

甘肃省大学生创新创业训练计划

项目申报表

(创新训练项目)

推荐学校：	西北师范大学
项目名称：	基于坡缕石@半导体复合材料的醇类化合物可见光催化氧化反应
所属一级学科名称：	化学（150）
项目负责人：	杨红菊
联系电话：	18139905239
指导教师：	杨志旺
联系电话：	18993077256
申报日期：	2018年四月

甘肃省教育厅
制二〇一八年四月

项目名称		基于坡缕石@半导体复合材料的醇类化合物可见光催化氧化反应					
项目所属一级学科		化学 (150)					
项目实施时间		起始时间: 2017 年 11 月 完成时间: 2018 年 11 月					
项目简介 (100字以内)	采取微波、水热、原位合成等手段, 将半导体材料带入坡缕石结构中, 制得坡缕石@半导体复合材料。将所得材料作为催化剂应用于醇类化合物的氧化反应中, 实现醇类在可见光下的温和氧化, 进而实现坡缕石的综合利用。						
申请人或申请团队		姓名	年级	学号	所在院系/专业	联系电话	E-mail
	主持人	杨红菊	2015	201573010131	化学	18139905239	1742133424@qq.com
	成员	杨 娇	2015	201573010132	化学	13139230201	
		朱 楠	2015	201573010142	化学	18609481131	
指导教师	第一指导教师	姓名	杨志旺		单位	西北师范大学	
		年龄	42		专业技术职务	教授	
	主要成果		主要从事多相催化方面的研究工作。主持国家自然科学基金项目 2 项, 甘肃省自然科学基金项目 2 项, 西北师范大学科研项目 2 项。截至目前, 先后在 Appl. Catal. B Environ., J. Mol. Catal. A Chem., Catal. Commun. 等国内外学术刊物和国内、国际学术会议上发表论文 30 余篇。获甘肃省自然科学三等奖 2 项、甘肃省高校科技进步一、二、三等奖各 1 项。				
一、申请理由 已修完所有专业相关必修课程, 参加相关课题组实验课题, 积累了一定科研经验, 取得了相关成果, 对科研有浓厚的兴趣							

二、项目方案

具体内容包括：

1、项目研究背景（国内外的研究现状及研究意义、项目已有的基础，与本项目有关的研究积累和已取得的成绩，已具备的条件，尚缺少的条件及方法等）

坡缕石又叫凹凸棒，是一类层链状的硅酸盐，其理想晶体结构为 $\text{Mg}_5\text{Si}_{20}(\text{OH}_2)(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，随产地不同而在其中含有其它金属离子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等。它具有很大的比表面积和吸附能力，很好的流变性和催化性能，同时，具有理想的胶体性能和耐热性能，是一种少见的矿物。呈土状、致密块状，扫描电镜下呈针状、纤维状、棒状、纤维集合体。土状或弱丝绢光泽。土质细腻，有油脂滑感。质轻，性脆。断口贝壳状或参差状。吸水性强，粘舌。具粘性和可塑性，干燥后收缩小。水浸泡崩散。悬浮液遇电介质不絮凝沉淀。就其微观结构来看，在坡缕石的内部晶体结构中具有独特的孔结构：在晶体内部，四面体带上活性氧的相间倒转造成八面体带的不连续，使平行纤维状晶体的延长方向存在沸石孔道结构(孔道横断面半径 $0.7\sim 0.64\text{nm}$)^[8-10]。坡缕石的理想晶体结构及其 AFM 形貌如下(图 1)：

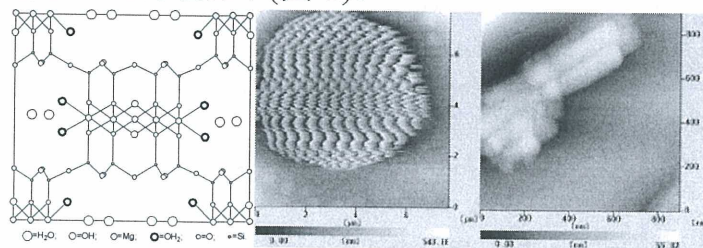


图 1 坡缕石的晶体结构及其 AFM 形貌图

坡缕石粘土是以坡缕石为主要成分的硅酸盐粘土矿物，由于形成条件苛刻，因而世界性稀缺的环境矿物材料。世界上有开采价值的坡缕石主要分布于中国、美国、西班牙、塞内加尔、法国、澳大利亚、墨西哥、俄罗斯等少数国家。我国坡缕石储量占世界储量的 95% 以上，其中仅甘肃省临泽、会宁、靖远等地已探明的储量就达 3 亿吨，甘肃省临泽县板桥乡最近发现的坡缕石远景贮量约 11 亿吨，占世界远景贮量的 85% 以上。据甘肃地质工程总公司估算，仅甘肃临泽县的坡缕石，如开发成低档产品，潜在经济价值达 1000 亿；如果开发成中档产品，其经济价值达 2500 亿；如与有机高分子或其他化合物形成复合生态功能材料，其经济价值不可估量。基于坡缕石巨大的比表面积与表面活性，使其在污水处理、大气吸附、过滤脱色等领域得到了广泛应用 [11-13]。

坡缕石结构中存在较多量的 Mg，但以 Mg 为中心不能得到超强固体酸，但其结构中含有量最多的 Si，以及同时含有的不同量的 Al、Fe 等元素，却为直接以坡缕石为原料制备固体超强酸类催化剂创造了条件。另外，坡缕石为层链状的孔道结构，采取微波、水热、原位合成等手段将半导体材料带入坡缕石的结构中，得到的催化剂可以应用于芳香族光催化有机氧化还原反应中。

半导体材料是一类具有半导体性能（导电能力介于导体和绝缘体之间），可用于制作半导体器件和集成电路的电子材料。其结构稳定，拥有卓越的电学性能，并且价格低廉。而半导体应用于催化有着独特的优势和特点：首先，反应过程中利用绿色环保的太阳能作为反应的前提条件，这样一方面在自然环境下进行反应能够有效地降低

能耗, 节约资源利用, 并且不会在反应过程中引入新的杂质, 另一方面对于反应本身来说, 操作简单, 适用范围广, 对环境不存在二次污染; 其次, 催化剂本身无毒害、对环境无污染、稳定性好并且可以循环利用, 极大的提高了资源再利用效率, 光催化技术的这些独特优势使其引起了越来越多的关注, 很多半导体像 TiO₂、ZnO、Fe₂O₃、CdS、ZnS^[16-18]、WO₃ 等, 都被认为是良好的光催化材料。

基于此, 本研究项目结合坡缕石自身的结构特点, 制备基于坡缕石@金属氧化物半导体复合材料, 并将其应用到醇类化合物的可见光催化氧化反应中, 考察所得催化剂的催化性能, 以期对醇类化合物的清洁催化氧化提供新的途径, 也为坡缕石资源的有效利用提供新的思路。

参考文献:

- [1] C Tagusagawa, A Takagaki, K Domen, et al. *Angew Chem.* **2010**, 122, 1146.
- [2] K Shimizu, R Uozumi, A Satsuma. *Catal Commun.* **2009**, 10, 1849.
- [3] K Niknam, D Saberi, M N Sefat. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2959.
- [4] Y Li, X D Zhang, L Sun, J Zhang, H P Xu. *Appl Energy.* **2010**, 87, 156.
- [5] M A Harmer, W E Farneth, Q Sun. *J Am Chem Soc.* **1996**, 118, 7708.
- [6] P S Chaudhari, S D Salim, R V Sawant, K G Akamanchi. *Green Chem.* **2010**, 12, 1707.
- [7] F Grain, D Andriamasinoro, A Abdulsamad, et al. *J Catal.* **1991**, 131, 199.
- [8] L Heller-Kallai, I Rozenson. *Clays Clay Minerals.* **1981**, 29, 226.
- [9] N Guven. *Clays Clay Minerals.* **1992**, 40, 457.
- [10] G Artioli, E Galli. *Mater Sci Forum.* **1994**, 166-169, 647.
- [11] J H Potgieter, S S Potgieter-Vermaak, P D Kalibantonga. *Minerals Eng.* **2006**, 19, 463.
- [12] R L Frost, Y F Xi, H P He. *J Colloid Interface Sci.* **2010**, 341, 153.
- [13] X P Wu, W Y Zhu, X L Zhang, et al. *Appl Clay Sci.* **2011**, 52, 400.
- [14] A V Malkov, F Friscourt, M Bell, M. E. Swarbrick, P. Kocovsky. *J Org Chem.* **2008**, 73, 3996.
- [15] S M Xu, Z Wang, K L Ding, et al. *Angew Chem Int Ed.* **2008**, 47, 2840.
- [16] M. R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, and D. W. Bahnmann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69-96.
- [17] C.C. Chen, S. H. Shen, L. J. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6503-6570.
- [18] Y. Xu, M. A. Schoonen, A. M. Mineral, **2000**, 85, 543.

2、项目研究目标及主要内容

(1)项目研究目标

- i. 实现坡缕石@半导体复合材料对芳香类化合物的氧化反应;
- ii. 明确坡缕石与半导体相互作用的方式及其在坡缕石结构中的存在方式。通过选择合适的半导体氧化物和制备方式, 营造可见光半导体和坡缕石结构中的活性组分之间恰当的复合方式, 实现在这种复合型催化下芳香类化合物的高效氧化, 明确可见光半导体和坡缕石结构中活泼组分之间相互作用的规律;
- iii. 通过精确调控半导体与坡缕石组分之间的比例, 采取最适宜的催化剂制备方法, 实现坡缕石@半导体复合材料催化剂的重复使用;

(1)项目研究内容

- i. 坡缕石@半导体复合材料催化剂的制备及其催化性能。

(i) 坡缕石@半导体复合材料催化剂的制备：选用的坡缕石为产自甘肃临泽的坡缕石原矿，经粉碎、除杂、酸化处理得到，所选用的半导体金属氧化物有 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 ZnS 、 WO_3 等。催化剂的制备方法为浸渍法、共沉淀法、水热合成法等。

(ii) 坡缕石@半导体复合材料催化剂的结构表征：采用 FTIR、UV-DRS、XRD、SEM、TEM 等手段，表征所得催化剂的结构，明确催化剂结构预期催化性能之间的关系，为催化剂的设计提供指导。

(iii) 坡缕石@半导体复合材料催化剂的对苯甲醇氧化反应催化性能的考察；

(iv) 坡缕石@半导体复合材料催化剂对其他醇类化合物氧化反应的催化性能考察；

ii. 催化剂重复使用性能评价及其催化反应范围的拓展。

(i) 坡缕石@半导体复合材料催化剂在苯甲醇催化氧化反应中的重复使用性能考察；

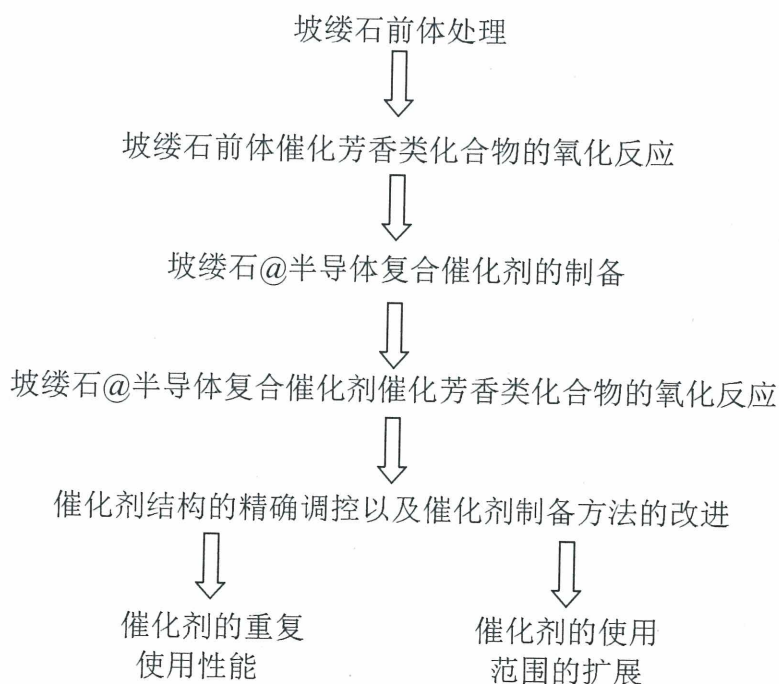
(ii) 坡缕石@半导体复合材料催化剂对其他醇类氧化反应中的重复使用性能的考察；

3、项目创新特色概述

(1) 坡缕石@半导体复合材料的制备：通过对坡缕石结构的修饰，并通过与常见半导体材料的符合，制得复合材料，拓展了材料符合制备的范围；

(2) 复合材料对可见光的响应性：通过对坡缕石结构的修饰，实现所得材料对可见光的相应，并进而实现可见光下醇类化合物的温和氧化，实现坡缕石资源的综合利用。

4、项目研究技术路线



5、研究进度安排

(文献查阅): 2017 年 12 月至 2018 年 12 月
(方案设计): 2018 年 1 月至 2018 年 1 月
(实验研究): 2018 年 2 月至 2018 年 8 月
(数据处理): 2018 年 9 月至 2018 年 9 月
(撰写论文或研究报告): 2018 年 10 月至 2018 年 10 月

6、项目组成员分工

杨志旺	指导教师	项目指导
杨红菊	2015 级化学 1 班	项目负责人, 催化剂结构设计
杨 娇	2015 级化学 1 班	催化剂表征
朱 楠	2015 级化学 1 班	催化剂性能考察

三、学校提供条件(包括项目开展所需的实验实训情况、配套经费、相关扶持政策等)

1. 项目开展所需的实验条件:

项目研究工作依托于生态环境相关高分子材料教育部重点实验室、甘肃省高分子材料重点实验室和西部资源应用研究院等相关平台, 可为项目的顺利实施提供足够的支持。重点实验室和学院测试中心现有下列大型仪器可供使用: 扫描电镜(Zeiss Ultra plus 场发射扫描电子显微镜, 德国); 透射电镜(FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜, 美国); 超导核磁共振波谱仪(VARIAN MERCURY 400 plus); 高温凝胶渗透色谱仪(Waters GPC2000, 美国); 气相色谱仪(Shimadzu GC-2110DF, 日本); 高效液相色谱仪(Agilent 1100, 美国); 色谱联用仪(Shimadzu QP-1000A, 日本); X-射线粉末衍射仪(Rigaku D/max-IIIC, 日本); ICP 仪(Labtam 8410, 澳大利亚); 圆二色光谱仪(JASCO J-810e, 日本); 差热分析仪(PE-DSC, 美国); 热/红联用仪(PE-TG/TDA-IR, 美国); 十八角度激光光散射仪(Waters, DAWN EOS, 美国); 原子吸收分光光度计(Shimadzu AA-6200, 日本); 傅里叶变换红外光谱仪(DIGILAB FTS 3000, 美国); 紫外-可见二极管阵列分光光度计(Agilent HP8453, 美国); 荧光/磷光分光光度计(PE LS-55, 美国); 傅立叶变换激光拉曼光谱仪(Bruck RFS 100/S, 德国); 元素分析仪(PE 2400CHN, 美国); 纳米粒度测定仪(Nano ZS, 英国); 多通道电化学测试系统(PAR VMP2, 法国); 扫描电镜(CHI CHI900, 美国); 扫描探针显微镜(SEIKO SPN3800, 日本); 电化学工作站(Autolab PGSTAT 302N, 瑞士); 比表面和微孔孔径分析仪(Quantachrome Autosorb iQ2-MP, 美国)。这些仪器可满足绝大部分测试需要。

本实验室现有比朗 BL-GHX-V 光化学反应仪 1 套, 胥江 XPA-7 型光化学反应仪 1 套, 辰华 CHI660E 电化学工作站 1 台, 普析通用 TU-1901 紫外-可见分光光度计 1 台, 福立 GC9700Plus 气相色谱仪 1 台, 祥鹤 XH-800G 微波水热合成仪 1 台, 可完全满足平时实验工作和基本测试的需要。

2. 学校学员的相关政策:

化学化工学院重视学生学术科研能力和创新创业能力的培养。学院建有“大学生创新创业实训中心”，配备有专业实验室。同时，学院对获得学校资助的研究项目，实行 1:1 经费配额资助。

四、预期成果

1. 制备得到复合型坡缕石@半导体催化剂；
2. 完成项目研究报告 1 份；
3. 申请专利 1 项或发表文章 1 篇。

五、经费预算

总经费（元）	7000	财政拨款（元）	5000	学校拨款（元）	2000
--------	------	---------	------	---------	------

注：总经费、财政拨款、学校拨款由学校按照有关规定核定数目进行填写

具体包括：

- 1、调研、差旅费：无
- 2、用于项目研发的元器件、软硬件测试、小型硬件购置费等：5500 元。
- 3、资料购置、打印、复印、印刷等费用：500 元；
- 4、学生撰写与项目有关的论文版面费、申请专利费：1000 元；

六、导师推荐意见

本项目以实现坡缕石资源的综合利用为目标，制备坡缕石@半导体复合材料，实现光催化复合材料的可光催化降解，并进一步实现其回收利用，实现光催化复合材料的可光催化降解。项目研究路线设计合理，研究成果具有广泛的应用价值，项目经费预算合理，同意推荐。

签名：

2018 年 4 月 25 日

七、院系推荐意见

同意

院系负责人签名:



学院盖章:



2018年4月26日

八、学校推荐意见:

同意推荐

学校负责人签名:



学校公章



2018年4月28日

注:表格栏高不够可增加。