

# 黄豆杆制备氮掺杂碳材料催化 还原硝基苯制苯胺

高文秀, 刘 柏, 康家宁, 袁诗淇, 高永平, 赵翠翠, 张志会  
(吉林化工大学化学与制药工程学院, 吉林132022)

**摘要** 黄豆杆作为一种可再生的生物质资源, 其成本低廉、环境友好, 具有高值利用的开发潜力. 将黄豆杆经预碳化、水热、活化和碳化等处理转化为氮掺杂碳材料SSC-X, 通过控制制备条件调变SSC-X的孔隙结构、比表面积、缺陷位置及氮物种的构型, 优化其催化硝基苯加氢反应的性能. 催化剂SSC-800在水合肼作还原剂的环己烷溶剂中于80 °C反应0.75 h, 硝基苯转化率为100%, 苯胺选择性为大于99%, 循环使用8次后仍具有良好的催化活性, 苯胺的收率保持在99%以上.

**关键词** 生物质; 黄豆杆衍生碳材料; 硝基苯; 催化作用

中图分类号 O643.36 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250077

## Nitrogen-doped Carbon Materials Derived from Soybean Stalk Catalyzing Reduction of Nitrobenzene to Aniline

GAO Wenxiu\*, LIU Bai, KANG Jianing, YUAN Shiqi,  
GAO Yongping, ZHAO Cuicui, ZHANG Zhihui

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Jilin University of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

**Abstract** Soybean stalk, as a renewable biomass resource with low cost and environmental friendliness, demonstrates significant potential for high-value utilization. Through sequential treatments including pre-carbonization, hydrothermal processing, activation, and carbonization, soybean stalks were converted into nitrogen-doped carbon materials SSC-X. By controlling preparation conditions, the porous structure, specific surface area, defect sites, and nitrogen species configuration of SSC-X were modulated to optimize its catalytic performance in nitrobenzene hydrogenation. The SSC-800 catalyst exhibits nitrobenzene conversion of 100% and aniline selectivity of >99% within 0.75 h at 80 °C in cyclohexane solvent using hydrazine hydrate as reducing agent. Remarkably, the catalyst maintains excellent recyclability with aniline yield over 99% after 8 cycles. This work achieves sustainable utilization of agricultural waste of soybean stalks and provides a novel strategy for developing efficient, low-cost, and environmentally friendly biomass-derived carbon-based catalysts.

**Keywords** Biomass; Soybean stalks-derived carbon material; Nitrobenzene; Catalysis

随着全球能源危机和环境问题的日益严峻, 开发可持续、高效、环境友好的新型催化剂已成为当前的研究热点. 生物质作为一种储量丰富、可再生、低成本的绿色资源, 其衍生碳材料在催化领域展现出巨大的应用潜力<sup>[1-7]</sup>. 黄豆杆是一种来源广泛、可循环再生的生物质<sup>[8-11]</sup>. 黄豆杆中的氮含量达

收稿日期: 2025-03-18. 网络首发日期: 2025-06-17.

联系人简介: 高文秀, 女, 博士, 教授, 主要从事多相催化方面的研究. E-mail: gaowenxiu-0922@jlut.edu.cn

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(批准号: YDZJ202101ZYTS173)和吉林省教育厅科研规划项目(批准号: JJKH20240303KJ)资助.

Supported by the Project of Science and Technology Development of Jilin Province, China(No.YDZJ202101ZYTS173) and the Project of Science and Technology of the Education Department of Jilin Province, China(No.JJKH20240303KJ).

2.5%(质量分数)左右,是典型的固氮生物质<sup>[12-17]</sup>.据不完全统计,全球每年产生约5亿吨黄豆杆,大部分被焚烧或作为垃圾填埋处理<sup>[18]</sup>.以黄豆杆为前驱体制备氮掺杂碳材料,不仅可以减少环境污染,还可以实现农业废弃资源的高值利用.

近年来,以黄豆杆为前驱体制备碳基催化材料的研究取得了一些进展.Liu等<sup>[19]</sup>以黄豆杆为前驱体,通过一步热解法制备了蜂窝状铁氮共掺杂多孔碳材料(Fe-N-PC),丰富的纳米多孔结构和高比表面积以及Fe-N共掺杂结构,为催化氧还原反应(ORR)提供了丰富且高效的活性位点.Hou等<sup>[20]</sup>制备了黄豆杆生物炭(D500)和D500/TiO<sub>2</sub>复合催化剂,考察了生物炭在苯酚和Cr(VI)为代表污染物的光催化处理中的作用.D500具有石墨化结构及众多的活性中心,其作为转移和存储电子的载体,展现了良好的光催化活性.Zhang等<sup>[21]</sup>以黄豆杆粉和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为原料,制备了纳米零价铁与生物炭的复合材料nZVI@BC,并用于高效活化Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,氧化降解莠去津.生物炭和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共热解产生的CO和C促进了纳米零价铁的产生,生物炭的粗糙结构、天然大孔和空腔以及均匀分布的氮元素可以更好地分散并稳定铁纳米粒子.以上研究表明,黄豆杆衍生的生物炭具有多孔、高比表面积、可原位掺杂氮元素、具有缺陷位点等特点,是一类有潜力的碳基催化材料.目前关于黄豆杆制备氮掺杂碳材料并用于催化传统化工模型反应的报道较少,深入研究以黄豆杆为前驱体的碳材料的制备方法,调变材料的结构及表面化学性质,讨论其对催化性能的影响具有重要意义.

苯胺是一种重要的有机化工中间体,广泛应用于精细化工领域.硝基苯选择性还原制苯胺常作为典型的工业催化反应模型用来评价新材料<sup>[22,23]</sup>.Qu等<sup>[24]</sup>以ZrO<sub>2</sub>为核包覆高度分散的Pt纳米团簇制备ZrO<sub>2</sub>@Pt材料,在室温H<sub>2</sub>压力0.8 MPa下催化硝基苯选择加氢反应,30 min内硝基苯完全转化,苯胺选择性为100%,催化剂重复使用5次后未显著失活.Qi等<sup>[25]</sup>开发了以NaBH<sub>4</sub>为还原剂催化硝基苯制苯胺的非贵金属催化剂[Co<sub>SA+NP<sub>s</sub></sub>-C/N],通过在氮气氛下用热解途径将Co物种沉积在氮掺杂的碳载体上,氮掺杂碳材料对单原子钴[Co<sub>SA</sub>]和钴纳米颗粒(Co<sub>NP<sub>s</sub></sub>)起到稳定和均匀分布的作用,这两种形式的Co物种对硝基苯氢化制苯胺提供了协同效应.Liu等<sup>[26]</sup>制备了非金属氮掺杂纳米多孔碳用来催化还原硫水溶液中的硝基苯,材料中丰富的氮原子增强了催化剂的电子转移能力,证明氮掺杂碳材料不仅可作为硝基苯的吸附剂,还是硝基苯还原为苯胺的高效催化剂.非金属催化剂比金属催化剂更具价格与环保优势,但催化效率仍需提升.制备高效、不依赖金属、可重复使用的新型生物质衍生催化剂,不仅可推动农业废弃资源高值利用,还可使硝基苯还原制苯胺向绿色化学转型,具有重要的应用与理论价值.

本文以废弃生物质黄豆杆为前驱体制备了氮掺杂碳材料SSC-X,并将其作为硝基苯催化加氢制苯胺的催化剂.讨论了制备条件对SSC-X的孔隙结构和表面化学性质的影响,研究了其与催化硝基苯加氢反应性能的构效关系,并初步探索了催化反应机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

黄豆杆收集于江苏镇江农村;氢氧化钾、硝基苯、水合肼、无水乙醇和乙腈,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;环己烷,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

Discovery SDT650型高温同步热分析仪(TG),美国沃特斯公司;JSM-7610F Plus型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;Empyrean型X射线衍射仪(XRD),荷兰马尔文帕纳科公司;Qontor型拉曼光谱仪(Raman),英国雷尼绍公司;Nexsa G2型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;ASAP 2020 plus型气体吸附-脱附仪,美国麦克公司;GC9790II型气相色谱仪(GC, FID检测器, Hp-5毛细管柱,氮气作为载气),浙江福立有限公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 将黄豆杆剪短,清洗,烘干,粉碎,将黄豆杆粉末放入管式炉中,以氮气作为保护气,预碳化温度分别为350, 400和450 °C,预碳化2 h,自然冷却至室温,得到预碳化样品;将预碳化样品加入去离子水中搅拌后,转入反应釜中,水热处理12 h(水热温度分别为120, 150和180 °C)后,冷

却, 抽滤, 洗涤, 真空干燥, 得到水热样品; 将水热样品与 KOH 按比例(摩尔比分别为 1:1, 1:3, 1:5)混合均匀放入管式炉中, 以氮气作为保护气进行碳化处理, 碳化温度分别为 600, 700 和 800 °C, 碳化时间为 2 h, 将碳化的产物分别用 1 mol/L 盐酸溶液和去离子水彻底清洗至中性, 于真空中干燥, 得到黑色粉末状氮掺杂碳材料, 记为 SSC-*X* (*X* 代表碳化温度, 分别为 600, 700, 800 °C), 调变预碳化温度的材料记为 SSP-*X* (*X* 代表预碳温度, 分别为 350, 400, 450), 调变水热温度材料命名为 SSH-*X* (*X* 代表热温度, 分别为 120, 150, 180), 调变活化剂用量材料命名为 SSK-*X* (*X* 代表水热样品与 KOH 的摩尔比, 分别为 1:1, 1:3, 1:5).

1.2.2 催化性能测试 将硝基苯(0.5 mmol)、溶剂(4 mL)、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(5 mmol)和 SSC-*X* 催化剂(5~15 mg)加入到装有回流冷凝器的 10 mL 圆底烧瓶中, 并将混合物在 60~80 °C 下搅拌反应, 通过气相色谱法检测硝基苯的转化率和苯胺的选择性.

1.2.3 中断实验 将 10 mg SSC-800 催化剂加入 4 mL 环己烷中, 再加入反应物硝基苯与水合肼(摩尔比为 1:10), 于 80 °C 反应 30 min 后, 趁热过滤, 保留滤液并继续反应 30 min, 每隔 10 min 取样.

1.2.4 循环实验 将 50 mg SSC-800 加入硝基苯与水合肼(摩尔比 1:10)混合液中, 按比例加入环己烷溶剂, 于 80 °C 反应 0.75 h 后, 趁热过滤出固体催化剂, 用乙醇洗涤 3~5 次, 于 80 °C 真空中干燥 12 h 后称量回收催化剂重量, 将反应物与回收催化剂按比例投入反应液中重复使用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

由图 1 中热重分析结果可发现, 黄豆秆粉末样品质量损失主要分为 3 个阶段. (1) 干燥阶段: 在 30~100 °C, TG 曲线缓慢下降, 在失重 5 % 时 DTG 曲线出现小峰, 主要是由于去除游离水导致的失重. (2) 热解阶段: 在 210~500 °C 之间是热解的主要阶段, 210~350 °C 之间 TG 曲线显著下降, 这可能与半纤维素和纤维素的分解有关; 350~500 °C 之间 TG 曲线缓慢下降, 对应于木质素和一些剩余纤维素的热解<sup>[27]</sup>. (3) 碳化阶段: 当温度大于 500 °C 时处于炭化阶段, TG 曲线缓慢下降. DTG 曲线几乎是水平的, 失重量比第二阶段小得多. 在此阶段中质量损失较少, 主要由于 C—H, C—O 键进一步断裂以及排除残留在炭化物中的挥发物质. 反应结束后坩埚内剩余炭黑的质量占反应前样品质量的 17 %, 整个反应的失重量为样品的 83%.

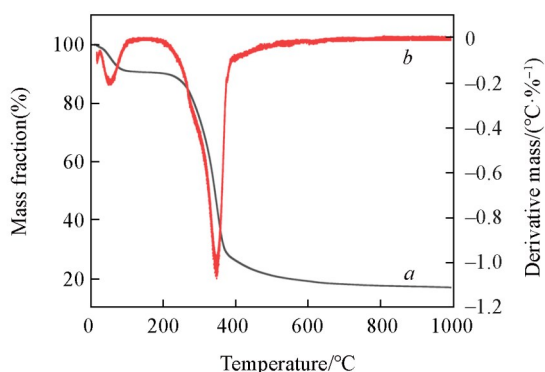


Fig. 1 TG(a) and DTG(b) curves of soybean stalks

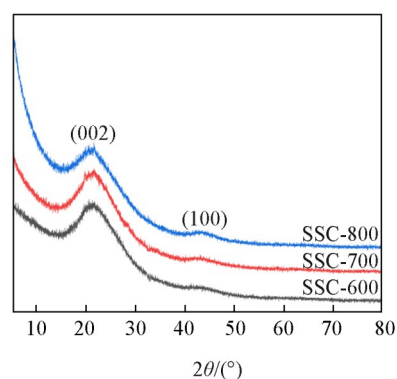


Fig. 2 XRD patterns of SSC-*X*

图 2 示出了 SSC-*X* 的 XRD 谱图, 在  $2\theta=21^\circ$  和  $43^\circ$  左右出现较宽的衍射峰, 分别对应石墨碳的(002)和(100)晶面<sup>[28]</sup>, 表明以黄豆秆为前驱体成功制备了碳材料, 且样品为无定形结构.

为了更直观地了解材料的形貌特征, 分别对 SSK-1:1, SSK-1:3, SSK-1:5, SSC-600, SSC-700 和 SSC-800 进行了 SEM 测试, 如图 3 所示, 随着活化剂 KOH 用量的增加, 催化剂的孔洞也大量增加; 从图 4 可以看出, 随着碳化温度的升高, 块状的材料逐渐呈现多孔结构, 并出现大量互相连通的孔洞, 有利于反应物接触到更多的活性位点.

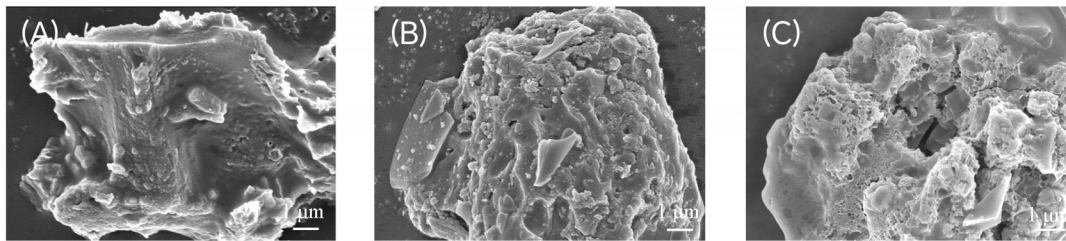


Fig. 3 SEM images of SSK-1:1(A), SSK-1:3(B) and SSK-1:5(C)

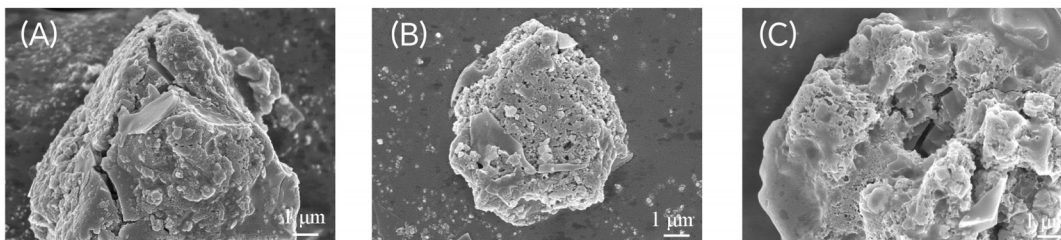


Fig. 4 SEM images of SSC-600(A), SSC-700(B) and SSC-800(C)

图5(A, C, E)和(B, D, F)分别示出了SSC-X的N<sub>2</sub>气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。可见, SSC-X均符合I型等温线特征。从孔分布曲线中可以看出, 最可几孔径在0.6 nm左右, 表明材料中的孔

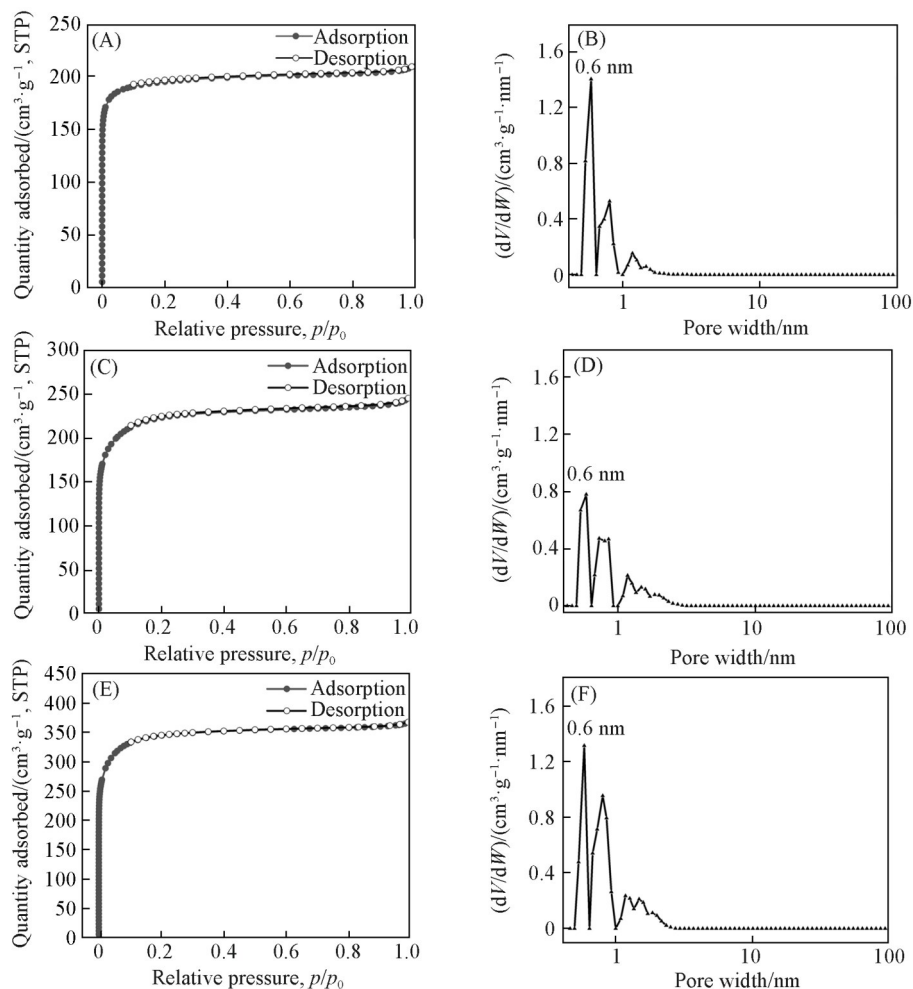


Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves of SSC-600(A, B), SSC-700(C, D) and SSC-800(E, F)

径大部分处于微孔尺寸. SSC-X的BET表面积、孔容和平均孔径数值列于表1中. 由表1可见, 随着碳化温度的升高, BET表面积和孔容逐渐增大, 平均孔径基本不变.

Table 1 Physical properties of SSC-X

Sample	BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore size/nm
SSC-600	590	0.32	2.20
SSC-700	696	0.38	2.18
SSC-800	1018	0.59	2.23

图6示出了SSC-X的Raman图谱. 可见, 在1350 cm<sup>-1</sup>处的D带代表碳原子的无序性和缺陷结构, 而在1580 cm<sup>-1</sup>处的G带则归属于sp<sup>2</sup>杂化的石墨碳的衍射峰<sup>[29]</sup>, D带与G带峰值强度的比值I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>可评估材料中碳的缺陷程度和石墨化程度. SSC-600, SSC-700和SSC-800的I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>比值分别为0.60, 0.73和0.76, 这表明SSC-600的石墨化程度更高, SSC-800的缺陷程度更高.

图7(A)和(B)~(D)分别示出了SSC-X的XPS全谱以及N<sub>1s</sub> XPS谱图. SSC-X的N<sub>1s</sub>高分辨率谱图分为4个峰, 结合能从高到低分别对应于氧化N、石墨N、吡咯N和吡啶N.

表2列出了SSC-X中氮物种的XPS分析含量情况. 由表格中数据可知, SSC-X经高温碳化后, 材料中氮元素总体含量降低, 随着碳化温度的升高, 吡啶氮和吡咯氮占比降低, 而石墨氮占比增加. 这是因为石墨氮比吡咯氮和吡啶氮的热稳定性好. 根据材料中氮元素的总含量和各类氮物种的占比情况可知, SSC-800中石墨氮的含量最高.

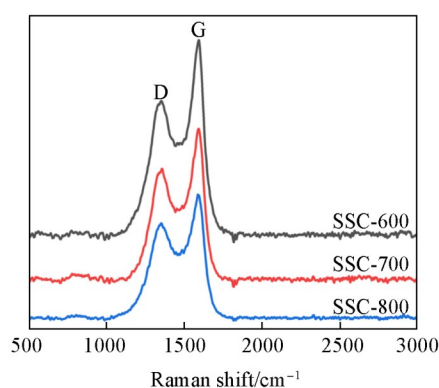


Fig. 6 Raman spectra of SSC-X

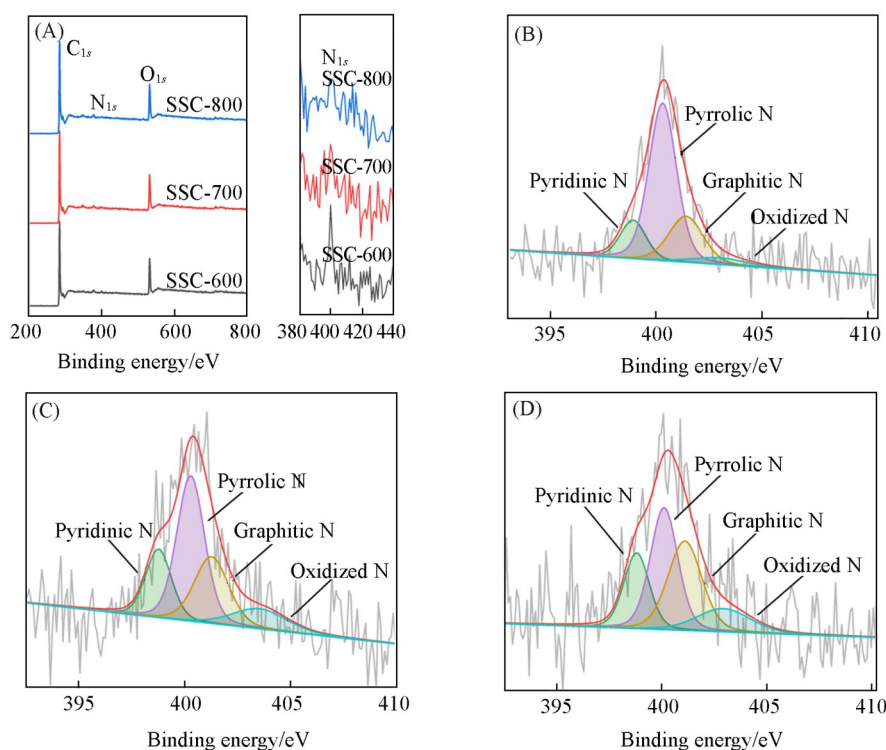


Fig. 7 XPS full spectra of SSC-X(A) and N<sub>1s</sub> XPS spectra of SSC-600(B), SSC-700(C) and SSC-800(D)

**Table 2 Nitrogen content(% , atomic fraction) in SSC-X**

Sample	N(%)	Nitrogen species(%)			
		Pyridinic	Pyrolic	Graphitic	Oxidized
SSC-600	1.04	23	34	36	7
SSC-700	0.86	22	30	41	8
SSC-800	0.85	20	26	47	7

## 2.2 催化的影响因素

表3反映了催化剂的制备条件对硝基苯加氢反应催化效果的影响。结合材料表征结果可以看出,预碳化温度、水热温度、活化剂用量和碳化温度这些制备条件改变了催化剂的孔隙结构、比表面积、缺陷位量及氮物种的构型,从而影响了催化硝基苯加氢反应的效果。优化的催化剂制备条件为预碳化温度350 °C、水热温度150 °C、水热产物与活化剂的质量比为1:5、碳化温度800 °C。

**Table 3 Effectiveness of different catalysts for catalytic application in nitrobenzene hydrogenation reaction\***

Entry	Catalyst	Pre-carbonization temperature/°C	Hydrothermal temperature/°C	KOH Mass/g	Carbonization temperature/°C	Conversion(%)	10 <sup>-3</sup> TOF/(mol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
1	SSP-350	350	150	5	800	100	8
2	SSP-400	400	150	5	800	84	7
3	SSP-450	450	150	5	800	77	6
4	SSH-120	350	120	5	800	88	7
5	SSH-150	350	150	5	800	100	8
6	SSH-180	350	180	5	800	89	7
7	SSK-1:1	350	150	1	800	20	2
8	SSK-1:3	350	150	3	800	83	7
9	SSK-1:5	350	150	5	800	100	8
10	SSC-600	350	150	5	600	85	7
11	SSC-700	350	150	5	700	94	8
12	SSC-800	350	150	5	800	100	8

\*Dosage of catalyst: 15 mg; nitrobenzene: 0.5 mmol; hydrazine hydrate: 5 mmol; temperature of reaction 80 °C; ethanol: 4 mL; reaction time: 4 h; the selectivities for aniline were all greater than 99%. Turnover frequency(TOF)=moles of converted nitrobenzene/(mass of catalyst× reaction time).

表4反映了催化反应条件对硝基苯加氢反应催化效果的影响。空白实验中硝基苯无转化;相同条件下,加入SSC-800后硝基苯转化率明显增加,可见SSC-800在硝基苯还原反应中起到了催化作用(Entry 4)。对乙腈、乙醇和环己烷3种溶剂进行考察(Entries 2~4),发现反应溶剂的极性显著影响了催化剂的活性,弱极性的环己烷更适合该体系中硝基苯的转化<sup>[30,31]</sup>;此外,升高反应温度和增加催化剂的用量都有利于反应进行(Entries 4~8)。当10 mg SSC-800催化剂加入到硝基苯与水合肼(摩尔比为1:10)的环己烷溶液(4 mL)中,于80 °C反应0.75 h,硝基苯转化率为89%,苯胺的选择性大于99%,TOF值为5.9×10<sup>-2</sup> mol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,催化活性最高。

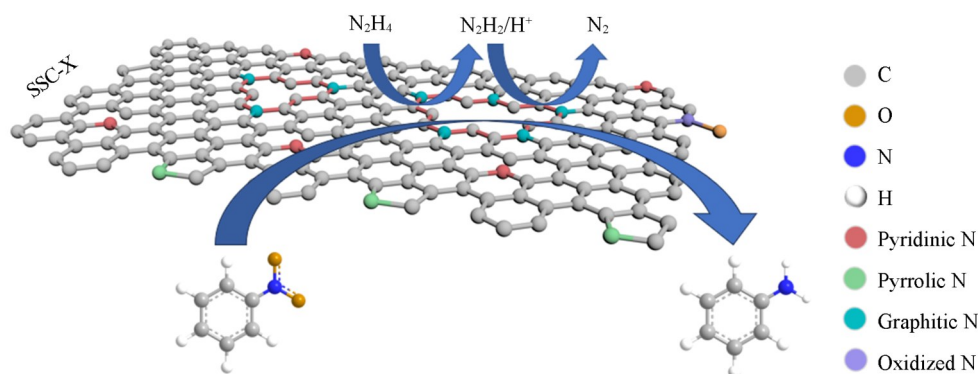
**Table 4 Optimization of reaction condition for SSC-X catalysed hydrogenation of nitrobenzene\***

Entry	Catalyst	Temperature/°C	Solvent	Conversion(%)	10 <sup>-3</sup> TOF/(mol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
1	Blank	80	Cyclohexane	0	—
2	SSC-800(15 mg)	80	Acetonitrile	26	12
3	SSC-800(15 mg)	80	Ethanol	38	17
4	SSC-800(15 mg)	80	Cyclohexane	100	44
5	SSC-800(15 mg)	70	Cyclohexane	69	31
6	SSC-800(15 mg)	60	Cyclohexane	49	22
7	SSC-800(5 mg)	80	Cyclohexane	28	37
8	SSC-800(10 mg)	80	Cyclohexane	89	59

\*Nitrobenzene: 0.5 mmol; hydrazine hydrate 5 mmol; solvent 4 mL; reaction time 0.75 h, the selectivities for aniline were all greater than 99%.

### 2.3 催化机理

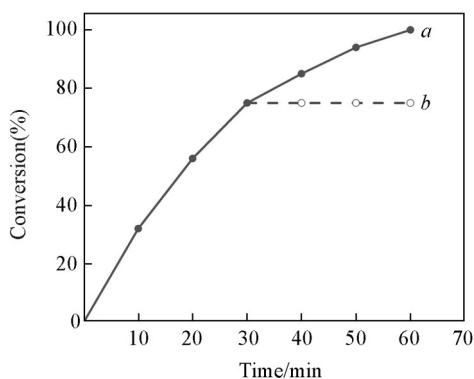
根据此前文献<sup>[32-34]</sup>中报道的硝基苯加氢反应的催化机理,结合催化剂SSC-X的表征及催化反应评价结果,推测了SSC在 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 为还原剂的条件下催化硝基苯制苯胺的反应机理(Scheme 1).随着催化温度的升高,催化剂中的一部分吡啶氮和吡咯氮转化为石墨氮.石墨氮与 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 中的氢原子结合形成N—H键,同时,石墨氮附近的石墨碳与水合肼中的氮原子结合形成C—N键,吸附在SSC-800催化剂表面上的 $N_2H_4$ 分解成 $N_2H_2$ ,并形成两个 $H^+$ .产生的 $N_2H_2$ 和 $H^+$ 会攻击缺陷和石墨氮原子周围局部吸收的硝基苯的—NO<sub>2</sub>,完成硝基苯加氢转化为苯胺的过程.黄豆杆固有的N原子激发了邻近C原子的电子离域,经高温碳化形成的缺陷以及石墨氮共同促进了硝基苯向苯胺的转化.



**Scheme 1** Proposed reaction mechanism for the hydrogenation of nitrobenzene catalyzed by SSC-800 in the presence of  $N_2H_4 \cdot H_2O$

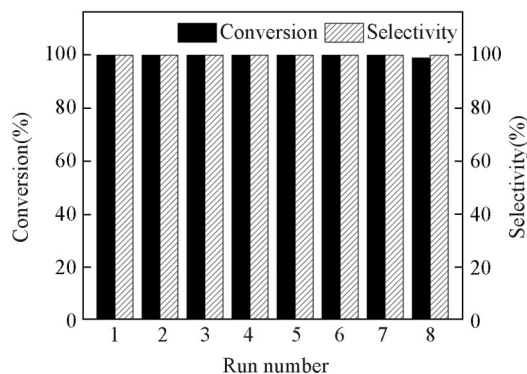
### 2.4 催化剂的稳定性与可循环性

SSC-800催化剂的稳定性和可循环性通过中断实验(图8)和循环实验(图9)验证.图8中曲线a为硝基苯的转化率随反应时间变化的曲线,曲线b为反应30 min时将催化剂趁热过滤后,硝基苯转化率随反应时间变化的曲线,中断反应前后硝基苯转化率无变化.催化剂SSC-800循环使用8次后,硝基苯转化率依然可达99%,表明SSC-800是一种高效、稳定、可循环使用的硝基苯加氢制苯胺的生物衍生催化剂.



**Fig. 8** Cycling experiments of SSC-800 catalyzing nitrobenzene hydrogenation reaction

a. With the presence of SSC-800;  
b. SSC-800 was hot filtrated after 30 min.



**Fig. 9** Interruption experiments of SSC-800 catalyzing nitrobenzene hydrogenation reaction

### 2.5 催化剂性能的比较

催化剂SSC-X的前驱体为农业废弃物黄豆杆,无需掺杂,生产成本低廉,同时催化剂的制备方法简单,催化反应条件温和.将SSC-800与同相反应的其它催化剂进行了比较(表5)<sup>[35-39]</sup>.SSC-800催化剂表现出更高的催化活性、催化效率和可重复使用性,而且催化剂来源于废弃生物质,资源丰富且可再生、廉价易得.

Table 5 Comparison of SSC-X and other similar catalysts

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature/°C	Time/h	Conversion(%)	Selectivity(%)	Recycle times	10 <sup>-3</sup> TOF/(mol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Reference
1	SSC-800	Cyclohexane	80	0.75	100	>99	8	44.4	This work
2	RNC-600	Ethanol	80	5	100	>99.9	5	10.0	[35]
3	P-CNT <sub>900</sub>	Hexane	100	15	100	99	8	1.6	[36]
4	NACs-3 <sub>800</sub>	Ethanol/Water	100	3.5	99.9	>99.9	8	4.6	[37]
5	Co@NCG-800	Isopropanol	100	2.5	100	99	6	9.8	[38]
6	OZG-800	Ethanol	170	26	99.7	94.4	7	0.3	[39]

### 3 结 论

以废弃生物质黄豆秆为原料制备了氮掺杂碳材料,用于催化硝基苯选择性还原制苯胺反应.通过调变黄豆秆预碳化温度、水热温度、KOH用量和碳化温度等制备条件,得到了一系列孔隙结构及表面化学性质不同的氮掺杂碳材料SSC-X.催化剂SSC-800在水合肼作还原剂的环己烷溶剂中于80 °C反应0.75 h,硝基苯转化率为100%,产物选择性>99%,催化剂循环使用8次后仍具有良好的催化活性.本研究提出了催化硝基苯还原苯胺的一种高效、低成本、可循环的绿色途径,为实现农村废弃生物质资源高值利用提供了借鉴,助力化工行业向碳中和目标靠近.

感谢吉林化工大学分析测试中心在样品表征测试方面给予的技术支持.

### 参 考 文 献

- [1] Wu X., Luo N., Xie S., Zhang H., Zhang Q., Wang F., Wang Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(17), 6198—6223
- [2] Gao R., Zhang Y., Han C., Gui H., Yao C., Ni C., Li X., *Green Chem.*, **2023**, 25(21), 8706—8717
- [3] Sun S., Liu Z., Xu Z. J., Wu T., *Applied Catalysis B: Environ. Energy*, **2024**, 358, 124404
- [4] Zhu S., Ke J., Li X., Zheng Z., Guo R., Chen J., *Green Chem.*, **2024**, 26(11), 6361—6381
- [5] Belluati M., Tabasso S., Calcio Gaudino E., Cravotto G., Manzoli M., *Green Chem.*, **2024**, 26(15), 8642—8668
- [6] González-Arias J., Zhang Z., Reina T. R., Odriozola J. A., *Environ. Chem. Lett.*, **2023**, 21(6), 3089—3104
- [7] Xu J. N., Bai W. J., Lou Y. H., Yu H. P., Dou S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(5), 20220749(徐佳宁, 白文静, 楼雨寒, 于海鹏, 窦烁. 高等学校化学学报, 2023, 44(5), 20220749)
- [8] Li S. Q., Song H., Hu J. H., Yang H. P., Zou J., Zhu Y. J., Tang Z. Y., Chen H. P., *Fuel*, **2021**, 297, 120780
- [9] Zhang L., Zhao X., Zhang T., Li C., Jiao S., Liu J., Li P., Tao Y., Chen H., *Ind. Crops Prod.*, **2021**, 174, 114180
- [10] Duan R., Ma S. L., Xu S. J., Wang B. B., He M. F., Li G. X., Fu H. C., Zhao P., *Water Res.*, **2022**, 218, 118489
- [11] Meng X. R., Gao S., Liu N. X., Wu P. D., Fang Z., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 157463
- [12] Tian Y., Wang F., Djandja J. O., Zhang S. L., Xu Y. P., Duan P. G., *Fuel*, **2020**, 265, 116946
- [13] Zhu Q. L., Dai L. C., Wu B., Tan F. R., Wang W. G., Tang X. Y., Wang Y. W., He M. X., Hu G. Q., *Bioresources*, **2017**, 12(2), 2284—2295
- [14] Tahir M. H., Irfan R. M., Hussain M. B., Alhumade H., Al-Turki Y., Cheng X. X., Karim A., Ibrahim M., Rathore H. A., *ACS Omega*, **2021**, 6(49), 33694—33700
- [15] Chen J. F., Wang P. Y., Ding L. S., Yu T., Leng S. Q., Chen J., Fan L. L., Li J. J., Wei L., Li J., Lu Q., Leng L. J., Zhou W. U., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2021**, 156, 105070
- [16] Xu S., Chen J., Peng H., Leng S., Li H., Qu W., Hu Y., Li H., Jiang S., Zhou W., Leng L., *Fuel*, **2021**, 291, 120128
- [17] Zhang X., Wu J., Yang H., Shao J., Wang X., Chen Y., Zhang S., Chen H., *RSC Adv.*, **2016**, 6(100), 98157—98166
- [18] Gonzalez P. G. A., de Jesus Gariboti J. C., Leal Silva J. F., Lopes E. S., Abaide E. R., Lopes M. S., Concha V. O. C., Felisbino R. F., Gomes E. L., Tovar L. P., *Bioenerg. Res.*, **2022**, 16(2), 717—740
- [19] Liu Y., Su M., Li D., Li S., Li X., Zhao J., Liu F., *RSC Adv.*, **2020**, 10(12), 6763—6771
- [20] Hou N., Li X., Jiang X., Zhang N., Wang R., Li D., *Sci. Total Environ.*, **2022**, 844, 157145
- [21] Zhang Y., Jiang Q., Jiang S., Li H., Zhang R., Qu J., Zhang S., Han W., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 420, 129868
- [22] Gao Y. P., Liu B., Kang J. N., Lyu J. Q., Yu Z. G., Zhang Z. H., Gao W. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(5), 20240040 (高永平, 刘柏, 康家宁, 吕杰琼, 于泽广, 张志会, 高文秀, 高等学校化学学报, 2024, 45(5), 20240040)
- [23] Gao W., Gao Y., Liu B., Kang J., Zhang Z., Zhang M., Zou Y., *RSC Adv.*, **2024**, 14(8), 5055—5060
- [24] Qu Y., An H., Zhao X., Wang Y., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 496, 153949



- [25] Qi H., Wang X., Lei M., Fan W., Huang S., Zhu L., Tang H., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *500*, 157057
- [26] Liu N., Ding L., Li H., Jia M., Zhang W., An N., Yuan X., *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *490*(2017), 677—684
- [27] Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C., *Fuel*, **2007**, *86*(12/13), 1781—1788
- [28] Xu Y. X., Chen X. C., Wu D., Luo Y. J., Liu X. P., Qian Q. R., Xiao L. R., Chen Q. H., *Carbon Lett.*, **2018**, *25*(1), 68—77
- [29] Liu X., Zhang M., Yu D., Li T., Wan M., Zhu H., Du M., Yao J., *Electrochim. Acta*, **2016**, *215*, 223—230
- [30] Zhang Z. H., Yuan Z. L., Liu B., Jin S. W., *A C-N Material Catalyst and a Method for Preparing Amine Compounds by Catalyzing the Reduction of Nitro Compounds Using It*, CN 108160098B, 2021-03-02(张泽会, 袁紫亮, 刘冰, 金士威. 一种C—N材料催化剂及利用其催化硝基化合物的还原制备胺类化合物的方法, CN 108160098B, 2021-03-02)
- [31] Liao C., Liu B., Chi Q., Zhang Z., *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **2018**, *10*(51), 44421—44429
- [32] Hu X., Long Y., Fan M., Yuan M., Zhao H., Ma J., Dong Z., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2019**, *244*(1), 25—35
- [33] Ma Z., Chen J., Chen M., Dong L., Mao W., Long Y., Ma J., *Mol. Catal.*, **2023**, *547*, 113372
- [34] Lu X., Wang D., Ge L., Xiao L., Zhang H., Liu L., zhang J., An M., Yang P., *New J. Chem.*, **2018**, *42*(24), 19665—19670
- [35] Lv J., Zheng Y., Zhu Y., Yuan M., Chang Y., Dong Z., *ChemistrySelect*, **2019**, *4*(14), 4083—4091
- [36] Chen X., Shen Q., Li Z., Wan W., Chen J., Zhang J., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2019**, *12*(1), 654—666
- [37] Wang H., Li X., Cui Z., Yang L., Sun S., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2020**, *130*(1), 331—346
- [38] Yang Y., Bu Y., Long X. l., Zhou Z. k., Wang J., Cai J. j., *New Carbon Materials*, **2023**, *38*(3), 555—563
- [39] Han D., Liu Y., Lv Y., Xiong W., Hao F., Luo H., Liu P., *Carbon*, **2023**, *203*(1), 347—356

(Ed.: F, K, S)