

施润-未来三年研究计划

气-塑-固界面光热催化塑料活化与选择性转化

1. 总体目标

本项目将以难降解塑料在气-塑-固三相界面的高效光热催化转化为总体研究目标，发现塑料高分子在纳米催化材料表面的超浸润现象，建立基于气-塑-固三相界面的塑料光热催化反应体系，解决现有光催化塑料转化体系中面临的界面扩散传质难题，揭示界面微观浸润态对反应物传质过程及分子链断键重组机制的影响规律。实现太阳光照射下，在无需碱液、溶剂、牺牲剂等添加剂的条件下，实现低密度聚乙烯等难降解塑料的光催化矿化与选择性转化，为不可再生塑料的化学回收与利用提供新的解决方案。

2. 研究背景

塑料是当今世界应用最为广泛的材料之一。2018年，全世界塑料产量已达3.35亿吨，我国的塑料产量达0.84亿吨，是最大的塑料生产国之一。废弃塑料造成的“白色污染”已成为世界性的环境难题。与原始的填埋、焚烧等处理方法相比，废弃塑料的资源化利用，不论从能源还是环境角度考虑都更为有益。然而，塑料产品通常化学成分复杂，且在自然条件下难以分解和转化，使废弃塑料的资源化回收利用面临严峻挑战。即使对于一系列可再生的塑料，如聚对苯二甲酸乙二酯，其实际回收再生率仅为7%，说明现有废弃塑料的资源化利用存在严重局限性。

为了实现绿色的“石油化工原料-塑料产品-石油化工产品”循环模式，全球学者对热催化和光催化塑料升级改造（upcycling）与降解（degradation）展开了广泛研究。其中，热催化废塑料转化是迄今为止最常见的化学回收方法。塑料热解的产物通常是含有饱和碳氢化合物、烯烃、芳香族化合物、 CH_4 、 CO 和 H_2 等气体的复杂混合物，对产品分布几乎没有选择性。另外，热催化严苛的反应条件所带来的高成本、和缺乏政策激励等问题，往往使化学回收在商业上没有竞争力。近年来，人们重新开始关注将聚乙烯等单一塑料在更温和、更可控制的条件下进行转换，以实现更高的产物选择性，从而获得更有价值的产品如合成气、液体燃料和精细化学品。如果能够通过太阳光来提供绿色、温和的反应条件，将会在很大程度上降低塑料转化技术的成本和碳排放，并且可能在低温活性和产物选择性方面展现独特优势。

现有塑料光催化转化策略依然面临效率低、选择性差等严峻挑战，其中存在的共性科学问题在于——界面扩散传质。塑料作为高分子聚合物，其在光催化反应条件下呈固体或高粘度液体，难以同时与气体反应分子和纳米催化材料充分接触，且气体分子（如氧气、二氧化碳、水蒸气等）与产物分子（包括目标产物与反应中间体）在其中的溶解扩散过程非常缓慢（扩散系数较气相低9个数量级），催化反应受到界面传质速率控制，导致反应速率低与反应过度（如过度断键至低

附加值 C1 产物) 的问题并存。通常采用添加强碱、有机溶剂等做法, 但造成体系的毒性和成本大幅提升。本项目拟通过构建新型气-塑-固三相界面催化反应体系, 在光热条件下实现气体分子与粘流态塑料分子的界面高效扩散传质, 从而使塑料转化率和选择性得到大幅提高。

3. 研究内容

本项目将塑料大分子的粘流态看作特殊的液相, 其物理扩散与化学反应行为会随分子结构与组成发生质变。基于此, 本项目将重点开展如下研究内容:

1) 首先将重点研究具有不同极性与官能团的塑料高分子在金属、半导体基纳米催化材料表面的流动、浸润与扩散现象, 包括: 处于界面的塑料分子在局域光热效应下由玻璃态到粘弹态、粘流态的转变; 随塑料极性与支链官能团改变, 三相界面由超疏塑料到超亲塑料的变化规律; 塑料的非牛顿流体特性对三相界面结构及扩散传质过程的影响。

2) 将通过环境电子显微镜, 观察塑料在催化材料表面的微观浸润状态, 通过改变三相组成与光照条件, 实现气-塑-固三相界面微观浸润状态的可控转变, 为可控制备超浸润气-塑-固催化材料与反应体系奠定基础。此外, 将结合有限元仿真模拟等理论计算工具, 对比分析气体分子与具有不同物理化学性质的塑料液体分子在光催化反应界面的扩散传质行为。

3) 将设计搭建系列气-塑-固三相界面光催化反应系统, 系统研究塑料大分子在三相界面处的光催化活化与转化性能; 深入研究塑料分子含氧官能团的形成与去除机制, 及其对界面浸润性与催化反应活性的影响规律; 研究光生载流子与塑料分子在三相催化界面的迁移与转移动力学, 以及界面扩散行为对电荷累积、消耗过程的影响机制; 考察局域光热效应对塑料大分子界面传质及断键/重组反应动力学的促进作用。

4. 工作方式

本项目将基于课题组在超浸润气-液-固三相界面光、电催化反应的相关研究基础, 充分利用中国科学院理化技术研究所及中科院光化学转换与功能材料重点实验室的实验条件, 开展三相催化体系设计、界面结构原位表征、材料表面浸润态改性及光热催化性能测试等基础科学研究。积极与中国科学院化学研究所、国家纳米科学中心等合作单位开展环境电镜、超快光谱等实验, 以及传质动力学理论模拟分析, 深入研究并揭示系列塑料高分子在金属、半导体基纳米催化材料表面的流动、浸润与扩散现象, 及其与光热催化活性、选择性的内在联系。

5. 预期成果

本项目预计通过三年时间, 在国际上搭建首个气-塑-固光热催化反应系统, 用该系统实现 5 种以上难降解塑料的太阳光催化转化, 在三相催化反应机制研究、光催化塑料转化效率与选择性等方面达到国际领先水平, 发表高水平研究论文 5-10 篇, 申请催化材料制备、塑料光热催化方法及气-塑-固三相催化装置相关专利 2-4 项, 培养研究生 3-4 名。