

磁性碳基磺酸化固体酸催化剂的制备及其催化水解纤维素

王华瑜 张长斌 贺泓* 王莲

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 以纤维素和硝酸铁为原料, 发烟硫酸为磺酸化试剂, 采用热解法合成了磁性碳基磺酸化固体酸催化剂(Fe/C-SO₃H)。利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪和振动样品磁强计(VSM)等手段对催化剂进行了表征, 评价了催化剂在纤维素水解反应中的催化活性。结果表明, Fe是以 γ -Fe₂O₃的形式存在于碳本体中, 催化剂呈现超顺磁性。对于纤维素的水解反应, 在优化条件下, 纤维素的转化率可达40.6%。此外, 催化剂可稳定分散于反应体系中, 并在外加磁场作用下可快速与反应体系分离。但催化剂重复使用时催化活性有所下降, 其失活原因经初步认定是由于表面部分磺酸基团在反应过程中脱落。

关键词: 生物质; 纤维素; 催化水解; 磁性催化剂; 碳基固体酸; 磺酸化

中图分类号: O643

Preparation of Magnetic Sulfonated Carbon-Based Solid Acid Catalysts for the Hydrolysis of Cellulose

WANG Hua-Yu ZHANG Chang-Bin HE Hong* WANG Lian

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

Abstract: Magnetic sulfonated carbon-based solid acid catalysts (Fe/C-SO₃H) were prepared by the pyrolysis of cellulose and subsequent sulfonation. The catalyst samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and vibrating sample magnetometry (VSM). Their catalytic properties for the hydrolysis of cellulose were investigated. Results show that Fe exists in the carbon body in the form of γ -Fe₂O₃ and the Fe/C-SO₃H catalyst has superparamagnetic properties. In the hydrolysis reaction, cellulose conversion reached 40.6% over Fe/C-SO₃H under optimal conditions. Furthermore, the catalyst could be steadily dispersed in the reaction mixture and be separated using an externally applied magnetic field. However, the catalytic performance dropped after the first run. The reason for deactivation is deduced to be a reduction in the amount of sulfonic acid groups on the surface of the catalyst.

Key Words: Biomass; Cellulose; Catalytic hydrolysis; Magnetic catalyst; Carbon-based solid acid; Sulfonation

“石油危机”的出现以及化石能源利用所带来的环境和气候变化问题使得世界能源战略的重点开始转向可再生能源的研究和开发。可再生能源的来源非常广泛, 包括淀粉、食用油和纤维素等。显然, 人类

的生存与发展离不开淀粉和食用油, 特别是在当前食品需求日益增长的情形下, 对它们的开发利用是不可持续发展的。而纤维素是自然界中存在最为广泛的可再生资源, 它不会威胁到粮食安全, 因此利用

Received: January 5, 2010; Revised: April 6, 2010; Published on Web: May 25, 2010.

*Corresponding author. Email: honghe@rcees.ac.cn; Tel: +86-10-62849123.

The project was supported by the National Natural Science Foundation for Creative Research Groups of China (50921064).

国家自然科学基金创新群体项目(50921064)资助

纤维素为原料制取有价值的化学品遂成为符合可持续发展战略的必然选择。

传统的纤维素水解方法都有各自的弊端,到目前为止还没有真正实现工业化^[1-7]。近年来,越来越多的学者采用新技术来开展对纤维素的开发利用。Fukuoka^[8]和 Liu^[9]等均报道了在以水为反应介质的条件下纤维素催化加氢转化为多元醇的研究工作,这开辟了纤维素制备多元醇的新途径和新方法;Wang 等^[10]报道了 Ru/CNT 催化剂在水介质中能直接将纤维素催化转化为山梨醇。然而,他们的研究中均用到价格昂贵的贵金属催化剂,这势必会增加开发利用的成本。鉴于此,Zhang 等^[11]研究了负载型碳化钨催化剂在纤维素催化转化反应中的催化性能。上述催化剂在纤维素催化转化反应中表现出较好的催化活性和选择性,但是反应过程中用到氢气,氢气的介入一方面会增加应用的成本,另一方面也会增加安全隐患。

近年来,碳基磺酸化的固体酸作为一种全新的可替代液体酸的强酸材料而备受关注^[12-13]。该类材料一般通过二种途径合成:一是对磺酸化多环芳香化合物进行不完全碳化^[12],二是对诸如蔗糖、葡萄糖、淀粉和纤维素等有机化合物进行不完全碳化后再磺酸化。相比较而言,后者得到的固体酸性能更加稳定^[13]。Hara^[14]和 Onda^[15]等成功制备出磺酸化的碳基固体酸催化剂,并开展了该催化剂在无氢气条件下催化纤维素水解的研究。除此之外,Shimizu 等^[16]研究了杂多酸和杂多酸的金属盐可作为催化纤维素水解为糖的有效催化剂。但是,上述催化剂与剩余的反应物残渣的分离较困难,这势必会使回收利用催化剂变得困难。因此,如何制备出既具有较好的催化活性、又较容易被分离与回收的催化剂成为当前催化水解纤维素研究领域的一个重要课题。基于此目的,本文制备了磁性碳基磺酸化固体酸催化剂,对该催化剂进行了表征,测试了其在纤维素的水解反应中的催化性能,尝试应用于水热法催化纤维素水解;并对催化剂的失活原理进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

所用的纤维素为微晶纤维素(Avicel; Merck, Germany);硝酸铁和发烟硫酸购自北京化学试剂公司。所有试剂在使用前均未处理过;制备过程中所用试剂均为分析纯级别;实验用水均为二次蒸馏水。

称取 4 g 纤维素加入到含有 0.4 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 20 mL 溶液中,不断搅拌并逐滴加入少量 25% 氨水,直到 $\text{pH}=10$ 。该复合材料经旋转蒸发,烘干,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ N_2 气氛下加热 15 h,研磨后得到黑色固体粉末。然后,将装有上述 0.3 g 黑色固体粉末的圆柱形小玻璃瓶(底座直径: 2.5 cm; 高: 4 cm)放置在盛有 5 mL 发烟硫酸的带盖圆柱形器皿(底座直径: 5 cm; 高: 8 cm)中,密封后进行磺酸化过程($40\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中)。反应结束后,将上述黑色固体粉末在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热处理 2 h;最后用 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的水洗涤,直至洗液中检测不到 SO_4^{2-} 为止。烘干后即得磁性碳基磺酸化固体酸材料,将其命名为 $\text{Fe/C-SO}_3\text{H}(T)$,其中 T 代表磺酸化温度($^\circ\text{C}$)。

1.2 催化剂表征

催化剂的官能团利用美国 Nicolet 公司 670 型傅里叶变换红外光谱仪来表征,样品与 KBr 混合,充分研磨后压片。

催化剂的晶相结构采用日本理学公司生产的 D/MAX-RB 型衍射仪来鉴定,其操作电压为 40 kV,操作电流为 100 mA,采用 Cu K_α 射线测定($\lambda=0.154056\text{ nm}$),扫描步长为 $4\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

催化剂的 XPS 测定采用日本 PHI 公司的 Quantera 能谱仪进行测定。以 Al K_α (1486.6 eV) 为 X 光源,通能为 50 eV,元素的结合能用 C 1s ($E_B=284.8\text{ eV}$)校正荷电位移。

催化剂表面酸量通过中和滴定法测定^[17],将 0.1 g 催化剂加入 20 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中,室温下搅拌 24 h,使催化剂表面的 H^+ 和 Na^+ 交换达到平衡。催化剂过滤后,清液用 $6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定。

样品的形貌在日本 Hitachi 公司的 S-3000N 型扫描电镜(SEM)上观察,工作电压为 5.0 kV。

催化剂表面的微观形貌采用日本 Hitachi 公司的 H-7500 型透射电镜(TEM)进行表征,工作电压为 80 kV。

常温下,催化剂的磁学性质采用美国 Lake Shore 公司 VSM 7307 型振动样品磁强计测量样品颗粒的磁滞回归曲线。

1.3 催化剂的性能评价

参照文献[15],本文所述 $\text{Fe/C-SO}_3\text{H}(T)$ 催化剂的活性评价条件如下:催化纤维素水解反应在一个内衬为特氟龙材质的 100 mL 不锈钢反应釜中进行,反应开始前向反应釜中加入 0.05 g 纤维素,0.15 g

催化剂和 20 mL 蒸馏水. 加热到 140 °C 反应 12 h. 待反应结束后将产物进行离心分离, 取上层澄清液用高效液相色谱(RID, HPLC; Waters)对所得的产品进行分析. 分析方法采用示差折光检测器, Sugar Pak-1 色谱柱(6.5 mm×300 mm), 柱温为 90 °C, 以过膜的二次蒸馏水为流动相, 实验中采用外标法来定量分析目标产物的收率.

纤维素转化率和各产物收率的计算公式如下:

纤维素的转化率=反应前后纤维素质量的变化量/反应前投入的纤维素质量×100%;

葡萄糖的收率=葡萄糖的摩尔数/反应前投入的纤维素所含葡萄糖单元的摩尔数×100%;

纤维寡糖的收率=产物中所含葡萄糖单元的摩尔数/反应前投入的纤维素所含葡萄糖单元的摩尔数×100%.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌和表面化学组成

用 SEM 和 TEM 直观地观察了 Fe/C-SO₃H(60) 催化剂的微观结构. 图 1 为制得的 Fe/C-SO₃H(60) 催化剂的 SEM 和 TEM 照片. 由图 1a 可以清晰地看到, 该催化剂主要是由一些形状不规则, 大小为 1–10 μm 的无定形碳颗粒组成. 这些颗粒大多具有片状或层状的结构, 堆积得比较紧密, 这与文献[18]报

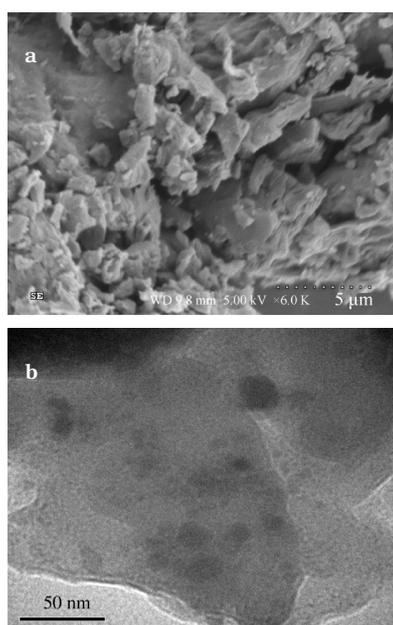


图 1 Fe/C-SO₃H(60) 催化剂的 SEM (a) 和 TEM (b) 照片
Fig.1 SEM (a) and TEM (b) images of Fe/C-SO₃H(60) catalyst

60 in Fe/C-SO₃H(60) denotes the sulfonation temperature (°C).

道的基本一致. 此外, 由 TEM 照片(图 1b)可以清楚地看出, 催化剂中的 Fe₂O₃ 磁性纳米颗粒包埋在碳层中, 这种结构也与文献[19]报道的基本一致.

图 2 给出了自制的碳材料和 Fe/C 磺酸化前后样品的 XRD 谱图. 由图 2 可以看出, 所有的样品在 10°–30° 范围内均出现弱衍射峰, 这说明碳是以无定形的形式存在. 同时还可以观察到 Fe 在 30.1°、35.6°、43.4°、57.1° 和 62.9° 处均出现明显的对应于 γ -Fe₂O₃ 的特征衍射峰(JCPDS 39-1346). 这说明 Fe 与 C 形成混合物, Fe 是以 γ -Fe₂O₃ 的形式存在于碳本体中. 另外, 比较 Fe/C 和 Fe/C-SO₃H 的谱图, 可以发现磺酸化前后, XRD 谱图并未发生明显的改变. 这说明磺酸化过程并没有改变 Fe 的存在状态.

为了说明发烟 H₂SO₄ 处理对催化剂结构的影响, 我们测定了磺酸化前后催化剂样品的骨架红外光谱. 图 3 为磺酸化前后样品的 FT-IR 谱图. 由图 3 可以看出, 与磺酸化之前的样品比起来, 磺酸化之后的样品在 1205、1029 和 598 cm⁻¹ 处出现了较明显的吸收峰, 根据文献[20–21], 1029 和 1205 cm⁻¹ 处吸收峰分别归属于—SO₃H 基团中的 O=S=O 键对称和反对称伸缩振动, 598 cm⁻¹ 处吸收峰归属于—SO₃H 中的一OH 基团的弯曲振动. 此外需要指出的是, 在前面所述的制备过程中, 已经用足够的热热水充分洗涤了催化剂表面弱结合的—SO₃H 基团. 因此, 以上这些实验结果证实—SO₃H 基团已成功嫁接到 Fe/C 催化剂中.

为了分析磺酸化前后催化剂和循环使用的催化剂的表面化学组成及元素价态, 我们对上述催化剂进行了 XPS 表征. 图 4(A) 为磺酸化前后样品的 XPS

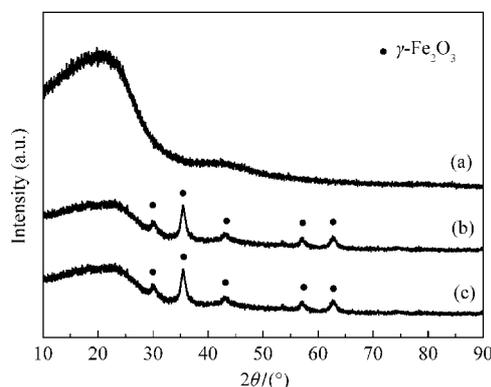


图 2 自制碳和 Fe/C 磺酸化前后样品的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of C and Fe/C catalysts before and after sulfonation

(a) self-made carbon, (b) Fe/C, (c) Fe/C-SO₃H(60)

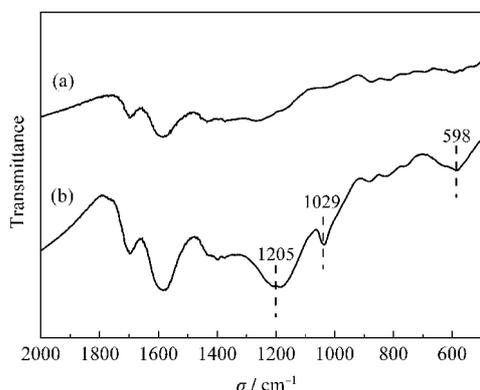


图3 Fe/C 磺酸化前后样品的 FT-IR 谱图
Fig.3 FT-IR spectra of Fe/C catalysts before and after sulfonation
(a) Fe/C, (b) Fe/C-SO₃H(60)

谱图。由图可见,样品表面观察到明显的位于 711.6 及 725.4 eV 的峰,根据文献[22],这两个峰分别归属于 Fe³⁺的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰。因此,可以断定这种催化剂表面的 Fe 物种都主要是以 Fe³⁺的形态存在。这与 XRD 实验结果一致。

图 4(B)为新鲜的和使用三次后的 Fe/C-SO₃H(60) 催化剂的 S 2p XPS 谱图。通常可以根据 S 2p 谱峰结合能的位置判断硫的价态。如图 4(B)所示,使用前后催化剂的 S 2p XPS 谱图上均出现了位于 168 eV 的明显特征峰,根据文献[18]的报道,结合能位于 168 eV 左右的谱峰可归属为 -SO₃H 基团。这说

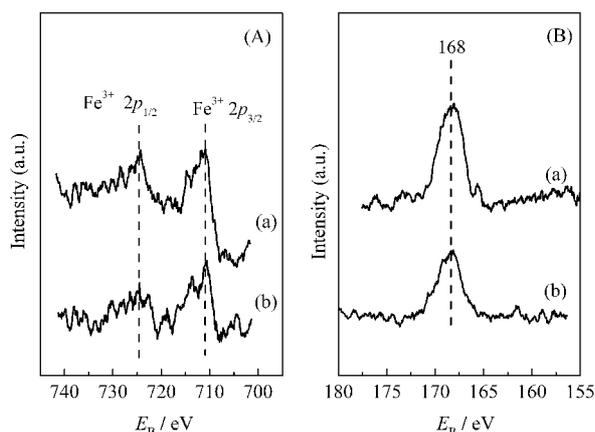


图4 (A) Fe/C 磺酸化前(a)后(b)样品的 Fe 2p XPS 谱图, (B) 新鲜(a)和循环使用三次后(b)的 Fe/C-SO₃H(60)催化剂的 S 2p XPS 谱图

Fig.4 (A) XPS spectra of Fe 2p of Fe/C samples before (a) and after (b) sulfonation, (B) XPS spectra of S 2p of fresh Fe/C-SO₃H(60) (a) and Fe/C-SO₃H(60) after the 3rd reaction run (b)

(A): (a) Fe/C, (b) Fe/C-SO₃H(60)

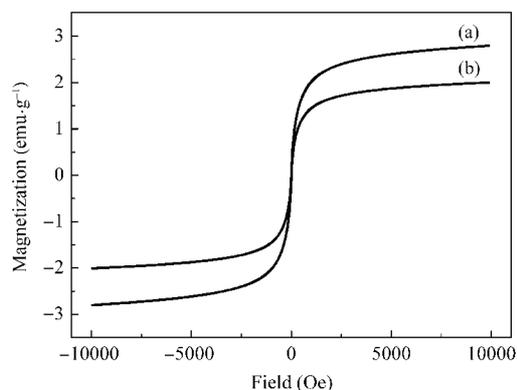


图5 循环使用一次前(a)后(b)的 Fe/C-SO₃H(60)催化剂的磁滞回归曲线
Fig.5 Magnetic curves of Fe/C-SO₃H(60) catalyst before (a) and after (b) the first run

明 S 是以 -SO₃H 的形式存在于催化剂中。同时还可观察到,与新鲜的 Fe/C-SO₃H(60)催化剂相比,使用三次后的 Fe/C-SO₃H(60)催化剂的 S 2p 谱峰的强度要低些,这说明循环使用后,表面部分 -SO₃H 基团在反应过程中脱落出来。至于脱落 -SO₃H 基团对反应的影响将在后文具体讨论。

2.2 催化剂的磁性质

图 5 为循环使用一次前后的 Fe/C-SO₃H(60) 催化剂的磁滞回归曲线。由图 5 可以看出,在催化剂使用前后,其饱和磁化强度分别为 2.8 和 2.0 emu·g⁻¹,剩余磁化强度与矫顽力均为零。这表明催化剂为超顺磁性颗粒,即当无外加磁场时催化剂没有任何磁性,不会导致颗粒间因磁性相互吸引而发生团聚现象;仅当有外加磁场时,催化剂颗粒才表现小磁体的性质,且随着外加磁场的增强,其磁性逐渐增强,从而达到催化剂分离与回收的目的。另外,需要指出的是,使用后的催化剂的饱和磁化强度稍微有所减弱。尽管如此,催化剂仍然表现出强磁性,这说明循环使用不会影响催化剂的磁分离能力。

2.3 催化剂的活性评价结果

2.3.1 不同磺酸化温度制备的 Fe/C-SO₃H(T)对催化活性的影响

表 1 列出了不同磺酸化温度下合成的磁性含碳固体酸催化剂催化纤维素水解的目标产物的具体分析结果。需要指出的是,除了本表中列出的主要产物外,还有一些未知产物。从表中可以看出,在 60 °C 磺酸化条件下合成出的 Fe/C-SO₃H(60) 催化剂表现出良好的催化活性,纤维素的转化率达到 40.6%;其中,葡萄糖的收率达到 23.1%。而在 40 和 80 °C 磺酸

表 1 不同磺酸化温度下制备的 Fe/C-SO₃H(T)材料的酸性和催化纤维素水解反应活性
Table 1 Acidity and activity for the hydrolysis of cellulose over Fe/C-SO₃H(T) catalysts at different sulfonated temperatures

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Product yield (%)							Acid site amount (mmol·g ⁻¹)
			cellohexose	cellopentaose	cellotetraose	cellotriose	cellobiose	glucose	unknown products	
1	Fe/C-SO ₃ H(40)	23.1	0.3	0.5	0.6	1.0	2.0	6.5	12.2	0.81
2	Fe/C-SO ₃ H(60)	40.6	-	0.8	1.7	1.7	2.2	23.1	11.1	1.25
3	Fe/C-SO ₃ H(80)	30.0	0.4	0.4	1.5	1.1	2.3	11.9	12.4	1.05

化条件下合成出的催化剂作用下, 纤维素的转化率只有 23.1% 和 30.0%。根据文献报道^[18,23], 一方面有可能是在相对高温的磺酸化条件(80 °C)下, 碳颗粒会变小, 嫁接到上述变小的碳颗粒上的磺酸基(-SO₃H)不易接触到反应物; 另一方面, 有可能是在适宜的温度下合成的 Fe/C-SO₃H(60)固体酸具有更好的柔性结构, 这种结构有利于-SO₃H 接触到反应物。另外根据表 1 的酸量实验结果, 我们推测发烟硫酸在 40 °C 时挥发出来的 SO₃ 量较少, 所以催化剂上嫁接的-SO₃H 也较少。从实验结果来看, Fe/C-SO₃H(60)的催化活性与文献[15]报道的磺酸化固体酸的催化活性基本一致。这说明, Fe 的加入并没有改变碳基固体酸催化剂的催化活性。因此, 磁性碳基磺酸化固体酸是一种适用于水解纤维素的易分离的催化剂。

由表 1 还可见, 随着磺酸化温度的增加, 催化剂表面酸量也呈现先增加后减小的趋势。当磺酸化温度达到 60 °C 时, 酸量达 1.25 mmol·g⁻¹。进一步增加磺酸化温度, 催化剂的活性与表面酸量均有所下降。由此可见, 催化剂的活性与其表面酸量密切相关。与此同时, 随着催化剂的催化活性的变化, 葡萄糖的选择性与催化活性的变化一致。这说明, 适宜的磺酸化温度可定为 60 °C, 在该温度下, -SO₃H 与碳本体结合比较牢固。

2.3.2 催化剂的可重复利用性

本文还考察了 Fe/C-SO₃H(60)催化剂的可重复利用性能。该催化剂在反应结束后经分离、洗涤, 110 °C 干燥过夜后再次使用。由于葡萄糖是主要的水解产物, 表 2 列出了纤维素的转化率和葡萄糖的选择

表 2 Fe/C-SO₃H(60)催化剂的酸量和循环使用性
Table 2 Acidity and reusability of Fe/C-SO₃H(60) catalyst

Catalyst condition	Conversion (%)	Selectivity of glucose (%)	Acid site amount (mmol·g ⁻¹)
fresh	40.6	57.0	1.25
after the first run	35.2	56.2	0.94
after the second run	29.5	55.8	0.88

性数据。另外, 表 2 还列出了循环使用的催化剂的酸量。由表 2 可见, 首次循环反应后, Fe/C-SO₃H(60)的活性与新鲜催化剂相比有所下降, 对纤维素的转化率从 40.6% 下降到 35.2%, 葡萄糖的选择性也相应从 57.0% 下降到 56.2%。第二次循环后纤维素的转化率下降到 29.5%。

此外由表 2 还可观察到, 随着使用次数的增加, 催化剂表面的酸量逐渐下降, 特别是第一次反应后的催化剂与新鲜催化剂相比下降明显, 酸量下降了 0.31 mmol·g⁻¹, 第二次反应后, 催化剂的酸量下降相对较少, 但仍有 0.06 mmol·g⁻¹ 的流失。以上的实验结果与催化剂在纤维素水解反应中的活性变化一致。这说明, 在制备过程中, 虽然我们对催化剂进行了水热预处理, 但是随着反应的进行, 催化剂表面部分酸性基团仍发生了溶脱, 这可能是导致催化剂失活的主要原因。

对于这些脱落的酸性基团在反应中是否起到主要催化作用, 我们进行了下面的实验: 即纤维素水解反应 6 h 后, 利用外加磁场将 Fe/C-SO₃H(60)分离出来后, 再继续反应 9 h, 反应结果见图 6。由图可见, 除去催化剂后再反应 9 h 后(图 6(b)), 纤维素的转化

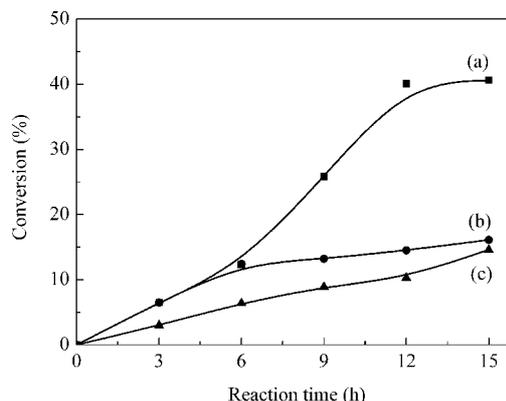


图 6 有无 Fe/C-SO₃H(60)催化剂时的纤维素水解反应
Fig.6 Hydrolytic reaction of cellulose with and without Fe/C-SO₃H(60)

(a) with Fe/C-SO₃H(60); (b) without Fe/C-SO₃H(60) after 6 h reaction with Fe/C-SO₃H(60); (c) with the same amount of the leaching sulfonic acid (without the presence of Fe/C-SO₃H(60))

率增长缓慢. 为了证明脱落的磺酸基团的催化作用, 我们在溶液中只加入纤维素和相当于一次反应后催化剂所脱落的磺酸量的硫酸(从表 2 中获得), 实验结果参见图 6(c). 对比实验结果(图 6(b)和 6(c)), 发现反应体系在没有 Fe/C-SO₃H(60)催化剂存在时, 只在硫酸的作用下, 纤维素的转化率有所减少. 而从实验结果(图 6(a)和 6(b))来看, 纤维素在反应初期都有 13% 的转化率, 但在除去催化剂之后又反应 9 h, 纤维素的转化率缓慢增长. 由此我们推断, 在反应初期有可能是脱落的酸和催化剂共同起作用, 但从整个反应过程来看, Fe/C-SO₃H(60)催化剂起着主要的催化作用. 由此可以认为, 在纤维素的水解反应中, 催化剂表面的磺酸基团起着主要的催化作用. 此外, 还可以观察到, 催化剂在反应初期有较长的诱导期(0-6 h), 过了诱导期, 反应速度迅速增加. 目前还没有对诱导期的存在给出合理的解释. 如上所述, 碳基固体酸催化剂的主要功能在于提供酸性位来催化纤维素水解.

同时, 由于催化剂具有超顺磁性, 反应结束后可在外加磁场的作用下很快与反应液分离, 实现催化剂的回收和重复利用.

3 结 论

本文利用热解法合成出磁性复合材料 Fe/C, 并以此为载体原位嫁接上磺酸基团, 制备成具有超顺磁性的碳基磺酸化固体酸 Fe/C-SO₃H(T)催化剂. 该催化剂不仅在纤维素水解反应中具有较高的活性, 更重要的是反应结束后, Fe/C-SO₃H(T)催化剂在外加磁场作用下可快速与反应体系分离, 这对实现纤维素催化水解的工业化应用具有重要意义, 也为工业催化降解利用纤维素提供了新思路. 目前得到的这种催化剂尚不够稳定, 由于其表面部分酸性基团在反应过程中脱落造成循环使用的催化剂活性有所下降, 这些问题还有待于在今后的研究中加以解决.

References

1 He, B. H.; Lin, L.; Sun, R. C.; Sun, Y. *Prog. Chem.*, **2007**, **19**:

- 1141 [何北海, 林 鹿, 孙润仓, 孙 勇. *化学进展*, **2007**, **19**: 1141]
- 2 Mok, W. S.; Antal, M. J.; Varhegyi, G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, **31**: 94
- 3 Kim, J. S.; Lee, Y. Y.; Torget, R. W. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2001**, **92**: 331
- 4 Zhuang, X. S.; Wang, S. R.; Luo, Z. Y.; An, H.; Cen, K. F. *Acta Energy Solar Sinica*, **2006**, **27**: 519 [庄新姝, 王树荣, 骆仲洪, 安 宏, 岑可法. *太阳能学报*, **2006**, **27**: 519]
- 5 Sasaki, M.; Fang, Z.; Fukushima, Y.; Adschiri, T.; Arai, K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, **39**: 2883
- 6 Sasaki, M.; Kabyemela, B.; Malaluan, R.; Hirose, S.; Takeda, N.; Adschiri, T.; Arai, K. *J. Supercrit Fluids*, **1998**, **13**: 261
- 7 Jin, H.; Zhao, Y. P.; Wang, D. P. *Mod. Chem. Ind.*, **2001**, **21**: 56 [金 辉, 赵亚平, 王大璞. *现代化工*, **2001**, **21**: 56]
- 8 Fukuoka, A.; Dhepe, P. L. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2006**, **45**: 5161
- 9 Luo, C.; Wang, S.; Liu, H. C. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2007**, **46**: 7636
- 10 Deng, W. P.; Tan, X. S.; Fang, W. H.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *Catal. Lett.*, **2009**, **133**: 167
- 11 Ji, N.; Zhang, T.; Zheng, M. Y.; Wang, A. Q.; Wang, H.; Wang, X. D.; Chen, J. G. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2008**, **47**: 8510
- 12 Hara, M.; Yoshida, T.; Takagaki, A.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2004**, **43**: 2955
- 13 Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. *Nature*, **2005**, **438**: 178
- 14 Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 12787
- 15 Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K. *Green Chem.*, **2008**, **10**: 1033
- 16 Shimizu, K.; Furukawa, H.; Kobayashi, N.; Itaya, Y.; Satsuma, A. *Green Chem.*, **2009**, **11**: 1627
- 17 Jones, C. W.; Tsuji, K.; Davis, M. E. *Nature*, **1998**, **393**: 52
- 18 Okamura, M.; Takagaki, A.; Toda, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tatsumi, T.; Hara, M.; Hayashi, S. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**: 3039
- 19 Shen, B.; Li, Y.; Wang, Z. F.; He, N. Y. *Chin. J. Catal.*, **2007**, **28**: 509 [沈 彬, 李 游, 王志飞, 何农跃. *催化学报*, **2007**, **28**: 509]
- 20 Zhou, W. L.; Yoshino, M.; Kita, H.; Okamoto, K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**: 4801
- 21 Bozkurt, A. *Turk. J. Chem.*, **2005**, **29**: 117
- 22 Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**: 2441
- 23 Tian, X. N.; Su, F. B.; Zhao, X. S. *Green Chem.*, **2008**, **10**: 951