

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

序	郝郑平 (3461)
我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究	王海林, 张国宁, 聂磊, 王宇飞, 郝郑平 (3462)
我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨	陈颖, 李丽娜, 杨常青, 郝郑平, 孙汉坤, 李瑶 (3469)
工业固定源 VOCs 治理技术分析评估	栾志强, 郝郑平, 王喜芹 (3476)
工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究	江梅, 张国宁, 魏玉霞, 邹兰, 张明慧 (3487)
台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准	栾志强, 王喜芹, 郑雅楠, 刘平 (3491)
国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究	张国宁, 郝郑平, 江梅, 王海林 (3501)
挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析	刘昌新, 王宇飞, 王海林, 郝郑平, 王铮 (3509)
民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征	李兴华, 王书肖, 郝吉明 (3515)
北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探	王琴, 邵敏, 魏强, 陈文泰, 陆思华, 赵越 (3522)
北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析	孙杰, 王跃思, 吴方堃 (3531)
上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析	崔虎雄, 吴迺名, 高松, 段玉森, 王东方, 张懿华, 伏晴艳 (3537)
长沙大气中 VOCs 研究	刘全, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (3543)
佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征	马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 程远, 杨复沫, 余永昌, 谭赞华, 王洁文 (3549)
深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析	 黄爱葵, 李楠, Alex Guenther, Jim Greenberg, Brad Baker, Michael Graessli, 白建辉 (3555)
北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3560)
北京城乡结合部空气中挥发性有机物健康风险评价	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3566)
城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征	周咪, 王伯光, 赵德骏, 张春林, 古颖纲 (3571)
城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究	何洁, 王伯光, 刘舒乐, 赵德骏, 唐小东, 邹宇 (3577)
城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究	刘舒乐, 王伯光, 何洁, 唐小东, 赵德骏, 郭薇 (3582)
植物释放挥发性有机物 (BVOC) 向二次有机气溶胶 (SOA) 转化机制研究	李莹莹, 李想, 陈建民 (3588)
NO ₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究	盖艳波, 葛茂发, 王炜罡 (3593)
3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究	王天鹤, 刘泽, 葛茂发, 王炜罡 (3599)
水中挥发性有机物的分析方法综评	许秀艳, 朱擎, 谭丽, 梁宵, 张颖, 滕思江 (3606)
新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs	李想, 陈建民 (3613)
大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究	王艳君, 郑晓玲, 何鹰, 张栋, 王保栋 (3617)
全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物	 周庆华, 仓怀文, 鞠帮玉, 李林, 杜永斋, 陈创, 侯可勇, 李京华, 王卫国, 李海洋 (3623)
膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs	 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垠, 谢园园, 李海洋 (3628)
工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究	田秀英, 蔡强, 叶朝霞, 郭威, 卢岩文, 张永明 (3635)
电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 蔡强, 陈吕军, 张永明 (3641)
工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析	吴彬, 张红燕, 陆林光 (3647)
硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体	王喜芹, 李凯, 魏冰, 栾志强 (3653)
氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能	李东艳, 刘海弟, 陈运法 (3657)
蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究	韩忠娟, 罗福坤, 李泽清 (3662)
混合气体直接吸附分离回收过程研究	王红玉, 羌宁, 胡瑕 (3667)
生物滴滤降解氯苯废气的实验研究	周卿伟, 朱润晔, 胡俊, 张丽丽, 陈建孟 (3673)
复合吸收技术净化复杂工业有机废气	陈定盛, 岑超平, 唐志雄, 方平, 陈志航 (3680)
烘房 VOCs 废气治理技术路线探析	李泽清, 罗福坤 (3685)
Co ₃ O ₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化	闫清云, 李新勇, 肇启东, 曲振平 (3689)
Si 掺杂 TiO ₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs	邹学军, 李新勇, 曲振平, 王疆疆 (3694)
基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究	贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌 (3699)
膜分离法处理加油站油气研究	朱玲, 陈家庆, 张宝生, 王建宏 (3704)
机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟	陈家庆, 张男, 王金惠, 朱玲, 尚超 (3710)
《环境科学》第 32 卷 (2011 年) 总目录	(3717)
《环境科学》征稿简则 (3679) 《环境科学》征订启事 (3684) 信息 (3554, 3616, 3622, 3672)	

Co₃O₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化

闫清云, 李新勇*, 肇启东, 曲振平

(大连理工大学环境学院, 大连 116024)

摘要:采用低温水热法制备棒状纳米结构的 Co₃O₄, 通过加入少量的表面活性剂 (聚乙烯吡咯烷酮简称 PVP), 在 95℃ 下低温反应, 并调控制备过程的老化时间、溶液的 pH 这 2 个因素合成了棒状 Co₃O₄ 纳米结构. X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 表明制得的是呈立方晶体的 Co₃O₄ 纳米棒, 氢气程序升温还原 (H₂-TPR)、N₂ 吸附脱附等表征手段表明老化时间和 pH 会影响 Co₃O₄ 纳米棒的尺寸、孔隙结构, 进而影响其比表面积大小. 采用气相甲苯作为目标物, 运用气相色谱 (GC) 对 Co₃O₄ 的催化性能进行研究. 结果表明在该实验中, 调控老化时间和 pH 制得的 Co₃O₄ 纳米棒只影响其低温降解效果, 在温度低于 260℃, 活性最好的是 pH=9, 老化时间为 12 h 的催化剂; 当温度高于 260℃ 后, 其降解曲线基本一致.

关键词:低温水热法; Co₃O₄; 纳米棒状; 甲苯; 催化氧化

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3689-05

Fabrication of Co₃O₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene

YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, QU Zhen-ping

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Co₃O₄ nanorods were fabricated by the low-temperature hydrothermal method. The Co₃O₄ nanorods were formed through adding a small amount of surfactants (Polyvinylpyrrolidone, referred to as PVP) and reacting at 95℃. Controlling the reaction time of preparation and pH of the solution can affect the properties of Co₃O₄ nanorods. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) proved the as-prepared samples were Co₃O₄ nanorods in cubic phase. Hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR) and nitrogen adsorption-desorption experiment results showed that the size and pore structure of Co₃O₄ nanorods could be affected by different reaction time and pH, and led to the difference in specific surface area. The catalytic properties of Co₃O₄ nanorods were examined by degradation of gaseous toluene. The results showed that conversion of toluene was affected under low temperature by Co₃O₄ nanorods, which were prepared by different reaction time and pH. When the temperature was below 260℃, the catalyst prepared in alkaline condition had the highest activity. However, when the temperature was higher than 260℃, the conversion of toluene was not significantly different.

Key words: low-temperature hydrothermal method; Co₃O₄; nanorod; toluene; catalytic oxidation

挥发性有机化合物 (VOCs) 为含有机碳的液体或固体物质, 如脂肪、芳香烃、酮、醇、卤化烃、醛、醚、环氧化合物、酚类化合物. 在这些有害物质中, 甲苯是在常温下难以去除的一种有害气体, 从而成为治理室内 VOCs 的一个瓶颈, 因此, 研究甲苯的去除已成为近几年来的一个研究热点. 但是目前要完全降解甲苯, 所需的温度往往都较高, 不利于实际中应用.

由于结构 (微结构)、尺寸和形貌等因素对材料特性及其应用具有重要影响, 对无机材料的形貌控制研究已引起了研究者的极大兴趣. Co₃O₄ 是近几年研究较多的一种 P 型的磁性半导体纳米材料. 由于其特殊的尖晶石结构, 因此是一种形貌非常丰富的材料, 研究者们采用不同的工艺已经合成纳米空心球^[1,2]、八面体^[3,4]、纳米棒^[5,6]、六角片^[7,8]等结构以及由这些单元组装成的花簇^[9]、阵列^[10]等多种形貌.

由于 Co₃O₄ 特殊的结构和物理化学性质而被广泛应用于磁学^[11]、光电学^[12,13]、化学传感器^[14]、均相催化^[1]等方面. 其中, 关于用 Co₃O₄ 单金属氧化物通过调控颗粒尺寸及形貌来提高催化氧化甲苯的文献鲜有报道. 前人一般是把钴的氧化物作为活性组分负载在分子筛等一些比表面积大的载体上^[15,16], 或是将钴的氧化物与其他金属氧化复合形成双金属或多金属复合体^[17]. 贵金属具有对 VOCs 较好的催化活性^[18,19], 但由于其成本较高, 高温易烧结, 而不利广泛使用. 而对于单金属氧化物来说, Co₃O₄ 对甲苯的催化性能高于同类其它金属氧

收稿日期: 2011-03-24; 修订日期: 2011-06-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA061402, 2009AA062604); 国家自然科学基金项目 (21061160495, 20877013, 20837001)

作者简介: 闫清云 (1986 ~), 女, 硕士, 主要研究方向纳米催化材料制备及催化降解有机污染物, E-mail: yanqingyun1986@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xyli@dlut.edu.cn

化物^[20]. 本研究通过控制 Co_3O_4 的微观结构、尺寸, 选取最佳制备条件来降低甲苯完全转化温度, 提高甲苯的催化活性.

常用的制备 Co_3O_4 材料的方法主要有水热法、沉淀法和溶胶凝胶法. 而水热法多数情况下具有形貌可控, 更容易使材料达到纳米级别的特点, 且所得粉末一般结晶好、团聚少、纯度高、粒度分布窄.

因此, 本研究分析了简单水热法制备的 Co_3O_4 纳米棒, 通过调节制备条件考察其对催化剂表面性质、晶面结构的影响, 进而考察了其对甲苯催化氧化性能的影响. 通过该研究, 旨在提供一种可以替代贵金属的优良催化剂.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A. R.]; 尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, A. R.]; 聚乙烯吡咯烷酮 [PVP; $M_r = 30\,000$, A. R.]; 无水乙醇 [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, A. R.]; 氨水 [$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wt (%) 为 25% ~ 28%, A. R.]; 去离子水; 甲苯 [$\text{C}_7\text{H}_8\text{OH}$, A. R.].

1.1.2 实验仪器

台式高速离心机 (TG16-WS), 湘仪离心机仪器有限公司; 真空干燥 (DZF-6050), 上海浦东荣丰科学仪器有限公司; 定时恒温磁力搅拌器 (JB-3 型), 上海雷磁新径仪器有限公司; 电子分析天平 (ESJ120-4 型), 沈阳龙腾电子有限公司; 反应釜, 120 mL, 大连通达反应釜厂; 马弗炉 (KSJ 系列) 温度控制器, 中国上海电机集团公司; GC-7890 A 型气相色谱仪, 安捷伦公司.

1.2 样品的制备

采用低温水热法制备 Co_3O_4 纳米棒, 5.82 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.2 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP; $M_r = 30\,000$), 加入到 200 mL 去离子水中并搅拌 30 min 形成均相溶液 (在搅拌过程中通过氨水调节 pH), 将该溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 并在 95℃ 中老化不同时间, 待反应釜冷却到室温后, 将所得产物离心、水洗、醇洗几次后, 放入真空干燥箱中干燥, 最后将干燥后的产物在马弗炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升到 400℃ 并在此温度下保持 5 h, 获得 Co_3O_4 黑色粉末.

1.3 样品的表征

样品的物相分析采用 Rigaku D/max X 射线衍射仪表征 ($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda = 0.154\,18\text{ nm}$, 扫描范围为

$10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $10\text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$); 少量样品溶于无水乙醇中, 经超声后, 滴少量于铜网上, 干燥后进行 TEM 检测; 程序升温还原 (H_2 -TPR) 在康塔 Chem-BET Pulsar TPR (p/n 02139-1) 型吸附仪上进行. 以 He 为载气, $\text{H}_2 + \text{He}$ 的混合气作还原气体, 热导池检测器 (TCD) 检测耗氢量. 样品装填量为 0.02 g (20 ~ 40 目), 在 300℃ 下用 He 气流吹扫 30 min, 降至室温, 切换到还原气 H_2 , 待 TCD 信号稳定后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升 700℃, 记录程序升温过程中的 TCD 信号. N_2 吸附实验使用自动吸附分析仪 (康塔 NOVA) 进行表面与孔径分析. 样品的表面积通过 BET 方法计算, 孔径分布则通过 BJH 法获得.

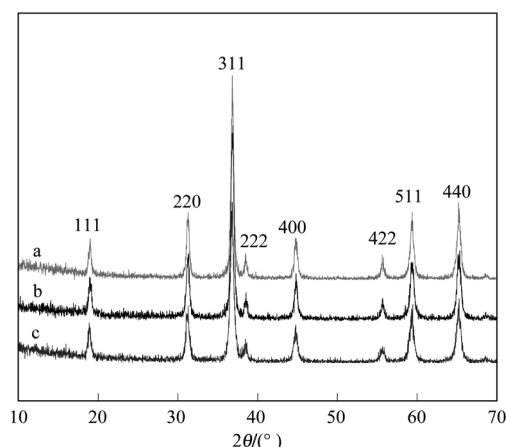
1.4 催化性能评价

对甲苯催化活性评价在标准大气压连续流动的固定床石英微反应装置上进行, 采用安捷伦 7890 A 型气相色谱仪分析, 催化剂经压片、破碎、筛分, 取粒径 60 ~ 80 目左右用于活性评价, 用量为 0.2 g, 装入反应器中, 空速为 $37\,500\text{ h}^{-1}$, 用 Ar 作为载气, 以 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率通过装有纯甲苯溶液的冰水冷却等温浴中, 使用带有火焰离子化检测器 (FID) 和 TCD 检测器的气相色谱仪 (GC) 在线测定甲苯浓度随温度的变化, 甲苯初始为 $1\,000 \times 10^{-6}$, 从 125℃ 开始检测, 每个温度点停留时间为 40 min, 每 2 min 取一个样, 检测到 300℃.

2 结果与讨论

2.1 Co_3O_4 的表征分析

图 1 是在不同的反应温度和 pH 下得到的 Co_3O_4 纳米棒的 XRD 图, 从中可以看出, 当 2θ 为 19.1° 、 31.5° 、 36.8° 、 38° 、 45° 、 56° 、 59.2° 以及 65.1° 的衍射峰位置所对应的分别为 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 以及 (440) 面, 通过标准 JCPDS43-1003 卡对照, 图 1 中衍射峰位置均与立方尖晶石相 Co_3O_4 衍射数据 (a 曲线为 $0.808\,4\text{ nm}$) 一致, 并无其它杂质的衍射峰出现, 说明不同制备条件下获得的均为纯净 Co_3O_4 ^[21]. 从图 1 中可以看出制得的 Co_3O_4 纳米棒结晶度较高, 当 pH = 5, 老化时间为 12 h 和 pH = 9, 老化时间为 12 h 即 b 和 c 两曲线时, 峰的宽度相对于 pH = 5, 老化时间为 20 h (a 曲线) 较宽, 说明催化剂的分散性比 pH = 5, 老化时间为 20 h 制得的样品要好, 而 a 曲线峰强度明显比另外 2 个峰增强, 说明此时 Co_3O_4 的结晶度增大^[22].



a 为 pH = 5, 老化时间为 20 h; b 为 pH = 5, 老化时间为 12 h;
c 为 pH = 9, 老化时间为 12 h, 下同

图 1 不同制备条件下得到的 Co_3O_4 的 XRD 图

Fig. 1 XRD of Co_3O_4 under different preparation conditions

图 2 是在不同的反应温度和 pH 下得到的 Co_3O_4 纳米棒的 TEM 图,从中可以看出制备的纳米 Co_3O_4 具有明显的棒状形貌,平均直径为 100 nm,平均长度约 1.2 μm ,并且该纳米棒是由形状尺寸不均匀的纳米颗粒组装而成,这有利于增大催化剂的比表面积,这一点可以由表 1 的数据证明.另外,从图 2(c)可以看出,组成该 Co_3O_4 纳米棒的纳米颗粒的粒径较前 2 个小很多.说明碱性条件有利于减小纳米颗粒尺寸.

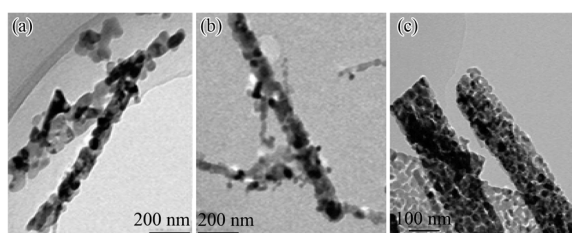


图 2 不同制备条件下得到的 Co_3O_4 的 TEM 图

Fig. 2 TEM of Co_3O_4 under different preparation conditions

图 3 是不同反应温度和 pH 下的制得的 Co_3O_4 纳米棒 H_2 -TPR 图,从中可以看出在 350 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 处的峰为 Co^{3+} 被 H_2 还原至 Co^{2+} 获得的,400 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 的峰为 Co^{2+} 被 H_2 还原至 Co 单质获得的峰^[23],且可以看出 a、b、c 这 3 种情况下这 2 个峰出现的峰位置只有细微的差别,第 1 个峰出现的温度 $a > b > c$,第 2 个峰出现的温度 $b > c > a$,由此说明老化时间和 pH 改变对制得的 Co_3O_4 纳米棒的可还原性影响比较小.

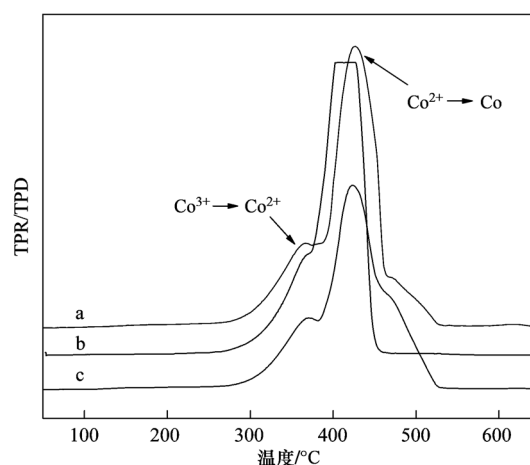


图 3 不同制备条件下得到的 Co_3O_4 的 H_2 -TPR 图

Fig. 3 H_2 -TPR of Co_3O_4 under different preparation conditions

表 1 不同制备条件下得到的 Co_3O_4 表面特性¹⁾

Table 1 Surface properties of Co_3O_4 under different preparation conditions

催化剂	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
a	27.060	0.1634	18.234
b	36.601	0.1982	12.370
c	39.239	0.3058	5.612

1) a 为 pH = 5, 老化时间为 20 h, b 为 pH = 5, 老化时间为 12 h, c 为 pH = 9, 老化时间为 12 h; 孔容和平均孔径用 BJH 法计算得到

2.2 催化性能评价:不同制备条件对甲苯转化率的影响

样品选用 60 ~ 80 目的 Co_3O_4 作为催化剂,探讨了老化时间为 12 h、pH = 5, 老化时间为 20 h、pH = 5, 老化时间为 12 h、pH = 9 时制得的催化剂的催化活性,将这些催化剂在同样条件下进行动态测试,反应器在管式炉中加热,分别在 125 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 之间,一共设置 9 个温度点分别是 125、175、215、230、245、260、275、280、300 $^{\circ}\text{C}$,每个温度点停留 40 min,每 2 min 自动取样一次,一个温度点取 10 次样,取其平均值,绘制如图 4 所示曲线.催化剂的活性与老化时间、pH 值密切相关,在 125 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 之间, pH = 9, 老化时间为 12 h (c 曲线) 制得的催化剂活性最高,而老化时间为 20 h, pH = 5 (a 曲线) 的催化剂活性最低,随着老化时间减小到 12 h,其催化剂的活性有了明显的提高,从 XRD 表征中可以看出由于老化时间的增大其催化剂的结晶度增大,从而导致比表面积减少,导致其表面活性位数量下降^[24,25],这也与 TEM 一致,因此甲苯的降解率有所下降.当温度在 230 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 时, a 曲线逐渐超过 b

曲线,从 260℃ 开始,三者的降解曲线趋于一致,直到完全降解。因此本实验最终确定当溶液处于碱性条件反应条件为 12 h 制得的催化剂具有更高的催化活性。

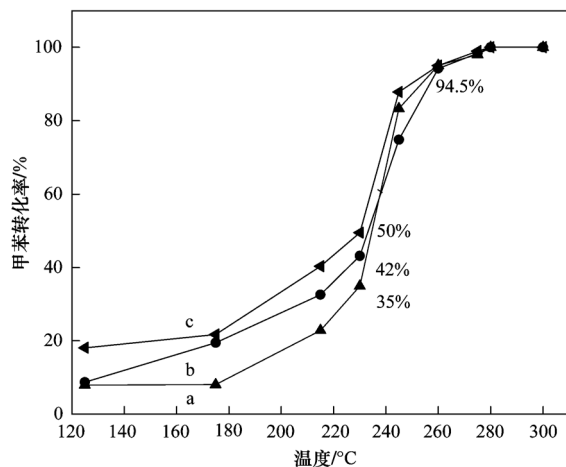


图 4 不同制备条件下得到的 Co_3O_4 催化剂对甲苯的去除率

Fig. 4 Toluene conversion using Co_3O_4 under different preparation conditions as catalysts

3 结论

(1) 本研究利用低温水热法制备了 Co_3O_4 一维纳米棒结构,加入 PVP 作为表面活性剂来提高形貌的稳定性,制备过程简单,成本低,通过改变老化和调节溶液的 pH 这 2 个条件入手,考察这 2 个条件对最后制得的 Co_3O_4 形貌和性能的影响。

(2) 从一系列的表征可以看出,改变老化时间,调节溶液 pH 值对制得的 Co_3O_4 的形貌、表面特性等物理性质都产生一定影响。从 XRD 和 TEM 来看,改变老化时间,影响催化剂颗粒的结晶度;调节溶液的 pH,对其晶化程度影响较小,对颗粒尺寸影响较大,BET 也可以证明这一点;从 H_2 -TPR 看,这 2 个条件的改变对 H_2 氧化影响较小。

(3) 研究这 3 种条件下制备的催化剂对甲苯催化氧化性能的影响,最后分析出这 3 种条件对完全降解甲苯的温度基本没有影响,但在低于 260℃ 时,对甲苯的降解率有较大的影响,在 125 ~ 230℃ 之间,三者的对甲苯降解率顺序为: pH = 9,老化时间为 12 h > pH = 5,老化时间为 12 h > pH = 5,老化时间为 20 h。

(4) 从 Co_3O_4 的形貌和颗粒尺寸调控这一角度,对 Co_3O_4 催化进行改性研究,对于改善 Co_3O_4 的催化降解挥发性有机污染物的性能有很重要的意

义,为提高催化性能,降低催化温度提供一条新途径。

参考文献:

- [1] Teng F, Yao W Q, Zheng Y F, *et al.* Facile synthesis of hollow Co_3O_4 microspheres and its use as a rapid responsive CL sensor of combustible gases [J]. *Talanta*, 2008, **76**(5): 1058-1064.
- [2] 易观贵,肖勇,贺文启,等. Co_3O_4 空心球的简易合成及电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2011, **27**(1): 162-166.
- [3] Geng B Y, Zhan F M, Fang C H, *et al.* A facile coordination compound precursor route to controlled synthesis of Co_3O_4 nanostructures and their room-temperature gas sensing properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**(41): 4977-4984.
- [4] Wang X, Yu L J, Wu X L, *et al.* Synthesis of single-crystalline Co_3O_4 octahedral cages with tunable surface aperture and their lithium storage properties [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(35): 15553-15558.
- [5] Guo Z G, Liu W M. Superhydrophobic spiral Co_3O_4 nanorod arrays [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(19): 193108-1-193108-3.
- [6] 黄庆利,陈虎,张永才. 孔状 Co_3O_4 纳米片和纳米棒的选择性合成和表征[J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(8): 1394-1398.
- [7] 俞颖,姬广斌,赵宇,等. 特殊形貌 Co_3O_4 纳米片的制备及其电化学性能[J]. *化工新型材料*, 2008, **36**(7): 45-47.
- [8] 刘先红,李德炳,范文青,等. 纳米 Co_3O_4 的制备及其在富氢气氛下 CO 选择氧化反应中的催化性能[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2009, **48**(6): 773-779.
- [9] 叶向果,张校刚,米红宇,等. 不同形貌 Co_3O_4 的水热-微乳液法制备及其电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2008, **24**(6): 1105-1110.
- [10] Li L, Li Y, Gao S Y, *et al.* Ordered Co_3O_4 hierarchical nanorod arrays: tunable superhydrophilicity without UV irradiation and transition to superhydrophobicity [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(44): 8366-8371.
- [11] 闫绍宏,杨俊,张艳红,等. 均相沉淀法制备 Co_3O_4 纳米颗粒及磁性研究[J]. *纳米科技*, 2008, **5**(2): 50-53.
- [12] 刘永正,徐自力,杨秋景,等. 复合氧化物 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 对甲苯的光催化作用[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2006, **44**(2): 279-283.
- [13] 张防,郝亮,傅清宾,等. Co_3O_4 纳米片的制备及其电化学电容性能[J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(5): 827-831.
- [14] Cao A M, Hu J S, Liang H P, *et al.* Hierarchically structured cobalt oxide (Co_3O_4): the morphology control and its potential in sensors [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(32): 15858-15863.
- [15] 段明华,牟真,李进军,等. Co_3O_4 /介孔分子筛催化剂对苯催化完全氧化的研究[J]. *环境工程学报*, 2008, **2**(8): 1087-1091.
- [16] Zhang L F, Zheng M H, Zhang B, *et al.* Decomposition of hexachlorobenzene over Al_2O_3 supported metal oxide catalysts [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(12): 1523-

- 1526.
- [17] Deng J G, Zhang L, Dai H X, *et al.* In situ hydrothermally synthesized mesoporous LaCoO₃/SBA-15 catalysts: High activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **352**(1-2): 43-49.
- [18] 缪少军,邓友全. 负载型 Au(Pt)/Co₃O₄ 催化剂上 H₂ 与 CO 的共氧化行为[J]. *催化学报*, 2001, **22**(5): 461-464.
- [19] Kim K J, Ahn H G. Complete oxidation of toluene over bimetallic Pt-Au catalysts supported on ZnO/Al₂O₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **91**(1-2): 308-318.
- [20] Stoyanova M, Konova P, Nikolov P, *et al.* Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs [J]. *Chemical Engineering*, 2006, **122**(12): 41-46.
- [21] Gu Y X, Jian F F, Wang X. Synthesis and characterization of nanostructured Co₃O₄ fibers used as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **517**(2): 652-655.
- [22] 曾雯雯,黄可龙,杨幼平,等. 溶剂热法合成不同形貌的 Co₃O₄ 及其电容特性[J]. *物理化学学报*, 2008, **24**(2): 263-268.
- [23] Xie X W, Shen W J. Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance [J]. *Nanoscale*, 2009, (1): 50-60.
- [24] 周萍,李莉,张文治,等. 多金属氧酸盐杂化催化剂光催化降解有机杀虫剂六氯苯[J]. *催化学报*, 2004, **25**(9): 753-756.
- [25] Rotter H, Landau M V, Carrera M, *et al.* High surface areachromia aero gel efficient catalyst and catalyst support for ethylacetate combustion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**(2): 111-126.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAO Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊