

# 纳米催化技术的应用进展

陈庆龄

(中国石化上海石油化工研究院, 上海 201028)

**摘要:**概述了纳米微粒的制备技术;介绍了纳米催化技术,包括碳纳米管催化、纳米金属(簇)催化、纳米金属氧化物催化、纳米沸石组装与催化以及金属配合物/分子筛复合催化材料催化、纳米粒子/聚合物复合材料催化、无机/有机纳米复合膜材料催化等;对未来纳米催化技术发展提出建议:改进现有的制备方法,探索开发纳米材料制备新技术,研究纳米材料的评价与表征方法,深入开展基础理论研究,以及扩大各研究院校与产业部门间的科技合作。

**关键词:**纳米催化;纳米材料;纳米微粒;纳米复合材料

中图分类号:TQ426

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)07-0020-04

## Applied advances of nanomaterial technology in catalysis

CHEN Qing-ling

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

**Abstract:** The preparation techniques of nano-particle are outlined. Nano-catalytic technologies, used in carbon nano-tube, nano-metal cluster, nano-metal oxide, nano-zeolite assembling and nano-composite material etc. are reviewed. Meanwhile, some suggestions for development of nano-catalysis are proposed. For example, the continual improvement of the existing preparation method, the exploratory development of new preparative techniques, the investigation of evaluation and characterization of nanomaterials, the intensification of fundamental research, as well as the enlargement of technological co-operation between research institutes, colleges, and industrial circles, must be enhanced.

**Key words:** nano-catalysis; nano-material; nano-particle; nano-composite material

纳米新材料是当代未来高技术发展的物质基础,与信息、能源同被誉为构筑现代技术的三大支柱,是 21 世纪最有前途的新材料。由于它具有独特的物理性能和特定的化学性能,近年来引起了世界各国材料学者和催化学者的极大重视与关注,已成为材料学科与新颖交叉学科研究的热点,取得了显著的突破与进展,作为新材料在机械、电子、光学、磁学、化学、化工、催化、生物、食品、医药、能源、人工智能和信息等领域中展现了广泛的应用前景。

## 1 纳米微粒制备技术

纳米微粒是指其粒径介于 1~100 nm 之间的超细微粒,当微粒的尺寸缩小到纳米量级时,将会导出独特的体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面效应和界面效应<sup>[1]</sup>。纳米微粒的制备技术研究是纳米材料性能研究和应用的重要基础。20 世纪 90 年代初召开首届国际纳米科学技术会议以后,纳米材料的制备研究得到迅猛发展,已成为目前

国际上前沿热点领域。

纳米微粒制备方法主要有<sup>[1-5]</sup>:蒸发、冷凝或凝聚法,干燥法,沉淀法,沉积法,水/溶剂热合成法,液相模板合成法,微乳液法,水解法,分解或热解法,化学合成反应法,燃烧法,交换法,聚合法及自组装技术等。

在诸多制备技术中,化学法与化学-物理组合技术的研究发展更快,其中尤以液相化学法因其制备方便、条件相对缓和、成本较低、产物组成可控和产量较大等优点,目前已成为实验室和工业上应用最广的方法,常用于制备金属氧化物或多组分复合纳米粉体,近年来特别是等离子体、激光、超声波和微波等新技术及其与化学合成反应法组合制备技术得到了更大的发展和应用。

## 2 纳米催化

纳米催化材料以其比表面大、表面能高、晶内扩散通道短、表面催化活性位多、反应条件温和、催化

性能优异和易与产物分离等显著优势,在工业催化领域显示十分诱人的研究开发和应用前景。

### 2.1 碳纳米管

碳纳米管具有独特的电子结构、孔隙结构和吸附特性,它直接用作催化剂的实例不多,主要用作载体<sup>[6-8]</sup>。

用化学催化法,并以CO为碳源制备的铈膦络合物/碳纳米管作为催化剂,当催化剂中P与Rh摩尔比为12、孔径为2.4~3.2 nm时,丙烯氢甲酰化反应产物丁醛的正异构体分子比(区域选择性)高达11~12,丙烯转化率达32.5%。这与相同Rh负载量的非纳米催化剂(如SiO<sub>2</sub>、TDX-601、GDX-102和活性炭载体)相比,转化率和正丁醛/异丁醛之比高得多。这主要归因于碳纳米管的疏水性表面与3 nm孔径管腔适宜于容纳铈膦络合物前体和催化活性物种,由于严格的空位约束有利于空位择位催化所致<sup>[6]</sup>。

含12.5%多壁碳纳米管(管内径为2.4~3.6 nm,管外径为15~45 nm)的沉淀型铜基高效甲醇合成催化剂(Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>1</sub>O<sub>x</sub>),在220℃反应温度下,CO转化率及甲醇时空产率是不含碳纳米管相应催化剂的1.44倍,产物中甲醇选择性大于98%。表征表明,碳纳米管因其对氢具有优良的吸附、活化及储氢性能,对促进甲醇合成反应起关键作用<sup>[8]</sup>。

最近报道了一种“纳米浇铸”合成路线<sup>[9]</sup>,即用有序的SBA-15纳米棒为硬模板合成了有序的介孔碳纳米棒的方法,值得关注。

### 2.2 纳米金属(簇)及其负载催化剂

以碘基三甲胺乙内酯稳定制备的[Pd]<sub>x</sub>/MCM-41纳米金属介孔分子筛,其Pd颗粒径约为0.5 nm, BET比表面积为1265 m<sup>2</sup>/g,对环烯烃的加氢活性具有很高的活性和选择性。如在80℃反应温度下,环己烯的转化率100%,选择性99%;降冰片烯的转化率99%,选择性99%。而且在低温下就能显示出很高活性,如降冰片烯加氢,50℃反应时转化率为94%,20℃反应时转化率已达69%<sup>[10]</sup>。

负载型金属纳米微粒的大小形态占主导的晶面取向对催化剂活性与选择性影响甚大。例如在N-异丙基丙烯酰胺聚合物结构导向剂存在下,用H<sub>2</sub>还原氯铂酸钾得到Pt粒平均粒径为12 nm的大粒纳米晶,制得的Pt(100)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,用于NO以CH<sub>4</sub>还原的反应,结果表明在600℃以下NO可完全转化解离为N<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O,无NH<sub>3</sub>生成,而CH<sub>4</sub>氧化的惟一产物是CO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。

最近饶有兴趣的发现是,当负载金粒小到10 nm以下纳米级时,对许多反应会显现惊人的活性,特别对诸如CO加氢与丙烯环氧化等低温下反应更为突出<sup>[12]</sup>。试比较以通常浸渍法制备的球状Au/TiO<sub>2</sub>催化剂与以沉积-沉淀法制得的半球状Au/TiO<sub>2</sub>催化剂,因半球状金粒强烈粘附于TiO<sub>2</sub>载体上,27℃下CO氧化活性高出4个数量级;对于丙烯在H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>存在下的环氧化反应,半球状催化剂在50℃低温下,环氧丙烷的选择性几乎100%,而球状催化剂即使在77℃下,产物为CO<sub>2</sub>与大量水。再者,不同载体的影响也十分显著。对在O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>共存下的烃类选择氧化反应,只有TiO<sub>2</sub>和钛硅酸盐才是有效的载体,当载体为金红石型TiO<sub>2</sub>或非晶态TiO<sub>2</sub>时,其反应产物为丙酮与CO<sub>2</sub>,而当载体为锐钛矿型TiO<sub>2</sub>时,其反应产物为环氧丙烷。

### 2.3 纳米金属氧化物

纳米稀土氧化物/ZnO催化剂,超细微粒平均粒度为5~80 nm,用于乙烷CO<sub>2</sub>选择氧化制乙烯反应,乙烷转化率60%,乙烯选择性高达80%<sup>[13]</sup>。

特别要指出的是,纳米半导体粒子的光催化作用,尤其是纳米锐钛矿型TiO<sub>2</sub>因表面对O<sub>2</sub>吸附能力较强,显示优异的光催化活性<sup>[13]</sup>,具有潜在应用价值,如悬浮在水/油乳液中纳米Pt/TiO<sub>2</sub>微粒的光催化剂,考察其在高压水银灯照射下H<sub>2</sub>生成的经时变化。最初3 h内,只观察到界面活性剂中由水分解生成的H<sub>2</sub>,反应结束后向体系注水,H<sub>2</sub>生成速度骤增,反应2 h后H<sub>2</sub>生成量是先前的6.8倍,以D<sub>2</sub>O标记确认发生了水光解反应。研究发现当水剂比达到5~6处于反相胶束内游离水区域时,H<sub>2</sub>生成速度达到极大值,分解活性最高。且在Pt/TiO<sub>2</sub>乳液形成以后再注水,由于水与催化剂表面的良好接触,光解活性又能提高2~3倍<sup>[14]</sup>。

### 2.4 纳米沸石

#### 2.4.1 纳米沸石的特性

纳米沸石晶粒小,外比表面大,孔道短晶内扩散阻力小,因而具有较快的晶内扩散速率;裸露原子多,含有大量的晶间空隙,外表面上有许多不饱和键,易于吸附其他分子,具有较强的吸附能力;有利于大分子活化,选择性和利用率提高,所以对大分子反应和扩散控制反应更为适宜;产物能快速从小晶粒沸石孔道向外扩散,深度反应降低,减缓积碳失活,具有较强的抗积碳能力。

特别令人感兴趣的是改变条件可使粒子发生自

组装,靠粒子间静电、氢键或化学键之间的相互作用,可组装、构筑各类具有特殊结构和功能的材料。

#### 2.4.2 纳米沸石的组装

组装技术有晶种-膜生长法和层叠层技术,前者是利用静电作用在载体表面沉积一层均匀的晶种层,然后水热晶化生长形成薄而致密的沸石膜的方法;后者是利用荷电微粒和聚电解质之间的静电引力,实现纳米粒子组装的一种技术<sup>[15-17]</sup>。

最新报道利用沸石纳米粒子与表面活性剂自组装,可以制备一系列具有高催化活性中心和水热稳定性好的新型介孔分子筛催化材料<sup>[15,18]</sup>,如介孔硅铝分子筛、介孔钛硅分子筛、含不同杂原子的铁硅、钒硅、铬硅及全硅等分子筛。

如硅铝凝胶与四乙基氢氧化铵相互作用制备得到的 $\beta$ 沸石纳米粒子与表面活性剂(CTAB)相互作用自组装形成的具有六方介孔排列的介孔硅铝分子筛( $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 81,比表面积  $1\ 150\ \text{m}^2/\text{g}$ ,孔容  $1.17\ \text{cm}^3/\text{g}$ ,孔径  $2.81\ \text{nm}$ ,介孔壁厚  $2.40\ \text{nm}$ ),具有良好的高温( $800\ ^\circ\text{C}$ )水热稳定性,酸强度与 $\beta$ 沸石分子筛相当,对于 1,3,5-三异丙苯大分子的裂解具有优良的催化活性,转化率高达 79%,比 MCM-41 的裂解活性高出 13 个百分点。

利用 TS-1 纳米粒子与三嵌段共聚高分子进行自组装,制备的六方介孔的钛硅分子筛,对大分子 2,3,6-三甲苯酚羟基化反应有较好活性,转化率为 18.8%,产物三甲基对苯二酚选择性为 66.7%,与此相应的普通 TS-1 催化剂,虽然二酚的选择性也有 71.1%,但转化率仅 1.2%,显示纳米钛硅分子筛催化剂的优良活性。

### 3 无机/有机纳米复合材料催化

对于无机/有机纳米复合材料的制备,近年已开发不少独特的制备技术,包括插层原位复合物、溶胶-凝胶法、超微无机纳米粒子直接分散法、分子复合物形成法、分子组合法、有机聚合物网络中原位组装无机纳米微粒法、聚合物膜法等。

#### 3.1 金属配合物/分子筛复合催化材料

在 NaY 微孔沸石或介孔二氧化硅 FSM-16 上 Pt(IV)离子还原羰基化易形成 Chini 型 Pt 羰基簇,脱羰后在分子筛中形成裸露的 Pt 纳米微粒(直径  $1.0\sim 1.5\ \text{nm}$ )。例如, $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{FSM}-16$ (Pt 的质量分数为 5%)在  $400\ ^\circ\text{C}$  时直接氢还原制备的 Pt 粒,直径约为  $2.5\ \text{nm}$ ,而在水蒸气和 2-丙醇存在下光还原制备得到的 Pt 纳米线,其直径  $2.5\ \text{nm}$ ,长  $50\sim 300\ \text{nm}$ ;

比较 Pt 纳米线/FSM-16 和 Pt 纳米微粒/FSM-16 对水煤气转换反应的活性,发现由于纳米线在介孔-维孔道内的特殊形态,生成  $\text{CO}_2$  的转换频数约高出 8 倍<sup>[19]</sup>。

介孔分子筛 MCM-41 内封装溶于十氢化萘中的三羰基亚硝酸钴,用超声沉积-沉淀法制备的具有纳米结构的非晶态  $\text{CoO}/\text{MCM}-41$  催化剂,用于在异丁醛存在下的烯烃环氧化反应,显示出优异的催化性能,如环辛烯环氧化制环氧环辛烷的收率高达 95%,2-甲基苯乙烯环氧化制苯乙酮收率为 90%,反-二苯乙烯环氧化制环氧反-二苯乙烷收率为 90%<sup>[20]</sup>。

#### 3.2 纳米粒子/聚合物复合材料

纳米粒子可以是纳米金属微粒、纳米金属氧化物、纳米硫化物、类分子筛化合物,也可以是层状硅酸盐、蒙脱土、高岭土、黏土和云母等。

最近纳米金属/树状大分子复合材料<sup>[21-23]</sup>的研究十分活跃,典型的树状大分子有聚酰胺-胺型、聚丙烯亚胺、硅烷、芳香醚和聚苯醚等。

曾报道了利用全氟乙醚基团与聚丙烯亚胺树状大分子外部通过共价键结合,完成碳碳耦合 Heck 反应。例如碘苯与丙烯酸正丁酯之间的 Heck 反应,在  $90\ ^\circ\text{C}$  反应温度下产物正丁基反式甲酰肉桂酸的选择性达到 100%(普通 Pd 催化剂、 $120\ ^\circ\text{C}$  下选择性仅 74%~98%)<sup>[21]</sup>。

纳米金属微粒/树状大分子催化剂,可以实现均相催化剂的固载化,使其成为催化领域的一个新的研究热点,并展现良好的应用前景,其催化性能与应用范围也将进一步拓展。

#### 3.3 无机/有机纳米复合膜材料

膜科学技术的发展,无机膜的研究日益引起人们的关注,近年为充分发挥有机膜和无机膜各自的特点,研究把无机和有机材料进行复合物成膜材料,是颇有兴趣的研究课题。

无机/有机纳米复合膜的制备可以沿用纳米微粒制备技术,如溶胶-凝胶法(硅醇盐的原位溶胶-凝胶反应、烷氧基硅烷和非硅化合物的溶胶-凝胶反应等)、化学气相沉积法、聚合物溶液沉积法和有机聚合物部分热解法等,此外,还发展了一些新技术,尤其是利用层状组装和界面组装技术来构筑组成和结构可控的纳米组装体,从而进一步从纳米构筑发展到功能组装,为制备精细结构和复杂组成的纳米组装体开拓一条新的途径<sup>[24-26]</sup>。

把多种无机材料如纳米微粒、无机薄层、杂多酸

等组装到多层膜结构中,如 Ag 掺杂的 ZnS 纳米微粒、TiO<sub>2</sub>/PbS 复合微粒等组装,制成无机/有机杂化的纳米层状结构材料;鉴于金属离子与吡啶基团之间的配位作用,组装了聚苯乙烯磺酸铜/聚乙烯基吡啶的多层膜,在 H<sub>2</sub>S 气氛中原位形成 Cu<sub>2</sub>S/聚合物纳米微粒的杂化结构;用类似的方法制备了含 CdS 和 ZnS 纳米微粒的杂化超薄膜结构。

对于这项研究国内才刚刚起步,期待这类复合膜材料开发有所突破,在催化领域早日得到应用。

#### 4 建议

纳米催化技术已成为当代材料学科和催化学科研究的前沿。但迄今合成的各种新型纳米材料在催化领域应用的实例还不多,更谈不上工业化实施。这就为工业催化者们提出了艰巨而紧迫的任务。下面对未来纳米催化技术的发展提出一些不成熟的建议。

##### (1) 学科的相互交叉、渗透和融合

纳米材料科学是原子物理、凝聚态物理、胶体化学、固体化学、配位化学、表面科学和界面科学等多学科交叉融合而成的新的学科生长点,而纳米催化这一门新兴的学科,实质上是研究纳米材料在催化领域中的应用,因此纳米催化学科必须与上述综合学科有机地融贯结合起来,共同识破、阐明纳米材料科学与纳米化学中产生的一些未知和奇特的科学现象,推动纳米催化技术的新发展。

##### (2) 不断改进现有的制备方法并探索开发纳米材料制备新技术

首先,要解决制备过程中纳米粉体材料或纳米粒子容易团聚问题,以制得分立的纳米微粒。虽然已有一些防止团聚的措施,例如在制备过程中加入反絮凝剂,加入表面或界面活性剂,运用超声化学技术分散、辐射化学合成、冲击胶体化学合成等方法旨在加快反应速度改善团聚现象,也有根据具体对象采用共沸蒸馏法、冷冻或超临界流体干燥法避免产物团聚等方法,但如何更有效地对控制和分散团聚体及防团聚技术进行探索与研究开发,同时探究制备工艺稳定性与制成的纳米微粒稳定性的控制方法是十分重要的。

其次,开发纳米材料合成制备化学方法与物理方法相组合的新技术和改进完善现有的制备技术也是至关重要的。例如:纳米催化剂的负载技术,纳米催化材料表面化学改性技术、纳米粒子组装技术、聚合物改性的有机/无机纳米复合催化材料的合成技

术以及纳米金属簇等宏量连续制备技术等深入研究和开发,已成为纳米材料制备科学的关键热点。

再者,纳米催化材料工业化生产设备、适宜于大规模生产的制备技术和放大技术的研究开发也是关系到纳米催化材料能否成功应用的热门话题。

##### (3) 研究纳米材料的评价与表征方法,深入开展基础理论研究

开发新颖的、尖端的测试表征仪器和高效表征技术,结合物理特性与化学性质的研究,剖明并确证纳米材料微观结构特征,以达到有效控制纳米颗粒的尺寸、分布和形貌,纳米颗粒表面的形态、缺陷与光滑度以及化学组分与微结构的均匀性的目的;研究纳米材料制备过程的动力学与热力学行为;探究纳米材料发生团聚或性质发生变化的原因与机理,提出避免纳米粒子在反应过程中颗粒长大和控制纳米材料稳定性的措施;如同工业催化研究一样,加强理论研究和理论模型的建立,不断过渡到能进行纳米粒子尺寸裁剪和表面与界面状态的定量设计。

##### (4) 扩大各研究院校与产业部门间的科技合作

加强并扩大各研究机构、高等院校与产业部门间的有机结合,通过重点研究项目的合作开发,包括纳米材料的合成制备、表征、物化性质与性能测试和催化应用方面的全方位合作,促进基础研究与工程研究密切配合,是加速纳米催化材料发展与工业应用的重要保证。

展望未来,纳米催化技术的发展方兴未艾,面临着极大的机遇与挑战,具有潜在的工业应用价值,有可能引起化学工业某些工艺技术的变革或突破性进展,愿催化科学工作者与相关学科同仁并肩合作,共同开创未来纳米催化新时代。

#### 参考文献

- [1] 薛群基,徐康.[J].化学进展,2000,12(4):431-444.
- [2] Siegel R W, Hu E, Roco M C. WTEC Panel Report on Nanostructure Science and Technology: R & D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices[R]. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [3] 翟庆洲,裴式轮,肖丰收,等.[J].化学研究与应用,1998,10(3):226-235;1998,10(4):331-341.
- [4] 倪永红,葛学武,徐相凌,等.[J].无机材料学报,2000,15(1):9-15.
- [5] 易回阳.[J].化学世界,2002,43(7):385-388.
- [6] 张鸿斌,林国栋,蔡启瑞.[J].厦门大学学报,2001,40(2):387-397.
- [7] Luo J F, Gao I. Z, Leung Y L, et al. [J]. Catal Lett, 2000, 66(1-2): 91.

### 1.1 光敏化催化剂可见光催化机理

在可见光照射下,单一的  $\text{TiO}_2$  不是有效的光催化剂,不过光敏化物质如染料的光敏化作用可以激发其光催化活性,敏化作用要求  $\text{TiO}_2$  对染料进行吸附。其电荷分离机制为:在可见光的照射下,染料化合物吸收光子形成激发单重态( $^1\text{dye}^*$ )或激发三重态( $^3\text{dye}^*$ ),激发态的染料分子能够向  $\text{TiO}_2$  导带注入一个电子而自身生成正碳自由基。注入导带的电子与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{O}_2$  作用后形成  $\text{O}_2\cdot$ ,并进一步形成  $\text{HO}_2\cdot$  等活性氧自由基。这些活性物种进攻染料正碳自由基,形成羟基化产物,再经一系列氧化还原反应最终生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子。经染料激发得到的电子通过吸附通道传输到  $\text{TiO}_2$  的导带,这种情况是电子诱导光催化活性,并没有空穴存在。经证实,染料与金属复合物具有光敏化光电化学特性,但是,它们难以被应用到光催化降解反应中,因为它们本身也会被降解而使光催化剂失去活性,因此,光敏剂最好不能被光催化降解<sup>[9]</sup>。

### 1.2 元素掺杂与复合半导体可见光催化机理

目前报道的多种元素掺杂与复合半导体光催化剂,都是基于提高光生电子-空穴的分离效率,抑制电子-空穴的重新结合,来提高光催化剂本征量子效率的机理。对于这一类具有可见光活性的催化剂,国外提出了晶格缺陷理论来解释其光催化机理<sup>[9]</sup>。该理论认为选择适当的元素掺杂在半导体中,可以在半导体带结构的价带与导带之间形成一个缺陷能量状态,缺陷能量状态可能靠近价带,也可能靠近导带。缺陷能量状态为光生电子提供了一个跳板,可以利用能量较低的可见光激发电子,由价带

分两步传输到导带,从而激发半导体的光吸收边向可见光移动。另外,缺陷能量状态也可以由半导体晶格缺陷或痕量杂质而形成。然而,尽管这类物质可以吸收可见光,但是由于受光腐蚀和电荷重新复合的影响,只有极少数能保持可见光催化活性。

Li 等在考察氮掺杂的  $\text{ZnO}$  光催化剂时发现,虽然掺杂量太小(0.05%,质量分数,下同),无法减小  $\text{ZnO}$  的带隙,但氮掺杂可以引起  $\text{ZnO}$  晶格缺陷,少量的氮掺杂即可使  $\text{ZnO}$  发生可见光响应<sup>[10]</sup>。氮掺杂可以在  $\text{ZnO}$  能带结构的价带与导带间形成缺陷能量状态,而且缺陷能量状态在  $\text{ZnO}$  能带结构的价带附近,这是因为 N 的 2p 电子轨道的能量级位要比 O 的高一些,在可见光(光子能量  $> 0.7 \text{ eV}$ )照射下,  $\text{ZnO}$  的价带中的电子被激发到缺陷能量状态,然后进一步吸收能量更高的光子(光子能量  $> 2.5 \text{ eV}$ ),把光生电子传输到  $\text{ZnO}$  的导带。  $\text{ZnO}$  半导体的电子激发和传输过程经历了如下变化:单一的  $\text{ZnO}$  半导体需要能量高于  $3.2 \text{ eV}$  的紫外光照射才能使光生电子从其价带激发到导带,氮掺杂后可以利用能量较低的可见光激发电子,由价带分两步传输到导带,从而使电荷分离,实现可见光响应。对于氮掺杂  $\text{WO}_3\text{-ZnO}$  复合体系,由于  $\text{WO}_3$  的导带低于  $\text{ZnO}$ ,电子将从  $\text{ZnO}$  的导带传输到  $\text{WO}_3$  的导带;另一方面,由于  $\text{WO}_3$  的价带低于  $\text{ZnO}$  的价带,空穴将从  $\text{WO}_3$  的价带传输到  $\text{ZnO}$  的价带,从而实现可见光光生电荷的分离;最后,分离出来的电子和空穴分别转化生成活性氧、氢氧活性基团,通过外界电子施主或电子受主作用可以实现有效的光催化还原与光催化氧化反应。

(上接第 23 页)

- [8] 董鑫,张鸿斌,林国栋,等.碳纳米管促进高效新型甲醇合成催化剂的设计和研制[A].见:中国化学会催化专业委员会.可持续发展战略中的催化科学与技术:第十一届全国催化学术会议论文集[C].杭州:浙江大学出版社,2002.535-536.
- [9] Yu C, Fan J, Tian B, et al. [J]. Adv Mater, 2002, 14(23):1742.
- [10] Niederer J P M, Arnold A B J, Hölderich W F, et al. [J]. Topics in Catalysis, 2002, 18(3-4):265-269.
- [11] Balint I, Miyazaki A, Aika K. [J]. Appl Catal B: Envir, 2002, 37(3):217-229.
- [12] Haruta M. [J]. CATTECH, 2002, 6(3):102-115.
- [13] 蔡卫权,陈进富. [J]. 现代化工, 2002, 22(增刊):34-37.
- [14] 内藤周武. [J]. 触媒(日文), 2002, 44(4):253-258.
- [15] 王亚军,唐颐,王星东. [J]. 石油化工, 2002, 31(3):217-223.
- [16] Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H. [J]. Inorg Chem, 2000, 39(11):

2279-2283.

- [17] Ke C, Yang W L, Ni Z, et al. [J]. Chem Commun, 2001, (8):783-784.
- [18] 韩宇,肖丰收. [J]. 催化学报, 2003, 24(2):149-158.
- [19] Fukuoka A, Higashimoto N, Sakamoto Y, et al. [J]. Catal Today, 2001, 66(1):21-29.
- [20] Dhar D, Koltypin Y, Gedanken A, et al. [J]. Catal Lett, 2003, 86(4):197-200.
- [21] 唐新德,张其震,周其凤. [J]. 石油化工, 2003, 32(1):65-68.
- [22] 王俊,李杰,杨锦宗. [J]. 化工进展, 2002, 21(10):723-726.
- [23] 岸村颯也,相田卓三. [J]. 触媒(日文), 2001, 43(8):594-599.
- [24] 吴翠明,徐铜文,杨伟华. [J]. 无机材料学报, 2002, 17(4):641-648.
- [25] 吴涛,张希. [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(6):1057-1065.
- [26] Rhodes K H, Davis S A, Caruso F, et al. [J]. Chem Mater, 2000, 12(10):2832-2834. ■