

·成果简介·

难降解有机污染物光催化分解的新型催化剂和机理研究

杨俊林¹ 高飞雪¹ 付贤智²

(1 国家自然科学基金委员会,北京 100085; 2 福州大学光催化研究所,福州 350002)

[关键词] 光催化,降解,国家自然科学基金

1 背景

有毒难降解有机污染物(POPs)指化学结构稳定、毒性大、难生物降解、在自然界中存在时间长、易在生物体内富集滞留的一类有机化学污染物,如芳烃、卤代物、二恶英、农药、染料等。这类化合物来自于工业污染,常以很低的浓度存在于空气、水体、果蔬和食品中,当被人和动物通过呼吸和食物链摄入体内时会引起癌变、畸变及雌性化等疾病^[1],现有的环境技术很难将其有效降解。所以,低含量 POPs 的消除是环境科学领域面临的一个亟待解决而又十分棘手的课题,因而成为当前备受关注的国际前沿研究领域。以半导体氧化物为催化剂的多相光催化过程以其可在室温下反应、可直接利用太阳光、可将几乎全部有机污染物矿化、无二次污染等独特性能被认为是一种理想的环境污染治理技术。然而,目前以二氧化钛半导体为基础的光催化技术还存在几个关键的科学与技术难题,使其广泛的工业应用受到极大制约^[2-4],如(1)量子效率低,难以处理量大且浓度高的废气和废水;(2)太阳能利用率低,只能吸收利用紫外光或太阳光中的紫外线部分;(3)多相光催化氧化机理尚不十分明确,使得新型高效光催化剂的研制缺乏理论指导;(4)光催化应用中的技术难题,如光催化剂的负载、分离、回收及光催化活性稳定性问题。上述科学问题的解决是目前光催化领域的研究焦点,对开发有毒难降解有机污染物高效光催化消除技术意义重大。

由福州大学付贤智教授和中国科学院化学研究所赵进才研究员共同主持的国家自然科学基金重点

项目“难降解有机污染物光催化分解的新型催化剂和机理研究”,针对上述重大难题,围绕多相光催化界面微观过程及反应机理、影响光催化过程效率的关键因素及调控规律、光催化剂的制备科学等基本科学问题,开展了深入系统的基础研究,出色完成了预定研究任务,取得了一些重要的研究成果。同时,他们在此基础上开展了光催化技术在环保领域的应用研究和工业生产技术开发,使固体超强酸型光催化剂、光催化空气净化器、光催化自清洁瓷砖和光催化环保型涂料等一系列研究成果实现了产业化。

2 主要研究成果

2.1 新型高效光催化剂的探索

研制出了 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{B}_x$ 、 TiO_2 /层状硅酸盐粘土、 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{P25-TiO}_2$ 、亚铁含氮配合物 $\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy})_3$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Resin}(\text{FeR})$ 、四磺基叶啉铁/树脂、超强酸化的三维有序晶态介孔 TiO_2 薄膜材料、 TiO_2 - CdS/Nafion 薄膜、介孔纳米晶 $\text{TiO}_2-x\text{N}_x/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 等一系列新型高效可见光光催化剂,显著提高了难降解有毒有机污染物光催化降解和双氧水-光催化降解的效率。其中,新型可见光光催化剂 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{B}_x$ 在波长大于 420 nm 的光照射下可将 2,4,6-三氯苯酚,2,4-二氯苯酚等有效降解为二氧化碳、水和氯离子。酸性离子交换树脂氮负载的 $\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy})_3$ 配合物光催化剂,在可见光照射下可直接活化水中溶解的氧分子,常温常压下有效地降解罗丹明(RhB)、孔雀绿(MG)、亚甲基蓝(MB)以及无色的二甲基苯胺(DMA)等有毒有机污染物,并表现出很高的光催化活性和稳定性。通过硫酸高温处

本文于 2006 年 4 月 18 日收到。

理立方介孔 TiO_2 (MT) 薄膜制备的具有纳米晶体骨架、三维有序的介孔分子筛薄膜固体超强酸光催化剂, 强化了催化剂对基质分子的吸附和水分子的活化, 实现了对有机物, 如吡啶的高效光催化降解。采用全氟化离子聚合物薄膜(氢型 Nafion 薄膜)作模板和非离子性硫化剂——硫代乙酰胺取代常规离子性硫化剂—— Na_2S 合成的 TiO_2 -CdS/Nafion 薄膜, 结构和性能稳定, 可有效、稳定地光催化降解水中的有机污染物 RhB。

2.2 外场-光协同作用和 H_2 - O_2 耦合作用研究

发现磁场对 Pt/ TiO_2 上苯紫外光光催化降解具有明显的增强效应, 当施加 70 mT 的磁场时苯的光催化稳态转化率从无磁场时的 15.5% 提高到 22.0%, 苯的矿化率从 19.0% 提高到 52%。还发现微波场与光在 TiO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化氧化甲醛和乙醛过程中有显著的耦合作用, 微波场的存在既能有效地提高催化剂对紫外光的吸收率, 又能改变反应的途径, 从而改善了光催化过程的效率。另一个非常重要发现是在有机污染物的气相光催化过程中, 在富氧的反应气氛中添加少量的还原性气体 H_2 , 可极大地提高 Pt/ TiO_2 催化剂的光催化活性和稳定性。与未加氢气时相比, Pt/ TiO_2 催化剂对苯的光催化氧化分解活性可提高近两个数量级, 苯几乎可被完全矿化为 CO_2 和 H_2O , 并在长时间的反应过程中催化剂不失活。研究表明, H_2 - O_2 耦合效应也存在于其他有机污染物的气相光催化氧化中, Pt/ TiO_2 催化剂的活性顺序是环己烷 < 丙酮 < 苯 < 二甲苯 < 乙苯。这一现象的发现为提高光催化过程的效率、特别是提高难降解有机污染物的光催化分解效率找到了一条有效途径, 而且对认识光催化过程的微观机理具有重要的理论意义。

2.3 光催化作用机理

阐明了若干光催化过程的作用机理。证实铁酞菁/双氧水均相体系中起主要作用的强氧化能力物种是羟基自由基。铁氮配合物及其负载型可见光光催化剂在可见光激发下, 在中性以及非常宽的 pH 范围内, 能快速有效活化过氧化氢(H_2O_2), 通过可见光诱导和载体协同效应也能直接活化 O_2 , 从而实现对有机污染物的高效降解。发现杂多酸的负载虽然能提高二氯苯酚的去除速率, 但却极大减慢它矿化成 CO_2 和 H_2O 的速率, 从而从实验上证明了超氧负离子自由基在污染物矿化中起到关键作用。弄清了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸光催化剂的酸性作用机理, 发现 Brønsted 酸中心是该固体超强酸表面的强

光催化活性中心, 而 Lewis 酸中心能与 H_2O 反应可转化为 Brønsted 酸中心导致水分子活化, 从而在光激发下使化学吸附在 B 酸和 L 酸中心上吡啶分子并逐步被分解为 CO_2 和 H_2O 。气相光催化氧化反应一般是以氧气或空气作为载气和氧化剂, 发现对 Pt/ TiO_2 光催化剂, H_2 和 O_2 之间存在强耦合效应, H_2 和 O_2 在催化剂组分 Pt 上的解离吸附可以强化光生电子/空穴对捕获能力, 提高表面羟基游离基的生成数量, 有效地抑制稳定的中间产物在催化剂表面形成, 减少反应中间体在表面的沉积。

2.4 非金属/金属二元协同作用的发现和非半导体分子筛的光催化活性本质

提出了非金属/金属二元协同改性的制备新型可见光光催化剂的新构思。用非金属元素 B 置换 TiO_2 晶格中的部分氧, 再用过渡金属氧化物 Ni_2O_3 对 TiO_2 进行表面修饰可制备出优异性能的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{B}_x$ 催化剂。非金属修饰可将光催化剂吸收波长扩展到可见光区域, 金属修饰可以抑制光生空穴/电子对的复合, 这种非金属/金属双修饰可实现吸收波长扩展和抑制空穴/电子对复合的二元协同功能, 为充分利用可见光除去水中的有机污染物和制备新型光催化材料提供了新的重要方法和思路。以四新戊基钛(TiNp_4)作为金属有机化合物前驱物, 通过其在 MCM-41 分子筛表面的接枝反应和随后的一系列处理得到了具有明确结构和组成的表面含钛的 Ti-MCM-41 分子筛, 发现含金属分子筛的光催化活性与存在于表面的孤立四配位的钛-氧物种有关。这种物种受紫外光激发后可能产生了电荷转移激发态导致了有机物分子的氧化分解。同样发现和证实 ZSM-5 沸石中处在表面的孤立四配位铁物种是光催化作用的活性中心。这不但对认识沸石分子筛的光催化作用的本质提供了新见解, 而且是对从分子水平上认识其他光催化剂的光催化作用机制有重要的意义。

2.5 光催化剂的新用途和光催化技术应用研究

该项目还对光催化在军用毒剂消除、病毒灭活和有机物的选择性光化学氧化反应等进行了大量探索, 扩展了光催化技术的新应用领域。项目在基础研究的基础上, 也开展了一系列光催化的应用研究和技术开发, 包括固体超强酸光催化剂、光催化多功能空气净化器、光催化自清洁抗菌瓷砖、光催化涂料等工业生产技术的开发, 并实现了产业化或进入应用实施阶段。

3 研究成果及科学意义

项目实施4年来,在两个研究组紧密协作下,在国内外重要学术刊物 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem.*, *Chem. Commun.*, *J. Catal.*, *Chem. Eur. J.*, *J. Phys. Chem.*, *Appl. Catal. B: Environ. Environ. Sci. & Technol.* 等发表65篇研究论文,国际学术会议13篇交流论文,在光催化的设计和基础理论研究方面取得了一些突破性进展。而且获得国家授权发明专利10件,实用新型专利3件,在光催化环境净化技术开发方面也都取得了重要成果。这些成果先后获得了国家自然科学基金二等奖(2005年)和国家科技进步奖二等奖(2003年)各1项,省部级一等奖3项、二等奖1项。通过该项目的执行,提出了某些光催化剂设计和制备的新思路和提高光催化过程效率的新途径,并阐明了若干光催化过程的微观

机理,对光催化基础研究具有重要的科学和方法学意义。项目若干应用研究成果的产业化实施,体现了基础研究在新技术开发中的重要作用,并对光催化技术的应用起到了很好的推动作用。

参 考 文 献

- [1] K C Jones, P De Voogt. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environmental Pollution*, 1999, 100(1-3): 209-221.
- [2] M R Hoffmann, S T Martin, W Choi et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*, 1995, 95: 69-96.
- [3] A Fujishima, T N Rao, D A Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C. Photochem Rev*, 2000, 1(1): 1-21.
- [4] 付贤智. 光催化学科的前沿与发展趋势. 《新世纪的物理化学——学科前沿与展望》, 梁文平等主编. 北京: 科学出版社, 2004, 148-153.

STUDIES ON THE NOVEL PHOTOCATALYSTS AND THE MECHANISMS FOR PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF NON-DEGRADATIVE ORGANIC POLLUTANTS

Yang Junlin¹ Gao Feixue¹ Fu Xianzhi²

(1 National Natural Science Foundation of China, Beijing 10085;

2 Institute Research of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Key words photocatalysis, degradation

·资料·信息·

“从分子工程到化学工程科学前沿”会议简述

2006年2月27日—3月2日国家自然科学基金委员会在成都举办“从分子工程到化学工程科学前沿”“双清论坛”。来自全国27个大专院校和科研院所近60位化学、化工专家参加了研讨会。研讨会上化学、化工专家就分子工程和化学工程领域的科学前沿,特别是两者的紧密结合与交叉等内容展开了热烈讨论。

近年来,化学和化学工程在经济社会发展重大需求和现代科学技术快速发展的推动下,面临着巨大的挑战和新的发展机遇。资源、能源和环境领域提出了许多重大问题,信息技术、新材料技术和生物技术等领域日新月异,化学科学在众多交叉科学与新兴领域中的基础科学地位日益凸显。而传统的大化工产业必须用高新技术加以升级改造,化学工程学科的传统领域在学术内涵和研究目标,正在发生

深刻的变化。化学和化学工程如何面对变化的时代已成为必须考虑的重大问题。

会议认为,分子工程正在由分子向分子以上层次的方向发展,化学工程正不断加强对介观和微观规律的认识,在介观尺度(纳微尺度)两者有所交叉与重叠,孕育着相关前沿性问题,应该充分重视。对介观层次包括界面规律性的认识和理论探讨,为分子工程和化学工程提供了同样的挑战和机遇。

会议特别提到要注意下列6个问题:(1)复杂体系中的共性规律;(2)分子与界面作用机理;(3)多尺度结构的演变及其与性质和性能的关系;(4)介观层次的流体力学、传递及流变性;(5)基于结构与功能的过程集成;(6)微尺度材料加工理论与方法。

(政策局 供稿)