DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.20190607.001

$Ag/TiO_2/AC$ 光催化氧化 NO 性能研究

阳鹏飞,徐源合,艾　勇,尹　纳

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘　要:以活性炭(AC)为载体,采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备新型光催化剂 $Ag/TiO_2/AC$,利用 SEM、XRD、BET 和 UV-Vis 光谱等手段对样品进行了表征,并以模拟烟气中的 NO 为对象,进行光催化氧化性能测试。结果表明,$Ag/TiO_2/AC$ 的比表面积为 895.21 m^2/g,且对光响应波长已扩展到可见光区,该催化剂在光催化氧化 NO 反应中具有优异的活性,NO 的氧化率高于 60.5%。

关键词:一氧化氮;光催化;复合光催化剂;银;二氧化钛;活性炭

中图分类号:TQ028.8　**文献标志码**:A　**文章编号**:1673-0062(2019)04-0073-06

Performance of $Ag/TiO_2/AC$ in Photocatalytic Oxidation of NO

YANG Pengfei, XU Yuanhe, AI Yong, YIN Na

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: A new photocatalyst $Ag/TiO_2/AC$ was synthesized by sol-gel method and impregnation method using activated carbon (AC) as carrier. The samples were characterized by SEM, XRD, BET and UV-Vis spectra. The NO in simulated flue gas was used as the object and the photocatalytic oxidation performance was tested. The results show that the specific surface area of $Ag/TiO_2/AC$ is 895.21 m^2/g, and its absorption of light extended to visible light region. The catalysts have excellent activity in the photocatalytic oxidation of NO, and the oxidation efficiency of NO is higher than 60.5%.

key words: nitric oxide; photocatalysis; composite photocatalyst; silver; titanium dioxide; activated carbon

收稿日期:2019-05-09

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2017JJ2231)

作者简介:阳鹏飞(1978-),男,副教授,博士,主要从事功能材料的制备与应用方面的研究。E-mail:ypengfei2008@126.com

0 引 言

氮氧化物(NO_x)对环境和人类都会产生严重的危害,如何有效控制和去除空气中的 NO_x 已成为重要的环保课题[1]。现有技术中处理热电行业废气中 NO_x 的技术包括选择性催化还原和选择性非催化还原技术,这些技术是目前较为成熟的工艺,但主要适应高温、排放源固定、高浓度的 NO_x 处理[2-3]。对机动车、垃圾焚烧等产生的低温,低浓度、非固定源氮氧化物污染治理比较困难,因此很有必要开发一种更为有效、温和的催化技术来解决这一难题[4]。

研究表明 NO 占燃烧烟气中 NO_x 总量的 90%以上,单纯 NO 不能被水或碱液吸收。但将 NO 氧化为 NO^{3-} 和 HNO_2 等物质,此时就能被湿法脱硫的吸收剂(如石灰、NaOH、Na_2CO_3 和氨水等)吸收[5-7]。在自然条件下 NO 的氧化速率较小,依靠烟气中的 NO 的自然氧化没有工业应用价值。选择性催化氧化法(selective catalytic oxidation,SCO)在催化剂的作用下,可大大提高 NO 氧化速率,使达到上述目的成为可能,为此,国内外均开展了选择性催化氧化 NO 催化剂的广泛研究[8-9]。光催化氧化技术(photo-oxidation,PCO)处理 NO_x 主要是通过光激发光催化剂产生电子-空穴对,捕获 NO 分子结构中易于脱离的孤电子,从而将 NO 活化。同时迁移到材料表面的电子和空穴亦能与吸附在材料表面的空气和水发生作用,生成具有强氧化能力的羟基自由基和超氧自由基等,将 NO 最终氧化为 NO^{3-} 和 HNO_2 等物质。因此,光催化氧化法处理 NO_x 是一种环境友好,反应条件温和的氧化去除方法,在 NO_x 的治理中有出良好的应用前景,目前已成为一种热点[10-11]。当前利用 TiO_2 作为催化剂进行光催化氧化反应的研究较多,但单纯使用 TiO_2 作为催化剂进行光催化反应时,其光生电子-空穴对的再复合率高,光催化性能不突出。近年来对 TiO_2 作为催化剂的改性研究主要有贵金属沉积、半导体复合、金属离子掺杂和非金属元素掺杂等,目的是提高 TiO_2 的量子效率,同时将 TiO_2 与多孔结构物质结合,提高复合催化剂的吸附能力,从而提高其光催化氧化 NO_x 的效率[12-13]。

本文以 AC 为载体,采用溶胶-凝胶法和浸渍法合成新型光催化剂 $Ag/TiO_2/AC$。并对所制备的样品进行了表征,以紫外灯为光源,对模拟烟气中的 NO 进行催化氧化。考察了 $Ag/TiO_2/AC$ 的催化性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硝酸银($AgNO_3$),四氯化钛($TiCl_4$),浓盐酸(HCl),无水乙醇(C_2H_5OH),甲基橙($C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$),活性炭(AC),以上药品均购于天津科密欧化学试剂有限公司,抗坏血酸($C_6H_8O_6$,郑州德旺化工产品有限公司),均为 AR。

IGA-100B 型氮孔率智能重量分析仪(BET)(英国 Hiden 公司),UV-4802 型双光束紫外可见光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司),Rigaku D/Max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)(日本理学公司),JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)(日本 JEOL 公司),42C 型 NO_x 分析仪(美国 Thermo Environmental Instruments 公司)。

1.2 催化剂的制备

AC 预处理:称一定量 AC 放入烧杯中,加入适量去离子水,放入磁力搅拌器中在搅拌的条件下加热至沸腾,冷却后,倒出上面清液,重新加入去离子水继续加热,如此反复操作 3 次,将样品过滤,烘干,密封待用。

TiO_2 的制备:取一定量 $TiCl_4$ 在冰水浴中进行水解,得到清亮 $TiOCl_2$ 水溶液,量取一定量 $TiOCl_2$ 溶液和一定量氨水并流加入到三口烧瓶,在充分搅拌的条件下进行反应得到沉淀,然后洗涤、过滤、干燥,得到前驱体,将该前驱体在马弗炉中于 600 ℃下焙烧 2 h,得到 TiO_2 样品[14]。

Ag/TiO_2 的制备:称取一定量 $AgNO_3$ 和无水乙醇加入烧杯中,放入磁力搅拌器中在搅拌的条件下加入一定量 TiO_2,充分混合 1 h 后,滴加过量的浓度为 0.01 mol/L 的抗坏血酸水溶液,使 Ag^+ 还原为单质银,并负载到 TiO_2 上。然后抽滤、洗涤、干燥,即得到 Ag/TiO_2。

$Ag/TiO_2/AC$ 的制备:称量一定量 Ag/TiO_2 加入烧杯中,加适量去离子水,再加入一定量预处理后的 AC,放入超声震荡器中震荡 60 min 后,静置过夜,然后抽滤、洗涤、干燥,即得到 $Ag/TiO_2/AC$。

1.3 催化剂的表征

利用紫外可见光分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司,Shimadzu UV-4802 型)对样品进行

紫外可见光谱(UV-Vis)分析。利用透射电子显微镜(TEM)(日本 JEOL 公司,JEM-2010 型)对样品进行形貌分析。利用 X 射线衍射仪(日本理学公司,Rigaku D/Max-RB 型)对样品进行 XRD 测试,Cu 靶,K_α 辐射,Ni 片滤波,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 10° \sim 80°$。利用比表面积分析仪(BET)(英国 Hiden 公司,IGA-100B 型)对样品进行比表面积分析。

1.4　催化剂的评价

实验在如图 1 所示的定制光催化反应器中进行,将 50 mL 光催化剂填充到圆柱形石英管反应器中,以紫外灯(型号:GU-150W,功率:150 W,主要波长:215 nm)为光源,反应气根据模拟烟道气的比例在线配制,通过预混合器混合后进入反应器内进行光催化氧化反应。NO_x 浓度由 NO_x 分析仪进行在线检测。NO 的氧化率用以下公式进行计算:

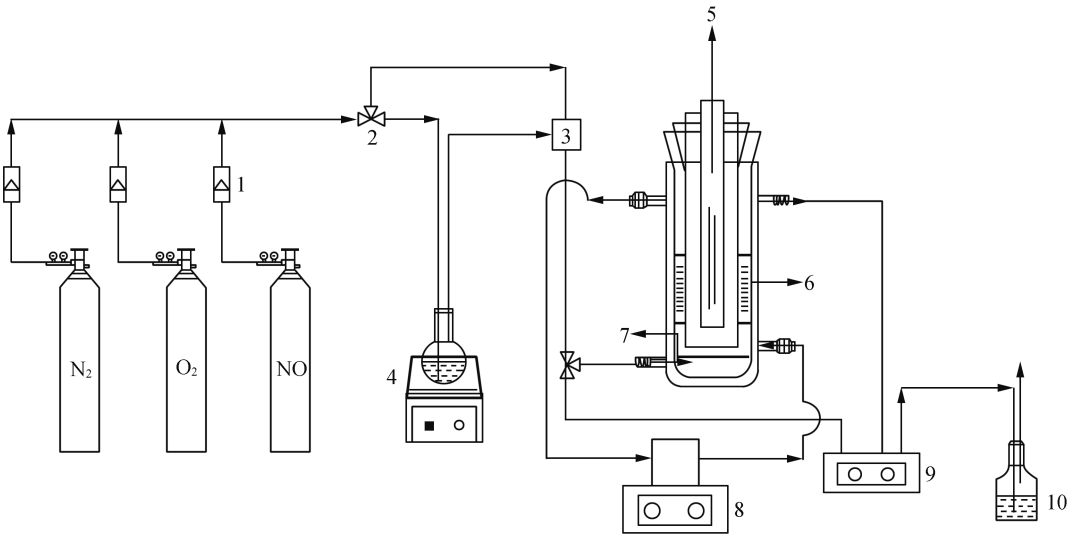
$$y_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中:y_t 为 NO 氧化率;C_0 为 NO 初始浓度;C_t 为 NO 出口浓度。

2　结果与讨论

2.1　样品的 SEM 表征

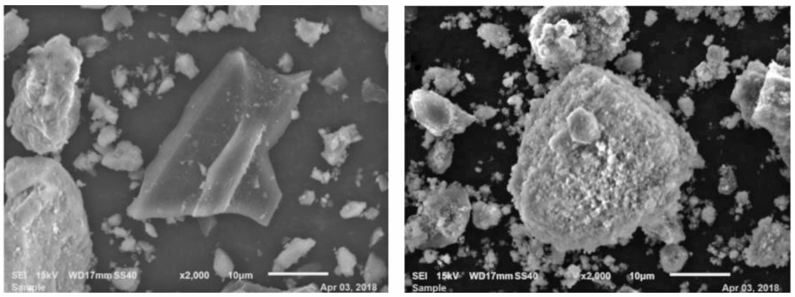
分别对 AC 和 TiO_2/AC 进行 SEM 分析,结果如图 2 所示。图 2(a)为 AC 的 SEM 图,可以看出 AC 表面光滑,呈棒状或块状结构。图 2(b)为 TiO_2/AC 的 SEM 图,可见,有大量的纳米 TiO_2 负载在 AC 表面。



1—质量流量计;2—三通阀;3—预混合器;4—加湿器;5—紫外灯;6—催化剂;
7—气体分布器;8—循环器;9—NO_x 分析仪;10—尾气吸收器。

图 1　光催化系统示意图

Fig. 1　Schematic diagram of photocatalytic system



(a)AC　　(b)TiO_2/AC

图 2　样品的 SEM 表征照片

Fig. 2　SEM images of samples

2.2 样品的 XRD 分析

图 3 为 $Ag/TiO_2/AC$ 的 XRD 谱图,可见,图谱中在 26.7°处出现 AC 的特征衍射峰[15]。在 25.31°、37.94°、48.18°和 53.9°处出现明显 TiO_2 的特征衍射峰,分别对应锐钛矿的(101)、(112)、(200)、(105)晶面。在 37.4°、44.2°、67.3°和 77.3°处出现明显的 Ag 的特征衍射峰[16]。说明该光催化剂成功地实现了对 TiO_2 的负载,以及 Ag 的沉积改性。

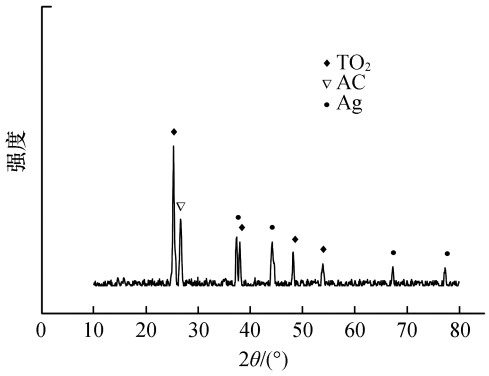


图 3 $Ag/TiO_2/AC$ 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of $Ag/TiO_2/AC$

2.3 样品的 BET 分析

分别对 AC 和 $Ag/TiO_2/AC$ 进行 BET 分析,结果列于表 1。可见,AC 的比表面积为 1 039.56 m^2/g,$Ag/TiO_2/AC$ 的比表面积为 895.21 m^2/g。复合材料 $Ag/TiO_2/AC$ 的比表面积比 AC 的比表面积有所减少。这可能是 AC 负载 Ag/TiO_2 后,Ag/TiO_2 占据了 AC 部分孔道空间而引起了比表面积减少。

表 1 不同样品的比表面积(SBET)

Table 1 Specific surface area (SBET) of different samples

($m^2 \cdot g^{-1}$)

样品	AC	$Ag/TiO_2/AC$
S_{BET}	1 039.56	895.21

2.4 样品的 UV-Vis 光谱分析

图 4 为 $Ag/TiO_2/AC$ 的 UV-Vis 光谱分析,可见,$Ag/TiO_2/AC$ 不仅对在波长 400 nm 以下的紫外光有很好的吸收,且对光响应波长已扩展到可见光区。这主要是由于 Ag 纳米粒子的等离子共振效应使得 TiO_2 的光响应范围扩大到可见光区域,从而有利于提高 $Ag/TiO_2/AC$ 在可见光下的光催化活性。

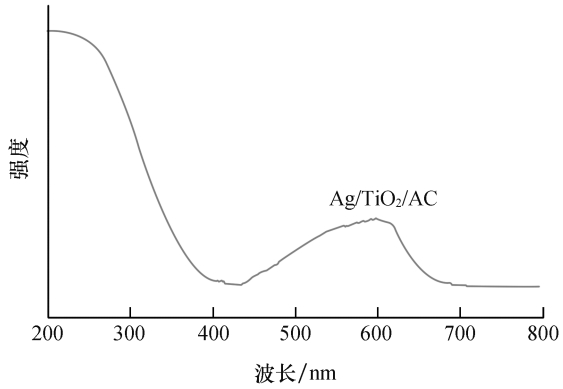


图 4 $Ag/TiO_2/AC$ 的紫外可见漫反射光谱图

Fig. 4 UV-vis DRS spectrum of $Ag/TiO_2/AC$

2.5 $Ag/TiO_2/AC$ 光催化氧化 NO 性能测试

在空速为 1 000 h^{-1}、催化剂添加量为 30 mL、NO 初始质量浓度为 350 mg/m^3、O_2 体积分数为 5%,紫外灯照射的条件下,考察了 AC、Ag/TiO_2 和 $Ag/TiO_2/AC$ 的光催化氧化 NO 性能,结果如图 5 所示。

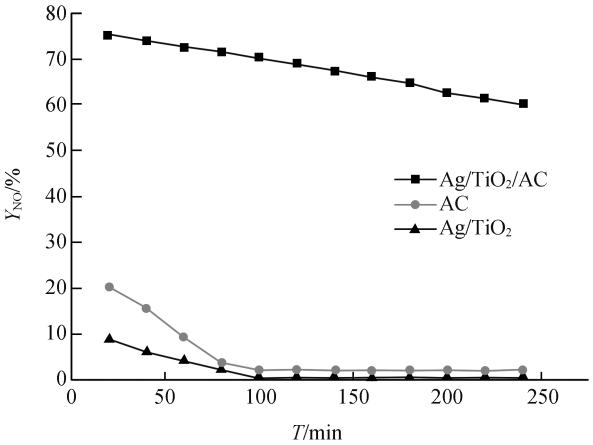


图 5 AC、Ag/TiO_2 和 $Ag/TiO_2/AC$ 光催化氧化 NO 性能

Fig. 5 Photocatalytic Oxidation of NO by AC, Ag/TiO_2 and $Ag/TiO_2/AC$

可见,没有负载光催化剂的 AC 在反应 4 h 后对 NO 几乎没有光催化氧化性能,在反应初期使出口 NO 的浓度降低主要源于对 NO 的吸附。$Ag/TiO_2/AC$ 光催化氧化 NO 性能最好,在反应 4 h 后,NO 的光催化氧化率仍保持在 60% 以上,并逐渐达到稳定,这说明将 Ag/TiO_2 负载在具有

较大比表面积的 AC 上,增加了 NO 分子在催化剂表面的吸附,更有利于 NO 的光催化氧化,具有更高的光催化活性。

2.6　Ag/TiO_2/AC 催化剂的再生性能

图 6 为 Ag/TiO_2/AC 循环使用 5 次后光催化氧化 NO 性能。由图可以看出,Ag/TiO_2/AC 循环使用 5 次后,对 NO 的光催化氧化性能变化不大。这说明 Ag/TiO_2/AC 催化剂样品具有较好的光热稳定性,使用寿命长,对 NO 光催化氧化活性较好。

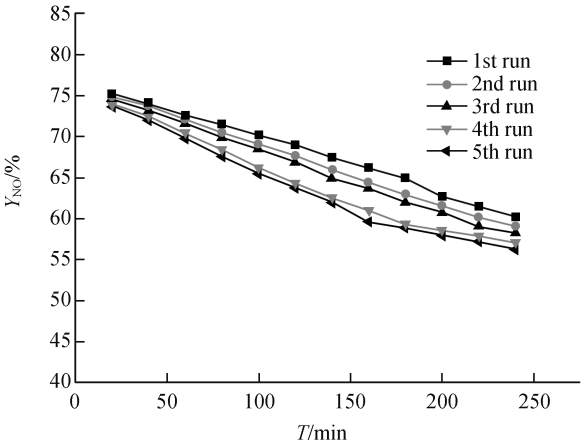


图 6　Ag/TiO_2/AC 光催化剂的循环使用性能

Fig. 6　Recycling performance of Ag/TiO_2/AC photo-catalysts

2.7　Ag/TiO_2/AC 催化剂光催化氧化 NO 机理探讨

TiO_2 被紫外光照射后,会被激发产生电子-空穴对,电子-空穴对存在的时间很短为皮秒级,光生电子与空穴的容易复合,使光能以热能或其它形式散发掉。贵金属 Ag 纳米粒子和半导体具有不同的费米能级,会在半导体与 Ag 金属界面上形成 Schottky 能垒,该能垒成为阻止电子-空穴复合的电子陷阱。因此贵金属 Ag 纳米粒子的改性,能够影响小范围内 TiO_2 的电场强度,增大局部对光子吸收的强度,加速 TiO_2 中光生电子 e^- 与空穴 h^+ 对的形成,使 Ag/TiO_2/AC 催化剂上产生的光生电子-空穴在其寿命内能够迁移到催化剂表面[17-18]。光生电子 e^- 被催化剂表面吸附的 O_2 捕获后能够产生超氧自由基 O_2^-,光生空穴 h^+ 与催化剂表面的少量水分子反应生成羟基自由基 ·OH,超氧自由基 O_2^- 和羟基自由基 ·OH 具有强氧化性,可以将一氧化氮氧化成 NO^{3-} 和 HNO_2 等物质。反应历程见下式:

$$TiO_2+hv \rightarrow TiO_2+h^++e^-$$

$$H_2O+h^+ \rightarrow OH+H^+$$

$$OH+h^+ \rightarrow \cdot OH$$

$$O_2+e^- \rightarrow \cdot O_2^-$$

$$NO+\cdot OH \rightarrow HNO_2$$

$$HNO_2+\cdot OH \rightarrow NO_2+H_2O$$

$$NO_2+\cdot OH \rightarrow HNO_3$$

$$NO+\cdot O_2^- \rightarrow NO_3^-$$

3　结　论

采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了新型光催化剂 Ag/TiO_2/AC。比较了 AC、Ag/TiO_2 和 Ag/TiO_2/AC 的光催化氧化 NO 性能,结果表明单质银沉积改性和活性炭负载得到的光催化剂 Ag/TiO_2/AC 具有较好的光催化氧化 NO 活性,对 NO 的催化氧化率高于 60.5%。循环使用 5 次后,对 NO 的光催化氧化性能变化不大,能实现吸附-光催化分解-原位再生循环,说明此催化剂具有较好的光热稳定性,使用寿命长,对 NO 具有较好的光催化氧化活性。

参考文献:

[1] 王旭睿. 氮氧化物危害及处理方法[J]. 当代化工研究,2018(10):116-117.

[2] 杨延龙. 火电厂氮氧化物减排及 SCR 烟气脱硝技术浅析[J]. 能源环境保护,2017,31(2):31-35.

[3] 宫家宏. 电站煤粉炉氮氧化物控制技术[J]. 电力设备管理,2018(10):84-88.

[4] 唐汉文. 氮氧化物废气的生化处理技术应用研究[J]. 化工管理,2017(5):166.

[5] LI K, TANG X, YI H, et al. Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Co-Ce-Ox catalyst [J]. Chemical engineering journal, 2012, 192: 99-104.

[6] WU Z, TANG N, XIAO L, et al. MnOx/TiO_2 composite nanoxides synthesized by deposition-precipitation method as a superior catalyst for NO oxidation[J]. Journal of colloid & interface science, 2010, 352(1): 143-148.

[7] CROCOLL M, KURETI S, WEISWEILER W. Mean field modeling of NO oxidation over Pt/Al_2O_3 catalyst under oxygen-rich conditions[J]. Journal of catalysis, 2005, 229(2): 480-489.

[8] 杨志. 负载催化剂 $SmMn_2O_5$/γ-Al_2O_3 负载量对 NO 氧化的影响[J]. 应用化学,2019,36(2):195-202.

[9] CROCOLL M, KURETI S, WEISWEILER W. Mean field modeling of NO oxidation over Pt/Al_2O_3 catalyst under

oxygen-rich conditions[J]. Journal of catalysis, 2005, 229(2):480-489.

[10] JIN S, DONG G, LUO J, et al. Improved photocatalytic NO removal activity of $SrTiO_3$ by using $SrCO_3$ as a new co-catalyst[J]. Applied catalysis B environmental, 2018, 227:24-34.

[11] YAMASHITA Y, AOYAMA N, TAKEZAWA N, et al. Characterization of highly active $AgCl/Al_2O_3$ catalyst for photocatalytic conversion of NO[J]. Catalysis letters, 2009, 132(3/4):438.

[12] SUN Y, ZHAO Z, DONG F, et al. Mechanism of visible light photocatalytic NO_x oxidation with plasmonic Bi co-catalyst-enhanced $(BiO)_2CO_3$ hierarchical microspheres[J]. Physical chemistry chemical physics, 2015, 17 (4/5/6):456.

[13] XU W, HE H, YU Y. Deactivation of a Ce/TiO_2 Catalyst by SO_2 in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3[J]. Journal of physical chemistry C, 2009, 113 (11):4426-4432.

[14] ROY P, BERGER S, SCHMUKI P. TiO_2 nanotubes: synthesis and applications[J]. Angewandte chemie international edition, 2011, 50(13):2904-2939.

[15] YAP P S, LIM T T, LIM M, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO_2/AC composite for the adsorption-photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light[J]. Catalysis today, 2010, 151(1/2):8-13.

[16] XIANG L, ZHAO X, SHANG C, et al. Au or Ag nanoparticle-decorated 3D urchin-like TiO_2 nanostructures: Synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 403:22-28.

[17] XU L, ZANG H, ZHANG Q, et al. Photocatalytic degradation of atrazine by $H_3PW_{12}O_{40}/Ag\text{-}TiO_2$: Kinetics, mechanism and degradation pathways[J]. Chemical engineering journal, 2013, 232(10):174-182.

[18] WANG D, LI Y, LI P G, et al. Mechanism and experimental study on the photocatalytic performance of Ag/AgCl@ chiral TiO_2 nanofibers photocatalyst: the impact of wastewater components[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 285:277-284.

(责任编辑:周泉)

(上接第 72 页)

[22] BILLAMBOZ M, MANGIN F, DRILLAUD N, et al. Micellar catalysis using a photochromic surfactant: application to the Pd-catalyzed Tsuji-Trost reaction in water[J]. Journal of organic chemistry, 2014, 79(2):493-500.

[23] QUINSON J, INABA M, NEUMANN S, et al. investigating particle size effects in catalysis by applying a size-controlled and surfactant-free synthesis of colloidal nanoparticles in alkaline ethylene glycol: case study of the oxygen reduction reaction on Pt[J]. ACS catalysis, 2018, 8(7): 6627-6635.

[24] 徐金超,韩修廷,李俊亮,等. 三元复合驱无间隙自适应防卡泵的研制与应用[J]. 石油钻采工艺, 35(4): 106-107;110.

[25] EL-KOSASY A M, HUSSEIN L A, SEDKI N G, et al. Micelle enhanced and native spectrofluorimetric methods for determination of sertindole using sodium dodecyl sulfate as sensitizing agent[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2016, 153: 422-427.

[26] PARASHCHENKO I I, SMIRNOVA T D, SHTYKOV S N, et al. Doxycycline-sensitized solid-phase fluorescence of europium on silica in: the presence of surfactants[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2013, 68(2):112-116.

(责任编辑:扶文静)