

# 磁性氧化镁催化尿素与 1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯的研究

张 斌,陈晓亚,罗聪颖,邵俊泉,章亚东\*  
(郑州大学化工与能源学院,河南 郑州 450001)

**摘要:**以磁性复合微粒  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  为载体,采用浸渍法制备了磁性氧化镁催化剂,并用 IR 和 XRD 对其进行表征,考察了催化剂对尿素与 1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯反应的影响。以硝酸镁为前驱体,负载量(质量分数)为 25%,在 600℃ 下焙烧制得的催化剂催化活性最好。通过对实验结果进行分析,得到最优反应条件:催化剂质量分数(占反应物总质量) 1.0%, $n(\text{PG}) : n(\text{尿素}) = 2:1$ ,反应时间为 3 h,反应温度为 180℃。在此反应条件下,PC 的最高收率达到 89.49%。反应为多相催化体系,因催化剂有磁性,在磁场环境下可方便实现催化剂与产物的分离。

**关键词:**磁性氧化镁;尿素;1,2-丙二醇;碳酸丙烯酯;催化

中图分类号:TQ203.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)07-0091-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.021

**Synthesis of propylene carbonate from urea and  
1,2-propylene glycol over magnetic magnesium oxide catalysts**  
ZHANG Bin, CHEN Xiao-ya, LUO Cong-ying, SHAO Jun-quan, ZHANG Ya-dong\*  
(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Through the impregnation method, the magnetic magnesium oxide catalysts are prepared by using magnetic composite microparticles  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  as carrier and are characterized by IR and X-ray diffraction. The influences of the prepared catalysts on synthesis of propylene carbonate by urea and 1,2-propylene glycol are studied. The catalyst prepared by using magnesium nitrate as precursor with a loading amount of 25% (mass fraction), and being calcined at 600℃ has the best catalytic activity. Through analysis on the experimental results, the optimum reaction conditions are obtained as follows; catalyst mass fraction (accounting in all reaction materials) is 1.0%,  $n(1,2\text{-propanediol}) : n(\text{urea}) = 2:1$ , reaction time is 3 h and reaction temperature is 180 °C. Under the optimal reaction conditions, the highest yield of propylene carbonate is up to 89.49%. The reaction is a heterogeneous catalytic system, and the catalyst can be easily separated from the products in the magnetic field environment due to the magnetic properties of the catalyst.

**Key words:** magnetic magnesium oxide; urea; 1,2-propylene glycol; propylene carbonate; catalytic

碳酸丙烯酯(PC)是一种有机环状碳酸酯,广泛应用于电池电解液、气体分离、石油化工、纺织印染工业及有机合成等领域。目前合成 PC 的方法有光气法、氯丙醇法、酯交换法、环氧丙烷加压法及尿素醇解法<sup>[1-4]</sup>。目前工业上主要使用的是环氧丙烷加压法,但存在投资大,工艺水平落后,容易爆炸以及催化剂与产物不易分离等问题<sup>[5-8]</sup>。近年来,利用尿素和 1,2-丙二醇(PG)合成 PC 的尿素醇解法因具有原料易得、费用低、反应条件温和及产物收率高等优点而受到关注<sup>[1-8]</sup>。

Su 等<sup>[9]</sup>首次使用有机锡催化剂(如二月桂酸二丁基锡)通过尿素醇解合成碳酸亚烃酯,但催化剂具有毒性,且溶于反应物中,分离困难。Li 等<sup>[10]</sup>研

究了一系列金属氧化物的酸碱性质对尿素和 PG 合成 PC 的催化性能的影响,其中 ZnO 催化活性最高,PC 收率为 98.9%,但该反应需要减压条件,增加了反应能耗。Gao 等<sup>[11]</sup>分别以氯化镁和氯化锌为催化剂,均显示出良好的催化性能,PC 的收率分别达到 96.5%和 92.4%,但是也存在均相催化剂回收困难的问题。Zhao 等<sup>[12]</sup>以乙酸锌为催化剂,PC 最高收率达到 94%,但催化剂难以分离回收,将其负载在活性炭上依然存在催化剂损失问题。杜治平等<sup>[13]</sup>直接用  $\text{MnO}_2$  催化尿素醇解反应时,PC 收率达到 83.9%,制备成  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,PC 收率为 65.0%,负载后催化效率大幅下降。

磁性纳米粒子在催化和生物医学等领域有着广

收稿日期:2017-01-03

作者简介:张斌(1990-),男,硕士研究生,694067830@qq.com;章亚东(1965-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为精细化工,通讯联系人,1323926928@qq.com。

泛应用<sup>[14-16]</sup>。因此,用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子作复合材料的磁性核心,表面包覆  $\text{SiO}_2$ ,制备了磁性复合微粒  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为载体。

笔者以  $\text{MgO}$  为催化活性组分, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  为载体,利用浸渍法制备了磁性氧化镁催化剂,并对此负载型催化剂对尿素醇解合成 PC 的反应进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

尿素、1,2-丙二醇、硝酸镁和无水乙醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;乙酸镁,分析纯,阿拉丁试剂生产; $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,实验室自制;十六烷基三甲基溴化铵,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;正硅酸四乙酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氨水,分析纯,洛阳市化学试剂厂生产。

天美 GC7900 型气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司生产;FT-IR200 型红外光谱仪,上海市实验仪器厂生产;X'pertPowder 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产。

利用天美 GC7900 型气相色谱仪进行 GC 分析,  $0.53 \text{ mm} \times \delta 1 \text{ } \mu\text{m} \times \text{L}30 \text{ m}$  (SE-54),进样口温度为  $250^\circ\text{C}$ ,氢火焰离子化检测器温度为  $260^\circ\text{C}$ ,程序升温:  $180^\circ\text{C}$  保温 2 min,然后以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $260^\circ\text{C}$ ,保温 2 min,采用内标法(内标物苯乙酮)求值。

### 1.2 催化剂的制备

载体的制备<sup>[16]</sup>:将一定量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子分散于

由一定量乙醇、去离子水及氨水组成的混合溶液中,加入十六烷基三甲基溴化铵,超声一定时间,进行机械搅拌,搅拌过程中逐滴加入一定量的正硅酸四乙酯,反应 6 h 后通过磁性分离取出固体颗粒,用去离子水洗涤 5 次,烘干。在  $550^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的条件下煅烧 6 h,制得磁性复合微粒  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  载体。

催化剂的制备:以硝酸镁(或乙酸镁)为前驱体,用去离子水溶解,加入一定量的载体,超声一定时间,浸渍 24 h,放入真空干燥箱烘干,然后放入马弗炉焙烧制得。

### 1.3 尿素醇解反应

尿素醇解合成 PC 的反应路线如图 1 所示。

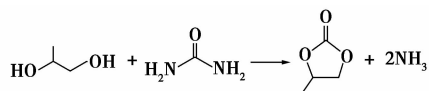


图 1 尿素和 PG 合成 PC 反应方程式

在装有温度计、冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中加入一定量的尿素和 PG,再加入一定量的催化剂,通入氮气,在油浴锅中搅拌并加热至反应温度,待反应结束后,冷却,用磁铁分离出催化剂,取反应液进行定性定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备条件的优化

#### 2.1.1 前驱体的影响

在  $n(\text{PG}) : n(\text{尿素}) = 3 : 1$ ,催化剂质量为反应物总质量的 1.5%,反应温度为  $170^\circ\text{C}$ ,反应时间为 3 h 的条件下,前驱体对 PC 合成反应的影响如表 1

(上接第 90 页)

[4] Li Zhao. Preparation and electrochemical performance of nano-scale  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  doped with zinc[J]. Science Direct, 2013, (23): 1033-1038.

[5] Masound Salavati-Niasari, Hamideh Seyghalkar, Omid Amiri, et al. Simple hydrothermal synthesis of nickel hydroxide flower-like nanostructures[J]. Journal of Cluster Science, 2013, 24(1): 365-376.

[6] Chen J, Kuriyama N, Yuan H. Electrochemical hydrogen storage in  $\text{MoS}_2$  nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2001, (123): 11813-11814.

[7] 刘飞,张琳,李朝辉,等.反向微乳液法制备超级电容器用双金属氢氧化物电极材料的研究[C].中国吉林长春:2014.

[8] 刘宾年.微乳液法制备  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米粒子与表征[J].甘肃科技纵横,2014,(9):37-39.

[9] 张利军,徐崇泉,赵力.球形纳米  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  的制备及其电化学性能研究[J].功能材料,2004,35:2721-2727.

[10] 赫文秀,张永强,蒋文全,等.覆钴型氢氧化镍的电化学性能研究[J].人工晶体学报,2012,(5):1425-1429.

[11] 王玉棉,张亚丽,马莉莉,等.铝钴掺杂对  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  结构的影响[J].兰州理工大学学报,2014,(3):5-9.

[12] 周焯均,朱燕娟,张仲举.超声波沉淀法制备 Y 掺杂纳米多相  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  及其性能研究[J].稀有金属材料与工程,2011,40(7):1287-1290.

[13] 冯若,李化茂.声化学及其应用[M].安徽:安徽科学技术出版社,1992:24.

[14] Cornilsen B C, Shan X, Loyselle P L. Structural comparison of nickel electrodes and precursor phases[J]. Journal of Power Sources, 1990, 29(3/4): 453-466.

[15] Watanabe K, Kikuoka T, Kumagai N. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as positive material for rechargeable alkaline batteries[J]. J Appl Electrochem, 1995, 25(3): 219-226.

[16] 刘敏.电池用高密度氢氧化镍的制备工艺研究[D].天津:河北工业大学,2002.

[17] 常照荣,吴锋,齐霞.高密度非球形  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  的制备研究[J].稀有金属,2006,30(3):291-294. ■

表1 不同前驱体对催化活性的影响

前驱体	硝酸镁	醋酸镁
PC收率/%	74.52	64.75

所示。由表1可以看出,以硝酸镁为前驱体制得的催化活性更高,因此,用硝酸镁作镁源。

### 2.1.2 催化剂负载量的影响

在 $n(\text{PG}):n(\text{尿素})=3:1$ ,催化剂质量为反应物总质量的1.5%,反应温度为 $170^\circ\text{C}$ ,反应时间为3 h的条件下,不同负载量的催化剂对PC收率的影响如图2所示。

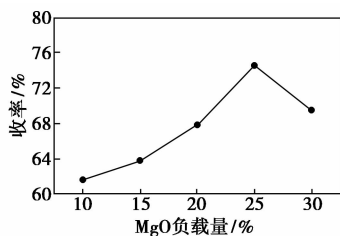


图2 催化剂负载量对催化活性的影响

由图2可以看出,随着催化剂负载量的增加,PC收率先增加后降低。这是因为随着负载量增加,催化剂的活性位增加,催化活性逐渐增强;在催化剂负载量为25%时,PC收率最大为74.52%;随着负载量继续增加,PC收率降低,这是因为负载量增加,催化剂将载体的孔道堵塞,减少了反应液与催化剂的接触。

### 2.1.3 焙烧温度的影响

在 $n(\text{PG}):n(\text{尿素})=3:1$ ,催化剂质量为反应物总质量的1.5%,反应温度为 $170^\circ\text{C}$ ,反应时间为3 h的条件下,焙烧温度对催化活性的影响如图3所示。

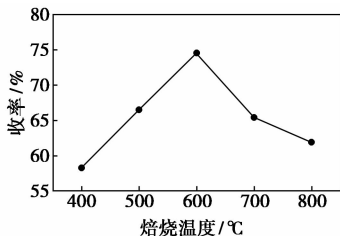


图3 焙烧温度对催化活性的影响

由图3可以看出,焙烧温度对催化剂的活性影响比较显著,随着焙烧温度的升高,PC收率先升高后降低。当焙烧温度为 $600^\circ\text{C}$ 时制备的催化剂活性最好,PC收率达到了74.52%。焙烧温度会影响MgO的晶化程度,不同温度下的MgO晶型和粒径会

有所不同,进而影响催化剂的活性。

磁性氧化镁催化剂的最佳制备条件为:以 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为载体,硝酸镁为前驱体,采用浸渍法,负载量为25%,焙烧温度为 $600^\circ\text{C}$ 。

## 2.2 反应条件考察

以磁性氧化镁为催化剂,考察了催化剂质量分数、原料摩尔比、反应时间和反应温度对PC合成反应的影响。

### 2.2.1 催化剂质量分数的影响

在 $n(\text{PG}):n(\text{尿素})=2:1$ ,反应温度为 $180^\circ\text{C}$ ,反应时间为3 h的条件下,考察催化剂质量分数对PG与尿素合成PC反应的影响,结果如图4所示。

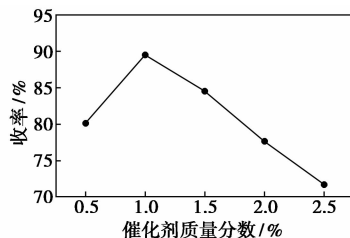


图4 催化剂质量分数对催化活性的影响

由图4可以看出,随着催化剂质量分数的增加,PC的收率先增加后降低,当催化剂质量分数为1.0%时PC的收率达到最大。当催化剂质量分数较小时,活性中心较少,PC收率较低,随着催化剂质量分数的增加,可观察到反应液颜色逐渐加深,是由于副反应加剧,同时,观察到冷凝管中白色物质有所增加,这是由于催化剂用量过多使尿素分解反应加剧造成的,共同导致了PC收率的下降。

### 2.2.2 原料摩尔比的影响

反应中除反应物及催化剂外,并无其他溶剂,因此PG在反应中既是反应物也是溶剂。在催化剂质量分数为1.0%,反应温度为 $180^\circ\text{C}$ ,反应时间为3 h的条件下,原料摩尔比对反应的影响如图5所示。

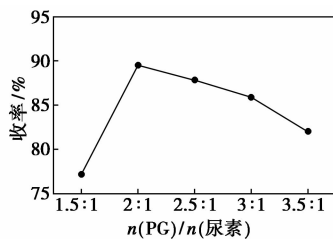


图5 原料摩尔比对催化活性的影响

由图5可以看出,随着PG与尿素摩尔比的增加,PC收率先增加后逐渐降低,在 $n(\text{PG})/n(\text{尿素})$ 为2:1时,PC的收率最高。当 $n(\text{PG})/n(\text{尿素})$ 较

小时,尿素量较多,在反应体系中溶解性变差,尿素与 PG 不能充分接触而易分解,副产物增多,PC 收率下降。当 PG 用量增加,尿素用量过少时,反应速率下降;同时,催化剂的质量分数也会降低,导致 PC 收率下降,并且会造成原料 PG 的浪费。

### 2.2.3 反应时间的影响

在  $n(\text{PG}) : n(\text{尿素}) = 2 : 1$ , 催化剂质量分数为 1.0%, 反应温度为 180℃ 的条件下,反应时间对 PC 收率的影响如图 6 所示。

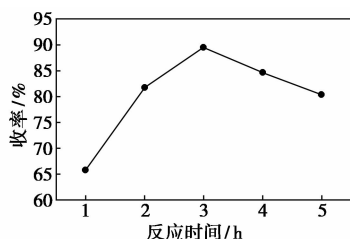


图 6 反应时间对催化活性的影响

由图 6 可以看出,随着反应时间的增加,在 1~3 h 时,PC 的收率先迅速上升,这是因为反应初期,由于反应物浓度较大,反应速率较快,随着产物浓度增加,反应物浓度逐渐减少,PC 收率依然增加,但是反应速度逐渐变慢;反应为 3 h 时,产物收率达到最高;随后反应时间继续增加,产物收率开始缓慢下降,这是由于副反应的加剧使得 PC 收率下降。

### 2.2.4 反应温度的影响

在  $n(\text{PG}) : n(\text{尿素}) = 2 : 1$ , 催化剂质量分数为 1.0%, 反应时间为 3 h 的条件下,考察了反应温度对合成 PC 反应的影响,结果如图 7 所示。

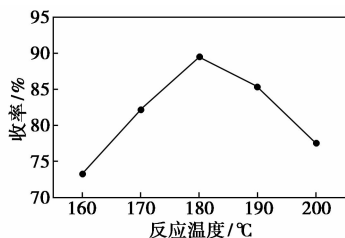


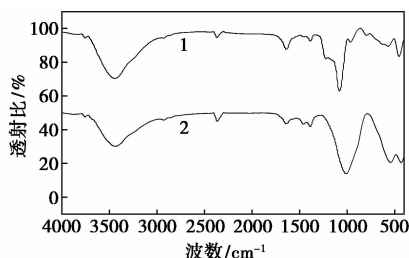
图 7 反应温度对催化活性的影响

尿素与 PG 合成 PC 的反应是一个吸热反应,从反应的热力学来说,温度升高,平衡常数增大,PC 的平衡转化率增加。从动力学考虑,温度升高增大了反应速率,使到达反应平衡的时间缩短。由图 7 可以看出,随着温度的上升,PC 的收率先迅速上升,在 180℃ 时最高达到了 89.49%;继续升高温度,PC 的收率下降,这是由于温度过高会减小尿素与 PG 之间的作用力,从而加剧尿素分解反应的发生,也会加剧 PG 缩聚反应的发生。

## 2.3 催化剂表征

### 2.3.1 IR 分析

对催化剂和载体进行了红外检测,结果如图 8 所示。通过分析发现,在图 8 的谱线 1 和谱线 2 中,在  $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$  处出现的是 Si—OH 和吸收的水分子的变形振动吸收峰,在  $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$  处出现的宽峰为羟基的特征吸收峰。图 8 中谱线 1 在  $455\ \text{cm}^{-1}$  处出现 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰,在  $583\ \text{cm}^{-1}$  处出现 Fe—O—Si 的特征吸收峰,在  $810\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰,在  $1\ 081\ \text{cm}^{-1}$  处出现的是 Si—O—Si 的不对称伸缩振动吸收峰,表明所制备的载体中存在  $\text{SiO}_2$  成分,并且与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形成相互结构关系,说明  $\text{SiO}_2$  成功地包覆到了磁核上。相较于谱线 1,谱线 2 的 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰较为剧烈且分裂为 2 个峰,峰型剧烈与 Si—O 弯曲振动、Mg—O 伸缩振动和 Si—O—Mg 的弯曲振动有关,峰型的分裂是由于掺杂的金属离子进入二氧化硅晶格间隙引起二氧化硅晶格畸变,导致 Si—O—Si 键振动不稳定引起。此外,谱线 2 在  $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动吸收峰,相较于谱线 1 发生了红移,这是由于金属离子的负载对二氧化硅晶型结构、晶粒尺寸以及表面状态等产生影响<sup>[17]</sup>。



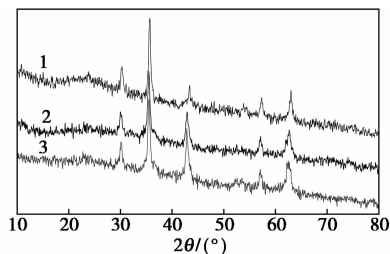
1—载体;2—催化剂

图 8 载体和催化剂的红外光谱图

### 2.3.2 XRD 分析

催化剂和载体的 XRD 衍射图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,谱线 1、2 和 3 中在  $15\sim 30^\circ$  处出现了 1 个波包,这是由于  $\text{SiO}_2$  有效组分是以无定型结构存在,但相对于谱线 1,谱线 2、3 中的波包变低,峰强减小,这是由于 MgO 负载在  $\text{SiO}_2$  表面,抑制了对  $\text{SiO}_2$  的检测所导致的,也是 MgO 抑制了  $\text{SiO}_2$  的生长所致<sup>[18]</sup>。负载催化剂与载体的 XRD 图谱具有几乎完全相同的衍射峰,这主要是由于 MgO 在载体上高度分散和进入  $\text{SiO}_2$  孔道。但是图 9 中在  $2\theta$  为  $43^\circ$  左右对应的相对峰强度为谱线 3 > 谱线 2 > 谱线 1,这是由于焙烧制备催化剂过程中晶粒发生烧结团

聚,小晶粒团聚生成大颗粒,晶面发生了变化,而反应过程中温度较高,晶粒再次长大,结晶度变高。此外,负载催化剂与载体相比,XRD衍射峰发生了轻微的偏移,这是由于载体经浸渍然后热处理,活性组分与载体间发生固相反应,导致晶格发生畸变<sup>[19]</sup>。结果表明,负载的金属离子已经分散在载体的SiO<sub>2</sub>表层中。



1—载体;2—未反应的催化剂;3—反应后催化剂

图9 催化剂和载体的XRD衍射图

### 3 结论

(1)负载型磁性氧化镁催化剂的最佳制备条件为:以硝酸镁为前驱体,MgO负载量为25%,600℃下焙烧。在此条件下制得的催化剂催化活性最好。

(2)以最佳条件制备的磁性氧化镁为催化剂,尿素与PG合成PC最佳反应条件是:催化剂质量分数为1.0%, $n(\text{PG}):n(\text{尿素})=2:1$ ,反应时间为3 h,反应温度为180℃。在此反应条件下,PC的收率达到89.49%。

(3)结合IR和XRD分析,MgO负载在载体的SiO<sub>2</sub>表层,且高度分散。同时,由于金属离子进入二氧化硅晶格间隙,导致晶格发生畸变。金属离子的负载对二氧化硅晶型结构、晶粒尺寸以及表面状态等产生了影响。

### 参考文献

- [1] Chen F S, Lin Z K, Li X L, *et al.* Effect of MgO on the catalytic performance of MgTiO<sub>3</sub> in urea alcoholysis to propylene carbonate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 79-84.
- [2] Zhang T T, Zhang B S, Li L, *et al.* Zn-Mg mixed oxide as high-efficiency catalyst for the synthesis of propylene carbonate by urea alcoholysis[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 66: 38-41.
- [3] Zhou J C, Wu D F, Zhang B R, *et al.* Synthesis of propylene carbon-

ate from urea and 1,2-propylene glycol over metal carbonates[J]. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2011, 17(3): 323-331.

- [4] Du Z P, Liu L, Yuan H, *et al.* Synthesis of propylene carbonate from alcoholysis of urea catalyzed by modified hydroxyapatites[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(4): 371-373.
- [5] 柏东, 张学兰, 吴井, 等. 锌盐催化尿素和1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. *化学工程*, 2015, 43(2): 63-67.
- [6] 王敏, 张恒, 李言信, 等. ZnCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化尿素和1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. *化学世界*, 2010, 22(3): 159-161.
- [7] 张甜甜, 杨金海, 李磊, 等. 锌基催化剂制备及其催化合成碳酸丙烯酯[J]. *精细化工*, 2015, 32(3): 281-288.
- [8] 张碧蓉, 吴东方, 周建成. 金属碳酸盐催化尿素和1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. *精细石油化工进展*, 2009, 10(7): 11-14.
- [9] Su W Y, Speranza G P. Process for preparing alkylene carbonate: US, 5003084[P]. 1991-03-26.
- [10] Li Q B, Zhao N, Wei W, *et al.* Catalytic performance of metal oxides for the synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propanediol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2007, 270(1/2): 44-49.
- [11] Gao Z W, Wang S F, Xia C G. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propanediol[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20(2): 131-135.
- [12] Zhao X Q, Zhang Y, Wang Y J. Synthesis of propylene carbonate from urea and 1,2-propylene glycol over a zinc acetate catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(15): 4038-4042.
- [13] 杜治平, 熊剑, 周彬, 等. MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化尿素与1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. *精细化工*, 2012, 29(4): 347-351.
- [14] Ta T K H, Trinh M T, Long N V, *et al.* Synthesis and surface functionalization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and 1,1'-carbonyldiimidazole for bio-applications[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 504: 376-383.
- [15] 赵亮. 几种核壳结构磁性介孔复合材料的合成与性质研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
- [16] 曹莹. 表面多孔磁性TiO<sub>2</sub>复合氧化物制备及其光催化降解苯酚的研究[D]. 黑龙江: 黑龙江大学, 2014.
- [17] 赵丽萍. Ce及Ce-Zn共掺杂二氧化钛薄膜的制备及光催化性质的研究[D]. 河北: 燕山大学, 2013.
- [18] 张培良. 稻壳制备多孔二氧化硅及其表面负载ZnO光催化性能研究[D]. 安徽: 安徽理工大学, 2014.
- [19] 樊国栋, 王丽娜, 管园园, 等. Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米催化剂的制备及性能[J]. *化工进展*, 2016, 35(3): 820-825. ■