

纳米催化剂降解室内污染物研究进展

周丽^{1,2}, 胡玉才¹, 贺军辉²

1. 鲁东大学化学与材料科学学院, 烟台 264025

2. 中国科学院理化技术研究所功能纳米材料实验室; 中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190

摘要 室内空气污染对健康的危害在近年引起越来越多的关注, 如何有效去除室内空气污染物成为污染治理的重要课题。纳米催化剂因其特殊的效应, 在降解室内空气污染物方面展现了良好的效果和应用前景。本文介绍金属、金属氧化物、复合氧化物纳米催化剂降解不同室内空气污染物的研究进展, 阐述光催化降解有机物的基本原理, 讨论各类催化剂的优缺点。贵金属在室内污染物的降解方面虽有很好的效果, 但其昂贵价格阻碍了推广应用; 氧化物纳米材料光催化降解室内污染物的过程需要在光照下进行, 负载贵金属后具有很好的降解性能; 用来催化氧化降解室内污染物的氧化物和复合氧化物纳米材料对室内污染物表现出很好的催化性能, 具有良好的发展前景。展望了纳米催化剂在降解室内空气污染物方面的研究方向和应用前景。

关键词 室内污染物; 纳米催化剂; 纳米粒子

中图分类号 TQ4266, X703.1

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)11-0103-08

Research Progress in Degradation of Indoor Pollutants by Nanocatalysts

ZHOU Li^{1,2}, HU Yucui¹, HE Junhui²

1. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025, Shandong Province, China

2. Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials; Functional Nanomaterials Laboratory, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract The harm effects of environmental pollution, especially, indoor air pollutants on human health have been attracting more and more attention in recent years. One of important topics of environmental management is how to effectively eliminate indoor air pollutants. In these aspects, nanocatalysts show outstanding effects and promising applications. The basic principle of photocatalysis reaction of the nanomaterials is discussed and the research progress in nanocatalysts of metal nanoparticles, metal oxide nanoparticles, and composite nanoparticles of metal oxides developed for degradation of varied indoor air pollutants is reviewed in this paper. The advantages and disadvantages of these nanocatalysts are discussed. Noble metals show a very good effect in degradation of indoor air pollutants, but the high price hinders its wide application. The photocatalytic degradation process of indoor air pollutants of oxide nanomaterials requires the light, and the catalysts show a good effect after being supported by the precious metal. Catalytic degradation of indoor pollutants of the oxide and mixed oxides nanomaterials shows good catalytic performance and development prospects. The future developments and potential applications of nanocatalysts for degradation of indoor air pollutants are pointed out.

Keywords indoor air pollutants; nanocatalysts; nanoparticles

室内环境是现代人生活工作的主要场所, 室内空气质量与人的身心健康息息相关。随着生活水平的提高, 人们对居

室牢固度和室内装饰配置的要求逐渐提高, 但室内污染物也尾随而至, 其中危害较大的主要有甲醛、苯及其同系物等挥

收稿日期: 2010-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20871118, 10776034); 山东省自然科学基金项目(ZR2009BL013); 中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室开放课题

作者简介: 周丽, 硕士研究生, 研究方向为纳米功能材料, 电子信箱: zhoulil_208@163.com; 胡玉才(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: S060005653P), 副教授, 研究方向为纳米材料制备及应用, 电子信箱: huyucui88@163.com; 贺军辉(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: S060000715M), 研究员, 研究方向为纳米功能材料, 电子信箱: jhhe@mail.ac.cn

发性有机物和氨、氢、一氧化碳、氮氧化物等无机物。1995 年国际癌症研究机构 (IRAC) 将甲醛确定为致癌物质, 世界卫生组织则将室内空气污染列为人类健康的十大威胁之一。目前, 中国人居环境污染已成为继“煤烟污染”、“光化学烟雾污染”之后的第三大环境污染。随着人们环境和健康意识的提高, 室内污染、水污染等环境问题受到普遍关注, 发展了一系列新方法来解决室内污染和水污染^[1-2]问题。

纳米粒子具有特殊的表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。其表面原子占有比率非常大, 表面原子配位严重不足, 导致高的表面能, 使这些表面原子很容易与其他原子反应^[3]。纳米粒子的催化活性和选择性大大高于传统催化剂, 展示了一个极富活力的新兴研究领域。国际上已把纳米粒子催化剂称为第四代催化剂, 具有广阔的发展前景。目前, 纳米催化剂的制备和应用已取得了不少成果。本文介绍几类近年常用来降解室内污染物的纳米催化剂及其降解室内污染物的原理, 讨论其优缺点, 展望纳米催化剂在室内污染物降解方面的发展方向和应用前景。

1 金属纳米催化剂对室内污染物的催化降解

1.1 单金属纳米催化剂对室内污染物的催化降解

金属纳米粒子催化机制研究以金属催化作用机制为基础, 结合纳米金属特殊的结构与特性进行探讨。纳米粒子的小尺寸效应和表面效应决定了其独特的性质, 尺寸的减小导致电子能带让位于分子轨道, 而表面效应可引起能带结构、原子配位和晶格常数的变化, 纳米粒子的催化活性常与 d 轨道的填充情况密切相关。能带模型认为, 金属中原子间的相互结合能来源于荷正电的离子和价电子之间的静电作用, 原子中内核层的电子是定域的, 原子中不同能级的价电子组成能带。对于过渡金属, s 带和 d 带之间有交迭, 因而影响 d 电子的填充程度。从催化反应角度看, d 带空穴的存在, 使之有从外界接受电子和吸附物种并与之成键的能力。d 带空穴越多, 未成对电子数越多。过渡金属的未成对电子可与被吸附分子形成吸附键, 按能带理论, 这是催化活性的根源。纳米粒子作催化剂比一般催化剂的反应速度提高 10~15 倍^[4]。

1.1.1 贵金属催化剂

鉴于贵金属纳米粒子的优异性能, 贵金属纳米粒子催化剂特别是具有较高催化性能的负载型贵金属纳米催化剂的研究, 已成为近年催化剂研究中的一个热点领域。金呈化学惰性, 在催化性能方面不及铂族金属活泼。自从 Haruta 等^[5]利用沉淀法制备出纳米级的担载金粒子以来, 负载金催化剂开始被广泛、深入研究。目前, 贵金属纳米颗粒作为一种新型室内污染物降解材料受到普遍重视。

Huang 等^[6]测试了贵金属 (Pd, Pt, Au, Ag, Rh)/ γ - Al_2O_3 催化剂的催化活性, 对比了这些催化剂对邻二甲苯的催化氧化能力, 发现 Pd/ γ - Al_2O_3 催化剂的催化活性最高, 负载 1% Pd 的负载型催化剂在 110℃ 左右可将 1×10^{-4} 的对二甲苯完全氧化成 CO_2 和 H_2O 。

不同载体对负载型金属粒子催化剂的催化活性也有很大的影响。Wang 等^[7]用沉淀沉积法将金触媒沉积到多种单氧化锰 (MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4) 表面上, 制得了不同载体的催化剂。这些催化剂对 CO 的催化氧化实验表明, 催化氧化活性依赖于载体氧化锰的性质, 其中催化剂 Au/ Mn_2O_3 中金的分散性最高, Mn_2O_3 独特的表面还原性对金纳米粒子具有优良的锚定和分散性, 因而 Au/ Mn_2O_3 催化剂对 CO 的催化氧化具有很高的活性。Wang 等^[8-9]考查了不同氛围、金负载量对 Au/ Mn_2O_3 低温催化氧化 CO 活性的影响, 发现在过量 H_2 存在、金负载量为 5% 时, 该催化剂对 CO 表现出很高的活性。

Hu 等^[10]采用回流法在酸性介质中制备了一系列二氧化锰八面体分子筛 (OMS-2) 掺杂银纳米催化剂。银的掺杂使得 Ag/OMS-2 具有比 OMS-2 大的比表面积和窄的孔径分布, 并对 CO 氧化表现出良好的催化活性, 这是由于银的加入加快了 CO 对氧离子的吸附和扩散。

Carrettin 等^[11]将金沉积到 CeO_2 纳米颗粒的表面上, 制得 Au/ CeO_2 纳米催化剂, 其催化活性与一般 Au/ CeO_2 催化剂相比改善了 2 个数量级。与用其他载体和金制得的催化性能最好的催化剂相比, 纳米晶 Au/ CeO_2 也表现出了较好的催化活性, 在 10℃ 下对 CO 的催化转化率可达 100%, 即使在 H_2 存在的情况下对 CO 也表现出较好的选择性和催化氧化性能。

Huang 等^[12]将金纳米簇分别负载到 CeO_2 纳米棒和 CeO_2 纳米颗粒 (图 1)^[12]。相比之下, CeO_2 纳米棒对金纳米簇具有较好的锚定和分散性, 所得催化剂具有更高的催化活性, 可归结为金属与负载物之间强烈的协同作用, 说明载体形貌不同对金属粒子的催化性能有影响。

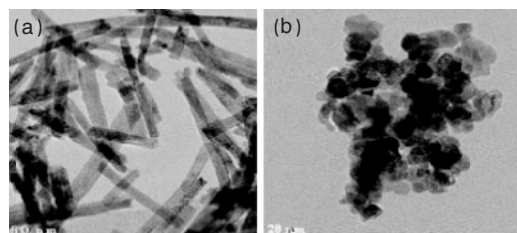


图 1 负载金的 CeO_2 纳米棒 (a) 和纳米颗粒 (b) 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of Au/ CeO_2 -nanorods and Au/ CeO_2 -nanoparticles

虽然贵金属催化剂对室内污染物的降解具有效率高、不易中毒和氧化温度低等优点, 是目前唯一商业化的催化剂, 但存在成本高、来源短缺、在氧化气氛中使用易失活等突出缺点, 推广应用受到限制。

1.1.2 过渡金属催化剂

金属催化剂多为过渡金属 (Mn, Cu, Ni, Co, Fe, Ru 等) 化合物, 这与过渡金属的结构、表面化学键有关。

Yin 等^[13]采用浸渍法制备出碳纳米管负载钌纳米粒子催化剂, 这种催化剂在氨的分解过程中表现出较高的催化活性和稳定性。用 K⁺修饰后, 催化剂 K-Ru/CNTs 在催化活性方面

有显著提高。黄海凤等^[14]利用这种方法制备了 2 种负载型催化剂 $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 二者有较大的比表面积, 考查这些催化剂对苯、甲苯、二甲苯等室内挥发性有机化合物 VOCs (Volatile Organic Compounds) 的催化燃烧性能发现, 负载型催化剂对多种 VOCs 转化率达到 99% 时的反应温度比非负载型的降低 30~40℃, 其中 $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更好的低温活性, 催化燃烧反应的速率明显提高。

与其他金属相比, 钨对氨分解具有较高的催化活性。但与钨相比, 镍的储量较丰富、价格低廉, 同时具有很高的氨分解活性, 是替代贵金属钨的最佳选择^[15-16]。Zhang 等^[17]采用共沉淀法成功制备纳米级 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni/La-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。这 2 种催化剂对 NH_3 的分解具有较高的催化活性, $\text{Ni/La-Al}_2\text{O}_3$ 具有更多的微孔结构, 钨的加入提高了每个活性位点内在的活性, 在催化剂表面镍原子具有较高的分散性, 比含有贵金属钨的催化剂具有更高的催化活性, 有望成为基于贵金属钨氨分解的替代产品。郑维庆等^[18]对以上方法制备的镍基催化剂前驱体进行了优化处理, 得到具有纳米结构的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。镍基催化剂前驱体优化处理后, 提高了催化剂的比表面积、平均孔径, 有效抑制了难还原 $\gamma\text{-NiO}$ 的生成, 提高了活性组分的分散度和还原度, 增强了活性组分与载体之间的相互作用, 降低了催化剂表面氮原子的脱附温度, 最终提高了催化剂的氨分解反应活性。

研究证明, 对某些室内污染物的降解, 过渡金属氧化物有更高的活性。这类催化剂价格较低, 但其活性相对亦低, 需加以改进以提高活性。

1.2 金属合金负载型纳米催化剂对室内污染物的催化降解

金属合金催化剂由 2 种或 2 种以上的金属化合物组成。合金的催化特性源自组分间的协同效应, 不能用加和原则由单组分推测合金催化剂的催化性能。金属催化剂的合金化增加了单个金属对反应的选择性。这类催化剂中, 负载在载体上的多种金属可形成二元或多元金属原子簇, 使活性组分的分散度大大提高。在一定条件下, 该类催化剂可达到贵金属催化剂的催化效果, 且容易得到。另外, 可通过调整合金的组成调节催化剂的活性, 以达到有效降解室内污染物的目的。

Wang 等^[19]采用一锅法合成了介孔硅铝酸盐 (MCM) 负载 Au-Ag 合金纳米催化剂。这种催化剂表面富集了银, Au/Ag 比率大约为 0.75。由于协同作用使得 Au/Ag 纳米粒子对 CO 和 O_2 有强烈的共吸附, 因此对低温氧化 CO 有很高的催化活性, 这种活性很大程度上依赖于氢气的前处理条件。

金属比对纳米合金催化剂的催化活性有很大影响。Lu 等^[20]用多元醇处理得到了不同金属配比、分散度好、活性位点为纳米级别的负载型合金催化剂 $\text{Cu}_{1.25}\text{Co}_{3.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_{2.5}\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_{3.75}\text{Co}_{1.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 这 3 种催化剂对苯系物的氧化都有较好的催化活性, 其中 $\text{Cu}_{1.25}\text{Co}_{3.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对有机化合物的降解比其他 2 种催化剂表现出更好的催化性能, 并且即使在铅存在的条件下, 催化剂 $\text{Cu}_{1.25}\text{Co}_{3.75}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 也不会被毒化。Dimick 等^[21]研究了以 Al_2O_3 为载体不同金属配比的 $\text{Pt}(90\%)\text{-Rh}(10\%)/\gamma\text{-}$

$\text{Al}_2\text{O}_3(90/10)$ 、 $\text{Pt}(95\%)\text{-Rh}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(95/5)$ 对 NO 和 $\text{NO}+\text{H}_2$ 还原的催化活性, 发现 95/5 的催化剂催化活性大约是 90/10 的 5 倍。这可主要归因于 95/5 良好的协同作用, 这种作用促进了负载型金属合金纳米粒子上铂和铑活性位对氢气的吸附和对 NO 的分解。 Pt-Rh 双金属催化剂对 NO/H_2 、 NO/CO 、 CO/O_2 、 $\text{NO}/\text{CO}/\text{HC}$ 催化性能的研究表明, 这 2 种金属具有很好的协同效应^[22-23]。

Chuang 等^[24]以负载不同金属 Co/Mo 比合金的 Al_2O_3 作催化剂, 采用化学气相沉积法合成了 Co/CNT , 比较了负载不同金属 Co/Mo 比合金的 Al_2O_3 催化剂与合成的 Co/CNT 对甲苯降解的催化性能。合成的 Co/CNT 比负载 Co/Mo 的 Al_2O_3 催化剂具有更高的催化活性, 且用 2.4% Co -0.6% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂制备的 Co/CNT 在 225℃ 对甲苯氧化转换率可达 100%。

2 金属氧化物纳米催化剂降解室内污染物

2.1 金属氧化物纳米催化剂催化氧化降解室内污染物

催化氧化是指在一定压力和温度条件下, 利用催化剂加强氧化剂的分解以加快污染物与氧化剂之间的化学反应, 去除污染物, 它是一种控制室内挥发性污染物的有效技术。金属氧化物在催化领域中的地位很重要, 它作为主催化剂、助催化剂和载体被广泛使用。Hopacalite 催化剂 (60% 二氧化锰和 40% 氧化铜的混合物) 最初被用来消除战争中产生的 CO , 保护士兵的安全。该催化剂在室温下使用会变得不活泼, 遇水会发生催化剂中毒^[25]。而贵金属氧化物虽然具有很好的耐水性, 但通常需要在高于 100℃ 下才能有效起作用。发展在周围气氛下低温氧化空气中有有机污染物的非贵金属氧化物催化剂仍然面临很大挑战。实际应用的氧化物催化剂常在主催化剂中加入多种添加剂制成多组分氧化物催化剂。研究纳米催化剂的负载技术和防团聚技术、纳米材料的表面化学改性技术等将是今后纳米氧化物材料研究的重要内容。

崔家强等^[26]以氧化硅-氧化铝纳米粒子为载体, 利用浸渍法将不同氧化物负载到该纳米材料上, 制得多种负载型氧化物催化剂, 利用这些催化剂分别催化氧化室内主要污染物甲醛, 相比之下, 负载 MnO_2 的催化材料去除甲醛的效果最好。

三维纳米结构的氧化物材料近年引起很大关注, 如 MnO_2 ^[27]、 Cr_2O_3 ^[28]、 Co_3O_4 ^[29] 空心微球结构和其他类型的纳米结构。其中二氧化锰将其结构的多样性与新颖的化学和物理特性结合, 已开始被应用到催化领域。本课题组^[27]通过改变 KMnO_4 和油酸的物质的量之比, 在室温下自组装制备出蜂窝状和空心球状 (图 2)^[27] 的介孔 K_xMnO_2 纳米结构, 并研究了其降解甲醛的性能。这 2 种催化剂在低温下就可把甲醛完全氧化成 CO_2 和 H_2O , 比之前报道的八面体 MnO_2 、分子筛 (OMS-2) 纳米棒、 MnO_x 粉末、铝支撑 Mn-Pd 氧化物催化剂, 表现出了更高的催化活性。其中, 空心球状的 MnO_2 纳米结构比蜂窝状的 MnO_2 纳米结构具有更高的催化活性。Cao 等^[30]通过还原锰酸钾制备了多种微尺寸 Mn_2O_3 空心结构, 像球形、立方形、椭圆形和哑铃形, 它们具有高比表面积的空心结构, 有利于吸附和多

种催化反应,在不加任何添加剂的情况下对苯酚的去除率可分别达到 77%、83%、81%和 78%。

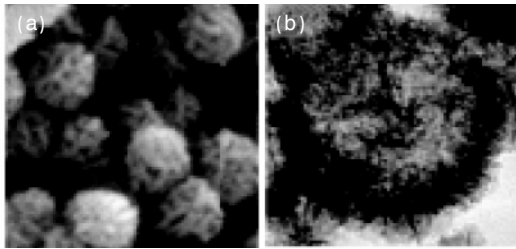


图 2 蜂窝状(a)和空心球状(b) K_xMnO_2 纳米颗粒的 SEM 照片

Fig. 2 TEM images of honeycomb (a) and hollow (b) K_xMnO_2 nanospheres

Polshettiwar 等^[31]在微波辐射的条件下,在纯水中制备出纳米结构的金属(Co、Mn、Cr、Mo)氧化物,在整个制备过程中没有使用任何还原剂或终止剂,金属氧化物自组装成球形、三角棒形、六角雪花样形(图 3(c))的三维形态。其中,松树形结构纳米氧化物是一种新颖的催化剂载体。

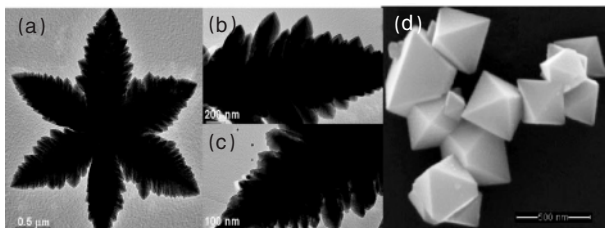


图 3 六角雪花形(a)和松树形 $\alpha-Fe_2O_3$ 的 TEM 照片 (b)、(c)及八面体形(d)CoO 的 ESEM 照片

Fig. 3 TEM images of snowflake (a) and pine (b), (c) $\alpha-Fe_2O_3$ and ESEM images of octahedral (d) cobalt oxide

申文杰课题组^[32]通过煅烧碱式碳酸钴前驱体制得了纳米杆状的 Co_3O_4 (图 4),水分的存在对这种催化剂的影响不大,这在催化剂对水的稳定性研究上是一个重要突破,这种催化剂不仅在温度低至 $-77^\circ C$ 时对 CO 的氧化表现出了较高的催化活性,而且在 $200\sim 400^\circ C$ 、对含有大量 H_2O 和 CO_2 的原料气中也具有较高的稳定性。纳米杆状 Co_3O_4 的这些优良性质可以归结为这种形貌的催化剂表面含有大量的 Co^{3+} 活性位点(图 4)^[32],表明通过控制催化剂的表面形貌来发展下一代高活性氧化催化剂的方法可行。

2.2 金属氧化物纳米粒子光催化降解室内污染物

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 单晶电极可以实现光分解水以来,半导体多相光催化引起了广泛关注^[33]。目前所采用的光催化剂多为 n 型半导体材料,如 TiO_2 ^[34]、 ZnO ^[35]、 CdS ^[36]、 WO_3 ^[37]、 SnO_2 ^[38] 和 $\alpha-Fe_2O_3$ ^[39]等,其中 CdS 虽然对可见光敏感,但它在催化反应的同时,晶格硫以硫化物形式进入反应体系,造成二次污染; WO_3 和 SnO_2 的催化性能比较低;

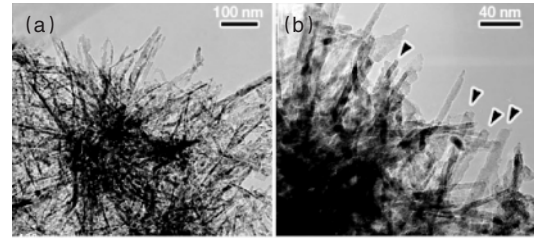


图 4 纳米杆状 Co_3O_4 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of Co_3O_4 nanorods

$\alpha-Fe_2O_3$ 在可见光区具有很强的光吸收能力,但催化活性较低。综合衡量,用于室内污染物降解前景较好的为 TiO_2 和 ZnO ,其中以 TiO_2 的应用最为广泛。由于 TiO_2 光催化活性高,稳定性好,无污染且价格低廉,在光催化领域具有广阔的应用前景,是研究较多的半导体材料之一。 TiO_2 粒子的能带结构由填满电子的低能价带和空的高能导带构成,价带与导带之间存在禁带。当用能量大于禁带宽度的光,尤其是在紫外线的照射下,电子从价带激发到导带上,在价带上留下空穴,形成电子-空穴对。由于库仑引力作用,它们处于束缚态。但如有电场或“化学场”存在,则电子和空穴发生分离并迁移到粒子表面不同位置(图 5)^[40]。

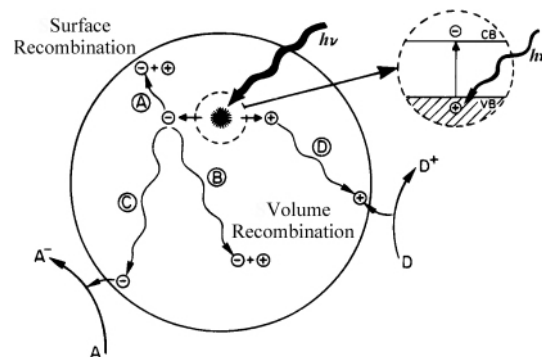


图 5 TiO_2 半导体纳米粒子中光激发和光生载流子去向示意

Fig. 5 Photoexcitation and carriers pathways in TiO_2 semiconductor nanoparticles

在 TiO_2 粒子表面上,电子有还原作用,而空穴产生氧化作用,可夺取被吸附在颗粒表面的 OH 和 H_2O 的电子,它能使大多数有机污染物、细菌及部分无机污染物最终氧化分解为无机物等无毒物质^[41]。如果在建筑内墙涂料、地面覆盖材料、墙面装饰材料、家具面漆等材料中添入纳米二氧化钛,既可杀菌防霉,又可降解有机污染物。因此,在光催化反应过程中,抑制电子-空穴的复合是关键步骤,对提高光催化活性至关重要。

Schmidt 等^[42]采用化学离子质谱法研究了廉价易得的 Degussa P25 TiO_2 对挥发性有机化合物的光催化降解性能,发现 Degussa P25 TiO_2 在室温下对丙酮具有很好的光催化降解性能。优化 TiO_2 光催化性能研究主要集中在:① 用不同的合

成方法制备纳米颗粒;②对TiO₂进行掺杂改性,如贵金属掺杂、非金属掺杂、过渡金属掺杂、半导体复合等。表1总结了不同方法和不同掺杂制备的TiO₂对室内污染物的降解情况。

在纳米TiO₂光催化性能研究中发现,纳米ZnO作为功能材料具有优异的性能。在环境保护和治理方面同样显出广阔的应用前景。在紫外光的照射下,纳米ZnO有催化剂和光催化剂的作用,能分解有机物质,可以抗菌、除臭和消毒,保护

和净化环境。

Deng等^[57]以硫化的聚苯乙烯核-壳胶体球为模板采用一种新颖温和的方法制备了ZnO空心球,制备过程中模板球直接被介质溶解掉了,既不需要高温也不需要太长的时间。这种方法制备的ZnO空心球具有很高的光催化活性。制得的纳米ZnO粉体可用来替代TiO₂成为新型光催化剂,用于降解室内污染物、净化环境,具有良好的应用前景。

表 1 不同方法和不同掺杂制备的 TiO₂ 对室内污染物的降解性能

Table 1 Degradation performance of Indoor contaminants over TiO₂ prepared by different methods and different dopants

催化剂	制备方法	催化降解性能	文献
TiO ₂	采用水热法分别经 90、150℃热处理制备纳米 TiO ₂ 球催化剂材料	经 90℃热处理得到的 TiO ₂ 纳米球对苯酚的光催化活性较大,在 180min 内降解率可达 90.6%	[43]
	使用硫酸钛和钛酸为原料,采用化学沉淀-胶溶法制备两种类型的 TiO ₂ 水溶胶	产品为锐钛矿晶形结构的 TiO ₂ 水溶胶,具有较小的粒径、高的表面积、大的孔体积和较高的透明度,催化活性高于 Degussa P25	[44]
	以硝酸钛为原料,采用溶液燃烧法合成纳米晶 TiO ₂	与商业 TiO ₂ 和 Degussa P25 相比,对苯酚的降解(特别是在紫外光的照射下)展示出优越的光催化活性	[45]
	采用简单喷雾水解法制备具有高比表面积的 TiO ₂ 微球	400℃下煅烧所得的样品对氧化甲醛的催化活性最大	[46]
Pt/TiO ₂	通过浸渍法得到负载不同贵金属 (Au、Rh、Pd、Pt) 的 TiO ₂ 催化剂	负载 Pt 的 TiO ₂ 催化剂在常温下对甲醛的降解可达 100%。其中 1% Pt/TiO ₂ 的催化活性最强	[47]
Ru/TiO ₂	将钛酸丁酯在尿素存在的条件下进行同质水解得到钌掺杂 TiO ₂ 纳米颗粒	提高了 TiO ₂ 催化剂在可见光下对丙酮的光催化活性	[48]
N/TiO ₂	分别以硫酸钛和氢氧化钠或氨水为原料,采用水解法及不同的后处理制备 3 种氮掺杂 TiO ₂	以硫酸钛和氢氧化钠为原料,后经超声制备的产品对甲苯氧化的催化活性比其他样品的活性高,主要归因于该催化剂对可见光具有很强的吸收性,且存在大量的表面羟基	[49]
C/TiO ₂	以丙烷为燃料、空气为氧化剂、TiCl ₄ 为先驱物,火焰 CVD 法制备含碳 TiO ₂ 纳米光催化剂	相对湿度约为 60% 时,对甲苯有最佳光催化降解效果。甲苯初始浓度约 60mg/m ³ ,催化剂负载量约 4.9mg,甲苯的降解率已达到 45%	[50]
Fe/TiO ₂	采用微乳液法,钛酸四丁酯为原料,在 CTAB (溴化十六烷三甲基铵)/正丁醇、环己烷/水组成的微乳液体系中制备铁离子掺杂纳米 TiO ₂	用微乳液法制备经 600℃焙烧 2h 获得的 0.04% Fe ³⁺ -TiO ₂ 纳米粉末的平均粒径约 16nm,形状完整,得出对苯酚的光催化降解效果最佳的条件	[51]
V/TiO ₂	用一步火焰喷雾热解法制备掺杂钒的 TiO ₂ 纳米颗粒	在可见光照射下,1% V-TiO ₂ 对 2,4-二氯苯酚的降解率是未掺杂 TiO ₂ 的 2 倍	[52]
La/TiO ₂	采用溶胶-凝胶法制备掺杂镧纳米 TiO ₂ 光催化剂,并将其负载于泡沫镍板上	La ³⁺ 的最佳掺杂比例为 1.5%,负载 La 1.5% TiO ₂ 的泡沫镍板 90min 对甲醛和 VOCs 的降解率分别为 94% 和 87%	[53]
WO ₃ -TiO ₂	用溶胶-凝胶法制备纳米复合氧化物催化剂 TiO ₂ -WO ₃	WO ₃ 被均匀、单层分散在 TiO ₂ 表面。当 WO ₃ 用量为 4.0% 时,WO ₃ -TiO ₂ 对苯具有最高的光降解速率。当 W(WO ₃) 掺杂量为 3%、600℃焙烧时,光催化降解甲醛 1.5h 后降解率达 64%,比纯 TiO ₂ 光催化活性高 79.4%	[54]
TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	采用非平衡等离子体与光催化剂相结合,考查以不同吸附能力的玻璃球和 γ-Al ₂ O ₃ 为载体的 TiO ₂ 催化剂对苯降解率等的影响	由于 γ-Al ₂ O ₃ 对苯的吸附作用,延长了苯在放电区域的停留时间,或可能促进反应物与催化剂活性位的结合,以 γ-Al ₂ O ₃ 为载体,苯降解率可达 98%。而以玻璃球为载体,降解率约为 80%	[55]
LaVO ₄ /TiO ₂	通过一种简单的耦联方法制备纳米晶体 La-VO ₄ /TiO ₂ 异质结	LaVO ₄ /TiO ₂ 催化剂对苯的降解活性明显增强。这是因为 LaVO ₄ 和 TiO ₂ 之间具有匹配的带间电势、存在相互连接的异质结	[56]

在实际应用中,光催化材料遇到了两大技术问题:①必须有波长小于 400nm 的紫外光的存在;②光催化效率仍较低、性能不稳定。

3 复合氧化物纳米催化剂对室内污染物的降解

金属氧化物作为催化剂时,往往要向其中加入各类修饰剂,如选择性修饰剂、活性促进剂、活性稳定剂、结构稳定剂等组分。与常规的氧化物相比,纳米复合氧化物催化剂具有氧化物催化剂的复合效果及性能,在一定条件下,可以达到贵金属催化剂的催化效果,且容易得到,因此纳米复合氧化物的研究和开发具有很大的潜力和诱人的前景。

金梅等^[58]对过渡金属(Mn、Ni、Cu、Fe、Co)氧化物催化剂进行了初步筛选,其中制得的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂粒径均匀,平均大小为 20nm,催化活性最佳。无定形的 Mn_2O_3 是催化剂的活性中心。锰负载量为 6%、450℃焙烧 6h 得到的催化剂对丙酮的转化率可达 62%。李晓伟等^[59]采用 Sol-Gel-VFD(Vacuum Freeze Drying) 技术制得了粒径为 20nm 具有高催化活性的 $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ 二元复合催化剂。活性组分锰对 NO 的催化还原起了主要作用。当有铈存在时, Mn_2O_3 表面吸附氧量明显增加,并降低了 Mn_2O_3 的脱氧活化能,从而促进了 NO 的还原。Zhu 等^[60]采用传统柠檬酸盐燃烧法制得钙钛矿型 La_2CuO_4 和 LaSrCuO_4 ,研究了其对 CO 氧化、NO 分解和 $\text{NO}+\text{CO}$ 减少的催化性能,发现 La_2CuO_4 对 CO 和 NO 的吸附较弱、降解率较低,但是大量 Sr 的存在使得 LaSrCuO_4 较一般复合氧化物更容易吸附 NO,对 CO 的吸附也很弱,这主要归咎于存在 Cu^{3+} ,形成 $\text{Cu}^{3+}-\text{NO}^-$ 。Salker 等^[61]采用柠檬酸盐聚合物溶胶-凝胶法(polymer based citrate sol-gel method) 制备了 $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$ 纳米复合氧化物,这种催化剂的平均粒径大小在 20~40nm 范围内,并且随着铁含量的增加而减小。但钴含量的增加会使得颗粒发生团聚,当 $x=1.0$ 时获得分散较好的颗粒。研究还发现,增加铁含量使催化剂的催化活性降低,但经酸处理的催化剂在 130℃下对 CO 的转化率可达到 100%。

陈敏等^[62]按 Ce/Mn 不同物质的量之比合成了 Ce-Mn-O 系列纳米粉体。锰的引入提高了 CeO_2 的还原性能。当 Ce/Mn 物质质量比为 1:1 时,所得 $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ 催化活性最高。将其涂在 0.1% $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /菁青石蜂窝催化剂上后,对甲苯、丙酮、乙酸乙酯的降解率达 98%时的温度显著降低,表明原有催化剂的活性被提高。同时,采用纳米粉体改性后的催化剂可大大降低贵金属含量,在钯含量为 0.01%~0.05%范围内也可保持较高的催化氧化 VOCs 的能力。Huang 等^[63]通过水热合成法制备出具有纳米结构的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 材料,这种催化剂具有独特的几何结构和电学性能,结合其优良的纹理特征,使它成为一种在室温下就可用来降解空气中苯的新型光催化剂,此外发现, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 对其他挥发性芳香族污染物(主要是甲苯和乙苯)具有比基于 TiO_2 的光催化剂更好的催化活性。

Deng 等^[64]采用微波固相合成法制备出纳米级 $\text{M}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M}=\text{NH}_4^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}$) 光催化剂,得到的催化剂的平均颗粒

半径为 15~80nm。在对甲醛的降解过程中发现,其中 $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ 催化剂是最有效的催化剂。这种方法制备的 $\text{M}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂非常稳定,且容易再生,对有机污染物的光催化降解具有潜在的应用。周秉明等^[65]采用共沉淀法,经 600℃煅烧 6h 制备出 SnO_2/ZnO 纳米复合催化剂,这种复合催化剂具有很好的光催化活性,在同等条件下对甲醛的降解率比仅用纳米 ZnO 显著提高。Zheng 等^[66]采用两步溶剂热法成功制备出网状结构 Sn/Zn 物质的量之比为 1 的 SnO_2/ZnO 异质结纳米催化剂,其光催化活性远远高于用同种方法制备的 SnO_2 和 ZnO 的催化性能,这可归因于 SnO_2/ZnO 的异质结、孔结构和高比表面积。

随着氧化物纳米催化剂制备技术的不断发展,目前已可方便地制备出不同粒径、不同组分、不同结构的各种类型的纳米复合氧化物。但纳米复合氧化物催化剂仍存在着制备成本较高、易烧结、稳定性不够好,需进一步研究和探讨提高催化反应速率、优化反应途径等问题。

4 展望

纳米催化技术降解室内污染物具有很多优势,包括无毒、高效、彻底和环保等。虽然纳米催化剂对室内污染物降解的研究取得了一些成果,以纳米光催化技术为基础的产品也开始进入市场,如纳米空气清新器、纳米二氧化钛复合涂料等,但在纳米催化剂制备过程中还存在很多问题需要进一步研究。如催化剂达到纳米级后,具有极高的表面能,粒子容易发生团聚。为此,常常在制备过程中加入一些添加剂,如表面活性剂或模板剂等,然而这些添加剂的加入可能影响催化剂的性能。因此,研究开发不使用表面活性剂或模板剂、操作简便、形貌可控、环境温和、成本低廉的方法来制备选择性好、活性高的纳米催化剂是催化领域面临的重要挑战,而研究开发出在室温下就能有效地将室内污染物彻底降解的催化剂具有重要的意义和应用前景。

原则上讲,纳米技术通过操纵原子可以生产出各种产品,彻底改变日常生活中的产品及其生产方式。迄今为止,虽然只有抗玷污纺织品、新鲜食品外包装等采用了纳米技术的产品进入了市场,但有科学家预计,纳米技术产品最终将成为全球市场的主宰。目前亟待解决的难题是:①缺乏能带来经济效益的规模生产,一些相当复杂的设备需将亿万个原子进行精确的放置;②如何在纳米量级和宏观量级之间建立有效桥梁。当将纳米量级的设备同尺寸较大的导线连接时,技术上难以实现,在这种情况下设备将毫无用处。

参考文献 (References)

- [1] Hongmin Chen, Junhui He. Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(45): 17540-17545.
- [2] Pradeep T, Anshup. Noble metal nanoparticles for water purification A critical review[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(24): 6441-6478.
- [3] 阎子峰. 纳米催化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 9-12.

- Yan Zifeng. The technology of nanocatalysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 9-12.
- [4] 李伦. 室内空气污染现状分析与对策思考 [J]. 中国建材科技, 2008(1): 50-51.
- Li Lun. *China Building Materials Science & Technology*, 2008(1): 50-51.
- [5] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, *et al.* Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide[J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 115(2): 301-309.
- [6] Huang Shaoyong, Zhang Changbin, He Hong. Complete oxidation of O-xylene over Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperature [J]. *Catalysis Today*, 2008, 139: 15-23.
- [7] Wang Lucun, Liu Qian, Huang Xinsong, *et al.* Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88: 204-212.
- [8] Wang Lucun, Huang Xinsong, Liu Qian, *et al.* Gold nanoparticles deposited on manganese (III) oxide as novel efficient catalyst for low temperature CO oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259: 66-74.
- [9] Wang Lucun, He Lin, Liu Yongmei, *et al.* Effect of pretreatment atmosphere on CO oxidation over α -Mn₂O₃ supported gold catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 264: 145-153.
- [10] Hu Rongrong, Cheng Yi, Xie Lanying, *et al.* Effect of doped Ag on performance of manganese oxide octahedral molecular sieve for CO oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 28(5): 463-468.
- [11] Carretin S, Concepción P, Corma A, *et al.* Nanocrystalline CeO₂ Increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2004, 43: 2538-2540.
- [12] Huang Xinsong, Sun Hao, Wang Lucun, *et al.* Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90: 224-232.
- [13] Yin Shuangfeng, Xu Boqing, Ng Chingfai, *et al.* Nano Ru/CNTs: A highly active and stable catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen in ammonia decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 48: 237-241.
- [14] 黄海凤, 陈银飞, 唐伟, 等. VOCs 催化燃烧催化剂 Mn/ γ -Al₂O₃ 和 CuMn/ γ -Al₂O₃ 的性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(2): 152-155.
- Huang Haifeng, Chen Yinfei, Tang Wei, *et al.* *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2004, 18(2): 152-155.
- [15] Ganley J C, Thomas F S, Seebauer E G, *et al.* A priori catalytic activity correlations: The difficult case of hydrogen [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96(3/4): 117-122.
- [16] Yin Shuangfeng, Xu Boqing, Ng Chingfai, *et al.* Nano Ru/ CNTs: A highly active and stable catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen in ammonia decomposition production from ammonia[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 48: 237-241.
- [17] Zhang Jian, Xu Hengyong, Jin Xianglan, *et al.* Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 290: 87-96.
- [18] 郑维庆, 陈燕馨, 徐恒泳, 等. 氨分解反应纳米镍基催化剂的研究[J]. 天然气化工, 2007, 32(6): 31-36.
- Deng Weiqing, Chen Yanxin, Xu Hengyong, *et al.* *Natural Gas Chemical Industry*, 2007, 32(6): 31-36.
- [19] Wang Aiqin, Chang Chunming, Mou Chungyuan. Evolution of catalytic activity of Au-Ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for CO oxidation[J]. *Journal of Physic Chemistry*, 2005, 109: 18860-18867.
- [20] Lu Chiyuan, Tseng Huihsin, Wey Mingyen, *et al.* Al₂O₃-supported Cu-Co bimetallic catalysts prepared with polyol process for removal of BTEX and PAH in the incineration flue gas [J]. *Fuel*, 2009, 88: 340-347.
- [21] Dimick P S, Kross J L, Roberts E G, *et al.* Examining the surface of a synergistic Pt-Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst using NO as a probe molecule[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89: 1-11.
- [22] Lakis R E, Cai Y P, Stenger H G, *et al.* Alumina-supported Pt-Rh catalysts II. Kinetic characterization and synergistic effects[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 154(2): 276-287.
- [23] Hu Z, Allen F M, Wan C Z, *et al.* Performance and structure of Pt-Rh three-way catalysts: mechanism for Pt/Rh synergism [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 174(1): 13-21.
- [24] Chuang K H, Liu Z S, Lu C Y, *et al.* Influence of catalysts on the preparation of carbon nanotubes for toluene oxidation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48: 4202-4209.
- [25] 张纪领, 尹燕华, 张志梅. CO 低温氧化霍加拉特催化剂的研究[J]. 工业催化, 2007, 15(6): 56-61.
- Zhang Jiling, Yi Yanhua, Zhang Zhimei. *Industrial Catalysis*, 2007, 15(6): 56-61.
- [26] 崔家强, 刘振学, 徐怀浩, 等. 纳米氧化硅-氧化铝负载氧化物催化氧化甲醛[J]. 山东化工, 2008, 37(12): 12-17.
- Cui Jiaqing, Liu ZhenXue, Xu Huaihao, *et al.* *Shandong Chemical Industry*, 2008, 37(12): 12-17.
- [27] Chen Hongmin, He Junhui. Self-assembly of birnessite manganese dioxide into monodisperse honeycomb and hollow nanospheres[J]. *Chemistry Letters*, 2007, 36: 174-175.
- [28] Xia Yunsheng, Da Hongxing, Jiang Haiyan, *et al.* Mesoporous chromia with ordered three-dimensional structures for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8355-8360.
- [29] Park Jinsoo, Shen Xiaoping, Wang Guoxiu. Solvothermal synthesis and gas-sensing performance of Co₃O₄ hollow nanospheres [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 136: 494-498.
- [30] Cao Jie, Zhu Yongchun, Bao Keyan, *et al.* Microscale Mn₂O₃ hollow structures: Sphere, cube, ellipsoid, dumbbell, and their phenol adsorption properties [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 17755-17760.
- [31] Polshettiwar V, Baruwati B, Varma R S. Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(3): 728-736.
- [32] Xie Xiaowei, Li Yong, Liu Zhiqun, *et al.* Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods[J]. *Nature*, 2009, 458(9): 746-749.
- [33] Fujishima A, Honda K. Electron-chemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 37: 238-243.
- [34] Du Xin, Junhui He, Zhao Yingqiang. Facile preparation of F and N codoped pinecone-like titania hollow microparticles with visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(32): 14151-14158.
- [35] Wang Tianxi, Lou Tianjun. Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanorods and nanorod assemblies from ZnO₂ nanoparticles[J]. *Material Letter*, 2008, 62(15): 2329-2331.
- [36] Di Xu, Kansal S K, Deng Wenli. Preparation, characterization and photocatalytic activity of flowerlike cadmium sulfide nanostructure[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 68: 61-64.
- [37] Rout C S, Hegde M, Rao C N R. H₂S sensors based on tungsten oxide

- nanostructures [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 128(2): 488–493.
- [38] Lou Xiongwen, Wang Yong, Yuan Chongli, *et al.* Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2325–2329.
- [39] Li Xinhao, Zhang Donghui, Chen Jiesheng. Synthesis of amphiphilic superparamagnetic ferrite/block copolymer hollow submicrospheres [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 8382–8383.
- [40] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 735–758.
- [41] 李金田, 耿世彬. 纳米二氧化钛光催化机理及应用分析[J]. 洁净与空调技术, 2006(1): 23–31.
Li Jintian, Geng Shibing. *Cintamination Control & Air Conditioning Technology*, 2006(1): 23–31.
- [42] Schmidt C M, Buchbinder A M, Weitz E, *et al.* Photochemistry of the indoor air pollutant acetone on degussa P25 TiO₂ studied by chemical ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111: 13023–13031.
- [43] Liu Lu, Liu Huajie, Zhao Yaping, *et al.* Directed synthesis of hierarchical nanostructured TiO₂ catalysts and their morphology-dependent photocatalysis for phenol degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 2342–2348.
- [44] Liu Tongxu, Li Fangbai, Li Xiangzhong. TiO₂ hydrosols with high activity for photocatalytic degradation of formaldehyde in a gaseous phase[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 347–355.
- [45] Nagaveni K, Hegd M S, Ravshankar N, *et al.* Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity[J]. *Langmuir*, 2004, 20(7): 2900–2907.
- [46] Zhou Minghua, Yu Jianguo, Liu Shengwei, *et al.* Spray-hydrolytic synthesis of highly photoactive mesoporous anatase nanospheres for the photocatalytic degradation of toluene in air [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89: 160–166.
- [47] Changbin Zhang, Hong He. A comparative study of TiO₂ supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Catalysis Today*, 2007, 126: 345–350.
- [48] Houšková V, Štengl V, Bakardjieva S, *et al.* Efficient gas phase photodecomposition of acetone by Ru-doped titania [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89: 613–619.
- [49] Dong Fan, Zhao Weirong, Wu Zhongbiao, *et al.* Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 763–770.
- [50] 谢洪勇, 张亚宁, 徐巧莲. 含碳纳米 C-TiO₂ 薄膜光催化降解气相甲苯研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(3): 19–22.
Xie Hongyong, Zhang Yaning, Xu Qiaolian. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(3): 19–22.
- [51] 李玉生, 张俊卿, 冯德荣, 等. 微乳液法制备掺杂铁的纳米二氧化钛及其光催化降解苯酚的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2006(7): 11–14.
Li Yusheng, Zhang Junqing, Feng Derong, *et al.* *Inner Monggulia Petrochemical Industry*, 2006(7): 11–14.
- [52] Tian Baozhu, Li Chunzhong, Gu Feng, *et al.* Flame sprayed V-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151: 220–227.
- [53] 丁震, 冯小刚, 陈晓东, 等. 金属泡沫镍负载纳米 TiO₂ 光催化降解甲醛和 VOCs[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1814–1819.
Ding Zhen, Feng Xiaogang, Chen Xiaodong, *et al.* *Environmental Science*, 2006, 27(9): 1814–1819.
- [54] Sajjad A K L, Shamaila S, Tian B Z, *et al.* One step activation of WO₃/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91(1/2): 397–405.
- [55] 宋华, 白书培, 韩素玲, 等. 非平衡等离子体协同作用光催化剂催化降解苯[J]. 石油化工, 2007, 36(4): 397–401.
Song Hua, Bai Shupe, Han Suoling, *et al.* *Petrochemical Technology*, 2007, 36(4): 397–401.
- [56] Huang Hanjie, Li Danzhen, Lin Qiang, *et al.* Efficient degradation of benzene over LaVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterojunction photocatalyst under visible light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(11): 4164–4168.
- [57] Deng Ziwei, Chen Min, Gu Guangxin, *et al.* A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 16–22.
- [58] 金梅, 王芳, 张鸟飞, 等. 过渡金属氧化物催化剂对丙酮氧化的催化性能[J]. 工业催化, 2007, 51(9): 58–61.
Jin Mei, Wang Fang, Zhang Niaoifei, *et al.* *Industrial Catalysis*, 2007, 51(9): 58–61.
- [59] 李晓伟, 赵惠忠, 汪厚植, 等. Mn/ZrO₂ 纳米催化剂的制备及 CO-SCR-NO 性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(6): 883–886.
Li Xiaowei, Zhao Huizhong, Wang Houzhi, *et al.* *Journal of Materials Science & Engineering*, 2005, 23(6): 883–886.
- [60] Zhu Junjiang, Zhao Zhen, Xiao Dehai, *et al.* CO oxidation, NO decomposition, and NO+CO reduction over perovskite-like oxides La₂CuO₄ and La_{2-x}Sr_xCuO₄: An MS-TPD study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 4227–4233.
- [61] Salker A V, Naik S J. Mechanistic study of acidic and basic sites for CO oxidation over nano based Co₂Fe₂WO₆ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89: 246–254.
- [62] 陈敏, 施春苗, 郑小明. Ce-Mn-O 纳米粉体的性能及 VOCs 净化催化剂涂层效应研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(10): 1828–1832.
Chen Min, Shi Chunmiao, Zheng Xiaoming. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(10): 1828–1832.
- [63] Huang Jianhui, Ding Kaining, Wang Xinchun, *et al.* Nanostructuring cadmium germinate catalysts for photocatalytic oxidation of benzene at ambient conditions[J]. *Langmuir*, 2009, 25(14): 8313–8319.
- [64] Deng Qian, Zhou Wenhui, Li Xiaomei, *et al.* Microwave radiation solid-phase synthesis of phosphotungstate nanoparticle catalysts and photocatalytic degradation of formaldehyde [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 262: 149–155.
- [65] 周秉明, 申利春. 纳米 SnO₂/ZnO 复合氧化物对甲醛的光催化性能研究[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2008, 37(3): 1–4.
Zhou Bingming, Shen Lichun. *Journal of Guizhou University of Technology: Natural Science Edition*, 2008, 37(3): 1–4.
- [66] Zheng Lirong, Zheng Yuanhui, Chen Chongqi, *et al.* Network structured SnO₂/ZnO heterojunction nanocatalyst with high photocatalytic activity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48: 1819–1825.

(责任编辑 陈广仁)