

Polyimide Supported Silver Nanoparticles as Efficient Catalysts for Styrene Epoxidation

Zixi Li, Mingyu Wang, Faguo Luo, Hengfeng Li

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan
Email: lihf@csu.edu.cn

Received: Mar. 27th, 2017; accepted: Apr. 10th, 2017; published: Apr. 14th, 2017

Abstract

Polyimide-supported silver nanoparticles (PI-AgNPs) were prepared by *in situ* method. The PI-AgNPs were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, indicating that the AgNPs were well distributed in the polyimide and had a uniform size of 12.5 nm. The catalytic properties of the supported PI-AgNPs were investigated by the epoxidation of styrene. High conversion (93.5%) and high selectivity (82.89%) were obtained in acetonitrile as the solvent and t-butyl hydroperoxide as the oxidant at a catalyst concentration of 0.0138 g. The effect of Silver Nanoparticles loading, oxidant, solvent, the concentration of the catalyst, reaction time, and temperature on styrene epoxidation were also studied.

Keywords

Polyimide, Silver Nanoparticle, Styrene, Epoxidation, Styrene Oxide

聚酰胺酸负载的纳米银催化剂在苯乙烯环氧化反应的应用

李紫曦, 王鸣玉, 罗发国, 李衡峰

中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: lihf@csu.edu.cn

收稿日期: 2017年3月27日; 录用日期: 2017年4月10日; 发布日期: 2017年4月14日

摘要

本文使用原位法成功制备了聚酰胺酸负载的银纳米催化剂, 利用透射电子显微镜(TEM), X射线衍射仪

(XRD), 傅里叶变换红外光谱(FTIR), 热重分析(TGA)对催化剂进行了表征。银纳米粒子在聚酰亚胺基体中处于高分散状态, 银纳米粒子的平均尺寸为12.5 nm。将制备的聚酰亚胺负载的银纳米催化剂用于苯乙烯的环氧化反应, 评价了其催化氧化性能。当催化剂用量为0.0138 g, 乙腈为溶剂, 叔丁基过氧化氢为氧化剂时, 苯乙烯的转化率(93.5%)和环氧苯乙烯的选择性(82.89%)都很高。实验中还探究了银纳米粒子的负载量, 氧化剂种类, 溶剂种类, 催化剂用量, 反应时间和反应温度对催化反应过程的影响。

关键词

聚酰亚胺, 银纳米粒子, 苯乙烯, 环氧化反应, 环氧苯乙烯

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环氧苯乙烯又称为氧化苯乙烯, 是多种有机分子的合成中间体, 可以合成 β -苯乙醇和左旋咪唑等化合物, 对于化学和制药工业至关重要。因此, 对于利用苯乙烯的环氧化反应制备环氧苯乙烯吸引了众多学者的注意。诸如 Au, Ag 等金属纳米催化剂已经用于苯乙烯的环氧化反应[1]-[6]。Jin Y.等使用了二氧化硅介孔材料负载金纳米粒子催化剂在6小时内实现了92.1%的超高选择性, 但其转化率仅为50.4% [7]。而Liu J.使用 Ag-r-ZrP 作为催化剂对苯乙烯进行催化, 虽然8小时内转化率达到92.9%, 但其对于氧化苯乙烯的选择性仅为44.7% [8]。而Dong W.J.等使用 MoO₃ 纳米线负载的 Ag 纳米粒子作为催化剂, 转化率高达94.6%, 同样的对于氧化苯乙烯的选择性也只有55.6% [9]。因此, 在目前还没有催化剂在对苯乙烯的环氧化中能同时兼顾高转化率和高选择性。

金属纳米粒子与其载体的相互作用强烈的影响着催化剂的催化性能[10]。氧化反应中常采用的金属纳米粒子的载体主要有金属氧化物或无机非金属物质, 例如片层状氧化锰、碳纤维、氧化钙、TS-1 等[11]-[16], 而很少使用聚合物进行负载, 因为大多数聚合物很难承受高温及容易被氧化[17]。聚酰亚胺拥有优异的抗氧化性, 抗腐蚀能力和热稳定性[18] [19], 因此相比于其他高分子载体, 聚酰亚胺在氧化反应中具有相当大的潜力。Ahn J.-H.等开发了一系列的聚酰亚胺负载的 Mo(VI)和 Pt(II)混合物, 发现它们在许多氧化反应中具有良好的催化性能, 并且还能应用于工业化生产[20]。聚酰胺酸作为聚酰亚胺的前驱体, 在制备过程中通过分子中的官能团能够与银纳米粒子形成良好的络合作用稳定纳米粒子, 从而可以得到尺寸更小, 更均匀的银纳米粒子。这些银纳米粒子有较大的比表面积, 在与反应底物接触时能提供更多的活性点, 催化反应的转化率也因此会增加。然而, 对于聚酰亚胺负载的金属纳米催化剂的研究还很少。在此之前, 我们已经成功制备出聚酰亚胺负载的银纳米催化剂, 在对4-硝基苯酚的催化还原中体现了较高的反应活性和较好的重复性能[21]。为了进一步研究聚酰亚胺负载的金属纳米催化剂的应用, 本文将其应用于苯乙烯的环氧化催化, 并且探究了一系列影响因素以获得更高的转化率和更好的选择性。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

3,3',4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 上海嘉辰化工有限公司, 分析纯; 4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA), 北京马尔蒂科技有限公司, 分析纯; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司, 分析纯; 甲苯, 乙酸乙酯,

乙腈, 过氧化氢, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 叔丁基过氧化氢(TBHP), 醋酸酐, 三乙胺, 硝酸银(AgNO_3), 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。

2.2. 催化剂的表征

银纳米粒子的晶体结构和结晶状态使用 X 射线衍射仪(D/max 2500/PC)进行分析; 银纳米粒子的形貌和尺寸使用透射电子显微镜(TITAN G2 60~300)进行观察, 热分析使用热重分析仪(NETZSCH STA 449C)进行表征: 称取 10 mg 的催化剂, 在空气气氛中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 上升至 800°C 。

2.3. 催化剂的制备

催化剂的制备分为两步, 首先是聚酰胺酸稳定的银纳米粒子络合物(PAA-AgNPs)的制备, 将 BTDA (1.264 g), 和 ODA (0.766 g)溶解于 DMF (10 mL)中并置于氩气保护下, 室温搅拌 24 小时, 得到的聚酰胺酸溶液用 DMF 稀释至 0.01 g/mL , 随后, 将 AgNO_3 (0.196 g)溶解于 20 mL 稀释的 PAA 溶液中, 并将混合物加热到 80°C 搅拌 10 小时。之后, 往得到的 PAA-AgNPs 溶液中分别加入三乙胺(0.4 mL)和乙酸酐(0.8 mL)常温搅拌 12 小时。将亚胺化之后得到的悬浊液过滤, 使用无水乙醇洗涤多次, 置于 60°C 的真空干燥箱干燥 12 小时, 升温至 200°C 真空干燥 2 小时即可得到聚酰胺亚胺负载的银纳米催化剂(PI-AgNPs-1)。同样的方法可以制备 PAA-AgNPs-2 (硝酸银的用量为: 0.393 g); PAA-AgNPs-3 (硝酸银的用量为: 0.787 g)。

2.4. 催化剂的性能测试

苯乙烯环氧化的一般操作为, 将催化剂(0.0138 g), 苯乙烯(10 mmol)和乙腈(5 mL)置于瓶口装有循环水冷凝管的双颈圆底烧瓶中室温搅拌 30 分钟, 随后将圆底烧瓶置于 82°C 的油浴锅中搅拌, 并快速加入叔丁基过氧化氢(5 mL)进行反应。反应结束后, 将催化剂过滤, 使用无水乙醇洗涤数次再置于真空干燥 12 小时用于下一次催化。得到的反应产物使用气相色谱(GC-2014C)进行分析。使用 Wondacap 17 型号的毛细管色谱柱, 进样器温度 260°C , 检测器温度 280°C , 柱箱初始温度为 60°C , 保持 1 分钟, 之后以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 280°C 保持 5 分钟。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的表征

PI-AgNPs-1, PI-AgNPs-2 和 PI-AgNPs-3 的 XRD 表征结果如图 1 所示, 15° 到 35° 的宽漫射峰是 PI 的非晶衍射峰, 而在 $2\theta = 38.02^\circ, 44.28^\circ, 64.30^\circ$ 和 77.32° 的衍射峰对应的是面心立方银的(111), (200), (220)和(311)晶面。这表明实验中的银离子被还原成银单质, 且银的衍射峰有明显的宽化现象, 晶粒呈纳米分散状态, 并且衍射峰的强度随着银负载量的增加而增大。

图 2(a)是 PAA-AgNPs-3 透射电镜图, 从图中可以看出聚酰胺酸亚胺化之前的银纳米粒子分布均匀, 纳米粒径分布在 9~13 nm 之间, 平均尺寸在 9.95 nm 左右(插图 2(a)), 图 2(c)是 PAA-AgNPs-3 中单独的银纳米粒子的高分辨透射电镜图片, 图中清晰可见银的晶格条纹, 间距为 0.236 nm 左右, 对应的是(111)面的晶格间距。图 2(b)是 PI-AgNPs-3 透射电镜图, 从图中可以看出聚酰胺酸亚胺化之后, 银纳米粒子也处于均匀分布状态, 但是纳米粒子的平均尺寸增大到 12.5 nm (插图 2(b)), 表明在亚胺化的处理过程中, 银纳米粒子继续长大了。

PI-AgNPs-1, PI-AgNPs-2 以及 PI-AgNPs-3 的热重分析曲线如图 3 所示, 分析热重曲线可以测定 PI-AgNPs 中的银含量以及催化剂的热稳定性。当催化剂高温暴露在空气中时, 聚酰胺亚胺将会发生分解, 催化剂中的 Ag 纳米粒子将与氧气结合生成氧化银粉末。当聚酰胺亚胺分解完全后, TG 曲线将稳定在一条

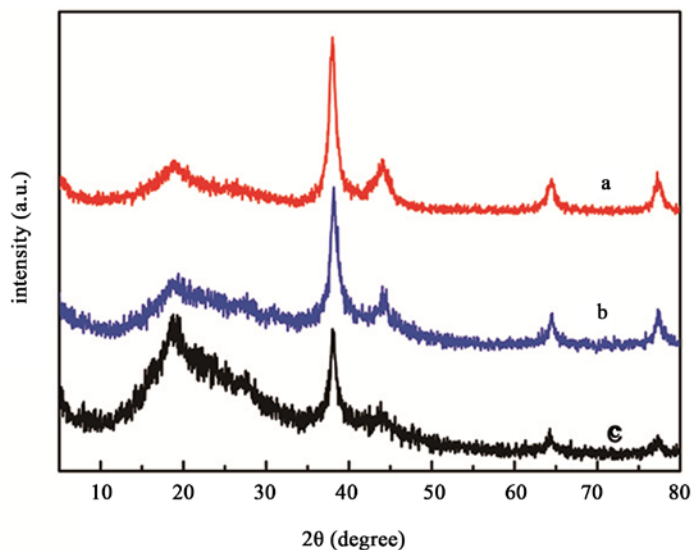


Figure 1. XRD patterns of the PI-AgNPs: (a) PI-AgNPs-3, (b) PI-AgNPs-2, (c) PI-AgNPs-1
图 1. PI-AgNPs 的 XRD 图谱: (a) PI-AgNPs-3, (b) PI-AgNPs-2, (c) PI-AgNPs-1

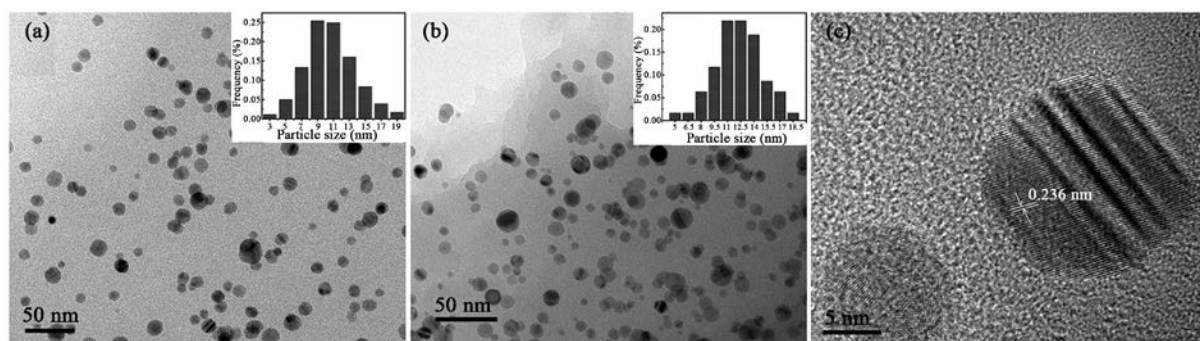


Figure 2. (a) TEM micrographs and corresponding size distribution of PAA-AgNPs-3; (b) TEM images and the corresponding size distribution of PI-AgNPs-3; (c) HRTEM images of PAA-AgNPs-3
图 2. (a) PAA-AgNPs-3 的 TEM 图像和对应的尺寸分布; (b) PI-AgNPs-3 的 TEM 图像和对应的尺寸分布; (c) PAA-AgNPs-3 的高分辨透射电镜图像

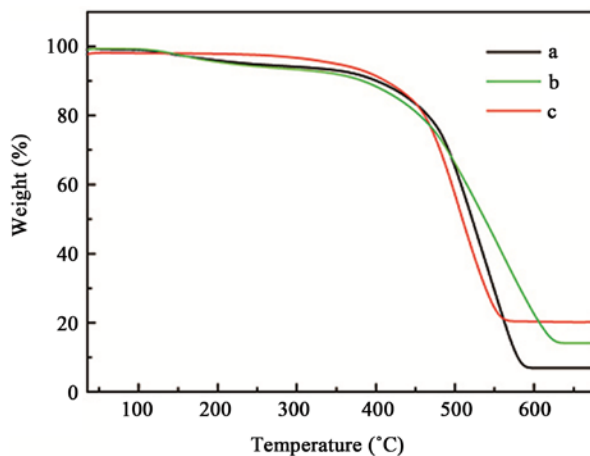


Figure 3. TGA curves of (a) PI-AgNPs-1; (b) PI-AgNPs-2 and (c) PI-AgNPs-3
图 3. TGA 曲线: (a) PI-AgNPs-1; (b) PI-AgNPs-2 and (c) PI-AgNPs-3

直线上,此时的剩余质量为氧化银粉末的重量,其剩余质量以及银含量总结在表 1 中。根据 PI-AgNPs-1, PI-AgNPs-2 以及 PI-AgNPs-3 的热重分析曲线, 300℃附近的轻微失重现象应归因于催化剂表面吸附的少量水分和捕获在空气中的二氧化碳。第二次失重起始在 410℃并终止于约 600℃, 这说明了在负载银纳米粒子后聚酰亚胺的高耐热性并未发生变化。根据表 1 的最终重量可以计算得到, PI-AgNPs-1, PI-AgNPs-2 以及 PI-AgNPs-3 的银含量分别为 6.5%, 13.3%和 17.5%。

3.2. 苯乙烯的催化环氧化反应

3.2.1. 催化剂中银含量以及用量对催化苯乙烯环氧化反应的影响

在催化反应中, 催化剂的催化活性位对其催化性能的影响非常大, 这是因为催化剂中金属纳米粒子的含量以及催化剂的用量可以影响催化活性位的数量[15]。表 2 中给出了 PI-AgNPs 中银含量对于苯乙烯的转化率以及环氧苯乙烯的选择性的影响。

根据表 2 可以得知, 当催化剂中银含量逐渐提高时, 苯乙烯的转化率也随之提高, 当银含量达到 17.5% 时, 苯乙烯的转化率高达 93.5%, 对于环氧苯乙烯(SO)的选择性也高达 82.89%。银含量的提高会带来苯乙烯的转化率的提高可以用活性金属点的理论来解释, 活性金属点位越多, 更利于催化反应的进行, 在相同的加入量时, 银纳米粒子作为催化活性位, 其含量越多, 催化活性位越多。随后, 在制备 PI-AgNPs 的过程中, 高银含量的催化剂难以制备成功, 这是由于聚酰亚胺对于银纳米粒子的包覆有一定的限度, 当超过它的包覆极限时, 过多的银纳米粒子由于没有受到聚酰亚胺的保护团聚在一起, 当团聚的尺寸过大的时候, 会产生沉淀。在此制备方法下, 多次制备的银含量难以提高, 实验中制得的最高含量为 17.5%。但是, 当 PI-AgNPs-1 的用量增加至原来的 4 倍, PI-AgNPs-2 的用量增加至原来的 2 倍, 虽催化剂中的银含量相等, 但催化性能仍然无法与 PI-AgNPs-3 相比较。主要原因是, 在原位法制备 PI-AgNPs-1 以及 PI-AgNPs-2 的时候, 银纳米粒子由于添加量较少, 被聚酰亚胺过度包覆, 其催化活性位由于被聚酰亚胺包覆而无法与底物接触, 从而无法对催化产生影响。PI-AgNPs-3 不仅拥有非常高的转化率还拥有极佳的选择性, 将被用于接下来的实验中。

Table 1. The weight loss, residual mass and the weight percent of silver of PI-AgNPs

表 1. PI-AgNPs 的失重、剩余质量及银含量

样品	总失重量(%)	剩余质量(%)	银含量(%)
PI-AgNPs-1	92.5	7.5	6.5
PI-AgNPs-2	84.7	15.3	13.3
PI-AgNPs-3	79.9	20.1	17.5

Table 2. Styrene epoxidation using different silver content of catalyst

表 2. 催化剂中银含量以及用量对催化苯乙烯环氧化性能的影响

序号	催化剂	催化剂用量(g)	转化率(%)	环氧苯乙烯(%)	苯甲醛(%)	其它产物(%)	TON
1	PI-AgNPs-1	0.0138	48.58	43.92	44.01	12.04	257
2	PI-AgNPs-2	0.0138	58.42	61.77	30.26	7.96	212
3	PI-AgNPs-3	0.0138	93.50	82.89	14.79	2.31	352
4	PI-AgNPs-1	0.0552	80.18	64.71	23.07	12.21	163
5	PI-AgNPs-2	0.0276	82.70	66.90	23.48	9.53	163

反应条件: 苯乙烯(1.04 g), TBHP(4 mL), 乙腈(5 mL), 80℃, 反应 13 小时; TON: Moles of styrene oxides/moles of silver in the catalyst.

3.2.2. 溶剂对苯乙烯催化环氧化反应的影响

溶剂的选择对于苯乙烯环氧化的反应非常重要,不同溶剂对于该反应的影响情况在表 3 中列出。若未加入任何溶剂,虽然反应拥有较好的转化率,但产物主要为苯甲醛(BZ),仅得到 35.04%的环氧苯乙烯。当以乙腈为溶剂时,PI-AgNPs 展现出优异的选择性(82.89%)和转化率(93.5%),而当使用乙酸乙酯、甲苯和丙酮为溶剂,不仅转化率较低,其副产物苯甲醛的产量也较高。这一点可以从溶剂的极性中得到,强的极性溶剂能够促进苯乙烯转化为氧化苯乙烯。

3.2.3. 氧化剂(TBHP)的用量对苯乙烯催化环氧化反应的影响

图 4 所示为在 82℃,13 小时下不同的氧化剂的使用量对于以 PI-AgNPs-3 为催化剂的苯乙烯环氧化反应的影响。当不使用氧化剂(TBHP)时,转化率仅为 2.3%。但一旦加入 1 mL 的 TBHP 后,转化率迅速增长至 58.9%,并且对于环氧苯乙烯的选择性达到 65.7%,相当于未加入 TBHP 的 3 倍。随着 TBHP 用量的逐渐增大,苯乙烯的转化率也随之增大,当 TBHP 的用量达到 5 ml 时,苯乙烯的转化率达到 93.5%,对于环氧苯乙烯的选择性达到 82.9%。继续加入 TBHP,虽然转化率有轻微的提高,但是对于苯乙烯的选择性是逐渐降低的。氧源充分虽然对于苯乙烯的转化有利,但是过多的氧源却可能将环氧苯乙烯再次氧化形成苯甲醛或苯乙醛,对于环氧苯乙烯的获得不利。

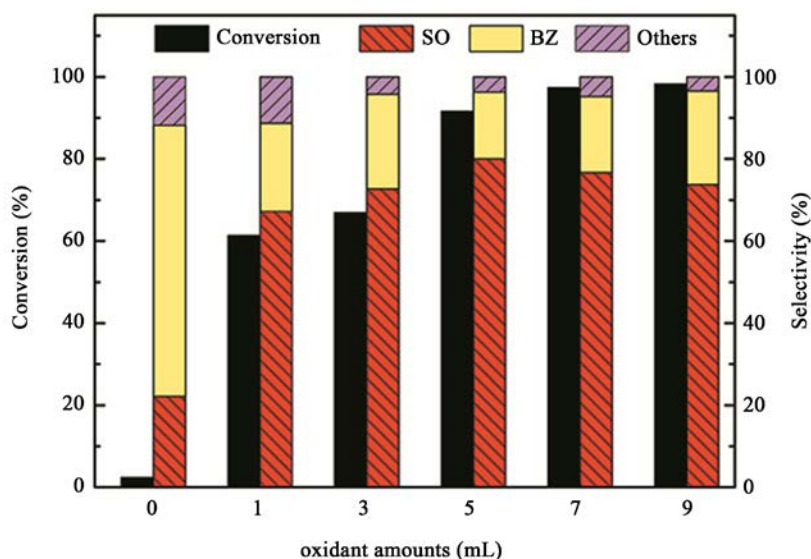


Figure 4. Styrene epoxidation using PI-AgNPs catalysts at various amounts of oxidants
图 4. 氧化剂的用量对于苯乙烯环氧化反应的影响

Table 3. Styrene epoxidation in different solvents

表 3. 溶剂的选择对催化苯乙烯环氧化反应的影响

序号	溶剂	转化率(%)	环氧苯乙烯(%)	苯甲醛(%)	其它产物(%)	TON
1	乙腈	93.5	82.89	14.79	2.31	352
2	乙酸乙酯	75.92	66.42	32.11	1.46	229
3	丙酮	41.84	63.16	33.74	0.05	120
4	甲苯	51.96	46.29	31.86	21.8	109
5	无	87.97	35.04	63.73	1.23	140

反应条件: PI-AgNPs-3 (0.0138 g), 苯乙烯(1.04 g), TBHP (4 mL), 溶剂(5 mL), 82℃, 反应 13 小时。

3.2.4. 反应时间对苯乙烯催化环氧化反应的影响

不同的反应时间, 苯乙烯的转化率和环氧苯乙烯选择性如图 5 所示。从 2 小时到 13 小时, 苯乙烯的转化率一直增加, 而对于氧化苯乙烯的选择性始终维持在一个较高的水平。TOF 的定义为单位时间内每个活性中心引发的总包反应的次数, 是对于催化剂活性的一种评定方法。当反应进行到 4 小时, 约一半的苯乙烯发生了转化, 此时该反应的 TOF 达到 46.9 h^{-1} 。根据已经发表的文献, 当使用 Ag-r-zrp [8] 为催化剂时, 它对于苯乙烯环氧化反应的 TOF 达到 30.5 h^{-1} , 而使用碳纤维[12]负载银纳米粒子的 TOF 仅为 7.6 h^{-1} 。更重要的是, 聚酰亚胺负载银纳米粒子催化剂的 TOF 已经可以与金纳米粒子[16] (TOF: 34.3 h^{-1}) 相提并论。从 TOF 的数据可知, PI-AgNPs 是一种高活性的催化剂。

3.2.5. 反应温度对苯乙烯催化环氧化反应的影响

在不同的温度下, PI-AgNPs 催化剂对于苯乙烯环氧化反应的催化情况如表 4 所示。温度从 42°C 上升至 82°C 时, 转化率和选择性分别增长了 92.6% 和 54.2%, 表明较高的温度不仅可以促进反应的进行, 同时也有助于反应向得到氧化苯乙烯的方向进行。这主要是由于叔丁基过氧化氢作为氧源时在不同的温度下活性不同而导致的, 当温度较高时, 叔丁基过氧化氢活性更高, 产生的氧自由基进攻苯乙烯的活性也得到了提升。升高温度对于环氧苯乙烯的选择性更为有利。

3.2.6. 不同载体银纳米粒子催化剂对苯乙烯环氧化反应的催化性能对比

多种不同的催化剂对于苯乙烯环氧化反应的催化效果如表 5 中所示。当使用 Ag/TiO₂ 作为催化剂时, 虽然对于环氧苯乙烯的选择性较高, 达到 92.9%, 但是该反应的转化率非常低, 甚至未到苯乙烯总量的一半。同时, 当使用 Ag/CuO 为催化剂时, 转化率甚至高达 100%, 但是对于环氧苯乙烯的选择性并不是很高。所以, PI-AgNPs 作为苯乙烯环氧化反应的催化剂可以同时实现较高的转化率和选择性, 相对于已知该反应的催化剂来说有一定的优势。

Table 4. Styrene epoxidation using different reaction temperature

表 4. 反应温度对催化苯乙烯环氧化反应的影响

序号	反应温度	转化率(%)	环氧苯乙烯(%)	苯甲醛(%)	其它产物(%)	TON
1	42	0.91	28.69	71.30	trace	1.18
2	62	41.9	68.44	30.20	1.35	130
3	82	93.50	82.89	14.79	2.31	352

反应条件: PI-AgNPs-3 (0.0138 g), 苯乙烯(1.04 g), TBHP (4 mL), 乙腈(5 mL), 反应 13 小时。

Table 5. The comparison of styrene epoxidation using silver nanoparticle catalysts with different supports

表 5. 不同载体银纳米粒子催化剂对于苯乙烯环氧化反应催化性能的比较

序号	银催化剂	银含量	转化率	对 SO 的选择性	文献
1	Ag/TiO ₂	Not given	44.7	92.9	[22]
2	Ag/CuO	50	100	70	[22]
3	Ag/LDHs	2.76	83.1	89.3	[14]
4	Ag/CNFs	20	35.9	28.8	[13]
5	Ag/PI	17.5	93.5	82.89	本论文工作

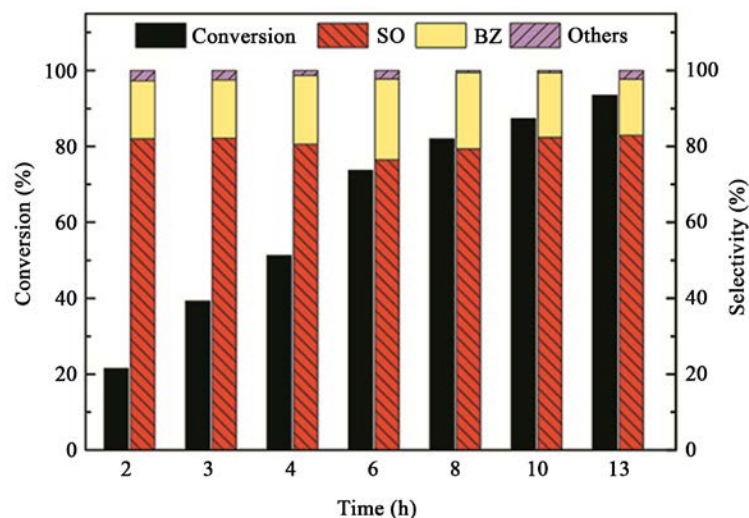


Figure 5. Styrene epoxidation on PI-AgNPs catalysts at different times

图 5. 反应时间对于苯乙烯环氧化反应的影响

3.2.7. 银纳米粒子催化剂对苯乙烯环氧化反应的重复催化

通过过滤, 洗涤和干燥处理后的聚酰亚胺负载的银纳米催化剂即可用于下一次催化, 使用催化剂 PI-AgNPs-3 对苯乙烯环氧化进行重复催化三次, 反应条件不变, 催化剂保持了对环氧苯乙烯较好的选择性(79.84%), 苯乙烯的转化率有所降低(78.9%)。

4. 结论

使用原位制备的方法成功制备聚酰亚胺负载的银纳米催化剂, 对催化剂的表征表明, 银纳米粒子均匀分布在聚酰亚胺基体中, 其平均尺寸为 12.5 nm。聚酰亚胺负载的银纳米催化剂在对苯乙烯环氧化的催化上体现了良好的性能, 通过优化反应溶剂种类, 反应时间, 反应温度, 氧化剂种类, 银负载量, 催化剂用量等对催化苯乙烯环氧化的影响, 最终得到反应转化率为 93.5%, 对环氧苯乙烯的选择性高达 82.89%。

资助信息

国家自然科学基金(51573209)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Choudhary, V.R., Dumbre, D.K., Patil, N.S., Uphade, B.S. and Bhargava, S.K. (2013) Epoxidation of Styrene by t-Butyl Hydroperoxide over Gold Nanoparticles Supported on Yb_2O_3 : Effect of Gold Deposition Method, Gold Loading, and Calcination Temperature of the Catalyst on Its Surface Properties and Catalytic Performance. *Journal of Catalysis*, **300**, 217-224.
- [2] Wang, H., Qian, W., Chen, J., Wu, Y., Xu, X., Wang, J. and Kong, Y. (2014) Spherical V-MCM-48: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance in Styrene Oxidation. *RSC Advances*, **4**, 50832-50839. <https://doi.org/10.1039/C4RA08333D>
- [3] Valand, J., Parekh, H. and Friedrich, H.B. (2013) Mixed Cu-Ni-Co Nano-Metal Oxides: A New Class of Catalysts for Styrene Oxidation. *Catalysis Communications*, **40**, 149-153.
- [4] Huang, X.B., Dong, W.J., Wang, G., Yang, M., Tan, L., Feng, Y.H. and Zhang, X.X. (2011) Synthesis of Confined Ag Nanowires within Mesoporous Silica via Double Solvent Technique and Their Catalytic Properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **359**, 40-46.
- [5] Purcar, V., Donescu, D., Petcu, C., Luque, R. and Macquarrie, D.J. (2009) Efficient Preparation of Silver Nanoparticles Supported on Hybrid Films and Their Activity in the Oxidation of Styrene under Microwave Irradiation. *Applied Ca-*

alysis A: General, **363**, 122-128.

- [6] Chimentao, R.J., Medina, F., Sueiras, J.E., Fierro, J.L.G., Cesteros, Y. and Salagre, P. (2007) Effects of Morphology and Cesium Promotion over Silver Nanoparticles Catalysts in the Styrene Epoxidation. *Journal of Materials Science*, **42**, 3307-3314. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0570-1>
- [7] Jin, Y., Zhuang, D., Yu, N., Zhao, H., Ding, Y., Qin, L., Liu, J., Yin, D., Qiu, H., Fu, Z. and Yin, D. (2009) Epoxidation of Styrene over Gold Nanoparticles Supported on Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silicas with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, **126**, 159-165.
- [8] Liu, J., Wang, F., Gu, Z. and Xu, X. (2009) Styrene Epoxidation over Ag- γ -ZrP Catalyst Prepared by Ion-Exchange. *Catalysis Communications*, **10**, 868-871.
- [9] Dong, W.J., Huang, H.D., Zhu, Y.J., Li, X.Y., Wang, X.B., Li, C.R., Chen, B.Y., Wang, G. and Shi, Z. (2012) Room Temperature Solution Synthesis of Ag Nanoparticle Functionalized Molybdenum Oxide Nanowires and Their Catalytic Applications. *Nanotechnology*, **23**, Article ID: 425062. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/42/425602>
- [10] Choudhary, V.R. and Dumbre, D.K. (2009) Supported Nano-Gold Catalysts for Epoxidation of Styrene and Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde. *Topics in Catalysis*, **52**, 1677-1687. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9306-1>
- [11] Najafpour, M.M., Amini, M., Sedigh, D.J., Rahimi, F. and Bagherzadeh, M. (2013) Activated Layered Manganese Oxides with Deposited Nano-Sized Gold or Silver as an Efficient Catalyst for Epoxidation of Olefins. *RSC Advances*, **3**, 24069-24074. <https://doi.org/10.1039/c3ra45004j>
- [12] Liu, H., Bai, J., Li, C., Xu, W., Sun, W., Xu, T., Huang, Y. and Li, H. (2014) An Effective Approach to Preparing MgO-Ag NPs-CNFs and Al₂O₃-Ag NPs-CNFs for Styrene Epoxidation Action. *RSC Advances*, **4**, 3195-3200. <https://doi.org/10.1039/C3RA44494E>
- [13] Wang, X., Liang, Z., Zhang, F., Yang, L. and Xu, S. (2013) Enhanced Catalytic Performances of Ag Nanoparticles Supported on Layered Double Hydroxide for Styrene Epoxidation. *Journal of Materials Science*, **48**, 5899-5903. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7385-7>
- [14] Dumbre, D.K., Choudhary, V.R., Patil, N.S., Uphade, B.S. and Bhargava, S.K. (2014) Calcium Oxide Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for the Selective Epoxidation of Styrene by t-Butyl Hydroperoxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **415**, 111-116.
- [15] Huang, J., Liu, C., Sun, D., Hong, Y., Du, M., Odoom-Wubah, T., Fang, W. and Li, Q. (2014) Biosynthesized Gold Nanoparticles Supported over TS-1 toward Efficient Catalyst for Epoxidation of Styrene. *Chemical Engineering Journal*, **235**, 215-223.
- [16] Tebandeke, E., Coman, C., Guillois, K., Canning, G., Ataman, E., Knudsen, J., Wallenberg, L.R., Ssekaalo, H., Schnadt, J. and Wendt, O.F. (2014) Epoxidation of Olefins with Molecular Oxygen as the Oxidant Using Gold Catalysts Supported on Polyoxometalates. *Green Chemistry*, **16**, 1586-1593. <https://doi.org/10.1039/c3gc42198h>
- [17] Shiraishi, Y. and Toshima, N. (2000) Oxidation of Ethylene Catalyzed by Colloidal Dispersions of Poly(Sodium Acrylate)-Protected Silver Nanoclusters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **169**, 59-66.
- [18] Xie, K., Liu, J., Zhou, H., Zhang, S., He, M. and Yang, S. (2001) Soluble Fluoro-Polyimides Derived from 1,3-Bis(4-Amino-2-Trifluoromethyl-Phenoxy) Benzene and Dianhydrides. *Polymer*, **42**, 7267-7274.
- [19] Matsuura, T., Hasuda, Y., Nishi, S. and Yamada, N. (1991) Polyimide Derived from 2,2'-Bis(Trifluoromethyl)-4,4'-Diaminobiphenyl. 1. Synthesis and Characterization of Polyimides Prepared with 2,2'-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl) Hexafluoropropane Dianhydride or Pyromellitic Dianhydride. *Macromolecules*, **24**, 5001-5005. <https://doi.org/10.1021/ma00018a004>
- [20] Ahn, J.-H., Kim, J.-C., Ihm, S.-K., Oh, C.-G. and Sherrington, D.C. (2005) Epoxidation of Olefins by Molybdenum(VI) Catalysts Supported on Functional Polyimide Particulates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 8560-8564. <https://doi.org/10.1021/ie040287z>
- [21] Li, J., Wang, Y., Wang, M.Y., Wang, L.S. and Li, H.F. (2015) A Highly Robust and Reusable Polyimide-Supported Nanosilver Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of Materials Research*, **30**, 2713-2721. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.258>
- [22] Wang, X., Liu, X. and Wang, X. (2012) Self-Assembly of Ag-TiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Catalytic Application. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **27**, 847-851. <https://doi.org/10.1007/s11595-012-0560-x>
- [23] Lashanizadegan, M. and Erfaninia, N. (2013) Synthesis, Characterization and Catalytic Property of CuO and Ag/CuO Nanoparticles for the Epoxidation of Styrene. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **30**, 2007-2011. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0152-2>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：amc@hanspub.org