

推荐国家自然科学基金项目公示

项目名称	环境纳米催化剂的设计制备及净化典型大气污染物的机理
推荐单位	教育部
推荐单位意见： <p>我单位认真审阅了该项目推荐书及附件材料，确认全部材料真实有效，相关栏目均符合国家科学技术奖励工作办公室的填写要求。</p> <p>挥发性有机污染物（VOCs）和氮氧化物（NO_x）是造成我国城市群大气复合污染和灰霾的主要污染物，严重威胁生态环境安全和人体健康。高性能环境纳米催化剂的可控制备及净化典型大气污染物的机理是应用中的关键难题。该项目针对我国大气污染控制的重大需求，以 VOCs 和 NO_x 高效催化净化技术基础研究为核心，系统深入地研究了环境纳米催化剂的制备工艺、微观结构调控新方法、污染物净化机理和催化性能增强等前沿科学问题。提出了非金属 C 掺杂实现纳米 TiO₂ 可见光响应拓展的有效模式，解决了传统 TiO₂ 光催化剂仅对紫外光响应的科学难题，基于复合前驱体构建了基于 g-C₃N₄ 纳米片的同型异质结，提出了增强 g-C₃N₄ 可见光催化净化性能的机制，首次提出低温 SCR 反应的双反应通道机理，将 90°C 条件下对 NO_x 的脱除率提高至 90% 以上，引入稀土 Ce 元素大幅度提高了催化剂的抗硫性能。研究成果对环境纳米催化剂的设计合成和在大气污染控制中的应用具有重要科学价值，有助于环境纳米催化技术向实用化发展。</p> <p>该项目分别获得 2016 年教育部自然科学奖一等奖和 2012 年浙江省科学技术奖二等奖。</p> <p>对照国家自然科学基金授奖条件，推荐该项目申报 2017 年度国家自然科学基金二等奖。</p>	

项目简介:

本项目属环境工程学领域。挥发性有机污染物 (VOCs) 和氮氧化物 (NO_x) 是造成我国城市群大气复合污染和灰霾的主要污染物, 严重威胁生态环境安全和人体健康。环境纳米催化净化技术能够在温和条件下实现典型大气污染物的高效净化, 被认为是控制空气污染最具前景的绿色技术之一。纳米催化剂的微结构有效调控、催化大气净化污染物性能增强以及污染物催化反应净化机理是大气污染控制的重要基础。本项目针对我国大气污染控制的重大需求, 以 VOCs 和 NO_x 高效催化净化技术基础研究为核心, 系统深入地研究了环境纳米催化剂的制备工艺、微观结构调控新方法、污染物净化机理和催化性能增强等前沿科学问题, 研究成果对环境纳米催化剂的设计合成和在大气污染控制中的应用具有重要科学价值, 有助于环境纳米催化技术向实用化发展。主要发现点如下:

1、以 VOCs 污染高效净化为目标, 提出非金属 C 掺杂实现纳米 TiO₂ 可见光响应拓展的有效模式, 解决了传统 TiO₂ 光催化剂仅对紫外光响应的科学难题。首次开发了高效介孔 C 掺杂 TiO₂、C 掺杂 TiO₂ 空心微球的绿色合成新工艺, 提出并证实 C 取代 O 形成 O-Ti-C 掺杂模式是实现 TiO₂ 能带调控和提高可见光催化活性的关键因素, 优化后 C 掺杂 TiO₂ 可见光催化降解甲苯性能比 TiO₂ (P25) 提高 4.6 倍~17.6 倍, 为高效降解空气中 VOCs 提供了新方法。

2、针对无金属 g-C₃N₄ 制备成本高和光生电荷复合率高的难题, 优选工业尿素作为前驱体合成高活性多孔 g-C₃N₄ 纳米片, 基于复合前驱体构建了基于 g-C₃N₄ 纳米片的同型异质结, 提出了增强 g-C₃N₄ 可见光催化净化性能的机制。首次通过热处理廉价尿素得到高活性多孔 g-C₃N₄ 纳米片, 为攻克可见光催化剂制备成本高、工艺复杂等技术难点提供了新的解决途径。首次通过能带结构设计, 原位构建了 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 同型异质结, 揭示了其内建电场驱动光生电荷高效分离的机制, 可见光催化净化性能提高 0.7 倍~4.3 倍。

3、针对 SCR 催化剂低温活性不高和抗硫性能不足的问题, 首次提出低温 SCR 反应的双反应通道机理, 证明 Langmuir-Hinshelwood 反应途径对 Eley-Rideal 反应途径的补充是提高低温 SCR 脱硝活性的关键性因素; 在反应机理指导下, 引入溶胶-凝胶法至 Mn/TiO₂ 系列高效催化剂的制备中, 首次将 90°C 条件下对 NO_x 的脱除率提高至 90% 以上; 在低温 SCR 催化剂中引入稀土 Ce 元素, 大幅度提高了催化剂的抗硫性能, 在低浓度 SO₂ 反应体系中, 10 小时内 NO_x 脱除效率稳定在 90% 左右, 且具有良好的可再生性, 突破了低温 SCR 在实际工业锅炉烟气中应用的瓶颈。

本项目在 Environmental Sciences & Technology、ACS Applied Materials & Interfaces 等期刊发表 8 篇代表性 SCI 论文, 他引总次数 1279 次, 其中 SCI 他引总次数为 1174 次, 单篇 SCI 他引 200 次以上论文 2 篇, 单篇最高 SCI 他引达 251 次, 平均单篇 SCI 他引 146 次。5 篇入选 Web of Science 近十年 ESI 高被引用论文, 被 48 篇综述 (包括国际顶级期刊 Chemical Reviews、Energy & Environmental Science、Advanced Materials 等) 引用和介绍。第一完成人位列环境/生态、工程和化学三个领域 ESI 引文国际排名前 1%。第二完成人位列工程和化学两个领域 ESI 引文国际排名前 1%。基于本研究成果研制的空气净化器经国家室内车内环境及环保产品质量监督检验中心检测, 成为“2016 年首批通过新国标净化器品牌”, 成为 2016 年 G20 杭州峰会指定产品。本项目分别获得 2016 年教育部自然科学奖一等奖和 2012 年浙江省科学技术奖二等奖。

客观评价:

本项目发表的 8 篇代表性 SCI 论文, 他引总次数为 1279 次, SCI 他引次数为 1174 次, 其中 5 篇入选全球“ISI web of knowledge”近十年 ESI 高被引论文。第一完成人位列环境/生态、工程和化学领域 ESI 引文国际排名前 1%, 第二完成人位列工程和化学领域 ESI 引文国际排名前 1%。

对发现点一的评价: 2 篇代表作共被他人引用 257 次, 其中 1 篇代表作(J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 16717), 为 ESI 高被引论文。 Chem. Rev. (2014, 114, 9662, 影响因子为 37.363) 综述引用代表作一, 认为适当浓度的 C 掺杂具有大幅调控 TiO₂ 光学性质的能力。Chem. Rev. (2014, 114, 9487) 综述引用代表作二, 评述同时水热处理钛前驱体和多糖是一种制备空心球的有效方法。利兹大学 Westwood A 教授在综述 (Carbon, 2011, 49, 741) 中评价代表作一绿色合成法成本低廉, 解决了制备过程复杂、前驱体不稳定等问题; Adv. Mater. (2014, 26, 3176) 综述认为代表作二用多聚糖为模板制备高性能 C 掺杂 TiO₂ 十分有趣。意大利光化学会主席 Selli E 教授在 (J. Photochem. Photobiol. C, 2013, 14, 13) 综述中着重评价了代表作一开发的一步绿色合成工艺成本低廉。创新点一提出的 O-Ti-C 掺杂模式得到美国、欧洲和日本等国家的学者广泛引用。

对发现点二的评价: 2 篇代表作共被他人引用 363 次, 2 篇 (J. Mater. Chem., 2011, 21, 15171; ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 11392.) 均为 ESI 高引论文。 莫纳什大学科学家 Chai SP 在综述 (Chem Rev, 2016, 116, 7159) 引用代表作三和四, 进行了图文亮点介绍, 引用了原文 5 幅图, 用 48 行文字进行了重点评述, 作者认为以尿素为前驱体制备的 g-C₃N₄ 活性优异, 研究结果有趣; 构建的新型 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 同型异质结能带结构匹配, 可以有效克服 g-C₃N₄ 自身缺陷, 是一种新型智能的光催化性能增强方法, 且该制备方法可用于催化剂大规模制备, 具备广泛应用前景。孙世刚院士在 ACS Catal. (2014, 4, 3928) 中引用代表作三报道的制备方法, 认为 C₃N₄ 由于其良好的热稳定性、可调的电子结构和低成本制备工艺, 是一种有效的多相催化剂。国家杰青、福州大学能源与环境光催化国家重点实验室副主任王心晨教授在综述 (Energy Environ. Sci., 2015, 8, 3092) 中引用代表作三和四, 论证热处理尿素过程中形成的气泡对于形成多孔薄层 g-C₃N₄ 起到了模板作用, 以尿素和硫脲为前驱体成功构建了具有高光催化性能的 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 同型异质结。

对发现点三的评价: 4 篇代表作共被他人引用 554 次, 2 篇 (Catalysis Communications, 2008, 9, 2217; Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 1249-1254.) 为 ESI 高引论文。 “全球顶尖一百化学家榜单”和“全球顶尖一百材料科学家榜单”入选者, 加州大学河滨分校 Chem. Rev (2014, 114, 9853) 综述引用代表作五, 认同 Mn/TiO₂ 系列催化剂在脱硝应用中的迅速发展, 并且认为此类催化剂是今后能源利用技术的重点研究方向。Annu. Rev. Phys. Chem. 综述 (2014, 65, 249) 中引用代表作六, 认为采用原位漫反射红外研究低温 SCR 反应机理的方法十分有效, 并认为代表作六中低温 SCR 反应机理的研究成果符合目前对脱硝反应机理的主流认知。Environ. Sci. Technol. 副主编、美国国家工程院院士、中国工程院外籍院士 Crittenden J 教授在其论文 (Appl. Catal. B-Environ. 2015, 168-169, 195) 中也引用代表作六, 认同本项目在原位红外反应机理研究中的工作。Appl. Catal. B-Environ. 主编, 韩国浦项工业大学 Nam IS 教授引用了代表作八的内容作为催化剂制备方法影响活性物质分布和催化剂性能的论述依据。

企业应用测试评价: 应用本成果研制的部分光催化材料已通过国家室内车内环境及环保产品质量监督检验中心的标准化测试, 并得到产业化应用。

代表性论文专著目录:

序号	论文专著 名称/刊名 /作者	影响 因子	年卷页 码 (xx 年 xx 卷 xx 页)	发表 时间 年月 日	通 讯 作 者	第 一 作 者	国内作者	SCI 他 引 次 数	他 引 总 次 数	知识 产权 是否 归国 内所 有
1	One step "green" synthetic approach for mesoporous C-doped TiO ₂ with efficient visible light photocatalytic activity/ Journal of Physical Chemistry C/ Fan Dong, Haiqiang Wang, Zhongbiao Wu*.	4.509	2009, 113, 16717-16723.	2009.09.24	吴忠标	董帆	董帆, 王海强, 吴忠标	135	137	是
2	A Simple Two-Step Template Approach for Preparing Carbon-Doped Mesoporous TiO ₂ Hollow Microspheres/ Journal of Physical Chemistry C/ Haiqiang Wang, Zhongbiao Wu*, Yue Liu.	4.509	2009, 113, 13317-13324.	2009.07.30	吴忠标	王海强	王海强, 吴忠标, 刘越	122	128	是
3	Efficient synthesis of polymeric g-C ₃ N ₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalyst/ Journal of Materials Chemistry/ Fan Dong*, Liwen Wu, Yanjuan Sun, Min Fu, Zhongbiao Wu*, S. C. Lee.	6.626	2011, 21, 15171-15174.	2011.08.22	吴忠标	董帆	董帆, 武丽文, 孙艳娟, 傅敏, 吴忠标, 李顺诚	251	252	是
4	In Situ Construction of g-C ₃ N ₄ /g-C ₃ N ₄ Metal-Free Heterojunction for Enhanced Visible Light Photocatalysis/ ACS Applied Materials & Interfaces/ Fan Dong*, Zaiwang Zhao, Ting Xiong, Zilin Ni, Wendong Zhang, Yanjuan Sun, Wing-Kei Ho.	7.145	2013, 5, 11392-11401.	2013.11.13	董帆	董帆	董帆, 赵再望, 熊婷, 倪紫琳, 张文东, 孙艳娟, 何詠基	112	114	是
5	Ceria modified MnOx/TiO ₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH ₃ at low-temperature/ Catalysis Communications/ Zhongbiao Wu, Ruiben Jin, Yue Liu*, Haiqiang Wang.	3.389	2008, 9, 2217-2220.	2008.07.20	刘越	吴忠标	吴忠标, 金瑞奔, 刘越, 王海强	215	245	是
6	DRIFT Study of Manganese/Titania-Based Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH ₃ / Environmental Sciences & Technology/ Zhongbiao Wu, Boqiong Jiang, Yue Liu*, Haiqiang Wang, Ruiben Jin.	5.393	2007, 41, 5812-5817.	2007.08.01	刘越	吴忠标	吴忠标, 江博琼, 刘越, 王海强, 金瑞奔	131	140	是

7	Effect of ceria doping on SO2 resistance of Mn/TiO2 for selective catalytic reduction of NO with NH3 at low temperature/ Catalysis Communications/ Zhongbiao Wu, Ruiben Jin, Haiqiang Wang*, Yue Liu.	3.389	2009, 10, 935-939.	2009.02 .15	王海 强	吴忠 标	吴忠标, 金瑞奔, 王海 强, 刘越	111	146	是
8	Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnOx/TiO2 prepared by different methods/ Journal of Hazardous Materials/ Boqiong Jiang, Yue Liu, Zhongbiao Wu*	4.836	2009, 162, 1249-1254.	2009.03 .15	吴忠 标	江博 琼	江博琼, 刘 越, 吴忠标	97	117	是
合计								1174	1279	

主要完成人情况:

1. 吴忠标, 排名 1, 教授, 工作单位: 浙江大学; 完成单位: 浙江大学, 是该项目主要负责人。对发现点 1、2、3 均有重要贡献, 负责本项目技术路线、研究目标和研究内容制定, 对项目实施和完成起到关键组织领导和技术指导作用, 在该项目中的工作量占到本人年度总工作量的 60%。在项目各个关键问题上均提供了重要的创新思路, 对于项目中环境纳米催化剂制备技术的开发、催化剂改性优化和大气污染物降解机理的提出起到了重要作用, 是本项目相关 7 篇代表性论文的通讯作者或第一作者。

2. 董帆, 排名 2, 教授, 工作单位: 重庆工商大学; 完成单位: 重庆工商大学, 浙江大学, 是该项目的主要完成人之一。对主要发现中的第 1 和第 2 点做出了重要贡献, 在介孔 C 掺杂 TiO_2 绿色合成、g- C_3N_4 纳米片可控制备, g- C_3N_4 /g- C_3N_4 异质结光催化作用机制等方面开展工作, 在本项研究中的工作量占本人工作量的 80%, 是第 3 篇代表性论文的第一作者或通讯作者。

3. 王海强, 排名 3, 副教授, 工作单位: 浙江大学; 完成单位: 浙江大学, 是该项目的主要完成人之一。对发现点 1 和 3 均有重要贡献, 在 C 掺杂 TiO_2 微球绿色合成、Mn-Ti 系低温 SCR 脱硝催化剂的抗硫性能等方面开展工作, 在本项研究中的工作量占本人工作量的 70%, 是 2 篇代表性论文的第一作者或通讯作者。

4. 刘越, 排名 4, 副教授, 工作单位: 浙江大学; 完成单位: 浙江大学, 是该项目的主要完成人之一。对发现点 3 有重要贡献, 在 Mn-Ti 催化剂 Ce 掺杂改性、低温 SCR 反应机理等方面开展工作, 在本项研究中的工作量占本人工作量的 60%, 是 2 篇代表性论文的通讯作者。

5. 江博琼, 排名 5, 副教授, 工作单位: 浙江工商大学; 完成单位: 浙江大学, 是该项目的主要完成人之一。对发现点 3 有重要贡献, 在低温 SCR 反应机理、抗硫反应机理和三元催化剂开发等方面开展工作, 在本项研究中的工作量占本人工作量的 80%, 是 1 篇代表性论文的第一作者和 1 篇代表性论文的主要作者。

完成人合作关系说明：

项目完成人董帆、王海强和江博琼在吴忠标教授的指导下完成了博士学位论文。攻读博士学位期间，承担了本项目的研究工作。刘越自 2005 年加入吴忠标教授课题组（2005 年作为博士后身份加入，2007 年作为教师身份加入），承担了本项目的部分研究工作。

董帆于 2010 年 6 月获得博士学位毕业，后赴重庆工商大学环境与资源学院工作，并继续与浙江大学吴忠标教授和王海强博士在环境光催化剂制备改性及污染净化方面开展密切的合作研究，共同承担了国家高新技术发展计划（863 计划）子课题“室内空气净化器用高效光催化组件开发研究”（项目编号：2010AA064905），完成了 2 项国家自然科学基金项目，共同发表 18 篇 SCI 论文。本次申报“国家自然科学奖”的部分成果为双方在合作期间取得的共同成果，特此证明。

知情同意证明：

本项目8篇代表性论文的第一/通讯作者均列入本项目主要完成人。