

NiB 非晶合金的制备及其 催化噻吩加氢脱硫性能

何萍, 邓书平*, 高爽, 潘懿, 陈晓陆, 张京京
(营口理工学院化学与环境工程学院, 辽宁 营口 115014)

摘要:采用反相微乳液法和化学还原法制备了4种NiB非晶态合金和负载型NiB非晶态合金催化剂,通过XRD、H₂程序升温脱附(H₂-TPD)、XPS、SEM、TEM、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、N₂吸附-脱附对催化剂进行表征,并考察了噻吩加氢脱硫反应中催化剂的催化性能。结果表明,反相微乳液法制备的NiB-RM催化剂能有效抑制颗粒团聚,更利于保持Ni物种以Ni⁰的形态存在,活性中心数量较多,催化活性更高。负载型非晶态合金催化剂中NiB/HZSM-5-RM催化剂中Ni质量分数较高,且多数以Ni⁰的形态存在,尽管比表面积低于NiB/HMCM-22-RM,仍具有较高的催化活性,噻吩转化率达到94.8%。

关键词:非晶合金;噻吩;加氢脱硫;微乳液

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0137-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.025

Preparation of amorphous NiB alloy and its catalytic performance for thiophene hydrodesulfurization

HE Ping, DENG Shu-ping*, GAO Shuang, PAN Yi, CHEN Xiao-lu, ZHANG Jing-jing

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

Abstract: Four kinds of amorphous NiB alloy and supported amorphous NiB alloy catalysts are prepared through a reverse-phase microemulsion method and a chemical reduction method, respectively, and characterized by means of XRD, H₂-TPD, XPS, SEM, TEM, ICP-OES and N₂ adsorption-desorption. The catalytic performance of the catalysts in thiophene hydrodesulfurization is tested. Results show that NiB-RM catalyst prepared by reverse-phase microemulsion method can effectively inhibit particle agglomeration, which is more conducive to maintaining the existence of Ni species in the form of Ni⁰, with a larger number of active centers and higher catalytic activity. Among the supported amorphous alloy catalysts, NiB/HZSM-5-RM catalyst contains more Ni, and most of them exist in the form of Ni⁰. Although the specific surface area of NiB/HZSM-5-RM is lower than that of NiB/HMCM-22-RM, it still has a high catalytic activity, catalyzing thiophene to reach a conversion rate of 94.8%.

Key words: amorphous alloy; thiophene; hydrodesulfurization; microemulsion

石油产品中硫化物燃烧造成的环境污染日趋严重,世界各国都对石油燃料中硫质量分数做出了严格规定^[1-2]。催化剂辅助加氢脱硫工艺是改善油品质量的重要方法。

非晶态合金因其表面原子排列不规则,存在大量的悬空键和不饱和键,这些活性位点的存在可以促进反应物的吸附和活化,从而提升催化反应的活性,作为多相催化剂引起人们极大的兴趣^[3]。从所需的纳米粉体性质和工艺的经济性考虑,化学还原法是制备非晶合金最常用的方法,但产物存在粒径分布不均匀和易团聚等特点,影响其催化性能^[4]。

在反相(W/O)微乳液中,水相被包裹在油相内形成微小的水滴,类似“微型反应器”,广泛用于控制纳米颗粒的大小和形状^[5]。

Bahmanyar等^[6]在十六烷基三甲基溴化铵/正己醇/水的三元反相微乳液体系中,用NaBH₄化学还原乙酸镍,制备了尺寸可控的Ni-B纳米颗粒。张军等^[7]通过调变反相微乳体系中十二烷基三甲基溴化铵、正戊醇和水的含量,以NaBH₄为还原剂,制备了多形貌Ni-B非晶合金催化剂,与常规化学还原法相比,反相微乳液法所得催化剂对NaBH₄水解产氢的催化效率增大。

收稿日期:2024-05-09;修回日期:2025-01-03

基金项目:辽宁省区域创新发展联合基金(2022-YKLH-11);辽宁省教育厅科学研究经费项目(LJKZ1203);辽宁省自然科学基金联合基金(面上资助计划项目)(2023-MSLH-322)

作者简介:何萍(1985-),女,硕士,高级实验师,研究方向为纳米催化材料的制备及其选择氧化、加氢等,250628652@qq.com;邓书平(1973-),男,硕士,教授,研究方向为烃类热裂解结焦规律,通讯联系人,2429818910@qq.com。

笔者采用反相微乳液法制备了 NiB 非晶态合金和负载型 NiB 非晶态合金催化剂,并与经典化学还原法制备的 NiB 非晶态合金进行比较,以噻吩加氢脱硫为探针反应,考察制备方法和载体加入对催化剂物理化学性质及催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钾(KBH_4)、聚乙二醇 2000、环己烷、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

AL-2700X 射线衍射仪,丹东奥龙射线仪器集团有限公司生产;ICP-5000 电感耦合等离子体发射光谱仪,杭州聚光科技有限公司生产;REGULUS 8100 型扫描电子显微镜,日本日立公司生产;FEI-Talos F2005 型透射电子显微镜、ESCALAB 250Xi 光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司生产;FINESORB-3010C 全自动程序升温化学吸附仪,浙江泛泰仪器有限公司生产;RPP-2000S 荧光定硫仪,泰州市中环分析仪器有限公司生产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 化学还原法制备 NiB 非晶合金催化剂

取 49.8 mL 0.1 mol/L 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,室温下通入 N_2 保护,在剧烈搅拌下缓慢加入浓度为 2 mol/L 的 KBH_4 溶液 4.98 mL,滴加至基本无气泡放出继续搅拌 24 h 后抽滤,沉淀物用去离子水洗涤至 pH 约为 7,然后用无水乙醇洗涤并储存在无水乙醇中备用,该催化剂记为 NiB-CR。

1.2.2 反相微乳液法制备 NiB 非晶合金及负载型非晶催化剂

参考文献[8-10]中所述的反相微乳液法合成非晶态催化剂。取 49.8 mL 0.1 mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,加入 5 g 聚乙二醇 2000 搅拌,待完全溶解后向该溶液中加入 10 mL 环己烷,将混合溶液超声处理 30 min 以形成水包油反相微乳液。室温下通入 N_2 保护,边搅拌边向上述微乳液中缓慢滴加浓度为 2 mol/L 的 KBH_4 溶液 4.98 mL(负载型非晶催化剂需在上述微乳液中加入 1.6 g HMC-22、HZSM-5 载体后再滴加 KBH_4 溶液),持续搅拌 2 h 后抽滤,沉淀物用去离子水洗涤到 pH 约为 7,然后用无水乙醇洗涤并储存在无水乙醇中备用,该催化剂记为 NiB-RM(负载型非晶催化剂记为 NiB/HMC-22-RM 和 NiB/HZSM-5-RM)。

1.3 催化剂结构表征

XRD 测试:以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,管电压为 30 V,管电流为 20 mA,扫描范围为 $10 \sim 90^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。 H_2 -TPD 测试:取 100 mg 催化剂,还原气和载气流速控制在 20 mL/min,在 10% H_2/Ar 中 240°C 预处理 1 h,降至 50°C ,10% H_2/Ar 吸附 1 h 后 Ar 吹扫 30 min,最后在 Ar 中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C 脱附。XPS 测试:以 $\text{Al K}\alpha$ 为 X 射线辐射源(1 486.6 eV),使用 C1s 结合能(284.6 eV)进行校正。TEM 测试:加速电压为 300 kV,测试前,样品在无水乙醇溶液中超声分散 15 min,用喷有碳膜的铜网捞取溶液中的样品备用。SEM 测试:加速电压为 20 kV,将样品粉末固定在导电胶上测试。ICP-OES 测试:浓硝酸加热消解样品,采用标准曲线法测定。 N_2 吸附-脱附测试:测试前在 270°C 下脱气 4 h,在 77 K 下测定样品的吸脱附等温线,用 BET 公式计算比表面积。

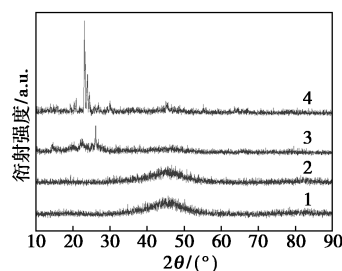
1.4 催化剂活性评价

噻吩加氢脱硫实验在高压反应釜中进行,以含硫质量分数为 300 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的噻吩正庚烷溶液为模拟油脱硫对象,在高压釜中依次加入 100 mg 催化剂和 20 mL 模拟油,将反应釜中的空气与氮气交换 3 次,然后通入 3 次氢气,继续充氢气至 2.0 MPa,在 800 r/min 的搅拌速度下加热至 260°C 反应 10 h。反应物和产物的含硫质量分数用荧光定硫仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

4 种催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,化学还原法和反相微乳液法制备的催化剂都在 2θ 约为 45° 处出现 1 个宽的弥散峰,且没有其他峰存在,此特征峰归属于 Ni 系非晶合金的特征衍射峰^[11],表明 2 种制备方法均能成功合成 NiB



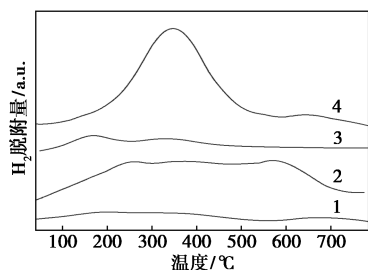
1—NiB-CR; 2—NiB-RM; 3—NiB/HMC-22-RM;
4—NiB/HMC-5-RM

图 1 4 种催化剂的 XRD 谱图

非晶合金催化剂,且纯度较高。负载后催化剂的XRD谱图上多出了载体的衍射峰, $2\theta=45^\circ$ 处弥散峰变得更宽,同时没有出现镍物种的衍射峰,表明反相微乳液法制备的负载型催化剂中,镍物种仍然以非晶态形式存在^[12]。

2.2 H₂-TPD 分析

利用H₂-TPD测定了4种催化剂对氢气的吸附性能,如图2所示。脱附峰的相对面积可用于测量吸附在催化剂表面氢吸附量,峰位置表示氢在催化剂表面的吸附状态。根据文献[13],催化剂表面中等强度(200~500℃)的吸附中心为活性中心,过强(>500℃)或过弱(<200℃)的吸附都不利于加氢脱硫反应的进行。从图2可知,NiB-RM与NiB-CR相比,中等强度吸附中心脱附峰面积显著增加,说明反相微乳液法制备的NiB非晶合金催化剂更有利于加氢脱硫反应进行。负载型催化剂中,NiB/HZSM-5-RM中等强度吸附中心脱附峰面积最大,在4种催化剂中活性中心数量最多,同样负载型催化剂的NiB/HMCM-22-RM活性中心数量较少。

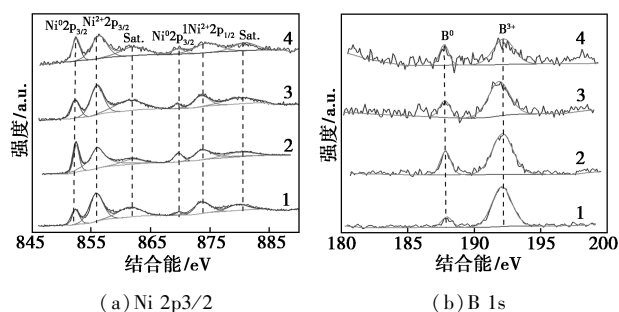


1—NiB-CR; 2—NiB-RM; 3—NiB/HMCM-22-RM;
4—NiB/HMCM-5-RM

图2 4种催化剂的H₂-TPD谱图

2.3 XPS 分析

4种催化剂的Ni 2p_{3/2}和B 1s的XPS谱图如图3所示。从图3中可以看出,NiB-RM和NiB/HZSM-5-RM中Ni物种主要以活性组分Ni⁰的形



(a) Ni 2p_{3/2} (b) B 1s
1—NiB-CR; 2—NiB-RM; 3—NiB/HMCM-22-RM;
4—NiB/HZSM-5-RM

图3 4种催化剂的XPS谱图

态(852.3 eV)存在,其余2种催化剂中Ni物种则主要以氧化态的Ni²⁺的形态(855.7 eV)存在^[14],表明反相微乳液法制备的NiB非晶合金和NiB/HZSM-5-RM催化剂有效地降低了Ni的氧化程度,保持Ni物种以金属Ni⁰的形态存在^[15-16]。B 1s谱图中,187.8 eV处的峰归属于单质B⁰,192.1 eV处的峰归属于氧化态的B物种,如B₂O₃。NiB催化剂中单质B的结合能相比于B⁰的标准结合能(187.2 eV)向高能量方向偏移了0.6 eV,这是由于部分电子从B转移给了Ni,使B处于缺电子状态,Ni处于富电子状态^[17],更有利于加氢反应。Ni的原子质量远大于B,所以Ni峰的移动不明显。

2.4 形貌分析

4种催化剂的SEM和TEM图如图4所示。从图4(a)和图4(b)中可以看出,传统的化学还原法制得的NiB非晶合金催化剂,由于化学还原时强烈放热反应引起的局部温度过高,部分颗粒出现团聚现象。反相微乳液法制备的催化剂,微乳液中存在的“微型反应器”可以预防和阻止NiB合金过快生成和团聚,同时超声波的协同作用可以清洁催化剂表面,抑制颗粒团聚^[18],颗粒分散较好。反相微乳

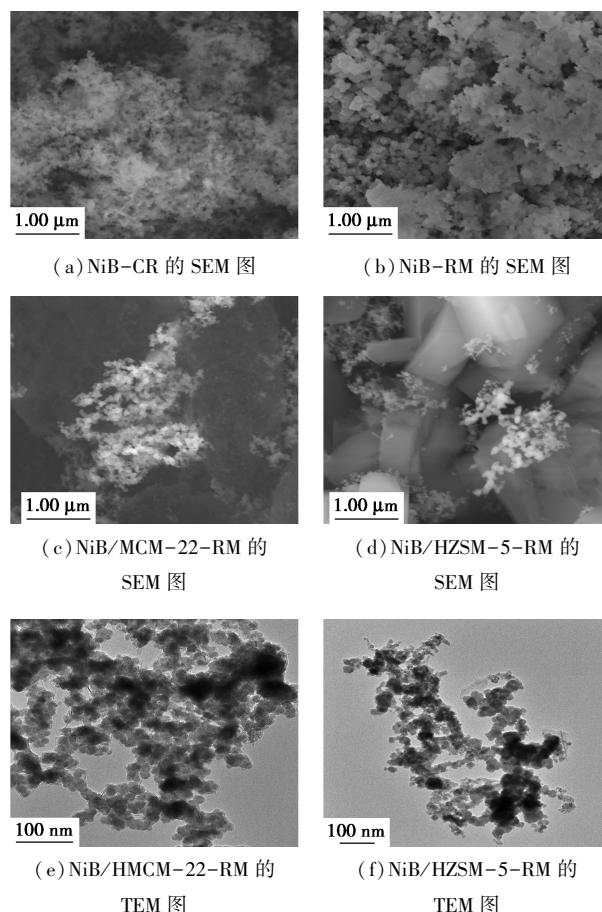


图4 4种催化剂的SEM和TEM图

法制备的负载型 NiB/HMCM-22-RM 和 NiB/HZSM-5-RM 催化剂的颗粒在载体上均匀分布,分散性进一步提高。

2.5 组成、比表面积和催化活性

4 种催化剂的组成、比表面积和催化活性如表 1 所示。

表 1 4 种催化剂的组成、比表面积和催化活性

样品	元素质量分数/%		Ni/B 摩尔比	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	噻吩转 化率/%
	Ni	B			
NiB-CR	94.39	5.64	2.50	37.2531	65.0
NiB-RM	96.58	5.93	2.33	67.0418	77.2
NiB/HMCM-22	12.12	0.96	3.08	282.3722	84.4
NiB/HZSM-15	16.92	1.25	3.00	135.9994	94.8

从表 1 中元素质量分数可以计算出 2 种方法制备的 Ni/B 非晶态合金摩尔比为 2.5:1 和 2.33:1,加入载体后 2 种负载非晶态合金催化剂 Ni/B 摩尔比约为 3:1,载体的加入导致 B 质量分数明显降低,与文献[19]中的结果一致。

从表 1 中还可以看出, NiB-RM 比表面积比 NiB-CR 大得多,这是由于反相微乳液法能有效改善颗粒的团聚,从而增大催化剂的比表面积,该结论可以从 SEM 分析结果中得到证实。NiB-RM 催化剂噻吩转化率为 77.2%,也高于 NiB-CR,这是由于较大的比表面积能暴露出更多的活性位点,在 H_2 -TPD 和 XPS 表征结果中也发现 NiB-RM 催化剂具有更多的活性组分 Ni^0 物种,从而提高了该催化剂的催化性能。

加入载体的 2 种负载型非晶态合金催化剂 NiB/HMCM-22-RM 和 NiB/HZSM-5-RM 的比表面积均在载体的影响下有较大提高。NiB/HZSM-5-RM 的比表面积小于 NiB/HMCM-22-RM,但 ICP-OES 结果显示催化剂中的 Ni 含量较高,这是由于相比于载体 HMCM-22 的二维孔道结构,载体 HZSM-5 的三维孔道结构更有利于活性组分负载^[20]。由表 1 结合 H_2 -TPD 和 XPS 表征结果可知,负载型催化剂的催化活性不完全取决于比表面积大小,活性组分 Ni^0 的质量分数对催化活性影响较大。

3 结论

与化学还原法相比,反相微乳液法制备的 NiB-RM 催化剂更有利于保持 Ni 物种以金属 Ni^0 的形态存在,中等强度吸附中心脱附峰面积较大、活性中心数量较多,且该方法能有效抑制颗粒团聚,比表面积

较大,在噻吩加氢脱硫反应中,该催化剂催化活性比化学还原法制备的 NiB-CR 催化剂高。反相微乳液制备的 2 种负载型非晶合金催化剂中, NiB/HZSM-5-RM 催化剂活性中心数量较多, Ni 质量分数较高,且多数以金属 Ni^0 的形态存在,尽管比表面积低于 NiB/HMCM-22-RM,仍具有较高的催化活性。

参考文献

- [1] Chen J X, Wu S F, Zhang X L, *et al.* Few-layered defect-rich MoS_2 nanosheets with Ni doping as catalysts for efficient hydrodesulfurization reaction[J]. *Applied Nano Materials*, 2023, 6(20): 18812-18822.
- [2] Saleh T A. Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum; Toward cleaner fuel and a safe environment[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 25: e00080.
- [3] Jiang B, Xue H R, Wang P, *et al.* Noble-metal-metalloid alloy architectures: mesoporous amorphous iridium-tellurium alloy for electrochemical N_2 reduction[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2023, 145(11): 6079-6086.
- [4] Wen M, Li L J, Liu Q Y, *et al.* The preparation of well-dispersed Ni-B amorphous alloy nanoparticles at room temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455(1/2): 510-515.
- [5] Liu X R, Tang X Q, He Y, *et al.* Microemulsion nanoreactor applied for the synthesis of iron-based catalysts for carbon nanotube formation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 666: 131325.
- [6] Bahmanyar A, Nikazar M. Size-controlled synthesis of Ni-B nanoparticles by applying statistical experimental design in reverse micelles technique[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 95(7): 1288-1296.
- [7] 张军, 李莉莉, 王修才, 等. 反相微乳液法制备纳米 NiB 非晶合金及其催化 NaBH_4 水解制氢[J]. *河南科技大学学报: 自然科学版*, 2013, 34(3): 91-95.
- [8] Guo J, Hou Y J, Yang C H, *et al.* Preparation of Ni-B amorphous alloy catalyst from nickel hydrazine complex with ultrasonic assistance[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 16(1): 86-89.
- [9] Schwuger M J, Stickdorn K, Schomacker R. Microemulsions in technical processes[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(4): 849-864.
- [10] Pileni M P. Reverse micelles as microreactors[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(27): 6961-6973.
- [11] Zhang R B, Li F Y, Shi Q J. The effects of rare earths on supported amorphous NiB/ Al_2O_3 catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 205(1/2): 279-284.
- [12] Lv Z G, Wang J M, Zhang S Y, *et al.* Highly selective hydrogenation of acetophenone over supported amorphous alloy catalyst[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(4): e5555.

(下转第 146 页)

- A critical review on paracetamol removal from different aqueous matrices by Fenton and Fenton-based processes, and their combined methods[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 134883.
- [4] Yu H, Ji J, Yan Q, *et al.* Transition metal phosphides for heterogeneous Fenton-like oxidation of contaminants in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137856.
- [5] Wu Y, Xu L, Shi J, *et al.* Cobalt ferrite/cellulose membrane inserted catalytic syringe filter for facile in-situ filtration/degradation of emerging organic pollutants in water via activating peroxymonosulfate[J]. *Materials & Design*, 2022, 220: 110817.
- [6] Wang Q, Liu C, Zhou D, *et al.* Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by single-atomic cobalt catalysts: Different reactive species at acidic and alkaline pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135002.
- [7] Grzybek G, Góra-Marek K, Tarach K, *et al.* Tuning the properties of the cobalt-zeolite nanocomposite catalyst by potassium: Switching between dehydration and dehydrogenation of ethanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 407: 364–380.
- [8] Wang D, Zhong M, Xue J, *et al.* High thermal conductive Al₂O₃@Al composites supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125199.
- [9] Shao P, Tian J, Duan X, *et al.* Cobalt silicate hydroxide nanosheets in hierarchical hollow architecture with maximized cobalt active site for catalytic oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 79–87.
- [10] Kankala R K, Tsai P Y, Kuthaki Y, *et al.* Overcoming multidrug resistance through co-delivery of ROS-generating nano-machinery in cancer therapeutics [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(7): 1507–1517.
- [11] Liu L, Li Y, Li W, *et al.* Efficient degradation of sulfisoxazole by singlet oxygen (¹O₂) derived from activated peroxymonosulfate (PMS) with Co₃O₄-SnO₂/RSBC [J]. *Environmental Research*, 2020, 187: 109665.
- [12] Huang C, Zhang C, Huang D, *et al.* Influence of surface functionalities of pyrogenic carbonaceous materials on the generation of reactive species towards organic contaminants: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404(1): 127066.
- [13] Dai T, Li C, Wang N, *et al.* Efficient degradation of azo dye by dual-doped photo-enhanced Fenton-like catalysts in magnetic suspension reactor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 104: 104.
- [14] Chen Q, Ji F, Guo Q, *et al.* Combination of heterogeneous Fenton-like reaction and photocatalysis using Co-TiO₂ nanocatalyst for activation of KHSO with visible light irradiation at ambient conditions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(12): 2440–2450.
- [15] Dhakate S R, Kumar R, Chand M, *et al.* Improved microwave absorption in light weight resin based carbon foam by decorating with magnetic and dielectric nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(45): 23476–23484.
- [16] Gholami P, Khataee A, Soltani R D C, *et al.* Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@ biochar nanocomposite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121070.
- [17] Huang H, Guo T, Wang K, *et al.* Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 758: 143957.
- [18] Atinafu D G, Jin Chang S, Kim K H, *et al.* Tuning surface functionality of standard biochars and the resulting uplift capacity of loading/energy storage for organic phase change materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 125049.
- [19] Silva N G S, Cortat L I C O, Mulinari D R. Effect of Alkaline Treatment and Coupling Agent on Thermal and Mechanical Properties of Macadamia Nutshell Residues Based PP Composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021: 1–17.
- [20] Parlayici S, Pehlivan E. Removal of metals by Fe₃O₄ loaded activated carbon prepared from plum stone (*Prunus nigra*): Kinetics and modelling study [J]. *Powder Technology*, 2017, 317: 23–30.
- [21] Guan T, Fang L, Lu Y, *et al.* A facile approach to synthesize 3D flower-like hierarchical NiCo layered double hydroxide microspheres and their enhanced adsorption capability [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 529: 907–915.
- [22] Azalok K A, Oladipo A A, Gazi M. UV-light-induced photocatalytic performance of reusable MnFe-LDO-biochar for tetracycline removal in water [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 405: 112976.
- [23] Hong P, Wu Z, Yang D, *et al.* Efficient generation of singlet oxygen (¹O₂) by hollow amorphous Co/C composites for selective degradation of oxytetracycline via Fenton-like process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 10: 129594. ■

(上接第 140 页)

- [13] 亓雪, 石秋杰, 湛伟庆, 等. Mo 对非晶态合金 Ni-B/薄水铝石催化剂上噻吩加氢脱硫性能的影响 [J]. *催化学报*, 2012, 33(3): 543–549.
- [14] Long H Y, Gao D D, Wang P, *et al.* Amorphization-induced reverse electron transfer in NiB cocatalyst for boosting photocatalytic H₂ production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123270.
- [15] Lu M H, Sun Y, Zhang P, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol catalyzed by high-loading Ni catalysts supported on SiO₂-TiO₂ binary oxides [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(4): 1513–1524.
- [16] Huang G, Sun Z C, Yu Z Q, *et al.* Supported Ni₂P catalysts derived from nickel phyllosilicate with enhanced hydrodesulfurization performance [J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 419: 37–48.
- [17] Kang Y Q, Henzie J, Gu H J, *et al.* Mesoporous metal-metalloid amorphous alloys: The first synthesis of open 3D mesoporous Ni-B amorphous alloy spheres via a dual chemical reduction method [J]. *Small*, 2020, 16(10): 1906707.
- [18] Li H, Liu J, Xie S H, *et al.* Highly active Co-B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259(1): 104–110.
- [19] 张荣斌, 李凤仪, 杨美华. 载体 γ -Al₂O₃ 和钨对非晶态 NiB 合金热稳定性的影响 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(10): 970–973.
- [20] Wei J, Ge Q J, Yao R W, *et al.* Directly converting CO₂ into a gasoline fuel [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15174. ■