

Fe-Co- β -SBA-15 的制备 及催化氧化性能研究

陈政利, 韩娜, 苏炜, 丁洪生*, 沈健

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 利用 β -SBA-15 载体并通过分步浸渍法合成了 Fe-Co- β -SBA-15 催化剂。通过 XRD、BET、FT-IR、TG-DTA 和 EDS 对催化剂进行表征测试。以苯乙烯为原料、 H_2O_2 为氧化剂、丙酮为溶剂进行催化氧化反应, 考察了 Co 质量分数、Fe 质量分数、焙烧温度、焙烧时间对氧化反应的影响。结果表明, 在 Co 质量分数为 10%、Fe 质量分数为 5%、焙烧温度为 550°C、焙烧时间为 5 h 的优化条件下催化氧化苯乙烯合成苯甲醛, 苯乙烯转化率为 93.69%, 苯甲醛选择性、收率分别为 89.73%、82.94%。

关键词: Fe-Co- β -SBA-15; β -SBA-15; 催化氧化; 苯乙烯; 苯甲醛

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0171-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.036

Preparation of Fe-Co- β -SBA-15 and its catalytic performance

CHEN Zheng-li, HAN Na, SU Wei, DING Hong-sheng*, SHEN Jian

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Fe-Co- β -SBA-15 catalyst is synthesized by stepwise impregnation method using β -SBA-15 as carrier, and is characterized by means of XRD, BET, FT-IR, TG-DTA and EDS. Catalytic oxidation is performed over the as-prepared catalyst by using styrene as raw material, H_2O_2 as oxidant and acetone as solvent. The effects of Co loading amount, Fe loading amount, calcination temperature and calcination time in preparing the catalyst on the oxidation reaction are investigated. It is shown that the conversion rate of styrene can reach 93.69%, and the selectivity and yield of benzaldehyde are 89.73% and 82.94%, respectively when benzaldehyde is synthesized via catalytic oxidation of styrene over the catalyst that is prepared under the optimal conditions that the mass contents of Co and Fe are 10% and 5% separately, and calcination lasts for 5 hours at 550°C.

Key words: Fe-Co- β -SBA-15; β -SBA-15; catalytic oxidation; styrene; benzaldehyde

苯甲醛是一种被广泛应用在食品添加剂、香料、化妆品等不同行业的重要化工中间体^[1]。苯乙烯氧化合成苯甲醛具有绿色环保、原料来源广泛等优点, 合成苯甲醛的传统催化剂有贵金属^[2]、非贵金属^[3]、离子液体^[4]、金属有机配合物^[5]和分子筛^[6]等。虽然经过多年的研究已经取得了一定进展, 但反应效率的提高仍是苯乙烯氧化研究需要解决的问题。因此, 寻找用于苯乙烯催化氧化的高活性、高选择性催化剂仍是一个挑战。

金属改性分子筛具有可调变孔道尺寸和酸性的优点, 常用来提高催化剂的催化性能^[7]。Zhang 等^[8]采用后合成法制备了 Ce-Fe-SBA-15 催化剂, 将其应用在氧化反应中发现, Fe 的加入促进了 Ce 在载体表面的分散, 并且表现出优良的活性和选择性, 但稳定性还需进一步提高。而复合分子筛是近几年新发展起来的一种具有微-介孔双重孔道分子筛^[9-10], 因其具备微孔分子筛的水热稳定性和介孔分子筛能使大分子快速扩散的优点, 近年来受到许

多科研工作者的关注, 常被用作催化剂^[11-12]。林森等^[13]利用水热合成法制备了 β -SBA-15 复合分子筛, 将其应用在催化反应中表现出很高的催化活性和稳定性。杨静等^[14]利用后合成法制备了 Cu- β -SBA-15 催化剂, 并将其用于吸附脱硫反应中, 结果发现该催化剂具有良好的重复使用性能。近年来, 对金属改性分子筛的研究很多, 但是对双金属改性复合分子筛的研究很少, 并且应用到苯乙烯氧化反应中还未有报导。因此, 笔者以复合分子筛 β -SBA-15 为载体, 采用分步浸渍法制备了 Fe-Co- β -SBA-15, 并将其应用在苯乙烯催化氧化制苯甲醛的反应中, 目标在于提高苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性。

1 实验部分

1.1 主要试剂及原料

苯乙烯, 分析纯, 天津化工有限公司生产; 丙酮, 分析纯, 南京三舒生有限公司生产; H_2O_2 (30%), 分

收稿日期: 2018-05-10; 修回日期: 2018-11-06

作者简介: 陈政利 (1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事清洁燃料方面的研究, 193924175@qq.com; 丁洪生 (1963-), 男, 硕士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为清洁燃料生产, 通讯联系人, ding63@126.com。

析纯,西安汉隆化工有限公司生产; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,北京精细化学品有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

制备 SBA-15 的过程参照参考文献[15]。制备 β -SBA-15 复合分子筛的过程参照参考文献[16]。

$\text{Co-}\beta$ -SBA-15 的制备:称取适量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,待其完全溶解,加入干燥的 β -SBA-15,室温下以一定转速搅拌 3 h,70℃ 水浴搅拌蒸干,然后 120℃ 干燥 9 h,最后 550℃ 焙烧 5 h,得到 $\text{Co-}\beta$ -SBA-15。

$\text{Fe-Co-}\beta$ -SBA-15 的制备:制备 $\text{Fe-Co-}\beta$ -SBA-15 分子筛方法与制备 $\text{Co-}\beta$ -SBA-15 分子筛的方法相同,称取适量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,完全溶解后加入干燥的 $\text{Co-}\beta$ -SBA-15,在水浴锅中加热搅拌蒸干,在 120℃ 干燥 9 h,在 550℃ 焙烧 5 h,得到 $\text{Fe-Co-}\beta$ -SBA-15。

1.3 催化剂的性能评价

苯乙烯氧化反应在不锈钢密闭反应釜中进行。依次加入 5.0 g 苯乙烯、5.58 g 丙酮(溶剂)、4.9 g H_2O_2 (30%)和 0.5 g 催化剂,在 100℃ 下反应 3 h,利用 HP4890 型气相色谱仪对产物进行分析,采用面积归一法计算苯乙烯转化率(X)、苯甲醛选择性(S)和苯甲醛产率(W)。

计算方法如下:

$$X = [(w_1 - w_1^*)/w_1] \times 100\% \quad (1)$$

$$S = [w_0/(w_1 - w_1^*)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: w_1 为原料中苯乙烯质量; w_1^* 为产物中苯乙烯质量; w_0 为产物中苯甲醛质量; X 为苯乙烯转化率; S 为苯甲醛选择性。

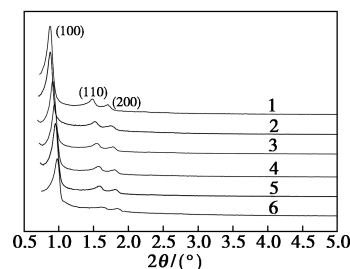
2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

样品的小角 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,5 个样品都具备 SBA-15 (100)、(110) 和 (200) 3 个晶面的衍射峰,这说明分子筛改性后依然保持 SBA-15 的六方规则孔道结构^[17]。 β -SBA-15 的(110)晶面衍射峰强度低于 SBA-15,说明 β 分子筛的引入导致 SBA-15 介孔孔道的部分塌陷。金属改性后的 β -SBA-15 在(100)处的强衍射峰和在(110)、(200)处的弱衍射峰均向大角度偏移,衍射

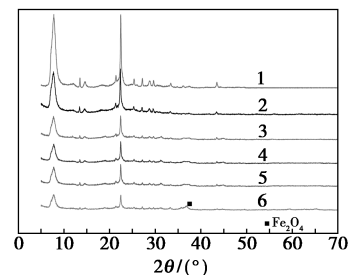
峰的强度逐渐减弱,但与样品 $\text{Fe-Co-}\beta$ -SBA-15 相比, $\text{Co-}\beta$ -SBA-15 的 3 个衍射峰的强度稍微下降,说明金属 Fe 的引入使复合分子筛的规则结构破坏程度减小,使得 Co_3O_4 能够更好地分散在载体表面^[18]。随着 Fe 质量分数的增加,样品衍射峰强度逐渐减弱,当 Fe 质量分数为 7% 时减弱较严重,这是因为金属氧化物占据了复合分子筛的部分孔道,削弱了分子筛孔道的有序性。



1—SBA-15; 2— β -SBA-15; 3— $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15;
4— $\text{Fe}(3\%)$ - $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15; 5— $\text{Fe}(5\%)$ - $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15; 6— $\text{Fe}(7\%)$ - $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15

图 1 样品的小角 XRD 谱图

样品的大角 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,在 $2\theta = 7.44$ 、 22.33° 处出现了 β 分子筛的 BEA 拓扑结构的特征衍射峰^[19]。与 β 分子筛相比, SBA-15 介孔分子筛的引入使得 β 分子筛的特征衍射峰强度降低, Fe、Co 改性后的分子筛仍然具有 β 微孔分子筛的 BEA 拓扑结构特征衍射峰。与 β -SBA-15 相比,金属改性后 β 分子筛的特征衍射峰强度减弱,这是由于金属氧化物的加入降低了复合分子筛的长程有序度^[20]。当 Fe 的质量分数达到 7% 时,在 $2\theta = 35.84^\circ$ 处出现微弱的 Fe_2O_3 衍射峰 (JCPDS NO. 19-0629, $a = 8.496 \text{ \AA}$)^[21],这是因为 Fe 质量分数的增加使得 Fe_2O_3 在分子筛表面形成了金属团簇。

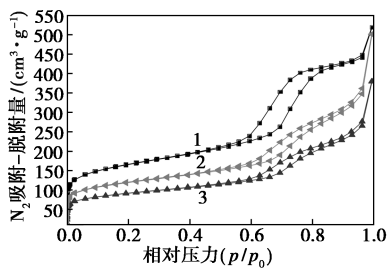


1— β ; 2— β -SBA-15; 3— $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15;
4— $\text{Fe}(3\%)$ - $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15; 5— $\text{Fe}(5\%)$ - $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15; 6— $\text{Fe}(7\%)$ - $\text{Co}(10\%)$ - β -SBA-15

图 2 样品的大角 XRD 谱图

2.1.2 N₂ 吸附-脱附 (BET) 分析

样品的 BET 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,在相对压力(p/p_0) 比较低的区间,样品出现了典型的 I 型微孔吸附曲线,该曲线在 $p/p_0 < 0.02$ 时急剧增加,说明了复合分子筛的微孔已经被完全填满;吸附曲线在 $0.05 < p/p_0 < 0.55$ 区间缓慢上升,这是因为 N₂ 在孔道表面的吸附逐渐从单分子层向多分子层过渡。在 $p/p_0 = 0.55$ 时,3 条等温线均出现了尖锐的突跃,在 $0.55 < p/p_0 < 0.95$ 区间都有 1 个滞后环,是 1 种典型的 IV 型等温吸附曲线,这些现象说明均一孔径的介孔分子筛产生了毛细凝聚^[22]。引入 Fe、Co 复合分子筛的微-介孔复合结构少量被破坏,与 Fe-Co-β-SBA-15 相比,Co-β-SBA-15 滞后环的变形程度比较大,比表面积和孔体积下降明显,Fe 的引入使 Fe-Co-β-SBA-15 表面 Co₃O₄ 的分散性好于 Co-β-SBA-15,这与 XRD 表征结果相同。

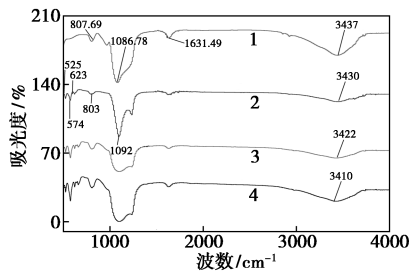


1—β-SBA-15; 2—Fe-Co-β-SBA-15; 3—Co-β-SBA-15

图 3 不同样品的 N₂ 吸附-脱附曲线

2.1.3 FT-IR 表征

样品的红外谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,四面体的对称、不对称和反对称伸缩振动吸收峰分别在 807.69、1 086.78、1 631.49 cm⁻¹处,3 个峰属于 SiO₄ 四面体的特征吸收峰。在 525、574 cm⁻¹和 623 cm⁻¹处的双振动峰属于 β 分子筛的双四元和五元环振动吸收峰^[16]。Wang 等^[23]认为,在 574 cm⁻¹附近出现的吸收峰是分子筛表面 Si—OH 振动形



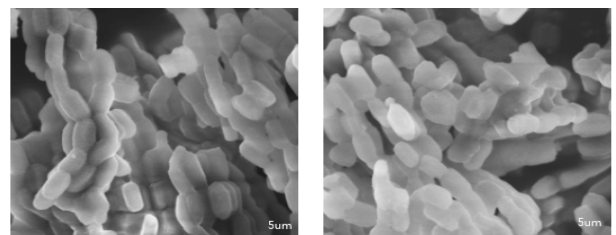
1—β 分子筛; 2—β-SBA-15; 3—Co-β-SBA-15; 4—Fe-Co-β-SBA-15

图 4 样品的 FT-IR 图

成,说明 β 分子筛的特征结构进入到复合分子筛骨架,减少了分子筛表面的 Si—OH,并且改性样品在波数 966 cm⁻¹处的小峰消失,这是由改性后形成 Si—O—Al、Si—O—Co 和 Si—O—Fe 导致。而在 3 447 cm⁻¹处的吸收峰向低角度偏移,这是因为复合分子筛骨架空间效应所致^[11]。

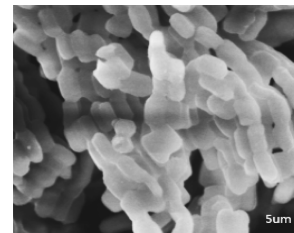
2.1.4 SEM-EDS

样品的 SEM 图如图 5 所示。由图 5 可以看出,改性后的样品均由光滑的小棒拼接而成,与文献^[24]报道的典型介孔分子筛 SBA-15 的形貌相似,只是小棒变短、变粗,结构变得更规则。



(a) β-SBA-15

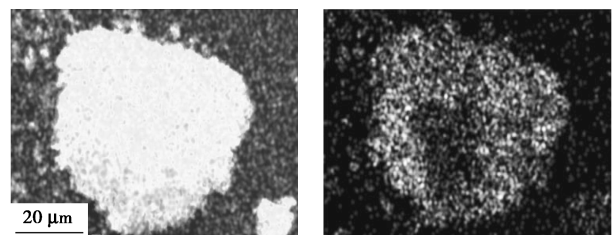
(b) Co-β-SBA-15



(c) Fe-Co-β-SBA-15

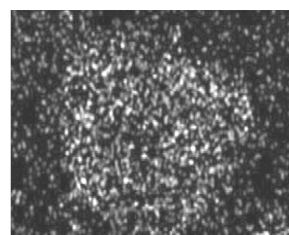
图 5 不同样品的 SEM 图

样品的 EDS 谱图如图 6 所示。由图 6 可以看

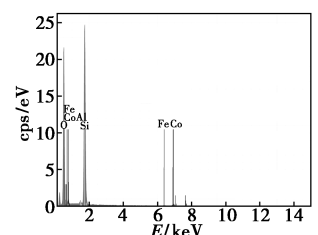


(a) Fe-Co-β-SBA-15 的 EDS 图

(b) Co 元素的 EDS 图



(c) Fe 元素的 EDS 图



(d) Fe-Co-β-SBA-15 样品的 Map

图 6 Fe-Co-β-SBA-15 样品的 EDS 图

出,样品表面含有 Si、O、Al、Co 和 Fe 5 种元素,说明 Co、Fe 物种负载在 β -SBA-15 的表面,这与 XRD 表征结果一致。

2.2 催化剂制备条件的考察

2.2.1 单金属改性的影响

在 550℃ 焙烧 5 h 的条件下,考察了单金属 Co 质量分数对氧化反应的影响,结果如图 7 所示。

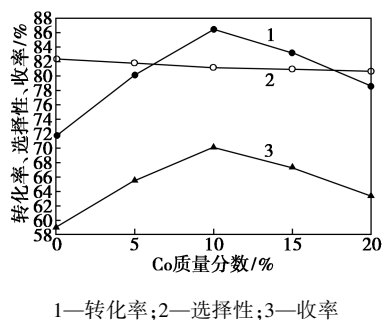


图 7 Co 质量分数对氧化反应的影响

由图 7 可以看出,苯乙烯的转化率随着 Co 质量分数的增加先增加后降低,当 Co 质量分数为 10% 时,苯乙烯的转化率达到最大;苯甲醛的选择性先稍微下降后趋于稳定。随着 Co 质量分数的增加,催化剂表面活性中心数增加。当 Co 质量分数超过 10% 时,部分分子筛表面上的 Co_3O_4 发生团聚,在一定程度上影响了催化剂的活性,使苯乙烯的转化率降低。因此,Co 的最佳质量分数为 10%。

2.2.2 双金属改性的影响

在 550℃ 下焙烧 5 h, Co 质量分数为 10% 的条件下,考察 Fe 质量分数对氧化反应的影响,结果如图 8 所示。

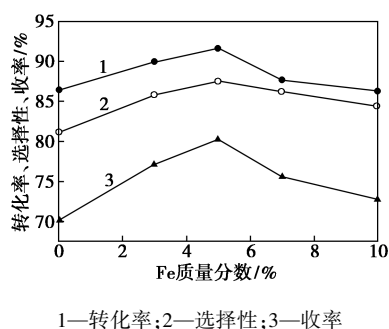


图 8 Fe 质量分数对氧化反应的影响

由图 8 可以看出,苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性随着 Fe 质量分数的增加均先增大后减小,当 Fe 质量分数为 5% 时,转化率和选择性达到最大;苯乙烯转化率和苯甲醛选择性随着 Fe 质量分数的继续增加均下降;在 Co 质量分数不变时,引入金属 Fe 提高了催化剂的性能,Fe 可以抑制 Co_3O_4 发生团

聚,提高催化剂的活性^[25]。由于苯乙烯显弱碱性,随着 Fe 质量分数的继续增加,过多的 Fe_2O_3 在催化剂表面发生团聚(与 XRD 表征结果一致),造成催化活性中心减少,载体表面酸性减弱,使得苯乙烯的环氧化产物开环重排生成苯甲醛的几率减小^[26],导致苯甲醛的选择性降低,因此,Fe 的最佳质量分数为 5%。

2.2.3 焙烧温度的影响

$\text{Fe}(5\%)-\text{Co}(10\%)-\beta\text{-SBA-15}$ 在焙烧 5 h 的条件下,考察焙烧温度对氧化反应的影响,结果如图 9 所示。

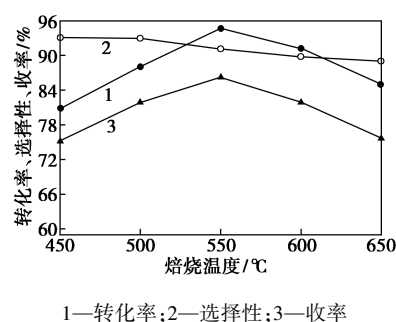


图 9 焙烧温度对氧化反应的影响

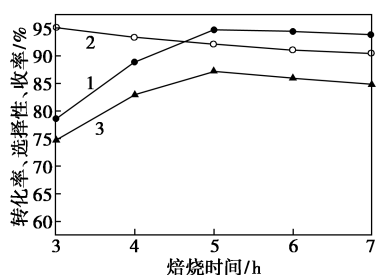
由图 9 可以看出,苯乙烯的转化率随着焙烧温度的增加先增加后下降,在焙烧温度为 550℃ 时达到最大;苯甲醛的选择性逐渐下降。因为焙烧温度较低时,硝酸铁部分分解,催化剂表面活性中心较少;随着焙烧温度的升高,硝酸铁逐渐分解,催化氧化活性中心数逐渐增加,当焙烧温度为 550℃ 时,硝酸铁完全分解,加快了苯乙烯生成苯甲醛的速率。继续升高焙烧温度,苯乙烯转化率下降。这是因为高温焙烧会导致分子筛孔道塌陷,使催化剂表面积下降,从而导致表面活性中心数大幅减少;同时高温导致部分 Fe_2O_3 从分子筛表面脱落,不利于苯乙烯氧化生成苯甲醛。因此,最佳焙烧温度为 550℃。

2.2.4 焙烧时间的影响

$\text{Fe}(5\%)-\text{Co}(10\%)-\beta\text{-SBA-15}$ 在焙烧温度为 550℃ 的条件下,考察焙烧时间对氧化反应的影响,结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出,随着焙烧时间的增加,苯乙烯的转化率先增大后趋于稳定,在 5 h 时达到最大。苯甲醛的选择性缓慢降低后趋于稳定。焙烧时间较短时一部分硝酸铁没有氧化成 Fe_2O_3 , 活性组分少;当焙烧时间达到 5 h 时,硝酸铁完全分解,催化剂表面活性中心数达到最大,苯乙烯转化率和苯甲醛选择性提高;继续增加焙烧时间,苯乙烯转化率和苯甲

醛选择性趋于稳定。因此,最佳焙烧时间为 5 h。



1—转化率;2—选择性;3—收率

图 10 焙烧时间对氧化反应的影响

3 结论

(1) 利用分步浸渍法成功制备了 Fe-Co- β -SBA-15 催化剂, β -SBA-15 复合分子筛经 Fe、Co 双金属改性后,没有破坏 SBA-15 的规则六方孔道结构,复合分子筛的微-介孔结构仍然保持。

(2) 将 Fe-Co- β -SBA-15 催化剂应用到苯乙烯催化氧化合成苯甲醛的反应中,在焙烧温度为 550℃、焙烧时间为 5 h、Co 质量分数为 10%、Fe 质量分数为 5% 的最佳制备条件下,苯乙烯的转化率和苯甲醛的选择性得到提高。

参考文献

[1] Patel A, Pathan S. Research progress on clean production technology of benzaldehyde [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(2): 132-140.

[2] Wang S S, Zhang J, Zhou C L, *et al.* An ionic compound containing Ru(III)-complex cation and phosphotungstate anion as the efficient and recyclable catalyst for clean aerobic oxidation of alcohols [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 28: 152-154.

[3] Tang Qinghu, Wang Jing, Huang Xiaona. Preparation of benzaldehyde by oxidating benzyl alcohol with Mn K/Al₂O₃ catalyst in liquid-phase [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2014, 28(6): 1360-1365.

[4] Cang, Lu B, Li X, *et al.* Iron-chloride ionic liquid immobilized on SBA-15 for solvent-free oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with H₂O₂ [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 137: 268-275.

[5] Zhu Xuecheng, Shen Ruwei, Zhang Lixiong. Catalytic oxidation of styrene to benzaldehyde over a copper Schiff-base/SBA-15 catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(10): 1716-1726.

[6] Tang Qinghu, Pei Xiaoyan, Wei Zhiwei. Liquid-Phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Ce-OMS-2 catalysts [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2013, 31(2): 191-196.

[7] 黄鑫江,付凯妹,胡耀池,等. Fe、La 改性 β 沸石催化苯/正丁烯烷基化反应 [J]. *化工学报*, 2009, 60(10): 2497-2502.

[8] Zhang Y H, Gao F, Wan H Q, *et al.* Synthesis, characterization of bimetallic Ce-Fe-SBA-15 and its catalytic performance in the

phenol hydroxylation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113(S1/2/3): 393-401.

[9] Jang H G, Min H K, Lee J K. SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals' size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions [J]. *Appl Catal A*, 2012, 437-438: 120-130.

[10] Wang D, Xu L, Wu P. Hierarchical, core-shell meso-ZSM-5@mesoporous aluminosilicate-supported Pt nanoparticles for bifunctional hydrocracking [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 15535-15545.

[11] Jian L, Tan Y, Zhang Q, *et al.* Characterization of an HZSM-5/Mn APO-11 composite and its catalytic properties in the synthesis of high-octane hydrocarbons from syngas [J]. *Fuel*, 2010, 89: 3510-3516.

[12] Lombard A, Simon-Masseron A, Rouleau L, *et al.* Synthesis and characterization of core/shell Al-ZSM-5/silicalite-1 zeolite composites prepared in one step [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 129: 220-227.

[13] 林森,殷成阳,王利丰,等. Beta 沸石分子筛前驱体修饰的 SBA-15 介孔分子筛及其催化性质 [J]. *山东大学学报: 理学版*, 2005, 40(3): 101-104.

[14] 杨静,明阳,孙宇,等. Cu/ β -SBA-15 的制备及其吸附脱硫性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(5): 919-926.

[15] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548-552.

[16] 徐新龙,沈健. 复合分子筛 β /SBA-15 的合成及表征 [J]. *精细化工*, 2014, 31(5): 591-596.

[17] 詹金友,张璐璐,孙尧,等. Sr-ZSM-5/SBA-15 复合分子筛的制备 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(5): 898-905.

[18] 黄宇增,周烈华,罗孟飞,等. 甲苯气相选择氧化制苯甲醛 II. 铈对催化剂结构及反应性能的影响 [J]. *分子催化*, 1996, 10(4): 289-293.

[19] 王洪平,张泽凯,陈银飞. 高硅 β 分子筛的原位合成及其在甲苯催化燃烧中的应用 [J]. *石油化工*, 2011, 40(11): 1158-1164.

[20] 吴静. 多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及其在甲醇制中的应用 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.

[21] He F, Lam K, Ma D, *et al.* Fabrication of graphene nanosheet (GNS)-Fe₃O₄ hybrids and GNS-Fe₃O₄ syndiotactic polystyrene composites with high dielectric permittivity [J]. *Carbon*, 2013, 58: 175-184.

[22] 陈杨英,韩秀文,包信和. W-SBA-15 介孔分子筛的直接合成及其对环己烯环氧化反应的催化性能 [J]. *催化学报*, 2005, 26(5): 412-416.

[23] Wang X G, Lin K S K, Chan J C C, *et al.* Direct synthesis and catalytic applications of ordered large pore aminopropyl-functionalized SBA-15 mesoporous materials [J]. *Phys Chem B*, 2005, 109(5): 1763-1769.

[24] 史春薇,周文丰,王鑫,等. Ce 负载 HY/SBA-15 的合成、表征及其吸附脱硫性能的评价 [J]. *石油化工*, 2016, 45(1): 58-63.

[25] Merino N A, Barbero B P, Ruiz P, *et al.* Synthesis, characterisation, catalytic activity and structural stability of LaCo_{1-x}Fe_yO_{3± λ} perovskite catalysts for combustion of ethanol and propane [J]. *Journal of catalysis*, 2006, 240: 245-257.

[26] 徐来,傅仰河,朱伟东. 含 Cu 和 Fe 的金属有机骨架材料催化氧化环己烯和苯乙烯的性能研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2015. ■