



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102574705 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201080047427. 7

(22) 申请日 2010. 08. 23

(30) 优先权数据

61/236, 592 2009. 08. 25 US

61/306, 281 2010. 02. 19 US

61/315, 262 2010. 03. 18 US

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

C02F 1/32(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/046336 2010. 08. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/028478 EN 2011. 03. 10

(71) 申请人 法斯－施塔格迈尔有限责任公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 理查德·W·法斯

马修·D·W·法斯

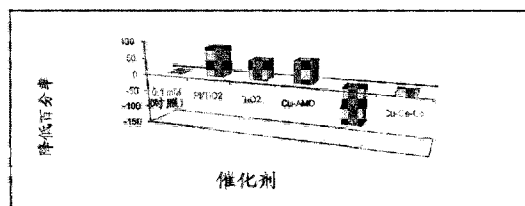
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54) 发明名称

离解分子的方法和用途

(57) 摘要

已开发了选择性离解靶分子至组成上不同于靶分子的组分产物的方法,其中因为组分彼此之间不再反应,靶分子的键未重新形成。通过单独使用在频率和强度下的光或联合以在靶分子内有效地选择性断裂键的量的催化剂处理靶分子来影响离解。因为通过典型的还原－氧化机制方法不会进行,通过相反方法离解不会导致重新－缔合至靶分子,并且离解不会产生在并入氧或其它添加剂的氧化值或氧化态上有变化的组分产物。靶分子包括用于废物回收利用和处理、PCB 修复、和靶向药物递送的氨。



1. 一种用于离解一种或多种靶分子的方法,包括:
  - (a) 使用有效量、强度和频率的能量来处理包含靶分子的样品,以具体地离解靶分子中一种或多种键,从而分离分子成为它的组分产物,而没有制备任何反应物和没有重新-缔合一种或多种靶键。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述能量源选自化学能、动能、势能、磁能、热能、重力能、声能、光能、弹性能、电能、压电能和电化学能。
3. 权利要求1所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述能量为以光辐射、声辐射或电磁辐射的形式。
4. 权利要求3所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中将辐射能放大。
5. 权利要求1所述的方法,其中所述能量源是选自频率发生器、电发生器、等离子发生器、弧光灯、脉冲发生器、放大电机、可调谐激光器、紫外线灯、紫外激光器、脉冲紫外线发生器、超声波发生器及其组合的设备。
6. 权利要求1所述的方法,包括提供催化剂。
7. 权利要求6所述的方法,其中所述催化剂是半导体材料或磁性材料。
8. 权利要求6所述的方法,其中所述催化剂选自二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、载铂的二氧化钛、无定形氧化锰、铜-掺杂氧化锰、二氧化钛、钛酸锶、钛酸钡、钛酸钠、硫化镉、二氧化锆、和氧化铁。
9. 权利要求6所述的方法,其中所述催化剂是选自铂、钯、铑、和钌、钛酸锶、非晶硅、氢化非晶硅、氮化非晶硅、多晶硅、锗、及其组合的半导体材料。
10. 权利要求6所述的方法,其中所述催化剂选自碳-基石墨烯或石墨、碳-掺杂半导体材料、或碳-掺杂磁性材料。
11. 权利要求1所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述能量源是辐射能和催化剂的联合。
12. 权利要求11所述的方法,其中所述能量为紫外线辐射,以及所述催化剂为铜掺杂的无定形氧化锰。
13. 权利要求1所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述靶分子选自:烷基磺酸盐、烷基酚、氨、苯甲酸、一氧化碳、二氧化碳、含氯氟烃、二噁英、富马酸、润滑脂、除草剂、盐酸、氰化氢、硫化氢、甲醛、药物、甲烷、硝酸、二氧化氮、硝酸盐、亚硝酸盐、臭氧、杀虫剂、多氯联苯、油、二氧化硫、硫酸、和挥发性有机化合物。
14. 权利要求1所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述靶分子包含废料。
15. 权利要求14所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述废料选自:通风补充空气、周围空气、来自汽提和废气操作的空气、土壤蒸汽提取(SVE)、空中的物质、有机颗粒物、工艺排放气体、污水处理废气、液体排放物、污水、工业径流、和农业径流、污染的土壤、污泥废物、以及填埋废物。
16. 权利要求1所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,进一步包括:
  - (b) 使所述组分产物纯化、循环使用或再生。
17. 权利要求1所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,进一步包括:
  - (c) 使用至少一种组分产物来制备能量。
18. 权利要求1所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述靶分子是氨。

19. 权利要求 18 所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述氨源于尿、肥料、或水产养殖废产物。

20. 权利要求 19 所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中制备了氢气。

21. 权利要求 1 所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述靶分子是 PCB。

22. 权利要求 1 所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述靶分子是治疗剂、预防剂或诊断剂。

23. 权利要求 22 所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述靶分子是用于治疗癌症或传染原的化学治疗剂。

24. 权利要求 23 所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中将所述靶分子并入纳米粒子上、内或形成纳米粒子。

25. 权利要求 24 所述的用于离解一种或多种靶分子的方法,其中所述纳米粒子包含金属。

26. 一种用于权利要求 1-25 中任一项所述的方法的系统。

## 离解分子的方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于离解靶分子至离子或元素的方法。通过使用选择的离解或电离的单个或基团键能够将该方法用于能量、再生、和各种其它应用,包括药物递送。

### 背景技术

[0002] 世界能源地貌很广阔和复杂。快速增长的全球人口导致对于电力生产和分布的增长的需求。目前正经历在工业化上积极尝试的新兴国家已经减少能量供给,并且全球范围增加能量价格。对诸如石油、天然气、和煤炭的非-再生的能源化石燃料的依赖导致温室气体排放物和其它空气污染物的危险水平。此外,从环境中用于获得化石燃料的方法(例如钻井和露天采矿)能够导致对周围生态环境的显著损害。

[0003] 面对增长的全球能量需求,为了预防进一步财政和环境损害,可再生能源技术的发展是必要的。对于化石燃料的简单、性价比高、和广-范围的能量替代物将给予目前能量供应商有效的替代物,同时提供新兴国家未来能量基础设施计划的安全和性价比高的选择。

[0004] 病原体、除草剂、杀虫剂和其它不需要的材料的消除已经成为在土壤、空气、水(海水和淡水)和城市系统中巨大的问题。例子为多氯联苯(PCB),其通过含有PCB制造产品的处理引入环境中。直至1977年未受控制的PCB倾卸导致在水系统中PCB化合物的危险的水平,最终导致植物、动物和人毒性。

[0005] 目前用于去除来自废物场的污染物的方法包括焚化、水性溶液的超声波处理、辐射、热解、微生物消化、和化学处理。然而,所有这些方法都具有重大的缺点。焚化是有效的,但是在吨的规模上为昂贵的。污染物的不完全的破坏能够导致需要进一步处理的第二污染物。焚化还具有可用于处理污染的液体和设备但不可用于处理污染的土壤的限制性。超声波修复技术(ultrasound remediation technique)能够处理基于液体的废物,但是形成需要进一步修复的中间体。使用 $\gamma$ 辐射的脱氧的PCB的辐射使得化合物脱氯,从而得到无机氯化物、联二苯、和大量不加选择的和未知的中间体污染物。热解法是极度消耗能量的,并且还产生需要后-热解处理(post-pyrolytic treatment)的产物。生物分解是对于污染物的高度特异的但是慢的生物修复的形式,并且成功的生物修复处理能需要数周或数月。

[0006] 对于液体样品的修复方法包括过滤、沉积、反渗透、正向渗透、氧化/还原方法、电解、热辐射、辐射、热解、和酶催降解。上述方法的缺点与用于传统固体废物处理的那些方法类似,即,性价比高、高能量消耗、和需要进一步修复的显著的中间体和副产物形成。

[0007] 光催化氧化使用用于破坏在流体或空气中物质的光催化剂。有用的光催化剂通常是具有约3.2eV的室温带隙能量的半导体。当使用具有小于约385nm(UV)的波长的光子(hv)辐射该材料时,带隙能量溢出,并且通过从价带至传导带的提升产生电子( $e^-$ ),这导致空穴( $h^+$ )的产生。只要再结合事件不会首先发生,所得的高反应性电子-空穴对具有在能够参与化学反应的光催化剂的空间-电荷区的使用期。当使用钛催化剂时,将机制假定如下:

[0008]  $TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^-$  [1]

[0009]  $H^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH$  [2]

[0010]  $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$  [3]

[0011]  $Ti^{3+} + O_{2ads} \rightarrow Ti^{4+} + O_{2ads}^-$  [4]

[0012]  $\cdot OH + \text{污染物} \rightarrow \text{氧化的污染物}$  [5]

[0013] 不期望的再结合反应： $h^+ + e^- \rightarrow h\nu$  或热 [6]

[0014] 羟基 ( $-OH$ ) 和超-氧化物离子 ( $O_{2ads}^-$ ) 是高反应性种类,其能够容易地氧化挥发性有机化合物和吸附在催化剂表面上的气溶胶。钛-催化的方法使用诸如在催化剂的表面上吸附的氧气的添加剂。该机制和方法导致氧化降解副产物的形成。

[0015] 在没有产生需要进一步修复的中间体或副产物下,对于处理在废料中能量的简单、性价比高方法存在需求。最终目标是用于将废物和其它污染的材料转化为能够用于能量或其它商业目的的有用的组分或惰性物质的方法。

[0016] 因此,本方法的目标是:提供消除通过目前修复方法产生的氧化的副产物的方法。

[0017] 本方法的进一步目标是:在没有产生需要进一步修复的中间体下,有效地和快速地离解废产物。

[0018] 本发明的另一目标是:使用本方法的产物来产生能量。

[0019] 发明概述

[0020] 已开发了选择性离解靶分子至组成上不同于靶分子的组分产物的方法,其中因为组分彼此之间不再反应,靶分子的键未重新形成。通过单独使用在频率和强度下的光或联合以在靶分子内有效地选择性断裂键的量的催化剂处理靶分子来影响离解。通过相反方法该方法不会导致组分部分重新-缔合至靶分子内。因为通过典型的还原-氧化机制方法不会进行,通过氧化或还原方法、电子的交换、或在已并入氧或其它添加剂的分子的氧化态中的变化,该方法也不会制备组分产物。

[0021] 在优选的实施方案中,对于靶分子该方法是特异的,其为在复杂混合物中靶向分子提供机制。在另一实施方案中,该方法能进一步包括所得的组分产物的纯化。能将该方法用于修复废物或循环使用组分产物。尤其,能将该方法用于离解靶分子以产生氢气,能将所述氢气用作能量源。例子包括如在尿、肥料径流、和农业废物中的氨。在另一实施方案中,将 PCB 快速、有效和性价比高地降解,从而制备作为反应仅有的副产物的联二苯和元素氯。与母体 PCB 相比,联二苯为更加低毒和更好降解的。还能将该方法用于治疗、预防、和检测生物疾病和疾患。在优选的实施方案中,纳米粒子组合物包括化学疗法的生物活性剂,通过将其暴露于选择的能量频率和强度-离解能下来释放它。在另一实施方案中,使用该方法将细胞或微生物选择性杀死。

## 附图说明

[0022] 图 1 是在光催化降解之后水性氨的降低百分率的条形图。使用下面催化剂获得结果:Pt/TiO<sub>2</sub> (载铂的二氧化钛)、TiO<sub>2</sub> (二氧化钛)、Cu-AMO (铜-掺杂无定形氧化锰)、AMO (无定形氧化锰)、和 Cu-Ce-Co (铜-铈-钴)。

[0023] 发明详述

[0024] I. 定义和机制

[0025] 通过吸收光子的能量将原子电离,所述能量等于或高于原子的电离能。通过已知

作为多-光子电离的方法,低于原子的电离阈值的多个光子可联合它们的能量以电离原子。这些概念还可应用于分子。共振增强多-光子电离(REMPI)是分子经过单谐振或多-光子频率使得达到电子激发中间态的技术。然后将第二光子或多-光子射出电子激发的电子和电离分子。

[0026] 在具有不同的键离解能的分子的混合物中,一个化学键的选择性激活需要单色光源。例如,在含有 N-H 键(3.9eV 的键离解能)和 C-H 键(4.3eV 的键离解能)的化合物中,4.0eV 的特异的光子源专门地离解 N-H 键。

[0027] 本文所述的方法依赖两条主要的原则。第一原则是:靶分子的离解需要断裂多个键。因此,通过给定的分子将多个光子或其它能量的源吸收。第二原则是:使用用于离解的能量的具体选择(频率和强度)(本文中定义为促进能量)能够得到在复杂混合物中分子的离解。

[0028] 如本文所通用的“辐射”是指使样品经过粒子或能量的束或使用粒子或能量的束来处理样品。辐射包括任何形式的电磁辐射或声辐射。

[0029] 如本文所通用的“生物活性剂”是指在身体内局部作用或系统作用的任何生理上或药理上活性物质。生物活性剂是用于治疗(例如,治疗剂)、预防(例如,预防剂)、诊断(例如,诊断剂)、治愈或减轻疾病或疾患的一种或多种症状的物质;影响身体的结构或能够的物质;或在将它们放置在预定的生理环境之后变成生物活性的或更有活性的前药。例子能够包括但不限于小-分子药物、肽、诸如抗体的蛋白质、糖、多糖、核苷酸、诸如适配体、siRNA、和 miRNA 及其组合的寡核苷酸。

[0030] 如本文所通用的“键离解能”是指当键分裂时标准焓的变化。

[0031] 如本文所通用的“键能”是指在分子中键离解能的总和的平均值。

[0032] 如本文所通用的“组分产物”是指在靶分子内已知的由唯一元素组成的离子或原子。个别组分产物具有不同于靶分子的化学式。例子为  $N_2$  和  $H_2$ , 它们是  $NH_3$  的各组分产物。

[0033] 如本文所通用的“催化剂”是指与在没有催化剂的离解的速率和/或效率相比,增强分子离解的速率和/或效率的任何化学品。

[0034] 如本文所通用的“化学废物”是指由于环境或毒性担忧在给定的样品中不需要的存在为任何物理状态的任何无机或有机物质。

[0035] 如本文所通用的“离解”是指分子的键的断裂。要求在本方法中离解为:靶分子的原来的键不会重新-缔合。

[0036] 如本文所通用的“激发态”是指原子或分子的一个或多个电子相比基态为在更高的-能级中的状态。

[0037] 如本文所通用的“整体地(globally)”是指使用在表面积上离解的能量来处理有机体,包括多个器官。在极端情况下,整体地是指使用离解的能量来处理整个有机体,而不考虑特异的组织或目标靶器官。

[0038] 如本文所通用的“局部地”是指在靶组织或目标器官中纳米粒子组合物的注射。

[0039] 如本文所通用的“纳米粒子”是指在纳米(nm)范围的粒子或结构,典型地从约 0.1nm 至约 1000nm 的直径。

[0040] 如本文所通用的“非-靶分子(non-target molecule)”是指在包含靶分子的样

品内不受方法影响的任何物质。

[0041] 如本文所通用的“药理学上可接受的”是指为在合理的医疗决策内的适合用于接触人和动物的组织的那些化合物、材料、组合物和 / 或剂型,而没有过量的毒性、刺激、过敏反应、或与合理的利 / 弊比相称的其它问题或并发症。

[0042] 如本文所通用的“促进能量 (promoter)”是指靶键的离解所需要的能量,其既对于靶键为选择性,又足够预防所述键的重新 - 缔合。

[0043] 如本文所通用的“离解源的能量 (energy of dissociation source)”是指提供离解能为在靶分子内离解靶键所需的能量的任何化学品、设备、或其组合。对于靶键离解,离解源的能量必须提供合适的强度和合适的频率。离解源的能量例子是耦合至脉冲发生器的氙灯。离解源的能量能够任选地包含催化剂。这些离解源的能量例子是二氧化钛催化剂和耦合至脉冲发生器的氙灯。

[0044] 如本文所通用的“循环使用”是指将废物中发现的物质重新用于任何目的。

[0045] 如本文所通用的“修复”是指处理废物,从而获得储存的能量或本文所捕获的有用的组分。

[0046] 如本文所通用的“样品”是指经过离解方法的至少一种靶分子。样品能够包含靶和非 - 靶分子。

[0047] 如本文所通用的“系统地”是指通过除了注射外的方式将组合物向受试者施用至靶组织或器官。

[0048] 如本文所通用的“靶剂 (targeting agent)”是指对于在有机体内特定的细胞类型、组织或器官特效的任何实体。靶剂能够为合成药剂或生物药剂。在使用促进能量治疗时,在纳米粒子组合物的表面上的生物的、合成的、和其它的靶剂将纳米粒子组合物导向待使用囊封的生物活性剂治疗的目标细胞。

[0049] 如本文所通用的“靶键”是指在靶分子内的任何键。靶键能够为共价的、离子的、或包括偶极 - 偶极相互作用、伦敦色散力、或氢键键合的“弱键”。靶键能够为单一或多个共价键。

[0050] 如本文所通用的“靶分子”是指大分子的分子或部分,其含有至少一个键。靶分子能够为纳米粒子。

[0051] II. 靶向组合物

[0052] A. 靶分子

[0053] 靶分子必须含有至少一个待离解的键。靶分子能够为固态、液态、气态、或等离子体物理状态的任何化合物。靶分子能够带电或不带电。靶分子能够为天然存在的或合成制备的化合物。

[0054] 在一个实施方案中,靶分子为纯化的材料。例子为蒸馏水,通过本文所述的方法将其离解为  $H_2$  和  $O_2$ 。在另一实施方案中,靶分子为在包括非 - 靶分子的混合物中。该实施方案的例子是溶解在水中的氨。在该实施方案中,氨气为靶分子,并且将其离解为  $N_2$  和  $H_2$ 。在该实施方案中的水没有被离解,因为离解的能量专门针对离解氨的 N-H 键所需的能量,而不是水的 O-H 键。

[0055] 能够将该方法用于离解几乎任何分子。用于修复,这可以为诸如 PCB 的分子。靶分子优选为来自任何来源的废物或污染产物,例如烷基磺酸盐、烷基酚、氨、苯甲酸、一氧化

碳、二氧化碳、含氯氟烃、二噁英、富马酸、润滑脂、除草剂、盐酸、氰化氢、硫化氢、甲醛、甲烷、含氮的废物（污水、废水、和农业径流）、硝酸、二氧化氮、臭氧、杀虫剂、多氯联苯、油、臭氧、二氧化硫、和硫酸。靶分子能够为反应性或挥发性脂肪族或芳香族有机化合物。

[0056] 在医疗领域，分子可为释放治疗剂、预防剂或诊断剂的纳米粒子。靶分子还能够为传染原的关键蛋白质、多糖、或寡核苷酸；转型的（癌性）细胞；细菌；或其它活有机体。通过以高度特异性和受控的方式暴露于离解的能量能够影响治疗剂、预防剂或诊断剂的递送。可将这应用于分子自身、或由待释放的药剂形成的或将待释放的药剂并入的纳米粒子。

#### [0057] B. 靶键

[0058] 靶键是在靶分子内的任何键。受到本文所述的离解方法影响的键的类型包括共价键、离子键、范德瓦尔斯键 (van der Waals)、或伦敦色散力、或能够形成和具有将键断裂和不使键形成的一种或多种离解能（如果适用）的任何键。在靶键为共价键的实施例，键能够为单键、双键、或三键。离解的能量必须为专门针对靶分子的靶键。示例性靶键的非限制性清单包括 N-H、C-H、C-C、C=C、C≡C、C-N、C=N、C≡N、C-O、C=O、C≡O、O-H、O-P、O=P、和 C-X 键，其中 X 是选自氯、氟、碘、和溴的任何卤素。

[0059] 离解的能量专门针对靶键的键离解能。键离解能是本领域众所周知的。键离解能的例子包括 H-H, 104.2kcal/mol ; B-F, 150kcal/mol ; C=C, 146kcal/mol ; C-C, 83kcal/mol ; B-O, 125kcal/mol ; N=N, 109kcal/mol ; N-N, 38.4kcal/mol ; C-N, 73kcal/mol ; O=O, 119kcal/mol ; O-O, 35kcal/mol ; N-CO, 86kcal/mol ; C=N, 147kcal/mol ; F-F, 36.6kcal/mol ; C-O, 85.5kcal/mol ; C=O(CO<sub>2</sub>), 192kcal/mol ; Si-Si, 52kcal/mol ; O-CO, 110kcal/mol ; C=O(醛), 177kcal/mol ; P-P, 50kcal/mol ; C-S, 65kcal/mol ; C=O(酮), 178kcal/mol ; S-S, 54kcal/mol ; C-F, 116kcal/mol ; C=O(酯), 179kcal/mol ; Cl-Cl, 58kcal/mol ; C-C, 181kcal/mol ; C=O(酰胺), 179kcal/mol ; Br-Br, 46kcal/mol ; C-Br, 68kcal/mol ; C=O(卤化物), 177kcal/mol ; I-I, 36kcal/mol ; C-I, 51kcal/mol ; C=S(CS<sub>2</sub>), 138kcal/mol ; H-C, 99kcal/mol ; C-B, 90kcal/mol ; N=O(HONO), 143kcal/mol ; H-N, 93kcal/mol ; C-Si, 76kcal/mol ; P=O(POCl<sub>3</sub>), 110kcal/mol ; H-O, 111kcal/mol ; C-P, 70kcal/mol ; P=S(PSCl<sub>3</sub>), 70kcal/mol ; H-F, 135kcal/mol ; N-O, 55kcal/mol ; S=O(SO<sub>2</sub>), 128kcal/mol ; H-Cl, 103kcal/mol ; S-O, 87kcal/mol ; S=O(DMSO), 93kcal/mol ; H-Br, 87.5kcal/mol ; Si-F, 135kcal/mol ; P=P, 84kcal/mol ; H-I, 71kcal/mol ; Si-Cl, 90kcal/mol ; P≡P, 117kcal/mol ; H-B, 90kcal/mol ; Si-O, 110kcal/mol ; C≡O, 258kcal/mol ; H-S, 81kcal/mol ; P-Cl, 79kcal/mol ; C≡C, 200kcal/mol ; H-Si, 75kcal/mol ; P-Br, 65kcal/mol ; N≡N, 226kcal/mol ; H-P, 77kcal/mol ; P-O, 90kcal/mol ; C≡N, 213kcal/mol。

[0060] 在一个实施方案中，通过本文所述的方法将靶键异裂离解。当发生异裂时，除了游离基和放出的电子外，可制备离子的组分产物，例如：

[0061]  $A:B \rightarrow A \cdot + B^+ + e^-$ ，或

[0062]  $A:B \rightarrow A^+ + B \cdot + e^-$

[0063] 游离基能够重新-缔合以形成 A:B，但是在优选的实施方案中，游离基以同数的方式重新-缔合，从而形成 A:A 和 B:B 组分产物。一种、两种、或多种相同的游离基能够缔合，从而形成已知离子、原子、或分子。

[0064] 在一些实施方案中，靶分子含有多个非-相同的原子、多种氧化态、或其组合，其

全部都含有各种类型的靶键。具有非-相同的靶键（含有多个非-相同的原子）的靶分子例子为二氯乙烷（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）和乙醇胺（ $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）。具有非-相同的靶键（具有多种氧化态）的靶分子例子包括乙基乙炔  $\text{HC} \equiv \text{CH}_2\text{CH}_3$  和异氰酸乙酯（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N} = \text{C} = \text{O}$ ）。

#### [0065] C. 样品制备

[0066] 样品能够为以用于处理的包括固态、液态、气态、等离子体或其组合的任何物理状态。在一个实施方案中，将气态材料溶解在水中。除此之外，气态废物源包括通风补充空气、周围空气、来自汽提和废气操作的空气、土壤蒸汽提取（SVE）、空中的物质、有机颗粒物、工艺排放气体、和污水处理废气。

[0067] 在一个实施方案中，将包括液体排放物、污水、工业径流、和农业径流的水性处理流（aqueous treatment stream）用作样品。这些液体废物源已经为水性形式，并且能够直接使用促进能量来处理。在一个实施方案中，处理诸如填埋废物和污染的土壤的固体和污泥废物源。

[0068] 在一些实施方案中，靶分子以从 1 十亿分之一（ppb）或更低至非常高浓度的范围存在。

[0069] 在另一实施方案中，样品完全由靶材料组成。该实施例的例子为水。

[0070] 本领域技术人员将意识到：基于在样品中靶分子的浓度，离解的能量的强度和离解处理的能量的持续时间会需要调整。通过增加离解的能量功率（瓦特数）、增加对于促进能量的暴露时间、或其组合将更高浓度的靶分子成功地离解。

#### [0071] III. 离解的能量和能量源

[0072] 离解的能量是用于靶分子的离解所需要的能量，并且专门针对靶键或在靶分子内的键。离解的能量是可调谐的，并且专门针对在任何靶分子内的任何靶键的键离解能。

[0073] 使离解的能量以有效地用于靶键的裂开和靶分子离解的频率和强度应用。

[0074] 在例子中，靶分子为 AB，根据下列可能的机制，对于 A-B 键特异的离解的能量的应用导致来自靶键的电子的射出，产生游离基、离子、和电子：

[0075]  $\text{A}:\text{B} \rightarrow \text{A} \cdot + \text{B}^+ + \text{e}^-$ ，或

[0076]  $\text{A}:\text{B} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B} \cdot + \text{e}^-$

[0077] 离子和游离基能够为稳定的可分离的种类，或能够与其它离子合并以形成分子，即组分产物。通过电子冷阱能够将射出的电子捕获。离解的能量的强度必须使得不会发生将组分重新-缔合回靶分子。

[0078] 在一个实施方案中，离解的能量的应用满足通过一步电子方法的靶分子的靶键的键离解能，并且将靶键离解。一旦一个靶键已经被离解，能够将离解源的能量调谐为第二靶键离解能的频率，并且将所述离解源的能量应用于样品，从而影响第二靶键的离解。能够将离解源的能量按照需要调谐，从而离解所有靶分子的靶键。有许多这样的设备，其能够在纳秒内或更快提供多-能量或光子的，从而影响不可逆的离解和预防来自离解的靶分子组分的反应物的形成。

[0079] 在另一实施方案中，离解的能量的应用满足通过包括靶分子的里德伯激发态（Rydberg excited state）的方法的靶分子的靶键的键离解能。首先，离解源的能量激发靶分子至里德伯态，其中已获得靶分子的从离子核心中几乎迁移电子的能量（电离或离解能）。接着，相同或不同的离解源的能量然后供应足够的能量，从而从靶键中射出激发的电

子。在该实施方案中,能够将一种或多种离解源的能量用于该步骤中。一旦一个靶键已经被离解,能够将离解源的能量调谐为第二靶键离解能的频率。能够将离解源的能量按照需要调谐,从而离解靶分子的所有靶键。

[0080] 例如,通过包括里德伯态的两-步骤方法使用离解的能量来处理氨。首先,193nm 的离解处理的能量激发在 N-H 键中共享的电子,使得氨为在激发的里德伯态中。214nm 的离解处理的后续能量排斥电子,并且离解氨气至  $\text{NH}_2^-$  和 H。后续的离解性方法会得到重新-缔合以形成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的组分产物。

[0081] 在一个实施方案中,将一-步骤方法、二-步骤方法、或其组合用于离解靶分子。在一个实施方案中,将一种或多种离解源的能量用于在靶分子内各靶键的离解。在一个实施方案中,将一种或多种离解源的能量联合用于在靶分子内各靶键的离解。

[0082] 示例性分子含有 N-H、C-O、和 O-H 键。应用离解源的 193nm 和 214nm 氙灯能量来分裂 N-H 键。使用单色脉冲发生器来分裂 C-O 键。使用光催化剂和 UV 辐射的联合来分裂 O-H 键。所有这些离解源的能量包含用于将靶分子的所有键完全离解所需要的离解的能量。在一些情况下,这需要三种或更多种键能以排斥电子。在一些情况下,可将滤波器用于从宽范围来源中分离波长或能量。

[0083] A. 离解源的能量

[0084] 离解源的能量提供促进能量的能量。离解源的能量递送辐射能、催化作用、或其联合。离解源的能量为离解的能量提供电磁能、声能、或满足靶键的键离解能的任何其它能量。离解源能量的能量选自非排他性清单,包括光子能、光-催化能、化学能、动能、势能、磁能、热能、重力能、声能、光能、弹性能、DC 或 AC 调制电流(电能)、等离子能、超声、压电能或电化学能。

[0085] 离解源的能量包括能够提供特异的键离解能从而在没有非-靶分子键受到影响下特异地断裂靶分子的靶键的任何设备。例子包括单-色光、单调的声音、或任何其它的单-能量源。

[0086] 在一个实施方案中,通过使用纳-脉冲至皮-脉冲周期的发生器,在恰当的频率和强度下应用离解源的能量,从而得到在快速时间范围内多-光子或多-频率离解的能量。

[0087] 在一些实施方案中,离解源的能量能够为频率发生器、电发生器、等离子发生器、弧光灯、脉冲发生器、放大电机、可调谐激光器、紫外线灯、紫外激光器、脉冲紫外线发生器、和超声波发生器。

[0088] 在一些实施方案中,离解源的能量是具有任意数目的灯、发生器和/或灯泡的一种或多种反应床层;依据直径和长度具有相同或不同尺寸的灯、发生器和/或灯泡;具有相同或不同瓦特数的灯、发生器和/或灯泡和/或前述的任意组合。在该方法中使用的灯、发生器和/或灯泡能够为任意形状、尺寸或瓦特数。例如,使用脉冲灯源允许使用 10 瓦特能量的输入,并且产生在 1/3 秒的输出内 400,000 瓦特的脉冲能量,从而减少能量使用和设备尺寸及花费。

[0089] 在优选的实施方案中,离解源的能量脉冲可调谐激光器或附接至脉冲发生器的二极管。

[0090] 本领域技术人员会意识到靶键的性质,并且将靶分子确定离解源的能量的同一性、频率、和强度。

[0091] 在一个实施方案中,光催化方法使用通过离解源的紫外能量提供的紫外光促进能量,将所述离解源放置以发射紫外光的光子。通常使紫外光源适应制备具有在电磁光谱的紫外部分内的一种或多种波长的光。然而,应当将方法理解为包括可产生具有一种或多种不在电磁光谱的紫外部分内的波长(例如,大于 400nm 的波长)的其它光的紫外光源。

[0092] 在其它光催化方法中,通过其它装置来替换离解源的能量,例如除了紫外的荧光灯或灯泡外的灯或灯泡;非-紫外光发射二极管;增加表面积 of 波导管和直接的紫外光以及激活光催化剂的任何能量光源;水银蒸汽灯;氙灯;卤素灯;混合气灯;和提供足够能量至光催化剂物质从而导致发生键离解的微波源。

[0093] 在一个实施方案中,将光催化剂施加至光导纤维装置的表面,并且通过特异的离解的能量从内部将所述光催化剂激活。能够将光导纤维装置放置在空气、固体或液体流动通过的膜内。

[0094] B. 离解源的能量强度

[0095] 离解源的能量强度是供应给处理靶分子的促进能量的能量的量。离解源的能量强度与能够离解的键的数目和百分率直接成比例。与离解源的更高强度能量相比,离解源的低强度能量有能力离解更小比例的靶键。例如,在离解源的光子能量中,存在越大量的光子数目,则有更高射出电子的可能性。

[0096] 在一个实施方案中,通过使用脉冲发生器连同有恰当波长的灯、或可调谐激光器来增加离解源的能量强度。在优选的实施方案中,脉冲发生器每秒提供预定数目的脉冲。

[0097] C. 离解源的能量频率

[0098] 离解源的能量的能量频率(在光子的情况下,辐射能量的波长)特异地离解靶化合物的靶键。取决于靶材料的化学结构,能够使用一种频率、多种选择的频率、或离解源的能量频率的组合。设备必须递送离解能量的足够强度以完全地离解足够数目的键,从而满足最终用户的需求。

[0099] 测定能够将靶键离解的恰当频率的方法是本领域已知的,并且所述方法包括共振增强多-光子电离(REMPI)光谱、共振电离光谱(RIS)、光致碎片成像(photofragment imaging)、产品成像(product imaging)、速度成像(velocity map imaging)、三-维离子成像(three-dimensional ion imaging)、质心(centroiding)、零电子动力成像(ZEKE)(zero electron kinetic imaging)、质量增强临界电离(MATI)(mass enhanced threshold ionization)、和光-诱导里德伯电离(PIRI)(photo-induced Rydberg ionization)。

[0100] 将氨气离解为氢气的波长为 193、214、222、234 和 271nm。将三种或多种这些波长联合使  $\text{NH}_3$  断裂为其组分( $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$ ),而没有产生臭氧。用于离解的波长的例子包括 193nm 和 214nm,这两者都需要。248nm 的波长会分解臭氧。在优选的实施方案中,使用恰当的滤波器,离解源的能量频率范围为从 115nm 至 400nm,从而满足仅用于氢气离解所需要的离解能的精确频率。对于笼蔽效应和分子相互作用做出调整。

[0101] 在一个实施方案中,通过可调谐激光器或使样品经过单-能量(mono-energy)的光能量源来供应离解源的能量频率。

[0102] 如果应用在足够强度下恰当的离解键能以离解选择的键或一组键,除了通过靶向离解的选择的键来测定的分子或原子外,没有不加选择的或随机分子或原子产生,这消除在氧化和还原、微生物、或不加选择的化学反应中观察到的非期望的副产物或中间体的随

机产生。还能够将电子冷阱加入该方法中,从而保证没有中间体或副产物产生的重新组合或可能性。

#### [0103] D. 催化剂

[0104] 在一个实施方案中,离解源的能量包括催化剂。催化剂增强键离解的速率。催化剂能够为任何物理构型的任何材料,所述物理构型与样品和任何其它离解源的能量兼容。催化剂可以为单功能、多功能、或其组合。能够单独或联合其它催化剂使用催化剂。将催化剂用于驱使反应至 100% 完成,即,通常将每个氨分子离解为氮气和氢气。将催化剂施加至靶分子或能量源与靶分子之间的界面,其中使靶分子接触催化剂。将催化剂施加至表面(例如纳米粒子或管)、或将催化剂分散在液体或混悬物内,通过这样将能量传递给靶分子。

[0105] 在优选的实施方案中,离解源的能量包括光催化剂和光子(基于光的)能量源。光催化剂提供用于将光转化为化学能量的有效方法。催化剂或光催化剂是半导体材料,例如二氧化钛、载铂的二氧化钛、无定形氧化锰、和铜-掺杂氧化锰、二氧化钛、钛酸锶、钛酸钡、钛酸钠、硫化镉、二氧化锆、和氧化铁。光催化剂还能够为负载金属的半导体,例如铂、钯、铑、和钌、钛酸锶、非晶硅、氢化非晶硅、氮化非晶硅、多晶硅、和锗、及其组合。催化剂或光催化剂能够为碳-基石墨烯或石墨,以及碳-掺杂半-导体的或其它磁性材料,例如,石墨烯掺杂的 AMO。

[0106] 在实施例 1 中数据显示在  $\text{NH}_3$  的光催化降解中 Cu-AMO 的良好活性。用于增加活性的一些参数包括增大的表面积、 $[\text{Cu}^{2+}]$  的优化、和所得的形态。因为 AMO 是混合的化合价 ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ),有可能将  $\text{Cu}^{2+}$  还原为  $\text{Cu}^{1+}$ ,催化剂的电子性质也可以是重要的。使用 X-射线光电子光谱法能够检测最有活性光催化剂,从而研究在这些材料中铜的氧化态。催化剂特征在于用于研究材料的任何结晶度的 X-射线粉末衍射法(XRD);用于研究催化剂的结晶度和非晶区含量的在透射电子显微镜(TEM)中电子衍射(ED);和用于催化剂的组成的原子吸收(AA)。通过在扫描电子显微镜(SEM)中能量色散 X-射线分析法能够进行固体样品的半-定量分析。

#### [0107] E. 工序的持续

[0108] 将工序典型地进行直至所有靶分子已经被离解为组分产物。持续时间的例子包括若干分之一秒至 10 分钟。在优选的实施方案中,将工序持续一分钟。

[0109] 本领域技术人员将意识到:离解源的能量强度、样品的浓度、和所需离解源能量的能量会影响用于完全理解所需的时间量。

#### [0110] IV. 使用的方法

[0111] 当施加至分子时,任选地在催化的或类似的促进能量存在下,在恰当的强度下光的具体频率会离解任何选择的键,这导致通过分子的原子离解的破坏或失活。能够将组分产物气体、元素或化学品纯化、储存、利用或处理。

#### [0112] A. 修复

[0113] 在一些实施方案中,使用离解的能量使包含靶分子的化学废物或污染的材料经过离解,从而修复处理流(treatment stream)或废物源。除此之外,处理流的类型包括通风补充空气、周围空气、来自汽提和废气操作的空气、土壤蒸汽提取(SVE)、空中的物质、有机颗粒物、工艺排放气体、污水处理废气、含有至少一种非期望的或另外不需要的化合物的液体排放物(例如污水、水产养殖水、工业和农业径流)。在其它的实施方案中,还能够将方法

用于修复废物、污泥废物、填埋废物、和污染的土壤。

**[0114] 在水和农业中硝酸盐和氨修复**

[0115] 例如,通常发现溶解在由耕作和农业或水产养殖所导致的排出流和废物中氨能够被离解为  $N_2$  和  $H_2$  气体。当在地下水中发现 10ppm 或更高的水平下的氨的氧化结果之一的硝酸盐时,已经证明它导致孕妇的自发流产。随着农业径流的增加以及渗漏至淡水和咸水系统中,去除这些含氮的副产物和大部分的所有其它副产物的需求已经变成保护我们增长人口的必要需求。

[0116] 每 7 至 10 年,由于设备的磨损,本地城市污水管和水系统需要重新-加工,并且由于增长的人口,本地城市污水管和水系统需要扩张。去除微生物和其它引入的污染物的该方法会使得一些目前能量浪费型和过分超尺寸的工序被紧凑型装置代替,所述紧凑型装置的花费应当比目前去除型装置的合并的花费少许多。能量消耗/销毁的污染物会比目前操作小很多。与目前市售装置相比,足迹 (foot print) 要小很多。因此,当将这些系统放置在中心城市区域或在家中(空间受到重视)时,该技术能够为经销商提供竞争优势。该技术还提供在过去得不到的污染消除的有效水平。在没有产生的毒性副产物下,微生物或靶分子杀伤率会是完全的,这预防由于未经检查的不会从大部分的目前城市设施中去除的一些这样富含营养素和负载疾病的副产物的排放的诸如藻华的灾难或微生物污染的疾病。

[0117] 其它相关的市场包括用于清洁在养鱼池、消费者鱼缸或水产养殖应用中氮废物以及清洁有限的位置中(例如,在潜艇中、船舶上、或在政府设施中、在水为缺乏的或污染的独立区域中)发现的污染物的光催化体系。其它应用包括用于处理在环境中消耗的水的便携式装置。在养鱼池市场中竞争者使用生物-过滤技术,其是无效的,并且产生许多有害的副产物。已经使用或正在用于该市场的其它应用为低强度 UV 系统或氧化系统,由于它们对污染物的不完全的处理或诸如臭氧的第二产物的生产或使用,这些均产生有害的副产物,所述第二产物也有害于储罐系统的居民和这些储罐的所有者。

**[0118] PCB 修复**

[0119] 该技术的主要的应用是在 PCB 修复中。多氯联苯是作为同源物已知的高达 209 种个别的含氯的化合物的混合物。没有已知的 PCB 的天然源。由于将 PCB 用作在变压器、电容器、和其它电力设备中冷却剂和润滑剂,PCB 被引入我们的环境中。尽管在 1977 年停止了 PCB 的生产,它们继续影响着我们的环境和所有活有机体。文献中充满 PCB 对于动物和植物生命的有害的作用的说明。例如,在 1968 年的日本,通过食用大米饲料被 PCB 污染的鸡,14,000 人中毒。还需注意的是,在 2008 年纽约时报 (New York Times) 报道 "Toxic Breast Milk",在整个 US, PCB 通过它们的方式进入健康的哺乳母亲中至高达 1000ppb 的 PCB 水平。

[0120] 在知道 PCB 的有害作用之前,将该化学品未受控制地倾倒至环境中数年。在 1947 年至 1977 年间,GE 倾倒超过 1.3 百万磅的 PCB 至哈得逊河 (Hudson River)。主要污染的其它区域是在印第安纳州 (Indiana) 布鲁明顿 (Bloomington) 的老威斯汀豪斯 (Westinghouse) 工厂周围的区域。尽管做了大量的工作以清洁区域,大的湖泊还被严重地污染。

[0121] 通过大气污染的全球运输已经成为在预防美国居民暴露于其它国家和任何的自身位置大气运输中主要的问题。已经评估由于在密尔沃基 (Milwaukee) 中  $1.9\text{ng}/\text{m}^3$  的 PCB

的环境浓度,密歇根湖 (Lake Michigan) 聚集 120Kg/ 年的 PCB。在美国中一些家庭已经发现高达 35ng/m<sup>3</sup> 的浓度,这比 3.4ng/m<sup>3</sup> 的 EPA 指导方针限制 (EPA guideline limit) 高 10 倍。

[0122] PCB 表现出广泛的毒性作用。取决于特异的 PCB,这些作用可改变。类似于二噁英,将 PCB 和单 - 正 - PCB (mono-ortho-PCB) 的毒性认定为首先通过至芳香烃受体 (AhR) 的结合被介导。因为 AhR 是转录因子,通过改变基因的转录,异常的激活可破坏细胞功能。毒性当量因子 (TEF) (toxic equivalency factor) 的概念是基于 PCB 激活 AhR 的能力。例如,二 - 正 - 取代的非 - 共平面的 PCB 干扰依赖钙的细胞内的信号转导;这可导致神经毒性。通过结合至运甲状腺素蛋白,正 - PCB 可破坏甲状腺激素转运。

[0123] 目前消除 PCB 的方法为物理的、微生物的、化学的和控制的,所有这些都具有它们的益处和缺点。已经将大量的 PCB 主要以压器和电容器的形式放置在填埋场。许多城市位置未被设计为含有这些污染物,并且 PCB 能够逸出至大气或地下水中。

[0124] 焚化能够为非常有效的,但是很贵,焚化能够转移中间体污染物至空气或水中,并且除了通过 PCB 自身的不完全破坏所形成的那些,焚化能够形成诸如 PCDD、PCDF、二噁英的新的污染物。这些特异的条件意思是:在吨的规模上破坏 PCB 是极其昂贵的,并且它仅能被用作含有 PCB 的设备和污染的液体。该方法不适用于受污染的土壤的净化。

[0125] 在类似于燃烧的方法中,将高功率超声波施加于水中,这产生空化气泡。该方法将 PCB 转化为另外的形式。该形式还能够是有害的,并且需要进一步处理。该方法也是耗能的。

[0126] 如果使用  $\gamma$  射线将在异丙醇或矿物油中 PCB 的脱氧的混合物经过辐射,然后 PCB 会脱氯,从而形成无机氯化物和联二苯。该方法为不加选择的,并且能够形成许多未知的中间体污染物。通过诸如氧气、一氧化二氮、六氟化硫或硝基苯的物质该方法还被抑制。

[0127] 类似于焚化,使用等离子弧方法的 PCB 的热解破坏使用热量,但是又不同于焚化,它没有燃烧。该方法能够为耗能的。使用在惰性环境中通过电弧提供的极端温度将长链分子断裂。为了预防逆反应的风险,在所得的产物的处理之后足够的后热解是需要的。

[0128] 许多化学方法可以破坏或降低 PCB 的毒性。通常这些方法与高温相关,它们形成中间体,它们是氧化的,并且被抑制。

[0129] 工作已经以能够分解 PCB 的微生物的研究为中心。通常,这些有机体工作非常缓慢。它们倾向于对它们的脱 - 氯化的高选择性,尽管当涉及选择碳源时,选择性不是很大,通过接近优先于 PCB 分解的碳的其它来源在碳源处可将它们重新定向。通过环境、化学、和竞争性生存环境还将它们抑制,因此,它们不能够进行分解或方法在减少许多的速率下进行。进一步最近的发展已经集中在测试从显示 PCB 活性的微生物中提取的酶和维生素上。维生素 B12 的使用似乎是特别有前途的,其中在正常氧化还原条件下钴离子为氧化态 (III)。将柠檬酸钴 (III) 用作强还原剂,将钴从 Co (III) 转化至 Co (I),得到已知作为 B12 的新的维生素,其是强效的亲核试剂和还原性催化剂。然后能将这用在 PCB 上,它以快速和选择性方式脱氯。许多抑制因子能够影响结果。该方法仅消除该方法的生物状态,并且将以酶形式的已知的催化剂来进行 PCB 的分解。

[0130] 与这些方法相反,使用免受其它化学品抑制的方法,仅对 PCB 选择的区分的光催化方法会形成毒性中间体副产物。而且,与天然酶催化剂相比,Cu 掺杂的 AMO 催化剂会进

行更好,并且通过目前方法产生更经济、有效的非-副产物制备溶液。对于 PCB 的大气破坏的主要的途径是通过 OH 自由基的攻击。然而,该方法是不加选择的,并且会产生不同的副产物。直接的光分解能够发生在高层大气中,但是通过臭氧层激发 PCB 必需的紫外的波长从对流层被隔离。通过选择用于破坏 PCB 的精确的键能,将它们浓缩,并且施加在足够强度下选择性离解催化剂的能量在它们上,应该在没有副产物产生下使其达到 100%破坏。

[0131] B. 能量循环使和 / 或回收

[0132] 在一个实施方案中,一旦纯化,根据下面方法将组分产物用于产生能量:

[0133] (a) 将包含靶分子的样品处理,从而离解靶分子为组分产物;

[0134] (b) 将组分产物纯化;以及

[0135] (c) 将至少一种组分产物用作能量的源。在一个实施方案中,将离解方法的所得的组分产物纯化和 / 或用于另外的目的。例如,通过微筛 (microsieve) 或纳米海绵 (nanosponge) 将诸如气体的所得的组分产物收集。在另一实施方案中,将散发的氢气溶解在水中,并且将其转化为气态氢气。通过洗涤、深冷分离、变压吸附 (pressure-swing adsorption)、或隔膜分离器能够将气态氢气进一步纯化。

[0136] 在一个实施方案中,将由方法所得的氢气用于为燃料电池供以动力。在优选的实施方案中,将使用促进能量通过在尿中氨的离解所产生的氢气回收,并且用作能量源。在氨的辐射离解的例子中,能够将所得的氢气纯化和用作能量。

[0137] 能够将这用在下列情况中,例如与“大型 (mega)”养猪场或奶牛场相关的大型废物处理罐。

[0138] 在一个实施方案中,根据下列方法能够将组分产物进一步回收用于除了产生能量之外的目的:

[0139] (a) 将样品处理,从而将靶分子离解为组分产物;

[0140] (b) 将组分产物纯化;以及

[0141] (c) 循环使用至少一种组分产物。

[0142] 在氨的辐射离解的例子中,能够将所得的氮气储存,并且用作防腐剂或工业化学品。通过包括氧、硫、和磷的方法能够产生包括所有同素异形体构型的其它组分产物。所有这些化合物可用于各种工业加工。

[0143] C. 医疗应用

[0144] 需要用于靶细胞、组织、和器官 (用于生物活性剂的特异的递送) 的有效的机制,特别是化学疗法。对于在没有损害周围组织下精确递送生物活性剂的方法还保留需求。

[0145] 能够将本文所述的方法用于递送药物、释放药物、或选择性杀死癌症或传染原。这些可以通过靶向在细胞或有机体上或中的特异的分子,或以纳米粒子的形式、附接至、或并入纳米粒子的分子。

[0146] 在一些实施方案中,纳米粒子组合物包括纳米粒子,例如生物可降解的纳米粒子、巴克球 (buckyball)、碳纳米管、脂质体、纳米壳 (nanoshell)、树形化合物 (dendrimer)、量子点 (quantum dot)、磁性纳米粒子、超顺磁纳米粒子、纳米棒、金纳米粒子、半导体纳米粒子 (量子点或硼掺杂的硅纳米线)、氧化硅粒子、病毒颗粒、或其组合。靶分子能够为金纳米粒子组合物,其至少具有在长度上测量小于微米的一维。在一些实施方案中,金纳米粒子组合物为以纳米棒、纳米球和片状纳米颗粒 (nanoplatelet) 的形式。

[0147] 在一些实施方案中，金纳米粒子能够由金合金制备。能够用于形成金合金纳米粒子组合物的金属优选地具有高的 Z 数目，并且包括但不限于：金、银、铂、钯、钴、铁、铜、锡、钼、钽、钨、铌、钍、铀、镧、铈、镱、镓、锗、铟、铅、铋、钡、镉、铊、铪、铷、铯、和铕。

[0148] 在另一实施方案中,靶分子是由金属芯和围绕金属芯的改性表面层制备的纳米粒子组合物。金属芯优选为金。然而,在一些实施方案中,金属芯可由金合金或另外的金属制备。能够用于形成合金纳米粒子组合物的金属芯的金属优选地具有高的 Z 数目,并且包括但不限于:金、银、铂、钯、钴、铁、铜、锡、钼、钒、钨、钽、铌、铯、铊、铟、铋、铷、铯、和铀。金属芯能够由一种金属组成,或它能够为混合物或这些金属的有序的、同心层、或混合物和层的组合。

[0149] 生物活性剂

[0150] 在优选的实施方案中, 纳米粒子组合物包括一种或多种生物活性剂。示例性生物活性剂选自非排他性清单, 包括诸如单独或联合用于治疗 HIV 或肝炎 B 或 C 的核苷的无环鸟苷 (acyclovir) 和蛋白酶抑制剂的抗病毒药; 抗 - 寄生虫药 (蠕虫、原生动物); 抗 - 癌剂 (化学疗法); 抗体及其生物活性片段 (包括人源化的、单链、和嵌合的抗体); 肽类药物; 消炎药; 寡核苷酸药物 (包括反义、适配体、核酶、用于核糖核酸酶 P 的外在引导序列、和三链体形成剂 (triplex forming agent)); 抗生素; 基因; 诸如碱性水杨酸铋的抗溃疡剂; 助消化补充剂和辅因子、和维生素。

[0151] 在一些实施方案中,生物活性剂是显像剂或诊断剂。在一个实施方案中,诊断剂是硫酸钡。能够将其它放射性材料或磁性材料用于替代、或除此外射线-不透性显像材料。其它材料的例子包括气态或气体-发射(gas-emitting)化合物。

[0152] 在一些实施方案中,生物活性剂能够单独或联合其它生物活性剂、载体、赋形剂、稀释剂、填料、或其它药学上可接受的材料存在。

[0153] 在一些实施方案中,将生物活性剂与纳米粒子组合物共价地结合。在另一实施方案中,将生物活性剂囊封在纳米粒子组合物内。

[0154] 在最优选的实施方案中, 纳米粒子组合物包括化学治疗剂或诸如长春花生物碱的抗癌剂; 破坏微管功能的药剂 (微管稳定剂和去稳定剂); 抗-血管形成剂; 酪氨酸激酶靶剂 (例如酪氨酸激酶抑制剂); 过渡金属络合物; 蛋白酶体抑制剂; 抗代谢物 (例如核苷类似物); 烷化剂; 铂-基剂 (platinum-based agent); 蒽环类抗生素; 拓扑异构酶抑制剂; 大环内酯; 治疗抗体; 类维生素 A (例如全反式维甲酸或其衍生物); 格尔德霉素或其衍生物 (例如 17-AAG); 和本领域众所周知的其它标准化疗剂。例子包括阿霉素、秋水仙碱、环磷酰胺、放线菌素、博来霉素、柔毛霉素、阿霉素、表柔比星、丝裂霉素、氨甲喋呤、米托蒽醌、氟尿嘧啶、碳铂、亚硝脲氮芥 (BCNU)、甲基-CCNU、表鬼臼毒素吡喃葡萄糖苷、干扰素、喜树碱及其衍生物、胆甾醇对苯乙酸氮芥、紫杉烷类及其衍生物 (例如, 紫杉醇及其衍生物、紫杉特尔及其衍生物, 等)、托泊替康、长春花碱、长春新碱、三苯氧胺、哌酰硫烷、nab-5404、nab-5800、nab-S 801、依立替康、H P、欧塔紫杉醇 (Ortataxel)、长春瑞滨、特罗凯 (Tarceva)、Neulasta、拉帕替尼 (Lapatinib)、索拉非尼 (Sorafenib)、诺维本 (长春瑞滨)、蒽环类抗生素 (Doxil)、拉帕替尼 (GW57016)、赫赛汀 (Herceptin)、吉西他滨 (Gemzar)、卡培他滨 (Xeloda)、Alimta、顺式铂氨、5- 氟尿嘧啶、表柔比星、环磷酰胺、Avastin、Velcade、及其衍生物。在一些实施方案中, 化疗剂是包括在肿瘤生长中的其它因子的拮抗剂, 例如

EGFR、ErbB2 (也称为 HerB)、ErbB3、ErbB4、或 TNF。

[0155] 生物活性剂能够以精细颗粒的形式均匀分散在纳米粒子材料内。在另一实施方案中,在配方纳米粒子组合物期间,生物活性剂部分地溶解在熔化的载体材料中,或与载体材料部分溶解在互溶溶剂中。在另一实施方案中,在配方纳米粒子组合物期间,生物活性剂完全地溶解在熔化的载体材料中,或与载体材料完全溶解在共-溶剂中。通过选择材料和将它们处理的方式来将这完成。

[0156] 诸如玉米朊的水溶性的蛋白质是优选的用于形成含有生物活性剂的纳米粒子组合物的载体材料。此外,能够将水溶性的蛋白质、多糖及其组合与生物活性剂配制成纳米粒子组合物,并且最终交联以形成不可溶的网状物。例如,能够将环糊精与单独的生物活性分子络合,并且最终交联。

[0157] 在含有纳米粒子组合物的生物活性剂的配制物中,还可将某些聚合物用作载体材料。合适的聚合物包括乙基纤维素和其它天然的或合成的纤维素衍生物。

[0158] 诸如羟丙基甲基纤维素或聚氧化乙烯的缓慢溶解的以及在水性环境中形成凝胶的聚合物也可适合作含有生物活性剂的纳米粒子组合物的载体材料。

[0159] 将药物囊封或并入载体材料以制备含有生物活性剂的纳米粒子组合物,这能够通过已知药物配方技术获得。为了产生保护生物活性剂免于暴露于机械破碎(例如,研磨、咀嚼、或切碎)的组合物,将生物活性剂紧密分散在载体材料内。在配方脂肪、蜡、或蜡-状材料的情况下,将载体材料加热至高于它的熔化温度,然后将生物活性剂加入,从而形成包含混悬在载体材料中生物活性粒子、溶解在载体材料中生物活性粒子、或其混合物的混合物。最终通过数种方法能够将纳米粒子组合物配方,所述方法包括但不限于:冻结法、挤出法、喷雾冷冻法或水性分散法。在优选的方法中,将蜡加热高于它的熔化温度,将药物加入,然后在恒定的搅拌下随着混合物冷却将熔化的蜡-药物混合物冻结。可选择地,能够将熔化的蜡-药物混合物挤出和滚圆(spheronize),从而形成小丸或小珠。这些方法的详细的描述能够在"Remington-The science and practice of pharmacy", 20th Edition, Jennaro 等(Phila, Lippencott, Williams, and Wilkens, 2000) 中找到。

[0160] 对于一些载体材料,使用溶剂蒸发技术以制备含有生物活性剂的纳米粒子组合物,这可以为期望的。在这种情况下,生物活性剂和载体材料共-溶解在互溶溶剂中,并且最终通过数种技术能够制备纳米粒子,所述技术包括但不限于:在水或其它恰当的介质中形成乳剂;喷雾干燥或通过将来自总体溶液的溶剂蒸发,并且研磨所得的材料。

[0161] 在另一实施方案中,将生物活性剂共价附接至纳米粒子组合物。至纳米粒子组合物的共价附接能够通过容易体内水解的任何接头,例如非排他性清单包括酸酐、酯、氨基甲酸酯、酰胺、脲、胍、卡巴胍、氨基脲、氨基硫脲、硫代卡巴胍(thiocarbazide)及其组合。本领域技术人员将意识到:无论是否需要接头,接头的同一性会取决于纳米粒子和生物活性剂的组成。

[0162] 在一些实施方案中,纳米粒子组合物包括在纳米粒子表面的靶剂。对于在有机体内的特定的细胞类型、组织、或器官靶剂是特异的。靶剂能够为合成的或生物药剂。在纳米粒子的表面上生物的、合成的、或其它靶剂将纳米粒子特异地导向待使用生物活性剂治疗的目标细胞。

[0163] 在一个实施方案中,靶剂是抗体,优选为专门针对结合至肿瘤细胞或肿瘤-相关

的组织的蛋白质或受体。抗体能够为单克隆的、多克隆的、抗体片段。抗体片段的例子包括 Fab、Fab'、F(ab')<sub>2</sub>、scFv、Fv、dsFv 双特异抗体、或 Fd 片段。示例性肿瘤-特异性抗体包括用于靶向乳癌细胞的抗-HER-2 抗体；用于靶向结肠或胃癌的抗-A33 抗原抗体；用于靶向癌的抗-人癌胚抗原 (CEA) 抗体；用于靶向乳癌的 HMF2 或 H17E2 抗体；以及由抗-组胺-琥珀酰-甘氨酸 Fab' 组成的双特异单克隆的抗体，所述双特异单克隆的抗体与癌胚抗原或抗结肠-特异性 (anticolon-specific) 抗原-p 抗体的 Fab' 偶联。

[0164] 在另一实施方案中，靶剂是小分子。大量受体被过度表达在癌细胞或与癌相关的组织的表面上，所述受体结合小分子配体。过度表达在癌细胞上的受体的非-限制性例子包括叶酸（叶酸酯）受体和因子 VIIa。叶酸（叶酸酯）受体或因子 VIIa 配体与纳米粒子组合物的共轭递送组合物至癌细胞，在其上通过受体-介导的胞吞作用的内化能够发生。一旦使用促进能量处理，纳米粒子组合物的内容物被释放。

[0165] 在另一实施方案中，靶剂是核酸配体适配体。适配体是折叠为独特的构象以特异地满足特定的靶-配体结合构象的 DNA 或 RNA 寡核苷酸、或改性的 DNA 或 RNA 寡核苷酸。适配体的非-限制性例子包括结合至血管内皮生长因子 (VEGF) 和前列腺特异性膜抗原 (PSMA) 的适配体。

[0166] 在另一实施方案中，靶剂是对于选自下列受体特异的寡肽，非排他性清单包括：细胞表面激素受体 (cell surface hormone receptor)、肿瘤血管剂 (tumor vasculature agent)、和整联蛋白。

[0167] 用于进行靶剂的共价附接的方案常规通过本领域技术人员进行。例如，通过将硫醇衍生的靶剂与纳米粒子组合物反应能够进行共轭。可选择地，使用接头将靶剂衍生，其中接头能够进一步包括能够在体内降解的乙烯基、肽或氨基酸基团、聚核苷酸或核苷酸基团的链。

[0168] D. 赋形剂

[0169] 合适的药学上可接受的载体包括：滑石、阿拉伯胶、乳糖、淀粉、硬脂酸镁、可可脂、水性或非水性媒介物、动物或植物来源的脂肪物质、石蜡衍生物、糖醇、各种润湿剂、分散剂、或乳化剂和防腐剂。

[0170] 对于注射，典型地将内酯配制为在液体载体中溶液或混悬物。

[0171] 在一些实施方案中，使用药学上可接受的“载体”来制备纳米粒子组合物，所述“载体”由认定为安全和有效和在没有导致非期望的生物副作用或不需要的相互作用下可向个体施用的材料组成。所述“载体”是除了一种或多种活性成分外的存在于药物组合物中的所有组分。术语“载体”包括但不限于：稀释剂、粘结剂、润滑剂、粉碎剂 (desintegrator)、填料、和涂料组合物。

[0172] “载体”还包括涂料组合物的所有组分，所述涂料组合物可包括增塑剂、颜料、着色剂、稳定剂、和助流剂。如在参考文献中所述可制备缓释剂配制物，例如“Pharmaceutical dosage form tablets”，eds. Liberman 等 (New York, Marcel Dekker, Inc., 1989)，“Remington-Thescience and practice of pharmacy”，20th ed., Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, MD, 2000, 和“Pharmaceutical dosage forms and drug delivery systems”，6th Edition, Ansel 等, (Media, PA: Williams and Wilkins, 1995)，其提供关于用于制备片剂和胶囊以及片剂、胶囊、和颗粒的缓释剂型的载体、材料、设备和

方法的信息。

[0173] 合适的涂层材料的例子包括但不限于：纤维素聚合物（例如苯二甲酸醋酸纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、邻苯二甲酸羟丙基甲基纤维素酯和醋酸羟丙基甲基纤维素琥珀酸酯）；聚醋酸乙烯邻苯二甲酸酯；丙烯酸聚合物和共聚物；以及商品名为 Eudragit® (Roth Pharma, Westerstadt, Germany) 市售的异丁烯酸树脂；玉米朊；虫胶；和多糖。

[0174] 此外，涂层材料可包含常规载体，例如增塑剂、颜料、着色剂、助流剂、稳定剂、微孔形成剂和表面活性剂。

[0175] 存在于含有药物的组合物中任选的药学上可接受的赋形剂包括但不限于，稀释剂、粘结剂、润滑剂、崩解剂、着色剂、稳定剂、和表面活性剂。稀释剂（也称为“填料”）为典型必要用于增加固体剂型的体积，使得提供用于压缩的实用尺寸。合适的稀释剂包括但不限于：二水磷酸二钙、硫酸钙、乳糖、蔗糖、甘露醇、山梨醇、纤维素、微晶纤维素、高岭土、氯化钠、干燥淀粉、水解淀粉、预胶化的淀粉、二氧化硅、二氧化钛、硅酸镁铝、和粉糖。

[0176] 将粘结剂用于将粘附性赋予固体纳米粒子配制物。合适的粘结剂材料包括但不限于：淀粉、预胶化的淀粉、明胶、糖（包括蔗糖、葡萄糖、右旋糖、乳糖和山梨醇）、聚乙二醇、蜡、诸如阿拉伯胶、黄蓍胶的天然和合成胶、纤维素（包括羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、乙基纤维素）、和硅酸镁铝 (veegum)、和合成的聚合物（例如丙烯酸和甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯共聚物、甲基丙烯酸氨基烷基酯共聚物、聚丙烯酸/聚甲基丙烯酸和聚乙烯吡咯酮）。

[0177] 还能将润滑剂用在纳米粒子组合物中。合适的润滑剂的例子包括但不限于：硬脂酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸、山嵛酸甘油酯 (glycerol behenate)、聚乙二醇、滑石、和矿物油。

[0178] 将崩解剂用于在施用后促进剂型崩解或“解体”，并且通常包括但不限于：淀粉、淀粉羟基乙酸钠、羧甲基淀粉钠、羧甲基纤维素钠、羟丙基纤维素、预胶化的淀粉、滑石、纤维素、藻蛋白碱、树胶、或诸如交联 PVP（来自 GAP Chemical Corp 的 Polyplasdone XL）的交联聚合物。

[0179] 将稳定剂用于抑制或延迟药物分解反应（举例来说，包括氧化反应）。

[0180] 表面活性剂可以为阴离子、阳离子、两性的、或非离子的表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂包括但不限于含有羧酸根、磺酸盐和硫酸盐离子的那些。阳离子表面活性剂的例子包括长链烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐的钠、钾、和铵盐（例如十二烷基苯磺酸钠；二烷基磺基丁二酸钠；例如十二烷基苯磺酸钠；二烷基磺基丁二酸钠；例如磺化琥珀酸二辛酯钠）；和诸如月桂基硫酸钠的烷基硫酸。两性离子表面活性剂包括但不限于：季铵化合物，例如苯扎氯铵、苄索氯铵、溴化十六烷基三甲基铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、聚乙烯和椰子铵。非离子表面活性剂的例子包括乙二醇单硬脂酸酯、丙二醇肉豆蔻酸酯、单硬脂酸甘油酯、硬脂酸甘油酯、聚甘油-4-油酸酯、山梨坦酰化物、蔗糖酰化物、PEG-150 月桂酸酯、PEG-400 单月桂酸酯、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚山梨酯、聚氧乙烯辛基苯基醚、PEG-1000 十六烷基醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚丙二醇丁基醚、Poloxamer® 401、硬脂酰单异丙醇酰胺、和聚氧乙烯氢化牛油酰胺。两性表面剂的例子包括 N-月桂基-β-丙氨酸钠、N-月桂基-β-亚氨基二丙酸钠、myristoamphoacetate、月桂基甜菜碱、和月桂基磺基甜菜碱。

[0181] 如果需要，纳米粒子组合物还可含有少量的非毒性辅助物质，例如润湿剂、或乳化

剂、染料、pH 缓冲剂、和防腐剂。

[0182] E. 施用的方法

[0183] 在一些实施方案中,通过任何标准方法来施用纳米粒子组合物,包括局部、肠内、或胃肠外施用。施用的局部方法包括经皮、吸入、灌肠剂、眼睛或耳朵滴剂、和经粘膜。肠内施用包括口服给药、饲管、或栓剂。施用的胃肠外形式包括静脉内注射、动脉内注射、肌肉内注射、腹膜内注射、和皮下注射。

[0184] 在另一实施方案中,通过上述方法还能够施用贮器装置或穴(能够缓慢释放纳米粒子组合物)。在优选的实施方案中,将纳米粒子注射至在治疗前的具体的组织或器官。在最优选的实施方案中,将纳米粒子组合物注射至治疗前癌组织或器官。由于在 GI 道内的降解、通过酶或酸、或机械侵蚀的降解,纳米粒子组合物的施用不会导致生物活性剂释放。

[0185] 通过将生物活性剂递送至细胞、组织、或器官能够将纳米粒子组合物施用至患者,从而治疗、预防、和检测生物疾病或疾患。能够将纳米粒子组合物系统地或局部地施用。类似地,能够整体地或局部地施加离解的能量。本领域技术人员将意识到:施用的方法和离解处理的能量的联合会取决于患者、需要的剂量、疾病或疾患、和其它因素。

[0186] 在一个实施方案中,将纳米粒子组合物系统地向患者施用,并且使得离解处理的能量整体出现。在另一实施方案中,将纳米粒子组合物系统地向患者施用,并且使得离解处理的能量局部出现。通过在目标的位置、组织、或器官使用离解的能量的处理获得对于靶组织或器官的特异性。对于目标的细胞、组织、或器官靶剂是特异的,并且将纳米粒子组合物导向恰当的位置。在一些实施方案中,纳米粒子组合物会被细胞内吞。在优选的实施方案中,例如通过注射将纳米粒子组合物局部施用,以及通过非-侵入能量的离解源的能量使离解处理的能量局部出现,例如施加至腹部的超声。

[0187] 在所有上述经鉴定的实施方案中,使用离解的能量的处理导致纳米粒子组合物离解为组分产物,使得将生物活性剂释放至周围介质,从而通过正常的作用机制来作用。

[0188] 在一些实施方案中,能够使用方法来递送药物,从而治疗或预防疾病。在一个实施方案中,能够使用方法来递送用于检测或成像目的的对比剂或其它显像剂。医用显像技术的例子包括 X-射线成像、超声成像、磁共振成像(MRI)、核子成像、正电子发射断层摄影(PET)、射线照相术、荧光检查、和计算断层照相法(CT)。

[0189] 为了证实本发明的优选的实施方案,将下列例子涵盖在内。尽管关于优选的实施方案已经描述方法和用途,但在未违背本发明的概念、精神、和范围下,可将改变应用于组合物、方法、和本文所述方法的步骤中或本文所述方法的步骤的次序中,对于本领域技术人员这会是显而易见的。

## 实施例

[0190] 实施例 1:来自  $\text{NH}_3$  光催化的  $\text{N}_2$  的光催化产生

[0191] 在没有制备任何中间体或诸如硝酸盐、亚硝酸盐或一氧化二氮的氧化的副产物下,将快速的持续时间(提供多-光子放电的纳或皮-秒爆发(burst)或类似持续时间)的特定频率和强度的光脉冲用于光离解氨至氮气和氢气。通过使用正确的促进能量、光频率能量(light frequency energy)和/或用于氨的具有恰当强度的正确的键离解能的特异的输入(提供氨分子的多光子或频率能量暴露)来将这完成。通过光致离解将在各靶

分子中具有精确的键能或离解能的特定的分子键断裂,仅由于具有在必要的时间内附属的合适数目的光子的在合适的频率和强度下的光脉冲以预防重新连接,从而产生无害的氮和氢,从而从水中去除有害的氨。该方法的益处在于:能够将废气或分裂的原子收集,并用作在燃料电池或氢化物发动机中使用氢的情况下的能量源,或用作营养素。

#### [0192] 材料和方法

[0193] 使用外接至提供 3 脉冲 / 秒的脉冲发生器的氙固化灯泡将在水中 1ppm 氨的三叠司溶液辐射。任选地,包括下列催化剂之一:Pt/TiO<sub>2</sub>(载铂的二氧化钛)、TiO<sub>2</sub>(二氧化钛)、Cu-AMO(铜-掺杂无定形氧化锰、AMO(无定形氧化锰)、和 Cu-Ce-Co(铜-铈-钴)。将氙固化灯泡设置在从 185nm 至 280nm 的低紫外线范围。在一秒钟和一分钟之后测试溶液的组成气体。通过气相色谱法(GC)、质谱法(MS)、离子层析法、和气相色谱法-质谱法(GC-MS)来测量离解的所得的气体,N<sub>2</sub>(g)和H<sub>2</sub>(g)。在单一简单溶液中氨(NH<sub>3</sub>)、亚硝酸盐(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)和硝酸盐(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的分离和测定进行如下:

[0194] 1. 使用 NaOH 将在溶液中 NH<sub>3</sub> 转化为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

[0195] 2. 使用 FeSO<sub>4</sub> 将 NH<sub>3</sub> 还原为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>。

[0196] 3. 使用 Al-Cu-Zn(迪氏铝铜锌合金(Devarda's alloy))将 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。

#### [0197] 结果

[0198] 对于在水中氨的降解的初步结果显示在表 1-3 中。通过气相色谱法(GC)、质谱法(MS)、离子层析法、和气相色谱法-质谱法(GC-MS)来检测产物。

[0199] 表 1. 通过光催化从 NH<sub>3</sub> 中 N<sub>2</sub> 的产生

[0200]

| 样品                   | 试验      | O <sub>2</sub> 峰面积 | N <sub>2</sub> 峰面积 | 总峰面积     | N <sub>2</sub> 峰比率 <sup>a</sup> | 峰比率 <sup>b</sup> |
|----------------------|---------|--------------------|--------------------|----------|---------------------------------|------------------|
| 100% N <sub>2</sub>  | 1       | 0                  | 1557.491           | 1557.491 | 1.00                            | 0                |
|                      | 2       | 2.3732             | 1557.4989          | 1601.3   | 0.972                           | 656.286          |
| 空气                   | 1       | 149.2122           | 609.9426           | 759.1548 | 0.803                           | 4.087            |
|                      | 2       | 58.9228            | 236.4986           | 295.4214 | 0.800                           | 4.013            |
| 空白 <sup>c</sup>      | 1       | 9.0868             | 32.8381            | 41.9249  | 0.783                           | 3.613            |
|                      | 2       | 2.9284             | 9.2394             | 12.1678  | 0.759                           | 3.150            |
| 镀铂的 TiO <sub>2</sub> | 1天      | 115.4792           | 552                | 679.3385 | 0.813                           | 4.782            |
|                      | 2天, 试验1 | 5.0618             | 23.9787            | 39.1785  | 0.612                           | 4.737            |
|                      | 2天, 试验2 | 5.5956             | 25.2047            | 30.8003  | 0.818                           | 4.504            |

[0201] <sup>a</sup>N<sub>2</sub> 峰比率 = (N<sub>2</sub> 峰面积 / 总峰面积)

[0202] <sup>b</sup> 峰比率 = (N<sub>2</sub> 峰面积 / O<sub>2</sub> 峰面积)

[0203] <sup>c</sup> 尽管小心但由于手动注射的限制,观察的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 峰归因于空气的样品污染。联机注射避免该污染。

[0204] 试验 1 = 1 秒钟;试验 2 = 1 分钟

[0205] 表 2. 各种光催化剂<sup>a</sup>的光催化数据

[0206]

| 催化剂                  | 试验  | NH <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
|----------------------|-----|-----------------|------------------------------|------------------------------|
| 镀铂的 TiO <sub>2</sub> | 1   | 0.0574          | 0.0125                       | 0.0137                       |
|                      | 2   | 0.0574          | 0.0123                       | 0.0135                       |
|                      | 3   | 0.0572          | 0.0122                       | 0.0134                       |
|                      | 平均值 | <b>0.0573</b>   | <b>0.0123</b>                | <b>0.0135</b>                |
| TiO <sub>2</sub>     | 1   | 0.1547          | 0.0101                       | 0                            |
|                      | 2   | 0.1548          | 0.0106                       | 0                            |
|                      | 3   | 0.1550          | 0.0108                       | 0                            |
|                      | 平均值 | <b>0.1548</b>   | <b>0.0105</b>                | <b>0</b>                     |
| Cu-AMO               | 1   | 0.1322          | 0                            | 0                            |
|                      | 2   | 0.132           | 0                            | 0                            |
|                      | 3   | 0.1318          | 0                            | 0                            |
|                      | 平均值 | <b>0.132</b>    | <b>0</b>                     | <b>0</b>                     |
| AMO                  | 1   | 0.736           | 0                            | 0                            |
|                      | 2   | 0.7358          | 0                            | 0                            |
|                      | 3   | 0.7356          | 0                            | 0                            |
|                      | 平均值 | <b>0.7358</b>   | <b>0</b>                     | <b>0</b>                     |
| Co-Ce-Cu             | 1   | 0.3926          | 0                            | 0                            |
|                      | 2   | 0.3924          | 0                            | 0                            |
|                      | 3   | 0.3922          | 0                            | 0                            |
|                      | 平均值 | <b>0.3924</b>   | <b>0</b>                     | <b>0</b>                     |

[0207] <sup>a</sup> 单位为以吸光度单位[0208] 表 3. 使用各种催化剂的光催化后 NH<sub>3</sub> 浓度

[0209]

| 催化剂              | 在光催化后计算的<br>NH <sub>3</sub> 平均浓度 (mM) | 从开始的 NH <sub>3</sub> 浓度<br>的降低百分率 (%) |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 无                | 0.19                                  | 0                                     |
| 镀铂的二氧化钛          | 0.029                                 | 84.6                                  |
| TiO <sub>2</sub> | 0.080                                 | 57.5                                  |
| Cu-AMO           | 0.068                                 | 63.9                                  |
| AMO              | 0.388                                 | -104.2                                |
| Cu-Ce-Co         | 0.206                                 | -8.93                                 |

[0210] 讨论

[0211] 从表 1-3 和图 1 中, 观察到在 Pt/TiO<sub>2</sub> 中 NH<sub>3</sub> 浓度的从 0.1mM 至 0.029mM 的显著的降低。这是氨转化为其它含有氮种类的迹象。AMO 的光催化活性令人印象深刻。然而, 数据清晰地表明在水性溶液中 NH<sub>3</sub> 被催化氧化为非期望的有毒的硝酸盐和亚硝酸盐氧化的产物。使用铜 (Cu<sup>2+</sup> 离子) 掺杂的 AMO 显著降低对于 100% 将氨转化为氮气的选择性。

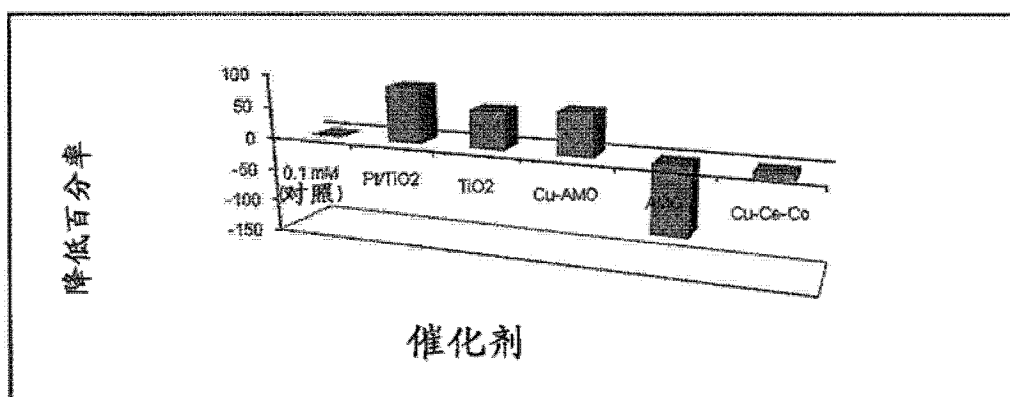


图 1