

氮掺杂碳材料的制备及 催化降解苯酚废水实验研究

潘建, 潘顺龙, 刘志英, 刘珍雪, 徐炎华*

(南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 210009)

摘要:以 ZIF-67 为前驱体并经过热解法制备 ZIF-67 衍生碳材料的催化剂, 利用 BET、XRD、SEM 等分析方法对催化剂进行表征。结果表明, 在 700、800、900℃ 条件下制备的催化剂都形成了金属单质 Co, 形成包覆钴金属的氮掺杂多孔碳的结构, 通过对比实验发现, 800℃ 下制得的催化剂催化活性比在 700、900℃ 下的高。同时设计了催化降解模拟苯酚废水的实验, 结果表明, 当苯酚初始质量浓度为 50 mg/L、过一硫酸盐浓度为 1.2 mmol/L、催化剂质量浓度为 0.05 g/L、pH=9、反应时间为 120 min 时, 苯酚和 TOC 的去除率分别为 90.6% 和 82.3%; 催化剂重复实验 5 次后, 苯酚和 TOC 的去除率分别为 76.4% 和 70.3%。

关键词:类沸石咪唑酯骨架系列材料; 催化降解; PMS 氧化; 苯酚

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0131-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.027

Preparation of nitrogen-doped carbon materials and application in catalytic degradation of phenol-containing wastewater

PAN Jian, PAN Shun-long, LIU Zhi-ying, LIU Zhen-xue, XU Yan-hua*

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: ZIF-67 derived carbon material catalyst is prepared by pyrolysis method using ZIF-67 as the precursor. The catalyst is characterized by BET, XRD, SEM and other analytical methods. The results show that the catalysts prepared at 700℃, 800℃ and 900℃ all form elemental Co, and forming a structure of nitrogen-doped porous carbon coated with cobalt metal. Through comparative experiments, it is found that the catalyst prepared at 800℃ has higher catalytic activity than that prepared at 700℃ and 900℃. An experiment is designed for catalytic degradation of simulated phenol wastewater, and the results show that the removal rates of phenol and TOC are 90.6% and 82.3%, respectively when the initial mass concentration of phenol is 50 mg·L⁻¹, the concentration of persulfate is 1.2 mmol·L⁻¹, the mass concentration of catalyst is 0.05 g·L⁻¹, pH=9 and the reaction lasts for 120 min. After the catalyst has been used for 5 times, the removal rates of phenol and TOC are 76.4% and 70.3%, respectively.

Key words: zeolite-like imidazole ester framework materials; catalytic degradation; PMS oxidation; phenol

含酚废水通常来源于生产化肥农药的工程、石化产品、制药和其他企业的废水中^[1-3]。以苯酚废水为代表的含酚废水对动植物等具有极大的危害, 人们长期饮用或接触含酚废水能使人中毒、致突变或得不可治愈的疾病。因此, 已经开发了各种技术来降解苯酚废水, 如物理吸附、生物处理、高级氧化技术等^[4]。过硫酸盐高级氧化技术是高级氧化技术中对有机污染物的降解重要技术之一, 过硫酸盐高级氧化技术处理有机污染物效率高、处理周期短、无二次污染, 因此成为水环境治理研究的热门技术之一^[5-7]。

催化过硫酸盐高级氧化技术是在热、紫外、过渡金属(催化剂)等的催化条件下产生具有强氧化能力的硫酸根自由基去攻击有机污染物, 使有机污染物最后氧化成水和二氧化碳。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 相比, 其优势体现在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 具备更高的标准还原电位, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化还原电位为 $E^0 = 2.50 \sim 3.10 \text{ V}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位为 $E^0 = 1.90 \sim 2.70 \text{ V}$ 。除此之外, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的其他优势还体现在半衰期的寿命长, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的半衰期为 $30 \sim 40 \mu\text{s}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 的半衰期小于 $1 \mu\text{s}$, 这个体现在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与有机污染物的接触时间更长, 对有机污染物的降解更加彻底。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 在 pH 为 2~9 的范围内

收稿日期: 2020-01-15; 修回日期: 2020-09-06

基金项目: 国家十三五重点研发课题(2017YFB0602500); 江苏省高校自然科学研究计划(16KJA610002)

作者简介: 潘建(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境水处理, 1451517192@qq.com; 徐炎华(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为“三废”治理, 通讯联系人, 23656070@qq.com。

对有机污染物都有一定的降解能力,尤其在 pH 为 7~9 时,对污染物的降解更好,而·OH 在酸性条件下对污染的降解好。

通过前驱体 ZIF-67 高温热解制备了 ZIF-67 衍生碳材料催化剂^[9],并利用 XRD、SEM、BET 对催化剂进行了表征。同时设计单因素实验来确定降解苯酚废水的最佳反应条件,并对其催化性能进行探究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂:2-甲基咪唑、六水合硝酸钴、甲醇、过一硫酸氢钾、4-氨基安替比林、苯酚、氯化铵、氨水,均为分析纯。

仪器:管式炉、电子天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司生产;RW-20 电动悬臂式机械搅拌器;PHB-4 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;TOC-L 总有机碳分析仪,日本岛津公司生产;电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司生产;X 射线衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司生产;S3400N 型扫描电子显微镜,日本日立公司生产;UV-2600 紫外-可见分光光度计,日本岛津公司生产。

1.2 材料的制备

1.2.1 ZIF-67 的制备

2 个 250 mL 的烧杯中分别放置 3.284 g 2-甲基咪唑与 2.910 3 g 六水合硝酸钴晶体,分别用 100 mL 的甲醇溶液在超声的条件下充分溶解,将 2 个烧杯中的溶液进行混合,并用 RW-20 型搅拌机以 600 r/min 的速度搅拌 1 h 后静置 12 h。静置结束,溶液产生沉淀,取出下层紫色沉淀,等量置于 2 个离心管中,倒入甲醇定容至 35 mL,放入 GL-20G-2 型离心机中以 10 000 r/min 的速度离心 7 min,用甲醇重复上述离心步骤洗涤 5 次,将离心管中上层甲醇倒出,将紫色沉淀放入真空干燥箱于 80℃ 真空干燥,去除材料中的甲醇得到 ZIF-67 粉末。

1.2.2 ZIF-67 含碳衍生碳材料的制备

将制得的 ZIF-67 材料置于煅烧皿中,然后放入 TL1200-2 型管式炉中,通入高纯氮 30 min,设置初始温度为 25℃,以 5℃/min 的升温速率分别升温到 700、800、900℃ 后持续热解 4 h。仪器会自动关闭加热状态,待仪器温度降至室温,关闭氮气并将材料取出。

1.3 结构表征

1.3.1 X 射线衍射分析(XRD)

利用 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司生产)分析材料物相结构。以 Cu-K α 靶($\lambda=0.1542$ nm)作为辐射源,步宽为 0.05°,工作电流为 30 mA,衍射角 2θ 为 10~80°。

1.3.2 比表面积和孔径分析

利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法和 BET 分析装置检测催化剂样品的孔径、孔容和比表面积。考察制备工艺条件对样品比表面积的影响,并通过实验研究比表面积等和催化剂催化效果的关系。

1.3.3 扫描电子显微镜检测分析

利用扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的微观结构,通过细电子束对固体催化剂表面进行扫描检测,再通过细电子束对固体催化剂进行扫描检测后分析成像得到检测数据。

1.4 苯酚废水降解实验

配置质量浓度为 50 mg/L 的苯酚废水。实验过程中,用量筒准确量取 100 mL 的苯酚废水于 250 mL 的锥形瓶中,并且用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 来调节 pH,反应过程中先准确称取一定质量的 PMS 于烧杯中,再准确称取一定质量的催化剂于烧杯中,将锥形瓶放置在温度为 25℃ 的摇床里,相同时间内取样并且通过 0.22 μ m 的滤头,对于测定反应后苯酚浓度先加入 1 mol/L 的甲醇作为自由基淬灭剂,然后用 4-氨基安替比林分光光度法进行测定^[10];测量剩余总有机碳浓度(TOC),在反应溶液中加入 1 mol/L 的硫代硫酸钠淬灭剂。考察催化剂质量浓度、PMS 浓度、溶液初始 pH 对苯酚降解效果的影响。平行实验 3 次,计算去除率:

$$\text{去除率}(\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

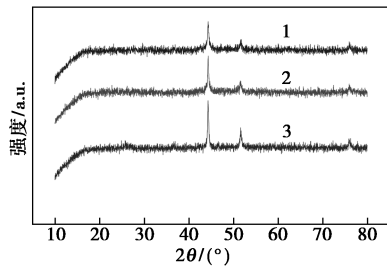
式中: C_0 为苯酚、TOC 初始质量浓度,mg/L; C_t 为反应时间为 t 时的苯酚、TOC 质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析(XRD)分析

不同热解温度下制得催化剂样品的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,热解温度对样品形成的结构特征具有重要影响,经过与射线衍射标准卡片对比发现,样品在不同温度下进行碳化,所得 ZIF-67 碳化物的晶型结构基本一致。在 44、51、76° 附近,700、800、900℃ 下的 ZIF-67 碳化物都有 3 个较为明显的峰,通过与 ZIF-67 的 XRD 谱图进行对

比,峰值的强度和出现位置基本相吻合,所以得到的产物是负载 Co 的纳米多孔碳。



1—ZIF-67-700;2—ZIF-67-800;3—ZIF-67-900

图 1 不同热解温度下制得催化剂样品 XRD 图谱

2.2 扫描电子显微镜分析

催化剂样品的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着焙烧温度的提升,样品的粒径随着高温的热解逐渐变大,颗粒与颗粒之间产生一定的团聚,由于热解过程中持续不断地通高纯氮气使得催化剂的孔径和孔隙也增大了,这有利于提高催化剂与液体中污染物和 PMS 的接触面积,提高对污染物的反应速率和去除效果。

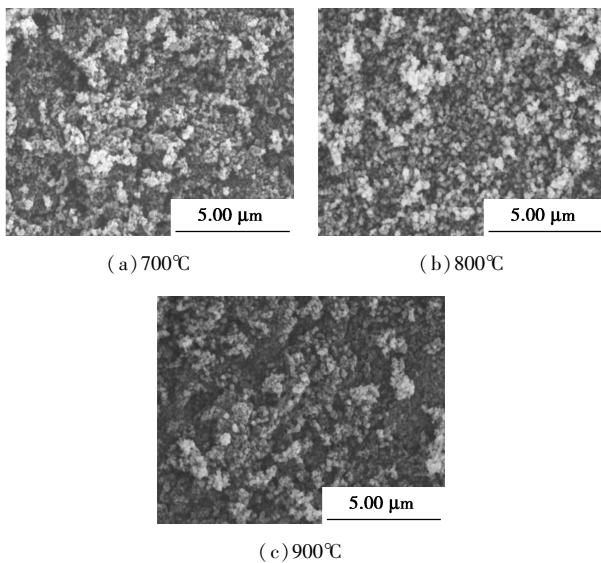


图 2 不同热解温度下制得催化剂样品的 SEM 照片

2.3 比表面积和孔径分析

催化剂的 BET 测定结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,经不同温度热解后,700°C 下热解的催

表 1 不同焙烧温度催化剂样品的 BET 结果

热解温度/°C	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔隙/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/Å
700	266.3	0.11	27.4
800	193.1	0.13	34.8
900	123.8	0.08	38.9

化剂比表面积最大;随着温度的不断升高,ZIF-67 晶体结构坍塌,所以在 900°C 下热解的催化剂的比表面积最小。

2.4 催化的性能

2.4.1 催化剂的选择

在室温为 25°C 的实验条件下,分别准确量取 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的苯酚废水于 3 个 250 mL 的锥形瓶中,其他的实验条件为:PMS 的浓度为 1.2 mol/L、初始 pH 为 7、催化剂质量浓度为 0.05 g/L,反应 120 min 后取样检测苯酚质量浓度、TOC,考察不同热解温度下制得催化剂的催化效果,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,热解温度为 800°C 制得的催化剂对苯酚和 TOC 的去除率最高。这是因为当热解温度为 700、800、900°C 时,因为随着热解温度的升高,ZIF-67 的晶体结构坍塌,所以热解温度的升高,比表面积越来越小。当热解温度为 700°C 时,催化剂颗粒间的孔径和孔隙较小,导致 ZIF-67 衍生碳材料催化剂的整体催化效果较差;当热解温度为 800°C 时,样品的晶体发育更成熟、结构更稳定,晶粒尺寸增大,催化效果较好;而当热解温度达到 900°C 时,催化剂样品比表面积相对减少,影响了在溶液中与污染物和 PMS 分子的接触面积,导致催化效果降低。这与催化剂样品的 BET、XRD 和 SEM 表征结果一致。因此,后续实验选用在 800°C 下热解制得的催化剂。

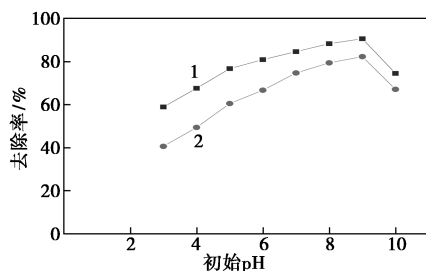
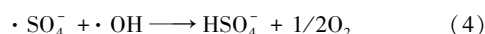
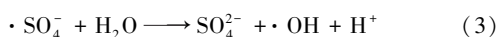
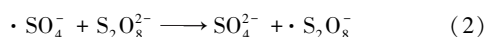
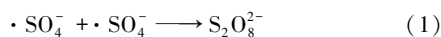
表 2 不同热解温度催化剂对去除率的影响

热解温度/°C	苯酚去除率/%	TOC 去除率/%
700	74.8	67.3
800	82.9	74.7
900	80.3	72.6

2.4.2 初始 pH 对催化效率的影响

当 PMS 浓度为 1.2 mmol/L、反应温度为 25°C、催化剂的质量浓度为 0.05 g/L 时,考察初始 pH 对苯酚和 TOC 去除效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,苯酚的去除率随着反应介质的初始 pH 的增加而增加。此外,将 pH 从 7 增加到 9,苯酚去除率略有增加。苯酚去除率在 pH 为 9 时最高,而在 pH 为 10 时降低。这是因为极端碱性或酸性 pH 条件不适用于 ZIF-67-800/PMS 系统中的苯酚降解。在较低的 pH 为 3 时,·SO₄⁻ 变得越来越多。但是苯酚分子还没被·SO₄⁻ 分子攻击,·SO₄⁻ 分子已经与 S₂O₈²⁻ 结合而生成 SO₄²⁻ 和·S₂O₈⁻,因此在极端酸性 pH 下,催化剂 ZIF-67-800 无法有效活化 PMS。

在较高的 pH(7~9)下, $\cdot\text{SO}_4^-$ 可以转化为 $\cdot\text{OH}^{[11]}$, 并且以适度的速率同时存在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以保持较高的降解率。但是, 催化效率在 pH = 10 时急剧下降。这是由于过量生成的 $\cdot\text{OH}$ 清除了 $\cdot\text{SO}_4^-$ 并成为主要物质, 其氧化能力比 $\cdot\text{SO}_4^-$ 弱。使得苯酚的降解效率受到影响。反应式如下:

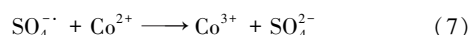
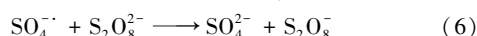
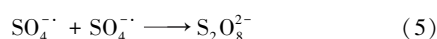


1—苯酚去除率;2—TOC 去除率

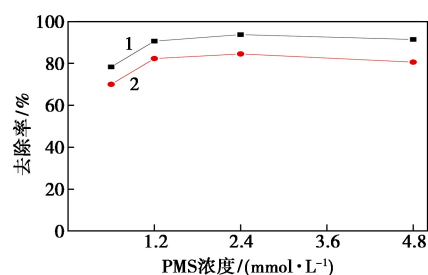
图 3 初始 pH 对催化效率的影响

2.4.3 PMS 的浓度对催化效率的影响

当催化剂的质量浓度为 0.05 g/L、反应时间为 120 min、初始 pH 为 9、反应温度为 25℃ 时, 考察 PMS 的浓度对催化效率的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 当 PMS 浓度较小时, 苯酚和 TOC 的去除率较低, 这是因为在体系中作为氧化剂的 PMS 浓度较低, ZIF-67 衍生碳材料催化剂激发其所产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 较少, 所能降解苯酚的数量有限; 当增加 PMS 的浓度时, 体系对苯酚和 TOC 的去除率也提高; 而当 PMS 浓度达到 4.8 mmol/L 时, 苯酚的最终去除率较浓度为 1.2 mmol/L 时有所下降, PMS 的浓度越高会导致 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的猝灭反应, 硫酸根自由基之间也可以相互作用而生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 猝灭自由基产生, 同时过多的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 来不及攻击苯酚分子就与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 结合而生成 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{S}_2\text{O}_8^-$ [12-14]。反应式如下:



此外, 由于催化剂的投加量一定, 其表面的活性位点数量一定, 只能活化一定量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 。因此, 在过高的氧化剂浓度下, 苯酚的降解率并没有得到提升反而有所下降, 从而影响了污染物的去除效率。考虑到 TOC 和苯酚的最终去除效果和经济因素, PMS 浓度定为 1.2 mmol/L。

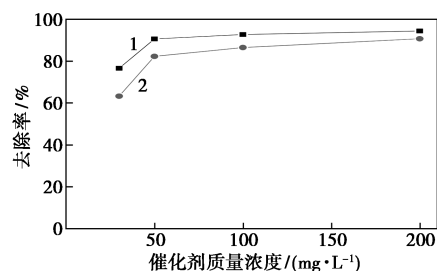


1—苯酚去除率;2—TOC 去除率

图 4 PMS 的浓度对催化效率的影响

2.4.4 催化剂质量浓度对催化效率的影响

当 PMS 浓度为 1.2 mmol/L 时, 考察催化剂质量浓度对苯酚和 TOC 去除效果的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 当 PMS 浓度相同时, ZIF-67 衍生碳材料催化剂质量浓度越大, 体系对苯酚和 TOC 的去除速率越高; 当 ZIF-67 衍生碳材料质量浓度提高到 0.2 g/L 时, 反应经过 120 min 后, 体系对 TOC 和苯酚最终去除率不再发生明显提升, 说明当溶液中氧化剂的质量浓度一定时, 催化剂的质量浓度越大污染物的去除率越高; 当体系中投加过量催化剂时, 不能有效提升体系对污染物的最终去除率。考虑到体系对苯酚和 TOC 的最终去除效果和反应时间, ZIF-67 衍生碳材料催化剂的质量浓度在 0.05 g/L 时对污染物的降解最优。



1—苯酚去除率;2—TOC 去除率

图 5 催化剂质量浓度对催化效率的影响

2.4.5 催化剂重复性实验

当 PMS 浓度为 1.2 mmol/L、pH = 9、反应时间为 2 h、催化剂的质量浓度为 0.05 g/L 时进行反应, 反应完成后用抽滤机抽滤得到催化剂, 用大量纯水清洗, 然后将催化剂放入 80℃ 真空干燥箱干燥 24 h, 最后得到干燥后的催化剂, 接下来进行 4 次重复实验, 重复之前的实验条件。考察催化剂重复使用次数对苯酚和 TOC 去除效果的影响, 结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 当再次使用催化剂进行第 2 次实验时, 催化剂对苯酚和 TOC 依然有较高的去除率, 但去除率较第 1 次实验效果下降幅度较大,

这是因为催化剂中部分活性物质经过反应后流失,在过滤、干燥过程中产生损耗;从第3次到第5次实验中,催化剂对苯酚去除率的下降幅度逐渐趋于平稳,5次的实验后,苯酚和 TOC 的去除率分别为 79.6% 和 72.2%。整体而言,制备的 ZIF-67 衍生碳材料催化剂经多次使用后仍具有一定的催化效果,说明制得的 ZIF-67 衍生碳材料催化剂的稳定性良好,催化活性不易流失。

表 3 催化剂使用次数对去除率的影响

使用次数	1	2	3	4	5
苯酚去除率/%	90.6	88.3	86.4	83.4	76.4
TOC 去除率/%	82.3	80.4	76.2	73.5	70.3

3 结论

(1)通过对制得催化剂样品 XRD 谱图和 SEM 图进行分析发现,样品在 700、800、900℃ 温度热解下合成了具有良好分散的单质 Co 纳米颗粒的氮掺杂碳纳米材料。

(2)热解温度为 800℃ 下制得催化剂的催化活性最高,通过单因素发现,最优反应条件是:PMS 浓度为 1.2 mmol/L、反应时间为 2 h、催化剂质量浓度为 0.05 g/L,此时,苯酚和 TOC 的去除率分别为 90.6% 和 82.3%。

(3)ZIF-67-800 表现出良好的重复性能,经 5 次重复使用后,其性能没有明显下降,具有较好的稳定性能。

参考文献

- [1] 尚菊红.废水中苯酚处理方法研究进展[J].辽宁化工,2019,48 (2):137-139.
- [2] 魏盟奇,段唯,代安福,等.高级氧化法处理难降解有机废水[J].科学技术创新,2018,35(2):171-172.
- [3] 刘俊逸,张宇,张蕾,等.含酚工业废水处理技术的研究进展[J].工业水处理,2018,38(10):12-16.
- [4] Zhang H, Fu H, Zhang D B. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process [J]. J Hazard Mater, 2009, 172(2-3): 654-660.
- [5] 魏盟奇,段唯,代安福,等.高级氧化法处理难降解有机废水[J].科学技术创新,2018,35(2):171-172.
- [6] 黄家榜,朱守诚,孔殿超,等.Fenton 法去除老龄垃圾渗滤液 COD 的研究[J].环境保护与循环经济,2019,39(3):28-32.
- [7] 李桂菊,李弘涛,夏欣,等.臭氧催化氧化技术深度处理印染废水的研究[J].天津科技大学学报,2019,34(2):55-59.
- [8] 张剑桥. Cu²⁺ 强化 Fe²⁺ 活化过硫酸盐降解苯酚的效能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [9] 张小桃. ZIF-67 和 ZIF-69 材料的合成及吸附分离性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [10] 国家环境保护局标准处. GBHJ 503—2009 水质水中挥发酚类的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [11] Lau T K, Chu W, Graham N J D. The aqueous degradation of buthy-lated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 41613-619.
- [12] Huie R E, Clifton C L. Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radicals, •SO₄⁻ with anions[J]. J Phys Chem, 1990, 94: 8561-8567.
- [13] Zhao J Y, Zhang Y, Quan X, et al. Enhanced oxidation of 4-chloro-phenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. Sep Purif Technol, 2010, 71: 302-307.
- [14] Peyton G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers[J]. Mar Chem, 1993, 41: 91-103. ■
- [15] (上接第 130 页)
- [16] (13): 4196-4197.
- [17] [28] Lundberg H, Tinnis F, Zhang J, et al. Mechanistic elucidation of zirconium-catalyzed direct amidation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(6): 2286-2295.
- [18] [29] Nagarajan S, Ran P, Shanmugavelan P, et al. The catalytic activity of titania nanostructures in the synthesis of amides under solvent-free conditions[J]. New Journal of Chemistry, 2012, 36(6): 1312-1319.
- [19] [30] Cheng Lidan, Ge Xiaoping, Huang Longjiang. Direct amidation of non-activated phenylacetic acid and benzylamine derivatives catalysed by NiCl₂, [J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(2): 171870.
- [20] [31] Kazuaki Ishihara, Suguru Ohara, Hisashi Yamamoto. Cheminform abstract: 3,4,5-Trifluorobenzeneboronic acid as an extremely active amidation catalyst [J]. Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(13): 4196-4197.
- [21] [32] Arkhipenko S, Batsanov A, Sabatini M, et al. Mechanistic insights into boron-catalysed direct amidation reactions [J]. Chemical Science, 2018, 9: 1058-1072.
- [22] [33] Kenny Arnold, Andrei S B, Bryan Davies, et al. Synthesis, evaluation and application of novel bifunctional N, N-di-isopropylbenzylamineboronic acid catalysts for direct amide formation between carboxylic acids and amines [J]. Cheminform, 2008, 10(1): 124-134.
- [23] [34] Braddock, Lickiss, Paul D, et al. Tetramethyl orthosilicate (TMOS) as a reagent for direct amidation of carboxylic acids [J]. Organic Letters, 2008, 20(4): 950-973.
- [24] [35] Zhang Yong, Zhang Qiaoyan, Liu Tiantian. Improvement of the synthetic process of fluopyram [J]. Journal of Hebei University of Science & Technology, 2017, 38(3): 263-268. ■