

# 蒸氨法 Cu 基催化剂的制备及 生物质液体燃料合成的研究

单译<sup>1</sup>, 李德豹<sup>1</sup>, 刘思乐<sup>1</sup>, 尚冬梅<sup>1</sup>, 吴静<sup>1,2\*</sup>, 张雅静<sup>2</sup>

(1. 沈阳科技学院化学工程系, 辽宁 沈阳 110167; 2. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**利用蒸氨法制备了不同 Cu 负载量的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 对生物质平台化合物 5-羟甲基糠醛进行常压气相催化加氢反应, 合成新能源液体燃料 2,5-二甲基呋喃。利用 XRD、BET 和 TPR 测试技术对催化剂结构进行了表征, 考察了 Cu 负载量和反应温度对催化剂催化性能的影响。结果表明, 活性组分 Cu 高度分散于载体内, 形成了具有高比表面积和适宜孔结构的层状硅酸铜结构, Cu 与载体 SiO<sub>2</sub> 之间具有较强的相互作用, 适宜的 Cu 负载量为 25%。在反应温度为 230℃、原料液空速为 1.1 h<sup>-1</sup>、氢/醛摩尔比为 90:1 的条件下, 5-羟甲基糠醛的转化率可达 100%, 2,5-二甲基呋喃的选择性达 94.6%。

**关键词:**蒸氨法; 铜基催化剂; 气相加氢; 5-羟甲基糠醛; 生物质液体燃料; 2,5-二甲基呋喃

**中图分类号:** TQ517.4; TK6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)10-0160-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.035

## Preparation of Cu-based catalyst by ammonia-evaporation method and application in synthesis of liquid fuels from biomass

SHAN Yi<sup>1</sup>, LI De-bao<sup>1</sup>, LIU Si-le<sup>1</sup>, SHANG Dong-mei<sup>1</sup>, WU Jing<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Ya-jing<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Science and Technology, Shenyang 110167, China;

2. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts with different Cu loading amounts are prepared via the ammonia evaporation method, and used in the synthesis of biomass liquid fuel 2,5-dimethylfuran (DMF) through gas phase hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a biomass-derived platform chemical product. Structure of the catalysts is characterized by XRD, BET and TPR techniques. Effect of the loading amount of Cu and reaction temperature on catalytic performance of the catalysts is investigated. The results show that active component Cu disperses well in the supporters to form chrysocolla Cu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub> with high specific area and appropriate hole size. Stronger interaction exists between Cu and supporters. Appropriate loading amount of Cu is 25 wt%. The conversion of 5-HMF can achieve 100% and the selectivity of DMF can reach 94.6% when reaction temperature remains at 230℃, liquid space velocity is 1.1 h<sup>-1</sup> and the molar ratio of hydrogen/5-HMF is 90:1.

**Key words:** ammonia evaporation method; Cu-based catalysts; 5-hydroxymethylfurfural; biomass liquid fuel; 2,5-dimethylfuran

能源是人类生存和发展的重要物质基础, 对保障国民经济发展和人民生活水平的不断提高至关重要<sup>[1]</sup>。随着化石资源的逐渐减少以及过度使用化石资源产生的环境问题日益凸显, 利用可再生的生物质资源转化成各种燃料和化学品受到越来越广泛的重视<sup>[2]</sup>。

以生物质为原料定向转化得到的各种六碳单糖经催化脱水后可以得到重要的平台化合物——5-羟甲基糠醛(5-HMF)。从 5-HMF 出发不仅可以制备高品质的液体燃料 2,5-二甲基呋喃(DMF)<sup>[3]</sup>, 还可以制备各种高附加值的化学品<sup>[4]</sup>, 如乙酰丙酸<sup>[5]</sup>、2,5-呋喃二甲醇<sup>[6]</sup>、2,5-呋喃二甲醛<sup>[7]</sup>和

2,5-呋喃二甲酸<sup>[8]</sup>等。其中, DMF 与传统的生物燃料乙醇相比具有更多的优点<sup>[9]</sup>, 其能量密度与汽油接近, 高于乙醇约 40%; 沸点比乙醇高, 不易挥发; 具有较高的辛烷值, 防爆性能更好; 不溶于水, 易于储存; 分离提纯能耗低, 是一种比较理想的新能源液体燃料。

5-HMF 经催化加氢合成 DMF 是一个复杂的反应体系, 在不同的催化剂、氢源、溶剂和反应条件下, 可以形成很多化学物质。因此, 开发高效、环保、低能耗的催化剂和反应过程一直是众多研究者关注的热点<sup>[10-11]</sup>。目前, 有关催化剂的研究主要集中于单金属(Ru<sup>[12]</sup>、Pd<sup>[13]</sup>、Pt<sup>[14]</sup>、Ni<sup>[15]</sup>等)和双金属(Pd-

收稿日期: 2019-01-29; 修回日期: 2019-08-09

基金项目: 沈阳市科技计划项目(17-231-1-98)

作者简介: 单译(1983-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为能源技术及化工过程的开发与强化, AD1983@yeah.net; 吴静(1959-), 女, 博士, 教授, 研究方向为绿色化学工艺和催化反应过程, 通讯联系人, wujing7275@163.com。

Au<sup>[16]</sup>、Pt-Co<sup>[17]</sup>、Ni-Co<sup>[18]</sup>等)催化剂,加氢反应技术路线集中于加压液相催化加氢。贵金属催化剂成本较高,且 Pt 催化剂容易生成过度加氢产物;部分加压液相催化加氢需在高压条件下进行,能耗相对较高<sup>[10]</sup>。因此,笔者以制备成本低廉、催化活性好的催化剂为目标,采用蒸氨法制备 Cu 基负载型催化剂,常压气相连续加氢技术路线,考察 Cu 负载量对 5-HMF 转化为 DMF 的催化活性的影响。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O,分析纯,国药化学试剂有限公司生产;氨水,分析纯,国药化学试剂有限公司生产;30%碱性硅溶胶,青岛海洋化工有限公司生产。

### 1.2 仪器

SRJX-4-13 型箱式电阻炉,上海锦屏仪器仪表有限公司生产;101-2AB 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司生产;DLSB-5/25G 型低温冷却液循环泵,巩义市予华仪器有限责任公司生产;高压恒流输液泵,赛智科技(杭州)有限公司生产;开启管式电阻炉,龙口市源邦电阻炉制造有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂制备

在室温下将 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 试剂溶于去离子水,并置于一定温度的恒温水浴中,取适量的氨水和碱性硅溶胶,在搅拌的条件下缓慢滴加到 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中,老化 2 h 后升温蒸氨至溶液 pH 达到 7 左右,静置,过滤,洗涤,120℃ 烘干,400℃ 焙烧 4 h,冷却至室温,经压片、粉碎,取 20~40 目样品备用。按上述方法制备 Cu 质量分数分别为 17%、21%、25%、29% 的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂,分别记为 A-1、A-2、A-3 和 A-4。

### 2.2 催化剂活性评价

催化剂的活性测试在常压固定床反应器中进行。反应器为 Φ12 mm×300 mm 的不锈钢管,催化剂的装填质量为 2 g。反应前,在 10% H<sub>2</sub>-90% N<sub>2</sub> 的混合气中于 250℃ 还原 3 h。将 5-羟甲基糠醛与四氢呋喃配成原料液,溶液中 5-羟甲基糠醛的质量分数为 5%。H<sub>2</sub> 经质量流量计计量后与高压输液泵计量的原料液混合,进一步加热后进入反应器,在 170~250℃ 下进行常压气相催化加氢反应,原料液空速为 1.1 h<sup>-1</sup>,氢/醛摩尔比为 90:1。反应后的气

体经冷凝后得到液体混合物,通过 SP3420A 气相色谱仪配 FID 检测器进行分析,色谱柱为 KB-1 毛细管柱。

### 2.3 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔结构测试在美国康塔公司生产的 Autosorb-iQ-C 型物理化学吸附仪上进行。在吸附操作之前,催化剂样品经 300℃ 真空脱气处理 3 h,除去样品已吸附的杂质气体和水分。分析采用氮气吸附质,在液氮温度(77 K)下吸附。根据吸附等温线并通过 BET 法计算比表面积、孔容和平均孔径。

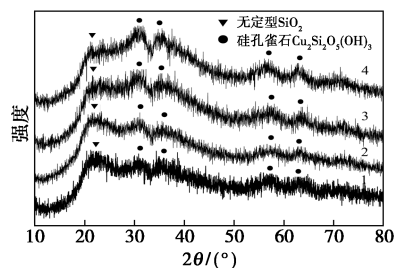
XRD 衍射分析在日本理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪上进行,衍射束由石墨单晶单色化,管电压为 50 kV,管电流为 200 mA,扫描速度 4°/min,扫描范围 10~80°。

程序升温还原测试在美国康塔公司生产的 ChemBET TPR/TPD 型全自动化学吸附仪上进行,称取 20 mg 催化剂装入 U 型石英管反应器中,通入 30 mL/min 的氦气,在 400℃ 条件下吹扫 0.5 h 后,再降至室温,切换成 10% H<sub>2</sub>-90% Ar 的混合气,流量为 30 mL/min,以 10℃/min 的速率由室温升至 400℃ 进行程序升温还原,通过热导检测器检测耗氢信号,自动采集数据。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的物相结构和吸附性能分析

对 4 种不同 Cu 负载量的催化剂进行 X 射线衍射分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,各样品均在 22° 出现 1 个无定型 SiO<sub>2</sub> 的弥散峰,且在 2θ 分别为 30.8、35.5、57.5、63° 处出现归属于硅孔雀石 [Cu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>] 的衍射峰(PDF# 27-0188),而没有检测到 CuO 的衍射峰,说明 Cu 主要以层状的硅酸铜结构存在,这与王新雷<sup>[19]</sup>、杜泽宇<sup>[20]</sup>等的研究结果一致。此外,在蒸氨过程中还可能因水解反应而形成 Cu(OH)<sub>2</sub>,焙烧后在硅酸铜层间形成高分散



1—A-1; 2—A-2; 3—A-3; 4—A-4

图 1 CuO/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图

的  $\text{CuO}^{[21]}$  (由于低于 XRD 的检测限,因而在图 1 中没有检测到)。在 Cu 负载量 17%~29% 范围内,层状硅酸铜衍射峰的强度虽然随着 Cu 质量分数的增加略有增大,但增加的幅度远比相同负载量范围内沉淀法制备的  $\text{CuO}$  衍射峰强度增加的缓慢<sup>[22]</sup>,表明蒸氨法制备的 Cu 基催化剂活性组分 Cu 能够高度分散于载体中。

4 种催化剂的比表面积、孔体积和孔径如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着 Cu 负载量的增加,催化剂的比表面积、孔体积和孔径均呈现先升高而后下降的趋势。在 Cu 负载量为 25% 时,A-3 催化剂的比表面积、孔体积达到最大值。相比于相同负载量范围内沉淀法制备的催化剂<sup>[22]</sup>,蒸氨法催化剂的比表面和孔体积显著增加。杜泽宇等<sup>[20]</sup>也在研究中发现,蒸氨法催化剂的比表面积和孔体积明显大于各自的载体,并将原因归结为蒸氨法制备  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂的过程中形成了大量的硅酸铜,该物质增大了催化剂的比表面积。当 Cu 负载量增大到一定程度时,分散度下降,这也是导致 A-4 催化剂比表面积和孔体积下降的原因。较大的比表面积可以形成较多的表面活性位;较高的孔体积有助于反应物和产物在催化剂孔道内的扩散,对提高催化剂的催化性能有很好的促进作用。

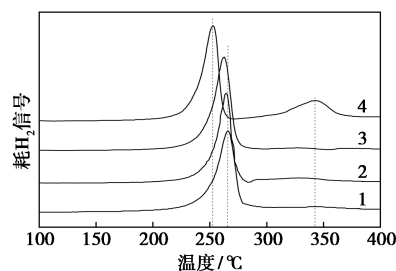
表 1 不同  $\text{CuO}$  负载量催化剂的物理结构性质

催化剂	Cu 负载量/ %	BET 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
A-1	17	336.5	0.79	8.92
A-2	21	407.4	0.86	8.38
A-3	25	518.7	1.12	8.74
A-4	29	489.4	0.99	8.17

### 3.2 催化剂的还原性能

4 种不同 Cu 负载量的  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 测试结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,Cu 负载量  $\leq 25\%$  时,A-1、A-2、A-3 样品均只有 1 个还原峰,且峰温随着 Cu 负载量的增高而逐渐降低,分别对应于 266、264 $^\circ\text{C}$  和 262 $^\circ\text{C}$ 。而当 Cu 负载量增大到 29% 时,样品 A-4 出现 2 个还原峰,较低的峰温为 253 $^\circ\text{C}$ ,较高的峰温为 343 $^\circ\text{C}$ 。Chen 等<sup>[21]</sup>认为,高分散的  $\text{CuO}$  还原成  $\text{Cu}^0$  的温度与层状硅酸铜(Cu 离子与  $\text{SiO}_2$  之间有较强的相互作用)还原成  $\text{Cu}^+$  的温度十分接近,因此 4 个样品中较强的不对称还原峰应归属于高分散的  $\text{CuO}$  还原成  $\text{Cu}^0$  与层状硅酸铜

还原成  $\text{Cu}^+$  2 种还原峰的重叠。A-4 样品的高温还原峰则归属于大颗粒  $\text{CuO}$  的还原<sup>[21]</sup>,进一步证实了 XRD 分析结果,即负载量增大到一定程度后,Cu 的分散度下降。大颗粒  $\text{CuO}$  的形成还会影响到催化剂的物理结构,这已在前述催化剂比表面积和孔体积下降的测试结果中得到了证明。此外,低温还原峰的峰温随 Cu 负载量的增加而降低,这种差异是由于催化剂中  $\text{CuO}$  和硅酸铜质量分数不同而导致<sup>[19]</sup>。

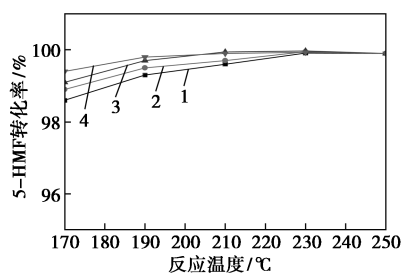


1—A-1;2—A-2;3—A-3;4—A-4

图 2  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  催化剂的 TPR 谱图

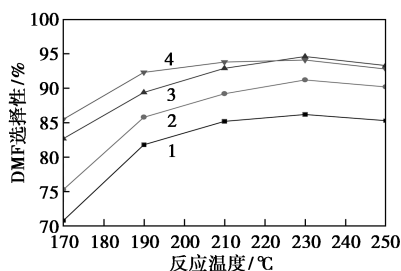
### 3.3 Cu 负载量及温度对催化剂活性的影响

利用 4 种不同 Cu 负载量的催化剂进行 5-HMF 常压气相加氢反应,考察了 170~250 $^\circ\text{C}$  范围内催化剂的活性和选择性,取反应时间为 4 h 的产品进行分析,结果如图 3、图 4 所示。



1—A-1;2—A-2;3—A-3;4—A-4

图 3 不同 Cu 负载量催化剂上 5-HMF 转化率随反应温度的变化



1—A-1;2—A-2;3—A-3;4—A-4

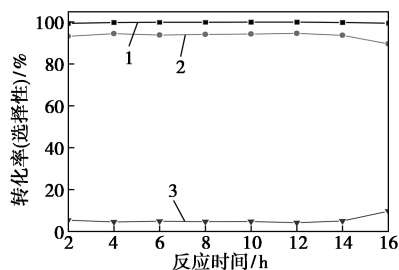
图 4 不同 Cu 负载量催化剂上 DMF 选择性随温度的变化

由图3可以看出,在170~250℃范围内,4种催化剂均表现出较好的催化活性,转化率均在98.5%以上。随着反应温度的升高,转化率逐渐提高,在230℃时转化率基本接近或达到100%。而且,在温度低于230℃时,相同温度下5-HMF转化率随着Cu负载量的增加而增大。说明适当增加Cu的负载量对提高催化剂的活性有一定的促进作用。

由图4可以看出,对于Cu负载量相同的催化剂,随着反应温度的升高,DMF的选择性逐渐增大,在230℃时达到最大,随后略有下降。其中,Cu负载量为25%的催化剂的DMF选择性最高,达94.6%。此外,在反应温度相同时,随着Cu负载量的增加,DMF的选择性迅速增大,但当负载量超过25%时,选择性增加的趋势减缓。尤其在温度超过230℃时,DMF的选择性还略有下降。结果表明,蒸氨法Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂适宜的Cu负载量为25%,适宜的反应温度为210~230℃。

### 3.4 催化剂的稳定性

在反应温度为230℃、原料液空速为1.1 h<sup>-1</sup>、氢/醛摩尔比为90:1的条件下,利用A-3催化剂对5-HMF进行常压气相加氢反应,得到的产物主要为DMF及少量5-甲基糠醛(5-MF)和5-甲基糠醇(5-MFA)等,未检测到2,5-二羟甲基呋喃(2,5-DHMF),结果如图5所示。由图5可以看出,在16 h的反应时间内,5-HMF的转化率均接近或达到100%,DMF的选择性在前14 h均在94%左右,5-MF和5-MFA的选择性之和为4.2%~5.5%,14 h之后DMF的选择性略有下降,其原因是表面活性中心被聚合物覆盖所致<sup>[14]</sup>。Cu作为活性组分对C=O键和C—O键分别具有非常好的加氢能力和氢解能力<sup>[23]</sup>,蒸氨法Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂在常压气相催化5-HMF加氢合成DMF反应中之所以具有非常好的催化活性,一方面是活性组分Cu高度分散于载体内,形成了较多的活性位;另一方面是蒸氨法制备



1—5-HMF转化率;2—DMF选择性;3—5-MF和5-MFA选择性

图5 蒸氨法Cu基催化剂上5-HMF转化率和DMF选择性随反应时间的变化

的催化剂具有较高的比表面积和适宜的孔结构。此外,载体SiO<sub>2</sub>提供的适宜的表面酸性也对DMF的生成起到了较好的促进作用,这在Srivastava等<sup>[24]</sup>和Zhu等<sup>[25]</sup>的研究中得到证实,有关蒸氨法Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂对5-HMF加氢反应的催化作用机理还需在后续的研究中进一步探究。

## 4 结论

(1)蒸氨法制备的Cu基负载型催化剂形成了具有高比表面积和适宜孔结构的层状硅酸铜结构,使活性组分Cu高度分散于载体内,并与载体SiO<sub>2</sub>之间具有较强的相互作用。

(2)催化剂具有优良的可还原性,Cu负载量对催化剂的结构和催化性能有较大影响,适宜的Cu负载量为25%。

(3)蒸氨法Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂对常压气相催化5-HMF加氢合成DMF反应中,在反应温度为230℃、原料液空速1.1 h<sup>-1</sup>、氢/醛摩尔比为90:1的条件下,5-羟甲基糠醛转化率达到100%,2,5-二甲基呋喃的选择性为94.6%,展现出优良的催化性能和较好的稳定性。

## 参考文献

- [1] 江泽民.对中国能源问题的思考[J].上海交通大学学报,2008,42(3):345-359.
- [2] 吴步军.未来中国能源多元化趋势[J].应用能源技术,2010,(2):1-5.
- [3] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates[J]. Nature, 2007, 447(7147): 982-985.
- [4] Hu L, Lin L, Wu Z, *et al.* Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 74: 230-257.
- [5] Ren H, Girisuta B, Zhou Y, *et al.* Selective and recyclable depolymerization of cellulose to levulinic acid catalyzed by acidic ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 569-576.
- [6] Chatterjee M, Ishizaka T, Kawanami H. Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis-(hydroxymethyl) furan using Pt/MCM-41 in an aqueous medium: A simple approach[J]. Green Chemistry, 2014, 16(11): 4734-4739.
- [7] Antonyraj C A, Jeong J, Kim B, *et al.* Selective oxidation of HMF to DFF using Ru/ $\gamma$ -alumina catalyst in moderate boiling solvents toward industrial production[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(3): 1056-1059.
- [8] Siyo B, Schneider M, Radnik J, *et al.* Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials[J]. Applied Catalysis A: General,

- 2014, 478: 107–116.
- [9] Xu N, Gong J, Huang Z. Review on the production methods and fundamental combustion characteristics of furan derivatives [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 54: 1189–1211.
- [10] 刘迎新, 曾茂, 楼炯涛, 等. 5-羟甲基糠醛选择性加氢制备 2,5-二甲基呋喃研究进展 [J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(2): 255–265.
- [11] 张颖, 贾闻达, 傅尧. 多相催化 5-羟甲基糠醛转化为 2,5-二甲基呋喃的研究进展 [J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(4): 1–12.
- [12] Hu L, Tang X, Xu J X, *et al.* Selective transformation of 5-hydroxymethylfurfural into the liquid fuel 2,5-dimethylfuran over carbon-supported ruthenium [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(8): 3056–3064.
- [13] Mitra J, Zhou X Y, Rauchfuss T. Pd/C-catalyzed reactions of HMF: Decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 307–313.
- [14] Luo J, Arroyo-Ramirez L, Wei J F, *et al.* Comparison of HMF hydrodeoxygenation over different metal catalysts in a continuous flow reactor [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 508: 86–93.
- [15] Chen M Y, Chen C B, Zada B, *et al.* Perovskite type oxide-supported Ni catalysts for the production of 2,5-dimethylfuran from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(13): 3858–3866.
- [16] Nishimura S, Ikeda N, Ebitani K. Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2014, 232: 89–98.
- [17] Luo J, Yun H, Mironenko A V, *et al.* Mechanisms for high selectivity in the hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural over Pt Co nanocrystals [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(7): 4095–4104.
- [18] Yang P, Xia Q, Liu X, *et al.* High-yield production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over carbon supported Ni-Co bimetallic catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6): 1015–1020.
- [19] 王新雷, 马奎, 郭丽红, 等. 蒸氨法制备铜硅催化剂的二甲醚水蒸气重整制氢性能 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(8): 1699–1708.
- [20] 杜泽宇, 朱明, 包喆宇, 等. 硅源对蒸氨法制备 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化甲醇裂解制氢的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6): 692–699.
- [21] Chen L F, Guo P J, Qiao M H, *et al.* Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 257(1): 172–180.
- [22] 吴静, 申延明, 王坤院, 等. CuO–CaO/SiO<sub>2</sub> 超细催化剂结构及糠醛加氢反应性能的研究 [J]. *分子催化*, 2003, 17(5): 321–325.
- [23] Zhu Y F, Kong X, Cao D B, *et al.* Rising calcination temperature enhances the performance of Cu catalysts: Contributions of support [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3675–3681.
- [24] Srivastava S, Jadeja G C, Parikh J. Influence of supports for selective production of 2,5-dimethylfuran via bimetallic copper-cobalt catalyzed 5-hydroxymethylfurfural hydrogenolysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(4): 699–709.
- [25] Zhu Y F, Kong X, Zheng H Y, *et al.* Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(8): 4208–4217. ■
- .....
- (上接第 159 页)
- [8] Zhang M, Tian Z Q, Zhu D L, *et al.* Stable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots with high fluorescence quantum yields [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(12): 9496–9500.
- [9] Huang H, Susha A S, Kershaw S V, *et al.* Control of emission color of high quantum yield CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots by precipitation temperature [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(9): 581–583.
- [10] Liu H, Wu Z, Shao J, *et al.* CsPb<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cl<sub>3</sub> perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2239–2247.
- [11] 王石泉, 李娟, 徐铸德, 等. 硒化镉量子点的二氧化硅包覆 [J]. *胶体与聚合物*, 2007, 25(1): 23–24.
- [12] Yang M, Peng H, Zeng F, *et al.* In situ silica coating-directed synthesis of orthorhombic methylammonium lead bromide perovskite quantum dots with high stability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 509: 32–38.
- [13] Liu X, Shou D, Chen C, *et al.* Core-shell structured polypyrrole/mesoporous SiO<sub>2</sub> nanocomposite capped with graphene quantum dots as gatekeeper for irradiation-controlled release of methotrexate [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 81: 206–212.
- [14] Huang S, Li Z, Kong L, *et al.* Enhancing the stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> quantum dots by embedding in silica spheres derived from TMOS in “Waterless” toluene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5749.
- [15] Sun C, Zhang Y, Ruan C, *et al.* Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 10088–10094.
- [16] Ding N, Zhou D, Sun X, *et al.* Highly stable and water-soluble monodisperse CsPbX<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites for white-LED and cells imaging [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(34): 345703.
- [17] Ma Y, Li Y, Ma S, *et al.* Highly bright water-soluble silica coated quantum dots with excellent stability [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(31): 5043–5051.
- [18] An M, Cui J, He Q, *et al.* Down-/up-conversion luminescence nanocomposites for dual-modal cell imaging [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(9): 1333–1339.
- [19] Chen J, Liu D, Al-Marri M J, *et al.* Photo-stability of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots for optoelectronic application [J]. *Science China Materials*, 2016, 59(9): 719–727.
- [20] Wang Y, Li X, Sreejith S, *et al.* Photon driven transformation of cesium lead halide perovskites from few-monolayer nanoplatelets to bulk phase [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(48): 10637–10643.
- [21] Ren X, Yang D, Yang Z, *et al.* Solution-processed NbSnO<sub>2</sub> electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2421–2429. ■