

# 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,吴方莛(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,吴方莛,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)

北京城乡结合地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<sub>3</sub> 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,滕恩江(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub> 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)

# Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 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

(大连理工大学环境学院, 大连 116024)

**摘要:**以 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HF 为电解液, 采用阳极氧化法一步制备了 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂, 通过 SEM、XRD、DRS 和 EDX 等表征手段对制备的催化剂进行了表征, 并以甲苯为降解目标物, 考察了 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂的活性以及各种反应参数对活性的影响。结果表明, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列以锐钛矿和金红石 2 种晶形存在, Si 高分散于 TiO<sub>2</sub> 纳米管的管壁上。Si 的掺杂提高了 TiO<sub>2</sub> 对紫外光的吸收, 其禁带宽度与 TiO<sub>2</sub> 相比发生了蓝移。Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列具有较大比表面积。当以电解液中 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浓度为 0.03 mol·L<sup>-1</sup>, 在 400℃ 焙烧 1 h 制备的 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列为光催化剂时, 甲苯的降解率最高, 降解率达到 60%, 与纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列相比, 催化活性提高了 1 倍。

**关键词:** 掺硅; 二氧化钛纳米管; 阳极氧化; 光催化氧化; 甲苯

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3694-05

## Preparation, Characterization of Si Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs

ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, WANG Jiang-jiang

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

**Abstract:** The Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photocatalysts was synthesized by anodic oxidation method, which used Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HF as an electrolyte, and was characterized by means of SEM, XRD, DRS and EDX. TiO<sub>2</sub> nanotubes composed of anatase phase and rutile phase, and Si was highly dispersed on the wall of TiO<sub>2</sub> nanotubes. The photocatalytic activity of the Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes was investigated for photocatalytic degradation of gaseous toluene. It was found that the photocatalytic activity of Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes, which prepared by 0.03 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HF and calcined at 400℃ for 1 h, was the highest. The conversion of toluene was 60% over the prepared Si doped TiO<sub>2</sub> nanotubes under UV light, which was one times higher than that of pure TiO<sub>2</sub> nanotubes.

**Key words:** Si-doped; TiO<sub>2</sub> nanotubes; anodic oxidation; photocatalytic oxidation; toluene

纳米 TiO<sub>2</sub> 由于其晶型结构、光电效应和化学性质等方面的性能, 在空气净化领域中有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。但纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂目前仍存在如下问题: ① TiO<sub>2</sub> 光催化剂的电荷分离效率低, 使得催化剂的降解效率下降; ② TiO<sub>2</sub> 光催化剂只能利用紫外光, 降低了太阳光的使用效率<sup>[2]</sup>。为了提高 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的电荷分离效率, 国内外学者对 TiO<sub>2</sub> 进行了改性, 目前主要方法有: ① 掺杂某些离子, 如 Ag<sup>[3~5]</sup>、Au<sup>[4]</sup>、Cu<sup>[6]</sup> 等; ② 对 TiO<sub>2</sub> 光催化剂敏化<sup>[7]</sup>; ③ 与某些半导体形成复合半导体<sup>[8~10]</sup>。在这些方法中, 离子掺杂由于具有改性方法简单、改性效果好、更有利于提高光催化反应速率等优点, 备受人们重视, 近年来一直是二氧化钛改性研究的重点。在众多的掺杂离子中, TiO<sub>2</sub> 中掺入硅元素, 可以使纳米材料产生新的结构和物理化学性质, 如高的比表面积和晶粒尺寸的量子化<sup>[11, 12]</sup>。

本研究以 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HF 为电解液, 采用阳极氧化

法一步制备了 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂, 经过改性的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂可以降低电子和空穴的复合率。通过 SEM、XRD、DRS 和 EDX 等表征手段对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列催化剂进行了表征。利用微反应系统光催化氧化装置, 以 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列为光催化剂, 研究了挥发性有机气体甲苯的光催化降解规律, 探讨了掺硅量、初始浓度、紫外光光强等因素对光催化反应的影响。

### 1 材料与方法

#### 1.1 催化剂的制备

Ti 片大小约为 4 cm × 2 cm, 厚为 1 mm, HF、

收稿日期: 2011-03-24; 修订日期: 2011-07-13

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)

作者简介: 邹学军(1980~), 男, 博士, 主要研究方向纳米光催化材料制备及光催化降解有机污染物, E-mail: zou00002008@hotmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: xyli@dlut.edu.cn

HNO<sub>3</sub>、无水乙醇、Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (天津市博迪化工有限公司)均为分析纯。

Ti 片经过不同目数的砂纸打磨后,用 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O 为 1:4:5 的混合酸溶液浸泡钛片 40 s;分别用无水乙醇、去离子水超声 20 min,氮气干燥。采用两电极系统,Ti 片为阳极,Pt 片为阴极,以不同浓度的 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HF 为电解液,电解 30 min。将电解后的钛片置于马弗炉中,以 2℃/min 程序升温至 400℃,然后在 400℃ 下煅烧 1 h<sup>[13]</sup>。

## 1.2 催化剂的表征

用扫描电镜(JSM-5600 LV)观察 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面的形貌;利用 X 射线衍射仪(XRD, Shimadzu, XRD 6000, Cu 靶,扫描范围 10°~80°,扫描速率 2°·min<sup>-1</sup>,λ = 1.5406(Å))测定 TiO<sub>2</sub> 纳米管薄催化剂的晶体结构;利用紫外-可见漫反射(DRS, Jasco V-550)测定 TiO<sub>2</sub> 纳米管薄催化剂的吸收边带。

## 1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价采用微反应系统光催化氧化装置,如图 1 所示。甲苯通过氮气带体积约 120 mL 的反应装置中,以空气作为反应气,通过鼓泡带气装置将甲苯带入反应器,分别监测反应器的进气口和出气口的甲苯浓度,当进气口浓度和出气口浓度一致后,关闭进气阀和出气阀,暗态下放置 1 h,开启紫外灯。光源为 8 W 紫外灯(365 nm),反应结束后,以氮气作为吹扫气,甲苯通过 Agilent 7890 气相色谱监测,色谱柱为 HP-5 毛细管柱,检测器为氢火焰检测器,甲苯浓度采用外标法确定。

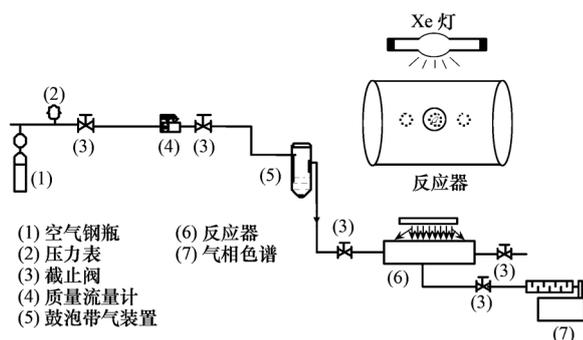


图 1 反应系统气路示意

Fig. 1 Schematic diagrams of experimental set-up and photo-reactor

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

表 1 列出了以 0.03 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/20% HF

为电解液,经过 400℃ 煅烧 1 h 后的 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的元素含量。通过 EDX 表征,可以看出 TiO<sub>2</sub> 纳米管材料中 Si 的含量为 0.09%。

表 1 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 EDX 元素含量列表

Table 1 Percentage of element concentration in Si doped TiO<sub>2</sub> nanotubes by EDX

项目	元素/%	原子/%
O	77.16	90.97
Si	0.13	0.09
Ti	22.17	8.94
总和	100.00	100.00

图 2 为 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 SEM,是以 0.03 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/20% HF 为电解液,经过 400℃ 煅烧 1 h 后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂的扫描电镜图。通过 SEM 表征,可以看出结构上有白色斑点附着在管壁上,说明 Si 主要掺杂附着在 TiO<sub>2</sub> 纳米管的管壁上。经过测量,掺杂硅的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的外径为 145 nm,内径为 73 nm,管壁厚度为 36 nm。由于 Si 的掺杂,使 Si 原子进入 TiO<sub>2</sub> 的晶格中,减小了 TiO<sub>2</sub> 的晶体尺寸,增大了比表面积,这可能有利于提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[12, 14]</sup>。

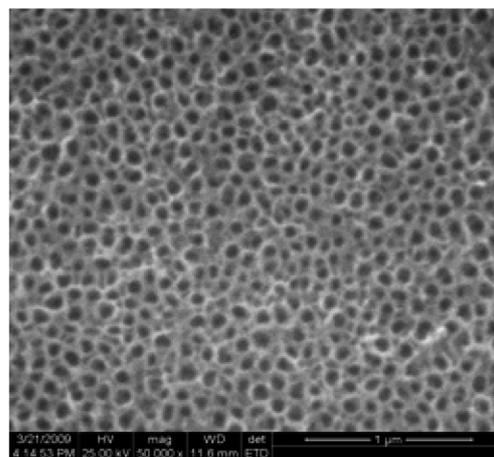
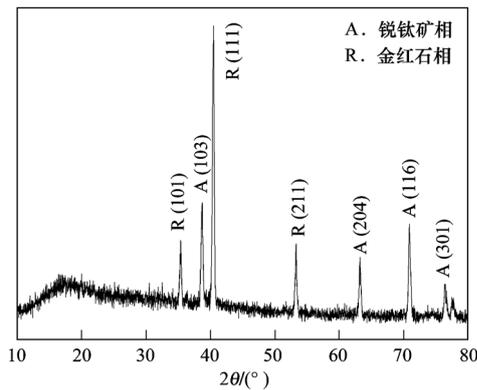


图 2 硅掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes

图 3 为以 0.03 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/20% HF 为电解液,经过 400℃ 煅烧 1 h 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 图,从中可以看出,掺 Si 后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管经过 400℃ 焙烧后,主要为锐钛矿相和金红石相,未观察到掺杂 Si 的衍射峰,这是由于掺杂量较低,掺杂 Si 高度分散于 TiO<sub>2</sub> 基体中。

图 4 为掺 Si 量为 0.09% 和未掺 Si 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 DRS 图,如图所示 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的吸收边带对应的波长在 325~420 nm 之间,说明 Si 掺杂

图3 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管 XRD 图Fig. 3 XRD pattern of Si doped TiO<sub>2</sub> nanotubes

TiO<sub>2</sub> 纳米管对 325 ~ 420 nm 的紫外光有较强的吸收,内图为 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管对应的禁带宽度,从中可以看出, Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的禁带宽度约为 3.41 eV,相对于未掺杂 Si 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管发生了蓝移。

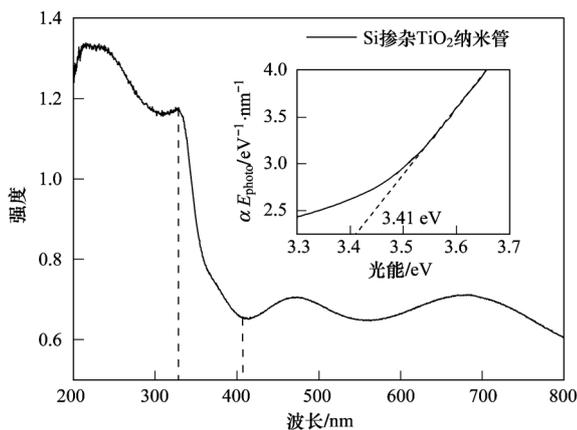
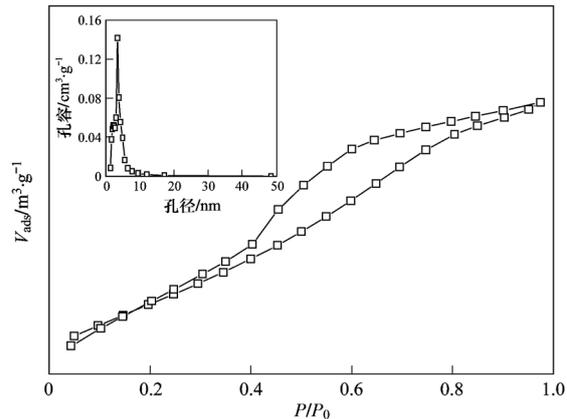
图4 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 DRSFig. 4 DRS image of Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes

图5为掺Si量为0.09%的TiO<sub>2</sub>纳米管N<sub>2</sub>物理吸附-脱附图,其吸附等温线为Ⅲ型,对应的比表面积为185 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,具有较大的比表面积.纳米管孔径主要分布在1~10 nm(见图5中小图),孔径分布均一.比表面积的增大,孔径分布的均一将有利于提高TiO<sub>2</sub>的吸附性能,可以使更多的甲苯吸附于TiO<sub>2</sub>的表面,增加TiO<sub>2</sub>降解甲苯的能力。

## 2.2 催化剂的活性评价

在总流量为50 mL·min<sup>-1</sup>,9 μW·cm<sup>-2</sup>的光强度下,以掺硅量为0.09%,煅烧温度为400℃的TiO<sub>2</sub>纳米管作为光催化剂,研究初始浓度分别为1 008 × 10<sup>-6</sup>、2 203 × 10<sup>-6</sup>和4 269 × 10<sup>-6</sup>时对甲苯光催化氧

图5 Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes

化降解的影响.由图6可知,当甲苯浓度在1 008 × 10<sup>-6</sup> ~ 4 269 × 10<sup>-6</sup>变化时,随着初始浓度的增大,降解率在逐渐减小,平均降解率分别为60.09%、49.34%和19.2%.这说明,较低浓度下有利于甲苯的光催化氧化进行;浓度较大,以TiO<sub>2</sub>纳米管阵列为光催化剂,虽然其降解甲苯的降解率变小,但其降解甲苯的量增加.因此,当初始浓度为1 000 × 10<sup>-6</sup>左右时,平均光催化降解率为60%,具有较好的光催化降解效果.本研究在以后的反应中,均采用2 200 × 10<sup>-6</sup>作为甲苯的初始浓度。

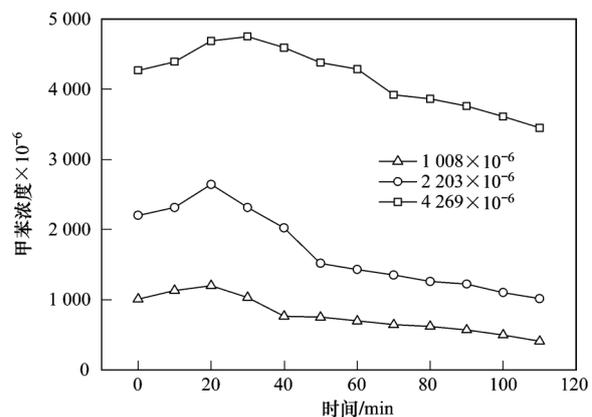


图6 甲苯的初始浓度对降解率的影响

Fig. 6 Effects of initial concentration of toluene on photocatalytic activity

在总流量为50 mL·min<sup>-1</sup>,9 μW·cm<sup>-2</sup>的光强度下,研究了Si掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列和未掺杂Si的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光催化降解甲苯的活性对比.由图7可知,在反应前30 min,甲苯的降解率出现负值,这主要是由于开启紫外灯后,使反应器内的

温度升高,破坏了原来的吸附平衡,使原来吸附在催化剂表面的甲苯更多的进入到气相中,因此导致气相中甲苯的浓度升高.在降解 2 h 后,空白实验中,甲苯基本没有降解,而无 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂降解甲苯的效率为 20.98%,而 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂降解甲苯的效率为 49.89%.相比之下,Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂的降解效率较无 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂的降解效率提高了一倍多.这主要是由于 Si 的掺杂,减小了纳米管的管径,增大了比表面,这也与 SEM 的表征结果一致.

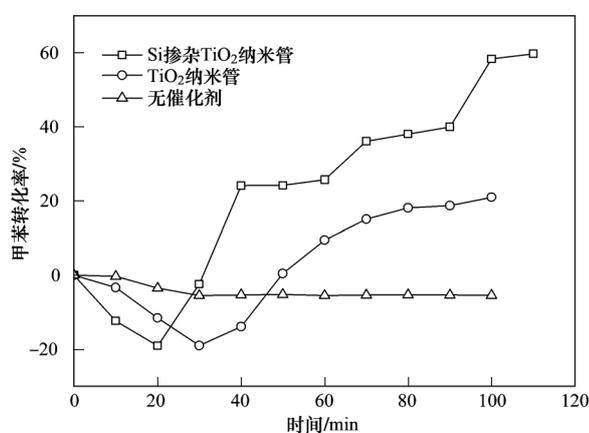


图7 有硅和无硅掺杂的 TiO<sub>2</sub> 催化剂催化下甲苯的降解率随时间的变化曲线

Fig. 7 Conversion of toluene with Si doped TiO<sub>2</sub> nanotubes and TiO<sub>2</sub> nanotubes

为了确定 Si 掺杂量对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂活性的影响,本研究分别用 0.02 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/20% HF、0.03 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/20% HF、0.04 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/20% HF 为电解液,制备 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂,图 8 为不同 Si 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂降解甲苯的效率图,从中可知,Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂的降解率分别为 40.58%、47.67%、31.26%,由此,当电解液中的 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浓度为 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 时,甲苯的降解率最高,随着 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浓度的增大,甲苯的降解率反而降低,这主要是 Si 的掺杂减小了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的管径,当浓度过大时,Si 堵塞 TiO<sub>2</sub> 纳米管,反而降低了甲苯的降解率.

光源在光催化反应中起着重要的作用,因此,考察了不同光强的紫外光对甲苯的降解率.在流量 50 mL·min<sup>-1</sup>,以掺硅量为 0.09%,在 400℃ 煅烧后的

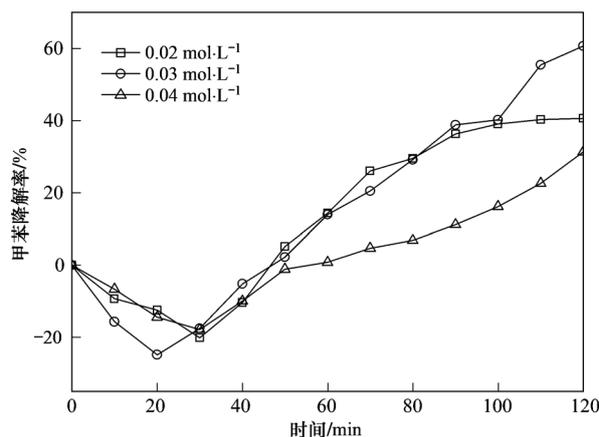


图8 掺硅量对甲苯降解率的影响

Fig. 8 Conversion of toluene by different Si-doped concentration

TiO<sub>2</sub> 纳米管作为光催化剂,分别在 16、9 和 4 μW·cm<sup>-2</sup> 的光强下降解甲苯,其它实验条件均相同.从图 9 可以看出,在 16、9 和 4 μW·cm<sup>-2</sup> 的光强下的降解率分别为 64.64%、58.48% 和 23.71%,由此可知,当紫外光的光强越强时,甲苯的降解效率越高.

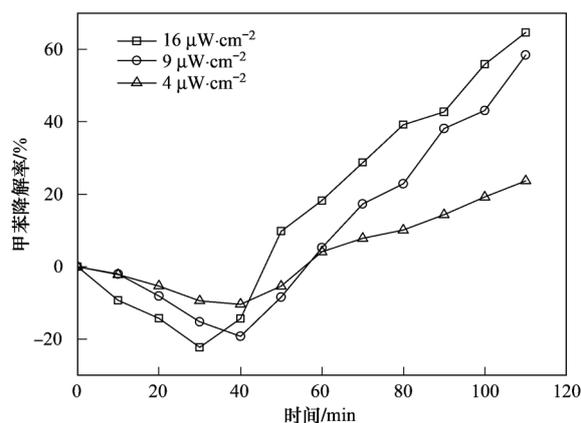


图9 光强对甲苯降解率的影响

Fig. 9 Conversion of toluene by different UV intensity

### 3 结论

采用阳极氧化法一步制备了 Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂,掺杂后的 TiO<sub>2</sub> 主要为锐钛矿相和金红石相,催化剂的微观结构为管状结构,且分布比较均匀,Si 主要掺杂在管壁上. Si 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化剂对 325 ~ 420 nm 的紫外光有较强的吸收,Si 的掺杂,使 Si 原子进入 TiO<sub>2</sub> 的晶格中,减小了 TiO<sub>2</sub> 的晶体尺寸,增大了比表面积,从而提高了 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性,反应 2 h,甲苯的降解率可以达到 60% 左右.然而过多的 Si 掺杂堵塞了管径,降低了 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能.

## 参考文献:

- [ 1 ] Wang S B, Ang H M, Tade M O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation; state of the art [J]. *Environment International*, 2007, **33** (5): 694-705.
- [ 2 ] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials; synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2006, **18** (21): 2807-2824.
- [ 3 ] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, *et al.* A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130** (5): 1676-1680.
- [ 4 ] Paramasivam I, Macak J M, Schmuki P. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10** (1): 71-75.
- [ 5 ] He B L, Dong B, Li H L. Preparation and electrochemical properties of Ag-modified TiO<sub>2</sub> nanotube anode material for lithium-ion battery [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9** (3): 425-430.
- [ 6 ] Araña J, Alonso A P, Rodríguez J M D, *et al.* Comparative study of MTBE photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **78** (3-4): 355-363.
- [ 7 ] Chen S G, Paulose M, Ruan C M, *et al.* Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO<sub>2</sub> nanotube-array photoelectrodes; preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **177** (2-3): 177-184.
- [ 8 ] Zhang H M, Quan X, Chen S, *et al.* Fabrication and characterization of silica/titania nanotubes composite membrane with photocatalytic capability [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40** (19): 6104-6109.
- [ 9 ] Wang N, Li X Y, Wang Y X, *et al.* Synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanotube composite film by a two-step route [J]. *Materials Letters*, 2008, **62** (21-22): 3691-3693.
- [ 10 ] Kwon Y T, Song K Y, Lee W I, *et al.* Photocatalytic behavior of WO<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> in an oxidation reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **191** (1): 192-199.
- [ 11 ] Fu X, Clark L A, Yang Q, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30** (2): 647-653.
- [ 12 ] Jung K Y, Park S B. Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **25** (4): 249-256.
- [ 13 ] Zhang Y J, Li X F, Chen D, *et al.* Si doping effects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes film prepared by an anodization process [J]. *Scripta Materialia*, 2009, **60** (7): 543-546.
- [ 14 ] Iwamoto S, Iwamoto S, Inoue M, *et al.* XANES and XPS study of silica-modified titanias prepared by the glycothermal method [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17** (3): 650-655.

## 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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> Radicals with Three Cyclic Ethers .....	GAI 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 <sub>4</sub> .....	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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 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 <sub>2</sub> 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:hjcx@rcees. ac. cn http://www. hjcx. 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:hjcx@ rcees. ac. cn http://www. hjcx. 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

国内外公开发行