

工业级丙二醇精制成医药级丙二醇的研究

吴潇龙, 沈卫华, 方云进*

(华东理工大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 酯交换法生产碳酸二甲酯工艺中副产的 1,2-丙二醇含有微量杂质并具有刺激性气味, 达不到医药级标准。为了获得合格的医药级 1,2-丙二醇, 利用精馏实验筛选添加剂, 确定 80% 水合肼为最佳添加剂, 并从添加剂添加量、反应温度、反应时间、去离子水添加量和回流比这 5 个方面优化提纯脱味工艺。为获得品质更好的 1,2-丙二醇, 采用椰壳活性炭对原料进行前处理。结果表明, 当实验条件为 4% 活性炭前处理、80% 水合肼用量 20 mg/L、反应温度 70℃、反应时间 60 min、去离子水添加量 20%、绝对压力 8 kPa、除水回流比 1/3、精制回流比为 1~3 时, 得到的 1,2-丙二醇产品符合医药级标准, 并且品质较高, 在 220、275 nm 和 350 nm 处的紫外透光率分别为 66.6%、94.5% 和 99.8%。

关键词: 酯交换法; 1,2-丙二醇; 添加剂; 活性炭; 医药级

中图分类号: TQ223.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0248-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.044

Research on process for refining industrial grade 1,2-propanediol to pharmaceutical grade product

WU Xiao-long, SHEN Wei-hua, FANG Yun-jin*

(State Key Laboratory of Chemical Engineer, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Industrial grade 1,2-propanediol (PDO) product produced via the transesterification method contains trace impurities and exhibits an irritating odor, failing to meet pharmaceutical grade standard. In order to obtain qualified pharmaceutical grade PDO, this study employs rectification experiments to select various additives, and screen out 80% hydrazine hydrate as the optimal additive. The refining deodorization process is optimized across five parameters, including additive dosage, reaction temperature, reaction time, deionized water dosage, and reflux ratio. To obtain higher quality of PDO, the raw material (industrial grade PDO) is pre-treated by coconut shell-based activated carbon. The optimized conditions are obtained as follows: the industrial grade PDO is pre-treated by 4% activated carbon, the dosage of 80% hydrazine hydrate is 20 mg/L, reaction temperature is 70℃, reaction duration is 60 min, the dosage of deionized water is 20%, absolute pressure is 8 kPa, dehydration reflux ratio is 1/3, and purification reflux ratio ranging from 1 to 3. Under these conditions, the resulting PDO product meets pharmaceutical grade specifications with superior quality, its UV transmittance values at 220 nm, 275 nm, and 350 nm reach 66.6%, 94.5%, and 99.8%, respectively.

Key words: transesterification method; 1,2-propanediol; additive; activated carbon; pharmaceutical grade

1,2-丙二醇是一种重要的化工原料, 用途广泛^[1-5]。在食品工业中, 1,2-丙二醇可以作为食品乳化剂、稳定剂、增稠剂等, 也可以作为食用色素和香料的溶剂; 在医药工业中, 1,2-丙二醇可以作为赋形剂、防腐剂、软化剂等, 也可以作为青霉素、维生素等医疗用品的溶剂; 在化学工业中, 1,2-丙二醇不仅是表面活性剂、破乳剂、乳化剂的原料, 也是环氧树脂、聚氨酯树脂、不饱和聚酯等聚合物的重要原料。

目前 1,2-丙二醇的主要生产方法有环氧丙烷水合法和酯交换法^[6-8]。环氧丙烷水合法采用水和环氧丙烷为原料, 在无催化剂或者酸催化剂下进行反应^[9-10], 再通过精制提纯得到 1,2-丙二醇。环氧丙烷水合法工艺流程简便, 能耗水平低, 产品质量较高, 通过此法制得的 1,2-丙二醇可以达到医药级相

关标准。酯交换法采用碱金属氢氧化物、醇盐或碳酸盐作为催化剂^[11-13], 通过碳酸丙烯酯和甲醇进行酯交换制备碳酸二甲酯, 并联产 1,2-丙二醇, 具有较为明显的成本优势。但是, 该法工艺流程长, 副产物较多, 1,2-丙二醇质量较差, 容易变色且有刺激性气味, 不能达到医药级标准, 无法用于食品、医药及高档树脂等行业^[14]。其原因是 1,2-丙二醇中含有杂质, 如 1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-羟基-2-丙酮、1-(2-丙烯基氧基)-2-丙醇、3-(1,3-二甲基丁氧基)-2-丁醇、1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)-2-丙醇、1-(2-烯丙氧基-1-甲基-乙氧基)-2-丙醇、1-(2-甲氧基丙氧基)-2-丙醇、1,2-二甲氧基丙烷、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、甲氧基-醋酸乙酯等^[14-15], 总杂质含量约为 0.2%~0.3%, 某

收稿日期: 2025-04-14; 修回日期: 2025-07-29

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划-陕煤联合基金(2019JLM-20)

作者简介: 吴潇龙(2000-), 男, 硕士生, 研究方向为绿色化工, 18067697585@163.com; 方云进(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为绿色化工, 通讯联系人, yjfang@ecust.edu.cn。

些杂质含量仅 0.005%^[15]。上述杂质中,有一部分杂质是醛类、酮类物质,此类物质可以通过加入添加剂进行脱除,添加剂可选用烷基胺、羟胺、肼、2,4-二硝基苯肼、2,4-二硝基苯胺等一种或者多种^[16-18]。

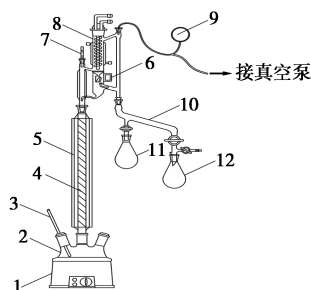
为了提纯酯交换法所得到的 1,2-丙二醇,本研究采用精馏实验对添加剂进行筛选,选择一种最佳添加剂并优化实验条件,使 1,2-丙二醇能够达到医药级标准。并采用紫外吸收作为检测方法,在保证 1,2-丙二醇产品达到医药级标准的同时,进一步提高其紫外透过率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,2-丙二醇,工业级,铜陵金泰化工有限公司生产;1,2-丙二醇,医药级,上海凌峰化学试剂有限公司生产;去离子水(自制);羟胺、乙醇胺、2,4-二硝基苯肼、2,4-二硝基苯胺,GR,上海泰坦科技股份有限公司生产;乙二胺、二乙胺、三乙胺、二乙醇胺、三乙醇胺,AR,上海泰坦科技股份有限公司生产;80%水合肼,AR,上海凌峰化学试剂有限公司生产;对硝基苯胺,AR,上海迈瑞尔生化科技有限公司生产;椰壳活性炭,江苏竹溪活性炭有限公司生产。

DHT 型搅拌调温电热套,山东鄞城华鲁电热仪器有限公司生产;LST-6A 回流比控制器,天长市康鹏实验设备有限公司生产;SHB-III A 循环水式多用途真空泵,上海诚献仪器设备有限公司生产;精馏柱(塔内径 28 mm,塔高 1 200 mm,内装 3 mm×3 mm 西塔环填料);752N 紫外-可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司制造。图 1 为精馏实验装置示意图。



1—DHT 型搅拌调温电热套;2—1 000 mL 三颈烧瓶;
3—塔釜温度计;4—西塔环填料;5—精馏塔;6—回流控制器;
7—塔顶温度计;8—冷凝器;9—真空表;10—真空接收管;
11—1 号接液瓶;12—2 号接液瓶

图 1 精馏实验装置示意图

1.2 添加剂评价

反应在自制的减压精馏实验装置中进行。从密封的原料储罐中取出工业级 1,2-丙二醇,加入三颈烧瓶中,再根据预定的物料配比,加入相应量的去离子水和添加剂进行反应。开启电加热套,调节加热电压,进行磁力搅拌并控温,搅拌反应一定时间。反应结束后,打开 1 号接液瓶和 2 号接液瓶,开启真空泵,控制精馏柱的压力为 8 kPa,并增大电加热套的加热电压。此时,物料开始升温,直至沸腾,等待全回流和塔顶温度稳定时,开启回流控制器控制回流比为 1/3,减压脱水。待塔顶不再有水流出时,停止采出,继续增大电加热套的加热电压。等待全回流和塔顶温度稳定时,关闭 1 号接液瓶,再开始以一定的回流比采出 1,2-丙二醇产品。当 2 号接液瓶收集得到的 1,2-丙二醇产品占所加原料的 90%时(剩余 10%的 1,2-丙二醇作为釜残液),关闭回流控制器、电加热套,打开 1 号接液瓶,再关闭真空泵,使精馏实验装置内恢复至常压。将 2 号接液瓶收集得到的 1,2-丙二醇产品进行相对应的分析。

1.3 产品 1,2-丙二醇质量分析

酯交换法联产的多元醇杂质种类较多^[19],为了使多元醇达到质量标准,需要对其进行纯化处理,而评价多元醇类的一个重要指标,是紫外透光率(UV 值)。如国际上通过检测 220、275 nm 和 350 nm 处的紫外透光率^[20]来衡量乙二醇产品的质量和杂质含量。虽然医用 1,2-丙二醇在紫外透光率方面没有具体的要求,但是可以作为辅助检测指标,紫外透光率越高,则表明杂质含量越少。

本实验所使用的原料为工业级 1,2-丙二醇,其纯度、色度、水分含量均已经达到医药级标准,但是有强烈的刺激性气味,若能够消除其刺激性气味,即完全符合医药级 1,2-丙二醇的要求。

因为造成 1,2-丙二醇具有刺激性气味的杂质种类多且含量低,很难通过单一的杂质定性定量来确定其气味的大小,而且目前也很难对有机物的气味进行定性定量检测,故只能通过人体的嗅觉进行判断,如美国材料实验协会(ASTM)提供的实验室鉴别样品气味特征的方法 E1075-85。除了上述方法,本实验还将产品 1,2-丙二醇与沸水以 1:1 混合,以此来鉴别气味。

2 结果与讨论

1,2-丙二醇在特定波长下的紫外透光率见表 1。

表 1 1,2-丙二醇在特定波长下的紫外透光率

1,2-丙二醇	紫外透光率/%			气味评价
	220 nm	275 nm	350 nm	
工业级(原料)	4.81	48.8	96.9	刺激性气味
医药级(商品)	68.9	95.7	99.2	无气味

由表 1 可知,工业级 1,2-丙二醇与医药级 1,2-丙二醇(上海凌峰化学试剂有限公司生产)的紫外透光率相差较大,这表明工业级 1,2-丙二醇中含有的杂质较多,必须经过纯化处理,消除其刺激性气味,以及提高其紫外透光率。

2.1 添加剂筛选

考虑到乙二胺、80%水合肼、乙醇胺、对硝基苯胺、2,4-二硝基苯肼、2,4-二硝基苯胺、二乙醇胺、三乙醇胺的沸点都较高,故控制其反应温度为 70℃。而二乙胺、羟胺和三乙胺的沸点较低,分别控制其反应温度为 25、40、60℃。

在添加剂用量为 20 mg/L(添加剂量在 1,2-丙二醇中的占比)、反应温度特定、反应时间 60 min、去离子水添加量 20%(去离子水在 1,2-丙二醇中的占比)、绝对压力 8 kPa、除水回流比 1/3、精制回流比为 3 的相同实验条件下,利用以上 11 种添加剂精制得到的 1,2-丙二醇紫外透光率与气味评价如表 2 所示。

表 2 产品 1,2-丙二醇的紫外透光率与气味评价

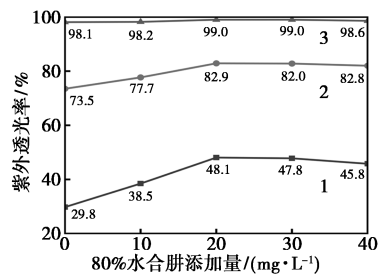
添加剂	反应温度/℃	紫外透光率/%			气味评价
		220 nm	275 nm	350 nm	
无	无	29.8	73.5	98.1	较重醇味
乙二胺	70	39.9	81.8	98.7	焦味
80%水合肼	70	48.1	82.9	99.0	无气味
乙醇胺	70	40.5	78.4	98.8	醇味
对硝基苯胺	70	14.3	64.2	97.6	较重醇味
2,4-二硝基苯胺	70	40.9	78.5	98.6	醇味
2,4-二硝基苯肼	70	36.5	78.2	98.8	醇味
二乙醇胺	70	34.7	74.3	98.4	醇味
三乙醇胺	70	24.6	68.1	98.4	较重醇味
二乙胺	25	45.5	82.0	98.6	微弱醇味
羟胺	40	22.5	74.0	98.2	较重醇味
三乙胺	60	30.1	42.8	96.6	较重醇味

从表 2 可知,在实验条件相似的情况下,选用 80%水合肼作为添加剂进行反应,所得到的产品 1,2-丙二醇紫外透光率最高,且无气味。

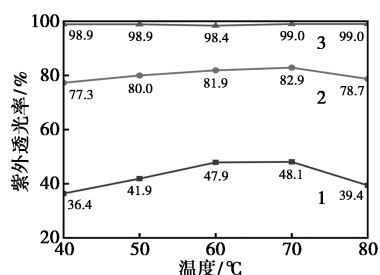
2.2 实验条件的优化

为了进一步提高产品 1,2-丙二醇的品质,选用 80%水合肼作为添加剂,控制其他反应条件不变的

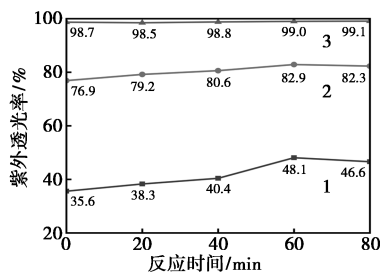
情况下,从添加剂添加量、反应温度、反应时间、去离子水添加量和回流比这 5 个方面进行优化,探究最佳反应条件。



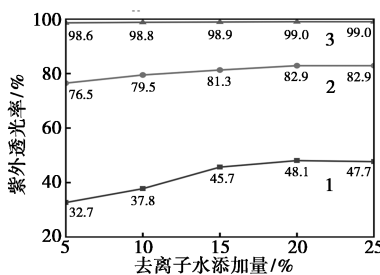
(a) 添加剂添加量



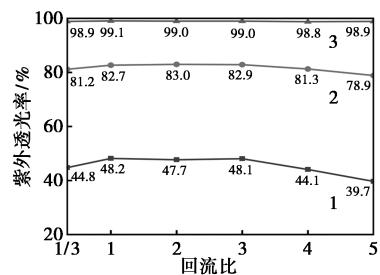
(b) 反应温度



(c) 反应时间



(d) 去离子水添加量



(e) 精制回流比

1—220 nm; 2—275 nm; 3—350 nm

图 2 实验条件优化

添加剂能够使1,2-丙二醇中的微量杂质被分解或转化为其他物质。从图2(a)可知,添加剂添加量为20 mg/L时,产品1,2-丙二醇紫外透光率最高,且无气味,继续增加添加剂添加量并没有效果,反而会增加生产成本,因此适宜的添加剂添加量为20 mg/L。

在反应温度较低的情况下,1,2-丙二醇的粘度通常比较大,流动性比较差,可能不能完全将添加剂混溶于1,2-丙二醇中,并且温度较低可能还会导致反应速度变慢,这可能导致1,2-丙二醇中的微量杂质不能很好地被分解或者转换为其他物质^[21]。从图2(b)可知,反应温度为70℃时,产品1,2-丙二醇紫外透光率最高,且无气味;继续升高温度,可能会使添加剂分解,导致分解杂质能力变弱。因此适宜的反应温度为70℃。

在70℃下反应一段时间后,1,2-丙二醇中的微量杂质被分解或转换为其他物质。从图2(c)可知,在反应时间为60 min时,产品1,2-丙二醇紫外透光率最高,且无气味,继续延长反应时间,对气味影响并不大,并增加装置能耗,因此适宜的反应时间为60 min左右。

添加去离子水的目的是气提,采用气提的方法可以更好地加速杂质组分的分离采出。从图2(d)可知,在去离子水添加量为20%时,产品1,2-丙二醇紫外透光率最高,且无气味,继续增大去离子水添加量,对紫外透光率几乎没有影响。这是因为当去离子水添加量较少时,会导致杂质中的轻组分并没有很好地分离采出,致使部分杂质仍然残留在1,2-丙二醇体系中。在后续高温精制1,2-丙二醇的过程中,高温可能会导致杂质与杂质或杂质与1,2-丙二醇之间产生副反应,从而影响产品1,2-丙二醇的品质。此外,继续增大去离子水添加量,除杂效果已无提升,并会增加成本。因此,适宜的去离子水添加量为20%。

从图2(e)可知,在精制回流比为1~3时,产品1,2-丙二醇的紫外透光率较高,且无气味。继续增大精制回流比,紫外透光率下降。这是因为当精制回流比较小时,会减弱塔釜的提浓作用,导致高沸点的杂质上移,污染1,2-丙二醇馏分。继续增大精制回流比,1,2-丙二醇产品的紫外透光率下降,这是因为工业级1,2-丙二醇中含有的某些杂质组分热稳定性较差,易分解,并且较大的回流比会增加精馏操作时间。因此,适宜的精制回流比为1~3。

由上述可知,最佳实验条件为:80%水合肼用量

20 mg/L、反应温度70℃、反应时间60 min、去离子水添加量20%、绝对压力8 kPa、除水回流比1/3、精制回流比为1~3。

从上述实验结果看出,单靠精馏实验得到的1,2-丙二醇产品已满足医用级标准,但是其紫外透光率还是低于高品质医用级1,2-丙二醇紫外透光率要求,因此先利用活性炭对原料进行吸附处理,再进行精馏实验,以此来获得品质更好的1,2-丙二醇产品。

活性炭种类较多,可以分为果壳、煤制、木质和矿物质等活性炭。考虑到果壳活性炭孔隙结构发达、比表面大等特点,并且其一般用于对有机物的脱色、精制和提纯,故本研究选用果壳活性炭中应用较为广泛、性能较优的椰壳活性炭。

在温度40℃下,往1,2-丙二醇原料中加入一定量的椰壳活性炭进行吸附,经过1 h吸附后,过滤除去活性炭,然后按照80%水合肼用量20 mg/L、反应温度70℃、反应时间60 min、去离子水添加量20%、绝对压力8 kPa、除水回流比1/3、精制回流比为1~3的条件进行精馏实验,测得的1,2-丙二醇产品紫外透光率数据如图3所示。

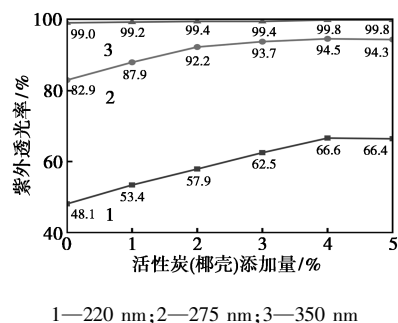


图3 1,2-丙二醇产品紫外透光率

从图3可以看出,1,2-丙二醇产品的紫外透光率随着活性炭用量的增加而增加,并且在活性炭用量为4%时,1,2-丙二醇产品的紫外透光率达到最高值。继续增加活性炭用量并没有提升效果,反而会增加成本,甚至过量的活性炭可能会导致活性炭颗粒之间空间距离过近而不能增加有效吸附表面积,最终导致吸附效果没有提升甚至会下降。

上述实验结果表明,经过活性炭吸附之后再行精馏实验,可以明显的提高1,2-丙二醇的紫外透光率。但是利用活性炭进行吸附,会不可避免的损失掉部分1,2-丙二醇,在活性炭添加量为4%时,紫外透光率达到最高值,相应地,1,2-丙二醇的损失量占初始添加原料的3.59%,这会使1,2-丙二醇的

收率进一步降低。

3 结论

采用精馏实验对添加剂进行筛选,确定 80% 水合肼作为最佳添加剂并优化实验条件,使产品 1,2-丙二醇能够达到医药级标准。并且为获得品质更好的 1,2-丙二醇产品,采用了椰壳活性炭对原料进行前处理。最佳实验条件为前处理活性炭添加量 4%、80% 水合肼用量 20 mg/L、反应温度 70℃、反应时间 60 min、去离子水添加量 20%、绝对压力 8 kPa、除水回流比 1/3、精制回流比为 1~3。此时获得的 1,2-丙二醇产品品质高,在 220、275 nm 和 350 nm 处的紫外透光率分别为 66.6%、94.5% 和 99.8%。

参考文献

- [1] 陈浩,刘娜,黄晶,等.葛根粉中 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的测定[J].食品安全导刊,2024,(24):104-107.
- [2] 刘丹,张建丽.环氧丙烷水解制 1,2-丙二醇[J].四川化工与腐蚀控制,2001,4(1):28-29.
- [3] Azri N, Ramli I, Nda-Umar U I, *et al.* Copper-dolomite as effective catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 112: 34-51.
- [4] Seguel J, Garcia R, Chimentao R J, *et al.* Thermal modification effect on supported Cu-based activated carbon catalyst in hydrogenolysis of glycerol[J]. Materials (Basel), 2020, 13(3): 603.
- [5] Zhang X, Cui G, Feng H, *et al.* Platinum-copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 5812.
- [6] Glowka M, Krawczyk T. New trends and perspectives in production of 1,2-propanediol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(19): 7274-7287.
- [7] 马东强,彭欣欣,罗一斌.1,2-丙二醇合成技术进展[J].石油炼制与化工,2023,54(12):143-148.
- [8] 郑军.1,2-丙二醇国内外生产现状及发展前景[J].热固性树脂,2009,24(1):58-62.
- [9] 张瑞生,张家庭,宋宏宇.环氧丙烷水合制丙二醇反应精馏新工艺[J].化学工程,1993,21(1):22-26,33.
- [10] Shaikhutdinov R Z, Petukhov L A, Sapunov N V, *et al.* Kinetics and mechanism of the catalytic hydration of propylene oxide[J]. Kinetics and Catalysis, 2010, 51(1): 50-55.
- [11] Zheng H, Hong Y, Xu J, *et al.* Transesterification of ethylene carbonate to dimethyl carbonate catalyzed by CeO₂ materials with various morphologies[J]. Catalysis Communications, 2018, 106: 6-10.
- [12] Samuilov A Y, Korshunov M V, Samuilov Y D. Transesterification of diethyl carbonate with methanol catalyzed by sodium methoxide[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2019, 55(9): 1338-1343.
- [13] Gu C, Li T T, Tan P, *et al.* Generating strongly basic sites on magnetic nano-stirring bars: Multifunctional integrated catalysts for transesterification reaction[J]. Science China-Materials, 2022, 65(10): 2721-2728.
- [14] 杜桂强,滕文彬,张瑞华.酯交换法 1,2-丙二醇的提纯新工艺[J].山东化工,2010,39(10):13-14.
- [15] 李玲,杨晓霞,程伟,等.酯交换法联产的 1,2-丙二醇中微量杂质的气相色谱-质谱分析[J].色谱,2004,22(3):284.
- [16] 滕文彬,王春梅,刘博闻,等.一种邻二醇化合物的提纯方法及提纯系统:CN 201810777867.6[P].2022-12-20.
- [17] 张化岚,滕文彬,张云烽,等.酯交换法 1,2-丙二醇的提纯新工艺:CN 201010244584.9[P].2010-12-08.
- [18] 白雪峰,薛丽梅,崔宝军.1,3-丙二醇中羰基物质的脱除方法:CN 02133056.5[P].2004-11-17.
- [19] 孙雪莹.提高酯交换法联产多元醇紫外透光率的研究[D].上海:华东理工大学,2016.
- [20] 俞峰萍,金铭,谢同,等.提高乙二醇紫外透光率的研究进展[J].化学反应工程与工艺,2019,35(2):183-192.
- [21] 滕文彬.提高酯交换法联产丙二醇产品质量及收率的研究[D].青岛:中国石油大学,2010.■
- [17] Zheng H, Chu Q, Li X, *et al.* Investigating the stabilization, nanostructural characteristics and electrochemical performance of preasphaltene/polyacrylonitrile composite based carbon nanofibers film using terephthalic acid[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 137: 110120.
- [18] Li X, Chu Q, Zhao D, *et al.* Improved electrochemical performance of soft carbon derived from coal liquefaction residue coated with expanded graphite for Lithium/Potassium batteries[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 281: 119108.
- [19] Li Z, Wang C, He Y, *et al.* Microstructure-capacitive performance relationship of carbon cathodes for zinc ion hybrid capacitors: Effect of edge nitrogen/surface area and micropore/mesopore ratios[J]. Journal of Power Sources, 2025, 635: 236543.
- [20] Wang C, Li Z, Zhang W, *et al.* In-situ engineering of centralized mesopores and edge nitrogen for porous carbons toward zinc ion hybrid capacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 685: 674-684.
- [21] Li H, Wu J, Wang L, *et al.* A zinc ion hybrid capacitor based on sharpened pencil-like hierarchically porous carbon derived from metal-organic framework[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131071.
- [22] Zheng Y, Zhao W, Jia D, *et al.* Porous carbon prepared via combustion and acid treatment as flexible zinc-ion capacitor electrode material[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124161.
- [23] Zhao S, Kang X, Fan H, *et al.* Preparation of zinc-doped bagasse-based activated carbon multilayer composite and its electrochemical performance as a supercapacitor[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 329: 111518.
- [24] Yang W, Wang P, Tu Z, *et al.* Heteroatoms-doped hierarchical porous carbon with multi-scale structure derived from petroleum asphalt for high-performance supercapacitors[J]. Carbon, 2022, 187: 338-348.
- [25] Wang D, Pan Z, Chen G, *et al.* Glycerol derived mesopore-enriched hierarchically carbon nanosheets as the cathode for ultrafast zinc ion hybrid supercapacitor applications[J]. Electrochimica Acta, 2021, 379: 138170.
- [26] Chen G, Hu Z, Pan Z, *et al.* Design of honeycomb-like hierarchically porous carbons with engineered mesoporosity for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors applications[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 38: 102534.
- [27] Wang K, Chen Y, Liu Y, *et al.* Plasma boosted N, P, O co-doped carbon microspheres for high performance Zn ion hybrid supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901: 163588.■

(上接第 247 页)