

NiB_x 电催化氧化伯胺的研究

李昭言, 杨晨艺, 张培立*

(大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:利用化学镀方法制备了 NiB_x/NF 电极材料, 探究其在 0.1 mol/L KOH 水溶液体系电催化氧化 4-甲氧基苄胺的性能。结果表明, 适当提高电极中 B 元素掺杂质量分数可显著提高电极催化性能; 使用 NiB_{0.54}/NF 电极电解 4-甲氧基苄胺, 90 min 内基本全部转化为 4-甲氧基苯甲腈, 产率为 98.2%, 法拉第效率为 99.3%。

关键词:电催化; 硼化镍; 有机底物氧化

中图分类号: TQ151.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-0128-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.024

Electrocatalytic oxidation of prime amine by NiB_x

LI Zhao-yan, YANG Chen-yi, ZHANG Pei-li*

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

Abstract: NiB_x/NF electrode materials is prepared through chemical plating method, and its performance is evaluated in electrocatalytic oxidation of 4-methoxybenzylamine in 0.1 mol·L⁻¹ KOH aqueous solution. It is verified that the catalytic performance of the materials can be significantly improved by increasing the doping content of B element appropriately. 4-Methoxybenzylamine over NiB_{0.54}/NF electrolysis has entirely been converted into 4-methoxy benzonitrile in 90 min, with a yield of 98.2% and a Faraday efficiency of 99.3%.

Key words: electrocatalysis; nickel boride; oxidation of organic substrates

质子生成反应是一种重要的半反应, CO₂ 还原、制氢、N₂ 还原、有机物氢化等都是消耗质子的过程^[1-3]。水氧化反应(OER)是最著名的质子生成反应, OER 是一个四电子-四质子的转移过程, 热力学上更难发生^[4]。开发高效、低成本的质子生成反应是该领域面临的巨大挑战之一。水溶液中有机的电催化氧化是一种潜在的可以替代 OER 的反应, 与 OER 相比可以在较低电位下发生, 产生质子和增值产物。为了在电氧化过程中利用水作为氧源, 需要催化剂来活化和转移水中的氧原子^[5-6]。具有多种氧化态的过渡金属基材料 Ni^[5]、Co^[7]、Cu^[8] 等由于其特殊的电子缓冲能力和配位能力, 是这一过程的潜在电催化剂。与基于氧化剂的氧化方法相比, 可再生能源驱动的电催化氧化具有一些可持续的特性。如昂贵且对环境有害的化学氧化剂可以完全用电和水取代。与传统的贵金属催化剂或者强氧化剂相比^[9-10], 电催化技术是一种很有前途的方法^[11]。课题组^[5]已经使用 NiB_x 作为阳极催化剂电催化氧化 5-羟甲基-2-咪唑醛生成 2,5-咪唑二甲酸。

催化剂的掺杂作为提高催化效果的常用方法。基于这一角度, 笔者以简单的化学镀方法合成了

NiB_x/NF 电极, 探究了碱性水溶液条件下催化氧化 4-甲氧基苄胺的能力以及改变 B 元素掺杂质量分数对催化效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)、乙二醇、硼氢化钠、乙醇、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、4-甲氧基苄胺(p-MOBA)。

仪器: 电化学工作站(CHI660E), 上海辰华生产; 高效液相色谱仪, 日本岛津生产; 电热恒温鼓风干燥机, 上海东麓生产; X 射线光电子能谱, 赛默飞世尔生产; 电感耦合等离子发射光谱仪(Optima2000DV)、冷场电镜扫描(Hitachi SU8220), 日立高新生产。

1.2 NiB_x/NF 电极制备

首先裁剪好 1 cm×1 cm 大小的薄膜镍薄片, 依次浸于 1 mol/L HCl、乙醇和去离子水中超声清洗 15 min 去掉表面的氧化物和杂质。采用化学镀的方法制备不同 Ni/B 原子质量比的 NiB_x/NF^[12]: 25 mL 去离子水溶解 3 g NiCl₂·6H₂O, 降温至 10℃ 以下后

收稿日期: 2022-03-14; 修回日期: 2023-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(21978040)

作者简介: 李昭言(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为电催化, lizhaoyan2022@163.com; 张培立(1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为电催化, 通讯联系人, 1134066858@qq.com。

与 25 mL (20%) 的乙二胺水溶液混合, 溶液颜色从绿色变成紫色, 表明 Ni^{2+} 与乙二胺开始络合, 将不同质量的硼氢化钠 (0.10、0.20、0.30 g) 溶于 25 mL NaOH 水溶液 (1 mol/L), 并将其加入上述溶液, 最后用 10 mol/L NaOH 和去离子水将体系定容至 100 mL。将干净的泡沫镍放入上述溶液中, 90°C 下加热 2 h, 干燥后得到不同 Ni/B 原子质量比的 NiB_x/NF 电极^[11]。

1.3 材料表征

利用 SEM 对材料表面的形貌结构进行分析; 利用 XRD、XPS 等分析材料的元素组成以及价态信息。

1.4 电化学测试方法

电化学相关测试均在上海辰华 CHI660E 电化学工作站中进行。测试使用三电极体系, Hg/HgO 为参比电极 ($E_{\text{Hg}/\text{HgO}} = 0.098 \text{ V vs. SHE}$), Pt 片为对电极。测试前, NiB_x/NF 工作电极经过多次 CV 扫描直至得到稳定的电化学信号。测试电位 vs. Hg/HgO 转化为标准氢电极 (SHE) 电位, 换算公式为 $E_{\text{SHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.098$ 。用 CHI660E 的 iR 补偿功能测试参比电极和工作电极之间存在的内阻为 6Ω , 所有的 LSV 极化曲线经过 75% 的 iR 自动补偿进行校正, 公式为 $E = E_{\text{测试}} - 75\% iR$ 。实验在 0.1 mol/L KOH 内进行, 扫描速率为 5 mV/s。

1.5 液相检测条件

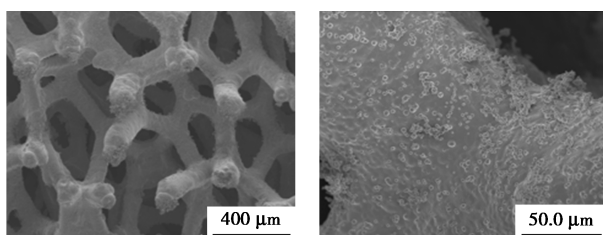
为了定量分析反应前后反应物和产物的变化, 计算反应的转化率和法拉第效率, 用岛津 LC-16 液相色谱搭配 C18 反相色谱柱实时监测反应进程, 紫外检测波长为 235 nm, 液相流动相为溶剂 A 和 B 的混合相, A 为色谱级乙腈, B 为 0.1% H_3PO_4 , 流动相体积比为 50%:50%, 流速为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

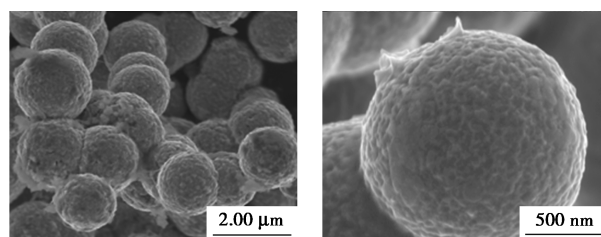
2.1.1 SEM 分析

利用扫描电镜对制备得到的 NiB_x/NF 电极进行形貌观察, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,



(a) NiB_x/NF (放大 0.2 K 倍)

(b) NiB_x/NF (放大 2 K 倍)



(c) NiB_x/NF (放大 48 K 倍)

(d) NiB_x/NF (放大 180 K 倍)

图 1 NiB_x/NF 的 SEM 图

小球状的 NiB_x 大小均匀, 直径约为 $1 \mu\text{m}$ 左右, 均匀地在泡沫镍表面沉积。通过等离子发射光谱仪检测 (ICP-OES) 得到的 3 种 NiB_x/NF 电极, 其中 Ni、B 的质量比分别为 1:0.27、1:0.48 和 1:0.54。

2.1.2 XRD 分析

对 NiB_x/NF 电极进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, NiB_x 以非晶态存在, 为混和晶态的泡沫镍, 标准卡片对应为面心立方态的金属镍。

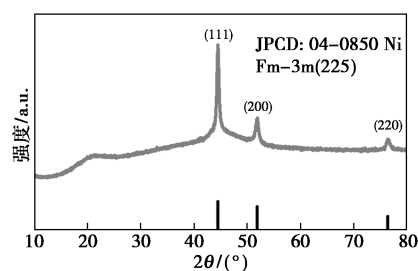
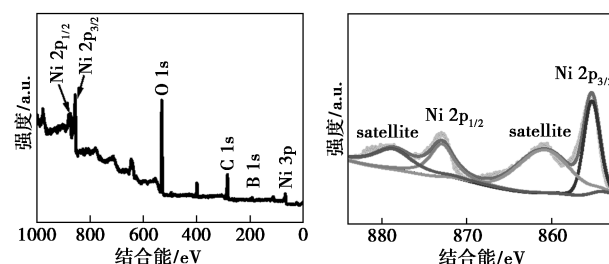


图 2 NiB_x/NF 的 XRD 图

2.1.3 XPS 分析

NiB_x/NF 的 XPS 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, Ni、B 和 O 是主要元素。Ni 2p 光谱在 855.3 eV 和 872.9 eV 处的 2 个峰分别归属于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 并且分别在 879.5 eV 和 861.0 eV 处出现 2 个卫星峰, 表明电极中的镍以 Ni^{2+} 形式存在^[13-14]。在 B 1s 区域观察到 191.5 eV 的拟合峰归属于氧化生成的硼氧化物^[15-16]。O 1s 谱图中, 530.6 eV 和 531.5 eV 处的 2 个拟合峰分别归属于电极表面存在的少量氧化镍和氧化硼。



(a) NiB_x/NF 的总谱图

(b) NiB_x/NF 的 Ni 2p 光谱

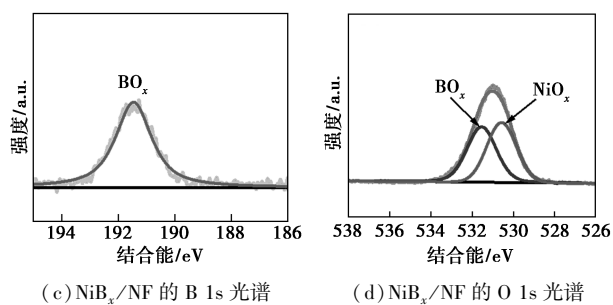
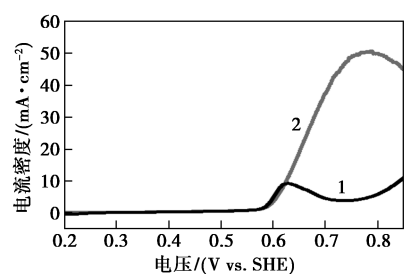


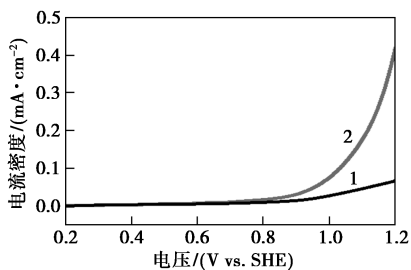
图 3 NiB_x/NF 的 XPS 谱图

2.2 电催化性能分析

在 0.1 mol/L KOH 水溶液中加入 10 mmol/L p-MOBA 前后 NiB_x/NF 电极和玻碳电极 (GC) 的 LSV 曲线 (扫速为 5 mV/s) 如图 4 所示。从图 4 中可以看出, NiB_{0.54}/NF 对 p-MOBA 有良好的催化氧化活性。当没有向体系中加入 p-MOBA, 在 0.63 V vs.SHE 处出现 1 个氧化峰, 归属于 Ni²⁺/Ni³⁺ 的氧化, 随后在 0.85 V vs.SHE 之后发生 OER 反应^[17]。当向体系中加入 10 mmol/L p-MOBA 后, Ni²⁺ 氧化的起始电位没有发生明显变化, 但是氧化的电流密度大幅度增加, 在 0.75 V vs.SHE 氧化电流密度达到峰值 50 mA/cm²。这些现象都归因于 Ni²⁺ 氧化为 Ni³⁺ 后, Ni³⁺ 催化 p-MOBA 的氧化。p-MOBA 的氧化与 OER 相比优先发生氧化, 具有更低的过电势。对比实验使用玻璃碳工作电极; 加入 10 mmol/L p-MOBA 后, 在 0.2~0.8 V vs.SHE 电势窗口范围内



(a) NiB_x/NF 的 LSV 曲线



(b) 玻碳电极的 LSV 曲线

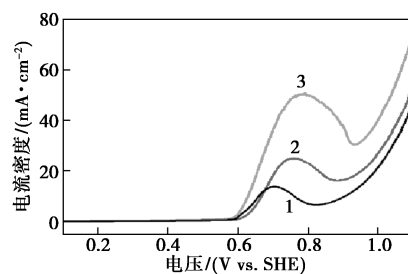
1—未加 p-MOBA; 2—加入 10 mmol/L p-MOBA

图 4 在 0.1 mol/L KOH 水溶液加入 10 mmol/L p-MOBA 前后 NiB_x/NF 电极和玻碳电极 (GC) 的 LSV 曲线 (扫速为 5 mV/s)

LSV 曲线无明显变化, 表明玻璃碳电极不具备在该电势窗口内催化 p-MOBA 氧化的能力, 催化氧化 p-MOBA 的能力来源于 NiB_{0.54}/NF, 当不加入 p-MOBA 时在 0.77 V vs.SHE 后具有更大的电流密度, 可以归因于加入的 p-MOBA 吸附在玻璃碳电极表面, 降低了玻璃碳电极催化水氧化的能力。以上结果说明, NiB_{0.54}/NF 电极在 0.1 mol/L KOH 水溶液中能够电催化氧化 p-MOBA。

2.3 B 元素掺杂对催化活性的影响

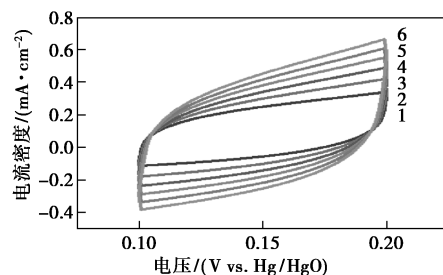
0.1 mol/L KOH 水溶液加入 10 mmol/L p-MOBA 不同 Ni/B 元素质量比的 NiB_x/NF 电极的 LSV 曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 3 种 NiB_x 电极催化氧化 p-MOBA 的电流密度峰值分别为 13.8、25.0、50.2 mA/cm², 随着 B 元素质量分数的提升, 氧化 p-MOBA 电流密度明显提高, 表明可以通过提高 NiB_x/NF 电极材料中 B 元素的质量分数来提高催化活性。



1—Ni-B_{0.27}; 2—Ni-B_{0.48}; 3—Ni-B_{0.54}

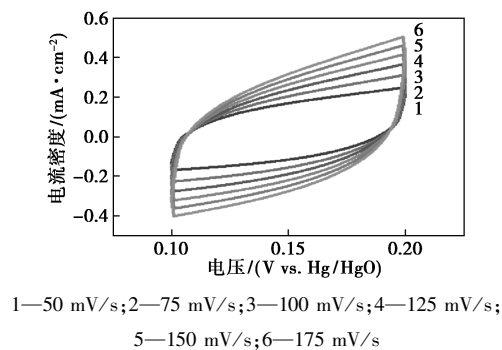
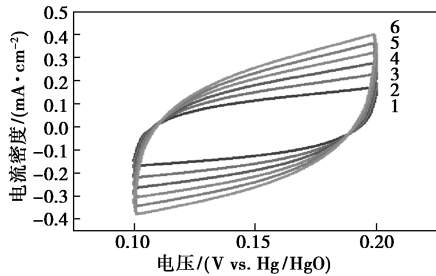
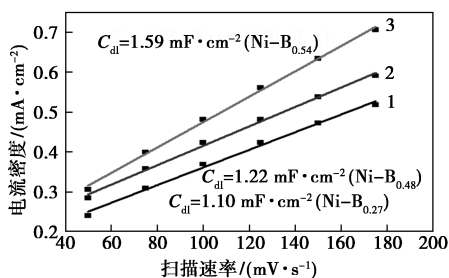
图 5 0.1 mol/L KOH 水溶液中加入 10 mmol/L p-MOBA 不同 Ni/B 元素质量比的 NiB_x/NF 电极的 LSV 曲线

电化学活性面积 (ECSA) 是评价催化剂催化性能的一个重要参数, 可以通过在非法拉第区域内, 通过不同扫描速率下的充放电电流估算出电化学双层电容 (C_{dl}), ECSA 与 C_{dl} 成正比^[18]。NiB_{0.54}/NF、NiB_{0.48}/NF、NiB_{0.27}/NF 的电化学活性面积及双层电容如图 6 所示。ECSCA 数据根据公式 ECSA =



1—50 mV/s; 2—75 mV/s; 3—100 mV/s; 4—125 mV/s; 5—150 mV/s; 6—175 mV/s

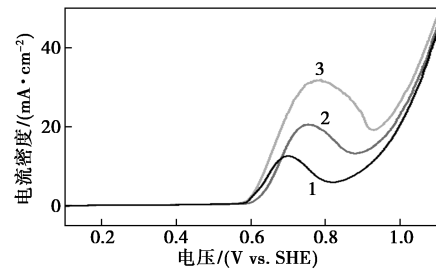
(a) NiB_{0.54}/NF 电化学活性面积测试

(b) $\text{NiB}_{0.48}/\text{NF}$ 电化学活性面积测试(c) $\text{NiB}_{0.48}/\text{NF}$ 电化学活性面积测试(d) NiB_x/NF 的双层电容图6 $\text{NiB}_{0.54}/\text{NF}$ 、 $\text{NiB}_{0.48}/\text{NF}$ 、 $\text{NiB}_{0.27}/\text{NF}$ 的电化学活性面积及双层电容

C_{dl}/C_s (C_s 是比电容,碱性溶液条件下 Ni 基平面电极一般取 $0.04 \text{ mF}/\text{cm}^2$) 计算得到,大小顺序为 $\text{NiB}_{0.54}/\text{NF} > \text{NiB}_{0.48}/\text{NF} > \text{NiB}_{0.27}/\text{NF}$, B 含量的增加提高了 NiB_x/NF 电极材料的 $ECSA$ 。

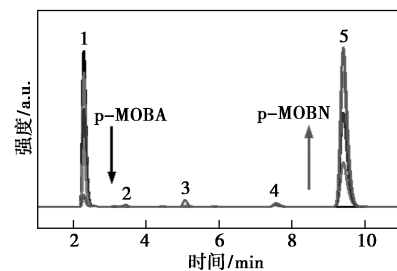
B 元素的掺杂质量分数改变了电极材料的 $ECSA$,为了进一步评估电极材料的本征催化活性,需要计算 $ECSA$ 归一化校正后的电流密度,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, $\text{NiB}_{0.54}/\text{NF}$ 氧化 p-MOBA 的电流密度峰值最高,为 $31.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$,而 $\text{NiB}_{0.27}/\text{NF}$ 氧化 p-MOBA 的电流密度峰值最小,仅为 $12.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。结果表明提高 B 掺杂的质量分数不仅提高了电极材料的 $ECSA$,还提高了材料的本征催化活性。后续有机底物的电解选择催化活性最高

的 $\text{NiB}_{0.54}/\text{NF}$ 电极。

1— $\text{Ni-B}_{0.27}$; 2— $\text{Ni-B}_{0.48}$; 3— $\text{Ni-B}_{0.54}$ 图7 $ECSA$ 归一化校正后的 LSV 曲线

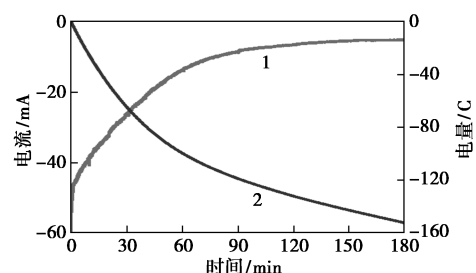
2.4 稳态电解分析

p-MOBN 是一种广泛用于农业、医学等精细化学品合成过程的重要中间体。有文献报道了电催化氧化苯胺生成苯腈^[19-20]。为进一步证明 NiB_x/NF 材料的催化底物氧化性能,使用恒电势电解方法结合高效液相色谱监测反应过程中电解池内的物质变化,结果如图 8 所示。为了减少在高电势下水氧化的竞争反应,电解电位选择 0.77 V vs. SHE 。利用高效液相色谱监测体系中物质变化,如图 8 所示。10 mmol/L p-MOBA 在 0.1 mol/L KOH 水溶液中 60 min 内基本被完全转化,主产物为 4-甲氧基苯甲腈(p-MOBN)。副产物 4-甲氧基苯甲酸、4-甲氧基苯甲醛和 4-甲氧基苯甲酰胺生成量极少。液相色谱选择 p-MOBA 和 p-MOBN 的标准样作为外标,通过面积归一化法得到反应的转化率和产率, p-MOBA 转化率 99.6%,产物 p-MOBN 产率 98.2%。



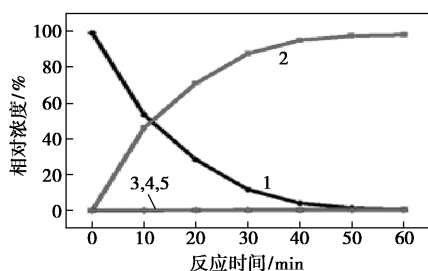
1—0 min; 2—10 min; 3—30 min; 4—60 min; 5—180 min

(a) HPLC 图

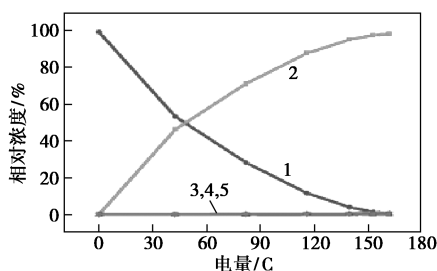


1—电流曲线; 2—电量曲线

(b) 电流和电量随时间的变化曲线



1—p-MOBA; 2—p-MOBN; 3—4-甲氧基苯甲酸;
4—4-甲氧基苯甲酰胺; 5—4-甲氧基苯甲醛
(c) 反应过程各物质浓度时间变化曲线



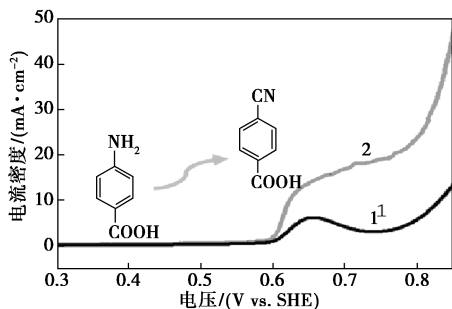
1—p-MOBA; 2—p-MOBN; 3—4-甲氧基苯甲酸;
4—4-甲氧基苯甲酰胺; 5—4-甲氧基苯甲醛
(d) 反应过程各物质浓度流经电荷量变化曲线

图 8 恒电势电解方法结合高效液相色谱监测
反应过程中电解池内的物质变化情况

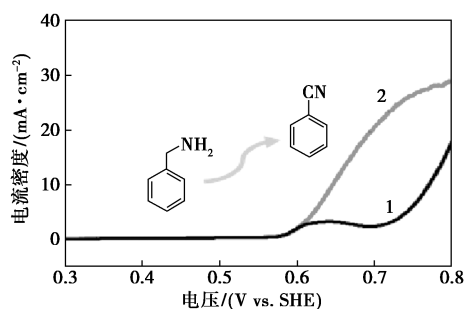
10 mmol/L p-MOBA 全部转换为 p-MOBN 理论上需要电荷量为 154 C [如图 8(b) 所示], 电路实际电荷量为 153.6 C。计算得到法拉第效率为 99.3%。

2.5 底物拓展

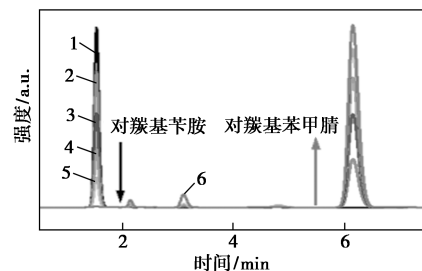
通过底物的拓展继续探究 NiB_x/NF 电极对其他芳香伯胺的普适性, 结果如图 9 所示。从图 9(a) 和图 9(b) 中可以看出, 在 0.1 mol/L KOH 水溶液中, 加入底物苯胺 (BA) 或对羧基苯胺后, 催化电流密度显著增加。10 mA/cm² 电流密度的氧化电位均小于 OER。恒电势电解浓度 10 mmol/L 的对羧基苯胺和 BA, 利用高效液相色谱监测体系成分组成。从图 9(c) 中可以看出, 电解 90 min 后, NiB_x/NF 催化氧化对羧基苯胺, 主产物为对羧基苯甲腈, 反应的



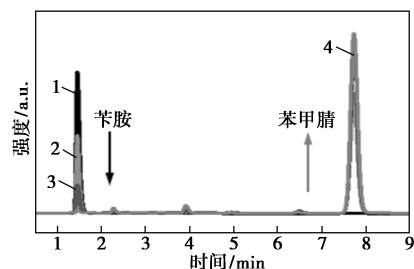
1—空白; 2—加入底物对羧基苯胺
(a) $NiB_{0.54}/NF$ 催化对羧基苯胺的 LSV 曲线



1—空白; 2—加入底物 BA
(b) $NiB_{0.54}/NF$ 催化 BA 的 LSV 曲线 NiB_x/NF



1—0 min; 2—10 min; 3—20 min; 4—40 min; 5—60 min; 6—90 min
(c) 电解对羧基苯胺的 HPLC 图



1—0 min; 2—10 min; 3—30 min; 4—70 min
(d) 电解 BA 的 HPLC 图

图 9 催化底物性能拓展

转化率约为 99.6%, 选择性为 97.3%, 法拉第效率为 97.9%。反应过程中生成少量的副产物。从图 9(d) 中可以看出, 电解 70 min 后, NiB_x/NF 催化氧化 BA 生成苯甲腈 (BN), 副产物极少量可以忽略, 法拉第效率为 98.2%。通过简单的 2 种底物拓展, 证明 NiB_x/NF 电极对于芳香类伯胺的电催化氧化具有一定的普适性。

3 结论

通过简单的化学镀方法制备了 NiB_x/NF 电极材料, 在 0.1 mol/L KOH 水溶液体系电催化氧化 p-MOBA, 研究不同的 Ni/B 原子质量比对于催化氧化活性的影响, 提升 B 元素掺杂质量分数不仅提高了催化剂的电活性面积, 也显著提高了催化剂本征活性。使用 $NiB_{0.54}/NF$ 电极电解 p-MOBA, 90 min 基本全部转化为 p-MOBN, 产率为 98.2%, 法拉第效

率为 99.3%。底物拓展表明 NiB_x/NF 对催化氧化芳香类伯胺具有一般普适性,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Zhi Wei Seh, Jakob Kibsgaard, Colin F Dickens, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. *Science*, 2017, 355: eaad4998.
- [2] Zhu Jing, Hu Liangsheng, Zhao Pengxiang, *et al.* Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles [J]. *Chem Rev*, 2020, 120(2): 851–918.
- [3] Andrea Álvarez, Atul Bansode, Atsushi Urakawa, *et al.* Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO_2 hydrogenation processes [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(14): 9804–9838.
- [4] Nian-Tzu Suen, Sung-Fu Hung, Quan Quan, *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 337–365.
- [5] Zhang Peili, Sheng Xia, Chen Xiaoyu, *et al.* Paired electrocatalytic oxygenation and hydrogenation of organic sub-strates with water as the oxygen and hydrogen source [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 9155–9159.
- [6] Zhang Peili, Sun Licheng. Electrocatalytic hydrogenation and oxidation in aqueous conditions [J]. *Chin J Chem*, 2020, 38: 996–1004.
- [7] Nan Jiang, Bo You, Raquel Boonstra, *et al.* Integrating electrocatalytic 5-hydroxymethylfurfural oxidation and hydrogen production via Co-P-derived electrocatalysts [J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 386–390.
- [8] Do-Hwan Nam, Brandon J Taitt, Kyoung-Shin Choi. Copper-based catalytic anodes to produce 2, 5-furandicarboxylic acid, a biomass-derived alternative to terephthalic acid [J]. *ACS Catal*, 2018, 8: 1197–1206.
- [9] Zhang Zehui, George W Huber. Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals [J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 1351–1390.
- [10] Xiang Xiaomin, Zhang Bin, Ding Guoqiang, *et al.* The effect of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on furfural oxidation with H_2O_2 [J]. *Catal Commun*, 2016, 86: 41–45.
- [11] Fang Zhiyong, Zhang Peili, Wang Mei, *et al.* Selective electro-oxidation of alcohols to the corresponding aldehydes in aqueous solution via $\text{Cu}(\text{III})$ intermediates from CuO nanorods [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9: 11855–11861.
- [12] Jiang Jian. Fabrication and performance of Ni- and Co-based catalysts for electrochemical water oxidation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [13] Grosvenor A P, Biesinger M C, Smart R St C, *et al.* New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides [J]. *Surface Science*, 2006, 600: 1771–1779.
- [14] Legrand J, Taleb A, Gota S, *et al.* Synthesis and XPS characterization of nickel boride nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 4131–4137.
- [15] Demirci U B, Miele P. Cobalt in NaBH_4 hydrolysis [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12: 14651–14665.
- [16] He C, Wu X, He Z. Amorphous nickel-based thin film as a janus electrocatalyst for water splitting [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 4578–4584.
- [17] Jiang N, You B, Sheng M, *et al.* Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting [J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2015, 54(21): 6251–6254.
- [18] Song Tao. Electrocatalytic oxidative dehydrogenation of benzylamine to nitriles and catalytic mechanism exploration [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [19] Huang Y, Chong X, Liu C, *et al.* Boosting hydrogen production by anodic oxidation of primary amines over a NiSe nanorod electrode [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(40): 13163–13166.
- [20] Ding Y, Miao B Q, Li S N, *et al.* Benzylamine oxidation boosted electrochemical water-splitting: Hydrogen and benzonitrile co-production at ultra-thin Ni_2P nanomeshes grown on nickel foam [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118393. ■
- [13] Robertson I, Hau T W, Sami F, *et al.* The science of resveratrol, formulation, pharmacokinetic barriers and its chemotherapeutic potential [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2022, 618: 121605.
- [14] Sharifi-Rad J, Quispe C, Durazzo A, *et al.* Resveratrol' biotechnological applications: Enlightening its antimicrobial and antioxidant properties [J]. *Journal of Herbal Medicine*, 2022, 32: 100550.
- [15] Roshani M, Jafari A, Loghman A, *et al.* Applications of resveratrol in the treatment of gastrointestinal cancer [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2022, 153: 113274.
- [16] Teimouri M, Homayouni-Tabrizi M, Rajabian A, *et al.* Anti-inflammatory effects of resveratrol in patients with cardiovascular disease: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials [J]. *Complementary Therapies in Medicine*, 2022, 70: 102863.
- [17] Zhou Linfang, Jiang Bo, Zhang Tao, *et al.* Ultrasound-assisted aqueous two-phase extraction of resveratrol from the enzymatic hydrolysates of *Polygonum cuspidatum* [J]. *Food Bioscience*, 2019, 31: 100442.
- [18] 徐月灿, 马德新. 树脂法提取纯化白藜芦醇的新工艺研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26: 450–453.
- [19] Rajab Asadi F, Hamzavi S F, Shahverdizadeh G H, *et al.* Dipeptide-functionalized MIL-101(Fe) as efficient material for ibuprofen delivery [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32(12): e4552.
- [20] Zhou R Y, Yu J X, Chi R A. Selective removal of phosphate from aqueous solution by MIL-101(Fe)/bagasse composite prepared through bagasse size control [J]. *Environmental Research*, 2020, 188: 109817.
- [21] 楚刚辉, 吴坤, 肖文清. 活性自由基聚合的白藜芦醇分子印迹聚合物的合成及在葡萄皮白藜芦醇分析中的应用 [J]. *功能材料*, 2018, 49(11): 11127–11131.
- [22] 段玉清, 王艳红, 张海晖, 等. 白藜芦醇纳米二氧化硅表面分子印迹聚合物的制备及吸附特性 [J]. *食品科学*, 2012, 33(9): 6–10. ■

(上接第 127 页)