



Semnan University



Research Article

Oxidation of Benzyl Alcohol over Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Spheres

Siyavash Kazemi Movahed*^{ORCID}, Parvin Jafari^{ORCID}

Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 3/Jul/2023

Revised: 27/Dec/2023

Accepted: 18/Aug/2024

Keywords:

Nitrogen doped Carbon, Mesoporous, Oxidation, Benzyl alcohol

ABSTRACT

In this study, the oxidation of benzyl alcohols to aldehydes using nitrogen-doped mesoporous carbon spheres as a heterogeneous catalyst was investigated for the first time. Initially, Stöber method was used to synthesize silicate-polyaminophenol-formaldehyde structures using tetraethyl orthosilicate, 3-aminophenol, and ethylene diamine as silica templates, carbon precursors, and regulators, respectively, in an aqueous-ethanol medium with ammonia as a catalyst. The synthesized structure transformed into N-doped carbon-silica structure during annealing under inert gas. N-doped mesoporous carbon spheres were formed after etching the silica network with sodium hydroxide. The amount of nitrogen loading was determined by elemental analysis, and its amount was determined to be 8.00 wt%. The surface area determined by nitrogen adsorption and desorption analysis is 1186 m²g⁻¹. Based on FE-SEM images, the average particle size is about 300 nm. Aqueous benzyl alcohol oxidation was carried out using the synthesized catalyst to investigate its catalytic activity. A study has been conducted to assess the effects of temperature, time, oxidant type, and catalyst amount on reaction yield as well as catalyst recycling potential. The synthesized catalyst shows remarkable catalytic performance for benzyl alcohol oxidation, achieving high yield (over 88% within 6 h) and selectivity (99%). The catalytic activity did not change significantly after four recycling cycles.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.31121.2187>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*Corresponding author: Assistant Professor of Organic Chemistry. E-mail address: skazemi@iut.ac.ir

How to cite this article: Kazemi Movahed, S., & Jafari, P. (2024). Oxidation of Benzyl Alcohol over Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Spheres. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 151-168. (in Persian)

اکسایش بنزین الکل بر روی کره‌های کربنی مزوحفره دوپ شده با نیتروژن

سیاوش کاظمی موحد*، پروین جعفری
دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۴/۱۲	برای اولین بار در این پژوهش از کره‌های کربنی مزوحفره دوپ شده با نیتروژن به عنوان کاتالیزگر ناهمگن برای اکسایش بنزین الکل‌ها به آلدئیدها استفاده شد. در ابتدا ساختارهای سیلیکاتی-پلی آمینوفنول-فرمالدئید با استفاده از تترااتیل ارتو سیلیکات، ۳-آمینوفنول، فرمالدئید و اتیلن دی آمین به ترتیب به عنوان پیش ساز قالب سیلیکاتی، منابع کربنی و عامل نظم دهی به ساختار در محیط آبی-اتانولی در حضور آمونیاک به عنوان کاتالیزگر سنتز شدند. سپس ساختارهای سنتز شده با استفاده از فرایند آنبیله کردن تحت جو گاز بی اثر، به ساختارهای سیلیکاتی-کربن دوپ شده با نیتروژن تبدیل شدند. در نهایت زدایش شبکه سیلیکاتی با محلول سدیم هیدروکسید، منجر به تشکیل ساختارهای کروی کربنی مزوحفره دوپ شده با نیتروژن شد. مقدار بارگذاری نیتروژن بر روی بستر بوسیله آنالیز عنصری، ۸/۰۰ درصد وزنی تعیین شد. مساحت سطحی بدست آمده از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن ساختار سنتز شده برابر با $1186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و متوسط اندازه ذرات کاتالیزگر براساس تصویر FE-SEM، حدود ۳۰۰ نانومتر است. فعالیت کاتالیزوری ساختار سنتز شده در اکسایش بنزین الکل به بنزآلدئید در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهایی مانند: دما، زمان، نوع اکسنده و مقدار کاتالیزگر بر بهره واکنش و قابلیت بازیافت کاتالیزگر مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزگر سنتز شده، کارائی کاتالیزوری مناسبی در اکسایش بنزین الکل با بهره بالا (۸۸٪ طی مدت ۶ ساعت) و گزینش پذیری ۹۹٪ را از خود نشان داد. فعالیت کاتالیزوری پس از چهار بار استفاده مجدد، تغییر مشهودی نکرد.
کلیمات کلیدی: کربن دوپ شده با نیتروژن، مزوحفره، اکسایش، بنزین الکل.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.31121.2187>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

یکی از واکنش‌های آلی بسیار مهم در سنتز مواد شیمیایی و حدواسطها، اکسایش انتخابی الکل‌ها به آلدئیدها و یا کتون‌های مربوطه است. در طی چندین دهه گذشته، این تبدیل گروه عاملی، عموماً با استفاده از مقادیر استوکیومتری از اکسندهای خطرناک (مانند: CrO_3 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ و SeO_2) و یا کاتالیزگرهای برپایه فلزات نجیب (مانند: طلا، پلاتین، روتینم و پالادیم) انجام شده است. این فرآیندهای شیمیایی از نظر اقتصادی و زیست محیطی با اصول شیمی سبز و توسعه پایدار در تضاد هستند، در نتیجه، تلاش‌های قابل توجهی برای توسعه سیستم‌های کاتالیزوری پایدار و با کارایی بالا و کاربردی انجام شده است [۷-۱]. بنابراین، برای دستیابی به یک مسیر پایدار و کارآمد، محققان کاتالیزگرهای مبتنی بر کربن عاری از فلز را برای این واکنش را معرفی کرده‌اند [۸؛ ۹].

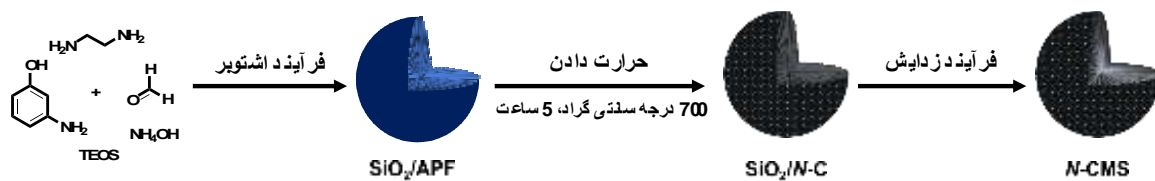
دوپ کردن هترواتم‌ها مانند نیتروژن در چارچوب مواد کربنی، می‌تواند خواص فیزیکی و شیمیایی از جمله ویژگی‌های الکترونیکی این مواد را تنظیم و تعدیل کنند [۱۰]. این تغییرات منجر به استفاده از آنها به عنوان معادل‌های گونه‌های فلزی و یا حتی به عنوان جایگزین‌های مناسب برای کاتالیزگرهای فلزی، می‌شود. اتم نیتروژن به سه دلیل، یک انتخاب مناسب به عنوان یک عنصر دوپ شونده در چارچوب مواد کربنی است. در جدول تناوبی، نیتروژن در همسایگی با کربن قرار دارد، که با جایگزینی با آن، می‌توان تعداد کل الکترون‌های مواد کربنی را بسته به نوع دوپ شدن نیتروژن تنظیم کند. شعاع اتمی نیتروژن مشابه کربن است، بنابراین از عدم تطابق در شبکه گرافیتی جلوگیری می‌کند. همچنین دوپ شدن نیتروژن، منجر به تبدیل مواد کربنی به نیمه هادی‌های از نوع n -می‌شود [۱۱]. در نتیجه، مواد کربن دوپ شده با نیتروژن به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان، توجه علمی و فنی زیادی را به خود جلب کرده است. اتم‌های نیتروژن دوپ شده بر چگالی اسپین و توزیع بار در اتم‌های کربن اطراف خود تأثیر می‌گذارند و باعث ایجاد جایگاه‌های فعال‌سازی در ساختارهای گرافیتی می‌شود. این جایگاه‌های فعال‌شده می‌توانند به صورت مستقیم در فرآیندها کاتالیزوری، درگیر شوند [۱۲].

اخیراً از ساختارهای کربنی دوپ شده با نیتروژن به عنوان کاتالیزگر برای اکسایش الکل استفاده شده است. کربن فعال دوپ شده با نیتروژن، با میزان بارگذاری نیتروژن $3/2\%$ وزنی، به عنوان یک کاتالیزگر فعال در اکسایش هوازی الکل‌ها کائزوگه مانند بنزین الکل، سینامیل الکل و ۵- (هیدروکسی)-۲- فورالدهید بکار گرفته شد [۱۳]. نانولوله‌های کربنی دوپ شده با نیتروژن (N -CNTs) که با روش لایه نشانی بخار شیمیایی^۱ تهیه و برای اکسایش گزینشی بنزین الکل به بنزآلدئید، تحت شرایط واکنش ملایم در حضور اکسیژن مولکولی (O_2)، استفاده شدند [۱۴]. نتایج نشان داد که N -CNTها نسبت به هم‌تاهای بدون نیتروژن، فعالیت کاتالیزوری بسیار بالاتری را از خود نشان دادند. این افزایش فعالیت کاتالیزوری به اتم‌های نیتروژن غنی از الکترون در جایگاه‌های کربن گرافیتی نسبت داده شد. نانوالماس‌های باکی شکل دوپ شده با نیتروژن، با میزان بارگذاری نیتروژن $1/4\%$ اتمی، نیز به عنوان کاتالیزگر کارا برای اکسایش بنزین الکل‌ها در حضور اکسیژن مولکولی و یا ترت-بوتیل هیدروپروکسید به کار گرفته شد [۱۵]. نقش گونه‌های نیتروژن‌دار در واکنش اکسایش الکل با استفاده از کاتالیزگرهای مولکولی مدل هتروآروماتیک نیتروژن‌دار مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که گونه‌های نیتروژن پیریدینی، نقش مهمی در مکانیسم این واکنش ایفا می‌کند.

در چند دهه اخیر ساختارهای سیلکاتی مزوحفره، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. دلیل این امر را می‌توان به ویژگی‌های جذاب این نوع از مورفولوژی که شامل مساحت سطح ویژه بالای، گستردگی اندازه حفره‌های و پایداری مکانیکی و حرارتی بالا، نسبت داد [۱۶-۲۰]. این ساختارها امکان پراکندگی بیشتر و بهتر جایگاه‌های فعال را در کانال‌های خود فراهم می‌کند. با توجه

^a Chemical vapor deposition

به این ویژگی‌ها، در این مطالعه از ساختارهای سیلیکاتی مزو حفره به عنوان قالبی برای سنتز کره‌های کربن مزو حفره دوپ شده با نیتروژن استفاده شد. ساختار سیلیکاتی-پلی آمینوفنول-فرمالدئید (SiO_2/APF)، بوسیله روش اشتوبر، با استفاده از ماده‌های اولیه تترااتیل ارتو سیلیکات، ۳-آمینوفنول، فرمالدئید و اتیلن دی آمین به ترتیب به عنوان پیش ساز قالب سیلیکاتی، منابع کربنی نیتروژن دار و عامل نظم دهی به ساختار در محیط آبی-اتانولی در حضور آمونیاک، سنتز شد (شکل ۱). طی فرایند آنبیل شدن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد تحت جو نیتروژن، ساختار سنتز شده (SiO_2/APF) به ساختار سیلیکاتی-کربن دوپ شده با نیتروژن ($\text{SiO}_2/\text{N-C}$) تبدیل شد. زدایش شبکه سیلیکاتی با محلول سدیم هیدروکسید، منجر به تشکیل ساختارهای کروی کربنی مزو حفره دوپ شده با نیتروژن (N-CMS) شد.



شکل ۱- سنتز ساختارهای کروی کربنی مزو حفره دوپ شده با نیتروژن (N-CMS)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

۳-آمینوفنول (۹۹٪)، اتیلن دی آمین (۹۸٪)، تترااتیل اورتوسیلیکات (۹۹٪)، سدیم هیدروکسید (۹۷٪)، بنزیل الکل (۹۹٪) و ۱-بوتانول (۹۹٪) از شرکت مرک تهیه شده است. ۴-متیل بنزیل الکل (۹۸٪)، ۴-کلرو بنزیل الکل (۹۹٪)، ۴-متوکسی بنزیل الکل (۹۸٪)، ۱-فنیل اتانول (۹۷٪)، ۴-نیترو بنزیل الکل (۹۹٪) و دی فنیل متانول (۹۹٪) از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شده است. ۳-(هیدروکسی متیل) پیریدین (۹۸٪) و ۴-نیترو بنزیل الکل (۹۹٪) از شرکت آکروس تهیه شده است. طیف‌های FT-IR با استفاده از قرص‌های پتاسیم برمید در بازه 4000 تا 400 cm^{-1} و در دمای اتاق با دستگاه WQF-510A ثبت شدند. الگوهای پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه مدل Nano star U بدست آمدند. طیف رامان به وسیله دستگاه Bruker SENTERR(2009) با طول موج تهییج 785 nm ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بوسیله میکروسکوپ الکترونی Hitachi S-4160 گرفته شدند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری وسیله میکروسکوپ عبوری Philips CM-30 با ولتاژ شتاب دهنده 150 kV گرفته شدند. آنالیز عنصری بوسیله دستگاه Elementar Analysensysteme GmbH VarioEL انجام شد. کروماتوگرافی گازی بوسیله دستگاه GC ultra از شرکت Thermo با شناساگر FID و ستون مووین Rtx-1 انجام شد. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن بوسیله دستگاه آنالیز مساحت سطح BELSORP Mini II با گاز نیتروژن در دمای $77/3 \text{ K}$ جمع آوری شده است.

۲-۲- سنتز کره‌های سیلیکاتی آمینو فنول فرمالدئید (SiO₂/APF)

محلول اتانول (۱۰۰ میلی لیتر) و آب دوبار تقطیر (۲۰ میلی لیتر) درون یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و سپس محلول آمونیوم هیدروکسید (۲۸٪، ۳/۱۲ میلی لیتر) و اتیلن دی آمین (۰/۵ میلی لیتر) به آن اضافه و در دمای محیط به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی، همزده شد. ۳- آمینوفنول (۱ گرم) همراه با محلول فرمالدئید (۳۷٪، ۲ میلی لیتر) و تتراتیل اورتوسیلیکات (۵ میلی لیتر) به محلول فوق، اضافه و به مدت ۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. مخلوط سفید رنگ تولید شده با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی و با محلول آب و اتانول (۵۰:۵۰؛ حجمی: حجمی) شستشو و رسوب بدست آمده درون آن با دمای تقریبی ۶۵ درجه خشک شد [۲۱].

۲-۳- سنتز کره‌های سیلیکاتی-کربن دوپ شده با نیتروژن (SiO₂/N-C)

رسوب بدست آمده از مرحله قبل با استفاده از کوره تیوبی با برنامه‌ی دمایی شامل ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت با سرعت گرمادهی ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جو گاز نیتروژن، طی فرایند کربنی شدن، کربنی شد.

۲-۴- سنتز کره‌های کربنی مزوحفره دوپ شده با نیتروژن (N-CMS)

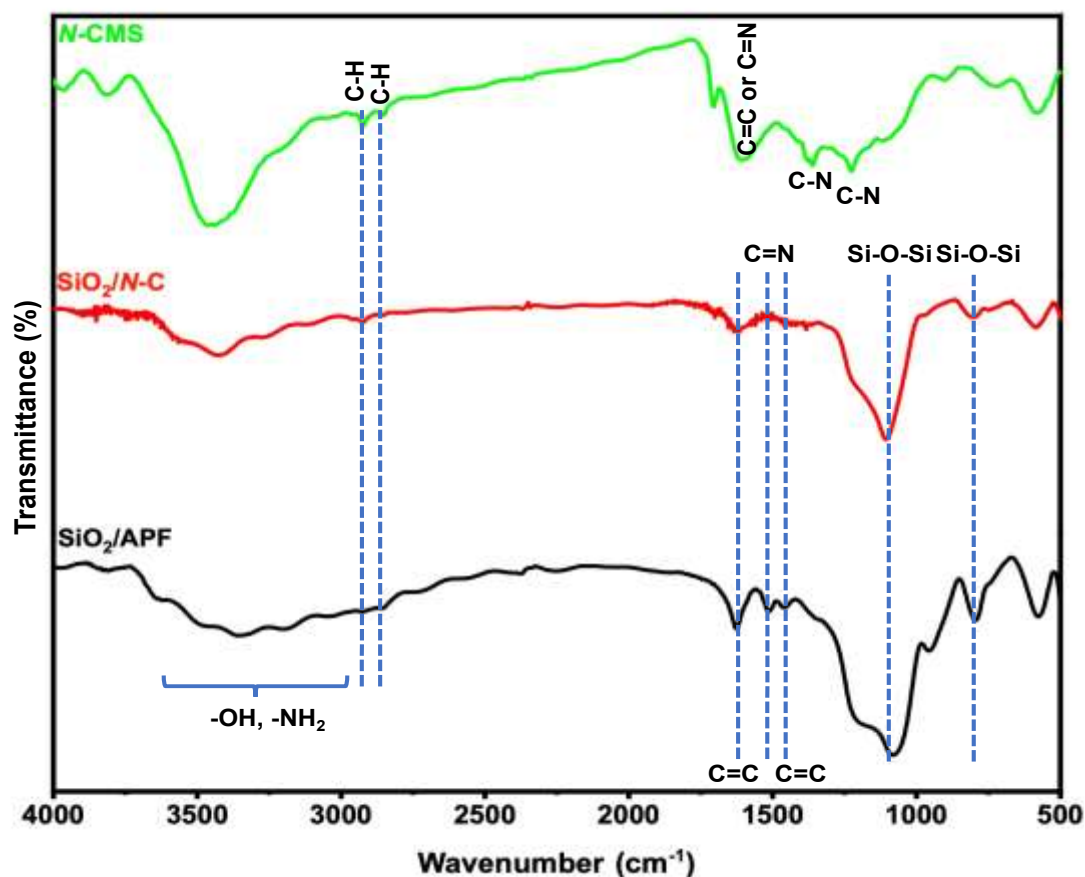
شبکه سیلیکاتی طی دو مرحله زدایش با محلول سدیم هیدروکسید، حذف گردید. در مرحله نخست رسوب حاصله از مرحله قبل به محلول سدیم هیدروکسید (۱۰۰ میلی لیتر، ۲/۵ مولار) اضافه گردید و مخلوط حاصله در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی، همزده شد. سپس مخلوط به دمای اتاق رسانده و رسوب حاصله بوسیله فرایند ته‌نشینی، جداسازی شد. در مرحله دوم زدایش، رسوب حاصل از مرحله نخست زدایش به محلول سدیم هیدروکسید (۱۰۰ میلی لیتر، ۲/۵ مولار) اضافه گردید و مخلوط حاصله در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی، همزده شد. سپس مخلوط به دمای اتاق رسانده و رسوب بوسیله فرایند ته‌نشینی جداسازی شد. رسوب حاصله چندین بار تا خنثی شدن pH بوسیله آب شستشو داده شد. مقدار بارگزاری نیتروژن بر روی کره‌های کربنی بوسیله آنالیز عنصری، ۸/۰۰ درصد وزنی تعیین شد.

۲-۵- اکسایش بنزیل الکل

مخلوطی از بنزیل الکل (۲ میلی مول)، آب (۱۰ میلی لیتر) و کاتالیزگر (X میلی گرم) در یک بالن دو دهانه ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته و بالن به یک مبرد رفلاکس متصل شد و بالن تحت جو اکسیژن خالص (یا هوا، ۱ اتمسفر) قرار گرفت. مخلوط به دست آمده در دمای مشخص شده در جدول ۱، تحت جو اکسیژن (یا هوا، یک اتمسفر) به وسیله همزن مغناطیسی، همزده شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. در مورد استفاده از ترت-بوتیل هیدروپراکسید به عنوان اکسنده، از مقدار ۰/۲۷۷ میلی لیتر (۱ کی والان، ۲ میلی مول) از محلول ۷۰ درصد وزنی آن در آب، استفاده شد (جدول ۱، ردیف ۵).

۳- بحث و نتیجه گیری

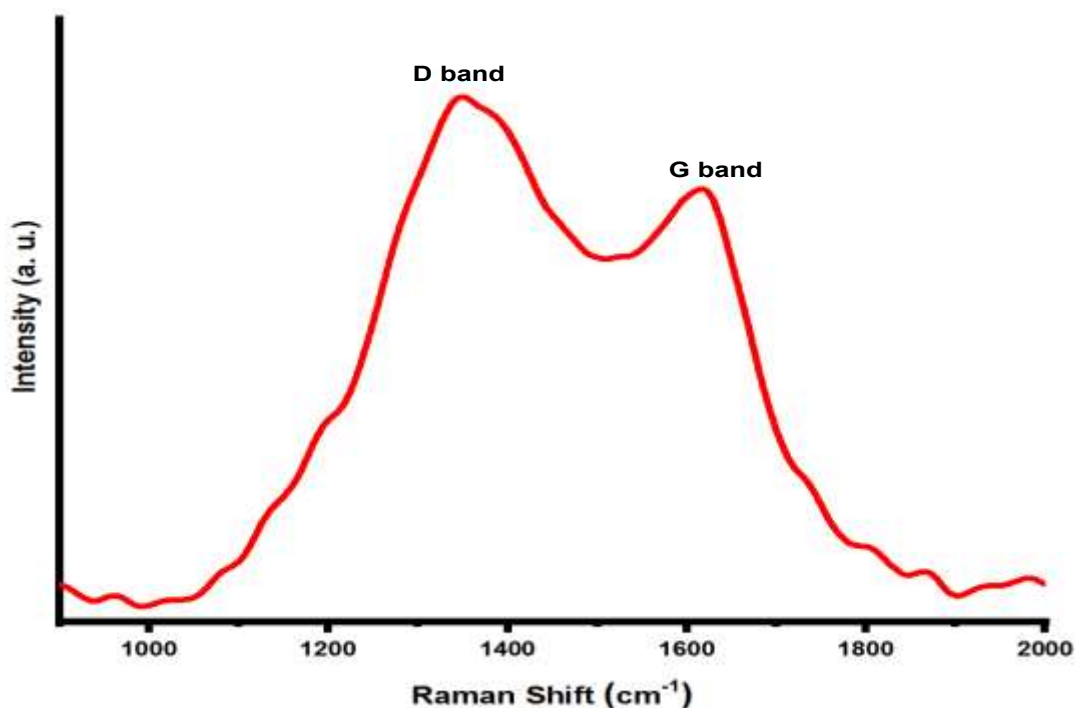
از طیف‌سنجی FT-IR برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختارهای سنتز شده استفاده شد (شکل ۲). نوار ضعیف در 790 cm^{-1} و نوار قوی در 1084 cm^{-1} در طیف مربوط به ساختار SiO_2/APF مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه عاملی O-Si-O می‌باشند [۲۲]. همچنین نوارهای در 1457 cm^{-1} و 1624 cm^{-1} مربوط به جذب‌های کششی حلقه آروماتیک هستند و ارتعاش کششی پیوند C=N در 1512 cm^{-1} دیده می‌شود. پیک پهن در محدوده $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و آمین است. شدت نوارهای جذبی مربوط به گروه‌های عاملی آلی نسبت به شدت نوار Si-O- پس از فرایند کربنی شدن در طیف ساختار $\text{SiO}_2/N\text{-C}$ در مقایسه با طیف SiO_2/APF کاهش یافت که نشان دهنده فرایند پیرولیز در پلی آمینوفنول-فرمالدئید در ساختار SiO_2/APF است. ناپدید شدن نوارهای کششی نامتقارن و متقارن O-Si-O در طیف ساختار $N\text{-CMS}$ ، نشان دهنده زدایش هسته‌های سیلیکاتی با محلول سدیم هیدروکسید و تشکیل کره‌های مزوحفره کربنی دوپ شده با نیتروژن است. همچنین نوار جذبی پهن در ناحیه 1614 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C=C و C=N و نوارهای موجود در نواحی 1230 cm^{-1} و 1382 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-N است [۲۳; ۲۴]. نوارهای جذبی در 2852 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H می‌باشند.



شکل ۲- طیف‌های FT-IR ساختارهای SiO_2/APF ، $\text{SiO}_2/N\text{-C}$ و $N\text{-CMS}$

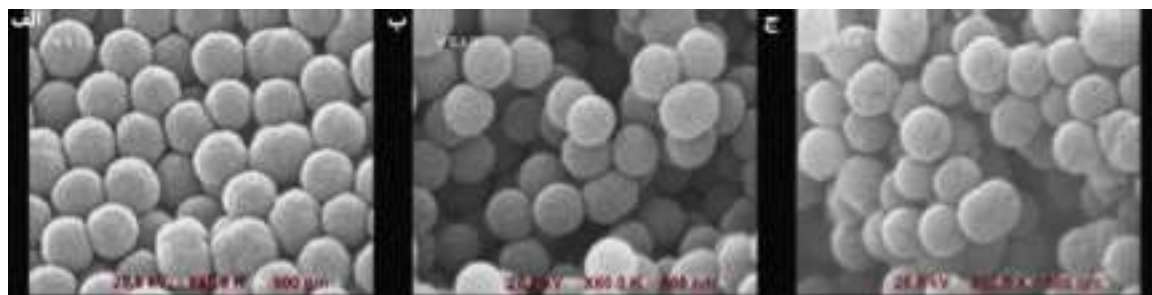
برای بررسی بلورینگی و خلوص فازی ساختارهای سنتز شده از پراش پرتو ایکس استفاده شد (شکل ۳). پیک پهن مشاهده شده در ناحیه $2\theta = 15-35^\circ$ ، الگوی پراش XRD ساختار SiO_2/APF ، مرتبط به ساختار سیلیکاتی آمورف است. پیک پهن مشاهده شده در ناحیه $2\theta = 15-35^\circ$ ، الگوی پراش ساختار $\text{SiO}_2/N-C$ ، مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) کربن است. پیک پهن مرتبط به صفحه‌ی (۰۰۲) کربن در الگوی پراش ساختار $\text{SiO}_2/N-C$ نسبت به پیک پهن مرتبط به سیلیکا آمورف در الگوی پراش ساختار SiO_2/APF ، در زاویای پراش بالاتر قرار گرفته است. این امر نشان دهنده تغییر اندازه سلول واحد ساختار پس از زدایش و اینکه اندازه سلول واحد در شبکه کربنی نسبت به اندازه سلول واحد در شبکه سیلیکاتی، کمتر است. دو پیک پهن در نواحی 35° و $2\theta = 15^\circ$ و $2\theta = 40-50^\circ$ ، الگوی پراش ساختار $N-CMS$ ، به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۰) کربن می‌باشند. پیک پهن مشاهده شده در الگوی پراش ساختار $N-CMS$ ، نشان دهنده آمورف بودن ساختار کربنی، که در گزارش‌های قبلی نیز مشاهده شده است [۲۵; ۲۶].

در طیف رامان ساختار $N-CMS$ دو باند در 1352 و 1619 cm^{-1} به ترتیب به نوار نقص‌ها (D) و ارتعاش‌ها درون فازی شبکه کربنی (G) نسبت داده شد (شکل ۴). نسبت شدت باندهای D و G به عنوان شاخصی برای نابهنجاری‌ها و نسبت کربن‌های با هیبریدهای sp^3/sp^2 استفاده می‌شود که مقدار این نسبت با میانگین اندازه بلورینگی مواد گرافیتی نسبت معکوس دارد [۲۷]. نسبت I_D/I_G در ساختار $N-CMS$ برابر با $1/21$ است. این مقدار نشان‌دهنده نواحی با هیبریدشدگی sp^3 نسبت به نواحی با هیبریدشدگی sp^2 در ساختار $N-CMS$ بیشتر و در نتیجه میزان گرافیتی بودن ساختار کربنی کم است [۲۸]. میزان گرافیتی کم ساختار سنتز شده، با پیک پهن مشاهده شده در XRD ناشی از آمورف بودن ساختار سنتز شده، مطابقت دارد.



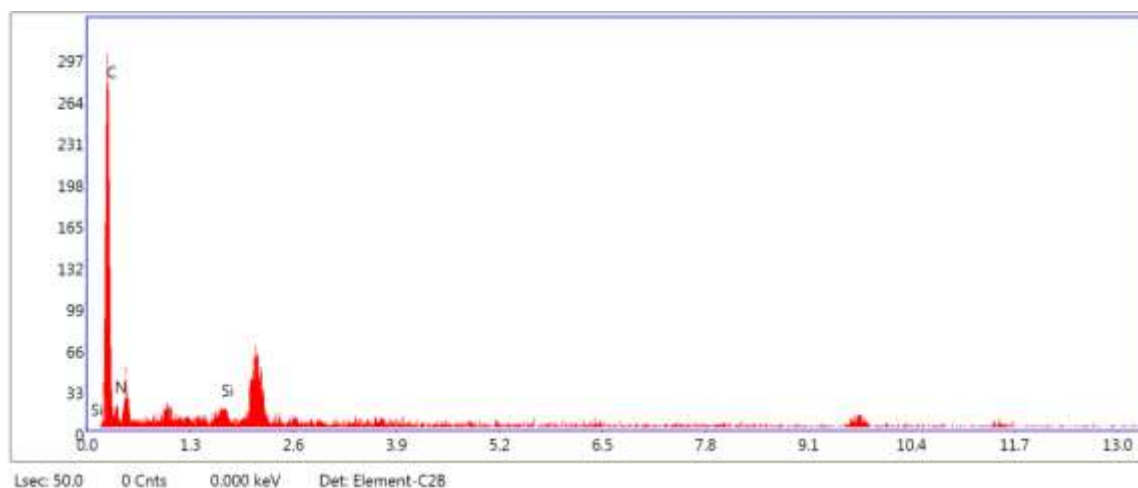
شکل ۴- طیف رامان ساختار $N-CMS$

ریخت شناسی و اندازه ذرات با استفاده از آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). در تصویر FE-SEM، متوسط اندازه ذرات کروی SiO_2/APF حدوداً ۳۳۰ نانومتر است. پس از فرآیند آنیله کردن تحت جو نیتروژن، متوسط اندازه ذرات به ۳۰۰ نانومتر کاهش یافت که نشان دهنده کربنی شدن بخش پلی مری ساختار SiO_2/APF و تشکیل ساختار $\text{SiO}_2/\text{N-C}$ است (شکل ۵-ب). پس از فرآیند زدایش قالب سیلیکاتی، شکل و متوسط اندازه ذرات در ساختار N-CMS نسبت به ساختار $\text{SiO}_2/\text{N-C}$ ، تغییری مشهودی نداشتند (شکل ۵-ج).



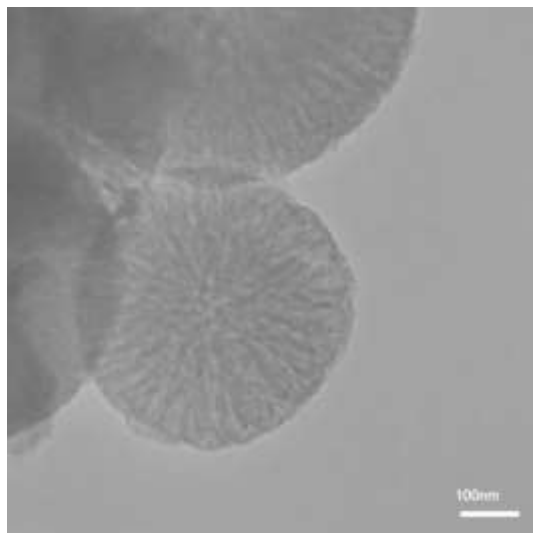
شکل ۵- تصاویر FE-SEM ساختارهای الف) SiO_2/APF ، ب) $\text{SiO}_2/\text{N-C}$ و ج) N-CMS

حضور عنصرهای نیتروژن و کربن، در آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) ساختار N-CMS نشان داده شد (شکل ۶). حضور بسیار کم عنصر سیلیسیم در آنالیز EDS، نشان دهنده زدایش موفقیت آمیز قالب سیلیکاتی و ایجاد ساختار کربنی مزوحفره است. به علت استفاده از پایه آلومینیومی برای تصویر برداری FESEM و آنالیز EDS و اکسید شدن سطحی آن، عنصر اکسیژن از محاسبه آنالیز عنصری EDS، حذف شده است.



شکل ۶- آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس ساختار N-CMS

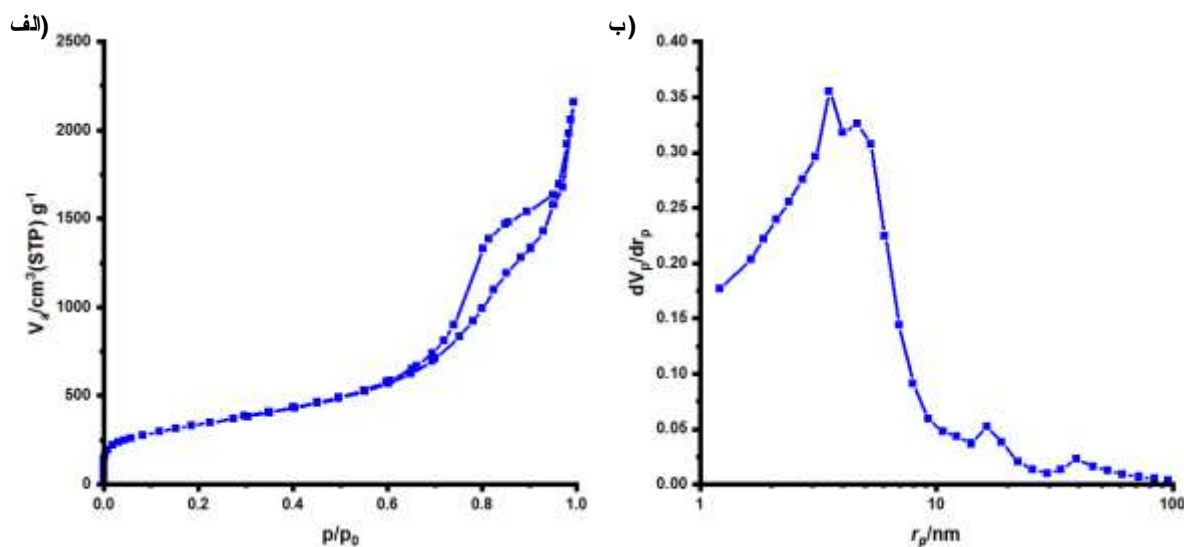
تصویر TEM نشان داد که ساختار توخالی در ساختار N-CMS وجود ندارد و کانال‌های به صورت حفره‌های شعاعی و بی نظم هستند (شکل ۷).



شکل ۷- تصویر TEM ساختار N-CMS

برای بررسی فاکتورهایی مانند مساحت سطح، نوع و میانگین قطر حفره‌های موجود در ساختار N-CMS، از آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن استفاده شد. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن ساختار سنتز شده از ایزوترم نوع چهارم پیروی می‌کند که بیانگر وجود مزوحفره‌ها است. وجود شیب مثبت شدید در فشارهای بسیار پایین (کمتر از $p/p_0 = 0.1$)، نشان دهنده‌ی حضور میکروحفره‌ها در ساختار سنتز شده است. همچنین وجود حلقه هیستریزس از نوع H2(b) در ایزوترم جذب و واجذب، نشان دهنده حضور حفره‌های مسدود شده در این ساختار است که با تصویر TEM مطابقت دارد. این نوع حلقه هیستریزس ناشی از قالب سخت سیلیکاتی، که در فوم‌های سیلیکاتی مزوسولولار و بعضی از ساختارهای مزوحفره منظم نیز دیده می‌شود [۲۹؛ ۳۰]. مساحت سطح ویژه محاسبه شده از آنالیز برنار-ایمت-تلر^b ساختار N-CMS برابر با $1186/5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (شکل ۸-الف) و میانگین اندازه و حجم کل حفرات محاسبه شده از آنالیز بارت-جوینر-هالندا^c به ترتیب برابر $7/06 \text{ nm}$ و $3/12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ است (شکل ۸-ب).

^b Brunauer–Emmett–Teller (BET)^c Barrett-Joyner-Halenda (BJH)



شکل ۸-الف) نمودار جذب و واجذب نیتروژن، ب) نمودار توزیع اندازه حفره‌ها ساختار *N-CMS*

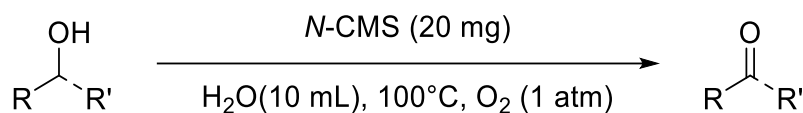
پس از مشخصه‌یابی ساختار *N-CMS*، فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش مدل اکسایش بنزیل الکل در محیط آبی ارزیابی شد. به منظور انتخاب بهترین شرایط واکنش، عوامل مختلفی همچون دما، زمان، نوع اکسنده و مقدار کاتالیزگر در بهره واکنش مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱). در ابتدا واکنش بنزیل الکل (۲ میلی مول) در حضور کاتالیزگر *N-CMS* (۲۰ میلی گرم) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت جو هوا (یک اتمسفر)، منجر به درصد تبدیل از ماده اولیه، ۴۶٪ و گزینش پذیری ۹۹٪ طی مدت زمان ۶ ساعت شد (جدول ۱، ردیف ۱). استفاده از جو اکسیژن (یک اتمسفر) سبب بهبود درصد تبدیل به ۸۸٪ شد (جدول ۱، ردیف ۲). همچنین مقدار استفاده از کاتالیزگر نیز بهینه و استفاده از مقدار بیشتر از کاتالیزگر (۳۰ میلی گرم)، سبب بهبود کمی در درصد تبدیل به ۹۳٪ شد (جدول ۱، ردیف ۳). افزایش کم در پیشرفت واکنش در مقدار بیشتر از کاتالیزگر را می‌توان به اثر کلوخه شدن کاتالیزگر در محیط واکنش و کاهش تعداد سایت‌های فعال در دسترس، نسبت داد. استفاده از مقدار کمتر از کاتالیزگر (۱۰ میلی گرم)، سبب کاهش پیشرفت واکنش شد (جدول ۱، ردیف ۴). استفاده از اکسنده دیگر مانند ترت-بوتیل هیدروپراکسید در محیط واکنش تاثیر چندانی در پیشرفت واکنش نداشت و منجر به کاهش گزینش پذیری و تشکیل محصول جانبی بنزوئیک اسید شد (جدول ۱، ردیف ۵). برای بررسی اثر دما در واکنش، پیشرفت واکنش در محدوده دمایی بین ۸۰-۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، بهترین بهره بدست آمد (جدول ۱، ردیف‌های ۶ و ۷). افزایش دمای واکنش از ۱۰۰ به ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد سبب کاهش گزینش پذیری به بنزآلدئید و اکسایش بیشتر بنزیل الکل به بنزوئیک اسید شد. برای بررسی نقش کاتالیزگر در واکنش، واکنش در شرایط بدون کاتالیزگر انجام شد که واکنش پیشرفتی از خود نشان نداد، که نشان دهنده فعالیت کاتالیزوری ساختار *N-CMS* است (جدول ۱، ردیف ۸).

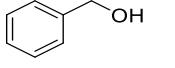
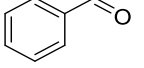
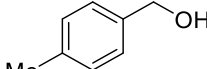
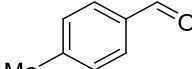
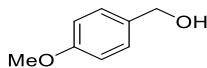
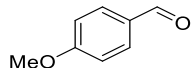
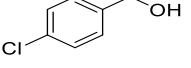
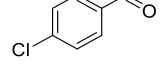
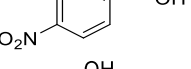
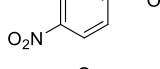
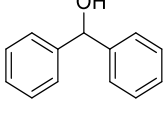
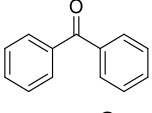
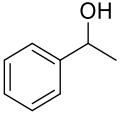
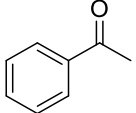
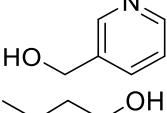
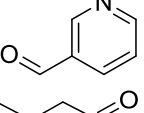
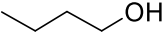
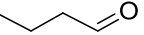
جدول ۱. انتخاب بهترین شرایط واکنش اکسایش بنزیل الکل به بنزآلدئید^{الف}

ردیف	اکسنده	کاتالیزگر	دمای (°C)	واکنش	گزینش پذیری ب(%)	درصد تبدیل ب(%)
۱	هوا (۱ اتمسفر)	<i>N</i> -CMS (۲۰ میلی گرم)	۱۰۰	۹۹	۴۶	
۲	اکسیژن (۱ اتمسفر)	<i>N</i> -CMS (۲۰ میلی گرم)	۱۰۰	۹۹	۸۸	
۳	اکسیژن (۱ اتمسفر)	<i>N</i> -CMS (۳۰ میلی گرم)	۱۰۰	۹۹	۹۳	
۴	اکسیژن (۱ اتمسفر)	<i>N</i> -CMS (۱۰ میلی گرم)	۱۰۰	۹۹	۵۷	
۵	ترت-بوتیل هیدروپراکسید (۱ اکی والان)	<i>N</i> -CMS (۲۰ میلی گرم)	۱۰۰	۶۸	۸۷	
۶	اکسیژن (۱ اتمسفر)	<i>N</i> -CMS (۲۰ میلی گرم)	۸۰	۹۹	۷۱	
۷	اکسیژن (۱ اتمسفر)	<i>N</i> -CMS (۲۰ میلی گرم)	۱۲۰	۷۴	۹۰	
۸	اکسیژن (۱ اتمسفر)	-	۱۰۰	-	-	

الف) شرایط واکنش: بنزیل الکل (۲ میلی لیتر)، آب (۱۰ میلی لیتر)، کاتالیزگر، اکسیدان، زمان: ۶ ساعت ب) درصد تبدیل محاسبه شده از کروماتوگرافی گازی با استفاده از بی‌فیل به عنوان استاندارد داخلی (مقدار بنزیل الکل مصرف شده به مقدار بنزیل الکل استفاده شده)

پس از بدست آوردن بهترین شرایط برای واکنش مدل، به منظور گسترش روش ارائه شده، فعالیت کاتالیزوری ساختار *N*-CMS در اکسایش مشتق‌های بنزیل‌الکل با استخلاف‌های الکترون‌کشنده و دهنده بررسی شد (جدول ۲، ردیف‌های ۲-۵). مشتق‌های بنزیل‌الکل با استخلاف‌های الکترون‌دهنده (*پارا*-متیل و *پارا*-متوکسی) نسبت به بنزیل‌الکل‌ها داری استخلاف‌های الکترون‌کشنده (*پارا*-کلر و *پارا*-نیترو) فعالیت بهتری در اکسایش از خود نشان دادند. این واکنش پذیری بهتر بنزیل‌الکل‌ها با گروه‌های الکترون‌دهنده را می‌توان به الکترون‌دهندگی این استخلاف‌ها و افزایش چگالی الکترونی حلقه آروماتیک نسبت داد که منجر به اکسایش آسان‌تر می‌شود. بنزیل‌الکل‌های نوع دوم نسبت به بنزیل‌الکل‌های نوع اول واکنش‌پذیری کمتری را از خود نشان دادند (جدول ۲، ردیف‌های ۶-۷). علت این امر را می‌توان به تعداد کمتر پیوند کربن-هیدروژن آلفا در بنزیل‌الکل‌های نوع دوم، که منجر به دشوار شدن فرآیند پروتون‌زدایی طی مکانیسم واکنش اکسایش، نسبت داد. الکل‌ها آروماتیک مانند ۳-هیدروکسی‌متیل پیریدین با بهره کم به آلدئید مربوطه تبدیل شد (جدول ۲، ردیف ۸). همچنین اکسایش ۱-بوتانول به عنوان یک الکل الیفاتیک به صورت موفقیت آمیز انجام نشد و آلدئید مربوطه با بهره بسیار کم سنتز شد (جدول ۲، ردیف ۹).

جدول ۲. اکسایش مشتق‌های متنوع الکل در حضور کاتالیزگر *N*-CMS^{الف}

ردیف	الکل	آلدهید/کتون	گزینه پذیرایی (%)	بهره (%)
۱			۹۹	۸۸
۲			۹۹	۹۵
۳			۹۹	۹۰
۴			۹۷	۷۱
۵			۹۴	۷۶
۶			۹۹	۶۴
۷			۹۸	۷۴
۸			۹۹	۴۲
۹			۹۹	۱۷

الف) شرایط واکنش: مشتق بنزیل الکل (۲ میلی مول)، کاتالیزگر *N*-CMS (۲۰ میلی گرم)، آب (۱۰ میلی لیتر)، جو اکسیژن، دما ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان: ۶ ساعت (ب) بهره خالص سازی شده. (ج) زمان: ۹ ساعت. (د) زمان: ۱۲ ساعت

مکانیسم پیشنهادی واکنش براساس مطالعات قبلی بر روی کاتالیزگرهای کربنی دوپ شده با نیتروژن عاری از فلز [۱۵؛ ۳۱]، شامل مکانیسم لانگمویر-هینشلوود^د و جذب ضعیف بنزیل الکل و اکسیژن بر روی سطح کاتالیزگر است. جذب و فعال‌سازی اکسیژن مولکولی حل شده در فاز مایع بر روی جایگاه‌های فعال نیتروژن دار، منجر به تشکیل حالت گذار ناشی از افزایش اکسیژن به کربن متصل به نیتروژن پیریدینی یا گرافیتی می‌شود. اکسیژن فعال شده منجر به اکسایش بنزیل الکل و تشکیل بنزالدئید و بازسازی جایگاه‌های فعال کاتالیزوری می‌شود.

قابلیت بازیافت و استفاده مجدد یکی از ویژگی‌های مهم کاتالیزگرها ناهمگن است. پس از اولین استفاده از کاتالیزگر در واکنش اکسایش، کاتالیزگر، به سادگی به وسیله سانتریفیوژ بازیابی، با اتانول و اتیل استات شستشو، در مجاورت هوا خشک و برای استفاده مجدد، استفاده شد. فعالیت کاتالیزوری پس از چهار بار استفاده مجدد، تغییر مشهودی نداشت (جدول ۳). کاهش ۵٪ در بهره واکنش پس از ۴ بار بازیافت را به کاهش مقدار نیتروژن‌های گرافیتی و تبدیل آن به گونه‌ها *N*-اکسید در کاتالیزگر

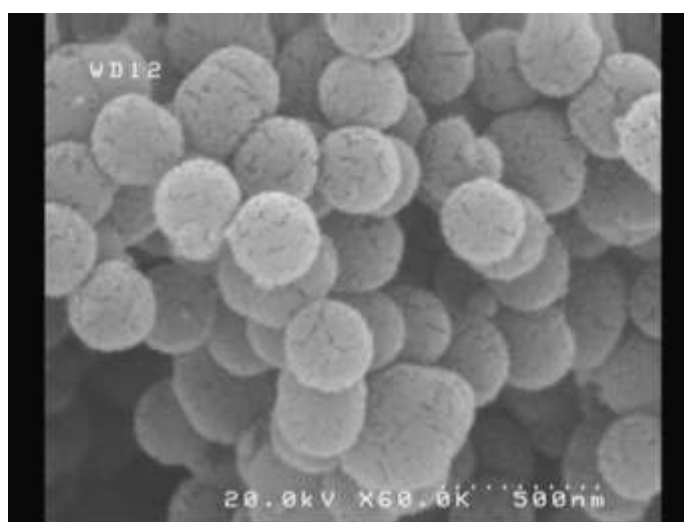
^d Langmuir-Hinshelwood

نسبت داد. این کاهش بهره در بازیافت با گزارش‌های قبلی در استفاده از کاتالیزگرهای کربنی دوپ شده با نیتروژن نیز مطابقت دارد [۱۳؛ ۳۲]. این امر نشان‌دهنده پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیزگر ساخته شده در شرایط واکنش است. براساس تصویر FESEM از کاتالیزگر بازیافت شده، در مورفولوژی کاتالیزگر بازیافت شده، تغییر مشهودی مشاهده نشد (شکل ۹).

جدول ۳. قابلیت بازیافت کاتالیزگر *N*-CMS در اکسایش بنزیل الکل الف

مرحله استفاده	کاتالیزور تازه	بازیافت اول	بازیافت دوم	بازیافت سوم	بازیافت چهارم
بهره ^ب	۸۸	۸۸	۸۶	۸۶	۸۳

الف) شرایط واکنش: بنزیل الکل (۲ میلی مول)، کاتالیزگر *N*-CMS (۲۰ میلی گرم)، آب (۱۰ میلی لیتر)، جو: اکسیژن، دما ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان: ۶ ساعت، ب) درصد تبدیل محاسبه شده از کروماتوگرافی گازی با استفاده از بی‌فنیل به عنوان استاندارد داخلی (مقدار بنزیل الکل مصرف شده به مقدار بنزیل الکل استفاده شده)

شکل ۹- تصویر FE-SEM ساختار *N*-CMS بعد از چهار بار استفاده مجدد

فعالیت کاتالیزوری *N*-CMS نسبت به سایر کاتالیزگرهای گزارش شده برپایه کربن دوپ شده با نیتروژن، از نظر شرایط واکنش، زمان و بهره برای اکسایش بنزیل الکل مقایسه شد (جدول ۴). روش ارائه شده در این پژوهش ساده، زمان واکنش کوتاهتر، در محیط آبی و با استفاده از اکسیژن به عنوان اکسنده، واکنش اکسایش بنزیل الکل را کاتالیز می‌نماید.

جدول ۴. مقایسه فعالیت کاتالیزوری *N*-CMS با کاتالیزگرهای گزارش شده برپایه کربن دوپ شده با نیتروژن در اکسایش بنزیل الکل

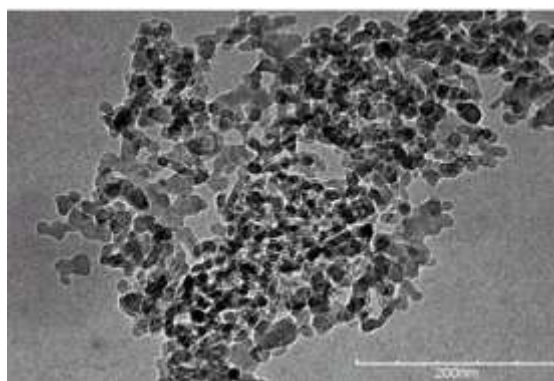
ردیف	کاتالیزگر	شرایط واکنش	اکسیدان	میزان بنزیل الکل مصرفی در واکنش	بهره (%) مرجع	کار در حال حاضر
۱	<i>N</i> -CMS (۲۰ میلی گرم)	آب، ۱۰۰ °C، ۶ ساعت	اکسیژن (۱ اتمسفر)	۲ میلی مول	۸۷	
۲	G-750 ^{الف} (۱۰ میلی گرم)	۴.۱-دی اکسان، ۹۰ °C، ۵ ساعت	اسید نیتریک	۱ میلی مول	۸۲/۷ [۳۳]	
۳	NGO ^ب (۵ میلی گرم)	استونیتریل-آب، ۵۰ °C، ۵ ساعت	پروکسی مونوسولفات	۰/۱ میلی مول	۸۲ [۳۴]	

۴	$N\text{-CNTs}$ (۱۰۰ میلی گرم)	۴،۹۰ °C، ۵ ساعت	اکسیژن (۱ اتمسفر)	۲ میلی مول	۸۱ ≈ [۱۴]
۵	$N\text{-AC}$ (۱۰۰ میلی گرم)	۱۰۰ °C، ۵ ساعت	هوا (۱ اتمسفر)	۱/۱ میلی مول	۲۳ [۱۳]
۶	NG900 (۳۰ میلی گرم)	۷۰ °C، ۱۰ ساعت	اکسیژن (۱ اتمسفر)	۰/۱ میلی مول	۱۲/۸ [۳۱]
۷	NBND (۱۰ میلی گرم)	۱۶، ۱۲۰ °C، ۱۶ ساعت	اکسیژن (۱ اتمسفر)	۲ میلی مول	۹۲ [۱۵]

الف) نانوصفحات کربنی دوپ شده با نیتروژن مشتق شده از گوانین، ب) گرافن اکسید عامل دار شده با نیتروژن، ج) نانولوله‌ها دوپ شده با نیتروژن، د) کربن فعال دوپ شده با نیتروژن، ه) نانوصفحات گرافن دوپ شده با نیتروژن، و) نانوالماس‌های باکی دوپ شده با نیتروژن

در این پژوهش اکسایش بنزین الکل‌ها به آلدئیدها در محیط آبی با استفاده از کره‌های کربنی مزوحفره دوپ شده نیتروژن برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دارد کاتالیزگر ساخته شده دارای فعالیت کاتالیزوری بالا و قابلیت بازیافت بالا تا ۴ بار استفاده مجدد را دارد. اثر استخلاف‌های الکترون کشنده و دهنده بر روی حلقه بنزین الکل در واکنش کاتالیز شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بنزین الکل‌ها با استخلاف‌های الکترون دهنده واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به بنزین الکل‌ها با استخلاف‌های الکترون کشنده، دارند. کاتالیزگر ساخته شده نسبت به کاتالیزگرهای گزارش شده بر پایه کربن دوپ شده با نیتروژن، فعالیت کاتالیزوری بهتری را از خود نشان داد.

- **تصاویر یا نمودارها** مجزا از جداول شماره‌گذاری شوند. عنوان تصاویر یا نمودارها به صورت روشن و گویا در پایین آنها و با فونت ب میترا ۱۱ (فارسی) و Times New Roman ۱۰ (انگلیسی) با فواصل خطوط یک داده شود. برای مثال:



۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه صنعتی اصفهان به خاطر حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی خود را ابراز می‌دارند.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Zhan, B.-Z., & Thompson, A. (2004). Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols. *Tetrahedron*, 60(13), 2917-2935.
- [2] Xu, C., Zhang, C., Li, H., Zhao, X., Song, L., & Li, X. (2016). An overview of selective oxidation of alcohols: catalysts, oxidants and reaction mechanisms. *Catalysis Surveys from Asia*, 20, 13-22.
- [3] Najafshirtari, S., Friedel Ortega, K., Douthwaite, M., Pattison, S., Hutchings, G. J., Bondue, C. J., Deitermann, M. (2021). A perspective on heterogeneous catalysts for the selective oxidation of alcohols. *Chemistry—A European Journal*, 27(68), 16809-16833.
- [4] Guo, Z., Liu, B., Zhang, Q., Deng, W., Wang, Y., & Yang, Y. (2014). Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. *Chemical Society Reviews*, 43(10), 3480-3524.
- [5] Mirzaee, M., Faghani, M., & Keivanloo, A. (2019). Phthalocyanine Complex Supported on Polysilsesquioxane: A New and Efficient Catalyst for Oxidation of Benzyl Alcohol. *Applied Chemistry Today*, 14(52), 135-148. (in persian)
- [6] Kolvari, E., & Mirzaeeyan, M. (2012). Oxidation of alcohols to corresponding carbonyl compounds using aluminum nitrate nine hydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) under solvent-free conditions. *Applied Chemistry Today*, 7(24), 51-43 (in persian)
- [7] Rajaei, M., Malakooti, R., Hadizade, S., & Feghhi, A. (2023). Iron (III)-schiff base immobilized on porous silica and magnetite: a comparison study for oxidation of benzylic alcohols and sulfides. *Applied Chemistry Today*, -. doi:10.22075/chem.2023.28324.2102
- [8] Luo, J., Yu, H., Wang, H., Wang, H., & Peng, F. (2014). Aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by carbon nanotubes without any promoter. *Chemical Engineering Journal*, 240, 434-442.
- [9] Mirhosseini, M. S., & Nemati, F. (2022). Metal-free aerobic oxidation of benzyl alcohols over the selective N, P dual-doped hollow carbon sphere as the efficient and sustainable heterogeneous catalyst under mild reaction condition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 329, 111514.
- [10] Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y., & Morishita, T. (2018). Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon*, 132, 104-140.
- [11] Jeon, I. Y., Noh, H. J., & Baek, J. B. (2020). Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications. *Chemistry—An Asian Journal*, 15(15), 2282-2293.
- [12] Masuda, S., Mori, K., Sano, T., Miyawaki, K., Chiang, W. H., & Yamashita, H. (2018). Simple route for the synthesis of highly active bimetallic nanoparticle catalysts with immiscible Ru and Ni combination by utilizing a TiO_2 support. *ChemCatChem*, 10(16), 3526-3531.
- [13] Watanabe, H., Asano, S., Fujita, S.-i., Yoshida, H., & Arai, M. (2015). Nitrogen-doped, metal-free activated carbon catalysts for aerobic oxidation of alcohols. *ACS Catalysis*, 5(5), 2886-2894.

- [14] Luo, J., Peng, F., Wang, H., & Yu, H. (2013). Enhancing the catalytic activity of carbon nanotubes by nitrogen doping in the selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol. *Catalysis Communications*, 39, 44-4 .
- [15] Lin, Y., Liu, Z., Niu, Y., Zhang, B., Lu, Q., Wu, S., Yu, L. (2019). Highly efficient metal-free nitrogen-doped nanocarbons with unexpected active sites for aerobic catalytic reactions. *ACS Nano*, 13(12), 13995-14004.
- [16] Xin, W., & Song, Y. (2015). Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *RSC Advances*, 5(101), 83239-83285.
- [17] Albadrani, G., Sayed, A., Mousa, S., & Abdel-Daim, M. (2021). Mesoporous Carbon: A Versatile Material for Scientific Applications. *International Journal of Molecular Sciences* 22(9), 4498.
- [18] Zarei, G., Sheshmani, S., & Fazaleh, M. (2019). Chemical modification on MCM-41 using {3-(2-aminoethylamino) propyl} trimethoxysilane: Removal Rhodamine B and Yellow 13 from pharmacy and textile wastes. *Applied Chemistry Today*, 14(52), 291-306. (in persion)
- [19] Shariati, S., Bakhshipour, K., Rahnama, S., & Hashemi Fard, N. (2019). Synthesis of amine functionalized KIT-6 mesoporous magnetic silica nanocomposite for the removal of Reactive Yellow dye from aqueous solutions. *Applied Chemistry Today*, 14(52), 353-370. (in persion)
- [20] Arabi, S. H., & Lotfollahi, M. N. (2017). Synthesis of low-density TEOS based silica aerogel with large surface area and determination of its surface charge. *Applied Chemistry Today*, 12(44), 187-202. (in persion)
- [21] Liu, D., Tufa, L. T., & Lee, J. (2019). N-doped microporous carbon hollow spheres with precisely controlled architectures for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 313, 389-396.
- [22] Liu, M., Guan, Q., & Liu, S. (2018). Nitrogen-doped hollow carbon spheres for electrochemical detection of heavy metal ions. *Ionics*, 24(9), 2783-2793.
- [23] Fahimirad, B., Asghari, A., & Rajabi, M. (2017). Magnetic graphitic carbon nitride nanoparticles covalently modified with an ethylenediamine for dispersive solid-phase extraction of lead (II) and cadmium (II) prior to their quantitation by FAAS. *Microchimica Acta*, 184(8), 3027-3035.
- [24] Gao, J., Li, L., Zeng, Z., Ma, X., Chen, R., Wang, C., & Zhou, K. (2019). Superior acetone uptake of hierarchically N-doped potassium citrate-based porous carbon prepared by one-step carbonization. *Journal of Materials Science*, 54(8), 6186-6198.
- [25] Wassner, M., Eckardt, M., Reyer, A., Diemant, T., Elsaesser, M. S., Behm, R. J., & Hüsing, N. (2020). Synthesis of amorphous and graphitized porous nitrogen-doped carbon spheres as oxygen reduction reaction catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11(1), 1-15.
- [26] Feng, S., Liu, Z., Yu, Q., Zhuang, Z., Chen, Q., Fu, S., Mai, L. (2019). Monodisperse carbon sphere-constructed pomegranate-like structures for high-volumetric-capacitance supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(4), 4011-4016.

- [27] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095.
- [28] Lei, Z., Christov, N., Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2011). Mesoporous carbon nanospheres with an excellent electrocapacitive performance. *Journal of Materials Chemistry*, 21(7), 2274-2281.
- [29] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [30] Movahed, S. K., Jafari, P., & Mallakpour, S. (2023). Ruthenium nickel bimetallic nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon mesoporous spheres as a superior catalyst for the hydrogenation of toxic nitroarenes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 110426.
- [31] Long, J., Xie, X., Xu, J., Gu, Q., Chen, L., & Wang, X. (2012). Nitrogen-doped graphene nanosheets as metal-free catalysts for aerobic selective oxidation of benzylic alcohols. *ACS Catalysis*, 2(4), 622-631.
- [32] Yin, Z., Liu, X., Wu, F., Lu, B., Huang, B., Chen, Y., & Lin, G. (2022). Fabrication of P-doped porous carbon catalysts, with inherent N functionality, from waste peanut shells and their application in the metal-free aerobic oxidation of alcohols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(2), 911-922.
- [33] Li, S., Ke, Y., Zhang, X., Wu, S., Chen, Y., & Xie, Z. (2023). Guanine-derived nitrogen-doped carbon nanosheets for selective oxidation of benzyl alcohol. *Diamond and Related Materials*, 132, 109642.
- [34] Li, J., Li, F., Yang, Q., Wang, S., Sun, H., Yang, Q., Liu, S. (2021). Tailoring collaborative N–O functionalities of graphene oxide for enhanced selective oxidation of benzyl alcohol. *Carbon*, 182, 715-724.

