

以脱脂棉为模板制备高比表面积 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 固体酸碱双功能材料

蓝冬雪, 林丹, 赵会民, 马丽, 淳远*

南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 江苏南京 210093

摘要: 以脱脂棉为模板, 以四水乙酸镁和九水硝酸铝为前驱物, 采用外模板法制备了一系列 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物, 并用 X 射线衍射、扫描电镜、低温 N_2 吸附等手段对其进行了表征. 结果表明, 所制样品显示出棉纤维的生物形态, 且具有较高的比表面积 (可达 $206 \text{ m}^2/\text{g}$). Mg 含量较低时 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物为无定形结构, 当 $\text{Mg}/\text{Al}=1$ 时开始出现 MgO 的纳米晶相. 在环戊二烯甲醇烷基化反应中, 具有生物形态和酸碱双功能的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物表现出较高的催化活性, 明显高于未使用模板制得的固体碱, 并当 $\text{Mg}/\text{Al}=20$ 时样品催化性能最佳.

关键词: 外模板; 脱脂棉; 氧化镁; 氧化铝; 高比表面积; 固体碱; 环戊二烯; 甲基化; 甲基环戊二烯

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-02-24. 接受日期: 2011-03-21.

*通讯联系人. 电话: (025)83686501; 传真: (025)83317761; 电子信箱: ychun@nju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20873061); 南京大学开放测试基金 (0205001330).

Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Acid/Base Bifunctional Material with High Specific Surface Area Using Degreasing Cotton as Exotemplate

LAN Dongxue, LIN Dan, ZHAO Huimin, MA Li, CHUN Yuan*

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China

Abstract: A series of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ mixed oxide samples were prepared via an exotemplating pathway using degreasing cotton as template and magnesium acetate and aluminum nitrate as MgO and Al_2O_3 precursors, respectively. The resulting solid acid/base bifunctional material samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and nitrogen adsorption. It was found that these as-prepared $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ material samples replicated the biomorph of cotton fibre and represented high specific surface area ($206 \text{ m}^2/\text{g}$). Amorphous structure was formed at lower Mg content, and the nanocrystals of MgO appeared when the molar ratio of Mg/Al increased to 1. In the methylation of cyclopentadiene, the biomorphic solid acid/base bifunctional material exhibited the catalytic performance much better than the catalyst prepared without using cotton template, and the best result was achieved with a Mg/Al ratio of 20.

Key words: exotemplate; degreasing cotton; magnesia; alumina; high specific surface area; solid base; cyclopentadiene; methylation; methyl cyclopentadiene

Received 24 February 2011. Accepted 21 March 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-25-83686501; Fax: +86-25-83317761; E-mail: ychun@nju.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873061) and the Testing Fund of Nanjing University (0205001330).

随着人们环保意识的加强和绿色化学的发展, 研发环境友好型催化剂已成为化学工业实现可持续发展的必由之路. 固体碱催化剂因具有活性高、选择性好及反应条件温和、产物易分离等优点而备受青

睐^[1-3]. 作为一种传统的固体强碱, MgO 已广泛用于异构化、氧化、氨化、氢化等反应中^[4-8]. 商业 MgO 通常采用焙烧氢氧化镁或碳酸镁制得, 但所得样品具有比表面积较小且形态杂乱、颗粒大小不可控等

缺点^[9]. 溶胶-凝胶法是最常用的制备高比表面积 MgO 材料的方法之一. 通过改善溶剂和应用超临界干燥技术, 可制备出比表面积高达 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上的 MgO ^[10]. 另外, 还可采用化学气相沉积过程^[11]和反应弹道沉积技术^[12]等途径制备高比表面的纳米 MgO ; 但这些方法大多操作复杂, 制备成本较高, 因而限制了其在工业催化中的应用. 相比之下, 外模板法因其制备过程简单、成本较低而表现出一定的优势^[13]. 它通常采用活性炭^[14]、 SiO_2 ^[15]、硅藻土^[16]、滤纸^[17]甚至介孔分子筛 SBA-15 ^[18]等为模板剂, 所制 MgO 的比表面积一般在 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 具有比商业 MgO 更高的比表面积和更规整的结构. 比较而言, 以植物纤维为模板具有成本更低廉、来源更充足且可再生等优点. 其中, 采用木材的多孔结构为模板已广泛用于合成具有生物形态的多孔 SiC 和 TiC 等材料^[19,20].

本课题组曾以脱脂棉和松木为模板, 成功制备了具有高比表面积的 MgO 固体碱材料, 且呈现出棉纤维和木材的生物形态^[21,22]; 开发出“凝胶模板”的途径利用大米粉来合成高比表面积的 MgO ^[23]. 但是, 由于 MgO 主要表现为碱性, 酸性很弱, 而一些典型的催化过程需要酸碱协同作用, 如环戊二烯甲基化、甲苯甲醇侧链烷基化、苯酚甲醇烷基化反应等^[24-27]. 因而有必要研制同时具有较强碱性和一定酸性的酸碱双功能催化剂. 基于此, 本文以脱脂棉为外模板, 同时引入 MgO 和 Al_2O_3 的前驱体, 以获得具有高比表面积的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 酸碱双功能材料, 并考察其在环戊二烯 (CPD) 甲基化反应中的催化性能.

1 实验部分

1.1 样品的制备

首先按比例称取一定量的四水乙酸镁 ($\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和九水硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中, 加入定量的脱脂棉以吸收绝大部分前驱物溶液, 形成湿棉花和少量溶液构成的体系. 混合物于室温下旋转搅拌 24 h, 然后在 373 K 烘干. 所得固体置于管式炉中通空气在 373 K 焙烧 1 h, 然后再升至 773 K 焙烧 3 h, 即制得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物材料, 记为 $\text{MgAlO-}x$ (x 表示 Mg/Al 摩尔比). 对只用 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物而制得的样品, 则分别记为 MgO 或 Al_2O_3 . 为了便于比较, 于

773 K 通空气焙烧 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制得参比 MgO 样品, 记为 MgO-R .

1.2 样品的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 测定在 Rigaku D/max-rA 型 X 射线衍射仪上进行. Cu 靶 K_α 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 样品的低温 N_2 吸附-脱附测定在 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附测定仪上进行. 样品先于 573 K 抽真空活化 4 h, 采用 BET 法计算样品的比表面积, BJH 法计算孔径分布. 样品形貌在 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行观测.

1.3 样品的评价

CPD 甲基化反应在常压固定床微型反应器上进行. 将 50 mg 催化剂样品 (20~40 目) 装入内径为 3 mm 的 U 形石英管中, 在 873 K 下 N_2 气流 (30 ml/min) 中活化 1 h, 然后降至反应温度. 反应载气为 N_2 , 流量为 20 ml/min. 反应物 CPD 由双聚环戊二烯原位热解聚而来, 与甲醇分别通过微量进样器同时进样, 并控制甲醇与 CPD 的摩尔比为 3.6, 空速为 3.8 h^{-1} . 反应产物用 Varian 3700 型气相色谱仪进行在线分析.

2 结果与讨论

2.1 样品的物化性质

以棉花为模板, 分别以 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 MgO 和 Al_2O_3 的前驱物, 通过控制前驱物的用量比, 合成出一系列的 $\text{MgAlO-}x$ 及 MgO 和 Al_2O_3 样品, 其制备条件见表 1. 为了便于比较, 每个样品前驱物中所含 Al 和 Mg 的总摩尔数相

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ mixed oxides derived from cotton template

Sample ^a	Mass (g)			Mass loss ^b (%)
	$\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Template	
Al_2O_3	0	9.38	10	59.1
MgAlO-0.5	1.79	6.25	10	59.0
MgAlO-1	2.68	4.69	10	62.3
MgAlO-5	4.47	1.56	10	71.6
MgAlO-10	4.87	0.85	10	70.0
MgAlO-20	5.11	0.45	10	70.3
MgO	5.36	0	10	71.6

^aThe number behind MgAlO indicated the mole ratio of Mg/Al .

^bCalculated by dividing the lost mass by total mass of precursors and cotton.

同. 脱脂棉对两种前驱物都有很好的分散作用; 烘干后, 脱脂棉表面未见有块状固体残留. 经 773 K 下通空气焙烧后, 样品呈现出脱脂棉的外观, 与我们早期的结果非常相似^[22]. 由于脱脂棉自身氧化的烧失率达 99.95%, 残留的灰分很少^[22], 因而 Al_2O_3 - MgO 样品中模板含量可以忽略不计. 这些样品的烧失率为 59%~72%, 与有机物完全去除的理论值相差很小, 说明样品完全转化为 Al_2O_3 - MgO 混合氧化物.

图 1 为不同样品的 XRD 谱. 由图可见, 当前驱物仅为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 时, 形成的 Al_2O_3 样品为无定形结构, 说明 Al_2O_3 没有形成晶相; $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用量较少时, 形成的 MgAlO-0.5 也未出现晶相峰, 表明少量的 MgO 可被无定形 Al_2O_3 完全分散; 当 $\text{Mg}/\text{Al} = 1$ 时, 在 $2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ 和 62° 等处出现明显

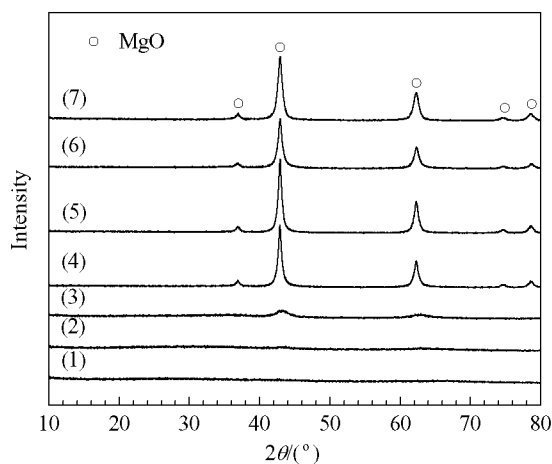


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of as-prepared samples. (1) Al_2O_3 ; (2) MgAlO-0.5 ; (3) MgAlO-1 ; (4) MgAlO-5 ; (5) MgAlO-10 ; (6) MgAlO-20 ; (7) MgO .

表 2 不同样品的结构参数

Table 2 Texture parameters of as-prepared samples

Sample	Crystalline size ^a (nm)	A_{BET}^b /(m^2/g)	V_{total}^c /(cm^3/g)
Al_2O_3	—	210	0.19
MgAlO-0.5	—	108	0.11
MgAlO-1	4.6	123	0.15
MgAlO-5	13	206	0.26
MgAlO-10	15	167	0.27
MgAlO-20	15	154	0.26
MgO	12	130	0.27

^aCalculated from XRD patterns according to the Scherrer equation.

^bCalculated on the basis of the BET theory.

^cSingle point adsorption total pore volume at relative pressure of 0.975.

MgO 特征峰; 随着 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用量的进一步增加, 半峰宽呈现出先减小后增大的趋势. 相应地, 计算出的晶粒尺寸先增大后减小 (见表 2). 以上样品中均未出现其它物质的晶相峰, 说明样品中前驱物在高温下均被完全分解为氧化物.

图 2 左列为部分合成样品及棉花模板在低放大倍数下的 SEM 照片. 可以看出, 以脱脂棉为外模板制备的 Al_2O_3 - MgO 混合氧化物等样品很好地复制了棉纤维的长条形带状结构, 完全不同于未使用脱脂棉模板形成的颗粒状氧化物材料^[22]. 显然, 脱脂

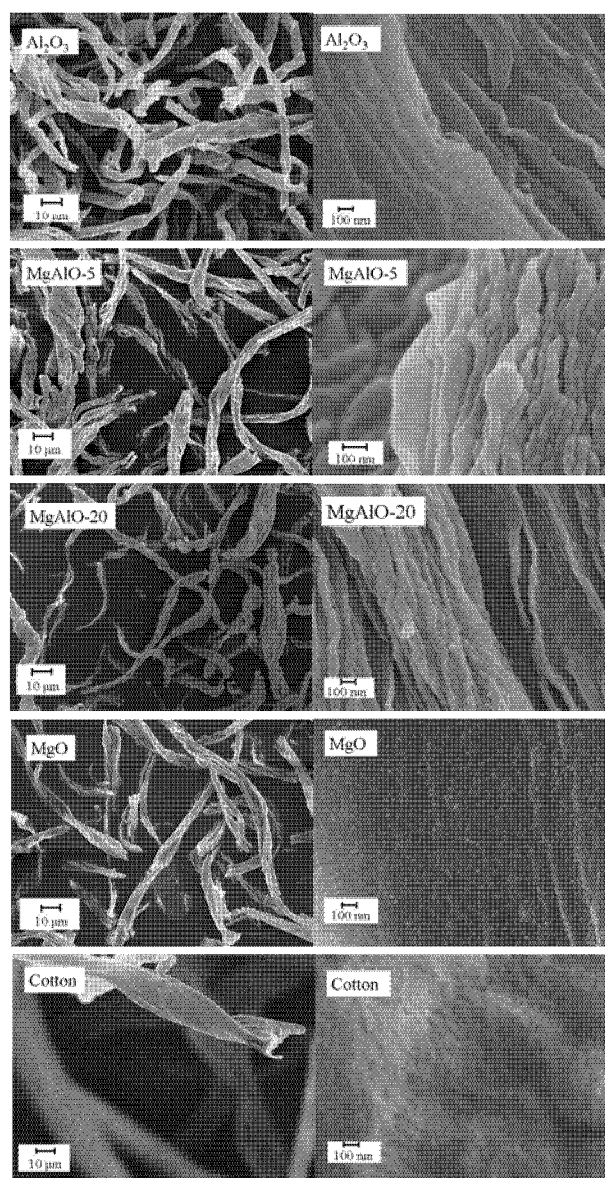


图 2 部分合成样品及棉花模板在低放大倍数和高放大倍数下的 SEM 照片.

Fig. 2. SEM images of the as-prepared samples and cotton template under low (left) and high (right) magnification.

棉模板的使用对所得 MgAlO-x 样品形貌的影响很大, 可以得到具有生物形态的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物材料.

图 2 右列为这些样品在高放大倍数下的 SEM 照片. 可以看出, 脱脂棉表面主要由许多纵横交错的纳米纤维交织而成, 而所得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物样品表面不存在纳米纤维结构. MgO 样品表面由众多球形纳米颗粒堆积而成; 而含有 Al_2O_3 的样品则很难分辨出球形的纳米小颗粒, 可能因为在该条件下形成的 Al_2O_3 为无定形结构, 与 MgO 晶型存在明显不同. 此外, 含有 Al_2O_3 的 MgAlO-x 样品表面还出现了较多沟壑状高低起伏的褶皱.

图 3 为不同样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布; 采用 BET 法算得样品的比表面积见表 2. 由图 3(a) 和 (b) 可见, 这些样品的吸附-脱附等温线均呈现 II 型等温线的特征, 有明显的滞后环, 表明样品中存在介孔结构. 由图 3(c) 和 (d) 可见, 当 $\text{Mg}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用量较少或者全用 $\text{Mg}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制备的样品, 如 Al_2O_3 , MgAlO-0.5 和 MgO , 其孔分布

曲线呈明显的双介孔结构. 其中第一个孔分布较窄, 位于 3.5 nm 处, 而第二个孔径分布较宽, 在 5~10.5 nm 间, 与我们前期用“凝胶-溶胶法”制备的 MgO 相似^[23]. 而对于 Mg/Al 比适中的其他样品 ($\text{Mg}/\text{Al} = 1\sim 20$), 主要存在一类介孔, 孔径分布在 3.5~6 nm 间. 另外, 由表 2 可见, 以脱脂棉为外模板合成出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合氧化物样品具有较大的比表面积 (均在 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上), 高于直接焙烧 $\text{Mg}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制备的 MgO-R 样品 ($73 \text{ m}^2/\text{g}$)^[22]. 未添加 Mg 前驱物制备的 Al_2O_3 具有最高的比表面积 ($210 \text{ m}^2/\text{g}$), 随着 Mg 的引入, 比表面积和孔体积均有所下降, 可能来源于 MgO 在 Al_2O_3 表面分散占据了部分孔道. 其 XRD 谱也显示此时 MgO 因高度分散而未形成晶相. 随着 Mg/Al 摩尔比的增大, 样品的比表面积和孔体积均明显提高. 由前文已知, 随着 Mg/Al 比的提高, MgO 晶型的含量逐渐增加. 这些 MgO 的小颗粒粒径为 4~15 nm, 本身具有较高的比表面积, 因而能够增大 MgAlO-x 样品的比表面积. 当 $\text{Mg}/\text{Al} = 5$ 时, 样品的比表面积最大 (为 $206 \text{ m}^2/\text{g}$); 进一步增加

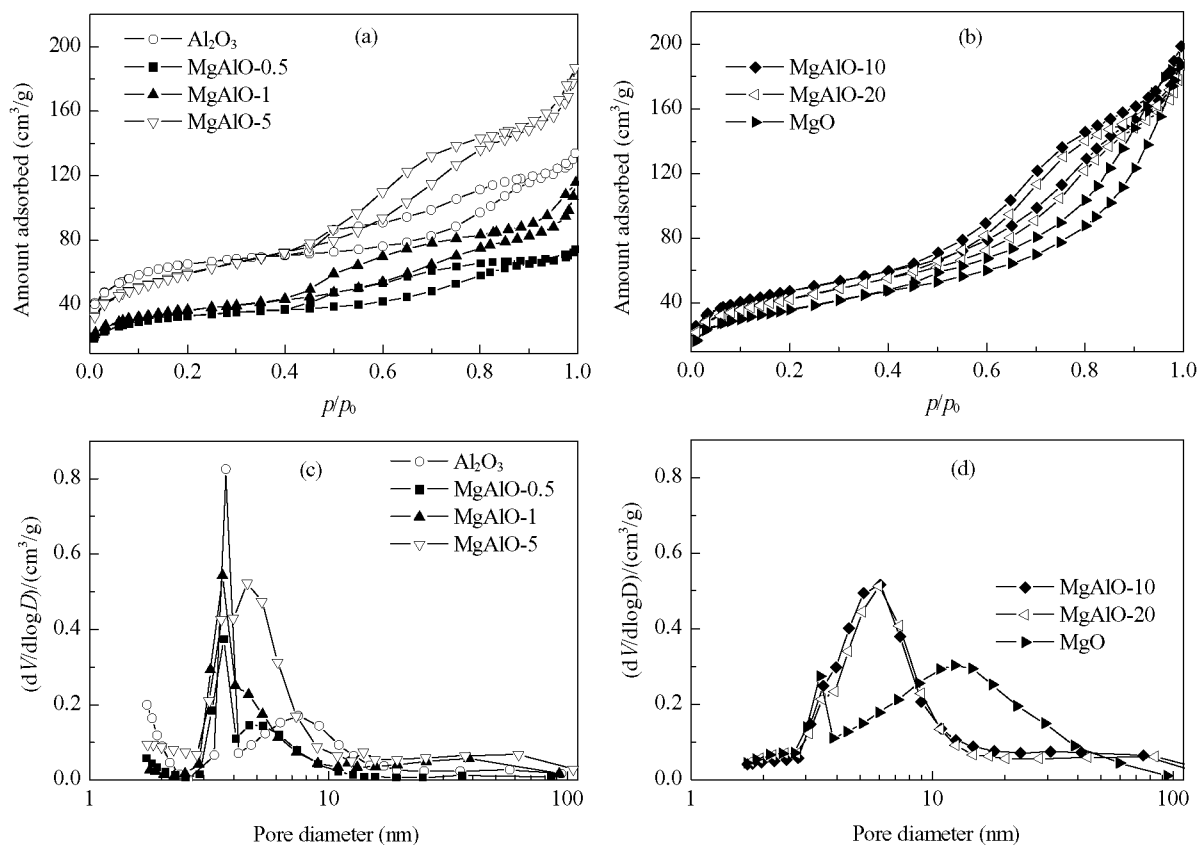


图 3 不同样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 3. N_2 adsorption-desorption isotherms (a,b) and pore size distribution (c,d) of the as-prepared samples.

Mg 含量, 样品的比表面积有所下降, 而孔体积变化不大. 当 Mg/Al = 20 时, 样品主要由 MgO 构成, 少量的 Al₂O₃ 对比表面积的贡献较小. 相应地, MgAlO-20 样品的比表面积接近于 MgO 样品.

2.2 样品的催化性能

通过 CPD 与甲醇的烷基化反应来考察上述具有较高比表面积和生物形态的 Al₂O₃-MgO 混合氧化物的催化性能. 研究已表明, 该反应可通过酸碱协同作用或者超强碱位上直接转化而进行. 其中甲醇转化为甲醛是一个关键步骤^[27]. 该反应的主产物为甲基环戊二烯, 副产物主要为深度烷基化产物二甲甲基环戊二烯, 另外有少量氢化产物(环戊烯、环戊烷、甲基环戊烯等)生成. 图 4 为不同样品上 CPD 转化率和甲基环戊二烯选择性随时间的变化. 可以看出, 随着反应的进行, 各样品上 CPD 转化率均缓慢下降, 而甲基环戊二烯选择性变化不太明显. Al₂O₃ 样

品上转化率和选择性都很低, 主要因为 Al₂O₃ 以酸性位为主, 碱性太弱, 不利于环戊二烯脱氢形成中间体. MgAlO-0.5 上环戊二烯转化率有所提高, 而甲基环戊二烯选择性却有所下降. 这可能与该样品上 MgO 处于高分散状态, 未形成晶相有关. 进一步增加 MgO 的含量, Al₂O₃-MgO 混合氧化物的活性和选择性均有显著提高. 当 Mg/Al = 5 时, 其催化性能已与 MgO 非常接近; 当 Mg/Al = 20 时, 样品表现出最佳的催化性能, CPD 转化率和甲基环戊二烯选择性均高于 MgO. 这主要因为 MgO 为中强碱, 表面酸性很弱; 而 Al₂O₃ 的引入能够在碱性位附近提供相对较强的酸中心, 有利于活化甲醛(或甲醇), 从而可提高样品的催化活性. 值得注意的是, 与直接焙烧 Mg(Ac)₂·4H₂O 制备的 MgO-R 样品相比, 采用脱脂棉为外模板制备的具有生物形态的样品(如 MgO 和 MgAlO-20 等)上 CPD 转化率和甲基环戊二烯选择性都显著提高. 这说明该方法确实能够改善样品的催化性能. 这缘于样品的比表面积显著提高; 另一方面, 可能与形成的 MgO 颗粒较小, 因而具有较强的碱性有关.

3 结论

以脱脂棉为外模板可制备出具有生物形态、高比表面积的 Al₂O₃-MgO 混合氧化物介孔材料. 棉纤维的模板作用促进了长条形带状形貌的形成, 而前驱物用量比对样品的形貌、孔结构和催化性能的影响很大. 适量的 Mg/Al 比时制得的样品具有较高的催化 CPD 甲基化活性. 该制备方法简单, 试剂价格低廉, 并且模板脱脂棉是一种可再生的绿色资源, 因而所制得的 Al₂O₃-MgO 有望成为一类低成本、环境友好的新型酸碱双功能催化剂.

参 考 文 献

- 1 Refaat A A. *Int J Environ Sci Technol*, 2011, **8**: 203
- 2 Ono Y. *J Catal*, 2003, **216**: 406
- 3 Choudary B M, Kantam M L, Santhi P L. *Catal Today*, 2000, **57**: 17
- 4 Bailly M-L, Chizallet C, Costentin G, Krafft J-M, Lauron-Pernot H, Che M. *J Catal*, 2005, **235**: 413
- 5 Jyothi T M, Raja T, Sreekumar K, Talawar M B, Rao B S. *J Mol Catal*, 2000, **157**: 193
- 6 Uzun A, Ortalan V, Browning N D, Gates B C. *J Catal*, 2010, **269**: 318
- 7 Mellor I M, Burrows A, Coluccia S, Hargreaves J S J, Joy-

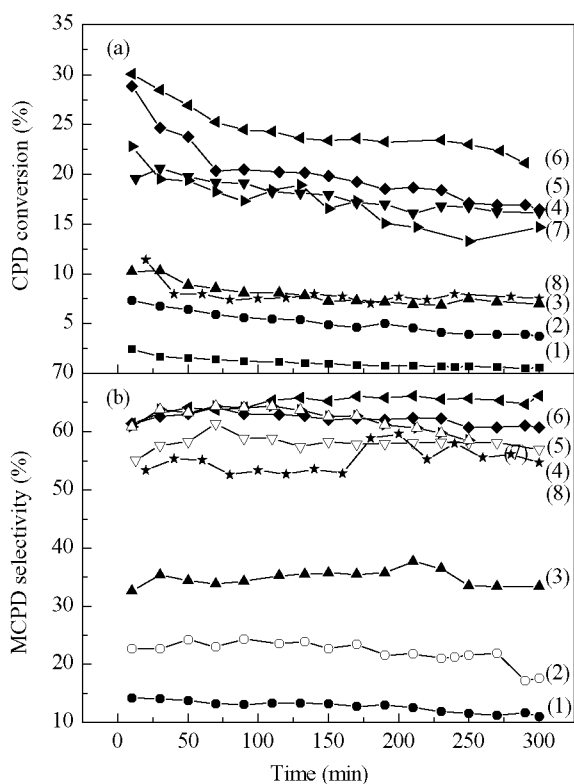


图 4 不同样品在环戊二烯甲基化反应中的催化性能

Fig. 4. The catalytic performance of different samples for methylation of CPD with methanol. (a) CPD conversion; (b) MCPD selectivity. (1) Al₂O₃; (2) MgAlO-0.5; (3) MgAlO-1; (4) MgAlO-5; (5) MgAlO-10; (6) MgAlO-20; (7) MgO; (8) MgO-R. Reaction conditions: MeOH/CPD = 3.6, catalyst 50 mg, space velocity = 3.8 h⁻¹, p = 101 kPa, T = 773 K. CPD—cyclopentadiene; MCPD—methyl-CPD; MgO-R—obtained by calcinating the Mg(Ac)₂·4H₂O at 773 K.

- ner R W, Kiely C J, Martra G, Stockenhuber M, Tang W M. *J Catal*, 2005, **234**: 14
- 8 于政锡, 许磊, 张新志, 刘中民. 催化学报 (Yu Zh X, Xu L, Zhang X Zh, Liu Zh M. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 441
- 9 Ranjit K T, Klabunde K J. *Chem Mater*, 2005, **17**: 65
- 10 Martin M E, Narske R M, Klabunde K J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **83**: 47
- 11 Sterrer M, Diwald O, Knözinger E. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 3601
- 12 Dohnalek Z, Kimmel G A, McCreedy D E, Young J S, Dohnalkova A, Smith R S, Kay B D. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 3526
- 13 Li W C, Lu A H, Weidenthaler C, Schuth F. *Chem Mater*, 2004, **16**: 5676
- 14 Schwickardi M, Johann T, Schmidt W, Schuth F. *Chem Mater*, 2002, **14**: 3913
- 15 Lee J, Han S, Hyeon T. *J Mater Chem*, 2004, **14**: 478
- 16 Sandhage K H, Dickerson M B, Huseman P M, Caranna M A, Clifton J D, Bull T A, Heibel T J, Overton W R, Schoenwaelder M E A. *Adv Mater*, 2002, **14**: 429
- 17 Shigapov A N, Graham G W, McCabe R W, Plummer H K Jr. *Appl Catal A*, 2001, **210**: 287
- 18 Roggenbuck J, Tiemann M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 1096
- 19 Loes J, Berzina-Cimdina L, Zhurinsh A, Loca D. *J Eur Ceram Soc*, 2011, **31**: 183
- 20 Popovska N, Almeida S D, Xu C, Gerhard H, Sieber H. *Chem Vap Deposition*, 2005, **11**: 153
- 21 孙瑞琴, 周徐, 孙林兵, 吴昊, 淳远, 须沁华. 高等学校化学学报 (Sun R Q, Zhou X, Sun L B, Wu H, Chun Y, Xu Q H. *Chem J Chin Univ*), 2007, **28**: 2333
- 22 Sun R Q, Sun L B, Chun Y, Xu Q H, Wu H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **111**: 314
- 23 马丽, 蒋平, 孙瑞琴, 淳远, 须沁华. 催化学报 (Ma L, Jiang P, Sun R Q, Chun Y, Xu Q H. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 631
- 24 Long J L, Wang X X, Ding Z X, Xie L L, Zhang Z Z, Dong J G, Lin H X, Fu X Z. *J Catal*, 2008, **255**: 48
- 25 Ballarini N, Cavani F, Maselli L, Passeri S, Rovinetti S. *J Catal*, 2008, **256**: 215
- 26 孙林兵, 吴正颖, 寇佳慧, 淳远, 王英, 朱建华, 邹志刚. 催化学报 (Sun L B, Wu Zh Y, Kou J H, Chun Y, Wang Y, Zhu J H, Zou Zh G. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 725
- 27 Lan D X, Ma L, Chun Y, Wu C, Sun L B, Zhu J H. *J Catal*, 2010, **275**: 257