

La₂O₃助剂对 Au/TiO₂ 催化肉桂醛选择性加氢性能的影响

刘迎新^{1,*}, 孟令富¹, 魏作君², 时洪涛¹

¹浙江工业大学催化加氢研发基地, 浙江杭州 310032

²浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江杭州 310027

摘要: 以溶胶-凝胶法制得的 TiO₂ 和 La₂O₃-TiO₂ 为载体, 采用沉积-沉淀法制备了一系列 Au 催化剂, 用于肉桂醛选择性加氢反应, 并运用 N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射、高分辨率透射电镜、程序升温还原和 X 射线光电子能谱等方法对催化剂进行了表征, 系统考察了 La₂O₃ 含量对 Au/TiO₂ 催化剂物化性质和催化性能的影响。结果表明, 适量 La₂O₃ 助剂 (10%~15%) 的掺杂可显著提高 Au/TiO₂ 催化剂的加氢活性和肉桂醇选择性。表征结果显示, La₂O₃ 的加入可增大催化剂的比表面积, 抑制 TiO₂ 晶粒长大, 增强 Au 与载体间的相互作用, 提高催化剂表面 Au 纳米粒子尺寸的均匀度; Au/TiO₂ 催化剂表面的 Au 物种主要以 Au⁰ 存在, 而在 La₂O₃ 掺杂的 Au/TiO₂ 催化剂表面还存在少量的 Au³⁺ 物种。

关键词: 金; 负载型催化剂; 氧化镧; 助剂; 肉桂醛; 选择性加氢; 肉桂醇

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-02-21. 接受日期: 2011-04-27.

*通讯联系人: 电话/传真: (0571)88320064; 电子信箱: yxliu@zjut.edu.cn

基金来源: 浙江省自然科学基金 (Y4100671).

Effect of La₂O₃ Promoter on the Performance of Au/TiO₂ Catalyst for Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde

LIU Yingxin^{1,*}, MENG Lingfu¹, WEI Zuojun², SHI Hongtao¹

¹Research and Development Base of Catalytic Hydrogenation, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China

²Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract: Using TiO₂ and La₂O₃-doped TiO₂ as supports, which were prepared by the sol-gel method, a series of Au catalysts were prepared by the deposition-precipitation method. Their catalytic performance for selective hydrogenation of cinnamaldehyde was tested and their physical and chemical properties were investigated by the techniques of N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy, temperature-programmed reduction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that a moderate amount of La₂O₃ (10%–15%) can obviously improve the catalytic activity and selectivity of Au/TiO₂ for the hydrogenation. The presence of La₂O₃ in TiO₂ increases its surface area, restrains the growth of TiO₂ crystallites, enhances the interaction between Au and support, and makes the particle size distribution of Au crystallites more evenly. The Au on the surface of Au/TiO₂ exists mainly as Au⁰, but on the La₂O₃ doped catalyst there is a small portion of Au³⁺ species besides Au⁰.

Key words: gold; supported catalyst; lanthanum oxide; promoter; cinnamaldehyde; selective hydrogenation; cinnamyl alcohol

Received 21 February 2011. Accepted 27 April 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-571-88320064; E-mail: yxliu@zjut.edu.cn

This work was supported by Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Y4100671).

α,β -不饱和醇是一类重要的医药中间体和化工原料。由 α,β -不饱和醛选择性催化加氢是制备 α,β -不饱和醇的一种绿色反应工艺, 有很好的原子经济性

和应用前景。由于 α,β -不饱和醛分子中存在共轭的 C=C 键和 C=O 键, 其中 C=O 的键能较大, 因此研制选择性氢化 C=O 键得到相应不饱和醇的催化剂具

有一定挑战性,备受人们关注;已相继开发出Pt^[1~4], Ru^[5], Ir^[6]和Co^[7~9]等催化剂,但选择性大都较差。

研究发现,负载型纳米Au催化剂在 α,β -不饱和醛选择性加氢反应中具有较高的C=O键加氢选择性^[10],如Au/ZnO, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/FeOOH, Au/ γ -Al₂O₃, Au/CeO₂和Au/Mg_xAlO等^[10~22];但上述这些二元Au催化剂在制备和反应过程中常出现Au纳米粒子团聚,进而影响其催化性能^[14]。

大量研究表明,添加合适的助剂可有效提高催化剂活性组分的分散度和热稳定性,从而提高其催化性能。La₂O₃是一种有效的催化剂助剂^[23,24];少量的掺杂可显著提高Au/TiO₂催化剂催化氧化CO的活性^[25,26]。而La₂O₃促进的Au催化剂在催化加氢方面的应用鲜见报道。本文采用溶胶-凝胶法制备了TiO₂和La₂O₃掺杂的TiO₂载体,然后用沉积-沉淀法制备出Au/TiO₂, Au/La₂O₃和Au/La₂O₃-TiO₂催化剂,系统考察了La₂O₃含量对Au/TiO₂催化肉桂醛液相选择性加氢性能的影响,考察了La₂O₃助剂对Au催化剂粒径和金属-载体相互作用的影响及其与肉桂醛加氢性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备TiO₂和La₂O₃-TiO₂。在烧杯中加入24 ml钛酸丁酯和2.4 ml冰醋酸,搅拌下缓慢加入27 ml无水乙醇得到混合溶液A;将13 ml无水乙醇与2 ml去离子水混合得溶液B。将溶液A置于40℃水浴中,搅拌下缓慢滴加溶液B,用硝酸调节pH维持在2~3。滴完后继续搅拌0.5 h使其混合均匀,室温静置3 h左右变为凝胶。然后在80℃干燥5 h,研磨后在500℃焙烧4 h,得到TiO₂载体。将不同量硝酸镧分别溶于上述溶液A中,从而制得不同La₂O₃含量的La₂O₃-TiO₂载体。在500℃焙烧硝酸镧4 h制得La₂O₃。

采用沉积-沉淀法制备Au催化剂。量取一定量的HAuCl₄溶液(4.856 mmol/L)置于50 ml烧杯中,在70℃水浴中磁力搅拌,同时滴加NaOH溶液(1 mol/L),当HAuCl₄溶液pH=7.0左右时,加入计量的载体并继续搅拌,同时滴加NaOH溶液直至pH=8.0,反应2 h后停止搅拌,室温静置12 h。然后洗涤、过滤,直到用AgNO₃检测不到Cl⁻为止。样品在100

℃干燥12 h,在300℃焙烧4 h,再在200℃用H₂还原3 h,即得Au催化剂。其中Au含量为2%。

1.2 催化剂的表征

X射线衍射(XRD)测定在X'Pert PRO型X射线粉末衍射仪上进行。Cu K α 1靶($\lambda=0.15405$ nm),管电压40 kV,管电流40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$,扫描速率3°/min。采用N₂吸附法在Micromeritics公司ASAP 2020型自动吸附仪上测定催化剂的比表面积及孔结构。

H₂程序升温还原(H₂-TPR)测试在FINESORB-3010型程序升温化学吸附仪上进行。称取0.1 g样品先在Ar气中200℃预处理2 h,然后降至50℃,切换成20% H₂-80% Ar混合气作为还原气(流量40 ml/min),以10℃/min升温至700℃,TCD检测耗H₂量。

高分辨率透射电镜(HRTEM)测试在荷兰Philips-FEI公司Tecnai G2 F30 S-Twin型高分辨率透射电子显微镜上进行。加速电压300 kV。样品溶于无水乙醇中高倍稀释后滴于铜网上进行测定。

催化剂表面元素的价态由日本Shimadzu-Kratos AXIS Ultra DLD型X射线光电子能谱仪(XPS)确定。Al K α 激发源($h\nu=1486.6$ eV),所有元素的结合能均以污染碳C 1s(284.8 eV)进行校正。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的评价在100 ml不锈钢制高压釜中进行。将2.5 ml肉桂醛溶于50 ml异丙醇,加到高压釜中,并加入已还原的Au催化剂0.5 g。通H₂多次以置换釜内空气,然后通H₂升压至2.0 MPa,缓慢升温到120℃,并调节搅拌器转速至1000 r/min。开始计时,每隔一定时间取样,在安捷伦GC6820型气相色谱仪上分析,HP-5毛细管柱, FID检测器。

2 结果与讨论

2.1 Au催化剂上肉桂醛选择性加氢反应性能

表1为不同Au催化剂上肉桂醛选择性加氢反应性能。可以看出,Au/TiO₂催化剂的活性和肉桂醇选择性较低。随着TiO₂中La₂O₃掺杂量的增加,催化剂的活性和肉桂醇选择性逐渐升高,至15%时,催化剂活性仍有增高,但肉桂醇选择性则有所下降。继续增加La₂O₃含量,催化剂活性明显下降。这可能是由于过多的La₂O₃沉积在TiO₂晶粒表面,阻碍

表 1 不同 Au 催化剂上肉桂醛选择性加氢反应性能
Table 1 Performance of different Au catalysts for selective hydro-
genation of cinnamaldehyde

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		HCAL	HCOL	COL
Au/TiO ₂	47.2	23.7	18.9	37.6
Au/5%La ₂ O ₃ -TiO ₂	82.5	20.8	19.8	39.0
Au/10%La ₂ O ₃ -TiO ₂	83.8	25.6	15.0	52.4
Au/15%La ₂ O ₃ -TiO ₂	87.6	27.2	14.1	49.4
Au/50%La ₂ O ₃ -TiO ₂	53.0	29.8	9.6	49.6
Au/La ₂ O ₃	20.2	69.2	20.5	6.3

Reaction conditions: cinnamaldehyde 2.5 ml, isopropanol 50 ml, cata-
lyst 0.5 g, H₂ pressure 2.0 MPa, reaction temperature 120 °C, stirring
speed 1000 r/min, reaction time 5 h.
Note: HCOL, HCOL, and COL represent hydrocinnamaldehyde, ben-
zenepropanol, and cinnamyl alcohol, respectively.

了载体 TiO₂ 与 Au 粒子间相互作用所致^[27]. 另外, Au/La₂O₃ 催化剂性能较低, 肉桂醛转化率和肉桂醇选择性分别只有 20.2% 和 6.3%.

2.2 催化剂的织构性质

表 2 为不同 Au 催化剂的孔结构性质. 可以看出, 与 Au/TiO₂ 催化剂相比, 掺杂 La₂O₃ 的催化剂的比表面积和孔体积都变大, 且随着 La₂O₃ 含量的增加而逐渐增大, 但样品平均孔径略有减小. 可见, La₂O₃ 的掺杂提高了 Au/TiO₂ 催化剂的比表面积和孔体积, 有利于 Au 纳米粒子在催化剂表面分散, 因而 Au/10%La₂O₃-TiO₂ 催化剂表现出比 Au/TiO₂ 更高的催化活性. 而 Au/La₂O₃ 催化剂比表面积较小, 平均孔径较大. 这可能是其活性不高的原因之一.

表 2 不同 Au 催化剂的孔结构性质
Table 2 Textural properties of different Au catalysts

Catalyst	<i>A</i> _{BET} /(m ² /g)	<i>V</i> _{total} /(cm ³ /g)	<i>D</i> _{pore} /nm
Au/TiO ₂	12.0	0.017	5.8
Au/5%La ₂ O ₃ -TiO ₂	27.7	0.027	3.9
Au/10%La ₂ O ₃ -TiO ₂	37.8	0.044	4.6
Au/La ₂ O ₃	13.3	0.038	11.4

2.3 催化剂的物相

图 1 为不同 Au 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, Au/TiO₂ 和不同 La₂O₃ 含量的 Au/La₂O₃-TiO₂ 样品只出现锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰; 未检测到 Au 物种的衍射峰, 表明 Au 高度分散或粒径很小, 超出了仪器检测下限 (小于 5 nm). 此外, 在各 Au/La₂O₃-TiO₂ 催化剂中均未检测到 La₂O₃ 的衍射峰, 表明 La₂O₃ 以高度分散或以无定形态存在于催化剂表面. 与 Au/TiO₂ 相比, 各 Au/La₂O₃-TiO₂ 催化剂中 TiO₂ 的衍

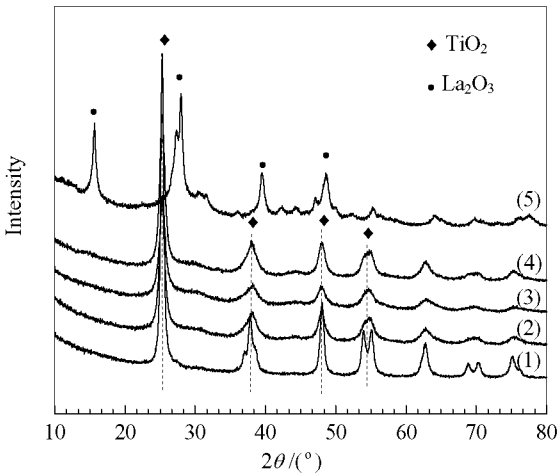


图 1 不同 Au 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different Au catalysts. (1) Au/TiO₂; (2) Au/5%La₂O₃-TiO₂; (3) Au/10%La₂O₃-TiO₂; (4) Au/15%La₂O₃-TiO₂; (5) Au/La₂O₃.

射峰强度明显减弱, 且变宽. Au/La₂O₃ 催化剂除出现助剂 La₂O₃ 的衍射峰外, 在 2θ=38.15° 和 44.3° 左右出现 Au 的衍射峰, 说明该催化剂中 Au 粒子尺寸较大.

根据谢乐公式算得各催化剂中 TiO₂ 晶粒粒径, 结果列于表 3. 可以看出, 少量 La₂O₃ 的掺杂使得 TiO₂ 的晶粒尺寸明显变小, 当 La₂O₃ 含量为 10% 时, 载体晶粒尺寸最小 (为 7.2 nm). 这可能是 La³⁺ 比较均匀地分散在 TiO₂ 纳米微晶中, 有利于表面相互作用形成 Ti-O-La 键, 从而阻止了 TiO₂ 锐钛矿晶粒的长大^[28]. 可见, 少量 La₂O₃ 的掺杂可以抑制 TiO₂ 晶粒的长大, 从而增大了催化剂的比表面积 (见表 2).

表 3 不同 Au 催化剂中 TiO₂ 的晶粒尺寸
Table 3 TiO₂ particle sizes of different Au catalysts

Catalyst	TiO ₂ particle size (nm)
Au/TiO ₂	13.8
Au/5%La ₂ O ₃ -TiO ₂	8.4
Au/10%La ₂ O ₃ -TiO ₂	7.2
Au/15%La ₂ O ₃ -TiO ₂	8.7

2.4 催化剂的形貌

图 2 为不同 Au 催化剂的 TEM 照片. 由图可见, Au/TiO₂ 催化剂中 TiO₂ 晶粒尺寸为 10~20 nm, Au 粒子平均尺寸在 5 nm 左右, 但粒度大小很不均匀. 当 Au/TiO₂ 催化剂中掺杂 10%La₂O₃ 后, TiO₂ 的晶粒尺寸明显变小, 且粒度均匀 (为 7~10 nm), 与

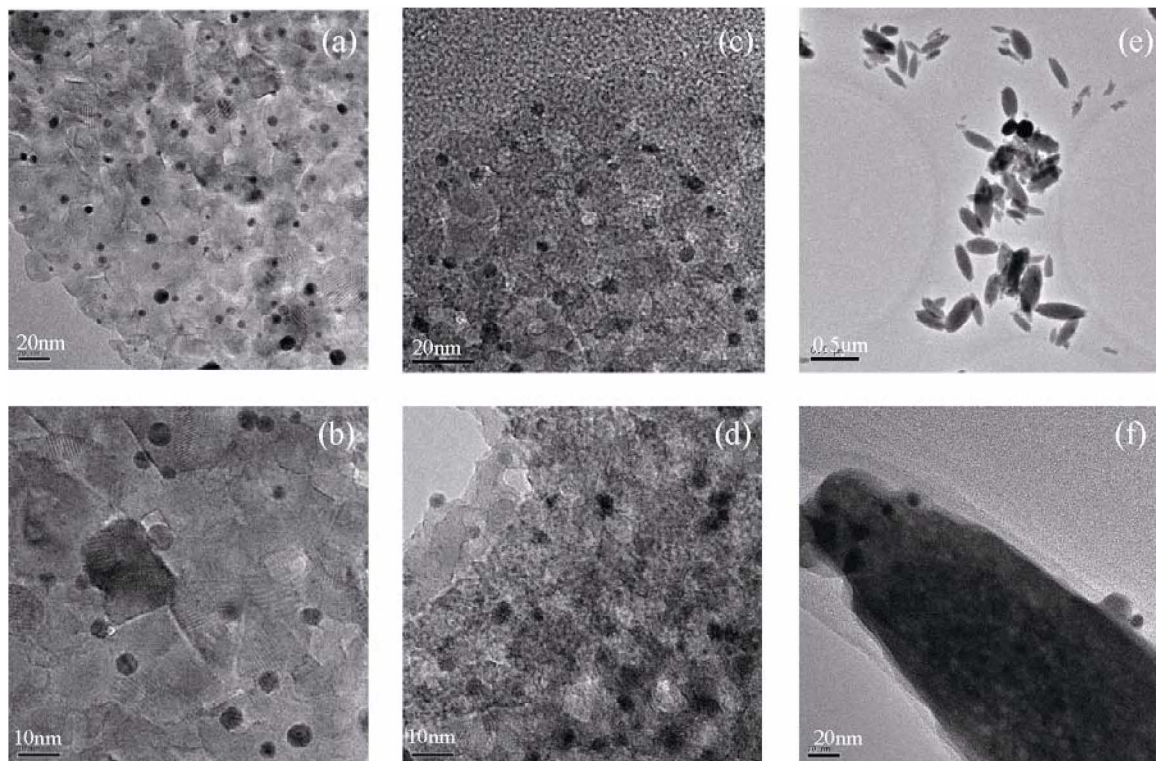


图 2 不同 Au 催化剂的 TEM 照片

Fig. 2. TEM images of different Au catalysts. (a,b) Au/TiO₂; (c,d) Au/10%La₂O₃-TiO₂; (e,f) Au/La₂O₃.

XRD 结果一致. 此外, 与 Au/TiO₂ 相比, Au/10%La₂O₃-TiO₂ 催化剂表面 Au 粒子尺寸变小且大小更为均匀 (几乎全为 4~6 nm). 这表明 10%La₂O₃ 的掺杂可以明显减小催化剂载体和活性组分 Au 的粒度, 提高 Au 的分散度, 增加 Au 与载体之间的接触界面. 还可以看出, Au/La₂O₃ 催化剂载体为大颗粒棒状结构, Au 粒子尺寸较大 (为 10 nm 左右), 粒度大小及分布都很不均匀. 这与 XRD 结果一致. 结合表 1 可知, 本文研究的 Au 催化剂对肉桂醛加氢的催化性能与 Au 粒子尺寸及其与载体间相互作用等密切相关. 尺寸小且分布均匀的 Au 粒子有利于肉桂醛选择性加氢反应. 单独以 TiO₂ 或 La₂O₃ 为载体制备的 Au 催化剂表面活性组分 Au 粒子尺寸较大且分布不均匀, 因而肉桂醛选择性加氢活性较低. Au/10%La₂O₃-TiO₂ 催化剂中, TiO₂ 的晶粒尺寸较小, 催化剂表面 Au 粒子尺寸变小且分散更加均匀, 从而增加 Au 与载体的接触界面. 因而该催化剂表现出比 Au/TiO₂ 更高的加氢活性和选择性. 由此可见, Au 与载体之间的接触界面越大, Au 催化剂的加氢活性和选择性越高. 这与张鑫等^[29]结果一致.

2.5 催化剂的还原性能

图 3 为 Au/TiO₂ 和 Au/10%La₂O₃-TiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱. 可以看出, 两个催化剂在低温处均未出现 Au 的还原峰, 可能是因为 Au 的负载量太低, 信号不明显; 但在大于 500 °C 的高温区出现还原峰, 可归属于 TiO₂ 的还原. 通常 TiO₂ 的还原温度较高, 即使在 1300 °C 下的 H₂ 氛围也只有部分被还原

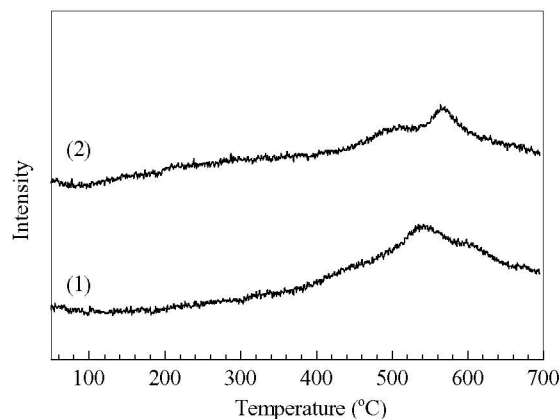


图 3 Au/TiO₂ 和 Au/10%La₂O₃-TiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱
Fig. 3. H₂-TPR profiles of Au/TiO₂ (1) and Au/10%La₂O₃-TiO₂ (2) catalysts.

[30]. 但在本实验中, 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 下 Ti^{4+} 即部分被还原为 Ti^{3+} . 这可能是由于高分散的 Au 与 TiO_2 载体相互作用, 使 TiO_2 的还原温度急剧下降[31]. 还可以看出, $10\%\text{La}_2\text{O}_3$ 的掺杂使得 Au/TiO_2 催化剂中 TiO_2 的还原峰向低温方向位移, 表明 Au 与 TiO_2 载体间相互作用增强.

2.6 催化剂表面活性组分的价态

图 4 为 Au/TiO_2 和 $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的 XPS 谱. 可以看出, Au/TiO_2 催化剂表面的 Au $4f_{7/2}$ 和 Au $4f_{5/2}$ 的电子结合能分别为 82.8 和 86.2 eV. 与单质 Au 的 (84.0 和 87.7 eV)[32] 很相近, 而与 Au_2O_3 的 (86.3 和 89.6 eV)[33] 相差较大. 这说明 Au/TiO_2 催化剂表面的 Au 物种主要以单质 Au^0 的形式存在. $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂分别在 82.8, 86.2 和 89.1 eV 出现三个峰. 前两个峰可归属于单质 Au^0 的结合能峰, 而 89.1 eV 处峰与 Au_2O_3 的 Au $4f_{5/2}$ 的电子结合能 (89.6 eV) 更接近. 这表明 $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂表面的 Au 物种主要以 Au^0 形式存在, 同时还存在少量 Au^{3+} . 这与文献[26] 结果一致. 结合图 3 可知, $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂表面存在少量 Au^{3+} , 可能是由于 La_2O_3 的添加增强了 Au 与 TiO_2 间相互作用, 使得 Au 物种周围的

电子向 TiO_2 转移所致. 结合表 1 可见, Au 催化剂活性和选择性除与其表面 Au 纳米粒子尺寸相关外, 还与 Au 物种的价态密切相关. $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂对肉桂醇的选择性高于 Au/TiO_2 , 可能归结为少量 Au^{3+} 的存在. 这与 Chen 等[22] 结果一致. 他们在考察 $\text{Au}/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 上巴豆醛选择性加氢时发现, Au 催化剂活性和选择性随 $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ 比的增加而升高. 目前, 有关负载型 Au 催化剂中是 Au^{3+} 还是 Au^0 物种更有利于 α,β -不饱和醛选择性加氢还存在一定争议, 仍有待进一步深入研究.

3 结论

La_2O_3 的加入对 Au/TiO_2 催化剂的物化性质和加氢性能的影响很大. 当 La_2O_3 含量为 10% 左右时, La_2O_3 高度分散在 TiO_2 中, 可有效抑制 TiO_2 晶粒长大, 增大催化剂的比表面积, 增强 Au 与载体间相互作用, 同时可有效调节催化剂表面 Au 纳米粒子的尺寸和分散度, 使 Au 纳米粒子粒径均匀, Au 与载体之间的接触面增大. 未掺杂 La_2O_3 的 Au/TiO_2 催化剂表面的 Au 物种主要以 Au^0 存在, 而 La_2O_3 掺杂的 Au/TiO_2 催化剂表面还存在少量 Au^{3+} 物种. 少量 La_2O_3 的掺杂导致 Au/TiO_2 催化剂性质和结构的变化均有利于 Au 催化剂加氢性能的提高. 因此, $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂表现出较高的肉桂醛选择性加氢活性和肉桂醇选择性. 但过量 La_2O_3 的掺杂会减弱 Au 与 TiO_2 间的相互作用, 不利于 Au/TiO_2 催化剂上肉桂醛加氢反应.

参 考 文 献

- Samant P V, Pereira M F R, Figueiredo J L. *Catal Today*, 2005, **102**: 183
- Han X X, Zhou R X, Yue B H, Zheng X M. *Catal Lett*, 2006, **109**: 157
- 邹鸣, 牟新东, 颜宁, 寇元. 催化学报 (Zou M, Mu X D, Yan N, Kou Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 389
- Manikandan D, Divakar D, Sivakumar T. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1781
- Riguetto B A, Rodrigues C E C, Morales M A, Baggio-Saitovitch E, Gengembre L, Payen E, Marques C M P, Bueno J M C. *Appl Catal A*, 2007, **318**: 70
- Breen J P, Burch R, Gomez-Lopez J, Griffin K, Hayes M. *Appl Catal A*, 2004, **268**: 267
- Li H, Yang H X, Li H X. *J Catal*, 2007, **251**: 233
- 刘百军, 熊国兴, 潘秀莲, 盛世善, 杨维慎. 催化学报 (Liu B J, Xiong G X, Pan X L, Sheng Sh Sh, Yang W Sh.

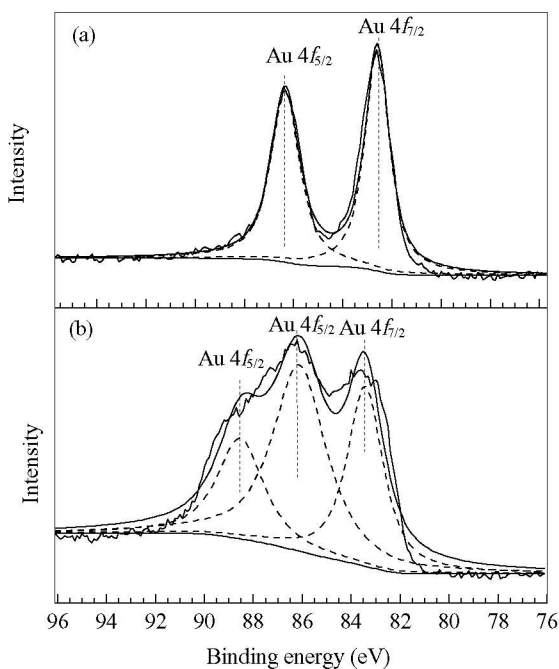


图 4 Au/TiO_2 和 $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的 XPS 谱

Fig. 4. XPS spectra of Au/TiO_2 (a) and $\text{Au}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (b) catalysts.

- Chin J Catal*), 2002, **23**: 481
- 9 刘迎新, 李秋贵, 严巍. 化工学报 (Liu Y X, Li Q G, Yan W. *CIESC J*, 2009, **60**: 98
- 10 Claus P. *Appl Catal A*, 2005, **291**: 222
- 11 Bailie J E, Abdullah H A, Anderson J A, Rochester C H, Richardson N V, Hodge N, Zhang J G, Burrows A, Kiely C J, Hutchings G J. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**: 4113
- 12 Milone C, Ingoglia R, Pistone A, Neri G, Frusteri F, Galvagno S. *J Catal*, 2004, **222**: 348
- 13 Milone C, Ingoglia R, Schipilliti L, Crisafulli C, Neri G, Galvagno S. *J Catal*, 2005, **236**: 80
- 14 Zanella R, Louis C, Giorgio S, Touroude R. *J Catal*, 2004, **223**: 328
- 15 Milone C, Trapani M C, Galvagno S. *Appl Catal A*, 2008, **337**: 163
- 16 Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R, Schipilliti L, Galvagno S. *Catal Today*, 2007, **122**: 341
- 17 Bus E, Prins R, van Bokhoven J A. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1397
- 18 Campo B C, Ivanova S, Gigola C, Petit C, Volpe M A. *Catal Today*, 2008, **133-135**: 661
- 19 Campo B, Santori G, Petit C, Volpe M. *Appl Catal A*, 2009, **359**: 79
- 20 Wang M M, He L, Liu Y M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Green Chem*, 2011, **13**: 602
- 21 You K J, Chang C T, Liaw B J, Huang C T, Chen Y Z. *Appl Catal A*, 2009, **361**: 65
- 22 Chen H Y, Chang C T, Chiang S J, Liaw B J, Chen Y Z. *Appl Catal A*, 2010, **381**: 209
- 23 Atribak I, Such-Basanez I, Bueno-Lopez A, Garcia A. *Catal Commun*, 2007, **8**: 478
- 24 Liu Y X, Wei Z J, Deng S G, Zhang J Y. *J Chem Technol Biotechnol*, 2009, **84**: 1381
- 25 俞俊, 吴贵升, 毛东森, 卢冠忠. 物理化学学报 (Yu J, Wu G Sh, Mao D S, Lu G Zh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2008, **24**: 1751
- 26 侯凯军, 孟明, 邹志强, 吕倩. 无机化学学报 (Hou K J, Meng M, Zou Zh Q, Lü Q. *Chin J Inorg Chem*), 2007, **23**: 1538
- 27 高远, 徐安武, 祝静艳, 刘汉钦. 催化学报 (Gao Y, Xu A W, Zhu J Y, Liu H Q. *Chin J Catal*), 2001, **22**: 53
- 28 Yuan S, Sheng Q R, Zhang J L, Chen F, Anpo M, Zhang Q H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **79**: 93
- 29 张鑫, 徐柏庆. 高等化学学校学报 (Zhang X, Xu B Q. *Chem J Chin Univ*), 2005, **26**: 106
- 30 Dewan M A R, Zhang G Q, Ostrovski O. *Metall Mater Trans B*, 2009, **40**: 62
- 31 Parida K M, Sahoo N, Mohapatra P, Scurrrell M S. *J Mol Catal A*, 2010, **319**: 92
- 32 Grunwaldt J D, Maciejewski M, Becker O S, Fabrizioli P, Baiker A. *J Catal*, 1999, **186**: 458
- 33 Park E D, Lee J S. *J Catal*, 1999, **186**: 1