

羟基磷灰石复合型催化材料研究进展

李心昕¹, 郭明阳¹, 肖凤娟^{1,2}

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043; 2. 河北省交通工程重点实验室, 河北 石家庄 050043)

摘要:羟基磷灰石(HAP)作为一种新型非贵金属型催化剂,具有强的吸附性和离子替换性,通过有机改性,金属、金属氧化物掺杂和负载其它复合催化剂,可以赋予其优异的催化活性和吸附性能而用于降解有机污染物和有害气体。本文综述了近年来改性羟基磷灰石在催化领域的最新研究进展,重点阐述了通过金属离子置换、HAP 包覆、HAP 负载其它催化剂、有机改性 HAP 所构建的复合催化剂的性能及其在有毒气体清除和污染物净化处理中的应用,总结了研究中存在的问题和发展趋势。

关键词:羟基磷灰石;金属掺杂;负载型催化剂;污染物净化

中图分类号: O614.3;O643.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0373(2018)04-0077-06

0 引言

羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 属于六方晶系,是一种传统的生物材料^[1],作为一种无毒、环境友好型材料,HAP 还具有良好的催化性能,可以作为非贵金属催化剂使用^[2],同时 HAP 催化剂具有如下优点:①良好的吸附性^[3],通过物理吸附和化学交联能极好地负载其它催化剂;②离子替换性^[4],HAP 中的 Ca^{2+} 能被很多金属离子置换,从而赋予其宽泛的改性空间,构建优良的催化剂材料;③HAP 价格低廉,具备大规模研发生产的优势。根据 HAP 这些特性,可以通过金属离子掺杂、负载其它催化剂、有机物改性等方式构建高效、环保型复合催化材料。这种材料既保持了 HAP 的吸附性,又有较高的催化活性,在催化氧化降解有机物、清除有害气体等方面有广阔的应用前景,成为近期环境友好催化材料中人们关注的热点^[2-7]。本文就针对金属掺杂 HAP 催化剂、HAP 负载其它催化剂复合材料和有机改性 HAP 催化材料的催化活性及其应用特点进行总结,并对研究中存在的问题和发展趋势进行分析。

1 金属掺杂羟基磷灰石催化材料

羟基磷灰石具有强离子替换性,利用其它具有催化活性的金属离子置换 HAP 晶格中的 Ca^{2+} ,便可获得新型催化剂,成为很多学者开发新型催化剂的制备方法。

二氧化钛作为传统的光催化剂,具有较优良的催化活性,但其禁带较宽,可见光利用率低的缺点限制了它的应用范围。Ti 掺杂的羟基磷灰石既有优良的吸附性能,又具有较高的紫外—可见光催化活性。日本富士通研究所用共沉淀法和溶胶—凝胶法两种方法^[5]制备了钛羟基磷灰石(Ti-HAP),研究了 Ti-HAP 对醛类等环境污染物的降解效果,表明掺杂 Ti 的 HAP 比纯 TiO_2 降解甲醛、乙醛等活性高 16.4% 左右。Li et al^[6]采用共沉淀法制备了 Ti-HAP,进一步用超纯水溶解样品,干燥后制成薄膜,研究了薄膜在光催化条件下,对内分泌干扰物双酚 A 的降解作用,对比了 Ti-HAP 薄膜和 TiO_2 薄膜的降解活性,发现 Ti-HAP 薄膜光催化反应速率比 TiO_2 快近 1.4 倍。 Ti^{4+} 替换 Ca^{2+} 的 Ti-HAP 表现出了优异的催化活性。Ti-HAP 良好的催化活性还可以应用于血液净化中。Kazuhiko et al^[7]采用共沉淀法,以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为 Ti

收稿日期:2017-05-05 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxb.2018.04.13

基金项目:河北省自然科学基金(B2014210014);河北省住房和城乡建设厅科技研究项目(13271302D);河北省重点发展学科项目

作者简介:李心昕(1992—),女,硕士研究生,主要从事环境净化材料制备及应用的研究。E-mail:18733191686@163.com

李心昕,郭明阳,肖凤娟.羟基磷灰石复合型催化材料研究进展[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2018,31(4):77-82.

(IV)源,制备了 Ti-HAP, Ti-HAP 在 1 mW/cm^2 的紫外灯照下,可以选择分解牛血清蛋白和血清溶菌酶混合溶液中的血清溶菌酶,并且 Ti-HAP 在紫外灯下,24 h 内可以完全分解牛血清蛋白和 β_2 -MG 致病蛋白的混合液中的致病蛋白,这种选择性分解血清溶菌酶和 β_2 -MG 致病蛋白的特性,为 Ti-HAP 分解大分子有机物提供了依据,也为 Ti-HAP 成为新型血液净化材料而治疗疾病提供了新的思路。

由于 TiO_2 只能利用紫外光,光能利用率较低,通过过渡金属掺杂可以使 TiO_2 的禁带宽度降低,提高了光吸收阈值^[8],提高光能利用率。研究表明 TiO_2 中掺杂 Cr(III)会降低 TiO_2 的禁带宽度^[9]。同理 Ti/HAP 中添加 Cr(III)会降低 Ti/HAP 的禁带宽度,使光生电子更容易产生跃迁从而提高催化活性。Wakamura et al^[10]用 Cr(III)掺杂 Ti/HAP, Cr(III)掺杂在 Ti/HAP 表面替换了 Ca^{2+} 。在可见光下乙醛的催化降解实验中,尽管 Cr(III)在 Ti/HAP 表面与 P-O 和 Ti-O 形成的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 会抑制光催化能力,但是 Cr(III)的掺杂仍可以提高 Ti/HAP 的光催化活性,并且光催化活性取决于 Cr(III)的浓度,进一步表明,通过过渡金属掺杂可以调控 HAP 的催化活性。由于羟基磷灰石具有很强的离子交换性,通过金属离子置换 HAP 中的 Ca^{2+} ,可以将过渡金属的催化性和 HAP 的吸附性结合起来,开发兼具良好的吸附性和催化性的复合型催化材料。

铜是价格较低的过渡金属,为了降解成本, Cu 常被负载在 HAP 上制成负载型催化剂使用。Tounsi et al^[11]以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的 Cu^{2+} 交换 HAP 中的 Ca^{2+} 得到 Cu-HAP,将 Cu-HAP 用于选择性催化 NH_3 生成氧化氮(NO)的实验中表明, Cu-HAP 具有良好的催化活性, NO 的转化率最高可达到 85%,且复合催化剂具有良好的热稳定性,当温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, Cu-HAP 的催化效率仍然没有降低。

离子交换法是制备 Cu 掺杂 HAP 复合催化剂的新尝试^[12],在催化氧化甲醛实验中,离子交换法制得的 Cu-HAP 能将甲醛催化氧化为 CO_2 和 H_2O ,并且表现出了很高的催化活性,实验证明离子交换的效果影响了 Cu-HAP 对甲醛的催化活性。由于 HAP 结构框架不同, Ca^{2+} 在 HAP 晶格中占据的节点位置也就不同, Cu 负载在 HAP 上的位置也呈多样性,导致 Cu-HAP 对甲醛催化氧化活性也显著不同。Qu et al^[13]通过改变反应温度和离子浓度,得到了 Cu 掺杂在 HAP 上的 5 种可能的位置,分散在表面的 Cu^{2+} 簇、负载在表面的 CuO、替换晶格内部 Ca^{2+} 、替换 -OH 和在 c 轴孔道定向中,比较了 Cu 位于不同部位的 Cu-HAP 复合材料对甲醛的催化氧化活性,发现在所有温度范围内 Cu 呈小簇分散在 HAP 表面的 Cu-HAP 都表现了最好的催化活性。这表明替换 HAP 表面的 Ca^{2+} 的 Cu^{2+} 主要用于催化氧化甲醛,指明 Cu-HAP 催化氧化甲醛的发展方向在于增加 HAP 表面 Cu^{2+} 浓度。

一系列研究表明, HAP 的晶格形状不会因为 Ca^{2+} 的置换而改变,所制成的催化剂既具有 HAP 的吸附性能,又具有优于金属离子的催化活性,由于制备方法简单、操作方便、成本较低,是一种很有前景的复合催化剂制备方法。

2 羟基磷灰石负载其它催化剂

HAP 有很好的吸附性能,可以将有机物或污染物吸附于颗粒表面,有利于催化剂与污染物的接触,从而提高催化活性。因此,在催化剂表面负载 HAP,得到的复合材料综合了催化材料的催化性和 HAP 的吸附性。

TiO_2 是催化降解污染物常用的催化剂,催化反应发生在 TiO_2 表面^[14],但是 TiO_2 存在易分散、难回收的缺点。为了克服 TiO_2 这些缺点,通常用羟基磷灰石负载 TiO_2 。利用完全包覆在 TiO_2 上的 HAP 的吸附性能,将污染物吸附在 TiO_2 表面,从而提高催化活性。Phonthammachai et al^[15]采用低温溶胶凝胶法合成多孔 HAP- TiO_2 ,经过一系列光催化实验,发现多孔 HAP 的比表面积对催化活性有影响,表明 HAP- TiO_2 的光催化活性受多孔 HAP 吸附性能的影响比较大。

王奎等^[16]用均沉淀法制备了 HAP,然后采用浸渍—提拉法制得羟基磷灰石负载光催化剂 TiO_2/HAP 。通过光催化、降解染料—酸性媒介红 B,发现以 HAP 作载体的光催化剂对染料的降解作用明显优于纯态 TiO_2 和纯 HAP,得出了 HAP 负载的 TiO_2 可以显著提高 TiO_2 的光催化活性的结论,为 HAP 作为载体负载催化剂,提升催化剂降解有机污染物效果提供了实验依据。该课题组又通过浸渍—提拉法制

备负载型 TiO_2/HAP 薄膜,当浸渍涂覆 TiO_2 溶胶 3 次后, TiO_2/HAP 光催化活性最好,染料 pH 为 11 左右时脱色率最大。通过一系列实验对比认为^[17],溶胶—凝胶结合浸渍—提拉法制备 TiO_2/HAP 薄膜,操作简单,所得光催化剂分散均匀、稳定性和催化活性最高,是目前最常用和最有前景的制备方法。

利用 HAP 负载金属离子和 TiO_2 是制备高活性复合型催化剂的一种尝试,Mohamed et al^[18]采用溶胶—凝胶法制备了 $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{HAP}$ 复合催化剂。在可见光下催化降解氰化物,与 Pd/TiO_2 粒子相比, $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{HAP}$ 的光催化活性更高,化学稳定性也明显提高。在 TiO_2/HAP 中添加稀土离子,可以明显提高 TiO_2/HAP 的催化效率。雷同等^[19]将铈和铈掺杂到 TiO_2/HAP 中。掺入的 Eu 和 Ce 离子只使晶粒变小,并没有改变晶粒形貌,从而提高甲基蓝催化降解的效率,其中,掺杂 Ce^{4+} 的催化效率低于掺杂 Eu^{2+} 离子的效率。

Ag^+ 与 TiO_2 制成复合催化材料具有催化活性高、抗菌性优良的优点^[20],由于 Ag 粒子和 TiO_2 存在势垒差,光生电子更容易跃迁到导带,所以掺杂 Ag^+ 可以提高催化剂的光利用效率,但是将 Ag/TiO_2 直接用于织物表面的抗菌和降解污染物时,存在 Ag^+ 对织物的氧化性损害作用。为改变这种弊端,丁艳杰等^[21]采用溶胶—凝胶法和非均匀相沉淀法将 Ag/TiO_2 复合催化材料负载在 HAP 上,通过对甲基蓝的催化降解实验,比较了 Ag/TiO_2 和 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{HAP}$ 的光催化活性。由于 HAP 良好的吸附性使 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{HAP}$ 在短时间的光催化活性明显优于 Ag/TiO_2 ,通过 20 min 的光催化实验, $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{HAP}$ 和 Ag/TiO_2 对亚甲基蓝的降解率分别为 96.2% 和 88.7%。而且由于 HAP 完全包覆了 Ag/TiO_2 ,可以保护纺织物不被 Ag^+ 分解,为光催化剂应用于纺织品抗菌、净化污染物提供了实验依据。

将 Ag^+ 负载在羟基磷灰石纳米线上,是构建 HAP 负载型催化剂的又一次全新的尝试,Li et al^[22]首先采用一步水热法合成了 HAP 纳米线,然后用沉浸法将 Ag_3PO_4 负载在 HAP 纳米线上制成复合催化剂,通过催化剂对典型染料(罗丹明 B,甲基橙和甲基蓝)的催化降解实验,研究了 HAP 纳米线经过 Ag^+ 掺杂后,其光催化活性的改变,结果表明磷灰石纳米线可以显著改善 Ag_3PO_4 的光催化活性。 Ag 粒子被认为是选择性还原氮的氧化物最有效的催化剂,而氧化铝表面的一 OH 基团利于 Ag 粒子的均匀分散,所以氧化铝被认为是效果最好的 Ag 负载材料^[23]。HAP 表面同样存在一 OH 基团,可以想象, Ag 粒子同样有可能均匀分散在 HAP 表面,进而构建出催化性能优异的 Ag/HAP 复合光催化剂。在这方面研究中,Anil et al^[24]首先用共沉淀法制得 HAP,然后采用浸渍法得到负载 Ag_2O 和 Ag 粒子的 HAP,通过选择性催化氧化氮分解的实验,得到在 HAP 上负载 Ag_2O 和金属 Ag 可以显著提高复合催化剂对含氮氧化物的选择催化活性,其中 Ag 负载在 1.5% 时催化活性最高,能够达到大约 80%。

洪孝挺等^[25]采用溶液离子交换法,制备出了 HAP 负载 Ag_3PO_4 ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAP}$) 复合光催化剂。通过紫外降解染料的实验研究了催化剂的催化效率,与 Ag_3PO_4 比较, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAP}$ 的催化活性更高,该研究为染料废水脱色和无害化处理提供了重要的实验依据。

将负载催化剂的 HAP 复合材料应用于汽车尾气处理,也是目前研究发展的新方向。金纳米粒子被广泛应用于低温条件下汽车尾气中 CO 的催化氧化,将 Au 纳米粒子负载到 HAP 上可以综合发挥 HAP 的吸附性和 Au 的优良催化作用,从而开发出性能优异的低温 CO 催化材料。Dominguez et al^[26]采用共沉法在 HAP 表面负载了 Au 纳米粒子,研究了 Au/HAP 室温催化氧化 CO 生成 CO_2 的特性,Au 负载在 HAP 上产生结构变化从而更容易形成光生空穴, O_2 更容易被激活产生过氧化物,从而促进 CO 的氧化,Au 和 HAP 的协同作用提高了 CO 的催化氧化效果。Tang et al^[27]分别将纳米 Au 负载在 TiO_2 -HAP 上,探究了高温煅烧对催化剂催化活性的影响,发现随煅烧温度的升高,复合催化剂催化活性越高,煅烧温度为 400 °C 时催化活性最高,CO 基本可以完全被氧化,煅烧温度 400 °C 以上时,催化活性不会降低,这表明复合催化剂具有良好的热稳定性,进一步为 Au- TiO_2 -HAP 在汽车尾气处理上的应用提供了重要依据。在汽车尾气降解用的催化剂中,将 HAP 加入到 Au/ FeO_x 粉体内,得到 HAP 包覆 Au/ FeO_x ,由于 HAP 和 Au/ FeO_x 的协同作用,使包覆后催化剂的稳定性得到了大幅度提高^[28],并且催化氧化 CO 的效果也提高了 13.5%。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对气体污染物具有催化降解作用,但吸附作用很小。Mojtaba et al^[29]在模拟的生物溶液中将具有生物活性的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 负载在 HAP 中制成环境友好型催化材料,利用 HAP 的吸附作用制成复合过滤器吸收汽车尾气,进行 NO_x 催化降解实验, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{HAP}$ 复合材料

的催化活性高于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, 对 NO_x 的降解率可以达到约 95%。

在汽车尾气处理中, 常用的催化降解 N_2O 的催化剂大多是采用 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等负载金属铑 (Rh) 来进行, 而 Huang et al^[30] 采用湿浸渍法将 Rh 负载在 HAP 上制成催化剂, 与 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 负载 Rh 的催化剂进行对比, 发现 HAP 负载 Rh 的催化剂降解 N_2O 的活性高于其它材料, 原因是 HAP 可以提供更多合适的一OH, 使得 Rh 粒子稳定均匀地吸附在 HAP 上。通过实验还发现制备 HAP 时的 pH 值对催化活性也有影响, pH 为 8.5 时制备的 HAP 能为负载的 Ru 提供最合适的一OH, 催化剂的活性最高, 降解 N_2O 的效率基本可以达到 100%, 并且速率最快。

由此可以看出 HAP 负载、包覆型催化剂提高了催化剂的催化活性和稳定性, 降低了生产成本, 为 HAP 负载型催化剂应用于汽车尾气处理提供了研究基础。通过一系列研究表明, 将存在势垒差的金属、金属氧化物催化剂复合或者存在异质结构的复合催化剂负载到 HAP 上, 可以加速电子空穴分离^[31], 在保留 HAP 吸附性能的基础上, 有助于提高催化剂的稳定性和活性。

3 有机物改性羟基磷灰石催化剂

有机物改性 HAP 是制备高效多孔催化材料的有效途径, 在 HAP 合成过程中加入有机改性剂, 可以改变羟基磷灰石的结构, 通过有机改性剂高温下的分解, 可以使羟基磷灰石晶格结构中产生更多的缺陷和空穴, 增加 HAP 表面断键和表面力场, 进而增强羟基磷灰石的吸附性能, 并提高其催化活性。

近年来有机物和有害气体(如甲醛、乙醛、CO 等)的清除日益引起人们的重视, HAP 在甲醛的催化降解反应中表现出了良好的稳定型, 但 HAP 单独作为催化剂催化效果并不十分理想^[4]。有机改性剂可以有效改变 HAP 对甲醛的催化氧化活性。孙亚会等^[32] 采用液相沉淀—水热法制备 HAP 样品粉末, 分别用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)及柠檬酸钠(SC)对 HAP 进行改性, 有机物改性的 HAP 均产生了结构缺陷和空隙, 其中 CATB 和 SDC 改性 HA 孔隙大小不均且孔隙较大, 高温下不能完全分解甲醛; SC 改性的 HA 孔隙较小且均一性好, 高温下分解产生的气体大部分为 CO_2 。相比未改性的 HAP, 3 种有机物改性后的 HAP 均表现出了良好的催化氧化效果, 而 SC 改性后的 HA 由于具有均一的多孔结构, 而表现出更优异的催化氧化效果, 并且催化剂再次利用仍具有良好的催化活性, 表明催化剂的稳定性良好。有机改性羟基磷灰石催化材料的研究刚刚起步, 相关研究还很少, 但随着研究的深入, 该领域的研究将会得到扩展。

4 其它催化材料

提高羟基磷灰石催化材料催化活性的方法还有添加无机助剂等。碳量子点作为一种新型的纳米材料, 具有优良的物理化学特性, 如宽带光学吸收、能量交换能力、化学稳定性等, 从而成为了传统催化材料 TiO_2 的有力竞争对手。Chang et al^[33] 将 N 型碳量子点与羟基磷灰石结合, 制成光催化剂。由于羟基磷灰石晶体的电子储存能力, 电子从 N-CQDs 表面转移到 HAP 表面, 抑制了电子空穴的重组。因此, N-CQDs 与 HAP 的结合比单纯 N-CQDs 的光催化能力高。这种复合材料既有 HAP 的吸附能力, 又有 N-CQDs 的光催化能力, 是一种很有前景的有机物清除剂。

5 结语

HAP 作为一种无毒新型非贵金属催化剂, 其表面具有丰富的一OH—, 通过带极性基团的有机化合物改性, 可以体现出特殊的催化性能; 具有强离子替换性, 掺杂金属离子后可以替换 HAP 晶格中的 Ca^{2+} , 制得稳定的催化剂; 具有强吸附性, 可以负载催化剂, 吸附有害气体和污染物, 提高催化活性。这些优点使 HAP 复合催化材料得到迅速发展, 成为近年来催化领域的研究热点, 但 HAP 复合催化剂仍然存在稳定性欠佳、低温时催化活性较低、应用于光催化剂光能利用率较低、负载后催化剂易流失、吸附效果好但是催化效率较低、与应用于实际生产存在一定的差距等问题, 羟基磷灰石复合型催化材料的研究和应用起步较晚, 今后的发展方向应侧重以下几方面: ①改进制备方法, 寻找合适的负载位置, 提高复合催

化剂的稳定性;②掺杂稀土金属或贵金属离子,提高复合催化剂的低温催化活性;③负载多种半导体、金属催化剂,通过产生势垒差或者异质结构,加速电子空穴分离,从而提高催化活性;④在保持催化效率的前提下,制备 HAP 的多孔结构,提高复合催化剂的吸附性能;⑤降低生产成本,简化制备方法,加速投入实际生产应用的进程,将 HAP 复合催化材料真正应用于净化环境领域中。

参 考 文 献

- [1]邓池,翁杰,周绍兵,等. 羟基磷灰石表面吸附性能的研究综述[J]. 材料导报, 2007, 21(9): 84-87.
- [2]Xu Jing, White Tim, Li Ping, et al. Hydroxyapatite foam as a catalyst for formaldehyde combustion at room temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(38): 13172-12173.
- [3]张定林,赵华文,赵先英,等. 羟基磷灰石作催化剂和催化剂载体的应用[J]. 化学进展, 2011(23): 687-694.
- [4]Chilukoti Srilakshmi, Rohit Saraf. Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 219: 134-144.
- [5]富士通株式会社. 光催化剂、光催化剂的制造方法及使用光催化剂的产品: 中国, 200610073503[P]. 2007-06-27.
- [6]Li Qian, Feng Xiang, Zhang Xiao, et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A using Ti-substituted hydroxyapatite [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(1): 90-98.
- [7]Kazuhiko Kandori, Hiroyuki Wada, Masato Wakamura. Acceleration of protein decomposition by photocatalytic Ti(IV)-doped calcium hydroxyapatite particles and its application for reduction of pathogenic proteins[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292: 2261-2268.
- [8]靳慧芳,张希清. 磷酸铋光催化材料的结构特性与研究进展[J]. 石家庄铁道大学学报: 自然科学版, 2015, 28(1): 82-85.
- [9]Zhu J, Deng Z, Chen F, et al. Hydrothermal doping method for preparation of Cr^{3+} - TiO_2 photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr^{3+} [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62: 329-335.
- [10]Masato Wakamura, Hidekazu Taanaka, Yasuo Naganuma, et al. Surface structure and visible light photocatalytic activity of titanium-calcium hydroxyapatite modified with $\text{Cr}(\text{III})$ [J]. Advanced Powder Technology, 2011, 22: 498-503.
- [11]Hassib Tounsi, Samir Djemal, Carolina Petitto, et al. Copper loaded hydroxyapatite catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(1/2): 158-163.
- [12]孙亚会. 羟基磷灰石改性及其对甲醛催化氧化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 1-59.
- [13]Qu Zhenping, Sun Yahui, Chen Dan, et al. Possible sites of copper located on hydroxyapatite structure and the identification of active site for formaldehyde oxidation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 393: 182-190.
- [14]Marianna Bellardita, Vincenzo Augugliaro, Vittorio Loddo, et al. Selective oxidation of phenol and benzoic acid in water via home-prepared TiO_2 photocatalysts: Distribution of hydroxylation products[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 441/442: 79-89.
- [15]Phonthammachai N, Kim J, White T J. Synthesis and performance of a photocatalytic titania-hydroxyapatite composite [J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(9): 2398-2405.
- [16]王奎,钱晓良,方彩霞,等. 新型负载型光催化剂的制备及其光催化活性的研究[J]. 化工环保, 2005, 25(3): 169-173.
- [17]王奎. 新型光催化剂载体羟基磷灰石的制备及性能表征[D]. 湖北: 华中科技大学, 2005.
- [18]Mohamed R M, Baieissa E S. Preparation and characterization of Pd- TiO_2 -hydroxyapatite nanoparticles for the photocatalytic degradation of cyanide under visible light[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 464/465: 218-224.
- [19]雷同,胡安民,李明,等. 掺杂铈、铈离子对 HAP/ TiO_2 复合光催化材料的影响[C]//中国稀土学会第一届青年学术会议论文集. 包头: 冶金工业出版社, 2005: 26-30.
- [20]Flávio Augusto Cavadas Andrade, Luci Cristina de Oliveira Vercikb, Fernando Jorge Monteiro, et al. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver nanoparticles-hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method[J]. Ceramics International, 2016, 42: 2271-2208.
- [21]丁艳杰,朱曜峰,傅雅琴. Ag/ TiO_2 /HAP 复合光催化剂的制备和表征[J]. 浙江理工大学学报, 2010, 27(2): 194-197.
- [22]Li Yaling, Zhou Hangyu, Zhu Genxing, et al. High efficient multifunctional Ag_3PO_4 loaded hydroxyapatite nanowires

- for water treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 299: 379-387.
- [23]She X, Flytzani-Stephanopoulos M. The role of Ag-O-Al species in silver-alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with methane[J]. Journal of Catalysis, 2006, 237: 79-93.
- [24]Pullur Anil Kumar, Maddigapu Pratap Reddy, Lee Kyung Ju, et al. Novel silver loaded hydroxyapatite catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by propene[J]. Catalytic Letters, 2008, 126: 78-83.
- [25]洪孝挺, 吴小辉, 张秋云, 等. 羟基磷灰石负载磷酸银降解染料的研究[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2012, 44(3): 91-94.
- [26]Dominguez M I, Romero-Sarria F, Centeno M A, et al. Gold/hydroxyapatite catalysts synthesis, characterization and catalytic activity to CO oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87: 245-251.
- [27]Tang Hailian, Liu Fei, Wei Jiak, et al. Ultrastable Hydroxyapatite/Titanium-Dioxide-supported gold nanocatalyst with strong Metal-support interaction for carbon monoxide oxidation[J]. Angewandte, 2016, 128: 1-7.
- [28]Zhao K F, Qiao B T, Wang J H, et al. A highly active and sintering-resistant Au/FeO_x-hydroxyapatite catalyst for CO oxidation[J]. Chemical Communications, 2011, 47(6): 1779-1781.
- [29]Mojtaba Nasr-Esfahan, Sahar Fekri. Alumina/TiO₂/hydroxyapatite interface nanostructure composite filters as efficient photocatalysts for the purification of air[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2012, 107: 89-103.
- [30]Huang Chengyun, Ma Zhen, Xie Pengfei, et al. Hydroxyapatite-supported rhodium catalysts for N₂O decomposition[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 400: 90-94.
- [31]张志峰, 张洋洋, 杨桂珍, 等. 异质结构在提高半导体光催化剂光生电子分离中的应用[J]. 石家庄铁道大学学报: 自然科学版, 2015, 28(3): 44-48.
- [32]孙亚会. 羟基磷灰石改性及其对甲醛催化氧化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 1-59.
- [33]Chang Q, Li K K, Hu S L, et al. Hydroxyapatite supported N-doped carbon quantum dots for visible-light photocatalysis[J]. Materials letters, 2016, 175: 44-47.

Properties and Application of Modified and Doped Hydroxyapatite Composite Catalytic Materials

Li Xinxin¹, Guo Mingyang¹, Xiao Fengjuan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

2. Key Laboratory of Traffic Engineering of Hebei Province, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: As a widely used biomedical material and a new type of non-noble metal catalyst, hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP) has strong adsorption and ion replacement. The catalytic activity of HAP can be improved for degrading organics and harmful gas through organic modifying, metal doping or immobilizing catalyst. In this article, the latest progress on HAP catalyst for the past few years was summarized. We focused a significant part of this paper on the catalytic activity and application of organic modified catalytic material of HAP, metal doped HAP, and immobilized catalyst recombination HAP material. The problems and development trend of HAP composite catalyst in recent research field were also presented.

Key words: Hydroxyapatite; metal doped; immobilized catalyst; contamination cleaning