

不同形貌碳酸钙制备的 Pickering 乳液的稳定性研究

刘欣岚¹, 龚福忠^{1*}, 李仁才², 卢秋影³, 朱勇², 李艳琳¹, 卓民权³

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西华纳新材料股份有限公司, 广西 南宁 530103; 3. 广西化工研究院有限公司, 广西 南宁 530001)

摘要:以十二烷基硫酸钠(SDS)、硝酸镁为形貌和晶型调控剂,分别制备了方解石型球状碳酸钙(CS-CaCO₃)和文石型晶须状碳酸钙(AW-CaCO₃),并与水、橄榄油混合制备了相应的 Pickering 乳液,利用稳定性分析仪研究了颗粒形貌、粒径、用量、油水质量比等因素对 Pickering 乳液稳定性的影响。SEM 测试结果表明,CS-CaCO₃ 颗粒由类棱形纳米初级碳酸钙晶体聚集而成,平均粒径约 1.5 μm;AW-CaCO₃ 晶须长度为 12~20 μm,长径比约 15。随着碳酸钙质量分数的增大,Pickering 乳液液滴的粒径和迁移速率均减小、稳定性提高。由 AW-CaCO₃ 制备的 Pickering 乳液内部可形成网状结构而具有优异的储存稳定性。

关键词:碳酸钙;形貌调控;Pickering 乳液;稳定性;光散射法

中图分类号:TQ021.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0170-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.030

Study on stability of Pickering emulsion prepared by CaCO₃ powder with different morphology: based on light scattering method

LIU Xin-lan¹, GONG Fu-zhong^{1*}, LI Ren-cai², LU Qiu-ying³, ZHU Yong²,
LI Yan-lin¹, ZHUO Min-quan³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Huana New Material Technology Co., Ltd., Nanning 530103, China;

3. Guangxi Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Nanning 530001, China)

Abstract: Calcite-type CaCO₃ spherical particles (CS-CaCO₃) and aragonite-type CaCO₃ whisker (AW-CaCO₃) are synthesized respectively by using sodium dodecyl sulfate (SDS) and Mg(NO₃)₂ as regulators for morphology and crystal, and mixed with water and olive oil to prepare the corresponding Pickering emulsion. The effect of particle morphology, particle size, dosage of CaCO₃ powder and oil-water ratio (R_{o/w}) on the stability of prepared Pickering emulsion is studied by means of a stability analyzer. The results by SEM tests show that CS-CaCO₃ particles are spherical in morphology, which are aggregated by a large number of prism-like calcium carbonate nanocrystals and have an average size of around 1.5 μm. AW-CaCO₃ whisker has a length of around 12~20 μm and an aspect ratio of about 15. With the increasing mass fraction of CaCO₃ powder, both the droplet size and migration rate of Pickering emulsion droplets decrease, and accompanied by an increase in stability. Pickering emulsion prepared from AW-CaCO₃ can form a network structure inside and has excellent storage stability.

Key words: calcium carbonate; morphology regulation; Pickering emulsion; stability; light scattering

碳酸钙具有方解石、球霰石、文石 3 种晶型,其中方解石最稳定,文石的稳定性介于方解石和球霰石之间,而球霰石最不稳定,在水介质中容易发生晶型转化^[1]。化学方法合成的碳酸钙的晶型可通过化学手段进行调控,其颗粒形貌也可通过化学诱导方式形成球状、链状、晶须状等不同形貌^[2]。由于碳酸钙生产和应用成本低,且具有生物相容性,被广泛应用于造纸、医药和食品等行业^[3-6]。

Pickering 乳液是一种用固体粉体颗粒稳定的

乳液,与传统乳液不同之处在于其是以固体颗粒代替传统的具有两亲结构的乳化剂作为稳定剂^[7]。由于固体颗粒在油-水界面的高吸附能,使 Pickering 乳液具有良好的抗聚结能力^[8]。常用的固体粉体有纤维素纳米晶^[9]、淀粉^[10]、碳酸钙^[11]、二氧化硅^[12]等。其中,碳酸钙固体颗粒作为乳化剂具有无毒、环境友好和生物相容等优点,在医药和食品等行业有重要用途^[13]。

储存稳定性对 Pickering 乳液产品质量至关重

收稿日期:2024-03-13;修回日期:2024-11-27

基金项目:广西重点研发计划项目(桂科 AB19110043)

作者简介:刘欣岚(2000-),女,硕士生,研究方向为碳酸钙合成及其应用,2761237301@qq.com;龚福忠(1965-),男,博士,教授,研究方向为无机粉体形貌调控及应用,通讯联系人,fzong@gxu.edu.cn。

要。影响其稳定性的因素主要有颗粒形貌、粒径大小、稳定剂用量、油水比等^[14-16]。乳液稳定性的传统表征方法主要是目测法,该方法是通过观测乳液分层现象来判断其稳定性,虽简单易行,但无法表征乳液中发生的微观动态变化。TURBISCAN LAB 稳定性分析仪是一款基于静态多重光散射原理设计而成的表征乳液稳定性的专业仪器。通过分析液滴产生的散射光的强度变化可得到乳液下沉、上浮、絮凝、聚并、粒径变化等微观动态变化信息^[17]。

笔者采用液相沉淀法和碳化法分别制备了方解石型球状碳酸钙(CS-CaCO₃)和文石型晶须状碳酸钙(AW-CaCO₃),并与水、橄榄油混合制备了 Pickering 乳液。利用 XRD、SEM 等对所合成的碳酸钙进行表征,用稳定性分析仪测定了 2 种碳酸钙 Pickering 乳液的粒径变化特征和稳定性,研究了颗粒形貌、粒径、用量、油水比等因素对 Pickering 乳液稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化钙、氧化钙、碳酸钠、硝酸镁,均为分析纯;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯;二氧化碳气体(99%);超纯水(超纯水器,YY-T1-1-5L,成都优越科技有限公司生产)。

1.2 不同形貌碳酸钙的制备

将 0.25 g SDS 加入到 100 mL 0.3 mol/L Na₂CO₃ 溶液中,电动搅拌 30 min,然后加入 100 mL 0.3 mol/L CaCl₂ 溶液,生成白色沉淀。继续搅拌 10 min 后,将反应物料抽滤,滤饼用 1:1 乙醇水溶液洗涤 3 次,置于 80℃ 烘箱干燥 8 h,得到样品 A。

称取 5.6 g 氧化钙于三颈烧瓶中,加入 800 mL 超纯水,90℃ 下消化 1 h,然后加入 200 mL 0.1 mol/L Mg(NO₃)₂ 溶液,搅拌 10 min,通入 CO₂ 气体,CO₂ 流速控制为 10 mL/min,直到反应溶液的 pH 为 7,停止通入,趁热抽滤,滤饼用超纯水洗涤 3 次,置于 80℃ 烘箱干燥 8 h,即得到样品 B。

1.3 碳酸钙的表征

利用扫描电子显微镜(TESCAN MIRA LMS,捷克)和 X 射线衍射仪(BRUKER-D8,德国)对碳酸钙的形貌、晶体结构进行表征。

1.4 碳酸钙 Pickering 乳液的制备及稳定性测试

1.4.1 碳酸钙 Pickering 乳液的制备

固定乳液总质量为 20 g,按不同碳酸钙质量分数(3%、6%、9%、12%)称取一定量碳酸钙粉体加入

超纯水中,搅拌 10 min,再按不同油水质量比(1:2、1:1.5、1:1、1.5:1、2:1)加入相应的橄榄油,提高搅拌速度至 800 r/min 继续搅拌 10 min,得到 Pickering 乳液。

1.4.2 乳液稳定性测量

将所制备的 Pickering 乳液转移至玻璃测量瓶中,置于稳定性分析仪的测量室进行测定。稳定性测量原理^[17-18]:对于乳液样品,分散相浓度高且不透明,散射光主要为背散射光,背散射光强度由同侧的检测器检测。由于背散射光强度由分散相的浓度和液滴粒径决定,通过测量背散射强度的变化就可以知道样品在某一截面浓度或颗粒粒径的变化。从而对样品中的粒子由于聚结、絮凝或团聚现象造成的粒子粒径的变化及位置的变化进行实时监测,并以此来表征样品稳定性特征。

根据米氏散射理论,当光射到低透明度的物体上时,其背散射光强(I_B)与光子传输平均自由程(l^*)的平方根成反比:

$$I_B = 1/\sqrt{l^*} \quad (1)$$

其中 l^* 由下式决定:

$$l^* = 2d/[3\Phi(1-g)Q_s] \quad (2)$$

式中: Φ 为粒子体积分数; d 为粒子平均直径; g 、 Q_s 是米氏理论中的参数。表征样品稳定性特征的稳定性指数(W)计算式为:

$$W = \sum_i \{ [\sum_h |I_{Bi}(h)I_{Bi-1}(h)|] / H \} \quad (3)$$

其中: $I_{Bi}(h)$ 、 $I_{Bi-1}(h)$ 分别为测量高度为 h 时,第 i 次和第 $i-1$ 次扫描背散射光强, H 为样品高度(mm)。乳液浑浊度越高,背散射光强度越小。相同静置时间时,样品的 W 值越大,表明体系越不稳定。

乳液制备和稳定性测试均在(25±1)℃的恒定室内温度下进行。

1.5 碳酸钙 Pickering 乳液液滴微观结构观测

用滴管取 1 滴乳液置于干净的玻璃载玻片上,在光学显微镜(Leica DM500,德国 Leica 仪器有限公司生产)上观测乳液的液滴结构。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙的表征

所制备的 2 种碳酸钙的 SEM 图和 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,样品 A 为由大量大小不一的类菱形纳米颗粒组装而成的球形颗粒,平均直径约 1.5 μm。从图 1(b)中可以看出,样品

A 的 XRD 图谱与方解石标准卡 PDF#05-0586 一致,特征衍射峰的 2θ 分别为 29.4、35.9、39.4、43.1°, 分别对应 (104)、(110)、(113)、(202) 晶面^[19]。

从图 1(c)中可以看出,样品 B 为棒状碳酸钙晶须,长度约 12~20 μm ,长径比约 15。从图 2(d)中可以看出,样品 B 的 XRD 图谱与文石标准卡 PDF#41-1475 相符,特征衍射峰为 2θ 为 26.2、27.2、33.1、45.8°, 分别对应 (111)、(021)、(012)、(221) 晶面^[20]。

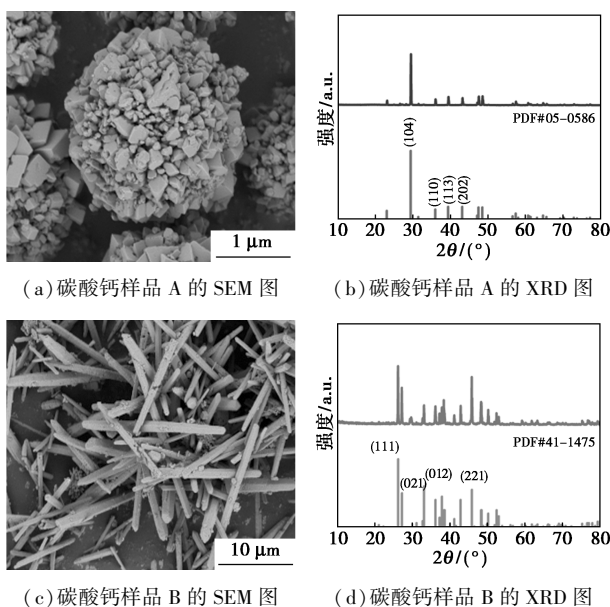


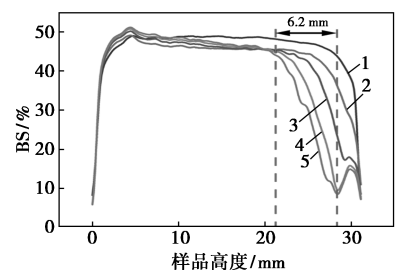
图 1 碳酸钙样品的 SEM 图和 XRD 图谱

2.2 碳酸钙 Pickering 乳液的稳定性

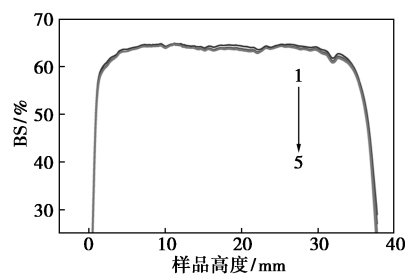
2.2.1 不同晶型和形貌碳酸钙的 Pickering 乳液的稳定性

CS - CaCO_3 Pickering 乳液和 AW - CaCO_3 Pickering 乳液在不同静置时间的背散射光相对强度与样品扫描高度 h 的关系如图 2 所示,其中, $\text{BS}\% = I_B/I_0$, I_0 为无光吸收的完全不透明物体产生的反射光的光强,碳酸钙质量分数为 6%, $R_{O/W} = 1:1$ 。由图 2(a)中可以看出,在静置过程中,由于乳液油相的析出,处于高位部分的乳液的背散射光相对强度急剧降低,随着静置时间的延长,背散射光相对强度急剧降低时对应的高度减小,该高度值越小,表明乳液析出的油相越多,乳液越不稳定。如静置时间为 4 h 时,背散射光强急剧降低所对应高度为 21.5 mm,乳液在样品池中初始高度为 27.7 mm,因此析出的油相厚度为 6.2 mm。同时,乳液静置过程中,背散射光相对强度有所减小,这是由于乳液液滴的聚并使液滴有所增大,因而背散射光强减小。由于液滴的

聚并导致油相过剩,油、水相及固相碳酸钙三者的密度不同,在重力作用下油相随着静置时间的延长而析出。从图 3(b)中可以看出,在 0~4 h 的静置过程中, $\text{BS}\% \sim H$ 关系曲线基本重合,背散射光相对强度波动较小,表明 AW - CaCO_3 Pickering 乳液液滴大小基本不变,液滴之间无聚并发生,上部没有油相析出,底部也没有水相析出,展现出很高的稳定性。同时文石型晶须状碳酸钙比方解石型球状碳酸钙更容易制备得到稳定的 Pickering 乳液。



(a) CS- CaCO_3



(b) AW- CaCO_3

1—0 h; 2—1 h; 3—2 h; 4—3 h; 5—4 h

图 2 碳酸钙 Pickering 乳液背散射扫描图谱

2.2.2 碳酸钙质量分数对 Pickering 乳液稳定性的影响

2 种不同晶型和形貌碳酸钙 Pickering 乳液的 W 值与 $w_i\%$ 的关系(油水比 $R_{O/W} = 1:1$)如表 1 所示。由表 1 可知,随着 $w_i\%$ 的增加,2 种碳酸钙 Pickering 乳液 W 值均减小,说明 $w_i\%$ 增大有利于提高乳液稳定性。对于 CS- CaCO_3 Pickering 乳液,随着碳酸钙 $w_i\%$ 的增加,上层析出的油相量越来越少, $w_i\%$ 达 12% 时,几乎无油相析出,稳定性最好。对于 AW - CaCO_3 Pickering 乳液,在所考察的质量分数范围内,样品均无油相析出,说明 AW - CaCO_3 Pickering 乳液的稳定性远高于 CS- CaCO_3 Pickering 乳液,3% AW - CaCO_3 Pickering 乳液的稳定性至少与 12% CS - CaCO_3 Pickering 乳液的稳定性相当,说明在相同油水比条件下,制备碳酸钙 Pickering 所需的文石型晶须状碳酸钙的质量比方解石型球状碳酸钙要少 1/4 以上。

表 1 不同碳酸钙质量分数 ($w_i\%$) 的碳酸钙 Pickering 乳液的 W 值 ($R_{O/W} = 1:1$)

	碳酸钙质量分数			
	3%	6%	9%	12%
CS-CaCO ₃ Pickering 乳液	9.80	4.71	2.27	1.97
AW-CaCO ₃ Pickering 乳液	2.30	1.64	1.52	0.65

2.2.3 不同油水比对碳酸钙 Pickering 乳液的稳定性影响

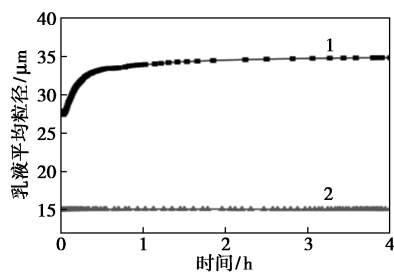
2 种碳酸钙 Pickering 乳液的 W 与油水比 $R_{O/W}$ 的关系 ($w_i\% = 9\%$) 如表 2 所示。由表 2 可知, CS-CaCO₃ Pickering 乳液 $R_{O/W}$ 对乳液稳定性影响的顺序为:1:2>1:1.5>1:1>1.5:1>2:1。AW-CaCO₃ Pickering 乳液 $R_{O/W}$ 对乳液稳定性影响的顺序为:1:2>1:5≈1:1>1.5:1>2:1。可见 $R_{O/W}$ 越大,乳液稳定性就越差。这是由于一定质量的碳酸钙所能乳化的油相的最大量是一定的,油相过多,未被乳化的过剩油就越多,上浮析出的油相越多。

表 2 不同油水质量比 $R_{O/W}$ 的碳酸钙 Pickering 乳液的 W 值 ($w_i\% = 9\%$)

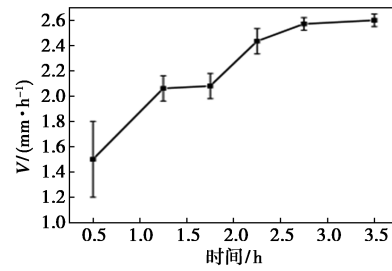
	$R_{O/W}$				
	1:2	1:1.5	1:1	1.5:1	2:1
CS-CaCO ₃ Pickering 乳液	1.97	5.91	10.97	15.98	21.37
AW-CaCO ₃ Pickering 乳液	0.65	0.77	0.79	0.92	0.97

2.3 碳酸钙 Pickering 乳液的聚集动力学

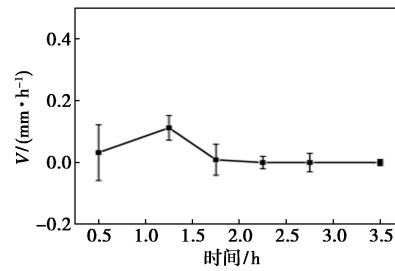
乳液的稳定性与液滴的聚并速率有关,聚并速率越快,越容易导致乳液分层。液滴聚并后变成大液滴,在重力作用下大液滴迁移速率加快。因此可以从液滴粒径的大小变化和迁移速率的大小表征乳液的稳定性,探讨乳液的稳定机理。油水比固定为 1:1 时碳酸钙 Pickering 乳液的液滴粒径与静置时间的关系及液滴迁移速率与静置时间的关系如图 3 所示。



1—方解石;2—文石
(a)乳液粒径



(b)CS-CaCO₃ 乳液



(c)AW-CaCO₃ 乳液

图 3 CaCO₃ Pickering 乳液液滴粒径和迁移速率随静置时间的变化

从图 3(a)中可以看出,在开始测试的 0.5 h 内,CS-CaCO₃ Pickering 乳液的液滴粒径随静止时间的增加而快速增大,由 27 μm 增加到 34 μm,表明此时液滴快速聚并,此后液滴粒径仅有轻微的增加。而 AW-CaCO₃ Pickering 乳液的液滴在静置的 4 h 内粒径基本无变化。

从图 3(b)中可以看出,CS-CaCO₃ Pickering 乳液液滴迁移速率随静置时间的增加而增大,由 0.5 h 时的 1.5 mm/h 增加到 2.75 h 时的最大值 2.6 mm/h,之后液滴迁移速率基本不变。由于 0.5 h 后液滴粒径仅略有增加,液滴聚并基本完成,此时液滴的迁移主要是由于液滴发生沉降所引起。根据 Stokes 沉降公式^[21]:

$$v = [2(\rho - \rho_0)gr^2]/9\eta \quad (4)$$

式中: v 为液滴沉降速率; ρ 为分散相(液滴)密度; ρ_0 为分散介质密度; g 为重力加速度; r 为液滴半径; η 为分散介质黏度。

在液滴粒径和分散介质黏度一定的情况下,迁移速率主要取决于液滴密度。液滴迁移速率随着静置时间的增加而增大,说明乳液静置过程中液滴密度增大,这是由于静置过程中液滴油相逐渐析出的缘故。由图 3(c)中可以看出,AW-CaCO₃ Pickering 乳液的液滴迁移速率远远小于 CS-CaCO₃ Pickering 乳液,在静置时间为 0.5 h 时,液滴迁移速率仅为 0.3 mm/h,为 CS-CaCO₃ Pickering 乳液液滴迁移速率的 1/5;增加至 1.25 h 时,液滴迁移速率有所增

大;至 1.75 h 时迁移速率又降到 0.1 mm/h,之后基本不变。说明 AW-CaCO₃ Pickering 乳液的稳定性远比 CS-CaCO₃ Pickering 乳液要高。

2.4 不同晶型和形貌碳酸钙 Pickering 乳液的显微镜表征

碳酸钙 Pickering 乳液的光学显微照片如图 4 所示。

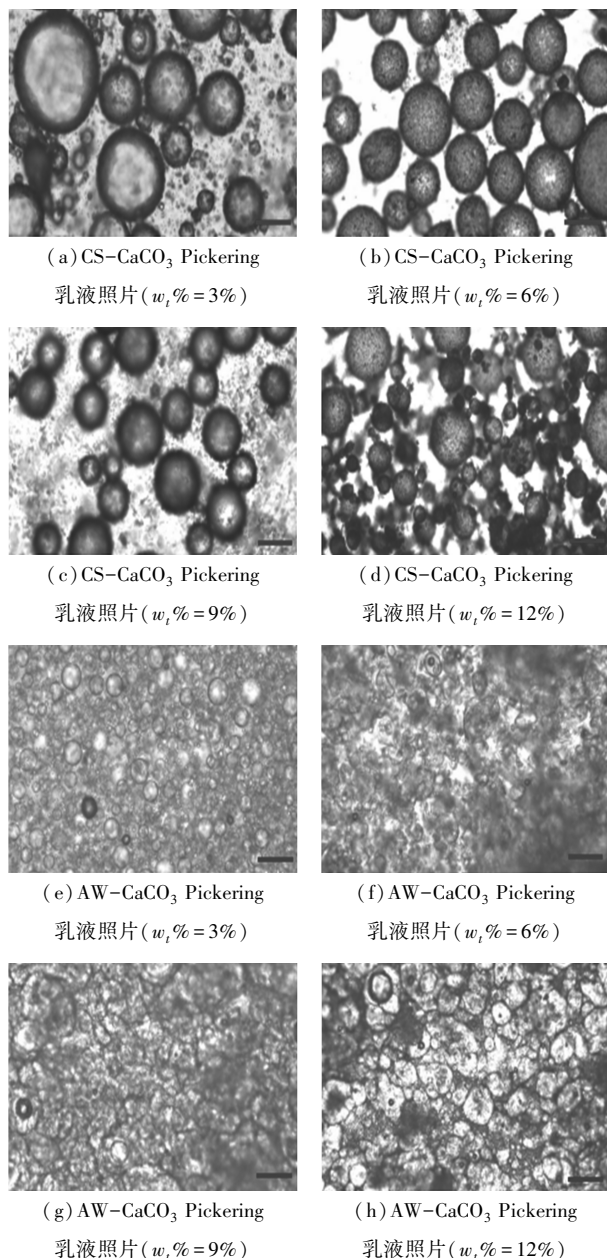


图 4 碳酸钙 Pickering 乳液的光学显微照片
($R_{O/W} = 1:1$, 比例尺为 100 μm)

由图 4(a)~图 4(d)中可以看出,CS-CaCO₃ Pickering 乳液包含大小不等的液滴,随着 $w_i\%$ 的增加,乳液液滴粒径减小,使液滴的迁移速率降低,乳液稳定性提高;同时,当 $w_i\% = 12\%$ 时,小液滴数量

明显增加,因此稳定性最高。

从图 4(e)~图 4(h)中可以看出,当 $w_i\% = 3\%$ 时,所制备的 Pickering 乳液也含大量大小不同的液滴,但液滴粒径比 3% CS-CaCO₃ Pickering 乳液的粒径小得多,因此前者的稳定性比后者高得多。当 AW-CaCO₃ $w_i\% = 6\%$ 时,液滴粒径进一步减小,且部分大液滴出现非球形情况。当 AW-CaCO₃ $w_i\% = 9\%$ 和 12% 时,大液滴变形严重,不再呈规则球形,大小液滴之间形成密堆积三维结构,乳液外观显示为半凝胶状态,因此液滴迁移阻力大,乳液稳定性高。

以上结果表明,CS-CaCO₃ Pickering 乳液和 AW-CaCO₃ Pickering 乳液的稳定机理是不同的。对于 CS-CaCO₃ Pickering 乳液,随着碳酸钙质量分数的增加,液滴粒径减小,沉降速率减小,使其稳定性得以提高。对于 AW-CaCO₃ Pickering 乳液,液滴粒径远小于 CS-CaCO₃ Pickering 乳液,而且随着碳酸钙晶须质量分数增大,液滴间可形成密堆积三维结构,乳液黏度显著增大(形成凝胶),阻止了液滴沉降,使其稳定性远远优于 CS-CaCO₃ Pickering 乳液。

3 结论

(1)以氯化钙和碳酸钠为原料、SDS 为调控剂,采用液相沉淀法制备了方解石型球状碳酸钙(CS-CaCO₃),粒径约为 1.5 μm ;以氧化钙和二氧化碳为原料、硝酸镁为调控剂,采用碳化法合成了文石型碳酸钙晶须(AW-CaCO₃),晶须长度约为 12~20 μm ,长径比为 15~20。

(2)通过光学显微镜观测了乳液的液滴结构。结果表明,CS-CaCO₃ Pickering 乳液液滴为球形,但含有大小不同的液滴,为多分散体系,随着碳酸钙质量分数的增加,液滴粒径减小,稳定性提高。AW-CaCO₃ Pickering 乳液液滴粒径远小于 CS-CaCO₃ Pickering 乳液,当碳酸钙晶须质量分数增大到 6% 以上时,大液滴出现变形,液滴间可形成密堆积三维结构,乳液呈凝胶状态。

(3)与 CS-CaCO₃ Pickering 乳液相比,AW-CaCO₃ Pickering 乳液具有更小的液滴粒径,并形成密堆积三维结构,是其稳定性远远高于 CS-CaCO₃ Pickering 乳液的原因。

参考文献

- [1] Li S Y, Lian B. Application of calcium carbonate as a controlled release carrier for therapeutic drugs [J]. Minerals, 2023, 13 (9): 1136.

- [2] Zhao D D, Williams J M, Li Z Z, *et al.* Hydration of cement pastes with calcium carbonate polymorphs [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 173: 107270.
- [3] Liang W, Ge X, Lin Q, *et al.* Ternary composite degradable plastics based on *Alpinia galanga* essential oil Pickering emulsion templates: A potential multifunctional active packaging [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257: 128580.
- [4] Ding F, Long S, Huang X, *et al.* Emerging Pickering emulsion films for bio-based food packaging applications [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2024, 42: 101242.
- [5] Sharkawy A, Rodrigues A E. Plant gums in Pickering emulsions: A review of sources, properties, applications, and future perspectives [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 332: 121900.
- [6] Tian Y, Sun F, Wang Z, *et al.* Research progress on plant-based protein Pickering particles: Stabilization mechanisms, preparation methods, and application prospects in the food industry [J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 21: 101066.
- [7] Sun Z, Yan X, Xiao Y, *et al.* Pickering emulsions stabilized by colloidal surfactants: Role of solid particles [J]. *Particology*, 2022, 64: 153–163.
- [8] Dekker R I, Velandia S F, K ibbeaar H V M, *et al.* Is there a difference between surfactant-stabilised and Pickering emulsions? [J]. *Soft Matter*, 2023, 19(10): 1941–1951.
- [9] Wang H, Zhang M, Hu J, *et al.* Sustainable preparation of surface functionalized cellulose nanocrystals and their application for Pickering emulsions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 297: 120062.
- [10] Jiang F, Zhu Y, Hu W X, *et al.* Characterization of quinoa starch nanoparticles as a stabilizer for oil in water Pickering emulsion [J]. *Food Chemistry*, 2023, 427: 136697.
- [11] Zia R, Poortinga A T, Nazir A, *et al.* Preparation of acid-responsive antibubbles from CaCO₃-based Pickering emulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 2054–2065.
- [12] 高健强, 贺拥军, 芦建华. CdS/SiO₂ 复合粒子的制备及稳定 Pickering 乳液的性能研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(5): 170–175.
- [13] Marto J, Nunes A, Martins A M, *et al.* Pickering emulsions stabilized by calcium carbonate particles: A new topical formulation [J]. *Cosmetics*, 2020, 7(3): 62.
- [14] Zhang Y X, Bao Y, Zhang W B, *et al.* Factors that affect Pickering emulsions stabilized by mesoporous hollow silica microspheres [J]. *Colloid and Interface Science*, 2023, 633: 1012–1021.
- [15] 赵文琪, 邓燕君, 朱春英, 等. 纳米粒子稳定的 Pickering 乳液及其液滴聚并动力学研究进展 [J]. *化工学报*, 2024, 75(1): 33–46.
- [16] Huang F, Liang Y, He Y. On the Pickering emulsions stabilized by calcium carbonate particles with various morphologies [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 580: 123722.
- [17] Mengual O, Meunier G, Cayre I, *et al.* Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: The TUR-BISCAN MA 1000 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 152(1): 111–123.
- [18] 崔巧枝, 姚盛宇, 龚福忠. 多重光散射技术研究乳液体系 OP-4/癸烷/盐酸的稳定性 [J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(6): 1968–1975.
- [19] Oral Ç, Ercan B. Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles [J]. *Power Technology*, 2018, 339: 781–788.
- [20] 丁文金, 刘卓齐, 陈秋菊, 等. 电石渣矿化 CO₂-可控制备碳酸钙的实验研究 [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2023, 60(4): 143–151.
- [21] Ding B, Ahmadi S H, Babak P, *et al.* On the stability of Pickering and classical nanoemulsions: Theory and experiments [J]. *Langmuir*, 2023, 39(20): 6975–6991. ■
- Chemistry, 2018, 20: 4299–4307.
- [14] 陈浩, 陈桂, 宋丹丹, 等. 高活性 Cu-ZnO@SiO₂ 纳米催化剂催化 CO₂ 加氢制甲醇 [J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(11): 122–130.
- [15] Li S, Zhang X, Bai L, *et al.* Co/ZnO/NC composites obtained by ZIF derived from Co-Zn oxides as highly efficient catalyst for reduction of *p*-nitrophenol [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 99(1): 101–108.
- [16] He Z H, Jiang C S, Wang Z Y, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to bio-fuels over Co-based bimetallic catalysts [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(9): 4558–4569.
- [17] 于欣瑞, 张金玉, 杨海兴, 等. Cu/ZnO 催化剂的金属载体相互作用及其对糠醛加氢制糠醇反应性能的影响 [J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(8): 1045–1056.
- [18] Wang W X, Li X K, Zhang Y, *et al.* Strong metal-support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO [J]. *Catalysis science & technology*, 2017, 7(19): 4413–4421.
- [19] Fu J, Sheng D, Lu X. Hydrogenation of levulinic acid over nickel catalysts supported on aluminum oxide to prepare γ -valerolactone [J]. *Catalysts*, 2015, 6(1): 1–10. ■
- (上接第 169 页)
- [8] Gebessillase M N, Raguindin R Q, Kim H, *et al.* Supported bimetallic catalysts for the solvent-free hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: Effect of metal combination (Ni-Cu, Ni-Co, Cu-Co) [J]. *Catalysts*, 2020, 10(11): 1354.
- [9] Wang H, Chen C, Zhang H, *et al.* An efficient and reusable bimetallic Ni₃Fe NPs@C catalyst for selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(10): 1599–1607.
- [10] Luo W H, Sankar M, Beale A M, *et al.* High performing and stable supported nano-alloys for the catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 1–10.
- [11] Huang X, Liu K, Vrijburg W L, *et al.* Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Fe-Re/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119314.
- [12] Han W P, Wang S J, Liu Y J, *et al.* Efficient conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran by the rational design of NiZn catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 531: 112698.
- [13] Zhao H Y, Jiang Y Y, Chen P, *et al.* CoZn-ZIF-derived ZnCo₂O₄-framework for the synthesis of alcohols from glycerol [J]. *Green*