

Pt/TiO₂ 催化间甲基苯酚加氢脱氧路径探究

赵翔宇^{1*}, 李梅²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国民航大学理学院, 天津 300300)

摘要:通过等体积浸渍法制备了催化剂 Pt/TiO₂。利用间甲基苯酚及其中间产物(甲基环己酮、甲基环己醇、甲基环己烷和甲苯等)在催化剂 Pt/TiO₂ 上的反应探究了甲基苯酚加氢脱氧的反应路径。利用 XRD、H₂-TPR、TEM、NH₃-TPD、XPS 等对催化剂的表面性质和结构性质进行了表征。结果表明,金属 Pt 能高度分散在载体 TiO₂ 上。Pt/TiO₂ 催化间甲基苯酚加氢脱氧反应主要存在 2 种路径:一种是间甲基苯酚直接脱氧生成甲苯(DDO 路径);另一种是间甲基苯酚先加氢生成甲基环己酮、甲基环己醇,然后脱水生成甲基环己烯,再加氢生成甲基环己烷。

关键词:间甲基苯酚;Pt/TiO₂;加氢脱氧;反应路径;等体积浸渍法

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0181-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.040

Major reaction pathways for hydrodeoxygenation of m-cresol over Pt/TiO₂ catalyst

ZHAO Xiang-yu^{1*}, LI Mei²

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2.School of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: Pt/TiO₂ catalyst is prepared by incipient wetness impregnation. In order to get the reaction pathways of m-cresol hydrodeoxygenation, m-cresol and its intermediate products such as methyl cyclohexanone, methyl cyclohexanol, methyl cyclohexane and toluene are investigated over Pt/TiO₂ catalyst at 250°C and ambient hydrogen pressure. The structures and properties of Pt/TiO₂ is also investigated by various techniques such as XRD, TEM, BET, XPS, CO chemisorption, NH₃-TPD, H₂-TPR etc. It is found that Pt particles disperse highly onto the TiO₂ supporter. There are two main reaction pathways for hydrodeoxygenation of m-cresol. The first one is the direct deoxygenation to toluene (DDO path) and the second one is that hydrodeoxygenation of m-cresol forms firstly methylcyclohexanone and methylcyclohexanol over Pt, then these two intermediates perform rapidly dehydration to gain methylcyclohexene that is again hydrogenated to methylcyclohexane. Among these two pathways, DDO path is predominant.

Key words: m-cresol; Pt/TiO₂; hydrodeoxygenation; reaction pathways; incipient wetness impregnation

生物质能源是一种储量丰富、可再生的清洁环保型能源。木质素高温裂解可以获得木质素衍生物油,木质素衍生物油中含有大量的酚类化合物(如苯酚、甲基苯酚和愈创木酚等),高的含氧量导致其具有一定的黏性、腐蚀性、热值低等不利因素^[1-5]。酚类化合物加氢脱氧被认为是木质素衍生物油脱氧提质的重要步骤。酚类化合物在温和条件下选择性脱氧生成芳烃类化合物由于耗氢量少,已经引起了人们的广泛关注^[6-7]。

酚类化合物加氢脱氧研究中常用的催化剂有金属硫化物、金属氮化物、金属磷化物以及金属等^[3,8]。金属硫化物催化剂中,硫比较容易流失,易导致催化剂失活并引入新的杂质;金属磷化物的催化稳定性较差;金属氮化物的催化活性较低。这些不利因素决定了金属磷化物、金属硫化物、金属氮化物等不能很好地催化酚类化合物加氢脱氧^[9-11]。与这些催化剂相比,贵金属催化剂具有较好的催化活性和催化稳定性。因而选取贵金属 Pt 催化剂来探

究间甲基苯酚的加氢脱氧反应。

由于贵金属(如 Pt、Pd、Ru 等)负载在可还原性载体(如 TiO₂、CeO₂、ZrO₂ 等)上对催化酚类化合物直接脱氧生成芳烃具有较高的选择性,因而引起了人们的广泛关注^[12-15]。利用间甲基苯酚及其加氢脱氧中间产物作为反应物,探究了 Pt/TiO₂ 催化间甲基苯酚加氢脱氧的反应路径,通过 XRD、TEM、CO 化学吸附、NH₃-TPD、H₂-TPR、XPS 等对催化剂的表面性质和结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂 Pt/TiO₂ 的制备

采用等体积浸渍法制备催化剂 Pt/TiO₂,浸渍过程中涉及到的主要原材料有氯铂酸和 P25(Degussa)。具体制备步骤见文献[6-7]。

1.2 表征及反应条件

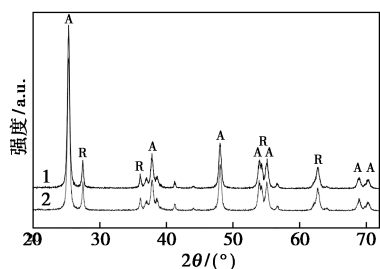
所用催化剂在表征前用 H₂ 在 250°C 还原处理 1 h。具体加氢脱氧反应试验条件及操作步骤见文

献[16-17]。

2 结果和分析

2.1 XRD 表征

催化剂 Pt/TiO₂ 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, $2\theta = 37.9、48.4、53.9、55.3、62.7、69.0、70.2^\circ$ 的衍射峰归结为锐钛矿的特征峰, $2\theta = 27.5、36.0、54.2、63.3^\circ$ 的衍射峰归结为金红石的特征峰。对比 2 个 XRD 衍射峰谱图发现, 其特征峰位置和峰强度几乎无变化, 说明 H₂ 在 250℃ 的还原不涉及晶型的转变^[18]。此外, 金属 Pt 的衍射峰也未观察到, 说明 Pt 在载体 TiO₂ 上的分散度较高 (Pt 粒径小于 3 nm)^[19-20]。相比于早前研究的 Pt/SiO₂ 催化剂^[6], Pt/TiO₂ 催化剂具有更高的分散度, 说明 TiO₂ 的存在促进了金属 Pt 的分散。



1—250℃ 下 H₂ 还原后的 Pt/TiO₂; 2—未还原的 Pt/TiO₂

图 1 催化剂 Pt/TiO₂ 的 XRD 谱图

2.2 TEM 表征

催化剂 Pt/TiO₂ 的 TEM 图如图 2 所示。通过统计透射电子显微图上 130~160 个粒子的粒径可知, 催化剂 Pt/TiO₂ 的平均粒径是 1.6 nm, 这与 XRD 没有检测到贵金属 Pt 存在的结果相一致。

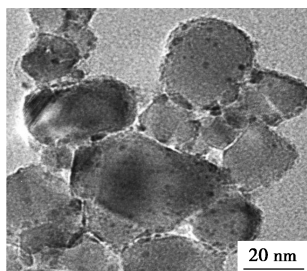
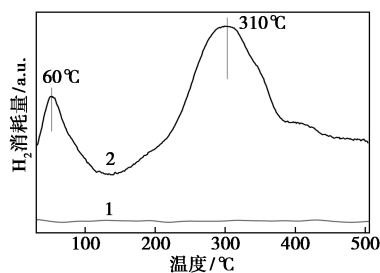


图 2 催化剂 Pt/TiO₂ 的 TEM 图

2.3 H₂-TPR 表征

催化剂 Pt/TiO₂ 的程序升温还原图如图 3 所示。在 60℃ 和 310℃ 处出现 2 个 H₂ 的吸收峰, 60℃ 处 H₂ 还原峰归结为 PtO_x 还原为金属 Pt, 310℃ 处的还原峰归结为 TiO₂ 的表面被部分还原^[21-23]。纯的氧化钛的还原温度在 600℃ 以上, 而催化剂 Pt/TiO₂

中 TiO₂ 在 310℃ 即可还原, 说明金属 Pt 与载体 TiO₂ 间的相互作用有利于金属载体界面上 TiO₂ 的还原^[20,24]。在反应的过程中最低还原温度为 250℃, 由图 3 可以看出, 在最低的还原温度条件下氧化铂已经被完全还原为金属 Pt, 并且金属载体界面上的 TiO₂ 也开始被部分还原。



1—TiO₂; 2—Pt/TiO₂

图 3 Pt/TiO₂ 和 TiO₂ 的 H₂-TPR 图

2.4 NH₃-TPD 表征

催化剂 Pt/TiO₂ 的 NH₃ 程序升温脱附曲线如图 4 所示。脱附温度越高, 说明催化剂的酸强度越高。大量的文献已经证实, 载体 TiO₂ 上只存在 Lewis 酸位, 不存在 B 酸位^[25-26]。由图 4 可以看出, 催化剂 Pt/TiO₂ 中存在 3 种类型的 NH₃ 吸附峰, 110、230、370℃ 的吸收峰分别归结为弱酸、中强酸和强酸的特征峰。不同的酸性位主要归结于不同配位的 Ti⁴⁺ 和 Ti³⁺ 对 NH₃ 的吸附能力不同。由 NH₃-TPD 结果可知, 催化剂 Pt/TiO₂ 的酸密度为 305.5 μmol/g, 催化剂具有一定的酸性。

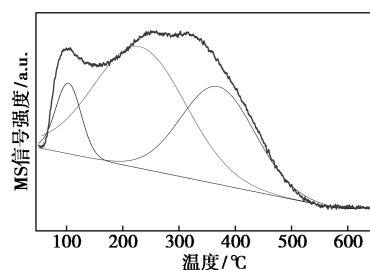


图 4 催化剂 Pt/TiO₂ 的 NH₃-TPD 曲线

2.5 XPS 表征

催化剂 Pt/TiO₂ 的 XPS 曲线如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 结合能位于 73.16 eV 和 74.76 eV 处的峰分别归属于 Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺。H₂ 程序升温还原结果显示, 催化剂 Pt/TiO₂ 在 250℃ 的 H₂ 还原处理可以使 Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺ 完全转化为单质 Pt, H₂ 高温还原后的催化剂 Pt/TiO₂ 样品中存在 Pt²⁺ 和 Pt⁴⁺ 或是由于样品在转移的过程中与空气中的水、氧气接触引起。由图 5(b) 中可以看出, 结合能为 457.5 eV 和 458.7 eV

的峰分别对应 Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺, 结合能更低的 Ti²⁺ 和 Ti⁰ 的特征峰没有被检测到^[27-28]。根据峰面积积分, 计算得出了 Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺ 的离子比约为 3.61%, 说明部分 TiO₂ 在 250℃ 被部分还原。

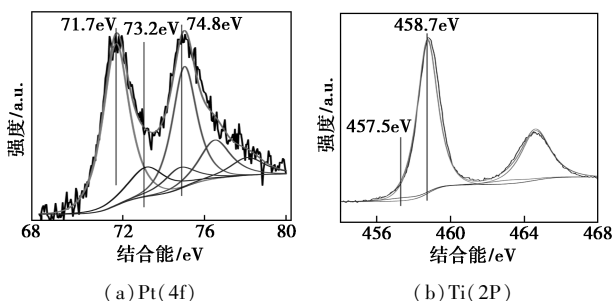
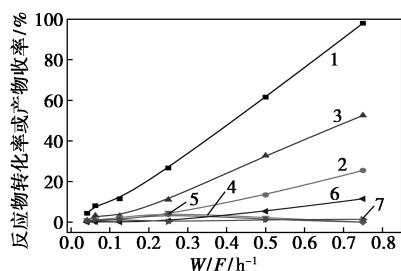


图5 催化剂 Pt/TiO₂ 的 X 射线光电子能谱图

2.6 间甲基苯酚在催化剂 Pt/TiO₂ 上的反应

间甲基苯酚在催化剂 Pt/TiO₂ 上 250℃ 的反应转化率及其产物收率曲线如图 6 所示。



1—转化率;2—甲基环己烷收率;3—甲苯收率;
4—甲基环己酮收率;5—甲基环己醇收率;
6—C₁₄ 烃类化合物收率;7—C₁₄ 含氧化合物收率

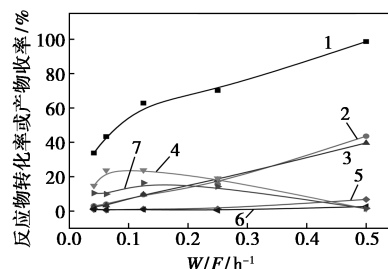
图6 间甲基苯酚在催化剂 Pt/TiO₂ 的
反应转化率及其产物收率曲线

由图 6 可以看出,随着 W/F 的增大,间甲基苯酚的转化率不断增大。随着 W/F 的增大,产物甲基环己烷、甲苯、C₁₄ 碳氢化合物 hydrocarbon 和 C₁₄ 氧化 oxygenation 的收率不断增大,而产物甲基环己酮和甲基环己醇的收率随 W/F 的增大其先增大后减小,当反应的转化率接近 100% 时,甲基环己酮和甲基环己醇的收率几乎为 0,说明产物甲基环己酮和甲基环己醇是整个反应的中间产物。观察反应物的转化率曲线和产物的收率曲线的斜率可以发现,当转化率特别低时,间甲基苯酚在催化剂 Pt/TiO₂ 上的反应主要产物是甲苯、甲基环己酮和甲基环己醇等,说明甲苯、甲基环己酮和甲基环己醇被优先生成。此外,相比于早前研究的 Pt/SiO₂ 催化剂,Pt/TiO₂ 具有较高的催化活性^[6]。

2.7 中间产物在催化剂 Pt/TiO₂ 上的加氢脱氧反应

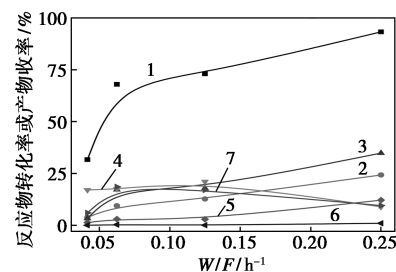
为了进一步探究间甲基苯酚的加氢脱氧反应路

径,选取反应的中间产物作为反应物进行试验,结果如图 7 所示。



1—转化率;2—甲基环己烷收率;3—甲苯收率;
4—甲基环己醇收率;5—C₁₄ 烃类化合物收率;
6—C₁₄ 含氧化合物收率;7—间甲基苯酚收率

(a) 催化甲基环己酮



1—转化率;2—甲基环己烷收率;3—甲苯收率;
4—甲基环己酮收率;5—C₁₄ 烃类化合物收率;
6—C₁₄ 含氧化合物收率;7—间甲基苯酚收率

(b) 催化甲基环己醇

图7 催化剂 Pt/TiO₂ 催化甲基环己酮、
甲基环己醇的产物分布曲线

甲基环己酮和甲基环己醇在催化剂 Pt/TiO₂ 上 250℃ 的反应中,主要产物是甲基环己烷和甲苯。由图 7(a) 中可以看出,间甲基苯酚和甲基环己醇的收率随着 W/F 的增加先增加后减小。从图 7(b) 中可以看出,甲基环己酮和间甲基苯酚的收率随着 W/F 的增大也是先增加后减小,说明间甲基环己酮和甲基环己醇以及间甲基苯酚之间的反应是可逆的。对比图 6 和图 7 可以看出,在相同的转化率情况下,甲基环己酮和甲基环己醇的脱氧产物甲苯的收率小于间甲基苯酚反应中甲苯的收率,说明甲苯的生成主要是通过间甲基苯酚直接脱氧生成。此外,还探究了间甲基苯酚的产物甲苯和甲基环己烷在催化剂 Pt/TiO₂ 的反应,实验结果如表 1 所示。

当选取 Pt/TiO₂ 为催化剂时,以甲苯为产物,生成的唯一产物是甲基环己烷,而以甲基环己烷为产物时,生成的唯一产物是甲苯。并且在极低的 W/F 条件下即可实现甲基环己烯完全加氢生成甲基环己烷,Pt/TiO₂ 催化间甲基苯酚加氢脱氧反应中未检测

表 1 在催化剂 Pt/TiO₂ 和 TiO₂ 上不同 W/F 下的产物分布

催化剂	反应物	催化剂质量/ 反应物流量/h ⁻¹	产物/%		
			Tol	MCHane	MCHexe
Pt/TiO ₂	Tol	0.125	—	44.71	—
Pt/TiO ₂	MCHane	0.125	5.38	—	—
TiO ₂	MCHol	0.125	—	—	65.049
Pt/TiO ₂	MCHexe	0.0416	—	99.867	—

到甲基环己烯的存在可归结于此。此外,纯 TiO₂ 在较低的 W/F 条件下也可以催化甲基环己醇的脱水生成甲基环己烯,这与 Sun 等^[7]研究的酸位能催化酚类化合物脱水的结果相一致。综上所述,可以推出间甲基苯酚在催化剂 Pt/TiO₂ 上的反应路径如图 8 所示。

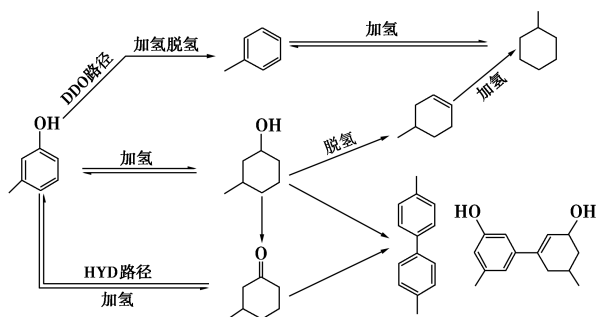


图 8 间甲基苯酚在 Pt/TiO₂ 上的主要反应路径

3 结论

等体积浸渍法制备的催化剂 Pt/TiO₂ 具有较高的金属分散度,催化剂 Pt/TiO₂ 中金属载体间的相互作用可以有效降低催化剂的还原温度。Pt/TiO₂ 催化间甲基苯酚加氢脱氧主要存在 2 条反应路径:间甲基苯酚直接脱氧生成甲苯 (DDO 路径);间甲基苯酚先加氢生成甲基环己酮和甲基环己醇,然后脱水生成甲基环己烯,最后再加氢生成甲基环己烷 (HYD 路径)。在 2 种反应路径中,DDO 路径占主导作用。

参考文献

- [1] Xiu S, Shahbazi A. Bio-oil production and upgrading research [J]. A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(7): 4406–4414.
- [2] Patwardhan P R, Brown R C, Shanks B H. Understanding the fast pyrolysis of lignin [J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(11): 1629–1636.
- [3] Saidi M, Samimi F, Karimipourfard D, et al. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation [J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(1): 103–129.
- [4] Steven Crossley J F, Min Shen, Daniel E Resasco. Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil Interface [J]. Science, 2010, 327(5961): 68–72.
- [5] 方新, 湘白云, 陈爱华, 等. 绿色可再生能源之生物质能源 [J]. 现代化工, 2008, 28(S2): 21–25.
- [6] Chen C, Chen G, Yang F, et al. Vapor phase hydrodeoxygenation and hydrogenation of *m*-cresol on silica supported Ni, Pd and Pt catalysts [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 135: 145–154.
- [7] Sun Q, Chen G, Wang H, et al. Insights into the major reaction pathways of vapor-phase hydrodeoxygenation of *m*-cresol on a Pt/H beta catalyst [J]. Chem Cat Chem, 2016, 8(3): 551–561.
- [8] Hart D C E A T R. Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(1): 631–637.
- [9] Sandoval A, Gómez-Cortés A, Zanella R, et al. Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 278(1): 200–208.
- [10] He Z, Wang X. Required catalytic properties for alkane production from carboxylic acids: Hydrodeoxygenation of acetic acid [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(6): 883–894.
- [11] Nguyen T S, Laurenti D, Afanasiev P, et al. Titania-supported gold-based nanoparticles efficiently catalyze the hydrodeoxygenation of guaiacol [J]. Journal of Catalysis, 2016, 344(1): 136–140.
- [12] Nie L, Peng B, Zhu X. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol to aromatics over Pt/H beta: Identification of the role of acid sites and metal sites on the reaction pathway [J]. Chem Cat Chem, 2018, 10(5): 1064–1074.
- [13] Robinson A, Ferguson G A, Gallagher J R, et al. Enhanced hydrodeoxygenation of *m*-cresol over bimetallic Pt-Mo catalysts through an oxophilic metal-induced tautomerization pathway [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(7): 4356–4368.
- [14] De Souza P M, Rabelo-Neto R C, Borges L E P, et al. Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(2): 1318–1329.
- [15] De Souza P M, Rabelo-Neto R C, Borges L E P, et al. Hydrodeoxygenation of phenol over Pd catalysts. Effect of support on reaction mechanism and catalyst deactivation [J]. ACS Catalysis, 2018, 7(3): 2058–2073.
- [16] Yang F, Liu D, Wang H, et al. Geometric and electronic effects of bimetallic Ni-Re catalysts for selective deoxygenation of *m*-cresol to toluene [J]. Journal of Catalysis, 2017, 349: 84–97.
- [17] Zhu X, Lobban L L, Mallinson R G, et al. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2011, 281(1): 21–29.
- [18] Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, et al. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P25) consisting of anatase and rutile crystalline phases [J]. Journal of Catalysis, 2011, 203(1): 82–86.
- [19] Ding G Q L Z, Greenfield P F. Role of the crystallite phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(19): 4815–4820.

(下转第 186 页)

催化剂,用于 DMT 加氢制备 DMCD,系统研究了溶剂、反应温度、反应压力、催化剂用量等不同工艺条件对 DMT 加氢反应的影响,并于最优工艺条件下对催化剂的稳定性进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲酸二甲酯(DMT),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;异丙醇,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;乙酸乙酯,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;四氢呋喃,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;1,4-二氧六环,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产。

PAN Analytical X'Pert-Pro 型 X-射线衍射分析仪(XRD),荷兰帕纳克公司生产;Micromeritics ASAP-2010 型物理吸附仪,美国麦克公司生产;Jem-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社生产;Parr 4566 型台式反应釜,美国 Parr 公司生产;安捷伦 7890B 型气相色谱仪,美国安捷伦公司生产。

1.2 步骤

1.2.1 催化剂的制备

称取一定量预先处理的活性炭,加入适量的去离子水,搅拌分散,按钉的质量分数为 5% 计量,缓慢滴加三氯化钌水溶液,滴加完后,搅拌浸渍 4 h,再用 10% 碳酸钠溶液调节溶液 pH=9~10,过滤,将滤饼转移至高压釜中,在氢气压力为 4 MPa、温度为 150℃ 下还原 2 h,降至室温,抽滤,120℃ 真空干燥 2 h,得 5% Ru/C 催化剂。

1.2.2 催化剂的评价

DMT 的液相加氢反应在 300 mL 的哈氏合金高

压反应釜中进行。在高压反应釜中加入 DMT、溶剂、5% Ru/C 催化剂,密闭高压釜,用氮气置换 5 次,升温至设定值后,将 H₂ 压力调至设定值,开启搅拌,计时反应,反应至预定时间,终止反应。打开冷却系统,冷却至室温,放空 H₂,开釜取样分析。

1.3 分析方法

利用美国安捷伦 7890 型气相色谱仪对样品进行定量分析,采用 HP-5 型毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),FID 检测器。分析条件:初始柱温为 50℃,以 10℃/min 程序升温升至 150℃,保持 4 min,汽化温度为 260℃,FID 检测器温度为 300℃,分流比为 50:1,采用峰面积归一化进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的氮气物理吸附

用 BET 方法计算载体活性炭和 5% Ru/C 的比表面积及材料的孔容和孔径,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,活性炭负载钌后,催化剂的比表面积和孔容显著下降,其主要原因是金属颗粒负载在活性炭孔道中导致部分孔道无法接触氮气,另外,金属质量的增加也会导致部分载体比表面积及孔体积的降低。

表 1 载体及催化剂样品的 BET 分析结果

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
C	1062.25	0.62	3.47
5% Ru/C	633.73	0.45	4.02

2.1.2 催化剂的 XRD 表征

5% Ru/C 催化剂样品的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 2θ 为 38.6、42.7、44.2、

(上接第 184 页)

- [20] He Z, Hu M, Wang X. Highly effective hydrodeoxygenation of guaiacol on Pt/TiO₂: Promoter effects [J]. *Catalysis Today*, 2018, 302 (15): 136-145.
- [21] Resende N S, Jean-Guillaume Eon, Martin Schmal B. Pt-TiO₂-γAl₂O₃ catalyst I. Dispersion of platinum on alumina-grafted titanium oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 83 (1): 6-13.
- [22] Epling W S, Cheekatamarla P K, Lane A M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 93 (1): 61-68.
- [23] Pérez-Hernández R, Gómez-Cortés A, Arenas-Alatorre J, et al. Díaz, SCR of NO by CH₄ on Pt/ZrO₂-TiO₂ sol-gel catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108: 149-156.
- [24] Wang J A, Cuan A, Salmones J, et al. Studies of sol-gel TiO₂ and

Pt/TiO₂ catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 230 (1-4): 94-105.

- [25] Giovanni Bagnasco. Improving the Selectivity of NH₃-TPD Measurements [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 159 (1): 249-252.
- [26] Gianmario Martra. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase relationships between surface morphology and chemical behaviour [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 200 (1-2): 275-285.
- [27] Guillemot F, Portém C, Labrugère C, et al. Ti⁴⁺ to Ti³⁺ conversion of TiO₂ uppermost layer by low-temperature vacuum annealing: Interest for titanium biomedical applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 255 (1): 75-78.
- [28] Zhang X, Tian H, Wang X, et al. The role of oxygen vacancy-Ti³⁺ states on TiO₂ nanotubes' surface in dye-sensitized solar cells [J]. *Materials Letters*, 2013, 100 (1): 51-53. ■