

过氧化钼改性 UiO-67 催化丙烯环氧化性能研究

孙佳敏, 刘靖*, 刘颖雅, 王安杰

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以过氧化钼为催化活性中心, 采用后修饰法制备了以金属有机框架为载体的 UiO-67-MoO(O₂)₂ 催化剂, 并利用 XRD、FT-IR、XPS、HRTEM 和 N₂ 物理吸附等表征手段对该催化剂进行分析; 研究了以过氧化氢异丙苯为氧化剂氧化丙烯制备环氧丙烷的反应, 重点考察了反应溶剂和反应温度对丙烯环氧化反应的影响。结果表明, 环氧丙烷的产率在极性小的反应溶剂中较高。以过氧化氢异丙苯为氧化剂, 二氯甲烷为溶剂, 在丙烯压力为 0.6 MPa、反应温度为 80℃、反应时间为 6 h 的条件下, 过氧化氢异丙苯的转化率为 52.2%, 环氧丙烷的产率为 20.9%, 且反应后的催化剂骨架仍保持完整。

关键词:过氧化钼; 金属有机框架; 过氧化氢异丙苯; 丙烯; 环氧化

中图分类号: TQ231.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0106-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.023

Study on performance of peroxy molybdenum modified UiO-67 in catalyzing propylene epoxidation

SUN Jia-min, LIU Jing*, LIU Ying-ya, WANG An-jie

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Peroxy molybdenum complex is anchored on UiO-67 frameworks by post-synthetic modification method. The resulting UiO-67-MoO(O₂)₂ is characterized by using XRD, FT-IR, XPS, TEM and N₂ adsorption/desorption techniques. The catalytic performance of UiO-67-MoO(O₂)₂ for the epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide (CHP) as oxidant is studied, and the effects of solvent and reaction temperature on the catalytic performance are investigated. The results show that the yield of propylene oxide (PO) is higher in a solvent with relative lower polarity. The conversion rate of CHP can reach 52.2% and the yield of PO can reach 20.9% when cumene hydroperoxide is used as oxidant, dichloromethane as solvent, propylene pressure is at 0.6 MPa, and the reaction has performed for 6 h at 80℃. The UiO-67-MoO(O₂)₂ framework remains integrity after experiencing 6 h of reaction.

Key words: peroxy molybdenum; metal organic frameworks; cumene hydroperoxide; propylene; epoxidation

环氧丙烷 (Propylene oxide, PO) 作为重要的工业原料之一, 其需求量逐年增加。目前, 工业上生产环氧丙烷的主要方法有氯醇法、过氧化氢氧化法和有机过氧化氢氧化法^[1-2], 其中氯醇法生产环氧丙烷的方法最为常见, 但是该方法在生产过程中会产生大量含氯废液, 严重的腐蚀设备和污染环境^[3]。所以, 寻求一种绿色环保的方法来生产环氧丙烷势在必行。其中, 过氧化氢异丙苯 (Cumene hydroperoxide, CHP) 氧化丙烯制环氧丙烷由于其在生产过程中没有联产物而受到研究者的青睐^[4], 该氧化体系报道的成熟催化剂体系有 MoO₃/SiO₂^[5]、Ti-MCM-41^[6]、Ti-SBA-15^[7]、Ti-HMS^[8]等。

近年来, 金属有机框架 (MOFs) 材料由于具有结构的多样性、丰富的孔道和大的比表面积等特点, 被广泛应用于催化氧化体系^[9-11]。但到目前为止,

MOFs 催化 CHP 环氧化丙烯的反应鲜有报道。倪晓磊等^[12]采用后修饰法将 MoO₂Cl₂ 固载到镓基 MOF 骨架上, 制得的 Mo@COMOC-4 用于催化 CHP 环氧化丙烯, PO 的产率为 40.4%, 催化剂循环使用 5 次后, PO 的产率依然可以保持在 33% 以上, 且反应后的 Mo@COMOC-4 骨架依然完整。笔者采用 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸作为单一配体合成了含有吡啶氮杂环的钼基 MOF 材料 UiO-67, 并通过后修饰法将过氧化钼锚定在联吡啶螯合位点上制得 UiO-67-MoO(O₂)₂, 主要考察了 CHP 为氧化剂时, 反应溶剂和反应温度对丙烯环氧化反应的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、重铬酸钾、无水乙

收稿日期: 2019-03-08; 修回日期: 2019-11-04

基金项目: 科技部国家重点研发计划 (2016YFE0109800); 中央高校基本科研业务费资助 (DUT17JC20)

作者简介: 孙佳敏 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为金属有机框架材料的制备及其催化, jiaminsun@163.com; 刘靖 (1959-), 男, 学士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为绿色催化和可再生能源催化转化, liujing@dlut.edu.cn。

醇、四水合钼酸铵、甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶(质量分数>98%),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产;四氯化锆(质量分数>99.5%),百灵威化学技术有限公司生产;乙酸(质量分数>99.5%)、过氧化氢(>30%)、浓硫酸,天津科密欧化学试剂有限公司生产;过氧化氢异丙苯(CHP,80%~85%)阿拉丁生产;丙烯(质量分数>99%),营口北特气体有限公司生产。

日本理学 D/max-2400 型粉末 X 射线衍射仪, CuK α 射线,管电流为 100 mA,管电压为 40 kV,扫描速度为 8°/min,扫描范围为 5~50°,扫描宽度为 0.02;美国 FEI 公司型号为 TF30 的透射电镜;德国 Burker 公司的 EQUINOX-55 型傅里叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片法;英国 ThermoFisher 公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪;Micrometrics Tristar II 3020 型 N₂ 物理吸附仪,采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积;Optima 2000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸

将 2.5 g 5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶溶于 62.5 mL 浓硫酸中,将其置于冰水浴,边搅拌边加入 12.2 g 重铬酸钾。待完全反应后,继续在室温下搅拌 1 h,然后将混合液倒入含有 500 mL 去离子水的烧杯中,搅拌 20 min,静置 1 h。最后将混合液抽滤,所得固体用去离子水洗涤,120℃ 下干燥 10 h,得到 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸^[13]。

1.2.2 UiO-67 的合成

将 0.245 g ZrCl₄、1.8 mL 乙酸和 0.26 g 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸分别加入到含有 50 mL DMF 的圆底烧瓶中,超声 30 min,120℃ 下搅拌反应 24 h。反应后的混合液冷却至室温,离心,所得固体产物用 50 mL DMF 在 80℃ 下搅拌洗涤 3 h。最后冷却至室温,离心,所得固体用无水乙醇洗涤 3 次,100℃ 下干燥 10 h,得到 UiO-67^[14]。

1.2.3 后修饰法合成 UiO-67-MoO(O₂)₂

称取 7.5 g 四水合钼酸铵置于坩埚中,马弗炉焙烧,升温程序为:以 2℃/min 的升温速率升温至 500℃ 焙烧 6 h。称取 5 g 焙烧后的固体产物三氧化钼加入到含有 25 mL 30% 过氧化氢溶液的圆底烧瓶中,45℃ 下搅拌反应 12 h。冷却至室温后过滤,将 17 mL DMF 缓慢滴加到滤液中,所得混合液置于冰箱冷却结晶 3 d。最后将晶体过滤,室温干燥得到黄

色固体 (MoO(O₂)₂)·2DMF^[15]。称取 0.36 g (MoO(O₂)₂)·2DMF 于含有 80 mL 无水乙醇的圆底烧瓶中,80℃ 下搅拌至 (MoO(O₂)₂)·2DMF 完全溶解。再加入 0.4 g UiO-67,继续在 80℃ 下搅拌反应 24 h。反应后的混合液冷却至室温,离心,将固体产物用 80 mL 无水乙醇在 80℃ 下搅拌洗涤 1 h。冷却至室温,离心,所得固体于 60℃ 干燥 10 h,得到 UiO-67-MoO(O₂)₂。

1.3 丙烯环氧化催化性能评价

UiO-67-MoO(O₂)₂ 催化丙烯环氧化反应在 400 mL 高压反应釜中进行,磁力搅拌,恒温水浴锅加热。反应条件为:溶剂用量为 30 mL;氧化剂 CHP 的浓度为 1.0 mol/L;催化剂质量为 0.1 g;丙烯压力为 0.6 MPa;反应时间为 6 h。环氧化产物用 FULI9790 II 型气相色谱仪进行分析,FID 检测器,FFAP 毛细管柱(30 m)。采用内标标准曲线法定量 PO,甲苯为内标物。碘量法测定 CHP 浓度。气质联用表征结果表明 PO 是唯一产物,反应结果评价指标如下:

$$X_{\text{CHP}} = [(n_{\text{CHP}}^i - n_{\text{CHP}}^f) / n_{\text{CHP}}^i] \times 100\%$$

$$E_{\text{CHP}} = [n_{\text{PO}} / (n_{\text{CHP}}^i - n_{\text{CHP}}^f)] \times 100\%$$

$$Y_{\text{PO}} = (n_{\text{PO}} / n_{\text{CHP}}^i) \times 100\%$$

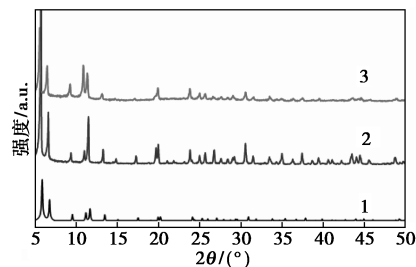
式中: X_{CHP} 为 CHP 的转化率; n_{CHP}^i 、 n_{CHP}^f 分别为反应初始和反应结束时 CHP 的物质的量; E_{CHP} 为 CHP 的有效利用率; Y_{PO} 为 PO 的产率; n_{PO} 为反应结束时 PO 的物质的量。

2 实验结果与讨论

2.1 物理表征

2.1.1 X 射线粉末衍射(XRD)表征

合成材料 UiO-67 和 UiO-67-MoO(O₂)₂ 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,所合成的 UiO-67 和单晶 X 射线衍射数据拟合的 UiO-67XRD



1—拟合的 UiO-67;2—实验室合成的 UiO-67;
3—UiO-67-MoO(O₂)₂

图 1 单晶 X 射线衍射数据拟合的 UiO-67、实验室合成的 UiO-67 和 UiO-67-MoO(O₂)₂ 的 XRD 谱图

谱图之间的衍射峰位置一致,且与文献[16-17]中报道的结果相吻合。此外,UiO-67-MoO(O₂)₂的衍射峰位置与UiO-67母体的衍射峰位置基本一致,并未看到新的物相,说明MoO(O₂)₂的引入是通过配位作用锚定在UiO-67的联吡啶螯合位点上,没有改变UiO-67的晶体结构。

2.1.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征

UiO-67和UiO-67-MoO(O₂)₂的FT-IR表征谱图如图2所示。由图2可以看出,UiO-67-MoO(O₂)₂材料在948 cm⁻¹和912 cm⁻¹波数处有明显的吸收振动峰,归属于Mo=O双键伸缩振动峰^[15,18],表明过氧化钼成功地固载到了UiO-67骨架上。

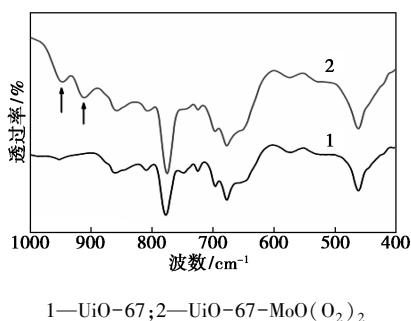
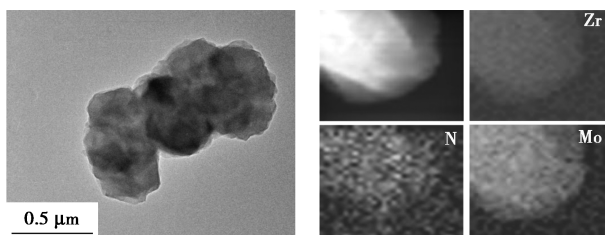


图2 合成的UiO-67和UiO-67-MoO(O₂)₂的FT-IR谱图

2.1.3 高分辨透射电镜(HRTEM)和元素分布

UiO-67-MoO(O₂)₂的高分辨透射电镜图像和相应的Zr、N、Mo在UiO-67-MoO(O₂)₂的分布如图3所示。由图3可以看出,晶粒呈不规则形状,这是由于合成过程中连续搅拌导致。此外,Zr、N、Mo在UiO-67-MoO(O₂)₂上呈均匀分布。



(a) UiO-67-MoO(O₂)₂的HRTEM图 (b) Zr、N、Mo在UiO-67-MoO(O₂)₂的分布

图3 UiO-67-MoO(O₂)₂的HRTEM图像和Zr、N、Mo的分布

2.1.4 N₂物理吸附和ICP测试

UiO-67和UiO-67-MoO(O₂)₂的N₂吸附-脱附等温线如图4所示。由图4可以看出,测得2种材料的比表面积分别为1986 m²/g和583 m²/g。其中UiO-67的比表面积与文献[14,19]中的报道

接近,由于过氧化钼物种通过后合成修饰法引入,其优先修饰在MOF骨架的外表面上,所以UiO-67-MoO(O₂)₂的比表面积大幅降低。ICP测得UiO-67-MoO(O₂)₂材料中Mo的负载量为14.1%。

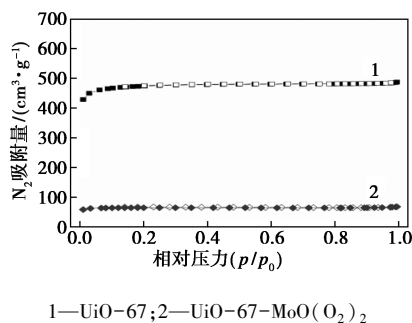


图4 UiO-67和UiO-67-MoO(O₂)₂的N₂吸附-脱附等温曲线

2.1.5 X射线光电子能谱(XPS)测试

对UiO-67-MoO(O₂)₂中Mo 3d轨道进行了XPS表征,结果如图5所示。

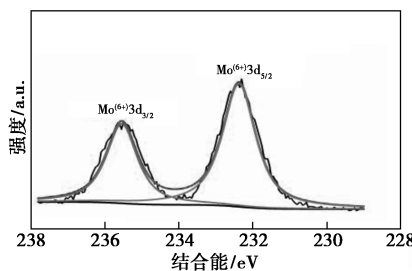


图5 UiO-67-MoO(O₂)₂中Mo 3d轨道的XPS能谱图

由图5可以看出,232.3 eV和235.5 eV处分别对应Mo 3d_{5/2}和Mo 3d_{3/2}的特征峰,说明在UiO-67-MoO(O₂)₂中Mo元素以+6价存在^[20]。

2.2 反应条件对UiO-67-MoO(O₂)₂催化丙烯环氧化性能的影响

2.2.1 反应温度对丙烯环氧化反应性能的影响

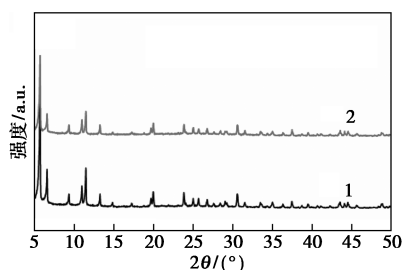
不同反应温度对UiO-67-MoO(O₂)₂催化丙烯环氧化反应的影响如表1所示。由表1可以看出,反应温度从50℃增加到80℃时,CHP的转化率X_{CHP}、CHP的有效利用率E_{CHP}和环氧丙烷的产率Y_{PO}分别呈现升高趋势,这是因为温度升高有利于CHP的活化和过氧物种的生成。当反应温度为80℃时,X_{CHP}、E_{CHP}和Y_{PO}分别为52.3%、40.0%和20.9%;当反应温度达到90℃时,X_{CHP}、E_{CHP}和Y_{PO}分别为75.3%、51.3%和38.6%。同时对不同温度下反应后的UiO-67-MoO(O₂)₂催化剂进行了XRD表征,结果如图6所示。由图6可以看出,在80℃

下反应后的 UiO-67-MoO(O₂)₂ 骨架依然保持完整,而在 90℃ 下反应后的 UiO-67-MoO(O₂)₂ 结晶度大幅降低,催化剂骨架部分坍塌。综合考虑催化剂的催化活性和稳定性,选取 80℃ 作为最佳反应温度。

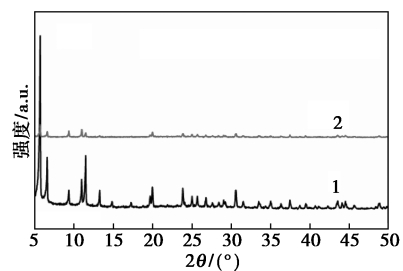
表 1 不同反应温度条件下 UiO-67-MoO(O₂)₂ 的催化性能

温度/℃	X _{CHP} /%	E _{CHP} /%	Y _{PO} /%
50	36.0	12.2	4.4
60	41.9	25.1	10.5
70	46.9	37.1	17.4
80	52.2	40.0	20.9
90	75.3	51.3	38.6

注:反应条件:催化剂的质量为 0.1 g,丙烯压力为 0.6 MPa,二氯甲烷的用量为 30 mL,CHP 的浓度为 1.0 mol/L,反应时间为 6 h。



(a) 80℃ 反应前后



(b) 90℃ 反应前后

1—反应前;2—反应后

图 6 不同温度反应前后的 UiO-67-MoO(O₂)₂ 的 XRD 谱图

2.2.2 溶剂对丙烯环氧化反应性能的影响

考察了溶剂对 UiO-67-MoO(O₂)₂ 催化丙烯环氧化反应的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,UiO-67-MoO(O₂)₂ 在 5 种不同溶剂中对丙烯环氧化反应的催化活性存在明显差异。其中,当极性较大的乙腈和甲醇为反应溶剂时,环氧丙烷的产率 Y_{PO} 分别为 5.0% 和 1.3%;与此相反,当采用极性较小的二氯甲烷和三氯甲烷作溶剂时,环氧丙烷的产率 Y_{PO} 分别达到了 20.9% 和 24.4%。这是由于极性

较小的溶剂更易于溶解非极性的丙烯,从而有利于反应向生成 PO 的方向进行。此外,当叔丁醇作为反应溶剂时,PO 的产率仅为 4.1%,这是由于一方面由于丙烯与叔丁醇的相溶性较差;另一方面由于叔丁醇会与 Mo 基催化剂中的钼发生配位作用,从而阻碍氧化剂与 Mo 中心的接触,进而影响催化剂的催化活性^[21]。

表 2 不同溶剂条件下 UiO-67-MoO(O₂)₂ 的催化性能

溶剂	X _{CHP} /%	E _{CHP} /%	Y _{PO} /%
二氯甲烷	52.2	40.0	20.9
乙腈	59.0	8.5	5.0
叔丁醇	28.6	14.3	4.1
三氯甲烷	75.2	32.4	24.4
甲醇	69.9	1.9	1.3

注:反应条件:催化剂质量为 0.1 g,丙烯压力为 0.6 MPa,溶剂的用量为 30 mL,CHP 的浓度为 1.0 mol/L,80℃ 下反应 6 h。

3 结论

通过后修饰法成功地将 MoO(O₂)₂ 物种负载到 UiO-67 骨架上,制得 UiO-67-MoO(O₂)₂。XPS 以及 TEM 表征结果表明,Mo 以 +6 价的形式在 UiO-67 骨架上高度分散。实验结果表明,采用过氧化氢异丙苯为氧化剂,UiO-67-MoO(O₂)₂ 为催化剂催化丙烯环氧化反应时,极性小的溶剂有利于环氧丙烷的生成;在反应温度为 80℃,反应溶剂为二氯甲烷时,CHP 的转化率为 52.2%,环氧丙烷的产率为 20.9%,且反应后催化剂的骨架保持完整。

参考文献

- [1] Nijhuis T A, Makkee M, Moulijn J A. The production of propene oxide; Catalytic processes and recent developments [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(10): 3447-3459.
- [2] 黄顺贤,朱斌,林民,等.丙烯环氧化反应的研究新进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(6): 769-773.
- [3] 郭杨龙,姚炜,刘晓晖,等.丙烯环氧化合成环氧丙烷技术的研究进展[J]. *石油化工*, 2008, 37(2): 111-118.
- [4] 王晓晗,卢冠忠.过氧化氢异丙苯催化氧化丙烯制环氧丙烷[J]. *催化学报*, 2000, 21(5): 407-410.
- [5] Shen K, Liu X H, Lu G Z, et al. Lewis acid property and catalytic performance of MoO₃/SiO₂ for propylene epoxidation by CHP: Effects of precipitant pH value and rare earth additive [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 373(1): 78-84.
- [6] Liu J, Ni X L, Hu Y K. Influence of nitridation on the catalytic performance of Ti-MCM-41 for the epoxidation of propene by cumene hydroperoxide [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2015, 114(2): 685-695.

- [7] Zhan W C, Yao J M, Xiao Z, *et al.* Catalytic performance of Ti-SBA-15 prepared by chemical vapor deposition for propylene epoxidation: The effects of SBA-15 support and silylation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 183(1): 150–155.
- [8] Li X F, Wu C Z, Gao H X, *et al.* Conditions of deposition of TiCl_4 used in preparing the silylated Ti-HMS and their effect on catalytic epoxidation of propylene [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2014, 55(6): 770–776.
- [9] Leus K, Liu Y Y, Meledina M, *et al.* A Mo-VI grafted metal organic framework: Synthesis, characterization and catalytic investigations [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 316: 201–209.
- [10] Abednatanzi S, Abbasi A, Masteri-Farahani M. Enhanced catalytic activity of nanoporous Cu-3(BTC)(2) metal-organic framework via immobilization of oxidiperoxo molybdenum complex [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(7): 5322–5328.
- [11] Noh H, Cui Y X, Peters A W, *et al.* An exceptionally stable metal-organic framework supported molybdenum(VI) oxide catalyst for cyclohexene epoxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(44): 14720–14726.
- [12] Ni X L, Liu J, Liu Y Y, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic performance of Mo based metal-organic frameworks in the epoxidation of propylene by cumene hydroperoxide [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(5): 1057–1061.
- [13] 李瑞敏. UIO-67 固载过渡金属过氧化物催化氧化脱硫 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [14] Fei H H, Cohen S M. A robust catalytic metal-organic framework with open 2, 2'-bipyridine sites [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(37): 4810–4812.
- [15] Tang J, Dong W J, Wang G, *et al.* Efficient molybdenum(VI) modified Zr-MOF catalysts for epoxidation of olefins [J]. *RSC Advance*, 2014, 4(81): 42977–42982.
- [16] Yoon M, Moon D. New Zr(IV) based metal-organic framework comprising a sulfur-containing ligand: Enhancement of CO_2 and H_2 storage capacity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 215, 116–122.
- [17] Xu L, Luo Y P, Sun L, *et al.* Tuning the properties of the metal-organic framework UiO-67-bpy via post-synthetic N-quaternization of pyridine sites [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(20): 8614–8621.
- [18] Maurya M R, Rana L, Avecilla F. Catalytic oxidation of internal and terminal alkenes by oxidoperoxomolybdenum(VI) and dioxido-molybdenum(VI) complexes [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 429, 138–147.
- [19] Ali-Moussa H, Amador R N, Martinez J, *et al.* Synthesis and post-synthetic modification of UiO-67 type metal-organic frameworks by mechanochemistry [J]. *Materials Letters*, 2017, 197: 171–174.
- [20] Liu Y Y, Leus K, Sun Z C, *et al.* Catalytic oxidative desulfurization of model and real diesel over a molybdenum anchored metal-organic framework [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277: 245–252.
- [21] Kuhn F E, Groarke M, Bencze E, *et al.* Octahedral bipyridine and bipyrimidine dioxomolybdenum(VI) complexes: Characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2002, 8(10): 2370–2383. ■

(上接第 105 页)

参考文献

- [1] 王宪伟, 林英光, 梁桢威. 高磨擦透明型二氧化硅的研制及其在牙膏中的应用 [J]. *口腔护理用品工业*, 2014(5): 23–25.
- [2] 刘锋平, 董晓杰, 董兵, 等. 化妆品及个人护理用品中塑料微粒的环境行为及生态毒性研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(12): 1114–1116.
- [3] McDevitt J P, Criddle C S, Morse M, *et al.* Addressing the issue of microplastics in the wake of the microbead-free waters act—A new standard can facilitate improved policy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 6611–6617.
- [4] Alimi O S, Farnar Budarz J, Hernandez L M, *et al.* Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1704–1724.
- [5] Coombs O Brien J, Torrente-Murciano L, Mattia D, *et al.* Continuous production of cellulose microbeads via membrane emulsification [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 5931–5939.
- [6] King C A, Shamshina J L, Zavgorodnya O, *et al.* Porous chitin microbeads for more sustainable cosmetics [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11660–11667.
- [7] 吴晓燕, 钟磊. 沐浴盐乳的开发研究 [J]. *盐业与化工*, 2011, 40(5): 23–24.
- [8] Liu D, Chang Y, Tian D, *et al.* Lyotropic liquid crystal self-assembly of H_2O_2 -hydrolyzed chitin nanocrystals [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 196: 66–72.
- [9] Higashi N, Sekine D, Koga T. Temperature induced self-assembly of amino acid-derived vinyl block copolymers via dual phase transitions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 500: 341–348.
- [10] Zou Q, Yan X. Amino acid coordinated self-assembly [J]. *Chemistry a European Journal*, 2018, 24(4): 755–761.
- [11] Matsui Y, Kurita T, Date Y. Complexes of copper(II) with cyclodextrins [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, 45(10): 3229–3229.
- [12] Kaboudin B, Abedi Y, Yokomatsu T. One-pot synthesis of 1,2,3-triazoles from boronic acids in water using Cu(II) - β -cyclodextrin complex as a nanocatalyst [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012, 10(23): 4543–4548.
- [13] Yoshida T, Nagasawa T. *L*-Poly-L-lysine: Microbial production, biodegradation and application potential [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 62(1): 21–26.
- [14] Tao Y, Gu X, Deng L, *et al.* Chiral recognition of d-tryptophan by confining high-energy water molecules inside the cavity of copper-modified β -cyclodextrin [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(15): 8183–8190.
- [15] 杨德军, 李旭东. 防热复合材料高温炭化烧蚀过程的数值分析 [J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 544–547. ■