

# 中国材料大会 2025

## 暨新材料科研仪器与设备展

7 月 5-8 日, 2025

福建 厦门

### E14-先进催化材料与技术

### E14-Advanced Catalytic Materials and Technologies

主办单位

中国材料研究学会

会议网址: <https://cmc2025.scimeeting.cn>



## E14. 先进催化材料与技术

分会主席：靳海波、高大明、姚志龙、代成娜、王昊

## 口头报告

## E14-01

Enhanced Hydrolysis of Cellobiose Using Vanadium-Doped Niobium Phosphate: A Water-Tolerant Solid Acid Catalyst with Superior Kinetic Performance

Daming Gao, Haichao Liu  
Changzhou University

The doping effect of transition metal ions into niobium phosphate (xV-NbP) was explored to develop a water-tolerant solid acid catalyst with superior kinetic performance in the hydrolysis of glycosidic bonds. Among various transition metals, vanadium-doped niobium phosphate demonstrated the highest catalytic activity in cellobiose hydrolysis. Extended X-ray absorption fine structure analysis revealed a reduction in the Nb-O bond length and a decrease in the Nb-(O-P) coordination number from 12 to 8 upon doping with 10% vanadium (V/Nb, mol/mol), compared to the undoped NbOPO<sub>4</sub>. This modification reduced the energy of niobium phosphate, thereby enhancing its thermodynamic stability. Rietveld refinement indicated that doping V<sup>5+</sup> ions predominantly resulted in the formation of the Nb<sub>0.935</sub>V<sub>0.065</sub>O<sub>6.39</sub>P<sub>1.56</sub> phase (99.19 wt.%) and a minor Nb<sub>2</sub>O<sub>15</sub>P<sub>4</sub> phase (0.81 wt.%). The synthesized xV-NbP primarily featured weak Brønsted acid sites, facilitating high kinetic performance in cellobiose hydrolysis. The yield and selectivity for glucose reached approximately 90.4% and 93.5%, respectively, when 1.0 wt.% cellobiose was treated with 10%V-NbP. Both the substrate and the solid catalyst had estimated reaction orders of 1.0. Vanadium doping primarily enhanced the hydrolysis reaction rate constants, whereas elevated temperatures favored decomposition due to the higher activation energy for decomposition (120 kJ/mol) compared to hydrolysis (110 kJ/mol). The 10%V-NbP catalyst displayed excellent stability in aqueous solutions, maintaining at least 65% reactivity with glucose selectivity exceeding 93% after four cycles. These findings offer valuable insights for designing water-tolerant catalysts suitable for industrial saccharidic biomass conversion.

## E14-02

钛基压电纳米材料的性能提升策略及其催化应用拓展

唐侨

暨南大学

压电效应能够将机械能转化为电能或化学能，为革新催化方式提供了崭新方向。目前，压电催化已在新能源、环境治理、生物医学等领域展现出潜在的应用价值。然而，其应用潜力尚未得到充分开发，催化性能不足也严重制约了其实际应用。申请人的工作首先探讨了压电 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒在催化点击反应中的应用，重点研究了其在非水介质中催化叠氮化物-炔烃 Huisgen 环加成反应的性能[1]。基于密度泛函理论计算，我们证实了超声下 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒产生的强电场为催化该反应提供了必要条件。此外，我们通过形貌工程显著提升了 BaTiO<sub>3</sub> 的压电催化性能：具有高度暴露 {001} 晶面的二维 BaTiO<sub>3</sub> 纳米片在超声刺激下表现出优于 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒两倍的催化效率[2]。同时，通过优化氧空位浓度制备的 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 纳米片，其在压电-光催化降解有机污染物方面也表现出有效增强的催化性能[3]。上述研究旨在拓展压电纳米材料的应用场景，并进一步构建高效的压电纳米催化剂。

参考文献：

- [1] Q Tang; R Sanchis-Gual; N Qin; H Ye; S Sevim; A Veciana; C Corral-Casas; K Thodkar; J Wu; B.J. Nelson; I Díez-Pérez; X-Z Chen; C Gattinoni; J Puigmartí-Luis; S Pané; C Franco ; Piezoelectrostatic Catalysis of the Azide-Alkyne Huisgen Cycloaddition, *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(10): 8289-8299
- [2] Q Tang; J Wu; D Kim; C Franco; A Terzopoulou; A Veciana; J Puigmartí-Luis; X-Z Chen; B.J. Nelson; S Pané ; Enhanced Piezocatalytic Performance of BaTiO<sub>3</sub> Nanosheets with Highly Exposed {001} Facets, *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(35): 2202180
- [3] Q Tang; J Wu; X-Z Chen; R Sanchis-Gual; A Veciana; C Franco; D Kim; I Surin; J Pérez-Ramírez; M Mattera; A Terzopoulou; N Qin; M Vukomanovic; B. J. Nelson; J Puigmartí-Luis; S Pané ;

Tuning Oxygen Vacancies in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Nanosheets to Boost Piezo-photocatalytic Activity, Nano Energy, 2023, 108: 108202

E14-03

### 糠醇加氢重排制环戊酮的铜基催化剂研究

沈越、李东升、张晨

北京石油化工学院

糠醇是从半纤维素中提取的生物质平台化合物，在制备多种高附加值生物质绿色化学品中有广泛的应用。现采用浸渍法制备了一系列碱金属或碱土金属改性的铜基催化剂，并考察其在糠醇加氢重排制环戊酮的催化性能。研究了加氢重排反应后催化剂积碳失活的机理，考察四种不同的催化剂再生方法的再生效果，并分析各种方法的再生原理。

考察了单金属 Cu 催化剂和 Cu-M 催化剂的加氢重排性能，探究了碱金属或碱土金属的负载量对于催化性能的影响。与未改性的单金属 Cu 催化剂相比，催化剂的活性相对提高，产率也相对提高。与此同时考虑不同条件下对于活性和产率的改变，选用 Cu-Ba 催化剂分别考察了改变反应温度、氢气压力、反应时间、催化剂质量、水体积、搅拌速率对加氢反应活性的影响，由实验数据可以得出，反应温度可以适当提升，对于催化剂的活性和反应的产率有提升，但当反应温度超过 240℃ 时，催化剂的活性开始下降，反应的产率也随之下降。而另外几个反应参数的改变，例如压力升高、反应时间延长、水体积的改变都会让产率有比较明显的提高改变；而搅拌速率对于活性和产率的影响并不大。另外对新鲜催化剂进行一系列表征，采用 H<sub>2</sub>-TPR、XPS、XRD 对催化剂结构进行表征，并能够在各自表征的图中看到对应元素的峰形。其次，通过对糠醇在不同条件下加氢重排反应后的催化剂进行一系列的研究，发现在反应过程中催化剂上会产生积碳，这种积碳是由糠醇聚合，经一系列转化形成的共轭烯烃聚合物。且催化剂反应后会产生孔结构破坏现象，也会引起催化剂失活。通过对重排和聚合两种反应的机理研究发现，二者具有相同中间体，在酸性或者中性条件下，引入碱金属或者碱土金属可以保护催化剂的结构，在一定程度上减少催化剂积碳的生成。

E14-04

### 壬烯羰基合成制备新癸酸催化剂的研究

鞠雪峰<sup>1,2</sup>、孙培永<sup>1,2</sup>、张帅<sup>1,2</sup>、张胜红<sup>1,2</sup>、姚志龙<sup>1,2</sup>

1. 北京石油化工学院新材料与化工学院

2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室

C10 叔碳酸又称新癸酸，是一类重要的化工原料。新癸酸及其衍生物具有凝固点低，优异的溶解性、润滑性和防腐性，可作为金属加工切削液，涂料催干剂，电子和电子领域电路板、电导体箔片和薄膜超导体的制备，以及医药及农药领域用于生产氨苄青霉素、头孢咪啉等多种抗生素的关键原料。壬烯羰基合成制备新癸酸工业上一般采用 koch 反应，以磷酸-硫酸或磷酸-三氟化硼二水合物混合酸作为催化剂。由于硫酸强腐蚀性和大量废酸排放，目前工业上主要采用磷酸-三氟化硼二水合物混合酸作为催化剂。但在工业生产过程中，随着反应时间延长，壬烯转化率和目标产品选择性下降，并出现沉淀堵塞管道。不仅催化剂消耗量大，而且影响装置稳定运转，排放大量酸性固体废弃物污染环境。

本研究考察了磷酸、水与三氟化硼二水合物质量的比对壬烯和一氧化碳羰基合成新癸酸反应影响的规律；随着反应时间延长催化剂体系组成变化与催化剂酸强度、酸量的关系；为目前壬烯羰基合成制备新癸酸工业技术优化探索和新型壬烯-一氧化碳羰基合成新癸酸固体酸催化剂的研制提供依据。研究结果表明，在磷酸-三氟化硼二水合物催化体系中，磷酸与三氟化硼二水合物最佳质量的比为 1:4，磷酸的存在主要抑制三氟化硼二水合物的水解，过高磷酸会降低催化剂酸密度；在反应体系中随着水含量的增大，壬烯转化率逐渐下降，当水与壬烯质量的比大于 4.0 后，壬烯基本不反应，其主要原因是，大量水的存在会抑制三氟化硼二水合物的离解，导致反应体系具备合适酸强度的酸密度大幅度减小；随着反应时间延长，三氟化硼二水合物发生水解生成硼酸和氟硼酸，氟硼酸酸强度 ( $pK_a=12.4$ ) 显著高于三氟化硼二水合物 ( $-8.1 < pK_a < -11.4$ )。由于硼酸不溶于有机相，且在水中溶解度较低，从而在管道中形成沉淀，而反应体系中强酸性氟硼酸生成，会导致壬烯水合和二聚副反应的发生，造成目标产物选择性的降低。

以磷酸-三氟化硼二水合物为催化剂, 控制磷酸与三氟化硼二水合物质量的比为 1:4, 壬烯与水质量的比在 1-2, 反应停留时间 2 h, 在 70 °C、4.0 MPa 条件下壬烯转化率可达 99%, 目标产物新癸酸的选择性大于 99%, 并可实现长周期稳定运转。

## E14-05

**丙酸甲酯甲醛缩合制备 MMA 反应过程分析**汪孙健<sup>1,2</sup>、孙培永<sup>1,2</sup>、张帅<sup>1,2</sup>、张胜红<sup>1,2</sup>、姚志龙<sup>1,2</sup>

1. 北京石油化工学院

2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室

甲醛缩合制备甲基丙烯酸甲酯 (Methyl Methacrylate, 简称 MMA) 是目前公认最清洁、最经济的工艺路线, 其关键在于高性能催化剂的研发。目前文献报道催化剂对目标产物的选择性大约 80%, 但对副产物种类, 副产物生成与催化剂表面性质的关系论述较少。

本研究分别以具有不同碱强度和碱性位点数量的石英砂、氧化铝负载碱金属和二氧化硅负载碳酸铯为催化剂, 考察了水、甲醛、甲醇与丙酸甲酯质量的比对丙酸甲酯甲醛缩合反应产物分布的影响; 通过不同催化剂、不同反应原料与反应产物组成变化的分析, 探讨催化剂表面碱强度、碱性位点数量与丙酸甲酯甲醛缩合反应过程中副产物形成的规律, 为高效缩合催化剂的开发, 缩合反应工艺条件优化提供依据。

研究表明: 对于丙酸甲酯甲醛缩合反应适宜的催化剂是表面具有丰富的弱碱性位点。表面碱强度过低, 催化剂基本没有催化活性。表面碱强度较高, 不仅会加剧丙酸甲酯水解生成丙酸等吸附在催化剂表面碱性位点上造成丙酸甲酯转化率下降, 而且会导致甲醇与目标产物甲基丙烯酸甲酯之间氢转移反应生成异丁酸甲酯, 以及丙酸甲酯分子间缩合生成 3-戊酮等副反应的发生。3-戊酮具有较高的反应活性, 当反应体系中存在 3-戊酮, 3-戊酮会继续与丙酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等发生缩合反应, 形成重酯副产物。反应体系中甲醛与丙酸甲酯质量比的降低, 也会增加丙酸甲酯分子间缩合反应几率, 导致副产物 3-戊酮及重酯组分比例升高。反应体系中甲醇比例过高, 会加剧甲醇与目标产物甲基丙烯酸甲酯间氢转移反应, 生成异丁酸甲酯。反应体系中水含量过高, 会加剧甲醛缩合和丙酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯水解反应, 大幅度降低催化剂活性稳定性。

以二氧化硅负载碳酸铯为催化剂, 在反应温度 350-370 °C、反应压力 0.2-0.4 MPa、丙酸甲酯与甲醛质量的比 3:1、总进料空速 1.0 h<sup>-1</sup> 的条件下, 丙酸甲酯转化率可达 25-30%, 对目标产物甲基丙烯酸甲酯选择性 99% 以上, 副产物为异丁酸甲酯。

## E14-06

**铁钼法甲醇氧化制甲醛催化剂研究**从寅通<sup>1,2</sup>、姚志龙<sup>1,2</sup>、张帅<sup>1,2</sup>、张胜红<sup>1,2</sup>、孙培永<sup>1,2</sup>

1. 北京石油化工学院

2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室

在煤基化工产能快速扩张的背景下, 我国甲醇行业已呈现明显的结构性过剩态势。作为甲醇下游核心衍生物, 甲醛在酚醛树脂、聚甲醛工程塑料及特种涂料等领域具有不可替代的应用价值。铁钼法甲醇氧化制甲醛工艺以其产物浓度高 (≥55%)、单程转化率优 (甲醇转化率>95%)、综合能耗低等显著优势, 成为全球主流工业化技术。然而国产催化剂存在寿命短、甲醛选择性低等问题, 限制了工业发展。

研究表明, 铁钼催化剂由颗粒状 Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和片状 MoO<sub>3</sub> 组成: 片状 MoO<sub>3</sub> 活性低、选择性差; Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 颗粒外层的无定型 MoO<sub>x</sub> 层与体相之间存在协同作用, 共同完成催化反应。与片状 MoO<sub>3</sub> 相比, MoO<sub>x</sub> 层含量的增加, 增强了表面 MoO<sub>x</sub> 层与 Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的协同作用, 不仅能提高催化剂的活性及选择性, 还能及时补充反应中消耗的晶格氧, 避免产生氧空穴, 使其在长周期评价中二甲醚的选择性可以保持稳定。

甲醇氧化制甲醛是强放热反应, 在固定床反应器中存在热点, 热点处的高温加快了 Mo 流失的速度, 使催化剂容易失活。采用高活性的催化剂, 床层的起点和整体平均温度均可以降低, 从而减缓 Mo 的流失, 延长催化剂的寿命。因此, 深入研究催化剂结构与性能的关系, 对提高催化活性、延长催化剂寿命具有重要的理论意义和实际应用价值。



## E14-07

**二甘醇催化脱氢环化制备对二氧环己酮**王克轩<sup>1,2</sup>、姚志龙<sup>1,2</sup>、孙培永<sup>1,2</sup>、张帅<sup>1,2</sup>、张胜红<sup>1,2</sup>

1. 北京石油化工学院

2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室

聚对二氧环己酮 (PPDO) 作为一种生物兼容且可降解的医用材料广泛用于医疗器械产品。目前, PPDO 生物医用材料的规模化应用主要受限于其高昂的单体 (对二氧环己酮, PDO) 的制备成本。二甘醇催化脱氢制备 PDO 是工业化制备 PDO 潜在技术路线。为此, 我们开发了改性 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂并实现温和条件下二甘醇催化脱氢环化高选择性制备 PDO。

在优化反应条件下, DEG 转化率达到 91.1%, PDO 的选择性达到 98.3%, 且连续反应 400h 后 DEG 的转化率和 PDO 的选择性均未出现明显下降。

## E14-08

**酯交换反应制备高级醇或酯的研究**赵常越<sup>1,2</sup>、孙培永<sup>1,2</sup>、张帅<sup>1,2</sup>、张胜红<sup>1,2</sup>、姚志龙<sup>1,2</sup>

1. 北京石油化工学院新材料与化工学院

2. 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室

醋酸酯、丙酸酯既是绿色溶剂, 也是合成系列不饱和酯的中间体。目前醋酸酯、丙酸酯工业上采用酸醇酯化工艺生产, 往往产生大量含酸废水污染环境。酯交换反应是获得高级醇或高级酯的一种非常有效、经济的方法, 关键是高活性、高选择性酯交换催化剂的研制。

本研究分别合成了不同碱强度和酸强度酯交换催化剂, 分别以醋酸异丙酯与甲醇, 以及醋酸甲酯、丙酸甲酯与乙醇、正丙醇和正丁醇为原料, 考察催化剂酸碱性与酯交换反应活性的关系, 以及不同种类脂肪醇和脂肪酸酯酯交换反应的规律。

研究表明: 酸碱催化剂均具有优异的酯交换催化活性, 但由于原料中含有微量水, 碱性催化剂表面碱性活性中心与水发生较强化学吸附, 其活性稳定性较差 (见图)。酸性催化剂随着酸强度增加, 酯交换活性增强, 且原料中微量水与催化剂酸性活性中心存在吸脱附平衡, 从而具有优异的活性稳定性。以酸性催化剂催化酯交换反应, 随着反应温度提高, 酯交换转化率增大, 但副产物醚略有升高。随着原料脂肪醇碳链增加酯交换转化率升高, 但随着原料脂肪酸酯酯基碳链碳数增大酯交换活性降低。

在酸性催化剂作用下, 醋酸异丙酯与甲醇酯交换制备异丙醇适宜的工艺条件为: 反应压力 1 MPa、反应温度为 50 °C、反应空速为 0.8 h<sup>-1</sup>、酯醇摩尔比为 1 比 3, 乙酸异丙酯的转化率可达 78.54%, 选择性为 99.93%。连续运转近 1000 h, 催化剂活性基本没有变化。

## E14-09

**团簇偶联单原子 Fe-N-C 催化剂的结构设计与氧还原性能研究**

马飞翔

哈尔滨工业大学 (深圳)

高性能低成本碳基金属单原子氧还原催化剂对金属空气电池和氢氧燃料电池的实用化至关重要。本报告以团簇为单原子 Fe-N-C 的配体, 实现了 Fe-N<sub>4</sub> 活性位点电子结构的优化, 进而大幅提升了 Fe-N-C 催化剂的氧还原性能。本报告通过原位引入 Fe<sub>2</sub>N 纳米团簇调控 Fe-N<sub>4</sub> 位点的电子结构来提升 Fe-N<sub>4</sub> 的本征活性, 使得 Fe-N-C 的碱性氧还原活性达到创纪录的 0.957V vs RHE, 组装的锌空电池的稳定性超过 1000h, 压差低于 0.68V。形成过程表明难热原子化 Fe<sub>2</sub>N 中间体的引入是形成 Fe<sub>2</sub>N 偶联 Fe-N<sub>4</sub> 位点的关键, 相关的制备策略也能够拓展到 Ni 和 Co 体系。

## E14-10

**MOFs 基催化改质-复配协同体系构建及特稠油绿色开发**

赵肖肖、葛明兰

北京石油化工学院

本研究针对准噶尔盆地特稠油高效开发难题, 系统探索了催化改质与表面活性剂-金属有机框架 (MOFs) 复配协同降黏技术。设计 Ni/Co-MOF 纳米催化剂, 耦合四氢萘供氢体系, 建立低温 (240°C) 催化裂解新方法。实验表明, 当添加 2wt% 催化剂、3wt% 四氢萘, 240°C 反应 24h 后, Ni-MOF 对稠油的降黏率 (以 50°C 黏度为评价指标) 为 90.5%, 较 Co-MOF (降黏率 82.7%) 表现出更优的催化活性。另外通过内酯型槐糖脂 (LSL) 与 MIL-101(Cr)、MIL-100(Fe) 复配, 筛选出最佳

复配体系，并探究温度、pH、矿化度对其降黏的影响。实验结果表明，LSL@MIL-101(Cr)具有最佳的降黏效果，在 60℃、油水比 5:5、pH=9、矿化度 50,000mg/L 环境下作用 2h 时，降黏率达 99.6%，研究成果为特稠油绿色高效开发提供了理论依据和技术支撑。

E14-11

### 基于 DFT 理论：过渡金属离子对 N-环己基苯胺水热裂解催化性能的计算研究

钟绍轩、葛明兰

北京石油化工学院

蒸汽注入是稠油开采中最广泛应用的降粘技术，其中水热法原位改质对提升开发效率具有重要意义。过渡金属催化剂在早期已被用于催化水热过程，以提高蒸汽驱效率并实现更深层次的原位油质改善。然而，由于水热裂解机理尚不明晰，限制了针对不同类型稠油选择合适催化剂的能力。本研究旨在深入探究含氮稠油的水热裂解机理及其催化特性。以 N-环己基苯胺（CPA）为模型化合物，采用密度泛函理论（DFT）方法，基于 B3LYP 与  $\omega$ B97X-D 泛函及 tzvp 基组，系统考察了  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{H}_3\text{O}^+$  在亚临界至超临界条件下对 CPA 水热裂解行为的催化性能。结果表明， $\text{Cu}^{2+}$  在促进 C-N 键异裂方面表现出显著催化效应，但其催化循环中再生步骤存在较大的热力学阻碍。

E14-12

### $\text{MO}_x/\text{CeO}_2$ 催化 1, 4-丁二醇选择性脱水研究

曲嘉蔚、陈晗旭、黄龙、易玉峰、葛明兰

北京石油化工学院

1, 4-丁二醇（BDO）是一种可从绿色再生资源经由发酵而获得的平台性化学品。通过 BDO 选择性催化脱水可生产下游高附加值衍生产物 3-丁烯-1-醇（BTO），其中，研发 BDO 选择性脱水制备 BTO 催化剂是实现这一过程商业化生产的必要步骤。本文制备了一系列纯  $\text{CeO}_2$  及掺杂过渡金属氧化物  $\text{CeO}_2$  催化剂  $\text{MO}_x/\text{CeO}_2$ （M 为 Co, Fe, Cr, Ni, Mn），采用 XRD, BET,  $\text{H}_2$ -TPR, TEM,  $\text{NH}_3$ -TPD 和 XPS 表征了催化剂的理化性质，在固定床微反上评价了其 1, 4-丁二醇选择性脱水制备 3-丁烯-1-醇的催化性能。结果表明：氨水为沉淀剂制备的  $\text{CeO}_2$  具有最佳的 3-丁烯-1-醇收率，其收率为 14.44%。使用过渡金属氧化物掺杂  $\text{CeO}_2$  催化剂中（质量分数为 5%），Co 掺杂的催化剂 BDO 转化率和 BTO 选择性最高，分别为 70.26% 和 46.04%。

E14-13

### 氧化亚氮直接催化分解研究

彭钰泽

北京石油化工学院

氧化亚氮（ $\text{N}_2\text{O}$ ）是一种温室气体，也称为笑气。 $\text{N}_2\text{O}$  的减排方法主要有直接催化分解、高温热分解以及催化还原分解，其中氧化亚氮的直接催化分解减排技术被认为是最有效、最经济可行的减排方法。通过等体积浸渍法制备了不同比例的  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuY}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，并对催化剂进行了活性评价和表征分析。 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中，Cu 负载量为 12% 时，催化剂活性最高， $\text{N}_2\text{O}$  完全分解温度为 547℃； $\text{CuY}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中，Cu、Y 负载量均为 12% 时，催化剂活性最高， $\text{N}_2\text{O}$  完全分解温度为 488℃。物相分析发现，引入 Y，CuO 的晶粒尺寸变小，催化剂还原性提高。在 460℃ 下，对  $\text{CuY12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂连续运行 100h，催化剂活性没有出现明显下降趋势。对  $\text{CuY12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行水热稳定性考察，原料气中加入水蒸气催化剂活性明显下降，但撤去水蒸气，活性几乎可以恢复到原来的水平。

E14-14

### LDHs 的表面修饰对电催化醇氧化耦合制氢的性能提升

曹丽娟、陈登琦、张荣欣、周蕾

北京石油化工学院

在醇氧化耦合制氢领域，电催化剂的设计与优化是实现高效能量转化的关键。本研究聚焦于电催化醇氧化耦合制氢体系，以泡沫镍为基底，采用电沉积一步法，通过在 NiCo 层状双氢氧化物（NiCo-LDH）薄膜表面构筑表面活性剂微环境，成功制备了 STAB-NiCo-LDH 和 DTAB-NiCo-LDH 阳极电催化剂。研究发现，表面活性剂的疏水作用可有效促进氧空位的生成，为苯甲醇分子进入活

性中心提供了丰富的氧空位，进而诱导过渡金属 Co 的价态变化，实现了苯甲醇分子在催化剂表面的高效富集，显著提升了苯甲醇的氧化性能。该技术突破了传统 LDHs 电催化剂的性能瓶颈，为醇氧化耦合制氢领域提供了新的思路。通过表面修饰策略调控催化剂的活性位点和反应中间体吸附行为，不仅提高了醇氧化反应的选择性和效率，还为低能耗、高附加值有机产品的合成提供了可能。随着该技术的进一步发展及优化，有望在新能源领域实现高效制氢与有机化学品联产的耦合过程，为可持续能源体系的构建贡献重要价值。

E14-15

### NiCo2O4/NF 强化糠醛电氧化制 2-糠酸：优化、原位监测和连续 AEM 电池评价

陈苗苗

北京石油化工学院

糠醛（FF）作为多领域应用的有机化合物，其一步氧化产物糠酸（FA）因天然环保特性成为有机合成关键中间体，在抗菌防腐、医药、农业等领域展现广阔应用前景。本文通过水热合成法开发了易于制备的纳米片状催化剂 NiCo2O4/NF，并系统评估了其在碱性条件下电催化氧化糠醛的性能。通过 SEM、XRD 和 XPS 的结构表征结果，表明了该催化剂具有自组装的尖晶石结构、丰富的 Co<sup>3+</sup>活性位点和优异的电荷转移能力。在优化条件（1.0M KOH、1.45Vvs. RHE、40℃）下，糠醛电催化氧化制糠酸的转化率、选择性和法拉第效率分别为 80.44%、83.12%、86.95%。并进一步构建的连续流动阴离子交换膜（AEM）电解池，其在最佳条件下实现了 93.37%的糠酸选择性。通过原位电化学红外光谱（FTIR）技术完成了 FF 向 FA 转化的实时动态监测，揭示了其反应机理。研究结果不仅展示了 NiCo2O4/NF 在电催化生物质转化中的广阔应用前景，也为构建高效、低能耗的电合成体系提供了理论依据和实践示范。

E14-16

### 配体工程促进葡萄糖酸盐和氢气的成对电合成

梁雨欣

北京石油化工学院

本研究提出一种基于十二烷基硫酸钠（SDS）配体修饰策略的新型电催化体系，通过水热合成法制备了 SDS 改性的氢氧化镍（Ni(OH)<sub>2</sub>）和镍钼层状双氢氧化物（NiMo-LDH）催化剂，实现了葡萄糖电催化氧化制葡萄糖酸与析氢反应的高效耦合。实验结果表明，SDS 修饰通过双重作用机制显著提升催化性能：活性位点电子结构调控，使葡萄糖氧化反应过电位降至 277.6 mV（较未修饰 Ni(OH)<sub>2</sub>降低 7.7%）；XRD、SEM 和 XPS 表征证实 SDS 诱导形成介孔结构并调控 Ni<sup>2+</sup>/Mo<sup>6+</sup>氧化态比例，优化了材料形貌与组成。该催化剂在 1.0 M KOH 电解液中，0.4 A 电流密度下反应 6 时可实现 82.5%的葡萄糖转化率与 46.3%的葡萄糖酸产率，展现出优异的电催化性能。本研究为开发兼具高性能和高稳定性的电催化剂提供了新策略，实现了生物质高效转化与清洁能源协同生产，为发展可持续能源-化工耦合系统提供了重要参考。

E14-17

### Sn-W 复合金属氧化物催化环戊酮 Baeyer-Villiger 氧化制备 $\delta$ -戊内酯

郭鲁玉

北京石油化工学院

B-V 反应，又称 Baeyer-Villiger 氧化反应，是一种将醛和酮氧化生成酯或内酯的经典方法。目前也是环酮制备酯类最常用的方法，其中  $\delta$ -戊内酯由于在许多方面都有着重要作用，列如可以合成治疗前列腺素的 2,3-二氢呋喃、抗血栓药物 Apixuban 以及抗血小板聚集等药物，因此具有重要研究意义。本论文主要通过共沉淀法制备了一系列 Sn-W 复合金属氧化物用于催化环戊酮氧化制  $\delta$ -戊内酯。首先采用多种表征手段对催化剂的结构进行分析，发现催化剂结构为 SnO<sub>2</sub> 的四方晶系以及 WO<sub>3</sub> 的三斜系粉末状晶系、形态为不规则粒状集合体。接着，将上述催化剂用于催化环戊酮氧化制  $\delta$ -戊内酯反应时，发现复合金属氧化物 Sn-W-2-800 有很好的催化性能。最后在此基础上进一步进行了反应条件优化，得到最优条件为：双氧水投加量为理论值的 2.1 倍，酮（环戊酮）与酸（丙酸）摩尔比为 1: 20.25，催化剂投加量为 0.0088 g/mL，反应时间为 4 小时 50 分，反应温度 56℃。在此条件下环戊酮转化率为 81.47%， $\delta$ -戊内酯选择性为 63.83%，收率达到 52%。



E14-18

**EDTA 界面调控 LaFeO<sub>3</sub> 催化剂类芬顿降解 DMSO 废水**

张世鹏

北京石油化工学院

在类 Fenton 反应体系中, 有机配体的引入是改善界面反应速率的有效方法。本研究揭示了聚羧酸类配体 (如 EDTA) 对 LaFeO<sub>3</sub> 催化剂催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化具有显著的强化效果。本研究考察了其对 DMSO 的类 Fenton 降解的催化活性。EDTA-LaFeO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系在 90 min 内实现了 93.8 % 的 DMSO 去除率, 催化活性是单独 LaFeO<sub>3</sub> 的 3.3 倍。实验证实 EDTA 通过与催化剂吸附界面调控作用来降低 Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> 的氧化还原电位, 并且提高了表面活性位点的电子密度, 加速了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 活化, 从而提升 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的利用效率, 产生了更多的自由基。还使用 DMP<sub>10</sub> 作为捕集剂的 EPR 实验以及自由基抑制实验证明了本体系主要是由羟基自由基和少量的超氧自由基进行反应。基于反应动力学实验进一步揭示了 EDTA 吸附的 LaFeO<sub>3</sub> 表面存在独特的分布规律, 过量的 EDTA 吸附配位会抑制 LaFeO<sub>3</sub> 的催化活性。本研究阐明了 EDTA 通过界面调控活化对非均相 Fenton 反应的独特作用机理, 显示出有机配体辅助催化多相反应体系降解污染物方法的显著优势和良好的应用前景。

E14-19

**催化剂用于 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二酮加氢性能的研究**

樊志鹏

北京石油化工学院

加氢反应是一类重要的有机化工反应, 其中不饱和羰基的选择性加氢是当前绿色化学与精细化工领域的重要研究方向。2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二酮 (TMCD) 是生产各种具有优越性能的聚酯材料的重要中间体。目前, TMCD 主要通过对 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二酮 (TMCD) 加氢反应来获得, 高性能催化剂开发是该领域的研究重点之一。现有贵金属催化剂成本较高, 本研究以分步沉淀法制备了 Cu-Zn-Al 非贵金属催化剂。通过改变 Cu-Zn-Al 催化剂各金属之间的摩尔比来探究各金属对催化剂结构的影响以及其在选择性加氢反应中的作用, 同时考察了反应温度、压力、时间等操作条件对反应性能的作用规律。其中 Cu:Zn:Al 摩尔比为 15:7:1 的 Cu-Zn-Al 催化剂在 140℃、5MPa、0.5h 反应条件下 TMCD 的转化率可达 99.83%, TMCD 的选择性为 86.49%。

E14-20

**不同铝源制备 ZSM-5 催化剂及其丁烯裂解反应性能研究**

段绘州、吴韬

北京石油化工学院

ZSM-5 分子筛凭借其独特的择形选择性和可调控的酸性, 在众多酸催化反应 (如裂解、异构化、芳构化) 中展现出优异的性能和应用潜力。研究表明, 其催化性能高度依赖于骨架铝原子的分布及其产生的酸中心位置与强度。目前, 已有研究探讨了合成条件 (如模板剂、硅铝比、晶化温度和时间) 对 ZSM-5 结构与酸性的影响。然而, 铝源种类这一关键合成参数如何精确调控骨架铝的落位及其对酸性质和最终催化反应路径的影响, 尚未系统阐明, 相关机制仍不明确。本研究旨在深入探究不同铝源 (无机铝源: 偏铝酸钠、拟薄水铝石、氢氧化铝及有机铝源: 异丙醇铝) 对水热合成 ZSM-5 分子筛的孔道结构、骨架铝原子分布、酸性质及其丁烯裂解反应催化性能。结果表明, 合成的 ZSM-5 均呈现高结晶度, 其表面形貌 (堆垛颗粒状/不规则球状) 和平均粒径基本一致。铝源水解特性及铝嵌入骨架速率的差异, 导致分子筛孔道结构发生显著变化。NaAlO<sub>2</sub> 为铝源合成的 ZSM-5 分子筛具有最大的比表面积和平均孔径。固态 <sup>27</sup>Al MAS NMR 表征证实, 铝源种类直接决定了骨架铝原子 (酸中心前驱体) 在分子筛孔道系统中的空间落位。Al(OH)<sub>3</sub> 为铝源合成的 ZSM-5, 其骨架铝原子富集于孔道交叉口处的比例显著高于其他样品。催化性能评价结果表明, 位于之字形孔道内的酸中心, 因其独特的空间限制, 选择性促进丁烯裂解生成乙烯等小分子产物, 位于孔道交叉口处的酸中心, 空间位阻小, 利于多分子吸附与反应, 显著加剧了氢转移、低聚、芳构化等副反应, 导致乙烯选择性下降。本研究解耦了铝源对 ZSM-5 催化丁烯裂解选择性的作用机制, 通过匹配铝源特性与目标反应的空间需求 (如乙烯生产需规避孔道交叉口富铝), 可实现分子筛催化剂的精准定制。此机制可推广至其他择形催化体系, 显著提升过程经济性。



## E14-21

铜掺杂的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米结构用于高效甘油电氧化方中海  
海南大学

甘油电氧化作为一种绿色高效的生物质高值转化技术,已成为近年来研究的热点[116]。甘油作为生物柴油生产中的主要副产物,来源广泛、成本低廉,将其电催化转化为甲酸等高附加值产物,不仅有助于碳资源的高效利用,也符合可持续能源发展的需求[117, 118]。然而,甘油电氧化过程中伴随复杂的电子转移与分子重排,导致反应动力学缓慢、过电位高以及产物选择性不足,成为制约其实际应用的关键问题[119–121]。因此,设计高效、低成本且稳定性良好的电催化剂,是推动甘油电氧化技术发展的重要方向[122–124]。

在众多催化材料中,尖晶石型氧化物 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 因其独特的电子结构、良好的导电性以及丰富的催化活性位点,展现出优异的电催化性能 [125]。然而, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 本身仍存在催化活性和稳定性有待进一步提升的问题,而外来缺陷引入(杂原子掺杂)是一种有效的调控手段[126]。有研究表明金属元素掺杂能够调节材料的电子结构,优化反应中间体的吸附行为,增强催化剂的电荷传递能力,从而显著改善电催化性能[127]。Tang[128]等人报道了一种通过原位衍生策略构建 Zn 掺杂 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 的高效 OER 电催化剂。理论计算与实验结果表明, Zn 掺杂促进了氧空位的形成,通过调控 d 带中心位置降低了反键态电子填充,从而加速了 OER 反应的电子转移和中间体的转化。此外, Zn-Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 内部金属基体为界面电子传导提供了有效路径,进一步提升了反应动力学。凭借协同的几何结构和电子调控效应,该催化剂在 10 mA cm<sup>-2</sup> 电流密度下的过电位低至约 256 mVRHE, Tafel 斜率仅为 44 mV dec<sup>-1</sup>, 并表现出优异的长期稳定性。

而 Cu 作为一种具有独特电子结构的过渡金属,其引入能够有效调控催化剂的电子性质,促进电荷转移过程,从而显著提升催化反应的整体活性和选择性[129, 130]。Li[131]等人报道了一种 Cu 掺杂 NiCo 合金催化剂 (Cu-NiCo/NF), 通过调控合金表面电子结构,有效提升甘油电氧化性能,在 10 mA cm<sup>-2</sup> 时仅需 1.23 VRHE, 甲酸法拉第效率高达 93.8%。Cu 的引入加速了 Ni(III)-OOH 和 Co(III)-OOH 的生成,显著增强了催化剂的活性与选择性。Flores[132]等人制备了一种微孔活性炭负载 Cu 掺杂钴尖晶石 (CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 的电催化剂,通过干混合技术构建 AC/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 AC/CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 杂化材料,并系统考察其碱性析氢性能。研究表明,铜掺杂显著降低了催化剂的析氢过电位,提升了电流密度,展现出优异的电催化活性。He[133]等人通过一步溶剂热法构建了 Cu 掺杂 Co 基金属有机框架 (Co-MOF-74), 作为 OER 电催化剂。该材料在 1 M KOH 中表现出 235 mV 的低过电位 (10 mA cm<sup>-2</sup>) 及优异的长期稳定性。机理分析揭示, Cu 掺杂调控了 MOF 的形貌和电子结构,促进了活性相无定形 CoOOH 的原位生成,从而显著提升了 OER 活性。然而,针对 Cu 掺杂钴基催化剂用于甘油电氧化反应的相关研究仍较为有限,尚缺乏对其促进机制的系统探讨。

在此,本研究使用简单的电沉积法结合后续退火处理,制备了铜 (Cu) 掺杂的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米片阵列 (Cu-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF) 并负载于自支撑泡沫镍 (NF) 基底,构建出高效的 Cu-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 电催化剂。该纳米片阵列结构不仅大幅提升了催化剂的比表面积以及使更多活性位点暴露,同时与泡沫镍基底形成紧密界面,有效降低了电荷转移阻抗,提升了反应的电化学稳定性。性能测试结果表明,所制备的 Cu-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 催化剂在 1.22 VRHE 低电位下即可实现 10 mA cm<sup>-2</sup> 的电流密度,并在 1.35 V 下实现高达 90.4% 的甘油转化率和 94.3% 的甲酸法拉第效率,展现出优异的催化活性和选择性。Cu 元素的引入通过调控催化剂的电子结构,优化了甘油氧化过程中的中间体吸附和转化行为,从而显著提升了整体反应效率。综上所述,本工作提出了一种基于 Cu 掺杂调控的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF 甘油电氧化催化剂的设计策略,为甘油等生物质分子的高效电催化转化提供了新的材料体系与理论依据,同时对推进绿色能源与碳资源高值利用领域的发展具有重要意义。

## E14-22

## 静电纺丝法合成氮掺杂石墨烯包裹 FeCoNiCrCu 高熵合金纳米粒子用于硝基苯高效加氢

李梦杨  
东北大学

由于竞争性的可还原官能团,芳族硝基化合物选择性还原成官能化苯胺仍然是一个巨大的挑战。多元素接近等原子比例的高熵合金因其特殊的物理化学性质而大有可为。在这里,我们开发了氮掺杂的碳纳米纤维包裹的 HEA 纳米颗粒 (FeCoNiCrCu@N-CNFs), 用于硝基苯高效氢化成苯胺。FeCoNiCrCu@N-CNFs 催化剂表现出优异的活性,在 60℃ 下苯胺产率为 99%,比 FeCoNi@N-CNFs 催化

剂高出 6.6 倍。考虑到氮掺杂碳层和合金颗粒之间的紧密接触，在催化剂的表面上构建了 HEA-纳米异质结。密度泛函理论 (DFT) 计算表明，由碳相互作用引起的 HEA d 带中心的升高增强了中间体的吸附。HEA 和氮掺杂碳之间的这种协同相互作用为设计选择性加氢催化剂提供了新的策略。

E14-23

### N-丙基吡啶不同氢化物的精馏分离与热物理性质表征

惠桢

北京石油化工学院

N-烷基吡啶衍生物作为一种很有发展前途的液态有机氢载体 (LOHCs)，可以在催化加氢、脱氢循环实现氢的储存与释放。本研究旨在分离提纯 N-丙基吡啶 (NPC) 的氢化衍生物 (12H-NPC、8H-NPC 与 4H-NPC) 并系统表征其关键物理性质。首先，采用减压精馏技术成功地从混合物中分离得到高纯度的 12H-NPC、8H-NPC 与 4H-NPC。分离过程的关键在于优化精馏参数 (如温度、压力、回流比等) 以利用其沸点的差异实现高效分离。分离后各组分的纯度通过气相色谱 (GC) 进行定量确认。随后，对分离提纯后的三种不同氢化程度的 NPC 进行了全面的物理性质检测。检测内容包括：熔点、沸点、密度、粘度、表面张力及折射率。实验结果表明，NPC 的热物理性质表现出对氢化程度的强烈依赖性。因此，在研究 LOHCs 的物质性质时，应始终考虑氢化状态。本研究不仅提供了获取高纯度特定 N-丙基吡啶氢化物的有效方法，更重要的是首次系统报道了 12H-NPC、8H-NPC 与 4H-NPC 的基础物理性质数据，填补了相关研究空白。这些基础数据对于深入理解 NPC 氢化物作为 LOHCs 在加、脱氢中的构效关系，以及评估其在储氢应用中的性能具有重要价值，同时也可为其在光电材料等领域的潜在应用提供物性数据支撑。

E14-24

### N-乙基吡啶催化加氢反应动力学研究

吕亚茹

北京石油化工学院

N-乙基吡啶 (NEC) 作为液态有机储氢载体 (LOHCs) 的关键候选材料，其低成本、高效的催化加氢是实现氢储运的关键。然而，目前报道的高效催化体系主要依赖贵金属催化剂，且对非贵金属催化剂反应动力学的深入研究仍显不足。因此，开发基于非贵金属的高活性催化剂及深入研究其反应动力学至关重要。本研究采用自制的非贵金属 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂，系统考察温度、氢气压力、搅拌速率及催化剂用量对 NEC 催化加氢性能的影响，优化反应条件。基于实验数据建立 NEC 连续加氢反应网络动力学模型，该模型能够准确拟合不同反应条件下各中间产物及最终全氢化产物的浓度变化。反应路径  $0\text{H-NEC} \rightarrow 4\text{H-NEC} \rightarrow 8\text{H-NEC} \rightarrow 12\text{H-NEC}$  中各步骤的表现活化能依次为 76.2 kJ/mol、47.3 kJ/mol、50.1 kJ/mol。实验验证结果表明，模型预测值与实验数据吻合较好。所建立的动力学模型为反应器优化设计、工艺放大及催化剂改进提供可靠的理论依据和有效预测工具。

E14-25

### 多孔碳负载单原子催化剂的制备与性能研究

闫鑫慧

北京石油化工学院

锂硫电池因其高理论能量密度 (2600 Wh/kg) 和价格低廉等优势，已变成新一代能源产业研究的热点。然而，其商业价值受到多硫化物本身的“穿梭效应”以及硫正极材料绝缘性问题的制约。单原子催化剂 (single-atom catalysts, SACs) 作为一种新型催化剂，具有近 100% 的原子利用率、独特的电子结构和卓越的催化活性。本研究使用碳纳米管作为导电骨架，并采用配位控制、高温热解和原位锚定等策略设计和制备了负载单原子的以碳纳米管为骨架的氮掺杂多孔碳催化剂，通过 X 射线衍射 (XRD) 检测到无金属晶体特征峰，结合扫描电子显微镜 (SEM) 观察到的均匀形态以及高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 图像中未见金属颗粒，初步排除了金属原子团聚的可能性。能量色散谱 (EDS) 进一步证实，金属原子分散在碳框架中，并与氮分布高度吻合，表明形成了 M-N<sub>x</sub> 活性位点。通过综合分析衍射峰的缺失、元素分布及形态特征，以及电化学性能的显著提升，间接验证了单原子结构的成功构建。通过比较碳纳米管/硫与负载单原子的以碳纳米管为骨架的氮

掺杂多孔碳/硫复合材料的电化学性能，评估了它们在长循环稳定性、电荷传输效率和高倍率充放电性能方面的改进。

E14-26

### 催化加氢及电催化材料中协同催化

朱丽华

江西理工大学

负载型催化剂广泛用于催多相化加氢及电催化，尤其是多元金属（金属氧化物或金属氢氧化物）负载型催化剂，多组分之间的协同对其催化性能及稳定性至关重要，以下主要以多相催化加氢和电催化为例。催化加氢：设计与合成了“小岛状贵金属团簇或单原子负载于过渡金属/过渡金属氧化物（或氢氧化物）纳米颗粒”新型结构催化剂（NM/TM/TMO(TMOH)/C）（如图 A），表现出优异的催化加氢性能，研究了其催化加氢的协同机理[1-4]。电催化：提出利用贵金属-贵金属（过渡金属）-过渡金属氢氧化物相关物种协同效应（如图 B），构筑具有新型纳米结构的多元金属催化剂。以高效电催化甲醇、乙醇氧化和电解水析氢为模型反应，设计合成了 PtRu/Ni(OH)2/C、Ru1Pd/Ni(OH)2/C 和 Pt1Cu/Ni(OH)2/C 等一系列多元金属催化剂。进一步采用原位拉曼与红外及 DFT 计算证明了催化剂在电催化中的协同作用机理[5-9]。

参考文献

- [1] Lihua Zhu,\* Y. Sun, H. Zhu, et al., ACS Catal., 2022, 12: 8104-8115.
- [2] Lihua Zhu,\* H. Zhu, M. Shakouri, et al., Appl. Catal. B, 2021, 297, 120404.
- [3] Lihua Zhu,\* H. Zhang, H. Zhu, et al., J. Catal., 2022, 413: 978-991.
- [4] Lihua Zhu,\* H. Zhang, N. Ma, et al., J. Catal., 2019, 377: 299-308.
- [5] A. Pei,# R. Xie,# Lihua Zhu,#, \* et al., J. Am. Chem. Soc., 2025, 147, 3185-3194.
- [6] A. Pei,# R. Xie,# Lihua Zhu,#, \* et al., Energy Environ. Sci., 2023, 16, 1035-1048.
- [7] A. Pei,# G. Li,# Lihua Zhu,#, \* et al., Adv. Funct. Mater., 2022, 2208587.
- [8] S. Zhang,# A. Pei,# G. Li,# Lihua Zhu,\* et al., Green Chem., 2022, 24, 2438-2450.
- [9] Qian Yang,# Sifan Zhang,# Lihua Zhu,\*,# et al., J. Energy Chem., 2024, 90, 327-336.

E14-27

### R6G 掺杂的胆甾相液晶微胶囊多重显色机理研究

华晟昊<sup>1</sup>，陈寅杰<sup>2</sup>

北京印刷学院

胆甾相液晶（CLC）因其圆二色性和选择性反射在光学领域受到广泛关注，但其固有的流动性严重制约了其在固态光学材料和功能油墨中得到实际应用。本文通过界面聚合法，制备了可以规模化生产的 R6G 掺杂胆甾相液晶微胶囊（R6G-CLCMs），实现了结构色、染料吸收色、荧光发射及圆偏振发光（CPL）等多模式光学特性的精确调控。通过系统优化染料浓度、微胶囊壳层厚度及薄膜厚度，最终获得高达-1 的圆偏振发光不对称因子（glum）。将 R6G-CLCMs 配制水性油墨，成功展示了图案化模具成膜、规模化刮涂成膜以及定制化点胶图案化技术，并制备出柔性薄膜和信息加密的“密码板”，实现了视角依赖的荧光色增强以及结构与染料吸收色的串扰影响验证了其视觉加密与光学防伪应用潜力。本工作为开发规模化、多功能光学涂层及高级防伪油墨提供了切实可行的材料平台，在智能光学防伪、柔性可穿戴显示及光学信息安全领域具有广阔的应用前景。

Cholesteric liquid crystals (CLC) have garnered significant interest in optical fields due to their inherent circular dichroism and selective reflection properties. However, their intrinsic fluidity severely restricts practical applications in solid-state optical materials and functional inks. In this work, we present the scalable preparation of Rhodamine 6G-doped cholesteric liquid crystal microcapsules (R6G-CLCMs) via interfacial polymerization, achieving precise tunability of multi-mode optical features including structural color, dye absorption color, fluorescence emission, and circularly polarized luminescence (CPL). Systematic optimization of dye concentration, microcapsule shell thickness, and film thickness resulted in a luminescence dissymmetry factor (glum) as high as -1. Furthermore, R6G-CLCMs were successfully formulated into water-based inks and processed through pattern-based mold casting, scalable blade coating, and customized dispensing patterning techniques. The flexible films exhibited pronounced viewing-angle-dependent anisotropy, including fluorescence enhancement and optical crosstalk between structural coloration and dye absorption, while the encrypted "code boards" demonstrated effective visual encryption. This work provides a feasible material platform for the scalable development of multifunctional optical coatings and advanced security inks, demonstrating broad potential applications in intelligent optical anti-counterfeiting, flexible wearable displays, and secure optical information encryption.



## 墙报

E14-P01

## 含桥氧空位的不对称 RE-O-Ru 单元加速去质子化促进酸性析氧反应

王彩康<sup>1</sup>、付更涛<sup>2</sup>、孙昊<sup>1</sup>、蒋剑春<sup>1</sup>、孙康<sup>1</sup>

1. 中国林业科学研究院

2. 南京师范大学

质子交换膜水电解 (PEMWE) 是绿氢制备的关键技术, 但其规模化应用受限于酸性析氧反应 (OER) 催化剂的高过电位与低稳定性瓶颈。即使广泛研究的氧化钌 ( $\text{RuO}_2$ ) 催化剂, 其长期催化活性仍受限于表面的缓慢去质子化过程。在此, 我们提出了一种创新而有效的稀土 (RE) 介导策略, 通过构建不对称的 RE-O-Ru 结构单元, 加速 OER 中间产物在  $\text{RuO}_2$  表面去质子化。以 Sm 掺杂  $\text{RuO}_2$  纳米片 ( $\text{Sm-RuO}_{2-x}\text{-O}_v$ ) 为模型研究催化剂, Sm 掺杂诱导构建含有桥接氧空位的局域不对称 Sm-O-Ru 单元, 其 4f 强电子离域效应通过 f-p-d 电子阶梯定向优化电子传输路径并诱导空位局域电荷积累, 有效阻碍  $\text{RuO}_2$  表面的质子化反应及可溶性高价钌氧化物 ( $\text{RuO}_4^{2-}$ ) 形成。电化学测试发现,  $\text{Sm-RuO}_{2-x}\text{-O}_v$  催化剂在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  下只需要 217 mV 的过电位, 并且在  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  中稳定运行 300 小时以上, 性能优于无 Sm 的  $\text{RuO}_2$  和其他大多数已报道的 Ru 基催化剂。原位拉曼和密度泛函理论表明, 构建的不对称 Sm-O-Ru 单元阻止了 Ru 物种在高电压下的过氧化, 并加速了表面氧空位处的 \*OH 去质子化过程, 优化 LOM-OVSM 反应路径, 从而导致高的 OER 活性和稳定性。

E14-P02

## Covalency Regulation of Ru-based Solid Solutions by Iridium for Durable PEMWE

Xuemei Du, Jinhua Ye, Lequan Liu

Tianjin University

Ruthenium dioxide ( $\text{RuO}_2$ )-based catalysts are widely recognized as the most active for the acidic oxygen evolution reaction (OER), yet overoxidation and dissolution of Ru species hinder their application in proton exchange membrane water electrolyzers (PEMWEs). Herein, we present a stabilization strategy in which the remarkable stability of Ru-based solid solutions is achieved by the introduction of iridium (Ir) to regulate Ru-O covalency. The  $\text{Ru}_8\text{Ir}_1\text{O}_x$  catalyst exhibits a low overpotential of 177 mV at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  and demonstrates stable performance exceeding 850 h at  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  with negligible degradation. Operando spectroelectrochemical measurements and X-ray absorption fine structure (XAFS), combined with theoretical calculations, reveal that the participation of lattice oxygen and the leaching of Ru species are suppressed due to weakened Ru-O covalency, which results from Ru-O bond elongation and reduced hybridization upon Ir introduction, ultimately enhancing the stability of  $\text{RuO}_2$ -based catalysts. PEMWE assembled using  $\text{Ru}_8\text{Ir}_1\text{O}_x$  exhibits a voltage of only 1.76 V to reach  $3 \text{ A cm}^{-2}$  and maintains stable performance for 350 h at  $2 \text{ A cm}^{-2}$ . This study provides a feasible solution for the practical application of  $\text{RuO}_2$ -based catalysts in PEMWE.

## 邀请报告

E14-01

## 金属双原子催化剂局域结构的调控及其锌空气电池应用

王哲

苏州大学

双原子催化剂因其高原子利用率和灵活可调的局域结构成为电催化、光催化及能源存储与转换等领域的研究热点。但是, 金属双原子催化剂局域结构的精准调控及可控制备一直是其发展道路上的主要挑战, 而且目前对于金属双原子的协同效应及其催化机理仍不清楚。本报告将从金属双原子催化剂的金属原子类型、配位环境和金属双原子/团簇异质结尺寸调控, 实现对其局域结构和微环境的精准控制; 结合多尺度结构表征、电化学性能测试和密度泛函理论计算, 探究其构效关系和协同作用机理; 最终可控构建具有氧还原/析氧 (ORR/OER) 高催化活性和稳定性的双原子催化剂, 并探究其在锌空气电池领域的应用。



E14-02

### 可印刷功能液晶光子晶体材料及应用

陈寅杰, 郭亚楠, 崔雨晨, 刘效琪, 华晟昊  
北京印刷学院

胆甾相液晶 (Cholesteric Liquid Crystal, CLC) 因其分子沿螺旋轴周期性旋转排列, 表现出显著的选择性反射和圆二色性, 在无外加光源的条件下即可呈现鲜艳且可调谐的结构色。同时, 这种手性自组装结构赋予了液晶材料独特的圆偏振发光与光子调控特性。然而, 传统胆甾相液晶材料因自身流动性强、易响应外界刺激等特性, 在实际器件化及大面积制备过程中存在成膜性差、稳定性不足、加工困难等瓶颈, 制约了其功能应用与产业化发展。

针对上述问题, 本研究通过引入可聚合小分子液晶单体, 利用紫外光引发聚合, 成功制备出具有良好成膜性、机械稳定性及环境耐受性的胆甾相液晶光子晶体薄膜。同时进一步采用微胶囊化技术, 将胆甾相液晶包覆于聚合物壳层中, 显著改善了材料的分散性、柔性及可印刷性。为进一步丰富材料的光学性能与功能性, 研究中加入荧光染料、量子点等发光组分, 实现了结构色与荧光色的协同调控, 成功构筑出多重显色机制与多功能响应性能的液晶光子晶体体系。上述方法显著提升了胆甾相液晶材料的功能集成度与实际应用潜力, 拓展了其在柔性显示、防伪标识、智能标签及可穿戴光电子器件等前沿领域的应用空间, 为可印刷功能液晶光子晶体材料的产业化发展提供了新策略与新思路。

Cholesteric liquid crystals (CLC), characterized by the periodic helical arrangement of their molecules along the helical axis, exhibit remarkable selective reflection and circular dichroism, thereby presenting vivid and tunable structural colors without any external light source. This unique chiral self-assembled structure also endows CLCs with circularly polarized luminescence and precise photonic bandgap control, making them ideal candidates for advanced photonic applications. However, conventional CLC materials inherently possess high fluidity and are highly responsive to external stimuli, which pose significant challenges in terms of film formation, long-term stability, and large-area processing, thus limiting their practical application and industrial scalability.

To address these limitations, this study introduces polymerizable small-molecule liquid crystal monomers and employs UV-induced photopolymerization to fabricate robust, well-formed cholesteric liquid crystal photonic crystal films with enhanced mechanical and environmental stability. Furthermore, a microencapsulation strategy was implemented to encapsulate the CLCs within a polymer shell, significantly improving the material's dispersibility, flexibility, and compatibility with various printing techniques. To further enrich the optical properties and functional diversity of the material, fluorescent dyes and quantum dots were incorporated, achieving synergistic modulation of structural color and fluorescence emission. This integrated design successfully endows the CLC photonic crystals with multiple color-rendering mechanisms and multi-responsive features. Overall, the proposed approach significantly enhances the functional integration and practical usability of CLC-based materials, paving the way for their application in flexible displays, anti-counterfeiting labels, smart tags, and wearable photonic devices, and providing new insights and strategies for the development of printable functional CLC photonic crystal materials.