催化与分离提纯技术

镍基纳米催化剂催化糠醛转移加氢制备糠醇

刘秋玲¹、陈 毅¹、张 倩²、刘树俊²、吕运开^{1*}、牛立博^{1*}

(1. 河北大学 化学与材料科学学院,河北 保定 071002;2. 开滦能源化工股份有限公司,河北 唐山 063018)

摘要:以 Ni(NO₃)₂•6H₂O 和 Al(NO₃)₃•9H₂O 为原料、NaOH 和 Na₂CO₃ 为沉淀剂、*y*-Al₂O₃ 为载体,采用水热法、 共沉淀法和浸渍法分别制备了 3 种氧化铝为载体的镍基纳米催化剂 NiAl-HT、NiAl-CP 和 NiAl-IMP。利用 XRD、 H₂-TPR、TEM、NH₃-TPR、XPS 对催化剂进行了表征。以糠醛(FAL)转移加氢制糠醇(FOL)反应为模型, 测试了 NiAl-HT、NiAl-CP 和 NiAl-IMP 的催化性能,考察了制备方法和前驱体还原温度对 FAL 转移加氢反应的 影响,探究了醇溶剂和氢供体类型、反应温度对 FAL 转化率和 FOL 选择性的影响。分析了催化剂的稳定性和 失活原因。结果表明,采用水热法,前驱体 500 ℃还原制备的 NiAl-HT 具有合适的比表面积(234.8 m²/g)、丰 富的弱酸性位点、镍纳米粒子(平均粒径约 7.5 nm)分布均匀、活性中心 Ni 和载体之间存在强相互作用,具有 最佳的催化 FAL 转移加氢反应性能。在 0.05 g NiAl-HT、10 mL 异丙醇为溶剂和氢供体、140 ℃、60 min、N₂ 压力 0.5 MPa 的最佳反应条件下,1 mmol FAL 转化率>99.9%,FOL 的选择性>99.9%。NiAl-HT 使用 3 次后,FAL 转化率和 FOL 的选择性均>99%,使用 5 次后,FAL 的转化率降至 90%,镍纳米粒子团聚烧结和流失是 NiAl-HT 催化活性在循环使用过程中下降的主要原因。

关键词: 生物质; 糠醛; 非贵金属; 转移加氢; 糠醇; 催化技术 中图分类号: TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-1063-10

Preparation of furfuryl alcohol from hydrogen-transfer hydrogenation of furfural by Ni-based catalysts

LIU Qiuling¹, CHEN Yi¹, ZHANG Qian², LIU Shujun², LYU Yunkai^{1*}, NIU Libo^{1*} (1. College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei, China; 2. Kailuan Energy Chemical Co., Ltd., Tangshan 063018, Hebei, China)

Abstract: Three nickel-based nanocatalysts NiAl-HT, NiAl-CP and NiAl-IMP with alumina as carrier were prepared by hydrothermal, co-precipitation and impregnation methods, respectively, using Ni(NO₃)₂•6H₂O and Al(NO₃)₃•9H₂O as raw materials, NaOH and Na₂CO₃ as precipitants and γ -Al₂O₃ as carrier, and characterized by XRD, H₂-TPR, TEM, NH₃-TPR and XPS. The catalytic performance of NiAl-HT, NiAl-CP and NiAl-IMP were evaluated using furfuryl alcohol (FOL) obtained from furfural (FAL) transfer hydrogenation as a model, while the influence of preparation method and precursor reduction temperature on the results of FAL transfer hydrogenation reaction, as well as the effects of alcohol solvent, hydrogen donor type and reaction temperature on FAL conversion and FOL selectivity were analyzed. The stability and deactivation mechanism of the catalysts were further explored. The results showed that the NiAl-HT prepared by hydrothermal method and 500 °C reduction of precursor displayed a suitable specific surface area (234.8 m²/g), abundant weak acidic sites, uniform distribution of nickel nanoparticles (about 7.5 nm average particle size), and strong interactions between active center Ni and carrier, and exhibited the best catalytic performance for FAL transfer hydrogenation reaction. Under the optimal conditions of 0.05 g NiAl-HT, 10 mL isopropanol as solvent and hydrogen donor, 140 °C, 60 min, and nitrogen pressure 0.5

基金项目:河北省重大科技成果转化专项(22281403Z);保定市科技计划项目(2394F002)

作者简介:刘秋玲(2000—),女,硕士生,E-mail: lql17364310826@163.com。**联系人:**吕运开(1967—),男,教授,博士生导师, E-mail: lvyunkai@126.com;牛立博(1984—),男,副教授,硕士生导师,E-mail: niulibohbu@hotmail.com。

收稿日期: 2024-05-27; 定用日期: 2024-07-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240429

MPa, the conversion rate of FAL (1 mmol) and the selectivity of FOL were >99.9%. FOL selectivity and conversion rate of FAL remained 99% after three times of recycling of NiAl-HT, and the conversion of FAL decreased to 90% after 5 times of recycling. Agglomeration sintering and loss of nickel nanoparticles were attributed as the main reasons for the decrease in the catalytic activity of NiAl-HT during the recycling process.

Key words: biomass; furfural; non-precious metals; transfer hydrogenation; furfuryl alcohol; catalysis technology

近年来,随着社会的发展和科技的进步,化石 燃料资源的过度消耗及其引发的环境污染问题,促 使研究人员迫切寻求绿色、可再生的替代能源。糠 醛(FAL)被认为是全球最具价值的生物质平台化 合物之一,其最主要的加氢产物糠醇(FOL)是一 种重要的精细化工中间体,广泛用于树脂、聚酯、 燃料和医药等领域^[1]。目前,由FAL加氢制FOL的 氢源可以分两类:一是直接以H₂作为氢源,优点是 供氢效率高,但是H₂一般来源于不可再生的化石能 源,高纯H₂易燃易爆,因此其操作安全系数较低、 运输和使用成本较高;二是以反应体系中的溶剂为 氢供体,与FAL发生催化转移加氢反应,该法操作 简单易控,具有较高的安全系数,其中利用成本低 廉的醇作为氢供体更具吸引力^[2]。

近年来,相关领域的研究人员在以醇为溶剂和 氢供体的条件下,对 FAL 加氢制备 FOL 反应进行 了大量研究工作。PUTHIARAJ 等^[3]制备了 Pd/氮 掺杂多孔碳 (NPC) 催化剂, 以异丙醇为溶剂和氢 供体,在120 ℃反应10h的条件下可实现84%的 FOL 选择性。WANG 等^[4]使用 Ru 负载量为 6%的 Ru/mZrH 为催化剂,无水乙醇为溶剂和氢供体,在 150 ℃下, 流速为 0.3 mL/min, FOL 收率为 91%。 虽然多种贵金属催化剂在转移加氢过程中显示出优 异的催化性能,但其制备成本较高,难以大规模工 业化应用,因此,价格低廉的非贵金属催化剂在转 移加氢方面越来越受到科研工作者的关注。HE 等^[2] 制备了 Nano-NiO 催化剂,在以异丙醇为溶剂和氢 供体、150 ℃反应 4 h 条件下, FOL 选择性为 95.6%。 PENG 等^[5]制备了 Cu/CuO_x@C 催化剂,以甲酸为溶 剂和氢供体,在170 ℃反应4h的条件下,FOL收 率为 97.1%的。HU 等^[6]以 Cu-Ni/MCM-41 为催化剂, 异丙醇为溶剂和氢供体,在160 ℃反应4h的条件 下, FOL 收率为 94.5%。然而, 由于非贵金属催化 剂催化活性较低, FAL 的催化转移加氢反应要实现 理想的 FOL 收率,通常需要较高的反应温度或较 长的反应时间,这样的苛刻反应条件容易导致催化 剂失活。因此,设计和构建高效的非贵金属催化剂 用于 FAL 的转移加氢反应具有重要的研究和应用 价值。

本文拟分别采用水热法、共沉淀法和浸渍法制 备 3 种氧化铝为载体的镍基纳米催化剂,并以醇作 为溶剂和氢供体,考察制备方法对负载型镍基纳米 催化剂催化 FAL 转移加氢性能的影响(图1);基于 催化剂表征和反应结果,阐述催化剂的物相结构与 催化性能之间的构效关系;同时,对最优催化剂在 反应过程中催化性能下降的原因进行了初步探究。 以期为镍基催化剂的制备及其催化生物质平台分子 转移加氢反应应用提供参考。





hydrogenation of FAL catalyzed by Ni-based catalyst

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸镍〔Ni(NO₃)₂•6H₂O〕, AR, 天津市 大茂化学试剂厂; 九水合硝酸铝〔Al(NO₃)₃•9H₂O〕, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇、异丙醇, AR, 天津市汇行化 工科技公司; 无水碳酸钠(Na₂CO₃), 天津市北辰 方正试剂厂; FAL、FOL, AR, 百灵威科技有限公 司; y-Al₂O₃, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公 司; 去离子水, 自制。

Agilent 7820 型气相色谱仪(GC), 美国 Agilent 公司; Thermo Trace 1300 型气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)、D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL; TriStar II 3020 型比表面积及 孔径分析仪(BET)、AUTOCHEM II 2920 型全自 动化学吸附分析仪,美国 Micromeritics 仪器公司; Vista MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES),美国 Varian 公司。

1.2 催化剂制备

1.2.1 水热法制备镍基纳米催化剂

将 Ni(NO₃)₂•6H₂O (2.909 g, 0.01 mol)和 Al(NO₃)₃•9H₂O (1.876 g, 0.005 mol)溶解于 40 mL 去离子水中,得到混合金属盐溶液 A。然后,按照 沉淀出金属离子所需 OH⁻的物质的量,并根据 *n*(OH⁻):*n*(CO₃²⁻)=2:1计算出所需 NaOH和 Na₂CO₃ 的物质的量,即将 NaOH (1.400 g, 0.035 mol)和 Na₂CO₃ (1.855 g, 0.0175 mol)溶解于 30 mL 去离 子水中,得溶液 B。搅拌下,将溶液 B用滴液漏斗 缓慢地滴入溶液 A 中搅拌 2 h,然后转移到不锈钢 水热釜中,升温到 120 ℃反应 6 h,反应结束后降 至室温,过滤,并用去离子水和无水乙醇洗涤滤饼 至中性,最后将滤饼放置烘箱内于 80 ℃干燥 12 h, 研磨后,得到 1.010 g 蓝绿色粉末。

将烘干得到的固体放置于马弗炉内,以升温速 率 5 ℃/min 从室温升至 500 ℃后焙烧 4 h,得到 0.9116 g 黑色 NiAl 催化剂前驱体。最后,将 50 mg 的 NiAl 催化剂前驱体粉末置于还原炉中,在 H₂体 积分数 10%的 H₂/N₂ 混合气气氛下,以升温速率 10 ℃/min 从室温升至 500 ℃后还原 2 h,即得 50 mg 水热法制备的镍基纳米催化剂,记为 NiAl-HT。

改变上述还原过程的温度分别为400、450、550、 600 ℃,制备的催化剂分别记为NiAl-HT(400)、NiAl-HT(450)、NiAl-HT(550)、NiAl-HT(600)。

1.2.2 共沉淀法制备镍基纳米催化剂

首先按 1.2.1 节方法, 配制混合金属盐溶液 A 和 溶液 B, 然后在搅拌下, 将溶液 B 用滴液漏斗缓慢 地滴入溶液 A 中, 停止搅拌, 室温下老化 12 h, 过 滤, 并用去离子水和无水乙醇洗涤滤饼至中性, 最 后将滤饼放置烘箱内于 80 ℃干燥 12 h, 研磨后得 到 0.7345 g 蓝绿色粉末。

NiAl 催化剂前驱体和还原过程(500 ℃)同 1.2.1节,即得到50mg共沉淀法制备的镍基纳米催 化剂粉末,记为NiAl-CP。

1.2.3 浸渍法制备镍基纳米催化剂

将 Ni(NO₃)₂•6H₂O(2.909 g, 0.01 mol)溶于 40 mL 去离子水中,然后加入 γ-Al₂O₃(0.250 g, 0.0025 mol),室温下搅拌 3 h 后升温至 80 ℃素干水 分,最后将得到的固体放置烘箱内于 80 ℃干燥 12 h,研磨后得到 0.6823 g 蓝绿色粉末。

NiAl 催化剂前驱体和还原过程(500 ℃)同 1.2.1 节,即得到 50 mg 浸渍法制备的镍基纳米催化 剂粉末,记为 NiAl-IMP。

1.3 表征及测试

XRD 测试: Cu K_α辐射, 管电压 40 kV, 管电 流 40 mA, 扫描范围 2*θ*=10°~80°, 扫描速率 5 (°)/min。 TEM 测试: 加速电压 200 kV。BET 测试: 样品在 200 ℃下干燥 4 h 后进行测试, 测试温度-196 ℃。 H₂-TPR 测试: H₂体积分数 10%的 H₂/Ar (50 mL/min) 气氛, 升温速率 10 ℃/min, 测试温度 100~800 ℃。

1.4 FAL 催化转移加氢反应

FAL 催化转移加氢反应是在带有转子和加热系统的 30 mL 不锈钢高压反应釜(图 2)中进行,实验过程如下:向反应釜中依次加入 10 mL 异丙醇、0.05 g 镍基纳米催化剂、1 mmol 的 FAL,将反应釜密封并检查气密性,用氮气充换气 3 次,置换釜内空气,然后将釜内氮气升至反应所需压力,开启加热升温至反应温度,反应一段时间后取反应液,通过 GC 分析。具体反应条件:氮气反应压力 0.5 MPa,温度 140 ℃,转速 600 r/min,反应时间 60 min。

GC 分析条件:载气为氮气,FID 检测,色谱柱 为 30 mm×0.32 mm×0.25 µm 毛细管柱,检测器温度 300 ℃,汽化器温度 270 ℃,柱箱初始温度 50 ℃, 初始保持 2 min,以升温速率 10 ℃/min 升至 70 ℃, 保持 2 min,再以升温速率 20 ℃/min 升至 270 ℃, 保持 1 min。利用面积归一法计算 FAL转化率和FOL 选择性,并采用外标法修正转化率和选择性数据。 对反应前后物质的量进行计算,本文所有反应的碳 平衡均在 99%左右。



图 2 FAL 催化转移加氢反应装置图



1.5 催化剂性能单因素考察实验

1.5.1 催化剂制备方法

以异丙醇作为溶剂和氢供体,在反应温度 140 ℃、 反应时间 60 min、氮气压力 0.5 MPa 的条件下,分 别以 NiAl-HT、NiAl-IMP、NiAl-CP(前驱体还原温 度均为 500 ℃)为催化剂考察水热法、共沉淀法和浸

第 42 卷

渍法制备的催化剂对催化 FAL 转移加氢性能的影响。 1.5.2 反应溶剂

选择 1.5.1 节得到的最优催化剂,在反应温度 140 ℃、反应时间 60 min、氮气压力 0.5 MPa 的条 件下,考察不同醇(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇) 作为溶剂和氢供体对 FAL 转移加氢反应的影响。 1.5.3 前驱体还原温度

以异丙醇作为溶剂和氢供体,在反应温度 140 ℃、反应时间 60 min、氮气压力 0.5 MPa 条件 下分别以 NiAl-HT(400)、NiAl-HT(450)、NiAl-HT、 NiAl-HT(550)、NiAl-HT(600)为催化剂,考察前驱 体还原温度对催化 FAL 转移加氢性能的影响。 1.5.4 反应温度

选择 1.5.1 节最优催化剂, 异丙醇作为溶剂和氢 供体, 在反应时间 60 min、氮气压力 0.5 MPa 的条 件下,考察反应温度(100、110、120、130、140、 150 ℃)对 FAL 转移加氢反应的影响^[7]。

1.6 催化剂稳定性测试

为探究催化剂的稳定性,将催化剂在最优反应 条件下进行稳定性测试。将 50 mg 最优催化剂加入 到 10 mL 异丙醇中,再加入 1 mmol FOL,在氮气压 力 0.5 MPa、反应温度 140 ℃、反应时间 60 min 的 条件下进行 FAL 转移加氢反应,反应结束后,催化 剂采用磁分离方法收集,经异丙醇洗涤后直接用于 下一次 FAL 加氢反应。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD

图 3 为 3 种镍基纳米催化剂及其前驱体的 XRD 谱图。

从图 3 可以看出, 3 种镍基纳米催化剂前驱体 在 20=37.2°、43.3°、62.9°和 75.5°处出现了明显的 NiO 特征衍射峰(图 3a),分别对应于立方体 NiO 相(JCPDS No. 78-0429)的(111)、(200)、(220)和(311) 晶面。在3种镍基纳米催化剂前驱体的 XRD 谱图中 没有观察到 Al₂O₃ 的衍射峰,说明样品中 Al₂O₃ 主要 以非晶态形式存在[8]。3种镍基纳米催化剂前驱体经 H2还原后,所有镍基纳米催化剂中的 NiO 衍射峰消 失(图 3b),同时,在 20=44.5°、51.8°、76.4°处出 现归属于 Ni 的特征衍射峰, 分别对应于单质 Ni (Ni⁰)的(111)、(200)、(220)晶面,说明经还原处 理后,催化剂前驱体中的 NiO 被还原成单质 Ni。对 比来看, NiAl-CP 和 NiAl-IMP 中 Ni⁰的特征衍射峰 比 NiAl-HT 的特征衍射峰尖锐,表明共沉淀和浸渍 法制备的镍基纳米催化剂 Ni 晶粒尺寸较大,分散性 较差;而水热法制备的 NiAl-HT 的 Ni 晶粒尺寸较

小,分散性较好。



- 图 3 镍基纳米催化剂前驱体(a)和镍基纳米催化剂(b) 的 XRD 谱图
- Fig. 3 XRD patterns of nickel-based nanocatalyst precursors (a) and nickel-based nanocatalysts (b)

2.1.2 BET

图 4 为 3 种镍基纳米催化剂的氮气吸附-脱附等 温线,其 BET 测试数据列于表 1。





图 4 NiAl-HT (a)、NiAl-CP (b)和 NiAl-IMP (c)的 N2吸附-脱附等温线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of NiAl-HT (a), NiAl-CP (b) and NiAl-IMP (c)

表 1 镍基纳米催化剂的 BET 数据 Table 1 BET data of nickel-based nanocatalysts

催化剂	比表面积/(m²/g)	孔体积/(cm³/g)	平均孔径/nm
NiAl-HT	234.8	0.63	10.65
NiAl-CP	386.4	0.41	4.21
NiAl-IMP	110.6	0.26	9.43

从图 4 可以看出, NiAl-HT、NiAl-CP 和 NiAl-IMP 均属于IV 型等温线,表明 3 种镍基纳米催化剂中 均存在介孔结构^[8-9]。从表 1 可以看出, NiAl-HT 具有 最大的孔体积(0.63 cm³/g)和平均孔径(10.65 nm), 其比表面积(234.8 m²/g)介于 NiAl-CP(386.4 m²/g) 和 NiAl-IMP(110.6 m²/g)之间。较大的孔体积和 孔径有利于反应过程中底物在催化剂中的扩散, 合适的比表面积有利于反应过程中催化剂活性位 点的暴露以及底物与催化剂的充分接触; NiAl-CP 的孔体积(0.41 cm³/g)和平均孔径(4.21 nm)较 小,这可能会影响反应过程中底物在催化剂中的 扩散; NiAl-IMP 比表面积(110.6 m²/g)和孔体积 (0.26 cm³/g)均较小,可能是由于该催化剂负载的 活性金属分散性较差(如团聚等)^[10]。

2.1.3 TEM

图 5 为 3 种镍基纳米催化剂的 TEM 图和粒径分 布图。

从图 5 可以看出, NiAl-HT 中的 Ni 纳米颗粒在 催化剂表面呈现较高的分散度, Ni 纳米粒子的尺寸 较小, 粒径分布呈正态分布, 平均粒径约为 7.5 nm (图 5a)。粒径小且分布均匀的 Ni 纳米粒子可能为 催化加氢反应提供更多的活性位点^[11]。HRTEM 图 像(图 5d)显示, NiAl-HT 颗粒具有明显的晶格条 纹, 间距(*d*) = 0.2 nm, 与 Ni 立方相的(111)晶面吻 合^[12]; NiAl-CP 的 Ni 纳米粒子存在一定程度的团聚, 因此, Ni 纳米粒子的粒径较大且分布不均, 平均粒 径为 20~30 nm (图 5b); NiAl-IMP 存在粒径更大的 Ni 纳米粒子,平均粒径为 40~50 nm(图 5c),这可 能是由于其比表面积较小(110.6 m²/g),不利于 Ni 纳米粒子的分散^[13]。



图 5 NiAl-HT(a)、NiAl-CP(b)、NiAl-IMP(c)的 TEM 图(内插图为粒径分布图)及 NiAl-HT 的 HRTEM 图(d)

Fig. 5 TEM images of NiAl-HT (a), NiAl-CP (b), NiAl-IMP (c) (inner illustration is particle size distribution diagram), HRTEM image of NiAl-HT (d)

综上所述,与 NiAl-CP 和 NiAl-IMP 相比, NiAl-HT 具有较高的 Ni 分散度和较小的 Ni 纳米粒 子,这与 XRD 表征结果一致。

2.1.4 H₂-TPR

图 6 为 3 种镍基纳米催化剂的 H₂-TPR 曲线。







从图 6 可以看出, NiAl-HT 只在 632 ℃处出现 耗氢峰,这归因于催化剂中与载体具有强相互作用 的 NiO 的还原,表明 NiAl-HT 中金属(Ni)与载体 之间存在强相互作用,这种强相互作用可抑制活性 组分团聚,使其高度分散于载体表面^[14]。NiAl-CP 在 322 和 577 ℃处出现两个耗氢峰,表明在催化剂表面 存在两种不同状态的 NiO, 位于 322 ℃处的低温耗 氢峰对应于大块 NiO 的还原, 较高温度(577 ℃) 处的耗氢峰对应于与载体产生较强相互作用的 NiO 的还原^[15]。NiAl-IMP 仅在 390 ℃处出现 1 个耗氢 峰, 该峰对应于大块 NiO 的还原, 表明 NiAl-IMP 中含有与载体存在弱相互作用的 NiO 物种, Ni 纳米 粒子的分散度较差, 且与载体间不存在较强的相互 作用^[16]。

2.1.5 XPS

图 7 为 3 种镍基纳米催化剂的 XPS 谱图。



图 7 3 种镍基纳米催化剂的 XPS 谱图



从图 7 可以看出, NiAl-HT、NiAl-CP、NiAl-IMP 的 Al 2p 主峰分别位于 74.1、74.2、74.3 eV 处, Ni 3p 主峰分别位于 69.2、68.2、67.5 eV 处(图 7a)。与 NiAl-CP 和 NiAl-IMP 相比, Ni-Al-HT 具有较低的 Al 2p 结合能(74.1 eV)和较高的 Ni 3p 结合能 (69.2 eV),证实 NiAl-HT 催化剂中 Ni 和载体之间 存在强相互作用^[17]。

在 Ni 2p 高分辨 XPS 谱图(图 7b)中, NiAl-HT 的 Ni 2p_{3/2} 谱可以由 3 个峰拟合,分别对应于 Ni⁰ (853.6 eV)、Ni²⁺(855.1 eV)和卫星峰(860.8 eV); NiAl-CP 的 Ni 2p_{3/2} 谱分别对应于 Ni⁰(851.9 eV)、 Ni²⁺(855.6 eV)和卫星峰(861.4 eV); NiAl-IMP 的 Ni 2p_{3/2} 谱分别对应于 Ni⁰(852.3 eV)、Ni²⁺ (854.9 eV)和卫星峰(860.8 eV)。所有催化剂的 Ni 2p_{3/2} 谱均呈现两种价态的镍,其中氧化态的镍可 能为干燥送样分析过程中样品与空气接触被部分氧 化所致。另外,NiAl-HT 中 Ni⁰的结合能(853.6 eV) 升高,表明其中 Ni⁰和载体之间存在明显的电荷转 移^[17-18]。这是因为,NiAl-HT 中 Ni 纳米粒子以较小 的粒径均匀地分散在载体表面(图5),增强了活性 金属同载体的接触,进而增强了 Ni 与载体之间的相 互作用^[19]。NiAl-HT、NiAl-CP、NiAl-IMP 中 Ni⁰ 相对占比〔即 Ni⁰峰面积/(Ni⁰峰面积与 Ni²⁺峰面积 之和)〕分别为 24.0%、10.5%和 20.9%,由此看出, NiAl-HT 中 Ni⁰相对占比最大,NiAl-HT 表面的 Ni⁰ 组分含量高于 NiAl-CP 和 NiAl-IMP。Ni⁰在催化加氢 过程中具有优异的氢吸附和活化氢的能力,因此, NiAl-HT 对加氢反应可能具有更好的催化能力^[20-21]。 2.1.6 NH₃-TPD

图 8 为 3 种镍基纳米催化剂的 NH₃-TPD 曲线。 表 2 为不同催化剂中酸的含量。





Fig. 8 NH₃-TPR isotherms of three kinds of nickel-based nanocatalysts

表 2 不同催化剂中酸的含量 Table 2 Content of acid in different catalysts

_				5
催化剂 -	酸量/(mr	总酸量/		
	弱酸	中强酸	(mmol NH ₃ /g)	
	NiAl-HT	4.8	2.2	7.0
	NiAl-CP	1.4	3.9	5.3
	NiAl-IMP	1.6	1.0	2.6

从图 8 可以看出, NiAl-HT 的 NH₃-TPD 曲线大 致可分为 2 个区间: 100~200 ℃和 200~500 ℃,分 别对应于弱酸性位点、中强酸性位点^[22]。同时,由 表 2 可知, NiAl-HT 具有丰富的弱酸性位点且总酸 量最高。据文献[21]报道,催化剂中较多的弱酸性 位点有利于活化异丙醇脱氢,并且有利于 FAL 的羰 基在催化剂表面的吸附和活化。根据催化剂的酸性 位点分布,结合催化剂中 Ni 纳米粒子的分散度及粒 径分析结果,可判断 NiAl-HT 在 FAL 催化转移加氢 反应中应具有较高的催化性能^[23-24]。NiAl-CP 和 NiAl-IMP 的 NH₃-TPD 曲线主要分布于 100~200 和 200~400 ℃区间,分别对应于弱酸性位点和中强酸 性位点^[25],NiAl-CP 中弱酸性位和中强酸性位点的 含量均优于 NiAl-IMP,表明 NiAl-CP 的催化性能应 优于 NiAl-IMP。

2.2 催化剂性能分析

2.2.1 制备方法的影响

图 9 为 3 种镍基纳米催化剂催化 FAL 转移加氢 反应结果。可以看出,NiAl-HT、NiAl-CP 和 NiAl-IMP 催化 FAL 转移加氢反应中,FOL 选择性均为 99.9%, 而 FAL 转化率分别为 99.9%、73.5%和 48.3%。表明 水热法制备的 NiAl-HT 具有较高的催化活性。后续 因素考察实验选择 NiAl-HT 为催化剂。



图 9 3 种镍基纳米催化剂催化 FAL 转移加氢性能 Fig. 9 Catalytic performance of three nickel-based nanocatalysts for FAL transfer hydrogenation

2.2.2 反应溶剂的影响

图 10 为不同反应溶剂的 FAL 转移加氢反应结果。





从图 10 可以看出,4 种醇作为溶剂和氢供体, FAL 转化率均>65%,这是因为,FAL 的 C=O 与醇 的羟基之间可以形成氢键,有助于 FAL 分子的活化 和分散^[26]。然而,当以甲醇、乙醇和正丙醇作为溶 剂和氢供体时,FOL 选择性均低于以异丙醇作为溶 剂和氢供体时的选择性,经 GC-MS 结果分析,主要 副产物均为 FOL 与醇分子间脱水生成的醇醚,产生 这一结果的原因是,伯碳正离子不稳定,在较低温 度下易发生脱水成醚反应,从而导致 FOL 选择性较 差^[27]。而以异丙醇作为溶剂和氢供体时,FOL 选择 性达到 99.9%,FAL 转化率也达到 99.9%。因此, 选用异丙醇为溶剂和氢供体用于FAL 催化转移加氢 反应。

2.2.3 前驱体还原温度的影响

图 11 为采用水热法在不同前驱体还原温度制备的催化剂催化 FAL 转移加氢反应结果。





从图 11 可以看出,当还原温度为 400 ℃时, 制备的 NiAl-HT(400)催化 FAL 转移加氢反应的 FAL 转化率仅为 60.5%, FOL 选择性为 77.3%; 随着还 原温度升高至 450 ℃, 制备的 NiAl-HT(450)催化 FAL 转移加氢反应的 FAL 转化率逐渐上升, FOL 选 择性达到 99.9%; 当还原温度达到 500 ℃时, 制 备的 NiAl-HT 催化 FAL 转移加氢反应的 FAL 转化 率达到 99.9%, FOL 选择性也保持在 99.9%。进一 步提高还原温度至 550 和 600 ℃时,制备的 NiAl-HT(550)、NiAl-HT(600)催化 FAL 转移加氢反应的 FOL 选择性不变, FAL 转化率明显下降。这是因为, 较低的还原温度不能使催化剂产生足够的金属 Ni 活性位点,而高温还原条件下又容易发生活性粒子 的烧结,导致催化剂活性降低^[7]。结果表明,还原 温度 500 ℃制备的 NiAl-HT 具有最佳的催化活性。 2.2.4 反应温度的影响

图 12 为不同反应温度下 FAL 转移加氢反应结果。

从图 12 可以看出,随着反应温度(100~150 ℃)的升高,FOL 转化率呈现先上升后稳定的趋势,FOL 选择性稳中略降。当反应温度为 100 ℃时,FAL 转化率仅为 43.8%,FOL 选择性为 99.9%;随着反应 温度的升高,FOL 选择性保持不变,FAL 转化率逐 渐上升;当反应温度为 140 ℃时,FAL 转化率达到 99.9%, FOL 选择性为 99.9%; 进一步提高反应温度 至 150 ℃, FAL 转化率基本保持不变, 但 FOL 选 择性明显降至 89.6%。这是因为,随着反应温度的 升高,产物中的 FOL 进一步加氢为四氢糠醇^[28-29]。 因此,最佳反应温度为 140 ℃。





表 3 为本文和已报道 FAL 转移加氢制备 FOL 的工作对比。可以看出,以异丙醇为溶剂和氢供体, NiAl-HT 催化剂可以在较低温度和较短反应时间内 催化 FAL 的转移加氢制备 FOL,不仅反应条件较多 数文献报道的非贵金属催化剂和含有贵金属的催化 剂温和,同时,FAL 转化率和 FOL 选择性也优于文 献报道的结果,表明 NiAl-HT 具有较高的催化 FAL 转移加氢制备 FOL 性能。

表 3 FAL 转移加氢反应性能的对比

Table	3	Comparison	of	performance	of	FAL	transfer
		hydrogenatio					

催化剂	反应 温度/℃	反应 时间/h	氢供体	FAL 转 化率/%	FOL 选 择性/%	参考 文献	
Pd-Cu/SiO ₂	195	10	甲醇	84.6	97.7	[1]	
Cu/Fe ₂ O ₃	150	7.5	异丙醇	37	75	[16]	
Zr@PS-MSA	150	2	异丙醇	99.7	99.6	[20]	
Zr-LS	80	3	异丙醇	97	97	[22]	
NiFe ₂ O ₄ -Zr	120	3	异丙醇	94.6	90.7	[24]	
Cu40Mg-Al	150	8	异丙醇	99.9	100	[26]	
Cu/ZrO ₂	140	5	2-丁醇	96	100	[30]	
Pd-Cu@C	180	2	异丙醇	21	99.9	[31]	
Co-Ru/C	150	12	苯甲醇	98	100	[32]	
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	200	4	异丙醇	95.4	99.9	[33]	
NiAl-HT	140	1	异丙醇	99.9	99.9	本工作	

注: PS 为生物基碳载体; MSA 为甲磺酸; LS 为木质素磺酸钠。

2.3 催化剂稳定性分析

图 13 为 NiAl-HT 稳定性测试结果。可以看出, 经过 3 次使用后, FAL 转化率和 FOL 选择性均在 99%以上,表明 NiAl-HT 的催化活性稳定;催化剂 使用 5 次,NiAl-HT 仍具有良好的催化活性,FAL 转化率保持在 90%以上,FOL 选择性在 99%以上; 第 6 次使用时,FAL 转化率<90%。



为探究 NiAl-HT 催化性能下降的原因,对第 6 次使用后的催化剂进行了 XRD 和 TEM 测试,结果 如图 14 所示。



- 图 14 第 6 次循环使用后 NiAl-HT 的 XRD 谱图(a)和 TEM 图(b, 内插图为粒径分布图)
- Fig. 14 XRD pattern (a) and TEM image (b, the inner illustration is particle size distribution diagram) of NiAl-HT after the 6th cycle of use

从图 14a 的 XRD 谱图可以看出, NiAl-HT 经 6 次使用后,单质镍的特征衍射峰明显变尖锐,说明 使用后催化剂中活性金属 Ni 的粒径变大。从图 14b

的 TEM 图可以看出,虽然活性金属 Ni 在载体表面 仍保持均匀分布,但 Ni 纳米粒子的平均粒径增长到 约 9.66 nm,高于新鲜的 NiAl-HT 催化剂(7.5 nm), 表明催化剂经多次使用后 Ni 纳米粒子粒径变大,这 与 XRD 表征分析结果一致,粒子烧结会减少催化 剂的活性位点,从而降低催化剂的催化活性。所以, Ni 纳米粒子团聚烧结是 NiAl-HT 循环使用活性下 降的一个原因。同时,ICP 测试结果表明,6次使 用后的 NiAl-HT 中 Ni 元素质量分数为 30%,与新 鲜催化剂中 Ni 质量分数(44%)相差较大,证明催 化剂在使用过程中存在活性组分 Ni 流失。因此, 活性组分的流失是 NiAl-HT 循环使用活性下降的另 一原因。

3 结论

以 Ni(NO₃)₂•6H₂O、Al(NO₃)₃•9H₂O 为原料, NaOH、Na₂CO₃ 为沉淀剂, γ-Al₂O₃ 为载体,采用水 热法、共沉淀法和浸渍法制备 3 种氧化铝为载体的 镍基纳米催化剂,结论如下:

(1)采用水热法,经 500 ℃还原制备的镍基纳 米催化剂 NiAl-HT 在催化 FAL 转移加氢制备 FOL 反应中具有良好的催化活性,最佳的反应条件为: 1 mmol 的 FAL 加入 0.05 g 的 NiAl-HT,以 10 mL 异丙醇为溶剂和氢供体,反应温度 140 ℃,反应时 间 60 min,氮气压力 0.5 MPa,在此条件下 FAL 选 择性和 FOL 转化率均可达 99.9%。

(2) NiAl-HT 具有更小的粒径(约7.5 nm)、合适的比表面积(234.8 m²/g)、最大孔体积(0.63 cm³/g)和平均孔径(10.65 nm),晶格条纹间距 0.2 nm。纳米 Ni 活性位点的暴露促进 FAL 与活性位点的接触;Ni 与载体 Al₂O₃的强相互作用抑制了活性组分的团聚, 促进了 Ni 的高度分散,提高了 NiAl-HT 催化加氢活性。

(3) NiAl-HT 使用 6 次后, FAL 转化率<90%, Ni纳米粒子团聚烧结和流失是其催化活性在循环使用过程中下降的主要原因。

参考文献:

- LAN X F, WANG S Y, ZHANG H T, *et al.* Pd-Cu/SiO₂ catalyzed efficient hydrogen transfer of cyclohexanol and furfural platforms into cyclohexanone and furfuryl alcohol[J]. Fuel, 2024, 366: 131278-131283.
- [2] HE J, SCHILL L, YANG S, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural with NiO nanoparticles[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12): 17220-17229.
- [3] PUTHIARAJ P, KIM K, AHN W. Catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural by palladium supported on nitrogen-doped porous carbon[J]. Catalysis Today, 2018, 324: 49-58.
- [4] WANG Y T, ZHAO D Y, LIANG R, *et al.* Transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over modified Zr-based catalysts using primary alcohols as H-donors[J]. Molecular Catalysis, 2021, 499: 111199-111204.

- [5] PENG P, YUE Y N, HAN M X, et al. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol through hydrogenation spillover over amorphized HA zeolite encapsulated platinum clusters[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 366: 112962-112968.
- [6] HU L, CHEN K R, LI J C, et al. Highly selective transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol over a zirconium-melamine coordination catalyst without Brønsted acid sites[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145656-145662.
- [7] JARINYA S, ANITTHA P, SININAT B, et al. Theoretical insights into furfural reduction to furfuryl alcohol via the catalytic hydrogen transfer reaction catalyzed by cations exchanged zirconium-containing zeolites[J]. Molecular Catalysis, 2021, 504: 111471-111478.
- [8] ZHOU X K (周雪珂), ZHOU Z Y (周至颖), ZHOU C (周灿), et al. Solvent-free hydrogenation of nitrobenzene to aniline catalyzed by Pd/rGO[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 127-134.
- [9] YANG H, CHEN H, ZHOU W H, et al. Defect engineered efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in ethanol by Co-doped LaMnO₃[J]. Fuel, 2023, 354: 129388-129392.
- [10] WANG T, SUO W, QU M M, et al. Cu/CuO_x@C for efficient selective transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol with formic acid[J]. Journal of Chemical Technology Biotechnology, 2022, 97(11): 3172-3182.
- [11] CUIKC (崔坤成), LIHK (李泓锟), LEIY (雷阳), et al. Highly dispersed Pd/Ni-A-CA nanocatalyst for catalytic hydrogenation of quinoline[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(6): 1332-1339.
- [12] GAO B, ZHANG J, YANG J H. Bimetallic Cu-Ni/MCM-41 catalyst for efficiently selective transfer hydrogenation of furfural into furfural alcohol[J]. Molecular Catalysis, 2022, 517: 112065-112071.
- [13] REN Y, YANG Y S, CHEN L F, *et al.* Synergetic effect of Cu⁰-Cu⁺ derived from layered double hydroxides toward catalytic transfer hydrogenation reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 314: 121515-121522.
- [14] LIU Y X (刘迎新), ZHANG L (张粮), ZHANG K Y (张凯悦), et al. Sythesis of pyrrolidone compounds via reductive amination of levulinic acid with nitriles over Pd catalysts[J]. Fine Chemicals (精细 化工), 2021, 38(12): 2531-2538.
- [15] WU F P, ZHAO Y P, FU Z P, et al. Catalytic transfer hydrogenolysis mechanism of benzyl phenyl ether over NiCu/Al₂O₃ using isopropanol as hydrogen source[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 250: 107874-107885.
- [16] NOPE E, ÁNGEL G, JOSÉ J M, et al. Transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol under microwave irradiation using mixed oxides[J]. ChemPlusChem, 2023, 88(8): e202300265.
- [17] WANG J Y, REN D Z, ZHANG N H, et al. Boosting in-situ hydrodeoxygenation of fatty acids over a fine and oxygen-vacancyrich NiAl catalyst[J]. Renewable Energy, 2023, 202: 952-960.
- [18] GAO B B, ZHANG J, ZHANG M, et al. Highly dispersed PdCu supported on MCM-41 for efficiently selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol[J]. Applied Surface Science, 2023, 619: 157616-157628.
- [19] PAN G E, CHENG S F, ZHANG Y X, et al. In situ reduction of Cu nanoparticles on Mg-Al-LDH for simultaneous efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. Chemical Communications, 2023, 59(22): 3301-3304.
- [20] YANG J R, ZHANG Y W, SHEN F, et al. Glucose-derived zirconium-containing mesoporous composite for efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. Biomass and Bioenergy, 2023, 170: 106723-106732.
- [21] CHEN W H, PENG Q, FAN G Z, et al. Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Al-containing ferrihydrite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 119: 574-585.
- [22] LIN W S, CHENG Y, LIU H, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural into furfuryl alcohol over zirconium doped nanofiber[J]. Fuel, 2023, 331(P1): 125792-125804.
- [23] ZOU Y, ZHANG M K, LIU Y X, *et al.* Highly selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol by interfacial frustrated Lewis pairs on CeO₂[J]. Journal of Catalysis, 2022, 410: 54-62.

- [24] WU J C, LIANG D, SONG X B, et al. Sulfonic groups functionalized Zr-metal organic framework for highly catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 411-417.
- [25] XU Y R, XU Z Y, AN Z D, et al. Active metal oxide-nitrogen-doped carbon hybrid catalysts towards selective catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 636: 118574-118581.
- [26] VILLAVERDE M, GARETTO F T, MARCHI J A. Liquid-phase transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on CuMgAl catalysts[J]. Catalysis Communications, 2015, 58: 6-10.
- [27] LIU Z H, ZHANG Z, WEN Z, et al. High efficiency catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over metallic oxide catalyst[J]. Catalysis Letters, 2022, 152(12): 1-11.
- [28] HOU P, MA M W, ZHANG P, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol using easy-to-separate core-shell magnetic zirconium hydroxide[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(5): 2715-2722.

(上接第 992 页)

- [60] KIM J, XIN X, MAMO B T, et al. Occurrence and fate of ultrashortchain and other per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants[J]. ACS EST Water, 2022, 2(8): 1380-1390.
- [61] WILLIAMS A J, GAINES L G T, GRULKE C M, et al. Assembly and curation of lists of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to support environmental science research[J]. Frontiers in Environmental Science, 2022, 10: 850019.
- [62] UNEP. POPRC recommendations for listing chemicals[EB/OL]. [2022-01-25]. http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/ Chemicals/tabid/243.
- [63] ECHA. Candidate list of substances of very high concern for authorisation[EB/OL]. [2022-01-25]. https://www.echa.europa.eu/en/ candidate-list-table.
- [64] AMIN M A, SOBHANI Z, LIU Y J, et al. Recent advances in the

[29] SEBASTIÁN P, VICENTE L, SERGIO A M, et al. Valorization of furfural using ruthenium(II) complexes containing phosphorusnitrogen ligands under homogeneous transfer hydrogen condition[J]. Molecular Catalysis, 2021, 513: 111729-111735.

- [30] XU Y, LIU X N, GUO H X, et al. Efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Zr-doped ordered mesoporous carbon synthesized by Zr-arbutin coordinated selfassembly[J]. Fuel, 2023, 331(P1): 125834-125846.
- [31] XIA X X, GAO Y X, LI P, et al. Direct and transfer hydrogenation of furfural over MOF-derived Pd-Cu@C catalysts[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, 101(11): 6482-6493.
- [32] GAO Z, YANG L, FAN G L, et al. Promotional role of surface defects on carbon-supported Ru-based catalysts in transfer hydrogenation of furfural[J]. ChemCatChem, 2016, 8(24): 3769-3779.
- [33] KANNAPU H P R, MULLEN C A, ELKASABI Y, et al. Catalytic transfer hydrogenation for stabilization of bio-oil oxygenates: Reduction of *p*-cresol and furfural over bimetallic Ni-Cu catalysts using isopropanol[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 137: 220-228.

analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)-A review[J]. Environmental Technology & Innovation. 2020, 19: 100879-100903.

- [65] ANDRES P M, SILVIA L, ROMAIN P, et al. Design of promising working fluids for emergent combined cooling, heating, and power (CCHP) systems[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(35): 11807-11824.
- [66] YANG Z Q (杨志强), ZENG J J (曾纪珺), MA Y D (马义丁), et al. Research status and future trend of sulfur hexafluoride alternatives[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进 展), 2023, 42(8): 4093-4107.
- [67] ZHAO B (赵波), LYU J (吕剑), ZENG J J (曾纪珺), et al. A synthesis method of 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butanone: CN114409514[P]. 2021-12-21.
- [68] LYU J (吕剑), AN Y (安宇), ZHANG W (张伟), et al. Fluorinecontaining coolant and preparation method thereof: CN117327473[P]. 2023-09-28.

(上接第1036页)

- [11] PODUVAL D G, HENSEN E J M, MAGUSIN P, et al. Formation of acid sites in amorphous silica-alumina[J]. Journal of Catalysis, 2010, 269(1): 201-218.
- [12] GUIDO B. Catalytic materials based on silica and alumina: Structural features and generation of surface acidity[J]. Progress in Materials Science, 2019, 104: 215-249.
- [13] FERDOUS D, BAKHSHI N N, DALAI A K, et al. Synthesis, characterization and performance of NiMo catalysts supported on titania modified alumina for the hydroprocessing of different gas oils derived from athabasca bitumen[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2007, 72(1/2): 118-128.
- [14] PFUCH A, HEFT A, WEIDL R, *et al.* Characterization of SiO₂ thin films prepared by plasma-activated chemical vapour deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(1/2): 189-196.
- [15] JIANG D H, LIU Z R, FU L J, et al. Interfacial chemical bond modulated charge transfer of heterostructures for improving photocatalytic performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(8): 9872-9880.
- [16] MESHESHA M M, KANNAN K, CHANDA D, et al. Remarkable photoelectrochemical activity of titanium dioxide nanorod arrays sensitized with transition metal sulfide nanoparticles for solar hydrogen production[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 26:

101216.

- [17] PAN K M, WANG F H, WEI S Z, *et al.* Low-temperature solution synthesis and characterization of enhanced titanium dioxide photocatalyst on tailored mesoporous γ-Al₂O₃ support[J]. Composites Communications, 2020, 19: 82-89.
- [18] LIN Z D, ZHANG D D, LIU Y J, et al. CO₂/CH₄ separation performance of SiO₂/PES composite membrane prepared by gas phase hydrolysis and grafting coating in gas-liquid membrane contactor: A comparative study[J]. Heliyon, 2023, 9(8): 18760.
- [19] QAHTAN T F, OWOLABI T O, SALEH T A. 2000-eV argon ion beam induced formation of multiple chemical states in titanium dioxide mesoporous film[J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 30273-30279.
- [20] WANG L S, ZHAO C J, ZHAO L R, *et al.* Effect of O₂/Ar flow ratio and heat treatment on the structure and properties of SiO₂ film prepared by magnetron sputtering[J]. Physica B: Condensed Matter, 2022, 630: 413537.
- [21] DONG X B, SUN Z M, LIU Y Y, et al. Insights into effects and mechanism of pre-dispersant on surface morphologies of silica or alumina coated rutile TiO₂ particles[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 699: 55-63.
- [22] DING Y W (丁延伟), FAN C Z (范崇政). Study on surface coating of nano titanium dioxide[J]. Modern Chemicals (现代化工), 2001, 21(7): 18-22.