

微晶纤维素催化羰化法合成 羧化微晶纤维素

司焱光¹, 唐凯¹, 韩召席¹, 刘平^{1,2}, 金刘君¹, 单玉华^{1,2*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏常州 213164)

摘要:首次提出催化CO羰化微晶纤维素(MCC)制备羧化微晶纤维素(CMCC)法。通过催化体系筛选、反应条件考察,实现CO对MCC中羟基的插入反应,制得CMCC。采用红外光谱(FT-IR)、固相核磁共振碳谱(¹³C CP-MAS solid-state NMR)、酸碱滴定等方法表征CMCC化学结构,利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)观察CMCC微观结构。结果表明,RhCl₃-HI能有效催化CO羰化MCC合成CMCC;在4.0 MPa CO、175°C条件下反应12 h,可制得羧基含量为0.79 mmol/g的CMCC。CO对MCC中羟基的插入反应主要发生在C⁶伯羟基上。经羰化反应后,CMCC结晶度下降、纤维素表面部分降解。

关键词:微晶纤维素;羧化微晶纤维素;一氧化碳;羰化;催化剂

中图分类号:TQ245.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)02-0179-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.029

Synthesis of carboxyl microcrystalline cellulose by catalytic carbonylation of microcrystalline cellulose

SI Yan-guang¹, TANG Kai¹, HAN Zhao-xi¹, LIU Ping^{1,2}, JIN Liu-jun¹, SHAN Yu-hua^{1,2*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou 213164, China)

Abstract: A new process for the catalytic carbonylation of microcrystalline cellulose (MCC) to prepare carboxyl microcrystalline cellulose (CMCC) with CO is proposed firstly. By screening the catalytic system and investigating the reaction conditions, the insertion reaction of CO into the hydroxyl group in MCC is achieved to produce CMCC. The chemical structure of CMCC is characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), solid-state nuclear magnetic resonance carbon spectroscopy (¹³C CP-MAS solid-state NMR), and acid-base titration. The microstructure of the prepared CMCC is observed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that RhCl₃-HI can effectively catalyze the carbonylation of MCC to CMCC with CO; The prepared CMCC with a carboxyl content of 0.79 mmol/g can be obtained by reacting at 4.0 MPa CO and 175°C for 12 hours. The insertion reaction of CO into the hydroxyl group in MCC mainly occurs on the C⁶ primary hydroxyl group. After carbonylation reaction, the crystallinity of CMCC is decreased and the surface of cellulose is partially degraded.

Key words: microcrystalline cellulose; carboxyl microcrystalline cellulose; carbon monoxide; carbonylation; catalyst

纤维素是自然界最丰富的可再生生物质资源,纤维素的利用是践行绿色发展、实现减碳目标的有效措施,将纤维素羧基化是工业利用纤维素的有效手段之一。

羧甲基化后的纤维素(CMC)具有亲水性、生物黏附性、酸碱度敏感性、无毒、能形成凝胶等特性,因此CMC在许多领域中具有广泛的应用^[1]。在食品乳化以及果汁增稠的过程中,CMC作为一种高效的增黏剂被广泛采用^[2];在制药领域CMC用作药物缓释控制剂^[3];在纺织领域充当上浆剂及整理剂,增

强色彩鲜明度以提升织物的质量^[4];在造纸领域用于提高纸张度和印刷适应性^[5];在水处理领域被用作高效的吸附材料,消除水环境中染料类污染物、无机金属离子以及放射性核素^[6-8];在新能源领域,CMC用于增强电解液离子传输性能和循环稳定性^[9]。

羧化纤维素的传统方法是氯乙酸醚化法。将纤维素经强碱(KOH)处理后,与氯乙酸钾进行醚化反应,从而在纤维素的C⁶位伯羟基上接上羧甲基,得到CMC^[10]。这样的制备工艺适应大规模工业生产,但工艺复杂、且产生大量的碱性含盐废水。

收稿日期:2025-04-15;修回日期:2025-12-08

基金项目:江苏省高等教育机构自然科学基金重大项目(23KJA530001)

作者简介:司焱光(1999-),男,硕士生,研究方向为绿色化学与催化,1150245233@qq.com;单玉华(1965-),男,博士,教授,研究方向为新型催化剂研制与可再生资源利用,通讯联系人,yhshan@cczu.edu.cn。

为克服现有技术的缺点,大量的研究工作致力于将纤维素的 C⁶ 位伯羟基直接氧化合成羧化纤维素。Hirota 等^[11]采用 TEMPO-NaBr-NaClO 体系氧化天然纤维素制备羧化纤维素。该方法虽工艺简单,但仍产生大量碱性含盐废水,还有文献^[12]认为这样的氧化体系仅适用于再生纤维素的氧化。Coseri 等^[13]采用 TEMPO-NaIO₄-NaBr-NaClO 体系氧化微晶纤维素,由于 NaIO₄ 的强氧化作用,使纤维素中 D-吡喃葡萄糖环上多位氧化开环,从而得到水溶性微晶纤维素。很显然,由于高碘酸钠极其昂贵,此法难以工业应用。Kumar 等^[14]采用 HNO₃/H₃PO₄-NaNO₂ 氧化体系氧化纤维素制备羧化纤维素^[15],此方法的优点在于可直接氧化天然纤维素,但产生大量酸性含盐废水。Fan 等^[16]提出 Fe²⁺/H₂O₂ 体系氧化微晶纤维素制备羧化纤维素,工艺简单,产生的废水易无害化处理,较为绿色环保。

为寻找工艺简单、更为环保的羧化纤维素制备方法,本研究首次提出催化羧化法合成羧化纤维素。以 CO 为羧化剂,将微晶纤维素(MCC)的 C⁶ 位伯羟基羧化,直接得到羧化微晶纤维素(CMCC)。相对工业应用的氯乙酸醚化法和文献报道的氧化法,本研究提出的催化羧化法,是在 RhCl₃-HI 催化作用下,将 CO 插入纤维素 C⁶ 位伯羟基,使其转化为乙酸基,得到增加一个碳原子的羧化纤维素(图 1),过程具有原子经济性、不产生大量废水,且利用 C1 资源,是一个理想的合成羧化微晶纤维素的方法。

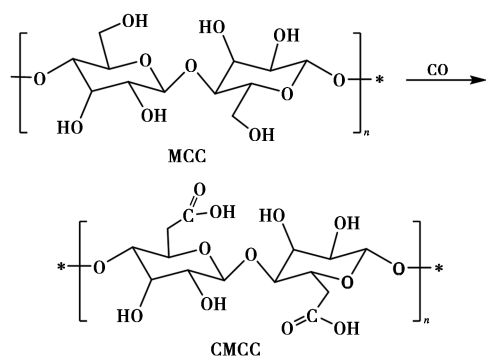


图 1 微晶纤维素羧化合成羧化微晶纤维素反应

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

主要试剂:微晶纤维素(柱层析规格)、氢碘酸(57%,分析纯)、氯化镍(分析纯)、乙酸钴(分析纯)、二甲基亚砜(分析纯)、冰醋酸(分析纯)及标准氢氧化钠溶液(0.1 mol/L),均购自国药集团化学试

剂有限公司;三氯化铑(Rh 含量 39%)、三氯化铱(Ir 含量 55%)和氯化钯(Pd 含量 59%),由宇瑞(上海)化学有限公司提供;三水碘化锂(分析纯),购自上海欧金实业有限公司;酚酞指示剂(分析纯),采购于上海源叶生物科技有限公司;一氧化碳气体($\geq 99.9\%$),由常州华阳气体供应。

主要仪器:梅特勒-托利多仪器有限公司生产的 AL104 型电子天平;上海精学科学仪器有限公司生产的 TGL-16C 型高速离心机;上海霍桐实验仪器有限公司生产的 HT-250KJ-TA2 型钛高压反应釜;美国 Nicolet 公司生产的 PROTÉGÉ 460 型红外光谱仪;日本理学公司生产的 D/Max 2500PC 型 X-射线衍射仪;BRUKER 科技公司生产的 Avance 400M 核磁共振波谱仪;德国蔡司生产的 SUPRA 55 SAPPHERE 型高分辨场发射扫描电子显微镜。

1.2 微晶纤维素羧化合成羧化微晶纤维素(CMCC)操作方法

典型的操作:向 250 mL 磁搅拌钛高压反应釜中加入 100 mL 冰醋酸、5 mL 氢碘酸、1.0 mmol(0.264 2 g)三氯化铑、10 g MCC。密封检漏后,通入 CO 气体 5 次置换空气后,充入 1.0 MPa CO。经过 1 h 将反应温度升至 160℃,在此温度下,维持 3.0 MPa CO 反应 8 h。反应结束后,降温、卸压、出料。离心(4 000 r/min)进行固-液分离。回收反应液以循环利用。用 50 mL 工业酒精超声处理固体,并离心分离,如此重复 3 次,至酒精洗涤液呈中性;接着用 50 mL 去离子水超声处理、离心分离,如此重复 3 次,至洗涤液呈中性。最后将固体置于真空烘箱,50℃ 烘 24 h。取出、称重,得到 CMCC。

循环反应:将回收的反应液加入钛反应釜,补加 4 mL 冰醋酸,加入 10 g MCC。同上述操作,制备 CMCC。

1.3 CMCC 的分析与表征

1.3.1 羧化程度测定

羧化程度用羧酸含量(A)来表征,用标准碱滴定法测定^[15]。

在分析天平上准确称量 1.0 g 左右 CMCC 样品,转移至干净的锥形瓶中,加入 20 mL 蒸馏水,在超声池中超声处理 5 min,滴加 2~3 滴酚酞指示剂,在超声池中处理 2 min。用标准 NaOH 溶液(0.1 mol/L)进行滴定,滴定至 30 s 内红色不褪去,记录所用 NaOH 的体积 V_1 。另对空白液滴定,所用 NaOH 的体积 V_2 。采用下式计算样品羧酸含量:

$$\text{CMCC 羧酸含量}(A, \text{mmol/g}) = C \times (V_1 - V_2) / W$$

式中, C 为NaOH浓度,0.1 mol/L; V_1 为样品溶液消耗NaOH的体积,mL; V_2 为空白溶液消耗NaOH的体积,mL; W 为称样量,g。

1.3.2 红外光谱分析

将CMCC样品与KBr研磨混合均匀、压片,在红外光谱仪上扫描,得到FT-IR谱图。

1.3.3 固相核磁共振谱分析

将CMCC样品置于核磁共振波谱仪扫描,得到样品的 ^{13}C CP/MAS NMR谱图。

1.3.4 电镜扫描(SEM)分析

采用德国蔡司SUPRA 55 SAPPHERE型电镜对样品表面形貌的分析。

1.3.5 X射线粉末衍射(XRD)分析

采用D/Max 2500PC型X-射线衍射仪进行测定,使用Cu靶, $\text{K}\alpha$ 辐射为射线源($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),观测样品的体相结构、微观结构。

2 结果与讨论

2.1 MCC催化碳化合成CMCC

2.1.1 催化剂考察

催化CO碳化MCC合成CMCC反应的本质是醇类的碳化。尽管已有将Pd^[17]、Rh^[18]、Ir^[19]、Ni^[20-21]用于催化低碳醇碳化的报道,但至今没有催化CO碳化纤维素的报道。于是,本研究对这些催化剂催化CO碳化MCC的性能进行了考察。结果列于表1。

表1 催化剂体系对羧化程度(A)和CMCC产量(Y)的影响

催化剂	助催化剂	A/(mmol·g ⁻¹)	Y/g
RhCl ₃	HI	0.58	8.5
	LiI	0.48	8.9
	无	0.03	9.4
PdCl ₂	HI	0.38	8.6
	LiI	0.35	8.8
	无	0.02	9.3
IrCl ₃	HI	0.54	8.3
	LiI	0.49	8.5
	无	0.03	9.3
NiCl ₂	HI	0.34	8.7
	LiI	0.32	8.6
	无	0.04	9.3
CoAc ₂	HI	0.04	9.3
	LiI	0.03	9.4

注:其他反应条件:100 mL乙酸、1.0 mmol催化剂、5 mL HI或7.1 g LiI、10.0 g MCC、3.0 MPa CO、160℃反应8 h。

从表1结果看出,依据羧化程度(A)数据比较,可以认为RhCl₃和IrCl₃催化效果差不多;PdCl₂和NiCl₂催化效果差不多;CoAc₂基本没有催化效果。

MCC中C⁶位伯羟基量为6.17 mmol/g(吡喃葡萄糖单元摩尔质量为162),如果完全碳化转化为羧基,则相应的CMCC羧酸含量(A)应为5.26 mmol/g。然而,实验中最好的结果是RhCl₃催化得到的0.58 mmol/g,仅为理论值的11.0%。这是因为反应过程中MCC呈固相,纤维素高分子链间氢键作用力强大,构成紧实的分子束,使得催化剂及活性中间体很难渗入纤维分子束内部进行反应,反应基本上是在纤维分子束表层或浅层上进行,故而只有11.0%的C⁶位伯羟基被碳化。

从表1数据还可看出,加入碘化物作助催化剂是必要的。HI的助催化效果好于LiI。这可能是HI更有利于活性中间体形成。另外,HI的强酸性促进MCC部分降解,使MCC中C⁶位伯羟基暴露程度增大,利于碳化反应。

2025年4月8日,市场上Rh售价为1600元/g,原子量102.9;Ir售价为1100元/g,原子量192.2。RhCl₃和IrCl₃摩尔催化效果差不多。所以,从经济上考虑,RhCl₃-HI是优选的催化体系。

推测的反应机理如图2所示。

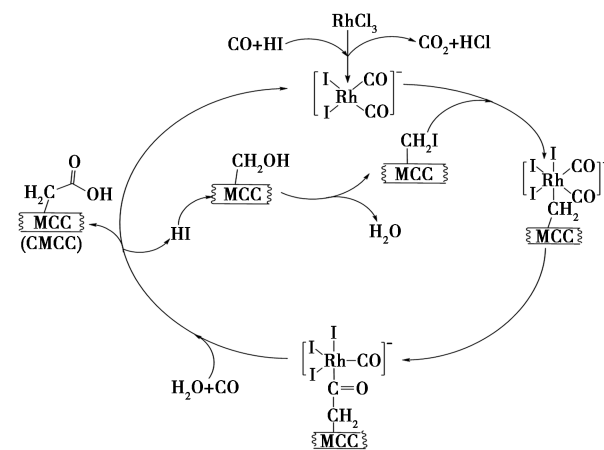


图2 RhCl₃催化MCC碳化合成CMCC机理

MCC合成CMCC是增量反应。但是投入10.0 g MCC,得到的产品都少于10.0 g。这一方面是由于固液分离的损失;另一方面是强酸对MCC的降解及表面羧化,造成溶解而损失。从CoAc₂基本不发生碳化反应而得到93~94%的固体产物看,固液分离的损失率约6%~7%。其余的损失则是溶解造成的损失。

2.1.2 反应介质考察

反应介质常常会对催化效果产生重大影响。表2

列举了不同介质中 RhCl_3 催化 MCC 羧化效果。

表 2 不同反应介质中 RhCl_3 催化 MCC 羧化效果

反应介质, 100 mL	$A/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Y/g
乙酸	0.58	8.5
丙酮	0.37	8.9
乙二醇二甲醚	0.33	9.2
二甲基亚砷	0.52	9.1
<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺	0.39	9.1
水	0.14	9.3
甲苯	0.09	9.4

注:其他反应条件:1.0 mmol RhCl_3 、5 mL HI、10.0 g MCC、3.0 MPa CO、160℃下反应 8 h。

从实验结果(表 2)看出,在乙酸、二甲基亚砷中羧化程度较高,在乙二醇二甲醚、*N,N*-二甲基乙酰胺、丙酮中羧化反应效果差些。这似乎表明介质与 MCC 中羟基作用越强,羧化反应效果越好。因为甲苯与 MCC 中羟基作用最弱,故在甲苯中羧化反应效果最差。

然而,在同样与羟基作用很强的水中反应,效果却与在甲苯中反应效果差不多,都很差。这样的反应结果,恰可以佐证图 2 所示的催化羧化机理。因为在水中不利于 HI 与 MCC 中 C^6 位伯羟基进行取代反应,形成碘甲基化($-\text{CH}_2-\text{I}$)活性中间体,故虽然水与伯羟基的作用最强,羧化反应效果却很差。

2.1.3 反应条件考察

实验考察了反应温度(T)、时间(t)、CO 压力(P)等因素,对 MCC 羧化反应的影响,结果列于表 3。

表 3 反应条件对 MCC 羧化反应的影响

试验编号	$T/^\circ\text{C}$	t/h	P/MPa	$A/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Y/g
1	145	8	3.0	0.41	8.9
2	160	8	3.0	0.58	8.5
3	175	8	3.0	0.64	8.1
4	190	8	3.0	0.65	7.4
5	175	10	3.0	0.68	7.2
6	175	12	3.0	0.75	7.1
7	175	14	3.0	0.77	7.0
8	175	12	2.0	0.69	7.3
9	175	12	4.0	0.79	7.2
10	175	12	5.0	0.79	7.0

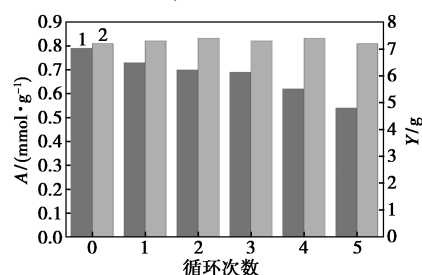
注:其他反应条件:100 mL 乙酸、1.0 mmol RhCl_3 、5 mL HI、10.0 g MCC。

从表 3 数据看出,在 145~190℃ 范围内,随反应

温度的升高,羧化程度(A)逐渐增加,CMCC 产量逐渐下降。综合考虑,175℃ 反应比较合适。在 8~12 h 内,随反应时间延长,羧化程度(A)明显增加,随后延长至 14 h 没有明显变化。CO 压力在 2.0~5.0 MPa 间变化不明显。在 4.0 MPa、175℃ 反应 12 h,羧化程度达 0.79 mmol/g,CMCC 产量为 7.2 g。这表明有 15.0% 的 C^6 位伯羟基被羧化。

2.1.4 反应液循环实验

RhCl_3 和 HI 构成的催化体系是昂贵的,有必要循环使用。在投料 100 mL 乙酸、1.0 mmol RhCl_3 、5 mL HI、10.0 g MCC,及 4.0 MPa CO、175℃ 反应 12 h 条件下循环实验,结果列于图 3。



1—羧化程度(A);2—CMCC 产量(Y)

图 3 反应液循环实验结果

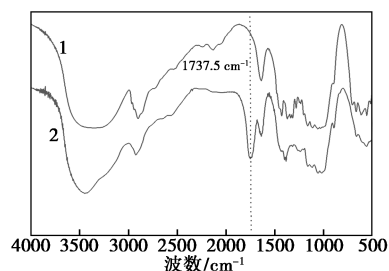
图 3 结果表明,反应液在循环使用过程中,MCC 羧化程度下降明显,经 5 次循环使用,羧化程度下降 31.6%,而 CMCC 产量没有明显变化。

2.2 CMCC 结构分析与表征

选取表 3 中 9 号实验得到的 CMCC 进行结构分析与表征。

2.2.1 FT-IR 分析

FT-IR 分析是官能团表征的有效手段。图 4 是原料 MCC 样品及 CMCC 样品的 FT-IR 谱图。比较图 4(a)与图 4(b),可以明显的看出 CMCC 样品在 1737.5 cm^{-1} 处出现吸收峰,这是源自 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收。而图 4(a)中在此位置没有相应的吸收峰。说明相对于 MCC,CMCC 分子中插入了羧基,生成了羧基化微晶纤维素。



1—MCC;2—CMCC

图 4 MCC 和 CMCC 的 FT-IR 谱图

2.2.2 固相核磁 ^{13}C CP/MAS 碳谱分析

MCC 和 CMCC 的固相核磁共振 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图见图 5。从图 5 看出, MCC 中吡喃葡萄糖单元的 C^1 信号出现在 110 kHz 附近, C^4 信号出现在 96 kHz 附近, C^2 、 C^3 和 C^5 信号出现在 78~100 kHz 区域, C^6 信号出现在 73 kHz 附近; CMCC 中吡喃葡萄糖单元的 C^1 信号仍出现在 110 kHz 附近, 但在 73 kHz 附近的信号明显减弱, 在 78~100 ppm 区域及在 73 kHz 附近的信号不再像 MCC 中那么尖锐, 这可能是由于 MCC 表面羰化后, 纤维素表面结晶度下降造成的(这需通过 XRD 和 SEM 进一步考察)。而在 162~175 kHz 区域出现了新的信号, 这是羧基碳的明显信号, 其中 166 ppm 附近的信号最强, 这对应于 C^6 羰化后的羧基^[13]。在其左右出现的弱小信号, 一方面可能是 C^6 羰化后结晶度变化造成的, 另一方面可能是 C^2 和 C^3 发生羰化形成的(一般认为 C^2 和 C^3 的仲羟基羰化活性远低于 C^6 的伯羟基)。

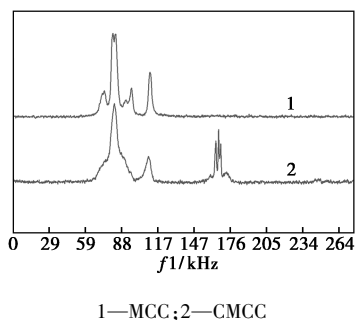


图 5 MCC 和 CMCC 的固相 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图

2.2.3 扫描电镜(SEM)分析

图 6 是 MCC 和 CMCC 的放大 10 000 倍的扫描电镜(SEM)照片。从图 6(a)可以看出 MCC 是由较规整的长纤维束构成; 从图 6(b)看出, 经 175℃ 羰化反应得到的 CMCC 表面微观状态与 MCC 有很大区别, 其表面不再是长纤维束, 而是无序的短纤维。这一方面可能是因为纤维表面羰化导致结晶度下降, 另一方面可能是因为 HI 导致纤维素降解。

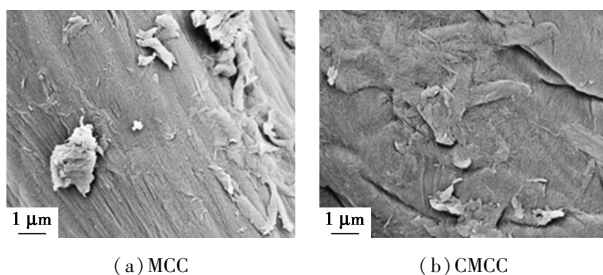


图 6 MCC 和 CMCC 的扫描电镜(SEM)图

2.2.4 X 射线粉末衍射(XRD)分析

MCC 和 CMCC 的 XRD 图如图 7 所示。从图 7 中对比可以看出, 羰化反应得到的 CMCC 在 15° (101 晶面) 附近有一个低且弱的衍射峰, 在 23° (002 晶面) 附近有一个较宽的衍射峰; 而原料 MCC 在 15°、23° 处的衍射峰都较尖锐。这表明 MCC 经羰化反应后, 得到的 CMCC 表面结晶度明显降低, 微观结构发生变化。这与固体核磁分析和扫描电镜(SEM)观察结果相互验证。

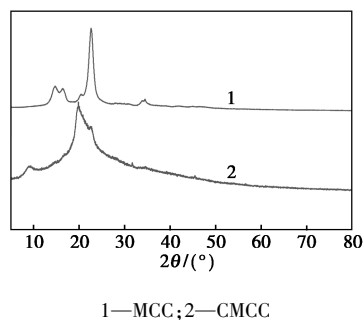


图 7 MCC(1) 和 CMCC(2) 的 XRD 谱图

3 结论

通过催化 MCC 羰化性能考察, 发现 RhCl_3 和 IrCl_3 催化效果较好, PdCl_2 和 NiCl_2 次之, CoAc_2 基本没有催化效果, 碘化物是必要的助催化剂。 RhCl_3 和 HI 构成较适宜的催化体系。

羰化反应介质、反应温度和时间都对 RhCl_3 和 HI 催化 CO 羰化 MCC 有明显的影 响, 而 CO 压力影响不大。4.0 MPa CO、175℃ 反应 12 h, 可制得羧基含量为 0.79 mmol/g 的 CMCC。

通过对 CMCC 进行一系列的分析表征, 认为 CO 主要是羰化插入 C^6 位伯羟基而生成羧基产物, 固相核磁碳谱分析表明除 C^6 位伯羟基发生羰化反应外, C^2 和 C^3 也发生轻度羰化。MCC 经羰化反应后, 得到的 CMCC 表面结晶度明显降低, 且表面发生降解。

本研究首次提出 CO 催化羰化 MCC 法制备 CMCC。此方法既是 C1 资源的利用, 又具有经济、环保的优点。值得深入研究、开发, 提高催化剂循环利用效率和羰化程度。

参考文献

- [1] 陈子健, 唐艳军, 宋鹏, 等. 羧甲基纤维素的制备及其应用进展 [J]. 中国造纸学报, 2022, 37(3): 144-154.
- [2] Islam M S, Alam M N, Van de Ven T G M. Sustainable cellulose-based hydrogel for dewatering of orange juice [J]. Cellulose, 2020,

- 27(13):7637-7648.
- [3] Jeddi M K, Mahkam M. Magnetic nano carboxymethyl cellulose-alginate/chitosan hydrogel beads as biodegradable devices for controlled drug delivery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 135:829-838.
- [4] An F, Fang K, Liu X, *et al.* Rheological properties of carboxymethyl hydroxypropyl cellulose and its application in high quality reactive dye inkjet printing on wool fabrics[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164:4173-4182.
- [5] Gencoglu E N, Ozden O, Simsek O. Effects of carboxymethyl cellulose as a surface sizing agent on the printable properties of newspaper[J]. Asian Journal of Chemistry, 2010, 22(7):5561-5566.
- [6] Zhang S, Lyu H, Tang J, *et al.* A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water[J]. Chemosphere, 2019, 217:686-694.
- [7] Ure D, Awada A, Frowley N, *et al.* Greenhouse tomato plant roots/carboxymethyl cellulose method for the efficient removal and recovery of inorganic phosphate from agricultural wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 233:258-263.
- [8] 关炳月, 刘涛, 丁新波, 等. 羧化纤维素气凝胶的制备及其对亚甲基蓝染料的吸附性能[J]. 浙江理工大学学报, 2022, 47(2):166-172.
- [9] Xu L, Meng T T, Zheng X Y, *et al.* Nanocellulose-carboxymethylcellulose electrolyte for stable, high-rate zinc-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(27):2302098.
- [10] 唐敏, 单玉华, 武志林, 等. 交联羧甲基化水葫芦纤维研制及其吸水与保水性能考察[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(3):517-523.
- [11] Hirota M, Furihata K, Saito T, *et al.* Glucose/glucuronic acid alternating Co-polysaccharides prepared from TEMPO-oxidized native celluloses by surface peeling[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2010, 49(42):7670-7672.
- [12] 孙宾, 武利顺, 梁伯润. 医用可吸收氧化纤维素及其氧化体系研究进展[J]. 中国纺织大学学报, 2000, 26(4):110-114.
- [13] Coseri S, Biliuta G, Zemljic L F, *et al.* One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate[J]. RSC Advances, 2015, 5(104):85889-85897.
- [14] Kumar V, Yang T R. HNO₃/H₃PO₄-NaNO₂ mediated oxidation of cellulose; Preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields[J]. Carbohydrate polymers, 2002, 48(4):403-412.
- [15] 王丽, 相秉仁, 邹巧根. 氧化纤维素的制备及结构和性能的研究[J]. 药学进展, 2009, 33(8):365-369.
- [16] Fan X M, Yu H Y, Wang D C, *et al.* Facile and green synthesis of carboxylated cellulose nanocrystals as efficient adsorbents in wastewater treatments[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(21):18067-18075.
- [17] Dong K, Sang R, Liu J, *et al.* Palladium-catalyzed carbonylation of sec- and tert-alcohols [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2017, 56(22):6203-6207.
- [18] Zoeller J R, Cloyd J D, Lafferty N L, *et al.* Rhodium-catalyzed carbonylation of methyl acetate [J]. Advances in Chemistry Series, 1992, 230:377-394.
- [19] Garland C S, Giles M F, Sunley J G. Process and catalyst for the production of acetic acid; EP 0643034B1 [P]. 1995-08-09.
- [20] Ubale R S, Kelkar A A, Chaudhari R V. Carbonylation of ethanol using Ni-isoquinoline complex catalyst; Activity and selectivity studies [J]. J Mol Catal A: Chem, 1997, 118(1):9-19.
- [21] Sabater S, Menche M, Ghosh T, *et al.* Mechanistic investigation of the nickel-catalyzed carbonylation of alcohols [J]. Organometallics, 2020, 39(6):870-880. ■

(上接第 178 页)

- [3] Gao Y, Wang L, Zhou A, *et al.* Hydrothermal synthesis of TiO₂/Ti₃C₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. Materials Letters, 2015, 150:62-64.
- [4] Yan D Y, Jin C Z, Yang X A, *et al.* Bi-element gradient doped B/N-TiO_{2-x} synthesized by one-step solvothermal method enhances the photocatalysis of Cr(VI) [J]. Applied Surface Science, 2024, 657:159817.
- [5] Song H, Wang Y, Ling Z, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Ti₃C₂ MXene-derived heterojunction photocatalyst; Application of intercalation strategy in DESs [J]. The Science of the Total Environment, 2020, 746:141009.
- [6] Zhang X, Tang Q, Zhang H, *et al.* Bi₂WO₆/SiC composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance for dyes degradation [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 140:109434.
- [7] Gribov E, Koshevoy E, Fazliev T, *et al.* Effect of surface Fe- and Cu-species on the flat-band potential and photoelectrocatalytic properties of N-doped TiO₂ [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2025, 464:116342.
- [8] 程余磊, 周沁锋, 张子璇, 等. Ti₃C₂/N-TiO₂ 复合材料的制备及吸附/光催化去除污染物性能 [J]. 微纳电子技术, 2023, 60:361-367.
- [9] Li Y, Deng X Q, Tian J, *et al.* Ti₃C₂ MXene-derived Ti₃C₂/TiO₂ nanoflowers for noble-metal-free photocatalytic overall water splitting [J]. Applied Materials Today, 2018, 13:217-227.
- [10] Li Y, Yin Z H, Ji G, *et al.* 2D/2D/2D heterojunction of Ti₃C₂ MXene/MoS₂ nanosheets/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets toward enhanced photocatalytic hydrogen production activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 246:12-20.
- [11] Peng C, Wei P, Li X, *et al.* High efficiency photocatalytic hydrogen production over ternary Cu/TiO₂@Ti₃C₂T_x enabled by low-work-function 2D titanium carbide [J]. Nano Energy, 2018, 53:97-107.
- [12] Zhou W, Yin Z, Du Y, *et al.* Synthesis of few-layer MoS₂ nanosheet-coated TiO₂ nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities [J]. Small, 2013, 9(1):140-147.
- [13] Dong Y, Wu Z S, Zheng S, *et al.* Ti₃C₂ MXene-derived sodium/potassium titanate nanoribbons for high-performance sodium/potassium ion batteries with enhanced capacities [J]. ACS Nano, 2017, 11(5):4792-4800.
- [14] Liu C, Wang L, Tang Y, *et al.* Vertical single or few-layer MoS₂ nanosheets rooting into TiO₂ nanofibers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164:1-9. ■