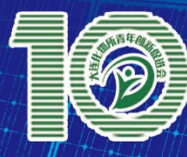


青促会双碳青年论坛 暨化材分会第一届青年创新论坛

摘要集



中国·大连

2022年7月21日-24日

会议背景

习总书记于 2020 年 9 月提出的“碳达峰、碳中和”宏伟战略，时间跨度逾 40 年，需要几代人的不断奋斗才能实现。因此培养“双碳”领域的后备科技人才刻不容缓。在国家和中科院推进“双碳”战略目标的背景下，本次会议以“双碳”战略发展过程中存在的重大需求和前沿科技动向为切入点，围绕青年科技工作者在能源创新、化石能源和可再生能源的互补融合、化学和能源智慧系统开发、国家“双碳”产业建设和应用示范中存在的机遇与挑战这一主题，开展系列广泛的学术交流，促进青年科技工作者对国家“双碳”战略的了解，激发“双碳”研究的新思维、新方向和新模式，助力国家“双碳”领域青年科技人才的培养，为构建我国清洁低碳、安全高效的新型能源体系提供支撑，为实现“双碳”战略目标贡献当代青年科研工作者的力量。

本次会议聚焦“双碳”背景下“能源+化学+AI”等领域的交叉融合，将举办内容新颖、形式多样的学术交流活动。展示当下清洁能源存储转化、化石资源清洁高效利用与耦合、化学和能源的智慧互联发展等相关领域国内外最新进展。会议邀请了刘中民院士、李灿院士、韩布兴院士、陈忠伟院士等众多国内外相关领域的专家、学者参会交流。

大会围绕主题采取大会报告、邀请报告、口头报告、墙报等多种交流模式，同时设置最佳墙报予以奖励。作为大连化物所青年创新促

进会十周年纪念系列活动之一，本次会议将挑选部分优秀成果，推荐发表在 Chemical Communications, Journal of Energy Chemistry, Chinese Journal of Catalysis, Green Energy & Environment 等国际知名刊物上。

主办单位和组织

中国科学院青年创新促进会

承办单位和组织

中国科学院青年创新促进会化材分会

中国科学院青年创新促进会沈阳分会

中国科学院大连化学物理研究所青年创新促进会

中国科学院大连化学物理研究所能源战略研究中心

支持单位和组织

中国科学院大连化学物理研究所

中国科学院青年创新促进会工装分会

中国科学院过程所青年创新促进会

英国皇家化学学会 RSC 出版社

中科会展（大连）有限公司

中国科学院大连化学物理研究所博士后联谊会

新时代背景下的能源化学分论坛

超分辨扫描电化学池显微镜用于纳米材料电催化过程的原位探究

陈前进*

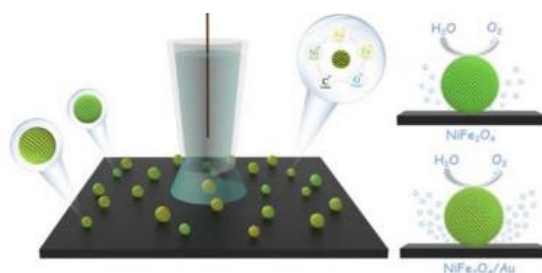
东华大学化学化工与生物工程学院，纤维材料改性国家重点实验室

上海市松江区人民北路 2999 号，201620

*E-mail : qianjinchen@dhu.edu.cn

摘要：电化学能源转化与存储反应涉及复杂的动力学过程并存在显著的界面异质性和反应随机性特点，高时间与高空间分辨得捕获界面反应信息具有重要的意义。我们耦合纳米探针位移控制与飞安级微弱光/电化学信号的高灵敏检测，采用纳米液滴接触的新原理，开发了一种新型的超分辨扫描电化学池显微镜技术(SECCM)。该方法避免了传统电化学成像技术(SECM)中将催化剂长期浸没在反应液中局限，通过结合同步的电子显微镜成像技术，可以实现空间分辨的催化剂界面结构-反应活性关系的直接探究。

本报告中，我们将介绍这一技术的基本原理、探针制备、优势与局限，并用于多种纳米催化剂及界面电化学过程的微观电化学成像探究：(1)单个纳米晶颗粒及其有序组装体超颗粒的电催化反应过程，从单个颗粒水平建立其本征尺寸、晶相、结构、组成和电催化活性的构效关系，揭示反应活性位点及分布；(2)基于电化学析气反应产生局域气体过饱和条件实现单个纳米气泡动态行为的实时电化学监测，在单个气泡水平理解界面异相成核行为，定量描述了表面纳米拓扑结构-气泡成核能垒的关系。



关键词：单颗粒；微纳气泡；电化学分析；电催化

参考文献：

[1] Liu Y.; Jin C., Liu Y.; Ruiz H. K.; Ren H., Fan Y.; White H. S.*; Chen Q.* *ACS Sens.* 2021,6, 355.

- [2] Liu Y.; Lu X.; Peng Y.; Chen Q.* *Anal. Chem.* 2021, 93, 12337.
- [3] Lu X.; Li M.; Peng Y.; Xi X.; Li M., Chen Q.*; Dong A.* *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143,16925.
- [4] Shan Y.; Deng X.; Lu X.; Gao C.; Li Y.; Chen Q.* *Chinese Chem. Lett.* 2022.
- [5] Deng X.; Shan Y.; Meng X.; Yu Z.; Lu X.; Ma Y.; Zhao J.; Qiu D.; Zhang X.; Liu Y.; Chen Q.* *PNAS USA* 2022, 119.
- [6] Chen Q.; Zhao J.; Deng X.; Shan Y.; Peng Y. *J. Phys. Chem. Lett.* 2022, 13, 6153.

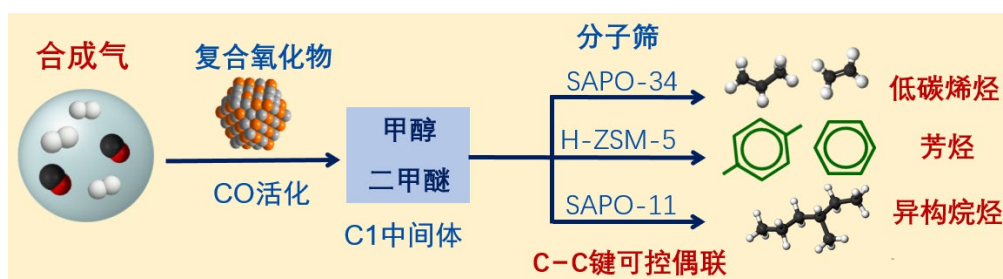
碳一化学中的双功能催化

成康

厦门大学化学化工学院

E-mail: kangcheng@xmu.edu.cn

摘要： CO、CO₂、CH₄ 等 C1 小分子的催化转化是碳基能源高效利用的科学基础，与发展替代石油技术和降低温室气体排放密切相关。CO/CO₂ 制备特定液体燃料或化学品涉及 C1 小分子活化、C-C 键形成和碳链增长等复杂基元过程，产物选择性的调控是该领域的重大科学挑战。长期以来，CO/CO₂ 制备碳氢化合物主要通过(改性)费托合成来实现，但是费托合成反应中 C-C 链生长遵循聚合机理，产物分布宽。2016 年以来我们研究团队发展了 CO/CO₂ 加氢直接制备低碳烯烃、芳烃、液体燃料和乙醇的新双功能催化途径，即设计复合氧化物-分子筛双功能催化剂，将 CO/CO₂ 活化与 C-C 偶联过程分开，通过分子筛的 C-C 键精准偶联功能实现了目标碳氢化合物的高选择性合成。^[1-4] 双功能耦合的策略不仅缩短了从合成气到化学品的工艺流程，还突破了 CO/CO₂ 加氢制甲醇热力学的平衡，实现了过程强化。



参考文献：

- [1] Cheng, K.; Gu, B.; Kang, J.; Wang, Y.*; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 4725-4728.
- [2] Cheng, K.; Zhou, W.; Kang, J.; Wang, Y.*; et al., *Chem* 2017, 3, 334-347.
- [3] Cheng, K.; van der Wal, L.; de Jong, K. P.*; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 3592-3600.
- [4] Wang, Y.; Cheng, K.*; Wang, Y.*; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 17735-17743.

人工光合成过程的时空分辨成像研究

范峰滔

中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

E-mail : ffan@dicp.ac.cn

摘要：报告人针对太阳能光催化中光生电荷空间分离机制的科学前沿问题，在国际上率先发展高空间分辨表面光电压成像新方法，依托此方法在微纳尺度直接观测到光催化微纳颗粒局域电场和光生电荷分布的定量关系，发现电场矢量叠加促进高效电荷分离效应；利用局域电场调控实现高浓度光生电荷向催化反应活性位的精准输运，大幅提升水氧化效率；进一步，提出利用不对称特性（光照、铁电和缺陷等）实现内建电场定向构筑，增强光生电荷分离的策略和理论；近期，报告人实现了光电催化过程的液相原位成像研究，进一步发展了时空分辨原位动态成像方法对人工光合成太阳燃料过程进行系统研究。

表面配位金属-有机框架薄膜(SURMOF)

谷志刚*

中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002

*E-mail: zggu@fjirsm.ac.cn

摘要: 随着化学与材料学科的发展, 晶体材料与空间、电子、红外、激光、新能源等技术的发展密切相关, 是当代科学技术发展中不可或缺的关键材料。作为一类晶态多孔无机-有机杂化材料, 金属-有机框架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 又称多孔配位聚合物 (Porous Coordination Polymers, PCPs), 是一类由有机配体与金属离子 (簇) 通过配位键连接而成的晶态网络配位聚合物材料。由于 MOFs 具有拓扑结构多样性、比表面积大、热稳定性好、功能可调节及其同时兼具无机和有机薄膜特性等优点使其在分子存储/分离、光学、电学、磁性、催化以及生物医学等领域有着重要研究意义, 尤其是 MOFs 薄膜近年来已经被广泛地应用于表面催化、膜吸附与分离、涂层、光电薄膜器件与传感器等应用研究领域。我们自主研发液相外延层层技术组装 MOFs 薄膜 (命名为表面配位 MOFs 薄膜, SURMOFs, 图 1) 并在国内首次开展 SURMOFs 的研究, 并利用自主研发的薄膜技术创制一系列新型功能 SURMOFs; 率先研究负载型 SURMOFs 的制备策略与功能应用; 开拓 SURMOFs 在非线性光限幅、手性光学等多个应用研究, 为晶态多孔薄膜材料在实际应用中提供了新型材料和新应用。

开发薄膜组装方法及新型SURMOFs的创制

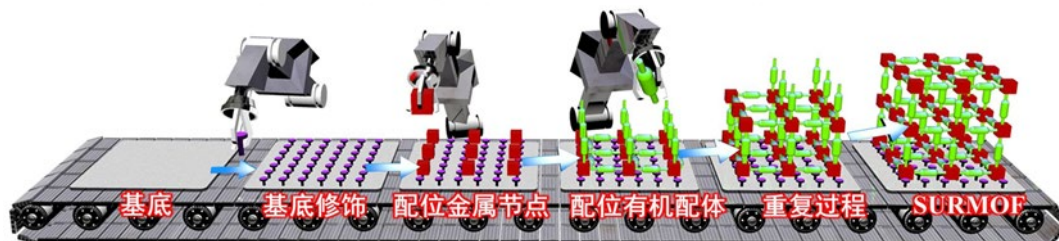


图 1. The preparation diagram of surface-coordinated metal-organic framework (SURMOF).

关键词: 金属-有机框架; 薄膜; 光电能源应用

参考文献:

- [1] D. Li; Q. Li; Z. Wang; Z. Ma; Z. Gu*; J. Zhang*. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 17162.
- [2] H. Chen; Z. Gu*; J. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 7245.
- [3] Z. Gu*; J. Zhang*. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 378, 513.
- [4] L. Chang; Q. Li; P. Weidler; Z. Gu*; C. Wöll; J. Zhang. *CCS Chem.* 2022, DOI: 10.31635/ccschem.022.202101708.
- [5] D. Li; Q. Li; Z. Gu*; J. Zhang. *Nano Lett.* 2021, 21, 10012.

金属晶界催化剂设计与 CO₂ 电还原研究

胡峰

摘要：实现 CO₂ 的资源化利用，是当前国际上能源、环境及材料等领域共同关注的焦点，也是我国实现 2060 年“碳中和”目标基础。电催化技术是实现 CO₂ 高效转化的有效途径，其关键在于核心催化反应（阴极 CO₂ 还原反应和阳极析氧反应）的性能优化及催化剂设计。晶界作为一类体相缺陷，不仅具有较高的活性，也可以在一定程度上抵御催化反应过程中的表面重构，具有良好的性能稳定性。报告介绍金属纳米结构中晶界位点电催化性能定量研究、金属晶界催化剂的设计和 CO₂ 还原性能优化。

“双碳”背景下的氨能源化学与化工

刘健

中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

E-mail : jianliu@dicp.ac.cn

摘要：氨能源化学与化工是“构建清洁低碳、安全高效的能源体系”能源革命的关键支撑技术。目前大规模使用氢能仍然面临氢气安全储运困难的重大技术挑战。氨(NH₃)由氢气和氮气合成，是世界上产量最大的无机化工产品之一，合成氨已有 100 多年的历史。氨比氢更容易液化，氨的液化温度为零下 33℃，而氢的液化温度为零下 253℃；液氨的体积能量密度是液氢的约 1.5 倍，而且氨的合成、储运以及分解制氢都有成熟技术，因此氨是解决氢气储运技术难题的一条有效途径。同时，氨和氢都是可燃的无碳燃料，燃烧过程中不产生二氧化碳排放。氨与氢的融合应用可打造氢能应用的升级版。近年来，国内外在利用氨能作为零碳燃料实现高温制造业，交通运输行业“双碳”达标方面做了许多开创性的研发工作，展示了氨能在新能源技术革命中的巨大潜力。

关键词：纳米反应器；多孔材料；合成氨；双碳；能源化学与化工

参考文献：

- [1]. Liu, J.; Wickramaratne, N. P.; Qiao, S. Z., Jaroniec M.* *Nat. Mater.* 2015, 14, 763.
- [2]. Su, P.; Pei, W.; Wang, X.; Ma Y.; Jiang Q.; Liang, J.*; Zhou, S*.; Zhao, J.; Liu, J.* Lu, G. Q. (Max) . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 16044.
- [3]. Tong, Y.; Guo H.; Liu, D.; Yan X.; Su, P.; Liang* J.; Zhou S.*; Liu J.*; Lu, G. Q. (Max), Dou, S. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 7356.
- [4]. Wang, X.; Qiu, S.; Feng, J.; Tong, Y.; Zhou, F.; Li, Q.; Song, L.; Chen, S.; Wu, K.-H.; Su, P.; Ye, S.; Hou, F.; Dou, S. X.; Liu, H. K.; Lu, G. Q. (Max); Sun C.*; Liu, J.*; Liang J.* *Adv. Mater.*, 2020, 32, 2004382.
- [5]. Wang, X.; Zhao, Y.; Wang, L.; Peng, W.; Feng, J.*; Li, D.; Su, B.; Juang, J.-Y.; Ma, Y.; Chen, Y.; Hou, F.; Zhou, S.*; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Liu, J.*; Liang, J.* *Adv. Func. Mater.* 2022, 32, 2111733.

绿膜：二氧化碳高值化循环利用新途径

刘毅*

大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室，大连市甘井子区凌工路2号，116024

*E-mail : diligenliu@dlut.edu.cn

摘要：近年来高性能气体分离膜的制备工艺发展迅速，但其制备过程的可持续性和分离性能的优异性往往相互掣肘，难以兼得，影响了其规模化制备和商业化应用。作为有别于传统物质固、液、气三相之外的利用超临界 CO₂ (supercritical carbon dioxide, scCO₂)，因其独特的相态而具有兼具类气体高扩散性和类液体高溶解性等多种特性，有望作为适宜的反应介质绿色化制备高性能膜材料（简称绿膜），从而为实现 CO₂ 高值化循环利用提供了一条新途径。本工作中我们采用 scCO₂ 反应介质，实现了多种高性能气体分离膜的绿色可持续制备。

首先，采用 scCO₂ 技术制备出具有良好 C₃H₆/C₃H₈ 分离能力的 ZIF-8 膜，初步证实了技术可行性^[1]。利用 scCO₂ 为溶剂，通过“超临界态”原位生长法在多孔载体表面一步制备出 ZIF-8 膜；通过合理设计反应流程，可实现 2-甲基咪唑（2-mIm）配体和 scCO₂ 溶剂的循环利用；同时，scCO₂ 极佳的扩散性等特点有助于制备高度连生的膜层，其分离性能达到商业化应用分离性能指标，实现了高气体分离性能 ZIF-8 膜的绿色可持续制备。

在此基础上，进一步探索使用 scCO₂ 技术制备了包括 ZIF-67 和 MAF-6 ([Zn(eIm)₂]) 等在内的多种类型咪唑基 MOF 膜^[2]，表明其具备一定普适性，从而显著拓宽了 scCO₂ 技术制备高性能分离膜材料的适用范围。

关键字：膜分离；金属有机骨架；气体分离；超临界流体

参考文献：

- [1] Liu, L. L.; Song, Y. F.; Ji, T. T.; Sun, Y. W.; He, D. M.; Hu, H. Q.; Liu, Y. *ACS Materials Lett.* 2020, 2, 1142.
- [2] Liu, L. L.; Zhang, M.; Ji, T. T.; Yan, J. H.; Sun, Y. W.; He, G. H.; Liu, Y. *Chem. Mater.* 2021, 33, 7350.

Fe/Ru 改性 Ni/ZrO₂ 在二氧化碳甲烷化中的构效关系

任杰^{1,3}, 娄昊², Chalachew Mebrahtu³, Regina alkovits^{3,*}, 王占东^{2,*}

¹ 中国科学技术大学热科学和能源工程系, 中国合肥, 230027

² 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 中国合肥, 230029

³ 德国亚琛工业大学技术与大分子化学研究所, 德国亚琛, 52074

* E-mail: palkovits@itmc.rwth-aachen.de (R. Palkovits); zhdwang@ustc.edu.cn (Z. Wang)

摘要: 随着电转气(power-to-gas)技术的发展, 二氧化碳甲烷化反应在应用于间歇性可再生能源存储的优势逐渐显现[1]。二氧化碳甲烷化是典型的热力学限制的放热反应, 高效稳定的催化剂的选择和设计是该技术的核心所在。前期, 我们设计了一系列的高活性催化剂如 Ni 基水滑石催化剂、钙钛矿氧化物和 Ni/ZrO₂ 催化剂, 探究了催化剂在甲烷化中的物化结构和反应参数等对二氧化碳转化率的影响[2-4]。在本文中, 我们研究了过渡金属 Fe 和贵金属 Ru 在 Ni/ZrO₂ 催化剂中对二氧化碳甲烷化的促进作用, 重点关注了氢溢流效应和氧空位在二氧化碳甲烷化反应中的协同作用。

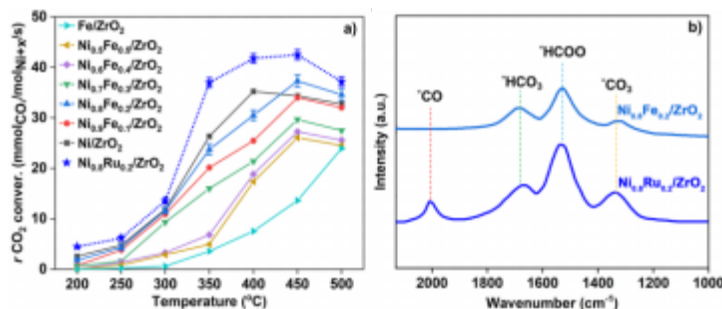


Figure 1. (a) CO₂ methanation rate over Ni_xFe_{1-x}/ZrO₂ and referred catalysts under different temperatures; (b) *In-situ* DRIFTS spectra of Ni_{0.8}Ru_{0.2}/ZrO₂ and Ni_{0.8}Fe_{0.2}/ZrO₂ catalysts under CO₂ adsorption at 400 °C.

如图 1 所示, 采用 Ni_xFe_{1-x}/ZrO₂ 催化剂时的 CO₂ 转化率在 450 °C 之前持续增长, 而后由于热力学限制缓慢下降。从活性评价的数据可知, Ni_{0.8}Fe_{0.2}/ZrO₂ 催化剂的活性相比其他 Ni_xFe_{1-x}/ZrO₂ 催化剂的活性稍强。我们详细地对比了掺 Ru 和 Fe 对催化剂的甲烷化活性的促进作用, 发现贵金属掺杂后的催化剂活性最高。采用各种技术表征后, 发现优化的 Ni 晶面、碱性位、氧空位是 Ni_{0.8}Ru_{0.2}/ZrO₂ 在 CO₂ 甲烷化过程中优异活性的原因。为了确定 CO₂ 吸附过程中催化剂表面物种的差异, 在最佳温度下 (400 °C) 捕集了 Ni_{0.8}Ru_{0.2}/ZrO₂ 和 Ni_{0.8}Fe_{0.2}/ZrO₂ 催化剂的原位漫反射红外光谱 (DRIFTS)。由于贵金属 Ru 和 Ru-Ni 合金的存在, 在 1950-1750 cm⁻¹ 范围内的线性/桥接*CO 应该是由 CO₂ 解离 (*CO₂ → *CO + *O) 产生的[4]。*CO 是 CH₄ 生成的关键中间体, 它可以很容易地与表面的*OH 基团反应生成甲酸盐, 进一步氢化为 CH₄。另外,

Ru 的氢溢流效应形成的丰富氧空位提供的更多活性位点也是促进 CH₄ 形成的另一个重要因素。

关键词：二氧化碳甲烷化；Ni 基催化剂；原位漫反射红外光谱；氧空位；氢溢流效应

参考文献：

- [1] Ren, J.; Cao, J.P.; Zhao, X.Y. ; Liu, Y.L. *Chem Eng J*, 2022, 429, 132316.
- [2] Ren, J.; Mebrahtu, C.; Koppen, L. et al. *Chem Eng J*, 2021, 426, 131760.
- [3] Ren, J.; Mebrahtu, C.; Palkovits, R.. *Catal Sci Technol*, 2020, 10, 1902.
- [4] Ren, J.; Zeng, F.; Mebrahtu, C. et al. *J Catal*, 2022, 405, 385.

锂硫电池中多硫化物穿梭效应的抑制策略

孙振华

中国科学院金属研究所

摘要: 基于硫和硫化锂可逆反应的锂硫电池具有高的能量密度,硫作为正极材料具有低成本、储量丰富和环境友好等优点,使得锂硫电池成为电化学储能体系中最有前景的电池之一。但是,锂硫电池在实用化过程中仍有许多问题亟待解决,如硫和放电产物硫化锂的低电导率、在充放电过程中形成的可溶性多硫化物在正负极间的穿梭效应等,会显著影响电池的倍率性能和循环寿命。为了解决这些问题,我们将高导电的纳米碳材料(石墨烯和碳纳米管)和可吸附多硫化物的材料引入到锂硫电池体系中,形成多组元复合电极材料,构建隔膜阻挡层,利用不同组分客体材料对多硫化物的物理和化学吸附作用,协同抑制穿梭效应,并通过电极结构的设计来提高载硫量和面容量。为从根本上解决多硫化物的穿梭问题,我们还设计新的富硫聚合物材料作为活性物质,实现了固固转化过程,为阐明锂硫电池反应机制和提高电化学性能奠定了材料基础。

关键字: 锂硫电池; 穿梭效应; 电化学储能

铁基 CO₂加氢制备 C₂+化合物催化剂的设计与开发

位健, Joshua Iseoluwa Oregre, 姚如伟, 徐晶, 刘娜, 葛庆杰, 孙剑

中国科学院大连化学物理研究所, 洁淨能源国家实验室(筹), 辽宁大连, 116023

E-mail: weijian@dicp.ac.cn

摘要: 以温室气体 CO₂ 为碳源, 与可再生能源制取的“绿氢”或工业富氢催化转化为 α -烯烃、芳烃、汽油等高附加值的化学品和燃料, 可实现 CO₂ 资源化转化利用, 解决能源安全以及可再生能源存储问题^[1]。铁基催化剂性能优异、价格低廉, 可催化逆水汽变换和费托合成两步反应进行, 在 CO₂ 加氢中被广泛应用。构建多活性位协同催化的高效稳定 Fe 基 CO₂ 加氢催化剂具有重要意义。

最近, 我们开发了 Na 和 Sr 共修饰的 Fe 基 CO₂ 加氢催化剂, 发现 Sr 助剂可同时作为结构助剂和电子助剂, 显著促进 FeC_x 活性位的形成、分散和稳定, 并增强 Na 和 Fe 之间的电子相互作用, 进而提高催化剂的 C-O 键活化和 C-C 偶联能力, 提高其 CO₂ 加氢制高值烯烃(主要为乙烯、丙烯和线性 α -烯烃)性能(图 1)^[2]。我们还以调变铁的电子环境为出发点, 利用硫酸根的吸电子作用降低铁周围电子密度, 使部分 CO 解离位点转变为非解离吸附位点。可使单铁催化剂无需依赖贵金属或 Cu 的复合, 而仅通过 Na-SO₄²⁻ 协同改性即可实现较高的 CO₂ 加氢合成高碳醇时空收率^[3]。此外, 通过构建 Fe-K 协同的催化体系, 调变了铁的表面化学环境(富碳缺氢)及反应中间体, 实现了在温和条件(170°C)下调控 CO 加氢产物为 C₂-醛酮或 C₂-醇, 含氧化合物选择性最高可达 70%, 其中的 88% 为醛酮类化合物^[4]。我们还通过构建铁/分子筛多功能催化剂体系, 精准调控其中分子筛的孔道结构和酸性质以及多活性位间的亲密性效应, 实现了逆水汽变换、C-C 键偶联和异构化/芳构化等多步串联反应的高效协同催化, 在 CO₂ 加氢高选择性合成汽油^[5]、异构烷烃^[6]、轻质芳烃^[7]等高值化学品和燃料方面实现了突破性进展。

此外, 在铁基催化剂的开发和应用方面, 我们最近完成了自主研发铁基多功能催化剂从克级、公斤级到吨级的逐级放大制备, 实现了铁基催化剂的低成本、规模化可控制备。将其应用于全球首套年产千吨级 CO₂ 加氢制汽油示范装置上实现了稳定运行, 并通过了中石化联合会组织的科技成果评价。该技术已申请并授权系列中国和 PCT 国际发明专利。我们团队正与合作企业推进首套 5 万吨/年 CO₂ 加氢制汽油工业项目的落地应用, 为解决我国能源安全和环境问题做出贡献。

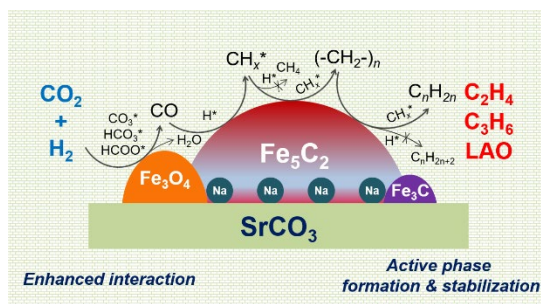


Figure 1. Reaction scheme of high-valued olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over NaSrFe

catalyst

关键词：能源催化；铁基催化剂；二氧化碳加氢；高碳烃；含氧化合物

参考文献：

- [1] Wei, J.; Yao, R.; Han, Y.; Ge, Q.; Sun, J. *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50, 10764.
- [2] Orege, J. I.; Wei, J.; Ge Q. et al. *Appl. Catal. B-Environ.* 2022, 316, 121640.
- [3] Yao, R.; Wei, J.; Ge, Q.; Sun J. et al. *Appl. Catal. B-Environ.* 2021, 298, 120556.
- [4] Xu, J.; Wei, J.; Ge, Q.; Sun J. et al. *Appl. Catal. B-Environ.* 2022, 307, 121155.
- [5] Wei, J.; Ge, Q.; Yao, R. et al. *Nat. Commun.*, 2017, 8, 15174.
- [6] Wei, J.; Yao, R.; Ge, Q. et al. *ACS Catal.* 2018, 8, 9958.
- [7] Wei, J.; Yao, R.; Ge, Q. et al. *Appl. Catal. B-Environ.* 2021, 283, 119648.

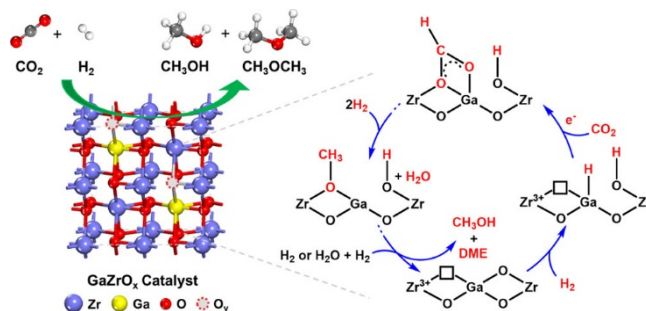
GaZrO_x双金属氧化物催化CO₂加氢制备甲醇和二甲醚的协同机理研究

冯文华，于明明，王丽璐，苗宇婷，吴剑峰*

功能有机分子化学国家重点实验室，甘肃省先进催化重点实验室，兰州大学化学化工学院，兰州 730000

* E-mail : wjf@lzu.edu.cn

摘要：将二氧化碳转化为甲醇和二甲醚可以有效应对全球气候变化以及满足能源需求^[1-2]。双金属氧化物在催化二氧化碳加氢生成甲醇和二甲醚的过程中表现出协同作用。然而，原子和电子维度的协同作用起源仍有待深入研究。我们采用溶剂诱导挥发自组装法成功制备了GaZrO_x催化剂，该催化剂比Ga₂O₃和ZrO₂的物理混合物表现出更优的反应活性。基于一系列表征结果，我们提出Zr³⁺-O_v-Ga-O（O_v代表氧空位）是GaZrO_x催化剂上的活性位点。实验证据表明协同作用的起源来自于Ga-O位点和Zr³⁺-O_v位点之间的空间临近。我们证明了H₂在Ga-O位点上发生活化生成Ga-H和-OH物种，CO₂吸附于氧空位中并被来自于Zr³⁺的电子所活化。基于此，我们提出了CO₂在GaZrO_x催化剂上加氢生成甲醇和二甲醚的反应机理^[3]。我们期待上述基于原子和电子维度对反应活性位点和协同作用起源的理解能够为二氧化碳加氢催化剂的理性设计和合成开辟新途径。



关键词：二氧化碳；催化剂加氢；甲醇；反应机理；双金属氧化物催化剂

参考文献：

1. Jiang, X.; Nie, X.; Guo, X.; Song, C.; Chen, J. G. *Chem. Rev.* 2020, 120, 7984.

Toward understanding and design of chemical reactions on solid catalysts

肖建平

中国科学院大连化学物理研究所

摘要: It is possible to develop a quantitative description of Sabatier's principle and construct activity volcano trend by using density functional theory (DFT) calculations and energetic scaling relation. Indeed, great successes have been achieved in rational design of solid-catalysts by activity volcano plots with energetic descriptor. However, a chemical reaction can consist of complex reaction network. In other words, it has many competitive reaction pathways, the reaction mechanism should be evolutionary at a wide reactivity range. The overall activity map can be not a simple volcano trend. Recently, it was found there are anomalous activity volcano trends over different reactions. In this talk, we summarize and analyze a few examples (ORR, OER, eNORR and eCO₂RR) of the anomalous activity volcano trends. In the meanwhile, we address the method of converting the reaction topological network to pathways and reaction phase diagram, which provides a simple way of mapping evolutionary pathways and anomalous activity trends. Considering more competitive pathways, the resulting anomalous activity volcano map is indeed more accurate and inclusive in evolutionary mechanisms, which gives useful guidance for catalysts design too.

二氧化碳参与的有机合成化学

余达刚

四川大学

摘要：温室气体分子二氧化碳（CO₂）是廉价易得且可再生的碳一（C1）资源，利用其制备重要的羧酸和含羰基杂环具有重要的学术价值和社会意义。由于 CO₂ 在热力学和动力学方面具有较高的稳定性，反应活性较低，CO₂ 活化具有巨大的挑战。该领域虽然已有很多进展，但催化体系、反应类型和底物范围等仍有较大局限。我们课题组自 2015 年建立以来，坚持围绕 CO₂ 高效活化与选择性转化的关键科学问题开展独特研究，首次提出了“CO₂ = CO + [O]”理念（利用无毒的 CO₂ 代替 CO 和氧化剂参与羰基化反应），发展了“自由基型 CO₂ 有机转化”新模式和“可见光促进 CO₂ 单电子活化”新策略，实现了多种 CO₂ 新型有机转化反应，阐明了新机制，实现了变废为宝和一系列高附加值产品的精准合成，为 CO₂ 在有机合成中的高效高选择性利用提供了一些新思路。

洁净能源的存储与转化分论坛I

无机塑性半导体及其热电性能

仇鹏飞*, 史迅, 陈立东

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海嘉定区和硕路 585 号, 201899

*E-mail : qiupf@mail.sic.ac.cn

摘要: 针对柔性电子的蓬勃发展需求, 开发兼具良好变形性与优异电学性能的无机半导体热电材料, 实现“结构-功能”一体化, 已经成为当前热电领域的一个重要任务。然而, 传统无机热电材料电学性能优良, 但其本征脆性导致室温变形能力和机械加工性较差; 而有机热电材料具有良好的变形能力, 但由于载流子迁移率较低而导致其电学性能较差。近期, Ag₂S、InSe 单晶、黑暗中的 ZnS 室温塑性半导体的发现, 颠覆了人们对于无机半导体本征脆性的传统认知。这些塑性半导体具有和金属一样的延展性和变形能力, 在外力和大应变下材料不发生破碎, 显著区别于已知的陶瓷和半导体材料, 为开发新型柔性和可变形热电器件提供了新的材料和方法支撑。本报告系统介绍了上海硅酸盐研究所在国际上率先发现的无机半导体 Ag₂S 和二维结构 InSe 单晶在室温下的超常规塑性, 从微观结构和化学键角度分析了其反常力学性能根源。然后, 介绍了基于 Ag₂S 开发的系列无机柔性热电材料和器件的研究进展。最后, 对无机柔性热电技术的存在问题和下步发展方向做出展望。

基于可再生能源工况的固体氧化物电池高温电解技术

官万兵*, 刘璠, 武安琪

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江, 315201

*Email: wbguan@nimte.ac.cn

摘要: 风能与太阳能是一种可广泛应用的可再生能源, 其规模化的电力消纳储能是目前面临的巨大挑战, 基于固体氧化物电池的高温电解技术有望成为一种具有较大应用潜力的规模化储能技术。本报告围绕固体氧化物电池高温电解技术, 结合风能与太阳能间歇式的特点, 重点阐述其高温电解海水绿色制氢与高温电解 CO₂ 合成燃料技术。

直接以海水为原料的电解技术能避免占用珍贵的淡水资源, 现有的海水电解技术由于电解槽各部件直接与成分复杂的海水接触, 对电极材料和膜材料的要求较高。前期 500h 的直接海水电解稳定性显示, 电池衰减率约为 4.0%。31 次 1000h 的可逆电解循环研究结果显示, 其稳定性依然较高, 系统效率最高超过 72%。采用固体氧化物电池技术进行电解海水, 高温尾气余热将海水蒸发, 可大幅度降低海水高浓度盐与其他强腐蚀性离子对电解池的损害。

模拟可再生电力输出及电网负荷呈周期性变化的特点, 将固体氧化物电池进行 CO₂ 的可逆周期性电解与放电研究, 结果显示 26 次约 600h 的可逆过程中, 电解模式衰减速率较放电模式略大, 电解电压 1.07V 时, 对应的 CO₂ 转化率为 45.7%, 能量转换效率可达 81.42%。固体氧化物电解池 100 次脉冲循环近 1000h 的电解研究, 结果显示其衰减速率在 0.3Acm⁻² 下约为 5%/1000h。燃料极中靠近电解质附近区域内的镍颗粒发生局部损耗与迁移是导致电解性能衰减的主要因素。

关键词: 海水; 二氧化碳; 电解; 可再生能源; 固体氧化物电解池

参考文献

- [1] Li C; Wu A; Xi C; et al. *Appl. Energ.* 2022, 314, 118969.
- [2] Liu Z; Han B; Zhao YM; et al. *Energ. Convers. Manage.* 2022, 258, 115543.
- [3] Liu Z; Han B; Lu Z; et al. *Appl. Energ.* 2021, 300, 117439.
- [4] Lu LM; Liu W; Wang J; et al. *Appl. Energ.* 2020, 259, 1141301.
- [5] Li XX; Wang YD; Liu W; et al. *Compos. Part B-Eng.* 2019, 166.
- [6] Wu AQ; Han B; Zhu LZ; et al. *Int. J. Green Energy* 2021, 1986405.

Metalorganic Hydrides for Hydrogen Storage

Teng He (何腾)

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China.

E-mail: heteng@dicp.ac.cn

Abstract: Tremendous research efforts have been given to the development of inorganic hydrides such as alanates, amide-hydride composites, borohydrides, etc. in the past two decades. As compared with the extensively explored inorganic hydrides, less organic hydrides were identified, undervaluing the potential of the large family of organic compounds. The difficulties in manipulating the thermodynamic properties and selectivity in the dehydrogenation of organic hydrides may account for the main reasons. In light of no materials developed to date could fully meet the practical requirements for hydrogen storage in terms of thermodynamic/kinetic properties, reversibility, hydrogen capacity, safety and cost etc., a breakthrough in the development of novel material system is highly needed. The idea we discuss here is the hybridization of inorganic and organic hydrides to form a new family of hydrogen storage material namely metalorganic hydride.

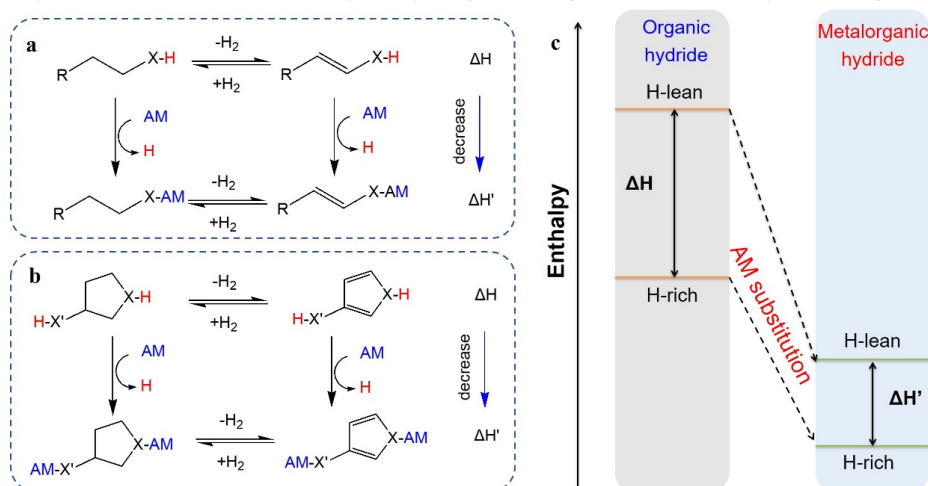


Fig. 1. (a, b) The metallation strategy for synthesizing AM-aliphatic and -cyclic organic hydrides to tune thermodynamic properties, X = N, O, S, P etc.; (c) Scheme of thermodynamic optimization by AM substitution.

This work is supported by National Natural Science Foundation of China (52171226).

Key words: Hydrogen Storage; Metalorganic Hydrides; Thermodynamic modification

References:

- [1] Yu Y.; He T.*; Wu A.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 3102.
- [2] Yu Y.; Pei Q.; He T.*; et al. *J. Energy Chem.*, 2019, 39, 244.
- [3] Tan K.; Yu Y.; He T.*; et al. *Energy Storage Materials*, 2020, 26, 198.
- [4] Jing Z.; Yuan Q.; He T.*; et al. *ACS Materials Letters*, 2021, 3, 1417.
- [5] He T.; Cao H.; Chen P.*; *Accounts of Materials Research*, 2021, 2, 726.

低维金属卤素杂化钙钛矿光铁电体

姬成敏*

中国科学院福建物质结构研究所, 福建省福州市, 350002

*E-mail: cmji@fjirsm.ac.cn

摘要: 无机有机杂化金属卤素杂化化合物由于大的载流子寿命积、大的高能射线吸收系数等优点, 在高能辐射探测领域展现出巨大的应用价值, 受到科学家的广泛关注[1-3]。然而, 目前大多数高能射线探测材料都需要外置电源提供大的电压, 驱动光生载流子分离和输运, 制约着探测器件小型化及低能耗的发展。因此, 在无外接电源情况下如何实现零偏压下的无源高能辐射探测, 是发展新一代高能射线探测器面临的一个科学难题。铁电材料本征自发极化往往会诱导光伏效应产生, 可以作为内在驱动力, 独立地实现载流子的高效分离和输运, 减少空穴-电子的复合几率, 进而有望实现无源零偏压下的高能辐射探测[4-5]。本报告将以无源高能射线探测为应用目标, 通过引入柔性有机基元, 构筑具有显著半导体性能的金属卤素杂化晶态材料; 通过外界温度条件控制, 调控有机阳离子结构柔性和分子运动, 诱导铁电极化和体光伏效应产生, 发展金属卤素杂化铁电半导体; 通过改造有机阳离子与无机金属矿骨架之间的匹配方式, 调控无机骨架结构和空间维度, 为增强材料的铁电极化效应与半导体特性, 提供一定的理论基础和科学依据。在此基础上, 基于高质量晶体, 系统地研究其铁电体光伏效应, 制备单晶器件, 开展无源高能辐射探测性能研究, 为高灵敏的无源探测提供一种全新的策略。

关键词: 钙钛矿; 铁电性; 铁电光伏; X-射线探测

参考文献

- [1] Huang Y.; Qiao L.; Jiang Y.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 17834.
- [2] Shen Y.; Liu Y.; Ye H.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 14896.
- [3] Li J.; Du X.; Niu G.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 989.
- [4] Zomorrodian A.; Wu N. J.; Song Y.; et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.* 2005, 44, 6105.
- [5] Li J.; Ge C.; Jin K.; et al. *Appl. Phys. Lett.* 2017, 110, 142901.

大面积高耐久性柔性有机太阳能电池

骆群*，韩云飞，马昌期*

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所，苏州，215123

E-mail: qluo2011@sinano.ac.cn, cqma2011@sinano.ac.cn

摘要：柔性有机太阳能电池具有轻质、柔性、色彩丰富等优点，可作为可穿戴电子设备和临近空间飞行器等的能源获取方式。但是受限于高性能电极材料以及大面积成膜工艺的不成熟，大面积柔性有机太阳能电池的效率较小面积旋涂电池效率有较大的差距。针对这一问题，报告人及所在研究团队近年开发了凹版印刷法制备大面积银纳米线透明电极，获得了导电性、光学透光率以及机械性能优异的电极。该类柔性电极应用于有机太阳能电池中，取得了 1 cm^2 柔性有机太阳能电池效率超过 13.6% ^[1]。同时，针对金属纳米线类电极存在的表面粗糙，不均质等问题，我们开发了湿法^[2]以及真空法^[3]非晶金属氧化物修饰层。该类非晶氧化物修饰层降低了柔性有机太阳能电池的界面传输电阻，同时提升了大面积电池的均匀性，使得 1 cm^2 电池效率提升至 16% 以上， 25.42 cm^2 柔性有机太阳能电池认证效率超过 12% ^[3]。优异的机械耐久性是实现柔性有机太阳能电池应用的关键。为了提升柔性有机太阳能电池的机械耐久性，我们利用弹性体材料作为活性层和 MoO_3 层界面粘结层。该策略有效提升了界面层与活性层之间的界面结合力，降低了界面应力，进而有效提升了柔性有机太阳能电池的耐弯折性能^[4]。本报告将介绍我们近期在柔性有机太阳能电池器件构建方面的研究工作。

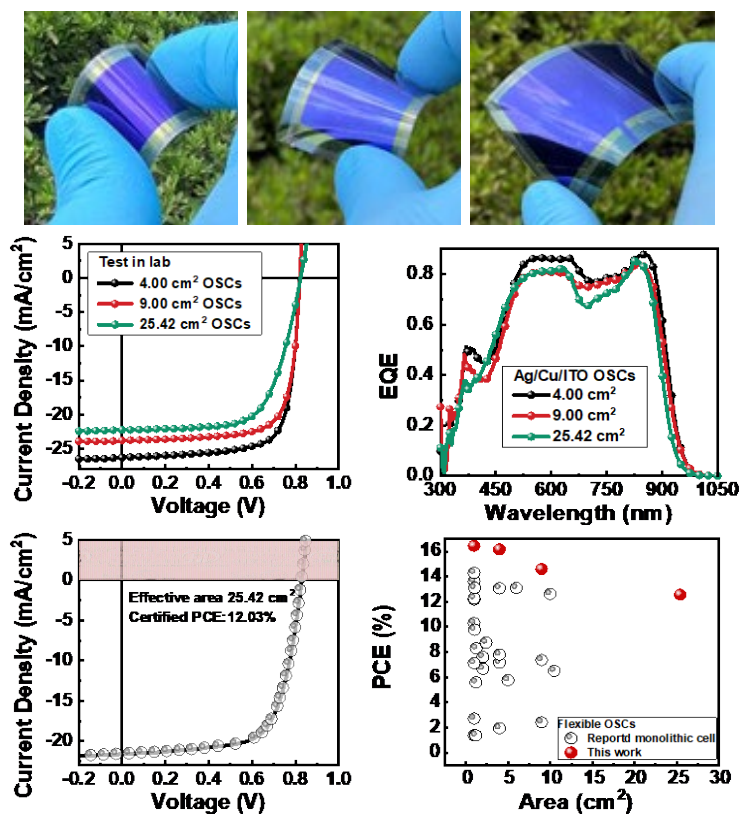


Fig. 1 Device performance of large-area monolithic device and module. (a) The photograph of large-area flexible OSCs. (b) The J - V characteristics under global AM 1.5 G illumination. (c) EQE spectra of 4.00, 9.00, 25.42 cm² cells. (d) The J - V curves obtained from the Fujian Metrology institute. (e) PCE values of different dimensions flexible OSCs, all references are listed in the Supporting Information.

关键词: 柔性有机太阳能电池; 大面积; 柔性电极; 机械耐久性

References:

- [1] Wang, Z.; Han, Y.; Yan, L.; Gong, C.; Kang, J.; Zhang, H.; Sun, X.; Zhang, L.; Lin, J.; Luo, Q.; Ma, C. Q. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2007276.
- [2] Pan, W.; Han, Y.; Wang, Z.; Gong, C.; Guo, J.; Lin, J.; Luo, Q.; Yang, S.; Ma, C.-Q. *J. Mater. Chem. A* 2021, 9, 16889.
- [3] Han, Y. F.; Hu, Z. S.; Zha, W. S.; Chen, X. L.; Yin, L.; Guo, J. B.; Li, Z. Y.; Luo, Q.; Su, W. M.; Ma, C.-Q. *Adv. Mater.* 2022, 34, e2110276.
- [4] Xu, Z. H.; Han, Y. F.; Bai, Y. Y.; Chen, X. Z.; Guo, J. B.; Zhang, L. P.; Gong, C.; Luo, Q.; Zhang, T.; Ma, C. -Q. *npj Flex. Electron.* 2022, 6, 56.

块体纳米结构金属的制备和力学行为

潘庆松

中科院金属研究所

摘要:金属材料因具有优异的综合力学和理化性能而广泛应用于航空航天、交通运输等几乎所有工业领域。实际上, 90%工程构件和装备在实际长期小交变载荷工况条件下服役, 经历无法避免应变局域化和严重累积损伤, 最终发生疲劳失效。显然, 材料服役寿命的提高在节约资源、减少能耗以实现”“双碳”战略具有显著的效果, 从而对国家带来巨大的经济和社会效益

纵观材料的发展历史, 迄今为止, 已发展出一系列强化技术和机制(如纳米结构金属)来提高材料的强度, 但同时往往导致疲劳寿命普遍降低, 已成为制约高性能结构材料发展的巨大挑战。

针对如何减小纳米金属材料应变局域化和累积损伤以突破强度-塑性/疲劳性能倒置这一基本科学问题, 报告人在纳米结构金属的可控制备和力学行为研究方面取得以下创新性成果: 1) 实现了块体纳米孪晶 Cu 样品的可控制备, 发现其兼具长寿命和高疲劳极限, 以及独特的与历史无关稳定响应特征, 揭示了一种疲劳损伤累积极小的新位错结构及其形成机制, 打破了金属材料无法避免疲劳损伤的固有认识; 2) 发现梯度纳米晶结构可通过应变有序传递的方式抑制疲劳局域化, 实现了高周疲劳极限和低周疲劳寿命(2 倍粗晶)的同步提高, 改变了“粗晶金属拥有最好低周疲劳寿命”的传统观点; 3) 开发了一种简单高效的小角度往复扭转梯度塑性变形技术, 可在高熵合金、不锈钢等多种材料中实现纳米位错结构梯度序构分布, 彰显出更优异强度-塑性匹配, 并揭示了高熵合金特有的不全位错-层错强韧化变形机制, 为进一步开发新型高性能金属材料奠定了基础。基于以上研究成果共发表论文二十余篇, 其中包括第一作者发表 *Nature* (1 篇), *Science* (1 篇)。

铁基钙钛矿氧化物作为固体氧化物电解池氧电极的性能研究

田云峰¹, 池波^{2*}, 蒲键²

¹中国矿业大学材料与物理学院, 徐州, 221116

²华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉, 430074

*E-mail: chibo@hust.edu.cn

摘要: 能源危机和环境污染是目前人类所面临的两大难题。氢能被公认为是 21 世纪最有潜力的能源载体。在众多的制氢工艺中, 固体氧化物电解池(solid oxide electrolysis cell, SOEC) 电解水制氢由于其高效、环保的特点引起了越来越多的国家和地区科研人员的关注。许多研究表明, 电解池的氧电极极化损失和衰减是阻碍 SOEC 发展的技术瓶颈。目前针对 SOEC 氧电极材料的研究多数集中在钴基钙钛矿材料, 然而钴基钙钛矿材料的热膨胀系数大, 且钴元素在地球上的含量有限不利于其进一步发展。此外, 常规的钙钛矿氧电极 A 位多含有碱土金属 Sr, Sr 元素在高温下容易偏析到电极表面导致性能衰减。因此, 实验室针对氧电极材料开发做了许多研究工作, 采用 Fe 基钙钛矿材料作为氧电极取得了不错的电解水制氢性能。本工作介绍了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN)和 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCFN)钙钛矿材料的制备及 Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSFN(LCFN)-GDC 电池的电解水性能。通过本工作的研究, 证明了 LSFN、LCFN 钙钛矿材料具有优异的电催化性能。相比之下, LCFN 作为固体氧化物电解池的氧电极具有更好的电解水性能。在 800°C , 70%AH 和 1.3V 热中性电解电压条件下其产氢速率高达 $500 \text{ mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$, 是一个具有良好发展前景的氧电极材料。

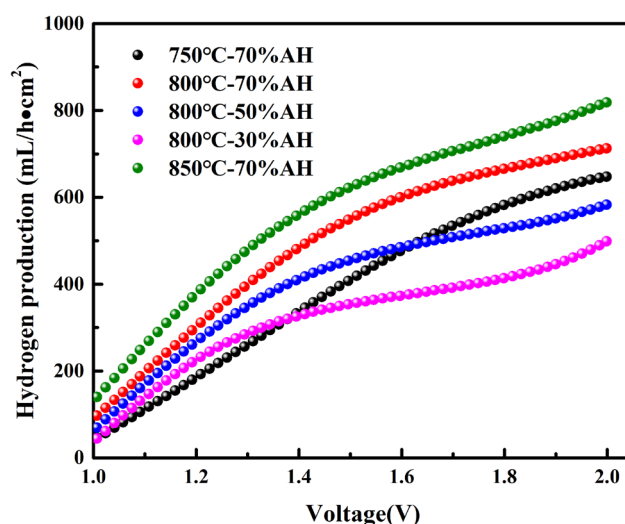


图 1. LCFN 电池在不同温度和不同水含量下产氢速率曲线

Fig.1 The hydrogen production rate curve of the cell at different temperatures and different humidity

关键词: 固体氧化物电解池; 氧电极; 铁基钙钛矿; 产氢; 稳定

参考文献

- [1] Tian, Y.; Wang, W.; Liu, Yun.; Chi, B*.; Pu, J. *ACS Catal.* 2021, 3704-3714
- [2] Wang, W.; Tian, Y.; *, Liu, Yun.; Chi, B*.; Pu, J. *Sci. China Mater.* 2021 64 (7),1621-1631
- [3] Tian, Y.; Wang, W.; Liu, Yun.; Chi, B*.; Pu, J. *ACS Appl. Energ. Mater.* 2019, 3297-3305.
- [4] Tian, Y.; Wang, W.; Liu, Yun.; Chi, B*.; Pu, J. *J. Energ. Chem.* 2020, 108-115.

超级电容器的电极材料设计与器件研究

王凯*

中国科学院电工研究所，北京市海淀区中关村北二条6号，100190

* E-mail: wangkai@mail.iee.ac.cn

摘要：作为功率型的电化学储能器件，超级电容器具有功率密度高、充电时间短、使用寿命长等优点；在启动电源、工业节能、航空航天等诸多领域具有重要应用前景。但是其能量密度仅为 5-10 Wh/kg，制约了超级电容器的广泛使用。本报告将结合课题组的最新研究进展，深入探讨超级电容器关键材料的研制和器件制备，主要包括：1) 电极材料设计与制备；包括自蔓延高温合成的多级次电极材料、氮掺杂电极材料；2) 大容量器件的开发。通过对器件结构的调控和大容量器件技术的创新，开发具有优良电化学性能的高能量密度超级电容器。

关键字：超级电容器

参考文献：

- [1] Xu, Y.; Wang, K.*; Wei, Z.*; Ma, Y. et al. *Adv. Mater.* 2020, 32, 2005531.
- [2] Wang, K. et al. *Adv. Funct. Mater.* 2017, 1704463.
- [3] Wang, K.; Ma, Y.*; Wei, Z.* et al. *Adv. Mater.*, 2015, 27, 7451.

二氧化碳光电转化碳基催化剂的构筑

吴明铂^{1*}

¹中国石油大学（华东）新能源学院 重质油国家重点实验室，青岛市，266580

E-mail: wumb@upc.edu.cn

摘要：近年来，化石燃料燃烧释放的大量 CO₂ 导致的温室效应和大洋酸化愈加严重，已成为影响全人类可持续发展的重大瓶颈问题。通过化学手段催化 CO₂ 高效转化为含碳化合物，不仅可以缓解 CO₂ 排放造成的温室效应及大洋酸化，还可以实现 CO₂ 资源化利用，是一项具有战略意义的重大研究课题。本报告从构筑高效光电催化 CO₂ 转化催化剂出发，以含有大量芳烃结构的重质油为碳源，通过分子表面工程制备金属氧化物/碳复合催化剂。复合催化剂耦合金属氧化物与碳材料各自的性能优势，展现出优异的催化 CO₂ 转化性能。通过调变复合材料中金属氧化物的种类、碳材料的结构与掺杂组分、复合催化剂的表界面结构等策略，实现 CO₂ 还原产物从单碳（CO、甲酸）到多碳（乙烯）的调控，且均表现出高的法拉第效率和稳定性。所制碳基催化剂在催化领域具有广泛应用前景，为重质油的高附加值利用和 CO₂ 绿色应用提供新的技术方法和途径。

关键词：二氧化碳，光电转化，石油沥青，碳基催化剂，复合材料

固体氧化物高温共电解 CO₂/H₂O 制合成气研究

肖国萍*, 杜贤龙, 关成志, 王建强

¹中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800

*Email: xiaoguoping@sinap.ac.cn

摘要: 双碳背景下, 可再生能源的大力发展中存在能量存储问题--如何把电能进行高效存储以解决随季节和天气不断变化的电力需求和电力供应之间的矛盾。研究表明电能转化成化学能存储是解决问题的有效途径之一。近来, CCUS 结合固体氧化物电解池 (Solid oxide electrolysis cell, SOEC) 高温 CO₂/水蒸气共电解制备合成气并制备合成燃料组成的碳守恒循环受到了广泛的关注。该循环可同时解决电能存储问题、CO₂ 减排问题和燃料来源问题(图 1)。

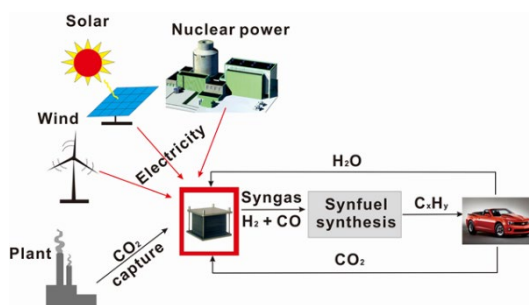


图 1 基于固体氧化物高温共电解制备合成气的碳守恒循环

Fig. 1 Carbon-neutral loop based SOEC co-electrolysis to produce syngas

高温共电解制备合成气是该循环的控制步骤, 因此提高 SOEC 共电解性能对于降低合成气制备成本, 大规模降低温室气体排放具有重要意义。与低温电解相比, SOEC 高温共电解制备合成气具有以下优势: (1) 在高温状态下, CO₂ 的单程转化率 $\geq 50\%$; 单位能耗可低至 3.4 kWh/Nm³, 较常温电解电能消耗降低 20~30%; (2) 可以利用价格相对低廉的金属氧化物来取代贵金属作为电极材料, 降低设备成本; (3) SOEC 为全固态结构, 气体产物易分离, 避免了使用液态电解质所带来的蒸发、腐蚀和电解液流失问题; (4) 固体氧化物电解可耦合清洁能源和高温工艺热进行大规模清洁化制氢。

上海应物所自 2013 年开始 SOEC 共电解制备合成气的研究, 系统研究电解池在高温共电解时的电化学性能、长期稳定性、入口气体利用率。完成了单体电池实验室验证, 实现了电解工艺参数摸索, 获取了 160 小时的稳定运行测试结果; 并开展了 kW 级实验室样机的研制, 实现了百小时的稳定运行, 合成气生成速率为 207NL/hrs, 建立了完成工艺包设计。目前正在开展 10kW-20kW 级中试放大, 并与电厂实际环境进行耦合。

关键词: 固体氧化物, 高温共电解制备合成气, 碳守恒循环, CO₂ 高温电转化

复合氢化物作为全固态锂离子电解质的设计与应用

张腾飞¹, 刘振华¹, 吕蓁彤¹, 胡钊僮¹, 夏广林², 余学斌²

¹ 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 210016

² 复旦大学材料科学系, 上海, 200433

E-mail: zhangtengfei@nuaa.edu.cn

摘要: 固态电解质由于其对锂枝晶的抑制作用、安全可靠等优点被认为是解决下一代锂离子电池的关键。但是, 其室温电导率过低, 与电极界面的不稳定性极大的限制了其在锂离子电池中的应用。目前的固态电解质主要分为聚合物、氧化物、硫化物、氢化物、卤化物、复合固态电解质等几个种类^{1,2}。在这当中, 以硼氢化锂为代表的复合氢化物固态电解质与2007年被日本科学家所报道, 得益于良好的对锂稳定性和机械性能, LiBH_4 作为氢化物固态电解质被广泛研究, 并应用于锂离子固态电池。然而, LiBH_4 仅在 ~ 120 °C以上呈六方相结构时方具备高离子电导率 ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), 于室温时呈正交相结构而离子电导率低 ($10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)³。到目前为止, 研究者们主要通过离子掺杂、界面改性、纳米限域、分子掺杂等方法提高其室温下的离子电导率, 进而在全固态锂离子电池中进行测试。于此, 我们总结基于氢化物的不同改性工作, 以期将氢化物固态电解质在锂硫全固态电池中进行应用⁴⁻⁷。

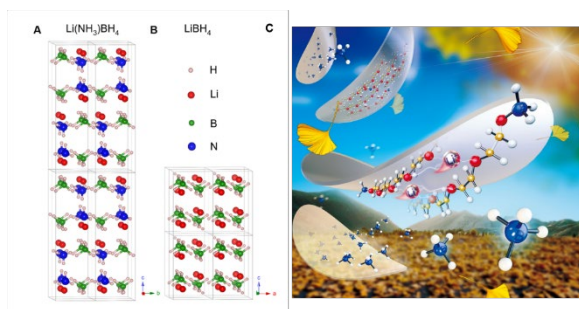


Figure 1 (a) and (b) crystal structures of $\text{Li}(\text{NH}_3)\text{BH}_4$, LiBH_4 , (c) composite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and LiBH_4 .

关键词: 固态电解质;氢化物;锂硫电池;掺杂

References:

- [1] Li M., Lu J., Chen Z.; et al. *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1.
- [2] Zou Z.; Li Y.; Lu Z.; et al. *Chem. Rev.*, 2020, 120, 4169.
- [3] Matsuo M., Nakamori Y., Orimo S. I.; et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 1.

- [4] Zhang X.; Zhang T.; Shao Y.; et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9, 5396.
- [5] Zhong S.; Ju S.; Shao Y.; et al. *J. Energy Chem.*, DOI:10.1016/j.jechem.2021.03.049.
- [6] Zhang T.; He W.; Zhang W.; et al. *Chem. Sci.*, 2020, 11, 8686.
- [7] Zhang T.; Wang Y.; Song T.; et al. *Joule*, 2018, 2, 1522.

电解水制氢用低维材料的局域结构精准设计

周遥*

北京理工大学, 前沿交叉科学研究院, 中关村南大街 5 号, 北京, 100081, 中国

*E-mail : zhouyao@bit.edu.cn

摘要: 电解水产氢是一种环境友好型高纯氢气制备方法, 在“双碳”目标下, 对于绿色氢能发展具有重要意义。为实现低成本高效产氢, 需提高电催化剂本征活性, 降低反应能垒和外界电能损耗。通过改变材料局域构型(缺陷、成键、相), 能够有效调控催化剂本征活性。因此, 对催化剂局域构型进行精准设计, 能够实现本征活性提高和研发成本大幅度降低的双赢。同时, 低维材料具有较多活性位点暴露、较弱的厚度影响, 是研究表面局域构型的优秀模型。

基于以上, 本报告中利用单层及非晶量子点过渡金属硫属化合物(TMDs)研究了表面局域构型理性设计对析氢催化剂惰性表面活化及稳定性的影响。在惰性表面活化方面, 建立了析氢用 TMDs 表面复合缺陷设计的有效描述符(缺陷最近邻巴德电荷改变量之和), 实现了对热力学稳定且高效活化的复合缺陷的精准预测^[1]。在对表面缺陷精准设计的基础上, 通过改变成键方式, 利用金属空位活化单层 VII 族 TMDs 中的本征金属-金属键, 有效调控费米能级附近间隙态位置, 实现析氢活性位点电荷转移过程的自发优化^[2-3]。在稳定性方面, 通过调控水溶性非晶 MoS_xO_y 量子点中异质双金属原子的电负性, 改变质子攻击位点, 可有效保护非晶载体, 避免水中溶解的同时提高析氢催化活性^[4,5]。

关键词: 电解水产氢; 二维硫属化合物; 非晶量子点; 局域构型

参考文献:

1. Zhou, Y.; Zhang, J.; Song, E.; Lin, J. et al., *Nat. Commun.* 2020, 11, 2253.
2. Zhou, Y.; Song, E.; Zhou, J.; Lin, J.; Ma, R.; et al. *ACS Nano* 2018, 12, 4486.
3. Zhou, J.#,*; Zhu, C.#; Zhou, Y.#; Dong J.; et al. *Nat. Mater.* 2022.
4. Zhou, Y.; Hao, W.; Zhao, X.; et al. *Adv. Mater.* 2022, 34, 2100537.
5. Tan, H.; Zhou Y.*; Qiao S.; Fan H.* *Mater. Today* 2021, 48, 270.

洁净能源的存储与转化分论坛II

半导体催化剂的界面功能化修饰提升光解水反应动力学研究

常焜*, 方帆, 丁玲玲, 李靖晗, 孙瑞雪

南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏省南京市, 211106

*Email: changkun@nuaa.edu.cn

摘要: 太阳光是一种取之不尽且容易获得的清洁能源, 发展有效利用太阳光能源的科学与技术, 已成为目前再生能源运用上的一个大方向。近年来, 利用太阳光能进行光催化反应分解水产生氢气, 已成为发展永续氢能源的重要课题。目前在悬浮颗粒光催化水分解体系的研究中, 由于其半导体催化剂光生载流子迁移率低、易复合、以及反应过程中存在的逆反应等缺点, 极大限制了该体系光催化水分解效率的提升¹。因此, 控制电子-空穴的传输速率和定向迁移以及提升界面所发生氧化还原反应的动力学速率是当下需要克服的关键问题。本次汇报以半导体催化剂、助催化剂材料的设计、制备、机理探索为主线^{2, 3}, 围绕高性能和高稳定性水分解催化剂的界面反应调控、催化剂和助催化剂二者界面间的能级结构匹配关联性以及功能化修饰协同催化提升效率机制上^{4, 5}, 总结近年来课题组相关研究报导, 为增强纳米复合催化剂材料在光催化水分解制氢反应效率提供新的研究思路和方案。

关键词: 光催化; 水分解制氢; 界面构筑; 助催化剂

参考文献:

- [1] Chang, K.; Hai, X.; Pang, H.; Zhang, H.; Shi, L.; Liu, G.; Liu, H.; Zhao, G.; Li, M.; Ye, J.* *Adv. Mater.* 2016, 28: 10033.
- [2] Hai, X.; Chang, K.*; Pang, H.; Li, M.; Li, P.; Liu, H.; Shi, L.; Ye, J.* *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138: 14962.
- [3] Lin, H.; Zhang, K.; Yang, G.; Li, Y.; Liu, X.; Chang, K.*; Xuan, Y.*; Ye, J.* *Appl. Catal. B Environ.* 2020, 279: 119387.
- [4] Lin, H.; Li, S.; Yang, G.; Zhang, K.; Tang, D.; Su, Y.; Li, Y.; Liu, X.; Chang, K.*; Ye, J.* *Adv. Func. Mater.* 2021, 31: 2007071.
- [5] Qin, Y.; Fang, F.; Xie, Z.; Lin, H.; Zhang, K.; Yu, X.; Chang, K.* *ACS Catal.* 2021, 11: 11429.

高性能低钒/无钒 BCC 型储氢合金的设计制备与储放氢机制

Development of high-performance low-V and V-free BCC alloys for hydrogen storage and study of de-/hydrogenation mechanism

Huazhou Hu, Chuanming Ma, Houqun Xiao, Qingjun Chen*

Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China

*E-mail address: qjchen@gia.cas.cn

摘要: Vanadium (V)-based body-centered cubic (BCC) alloys with a high theoretical storage capacity (3.8wt%) are considered as a promising material for hydrogen storage. Nonetheless, the high price of V confines their application. Herein, low-V and V-Free BCC alloys with superior dehydrogenating capacity (up to 2.95 wt% H) are successfully developed via Mo substitution and/or coupling with melt-spining process. The crystallographic characteristics, microstructural evolution, and hydrogen storage mechanisms of the alloys are investigated systematically. The XRD patterns showed that single BCC phase of the low-V or V-Free alloy was kept after the melt-spining and Mo-substitution process, while it was transformed into Laves phase during the traditional casting. The hydrogenation kinetic curves showed that the hydrogen storage capacity (with ~3.5 wt%) of the melt-spining and Mo-substitution alloys was much higher than that of the as-cast alloys (with ~2.0 wt% H). The hydrogen absorption of the low-V or V-Free BCC alloy was determined to follow a diffusion-controlled model, with rapid hydrogen absorption kinetics. The dehydrogenation enthalpy ΔH of the hydriding low-V or V-Free BCC alloy was determined by the van't Hoff equation and PCT curves to be ~40 kJ/mol. The cycle test proves that the synergistic effect of Mo substitution and melt-spining improved the durability of the low-V and V-Free BCC alloys. The structural transformations of the developed alloys during the cooling and de-/hydrogenation processes were discussed. These findings might guide the design of reversible metal hydrides with low cost and excellent hydrogen storage performances.

关键词: Hydrogen storage alloys; Low-V or V-free BCC Alloys; Melt-spining; Mo substitution

二维碳基储锌材料与器件

董琰峰*

东北大学理学院化学系, 辽宁省沈阳市, 110819

*Email: dongyanfeng@mail.neu.edu.cn

摘要: 水系锌离子电池 (ZIBs) 和锌离子混合电容器 (ZHCs) 具有低成本、本征安全和高功率密度的特点, 在大规模储能及可穿戴设备方面具有应用潜力。然而, 传统 ZIBs 氧化物正极导电性差、比容量较低、循环寿命短, 传统 ZHCs 多孔碳正极能量密度低, 这些问题严重制约着 ZIBs 和 ZHCs 的实际应用。

以石墨烯为代表的二维碳具有优异物化性质, 有望解决以上挑战。本研究团队首先系统综述了碳纳米材料在 ZIBs 中可扮演的角色和作用, 重点突出碳基复合材料的制备及增强储锌机理, 强调了二维碳储锌优势与潜力。¹随后, 以双金属有机框架纳米片为前驱体, 通过碳化及酸洗成功制备了富氮多孔碳, 理论模拟和实验结果表明, 吡啶氮有利于化学吸附储锌, 所组装的 ZHCs 在 1 和 18 A g⁻¹ 下分别实现了 302 和 137 mAh g⁻¹ 的高比容量;²其次, 通过金属盐辅助高分子发泡策略, 成功制备了氮掺杂介孔碳纳米片, 得益于其超大纳米片尺寸 (~40 μm)、薄厚度 (~55 nm)、丰富介孔 (孔径 ~3.8 nm) 以及高氮含量 (~9 at%), 所得二维碳纳米片表现出优异的 ZHCs 性能, 所组装的准固态 ZHCs 也表现出优异的柔性及安全特性。³随后, 通过氧化石墨烯与金属锌的氧化还原反应, 将石墨烯界面组装在泡沫锌的骨架结构, 并将其机械压制为石墨烯贯穿的复合锌箔 (GiZn),⁴石墨烯的引入显著增强电解液浸润性, 电压极化约 30.4 mV, 并引导锌水平沉积, 可实现 30 mAh cm⁻² 的高沉积量。

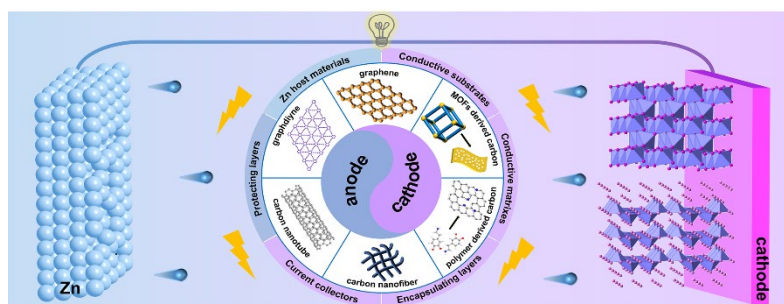


Fig. 1 Two-dimensional carbon nanomaterials for zinc ion batteries and hybrid capacitors.

关键词: 二维碳材料; 锌离子电池; 正极; 锌负极

参考文献:

- [1] Wu L.S.; Dong Y.F. * *Energy Storage Mater.* 2021, 41: 715.
- [2] Li Y.; Lu P.F.; Shang P.; Wu L.S.; Wang X.; Dong Y.F.*; He R.H.; Wu Z.-S.* *J. Energy Chem.* 2021, 56: 404.
- [3] Shang P.; Liu M., Mei Y.Y.; Liu Y.H.; Wu L.S.; Dong Y.F.*; Zhao Z.B.; Qiu J.S.* *Small.* 2022, 18: 2108057.
- [4] Li Y.; Wu L.S.; Dong C.; Wang X.; Wang X.; Dong Y.F.*; He R.H.; Wu Z.-S.* *Energy Environ. Mater.* 2022, DOI:10.1002/eem2.12423.

面向碳中和的石墨烯规模化制备及超级电容器应用

李晨*, 张熊, 王凯, 马衍伟

中国科学院电工研究所, 北京

*E-mail : lichen@mail.iee.ac.cn

摘要: 石墨烯是近年来备受各国重视的新型材料, 被认为是下一代高能量密度超级电容器的理想电极材料。目前石墨烯粉体规模化制备技术路线主要是基于膨胀石墨剥离法和氧化石墨还原法。但是前者容易得到低比表面积的多层石墨片, 而后者制备的石墨烯由于残留的官能基团和结构缺陷导致低导电率。针对上述问题, 本课题组提出了一种面向碳中和的石墨烯规模化制备技术, 通过镁粉在 CO₂ 气氛中自蔓延燃烧的方式实现对石墨烯微观形貌的调控, 制备所得的石墨烯电导率高达 13000 S/m, 比表面积达到 709 m²/g, 具有丰富的介孔结构, 不仅促进了电子在电极/电解液界面的高效转移, 也提升了离子在电极体相内的扩散性能。进一步建成了基于自蔓延高温合成技术的年产百公斤量级石墨烯电极材料中试生产线, 实现了兼具高比表面积和高导电性的介孔石墨烯的宏量制备, 并在此基础上开发了具有良好电容特性的活性炭和软碳电极材料, 在超级电容器和锂离子电容器中均展示出优异的储能行为。

关键词: CO₂ 转化; 石墨烯; 自蔓延高温合成; 超级电容器

参考文献:

- [1] Li C.; Zhang X.; Wang K.; Sun X.; Liu G.; Li J.; Tian H.; Li J.; Ma Y., *Adv. Mater.* 2017, 29: 1604690.
- [2] Li C.; Zhang X.; Lv Z.; Wang K.; Sun X.; Chen X.; Ma Y., *Chem. Eng. J.* 2021, 414: 128781.
- [3] Li C.; Zhang X.; Wang K.; Sun X.; Xu Y.; Su F.; Chen C.-M.; Liu F.; Wu Z.-S.; Ma Y. *NPG Asia Mater.* 2021, 13: 59.

PVDF 基固态电解质用于高容量锂金属电池

刘玉龙，谢海明

东北师范大学，吉林省长春市，130000

摘要： PVDF-Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) with cellulose support membrane electrolytes (PLCSM) are prepared through simple slurry-casting method. The ionic transport mechanism of PLCSMs are revealed with Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The DMF-Li⁺ solvation structure plays a critical role in conducting lithium ions, βPVDF after dehydrofluorination offers a high dielectric constant and enhance the dissociation of lithium salt. As a result, PLCSMs with total thickness of 85 μm gives an ionic conductivity of 5x10⁻⁵ S cm⁻¹ at room temperature and an oxidation voltage of 5.0 V. Li-Li symmetric cells reveals that the CCD is increased to 1 mA cm⁻², five times higher than free-standing PVDF film. Full cell of LFP|PLCSM|Li with high mass loading of (1.2 mAh cm⁻²) shows a first-cycle discharge capacity of 160 mA h g⁻¹. A high capacity retention rate of 90% after 100 cycles is achieved, with an average coulombic efficiency > 99%. With NMC 622 as the cathode, the initial discharge capacity is 153 mA h g⁻¹, the capacity retention after 80 cycles is 80%. The sandwich PLCSM provides an effective strategy to achieve high-performance dendrite-free LMBs.

关键词： PVDF; DMF solvent; Li metal; NMC 622

微观结构限域效应调控电解水催化剂

马汝广

苏州科技大学，江苏省苏州市，215000

摘要：用可再生能源电解水制氢是一种绿色环保的制氢方式，具有广阔的应用前景。然而，电解水过程中阴极的析氢反应（HER）和阳极的析氧反应（OER）均需要贵金属基催化剂来降低反应能垒。这极大限制了电解水技术的大规模应用。发展廉价、高效且稳定的电解水催化剂，对发展大规模电解水制氢技术至关重要。我们利用合成反应过程中的微观限域效应，制备了多种低成本电解水催化剂，并结合原位表征技术研究了其结构-性能关系；利用第一性原理计算对电解水过程中的中间物种吸附、电荷转移等进行了解析，揭示了其电催化机理。最近，我们进一步利用阳极替换反应降低电解电压，在低电压下实现了电解水制氢，实验与理论结合揭示了电催化剂的结构演变与性能关系。

非碱性锌空气电池的电解液设计及其反应机理研究

孙威

电子科技大学 材料与能源学院, 成都, 611731

*E-mail : weisun@uestc.edu.cn

摘要: 锌空气二次电池具有资源丰富、本质安全的优势, 已成为储能电池领域的研究热点, 但其进一步应用仍受限于强腐蚀性高浓碱性电解液所导致的化学稳定性差和电化学可逆性不佳等问题。本报告主要介绍了探索非碱性锌空电池电解液设计和相应的反应机理研究进展: 通过采用以三氟甲磺酸锌($\text{Zn}(\text{OTf})_2$)为代表的具有疏水特性阴离子的锌盐电解液, 可以在电解液/电极界面内赫姆霍兹层构筑锌离子富集且水分子较为稀缺的特征双电层结构, 开创性的构建了基于过氧化锌 (ZnO_2) 生成与分解且电化学可逆性高的全新反应机制, 为研发高能量效率、长循环寿命的锌空电池提供全新的思路和理论基础, 并有望推动低成本电化学储能电池技术的发展。

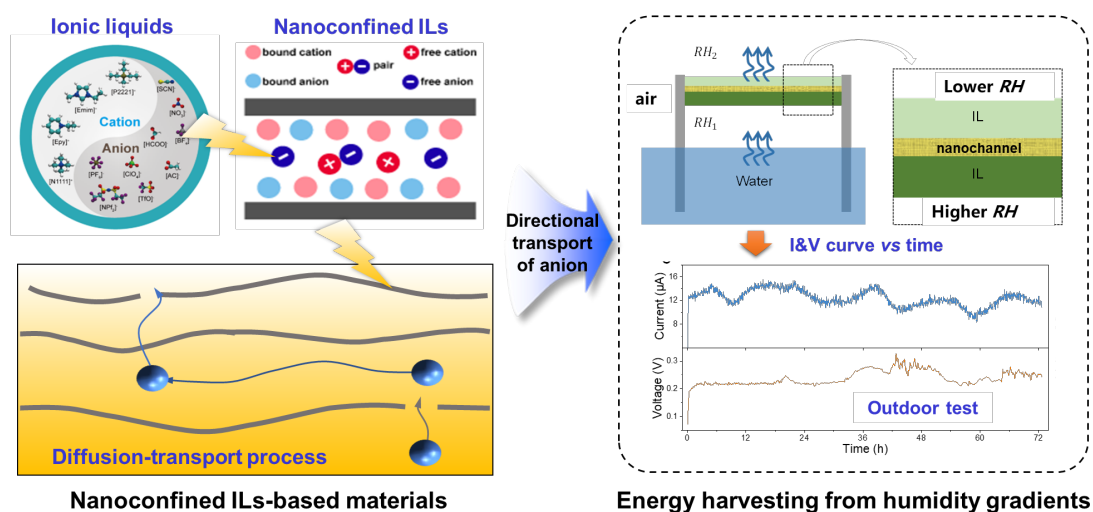
限域离子液体强化的阴离子定向输运及湿气发电过程

王艳磊, 何宏艳

中国科学院过程工程研究所

*E-mail : ylwang17@ipe.ac.cn

摘要: 当前, 化石能源的使用和环境污染与治理技术不完善的矛盾日益突出, 驱动了清洁能源发电技术等化工过程的快速发展。离子液体是一种由阴阳离子组成的绿色功能材料, 蒸气压极低、离子结构不对称, 在蒸发能、渗透能等清洁能源收集发电过程中具有广泛的应用前景。本报告将从多尺度模拟与实验表征结合的角度出发, 从三个方面展开汇报: (1) 限域离子液体的纳微结构调控的热力学机理与模型; (2) 纳微限域离子液体离子管理机理及扩散传递的微观过程; (3) 阴离子定向输运的界面调控机理及湿气发电过程。相关研究成果有助于从分子热力学层面理解限域离子液体的行为和功能, 并为基于离子液体新型清洁能源利用提供理论指导与科学参考。



关键词: 离子液体; 纳米限域; 化工热力学; 计算机模拟; 蒸发发电

参考文献:

- [1] Wang M.; Wang Y.; He H.; Zhang S. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 6078-6084.
- [2] Wang C.; Wang Y.; He H.; Zhang S. *Chem. Sci.* 2021, 12, 15503.
- [3] Zheng S.; Wang Y.; He H. *Adv. Mater.* 2022, 34, 2106410.
- [4] Wang Y.; He H.; Zhang S. *JACS Au* 2022, 2, 543-561.

计算电化学与固态锂氧气电池材料设计

王有伟^{1*}, 朱蕾², 刘建军^{1*}

¹中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海市和硕路 585 号, 201899

²上海空间电源研究所, 上海市东川路 2965 号, 200245

*Email: ywwang@mail.sic.ac.cn; jliu@mail.sic.ac.cn

摘要: 固态锂氧气电池是潜在的高能量密度动力电池之一, 但 >1V 的充电过电位导致能量转化效率仅为 70%, 且现有氧化物固态电解质的离子电导率 ($\sim 10^{-4}$ S/cm) 远低于有机液态电解质, 严重影响其实际应用。通过发展电化学活性的模型, 构建了多尺度计算电化学方法, 揭示材料本征特性与宏观性能的内在关系, 并应用于固态锂氧气电池材料的设计。针对充电过电位高的问题, 提出 Li_2O_2 /正极催化剂“能级排列”策略, 定量计算界面电荷转移对充电电位的贡献, 研究锂氧气电池中 Li^+/O_2 的界面脱附和电荷转移动力学对充电电位的关系规律, 揭示界面电荷转移过程是导致充电过电位的主要原因; 针对 71 种二元过渡金属化合物, 高通量计算筛选出 17 种充电电位 < 3.7 V 的高活性正极催化剂, 针对实验证实的 3 种高活性正极催化剂 (IrO_2 , RuO_2 , TiC), 理论计算的充电电位与实验测量值误差在 0.25 V 以下, 并预测了潜在的正极催化剂 MnN 和 Cr_2O_3 。针对固态电解质离子电导率低的问题, 以 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 为前驱体, 通过液相 $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ 离子置换, 制备 Li^+ 离子占据四面体位点的固态电解质 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 传导离子迁移势垒由 0.53 eV 降低到 0.29 eV; $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的室温离子电导率达到 3.59×10^{-3} S·cm⁻¹, 是氧化物固态电解质离子电导率最高的材料体系。

参考文献:

- [1] Qiu, W.; Wang, Y.*; Liu, Jiu*. *WIREs Comput Mol Sci.* 2022, 12, e1592.
- [2] Wang, Y.; Wang, J.; Zhao, X.; et al. *Energy Environ. Sci.* 2020, 13, 2540.
- [3] Zhu, L.; Wang, Y.; Chen, J.; et al. *Sci. Adv.* 2022, 8, eabj7698.

无金属锂高安全性、高能量二次电池

王治宇

大连理工大学，辽宁省大连市，116023

摘要：发展高性能电池技术是我国能源结构转型升级、实现“碳中和、碳达峰”目标的必由之路。广泛使用的锂离子电池不仅能量密度难如人意，更因使用氧化物正极与易燃电解液而存在巨大安全风险，严重威胁了电池生产、存储、应用、回收的整个产业链。近年兴起的金属锂电池是极具潜力的高比能电池，但在易燃有机电解液中应用高活性金属锂负极从根源上制约了其可靠性。针对现有电池技术安全性与能量密度“鱼与熊掌不能兼得”的瓶颈，我们提出基于高容量硫化锂正极与硅、石墨等负极材料之间的稳定多电子氧化还原反应，建立无金属锂、氧等高活性物种的本质安全电池化学新体系。基于分子化学工程策略提升硫化锂正极的稳定性，利用吸附-电催化双功能电极加速硫化锂正极的氧化还原转化反应动力学，通过廉价无机锂盐的碳热化学转化实现硫化锂正极的低成本制备，融合凝胶或固态电解质协同改善电池安全性，发展了一类兼具高能量、高安全性、高耐候性的“三高”准固态/固态锂二次电池，为跨越现有电池技术安全性与能量密度之间的鸿沟提供了新的思路。

关键词：高安全性；高能量；二次电池；硫化锂

微型电化学能源材料与器件

吴忠帅

中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

*E-mail : wuzs@dicp.ac.cn

摘要：针对可穿戴与微电子系统用储能器件的重大需求，报告人围绕微型电化学能源材料与器件系统的关键科学问题，开展了一系列系统地研究。发展了原子水平活性位点调控、二维软/硬模板等方法，研制出与平面化微器件特性相匹配的高活性二维赝电容材料；开发并发展了光刻、丝网印刷、喷涂打印、3D 打印等微加工技术制备出高精度、高电子-离子电导微电极，建立了高效微电极-耐高压电解质强界面作用规律，揭示了离子多方向传质反应机制；提出了多界面耦合策略，创制出高性能、柔性化、集成化微型储能器件及微能源系统。

可再生能源工况下固体氧化物电池电解二氧化碳耐久性 及衰减机理研究

武安祺^{1,2}, 官万兵^{1*}, Svenja Hanson¹

¹中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波镇海中官西路 1219 号, 315201

²宁波诺丁汉大学, 浙江宁波鄞州泰康东路 199 号, 315199

*E-mail: wbguan@nimte.ac.cn

摘要: 自工业革命以来, 随着化石燃料的广泛燃烧, 大气中的 CO₂ 浓度逐年增加。CO₂ 浓度增加引起的温室效应严重威胁了物种的生存, 因此, 新能源的发展已被期待多年。就目前的环境问题来看, 发展低碳经济、早日实现碳中和刻不容缓。2015 年《巴黎协定》的签署, 提出了将全球平均气温的上升幅度保持在比工业化前水平高出 2°C (3.6°F) 以内的长期目标, 进一步坚定了各国争取实现低碳排放长期目标的决心。

为了从源头上解决碳排放问题, 实现“碳达峰”和“碳中和”的目标, 研究人员提出了使用清洁能源的解决方案。然而, 这些可再生能源是“间歇性”的, 不能连续发电, 很难将其直接并入电网。因此, 结合或开发新的储能系统是提高间歇性可再生能源利用率的关键。在将电能转化为化学品的储能技术中, 高温还原技术, 即固体氧化物电解池 (SOEC, > 600 °C), 是唯一接近商业化且已证明耐用性能达到一年以上的电解技术。CO₂ 直接以气态分子的形式扩散到固体电极, 电化学还原后生成气态 CO 和 O₂, 反应简单稳定, 易于控制, 法拉第效率更高。高温电解可以加速电极反应动力学, 如果使用工业废热, 将大大降低运行成本, 提高电解系统的能量转换效率。因此, SOEC 可被视为一种可靠、有潜力的 CO₂ 处理技术。

虽然 SOEC 的研究目前已取得了长足的进展, 但在多种情况下, 有效的 CO₂ 转化仍然存在许多挑战。本项工作主要研究平管型 SOEC 与可再生能源相结合的多场景下的 CO₂ 转化、效率、耐久性和降解机理, 为间歇性可再生能源的吸收和碳排放的再利用提供参考。

关键词: 储能; 碳中和; 电解 CO₂; 固体氧化物电解池

参考文献:

- [1] Wu, A.; Li, C.; Han, B.; Liu, W.; Zhang, Y.; Hanson, S.; Guan, W.; Singhal, S. *Carbon Energy*. 2022. (In Press)
- [2] Wu, A.; Li, C.; Han, B.; Hanson, S.; Guan, W.; Singhal, S. *Int J Hydrog Energy*. 2022. (In Press)
- [3] Wu, A.; Han, B.; Zhu, L.; Guan, W.; Singhal, S. *Int J Green Energy*. 2021, 1986405.

海洋能摩擦纳米发电与自驱动系统

徐敏义

大连海事大学，辽宁省大连市，116023

摘要：海洋环境中蕴含丰富的机械能，如波浪、海流、潮汐等。这些环境能量具有分布范围广、可持续性好、能量密度高的优势，但也存在着无序度高、分散性强的缺点。如何从复杂恶劣海洋环境中高效获取能量，并与海洋装备交叉融合构建海洋自驱动系统，实现海能海用已成为国内外研究热点。传统基于电磁发电机的海洋能发电装置在海洋装备体积受限且输入激励低频无序条件下难以获得高性能输出。区别于传统研究思路，研究团队基于一种全新的摩擦纳米发电原理，设计并系统研究了多类型、高性能海洋能摩擦纳米发电机，将波浪、海流等环境机械运动高效转换成电能和电信号。因此，海洋能摩擦纳米发电机不仅可以作为海洋智能装备的能量收集器，而且通过建立电信号与环境激励的映射关系，其可以作环境信息的自驱动传感器。在此基础上，研究团队构建了水面和水下环境中的一系列海洋能摩擦纳米发电装置，可为小型海上设备和导航定位系统等提供原位电源解决方案。进一步，面向不同的应用需求，构建海上可移动能源自供给系统和新型海上物联网，将在海洋装备供电、海岛供电及水下水面监测等领域展现广阔的应用前景。

基于 X 射线先进谱学技术研究电催化材料反应机制

张林娟, 周靖

中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800

*E-mail : zhanglinjuan@sinap.ac.cn

摘要:以电解水制氢和金属空气电池等为代表的新型能源转换和储存技术是我国能源转换战略的重要内容。其中氧气析出反应(OER)涉及到多步质子电子转移,反应动力学慢,是这些器件性能的瓶颈。在电化学转化过程中,催化剂的性能是制约整体能源效率的关键因素之一。然而目前常用的催化剂材料往往含有多种元素,成分复杂。且大量实验结果表明,在工作条件下催化材料的结构可能发生改变,对已有的催化机制和材料设计提出了挑战。针对这一问题,我们利用基于同步辐射的先进 X 射线吸收谱学技术对钙钛矿结构、尖晶石结构等多种催化材料体系在工作条件下的结构演变过程开展了一系列的研究工作[1-5]。我们的研究工作不仅加深了对催化机制的了解,发展了多种具有高性能的催化材料体系,还突出了先进 XAFS 方法在解析重构产物精细结构方面所能发挥的重要作用。

参考文献:

- [1] Lin, X.; Huang, Y.-C.; Hu, Z.; Li, L.; Zhou, J.; Zhao, Q.; Huang, H.; Sun, J.; Pao, C.-W.; Chang, Y.-C.; Lin, H.-J.; Chen, C.-T.; Dong, C.-L.; Wang, J.-Q.; Zhang, L., *Journal of the American Chemical Society* 2021, 144, 416.
- [2] Li, L.; Sun, H.; Hu, Z.; Zhou, J.; Huang, Y.-C.; Huang, H.; Song, S.; Pao, C.-W.; Chang, Y.-C.; Komarek, A. C.; Lin, H.-J.; Chen, C.-T.; Dong, C.-L.; Wang, J.-Q.; Zhang, L., *Advanced Functional Materials* 2021, 2104746.

CO₂ 转化与生物质利用分论坛

铠甲催化：从概念到应用

邓德会

中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

*E-mail : dhdeng@dicp.ac.cn

摘要：催化学科经过 150 多年的发展，已建立了以“反应活化能”、“表面吸附”、“活性中心”等为代表的基础概念，为催化剂的设计和开发奠定了理论基础。然而，面向实际应用的催化剂开发，一个重要指标就是高的稳定性和耐久性。迄今为止，人们对高稳定性催化剂的开发基本上还停留在一个试错阶段，并没有形成统一的认识。报告人团队通过合成策略的创新，创造性地将非贵金属纳米粒子精准地完全封装在石墨烯等二维材料卷曲形成的“铠甲”中，发现高稳定的二维材料能够保护非贵金属免受苛刻环境如强酸、强碱等介质的刻蚀，而非贵金属的自由电子可以转移到二维材料“铠甲”表面并激发催化活性。基于此，在国际上首次提出“铠甲催化”概念，并在二维材料卷曲形成的零维、一维、三维“铠甲催化”体系中得到拓展和完善。成功实现了“铠甲催化剂”在强酸、强碱、高温等苛刻条件下的催化体系（燃料电池、电解水、电解硫化氢、二氧化碳转化等）中高活性和高稳定性地运行，为苛刻条件下高稳定性和高活性催化剂的设计提供了新途径。基于这一概念，开发出整体式非贵金属“铠甲催化剂”，并将其应用到电解水中，解决了电解水中非贵金属催化剂活性低和稳定性差的双重挑战。在此基础上，成功研制出高性能、长寿命、低成本的电解水制氢装置和系统，并实现其在工业绿氢和生命健康等领域的应用。

参考文献：

- [1] Wang Y.; Ren P-J; Deng D-H*; et al. *Nat. Commun.*, 2021, 12, 5814.
- [2] Zhang M.; Guan J.; Deng D-H*; et al. *The Innovation* 2021, 2, 100144.
- [3] Hu J-T; Yu L.; Y. Wang*; Deng D-H*; et al. *Nat. Catal.*, 2021, 4, 242.
- [4] Zhang M.; Guan J.; Deng D-H*; et al. *Energy Environ. Sci.* 2020, 13, 119.
- [5] Cui X-J; Ren P-J; Deng D-H*; et al. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1908126.
- [6] Yu L.; Deng D-H*; Bao X-H*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 15294.
- [7] Tang L.; Deng D-H*; et al. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1901996.
- [8] Deng J.; Deng D-H*; Bao X-H*. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1606967.
- [9] Deng D-H; Novoselov K-S*; Tian Z-Q*; Bao X-H*; et al. *Nat. Nanotechnol.* 2016, 11, 218.
- [10] Cui X-J; Ren P-J; Deng D-H*; Bao X-H*; et al. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 123.
- [11] Deng J.; Ren P-J; Deng D-H*; Bao X-H*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 2100.
- [12] Deng J.; Ren P-J; Deng D-H*; Bao X-H*; et al. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 1919.
- [13] Zheng X-J; Deng J.; Deng D-H*; Zhang W-H*; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 7023.
- [14] Deng D-H; Pan X-L*; Bao X-H*; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 371.

功能化碱性聚离子液体：催化 CO₂ 制备碳酸酯研究

丁靖，何宇挺，管国锋

南京工业大学，南京，邮编：210009

*E-mail: jding@njtech.edu.cn

摘要：二氧化碳作为温室气体的主要成分，其过量排放直接打破了自然碳循环平衡，引发全球变暖和自然灾害。然而，二氧化碳因其可再生，无毒，不易燃，易获取和经济性是最有吸引力的 C1 来源。二氧化碳在碳酸酯的绿色合成中具有极高的吸引力，但在以二氧化碳为原料的碳酸酯多步反应中，催化剂的效率和普适性却不尽如人意。聚离子液体结合了聚合物和离子液体的特点，为其结构和催化活性的调节提供了特定平台。由于聚离子液体的功能特异性，使其成为设计优良的二氧化碳转化骨架，其固有的卤素阴离子和带有氢键供体的阳离子通常作为二氧化碳环加成反应的活性组分。在聚合物骨架中通过原位聚合进一步进入叔氮、多唑、羟基吡啶等基团可显著提升二氧化碳环加成效率，并使后续环状碳酸酯向链状碳酸酯的转变成为可能。总而言之，功能化碱性聚离子液体的双功能性为设计合成绿色高效的多相催化剂提供了新的途径。

关键词：CO₂ 转化；碱性聚离子液体；碳酸酯

参考文献：

- [1] He, Y-T; Lu, H-M; Li, X.; Wu, J; Pu, T-C; Du, W.; Li, H-P; Ding, J.*; Wan, H.; Guan, G-F*. *Green Chem.*, 2021, 8571.
- [2] He, Y-T; Li, X.; Li, H-P; Ding, J.*; Wan, H.; Guan, G-F*. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2022, 2556.
- [3] He, Y-T; Li, X.; Cai, W-Y; Lu, H-M; Ding, J.*; Li, H-P; Wan, H.; Guan, G-F*. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 7074.
- [4] He, Y-T; Jiang, D.; Li, Xue; Ding, J.*; Li, H-P*; Wan, H.; Guan, G-F*. *J. CO₂ Util.*, 2021, 44, 101427.

二氧化碳加氢高效制甲醇

高鹏

中国科学院上海高等研究院，上海，201210

*E-mail : gaopeng@sari.ac.cn

摘要：通过风能、光能等可再生能源发电，再通过电解水得到的氢气被称为绿氢，将绿氢与二氧化碳结合制成液态甲醇，不仅可以解决储运问题，还可中和二氧化碳，有力助推我国“碳中和”目标的实现，还可减少煤/天然气制甲醇工艺中的脱碳过程，助力相关行业实现碳达峰目标。这种方式得到的液态甲醇被称为“液态阳光甲醇”，甲醇使用后分解得到的二氧化碳和水成为下一轮循环的载体，是天然的太阳能运输者。此外，甲醇本身就是优良燃料，还直接推动了甲醇汽车的应用。

我们以高铜含量 Cu-Zn-Al-Zr 纯相水滑石材料为前驱体经拓扑转变制备金属铜高度分散的催化剂，还原后的催化剂仍保持水滑石的高分散层状形貌，活性铜部分包埋于基底氧化物中，形成了活性位与载体和助剂紧密接触的篱笆结构，由此创制了具有纳米限域结构的铜基催化剂，同时解决了转化率和甲醇选择性较低以及催化剂长周期稳定性差等问题，这为上海高研院相关团队完成全球最大规模 5000 吨/年 CO₂ 制甲醇工业试验奠定基础。

单程甲醇选择性的提高有助于降低能耗且利于装置稳定操作，为了进一步提升甲醇选择性，尤其是高温条件下抑制 CO 的生成，我们还设计合成了一系列新型的 In₂O₃ 材料。通过表面氧缺陷位上两种 CO₂ 吸附构型（分别对应 CH₃OH 和 CO 的生成）的吸附能结合相应速率控制步骤能垒的高低来预测不同晶相与暴露面上反应的选择性。实验结果发现 CO₂ 加氢反应性能取决于 In₂O₃ 的晶相与暴露面，基于理论预测还创制了一种主要暴露了 {104} 表面的六方相 In₂O₃ 纳米材料，其在 CO₂ 加氢反应中表现出了更高的活性和甲醇选择性。该结果展示了计算科学应用于工业催化剂辅助设计的巨大潜力，所发现的高性能催化材料有望被用于 CO₂ 制甲醇的工业过程。此外，锌镉固溶体材料同样展现了很高的甲醇选择性，我们对该表面上的 CO₂ 加氢制甲醇的反应机理进行了理论与实验研究，提出了最优的反应路径；此外我们还合成了更小尺寸的锌镉复合氧化物，进一步提升了反应活性。

以上各类催化体系各具优势，相关体系的耦合有望实现新一代工业 CO₂ 加氢制甲醇催化剂迭代升级，进一步提升温和条件下的反应性能，由此降低工业过程的能耗。In₂O₃ 与 Zn-Zr 复合氧化物材料的发展也将进一步推动 CO₂ 加氢制高碳烃的氧化物/分子筛双功能催化剂的研发与工业应用。

关键词：CO₂ 转化；甲醇；非均相催化；铜基催化剂；氧化镱

碳中和背景下的 CO₂ 高值化利用

李跃辉

中国科学院兰州化学物理研究所，兰州，730000

*E-mail : yhli@licp.cas.cn

摘要：羰基化反应是制备含羰基化合物及其衍生物的关键技术，具有原子经济性高、反应过程绿色的优点。当前，在碳中和的大背景下，国际国内均关注如何将 CO₂ 作为高效的羰基源来实现羰基化反应，进而发展具有固碳潜力的化学转化新路径和化工生产新技术。该研究方向面临的重要挑战是如何实现对 CO₂ 的活化，使其能够可控地转化为含羰金属中间体，并能有效调控其转化为特定的目标产物。腈类是一种重要的高值化学品，在化学品产业链中具有重要地位，高效、高选择性制备腈类产品，代表了一个国家的化工产业的现代化水平。通过发展 Cu-DABCO 催化剂、Ni-三齿膦配体催化剂，在硅氢烷存在的情况下，我们可以实现同时活化 CO₂ 和 NH₃，首创了 CO₂-基的催化氰基化反应，制备得到多种类型的腈类产物，机理研究表明反应关键步骤经由异氰酸酯 C=O 键对 M-C 键的插入。

基于界面浸润性调控和物相重构创制高碳效 Co 基费托合成制烯烃催化剂

林铁军

中国科学院上海高等研究院，上海，201210

*E-mail : lintj@sari.ac.cn

摘要：合成气转化是实现煤等含碳资源清洁高效利用的关键过程，已成为非石油路线生产烯烃的重要途径。然而，目前合成气制烯烃技术瓶颈问题在于转化过程会产生~40%左右的 CO₂，造成较低的碳效。如何调控活性位结构，降低碳排放，提高烯烃收率和碳效已成为关键科学问题。

通过发展 Co₂C 界面浸润性调控和基于 Co₂C 裂解的物相重构过程 (Co@C) 来构筑新型催化剂，从而调控水在活性位界面处的扩散速率和水煤气变换活性的本征性能来有效抑制 CO₂ 生成，并提高烯烃收率。实验表明，Co₂C 表面亲水 CO₂ 壳层结构的构筑，强化了水汽扩散，能将 CO₂ 选择性从 45%降低到 15.8%，烯烃选择性则从 39.7%提高到 58.8%。进一步再加入 Na 助剂还能抑制 H₂-富集效应，进一步提高烯烃选择性到 60%以上。为了从本征上抑制 WGS 活性，发展金属 Co 基 FTO 催化剂是有效手段。借助 Co₂C 热裂解的物性重构过程构筑核壳型 Co@C 体系，能显著提高 FTO 性能。其中，2Mn-Co@C-5h 上烯烃选择性达 56.4%，C₃ 烯烷比达 10.2，CO₂ 含量低于 6%。

关键词：费托合成；合成气转化；烯烃，Co₂C；低 CO₂ 选择性

稀土二氧化铈/贵金属复合催化材料

宋术岩

中国科学院长春应用化学研究所, 吉林省长春市 130022

* E-mail: songsy@ciac.ac.cn

摘要: 立方萤石相氧化铈具有超强的储放氧能力, 与贵金属之间会产生强烈的协同效应, 我们开发和拓展了多种制备催化材料的化学合成方法和技术, 制备了高性能贵金属@CeO₂、贵金属/载体、碳基非金属复合催化剂, 既可以利用载体锚定贵金属粒子增强稳定性, 又可以利用载体与贵金属的协同效应增强活性; 碳基非金属复合催化剂的设计合成大大降低了对贵金属催化剂的依赖, 提高了其在高效催化等领域的应用。研究工作丰富了人们对催化剂组成结构与其催化性能的构效关系、演变规律以及杂化复合材料耦合增强效应的理解, 为设计合成新型高性能催化材料提供了科学依据与技术支持。

关键词: 稀土催化; 二氧化铈; 贵金属

参考文献:

- [1] Li, J; Long, Y; Liu, Y; Zhang, LL; Wang, QS; Wang, X; Song, SY; Zhang, HJ, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59: 1103-1107.
- [2] Wang, H. L.; Wang, X.; Pan, J.; Zhang, L. L.; Zhao, M.; Xu, J.; Liu, B.; Shi, W. D.; Song, S.; Zhang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60: 23154-23158.
- [3] Zhou, X.; Han, K.; Li, K.; Pan, J.; Wang, X.; Shi, W. D.; Song, S.; Zhang, H. J. *Adv. Mater.* 2022, 34: 2201859.

HMF 电化学氧化活性位点的表面原位重构

徐刚^{1,*}, 陈晨钰¹, 李梦霞¹, 胡梁高², 吴承嵘², 庄宇², 王发楠

2,*

¹ 福建师范大学, 化学与材料学院, 福建省福州市闽侯县上街镇学府南路 8 号 350117

² 福建工程学院, 智慧海洋与工程研究院, 福建省福州市闽侯县上街镇学府南路 69 号 350118

* E-mail: xugang@fjnu.edu.cn; fanan_wang@fjut.edu.cn

摘要: 通过电化学氧化的方式实现生物质平台化合物 5-羟甲基糠醛 (HMF) 到 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 的转化, 具有条件温和、能源利用率高的优势, 对于推动生物质能源的利用和发展具有重要意义。同时, 电解水阳极上的析氧反应 (OER), 是涉及四电子转移的多级反应, 其动力学缓慢且过电势高, 导致电解水整体电能利用效率较低。HMF 的电化学氧化 (HMFOR) 作为一种阳极半反应, 其热力学性能优于 OER, 在合适的催化体系下, 可以取代迟缓的 OER, 提高电解水制氢过程的整体能量效率。对于被广泛研究的 Ni 基电极, 在电化学氧化过程中, 通过 Ni(OH)₂ 到 NiOOH 的表面重构过程生成的 NiOOH 被认为是 HMFOR 的活性中心。与此同时, 在 HMF 氧化过程中, NiOOH 会作为化学氧化剂被还原回 Ni(OH)₂ 而被消耗。因此, 如何促进 Ni 基电极的表面重构并稳定生成的 NiOOH, 是促进 HMFOR 的关键。本工作采用简单的分步电沉积法制备了 WO_x 掺杂 Ni 电极。系列表征证明 WO_x 可以快速从制备的 NiW 层中溶出, 产生大量的表面缺陷。结合电化学测试及密度泛函理论 (DFT) 计算结果表明, 表面缺陷的产生可以促进 NiOOH 的形成和稳定, 从而使 HMF 电氧化活性显著增强。实验结果显示, NiW/CP 电极对于 HMFOR 具有高的活性和耐久性。在 1.38 V vs RHE 的条件下, 1.6 h 内 FDCA 的产率和法拉第效率均超过 90%, 且可至少循环 5 次^[1]。

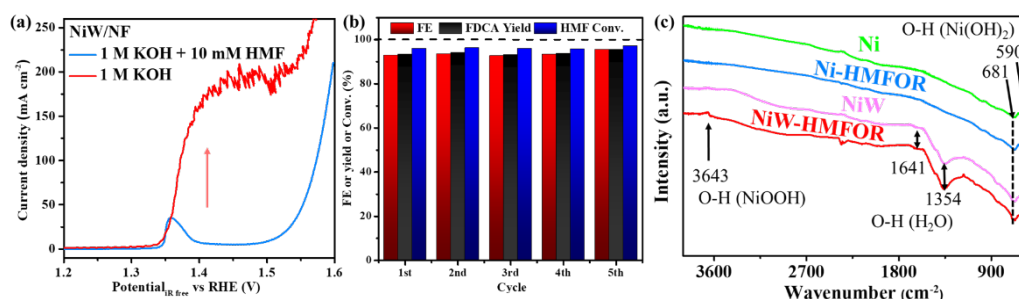


Figure a) the LSVs for different electrodes in 1 M KOH with 10 mM HMF; **b)** the conversion of HMF or FE or yield of FDCA and **c)** the ATR-FTIR spectra of Ni and NiW before and after HMFOR.

参考文献:

- [1] Xu, G.;* Chen C-Y; Li M-X; Ren X-Y; Hu L-G; Wu C-R; Zhuang, Y; Wang F-N*. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12, 3363.

HMF-FDCA-PEF 生物基新材料产业链研究进展

梁越¹, 张新元^{1,2}, 汪博², 魏志勇², 张宇¹, 王磊^{1*}

¹中科国生(杭州)科技有限公司, 浙江杭州, 310000

²大连理工大学化工学院, 辽宁大连, 116024

*E-mail: lei.wang@guoshengtech.com

摘要: 生物基新材料成为双碳战略下的发展趋势, 是推进碳达峰和碳中和的重要方向之一。生物基新材料下游的衍生品可达上千种, 领域覆盖面广, 且具绿色、环境友好、原料可再生等特性。据经合组织预测, 未来10年至少有近8000亿美元的石化产品可由生物基产品替代, 市场缺口近有6000亿美元。

其中以HMF-FDCA-PEF为代表的生物基新材料产业链吸引了全球学术界和产业界越来越多的关注。然而这个产业链条目前还不完整, 存在技术瓶颈, 例如HMF-FDCA的商业化技术还不太成熟, 成本太高; FDCA-PEF聚合物有瑕疵, 终端应用开发不够; 目前上下游链条没有实现良性循环, 尚未形成完整的产业链。中科国生和大连化物所、大连理工大学等合作致力于全面打通HMF-FDCA-PEF产业化示范应用链条, 形成良性反馈循环促进全产业链发展。本报告将分享我们在果糖-HMF连续化生产工艺、高品质FDCA合成技术、PEF聚合技术工艺、PEF树脂共聚改性和共混改性、PEF在薄膜、3D打印以及包材方面的示范应用, 以及各个链条之间的相互反馈、构效关系研究所取得的进展, 并汇报我们的规模化示范线建设的进展情况。



Figure 1 Market application field of HMF and its derivatives.

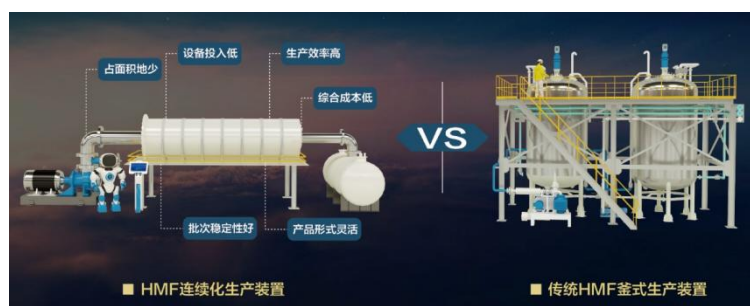


Figure 2 Comparison between HMF continuous process and conventional batch process.

CO₂ 催化转化过程中金属催化剂的动态结构演化与设计

杨冰

中国科学院大连化学物理研究所，辽宁大连，116023

*E-mail: byang@dicp.ac.cn

摘要: 在实际反应中，催化剂由于远离热力学平衡状态，在反应气氛、温度的影响下易发生动态结构变化。但目前大多数催化研究中普遍还是采用反应前（后）的非原位表征来确认催化剂结构；而对反应过程中活性结构的动态演化认识不足。非原位表征并不能反映催化剂在反应中的真实状态，极易导致对催化反应过程和机制的误判，这是一个典型的“黑箱”问题。因此，亟须发展高分辨、高灵敏的原位表征技术，追踪催化剂在反应中的结构演化及真实活性相；打开催化反应的“黑箱子”，从动态视角重新理解现有催化反应过程，发现新现象、探索新机制。

近年来，我们团队针对原位电镜表征中表面态、活性检测不灵敏的问题，发展了基于 ETEM-ESEM-NAPSTM-XPS 的多尺度原位表征方法，并在反应气氛诱导催化剂动态偏析、动态分散、界面动态重构等典型过程中观察到一系列与非原位认知截然不同的“反常”新现象，揭示了非原位表征及传统静态催化理念的局限性，为动态理解催化反应过程与机制提供了新的视角与启发。

本报告重点阐述 CO₂ 催化转化过程中金属催化剂结构的原位观测，揭示反应产物、反应中间体对催化剂动态行为、机制的影响：

- (1) 反应诱导 Ni@Au 合金催化剂动态偏析^[1]
- (2) 单原子驱动载体动态碳化催化 CO₂ 转化^[2-3]

关键词: 原位电镜，动态偏析，动态碳化，CO₂ 加氢，催化剂动态设计

参考文献:

- [2] Gao Y.*; Yang B.*; Gu M.*; Liu W.*; et al. *Nat. Catal.* 2020 3, 411.
- [3] Yang B.*; Vajda S.*; *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019 7, 14435.
- [4] Zhu B.*; Yang B.*; Zhang T.; et al. *under review.*

叶绿体中光合作用蛋白质复合物原位解析

李欣蔚^{1,3}, 江静^{2,4}, 陈玉宛^{1,5}, 周雯^{1,5}, 曹旭鹏², 杨开广^{1*},

张丽华^{1*}, 李灿², 张玉奎¹,

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院分离分析化学重点实验室, 辽宁 大连 116023

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化国家基础重点实验室, 辽宁 大连 116023

3. 大连理工大学, 辽宁 大连 116081

4. 中国科技大学, 安徽 合肥 5283993

5. 中国科学院大学, 北京 100049

* E-mail: yangkaiguang@dicp.ac.cn lihuazhang@dicp.ac.cn

摘要: 太阳能生物转化是清洁能源多能互补与规模应用的关键一环。光合作用作为太阳能生物转化的执行者, 实际太阳能转化效率仅有 1%, 仅为其理论值的 10%, 存在巨大的能量转化提升空间。然而, 光合作用介导的太阳能生物转化涉及到了光反应系统、暗反应系统、脂类合成系统、呼吸作用系统等一系列复杂的蛋白质机器, 因此对植物中与太阳能转化相关的蛋白质机器组装和相互作用的解析是实现太阳能高效生物转化的先决条件。目前用于解析蛋白质复合物的经典结构生物学方法只能提供静态的构象信息, 缺乏解析时空动态变化位点信息的能力。而新兴的化学交联质谱技术能够捕获蛋白质-蛋白质间的相互作用信息, 但其核心——化学交联剂, 在细胞原位解析中存在活性较高、靶向性差的问题。因此在本研究中, 我们以莱茵衣藻为模型生物, 以 BSPNO 为模式交联剂, 结合载体技术, 以 PLGA、PLGA-PEG 为载体基质, 成功制备了包埋化学交联剂的跨膜转运载体, 并进一步结合化学交联质谱技术, 建立了植物细胞内蛋白质复合物的原位分析技术, 并将其用于叶绿体内光合膜蛋白质复合物原位分析 (如图 1)。

交联剂转运载体与莱茵衣藻在 $25 \mu\text{mol/s/m}^2$ 的光照条件下孵育 6 小时, 再经高分辨质谱采集目标肽段, 最终获得 334 个蛋白质的 600 条蛋白质-蛋白质间的交联信息, 通过 Predalgo 预测, 叶绿体内蛋白质占比达到 46.5%。涉及的蛋白质-蛋白质间相互作用与光系统 I、光系统 II 参与的光能捕获、电子传递、能量传输过程相对应; 此外, 与之前冷冻电镜解析的晶体结构对比, 在该低光条件下我们捕获到了 LHCII 与 LHCI 间的新的相互作用, 这可能与低光条件下类囊体膜的动态变化相关; 在 LHCII 上, 我们还发现了文献中未报道的 LhcbM1 与 LhcbM4 的结合, 为 LHCII 三聚体新的结合方式提供了数据支撑。我们发现了一种能够与血红素结合的未知蛋白 Cre07. g335700, 与捕光蛋白 CP26、LhcbM3、LhcbM5 有着较强的结合, 其可能参与叶绿素的生物合成/降解以及捕光复合物的组装。

基于化学交联剂载体的光合膜蛋白质复合物原位分析技术不仅有望解决光合作用关键蛋白质复合物原位分析困难的问题, 还为捕获叶绿体内瞬态的、弱结合的相互作用、光合膜蛋白质复合物柔性区域的解析提供了关键技术, 为解析光系统上光能捕获机理、提高光能向化学能转化奠定了基础。

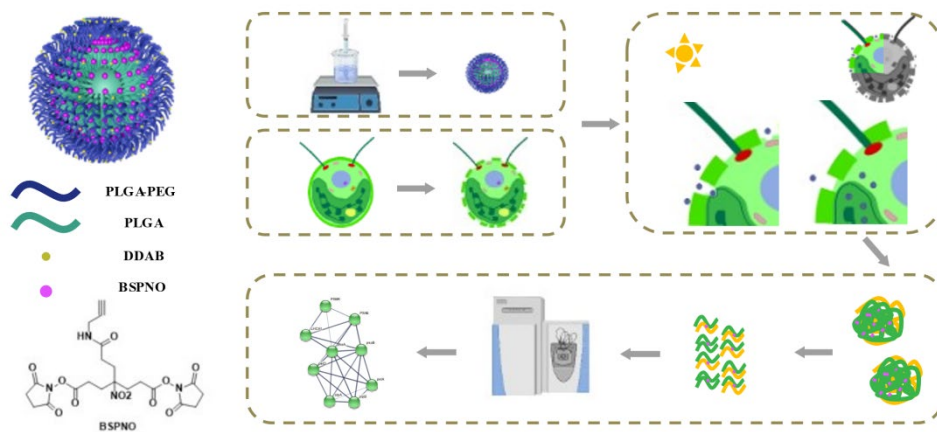


图 1. 基于交联剂运载体的莱茵衣藻光合膜蛋白质复合物原位分析方法

关键词：光合作用；化学交联质谱；光合膜蛋白质复合物；原位解析；交联剂运载体

生物质碳材料和热能联产的关键技术开发及产业示范

殷娇*, 朱慧, 程飞, 邓迅

中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆乌鲁木齐, 830000

*E-mail: yinjiao@ms.xjb.ac.cn

摘要: 针对新疆南疆地区果木及棉秆等农林废弃物的理化性质和热化学转化特性, 研究其热解过程及其热解产物高值化利用技术, 重点了突破碳材料功能化改性、热能综合利用及清洁生产等关键技术, 实现高比表面积生物质多孔碳材料和水蒸汽联产。建立了年处理农林废弃物 2 万吨的示范生产线。开发了高容量、高倍率、长寿命的超级电容多孔碳, 可实现千吨级量产, 主要指标优于国内外同类产品; 研发的液相污染物去除专用碳对余氯、抗生素、农残、重金属等的去除率达 99%, 开发的汽车过滤专用碳实现了对空气中八种典型污染物 (二氧化硫、氮氧化物、氨气、臭氧、丁烷、甲苯、臭氧、一氧化碳) 的同时去除, 去除率高达 90%, 与进口产品性能相当, 广泛应用于家用净水器、汽车空气及空调过滤器等行业。



图 1.

关键词: 生物质; 热解; 碳材料; 热能; 储能

参考文献:

- [1] Yang L.; Wang P.; Zhu H.; Yin J.*; Yang H.. *J Mater Chem A*, 2020, 8, 22791.
- [2] Xue N.; Liu J.; Wang C.; Zhu H.; Yin J.*. *J Colloid Interf Sci*, 2020, 580, 460.
- [3] Yang L.; Liu J.; Yang L.; Zhang M.; Zhu H.; Wang F.; Yin J.*. *Renewable Energy*, 2020, 145, 691.
- [4] 殷娇, 朱慧, 陈建国, 专利号: ZL202022910786.4.
- [5] 殷娇, 朱慧, 中国, 专利号: 202010693349.3.
- [6] 殷娇, 朱慧, 中国, 专利号: 202010994145.3.
- [7] 殷娇, 朱慧, 中国, 专利号: 202010994388.7.
- [8] 殷娇, 朱慧, 中国, 专利号: 202010994629.8.
- [9] 殷娇, 朱慧, 中国, 专利号: ZL202021012538.1.
- [10] 殷娇, 朱慧, 中国, 专利号: ZL202021012679.3.
- [11] 殷娇, 朱慧, 中国, 专利号: ZL202021012820.X.
- [12] 殷娇, 王传义, 中国, 专利号: ZL201710505274.X.
- [13] 殷娇, 王传义, 中国, 专利号: ZL201611114184.X.
- [14] 殷娇, 王传义, 中国, 专利号: ZL201310693349.3.

木质素基含氮芳香化合物的定向制备

张波, 李昌志, 王爱琴, 张涛

中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023

*E-mail: bo.zhang@dicp.ac.cn

摘要: 木质素是植物类生物质的主要成分, 由苯丙单元通过 C-O 或 C-C 键连接构成, 它是自然界中最丰富的可再生芳香类化合物资源^[1]。开发出高效、简单、经济、绿色的碳氮键构建方法对拓展木质素应用领域和生物质高值转化利用具有重要意义。

N 参与解聚木质素策略主要通过断裂木质素 C-O/C-C 键和精准构筑 C-N 键来实现。大多数 N 参与解聚木质素策略局限于木质素解聚单体或修饰氧化后的 β -O-4 木质素模型化合物, 分别与有机胺、肼、或盐酸羟胺反应, 生成相应的环己胺和芳香胺类化学品 (图 1. Routes 1-4)。但以上体系需要对木质素进行预处理, 并且需要外加氢源或氧源参与, 步骤相对复杂, 产物类型受限。基于此, 我们发展一锅法利用有机胺参与解聚酚型 β -O-4 木质素模型化合物定向制备苄胺和嘧啶衍生物新策略^[2-3]; 在此基础上, 实现了真实木质素胺化反应定向制备苄胺新途径^[2]。该方法不仅突破木质素常规解聚反应中仅含有 C、H、O 的局限, 开辟了木质素多样性转化新方向, 而且拓展了木质素转化产品库, 对可再生木质素碳资源合理开发利用具有重要的理论和现实意义。

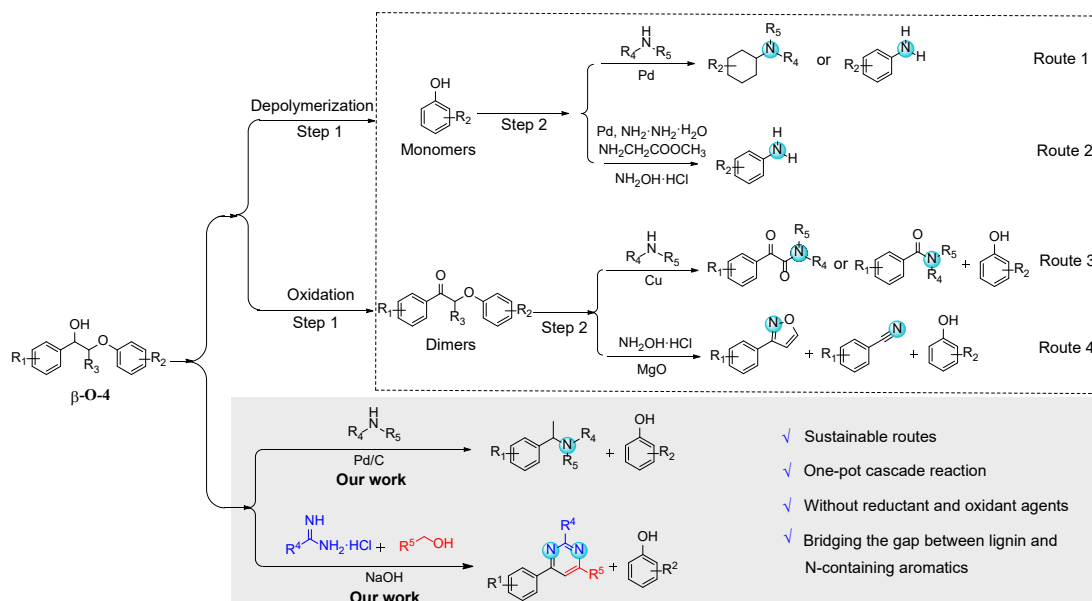


图 1. 催化转化木质素 β -O-4 模型化合物制备含氮芳香化合物路线

关键词: 木质素; 含氮芳香化合物; 可再生碳资源

参考文献:

[1] Ma, S.; Liu Z-P. *Chem. Sci.* 2022, 13, 5055.

[2] Li, C.; Zhao, X.; Wang, A.; Huber, G. W.; Zhang, T.; *Chem. Rev.* 2015, 115, 11559.

- [3] Zhang, B.; Guo, T.; Liu, Y.; Kühn, F. E.; Wang, C.; Zhao, Z. K.; Xiao, J.; Li, C.; Zhang, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 20666-20671
- [4] Zhang, B.; Guo, T.; Li, Z.; Kühn, F. E.; Lei, M.; Zhao, Z. K.; Xiao, J.; Zhang, J.; Xu, D.; Zhang, T.; Li, C.; *Nature Commun.* 2022, 13, 3365-3376.

聚烯烃在沸石基催化剂上的化学升级循环

张帆*, 董忠文

四川大学化学学院, 四川省成都, 610041

*E-mail: fanzhang@scu.edu.cn

摘要: 塑料是现代生活中不可或缺的重要组成部分, 然而大量塑料在一次使用后掩埋或焚烧, 造成严重的塑料污染。其中聚烯烃类塑料(聚乙烯 PE, 聚丙烯 PP)约占城市塑料垃圾总量的 57%, 且结构稳定, 难以降解和回收。基于聚烯烃塑料回收的重要性和难点, 开发高效的化学回收技术, 将聚烯烃废塑料催化降解转化为高附加价值的清洁燃油、精细化工品和功能材料极具挑战并受到人们的广泛关注。近期, 我们对目前商品塑料, 特别是聚烯烃的化学回收方法进行了总结^[1], 着重关注了近年来发展的烷烃复分解、可控氢解和串联氢解芳构化^[2]等新路线。尽管这些新兴路线反应条件温和、高附加值产物相对选择性高, 然而贵金属催化剂的大量使用、较窄的底物适用范围等因素制约了这些体系的实际应用价值。

要实现废弃聚烯烃的化学升级回收的工业化应用, 基于沸石催化剂的催化裂解路线无疑是目前最具经济效益的选择, 因为沸石具有广泛的工业化应用背景, 稳定性好, 选择性高, 且成本较低, 并高度适配现有石油化工设备。因此, 我们总结了最近基于沸石催化剂的聚烯烃催化热解的研究进展, 特别是 1) 沸石催化剂的孔性质, 酸密度, 扩散性能等对热解产物碳数分布的影响; 2) 结合动力学模拟对热解和沸石催化剂上催化热解的反应机理进行了梳理和总结; 3) 催化热解过程中的催化剂的结构特性与积碳失活行为的关系。这些研究工作的总结和思考有助于设计用于聚烯烃催化热解的高效而稳定的催化剂和反应工艺, 为建立废弃聚烯烃塑料循环经济奠定基础。

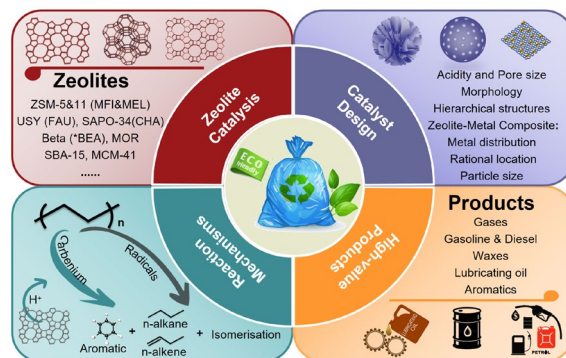


Figure 1 Schematic figure of polyolefin plastic upcycling over zeolites.

关键词: 聚烯烃; 催化热解; 分子筛; 塑料升级回收

参考文献:

- [1] Zhang F.; Zeng M.; Yappert R-D; Sun J.; Lee Y-H; LaPointe A-M; Peters B.; Abu-Omar M M; Scott S-L. *Science*. 2020, 370, 437.
- [2] Zhang F.; Wang F.; Wei X.; Yang Y.; Xu S.; Deng D.; Wang Y-Z. *J. Energy. Chem.* 2022, 69, 369.

低温等离子体-催化耦合用于小分子活化与定向转化研究

张晓, 刁亚南, 石川

大连理工大学, 辽宁大连, 116024

*E-mail: zpliu@fudan.edu.cn

摘要: 能源小分子(如 CH₄ 和 CO₂ 等)的转化和利用不但是化石能源高效利用的核心, 而且是未来清洁能源发展的关键问题。然而采用传统的催化转化过程依然反应条件苛刻、转化率低, 而且面临高耗能、高耗水、低选择性等挑战性难题。等离子体技术与传统热催化进行耦合具有 1+1 大于 2 的协同效应, 但是如何进一步提高协同效率, 降低反应能耗以及揭示协同作用机制都是等离子体催化耦合方法深入发展的核心问题。

本研究旨在通过将低温等离子体技术与传统热催化进行耦合, 应用于难活化小分子的高效活化转化, 突破热力学平衡限制, 降低反应温度, 有效解决单一等离子体技术选择性低和单一热催化技术反应温度高的难题, 实现温和条件下 CO₂ 和 CH₄ 高效转化。

1) 针对传统镍基催化剂积碳、烧结难题, 变革性的在催化体系中引入碳化钼组分, 构建了 Ni-MoC 的复合界面来协同活化甲烷和二氧化碳^[1]。应用于等离子体-催化耦合 DRM 过程, 使 CH₄ 和 CO₂ 重整反应的温度大幅降低, 反应可在无额外热量输入、仅靠等离子体引发的物理化学过程与催化耦合作用下发生, 有效解决了 Ni 催化剂高温烧结和积碳问题; 并发现了碳化钼在耦合反应模式下对微观放电机制的调变, 有效提高了催化材料上的实际放电效率以及协同模式下的能量利用率。同时为实现 Ni-MoC 复合界面最大化, 进一步设计并构建了三维有序介孔氧化硅分散 Ni 和碳化钼的复合材料, 在没有额外供热情况下, CH₄ 转化率达到 93%, CO₂ 转化率达到 90%, 稳定性超过 100 小时。

2) 将具有规则孔道结构的纳米材料与冷等离子体耦合, 提高等离子体与催化剂在纳米尺度的协同作用, 提升协同效率、降低反应能耗。设计构建了具有规则孔道结构的一维 β-Mo₂C 纳米棒材料与冷等离子体耦合, 特殊的孔道结构可形成更多的表面微放电, 电流密度增强, 实际放电功率显著提高。应用于 CO₂ 加氢及 CH₄&CO₂ 干重整反应中, 无需额外热量输入, 反应速率较传统热催化提升近两个数量级, 实现温和条件下 CH₄、CO₂ 等碳一能源小分子高效活化转化; 并通过原位侦测表征技术, 探测外场-催化耦合过程构-效关系, 揭示了振动激发态物种对反应的贡献及等离子体促进活性中间物种分解对反应路径的调控^[2]。

上述研究作为进一步提高协同效率、降低反应能耗提供了一条创新可行途径。

关键词: 等离子体-催化, 协同, 分子活化

参考文献:

- [1] Zhang X.; Zhu X-B; Lin L-L; Yao S-Y; Zhang M-T; Liu X.; Wang X-P; Li Y-W; Shi C.*; Ma D.*. ACS Catalysis, 2017. 7(1): p. 912-918.
- [2] Zhang X.; Liu Y.; Zhang M-T; Yu T.; Chen B-B; Xu Y.; Crocker M.; Zhu X-B; Zhu Y-C; Wang R-M; Xiao D-Q; Bi M-S; Ma D.*; Shi C.*. Chem, 2020, 6, 3312.

AI 赋能智慧低碳发展分论坛

AI 在气体传感器中的应用探索

冯亮

中国科学院大连化学物理研究所

摘要：助力“双碳”目标实现，需要对碳排放污染物进行准确高效的监控，通过对数据实时传输、统计分析，判断减污降碳协同情况，其核心是使用正确的气体传感器。借由当下飞速发展的人工智能技术，AI 赋能的气体传感器又将为碳达峰、碳中和这个庞大的市场带来怎样的机遇与挑战？本报告将聚焦“双碳”目标下的气体传感需求，从气体传感器的发展历史、现状作为切入点，介绍当下气体传感器的发展瓶颈，传感膜表界面调控的技术壁垒等，并着重介绍结合人工智能技术后气体传感器未来的发展方向。

催化剂表面复杂性对催化性能影响及机器学习初探

傅笑言^{1,2}, 肖建平^{1,2*}

¹中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 辽宁, 116023

²催化基础国家重点实验室, 大连, 辽宁, 116023

*E-mail: xiao@dicp.ac.cn

摘要: 金属氧化物以其独特的催化性质受到了研究者的关注。例如双功能氧化物-沸石(OXZEO)催化剂等等。但是, 在理论研究过程中, 由于金属氧化物本身结构相对复杂, 其表面结构多样, 活性中心也多样, 反应条件下结构还会发生演变。因此, 如何更好的模拟金属氧化物, 考虑其表面的复杂性, 进而预测金属氧化物催化性能, 是一个有趣的课题。

我们的研究主要分两步。首先, 针对 OXZEO 催化剂转化合成气体系, 通过建立合成气转化为甲醇、乙烯酮和甲烷的完整反应网络。结合密度泛函理论(DFT)计算, 通过反应相图系统研究了合成气转化氧化锌的活性, 选择性以及反应机理。发现氧化锌表面的演变是不同产品选择性的关键因素。具有低氧空位浓度的氧化锌表面更倾向于生成甲醇。随着氧空位的增加, 主要产物逐渐从甲醇演变为乙烯酮, 最后演变为甲烷, 总反应活性也逐渐增加, 如图 1, 这和实验中观察到的结果一致。

然后我们初步探索了机器学习对复杂表面研究的帮助。通过建立基于 Gaussian symmetry function 的活性中心指纹, 可以进行活性位点的判定与自动建模。通过建立机器学习势能面, 可以快速进行结构优化与能量计算, 进而得到统计的吸附能数据, 消除人工建模带来的误差。

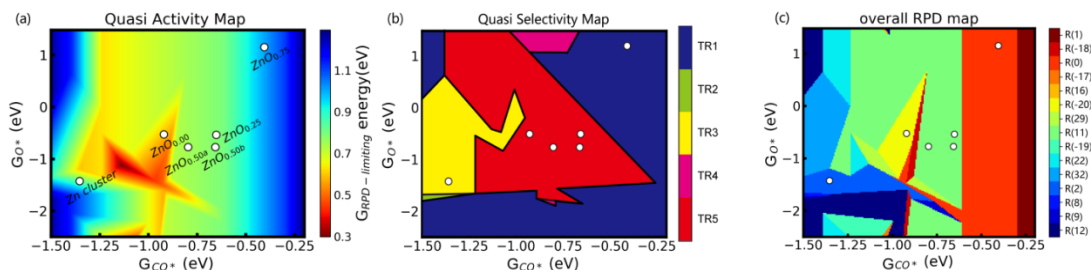


图 1. ZnO 表面合成气转化反应活性, 反应选择性以及反应决速步预测。

模型空间与物理信息 → 特征图像化 → 信息迭代(卷积层) → 信息处理(全连接层) → 深度学习势能面

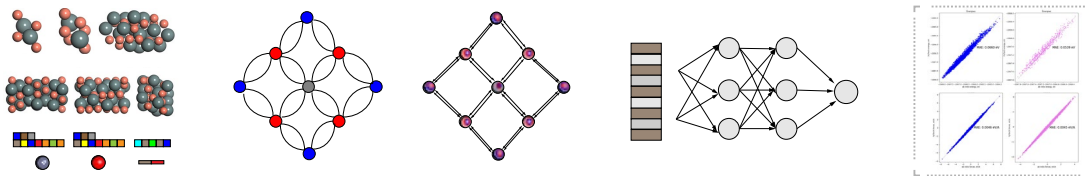


图 2. 机器学习势能面建立。

关键词: 多相催化, 密度泛函, 反应相图

影像组学在医学影像辅助分析中的应用

蒋西然*

中国医科大学, 沈阳, 辽宁, 110122

*E-mail : xrjiang@cmu.edu.cn

摘要: 近年来, 随着临床影像数据的快速积累, 如何对大量数据进行智能分析、有效提高影像科医生的诊断效能成为一个亟待解决的重要医学问题。影像组学技术将传统医学影像分析与计算机方法相结合, 高通量提取和定量评估大量影像学特征, 已被广泛应用于肿瘤诊疗研究; 通过构建计算机辅助诊断分析平台, 能为临床决策提供精准支持, 对患者的疾病分类分期、疗效预后评估和治疗方案推荐提出智能化建议, 有利于揭示肿瘤机理、实现精确诊断和提供个体化治疗, 从而改善患者的生命质量, 已经初步形成了智能医学影像发展的新趋势。本次报告简要介绍课题组近年来在影像组学研究工作中的一些工作, 对多种肿瘤疾病进行无创辅助诊断、分期分型、基因状态分析和疗效预后评估方面的研究进展。

基于 AI 的靶向蛋白质-蛋白质相互作用的小分子药物研发新模式

屠斌

树兰医疗云服务研究院，杭州，浙江，310000

摘要：靶向蛋白质-蛋白质相互作用界面（PPI）的小分子药物，比典型的靶向蛋白质正构口袋的小分子药物挑战更大。一方面原因 PPI 口袋界面即大又平坦，另一方面原因是 PPI 蛋白质侧链结构柔性较大，传统计算机辅助药物设计方法(CADD)缺乏完整且有效手段。近年来，基于深度学习的小分子从头设计（AIDD）方法层出不穷，基于 AIDD 新方法设计的小分子化合物已经有几款进入临床试验。本报告通过介绍 AIDD 与 CADD 在方法学上的主要区别和若干重要技术手段，引出 PPI 的 AI 设计新模式，最后还介绍了几个实战案例和软件服务。

机器学习在液流电池中的应用

李天宇

中国科学院大连化学物理研究所，辽宁省大连市，116023

Email: litianyu@dicp.ac.cn

摘要：液流电池储能技术具有安全性高、寿命长和易规模化等特点，已成为智能电网和可再生能源接入必不可少的支撑技术，也是实现“双碳”目标的关键技术之一。全钒液流电池（Vanadium Flow Battery, VFB）作为目前最成熟的液流电池储能技术，虽然已经实现了百兆瓦级的示范应用，但较高的成本限制了其进一步的商业化。因此，如何进一步提高 VFB 电堆的性能、降低系统运行成本成为 VFB 技术大规模产业化的关键。2020 年以来，基于储能技术研究部在 VFB 产业化方面十多年来的研究数据和经验，将大数据与人工智能引入到 VFB 电堆开发、系统优化和关键材料膜材料的开发中^[1-3]，一方面建立了 VFB 电堆性能和系统成本预测模型，指导未来高性能 VFB 电堆的开发；另一方面也建立了多孔离子传导膜的制备过程的性能预测模型，提升 VFB 用多孔膜材料的性能。

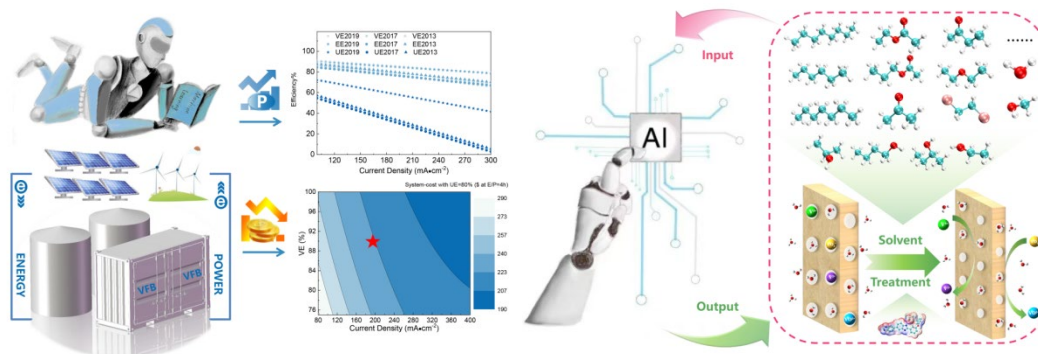


图 1. 机器学习在 VFB 中的应用。

关键词：机器学习；全钒液流电池；预测模型

参考文献：

- [1] Li T.; Xing F.; Liu T.; Li X.. *Energy Environ. Sci.* 2020, 13, 4353.
- [2] Li T.; Lu W.; Yuan Z.; Zhang H.; Li X. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 14545.
- [3] Li T.; Zhang C.; Li X. *Chem. Sci.* 2022, 13, 4740.

数据驱动有机光催化剂开发

李小波*

浙江师范大学，金华，浙江，321004

*E-mail : xiaobo.li@zjnu.edu.cn

摘要：报告主要介绍本人在人工智能与光催化研究交叉领域进行的一些探索研究（1）结合自动化和高通量技术高效发现 PCDTBT/PC₆₀BM 组合，其在可见光下表现出优异的产氢活性；高效开发一种优异的线性聚合物光催化剂，其以氧气和水为原料，实现 0.28%光催化合成过氧化氢太阳能转化效率，是目前报道最高的效率之一。（2）结合机器学习和大数据分析技术，首次建立共轭有机分子光催化剂产氢性能预测模型，实现光催化剂筛选；机器学习指导开发多元给受体复合纳米光催化剂；主动学习开发光有机反应催化剂；智能可移动机器人科学家项目。

气固相反应过程的原位电镜跟踪和大数据分析

刘伟^{1*}, 张帆¹, 张晓奔¹, 吕祎强¹, 刘冬冬¹, 刘淑慧²

¹中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 辽宁, 116023

²大连理工大学, 大连, 辽宁, 116024

*Email: weiliu@dicp.ac.cn

摘要: 能源催化转化技术的发展很大程度依赖于高效催化剂的设计开发。化学反应中材料受到热退火、气体分子吸/脱附等作用表面原子难免发生迁移和重构, 变化后的表面结构才是驱动反应进行的真实活性来源。但包括原子分辨电镜在内的常规、静态分析手段只能提供催化剂反应前和反应后的信息, 反应过程中的状态只能通过原位电镜技术获得。另一方面, 电子显微表征侧重以直接成像方式揭示材料微观结构与成分信息。但能源与催化材料的性能本质是微观活性中心推动反应分子转变的集体宏观度量描述, 而反应中热弛豫、氧化还原竞争等进程持续重塑催化剂表面原子结构。因此, 探索构效关系时, 工况条件下借助原位电镜研究材料真实的活性表面/界面尤为重要。另外, 原位电镜表征产生的TB级大规模数据对传统人工分析带来挑战, 需要开发电镜原位大数据的信息识别方法, 使原位电镜分析从原子结构动态行为跟踪跨越到功能材料的活性与微结构演化的定量关联评价。围绕环境气氛原位电镜方法开展工作包括: 研制了环境电镜专用可编程定量混气控压系统, 气固相反应性能延时校正算法, TEM 成像漂移机制与校正算法; 研制气氛转移密封样品杆, 实现敏感材料表面分析; 开发原子识别算法, 通过 20000+样本量级统计揭示工业 Pt 重整催化剂活性来源; 结合研制的混气控压系统与 TEM 高分辨成像聚焦过滤, 在 NiAu 催化 CO₂ 加氢反应中直接观测 NiAu 催化剂的表面原子重构过程, 揭示真实活性结构为 NiAu 表面合金而并非静态观测的 Ni@Au₂ 核壳, 扭转了传统认知。

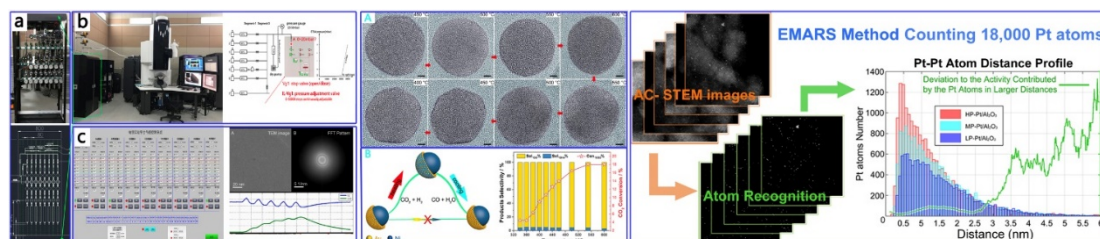


图 1. Gas-Mixing system and Atom-Recognition algorithms facilitating the capability of tracking the activity origin in reactions of energy conversion & catalysis via in-situ Microscopy.

关键词: 催化动态过程; 原位电镜; 深度学习图像识别; 单原子图像识别

参考文献:

- [1] Liu, S. H.; Xu, H.; Liu, D. D.; Yu, H.; Zhang, F.; Zhang, P.; Zhang, R. L.; Liu, W., *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 15243.
- [2] Zhang, X. B.; Han, S. B.; Zhu, B. E.; Zhang, G. H.; Li, X. Y.; Gao, Y.; Wu, Z. X.; Yang, B.; Liu, Y. F.; Baaziz, W.; Ersen, O.; Gu, M.; Miller, T. J.; Liu, W., *Nature Catal.* 2020, 3, 411.

- [3] Zhang, F.; Pen, M.; Spruit, R.; Garza, P. H.; Liu, W.; Zhou, D., *Ultramicroscopy* 2022, DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-j1t52.
- [4] Wang, L. H.; Liu, D. D.; Zhang, F.; Zhang, Z. Y.; Cui, J. F.; Jia, Z. H.; Yu, Z. B.; Lv, Y. Q.; Liu, W., *Nanoscale Adv.* 2021, 3, 3035.

基于神经网络势函数解析 PtSnO_x@MFI 催化剂结构

马思聪¹, 刘智攀^{1,2*}

¹中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 200032

²复旦大学, 上海, 200433

*E-mail: zpliu@fudan.edu.cn

摘要: 随着合成手段的发展, 各种分子筛封装的亚纳米金属团簇材料被合成出来并展现出非常优秀的催化特性。由于合成过程涉及多个化学转化步骤, 大大增加了对金属团簇的化学组成和结构的解析难度。特别是, 分子筛的限域效应是如何影响金属团簇的热力学和动力学行为一直知之甚少。^[1]其中, SiO₂ MFI 分子筛封装的亚纳米 PtSnO_x 团簇催化剂 (PtSnO_x@MFI) 展示出非常优秀的丙烷脱氢活性和选择性。实验研究通过 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 确定了 [SnO₃] 的结构单元和低配位 Pt 原子 (4~6) 的存在。Sn-O 三配位被推断来自于两个 Si-O-Sn 和一个 Sn-O-Pt 键。这暗示着 PtSnO_x@MFI 催化剂的丙烷脱氢活性位点与传统 Pt₃Sn 合金模型完全不同。如何理解这一结构变化是理解真正催化活性位点的关键。

最近, 我们基于机器学习神经网络势函数对 PtSnO_x@MFI 进行百万种全局势能面结构搜索, 从而确定出不同合成过程中 (高温空气焙烧和氢气还原) PtSnO_x 团簇的结构转变以及最终稳定材料组成和结构。^[2]我们发现催化剂制备两个阶段的作用分别是氧化团聚和还原转化, 这会导致最终形成分离的 Sn₄O₄ 和 PtSn 合金团簇。PtSnO_x 团簇与分子筛形成榫卯结构使 PtSnO_x 团簇具有较高的热稳定性。其中, 具有高 Pt:Sn 比 (>1:1) 的 PtSn 合金团簇对丙烷脱氢制丙烯表现出较高的催化活性, 比传统的 Pt₃Sn 金属表面高三个数量级。我们提出分子筛的限域效应主要表现在三个方面: 限制团簇迁移长大 (几何效应)、弱金属-载体相互作用 (电子结构效应) 和孔道导向的金属团簇各向异性。



图 1. MFI 分子筛封装亚纳米 PtSnO_x 团簇结构示意图。

关键词: 神经网络势函数; 亚纳米 PtSnO_x 团簇; MFI 分子筛; 丙烷脱氢

参考文献:

[1] Ma, S.; Liu Z-P. *Chem. Sci.* 2022, 13, 5055.

[2] Ma, S.; Liu Z-P. *Nat. Commun.* 2022, 13, 1.

AI 赋能碳中和：双碳目标下的智慧能源、化工和新材料开发

王笑楠*

清华大学化学工程系，北京，100084

*E-mail : wangxiaonan@tsinghua.edu.cn

摘要：能源行业是全球二氧化碳排放的主要贡献者，工业流程重塑和深度脱碳也是碳达峰、碳中和目标实现的关键。本报告将介绍多尺度智慧系统工程在我国实现碳达峰、碳中和目标中的关键作用和创新应用，包括 2060 能源-化工耦合发展路线图，集成人工智能和物理信息系统的智能化学、材料实验室，低碳新能源系统的设计运行等。通过分析最新的清洁能源系统技术，基于翔实的数据和多尺度协同发展的优化模型，提出了中国实现碳中和的可能路线图，并对未来技术和政策发展进行了展望。同时，人工智能（AI）尤其是深度学习的快速发展为加速化工、材料、环境等领域的传统实验和工程设计带来了新的机遇，有利于突破性碳中和技术的发现。通过融合高通量计算（理论）和高通量实验（制备和表征）等关键技术，结合机械自动化平台，突破“经验指导实验”的传统研发模式，化学品和新材料的研发效率可以得到显著提高。报告将展望未来智能实验室的发展，利用人工智能和自动化实现高效、有序的材料合成、表征、筛选和性能提高，设计经济、环境最优的系统，助力赋能双碳目标的实现。

关键词：人工智能；综合能源；化工系统；机器学习；碳中和

人工智能和深度学习在化工中的应用进展

叶茂*

中国科学院大连化学物理研究所, 116000, 大连, 辽宁

*E-mail : maoye@dicp.ac.cn

摘要: 随着工业 4.0 及 5.0 概念的提出, 人工智能正以飞快的速度实现与化工行业的深度融合。甲醇制烯烃 (DMTO) 技术成功打通了一条非石油路线制备低碳烯烃的途径, 目前已然成为我国低碳烯烃生产的重要路线之一, 对保障国家能源安全具有重要战略意义。在 DMTO 过程中存在三个明显的尺度: 分子筛尺度、反应器尺度和工厂宏观尺度, 使得 DMTO 过程呈现出不同的介尺度结构或特征。课题组将人工智能技术引入到上述三个尺度, 期望能加快对 MTO 反应的认知和对 DMTO 工艺的进一步优化。具体地, 在分子筛尺度, 需要建立动力学模型来实现定量分析, 其核心为反应网络的建立。传统方法很难建立完整的反应途径, 因此, 我们提出了一种反应网络自动生成方法, 通过建立反应规则和相应的算法, 只需要添加初始物种和反应规则, 及一定的约束条件, 就可获得所有可能的物种以及反应途径; 在反应器尺度, 催化剂积碳及其分布直接影响 MTO 反应低碳烯烃选择性, 传统积碳测量方法大多为离线法, 耗时且结果严重滞后。因此, 急需发展一种可以直接快速测量催化剂积碳分布的在线技术。我们将目标检测算法和光纤成像技术相结合, 建立了基于催化剂颗粒尺度成像的积碳分布测量方法, 首次实现了 DMTO 催化剂积碳分布的工业在线测量; 在工厂宏观尺度, 借助人工智能助力工厂高效化、低碳化和智能化发展这一优势, 课题组希望通过建设 DMTO 工业过程数字孪生平台来推动 DMTO 工业生产过程的智能化和智慧化升级。为此, 我们首先开发了基于工厂历史运行数据来预测低碳烯烃选择性的数据驱动模型, 其将自注意模型和门控卷积相结合来捕获序列间和序列内复杂的时空动态特征。实验结果表明, 模型可以成功地预测 10h 后乙烯和丙烯的选择性, 为操作人员进一步优化生产状态提供可靠的技术支撑。

机器学习与高通量计算在电催化剂开发中的应用

张旭*, 周震*

郑州大学, 郑州, 河南, 450066

E-mail: zzuzhangxu@zzu.edu.cn, zhenzhou@zzu.edu.cn

摘要: 对催化重要能源转化过程电催化剂的高效研发是实现可持续发展的必然需求。利用传统实验“试错法”研究往往受限于长周期、高成本,从而难以满足当今社会发展速度的需求。近年来,结合机器学习与高通量计算的研究方法在电催化剂的开发领域中展现出活力,并逐渐成为新型催化剂研究的有力工具。基于以上背景,本课题组结合机器学习与高通量计算,从高效电催化剂筛选、理性设计及电催化机理探索等方面进行研究,以期借此新的研究方法推动电催化剂的发展,并缩小理论计算与实验之间的鸿沟。

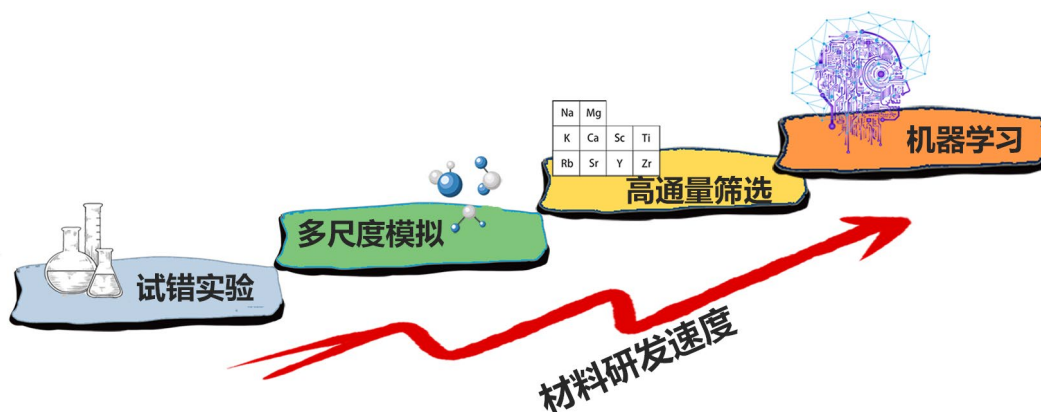


图 1. 新型研究方法加速催化剂材料的开发。

关键词: 电催化剂; 机器学习; 计算模拟

参考文献:

- [1] Chen A.; Zhang X.; Zhou Z.; et al. *InfoMat*, 2020, 2, 553-576.
- [2] Chen A.; Zhang X.; Chen L.; et al. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124, 22471-22478.
- [3] Hu S.; Yao L.; Chen X.; et al. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 23515-23521.

基于门控卷积的平行时空自注意力模型用于甲醇制烯烃工艺的质量预测

周吉彬, 叶茂*

中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 辽宁, 116000

*E-mail : maoye@dicp.ac.cn

摘要: 甲醇制烯烃(MTO)反应作为 C1 化学中最重要的工艺路线之一, 近年来受到了工业界和学术界的广泛关注^[1-2]。由中国科学院大连化学物理研究所自主研发的 DMTO 系列技术目前已许可 31 套装置, 投产 16 套, 实现烯烃产能 903 万吨/年, MTO 技术对我国烯烃产业的产业结构调整和发展具有重要意义^[2]。随着工业 4.0 时代的到来, MTO 工艺也迎来了新的机遇和挑战。准确预测 MTO 反应过程中乙烯和丙烯等关键质量参数的收率, 将有助于工业系统控制、产品优化和生产决策等, 从而进一步提高工厂的经济效益^[3]。然而, 由于工艺数据的高噪声性、工艺变量之间的非线性和动态相互作用, 质量预测至今仍是一个巨大的挑战。在本工作中, 我们提出一种基于门控卷积的平行时空自注意力网络用于 MTO 工厂的质量预测, 简称为 PSTSA-GC, 如图 1 所示。首先, 利用平行时空自注意力机制捕捉不同工艺变量间的动态时空依赖关系, 然后利用门控卷积网络融合学习到的时间和空间模型来动态选择特征。最后, 利用循环神经网络 LSTM 对产品质量的历史信息和门控卷积的输出进行解码, 从而完成对 MTO 过程乙烯和丙烯的预测。基于真实 MTO 工厂运行数据, 选取 24 个相关工艺变量作为输入, 相比其他基线模型, 本工作所提出的模型具有较高的预测精度。特别地, 该模型能够准确预测 2~10 h 乙烯和丙烯的选择性, 如图 2 所示。此外, 通过可视化学习到的注意力分数可以表明该模型能够有效提取工艺变量的复杂时空作用。

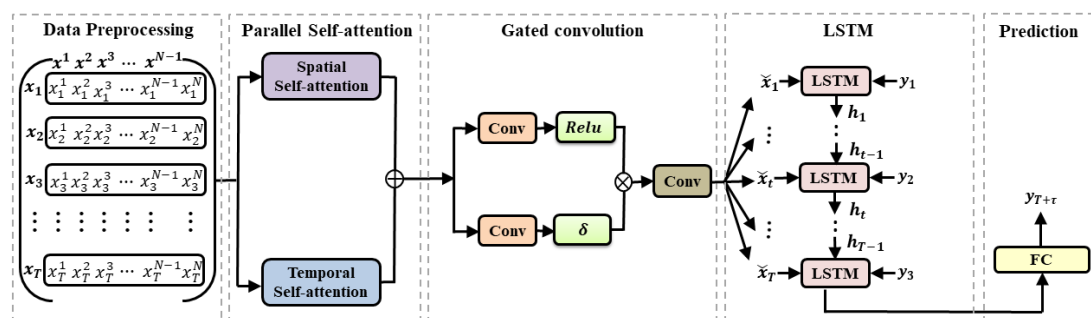


图 1. Schematic diagram of the proposed PSTSA-GC model.

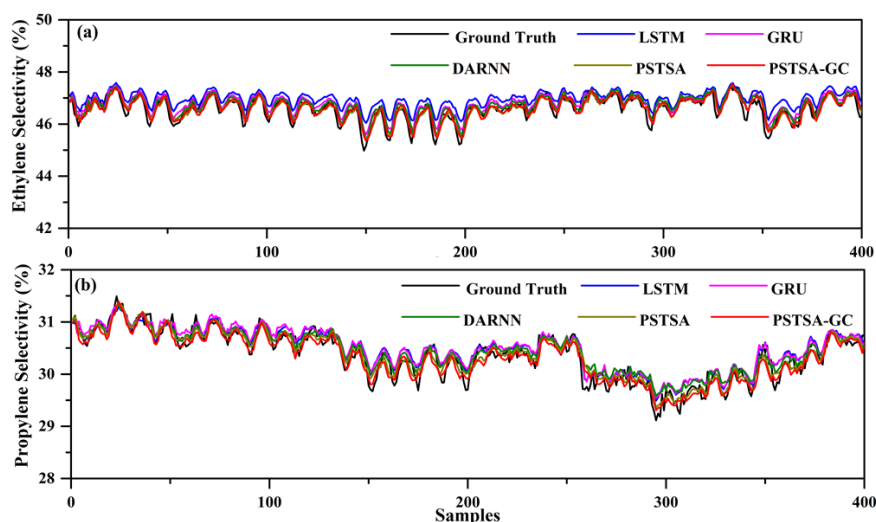
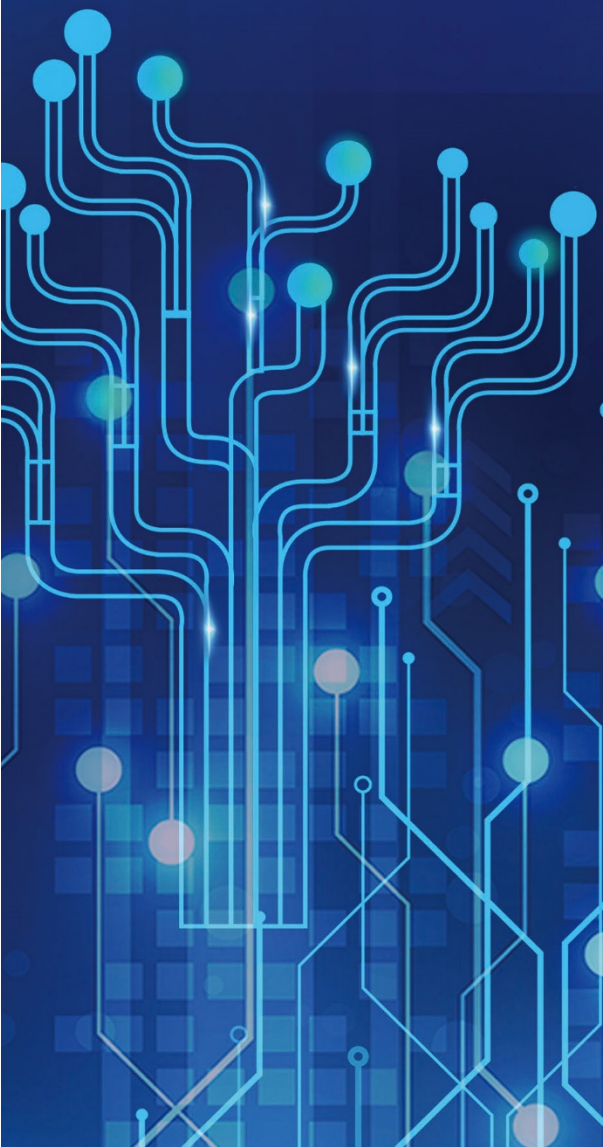


图 2. Visualization results of ethylene selectivity (a) and propylene selectivity (b) with different prediction models for $t + 1$ step prediction.

关键词： 甲醇制烯烃；质量预测；自注意力；门控卷积

参考文献：

- [1] Zhou J.; Gao M.; Zhang J.; et al. *Nat. Commun.*, 2021, 12.
- [2] Ye M.; Tian P.; Liu Z.; et al. *Engineering.*, 2021, 7, 17-21.
- [3] Jiang Y.; Yin S.; Dong J.; et al. *IEEE Sens. J.*, 2020, 11, 12868-12881.



会议微官网二维码