

高密度磺酸型多孔碳微球固体酸的制备及其在废油脂酯交换反应中的应用

薛媛¹, 王思宇¹, 袁红^{1,2*}

(1. 北方民族大学化学与化学工程学院, 宁夏银川 750021;

2. 北方民族大学国家民族事务委员会化学技术国家重点实验室, 宁夏银川 750021)

摘要:以葡萄糖为碳源,通过氯化亚锡二水合物、酒石酸水热法制备 SnO₂/C 复合微球,进一步经水热去除锡后得到多孔碳微球(PCMs)。随后对 PCMs 进行低温水热氧化、对苯二胺酰化处理和氯磺酸磺化处理,得到高密度磺酸型多孔碳微球固体酸催化剂(SPCMs)。利用 SEM 对实验过程中碳微球进行形貌分析,利用 FT-IR、XPS、TG 等表征手段分析三步改性实验的可行性,并将 SPCMs 用于废油脂与甲醇的酯交换反应制备脂肪酸甲酯(FAMEs),在醇油摩尔比为 16:1、催化剂质量为 0.6 g、140℃ 下反应 4 h, FAMEs 最佳产率为 93.5%。

关键词:高密度磺酸基;多孔碳微球;酸密度;废油脂;酯交换反应

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0112-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.023

Preparation of high-density sulfonic acid-type porous carbon microsphere-based solid acid and its application in transesterification of spent grease

XUE Yuan¹, WANG Si-yu¹, YUAN Hong^{1,2*}

(1. Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

2. State Key Laboratory of National Ethnic Affairs Commission Chemical Technology, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: SnO₂/C composite microspheres are prepared by means of hydrothermal method with glucose, stannous chloride dihydrate and tartaric acid as raw materials. Porous carbon microspheres (PCMs) are obtained through removing tin from SnO₂/C composite microspheres by further hydrothermal method. PCMs are dealt by low temperature hydrothermal oxidation, p-phenylenediamine acylation and chlorosulfonic acid sulfonation to obtain high density sulfonic acid-type porous carbon microsphere-based solid acid catalyst (SPCMs). SEM is utilized to analyze the morphology of carbon microspheres during the experiment. FT-IR, XPS, TG and other characterization means are used to analyze the feasibility of the three-step modification experiment. In addition, SPCMs is applied to prepare fatty acid methyl ester (FAMEs) by transesterification between waste grease and methanol. The optimal yield of FAMEs reaches 93.5% when the molar ratio of methanol to spent grease is 16:1, the dosage of SPCMs is 0.6 g, and the reaction has performed at 140℃ for 4 hours.

Key words: high-density sulphonic acid groups; porous carbon microspheres; acid density; spent grease; transesterification reaction

酯交换反应是工业生产生物柴油的重要反应^[1],生产中常用的催化剂有液体酸^[2]、液体碱^[3]、固体碱^[4]和固体酸催化剂^[5]等。磺酸型固体酸催化剂因催化活性高、可循环使用而备受关注。

磺酸型固体酸的制备主要包括载体的制备和磺化^[6-7]。因碳材料具有原材料丰富、绿色无污染等优点,因此被广泛应用于制备磺酸型固体酸催化剂^[8]。Zhang 等^[9]以葡萄糖为原料,采用水热法磺化改性得到富含磺酸基团的碳基固体酸微球,该微球

比表面积为 2.2 m²/g,表面总酸量为 2.16 mmol/g,在催化甲醇与油的酯交换反应中,醇油摩尔比为 12:1,催化剂质量 0.2 g,65℃ 下 8 h 后催化性能为 85.7%。然而催化剂比表面积大小对表面活性位点有一定影响,一般而言,活性位点越多即酸量越高,催化性能越好,因此,采用 SnO₂ 模板法制备固体酸以增加其比表面积。诸多对 SnO₂ 的研究都针对制造空心或多孔微球,其作为模板剂广泛应用于制备催化剂。Zhu 等^[10]将活性炭浸入 SnCl₂·2H₂O 溶液

收稿日期:2021-05-19;修回日期:2022-03-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21962001)

作者简介:薛媛(1996-),女,硕士研究生,研究方向为固体酸催化剂,1284626369@qq.com;袁红(1972-),女,博士,教授,硕士生导师,研究方向为固体酸催化剂,通讯联系人,yuanhong@nun.edu.cn。

中,经活化处理后发现 SnO_2 颗粒均匀沉积在活性炭上,最后将其浸泡于蔗糖溶液中,煅烧炭化后得到碳包覆的 $\text{SnO}_2@C$ 多孔微球结构;Yang 等^[11]以葡萄糖、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料水热制备碳包覆多孔 SnO_2 ($\text{pSnO}_2@C$) 纳米球。结果表明, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为模板剂在制备空心/多孔微球方面应用广泛,同时,设想利用 HCl 除 SnO_2 ^[12],得到双层中空多孔碳微球,并在去除模板后能保持所需材料的结构完整性。与此同时,增加所得碳微球进行低温氧化处理可有效增加其表面羧基含量。魏婕等^[13]采用玉米芯原料,1 000℃下 4 h 高温煅烧法制备碳纳米微球,尺寸为 50 nm 左右,且表面含有大量羧基、羟基等含氧基团。Chen 等^[14]以葡萄糖为原料制备水热碳微球 (HTC),氧化处理前表面酸密度为 0.53 mmol/g,在 300℃下低温氧化后,表面酸密度为 3.7 mmol/g。由此发现低温氧化的目的是增大碳微球表面羧基密度,为基于水热炭的改性制备高密度磺酸型多孔碳微球固体酸提供基础。

笔者以葡萄糖为碳源、氯化亚锡二水合物 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为致孔剂、酒石酸为结构导向剂一步水热法制备 SnO_2/C 复合微球,随后采用盐酸除 SnO_2 得到多孔碳微球。同时对多孔碳微球使用包括氧化、酰胺化和磺化的三步改性法得到磺化碳微球固体酸,将其应用于催化废油脂与甲醇酯交换反应并测试其催化性能。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

葡萄糖 (98%)、氯化亚锡二水合物 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、对苯二胺 ($\geq 99\%$, GC)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (99.5%, AR)、氢氧化钠标准溶液 (0.100 0 mol/L),阿拉丁生产;甲醇 (99.5%, 分析纯)、乙醇 (95%, 化学纯)、二氯甲烷 ($\geq 99.5\%$, AR)、酒石酸 (分析纯)、氯磺酸 (99%, 分析纯)、浓盐酸 (36%, 分析纯),国药化学试剂有限公司 (中国) 生产;色谱乙腈 (HPLC 级, 99.9%), 飞世尔科技 (美国) 有限公司生产;大豆油 (阿拉丁, 99%, 分析纯) 于在 200℃ 处理 12 h 得废油脂。

1.2 SnO_2/C 复合微球和多孔碳微球的制备

于 70 mL 去离子水中加入葡萄糖 (6.3 g)、酒石酸 (4.2 g)、氯化亚锡二水合物 (1.58 g), 室温下搅拌 30 min 至完全溶解, 于 100 mL 反应釜中 170℃ 下处理 4 h。反应结束后分离固液, 用去离子水和 95% 乙醇交替洗涤滤饼数次, 直至滤液无色透明。

此时将滤饼于 80℃ 干燥 6 h, 得到灰色粉末即为 SnO_2/C 复合微球。

多孔碳微球是以 SnO_2/C 复合微球为原料, 在水热条件下除 Sn 得到。将 1 g SnO_2/C 复合微球与 60 mL 稀盐酸溶液 [$V(\text{浓盐酸}):V(\text{水})=1:5$] 于 170℃ 反应。4 h 后反应结束, 经抽滤, 去离子水和 95% 乙醇洗涤数次, 烘干, 即得多孔碳微球 PCMs。

1.3 高密度磺酸型多孔碳微球基固体酸的制备

1.3.1 氧化多孔碳微球的制备

将 2 g PCMs 置于 50 mL 坩埚中, 空气气氛下于管式炉 300℃ 恒温 5 h (温度保持 300℃ 3.5 h 时向坩埚加入 40 mL 去离子水)。反应结束后将所得黑色产物经去离子水、95% 乙醇洗涤数次, 烘干, 即得氧化多孔碳微球 OPCMs。

1.3.2 酰胺化多孔碳微球的制备

将 1.1 g OPCMs、1.1 g 对苯二胺和 275 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺混合, 并于 90℃ 油浴下搅拌冷凝回流 24 h。反应结束后, 冷却抽滤, 用去离子水和 95% 乙醇洗涤数次收集滤饼, 于 60℃ 下真空干燥 4 h 即得酰基化多孔碳微球 APCMs。

1.3.3 高密度磺酸型多孔碳微球的制备

该磺化反应根据 Idibie 等^[15]所述的方法进行。于 200 mL 无水二氯甲烷中加入将 1.0 g APCMs, 同时将溶有 4.64 g 氯磺酸的 40 mL 无水二氯甲烷于 1 h 内均量匀速滴加至上述烧瓶中。在 25℃ 下搅拌 24 h。反应结束后过滤并用二氯甲烷洗涤滤饼数次。收集滤饼在 80℃ 下干燥 8 h 即得高密度磺酸型多孔碳微球 SPCMs。

1.4 表征方法

利用德国蔡司公司生产的 ZEISS EVO18 扫描电子显微镜 (SEM) 测试样品的表面形貌。利用美国 Micromeritics ASAP2020 型自动物理吸附仪分析多孔碳微球比表面积和孔径。利用 FTIR-650 红外光谱仪获得样品的红外光谱 (FT-IR) 图, 扫描范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。利用 Thermo Scientific/Escalab 型 X 射线光电子能谱仪对样品进行定性分析。利用德国 STA449F5 同步热分析仪分析样品热稳定性。采用酸碱滴定法测定样品表面酸密度: 在 30 mL NaOH 标准溶液 ($C_{\text{NaOH}}=0.1\text{ mol/L}$) 中加入 0.2 g 样品, N_2 气氛下均匀搅拌, 1 h 后反应结束收集滤液, 用 HCl 溶液 ($C_{\text{HCl}}=0.1\text{ mol/L}$) 滴定至中性, 计算样品的表面酸密度:

$$P^+ = [(30 - V_{\text{滴定NaOH}}) \times 0.1\text{ mol/L}] / 0.2\text{ g} \quad (1)$$

1.5 酯交换反应

将甲醇、废油按照摩尔比为 16:1 的用量加入高温高压反应釜中进行酯交换反应实验,同时 SPCMs 催化剂质量为 0.4、0.6、0.8 g。当反应到达设定温度(120、140、160、180℃)时,开始计时。在反应进行至 0.5~5.0 h 时取样收集,用 Panna A91 Plus 气相色谱仪进行气相分析。色谱条件:FID 检测器,FFAP 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.33 mm),进样口检测器温度均为 250℃,柱箱的初始温度为 100℃。

样品中 FAMEs 的产率计算式为^[16]:

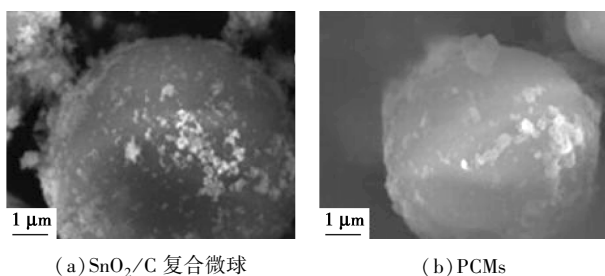
$$\text{产率}(\%) = (m_{\text{FAMEs}}/m_{\text{frying oil}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_{FAMEs} 为 FAMEs 的质量; $m_{\text{frying oil}}$ 为气相样品质量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

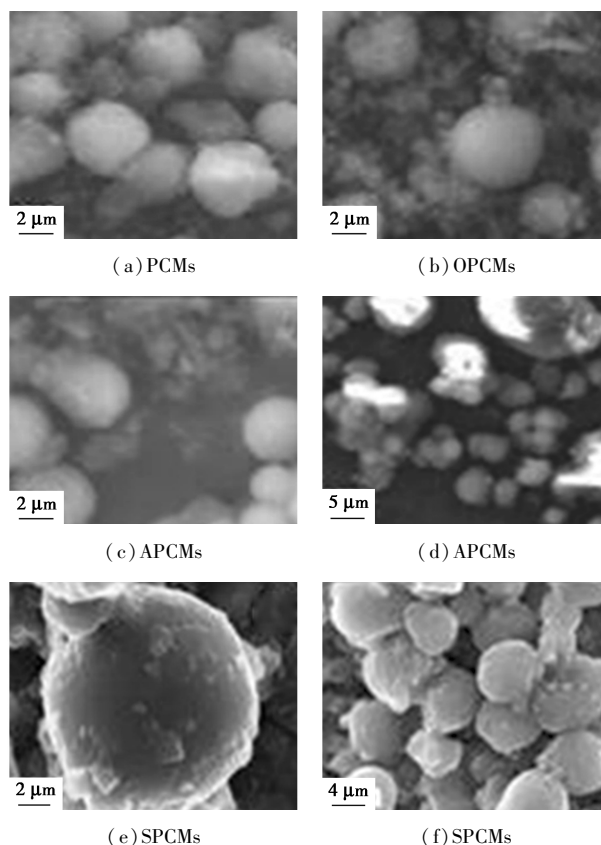
经 170℃ 4 h 下水热条件 SnO₂/C 复合微球的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,SnO₂/C 复合微球呈现圆润饱满的球型,直径约为 6 μm 左右,表面存在明显的 SnO₂ 小颗粒。从图 1(b)中可以看出,SnO₂/C 复合微球水热 170℃ 下与 HCl 反应后,原本 SnO₂/C 复合微球表面粘附的 Sn 颗粒被除去,但微球整体结构未被破坏,从而使 PCMs 表面凹凸不平,N₂-BET 结果表明其比表面积高达 49 m²/g,孔径达 19.2 nm。



(a) SnO₂/C 复合微球 (b) PCMs

图 1 SnO₂/C 复合微球和 PCMs 的 SEM 图

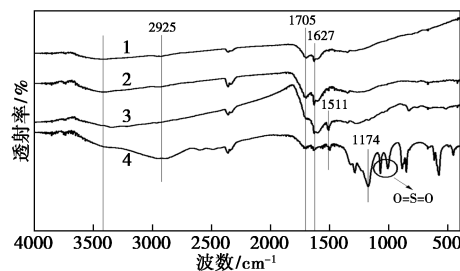
PCMs、OPCMs、APCMs 和 SPCMs 的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b)中可以看出,PCMs 经过氧化后得到 OPCMs,两者分散性良好、尺寸相似,直径约为 6 μm 左右。从图 2(c)、图 2(d)中可以看出,部分 APCMs 直径较大,在酰胺化反应中存在溶剂热效应,导致微球分散不均匀,粘连团聚严重。从图 2(e)、图 2(f)中可以看出,微球直径约为 7 μm 左右,且存在粘连、聚集现象,同样在大微球表面存在凹陷,这是除 SnO₂ 导致的。



(e) SPCMs (f) SPCMs

图 2 PCMs、OPCMs、APCMs 和 SPCMs 的 SEM 图

PCMs、OPCMs、APCMs 和 SPCMs 的 FT-IR 光谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 3 500~2 800 cm⁻¹ 之间宽吸收峰为—OH (包括—COOH 中—OH) 的伸缩振动区间,在 1 705 cm⁻¹ 和 1 627 cm⁻¹ 处的峰归因于 C=O 和 C=C 的伸缩振动^[17]。同时 N—H 键的弯曲变形引起 1 511 cm⁻¹ 处的峰则表明在酰胺化改性过程中对苯二胺成功引入微球表面^[20]。1 006 cm⁻¹ 和 1 071 cm⁻¹ 处出现与 O=S=O 键伸缩振动类似的峰^[18], 1 174 cm⁻¹ 处是—SO₃H 拉伸振动导致的峰^[19], 表明—SO₃H 与碳微球键合成功。

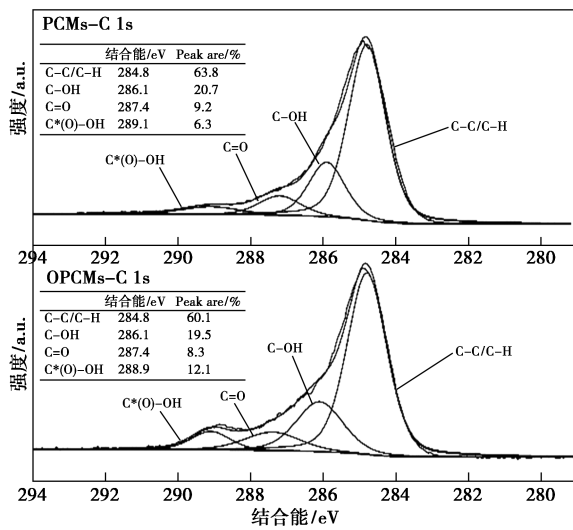


1—PCMs; 2—OPCMs; 3—APCMs; 4—SPCMs

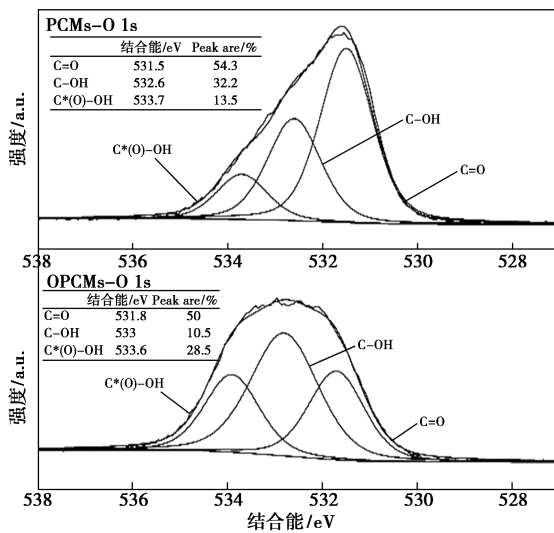
图 3 PCMs、OPCMs、APCMs 和 SPCMs 的 FT-IR 光谱图

PCMs、OPCMs、APCMs 和 SPCMs 样品的 XPS

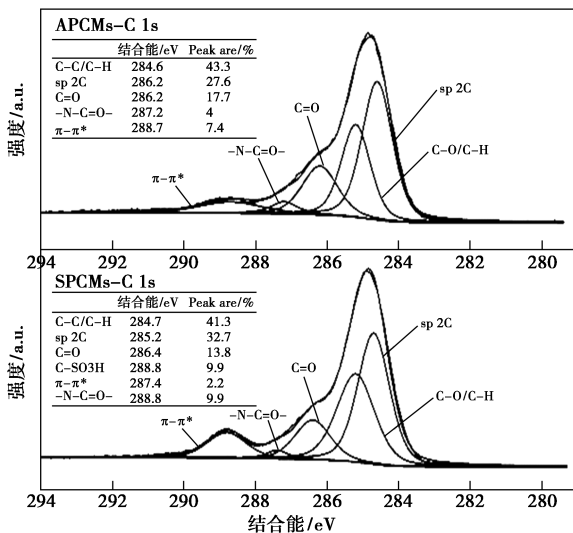
光谱如图4所示。从图4(a)中可以看出,结合能为284.8、286.1、287.4 eV和288.7 eV处的4个峰分



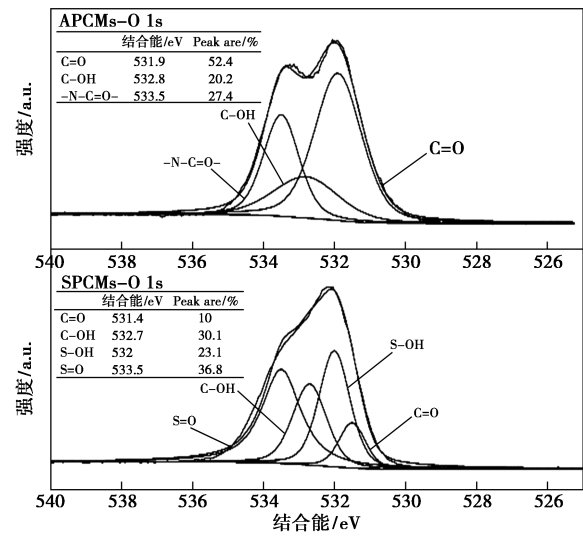
(a) PCMs、OPCMs C 1s 谱



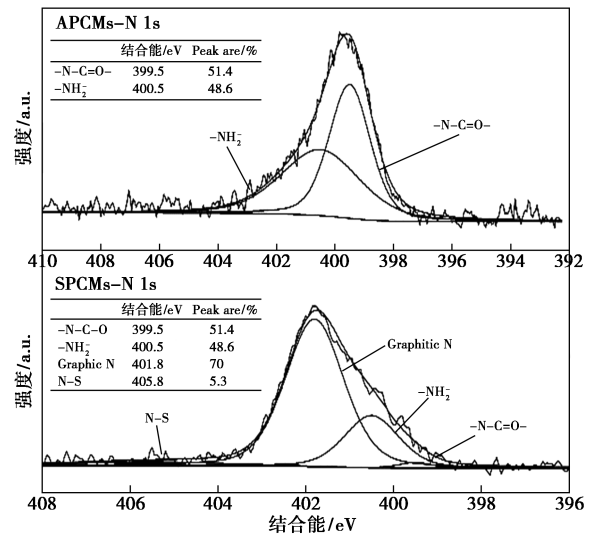
(b) PCMs、OPCMs O 1s 谱



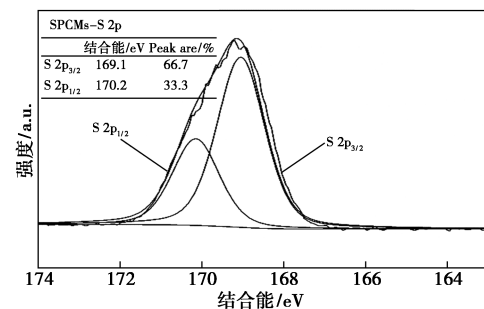
(c) APCMs、SPCMs C 1s 谱



(d) APCMs、SPCMs O 1s 谱



(e) APCMs 和 SPCMs N 1s 谱



(f) SPCMs S 2p 谱

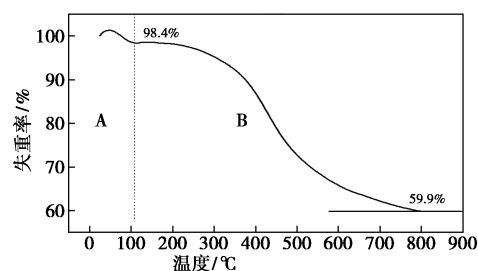
图4 XPS 光谱

别对应于 C—C/C—H、C—OH、C=O 和 C*(O)—OH 官能团,证明 PCMs 和 OPCMs 微球上存在大量—OH 和—COOH,且 OPCMs 中 C*(O)—OH 峰面积占比为 12.1%,与 PCMs 相比较,OPCMs 的 C*(O)—OH 峰面积占比提升 5.8%,这是氧化过程在微球表面形成大量羧基导致其相对质量分数增加的缘故。OPCMs 的 O 1s 谱图与 PCMs 出峰基团

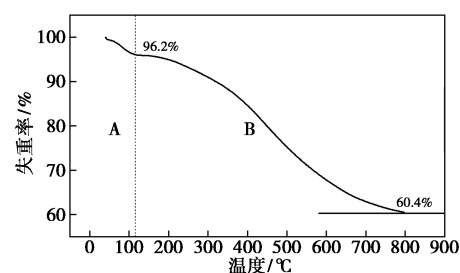
一致,仅在结合能为 533.6 eV 存在 C*(O)—OH 基团峰,因羧基质量分数增加,C*(O)—OH 峰面积占比从 13.5% 提升至 29.5%,这一点与 C 1s 谱图类似。从图 4(c) 中可以看出,APCMs 和 SPCMs 分别出现峰中心位于 285.2、287.2 eV 和 285.2、287.4 eV 的单峰,这两者均对应于 C—OH/C—N 和—N—C=O—2 种基团,表明酰胺化改性成功,OPCMs 表面羧基与对苯二胺发生酰基化反应。与 PCMs 和 OPCMs 相比,APCMs 和 SPCMs 由于表面接枝对苯二胺,导致两者 C 1s 谱中出现了 C—N 和—N—C=O—的峰,同时其 N 1s 谱中出现—NH₂—和—N—C=O—的峰也证明了这一点,SPCMs 的 N 1s 谱图还存在石墨化 N 和 N—S 的峰,均表明酰胺化反应成功在微球表面接枝对苯二胺及—NH₂—与—SO₃H 发生反应。APCMs 的 O 1s 谱结合能为 533.5 eV 的峰对应于—N—C=O—基团,与 APCMs 的 C 1s、N 1s 谱类似,表明 OPCMs 表面对对苯二胺的引入。SPCMs 的 O 1s 谱分析中结合能分别为 531.5、532.7、532.0 eV 和 533.5 eV 的 C=O、C—OH、S—OH 和 S=O,这表明磺化反应成功将 SO₃H 引入,且 SPCMs 的 S 2p 谱的出现,更直接地证明了 SO₃H 成功引入到微球表面,三步改性实验的可行性。

PCMs、OPCMs、APCMs 和 SPCMs 的 TG 分析结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,PCMs 与 OPCMs、APCMs 曲线走势基本一致,在 B 阶段(115~800℃)的质量损失根据 XPS 结果是 C*(O)—OH、C—OH 和 C=O 的脱落引起的,因三者表面羧基质量分数不同,质量损失大小不同,分别为 38.5%、35.8% 和 35.6%。同时由 XPS 结果可知—C—N=O—键占比为 4.0%,在 APCMs 中 N 质量分数在失重的过程中几乎不减少,表明其具有很高的稳定性。SPCMs 在 A(0~150℃)、B(150~300℃) 和 C(300~800℃) 阶段的失重可推测分别对应于表面 C*(O)—OH、C—OH 和 C=O 等官能团以 H₂O、CO₂ 的形式逸出^[21]、C—SO₃H 的分解和—NH₂ 的部分脱落。当温度上升至 150℃ 后,SPCMs 质量损失严重,且其表面—SO₃H 质量分数丰富、热稳定性较差,合理推测为—SO₃H 因不耐高温开始分解^[22],并带走大量 O、H,与此同时,SPCMs 中 C 相对质量分数迅速增加,相对应的 S、H 质量分数则相对减少。当温度上升至 800℃,SPCMs 几乎被完全炭化,—SO₃H 几乎完全分解,C 质量分数显著增加。因此,为保证表面的—SO₃H 的稳定性,用于酯交换

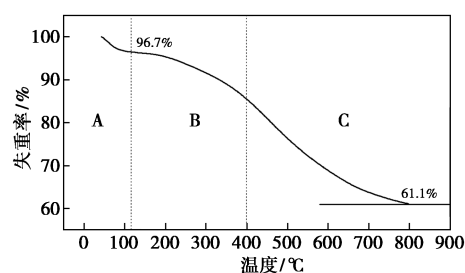
反应的温度应低于 150℃。



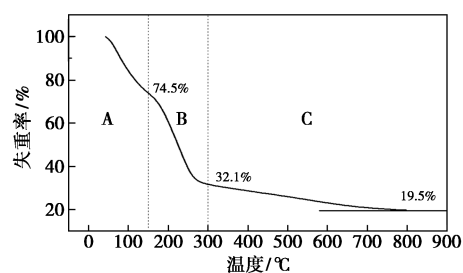
(a) PCMs



(b) OPCMs



(c) APCMs



(d) SPCMs

图 5 PCMs、OPCMs、APCMs 和 SPCMs 的 TG 曲线

通过酸碱滴定法测量样品的表面酸密度。PCMs 表面酸密度为 4.2 mmol/g,从 XPS 分析结果中可以看出,这是微球表面存在大量羟基、羧基引起的。PCMs 氧化得到 OPCMs 后其表面酸密度达到 7.0 mmol/g,这是因为氧化过程中形成大量羧基导致的,XPS 结果分析同样证明其表面羧基质量分数大幅度提升。APCMs 表面酸密度为 3.8 mmol/g,相较于 OPCMs,其酸密度大幅度降低,这是酰胺化过程中对苯二胺与表面羧基反应引起的。经磺化处理后,微球表面存在大量—SO₃H,这一点同样由 XPS 结果可证明,故 SPCMs 表面酸密度较高,达 12.0 mmol/g。

2.2 催化性能测定

在醇油摩尔比为 16:1、催化剂质量为 0.6 g 时,不同反应温度下 FAMEs 产率曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,FAMEs 产率随时间增加逐渐增加,且在 4 h 时达到峰值,4 个温度下对应的最高产率分别为 85.7%、93.5%、80.2% 和 75.6%。在 120~140℃ 温度下,温度升高,FAMEs 产率增加,且达到最高 93.5%,表明在温度不超过最佳反应温度时,提高温度能有效提高 FAMEs 产率。然而在 160℃ 和 180℃ 温度下进行, FAMEs 产率明显降低,这是由于温度过高,SPCMs 表面 $-\text{SO}_3\text{H}$ 分解引起的,根据 TG 曲线可得相同的结论。因此在醇油摩尔比为 16:1、催化剂质量为 0.6 g 时,最佳反应温度为 140℃。

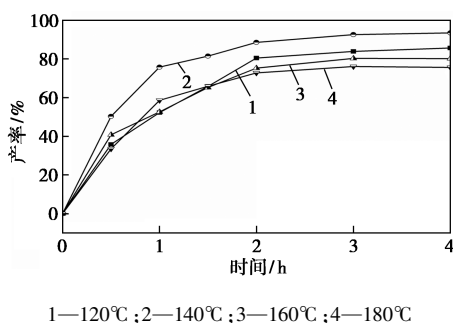


图 6 温度对 FAMEs 产率的影响

在醇油摩尔比为 16:1、反应温度为 140℃ 时,不同催化剂质量下 FAMEs 产率曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在催化剂质量为 0.4 g 时,反应 4 h FAMEs 最高产率达 82.2%;当催化剂质量为 0.6 g 时,FAMEs 产率达 93.5%,在催化剂变量范围内达到最高产率值,这是由于催化剂低于 0.6 g 时用量不足导致催化效率慢,在 4 h 时反应未完全。当催化剂增加至 0.8 g 时,FAMEs 的产率较 0.6 g 时明显降低,过多的催化剂在有限的空间内堆积,搅拌不均,使得反应未完全进行,导致产率较低。因此在醇油摩尔比为 16:1、反应温度为 140℃ 时,最佳催

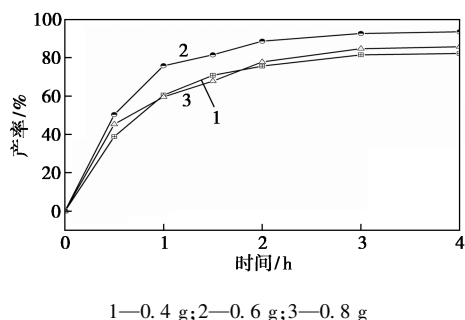


图 7 催化剂质量对 FAMEs 产率的影响

化剂质量为 0.6 g。

3 结论

以葡萄糖、氯化亚锡二水合物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、酒石酸一步水热法制备 SnO_2/C 复合微球,同时使用盐酸除去 SnO_2/C 复合微球表面 SnO_2 而得到多孔碳微球 PCMs,随后经过三步改性制备高密度磺酸型多孔碳微球基固体酸(SPCMs)。FT-IR、XPS 表征结果证明三步改性实验的可行性,且最终得到 SPCMs 表面酸密度为 12.0 mmol/g, XPS 分析结果表明,微球表面存在大量 $-\text{SO}_3\text{H}$,符合高密度磺酸型固体酸要求。将其用于废油脂与甲醇的酯交换反应,当醇油摩尔比为 16:1、催化剂质量为 0.6 g、140℃ 下反应 4 h, FAMEs 最佳产率为 93.5%。以葡萄糖为原材料设计的三步改性实验,制备出高密度磺酸型多孔碳微球基固体酸催化剂得益于较高的比表面积、酸密度以及催化活性,从而在废油脂与甲醇制备 FAMEs 反应中展示了优异的催化性能。

参考文献

- [1] Amruth E, Sudev L J. Optimization of transesterification reaction parameters for fish oil biodiesel production: A response surface methodology approach[J]. Journal of Physics Conference Series, 2019, 1240:012140.
- [2] Fan P, Xing S, Wang J, et al. Sulfonated imidazolium ionic liquid-catalyzed transesterification for biodiesel synthesis[J]. Fuel, 2017, 188:483-488.
- [3] Lapis A A M, Oliveira L F D, Neto B A D, et al. Ionic liquid supported acid/base-catalyzed production of biodiesel[J]. Chem Sus Chem, 2010, 1(8-9):759-762.
- [4] Chen P L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst[J]. Applied Catalysis A-General, 2005, 300(1):67-74.
- [5] Kulkarni M G, Gopinath R, Meher L C, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification[J]. Green Chem, 2006, 8(12):1056-1062.
- [6] 曾昌凤, 陈军, 张利雄, 等. 磺酸型固体酸催化剂的制备与应用研究进展[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2009, 31(6):104-110.
- [7] Liu X, Zhang L, Sun W, et al. one-step preparation of sulfonated carbon-based solid acid from distillers' grain for esterification[J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(10):5917-5932.
- [8] Shu Q, Nawaz Z, Gao J, et al. Synthesis of biodiesel from a model waste oil feedstock using a carbon-based solid acid catalyst: Reaction and separation[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(14):5374-5384.
- [9] Zhang H, Luo X, Li X, et al. Preparation and characterization of a sulfonated carbon-based solid acid microspheric Material (SCSAM) and its use for the esterification of oleic acid with methanol[J]. Austin Chem Eng, 2016;3(1):1024.

(下转第 123 页)

- 34.
- [23] Liu F, He X, Lei Z, *et al.* Facile preparation of doxorubicin-loaded upconversion @ polydopamine nanoplateforms for simultaneous in vivo multimodality imaging and chemophotothermal synergistic therapy [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2015, 4 (4): 559–568.
- [24] Zhang W, Liao Z F, Meng X Q, *et al.* Fast coating of hydrophobic upconversion nanoparticles by NaIO₄-induced polymerization of dopamine; Positively charged surfaces and *in situ* deposition of Au nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146821.
- [25] D'Ischia M, Napolitano A, Pezzella A, *et al.* Chemical and structural diversity in eumelanins: Unexplored bio-optoelectronic materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48 (22): 3914–3921.
- [26] Duan J Y, Bai L F, Xu K Z, *et al.* Polydopamine protected hollow nanosphere with AuAg-nanoframe-core @ carbon @ AuAg-nanocrystals-satellite hybrid nanostructure (AuAg @ C @ AuAg/PDA) for enhancing nanocatalysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121276.
- [27] Qin Z L, Du S N, Luo Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of superparamagnetic and red luminescent bifunctional Fe₃O₄ @ Mn²⁺-doped NaYF₄: Yb/Er core @ shell monodisperse nanoparticles and their subsequent ligand exchange in water [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 378: 174–180.
- [28] An P, Zuo F, Wu Y P, *et al.* Fast synthesis of dopamine-coated Fe₃O₄ nanoparticles through ligand-exchange method [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(9): 1099–1102.
- [29] 张伟, 左芳, 李欣华. 一种通过多巴胺快速氧化聚合将油溶性纳米粒子转换为水溶性的方法: CN111205675B [P]. 2021–06–22.
- [30] 杜思南, 罗阳, 左芳, 等. 聚多巴胺包覆 Fe₃O₄ 纳米粒子异相芬顿催化降解亚甲基蓝 [J]. *精细化工*, 2017, 34(6): 676–681.
- [31] Lin S Y, Wu S H, Chen C H. A simple strategy for prompt visual sensing by gold nanoparticles; General applications of interparticle hydrogen bonds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(30): 4948–4951.
- [32] 张伟, 廖正芳, 阿尔普丁·艾尼娃尔, 等. 掺杂上转换纳米粒子的温敏性发光水凝胶的制备及性能 [J]. *精细化工*, 2020, 37(2): 270–277.
- [33] Xuan Y, Jiang G C, Li Y Y, *et al.* Inhibiting effect of dopamine adsorption and polymerization on hydrated swelling of montmorillonite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 422: 50–60.
- [34] Zhang C, Ou Y, Lei W X, *et al.* CuSO₄/H₂O₂-induced rapid deposition of polydopamine coatings with high uniformity and enhanced stability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 3054–3057.
- [35] Wilson D, Langell M A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 6–13.
- [36] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [37] Hong S, Na Y S, Choi S, *et al.* Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4711–4717.
- [38] Delparastan P, Malollari K G, Lee H, *et al.* Direct evidence for the polymeric nature of polydopamine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(4): 1077–1082.
- [39] Della Vecchia N F, Avolio R, Alfè M, *et al.* Building-block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin-type platform tunable through a quinone control point [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1331–1340. ■
-
- (上接第 117 页)
- [10] Li Y, Zhu S, Liu Q, *et al.* Carbon-coated SnO₂ @ C with hierarchically porous structures and graphite layers inside for a high-performance lithium-ion battery [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 22(6): 2766–2777.
- [11] Yang Y, Ding Y, Cheng T, *et al.* Hydrothermal growth and electrochemical performance of carbon-coated porous SnO₂ nanospheres [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(10): 7058–7063.
- [12] 于聪. 炼锡废渣多组分回收工艺 [D]. 常州: 江苏理工学院, 2015.
- [13] 魏婕. 碳量子点及纳米颗粒的制备、改性及其在光催化制氢领域的应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [14] Zhen C, Ma L, Li S, *et al.* Simple approach to carboxyl-rich materials through low-temperature heat treatment of hydrothermal carbon in air [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8686–8691.
- [15] Idibie C A, Abdulkareem S A, Pienaar C, *et al.* Mechanism and kinetics of sulfonation of polystyrene butadiene rubber with chlorosulfonic acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(4): 1600–1604.
- [16] Kudre T G, Bhaskar N, Sakhare P Z. Optimization and characterization of biodiesel production from rohu (*Labeo rohita*) processing waste [J]. *Renewable Energy*, 2017, 113(dec): 1408–1418.
- [17] Xiao J, Chen S. Changes of infrared absorption wave number of aromatic-ring C=C bond of vitrinite and their significance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(12): 1048–1050.
- [18] Muruganatham S, Anbalagan G, Ramamurthy N. FT-IR and SEM-EDS comparative analysis of medicinal plants, *Eclipta Alba Hassk* and *Eclipta Prostrata Linn* [J]. *Romanian Journal of Biophysics*, 2009, 19(4): 285–294.
- [19] Liu M, Jia S, Gong Y, *et al.* Effective hydrolysis of cellulose into glucose over sulfonated sugar-derived carbon in an Ionic Liquid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(24): 8167–8173.
- [20] Khabashesku V N. Condensation polymers having covalently bound carbon nanotubes: US, US8398950 B2 [P]. 2009–05–14.
- [21] Minhua, Zhang, Anxia, *et al.* High activity ordered mesoporous carbon-based solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 204: 210–217.
- [22] Nakajima K, Hara M, Hayashi S. Environmentally benign production of chemicals and energy using a carbon-based strong solid acid [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 90(12): 3725–3734. ■