]. 以溶胶-凝胶法制备的 $\text{K}^+-\text{CuO}_x-\text{SiO}_2$ 催化剂在以氧气为氧化剂的丙烯环氧化反应中取得了良好的结果, 环氧丙烷选择性达 78%, $\text{Cu}(\text{I})$ 是催化活性位^[4]. Fe-ZSM-5 是以 N_2O 为氧化剂的苯选择氧化制备苯酚的著名催化剂, 近期对 Fe-ZSM-5 上的 N_2O 分解和苯选择氧化反应的研究结果表明, 低聚的铁物种有利于 N_2O 分解, 而单核铁物种则有利于苯酚的选择性生成^[5]. 以固态离子交换法引入到骨架外的 Ga 物种可以促进 Fe-ZSM-5 中铁物种的还原, 从而提高 N_2O 分解的催化活性^[6]. 在具有规则介孔结构和较大比表面积的介孔分子筛上构建高分散催化活性中心的研究日益活跃. 成功合成了具有有序介孔结构且铁中心相互隔离的 Fe-Al-SBA-15 和 Fe-Ga-SBA-15 , 两者均可催化以 N_2O 为氧化剂的苯选择氧化制备苯酚, 后者的苯酚选择性可达 72%^[7,8]. 其他选择氧化方面的进展如: 制备了单核 V 物种被 Sb 稳定的 $\text{VSbO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, 与 VO_x/SiO_2 相比, 该催化剂具有较好的甲醇选择氧化制备甲醛的催化性能, 425 下

引用格式: 高飞雪, 杨俊林, 王野. 从学术论文看我国 2008 年催化学科基础研究进展. 科学通报, 2009, 54: 1626~1640

Gao F X, Yang J L, Wang Y, et al. The basic research progress of catalytic chemistry in China in 2008 based on the published papers (in Chinese). *Chinese Sci Bull (Chinese Ver)*, 2009, 54: 1626–1640, doi: 10.1360/972009-741

甲醛的单程收率可达 91%^[9]; $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 可催化以 CO_2 为氧化剂的乙苯脱氢反应, 在 $10\text{La}15\text{V}/\text{MCM-41}$ 催化剂上, 乙苯的转化率和苯乙烯的选择性可分别达到 86.5%和 91.0%^[10]; $\text{Ga}_x\text{Al}_{10-x}\text{O}_{15}$ ($x = 0\sim 10$) 复合氧化物催化剂在 CO_2 共存下的丙烷脱氢制丙烯反应中具有良好的催化性能^[11].

H_2 中 CO 选择(优先)氧化高效催化剂的设计和研制对于获取燃料电池用的高纯 H_2 极为重要, 同时 CO 低温高效氧化也是环境催化中的一个重要课题. 日本学者 Haruta 最早报道了 Au/TiO_2 在 CO 低温氧化反应中的高催化活性, 掀起了催化领域的“淘金热”. 我国学者 2008 年在负载 Au 催化剂上的 CO 低温氧化方面也开展了较多的研究, 取得了下列重要研究进展. 利用 Au 和 ZnO 间的相互作用, 研制了具有较好 Au 分散度(Au 平均粒径约 3.7 nm)的 $\text{Au}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 催化剂, 在 30 可实现 CO 完全氧化^[12]; 以纳米结构的 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 为载体, 制备了粒径约为 2.2 nm 的纳米金催化剂, 该催化剂在 25 时 CO 的氧化速率高达 $1.50 \text{ mmol}_{(\text{CO})} \cdot \text{g}^{-1}_{(\text{Au})} \cdot \text{s}^{-1}$, TOF 达 0.55 s^{-1} , 高于目前报道的其他大多负载金催化剂(如 Au/TiO_2 , TOF = 0.32 s^{-1})^[13], 该催化剂对 H_2 中 CO 的优先氧化也表现出良好的催化性能, 在处理 1%CO-1% O_2 -50% H_2 时, 20 下 CO 转化率可达 99.5%, CO 转化的选择性达 90%^[13]; 制备了金粒径约 15 nm, 具有核壳结构的 $\text{Au}@/\text{SnO}_2$ 催化剂, 该催化剂具有良好的高温稳定性^[14]; 制备了限域于 SBA-15 中粒径约 3 nm 的 Au-Cu 合金, 与 SBA-15 限域单金属 Au 或单金属 Cu 相比, 限域合金催化剂即便在富 H_2 气氛中亦表现出较高的活性和稳定性^[15]. 除纳米 Au 催化剂外, 介孔 SiO_2 负载纳米 Ag (3~5 nm) 催化剂亦具有较好的 CO 低温氧化反应催化性能, 在 30 可实现 CO 完全转化^[16]. 此外, 研究发现, 在 CeO_2 基体中制备的金属 Ir 纳米粒子在 CO 优先氧化中呈现了独特的性能, 在较宽的温度范围内(80~180)可维持约 70%的 CO 转化选择性^[17]. 非贵金属催化剂上的 CO 氧化, 因成本较低, 也引起人们的极大研究兴趣. 针对非贵金属催化剂上的 CO 氧化, 研制了 Pr 和 Cu 掺杂的 CeO_2 催化剂^[18]、介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂^[19]和 MnO_2 纳米棒^[20]等, 相关工作还就各催化剂的结构和形貌与催化性能的关系进行了剖析.

加氢反应是石油/精细化工过程中十分重要的催

化反应. 通常负载贵金属催化剂为这类反应的高效催化剂. 研究揭示, 在苯和环己烯低温加氢反应(0~70)中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 PtCo 和 PtNi 双金属催化剂的催化活性均优于负载各单组分金属催化剂^[21]. 载体与活性金属间的相互作用可调变加氢反应的性能, 研究表明, 经部分还原处理的 Pt/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合物催化剂, 在 2,4-二硝基氯苯和碘代硝基苯加氢转化为 4-氯-间苯二胺, 间、邻碘代苯胺的反应中表现出突出的选择性(分别达 99.9%, 99.8%和 99.4%), Pt 和部分还原的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间的独特的强相互作用, 可能抑制了由 Pt 纳米粒子向吸附分子 π^* 轨道的电子反馈, 从而提高了加氢反应的选择性^[22]. 负载于层状化合物 $\gamma\text{-ZrP}$ 上、粒径约为 3 nm 的 Pt 纳米粒子催化剂在对氯代硝基苯的选择加氢制备对氯苯胺的反应中亦表现了极高的选择性, 几乎观察不到脱氯副反应的发生^[23]. 载体的酸性可能在加氢反应中也起着重要作用, 如在研究萘和茚的加氢反应中发现, 与 Pd/Al-MCM-41 相比, Pd/介孔 H-beta 催化剂具有较强的抗硫能力, 这可能与 H-beta 较强的酸性有关^[24]. 非晶态合金是一类性能优异的加氢反应催化剂, 以化学还原法制备的 Ru-P 非晶态合金在麦芽糖加氢制麦芽糖醇的反应中显示了较好的催化活性^[25]. 在表面活性剂的共存下, 经自组装制备了具有蠕虫状介孔结构的 Ru-B 非晶态合金催化剂, 该催化剂上麦芽糖加氢反应的活性为 Raney Ni 催化剂的 24 倍, 麦芽糖醇选择性达 100%, 且催化剂可重复使用^[26].

费托合成反应是天然气、煤、生物质等非油基资源经合成气间接转化为碳氢化合物燃料或化学品的极其重要的催化反应, 近年来因能源战略而重新燃起了广泛的研究兴趣. 以水溶性 Ru 纳米簇为催化剂首次在水相中实现了费托合成反应, 催化活性与 Ru 纳米簇的尺寸有关, 当 Ru 纳米簇直径为 2 nm 时, 150 下 CO 转化的 TOF 可达 12.9 h^{-1} (图 1), 比传统的负载型催化剂(Ru/SiO_2)高出 35 倍^[27]. 限域纳米金属催化剂在费托合成反应中的应用也引起关注. 成功地制备了碳纳米管(CNT)限域 Fe 催化剂, 与 Fe 落于管外的 CNT 负载 Fe 催化剂相比, 其费托合成中 C_5 以上烃的产率提高了一倍. 研究揭示 CNT 限域铁催化剂的催化性能得以改善的关键不在于粒子尺寸, 而在于管内铁物种可还原性的改善^[28]. 通过对比研究具有不同孔尺寸和不同金属粒径的 SBA-15 限域

Ru 催化剂, 揭示了与金属粒子尺寸等因素相比, SBA-15 孔道的限域作用对费托合成反应产物分布的

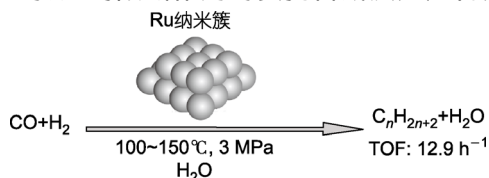


图1 水相中水溶性 Ru 纳米簇催化剂上的费托合成反应

影响较大^[29].

烃类或甲醇、乙醇等有机分子催化重整制氢的研究近年来也颇受关注. 具有萤石结构的 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} 负载 Pt 催化剂在异辛烷水蒸气重整制氢反应中具有优异的抗硫性能, 对含硫 300 μg/g 的异辛烷, 经 800 焙烧的催化剂运行 100 h, 活性和选择性未发生显著变化^[30]. Ir/CeO₂ 催化剂在乙醇的蒸气重整、部分氧化和氧化蒸气重整制氢反应中均具有较高的活性和稳定性, 反应中 Ir 粒径保持在 2~3 nm, 而 CeO₂ 粒子虽有所长大, 但 CeO₂ 粒径的变化对催化性能未发生显著影响^[31]. 以少量的 NaOH 滤去 Ni₅₀Al₅₀ 合金中的 Al, 制备了非自然的 Ni 催化剂, 在乙二醇水相重整制氢反应中, 该催化剂与传统的 Raney Ni 催化剂相比呈现出较高的活性和 H₂ 选择性, 且产物气中 CO 浓度更低, 这可能与该催化剂中的水合氧化铝对水分子具有较好的活化作用有关^[32]. Pd-Au/C 和 Pd-Ag/C 催化剂可催化甲酸在温和条件下(92 °C)的高效分解制氢反应, 且产物中 CO 浓度极低, 添加 CeO₂ 可进一步提高其催化性能^[33].

作为可再生的资源和能源, 生物质的催化利用已成为研究热点. 研究发现, 以镍修饰的活性炭负载碳化钨(Ni-W₂C/AC)催化剂可以高效催化纤维素在水相中加氢转化为乙二醇, 在 245 °C 乙二醇最高收率可达 61% (图 2), 该研究成果开辟了一条以可再生资源合成化学品的新途径^[34]. 果糖转化制 5-羟甲基糠醛(HMF)是碳水化合物转化制液体燃料或高附加值化学品的一个重要反应, 研究发现利用价廉的可生物再生材料合成的一些离子液体在果糖转化为 HMF 反应中非常有效, 在乙酸乙酯/离子液体两相体系中 HMF 的收率和选择性均高于 90%^[35]. 利用多相催化剂在有氧条件下催化葡萄糖选择氧化反应具有较好的应用前景, 以等离子体还原法制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂经在 Ar 气氛中 500 °C 处理后, 在葡萄糖氧化

制葡萄糖酸的反应中显示了较高的活性和稳定性^[36]. 甘油作为生产生物柴油的副产物, 可经过重整、氧化、氢解、脱水等过程合成高附加价值的化学品. 研

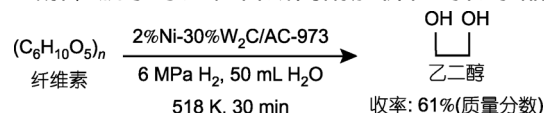


图2 水相中 Ni-W₂C/AC 催化剂上的纤维素加氢制乙二醇

究发现, ZrO₂ 负载磷钨杂多酸(H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂) 催化剂在甘油气相脱水制丙烯醛的反应中表现出良好的催化性能, 在 315 °C 下反应 10 h, 丙烯醛的选择性和收率分别达 70%和 54%^[37].

作为煤化工过程中的一个十分重要的催化反应, 甲醇催化转化制烯烃特别是丙烯近年来迅速发展成为研究热点之一. 研究表明, 利用强碱对高硅 HZSM-5 进行脱硅处理, 可在其表面形成开放的介孔, 从而有利于提高甲醇转化为丙烯的选择性及丙烯/乙烯比, 在经强碱处理过的 HZSM-5 上, 丙烯的选择性可达 42.2%, 丙烯/乙烯比可达 10.1^[38].

其他在能源和化工领域的重要研究进展举例如下: 制备了烯烃复分解反应 Mo/Hβ-Al₂O₃ 多相催化剂, 探明 Mo 物种与载体之间存在较强的相互作用, 导致部分 Al 迁移出 Hβ 分子筛的骨架, 形成 Al₂(MoO₄)₃. 研究表明, 适度的相互作用及恰当的 Brønsted 酸性有利于乙烯和 2-丁烯复分解反应制丙烯^[39]. 研究发现, CrO_x-Y₂O₃ 催化剂经过预氟化并在 400 °C 焙烧后可高效催化 CF₃CH₂Cl 氟化反应, 合成 CF₃CH₂F, CrF_x, CrO_xF_y 或 Cr(OH)_xF_y 可能是催化活性相^[40]. 通过自组装途径成功制备了高分散于规则介孔碳孔道中尺寸为 3~5 nm 的碳化钨(Mo₂C)催化剂, 该催化剂在腈的分解反应中呈现了优异的催化性能^[41].

2 环境催化

研制高效燃烧催化剂对于抑制 NO_x, CO 等的排放具有重要意义. 制备了限域于 SBA-15 孔道中的 PdO 催化剂, 该催化剂在甲烷完全燃烧反应中显示了良好的催化性能, 1%(质量分数)Pd/SBA-15 的 T₉₀ 为 354 °C. 但 Pd/SBA-15 因产生的 Pd⁰ 较难被氧化而易失活. 在 Pd/SBA-15 中添加 ZrO₂, 可促进 Pd⁰ 的氧化, 从而显著提高了甲烷的燃烧活性, 在 0.5% Pd/ZrO₂/SBA-15 催化剂上, 450 °C 甲烷几乎完全燃烧, 且反应 400 h 未观测到活性变化^[42]. 采用纳米浇铸法合

成了高比表面积的介孔钙钛矿型 LaCoO_3 催化剂, 该催化剂中存在高价态的 Co 物种和大量 $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ 物种, 在甲烷燃烧反应中呈现了优异的催化活性, 其 T_{10} 和 T_{50} 分别为 335 和 470 [43]. 研究表明, 非贵金属催化剂也可以高效催化 CO 和 C_3H_8 的完全氧化反应. 以表面活性剂模板法制备了比表面积大于 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有纳米结构的 CuO-CeO_2 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂. 与 CuO-CeO_2 相比, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂在 CO 氧化中活性较低, 但在 C_3H_8 完全氧化反应中具有较高的活性. 研究揭示, CO 氧化优先发生在 CeO_2 与 CuO 或 Co_3O_4 的界面, 而 C_3H_8 氧化则主要发生在 CuO 或 Co_3O_4 的相邻的表面晶格氧上[44].

NO_x 的催化消除是环境催化中的一个重要课题. 以溶胶-凝胶法制备了粒径约为 60 nm, 具有钙钛矿结构的 $\text{La}_{2-x}\text{Rb}_x\text{CuO}_{4-x}$ 催化剂, 并进行了详细的结构表征. 结果表明, Rb^+ 的取代导致 Cu^{3+} 的形成和氧空位浓度的增加, 氧空位有利于 NO 或分子氧的吸附与活化, 并促进 NO 和柴油烟灰的同时消除, 研究还提出了经由表面硝酸盐的 NO 和烟灰同时消除的新反应机理[45]. 针对过量氧气中的甲烷选择还原 NO 反应, Al_2O_3 的磺化显著促进了负载 Rh 催化剂的性能, 表面磺酸基团与 Rh 物种的相互作用导致了活性物种, 即高分散 Rh^{3+} 的稳定. 研究进一步揭示, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上中间体硝酸盐物种以单齿配位吸附, 该物种在过量氧气中与甲烷难以反应; 而 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 上硝酸盐物种以双齿配位吸附, 该物种能在过量氧气中与甲烷反应, 形成亚硝酰物种, 亚硝酰物种经含氧碳氢化合物中间体还原转变为 N_2 [46]. NO_x 消除的一个重要途径是 NH_3 选择催化还原(SCR)过程, 该过程常用的催化剂是 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$. 最近的研究发现, $\text{WO}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂亦可高效催化 NH_3 选择还原 NO_x , 在 200~500 , 空速 90000 h^{-1} , 柴油废气中 NO_x 浓度为 550 ppm, NH_3 浓度 550 ppm, 10% H_2O , 10% CO_2 的反应条件下, 该催化剂(含 10% WO_3)上 NO_x 的转化率接近 100%, 且该催化剂具有高温稳定性[47]. 此外, 以共沉淀法制备了晶相钛酸铁催化剂, 该催化剂在 NH_3 选择还原 NO 反应中, 在较宽且温和的温度范围内(200~400)呈现了优异的活性、稳定性、选择性及抗 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的能力[48].

Pd 催化剂在水中硝酸盐的消除、加氢脱氯等环境催化反应方面具有很好的应用前景. 利用光照沉

积的方法制备了活性金属粒径分布均匀的 Pd-Cu/ TiO_2 催化剂, 并考察了 Pd-Cu 尺寸对水中硝酸盐加氢反应催化性能的影响. 研究发现, 3.5 nm 是催化剂活性相临界尺寸; 小于该值, 硝酸盐加氢主要生成 NO_2^- , 大于该值则为 N_2 . 在 Pd-Cu 平均粒径为 4.22 nm 的催化剂上, 在 CO_2 存在下, 30 加氢 0.5 h, 硝酸盐的转化率和 N_2 选择性可分别达 99.9% 和 98.3%[49]. 以经氨水高温处理的碳纳米纤维为载体, 成功制备了高分散的 Pd 纳米粒子催化剂, 该碳纳米纤维负载的 Pd 催化剂在氯苯加氢脱氯反应中显示了优良的催化活性和稳定性. 氨高温处理后的碳纤维表面产生了吡啶型碱性物种, 该物种一方面锚定了 Pd 纳米粒子, 使其高度分散; 另一方面可将脱氯反应中产生的 HCl 移除, 从而抑制了 Pd 催化剂的失活[50]. 针对环境催化过程的理论模拟研究也取得了进展, 如以 B3LYP 密度泛函理论对具有 Brønsted 酸性位的分子筛催化剂上的噻吩裂解反应进行了研究, 提出了合理的反应机理[51].

3 绿色催化、手性催化以及有机合成中的多相催化

与传统的高锰酸钾、重铬酸钾等无机酸盐氧化剂或有机过氧化物氧化剂相比, 过氧化氢或氧气是环境友好的绿色氧化剂. 以 TS-1 为代表的钛硅分子筛是过氧化氢选择氧化反应中的一类高效多相催化剂. 研究发现, 以 TS-1 为催化剂时, 在过氧化氢中加入尿素可显著提高丙烯环氧化制环氧丙烷的催化性能, ESR 表征结果表明, 这可能与活性氧物种(Ti-超氧物种)被促进有关[52]. 以钨酸和草酸制得的钨配合物为前驱体制备了 $\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ 催化剂, 该催化剂中 WO_3 物种具有较高的分散度、较强的表面酸性及较强的与载体的相互作用. 该催化剂在以 H_2O_2 为氧化剂的环戊烯选择氧化制戊二醛的反应中呈现了良好的催化活性, 在 35 反应 24 h, 戊二醛收率可达 85%[53].

实现以氧气或空气为氧化剂的醇或胺等有机分子的选择氧化, 以取代传统的以 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为氧化剂的计量氧化反应, 近年来引起了人们的广泛关注. 通过改变载体 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Si/Al 的比例, 制备了 Pd 粒径在 2.2~10 nm 间可调变的 Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 该催化剂可催化以氧气为氧化剂的数种醇的无溶剂选择氧化反应, 且研究揭示该反应为

结构敏感反应, TOF 与 Pd 粒径有关, 在 Pd 粒径为 3.6~4.3 nm 时 TOF 达最大^[54]. 以沉积沉淀法制备了金负载于不同形貌的 β - MnO_2 上的 Au/ MnO_2 催化剂, 考察了其苯甲醇无溶剂选择氧化反应的性能. 研究表明, 与常规 MnO_2 粒子相比, MnO_2 纳米棒负载 Au 催化剂具有较佳的催化性能. 因 Au 和 MnO_2 纳米棒表面位间的强相互作用而导致该催化剂中存在大量的氧化态的金物种和表面氧空位, 这可能与其较好的催化性能有关^[55]. 研究了固载于聚合体负载离子液体上的高钨酸盐催化剂在苯甲醇选择氧化反应中的催化性能, 在超临界 CO_2 为介质时, 该催化剂具有良好的催化活性和选择性, 且利用超临界 CO_2 可实现产物与催化剂的分离^[56]. 针对胺的选择氧化反应的研究发现, 通过吸附-沉淀法制备的 Co_3O_4 负载 Ru 催化剂可催化苄胺等多种胺类的选择氧化制腈, 催化剂可循环使用, 且可在无溶剂条件下实施反应. 该催化剂的催化性能与 Ru 的含量及 Co_3O_4 的粒径有密切关系, 负载水合氧化钨是反应的活性相^[57].

有机分子的液相加氢反应是合成精细化学品的重要催化反应. 常压下利用离子液体作为稳定剂, 采用 H_2 还原 Pd^{2+} 的方法制备了粒径为 5~6 nm 的 Pd 纳米粒子催化剂, 在 35 °C, H_2 压力为 0.1 MPa 的条件下, 该纳米粒子催化剂能高效催化环己烯加氢制环己烷, 且催化剂循环使用 5 次活性不下降^[58]. 与有机溶剂相比, 水是绿色介质. 研究发现, Raney Ni 催化剂在约 67 °C 能催化水相中苯酚加氢制环己醇. 在水相中, Raney Ni 催化剂能吸附更多的 H_2 和苯酚, 因此呈现较高的反应活性, 同时水相中催化剂上的环己酮脱附速率低, 有利于环己酮进一步加氢制环己醇^[59]. 此外, Au/ TiO_2 可高效催化以异丙醇为氢给予体的多种芳香酮、芳香醛或硝基化合物的氢转移反应^[60]. 通过增加锚定在 SBA-15 上的 Rh-P 配合物中烷基的长度, 可提高其在 1-辛烯氢甲酰化反应中的催化活性^[61].

我国学者在不对称催化研究领域开展了许多卓有成效的工作. 近年来, 多相不对称催化剂的研究也逐渐增多. 研究提出了一种简单的在 SBA-15 上嫁接手性 Ru 催化剂的方法, 该催化剂在芳香酮的不对称氢转移反应中呈现优异的催化性能, 对多种取代芳香酮的氢化反应, 芳香醇收率超过 99%, ee 值超过 98%, 且催化剂可循环使用^[62]. 通过后嫁接方法将手性 Ir 催化剂嫁接在 SBA-15 上, 该多相手性 Ir 催化剂

在芳香酮的不对称加氢反应中显示良好的活性(转化率高于 95%)和对映选择性(ee 可超过 99%), 且催化剂容易回收和重复使用^[63]. 催化不对称环氧化是合成手性环氧化物的重要反应. 研究考察了介孔二氧化硅负载手性 Mn(salen)催化剂在 β -甲基苯乙烯不对称环氧化反应中的催化性能, 结果表明, 介孔二氧化硅的孔尺寸和孔道长度可以调变 Mn(salen)的结构和运动束缚, 由此可获得不同顺反比的产物和对映选择性^[64]. 通过咪唑型离子液体中的氨基与 salen 配体中不同位置的氯甲基(- CH_2Cl)的反应, 合成了离子液体功能化的手性 Mn(salen)催化剂, 这类催化剂在苯乙烯环氧化反应中表现出优良的活性和较好的对映选择性, 环氧苯乙烷收率达 99%和 ee 值达 50%, 且催化剂易于与产物分离^[65]. 通过巯基将 9-(3,5-二(三氟甲基)苯硫脲)表奎宁锚定在介孔二氧化硅(MCM-41 和 SBA-15)上合成了 9-硫脲表奎宁多相催化剂, 该催化剂可催化吲哚和亚胺的不对称 Friedel-Crafts 反应, 且 SBA-15 作为载体比 MCM-41 具有更高的化学选择性和对映选择性^[66].

利用多相催化剂特别是纳米金属催化剂实施有机偶联反应的研究, 近年来也呈上升的趋势. 作为一新型可循环的无磷催化体系, Pd/C 可高效催化三乙胺中的芳香碘化物的烷氧基羰化反应和与端基炔烃的 Sonogashira 偶联反应, 在较温和的条件下可获得较高收率的芳基酯和 α,β -炔酮^[67]. 负载于介孔分子筛中的贵金属纳米粒子在有机偶联反应中也有着较好的催化性能. 在介孔分子筛 SBA-15 表面引入 Si-H 基团, 以其原位还原 Rh^{3+} , 制备了 Rh 胶体粒子均匀分布于 SBA-15 孔内外的 SBA-Rh 催化剂, 该催化剂能高效催化烯烃与芳基硼酸的 C-C Heck 偶联反应, 且反应后 Rh 不会流失, 催化剂可重复使用^[68]. 室温下利用聚乙二醇原位还原法制备了 Pd 纳米粒子催化剂, 该催化剂对于芳基氯与芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应具有良好的催化性能^[69]. 在 1,1,3,3-四甲基胍盐(TMG)修饰的 SBA-15 上负载的 Pd 催化剂(SBA-TMG-Pd), 在无溶剂条件下可催化烯烃与芳基卤化物的 Heck 芳基化反应^[70].

4 光催化

光催化制氢近年来引起了广泛的关注. 其中甲醇光催化重整制氢是一个研究热点. 以 Pt/ TiO_2 为催

化剂,并在体系中添加少量的硫酸盐或磷酸盐,光催化重整甲醇可制备出高纯度的氢气,同时CO的浓度可控制在很低的范围之内($<10\text{ ppm}$)^[71].通过改变焙烧 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的温度和时间,制备出具有表面两相结构的 TiO_2 ,其中纳米锐钛矿(小于 30 nm)高度分散于 500 nm 左右的金红石表面的催化剂,具有良好的甲醇制氢催化活性,研究揭示其较高的催化活性与表面的相结构有直接关系^[72].利用光化学沉积法和沉淀法制备了贵金属(Pt, Pd, Ru和Rh)及其硫化物负载的CdS催化剂,以乙醇胺作反应介质时,直接光催化分解 H_2S 获得了计量的 H_2 和S,产氢的量子效率可高达 30% ^[73].将 MoS_2 高度分散于CdS表面制得光催化剂,在可见光光解乳酸制氢气的反应中活性提高 36 倍,也远高于以贵金属(Pt, Ru, Rh, Pd, Au)作为促进剂的催化剂,且该催化剂廉价,经济性好^[74].

以光化学降解的方法处理工业废水、废气中的有机废物是一种经济环保的方法,近年来引起了人们的高度重视.通过对结构和形貌控制以及掺杂等可改进这类反应中 TiO_2 的光催化反应性能.通过水热法结合乙二醇后处理,合成了多孔结构的 TiO_2 光催化剂,该催化剂具有稳定的两相结构且结晶度高、比表面大(即使在 700 和 800 仍可保持在 $205\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $117\text{ m}^2/\text{g}$),该催化剂在苯酚和罗丹明B的光分解反应中显示了较Degussa P25更高的活性^[75].以含钛溶胶处理经水热法合成的钛酸纳米管,成功制备了具有良好稳定性的纳米管状 TiO_2 催化剂,该催化剂在 400 焙烧后仍能保持管状结构,对甲基橙的水相光降解具有良好的催化活性^[76].以 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 为原料,通过离子交换法和焙烧制备了具有锐钛矿晶相核和 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 晶相壳的双晶结构的 TiO_2 纳米纤维;在碘离子的光催化氧化反应中,与单个晶相结构的 TiO_2 相比,该核壳结构纳米纤维的催化活性提高了 $20\%\sim 50\%$.锐钛矿和 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 平滑的界面有利于电荷移动,从而导致了其光催化活性的提高^[77].纯 TiO_2 仅能利用紫外光进行光催化反应,而掺入合适的杂原子后其应用可以扩展到可见光范围.采用溶胶-凝胶法制备了Bi和S共掺杂的 TiO_2 催化剂,在可见光($\lambda > 410\text{ nm}$)照射下,该催化剂可将 20 mg/L 的靛青在 40 min 内完全降解^[78].在 180 水热条件下处理 TiF_4 盐酸溶液,制备了F取代 TiO_2 晶格氧的掺氟 TiO_2 空心微球状催化剂,该催化剂在可见光降解亚甲蓝的反应中

显示了良好的催化活性^[79].通过浸渍掺杂 TiO_2 溶胶,将N和S掺杂的 TiO_2 引入到蒙脱土结构中,制得 TiO_2 粒径为 $2\sim 6\text{ nm}$ 的复合物催化剂,该催化剂在降解染料4BS时,催化活性显著优于Degussa P25商用催化剂^[80].掺杂氮能提高 TiO_2 的光催化活性,但是催化剂的稳定性仍然是一个问题.研究发现,对掺氮 TiO_2 催化剂进行 400 退火处理后,晶格中的氮被稳定,在以可见光($\lambda > 420\text{ nm}$)光解乙烯氧化的反应中催化活性提高了 4 倍,且催化剂不易失活^[81].在B/N掺杂的介孔 TiO_2 催化剂中,利用B与N的协同作用,可显著增强催化剂的光催化活性^[82].通过对质子化的钛酸盐纳米管进行溶剂热处理,合成了可见光响应的N掺杂的管状 TiO_2 纳米微晶催化剂,该催化剂降解亚甲蓝催化活性高且热稳定性好^[83].通常合成的N掺杂 TiO_2 催化剂中因N含量较低,而导致活性提高有限,超临界条件下在 $\text{Et}_3\text{N}/\text{EtOH}$ 流体中处理 TiO_2 前驱体,成功制备了N含量较高的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米晶体催化剂,该催化剂比表面大、锐钛矿结晶度高且N-Ti相互作用强,降解邻-氯苯酚的活性得到极大提高^[84].在无模板剂条件下,合成了C-掺杂的微孔-介孔 TiO_2 光催化剂,该催化剂具有锐钛矿的孔壁且碳部分占据晶格氧的位置,该催化剂对可见光降解亚甲蓝表现了突出的光催化活性^[85].通过溶胶-凝胶-溶剂热法一步合成出Ag和 In_2O_3 共同掺杂的 TiO_2 纳米复合物催化剂,在掺杂 $2.0\%\text{Ag}$, $1.9\%\text{In}_2\text{O}_3$ (质量分数)的 TiO_2 上,在紫外光照射下,罗丹明B($25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和甲基特丁基醚($200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)分别于 45 min 和 120 min 后被该催化剂完全降解^[86].将La和I共掺杂到 TiO_2 中,可有效阻止电子空穴对的重组,改进了 TiO_2 催化剂的光催化性能,在经 400 焙烧且摩尔比为 $20:20:100$ 的La-I- TiO_2 催化剂上,可见光降解草酸活性最高^[87].

在光催化降解有机污染物的研究中,除了 TiO_2 外,其他氧化物或金属光催化剂也逐渐受到重视.运用基于择优刻蚀技术的水热方法合成了管径、管壁、管长分别约为 250 nm , 40 nm 和 500 nm ,且其侧壁上包含大小在数十至数百纳米空洞的多孔ZnO纳米管催化剂,其光催化降解甲基橙的性能明显优于其他商品催化剂,且催化剂可以重复多次使用^[88].在Mg掺杂的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0\sim 0.10$)催化剂中,当 $x = 0.05$ 时,光降解亚甲蓝的催化效率达到最高,理论计算表

明,催化活性的提高与 Mg 在催化剂中的晶格取代和间隙填充有关^[89]. 研究发现,以水热方法合成的 Zn_2SnO_4 纳米晶的尺寸和形貌对其光催化降解亚甲蓝的催化活性有较大影响^[90]. 进一步以水热法合成了拥有三维、纳米花状分级结构的纤锌矿型 ZnSe 催化剂,其比表面积大、带隙能高且存在介孔,导致其在光催化降解亚甲蓝和乙基紫的反应中呈现明显优越于商品 P25 和 ZnSe 纳米球的催化性能^[91]. 通过微波辐射的方法还可将 11.7~24.5 nm 的 ZnS 纳米球包覆于多壁碳纳米管表面,形成 MWCNT/ZnS 异质结催化剂,该催化剂在 $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$ 处有一特征发射带,对甲基橙有极好的光催化降解活性^[92]. 通过在 LaF_3 基体中导入 V_2O_5 制备了具有可见光活性的光降解催化剂,在经 400 °C 焙烧、 V_2O_5 的摩尔分数为 16% 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LaF}_3$ 催化剂上获得最佳的光催化降解丙酮的催化活性. 研究表明, V_2O_5 可能是催化活性中心, LaF_3 可能起着分散隔离 VO_x 的作用,从而阻止了电子-空穴对的复合,提高了催化剂可见光降解丙酮的性能^[93]. 在 160 °C 以水热法合成了 $\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$ ($0 < x < 2$) 催化剂,随 x 增加其吸收端向短波长方向移动,理论计算表明,导带能级上升,导带弯曲变大. 当 $x > 0.8$ 时, $\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$ 催化剂降解甲醛和罗丹明 B 的催化活性增强,这可能与导带弯曲的改变有关;高含量 Ta 催化剂的导带曲率增加,有利于光电子的转移^[94]. 以无模板水热法合成了尺寸在约 30 nm 的纳米 Bi_2WO_6 催化剂,该催化剂可催化可见光降解罗丹明 B,且与固相法制备的催化剂相比,光催化活性提高了 8~10 倍^[95]. 以 MCM-48 为硬模板采用纳米浇铸法合成了有序结构的介孔 CeO_2 纳米晶体,该材料在偶氮型染料 AO7 降解反应中的光催化活性远高于无孔结构 CeO_2 和 P25 TiO_2 催化剂^[96]. 最近,金属/半导体异质结构材料在光催化中的应用备受关注. 研究表明,在含 1% Ag 的 Ag/ZnO 纳米催化剂中,金属 Ag 分散度和催化剂在染料溶液中的分散状况都是影响其光降解染料分子催化活性的关键因素;Ag 分散度越高,催化剂在溶液中越分散,降解甲基橙的活性就越高^[97]. $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 光催化剂是一种基于纳米金属表面等离子体效应和半导体光催化效应的新型可见光催化材料,该催化剂对有机染料甲基橙的可见光催化降解速率是掺氮 TiO_2 催化剂的 8 倍,且具有良好的稳定性^[98]. 以超声波辅助的两步刻蚀法成功制备了

超细 Pt 纳米粒子包埋于多孔 ZnO 纳米笼壁中的 Pt/ZnO 纳米复合催化剂,该催化剂呈现优秀的光催化性能. 催化剂中 Pt 粒径可由超声波的功率进行调变,当 Pt 粒径为 1.1 nm 时,光降解甲基橙活性最高^[99]. 因表面等离子共振效应, Au 纳米粒子可以吸收可见光. Au/ZrO₂ 和 Au/SiO₂ 催化剂可利用可见光催化甲醛的常温氧化降解反应,且其转化效率可与热反应催化转化效率相当,该研究为人们提供了一种有效降解室内空气污染物的便利方法^[100].

利用光催化反应进行醇类催化氧化的研究近期也取得了进展. 通过选择具有合适氧化还原电位的蒽醌类染料茜素红,构建了染料/ TiO_2 /TEMPO 可见光催化体系,在常温常压下直接利用分子氧,可高选择性地对醇类化合物氧化为相应的醛. 与现有醇类催化氧化的方法相比,该体系在室温下工作,以可见光为驱动力,以氧气为氧化剂,体系中不涉及贵金属和过渡金属离子,也没有强氧化剂和酸碱,是一种绿色的选择性氧化方法^[101].

5 催化新材料和催化剂新合成方法

贵金属催化剂在催化领域占有重要地位,而形貌、尺寸等是影响贵金属催化性能的重要因素. 因纳米 Au 具有独特的催化活性,近年来有关纳米 Au 催化剂制备的研究是一特别热的研究方向. 在低温共融物中还原氯金酸,可以合成出五角星形、纳米花形、纳米刺形等不同形貌和结构的金纳米粒子. 研究发现具有高晶面指数的五角星状金纳米粒子在 H_2O_2 的电催化还原反应中具有远高于本体金的催化活性^[102]. 通过电化学方法选择溶解 Ag/Au 合金中的 Ag,成功制备了具有纳米孔结构的金催化剂,该催化剂在葡萄糖氧化制葡萄糖酸的反应中显示出良好的催化活性和选择性(约 99%),表面低配位的 Au 原子可能为催化活性位^[103]. 纳米金属催化剂在水相中具有较好的分散性能,有助于获得良好的催化效果. 利用原位产生的醛氨还原 PdCl_2 ,可以制得 3~8 nm 且尺寸可控的水溶性纳米 Pd 催化剂. 该方法还可拓展到 Au, Ag, Pt 和 Pd-Pt 纳米晶体的制备,且在芳基氯的脱除和 Suzuki 交叉偶联反应中,以该方法制备的纳米 Pd 催化剂具有较高的活性^[104]. 水溶液中以化学还原法制备了由 PVP 保护的可溶性 Pd 纳米粒子催化剂,该催化剂在柠檬精油两相脱氢芳构化反应中可获得

93%的转化率和 82%的甲基异丙苯选择性, 且催化剂可循环使用, 在 180 反应, 催化剂循环使用 4 次未发生活性变化^[105].

纳米金属粒子-聚合物复合材料是近年来在液-固相催化中颇受青睐的新催化材料. 在离子液体中以带电的 PAMAM 树枝状高分子作为模板, 首次成功制备了高度稳定的树枝状高分子包裹 Pd 纳米粒子催化剂, 在苯乙烯加氢反应中可以循环至少 12 次而未发现失活^[106]. 在介孔聚合物 FDU 上引入二胺官能团, 并进而与 Pd²⁺配位的方法, 成功制备了 Pd 纳米粒子-介孔聚合物 FDU 复合物催化剂, 其中 Pd 粒径在 2 nm 左右且位于介孔孔道中; 该催化剂可高效催化 C-C 偶联反应及加氢反应, 活性组分 Pd 经多次使用不会流失^[107]. 在含膦配体的树枝状高分子(G_nDenP)的四氢呋喃溶液中, 以 H₂ 直接还原 Pd(acac)₂, 成功制备了在空气中稳定的 G_nDenP-Pd 复合催化剂, 该催化剂对于 Suzuki 偶联反应的 TON 高达 65000, 远优于[Pd(PPh₃)₄]等均相催化剂^[108]. 在超临界 CO₂-乙醇溶液中, 通过将金属前驱体吸附于聚合物空心球(PHLS)表面, 并以 H₂ 还原的方法, 成功地制备了聚合物空心球负载多种贵金属(如 Pd, Rh, Pt)催化剂, 贵金属位于空心球表面且粒径均一. Pd/PHLS 中 Pd 粒径约为 5 nm, 其对烯丙醇加氢和 Heck 反应均有较高活性^[109]. 采用乳液聚合法合成了具有 pH 响应和螯合功能的核壳结构纳米球聚合物(PS-co-PGMA-IDA), 并成功地将 Pd 纳米粒子包埋在其球壳内. 在 pH 为 3~11 范围内, 该催化剂高度分散于水溶液中, 发生类均相催化(水相中的 Suzuki 偶联反应). 通过改变 pH 值, 催化剂又可沉淀出来, 从而便于分离和重复使用^[110].

具有高度隔离或限域活性相的纳米催化材料, 因可能具有十分独特的催化特性而备受关注. 通过将过渡金属限域在碳纳米管(CNT)管腔内可以显著改善其氧化还原性质, 并进而达到调变其催化性能的目的. 通过创新制备方法, 成功地将 Ag、Ru、Fe、Rh-Mn 等金属纳米粒子充填在 CNT 管腔内, 发现这些限域纳米粒子在费托合成、CO 加氢制乙醇等反应中表现出优异的催化性能(图 3)^[111]. 以原位金属沉积法制备了 Ag 纳米粒子嵌入在 Si 纳米线阵列中的新型催化剂(Ag@SiNW), 该催化剂在高碳醇气相氧化制醛的反应中表现出良好的选择性和稳定性^[112]. 通过

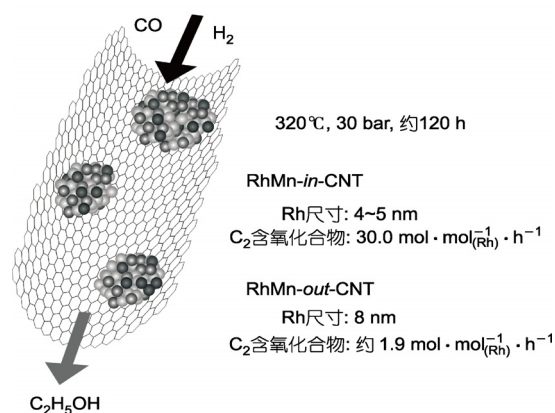


图3 碳纳米管限域 Rh-Mn 催化剂在合成气制乙醇反应中的优异催化性能

带负电荷的多金属氧酸盐(POM)和正电荷的聚合物电解质交替涂层的方法制备了不同内径和厚度的纳米管状 POM, 并将 Pt 纳米粒子导入其管腔内, 所制备的 Pt/POM 催化剂在环己烯加氢反应中呈现良好的催化活性^[113]. 利用乙二醇还原法成功地将粒径约为 3 nm 的 Pd 纳米粒子沉积于 CNT 表面, 该 Pd/CNT 在 Suzuki 偶联反应中具有优异的催化活性和稳定性, 且可重复使用^[114]. 首次报道了 WO₃-MCF 介孔催化剂的合成, 该催化剂中钨物种以高度隔离的四面体配位形式、以 W-O-Si 键结合于载体上. 该催化剂在以 H₂O₂ 为氧化剂的环 1,5-二辛烯环氧化反应中具有较好的催化活性, 且催化剂可以重复利用^[115]. 在介孔二氧化硅 SBA-15 孔道内原位合成了侧向尺度小于 9 nm 的 Mg-Al 层状双氢氧化物纳米微晶碱催化剂, 该催化剂在醇醛缩合反应中性能优异^[116].

在纳米合金催化剂、磁性催化材料等制备方面也取得了一些进展. 在微乳液中以硼氢化物还原 Co²⁺ 制备了尺寸均一的 Co-B 纳米合金催化剂, 通过改变微乳液中环己烷的量可以在 6~20 nm 间调节合金粒子的尺寸. 在肉桂醛加氢反应中, 上述催化剂比通常在水溶液中合成的 Co-B 合金具有更高的催化活性和选择性^[117]. 通过 Pd²⁺与无定形 Ni-B 合金间的置换反应, 制备了 Pd/Ni-B 双金属纳米催化剂, 与 Pd 同 Ni-B 的物理混合物以及 Pd 与 Ni 纳米晶体置换所得的催化剂相比较, 该催化剂在氯苯加氢脱氯反应中具有优异的催化性能. 表征揭示表面形成了 Pd-Ni-B 合金, 该表面合金物种抗氯毒化且有利于产物脱附^[118]. 在腈等有机化合物的加氢反应中, 一般贵金属催化剂具有较高的活性. 研究发现磷钼(MoP)催化剂也可催化腈类加氢制胺. 通过程序控温还原磷钼酸盐可以制备 Mo/P 比可调的磷化钼催化剂, 在 H₂ 压力 > 0.2

MPa 时, 催化剂对乙腈加氢有较好活性, 且 Mo/P 比值影响产物的选择性; Mo 含量较高时, 伯胺和乙胺选择性高; 而 P 含量较高时, 二乙胺和三乙胺的选择性增加^[119]. 为便于固-液相反应中实施催化剂与产物的分离, 有关磁性纳米粒子催化剂的研究正在兴起. 利用一锅法在 PVP 存在下合成了 Ag-磁性 Fe₃O₄ 纳米复合物催化剂, 该催化剂可高效催化以特丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂的苯乙烯液相环氧化反应, 且利用磁铁可以方便将催化剂和产物分离, 进行循环使用^[120]. 将手性伯胺嫁接于磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子上, 制备了可催化醇醛缩合反应的手性双功能烯胺催化剂, 该催化剂在反应中显示了较好的活性及立体选择性, 且以磁铁分离重复使用 11 次未发现活性和立体选择性的下降^[121].

多金属氧酸盐(杂多化合物)催化剂在酸催化和选择氧化催化领域得到愈来愈多的重视. 通过在溶液中将自组装的金属氧酸盐溶液[WZn₃(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻选择性地吸附于层状氢氧化物(LDH)上, 制备了 LDH-ZnWO 新催化剂, 该催化剂在 50 °C 以 H₂O₂ 为氧化剂的烯丙醇环氧化反应中性能优良, TOF 可达 18000 h⁻¹, 且催化剂可以循环使用^[122]. 通过溶胶-凝胶-水热法制备了具有三维交叉孔道结构的介孔 H₃PW₁₂O₄₀/Ta₂O₅(孔径 3.9~5.0 nm)复合物催化剂, 该催化剂作为一种环境友好的固体酸催化剂, 可催化月桂酸和肉豆蔻酸的酯化反应、棕榈酸甘油酯的酯交换反应以及从豆油生产生物柴油, 且催化剂能够重复多次使用^[123].

通过氢氧化钴的水热过程和随后的热分解, 成功地制备了纳米片、纳米带和纳米立方体等不同形貌的 Co₃O₄. 不同形貌对应于不同的优先取向的晶面, 纳米片、纳米带和纳米立方体的优先取向晶面分别为 {112}, {011} 和 {001}, 而在甲烷燃烧反应中活性顺序为 {112} > {011} > {001}, 该工作对于制备具有不同晶面的催化剂以及研究催化性能与晶面结构间的关系提供一个范例^[124]. CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物是一类有前景的储氧材料, 但是储氧性能和热稳定性仍需改善, 通过沉淀/浸渍法将 Sr 引入 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物中, 制备出储氧性能和热稳定性均有改进的催化剂. 该催化剂表面形成了 SrZrO₃ 相, 可以有效阻止氧化物颗粒的烧结和相偏析, 从而提高了热稳定性^[125].

针对催化材料制备方法的研究也取得进展. 例如, 以单分散的 Ag、Ag₂S 和 Ag₂Se 纳米粒子作为基

本结构单元, 在表面活性剂的协助下形成三维的胶体球状结构, 然后焙烧除去表面活性剂, 可以合成有序的金属、金属硫化物、硒化物介孔材料. 该方法简便易行, 为各种金属和半导体介孔材料的合成提供了一种新途径^[126]. 以非离子型嵌段共聚物为模板剂, 在乙醇溶剂中以简便的溶胶-凝胶法, 成功地大批量合成了具有高度有序的六方介孔结构的氧化铝, 且改变合成原料和模板剂、调变 pH 值可控制介孔尺寸大小(3~7 nm), 以该方法合成的介孔氧化铝因比表面积大和孔尺寸可调变等特点, 预计在催化领域有较好的应用前景^[127]. 利用内部空气气泡来控制载体与浸润溶液的接触角而降低毛细管压力的手段成功地制备了活性金属分布各异的蛋壳型、蛋黄型和蛋白型等 Co/SiO₂ 催化剂^[128]. 采用辉光放电等离子体方法将 Co 高度分散于催化剂载体上, 制备出对费托合成反应有较高活性的 Pt 促进的 Co 基催化剂, 以该技术所制备的催化剂中钴的分散度高, 且钴物种还原度的损失小, 致使其催化活性高于常规方法制备的催化剂^[129]. 通过湿法浸渍和随后的辉光放电等离子体还原的方法成功制备了 SBA-15 限域的高分散 Pd、Pt 纳米粒子和分布均匀的 Au、Ag 纳米线^[130]. 含 Ti 分子筛在 H₂O₂ 选择氧化反应中起重要作用. 以吡啶或环己亚胺对具有三维结构的 Ti-MWW 进行后处理, 接着再焙烧, 可以制备高活性的 3D Ti-MWW 催化剂. 研究发现经过这样处理和焙烧的过程后, 催化剂内部硅羟基可减少约 40%, 催化剂的疏水性增加, 而 Ti 含量和活性位的配位状态却未发生改变, 在酮肟化和烯烃的环氧化反应中催化活性可提高约 20%^[131]. 采用一种氨水蒸发的方法制备了 Cu/SiO₂ 催化剂, 研究发现, 该方法所制得的催化剂中 Cu⁰ 与 Cu⁺ 物种协同发挥作用, 对草酸二甲酯加氢制乙二醇有良好的活性, 乙二醇收率可达 98%^[132]. 在草酸存在下, 利用水热沉积法制备了高分散的 W/γ-Al₂O₃ 和 NiW/γ-Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂, 该催化剂中金属-载体作用较弱, 促进了氧化物的硫化, 有利于形成高度堆积的 WS₂ 短片, 从而增强了加氢脱硫活性^[133]. 通过调变由水热法制备的前驱体的焙烧温度, 可以得到不同晶相的 FeO_x, 并进一步研究了不同晶相 FeO_x 负载 Au(粒径约 5 nm)催化剂在 1,4-丁二醇和 1,5-戊二醇氧化脱氢制相应内酯的反应中的催化性能的差别, 获得了有意义的结果^[134].

6 催化活性中心和催化反应机理表征

探明催化活性中心和催化反应机理对理解催化过程的本质、合理设计高效催化剂、开拓新催化反应过程具有重要意义。Mo/HZSM-5 催化剂上的甲烷无氧芳构化反应是我国学者率先报道的重要催化反应, 但有关该反应活性中心的本质一直存在争议。利用高场固体核磁技术(^{95}Mo NMR)对催化剂表面的 Mo 物种进行了直接观测, 结果表明, 当 Mo 含量较低时, 催化剂表面以 Mo-O-Al 物种为主。进一步通过与催化活性的关联, 得出了处于交换位的 Mo-O-Al 物种是甲烷直接转化反应的活性中心的结论^[135]。 β -Ni-MoO₄ 被认为是一些催化反应的活性相, 然而在室温下不稳定。在研究 NiO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ 催化剂的结构时, 首次发现过量的 Mo 物种能够促进 β -NiMoO₄ 在 γ -Al₂O₃ 表面的形成, 进而影响着催化剂的氧化还原性质和催化活性^[136]。

在催化反应机理的研究方面也取得进展。利用红外光谱和程序升温脱附技术考察了环戊二烯在 HY 和 HZSM-5 分子筛上的吸附与转化, 室温下在 HY 分子筛超笼和 HZSM-5 的孔道中的酸性位上观测到化学计量的卡宾正碳离子 C₅H₇⁺ 的形成, 而未发现低聚物产生, 这为反应中引发链裂解的关键中间体提供了证据^[137]。以原位红外光谱对丝光沸石分子筛催化

的乙炔还原 NO 的反应开展了研究, 提出了下列反应中间体和反应机理: NO 和 O₂ 先共吸附于丝光沸石催化剂上形成 NO⁺、双齿配位以及桥式吸附的硝酸盐物种, 然后再与乙炔反应生成异氰酸盐物种, 接着异氰酸盐水解为酰胺, 最后生成 N₂, H₂O 和 CO₂^[138]。利用原位拉曼光谱和原位 XRD 技术研究了 Rh/Al₂O₃ 和 Ru/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化(POM)制合成气的反应机理, 结果显示, POM 发生前催化剂均处于氧化状态, 一旦 POM 发生金属氧化态均迅速改变, 而由于 Ru-O 和 Rh-O 键强的差异导致两种催化剂表面氧的覆盖度不一样, 从而使合成气的生成路径有所不同^[139]。通过 ¹³C 标记的甲醇与乙烯、丙烯和苯乙烯的同系化, 研究了 ZSM-22 催化的烯烃同系化历程, 同位素示踪观测到烯烃链在逐步增长, 这一结果有助于理解 MTO 初期产物的形成^[140]。利用智能型高精度重量分析仪, 研究了探针分子异丙苯在介孔结构的 ZSM-5 中的扩散与吸附过程, 与通常的 ZSM-5 相比, 异丙苯在具有介孔结构的 ZSM-5 中的扩散系数提高 2~3 个数量级, 而且其扩散-脱附活化能降低 4.6 倍, 因此尽管介孔 ZSM-5 的强 B 酸量减少了, 在转化重油时其低碳烯烃的总收率仍会增加 2.47%(质量分数)^[141]。

参考文献

- Li Y, An D L, Zhang Q H, et al. Copper-catalyzed selective oxidation of methane by oxygen: Studies on catalytic behavior and functioning mechanism of CuO_x/SBA-15. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 13700—13708
- Yang X J, Feng R M, Ji W J, et al. Characterization and evaluation of Mo-V-Te-Nb mixed metal oxide catalysts fabricated via hydrothermal process with ultrasonic pretreatment for propane partial oxidation. *J Catal*, 2008, 253: 57—65
- Yang S F, Zhu W M, Zhang Q H, et al. Iron-catalyzed propylene epoxidation by nitrous oxide: Effect of boron on structure and catalytic behavior of alkali metal ion-modified FeO_x/SBA-15. *J Catal*, 2008, 254: 251—262
- Zhu W M, Zhang Q H, Wang Y. Cu(I)-catalyzed epoxidation of propylene by molecular oxygen. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 7731—7734
- Sun K Q, Xia H A, Feng Z C, et al. Active sites in Fe/ZSM-5 for nitrous oxide decomposition and benzene hydroxylation with nitrous oxide. *J Catal*, 2008, 254: 383—396
- Xia H A, Sun K Q, Fan F T, et al. Effect of extra-framework gallium on the structure of iron species in Fe/ZSM-5. *J Catal*, 2008, 259: 269—275
- Li Y, Xia H A, Fan F T, et al. Iron-functionalized Al-SBA-15 for benzene hydroxylation. *Chem Commun*, 2008, 6: 774—776
- Li Y, Feng Z C, van Santen R A, et al. Surface functionalization of SBA-15-ordered mesoporous silicas: Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide. *J Catal*, 2008, 255: 190—196
- Zhang H D, Liu Z M, Feng Z C, et al. Effective silica supported Sb-V mixed oxide catalyst for selective oxidation of methanol to formaldehyde. *J Catal*, 2008, 260: 295—304
- Liu B S, Chang R Z, Jiang L, et al. Preparation and high performance of La₂O₃-V₂O₅/MCM-41 catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of CO₂. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 15490—15501
- Chen M, Xu J, Su F Z, et al. Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia-alumina solid solution catalysts. *J Catal*, 2008, 256: 293—300
- Qian K, Huang W X, Fang J, et al. Low-temperature CO oxidation over Au/ZnO/SiO₂ catalysts: Some mechanism insights. *J Catal*, 2008, 255: 269—278

- 13 Wang L C, Huang X S, Liu Q, et al. Gold nanoparticles deposited on manganese(III) oxide as novel efficient catalyst for low temperature CO oxidation. *J Catal*, 2008, 259: 66—74
- 14 Yu K, Wu Z C, Zhao Q R, et al. High-temperature-stable Au@SnO₂ core/shell supported catalyst for CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 2244—2247
- 15 Liu X Y, Wang A Q, Wang X D, et al. Au-Cu alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation. *Chem Commun*, 2008, 27: 3187—3189
- 16 Liu H Y, Ma D, Blackley R A, et al. Highly active mesostructured silica hosted silver catalysts for CO oxidation using the one-pot synthesis approach. *Chem Commun*, 2008, 23: 2677—2679
- 17 Huang Y Q, Wang A Q, Li L, et al. “Ir-in-ceria”: A highly selective catalyst for preferential CO oxidation. *J Catal*, 2008, 255: 144—152
- 18 Pu Z Y, Liu X S, Jia A P, et al. Enhanced activity for CO oxidation over Pr- and Cu-doped CeO₂ catalysts: Effect of oxygen vacancies. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 15045—15051
- 19 Luo J Y, Meng M, Li X, et al. Mesoporous Co₃O₄-CeO₂ and Pd/Co₃O₄-CeO₂ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. *J Catal*, 2008, 254: 310—324
- 20 Liang S H, Teng F, Bulgan G, et al. Effect of phase structure of MnO₂ nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5307—5315
- 21 Lu S L, Lonergan W W, Bosco J P, et al. Low temperature hydrogenation of benzene and cyclohexene: A comparative study between γ -Al₂O₃ supported PtCo and PtNi bimetallic catalysts. *J Catal*, 2008, 259: 260—268
- 22 Liang M H, Wang X D, Liu H Q, et al. Excellent catalytic properties over nanocomposite catalysts for selective hydrogenation of halonitrobenzenes. *J Catal*, 2008, 255: 335—342
- 23 Wang F, Liu J H, Xu X L. Layered material gamma-ZrP supported platinum catalyst for liquid-phase reaction: A highly active and selective catalyst for hydrogenation of the nitro group in para-chloronitrobenzene. *Chem Commun*, 2008, 17: 2040—2042
- 24 Tang T D, Yin C Y, Wang L F, et al. Good sulfur tolerance of a mesoporous beta zeolite-supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics. *J Catal*, 2008, 257: 125—133
- 25 Li H, Chu D S, Liu J, et al. A novel ruthenium-phosphorus amorphous alloy catalyst for maltose hydrogenation to maltitol. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 829—836
- 26 Meng Q, Li H, Li H X. Self-assembly of mesoporous ruthenium-boron amorphous alloy catalysts with enhanced activity in maltose hydrogenation to maltitol. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11448—11453
- 27 Xiao C X, Cai Z P, Wang T, et al. Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium nanocluster catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 746—749
- 28 Chen W, Fan Z L, Pan X L, et al. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9414—9419
- 29 Xiong H F, Zhang Y H, Wang S G, et al. Preparation and catalytic activity for Fischer-Tropsch synthesis of Ru nanoparticles confined in the channels of mesoporous SBA-15. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9706—9709
- 30 Lu Y, Chen J C, Liu Y, et al. Highly sulfur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications. *J Catal*, 2008, 254: 39—48
- 31 Cai W J, Wang F G, Zhan E S, et al. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. *J Catal*, 2008, 257: 96—107
- 32 Zhu L J, Guo P J, Chu X W, et al. An environmentally benign and catalytically efficient non-pyrophoric Ni catalyst for aqueous-phase reforming of ethylene glycol. *Green Chem*, 2008, 10: 1323—1330
- 33 Zhou X C, Huang Y J, Xing W, et al. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd-Au/C and Pd-Ag/C. *Chem Commun*, 2008, 30: 3540—3542
- 34 Ji N, Zhang T, Zheng M Y, et al. Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8510—8513
- 35 Hu S Q, Zhang Z F, Zhou Y X, et al. Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials. *Green Chem*, 2008, 10: 1280—1283
- 36 Liang X, Liu C J, Kuai P Y. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over argon plasma reduced Pd/Al₂O₃. *Green Chem*, 2008, 10: 1318—1322
- 37 Chai S H, Wang H P, Liang Y, et al. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. *Green Chem*, 2008, 10: 1087—1093
- 38 Mei C S, Wen P Y, Liu Z C, et al. Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5. *J Catal*, 2008, 258: 243—249
- 39 Liu X J, Zhang W P, Liu S L, et al. Olefin metathesis over heterogeneous catalysts: Interfacial interaction between Mo species and a H β -Al₂O₃ composite support. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5955—5960
- 40 He J, Xie G Q, Lu J Q, et al. Effect of calcination temperature on CrO_x-Y₂O₃ catalysts for fluorination of 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane to 1,1,1,2-tetrafluoroethane. *J Catal*, 2008, 253: 1—10

- 41 Wang H, Wang A Q, Wang X D, et al. One-pot synthesized MoC imbedded in ordered mesoporous carbon as a catalyst for N_2H_4 decomposition. *Chem Commun*, 2008, 22: 2565—2567
- 42 Yin F X, Ji S F, Wu P Y, et al. Deactivation behavior of Pd-based SBA-15 mesoporous silica catalysts for the catalytic combustion of methane. *J Catal*, 2008, 257: 108—116
- 43 Wang Y G, Ren J W, Wang Y Q, et al. Nanocasted synthesis of mesoporous $LaCoO_3$ perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 15293—15298
- 44 Luo J Y, Meng M, Zha Y Q, et al. Identification of the active sites for CO and C_3H_8 total oxidation over nanostructured $CuO-CeO_2$ and $Co_3O_4-CeO_2$ catalysts. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 8694—8701
- 45 Liu J, Zhao Z, Xu C M, et al. The structures, adsorption characteristics of La-Rb-Cu-O perovskite-like complex oxides, and their catalytic performances for the simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5930—5941
- 46 Xu S C, Li J H, Yang D, et al. Promotional mechanism of sulfation on selective catalytic reduction of NO by methane in excess oxygen: A comparative study of Rh/Al_2O_3 and $Rh/Al_2O_3/SO_4^{2-}$. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16052—16059
- 47 Li Y, Cheng H, Li D Y, et al. WO_3/CeO_2-ZrO_2 , a promising catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH_3 in diesel exhaust. *Chem Commun*, 2008, 12: 1470—1472
- 48 Liu F D, He H, Zhang C B. Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 in the medium temperature range. *Chem Commun*, 2008, 17: 2043—2045
- 49 Zhang F X, Miao S, Yang Y L, et al. Size-dependent hydrogenation selectivity of nitrate on Pd-Cu/ TiO_2 catalysts. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 7665—7671
- 50 Liu Q, Cui Z M, Ma Z, et al. Highly active and stable material for catalytic hydrodechlorination using ammonia-treated carbon nanofibers as Pd supports. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1199—1203
- 51 Li B R, Guo W P, Yuan S P, et al. A theoretical investigation into the thiophene-cracking mechanism over pure Brønsted acidic zeolites. *J Catal*, 2008, 253: 212—220
- 52 Cheng W G, Wang X S, Li G, et al. Highly efficient epoxidation of propylene to propylene oxide over TS-1 using urea + hydrogen peroxide as oxidizing agent. *J Catal*, 2008, 255: 343—346
- 53 Yang X L, Gao R H, Dai W L, et al. Influence of tungsten precursors on the structure and catalytic properties of $WO_3/SBA-15$ in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3819—3826
- 54 Chen J, Zhang Q H, Wang Y, et al. Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 453—464
- 55 Wang L C, Liu Y M, Chen M, et al. MnO_2 nanorod supported gold nanoparticles with enhanced activity for solvent-free aerobic alcohol oxidation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6981—6987
- 56 Xie Y, Zhang Z F, Hu S Q, et al. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in supercritical CO_2 catalyzed by perruthenate immobilized on polymer supported ionic liquid. *Green Chem*, 2008, 10: 278—282
- 57 Li F, Chen J, Zhang Q H, et al. Hydrous ruthenium oxide supported on Co_3O_4 as efficient catalyst for aerobic oxidation of amines. *Green Chem*, 2008, 10: 553—562
- 58 Hu Y, Yu Y Y, Hou Z S, et al. Biphasic hydrogenation of olefins by functionalized ionic liquid-stabilized palladium nanoparticles. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 2077—2085
- 59 Xiang Y Z, Ma L, Lu C S, et al. Aqueous system for the improved hydrogenation of phenol and its derivatives. *Green Chem*, 2008, 10: 939—943
- 60 Su F Z, He L, Ni J, et al. Efficient and chemoselective reduction of carbonyl compounds with supported gold catalysts under transfer hydrogenation conditions. *Chem Commun*, 2008, 30: 3531—3533
- 61 Zhou W, He D H. Lengthening alkyl spacers to increase SBA-15-anchored Rh-P complex activities in 1-octene hydroformylation. *Chem Commun*, 2008, 44: 5839—5841
- 62 Liu G H, Yao M, Zhagn F, et al. Facile synthesis of a mesoporous silica-supported catalyst for Ru-catalyzed transfer hydrogenation of ketones. *Chem Commun*, 2008, 3: 347—349
- 63 Liu G H, Yao M, Wang J Y, et al. Enantioselective hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by a mesoporous silica-supported iridium catalyst. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 1464—1468
- 64 Zhang H D, Wang Y M, Zhang L, et al. Enantioselective epoxidation of β -methylstyrene catalyzed by immobilized $Mn(salen)$ catalysts in different mesoporous silica supports. *J Catal*, 2008, 256: 226—236
- 65 Tan R, Yin D H, Yu N Y, et al. Ionic liquid-functionalized salen $Mn(III)$ complexes as tunable separation catalysts for enantioselective epoxidation of styrene. *J Catal*, 2008, 255: 287—295
- 66 Yu P, He J, Yang L, et al. Stepwise fabrication and architecture of heterogeneous 9-thiourea epiquinine catalyst with excellent enantioselectivity in the asymmetric Friedel-Crafts reaction of indoles with imines. *J Catal*, 2008, 260: 81—85
- 67 Liu J H, Chen J, Xia C G. A simple and efficient recyclable phosphine-free catalytic system for alkoxyacylation and carbonylative Sonogashira coupling reactions of aryl iodides. *J Catal*, 2008, 253: 50—56
- 68 Li L, Shi J L. Synthesis of rhodium colloidal nano-coating grafted mesoporous silica composite and its application as efficient environmentally benign catalyst for Heck-type reaction of arylboronic acids. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 667—672

- 69 Han W, Liu C, Jin Z L. Aerobic ligand-free Suzuki coupling reaction of aryl chlorides catalyzed by in situ generated palladium nanoparticles at room temperature. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 501—508
- 70 Ma X M, Zhou Y X, Zhang J C, et al. Solvent-free Heck reaction catalyzed by a recyclable Pd catalyst supported on SBA-15 via an ionic liquid. *Green Chem*, 2008, 10: 59—66
- 71 Wu G P, Chen T, Zong X, et al. Suppressing CO formation by anion adsorption and Pt deposition on TiO₂ in H₂ production from photocatalytic reforming of methanol. *J Catal*, 2008, 253: 225—227
- 72 Zhang J, Xu Q, Feng Z C, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1766—1769
- 73 Ma G J, Yan H J, Shi J Y, et al. Direct splitting of H₂S into H₂ and S on CdS-based photocatalyst under visible light irradiation. *J Catal*, 2008, 260: 134—140
- 74 Zong X, Yan H J, Wu G P, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7176—7177
- 75 Tian G H, Fu H G, Jing L Q, et al. Preparation and characterization of stable biphasic TiO₂ photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3083—3089
- 76 An H Q, Zhu B L, Li J X, et al. Synthesis and characterization of thermally stable nanotubular TiO₂ and its photocatalytic activity. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18772—18775
- 77 Li W, Liu C, Zhou Y X, et al. Enhanced photocatalytic activity in anatase/TiO₂(B) core-shell nanofiber. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 20539—20545
- 78 Wang Y, Wang Y, Meng Y L, et al. A highly efficient visible-light-activated photocatalyst based on bismuth- and sulfur-codoped TiO₂. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6620—6626
- 79 Zhou J K, Lv L, Yu J Q, et al. Synthesis of self-organized polycrystalline F-doped TiO₂ hollow microspheres and their photocatalytic activity under visible light. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5316—5321
- 80 Zhang G K, Ding X M, Hu Y J, et al. Photocatalytic degradation of 4BS dye by N,S-codoped TiO₂ pillared montmorillonite photocatalysts under visible-light irradiation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17994—17997
- 81 Chen X F, Wang X C, Hou Y D, et al. The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ under visible light irradiation. *J Catal*, 2008, 255: 59—67
- 82 Liu G, Zhao Y N, Sun C H, et al. Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4516—4520
- 83 Jiang Z, Yang F, Luo N J, et al. Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. *Chem Commun*, 2008, 47: 6372—6374
- 84 Huo Y N, Bian Z F, Zhang X Y, et al. Highly active TiO_{2-x}N_x visible photocatalyst prepared by N-doping in Et₃N/EtOH fluid under supercritical conditions. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6546—6550
- 85 Gu D E, Lu Y, Yang B C, et al. Facile preparation of micro-mesoporous carbon-doped TiO₂ photocatalysts with anatase crystalline walls under template-free condition. *Chem Commun*, 2008, 21: 2453—2455
- 86 Yang X, Wang Y H, Xu L L, et al. Silver and indium oxide codoped TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11481—11489
- 87 He Z Q, Xu X, Song S, et al. A visible light-driven titanium dioxide photocatalyst codoped with lanthanum and iodine: An application in the degradation of oxalic acid. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16431—16437
- 88 Wang H Q, Li G H, Jia L C, et al. Controllable preferential-etching synthesis and photocatalytic activity of porous ZnO nanotubes. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11738—11743
- 89 Qiu X Q, Li L P, Zheng J, et al. Origin of the enhanced photocatalytic activities of semiconductors: A case study of ZnO doped with Mg²⁺. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 12242—12248
- 90 Zeng J, Xin M D, Li K W, et al. Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ nanocrystals. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4159—4167
- 91 Cao F, Shi W D, Zhao L J, et al. Hydrothermal synthesis and high photocatalytic activity of 3D wurtzite ZnSe hierarchical nanostructures. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17095—17101
- 92 Wu H Q, Wang Q Y, Yao Y Z, et al. Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of carbon nanotube/zinc sulfide heterostructures. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16779—16783
- 93 Wang J, Chen F, Zhou X P. Photocatalytic degradation of acetone over a V₂O₅/LaF₃ catalyst under visible light. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9723—9729
- 94 Zhang L W, Fu H B, Zhang C, et al. Effects of Ta⁵⁺ substitution on the structure and photocatalytic behavior of the Ca₂Nb₂O₇ photocatalyst. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3126—3133
- 95 Shang M, Wang W Z, Sun S M, et al. Bi₂WO₆ nanocrystals with high photocatalytic activities under visible light. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10407—10411
- 96 Ji P F, Zhang J L, Chen F, et al. Ordered mesoporous CeO₂ synthesized by nanocasting from cubic Ia3d mesoporous MCM-48 silica: Formation, characterization and photocatalytic activity. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17809—17813

- 97 Zheng Y H, Chen C Q, Zhan Y Y, et al. Photocatalytic activity of Ag/ZnO heterostructure nanocatalyst: Correlation between structure and property. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10773—10777
- 98 Wang P, Huang B B, Qin X Y, et al. Ag@AgCl: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7931—7933
- 99 Zeng H B, Liu P S, Cai W P, et al. Controllable Pt/ZnO porous nanocages with improved photocatalytic activity. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19620—19624
- 100 Chen X, Zhu H Y, Zhao J C, et al. Visible-light-driven oxidation of organic contaminants in air with gold nanoparticle catalysts on oxide supports. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5353—5356
- 101 Zhang M, Chen C C, Ma W H, et al. Visible-light-induced aerobic oxidation of alcohols in a coupled photocatalytic system of dye-sensitized TiO₂ and TEMPO. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9730—9733
- 102 Liao H G, Jiang Y X, Zhou Z Y, et al. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9100—9103
- 103 Yin H M, Zhou C Q, Xu C X, et al. Aerobic oxidation of D-glucose on support-free nanoporous gold. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9673—9678
- 104 Xu S B, Yang Q. Well-dispersed water-soluble Pd nanocrystals: Facile reducing synthesis and application in catalyzing organic reactions in aqueous media. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 13419—13425
- 105 Zhao C, Gan W J, Fan X B, et al. Aqueous-phase biphasic dehydroaromatization of bio-derived limonene into p-cymene by soluble Pd nanocluster catalysts. *J Catal*, 2008, 254: 244—250
- 106 Ou G N, Xu L, He B Y, et al. Enhanced stability of charged dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles in ionic liquids. *Chem Commun*, 2008, 35: 4210—4212
- 107 Xing R, Liu Y M, Wu H H, et al. Preparation of active and robust palladium nanoparticle catalysts stabilized by diamine-functionalized mesoporous polymers. *Chem Commun*, 2008, 47: 6297—6299
- 108 Wu L, Li Z W, Zhang F, et al. Air-stable and highly active dendritic phosphine oxide-stabilized palladium nanoparticles: Preparation, characterization and applications in the carbon-carbon bond formation and hydrogenation reactions. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 846—862
- 109 Miao S D, Zhang C L, Liu Z M, et al. Highly efficient nanocatalysts supported on hollow polymer nanospheres: Synthesis, characterization, and applications. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 774—780
- 110 Zhang M C, Zhang W Q. Pd nanoparticles immobilized on pH-responsive and chelating nanospheres as an efficient and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6245—6252
- 111 Pan X L, Bao X H. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2008, 47: 6271—6281
- 112 Zhang C X, Chen P, Liu J, et al. Ag microparticles embedded in Si nanowire arrays: A novel catalyst for gas-phase oxidation of high alcohol to aldehyde. *Chem Commun*, 2008, 28: 3290—3292
- 113 Ma Z, Liu Q, Cui Z M, et al. Parallel array of Pt/polyoxometalates composite nanotubes with stepwise inside diameter control and its application in catalysis. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 8875—8880
- 114 Chen X C, Hou Y Q, Wang H, et al. Facile deposition of Pd nanoparticles on carbon nanotube microparticles and their catalytic activity for Suzuki coupling reactions. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 8172—8176
- 115 Gao R H, Yang X L, Dai W L, et al. High-activity, single-site mesoporous WO₃-MCF materials for the catalytic epoxidation of cycloocta-1,5-diene with aqueous hydrogen peroxide. *J Catal*, 2008, 256: 259—267
- 116 Li L, Shi J L. *In situ* assembly of layered double hydroxide nano-crystallites within silica mesopores and its high solid base catalytic activity. *Chem Commun*, 2008, 8: 996—998
- 117 Li H, Liu J, Xie S H, et al. Highly active Co-B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion. *J Catal*, 2008, 259: 104—110
- 118 Wu Z J, Zhang M H, Zhao Z F, et al. Synthesis of a Pd on Ni-B nanoparticle catalyst by the replacement reaction method for hydrodechlorination. *J Catal*, 2008, 256: 323—330
- 119 Yang P F, Jiang Z X, Ying P L, et al. Effect of surface composition on the catalytic performance of molybdenum phosphide catalysts in the hydrogenation of acetonitrile. *J Catal*, 2008, 253: 66—73
- 120 Zhang D H, Li G D, Li J X, et al. One-pot synthesis of Ag-Fe₃O₄ nanocomposite: A magnetically recyclable and efficient catalyst for epoxidation of styrene. *Chem Commun*, 2008, 29: 3414—3416
- 121 Luo S Z, Zheng X X, Cheng J P. Asymmetric bifunctional primary aminocatalysis on magnetic nanoparticles. *Chem Commun*, 2008, 44: 5719—5721
- 122 Liu P, Wang H, Feng Z C, et al. Direct immobilization of self-assembled polyoxometalate catalyst in layered double hydroxide for heterogeneous epoxidation of olefins. *J Catal*, 2008, 256: 345—348
- 123 Xu L L, Wang Y H, Yang X, et al. Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst and its application for biodiesel production by esterification and transesterification. *Green Chem*, 2008, 10: 746—755
- 124 Hu L H, Peng Q, Li Y D. Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16136—16137

- 125 Fan J, Weng D, Wu X D, et al. Modification of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitated/impregnated Sr: Effect on the microstructure and oxygen storage capacity. *J Catal*, 2008, 258: 177—186
- 126 Wang D S, Xie T, Peng Q, et al. Ag, Ag₂S, and Ag₂Se nanocrystals: Synthesis, assembly, and construction of mesoporous structures. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4016—4022
- 127 Yuan Q, Yin A X, Luo C, et al. Facile synthesis for ordered mesoporous γ -Aluminas with high thermal stability. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3465—3472
- 128 Li J W, Ding Y J, Li X M, et al. New method for the preparation of nonuniform distributed Co/SiO₂ catalysts. *Chem Commun*, 2008, 45: 5954—5956
- 129 Chu W, Wang L N, Chernavskii P A, et al. Glow-discharge plasma-assisted design of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5052—5055
- 130 Wang Z J, Xie Y B, Liu C J. Synthesis and characterization of noble metal (Pd, Pt, Au, Ag) nanostructured materials confined in the channels of mesoporous SBA-15. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19818—19824
- 131 Wang L L, Liu Y M, Xie W, et al. Improving the hydrophobicity and oxidation activity of Ti-MWW by reversible structural rearrangement. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6132—6138
- 132 Chen L F, Guo P J, Qiao M H, et al. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. *J Catal*, 2008, 257: 172—180
- 133 Wang H, Fan Y, Shi G, et al. Preparation of hydrotreating catalysts via an oxalic acid-assisted hydrothermal deposition method. *J Catal*, 2008, 260: 119—127
- 134 Huang J, Dai W L, Fan K N. Support effect of new Au/FeO_x catalysts in the oxidative dehydrogenation of α,ω -diols to lactones. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16110—16117
- 135 Zheng H, Ma D, Bao X H, et al. Direct observation of the active center for methane dehydroaromatization using an ultrahigh field ⁹⁵Mo NMR spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3722—3723
- 136 Wang Y G, Xiong G, Liu X, et al. Structure and reducibility of NiO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effects of loading and molar ratio. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17265—17271
- 137 Long J L, Wang X X, Ding Z X, et al. Cyclopentadiene transformation over H-form zeolites: TPD and IR studies of the formation of a monomeric cyclopentenyl carbenium ion intermediate and its role in acid-catalyzed conversions. *J Catal*, 2008, 255: 48—58
- 138 Li G F, Wang X P, Jia C Y, et al. An *in situ* Fourier transform infrared study on the mechanism of NO reduction by acetylene over mordenite-based catalysts. *J Catal*, 2008, 257: 291—296
- 139 Liu Y, Huang F Y, Li J M, et al. *In situ* Raman study on the partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts. *J Catal*, 2008, 256: 192—203
- 140 Cui Z M, Liu Q, Ma Z, et al. Direct observation of olefin homologations on zeolite ZSM-22 and its implications to methanol to olefin conversion. *J Catal*, 2008, 258: 83—86
- 141 Zhao L, Shen B J, Gao J S. Investigation on the mechanism of diffusion in mesopore structured ZSM-5 and improved heavy oil conversion. *J Catal*, 2008, 258: 228—234

The basic research progress of catalytic chemistry in China in 2008 based on the published papers

GAO FeiXue¹, YANG JunLin¹ & WANG Ye²

¹ Department of Chemical Sciences, the National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China

² State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

This review highlights fundamental research progress in catalysis discipline in China in 2008 based on the scientific papers published in some prestigious international journals related to catalysis. The present review mainly includes the following aspects: catalysis for energy and chemical processes, environmental catalysis, green catalysis, chiral catalysis, heterogeneous catalysis for organic synthesis, photocatalysis, novel catalytic materials and catalyst synthetic methods, characterizations of active sites and reaction mechanisms.

2008, catalytic chemistry, basic research progress

doi: 10.1360/972009-741