

# 双金属 CuCo-MOFs 材料高效催化环烯烃与空气的环氧化反应

程 柔, 孙凡棋, 鲁新环, 郭昊天, 占俊辉, 黄 佳,  
严 姗, 周 丹, 夏清华

(湖北大学化学化工学院, 小分子原料药精准制造湖北省重点实验室,  
有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

**摘要** 双金属有机框架(MOFs)材料具备可修饰的骨架结构和多金属间的协同效应, 在催化领域展现出巨大的应用潜力. 本文选取具有相似电子结构和离子半径的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  作为金属中心, 构建了双金属 CuCo-MOFs 催化剂, 实现了环烯烃高效温和的空气环氧化反应, 且体系中无外加引发剂或助还原剂. 采用静态水热法制备的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$  催化剂经 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和氨气程序升温脱附测试( $\text{NH}_3$ -TPD)等表征手段证实其结构特性. 在优化条件下(以 1,4-二氧六环为溶剂,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 h, 空气作为氧化剂), 该催化剂对 3-甲基-1-环己烯的空气环氧化反应表现出优异的催化性能, 底物转化率高达 97.2%, 环氧产物选择性  $\geq 99\%$ . 同时, 该催化剂展现出良好的底物普适性, 对环辛烯和 4-乙烯基-1-环己烯的转化率分别达到 79.4% 和 80.3%, 相应环氧产物的选择性为 98.0% 和 74.3%. 经过 5 次循环使用后, 催化剂仍保持稳定的催化活性, 表明其具有良好的循环稳定性.

**关键词** 双金属 CuCo-MOFs; 环烯烃; 3-甲基-1-环己烯; 空气; 环氧化

中图分类号 O643.3 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250232

## Sustainable Epoxidation of Cycloalkenes Using Air Catalyzed by Bimetallic CuCo-MOFs

CHENG Rou, SUN Fanqi, LU Xinhuan\*, GUO Haotian, ZHAN Junhui,  
HUANG Jia, YAN Shan, ZHOU Dan, XIA Qinghua\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory for Precision Synthesis of Small Molecule Pharmaceuticals, Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract** Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) possess tunable skeletal structures and synergistic effects between multiple metals, demonstrating significant application potential in the field of catalysis. In this study,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ , which have similar electronic structures and ionic radii, were selected as metal centers to successfully construct a bimetallic CuCo-MOF catalyst, achieving efficient and mild air-mediated epoxidation of cycloalkenes without the addition of external initiators or co-reductants. The  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$  catalyst prepared *via*

收稿日期: 2025-08-21. 网络首发日期: 2025-09-26.

联系人简介: 鲁新环, 女, 博士, 教授, 主要从事多孔材料开发及有机催化方面的研究. E-mail: xinhuan003@aliyun.com

夏清华, 男, 博士, 教授, 主要从事多孔材料开发及有机催化方面的研究. E-mail: xiaqh518@aliyun.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22072038, 22272045)、药物合成与优化湖北省重点实验室开放基金(批准号: ZD202502)和小分子原料药精准制造湖北省重点实验室开放基金(批准号: HKLB2414)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22072038, 22272045), the Open Funding Project of Hubei Provincial Key Laboratory of Drug Synthesis and Optimization, China(No. ZD202502) and the Open Funding Project of Hubei Key Laboratory for Precision Synthesis of Small Molecule Pharmaceuticals, China(No. HKLB2414).

static hydrothermal method was characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and  $\text{NH}_3$ -temperature programmed desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD). Under optimized conditions (using 1,4-dioxane as the solvent,  $80^\circ\text{C}$ , 5 h, and air as the oxidant), the catalyst demonstrates excellent catalytic performance in the air-catalyzed epoxidation of 3-methyl-1-cyclohexene, achieving a substrate conversion rate of up to 97.2% and epoxide product selectivity  $\geq 99\%$ . Additionally, the catalyst demonstrates good substrate universality, achieving conversion rates of 79.4% and 80.3% for cyclooctene and 4-vinyl-1-cyclohexene, respectively, with corresponding epoxide product selectivities of 98.0% and 74.3%. After five cycles of use, the catalyst maintains stable catalytic activity, indicating excellent cyclic stability.

**Keywords** Bimetallic CuCo-MOFs; Cycloolefin; 3-Methyl-1-cyclohexene; Air; Epoxidation

环氧化合物在 高分子材料、药物合成、表面活性剂、香料和塑料等化工领域以及化学合成中具有广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>。其中,环己烯环氧产物十分活跃,以其为原料能合成一系列高附加值的化合物,如农药克螨特、树脂、医药品、聚碳酸酯及重要精细化学品等<sup>[6-8]</sup>。因此,环己烯及其衍生物的开发与应用具有重要的经济价值和社会意义。3-甲基-1-环己烯是合成甲基环己烷的关键中间体之一,也是芳香烃合成的重要前驱体<sup>[9-12]</sup>。然而,环己烯环氧化反应中存在两个高活性位点( $\text{C}=\text{C}$  双键和烯丙基位置),极易导致多种副产物生成<sup>[13,14]</sup>。传统氧化剂(如有机过氧酸或过氧化氢)存在成本高、环境污染、原子利用率低或水解副反应等问题<sup>[15,16]</sup>。相比之下,分子氧作为一种高活性氧物种,其原子效率最高可达 50%,是烯烃环氧化反应中最理想的氧化剂<sup>[17,18]</sup>。

近年来,双金属有机骨架材料(MOFs)因其双金属位点的协同效应和骨架可修饰性,优化了电子结构并增强了氧化还原能力<sup>[19,20]</sup>,在分子识别与传感、光活性材料和多相催化等多个方面均展现出比单金属 MOFs 更为卓越的性能<sup>[21-27]</sup>。尤其是在烯烃环氧化方向具有巨大的应用潜力,如,Wang 等<sup>[28]</sup>通过镧修饰与缺陷工程协同调控 MOF-74 中钴的微环境,成功制备出缺陷型  $\text{Co}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{-MOF-74-4eq}$  催化剂,在温和条件下,以  $\text{O}_2$  气为氧化剂,三甲基乙醛为助氧剂,实现环己烯转化率达 92.9%,1,2-环氧环己烷选择性达 93.9%。Liu 等<sup>[29]</sup>通过在 MOF-74 中引入 Cu(I) 位点,成功制备了双位点的 CuCo-MOF-74 催化剂,在  $95^\circ\text{C}$  下,以空气为氧化剂,反应 48 h 后苯乙烯转化率达 97.6%,环氧产物选择性为 87.6%。为了解决环烯烃化合物与空气的高效选择性环氧化,本文选取了具有相似电子结构和离子半径的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ ,将它们嵌入同一金属有机框架(MOF)中,采用静态水热合成法制备了双金属 CuCo-MOFs 材料,并将其应用于 3-甲基-1-环己烯及其它环烯烃的空气环氧化反应中,研究了以空气作为氧源,在不添加引发剂与共还原剂的条件下,以  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$  为催化剂,在温和条件下催化 3-甲基-1-环己烯的环氧化反应,以及该催化剂在其它环烯烃与空气环氧化反应中的催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三水合硝酸铜( $\geq 99.0\%$ )、四水合乙酸钴( $\geq 99.0\%$ )、六水合硝酸镧( $\geq 99.0\%$ )、五水合四氯化锡( $\geq 99.0\%$ )、3-甲基-1-环己烯( $\geq 93.0\%$ )、环己烯( $\geq 99.0\%$ )、环辛烯( $\geq 95.0\%$ )、1,3,5-均苯三甲酸( $\geq 98.0\%$ ),购自上海麦克林试剂有限公司;1,4-二氧六环( $\geq 99.5\%$ )、甲苯( $\geq 98.5\%$ )、甲醇( $\geq 99.0\%$ )、乙腈( $\geq 98.0\%$ )、*N,N*-二甲基乙酰胺( $\geq 98.5\%$ )、氢氟酸( $\geq 40.0\%$ )、苯乙烯( $\geq 98.5\%$ )、二水合乙酸锌(分析纯)、五水合硝酸铋(分析纯),购自上海国药集团化学试剂有限公司;4-乙烯基-1-环己烯( $\geq 97.0\%$ )、苯乙烯( $\geq 98.5\%$ )、氯化锆( $\geq 99.0\%$ )、环十二烯( $\geq 95.0\%$ ),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

GC9720 型气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司);101-1A 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);Bruker D8 型粉末 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司);Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜(FESEM,德国蔡司公司);Perkin-Elmer PHI ESCA 型 X 射线光电子能谱(XPS,美国赛默飞世尔公司);Chemstar TPX 型  $\text{NH}_3$  程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD,美国 Quantachrome 公司);Quantachrome

Autosorb iQ 型比表面积和孔径分析仪(BET, 美国康塔仪器公司).

## 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 以静态水热晶化法为例: 首先, 将0.072 g(0.3 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.478 g(3 mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.693 g(3.3 mmol) BTC和80 g去离子水加入到130 mL聚四氟乙烯内衬中, 在室温下搅拌并逐滴加入0.3 g(质量分数为40%)氢氟酸中, 搅拌4 h. 将内衬装入不锈钢反应釜中, 置于150 °C烘箱内静态晶化24 h. 结晶完成后待反应釜冷却, 通过减压抽滤及洗涤反应物, 收集合成的样品, 得到的固体催化剂在80 °C烘箱中干燥过夜. 干燥后, 用DMF和乙醇洗涤催化剂, 得到 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S-150-24催化剂. 通过改变不同合成方法[静态水热合成法(S)、转动水热合成法(R)、干胶转化法(D)]和合成条件[不同配体(BTC, PTA, 2,5-DHPTA)、Cu/Co金属摩尔比(0.02:1, 0.04:1, 0.1:1, 0.2:1, 0.5:1, 1:1, 1:0.5)、溶剂、晶化温度和晶化时间]合成一系列CuCo-MOFs催化剂. 同上述操作, 以0.1:1的摩尔比制备不同的双金属有机骨架材料, 助金属摩尔占比为0.1, 主金属Co的摩尔占比为1, 制备得 $\text{Sn}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S-150-24,  $\text{Zr}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S-150-24,  $\text{Zn}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S-150-24,  $\text{La}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S-150-24和 $\text{Bi}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S-150-24.

1.2.2 环氧化反应过程 在无引发剂和常压条件下, 将2 mmol 3-甲基-1-环己烯、20 mg催化剂和10 g 1,4-二氧六环加入到50 mL三颈烧瓶中, 通过空气泵将干燥的空气从三颈烧瓶两边瓶口分别以20 mL/min的流速鼓入瓶底, 将烧瓶置于80 °C水浴锅中搅拌5 h. 在反应完成后, 从烧瓶中取混合物进行离心分离. 使用气相色谱仪[火焰离子化检测器(FID)]对滤液进行了定量检测分析.

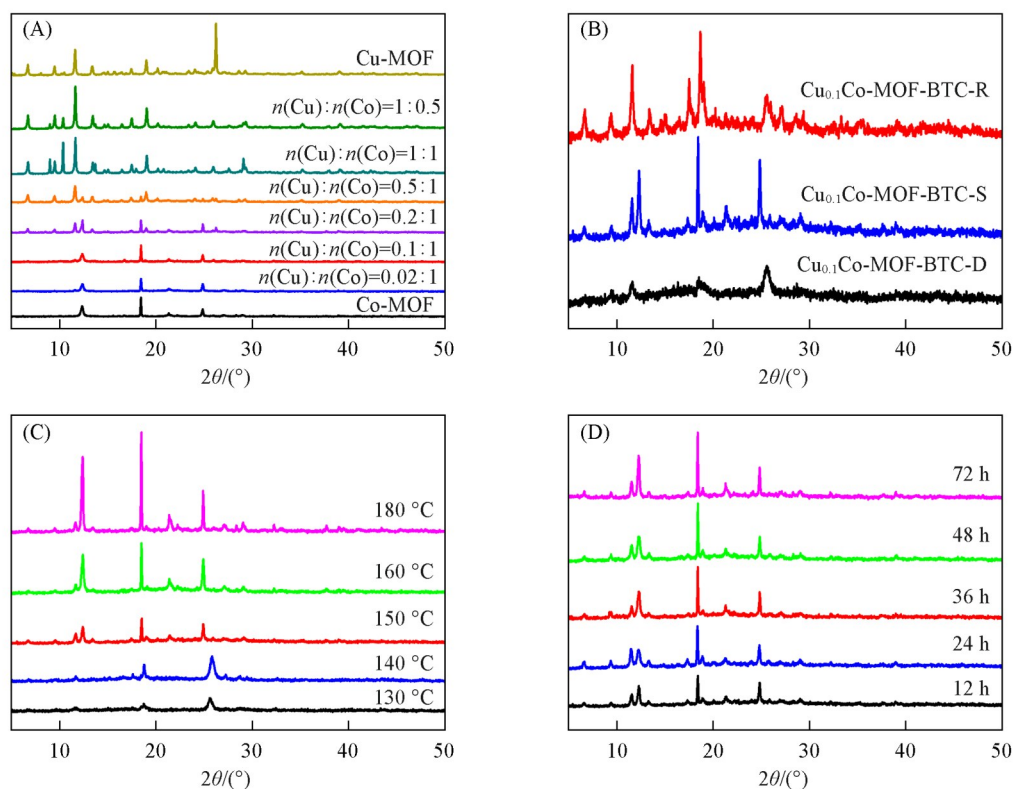
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

图1(A)示出了静态水热晶化法合成具有不同Cu/Co比例的MOF材料. 从XRD谱图可以看到, 两种单金属材料Co-MOF和Cu-MOF具有不同的特征衍射峰, 与文献[30]中报道的Co-MOF和Cu-MOF材料的XRD特征信号峰是一致的. 同时, 不同金属比例对CuCo-MOFs材料的晶体结构具有显著影响. 当Cu含量较少时, 双金属材料的晶体结构与单金属Co-MOF材料的晶体结构相似, 也具有Cu-MOF材料的特征衍射峰, 但其特征衍射峰强度较低. 这是由于Cu元素含量较少, 形成的Cu元素配位结构少. 随着Cu含量的增加, 整体的特征衍射峰逐渐增强, 说明材料的结晶度越来越高. 其中双金属材料中Cu-MOF对应的特征衍射峰强度也逐渐增强, 双金属材料的晶体结构更偏向于呈现单金属Cu-MOF材料的晶体结构. 如图1(B)所示, 比较了不同合成方式的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-X(X=S/R/D)材料的XRD谱图, 可以发现, 静态水热合成的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S与转动水热法合成的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-R材料的特征衍射峰相似, 表示这两种合成方式合成的材料具有相似的晶体结构. 而干胶转化法合成的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-D材料的特征衍射峰与前两者不同, 说明干胶转化法合成的材料晶体结构不同, 其特征衍射峰宽化, 可能是晶粒尺寸减小和无定形相含量增加所致.

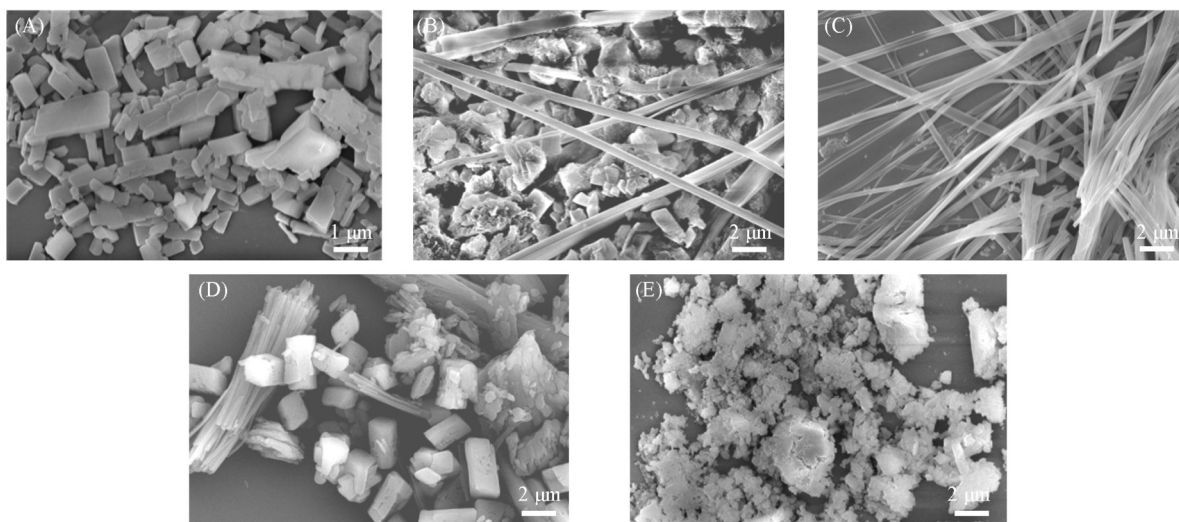
图1(C)对比了不同晶化温度下合成的双金属 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料的XRD谱图. 由图可见, 结晶温度较低时(140 °C时), 材料特征衍射峰主要呈现Co-MOF相关的特征衍射峰. 当结晶温度升高到150 °C时, 材料同时具有Cu-MOF和Co-MOF对应的特征衍射峰, 并且随着晶化温度继续升高, 材料的特征衍射峰强度显著增加. 这表明在 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料的制备过程中铜元素所需的结晶温度明显高于钴元素所需的结晶温度. 图1(D)为不同晶化时间下材料的XRD谱图. 可见, 随着晶化时间的延长,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料的特征衍射峰强度高且尖锐, 表明材料结晶度越来越高. 随着晶化时间的增加, 晶体生长逐渐趋于完全. 结晶时间对 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料结构具有显著影响.

图2展示了两种单金属MOFs和双金属 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF的FESEM照片. 如图2(A)所示, 单金属Co-MOF-BTC-S材料为明显的块状结构且表面光滑, 图2(C)所示的单金属Cu-MOF-BTC-S材料是细长的纤维状结构且分布均匀. 静态水热法合成的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S中包含铜和钴两种金属元素, 从图2(B)中可以清晰地观察到散布许多不规则的块状结构, 并且细长的条状结构相互交错、穿插分布,



**Fig. 1** XRD patterns of CuCo-MOFs catalysts

(A) Different Cu/Co molar ratios *via* static hydrothermal method; (B) different synthesis methods; (C) different crystallization temperature *via* static hydrothermal method; (D) different crystallisation time.



**Fig. 2** FESEM images of Co-MOF-BTC-S(A),  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$ (B), Cu-MOF-BTC-S(C), rotating hydrothermal method(D) and dry glue conversion method(E)

形成网状结构. 具备条状-块状复合结构的材料兼具 Co-MOF-BTC-S 与 Cu-MOF-BTC-S 的形貌特征, 并且表面较为粗糙. 图 2(D) 是转动水热法合成的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-R}$  材料, 该材料呈现出棒状和块状结构相互交织、堆积, 部分呈现出束状形貌. 图 2(E) 是干胶法制备的  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-D}$  材料, 呈现出疏松的团聚体结构, 且颗粒尺寸分布较宽, 表面粗糙. 由表征结果可知, 通过转动水热合成的材料与静态水热法合成的材料具有较为相似的晶体结构. 干胶转化法制备的双金属材料与水热法合成的材料存在明显差异, 且呈现非均质的块状结构.

图S1(见本文支持信息)展示了不同金属比例合成的双金属 CuCo-MOF-BTC-S 材料的 FESEM 照片. 图 S1(A) 所示, 当 Cu/Co 的摩尔比为 0.02:1 时, 合成的双金属  $\text{Cu}_{0.02}\text{Co-MOF-BTC-S}$  材料呈现出与 Co-MOF-BTC-S 形貌相似的块状结构堆积, 块状结构中分布着少量的条状结构, 这些条状结构可能是 Cu-MOF 的初步形貌. 随着 Cu/Co 摩尔比的增加, 由双金属  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$  材料的 FESEM 照片中明显可以观察到较为规整的条状-块状复合结构, 这可能是  $\text{Cu}^{2+}$  含量的增加, 对 Co-MOF 材料的结构产生牵引作用导致 Co-MOF 材料的块状结构更趋向于长条形[图 S1(B)]. 如图 S1(C) 所示, 当 Cu/Co 摩尔比为 0.5:1 时, 长条状结构消失, 材料呈现部分较为规则的短棒状和块状结构, 同时存在部分团聚现象. 如图 S1(D) 所示, 当 Cu 的含量继续增加, Cu/Co 摩尔比为 1:1 时, 材料出现明显的团聚体结构, 呈现大量紧密堆积的不规整的颗粒结构. 因此, 双金属 Cu/Co 比例的变化显著影响材料的形貌.

图 S2(A)~(C)(见本文支持信息)示出了不同晶化温度下合成  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$  材料的 FESEM 照片. 当晶化温度较低时, 材料结晶不完全, 如图 S2(A) 所示, 材料呈现许多的颗粒状物质和弯曲交错的片状结构, 并且表面粗糙. 随着结晶温度增加到 150 °C 时[图 S2(B)], 材料展现出条状-块状复合结构, 且细长的条状结构更为明显. 如图 S2(C) 所示, 当晶化温度较高时, 材料呈现明显的块状结构并交错分布着较大的片状结构, 其表面较为平整. 图 S2(D)~(F) 示出了不同晶化时间下合成的不同  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$  材料的 FESEM 照片. 当结晶时间为 12 h 时, 因时间较短, 材料未完全结晶, 呈现大小各异且无序分布的颗粒状和片状物质. 将结晶时间延长到 24 h, 双金属  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$  材料显示出相对规整的条状-块状复合结构. 当结晶时间为 48 h 时, 材料呈现出不规则的小块状上堆积更多片层的物质, 细长的条状结构交错分布, 粒径逐渐增大. 这与上述 XRD 分析结果相一致, 双金属  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$  材料在 150 °C 条件下, 经过 24 h 的晶化, 其晶体结构已完全形成.

为了探究不同材料的元素组成与价态, 对不同材料进行了 X 射线光电子能谱(XPS)表征(图 3). 如图 3(A) 所示, 双金属  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$  中含有 C, O, Co, Cu 等元素. 图 3(B) 为  $\text{C}_{1s}$  XPS 谱图, 表明单金属材料 and 双金属材料中的 C 元素有相似的峰位, 分别在 284.7 和 288.5 eV 处观察到 2 个特征信号

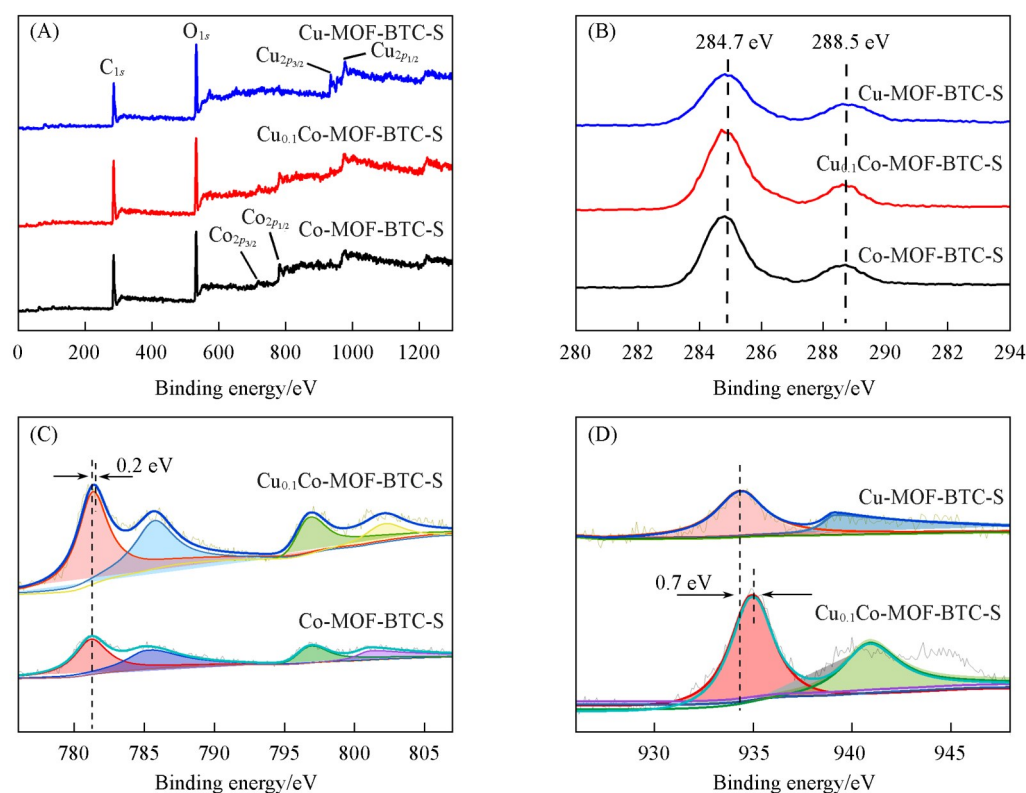


Fig. 3 XPS spectra of different materials

(A) Survey; (B)  $\text{C}_{1s}$ ; (C)  $\text{Co}_{2p}$ ; (D)  $\text{Cu}_{2p}$ .

峰. 从图3(C)和(D)可知, Co-MOF-BTC-S结合能为781.1 eV, 而 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S的 $\text{Co}_{2p}$ 结合能为780.9 eV, 降低了0.2 eV.  $\text{Cu}_{2p}$ 在Cu-MOF-BTC-S体系中的结合能为934.2 eV, 而 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S中 $\text{Cu}_{2p}$ 结合能为934.9 eV, 提高了0.7 eV. 这说明在CuCo-MOF材料中, Cu和Co之间存在相互作用, 即Cu会吸引Co的电子云向自身偏移, 从而增强Cu的电子密度和结合能, 降低Co的结合能. 这说明了双金属之间的相互作用增强了电子转移, 并且这种相互作用有助于金属活性位点在环氧反应中更容易解离空气中的氧.

合成材料的氮气吸附-脱附曲线如图S3(见本文支持信息)所示. 图S3(A)为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料的氮气吸附-脱附曲线, 由图可见, 该材料显示出IV型 $\text{N}_2$ 气的吸附等温线特征, 材料的比表面积为 $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ . 图S3(B)为MOFs材料的孔径分布图, 由图可见, 该材料的孔容为 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径为7.32 nm. 单金属Co-MOF-BTC-S和双金属 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S催化剂的热稳定性可参照图S4(见本文支持信息). 结果显示, Co-MOF-BTC-S和 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料在加热过程中由于去除物理吸附的水和其它杂质分子而导致的水的损失是造成初步减重(90~160 °C)的原因, 减重幅度大约为14.6%和21.3%. Co-MOF-BTC-S和 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S在<450 °C时稳定性均较好, 在450~650 °C之间, 单金属和双金属MOF材料的结构坍塌, Co-MOF-BTC-S材料失重约50.1%,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料失重约为48.4%.

图4(A)对比了不同双金属材料 $\text{NH}_3$ -TPD测试结果, 可以看到, 不同双金属材料在弱酸位点和中酸性位点对应的温度区间均表现出不同振幅的信号峰, 且结合测试结果可得到双金属材料的酸量由大到小的顺序为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co} > \text{Sn}_{0.1}\text{Co} > \text{Zr}_{0.1}\text{Co} > \text{Zn}_{0.1}\text{Co} > \text{La}_{0.1}\text{Co} > \text{Bi}_{0.1}\text{Co}$ . 图4(B)对比了不同Cu/Co摩尔比例材料的 $\text{NH}_3$ -TPD测试结果. 单金属Cu-MOF材料在中酸性位点酸含量为6.5 mmol/g, 而单金属Co-MOF材料在中酸性位点酸含量为1.3 mmol/g, 单金属Cu-MOF的酸量明显高于单金属Co-MOF, 在引入Cu元素后, 双金属材料的总酸量增加. 双金属CuCo-MOF-BTC-S材料随着Cu比例的增加, 信号峰位置由弱酸性位点逐渐偏向中酸性位点对应的温区. 同时计算得不同Cu/Co比例材料的酸性从大到小的顺序为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co} > \text{Cu}_{0.2}\text{Co} > \text{Cu}_{0.5}\text{Co} > \text{Cu}_{0.02}\text{Co}$ . 由于材料具有一定的酸度更有利于环氧化反应的进行, 因此使用 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}$ -MOF-BTC-S材料进行环氧化反应最为有利.

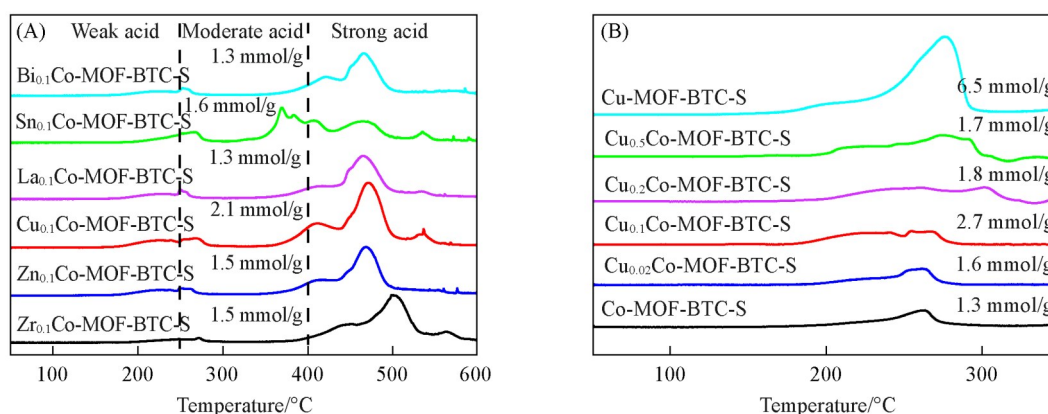


Fig. 4  $\text{NH}_3$ -TPD patterns of different bimetallic materials(A) and different Cu/Co molar ratios(B)

## 2.2 3-甲基-环己烯的选择性环氧化

从3-甲基-1-环己烯选择性环氧化的反应历程图(Scheme S1, 见本文支持信息)可以看出, 以空气作为环氧化反应的氧源时, 双金属CuCo-MOFs催化3-甲基-1-环己烯环氧化反应的主要产物为1, 2-环氧-3-甲基环己烷(MCH), 同时会有少量的4-甲基环己-2-烯酮(MCHO)生成. 表1列出了单金属MOF材料与不同摩尔比的CuCo-MOFs材料对3-甲基-1-环己烯环氧化的催化活性. 在相同的反应条件下, 使用单金属Cu-MOF-BTC-S-150-24催化3-甲基-1-环己烯空气环氧化时, 其催化活性较差, 3-甲基-1-环己烯环氧化转化率仅为12.7%, 环氧产物选择性也仅为18.8%. 单金属Co-MOF-BTC-S-150-24催化3-甲基-1-环己烯环氧化转化率为36.7%, 环氧产物选择性 $\geq 99\%$ . 值得注意的是, 在Co-MOF-BTC-S-150-24

Table 1 Epoxidation of 3-Methyl-1-cyclohexene over different materials\*

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)	
		Epoxide(MCH)	MCHO
Co-MOF-BTC-S-150-24	36.7	≥99	0
Cu <sub>0.02</sub> Co-MOF-BTC-S-150-24	76.1	≥99	0
Cu <sub>0.04</sub> Co-MOF-BTC-S-150-24	88.9	≥99	0
Cu <sub>0.1</sub> Co-MOF-BTC-S-150-24	97.2	≥99	0
Cu <sub>0.2</sub> Co-MOF-BTC-S-150-24	98.0	86.3	6.7
Cu <sub>0.5</sub> Co-MOF-BTC-S-150-24	98.6	84.7	8.2
Cu <sub>1</sub> Co-MOF-BTC-S-150-24	89.3	80.2	19.8
Cu <sub>1</sub> Co <sub>0.5</sub> -MOF-BTC-S-150-24	75.3	79.5	20.5
Cu-MOF-BTC-S-150-24	12.7	18.8	81.2
Co-MOF-BTC-S-150-24+	56.7	75.1	24.9
Cu-MOF-BTC-S-150-24-Mixed			

\* Reaction conditions: 10 g 1,4-dioxane, 2 mmol 3-methyl-1-cyclohexene, 20 mg catalyst, 80 °C, 5 h, 20 mL/min×2 air.

中引入 Cu 位点后, 双金属催化剂催化 3-甲基-1-环己烯环氧化反应的转化率显著提升. 以 Cu<sub>0.02</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 为催化剂时, 3-甲基-1-环己烯的转化率迅速增加为 76.1%, 以 Cu<sub>0.04</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 为催化剂时, 转化率进一步增加到 88.9%, Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 为催化剂时, 转化率提升至 97.2%. 然而, 当 Cu 的含量进一步增加时, 3-甲基-1-环己烯转化率无明显提升, 但环氧选择性下降, 如 Cu<sub>0.2</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 和 Cu<sub>0.5</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 为催化剂时, 转化率分别为 98.0% 和 98.6%, 环氧产物选择性分别降低至 86.3% 和 84.7%. 当继续增加 Cu 的含量, 3-甲基-1-环己烯转化率发生明显下降, 环氧产物选择性也进一步降低. 当以 0.1:1 的比例对单金属 Cu-MOF-BTC-S-150-24 和 Co-MOF-BTC-S-150-24 进行物理混合, 并用于催化 3-甲基-1-环己烯的环氧化反应中时, 其转化率仅为 56.7%, 环氧产物选择性为 75.1%. 研究结果表明, 在常压及空气气氛条件下, 相较于单金属或单金属物理混合体系, 双金属催化剂展现出显著的协同效应, 能够显著提升 3-甲基-1-环己烯的转化效率与产物选择性. 结合图 4 的 X 射线光电子能谱(XPS)表征结果可知, 在双金属 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 材料中, Co 元素在环氧化反应中主要发挥解离分子氧的作用, Cu 元素的引入使双金属材料中 Cu 和 Co 元素的结合能均发生改变, 这有利于提升金属位点的活性以及分子氧的解离效率. 在特定的 Cu/Co 比例下, 这种双金属间的协同作用能够促使 3-甲基-1-环己烯环氧化反应高效开展. 表 S1 (见本文支持信息) 中比较了本工作和相关研究文献的反应数据结果. 从表中可以明显看出, 与文献结果相比, 本文制备的双金属 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 催化剂不仅在 3-甲基-1-环己烯的空气环氧化方面, 在其它烯烃的空气环氧化方面性能均比较优异.

图 5(A)对比了不同催化剂对 3-甲基-1-环己烯环氧化反应的影响. 以 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 为催化剂时, 3-甲基-1-环己烯的转化率高达 97.2%, 环氧产物选择性≥99%. 当以 Zn<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S 为催化剂时, 其催化剂活性较好, 可使 3-甲基-1-环己烯转化率达 76.2%. 以 La<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24, Zr<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24, Sn<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 和 Bi<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24 为催化剂时, 3-甲基-1-环己烯的转化率未呈现较好的催化效果, 转化率分别仅为 52.3%, 55.3%, 52.6% 和 41.0%. 图 5(B)探究了不同合成方法下合成的 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-X(X=S/R/D)材料对 3-甲基-1-环己烯环氧化反应的影响. 由图可知, 采用静态水热法合成的 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S 展现出最优的催化活性, 3-甲基-1-环己烯转化率达 97.2%, 环氧产物选择性≥99%. 动态水热法合成的 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-R 和干胶转化法合成的 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-D 的催化活性均低于静态水热晶化合成的材料, 3-甲基-1-环己烯转化率分别为 79.9% 和 81.7%. 图 5(C)和(D)呈现了在不同合成温度和不同合成时间下合成的 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S 材料对底物环氧化反应的结果. 当晶化温度为 130 和 140 °C 时, 3-甲基-1-环己烯的转化率仅为 11.0% 和 16.4%. 当晶化温度提升至 150 °C 时, 所合成的 Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S 材料的催化活性达到峰值, 3-甲基-1-环己烯的转化率高达 97.2%. 继续升高晶化温度至 180 °C 时, 合成的催化剂活性急剧下降,

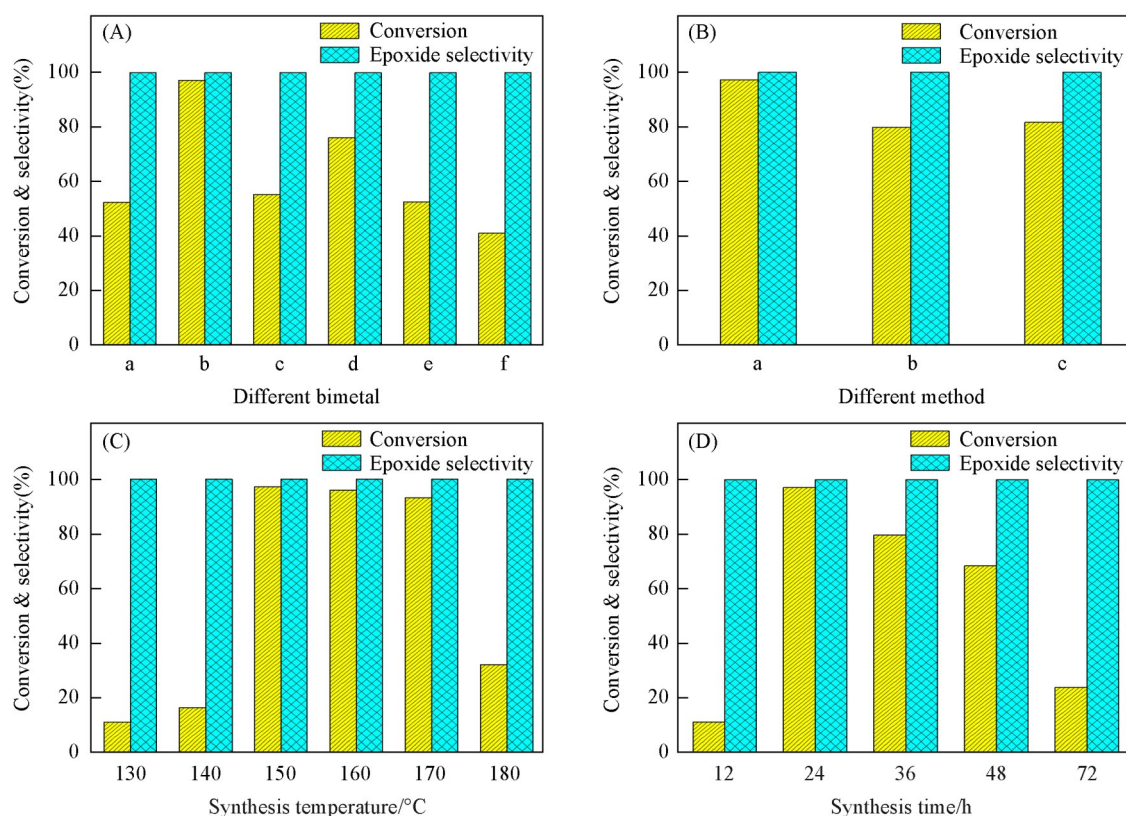


Fig. 5 Effect of different catalysts on the epoxidation of 3-methyl-1-cyclohexene

(A) a.  $\text{La}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$ ; b.  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$ ; c.  $\text{Zr}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$ ; d.  $\text{Zn}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$ ; e.  $\text{Sn}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$ ; f.  $\text{Bi}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S-150-24}$ ; (B) a.  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$ ; b.  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-R}$ ; c.  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-D}$ ; (C) synthesis temperature; (D) synthesis time. Reaction conditions: 10 g 1,4-dioxane, 2 mmol 3-methyl-1-cyclohexene, 20 mg catalyst, 80 °C, 5 h, 20 mL/min $\times$ 2 air.

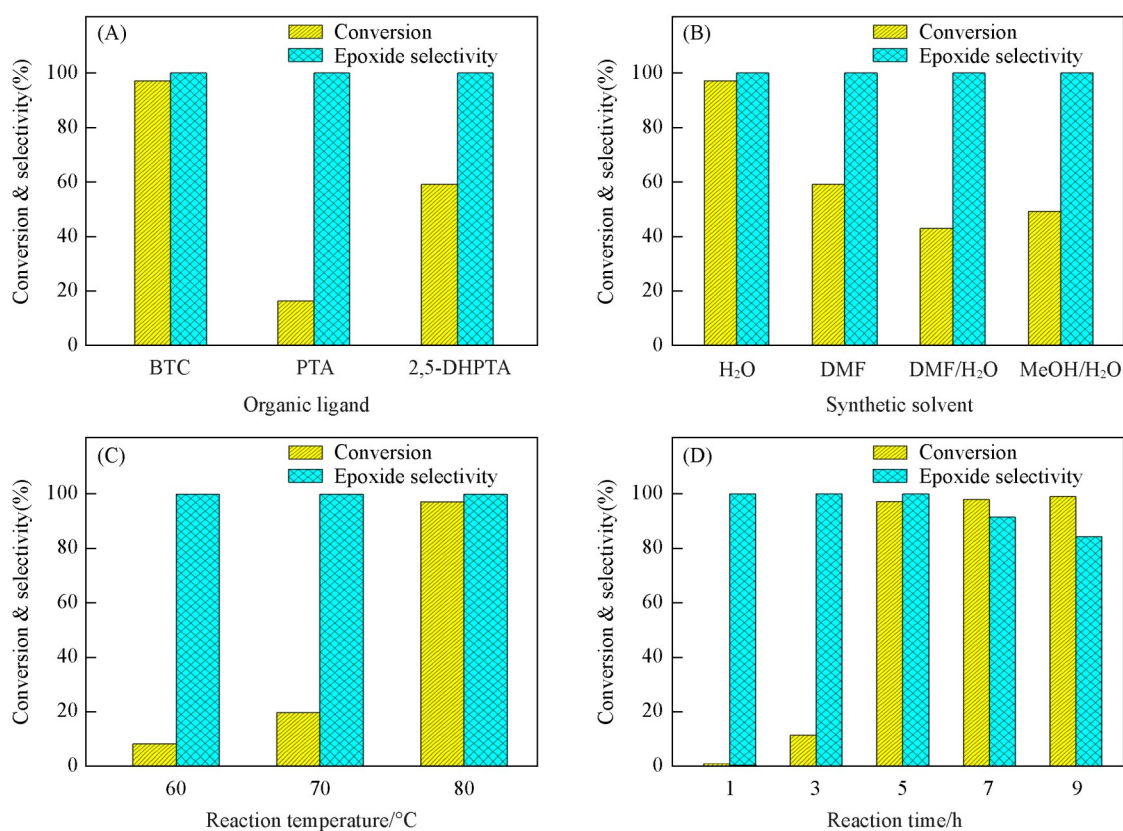
3-甲基-1-环己烯的转化率降低至32.1%。

当催化剂的晶化时间仅为12 h时, 3-甲基-1-环己烯的转化率仅为11.0%。当结晶时间延长至24 h时, 材料的催化活性表现最为突出, 可实现高达97.2%的转化率。但当结晶时间延长到36和48 h时, 转化率分别降低至79.7%和68.3%。综合XRD与SEM分析结果可知, 在较低的合成温度或较短的合成时间条件下, 材料结晶过程不完全, 结晶度较低, 这致使活性位点不足, 进而催化效果不佳。随着合成温度的升高或合成时间的进一步延长, 材料的结晶度得以提升, 其形貌更趋规整, 这意味着晶体结构的有序性增强, 原子排列更规整, 氧空位会显著减少, 从而导致催化剂的活性降低。

图6(A)对比了不同配体合成的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF}$ 在3-甲基-1-环己烯环氧化反应中的催化活性。以对苯二甲酸(PTA)作为有机配体时,  $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-PTA}$ 催化剂仅使3-甲基-1-环己烯转化16.4%。以2,5-二羧基对苯二甲酸(2,5-DHPTA)作为有机配体合成的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-2,5-DHPTA}$ 材料, 可催化59.2%的3-甲基-1-环己烯转化。采用1,3,5-均苯三甲酸(BTC)作为有机配体合成 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC}$ 催化剂, 催化3-甲基-1-环己烯环氧化的转化率高达97.2%, 且环氧产物选择性 $\geq$ 99%。

图6(B)探究了不同溶剂合成的 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$ 在3-甲基-1-环己烯环氧化反应中的催化性能。当使用DMF作为合成溶剂来制备 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co-MOF-BTC-S}$ 时, 3-甲基-1-环己烯的转化率为59.2%。使用混合溶剂时, 材料的催化性能显著下降, 以DMF和 $\text{H}_2\text{O}$ 为合成溶剂时, 3-甲基-1-环己烯的转化率仅为43.1%。以甲醇和 $\text{H}_2\text{O}$ 为合成溶剂时, 其转化率仅为49.3%。而以 $\text{H}_2\text{O}$ 为合成溶剂时, 3-甲基-1-环己烯的转化率最高(97.2%), 这是因为在有机配体空间位阻过大或配位点不足的情况下, 水分子能有效参与配位, 使金属离子的配位达到饱和状态。

图6(C)探究了不同反应温度对3-甲基-1-环己烯的空气环氧化反应的影响。由结果可知, 反应进行



**Fig. 6 Effect of different CuCo-MOF materials and reaction conditions on the epoxidation of 3-methyl-1-cyclohexene**

(A) Organic ligand; (B) synthesis solvent; (C) reaction temperature; (D) reaction time. Reaction conditions: 10 g 1,4-dioxane, 2 mmol 3-methyl-1-cyclohexene, 20 mg catalyst, 80 °C, 5 h, 20 mL/min×2 air.

5 h时,在60 °C条件下,3-甲基-1-环己烯的转化率仅为8.4%。当反应温度升高到70 °C时,其转化率为19.8%,在温度升至80 °C时,3-甲基-1-环己烯的转化率显著提高,达到97.2%。因此选择80 °C为最佳反应温度。

图6(D)探究了不同反应时间对3-甲基-1-环己烯的空气环氧化反应的影响。当反应时间为1 h时,3-甲基-1-环己烯基本不发生转化,增加反应时间至3 h时,转化率为11.3%。延长反应时间至5 h时,3-甲基-1-环己烯的转化率达到最高值(97.2%),环氧产物的选择性≥99%。值得注意的是,继续延长反应时间至9 h,底物转化率进一步提高至99.0%,但环氧产物的选择性却下降至84.3%,表明过长的反应时间会增加副反应的发生。

图S5(A)(见本文支持信息)为不同催化剂用量对3-甲基-1-环己烯的空气环氧化反应的影响。催化剂用量为10 mg时,3-甲基-1-环己烯的转化率为92.1%。催化剂用量增加到15 mg时,转化率略有提升,达到94.2%。催化剂用量进一步增加到20 mg时,转化率升高至97.2%,环氧产物的选择性≥99.0%。而催化剂用量增至25 mg时,转化率和选择性略有下降,分别为96.9%和95.3%。这表明适宜的催化剂用量可使反应效果达到最佳,而催化剂用量过多时,在有限的反应容器内难以实现充分分散,导致催化剂与空气的有效接触面积减小,催化效率也随之下降。图S5(B)探究了不同底物量3-甲基-1-环己烯的空气环氧化反应结果。底物量为1 mmol时,转化率和环氧产物的选择性均超过99.0%。底物量为2 mmol时,其转化率达到97.2%,且环氧产物选择性≥99%。然而当底物添加量增加至3和4 mmol时,转化率分别降至74.0%和33.9%。随着底物量增加,3-甲基-1-环己烯的转化率呈现下降趋势。图S5(C)对比了不同反应溶剂对3-甲基-1-环己烯空气环氧化反应的影响。当反应溶剂为1,4-二氧六环时,3-甲基-1-环己烯的转化率和产物选择性达到最佳,分别为97.2%和≥99%。通过对

比其它不同反应溶剂对3-甲基-1-环己烯环氧化反应的影响可得底物转化率的变化规律为1,4-二氧六环 > DMF > 乙腈 > 甲苯 > DMA. 图S5(D)示出了空气流速对Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24催化3-甲基-1-环己烯环氧化反应的影响. 结果表明, 采用双颈烧瓶且一侧通入空气的情况下, 当空气流速较低时(10 mL/min), 3-甲基-1-环己烯的转化率较低, 仅为5.5%. 随着空气流速的增大, 3-甲基-1-环己烯的转化率随之上升. 当空气流速达到20 mL/min时, 3-甲基-1-环己烯的转化率为52.2%. 当空气流速进一步增加至30 mL/min时, 3-甲基-1-环己烯的转化率升至98.1%, 然而环氧产物的选择性降低, 仅为75.9%. 采用三颈烧瓶且两侧均通入空气的条件下, 在空气流速为10 mL/min×2时, 3-甲基-1-环己烯的转化率为8.3%. 在此基础上, 若继续增大空气流速至20 mL/min×2, 3-甲基-1-环己烯的转化率大幅提升至97.2%, 且环氧产物的选择性≥99%.

图7示出了最佳催化剂(Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24)对其它环烯烃环氧化反应的影响. 在80 °C, 空气流速为20 mL/min×2时, 3-甲基-1-环己烯转化率高达97.2%, 环氧产物选择性≥99%. 环己烯转化率为86.8%, 但环氧产物选择性较差, 仅为17.3%. 环辛烯转化率为79.4%, 环氧产物的选择性为98.0%. 环十二烯转化率为53.6%, 环氧产物的选择性为60.1%, 4-乙烯基环己烯转化率为80.3%, 环氧产物选择性为74.3%. 在相同的反应条件下, 苯乙烯转化率为83.8%, 环氧产物选择性为76.9%.

图S6(见本文支持信息)为Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24催化剂的循环稳定测试结果. 从图S6(A)的3-甲基-1-环己烯的空气环氧化反应结果可以看出, 催化剂在重复使用5次后依然保持较高的催化活性. 图S6(B)对比了循环前后材料的XRD谱图, 在反应循环5次后, 材料的晶体衍射峰的强度有部分降低, 但Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24依然保持了较好的催化活性. 结合文献[27]对3-甲基-1-环己烯环氧化机理进行探讨(Scheme S2, 见本文支持信息): (1) 金属-氧源活化阶段: 1,4-二氧六环具有良好的溶解与运输分子氧的作用, 金属活性中心(Co<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>)先与氧源结合形成过氧配合物, 通过金属的电子效应使O—O键极化, 末端O原子成为亲电中心, 为后续的氧转移作准备; (2) 烯烃配位活化形成过渡态与氧转移阶段: 3-甲基-1-环己烯的C1=C2双键通过π电子云与金属中心配位, 电子云向金属转移导致双键活化, 同时C3位甲基的给电子效应增强双键电子云密度, 进一步稳定配位复合物, 避免双键断裂. 极化的过氧O原子亲电攻击活化后的双键, 形成“金属—O—C1—C2—O”五元环过渡态, 该结构可减少空间位阻, 确保O原子定向转移至C1—C2之间, 同时O—O键逐步断裂, 为环氧环形成提供动力; (3) 产物生成与催化剂再生阶段: O—O键完全断裂后, C1—C2与O形成稳定的三元环氧环(3-甲基-1,2-环氧环己烷), 产物脱离金属中心, 金属恢复初始氧化态, 实现催化剂循环.

### 3 结 论

采取静态水热法制备了一系列CuCo-MOFs材料, 并优化了其合成条件和反应参数, 最终实现了高效的环烯烃与空气的环氧化反应. 利用XRD, FESEM和XPS等手段对材料进行了表征, 其中, Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24具有良好的结晶度和条状-块状复合的形貌特征, 且Cu和Co之间存在相互作用, 增强了电子转移, 有利于金属活性位点在环氧反应中解离和活化空气中的氧. NH<sub>3</sub>-TPD表征结果显示, 双金属Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF具有一定的酸性, 且强于其它双金属有机框架材料, 这有利于Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF催化环烯烃高效空气环氧化. Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24催化剂在3-甲基-1-环己烯的环氧化反应

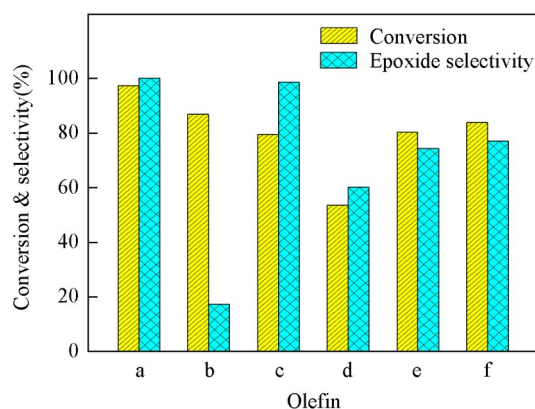


Fig. 7 Epoxidation of other olefins over Cu<sub>0.1</sub>Co-MOF-BTC-S-150-24

a. 3-Methyl-cyclohexene; b. cyclohexene; c. cyclooctene; d. cyclododecene; e. 4-vinylcyclohexene; f. styrene. Reaction conditions: 10 g 1,4-dioxane, 2 mmol olefin, 20 mg catalyst, 80 °C, 5 h, 20 mL/min×2 air.

中表现优异的催化活性(转化率97.2%, 环氧产物选择性≥99%), 同时在其它环烯烃底物中也展现了良好的催化性能和底物适应性. 此外, 循环稳定测试结果表明该催化剂的稳定性较好.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250232>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhang P., Wang T., Gong J. L., *CCS Chemistry*, **2023**, 5(5), 1028—1042
- [ 2 ] Lu X. H., Tao P. P., Huang F. F., Zhang X. G., Lin Z. C., Pan H. J., Zhang H. F., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(3), 528—535(鲁新环, 陶佩佩, 黄锋锋, 张香归, 林志成, 潘海军, 张海福, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2019**, 40(3), 528—535)
- [ 3 ] Yang G. W., Xie R., Zhang Y. Y., Xu C. K., Wu G. P., *Chem. Rev.*, **2024**, 124(21), 12305—12380
- [ 4 ] Liu J. Y., Ji X. Y., Wang L. X., Jian P. M., Liu B., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 637, 157935
- [ 5 ] Wilbers D., Brehm J., Lewis R. J., Marwijk J. V., Davies T. E., Morgan D. J., Opperman D. J., Smit M. S., Alcalde M., Kotsiopoulos A., *Green Chem.*, **2021**, 23(11), 4170—4180
- [ 6 ] Buker J., Huang X., Bitzer J., Kleist W., Muhler M., Peng B., *ACS Catal.*, **2021**, 11(13), 7863—7875
- [ 7 ] Cao H., Zhu B., Yang Y., Xu L., Yu L., Xu Q., *Chin. J. Catal.*, **2018**, 39(5), 899—907
- [ 8 ] Yoon T. U., Ahn S., Kim A. R., Notestein J. M., Farha O. K., Bae Y. S., *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10(14), 4580—4585
- [ 9 ] Tian Z., Zhu S., Li J., Yan Y., *Fuel*, **2020**, 271, 117591
- [ 10 ] Choi K., Hong S. H., *Chem*, **2023**, 9(9), 2637—2654
- [ 11 ] Su R., Cao W., Ma G., Li W., Li Z., Liu Y., Chen L., Chen Z., Li X., Cui P., *Front Pharmacol.*, **2024**, 14, 1326245
- [ 12 ] Luo H., Yin Y., Wang Y., Li Q., Tang A., Liu Y., *Int. J. Adh.*, **2022**, 114, 103026
- [ 13 ] Soares J. C. S., Gonçalves A. H. A., Zotin F. M. Z., de Araújo L. R. R., *Catal Today*, **2021**, 381, 143—153
- [ 14 ] Denekamp I. M., Antens M., Slot T. K., Rothenberg G., *ChemCatChem*, **2018**, 10(5), 1035—1041
- [ 15 ] Xu B., Deng M., Lin K., Wang Y., Lu X., Ma R., Fu Y., Zhu W., *J. Catal.*, **2024**, 429, 115256
- [ 16 ] Szczyglewska P., Feliczyk-Guzik A., Chałupniczak S., Nowak I., *Materials*, **2023**, 16(15), 5383
- [ 17 ] Zhong W., Liu M., Dai J., Yang J., Mao L., Yin D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 225, 180—196
- [ 18 ] Zhang W., Lu X. H., Dong Y. H., Guo H. T., Yan S., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(4), 20240555(张望, 鲁新环, 董妍红, 郭昊天, 严姗, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2025**, 46(4), 20240555)
- [ 19 ] Ji G., Zhao L., Wang Y., Tang Y., He C., Liu S., Duan C., *ACS Catal.*, **2022**, 12(13), 7821—7832
- [ 20 ] Guo H. T., Lu X. H., Sun F. Q., Tao Y. Y., Duan J. G., Zhang W., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(12), 20230408(郭昊天, 鲁新环, 孙凡棋, 陶艺元, 段金贵, 张望, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2023**, 44(12), 20230408)
- [ 21 ] Syed Z. H., Sha F., Zhang X., Kaphan D. M., Delferro M., Farha O. K., *ACS Catal.*, **2020**, 10(19), 11556—11566
- [ 22 ] Jiao L., Wang Y., Jiang H. L., Xu Q., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(37), 1703663
- [ 23 ] Kumari A., Kaushal S., Singh P. P., *Mater. Today Energy*, **2021**, 20, 100667
- [ 24 ] Dong Y. H., Lu X. H., Yang L., Sun F. Q., Duan J. G., Guo H. T., Zhang Q. J., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(11), 20220458(董妍红, 鲁新环, 杨璐, 孙凡棋, 段金贵, 郭昊天, 张钦峻, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2022**, 43(11), 20220458)
- [ 25 ] Li T., Lu X. H., Li X. X., Cheng R., Guo H. T., Zhan J. H., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(12), 20240367(李婷, 鲁新环, 李茜茜, 程柔, 郭昊天, 占俊辉, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2024**, 45(12), 20240367)
- [ 26 ] Liu H., Liu W., Xue G., Tan T., Yang C., An P., Chen W., Zhao W., Fan T., Cui C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(20), 11085—11096
- [ 27 ] Sun F. Q., Guo H. T., Zhang W., Li T., Lu X. H., Zhao L., Zhou D., Xia Q. H., *Mol. Catal.*, **2024**, 557, 113958
- [ 28 ] Wang C., Xi Z. S., Ban T., Liu Z. Y., Luo Y. B., Gao H. Y., Ge W., Shu X. T., *J. Mater. Chem. A*, **2025**, 13(20), 14655—14671
- [ 29 ] Liu H. L., Liu W., Xue G. X., Tan T., Yang C. Y., An P. F., Chen W. X., Fan T., Cui C. Q., Tang Z. Y., Li G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(20), 11085—11096
- [ 30 ] Shaheen M., Iqbal M. Z., Khan M. W., Siddique S., Aftab S., Wabaidur S. M., *Energ Fuel*, **2023**, 37(5), 4000—4009

(Ed.: F, K, S)