

弱紫外光下 NO_x 气相光催化氧化研究^{*}

祝静艳, 曾玉燕, 匡代彬, 徐安武, 童叶翔

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 弱紫外光下(室内自然光及太阳光), 利用 TiO_2 薄膜对 NO_x 气相光催化氧化降解进行研究. 太阳光下, 当相对湿度小于80%、流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, NO_x 光催化氧化降解率很高, 最高达到97%. 对弱紫外光下 NO_x 光催化氧化降解量子产率进行了较详细的研究与讨论, 同时考察了气流湿度对 NO_x 光催化氧化活性的影响. 红外分析表明反应产物为硝酸, 催化剂失活是由于反应产物硝酸吸附在催化剂表面而造成. 研究表明, TiO_2 光催化氧化技术对大气中 NO_x 净化具有良好的应用前景.

关键词: NO_x ; 光催化氧化; TiO_2 ; 气相; 弱紫外光

中图分类号: O643; X5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 06-0031-04

近年来, 半导体光催化剂在环境污染物降解中的研究已受到人们的广泛关注, 并在一些基础研究和应用研究方面取得不少显著成果^[1-3]. 已有的研究表明, TiO_2 光催化剂在环境污染物治理方面显示出良好的应用前景, 并将逐渐成为实用的工业化技术^[4].

在以往工作中, 很多研究者一般使用高强度的人工紫外光源如高压汞灯、氙灯等作为光催化反应的激发源, 目的是为了获得较高的降解率. 由于此类光源存在价格较高、寿命短、对人体有害等缺点, 难以投入实际应用. 自从 Rosenberg 等^[5]报道了太阳光下利用负载 TiO_2 漂浮小球来处理海面浮油的应用事例以来, 人们的注意力转移到利用太阳光及低强度的黑光灯作为紫外光源^[6], 其紫外线强度一般在几个 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的水平. 弱紫外光安全可靠, 特别是太阳光属于取之不尽的能源, 如何利用太阳光来净化环境实现无源净化大气及污水是光催化技术实用化的理想目标.

本文利用室内自然光及太阳光对低浓度 NO_x 气相光催化氧化进行了较深入的研究. 选择 NO_x 作为降解目标物主要是考虑: NO_x 气相光催化降解效率高^[9]; NO_x 是产生温室效应、酸雨、臭氧空洞及光化学烟雾的主要污染物之一, 对环境的危害甚大. 对 NO_x 进行光催化氧化降解研究具有

重要的实际意义; NO_x 气相光催化反应较简单, 不存在自由基链反应等.

1 实验

实验中使用的 TiO_2 , 是日本 Nippon Aerosol 公司产品, 粒径为 30 nm, $w = 80\%$ 的锐钛矿, $w = 20\%$ 金红石, 比表面积为 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET), 未经处理直接使用.

反应器为流通管式反应装置, 由 Pyrex 玻璃制成. 圆柱形反应器的长度为 500 mm, 内径为 56 mm, 总体积为 1 231 mL. 催化剂用 TiO_2 的乙醇悬浮液均匀涂于一块面积为 200 cm^2 ($50 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) 玻板上, 涂膜过程重复几次, 直至涂层不透光, 然后在干燥箱中 (80°C) 烘干. 称量玻板负载 TiO_2 前后的质量, 得到 TiO_2 负载量为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 利用 SEM 可知 TiO_2 膜厚约为 $5 \mu\text{m}$.

NO_x 气源 (NO 浓度为 $133.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, N_2 稀释) 与净化空气按不同流量比例混合, 得到不同质量分数的 NO_x 污染空气源. 空气湿度通过空气鼓泡去离子水而获得, 水的质量分数由流量计及饱和器的温度来确定. 含 NO_x 的空气通过光反应器并发生光催化氧化反应. 由于催化剂吸附的影响, 每次实验之前, 在暗态条件下, 预通一定

^{*} 基金项目: 教育部博士点科研基金资助项目 (97055807); 中山大学化学与化学工程学院本科生“创新实验研究基金”资助项目

收稿日期: 2001-02-25; 作者简介: 祝静艳 (1976—), 女, 硕士生; 通讯联系人: 徐安武.

时间 (一般为 30 min), 直到流出气流中的 NO_x 质量分数不再变化为止. 实验中, 气体流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 相应停留时间为 2.46 min. NO_x 浓度变化范围为 $0.1 \sim 20.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

NO_x 含量分析采用盐酸萘乙二胺比色法^[7], 吸光度测定采用 722 型可见分光光度计, 540 nm 波长处比色测定. 用 FTIR 方法对反应产物进行定性鉴定, 所用仪器是 Bruker 公司产 EQUINOX 55 型, KBr 压片. 硝酸定量测定采用酚二磺酸比色法, 410 nm 波长处比色测定. 所用试剂均为分析纯.

2 结果与讨论

2.1 室内自然光下 NO_x 的光催化氧化

室内自然光紫外线强度非常弱, 约为 $1 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 实验中直接采用室外空气作为 NO_x 污染物气源, 实验条件见图 1. 从图 1 中可以看出, 当 NO_x 质量浓度小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 其降解率较高, 达到 80% 以上. 随着 NO_x 质量浓度的增大, 其降解率逐渐降低. 由此可以看出, 即使在室内自然光这样很弱的紫外光作用下, TiO_2 光催化技术对低浓度的 NO_x 的氧化降解效果也很好.

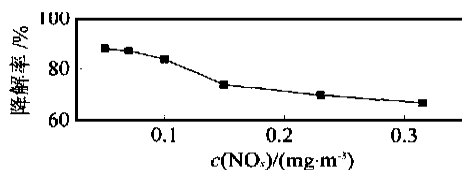


图 1 NO_x 在室内自然光下光催化氧化降解

Fig. 1 The photodegradation of NO_x

under room light irradiation

$Q = 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 相对湿度为 80%

2.2 太阳光下 NO_x 光催化氧化

实验在广州市新港西路路边某车站附近进行, 直接采用室外空气作为反应气源, 流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 这里的 NO_x 质量浓度非常高, 日平均超过国家 3 级标准的 3~6 倍. 光源为太阳光, 透过 Pyrex 反应器照射到负载有 TiO_2 的玻璃板表面, 进行光催化实验, 实验结果见图 2. 可以看出, 用 TiO_2 制成的薄膜在太阳光作用下对 NO_x 光催化降解率很高, NO_x 几乎被全部降解. 利用红外光谱测试反应后的光催化剂, 在 1384

cm^{-1} 处出现一新的峰, 这是 NO_3^- 的特征峰^[8], 因此, 确定 NO_x 光催化氧化产物为 HNO_3 . 经酚二磺酸比色法定量检测分析发现只有不到 $\rho = 1\%$ 的 HNO_3 随气流畅出, $\rho = 99\%$ 以上的 HNO_3 吸附在催化剂的表面. 这样随着反应时间的延长, 催化剂表面的活性位渐渐被硝酸所占据, 使光催化剂失去活性. 实验中发现光催化剂使用 30 h 后, 其光催化活性降至 29%, 用水冲洗再生后光催化活性又立即恢复到原来的水平.

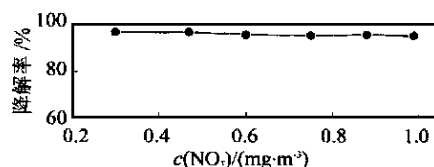


图 2 NO_x 在太阳光下光催化氧化降解

Fig. 2 The photodegradation of NO_x

under sun light irradiation

$Q = 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 相对湿度为 80%

2.3 气流湿度对光催化活性的影响

一般来说, 水是光催化反应所不可缺少的, 因为水分子提供了可俘获光生空穴的羟基, 进而产生氧化性非常高的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[9]. 但是, 如果水的质量分数超过某一界限, 就有可能影响光催化剂的活性. 图 3 考察了进样气流的相对湿度对 NO_x 光催化氧化降解效率的影响. 从图中可以看出, 当相对湿度小于 80% 时, NO_x 光催化降解率几乎保持不变. 可是, 当相对湿度大于 80% 时, 随着水蒸汽含量的增加, 光催化活性逐渐降低. 由此可见, 在进行 NO_x 气相光催化反应时, 控制水的含量是非常重要的.

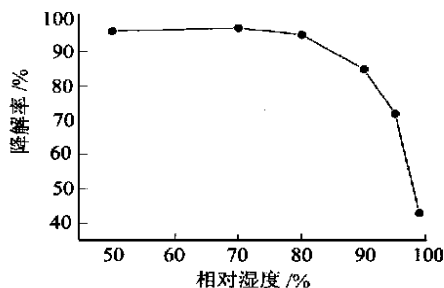


图 3 太阳光下气流湿度对 NO_x

光催化氧化降解的影响

Fig. 3 The effect of relative humidity of the influent gas on the photodegradation of NO_x under sun light irradiation

$Q = 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $c(\text{NO}_x) = 15.38 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$

2.4 NO_x 吸附性能

NO_x 在 TiO₂ 催化剂表面的吸附作用可用兰格缪尔吸附等温式表征^[10]:

$$\theta = \frac{m_{\text{ads}}}{m_{\text{max}}} = \frac{kc_{\text{eq}}}{1 + kc_{\text{eq}}} \tag{1}$$

这里, θ 表示表面覆盖率, m_{ads} 为吸附分子的表面质量, m_{max} 是表面最大吸附量, k 为吸附平衡常数, c_{eq} 是气相中 NO_x 的平衡浓度.

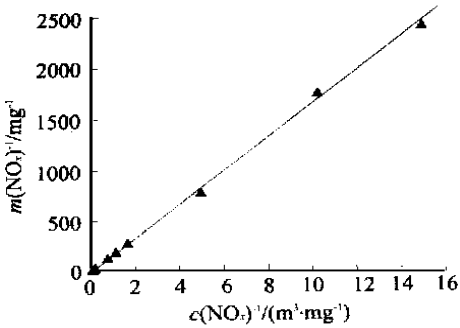


图 4 NO_x 吸附量倒数与其平衡浓度倒数的关系

Fig. 4 Inverse plot of the gas and the weight of adsorbed NO_x

图 4 是 NO_x 在 TiO₂ 薄膜表面上的兰格缪尔吸附等温线. 测定在暗态条件下进行. 显然, m_{ads}^{-1} 与 c_{eq}^{-1} 呈线性关系. 说明 NO_x 在 TiO₂ 表面上的吸附作用符合兰格缪尔吸附等温式.

利用线性最小二乘法回归分析得到兰格缪尔吸附等温式参数 m_{max} 及 k 值分别为 0.91 mg、0.008 3 m³·mg⁻¹.

2.5 量子效率

对于室内自然光, 其紫外线强度约为 1 μW·cm⁻²^[11], 相应的光子通量为 1.8×10¹² cm⁻²·s⁻¹, TiO₂ 薄膜吸收的光子数为 1.2×10¹² cm⁻²·s⁻¹^[10]. NO_x 光催化降解量子产率可用以下公式来计算:

$$Q_y = \frac{\text{NO}_x \text{ 降解的分子数}}{\text{吸收的光子数}} \times 100\% \tag{2}$$

本研究在 NO_x 初始浓度为 10.0 mg·m⁻³, 流量为 0.5 L·min⁻¹, 反应 30 min 的实验条件下, 实验中得到 NO_x 降解分子数为 3.7×10¹¹ cm⁻²·s⁻¹, 因此, 在室内自然光下, 得到 NO_x 气相光催化降解的量子产率为 $Q_y=31\%$. 同样, 在太阳光作用下 (紫外线强度约为 2 mW·cm⁻², 其它条件同上), 实验中得到其量子产率约为 4%. 由此可见, 室内自然光下 NO_x 降解的量子产率要远高

于太阳光作用下的量子产率. Fujishima 等^[10] 在研究异丙醇弱紫外光下气相光催化降解时也得到类似的结论. 因为 $Q_y \propto I^{-1/2}$ ^[11], 显然, 随着紫外线强度 I 增加, 量子产率会降低.

在弱紫外光下进行光催化反应, 每个吸附分子如 NO_x 与光生活性自由基如 ·OH 之间反应几率很低, 这里不妨估算一下室内自然光下 NO_x 光催化反应几率. 从图 4 兰格缪尔吸附等温式可知 NO_x 最大吸附量为 0.91 mg, 这样, 可得出每 cm² 吸附的分子数为 6.09×10¹³, 而室内自然光下 TiO₂ 薄膜吸收的光子数约为 1.2×10¹² cm⁻²·s⁻¹, 假设每个光子只产生一个 ·OH, 那么, 每个反应物分子平均要每隔约 50 s 的时间才能遇到一个光生 ·OH 自由基. 另一方面, 光生电子和空穴的分离及复合的时间非常短, 电子—空穴对产生的时间尺度在 100 fs^[12]. 而空穴与电子在 TiO₂ 表面的俘获即电荷载流子传递到表面一般在 ps 到 ns 时间尺度内完成^[13]. 文献^[14] 报道了电子迁移至 TiO₂ 表面的时间估计为 0.83 ns. ·OH 自由基产生的时间为 10 ns, NO_x 氧化发生在 100 ns 时间尺度. 电子与空穴复合时间在 10~100 ns 范围内. 从以上分析可知, 光催化每个过程进行得都很快, 显然, 50 s 时间对光催化整个过程来说, 实在是太漫长了, 由此导致 NO_x 与 ·OH 自由基反应几率很低, 表现为量子产率不高.

电荷载流子分离效率肯定与光强无关, 因此, 室内自然光下 NO_x 光催化降解量子产率 31% 就代表了 TiO₂ 薄膜的电荷分离效率. 另外 69% 由于电子与空穴的复合而转变成热量, 即: $h^+ + e^- \rightarrow \text{heat}$.

太阳光下, 也会得到类似的结论. 因此, 要提高整个光催化反应的量子产率, 就必须设法减少电子与空穴的复合. 利用金属离子掺杂 (如掺杂 Fe³⁺) 方法可有效地抑制电子与空穴的复合^[15], 从而提高光催化反应的量子效率.

3 结 论

TiO₂ 光催化氧化技术对空气中 NO_x 净化效果良好, 降解率很高, 在太阳光下, 达到 97%. 反应产物为硝酸, 随反应气流放出的硝酸很少, 大部分吸附在催化剂表面, 导致催化剂失活, 用水冲洗可使催化剂活性恢复如初. 对于 TiO₂, 以太阳光为光源, 估计每天降解大气中 NO_x 的量

为 $75 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 并可连续 3 d 除去 NO_x .

通过 NO_x 在 TiO_2 表面的吸附、光催化反应量子效率等的研究, 对 NO_x 光催化氧化过程有了一定的了解, 得出一些有意义的结果. 但还有许多问题需要解决, 如弱紫外光下活性基团的鉴定、光催化剂固定化技术等.

参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995(1): 69—96.
- [2] 高远, 徐安武, 刘汉钦. 掺铁 TiO_2 用于 NO_2^- 光催化降解研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 39(5): 44—47.
- [3] YU J C, LIN J, KWOK R W M. Enhanced photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ solid solution on the degradation of acetone[J]. J Photochem Photobio(A), 1997(11): 199—203.
- [4] ROMERO M, BLANCO J, SANCHEZ B, et al. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives[J]. Solar Energy, 1999, 66: 169—182.
- [5] ROSENBERG I, BROCK, J R, HELLER A. Collection optics of TiO_2 photocatalyst on hollow glass microbeads floating on oil slicks[J]. J Phys Chem, 1992, 96: 3423—3428.
- [6] 徐安武, 刘汉钦, 李玉光. NO_x 气相光催化氧化降解研究[J]. 高等学校化学学报, 2000(8): 1252—1256.
- [7] 中国预防医学中心卫生研究所编. 大气污染监测方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 722.
- [8] CANELA M C, ALBERICI R M, JARDIM W F. Gas-phase destruction of H_2S using $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ [J]. J Photochem Photobio A: Chem, 1998, 112: 73—80.
- [9] ISHIBASHI K I, NOSAKA Y, HASHIMOTO K, et al. Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO_2 films in air[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 2117—2120.
- [10] OHKO Y, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A. Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low intensity UV illumination on titanium dioxide thin films[J]. J Phys Chem A, 1997, 101: 8057—8062.
- [11] OHKO Y, FUJISHIMA A. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO_2 film photocatalyst[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 1724—1729.
- [12] COLOMBO D P Jr, BOWMAN R M. Femtosecond diffuse reflectance spectroscopy of TiO_2 powders[J]. J Phys Chem, 1995, 99: 11752—11756.
- [13] COLOMBO D P Jr, BOWMAN R M. Does interfacial charge transfer compete with charge carrier recombination? A femtosecond diffuse reflectance investigation of TiO_2 nanoparticles[J]. J Phys Chem, 1996, 100: 18445—18449.
- [14] GRATZEL M, SERPONE N, PELIZZETTI E, et al. In photocatalysis fundamentals and applications[M]. Amsterdam: Wiley-Interscience, 1989. 657.
- [15] CHOI W R, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669—13679.

Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of NO_x under Weak Intensity UV Irradiation

ZHU Jing yan, ZENG Yu yan, KUANG Dai bin, XU An wu, TONG Ye xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation using TiO_2 thin film was conducted, and it was found that the degradation efficiency of dilute NO_x in air was very high, reaching a maximum of 97% under the sunlight irradiation at the optimal experimental conditions. The photocatalytic reaction quantum yields, and effects of relative humidity on the photocatalytic oxidation were studied. The product of NO_x photocatalytic oxidation was detected to be HNO_3 by FTIR. The greater part of HNO_3 was adsorbed on TiO_2 surface, causing catalyst deactivation. The results showed that this process has potential applications for the elimination of NO_x in air.

Keywords: NO_x ; photocatalytic oxidation; titanium dioxide; gas-phase; weak intensity UV