

蛭石/MOF复合材料的制备及性能研究

王 朋^{1,2*}, 王子妍¹, 张开封²

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083;
2. 河南洁源新型建筑材料有限公司, 河南 郑州 450199)

摘要: 利用热膨胀法先对蛭石进行膨胀, 而后利用离子交换法、高速搅拌法对蛭石片层进行剥离, 并对其进行碱刻蚀。同时制备出 Ce-MOF-808, 利用溶剂热法合成了蛭石/MOF 复合材料。利用 FT-IR、TG、SEM、XRD 等对原矿蛭石、膨胀蛭石、少层蛭石和蛭石/MOF 复合材料进行表征。同时以蛭石/MOF 复合材料为催化剂对模拟油脱硫的催化性能进行测试, 通过控制变量法探究酸的用量、催化剂质量、氧化剂用量、反应时间、反应温度等对脱硫效果的影响。结果表明, 得到的最佳催化反应条件: 催化剂质量为 70 mg、H₂O₂ 用量为 80 μL、丙酮-盐酸用量为 50 μL、油浴加热温度为 60℃, 此条件下循环实验 3 次后, 蛭石/MOF 复合材料仍具备良好的催化性能。

关键词: 少层蛭石; Ce-MOF; 催化氧化脱硫; 蛭石/MOF 复合材料; 循环测试

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0201-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.034

Preparation and properties study of vermiculite/MOF composites

WANG Peng^{1,2*}, WANG Zi-yan¹, ZHANG Kai-feng²

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Henan Jieyuan New Building Materials Co., Ltd., Zhengzhou 450199, China)

Abstract: Vermiculite is expanded via thermal expansion method, and then stripped in flakes by means of ion exchange method and high-speed stirring method. Alkaline etching is performed on vermiculite flakes. Meanwhile, Ce-MOF-808 is prepared, and vermiculite/MOF composite is synthesized through solvothermal method. Crude vermiculite, expanded vermiculite, vermiculite with less layers, Ce-MOF-808 and vermiculite/MOF composites are all characterized by means of FT-IR, TG, SEM and XRD. The catalytic performance of vermiculite/MOF composite for desulfurization of simulated oil is tested, and the impacts of the dosages of acid, catalyst and oxidant, reaction time and reaction temperature on the desulfurization efficiency are investigated. The optimal catalytic reaction conditions are obtained as follows: the dosage of vermiculite/MOF composites is 70 mg, H₂O₂ dosage is 80 μl, the dosage of acetone-hydrochloric acid is 50 μL, and oil bath heating to 60℃. After three cycles under these conditions, vermiculite/MOF composites still remain good catalytic properties.

Key words: vermiculite with less layers; Ce-MOF; catalytic oxidative desulfurization; vermiculite/MOF composites; loop testing

随着经济的发展, 汽油消耗量快速增加, 其燃烧产生的硫化物污染受到高度重视。相关环保标准对硫质量分数的要求逐渐严格, 然而汽油脱硫技术均存在不同缺陷, 因此开发一种新型的脱硫技术显得尤为重要^[1-2]。

金属有机骨架材料(MOF)比表面积大, 不饱和金属位点作为路易斯酸性位点具有较高的活性, 因此可以用作催化中心^[3-5]。然而 MOFs 存在价格高、机械强度弱、耐高温性能差、耐高湿性能差等缺点。蛭石作为一种非金属矿物受热后会逐渐膨胀, 其体积最大可以膨胀 30 倍, 即转变为膨胀蛭石。膨胀蛭石的比表面积大、吸附性能好, 其交换层间由微弱的范德华力构建, 且存在 Al 原子对 Si 原子的类质同象置换, 并带负电, 易与其他阳离子交换, 因此是一种优异的载体材料^[6-9]。

Chmielarz 等^[10]通过蛭石和蒙脱土来制备结构

前驱体, 在此前驱体上沉积过渡金属氧化物, 制备降解 NO_x 的催化剂, 研究表明, 此复合材料的稳定性、选择性和活性良好。Shakirullah 等^[11]研究了各类无机黏土应用于吸附脱硫, 发现蛭石可以有效应用于含硫化合物的吸附。

利用蛭石的层状结构、高比表面积、吸附性、阳离子交换性, 以及 MOFs 材料的便于设计组装性、催化性能, 有望制备出复合功能材料, 以便在微观上调整 MOFs 的结构和形态, 使其具有良好加工性和操作性, 进而弥补 MOFs 材料在工业上难以大规模应用的难题^[12-15]。

笔者通过剥离膨胀蛭石制备了少层蛭石^[16], 并进一步合成了蛭石/MOF 复合材料, 利用多种手段对其进行表征; 通过控制变量法探究蛭石/MOF 复合材料在不同条件下对模拟油的催化效率; 在最佳催化反应条件下, 对蛭石/MOF 复合材料的催化性

能进行循环测试,以探索其重复使用效果。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

丙酮(分析纯)、均苯三甲酸(分析纯)、硝酸铈(IV)铵(99%)、乙腈($\geq 99\%$)、 NaCO_3 (分析纯)、 LiCl (99%)、正庚烷($\geq 99\%$)、 NaNO_3 (分析纯),阿拉丁生产; N,N -二甲基甲酰胺(DMF, $\geq 99.5\%$)、无水乙醇(分析纯),北京通广精细化工有限公司生产; NaCl (分析纯)、浓盐酸(12 mol/L,分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;过氧化氢(30%),上海沃凯生物科技技术有限公司生产;二苯并噻吩(DBT,分析纯)、十二烷(99%)、硝酸铈(IV)铵(99.5%),Alfa Aesar 生产。

1.2 仪器

5975C 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent technologies 公司生产;GL-20G-11 型离心机,上海安亭科学仪器厂生产;KQ-500DB 型数控超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;STA 449F3 型热重分析仪,德国 NETZSCH 集团生产;Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 仪器公司生产;SU 8010 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司生产;M21X 型 X 射线多晶衍射分析仪(XRD),日本玛珂科学仪器公司生产。

2 实验方法

2.1 蛭石/MOF 复合材料的制备

2.1.1 膨胀蛭石的制备

取 5 g 原矿蛭石,用去离子水洗净、干燥,平铺在坩埚中。将马弗炉以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 750°C 时,将盛有蛭石的坩埚放入马弗炉。持续升温至 $1\ 000^\circ\text{C}$,停留 10 min,然后以同样速率降至室温。最后将膨胀好的蛭石转移至洁净的离心管中保存备用^[17-18]。

2.1.2 膨胀蛭石的剥离

取 150 mL 去离子水和 60 g NaCl 放入烧瓶中,搅拌均匀,然后加入 3 g 膨胀蛭石粉末。将烧瓶放入油浴锅中,油浴温度为 110°C ,反应 48 h 后自然降至室温。将烧瓶内的样品离心,并用去离子水洗涤 8 遍。

取离心洗涤好的蛭石样品,150 mL 去离子水和 13 g LiCl 倒入干净的烧瓶中,按照上述步骤再次进行油浴反应、离心和洗涤。

洗涤后的蛭石溶液在转速 $7\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 的超声

粉碎机中处理 4 h,然后抽滤和洗涤。最后将抽滤完的蛭石样品转移至干燥的离心管,并放入真空冷冻干燥箱中进行干燥,干燥后取下离心管,保存备用。

2.1.3 蛭石的碱刻蚀

取 0.15 g NaCO_3 、2.5 g NaNO_3 与 0.5 g 剥离后的蛭石样品,依次倒入干燥的研钵中充分研磨。将研磨好的粉末均匀铺平于坩埚中,放入马弗炉,在 350°C 条件下煅烧 2 h,后自然冷却至室温。

用去离子水溶解煅烧过的样品,搅拌均匀后抽滤。将抽滤好的样品移至干燥离心管中,放入真空冷冻干燥箱进行干燥,即得碱刻蚀后的膨胀蛭石。

2.1.4 蛭石/MOF 复合材料的制备

称取 1.17 g 的硝酸铈(IV)铵和 4 mL 去离子水配制成 A 溶液;取 150 mg 均苯三甲酸、500 mg 刻蚀好的蛭石、12 mL N,N -二甲基甲酰胺配制成 B 溶液。

将 A 溶液与 B 溶液在烧瓶中混合均匀,并放入油浴锅中,在 100°C 条件下油浴反应 15 min。将反应后的样品移至离心管中,转速 $5\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 条件下离心。最后用 DMF 和乙醇依次洗涤和离心样品 3 次。将离心后样品的上层清液倒出,并放入真空干燥箱中干燥 36 h,即得蛭石/MOF 复合材料。

2.2 性能测试方法

2.2.1 蛭石/MOF 复合材料催化性能测试

配制复合样品:称取 50 mg 蛭石/MOF 复合材料、12 mL 丙酮和 50 μL 盐酸依次放入烧瓶中。将烧瓶放入油浴锅中,在 30°C 条件下反应 30 min。将反应后的样品离心处理,并用乙腈洗涤 3~4 次。

配制 500 $\mu\text{L}/\text{L}$ 模拟油:量取 187 μL 十二烷、100 mL 正庚烷和 201 mg DBT,依次放入烧杯中进行超声处理,直至 DBT 完全溶解。

取 5 mL 的 500 $\mu\text{L}/\text{L}$ 模拟油、5 mL 乙腈和 50 mg 蛭石/MOF 复合材料依次倒入烧瓶,并将其放入 60°C 油浴锅。在烧瓶中加入 60 μL 双氧水开始计时,每 10 min 取 200 μL 上层油相放入 GC 实验瓶中,连续取 6 次,每次均在 GC 实验瓶中加入 800 μL 正庚烷,最后用 GC-MS 进行测试^[19]。

2.2.2 蛭石/MOF 复合材料循环催化测试

取 70 mg 蛭石/MOF 复合材料、12 mL 丙酮、50 μL 稀释后的酸(11.5 mL 丙酮、5 mL 盐酸)放入烧瓶,在 30°C 的油浴锅中酸化 30 min。然后将样品移至离心管,用乙腈洗涤至中性。将洗涤后的样品、5 mL 模拟油和 5 mL 乙腈依次放入烧瓶中,并移至 60°C 油浴锅中,加入 60 μL 双氧水反应 30 min,取

200 mL 上层油相溶液放至 GC 实验瓶,再在实验瓶中加入 800 mL 正庚烷,此为一次循环反应的样品。将上层油相取出,再加入 5 mL 模拟油和 60 μL 双氧水,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴锅反应 30 min,按照第 1 次取样方法取第 2 个循环样品。

取下烧瓶,将样品倒入离心管离心 2 次,然后将样品移至烧瓶中,按照上述实验方法取得第 3 个和第 4 个循环样品。

3 结果与分析

3.1 材料的表征

3.1.1 宏观结构分析

原矿蛭石和膨胀蛭石的宏观照片如图 1 所示。

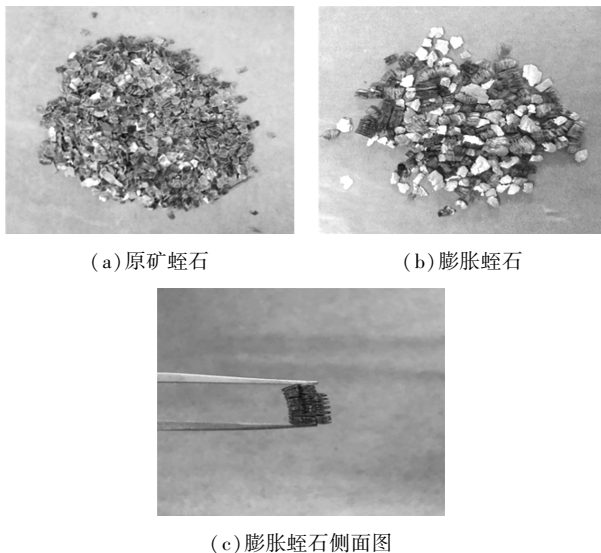
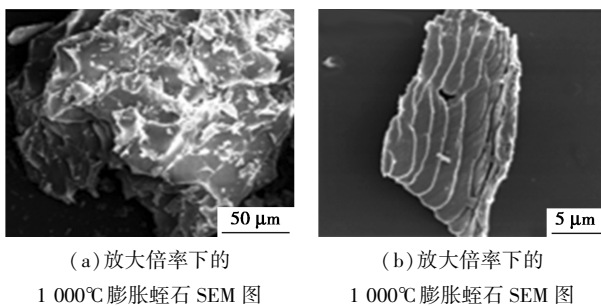


图 1 原矿蛭石与膨胀蛭石宏观照片

从图 1(a)中可以看出,原矿蛭石呈灰褐色或褐色薄片层状结构,表面比较紧致;从图 1(b)中可以看出,经过 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 膨胀后的蛭石呈蠕虫状,显金黄色,表面疏松;从图 1(c)中可以看出,经过 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 膨胀后,蛭石的片层被撑开,且片层变厚,极大地增加了蛭石的比表面积。

3.1.2 SEM 分析

不同放大倍率下膨胀蛭石、剥离蛭石、刻蚀蛭石和蛭石/MOF 复合材料的 SEM 图如图 2 所示。



(a) 放大倍率下的 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 膨胀蛭石 SEM 图

(b) 放大倍率下的 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 膨胀蛭石 SEM 图

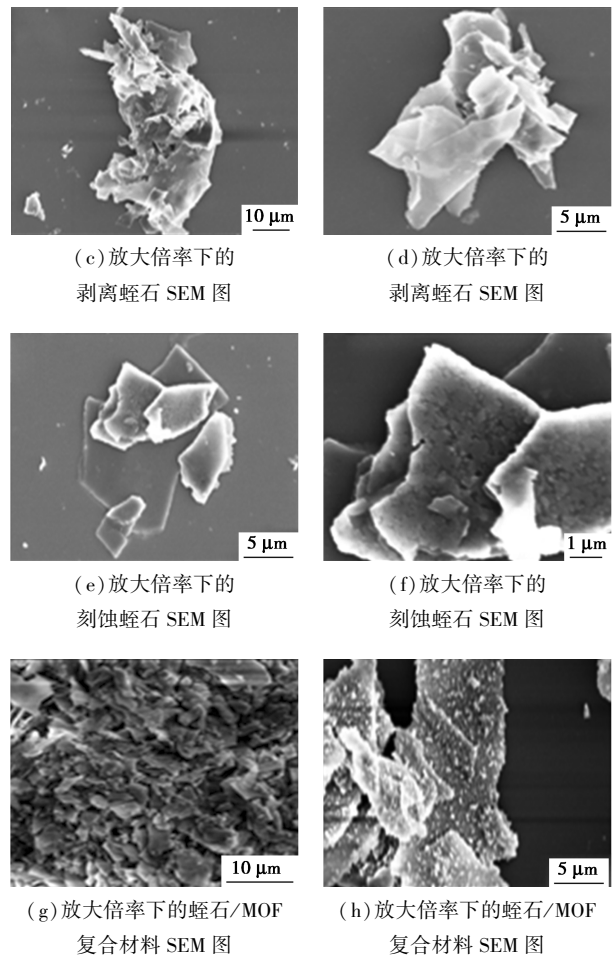


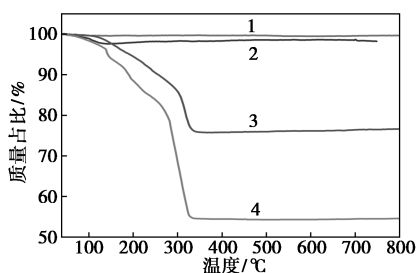
图 2 不同放大倍率下膨胀蛭石、剥离蛭石、刻蚀蛭石和蛭石/MOF 复合材料的 SEM 图

从图 2(a)、(b)中可以看出,由于原矿蛭石在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 加热时,其分子层间的水分子迅速汽化,形成较高压力,使得蛭石片层迅速膨胀,蛭石片层之间变厚^[20]。从图 2(c)、(d)中可以看出,与未剥离蛭石 SEM 图对比发现,剥离蛭石片层间较薄,呈现较为透明的状态,说明经过剥离后,得到了少层蛭石^[21]。从图 2(e)、(f)中可以看出,刻蚀后的蛭石片层表面变得粗糙,形成很多凹坑和缺陷,增大了蛭石片层的表面积,从而有利于在其表面负载 MOF。从图 2(g)、(h)中可以看出,蛭石的表面成功负载了一层 Ce-MOF-808 颗粒,即蛭石/MOF 复合材料成功制备。

3.1.3 TG 分析

膨胀蛭石、刻蚀蛭石、Ce-MOF-808、蛭石/MOF 复合材料的热重曲线如图 3 所示。

由图 3 可知,膨胀蛭石的质量随温度的变化不大,这是因为蛭石在膨胀过程中,层间的水蒸气已从蛭石片层间逸出;其在温度为 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 时发生微小失重,主要是由于膨胀蛭石表面吸潮引起的。碱



1—刻蚀蛭石;2—膨胀蛭石;3—蛭石/MOF 复合材料;
4—Ce-MOF-808

图 3 膨胀蛭石、刻蚀蛭石、Ce-MOF-808、蛭石/MOF 复合材料的热重谱图

刻蚀后的蛭石质量几乎没有发生变化,因此,其热力学性质非常稳定。然而,Ce-MOF-808 和蛭石/MOF 复合材料在程序升温至 90℃后质量急剧下降,直至温度达 340℃后,质量基本保持恒定,这是由于在 90~340℃过程中 MOF 发生了热分解。

MOF 负载量 R_0 的计算式为:

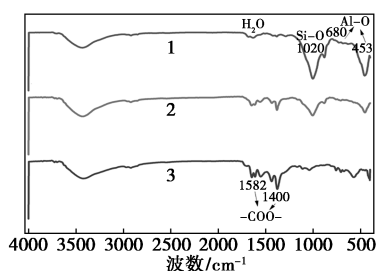
$$R_0 = [(R_3 - R_2)/(R_1 - R_2)] \times 100\%$$

其中: R_1 为 MOF 的残留质量分数; R_2 为膨胀蛭石的残留质量分数; R_3 为复合材料的参与质量比。

通过计算,Ce-MOF-808 约失重 45.22%,而蛭石/MOF 复合材料约失重 23.08%,即蛭石/MOF 复合材料的负载量为 51.02%。

3.1.4 FT-IR 分析

膨胀蛭石、Ce-MOF-808 和蛭石/MOF 复合材料的红外光谱图如图 4 所示。



1—膨胀蛭石;2—蛭石/MOF 复合材料;3—Ce-MOF-808

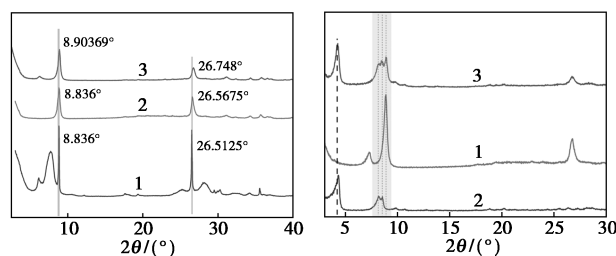
图 4 膨胀蛭石、Ce-MOF-808 和蛭石/MOF 复合材料的 FT-IR 谱图

由图 4 可知,膨胀蛭石在 460、680 cm^{-1} 和 1 020 cm^{-1} 的吸收峰分别对应为 Si—O、Al—O 和 Si—O 的振动峰,在 1 640 cm^{-1} 和 3 415 cm^{-1} 处的吸收峰是 HOH 和—OH 的振动峰,分别对应着表面微弱吸水的弯曲和伸缩振动^[22]。在 760、1 385、1 572 cm^{-1} 和 1 617 cm^{-1} 处的吸收峰是 Ce-MOF-808 中的有机配体—均苯三甲酸的特征吸收峰,在 650~780 cm^{-1} 之间是苯环的特征峰。蛭石/MOF 复

合材料的红外光谱图中出现 1 385 cm^{-1} 的特征吸收峰,证明 Ce-MOF-808 已经成功负载在蛭石上面。

3.1.5 XRD 分析

原矿蛭石、膨胀蛭石和剥离蛭石、碱刻蚀蛭石、Ce-MOF-808 和蛭石/MOF 复合材料的 XRD 对比图如图 5 所示。



1—原矿蛭石;2—膨胀蛭石; 3—剥离蛭石
(a)原矿蛭石、膨胀蛭石、剥离蛭石
1—刻蚀蛭石;2—Ce-MOF-808; 3—蛭石/MOF 复合材料
(b)刻蚀蛭石、Ce-MOF-808、蛭石/MOF 复合材料

图 5 各样品的 XRD 谱图

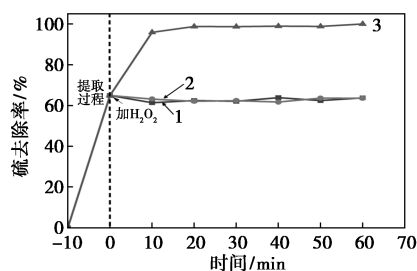
由图 5(a)可知,原矿蛭石、膨胀蛭石和剥离蛭石都在 8.65° 出现峰,对应蛭石的 (002) 衍射峰,即蛭石的特征峰^[23]。当原矿蛭石经过膨胀后,8.78° 的峰消失,说明蛭石经高温膨胀结构被破坏。剥离蛭石在 26.78° 的峰强度略低于膨胀蛭石,说明剥离得到的蛭石不是单层蛭石,而是少层蛭石。

由图 5(b)可知,蛭石/MOF 复合材料在 28.6° 出现蛭石的特征峰,在 4.34° 和 8.74° 出现 Ce-MOF-808 的特征峰,说明蛭石/Ce-MOF 复合材料制备成功。即高温膨胀虽然破坏了蛭石结构,但是并没有影响后面 MOF 的负载。

3.2 蛭石/MOF 复合材料的催化性能

3.2.1 催化脱硫反应

在反应温度为 60℃时,双氧水与蛭石/MOF 复合材料对催化剂催化脱硫反应效率的影响如图 6 所示。



1— $m(\text{催化剂})=0 \text{ mg}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2)=80 \mu\text{L}$;2— $m(\text{催化剂})=50 \text{ mg}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2)=0 \mu\text{L}$;3— $m(\text{催化剂})=50 \text{ mg}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2)=80 \mu\text{L}$

图 6 催化剂和 H_2O_2 对脱硫反应的影响

由图6可知,在未加催化剂或双氧水时,硫去除率与单独使用乙腈萃取的效果类似,说明在缺少催化剂或双氧水的条件下,催化反应难以进行。当加入80 μL 双氧水和50 mg的蛭石/MOF复合材料后,反应10 min,硫去除率达95%;反应1 h时,硫去除率达到100%。

3.2.2 丙酮-盐酸后处理

蛭石/MOF复合材料未酸化与酸化后的硫去除率如图7所示,实验中用11.5 mL丙酮和0.5 mL盐酸配置稀释酸,并取50 μL 加入蛭石/MOF复合材料中进行酸化。

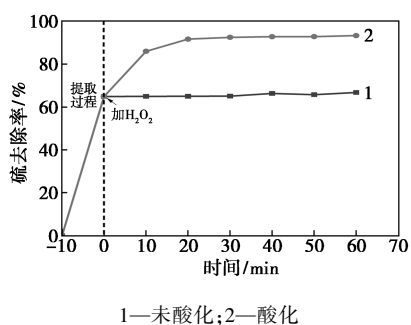


图7 蛭石/MOF复合材料未酸化与酸化的硫去除率对比

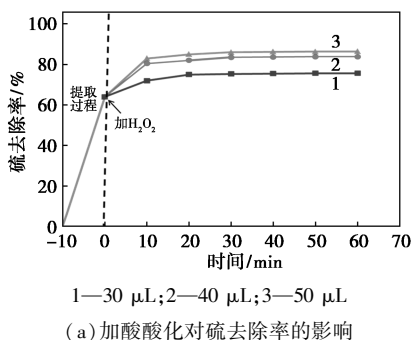
从图7中可以看出,未酸化的蛭石/MOF复合材料催化活性较低,硫去除率基本维持在64%;酸化后的蛭石/MOF复合材料的催化效率很高,当反应20 min时,硫去除率就超过90%。

对比硫去除率可知,蛭石/MOF复合材料经丙酮-盐酸处理后,其结构并未被破坏,反而使MOF的活性位点充分暴露,增大了与催化底物的接触面积,因此更利于催化反应的进行。

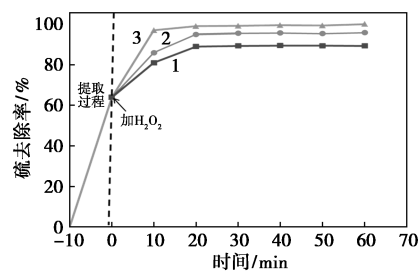
3.2.3 其他因素探究

稀释酸、 H_2O_2 、蛭石/MOF催化剂和反应温度对脱硫反应效率的影响如图8所示。

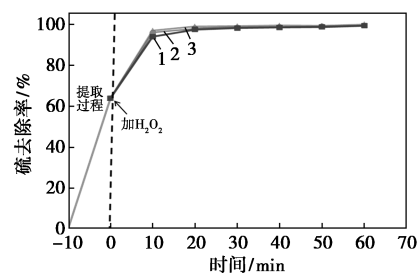
由图8(a)可知,随着稀释酸用量增加,模拟油中硫去除效率逐渐升高,当用50 μL 稀释酸反应20 min,硫去除率就达90%以上;而用30 μL 稀释



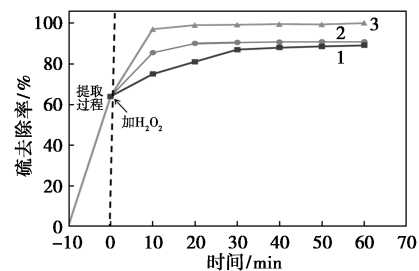
(a) 加酸酸化对硫去除率的影响



(b) H_2O_2 对硫去除率的影响



(c) 催化剂质量对硫去除率的影响



(d) 反应温度对硫去除率的影响

图8 稀释酸、 H_2O_2 、催化剂和反应温度对硫去除率的影响

酸,硫去除率随时间变化不大,维持在74%左右。在实验过程中发现,当稀释酸用量逐渐增加时,离心时的上层清液将会逐渐变黄,说明酸溶解出的 Ce^{4+} 离子在持续增多。

由图8(b)可知,随着 H_2O_2 用量的逐渐增加,硫去除率持续增高,即蛭石/MOF复合材料的催化作用不断增强。当 H_2O_2 的用量达到80 μL 时,反应10 min,模拟油的硫去除率达98.5%。

由图8(c)可知,反应初始的催化效率略有不同,30 min后硫去除率均达到100%。这是因为催化剂用量达到一定程度时,其变化对模拟油中硫去除率影响不大,同时说明蛭石/MOF复合材料具有很高的催化活性。

由图8(d)可知,随着反应温度的升高,催化反应速率和硫去除率都将增加。当温度达70 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应30 min,模拟油中硫去除率就可达100%。这是由

于在催化反应过程中会氧化生成砷和亚砷,其均吸附在催化剂表面,会部分覆盖催化剂的活性中心,造成其不能与催化底物直接接触,因此会抑制催化反应进行。当反应温度升高时,有利于砷和亚砷从催化剂表面脱附,将促进催化反应的进行。

3.3 循环性能测试

蛭石/MOF 复合材料的催化反应循环测试结果如表 1 所示。

表 1 蛭石/MOF 复合材料的催化效果循环测试

| 循环次数 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 硫去除率/% | 99.06 | 48.38 | 98.75 | 82.29 |

从表 1 中可以看出,第 1 次循环的样品的硫去除率可达 99.06%,证明蛭石/MOF 复合材料具有很好的催化性能。第 2 次循环后的样品的催化效率大幅降低,主要是由于催化反应过程中生成的砷和亚砷对催化剂活性中心有部分覆盖。第 3 次循环样品的硫去除率可达 98.75%,这是因为催化剂进行了重新酸化,使其产生了更多的活性中心;另外,利用 2 次离心处理催化剂,使催化剂活性中心表面覆盖的砷和亚砷脱附出来,使催化剂的活性中心更充分地暴露出来,因此第 3 次循环样品的催化效率远高于第 2 次。第 4 次循环中,硫去除率为 82.29%,略低于第 2 次循环的实验结果,说明催化剂活性中心被砷和亚砷再次覆盖,使其催化活性降低。

4 结论

(1)通过对原矿蛭石进行膨胀、剥离等操作可以制备少层蛭石,少层蛭石比表面积大、体积密度低。少层蛭石经碱刻蚀后,可将提前合成的 Ce-MOF-808 负载在其表面。通过 SEM、XRD、TG 和 FT-IR 等表征手段分析可知,蛭石/MOF 复合材料成功制备。

(2)利用蛭石/MOF 复合材料作为催化剂、 H_2O_2 作为氧化剂催化脱硫反应发现,未加催化剂或氧化剂的硫去除率均与萃取后的值基本保持不变,说明当缺少催化剂或氧化剂时,脱硫反应难以进行。当加入 50 mg 催化剂和 80 μ L H_2O_2 时,反应 10 min 的硫去除率可达 95%,证明制备的蛭石/MOF 复合材料对脱硫反应具有很高的催化活性。

(3)利用控制变量法对蛭石/MOF 复合材料进行催化性能的测试。通过实验发现,稀释酸添加量、氧化剂添加量和反应温度对催化剂的脱硫反应活性影响较大。在一定程度内,硫的去除率随稀释酸用

量、氧化剂用量和反应温度的增加而增加。由于蛭石/MOF 复合材料具有很高的催化活性,添加量 30~70 mg 范围内,硫去除率的变化不大。

(4)蛭石/MOF 复合材料的循环催化测试过程发现,用较多的酸进行酸化会使 MOFs 暴露出更多的活性位点,从而有效提高模拟油中硫去除率。经过 3 次循环测试后,硫去除率仍达 98.75%,证明蛭石/MOF 复合材料在酸化条件下具有良好的可重复利用性能。

参考文献

- [1] 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院. GB/T 17930—2016[S].北京:中国国家标准化管理委员会,2016-12-23.
- [2] Zheng D, Zhu W, Xun S, *et al.* Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using low-temperature-mediated titanium dioxide catalyst in ionic liquids[J]. *Fuel*, 2015, 159:446-453.
- [3] Zheng S, Zhou H, Xue H, *et al.* Pillared-layer Ni-MOF nanosheets anchored on Ti_3C_2 , MXene for enhanced electrochemical energy storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614: 130-137.
- [4] Tian H, Fan H, Li M, *et al.* Zeolitic imidazolate framework coated ZnO nanorods as molecular sieving to improve selectivity of formaldehyde gas sensor[J]. *ACS Sensors*, 2015, 1(3):243-250.
- [5] Koo W T, Jang J S, Kim I D. Metal-organic frameworks for chemiresistive sensors[J]. *Chemistry*, 2019, 5(8):1938-1963.
- [6] 孙媛媛,唐惠东,李龙珠,等.蛭石改性对膨胀倍数提高的研究[J].*非金属矿*, 2014, 35:37-39.
- [7] Janica I, Buffa S D, Mikolajczak A, *et al.* Thermal insulation with 2D materials: Liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(48):23182-23190.
- [8] 刘猛,封金鹏,符林总,等.蛭石功能化应用研究新进展[J].*矿产综合利用*, 2021, 1:14-22.
- [9] Mla B, Yza B, Zhong A B, *et al.* Preparation and application of expanded and exfoliated vermiculite: A critical review[J]. *Chemical Physics*, 2021, 550:111313.
- [10] Chmielarz L, Kustrowski P, Piwowarska Z, *et al.* Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the $DeNO_x$ process[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(1):406-408.
- [11] Shakirullah M, Ahmad W, Ahmad I, *et al.* Desulphurization of liquid fuels by selective adsorption through mineral clays as adsorbents[J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2012, 57: 1375-1380.
- [12] Kani A B, Verma R, Liu M, *et al.* Bunching and immobilized of ionic liquids in nanoporous metal-organic framework[J]. *Nano Letters*, 2019, 19:2114-2120.

(下转第 212 页)

- [2] Fu L P, Ren Z K, Si W Z, *et al.* Research progress on CO₂ capture and utilization technology[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 66: 102260.
- [3] McLaughlin H, Littlefield A A, Menefee M, *et al.* Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2023, 177: 113215.
- [4] 罗荣昌, 周贤太, 杨智, 等. 均相体系中酸碱协同催化二氧化碳与环氧化物的环加成反应[J]. *化工学报*, 2016, 67(1): 258-276.
- [5] Wu Z, Huang X J, Chen R S, *et al.* The United States and China on the paths and policies to carbon neutrality[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115785.
- [6] Zou C N, Xiong B, Xue H Q, *et al.* The role of new energy in carbon neutral[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(2): 480-491.
- [7] 周喜, 杨先贵, 陈彤, 等. 以二氧化碳和邻氯丙醇为原料合成碳酸丙烯酯[J]. *催化学报*, 2009, 30(1): 7-8.
- [8] 魏文胜. CO₂ 高效转化为碳酸丙烯酯研究进展[J]. *广东化工*, 2023, 50(1): 92-93.
- [9] Nie H, Jiang H, Chong D W, *et al.* Comparison of water scrubbing and propylene carbonate absorption for biogas upgrading process[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 3239-3245.
- [10] Sirviö J A, Visanko M, Ukkola J, *et al.* Effect of plasticizers on the mechanical and thermomechanical properties of cellulose-based biocomposite films[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 122: 513-521.
- [11] 柏冬, 张学兰, 吴井, 等. 锌盐催化尿素和 1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯[J]. *化学工程*, 2015, 43(2): 63-67.
- [12] Qin M S, Zeng Z Q, Liu X W, *et al.* Revealing surfactant effect of trifluoromethylbenzene in medium-concentrated pc electrolyte for advanced lithium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(12): 2206648.
- [13] Tyunina E Y, Chekunova M D. LiAsF₆ solutions in the propylene carbonate-dimethylsulfoxide mixed solvent: The conductivity and electrochemical stability[J]. *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokimiya)*, 2023, 59(12): 1107-1117.
- [14] 顾传海, 董超凡, 林强, 等. 离子液体辅助催化 CO₂ 与环氧丙烷合成环碳酸酯[J]. *应用化工*, 2019, 48(7): 1635-1638.
- [15] Liu X, Cao C S, Li Y F, *et al.* Cycloaddition of CO₂ to epoxides catalyzed by n-heterocyclic carbene (NHC)-ZnBr₂ system under mild conditions[J]. *Synlett*, 2012, (9): 1343-1348.
- [16] Shaikh R R, Pompraprom S, D'Elia V. Catalytic strategies for the cycloaddition of pure, diluted, and waste CO₂ to epoxides under ambient conditions[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(1): 419-450.
- [17] 吴嘉伟, 沈卫华, 方云进. 离子液体催化 CO₂ 与环氧丙烷合成碳酸丙烯酯反应动力学研究[J]. *石油化工*, 2024, 53(3): 323-329.
- [18] Nasirpour N, Mohammadpourfard M, Heris S Z. Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 160: 264-300.
- [19] 陈欣, 曾海浪, 胡强, 等. 离子液体接枝的有机介孔催化剂的制备及催化碳酸丙烯酯水解反应[J]. *应用化学*, 2014, 31(9): 1069-1075.
- [20] Shukla M K, Tiwari H, Verma R, *et al.* Role and recent advancements of ionic liquids in drug delivery systems[J]. *Pharmaceutics*, 2023, 15(2): 702-719.
- [21] Tang X, Lv S Y, Jiang K, *et al.* Recent development of ionic liquid-based electrolytes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 542: 231792-231809.
- [22] Meng X L, Ju Z Y, Zhang S J, *et al.* Efficient transformation of CO₂ to cyclic carbonates using bifunctional protic ionic liquids under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(12): 3456-3463.
- [23] Kansy D, Czaja K, Bosowska K, *et al.* Ionic liquids as homogeneous catalysts for glycerol oligomerization[J]. *Polymers*, 2022, 14(6): 1200-1213.
- [24] Li W, Cheng W G, Yang X, *et al.* Synthesis of cyclic carbonate catalyzed by dbu derived basic ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2018, 36(4): 293-298. ■
-
- (上接第 206 页)
- [13] Muiambo H F, Focke W W, Atanasova M, *et al.* Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite[J]. *Appl Clay Sci*, 2010, 50(1): 51-57.
- [14] Teixeira A P C, Purceno A D, Barros A S, *et al.* Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis[J]. *Catal Today*, 2012, 190(1): 133-143.
- [15] Fang X L, Song J, Zheng Y B, *et al.* Preparation and performance of expanded vermiculite/phenolic flame retardant and insulation composites[J]. *Aeta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(11): 2426-2435.
- [16] Bergaya F, Jaber M, Lambert J F. Clays and clay minerals[M]. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- [17] Marcos C, Rodriguez I. Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 87: 219-227.
- [18] Hillier S, Marwa E M M, Rice C M. On the mechanism of exfoliation of 'Vermiculite'[J]. *Clay Minerals*, 2013, 48(4): 563-582.
- [19] Ye G, Gu Y, Zhou W, *et al.* Synthesis of defect-rich titanium terephthalate with the assistance of acetic acid for room-temperature oxidative desulfurization of fuel oil[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(3): 2384-2394.
- [20] 尤厚美, 蛭石超分子组装荧光薄膜制备和性能的研究[D]. 阿拉尔: 塔里木大学, 2022.
- [21] 田维亮, 葛振红, 穆金城, 等. 天然蛭石 PVC 热稳定剂的制备和性能研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(9): 72-76.
- [22] KiStková M, Weiss Z, Filip P. Hydration properties of vermiculite in phenolic resin friction composites[J]. *Nat Chem*, 2014, 7(2): 166-170.
- [23] Liu Y, Eubank J F, Caims A J, *et al.* Assembly of metal-organic frameworks (MOFs) based on indium-trimer building blocks: A porous MOF with soc topology and high hydrogen storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(18): 3278-3283. ■