高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

氮掺杂碳材料MG-*T*多相催化硝基苯加氢制苯胺

高永平，刘　柏，康家宁，吕杰琼，于泽广，张志会，高文秀
（吉林化工学院化学与制药工程学院，吉林 132022）

摘要　苯胺作为重要的化学中间体，主要通过催化硝基苯加氢反应制备．本文利用三聚氰胺和三聚氰酸制备牺牲模板MCA，以葡萄糖为碳源，合成了前驱体MG，再经高温碳化得到氮掺杂碳材料MG-*T*(*T*/℃，表示碳化温度)，用于多相催化硝基苯加氢制苯胺反应．结合材料表征和催化评价结果初步探讨了反应机理．实验结果表明，碳化温度影响MG-*T*中氮物种构型的变化，石墨氮对催化剂的加氢活性起到关键作用．催化剂MG-800在水合肼作还原剂的乙醇溶剂中于80 ℃反应4 h，硝基苯转化率为96%，产物选择性为100%，催化剂可循环使用至少9次，具有良好的稳定性和循环性，是一类可循环使用的硝基苯加氢制苯胺多相催化剂．

关键词　氮掺杂碳材料；硝基苯加氢；多相催化；苯胺
中图分类号　O643.36　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240040

Nitrogen-doped Carbon Material MG-*T* Heterogeneous Catalyzed Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline

GAO Yongping, LIU Bai, KANG Jianing, LYU Jieqiong,
YU Zeguang, ZHANG Zhihui, GAO Wenxiu*
(*School of Chemical and Pharmaceutical Engineering*, *Jilin Institute of Chemical Technology*, *Jilin* 132022, *China*)

Abstract　Aniline, as an important chemical intermediate, is mainly prepared by catalyzing the hydrogenation of nitrobenzene. In this study, a sacrificial template MCA was prepared using melamine and cyanuric acid, and the precursor MG was synthesized using glucose as the carbon source, and nitrogen-doped carbon material MG-*T*(*T*/℃, denotes the carbonation temperature) was obtained by high-temperature carbonization, which was used in the heterogeneous catalytic nitrobenzene hydrogenation to aniline reaction. A preliminary study of the reaction mechanism was carried out by combining the results of material characterisation and catalytic evaluation. The experimental results indicated that the carbonisation temperature affects the change of nitrogen species configuration in MG-*T*, and the graphitic nitrogen plays a key role in the hydrogenation activity of the catalysts. The catalyst MG-800 reacted in ethanol solvent with hydrazine hydrate as the reducing agent at 80 ℃ for 4 h. The conversion of nitrobenzene was 96%, the product selectivity was 100%, and the catalyst could be recycled at least 9 times, with good stability and recyclability, which is a class of recyclable heterogeneous catalysts for the hydrogenation of nitrobenzene to aniline.

Keywords　Nitrogen-doped carbon material; Nitrobenzene hydrogenation; Heterogeneous catalysis; Aniline

收稿日期: 2024-01-23. 网络首发日期: 2024-02-19.
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@jlict.edu.cn
基金项目: 吉林省科技发展计划项目(批准号: 20201223 73JC)和吉林省教育厅科研规划项目(批准号: JJKH20200240KJ, JJKH20240303KJ)资助.
Supported by the Project of Science and Technology Development of Jilin Province, China(No. 20201223 73JC) and the Project of Science and Technology of the Education Department of Jilin Province, China(Nos. JJKH20200240KJ, JJKH20240303KJ).

苯胺作为重要的胺类物质，是化学工业中最重要的中间体之一，广泛应用于染料、纺织、药物和精细化学品等领域[1~5]. 以硝基苯为原料进行催化加氢反应是工业生产苯胺的主要方法. 目前普遍应用的金属催化剂难以回收且成本较高[6~9]，相比之下，开发无金属参与且可循环使用的多相催化剂，更具价格优势和环保优势，其中水合肼作为还原剂比常用的甲酸和氢气更加绿色，对设备腐蚀较少[10]，符合工业发展需求，具备研究价值.

近年来，碳材料因具有稳定性强、结构可调控及价廉易制得等优点而备受关注[11~13]，但碳原子电荷分布均匀又相对惰性，碳与—NO_2基团的相互作用极弱，导致碳材料不适合单独作为硝基芳烃的催化剂[14,15]. 杂原子掺杂是提升碳材料催化活性的常用方法，在众多杂原子掺杂碳材料中，氮掺杂可以影响相邻碳原子的电荷分布，导致缺陷位点周围产生局部电荷富集[16~19]. Li等[20]采用壳聚糖和双氰胺为前驱体，设计合成了一系列氮掺杂碳催化剂用于催化硝基苯和甲酸的选择性加氢反应，其中石墨氮有利于硝基苯分子的吸附，吡啶氮有利于甲酸的活化，石墨氮和吡啶氮的协同作用使CN-900具有优异的催化性能. Luo等[21]分别通过原位合成法和后处理法，合成了一系列氮掺杂碳材料用于催化硝基苯加氢合成苯胺，根据催化性能表征与密度泛函理论(DFT)计算证明氮掺杂碳纳米管中的吡咯N是化学吸附和解离激活氢的主要活性中心. Hu等[22]通过二维共价有机骨架自模板碳化，制备了具有高氮含量和晶格缺陷的介孔氮掺杂碳材料，制备的催化剂在硝基芳烃加氢反应中均表现出优异的催化性能，石墨氮及其相关缺陷可能是关键的活性位点. Ma等[23]在900 ℃下制备了氮掺杂多孔碳材料PNC-900，其在温和的反应条件下对硝基芳烃的化学选择性加氢具有优异的催化性能，催化活性位点石墨N在加氢过程中起到重要作用. Gao等[24]将蔗糖和三聚氰胺高温焙烧后制备了氮掺杂碳材料NCM-800，用于硝基苯的多相催化加氢制苯胺，实验结果表明，石墨N含量和缺陷位点同时影响着NCM-800的催化性能.

尽管研究人员对氮掺杂碳材料催化加氢还原硝基芳烃反应开展了一些研究，但对反应中起关键作用的氮物种构型与催化活性关系的本质认识仍不清晰，而这对于进一步提高催化活性、选择性和稳定性至关重要. 基于此，本文以三聚氰胺和三聚氰酸通过氢键自组装形成的MCA作为牺牲模板，葡萄糖作为碳源，经高温碳化后得到催化剂MG-*T*(*T*/℃，表示碳化温度). 考察了MG-*T*在水合肼还原硝基苯制苯胺反应中的催化性能及稳定性，讨论了碳化温度和氮物种构型与催化性能之间的关系，并初步探索了催化反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二甲亚砜(DMSO)需经除水处理后使用；三聚氰胺、三聚氰酸和葡萄糖均直接使用；所用试剂均为分析纯，均购自国药集团化学试剂有限公司；实验用水为超纯水.

IRTracer-100型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，日本岛津公司；D8型X射线衍射仪(XRD)，德国布鲁克公司；JED-2300T型X射线光电子能谱仪(XPS)和JSM-7800F型扫描电子显微镜(SEM)，日本电子株式会社；ASAP 2020型气体吸附-脱附仪，美国麦克公司；INVIA型拉曼光谱仪(Raman)，英国雷尼绍公司；GC9790II型气相色谱仪(GC)，浙江福立有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 前驱体MG的制备 分别将0.5 g三聚氰胺与0.51 g三聚氰酸超声溶解于二甲基亚砜溶液中，将二者混合并搅拌0.5 h，经抽滤、洗涤和干燥得模板剂MCA. 将800 mg MCA和100 mg葡萄糖混合，经充分研磨得到前驱体MG.

1.2.2 氮掺杂碳材料MG-*T*的制备 将MG用管式炉高温(600，700和800 ℃)碳化3 h，即得黑色粉末状氮掺杂碳材料MG-*T*(*T*=600，700和800 ℃).

1.2.3 催化性能评价 在装有回流冷凝管和搅拌装置的圆底烧瓶中加入10 mg MG-800、4 mL乙醇溶剂、0.5 mmol硝基苯和3~5 mmol水合肼(质量分数80%)，将烧瓶置于60~80 ℃油浴锅中，反应一段时

间后取出反应液，经滤膜过滤后，利用气相色谱仪分析底物的转化率及产物收率.

1.2.4 中断实验 将10 mg MG-800催化剂加入4 mL乙醇中，反应物硝基苯与水合肼摩尔比为1∶10，于80 ℃反应2 h后趁热过滤，保留滤液并继续反应2 h，每隔30 min取样.

1.2.5 循环实验 将50 mg MG-800加入硝基苯与水合肼(摩尔比1∶10)混合液中，按比例加入乙醇溶剂，于80 ℃反应4 h后，趁热过滤出固体催化剂，用乙醇洗涤3~5次后抽滤，于80 ℃真空干燥12 h后称量，将反应物按比例投入反应液中重复使用.

2 结果与讨论

2.1 样品表征

采用红外光谱分析了各样品中的特征官能团. 由图1(A)可见，由于原料三聚氰胺和三聚氰酸之间形成N—H···O和N—H···N氢键，导致MCA中三聚氰酸的C═O拉伸振动峰向较高频率移动，从1716和1777 cm^{-1}处蓝移至1733和1782 cm^{-1}处，三聚氰胺的三嗪环振动峰向较低频率移动，从806 cm^{-1}处红移至767 cm^{-1}处[25]，说明MCA已成功合成. 由图1(B)可见，3种样品的红外谱线上模板剂MCA的特征峰消失，说明高温碳化后模板剂已被烧除.

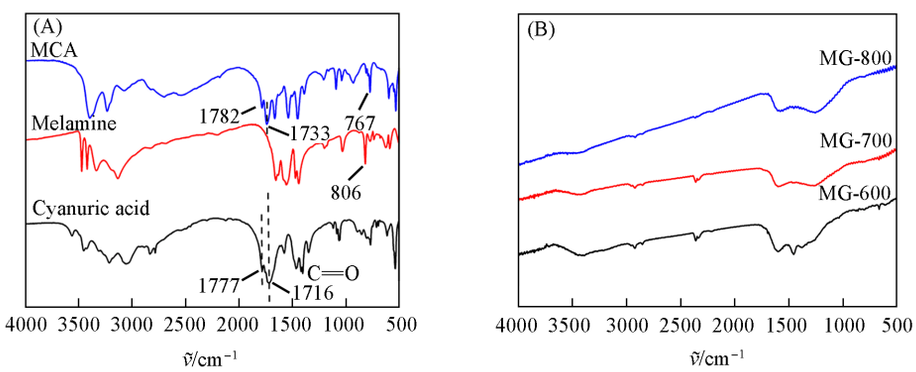


Fig. 1 FTIR spectra of raw materials(A) and MG-*T*(B)

对MCA及MG-*T*催化剂的组成和相结构进行了XRD分析. 在图2所示MCA样品的X射线衍射谱图中，11°，18°和21°处的衍射峰分别对应(100)，(110)和(200)晶面，证明MCA已成功合成. MG-*T*在约21°处的峰对应石墨碳的(002)晶面[26].

通过SEM观察了MG及MG-*T*样品的形貌特征. 由图3可见，MG呈现多肉玫瑰花状[图3(A)]，经过高温焙烧后，玫瑰花瓣片层变薄，褶皱增多[图3(B)~(D)].

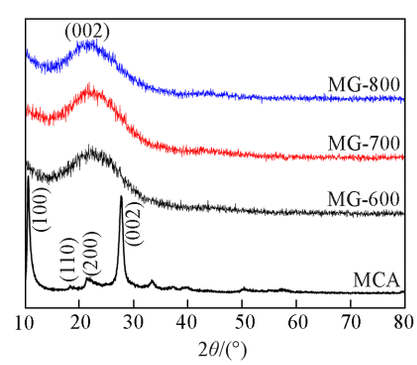


Fig. 2 XRD patterns of MCA and MG-*T*

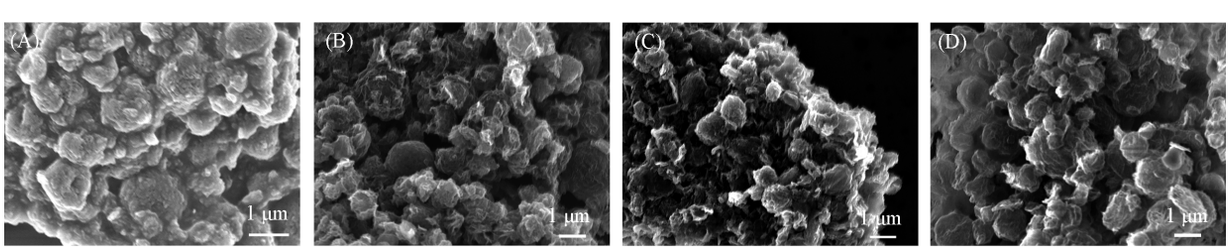


Fig. 3 SEM images of MG(A), MG-600(B), MG-700(C) and MG-800(D)

由图4可见，MG及MG-*T*的氮气吸附-脱附等温线均为具有滞后环的IV型等温线. 图4插图为MG及MG-*T*样品的孔径分布曲线，可见MG-*T*的最可几孔径约为1.3 nm，表明材料中的孔径大部分处于介

孔尺寸. MG及MG-*T*的BET表面积、孔容和平均孔径数值列于表1. 结果表明，前驱体MG经过碳化后比表面积、孔容和孔径均显著增加；随着碳化温度的升高，比表面积和孔体积也随之增加，而孔径有所降低，这可能是由于随碳化温度升高，孔的数量增加，孔的尺寸变小所致.

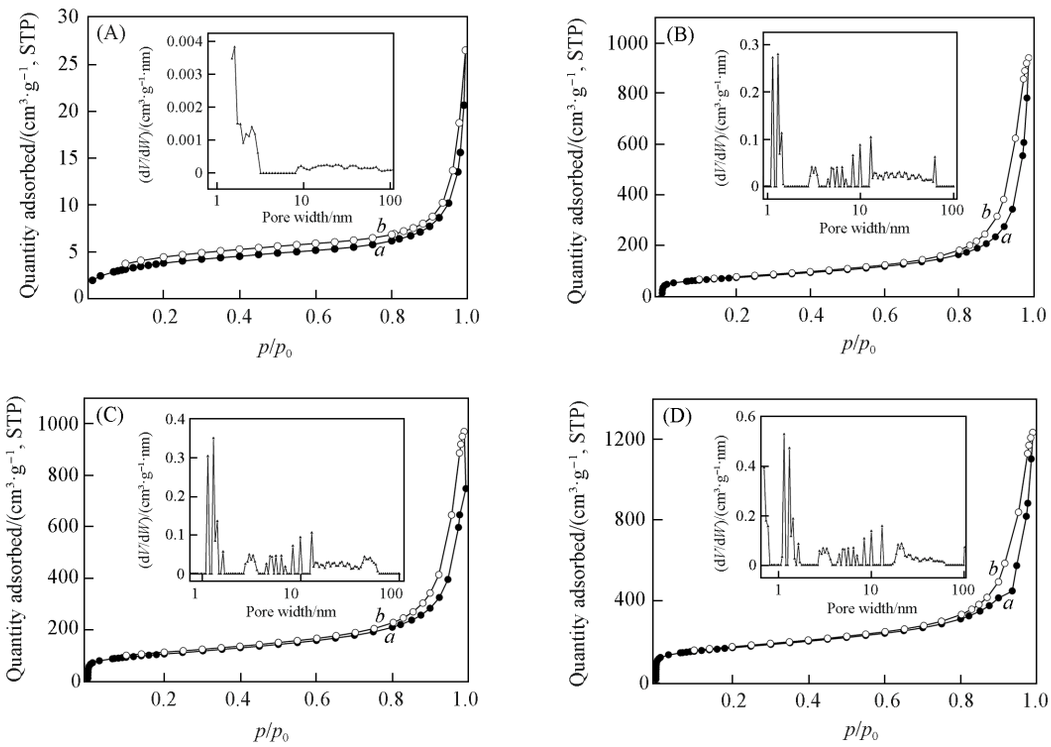


Fig. 4　Nitrogen adsorption(*a*)-desorption(*b*) isotherms of MG(A), MG-600(B), MG-700(C) and MG-800(D)

Insets: the corresponding pore size distribution curves.

Table 1　Physical properties of MG and MG-*T*

Entry	Sample	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm
1	MG	14	0.033	9
2	MG-600	261	1.450	22
3	MG-700	370	1.500	16
4	MG-800	574	1.900	13

图5为催化剂MG-*T*的Raman谱图，图中3个样品在1360 cm^{-1}处的D带代表碳原子的无序性或缺陷结构，而1580 cm^{-1}处的G带则归属于sp^2杂化石墨碳[27]. MG-600，MG-700和MG-800的ID/IG比值分别为1.05，1.03和0.96，表明在MG-*T*中形成了石墨结构且MG-800的石墨化程度最高.

为了进一步研究碳化后MG-*T*中各元素所处的化学环境，对其进行了XPS测试，并进行了分峰拟合. 图6为MG-*T*的XPS全谱以及N_{1s}谱图. XPS全谱中MG-*T*含有C，N和O元素. MG-*T*的N_{1s}高分辨率光谱分为3个峰，分别是石墨N、吡咯N和吡啶N. 表2列出了由XPS分析得到的MG-*T*中氮物种的含量情况. 可见，随碳化温度的升高，样品中吡咯氮与吡啶氮的含量降低，石墨氮含量增加，说明随着焙烧温度的升高，吡啶氮与吡咯氮向石墨氮转化[28].

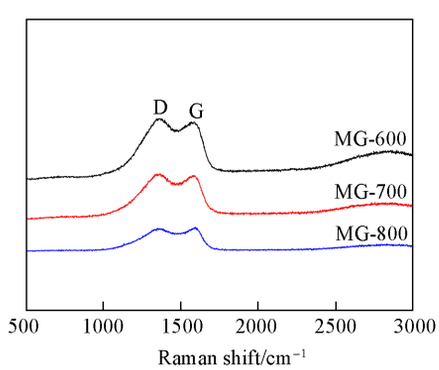


Fig. 5　Raman spectra of MG-*T*

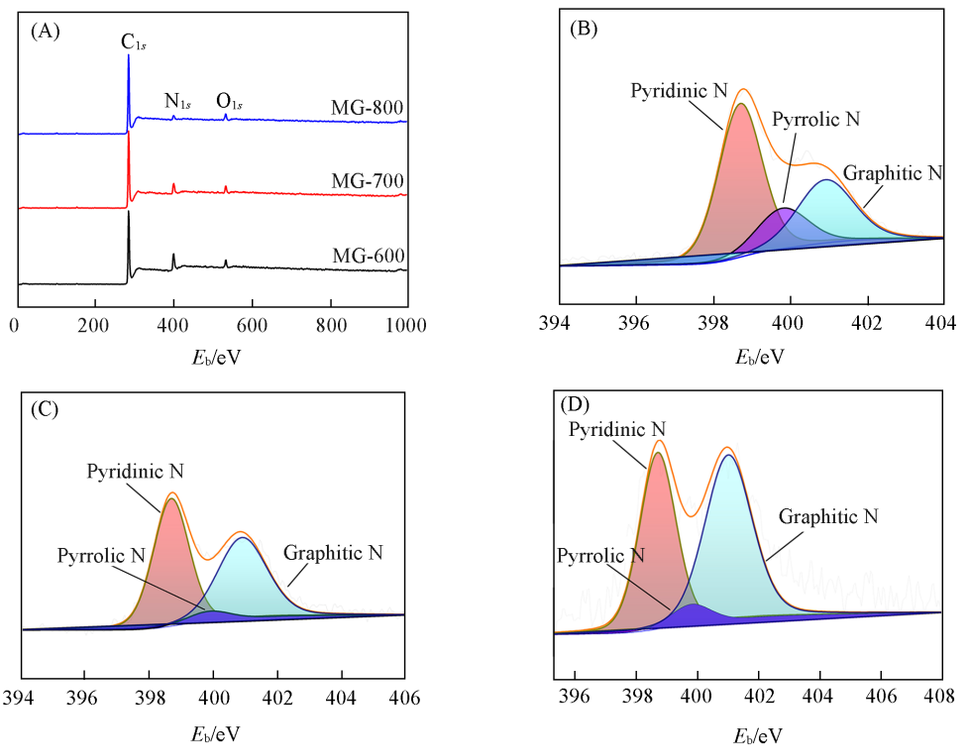


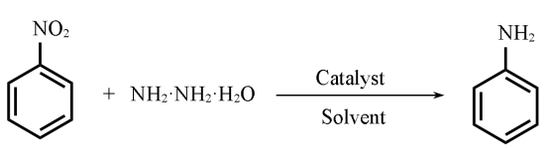
Fig. 6 XPS full spectra of MG-600, MG-700(C) and MG-800(A) and N_{1s} XPS spectra of MG-600 (B), MG-700(C) and MG-800(D)

Table 2 Nitrogen content(%, atomic fraction) in MG-*T*

Sample	N(%)	Nitrogen species(%)		
		Pyridinic	Pyrrolic	Graphitic
MG-600	14.63	57	14	29
MG-700	10.25	54	7	38
MG-800	5.48	49	5	46

2.2 样品的催化性能

MG-*T*催化硝基苯制苯胺的反应路线如Scheme 1所示，反应条件(碳化温度、催化剂用量、水合肼用量、反应温度及溶剂)的优化结果列于表3. 在硝基苯加氢反应的空白实验中，硝基苯的转化率仅有5%；加入MG后，硝基苯转化率没有改变(表3中Entry 2)；相同条件下加入MG-*T*后，硝基苯转化率明显增加，说明MG-*T*在硝基苯还原反应中起到了催化作用(表3中Entries 3~5). 实验发现，催化剂的碳化温度和催化反应温度是影响其活性的主要因素，MG-800的催化效果更好，升高反应温度有利于反应进行. 进一步以MG-800作为催化剂探究了其用量对反应活性的影响(表3中Entries 5，12和13)，当催化剂用量为10 mg时，催化效率最高(TOF值为12×10^{-3} mol·g^{-1}·h^{-1})；当其用量增加至15 mg后，催化效果最好，硝基苯转化率达到100%. 此外，还考察了还原剂水合肼用量(表3中Entries 5~7)及溶剂(表3中Entries 5，10和11)对反应的影响，发现增加水合肼的用量可以促进硝基苯的转化；对乙醇、甲苯和环己烷3种溶剂进行考察发现，强极性的乙醇作溶剂时，硝基苯转化率最高，说明具有较高极性的溶剂更有利于硝基苯的转化. 将10 mg MG-800催化剂加入到硝基苯与水合肼(摩尔比为1∶10)的乙醇溶液(4 mL)中80 ℃反应4 h时，硝基苯转化率为96%，苯胺的选择性为100%.



Scheme 1 Synthetic route of aniline

Table 3 Optimization of reaction conditions for MG-*T* catalysed hydrogenation of nitrobenzene*

Entry	Catalyst(dosage, mg)	*n*(Nitrobenzene)/*n*(Hydrazine hydrate)	Temperature/℃	Solvent	Conversion(%)	10^3 TOF/(mol·g^{-1}·h^{-1})
1	Blank	1∶10	80	Ethanol	5	0.6
2	MG(10)	1∶10	80	Ethanol	5	0.6
3	MG-600(10)	1∶10	80	Ethanol	41	5.1
4	MG-700(10)	1∶10	80	Ethanol	74	9.3
5	MG-800(10)	1∶10	80	Ethanol	96	12.0
6	MG-800(10)	1∶8	80	Ethanol	74	9.3
7	MG-800(10)	1∶6	80	Ethanol	54	6.8
8	MG-800(10)	1∶10	70	Ethanol	49	6.2
9	MG-800(10)	1∶10	60	Ethanol	25	3.1
10	MG-800(10)	1∶10	80	Cyclohexane	85	10.6
11	MG-800(10)	1∶10	80	Toluene	59	7.4
12	MG-800(15)	1∶10	80	Ethanol	100	8.3
13	MG-800(5)	1∶10	80	Ethanol	35	8.8

* Nitrobenzene 0.5 mmol, Hydrazine hydrate 5 mmol write for *n*(Nitrobenzene)/*n*(Hydrazine hydrate)=1∶10, reaction time 4 h. Turnover frequency(TOF)=mole of converted nitrobenzene/(mass of catalyst×reaction time), the experiment was repeated three times to take the average value.

2.3 样品的稳定性

通过中断实验(图7)和循环实验(图8)考察了MG-800催化剂的稳定性. 图7中曲线*a*为硝基苯转化率随反应时间变化曲线, 曲线*b*为反应2 h时将催化剂趁热过滤后, 硝基苯转化率随反应时间变化曲线. 中断实验中反应前后硝基苯转化率无明显变化, 循环实验中5次反应后硝基苯转化率无明显变化, 经过9次使用后硝基苯转化率仍维持在87%以上(图8), 可见, MG-800在该反应体系中具有较好的稳定性.

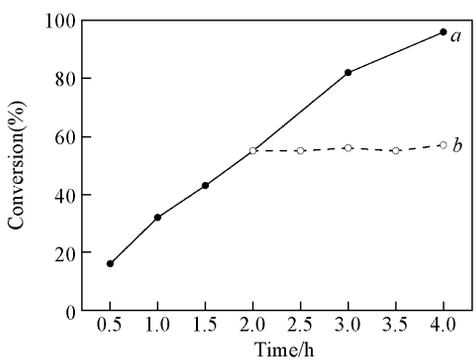


Fig. 7 Interruption experiments of MG-800 catalysted nitrobenzene hydrogenation reaction

a. With the presence of MG-800;

b. MG-800 was hot filtrated after 2 h.

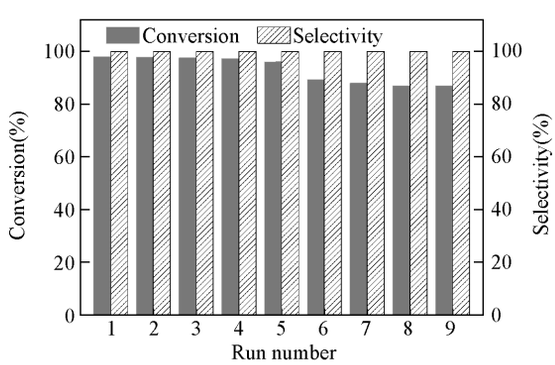
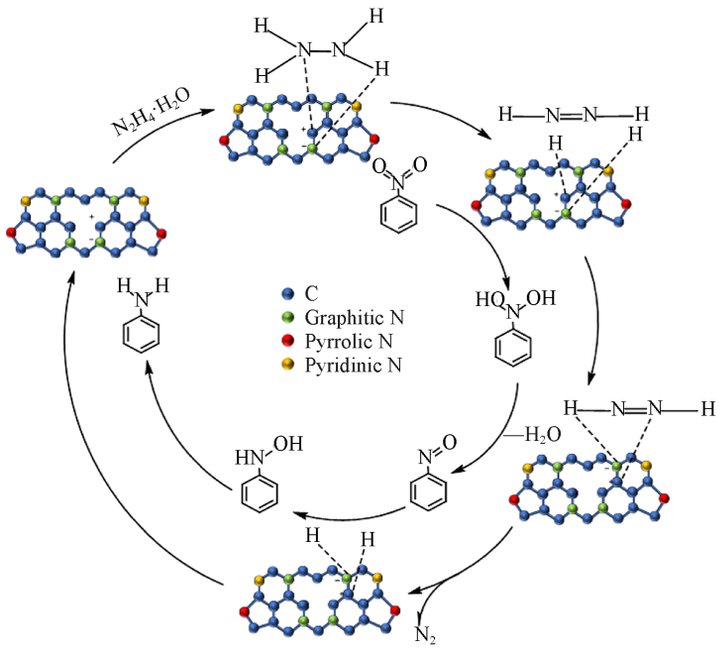


Fig. 8 Cycling experiments of MG-800 catalysted nitrobenzene hydrogenation reaction

2.4 反应机理

根据文献[23]报道的硝基苯加氢反应的催化机理, 结合本实验XPS分析结果, 提出了MG-*T*催化剂可能的催化机理. 如Scheme 2所示, 随着热解温度的升高, 催化剂中一部分吡啶氮和吡咯氮转化成石墨氮. 催化剂中电负性强的石墨氮优先与水合肼中的氢原子结合, 水合肼中的氮原子与石墨氮附近的石墨碳结合, 水合肼中的N—H键裂解后释放出的氢原子与石墨碳产生C—H键, 释放氢原子后的H—N═N—H进一步经历相同的催化循环, 形成的N_2, N—H^+和C—H^-会攻击吸附石墨氮原子周围的硝基苯中的—NO_2, 进行还原反应制得苯胺, 整个催化循环完成. 其中, MG-*T*中的石墨氮作为活性位点促进了硝基苯向苯胺的转化.



Scheme 2　Mechanism of MG-800 for catalytic synthesis of aniline

2.5　催化剂性能比较

将催化剂MG-800与文献[22,29~31]报道的其它类似催化剂的活性及循环次数进行了比较. 由表4可见, 在较高碳化温度下制备的催化剂NC-950具有较高的活性(表4中Entry 3); 催化剂CC-700, NCS-800和NC-700催化反应的产物收率可通过提高催化反应温度来提升(表4中Entries 2, 4和5). 催化剂MG-800与其它类似催化剂相比, 循环次数更多, 可循环使用至少9次, 是一种用于水合肼还原硝基苯制苯胺反应的可循环使用催化剂.

Table 4　Comparison with other similar catalysts

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature/℃	Time/h	Yield(%)	Cycle number	Ref.
1	MG-800	Ethanol	80	4	96	9	This work
2	CC-700	Ethanol	100	4	96	5	[29]
3	NC-950	Hexane	50	1	48.5	7	[30]
4	NCS-800	Hexane	90	5	99	5	[31]
5	NC-700	Ethanol	100	3.5	100	8	[22]

3　结　　论

研究了氮掺杂碳材料中氮物种与催化硝基苯加氢反应性能之间的关系. 以MCA为牺牲模板, 葡萄糖为碳源, 经焙烧碳化后合成了一系列氮掺杂碳材料MG-*T*, 用于多相催化硝基苯加氢还原制苯胺. 随着焙烧温度的升高, 催化剂中氮物种构型发生变化, 一部分吡啶N和吡咯N向石墨N转化, 促进了水合肼还原硝基苯向苯胺转化. 研究结果为进一步认识氮掺杂碳材料中氮物种构型与催化活性的关系, 开发低成本、环保及可循化使用的无金属高效芳烃加氢多相催化剂提供了设计思路.

感谢吉林化工学院分析测试中心在样品表征测试方面给予的支持.

参　考　文　献

[1] Yao R. Q., Li Y. Q., Zhang X., Zhao Y. M., Wang Y. H., Lang X. Y., Jiang Q., Tan H. Q., Li Y. G., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *471*, 144487
[2] Formenti D., Ferretti F., Scharnagl F. K., Beller M., *Chem. Rev.*, **2019**, *119*(4), 2611—2680
[3] Aljahdali M. S., Amin M. S., Mohamed R. M., *Mater. Res. Bull.*, **2018**, *99*, 161—167

[4] Wang X. T., Yang C. Y., Wang P. Z., Shen C., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *470*, 144195
[5] Lu A. Q., Xiang X. K., Lei M., Huang S. S., Liang B. B., Zhao S. Y., Zhu L. H., Tang H. Q., *J. Environ. Sci.*, **2023**, https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.10.010
[6] Song J. J., Huang Z. F., Pan L., Zou J. J., Zhang X. W., Wang L., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(11), 6594—6599
[7] Liu X. E., Dai L. M., *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*(11), 16064
[8] Liu J. Y., Yan X. D., Wang L. X., Kong L. M., Jian P. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *497*, 102—107
[9] Li R. S., Miao Z. P., Li J., Tian X. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220730(李瑞松, 苗政培, 李静, 田新龙. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220730)
[10] Luo S. C., Long Y., Liang K., Qin J. H., Qiao Y., Li J., Yang G. X., Ma J. T., *Green Chem.*, **2021**, *23*(21), 8545—8553
[11] Wang S. Y., Jing W., Chang J. W., Lu S. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220733(王斯阳, 敬稳, 常江伟, 卢思宇. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220733)
[12] Wan W. C., Zhao Y. G., Meng J., Allen C. S., Zhou Y., Patzke G. R., *Small*, **2023**, *20*(7), 2304663
[13] Zheng X. C., Chen S., Li J. Z., Wu H., Zhang C., Zhang D. Y., Chen X., Gao Y., He F., Hui L., Liu H. B., Jiu T. G., Wang N., Li G. X., Xu J. L., Xue Y. R., Huang C. S., Chen C. Y., Guo Y. B., Lu T. B., Wang D., Mao L. Q., Zhang J., Zhang Y., Chi L. F., Guo W. L., Bu X. H., Zhang H. J., Dai L. M., Zhao Y. L., Li Y. L., *ACS Nano*, **2023**, *17*(15), 14309—14346
[14] Fan M. Y., Long Y., Zhu Y. Y., Hu X. W., Dong Z. P., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2018**, *568*, 130—138
[15] Chen D., Wu L., Nie S. Y., Zhang P. F., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*(4), 105649
[16] Fiorio J. L., Garcia M. A. S., Gothe M. L., Galvan D., Troise P. C., Conte C. A., Vidinha P., Camargo P. H. C., Rossi L. M., *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, *481*, 215053
[17] Zhang H., Zhang C. F., Zhang Y. R., Cui P. L., Zhang Y. F., Wang L., Wang H. L., Gao Y. J., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *487*, 616—624
[18] Bide Y., Jahromi N. N., *Sci. Rep.*, **2023**, *13*(1), 1212
[19] Villora-Picó J. J., Gil-Muñoz G., Sepúlveda-Escribano A., Pastor-Blas M. M., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2024**, *53*, 490—502
[20] Xia Z. Y., Wang B. W., Li J. Y., Zhang F. Y., Chen L. G., Li Y., *New J. Chem.*, **2023**, *47*(12), 5621—5624
[21] Xiong W., Wang Z. N., He S. L., Hao F., Yang Y. Z., Lv Y., Zhang W. B., Liu P. L., Luo H. A., *Appl. Catal. B*, **2020**, *260*, 118105
[22] Hu X. W., Long Y., Fan M. Y., Yuan M., Zhao H., Ma J. T., Dong Z. P., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *244*, 25—35
[23] Ma Z. Y., Chen J., Chen M., Dong L. K., Mao W. W., Long Y., Ma J. T., *Mol. Catal.*, **2023**, *547*, 113372
[24] Gao W. X., Gao Y. P., Liu B., Kang J. N., Zhang Z. H., Zhang M., Zou Y. C., *RSC Adv.*, **2024**, *14*, 5055—5060
[25] Arrachart G., Carcel C., Trens P., Moreau J. J. E., Man M. W. C., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*(25), 6279—6288
[26] Qian Y. Q., Du P., Wu P., Cai C. X., Gervasio D. F., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(18), 9884—9896
[27] He B., Liu F. J., Yan S. K., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(34), 18064—18070
[28] Lu X. Y., Wang D., Ge L. P., Xiao L. H., Zhang H. Y., Liu L. L., Zhang J. Q., An M. Z., Yang P. X., *New J. Chem.*, **2018**, *42*(24), 19665—19670
[29] Gao W. X., Xing S. Y., Lv J. Q., Xie H., Lou D. W., Wang J. S., Zhang Z. Z., *Preparation of a Nitrogen-doped Carbon Nanomaterial and Its Application in Nitrobenzene Hydrogenation Reaction*, CN 112138698B, 2021-03-16(高文秀, 邢树宇, 吕杰琼, 谢晖, 娄大伟, 王集思, 张志会. 一种氮掺杂碳纳米材料的制备方法及其在硝基苯加氢反应中的应用, CN 112138698B, 2021-03-16)
[30] Liao C. J., Liu B., Chi Q., Zhang Z. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(51), 44421—44429
[31] Thomball P. R., Rao K. M., Zo S. M., Narayanan K. B., Thombal R. S., Han S. S., *Catal. Lett.*, **2021**, *152*(2), 538—546

(Ed.: L, W, K)