



中国材料大会 2024
暨第二届世界材料大会
CMC 2024 & WMC 2024

July 8-11, 2024
Guangzhou, China

D20-多孔吸附与催化
D20-Adsorption and Catalysis in
Porous Materials

Organized by

Chinese Materials Research Society

Website: <https://cmc2024.scimeeting.cn>

D20-多孔吸附与催化

分会主席：李建荣、邹如强

D20-01**MOF 基多孔催化材料**

李映伟

华南理工大学

D20-02**混合基质膜的精密构筑与应用**

刘公平

南京工业大学

D20-03**人工金属有机酶用于人工光合成**

蓝光旭

北京大学

D20-04**分子量子比特框架：自旋调控和量子传感**

孙磊*、周爱梅、杜茜娅、孙哲成

西湖大学

分子电子自旋量子比特具有原子级可设计性、可调控性和高温量子相干性等优点，有望实现化学特异性量子传感、多元并行量子计算等独特的量子信息技术。这些技术的发展有赖于优化分子的自旋弛豫时间（T1）和退相干时间（T2）等自旋动力学性质。若将分子电子自旋量子比特集成于多孔晶相框架材料中（如金属有机框架和共价有机框架），即可设计电子自旋所处的声子和电磁环境，从而实现对 T1 和 T2 的精准调控。基于此，我们制备了分子量子比特框架（MQF）材料，研究了自旋动力学性质的构效关系。首先，我们测试了 MQF 中镧系离子的 T1 和 T2 的温度和浓度依赖性，确认了自旋-轨道耦合和自旋多重态对自旋动力学性质的显著影响。其次，我们研究了 MQF 中稳定自由基的 T1 的温度依赖性，发现了多孔材料中独特的低频光学声子可导致罕见的 T1 温度无关性，并利用客体分子对 T1 进行了大幅调制。我们进而以含自由基的 MQF 为探针，在室温溶液相中实现了对核自旋的量子传感。

D20-05**杂芳烃吸附分离材料**

周炯*

东北大学

大环主体是超分子化学研究的重要工具，开发具有结构和功能特色的新型大环主体是超分子化学领域的一个永恒的主题。尽管这些年来，基于相同重复单元组成的大环主体的研究取得了巨大的进展，然而如何有效设计合成具有不同类型的重复单元的功能性新型大环主体仍然存在很大的挑战。另一方面，碳氢化合物分离广泛应用于能源、化工、环保等领域。现有的碳氢化合物吸附分离技术通常是基于多孔材料（如

金属有机骨架、共价有机骨架、多孔有机笼)来实现的。这些多孔材料具有比表面积大、孔道有序等优点,但也存在合成复杂、稳定性差、可重复使用性低等缺点。非多孔自适应晶体作为一种新型的吸附分离材料,在碳氢化合物分离纯化领域具有广阔的应用前景。相较于传统的大环主体柱芳烃,杂芳烃在吸附分离方面具有独特的优点。本研究将重点介绍一种使用杂[3]芳烃非多孔自适应晶体的环保节能吸附分离策略。自适应杂[3]芳烃晶体从等摩尔苯/环己烷混合物中分离苯,纯度为 97.5%。选择性来自于捕获首选客体苯时新晶体结构的稳定性和可变性。此外,非多孔客体结构和含客体结构之间的可逆转换使杂[3]芳烃具有很高的可回收性。由于杂[3]芳烃的合成简单、分离效率高、回收性能好,在化工领域具有巨大的应用潜力。此外,本研究还将讨论杂[4]芳烃非多孔自适应晶体材料在碳氢化合物吸附分离中的应用。

D20-06

配位聚合物多孔材料与吸附分离机理

张杰鹏

中山大学

D20-07

晶态二维高分子分离膜

董人豪

山东大学

D20-08

气体吸附分离功能导向三核氧簇基框架材料

翟全国

陕西师范大学

D20-09

金属有机框架定域构筑

涂敏

中国科学院上海微系统与信息技术研究所 2020 X-Lab

Email: min.tu@mail.sim.ac.cn

金属有机框架(MOFs)具有孔径均一且可调控、结构多样和组成可修饰等特点。除了在吸附、分离和催化等领域具有广泛应用外,MOF材料在传感器、光学器件和半导体器件等领域也展现出巨大的应用前景。然而,MOF材料的微电子器件应用需要开发出微结构上局域选择性组装和图案化的定域构筑技术,解决与半导体微纳加工工艺兼容性难题^[1-2]。我们运用化学气相沉积方法实现了MOF薄膜的晶圆级可控沉积,并系统表征MOF薄膜的孔道结构与吸附性能^[3]。通过引入敏感构筑基元,实现了MOF薄膜的高分辨率(<50 nm)无光刻胶图案化,包括紫外、X射线、电子束和EUV等光刻方法^[4],开发的MOF材料定域构筑方案为其在微电子器件中的集成应用提供技术支撑。

参考文献:

1. W. Li, Z. Zhu, Q.Chen, J. Li, **M. Tu***, Device fabrication and sensing mechanism in metal-organic framework-based chemical sensors, *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2023, 4, 101679 .
2. P. Su, **M. Tu***, R. Ameloot*, W. Li*, Vapor-Phase Processing of Metal-Organic Frameworks, *Acc. Chem. Res.*, 2022, 55, 186.

3. **M. Tu**, B. Xia, D. E. Kravchenko, M. L. Tietze, A. J. Cruz, I. Stassen, T. Hauffman, J. Teyssandier, S. De Feyter, Z. Wang, R. A. Fischer, B. Marmiroli, H. Amenitsch, A. Torvisco, M. de J. Velásquez-Hernández, P. Falcaro and R. Ameloot*, Direct X-ray and electron-beam lithography of halogenated zeolitic imidazolate frameworks, *Nat. Mater.*, 2021, 20, 93.
4. **M. Tu**, D. E. Kravchenko, B. Xia, V. Rubio-Giménez, N. Wauteraerts, R. Verbeke, I. Vankelecom, T. Stassin, W. Egger, M. Dickmann, H. Amenitsch, R. Ameloot*, Template-mediated control over polymorphism in the vapor-assisted formation of zeolitic imidazolate framework powders and films, *Angew. Chem Int. Ed.*, 2021, 133, 7631.

D20-10

Electrified synthesis of MOF membranes for gas separations

周胜

香港科技大学（广州）

D20-11

Metal-Organic Frameworks for Adsorptive Separation of Industrially Important Hydrocarbons

Feng Xie, Jing Li*

Rutgers University

Efficient separation and purification of hydrocarbons in the petrochemical industry are vital for generating high-purity and valuable feedstocks.¹⁻³ However, conventional methods such as heat-driven distillations pose significant challenges due to their energy and capital intensiveness. As an alternative, adsorptive separation utilizing porous adsorbents has emerged as a promising energy-saving technology, wherein guest molecules are adsorbed and desorbed based on temperature or pressure changes.^{4,5} Metal-organic frameworks (MOFs) represent a promising class of adsorbents due to their high porosity, diverse structure, and tunable properties. Our research focuses on designing and optimizing microporous MOFs for the adsorption-based separation of industrially important hydrocarbons. This includes separating C6 alkane isomers to produce olefin feedstock and premium gasoline, and isolating C6 cyclic hydrocarbons for feedstocks of cyclohexanol and cyclohexanone used in nylon production.

Through meticulous control of pore structure and dynamic flexibility in different dimensions, we have developed several advanced MOFs tailored for specific separation tasks. One notable example is the development of Ni(4-PyC)₂, a robust three-dimensional microporous MOF featuring a two-fold interpenetrated diamondoid structure. Its precisely tuned pore size allows for the selective adsorption of linear and monobranched hexane isomers while excluding dibranched isomers.⁶ Another example is a flexible one-dimensional (1D) MOF, Mn(DHBQ), characterized by strip-like straight chains interconnected by multiple hydrogen bonds.⁷ This 1D-MOF exhibits distinct temperature- and adsorbate-dependent adsorption properties, enabling the complete separation of benzene, cyclohexene, and cyclohexane via molecular sieving.⁸ Its unique adsorption behavior is attributed to the delicate, stimuli-responsive changes in interchain distance and framework swelling.

References

1. H. Wang, J. Li et al., *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52, 7, 1968-1978
2. H. Wang, J. Li et al., *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2002603
3. F. Xie, J. Li et al., *Matter*, **2022**, 5, 2516-2518
4. F. Xie, J. Li et al., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11, 12425-12433

5. F. Xie, J. Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, 20, e202300722

6. F. Xie, J. Li et al., *ACS Materials Lett.*, **2024**, 6, 1, 43-48

7. L. Li, J. Li et al., *Science*, **2022**, 377, 335-339

8. F. Xie, J. Li et al., *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 2240

D20-12

晶态多孔材料在气体分离中的应用

吴明燕

中国科学院福建物质结构研究所

D20-13

局域柔性多孔材料对极相似混合物的分离

顾成

四川大学

D20-14

阴离子杂化多孔吸附分离材料

张袁斌¹

¹先进催化材料教育部重点实验室, 浙江师范大学, 浙江金华, 321004

*Email: ybzhang@zjnu.edu.cn

设计合成用于高效低碳烃分离性能的多孔材料具有重要的学术和工业意义。然而, 多孔材料的吸附容量、选择性、吸附热和稳定性之间通常存在博弈效应, 导致分离性能不理想。主要瓶颈在于多孔材料的分子辨识能力弱。本报告汇报我们课题组基于阴离子杂化多孔材料在乙炔/二氧化碳^[1]、乙炔/二氧化碳/乙烯^[2]、丙炔/丙烯^[3]、丙炔/丙二烯^[4]、丙烷/乙烷/甲烷^[5]分离方面的研究进展, 探讨阴离子杂化多孔材料孔径、拓扑结构和孔表面化学性质调控规律, 以实验研究和模拟计算相结合的方法研究气体吸附、扩散和分离规律, 在分子层次研究主客体相互作用、客体-客体相互作用以及分子识别机理, 利用协同相互作用克服气体分离过程中选择性和吸附容量难以兼具的难题, 实现结构相似低碳烃混合物的高效分离。

关键词: 阴离子杂化多孔材料; 吸附分离; 低碳烃纯化

参考文献

[1] Wang, L.; Sun W.; Zhang, Y.; Xu, N.; Krishna, R.; Hu, J.; Jiang, Y.; He, Y.; Xing, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, **60**: 22865-22870.

[2] Jiang, Y.; Hu, Y.; Luan, B.; Wang, L.; Krishna, R.; Ni, H.; Hu, X.; Zhang, Y. *Nat. Commun.* **2023**, **14**: 401

[3] Jiang, Y.; Hu, J.; Wang, L.; Sun, W.; Xu, N.; Krishna, R.; Duttwyler, S.; Cui, X.; Xing, H.; Zhang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, **61**: e202200947

[4] Jiang, Y.; Wang, L.; Hu, J.; Krishna, R.; Chen, B.; Zhang, Y. *Adv. Mater.* **2024**, **36**: 2311140

[5] Zhang, Y.; Yang, L.; Wang, L.; Duttwyler, S.; Xing, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, **58**: 8145

D20-15

微孔金属有机框架材料的气体吸附与分离

叶应祥
福建师范大学

D20-16

新型层状钼/锡硫化物吸附剂的构筑及对低浓度铯离子的高选择性捕获和分离

张建锋*、王婧、刘会洲、杨良嵘
中国科学院过程工程研究所

近年来，二维过渡金属硫化物作为一种新型绿色高效离子交换剂得到了国内外研究者的广泛关注。材料骨架中具有软碱性质的 S^{2-} 配体使其对软酸类金属离子 Cs^+ 表现出强络合能力，同时层间距尺寸易调节的优点使其对 Cs^+ 的捕获表现出高选择性，因而在放射性核废料以及盐湖卤水 Cs^+ 的分离提取领域展现出巨大的应用潜力。基于此，本研究制备了阳离子插层的新型层状 MoS_2 吸附剂用于复杂盐湖卤水中低浓度 Cs^+ 的高选择捕获和分离。铵根插层 MoS_2 ($M-NH_4^+$) 对 Cs^+ 的吸附容量可达 134 mg/g ，在低浓度 Cs^+ ($\sim 15\text{ mg/L}$) 和远远过量的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} (浓度为 20-306 倍) 共存体系，该吸附材料对 Cs^+ 表现出优越的选择性，特别是相似金属 Cs^+ 和 K^+ 的分离系数可达 58。通过 SEM、TEM、XRD、XPS 及 Raman 等先进表征手段，阐明了对 Cs^+ 的高选择性来源于与其他离子在路易斯酸性、水合能、离子尺寸以及配位形式等性质上的差异。研究者进一步将过渡金属扩展到锡 (Sn)，制备了一种新型双通道二维层状锡硫化物吸附剂，该材料对性质极为相似的 Cs^+ 和 Rb^+ 表现出较高选择性，且明显优于文献报道结果，这为二维层状分离材料的构建提供了新的思路。

D20-17

分子辨识吸附分离材料的结构设计与性能调控

李立博*
太原理工大学

化工分离的节能降耗是国家重大需求，研发高性能分子辨识分离材料，开创更加绿色高效低能耗的化工分离过程，是支撑化工行业高质量转型发展的重要途径。

新型高效低能耗分离技术突破的关键在于分离材料的创新。传统吸附剂（活性炭、氧化铝、分子筛等）受吸附分离性能差的限制，实现低能耗分离面临一系列严峻挑战，亟待需要新型高效吸附分离材料的更新与替代。以金属有机骨架（metal-organic framework, MOF）为代表的新型多孔材料，因其具有高度可调控的孔道结构与孔表面，近年来在气体分离领域所展示出优异的性能，受到学术界与工业界的高度关注。

本团队针对 MOF 材料在低碳烃分离过程中存在的分子辨识度不高、传质效率低的关键科学问题，开展了一系列研究：利用三维分子截面差异，构建了精准筛分乙烯吸附剂，并从绿色规模化合成、成型及传质强化三个方面推进其在炼厂干气中乙烯捕集的应用探索；通过金属空位修饰与空间氟化策略，创制了烷烃优先吸附分离材料，突破了传统烷烃吸附剂选择性低的瓶颈，实现对烷烃/烯烃混合物的高效分离，得到了高纯度乙烯或丙烯；构筑了具有温度调节门控效应的 FJU-HOF-1 材料，形成了烯烃高选择性吸附孔道环境，实现了乙烯和丙烯同时存在时的一步捕集，分段解吸。

以期新型多孔材料面向重要化工分离应用提供理论借鉴，推动吸附分离工程的科技创新与技术进步。

D20-18

多元金属-有机框架的有序合成及应用

袁帅*
南京大学

多元金属-有机框架 (multi-component MOFs) 是由多种金属或有机配体通过配位键连接形成的有序晶体材料。不同金属位点或有机官能团可以被安插在多元 MOF 晶格的不同位置, 并通过结构设计调控各组分相对距离, 从而实现在原子精度上控制固体材料的结构。首先, 我们针对多元 MOFs 合成的难题, 开发了一系列后修饰反应, 将多种金属和配体逐步搭建在原始 MOFs 结构之上, 从而可控地增加 MOFs 的组分和复杂性。其次, 我们基于上述策略提出多元 MOFs 的逆向合成方法, 实现在原子精度上控制固体材料的结构。最后, 我们探索多元 MOFs 在仿生、协同催化、能源环境等方面的应用。

D20-19**高稳定金属-有机框架的吸附分离功能设计**

巩伟

上海交通大学

D20-20**新型纳米多孔材料的设计合成及应用研究**

王彬

苏州大学

D20-21**梅花状 SiO₂/Y₂O₃ 荷正电纳米纤维的自组装构建及其高效去除水污染物研究**

刘照伟、黄延辉、汤玉斐*

西安理工大学

由于人类生活水平的提高、农业活动和工业化的发展, 废水中各种污染物 (如染料、重金属离子) 对人类和水生生物的健康造成了极大的负面影响。纳米 Y₂O₃ 会改变载体材料的表面电荷性质, 从而影响与目标污染物的静电相互作用。同时, 其在溶液中易与水分子形成配体, 导致表面羟基化, 提供更多活性位点用于吸附。基于此通过自组装和热处理制备了一种具有梅花状结构的带正电荷的 SiO₂/Y₂O₃ 复合纤维膜, 并进一步通过纳米限域构建了 BN 纤维负载型 Y₂O₃。结果表明, Y₂O₃ 纳米花通过 Y-Si-O 化学键附着在 SiO₂ 纳米纤维载体上。使用带两个负电荷的小分子达旦黄模拟病毒污染物, 梅花状复合纳米纤维膜对达旦黄的最大饱和吸附容量为 87.96 mg/cm³。而构建的多孔 BN 纤维限域负载型 Y₂O₃ 则对水中重金属 Cr(VI) 表现出优异的吸附性能, 其饱和吸附容量达到 157.59 mg/g, 是目前已报道的同类吸附剂的 1.73 倍。因此荷正电 Y₂O₃ 纳米颗粒的使用在水中阴离子污染物去除和病毒过滤领域具有广阔的应用前景。

D20-22**异基元分子结光催化剂**

兰亚乾

华南师范大学

D20-23**功能性共价有机框架**

王康*

北京科技大学

多孔材料具有高的比表面和开放的通道,使其广泛的应用于气体储存、小分子分离、非均相催化、离子交换等,在国民经济中发挥重要作用。其中,以共价有机框架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 为代表的新型共价有机多孔聚合材料,具有结构清晰明确、孔道规则有序、易功能化修饰、稳定性高等优点,不仅有利于构效关系的理论探索,且在新能源、催化、生物医药等领域均有很好的应用前景。近年来,围绕 COFs 领域的若干科学问题和挑战,我们开展了系列的研究工作:1) 提出了无溶剂绿色合成二维共轭 COFs 的普适性方法,利用位阻效应发展了制备二维 COFs 超薄纳米结构的普适性策略,实现了 COFs 材料的宏量、廉价、可控合成;2) 发展了构筑二维 COFs 的新链接方式和构筑三维 COFs 的新单体,拓展了 COFs 的结构和拓朴种类;3) 针对 COFs 材料在能源催化领域中的应用,构筑了基于 COFs 材料的高性能光电催化氧还原和二氧化碳还原材料,阐明了其中的构效关系,建立 COFs 功能化的设计策略。

D20-24

功能性 COFs 材料的设计合成和应用研究

黄宁*

浙江大学

共价有机框架材料 (Covalent Organic Framework, COF) 是一类新型的交联高分子聚合物,它们是由有机小分子通过共价键连接方式形成的二维平面或三维立体的骨架结构。其中,二维 COF 材料具有周期性有序的层状结构和规则的一维孔道,使得这类材料在光电器件、催化、传感、光热治疗、能量储存和转化等诸多领域具有广泛的应用前景。但是由于晶体缺陷和有序薄膜制备等难题,目前报道的绝大多数二维 COF 材料导电性能都很差 (电导率: 10^{-12} - 10^{-6} S m^{-1}),极大限制了这类材料的实际应用。针对这一研究难题,我们设计开发了一系列具有高共轭高稳定性的 COF 材料,它们的电导率和迁移率数值均得到了较大提升。此外,我们将这类材料成功应用于光电器件、传感和电催化等领域,并得到了很好的器件性能。

D20-25

各向异性 MOF 纳米结构的设计合成及催化应用

刘超*

华东师范大学

定向构筑组分多元化、微/纳结构多样化的金属有机框架 (MOF) 纳米结构对于实现多性质、多功能一体化,进而增强材料的催化性能具有重要意义。我们发展了基于 MOF 纳米颗粒各向异性生长及转化的界面合成体系,实现 MOF 及衍生等级结构的精准构筑和组装基元的催化功能协同。通过多重选择性生长、配体竞争及界面诱导转化等合成方法,对 MOF 生长机制、不同材料界面相互作用及 MOF 转化行为进行调控,制备出一系列区别于已有 MOF 材料的组装结构 (如 MOF-on-MOF 超级结构、中空多级结构、核-卫星结构等),精确控制组成单元的空间分布及组合方式,实现了 MOF 及其衍生材料组成、微观形貌及晶体结构的有效调控。进一步展示了 MOF 等级结构在催化领域,尤其是小分子转化方面 (如电催化两电子氧还原、电催化硝酸盐还原等) 的应用,以阐明不同成分及组装单元之间的协同增效机制。

参考文献

- [1] Tong Bao, Y Chengzhong Yu*, Chao Liu*, et al., **National Science Review**, 2024, DOI: 10.1093/nsr/nwae093.
- [2] Chao-Qi Zhang#, Cheng-Zhong Yu*, Chao Liu*, et al., **Advanced Materials**, 2024, DOI: 10.1002/adma.202313844.
- [3] Zi-Meng Li#, Chao-Qi Zhang#, Chao Liu*, Cheng-Zhong Yu*, et al., **Angewandte Chemie International Edition**, 2024, 63, e202314266.
- [4] Yingying Zou, Chaoqi Zhang, Chengzhong Yu*, Chao Liu*, **Coordination Chemistry Reviews**, 2024, 510,

215815.

[5] Ying-Ying Zou, **Chao Liu***, Cheng-Zhong Yu*, et al., **Nature Communications**, 2023, 14, 5780.

[6] Chao-Qi Zhang, **Chao Liu***, Cheng-Zhong Yu*, et al., **Journal of the American Chemical Society**, 2023, 145, 7791-7799.

[7] Tong Bao, Chengzhong Yu*, **Chao Liu***, et al., **Angewandte Chemie International Edition**, 2022, 61, e202209433.

[8] Ling Yuan, Chengzhong Yu,* **Chao Liu*** et al., **Advanced Functional Materials**, 2023, 33, 2214627.

[9] **Chao Liu**, Jin Zou*, Chengzhong Yu*, et al., **Nature Communications**, 2020, 11, 4971.

[10] **Chao Liu**, Chengzhong Yu*, et al., **Angewandte Chemie International Edition**, 2020, 59, 3630.

D20-26

功能介孔碳材料的可控合成与催化应用

彭亮*

City University of Hong Kong

功能介孔碳材料是新兴起来的热门介观结构材料，其具有巨大应用潜力。这主要是因为介孔材料不仅具有一般介孔材料的性质，例如 2 - 50 nm 可调的孔径、大的孔容、高比表面积等，还具有自身独特的性质，如质轻、刚性的骨架、可调的导电性和化学活性等。使其在催化、储氢、分离和电化学等领域具有广阔的前景。至今，人们发展了多种方法来调控介孔材料的形貌与结构，包括喷涂、滴注、Stöber 法、胶体辅助组装、限域组装和固态反应等。然而，采用上述方法合成的介孔碳纳米材料的形貌和介观结构依然不能满足时代发展的需求。同时，对于介孔材料的合成机理的研究还不够深刻，应用研究也十分有限。因此，进一步开发一种简单易行的合成方法来构建功能性的介孔材料，对其合成机理进行深入研究，充分发挥其应用潜能，具有重要意义。基于这些需要，我们围绕新型介孔碳材料的开发合成、新颖形貌的设计、介观结构的调控以及骨架的功能化等方面开展了系统性研究。同时，针对性地研究了这些材料在光催化，海水脱盐等方面的应用。

最近发表的文献:

1. Peng, L. et al, Nat. Protoc., 2023, 18, 1155–1178.
2. Peng, L. et al, Nat. Commun., 2023, 14, 8148.
3. Peng, L. et al, Science Adv. 2021, eabi7403.
4. Peng, L. et al, Chem. 2021, 7, 1020.
5. Peng, L. et al, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 7073.
6. Peng, L. et al, J. Am. Chem. Soc, 2022, 144, 15754.

D20-27

不饱和配位结构择优暴露的多孔氧化铝基材料制备及应用

刘雅楠*、于赫、李殿卿

北京化工大学

Al₂O₃ 由于具有丰富的孔道结构、良好的机械强度和优异的热稳定性，作为催化剂载体被广泛应用于石油和精细化工领域[1]。例如，H₂O₂ 是重要无机精细化学品，其中蒽醌法利用 Al₂O₃ 负载的金属催化剂合成过氧化氢占比高达 98%。金属氧化物的不饱和配位结构对活性金属的负载行为具有显著的诱导和制约作用，可为活性金属原子提供成核和锚定中心[2]。然而由于 Al³⁺的弱还原性，采用传统方法在 Al₂O₃ 表

面构筑丰富的配位不饱和和位点具有难度，不利于活性金属的高度限域分散。此外，在对 Al₂O₃ 水合物前体进行高温焙烧时，由于其晶相快速转变，易于引起比表面积急剧降低且孔结构坍塌，造成高负载量的活性金属分散度低、可接近性差等问题，导致活性、选择性及稳定性难以同时提升。

针对上述问题，首先采用成核晶化隔离法，利用强制微观混合作用制备了富含不饱和五配位 Al³⁺的 Al₂O₃。进一步突破了原位聚合模板技术，利用 Al₂O₃ 成型过程中模板剂分解释放出的气体分子有序分割孔道结构，形成孔径均匀分布的介孔 Al₂O₃。以其为载体，利用其不饱和配位结构的诱导效应制备了系列高度且稳定分散的 Pd、Pt、Ni 基催化剂。研究发现，Al₂O₃ 载体不饱和配位结构的精准构建以及孔结构的优化促进了直径较大的反应物蒽醌分子在孔内的扩散及其吸附活化，从而促使温和条件下加氢效率比传统催化剂提升 1 倍，并有效抑制了副产物的生成；同时，该新型催化剂在循环使用 120 余次后加氢效率无明显下降。

参考文献

1. H. Yan, K. He, A. Izabela, et al., *Science*. 2021, 371: 1257-1260.
2. J. Kwak, J. Hu, D. Mei, et al., *Science*. 2009, 325: 1670-1673.

D20-28

混合化学键调控框架材料结构及其催化应用

赵美廷*

天津大学

框架材料，包括金属有机框架（MOFs），共价有机框架（COFs）和氢键有机框架（HOFs）等，分别是由配位键、共价键和氢键链接组装而成的多孔材料。由于其具有较大的表面积、孔体积、易调节的结构和孔径等性质，框架材料在吸附、分离、催化和能源等领域具有广阔的应用前景[1-3]。不同于传统框架材料单一的成键方式，混合利用配位键、共价键或氢键构筑新型框架材料，为调控其结构和功能的提供了一种新的机会。

通过采用配位键+配位键、配位键+共价键、配位键+氢键的组合，构筑了一系列混合化学键框架材料，实现了对框架材料的晶体结构、缺陷结构、组装结构、层间距离以及结构转变的精准调控[4-9]。进一步负载贵金属纳米颗粒，合成了金属@框架材料催化剂，实现了对特定官能团的选择性吸附与活化，进而提高催化活性和选择性。比如，在有其它可还原的官能团存在的情况下，选择性的催化还原 NO₂、C=O、C=C，C≡C 等。混合化学键策略为设计合成高效框架催化材料提供了一定的思路。

参考文献

- [1] M. Zhao, Y. Huang, Y. Peng, Z. Huang, Q. Ma, H. Zhang, *Chemical Society Reviews* 2018, 47, 6267-6295.
- [2] J. Guo, Y. Qin, Y. Zhu, X. Zhang, C. Long, M. Zhao, Z. Tang, *Chemical Society Reviews* 2021, 50, 5366-5396.
- [3] Y. Qin, Z. Li, Y. Duan, J. Guo, M. Zhao, Z. Tang, *Matter* 2022, 5, 3260-3310.
- [4] M. Zhao, K. Yuan, Y. Wang, G. Li, J. Guo, L. Gu, W. Hu, H. Zhao, Z. Tang, *Nature* 2016, 539, 76-80.
- [5] M. Zhao, J. Chen, B. Chen, X. Zhang, Z. Shi, Z. Liu, Q. Ma, Y. Peng, C. Tan, X.-J. Wu, H. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* 2020, 142, 8953-8961.
- [6] Z. Li, B. Yao, C. Cheng, M. Song, Y. Qin, Y. Wan, J. Du, C. Zheng, L. Xiao, S. Li, P.-F. Yin, J. Guo, Z. Liu, M. Zhao, W. Huang, *Advanced Materials* 2024, 36, 2308427.
- [7] J. Guo, Y. Duan, Y. Jia, Z. Zhao, X. Gao, P. Liu, F. Li, H. Chen, Y. Ye, Y. Liu, M. Zhao, Z. Tang, Y. Liu, *Nature Communications* 2024, 15, 139.
- [8] X. Zhang, X. Tian, N. Wu, S. Zhao, Y. Qin, F. Pan, S. Yue, X. Ma, J. Qiao, W. Xu, W. Liu, J. Liu, M. Zhao, K.

Ostrikov, Z. Zeng, Science Advances 2024, 10, eadl6498.

[9] M. Song, Y. Wan, C. Cheng, J. Du, Y. Qin, Z. Li, S. Kong, B. Yao, S. Li, J. Guo, Z. Tang, M. Zhao, CCS Chemistry 2024, doi:10.31635/ccschem.024.202404172.

D20-29

团簇基多位点多孔催化剂的精准构筑及协同催化

刘艺伟

大连理工大学

D20-30

气凝胶孔结构调控及其复合光催化材料构建与性能研究

刘敬肖*、史非、马闯闯、崔郭昊

大连工业大学

针对 SiO₂ 气凝胶的脆性和吸附/光催化性能相互制约等问题,首先研究制备了孔结构可调的 SiO₂ 气凝胶,探究了乙醇/水摩尔比和模板剂对气凝胶的孔径调控规律,并通过原位负载法制备了异质结光催化剂 @SiO₂ 复合气凝胶材料,分析了复合气凝胶的孔结构与晶相组成。利用 BET 比表面积分析仪和压汞仪测试了气凝胶的孔结构特性,研究结果表明,溶胶先驱液中乙醇/水体积比对复合气凝胶的孔径和孔结构具有重要影响,增加水的比例和加入二甲基乙酰胺等模板剂有助于获得大孔径和高孔容的 SiO₂ 气凝胶,从而使气凝胶具有柔性和更高的吸附性能。

通过原位生长负载法制备了负载 Ag/AgBr/AgI、AgI/(Li, Cs)_xWO₃ 和 ZnO/BiOBr/g-C₃N₄ 等异质结光催化剂的复合气凝胶,探究了复合气凝胶的晶相组成、孔径分布、光吸收、光电性能和吸附/光催化性能。结果表明,所制备的 Ag/AgBr/AgI@SiO₂ 复合气凝胶(ABIS-2-N2)对抗生素表现出优异的吸附/光催化降解性能,在暗室条件下 20 min 时吸附率为 28.45%,可见光照射 30 min 时,降解率达到 79.46%,全光谱照射下降解率达到 98.5%。当 ZnO 和 BiOBr 的摩尔比为 1:1 时所制备的 ZnO/BiOBr/g-C₃N₄@SiO₂ 复合气凝胶样品 ZBCS-2 对 TC 的降解率最高可达 95.2%,电化学阻抗和瞬时光电流测试结果表明,所构建的异质结复合光催化剂的光电性能均优于纯光催化剂,并且研究还发现所制备的复合气凝胶材料具有良好的吸附/光催化循环稳定性。

当 AgI 与(Li, Cs)_xWO₃ 的摩尔比为 3:1 时,AgI/(Li, Cs)_xWO₃@SiO₂ 复合气凝胶表现出最高的吸附/光催化降解 TC 效率,在可见光条件下降解率为 78.27%,全光谱下降解率为 98.46%。而且,研究发现,光辐照下复合气凝胶对 TC 表现出更快的光催化降解速率,这可归功于(Li, Cs)_xWO₃ 的近红外吸收和光热转换性能,光热效应加快了光催化降解过程。

D20-31

协同催化助力催化加氢及电催化

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,本文针对

多相催化加氢:设计与合成了“小岛状贵金属纳米团簇或单原子负载于非贵金属/非贵金属氧化物(或氢氧化物)纳米颗粒”新型纳米结构的催化剂(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[1-6]。

电催化：提出利用贵金属-贵金属（非贵金属）-非贵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。采用原位拉曼、红外及 DFT 证明了催化剂电催化中的协同作用机理[7-12]。

参考文献

1. Lihua Zhu,* Y. Sun, H. Zhu et al., ACS Catalysis, 2022, 12: 8104-8115.
2. Lihua Zhu,* H. Zhu, M. Shakouri et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297, 120404..
3. Lihua Zhu,* H. Zhang, H. Zhu et al., Journal of Catalysis, 2022, 413: 978-991.
4. Lihua Zhu,* H. Zhang, N. Ma et al., Journal of Catalysis, 2019, 377: 299-308.
5. Lihua Zhu,* S. Shan, V. Petkov et al., Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5:7869-7875.
6. Lihua Zhu, Y. Jiang, J. Zheng et al., Small, 2015, 11: 4385-4393.
7. Fengshun Wu, Li Zeng, Lihua Zhu,* et al., Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12, 10300-10306.
8. A. Pei, # R. Xie, # Lihua Zhu,#,* et al., Energy & Environmental Science, 2023, 16, 1035-1048.
9. A. Pei, # G. Li, # Lihua Zhu,#,* et al., Advanced Functional Materials, 2022, 2208587.
10. S. Xiao 1, Lihua Zhu1,* , S. M. Osman et al., Green Chemistry, 2022, 24, 5813-5821.
11. S. Zhang, # A. Pei,# G. Li,# Lihua Zhu,a,* et al., Green Chemistry, 2022, 24, 2438-2450
12. Qian Yang, Sifan Zhang, Fengshun Wu, Lihua Zhu,* et al., Journal of Energy Chemistry, 2024, 90, 327-336.

D20-32

氢电转化多孔催化剂研究

王璐

北京理工大学

D20-33

高熵合金室温催化固态芳香化合物加氢反应研究

景泽坤、李振东、牛碧野、郭亚昆、帅茂兵*

中国工程物理研究院材料研究所

氢化是一类通用的化学反应，在食品生产、石化精炼、制药、储氢和氢安全等领域具有重要的应用。由于苯环具有稳定的 π 共轭结构，反应能垒高，通常需要较高的温度或压力才能氢化，使得室温氢化成为一个巨大的难题。在本研究中，我们合成了一种 PdPtRuCuNi 高熵合金(HEA)纳米催化剂催化固态 1,4-双(苯乙基)苯(DEB)分子加氢，在 25 °C, ≤ 1 bar 的 H₂ 压下，碳-碳不饱和键(包括炔基和苯基) 实现了 100%的氢化。与传统的 Pd 催化剂催化剂，新型的高熵合金催化剂能实现 DEB 复合体系吸氢量的三倍提升，这是因为 Pd 催化剂仅能实现炔基氢化，DEB 的转化率为 26%。我们的实验结果与理论计算结果表明 PdPtRu 合金化后对苯环开环具有较高的活性，同时五种元素的协同作用可以调控加氢速率。值得注意的是，这种催化剂适用于多种芳香烃化合物，在室温下它们实现了几乎 100%的转化，这表明了该催化剂具有普适性。因此，我们的研究为设计高反应活性的加氢催化剂提供了一种新思路和设计原则，同时 HEAs 中的多元协同作用也有望为加氢之外的应用提供独特的见解。

D20-34

氧化衍生纳米多孔银在 CO₂ 电催化过程中的结构演变与活性恢复

吕湘龙*、杨梦莹
桂林理工大学

采用氧化衍生方法(Oxide-Derived, OD)制备的纳米多孔金属在 CO₂ 电化学还原中往往具有优异的催化性能。本工作采用一种简单、经济的电化学氧化还原方法制备得到了 OD-Ag 电极, 并研究了其在长时间 CO₂ 电催化过程中的结构演变。电子背散射衍射(EBSD)分析表明, 在初始 CO₂ 电化学还原阶段(前 30 min), 银表面氧化物还原生成 OD-Ag 的过程中存在明显的晶粒细化现象。实验结果表明催化活性和选择性与电极表面的晶界密度和纳米多孔结构密切相关。长时间催化反应(12 h)后, 表面结构发生明显变化, 表面晶粒粗化, 纳米结构层厚度减小, 导致 OD-Ag 电极活性降低。文中提出了一种催化过程中溶解/再沉积的机制解释了 OD-Ag 电极失活的原因, 并且通过对失活电极再次电化学氧化还原处理, 可使其纳米多孔层厚度和电化学活性面积显著增加, 从而使催化活性再次恢复, 延长电催化剂的寿命。

D20-35

面向丙烯/丙烷分离应用的 MOF 膜设计与制备

潘宜昌
南京工业大学

D20-36

基于甲烷与氮气分离的吸附剂工程

杨江峰
太原理工大学

D20-37

三维电子衍射方法研究多孔材料精细结构

黄哲昊
华南理工大学

D20-38

全域-局域复合柔性配位有机框架材料对分子的识别和分离

王娉*
四川大学

将局部活动性融入柔性框架能创造出传统柔性多孔晶体不具备的协同特性。我们通过框架内 π - π 相互作用, 将取代基分子与柔性多孔晶体框架整合在一起, 设计开发了一类兼具局域和全域形变特征的复合柔性体系。这种整合不仅促进了框架结构的转变, 还使多孔配位聚合物(PCP/MOF)具有不同的无客体结构, 这些无客体结构可以通过设计特定活化条件获得。这种整合的灵活性使材料能够根据不同的门开行为识别, 分离同分异构体混合物。这种基于配体可设计性的策略为灵活的多孔晶体框架材料结构和功能设计提供了一种新方法。

D20-39

金属有机框架膜的制备及其在液相分离中的应用

王航*

中国石油大学（华东）

金属有机框架材料（MOFs）是一类新兴的多孔无机-有机杂化晶体材料，具有比表面积大、孔径可调、金属中心分布均匀、功能可调等优势，在环境净化和液体分离领域具有重要的应用前景。然而，MOF 颗粒通常难以加工成特定应用的器件，因为它们的脆性，不溶性，成型困难，以及稳定的高价金属（IV）基 MOF 在其生长和成核过程中有利于形成热力学稳定的金属氢氧化物或氧化物，这阻碍了它们的实际应用。因此，我们提出了热诱导相分离-热压（TIPS-HoP）策略，以对辊生产 10 种不同的 MOF 膜（担载量高达 86 wt%）。水通量为 $125.7 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 时，错流过滤模式下有机染料的截留率达 99%。MOF 颗粒之间的微米级通道转化为快速水渗透，而多孔 MOF 通过快速吸附来排斥溶质。此外，提出一种通用的深度共晶溶剂（DES）辅助热压方法在 20 min 内在纤维上快速制备了六种不同的锆基 MOF 纳米晶体（表示为 Zr-MOFilters）。Zr-MOFilters 具有去除 $\text{Cr}2\text{O}7^{2-}$ 和微（纳）塑料的能力。通过电化学方法在导电基底上原位制备一系列 Zr-MOF 膜用于盐差能发电。随后，通过在氧化石墨烯（GO）上原位生长的二维沸石咪唑盐框架（ZIF-L）来构建 ZGO 膜，ZIF-L 作为中间层，增加了氧化石墨烯的垂直中间层间距和横向弯曲路径间距，从而提高了 ZGO 片层膜的稳定性、选择性和离子渗透性。ZGO 膜的 K^+ 渗透率为 $86.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ， $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性高达 266，优于目前最先进的 GO 膜。这些发现使得许多液相分离应用，如能量储存和转换，海水淡化和盐湖提锂。

References

- [1] H. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 16416.
- [2] H. Wang et al., *Nat. Commun.* 2019, 10, 4204.
- [3] H. Wang et al., *Sci. China Chem.* 2022, 65, 2462.
- [4] H. Wang et al., *Nano Res.*, 2022, 15, 9047.
- [5] H. Wang et al., *J. Colloid Interface Sci.* 2023, 649, 616.
- [6] H. Wang et al., *J. Membr. Sci.* 2024, 701, 122718.

Acknowledgments

This work is sponsored by the National Natural Science Foundation of China (No. 22105226, 51972342, 22171287), Shandong Province Postdoctoral Innovative Talent Support Program (No. SDBX20200004), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2020M682253), Qingdao Postdoctoral Funding Project (No. ZX20210067) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 20CX06100A, 23CX06019A).

D20-40

高通量 MOF 气体分离膜创新与放大

乔志华
天津工业大学

D20-41

分子印迹多孔芳香骨架海水提铀

元野
东北师范大学

D20-42

纳米多孔材料的力学稳定性研究

张洪题

D20-43**基于高通量三维电子衍射技术的多孔材料结构确定**

黎建

南京大学

D20-44**Adsorption and cake layer fouling in relation to Fenton cleaning of ceramic nanofiltration membranes in water treatment**

Bin Lin, Zhaoxiang Zhong*

Nanjing Tech University

Catalytic ceramic nanofiltration (NF) is a promising technology for direct wastewater reclamation, given its high separation selectivity and reactive surfaces for oxidative removal of fouling. A better understanding of the relation between fouling types and oxidative cleaning efficacy under high organic loading conditions is of practical importance for realizing stable filtration/cleaning performance in long-term water reclamation operations. In this work, Fenton cleaning, using a hydrogen peroxide solution and an iron oxychloride catalyst pre-coat layer on top of commercially available ceramic NF membranes, was studied with respect to high organic loaded fouling, simulated by a concentrated sodium alginate solution in the presence of calcium. Adsorption (in the absence of a permeate flow) and constant-pressure filtration (with a permeate flow) experiments were performed to distinguish between permeance decreases as a result of either adsorptive or cake layer fouling. The results show that the flux evolution could be divided into an initial sharp flux decline, due to rapid adsorption of the foulants, and a subsequent gradual flux decrease, resulting from progressive cake build-up on the membrane. The two-stage flux decrease was enhanced during the constant-pressure filtration experiments, because they start at a high flux with a high fouling rate, while the flux gradually decreases as fouling proceeds. During multiple adsorption/cake filtration/Fenton cleaning cycles, the cake layer fouling was sufficiently removed by Fenton cleaning in contrast to the adsorptive fouling. However, the total permeate production during ceramic NF was not influenced by the remaining adsorptive fouling (after cleaning), since the adsorptive fouling always only occurs at the beginning of each cycle. The findings provide new insights into the criteria for evaluating and optimizing the efficacy of oxidative (Fenton) cleaning during ceramic NF in water treatment.

D20-45**基于 Rb(I)离子印迹膜色谱的高效选择性吸附:间歇吸附和动态过滤**

石强*、孙秀芳、沈毅、孟宪光

华北理工大学

开发稀有贵金属铷的高效分离富集方法一直是湿法冶金研究的热点。本文以富酚羟基共聚物聚(苯乙烯-co-4-羟基苯乙烯)(P(S-co-VPh))为原料,通过静电纺丝和离子印迹技术制备了 Rb⁺印迹纳米纤维膜(P(S-co-VPh)-(IIP)),并进一步设计了层叠膜色谱分离 Rb⁺。1H NMR 和 FTIR 证实了聚合物 P(S-co-VPh)的成功合成。XPS、FESEM 和 EDS 表明,静电纺丝过程和模板离子的洗脱都不会破坏聚合物的物理化学结构,吸附主要是酚羟基与 Rb⁺形成-O-Rb 键的可逆离子交换反应。批量吸附结果表明,室温条件下 pH=9 为最佳吸附条件,Rb⁺吸附过程为自发放热反应。离子印迹技术不仅增强了 P(S-co-VPh20)-(IIP)膜的吸附能力和回收性能,更重要的是显著提高了其选择性,干扰离子 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 K⁺的存在下,其选择性

系数(β)分别为 1438.17、864.38、434.6 和 307.25。吸附动力学符合拟二级动力学, Langmuir 模型拟合的最大理论吸附量(q_m)可达 140.00 mg/g。膜色谱层析的动态过滤实验表明, 不同的操作条件(流量、初始 Rb^+ 浓度和膜用量)对膜色谱层析的穿透次数有显著影响。在 Thomas、Yoon-Nelson、EXY 和 BJP 四种典型模型中, EXY 模型可以很好地描述突破曲线。总之, 这项作为 Rb^+ 的富集和分离提供了一种潜在的材料, 并系统地验证了其用作膜色谱填料时的动态过滤特性。

墙报

D20-P01

聚苯乙烯空心微球的合成及其在稳定皮克林乳液中的应用

文萍*

南方科技大学

与传统表面活性剂相比, 胶体粒子可以不可逆地吸附在液体界面上以实现热力学稳定的乳液。胶体粒子在液滴表面形成的牢固空间屏障能够防止液滴融合。迄今为止, 多种实心胶体粒子已被用于稳定乳液, 而关于空心胶体粒子稳定乳液的报道极少^{[1][2]}。

我们介绍一种简单的聚苯乙烯空心微球的合成方法, 并将其用作乳液稳定剂, 研究发现: (1) 聚苯乙烯空心微球能稳定油水界面, 形成油包水 (W/O) 皮克林乳液; (2) 随着聚苯乙烯空心微球数量的增加, 皮克林乳液液滴数量增多且尺寸趋于均一; (3) 即使水相体积百分数增大至 80%, 仍然形成 W/O 皮克林乳液, 并未发生相反转; (4) 匀质机转速仅对皮克林乳液液滴数量造成影响, 并未对乳液液滴尺寸均一性造成影响; (5) 聚苯乙烯空心微球对小分子染料尼罗红和罗丹明 B 均有吸附现象; (6) 与表面活性剂司盘 80 不同, 所制备的聚苯乙烯空心微球形成的乳液类型单一, 且稳定性更好。综上所述, 我们提出了一种简单制备聚苯乙烯空心微球的实验方法, 制备的空心微球可作为优良的 W/O 皮克林乳液稳定剂, 其独特的染料吸附性质拓宽了空心颗粒和皮克林乳液在物质运输、可控释放和反应催化等领域的应用范围。

参考文献:

[1] J. Colloid Interface Sci, 2019, 539: 332-341.

[2] ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(9): 8403-8412.

D20-P02

磷酸功能化磁性沸石咪唑骨架@高岭土复合材料对 U(VI)的吸附性能及机理研究

吴茂玲*

中国工程物理研究院激光聚变研究中心

核能作为一种环保、高效的能源, 近年来得到迅速发展。随着核电的快速发展, 核事故的风险也在不断增加。一旦发生核事故, 大量含 $U^{(VI)}$ 的放射性物质将被排放到环境中, 对周围环境和人体造成巨大的危害。因此, 迫切需要从水溶液中提取和回收 $U^{(VI)}$, 这样既可以保护环境, 又可以提高 $U^{(VI)}$ 资源的利用率, 加速核能的持续发展。吸附法因其成本低、效率高、操作方便而被认为是一种很有前途的技术, 已被广泛用于含 $U^{(VI)}$ 放射性废水的处理。高岭土是一种价格低廉、储量丰富的天然材料。它具有层状结构, 具有高表面积和优异的离子交换性能, 可用于吸附水体中的金属离子。然而, 目前关于高岭土基复合吸附剂材料用于水体中 $U^{(VI)}$ 去除的相关研究还较少, 同时已报道的高岭土基复合吸附剂材料在水体中的 $U^{(VI)}$ 吸附性能

仍有待提升。本文制备了磷酸功能化磁性沸石咪唑骨架@高岭土复合材料并研究了其对 $U^{(VI)}$ 的吸附, 结果表明功能化的高岭土复合材料与未处理的高岭土材料相比, 表现出更高的吸附效率, 吸附去除率高达 95%、更快的吸附平衡时间, 12h 达到吸附平衡、更大的吸附容量, 最大吸附量为 338mg/g、更好的抗离子干扰能力。通过准一级、准二级动力学拟合, 以及 Langmuir、Freundlich 模型拟合, 表明吸附是单层均匀的化学吸附, 驱动力是化学作用和粒子内扩散。通过 XPS、XRD、FTIR、SEM 等分析测试, 表明吸附机理为络合作用。

D20-P03

MnN₄G 选择性催化去除 NO 与竞争吸附机制的第一性原理研究

李红泰¹、刘珈玲¹、张红²、安立宝*¹

1. 华北理工大学机械工程学院
2. 华北理工大学生命科学学院

随着工业化和汽车尾气排放的增加, 大气中的氮氧化物污染问题日益严重。一氧化氮 (NO) 作为 NO_x 中的主要污染物之一, 对人类健康和环境安全构成了重大威胁。因此, 开发有效的 NO 去除催化剂具有重要的环境和社会效益。本研究选用的催化剂材料为 Mn 掺杂 N₄ 配位石墨烯 (MnN₄G), 该材料因其低成本、高催化潜力而被选中。研究采用基于第一性原理的密度泛函理论, 通过构建和优化本征石墨烯和 Mn 掺杂石墨烯 (MnG)、Mn 掺杂 N₃ 配位石墨烯 (MnN₃G) 及 Mn 掺杂 N₄ 配位石墨烯四种不同的石墨烯模型, 系统地分析了掺杂对石墨烯电子性质和几何结构的影响, 并探究了 Mn 掺杂 N₄ 配位石墨烯作为一氧化氮 (NO) 去除催化剂的性能和机制。结果显示, MnN₄G 表现出比 MnG 和 MnN₃G 更高的结构稳定性, Mn 与 N₄ 配位石墨烯基底的结合能和吸附能显著高于其他模型, 证明其能够在高温下保持稳定。Hirshfeld 电荷分析显示 Mn 原子作为正电荷中心, 与周围的 N 原子形成强电荷差异, 增强了 Mn 与 N 之间的相互作用, 对材料的稳定性和对 NO 分子的吸附起到了重要作用。同时, Mn 掺杂导致催化剂材料稳定性和选择催化能力提高, 有助于减少非特定吸附物的影响。吸附能的计算证实了其具有的选择性吸附能力: MnN₄G 对 NO 的吸附能力显著高于其他气体, 展示出优异的选择性。研究提出了 MnN₄G 催化 NO 的多种可能反应路径, 其中, 双 NO 分子裂解生成 N₂O 的过程能垒最低。

本研究不仅为 MnN₄G 作为 NO 去除催化剂的应用提供了理论依据, 也为设计新型、低成本、高效的环境净化材料提供了指导。通过深入理解催化剂的电子结构和催化机制, 可以进一步优化催化剂的设计, 提高其在实际环境净化技术中的应用潜力。

D20-P04

调控 AFN 型分子筛孔道以实现 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 分离

杨祎宁、李激扬*

吉林大学

分子筛作为一类无机多孔晶体材料, 因其独特的分子筛分效应而被广泛应用于气体的分离领域, 特别是具有 8 元环 (孔径 < 4.0 Å) 的小孔分子筛是用于小分子气体分离的理想吸附剂。SAPO-14 (AFN) 分子筛是一种具有三种不同孔径 (4.6 Å × 1.9 Å, 4.9 Å × 2.1 Å, 4.0 Å × 3.3 Å) 的小孔分子筛, 这使其在烟道气 (CO₂/N₂) 和天然气 (CO₂/CH₄) 的分离方面具有天然优势, 但对于 AFN 型分子筛的合成以及在气体分离方面的研究很少, 原因是超小的笼和窄的 8 元环结构导致 CO₂ 的吸收和扩散效率低下。为了克服这一问题, 合成复合分子筛以调整其孔道结构是一种有效的策略。我们利用具有高 CO₂ 吸附容量的 SAPO-34 (CHA) 分子筛作为晶种在 SAPO-14 的合成体系中成功合成了 SAPO-14/34 复合分子筛, 并采用循环晶化法对复合分子筛的孔道进一步调控。制备的复合分子筛保留了 SAPO-34 高 CO₂ 吸附量和 SAPO-14 良好分离效果的综合能力, CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的 IAST 选择性分别为 68.64 和 21.61。考虑到分子筛结构的多样性, 我们推测通过优化合成方法, 设计候选分子筛类型可以制备具有特定孔道的复合分子筛以实现高效的气体分离。

D20-P05**Metal-Organic Frameworks for Adsorptive Separations of Industrially Important Hydrocarbons**

Feng Xie, Jing Li*

Rutgers University

Efficient separation and purification of hydrocarbons in the petrochemical industry are vital for generating high-purity and valuable feedstocks.¹⁻³ However, conventional methods such as heat-driven distillations pose significant challenges due to their energy and capital intensiveness. As an alternative, adsorptive separation utilizing porous adsorbents has emerged as a promising energy-saving technology, wherein guest molecules are adsorbed and desorbed based on temperature or pressure changes.^{4,5} Metal-organic frameworks (MOFs) represent a promising class of adsorbents due to their high porosity, diverse structure, and tunable properties. Our research focuses on designing and optimizing microporous MOFs for the adsorption-based separation of industrially important hydrocarbons. This includes separating C6 alkane isomers to produce olefin feedstock and premium gasoline, and isolating C6 cyclic hydrocarbons for feedstocks of cyclohexanol and cyclohexanone used in nylon production.

Through meticulous control of pore structure and dynamic flexibility in different dimensions, we have developed several advanced MOFs tailored for specific separation tasks. One notable example is the development of Ni(4-PyC)₂, a robust three-dimensional microporous MOF featuring a two-fold interpenetrated diamondoid structure. Its precisely tuned pore size allows for the selective adsorption of linear and monobranched hexane isomers while excluding dibranched isomers.⁶ Another example is a flexible one-dimensional (1D) MOF, Mn(DHBQ), characterized by strip-like straight chains interconnected by multiple hydrogen bonds.⁷ This 1D-MOF exhibits distinct temperature- and adsorbate-dependent adsorption properties, enabling the complete separation of benzene, cyclohexene, and cyclohexane via molecular sieving.⁸ Its unique adsorption behavior is attributed to the delicate, stimuli-responsive changes in interchain distance and framework swelling.

References

1. H. Wang, J. Li et al., *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52, 7, 1968-1978
2. H. Wang, J. Li et al., *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2002603
3. F. Xie, J. Li et al., *Matter*, **2022**, 5, 2516-2518
4. F. Xie, J. Li et al., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11, 12425-12433
5. F. Xie, J. Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, 20, e202300722
6. F. Xie, J. Li et al., *ACS Materials Lett.*, **2024**, 6, 1, 43-48
7. L. Li, J. Li et al., *Science*, **2022**, 377, 335-339
8. F. Xie, J. Li et al., *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 2240

D20-P06**银修饰的铜基串联催化剂电催化二氧化碳性能研究**

李悦、吕湘龙*

桂林理工大学

由于 Cu 表面对关键中间体*CO 具有适中的吸附能，是最有潜力将二氧化碳深度还原为烃类和醇类的电催化剂。但是 Cu 基催化电极还原产物种类很多加上在高电位下竞争性的析氢反应剧烈，导致其对 C₂₊ 产物的还原选择性较低。为了提高 C₂ 产物的生成效率，本文通过脉冲沉积和置换反应构筑得到了 Cu-Ag 串联催化剂，原位限制生长的 Ag 颗粒均匀覆盖在 Cu 颗粒表面，诱导二氧化碳深度还原路径向 C₂ 产物进行。

电化学测试结果表明, 相比于 Cu 颗粒催化剂, Cu-Ag 在 -1.25 V vs.RHE 下 H₂ 的法拉第效率从 61.2% 下降到了 38.5%, 同时 C₂H₄ 的法拉第产率从 6.8% 提高到 15.3%。由此可见, Cu-Ag 串联催化剂会促进关键中间产物*CO 在催化剂表面的吸附, 然后溢流迁移到 Cu 颗粒表面, 促进 C-C 耦合, 提高 C₂ 产物的法拉第效率。本研究提出了一种 Cu-Ag 串联电催化剂设计原则, 有望为二氧化碳电催化还原至多碳产物的催化剂设计提供一种新的思路和策略。

D20-P07

Enhanced Photocatalytic H₂O₂ Production in Covalent Triazine Frameworks with Cascaded Electron Transfer

Hao Zhang, Yan Zhao*

Department of Materials Science, Fudan University

The photosynthesis of hydrogen peroxide (H₂O₂) from pure water and oxygen by metal-free photocatalyst offers a green and sustainable approach for converting solar energy into storable chemical energy. However, the efficiency of photosynthesis of H₂O₂ through metal-free photocatalysts is often limited by the unfavorable quick recombination of photogenerated charges. Herein, we presented a precise design of covalent triazine frameworks (CTF) photocatalysts with cascaded electron transfer, denoted as Ace-asy-CTF, for high-efficiency photosynthesis of H₂O₂. The Ace-asy-CTF features weakly conjugated acetylenyl unit in the asymmetric frameworks that facilitates the cascaded charges mobility. Femtosecond transient absorption and theoretical calculations revealed that the Ace-asy-CTF not only processes cascaded charge separation and long excited-state lifetime, the introduced acetylenyl units were also the oxygen reduction active sites. The simultaneously enhanced cascaded charges transfer and two-step 2e⁻ oxygen reduction reaction (ORR) in Ace-asy-CTF result in high H₂O₂ yield (1292 μM h⁻¹) from oxygen and pure water without using any sacrificial reagent. This work offers a new avenue to create metal-free catalysts for efficient and stable photosynthesis of H₂O₂.

D20-P08

CoAl-MMO@H-ZIF 制备及 CO₂ 捕转耦合性能研究

贾宇桐、周阿武*、赵琛、李涵冰、谢亚勃、李建荣

北京工业大学

当前, 化石能源过度的消耗, 造成能源危机与环境污染。CO₂ 大量排放, 使得温室效应持续增强^[1,2]。其中, 光催化 CO₂ 还原为高附加值化学品具有绿色环保可持续的特点而成为关注焦点^[3,4]。

因此, 我们设计并制备了“三明治”结构 CoAl-LDH@ZIF, 并通过半衍生化获得 CoAl-MMO@H-ZIF。在低浓度 CO₂ (10%) 下, CoAl-MMO@H-ZIF 表现出优异的光催化 CO₂ 还原为 CO 性能和选择性。半衍生化 H-ZIF 有利于 CO₂ 捕获和活化, CoAl-MMO@H-ZIF 紧密界面显著促进了光生电子与空穴对的分离, 提高了光催化 CO₂ 还原为 CO 的效率和选择性。本研究拓展了 MOF 基催化剂在光催化 CO₂ 还原领域的研究。

参考文献:

- [1] AYVAZ B, KUSAKCI A O, TEMUR G T. Energy-related CO₂ emission forecast for turkey and europe and eurasia [J]. Grey Systems: Theory and Application, 2017, 7(3): 436-452
- [2] MENSAH C N, LONG X, BOAMAH K B, et al. The effect of innovation on CO₂ emissions of OCED countries from 1990 to 2014 [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(29): 29678-29698
- [3] JIANG Y, ZHONG D, WANG L, et al. Roughness effect of Cu on electrocatalytic CO₂ reduction towards C₂H₄ [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2022, 1714: 202200380

[4] WANG G, CHEN Z, WANG T, et al. P and Cu dual sites on graphitic carbon nitride for photocatalytic CO₂ reduction to hydrocarbon fuels with high C₂H₆ evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(40): 202210789

D20-P09

氧化石墨烯中间层生长 ZIF-L 晶种合成高效阳离子筛膜

崔洪翔、吴传德*、王航

中国石油大学（华东）

设计和合成具有快速和选择性阳离子传输的膜仍然是极具挑战性的。本文通过在氧化石墨烯(GO)上原位生长的二维咪唑骨架(ZIF-L)构筑了 ZGO 膜，以 ZIF-L 为夹层，增加了 GO 的垂直层间距和横向曲折路径间距，从而提高了 ZGO 层膜的稳定性、选择性和离子渗透性。结构分析表明，富含氧官能团的 GO 表面有利于形成 316 个晶面的 ZIF-L，并提供了较高的离子可及表面积。更重要的是，ZGO 膜具有 86.9mmol m⁻² h⁻¹ 的出色 K⁺渗透率和高达 266 的 K⁺/Mg²⁺选择性，表现优于最先进的 GO 基膜。此外，分子模拟还证实了水合阳离子与 ZGO 膜的极性官能团之间的氢键在很大程度上限制了二价阳离子的动态传输，从而导致了良好的阳离子选择性。这些结果为未来开发用于快速和高选择性离子分离的膜开辟了道路。

D20-P10

用于合成高效质子传导多孔配位聚合物的原位质子化策略

魏贤哲[†]，刘金城[†]，苏艳，王伟涛，张根，王娉，顾成*

四川大学

高效质子导电材料的设计对燃料电池的发展至关重要，但受限于质子迁移效率、质子载体数量等问题，高效质子导电材料的开发仍然存在重大挑战。^[1]针对这些问题，我们报告了一种原位质子化策略，用于合成局部柔性多孔配位聚合物（porous coordination polymer, PCP），以增强 PCP 中质子载体负载能力和质子导电性。^[2]配体的局部偶极翻转提供了在较低活化能下的质子交换，促进了通过孔壁的孔间质子传输。同时，原位质子化为框架引入大量电荷，并增强了框架与质子载体间的相互作用，从而增加了质子载体的负载量。通过这种设计策略，与刚性但没有孔间质子交换能力的同源 PCP 相比，原位质子化 PCP 在高湿度和无水条件下均表现出更高的磷酸负载量和质子电导率。本工作为设计将结构与性能优点相结合的质子导电材料提供了新的途径。

参考文献:

- [1] Jiao K, Xuan J, Du Q, Bao Z, Xie B, Wang B, Zhao Y, Fan L, Wang H, Hou Z, Huo S, Brandon NP, Yin Y, Guiver MD. *Nature*, 2021, 595: 361–369
- [2] Wei X, Liu J, Su Y, Wang W, Zhang G, Wang P, Gu C, *Sci China Chem*, 2024, <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2116-2>

D20-P11

可分散多孔性聚合物高效光催化生产过氧化氢

赵亮，顾成*

四川大学

过氧化氢(H₂O₂)被列为世界上最重要的 100 种化学品之一，广泛应用于化学合成、医疗消毒、清洁能源等领域。然而，目前工业中主要是通过蒽醌氧化生产过氧化氢，造成能源消耗，同时还有有毒的副产品生成。在这里，我们报道了通过质子化诱导保证分散性好的同时具有良好载流子传输性能的多孔聚合物用

于高效光催化生产过氧化氢。首先为了解决交联多孔聚合物的分散和溶液加工问题，我们在共价三嗪聚合物(CTP)的骨架上编码了一个光活性结构和一个高度可逆的质子受体来控制它的光活性和分散性，我们称之为“原位质子化”策略。其次我们在多孔聚合物的骨架上进行电离，使其在有机溶剂中高度分散，以制备高质量的薄膜，我们称之为“电荷诱导色散(CID)”机制。最后，我们验证了其在光催化产过氧化氢领域的应用潜力，在环境条件下，光催化生成过氧化氢的速率达到了当时前所未有的 $23.7 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，在 450 nm 处的表观量子效率为 11.3%。我们报道了一种具有低激子结合能和高载流子迁移率的动态质子化 CTP。

仅发表论文

D20-PO01

Enhanced CO₂ Reduction to Ethylene with Hollow Cu₂O Structure by Facet-controlled Etching

Jing Li*

State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing Building Materials Academy of Science Research, Beijing 100041, China

Various catalysts have been used for achieving the CO₂ reduction reaction (CO₂RR), among which Cu₂O has received widespread attention due to its high activity and selectivity. In this work, we focus on the morphology control of Cu₂O nanoboxes (NBs) regulated by poly (vinyl pyrrolidone) and graphene oxide and report the synthesis of a hollow structure by facet-controlled etching. Cu₂O NBs etched for 8 days exhibited enhanced CO₂RR selectivity and activity, reaching a superior C₂H₄ Faraday efficiency of ~35.4% at -1.2 V (versus Ag/AgCl), which was much higher than that of unetched catalysts. The improved performance was attributed to the synergistic effect of various crystal facets exposed on the NB surface. The hollow NBs showed relatively high structural stability, demonstrating the potential for practical applications. This study introduces an efficient approach to boost the catalyst properties by specifically constructing the structure and controlling the morphology.

D20-PO02

聚吡咯和镍钴层状双氢氧化物装饰的层状多孔纤维素纳米纤维气凝胶，用于高性能非酶葡萄糖传感器

李瑄泽*

中南林业科技大学

随着人们对绿色化学的日益重视，生物质基材料在开发高效功能材料方面受到越来越多的关注。本文利用一种富含孔隙的新型纤维素纳米纤维气凝胶作为基底，通过原位化学聚合和电沉积将高导电性聚吡咯和活性纳米花状镍钴层状双氢氧化物整合在一起。这种三元复合材料可作为葡萄糖电催化氧化的有效自支撑电极。在三种异质成分的协同作用下，该电极实现了出色的葡萄糖传感性能，包括高灵敏度 ($851.4 \mu\text{A} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-2}$)、短响应时间 (2.2 s)、宽线性范围 (两个阶段: $0.001\text{-}8.145$ 和 $8.145\text{-}35.500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、抗干扰能力强、电极内和电极间重现性出色、抗毒性 (Cl⁻) 良好、长期稳定性好 (30 天后保持原始值的 86.0%)。这些数据优于一些使用非生物基质的传统葡萄糖传感器。在测定人体血清的血糖水平时，该电极实现了 97.07%-98.89% 的高回收率，验证了其在高性能血糖传感方面的潜力。

D20-PO03

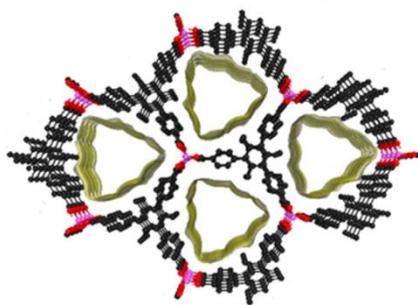
Al(III)-MOF 高效吸附白酒中的塑化剂

吕杰, 宋游, 陈彦*

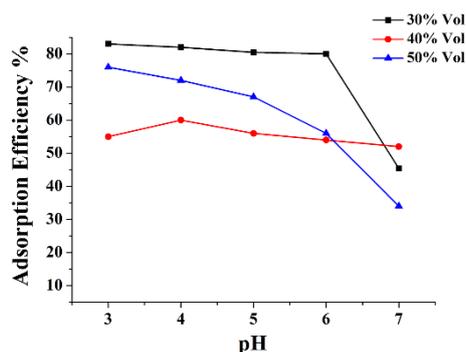
*Email: chen0403@sina.com

放射化学研究所, 中国原子能科学研究院, 北京 102413, 中国

塑化剂是一种有毒的工业添加剂, 可以改善塑料的性能。白酒在生产、储存等多个途径中会使用大量的塑料制品, 塑化剂会流入到产品当中, 这使得人类的健康面临很大的风险。去除酒中的塑化剂有利于保障食品安全。一例结构中含有乙基的 Al(III)-MOF, BUT-19, 可以有效吸附白酒中的塑化剂, 在酒精度为 30% 的白酒中, 对邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)的吸附效率可以达到 85%, 吸附量为 170 mg/g, 吸附平衡时间为 10 分钟。此外, 静电相互作用和 π - π *相互作用是主要的吸附机理。研究结果表明, BUT-19 在吸附食品污染物这一领域有潜在的应用前景。



BUT-19



D20-PO04

Interior and exterior surface modification of Zr-based metal-organic frameworks for trace benzene removal

吕佳澳、赵瑞超、刘喆、谢林华*、李建荣
北京工业大学

The emission of volatile organic compounds (VOCs) significantly contributes to the air pollution and poses a serious threat to human health. Benzene, one of most toxic VOCs, is difficult for the human body to metabolize and is classified as a Group 1 carcinogen. The development of efficient adsorbents for removing trace benzene from ambient air is thus of great importance. We studied the benzene adsorption properties of four Zr-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) through static volumetric and dynamic breakthrough experiments. Two previously reported Zr-MOFs, BUT-12 and STA-26, were prepared with a tritopic carboxylic acid ligand (H3L1) functionalized with three methyl groups, and STA-26 is a 2-fold interpenetrated network of BUT-12. Two new isorecticular Zr-MOFs, BUT-12-Et and STA-26-Et, were synthesized using a similar ligand, H3L2, where the methyl groups are replaced with ethyl groups. There are mesopores in BUT-12 and BUT-12-Et and micropores in STA-26 and STA-26-Et. The four Zr-MOFs all showed high stability in liquid water and acidic aqueous solutions. The microporous STA-26 and STA-26-Et showed much higher benzene uptakes than the mesoporous BUT-12 and BUT-12-Et at room temperature under low pressures. Particularly, the benzene adsorption capacity of STA-26-Et was high up to 2.21 mmol/g at $P/P_0 = 0.001$ ($P_0 = 12.78$ kPa), higher than those of the other three Zr-MOFs and most reported solid adsorbents. Breakthrough experiments confirmed that STA-26-Et could effectively capture trace benzene (10 ppm) from dry air, however, its benzene capture capacity was reduced by 90% under humid condition (RH = 50%). Coating of the crystals of STA-26-Et with polydimethylsiloxane (PDMS) increased the hydrophobicity of the exterior MOF surfaces, leading to a more than two-fold improvement in its benzene capture capacity in the breakthrough experiment under the humid condition.