

金属之光

5

中国科学院金属研究所
2015年 第5期 (总第168期)

INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



出版日期: 2015年6月

杂原子调控的碳催化低碳烷烃氧化脱氢 反应机理取得新进展

低碳烷烃，包括C₂~C₆链烷烃，主要来源于天然气、油田伴生气、页岩气、石化和炼油过程的副产。它们储量丰富，价格低廉，由于所含的饱和碳氢键十分惰性，工业用途狭窄，一直以来都作为低价值的燃料使用。而通过低碳烷烃转化制备的低碳烯烃，其用途则十分广泛，是塑料、橡胶、树脂、高分子、医药、农药、有机化工、精细化工、石油添加剂等后续产业链赖以生存的基石，预计2016年全球需求量将达到2.59亿吨/年。因此，高效转化低碳烷烃（C₂~C₆）生产相应烯烃不仅可以加速利用非传统燃料气作为化石能源的补充原料，也可以解除化学工业对石油资源的单纯依赖，这被誉为21世纪能源利用和转化领域的里程碑。

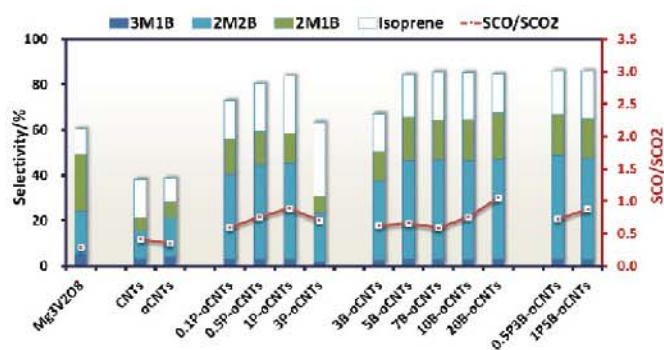


图1 磷、硼改性碳纳米管在异戊烷氧化脱氢反应中产物分布变化

金属所沈阳材料科学国家（联合）实验室催化材料研究部苏党生研究员领导的科研团队一直致力于低碳烷烃催化转化制烯烃的基础研究以及工业化应用探索自2008年发现非金属纳米碳可替代传统贵金属及金属氧化物用于催化烷烃氧化脱氢反应以来，非金属纳米碳在传统热催化中的研究如雨后春笋般迎来蓬勃发展，其在低碳烷烃氧化脱氢反应中展现出较传统金属催化剂更高的活性、抗积碳性能以及突出的稳定性（Science, 2008, 322, 73）。随后，他们通过有机小分子模型化合物(J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 11296)及化学滴定法(Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 14224)证实了碳表面羰基(C=O)是烃类氧化脱氢反应的选择性活性位，羰基中富电子的氧具有亲核性，易进攻烷烃中的氢原子导致碳氢键断裂生成烯烃，而还原态的氢羰基团可被氧气氧化恢复原有活性位羰基，从而

完成催化循环。然而，碳表面的缺陷和边缘往往容易将分子氧解离为亲电物种(O⁻, O₂²⁻)，进攻烯烃中富电子的碳碳双键(C=C)，导致烯烃过度氧化生成碳氧化物，降低烯烃选择性。

近期，苏党生研究员团队利用非金属元素氮、磷、硼调节碳表面电子云分布，以此来调控碳催化剂的催化性能，揭示了三者改性的区别。氮原子具有与碳原子相近的原子半径，可通过化学气相沉积法将其引入到碳纳米管骨架中，形成石墨型N物种，富电子的氮元素提高了碳纳米管骨架的电子云密度，从而促进了周围碳原子对分子氧的解离，使得碳催化剂对烷烃的活化更容易，其表观活化能的降低与石墨氮含量(NG)存在如下关系： $E_a = 117.2 - 32.7 \text{ NG} (\text{Chem. Commun.}, 2013, 49, 8151)$ 。具有较大原子半径的磷原子不进入碳纳米管骨架，但具有空p轨道的磷原子对未成对电子具有容纳能力，可对碳表面缺陷/边缘和氧官能团的富余电子进行有效控制。随着磷含量持续增加，磷改性碳纳米管在异戊烷氧化脱氢反应中的烯烃选择性呈现先增加后降低的火山型分布(图1)，同时磷改性碳纳米管抗氧化温度的升高、以及在异戊烷氧化脱氢反应中反应速率的下降，也呈现先急后缓的对应关系(图2A)。结合程序升温脱附(TPD, 图3 A, B)、全反射红外光谱(ATR-IR, 图3C)以

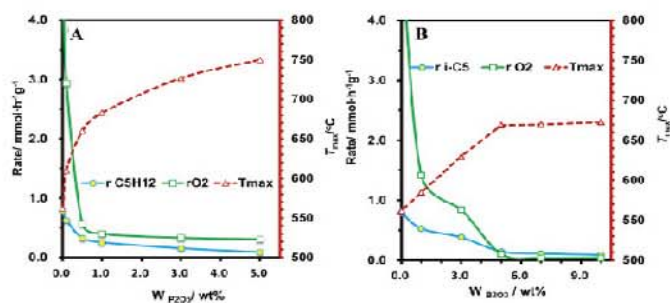


图2 磷(A)、硼(B)改性碳纳米管抗氧化温度及在异戊烷氧化脱氢反应中反应速率变化

及动力学测试，揭示了磷改性碳纳米管催化性能的微观机理(图3D)：磷首先抑制表面缺陷和边缘对分子氧的活化，导致碳纳米管抗氧化温度的迅速升高，在异戊烷氧化脱氢反应中：分子氧和烷烃消耗速率迅速下降，过度氧化减少且烯烃选择性提升2倍，超过金属催化剂V-Mg-O；磷含量持续增加，碳表面氧（下转二版）

聚焦：

环境功能材料研究部 无机净水材料课题组



无机净水材料课题组隶属于金属所沈阳材料科学国家(联合)实验室环境功能材料研究部,由尚建库研究员和李琦研究员领导。课题组面向环境保护领域,特别是水体污染治理方面的重大战略需求,致力于环境修复型功能材料与环境友好型(绿色)电子功能材料的研究,力争推动相关材料的产业化。当前,水资源污染造成的水资源短缺问题在我国十分突出,成为影响经济可持续发展的瓶颈。自然水体污染日益严重和复杂化,基于传统净水材料的处理技术已经越来越不能适应,非常有必要研发新型净水材料、发展相应的净水技术。经过五年的努力,课题组已经初步发展出先进净水材料与净水技术这一新的研究方向。“绿色”制造已成为当前微电子产业发展的趋势,环境友好型电子功能材料是该领域重要的研究方向,应

用前景广阔。本课题组长期致力于探索兼具优异性能和环保功能的“绿色”微电子封装新材料,发展出多项无铅电子封装新材料与新技术。

在研究工作取得的进展主要包括以下几个方面:

1、发现具有“记忆”效应的高效光催化除微生物净水材料

自然水体中存在大量病原体(主要是各种有害微生物等),对人类健康构成威胁,在水处理中必须对水进行消毒处理以有效除去水中的各种病原体。目前,在水处理过程中主要的消毒措施依赖于各种化学消毒剂,特别是氯处理正广泛应用于对饮用水的消毒处理。但是,游离氯可以与水中的多种物质反应,生成毒性更大的消毒副产品,对人类健康构成更严重的威胁。光催化过程通过产生具有很高反(下转三版)

(上接一版)官能团与磷形成磷酸酯结构(C-O-PO₃),其脱氢活性位羰基也遭到抑制,因而在异戊烷氧化脱氢中烯烃选择性下降;过量磷将占据所有碳表面,因而导致催化剂在异戊烷氧化脱氢反应中完全失活。同样具有空p轨道的硼原子在调控碳纳米管表面电子分布及异戊烷氧化脱氢性能时却展现不同结果:随硼含量增加,硼改性碳纳米管抗氧化温度的升高(图2 B)、异戊烷氧化脱氢反应速率下降(图2 B)以及烯烃选择性升高(图1)都呈现平台效应,这表明硼属于选择性改性试剂,而磷属于非选择性改性试剂。另外,以磷、硼杂原子改性的纳米金刚石催化剂用于丙烷氧化脱氢反应时,脱氢选择性也获得相应提高。该系列研究工作不仅从原子层面揭示了催化反应机理,同时拉近了理论研究与应用之间的距离。

上述工作发表在ChemSusChem(2014, 7, 3476), Catalysis Today(2015, 249, 161), ACS Catalysis(2015, 5,

2436)以及Chemical Communications(2015, 51,9145)上,该研究得到了国家重点基础研究发展计划973项目(批准号:2011CBA00504)、国家自然科学基金(批准号:51221264、21303226)和中石化项目资助。

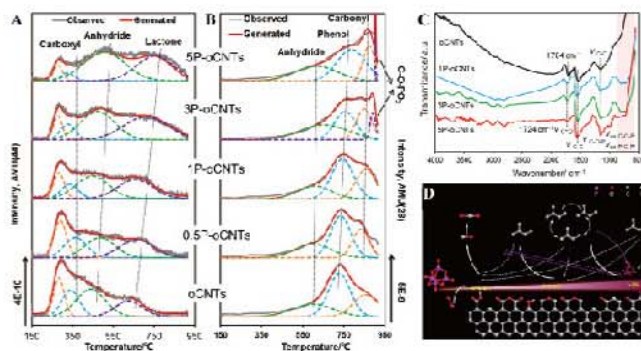
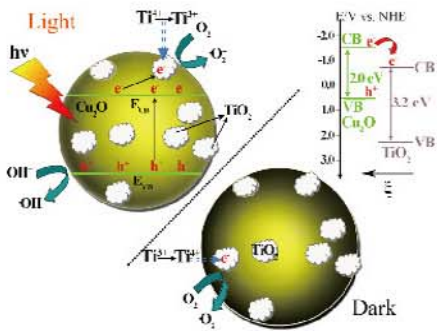


图3 磷改性碳纳米管的TPD(A,B)、ATR-IR(C)谱图及在异戊烷氧化脱氢反应中机理示意图(D)

(上接二版)应活性的氢氧自由基活性基团,能够氧化水中的有机污染物、杀灭有害微生物、分解各种可能存在的消毒副产品前驱体,有可能成为替代氯处理的一种新型水处理消毒方法。近年来,非金属掺杂二氧化钛的研究成为光催化领域的新兴研究方向。它可由可见光激发,提高对太阳光照的吸收效率。但是,由于非金属掺杂本身会带来严重的电子-空穴对复合问题,在可见光照射下的光催化效率往往比较低。现有非金属掺杂二氧化钛体系还存在的一个主要问题是一旦失去光照,其光催化能力将迅速丧失。因此,难以仅利用太阳光能保持对水体产生持续的消毒作用,无法解决有害微生物在失去光照之后重新出现的可能性。

课题组研究人员在氮掺杂二氧化钛光催化材料体系中引入微量氧化钡纳米颗粒修饰。氧化钡纳米颗粒的加入有效控制了半导体表面光电子的传输。在可见光照条件下,氮掺杂二氧化钛吸收可见光,产生电子-空穴对。此时,电子能够被有效限制在氧化钡纳米颗粒上,减少了电子-空穴对复合,从而使空穴能够更好地运动到半导体表面,生成氢氧自由基活性基团,大幅度提高了可见光光照下的光催化杀菌效率。当可见光照熄灭之后,被限制在氧化钡纳米颗粒上的电子能够被释放,回到半导体表面、或者直接与水中的氧气反应,生成活性基团,产生对光催化杀菌的“记忆”效应,从而能够在黑暗中也具有明显的杀菌能力,而且这种能力能够保持接近20小时。这种光催化“记忆”效应的发现,打破了光催化杀菌技术必须在光照条件下进行的传统认识,

拓宽了它的应用范围,使利用太阳光能昼夜连续杀菌成为可能,有望大幅度降低净水能耗。此项研究结果在Journal of Materials Chemistry杂志上以封面文章形式发表。黑暗无光条件下光催化“记忆”效应的发现,在国际上引起了很大的反响,吸引了包括英国皇家化学会Highlights in Chemical Science杂志、麻省理工学院Technology Review、科学与发展网络(SciDev.Net)等70多家国际科技新闻组织进行报道。



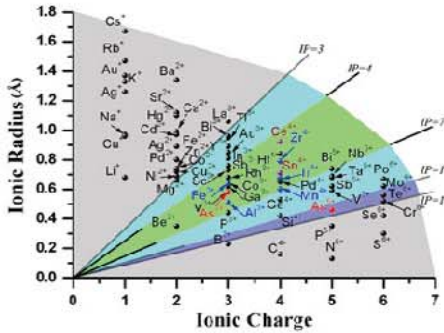
进一步研究表明,这种光催化“记忆”效应不是氧化钡这种贵金属氧化物修饰所特有的。根据半导体材料的能带结构,通过选择具有电子存储能力的材料,进行适当的材料结构与能带的匹配,可以在多种光催化纳米材料体系中实现光照下电子的捕获、存储与光照关闭后的释放,从而获得性能更为优异、成本更低的具有“记忆”效应的高效光催化净水材料。例如,课题组科研人员近期发展出一种二氧化钛“纳米岛”修饰的氧化亚铜纳米球复合光催化材料,具有优异的可见光光催化性能与稳定性。在此材料体系中,二氧化钛“纳米岛”与氧化亚铜纳米球形成良好n-p界面,在可见光照射下可以有效分离电子-空穴对,并将部分光生电子捕获;在光照关闭后,通过释放电子产生活性基团,产生光催化“记忆”效应。通过取代贵金属修饰,可以有效降低材料成本,有利于推进其进入实际净水应用。

高效光催化净水材料方向研究成果已经先后在Journal of Materials Chemistry、ACS Applied Materials&Interfaces、Environmental Science & Technology、Applied Catalysis B: Environmental、Chemical Engineering Journal等本领域国际主要学术期刊上发表研究论文23篇。相关内容已经申请中国专利10项(已获授权4项)。在2014年7月举行的中国材料大会2014上,李琦研究员应邀在光催化材料分会场就课题组近年来在具有“记忆”效应的高效光催化材料研究方向上的成果作了邀请报告。

2、提出高效除砷材料的材料判据、发展出系列高效除砷材料

砷及砷化合物是已确定的人类致癌物。与含较高砷浓度的水体接触,还会引起花皮病或皮肤角质化等皮肤病、黑脚病、神经病、血管损伤,增加心脏病发病率,以及影响儿童的智力发育。水体中的砷污染在全球范围内广泛存在。在我国,水中砷含量超标是华北、西北地区普遍存在的问题,近年来在国内其它地区也有所发现,饮水型砷中毒病区还可能扩大,严重影响人们健康。在水体中,砷一般以三价、五价砷离子或者有机砷存在。其中,三价砷离子的毒性最高。三价砷在近中性条件下以 H_3AsO_3 中性分子存在,不带电荷;五价砷以 $H_2AsO_4^-$ 、 $HASO_4^{2-}$ 负离子形式存在,带负电荷。由于三价砷不带电荷,现有的砷吸附材料对其的吸附性能不佳。需要先进行预处理,将三价砷氧化为五价砷,同时调节水体的pH值到弱酸性(pH~

5) 以利于吸附, 处理后还必须将水体pH值调节回近中性。因此, 现有砷吸附材料的除砷过程是一种多级处理方式, 需要向水体中大量添加氧化剂和酸碱等化学物质, 增加了运行成本和操作风险, 有可能严重影响其它水质指标, 造成新的污染问题。同时, 现有的



砷吸附材料研究中缺乏对于砷吸附材料研究体系选择方法的研究, 主要通过不断试错来进行材料筛选。

课题组科

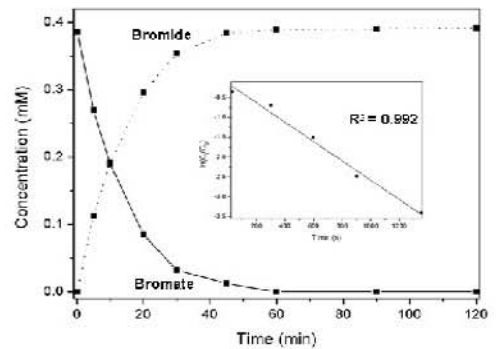
研人员在此项研究中通过分析砷吸附机理, 首次提出一种简单有效的选择高效砷吸附材料材料判据—材料的离子势, 并使用此判据成功解释了砷吸附材料研究工作中的几个长期疑问。现有报道的高效砷吸附材料的吸附机理显示, 性能良好的砷吸附材料与砷作用遵循内球模型, 是一个化学吸附过程, 其表面的羟基基团与水体的砷进行交换, 起到了关键作用。砷吸附过程的第一步是羟基从吸附材料表面解吸, 从而为第二步的砷吸附创造条件。羟基和砷与吸附材料表面的吸引力均依赖于氧(O)离子与吸附材料表面的中心金属(M)离子的作用力, 即M-O键。如果M-O键很强, 吸附材料表面能够具有大量的羟基, 砷与吸附材料表面的作用力强, 但是羟基的解吸不容易, 难以为砷吸附提供活性吸附位; 另一方面, 如果M-O键较弱, 羟基的解吸容易, 然而砷与吸附材料表面的作用力弱, 材料的砷吸附能力也比较差。因此, 只有在M-O键强度处于一个中间值时, 这样的吸附材料才有可能获得好的砷吸附能力, 这是材料的本征性能。元素的离子势可以用来判断M-O键的强弱, 因此可以作为一种简单有效的选择高效砷吸附材料材料判据。通过文献比较与实验研究, 科研人员发现只有离子势为4到7之间的元素才能同时满足表面羟基较易解吸和与砷具有较强作用力两个条件, 从而有可能获得良好的砷吸附性能。此材料判据的提出, 为选择高效砷吸附材料提供了明确的指导, 大大缩小了材料筛选的范围。此判据还很好地解释了为什么活性炭、氧化硅等常用纳米吸附材料的砷吸附性能不佳, 以及为什么不同阴离子对砷吸附的竞争作用完全不同等砷吸附材料

研究工作中困扰研究者的几个长期疑问。此外, 这个判据还能推广到其它依赖于吸附材料表面羟基与被吸附污染物交换的吸附材料选择, 例如导致水体富营养化的磷酸根系列污染物的高效吸附材料。

在此判据指导下, 科研人员根据三价砷的吸附特点, 通过选择适当材料、设计新的材料制备方法、进行材料成分调整, 提高了砷吸附材料的比表面积和表面吸附活性位, 有针对性地发展出系列高效砷吸附材料。与现有砷吸附材料相比, 这些纳米金属氧化物/氢氧化物除砷材料在自然水体中不仅对五价砷有明显的吸附作用, 同时对三价砷表现出极强的吸附作用。因此, 不再需要对自然水体进行预氧化处理或酸碱度调节, 将除砷过程由多级处理方式简化为一级吸附处理, 简化了操作流程、降低了处理成本、避免产生残留污染和二次污染。自2010年底以来, 此方向的研究工作成果已经先后在Water Research、Journal of Materials Chemistry A、Journal of Hazardous Materials、Chemical Engineering Journal等本领域国际主要学术期刊上发表论文18篇。相关内容已经申请中国专利10项(已获授权8项)。在2014年3月举行的第247届美国化学会年会上, 李琦研究员应邀在胶体与表面化学分会场就课题组近年来在高效纳米砷吸附材料研究方向上的成果作了邀请报告。

3、发展出高效去除水中致癌阴离子的催化还原材料

随着工农业生产的发展, 化学肥料、含氮工业废水、大气氮氧化物的干湿沉降、生活



污水和医药污水以及其他突发性环境灾难引起的地下水硝酸盐污染在许多国家出现日益恶化的趋势, 已成为一个相当重要的环境问题。硝酸盐摄入人体后部分被还原成亚硝酸盐, 对人类健康危害极大, 亚硝酸盐与血液中的铁蛋白结合, 使后者被氧化成高铁血红蛋白, 从而失去输送氧的能力, 容易诱发诸如婴幼儿高铁血红蛋白血症以及先天性心脏功能缺陷综合症等疾病; 一些研究也发现饮用水中含有高浓度的硝酸盐会导致糖尿病、高血压、甲状腺功能亢进; 亚硝酸盐在

胃中与氨氮结合形成亚硝基氨或其化合物，具有致癌作用；硝酸盐还可引起实验动物的心脏和行为方面的障碍。一般来说，自然水体中并不含溴酸盐，但普遍含有溴化物。当用臭氧对水进行消毒时，溴化物与这些强氧化剂发生反应，生成溴酸盐。溴酸盐是二类致癌物，国家饮用水标准对溴酸盐有严格的限量值，仅为10ppb。目前水中去除硝酸根、亚硝酸根、溴酸根等致癌阴离子的技术大体上分为生物处理技术和物理化学处理技术，在处理的经济性、产生二次污染的消除等方面还存在很多问题。

催化还原反应去除水中的这些致癌阴离子具有高效性和彻底性的特点，能够将硝酸根、亚硝酸根还原为氮气，将溴酸根还原为溴离子，其效率远远高于常用的生物处理技术，在去除的同时不产生任何二次污染，是一种先进水处理技术。根据这些致癌阴离子的特点，科研人员在近期研究中对催化还原净水材料进行了探索，制备出系列高效催化还原净水材料，获得了很高的转化率；多次回收再生、重复使用之后仍然能够保持很高的效率。特别是，通过对超顺磁性纳米材料进行表面净水功能化，使之能够有效去除这些致癌阴离子。超顺磁性纳米净水材料之间不存在相互磁吸引，其在水中的分散度好，巨大的表面积使其能与水中的污染物有效接触，具有良好的净水效果。当净水处理完成后，在外磁场的作用下这些单畴颗粒的磁化向量都转向磁场，沿磁场方向就有了磁化强度，从而能在外磁场作用下与处理水体实现有效分离，解决了纳米净水材料难以与处理水体分离的问题。此方向的部分研究成果已经在本领域国际主要学术期刊 Applied Catalysis B: Environmental 与 Journal of Materials Chemistry A 上发表，相关内容已经申请中国专利2项（已获授权1项）。

4、“绿色”微电子封装材料研究

微电子产品已成为人们日常生活不可或缺的重要组成部分。然而，在微电子产品背后却隐藏着严重的环境安全问题。不仅微电子产品制造过程中会产生大量有毒废液和废气，而且当废弃电子垃圾被简易焚烧或掩埋处理时，其所含的有毒金属元素将进入地下水和空气，给生态环境和人类健康造成严重危害。因此，近年来欧美（RoHS）、日本与我国都已出台相关法规，严格限制电子产品中有毒元素的使用。微电子器件在向小型化、多功能化高速发展的同时，“绿色”制造已成为微电子产业发展的趋势，环境友好型

微电子材料已成为该领域重要的研究课题。

课题组长期致力于探索兼具优异性能和环保功能的“绿色”微电子封装新材料。共晶锡-铅合金是微电子封装实现电气导通和机械互连的最重要焊料材料，但铅的毒性会给人体健康和环境带来严重危害，世界范围内急迫寻找具有优良性能的锡铅合金替代品。课题组在国家自然科学基金和国家重点基础研究计划（973）等项目的支撑下，系统研究锡-银、锡-银-铜、锡-铋、锡-铟、锡-铟-铟、锡-铟-铟等系列无铅焊料合金的可焊性（润湿性、抗氧化性）、基础力学行为（机械疲劳、蠕变、热疲劳等）、界面反应、以及环境服役可靠性（电迁移、热电力多场耦合等），建立合金微观结构-力电性能-服役可靠性之间的基本役使关系和理论模型，为无铅焊料合金设计、封装工艺、可靠性评价以及相关标准制定等奠定基础；同时发展了微球制备、焊接金属化层等无铅电子封装新技术。在该研究中，共计发表学术论文96篇，申请发明专利40项，已授权18项，所取得的创新性研究成果为推动我国微电子产业的无铅化进程贡献了力量。

课题组现有研究员3名、副研究员2名、助理研究员3名、支撑人员3名。在研究部、国家实验室和研究的大力支持下，课题组通过五年时间的努力已经组建起化学合成与材料制备、吸附净水、光催化净水、离子分析以及微生物培养与杀灭等净水材料实验室，购置了原子荧光光度计、傅里叶红外光谱仪、离子色谱仪、电化学工作站、正置荧光相差显微镜、微生物光照培养箱等仪器设备，已具有相对完善的净水材料制备、结构表征与机理分析、性能测试等实验条件。课题组五年时间共培养博士10名、硕士4名，在读研究生14名。净水材料方向的研究是一个多学科交叉的新兴领域，本课题组将在注重高性能净水材料的研发的基础上，潜心于材料共性科学问题的深入理解与研究，争取在净水材料设计以及基本科学问题上有更好的认识与突破，并努力推动其产业化应用。在微电子封装材料研究方向，课题组经过多年发展已经拥有完善的微电子封装材料制备、性能测试以及可靠性评价研究平台，共计培养博士18名、硕士20名，在读研究生5名。本课题组将继续瞄准半导体封装前沿技术，探索兼具优异性能和环保功能的新型封装材料，深入研究其作用机理，并积极推动其产业化应用。

2015年中国科学院金属研究所 公众科学日活动纪实

5月16日，中国科学院在沈科研机构公众科学日活动启动仪式在金属所文化路园区学术报告厅举行，沈阳市科技局张引平副局长，沈阳分院马越红副院长，金属所党委郝欣副书记、成会明院士以及在沈科研机构单位负责人出席了开幕式。活动吸引了来自沈阳市第二中学、辽宁省实验中学国际部、东北大学、沈阳建筑大学、人大少年新闻学院小记者团以及社会公众500余人参加。成会明院士为大家作了题为“碳——一个元素与两个诺贝尔奖的故事”的科普讲座。活动面向社会公众开放了沈阳材料科学国家（联合）实验室和分析测试部的部分实验室。此外，本次活动还设置了“材料学认知”和“神奇的新材料”室外展示区，通过实物展示、互动小实验和展板等让大家了解了材料学相关的基本知识以及我所研发的各类新材料的神奇功用。本次活动还邀请了辽宁省科技馆的“科普大篷车”加盟，十余件设计精巧的科普互动小实验深受参观者的欢迎。尤其是材料学科普知识有奖问答环节吸引了大批参观者，大家争先恐后的抢答问题，现场气氛十分活跃。



中国科学院金属研究所第二届“家属日”举办啦!

5月16日下午,第二届“金属所家属日”活动闪亮登场,金属所变成了音乐的海洋、欢乐的海洋和知识的海洋!金属所敞开怀抱迎来了400多位职工和家属。今年家属日活动包括材料科普知识展示、辽宁省科技馆科普大篷车展、材料知识问答、乐高机器人搭建活动和参观实验室等内容。较第一届家属日活动,今年的材料科普知识展示部分更加突出了趣味性和互动性。“金属3D打印”、“净水材料”、“橙子灯”、“土豆灯”等展台吸引了许多小朋友的围观。“科普大篷车”是今年家属日活动的另一个新看点。家属日活动还安排了适合低龄儿童的乐高机器人搭建和展示等活动,小朋友们一下午都沉浸在自己动手的快乐中。今年家属日活动受到了参与职工和家属的欢迎和喜爱,大家都觉得活动体现出了科技性、互动性和娱乐性,并希望家属日活动能越办越好。



中国科学院金属研究所
INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

主 编: 杨锐 副 主 编: 谭若兵 张健
责任编辑: 刘言

IMR

联系电话: 024-23971507

E-mail: yanliu@imr.ac.cn

通信地址: 沈阳市文化路72号 / 邮编: 110016

homepage: <http://www.imr.cas.cn>