

Ru 纳米颗粒包覆 ITO 纳米线热解纤维素性能研究

焦可心¹, 索军¹, 余昆明², 卜恒勇¹, 李凤仙¹, 刘意春¹, Olim Ruzimuradov³,
李才巨¹, 方东¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650031)

(2. 杭州研趣信息技术有限公司, 浙江 杭州 310000)

(3. 塔什干都灵工业大学, 乌兹别克斯坦 塔什干 100095)

摘要: 以阳极氧化铝(AAO)膜为模板, 采用真空机械压注法制备铟锡(InSn)合金纳米线(NWs), 然后采用“原位放电还原”方法在 InSn NWs 表面包覆 Ru 颗粒。随后, 将复合材料在空气中进行热处理, 合成 RuO₂/ITO NWs。最后, 在 H₂ 气氛下还原 RuO₂/ITO NWs 获得 Ru/ITO NWs。结果表明, InSn 纳米线直径约为 40 nm, 2~5 nm 的 Ru 纳米颗粒均匀地包覆在 ITO NWs 的表面。此外, 检测了所得 Ru/ITO NWs 对纤维素的催化热解性能, 所得产物为 1,6-脱水吡喃葡萄糖、乙醇醛和羟基丙酮, 对比无催化剂、ITO NWs, Ru/ITO NWs 所得产物, 可以发现 Ru/ITO NWs 催化剂减少了 1,6-脱水吡喃葡萄糖的产生, 表明 Ru 纳米颗粒加剧了热解过程中氧桥的断裂, 加速生成乙醇醛和羟基丙酮, 提高纤维素热解效率。同时对存在醚键的壬基酚聚氧乙烯醚也进行了热解分析, 结果表明 Ru/ITO NWs 对醚键的断裂起明显的催化作用, 减少中间态纤维素的产生, 实现快速热解纤维素的目的。

关键词: ITO 纳米线; Ru 纳米颗粒; 真空机械压注法; 纤维素

中图法分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1741-08

化石燃料满足了运输燃料和工业革命的能源需求。然而, 对化石燃料枯竭和全球气候变化的日益关注是寻求替代能源和碳中和能源的动力。人们的注意力已经转移到非食品木质纤维素生物质上, 它是液体燃料和化学品合成最重要的可再生能源之一, 极其丰富且随时可用, 能够满足全球燃料需求^[1]。作为化石原料的前驱体, 生物质在供暖、电力和运输的能源应用中的使用需要多步转换^[2]。来自森林, 农业和农用工业的木质纤维素生物质致力于通过热化学分解(例如热解和液化过程)生产液体燃料^[3-4]。

纤维素, 由无支链的 β -1,4-D 葡聚糖基单元组成^[5]。由于纤维素链的化学结构和空间构象, 使其具有高度的结晶化倾向, 从而具有高度的有序结构^[6]。特殊的稳定结构使得纤维素还没有被经济利用。许多关于热对纤维素结构影响的研究正在进行, 以了解控制热稳定性的热解过程, (1) 初始快速重量损失与在 251 °C 的真空条件下较少有序区域的百分比有关^[7]; (2) 非晶棉花在真空中分解的速度比结晶棉花更快^[8]; (3) 空气中的氧化降解发生在纤维素的非晶区域; (4) 初始分解发生在结晶-非晶边界^[9]。虽然对纤维

素的热降解进行了研究^[10-12], 但该过程的详细途径尚不清楚。由于纤维素的热降解是通过一系列复杂的特征发生的, 因此很难评估其热解机制。在纤维素热解过程中涉及 2 种主要的竞争途径: 一种导致左旋葡萄糖(LG)形成相对稳定的产品, 第 2 种产生乙醇醛和甲醛^[13]。添加剂的使用改变了来自纤维素来源的生物油的产品分布和组成。预处理是实际纤维素转化过程的重要工具, 可促进生物聚合物的脱水以及无水糖和呋喃的形成^[14]。因此, 使用酸(H₂SO₄ 和 H₃PO₄)降低 LG 产量, 促进左旋葡萄糖(LGO)的形成^[15], 而碱(Ca(OH)₂ 和 NH₄OH)似乎增加了 LG^[16]。

此外, 使用许多不同的固体催化剂对用于化学品生产的纤维素进行催化热解, 使用适度的温度来降低生物液体不需要的特性(聚合、高粘度、氧含量等)。催化剂包括沸石^[17], 二氧化硅^[18], 金属氧化物^[17,19]、粘土^[20]和介孔固体^[21]以及单金属催化剂如 Pt/Rh^[22-23]等。根据已有研究表明, Fe 基催化剂对酚类物质具有良好的选择性^[24-26], 密度泛函理论计算表明苯酚分子可在单个金属 Fe 表面较好的吸附; Fe 具有良好的裂解酚类中的 C-O 键的能力, 这使得 Fe 对芳烃的高选

收稿日期: 2023-06-22

基金项目: 科技部重大专项 (2021YFE0104300, MUK-2021-45)

作者简介: 焦可心, 女, 1998 年生, 硕士, 昆明理工大学, 云南 昆明 650031, E-mail: kexincos@163.com

择性^[27]。由于 Ru 与 Fe 核外电子数相同, 因此推测 Ru 纳米颗粒具有与 Fe 相似的性质。此外, 其它贵金属催化剂也被应用于纤维素的热催化反应, 例如 Pt、Rh 等。在 Pt 催化剂的存在下, 木质素可通过 2 个步骤转化为气体产物, 其中木质素通过水解分解为烷基酚和甲醛, 然后在负载型金属催化剂上将烷基酚和甲醛转化为甲烷、二氧化碳和氢气^[28]。在 Rh 金属催化剂存在的情况下, 可将木质素热解生成苯、甲苯、乙苯和丙苯、苯酚、甲酚、乙苯和丙苯酚^[23]。而 Ru 催化性能研究较少^[29], 其催化分解有机物特点还需进一步深入研究。

在生物质与可接近的催化剂表面相互作用的过程中形成有机分子。在活性位点上, 分子经历了不同类型的键的断裂。因此, 物理特性(比表面积、尺寸、孔的几何形状和体积)是催化剂的重要参数, 起着至关重要的作用。本研究中, Ru/ITO 纳米线(NWs)是通过真空机械压注-氧化方法制备, 其中机械压注通过阳极氧化铝(AAO)模板辅助。在合成 InSn NWs 阵列后, Ru 纳米颗粒通过原位放电还原方法包覆在纳米线上, 然后将 InSn NWs 在空气中氧化以形成 RuO₂/ITO NWs, 最后在 H₂/Ar 气氛下将其还原为 Ru/ITO NWs。研究了 ITO NWs、Ru/ITO NWs 对纤维素和壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)的热解催化性能。

1 实验

铝箔(Al, 99.99%, 50 mm×50 mm×0.15 mm, 清河县奥硕金属材料有限公司), 钨(In, 99.99%), 锡(Sn, 99.5%), 草酸(H₂C₂O₄·2H₂O, AR), 三氧化铬(CrO₃, AR), 磷酸(H₃PO₄, 85%), N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 三氯化钌, 三水合物(Cl₃H₆O₃Ru, 98%)以上材料均购自 Macklin 有限公司。

对 Al 箔使用典型的两步阳极氧化法来制备 AAO 模板。在阳极氧化之前, Al 箔在乙醇和丙酮的混合溶液中超声脱脂 10 min, 然后在超纯水中洗涤数次并放置在 60 °C 恒温烘箱中备用。使用自制的阳极氧化装置, 在 0 °C 使用 40 V DC 电压。电解液为 0.3 mol/L 的草酸, Al 箔作为工作电极, 石墨电极作为对电极。阳极氧化 2 h 后, 将得到的 AAO 膜迅速放入超纯水中超声清洗掉表面的电解液, 随后将 AAO 膜浸入 60 °C 的刻蚀溶液中(6vol%H₃PO₄ 和质量分数 1.8%CrO₃ 的混合溶液), 以溶解第 1 次阳极氧化产生的无序的层。在相同的条件下, 第 2 个阳极氧化过程持续 2 h 以获得高度有序的 AAO 模板。

首先, 将 In 和 Sn 在 300 °C 真空管式炉中以 9.45:1 的比例熔炼 12 h, 取出后将合金反复锤击, 并在同样

条件下熔炼数次。随后将 InSn 合金与 AAO 模板一同放置在真空机械压注装置中(合金在 AAO 模板上方), 关闭阀门并在整个机械压注过程中抽真空。将设备加热至 170 °C (InSn 合金的熔点为 149 °C) 并保持 5 min, 施加液压(约 40 MPa), 将熔融合金注入 AAO 模板的纳米通道, 从而形成 InSn/AAO 复合材料。将 InSn/AAO 样品浸入到刻蚀溶液中保持 72 h 使得 InSn NWs 从 AAO 模板中释放出来。在此期间, 每 24 h 更换一次刻蚀溶液。AAO 溶解后, 将含有 InSn NWs 的悬浮液离心 20 min。最后, 用超纯水洗涤 InSn NWs, 并在 60 °C 烘箱中干燥备用。

将先前制备的 InSn NWs (10 mg) 压成薄片(直径 1.6 cm)。将该薄片作为工作电极, 锂片为对电极, 1 mol/L LiPF₆ 溶于 EC/EMC/DMC(体积比为 1:1:1) 为电解液, 在手套箱中组装可拆卸电池。将电池放电到 0.01 V 后, 拆卸电池并将薄片电极加到含 0.05 mol/L Cl₃H₆O₃Ru 的 10 mL DMF 溶液中, 超声处理 1 h 后避光静置 24 h 以包覆 Ru 纳米颗粒在 InSn NWs 上。将得到的 Ru/InSn NWs 离心洗涤数次并在 60 °C 干燥 12 h, 随后在 300 °C 的马弗炉中煅烧 12 h, 以制备 RuO₂/ITO NWs, 最后在 250 °C 的 H₂/Ar 气氛下还原成 Ru/ITO NWs, 图 1 为 Ru/ITO NWs 的合成流程示意图。

由于电池间的电压等于正负极的电位差, 而 Li 的电极电位为 -3.04 V(Li⁺/Li vs. Standard Hydrogen Electrode, SHE), 将所组装的锂离子电池的工作放电至 0.01 V 时, 则工作电极相对于氢标准电位为 -3.03 V, 其具有很强的还原性, 可以将钌离子(Ru³⁺)还原(Ru³⁺/Ru: 0.249 V)。

将纤维素、纤维素与 ITO、纤维素与 ITO-Ru 按照 1:1 混合处理后放置于裂解样品舟中, 裂解温度为 600 °C, 裂解时间为 0.2 min (10 s)。裂解气产物采用相色谱-质谱仪(Py-GC-MS)进行测试。

色谱柱为 Rtx-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度 300 °C, 载气 He, 流速 1.0 mL/min, 分流比 40:1; 升温程序: 初始温度 40 °C 保持 3 min, 再以 10 °C/min 升温到 140 °C, 再以 20 °C/min 升温到 310 °C 保持 8 min。质谱条件: 离子源温度 230 °C, 接口温度 310 °C, 电离模式为电子轰击 (70 eV), 采集时间为 1~28 min, 扫描范围为 29~600 m/z。

2 结果与讨论

使用 X 射线衍射验证了 Ru/InSn NWs、RuO₂/ITO NWs 和 Ru/ITO NWs 的晶体结构, 如图 2 所示, 使用预放电-电沉积法将 Ru 纳米颗粒包覆在 InSn NWs 上后, 除了具有典型的四方结构 In (JCPDS 05-0642) 金属

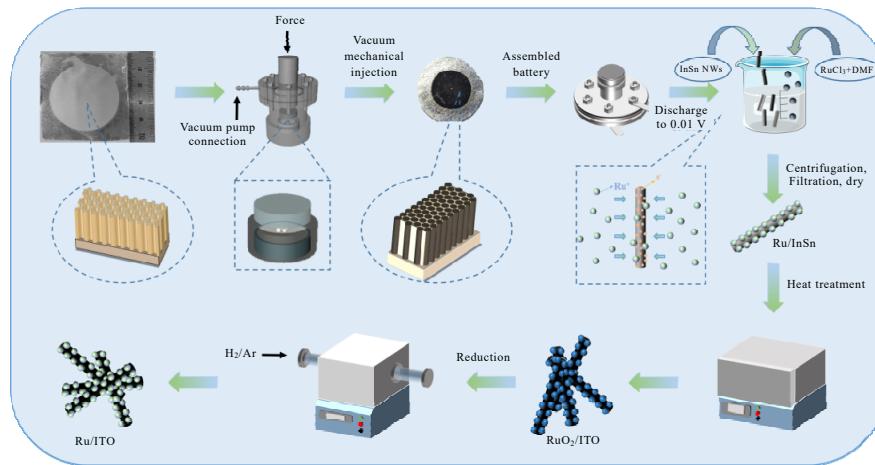


图 1 Ru/ITO NWs 的合成流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of synthesis process of the Ru/ITO NWs

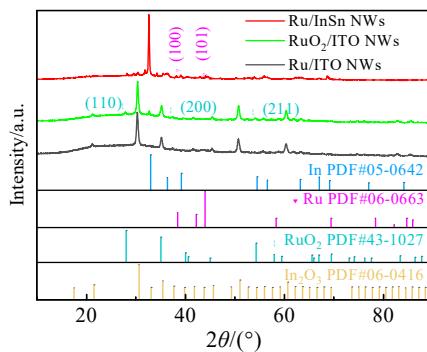


图 2 每个步骤制备的纳米线的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of nanowires (NWs) prepared at each step

外, Ru 的 3 个特征峰也匹配为六方结构的 Ru (JCPDS 06-0663), 对应于(100)、(002)和(101)平面, 表明 Ru 纳米颗粒已经成功制备。由于 In 和少量 Sn 的合金化, Sn 原子掺入到 In 的晶格中, 但不会引起 In 晶格大的变化, 整个 InSn 图谱还是匹配到金属 In 中。在空气中 300 °C 热处理后, InSn NWs 已经转变为 ITO NWs, 同时 Ru 也转变为 RuO₂。RuO₂/ITO NWs 的大部分衍射峰都归属到 In₂O₃ (JCPDS 06-0416), 而在 2θ=27.8°、35.1° 和 54.1° 三处的衍射峰为 RuO₂ (JCPDS 43-1027) 的(110)、(101) 和(211)晶面。随着金属纳米颗粒尺寸的减小, 其熔点也会大幅度降低, 比如 Ag 纳米颗粒尺寸为 3.5 nm 时, 其熔点便从 961 °C 下降到 112 °C^[30-31]。为了将 RuO₂ 还原成 Ru, 将 RuO₂/ITO NWs 在 H₂/Ar 气氛下煅烧, 样品中没有观察到 RuO₂ 的上述 3 个特征峰, 表明 RuO₂ 被成功还原, 没有 Ru 的特征峰可能是因为纳米颗粒分布均匀且尺寸较小。

图 3 为 AAO 模板和纳米线的 SEM 形貌。图 3a 显示了 AAO 模板的顶视图, 可以观察到纳米孔孔径约为 40 nm。将 InSn 合金通过真空机械压注法注入到 AAO 通道后形貌如图 3b 所示, 可以清楚的观察出合金已经覆盖了 AAO 模板表面, 但是由于表面不平整, AAO 的表面受力不均, 有部分孔未被填充。图 3c 是将 InSn/AAO 化学刻蚀 6 h 得到的 InSn NWs 阵列, 可以看到溶出的 InSn 合金纳米线。随着刻蚀时间的增加 (72 h), InSn NWs 从 AAO 中释放出来, 表面光滑没有被刻蚀液破坏 (图 3d)。图 3e 和 3f 是 Ru/ITO NWs 及其局部放大图。在经过 300 °C 的空气中煅烧处理和 250 °C 的还原热处理后, Ru/ITO 复合材料依旧保持纳米线的结构, 而 InSn 合金的熔点只有 149 °C, 这说明 Ru 纳米颗粒的均匀包覆和强力附着保持了 InSn NWs 高温转变过程中的形貌。EDS 元素面扫描分析证明了 Ru、In₂O₃ 和 SnO₂ 的形成。

TEM 分析进一步用来研究各阶段纳米线及其复合材料的形貌和结构, 图 4a 给出了制备的 InSn 合金纳米线, 对方框区域放大观察其 HRTEM 图像 (图 4b), 晶格条纹清晰可见, 图 4c 中相对应的 FFT 模式进一步揭示了 InSn NWs 具有典型的 In (011) 晶格间距为 0.278 nm。在使用预放电-电沉积法包覆 Ru 后, 如图 4d 所示, Ru 纳米颗粒均匀分散且紧密附着在纳米线表面。对单颗 Ru 纳米颗粒放大来分析 HRTEM 图像 (图 4e), 与六方 Ru 的衍射图匹配, 对应 (100)、(010) 和 (110) 3 个晶面, 其中 (010) 的晶格间距为 0.239 nm。图 4g 为 Ru/ITO NWs 的 TEM 照片, 在 ITO NWs 上观察到 Ru 纳米颗粒的轻微团聚。在放大 Ru 纳米颗粒中只能看到贯穿整个晶粒的晶格条纹 (图 4h), 对方框区域进行

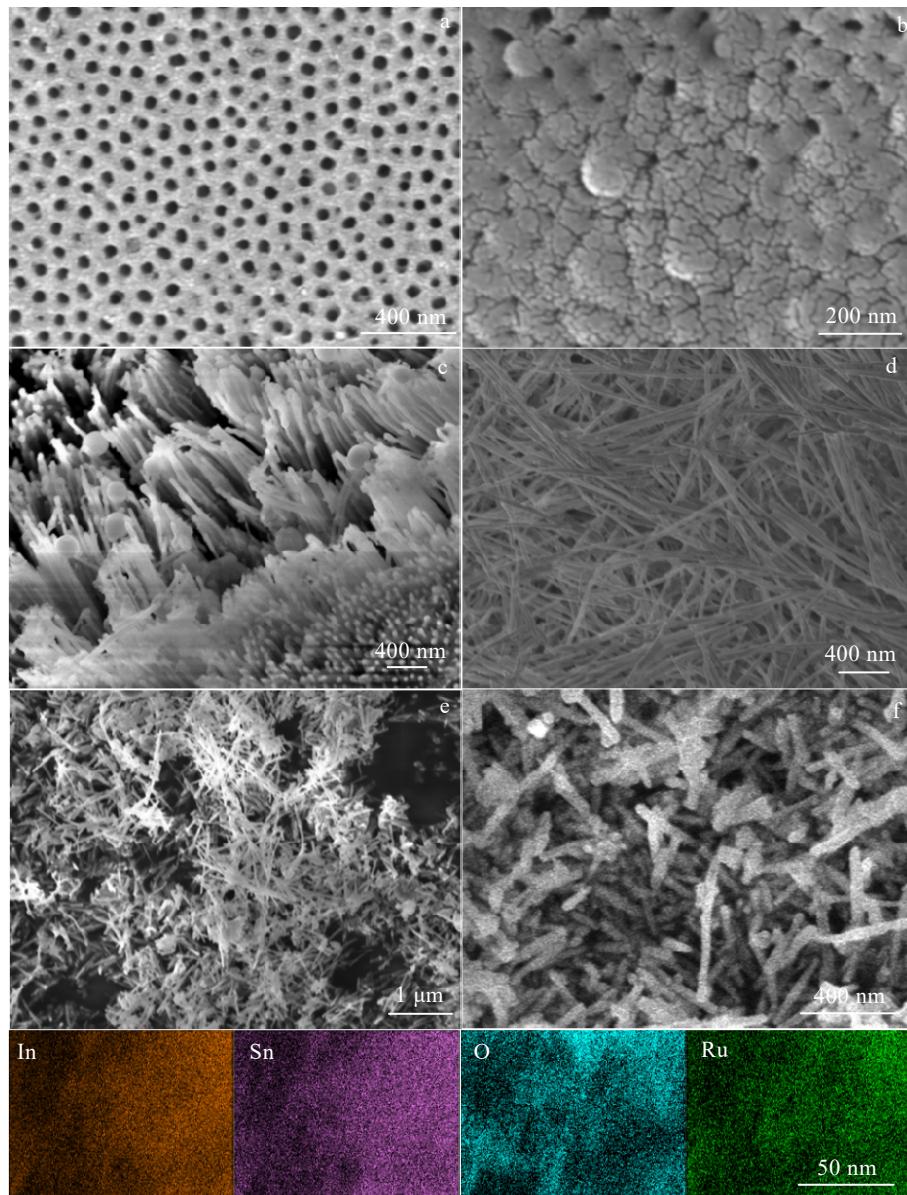


图 3 AAO 模板的顶视图; InSn/AAO 复合材料的 SEM 照片; InSn/AAO 复合材料在刻蚀液中浸泡 6 h 的 SEM 形貌; 从 AAO 模板释放的 InSn NWs 阵列; Ru/InSn NWs SEM 形貌及其相对应的 EDS 元素面扫描分析

Fig.3 Top view of the AAO template (a); SEM image of InSn/AAO composite (b); SEM morphology of InSn/AAO composite immersed in etching solution for 6 h (c); InSn NWs array released from AAO template (d); SEM morphology and corresponding EDS element mappings of Ru/InSn NWs (e); magnified image of the Ru/ITO NWs (f)

FFT 后, 0.204 nm 的晶格条纹对应于六方 Ru 的(101)晶面。TEM 结果表明, 尽管热处理的温度已经远远超过合金纳米线的熔点, 但通过预放电-电沉积方法能够将 Ru 纳米颗粒均匀包覆在纳米线上, Ru/ITO NWs 被成功制备。

Ru/ITO NWs 的元素价态由 XPS 分析。图 5a 显示了全光谱, 表明样品中存在 In、Sn、O 和 Ru 元素。图 5b 是 Ru/ITO NWs 的 C 1s 轨道峰和 Ru 3d 轨道峰相重叠的精细谱, C 1s 的 284.8、286.7 和 288.6 eV 三处峰分别归

因于 C-C、C=O-C 和 C=O 键。Ru 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的峰值为 280.2 和 284.1 eV, 表明 Ru 以金属(0 价态)的形式存在^[32], 而同样存在的 281.2 和 285.7 eV 的两处峰被分配到 Ru^{4+} , 随着 Ru 纳米颗粒的尺寸的减小, 在室温下表面容易被氧化^[33]。图 5c 显示 O 1s 在 530.1 和 531.5 eV 处的特征峰, 分别归属于 ITO 中的晶格氧, 另一个峰归属于吸附的氧气。由图 5d 可知 In 分离良好的自旋轨道 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 显示结合能为 444.6 和 452.1 eV, 自旋能量

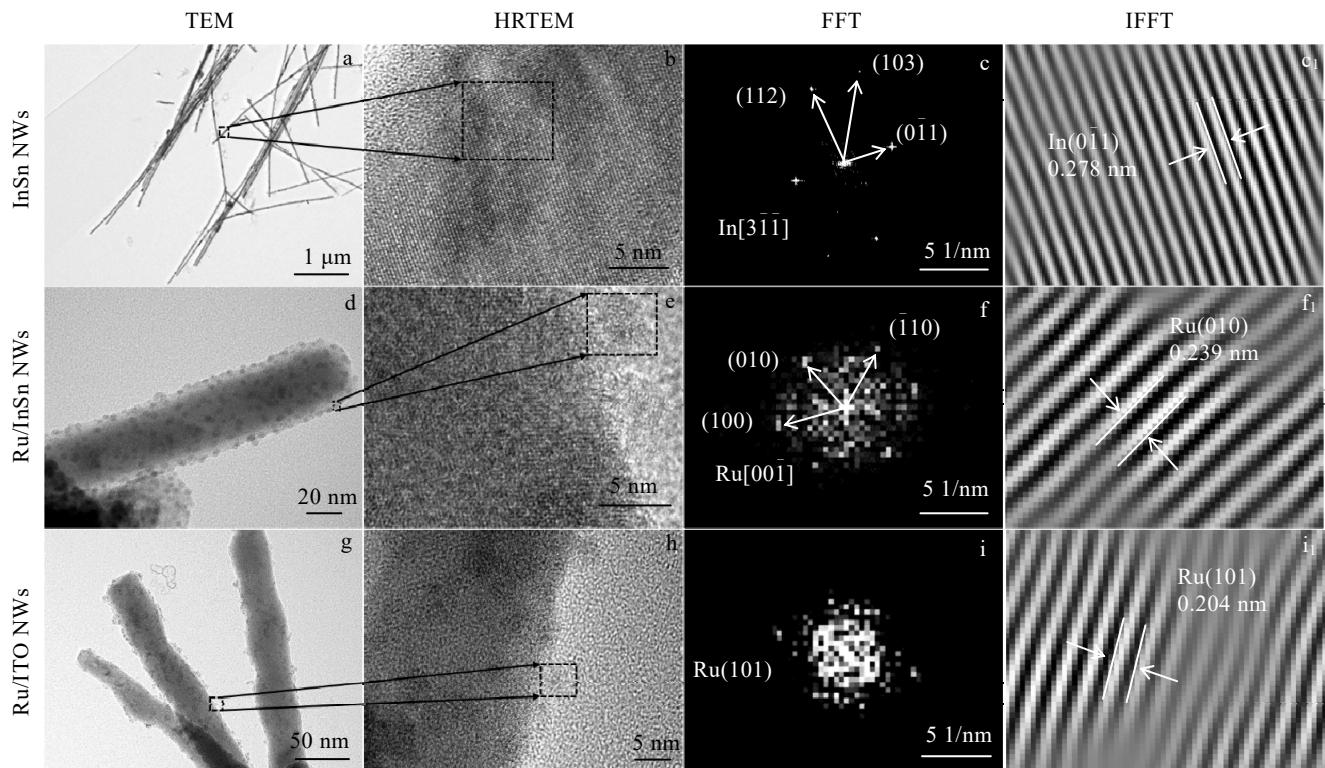


图 4 InSn NWs、Ru/InSn NWs、Ru/ITO NWs 的 TEM 和 HRTEM 照片以及相应的 FFT 和 IFFT 模式

Fig.4 TEM (a, d, g) and HRTEM (b, e, h) images and corresponding FFT (c, f, i) and IFFT (c₁, f₁, i₁) patterns of InSn NWs, Ru/InSn NWs, and Ru/ITO NWs

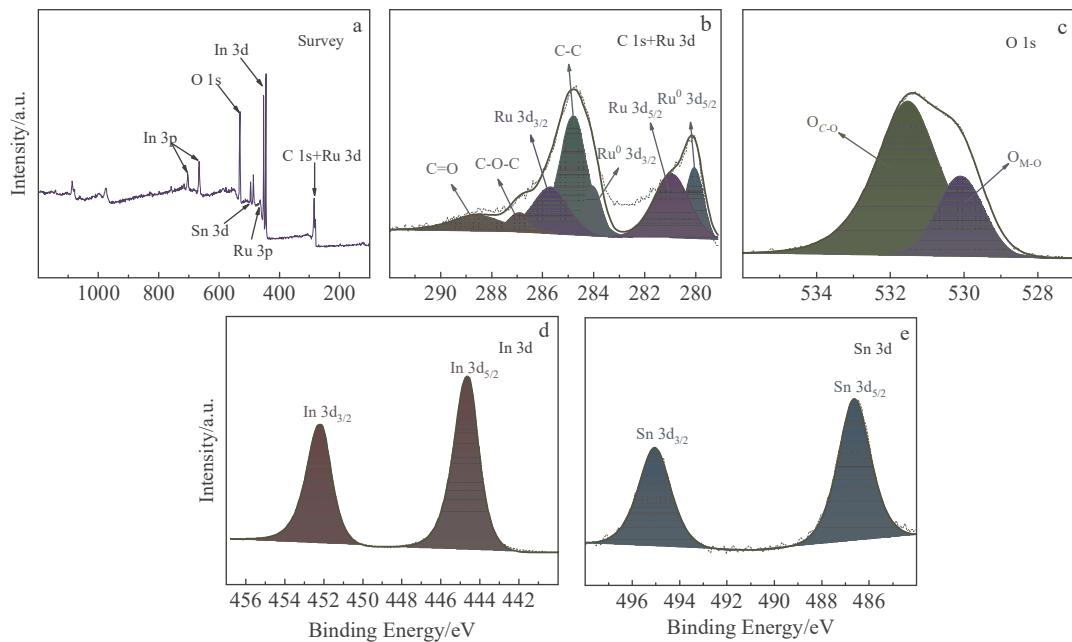


图 5 Ru/ITO NWs 的 XPS 全谱及 C1s+Ru 3d、O 1s、In 3d 和 Sn 3d 谱

Fig.5 XPS spectra of Ru/ITO NWs: (a) survey, (b) C 1s+Ru 3d, (c) O 1s, (d) In 3d, and (e) Sn 3d

分离为 7.5 eV, 与 In^{3+} 一致, 表明 In_2O_3 存在^[34]。图 5e 是 $Sn\ 3d$ 光谱的 2 个特征峰, 分别位于 486.3 和 495.1 eV, 8.8 eV 的自旋能量分离也与 Sn^{4+} 相同, In_2O_3 和 SnO_2 的存在也证明 ITO 的成功制备^[35]。

为了探索 Ru/ITO NWs 的热催化性能, 将催化剂与纤维素混合, 在一定条件下, 对纤维素的热转化有明显作用。图 6 是纤维素裂解产物的质谱图, 可以观察到乙醇(图 6a)、羟基丙酮(图 6b)和 1,6-脱水吡喃葡萄糖(图 6c)的出现。进一步提取 3 种产物的总离子流图(total ion chromatography, TIC), 如图 7 所示, 将纯纤维素、纤维素-ITO NWs 和纤维素-Ru/ITO NWs 分别热解做对比, 可以从中观察到三者的主要区别为添加了 Ru/ITO NWs 催化剂的纤维素, 产物中的 1,6-脱水吡喃葡萄糖的相对含量由 76.4% 降低至 33.5%, 乙醇醛和羟基丙酮的相对含量分别从 13.5% 和 10.0% 增加至 37.2% 和 29.3%(表 1)。同时, 添加了 Ru/ITO NWs 催化剂的纤维素峰面积明显减小, 纤维素含量有所下降, 说明 Ru/ITO NWs 催化剂能够使得纤维素中的醚键断裂, 加速了纤维素的分解。通常纤维素热解分为 2 步, 首先转变为活性的熔融态中间体(中间态纤维素), 然后通过解聚和开环生成左旋葡萄糖、5-羟甲基糠醛、羟基乙醛等重要的化工原料。在这两步转变中, 主要涉及低温段氢键网络的断裂和中间态纤维素的生成, 以及高温段的解聚和吡喃环的开环反应, Ru/ITO NWs 催化剂能够减少

中间态纤维素(1,6-脱水吡喃葡萄糖)的产生, 提升热解效率。另外, 纤维素的热解产物有二氧化碳。

为了验证 Ru/ITO NWs 催化剂是否存在对醚键断裂作用的类似机制, 将纤维素换成 NPEO 进行热解试验, 试验条件保持一致。如图 8a 所示, 在将 NPEO 与 Ru/ITO NWs 催化剂混合后的 TIC 图产生明显变化。经过对比 3 个样品的热解结果, 在图 8b 中 1、2、3 处有明显的区别, 其它峰没有明显的变化。保留时间为

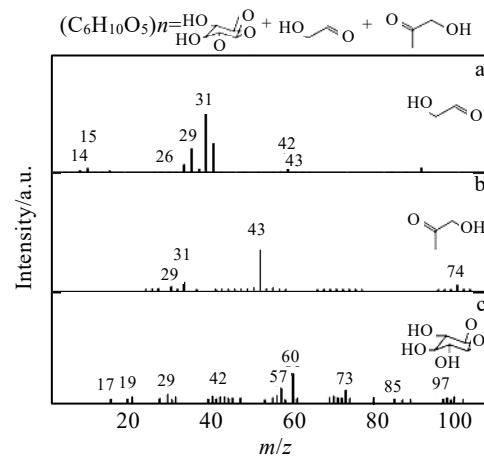


图 6 纤维素裂解产物的质谱图

Fig.6 Mass spectrogram of cellulose pyrolysis products: (a) glycolaldehyde (CAS:141-46-8), (b) hydroxyacetone (CAS:116-09-6), and (c) 1,6-anhydropyranose (CAS:498-07-7)

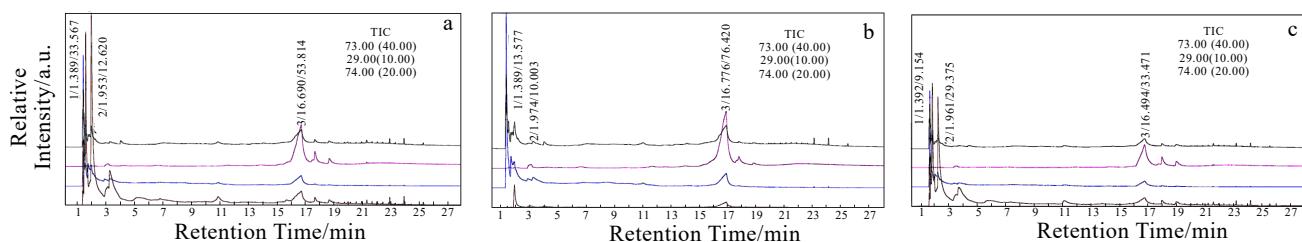


图 7 纤维素、纤维素-ITO NWs 和纤维素-Ru/ITO NWs 热解的 TIC 图

Fig.7 TIC spectra of pyrolysis of cellulose (a), cellulose-ITO NWs (b), and cellulose-Ru/ITO NWs (c) (red: cellulose extraction ion diagram, blue: glycolaldehyde extraction ion diagram; brown: hydroxyacetone extraction ion diagram)

表 1 热解产物相对含量

Table 1 Relative content of pyrolysis products (ω/%)

Pyrolysis product	1,6-anhydropyranose	Glycolaldehyde	Hydroxyacetone
Cellulose	76.4	13.5	10.0
Cellulose-ITO NWs	53.8	33.6	12.6
Cellulose-Ru/ITO NWs	33.5	37.2	29.3

1.75 min 时, 产生的峰 1 为含醇化合物(2-乙基-4-甲基-1-戊醇), 保留时间 1.88 min 时产生的峰 2 位置为 1,4-二恶烷。同时, 在未添加催化剂的 NPEO 和加入 ITO NWs 催化剂的 2 份样品的 TIC 图中没有观察到 NPEO 转化为其他物质。而在 15.4 min 的峰 3 处, NPEO 分解为壬基苯酚, 上述 3 种产物的质谱图如图 8c 所示。结果表明, Ru/ITO NWs 能够催化 NPEO 的热解, 尤其是 Ru 纳米颗粒的存在对醚键的断裂起到关键作用。

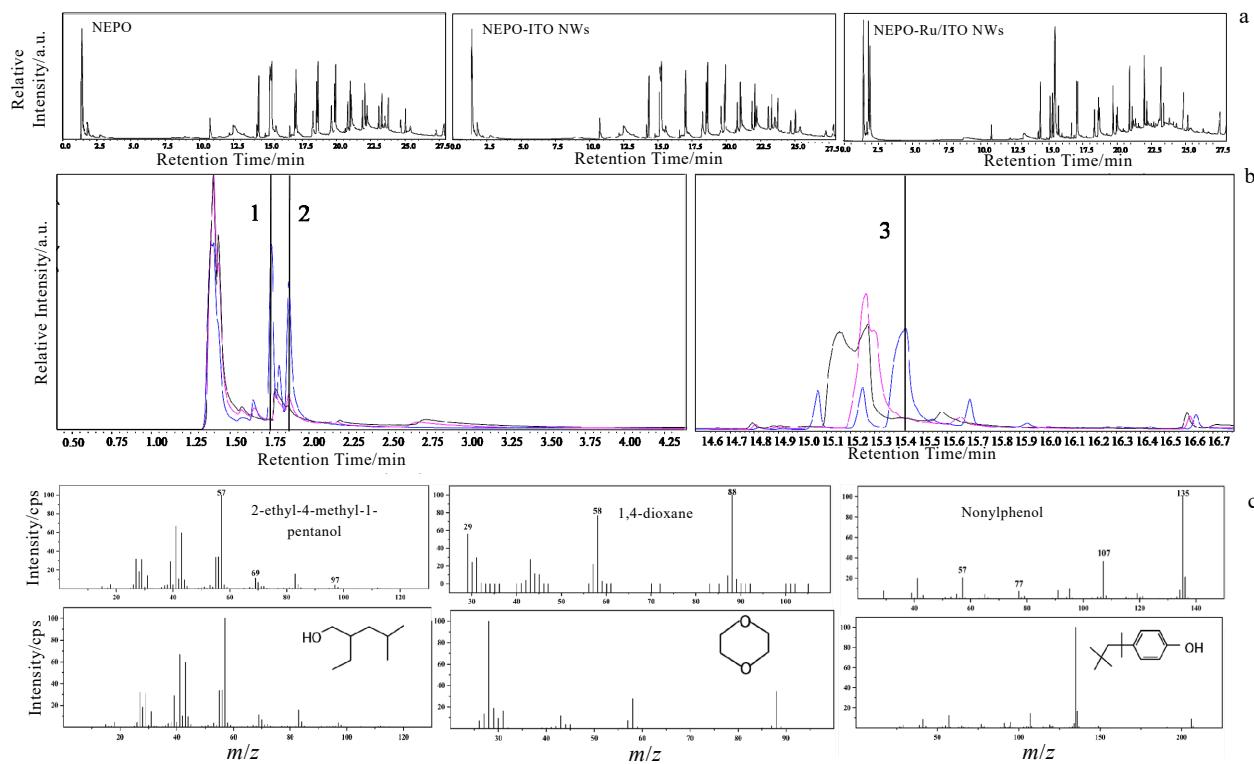


图 8 NPEO、NPEO-ITO NWs 和 NPEO-Ru/ITO NWs 热解的 TIC 图; NPEO、NPEO-ITO NWs 和 NPEO-Ru/ITO NWs 热解产物对局部放大图; 3 种热解产物 2-乙基-4-甲基-1-戊醇、1,4-二恶烷、壬基苯酚的质谱图及相对应的标准质谱图

Fig.8 TIC spectra of pyrolysis of NPEO, NPEO-ITO NWs, and NPEO-Ru/ITO nanowires (a); local enlargement comparison of pyrolysis products from NPEO, NPEO-ITO nanowires, and NPEO-Ru/ITO nanowires (b); mass spectra and corresponding standard mass spectra of 2-ethyl-4-methyl-1-pentanol, 1,4-dioxane, and nonylphenol (c)

3 结 论

1) 通过真空机械压注, 预放电-电沉积和热处理方法合成了 Ru/ITO NWs。Ru 纳米颗粒均匀包覆在 InSn NWs 表面上, 经过空气和 H_2/Ar 气氛下的煅烧处理后, Ru 纳米颗粒轻微聚集, 同时 InSn NWs 转化为 ITO NWs。

2) 通过对比无催化剂、ITO NWs 催化剂和 Ru/ITO NWs 催化剂三者对纤维素和 NPEO 的热转化过程, 证明 Ru 纳米颗粒的存在对醚键的断裂起关键作用, 进一步加速分解纤维素和 NPEO。

3) 首次将 Ru 纳米颗粒包覆在 ITO NWs 上, 该方法可以扩展到 ITO NWs 上其他贵金属和过渡金属的包覆工程上。

参考文献 References

- [1] Zhang L, Liu R H, Yin R Z *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2013, 24: 66
- [2] Collard F X, Blin J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2014, 38: 594
- [3] Jahirul M, Rasul M, Chowdhury A *et al. Energies*[J], 2012, 5(12): 4952
- [4] Carrier M, Joubert J E, Danje S *et al. Bioresource Technology*[J], 2013, 150: 129
- [5] Łojewska J, Miśkowiec P, Łojewski T *et al. Polymer Degradation and Stability*[J], 2005, 88(3): 512
- [6] Zhao H, Kwak J, Conradzhang Z *et al. Carbohydrate Polymers*[J], H2007, 68(2): 235
- [7] Basch A, Lewin M. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*[J], 1973, 11(12): 3071
- [8] Chatterjee P K, Conrad C M. *Textile Research Journal*[J], 1966, 36(6): 487
- [9] Broido A, Javier-Son A, Ouano A *et al. Journal of Applied Polymer Science*[J], 1973, 17(12): 3627
- [10] Zeriouh A, Belkhir L. *Thermochimica Acta*[J], 1995, 258: 243
- [11] Bigger S W, Scheirs J, Camino G. *Polymer Degradation and Stability*[J], 1998, 62(1): 33
- [12] Wu Y, Dollimore D. *Thermochimica Acta*[J], 1998, 324(1-2): 49
- [13] Pedersoli Júnior J L. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2000, 78(1): 61
- [14] Antal M J J, Varhegyi G. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 1995, 34(3): 703

- [15] Mosier N, Wyman C, Dale B *et al.* *Bioresource Technology*[J], 2005, 96(6): 673
- [16] Dobe G, Rossinskaja G, Telysheva G *et al.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 1999, 49(1): 307
- [17] Shaik S M, Sharratt P N, Tan R B H. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2013, 104: 234
- [18] Fabbri D, Torri C, Baravelli V. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2007, 80(1): 24
- [19] Choi S S, Kim M C, Kim Y K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2011, 90(1): 56
- [20] Lu Q, Xiong W M, Li W Z *et al.* *Bioresource Technology*[J], 2009, 100(20): 4871
- [21] Rutkowski P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2012, 98: 115
- [22] Yamaguchi A, Mimura N, Segawa A *et al.* *Journal of the Japan Petroleum Institute*[J], 2020, 63: 221
- [23] Yamaguchi A, Watanabe T, Saito K *et al.* *Molecular Catalysis*[J], 2019, 477 : 6
- [24] Dai L L, Zeng Z H, Yang Q *et al.* *Fuel*[J], 2020, 279: 118532
- [25] Saracoğlu E, Uzun B B. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42: 21476
- [26] Dai L L, Zeng Z H, Tian X J *et al.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2019, 143: 104691
- [27] Hong Y, Hensley A, McEwen J S *et al.* *Catalysis Letters*[J], 2016, 146: 1621
- [28] Aritomo Y, Naoki M, Atsushi S *et al.* *Journal of the Japan Petroleum Institute*[J], 2020, 63: 221
- [29] Zhang J, Li C Y, Yuan H R *et al.* *Renewable Energy*[J], 2022, 184: 280
- [30] Torri C, Lesci I G, Fabbri D. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*[J], 2009, 85(1-2): 192
- [31] Castro T, Reifenberger R, Choi E *et al.* *Physical Review B Condens Matter*[J], 1990, 42(13): 8548
- [32] Kim N H, Kim J Y, Ihn K J. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2007, 7(11): 3805
- [33] Zhang C, Yin H, Bai X *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2023, 666: 131311
- [34] Li T S, Xiang C L, Chu H L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 906: 164380
- [35] Sun L D, Huang D S, Liu W *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2012, 549: 441

Pyrolysis Properties of Cellulose by ITO Nanowires Coated with Ru Nanoparticles

Jiao Kexin¹, Suo Jun¹, Yu Kunpeng², Bu Hengyong¹, Li Fengxian¹, Liu Yichun¹, Olim Ruzimuradov³, Li Caiju¹, Fang Dong¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China)

(2. Hangzhou Yanqu Information Technology Co., Ltd, Hangzhou 310000, China)

(3. Turin Polytechnic University, Tashkent 100095, Uzbekistan)

Abstract: Indium tin (InSn) alloy nanowires (NWs) were prepared using anodic aluminum oxide (AAO) film as template by vacuum mechanical injection method. Ru particles were then coated on the surface of InSn NWs by the “in situ discharge reduction” method. Subsequently, the RuO₂/ITO NWs was obtained by heat treatment for the composite material. Finally, RuO₂/ITO NWs were reduced in H₂ atmosphere to obtain Ru/ITO NWs. The results indicate that the diameter of InSn NWs is about 40 nm and Ru nanoparticles of 2-5 nm are uniformly coated on the surface of ITO NWs. In addition, the catalytic pyrolysis of cellulose by Ru/ITO NWs is tested and the main products are 1,6-anhydropyranose, glycolaldehyde, and hydroxyacetone. Compared the catalysts of ITO NWs without catalysts, Ru/ITO NWs catalyst reduces the production of 1,6-anhydropyranose, which indicates that Ru nanoparticles exacerbate the fracture of oxygen bridges during pyrolysis, accelerate the generation of glycolaldehyde and hydroxyacetone, and thus improve the pyrolysis efficiency. At the same time, the pyrolysis of nonylphenol polyoxyethylene ether with ether bonds was also carried out, and the result shows that Ru/ITO NWs plays a significant role in the fracture of ether bonds, which reduce the formation of intermediate cellulose and realizes the rapid pyrolysis of cellulose.

Key words: ITO nanowires; Ru nanoparticles; vacuum mechanical injection; cellulose

Corresponding author: Fang Dong, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, P. R. China, E-mail: fangdong@kust.edu.cn