

• 研究论文 •

锌硅钼钨多元取代多金属含氧簇合物的合成、 表征及其催化异丙醇气相反应的活性

华春燕^{a,b} 李娟^{a,b} 戴立益^{*,a,b} 单永奎^a

(^a 华东师范大学化学系 上海 200062)

(^b 上海市分子催化和功能材料重点实验室 复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 利用 pH 值的调变, 以 $H_4SiMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot (20 \sim 25)H_2O$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$) 和 $Zn(NO_3)_2$ 饱和溶液为原料制得一系列锌硅钼钨多元取代多金属含氧簇合物, 通过 IR, XRD, XPS 等方法对合成的催化剂的结构和性质进行了表征, 并利用吡啶吸附红外及氨程序升温脱附分别测定样品表面的酸种类和酸强度. 考察了催化剂对异丙醇气相反应的活性, 同时详细研究了异丙醇气相反应产物分布与催化剂组成之间的关系.

关键词 Keggin 结构; 多金属含氧簇合物; 异丙醇; 锌; 催化作用

Synthesis, Characterization of Zn-containing Tungstomolybdosilic Polyoxometalates and Their Catalytic Performance in Reaction of 2-Propanol

HUA, Chun-Yan^{a,b} LI, Juan^{a,b} DAI, Li-Yi^{*,a,b} SHAN, Yong-Kui^a

(^a Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

(^b Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Zn-containing derivatives of $H_4SiMo_{12-n}W_nO_{40}$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$) were prepared under different pH according to the variation of n and characterized by elemental analysis, IR spectra, X-ray diffraction and XPS. The acid kind and intensity of the polyoxometalates were investigated by Py-IR and NH_3 -TPD, respectively. The polyoxometalates were used as heterogeneous catalysts in tested gaseous reaction of decomposition of isopropanol. The relationship between catalytic activity of the polyoxometalates and their component was discussed.

Keywords Keggin structure; polyoxometalate; isopropanol; zinc; catalysis

多金属含氧簇合物是一种含桥氧的多核配位化合物, 可作为氧化型、酸型或双功能型催化剂得到了广泛的应用^[1~4]. 作为多电子氧化型催化剂, 它的氧化性主要由杂多阴离子结构、中心原子和配位原子的性质决定; 另一方面它既有 Bronsted 酸性又有 Lewis 酸性, 杂多配阴离子骨架的金属离子及反荷阳离子的调变能进一步

丰富其性能.

异丙醇气相反应存在 2 个平行竞争过程: 在氧化还原位上氧化生成丙酮及在酸性位上脱水生成丙烯^[5], 因此, 可以通过检测丙酮和丙烯的生成量来考察催化剂的氧化还原性和酸性的竞争及递变规律^[5]. Orzta 等^[5]报道, 以磷钼钨酸为催化剂, 利用异丙醇在空气存在的条件下

* lydai@chem.ecnu.edu.cn; Fax: 021-62232414.

Received January 17, 2005; revised June 27, 2005; accepted August 25, 2005.

上海市科学技术发展基金 (No. ZA14028) 资助项目.

的反应, 把丙烯和丙酮的生成量作为判断催化剂酸催化活性和氧化还原活性的依据. 但未见有以 Si 为中心原子的该类催化剂报道.

本文以 Keggin 结构硅钼钨多金属含氧簇化合物为研究对象, 并在配阴离子骨架中引入过渡金属离子 Zn^{2+} , 金属离子 Zn^{2+} 取代 Mo^{6+}/W^{6+} 离子后形成具有确定结构的氧化簇化合物催化剂. 以异丙醇气相脱水-氧化为探针反应, 通过异丙醇的转化产物的分布, 考察不同 Mo(W) 含量和金属离子对其酸性和氧化还原性的影响. 尝试在分子水平上描述催化剂的结构及其催化性能, 用于催化性能尤其是氧化-还原性能的调制, 为在分子水平上对催化剂进行设计和合成提供依据.

1 实验

1.1 催化剂制备

系列催化剂 $H_4SiMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot (20 \sim 25)H_2O$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$) 按文献方法合成^[6], 称取此化合物 10 g, 溶于 100 mL 蒸馏水中, 加热至 80 °C. 以 KOAc-HOAc 缓冲溶液调 pH 值, $n=2$ 时, $pH=4.2 \sim 4.5$; $n=4$ 时, $pH=4.4 \sim 4.7$; $n=6$ 时, $pH=4.6 \sim 4.8$; $n=8$ 时, $pH=4.7 \sim 5.0$; $n=10$ 时, $pH=4.8 \sim 5.1$. 然后加入稍多于化学计量的 $Zn(NO_3)_2$ 饱和溶液, 搅拌 30 min, 趁热过滤, 滤液于 0~3 °C 冰箱中结晶, 即得针状晶体.

1.2 催化剂组成的确定

精确称取待分析样品, 经强碱分解, 进行元素分析. Zn^{2+} 离子用 DTPA 作络合剂, 锌试剂作指示剂, 在硼砂缓冲溶液中, 以标准锌溶液反滴定的络合滴定容量法测定; 钼用 H_2S 重量法测定^[7]; 钨用 H_2S 分离钼后的滤液, 以辛可宁-单宁酸重量法测定; 硅用氟硅酸钾重量法测定^[8]; 钾用四苯硼酸钠重量法; 水含量用热重分析法确定. Zn^{2+} 上的 H_2O 和分子式中质子 H^+ 是根据文献结果及电荷平衡原则确定的.

1.3 催化剂的表征

样品的红外光谱测定使用 Nicolet Nexus 670 FTIR 红外光谱仪, KBr 压片法, 扫描范围 400~4000 cm^{-1} .

XPS 分析采用 PHI-5100 X 射线光电子能谱仪, 样品的表面电荷效应用污染 C_{1s} (284.6 eV) 的结合能为标准校正. XRD 分析在 D8 Advance X 射线粉末衍射仪上进行, 扫描范围 5°~40°, Cu 靶, Ni 滤波片. NH_3 -TPD 测定使用 PTC-1 智能程序升温控制仪和 102G 气相色谱仪, Py-IR 分析采用 Nicolet Nexus 470-FTIR 红外光谱仪测试, 扫描范围 400~4000 cm^{-1} .

1.4 反应活性评价及产物分析

反应在固定床反应器内进行, 将 1.0 g 催化剂置于不锈钢反应器内, 反应前用 N_2 于 200 °C 预处理 2 h, 升温至所需温度后以空气为载气, 异丙醇连续进料. 产物用 HP-6850 气相色谱仪进行在线分析, C 归一化法进行定量.

2 结果与讨论

2.1 元素分析

利用上述方法合成了 5 个 Zn^{2+} 取代的硅钼钨多金属含氧簇化合物, 这些化合物具有很好的晶体外观, 其晶体在空气中、室温下长期放置可失水成粉末, 但并不分解. 根据元素分析结果(见表 1), 离子交换法的验证和电荷平衡的推算, 所合成的化合物通式为:

$K_4H_2[SiZn(OH_2)Mo_{11-n}W_n] \cdot xH_2O$ (缩写为 ZnW_n ; $n=2, 4, 5, 7, 9$; $x=22 \sim 26$).

从分析结果看, 降解时失去的原子与 Mo, W 的相对含量有关, 当钼、钨含量不同时, 失去的是含量较多的原子; 当 W, Mo 含量相同时, 失去的是 W 原子.

2.2 X 射线光电子能谱

图 1 和表 2 分别列出了 ZnW_n 系列化合物的 XPS 结果. 由此可见, 多金属含氧簇化合物中过渡金属离子 Zn^{2+} 的内层电子结合能与氧化锌 ZnO 相比, 变化并不明显而外层 d 电子结构不同的 Ni 系列多金属含氧簇化合物中 Ni^{2+} 的内层电子结合能与 NiO 相比, 其值增加明显^[9], 说明过渡元素离子外层 d 电子结构对整个化合物的电子结构以及配体与过渡元素之间的成键特性有较大的影响^[10]. 而杂多配体的组成元素 Si 的 $2p_{3/2}$, W 的 $4f_{7/2}$, Mo

表 1 ZnW_n 系列化合物的元素分析结果^a
Table 1 Results of component analysis for ZnW_n

化合物	M/%	Si/%	Mo/%	W/%	H_2O /%	K%
$ZnW_2 \cdot 25H_2O$	(2.54) 2.50	(1.09) 1.07	(33.54) 33.51	(14.28) 14.25	(18.18) 18.01	(6.06) 6.04
$ZnW_4 \cdot 22H_2O$	(2.42) 2.44	(1.07) 1.01	(24.87) 24.16	(27.27) 26.25	(15.35) 15.15	(5.80) 5.83
$ZnW_5 \cdot 24H_2O$	(2.54) 2.50	(1.09) 1.07	(33.54) 33.51	(14.28) 14.25	(18.18) 18.01	(6.06) 6.04
$ZnW_7 \cdot 23H_2O$	(2.19) 2.17	(0.94) 0.94	(12.88) 12.88	(43.21) 43.24	(14.50) 14.52	(5.25) 5.23
$ZnW_9 \cdot 26H_2O$	(2.04) 2.03	(0.88) 0.87	(5.98) 5.98	(51.58) 51.55	(15.15) 15.18	(4.87) 4.88

^a 括号内为理论值.

表2 ZnW_n系列化合物的组成元素内层电子结合能
Table 2 Binding energies of electron in the inner shell of constituent elements for ZnW_n

化合物	Si 2p _{3/2}	W 4f _{7/2}	Mo 3d _{5/2}	O 1s	Zn 2p _{3/2}	Zn 2p _{1/2}
ZnW ₂	101.42	35.51	232.69	530.42	1021.75	1044.78
ZnW ₄	102.01	35.69	232.87	530.60	1021.76	1044.83
ZnW ₇	101.51	35.46	232.56	530.24	1021.67	1044.45
ZnW ₉	101.42	35.42	232.74	530.33	1021.77	1043.87
ZnO					1021.70	1044.70
KSiMo ₁₀ W ₂	102.85	36.85	234.00	531.80		
KSiMo ₈ W ₄	102.45	36.20	233.55	531.60		
KSiMo ₄ W ₈	102.73	36.52	233.71	531.82		

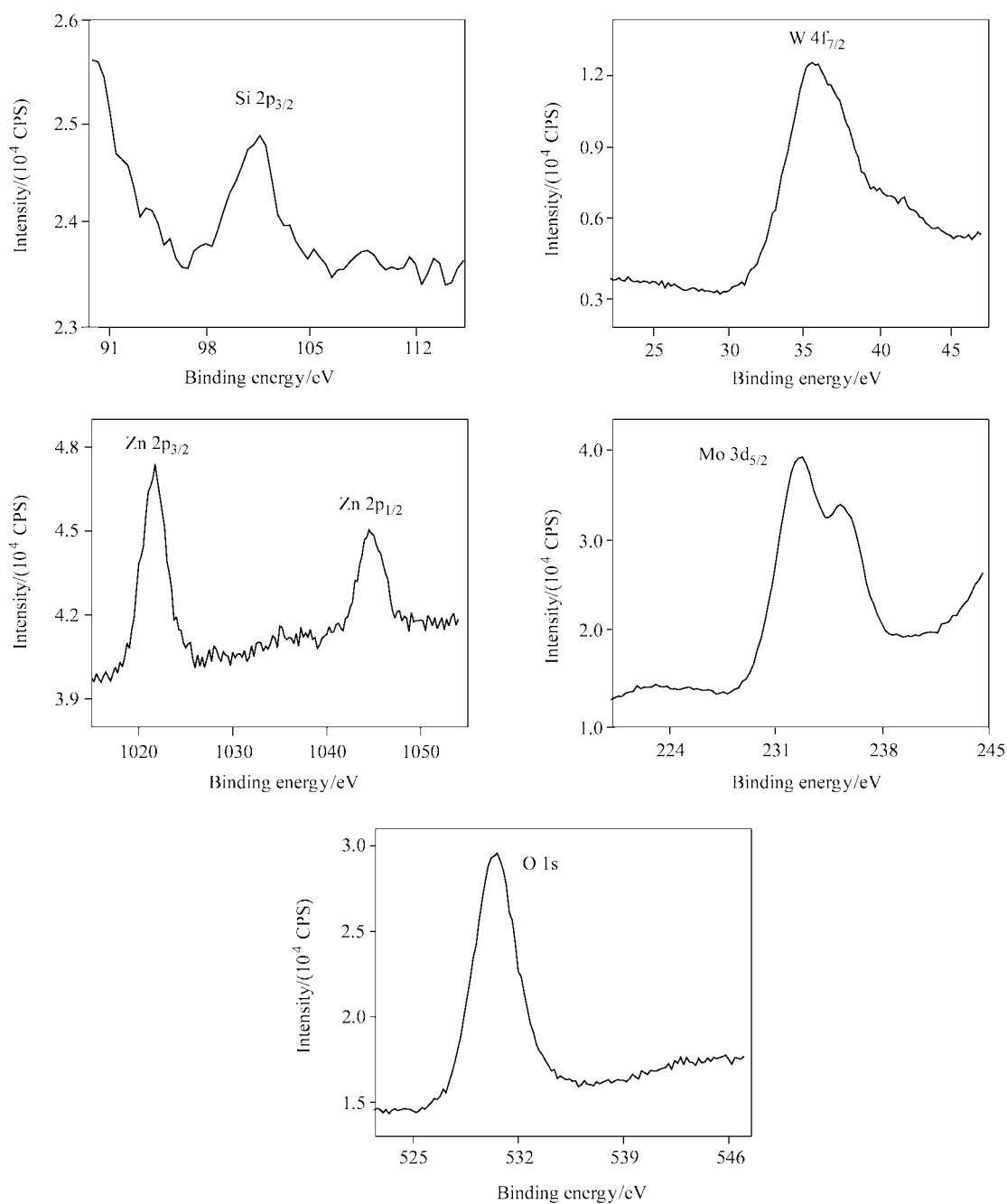


图1 ZnW₅ XPS 谱图

Figure 1 XPS spectra of ZnW₅

的 $3d_{5/2}$ 及 O 的 $1s$ 内层电子结合能与相应的硅钨钼酸钾相比, 降低了 $0.44\sim 1.58$ eV, 与同类型的稀土元素硅钨钼化合物^[11]相比, 中心原子硅的内层 $2p$ 的结合能降低显著, 这说明半径较小的 Zn^{2+} 取代 Mo^{6+}/W^{6+} 后, 所降低的电荷通过杂多配体空缺部位内部氧原子 O_a (与中心原子和三金属簇共顶点相连的氧) 和外部氧原子 O_b (连接不同三金属簇的桥氧)、 O_c (连接周边三金属簇内八面体桥氧) 均匀地分布到了各个组成原子上, 而半径较大的稀土离子只能通过空缺部位外部氧原子 O_b 、 O_c 把所降低的电荷分布到杂多配体外层组成元素上, 这表明 Zn^{2+} 与杂多配体中的 O_a 直接形成了化学键。

2.3 红外光谱

ZnW_n 系列化合物的红外光谱主要谱带见图 2。由图可见这些化合物都保持了 Keggin 结构的特性, 与相应的硅钨钼酸钾比较, 谱带位置均有红移, 这是由于过渡元素离子 Zn^{2+} 取代 Mo^{6+}/W^{6+} 离子后, 化合物阴离子

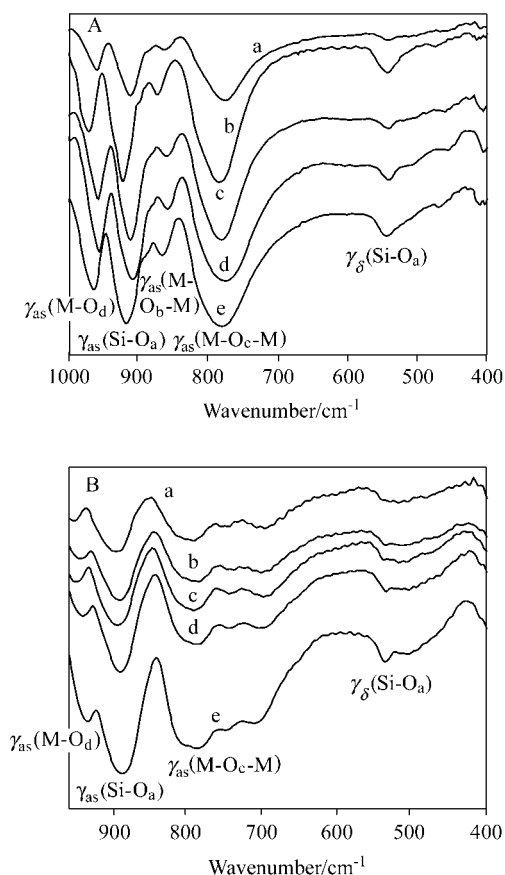


图 2 (A) $KSiMo_{12-n}W_n$ (a— $KSiMo_{10}W_2$, b— $KSiMo_8W_4$, c— $KSiMo_6W_6$, d— $KSiMo_4W_8$, e— $KSiMo_2W_{10}$) 的 IR 谱图和 (B) ZnW_n (a— ZnW_2 , b— ZnW_4 , c— ZnW_5 , d— ZnW_7 , e— ZnW_9) 的 IR 谱图

Figure 2 IR spectra of (A) $KSiMo_{12-n}W_n$ (a— $KSiMo_{10}W_2$, b— $KSiMo_8W_4$, c— $KSiMo_6W_6$, d— $KSiMo_4W_8$, e— $KSiMo_2W_{10}$), and (B) ZnW_n (a— ZnW_2 , b— ZnW_4 , c— ZnW_5 , d— ZnW_7 , e— ZnW_9)

负电荷增高, 内聚力减小, 结构松散所致。

在所有的 ZnW_n 系列多元多金属含氧簇化合物的红外光谱中, 观察不到 $\gamma_{as}(M-O_b-M)$ 谱带, 而 $\gamma_{as}(M-O_c-M)$ 谱带发生分裂, 这和硅钨稀土元素配合物的结果相似^[12]。主要是由于 Zn^{2+} 的引入, 引起多金属含氧簇合物配体骨架中的 $M-O_c-M-O_c-M-O_c$ 组成的组内六元环和 $M-O_b-M-O_c-M$ 组成的组间六元环产生不同程度的畸变, 其结果使相应的红外谱带的相对强度降低, 同时可分裂成多个谱带, 从而在 Keggin 结构硅钨钼多金属含氧簇合物中, 相对强度较小的 $\gamma_{as}(M-O_b-M)$ 谱带变得更小, 以致在 ZnW_n 系列化合物中被 $\gamma_{as}(Si-O)$ 谱带掩盖。相对强度较大的 $\gamma_{as}(M-O_c-M)$ 可观察到三条谱带 (见图 2)。

图 3 为反应前后 ZnW_4 的 IR 谱图。由图 3 可以看出, 反应前后 ZnW_4 的 IR 谱峰没有发生本质变化, 表明其在反应中阴离子结构稳定, 未发生分解, 同样 ZnW_2 , ZnW_5 , ZnW_7 , ZnW_9 在反应前后也具有相似的特点, 由此表明 ZnW_n 系列化合物在此反应条件下具有良好的稳定性。

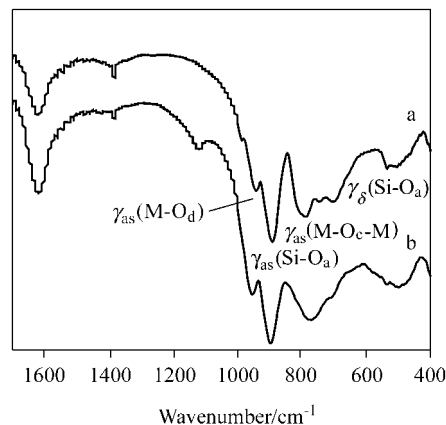


图 3 ZnW_4 反应前后的 IR 谱图

a—反应前; b—反应后

Figure 3 IR spectra of ZnW_4 before and after reaction

a—Before reaction; b—after reaction

2.4 XRD 分析

ZnW_n 系列化合物的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 5 种多元多金属含氧簇化合物都保留了 Keggin 结构的特征峰^[13,14], 但各特征衍射峰的 2θ 位置与文献值相比产生一定的位移。从 $KSiMo_{10}W_2$ 与 ZnW_2 的晶面间距值 (d) 变化可以看出 (见表 3), 这可能是由于离子半径比 Mo^{6+}/W^{6+} 小得多的过渡金属离子 Zn^{2+} 的引入, 使杂多阴离子的结构发生一定的畸变所致。

为了考察反应前后催化剂二级结构的变化, 我们对反应前后 ZnW_2 的 XRD 谱图进行了比较 (见图 5)。由图 5 可知, 反应前后 ZnW_2 的特征衍射峰位置未发生改变,

表3 ZnW₂ (第1, 2行)和 KSiMo₁₀W₂ (第3, 4行)的晶面间距 *d*
 Table 3 *d* Values of ZnW₂ (two top rows) and KSiMo₁₀W₂ (two bottom rows)

2θ/(°)	8.607	8.831	9.445	9.763	9.932	16.468	17.692	19.783	28.562	28.912	29.600	33.797
<i>d</i> /nm	1.026552	1.000527	0.93558	0.90526	0.88987	0.53786	0.50091	0.44841	0.31226	0.30856	0.30155	0.2650
2θ/(°)	9.127	10.094	10.738	15.212	18.756	21.691	26.559	30.854	36.330			
<i>d</i> /nm	0.96812	0.87563	0.82323	0.58196	0.47273	0.40938	0.33535	0.28957	0.24708			

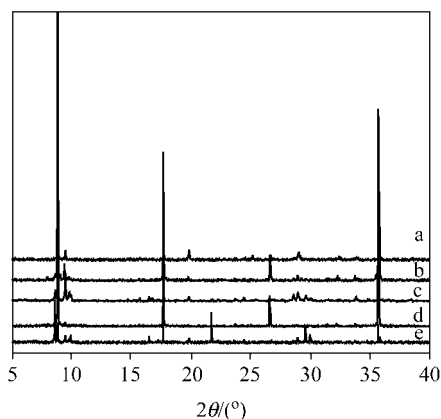


图4 ZnW_n系列化合物的XRD谱图

Figure 4 XRD spectra of ZnW_n

a—ZnW₉; b—ZnW₅; c—ZnW₂; d—ZnW₇; e—ZnW₄

强度明显减弱. 同样 ZnW₄, ZnW₅, ZnW₇, ZnW₉在反应前后也具有相似的特点. 这表明反应后 ZnW_n系列化合物的结晶度下降.

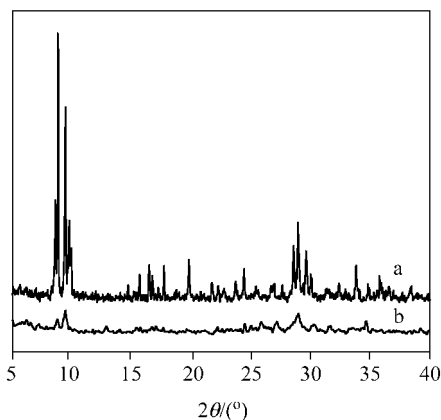


图5 ZnW₂反应前后的XRD谱图

a—反应前; b—反应后

Figure 5 XRD spectra of ZnW₂ before and after reaction

a—Before reaction; b—after reaction

2.5 ZnW_n系列多元多金属含氧簇合物对异丙醇气相反应的催化活性

多元多金属含氧簇合物兼有B-酸和L-酸特性. B-酸性来源于结构内的质子、阴离子骨架中结晶水离解出的质子, 也可能来源于在金属还原过程中释放出的质子; L-酸性来源于接受电子对的反荷阳离子或者取代进入杂多配阴离子骨架的金属离子^[15].

多元多金属含氧簇合物可以作为多电子氧化剂, 容易得到多个电子, 使自身呈还原状态, 而这种还原状态是可逆的, 极易再生. 它们的氧化还原能力取决于组成元素的种类.

本文考察的异丙醇气相反应存在下列两个平行过程(如图6所示):

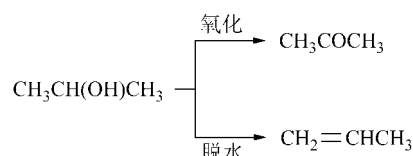


图6 异丙醇气相反应的两平行过程

Figure 6 Two parallel processes of 2-propanol reaction

因此, 作为催化剂, 多元多金属含氧簇合物在异丙醇气相反应过程中表现双功能催化的特性.

ZnW_n系列多元多金属含氧簇合物对异丙醇气相反应活性及选择性见表4.

表4 ZnW_n系列多元多金属含氧簇合物对异丙醇气相反应的催化活性^b

催化剂	产物产率/%		异丙醇转化率/%
	丙酮	丙烯	
ZnW ₂	10.21	73.53	83.74
KSiMo ₁₀ W ₂	9.23	45.17	54.40
ZnW ₄	8.43	62.65	71.08
KSiMo ₈ W ₄	10.47	27.70	38.17
ZnW ₅	8.70	62.63	71.33
KSiMo ₆ W ₆	11.12	50.66	61.78
ZnW ₇	8.41	41.56	49.97
KSiMo ₄ W ₈	12.72	21.73	34.44
ZnW ₉	7.03	50.84	57.87
KSiMo ₂ W ₁₀	7.02	10.89	17.91

^b 反应条件: $T=290\text{ }^\circ\text{C}$, $p=0.10\text{ MPa}$, $t=40\text{ min}$, $n_{\text{异丙醇}}/n_{\text{空气}}=1$.

由表4可见, 与不含过渡金属离子化合物相比, Zn²⁺取代的化合物使反应转化率大幅提高, 这表明过渡金属离子能够显著地改变化合物的催化活性. 而且, 从产物的分布看, 丙酮产率变化并不明显; 而丙烯产率则大幅下降. 图7为典型的硅钼钨酸钾和相应含Zn²⁺的多金属含氧簇合物的吡啶吸附红外光谱, 可见两者均以

L-酸为主, 但后者的 L-酸量远大于前者. 从脱附量看 (图 8), Zn^{2+} 系列化合物脱附峰最大峰位时的温度均在 $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, 属于中强酸. 结合以上反应原理, 可以推断取代的 Zn^{2+} 对多元多金属含氧簇化合物的酸性有较大影响, 但对其氧化还原性质影响较小.

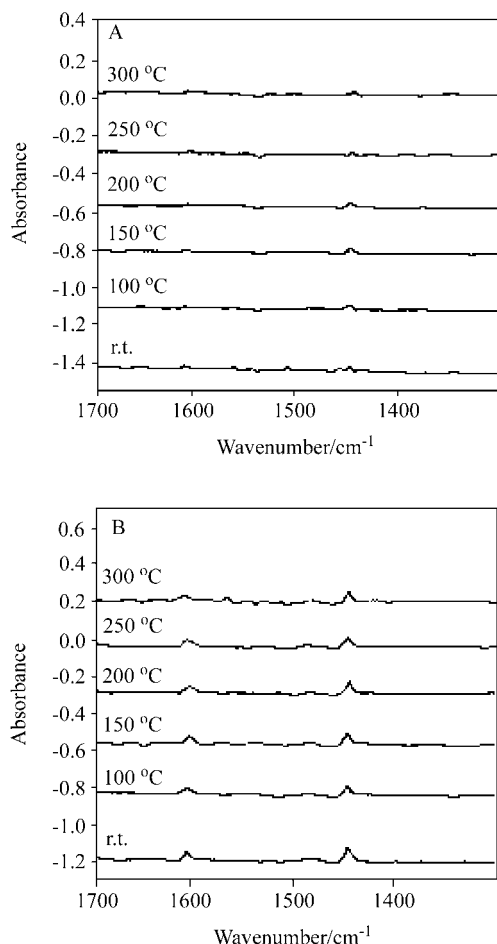


图 7 (A) $KSiMo_{10}W_2$ 和 (B) ZnW_2 的吡啶吸附 IR 谱图
 Figure 7 (A) Py-IR spectra of $KSiMo_{10}W_2$ and (B) Py-IR spectra of ZnW_2

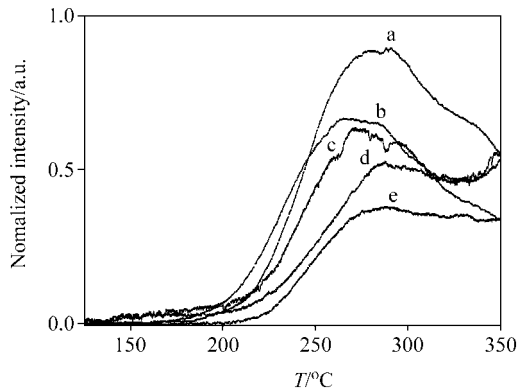


图 8 ZnW_n 系列化合物的 NH_3 -TPD 谱图
 Figure 8 NH_3 -TPD spectra of ZnW_n
 a— ZnW_2 ; b— ZnW_4 ; c— ZnW_5 ; d— ZnW_9 ; e— ZnW_7

图 9 给出了所研究的系列多金属含氧簇化合物对丙酮选择性随钼钨比例的变化情况. 由图可见, 在 $n=7$ 时达到了一个最大值, n 继续增加, 氧化选择性下降, 说明此类多元多金属含氧簇化合物中, 钼钨原子及锌原子之间可能存在协同效应^[16].

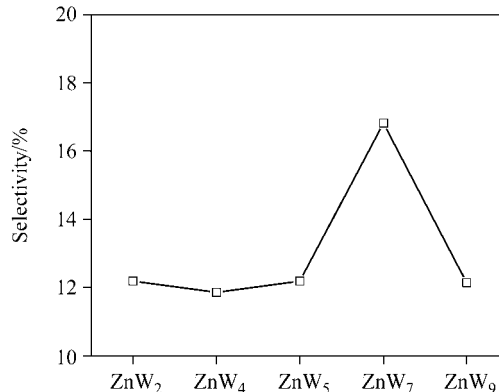


图 9 ZnW_n 系列催化剂上丙酮的选择性变化趋势
 反应条件: $T=290\text{ }^\circ\text{C}$, $p=0.10\text{ MPa}$, $t=40\text{ min}$, $n_{\text{异丙醇}}/n_{\text{空气}}=1$
 Figure 9 Selectivity of acetone as a function of different ratio of Mo/W
 Conditions: $T=290\text{ }^\circ\text{C}$, $p=0.10\text{ MPa}$, $t=40\text{ min}$, $n_{i-\text{PrOH}}/n_{\text{air}}=1$

以 ZnW_2 为催化剂, 考察了温度对反应的影响. 所得结果见图 10. 由图中曲线可以看出, 反应对温度很敏感, 随温度升高, 异丙醇转化率几乎呈直线型上升, 当温度达到 $310\text{ }^\circ\text{C}$, 转化率接近 100% . 丙烯选择性随温度增加呈上升趋势, 当温度高于 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 选择性趋于平稳, 可能是因为随着反应温度升高, 在一定的范围内, 多元多金属含氧簇化合物的酸性随着结晶水数的减少而增加^[17].

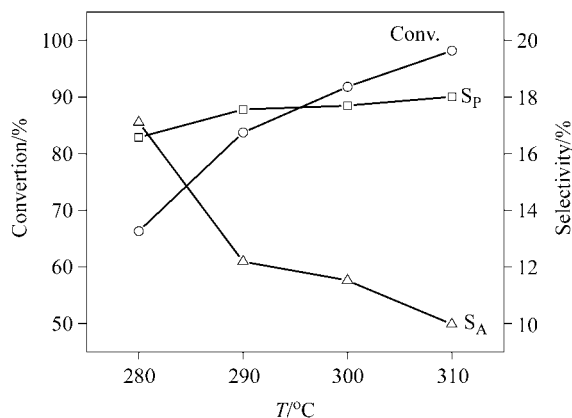


图 10 ZnW_2 在不同温度下对异丙醇气相反应的活性及选择性
 S_A —丙酮选择性; S_P —丙烯选择性; Conv.—异丙醇转化率. 反应条件: $p=0.10\text{ MPa}$, $t=40\text{ min}$, $n_{\text{异丙醇}}/n_{\text{空气}}=1$
 Figure 10 Activity and selectivity of the 2-propanol reaction over ZnW_2 as a function of reaction temperature
 S_A —selectivity to acetone; S_P —selectivity to propene; Conv.—conversion of isopropanol; Conditions: $p=0.10\text{ MPa}$, $t=40\text{ min}$, $n_{i-\text{PrOH}}/n_{\text{air}}=1$

从以上分析可以看出,多金属含氧簇合物作为催化剂,既有酸性,又有氧化还原性,可作为双功能催化剂;其次,过渡金属离子的引入及杂多阴离子组成的调变,能改变其本身的酸性和氧化性,进而实现控制其催化性能的目的,是实现催化剂人工设计的理想材料之一.

References

- 1 Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
- 2 Judd, D. A.; Nettles, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(5), 886.
- 3 Augustine, R. L.; Tanielyan, S. K.; Mahata, N.; Gao, Y.; Zsigmond, A.; Yang, H. *Appl. Catal., A* **2003**, 256, 69.
- 4 Xue, G.-L.; Liu, B.; Li, H.-X.; Wang, J.-W.; Wang, D.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61(4), 567 (in Chinese). (薛岗林, 刘斌, 李恒新, 王继武, 王大奇, 化学学报, **2003**, 61(4), 567.)
- 5 Orzta, H.; Masao, S.; Katsuomi, T. *Appl. Catal.* **1991**, 77, 133.
- 6 Kokorin, A. I. I.; Polotetnova, N. A. *Zhurnal Obshchei Khimii* **1956**, 26, 3.
- 7 Zhou, B.-B.; Shan, Y.-K. *J. Harbin Normal Univ. Nat. Sci. Ed.* **1991**, 7(3), 54 (in Chinese). (周佰斌, 单永奎, 哈尔滨师范大学自然科学学报, **1991**, 7(3), 54.)
- 8 Xu, X.-Q.; Shan, Y.-K.; Liu, Z.-X. *J. Harbin Normal Univ. Nat. Sci. Ed.* **1989**, 5(1), 50 (in Chinese). (徐学勤, 单永奎, 刘宗绪, 哈尔滨师范大学自然科学学报, **1989**, 5(1), 50.)
- 9 Hua, C.-Y.; Li, W.; Dai, L.-Y.; Shan, Y.-K. *J. Chem. Res.* **2004**, 2, 103.
- 10 Ye, S.-R.; Shan, Y.-K.; Dai, L.-Y. *J. Coord. Chem.* **2004**, 57(2), 145.
- 11 Shan, Y.-K.; Liu, Z.-X.; Jin, Z.-S.; Wei, G.-C. *Acta Chim. Sinica* **1992**, 50, 357 (in Chinese). (单永奎, 刘宗绪, 金钟声, 卫革成, 化学学报, **1992**, 50, 357.)
- 12 Zhou, B.-B.; Shan, Y.-K.; Liu, Z.-X.; Zhang, X.-L. *J. Inorg. Chem.* **1992**, 8(3), 315 (in Chinese). (周佰斌, 单永奎, 刘宗绪, 张锡龙, 无机化学学报, **1992**, 8(3), 315.)
- 13 Ma, J.-W.; Ye, X.-K.; Wu, Y. *Chin. J. Catal.* **1991**, 12(6), 443 (in Chinese). (马建伟, 叶兴凯, 吴越, 催化学报, **1991**, 12(6), 443.)
- 14 Lin, S.; Zheng, Y.; Xu, L.-M.; Wang, S.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 21(8), 1248 (in Chinese). (林深, 郑璞, 许利闽, 王世铭, 高等学校化学学报, **2001**, 21(8), 1248.)
- 15 Gao, X.-H.; Xiao, S.-X.; Chen, T.-L.; Jiang, S.-F. *J. Chem. Res. Appl.* **1999**, 11(4), 350 (in Chinese). (高孝恢, 肖慎修, 陈天朗, 蒋淑芬, 化学研究与应用, **1999**, 11(4), 350.)
- 16 Kwan, Y. L.; Koshi, I.; Masato, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 583.
- 17 Okuhara, T.; Kasai, A.; Hayakawa, N.; Yoneda, Y.; Misono, M. *J. Catal.* **1983**, 83, 121.

(A0501178 SHEN, H.; FAN, Y. Y.)