

### 新型纳米材料介孔复合体在卷烟降焦减害中的应用

张悠金<sup>\*\*1</sup>, 舒俊生<sup>2</sup>, 杨俊<sup>1</sup>, 许宗宝<sup>2</sup>, 方智勇<sup>1</sup>, 胡标<sup>1</sup>, 宁勇<sup>2</sup>, 胡启秀<sup>1</sup>

(1 中国科学技术大学烟草与健康研究中心, 合肥, 230026; 2 芜湖卷烟厂, 芜湖, 241002)

**摘要:** 采用共沉淀法制备了纳米复合氧化物 (A/B) 和介孔复合体。对纳米复合氧化物进行了制备条件试验, 确定了较佳的制备条件为:  $M_1: M_2$  为 2:1、碱液体积 6mL、不陈化、烘烤温度 90 °C、煅烧温度 200 °C、煅烧时间 3h。采用 X-射线衍射 (XRD)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 对复合氧化物、介孔固体和介孔复合体进行了结构表征, 采用多点 N<sub>2</sub> 吸附法测定了介孔固体和介孔复合体的比表面和孔径分布, 采用小型固定反应床和在线气相色谱对复合氧化物、介孔复合体的催化活性和稳定性进行了评价。结果表明: 复合氧化物为纳米颗粒, 平均粒径约 4nm, 并已被组装到介孔固体中, 复合氧化物和介孔复合体对 CO 的催化氧化活性和稳定性比较高。将介孔复合体添加到滤棒中制成介孔复合体二元复合滤棒, 并制成混合型卷烟, 分析测试。结果表明: 介孔复合体二元复合滤棒可显著降低主流烟气中焦油、一氧化碳、苯并 [a] 芘和烟草特有亚硝胺等有害物质, 与对照卷烟比较, 试验卷烟烟气中的焦油降低了 21.4%, 烟碱降低了 19.3%, 一氧化碳降低了 23.0%, 苯并 [a] 芘降低了 18.4%, 烟草特有亚硝胺 (NNN、NAT、NAB、NNK) 分别降低 39.6%, 31.4%, 27.7%, 22.0%。讨论了介孔复合体降焦减害的可能机理。

**关键词:** 介孔复合体, 二元复合滤棒, 卷烟, 降焦减害, 机理

#### 1、引言

近年来, 在世界卫生组织 (WHO)、许多国家政府和各种反吸烟团体的推动下, 全球性的反吸烟运动日益高涨, 烟草行业受到的社会压力越来越大。WHO 制定的、有效的立法、行政和其它措施防止和减少烟草消费、烟碱成瘾和接触烟草烟气等, 各成员国政府已签署的《烟草控制框架公约》不仅规定了各国政府要采取和实行而且还要求对烟草制品成分进行限制。因此, 优质安全的低焦油低危害卷烟已成为国际卷烟发展的总趋势。欧盟要求自 2004 年 1 月 1 日起, 所有欧盟国家销售的卷烟, 焦油量不得超过 10mg/支, 烟气烟碱量不得超过 1.0mg/支, CO 量不得超过 10mg/支。国家烟草专卖局在《卷烟科技发展纲要》中指出, 中式卷烟是中

国卷烟的发展方向, 卷烟降焦减害是中国烟草科技工作的主线。因此, 为适应国际卷烟行业的发展, 迎接入世带来的国外烟草行业的冲击和挑战, 研制开发低焦油低危害卷烟, 提高我国卷烟产品的质量和安全性, 增强国际市场竞争力势在必行, 它不仅是卷烟工业发展的需要, 同时也是减轻吸烟危害的需要。在卷烟降焦减害方面, 广大烟草科技工作者从烟草栽培、卷烟加工、生物技术等多方面进行了大量的研究工作, 并取得了较好的进展 [1-6]。

纳米科学是一门新兴科学, 纳米技术是 21 世纪主导技术, 纳米材料是 21 世纪的新型材料。纳米材料由于其特殊结构, 具有许多与传统材料不同的物理、化学性能及其广泛的应用前景 [7-9]。纳米材料的一个重要应用领域就是作为催化剂。有人预计纳米颗粒催化剂在 21 世纪可能成为催化反应的主要角色。与一般催化剂相比, 纳米颗粒催化剂由于表面活性位点增多、化学反应接触面增大、气体通过纳米材料的扩散速度成千上万倍的增加, 使得催化效率大大增高 [10, 11]。因此, 纳米技术在卷烟降焦减害中应用已成为当前的一个热门研究领域。

吕功煊等人 [12] 应用含纳米贵金属催化材料制作二元复合滤棒卷烟, 可使烟气 CO 降低 20% 多。

美国 Reynolds 公司 [13] 使用 Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化材料可降低烟气中 CO 量 25%。

谢笑天等人 [14] 将纳米吸附剂添加到滤棒中，可降低卷烟焦油。

Ping Li 等人 [15] 利用纳米粉体材料 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，可降低烟气 CO 等有害成分，但需要 300 °C 以上的高温。

上述方法中，有的应用贵金属，成本高，不实用；有的应用粉体纳米材料，易扬尘难加工、易被吸入人体而造成危害。

介孔固体一般是指孔径在 2nm-50nm 之间的多孔固体 [16]。介孔复合体是将纳米尺度的金属或非金属材料超微粒（或分子）用物理或化学的方法放入介孔固体的孔内复合而成的固体。介孔复合体将兼有纳米颗粒和介孔固体的某些独特性能。但由于介孔固体中的孔是开放的、互相连通并与环境接触，孔内的复合颗粒也与大气接触，因此除了颗粒与孔壁间的相互作用外，还不可避免地存在颗粒与环境间的相互作用，从而使介孔复合体具有纳米颗粒和介孔固体所不具备的一系列特殊性能。介孔复合体属于第三阶段纳米材料研究的内容，是近年来凝聚态物理和材料科学领域刚刚兴起的一个新的学科前沿。介孔复合体由于其特殊结构，不仅比表面积大，是很强的催化剂和吸附剂 [17，18]，而且可在介孔中组装所需要的特定添加剂或催化剂，吸附截留或催化转化有害物质，同时又可克服由于直接使用纳米粉体而易扬尘难以加工和易被吸入人体损害健康等缺点。因此，新型纳米材料，介孔复合体特别适用于卷烟降焦减害。将新型纳米材料介孔复合体应用于卷烟降焦减害研究至今未见报道。

本文选择或自制介孔固体、纳米复合氧化物、介孔复合体，并将介孔复合体添加到滤棒中，制成介孔复合体二元复合滤棒，再卷制成低焦油低危害混合型卷烟，分析测试，进行降焦减害效果评价。

## 2、实验

复合氧化物制备和条件试验：在烧杯中，加入原料 A、B 和蒸馏水，搅拌加热，加入碱液，继续加热搅拌一定时间后，过滤，洗涤，干燥，煅烧，得复合氧化物 A/B。按此方法对原料配比、碱液、陈化时间、烘烤温度、煅烧温度、煅烧时间等进行了单因素试验，通过对产物催化活性的评价，确定较佳的制备条件。

介孔复合体制备：在烧杯中，加入 A、B、蒸馏水，加热搅拌至溶解，加入介孔固体，继续搅拌一定时间后，加入碱液，过滤，干燥，煅烧，得介孔复合体。

样品的 X-射线粉末衍射用 MXP18AHF X-射线衍射仪，采用石墨单色器 Cu K $\alpha$  线作为入射线光源（ $\lambda=0.15406\text{nm}$ ），扫描速度 0.05°/s，扫描范围 2 $\theta$  从 10°-70°。样品的高分辨电子显微镜图像是由 JEOL 2010 型高分辨透射电子显微镜得到的，工作电压为 200 kV。介孔固体和介孔复合体的比表面和孔径分布是由 Omnisorp 100CX 型比表面与孔径测定仪采用多点 N<sub>2</sub> 吸附法（BET 法）测定氮气吸附容量，并换算为标准状态，由氮气吸附曲线的线性部分计算它们的比表面 S<sub>BET</sub> 值，并根据 BJH 公式计算孔径分布。催化剂的催化活性和稳定性评价是用配有流量控制的小型固定反应床，反应温度用数字温控仪控制，温度控制精度为 0.1 °C，按照主流烟气中 CO 的大致比例配制标准混合气体（CO<sub>2</sub> 5%, O<sub>2</sub> 10%，N<sub>2</sub> 87.5%），空速 9000mL/g·h，反应器入口和出口气体浓度利用在线气相色谱仪进行检测，用出口 CO 转化率来评价催化剂的催化活性。

## 3、结果与讨论

### 3.1 纳米复合氧化物制备条件试验

按照上述制备方法，其它条件不变，分别改变原料配比、碱液体积、陈化时间、烘烤温度、煅烧温度和煅

烧时间，将所得产物分别进行催化活性评价，结果分别见图 1a-f。

近年来，在世界卫生组织（WHO）、许多国家政府和各种反吸烟团体的推动下，全球性的反吸烟运动日益高涨，烟草行业受到的社会压力越来越大。WHO 制定的、有效的立法、行政和其它措施防止和减少烟草消费、烟碱成瘾和接触烟草烟气等，各成员国政府已签署的《烟草控制框架公约》不仅规定了各国政府要采取和实行而且还要求对烟草制品成分进行限制。因此，优质安全的低焦油低危害卷烟已成为国际卷烟发展的总趋势。欧盟要求自 2004 年 1 月 1 日起，所有欧盟国家销售的卷烟，焦油量不得超过 10mg/支，烟气烟碱量不得超过 1.0mg/支，CO 量不得超过 10mg/支。国家烟草专卖局在《卷烟科技发展纲要》中指出，中式卷烟是中

国卷烟的发展方向，卷烟降焦减害是中国烟草科技工作的主线。因此，为适应国际卷烟行业的发展，迎接入世带来的国外烟草行业的冲击和挑战，研制开发低焦油低危害卷烟，提高我国卷烟产品的质量和安全性，增强国际市场竞争能力势在必行，它不仅是卷烟工业发展的需要，同时也是减轻吸烟危害的需要。在卷烟降焦减害方面，广大烟草科技工作者从烟草栽培、卷烟加工、生物技术等多方面进行了大量的研究工作，并取得了较好的进展 [1-6]。

纳米科学是一门新兴科学，纳米技术是 21 世纪主导技术，纳米材料是 21 世纪的新型材料。纳米材料由于其特殊结构，具有许多与传统材料不同的物理、化学性能及其广泛的应用前景 [7-9]。纳米材料的一个重要应用领域就是作为催化剂。有人预计纳米颗粒催化剂在 21 世纪可能成为催化反应的主要角色。与一般催化剂相比，纳米颗粒催化剂由于表面活性位点增多、化学反应接触面增大、气体通过纳米材料的扩散速度成千上万倍的增加，使得催化效率大大提高 [10, 11]。因此，纳米技术在卷烟降焦减害中应用已成为当前的一个热门研究领域。

吕功煊等人 [12] 应用含纳米贵金属催化材料制作二元复合滤棒卷烟，可使烟气 CO 降低 20% 多。

美国 Reynolds 公司 [13] 使用 Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化材料可降低烟气中 CO 量 25%。

谢笑天等人 [14] 将纳米吸附剂添加到滤棒中，可降低卷烟焦油。

Ping Li 等人 [15] 利用纳米粉体材料 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，可降低烟气 CO 等有害成分，但需要 300℃ 以上的高温。

上述方法中，有的应用贵金属，成本高，不实用；有的应用粉体纳米材料，易扬尘难加工、易被吸入人体而造成危害。

介孔固体一般是指孔径在 2nm-50nm 之间的多孔固体 [16]。介孔复合体是将纳米尺度的金属或非金属材料超微粒（或分子）用物理或化学的方法放入介孔固体的孔内复合而成的固体。介孔复合体将兼有纳米颗粒和介孔固体的某些独特性能。但由于介孔固体中的孔是开放的、互相连通并与环境接触，孔内的复合颗粒也与大气接触，因此除了颗粒与孔壁间的相互作用外，还不可避免地存在颗粒与环境间的相互作用，从而使介孔复合体具有纳米颗粒和介孔固体所不具备的一系列特殊性能。介孔复合体属于第三阶段纳米材料研究的内容，是近年来凝聚态物理和材料科学领域刚刚兴起的一个新的学科前沿。介孔复合体由于其特殊结构，不仅比表面积大，是很强的催化剂和吸附剂 [17,18]，而且可在介孔中组装所需要的特定添加剂或催化剂，吸附截留或催化转化有害物质，同时又可克服由于直接使用纳米粉体而易扬尘难以加工和易被吸入人体损害健康等缺点。因此，新型纳米材料，介孔复合体特别适用于卷烟降焦减害。将新型纳米材料介孔复合体应用于卷烟降焦减害研究至今未见报道。

本文选择或自制介孔固体、纳米复合氧化物、介孔复合体，并将介孔复合体添加到滤棒中，制成介孔复合体二元复合滤棒，再卷制成低焦油低危害混合型卷烟，分析测试，进行降焦减害效果评价。

## 2、实验

复合氧化物制备和条件试验：在烧杯中，加入原料 A、B 和蒸馏水，搅拌加热，加入碱液，继续加热搅拌一定时间后，过滤，洗涤，干燥，煅烧，得复合氧化物 A/B。按此方法对原料配比、碱液、陈化时间、烘烤温度、煅烧温度、煅烧时间等进行了单因素试验，通过对产物催化活性的评价，确定较佳的制备条件。

介孔复合体制备：在烧杯中，加入 A、B、蒸馏水，加热搅拌至溶解，加入介孔固体，继续搅拌一定时间后，加入碱液，过滤，干燥，煅烧，得介孔复合体。

样品的 X-射线粉末衍射用 MXP18AHF X-射线衍射仪，采用石墨单色器 Cu K $\alpha$  线作为入射线光源（ $\lambda=0.15406\text{nm}$ ），扫描速度  $0.05^\circ/\text{s}$ ，扫描范围  $2\theta$  从  $10^\circ$ - $70^\circ$ 。样品的高分辨电子显微镜图像是由 JEOL 2010 型高分辨透射电子显微镜得到的，工作电压为 200 kV。介孔固体和介孔复合体的比表面和孔径分布是由 Omnisorp 100CX 型比表面与孔径测定仪采用多点  $\text{N}_2$  吸附法（BET 法）测定氮气吸附容量，并换算为标准状态，由氮气吸附曲线的线性部分计算它们的比表面 S BET 值，并根据 BJH 公式计算孔径分布。催化剂的催化活性和稳定性评价是用配有流量控制的小型固定反应床，反应温度用数字温控仪控制，温度控制精度为  $0.1^\circ\text{C}$ ，按照主流烟气中 CO 的大致比例配制标准混合气体（ $\text{CO}_2$  5%、 $\text{O}_2$  10%， $\text{N}_2$  87.5%），空速  $9000\text{mL}/\text{gh}$ ，反应器入口和出口气体浓度利用在线气相色谱仪进行检测，用出口 CO 转化率来评价催化剂的催化活性。

## 3、结果与讨论

### 3.1 纳米复合氧化物制备条件试验

按照上述制备方法，其它条件不变，分别改变原料配比、碱液体积、陈化时间、烘烤温度、煅烧温度和煅烧时间，将所得产物分别进行催化活性评价，结果分别见图 1a-f。



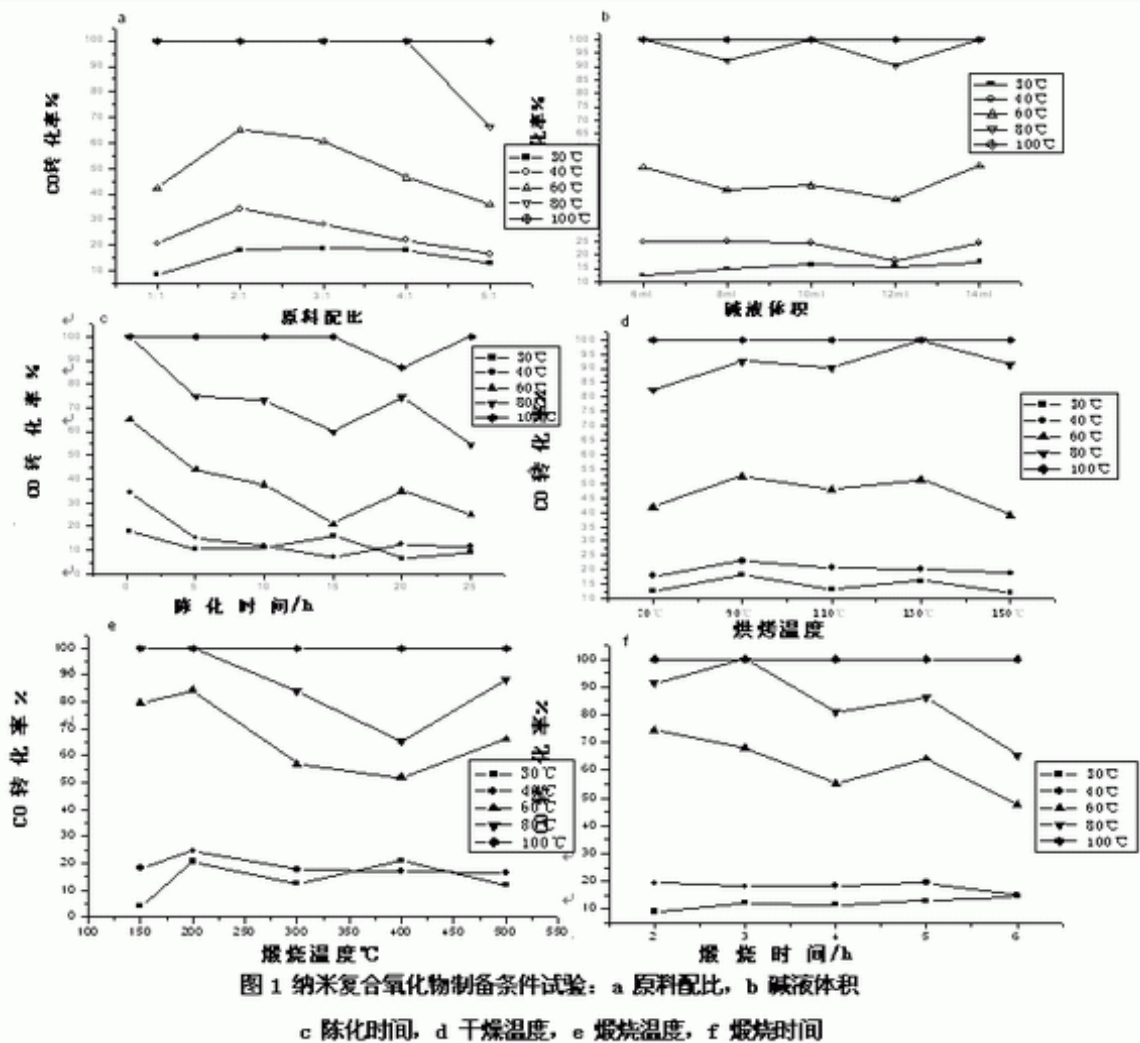


图 1 纳米复合氧化物制备条件试验: a 原料配比, b 碱液体积  
c 陈化时间, d 干燥温度, e 煅烧温度, f 煅烧时间

由图 1a-f 知: 原料 A:B 为 2:1 时, 催化剂的催化活性最高; 除 5:1 外, 其他比例的催化剂在催化反应温度为 80 °C 时, 一氧化碳的氧化转化率都达到 100%。碱液体积对催化剂的催化活性影响不明显。随着陈化时间的延长, 催化剂的催化活性有所降低。在催化反应温度较低时, 90 °C 烘烤的催化剂催化活性最好, 在催化反应温度较高时, 130 °C 烘烤的催化剂催化活性较好。煅烧温度为 200 °C 时, 催化剂的催化活性最好。煅烧时间对催化剂的催化活性的影响不大。由于我们主要关心催化剂的低温催化活性, 所以综合上述试验结果, 确定复合氧化物的较佳制备条件为: 原料 A:B 为 2:1、碱液 6mL、不陈化、烘烤温度 90 °C、煅烧温度 200 °C、煅烧时间 3h

### 3.2 介孔复合体的催化活性和稳定性评价:

介孔固体、较佳条件下的复合氧化物、介孔复合体和放置 6 个月后的介孔复合体在 30 °C 时对 CO 的催化氧化活性评价见表 1。

表 1 介孔固体、复合氧化物和介孔复合体对 CO 的催化氧化活性评价

时间 /min 转化率 /% 物质	5	10	15	20	25	平均
介孔固体	16.2	2.3	0.0	0.0	0.0	3.7
复合氧化物	45.1	35.3	32.1	30.5	33.6	35.3
介孔复合体	38.5	33.2	30.8	28.6	29.4	32.1
介孔复合体 *	32.1	26.3	23.6	24.2	23.7	26.0

\* 为放置 6 个月后的介孔复合体

由表 1 知：介孔固体最初对 CO 有吸附作用，但很快达到吸附平衡。复合氧化物对 CO 催化氧化转化率平均为 35.3%，介孔复合体对 CO 催化转化率为平均 32.1%，放置 6 个月后的介孔复合体对 CO 的催化氧化转化率平均为 26.0%，比新制的介孔复合体的催化活性降低不多，这说明介孔复合体的催化活性是比较高，且比较稳定。

### 3.3 纳米材料的结构表征

图 2a、b、c 分别是 A、B 和复合氧化物的 XRD 图谱。由图 2 知：a 是单斜晶体 A, b 是四方晶体 B，c 是 a 和 b 的复合物 A/B，是我们所需要的目标物。它们所有的衍射峰都与标准图谱一致。

介孔固体和介孔复合体的 X-射线衍射（XRD）图谱、高分辨透射电镜（HRTEM）形貌像分别见图 3-图 5。

由图 3 知：a 是介孔固体，是非晶。b 是介孔复合体，其 XRD 峰与复合氧化物 A/B 的图谱是一致的，这说明介孔复合体中的客体物质是晶体，而且是我们所需要的目标物。图 4 是介孔固体的 HRTEM 形貌像。由 4 知：该介孔固体有不规则孔洞，其孔径在 2nm-30nm，为介孔固体。图 5 是介孔复合体的 HRTEM 形貌像。由图 5 知：客体物质已经被组装到介孔固体中，且为纳米颗粒，其粒径在 2nm-16nm，平均粒径约为 4nm。

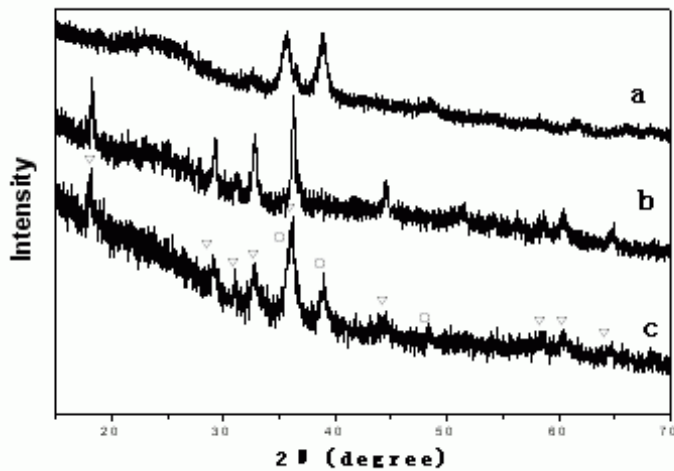


图 2 氧化物和复合氧化物的 XRD 图谱

a-A O、b-B、c-A/B

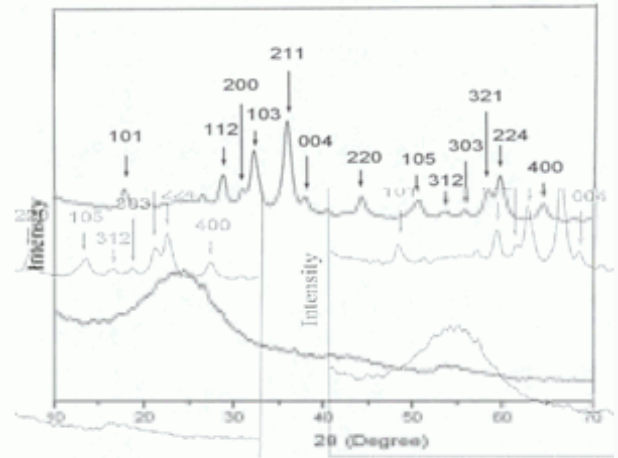


图 3 介孔固体和介孔复合体的 XRD 图谱:

a-介孔固体、b-介孔复合体

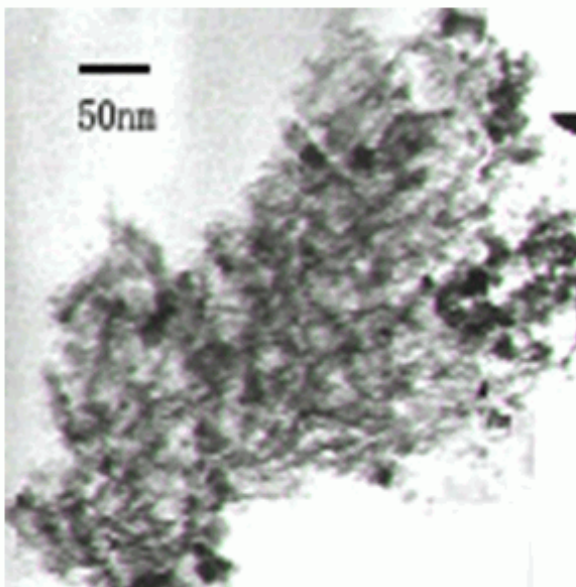


图 4 介孔固体的 HRTEM 形貌像

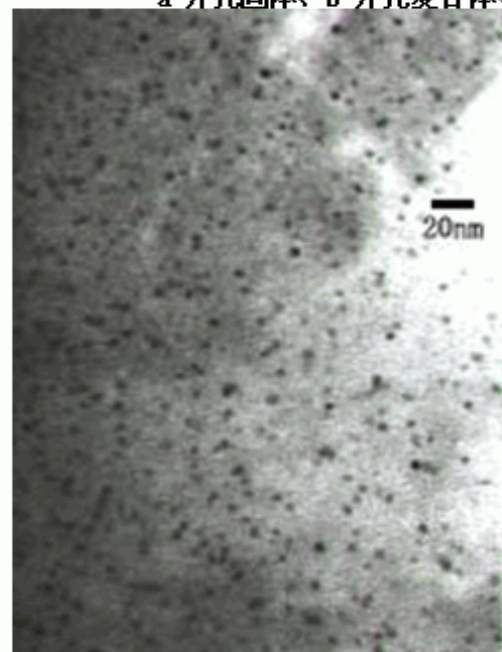
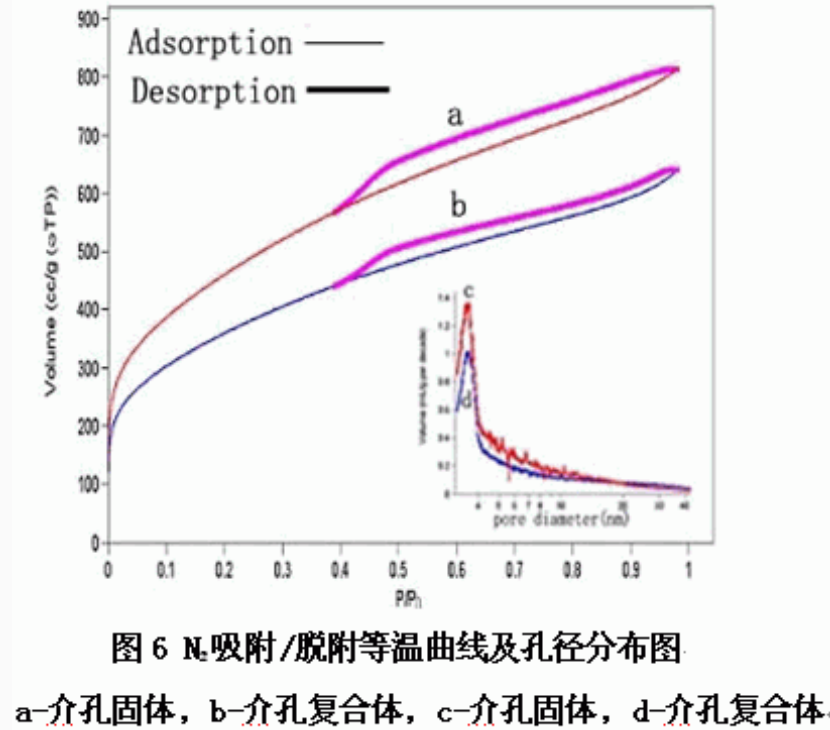


图 5 介孔复合体的 HRTEM 形貌像

图 6 是介孔固体和介孔复合体的  $N_2$  吸附 - 脱附等温线及介孔固体和介孔复合体的孔径分布图。由图 6 知：两条吸附曲线都属于 IV 型 [19]，为介孔物质的吸附曲线，介孔复合体比介孔固体的吸附量有所减少，BET 测试还表明介孔固体的比表面为  $1677m^2/g$ ，孔体积为  $0.618mL/g$ ，最几孔径为  $3.608nm$ ，介孔复合体的比表面为  $1370 m^2/g$ ，孔体积为  $0.485mL/g$ ，最几孔径为  $3.595nm$ 。介孔复合体与介孔固体相比，比表面、孔体积和最几孔径均减小，这说明客体物质已经被组装到介孔中。



### 3.4 介孔复合体在卷烟降焦减害中的应用

将介孔复合体添加到滤棒中，并制成混合型卷烟。将试验卷烟和对照卷烟进行烟气分析，结果分别见表 2- 表 7。

由表 2- 表 7 知：与对照卷烟比较，试验卷烟烟气中的焦油降低了 21.4%、烟碱降低了 19.3%、CO 降低了 23.0%、苯并 [a] 芘降低了 18.4%，烟气特有亚硝胺（NNN、NAT、NAB 和 NNK）分别降低了 39.6%、31.4%、27.7% 和 22.0%。结果表明：介孔复合体可显著降低卷烟烟气中的焦油、CO、苯并 [a] 芘和烟草特有亚硝胺等有害成分。

表 2 样品卷烟和对照卷烟烟气常规分析结果

检验项目	焦油释放量/mg	焦油降低率/%	烟碱量/mg	烟碱降低率/%	CO/mg	CO降低率/%
样品卷烟	8.1	21.4	0.67	19.3	9.7	23.0
对照卷烟	10.3		0.83		12.6	

表 3 样品卷烟和对照卷烟烟气中的苯并 [a] 芘分析结果

测试样品	含量 (ng/支)	误差 (±)	降低率 (%)
样品卷烟	5.69	0.16	18.4
对照卷烟	6.97	0.19	

表 4 样品卷烟和对照卷烟烟气中的 N- 亚硝基降烟碱（NNN）分析结果

测试样品	含量 (ng/支)	误差 (±)	降低率 (%)
样品卷烟	60.18	1.51	39.6

表 5 样品卷烟和对照卷烟烟气中的 N-亚硝基新烟碱 ( NAT ) 分析结果

测试样品	含量 (ng/支)	误差 (±)	降低率 (%)
样品卷烟	57.09	2.20	31.4
对照卷烟	83.17	3.21	

表 6 样品卷烟和对照卷烟烟气中的 N-亚硝基假木贼碱 ( NAB ) 分析结果

测试样品	含量 (ng/支)	误差 (±)	降低率 (%)
样品卷烟	8.03	0.49	27.7
对照卷烟	11.11	0.67	

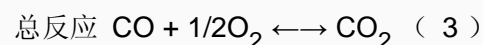
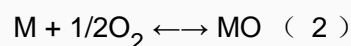
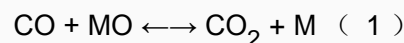
表 7 样品卷烟和对照卷烟烟气中的

4- ( 甲基亚硝胺基 ) -1- ( 3- 吡啶基 ) -1- 丁酮 ( NNK ) 分析结果

测试样品	含量 (ng/支)	误差 (±)	降低率 (%)
样品卷烟	15.91	1.19	22.0
对照卷烟	20.40	1.52	

### 3.5 介孔复合体降焦减害机理探讨

烟气中 CO 的降低主要有两个方面的原因。一是介孔复合体的吸附截留。二是 CO 被催化氧化为 CO<sub>2</sub>。介孔复合体中复合氧化物是氧化还原性能催化剂, 一般象酶催化反应中 Michaelis-Menten 机理类似, 即催化剂与反应物相互作用形成一种中间态或表面活性物种, 催化反应由此进行。其氧化过程是: CO 在金属氧化物上进行氧化反应, 首先被高价金属氧化, 同时金属氧化物被还原。然后被还原的低价金属再被气相氧氧化, 形成氧化还原循环。具体过程如下 [20]:



由于介孔复合体与一般催化剂相比, 比表面特别大, 表面活性中心多, 其催化效率要高得多, 可使烟气 CO 显著降低。

介孔复合体具有大量的纳米孔洞, 比表面大, 具有较强的吸附截留能力 [18]。因此, 当烟气经过介孔复合体时, 烟气中部分粒相和气相物质被吸附截留, 如焦油、烟碱、CO、苯并芘、烟草特有亚硝胺等, 从而使其降低。

## 4 结论

制备了复合氧化物和介孔复合体, 进行了复合氧化物制备条件试验, 通过催化活性评价, 确定了较佳的制备条件, 对复合氧化物、介孔固体和介孔复合体进行了结构表征, 将新型纳米材料介孔复合体应用于卷烟中, 使烟气中焦油、主要有害物质显著降低, 有效的减轻了吸烟的危害性。这种技术优点很多, 它可以根据选择性减害的不同要求在介孔固体中组装特定的纳米催化剂; 它既利用了纳米材料表面积大、吸附能力强的优点, 又克服了由于直接使用纳米粉体所造成的易扬尘难以加工和易被人体吸入造成危害等缺点, 成本低, 工艺简单, 实用性强, 具有广泛的应用前景。

致谢: 该项目得到国家烟草专卖局的资助, 在此表示衷心感谢。



## 参考文献

- [1] B.Fisher, Reducing risk, Tobacco Report,2000,(6).56-61 。
- [2] 戴亚, 郭家明, 肖怡宁, 王茜, 刘启斌, 血红蛋白的提取及降低卷烟烟气中 N 亚消胺含量的初步实验, 洋那草科技, 2001, (1), 19-21 。
- [3] 李丛民, 田卫群, 类胡萝卜素清除焦油中自由基的研究, 烟草科技, 2000, (8), 22-23 。
- [4] 刘建福, 尹大锋, 谭新良, 赵训焰, 低焦油、低自由基、富硒烤烟型卷烟的研制, 中国烟草学报, 2001, (3), 11-14 。
- [5] 李从民, 钼酸盐对卷烟燃烧氧化反应的催化作用, 化学通报, 2002, (3), 201-204 。
- [6] 张悠金, 杨俊, 李婉, 方智勇, 纳米材料降低卷烟烟气中有害成分的研究, 化学研究与应用, 2001, (6), 709-711 。
- [7] Shi J J, Zhu Y F, Zhang X R, Willy R G B, Ana R G C, Recent developments in nanopartical optical sensors, Trac-trends in Analytical Chemistry, 2004, 23(5),351-360 。
- [8] Goswami D Y, Vijayaraghavan S, Lu S, Tamm G, New and energying developments in solar energy, Solar energy, 2004, 76(1-3), 33-43 。
- [9] Conte M, Prosinini P, Passerini S, Overview of energy/hydrogen storage: State-of the-art of the technologies and prospects for nanomaterials, Materials Science and Engineering B-solid State Materials Advanced Technology, 2004, 108(1-2), 2-8 。
- [10] Choudhary T V, Goodman D W, Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters, Topics in Catalysis, 2002, 21(1-3), 25-34 。
- [11] Ohtsuka Y, Selective conversion of fuel-bound nitrogen to N<sub>2</sub> with iron nanoparticles, Sekiyu Gakkaishi-Journal of the Japan Petroleum Institute, 1998, 41(3), 182-192 。
- [12] 吕功焯, 聂聪, 赵明月, 刘建福, 丁彦, 应用含纳米贵金属催化材料降低卷烟烟气中 CO 技术研究, 中国烟草学报, 2003, Vol.9,No.3,17-27 。
- [13] Shine W J, U . S . Patent, 4956330 。
- [14] 谢笑天, 郑萍, 王建, 栾小昆, 谢有畅, 朱月香, 纳米吸附剂在卷烟降焦中的应用研究, 云南化工, 2002, (3), 1-3 。
- [15] Li P, Donald E, Shahryar R, Ramkuber T Y, Mohammad R H, Applied Catalysis B: Environmental 2003,43,151-162 。
- [16] Monnier A, Schuth F, Huo Q, Science, 1993, 261,1299 。
- [17] Fudala A, Konya Z, Kiyozumi Y, Niwa S I, Toba M, Mizukami F, Lentz P B, Nagy J, Kiricsi I, Preparation, characterization and application of the magadiite based mesoporous composite material of catalytic interest, Microporous and mesoporous materials, 2000, 35(6), 631-641 。

[18] Enomoto N, Kawasaki K, Yoshida M, Li X Y, Uehara M, Hojo J, Synthesis of mesoporous silica modified with titania and application to gas adsorbent, Solid State Ionics, 2002, 151(1-4), 171-175。

[19] 任瑜, 钱平林, 岳斌, 贺鹤勇, 双环氧化反应具有高催化活性的钛硅介孔分子筛的制备, 催化学报, 2003, 24 ( 12 ), 947-950。

[20] 吴越, 催化化学, 科学出版社, 1998, 1151。

## Application of a new nanomaterial mesoporous composite in reducing the tar and harmful components of cigarette smoke

Zhang Youjin<sup>\*\*1</sup>, Shu Junsheng<sup>2</sup>, Yang Jun<sup>1</sup>, Xu Zenba<sup>2</sup>,  
Fang Zhiyong<sup>1</sup>, Hu Biao<sup>1</sup>, Ning Yong<sup>2</sup>, Hu Qixi<sup>1</sup>

**Abstract:** Composite nano-oxide (A/B) and its mesoporous composite were prepared by co-precipitation method. The preparation conditions of A/B are tested and determined as M 1 :m<sup>2</sup> 2:1, base solution 6mL, no aging, drying temperature 90°C, calcining temperature 200°C, and calcining time 3h. A/B, the mesoporous solid and the mesoporous composite were characterized by X-ray diffraction, high resolution transmission microscope. The specific surface and pore diameter range of A/B and the mesoporous composite were measured by N<sub>2</sub> adsorption. The catalytic active and stability of A/B and the mesoporous composite were evaluated by small mixed reaction bed and online GC. The results showed that A/B, was in the mesoporous solid and was nanoparticles whose particle diameter is about 4nm, that the their catalytic active and stability are high. The mesoporous composite was applied in dual-filters and blended type cigarettes and could reduce the tar and harmful components of cigarettes. As compared with reference cigarettes, the tar, CO, benzo [a] pyrene and tobacco-specific N-nitrosoamines in the test cigarette smoke were reduced by 27.2%, 23.8%, 30.1%, and 38.1%, respectively.

**Keywords:** mesoporous composite, dual-filter, cigarette, reducing of tar and harmful components, mechanism

---

\* 国家烟草专卖局资助课题, 合同号 110199901017

( Project supported by STMA, Contract No. 110199901017 . )

\*\* 通讯联系人 To whom correspondence should be addressed.

www.tobacco.org.cn All Rights Reserved.

版权所有 中国烟草学会

本网站由中国烟草物资电子商务网提供技术支持