

固体酸的比表面积对纤维二糖水解活性的影响

王 翠¹, 李 静², 潘华杰¹, 申曙光^{1*}

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学生物医学工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:通过调控聚合物固体酸(HCPSA)的磺化条件制备了与碳基固体酸(CCSA)活性基团($-\text{SO}_3\text{H}$)密度相同、比表面积不同的 HCPSA, 利用比表面积及孔径分析、XRD、FT-IR、XPS 等手段对 CCSA 和 HCPSA 的结构进行表征, 并将其用于催化纤维二糖的水解, 研究了固体酸的比表面积对纤维二糖水解的影响。结果表明, HCPSA 的催化效果明显好于 CCSA。虽然 CCSA 比 HCPSA 的总酸密度高, 但 HCPSA 中大的比表面积对 HCPSA 的催化活性具有促进作用。

关键词: 催化剂; 生物质; 水解; 动力学; 催化

中图分类号: TQ353.6; TK6; TQ127.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0128-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.025

Effect of specific surface area of solid acid on hydrolysis activity of cellobiose

WANG Cui¹, LI Jing², PAN Hua-jie¹, SHEN Shu-guang^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. College of Biomedical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: HCPSA, a polymer solid acid, is prepared by adjusting sulfonation conditions. HCPSA has the same density as carbon-based solid acid (CCSA) sulfonic acid group ($-\text{SO}_3\text{H}$) but has different specific surface area from the latter. The structure of CCSA and HCPSA is characterized by means of specific surface area analysis, pore size analysis, XRD, FT-IR, XPS and other methods. CCSA and HCPSA are respectively used to catalyze the hydrolysis of cellobiose, and the effect of specific surface area of solid acid on the hydrolysis of cellobiose is studied. The results show that HCPSA performs significantly better catalytic effect than CCSA. CCSA has a higher total acid density than HCPSA, but HCPSA contains a large specific surface area. Although CCSA has a higher total acid density, HCPSA can promote the catalytic activity by relying on its larger specific surface area.

Key words: catalyst; biomass; hydrolysis; kinetics; catalysis

到 2050 年, 可再生能源在一次能源供应总量中的比例将达到 63%^[1]。在可再生能源中, 生物质是极有前途的替代能源^[2-3]。纤维素的水解产物葡萄糖是一种高附加值的平台化合物, 可以生产绿色化学和燃料^[4-5], 因此葡萄糖的制备具有非常重要的现实意义。

目前, 将微晶纤维素直接催化转化为葡萄糖仍具有很大的挑战性。因为纤维素通过分子间氢键结合在一起, 降低了纤维素的可及性, 通常在催化纤维素之前对其进行预处理^[6]。由于预处理繁琐, 而纤维二糖作为纤维素的最小结构单元, 因此, 研究纤维二糖的水解也有广阔的应用前景。

虽然酶和无机酸水解显示出高的活性, 但反应周期长、价格昂贵, 难以回收、腐蚀设备等缺陷限制

其使用^[7-8]。为了克服以上缺点, 人们把注意力转移到固体酸催化剂上^[9-10]。固体酸催化剂主要包括沸石分子筛、负载型固体酸、碳基固体酸和聚合物固体酸^[11-12]。分子筛的孔道易堵塞、酸性弱、容易失活、重复使用性差等缺点阻碍了其发展。负载型固体酸存在着活性组分与载体间的结合程度较低, 使用过程中易于溶脱以及价格相对较高等缺点^[13]。然而碳基固体酸(CCSA)和超交联聚合物固体酸(HCPSA)因高活性、廉价性、与反应介质的易分离性以及稳定性, 被认为是有前途的固体酸催化剂^[11, 16]。

比表面积作为固体酸催化剂重要的结构参数之一, 其大小将通过影响活性位点的暴露程度来不可避免地影响催化剂的催化活性。但是, 目前很少有研究报道固体酸催化剂的比表面积对纤维二糖水

收稿日期: 2021-04-07; 修回日期: 2022-02-17

基金项目: 中央指导地方科技发展项目(YDZX20201400001783); 国家自然科学基金资助项目(21576181); 山西省基础研究计划(20210302123179)

作者简介: 王翠(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为能源化工, 2691017318@qq.com; 申曙光(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为能源化工, 通讯联系人, shenshuguang@tyut.edu.cn。

的影响,且进一步分析其水解动力学研究更为匮乏。由于这一研究有利于设计针对水解纤维二糖的固体酸的结构,而且纤维二糖水解动力学的研究可以定量描述反应条件对反应速率的影响。

因此,本课题组通过碳化磺化法制备了 CCSA,利用 HCPSA 具有较大的比表面积而且结构容易调节的特点,通过调控 HCPSA 的磺化条件制备了与 CCSA 活性基团(磺酸基)密度相同但比表面积不同的 HCPSA,研究了比表面积对纤维二糖水解动力学的影响。在此基础上,讨论了比表面积对纤维二糖水解过程的影响。

1 材料试剂与仪器

1.1 材料及试剂

微晶纤维素、纤维二糖、无水三氯化铁、苯、二甲氧基甲烷(FDA)、1,2-二氯乙烷、浓硫酸。

1.2 仪器

坩埚、马弗炉、单口烧瓶、油浴锅、恒温水浴锅、冷凝回流装置。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

取纤维素置于坩埚中,于马弗炉中 380℃ 下碳化 6 h,得到前驱体 CCP,研钵研磨过 150 目筛子。将前驱体与浓硫酸按 1 g/20 mL 加入单口烧瓶中,于 150℃ 的油浴锅中磺化 6 h,取出冷却至室温后进行抽滤,再经沸水洗涤至中性,在 80℃ 下干燥 12 h 后取出,即得到 CCSA。

取 0.04 mol 苯、0.12 mol FDA、40 mL 1,2-二氯乙烷和无水 FeCl₃(FDA 与无水 FeCl₃ 的摩尔比为 1:1)依次加入 150 mL 单口烧瓶中,在 45℃ 的恒温水浴中加热回流 5 h,升温到 80℃ 回流 20 h。取出,冷却,抽滤,用沸水洗涤,在 110℃ 下干燥 12 h 后取出,研磨过 150 目筛得到聚合物前驱体 HCP。将过筛后的前驱体与浓硫酸按 1 g/30 mL 的比例加入单口烧瓶中,于 80℃ 的水浴锅中磺化 6 h,取出冷却至室温后进行抽滤,再经沸水洗涤至中性,在 80℃ 下干燥 12 h 后取出,即得到 HCPSA。

2.2 酸密度的测定

羧基和酚羟基采用 Boehm 滴定法测定^[17],磺酸基采用离子交换法滴定。

2.3 表征

利用精微高博 JW-BK 132F 型微孔孔径分析仪测试比表面积及孔径;利用岛津 Labx XRD-6000 型

衍射仪对样品进行 XRD 分析;利用岛津 8400 型红外光谱仪测试样品的 FT-IR 光谱;利用 ESCALAB250 型 XPS 光谱仪对样品进行 XPS 分析。

2.4 性能测试

2.4.1 吸附性能

准确称取 0.2 g 固体酸于烧瓶中,加入 10 mL 0.5 mg/mL 纤维二糖,同时取 10 mL 纤维二糖溶液于另一支反应瓶中作为对照,2 支反应瓶同时置于室温下静置 6 h,过滤,用 3,5-二硝基水杨酸比色法(DNS 法)测定滤液中的纤维二糖的吸附量^[18]:

$$\text{吸附量}(\text{mg/g}) = [(\text{吸附前纤维二糖的质量}(\text{mg}) - \text{吸附后纤维二糖的质量}(\text{mg})) / \text{固体酸的质量}(\text{g})] \times 100\% \quad (1)$$

2.4.2 催化活性

在高压反应釜中加入催化剂 0.2 g、纤维二糖 0.1 g、去离子水 10 mL,置于油浴锅中进行反应,反应完成后冷却过滤,然后取滤液用 DNS 法检测葡萄糖含量。

3 结果与分析

3.1 酸密度

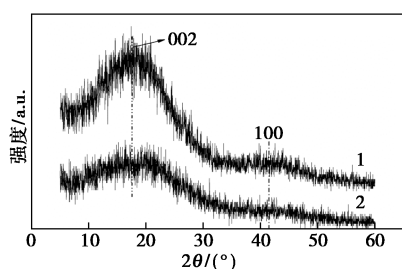
酸性官能团的酸密度如表 1 所示。首先,通过碳化磺化的方法制备 CCSA,并对其酸密度进行滴定。然后通过控制聚合物的磺化温度为 80℃、时间为 6 h,制备了与 CCSA 的磺酸基密度相同的 HCPSA。虽然 2 种固体酸显示出相同的磺酸基密度,但由于制备方法不同造成二者结构的不同,进而影响其催化活性,因此,需要进一步对固体酸的结构进行测试和分析。

表 1 酸密度表

催化剂	$m(-\text{SO}_3\text{H}) / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$m(-\text{COOH}) / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$m(-\text{OH}) / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	总酸密度 / $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
CCSA	0.8009	0.9376	1.8349	3.5734
HCPSA	0.8094	0.7937	1.3617	2.9648

3.2 XRD 分析

催化剂的 XRD 分析结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,两催化剂均存在 002 峰和 100 峰且峰的形态较为宽泛,表明二者均为无定形的结构。此外,CCSA 的 002 峰和 100 峰的峰强度比 HCPSA 强,表明 CCSA 的石墨化程度更加明显。这是由于在热解碳化的过程,含碳物质逐渐转化为具有稠环结构的大分子芳香碳化物,因此 CCSA 的空间排列更加规整,芳香层片趋于定向排列。

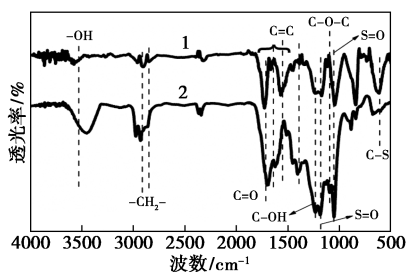


1—CCSA; 2—HCPSA

图 1 催化剂的 XRD 分析图

3.3 FT-IR 分析

对 2 种固体酸进行 FT-IR 光谱分析, 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 在 1 400、1 500、1 600 cm^{-1} 左右的峰归属于芳香骨架的振动, 2 850、2 950 cm^{-1} 处的峰归属于亚甲基振动^[19]。此外, 在 1 030 cm^{-1} 和 645 cm^{-1} 处出现的振动峰分别对应于 S=O 和 C—S 的伸缩振动^[20], 表明—SO₃H 基团已成功负载到 CCSA 和 HCPSA 中。1 700 cm^{-1} 处的峰归属于 C=O 的伸缩振动, 这是—COOH 基团所导致的。1 200 cm^{-1} 左右为酚羟基的伸缩振动峰。结果表明酸性基团已成功纳入固体酸的框架。

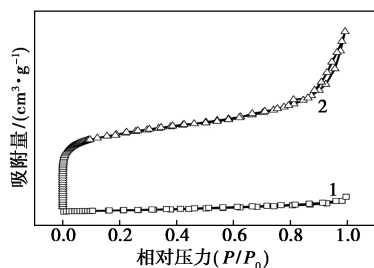


1—CCSA; 2—HCPSA

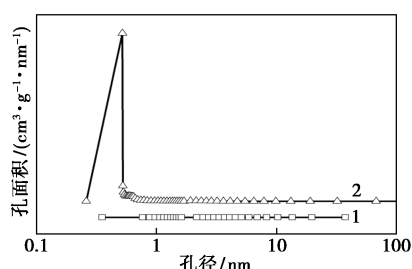
图 2 催化剂的 FT-IR 光谱分析图

3.4 氮气吸脱附及孔径分布

两催化剂的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布曲线如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 根据 IUPAC 分类, HCPSA 显示出 I 型和 IV 型混合等温线。HCPSA 在 $p/p_0 < 0.001$ 之间呈现陡峭的增长, 表明 HCPSA 中存在大量的微孔^[20]。HCPSA 在高压区呈现出的



(a)



(b)

1—CCSA; 2—HCPSA

图 3 催化剂的氮气吸脱附曲线和孔径分布

滞后环, 表明 HCPSA 中存在介孔。CCSA 在 $p/p_0 < 0.001$ 之间有明显上升, 说明 CCSA 中基本没有微孔存在且无介孔结构。

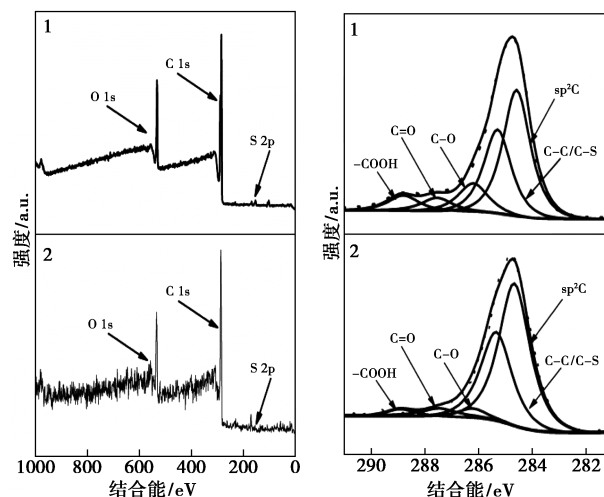
CCSA 和 HCPSA 的织构参数如表 2 所示。由表 2 中可以看出, HCPSA 的比表面积、孔体积以及微孔体积远大于 CCSA。由于 HCPSA 是苯环通过交联形成的三维网状结构^[21]。HCPSA 中深度交联的网络结构赋予了其整体骨架高度的刚性, 同时, 由于参与反应的苯环的空间体积小, 单体间倾向于形成更多的交联节点, 因此, HCPSA 能够呈现出大的比表面积。

表 2 织构参数表

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
CCSA	15.895	0.037	0.0021	3.228
HCPSA	690.890	0.831	0.3325	3.971

3.5 XPS 分析

HCPSA 和 CCSA 的全扫描、C 1s (284.8 eV) 窄扫描、O 1s (532.7 eV) 窄扫描图谱如图 4 所示。从



(a) XPS 全扫描

(b) C 1s 窄扫描

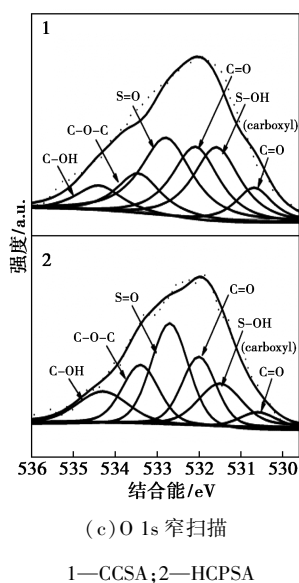


图 4 催化剂的 XPS 分析结果

图 4(a)中可以看出,CCSA 和 HCPSA 中都含有 C、O 和 S。从图 4(b)中可以看出,C 1s 的高分辨 XPS 光谱在 284.4、285.2、286.0、287.2 eV 和 288.7 eV 处的信号分别与芳族碳、脂肪族碳、残基或酚-OH 基、醚基和羧基相关^[22]。此外,由图 4(c)中可以看出,CCSA 和 HCPSA 的 O 1s 的结合能区域均在 530.6、531.5、532.0、532.7、533.7 eV 和 534.3 eV 上解卷积为 6 个峰,分别被分配给-COOH 基团中的 C=O; -SO₃H 组中的 S-OH、C=O; -SO₃H 基团中的 S=O; 醚键 C-O-C, 羟基基团中的 C-OH。表明 XPS 表面分析与 FT-IR 分析结果一致。

3.6 吸附能力

关于固体酸与纤维二糖之间吸附驱动力的研究,一种是纤维二糖的-OH 与固体酸表面的酚-OH 形成氢键^[23-24];另一种则归因于纤维二糖的疏水性 CH 基团与固体酸的芳香碳层片的 π 电子云之间的非极性作用力^[25-26]。目前,固体酸对纤维二糖的吸附能力主要受 CH- π 作用的影响^[27-29]。

HCPSA 和 CCSA 对纤维二糖的吸附能力如表 3 所示。结合表 1 和表 3 发现,CCSA 拥有比 HCPSA (1.36 mmol/g) 更高的酚羟基密度,但是,HCPSA 对于纤维二糖的吸附容量接近 CCSA 的 3 倍。说明仅仅通过酚羟基密度来解释这一现象是不具有说服力的。推测这主要与 CH- π 吸附有关。由于 CCSA 的比表面积太小,因此不利于 CH 基团与固体酸的 π 电子充分接触进而形成 CH- π 吸附作用。最终导致 CCSA 的吸附容量降低。

表 3 吸附能力表

催化剂	CCSA	HCPSA
吸附能力/(mg·g ⁻¹)	0.57	1.62

3.7 水解动力学分析

对固体酸催化纤维二糖的水解动力学进行了分析。具体过程为:



式中: k 为水解速率常数。

由上述方程可知,反应速率方程可表示为:

$$dC_c/dt = -kC_c \quad (3)$$

式中: C_c 为纤维二糖的浓度,其计算式为:

$$C_c = C_0 e^{-kt} \quad (4)$$

式中: C_0 为初始纤维二糖的浓度。

由阿伦尼乌兹方程可知:

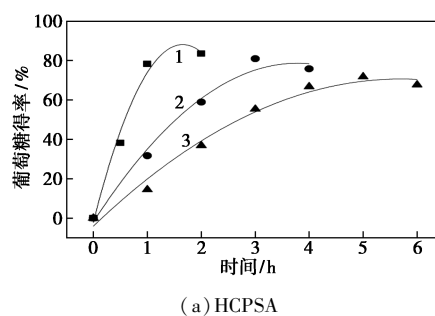
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

$$\ln k = \ln(A) - E_a/RT \quad (6)$$

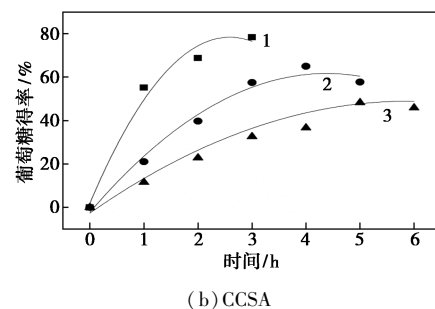
式中: A 为指前因子, h⁻¹; T 为反应温度, K; E_a 为表观活化能, J/mol; k 为反应速率常数, h⁻¹; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

3.7.1 温度和时间对纤维二糖水解的影响

温度和时间对葡萄糖得率的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当反应温度为 150℃、反应时间为 1 h 时,HCPSA 和 CCSA 水解纤维二糖得率分别为 78.28% 和 55.14%。说明 HCPSA 的结构更有利于纤维二糖的水解。



(a) HCPSA



(b) CCSA

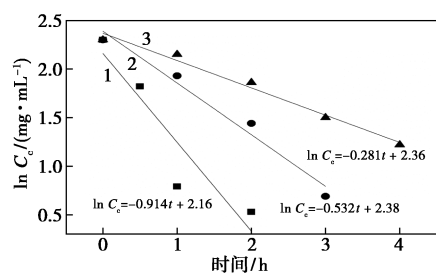
1—150℃; 2—135℃; 3—120℃

图 5 实验数据与动力学拟合数据对比

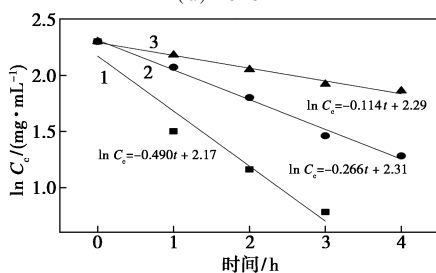
在纤维二糖的水解中,固体酸通常先与纤维二糖发生吸附,从而使 β -1,4糖苷键到达磺酸基团的作用范围,然后磺酸基打破 β -1,4糖苷键而发生水解。表明在水解中,催化剂的水解活性不仅受磺酸基的影响,还受吸附能力的影响。由于比表面积的不同,导致 HCPSA 单位面积上的磺酸基密度比 CCSA 稀疏,使催化剂上的磺酸基在非均相纤维二糖的水解中能够充分地暴露,从而获得较高的葡萄糖得率。此外,比表面积也导致吸附能力的差异。由于 HCPSA 的比表面积比较大,使得纤维二糖可以与固体酸之间充分接触形成 CH- π 吸附作用,导致葡萄糖得率增加。在 150℃ 下,随着时间的延长,葡萄糖的得率呈现出下降的趋势,这是由于生成的葡萄糖进一步发生降解生成副产物^[30]。

3.7.2 一级反应动力学

根据葡萄糖得率的数据进行了不同温度下的微分方程的拟合,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,在 150、135℃ 和 120℃ 下,HCPSA 反应速率分别为 0.914、0.532 h⁻¹ 和 0.218 h⁻¹。CCSA 在 150、135℃ 和 120℃ 下的反应速率分别为 0.490、0.266 h⁻¹ 和 0.114 h⁻¹。随着水解温度的升高,两类固体酸水解纤维二糖的速率逐渐增大。表明纤维二糖的水解是一个吸热反应。对比二者的反应速率发现,HCPSA 显示出比 CCSA 高的水解速率由于其大的比表面积一方面增强了纤维二糖与固体酸之间的 CH- π 吸附作用;另一方面大的比表面积提高了 β -1,4糖苷键与磺酸基的接触速度最终提升了水解速率。



(a) HCPSA



(b) CCSA

1—150℃; 2—135℃; 3—120℃

图 6 一级动力学拟合

3.7.3 水解动力学参数的确定

根据 Arrhenius 方程,由式(5)和式(6)得到表观活化能 E_a ,结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,HCPSA 水解纤维二糖所需的表观活化能较低,这与大的比表面积息息相关。

表 4 HCPSA 和 CCSA 催化水解纤维二糖动力学拟合参数

催化剂	速率常数/h ⁻¹			R^2	$E_a/$ (kJ·mol ⁻¹)
	120℃	135℃	150℃		
HCPSA	0.281	0.532	0.914	0.996	54.58
CCSA	0.114	0.266	0.490	0.982	67.43

4 结论

HCPSA 和 CCSA 结构相似,均是由芳香层片构成的三维网状结构,芳香层片的周围负载了酸性基团,二者比表面积的不同进一步造成了水解活性的差异。大的比表面积一方面增强了纤维二糖与固体酸之间的 CH- π 吸附作用;另一方面能够使磺酸基充分的暴露,可以提高 β -1,4糖苷键与磺酸基的接触速度,最终提升了水解速率,降低了水解纤维二糖所需要的表观活化能。

参考文献

- [1] Glelen D, Boshell F, Saygin D, *et al.* The role of renewable energy in the global energy transformation [J]. *Energy Strategy Reviews*, 2019, 24: 38–50.
- [2] Mckendry P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 37–46.
- [3] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044–4098.
- [4] Bensah E C, Kemausuor F, Miezah K, *et al.* African perspective on cellulosic ethanol production [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 49: 1–11.
- [5] Kobayashi H, Fukuoka A. Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(7): 1740–1763.
- [6] Zhang H, Han L, Dong H. An insight to pretreatment, enzyme adsorption and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: Experimental and modeling studies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 140: 1107–1158.
- [7] Qu H, Zhou Y, Ma Y, *et al.* A green catalyst for hydrolysis of cellulose: Amino acid protic ionic liquid [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 667–673.
- [8] Nzta I F, Irawan C, Mardina P, *et al.* Carbon-based strong solid acid

- for cornstarch hydrolysis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 230: 163–168.
- [9] Tang X C, Niu S L. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019.
- [10] Pa A, Pd A, Wl B, *et al.* Catalytic depolymerization of organosolv lignin from bagasse by carbonaceous solid acids derived from hydrothermal of lignocellulosic compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 461–471.
- [11] Huang Y B, Fu Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1095–1111.
- [12] Hu L, Lin L, Wu Z, *et al.* Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174: 225–243.
- [13] 韩振. 高效磺酸型固体酸的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [14] Wang Y, Wang D, Tan M, *et al.* Monodispersed hollow SO₃H-functionalized carbon/silica as efficient solid acid catalyst for esterification of oleic acid [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(48): 26767–26775.
- [15] Zuo D, Lane J, Culy D, *et al.* Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 342–350.
- [16] Tang X, Niu S. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 69: 187–195.
- [17] 李天津. 含氯煤基固体酸的制备及其纤维素水解的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [18] 蔡蓓. 氯功能化碳基固体酸的制备及其水解纤维素的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [19] Shen S, Cao B, Wang C, *et al.* Preparation of a novel carbon-based solid acid from cocarbonized starch and polyvinyl chloride for cellulose hydrolysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 473: 70–74.
- [20] Luo Y, Li B, Wang W, *et al.* Hypercrosslinked aromatic heterocyclic microporous polymers: A new class of highly selective CO₂ capturing materials [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(42): 5703–5707.
- [21] 谭良骁. 形貌可控超交联微孔聚合物的合成及应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [22] Zhang M, Wu M, Liu Q, *et al.* Graphene oxide mediated cellulose-derived carbon as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543: 218–224.
- [23] Sukanuma S, Nakajima K, Kitano M, *et al.* Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12787–12793.
- [24] Kitano M, Yamaguchi D, Sukanuma S, *et al.* Adsorption-enhanced hydrolysis of β -1, 4-glucan on graphene-based amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Langmuir*, 2009, 25(9): 5068–5075.
- [25] Chung P W, Charnot A, Gazit O M, *et al.* Glucan adsorption on mesoporous carbon nanoparticles; Effect of chain length and internal surface [J]. *Langmuir*, 2012, 28(43): 15222–15232.
- [26] Yabushita M, Techikawara K, Kobayashi H, *et al.* Zeolite-templated carbon catalysts for adsorption and hydrolysis of cellulose-derived long-chain glucans; Effect of post-synthetic surface functionalization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6844–6851.
- [27] Foo G S, Van P A H, Krötschel D, *et al.* Hydrolysis of cellobiose over selective and stable sulfonated activated carbon catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(9): 1934–1942.
- [28] Foo G S, Sievers C. Synergistic effect between defect sites and functional groups on the hydrolysis of cellulose over activated carbon [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 534–543.
- [29] Yabushita M, Kobayashi H, Hasegawa J Y, *et al.* Entropically favored adsorption of cellulosic molecules onto carbon materials through hydrophobic functionalities [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(5): 1443–1450.
- [30] Kobayashi H, Yabushita M, Komanoya T, *et al.* High-yielding one-pot synthesis of glucose from cellulose using simple activated carbons and trace hydrochloric acid [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(4): 581–587. ■
- (上接第 127 页)
- [10] 王行政, 孙泽勇, 陈东. 微流控技术制备液滴悬浮液的研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(9): 70–74.
- [11] 许健, 韩宇晴, 王杰, 等. 聚丙烯酸镁/丙烯酸钠双交联水凝胶的制备及性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(4): 98–102.
- [12] Duncanson W J, Lin T, Abate A R, *et al.* Microfluidic synthesis of advanced microparticles for encapsulation and controlled release [J]. *Lab on A Chip*, 2012, 12(12): 2135–2145.
- [13] 蔡诗轩. 基于 3D 打印微流控技术制备海藻酸钙微纳米凝胶及其载药应用 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2019.
- [14] 魏珊珊. 基于微流控技术的双网络水凝胶三维打印及应用探索 [D]. 深圳: 深圳大学, 2018.
- [15] 郑焯元, 朱成成, 吴松挺, 等. 基于微流控的海藻酸钙空心纤维的制备及其在细胞培养中的应用 [J]. *材料导报*, 2018, 32: 168–170.
- [16] 郑焯元. 海藻酸钠水凝胶空心纤维的可控制备及其应用 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [17] Lee B R, Lee K H, Kang E, *et al.* Microfluidic wet spinning of chitosan-alginate microfibers and encapsulation of HepG2 cells in fibers [J]. *Biomicrofluidics*, 2011, 5(2): 022208.
- [18] Oh J, Kim K, Won S W, *et al.* Microfluidic fabrication of cell adhesive chitosan microtubes [J]. *Biomedical Microdevices*. 2013, 15(3): 465–472.
- [19] 徐梦洁, 张秀梅, 胡银春, 等. 双交联聚乙烯醇/海藻酸钠水凝胶的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(4): 55–60. ■