

引用格式: 冯远, 杨振钰, 刘雨溪, 等. 用于 VOCs 消除的功能材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 579-592.

FENG Y, YANG Z Y, LIU Y X, *et al.* Research Progress of Functional Materials for VOCs Elimination[J]. Materials China, 2024, 43(7): 579-592.

## 特约专栏

# 用于 VOCs 消除的功能材料研究进展

冯 远<sup>1</sup>, 杨振钰<sup>1</sup>, 刘雨溪<sup>2</sup>, 戴洪兴<sup>2</sup>, 邓积光<sup>2</sup>

(1. 中国石化催化剂有限公司工程技术研究院, 北京 101111)

(2. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘 要:** 随着经济快速发展, 人类活动产生的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 不仅会破坏大气环境, 还会严重危害人体健康。在治理 VOCs 废气的典型技术中, 吸附法、等离子体法、催化燃烧法、光催化氧化法等均具有良好的应用前景。材料性能是影响 VOCs 治理效率的关键因素, 不同的技术原理使材料制备和优化方向存在差异, 如吸附法需重视所选材料的孔道结构等与 VOCs 分子尺寸、性质的关系; 等离子体法要强化催化剂与等离子体的协同作用; 催化燃烧法涉及材料的氧化还原能力; 光催化氧化法则是材料对光能的有效转化能力等。所以, 明确各类技术中所用功能材料的改进重点, 才能为相关材料的设计提供思路, 大幅改善 VOCs 消除的效率。最后, 对于 VOCs 消除的材料研发提出了更高要求, 包括具有良好抗中毒性能的材料、可协同消除多组分污染物的材料、取长补短的组合技术以及资源化利用技术。

**关键词:** 挥发性有机物; 吸附; 等离子体; 催化燃烧; 光催化; 功能材料

中图分类号: X511; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)07-0579-14

## Research Progress of Functional Materials for VOCs Elimination

FENG Yuan<sup>1</sup>, YANG Zhenyu<sup>1</sup>, LIU Yuxi<sup>2</sup>, DAI Hongxing<sup>2</sup>, DENG Jiguang<sup>2</sup>

(1. Institute of Engineering Technology, Sinopec Catalyst Co., Ltd., Beijing 101111, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** With the rapid economic development, volatile organic compounds (VOCs) come from human activities will not only cause damage to the atmosphere, but also seriously be harmful to human health. Among the typical technologies of VOCs removal, the promising prospects will appear in application of adsorption method, plasma method, catalytic combustion method and photocatalytic oxidation method. The performance of applied materials is the core of the efficiency for VOCs removal. However, the preparation and modification of optimal materials will be determined by technology principles, such as adsorption method should pay attention to the relationship between the pore structure of materials and the size and properties of VOCs; plasma method will strengthen discussion on the synergistic effect of catalysts and plasma; the redox ability of catalysts is involved in catalytic combustion method; the key of photocatalytic material is the ability of effective conversion of light energy. Therefore, it is important to clarify the improved strategies of functional materials used in various technologies, which can provide new ideas of the catalysts design and greatly enhance the efficiency of VOCs elimination. Moreover, the higher demand is put forward recently, including the materials that are anti-poisoning or simultaneously eliminate multi-component pollutants, the win-win combination technologies, and a resource-utilization method.

**Key words:** volatile organic compounds; adsorption; plasma; catalytic combustion; photocatalysis; functional materials

收稿日期: 2023-11-24 修回日期: 2024-02-05

基金项目: 北京市教育委员会科研计划-科技计划重点项目  
(KZ202210005011)

第一作者: 冯 远, 女, 1995 年生, 工程师

通讯作者: 邓积光, 男, 1983 年生, 教授, 博士生导师,

Email: jgdeng@bjut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202311025

## 1 前 言

世界卫生组织规定, 挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 是在常温下, 沸点为 50~260 ℃

的各种有机化合物，包括脂肪烃、芳香烃、卤化烃、含氧烃和含硫/含氮烃等。它是一种典型的大气污染物，不仅会造成光化学烟雾、细颗粒物、臭氧污染等环境问题，而且严重危害人类健康。按照饱和蒸汽浓度，挥发性有机化合物还可分为极低/低挥发性有机化合物(xLVOC)、半挥发性有机化合物(SVOC)和中等挥发性有机化合物(IVOC)，图 1 总结了这几种有机化合物的人为排放源及相应占比<sup>[1]</sup>。其中工业源 VOCs 具有毒性大、排放集中等特点，各国政府相继颁布多条法律法规来降低工业废气中 VOCs 的排放量。只有设计高效、绿色的治理方案，才能使废气中的 VOCs 实现达标排放。

VOCs 的治理技术主要为 3 类(图 2)：第一类是回收法，即非破坏性技术，一般通过调整工艺压力、温度等使 VOCs 富集分离；第二类是销毁法，即破坏性技术，通过化学或生物方法，使 VOCs 转化为无毒或毒性较小的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、HCl 等；第三类是组合法，需要考察每个技术的优、缺点，以及匹配使用的可能性。例如，光热协同催化近年来发展迅速，它可以同时解决热催化耗能高和光催化效率低的问题。在治理 VOCs 废气的过程中，要从当前实际出发，综合考量各类技术的工艺条件和应用范围。

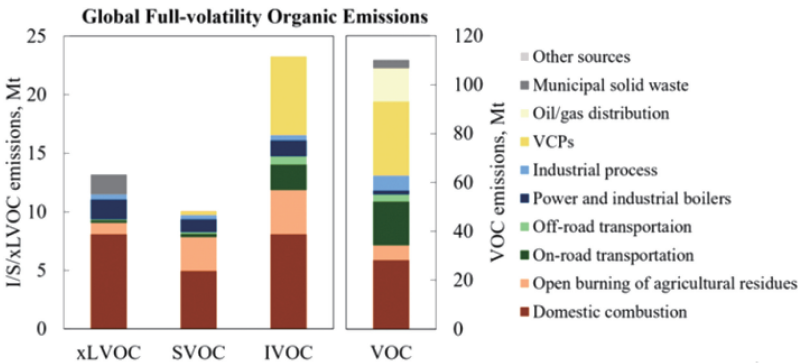


图 1 全球全挥发性范围有机物排放<sup>[1]</sup>  
Fig. 1 Global full-volatility organic emission<sup>[1]</sup>

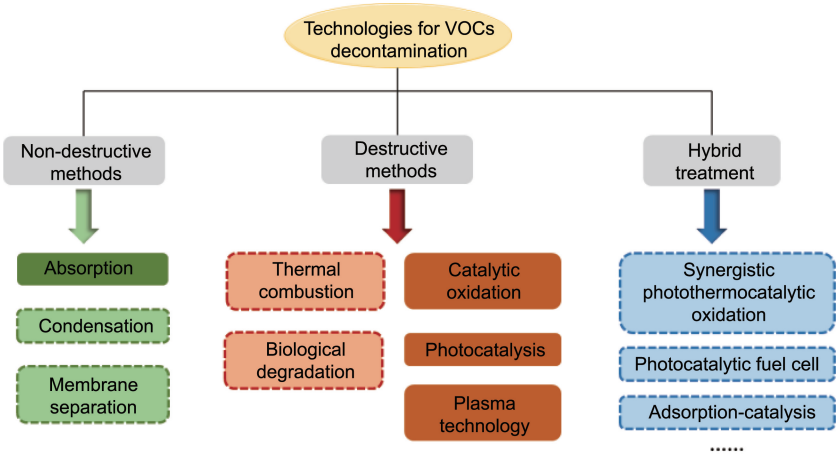


图 2 挥发性有机物(VOCs)治理技术  
Fig. 2 The technology for volatile organic compounds(VOCs) removal

目前，作为具有较广应用前景的治理技术，吸附法、等离子体法、催化燃烧法和光催化氧化法得到了广泛讨论。功能材料是发展该类技术的核心内容，它不仅能够提供反应中心，还能帮助 VOCs、中间产物等扩散。各类技术使用的材料类型丰富(表 1)，在以下章节中将详细讨论它们的设计思路。

## 2 吸附法

吸附法是利用多孔结构的吸附剂，将不同尺寸的 VOCs 分子选择性截留(形成化学键等)在特定孔道中，主要受 VOCs 沸点和极性影响<sup>[2]</sup>。后续再进行脱附处理，使废气中的污染物分离、浓缩。一般应选择具有大比表

面积、高稳定性、强疏水性、可循环使用的材料,如碳基材料(活性炭、活性炭纤维、石墨烯、碳纳米管、生物炭)、含氧材料(沸石分子筛、MOFs、黏土、硅胶)和有

机聚合物等。在此基础上,需要进一步改进吸附剂的孔结构及吸附位点<sup>[3]</sup>。例如,调控煅烧温度可直接影响 ZIF-8 的吸附性能。图 3 模拟了小分子含氧 VOCs 和苯系

表 1 VOCs 治理技术的原理、特点及常用功能材料

Table 1 The technical principles, characteristics and commonly functional materials for VOCs removal

Treatment technologies	Technical principles	Characteristics	Common functional materials
Adsorption	VOCs are separated from the gas phase via molecular absorption and chemical bonding forces over the adsorbent surface	Beneficial to the resource utilization of VOCs, the requirement for regeneration of adsorbent, possible secondary contamination	Porous materials
Plasma technology	The combined impact of free electrons produced by the high voltage discharge, and feeding gas excited, ionized via the catalysts on complete oxidation of VOCs	High efficiency of energy utilization, efficient degradation, high energy consumption, insufficient use of by-products (ozone)	Supported noble metal catalysts, transition metal oxide catalysts, perovskite oxides
Catalytic combustion	The lower temperature of VOCs complete oxidation by using catalysts	Efficient degradation, no secondary pollution, easily deactivated catalysts	Supported noble metal catalysts, transition metal oxide catalysts, mixed metal oxides
Photocatalytic oxidation	The formation of holes and free radicals under light irradiation to achieve complete oxidation of VOCs	Efficient degradation, low energy consumption, possible secondary pollution	TiO <sub>2</sub> , ZnO, BiVO <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

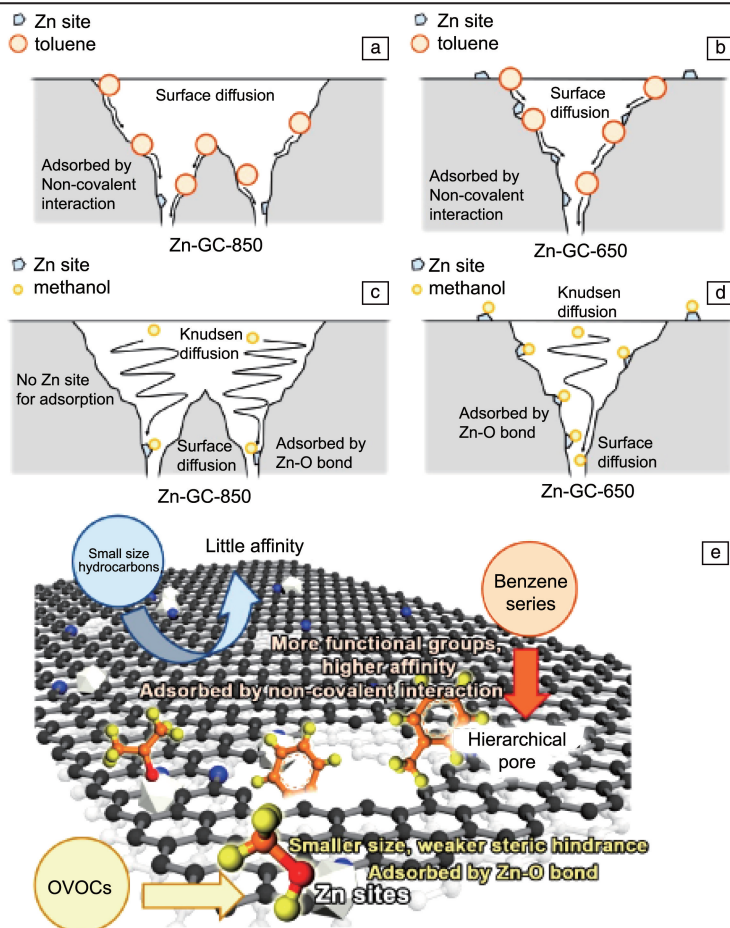


图 3 甲苯在 Zn-GC-850(a)和 Zn-GC-650(b)中的传质过程; 甲醇在 Zn-GC-850(c)和 Zn-GC-650(d)中的传质过程; Zn-GC 对不同 VOCs 的吸附机理(e)<sup>[4]</sup>

Fig. 3 Mass transfer process of toluene in Zn-GC-850 (a) and Zn-GC-650 (b); mass transfer process of methanol in Zn-GC-850 (c) and Zn-GC-650 (d); and the adsorption mechanism scheme of Zn-GC for different VOCs(e)<sup>[4]</sup>

物在具有不同金属位点和分级孔结构的碳化 MOFs 衍生物上的传质、吸附过程,揭示了不同结构 VOCs 分子的吸附机理差异。其中,650 °C 下焙烧(Zn-GC-650)可暴露出更多的 Zn 位点,高比例 Zn—O 能增强甲醇吸附;升高温度,孔位较发达的 Zn-GC-850 更有利于甲苯扩散,甲基与吸附剂间形成的非共价键进一步提高了甲苯的吸附强度<sup>[4]</sup>。控制助剂添加比例可以改变吸附剂的孔结构,如改变四丁基氢氧化铵加入量,可以精准调控结晶过程中二氧化硅晶粒的尺寸,最终获得具有丰富微孔和较宽孔径分布的新型硅基微孔材料<sup>[5]</sup>。循环使用固体废弃物、热解制备碳材料符合当前环保理念的新方向,但是要平衡前驱体中纤维素和木质素含量才能获得具有理想孔分布的碳材料<sup>[6]</sup>。

## 2.1 非金属元素改性

在吸附剂表面引入其他非金属杂原子或官能团,会促进或抑制不同极性 VOCs 分子的吸附。调节制备过程中无机盐与含氮基团的反应程度,可以控制氮氧共掺杂多孔碳材料的孔径,其中氮/氧杂原子对极性 VOCs 分子具有更强的静电亲和力<sup>[7]</sup>。Liu 等<sup>[8]</sup>发现,在多孔碳中掺杂含氧官能团可以显著改变材料表面的电荷分布,增强碳材料与 VOCs 分子间的静电相互作用。并重点揭示了不同含氧基团对碳材料表面状态和 VOCs 吸附性能的影响,此外,不同含氧官能团之间没有明显的协同作用。

水蒸气是工业废气中常见的干扰物,它与污染物间的竞争吸附会导致材料吸附性能恶化,务必要重视耐水性催化剂开发。柔性双超交联聚合物(FD-HCPs)同时具备疏水(苯环/吡咯环)和亲水(羟基)结构的多个吸附位点,可实现该吸附剂在高湿环境下对甲苯和甲醛的协同吸附。多个吸附位点通过  $\pi$ - $\pi$  共轭和静电相互作用能最大程度地捕获甲苯和甲醛分子。同时,疏水的吡咯基团可有效阻碍水分子在孔道中的扩散,降低其竞争吸附能力<sup>[9]</sup>。在极性 VOCs 和水共存的情况下,活性炭等碳基材料表面可能会发生氧化、聚合和水解等副反应而永久失活。在活性炭上引入 Si—OH 后再与三甲基氯硅烷反应,能大幅增大该催化剂的水接触角<sup>[10]</sup>。活性炭的孔径越大,吸附位点越易被聚集后的大体积水蒸气分子占据,但磷官能团能抑制水分子聚集,提高 VOCs 的竞争能力,有效增强了磷改性活性炭在高湿环境下对甲苯和乙酸乙酯的吸附能力<sup>[11]</sup>。

## 2.2 金属元素改性

相较之下,引入具有多种氧化态的过渡金属元素,也能提高材料的吸附性能。在保持还原氧化石墨烯良好吸附能力的前提下,向其中掺杂一定量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fe-rGO) 可以改善其选择吸附性能。在酸性环境中,还原氧化石墨烯表面的含氧官能团(环氧基和羧基)能锚定更多的

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒,两者间协同作用可促进对两性 VOCs 的选择性吸附。此外,当 VOCs 分子中的羟基(己酮和己醇)与 Fe-rGO 催化剂表面含氧基团作用形成氢键后,能进一步增强其吸附强度<sup>[12]</sup>。

使用不同方法将 Mn 或 Mo 取代 MEL 型沸石中的原 Al 位点后,吸附剂的疏水性得到优化。对于富集-氧化型的双功能沸石吸附剂,晶种法能促进 Mn 元素的掺杂和分散,提高沸石对甲苯的吸附容量;重结晶法和直接合成法能生成更多的还原性 Mn 物种和表面吸附氧物种,帮助甲苯后续氧化<sup>[13]</sup>。掺入 Mo 后,能形成更多高配位数原子、减少表面的硅烷醇基团,使该材料在潮湿环境中仍可保持对甲苯的较高吸附能力<sup>[14]</sup>。

## 2.3 材料复合

不同性质的材料复合可以弥补单一材料的不足,以满足复杂的实际需求<sup>[15]</sup>。沸石具有良好的热稳定性和水热稳定性,其中,ZSM-5 型沸石属于中孔沸石,更适合吸附小分子 VOCs;八面体结构的 Y 型沸石具有高比表面积和独特的微孔通道,孔隙体积大,广泛用于较大 VOCs 分子的吸附。然而,Y 型沸石的疏水性和选择吸附性能的优化仍是一项艰巨挑战。将两种沸石结合,能得到具有更大比表面积、更宽孔径和更大微孔体积的复合 Y/ZSM-5 催化剂,它对大分子 VOCs(甲苯、环己烷、乙酸丁酯)的吸附能力大幅提高,同时反应物比在 ZSM-5 上更容易解吸。此外,该复合材料表现出较高的热稳定性、水热稳定性和良好的再生能力<sup>[16]</sup>。表面涂覆疏水层为保证沸石在潮湿条件下有效捕获 VOCs 提供了另一种策略。将 Y 型沸石与苯甲醛二甲缩醛的超交联聚合物在 80 °C 下聚合,制得的复合材料(Y@P-2-80)对甲苯的吸附容量高出 Y 型沸石 2 倍,在相对湿度为 90% 的情况下,对甲苯的吸附容量几乎没有波动<sup>[17]</sup>。Liu 等<sup>[18]</sup>在 NaY 沸石表面包裹不同厚度的介孔  $\text{SiO}_2$ ,成功合成了  $\text{NaY@meso-SiO}_2$  核壳复合材料,显著提高了 NaY 沸石的疏水性和 VOCs 的扩散能力。

磁性纳米吸附剂是一种新型复合材料,其表面具有大量活性位点,可通过外加磁场实现吸附材料的快速回收和分离,具有强吸附性、易回收性、可重复使用性等优势。通过在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  高分子复合微球外包裹  $\text{SiO}_2$  层、再嫁接不同亲水性功能单体,所得的磁性材料对多组分 VOCs 有较好的吸、脱附性能<sup>[19,20]</sup>。

VOCs 在吸附剂上的解吸效率直接关系能耗大小。Li 等<sup>[21]</sup>将导热系数良好的 BN 纳米片嵌入 HKUST-1 金属有机框架材料中,形成了具有导热效果的“N/O—Cu—O”界面,使该复合材料对甲苯的吸附和解吸速率分别是 HKUST-1 材料的 2.8 倍和 4.0 倍。



### 3 等离子体法

等离子体是继固、液、气后物质的第4种状态, 包含大量等量的负电荷和正电荷粒子<sup>[22]</sup>。其中, 低温等离子体系统的电子温度低、适用范围广, 同时具备气体电离生成的电子、离子和未电离的中性气体。在使用等离子体法消除 VOCs 时, VOCs 分子能与高能电子发生非弹性碰

撞, 使得化学键断裂, 或被自由基氧化。但由于活性物质的能量流失很快, 导致  $\text{CO}_2$  选择性和能量利用率均较低, 故常与催化剂结合为等离子体协同催化技术。作为协同技术中的重要一环, 催化剂与等离子体的相互作用极大地影响了 VOCs 的降解效率, 主要体现在更改放电模式、丰富活性物质和强化吸附行为方面<sup>[23]</sup>。图4是相关模型, 从原子尺度为该技术的全面发展提供了可靠思路<sup>[24]</sup>。

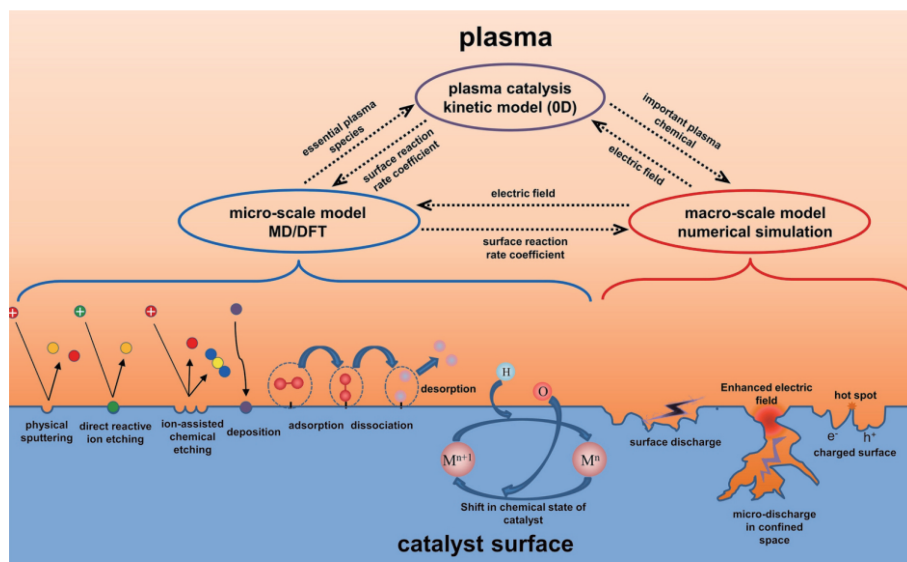


图4 等离子体催化降解 VOCs 和等离子体-催化剂相互作用的理想化模型<sup>[24]</sup>

Fig. 4 The ideal multi-scale model for plasma catalytic degradation of VOCs and plasma-catalyst interaction<sup>[24]</sup>

#### 3.1 放置顺序

根据催化剂与等离子体的作用空间, 等离子体催化体系一般分为一段式(同一空间内)和二段式(等离子体作用先于催化)。在一段式体系(in-plasma catalysis, IPC)中, 催化剂直接置于放电区域, 等离子体和催化剂之间存在相互作用, 同时催化剂能吸附部分 VOCs 分子, 从而延长 VOCs 在反应区的停留时间, 并缩短了易失活的活性粒子与 VOCs 间的接触距离, 增大反应的有效碰撞概率<sup>[25]</sup>。如  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  等离子体系统中, IPC 降解甲苯的性能更好<sup>[26]</sup>, 并能促进臭氧活化, 防止未反应的臭氧排放, 造成额外污染<sup>[27, 28]</sup>。

对于二段式系统(post-plasma catalysis, PPC), 等离子体区域提前将 VOCs 预处理成小分子中间化合物, 有利于提高后半段催化反应效率。此外, 等离子过程释放的臭氧在催化剂表面转变为高活性氧物种, 能进一步加快 VOCs 氧化。Yu 等<sup>[29]</sup>将 Ag/ZSM-5 等催化剂与介质阻挡放电体系相结合, 虽然 IPC 的甲苯矿化率高于 PPC, 但 PPC 对臭氧和  $\text{N}_2\text{O}$  的去除效果更优。

#### 3.2 形貌和组成

不同的形貌及组成影响催化剂的结构、暴露晶面、

缺陷位点等。随着退火温度升高,  $\text{CuO-MnO}_x$  催化剂中逐步形成新相  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  之间存在显著的协同作用, 大量生成的晶格氧能加速甲苯氧化, 但超过  $500^\circ\text{C}$  将导致 Cu-Mn 相分离, 甲苯转化率降低<sup>[30]</sup>。

研究表明, 活性氧物种对催化效率至关重要, 而催化剂能将等离子体中产生的臭氧分解为活性氧, 从而更好地参与 VOCs 氧化<sup>[31]</sup>。臭氧分解性能与活性位点有关。在水热法制备的棒状、颗粒状和立方体  $\text{CeO}_2$  中, 棒状  $\text{CeO}_2$  催化剂表面具有丰富的氧空位, 大量的臭氧分解活性位点能产生更多的活性氧, 极大地提高了甲醇转化率、 $\text{CO}_2$  选择性和臭氧抑制性能<sup>[32]</sup>。除了作为臭氧活化位点, 氧空位还能促进晶格氧迁移, 对甲苯的高效氧化也发挥出重大效果<sup>[33]</sup>。

Chen 等<sup>[34]</sup>通过热解具有核壳结构的 Mn-ZIF-8@polydopamine 前驱体, 构建了中空的分级孔隙, 同时引入了能促进臭氧分解的物种及 ZnO 位点, 故富氮空心杂化碳在甲苯氧化过程中表现出优异的等离子体协同效应。

#### 3.3 掺杂和复合

一般来说, 氧气在催化剂表面活化主要经过  $\text{O}_2 \rightarrow$  超氧离子( $\text{O}_2^-$ ) $\rightarrow$ 过氧离子( $\text{O}_2^{2-}$ ) $\rightarrow$ 氧负离子( $\text{O}^-$ ) $\rightarrow$ 表面晶

格氧( $O^{2-}$ ), 较为繁琐。但等离子发生器可直接激活空气, 生成一系列高活性的氧物种(臭氧、吸附氧物种、 $O^{2-}$ 、氧自由基、羟基等), 也可以将 VOCs 初步分解成小分子含碳自由基, 它们均更容易吸附在活性位点上发生反应<sup>[35]</sup>。

Li 等<sup>[36]</sup>设计了一种嵌套式反应器, 甲苯氧化主要发生在填充  $CeO_2-Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的内管, 由于 Ce-Co 间的强相互作用产生了丰富的缺陷位和氧空位, 这能提高催化剂的还原性和表面吸附氧浓度, 加快电离生成的活性氧组分的循环速度, 及时达到甲苯完全氧化

条件。在外管中填充吸附性能优良的 ZSM-5 催化剂, 还能进一步防止少量未反应完全的甲苯逃逸(图 5)。由于  $Ba_{1-x}Ce_xTiO_3$  钙钛矿型氧化物催化剂与等离子体结合后存在协同效应, 且掺杂 Ce 在钙钛矿结构中引起了晶格缺陷和活性位点( $Ti^{3+}-V_O$ ), 生成了大量的超氧自由基, 所以极大地提高了甲苯氧化效率<sup>[37]</sup>。除了吸附氧, 催化剂表面的晶格氧也能参与甲苯氧化<sup>[38, 39]</sup>。相比氧气, 臭氧具有强氧化性, 它在  $CoO_x-\gamma-Al_2O_3$  的氧空位中分解为原子氧和  $O_2^{2-}$ , 可帮助甲苯深度氧化<sup>[40]</sup>。

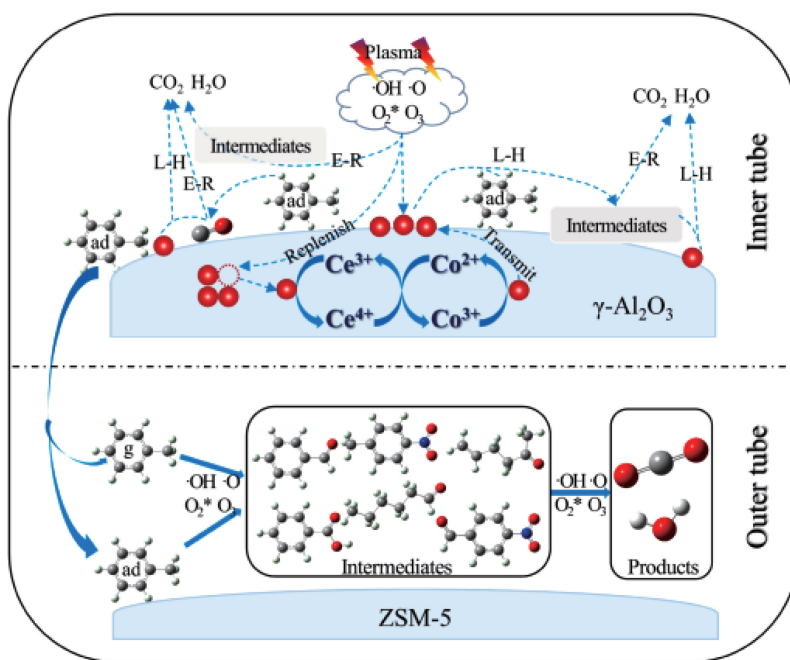


图 5 填料床 DBBD 系统中甲苯的降解机理<sup>[36]</sup>

Fig. 5 Speculated toluene degradation mechanism in the packed bed DBBD system<sup>[36]</sup>

### 3.4 负载贵金属

负载贵金属型催化剂通常有较强的 VOCs 吸附和活化能力, 与等离子体耦合后能表现出优秀的 VOCs 氧化能力。负载一定量的 Pd 能明显提高 ZSM-5 对甲苯的吸附能力, 有助于增强催化剂与等离子体间的协同作用<sup>[41]</sup>。 $Au/La_{0.5}Ce_{0.5}CoO_{3-6}$  催化剂具有大量的高活性  $Au^{\delta+}-O^{\delta-}-Ce$  界面位点, 与介质阻挡放电 (DBD) 等离子体组合后, 更均匀的放电模式既能提高气态甲苯的氧化效率和  $CO_2$  选择性, 还能抑制臭氧和  $NO_x$  的生成<sup>[42]</sup>。

氧空位是氧气活化的主要场所。既可借助贵金属 Au 与载体  $CeO_2$  间的强相互作用来调控电子分布状态<sup>[43]</sup>, 还可用氢气还原处理削弱  $Ag/ZSM-5$  催化剂中  $Ag-O$ , 以上作用均能产生丰富的氧空位<sup>[44]</sup>。

## 4 催化燃烧法

催化燃烧(氧化)法是指一定温度下, VOCs 分子与

氧化剂在催化剂表面发生氧化反应, 最终生成  $CO_2$  和  $H_2O$  等的过程。相较于直接燃烧, 催化燃烧能够显著降低燃烧温度、减少副产物生成, 常用于处理中低浓度的 VOCs 废气, 是目前应用最广、最有效的 VOCs 末端治理技术之一。作为核心部分, 催化剂一般分为负载贵金属催化剂和负载非贵金属催化剂。d 电子轨道空缺的贵金属能增强该催化剂吸附、活化反应物的能力, 从而表现出较优的低温活性; 而氧化物、过渡金属氧化物、复合金属氧化物等非贵金属催化剂, 具有价格低廉、热稳定性良好的特点。

在该技术中, 要重点解决催化剂失活、氧化不完全、混合 VOCs 催化活性低等问题, 开发出多功能、稳定运行的催化反应体系。

### 4.1 化学组成和晶相结构

采用过渡金属氧化物作载体时, 它不仅是分散活性组分的基石, 也承担了部分催化作用。因为过渡金属复

杂的外层电子结构, 可以形成多种氧化态和配位数, 对催化剂性能有显著影响。以氧化锰为例, 双相氧化锰 ( $\text{MnO}_x$ ) 中存在独特的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  界面, 该界面会导致晶格畸变、产生氧空位, 促进表面吸附氧和晶格氧形成和迁移, 并增强催化剂的表面酸性和对氯苯的吸附能力, 从而在氯苯氧化过程中表现出优异的活性和较低的活化能。此外, 通过原位技术等归纳了氯苯氧化过程中晶格氧的动态变化规律: 吸附氧和晶格氧分别在低温和高温 ( $>300\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下发挥作用, 但低温下被含氯物种占据的氧空位难以提供充足的吸附氧, 所以高温下主要是高活性的晶格氧参与反应<sup>[45]</sup>。Chen 等<sup>[46]</sup>进一步探索了 4 种晶相的  $\text{MnO}_2$  对甲醛和苯氧化的催化性能。 $\alpha$ -和  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  对苯的氧化性能较好, 而  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  对甲醛的氧化活性更强。研究表明, 4 种晶相的氧化锰具有不同的 Mn—O 键强和还原性, 因而  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  中分别有最丰富的表面晶格氧和弱结合氧, 而表面晶格氧和弱结合氧分别是氧化苯和甲醛的活性物质, 所以不同晶相的氧化锰催化氧化性能差异较大。晶体中原子的排列方式也与催化活性密切相关。通过氧化还原法制备的超薄  $\text{MnO}_2$  具有最强的晶格无序度, 能暴露更多的晶面缺陷, 从而增强催化剂的低温还原性和活性氧性能, 有利于提高甲苯和丙酮氧化活性<sup>[47]</sup>。

相比于单一氧化物, 复合金属氧化物内不同金属元素间具有复杂的相互作用, 其中, 一种元素融入另一种元素晶格而不改变溶剂类型的固溶体, 值得在催化燃烧领域中深入研究。在用共沉淀法合成  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  时, 固溶体  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的含量随着 Ce 和 Ti 物质的量的比减小而增加, 在 Pt/CeTi-1/1 催化剂 (Ce 和 Ti 物质的量比为 1:1) 中达到峰值 (66.2%)。高度分散的  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_x$  纳米颗粒间存在强相互作用, 能够显著提高催化剂的氧化还原能力、晶格氧活动度。此外, 研究表明固溶体的含量会影响贵金属 Pt 的分散度, 当 Ce 和 Ti 物质的量比为 2:1 时, Pt 主要以单原子形式存在, 此时催化剂具有最多的  $\text{Pt}^{2+}$ 、吸附氧和优良的低温还原性, 从而表现出最优的正己烷催化燃烧活性, 但没有明确固溶体含量和贵金属分散度间的关系。此外, 该催化剂也表现出较强的抗氯中毒性能, 在二氯乙烷氧化过程中未生成高毒性的多氯副产物, 在潮湿气氛中  $\text{H}_2\text{O}$  能与 Cl 物种结合为 HCl, 进一步降低  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  浓度<sup>[48]</sup>。尖晶石型复合氧化物是另一类低成本、性能优良的常见催化剂。Yang 等<sup>[49]</sup>采用选择性溶解法 (酸处理和碱处理) 在铜锰尖晶石表面引入大量氧空位, 极大地提高了甲苯的催化燃烧性能。但碱处理仅会溶解尖晶石表面的 Cu, 形成  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CuMn}_2\text{O}_4$  复合结构并保留更多的氧空位, 对甲苯燃烧表现出更优异的催化活性和稳定性。如图 6 所示, 视野不再局限于

使用单一催化剂后, 将  $\text{PtSn}/\text{CeO}_2$  和  $\text{Mn}/\text{ZSM-5}$  两种催化剂串联置于两个不同的连续反应中, 不仅对甲苯和三氯乙烯具有较高的氧化效率, 还减少了有毒副产物的生成 (氯苯和 4-氯甲苯)。前段催化剂主要负责低温下深度氧化甲苯,  $\text{SnO}_x$  不仅可以减弱三氯乙烯吸附、保护 Pt 位点、避免氯中毒, 而且可以将部分三氯乙烯初步转化为中间体, 帮助三氯乙烯在后段催化剂上完全氧化<sup>[50]</sup>。

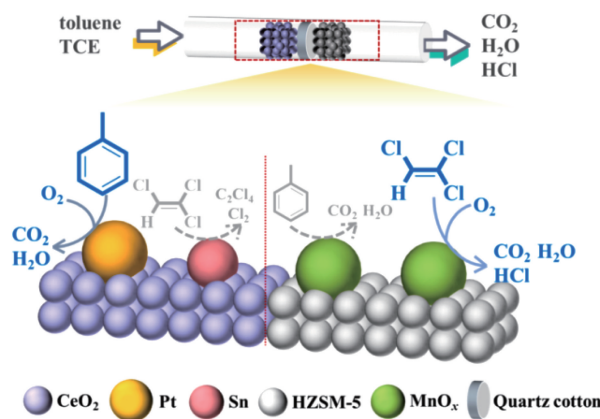


图 6 甲苯和三氯乙烯在串联催化剂上的氧化机理示意图<sup>[50]</sup>

Fig. 6 Illustration of toluene and trichloroethylene oxidation mechanism over the tandem catalyst<sup>[50]</sup>

## 4.2 掺杂

掺杂就是引入外来元素, 它会改变催化剂原本的形貌、表面结构、化学性质等, 直接影响活性位点的状态, 是改善催化剂孔结构、表面酸碱性、氧化物活性等最便捷的方式之一。

过渡金属氧化物是一类经济实惠的 VOCs 氧化催化剂, 例如在  $\text{MnO}_2$  中掺杂一定量的 Co, 或者在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中掺杂 Zr, 都可以极大地提高催化剂表面的活性氧含量<sup>[51, 52]</sup>。Sun 等<sup>[53]</sup>选择性地在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  活性晶面中掺杂 Cu, 增强了 Cu 附近位点 O 原子的亲电性, 通过晶格畸变、降低 Co 价态、增加不饱和位点等方式, 可以削弱 Co—O 键强、降低氧空位生成能垒, 加快活性氧产生速率, 最终提高了丙烷氧化的反应速率。

具有三维有序大孔结构的  $\text{LaCoO}_3$  钙钛矿型氧化物催化剂, 能加速苯及中间产物的吸附和扩散, 但抗硫性能较差。同时掺杂 Sr 和 Mn 可以调控其微观结构和活性金属的电子价态, 显著提高其抗硫及抗水性能。通过  $\text{Mn}^{4+} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{3+}$  循环路径, Mn 会促使活性  $\text{Co}^{3+}$  组分形成, 而 Sr 和 Mn 既可共同作为电子促进剂提高  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{O}_{\text{ads}}$  的浓度, 还能作为结构促进剂增大比表面积, 帮助活性组分分散<sup>[54]</sup>。此外, 引入 Sr/Mn 可以改善催化剂的酸度, 使之更容易脱附出弱吸附的气态  $\text{SO}_2$ , 而且略微降低了表面硫酸盐的形成温度, 从而提高了催化剂的抗



硫中毒性能。对于尖晶石型氧化物 ( $AB_2O_4$ ) 而言, 取代效应是常用的掺杂方法, 用另一种阳离子取代氧化物主体中的阳离子, 可以通过破坏化学键来调节氧化物性能 (图 7)。由于电负性差异, 分别用 Cu 和 Ni 取代尖晶石 A 位点时, 在取代位点会发生相反的电子转移路径, Cu 取代时,  $CuCo_2O_4$  催化剂中的 Co 位点将失去电子, 生成更多高活性的八面体  $Co^{3+}$ 。 $Co^{3+}$  具有更好的氧化还原性和氧迁移率, 有利于邻二甲苯氧化<sup>[55]</sup>。在  $CoMn_2O_4$  尖晶石中掺杂稀土元素 La, 会改变氧原子的成键方式, 不仅可以增加氧空位的含量, 而且可以提高晶格氧活动度和

氧气活化能力, 加快氧气活化和补充的进程。与原始催化剂相比,  $CoMn_{1.9}La_{0.1}O_4$  催化剂在 220 °C 下氧化甲苯的速率提高了 20.74 倍<sup>[56]</sup>。

有时掺杂非金属元素也能收获意外之喜。 $\alpha-MnO_2$  在低温下的甲苯催化活性容易受到分散度和电子转移效率限制, 掺入有丰富孔结构的 3D 雪花型石墨烯 ( $rGO@ \alpha-MnO_2$ ) 后, 两者间的界面效应促进了电子转移, 引起较高的表面缺陷浓度, 从而更容易吸附氧物种, 优化了低温催化活性。此外, 还增大了催化剂的比表面积和孔容, 有利于活性组分与甲苯充分接触<sup>[57]</sup>。

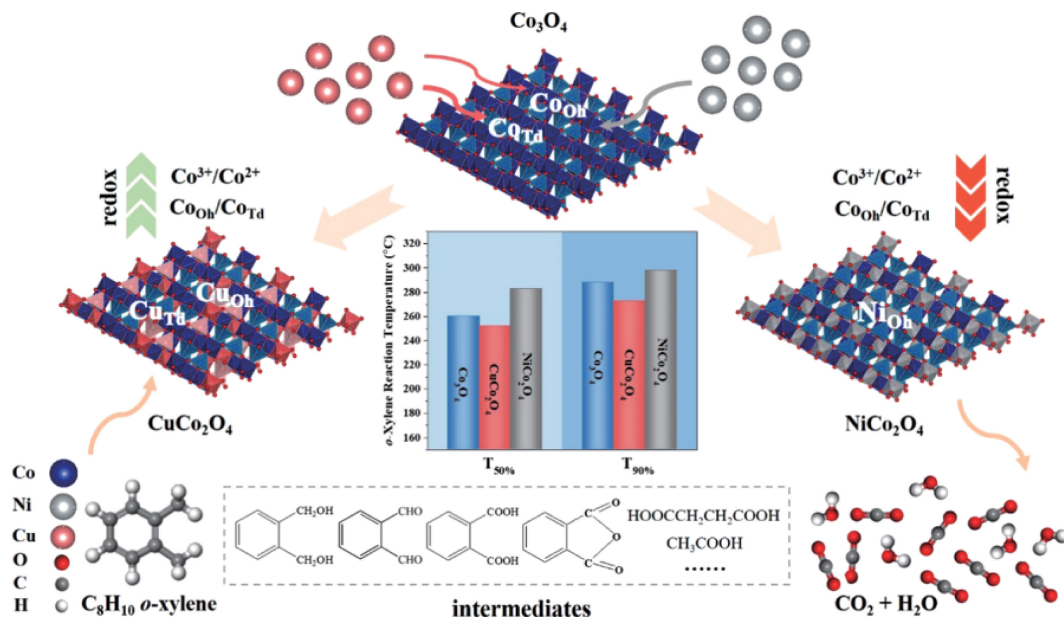


图 7 Cu 和 Ni 取代  $Co_3O_4$  催化剂对邻二甲苯催化氧化性能影响的示意图<sup>[55]</sup>

Fig. 7 Schematic for the influence of Cu- and Ni-substituted  $Co_3O_4$  catalysts in *o*-xylene oxidation<sup>[55]</sup>

### 4.3 双金属效应

双金属催化剂在工业催化中应用广泛, 无论是规整排列的金属间化合物还是无序混合的合金形式, 甚至是特殊的核壳状态, 双金属间存在的协同效应、几何效应和电子效应, 都可能会影响 VOCs 的催化氧化性能<sup>[58]</sup>。所以认识双金属催化剂结构-性能的构效关系, 能更准确地帮助双金属催化剂升级换代。

Pt 基催化剂对芳香烃类 VOCs 有良好的催化活性。Feng 等<sup>[59]</sup>构建 Pt-Cu 合金催化剂改变了甲苯氧化机理, 使参与反应的活性氧类型由吸附氧变为晶格氧, 同时引入了 Cu 作为  $O_2$  活化位点。双活性位点可以促进活性氧生成, 大大提升了它催化氧化甲苯的稳定性。除了氧化物, Pt 位点的电子结构对 VOCs 吸附能力有重要影响。ZSM-5 负载 PtMn 合金的催化剂对丙酮和苯氧化表现出相反的催化性能。合金体系中电子倾向于由 Mn 转移到 Pt 上, 具有高电子密度的 Pt 会增强对丙酮和氧气的吸附,

促进丙酮降解, 但会抑制苯吸附, 其催化活性反而变差<sup>[60]</sup>。利用这种差异可以实现催化剂的抗中毒性能。与 Pt/CeO<sub>2</sub> 催化剂相比, 加入氧化铈可以加强合金催化剂 Pt<sub>3</sub>Sn(E)/CeO<sub>2</sub> 的酸性、削弱三氯乙烯的吸附强度, 同时 Pt 位点上的大量表面吸附氧能在低温下将 C—Cl 解离, 具有酸位功能的 Sn—O 则能提供丰富的质子促进 HCl 形成, 从而增强了该催化剂的抗氯中毒性能, 保护二甲苯在 Pt 位点稳定消除<sup>[61]</sup>。

在非贵金属的双金属体系中, 分子筛负载双金属 Fe-Mn 催化剂对甲苯氧化具有良好的低温催化氧化能力和稳定性。Fe-Mn 催化剂的元素分布均匀、存在协同作用, 改善了孔结构、丰富了表面氧空位和酸位<sup>[62]</sup>。

双原子催化剂既保留了单原子催化剂的优点, 又能引入多种相互作用, 给应用领域的发展带来更多可能性<sup>[63]</sup>。引入 SO<sub>2</sub> 后, 三维有序介孔 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 AuPt 单原子催化剂 (Au<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub>/meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 在甲醇氧化的过程中仍



可长时间维持较高转化率。这主要是因为均匀分散的 AuPt 双金属单原子具有较强的硫酸盐分解能力, 同时存在牺牲位点 meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[64]</sup>。

#### 4.4 金属-载体相互作用

负载型催化剂对 VOCs 催化氧化的效果, 部分源于金属粒子与非惰性载体之间的相互作用, 影响因素包括电荷转移、界面周长、纳米颗粒形态、化学成分和强金属-载体相互作用 (strong metal-support interactions, SMSI) 等<sup>[65]</sup>。制备过程中的焙烧温度, 或者附加的光诱导、酸处理方式, 甚至载体晶相、金属粒子尺寸等, 都可能对金属-载体相互作用 (metal-support interactions, MSI) 造成影响<sup>[66-70]</sup>。

SMSI 是重要的探索分支。它可以促进表面电荷重新分配, 增强活性位点的氧化还原能力, 同时伴随较高的表面氧迁移率, 这些共同作用降低了丙烷在 Pd-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石催化剂上完全氧化的反应能垒<sup>[71]</sup>。Wang 等<sup>[72]</sup>利用硫酸盐物种处理载体, 可以促进丙烷在 Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂上的完全氧化, 但它极易在潮湿环境中失活。在贵金属和载体间构建聚集的 WO<sub>3</sub> 层能增强 SMSI, 使 Pt 粒子更易还原。被还原的 Pt<sup>0</sup> 物种对水蒸气吸附较弱, 在反应气氛中添加 5% (体积分数) 水蒸气后, 丙烷的转化率基本没有波动。构造异质结结构的载体 (ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>), 也能够增强 Pd 单原子与载体之间的作用力, 较弱的 Mn—O 可以实现吸附氧和晶格氧的有效活化, 促进晶格氧参与甲苯氧化<sup>[70]</sup>。SMSI 被公认是优化催化剂抗烧结性能的最有效方法之一。将 Pt 封装在多孔可还原的金属氧化物载体中, 不仅可以使 Pt 保持高度分散状态, 还创造了大量界面位点, 提高了正丁醇的氧化活性和耐高温稳定性<sup>[73]</sup>。

尽管 SMSI 在一定程度上可以保证金属粒子高度分散, 但封装处理也可能会阻碍反应物与活性位点接触。电荷在电子金属-载体相互作用 (electronic metal-support interactions, EMSI) 下可能沿接触界面发生转移, 同样能达到调整活性位点的电子结构和化学性质的目的<sup>[74]</sup>。Jiang 等<sup>[75]</sup>以表面富有羟基的 Cu(OH)<sub>x</sub> 为前驱体, 制备了具有强 EMSI 的 Pt 单原子催化剂 (Pt<sub>1</sub>-CuO)。强 EMSI 使电荷通过 Pt—Cu 向载体转移, 既有助于生成利于丙酮吸附的高价 Pt, 还可促进 Cu<sub>2</sub>O/CuO 界面上的晶格氧活化, 最终在丙酮氧化过程中表现出优异的抗 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 中毒性能。

#### 4.5 整体式催化剂

将活性组分涂覆于具有规整结构的整体式载体上, 不仅可以借助整体式载体的优良特性 (良好传热和传质效率、低床层压降、高机械强度和易于装填等), 还能通过活性组分与涂层间的协同作用, 共同改善催化剂的催化

氧化性能<sup>[76]</sup>。

直接将 Co-Fe 双层氧化物负载在具有疏水表面的垂直排列的铁网载体上, 得到的新型整体式催化剂在甲苯燃烧时表现出良好的抗水中毒性能<sup>[77]</sup>。Lu 等<sup>[78]</sup>利用柠檬酸优化沸石孔道结构, 强化颗粒间的相互作用, 成功将粉末转化为沸石小球, 避免粘结剂或加压成型破坏沸石孔结构, 既保留了沸石的优异吸附能力, 又大大提高了其机械强度。

金属泡沫具有三维通道和良好的传热性能, 在多相催化领域得到了广泛关注<sup>[79, 80]</sup>。在泡沫铜表面垂直原位生长的具有棒状形貌的 Cu(OH)<sub>2</sub>, 能为负载提供更多的接触面积, 不仅抑制了活性组分团聚, 还增强了载体与活性组分的界面相互作用。优化后的 CoCu-MOF 整体式催化剂在丙酮氧化时表现出优异的活性及稳定性<sup>[80]</sup>。此外, 先进的合成技术也能帮助调控载体的性质。Xi 等<sup>[81]</sup>利用 3D 打印技术制备了有序大孔-介孔 SiO<sub>2</sub> 载体, 该技术能加快孔结构的形成速度, 降低催化剂制备难度。

## 5 光催化氧化法

光催化剂将光能转变为化学能后, 可以达到消除 VOCs 的目的。光敏半导体材料吸收光能后, 价带上的电子被激发、跃迁至导带, 生成电子(e<sup>-</sup>)-空穴(h<sup>+</sup>)对。空穴本身具有强氧化性, 同时生成了氧负离子、羟基等自由基, 这些自由基也会参与 VOCs 氧化反应。但光吸收能力、电子-空穴的形成及复合速率、VOCs 分子的吸附能力等, 限制了光催化氧化 VOCs 技术的大面积商业化及工业化。大带隙的光催化剂拥有较高的氧化还原电位和载流子分离能力, 而较小带隙的光催化剂表现出优良的光吸收率。了解光吸收机制、激发态演变过程和电子/能量转移过程, 才能更好地把握优异的光催化性能材料的生产<sup>[82-84]</sup>。

### 5.1 表面工程

在 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管表面引入 Au 单原子能显著增强载体光生电荷的分离和转移, 以及对甲苯的吸附能力, 同时金属、载体间的强相互作用能锚定单原子、防止其高温烧结<sup>[85]</sup>。在 TiO<sub>2</sub> 表面引入 Pd 粒子能去除表面部分羟基, 促使 O<sub>2</sub> 活化为羟基自由基, 从而改变甲醛与甲苯/二甲苯混合物的氧化途径, 生成无毒的苯甲醛中间产物 (图 8)<sup>[86]</sup>。在不同的光催化剂上, 羟基对苯系物的氧化效果会表现出双面性。Liu 等<sup>[87]</sup>通过精准调控 ZnSn 层状双氢氧化物表面羟基的电子结构发现, 富电子羟基极大地增强了甲苯、苯乙烯、氯苯等与催化剂之间的相互作用, 同时促进了活性氧物种 (·OH 和 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 的形成, 提高了苯环开环和完全氧化的速度。

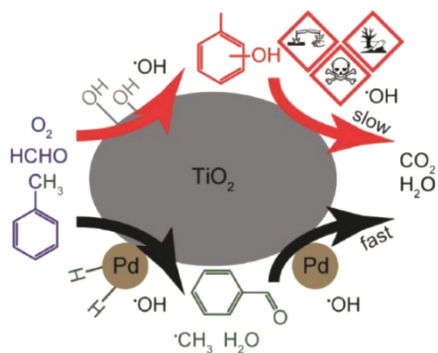


图 8  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Pd/TiO}_2$  光催化分解甲醛-甲苯混合物的反应机理<sup>[86]</sup>

Fig. 8 Proposed reaction scheme for the photocatalytic decomposition of formaldehyde-toluene mixture using pristine  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Pd/TiO}_2$ <sup>[86]</sup>

在光催化剂的制备过程中,添加氢氟酸可以在  $\text{TiO}_2$  中引入  $\text{F}^-$ ,  $\text{F}^-$  能促进并稳定氧空位,帮助  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子的吸附和活化,同时  $\text{F}^-$  和  $\text{Ti}^{3+}$  间的强电子斥力能促进光生电荷分离,两者均有利于活性自由基生成<sup>[88]</sup>。此外,热处理 MIL-100(Fe) 能暴露大量不饱和的  $\text{Fe}^{2+}$  活性位点,显著促进氧气吸附和光生电子的转移,从而提高该催化剂对乙醛的光催化氧化效率<sup>[89]</sup>。

## 5.2 掺杂

掺杂其他元素能改变催化剂的费米能级等,而掺杂方式可能直接影响催化剂状态。与一步法合成的  $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  催化剂相比,在介孔  $\text{CeO}_2$  上再次浸渍 Mn 物种,能提高该催化剂对甲苯氧化和臭氧分解的活性<sup>[90]</sup>。由于  $\text{NaFe-MOXs}$  催化剂中的羧基基团存在局部不平衡电

荷,调整苯甲酸钠用量控制  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{BTC}^{3-}$  之间的配位,能控制该催化剂的 Lewis 酸/碱位点的比例。其中 Lewis 酸位点能够有效吸附富电子的芳香型 VOCs(邻二甲苯),而碱位点有助于吸附缺电子的含氧 VOCs(乙醛)<sup>[91]</sup>。

Chen 等<sup>[92]</sup> 在  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  上掺入非晶态的  $\text{SnO}_2$  后,电荷更易从  $\text{SnO}$  上通过  $\text{Sn-O}$  和极化电场向  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  转移,从而显著促进  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分子吸附和活化,生成了丰富的活性氧物质。将掺杂 V 和 N 的  $\text{TiO}_2$  涂覆在蜂窝陶瓷( $\text{V/N-TiO}_2@ \text{HC}$ ) 上,掺杂处理既能缩小  $\text{TiO}_2$  带隙、扩大  $\text{TiO}_2$  的光吸收范围,同时稳定的蜂窝陶瓷中的有序孔隙还能加快甲苯传质速率<sup>[93]</sup>。经过 24 次循环试验后,该整体式催化剂对甲苯的降解效果几乎不变,实现了甲苯连续且接近完全的光催化氧化过程。

## 5.3 材料复合

将具有不同性质的材料复合,可以综合两种光催化体系的优点得到理想的性能。由于较高的光电流密度能抑制  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$  复合,所以在导电性良好的 MXene 纳米片上构建具有 Ti 和 Zr 位点的 MOFs,形成的 N-Ti 和 N-Zr 双位点不仅能保留 MOFs 的高比表面积和高分散活性位点,还增强了该界面的光吸收强度,缩小材料带隙,诱导更多的电子-空穴对和自由基产生。得到的 MPA-m/U66N-M 在高湿度环境下仍然实现了超快的丙酮光降解速率<sup>[94]</sup>。

异质结是将具有不同价带和导带的两种半导体结合,在空间上分离电子-空穴对,是优化光催化剂性能的最有效途径之一。如图 9 所示,常规的异质结催化剂分为跨越式间隙(I 型)、间隙交错(II 型)、间隙破裂(III 型)<sup>[95]</sup>。

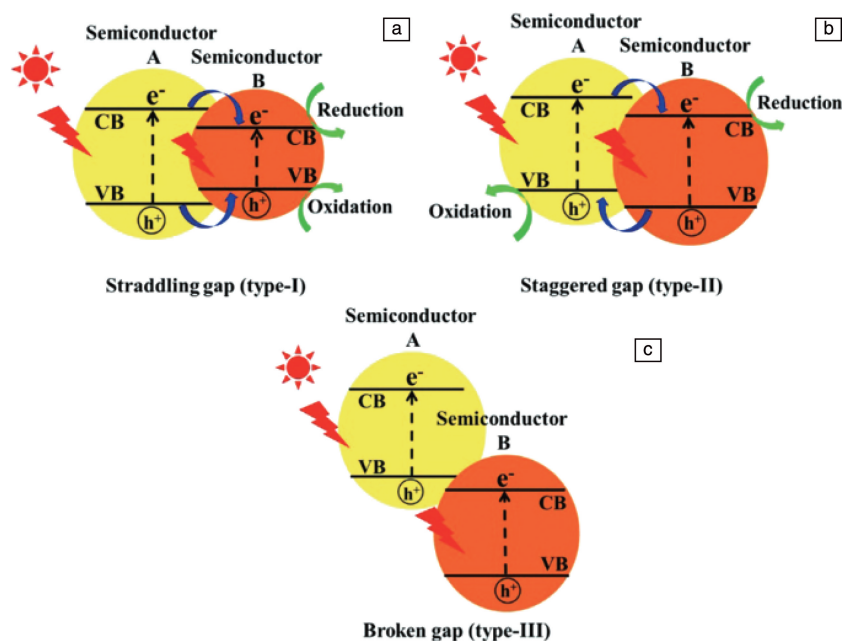


图 9 异质结光催化剂上 3 种不同类型的电子-空穴对分离示意图<sup>[95]</sup>: (a) I 型, (b) II 型, (c) III 型

Fig. 9 Schematic illustration of the three different types of separation of electron-hole pairs over heterojunction photocatalysts<sup>[95]</sup>: (a) type-I, (b) type-II, (c) type-III

在 II 型异质结催化剂中, 光生电子从具有较低价带的半导体上跃迁至另一具有较高导带的半导体, 有效提高了电子-空穴对的分离效率<sup>[96]</sup>。研究表明, 调控光催化材料的形貌结构<sup>[97]</sup>、贵金属位点<sup>[98]</sup>、量子点<sup>[99]</sup>、比表面积<sup>[100]</sup>等, 可以获得最佳的 VOCs 光催化活性。

## 6 结 语

随着人类环保意识的觉醒, 各行各业的焦点已不再局限于生产效率及产品质量, 废气处理工艺迎来了蓬勃发展。而材料性能一直是众多治理技术中的研究重点。在 VOCs 废气治理方面, 本文从作用原理出发, 总结了吸附法、等离子体法、催化燃烧法和光催化氧化法中功能材料的部分改进方法, 如通过掺杂、复合、表面修饰等手段对材料进行改性, 提升有效活性位点的数量及稳定性、加快活性基团的生成速率、降低有毒化合物的吸附强度等, 探讨了材料改性对反应活性、稳定性、抗中毒性能的影响, 为相关治理技术的未来发展提供了思路。

明晰反应机理能帮助我们直击关键, 精准找到解决问题的方法。虽然 VOCs 净化过程非常复杂, 可能涉及多种活性基团以及反应路径, 但发展中的先进表征技术为我们明确反应机理创造了更大的可能性。多种原位表征技术可以最大程度地还原 VOCs 净化过程; 同位素示踪技术能追踪实际参与 VOCs 反应的氧物种类型; 球差校正透射电镜和同步辐射技术等能从原子级别观察反应前后材料的物理性质<sup>[101-104]</sup>。在实际应用层面上, VOCs 治理的发展方向主要有以下 4 个方面。

(1) 抗毒化能力: 作为生产线的末端环节, 经济成本往往包括催化剂的使用寿命、更换频率等。面对废气中的常见杂质( $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等), 甚至是含硫燃料燃烧、含硫矿石冶炼、硫酸厂等排放的含硫废气, 既可使用疏水载体、调控酸碱位点等降低毒物的吸附强度, 也可构建吸附毒物的牺牲位点, 保护 VOCs 氧化反应正常进行。所以推广具有优良抗毒化能力的催化剂意义重大<sup>[54, 75, 105, 106]</sup>。

(2) 组合技术: 单一的 VOCs 净化技术都具有不同的短板, 需要发挥各自优势将不同的技术进行组合, 如光-热催化、光-电催化等<sup>[107, 108]</sup>。其中, 光-热催化可分为光致热<sup>[109]</sup>和光热协同<sup>[110-113]</sup>两种, 前者是以热催化为基石, 更注重材料的光转热能力, 后者结合热催化氧化能力强、光催化能源消耗低的优势, 使具有双功能的催化剂在较低温度下将 VOCs 完全氧化。研发在组合技术中具有协同效应的催化剂才能进一步提高 VOCs 废气治理的效率。

(3) 多组分污染物: 由于不同排放源中大气污染物种类繁多, 导致各行业的排放特征迥异, 不仅含有多种

VOCs, 还可能存在臭氧、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、颗粒物和烟气等, 如制药行业的 VOCs 废气中主要含有醇类和酮类等, 工业燃煤则是 VOCs、 $\text{NO}_x$  的重要排放源<sup>[114-117]</sup>。可协同治理多组分污染物的催化剂是未来发展趋势之一。例如面对还原、氧化反应共存的情况, 构建具有不同活性位点的内外反应空间, 可避免两者间相互干扰, 从而提高催化剂协同消除  $\text{NO}_x$  和含氯 VOCs 的转化率和选择性<sup>[118, 119]</sup>。

(4) 资源化利用: 传统的大气治理技术将污染物转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等, 既无法创造额外经济效益, 也与“双碳”政策相违背。工业上常采用适当的吸收剂(油溶性、水溶性、离子液体等)和高效的吸收设备(填料塔、鼓泡式吸收器、喷雾式吸收器、超重力旋转填料床等), 将较高浓度的 VOCs 浓缩、收集, 从而控制 VOCs 排放并实现资源再利用。例如, 使醇中某一 C—H 定点断裂, 选择性氧化为相应的醛或酮<sup>[120, 121]</sup>。

## 参考文献 References

- [1] HUANG L Y, ZHAO B, WANG S X, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2023, 57: 16435-16445.
- [2] LIU Y Y, PEYRAVI A, DONG X B, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2023, 458: 131934.
- [3] 吴凡, 张明美, 赵磊, 等. 化工环保[J], 2023, 43(6): 757-766.  
WU F, ZHANG M M, ZHAO L, *et al.* Environmental Protection of Chemical Industry[J], 2023, 43(6): 757-766.
- [4] QIN J X, YANG J J, HUANG H M, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2023, 57: 15703-15714.
- [5] YU Q, LI J J, LIU W, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 454: 140077.
- [6] WANG Y Q, ZHU W F, ZHAO G Y, *et al.* Environmental Pollution[J], 2023, 322: 121134.
- [7] GUO Y, SU C Q, CHEN H Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 471: 144558.
- [8] LIU B G, YU L Y, WANG H J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 435: 135069.
- [9] WANG R M, LUAN X Q, YASEEN M, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2023, 57: 6682-6694.
- [10] LI Z R, JIN Y Q, CHEN T, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2021, 272: 118659.
- [11] CHENG T Y, LI J J, MA X W, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2023, 326: 124776.
- [12] LEE S, KIM S, HAN S S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 473: 145346.
- [13] YU Q J, FENG Y C, WEI J H, *et al.* Chinese Chemical Letters[J], 2022, 33: 3087-3090.
- [14] ZHANG Y Y, YU Q J, YUAN Y T, *et al.* Separation and Purifica-



- tion Technology[J], 2023, 322: 124059.
- [15] ADEBAYO B O, YU H, ROWNAGHI A A, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 444: 136603.
- [16] WU S H, WANG Y Q, SUN C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 417: 129172.
- [17] LU S C, XUE W J, WANG H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 471: 144570.
- [18] LIU H J, WEI K Y, LONG C. Chemical Engineering Journal[J], 2022, 442: 136108.
- [19] OK A R, KUTLUAY S. Chemosphere[J], 2023, 338: 139636.
- [20] GÜNGÖR Ç, ECE M S. Chemical Engineering Journal[J], 2023, 475: 146034.
- [21] LI S, SUBHAN S, ZHOU L Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 465: 142791.
- [22] SANITO R C, YOU S J, WANG Y F. Journal of Hazardous Materials[J], 2022, 424: 127390.
- [23] 余森霏, 杜胜男, 米俊锋, 等. 环境工程[J], 2022, 40(8): 213–219.
- YU M F, DU S N, MI J F, *et al.* Environmental Engineering[J], 2022, 40(8): 213–219.
- [24] LIU L, SHAO G C, MA C L, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2023, 451: 131100.
- [25] 王健, 张学佳, 赵文静, 等. 现代化工[J], 2022, 42(3): 41–45.
- WANG J, ZHANG X J, ZHAO W J, *et al.* Modern Chemical Industry[J], 2022, 42(3): 41–45.
- [26] PAN K L, CHANG M B. Environmental Science and Pollution Research[J], 2019, 26: 12948–12962.
- [27] AOUADI I, TATIBOUËT J M, BERGAOUI L, *et al.* Plasma Chemistry and Plasma Processing[J], 2016, 36: 1485–1499.
- [28] LI M Y, LI D D, ZHANG Z Q, *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering[J], 2021, 9: 105529.
- [29] YU X, DANG X Q, LI S J, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2020, 276: 124251.
- [30] WEI G C, ZHANG Q L, ZHANG D H, *et al.* Applied Surface Science[J], 2019, 497: 143777.
- [31] YU X, LI S J, DANG X Q, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2023, 325: 124680.
- [32] WEN T C, WANG J, ZHANG J, *et al.* Environmental Research[J], 2023, 238: 117176.
- [33] WANG X Q, WU J L, WANG J L, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 369: 233–244.
- [34] CHEN C W, KOSARI M, HE C, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2022, 14: 990–1001.
- [35] DU P, WU P, CAI C X, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2017, 121: 9348–9360.
- [36] LI S J, YU X, DANG X Q, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2022, 340: 130774.
- [37] WU K, SUN Y H, LIU J, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2021, 405: 124156.
- [38] QIN C H, GUO M K, ZHENG Y, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2021, 95: 215–223.
- [39] LEI X S, WANG J E, WANG T, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2023, 456: 131613.
- [40] JI W, QU G F, ZHOU J H, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2023, 320: 124185.
- [41] HOSSAIN M M, MOK Y S, NGUYEN D B, *et al.* Chemical Engineering Research and Design[J], 2020, 164: 299–310.
- [42] ZHU B, LI Q W, LI Y C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 469: 143897.
- [43] XIA T T, WU Z L, GAO E, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2023, 314: 123497.
- [44] YU X, LI S J, DANG X Q, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2023, 325: 124753.
- [45] DUAN X X, ZHOU T, YANG Z W, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 331: 122719.
- [46] CHEN B B, WU B, YU L M, *et al.* ACS Catalysis[J], 2020, 10: 6176–6187.
- [47] BAI B B, HUANG Y, CHEN J J, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2024, 653: 1205–1216.
- [48] SHI Y J, GUO X L, WANG Y Y, *et al.* Green Energy & Environment[J], 2023, 8: 1654–1663.
- [49] YANG Y, SI W Z, PENG Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2024, 340: 123142.
- [50] LI Z Y, GAO R Y, HOU Z Q, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 339: 123131.
- [51] ZHOU B, BAI B Y, ZHU X F, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2024, 653: 1177–1187.
- [52] ZHANG X W, LI M Y, CUI X T, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 465: 142857.
- [53] SUN L T, LIANG X L, LIU H M, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2023, 452: 131319.
- [54] SHI Z, DONG F, TANG Z C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 473: 145476.
- [55] MA Y, WANG L, MA J Z, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 9751–9761.
- [56] REN Y W, LEI X, WANG H, *et al.* ACS Catalysis[J], 2023, 13: 8293–8306.
- [57] DONG Y L, SUN J, SHEN Y F, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 473: 145130.
- [58] LIU L C, CORMA A. Chemical Reviews[J], 2023, 123: 4855–4933.
- [59] FENG Y, WEI L, WANG Z W, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2022, 439: 129612.
- [60] ZHENG Y F, HAN R, YANG L Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 465: 142807.
- [61] GAO R Y, ZHANG M C, LIU Y X, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 9672–9682.



- [62] SOLTAN W B, PENG J B, CAO Z G, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 475: 146251.
- [63] HU Y F, LI Z S, LI B L, *et al.* Small[J], 2022, 18: 2203589.
- [64] PEI W B, YANG K, DENG J G, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 335: 122888.
- [65] DEELEN T W, MEJÍA C H, JONG K P, *et al.* Nature Catalysis[J], 2019, 2: 955–970.
- [66] BI F K, MA S T, GAO B, *et al.* Fuel[J], 2024, 357: 129833.
- [67] CHEN H, YANG Z Z, WANG X, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2021, 143: 8521–8526.
- [68] REN Y W, QU Z P, WANG H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 463: 142316.
- [69] RU X, LI W C, WANG X J, *et al.* Chemical Engineering Science[J], 2023, 281: 119079.
- [70] WANG B, YANG Q L, LI B, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 332: 122753.
- [71] FENG C, WANG Y X, CHEN C, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2023, 650: 1415–1423.
- [72] WANG X F, XU L Y, WEN C H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 338: 123000.
- [73] BHAT A, HILL A J, FISHER G B, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 297: 120476.
- [74] XIAO M L, YU X L, GUO Y C, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 1376–1385.
- [75] JIANG Z Y, TIAN M J, JING M Z, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2022, 61: e202200763.
- [76] 熊远鹏, 李世迁, 张明文, 等. 化工环保[J], 2023, 43(6): 730–736.
- XIONG Y P, LI S Q, ZHANG M W, *et al.* Environmental Protection of Chemical Industry[J], 2023, 43(6): 730–736.
- [77] XUE T S, LI R N, GAO Y S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 384: 123284.
- [78] LU S C, HAN R, WANG H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 448: 137629.
- [79] SUN P F, CHENG L J, CHEN S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2024, 483: 149176.
- [80] ZHENG Y F, SU Y, PANG C H, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 1905–1916.
- [81] XI Y T, DONG F, XU X, *et al.* Nano Research[J], 2023, 16: 12173–12185.
- [82] AHMADI Y, KIM K H. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2024, 189: 113948.
- [83] ZHANG Y G, WANG Y F, XIE R J, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 16582–16601.
- [84] YANG W J, CUI W, YANG L, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 425: 130613.
- [85] WANG X G, PAN H H, SUN M H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2022, 10: 6078.
- [86] WU Q Q, YE J N, QIAO W, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 291: 120118.
- [87] LIU B Y, HU Z F, ZHANG B G. ACS Catalysis[J], 2023, 13: 7857–7867.
- [88] WANG Y X, ZHANG Y Y, ZHU X J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2022, 316: 121610.
- [89] QIN J X, PEI Y, ZHENG Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 325: 122346.
- [90] ZHANG Y G, WU M Y, WANG Y F, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2022, 116: 169–179.
- [91] CHEN L, WANG X, SHI G S, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 334: 122850.
- [92] CHEN L C, LI K L, YANG Y, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2023, 444: 130436.
- [93] LIU G, HAN L J, WANG J W, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2024, 174: 188–194.
- [94] YU X, HU Y, LUAN X Q. Chemical Engineering Journal[J], 2023, 476: 146878.
- [95] LOW J X, YU J G, JARONIEC M, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29: 1601694.
- [96] JING B H, AO Z M, ZHAO W N, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8: 20363.
- [97] LI B S, ZHANG X F, HUO L H, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2022, 435: 129005.
- [98] ZHOU H R, WEN Z P, LIU J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 242: 76–84.
- [99] XU X Y, SU Y H, DONG Y P, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2022, 424: 127685.
- [100] CHU Z Y, LI J Q, SOHN H Y, *et al.* Composites Part B[J], 2023, 257: 110689.
- [101] XIE X W, XIAO F, ZHAN S H, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2024, 58: 1625–1635.
- [102] HAN W G, LING W T, GAO P, *et al.* Applied Catalysis B: Environment and Energy[J], 2024, 345: 123687.
- [103] LIU Q L, JIANG Q K, LI L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2024, 146: 4242–4251.
- [104] DONG C, YANG C Y, REN Y W, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2023, 57: 21888–21897.
- [105] HOU Z Q, DAI L Y, DENG J G, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2022, 61: e202201655.
- [106] FENG Y, LIU Y X, DAI H X, *et al.* Energy Fuels[J], 2023, 37: 3590–3604.
- [107] YANG Y, ZHAO S H, CUI L F, *et al.* Green Energy & Environment[J], 2023, 8: 654e672.
- [108] 徐伟, 李凯军, 宋林烨, 等. 化工进展[J], 2023, 42(7): 3520–3531.
- XU W, LI K J, SONG L Y, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2023, 42(7): 3520–3531.
- [109] WANG Z W, XIE S H, FENG Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 298: 120612.

- [110] FENG Y, DAI L Y, WANG Z W, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 8722–8732.
- [111] FENG Y, MA P J, WANG Z W, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 17341–17351.
- [112] FENG Y, WANG Z W, HUA M W, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 339: 123116.
- [113] WANG X, WU L K, WANG Z W, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 322: 122075.
- [114] WANG H Y, ZU D, JIANG X Y, *et al.* Advanced Fiber Materials [J], 2023, 5: 1934–1948.
- [115] LI X, WANG S W, ZHANG X, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2022, 332: 130107.
- [116] KONG J J, SONG S N, ZHAO W N, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 339: 123118.
- [117] XIAO G F, GUO Z Y, LIN B L, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2022, 56: 10095–10104.
- [118] WEI L, LIU Y X, DAI H X, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2022, 304: 120939.
- [119] WEI L, LIU Y X, CUI S P, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2023, 33(48): 2306129.
- [120] GUO M, MA P J, WANG J Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2022, 61: e202203827.
- [121] GUO M, MA P J, WEI L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2023, 145: 11110–11120.

(编辑 吴 锐)