

# 中国颗粒学会第十一届学术年会 暨海峡两岸颗粒技术研讨会

## 会议摘要集

第  
十  
四  
分  
会  
场

中国·厦门

二〇二〇年十月

## 目 录

14-001 金属/碳复合界面构建与电催化应用研究.....	1
14-002 Extreme-environment enabled advanced nano-manufacturing and energy applications.....	2
14-003 贵金属基纳米材料的精准合成及催化应用.....	3
14-004 金属/氧化物界面相互作用调控与催化性能.....	4
14-005 多元贵金属纳米晶的晶相调控与电催化应用.....	5
14-006 高比容量负极材料动态构效机制研究.....	6
14-007 光刻蚀 MOFs 制备量子点光解水产氢催化剂.....	7
14-008 贵金属纳米结构的缺陷位构筑及电催化性能研究.....	8
14-009 Plasmonic nanocomposites for catalysis and sensing.....	9
14-010 非贵金属基电催化剂的结构设计与电子调控.....	10
14-011 钨铜复合材料高性能结构和功能一体化的纳米结构设计.....	11
14-012 金属纳米材料的制备及在环境与能源领域应用.....	12
14-013 Bacteria Detection: From Powerful SERS to Colorimetric Techniques.....	13
14-014 高阶表面等离子激元对表面增强拉曼散射分子光力过程的影响.....	14
14-015 Plasma based strategies for the synthesis and processing of electrode materials in energy applications.....	16
14-016 锆基 MOF 材料 Zr-CAU-24 对 Th(IV)和 Ce(IV)吸附性能研究.....	17
14-017 基于苯二乙酸异构体配位聚合物的构筑及应用研究.....	19

# 金属/碳复合界面构建与电催化应用研究

杨恒攀, 胡琪, 何传新\*

深圳大学, 深圳市南山区南海大道 3688, 邮编 518060

\*Email: hecx@szu.edu.cn

## 摘要正文:

电催化技术是解决目前能源危机和环境污染问题最有前景的手段之一。发展高性能的电催化材料对该项技术的实用化至关重要。如何构建有效催化反应界面提供更多的活性位点, 是高性能电催化剂设计合成的关键。近年来, 我们通过双重限域的方法制备了碳/金属超细纳米颗粒 (~3 nm), 结合电子结构调控获得了系列性能优异的氧还原和水分解电催化剂<sup>[1-2]</sup>。利用静电纺丝法, 制备出具有自支撑结构的电催化剂, 克服了粉体催化剂制备电极时由于需要使用高分子粘结剂而使得大量催化界面和活性位点被包埋, 一方面导致依赖催化性能的基础理论研究严重失真, 另一方面使得实验室的材料设计与实际应用相差甚远。将聚合物溶解性质差异与有机框架化合物造孔结合, 经热化学反应, 获得金属与碳复合的界面; 并在单根纤维上引入表面和内部贯穿的网络多孔结构, 实现金属单原子或原子簇暴露在界面, 提升有效催化反应的活性位点, 结合电化学计算理解结构与催化机理的关系, 为高效电催化剂的设计合成提供了一定的方法指导<sup>[3-5]</sup>。

**关键词:** 电催化; 碳/金属; 界面

## 参考文献

- [1] H. Qi, G. M. Li, C. X. He, et. al, Trifunctional Electrocatalysis on Dual-Doped Graphene Nanorings-Integrated Boxes for Efficient Water-Splitting and Zn-Air Batteries, *Adv. Energy Mater.* 2019, 9(14), 1803867.
- [2] H. Zhen, Q. Hu, C. X. He, et. al, High-performance overall CO<sub>2</sub> splitting on hierarchical structured cobalt disulfide with partially removed sulfur edges, *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 2000154.
- [3] H. P. Yang, Q. Lin, C. X. He, et. al, Carbon dioxide electroreduction on single-atom nickel decorated carbon membranes with industry compatible current densities, *Nat. Commun.* 2020, 11, 593
- [4] H. Qi, G. M. Li, C. X. He, et. al, Superhydrophilic Phytic Acid-doped Conductive Hydrogels as Metal-free and Binder-free Electrocatalysts for Efficient Water Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58(13), 4318.
- [5] H. P. Yang, Q. Lin, C. X. He, et. al, Scalable Production of Efficient Single-Atom Copper Decorated Carbon Membranes for CO<sub>2</sub> Electroreduction to Methanol, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 12717.

# Extreme-environment enabled advanced nano-manufacturing and energy applications

CHEN Yanan<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, China, 300372;

\*Email: yananchen@tju.edu.cn

## Abstract

Nanoparticles hosted in conductive matrices are ubiquitous in electrochemical energy storage, catalysis and energetic devices. However, agglomeration and surface oxidation remain as two major challenges toward their ultimate utility, especially for highly reactive materials. Here we report uniformly distributed nanoparticles with diameter around 10 nm can be self-assembled within a reduced graphene oxide matrix in 10 ms. Microsized particles in reduced graphene oxide are Joule heated to high temperature (~1700 K), and rapidly quenched to preserve the resultant nano-architecture. A possible formation mechanism is that microsized particles melt under high temperature are separated by defects in reduced graphene oxide and self-assemble into nanoparticles upon cooling. The ultra-fast manufacturing approach can be applied to a wide range of materials, including aluminum, silicon, tin, etc. One unique advantage of this approach is to stabilize aluminum nanoparticles in reduced graphene oxide film, which we demonstrate its excellent performance as a switchable energetic material.

**Key words:** High temperature, In-situ synthesis, Nanomaterials, Self-assembly, energy materials

## References

- [1] Chen, Y., Wan, J.; Zhu, S.; Luo, W.; Wang, Y.; Li, Y.; Hitz, E.M.; Yao, Y.; Dai, J.; Wan, J.; Danner, V.A; Hu, L.\*, Ultra-fast self-assembly and stabilization of reactive nanoparticles in reduced graphene oxide, *Nature Communications*, 2016, 7, 12332.
- [2] Chen, Y., Wang, Y., Zhu, S., Fu, K., Han, X., Wang, Y., Hu, L.\*, Nanomanufacturing of graphene nanosheets through nano-hole opening and closing. *Materials Today*, 2018.
- [3] Chen, Y., Luo, W.; Fu, K.; Dai, J.; Lacey, S.; Li, T.; Wan, J.; Han, X.; Bao, Y.; Hu, L.\*, Rapid, in Situ Synthesis of High Capacity Battery Anodes through High Temperature Radiation-Based Thermal Shock, *Nano Letters*, 2016, 16, 5553–5558.
- [4] Liu, N., Zhang, J., Chen, Y.\*, Liu, C., Zhang, X., Xu, K., Wen, J., Luo, Z., Chen, S., Gao, P., Jia, K., Liu, Z., Peng, H.\*, Wang, H.\*. Bioactive functionalized monolayer graphene for high resolution cryo-EM. *Journal of the American Chemical Society*, 2019.
- [5] Chen, Y., Xu, S., Li, Y., Jacob, R. J., Kuang, Y., Liu, B., Hu, L.\*, FeS<sub>2</sub> Nanoparticles Embedded in Reduced Graphene Oxide toward Robust, High-Performance Electrocatalysts, *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (19), 1700482.

# 贵金属基纳米材料的精准合成及催化应用

张志成

天津大学理学院化学系, 天津市南开区卫津路 92 号, 300072

\*Email: zczhang19@tju.edu.cn

## 摘要正文:

贵金属基纳米材料因其独特的物化性质和广泛的应用而引起研究者的极大兴趣。然而, 贵金属由于其高成本、低储量等问题而限制其在催化领域中的广泛应用, 因此, 开发具有高原子利用率的新型高效的贵金属基纳米催化剂无论对于基础研究还是应用研究都具有十分重要的意义。基于此, 本人专注于贵金属基纳米材料的精准合成及催化应用研究工作, 致力于原子和分子尺度下精准控制贵金属基纳米材料的结构和组成, 通过维度限制、表面调控及多相复合等手段有效提升贵金属的原子利用率及在催化反应中的本征活性。

**关键词:** 贵金属; 纳米材料; 合成; 电催化; 热催化

## 参考文献

- [1] Z. Zhang, B. Xu, X. Wang\*. Engineering nanointerfaces for nanocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43: 7870-6.
- [2] Z. Zhang, G. Liu, X. Cui, B. Chen, Y. Zhu, Y. Gong, F. Saleem, S. Xi, Y. Du, A. Borgna, Z. Lai, Q. Zhang, B. Li, Y. Zong, L. Gu, H. Zhang\*. Crystal phase and architecture engineering of lotus-thalamus-shaped Pt-Ni anisotropic superstructures for highly efficient electrochemical hydrogen evolution. *Adv. Mater.* 2018, 30: 1801741.
- [3] Z. Zhang, Y. Liu, B. Chen, Y. Gong, L. Gu, Z. Fan, N. Yang, Z. Lai, Y. Chen, J. Wang, Y. Huang, S. Melinda, W. Niu, B. Li, Y. Zong, N. Yang, X. Huang, F. Huo, W. Huang, H. Zhang\*. *Adv. Mater.* 2016, 28: 10282-6.
- [4] Z. Zhang, Z. Luo, B. Chen, C. Wei, J. Zhao, J. Chen, X. Zhang, Z. Lai, Z. Fan, C. Tan, M. Zhao, Q. Lu, Y. Zong, C. Yan, G. Wang, Z. Xu\*, H. Zhang\*. *Adv. Mater.* 2016, 28: 8712-7.
- [5] Y. Qin\*, W. Zhang, K. Guo, X. Liu, J. Liu, X. Liang, X. Wang, D. Gao\*, L. Gan, Y. Zhu, Z. Zhang\*, W. Hu. Fine-Tuning Intrinsic Strain in Penta-Twinned Pt-Cu-Mn Nanoframes Boosts Oxygen Reduction Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30: 1910107.
- [6] H. Liu, Y. Zhu, J. Ma, Z. Zhang, W. Hu. Recent Advances in Atomic-Level Engineering of Nanostructured Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30: 1910534.

# 金属/氧化物界面相互作用调控与催化性能

曾德波, 徐长进, 李松\*

东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳, 110819

\*Email: lis@atm.neu.edu.cn

## 摘要正文:

纳米结构的金属负载于大比表面积的氧化物表面是多相催化材料的常见形式。研究经验使人们意识到载体不但起到分散金属的作用, 更为关键的是影响金属的催化性能。传统的金属载体强相互作用包含载体物种在金属表面的反向扩散。2012年, Bruix等人首次在Pt/CeO<sub>2</sub>界面上证实了电子性质的界面相互作用<sup>[1]</sup>, 为理解载体作用和催化剂设计提供了新的视角。为描述界面电子相互作用的强弱及转移电荷的分布, 我们提出氧化物载体的功函数是决定界面电子转移的主要因素, 通过成分调控纳米Au催化剂载体ZnFe<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>尖晶石的Fermi能级, 对CO氧化和苯甲醇氧化的活性变化证实功函数作为电子界面相互作用描述子的准确性。如图1所示, 进一步的模拟表明, 界面转移的电荷主要分布在催化剂纳米颗粒接近载体边缘的位置<sup>[2]</sup>。当存在较强界面电荷相互作用时, 金属催化剂表面电子密度并不均匀, 基于电子理论的催化模型需要进一步修正才能与催化活性中心的概念衔接。更为重要的是, 由于催化反应的动态本质, 金属/氧化物界面上的电子相互作用也同步在反应过程中动态震荡变化, 因而只有构造高质量的界面结构才能促进载体对反应的影响。为此, 利用Ce<sup>3+</sup>与Pt<sup>4+</sup>的自发还原反应制备了具有共格界面的Pt/CeO<sub>2</sub>, 提升了CeO<sub>2</sub>与Pt之间传递电子的能力<sup>[3]</sup>, 降低了CO在Pt位点处的吸附强度, 从而大幅度地提升了CO氧化催化活性。另外, 针对CeO<sub>2</sub>向Pt扩散活性氧原子导致Pt化学失活的问题, 利用碳物种供给电子的能力以及氧空位活化氧气的的能力, 采用表面部分碳修饰的CeO<sub>2</sub>为载体, 进一步构造了具有碳-Pt-CeO<sub>2</sub>三相异质结界面的Pt/CeO<sub>2</sub>-C复合材料<sup>[4]</sup>, 对CO氧化展现出增强的稳定性能。

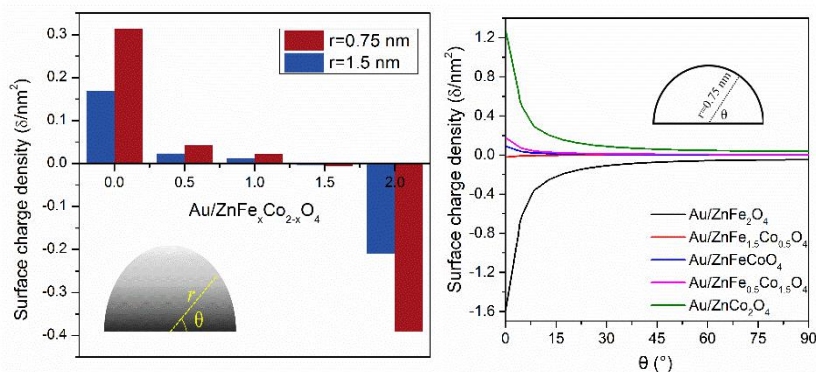


Fig.1 Accumulated charges on surface of Au supported on spinel oxide and their distributions.

**关键词:** 催化材料; 界面结构; 载体作用

## 参考文献

- [1] Bruix, A.; Rodriguez, J. A.; Ramirez, P. J.; Senanayake, S. D.; Evans, J.; Park, J. B.; Stacchiola, D.; Liu, P.; Hrbek, J.; Illas, F. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8968–8974.
- [2] Liu, Y.; Chen, H.; Xu, C.; Sun, Y.; Li, S.; Jiang, M.; Qin, G. Small 2019, 15, 1901789.
- [3] Xu, C.; Wu, Y.; Li, S.; Zhou, J.; Chen, J.; Jiang, M.; Qin, G. J. Mater. Sci. Technol. 2020, 40, 39–46.
- [4] Xu, C.; Zhang, Y.; Chen, J.; Li, S.; Zhang, Y.-W.; Qin, G. Sci. China Mater. 2020.

# 多元贵金属纳米晶的晶相调控与电催化应用

鲁启鹏<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 北京科技大学, 北京市海淀区学院路 30 号, 100083

\*Email: qipeng@ustb.edu.cn

## 摘要正文:

贵金属纳米颗粒作为一类非均相催化剂, 在化工和能源催化中具有非常重要的应用价值。对贵金属催化剂进行晶相调控并构建亚稳晶相, 可有效改变金属原子的排布方式和配位环境, 优化催化剂对反应物和产物的吸/脱附性质, 进而改善催化性质。在此背景下, 我们致力于研究贵金属纳米晶的晶相调控机制及对电催化性能的影响。在以异质晶相4H/fcc金纳米线作为晶种制备复合纳米线过程中, 我们发现了外来金属原子在沉积过程中的晶相选择性外延生长行为, 提出了“基于晶相的各向异性外延生长”这一合成策略, 所制备的Au-Ru复合纳米线在碱性环境下展现出优异的电催化产氢性能。为提升催化组分Ru的原子利用率, 同时减少模板组分Au的用量、降低催化剂成本, 我们借助组分选择性剥离的材料制备策略, 制备了具有5-9个原子层的超薄4H/fcc Ru空心管催化剂; 其包含的亚稳晶相、晶界及配位不饱和的Ru原子可作为活性中心参与催化反应, 析氢性能指标优于商用Pt/C、Ru/C催化剂且稳定性优异。同时, 为提升催化剂的结构稳定性, 我们设计并借助液相合成的手段制备了 $fcc$ 晶相的PdCd、PdZn,  $hcp$ 晶相的PtBi、Pd<sub>2.5</sub>Bi<sub>1.5</sub>等金属间化合物催化剂, 其在醇类电氧化反应中展现出优异的催化活性和稳定性。

**关键词:** 贵金属; 纳米材料; 晶体结构; 催化

## 参考文献

- [1] Q. Lu, A. Wang, Y. Gong, W. Hao, H. Cheng, J. Chen, B. Li, N. Yang, W. Niu, J. Wang, Y. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Z. Fan, X. Wu, J. Chen, J. Luo, S. Li, L. Gu, H. Zhang: Crystal Phase-Based Epitaxial Growth of Noble Metal Nanostructures on 4H/fcc Au Nanowires. Nat. Chem. 2018, 10, 456. (First author)
- [2] Q. Lu, A-L Wang, H. Cheng, Y. Gong, Q. Yun, N. Yang, B. Li, B. Chen, Q. Zhang, Y. Zong, L. Gu, H. Zhang: Synthesis of Hierarchical 4H/fcc Ru Nanotubes for Highly Efficient Hydrogen Evolution in Alkaline Media. Small 2018, 14, 1801090. (First author)
- [3] Q. Yun, Q. Lu, C. Li, B. Chen, Q. Zhang, Q. He, Z. Hu, Z. Zhang, Y. Ge, N. Yang, J. Ge, Y. He, L. Gu, H. Zhang: Synthesis of PdM (M=Zn, Cd, ZnCd) Nanosheets with Unconventional Face-Centered Tetragonal Phase as Highly Efficient Electrocatalysts for Ethanol Oxidation. ACS Nano., 2019, 13, 14329. (Co-First author)
- [4] S. Han, Q. Yun, S. Tu, L. Zhu, W. Cao, Q. Lu: Metallic ruthenium-based nanomaterials for electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution. J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 24691. (Corresponding author)
- [5] A-L. Wang, L. Zhu, Q. Yun, S. Han, L. Zeng, W. Cao, X. Meng, J. Xia, Q. Lu: Bromide Ions Triggered Synthesis of Noble Metal-Based Intermetallic Nanocrystals. Small, 2020, 2003782. (Corresponding author)

# 高比容量负极材料动态构效机制研究

张桥保<sup>1,\*</sup>，高标<sup>2</sup>，霍开富<sup>2</sup>，杨勇<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 厦门大学材料学院，福建省厦门市思明区，316005

<sup>2</sup> 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验，湖北省武汉科技大学青山校区，430081

<sup>3</sup> 厦门大学化学化工学院，福建省厦门市思明区，316005

\*Email: zhangqiaobao@xmu.edu.cn

### 摘要正文：

硅材料由于其超高理论比容量( $4200 \text{ mA h g}^{-1}$ )、且其嵌/脱锂电位适中、与电解液反应活性低、在地壳中储量丰富等优点已被广泛地研究并且被认为是下一代锂离子电池负极材料的理想选择。然而其导电性差、嵌脱锂过程中巨大的体积变化( $>300\%$ )和界面SEI膜不稳定等问题致使其电化学性能欠佳，限制了其商业化应用[1]。为了解决上述问题，我们创新性的设计和合成了一种新型类蚂蚁巢状的骨架结构多孔微米硅/碳负极材料 (AMPSi/C)(图1)。以氧化锂作为固态电解质，采用原位透射电子显微镜研究了其嵌脱锂微观形貌的动态演化过程，结果表明蚂蚁巢状的硅纳米骨架可在锂化/脱锂过程中可逆地膨胀/收缩而不粉化(图1a)，并且硅的体积膨胀可通过周围的孔隙可逆地向内呼吸从而导致可忽略的颗粒水平外膨胀(图1b)。

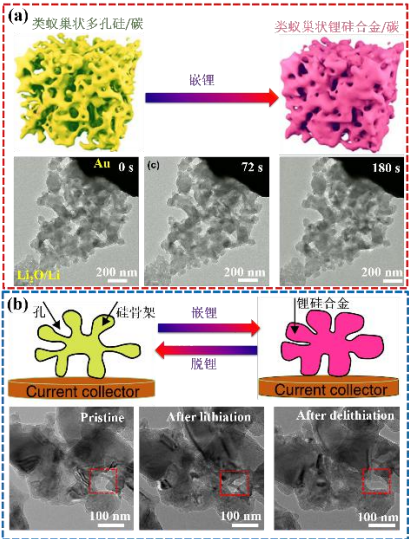


图1 (a)单个AMPSi/C电极在嵌/脱锂过程中形态变化示意图和其在嵌锂前，嵌锂后及脱锂后形貌变化的原位TEM图，(b)AMPSi/C整体电极结构在嵌锂过程中的变化示意图和单个AMPSi/C电极在不同嵌锂时刻形貌变化的原位TEM图

**关键词：**多孔微米硅/碳；负极材料；界面演化；原位透射电镜

### 参考文献：

[1] Y. Sun, N. Liu, Y. Cui, Nature Energy, 2016, 13: 6071.



# 光刻蚀MOFs制备量子点光解水产氢催化剂

蒋志强\*, 杜禹, 范文娟, 杨海燕, 李玉峰

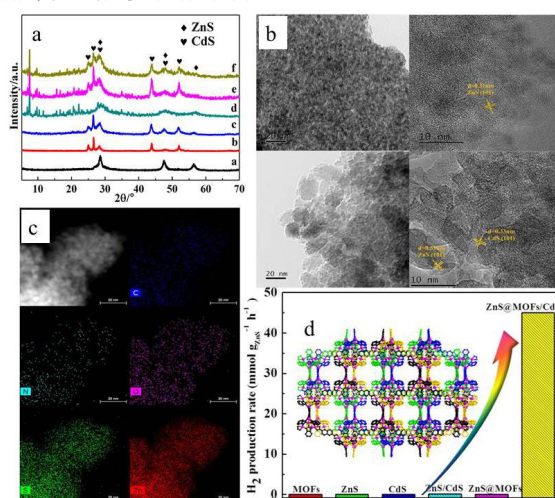
攀枝花学院, 四川省攀枝花市东区机场路 10 号, 617000

\*Email: jiangzq@pzhu.edu.cn

## 摘要正文:

随着全球经济和科技的快速发展,资源枯竭造成的能源危机和生态破坏引起的环境污染已经成为了当前国际社会广泛关注的热点,而光催化分解水产氢被认为是一种有望解决能源与环境问题的理想方案,光催化剂的设计合成则是其中一个非常关键的步骤。充分利用各组分的协同作用,制备复合型光催化剂成为破除当前光催化瓶颈的简单易行的一种策略。ZnS和CdS纳米颗粒复合型光催化剂因为颗粒尺寸不易控制和颗粒快速聚集而阻碍了其进一步发展应用。针对这一问题,我们通过脉热法合成了一例在强酸强碱中保持框架稳定的金属有机框架(MOFs),利用光刻蚀的方法在保持大部分MOFs框架完整的前提下制备ZnS量子点,并进一步原位复合CdS纳米颗粒后制备出新型光解水产氢催化剂。

单晶结构解析表明,所制备的MOFs是由 $Zn_5\text{btz}_6$ (btz=苯并三氮唑)为簇单元通过2,6-萘二酸连接形成的[2+2]四重穿插结构。MOFs被刻蚀后由单微孔形成了具有介孔和微孔的多孔结构,所制备的催化剂的产氢速率( $45\text{mmol}/(\text{gZnSh})$ )远大于常规方法制备的ZnS/CdS催化剂的产氢速率( $0.3\text{mmol}/(\text{gZnSh})$ )。显微结构分析表明光刻蚀形成的ZnS具有典型的量子点特征,以直径小于5nm的颗粒形式分布在MOFs的表面。结果研究表明,ZnS的量子效应和MOFs的限域效应是光解水产氢活性明显提高的主要原因。该研究结果不但丰富了光解水产氢催化剂的设计思路,也为MOFs用于光解水产氢提供了新的方向。



**Fig. 1** (a) The XRD patterns of related materials; (b) The TEM and HRTEM images of ZnS@MOFs and ZnS@MOFs/CdS; (c) The HAADF-STEM and elemental mapping images of ZnS@MOFs; (d) H<sub>2</sub> production rates of related catalysts.

**关键词:** 金属有机框架; 量子点; 光催化; 脉热合成; 氢能源

## 参考文献

- [1] M. S. Dresselhaus, I. L. Thomas, Alternative energy technologies. *Nature*, 2001, 414, 332-337.
- [2] A J Esswein, D. G. Nocera, Hydrogen production by molecular photocatalysis. *Chemical Reviews*, 2007, 107, 4022-4047.
- [3] Z. Q. Jiang, J. X. Liu, M. Y. Gao, X. Fan, L. Zhang, J. Zhang. Assembling polyoxo-titanium clusters and CdS nanoparticles to a porous matrix for efficient and tunable H<sub>2</sub>-evolution. *Advanced Materials*, 2017, 29, 1603369.
- [4] Z. Q. Jiang, Y. F. Li, X. J. Zhu, J. Lu, T. Wen, L. Zhang. Ni(II)-doped anionic metal-organic framework nanowire arrays for enhancing the oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, 2019, 55, 4023-4026.

# 贵金属纳米结构的缺陷位构筑及电催化性能研究

秦毓辰\*

河南农业大学, 郑州, 450000

\*Email: qinyuchen@henau.edu.cn

## 摘要正文:

传统化石能源的过度排放引起的环境污染问题和能源危机日益严重,可再生的绿色能源转换装置如燃料电池,锂空电池以及电解水过程受到了科研工作者的广泛关注,并开展了大量研究。贵金属基纳米结构催化材料作为这些能源转换装置的核心部件,其高昂的价格,较低的储量以及较差的催化活性和稳定性阻碍了这些能源转换装置的大规模推广应用。因此,制备更加高效廉价的贵金属基纳米结构催化材料成为了近年来的研究热点。本研究通过对贵金属基纳米结构的精确调控,构筑晶面缺陷,边界缺陷,晶界缺陷以及应变缺陷等活性位点,得到了多种具有丰富缺陷位的贵金属基纳米结构催化材料,在甲醇/甲酸电氧化,氧还原反应以及水解反应中,展现出了优异的催化活性和稳定性,为高效廉价的贵金属基纳米结构催化材料的制备提供新思路。

**关键词:** 贵金属; 纳米结构; 缺陷位; 电催化

## 参考文献

- [1] Y. Qin, W. Zhang, K. Guo, X. Liu, J. Liu, X. Liang, X. Wang, D. Gao, L. Gan, Y. Zhu, X. Zhang and W. Hu. Fine-Tuning Intrinsic Strain in Penta-Twinned Pt-Cu-Mn Nanoframes Boosts Oxygen Reduction Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 1910107.
- [2] C. Yang, Y. Zhu, J. Liu, Y. Qin, H. Wang, H. Liu, Y. Chen, Z. Zhang and W. Hu. Defect Engineering for Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction to Ammonia. *Nano Energy*. 2020, 105126.
- [3] J-C. Dong, M. Su, V. B-Martos, L. Li, J-B Le, P. Radjenovic, X-S Zhou, J. Feliu, Z-Q. Tian and J-F. Li, Direct In Situ Raman Spectroscopic Evidence of Oxygen Reduction Reaction Intermediates at High-Index Pt(hkl) Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 715-719.
- [4] J. Zhang, J. Ye, Q. Fan, Y. Jiang, Y. Zhu, H. Li, Z. g Cao, Q. Kuang, J. Cheng, J. Zheng and Z. Xie, Cyclic Penta-twinned Rhodium Nanobranches as Superior Catalysts for Ethanol Electro-oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 11232-11240.
- [5] M. Luo and J. Guo, Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials, *Nat. Rev. Mater.* 2017, 17059.

## Plasmonic nanocomposites for catalysis and sensing

郑广超

郑州大学物理学院, 河南省郑州市, 450001

\*Email: zhengguangchao2008@gmail.com

### 摘要正文:

基于表面等离子激元纳米晶的纳米复合物已经广泛地应用于生物传感、催化和治疗等 [1-2]。在过去的工作中, 我们设计了不同表面等离子激元纳米复合物用作于表面增强拉曼基底, 如: 纳米晶/滤纸复合物、纳米晶/金属有机框架化合物 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 复合物。我们发展的纳米晶/滤纸复合物复合物表面增强拉曼基底不仅具有异相催化剂的可循环性和高效率特性, 同时其表面的大量热点分布, 也诱导了很强的电磁场分布。这些特性可以使用表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 原位监控催化反应的过程, 揭示反应的机理[3]。另外, MOFs由于其比表面积大、孔径均一等优点, 在催化、光学、电学等领域引起了广泛的关注。最近, 基于MOFs的形貌控制研究其性能的形貌依赖性是一个热点。众所周知, 表面活性剂能够很好的控制晶体纳米颗粒的形貌。在这里, 我们设计了一种利用双表面活性剂, 十六烷基三甲基溴化铵 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 和三羟甲基氨基甲烷 (tris(hydroxymethyl)aminomethane, TRIS), 来有效的控制MOFs的形貌[4]。另外, 单一的金属纳米颗粒包覆在MOFs当中形成的核-壳结构能够有效的提高该等离激元MOFs在催化过程中的稳定性和选择性。我们发展了一种不依赖与金属纳米颗粒形貌、组分、尺寸的等离激元MOFs的制备方法。同时, 由于等离激元纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应, 等离激元MOFs还可以通过利用SERS研究了MOFs孔径的灵活性[5]。

**关键词:** 表面增强拉曼散射; 纳米复合物; 光催化

### 参考文献

- [1] L. Qiu, G. A. Pang, G. Zheng, D. Bauer, K. Wieland, and C. Haisch. Kinetic and Mechanistic Investigation of the Photocatalyzed Surface Reduction of 4-Nitrothiophenol Observed on a Silver Plasmonic Film via Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12: 21133-21142.
- [2] Z. Chen, C. Chen, J. Zhang, G. Zheng, Y. Wang, L. Dong, W. Qian, S. Bai, Mei Hong. Zeolite Y microspheres with perpendicular mesochannels and metal@ Y heterostructures for catalytic and SERS applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6273-6281.
- [3] G. Zheng, L. Polavarapu, L. M Liz-Marzán, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste. Gold nanoparticle-loaded filter paper: a recyclable dip-catalyst for real-time reaction monitoring by surface enhanced Raman scattering. *Chemical Communications*, 2015, 51: 4572-4575.
- [4] G. Zheng, Z. Chen, Kadir Sentosun, Ignacio Pérez-Juste, Sara Bals, Luis M Liz-Marzán, Isabel Pastoriza-Santos, Jorge Pérez-Juste, Mei Hong. Shape control in ZIF-8 nanocrystals and metal nanoparticles@ ZIF-8 heterostructures. *Nanoscale*, 2017, 9: 16645-16651.
- [5] G. Zheng, S. de Marchi, V. Lopez-Puente, K. Sentosun, L. Polavarapu, I. Pérez-Juste, E. Hill, S. Bals, L. M Liz-Marzán, I. Pastoriza-Santos, Jorge Pérez-Juste. Encapsulation of Single Plasmonic Nanoparticles within ZIF-8 and SERS Analysis of the MOF Flexibility. *Small*, 2016, 12: 3935-3943.

## 非贵金属基电催化剂的结构设计与电子调控

徐林\*

南京师范大学, 南京, 210023

\*Email: xulin001@njnu.edu.cn

### 摘要正文:

电催化反应在例如燃料电池、金属-空气电池、CO<sub>2</sub>还原和全解水等能源转换和存储装置中起着至关重要的作用。电催化反应的效率主要取决于电催化剂的性能。目前商业化的电催化剂主要以贵金属催化剂为主。然而, 贵金属催化剂价格昂贵, 催化反应动力学缓慢, 并且稳定性较差。因此, 开发廉价高性能的非贵金属基催化剂显得迫在眉睫。通过对过渡金属基催化剂的结构设计和电子结构调控等手段, 我们制备了一系列具有不同形貌和组成的非贵金属基纳米催化剂, 包括过渡金属基纳米颗粒/碳纳米纤维杂化材料、杂原子掺杂的过渡金属磷化物、异质构建和碳载单原子催化剂等。所得的纳米催化剂在氧气还原反应、析氧反应、析氢反应和全解水等反应中具有很好的电化学性能。<sup>[1-4]</sup>

### 参考文献

- [1] Y. Chen, Z. Li, Y. Zhu, D. Sun, X. Liu, L. Xu, Y. Tang, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1806312.
- [2] T. Li, G. Luo, K. Liu, X. Li, D. Sun, L. Xu, Y. Li, Y. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 1805828.
- [3] X. Qiu, X. Yan, H. Pang, J. Wang, D. Sun, S. Wei, L. Xu, Y. Tang, *Adv. Sci.*, 2018, 1801103.
- [4] T. Li, Y. Lv, J. Su, Y. Wang, Q. Yang, Y. Zhang, J. Zhou, L. Xu, D. Sun, Y. Tang, *Adv. Sci.*, 2017, 4, 1700226.

## 钨铜复合材料高性能结构和功能一体化的纳米结构设计

侯超，曹立军，李昱嵘，宋晓艳\*

北京工业大学材料与制造学部，新型功能材料教育部重点实验室，北京 100124

\*Email: xysong@bjut.edu.cn

### 摘要正文：

钨铜复合材料是由互不相溶的钨和铜两组元为基体构成的双相金属复合材料。由于其兼具钨的耐高温、高硬耐磨、低热膨胀系数和铜的优异导电导热等特性而表现出优良的力学性能和电、热传输以及耐电弧烧蚀等独特性能，因此在高压电器开关的电触头、电加工的电极材料、电子封装以及航空、军工等高温部件等众多领域具有无法替代的重要作用。如何在保持其良好物理特性的基础上提升力学性能和耐磨性、实现钨铜复合材料高性能的结构-功能一体化是继续扩展其应用领域、提升其服役性能亟待解决的问题。本研究提出了两相金属差异化调控的设计思想，依托多元成分筛选、低温固相原位合成的特色粉末制备技术以及高压快速烧结技术，最大限度地保留了复合粉末中的纳米结构特征，成功制备出了系列硬质钨相中具有纳米结构、高热稳定性的钨铜基复合材料，实现了强度、电导率和耐磨性的协同提升。其中纳米相分离元素和难熔金属碳化物共添加的复合材料中的钨相晶粒尺寸可降低至50 nm，并且在1000 °C下依然可以保持稳定的纳米结构，表现出优异的热稳定性。通过分析高温下元素的迁移和分布规律、钨相纳米结构导致的塑性变形机制的转变、两相的空间结构连通性以及磨损转变层的微结构和成分等研究内容，揭示了高热稳定性纳米结构的形成和失稳原因以及其具有高硬、高导和优异耐磨性的本质，为目前对优异综合性能急需的难熔/有色金属复合材料提供了量化的理论指导和技术支撑。

**关键词：**钨铜复合材料；纳米结构；高硬度；耐磨机理；电导率

# 金属纳米材料的制备及在环境与能源领域应用

鲍智勇<sup>1\*</sup>, 雷党愿<sup>2</sup>, 戴吉岩<sup>3</sup>, 吴玉程<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥市屯溪路 193 号, 230009

<sup>2</sup> 香港城市大学材料科学与工程学院, 香港九龙塘, 999077

<sup>3</sup> 香港理工大学应用物理系, 香港九龙红磡, 999077

\*Email: zhiyongbao@126.com

## 摘要正文:

亚波长的贵金属纳米结构因其具有局域表面等离子共振效应而被广泛用于纳米生化传感器, 清洁能源, 除菌消毒, 环境污染物检测与降解等领域, 可以探测分子间的结合、催化反应过程、相变过程和氢吸附动力学等。除了支持局域表面等离子共振效应, 贵金属比如金和银本身也有很强的本征带间吸收。

本摘要主要介绍金属纳米颗粒的局域表面等离子共振和带间吸收增强效应在环境保护与绿色能源领域的应用, 包括催化及新能源材料与器件、光学手性材料传感、有机污染物检测与降解等方面。

**关键词:** 金属纳米材料; 纳米光子学; 带间跃迁; 局域表面等离子共振手性

## 参考文献

- [1] Z. Y. Bao, N. Fu, Y. Qin, J. Lv, Y. Wang, J. He, Y. Hou, C. Jiao, D. Chen, Y. Wu, and J. Dai, Broadband Plasmonic Enhancement of High-Efficiency DyeSensitized Solar Cells by Incorporating Au@Ag@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanocuboids, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 1, 538-545.
- [2] Z. Y. Bao, S. Liu, Y. Hou, A. Shang, F. Yan, Y. Wu, D. Lei and J. Dai, Hollow Au Nanorattles for Boosting the Performance of Organic Photovoltaics, J. Mater. Chem. A 2019, 7, 26797-26803
- [3] Z. Y. Bao, W. Zhang, Y. Zhang, J. He, J. Dai, C.-T. Yeung, G.-L. Law, and D. Y. Lei, Interband Absorption Enhanced Optical Activity in Discrete Au@Ag core-shell Nanocuboids: Probing Extended Helical Conformation of Chemisorbed Cysteine Molecules, Angewandte Chemie International Edition 2017, 56, 1283-1288.
- [4] G. Zheng#, Z. Y. Bao#, J. P. Juste, R. Du, W. Liu, J. Dai, W. Zhang, L. Y. S. Lee, K.-Y. Wong, Tuning the Morphology and Chiroptical Properties of Discrete Gold Nanorods with Amino Acids, Angewandte Chemie International Edition 2018, 57, 16452-16457.
- [5] Z. Y. Bao, J. Dai, Q. Zhang, K. H. Ho, S. Li, C. C. Ho, W. Zhang, D. Y. Lei, Geometric Modulation of Induced Plasmonic Circular Dichroism in Nanoparticle Assemblies Based on Backaction and Field Enhancement, Nanoscale 2018, 10, 19684-19691.
- [6] N. Fu#, Z. Y. Bao#, Y. L. Zhang, G. Zhang, S. Ke, P. Lin, J. Dai, D. Y. Lei, Panchromatic Thin Perovskite Solar Cells with Broadband Plasmonic Absorption Enhancement and Efficient Light Scattering Management by Au@Ag Core-Shell Nanocuboids, Nano Energy 2017, 41, 654-664.

## Bacteria Detection: From Powerful SERS to Colorimetric Techniques

Ziwei Hu<sup>1</sup>, Xia Zhou<sup>1</sup>, Haibo Zhou<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China.

\*E-mail: haibo.zhou@jnu.edu.cn

### Abstract:

The rapid, highly sensitive, and accurate detection of bacteria is the focus of various fields, especially food safety and public health. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), with the advantages of being fast, sensitive, and nondestructive, can be used to directly obtain molecular fingerprint information, as well as for the on-line qualitative analysis of multi-component samples. It has therefore become an effective technique for bacterial detection. Within this progress report, advances in the detection of bacteria using SERS and other compatible techniques are discussed in order to summarize its development in recent years. First, the enhancement principle and mechanism of SERS technology are briefly overviewed. The second part is devoted to a label-free strategy for the detection of bacterial cells and bacterial metabolites. In this section, important considerations that must be made to improve bacterial SERS signals are discussed. Then, the label-based SERS strategy involves the design strategy of SERS tags, the immunomagnetic separation of SERS tags, and the capture of bacteria from solution and dye-labeled SERS primers. In the third part, several novel SERS compatible technologies and applications in clinical and food safety are introduced. In the final part, the results achieved are summarized and future perspectives are proposed.

Keywords: bacteria detection, SERS, label-free, label-based, colorimetric techniques

# 高阶表面等离激元对表面增强拉曼散射分子光力过程的影响

张元<sup>1\*</sup>, Ruben Esteban<sup>2,3</sup>, Roberto Alvarez Boto<sup>2</sup>, Mattin Urbietta<sup>2</sup> 单崇新<sup>1</sup>, 李述周<sup>4</sup>, Jeremy J.

Baumberge<sup>5</sup>, Javier Aizpurua<sup>2,3</sup>

1 School of Physics and Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

2 Center for Material Physics (CSIC - UPV/EHU Paseo Manuel de Lardizabal, Donostia-San Sebastian 20018 Spain

3 Donostia International Physics Center, Paseo Manuel de Lardizabal 4, Donostia-San Sebastian 20018 Spain

4 School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Nanyang Avenue 50, 639798

Singapore;

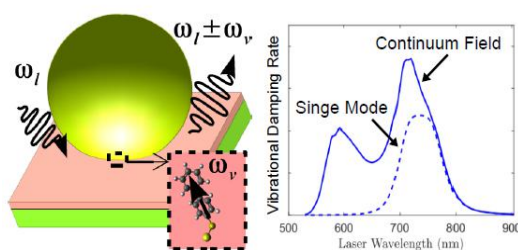
5 NanoPhotonics Centre, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

\*Email: yzhuaudipc@zzu.edu.cn

## 摘要正文:

表面增强拉曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 指的是靠近金属纳米颗粒的分子的拉曼散射增强效应[1]。经典的SERS理论认为这个效应主要是由金属纳米颗粒通过表面等离激元响应对电场的增强引起的, 并认为SERS信号与激光强度成线性关系。最近的研究表明SERS可看作一种光力过程, 并可通过腔光力学理论来描述[2,3]。这个理论不仅解释了斯托克斯SERS导致的分子振动泵浦, 而且也预测了在较强激光激发下SERS的非线性响应。例如, 若激光频率大于表面等离激元的频率时, 分子振动泵浦强于反斯托克斯SERS引起的分子振动阻尼, 从而导致SERS信号随激光强度的非线性上升, 并最终发生发散。这种现象在腔光力学领域被称为参数不稳定性。

为了与腔光力学进行类比, 此前的分子光力理论简化了对金属纳米颗粒表面等离激元响应的描述, 仅考虑了对远场散射谱有主要贡献的单个表面等离激元模式。然而, 我们知道, 金属纳米颗粒也可支持高阶表面等离激元模式。虽然这些模式对远场散射的贡献较小或没有贡献, 但其也可与分子振动发生较强的光力耦合。为研究这种耦合的影响, 我们应用基于连续场的分子光力理论[4]研究了颗粒-薄膜型金纳米腔中单分子的SERS(图1)。我们的研究表明, 高阶表面等离激元模式可增强分子振动的阻尼, 从而增加了实现SERS非线性响应的难度。对于高频率的分子振动模式, 分子振动阻尼永远大于分子振动的泵浦。只有对较低频率的分子振动模式以及一定的激光波长, 分子振动泵浦可占主导, 从而允许SERS的非线性响应。除此之外, 我们也发现了许多新的现象。因而, 我们的研究对于实验上证实分子的光力现象具有很强的指导意义。



**Fig. 1** (a) SERS from single biphenyl-4-thiol molecule in Nano-Particle on Mirror (NPoM) gold nano-cavity. (b) Vibrational damping rate versus laser wavelength according to single mode SERS model and continuum-field SERS model.

**关键词:** SERS; Molecular Optomechanics; Plasmon; Cavity Optomechanics;

## 参考文献

[1] E. L. Ru and P. Etchegoin, Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy, 1st. ed., (Elsevier, Oxford, 2009).



- [2] M. K. Schmidt, R. Esteban, A. G. Tudela, G. Giedke and J. Aizpurua, “Quantum Mechanical Description of Raman Scattering from Molecules in Plasmonic Cavities”, *ACS Nano*. 2016, 10: 6291.
- [3] P. Roelli, C. Galland, N. Piro and T. J. Kippenberg, “Molecular Cavity Optomechanics as a Theory of Plasmon-enhanced Raman Scattering”, *Nature* 2016 11: 164.
- [4] M. K. Dezfouli and S. Hughes, Quantum Optics Model of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Arbitrarily Shaped Plasmonic Resonators *ACS Photonics* 2017, 4: 1245–1256.

## Plasma based strategies for the synthesis and processing of electrode materials in energy applications

Bo Ouyang<sup>1</sup>, Yongqi Zhang<sup>3</sup>, Dongliang Chao<sup>3</sup>, Hong Jin Fan<sup>3,\*</sup>, Rajdeep Singh Rawat<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Physics and Institution of Energy and Microstructure, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

<sup>2</sup>Natural Sciences and Science Education, National Institute of Education, Nanyang Technological University, 637616, Singapore

<sup>3</sup>School of Physics and Mathematics Science, Nanyang Technological University, 637371, Singapore

\*Email: fanhj@ntu.edu.sg; rajdeep.rawat@nie.edu.sg

### Abstract:

Designing critical and sophisticated materials is of great importance in order to realize high-performance energy technology. Accordingly, there are increasing demands on the rational design of efficient electrode materials, which are the key for scalable and practical electrochemical energy devices. However, conventional physical and chemical methods usually require the introduction of environment-hazardous solvents and high temperature, leading to far less efficiency in fabricating nano-frameworks for satisfactory performance. In comparison, the unique environment in plasma provides superior behaviors including high reactivity, inferior heating effect, broad precursor selectivity and few contaminant introduction. Hence, plasma-based strategy has recently emerged as an indispensable technique for the fabrication and modification of nano-materials. Here, we mainly concentrate on C- and N-plasma-based strategies for the synthesis and surface modification of advanced electrode materials in energy applications including lithium/sodium ion batteries, supercapacitors and electrocatalysis.

**Keywords:** Plasma engineering; Universal strategy; Surface nitridation; Vertical graphene; Energy storage & conversion

# 锆基MOF材料 Zr-CAU-24对Th(IV)和Ce(IV)吸附性能研究

于婷<sup>1</sup>, 何辉<sup>1</sup>, 叶国安<sup>1</sup>, 王均利<sup>1</sup>, 张烨<sup>1</sup>, 钱正华<sup>2</sup>, 乔延波<sup>2</sup>, 吴晓玲<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 中国北京, 102413

<sup>2</sup> 中国科学院 上海应用物理研究所, 中国上海, 201800

\*Email: yuting043703@126.com

## 摘要正文:

Zr-CAU-24是一种具有小孔径、结构稳定的新型锆基MOF材料, 晶体结构中具有八面体和四面体两种孔笼结构, 孔笼内径分别为 $5.3 \times 10.5 \text{ \AA}$  和  $2.4 \times 3.5 \text{ \AA}$ , 具有良好的吸附性能<sup>[1]</sup>。本研究使用硝酸锆(98%,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )为反应原料, 以1,2,4,5-四(羧基苯基)苯(98%,  $\text{H}_4\text{TCPB}$ )为配体, 在 $100^\circ\text{C}$  温度下水热反应12h制得Zr-CAU-24晶体, 晶体产率为60%(基于配体 $\text{H}_4\text{TCPB}$ )。使用 ASAP-2020容量吸附装置测得(超高纯级He, >99.999%)该晶体的BET比表面积为 $1180 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径范围为 $0.73 \text{ nm} \sim 1.087 \text{ nm}$ 。合成的晶体结构与CCDC数据库中的Zr-CAU-24模拟晶体结构谱图一致, 晶体具有良好的热稳定性和辐照稳定性, 具体如下图1所示。

开展了不同酸度下的Zr-CAU-24对 Th(IV)和Ce(IV)的吸附实验, 其中 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液初始酸度为3.34,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 溶液初始酸度为2.23, 吸附实验pH范围为1到5, 不同酸度下的Zr-CAU-24对Th(IV)和Ce(IV)的吸附容量 $q_e(\text{mg/g})$ 具体如图2所示, 其对二者的吸附容量 $q_e$ 随着pH的增大先随之增大, 后随之增大而降低, 其中对Ce(IV)吸附容量大于Th(IV)。分析原因是, 溶液酸度较高时, 金属离子与 $\text{NO}_3^-$ 发生络合反应, 随着pH的增加, 其与 $\text{NO}_3^-$ 的络合作用逐渐减弱, Zr-CAU-24的吸附容量逐渐增大, 达到最大值。之后随着酸度的逐渐降低, Th(IV)以及Ce(IV)会发生聚合反应, 逐渐生成胶体团簇, 如  $\text{M}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{M}_2(\text{OH})_2^{6+}$ ,  $\text{M}(\text{OH})_4$  (M为Th 或Ce)<sup>[2,3]</sup>, 因此其对于Th(IV)以及Ce(IV)吸附容量随之而降低。

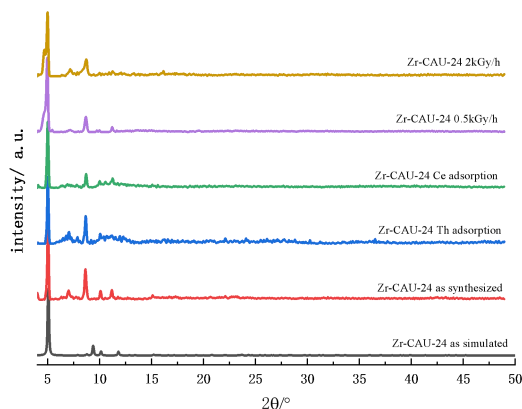


Fig. 1 PXRD patterns of Zr-CAU-24 under different conditions

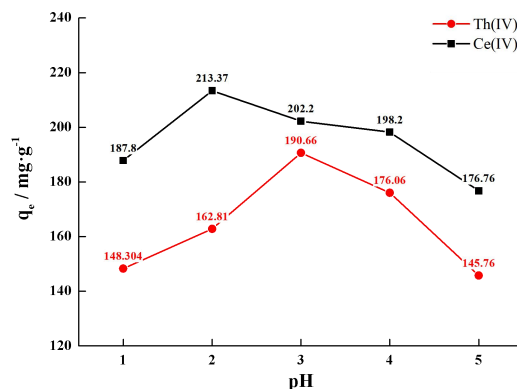


Fig. 2 adsorption capacities of Th(IV) and Ce(IV) on Zr-CAU-24 with different pH

选择在 $\text{pH}=2$ 酸度下开展吸附动力学实验, 初始Th(IV)以及Ce(IV)浓度为200ppm, 研究发现对于Ce(IV)吸附在20min即可达到平衡, 对Th(IV)的吸附是前20分钟反应迅速, 后逐渐达到平衡, 二者均符合准二阶吸附动力学模型。在此酸度( $\text{pH}=2$ )下, 对于Th(IV)吸附容量可达 $162.81 \text{ mg/g}$ , 对于Ce(IV)吸附容量为 $213.37 \text{ mg/g}$ , 且发现Zr-CAU-24对于Th(IV)以及Ce(IV)吸附均为伴随物理吸附的化学吸附过程, 其吸附能 $E(\text{kJ/mol})$ 分别为 $8.22 \text{ kJ/mol}$ 和 $8.33 \text{ kJ/mol}$ 。在一定酸度下, 该MOF材料对于锕系元素有着良好的吸附能力, 对于Zr-CAU-24进行配体官能团改性修饰可能会增大其吸附容量。

关键词: Zr-CAU-24; Th(IV); Ce(IV); 吸附容量; 辐照

## 参考文献

[1] M. Lammert, H. Reinsch, C.A. Murray et al., Synthesis and structure of Zr(IV)- and Ce(IV)-based CAU-24 with

- 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene[J]. Dalton T. 2016, 45: 18822-18826 (2016).
- [2] H. Zou, Y.S. Lin, N. Rane, T. He. Synthesis and Characterization of Nanosized Ceria Powders and High-Concentration Ceria Sols[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2004, 43: 3019-3025.
- [3] K.E. Knope, R.E. Wilson, M. Vasiliu et al., Thorium(IV) Molecular Clusters with a Hexanuclear Th Core[J]. Inorg. Chem, 2011, 50: 9696-9704.

# 基于苯二乙酸异构体配位聚合物的构筑及应用研究

郑艳金, 饶峰

<sup>1</sup> 福州大学, 紫金矿业学院, 350108

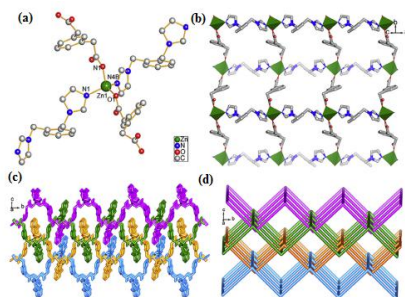
\*Email: zyj171310@163.com

## 摘要正文:

水资源等自然环境保护问题已成为全球关注的热点, 水体污染物中的重金属离子、有机溶剂分子和有机染料等因具有毒性高、生物降解性差等特点, 对人类健康和生态环境构成了巨大威胁。目前, 常用检测水体中重金属离子的方法包括ICP-MS、AAS 和 HPLC 等, 但这些方法存在仪器设备昂贵和操作复杂等不足之处, 故构建一种高效、快速、绿色和价廉的检测方法是具有重要意义的。有机染料传统的水体处理方法有化学处理法、物理降解法和生物降解法等, 而光催化降解法被认为是应用最广泛的方法之一, 其具有操作简单、降解率高和绿色环保等优点。因此, 设计合成新的配位聚合物, 并使其能在水体系中高效荧光传感检测金属离子和光催化降解有机污染物是极为重要。

本论文选用二羧酸类的苯二乙酸异构体为有机羧酸配体和不同的含氮咪唑辅助配体以及过渡金属离子, 用水热/溶剂热法成功合成了 9 种配位聚合物, 即:  $[Zn(opda)(obiyb)]_n$  (1),  $\{[Zn(mpda)(obiyb)] \cdot H_2O\}_n$  (2),  $[Zn(ppda)(obiyb)]_n$  (3),  $[Cd(opda)(obiyb)]_n$  (4),  $\{[Cd(mpda)(obiyb)] \cdot H_2O\}_n$  (5),  $[Cd(ppda)(obiyb)]_n$  (6),  $\{[Ni_3(opda)_3(mbib)_4(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$  (7),  $\{[Ni(mpda)(mbib)] \cdot H_2O\}_n$  (8),  $\{[Ni(ppda)(mbib)] \cdot H_2O\}_n$  (9), 其中  $H_2opda$ =邻苯二乙酸,  $H_2mpda$ =间苯二乙酸,  $H_2ppda$ =对苯二乙酸,  $obiyb$ =1,2-双(-咪唑-1-亚甲基)苯,  $mbib$ =1,3-双(1-咪唑基)苯。采用 X 射线单晶衍射测定配位聚合物的结构, 同时用红外光谱(IR)、元素分析、热重分析(TGA)、X 粉末衍射(XRD)、荧光光谱(FL)、紫外吸收光谱(Abs)等方法对配位聚合物进行结构表征与性能研究。

以  $H_2pda$  为有机羧酸主配体,  $obiyb(mbib)$  为含氮咪唑辅助配体,  $d^{10}$  和  $d^8$  电子结构的金属离子  $Zn(II)/Cd(II)/Ni(II)$  为中心离子, 用水/溶剂热方法成功合成了 9 种配位聚合物。其中 1、3、4、6和7为二维层状结构, 2 和5为二维层互相穿插构成独特的三维多孔结构。8 和 9为一维环状链; 配位聚合物 1-6具有良好的水稳定性, 优异的荧光传感性, 能高效、灵敏的检测水体中的  $Fe^{3+}$  和  $Cr_2O_7^{2-}$ , 其最低检出限分别为  $0.25 \mu M$  和  $0.19 \mu M$ ; 在可见光照射 240 min 后, 配位聚合物 1-9 与过氧化氢体系对亚甲基蓝的光催化活性较好, 其中 7 对亚甲基蓝的降解率高达为 92.12%, 因为配位聚合物 7 为二维多孔结构, 具有较大的比表面积和较强吸附力, 从而更有效促进催化降解。在配位聚合物 1-9 中, 7-9 的光催化活性较好, 归因于配位聚合物 7-9 有较宽的光吸收范围和金属中心为镍  $d^8$  电子结构。配位聚合物 7-9 的循环伏安图(CV)表明其具有电化学活性, 特别是 8 的析氧反应(OER)出现了相对过低电位( $10 mA \cdot cm^{-2}$ , 217 mV)。



**Fig. 1** (a) Coordination environment of the Zn(II) ion in 2; (b) Ball-and-stick and tetrahedron view of the 2D layer along plane; Stick (c) and schematic (d) view of 2D→3D entangled system in 2.

**关键词:** 配位聚合物; 水/溶剂热合成; 荧光传感; 光催化活性

## 参考文献

- [1] Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, Luminescent lanthanide complexes, clusters, coordination Polymers and metal-organic frameworks with temperature-sensing properties[J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2019, 7(25): 7494–7511.
- [2] S. Mukherjee, A.V. Desai, S. K. Ghosh, Potential of metal-organic frameworks for adsorptive separation of industrially and environmentally relevant liquid mixtures[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 367(15): 82–126.
- [3] S. E. Sivan, M. Lee, S. K. Lee, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, K. Kim, D.Y. Hong, K. H. Cho, U. H. Lee, J. S. Chang, J. Jung, Y. K. Hwang, Molecular encapsulation of trimeric chromium carboxylate clusters in metal-organic frameworks and propylene sorption[J]. *Chem. Eur. J.*, 2019, 25(56): 12851–12851.
- [4] H. Kaur, R. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, R. R. Koner, Trifunctional metal-organic platform for environmental remediation: structural features with peripheral hydroxyl groups facilitate adsorption, degradation and reduction processes[J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48: 915-927.
- [5] J. P. Dong, Z. Z. Shi, B. Li, L. Y. Wang, Synthesis of a novel 2D zinc(II) metal-organic framework for photocatalytic degradation of organic dyes in water[J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(47): 17626–17632.
- [6] J. H. Wei, J. W. Yi, M. L. Han, B. Li, S. Liu, Y. P. Wu, L. F. Ma, D. S. Li, A Water-stable terbium(III)-organic framework as a chemosensor for inorganic ions, nitro-containing compounds and antibiotics in aqueous solutions[J]. *Chem. Asian. J.*, 2019, 14(20): 3694–3701.
- [7] J. Yang, Y. W. Yang, Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications[J]. *Small*, 2020, 16(10):1906846. doi:10.1002/smll.201906846.
- [8] Y. Shu, B. Li, J. Y. Chen, Q. Xu, H. Pang, X. Y. Hu, Facile synthesis of ultrathin nickel-cobalt phosphate 2D nanosheets with enhanced electrocatalytic activity for glucose oxidation[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10(3): 2360–2367.
- [9] L. Li, X. S. Wang, J. Liang, Y. B. Huang, H. F. Li, Z. J. Lin, R. Cao, Water-stable anionic metal-organic framework for highly selective separation of methane from natural gas and pyrolysis gas[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8(15): 9777–9781.
- [10] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. L. Xamena, H. Garcia, Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF)[J]. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13(18): 5106–5112.

## Study on Synthesis and Application of Coordination Polymers Based on Phenylldiacetic Acid Isomer

yanjin Zheng<sup>1</sup>, feng Rao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Zijin Mining, University of Fu Zhou, Fu Zhou, 350108

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Yan An, Yan An, 716000

### Abstract:

In this paper, dicarboxylic acid isomers are used as organic carboxylic acid ligands, and 9 kinds of coordination polymers are synthesized under hydrothermal /solvothetical conditions with different nitrogen-containing auxiliary ligands and transition metal ions. The structure of the coordination polymers will be measured by X-ray, meanwhile infrared spectrum (IR), elemental analysis, X powder diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), fluorescence spectrum (FL), ultraviolet-visible spectrum (Abs) and other methods will be used to characterize the structure and properties of the coordination polymers. Among them, 1, 3, 4, and 6 are two-dimensional layered porous structures, 2 and 5 are a unique three-dimensional porous structure interspersed with two-dimensional layers. 8 and 9 are one-dimensional cyclic chains. Coordination polymers 1-6 have good water stability, excellent fluorescence sensing performance, and can efficiently and sensitively detect  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in water systems with detection limits of 0.25  $\mu\text{M}$ , and 0.19  $\mu\text{M}$ .

