

2023 年
第 07 期

先进制造 与新材料

ADVANCED MANUFACTURING
& NEW MATERIALS BRIEFING



上海科学技术情报研究所
上海市前沿技术发展研究中心
技术与创新支持中心(TISC)

介孔材料以良好性能引发科学界高度关注

编者按

介孔材料是五大类纳米材料中的一类，应用广泛，备受关注。具体类型包括：分子筛、介孔硅、介孔碳、介孔金属、介孔氧化物等，历经更替，创新不止。长期以来，石油化工催化和分子分离等领域始终存在一个关键问题难以解决：沸石孔道的直径通常小于 2nm，在原油中发现的重质馏分等大分子无法通过这些沸石的小孔，因而无法高效地分离处理。科研人员进行了许多尝试，希望获得具有更大孔径、有序结构的沸石状材料。但是，通常可用的大孔材料都具有很宽的孔径分布，并不适用。随着研究的不断深入，研究人员发现，一种基于表面活性剂的策略可用于合成许多类型的有序介孔材料，包括金属氧化物、有机聚合物甚至过渡金属制成的有序介孔材料。通过提高制造各种包含高度有序排列孔的介孔材料的能力，为纳米科学研究开辟许多途径。

本期《先进制造与新材料》简报对介孔材料的相关政策、技术和产业动态进行介绍。



目 录

政策.....1

 介孔材料研究领域赵东元院士获 2022 年度上海科技功臣奖1

 国家重点研发项目“面向重要催化过程的介孔催化材料的创制”启动2

技术.....3

 非对称介孔材料用于构筑仿生逻辑门3

 介孔金属晶体纳米材料可控合成和催化获系列进展4

 介孔炭材料应用于电化学催化的研究进展5

产业.....7

 复旦大学赋权改革推动介孔材料产业化7

 我国首条万吨级“介孔纳米三氧化二铝”生产项目在内蒙古正式签约7

政策

介孔材料研究领域赵东元院士获 2022 年度上海科技功臣奖

在 2021 年公布的国家科学技术奖中，中国科学院院士、复旦大学化学系教授赵东元院士和他的学生李伟教授等凭借完成的《有序介孔高分子和碳材料的创制和应用》项目，获得国家自然科学奖一等奖，这也是时隔 18 年，上海再次获得国家自然科学奖一等奖。该项目原创性提出了有机-无机自组装思想，创制了有序功能介孔高分子和碳材料，揭示了介孔独特的物质输运和界面反应规律。在 2023 年 5 月 26 举行的 2022 年度上海科学技术奖励大会上，赵东元院士被授予科技功臣。

赵东元院士对介孔材料的研究可以追溯到 2001 年左右，当时整个介孔材料都局限于无机材料。2005 年，在团队的努力下，赵东元院士在《德国应用化学》上发表文章，在有机-无机自组装的基础上首次提出有机-无机自组装的新思想，并将实验方法公之于众。至今已经吸引 60 多个国家和地区的 1500 余家科研机构跟踪研究，利用相似的方法研究介孔高分子和碳材料等，发表论文 4 万多篇。

截至目前，赵东元院士团队一共创造出 19 种以 FDU（复旦大学）命名的新型介孔材料，这些新型介孔材料已经进行了千吨级生产，在加氢裂化、蛋白质分离、固定化酶和生物玻璃补骨材料等应用方面，为国内外研究单位提供实验试剂。

经过不断压缩成本，团队将科研成果投入到工业化生产，开展大规模制备。例如，将介孔材料作为催化剂使用，提高重油转化效率，全国推广后每年可为中石化增产约 150 万吨的高质量油品；将介孔碳和介孔高分子吨级生产，运用于超级电容器，在北京奥运会的 LED 路灯和上海世博会的电动汽车上都得到示范性应用。此外，还在生物检测、环境处理、电子材料等方面应用。

而在民用方面，赵东元院士团队也有新的设想：比如将来是否可能应用到衣物上，用纳米孔制作衣服，既轻薄，保暖性又强。目前他们就正在做一种利用介孔高分子材料做成的液体。

资料来源 金叶子. 自称“造孔之人”，这位院士的研究领域为何重要. (2023-5-27) [2023-5-30]
<https://www.yicai.com/news/101767833.html>



国家重点研发项目“面向重要催化过程的介孔催化材料的创制”启动

2023年5月21日，由中海油天津化工研究设计院有限公司（以下简称天津院）牵头的国家重点研发计划“面向重要催化过程的介孔催化材料的创制”项目启动会在天津召开。

该项目由天津院与南开大学、中国石油大学（华东）、中国石油大学（北京）、大连理工大学和北京化工大学共同承担，旨在围绕高效介孔催化材料的创制开展协同创新，实现劣质重芳烃石油资源的高值化利用，助力国家炼油化工产业转型升级。

该项目聚焦高效介孔催化材料创制的重大战略需求，致力于实现高效介孔催化材料在重要化学过程中的工业应用。项目计划开展介孔材料孔结构精准设计及组装、介孔限域条件下靶向加氢活性位点构建、吡啶类化合物定向转化催化体系构筑、双功能催化剂加氢和裂化活性调控等方面的研发工作，重点创制稳定、高效、孔径可调的介孔催化材料，旨在形成规模化技术，建成重芳烃轻质化工业示范装置，完成吡啶加氢反应体系验证。

资料来源：中化新网. 介孔催化材料创制重点研发项目启动. (2023-5-26) [2023-5-30]
<https://finance.sina.com.cn/jjxw/2023-05-26/doc-imyvainc0613432.shtml>

技术

非对称介孔材料用于构筑仿生逻辑门

2023 年 4 月 13 日，复旦大学赵东元院士与李晓民教授团队在 Nature Chemistry 期刊上发表一篇题为 Emulsion-oriented assembly for Janus double-spherical mesoporous nanoparticles as biological logic gates 的论文。通过在不同介孔单元进行选择性的修饰和负载，研究组首次实现单颗粒内部串联信号传递，由此构建单颗粒级别仿生生物物质逻辑体系。赵天聪博士后为第一作者，赵东元院士和李晓民教授为共同通讯作者。

自然界的信息传递方式多种多样，其中细胞内细胞器之间的信息传递，因为其高度专一性和选择性，被研究者广为关注。介孔材料因为其可控负载与释放客体物质的能力，被认为在模拟自然界的信息传递、构建生物物质逻辑体系方面具有极高的前景。然而，想要模拟细胞的高度复杂的内部逻辑体系，其首要条件是构造类似于细胞器的多个独立的信号存储、转换单元。传统的各向同性介孔纳米材料通常只包含一组介孔和一种介孔孔径，因此在负载时，各种客体物质只能混杂在一起。这种单一介孔大小和储存空间的纳米颗粒并不能满足生物逻辑门、多模式药物释放等复杂应用的需求。

与传统各向同性介孔纳米颗粒不同，非对称介孔纳米颗粒中多个介孔单元彼此独立存在，空间上不相互干扰或遮蔽。因此可以利用非对称介孔纳米颗粒来构筑仿生生物物质逻辑体系，将多个独立的介孔单元视作细胞中独立运行的细胞器，将它们分别构建为信号的输入、内部处理和输出单元，实现多种内部运算单元的独立存在。然而目前报道的非对称纳米材料，主要是无孔或只拥有小的介孔（< 3 nm），而小孔无法实现对大尺寸功能性生物分子的负载。因此，人们迫切需要制造具有大孔径和可调节的介孔非对称纳米颗粒，但截至目前，这仍然是一个巨大的挑战。

在这篇最新研究中，赵东元院士和李晓民教授团队基于新型乳液诱导各向异性组装策略合成具有可调节大介孔的双介孔非对称 MSNmPDA 纳米粒子（MSN=介孔二氧化硅纳米粒子，mPDA=介孔聚多巴胺）。所得到的双介孔非对称 MSNmPDA 纳米粒子具有花生状不对称形态，每个纳米粒子由一个约 150nm



的 MSN 纳米球和一个直径约 120nm 的 mPDA 半球形组成。区别于以前报道的介孔 Janus 纳米粒子与小尺寸和不可调谐的介孔 ($< 3\text{ nm}$)，这些非对称纳米粒子在 MSN 和 mPDA 两个单元同时拥有大且可调的介孔。MSN 单元中的介孔的大小可从 ~ 3 到 $\sim 25\text{ nm}$ 调节，mPDA 单元也拥有可改变直径的介孔，范围在 ~ 5 到 $\sim 50\text{ nm}$ 之间。通过在不同介孔单元进行选择性的修饰和负载，研究组首次实现单颗粒内部串联信号传递，由此构建单颗粒级别仿生生物物质逻辑体系。

资料来源: Zhao, T., Chen, L., Liu, M. et al. Emulsion-oriented assembly for Janus double-spherical mesoporous nanoparticles as biological logic gates. Nat. Chem. (2023).

介孔金属晶体纳米材料可控合成和催化获系列进展

四川大学化学学院刘犇课题组最近发现介孔金属的晶体孔道结构可以调节苯丙炔催化半加氢反应，实现高附加值苯乙烯的高选择性。介孔金属的晶体孔道形成显著的表面拉伸应变，产生一个狭窄的钳形空间，改变了催化反应中间体的吸附/解吸能力，在介观水平上激活其在催化反应产物的选择性。该论文成果发表于《德国应用化学》(Angewandte Chemie International Edition)。

相较于传统的无序合金材料，金属间化合物纳米颗粒的金属原子高度有序，具有明确的原子化学计量。这些内在特征改变了金属间化合物的表面几何结构和电子结构，影响了它们的催化活性、选择性和稳定性。有序介孔金属间化合物由于其综合的金属间化合物和介孔框架结构的双重优势，是一种理想的高效纳米催化剂。因此，在现有合成基础上，发展新的合成策略实现原子晶体相和原子序列可控的介孔金属纳米材料，探究其在催化和能源领域的应用至关重要。

为了克服金属间化合物形成过程中容易聚集和形貌不易控等难题，刘犇课题组开发了一种通用的共生模板合成策略，精准合成具有明确形貌、周期性的有序介观和原子有序的介孔金属间化合物纳米颗粒。同时评估在有序介孔结构的协同作用下对 3-硝基苯乙炔 (3-NPA) 选择性加氢反应的金属间晶相依赖性催化性能，介孔金属间化合物 PtSn 表现出可控选择性和高稳定性。

资料来源: H. Lv, H. Qin, K. Ariga, Y. Yamauchi, B. Liu, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202116179; Angew. Chem. 2022, 134, e202116179.



介孔炭材料应用于电化学催化的研究进展

由于介孔炭材料具有高比表面、均一可调的孔径尺寸和形貌、良好的导电性和化学稳定性等优点，已被广泛应用到催化、吸附、分离和电化学储能等领域。近年来，多组分的掺杂与复合使介孔炭材料拥有可调变的功能性，已成为材料领域研究的一个热点。武汉大学研究人员对介孔炭材料的合成、介孔炭及其复合材料在电化学催化领域的应用（主要包括杂原子掺杂介孔炭材料以及介孔炭材料与金属化合物的复合材料在电化学催化氧还原（ORR）、析氧（OER）、析氢（HER）等领域的研究进展）、此类材料在电催化有机合成上的应用，以及介孔炭及其复合材料在电化学催化上的发展趋势进行了介绍，本刊摘编如下。

介孔炭的结构和电催化性能之间的构-效关系可总结为以下几个方面：（1）从孔道结构角度出发，一方面，介孔材料的孔道连通性和孔道大小会影响物质向活性中心的传输速度，进而影响材料的催化性能。特别是较大尺寸分子，其反应过程中的位阻和取向也会受到孔道结构的影响。（2）从材料表面的角度出发，大的比表面积能够暴露出更多的活性位点，这一点对杂原子掺杂介孔炭材料的影响尤为明显。但是比表面积的实际利用率还与孔径的大小、客体分子的尺寸密切相关。因此，客体分子与孔道大小匹配的前提下，提高比表面积能够提高催化活性。（3）从材料骨架组成角度出发，不同的材料具有其自身的特点，即活性中心、活性大小、导电性、稳定性以及晶化的难易程度都不尽相同。这些材料与有序介孔炭材料复合，将会对材料上述的性质产生一定的影响。如不同组分之间存在电荷的转移，从而改变材料的电子结构；有序介孔炭材料的纳米限域作用限制金属、氧化物、非氧化物等的晶粒生长，提高金属的原子利用率，从而提高活性位点的密度。总之，材料的孔道结构、孔径、比表面积以及材料的功能化成分对材料性能的影响，往往不是单一因素的影响，而是各因素共同作用的后果。

介孔炭材料及其复合材料在电化学催化领域已经有了广泛、深入的研究，尤其是在电催化 ORR、OER、HER 等反应。杂原子掺杂介孔炭材料是一种高活性的 ORR 催化剂，并且原料来源广泛、制备价格低廉，有望能够取代 Pt/C 电极。介孔炭材料与金属化合物复合，不仅可以增强材料的导电性，还可以抑制金属化合物的晶粒的生长，使得金属化合物均匀地分布在介孔材料上，从而增加活性位点。此外，介孔炭材料与金属化合物复合可以制备出双功能催化剂，用于电解水



或者金属-空气电池。但介孔材料及其复合物在合成及其在电催化领域的应用也存在着挑战和机遇。

(1) 尽管软模板法和硬模板法在合成有序介孔炭材料上已经取得了长足的进展,但是通过软模板法合成的有序介孔炭材料在比表面积、功能化成分等方面还不是十分丰富。一些特殊结构的碳基介孔炭材料,比如单原子层石墨烯结构介孔材料还是十分巨大的挑战。

(2) 杂原子掺杂介孔炭材料在 ORR 的研究已经很深入,但在 OER、HER 方面的研究目前还比较缺乏。在催化活性方面,杂原子掺杂介孔炭材料在 OER、HER 的活性都不高;在机理研究方面,对活性中心的认识还不够深入。

(3) 利用高比表面积管状介孔炭材料制备双功能催化剂还是一个挑战。例如利用管状介孔炭材料(如 CMK-5)的内、外孔道分别负载两种不同的催化剂,让两种催化剂在同一反应中起到协同作用,以提高催化剂的催化性能将是一个解决途径。

(4) 目前人们对金属氧化物或者非氧化物与介孔炭的复合材料的研究集中在成分、晶粒尺寸、导电性、物质传输、比表面积等因素对催化性能的影响,但对金属氧化物或者非氧化物上的应力、孔道的曲率等因素的研究较少。从其他角度研究介孔炭复合材料,可能为材料性能提高提供新的思路。

(5) 介孔炭材料及其复合物在电催化有机合成上的应用,特别是生物质转化,是一个非常有前景和潜力的方向,目前的研究还比较少,值得更多的研究者去探索发掘。电催化能够将氧化和还原反应分隔在两个电极上,可以实现两边反应的产物互不干扰,方便对产物的调控。

(6) 单原子催化剂是一种高效的、高原子利用率的新型催化剂。将单原子催化剂负载在介孔炭材料表面,不仅能充分发挥单原子催化剂的性能,介孔孔道也能为单原子催化剂的高效催化提供高效的物质传输通道。

资料来源:梁振金,洪梓博,解明月,顾栋.介孔炭材料应用于电化学催化的研究进展.新型炭材料(中英文),2022,37(1):152-179. doi: 10.1016/S1872-5805(22)60575-4

产业

复旦大学赋权改革推动介孔材料产业化

2021 年 3 月，复旦大学制定了“赋予科技人员职务科技成果所有权或长期使用权试点实施方案”，由发明人团队申请专利技术的赋权，学校组织专家对该专利技术是否为重大科技成果进行判断。赋权改革不仅为科技成果的转化大大“松绑”，也激发了科研人员的创新活力。

2021 年 11 月，宝山复旦科创中心启用，中科院院士、复旦大学教授赵东元领衔的“复合分子筛”项目成为首批入驻项目之一。与之前不同的是，这一次是用所有权折价入股，估值 1750 万元，占股 35%。2021 年 12 月，赵东元团队用专利作价投资，与合作方成立的山东复元新材料科技有限公司完成注册，对方看中的正是介孔材料的高技术附加值。这是复旦大学赋权改革后的首个成功案例，学校将该专利的使用权赋予团队，未来将享有团队收益的 30%。

介孔材料在催化、日化、生物医药、环境保护、能源等领域具有重要应用价值，预估有千亿美元级的市场规模。赵东元在推动介孔材料产业化的路程上也在一直进行探索。2022 年，上海介孔谷新材料发展有限公司在宝山区成立，这是赵东元团队参与成立的第三家公司。这也是复旦大学赋权改革的成果。介孔谷公司是在复旦大学国家自然科学基金“功能介孔材料”基础科学中心原始创新科研成果的基础上，瞄准功能介孔材料在医药美妆、新能源、环境保护、电子材料等诸多领域，展开介孔功能材料产品和应用技术的研发、中试和销售。未来，介孔谷公司作为总部对外开展投资、业务布局等。

资料来源：黄海华. 复旦赋权改革助介孔材料走向产业化. (2023-1-28) [2023-5-20]
<https://news.fudan.edu.cn/2023/0128/c64a133794/page.htm>

我国首条万吨级“介孔纳米三氧化二铝”生产项目在内蒙古正式签约

2022 年 3 月 15 日，中氢能源科技发展（内蒙古）有限公司的 6 万吨介孔三氧化二铝及 4000 吨绿氢生产项目在内蒙古正式签约。该项目以电解铝为原料，



利用活性固体储氢材料技术生产氢气和介孔三氧化二铝。这是我国的首条万吨级“介孔纳米三氧化二铝”生产线，预计年产能达 6 万吨介孔三氧化二铝和 4000 万标方氢气。

中氢能源科技发展（内蒙古）有限公司成立于 2019 年 3 月，是一家专业从事新材料、氢能源开发及应用的高科技民营企业。为顺应世界发展趋势，开发利用可再生能源，加快构建清洁低碳、安全高效的现代能源体系，促进新材料和氢能源产业持续健康发展，中氢能源研发团队经过不懈努力、刻苦攻关，终于成功研制出“介孔纳米氧化铝”及“活性固体氢材料”的新技术。

资料来源：势银能链. 国内绿氢产业一季度最新进展. (2022-4-13) [2023-5-20]
<https://news.bjx.com.cn/html/20220413/1217318.shtml>

