

壳聚糖修饰的NiB非晶态合金的制备及表征

武美霞^{1,2,*} 李伟^{1,*} 张明慧¹ 陶克毅¹

(¹南开大学化学学院, 新催化材料科学研究所, 天津 300071; ²山西大同大学化学与化工学院, 山西 大同 037009)

摘要: 以壳聚糖(CS)为稳定剂, 采用化学还原法制备了非负载型NiB非晶态合金催化剂(NiB-CS); 并用X射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP)、X射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)等表征方法研究了催化剂的非晶性质、原子组成及粒径大小等. 考察了催化剂对糠醇加氢制四氢糠醇反应的催化性能, 并与没有壳聚糖保护的NiB催化剂进行了对比. 结果表明, 加入壳聚糖制得的NiB-CS催化剂的活性组分NiB粒径更小, 表面活性组分浓度更高, 催化活性更高.

关键词: 加氢; 壳聚糖; 非晶态合金; NiB-CS

中图分类号: O643

Preparation and Characterization of NiB Amorphous Alloy Modified Using Chitosan

WU Mei-Xia^{1,2,*} LI Wei^{1,*} ZHANG Ming-Hui¹ TAO Ke-Yi¹

(¹*Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;*

²*Department of Chemistry, Shanxi Datong University, Datong 037009, Shanxi Province, P. R. China)*

Abstract: NiB amorphous alloy catalyst (NiB-CS) was prepared by direct reduction using the chemical-reduction method with chitosan as a stabilizer. The amorphous structure, atomic composition, and particle size of the as-prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma spectrometry (ICP), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), and selected area electron diffraction (SAED). The catalytic behavior during the hydrogenation of furfuryl alcohol (FA) to tetrahydrofurfural alcohol (THFA) was studied and compared with the NiB catalyst prepared without chitosan. The amorphous NiB-CS catalyst was found to be more reactive than the NiB catalyst. The superior catalytic activity of the NiB-CS catalyst is attributed to the small NiB particles and the high surface content of Ni active species.

Key Words: Hydrogenation; Chitosan; Amorphous alloy; NiB-CS

1 引言

非晶态合金是近20多年来材料科学研究的一大成就, 作为一种高效清洁的催化剂, 由于其优良的催化活性、选择性和抗中毒能力正日益受到化学工作者的青睐, 有望成为21世纪最有发展前途的新型催化材料之一. 用做催化材料的非晶态合金的制备、

催化性质和应用已有大量文献报道.¹⁻⁵ 其中, NiB非晶态合金是金属-类金属非晶态合金催化剂中报道最广泛的一类合金.⁶⁻¹⁰ 化学还原法是目前研究较多的制备NiB非晶态合金的方法之一, 然而NiB非晶态合金纳米粒子在制备过程中极易发生团聚, 从而降低活性金属组分的催化活性. 针对这些问题, 寻找

Received: November 11, 2010; Revised: January 2, 2011; Published on Web: February 22, 2011.

*Corresponding authors. LI Wei, Email: weil@nankai.edu.cn; Tel: +86-22-23508662. WU Mei-Xia, Email: wmxicc@iccas.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073098), Research Found for the Doctoral Program of Higher Education, China (20090031110015), and Program for New Century Excellent Talents in University, China (NCET-10-0481).

国家自然科学基金(21073098), 高等教育博士基金(20090031110015)及新世纪优秀人才计划(NCET-10-0481)资助项目

优良方法成为新一代NiB非晶态合金催化剂研究开发的关键. 有研究表明, 液相介质如合适的溶剂、¹¹表面活性剂、¹²高分子化合物^{13,14}等的稳定作用可以阻止纳米金属粒子在制备过程中发生团聚.

壳聚糖(chitosan)(1,4-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖, 简称为CS)是甲壳素脱乙酰基的产物, 是自然界储量丰富的天然高分子化合物, 也是迄今所发现的唯一天然碱性多糖. 由于糖残基在C₂上有一个氨基, 在C₃上有一个羟基, 从构象上看, 它们都是平伏键, 这种特殊结构使得它们对一些金属离子尤其是过渡金属离子具有良好的螯合作用. 至今人们已制备出多种壳聚糖金属配合物,¹⁵⁻²¹其金属配合物作为氢化、氧化偶合、开环聚合、烯类单体聚合、酯化、醚化等反应的催化剂和引发剂, 已经成为壳聚糖研究的重点之一.

近年来, 众多研究者²²⁻²⁷对各种固体粉末为载体制备的非晶态NiB催化剂的加氢活性进行了大量研究, 所制非晶态NiB的粒径基本在20–50 nm之间. 而当纳米颗粒的粒径在10 nm以下, 表面原子的比例将迅速增加. 这将意味着具有极小尺寸的粒子使表面最大化地暴露于反应物中, 从而大大加速反应进程. 本文在前期工作的基础上, 以壳聚糖天然高分子作为稳定剂, 采用简单的化学还原法制备了一种具有纳米尺度的非晶态NiB催化剂, 并对所制备的NiB非晶态合金进行表征, 研究壳聚糖对NiB非晶态合金的粒子尺寸、相结构及催化活性的影响.

2 实验部分

2.1 非晶态合金催化剂的制备

NiB-CS非晶态合金的制备在带夹套的四颈反应瓶中进行, 电动搅拌, 由低温浴槽提供循环液体以保持反应体系的温度为20 °C. 称取一定量壳聚糖(生物级, 济南海德贝海洋生物工程有限公司, 脱乙酰度为92%)溶解于体积分数为1%的稀醋酸溶液中, 加入一定量NiSO₄·6H₂O充分搅拌后, 通入氮气保护, 将2 mol·L⁻¹的KBH₄溶液以6 mL·min⁻¹的滴加速率滴入, 反应结束后抽滤沉淀, 依次用去离子水和无水乙醇洗涤, 最后保存在无水乙醇中备用. 按照同样的实验方法, 在不加壳聚糖的条件下制备NiB作为对比样品.

2.2 催化剂的表征

采用X射线衍射(XRD)测定样品结构形态, 仪器为Rigaku D/Max-2500型X射线衍射仪, Cu靶K_α

射线($\lambda=0.15405$ nm). 样品组成由IRIS Intrepid型电感耦合等离子体发射光谱仪分析测定. 采用低温液氮吸附法测量催化剂的比表面积, 所用仪器为美国Micromeritics ASAP 2010型自动吸附仪. 催化剂的表面化学组成在型号为Kratos AXIS Ultra DLD多功能电子能谱仪上分析(射束能量为4 keV, 刻蚀面积为6 mm×6 mm, 时间为10 min, Ar⁺枪). 样品的形貌及粒径大小由Philips Tacnai F20(200 kV)型透射电镜(TEM)表征.

2.3 催化剂的活性评价

采用糠醇加氢制备四氢糠醇为探针反应, 催化反应在250 mL WDF-0.25型高速磁力搅拌高压釜(威海自控反应釜有限公司)中进行. 糠醇加氢反应的评价条件为: 糠醇60 mL, 无水乙醇60 mL, 催化剂占糠醇质量的4.0% (干重), 氢气压3.0 MPa, 反应温度363 K, 搅拌转速800 r·min⁻¹. 反应过程中间歇补充氢气, 15 min内氢压没有明显下降时停止. 反应结束后冷却取样, 分析样品组成.

2.4 产物分析

采用气相色谱仪(GC-7800)及岛津色谱工作站对采集的产物进行分析, 并计算糠醇转化率和四氢糠醇选择性. 火焰离子化检测器(FID), 载气为氮气, 载气流量为50 mL·min⁻¹, 尾吹流量为25 mL·min⁻¹, 色谱柱为聚乙二醇-20000为担体的毛细管柱, 采用面积归一法. 操作条件为柱温403 K、氢焰检测器453 K、气化室493 K.

糠醇转化率:

$$\eta_{\text{FA}} = 1 - \frac{f_{\text{FA}} S_{\text{FA}}}{f_{\text{THFA}} S_{\text{THFA}} + f_{\text{FA}} S_{\text{FA}} + f_{\text{Im}} S_{\text{Im}}}$$

四氢糠醇选择性:

$$\gamma_{\text{THFA}} = \frac{f_{\text{THFA}} S_{\text{THFA}}}{f_{\text{THFA}} S_{\text{THFA}} + f_{\text{Im}} S_{\text{Im}}}$$

其中 f 为摩尔校正因子, S 为峰面积; 下角FA为糠醇, THFA为四氢糠醇, Im为杂质.

3 结果与讨论

3.1 确定催化剂适宜的制备条件

选用糠醇加氢制备四氢糠醇为探针反应评价催化剂的加氢性能, 并以其催化效果为依据, 考察温度、CS/Ni摩尔比以及壳聚糖分子量等主要因素对催化剂活性的影响, 继而确定催化剂适宜的制备条件.

首先, 选用相对分子质量约50000的水溶性壳

表1 CS/Ni摩尔比对NiB-CS催化剂活性的影响
Table 1 Effect of CS/Ni molar ratio on the activity of NiB-CS catalyst

Catalyst	$n_{CS}:n_{Ni}$	$\eta_{FA}/\%$	$\gamma_{THFA}/\%$
NiB-CS-1	1:21	54.5	99.8
NiB-CS-2	1:35	57.5	99.6
NiB-CS-3	1:42	75.3	99.8
NiB-CS-4	1:50	56.2	99.7

η_{FA} : conversion of furfuryl alcohol; γ_{THFA} : selectivity of tetrahydrofural alcohol

聚糖,在20℃条件下制备了不同CS/Ni摩尔比的系列催化剂.表1列出所制催化剂在糠醇加氢反应中的催化活性.从表1的反应加氢效率来看,随着CS/Ni摩尔比的减小,糠醇转化率先升高后降低,而四氢糠醇的选择性相差不大,都已超过99.5%.其中,催化剂NiB-CS-3的糠醇转化率最高.图1为相应的糠醇加氢反应动力学曲线.反应速率由耗氢速率表示,氢气的消耗速率由质量流量计测得,记录每分钟氢气流速的变化,即能反映出催化反应速率的变化趋势.从图1可以看出,四种催化剂的加氢过程各不相同.在设置电压条件下,升温到反应开始所需温度90℃大约需要30min.反应过程大致可分为诱导期、稳定期、下降期三个阶段.该系列四种催化剂中后三者的诱导期非常短,几乎一到90℃反应便开始进行;NiB-CS-1诱导期也比较短,大约5min左右.在稳定期,NiB-CS-3较NiB-CS-1反应速率大一倍左右,且比NiB-CS-2和NiB-CS-4的反应速率也高出很多,而在下降期反应速率降低幅度较快,反应结束时间最短.NiB-CS-2和NiB-CS-4的反应速率相

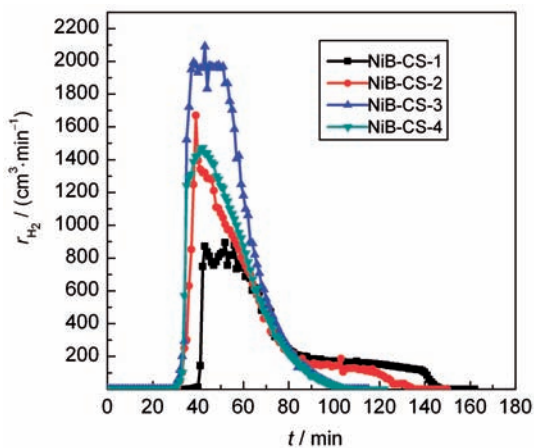


图1 不同CS/Ni摩尔比所制催化剂糠醇加氢反应的动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves of furfuryl alcohol hydrogenation over the catalysts with different molar ratios of CS/Ni in preparation process

表2 制备温度对NiB-CS催化剂活性的影响
Table 2 Effect of preparation temperature on the activity of NiB-CS catalyst

Catalyst	Preparation temperature/℃	$\eta_{FA}/\%$	$\gamma_{THFA}/\%$
NiB-CS-5	10	59.9	99.7
NiB-CS-3	20	75.3	99.8
NiB-CS-6	30	80.5	99.8
NiB-CS-7	35	83.8	99.8
NiB-CS-8	45	54.4	99.7

近,只在下降期NiB-CS-2的反应速率较NiB-CS-4缓慢,反应结束时间延长.其中,NiB-CS-1的反应速率最慢,反应结束所需时间最长.由以上实验分析结果可以确定,实验条件下壳聚糖在溶液中最适宜的量为 $n_{CS}:n_{Ni}=1:42$ 左右.

确定壳聚糖分子量为50000和CS/Ni摩尔比为1:42不变的条件下,考察不同温度对催化剂制备的影响.表2给出所制催化剂在糠醇加氢反应中的催化活性,图2为相应的糠醇加氢反应动力学曲线.由表2可知,随着温度的升高,糠醇转化率呈逐渐增加的趋势,直到35℃时所制催化剂NiB-CS-7的反应物转化率达到最高,而45℃时制得的NiB-CS-8的转化率却大幅度下降,但四氢糠醇的选择性仍相差无几.从图2可以看出,五种催化剂的加氢过程相似,几乎不经诱导期就开始反应,只在稳定期NiB-CS-5和NiB-CS-8较其它三者反应速率要低得多,而NiB-CS-6和NiB-CS-7的耗氢量较大,相对应的糠醇转化率也较高.由此可以确定最适宜的制备温度为35℃.

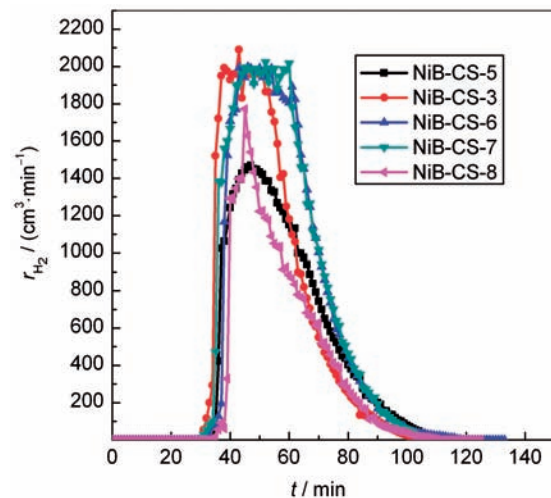


图2 不同温度下所制催化剂糠醇加氢反应的动力学曲线
Fig.2 Kinetic curves of furfuryl alcohol hydrogenation over the catalysts prepared at different temperatures

表3 壳聚糖的相对分子质量对NiB-CS催化剂活性的影响
Table 3 Effect of relative molecular weight of chitosan on the activity of NiB-CS catalyst

Catalyst	Relative molecular weight of chitosan	$\eta_{FA}/\%$	$\gamma_{THEA}/\%$
NiB-CS-9	~400000	82.7	99.8
NiB-CS-7	~50000	83.8	99.8
NiB-CS-10	~2000	87.9	99.9

保持CS/Ni摩尔比为1:42不变,在35 °C时改变壳聚糖分子量制备了三种催化剂(见表3).由图3的糠醇加氢反应动力学曲线可以看出,三种催化剂的加氢速率趋势极其相似,只是NiB-CS-9没有诱导期,且最终反应结束所需时间最短.反应耗氢总量相差不大,结合表3列出的糠醇加氢反应结果可见,NiB-CS-10的糠醇转化率略高,加之壳聚糖相对分子质量越低,其溶解性能越好,操作越简便,因此选用相对分子质量为2000的壳聚糖较为适宜.

综合考察前三个系列实验的加氢过程,可见,随着催化剂制备条件的逐渐优化,糠醇加氢反应结束所需的时间随之变短,而四氢糠醇的选择性基本不变.为了与Raney Ni催化剂进行对比,将以上优化条件下制备的两种催化剂按照与Raney Ni相同的处理方式,即经离心后的催化剂按照干湿重比计算用量直接加入,考察了各催化剂的加氢活性.结果见表4和图4.结合图表可见,三种催化剂的加氢速率趋势非常相似.与烘干的催化剂相比,三者初始反应温度较低,皆在55 °C就开始反应,反应结束的时间缩短.其中,Raney Ni的总耗氢量较后二者低,与之相对应,其糠醇的转化率也不高.

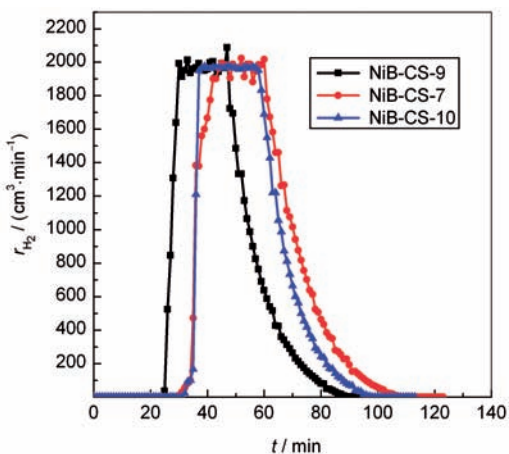


图3 不同相对分子质量壳聚糖所制催化剂糠醇加氢反应的动力学曲线
Fig.3 Kinetic curves of furfuryl alcohol hydrogenation over the catalysts prepared using chitosan with different relative molecular weights

表4 湿态保存的不同催化剂催化活性的对比
Table 4 Hydrogenation activity of different catalysts under wet state

Catalyst	Relative molecular weight of chitosan	$\eta_{FA}/\%$	$\gamma_{THEA}/\%$
Raney Ni		52.5	99.6
NiB-CS-11	~50000	87.2	99.9
NiB-CS-12	~2000	95.1	99.9

3.2 催化剂的表征

在此,选择催化活性最好的NiB-CS-10催化剂进行表征.图5是NiB和NiB-CS-10催化剂的XRD图谱.样品在 $2\theta=45^\circ$ 都出现弥散的衍射峰,表明两者具有非晶态结构,即制备过程中壳聚糖的引入并未改变NiB合金的非晶态结构.表5中的ICP结果进一步显示,引入壳聚糖后,NiB的组成并未发生变化.但是在XRD图谱中与NiB对比,NiB-CS在 $2\theta=22^\circ$ 处的硼氧化物峰强度明显减弱,同时 $2\theta=45^\circ$ 处的弥散峰的半峰宽略有增加,这说明引入壳聚糖所制NiB非晶态合金中的硼氧化物减少,而其无序

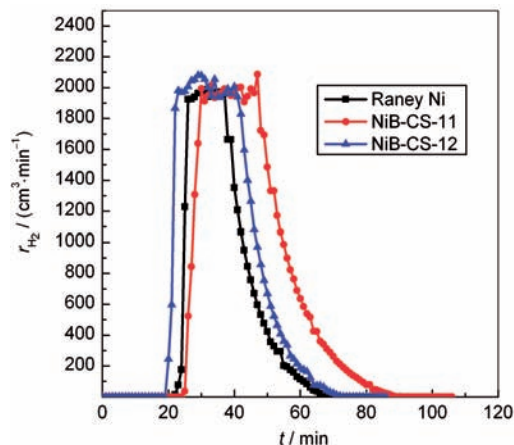


图4 湿态保存的不同催化剂糠醇加氢反应的动力学曲线
Fig.4 Kinetic curves of furfuryl alcohol hydrogenation over different catalysts under wet state

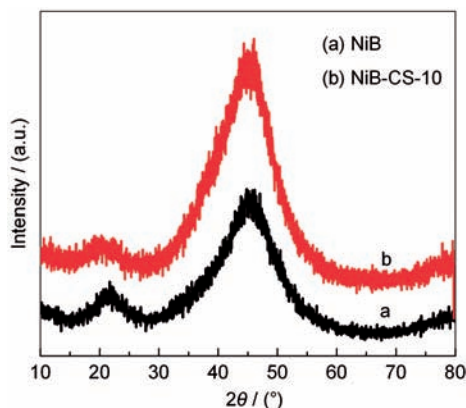


图5 催化剂的XRD图谱
Fig.5 XRD patterns of catalysts

表5 NiB和NiB-CS-10催化剂的比表面积、体相组成、XPS分析及催化活性比较

Table 5 Surface area, bulk composition, XPS analysis, and catalytic activity of the NiB and NiB-CS-10 catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Bulk composition	Surface composition	$\eta_{\text{FA}}/\%$	$\gamma_{\text{THFA}}/\%$
NiB	29.5	$\text{Ni}_{63.5}\text{B}_{36.5}$	$\text{Ni}_{64.6}\text{B}_{35.4}$	59.8	99.7
NiB-CS-10	66.7	$\text{Ni}_{68.2}\text{B}_{31.8}$	$\text{Ni}_{76.2}\text{B}_{23.8}$	87.9	99.9

度有所提高。

为进一步确定所制催化剂的非晶态结构,并考察其形貌、团簇大小及分布状态,对其进行了透射电镜表征。图6给出NiB和NiB-CS-10催化剂的透射电镜及选区电子衍射照片。如图6a所示,NiB团簇呈不规则球形状,团聚严重,大小不一,粒径在20–40 nm之间不等,且分布不均匀。从图6b可以清楚地看到,NiB-CS-10样品为较为规则的圆球状团簇,且分散性较好,无团聚现象,其粒径约为4–6 nm,分布均匀。由此可见,引入壳聚糖所制备的NiB团簇分散明显改善,粒径显著减小,约是未加壳聚糖所制NiB团簇的粒径约的1/5,这是其显示高催化活性的原因之一。图6中的插图是两种催化剂的SAED照片。从照片中可以清晰地看到两个环,外环为固定样品的非晶态碳膜衍射环,内环为镍硼合金的衍射环。这进一步说明NiB-CS-10催化剂是以非晶态形式存在的。

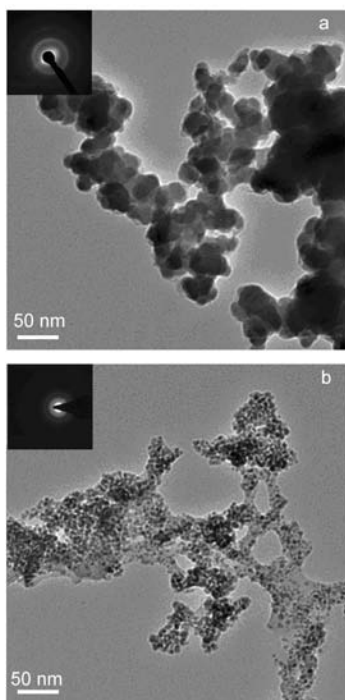


图6 不同NiB催化剂的TEM照片

Fig.6 TEM images of different NiB samples

(a) NiB, (b) NiB-CS-10; Insets are the SAED patterns of the sample.

图7是NiB-CS催化剂的表面XPS分析谱图。由图7可以观察到经 Ar^+ 溅射前后样品的XPS谱图差异很大,说明样品需经刻蚀剥离表面氧化层后方可剖析催化剂的表面化学元素价态。由刻蚀10 min后对样品进行分析得到的XPS谱图可以看出,Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能吸收峰为853.1 eV,该吸收峰与典型的还原态 Ni^0 的标准电子结合能基本一致,²⁸表明NiB-CS催化剂的表面Ni物种仅以还原态形式存在。而B 1s的谱图中出现2个强度相当电子结合能吸收峰。对应于电子结合能吸收峰为192.6 eV的是氧化态的B,主要是 B_2O_3 物种,而电子结合能为188.3 eV处的吸收峰对应的是合金态的B物种,相对于单质B的标准结合能(187.2 eV),²⁹合金态B的电子结合能正移约1.0 eV。综上XPS分析结果表明,壳聚糖的引入并未改变表面Ni的电子结构和元素价态。

3.3 催化剂的活性评价

新制NiB-CS与NiB催化剂的体相组成、比表面积、XPS分析及催化活性的对比结果如表5所示。很

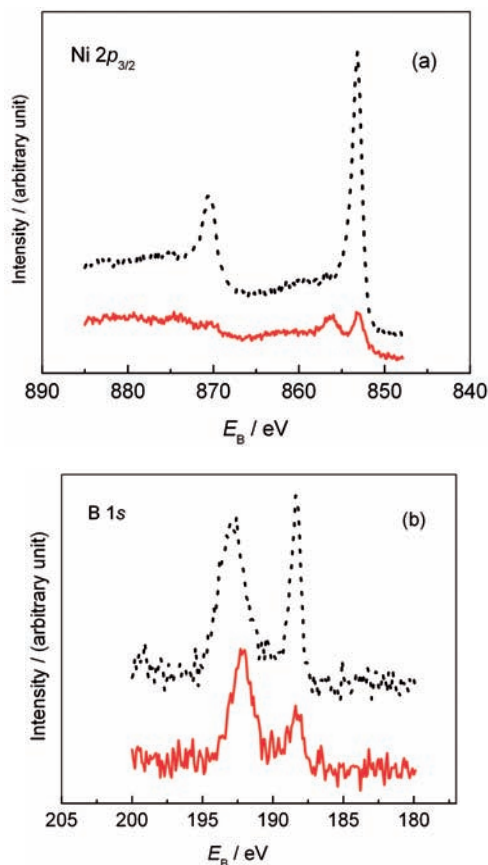


图7 NiB-CS-10催化剂的XPS图谱

Fig.7 XPS spectra of NiB-CS-10 catalyst

solid line, before Ar^+ sputtering; broken line, after Ar^+ sputtering

明显,与NiB相比,NiB-CS催化剂比表面积增大,约高出一倍左右.经由电感耦合等离子体原子发射光谱法测定两种催化剂中Ni、B含量,计算得二者体相组成分别为 $\text{Ni}_{63.5}\text{B}_{36.5}$ 和 $\text{Ni}_{68.2}\text{B}_{31.8}$,Ni/B摩尔比约为2.而通过XPS分析其表面化学组成得知,NiB-CS催化剂表面Ni/B约是体相Ni/B的1.5倍,这说明其表面活性Ni浓度有所提高.由表5数据可知,将NiB-CS催化剂用于糠醇加氢反应中,糠醇的转化率为87.9%,而常规方法制备的NiB催化剂糠醇转化率仅为59.8%,NiB-CS比NiB高出28%.综合以上分析结果可知,壳聚糖通过功能团的孤对电子与金属 Ni^{2+} 配位,尽管单一配位作用较弱,但多重配位可以使高分子对金属纳米粒子产生相当强的化学吸附,再经 KBH_4 还原,使得活性中心得到较高分散,且吸附在NiB纳米团簇上的高分子可能通过位阻保护作用阻止纳米颗粒的团聚,使其粒径减小,比表面积增大,活性表面镍浓度提高,因而表现出更高的加氢活性.

4 结 论

综上所述,以壳聚糖为络合剂、稳定剂或保护剂,通过简单的化学还原法制备了具有超小尺寸的非晶态NiB-CS催化剂,并且使活性组分Ni分散均匀.壳聚糖的引入不会改变NiB纳米团簇的非晶态结构及表面化学状态.适宜的制备条件为:35 °C,CS/Ni摩尔比为1:42,壳聚糖相对分子质量为2000.由于活性组分的粒径只有4–6 nm,该催化剂在糠醇催化加氢反应中表现出显著优于NiB和Raney Ni的催化活性和氢化效率,从而具有广阔的应用前景.

References

- (1) Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477.
- (2) Sataporn, K.; Okorn, M.; Piyasan, P.; Joongjai, P. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 86.
- (3) Wouterghem, J. V.; Morup, S.; Koch, C. J. W.; Charles, S. W.; Wells, S. *Nature* **1986**, *32*, 622.
- (4) Lu, H. H.; Yin, H. B.; Dai, W. L.; Wang, W. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 313.
- (5) Wang, M. W.; Li, F. Y.; Zhang, R. B. *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 603.
- (6) Chen, X. Y.; Wang, S. A.; Zhuang, J. H. *J. Catal.* **2004**, *227*, 419.
- (7) Fang, J.; Chen, X. Y.; Liu, B. *J. Catal.* **2005**, *229*, 97.
- (8) Chen, X. Y.; Lou, Z. Y.; Xie, S. H. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 390.
- (9) Liu, Y. C.; Huang, C. Y.; Chen, Y. W. *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 223.
- (10) Wu, Z. J.; Zhang, M. H.; Ge, S. H.; Zhang, Z. L.; Li, W.; Tao, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4928.
- (11) Collier, P. J.; Iggo, J. A.; Whyman, R. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *146*, 149.
- (12) Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401.
- (13) Liu, M.; Yu, W.; Liu, H. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *138*, 295.
- (14) Kurihara, L. K.; Chow, G. M.; Schoen, P. E. *Nanostruct. Mater.* **1995**, *5*, 607.
- (15) Ishizuki, N.; Torigoe, K.; Esumi, K.; Meguro, K. *Colloids Surf.* **1991**, *55*, 15.
- (16) Yuan, G. L.; Yin, M. Y.; Jiang, T. T.; Huang, M. Y.; Jiang, Y. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 45.
- (17) Guibal, E. *Pro. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 71.
- (18) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 1998; pp 106–122.
- (19) Wu, L. Q.; Lee, K.; Wang, X.; English, D. S.; Losert, W.; Payne, G. F. *Langmuir* **2005**, *21*, 3641.
- (20) Yonezawa, Y.; Kawabata, I.; Sato, T. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 39.
- (21) Huang, H.; Yang, X. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 2340.
- (22) Song, Y.; Li, W.; Wang, Z. Y.; Sun, L. L.; Zhang, M. H.; Tao, K. *J. Fuel. Chem. Technol.* **2006**, *34*, 483. [宋云, 李伟, 王镇宇, 孙丽丽, 张明慧, 陶克毅. 燃料化学学报, **2006**, *34*, 483.]
- (23) Wu, Z. J.; Ge, S. H.; Zhang, M. H.; Tao, K. Y.; Li, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330*, 359.
- (24) Wang, L. J.; Li, W.; Zhang, M. H.; Tao, K. Y. *Appl. Catal. A* **2004**, *259*, 185.
- (25) He, Y. G.; Qiao, M. H.; Hu, H. R.; Deng, J. F.; Fan, K. N. *Appl. Catal. A* **2002**, *228*, 29.
- (26) Lu, Y. H.; Zhang, M. H.; Li, W.; Tao, K. Y.; Xue, Y. Z. *Petrochem. Tech.* **2005**, *34*, 523. [卢银花, 张明慧, 李伟, 陶克毅, 薛永珍, 石油化工, **2005**, *34*, 523.]
- (27) Ge, S. H.; Wu, Z. J.; Zhang, M. H.; Li, W.; Tao, K. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2229.
- (28) Legrand, J.; Taleb, A.; Gota, S.; Guittet, M. J.; Petit, C. *Langmuir* **2002**, *18*, 4131.
- (29) Chen, Y. Z.; Liaw, B. J.; Chiang, S. J. *Appl. Catal. A* **2005**, *284*, 97.