

发散状介孔 SiO₂ 负载 Ag-CeO₂ 催化剂选择性氧化 THFA 的研究

陈小妮, 秦卓荣, 王国胜*

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁省高校化工重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用溶胶-凝胶法合成具有高比表面积(959.72 m²/g)的发散状介孔 SiO₂(MSNs),制备了不同 Ag 负载量的 Ag-CeO₂/MSNs 催化剂,探究了其对于四氢糠醇(THFA)选择性氧化生成乙酸四氢糠酯的催化效果。当 Ag 的负载量为 10% 时催化效果最佳。在反应温度为 145℃、反应压力为 4 MPa、转速为 325 r/min、催化剂质量为 1 g 的条件下,反应转化率为 84%,产物选择性为 81.03%。用 N₂-吸附脱附、XRD、XPS、SEM、TEM、FT-IR 等手段对催化剂进行表征,结果表明,Ag 和 CeO₂ 粒子以稳定且高度分散的状态负载于 MSNs 表面及发散状孔道内部;Ag-Ce 存在双金属协同作用,Ag 易使环氧化物 C—C 键断裂开环,Ce 能使 Ag 容易吸附氧气,从而提高催化效率。催化剂重复使用 5 次后 THFA 转化率仍可达 73.85%,产物选择性为 78.43%。

关键词:介孔二氧化硅;Ag-CeO₂ 催化剂;选择性氧化;四氢糠醇

中图分类号:TQ655

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)12-0149-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.028

Preparation of divergent mesoporous silica supported Ag-CeO₂ catalyst for selective oxidation of tetrahydrofurfuryl alcohol

CHEN Xiao-ni, QIN Zhuo-rong, WANG Guo-sheng*

(Liaoning Provincial Universities Key Laboratory of Chemical Technology, School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract:The sol-gel method is employed to synthesize divergent mesoporous SiO₂(MSNs) with high specific surface area (959.72 m²·g⁻¹),from which Ag-CeO₂/MSNs catalysts with different Ag loadings are prepared,and their catalytic effect on the selective oxidation of tetrahydrofurfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl acetate.It is found that the best catalytic effect is achieved when the loading rate of Ag is 10%.The reaction conversion reaches 84% and the selectivity of tetrahydrofurfuryl acetate reaches 81.03% at 145℃,4 MPa,325 r·min⁻¹ and 1 g of catalyst.The prepared catalysts are characterized by means of N₂-sorption desorption,XRD,XPS,SEM,TEM and FT-IR.It is shown that Ag and CeO₂ particles are successfully loaded on the surface of MSNS and inside the divergent pore channel in a stable and highly dispersed state.There exists a bimetallic synergy between Ag and Ce.Ag can easily break out the ring of C—C bond in epoxides,while Ce can make Ag easily adsorb oxygen,thus improving the catalytic efficiency.The conversion of THFA still reaches 73.85% and the product selectivity reaches 78.43% after the catalyst has been reused for five times.

Key words:mesoporous silica; Ag-CeO₂ catalyst; selective oxidation; tetrahydrofurfuryl alcohol

糠醇酯类化合物是目前研究较多的呋喃类杂环香料,具有香味特征突出等优点,广泛应用于食品、化妆品等行业。主要以糠醇和酰氯化的糠酸酯化获得,存在反应时间长、腐蚀设备等缺点,不利于工业化生产。为克服传统合成方法的弊端,尝试使用绿色生物质作为原料获得糠醇酯。Ershad 等^[1]用糠醇、棕榈酸采用酶法制备了棕榈酸呋喃甲酯,但制备过程较为复杂。李红缨等^[2]采用微波辐射法合成了肉桂酸四氢糠酯;高兴文等^[3]将固体超强酸负载于 TiO₂ 上对四氢糠醇(THFA)进行酯化反应得到 L-乳酸糠醇酯,减少了三废的排放。然而,上述方法

大多是加氢酯化制备糠醇酯,有一定的危险性。用氧气代替氢气可以降低实验的危险因素,用多相催化剂代替传统的固体酸催化剂不仅可以减少环境污染,而且不会在反应过程中溶解或消耗,分离过程简单^[4]。Ag 具有成本相对较低、制备过程简便易于改性等特点^[5-6]。CeO₂ 表面存在氧空穴及动态的 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 氧化还原对^[7-8],Ag-CeO₂ 二者紧密接触会产生金属和氧化物活性位点在催化反应中起协同作用^[9],因而被认为是一组具有前途的组合物而广泛应用于催化反应中^[10-16]。其主要缺点是在催化过程中会形成大尺寸的聚集体,降低其表面催化活

收稿日期:2023-02-24;修回日期:2023-09-30

基金项目:辽宁省应用基础研究计划(2022JH2/101300113)

作者简介:陈小妮(1998-),女,硕士生,研究方向为多孔氧化硅的制备及应用,1669725303@qq.com;王国胜(1965-),男,博士,教授,主要从事矿产资源与新材料、催化技术与纳米材料及有机合成等方面的研究,通讯联系人,wgsh-lyc@163.com。

性^[17],需要将其固载于载体上稳定粒子。介孔二氧化硅是一种多级孔材料,具有孔隙结构发达、比表面积更大的特点^[18-19],且表面有许多羟基^[20],有利于 CeO₂ 缺陷结构的电子转移和稳定^[21]。

笔者通过超声浸渍法将 Ag NPs 和 CeO₂ NPs 成功负载到发散型介孔二氧化硅上制备负载型催化剂,催化氧化 THFA 制备糠醇酯类食品添加剂香料乙酸四氢糠酯,并结合表征分析对反应机理进行探究。

1 材料与方法

1.1 药品与仪器

TEOS、NH₃·H₂O、无水乙醇,天津大茂试剂厂生产;CTAB,北京奥拓达生物科技有限公司生产;AgNO₃、[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、柠檬酸、THFA、环己烷、溴化钾,上海麦克林生化科技有限公司生产。所有药品均为分析纯试剂,均未经进一步纯化直接使用。实验过程中所用的水均为去离子水。

DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器、DZF 真空干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司生产;KSY-14-16 箱式电阻炉,北京市永光明医疗仪器有限公司生产;CJF-0.25 反应釜,大连通达反应釜厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

发散状介孔二氧化硅微球(MSNs)的制备:采用溶胶-凝胶法,将 127.5 mL 水和 75 mL 乙醇混合后加入 2.5 mL TEOS 和 0.4 g CTAB,25℃、700 r/min 下加入 2.5 mL NH₃·H₂O。3 h 后,用蒸馏水与乙醇离心洗涤 3 遍后于 80℃ 干燥 5 h,200℃ 下煅烧 6 h,然后在 600℃ 下煅烧 6 h。

Ag-CeO₂/MSNs 催化剂的制备:采用超声浸渍法制备,先测定载体饱和吸水率,称取不同质量的 AgNO₃ 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O,以柠檬酸为稳定剂 [$n(\text{M}^{n+}):n(\text{H}_3\text{Cit})=1:1$] 超声 10 min 后,将金属前驱体溶液浸渍到载体上。超声 15 min,25℃ 下以 400 r/min 搅拌 6 h 后,在 80℃ 下蒸干,450℃ 煅烧 5 h,得到 Ag-CeO₂/MSNs 催化剂,控制催化剂中 Ce 的负载为 10%,改变 Ag 的负载量分别记作 5% Ag-CeO₂/MSNs、10% Ag-CeO₂/MSNs、15% Ag-CeO₂/MSNs。

1.2.2 催化剂的表征

通过 ZEISS Gemini 300 场发射扫描电子显微镜(SEM 2 kV)对催化剂的结构和形貌进行分析;利用日本 JEOL JEMF200 透射电子显微镜(TEM)和日本理学 Smart Lab-SE X 射线衍射仪(XRD)对催化剂

进行表征;利用 BuilderSSA-4300 孔径及比表面积仪(BET)测定催化剂的孔结构与孔体积;利用美国 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪(XPS)和 PerkinElmer 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)检测分析催化剂表面元素组成与状态。

1.2.3 催化剂的评价

实验在高温高压反应釜中进行,称取一定量催化剂与 150 mL THFA 一同加入釜体中,排空釜内空气后,在一定条件下反应,冷却后将产物取出。过滤回收后减压蒸馏萃取后得到红棕色油状产物。通过气相色谱-质谱法(GC-MS,Agilent 7890A GC-5975C MS)对产物进行分析,THFA 的转化率(C)、产物的选择性(S)计算式分别为:

$$C = (\text{四氢糠醇消耗的摩尔量} / \text{四氢糠醇总摩尔量}) \times 100\% \quad (1)$$

$$S = (\text{生成产物的摩尔量} / \text{四氢糠醇消耗的摩尔量}) \times 100\% \quad (2)$$

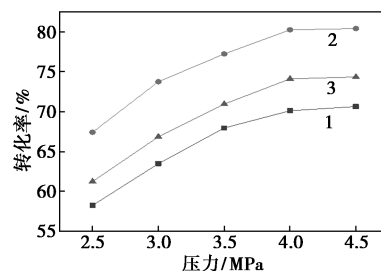
2 结果与讨论

2.1 催化反应性能单因素探究

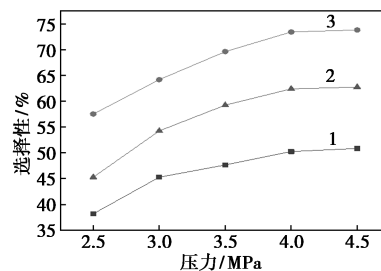
为探究最佳反应条件,分别采用不同 Ag 质量分数催化剂对性能测试中的条件参数进行单因素实验。

2.1.1 氧气压力的影响

氧气压力对反应性能的影响如图 1 所示。从



(a) 转化率



(b) 选择性

1—w(Ag)=5%; 2—w(Ag)=10%; 3—w(Ag)=15%

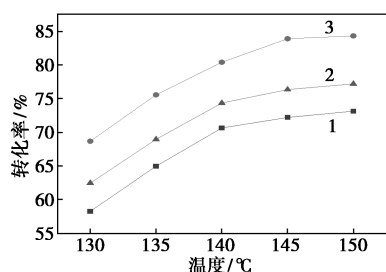
图 1 不同压力下的转化率和选择性

注:催化剂质量为 1 g,转速为 350 r/min,THFA 用量为 150 mL,反应温度为 140℃。

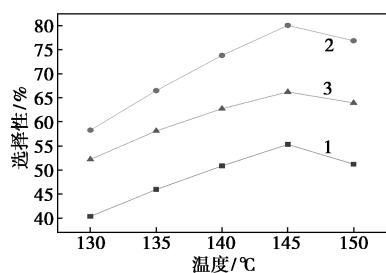
图1中可以看出,随着压力的增加,反应的转化率和选择性均有所增强,反应物 THFA 被压缩,其体积减小,增加了分子间碰撞的概率。当压力达到 4.5 MPa 时,转化率和选择性趋于稳定。因此,最佳反应压力为 4.5 MPa。

2.1.2 反应温度的影响

反应温度对反应性能的影响如图2所示。从图2中可以看出,反应的选择性和转化率随温度升高都有不同程度的升高,增加了分子碰撞的频率。当温度升至 145℃ 时,温度的升高会降低选择性,温度过高会降低副反应的反应能垒,提高副产物的选择性并影响主产物。因此,最佳反应温度为 145℃。



(a) 转化率



(b) 选择性

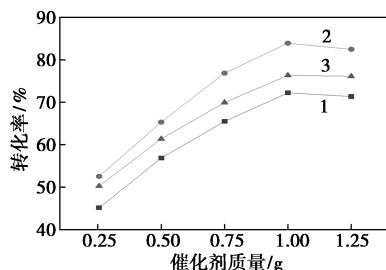
1—w(Ag)=5%; 2—w(Ag)=10%; 3—w(Ag)=15%

图2 不同温度下的转化率和选择性

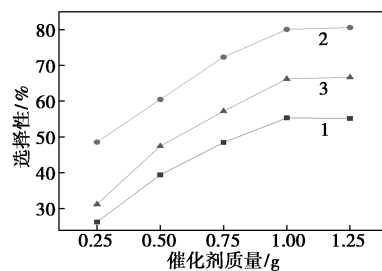
注:催化剂质量为 1 g, 转速为 350 r/min, THFA 用量为 150 mL, 反应压力为 4.5 MPa。

2.1.3 催化剂质量的影响

催化剂质量对反应性能的影响如图3所示。从图3中可以看出,催化剂质量的增加会增加整个反应体系的催化活性位点,进一步提高催化剂与反应底物的结合,从而增强转化率和选择性。当催化剂



(a) 转化率



(b) 选择性

1—w(Ag)=5%; 2—w(Ag)=10%; 3—w(Ag)=15%

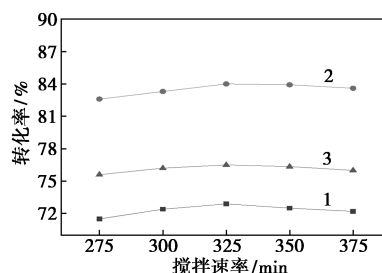
图3 不同催化剂质量下的转化率和选择性

注:反应温度为 145℃, 转速为 350 r/min, THFA 用量为 150 mL, 反应压力为 4.5 MPa。

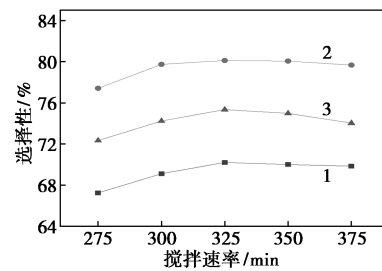
质量为 1 g 时, 反应底物与催化剂的活性位点达到平衡, 继续增大催化剂质量转化率反而有所降低, 过量的催化剂会影响反应传质过程, 阻碍了自由基转移, 因此选择催化剂质量为 1 g。

2.1.4 反应转速的影响

反应转速对反应性能的影响如图4所示。从图4中可以看出, 当搅拌速率小于 325 r/min 时, 加快搅拌速率有利于提高分子间碰撞概率, 提升催化活性, 当转速大于 325 r/min 时, 速率的增加导致一些催化剂被抛到反应器内壁上不参与反应, 致使转化率和选择性略微降低。因此搅拌速率选择 325 r/min。



(a) 转化率



(b) 选择性

1—w(Ag)=5%; 2—w(Ag)=10%; 3—w(Ag)=15%

图4 不同搅拌速率下的转化率和选择性

注:反应温度为 145℃, 催化剂质量为 1 g, THFA 用量为 150 mL, 反应压力为 4.5 MPa。

在反应中 Ag 易使环氧化物开环^[22],而 Ce 的存在让 Ag 易于吸附氧气,在催化剂表面活性位点上稳定吸附^[23]。在 Ag 质量分数较低时,大量氧气吸附在 Ag 表面,影响 THFA 在 Ag 活性位点上的吸附,致使转化率及选择性都偏低;当 Ag 质量分数过多时,过多的 Ag 活性位点会导致生成的产物再次开环降低效率,因此 Ag 质量分数为 10% 时催化效率最佳。

2.1.5 催化剂循环使用性测试

催化剂循环使用性测试结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,催化剂重复使用 5 次的稳定性良好,第 5 次时转化率和选择性分别为 73.85% 和 78.43%。下降的原因是产物为油状物,随着使用次数的增加会积累在 Ag-CeO₂/MSNs 表面的孔道中覆盖住催化活性中心,使氧空穴无法发挥作用。

表 1 催化剂重复反应次数对反应的影响

次数	1	2	3	4	5
转化率/%	83.20	81.83	80.64	79.35	78.43
选择性/%	79.87	77.96	76.13	74.94	73.85

2.2 催化产物分析

最佳反应条件下 10% Ag-CeO₂/MSNs 催化剂的产物气质联用分析结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,最佳条件下乙酸四氢糠酯的选择性可达 81.03%。

表 2 最佳反应条件下 THFA 氧化产物

峰	时间	化合物名称	分子式	分子量	选择性/%
1	1.55	2,3-二氢-4-甲基呋喃	C ₅ H ₁₀ O	86.13	2.96
2	4.54	四氢糠醇	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.13	0.42
3	4.79	γ-丁内酯	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	4.81
4	7.42	乙酸四氢糠酯	C ₇ H ₁₂ O ₃	144.17	81.03
5	14.96	5-羟甲基二氢呋喃-2-酮	C ₅ H ₈ O ₃	116.12	1.27
6	16.59	2-丁基四氢呋喃	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	6.08
7	22.67	2-甲基-1-戊烯-3-醇	C ₆ H ₁₂ O	100.16	0.53
8	23.06	辛基四氢糠基琥珀酸酯	C ₁₇ H ₃₀ O ₃	314.42	1.85
9	24.77	戊二酸戊四氢糠酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₅	286.37	1.06

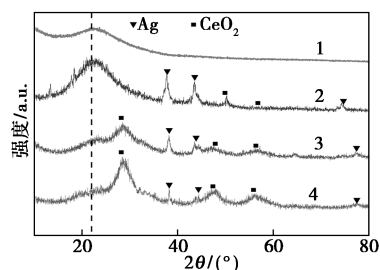
注:反应温度为 145℃,转速为 325 r/min,反应压力为 4.5 MPa,催化剂质量为 1 g。

2.3 催化剂表征与分析

2.3.1 XRD 分析

MSNs 及 Ag-CeO₂/MSNs 的 XRD 如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,载体在 20~23° 处出现 SiO₂ 的特征衍射宽峰,负载后特征峰值减弱位置不变,证明负载并未改变 SiO₂ 的结构^[24]。催化剂在 2θ 为 38.2、44.27、64.43、77.43° 处均有较强的衍射峰。分别对应于 Ag 的(111)、(200)、(311)晶面衍射(PDF 04-0783)。28.55、47.486° 及 56.35° 处出现了许多 CeO₂ 衍射峰(PDF 34-0394)。随着 Ag-CeO₂ 质量分数的变化导致衍射峰位置和强度均有所改变,证明 Ag 和 Ce 之间存在双金属协同作用。

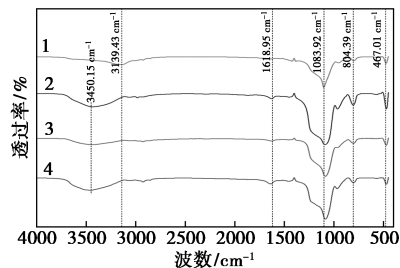


1—MSNs; 2—5% Ag-CeO₂/MSNs;
3—10% Ag-CeO₂/MSNs; 4—15% Ag-CeO₂/MSNs

图 5 MSNs 及 Ag-CeO₂/MSNs 催化剂的 XRD 图

2.3.2 FT-IR 分析

MSNs 和 Ag-CeO₂/MSNs 的 FT-IR 光谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出,467.01、804.39 cm⁻¹ 和 1 083.92 cm⁻¹ 处的吸收峰来自 MSNs 中的 Si—O—Si 和 Si—O 伸缩振动,3 139.43 cm⁻¹ 处为载体表面—OH 振动峰^[25]。负载后 Si—O 和 Si—O—Si 的振动峰未明显改变;负载后活性组分稳定吸附于载体表面,致使 3 139.43 cm⁻¹ 处载体表面的—OH 振动峰在负载后消失。负载后 3 450.15 cm⁻¹ 处出现 1 个宽吸收峰,为活性组分所含的结晶水 O—H 振动峰,侧面证明了 Ag-CeO₂ 成功负载于 SiO₂ 上。



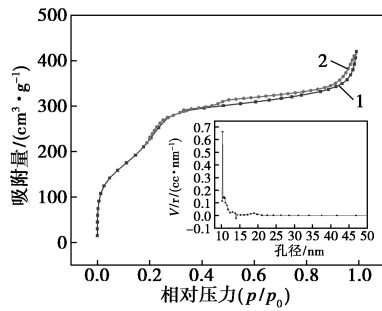
1—MSNs; 2—5% Ag-CeO₂/MSNs;
3—10% Ag-CeO₂/MSNs; 4—15% Ag-CeO₂/MSNs

图 6 MSNs 及 Ag-CeO₂/MSNs 催化剂的 FT-IR 谱图

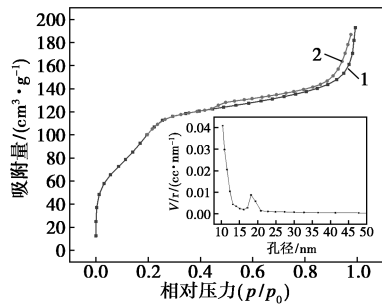
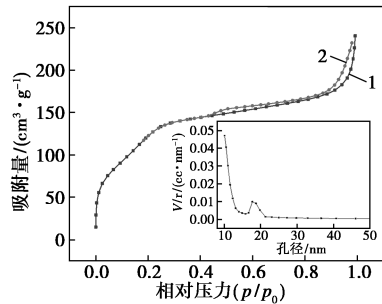
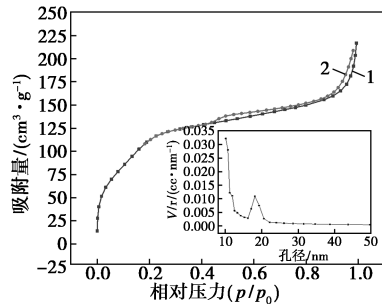
2.3.3 N₂-物理吸附分析

MSNs 及 Ag-CeO₂/MSNs 的吸脱附等温线如图

7所示。从图7中可以看出,负载前后的等温线均属于IUPAC分类中典型的IV型,表现出H3回滞环,产生了介孔材料特征性的毛细凝聚^[26-27]。负载后的催化剂相较于载体的饱和吸附量出现明显的降低,并且在较低的相对压力下滞后回路上出现额外的低阶跃,表明样品中保留了MSNs。



(a) MSNs

(b) 5% Ag-CeO₂/MSNs(c) 10% Ag-CeO₂/MSNs(d) 15% Ag-CeO₂/MSNs

1—吸附;2—脱附

图7 MSNs和Ag-CeO₂/MSNs的N₂吸附-脱附等温线和相应的孔径分布

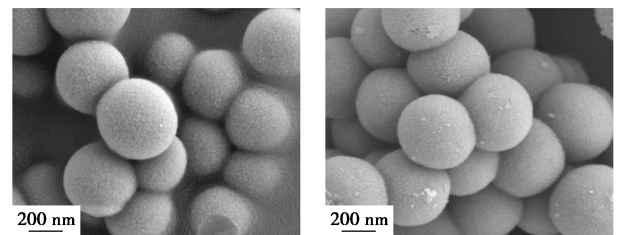
MSNs和Ag-CeO₂/MSNs表面结构特性如表3所示。从表3中可以看出,载体具有很大的比表面积和孔体积,负载后的催化剂的比表面积随着负载量的增多明显减小,孔径则相反。结合BJH孔径曲线分析,因为活性组分在MSNs表面及基质孔隙中的扩散,占据了孔道。

表3 MSNs和Ag-CeO₂/MSNs表面结构特性

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm
MSNs	959.72	0.65	13.9
5% Ag-CeO ₂ /MSNs	509.82	0.37	14.5
10% Ag-CeO ₂ /MSNs	473.74	0.33	14.2
15% Ag-CeO ₂ /MSNs	455.47	0.29	14.1

2.3.4 形貌分析

MSNs的SEM和10% Ag-CeO₂/MSNs的SEM、TEM及HAADF-STEM图如图8所示。从图8(a)中可以看出,MSNs为形状均匀的球形颗粒,表面呈绒毛状疏松多孔,颗粒的平均尺寸为453 nm。从图8(b)中可以看出,经负载后在其外表面明显可见活



(a) MSNs的SEM图

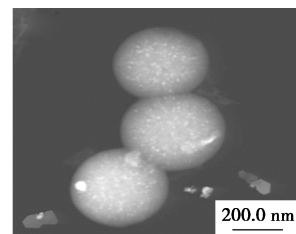
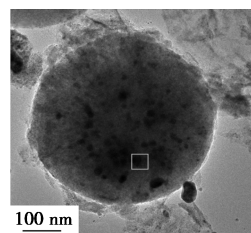
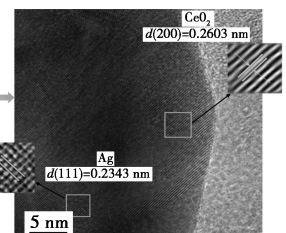
(b) 10% Ag-CeO₂/MSNs的SEM图(c) 10% Ag-CeO₂/MSNs的TEM图(d) 10% Ag-CeO₂/MSNs的HAADF-STEM图(e) 10% Ag-CeO₂/MSNs的HAADF-STEM图

图8 MSNs的SEM和10% Ag-CeO₂/MSNs的SEM、TEM及HAADF-STEM图

性组分均匀附着。从图 8(d)、图 8(e)中可以看出, MSNs 内部呈现出发散状的孔道。从图 8(d)、图 8(e)中可以看出, MSNs 无晶格条纹, 以无定形的形式存在。观察到 Ag 的 (111) 面间距为 0.237 nm, CeO_2 的 (200) 面间距为 0.260 3 nm; 与 XRD 分析的结果一致, 证实了 Ag 和 CeO_2 成功负载于 SiO_2 载体上。

2.3.5 XPS 分析

10% Ag- CeO_2 /MSNs 的 XPS 谱图如图 9 所示。以 C 1s 能级谱为参考, 从图 9(a)中可以看出, 位于 368.08 eV 和 374.18 eV 的拟合峰分别代表 Ag^+ 和 Ag^0 [28]。从图 9(b)中可以看出, Ce 3d 由多个双态 (u 和 v) 组成, 图中可看到 8 个拟合峰 [29]。分属自旋-轨道耦合的 $\text{Ce}^{4+} 3d_{3/2}$ 和 $\text{Ce}^{3+} 3d_{5/2}$ [30-31]。 Ce^{3+} 离子的形成是由于 CeO_2 的晶体结构中存在氧缺陷。从图 9(c)中可以看出, O 1s 的谱图反卷积后可识别出 3 个结合能峰, 分属 MSNs 中大量的 Si-O 以及与 Ce^{4+} 相结合的晶格氧 (O I)、表面吸附氧 (O II) 和与 Ce^{3+} 相结合的晶格氧 (O III) [32]。OI 含量最高归因于丰富的载体与少量负载的 CeO_2 , 与 Ce^{3+} 离子相结合的 O III 晶格氧含量最低。从图 9(b)中还可以看出, 峰向更高的结合能方向转移, 表明 CeO_2 上的电子向 Ag NPs 上发生转移。结合 XRD、XPS、TEM 等测试结果表明, 在 Ag- CeO_2 /MSNs 中成功合成了具有高结晶度的 Ag NPs 和 CeO_2 NPs。

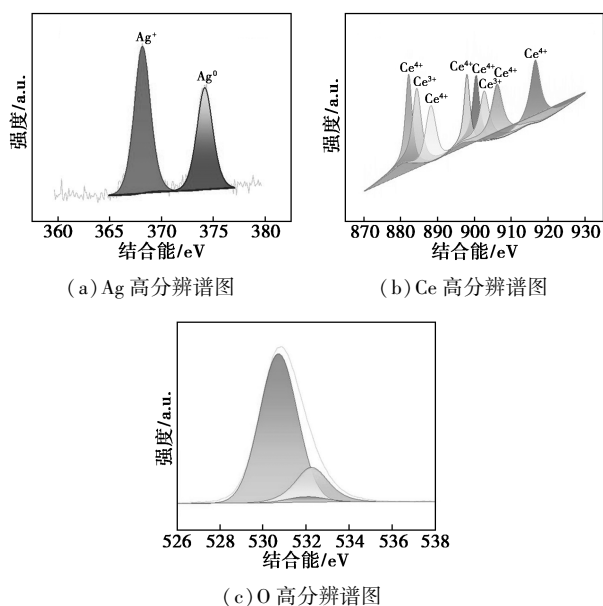


图 9 10% Ag- CeO_2 /MSNs 的 XPS 谱

2.4 催化反应机理探究

结合表征结果推测催化剂的作用机理: THFA

吸附在 Ag 活性位点上, Ag 使 THFA 的 C—C 键断裂, 开环生成 5-羟基戊醛 [22]; 5-羟基戊醛在加热和酸性条件下—OH 与 β 碳上的氢发生消去反应生成水。 Ce^{3+} 失去电子氧化变成 Ce^{4+} , 同时吸附在氧空位上的氧得到电子解离生成 O^- , 在 O^- 的作用下醛基先氧化生成酸, 而后与 THFA 发生酯化反应生成酯, 最后发生 α 裂解生成产物乙酸四氢糠酯, 同时 Ce^{4+} 得到电子还原成 Ce^{3+} 。推测反应过程如图 10 所示。

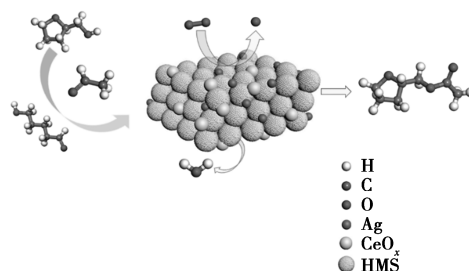


图 10 Ag- CeO_2 /MSNs 催化 THFA 生成乙酸四氢糠酯机理图

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法合成了发散状介孔二氧化硅 (MSNs), 其具有分布均匀的介孔孔道结构和较高的比表面积, 可使活性组分高度分散。通过超声浸渍法制备 Ag- CeO_2 /MSNs 负载型催化剂, 活性组分均匀负载在载体的表面及内部有利于反应物和产物的传输。

(2) 以不同 Ag 质量分数负载的 Ag- CeO_2 /MSNs 作为催化剂催化 THFA, 结果表明, Ag 质量分数为 10% 时催化效果最优, 在此基础上确定最佳反应条件为: 催化剂质量为 1 g、反应温度为 145℃、反应压力为 4.5 MPa、搅拌转速为 325 r/min。此条件下转化率为 84%, 产物选择性为 81.03%。

(3) Ag- CeO_2 /MSNs 催化剂具有良好的循环稳定性, 循环 5 次后转化率基本没有降低, 为合成糠醇酯类化合物提供一条更为绿色的路线。

参考文献

- [1] Mistri E, Bandyopadhyay N R, Ghosh S N, *et al.* Development of green composites from furfuryl palmitate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(22): 11357-11362.
- [2] 李红缨, 杨海贵, 植中强, 等. 微波辐射常压合成肉桂酸四氢糠酯 [J]. *食品科技*, 2006, (2): 58-59.
- [3] 高兴文, 曹洪恩, 宋宝安, 等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成 L-乳酸四氢糠酯 [J]. *农药*, 2005, (9): 26-28.
- [4] Abdullah S H Y S, Hanapi N H M, Azid A, *et al.* A review of bio-

- mass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70: 1040-1051.
- [5] Zhang Kaiqiang, Min J. Recent Advances in the Nanocatalysts-assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in water[J]. *ACS Omega*, 2019; 4(1): 483-495.
- [6] Liao G, Gong Y, Zhong L, *et al.* Unlocking the door to highly efficient Ag-based nanoparticles catalysts for NaBH₄-assisted nitrophenol reduction[J]. *Nano Research*, 2019, 12(10): 2407-2436.
- [7] Dutov V V, Mamontov G V, Zaikovskii V I, *et al.* The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2016, 278(1): 150-156.
- [8] Grabchenko M V, Mamontov G V, Zaikovskii V I, *et al.* Effect of the metal-support interaction in Ag/CeO₂ catalysts on their activity in ethanol oxidation[J]. *Kinetics & Catalysis*, 2017, 58(5): 642-648.
- [9] Grabchenko M V, Mamontov G V, Zaikovskii V I, *et al.* The role of metal-support interaction in Ag/CeO₂ catalysts for CO and soot oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118148.
- [10] 常苏捷. Ag/CeO₂ 催化剂体系 Ag-CeO₂ 相互作用及结构-性能关系[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [11] 莫流业, 郑小明, 叶君棣, 等. 二氧化铈促进的银铈催化剂上甲醇部分氧化制氢气的研究[C]//第十三届全国催化学术会议论文集. 甘肃兰州: 中国化学会催化委员会, 2006: 92.
- [12] 刘颖, 林雨冉, 覃佩怡, 等. 二氧化铈-银/碘化银光催化剂的制备及水中有机污染物去除性能[J]. *沈阳师范大学学报: 自然科学版*, 2021, 39(4): 390-396.
- [13] 曲振平, 张晓东, 陈丹, 等. CeO₂ 对催化剂银物种及 CO 氧化性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(7): 1605-1609.
- [14] 陈丰, 陈志刚, 刘成宝, 等. 介孔氧化铈负载纳米银材料的一步法原位合成及其催化性能研究[C]//中国材料研讨会论文摘要集. 北京: 中国材料研究学会, 2011: 123.
- [15] Zhao Z, Ma J, Li M, *et al.* Model Ag/CeO₂ catalysts for soot combustion: Roles of silver species and catalyst stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132802.
- [16] 王淑娟, 李金兵, 季生福. CeO₂ 修饰 α-Al₂O₃ 载体对银催化剂结构及性能的影响[J]. *石油化工*, 2010, 39(7): 729-735.
- [17] Verma P, Kuwahara Y, Mori K, *et al.* Plasmonic catalysis of Ag nanoparticles deposited on CeO₂ modified mesoporous silica for the nitrostyrene reduction under light irradiation conditions[J]. *Catalysis Today*, 2019, 324: 83-89.
- [18] Li X, Luo, He G. Activation of the silicic acid layer of aerosol-based C/SiO₂ particles for preparation of various functional multishelled hollow microspheres[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(18): 5164-5173.
- [19] Wang Zhao. Pherical hollow mesoporous silica supported phosphotungstic acid as a promising catalyst for α-arylstyrenes synthesis via Friedel-Crafts alkenylation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(3): 729-774.
- [20] Teng Z, Han Y, Li J, *et al.* Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol-gel/emulsion approach[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2010, 127(1-2): 67-72.
- [21] 周树田, 曲振平, 缪少军, 等. Rh/SiO₂ 中载体孔径对 CO+H₂ 催化性能的影响[J]. *石油化工* 2004, 033(z1): 867-868.
- [22] Zhao H, Fan X, Yu J, *et al.* Silver-catalyzed ring-opening strategy for the synthesis of β- and γ-fluorinated ketones[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10): 3490.
- [23] 罗孟飞, 袁贤鑫. Ag-Ce/γ-Al₂O₃ 催化剂上 CO 的氧化[J]. *催化学报*, 1995, (4): 328-331.
- [24] Qi, Wang, Estevez L, *et al.* Facile and scalable synthesis of monodispersed spherical capsules with a mesoporous shell[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(9): 2693-2695.
- [25] Khoeiini M, Najafi A, Rastegar H, *et al.* Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 12700-12707.
- [26] Wesson P J, Snurr R Q. Modified temperature programmed desorption evaluation of hydrocarbon trapping by CsMOR zeolite under cold start conditions [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 125(1-2): 35-38.
- [27] Lee S U, Kim E S, Kim T W, *et al.* Effect of silica supports on deoxygenation of methyl palmitate over mesoporous silica-supported Ni/Al catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83: 366-374.
- [28] Tao X, Zhou Y, Xu K, *et al.* Bifunctional material with organic pollutant removing and antimicrobial properties: Graphene aerogel decorated with highly dispersed Ag and CeO₂ nanoparticles [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 30(5): 1704609.
- [29] Liu S J, Tian Z H, Zhang L, *et al.* Combined cell surface carbonic anhydrase 9 and CD147 antigens enable high-efficiency capture of circulating tumor cells in clear cell renal cell carcinoma patients [J]. *Oncotarget*, 2016, 7(37): 59877-59891.
- [30] Liu H H, Wang Y, Jia A P, *et al.* Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO₂ catalysts: A reaction at Pt-CeO₂ interface[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314: 725-734.
- [31] Paparazzo E. XPS studies of damage induced by X-ray irradiation on CeO₂ surfaces[J]. *Surface Science*, 1990, 234(1): L253-L258.
- [32] Vitalii Stetsovych, Federico Pagliuca, Filip Dvořák, *et al.* Epitaxial cubic Ce₂O₃ films via Ce-CeO₂ interfacial reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(6): 866-871. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。