

多孔碳负载 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 双相催化剂的制备及应用

宋官龙, 张瑞凯, 黄子健, 苗强, 李其明*, 李芳

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁省石油化工重点实验室, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以硝酸铜和均苯三甲酸为原料, 采用溶剂热合成法制备了金属有机框架材料 (Cu-BTC), 将其在氮气和空气气氛下焙烧制备了多孔碳负载的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 催化剂 Cu-BTC-1 和 Cu-BTC-2, 并考察了其对硝基苯酚催化还原中的催化性能。对 Cu-BTC-1 和 Cu-BTC-2 进行了 XRD, SEM, TEM 和 BET 表征。XRD 表征结果表明: 在氮气气氛中焙烧 Cu-BTC 可得到多孔碳负载的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 双相纳米晶材料。SEM 和 TEM 结果表明: 相对于 Cu-BTC-2 催化剂, Cu-BTC-1 双相粒子粒径较小, 介于 10~30 nm 之间, 比表面积较高, 达 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。对硝基苯酚催化还原实验结果表明: 与 Cu-BTC-2 (表观速率系数 $k_{\text{app}}=0.0067 \text{ s}^{-1}$) 相比, Cu-BTC-1 在对硝基苯酚的还原中具有更高的催化活性 ($k_{\text{app}}=0.0108 \text{ s}^{-1}$)。

关键词: 水热合成; 焙烧; 双相催化剂; 催化; 对硝基苯酚

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 06-0982-05

Preparation and Application of Porous Carbon-supported $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ Dual-phase Catalyst

SONG Guan-long, ZHANG Rui-kai, HUANG Zi-jian, MIAO Qiang, LI Qi-ming*, LI Fang

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: Cu-BTC metal organic frameworks were prepared by solvothermal method using copper nitrate and trimesic acid as raw materials. Then, porous carbon-supported $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ dual phase catalyst (Cu-BTC-1) and Cu-BTC-2, can be obtained by calcining Cu-BTC precursor under nitrogen and air atmosphere, respectively. Meanwhile, the catalytic performance of Cu-BTC-1 and Cu-BTC-2 in *p*-nitrophenol reduction were investigated. XRD measurement indicated that porous carbon supported $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ dual phase nanocrystals (Cu-BTC-1) could be obtained by calcinating Cu-BTC precursor in nitrogen atmosphere. SEM and TEM images showed that Cu-BTC-1 exhibits smaller crystal particles ranging from 10 to 30 nm and higher specific surface area up to $200 \text{ m}^2/\text{g}$ compared with Cu-BTC-2 sample. The experimental results on *p*-nitrophenol catalytic reduction indicated that Cu-BTC-1 catalyst possesses much higher catalytic activity ($k_{\text{app}}=0.0108 \text{ s}^{-1}$) compared with the Cu-BTC-2 ($k_{\text{app}}=0.0067 \text{ s}^{-1}$).

Key words: hydrothermal synthesis; calcination; dual-phase catalyst; catalysis; *p*-nitrophenol

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (21703091)

对氨基苯酚(简称 PAP)是一种广泛应用的精细化工中间体^[1-3], 可用于生产扑热息痛、扑炎痛和安妥明等药品, 也可应用于生产各种硫化、酸性或者毛皮染料。通过催化还原法制备对氨基苯酚是一条非常重要的路径^[4-6], 因此需要一种用量少、活性高、稳定性好的催化剂^[7]。虽然贵金属催化剂如 Pt、Pd、

Rh 等在对硝基苯酚还原中具有很高的催化活性, 但昂贵的成本限制了其大规模应用, 因此廉价过渡金属催化剂逐步引起了人们的重视。但是研究发现, 过渡金属催化剂的本征催化活性在对硝基苯酚还原反应中明显低于贵金属, 因此如何提高过渡金属催化剂的催化活性成为目前的研究热点。

研究表明, 铜基催化剂在对硝基苯酚还原中具有催化活性, 但并不高。铜基催化剂在不同合成气氛中会在 CuO、Cu₂O 和 Cu 之间相互转化, 在特定条件下会形成 CuO、Cu₂O 和 Cu 的异质结^[8]。铜基复合催化剂不同相晶粒之间的裸露异质结具有较高的催化活性, 特别是随着铜基复相催化剂粒子尺寸的减小, 异质结暴露密度呈指数级增加, 同时不同粒子相的协同效应也会加强。铜基复合多相催化剂虽然催化活性较高, 但是纳米粒子极易团聚, 同时催化剂中的 Cu₂O 和 Cu 在空气气氛中极易氧化^[9]。例如: 周波^[10]等以硝酸铜为前驱体, 通过逐步水热法合成了花状 Cu₂O/Cu 复合纳米材料, 但是没有利用载体负载, 其稳定性亟待提高。杨彩凤^[11]等通过水热法制备了泡沫镍负载的 Cu/CuO 复合材料, 但是制备工艺较复杂, 也没有相关稳定性考察。多孔碳载体具有高比表面积和导电性, 当把铜基复合多相催化剂活性组分负载到多孔碳载体上会显著提高其分散度, 同时导电性的多孔碳壳层也会有效抑制铜基活性相粒子的过度氧化, 因此, 多孔碳负载的铜基纳米催化剂具有良好的应用前景^[12]。

本文通过溶剂热合成和气氛焙烧法制备了一种多孔碳负载的 Cu₂O/Cu 双相催化剂, 目的在于通过焙烧 Cu-BTC 金属有机框架前驱体获得多孔碳载体, 并基于该多孔碳载体为 Cu₂O、Cu 双相粒子的分散提供有利场所, 本文还系统研究了多孔碳载体上的 Cu₂O/Cu 双相粒子对催化剂催化活性的影响。以期为提高铜基催化剂在对硝基苯酚还原中的活性和稳定性提供新的思路和理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂

Cu(NO₃)₂·3H₂O、无水乙醇、DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 均苯三甲酸, 分析纯, 上海阿拉丁生物科技有限公司; 对硝基苯酚、硼氢化钠, 分析纯, 上海思域化工科技有限公司; 实验用水为蒸馏水。

1.2 催化剂的制备

称取 1.21 g (5 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 0.38 g (1.8 mmol) 均苯三甲酸溶解到 10 mL 无水乙醇和 40 mL 有机溶剂 DMF 中, 充分溶解得到蓝色透明溶液; 将该蓝色溶液密封于容积为 60 mL 的水热釜中, 放入烘箱内在 100 °C 反应 24 h; 反应结束后, 水热反应釜在烘箱内缓慢降至室温, 过滤出的沉淀产物用无水乙醇清洗 3 次, 然后在真空干燥箱内 120 °C 烘干 8 h, 即得 Cu-BTC 金属有机框架材料。将 Cu-BTC 粉体材料置入管式加热炉中, 通入 80 mL/min 的氮气气流, 以 2 °C/min 的升温速率从室温升至

500 °C, 然后 500 °C 保温 5 h, 最后自然降到室温, 记为 Cu-BTC-1, 升降温全程用氮气保护。空气气氛焙烧 Cu-BTC 升降温过程与前述一致, 只是不通入氮气, 在空气中自然焙烧, 记为 Cu-BTC-2。

1.3 催化剂表征

XRD 表征采用日本理学公司 D/max RB 型 X 射线衍射仪对催化剂进行物相分析, 条件为: CuK_α 辐射($\lambda=0.15418$ nm), 管压: 40 kV, 管流: 30 mA, 使用连续扫描方式, 步长 0.02°, 扫描速率 6(°)/min。

采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 FEG 型扫描电镜对催化剂的微观形貌分别进行观察。

采用上海精科公司生产的 L5s 型紫外-可见分光光度计对催化剂的催化性能进行考察。

1.4 对硝基苯酚的催化还原

对硝基苯酚催化还原实验具体操作参照文献 [13] 方法, 其中, 催化剂加入量为 5×10^{-5} g, 对硝基苯酚的初始浓度为 1.5185×10^{-4} mol/L。根据浓度变化按下式计算转化率:

$$\text{转化率}/\% = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100$$

式中: c_0 为对硝基苯酚的初始浓度; c_t 为反应结束后对硝基苯酚的浓度, 单位均为 mol/L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂晶相结构表征

不同催化剂的 XRD 测试结果见图 1。

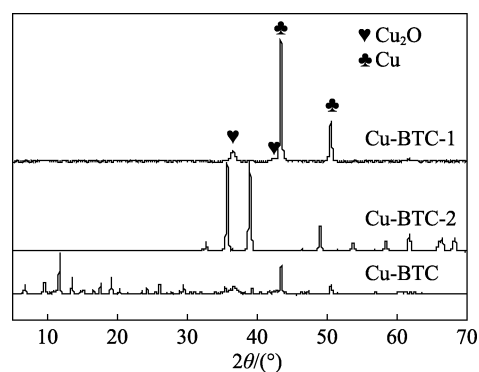


图 1 不同条件制备的铜基催化剂 XRD 图

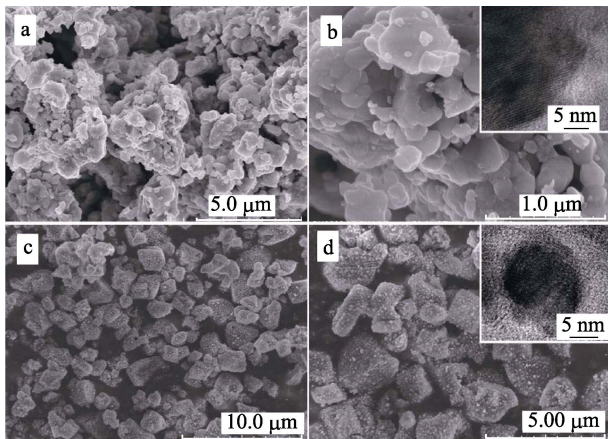
Fig. 1 XRD patterns of copper-based catalysts under different synthesis conditions

Cu-BTC 金属有机框架前驱体材料通过溶剂热法制备, 在高温高压的 DMF 溶剂中均苯三甲酸的 3 个羧基会与铜离子进行配位自组装构建 Cu-BTC^[14]。如图 1 所示, 实验合成的 Cu-BTC 金属有机框架材料特征衍射峰与文献完全一致^[15]。Cu-BTC-2 谱图中位于 32.78°, 35.51°, 38.83°, 48.87°, 53.42°, 58.21°, 62.03°, 67.13° 的特征衍射峰归属于 CuO 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面, 说明在空气气氛中焙烧 Cu-BTC 只能

得到 CuO 单一相。Cu-BTC-1 谱图中的 37.05°, 42.25° 衍射峰归属于 Cu₂O 的 (111) 和 (200) 晶面, 而 43.86°, 50.62° 的特征衍射峰则归属于单质 Cu 的 (111) 和 (200) 晶面, 表明在氮气气氛中可以得到 Cu₂O/Cu 双相纳米催化剂材料。因此, 只有在氮气气氛下焙烧 Cu-BTC 才可以制备出 Cu₂O/Cu 双相纳米材料, 而在空气中 Cu-BTC 中的铜离子则完全氧化为 CuO 相。

2.2 催化剂的 SEM、BET 和 EDX 元素分析

对不同条件下制备的纳米 Cu₂O/Cu 催化剂用电子扫描显微镜和透射电镜进行了表征, 见图 2。



a、b—Cu-BTC-2, 内插图为 Cu-BTC-2 晶格的 TEM 图; c、d—Cu-BTC-1, 内插图为 Cu-BTC-1 晶格的 TEM 图

图 2 不同条件下制备的 Cu₂O/Cu 催化剂的 SEM 与 TEM 照片

Fig. 2 SEM and TEM images of Cu₂O/Cu catalysts prepared under different conditions

如图 2a、b 所示, Cu-BTC-2 催化剂由大量的细小 CuO 颗粒构成, 其粒径较大, 大约在 200~500 nm, 这些 CuO 晶粒紧密地团聚在一起。从图 2c、d 中可以明显看到 Cu-BTC-1 催化剂的碳骨架保持了 MOF 材料原有的多面体外观 (粒子尺寸大约为 1~2 μm), 催化剂中的 Cu₂O/Cu 双相纳米晶粒高度分散于规则碳骨架表面和内部, 其颗粒大小比较均匀, 其粒径尺寸在 10~30 nm 左右 (见图 2d 内插图), 其粒径尺寸明显小于 Cu-BTC-2 催化剂, 这是由于多孔碳骨架的存在可以有效限制铜离子在高温条件下移动与团聚。由图 2b、d 可以看出 Cu-BTC-1 具有两相结构, 并且由于碳骨架阻隔作用, Cu₂O/Cu 晶粒尺寸明显小于 Cu-BTC-2 催化剂中的 CuO 晶粒。实验结果说明, 与 Cu-BTC-2 相比较, Cu-BTC-1 催化剂具有更小的粒径和分散度。

Cu-BTC-1 的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 3。

如图 3 所示, Cu-BTC-1 催化剂的比表面积较高, BET 数据分析结果约为 200 m²/g, 并且具有一

些介孔存在, 这些介孔非常有利于反应物或产物分子的扩散。而 Cu-BTC-2 由于缺乏碳载体支撑, 比表面积只有 0.6 m²/g。

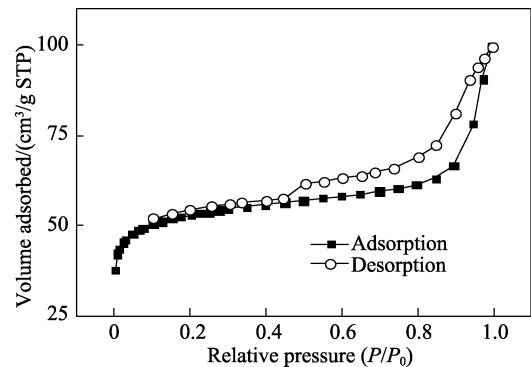


图 3 Cu-BTC-1 催化剂的吸附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption isotherms of Cu-BTC-1 catalyst

Cu-BTC-1 和 Cu-BTC-2 催化剂的 EDX 局部元素分析结果见表 1。

表 1 催化剂样品的 SEM-EDX 元素分析

Table 1 SEM-EDX elemental analysis of the catalysts

样品	w(Cu)/%	w(C)/%	w(O)/%
Cu-BTC-1	35.11	49.57	15.32
Cu-BTC-2	75.82	8.12	16.06

从表 1 可以看出 Cu-BTC-1 催化剂样品主要含有 Cu、O 和 C 3 种元素, 大量的 C 元素主要源于 Cu-BTC 材料中大量有机配体在惰性气氛的炭化 [w(C)=49.57%]。EDX 元素分析表明, 在氮气气氛条件下可以制备出多孔碳负载型 Cu₂O/Cu 双相催化剂, 而 Cu-BTC-2 催化剂中原 Cu-BTC 前驱体框架材料有机配体中的 C 元素完全氧化为 CO₂, 因此其铜含量很高 [w(Cu)=75.82%]。

2.3 不同催化剂在对硝基苯酚还原中的催化性能

不同催化剂催化作用下对硝基苯酚浓度随反应时间的变化曲线见图 4。

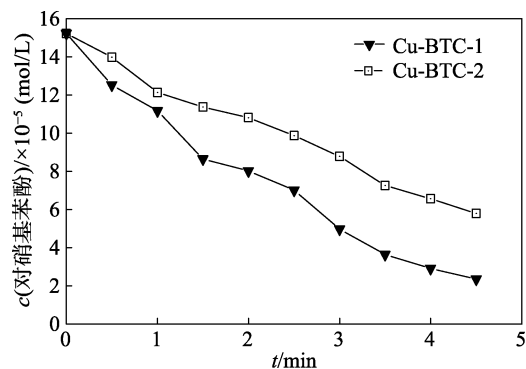


图 4 不同催化剂在对硝基苯酚还原中的催化活性

Fig. 4 Catalytic activity of copper-based catalysts prepared under different conditions

从图 4 可以看出, Cu-BTC-1 和 Cu-BTC-2 都可以催化还原对硝基苯酚, 但是 Cu-BTC-1 双相 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 催化剂比 Cu-BTC-2 单相 CuO 催化剂具有更高的催化活性。Cu-BTC-1 催化反应中, 4.5 min 时对硝基苯酚浓度降为 $2.3537 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 其转化率约为 84.5%, 而 Cu-BTC-2 只能转化 61.9% 的对硝基苯酚, 催化实验表明多孔碳负载的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 双相复合催化剂(Cu-BTC-1)具有更高的催化活性。

2.4 不同催化剂还原对硝基苯酚的催化活性、反应动力学和循环稳定性

两种催化剂催化还原对硝基苯酚的活性和动力学曲线见图 5。

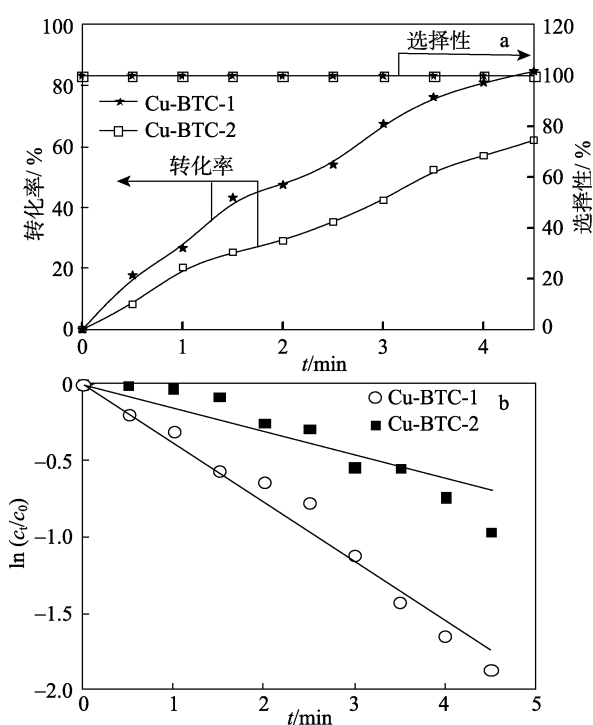


图 5 不同条件制备催化剂还原对硝基苯酚的催化活性和动力学曲线

Fig. 5 Catalytic activity and kinetic curves of *p*-nitrophenol reduction over catalysts under different conditions

如图 5a 所示, 即使 Cu-BTC-1 和 Cu-BTC-2 两种催化剂的催化选择性均为 100%, 但是 Cu-BTC-1 催化剂可以获得更高的对硝基苯酚转化率。图 5b 表明, 基于 Cu-BTC-1 和 Cu-BTC-2 两种催化剂的对硝基苯酚还原动力学曲线均呈一级反应动力学特征, 并且从动力学曲线也可以明显看出, 多孔碳负载的 Cu-BTC-1 双相催化剂 (表观速率系数 $k_{\text{app}} = 0.0108 \text{ s}^{-1}$) 对对硝基苯酚的还原效果明显好于 Cu-BTC-2 单相催化剂 (表观速率系数 $k_{\text{app}} = 0.0067 \text{ s}^{-1}$)。通过转化率考察和反应动力学分析表明, 相对于 Cu-BTC-2 催化剂, 在氮气气氛中制备的 Cu-BTC-1 双相 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 催化剂具有更好的催化性能, 这和前面的 XRD、SEM、BET 分析结果一致。

Cu-BTC-1 和 Cu-BTC-2 两种催化剂的循环稳定性对比柱状图见图 6 (反应时间均为 4.5 min)。其中, 初次使用的 Cu-BTC-1 催化剂对硝基苯酚转化率为 84.5%, 同样反应条件下基于 Cu-BTC-2 催化剂对硝基苯酚转化率为 61.9%。

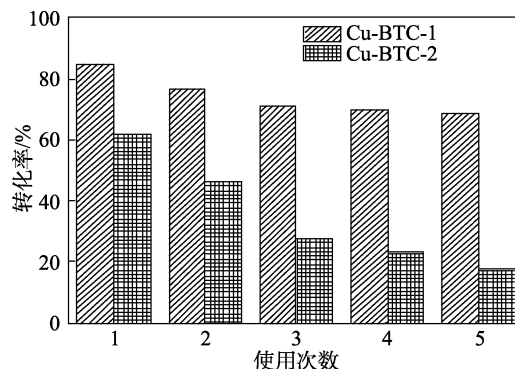


图 6 两种催化剂的循环稳定性
Fig. 6 Recycling stability of two catalysts

从图 6 中可以看出, 两种催化剂随着循环次数的增加, 对硝基苯酚转化率都会出现下降, 但是 Cu-BTC-1 双相催化剂活性下降速率明显低于 Cu-BTC-2 催化剂, 并且在第 4 次和第 5 次使用中趋于稳定 (转化率约为 70%), 而 Cu-BTC-2 催化剂的转化率则低于 30%。这是由于氮气气氛中制备 Cu-BTC-1 双相催化剂具有多孔碳载体, 该多孔碳载体除了可以提高催化剂活性相的分散度以外, 还可以保护 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 双相活性中心不被吸附毒化, 因此, Cu-BTC-1 催化剂的稳定性较 Cu-BTC-2 催化剂有所提高。

3 结论

结合溶剂热法和气氛焙烧法成功制备了多孔碳负载的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 双相催化剂, 该催化剂在对硝基苯酚催化还原中展现了优异的催化性能。

(1) XRD 表征表明, 在空气气氛中焙烧金属有机框架材料 Cu-BTC 只能得到无载体的 CuO 单相催化剂(Cu-BTC-2), 而在氮气气氛中则可以得到多孔碳负载的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 双相催化剂(Cu-BTC-1)。

(2) 通过扫描电镜对比了不同条件下制备的铜基催化剂的微观形貌, 相对于空气气氛中制备的 Cu-BTC-2 催化剂 (200~500 nm), 氮气气氛中制备的 Cu-BTC-1 催化剂具有更小的粒径 (10~30 nm), 且高度分散于多孔碳载体 (约 $200 \text{ m}^2/\text{g}$) 内外表面。

(3) 催化还原对硝基苯酚的实验结果表明, 新鲜制备的 Cu-BTC-1 催化剂对硝基苯酚转化率为 84.5%, 同样反应条件下 Cu-BTC-2 催化剂仅为 61.9%, 并且多孔碳负载的 Cu-BTC-1 催化剂在 5 次循环后仍然保持 70% 的初始活性, 而 Cu-BTC-2 催

化剂则催化转化率迅速降低为 30%。

因此, 通过 Cu-BTC 金属有机框架材料可以一步制备出高活性和较高稳定性的碳负载双铜基催化剂, 该研究具有较高的经济价值和理论意义。

参考文献:

- [1] Wang Haitang (王海棠), Zhu Yinhua (朱银华), Yang Zhuhong (杨祝红), *et al.* P-nitrophenol hydrogenation over a novel Ni/TiO₂ catalyst[J]. *Chin J Catal (催化学报)*, 2009, 30(5): 414-420.
 - [2] Yang P, Xu A D, Xia J, *et al.* Facile synthesis of highly catalytic activity Ni-Co-Pd-P composite for reduction of the p-Nitrophenol[J]. *Appl Catal A*, 2014, 470(2): 89-96.
 - [3] Gao Lili (高丽丽), Ya Senjiang (亚森江), Ku Nahong (库那洪), *et al.* Measurement of p-nitrophenol with normalizationally modified UV-vis spectrum methodology in wide pH range wastewater[J]. *Environ Sci Tech (环境科学与技术)*, 2011, 34(2): 111-114.
 - [4] Fang Y, Wang E. Simple and direct synthesis of oxygenous carbon supported palladium nanoparticles with high catalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5): 1843-1848.
 - [5] Khodaveisi J, Dadfarnia S, Haji Shabani A M, *et al.* Artificial neural network assisted kinetic spectrophotometric technique for simultaneous determination of paracetamol and p-aminophenol in pharmaceutical samples using localized surface plasmon resonance band of silver nanoparticles[J]. *Spectrochim Acta, Part A*: 2015, 138(2): 474-480.
 - [6] Yu Huanhuan (余焕焕), Liu Fang (刘芳), Wang Shiqi (王士琦), *et al.* Preparation and characterization of silver-based montmorillonite nanocomposites and catalytic activity for 4-nitrophenol reduction [J]. *J Chin Ceram Soc (硅酸盐学报)*, 2013, 41(11): 1581-1587.
 - [7] Zhao L, Zhang H, Xing Y, *et al.* Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method[J]. *J Solid State Chem*, 2008, 181(2): 245-252.
 - [8] Kongarapu R J, Mahamallik P, Pal A. Surfactant modification of chitosan hydrogel beads for Ni@NiO core-shell nanoparticles formation and its catalysis to 4-nitrophenol reduction [J]. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5(2): 1321-1329.
 - [9] You J G, Shanmugam C, Liu Y W, *et al.* Boosting catalytic activity of metal nanoparticles for 4-nitrophenol reduction: Modification of metal nanoparticles with poly(diallyldimethylammonium chloride) [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 324(2): 420-427.
 - [10] Zhou Bo (周波), Liu Zhiguo (刘志国), Wang Hongxia (王红霞), *et al.* Hydrothermal preparation and visible photocatalytic activity of flower-like Cu₂O/Cu nanocomposites[J]. *Acta Phys Chim Sin(物理化学学报)*, 2009, 29(9): 1841-1846.
 - [11] Yang Caifeng (杨彩凤), Qin Lirong (秦丽蓉), Zhao Jianwei (赵建伟), *et al.* Synthesis of Ni-foam-modified Cu/CuO micro/nanostructures and their application in AA detection[J]. *J Southwest Univ (西南大学学报)*, 2015, 37(5): 112-117.
 - [12] Krishna R, Fernandes D M, Ventura J, *et al.* Novel synthesis of highly catalytic active Cu@Ni/RGO nanocomposite for efficient hydrogenation of 4-nitrophenol organic pollutant[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(27): 11608-11615.
 - [13] Zhao S D, Li Q M, Li F, *et al.* Synthesis of spinel CuCo₂O₄ nanoparticles and its application in p-nitrophenol reduction[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2017, 81(2): 544-555.
 - [14] You Jiayong (游佳勇), Zhang Tianyong (张天水), Liu Yanfeng (刘艳凤), *et al.* Rapid synthesis of metal-organic framework HKUST-1[J]. *J Chem Eng Chin Univ (高校化学工程学报)*, 2015, 29(5): 1126-1132.
 - [15] Abdelhameed R M, Emam H E, João Rocha J, *et al.* Cu-BTC metal-organic framework natural fabric composites for fuel purification[J]. *Fuel Process Technol*, 2017, 159(5): 306-312.
- (上接第 973 页)
- [8] Chen Y Y, Lo H F, Wang T F, *et al.* Enzymatic synthesis of γ -l-glutamyl-S-allyl-L-cysteine, a naturally occurring organosulfur compound from garlic, by *Bacillus licheniformis* γ -glutamyltranspeptidase [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2015, 75 (7): 18-24.
 - [9] Meng C C, Yi H L, Chen Y Y, *et al.* γ -Glutamyl transpeptidase architecture: Effect of extra sequence deletion on autoprocessing, structure and stability of the protein from *Bacillus licheniformis*[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 2014, 1844(12): 2290-2297.
 - [10] Frederik W, Sebastian G, Vera O, *et al.* *Corynebacterium glutamicum* ggtB encodes a functional γ -glutamyl transpeptidase with γ -glutamyl dipeptide synthetic and hydrolytic activity[J]. *Journal of Biotechnology*, 2016, 232(20): 99-109.
 - [11] Andrea P, Meng C C, Chen Y Y, *et al.* The maturation mechanism of γ -glutamyl transpeptidases: Insights from the crystal structure of a precursor mimic of the enzyme from *Bacillus licheniformis* and from site-directed mutagenesis studies [J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2016, 1864(2): 195-203.
 - [12] Liu Yang (刘洋), Li Song (李颂), Wang Chunling (王春玲). Progress in the research of L-theanine health benefits[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2016, 37(17): 211-214.
 - [13] Gu Jiping (谷记平), Yuan Haibo (袁海波), Zhao Shujuan (赵娟娟). Research progress on preparation and bioactivity of L-theanine[J]. *China Tea Processing (中国茶叶加工)*, 2014, (4): 38-42,13.
 - [14] Zhao Yan, Zhao Baolu. The neuroprotective effect of L-theanine and its inhibition on nicotine dependence[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(31): 4014-4019.
 - [15] Wang Weiwei (王玮玮), Tang Liang (唐亮), Zhou Wenlong (周文龙), *et al.* Progress in the biosynthesis and metabolism of glutathione[J]. *China Biotechnology (中国生物工程杂志)*, 2014, 34(7): 89-95.
 - [16] Bu Yu (卜宇), Liu Hong (刘虹), Xiao Yan (肖艳), *et al.* Synthesis, characterization and optimization of isopropyl-L-glutamine[J]. *Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition (华东理工大学学报:自然科学版)*, 2013, 39(6): 660-664.
- (上接第 981 页)
- [11] Zu Yuangang (祖元刚), Hu Yan (胡艳), Jiang Shougang (姜守刚). Extraction and anti-inflammatory of Korean pine polyphenol[J]. *Bulletin of Botanical Research (植物研究)*, 2016, 36(4): 634-640.
 - [12] Ebrahimzadeh M A, Nabavi S M, Nabavi S F, *et al.* Antioxidant and free radical scavenging activity of *H. officinalis* L. Var. *angustifolius*, *V. odorata*, *B. hyrcana* and *C. speciosum*[J]. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, 2010, 23(1): 29-34.
 - [13] Bi Shufeng (毕淑峰), Zhang Lingjie (张铃杰), Gao Hui (高慧), *et al.* Chemical constituents and antioxidant activities *in vitro* of essential oils from *Osmanthus fragrans fragrans*[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2014, 30(6): 238-243, 145.
 - [14] Wang Zongcheng (王宗成), Jiang Yuren (蒋玉仁), Liu Xiaowen (刘小文), *et al.* Optimization of extraction of total flavonoids from *Zingiber officinale* roscoe stem and leaves using response surface methodology and evaluation of its antioxidant activity[J]. *Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发)*, 2015, 27(9): 1582-1588.
 - [15] Wu Hao (兀浩). Study on the extraction of dioscin with the surfactant and its hydrolysis process from *Dioscorea Zingiberensis* C. H. wright[D]. Xian: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2013.
 - [16] Yang Huan (杨欢), Yan Zhinong (闫志农), Lu Xiaoli (卢晓黎). Surfactant assistant ultrasonic extraction of flavonoids from peanut [J]. *China Oils and Fats (中国油脂)*, 2012, 32(12): 57-60.
 - [17] Yu Yali (于亚莉), Gao Feng (高峰), Liu Jingbo (刘静波), *et al.* Extraction of polyphenol from husk of earthnut by ultrasound[J]. *Food Science (食品科学)*, 2007, 28(1): 257-260.
 - [18] Tang Haoguo (唐浩国). Study on flavanoids[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2008:53.
 - [19] Prakash M J, Manikandan S, Mekala V. Modeling and optimization of betalain extraction from *Opuntia ficus-indica* using Box-Behnken design with desirability function[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 49(8): 304-311.
 - [20] Yu Shankai (于善凯), Zhang Ying (张英). Comparison of varieties of *Chrysanthemum* phenolic contents and free radical-scavenging capacity [J]. *Food Science (食品科学)*, 2001, 22(4): 84-87.