

PMS 催化氧化解聚 α -O-4 模型化合物的研究

孙敬泽, 王嘉楠, 马 桥, 宋 峰*
(山东理工大学, 山东 淄博 255000)

摘要:木质素是重要的天然可再生芳香族化合物,是潜在的化石燃料替代者,是新型能源和芳香原料的来源。首先制备了催化剂 g-C₃N₄ 和 NC-800,并利用 XRD、XPS、SEM、N₂-TPD 等表征方法对其进行表征。以过一硫酸盐(PMS)为氧化剂,在 g-C₃N₄ 和 NC-800 的催化下解聚 α -O-4 型木质素模型化合物 4-苄氧基苯酚。研究了催化剂在不同温度、时间下对 4-苄氧基苯酚的解聚历程,结果表明,催化剂的比表面积越大、石墨 N 质量分数越高,模型化合物的解聚速率越高。提出了 PMS 氧化解聚 α -O-4 型木质素模型化合物的反应机理:活性氧自由基攻击模型化合物形成各种自由基,自由基进一步氧化形成单体产物。

关键词:过一硫酸盐;4-苄氧基苯酚;氧化解聚;碳氮催化剂

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0116-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.023

Study on oxidative depolymerization of α -O-4 model compounds catalyzed by carbon-nitrogen materials

SUN Jing-ze, WANG Jia-nan, MA Qiao, SONG Feng*
(Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract:Lignin is an important natural renewable aromatic compound, a potential substitute for fossil fuel, and a source of new energy and aromatic raw materials. The catalysts including g-C₃N₄ and NC-800 are prepared, and characterized by means of XRD, XPS, SEM and N₂-TPD. Peroxymonosulfate (PMS) is taken as oxidant to depolymerize 4-benzyloxyphenol, an α -O-4 lignin model compound, under the catalysis of g-C₃N₄ and NC-800, respectively. The depolymerization process of 4-benzyloxyphenol is explored under different reaction temperature and time. It is found that the larger the specific surface area of the catalyst and the higher the content of graphite N, the higher the depolymerization rate of the model compound. The reaction mechanism is proposed for PMS oxidatively depolymerize α -O-4 lignin model compound, i.e., reactive oxygen species attack the model compound to form various free radicals, which are further oxidized to monomer products.

Key words:peroxymonosulfate; 4-benzyloxyphenol; oxidative depolymerization; carbon-nitrogen catalyst

化石资源的大量开发利用导致的环境问题受到各国的重视,人们在可持续能源和化学资源的开发利用中寻求新的突破点,在此过程中,人们提出了太阳能、风能和生物燃料等各种能源^[1]。但是在众多新能源中,生物质是自然界唯一能够可持续自发形成的有机碳源,每年通过光合作用产生的生物质总量可达 1 440~1 800 亿 t^[2],生物质来源极为丰富,因此以生物质为原料进行生物炼制是可持续代替方案中最有潜力的方法。

木质纤维素由纤维素、半纤维素和木质素组成^[3]。木质素由丁香基、愈创木基、对羟基苯基 3 种基本结构单元组成^[4],是芳香族化合物最丰富的天然来源。在木质素中,3 种结构单元由各种 C—C、

C—O—C 键链接,这些复杂的链接使得木质素具有无定形、复杂且坚固的结构^[5]。这种复杂的特性降低了木质素的化学反应性,使木质素难以解聚,也阻碍了木质素向增值产品的转化。目前,各种途径如热解、还原和氧化已用于木质素的稳定解聚^[6],产生增值化学品。在这些方法中,木质素氧化法引起了广泛的关注,酶、分子氧、过氧化氢、臭氧或其他氧化自由基物质可发生氧化^[7]。木质素的氧化改性通常在芳香环中添加官能团,因此可以获得醇、醛和酸衍生物,包括苯酚、愈创木酚、羟基苯甲醛、香草醛和丁香醛以及各种羧酸^[8]。

高级氧化技术又称深度氧化技术,以产生具有强氧化能力的自由基为特点,包括超氧阴离子自由

收稿日期:2023-06-22;修回日期:2024-01-31

基金项目:国家自然科学基金项目(22078180)

作者简介:孙敬泽(1998-),男,硕士生,研究方向为生物质能源,2232477231@qq.com;宋峰(1977-),男,博士,副教授,研究方向为生物质资源化,通讯联系人,fsong@sdut.edu.cn。

基($\cdot\text{O}_2$)^[9]、硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)^[10]、单线态($^1\text{O}_2$)^[11]和羟基自由基($\text{HO}\cdot$)^[12]。因活性氧自由基的强氧化性,高级氧化技术用于在常温下处理污水^[13],最常用的氧化剂是过氧化氢(H_2O_2)和过氧一硫酸盐(PMS)。DAVARITOUCHAE等^[14]研究了磺酸盐木质素与超氧化物、过硫酸盐、过氧化氢和羟基自由基的反应发现,这些氧化物与木质素的反应改变了木质素的官能团和分子质量,结果表明活性PMS的活化方法多种多样,包括热、碱性、辐射、过渡金属离子和金属氧化物、碳基材料活化等^[15]。在各种过硫酸盐活化方法中,金属基材料是过硫酸盐活化的有效催化剂。但是金属基催化剂中金属浸出的问题仍然是大规模应用的重要问题。碳基材料由于其成本低、环境友好、对酸和碱的耐受性以及可调的电子性质^[16],引起了人们对其应用于活化过硫酸盐的兴趣。由于一些杂原子具有可比的原子尺寸和更高的电负性,用杂原子特别是氮(N)掺杂碳主体可以调整碳材料的化学和电子结构^[17],显著增强氮掺杂碳材料在过硫酸盐活化中的催化活性。

笔者制备了含氮催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和NC-800,并将其用于PMS氧化解聚木质素模型化合物,研究了催化剂对木质素模型化合物的解聚历程,揭示了PMS催化氧化木质素化合物的机理。

1 实验试剂与方法

1.1 实验试剂

4-苄氧基苯酚(4BP)、过一氧硫酸盐(PMS)、三聚氰胺、葡萄糖、乙酸乙酯等均为分析纯;浓盐酸(HCl ,36%)、无水乙醇。实验所用水溶液均是用超纯水(18.3 M Ω)配制。

1.2 碳基催化剂的制备

1.2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取10 g三聚氰胺放在瓷舟中,用管式炉在氮气气氛下以5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至550 $^\circ\text{C}$ 并保持4 h,得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.2 NC-800的制备

称取0.5 g $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 放在100 mL四氟水热釜中,加入40 mL 0.4 mol/L葡萄糖溶液,在常温下搅拌4 h,然后将水热釜放在180 $^\circ\text{C}$ 干燥箱内10 h,放凉后取出,通过离心管离心,并用去离子水与无水乙醇清洗4次,清洗后的固体干燥后放在瓷舟内,用管式炉在氮气气氛下以5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至800 $^\circ\text{C}$ 并保持2 h,得到NC-800。

1.3 材料的表征

利用aKratos Axis UltraDLD型X射线光电子能谱仪(XPS)对材料进行元素分析,采用单色Al K α 辐射;利用Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪对制备的催化剂进行分析;利用quanta 250场发射环境扫描电子显微镜对制备的催化剂进行形貌分析;利用WJGS-029全自动比表面积及孔隙分析仪对制备的催化剂进行 N_2 -TPD曲线的测定。

1.4 氧化产物分析

利用7890A-5975C型气质联用仪(GC-MS)对产品进行定性分析,检测器为质谱检测器,搭配的气相色谱柱为DB-17MS(30.0 m \times 250 μm ,0.25 μm);色谱柱起始温度50 $^\circ\text{C}$ 保持1 min,以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至260 $^\circ\text{C}$ 保持5 min;气化室温度280 $^\circ\text{C}$;传输线温度280 $^\circ\text{C}$;载气He;载气流量为1.0 mL/min;分流比为30:1,采用自动进样器分析,进样量设置为1 μL 。质谱的条件为EI源;电子能量70 eV;离子源温度为230 $^\circ\text{C}$;四极杆150 $^\circ\text{C}$;扫描模式为Scan;扫描质量范围为20~600 u。

1.5 氧化解聚木质素模型化合物

木质素模型化合物的酸性条件氧化实验在100 mL配有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中进行。实验时,将0.5 mmol木质素模型化合物、1.2 g过一氧硫酸盐、20 mL去离子水、20 mL乙腈、0.2 g催化剂加入反应釜中,用氮气吹扫反应釜,置换掉反应釜内的空气,然后通入2 MPa氮气。在智能磁力加热搅拌器中加热反应釜,加热过程中磁子以800 r/min的转速搅拌。试验结束后取出反应釜,在通风橱内静置自然冷却至室温,在通风橱内打开通气口,将氮气放出。取出反应后的混合液体,用抽滤设备过滤,并用去离子水和乙腈清洗。在过滤后的水相溶液内滴加浓硫酸,调节pH在1左右并记为 L_A1 。用旋转蒸发器将 L_A1 中的乙腈蒸发掉,记为 L_A2 。将 L_A2 用乙酸乙酯萃取,每次使用10 mL乙酸乙酯溶液萃取至上层乙酸乙酯相变为透明。萃取得到的乙酸乙酯相记为 O_A1 ,用旋转蒸发器将 O_A1 蒸发浓缩至3~4 mL,然后用10 mL容量瓶定容浓缩后的乙酸乙酯相,记为 O_A2 。

2 材料的表征

2.1 材料的SEM表征

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和NC-800的SEM图如图1所示。

从图1(a)、图1(b)中可以看出,制备得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表现出比较高的堆叠度,但仍有部分表面表现

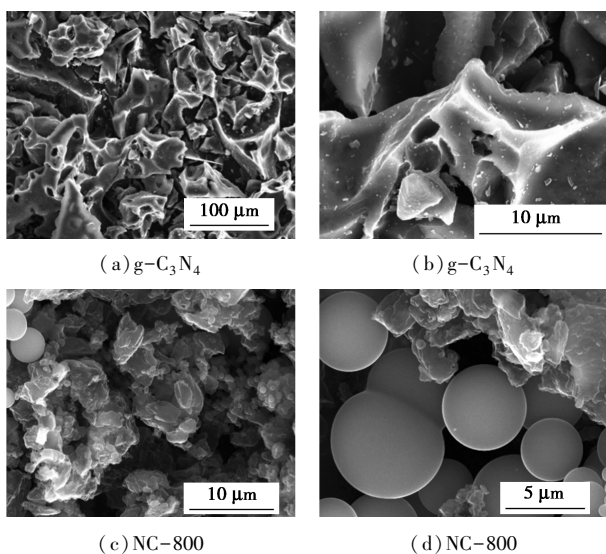


图 1 C₃N₄、NC-800 的 SEM 图

出明显的片状结构,与氧化石墨烯的片层状结构类似^[18],因此所制备的催化剂为 g-C₃N₄,并且由于其片状结构,该催化剂具备更大的比表面积。从图 1(c)、图 1(d)中可以看出,前驱体 g-C₃N₄ 的结构只保留了一部分,形成了无定形的结构。这是由于葡萄糖经过水热碳化形成了圆形小球,分布在 g-C₃N₄ 周围。

2.2 材料的 XRD 分析

g-C₃N₄ 和 NC-800 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。

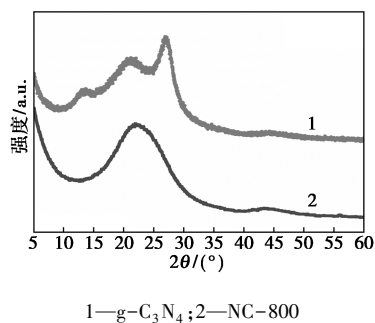


图 2 g-C₃N₄ 和 NC-800 的 X 射线衍射谱图

从图 2 中可以看出, g-C₃N₄ 在 13.0° 和 27.4° 处显示出 2 个典型的衍射峰,分别归因于平面内重复的三嗪单元和共轭芳香体系的层间堆叠^[19]。而以 g-C₃N₄ 为前驱体,通过与葡萄糖溶液水热处理后制备的 NC-800 由于碳原子的覆盖, g-C₃N₄ 的特征峰消失,在 24.1° 和 44.0° 处出现 2 个新的峰,分别与石墨的(002)和(100)平面相关,表明 g-C₃N₄ 结构的分解和碳材料的形成。

2.3 材料的 N₂-TPD

通过 N₂ 吸附-脱附测量了 g-C₃N₄ 和 NC-800

催化剂的多孔结构和比表面积,如图 3 所示。

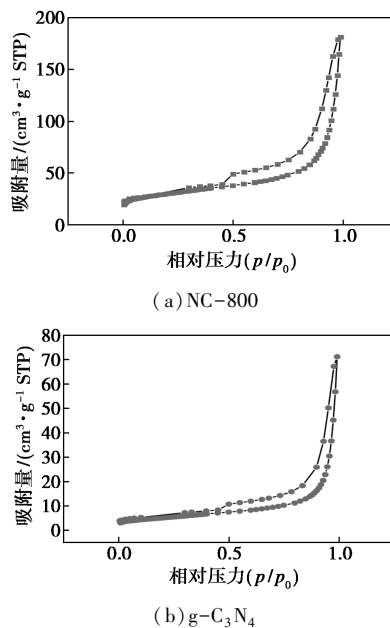


图 3 NC-800、g-C₃N₄ 的 N₂-TPD 图

从图 3 中可以看出, g-C₃N₄ 的曲线均为典型的 IV 型吸附-解吸等温线^[20],表明样品为介孔材料。此外, g-C₃N₄ 的 BET 比表面积(S_{BET})为 33.65 m²/g。NC-800 的曲线为典型的 IV 型吸附-解吸等温线,表明样品被分类为介孔材料。此外, NC-800 的 BET 比表面积(S_{BET})确定为 367.54 m²/g,相应的孔体积为 0.50 cm³/g。

2.4 材料的 XPS

g-C₃N₄ 催化剂的 XPS 谱图如图 4 所示。

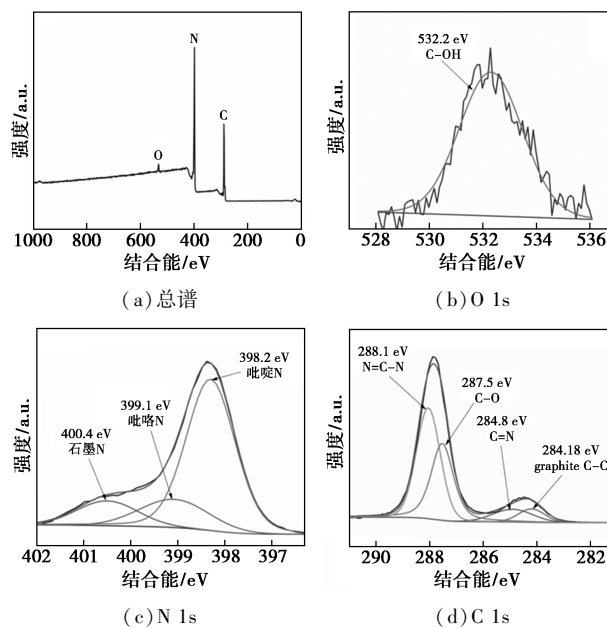


图 4 g-C₃N₄ 的 XPS 图及其 O 1s、N 1s 和 C 1s 的 XPS 谱图

从图4(a)中可以看出,样品 $g-C_3N_4$ 主要由C和N元素组成。从图4(d)中可以看出, $g-C_3N_4$ 的C 1s光谱在284.8、287.5 eV和288.1 eV处显示3个谱带,分别归属于 $N=C-N$ 、 $C-O$ 和 $C=N$ 物种^[21],证实该材料为 C_3N_4 催化剂。284.6 eV处的峰归因于 $g-C_3N_4$ 中石墨碳杂质的 $C-C$ 键的信号。从图4(c)中可以看出,其结合能分别为398.2、399.1 eV和400.4 eV。398.2 eV的主峰对应于吡啶N,而399.1 eV的峰归因于吡咯N,位于400.4 eV处的额外峰对应于石墨N^[22],且石墨N的质量分数为28.51%,表明石墨C已经形成并引入到 $g-C_3N_4$ 基体中。

NC-800的XPS图及其O 1s、C 1s、N 1s的XPS谱如图5所示。

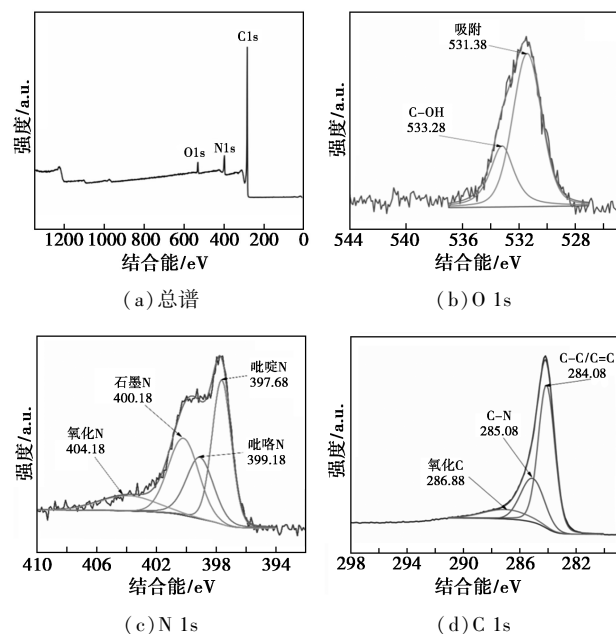


图5 NC-800的XPS图及其O 1s、C 1s、N 1s的XPS谱

从图5中可以看出,NC-800的XPS光谱证实了碳材料被氮原子掺杂,测得的氮质量分数为5.06%。从图5(b)中可以看出,533.28 eV处出现的O 1s峰对应于表面吸附水。从图5(d)中可以看出,NC-800的高分辨率C 1s光谱在281.08、285.08 eV和286.88 eV处的3个谱带分别归属于 $C-C/C=C$ 、 $C-N$ 和氧化C物种,证实了N成功掺杂到石墨碳基质中。与 $g-C_3N_4$ 相比,NC-800碳质量分数显著增加,而氮质量分数显著降低,证实了通过水热处理在 $g-C_3N_4$ 表面上形成碳化葡萄糖涂层。通过图4(d)可知, $g-C_3N_4$ 在284.18 eV和288.1 eV处显示出2个峰值,其中后者是 $C-N$ 键的主要贡献。

至于NC-800中 $C-C/C=C$ 峰(284.8 eV)的强度显著增强,而 $C-N$ 峰强度显著衰减。此外,对应于 $C-O$ 键的286.1 eV处的新峰出现在NC-800。从图5(c)中可以看出,NC-800中的N 1s峰具有4个中心,位于404.18、400.18、397.68 eV和399.18 eV的组分分别归因于氧化N、石墨N、吡咯N和吡啶N。具有高电子转移容量的石墨N的主要比例(43.65%)可以促进NC-800和过硫酸盐之间的电子交换。

3 氧化模型化合物结果与分析

3.1 $g-C_3N_4$ /PMS氧化解聚4-苄氧基苯酚

$g-C_3N_4$ 在不同温度和时间的产率与转化率如表1所示。

表1 $g-C_3N_4$ 在不同温度和时间对4-苄氧基苯酚转化率与产率的影响

反应温度/ ℃	收率/%						转化率/ %
	苯甲醛	苯酚	苯甲醇	乙酸 苯酯	苯甲酸	对苯 二酚	
80	1.65	13.94	1.35	1.03	0.55	1.09	100.00
100	0.03	36.98	3.58	0.00	5.18	1.19	100.00
120	0.00	27.80	0.21	0.00	11.70	2.60	100.00
140	0.69	25.45	0.19	0.00	3.41	0.23	100.00

反应时间/ h	收率/%						转化率/ %
	苯甲醛	苯酚	苯甲醇	乙酸 苯酯	苯甲酸	对苯 二酚	
2	1.88	8.96	0.36	3.62	2.11	0.00	100.00
4	0.00	37.80	0.21	0.00	11.70	2.60	100.00
6	0.00	10.10	0.00	7.80	0.63	0.00	100.00
8	2.35	30.88	0.00	0.00	1.99	1.79	100.00

从表1中可以看出,随着反应时间的增加,4BP的转化率基本保持不变,单体的产率呈现出先增加后下降的趋势,说明 $g-C_3N_4$ 激活PMS缓慢产生活性氧。反应时间在4 h时单体转化率达到最高,说明PMS激发产生的自由基基本被消耗完全;而反应时间继续增加时,木质素单体的产率反而下降,这是因为木质素单体继续反应聚合成了低聚物。随着反应温度增加,4BP的单体产率有所上升,但是当温度上升至120℃后,4BP的单体产率不再增加,这是由于温度能促进 $g-C_3N_4$ 激活PMS的速率,但是当温度更高时,效果并不明显,表明120℃为研究 $g-C_3N_4$ 激活PMS最适合的温度条件。

3.2 NC-800/PMS氧化解聚4-苄氧基苯酚

NC-800在不同温度、时间的产率与转化率如

表 2 所示。

表 2 NC-800 在不同温度对 4-苄氧基苯酚转化率与产率的影响

反应温度/℃	收率/%					转化率/%
	苯甲醛	苯酚	苯甲醇	苯甲酸	对苯二酚	
80	1.88	18.62	0.42	8.55	0.00	100.00
100	0.00	26.85	0.33	2.87	0.12	100.00
120	0.00	27.80	0.21	8.76	10.09	100.00
140	2.35	34.67	0.15	4.82	9.21	100.00

反应时间/h	收率/%					转化率/%
	苯甲醛	苯酚	苯甲醇	苯甲酸	对苯二酚	
2	7.68	52.39	0.36	2.09	9.82	100.00
4	4.88	27.80	0.21	8.76	10.09	100.00
6	4.09	24.88	0.16	3.85	4.01	100.00
8	6.47	26.37	0.00	2.91	7.19	100.00

从表 2 中可以看出,随着反应时间的增加,4BP 的转化率基本保持不变,单体的产率呈现出下降的趋势,当反应时间为 2 h 时单体的总产率达到 72.34%,其中苯酚占据产物质量分数的绝大部分。单体总产率明显高于 $g-C_3N_4$ 激活 PMS 解聚 4BP 最大产率,结果表明 NC-800 比 $g-C_3N_4$ 具有更高的比表面积,能够在其表面富集较高浓度的底物,使其

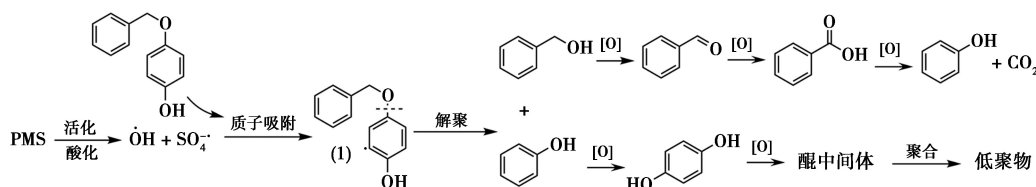


图 6 活性氧解聚 4BP 的途径

苯酚自由基中间体在酸性体系下可以生成苯酚和对苯二酚,继续氧化可以生成醌类产物,在进一步反应中容易聚合成低聚物。苯甲醇中间体可以生成苯甲醇,在进一步反应中可被氧化成苯甲醛、苯甲酸、苯酚和二氧化碳。

5 结论

研究了 $g-C_3N_4$ 和 NC-800 2 种含氮催化剂激发 PMS 产生活性氧自由基并解聚木质素模型化合物的反应历程。根据催化剂结构性质和不同温度和反应时间下的 4-苄氧基苯酚的解聚结果可以发现,由于 $g-C_3N_4$ 的石墨氮质量分数高,具有较高的 PMS 激发能力。NC-800 具有较大的比表面积和较强的吸附能力,能够通过吸附使 PMS 与 4BP 富集在催化剂表面,因此增加了 ROS 与 4BP 的接触面积与

解聚速率增高。当反应时间大于 6 h 时,反应后单体的产率没有明显的变化,这与 $g-C_3N_4$ 的结果基本一致,说明自由基基本被消耗完全,而当反应时间增加时,低聚物的产率提高,导致单体的产率下降,但是该聚合反应速率逐渐降低,意味着解聚过程中的各种反应逐渐达到平衡。随着反应温度的增加,4BP 的单体产率有所上升,但是当温度大于 120℃ 后,4BP 的总产物的产率不再增加,该结果与 $g-C_3N_4$ 的研究结果基本一致,说明 2 种催化剂的热活化温度基本一致,这是因为 NC-800 是以 $g-C_3N_4$ 为前驱体用水热法制备的,且有着相同的活化温度。

4 机理分析

根据反应产物的类型和质量分数随着反应时间的变化趋势,提出原料到产物的转化过程,活性氧解聚 4BP 的途径如图 6 所示。PMS 在催化剂的激发下产生羟基自由基 $OH\cdot$ 和磺酸根自由基 $SO_4\cdot^-$ 的主要反应途径是吸氢效应^[23]。2 种自由基进攻 4BP 分子中具有羟基的苯环上的碳原子,使 4BP 形成活性中间体 (1),该中间体分子中与苯环相连的 $C(Ar)-O$ 键发生断裂,分别生成苯酚自由基中间体和苯甲氧基中间体。

浓度,能够增加氧化解聚反应的速率。

以 4BP 为例提出了 PMS 氧化 $\alpha-O-4$ 木质素模型化合物的机理。含氮碳材料激发 PMS 生成活性氧自由基 $OH\cdot$ 和 $SO_4\cdot^-$ 。活性氧自由基通过攻击以 4BP 羟基为起点的苯基环上的碳原子形成木质素自由基中间体。该自由基中间体上的 $C(Ar)-O$ 键发生断裂,进一步生成苯酚中间体和苯甲醇中间体。2 种中间体在以后的反应中继续发生一定的氧化转化生成苯甲醛、苯甲酸、对苯二酚等产物。

参考文献

- [1] Jeon W, Choi I H, Park J Y, et al. Alkaline wet oxidation of lignin over Cu-Mn mixed oxide catalysts for production of vanillin[J]. Catalysis Today, 2019, 352:1342.
- [2] Fernandes M R C, Huang X, Abbenhuis H C L, et al. Lignin oxidation with an organic peroxide and subsequent aromatic ring opening

- [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 123: 1044–1051.
- [3] Sun Z, Fridrich B, de Santi A, *et al.* Bright side of lignin depolymerization: Toward new platform chemicals [J]. Chem Rev, 2018, 118 (2): 614–678.
- [4] Schutyser W, Renders T, Van den Bosch S, *et al.* Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading [J]. Chem Soc Rev, 2018, 47 (3): 852–908.
- [5] Lotfi S, Mollaabbasi R, Patience G S. Kinetics of softwood kraft lignin inert and oxidative thermolysis [J]. Biomass and Bioenergy, 2018, 109: 239–248.
- [6] Al Mukaimi M E, Kaiser K, Williams J R, *et al.* Centennial record of anthropogenic impacts in Galveston Bay: Evidence from trace metals (Hg, Pb, Ni, Zn) and lignin oxidation products [J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 887–899.
- [7] Díaz-Urrutia C, Hurisso B B, Gauthier P M P, *et al.* Catalytic aerobic oxidation of lignin-derived bio-oils using oxovanadium and copper complex catalysts and ionic liquids [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 423: 414–422.
- [8] 樊璐璐, 刘玉香, 范晓军, 等. 木质素及其模型化合物生产愈创木酚的研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41 (1): 29–52.
- [9] Babu D S, Srivastava V, Nidheesh P V, *et al.* Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes [J]. Science of the Total Environment, 2019, 696: 133961.
- [10] Sillanpää M, Neibi M C, Matilainen A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 208: 56–76.
- [11] Gaur N, Narasimhulu K, Y P. Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 198: 1602–1631.
- [12] Zhou Y, Zhang Y, Hu X. Synergistic coupling Co_3Fe_7 alloy and CoFe_2O_4 spinel for highly efficient removal of 2,4-dichlorophenol by activating peroxymonosulfate [J]. Chemosphere, 2020, 242: 125244.
- [13] 南亚林, 张鹏, 范文燕, 等. 负载型二硒化铁催化单过硫酸盐降解多氯联苯的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42 (10): 190–195.
- [14] Davaritouchae M. Enhancement of Co/CNTs nano catalyst activity, selectivity and stability in FTS using functionalized carbon nanotubes [J]. Physical Review B Condensed Matter, 2008, 77 (4): 154.
- [15] Li J, Li H, Yuan Z, *et al.* Role of sulfonation in lignin-based material for adsorption removal of cationic dyes [J]. Int J Biol Macromol, 2019, 135: 1171–1181.
- [16] Wang S, Zhao H, Zhao X, *et al.* Surface engineering of hollow carbon nitride microspheres for efficient photoredox catalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122593.
- [17] Zhang H, Tian W, Qian Z, *et al.* Co@C/CoOx coupled with N-doped layer-structured carbons for excellent CO_2 capture and oxygen reduction reaction [J]. Carbon, 2018, 133: 306–315.
- [18] Yao Y, Hu Y, Hu H, *et al.* Metal-free catalysts of graphitic carbon nitride-covalent organic frameworks for efficient pollutant destruction in water [J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 554: 376–387.
- [19] Long Y, Bu S, Huang Y, *et al.* N-doped hierarchically porous carbon for highly efficient metal-free catalytic activation of peroxymonosulfate in water: A non-radical mechanism [J]. Chemosphere, 2019, 216: 545–555.
- [20] Advani J H, Khan N-u H, Bajaj H C, *et al.* Stabilization of palladium nanoparticles on chitosan derived N-doped carbon for hydrogenation of various functional groups [J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 1307–1315.
- [21] Lu N, Zheng B, Gu Y, *et al.* Fabrication of CoNPs-embedded porous carbon composites based on morphochemical imprinting strategy for detection of H_2O_2 released from living cells [J]. Electrochimica Acta, 2019, 321: 134717.
- [22] Duan X, Su C, Miao J, *et al.* Insights into perovskite-catalyzed peroxymonosulfate activation: Maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 626–634.
- [23] Guo Y, Zeng Z, Li Y, *et al.* Catalytic oxidation of 4-chlorophenol on in-situ sulfur-doped activated carbon with sulfate radicals [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 257–264. ■

(上接第 115 页)

- [14] 陈潇晶, 张慧荣, 郭彦霞, 等. 氢氧化钾活化后焦粉的结构变化及其对铅吸附性能的影响 [J]. 煤炭转化, 2019, 42 (6): 49–55.
- [15] 李锐, 王博涛, 贾丽娟, 等. 改性电石渣干法催化净化工业废气中的 NO [J]. 环境工程学报, 2021, 15 (5): 1599–1605.
- [16] 曹向禹, 田俊阳, 李维鑫, 等. 微波-超声-磷酸法制备亚麻基活性炭纤维及其表征 [J]. 化工新型材料, 2021, 49 (12): 171–175.
- [17] 何倩. 高炉瓦斯灰中铍元素的浸取及选择性分离 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2022.
- [18] 肖凡昊. 改性核桃壳材料对水中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附实验研究 [D]. 南昌: 华东交通大学, 2021.
- [19] 巴浩楠. 改性氧化钙催化热解玉米秸秆产生物炭的研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2021.
- [20] Zhang Kang, He Yong, Wang Zhihua, *et al.* Multi-stage semi-coke activation for the removal of SO_2 and NO [J]. Fuel, 2017, 210: 738–747. ■