

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021012803

田睿, 陆继长, 赵雨桐, 等. 可控合成金属纳米粒子及其在大气污染防治领域的应用进展[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2450-2461.

TIAN Rui, LU Jichang, ZHAO Yutong, et al. Controllable synthesis of metal nanoparticles and their application in air pollution control [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2450-2461.

## 可控合成金属纳米粒子及其在大气污染防治领域的应用进展\*

田睿<sup>1,2,3</sup> 陆继长<sup>1,2,3</sup>\*\* 赵雨桐<sup>1,2,3</sup> 曹小华<sup>1,2,3</sup> 张文君<sup>1,2,3</sup> 罗永明<sup>1,2,3</sup>

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 昆明理工大学挥发性有机物污染防治与资源化省创新团队, 昆明, 650500; 3. 云南省高校恶臭挥发性有机物控制重点实验室, 昆明, 650500)

**摘要** 近年来, 由于更严格的环境标准和工业需求, 催化技术得到突飞猛进的发展. 金属纳米粒子由于其独特的性质, 如高表面能、等离子体激发、量子限制效应等, 成为环境、电子、材料等科学领域的关键元件. 随着金属纳米颗粒尺寸的减小和分散性的提高, 活性中心的结构缺陷逐渐凸显, 同时产生的尺寸效应极大的改善了催化反应活性和选择性. 因此, 为了充分利用纳米催化剂的优势, 本文结合调控金属粒径大小的研究现状, 依据不同的合成原理, 重点介绍了反胶束法、物理气相沉积法、化学气相沉积法、喷雾热解法和光刻法的原理和特点及其他调控方法, 总结了纳米颗粒尺寸大小在大气污染防治领域的典型应用, 并展望了金属纳米粒子的发展趋势和应用前景, 为高性能催化剂的设计和制备提供参考.  
**关键词** 金属, 纳米催化剂, 合成方法, 颗粒尺寸, 应用.

## Controllable synthesis of metal nanoparticles and their application in air pollution control

TIAN Rui<sup>1,2,3</sup> LU Jichang<sup>1,2,3</sup>\*\* ZHAO Yutong<sup>1,2,3</sup> CAO Xiaohua<sup>1,2,3</sup>  
ZHANG Wenjun<sup>1,2,3</sup> LUO Yongming<sup>1,2,3</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China; 2. The Innovation Team for Volatile Organic Compounds Pollutants Control and Resource Utilization of Yunnan Province, Kunming, 650500, China; 3. The Higher Educational Key Laboratory for Odorous Volatile Organic Compounds Pollutants Control of Yunnan Province, Kunming, 650500, China)

**Abstract** In recent years, due to more stringent environmental standards and industrial needs, catalytic technology has been developed rapidly. Due to their unique properties, such as high surface energy, plasma excitation, quantum confinement effect, metal nanoparticles have become the key components in the field of environment, electronics, materials and other scientific fields. With the decrease of metal nanoparticles size and the increase of dispersion, the structural defects of the active center are gradually highlighted, and the size effect greatly improves the catalytic activity and selectivity. Therefore, in order to make full use of the advantages of nanocatalysts, the principle and characteristics of reverse micelle method, physical vapor deposition method, chemical vapor deposition method, spray pyrolysis and photolithography method and other control methods are

2021年1月28日收稿(Received: January 28, 2021).

\* 国家自然科学基金(42030712, 21667016, 21966018, 21666013)和云南省教育厅科学研究基金(2020J0060), 云南省基础研究计划青年项目(202101AU070025)和云南省基础研究重点专项项目(202101AS070026)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (42030712, 21667016, 21966018, 21666013) and Scientific Research Fund Project of Yunnan Education Department (2020J0060), the Youth Project of Yunnan Provincial Basic Research Program (202101AU070025) and the Special Project for Basic Research in Yunnan Province (202101AS070026).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 18213453514, E-mail: lujichang7@kust.edu.cn

introduced in this paper according to the research status of controlling metal particle size and different synthesis principles. The typical application of nanoparticle size in the field of air pollution control is summarized, and the development trend and application prospect of metal nanoparticles are prospected, which provides reference for the design and preparation of high performance catalysts.

**Keywords** metal, nanocatalyst, synthesis method, particle size, application.

多相催化技术在环境修复、炼油工艺、能源转化、汽车制造和发电行业等<sup>[1-3]</sup>领域发挥着至关重要的作用,因此催化技术的发展进步对经济发展和环境保护产生重大的积极影响.自1986年纳米技术的首次提出以来,纳米催化技术得到了快速发展.纳米催化剂由于粒径小、分布均匀、高效的催化效果等特点在各个领域备受欢迎.然而,在这些催化反应过程中,活性位的结构和化学价态变化之间相互影响,很大程度上决定了纳米催化剂的催化性能,往往需要借助先进的表征技术对催化剂的物理化学性质和“质构-能效”关系进行分析.近年来,国内外学者致力于研究提高金属纳米颗粒催化性能的方法,如通过调控金属纳米颗粒的尺寸和形状<sup>[4-7]</sup>、金属与载体的相互作用<sup>[8-14]</sup>及金属的氧化状态和配位结构等<sup>[2,15-16]</sup>.其中,减小活性相的颗粒尺寸来增大其比表面积和分散度<sup>[17]</sup>,让纳米结构中更多的活性位如表面缺陷、低配位和不饱和原子<sup>[18]</sup>暴露出来,是目前最常用的方法之一.然而,多数催化反应对纳米结构十分敏感,当金属纳米粒子小于10 nm时,这一点变得尤为明显,因为特定的表面位置,如顶角位、台阶位,以及高度不饱和配位原子<sup>[19]</sup>,使颗粒尺寸成为影响催化性能的主导因素.因此,在分子或原子水平上调控纳米金属颗粒的性质和尺寸,是提高催化性能的关键步骤<sup>[17]</sup>.

## 1 粒径可控纳米催化剂的制备 (Preparation of nanocatalyst with controllable particle size)

制备理想的金属纳米催化剂应达到三个条件,一是粒径可控,二是金属颗粒在载体内均匀分布,三是可重复性强.目前可通过不同的合成方法和反应条件来调控合成不同粒径的纳米催化剂,例如离子交换法<sup>[6,20]</sup>、浸渍法<sup>[21]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[22]</sup>、静电吸附法<sup>[23]</sup>等,通过具体的调控因素,如预处理温度、金属负载量、金属与载体相互作用等来合成,既避免金属纳米粒子产生Ostwald熟化或粒子扩散后的团聚现象,也减少纳米粒子的初始尺寸选择的不稳定性.此外直接合成技术如反胶束法、物理气相沉积法、化学气相沉积法、喷雾热解法、光刻法<sup>[24-27]</sup>也被广泛应用.研究学者基于这些合成方法进行大量研究并取得进展,以下将对上述内容进行阐述.

### 1.1 不同制备方法

#### 1.1.1 反胶束法

反胶束法是目前合成纳米粒子最具潜力的方法之一,是表面活性分子定向在界面上排列分散在有机介质中的油包水胶体系.尺寸的大小可以通过改变合成参数来调节,特别是 $W$  ( $W$ =水/表面活性剂)的物质的量比值,表1总结了部分利用反胶束法合成不同粒径的纳米催化剂.

表1 利用反胶束法合成不同粒径的纳米催化剂

Table 1 Synthesis of Nanocatalysts with Different Particle Size by Reverse Micelle Method

反应条件 Reaction condition	材料 Material	尺寸大小 Particle size	文献 Reference
十二烷基硫酸钠和正己烷的混合溶液体系	Th纳米粒子	2.8 nm	[28]
钨酸钠、氯化铁和氢氧化钠混合体系	W纳米粒子	13 nm	[29]
以3-巯基丙酸为含羧基的纳米粒子稳定剂,通过酰胺键形成共价堆积到多孔基底	羧基化Ag纳米粒子	5.2 nm	[30]
硫酸锌/氢氧化钠水溶液/异辛烷体系	ZnO纳米粒子	2.8 nm	[31]
水/AOT/己烷体系、 $W=10$	ZnO纳米粒子	6 nm	[32]
CO-520/水/环己烷体系、 $W=4$	LaAlO <sub>3</sub> 纳米粒子	(19±3) nm	[33]
(1-十六烷基)三甲基溴化铵作为表面活性剂,1-丁醇作为助表面活性剂,2,2,4-三甲基戊烷作为油相	BaSnO <sub>3</sub> 、SrSnO <sub>3</sub> 纳米粒子	4.2 nm、8.3 nm	[34]
H <sub>2</sub> O/NP-6/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 体系、 $W=9$	PdO-SnO <sub>2</sub> 纳米粒子	10 nm	[35]
$W$ ( $W$ =H <sub>2</sub> O/CTAB)=5.01	CdS纳米粒子	4 nm	[36]
H <sub>2</sub> O/AOT/C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> 体系、 $W=10$	ZnS:Mn <sup>2+</sup> 纳米粒子	4.4 nm	[37]

Ahmad 等<sup>[38]</sup>以异辛烷和正辛烷为溶剂,以阳离子 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)为表面活性剂,正丁醇为助表面活性剂,直接合成了 25—30 nm、80—90 nm 尺寸的 CuO 纳米颗粒.白玉霞等<sup>[39]</sup>在水/AOT/环己烷反胶束体系中制备粒径可控的 Pt-Sn/C 催化剂,通过调控反胶束溶液中水与表面活性剂的物质的量之比  $W$  来合成 2.7—13 nm 的 Pt-Sn 纳米催化剂,在甲醇溶液中的循环伏安扫描研究表明,甲醇氧化峰电位和峰电流随着  $W$  的增加而减小,较小的 Pt-Sn 颗粒尺寸有利于提高甲醇的电氧化活性.除此之外,Daryoush Afzali 团队<sup>[30]</sup>在反胶束法的基础上改进,用超声辅助反胶束法合成可控的新型 Th 金属纳米粒子,研究证明,通过超声处理后,Th 金属纳米粒子的粒子从之前的 27 nm 减小到 2.8 nm,这种高热稳定性、小粒径、大比表面积的 Th 基催化剂的制备,可应用于各种工业领域,具有较好的催化性能.

微乳液体系由水相、表面活性剂、油相三部分组成.根据微乳液体系中油水的比例及微观结构,将其分为正相微乳液和反相微乳液.其中反相微乳液中含有油包水的水核,此水核具有形状和大小可调节、水核内的反应物在碰撞中易发生反应等优点,能实现纳米粒子的有效合成、粒径可控和高分散,因而成为制备纳米金属及其化合物最为普遍采用的方法.Zhang 等<sup>[40]</sup>将 CO-520 与正庚烷混合的钨酸钠水溶液,转移到 CO-520 与正庚烷混合的盐酸溶液中搅拌均匀,并添加甲醇通过形成两相系统来打破反相微乳液,制备粒径为  $(2.64 \pm 1.11)$  nm、 $(16.6 \pm 3.7)$  nm、 $(54.3 \pm 18.5)$  nm 的  $WO_3$  纳米粒子如图 1.在乙烯和反式-2-丁烯交叉歧化反应中表现出明显不同的活性,反应速率随  $WO_3$  纳米颗粒的减小而增加.

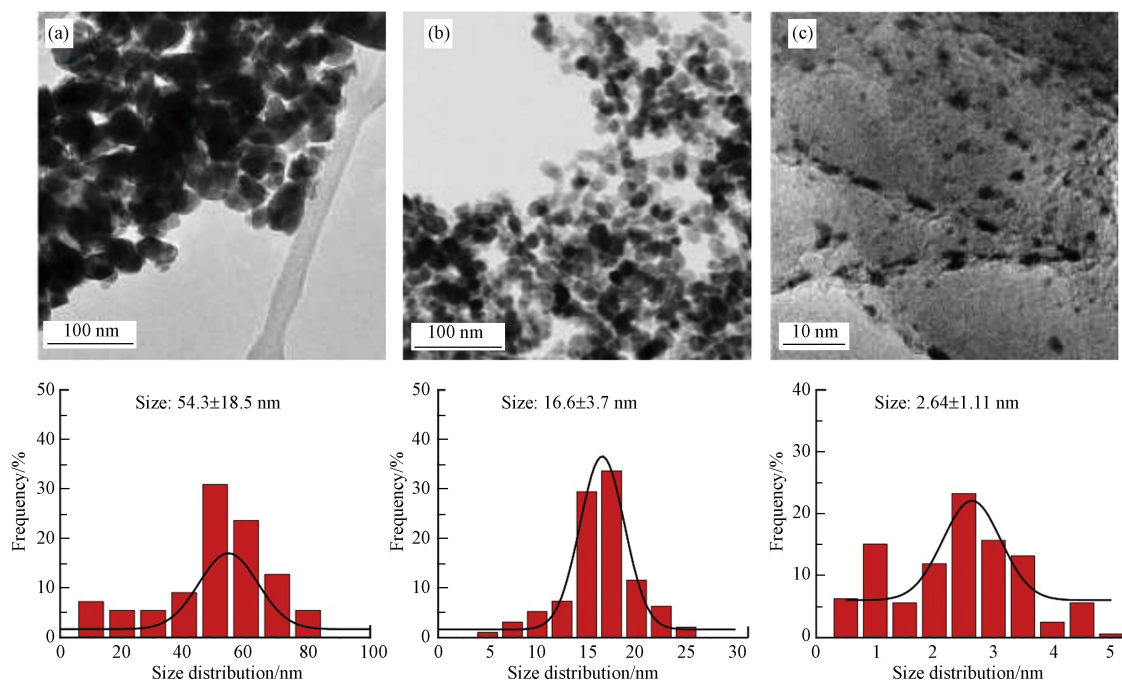


图 1 大、中、小型  $WO_3$  纳米颗粒的 TEM 图<sup>[40]</sup>

平均尺寸 (a)  $(54.3 \pm 18.5)$  nm、(b)  $(16.6 \pm 3.7)$  nm、(c)  $(2.64 \pm 1.11)$  nm<sup>[40]</sup>

Fig.1 TEM images of the average sizes of large, medium, and small  $WO_3$ NPs.

反胶束法具有合成的尺寸分布窄、均匀,不需要特殊仪器或极端条件的特点,并且载体和活性组分之间存在吸附作用,将水分散在油相中会导致形成大量尺寸从纳米到微米的微小液滴,避免了催化剂的团聚现象.但由于表面活性剂、水相 pH 值、温度、离子强度等因素的影响,反胶束法在商业上不适合大规模生产,纳米粒子合成量不多,在工业规模生产和应用中还需要进一步的研究.

### 1.1.2 物理气相沉积法

物理气相沉积 (PVD) 是采用物理方法在真空条件下将固体或液体表面气化成气态分子、原子或离子沉积在基底的一种技术.通过调节沉积位置、沉积温度和沉积时间,可以控制纳米粒子的尺寸.Wang 等<sup>[41]</sup>采用了 PVD 方法真空磁过滤电弧离子镀来制备  $TiO_2@g-CN$  纳米小颗粒结构.以石墨靶为碳源,在外加电流作用下产生的碳等离子体通过磁偏转管进入真空室.在此过程中,以氮气为氮源,引



入经碳离子冲击电离,产生 C-N 复合等离子体.腔室内的 C-N 等离子体沉积在衬底上形成 g-CN(如图 2A).将纯 TiO<sub>2</sub> 与 g-CN 偶联沉积,沉积时间为 12、24、60、120 min,随着沉积时间的延长,粒径(150—250 nm)显著增加(图 2C-F).并且 TiO<sub>2</sub>@g-CN 纳米粒子增强了有效的电荷分离,活性和稳定性更好.刘明明等<sup>[42]</sup>利用 PVD 技术,在玻璃基底上通过改变沉积温度 250—350 °C 制备不同尺寸的 Alq<sub>3</sub> 纳米材料.物理气相沉积法的原理和方法都比较简单,对环境无污染,耗材少,沉积速率大,与基底的结合力强.但在合成过程中,偶尔会产生一些大颗粒,影响材料的均匀性.

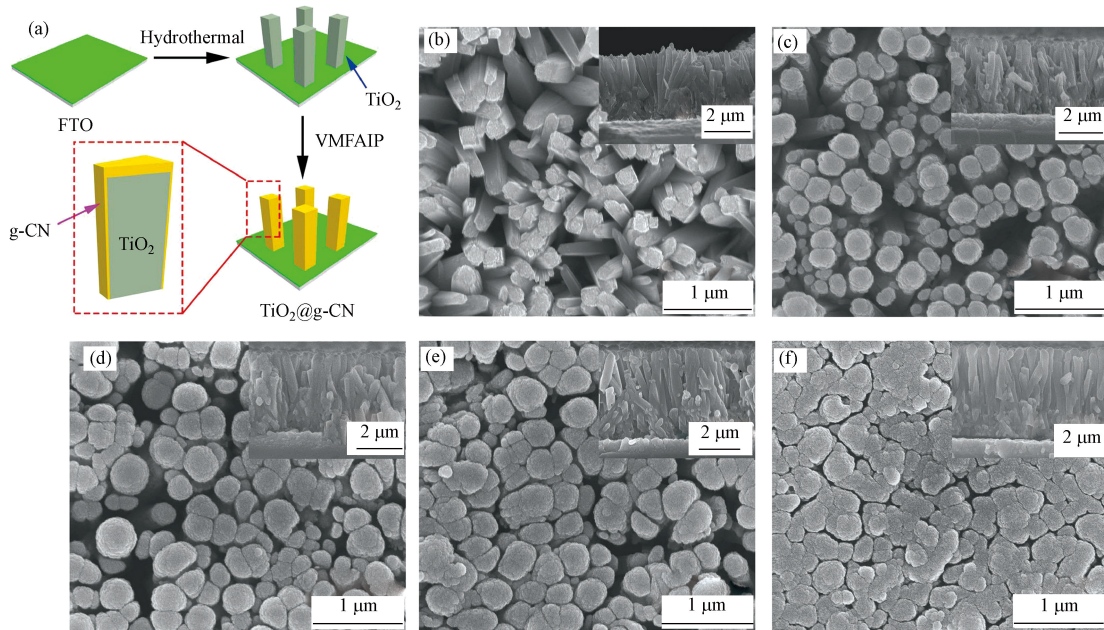


图 2 (A) TiO<sub>2</sub>@g - CN 纳米结构, (B)TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒阵列的表面和截面形态, (C)TiO<sub>2</sub>@g - CN-12 min, (D)TiO<sub>2</sub>@g - CN-24 min, (E)TiO<sub>2</sub>@g - CN-60 min, (F)TiO<sub>2</sub>@g - CN-120 min<sup>[41]</sup>

Fig.2 (A)Formation diagram of TiO<sub>2</sub>@g - CN, (B)surface and cross - sectional morphologies of TiO<sub>2</sub> nanorods arrays (NRs), (C)TiO<sub>2</sub>@g - CN-12 min, (D)TiO<sub>2</sub>@g - CN-24 min, (E)TiO<sub>2</sub>@g - CN-60 min, and (F)TiO<sub>2</sub>@g - CN120 min<sup>[41]</sup>

### 1.1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积 (CVD) 是在气态条件下通过加热使固态基体表面与反应物质发生的化学反应生成固体材料的技术. Liu 等<sup>[43]</sup>通过 CVD 合成小尺寸金石墨纳米颗粒 (Au@G), 为了控制 Au@G 的大小, 将四乙基正硅酸和四乙基溴铵用作原料和模板, 分别在合成的 Au 纳米颗粒上涂上一层介孔二氧化硅. 在高温 CVD 中, 中孔二氧化硅层的存在阻止了 Au 纳米颗粒的聚集和粒径生长, 合成的粒径约为 17 nm. Lukowski 等<sup>[44]</sup>在石墨基板上利用 CVD, 以 MoCl<sub>5</sub> 和 S 为前驱体、反应温度为 525 °C, 合成纳米 2H-MoS<sub>2</sub>. 将合成的 2H-MoS<sub>2</sub> 通过插层法变为 1T-MoS<sub>2</sub>, 转变后的 1T-MoS<sub>2</sub> 在电催化析氢反应中需要更低的电极动力和低损耗电荷载, 从而使样品催化性能显著提高.

化学气相沉积法装置简单, 而且制备同一种材料可以选用不同的化学反应, 既能改变和调节反应物的成分, 又能方便的控制材料的性质, 因此灵活性较大. 但缺点是沉积率不高, 且在反应过程中参加沉积的反应源和反应后的尾气易燃易爆或有毒, 因此需要采取防止环境污染等措施.

### 1.1.4 喷雾热解法

气溶胶辅助喷雾法可以有效地从液体或泥浆中产生干粉, 用简单快速的工艺来生产高纯度粒径可控的产品. 此外, 这种方法产生的球形颗粒是无团聚的, 具有相对单分散尺寸的优点, 在干燥食品、肥料和药品的制造中得到广泛应用<sup>[45]</sup>. Arutanti 等<sup>[46]</sup>采用喷雾热解法合成 WO<sub>3</sub> 纳米粒子, 将稀释后的前驱体放入粒子产生系统, 通过改变合成温度和前驱体浓度来合成微晶可控 (18—50 nm) 的 WO<sub>3</sub> 粒子. Nandiyanto 等<sup>[47]</sup>将二氧化钛纳米颗粒和聚苯乙烯的混合物作为模板, 在水溶液中制备具有大孔结构的亚微米锐钛矿颗粒. 使用超声波雾化器喷洒混合溶液, 将其引入层流管式炉, 过滤收集, 用氮气推动气溶胶, 调节初始前驱体的浓度获得不同尺寸的纳米颗粒.

喷雾热解法可以获得粉体或微细雾化颗粒、颗粒均匀比表面积大、粒径可控制性强,原料消耗少等优点,是制备各种金属氧化物纳米材料的一种有效的方法。

### 1.1.5 光刻法

光刻法是在感光胶中将颜料或染料分散开通过掩膜曝光,被曝光部分感光胶聚合,变成非水溶性胶膜在显影时留下,其余部分被冲洗掉,制备具有均匀纳米颗粒尺寸和明确空间分布的大比表面积样品的一种方法<sup>[48]</sup>。Qin 等<sup>[49]</sup>使用微接触印刷将金表面图案化为疏水和亲水烷基硫酸氢钠自组装膜的网格。若将样品垂直放置,液滴蒸发过程中金属盐的积累将发生在亲水区域的下部,导致纳米颗粒远小于亲水区域的大小,制备固体颗粒尺寸 50 nm—20 μm 的材料。虽然光刻法是制备具有明确空间分布的大表面积样品的一种很好的方法,但它通常成本高昂,大多数的颗粒都是大小的混合物,不适合合成小于 20 nm 的材料。

在这几种典型方法中见表 2,反胶束法可以通过改变合成参数制备出不同粒径的纳米材料,是最为普遍采用的方法;化学气相沉积法与物理气相沉积法相比,当基体需要局部或某一个表面沉积时,化学气相沉积法不如物理气相沉积法更加方便,且成膜时的反应温度仍然高于物理气相沉积技术,因此应用上受到一定的限制。对搭建设备来说,化学气相沉积还要达到耐腐蚀的要求;喷雾热解法相对容易实现机械自动化,粒子可控,产量大,成本低廉,多用于制备复合氧化物和无氧化物纳米材料;光刻法产生的颗粒大多数都是在溶剂或聚合基质中高度分散,但它们在控制尺寸分布和空间布局上的准确性仍然需要改进,以满足应用的要求。

表 2 合成方法的影响因素及优缺点

Table 2 Influence factors and advantages and disadvantages of synthetic methods

方法 Method	影响因素 Influencing factor	优缺点 Advantages and disadvantages
反胶束法	$W$ ( $W$ =水/表面活性剂)的物质的量比值、水相pH值、温度和离子强度等	合成的尺寸分布窄、均匀,不需要特殊仪器或极端条件,但不适合大批量生产
物理气相沉积法	沉积位置、沉积温度和沉积时间等	对环境无污染,方法简单,耗材少,沉积速率大,但偶尔会有一些大颗粒产生
化学气相沉积法	反应物成分等	方法简单,但沉积速率小,会产生一些环境污染物
喷雾热解法	合成温度和前驱体浓度等	颗粒均匀,粒径可控制性强,原料消耗少
光刻法	显影时间等	粒径可控,但成本高昂,不适合合成小于20 nm的材料。

### 1.2 不同处理温度

在制备纳米粒子的过程中,改变处理的温度,可以合成不同尺寸的纳米粒子。例如 Sun 等<sup>[50]</sup>通过调节催化剂的制备温度成功地调控了 Pd 的平均粒径,随着制备温度的升高, Pd 纳米颗粒的平均粒径从 0 °C 制备的 1.8 nm 增大到 100 °C 时的 6.7 nm(见图 3)。从不同粒径的 Pd/C 催化剂初始反应速率可以看出, Pd/C 催化剂在 Pd 催化的醇氧化反应中转换频率强烈依赖于 Pd 的尺寸大小。随着 Pd 粒径的减小,催化剂的活性显著增加。

同理, Kon 等<sup>[51]</sup>采用浸渍法制备了 Pt 含量为 5%wt 的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前驱体,蒸发干燥后在空气中以不同的温度 550、600、650、670 °C 煅烧 12 h 后得到粒径为 1.4—12 nm 的纳米颗粒,并发现在醇的脱氢反应中,表面 Pt 的转换频率随 Pt 粒径的减小而增加。

### 1.3 不同金属负载量

控制负载量也是调控合成纳米颗粒大小的重要因素之一。Li 等<sup>[52]</sup>通过调控负载量来合成不同粒径大小的 Pt/SiO<sub>2</sub>。随着 Pt 负载量的增加, Pt 颗粒粒径增加,立方八面体和四面体 Pt 纳米粒子的数量增加, Pt 位置提供的吸附位点增加,转换频率也增加。Pt 位置与反应活性和选择性之间有直接关联,进而影响活性和化学选择性。较大的 Pt 纳米颗粒有更多的活性位点,显示出更高的固有活性,优先促进甘油末端碳的氧化。

同理庞洪强等<sup>[53]</sup>通过调控 Pd 的负载量制得粒径在 1—5 nm 的不同 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米催化剂用于催化乙炔加氢反应,表现出很好的适用性。Liu 等<sup>[54]</sup>改变 Pt 的含量采用浸渍法,合成 Pt 颗粒尺寸在 1.2—7.5 nm 的 Pt/CeO<sub>2</sub> 纳米催化剂,并进行了 CO 氧化试验。研究表明,随着 Pt 负载量的增加, Pt 颗粒



尺寸增加,部分 Pt 物种从 Pt-O-Ce 固溶体渗透到 CeO<sub>2</sub> 基质中,导致 CeO<sub>2</sub> 晶胞的收缩.此外,晶格参数随着催化剂中 Pt 含量的增加而降低,这意味着在高负载 Pt 的催化剂中形成了更多的 Pt-O-Ce 固溶体, Pt-O-Ce 为活性中心.同时,氧空位浓度与催化剂中的 Pt 颗粒尺寸存在线性关系,氧空位随着催化剂中的 Pt 粒径的增加而增加.晶格氧在的 Pt 颗粒大的催化剂中的迁移比在 Pt 颗粒小的催化剂中的迁移更明显,氧空位通过形成 Pt-O-Ce 固溶体加速晶格氧的迁移率, Pt 的转换频率与 Pt 颗粒尺寸成正比,导致更大的速率常数  $k_2$ ,从而提高活性.

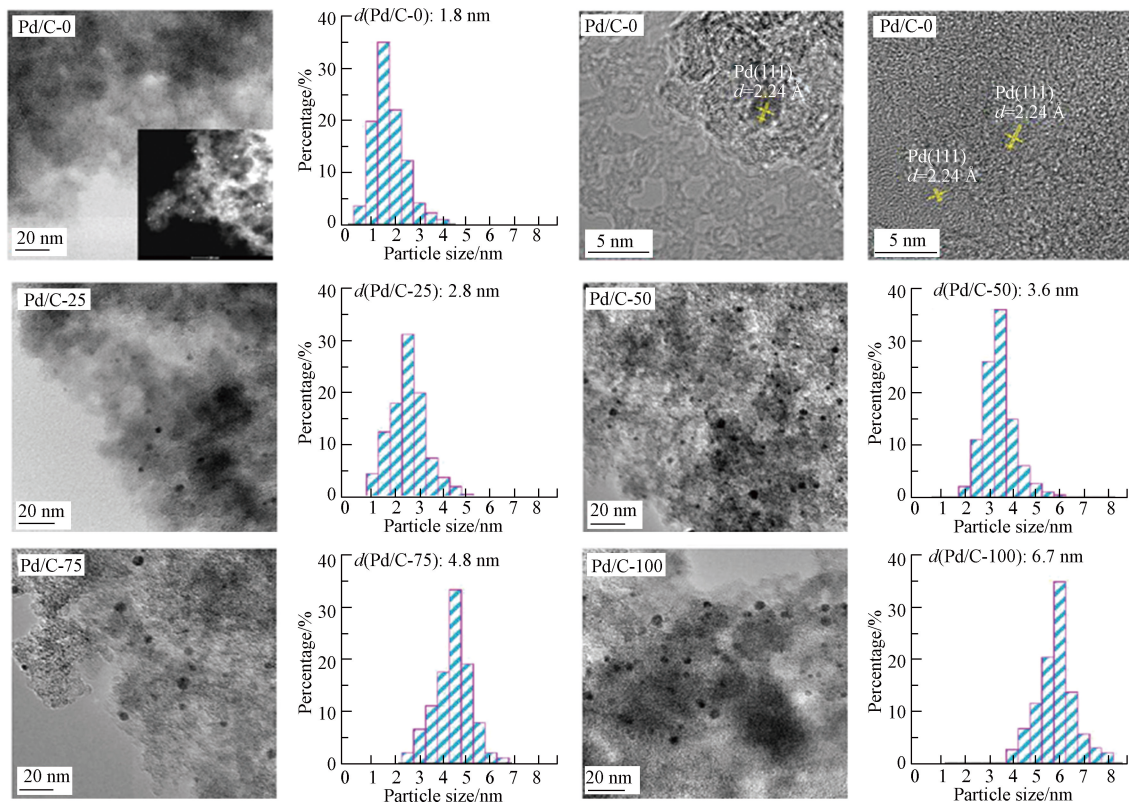


图3 在不同温度下制备的 Pd/C 催化剂的大小分布,以及 Pd 纳米颗粒的平均粒径和 Pd/C-0 催化剂来自不同区域的 HAADF-STEM 图像和高分辨率 TEM 图像<sup>[50]</sup>

Fig.3 TEM images, the corresponding size distribution, and the mean particle size of Pd nanoparticles for Pd/C catalysts prepared at different temperatures. A HAADF-STEM image and high-resolution TEM images from different regions are additionally provided for the Pd/C-0 catalyst<sup>[50]</sup>

#### 1.4 金属与载体间相互作用

载体(金属氧化物)和负载相(金属纳米粒子)之间的相互作用,在某些情况下会通过影响纳米粒子在电荷转移过程中的电子结构,来影响金属纳米粒子的尺寸及其催化性能.在转移过程中,人们不仅优化金属颗粒的性质,也可优化载体的性质,达到强相互作用.强相互作用与金属纳米粒子粒径及其催化性能有明显的联系.夏海岸等<sup>[55]</sup>采用 Ag 金属作为活性组分,选用不同载体 ZrO<sub>2</sub>、AC、CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 来探究金属载体相互作用对 Ag 纳米粒子粒径和 5-羟甲基糖醛(HMF)氧化性能的影响.结果显示这些纳米催化剂的平均粒径在 9.6—13.9 nm 之间,表明 Ag 纳米颗粒的平均粒径和催化剂的载体直接相关.基于 XPS 数据,催化剂的活性主要和 Ag<sup>0</sup> 直接相关, Ag/ZrO<sub>2</sub> 中的 Ag<sup>0</sup> 相对含量最高,说明载体的类型不仅会影响 Ag 纳米粒子的粒径,还会影响其表面化学状态和组成,不同的载体由于其电负性不同,从而导致了不同的金属与载体相互作用,进而影响载体和 Ag 纳米粒子之间的电荷传递,最后表现出不同的催化活性和选择性.

此外,载体的形貌和晶面会影响纳米颗粒的尺寸. Yi 等<sup>[56]</sup>发现 Au 颗粒与 CeO<sub>2</sub> 载体之间存在强烈的相互作用, CeO<sub>2</sub> 载体的形貌和晶面会影响 Au 颗粒的尺寸和分散度,分散在 CeO<sub>2</sub> 纳米棒 (110) 面的小于 1 nm 的 Au 纳米颗粒有很高的水气转化反应活性,而 CeO<sub>2</sub> 立方体 (100) 面上的约 3 nm 的 Au 颗

粒则完全失活. 又如, 沉积在 MgO(100) 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) 上的 Pd 纳米粒子有明显的差异<sup>[57]</sup>. 基于 TPD 实验, Pd 纳米粒子在 MgO(100) 上的 CO 结合能表现出正常行为, Pd 与 MgO(100) 相互作用较弱, 将纳米粒子尺寸从 2 nm 增加到 5 nm, 初始结合能降低 33 kJ·mol<sup>-1</sup>, CO 结合更强. 相反, 对于 Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) 体系, 观察到相反的趋势 Pd 纳米粒子与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) 载体的强相互作用, 随着纳米粒子尺寸从 2 nm 增加到 4 nm, 吸附热增加约 30 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[57]</sup>. 由此可见, 金属与载体的相互作用影响电子结构来改变纳米粒径, 并通过电子扰动增强其反应性.

### 1.5 不同预处理气氛

在合成材料过程中, 通入一些氧化还原性气体或惰性气体可以得到不同粒径大小的催化剂, 这种方法多用于合成纳米金属材料. 例如 Van den Reijen 等<sup>[58]</sup> 对草酸银分解制备负载 Ag 催化剂的研究表明, 在不改变负载量和催化剂前驱体的情况下, 通入不同的气体 (H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>) 得到尺寸在 20—500 nm 范围内的 Ag 纳米催化剂. H<sub>2</sub> 预处理产生的 Ag 纳米催化剂尺寸最小, 活性是由小银颗粒上非常低的活性位点产生的, 分解乙烯能力最强. Liu 等<sup>[59]</sup> 采用热预处理和 H<sub>2</sub> 还原法制备了 SBA-15 负载 Pd 催化剂. 探究不同气氛预处理条件对 Pd 颗粒的粒径 (1.3—10.3 nm) 的影响. 研究证明, 真空条件下制备的纳米催化剂颗粒最小 (粒径 1.3 nm). 将这些催化剂应用于分子氧氧化苜醇反应中, Pd 颗粒最小的催化剂具有最高的转换频率且重复性高. Cai 等<sup>[60]</sup> 在氧化过程中, 采用 H<sub>2</sub>O(g)、O<sub>2</sub> 等不同的氧化气体, 研究了氧化-氧化-还原 (ROR) 预处理对 20% 纳米 Co/SiO<sub>2</sub> 粒径的影响. 结果表明, 采用 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O(g) 的 ROR 处理降低了 Co 的平均粒径, 降低 Co 的粒径取决于 Co 的初始粒径. 当氧化气体 (如 H<sub>2</sub>O(g) 或 O<sub>2</sub>) 被引入 Co 还原催化剂中时, 可以看出金属 Co 的氧化首先发生在 Co 颗粒的晶体表面, 在形成表面氧化的氧化钴薄膜后, Co 通过氧化膜快速向外扩散, 进一步的氧化过程比 O<sup>2-</sup> 向内扩散快得多. Co 核中产生了空缺, 并导致氧化膜内的空洞, 氧化过程持续进行, 最终在氧化过程完成后形成多晶氧化膜<sup>[61]</sup>. 氧化机制导致钴的运输远离它的原始位置, 它分散在载体上, 形成的空心膜破裂, 导致金属 Co 相的再分散且粒径变小.

### 1.6 其他因素

还有部分学者同时调控两种或两种以上的因素来合成不同粒径的纳米催化剂, Beerthuis 等<sup>[5]</sup> 采用热处理、碳预处理相结合的方法制备了一系列粒径为 3—14 nm 的 Cu/C 纳米催化剂. 铜颗粒大小由合成方法的组合控制, 不仅包括铜负载量 (6%wt—16%wt) 和最终热处理温度 (250—400 °C) 而且还有碳载体的功能化见表 3, 采用大比表面积的石墨作为惰性催化剂载体, 可以消除铜的固有粒径效应. 研究表明, 在乙酸乙酯加氢反应中铜粒径大于等于 8 nm 的催化剂最稳定. 当铜颗粒尺寸从 3 nm 增加到 10 nm 时, TOF 增加了约 4 倍.

表 3 不同 Cu 粒径的 Cu / C 催化剂系列的部分物理性质<sup>[5]</sup>

Table 3 The physical properties of the Cu/C catalyst series of different Cu sizes<sup>[5]</sup>

催化剂 Catalyst	Cu负载量/% wt Cu loading	温度/°C <i>T</i>	粒径大小/nm Particle size
Cu/OC	6.3	250	3.1
Cu/OC	6.3	330	4.2
Cu/OC	6.3	350	5.2
Cu/OC	6.3	400	7.3
Cu/OC	16.4	230	8.0
Cu/PC	6.3	230	8.6
Cu/PC	7.0	230	9.1
Cu/PC	8.0	230	9.5
Cu/PC	9.0	230	9.8
Cu/PC	10.0	230	10.0
Cu/PC	11.0	230	11.7
Cu/PC	11.7	230	13.4

除此之外,调控溶液 pH 值也可以合成粒径不同的纳米催化剂,例如 Ding 等<sup>[62]</sup>调节 NaOH 水溶液浓度为 0、0.01、0.05、0.1 mol·L<sup>-1</sup>,研制出粒径为 1.8—4.5 nm 的高效低浓度甲醛氧化催化剂 Pt/ZSM-5。其中 Pt<sub>0.05</sub>/ZSM-5 粒径最小,在 30 °C 下 HCHO 转化率高达 99% 以上,且具有良好的稳定性。

## 2 纳米粒子在大气污染防治领域的应用(Application of nanoparticles in air pollution control)

纳米催化剂与传统催化剂相比,具有更优异的物理和化学性质,在许多情况下,纳米催化剂的反应性和选择性大大提高。此外,许多吸附质在纳米粒子上的结合能依赖于尺寸,通常小的纳米粒子可能具有更小或更大的结合能<sup>[63]</sup>。因此,纳米催化剂已经成功应用于当前中国典型的大气环境污染领域 CO、NO<sub>x</sub> 和 VOCs 有害气体的催化降解。

### 2.1 CO 催化降解

CO 是排放量最大的大气污染物,因此 CO 降解一直被广泛关注。催化氧化法被认为是最有效的方法之一,不同尺寸大小的贵金属 Au、Pd、Pt 等具有优异的催化性能被广泛应用于 CO 氧化。例如 Chen 等<sup>[64]</sup>用胶体沉积法使 1.4 nm 的 Pt 纳米粒子负载在惰性衬底 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 上,结果表明,Pt 活性中心的局部结构决定的性能,小尺寸暴露更多表面 Pt 活性位点以活化 O<sub>2</sub>,然后转化为 CO。CO 的转化率在 30—120 °C 的温度范围内催化活性最高达 100%。虽然贵金属有较好的催化性能,但贵金属成本较高且稳定性较差,因此学者们开展大量的研究用过渡金属替代贵金属。Ce 基催化剂和 Cu 基催化剂表现出良好的性能。例如 Lee 等<sup>[65]</sup>通过静电纺丝法制备 Ce-ZrO<sub>2</sub> 纳米纤维网催化剂,其中 Ag 通过浸渍负载在催化剂表面。研究发现与 CeO<sub>2</sub> 相比,纳米 Ce-ZrO<sub>2</sub> 表现出更好的中孔结构和大比表面积。在使用不同 Ce/Zr 和活性氧比制备的各种催化剂中,Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub> 和 Ag/Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub> 纳米催化剂尺寸更小且 Ce 含量更高,其活性位点数量的增加,对 CO 氧化显示出显著增强的催化活性。Zhang 等<sup>[66]</sup>用水热法成功合成了不同尺寸的 CuO-CeO<sub>2</sub> 纳米复合材料。实验证明随着金属 Cu 含量的增加,催化剂的晶粒尺寸减小,比表面积增大。由于 Ce<sup>3+</sup>-Cu<sup>x+</sup>-Ce<sup>4+</sup> 之间的相互作用和氧空位缺陷的增加,与纯 CeO<sub>2</sub> 相比,CuO-CeO<sub>2</sub> 纳米复合催化剂表现出更为活跃的催化性能。Jiang 等<sup>[67]</sup>通过调节不同浓度的浸渍溶液来合成尺寸为 50 nm—4 μm 的 Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> 纳米线用于 CO 催化氧化。扫描电镜观察表明,增加硝酸镍溶液的浓度可导致其尺寸相应增加。同时 CO 氧化活性强烈依赖于纳米晶体的尺寸,CO 和 O<sub>2</sub> 在 Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> 纳米线表面的解吸会在 Ni-O 键的作用下相互反应,当 Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> 纳米线的尺寸从 4 μm 减小到 50 nm 时,相应的最高转化温度降低了约 100 °C,成为从生物质气化到汽车尾气处理等各种应用的有前途的催化剂。

### 2.2 VOCs 的催化降解

挥发性有机化合物 (VOCs) 被认为是主要的空气污染物,因为它们会导致臭氧和光化学烟雾等重大环境问题。因此治理 VOCs 一直是大气环境领域的重点问题。为了使反应在经济上更具竞争力,有必要开发能在较低温度下操作的高性能催化材料。为此研究了各种催化剂,包括负载型贵金属和过渡金属氧化物纳米催化剂。Peng 等<sup>[6]</sup>通过乙二醇还原法发现 Pt/CeO<sub>2</sub> 纳米催化剂对甲苯氧化具有明显的尺寸效应。其中 Pt/CeO<sub>2</sub>-1.8 样品表现出最佳的催化活性 (T<sub>50</sub> = 132 °C, T<sub>90</sub> = 143 °C)。此外,活性最高的 Pt/CeO<sub>2</sub> 催化剂在甲苯氧化过程中非常稳定。Qi 等<sup>[68]</sup>报道了一种纳米铜基多相催化剂,用于烯烃的有氧环氧化和苯醇和烯丙醇的氧化。当使用不同尺寸的铜基金属时,纳米铜基金属表现出最佳的催化活性。在相似的反应条件下,纳米 Cu-MOF-2 的催化活性进一步扩展到醇的氧化。除此之外,纳米 TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub> 由于其窄的带隙能也被广泛应用于催化降解挥发性有机物,尤其是 TiO<sub>2</sub> 纳米材料无毒、光催化性能好被广泛应用于挥发性有机化合物降解中,并且目前商用 P25 催化剂被作为光催化 VOCs 最理想的催化剂<sup>[69]</sup>。

### 2.3 NO<sub>x</sub> 的催化降解

随着工业行业的发展,我国部分地区的氮氧化物排放量逐渐增加,为达到我国“脱硝”指标,学者们对方法和催化剂展开研究。烟气脱硝目前在我国应用最广泛,尤其是 SCR 技术,脱硝率达 90% 以上。与此同时,催化剂的选择也很重要,20 世纪 50 年代最早的 SCR 催化剂使用 Pt、Rh、Pb 等贵金属催化剂。从 20 世纪 60 年代末开始,逐渐发展到使用 TiO<sub>2</sub> 和过渡金属。通过几十年的工业实践,目前工业上应用最广的是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂<sup>[70]</sup>,但需要的催化温度和材料成本较高,生成的 SO<sub>2</sub> 易使催化剂中



毒,所以必须研究新的或进一步改性低温降解效率高,稳定性好的催化剂. Yao 等<sup>[71]</sup>采用一步共沉淀法合成  $\text{CeO}_2\text{-MnOx-Al}_2\text{O}_3$  复合纳米催化剂. 研究表明,在  $\text{CeO}_2$  晶格中加入  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  抑制了晶粒生长,导致晶粒尺寸减小. 特别是  $\text{CeO}_2\text{-MnOx-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的晶粒尺寸明显小于  $\text{CeO}_2\text{-MnOx}$  催化剂的晶粒尺寸,其比表面积增大,表明  $\text{Al}^{3+}$  的引入可以增加催化剂的活性. Chen 等<sup>[72]</sup>通过浸渍法制备了一系列 Ce/Mo 掺杂改性的钒钨钛型催化剂,试图实现选择性催化还原反应区(温度范围为 260—420 °C)中 NO 和 VOCs 的协同去除. 结果表明,负载 10.75%  $\text{CeO}_2$  和 4.5%  $\text{MoO}_3$  的钒钨钛催化剂在 500 °C 煅烧时对一氧化氮、苯和甲苯的同时去除效果最好. 该研究为燃煤电厂污染物减排提供了一种有效的方法. 此外 Zhao 等<sup>[73]</sup>首次采用纳米铁负载沸石(Fe/ZSM-5)催化剂同时去除烟气中多种污染物. 在催化剂用量为  $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,硫酸铵溶液浓度为  $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,温度为 5 °C 和 65 °C 的条件下, $\text{SO}_2$ 、NO 和 Hg 的同时去除率分别为 100%、72.6% 和 93.4%. 纳米催化剂可以为 SCR 反应过程提供丰富的反应活性位点以加速分解反应,提供丰富的吸收位点以增加污染物的保留和反应时间,同时降低反应活化能,从而降低反应成本,在去除效率方面表现出较好的性能.

综上所述,在大部分催化反应过程中,金属纳米粒子尺寸的减小,纳米粒子的顶角位和高度不饱和配位原子等的作用逐渐占主导地位,这种强烈的相关性导致了催化性能对尺寸的依赖性. 此外,化学吸附活化能随尺寸变化而减小,尺寸相关的活化能势垒由尺寸相关的内聚能产生,而内聚能反过来又由催化剂纳米颗粒中欠配位表面原子的尺寸相关分数所决定. 由于配位数较低的金属原子对反应物分子的吸附能较强,可以降低反应物分子解离的激活势垒,从而加速催化的发生. 因此,粒径是影响催化性能的一个重要参数,在环境污染防治方面表现出良好的效果.

### 3 总结与展望 (Conclusion and prospects)

近二十年来,金属纳米粒子的合成取得了惊人的进展,金属纳米催化剂具有尺寸小、分布均匀、活性位多等特点. 颗粒尺寸的减小可能会增加或减少某一特定反应的催化活性,这是由配位环境和非配位表面原子的电子状态所决定,并伴随纳米颗粒催化剂尺寸的变化. 当金属颗粒尺寸减小到纳米范围时,这些影响尤其明显. 如今,由数百个原子组成的尺寸在 1—10 nm 之间的金属纳米粒子的催化性能正在被逐步研究. 纳米粒子之间的相互作用可能会产生纳米结构金属催化剂的新的物理和化学性质,表现出良好的催化性能. 在醇类氧化、烯烃歧化、氮氧化物和碳氧化物的吸附降解等方面得到广泛的应用. 尽管如此,目前仍面临许多挑战:

(1) 优化调控合成纳米粒子尺寸的方法(如温度、化学环境、合成时间、成本等),合成最佳尺寸的纳米催化剂提高在反应过程中的吸附选择性,使其可以达到大批量生产的要求;

(2) 纳米催化剂在反应时的化学状态可能不是催化剂合成时的状态,因此对于应用的反应原理还需要进一步研究,尽可能寻求在实际反应条件下原位和表征都同步适应的反应环境;

(3) 利用我国常见廉价的金属来设计高活性的金属纳米小颗粒催化剂来替代贵金属催化剂,并进一步对活性和稳定性的反应机理做出更深的研究和见解.

因此,研发调控尺寸新的合成方法和优化合成条件是未来的发展方向,对提高催化性能的机理和反应路径做进一步研究.

### 参考文献 (References)

- [1] SOMORJAI GA, RIOUX RM. High technology catalysts towards 100% selectivity fabrication, characterization and reaction studies [J]. *Catalysis Today*, 2005, 100(3-4): 201-215.
- [2] ROLDAN CUENYA B. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(12): 3127-3150.
- [3] 谢伟. 多相催化臭氧化技术在水资源污染治理中的研究分析 [J]. *广东化工*, 2019, 46(7): 128, 121.  
XIE W. Research and analysis of heterogeneous catalytic ozonation technology in the treatment of water pollution [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(7): 128, 121 (in Chinese).
- [4] KANG C H, XU J L, XU C C, et al. Poly(butylene terephthalate) filled with  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanoparticles: Effects of particle surface treatment, particle size, particle morphology and particle loading on mechanical properties of composites [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2020,

210(1): 141-159.

- [ 5 ] BEERTHUIS R, DE RIJK J W, DEELEY JMS, et al. Particle size effects in copper-catalyzed hydrogenation of ethyl acetate [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 388: 30-37.
- [ 6 ] PENG R S, LI S J, SUN X B, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 462-470.
- [ 7 ] CAO S W, TAO F F, TANG Y, et al. Size- and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(17): 4747-4765.
- [ 8 ] WALSH M J, YOSHIDA K, KUWABARA A, et al. On the structural origin of the catalytic properties of inherently strained ultrasmall decahedral gold nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2027-2031.
- [ 9 ] QIN Z H, LEWANDOWSKI M, SUN Y N, et al. Encapsulation of Pt nanoparticles as a result of strong Metal-Support interaction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(27): 10209-10213.
- [ 10 ] DATTA A, ZIADI Z, KUMAR P, et al. Utilizing ballistic nanoparticle impact to reconfigure the metal support interaction in Pt-TiN electrocatalysts [J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(10): 1407-1414.
- [ 11 ] HUMPHREYS J, LAN R, CHEN S, et al. Improved stability and activity of Fe-based catalysts through strong metal support interactions due to extrinsic oxygen vacancies in Ce(0.8)Sm(0.2)O(2- $\delta$ ) for the efficient synthesis of ammonia [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(32): 16676-16689.
- [ 12 ] WANG L, FANG W, WANG L, et al. NbOPO<sub>4</sub> supported Rh nanoparticles with strong metal-support interaction for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(23): 6300-6306.
- [ 13 ] XU Z, ZHANG Y, QIN L, et al. Crystal facet induced single-atom Pd/Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> on a tunable metal-support interface for low temperature catalytic oxidation [J]. *Small*, 2020, 16(38): 2002071.
- [ 14 ] GOODMAN E D, DAI S, YANG A C, et al. Uniform Pt/Pd bimetallic nanocrystals demonstrate platinum effect on palladium methane combustion activity and stability [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7): 4372-4380.
- [ 15 ] AN K, SOMORJAI G A. Nanocatalysis I: Synthesis of metal and bimetallic nanoparticles and porous oxides and their catalytic reaction studies [J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(1): 233-248.
- [ 16 ] MERTE L R, AHMADI M, BEHAFARID F, et al. Correlating catalytic methanol oxidation with the structure and oxidation state of size-selected Pt nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(7): 1460-1468.
- [ 17 ] YANG J C, SMALL M W, GRIESHABER R V, et al. Recent developments and applications of electron microscopy to heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8179-8194.
- [ 18 ] MISTRY H, BEHAFARID F, BARE SR, et al. Pressure-dependent effect of hydrogen adsorption on structural and electronic properties of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Chemcatchem*, 2014, 6(1): 348-352.
- [ 19 ] DONG C Y, LI Y L, CHENG D Y, et al. Supported metal clusters: Fabrication and application in heterogeneous catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11011-11045.
- [ 20 ] PUSHKAREV V V, AN K, ALAYOGLU S, et al. Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 292: 64-72.
- [ 21 ] PARASTAEV A, MURAVEV V, OSTA EH, et al. Boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation via size-dependent metal-support interactions in cobalt/ceria-based catalysts [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(6): 526-533.
- [ 22 ] YANG H Q, YAO X, WANG X J, et al. Sol-Gel preparation and photoluminescence of size controlled germanium nanoparticles embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(48): 13319-13322.
- [ 23 ] ESKANDARI S, TATE G, LEAPHART N R, et al. Nanoparticle synthesis via electrostatic adsorption using incipient wetness impregnation [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10383-10391.
- [ 24 ] LEE H, HABAS S E, KWESKIN S, et al. Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2006, 45(46): 7824-7828.
- [ 25 ] BRATLIE K M, LEE H, KOMVOPOULOS K, et al. Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 3097-3101.
- [ 26 ] CHEONG S, WATT J D, TILLEY R D. Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(10): 2045-2053.
- [ 27 ] 李贵贤, 李强, 曾晓亮, 等. 微乳法制备纳米Ru/NaY催化剂及其催化对苯二酚加氢 [J]. *分子催化*, 2017, 31(4): 316-324.  
LI G X, LI Q, ZENG X L, et al. Preparation of Ru/NaY nanoparticle catalysts by microemulsion method for catalytic hydrogenation of hydroquinone [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2017, 31(4): 316-324 (in Chinese).
- [ 28 ] AHMAD T, CHOPRA R, RAMANUJACHARY K V, et al. Canted antiferromagnetism in copper oxide nanoparticles synthesized by the reverse-micellar route [J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7(7): 891-895.
- [ 29 ] 白玉霞, 吴建军, 邱新平, 等. 反胶束法制备直接甲醇燃料电池Pt-Sn/C催化剂及其表征 [J]. *化学学报*, 2006, 64(6): 527-531.  
BAI Y X, WU J J, QIU X P, et al. Preparation and performance of carbon supported platinum-tin catalyst for direct methanol fuel cell

- by reverse micelle method [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(6): 527-531 (in Chinese).
- [30] SARGAZI G, AFZALI D, MOSTAFAVI A. A novel synthesis of a new thorium (IV) metal organic framework nanostructure with well controllable procedure through ultrasound assisted reverse micelle method [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41: 234-251.
- [31] ZHANG S, CONSOLI DF, SHAIKH SK, et al. Effects of WO<sub>3</sub> nanoparticle size on ethylene-butene metathesis activity [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2019, 580: 53-58.
- [32] KHANI AH, RASHIDI AM, KASHI G. Synthesis of tungsten nanoparticles by reverse micelle method [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 897-903.
- [33] SAEKI D, KAWADA S, MATSUYAMA H. Preparation of carboxylated silver nanoparticles via a reverse micelle method and covalent stacking onto porous substrates via amide bond formation [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 552: 98-102.
- [34] BOUVY C, MARINE W, SU B-L. ZnO/mesoporous silica nanocomposites prepared by the reverse micelle and the colloidal methods: Photoluminescent properties and quantum size effect [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 438(1-3): 67-71.
- [35] JAYAKUMAR OD, GOPALAKRISHNAN IK, KADAM RM, et al. Magnetization and structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles: Prepared by reverse micelle method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 300(2): 358-363.
- [36] CHANDRADASS J, KIM KH. Size-controlled synthesis of LaAlO<sub>3</sub> by reverse micelle method: Investigation of the effect of water-to-surfactant ratio on the particle size [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(14): 3631-3635.
- [37] AHMED J, BLAKELY CK, BRUNO SR, et al. Synthesis of MSnO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(9): 2282-2287.
- [38] YUASA M, MASAKI T, KIDA T, et al. Nano-sized PdO loaded SnO<sub>2</sub> nanoparticles by reverse micelle method for highly sensitive CO gas sensor [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2009, 136(1): 99-104.
- [39] ZHANG J, SUN LD, LIAO CS, et al. Size control and photoluminescence enhancement of CdS nanoparticles prepared via reverse micelle method [J]. *Solid State Communications*, 2002, 124(1-2): 45-48.
- [40] MURUGADOSS G. Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method [J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(10): 2216-2223.
- [41] WANG L, WANG R, FENG L, et al. Coupling TiO<sub>2</sub> nanorods with g-CN using modified physical vapor deposition for efficient photoelectrochemical water oxidation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(11): 6272-6279.
- [42] 刘明明, 李棚, 宋玉敏. 物理气相沉积法制备Alq<sub>3</sub>纳米结构及其性能研究 [J]. *黑河学院学报*, 2019, 10(5): 218-220.
- LIU M M, LI P, SONG Y M. On preparation of Alq<sub>3</sub> nanostructures by physical vapor deposition and their properties [J]. *Heihe Xueyuan Xuebao*, 2019, 10(5): 218-220 (in Chinese).
- [43] LIU F, ZHANG L, DONG Q, et al. Synthesis and characterization of small size gold-graphitic nanocapsules [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, 35(6): 651-656.
- [44] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10274-10277.
- [45] NANDIYANTO ABD, OKUYAMA K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges [J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, 22(1): 1-19.
- [46] ARUTANTI O, OGI T, NANDIYANTO ABD, et al. Controllable crystallite and particle sizes of WO<sub>3</sub> particles prepared by a spray-pyrolysis method and their photocatalytic activity [J]. *Aiche Journal*, 2014, 60(1): 41-49.
- [47] NANDIYANTO ABD, ISKANDAR F, OKUYAMA K. Macroporous anatase titania particle: Aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1): 293-296.
- [48] ROLDAN CUENYA B, BEHAFARID F. Nanocatalysis: Size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity [J]. *Surface Science Reports*, 2015, 70(2): 135-187.
- [49] QIN D, XIA YN, XU B, et al. Fabrication of ordered two-dimensional arrays of micro- and nanoparticles using patterned self-assembled monolayers as templates [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(17): 1433-1437.
- [50] SUN W X, WU S P, LU Y W, et al. Effective control of particle size and electron density of Pd/C and Sn-Pd/C nanocatalysts for vanillin production via base-free oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(14): 7699-7709.
- [51] KON K, SIDDIKI SMAH, SHIMIZU K-I. Size- and support-dependent Pt nanocluster catalysis for oxidant-free dehydrogenation of alcohols [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 304: 63-71.
- [52] LI Y, ZAERA F. Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 326: 116-126.
- [53] 庞洪强, 隋志军, 朱贻安, 等. 不同粒径Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化乙炔加氢反应微观动力学分析 [J]. *化工学报*, 2016, 67(9): 3692-3698.
- PANG H Q, SUI Z J, ZHU Y A, et al. Microkinetics analysis of acetylene hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with different particle sizes [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(9): 3692-3698 (in Chinese).
- [54] LIU H H, WANG Y, JIA A P, et al. Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: A reaction at Pt-CeO<sub>2</sub>



- interface [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314: 725-734.
- [55] 夏海岸, 安佳欢, 张维梓, 等. 金属-载体相互作用对负载Ag纳米颗粒催化氧化HMF性能的影响 [J]. *林业工程学报*, 2020(6): 88-93.  
XIA H A, AN J H, ZHANG W Z, et al. Effect of the metal-support interaction on catalytic oxidation performances of HMF on Ag nanoparticles [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2020(6): 88-93 (in Chinese).
- [56] YI N, SI R, SALTSBURG H, et al. Active gold species on cerium oxide nanoshapes for methanol steam reforming and the water gas shift reactions [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(6): 831-837.
- [57] FLORES-CAMACHO JM, FISCHER-WOLFARTH JH, PETER M, et al. Adsorption energetics of CO on supported Pd nanoparticles as a function of particle size by single crystal microcalorimetry [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(37): 16800-16810.
- [58] VAN DEN REIJEN JE, KANUNGO S, WELLING TAJ, et al. Preparation and particle size effects of Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for ethylene epoxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 356: 65-74.
- [59] LIU C H, LIN C Y, CHEN J L, et al. SBA-15-supported Pd catalysts: The effect of pretreatment conditions on particle size and its application to benzyl alcohol oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 350: 21-29.
- [60] CAI J, JIANG F, LIU X. Exploring pretreatment effects in Co/SiO<sub>2</sub> fischer-tropsch catalysts: Different oxidizing gases applied to oxidation-reduction process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 1-13.
- [61] AHMADI M, BEHAFARID F, CUENYA B R. Size-dependent adhesion energy of shape-selected Pd and Pt nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11635-11641.
- [62] DING J, CHEN J, RUI Z, et al. Synchronous pore structure and surface hydroxyl groups amelioration as an efficient route for promoting HCHO oxidation over Pt/ZSM-5 [J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 107-113.
- [63] HENRY CR. Surface studies of supported model catalysts [J]. *Surface Science Reports*, 1998, 31(7-8): 235-325.
- [64] CHEN Y, LIN J, LI L, et al. Local structure of Pt species dictates remarkable performance on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> [J]. *Appl. Catal. B-Environ*, 2021, 282: 119588.
- [65] LEE C, JEON Y, KIM T, et al. Ag-loaded cerium-zirconium solid solution oxide nano-fibrous webs and their catalytic activity for soot and CO oxidation [J]. *Fuel*, 2018, 212(jana15): 395-404.
- [66] ZHANG X, SU L, KONG Y, et al. CeO<sub>2</sub> nanoparticles modified by CuO nanoparticles for low-temperature CO oxidation with high catalytic activity [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 147: 109651.
- [67] JIANG Y N, LIU B D, YANG L N, et al. Size-controllable Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> nanowires as promising catalysts for CO oxidation [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14330.
- [68] QI Y, LUAN Y, YU J, et al. Nanoscaled copper metal-organic framework (MOF) based on carboxylate ligands as an efficient heterogeneous catalyst for aerobic epoxidation of olefins and oxidation of benzylic and allylic alcohols [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2015, 21(4): 1589-1597.
- [69] STUCCHI M, GALLI F, BIANCHI CL, et al. Simultaneous photodegradation of VOC mixture by TiO<sub>2</sub> powders [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 198-206.
- [70] SHUTILOV RA, SHUTILOV AA, ZENKOVETS GA. Nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>/(CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>/(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) catalysts with enhance thermal stability and activity in the reduction of NO with NH<sub>3</sub> into N<sub>2</sub> [J]. *Materials Today-Proceedings*, 2017, 4(11): 11490-11494.
- [71] YAO X, LI L, ZOU W, et al. Preparation, characterization, and catalytic performance of high efficient CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO elimination [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8): 1369-1380.
- [72] CHEN L, LIAO Y, XIN S, et al. Simultaneous removal of NO and volatile organic compounds (VOCs) by Ce/Mo doping-modified selective catalytic reduction (SCR) catalysts in denitrification zone of coal-fired flue gas [J]. *Fuel*, 2020, 262: 116485.
- [73] ZHAO Y, YUAN B, ZHENG Z H, et al. Removal of multi-pollutant from flue gas utilizing ammonium persulfate solution catalyzed by Fe/ZSM-5 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 266-274.