

从分子水平理解和研究催化

吴 越 杨向光

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 在现代动力学、谱学和表面科学成就的基础上,对催化的理解和探索已进入分子水平。按照催化剂分类,金属配合物、金属和氧化物,汇集了一些有代表性的已在分子尺度上阐明其机理的例子,如:为金属配合物催化的均相共氧化、烯烃聚合、加氢反应中氢的活化、由锚定配合物催化的氢甲酰化、金属微粒和环境可控的氧化、氧化物的催化氢化、分子筛的脱水、杂多酸催化和仿生催化等。

关键词 催化 配合物催化剂 金属催化剂 氧化物催化剂 仿生催化剂

Understanding and Exploring The Catalysis at the Molecular Level

WU Yue, YANG Xiangguang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences Changchun 120022)

Abstract Based upon the achievements of modern kinetics, spectroscopy as well as surface science studies, understanding and exploring the catalysis have been going at the molecular level. According to the classification of catalysts: metal complex; metal and metal oxide, a series of particular examples whose mechanisms have been elaborated on a molecular scale are collected. These are: homogeneous cooxidation by metal complexes, polymerization of olefins, activation of H_2 in hydrogenation, hydroformylation by anchored metal complexes, oxidation by metal particles with controllable size and surroundings, oxidation by oxides, dehydration by zeolites, catalysis with heteropolyacids and biomimetic catalysis.

Key words Catalysis, Metal complex, Metal, Metal oxide, Biomimetic catalysis

一向认为一个新催化剂或工艺的开发主要凭籍经验,视“催化”为一种“技艺”。但是,近20年间,由于在催化研究中广泛而成功地应用现代动力学、谱学和表面科学技术,催化科学已从现象的探索过渡到了在分子水平上的研究,而且已获得了相当的进展^[1]。本文将按催化剂以近年来取得显著进展又有明显显示度的研究结果为例,阐述从分子水平理解和研究催化的问题。

1 金属配合物催化剂

在一些小分子(H_2 、CO、 O_2 和 N_2 等)的活化以及有机物分子中C—H键和C—C键的活化研究中,某些关键的基元步骤,如反应物被氧化加成到金属原子上、反应产物从金属原子还原清除脱离等,已经阐明,可以通过对引入配体后可能形成的金属配合物,列出一系列基元重排并估算出这些重排的热力学和动力学特点,设计出新催化反应或者已知反应的新催化剂^[1, 2]。

1.1 均相催化

通过预先设计而后在实验中又观察到的典型例子有如图1所示的反应^[2]:

吴 越 男,研究员,博士生导师。

2001-01-23 收稿, 2001-03-15 修回



这个反应的根据是和 Pd(II) 配位的羟基具有氧化烯烃的能力。在反应机理的第一步中, 配体 OH 即可将 CO 氧化成 CO₂, 并在还原消除过程中形成 Pd(0) 的配合物。在第二步 Pd(0) 的氧化加成中, 生成由 O₂⁻² 配位的产物, 后者已具有过氧化氢的骨架。通过 H₂O 的质子化, 在接续的催化循环过程中, 进行配体取代反应, 产物 H₂O₂ 即从 Pd(II) 的配位界放出。这是一个均相的双相催化的例子, 其中几个步骤在水相中, 而另一些则在 CH₂Cl₂ 相中进行。

1.2 烯烃聚合

一个富有显示度的例子是在分子水平上进行的有关烯烃聚合的研究^[3,4], 这对开发新一代催化剂的工艺起到了决定性作用。对烯烃聚合, 无论是均相还是多相体系, 催化剂的活性部位乃是配位不饱和的含氢和烷基配体的金属配合物。催化聚合的关键基元步骤早已被确认 (见图 1)。在许多实际重要的催化体系中, 已对活性位的浓度以及关键步骤的速度常数作过测定, 所得数据不仅被用于设计和优化催化反应器, 而且, 还可作为控制产物的物理和化学性质的手段。

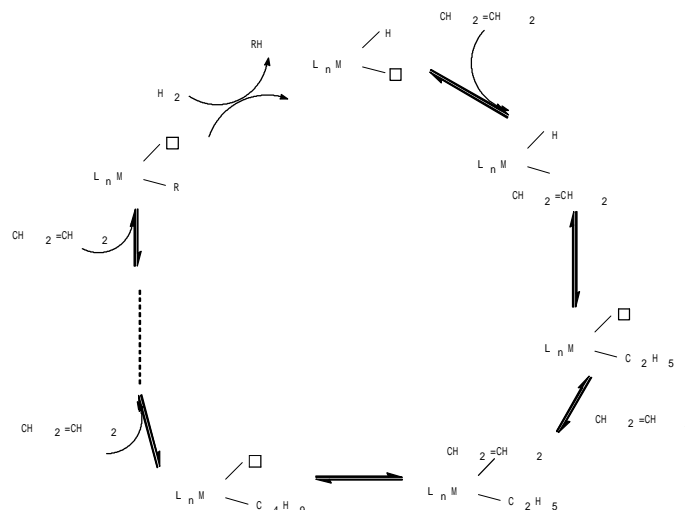


图 1 烯烃催化聚合的关键基元步骤^[3,4]

1.3 锚定金属配合物的多相催化

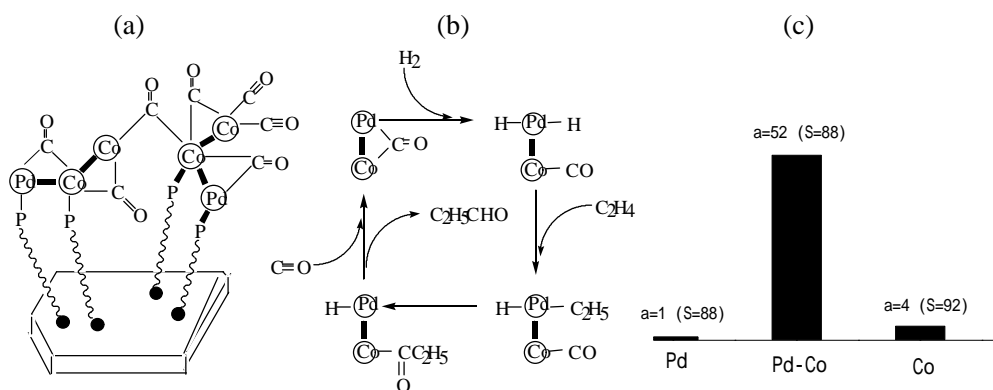
通过分子设计创建的另一个重要新催化体系是金属配合物通过化学键锚定在载体表面上的催化剂^[5], 能够显示这类催化剂的例子示于图 2 中。这是一种锚定在氧化硅表面上的双金属 Co-Pd 配合物, 金属活性位被设计用于烯烃氢甲酰化制醛的反应, 图 2b 为其预想的催化循环。由于 Pd 是活化氢最好的催化剂, 而 Co 则是 CO 插入金属-碳键已知的最好活性位, 两者协同作用时, 就可以发挥更好的效果 (图 2c) ^[5]。

1.4 经由锚定金属配合物和金属有机化合物制得的催化剂的多相催化

锚定的金属配合物或有机金属化合物都可制成特殊的担载型金属催化剂^[6], 以控制载担金属的粒度和环境。一个典型的例子是已工业化的一种 Pd/C 类催化剂^[7]。

如表 1 示出的由三氟化甲基硝基苯 (TFMNB) 加氢制相应胺 (TFNIAB) 的数据可见, 就活性而言, 随粒度的增大, 每克 Pd 原子的活性先增后降, 这反映出, 小的 Pd(0) 簇的活性并

不大；由于只有表面 Pd 原子才参与催化，故后来的活性下降则反映出粒度增大时表面 Pd 原子的分数和体相中的金属 Pd 相比相应地减少。但催化选择性的情况不同，随 Pd 粒度的增大目的产物胺连续减小，这可从图 3 担载粒度不同的 Pd 的扫描隧道显微镜 (STM) 图得到解释^[8]。粒度大的表面十分粗燥，反映出 Pd 原子有不同的配位环境，如果其中某些部位很容易引起副反应，自然就会使目的产物的收率降低。由表 1 可知，粒度为 1~3nm 的 Pd/C 催化剂，显示出有最高的活性，且能保持良好的选择性，现已被选用于工业生产。

图 2 双金属 (Pd+Co) / SiO₂ 催化剂

(a) 活性位，~P 和 SiO₂ 表面键合的配体 (b) 乙烯氢甲酰化机理 (c) Pd-Co 催化剂相对活性和选择性

表 1 Pd 粒度在 TFMNB 加氢成 TFMANB 时的催化性质

Pd(0)粒度/nm	活 性	
	g TFMNB/g-Pd/min • kPa	
~1	699.1	99.98
1~3	1215.9	99.8
6~12	304.0	99.0
~100	131.7	~80

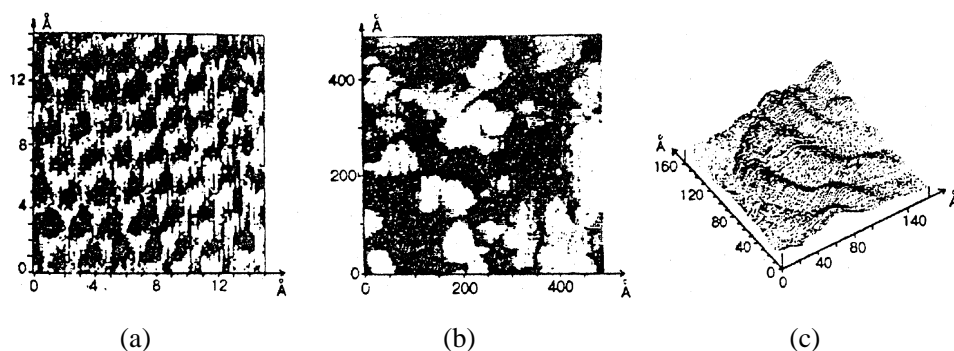


图 3 Pd/Submit 催化剂的 STM 图

(a) 石墨的底面 (b) Pd 粒度高分散的表面 (c) 大粒度 Pd 的表面^[8]

2 金属催化剂

近年来，对金属催化剂的表面结构以及作用机理的研究得到了长足进展。许多印象深刻的例子已在一些专著中介绍。其中，对单晶以及粒度和周围环境可控的担载型金属催化获得的结

果特别引人注意。

2.1 表面结构确定的金属单晶的催化

这个领域内的研究结果汇集在一些极好的, 例如由 Somojai、Madix、Ertl、Goodman 等撰写的总结性论文和专著中^[9]。所以, 这里只谈一下这方面今后的发展。

首先介绍吸附在铂、钨、铱和镍单晶不同晶面上氧的不同状态在 CO 和 H₂ 催化氧化中的作用^[10]。氧的吸附可用图 4 示出的图解描述。最先吸附的是分子态氧 (图 4b), 然后解离成吸附原子。解离过程先在缺陷 (阶梯及微平面) 上以高速、而后才在光滑面上进行。首先生成相当于金属表面上的局域吸附氧原子的 I 型吸附态原子 (图 4c), 其对 CO 和 H₂ 分子具有最高的反应性。然后, I 型吸附态原子能进一步迁移成相应于插入催化剂表面层的氧原子 II 型吸附态氧原子, 换句话说, 和形成二维表面氧化物相当 (图 4d)。这种氧的活性要比 I 型的小得多, 提高温度会观察到 II 型氧原子进一步转移入几个原子层的三维氧化物 (图 4e)。其中的氧较之 I 型氧, 对 CO 和 H₂ 只有很小的活性。

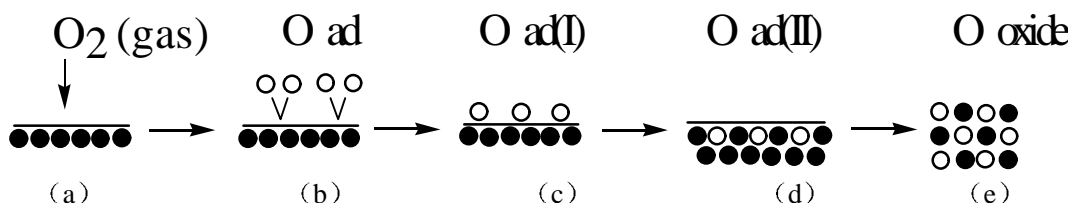


图 4 金属上吸附态氧的图示

(a) 自由金属表面; (b) 分子态; (c) I 型原子态; (d) II 型原子态; (e) 氧化物层中的原子态氧

II 型吸附态氧的形成是和金属表面的再构作用同时发生的; 这在氧化反应中会把不同晶面原来不同的活性拉平。这就可以设想, 利用吸附态不同的氧的活性就可以控制金属催化剂在氧化反应中的催化性质^[10]。

这些结果解决了历史上有关催化剂比活性 (SCA, 即单位面积的活性) 是否恒定的争论^[11]。不同晶面具有不同的催化性能是金属本身内在的性质。如果反应在反应混合物和 / 或提高温度的影响下发生, 催化剂表面就会通过再构作用相当快地形成新的稳定状态。SCA 就会变得恒定, 而和催化剂的史前无关。但是, 如果不可能发生这种再构作用, 或者进行得很慢, 那么, SCA 就依赖于催化剂的史前了。

催化剂表面层在催化反应条件下或升高温度时的再构作用也是金属催化剂的固有性质。多相催化剂表面在反应混合物作用下的再构作用展示多相催化也服从牛顿第三定律, “作用和反作用相等”。如果催化剂通过中间的化学相互作用 “干扰了” 反应物使之达到反应的程度, 那么, 反应物也必定会通过同一中间化学相互作用干扰催化剂表面状态使之再构。因为这样, 催化剂表面的状态在催化反应进行中可以和反应前或后的状态不同。

上述解释对多相催化的实验来说, 有二个重要涵意: 第一, 为了解释催化性质和催化剂之间的相互关系, 最好是在原位, 即直接在反应条件下进行结构的研究; 第二, 固体表面反应的动力学, 不仅应该包含反映反应机理本身的参数, 而且还应包含那些反映催化剂和反应混合物相互作用时变化的项。在某些情况下, 正确地表述后一个项, 对从动力学数据阐明反应机理是

十分重要的。

2.2 粒度和环境可控的金属微粒的催化

从分子水平上研究的另一个成果是阐明了负载金属微粒的结构特征，特别有意义的是用 EXAFS 方法获得的结果。这个方法可以测定负载金属原子间的距离和估算原子的配位数。其中，最有意义的是发现了载体表面上金属微粒间的距离明显不同于整体金属中相应的距离（达 0.2 Å）^[12]。

这样的微粒在结构上是非刚性的，这对催化很重要，因为它在表面金属原子和反应分子之间更容易形成中间配合物。

EXAFS 研究暗示，在有些情况下出现的“金属—载体强相互作用”（SMSI）效应^[13]，从化学观点看，就是负载贵金属微粒中的金属骨架遭到破坏，同时绕金属原子形成了由氧阴离子（也可能是负载的金属原子）组成的配体。

例如，对已经观察到有 SMSI 效应的 Rh/La₂O₃ 催化剂，其 Rh-O 和 Rh-La 键的数目大大超过了 Rh-Rh 键的。与此相反，没有 SMSI 效应的 Rh/SiO₂ 和 Rh/Al₂O₃ 几乎只能观察到 Rh-Rh 键。这种差别，同样也反应在不同载体上的铑原子的 CO 加氢反应中的催化活性上。例如，对 Rh/SiO₂ 和 Rh/Al₂O₃，反应的主要产物是烃类，而 Rh/La₂O₃ 则是醇类^[14]。

近期扫描隧道显微镜（STM），场致发射显微镜（FEM）以及场离子显微镜（FIM）等仪器方法都已取得了惊人成就，使研究工作者得以对真实原子尺寸的表面进行表征和在其上研究进行的反应。例如图 3 对 Pd/C 催化剂的 STM 研究就是一例。

用 FIM 在原子水平上研究 H₂ 在 Pt 上氧化时，获得了产生化学振荡的信息^[15]。实验结果显示氧化反应的前沿是怎样形成和在空间上是如何随时间移动的。借助于 STM、FEM 和 FIM，科学家就能检测到催化剂表面很小局部点的动力学行为。如果能把这种局部小点的典型动力学信息，作为描述宏观反应的统计平均，来阐明真实宏观催化剂的行为的话，这就预示着有可能在真正原子水平上了解和描述多相催化剂的模型和实际反应的复杂动力学行为。

金属微粒可以看作是金属配合物和整体金属之间的一种过渡化合物。它们的电子结构有别于整体金属，金属微粒中的原子数不足以形成电子能带和间隙（这对整体金属是典型的）。所以，金属微粒的化学性质和整体金属已知的性质不全相同。可以预料，进一步研究使用这种微粒的催化剂可望获得新的结果。

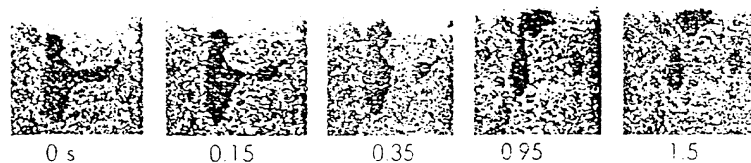
最近，在制备碳纳米管的研究中使用超细金属催化剂已获结果^[16,17]（图 5 为 Fe-C 颗粒在碳载体上迁移的显像记录）。该图揭示了负载在非晶态碳上的铁微粒在低至 920K 的温度下有一种非常见的拟液态行为。在图的右面，可以看到负载的铁微粒是怎样成滴状沿非晶态碳表面，在有些情况下下落分开，而在其它情况下又兼并一起移动的。而图的左面则示出了在移动时，铁微粒催化非晶态碳成石墨的转化过程。它们沿表面的移动可以一直继续到非晶态碳完全转化为石墨。最后，以铁的碳化物形式冻结出来。

根据文献^[16]，拟液态铁微粒事实上是碳在铁中的浓溶液。铁微粒和碳形成“过饱和”的推动力是不稳定的非晶态碳转化成稳定石墨的转化热函。利用这种非平常的拟液态金属-碳颗粒的催化性质和金属-碳的过饱和观点，已在含钴催化剂上于 CO 重整中制得了碳纳米管^[18]。因金

属钴颗粒的不同, 可以观察到两种不同形貌的石墨微晶。在相对大的 Co^0 微粒上于温度 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 之间形成“蛋壳”石墨相, 这会使催化剂迅速失活。而在小颗粒上就能形成外径为 10nm , 内径为 3.0nm 的碳纳米管, 当然要较高的温度 ($450\sim 750^\circ\text{C}$, 最慢速度 $580\sim 620^\circ\text{C}$) (参见图 6)。

Fe-C 颗粒在碳载体上迁移的显像记录

小滴分裂,



小滴合并

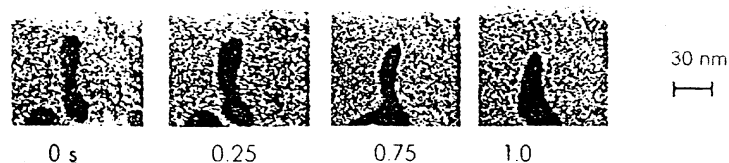


图 5 非晶态碳于低温下藉助于 Fe 催化石墨化时表面上拟液态 Fe-C 颗粒的移动 (TEM 数据^[16])

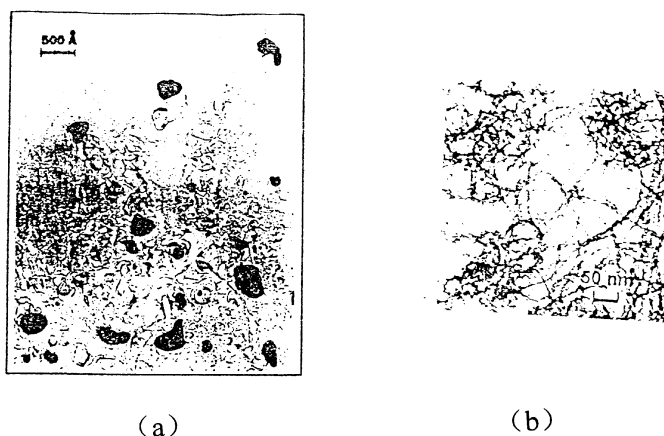


图 6 CO 重整时在 (a) 大颗粒和 (b) 小颗粒钴上形成不同石墨晶相的显微镜像^[18]

可以期望, 进一步研究载担金属的超细微粒将有可能开发出可以把多相金属催化剂高活性和工艺上方便的特点和均相金属配合物催化剂高选择性的特点结合起来的新一代工业催化剂。

3 氧化物催化剂

由于氧化物表面上有多种多样的活性部位, 较之金属催化剂更难在分子水平上进行研究^[1]。不过, 近年来在这个领域内也获得了明显进展。

3.1 SO_2 在担载型钒催化剂上的氧化机理

这是研究得最早的一种氧化物催化剂。目前, 这一研究的显著特点是, 已把反应动力学的详细研究 (在基元步骤水平上) 和用一系列光谱方法从催化剂制备到使用过程各步骤中存在的状态进行彻底考查结合到了一起。对这一多相反应机理的洞察深度, 几乎达到了只有对均相催

化研究才能获得的程度。这些数据无论从科学还是从实用观点都很重要。第一，使以动力学模型为依据的工艺反应器的操作优化成为可能，确实在分子水平上反映了催化反应的真实机理；第二，为进一步改进钒催化剂使之能在特殊条件下操作提供了指导。文献[19]已对此作了总结。

根据对 SO_2 氧化反应机理和动力学以及在催化反应器中传热和传质过程的深入了解，一个全新的在强制非定态条件下操作的 SO_2 氧化工艺已经设计并工业化^[20]。

3.2 在含铜氧化物催化剂上有机化合物的加氢和甲醇合成， H_2 的活化机理

含铜的混（复）合氧化物是甲醇合成以及其它加氢工艺的重要工业催化剂。在这样的催化剂上， H_2 的活化机理十分重要，最近获得了一些新的结果^[21,22]。

这类催化剂中最简单的是用于丙酮加氢制异丙醇的尖晶石型催化剂 CuCr_2O_4 。图 7 示出了该催化剂在不同气氛中处理时的结构变化，在 H_2 气中于 590K 处理时，金属铜的微晶在尖晶石催化剂表面上呈取向生成，将样品在同一温度上用氦气处理，催化剂会返回原状，铜微粒完全消失。由此可以认为， H_2 一开始将催化剂表面的 Cu^{2+} 离子还原成 Cu^0 态，同时 H_2 被氧化。但是，在催化剂中这样形成氢的状态是相当不稳定的，很容易被氦气流吹走，并同时 Cu^0 重新氧化至 Cu^{2+} 。这可解释为铜离子从晶格消失时，将为新形成的 H^+ 的逆向迁移入体相所补偿。 CuCr_2O_4 催化剂的原位 X-衍射和 IR 表征也确认了 H_2 和 He 气氛下的串联过程， Cu^{2+} 被可逆还原和再氧化成 Cu^{2+} 。中子衍射研究指出，在催化剂还原时形成了二种形式的原子态氢。氧化态的氢原子必须在 Cu^{2+} 还原成 Cu^0 时生成，而 CuCr_2O_4 催化剂的加氢活性中心则由 $\text{H}^+ - \text{Cu}^+$ 对组成。

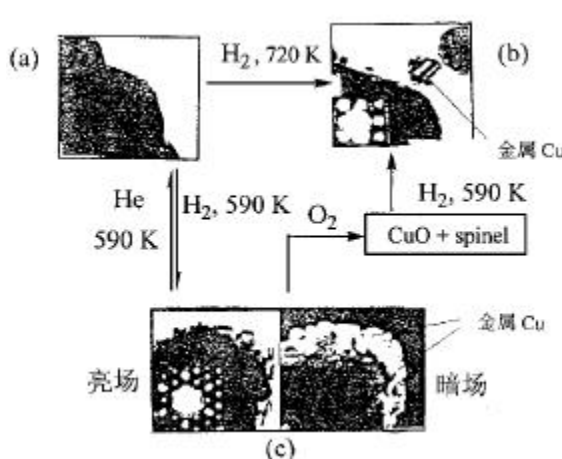


图 7 CuCr_2O_4 催化剂在温和条件下 (590K) 还原时铜离子和原子的可逆迁移 (由 TEM 获得) ^[21,22]

(a) 原始 CuCr_2O_4 (无金属 Cu, Cu^{2+} 在晶格中)

(b) CuCr_2O_4 在强烈条件下还原, Cu 颗粒氧化物中无 H^+

(c) CuCr_2O_4 在温和条件下还原, 金属铜在表面, H^+ 在晶格内

3.3 分子筛催化

沸石和其他分子筛类催化剂的催化作用已成为催化领域内日益重要的研究对象，有多篇综述性文章发表^[23~25]。这里只介绍一个同时使用定态和瞬态 GC-MC 动力学研究，IR-原位动力学研究以及用 IR 和 NMR 方法表征分子筛孔中反应中间物获得满意结果的工作，那就是丁醇在

HZSM-5 分子筛上脱水机理的研究^[25]。其反应机理(图 8)中, 关键的反应中间化合物是放置在图解中心的一OR 物种。在分子筛孔中它有三种可互相转变的形式: 丁基-甲硅烷基醚、烯碳正离子和通过氢键与分子筛中活性基团—OH 结合的丁醇分子。在这三种形式中, 烷基-甲硅烷基醚占多数。可以看到, 这种醚和溶液中的类似物相比, 颇有特点。显示出有明显的挠屈性, 能够很快地转化为烯碳正离子, 而事实上在丁醇脱水中, 这种烯碳正离子正是 HZSM-5 催化中对催化性质起决定性的物种。

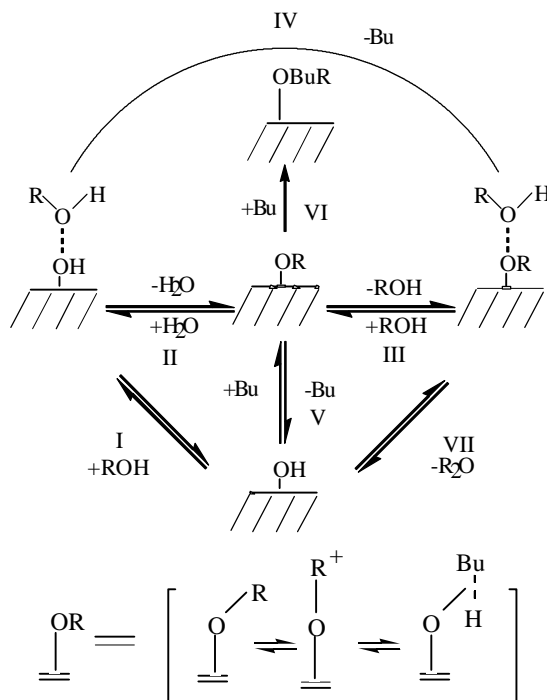


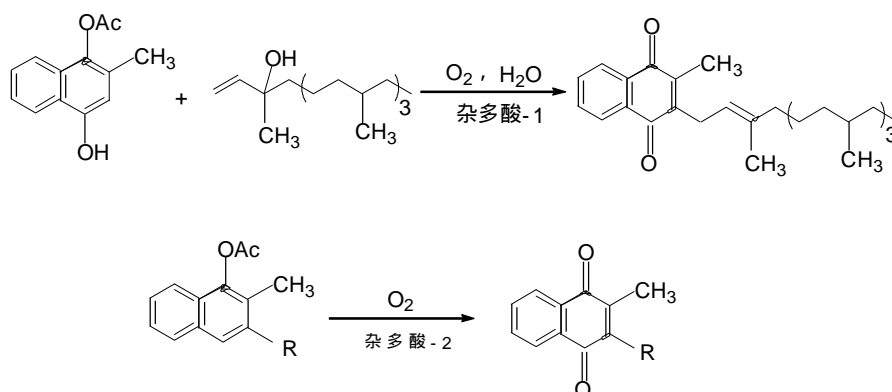
图 8 在 HZSM-5 分子筛上丁醇脱水的机理^[25]

3.4 杂多酸的催化

杂多酸同时具有酸-碱、氧化-还原双重催化性质, 是独一无二的既可以在溶液中(均相催化), 又能作为固体(多相催化)用作催化剂。对此现也有几篇综合性文章^[26,27]。当杂多酸放入溶液或置于固体表面时可以作为多功能催化剂。首先, 杂多酸在有机溶剂中是很强的酸, 当质子从杂多酸分子解离时, 将生成一个尺寸很大的杂多阴离子, 使它成为很好的酸催化剂。而且, 其酸催化性质还能很容易通过改变分子中组成杂多阴离子骨架的化学组成来得到控制; 其次, 杂多酸分子中的质子也很容易被过渡金属所取代, 把杂多酸的骨架当作配体制成金属配合物催化剂; 第三, 杂多酸骨架的某些微结构碎片能解离入溶液, 形成大小不等的空配位, 从而可以把各种别的催化活性单元插入这样形成的空配位中; 第四, 在许多情况下, 和氧阴离子组合的金属阳离子, 即杂多酸分子的骨架, 又很容易还原和氧化, 从而可以把杂多酸分子当作多电子还原或氧化物质。通过改变杂多阴离子骨架中金属阳离子的本质, 就可以对杂多酸有控制地改变各种各样多电子或单电子转移的氧化-还原电位, 使科学工作者们可以有意识地在特殊的氧化-还原反应中使用杂多酸; 第五, 许多杂多酸的单元具有强烈的电荷转移吸收谱带, 所以, 它们

又能作为有效的光催化剂材料。

下面列出的用杂多酸催化剂成功合成 Vitamine 的例子^[28]说明了杂多酸作为精细有机合成反应催化剂所具有的特殊潜力:



4 仿生催化

催化是生命的基本特征之一。在生物组织中,籍助于特殊的催化剂-酶在温和条件下进行着无数复杂的高选择性的反应。这对从事催化的科学家来说,学习酶在工作中的作用原理以及利用这些原理设计新的更有效的合成催化剂确实是一种挑战。催化的这一方向已被称为仿生催化。

不久以前,有报道在经特殊制造的含铁 ZSM-5 分子筛上,使用 N_2O 而不是 O_2 作氧化剂,可将 CH_4 那样惰性的烷烃以及苯平稳地氧化^[30]。正如文献所示, N_2O 分子中的氧原子能以非常高的选择性插入 CH_4 和 C_6H_6 的 C-H 键中,分别形成醇和苯酚。这是自然界中为单加氧酶所催化的烃类羟基化反应。这样一来,上述含铁的 ZSM-5 分子筛就成了一个典型的仿生催化剂。可以预料,一个具有显著羟基化功能的催化工艺不久将会问世。

参 考 文 献

- [1] 吴越. 催化化学(上、下册). 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] Likholobov V A, Yermakov Y I Kinet Katal, 1980, 21: 904~914.
- [3] Stevens J C. Studies in Surface Science and Catalysis, 1996, 101A : 11~20.
- [4] Yang X, Stern C L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1994, 116: 10015~10031.
- [5] Ertl G, Knozenger H, Jweitzkamp (Eds). Handbook of Heterogeneous Catalysis: Weinheim VCH, 2231~2244, 1997.
- [6] Yermakov Y I, Zakharov V A, KuZnetsov B N. Studies in Surface Science and Catalysis. 1981, 8: chapter II and III.
- [7] Thomas J M, Zamaralv K I (Eds). Perspectives in Catalysis. IUPAC/Black well scientific pub, 1992:35~65.
- [8] Shaikhutdinov S K, Kochubey D I Catal Lett., 1994, 28: 343~350.
- [9] Duke C B (Ed). Surface Science, the First 30 Years., North Holland, 1994; Surf. Sci., 1994, 299/300:742~956.
- [10] Robert M W. Chem. Soc. Rev., 1996:437~445.
- [11] Parmon P N. Catal. Today, 1999, 51:435~456.
- [12] Zamarayev K I, Kochubey K I Kinet Katal, 1986, 27: 1031~1045(俄文).
- [13] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100:170~175.
- [14] Kuznetsov V L, Romanenko A V, Mudrakovskii I L, Shmachkov V A, Yermakov Y I. Proc 8th Intern.Congr.Catalysis., Berlin, 1984, 15:3~14.
- [15] Gorodetskii V V, Block J H, Ehsasi M et al. Appl. Surf. Sci., 1994, 76/77:129~135.
- [16] Krivoruchko O P, Zaikovskii V I, Zamarayev K I. Dokl Akad Nauk, 1993, 329: 744~748(俄文).
- [17] Kovalevski V V, Safronov A N. Carbon, 1998, 36: 963~971.
- [18] Khassin A A, Yarieva T M, Zaikovskii V I et al. React. Kinet. Catal. Lett., 1998, 64(1):63~71.
- [19] Balzhinimaev B S, Ivanov A A, Lapina O B et al. Farad. Disc. Chem. Soc., 1989, 87:133~147.

- [20] Matros Y S. Studies in Surface Science and Catalysis., 1989,43: chapter VII.
- [21] Makarova D V, Yurieva T M, Kustova G N et al. Kinet. Catal., 1993, 34 (4):608~612.
- [22] Makarova O V, Yurieva T M, Phyasova L M et al. Kinet. Catal., 1994, 35:371~376.
- [23] Thomas J M, Angew Chem. Int. Engl., Ed, 1999, 38:3588~3628.
- [24] BeZonkhanova C P, Kalvachev Y A. Catal. Rew-Sci. Eng., 1994, 36:125~143.
- [25] Zamaraev K I, Thomas I M. Adv. Catal., 1996, 41:335~358.
- [26] Misono M. Studies in Surface Science and Catalysis, 1993, 75:69~93.
- [27] Hill C L, Prosser-McCartha C M. Coord. Chem. Rev., 1995, 143:407~435.
- [28] Matveev K I, Zhichina E G, Odyakov V F. React. Kinet. Catal. Lett., 1995, 55:47~52.
- [29] Shilov A E. In Perspectives in Catalysis, IUPAC/Blakwell Sci Pub, 169, 1992.
- [30] Sobolev G I, Dubkov K A, Panna O V et al. Catal Today, 1995, 24:251~252.