



移动扫码阅读

马宇乔, 刘兴旺, 钱勇, 等. 氮掺杂炭负载 Co-V 催化剂的制备及催化解聚木质素制备单酚类化合物 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(2): 120-136.

MA Yuqiao, LIU Xingwang, QIAN Yong, et al. Preparation of Nitrogen-Doped Carbon-Supported Co-V Catalyst for Catalytic Depolymerization of Lignin to Produce Monophenolic Compounds [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 120-136.

# 氮掺杂炭负载 Co-V 催化剂的制备及催化解聚木质素制备单酚类化合物

马宇乔, 刘兴旺, 钱勇\*, 欧阳新平\*

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 木质素通过解聚为单酚类化合物进一步转化为液体燃料, 被认为是化石能源的有效替代品。然而, 木质素复杂的化学结构制约了其高效降解。因此, 以硝酸钴、偏钒酸铵和三聚氰胺为原料, 利用钒与氮的络合作用以及氯化钒的高稳定性, 在无其他外加碳源的基础上制备了一种氮掺杂炭负载 Co-V 催化剂。优化条件下制备的  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  催化剂具有较高的比表面积、孔容和分级多孔结构(包括微孔、介孔和大孔)。金属活性组分  $\text{Co}^0$  和  $\text{V}^{3+}$  之间的协同作用, 以及氮对活性组分的锚定, 促进活性组分的分散, 使得制备的催化剂具有良好的催化活性和稳定性。在优化的反应条件下 ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.5\text{ MPa O}_2$ ,  $8\text{ h}$ ),  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  催化剂催化氧化降解有机溶剂木质素, 获得了 86.3% 的生物油收率和 28.8% 的单酚类化合物收率。借助模型物对木质素反应机理进行探究, 提出了  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  催化断裂木质素中  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  键的机理。制备了高效、廉价且稳定性好的金属催化剂, 并通过催化氧化的方法将木质素降解成单酚类化合物, 对木质素在生物质能源上的利用方面具有较好的指导作用。

**关键词:** 木质素; 催化氧化; 解聚; 氮掺杂炭载体; 单酚类化合物

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)02-0120-17

## Preparation of Nitrogen-Doped Carbon-Supported Co-V Catalyst for Catalytic Depolymerization of Lignin to Produce Monophenolic Compounds

MA Yuqiao, LIU Xingwang, QIAN Yong\*, OUYANG Xinping\*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Lignin, a renewable biomass component, holds promise as a fossil fuel alternative through its depolymerization into monophenolic compounds for liquid fuel production. However, its complex chemical structure presents significant challenges to efficient degradation. This study addresses this limitation by developing a nitrogen-doped carbon-supported Co-V catalyst, synthesized using cobalt nitrate hexahydrate, ammonium metavanadate, and melamine as precursors. The synthesis capitalized on vanadium-nitrogen coordination and the inherent stability of vanadium nitride, eliminating the need for an external carbon source. By regulating the mass ratio of melamine to metal salts, the structural

收稿日期: 2024-03-01

修回日期: 2024-04-10

接受日期: 2024-04-15

DOI: 10.20078/j.eep.20240403

基金项目: 国家重点研发资助项目(2022YFC2105904)

第一作者: 马宇乔(1998—), 男, 广东汕头人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质资源高值利用。E-mail: 386249648@qq.com

\*通讯作者: 钱勇(1986—), 男, 江苏泰州人, 教授, 主要研究方向为生物质资源高值利用。E-mail: ceyqian@scut.edu.cn

欧阳新平(1966—), 男, 湖南邵阳人, 教授, 主要研究方向为生物质资源和能源高值利用。E-mail: ceouyang@scut.edu.cn

morphology and the types and contents of Co and N in the catalyst were precisely controlled. The optimized Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC (30) catalyst exhibited abundant defect sites, a high specific surface area, large pore volume, and hierarchical porous structure comprising micropores, mesopores, and macropores. The catalyst also featured a high content of pyridinic nitrogen and metallic cobalt (Co<sup>0</sup>), along with a relatively low content of Co-N<sub>x</sub> species. Synergistic interactions between the active components Co<sup>0</sup> and V<sup>3+</sup>, coupled with nitrogen-mediated anchoring, ensured uniform dispersion of active sites, thereby enhancing catalytic activity and stability. Under optimized reaction conditions (180 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>, 8 h), the catalyst achieved 86.3% bio-oil yield and 28.8% monophenolic compounds from organosolv lignin. Notably, Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC (30) outperformed commercial catalysts (Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/AC and Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/ZSM-5), demonstrating the critical role of nitrogen-doped carbon in anchoring and dispersing metal active components. 2D-HSQC NMR analysis confirmed the catalyst's exceptional activity in cleaving both C—O and C—C bonds between lignin structural units, enabling efficient degradation into monophenolic compounds. Mechanistic investigations using a β-1 lignin model compound (diphenylethanone) revealed that the cleavage of C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> bonds proceeds via two pathways: (1) O<sub>2</sub> is reduced on the catalyst surface to generate reactive oxygen species, which coordinates with the C<sub>β</sub>—H bond to form a peroxide intermediate. This intermediate undergoes dimerization to benzil, followed by C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> bond cleavage; (2) alternatively, homolytic cleavage of the peroxide O—O bond generates oxygen-centered radicals, directly breaking the C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> bond. Structural characterization via X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, and transmission electron microscopy (TEM) confirmed that the catalyst retained its crystalline structure, high surface area, and hierarchical porosity, even after five reuse cycles. Notably, active components (Co<sup>0</sup> and V<sup>3+</sup>) remained uniformly dispersed without aggregation, contributing to sustained catalytic performance. This work provides a scalable synthesis strategy for robust, low-cost catalysts and elucidates a reaction pathway for lignin-to-aromatic conversion, thereby advancing biomass utilization in renewable energy. These findings underscore the potential of Co-V-NC systems to replace fossil-derived catalysts for sustainable chemical production.

**Keywords:** Lignin; Catalytic oxidation; Depolymerization; Nitrogen-doped carbon support; Monophenolic compounds

## 0 引 言

寻找和开发绿色清洁能源,降低对化石能源的依赖,是实现可持续发展的必然之道。木质素是含量最丰富的含芳香结构的可再生资源,其降解得到的单酚类化合物可用于生产高附加值的大宗化学品和生物质燃料,因而成为当今研究的热点之一。木质素是由3种苯丙烷基本结构单元通过C—O键和C—C键连接而成<sup>[1]</sup>,其中C—O键相比于C—C键更易断裂。目前较多研究都针对C—O键的断裂开展并取得了良好的效果<sup>[2]</sup>,然而,C—C键的存在导致木质素降解制备单酚类化合物收率难以进一步提升。

相对于催化加氢降解,催化氧化降解更易断

裂木质素结构单元间C—C键。HANSON等<sup>[3]</sup>首先报道了一种由钒氧配合物(HQ)<sub>2</sub>V<sup>V</sup>(O)(O<sup>i</sup>Pr)和NEt<sub>3</sub>组成的催化氧化体系,在空气氛围下实现了苜蓿基、烯丙基和炔丙醇高效氧化。SEDAI等<sup>[4]</sup>对铜基配合物催化体系的配体、铜前驱体和反应溶剂进行了筛选,优化后的均相铜基配合物催化体系对非酚型β—O—4木质素模型物具有良好的C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub>键选择性断裂能力,相应的芳香醛收率达到了54%。LI等<sup>[5]</sup>设计了一种分级纳米片MFI-ns负载双金属氧化物催化剂15Ce-5Cu/MFI-ns,并应用于有机溶剂木质素的催化氧化降解,转化率达到81.6%,挥发性产物的收率为29.4%(质量分数),其中马来酸二乙酯的选择性高达61.5%。目前,在已报道的催化氧化断裂木质素结构单元间

C—C键的策略中,多以均相催化体系为主,尽管均相催化体系具有活性组分可以充分接触反应底物的优势,但催化剂难以回收利用,不符合绿色化学和原子经济性的原则。

近年来,以氮掺杂炭为载体的金属催化剂受到了广泛关注。氮元素的孤电子对对金属存在络合作用,可有效锚定金属活性组分并提升金属活性组分的分散性<sup>[2]</sup>,且炭载体疏松多孔的结构特性,有助于为反应底物和金属活性组分提供更多的接触机会,因此,该类金属催化剂展现出较强的催化活性和循环稳定性<sup>[6]</sup>。

针对提高催化剂的催化活性和稳定性的难题,本文开展原位合成氮掺杂炭负载Co-V催化剂的研究工作,以期实现木质素高效转化成单酚类化合物,对推动木质素甚至是整个木质纤维素生物物质的高价值化利用具有重要的意义。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

六水合硝酸钴、三聚氰胺、苯乙酮购自阿拉丁化学试剂有限公司,无需进一步纯化。偏钒酸铵、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯、2-羟基-2-苯基苯

乙酮、1-苯氧基-2-苯基乙醇、1-苯氧基-2-苯乙酮、1,4-二氧六环、丙酮购自安耐吉化学试剂有限公司。六水合硝酸镍、三水合硝酸铜、九水合硝酸铁购于麦克林生化科技有限公司,杨木购于山东木材有限公司,盐酸购自广州化学试剂厂。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 催化剂 $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$ 的制备

催化剂  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  是采用双向锚定策略原位合成(图1),具体的操作步骤:(1)称量 0.138 0 g 六水合硝酸钴(钴含量 0.027 9 g)、0.192 0 g 偏钒酸铵(钒含量 0.083 7 g)溶于 30 mL 50% 异丙醇水溶液中,并加入 9.9 g 三聚氰胺(三聚氰胺与金属盐总量的质量比为 30),超声 30 min 后磁力搅拌 4 h。(2)将搅拌均匀的混合物转移至油浴锅中,80 °C 下蒸发溶剂,将得到的固态前驱体置于 50 °C 真空烘箱中烘干 24 h。(3)将干燥后的前驱体研磨成粉末后转移至 30 mL 瓷坩埚中,在惰性气氛(纯度 99.99% 的氮气或氩气,流量 60 mL/min)下进行煅烧,热解程序是以 3 °C/min 的升温速率升温至 580 °C,再用相同的速率升温到 900 °C 并保温 1 h。热解完成得到的黑色固体研磨后转移至密封样品瓶中备用,命名为  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$ 。

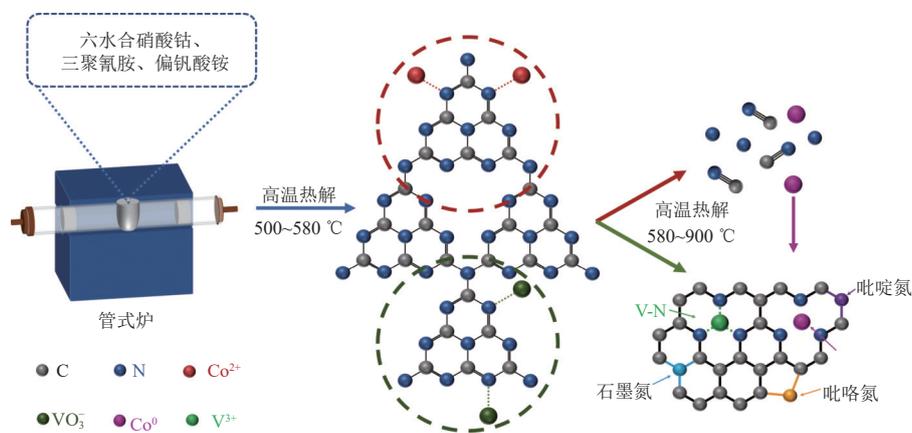


图1 氮掺杂炭负载Co-V催化剂的合成示意图

Fig. 1 Synthesis schematic processes of nitrogen-doped carbon supported Co-V catalyst

#### 1.2.2 对比催化剂的制备

$\text{V}/\text{NC}(30)$ 的制备:不加入六水合硝酸钴,其余制备流程与  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  一致。

$\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(X)$ 的制备:三聚氰胺与金属盐质量比分别为 6、12、18、24、45、60,其余制备流程与  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  一致。 $X$ 代表三聚氰胺与金属盐质量比。

$\text{Co}_x\text{-V}_y/\text{NC}(30)$ 的制备:在催化剂的制备过程中,2种金属盐中钴和钒的质量比  $x:y$  分别为

1:1、1:5、0.5:3.0和1.5:3.0,其余制备流程与  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  一致。

$\text{M}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$ ( $M$ 分别代表金属Ni、Cu和Fe)的制备:将原料中六水合硝酸钴分别替换成六水合硝酸镍、三水合硝酸铜和九水合硝酸铁,其余制备流程  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  一致。

$\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{AC}$ 和  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{ZSM-5}$ 的制备:分别将原料中的三聚氰胺替换成 0.3 g 商业化的活性炭(AC)和分子筛(ZSM-5),其余制备流程与  $\text{Co}_1\text{-V}_3/$

NC(30)一致。

### 1.3 催化剂表征方法

Co 和 V 的含量采用 Perkin Elmer Optima 8300 型(美国珀金埃尔默有限公司)电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)进行测试。先测定和绘制 Co 和 V 元素的标准曲线,称取 0.05 g 待测催化剂和 5 mL 王水进行微波消解处理,然后使用质量分数为 5% 的稀硝酸溶液将消解液中 2 种金属的含量稀释 50 倍,转移至容量瓶中定容至 50 mL 用于检测,根据测定得到的发射光强度进行定量分析。采用 D8 Advance 型 X 射线多晶衍射仪(德国布鲁克, XRD)测试催化剂晶型,测试条件:以 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 059\ \text{nm}$ )为放射光源,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,以  $0.01(^{\circ})/\text{s}$  的步速在  $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$  范围内扫描。采用 K-Alpha<sup>+</sup>型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo fisher Scientific, XPS)测试催化剂表面的元素组成,测试结果以 C 1s 的结合能(284.8 eV)进行校正。透射图像(TEM)使用 JEM-2100 型场发射透射电子显微镜在 200 kV 的加速电压下获得。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 X 射线能量色散光谱(Energy Dispersive Spectrum, EDS-mapping)均采用上述仪器的配套设备。 $\text{N}_2$  低温吸附脱附主要用以测试催化剂的比表面积以及孔隙结构分布,实验中采用 TriStar II 3020 型(美国麦克仪器公司)全自动比表面积分析仪,催化剂的比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方程计算。

### 1.4 杨木有机木质素的提取

将 40 目的杨木木粉置于  $50\ ^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 24 h,称量 60 g 干燥的杨木木粉和 432 mL 的 1,4-二氧六环置于 1 000 mL 的三口圆底烧瓶中,缓慢加入 48 mL 2 mol/L 的 HCl 溶液。使用氮气排除烧瓶中的空气 3 次,升温至  $110\ ^{\circ}\text{C}$  回流反应 90 min。趁热过滤,使用 1,4-二氧六环洗涤滤渣 3 次,将所有滤液合并后在  $40\ ^{\circ}\text{C}$  下旋蒸浓缩,将浓缩液倒入 3 L 去离子水中,静置 24 h。随后使用 800 目的滤布进行过滤,将得到的滤渣洗涤至中性后置于烘箱中,干燥后获得粗木质素。将粗木质素按 100 mg/mL 加入体积比为 9 : 1 的丙酮/水溶液中,搅拌 1 h 使其充分溶解,用  $0.45\ \mu\text{m}$  的有机相滤膜过滤得到滤液,将滤液浓缩后倒入 2.5 L 的冰水中。将析出的木质素进行过滤和冲洗,在  $50\ ^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 24 h,得到杨木有机溶剂木质素(Poplar Organosolv Lignin, POSL)。

### 1.5 POSL 的氧化降解反应

称量 0.3 g POSL 置于 100 mL 的微型反应釜中,加入催化剂(0.06 g)和甲醇溶剂(25 mL),将釜体密封后固定于加热套内,先使用氮气反复排尽反应釜中的空气 3 次,再使用氧气反复排尽反应釜中的氮气 3 次,最终向反应釜中充入 0.5 MPa 氧气,在  $180\ ^{\circ}\text{C}$  下以 400 r/min 的搅拌速度反应 8 h。反应结束后取出反应釜,置于冷却水中降至室温,打开釜体,使用乙酸乙酯将降解液全部转移至烧杯中。使用  $0.22\ \mu\text{m}$  的有机相微孔滤膜抽滤反应液,将滤渣收集至培养皿中并置于烘箱中干燥备用,将滤液转移至单口圆底烧瓶中,在  $40\ ^{\circ}\text{C}$  下旋蒸除去溶剂得到生物油,最后将装有生物油的圆底烧瓶置于  $50\ ^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 24 h。

以苯乙酮(0.88 mg/mL)作为内标物,对 POSL 的降解产物进行 GC-MS 检测,生物油收率和单酚类化合物收率计算如式(1)(2)所示:

$$y_{\text{oil}} = M_{\text{oils}}/M_{\text{lignin}} \times 100\% \quad (1)$$

$$y_i = M_i/M_{\text{lignin}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $y_{\text{oil}}$  为生物油收率,%;  $M_{\text{oils}}$  为降解得到生物油的质量,mg;  $M_{\text{lignin}}$  为杨木有机溶剂木质素原料的质量,mg;  $y_i$  为单酚类化合物收率,%;  $M_i$  为降解产物中单酚类化合物的质量,mg。

### 1.6 木质素模型物的氧化降解反应

称量 0.1 g 木质素模型物置于 100 mL 微型反应釜中,加入催化剂(0.04 g)和甲醇溶剂(25 mL),将釜体密封好固定于加热套内,先使用氮气反复排尽反应釜中的空气 3 次,再使用氧气反复排尽反应釜中的氮气 3 次,最终向反应釜中充入 0.5 MPa 氧气,在  $150\ ^{\circ}\text{C}$  下以 400 r/min 的搅拌速度反应 3 h。反应结束后操作步骤与 1.5 小节一致,降解产物收率的计算如式(3)(4)所示:

$$\text{Yield}_{\text{monomer}} = n_i/(2 \times n_m) \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Yield} = n_d/n_m \times 100\% \quad (4)$$

式中: $\text{Yield}_{\text{monomer}}$  为芳香单体收率,%;  $\text{Yield}$  为二聚体产物收率,%;  $n_i$  为降解产物中芳香单体产物的摩尔量, mol;  $n_d$  为降解产物中二聚体的摩尔量, mol;  $n_m$  为木质素模型物原料的摩尔量, mol。

### 1.7 产物分析

在 Bruker AVIII 600 MHz 光谱仪上获得二维核磁波谱(2D-HSQC NMR),将初始木质素和解聚产物溶解在 0.5 mL 氘代二甲基亚砜( $\text{DMSO}-d_6$ )中用于测试分析。在配备毛细管柱 HP-5 ms ( $30\ \text{m} \times$

250 μm × 0.25 μm)和电子轰击源(70 eV)的 Agilent 5975 C-7890 A 上进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。氮气作为载气,流量 1 mL/min。加热程序:初始温度 50 °C 保持 3 min,然后以 7 °C/min 的升温速率至 150 °C 后保持 10 min,最后以 20 °C/min 的升温速率至 300 °C 并保持 20 min,使用苯乙酮作为内标用于 GC-MS 定量分析。美国安捷伦公司生产的 Agilent 1260 型凝胶渗透色谱仪用于凝胶渗透色谱分析(GPC),测试条件为柱温 30 °C,流动相为 0.5 mL/min 流速的 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液, pH=11,进样体积 50 μL。

## 2 结果和讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 催化剂的元素分析

对不同三聚氰胺与金属盐质量比条件下制得的催化剂进行了元素分析,见表 1。可以发现,随着三聚氰胺与金属盐质量比的增加,催化剂中碳元素含量逐渐上升,金属含量不断下降,催化剂中氮元素含量先降低后增加。当三聚氰胺与金属盐的质量比从 6 增加至 18 时,氮含量缓慢降低。这可能是三聚氰胺在第一步 500~580 °C 条件下形成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构,其中 N 分别与 Co 和 V 形成的络合物,在第二步 580~900 °C 的高温下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Co 形成的络合物完全分解,产生氮自由基,而 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与钒的络合物由于 V-N 的高热稳定性形成炭载体和氮自由基。当热解形成的炭载体质量较低时,氮自由基掺杂进入炭骨架的概率较低,较多损耗导致制备的催化剂氮元素含量降低。当三聚氰胺与金属盐的质量比从 18 继续增加 60 时,由

表 1 各种催化剂的主要元素组成

Table 1 Summary of the main element composition of various catalysts

催化剂	质量/g <sup>a</sup>	含量/%			
		C	N	Co <sup>b</sup>	V <sup>b</sup>
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(6)	0.33	60.26	5.26	6.13	18.20
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(12)	0.41	60.66	4.57	5.34	13.81
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(18)	0.46	64.88	4.32	4.45	12.06
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(24)	0.49	67.16	4.63	4.26	11.34
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	0.51	68.58	5.08	3.96	10.74
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(45)	0.68	72.87	7.07	2.77	8.20
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(60)	0.89	73.97	8.55	2.31	5.95

注: <sup>a</sup> 热解得到催化剂的质量; <sup>b</sup> 基于 ICP-OES 测试。

于形成的炭骨架的量增加,氮自由基掺入炭骨架的概率增加,导致催化剂中氮含量的增加。

#### 2.1.2 催化剂的 XRD 分析

图 2 是不同三聚氰胺与金属盐质量比制得的催化剂的 XRD 谱图。可以看出,几种催化剂均在 26.4°附近有一个明显归属于石墨碳(002)晶面的衍射峰,且随着三聚氰胺与金属盐的质量比的增加,催化剂中石墨碳的衍射峰逐渐减弱,衍射峰宽逐渐增大。此外,所有催化剂在 37.6°、43.7°、63.5°、76.2°和 80.3°附近均能观察到明显的衍射峰,分别对应于氮化钒的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,表明催化剂成功合成并负载了氮化钒物种。在 44.2°、51.5°和 75.9°附近观察到明显的衍射峰,分别对应于金属钴的(111)、(200)和(220)晶面,说明在热解过程中 Co<sup>2+</sup> 在高温下被三聚氰胺分解产生的碳还原成 Co<sup>0</sup>。

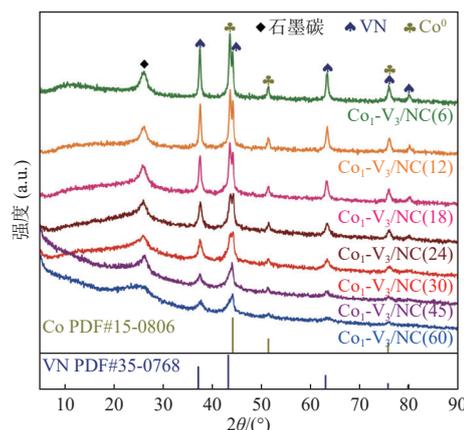


图 2 不同三聚氰胺与金属盐质量比制得的催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts prepared with different mass ratios of melamine and metal salts

#### 2.1.3 催化剂的拉曼分析

从拉曼光谱图(图 3)可以看出,所有催化剂在 1 352、1 574 和 2 710 cm<sup>-1</sup> 处分别出现了 3 个峰,分别对应于 sp<sup>3</sup> 杂化无定形碳的 D 带, sp<sup>2</sup> 杂化石墨碳的 G 带,以及双共振 2D 峰,其中 D 带和 G 带的吸收峰强度之比(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)是衡量炭材料石墨化程度的重要指标。5 种催化剂的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 随着三聚氰胺与金属盐的质量比的增加呈现递增趋势,从 0.87(Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(6))增加至 1.13(Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(60))。这是由于随着三聚氰胺添加量的上升,热解过程中产生了更多的挥发性气体,对氮掺杂炭载体的刻蚀效果越明显,暴露出更多的缺陷结构,导致氮掺杂炭载体的石墨化程度降低<sup>[7-8]</sup>。

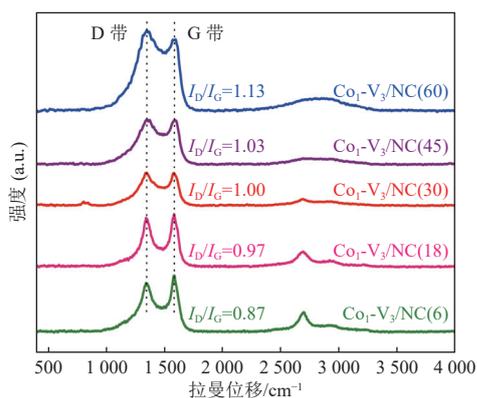


图3 不同三聚氰胺与金属盐的质量比制备的催化剂的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of catalysts prepared with different mass ratios of melamine and metal salts

#### 2.1.4 催化剂的 BET 分析

图4为不同三聚氰胺与金属盐的质量比制备的催化剂的氮气吸脱附曲线和孔径分布。

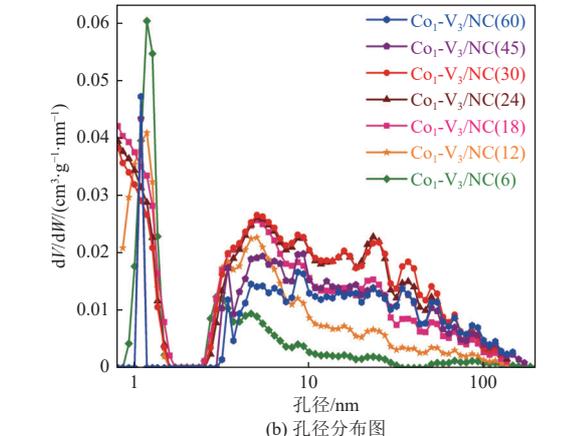
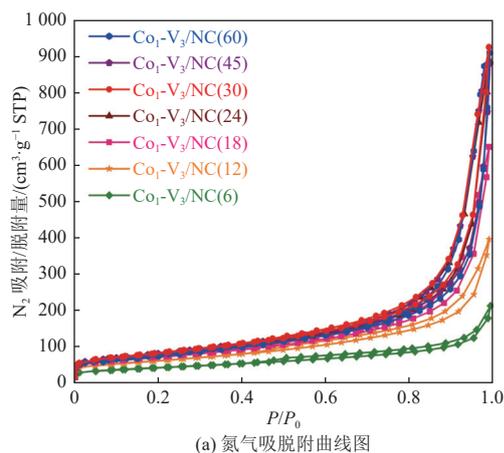


图4 不同三聚氰胺与金属盐的质量比制备的催化剂的氮气吸脱附曲线图和孔径分布图

Fig. 4 Adsorption and desorption isotherms and pore size distribution of catalysts prepared with different mass ratios of melamine and metal salts

由图4(a)可知,不同三聚氰胺与金属盐的质量比制得的催化剂的氮气吸脱附曲线均为典型的IV型等温线,且具有明显的狭窄的H3型滞回环,说明催化剂均含有丰富的介孔结构。由图4(b)观察到,不同三聚氰胺与金属盐的质量比制得的催化剂中孔径主要分布在介孔区域(2~50 nm),且随着三聚氰胺与金属盐的质量比从6上升至60,氮掺杂炭载体中的介孔数量呈现先增加后减少的趋势。这表明在三聚氰胺添加量较少时,随着三聚氰胺与金属盐的质量比的增加,在热解过程中产生的挥发性气体对炭载体刻蚀程度加剧,从而形成了更丰富的孔道结构,而随着质量比继续增加,过多的挥发性气体反而破坏原有的孔道结构。此外,由孔径分布图(图4(b))可知,催化剂的孔径在微孔、介孔和大孔区域内均有分布,在氮掺杂炭载体上形成了微孔-介孔-大孔分布形式的分级多孔结构,这种分级多孔结构有助于提高木质素的降解效率。

催化剂的孔道结构特征见表2。可以看出,随着三聚氰胺与金属盐的质量比从6增加至30,催化剂的比表面积和孔容均逐渐上升。当质量比为30时制得的催化剂Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30)具有最大的比表面积和孔容,分别为291.63 m<sup>2</sup>/g和1.33 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为18.70 nm。催化剂Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(45)和Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(60)的比表面积和孔容相比于Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30)都有所下降,平均孔径有所增大,说明过量三聚氰胺分解产生的挥发性气体破坏了原有的孔道结构,导致孔径扩大,比表面积和孔容减小。

表2 不同三聚氰胺与金属盐的质量比制备的催化剂的孔道结构参数

Table 2 Texture properties of catalysts prepared with different mass ratios of melamine and metal salts

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(6)	148.89	0.20	9.30
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(12)	214.81	0.49	11.01
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(18)	249.35	0.93	15.84
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(24)	275.77	1.29	18.97
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	291.63	1.33	18.70
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(45)	289.59	1.11	19.35
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(60)	275.34	1.12	21.05

#### 2.1.5 催化剂的 TEM 和元素映射分析

对制备的催化剂进行TEM和元素映射分析,结果如图5所示。可以看出,催化剂Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30)的碳纳米管尺寸较为均匀,金属活性组分分布较

均匀。元素映像图显示钴、钒 2 种金属活性组分都均匀分散在氮掺杂炭载体表面。

### 2.1.6 催化剂的 XPS 分析

通过 XPS 分析了各催化剂中各元素的存在形式, 对不同三聚氰胺与金属盐的质量比制得的催化剂 XPS 中 N 1s 的分谱进行分峰拟合, 结果如图 6(a) 所示。催化剂中 N 1s 轨道能谱图主要由 5 个峰组成, 包含了 6 种氮物种存在形式, 分别是 397.7 eV 附近的 V-N、398.9 eV 附近的吡啶氮或 Co-N<sub>x</sub>、400.5 eV 附近的吡咯氮、401.3 eV 附近的石墨氮和 404.3 eV 附近的氮的氧化物<sup>[9-13]</sup>。V-N 物种和 Co-N<sub>x</sub> 物种的存在证实了 N 原子和钴、钒之间存在电子作用, 并且随着三聚氰胺与金属盐的质量比的上升, 归属于吡啶氮或 Co-N<sub>x</sub> 共同的峰强度逐渐增强。这说明催化剂中吡啶氮的含量随着三聚氰胺与金属盐的质量比的增加而上升, 吡啶氮含量的增加有助于提高催化剂的活性<sup>[14-15]</sup>。

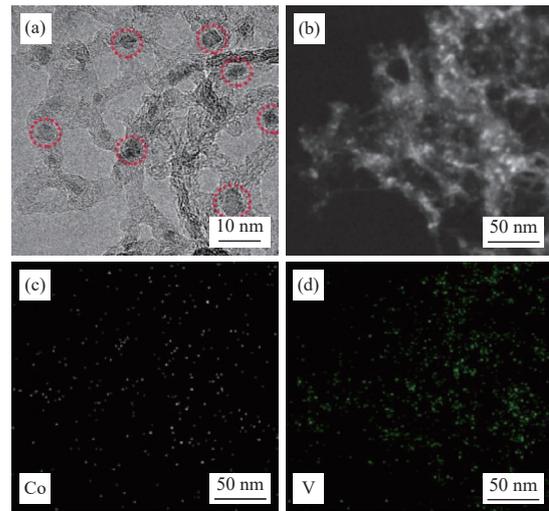


图 5 催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 的 (a) TEM 图和 (b~d) 元素映像图

Fig. 5 (a) TEM and (b-d) EDS-mapping of catalyst Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30)

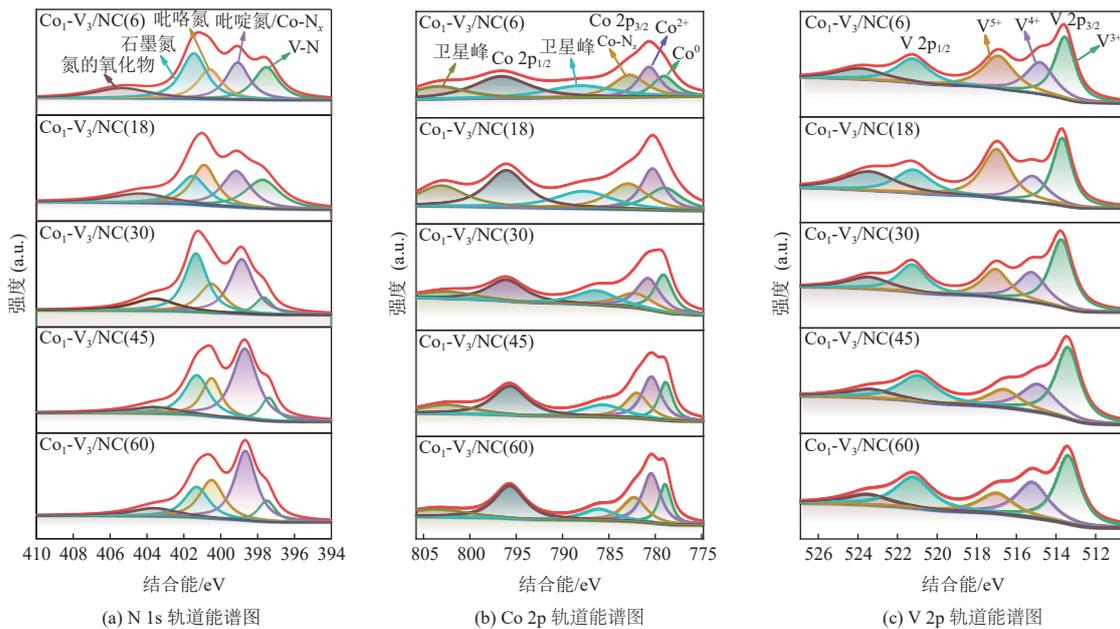


图 6 不同三聚氰胺与金属盐的质量比制得的催化剂的 XPS 能谱图

Fig. 6 XPS spectra of catalysts prepared with different mass ratios of melamine and metal salts

图 6(b) 是 Co 2p 轨道能谱图, 对其进行分峰拟合后发现, 催化剂中金属钴主要以 3 种形式存在, 分别是 778.2 eV 附近的零价态 Co<sup>0</sup>、780.4 eV 附近的氧化态 Co<sup>2+</sup> 和 782.3 eV 附近的 Co-N<sub>x</sub> 物种<sup>[16-18]</sup>。在所有催化剂中, 催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 中 Co<sup>0</sup> 对应的峰强度最大, Co-N<sub>x</sub> 物种对应的峰强度最小, Co<sup>0</sup> 作为重要的活性组分, 在高效催化氧化断裂多种模型物中 C—C 键的反应起到了关键作用, 而 Co-N<sub>x</sub> 物种的存在反而会降低催化

剂的活性<sup>[19]</sup>。在制备的一系列催化剂中, 催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 具有较高的 Co<sup>0</sup> 含量, 且 Co-N<sub>x</sub> 物种的含量相对较低。

图 6(c) 为 V 2p 轨道能谱图, 从图中可知, 催化剂中钒元素主要以 3 种形态存在, 分别是 513.7 eV 附近的 V<sup>3+</sup>、515.2 eV 附近的 V<sup>4+</sup> 和 517.0 eV 附近的 V<sup>5+</sup><sup>[20-22]</sup>。对 V 2p 轨道能谱图进行分峰拟合后, 根据峰面积占比和 ICP-OES 测试结果进行计算, 得到不同催化剂中各价态钒的含量, 结果如图 7 所示。

从图 7 中可知,随着三聚氰胺与金属盐质量比的增加,催化剂中钒的负载比例不断下降,催化剂中 3 种价态的钒物种含量均不断下降,其中  $V^{3+}$  在 3 种价态钒物种中所占比例呈现先上升后下降的趋势。三聚氰胺与金属盐的质量比为 30 时制得的  $Co_1-V_3/NC(30)$  中  $V^{3+}$  物种的比例为 48.7%, 负载量最高。通常认为,  $V^{3+}$  物种的存在有利于提高催化剂对 C—C 键的断裂活性,且有利于钒元素在不同价态之间的氧化还原循环转化<sup>[22]</sup>。

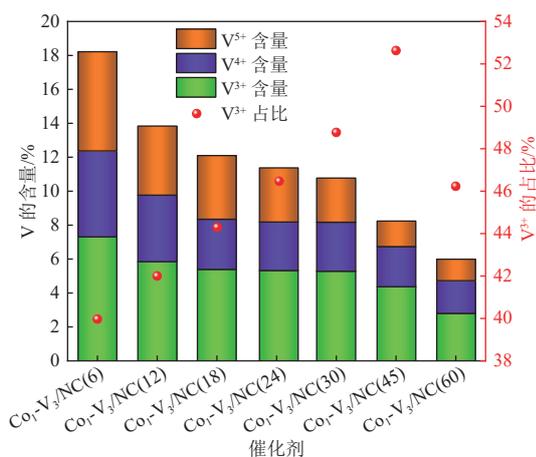


图 7 不同催化剂中不同价态钒的含量

Fig. 7 Content of vanadium with different valence in different catalysts

## 2.2 催化剂在氧化降解木质素中的应用

### 2.2.1 催化剂氧化降解木质素

将制备的催化剂应用于杨木木质素的解聚反应,通过 GC-MS 确定解聚主要单酚类化合物分别是对羟基苯甲酸甲酯(MFH)、香草酸甲酯(MFG)、丁香醛(PAS)和丁香酸甲酯(MFS)。这表明催化剂在催化氧化降解 POSL 的反应过程中涉及了木质素结构单元中  $C_\alpha-C_\beta$  键的断裂,从而生成了芳香酸和芳香醛类化合物,其中芳香酸类产物在催化剂的作用下,与溶剂甲醇发生酯化反应生成了芳香酸甲酯类化合物。检测到的其他 13 种单酚类化合物中有 8 种均是经过  $C_\alpha-C_\beta$  键断裂获得。甲醇在木质素氧化降解反应中不仅充当反应溶剂的作用,还能与木质素降解的羧酸类产物反应生成酯类化合物,有效防止单酚类化合物再次聚合,进而提高单酚类化合物的收率。降解反应的主要反应如图 8 所示。

不同催化剂对 POSL 氧化降解获得的生物油收率和单酚类化合物收率的影响见表 3。催化剂制备过程中三聚氰胺与金属盐的质量比较低时,

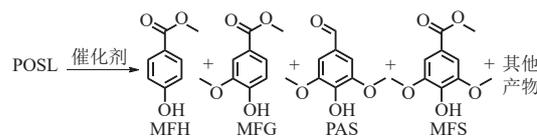


图 8 催化剂降解 POSL 的解聚反应

Fig. 8 Catalyst depolymerization reaction of POSL

表 3 三聚氰胺与金属盐的质量比对催化剂性能的影响  
Table 3 Comparison of degradation performance of catalysts with different mass ratios of melamine and metal salts

催化剂	生物油收率/%	单酚类化合物收率/%
$Co_1-V_3/NC(6)$	84.0	19.5
$Co_1-V_3/NC(12)$	89.9	23.2
$Co_1-V_3/NC(18)$	84.0	25.2
$Co_1-V_3/NC(24)$	81.2	26.4
$Co_1-V_3/NC(30)$	86.3	28.8
$Co_1-V_3/NC(45)$	82.5	22.8
$Co_1-V_3/NC(60)$	83.4	20.9
$Co_1-V_3/AC$	83.7	11.4
$Co_1-V_3/ZSM-5$	88.7	19.1

注:反应条件为 0.3 g POSL, 0.06 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 180 °C, 0.5 MPa  $O_2$ , 反应时间 8 h。

制得  $Co_1-V_3/NC(6)$  用于木质素氧化降解得到的单酚类化合物的收率较低,仅为 19.5%。随着三聚氰胺与金属盐的质量比的增加,单酚类化合物的收率逐渐上升,催化剂  $Co_1-V_3/NC(30)$  的优异活性得益于催化剂中 2 种金属活性组分  $Co^0$  和  $V^{3+}$  的含量相对较高,  $Co^0$  和  $V^{3+}$  能共同促进  $O_2$  得电子还原成超氧阴离子自由基( $O_2^-$ ),  $O_2^-$  进一步与  $C_\beta-H$  键配位从而促进  $C_\alpha-C_\beta$  键的断裂,同时  $V^{3+}$  有助于推动 2 种金属活性组分在不同价态之间形成氧化还原循环,  $Co^0$  和  $V^{3+}$  之间的协同催化效应大幅提高了催化活性<sup>[23-26]</sup>。催化活性的显著提升说明催化剂  $Co_1-V_3/NC(30)$  具有更大的比表面积和孔容、丰富的孔道结构,催化剂中金属活性组分尺寸小、分散均匀。进一步增加三聚氰胺与金属盐的质量比,催化剂  $Co_1-V_3/NC(45)$  和  $Co_1-V_3/NC(60)$  催化降解 POSL 得到的单酚类化合物收率分别下降至 22.8% 和 20.9%,可能是三聚氰胺添加过量,导致催化剂比表面积和孔容下降,孔道结构受到破坏,从而影响了金属活性组分与底物之间的接触,进而导致催化活性降低。

分别以商业化的 AC 以及 ZSM-5 作为载体负载活性组分 Co-V, 制得的催化剂  $Co_1-V_3/AC$  和

Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/ZSM-5 应用于 POSL 的催化氧化降解,得到的单酚类化合物收率分别为 11.4% 和 19.1%,表明氮掺杂炭载体有利于提升催化剂的活性,这得益于氮掺杂炭载体中氮元素对金属活性组分的锚定和分散作用。

2 种金属的质量比对催化剂的活性影响见表 4。由表 4 可知,当 2 种金属盐中钴和钒的质量比为 1:3 时,催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化降解 POSL 得到了相对更高的单酚类化合物收率,为 28.8%。当维持钴盐质量不变,2 种金属盐中钴和钒的质量比变为 1:1 和 1:5,木质素降解产物中单酚类化合物的收率分别下降至 20.2% 和 23.0%;维持钒盐质量不变,2 种金属盐中钴和钒的质量比变为 0.5:3.0 和 1.5:3.0,木质素降解产物中单酚类化合物的收率分别下降至 19.9% 和 24.0%。这说明钴和钒具有协同作用,2 种金属盐中钴和钒的质量比可能影响金属活性组分的尺寸大小,进而影响催化剂的催化活性。

表 4 2 种金属的质量比对催化剂性能的影响

Table 4 Effect of mass ratio of two metals on the performance of catalysts

催化剂	生物油收率/%	单酚类化合物收率/%
Co <sub>1</sub> -V <sub>1</sub> /NC(30)	89.5	20.2
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	86.6	28.8
Co <sub>1</sub> -V <sub>5</sub> /NC(30)	88.8	23.0
Co <sub>0.5</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	84.7	19.9
Co <sub>1.5</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	83.8	24.0

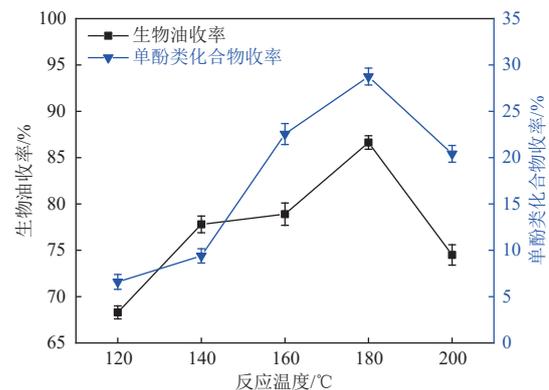
注:反应条件为 0.3 g POSL, 0.06 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 180 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>, 反应时间 8 h。

### 2.2.2 木质素氧化降解反应工艺条件优化

在优化催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 制备条件的基础上,探究了其应用于 POSL 氧化降解的优化工艺参数,包括反应温度、反应时间和初始氧气压力等。

反应温度对 POSL 氧化降解的影响如图 9 所示。可以看出,当反应温度为 120 °C 时,催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化氧化降解木质素得到的生物油和单酚类化合物的收率较低。随着反应温度的逐步提高,木质素氧化降解得到的生物油和单酚类化合物的收率都迅速上升,在反应温度为 180 °C 时,木质素氧化降解获得较优的生物油和单酚类化合物收率,分别为 86.6% 和 28.8%。然而,进一步将反应温度升高至 200 °C 时,生物油和单酚类

化合物的收率反而下降,分别降低至 74.5% 和 20.4%,表明降解产物会发生重聚。结合图 8 可知,木质素在甲醇溶剂中降解易形成芳香酯类化合物,在高温条件下芳香酯类化合物中的酯键断裂,失去对降解产物的保护,使降解产物之间的重聚反应更容易发生;此外,木质素氧化降解产物通过羟醛缩合反应重聚<sup>[27-28]</sup>以及被过度氧化生成的气体产物<sup>[18,29-34]</sup>也是导致生物油和单酚类化合物收率降低的原因。



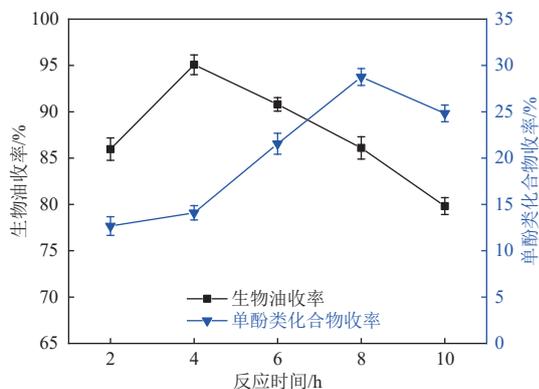
注:反应条件为 0.3 g POSL, 0.06 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 120~200 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>, 反应时间 8 h。

图 9 反应温度对木质素氧化降解的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature on oxidative degradation of lignin

图 10 为反应时间对 POSL 氧化降解的影响,可以看出,在反应时间为 2 h 时,生物油的收率较高(86.0%),单酚类化合物的收率较低(12.7%),说明木质素氧化降解反应时间较短时,木质素中易断裂的醚键在催化作用下首先发生断裂得到大量生物油。此时,由于大量 C—C 键仍未断裂,生物油中降解产物主要为寡聚体和多聚体,单酚类化合物收率较低。当反应时间为 4 h 时,木质素几乎完全转化,生物油收率达到 95.1%,但单酚类化合物的收率依然较低。反应时间从 4 h 延长至 8 h,单酚类化合物收率从 14.1% 提升至 28.8%,说明生物油中寡聚体和多聚体中大量 C—C 键在催化作用下断裂,得到了丰富的单酚类化合物。反应时间进一步延长至 10 h,生物油和单酚类化合物的收率由于重聚反应和过度氧化均有所降低。值得注意的是,图 10 表明生物油的收率和单酚类化合物的收率并不同步,在木质素解聚的宏观过程中,解聚和重聚同时发生并最终达成一个动态平衡。然而,当甲醇存在时,酚类化合物产物易通过酯化反应形成芳香单体的酯,从而起到防止单酚

类化合物重聚的作用。除单酚类化合物外的生物油分子结构较大,存在空间位阻效应,酯化反应受到制约,因而,生物油重聚的概率较大,生物油收率随时间延长降低,单酚类化合物收率随时间延长增加。

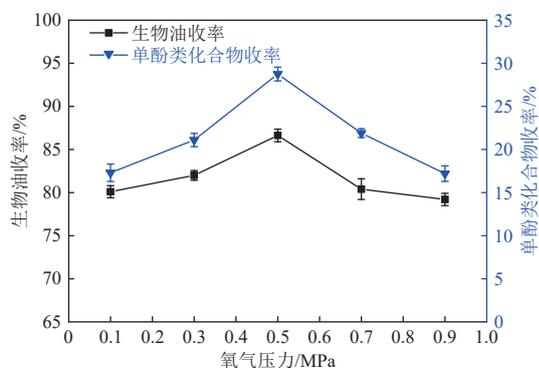


注:反应条件为 0.3 g POSL, 0.06 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 180 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>, 反应时间 2~10 h。

图 10 反应时间对木质素氧化降解的影响

Fig. 10 Effect of reaction time on oxidative degradation of lignin

图 11 为初始氧气压力对 POSL 降解的影响,可以发现,当反应釜中初始氧气压力为 0.1 MPa 时,木质素的降解效果较差,单酚类化合物的收率仅为 17.2%。随着初始氧气压力的增加,生物油和单酚类化合物的收率均呈现先增加后降低的趋势,在初始氧气压力为 0.5 MPa 时达到峰值,分别为 86.6% 和 28.8%。通常认为,氧气能够在催化剂作用下得电子转化成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 通过与 C<sub>β</sub>-H 配位能够有效促进 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键断裂<sup>[24-26]</sup>。因此适度增加初始氧气压力,将有助于生成更多的 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,从而



注:反应条件为 0.3 g POSL, 0.06 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 180 °C, 0.1~0.9 MPa O<sub>2</sub>, 反应时间 8 h。

图 11 初始氧气压力对木质素氧化降解的影响

Fig. 11 Effect of initial oxygen pressure on oxidative degradation of lignin

促进木质素中 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键的断裂,提高单酚类化合物的收率。然而,当初始氧气压力过高时,反而会促进降解产物过度氧化成气体产物,导致生物油和单酚类化合物的收率降低。

### 2.2.3 降解产物的分析和表征

对 POSL、无催化剂和 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化的降解产物分别进行了 GPC 分析,结果如图 12 和表 5 所示。

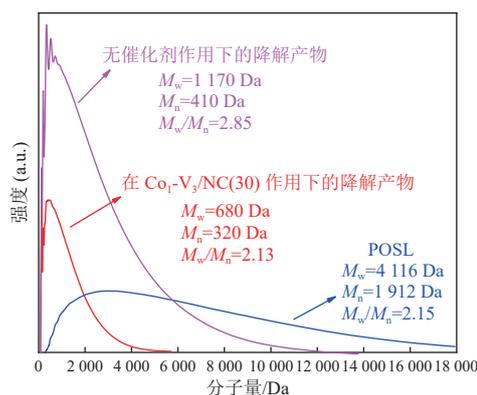


图 12 POSL 和降解产物的分子量分布曲线

Fig. 12 Molecular weight distribution curves of the POSL and the depolymerized products

表 5 POSL 和降解产物的分子量分布

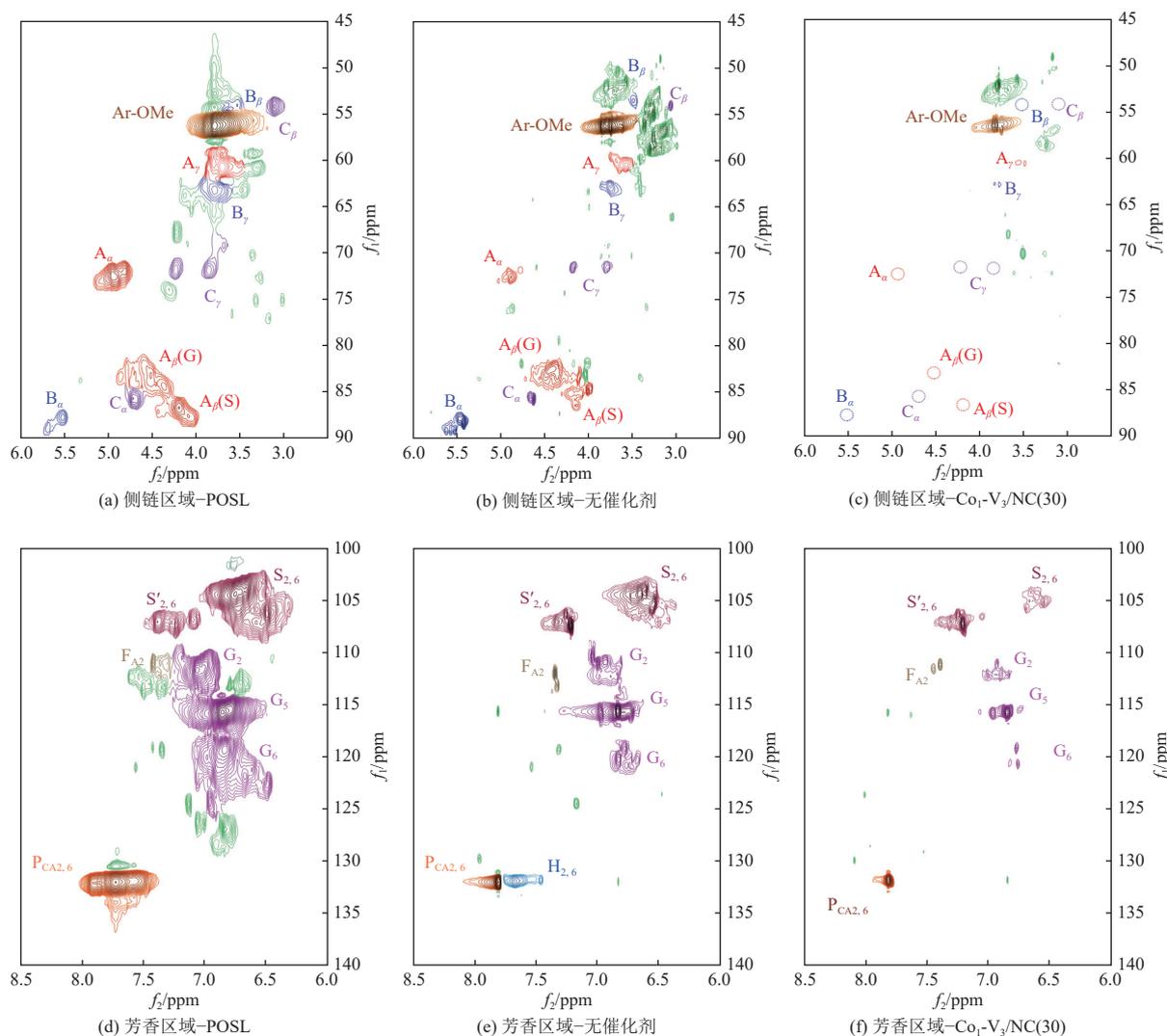
Table 5 Molecular weight distribution of the POSL and the depolymerized products

样品	M <sub>w</sub> /Da	M <sub>n</sub> /Da	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
POSL	4 116	1 912	2.15
无催化剂的降解产物	1 170	410	2.85
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)催化降解产物	680	320	2.13

如图 12 所示, POSL 的分子量主要集中在 1 000~14 000 Da, 其重均分子量(M<sub>w</sub>)为 4 116 Da。在无催化剂参与下, POSL 降解产物的分子量分布曲线明显往低分子量方向移动, 其 M<sub>w</sub> 下降至 1 170 Da, 分子量处于 4 000~11 000 Da 的产物仍然较多, 表明 POSL 单纯热氧化降解主要形成了寡聚体或者多聚体。Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化降解 POSL 得到的降解产物的分子量进一步降低, 分子量大于 4 000 Da 的低聚物都发生降解, 其 M<sub>w</sub> 仅为 680 Da, 结合降解产物大多会发生酯化反应, 从而导致产物的分子量增大, 进而说明降解产物中含有大量的单酚类化合物和二聚体。这表明催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 能有效将 POSL 降解为低分子量的单酚类化合物。

为考察 POSL 的组成、结构以及在催化氧化降解过程中的变化,使用 2D-HSQC NMR 对降解

前后的 POSL 进行了分析对比,结果如图 13 和图 14 所示。



注: 使用 ppm 作为二维核磁谱图中化学相对位移的单位。

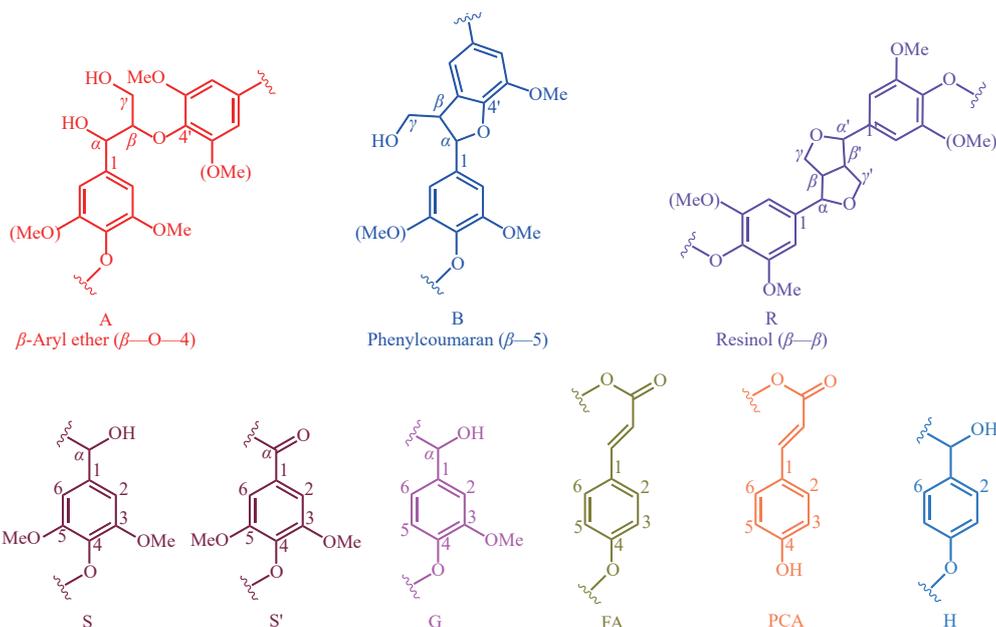
图 13 POSL、无催化剂降解产物和 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化降解产物的 2D-HSQC 谱图

Fig. 13 2D-HSQC spectra of POSL, the depolymerized products without the addition of catalyst, and the depolymerized products after oxidative degradation over Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30)

通过对比 POSL 和 2 组降解产物的 2D-HSQC 谱图中的侧链区域(图 13(a)~(c)),可以发现催化剂降解产物侧链区域中 A、B、C 3 种结构单元的信号比 POSL 有所减弱,而 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化降解产物侧链区域中 A、B、C 3 种结构单元的信号几乎完全消失。对比降解前后芳香区域(图 13 (d)~(f)),可以观察到无催化剂的降解产物中结构单元 G 和 S 的信号有所减弱,且出现结构单元 H 的信号,说明在溶剂、氧和热效应的作用下,苯环侧链上的甲氧基发生了脱落。Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化降解产物中结构单元 G 和 S 的信号进一步减

弱,结构单元 H 的信号完全消失。为深入探究 POSL 以及降解产物中不同连接键的含量变化情况,根据文献报道的方法计算了 POSL 以及降解产物中连接键的含量<sup>[34-35]</sup>,结果见表 6。

从表 6 可知, POSL 中的 β—O—4 芳基醚键、β—5 键和 β—β 键的含量分别是 43.2/100 Ar、7.4/100 Ar 和 8.6/100 Ar。无催化剂木质素降解得到的产物中 β—O—4 芳基醚键、β—5 键和 β—β 键的含量分别为 8.3/100 Ar、15.3/100 Ar 和 6.9/100 Ar。相比于 POSL,降解后 β—O—4 芳基醚键的含量大幅下降,β—5 键的含量明显上升,说明 POSL



注: A 为  $\beta$ -O-4 醚结构单元; B 为  $\beta$ -5(苯基香豆满)结构单元; R 为  $\beta$ - $\beta$ (树脂醇)结构单元; S 为紫丁香基结构单元; S' 为氧化紫丁香基结构单元; G 为愈创木基结构单元; FA 为阿魏酸酯结构单元; PCA 为 *p*-香豆酸结构单元; H 为 *p*-羟苯基结构单元。

图 14 POSL 在 2D-HSQC 谱图中主要的结构单元

Fig. 14 Main structural units of POSL in 2D-HSQC spectra

表 6 2D-HSQC 谱图对 POSL 和降解产物的定量结果

Table 6 Quantificational results of the POSL and the depolymerized products by 2D-HSQC spectra

样品	$\beta$ -O-4/ 100 Ar	$\beta$ -5/ 100 Ar	$\beta$ - $\beta$ / 100 Ar
POSL	43.2	7.4	8.6
无催化剂的降解产物	8.3	15.3	6.9
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)催化的降解产物	2.9	2.1	0

在溶剂、氧和热效应的作用下, POSL 结构单元间的醚键易发生断裂。同时, 降解产物中小分子的重聚反应导致  $\beta$ -5 型 C—C 键的含量上升, 使得单酚类化合物的收率较低。使用 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化降解 POSL 得到的产物中,  $\beta$ -O-4 芳基醚键、 $\beta$ -5 键的含量分别下降至 2.9/100 Ar 和 2.1/100 Ar,  $\beta$ - $\beta$  键的含量则下降至 0/100 Ar, 说明催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 对木质素结构单元间的 C—O 键和 C—C 键的断裂均具有优异的活性, 能够将木质素高效降解成单酚类化合物。

#### 2.2.4 催化剂氧化降解机理研究

为了考察催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 对模型物中 C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  键断裂机理, 对比研究了一系列催化剂对于  $\beta$ -1 型木质素模型物二苯基乙酮的降解, 降解产物和收率见表 7。

从表 7 可知, 模型物二苯基乙酮氧化降解反

应的产物有 5 种, 分别是苯甲醛、苯甲酸甲酯、苯甲醛二甲基缩醛和苯甲酸 4 种芳香单体以及二聚体苯偶酰。由于该木质素模型化合物中结构单元连接键只有 C—C 键, 因而, 芳香单体的收率都来源于 C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  键的断裂。

当反应中无催化剂时, 模型物二苯基乙酮的降解效率较低。当加入 V/NC(30) 催化剂时, 模型物二苯基乙酮的降解效率明显提升, C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  键断裂生成的芳香单体总收率达到了 52.0%。过渡金属 Ni、Cu、Fe 与 V 共同负载于氮掺杂炭载体上得到的催化剂催化氧化降解模型物, 芳香单体的总收率分别为 66.2%、63.5% 和 63.1%, 而催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化降解模型物二苯基乙酮, 降解产物全部为芳香单体, 其总收率达到了 96.4%, C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  键的断裂选择性达到了 100%, 说明 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 对于模型物二苯基乙酮中 C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  键断裂具有相当优异的催化活性, 主要得益于 Co<sup>0</sup> 和 V<sup>3+</sup> 的协同作用。分别以商业化的 AC 和 ZSM-5 作为载体负载活性组分 Co-V, 制得的催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/AC 和 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/ZSM-5 应用于模型物二苯基乙酮的催化氧化降解, 得到的芳香单体总收率分别为 64.7% 和 66.2%。由此可见, 氮掺杂炭载体中氮元素对金属活性组分的锚定和分散作用有利于催化活性的显著提升。

表 7 不同催化剂催化氧化降解木质素模型物

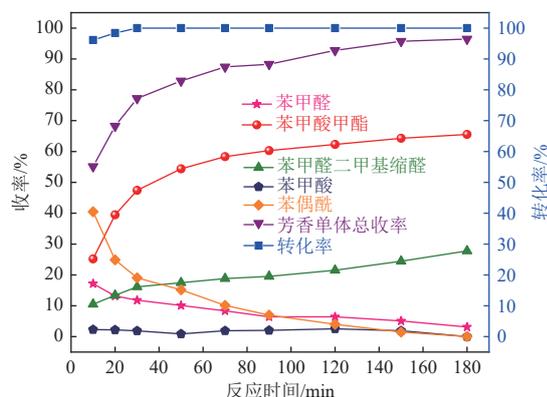
Table 7 Catalytic oxidation of lignin model compounds over different catalysts

%

催化剂	总收率	单体收率				
		苯甲醛	苯甲酸甲酯	苯甲醛二甲基缩醛	苯甲酸	苯偶酰
无	3.6	1.3	1.0	1.3	N.D.	12.9
V/NC(30)	52.0	4.3	14.4	25.6	7.7	41.3
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	96.4	3.1	65.5	27.8	N.D.	N.D.
Ni <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	66.2	2.4	32.8	30.3	0.7	30.8
Cu <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	63.5	2.0	39.9	20.6	0.6	11.3
Fe <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /NC(30)	63.1	4.0	40.0	18.6	0.9	8.8
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /AC	64.7	1.1	39.9	23.7	N.D.	29.4
Co <sub>1</sub> -V <sub>3</sub> /ZSM-5	66.2	2.1	33.2	30.2	0.7	21.6

注: 反应条件为0.1 g模型物, 0.04 g催化剂, 25 mL甲醇, 150 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>, 反应时间3 h; 总收率代表经过C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>键断裂生成的芳香单体产物的总收率; N.D.为未检出。

图 15 展示了 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化模型物二苯基乙酮降解的反应过程中反应产物随反应时间的变化情况。



注: 反应条件为 0.1 g 模型物二苯基乙酮, 0.04 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 150 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>。

图 15 模型物二苯基乙酮降解产物随反应时间分布曲线  
Fig. 15 Distribution curves of degradation products of model benzil at different reaction time

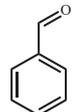
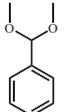
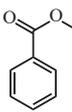
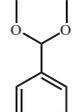
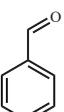
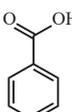
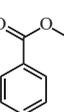
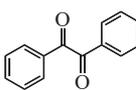
从图 15 中可以看出, 模型物二苯基乙酮在反应时间为 10 min 时, 转化率已经达到了 96.1%, 此时二聚体产物苯偶酰的收率为 40.5%, 芳香单体总收率为 55.1%, 说明 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化氧化模型物二苯基乙酮反应速率较快。随着反应时间的延长, 二聚体苯偶酰的收率逐渐下降直到完全消失, 单体产物中苯甲酸甲酯和苯甲醛二甲基缩醛的收率不断上升, 苯甲醛的收率不断下降。通过计算发现, 苯甲醛和苯甲醛二甲基缩醛的收率之和在 27% 附近波动, 结合二者收率的变化趋势,

推测苯甲醛在反应过程中转化为苯甲醛二甲基缩醛。同时苯偶酰收率下降的幅度和苯甲酸甲酯收率上升的幅度基本吻合, 推测苯偶酰在催化剂的作用下转化成苯甲酸甲酯。苯甲酸的收率一直在 0~3% 之间波动, 说明苯甲酸在反应过程中可能是中间产物, 且苯甲酸发生了快速的转化。为了阐明催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化氧化降解模型物二苯基乙酮的反应过程中产物之间的转化关系, 对 5 种降解产物进行了催化氧化实验, 结果见表 8。

表 8 中反应(1)和(3)表明, 在催化作用下, 苯甲醛和苯甲醛二甲基缩醛之间可以相互转化, 苯甲醛的转化速率远大于苯甲醛二甲基缩醛, 因此在反应过程中主要表现为苯甲醛转化成苯甲醛二甲基缩醛。由反应(2)(4)和(5)结合反应产物随反应时间分布曲线可知, 模型物二苯基乙酮在反应中首先部分转化为二聚体产物苯偶酰, 苯偶酰在催化剂作用下断裂 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键生成苯甲酸, 苯甲酸能够结合溶剂甲醇发生酯化反应迅速转化成苯甲酸甲酯。

基于上述研究结果, 提出了 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化氧化断裂 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键的反应路径, 如图 16 所示。Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化剂被 O<sub>2</sub> 激活, 将 O<sub>2</sub> 还原成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>。模型物二苯基乙酮中 C<sub>α</sub> 位上的羰基能够有效激活 C<sub>β</sub>-H 键, 在催化剂的作用下, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 进攻模型物二苯基乙酮中的 C<sub>β</sub>-H 键并与其配位形成过氧化物中间体 2-羟基过氧化-1,2-二苯基乙酮。2-羟基过氧化-1,2-二苯基乙酮可能通过两条反应路径进行下一步的转化。第一条路径, 过氧化物

表 8 模型物二苯基乙酮降解产物的催化氧化实验  
Table 8 Catalytic oxidation experiment of degradation products

反应	反应物	转化率/%	产物	产率/%
(1)		88.5		79.4
(2)		0	—	0
(3)		13.5		8.8
(4)		>99.0		96.5
(5)		>99.0		94.7

注: 反应条件为 0.1 g 反应底物, 0.04 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 150 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>, 反应时间 3 h。

中间体 2-羟基过氧化-1,2-二苯基乙酮先转化成苯偶酰, 苯偶酰在催化作用下断裂 C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> 键生成苯甲酸; 第二条路径, 过氧化物中间体 2-羟基过氧化-1,2-二苯基乙酮在催化剂和氧气的作用下, 发生了·O—O·键的均裂, 通过电子转移形成了氧中心自由基, 进而在催化作用下断裂 C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> 键生成了苯甲酸和苯甲醛, 随后二者在催化作用下可以结合甲醇分别转化成最终产物苯甲酸甲酯和苯甲醛二甲基缩醛。

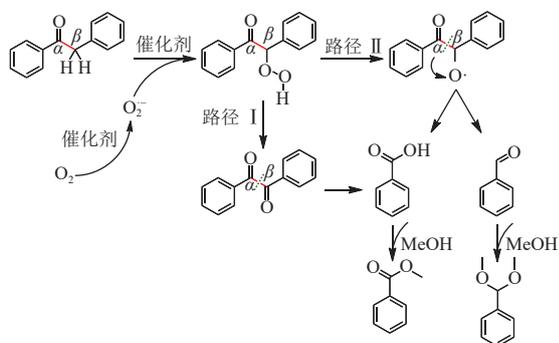
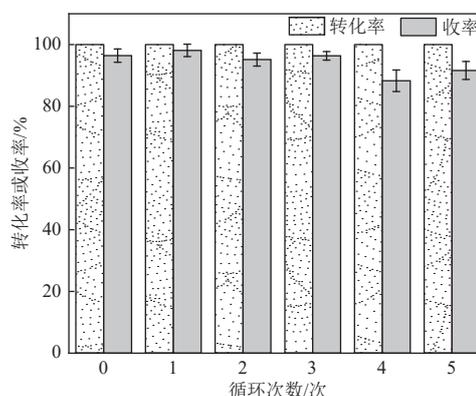


图 16 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 催化氧化模型物二苯基乙酮的反应路径

Fig. 16 Reaction path of catalytic oxidation model benzil over Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30)

### 2.3 催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 的循环稳定性

催化剂的循环稳定性是衡量催化剂能否工业化的一个重要指标。因此研究了 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 在催化氧化降解模型物二苯基乙酮反应中的循环稳定性, 将回收得到的催化剂洗涤干净并在真空烘箱中烘干后投入下一轮循环实验中, 实验结果如图 17 所示。可以看出, 催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 在 5 次循环实验中, 始终保持着较高的催化活性, 模型物二苯基乙酮全部实现了完全转化。Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 在循环使用 5 次之后, 催化性能出现了略微的下降, 降解产物的总收率由 96.4% 降至 91.6%, 下降了 4.8%, 但整体上仍维持较高的催化活性。这表明 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 在催化氧化反应过程中具有优异的循环稳定性。



注: 反应条件为 0.1 g 模型物二苯基乙酮, 0.04 g 催化剂, 25 mL 甲醇, 150 °C, 0.5 MPa O<sub>2</sub>, 反应时间 3 h。

图 17 催化剂 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 的循环稳定性

Fig. 17 Recycled stability of catalyst Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30)

对循环使用 5 次的催化剂与新制备的催化剂分别进行了 XRD、氮气吸附脱附和表现形貌的对比, 以探讨催化剂具有良好循环稳定性的原因, 结果如图 18 和 19 所示。

从图 18(a) 可以看出, Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 在 5 次循环实验后, 在 2θ=26.4° 处归属于石墨碳(002)晶面的衍射峰略有增强, 说明炭载体的结晶度有所增加。归属于金属 Co 和 VN 物种的衍射峰依然存在, 但其强度相对于新制备的催化剂有所降低, 这主要是因为循环实验中金属活性组分的轻微流失导致金属负载量下降。

由图 18(b) 可知, 循环实验前后 Co<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>/NC(30) 的氮气吸附脱附曲线均为典型的 IV 型等温线, 并伴有一个明显的狭窄的 H3 型滞回环。相比于新制备的催化剂, 经过 5 次循环实验后催化剂的氮气吸附量略有降低, 结合 BET 方程计算得到 5 次

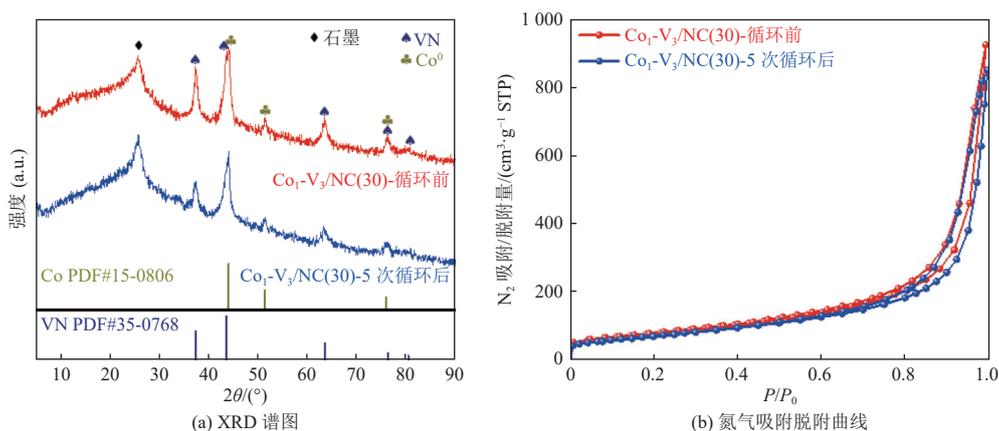


图 18 催化剂  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  循环实验前后的 XRD 谱图和氮气吸附脱附曲线

Fig. 18 XRD spectrum and adsorption and desorption isotherms of catalyst  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  before and after cyclic experiments

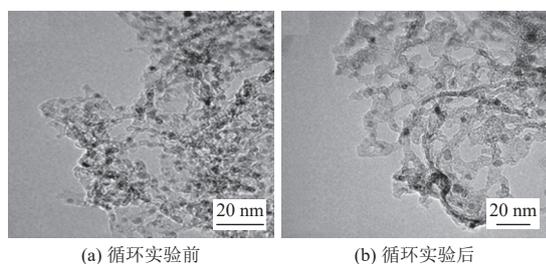


图 19  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  循环实验前后的 TEM 图

Fig. 19 TEM images of  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  before and after cyclic experiments

循环实验后催化剂的比表面积和孔容分别为  $269.63 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $1.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 说明循环实验后的催化剂仍有较大的比表面积和丰富的孔道结构。

图 19 可以看出,  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  在 5 次循环使用后, 金属活性组分在载体上依然分散均匀, 没有明显的团聚现象, 这得益于氮掺杂炭载体中的氮元素的锚定和分散作用以及碳纳米管的限域作用。

综上所述,  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  在循环使用 5 次之后晶体结构未出现明显的变化, 仍保持较大的比表面积和丰富的孔道结构以及金属活性组分依旧分散均匀未发生团聚, 使得  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  催化剂仍能够保持良好的催化活性。

### 3 结 论

本文制备的氮掺杂炭载体负载 Co-V 催化剂  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  具有丰富的缺陷位点、较高的比表面积和较大的孔容, 且形成了微孔-介孔-大孔分布形式的分级多孔结构。Co<sup>0</sup> 和 V<sup>3+</sup> 作为  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  中主要的金属活性组分, 二者协同促进了 POSL 氧化降解, 在温和的反应条件下 ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.5 \text{ MPa}$

$\text{O}_2$ , 8 h) 催化 POSL 氧化降解, 生物油和单酚类化合物的收率分别达到 86.3% 和 28.8%, 催化剂在 5 次循环使用后依然能保持较高的催化活性。

基于  $\beta$ -1 模型物二苯基乙酮的降解, 提出了  $\text{Co}_1\text{-V}_3/\text{NC}(30)$  催化断裂  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  键的机理:  $\text{O}_2$  在催化剂上的电子被还原为  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  与  $\text{C}_\beta\text{-H}$  键配位将模型物转化成过氧化物中间体。通过转化成二聚体苯偶酰后在催化作用下断裂  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  键或发生  $\text{O-O}$  键均裂产生氧中心自由基断裂  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  键。

### 参考文献 (References):

- [1] RINALDI D R, JASTRZEBSKI D R, CLOUGH D M T, et al. Paving the way for lignin valorisation: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(29): 8164-8215.
- [2] REN Yunlai, TIAN Ming, TIAN Xinzhe, et al. Highly selective reductive cleavage of aromatic carbon-oxygen bonds catalyzed by a cobalt compound[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 52: 36-39.
- [3] HANSON S K, WU Ruilian, PETE SILKS L A. Mild and selective vanadium-catalyzed oxidation of benzylic, allylic, and propargylic alcohols using air[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(8): 1908-1911.
- [4] SEDAI B, BAKER R T. Copper catalysts for selective C-C bond cleavage of  $\beta$ -O-4 lignin model compounds[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2014, 356(17): 3563-3574.
- [5] LI Lixia, KONG Juanhua, ZHANG Huimin, et al. Selective aerobic oxidative cleavage of lignin C-C bonds over novel hierarchical Ce-Cu/MFI nanosheets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279: 119343.

- [6] LUO Jiewen, JIA Chao, SHEN Minghao, et al. Enhancement of adsorption and energy storage capacity of biomass-based N-doped porous carbon *via* cyclic carbothermal reduction triggered by nitrogen dopants[J]. *Carbon*, 2019, 155: 403-409.
- [7] YANG Huanhuan, NIE Renfeng, XIA Wang, et al. Co embedded within biomass-derived mesoporous N-doped carbon as an acid-resistant and chemoselective catalyst for transfer hydrodeoxygenation of biomass with formic acid[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(23): 5714-5722.
- [8] LIU Jinghai, LI Wanfei, DUAN Limei, et al. A graphene-like oxygenated carbon nitride material for improved cycle-life lithium/sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5137-5142.
- [9] LIU Wengang, ZHANG Leilei, YAN Wensheng, et al. Single-atom dispersed Co-N-C catalyst: Structure identification and performance for hydrogenative coupling of nitroarenes[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(9): 5758-5764.
- [10] LIU Sijie, BAI Lichen, VAN MUYDEN A P, et al. Oxidative cleavage of  $\beta$ -O-4 bonds in lignin model compounds with a single-atom Co catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(8): 1974-1981.
- [11] WANG Tingting, WANG Miao, YANG Hao, et al. Weakening hydrogen adsorption on nickel *via* interstitial nitrogen doping promotes bifunctional hydrogen electrocatalysis in alkaline solution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(12): 3522-3529.
- [12] CHENG Jun, LIU Niu, WANG Yali, et al. Nitrogen-doped microporous carbon material decorated with metal nanoparticles derived from solid Zn/Co zeolitic imidazolate framework with high selectivity for CO<sub>2</sub> separation[J]. *Fuel*, 2020, 265: 116972.
- [13] LIN Ling, ZHU Qing, XU Anwu. Noble-metal-free Fe-N/C catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction under both alkaline and acidic conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(31): 11027-11033.
- [14] CUI Xinjiang, SURKUS A E, JUNGE K, et al. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon-nitrogen matrix[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11326.
- [15] SU Yunhe, ZHU Yihua, JIANG Hongliang, et al. Cobalt nanoparticles embedded in N-doped carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(24): 15080-15089.
- [16] SHANG Ningzhao, LI Shangyang, ZHOU Xin, et al. Co/nitrogen-doped carbon nanocomposite derived from self-assembled metallogels as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for Zn-air batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147818.
- [17] ZHAO Qi, YAO Weifeng, HUANG Cunping, et al. Effective and durable Co single atomic cocatalysts for photocatalytic hydrogen production[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 42734-42741.
- [18] LUO Huihui, WANG D L, SHANG D S, et al. Cobalt nanoparticles-catalyzed widely applicable successive C—C bond cleavage in alcohols to access esters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(43): 19268-19274.
- [19] LU Xihong, YU Minghao, ZHAI Teng, et al. High energy density asymmetric quasi-solid-state supercapacitor based on porous vanadium nitride nanowire anode[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2628-2633.
- [20] DE SOUZA E F, CHAGAS C A, RAMALHO T C, et al. A combined experimental and theoretical study on the formation of crystalline vanadium nitride (VN) in low temperature through a fully solid-state synthesis route[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(48): 25659-25668.
- [21] ZHOU Xinhong, SHANG Chaoqun, GU Lin, et al. Mesoporous coaxial titanium nitride-vanadium nitride fibers of core-shell structures for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8): 3058-3063.
- [22] XIAO Chuhong, DU Zhongtian, LI Shaojie, et al. Vanadium oxide-nitride composites for catalytic oxidative C—C bond cleavage of cyclohexanol into lactones with dioxygen[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(14): 3650-3655.
- [23] LIU Huifang, LI Hongji, LUO Nengchao, et al. Visible-light-induced oxidative lignin C—C bond cleavage to aldehydes using vanadium catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(1): 632-643.
- [24] KATTEL S, ATANASSOV P, KIEFER B. Catalytic activity of Co-N<sub>x</sub>/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction: A density functional theory study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(1): 148-153.
- [25] CUI Xinjiang, LI Yuehui, BACHMANN S, et al. Synthesis and characterization of iron-nitrogen-doped graphene/core-shell catalysts: Efficient oxidative dehydrogenation of N-heterocycles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10652-10658.
- [26] LIN Xiu, NIE Zhenzhen, ZHANG Liyun, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes encapsulate cobalt nanoparticles as efficient catalysts for aerobic and solvent-free selective oxidation of hydrocarbons[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(9): 2164-2173.
- [27] DEUSS P J, SCOTT M, TRAN F, et al. Aromatic monomers by *in situ* conversion of reactive intermediates in the acid-catalyzed depolymerization of lignin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(23): 7456-7467.
- [28] CHEN Cheng, JIN Dongxue, OUYANG Xinping, et al. Effect of structural characteristics on the depolymerization of lignin into phenolic monomers[J]. *Fuel*, 2018, 223: 366-372.
- [29] BACIOCCHI E, FABBRI C, LANZALUNGA O. Lignin

- peroxidase-catalyzed oxidation of nonphenolic trimeric lignin model compounds: fragmentation reactions in the intermediate radical cations[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2003, 68(23): 9061-9069.
- [30] MOTTWEILER J, RINESCH T, BESSON C, et al. Iron-catalysed oxidative cleavage of lignin and  $\beta$ -O-4 lignin model compounds with peroxides in DMSO[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(11): 5001-5008.
- [31] LUO Feixian, ZHOU Taigang, LI Xin, et al. Fragmentation of structural units of lignin promoted by persulfate through selective C—C cleavage under mild conditions[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2015, 2(9): 1066-1070.
- [32] ZHAO Li, SHI Song, LIU Meng, et al. Covalent triazine framework catalytic oxidative cleavage of lignin models and organosolv lignin[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(6): 1270-1279.
- [33] CHO D W, PARTHASARATHI R, PIMENTEL A S, et al. Nature and kinetic analysis of carbon-carbon bond fragmentation reactions of cation radicals derived from SET-oxidation of lignin model compounds[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75(19): 6549-6562.
- [34] SETTE D M, WECHSELBERGER P R, CRESTINI D C. Elucidation of lignin structure by quantitative 2D NMR[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2011, 17(34): 9529-9535.
- [35] WEN Jialong, XUE Bailiang, XU Feng, et al. Unveiling the structural heterogeneity of bamboo lignin by *in situ* HSQC NMR technique[J]. *BioEnergy Research*, 2012, 5(4): 886-903.