

纳米光催化技术在大气污染治理中的应用

曹军骥, 黄宇

中国科学院地球环境研究所, 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061

摘要 作为当今的研究热点, 纳米光催化技术在大气环境治理方面具有巨大的发展潜力。关于纳米光催化功能材料的研制和应用技术开发, 国内外科学工作者和产业研发者一直在寻找新的突破口。一方面, 亟需规模化制备出具有高效催化性能的纳米光催化剂, 高效降解 NO_x 、VOCs、HCHO 等污染气体; 另一方面, 亟待开发以纳米光催化技术为核心、多技术集成联用的、可适用于不同空间尺度的空气净化器件和装置, 建立并推广空气净化新技术、新设备, 最终实现空气净化产业的可持续发展。本文提出了纳米光催化技术在大气污染控制过程中面临的新挑战, 展望了未来的发展。

关键词 纳米光催化; 空气净化技术; 多技术集成

1 大气污染现状

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 与氮氧化物 (Nitric Oxides, NO_x) 是形成二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 和臭氧 (O_3) 的重要前体物^[1-4]。Huang 等^[5]在 Nature 发表的研究结果表明, 中国典型城市重霾污染期间 SOA 平均占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 27%, 对灰霾形成具有重要贡献。图 1 给出了二次气溶胶与雾霾形成

成的关系。

2012 年 10 月中国国务院根据《中华人民共和国大气污染防治法》与《中华人民共和国国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》, 制定了《重点区域大气污染防治“十二五”规划》, 提出“污染问题为重点, 严格控制主要污染物排放量, 强化多污染源综合管理, 着力推进区域大气污染联防联控, 切实改善大气环境质量”。当前世界主要

要通过选择性催化还原、高温/催化燃烧或低温冷凝等源控制技术降低工业生产过程的 NO_x 及 VOCs, 在源头污染控制方面发挥了巨大作用。但在中国经济发展迅速、污染总量增加、环境污染物不断累积的现状下, 单一“源头”控制模式已很难在短时间内有

2 纳米光催化技术

2.1 纳米光催化技术理论

太阳能作为“取之不尽, 用之不竭”的清洁能源之一, 在能源短缺和环境污染日趋严重的今天, 其有效利用显得尤为重要。而光催化污染物降解技术既能充分利用太阳能, 又能解决大气污染物的处理难题。纳米光催化技术作为一种新型的大气污染治理方法, 在大气污染控制方面具有巨大的应用潜力^[6-7]。与传统的物理吸附法 (活性炭) 相比, 利用纳米光催化技术净化空气具有以下优势: 催化降解反应可以在常温常压下进行; 操作简便; 在太阳光的激发下, 能有效去除大气

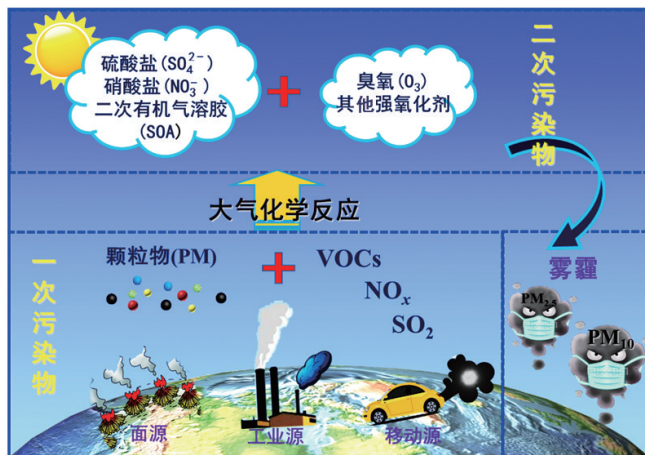


图 1 二次气溶胶与雾霾形成关系

收稿日期: 2016-08-15; 修回日期: 2016-09-02

基金项目: 中国科学院国际合作局对外合作重点项目 (GJHZ1543)

作者简介: 曹军骥, 研究员, 研究方向为大气化学及大气污染控制, 电子邮箱: cao@loess.llqg.ac.cn

引用格式: 曹军骥, 黄宇. 纳米光催化技术在大气污染治理中的应用[J]. 科技导报, 2016, 34(17): 64-71; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.17.009

中的污染物如 NO_x 和 VOCs, 不会造成二次污染^[8]。

光催化技术理论主要基于“Fuji-shima-Honda”效应^[9], 20世纪70年代后期, Frank 和 Bard 关于水中氰化物在 TiO_2 表面的光分解研究及 Carey 等关于多氯联苯在 TiO_2 /紫外光下的降解研究^[10-12], 极大推动了光催化技术在环境污染治理方面的研究。半导体材料的催化氧化机理如下: 当能量大于禁带宽度的光照射半导体催化剂时, 价带 (valence band, VB) 上的电子被激发, 跃过禁带进入导带 (conduction band, CB), 而在价带上产生与电子 (e^-) 对应的空穴 (h^+), 即产生自由电子-空穴对, 活泼的电子、空穴在电场作用下可以分别从半导体的导带、价带迁移至半导体/吸附物界面, 而且跃过界面, 使被吸附物还原和氧化; 同时也存在着电子、空穴的复合^[13]。价带空穴 (h^+) 将吸附的 H_2O 氧化为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 导带电子 (e^-) 将空气中的 O_2 还原为超氧自由基 ($\text{O}_2\cdot^-$)。这两个自由基 ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$), 是降解污染物的关键活性基团 (图2)。

2.2 纳米光催化新材料研究进展

纳米材料所具有的表面效应及量子尺寸效应使得催化剂在污染物吸附、光生载流子分离及迁移等方面表现出优于块体材料的性能^[14-16]。 TiO_2 因具有光催化活性高、低毒、稳定性高、廉价易得等优点而成为最具应用前景的传统光催化剂, 利用 TiO_2 强氧化能力的光催化技术也因此成为一种新型有效的环境净化技术。但是, TiO_2 自身也存在一些缺陷, 大大限制了实际应用规模:

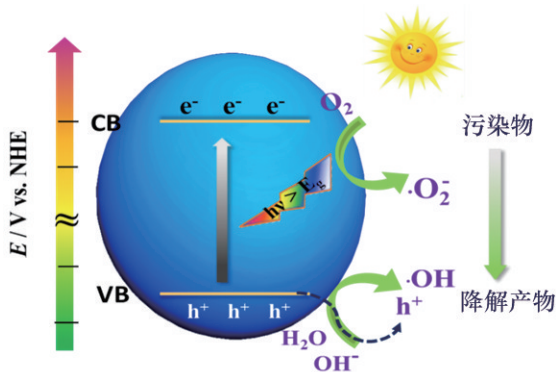


图2 半导体材料的光催化机理

TiO_2 虽然对光比较稳定, 但其带隙能为 3.2 eV, 只能被波长小于 388 nm 的紫外光 (只占太阳光 4%) 激发, 限制了对太阳能的充分利用, 光生载流子很容易重新复合, 影响了光催化的效率^[17-19]。

光谱响应范围窄及量子效率低下一直是制约光催化剂性能的主要瓶颈, 近年来国内外围绕上述问题开展了卓有成效的研究工作: 如通过离子掺杂 (N、C、F、Cr) 的方式引入杂质能级, 调控宽禁带半导体能带结构使其具有可见光活性^[20-22]; 合成具有特殊形貌的零维、一维、二维及三维介孔纳米材料, 缩短载流子扩散路径从而提高催化剂量子效率; 构建二元或三元纳米异质结, 通过结界面电场增强作用提高电子-空穴分离效率并拓展光谱响应范围等。利用 Au、Ag 等贵金属纳米结构的等离子共振效应提高半导体材料的可见光催化活性是当前的研究热点之一, 例如, Chen 等^[23] 最新设计了一种高效的 Ag/ZnO 纳米光催化剂, 纳米尺度的 ZnO 即可以在模拟太阳光照下催化甲烷氧化, 当在纳米 ZnO 表面修饰一层 Ag 之后, 具有较强的表面等离子体效应 (surface plasmon resonance, SPR) 的 Ag 可能起到共催化和光捕获剂的作用, 使得甲烷催化氧化活性大大提高。另外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及铋系金属氧化物等新型纳米光催化材料也引起了研究人员的极大兴趣^[24-26]。例如, 通过一步水热法, 巧妙地利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 自牺牲提供 CO_3^{2-} 合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层状异质结材料。通过形貌调控和异质结的协同催化作用, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结对

NO 的去除效果显著增强^[27-28] (图3)。以上提到的大多数光催化材料都表现出对 NO_x 及 VOCs 等气相污染物的优异催化性能^[29-30]。

针对 NO_x 、VOCs 特定目标污染物, Huang 研究组^[31] 近年来先后利

用表面改性的方法制备了具有 PO_4^{3-} 修饰的 BiPO_4 ; 利用超声雾化热分解方法 (USP) 首次成功合成了具有多孔表面的新型微球状 ZnWO_4 ^[32] (图4); 构建异质结制备了可见光活性异质结 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ^[33] (图5); 制备贵金属 Ag 掺杂的钙钛矿 Ag-SrTiO_3 复合光催化材料^[34] (图6); 溶剂热法制备具有可见光活性的核壳结构 $\text{Bi@Bi}_2\text{O}_3$ 等纳米光催化剂。通过这些方法, 有效地调控了催化剂的表界面性能、孔结构、能带结构, 从而提高光催化剂对电子、空穴的分离效率, 赋予纳米催化剂高效、稳定的净化氮氧化物性能; 并从机理上分析了光催化过程纳米材料表界面变化特征及“污染物—副产物—产物”的氧化还原转化机制, 为揭示纳米光催化材料“结构—去除性能”关系提供了进一步的理论依据。

2.3 纳米光催化技术应用的新挑战

开发高效的纳米光催化材料是光催化大气净化技术的关键。尽管科学家在不断研究新材料、开发新方法, 但是很多新材料会出现“挂之于高堂, 却出不了实验室”的尴尬处境, 需要进一步地深入研究, 主要表现在以下方面: 1) 制备高效率的催化剂, 进一步完善催化剂的改性技术, 提高催化剂的催化活性。2) 选择合适的载体, 研究催化剂固定技术, 制备负载型催化剂, 使其易于回收, 重复使用。3) 光催化反应机理的研究缺乏中间产物及活性物质的鉴定, 仍停留在设想与推测阶段, 进一步深入研究光催化反应机理, 掌握有机物降解规律, 对光催化技术工业化意义重大。4) 光催化技术与其他技术耦合, 利用多种技术的协同作用来获取最佳处理效果, 开拓更广阔的应用前景。总之, 亟需寻找出一种光催化性质优良、制备过程环境友好, 具有简单、普适、可再生、可规模化等特点的制备方法。

由于纳米光催化材料在实际环境应用中体系复杂多变, 研究气体停留时间、初始浓度、光源、温/湿度等对大气 NO_x 污染净化效果的影响, 显得尤为重要。在光催化机理研究方面, 借助原位

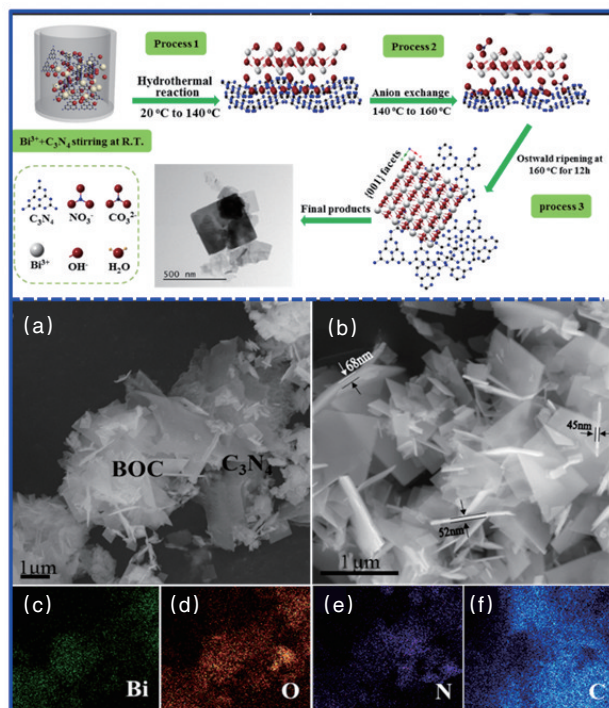


图3 Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄层状异质结光催化材料

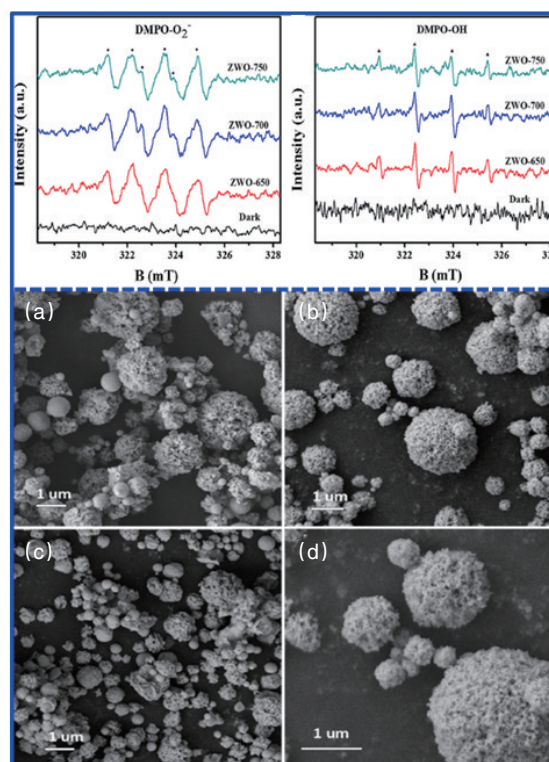


图4 超声雾化热分解方法(USP)合成的表面多孔微球状ZnWO₄光催化剂

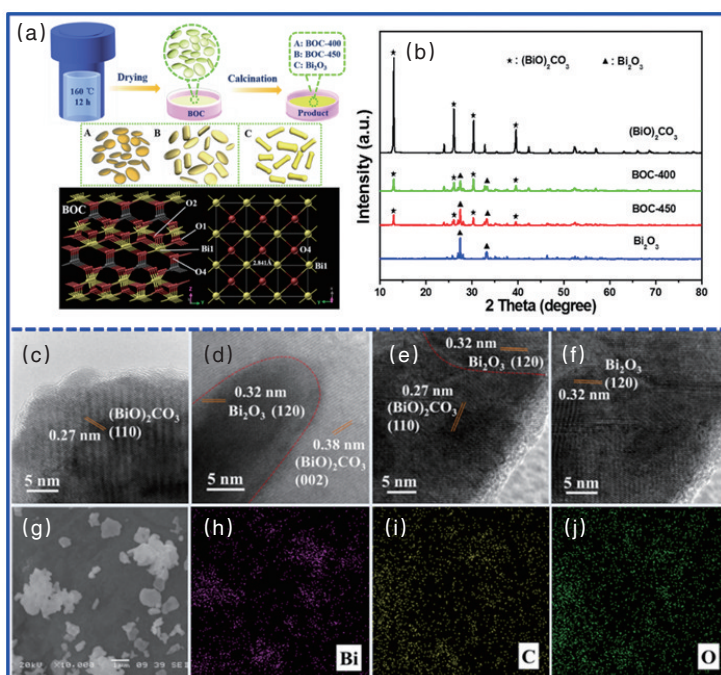


图5 具有可见光活性异质结 α -Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃光催化剂

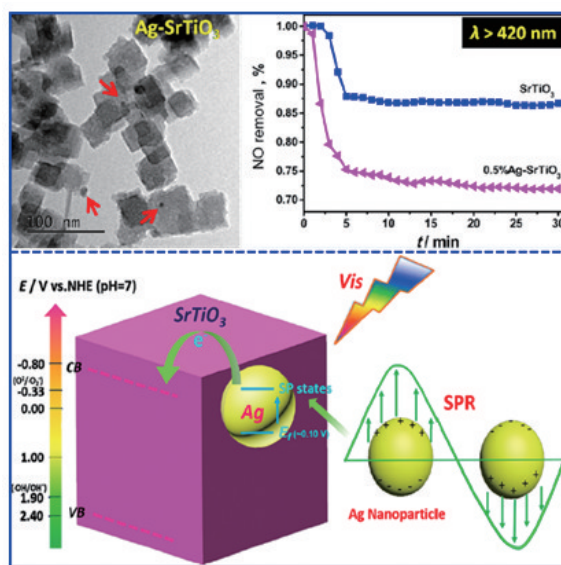


图6 贵金属Ag掺杂的Ag-SrTiO₃光催化材料

红外光谱及电子顺磁共振技术,需要在跟踪目标分子在纳米材料表面的静态吸附和降解过程,以及参与光催化反应的关键活性物种,从而为推断催化反应历程提供直接证据^[35-36]。

此外,实际应用过程中,粉体样品具有不易负载、不易回收等缺点,开发粉体催化剂的固定化技术及高效纳米光催化薄膜样品成为亟待攻克的难题。另外,除尘及其他类型颗粒物覆盖

在催化剂上会严重影响催化剂对光的吸收与利用。所以,赋予材料光致超亲水性能,不仅能够保证去除污染物效率,也能延长催化剂寿命,避免失活。通常采用把纳米光催化剂负载于多孔

基底材料上以制备成薄膜材料,而如何将催化剂粉末牢固地固定在基底上并保持良好的光催化性能是一项富有挑战的工作。

对于纳米光催化污染控制技术的开发利用、净化装置的开发及产业化,应该看到挑战背后蕴藏的巨大商机和上升空间。在研制以纳米光催化技术为核心的空气净化装置、涂层、器件与系统时,需要考虑满足特定污染空间治理需求。大气环境治理过程中,应以环境友好、节约能源为前提,对不同环境空间进行防治和治理;同时,开展污染气体敏感材料的设计合成及快速、高灵敏气体污染物检测器件的研制,完成大气环境治理技术的空气净化效果的综合评测,建立系统的大气污染防控数据和标准。

当前空气净化的产业需求很大,上至开放空间如大气环境,下至小型封闭空间如室内、车内等,但此领域研究路线及标准不一,存在低效重复研究现象,难以取得研发高效空气净化装置的实质性进展,严重阻碍了光催化基础研究成果的输出。开发空气净化模块单元,形成特定的技术及评价标准,使得研究节约化的同时,便于技术的升级换代。模块单元的优点在于使用期间可以根据实际情况自由组合拼装,达到使用寿命后方便拆除更换,高效方便快捷,便于市场推广使用。此外,需要在纳米光催化技术研究基础上集成光电转换和气体扩散过滤技术,组装自持性综合示范装置,实现低消耗及环境友好的空气净化目标,从而促进基础研究的实用化。

3 纳米光催化大气污染控制应用技术的发展

在纳米光催化技术应用方面,美国、日本等发达国家已经投入巨资进行研究与开发光催化净化技术。美国国家环境保护局是美国光催化研发的主要支持单位,其研究范围包括水处理及室内挥发性有机化合物的控制。早在1995年,美国EPA依托EHC公司(E. Heller & Company)开展对室内挥发性

有机化合物例如甲醛、苯及多环芳烃(PAH)的光催化降解研究。在欧洲一些国家已率先开展了室内外空气净化的工程应用案例,如欧盟多国分别开展了在室内停车场、城市隧道及街道进行的TiO₂纳米光催化涂层对机动车尾气的净化效果评估,结果表明不同时间尺度下NO_x的平均去除率为20%~50%^[37-39],催化效果显著。日本开发出小型纳米TiO₂涂层的光催化塔,表现出对甲苯等典型VOCs优异的去除效果^[40]。其TiO₂光催化技术的实用化和产品开发领域发展很快,已经开发出空气净化器、自清洁瓷砖、卫浴设施和涂料等产品,取得了明显的社会经济效益。

中国在纳米光催化技术的环境应用方面也取得了很大成功。谭忆秋等^[41]采用涂覆和掺杂两种方式将光催化纳米材料TiO₂应用在沥青路面中,分析其降解效果和沥青路面的路用性能,发现当采用掺入式时光催化材料对沥青混合料性能无影响。戴智强等^[42]采用活性炭作为载体,利用活性炭的吸附性能对空气中低浓度的污染物进行吸附与催化氧化,收到较好的实验效果;中国科技大学研究开发的纳米环境功能涂料,具有自洁、抗霉、杀菌、净化空气等功效,产品达到国家涂料标准,已经申报国家专利;马重芳等^[43]研制的纳米TiO₂涂料可用于居室常见空气污染物SO₂、NO₂、甲醛和常见细菌(大肠杆

菌等)的消除,其消除结果通过了中国预防医学院环境卫生与卫生工程研究所的检测。香港理工大学李顺诚团队长期从事光催化技术、室内空气净化器研发等方向的研究,成功研制出具有光催化涂层的活性碳过滤网,应用在通风系统及空气净化器上,大大提高了室内空气质量(图7(a))。最近,中国科学院上海硅酸盐研究所通过与美国PPG公司合作,推出具有高效降解甲醛及VOCs性能的“大师漆”涂料产品,已正式投放市场。

为了促进清洁能源的高效利用,同时开发有效的空气污染控制技术,中科院爱因斯坦讲席教授、美国明尼苏达大学裴有康和中国科学院地球环境研究所曹军骥共同提出了太阳能空气净化系统(hybrid solar assisted large scale cleaning system, HSALSCS)国家示范工程。HSALSCS项目是目前世界上第一个利用光能及过滤技术进行空气净化的建筑结构,该项目的主要科学意义在于探索节能型新能源领域各个技术环节的协调和集成,如图7(b)所示。

因此,利用纳米光催化技术基础,结合大气与环境科学进行大气污染物治理,不但将推进中国纳米技术基础研究进步,而且具有非常紧迫的现实需求;将极大促进中国大气污染控制技术的发展,为实现“中国梦”“五位一体”中的生态文明作出一份贡献。



(a) 室内光催化抗菌涂层应用
(香港医院管理局-光催化项目)

(b) 大型太阳能城市空气清洁综合系统(除霾塔)设计概念

图7 纳米光催化技术应用示例

4 纳米光催化大气污染控制技术与其他技术的联用

目前中国开展光催化研究的课题组也比较多,侧重光催化产氢和污水处理的基础研究,在环境空气净化和实际应用推广方面刚刚起步,具有广阔的发展空间。针对当前PM_{2.5}严重超标现象、灰霾天气频繁、大气污染的区域复合性特征日益明显等一系列环境问题,多种技术联用,模块化整合势必会发挥出“1+1>2”的大气污染治理效果(图8)。

4.1 过滤技术

1) 纳米纤维过滤技术。

针对环境空气中PM_{2.5}等颗粒物进行分级过滤,不同于工业过滤,环境空气PM_{2.5}净化是低温、低浓度的细小颗粒物净化过程,因此主要依赖纳米纤维滤材等新技术的应用。据报道,现已开发出特殊熔喷技术和基于静电纺丝的技术,研发了基于富勒烯的一维连续纳米纤维、天然纤维结构仿生及纳米尺度自旋扭曲结构纳米纤维等功能性有机-无机纳米纤维及复合材料、静电纺丝技术及生物纤维材料等新型纳米纤维过滤材料,这些具有一定梯度结构的复合过滤材料可大大提高过滤性能,已用于室内空气净化、水体有机物净化等领域,有望实现大规模工程化应用。

2) 光催化纤维过滤技术。

纳米光催化技术是一种新型的处理大气污染物的方法,在大气污染控制

方面具有巨大的应用潜力。与传统的物理吸附法相比,利用纳米光催化技术净化空气具有以下几方面的优势:催化降解反应可以在常温常压下进行;操作简便;在太阳光的激发下,能有效去除大气中的污染物,不会造成二次污染。因此开发高效的纳米光催化材料是光催化空气净化技术的关键。

目前,光催化剂在纤维过滤中的应用主要有:(1)光催化剂的二维纳米膜材料在纤维表面的负载,载体包括玻璃纤维、活性炭纤维等;(2)二氧化钛一维纳米线在纤维滤料中的掺杂,以及二氧化钛长纤维直接制备纤维滤料;(3)二氧化钛以气溶胶方式负载在纤维表面,生成具有枝状结构的二氧化钛颗粒或者团簇;(4)直接利用二氧化钛颗粒气溶胶净化气体,再用纤维过滤二氧化钛。随着对空气污染治理力度的加大,二氧化钛在纤维过滤中的应用也将越来越受到重视,蓬松的纤维结构能够有效保证光照强度,同时增大光催化剂的单位质量利用率。尤其是二氧化钛长纤维的制备和光催化剂纳米粒子以气溶胶方式在纤维表面的负载将在除尘滤毒功能性空气过滤材料得到更多的应用。

3) 膜过滤。

与传统纤维过滤不同,膜过滤以表面过滤为机理,过滤过程只发生在膜的表面,聚集在膜表面的粉尘颗粒很容易被清除,每次反吹后压降能恢复到初始状态,所以使用寿命较长。在过滤的开始阶段,过滤阻力主要集中在膜的表面部分,因此膜的微观结构对过滤阻力有非常重要的影响,膜的选择对于过滤效率非常重要。膜过滤技术具有很高的收尘能力,因此在空气过滤领域具有重

要意义。

4.2 生物降解技术

有机废气的生物处理技术主要有土地生长法(生物滤池)、生物洗剂法和生物滴滤法3种形式。在生物法中,生物滤池工艺简单,以有机材料为填料,如堆肥、树皮和腐殖土等,填料本身含有丰富的土著微生物,一般不需要接种,除非在去除顽固性污染物时。有机填料同样含有部分营养,意味着生物滤池不需要经常补充营养。因此,生物滤池设备的管理简单方便。但有机填料容易发生生物降解,导致填料压实,压力损失增加,同时孔隙率减少,后期运行的去除效果下降和运行费用升高,同时很难控制生物量,因而有机填料一般2~5年需要更换^[44-45]。生物滴滤法工艺与生物滤池相似,两者最大的区别是生物滴滤池以无机质为填料并有连续供应的液相。无机惰性填料强度高,使用寿命长,压降长期运行仍然保持在较低水平,除非过多的生物量堵塞孔隙率。另外,与传统有机填料相比,无机填料中没有营养和土著微生物,因此,生物滴滤池的启动需要接种相应的菌种,并定期补充营养和水分。生物洗涤塔是一个活性污泥处理系统,由洗涤塔和再生池组成,它不需要填料,因此完全不同于生物滤池和生物滴滤塔。生物洗涤塔的优点是反应条件易控制、压降小、填料不易堵塞,但设备多,需要外加营养,成本较高。为了再生池的顺利降解,需要曝气设备,并控制温度、pH值等,以确保微生物在最佳条件下作用。由于土地生长法处理有机废气运行费用低,去除效果良好,自20世纪80年代初就在德国越来越多地用于化工厂、印刷厂和油漆喷涂车间等排放的挥发性有机化合物和有毒气体的控制,其中研究最多和应用最广的形式是生物滤池(Biofilter)。日本、德国、荷兰、美国等国家生物法处理有机废气的设备与装置开发已呈商品化态势且应用效果良好。对于生物滤池处理有机废气的应用中,虽然生物法具有降解效率高、投资少、无二次污染等优点,但填料、营养物质、微生物和压降是影响生物法处理

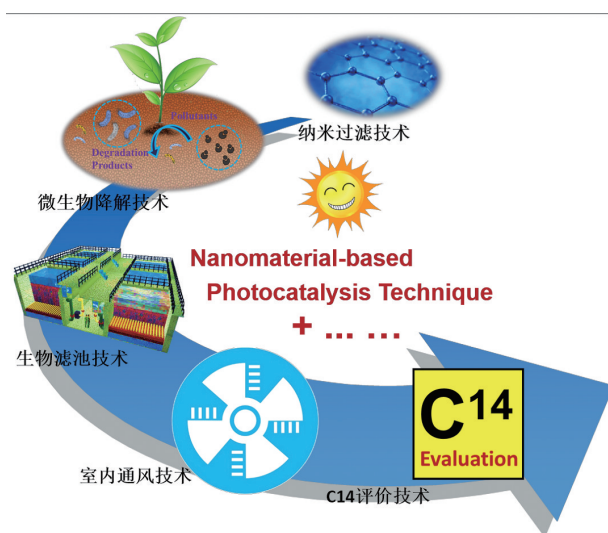


图8 纳米光催化技术和其他技术的耦合

的重要因素。

因此,提高生物滤池所用微生物对有机废气的生物降解速率,尤其是针对较难降解的有机废气优选、培育专用高效微生物菌种,并优化其生存条件,已成为当前生物法处理工业废气研究热点。另外,生物技术工艺参数如压降也会直接影响有机污染物的去除效率和微生物的降解速率,涉及操作成本,需要通过大量的实测研究量化有机废气的去除率与各工艺参数间的关系。

4.3 室内污染控制与通风技术

目前常用室内环境净化与通风技术有主动式和被动式2种。前者是将室内环境净化装置与机械通风系统有机结合起来成为一个整体,而后者采用空气净化过滤器结合自然通风系统。这两种技术均涉及高效通风技术,前者主要针对外源性污染,可采用高效低阻过滤的方式;而后者主要针对内源式污染,比较有效的方式为各种室内净化技术。目前主要通风方式包括混合通风、置换通风和个性化送风。混合通风和置换通风均以营造室内可感风环境为目的,若将空调设定温度调高必然会引起室内人员热舒适性的降低;个性化送风由于其实际使用中制约较多,在实际工程中较少。近年来学者提出层式送风的新型通风方式,基本理念和出发点是以出口感风,在人员呼吸区(0.9~1.3 m高度)范围内形成新鲜空气层,在节能的同时为人员提供良好的热舒适环境和空气品质。其温度比混合通风高2.5℃,比置换通风高2.0℃,在相同的热舒适环境下,层式通风系统允许较高的室内温度和绝对

含湿量,具有很好的节能潜力。

对于颗粒物过滤器,传统的空气净化装置如旋风分离器、除尘器、沉降池常被用于去除大颗粒,但它们对粒径小于10 μm的颗粒时却无能为力。纤维过滤器则可以用来处理粒径是1 μm或者更小的颗粒,其效率可达95%以上。对0.3 μm空气颗粒有高于99.97%过滤效率的空气过滤器,称为高效过滤器,这类过滤器尽管过滤效率较高,但根据康菲尔公司的计算,“1 Pa=1欧元”,即过滤过程中每增加1 Pa压降,每年将多1欧元的开支,其运行费用也较高,无法实际应用民用建筑环境PM_{2.5}净化中。处于自由分子流区域的碳纳米管纤维过滤器,则可有效解决此问题,具有一定的发展前景。

尽管单独的净化技术很难完全解决室内化学污染问题,但光催化与吸附结合的复合净化技术有望结合二者优点并克服各自缺点,高效、无二次污染地解决此问题。

5 展望

光催化的理论研究极大推动了光催化空气污染控制技术的发展和应用,目前纳米光催化技术在气相体系的反应器构建、催化剂固载、大型净化工程方面的专利申请及应用案例越来越多,具有潜在优势及市场前景。结合前期研究进展,广大科研环境工作者寄希望于在新型纳米光催化材料的可控合成、空气污染净化机理及实际应用等方面取得新突破,其研究结果在不久的将来具有重要的科学价值和应用前景。

参考文献(References)

- [1] Atkinson R, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [2] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32): 5979-5990.
- [3] Shao M, Lu S, Liu Y, et al. Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2009, 114(7): 1291-1298.
- [4] Hatfield M L, Hartz K E H, Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(13): 2211-2219.
- [5] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-22.
- [6] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [7] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9919-9986.

1) 开发出新型高效纳米光催化材料的宏量制备及负载技术;研究纳米光催化材料的表面微纳结构、化学性质与致霾前体物之间的“构-效”关系,纳米光催化材料表面致霾前体物的迁移转化规律,中间产物的形成、鉴定及其与环境效应之间的关系。

2) 解析纳米光催化材料的模块化集成及“失活-再生”机制。由于在实际应用中,单一的光催化材料无法有效去除复杂的多组分污染物,同时存在产物积累等因素导致的催化剂失活现象,因此需要亟待解决上述问题。

3) 重点形成以纳米光催化技术为核心的大型空气净化装置、复合滤材、室内环境自动综合净化装置与自净化建材的工程应用和产业化;开展具有重要长远市场价值的重大科研成果的后续示范化、工程化、产业化和集成化研发,形成产业基地;着力开发科研成果转化为适合规模生产需要的共性技术、关键技术并向多行业辐射;为空气净化行业提供全方位的咨询服务、培训和技术顾问。

4) 围绕中国大气污染特征,建立大气污染控制新技术研发、污染控制技术科学评价体系;发展纳米光催化技术与纳米纤维过滤、多种生物质能源的混合利用技术和室内污染物监测系统等多方面技术的耦合联用;建立空气净化治理新技术开放式发展平台开发和推广空气净化新技术、新材料和新风装备,最终实现空气净化产业的良性可持续循环经济。

- [8] Pomeroy R D. De-odorizing of gas streams by the use of micro-biological growths: 2793096[P/OL]. 1953-05-10 [2016-08-29]. <http://www.freepatentsonline.com/2793096.html>.
- [9] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [10] Frank S N, Bard A J. Semiconductor electrodes. 12. photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline titanium dioxide electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(14): 4667-4675.
- [11] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(1): 303-304.
- [12] Carey J, Lawrence J, Tosine H. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1976, 16(6): 697-701.
- [13] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735.
- [14] 于洪涛, 全燮. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 406-419.
Yu Hongtao, Quan Xie. Research progress of nano heterojunction photocatalytic materials in environmental pollution control[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 406-419.
- [15] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2003, 34(22): 353-389.
- [16] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229-251.
- [17] Dvoranova D, Brezova V, Mazur M, et al. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37(2): 91-105.
- [18] Liu J, Li H, Zong L, et al. Photocatalytic oxidation of propylene on La and N codoped TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17: 114.
- [19] Wang Y, Feng C, Zhang M, et al. Visible light active N-doped TiO₂ prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104(3): 268-274.
- [20] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [21] Huang Y, Ho W, Lee S C, et al. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NO_x[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3510-3516.
- [22] Yu J C, Yu J, Ho W, et al. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders[J]. *Cheminform*, 2002, 33(47): 12-12.
- [23] Chen X, Li Y, Pan X, et al. Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12273.
- [24] Liu Y, Wang Z, Huang B, et al. Preparation, electronic structure, and photocatalytic properties of Bi₂O₃CO₃ nanosheet[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(1): 172-175.
- [25] Zhang L, Wang H, Chen Z, et al. Bi₂WO₆ micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1/2): 1-13.
- [26] Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering BiOX (X=Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2009-2026.
- [27] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [28] Wang Z, Huang Y, Ho W, et al. Fabrication of Bi₂O₃CO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for efficiently photocatalytic NO in air removal: In-situ self-sacrificial synthesis, characterizations and mechanistic study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 199: 123-133.
- [29] Ai Z, Ho W, Lee S, et al. Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(11): 4143-50.
- [30] Li G, Zhang D, Yu J C, et al. An efficient bismuth tungstate visible-light-driven photocatalyst for breaking down nitric oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4276-4281.
- [31] Li Y, Wang Y, Huang Y, et al. Controllable synthesis of phosphate-modified BiPO₄ nanorods with high photocatalytic activity: Surface hydroxyl groups concentrations effects[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(121): 99712-99721.
- [32] Huang Y, Gao Y, Zhang Q, et al. Hierarchical porous ZnWO₄ microspheres synthesized by ultrasonic spray pyrolysis: Characterization, mechanistic and photocatalytic NO_x removal studies[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 515: 170-178.
- [33] Huang Y, Wang W, Zhang Q, et al. In situ fabrication of α-Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃ nanoplate heterojunctions with tunable optical property and photocatalytic activity[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 23435.
- [34] Zhang Q, Huang Y, Xu L, et al. Visible-light-active plasmonic Ag-SrTiO₃ nanocomposites for the degradation of NO in air with high selectivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 4165-4174.
- [35] Wu J C S, Cheng Y T. In situ FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(2): 393-404.
- [36] Ge S, Zhang L. Efficient visible light driven photocatalytic removal of RhB and NO with low temperature synthesized In(OH)₃ hollow nanocubes: A comparative study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 3027-3033.
- [37] Maggos T, Bartzis J G, Liakou M, et al. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study[J]. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 146(3): 668-673.

- [38] Guerrini G L, Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results[J]. Construction & Building Materials, 2012, 27(1): 165-175.
- [39] Folli A, Strøm M, Madsen T P, et al. Field study of air purifying paving elements containing TiO₂[J]. Atmospheric Environment, 2015, 107: 44-51.
- [40] Negishi N, Sano T. Photocatalytic solar tower reactor for the elimination of a low concentration of VOCs[J]. Molecules, 2014, 19(10): 16624-16639.
- [41] 谭忆秋, 李洛克, 魏鹏, 等. 可降解汽车尾气材料在沥青路面中的应用性能评价[J]. 中国公路学报, 2010, 23(6): 21-27.
Tan Yiqiu, Li Luoke, Wei Peng, et al. Performance evaluation of degradable automobile exhaust materials applied in asphalt pavement[J]. China Journal of Highway and Transport, 2010, 23(6): 21-27.
- [42] 戴智强, 陈爱平, 古政荣, 等. 室内空气中三氯乙烯在TiO₂/AC上的光催化氧化动力[J]. 化学反应工程与工艺, 2001, 17(4): 297.
Dai Zhiqiang, Chen Aiping, Gu Zhengrong, et al. Photocatalytic oxidation power on TiO₂/AC of trichloroethylene in indoor air[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001, 17(4): 297.
- [43] 中国预防医学研究院环境卫生与卫生工程研究所. 纳米光催化涂料对空气中有害物质消除效果检测报告[R]. 北京: 中国预防医学研究院, 2001.
Institute of Environmental Sanitation and Health Engineering, Chinese Academy of Preventive Medicine. Detection report of the elimination effect of nano photocatalytic coatings on the harmful substances in the air[R]. Beijing: Chinese Academy of Preventive Medicine, 2001.
- [44] 李云路, 李建军, 孙国萍. 生物滴滤池中废气有机物的生物降解[J]. 微生物学通报, 2005, 32(2): 119-124.
Li Yunlu, Li Jianjun, Sun Guoping. Biodegradation of waste gas in a biological aerated filter[J]. Microbiology China, 2005, 32(2): 119-124.
- [45] 杨慎文, 袁健, 马兆丽, 等. 用生物法技术处理废气的探讨[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(A01): 64-66.
Yang Shenwen, Yuan Jian, Ma Zhaoli, et al. Discussion on treatment of waste gas by biological technique[J]. Environmental Science Survey, 2010, 29(A01): 64-66.

Applications and prospects of nanomaterial-based photocatalysis technology in atmospheric air purification

CAO Junji, HUANG Yu

Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

Abstract Nanomaterial-based photocatalysis, a promising strategy for atmospheric air purification, has attracted increasingly more attention in recent years. Scientists are anticipating a new breach to prepare functional nanomaterials in large-scale for eliminating gas pollutants such as NO_x, VOCs and HCHO with high efficiency. Moreover, the development and fabrication of air purification units and devices based on photocatalysis technology are highly emphasized. These efforts can contribute to the sustainable development of the whole industry. In this study, the new challenges and prospects for nanomaterial-based photocatalysis technology are discussed in detail.

Keywords nanomaterial-based photocatalysis; atmospheric air purification; integrated technologies

(编辑 王志敏)