

铜改性 TiO₂/碳纤维膜光热协同催化 H₂O₂ 脱除 燃煤烟气中 NO 性能

杨娟^{1,2}, 冷冲冲¹, 张 鸽¹, 单启月¹, 丰之翔¹

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454000)

摘 要:燃煤电厂排放的烟气中含有大量氮氧化物(NO_x), 太阳能驱动的光催化技术为烟气脱硝提供了近零排放的新途径, 但单一光催化脱硝效率有限, 为实现燃煤烟气中高浓度 NO 的有效脱除, 亟需开发基于光催化的协同氧化脱硝技术。采用水热法并结合氢气还原处理制备了富含氧空位的 TiO₂ 纳米片 (Defective TiO₂, D-TiO₂) 后, 利用液相浸渍法将铜氧化物 (CuO_x) 负载至 D-TiO₂ 表面, 制得复合样品 CuO_x/D-TiO₂。利用透射电镜 (TEM)、X-射线光电子能谱 (XPS)、室温电子顺磁共振 (EPR) 及紫外-可见漫反射光谱等表征技术对复合催化剂的微观组成和能带结构进行测定分析, 结果表明, 负载的铜物种为混合价态 CuO_x, CuO_x 改性未影响 D-TiO₂ 的微观形貌, 但可使 D-TiO₂ 的导带电势负移, 增强光生电子的还原能力。以 CuO_x/D-TiO₂ 作为活化 H₂O₂ 的催化剂, 在模拟太阳光照射下考察 CuO_x 负载量对 NO 脱除率的影响, 并以性能最佳的 5% CuO_x/D-TiO₂ 为光催化剂, 研究模拟烟气流速和 NO 初始体积分数对脱硝活性的影响。基于密度泛函理论的 DFT 计算结果表明, 氧空位有利于 NO 吸附与活化, 光电化学和 EPR 测试结果表明, 复合 CuO_x 不仅增强了 D-TiO₂ 的光生电荷分离效率, 同时 CuO_x 作为 H₂O₂ 分解产生 ·OH 的活性位点, 起到了助催化剂的关键作用。自由基猝灭实验结果表明, 表面 ·OH 是 NO 光氧化脱除的主要活性自由基, 助催化剂 CuO_x 和氧空位的协同作用使 NO 脱除率由 TiO₂ 的 15.1% 提升至 5% CuO_x/D-TiO₂ 的 63.8%。同时, 将 5% CuO_x/D-TiO₂ 固载至改性碳纤维 (MCF) 表面构筑了整体式催化剂 CuO_x/D-TiO₂/MCF, MCF 载体的光热效应可将吸收的近红外光转化为热, 使 CuO_x/D-TiO₂ 表面产生局部温升, 有效加速光电子界面传输与 H₂O₂ 分解反应动力学, 进一步提升 NO 脱除率达 95.2%。此外, NO 光氧化脱除的主要产物是可用于生产氮肥的 NO₃⁻, 副产物 NO₂ 的质量浓度仅为 4.7 mg/m³, NO₂ 与残余 NO 质量浓度均远低于燃煤锅炉 NO_x 质量浓度不超过 50 mg/m³ 的超低排放标准, 且该整体式催化剂可在连续操作的工况下净化烟气中高浓度 NO。基于 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的光热协同催化体系在实际工业烟气脱硝与氮资源化利用领域具有良好的应用前景。

关键词: NO 氧化脱除; 光热协同催化; 氧空位; CuO_x; 整体式催化剂

中图分类号: X511 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)04-2099-16

Performance study on removal of NO in coal-fired flue gas via photothermal synergistic catalysis of H₂O₂ over copper-modified TiO₂/carbon fiber film

YANG Juan^{1,2}, LENG Chongchong¹, ZHANG Ge¹, SHAN Qiyue¹, FENG Zhixiang¹

收稿日期: 2023-08-17 修回日期: 2023-12-10 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1005

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52074103, U2004194); 河南省科技攻关重点资助项目 (222102320095)

作者简介: 杨娟 (1981—), 女, 河南新乡人, 教授, 博士。E-mail: yangjuan@hpu.edu.cn

引用格式: 杨娟, 冷冲冲, 张鸽, 等. 铜改性 TiO₂/碳纤维膜光热协同催化 H₂O₂ 脱除燃煤烟气中 NO 性能[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 2099-2114.

YANG Juan, LENG Chongchong, ZHANG Ge, et al. Performance study on removal of NO in coal-fired flue gas via photothermal synergistic catalysis of H₂O₂ over copper-modified TiO₂/carbon fiber film[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 2099-2114.



移动阅读

(1.School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2.State Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean-efficiency Utilization, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Flue gas emitted by coal-fired power plants contains a large amount of nitrogen oxides (NO_x). Solar energy driven photocatalysis technology provides a novel approach of near-zero emission for flue gas denitrification, however the efficiency of single photocatalytic denitrification is limited. To achieve efficient removal of high concentration NO from coal flue gas, the development of a collaborative oxidation denitrification technology based on photocatalysis is urgently required. Defective TiO_2 (D- TiO_2) nanosheets with rich oxygen vacancies were first prepared by the hydrothermal method combined with H_2 reduction treatment, and then CuO_x was loaded onto D- TiO_2 surface via the liquid phase impregnation approach to synthesize $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ nanocomposites. Microscopic composition and energy-band structure of composite catalysts were determined by the transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), room temperature electron paramagnetic resonance (EPR) and UV-visible diffuse reflection spectroscopy. The results showed that the supported copper species was mixed valence CuO_x , and the modification of CuO_x did not affect the micro-morphology of D- TiO_2 , but enabled its conduction-band potential negative shift, consequently enhancing the reduction ability of photogenerated electrons. $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ composites were served as the catalysts to activate H_2O_2 , and the effect of CuO_x loading amount on NO removal rate was studied under simulated solar light irradiation. By using the optimal 5% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ catalyst, the influences of simulated flue gas velocity and initial NO concentration on denitrification activity were investigated. DFT calculation results based on the density functional theory indicated that oxygen vacancies were conductive to NO adsorption and activation. Photoelectrochemical characterization and EPR test results displayed that incorporating CuO_x not only promoted the charge separation efficiency of D- TiO_2 , and also played a crucial cocatalyst role as the active sites of H_2O_2 decomposition to produce $\cdot\text{OH}$. Radical quenching tests indicated that the surface $\cdot\text{OH}$ was primary active radicals for NO photo-oxidative removal. The synergistic effect of cocatalyst CuO_x and oxygen vacancies elevated the removal rate of NO from 15.1% of TiO_2 to 63.8% of 5% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$. Moreover, 5% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ was immobilized on the surface of modified carbon fiber (MCF) to construct monolithic catalyst $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$. The photo-thermal effect of MCF supporter can convert the absorbed near-infrared light into heat, producing local temperature rise on the surface of $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$. It dramatically accelerated photoelectrons interface transport and H_2O_2 decomposition reaction kinetics, further improving NO removal rate up to 95.2%. Additionally, the main product of NO photo-oxidative removal was NO_3^- , which can be used to produce nitrogen fertilizer. The detected byproduct NO_2 was only 4.7 mg/m^3 . The concentration of NO_2 and residual NO were much lower than the ultra-low emission standard of coal-fired boilers with NO_x concentration of no more than 50 mg/m^3 . Durability test results showed that this monolithic catalyst $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ can purify high concentration of NO in flue gas under continuous operation conditions. The foregoing results demonstrate that the photothermal synergistic catalytic system based on $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ has a favorable application prospect in the field of industrial flue gas denitrification and nitrogen resource utilization.

Key words: NO oxidative removal; photothermal synergistic catalysis; oxygen vacancy; CuO_x ; monolithic catalyst

我国燃煤电厂氮氧化物 (NO_x) 排放控制起步较晚, 按照燃煤电厂超低排放标准, NO_x 排放限值为 50 mg/m^3 ^[1]。煤燃烧产生的 NO_x 中 NO 占 90% 以上, 排放至大气会形成光化学烟雾与酸雨, 对生态环境造成恶劣影响^[2]; 同时, 长时间暴露在 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$ 的 NO 环境中, 易引起肺气肿等病变, 严重危害人类健康^[3]。因此, 低成本高效烟气脱硝技术是能源领域的研究重点之一。

选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 是目前燃煤电厂最主要的脱硝技术, 通过向烟道喷入还原剂 (氨气或尿素) 催化还原 NO_x ^[4]。尽管该

方法对电厂燃煤锅炉脱硝起到了较好的效果, 但采用 SCR 技术达到超低排放仍存在困难, 尤其当电厂燃煤锅炉低负荷运行时, 因烟气温度较低, SCR 脱硝效果甚不理想。此外, SCR 技术还面临氨易逃逸造成二次污染、催化剂易中毒、管道腐蚀等问题^[5-6]。太阳能驱动的光催化技术可在室温常压下将 NO 氧化为可溶性的硝酸盐 (NO_3^-), 后续采用溶液吸收法进行脱除, 无需任何还原剂、能耗低。近年来, 有关光催化脱除 NO_x 的实际应用研究被相继报道, 如 KIM 等^[7]将光催化剂 TiO_2 涂覆于高速公路混凝土表面, 用于去除汽车尾气中的 NO; YU 等^[8]将光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 添加至

硅酸盐水泥中制备复合凝胶,以此为建筑材料可经光催化氧化反应消除大气中的 NO_x。但目前报道的光催化脱硝技术氧化效率有限,尚局限于低浓度 NO (<10⁻⁶) 的氧化去除^[9-10],单一光催化技术对燃煤烟气中高浓度 NO 的脱除难以达到理想效果。

H₂O₂ 氧化 NO 脱硝技术主要利用氧化剂 H₂O₂ 高温分解产生强氧化性 ·OH, 可将 NO 氧化为 NO₂ 与硝酸盐,但该过程需 500 °C 以上的高温条件,且有毒副产物产生量较高^[11-12]。利用半导体光催化剂吸收光能产生的电子可在室温常压下还原分解 H₂O₂ 生成 ·OH, 因此将光催化技术与 H₂O₂ 氧化相结合,对燃煤烟气高浓度 NO_x 的有效脱除更具现实意义。构筑可高效产生 ·O₂⁻、·OH 等活性自由基的光催化剂是实现光催化 H₂O₂ 氧化脱除 NO 的关键,单一半导体光催化剂如 TiO₂、g-C₃N₄、Bi₂WO₆ 等的光生电子-空穴对极易复合,经表面催化反应产生的活性氧自由基较少,致使其光催化 NO 氧化脱除效率有待提升^[9]。复合助催化剂一方面利于增强光生电子-空穴对分离效率,同时可作为 H₂O₂ 还原分解等表面催化反应的活性位点,2 个方面协同作用能促进 ·O₂⁻、·OH 等活性自由基的生成,进而显著提升光催化氧化性能^[13-14]。

光催化氧化 NO 属气固两相反应,NO 分子在催化剂表面的吸附是实现其高效脱除的首要步骤,除去构建多孔材料和调控催化剂微观形貌之外,氧缺陷工程是新近备受关注的催化剂改性策略之一^[15-16]。通过将 TiO₂、WO₃ 等氧化物半导体催化剂置于还原气氛中低温煅烧,使其表面晶格中的部分 O 原子脱离,形成氧空位 (O_v)。基于密度泛函理论的 DFT 模拟计算结果表明,氧空位可作为 NO 等分子吸附与活化的活性位点^[16-17],通过构筑富含 O_v 的光催化剂有助于提升 NO 脱除率。此外,实现粉末状催化剂的固定化对光催化脱硝实际应用尤为重要^[18],将光催化剂颗粒固载至宏观载体表面构筑整体式催化剂,不仅可避免粉末状催化剂被烟气气流吹散,更重要的是载体丰富的孔道结构能为增强 NO 传质提供扩散通道,从反应动力学上提高光催化脱硝性能。

为此,笔者采用水热法并结合氢气还原过程制备富含氧空位的 D-TiO₂ 纳米片,以价廉易得的 CuO_x 为助催化剂,经液相浸渍法将其负载至 D-TiO₂ 表面构筑复合光催化剂 CuO_x/D-TiO₂,探究氧空位对 NO 吸附、CuO_x 对 H₂O₂ 分解产生 ·OH 及上述 2 个方面的协同作用对 NO 脱除性能的影响机理;进一步将粉末状 CuO_x/D-TiO₂ 固载至改性碳纤维膜表面制备整体式催化剂,研究碳纤维膜光热效应对光催化活化 H₂O₂ 氧化脱除 NO 的性能,该光热协同催化 H₂O₂ 脱

硝体系目前鲜见报道,为近零碳排放的光催化技术在高效脱除燃煤等工业烟气高浓度 NO 中的实际应用提供理论指导。

1 试 验

1.1 试剂和原料

氢氟酸 (≥40%, 上海阿拉丁生化科技有限公司); 钛酸四丁酯 (≥99.0%, 上海阿拉丁生化科技有限公司); 葡萄糖 (≥99.5%, 上海阿拉丁生化科技有限公司); 碳酸钠 (≥99.8%, 上海麦克林生化科技有限公司); 三水合硝酸铜 (≥99.0%, 上海麦克林生化科技有限公司); 丙酮 (南京润升石化有限公司); 30% 双氧水 (上海阿拉丁生化科技有限公司); 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 DMPO (≥97.0%, 北京百灵威科技有限公司); 碳纤维膜 (湖州嘉瑞碳纤维科技有限公司); 所有试剂均为分析纯,使用过程中未做进一步纯化处理,实验用水为自制去离子水。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 氧缺陷型 TiO₂(D-TiO₂) 的制备

将 3 mL 氢氟酸滴加到 25 mL 钛酸四丁酯中,电动搅拌器室温搅拌 2 h,随后将所得混合溶液转移至 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,置于鼓风干燥箱中于 180 °C 恒温 24 h。待反应釜冷却至室温后,离心收集其中的固体样品并依次用乙醇和去离子水各洗涤 3 次,60 °C 真空干燥后制得纳米片状 TiO₂^[19]。将所制 TiO₂ 置于管式炉中在 H₂ 气氛下 (10% H₂ + 90% Ar, 体积分数),以 2 °C/min 的升温速率升至 200 °C,在此温度下恒温 2 h,所得灰色粉末即为富含氧缺陷的 TiO₂ 纳米片,记作 D-TiO₂。

1.2.2 CuO_x/D-TiO₂ 的制备

将 0.5 g D-TiO₂ 分散在 100 mL 去离子水中超声处理 15 min 后,将该混合溶液水浴加热至 50 °C,同时在电动搅拌下加入 41.5 mL 浓度为 0.01 mol/L 的硝酸铜溶液,并通过滴加 1.0 mol/L 的碳酸钠使上述混合溶液的 pH=10,室温搅拌 3 h。离心收集固体产物,并用去离子水洗涤多次直至上清液 pH=6~7,所得固体样品于 80 °C 烘箱中干燥 12 h 后,将其置于管式炉中在 N₂ 气氛下 200 °C 煅烧 2 h,根据硝酸铜溶液的添加量可计算出 Cu 的理论质量分数为 5%,故该样品记作 5% CuO_x/D-TiO₂。改变硝酸铜溶液体积为 8.0、24.3 和 68.4 mL,可分别制得 1% CuO_x/D-TiO₂、3% CuO_x/D-TiO₂ 与 8% CuO_x/D-TiO₂,以此研究 CuO_x 负载量对催化剂性能的影响。采用 ICP-OES 测定 CuO_x/D-TiO₂ 复合样品的 Cu 质量分数,由表 1 可知实测 Cu 质量分数与理论计算量基本一致。

表 1 复合样品 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 中 Cu 质量分数
Table 1 Actual content of Cu in $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ nanocomposite samples

样品	Cu质量分数/%	
	理论计算	实测
1% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$	1.0	0.98
3% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$	3.0	2.97
5% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$	5.0	4.95
8% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$	8.0	7.92

1.2.3 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 的制备

(1) 碳纤维改性。将碳纤维膜 (CF) 置于丙酮中浸泡 48 h 以去除表面污染物,使用去离子水洗涤 3 次后置于装有 75 mL 葡萄糖溶液 (质量分数 1.5%) 的不锈钢反应釜中,于鼓风干燥箱中 200 °C 恒温 6 h。所得纤维膜用去离子水洗涤 5 次后 50 °C 真空干燥,即为改性碳纤维膜,记作 MCF。

(2) $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 的制备。称取 100 mg $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 粉末样品分散于 10 mL 无水甲醇中,超声振荡 45 min 使之形成均匀悬浊液,将所得悬浊液滴涂至改性碳纤维膜 (MCF) 表面,形成面积约为 6 cm² 的催化剂层,于 60 °C 烘箱中干燥 5 min,反复多次滴涂直至催化剂悬浊液全部负载至改性碳纤维膜表面,最后将其置于真空干燥箱中 60 °C 干燥,制得 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 整体式催化剂。

1.3 催化剂表征方法

采用 X-射线衍射仪 (德国 Bruker D8 ADVANCE)、透射电镜 (美国 FEI Tecnai G2 F20/F30)、X-射线光电子能谱仪 (美国 Thermo ESCALAB 250XI)、紫外可见光谱仪 (日本 Hitachi U4100) 和电感耦合等离子体发

射光谱仪 (美国 Agilent 725 ICP-OES) 分析表征复合催化剂 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 的结构组成、微观形貌和光学特性。利用电化学工作站 (上海 CHI660E) 和标准三电极体系测试样品的光电化学性能,以铂片为对电极、Ag/AgCl 为参比电极,工作电极的制备可参照文献[20]。活性氧自由基采用电子顺磁共振波谱仪 (德国 Bruker A300) 与 DMPO 自旋捕获技术进行测试[21]。采用场发射扫描电镜 (日本 Hitachi SU8010) 观察改性碳纤维和整体式催化剂 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 的微观形貌。使用 Fluke 红外成像仪探测氙灯照射下 (光强度约 100 mW/cm²) 样品表面的温度,并获得可视图像。

1.4 光热催化 H_2O_2 氧化 NO 脱除实验

光热催化活化 H_2O_2 脱除模拟烟气 NO 实验在自制固定床连续流反应器 (3.6 L, 22 cm × 15 cm × 11 cm) 中进行,实验系统示意如图 1 所示。模拟燃煤烟气气体流量为 150 mL/min, NO 初始体积分数 300 × 10⁻⁶, O₂ 体积分数 7%, 平衡气为 N₂。通过超声雾化器使 3% H_2O_2 溶液转化为雾滴随混合气体进入光催化反应器。100 mg 粉末状催化剂分散至 10 mL 去离子水中,将所得悬浊液平铺在直径为 12 cm 的玻璃培养皿底部,于烘箱中 80 °C 干燥后放置于反应器中,其距离石英玻璃约 5 cm, $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 整体式催化剂可直接放于反应器中心。以一台 300 W 氙灯作为光源 (用于模拟太阳光) 垂直固定在反应器正上方,实验开始前先将模拟烟气通过反应器约 30 min 使其进口与出口的 NO 体积分数相差不到 3 × 10⁻⁶, 打开光源开始实验,采用爱尔兰 AGC 的 CLD63 型氮氧化物分析仪测试 NO 体积分数,数据间隔 5 min。NO 脱除率 (α) 计算公式为

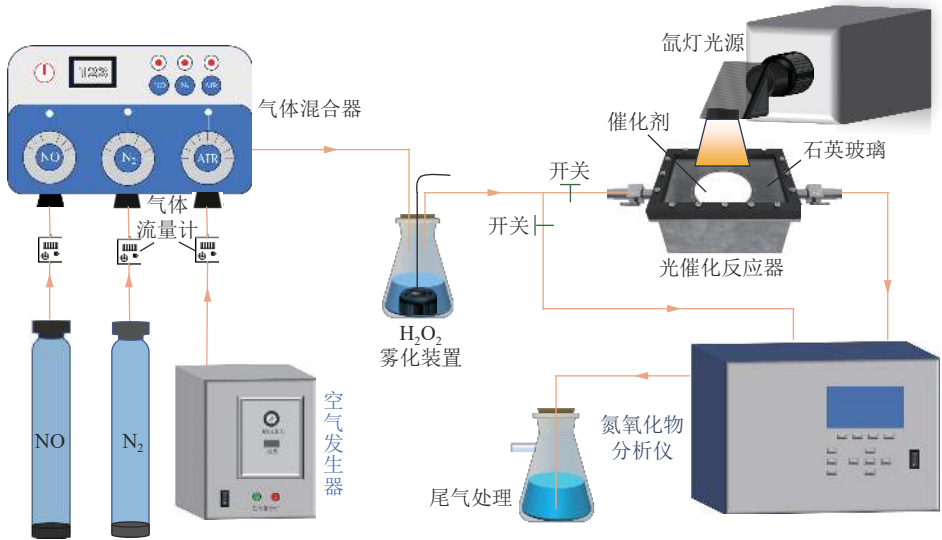


图 1 光热催化活化 H_2O_2 消除模拟烟气 NO 性能实验装置示意

Fig.1 Experimental setup for photothermal catalytic activation of H_2O_2 to eliminate NO in simulated flue gas

$$\alpha = \frac{\psi_{\text{in}}(\text{NO}) - \psi_{\text{out}}(\text{NO})}{\psi_{\text{in}}(\text{NO})} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\psi_{\text{in}}(\text{NO})$ 、 $\psi_{\text{out}}(\text{NO})$ 分别为初始、反应后 NO 的体积分数。

1.5 密度泛函理论 (DFT) 计算方法

基于密度泛函理论 (DFT) 的模拟计算使用商业化软件 VASP 程序包 (Vienna Ab-initio Simulation Package) 进行。采用投影增强波 (PAW) 方法描述平面波截止能量为 400 eV 的电子-离子相互作用。利用 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE) 函数计算交换相关势, 描述原子核与价电子间的相互作用。对于优化计算, 能量和力收敛到 10^{-5} eV/atom 和 0.2 eV/nm。Monkhorst-Pack k 网络被指定为 TiO₂(101) 表面的 $3 \times 3 \times 1$, 沿 z 方向设置约为 1.5 nm 的真空区域。通过移除表面不同位置的 O 原子构建 D-TiO₂ 结构模型并计算氧空位 (O_v) 形成能, O_v 位置的选择遵循总能量最低原则, 以此进行模型优化, 几何优化过程中 3 个顶部原子层完全松弛, 其他原子固定。基于以上模型, 进行 NO 吸附能和差分电荷密度计算。NO 吸附能 $\Delta E = E(\text{TiO}_2 + \text{NO}) - E(\text{TiO}_2) - E(\text{NO})$, 差分电荷密度 $\Delta \rho = \rho(\text{TiO}_2/\text{NO}) - \rho(\text{TiO}_2) - \rho(\text{NO})$, 其中, E 为能量, ρ 为电荷密度。

2 结果与讨论

2.1 CuO_x 负载量对模拟烟气 NO 消除性能的影响

图 2(a) 为 TiO₂、D-TiO₂ 和 CuO_x/D-TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图, 纳米片状 TiO₂ 的特征衍射峰与锐钛矿相二氧化钛的 XRD 标准卡片 (JCPDS No. 21-1 272) 一致, 其中位于 25.3°、37.8°、48.1°、53.9°、55.1°、62.7°、70.2° 和 75.1° 处的特征衍射峰分别对应 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220) 和 (215) 晶面^[19]。与 TiO₂ 相比, D-TiO₂ 的 XRD 衍射峰无明显变化, 表明氧缺陷 O_v 的引入未影响其晶相结构^[22]。CuO_x/D-TiO₂ 样品具有与 D-TiO₂ 相似的特征衍射峰, 表明复合 CuO_x 对 D-TiO₂ 的晶相结构无显著影响。同时, 与 D-TiO₂ 相比, CuO_x/D-TiO₂ 的主要衍射峰无明显偏移, 表明铜物种未进入 D-TiO₂ 晶格, 而是分散于 D-TiO₂ 表面^[23]; 对于 CuO_x 质量分数不高于 5% 的复合样品, 未检测到与 CuO_x 相关的特征衍射峰, 这主要归因于 CuO_x 质量分数较低, 难以被 XRD 检测到。

在模拟太阳光照射下, 将 CuO_x/D-TiO₂ 复合材料用于光催化氧化 NO 以评估其脱硝能力, 结果如图 2(b) 所示。对于模拟烟气 10^{-6} 级的 NO, 在无 H₂O₂ 条件下, NO 脱除率仅为 9.7%, 表明单一光催化不足以脱除 10^{-6} 级的 NO。H₂O₂ 作为强氧化剂虽可

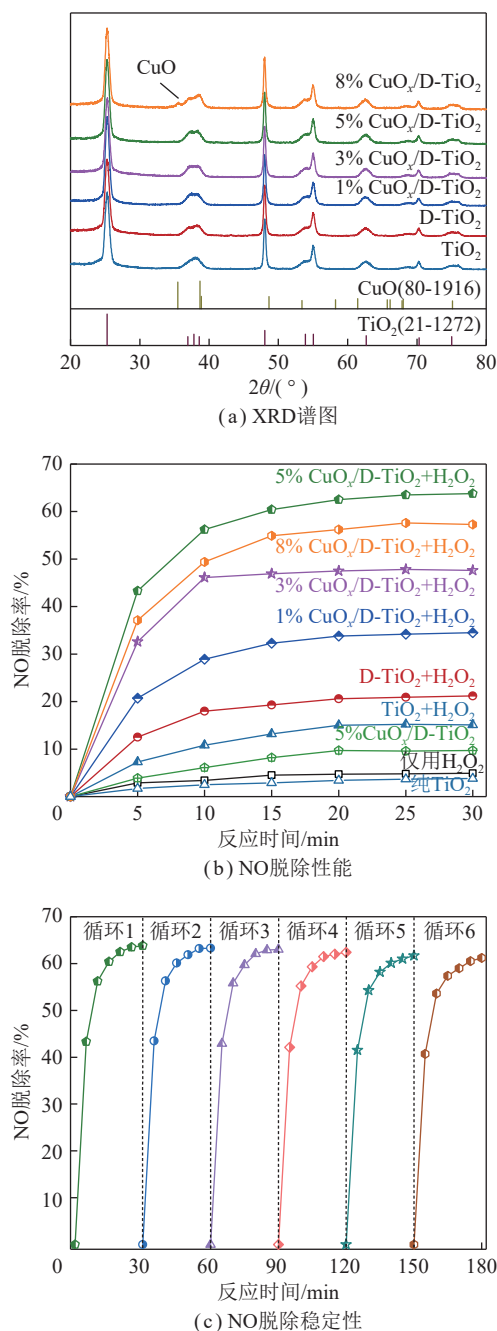


图 2 CuO_x/D-TiO₂ 复合光催化剂的 XRD 谱图及其模拟烟气 NO 脱除性能

Fig.2 XRD patterns of CuO_x/D-TiO₂ composite photocatalysts and their NO removal activity from simulated flue gas

直接去除 NO, 但在无光催化剂情况下, NO 脱除率仅为 4.9%。于光催化体系中添加 H₂O₂, 经由光生电子活化 H₂O₂ 产生高活性自由基, 显著提升 NO 脱除率。以 5% CuO_x/D-TiO₂ 作为活化 H₂O₂ 的光催化剂, NO 脱除率高达 63.8%, 分别为 5% CuO_x/D-TiO₂ 和 H₂O₂ 单独作用时的 6.6 倍和 13.0 倍, 表明光催化与 H₂O₂ 氧化协同作用可显著增强烟气脱硝性能。

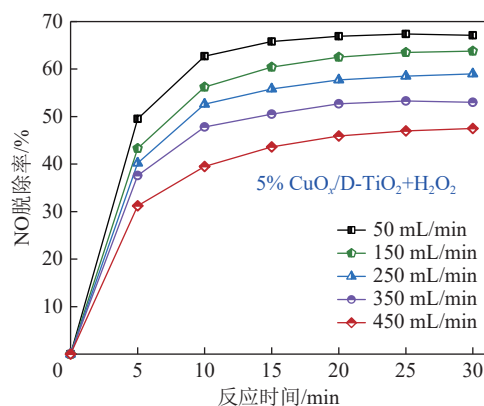
由图 2(b) 可知, D-TiO₂ 在 30 min 内光催化 H₂O₂ 氧化 NO 脱除率为 21.2%, 明显高于不含氧缺陷的

TiO₂(NO 脱除率 15.1%), 主要归因于 D-TiO₂ 富含的 O_v 可为 NO 吸附提供活性位点。复合催化剂 1% CuO_x/D-TiO₂、3% CuO_x/D-TiO₂、5% CuO_x/D-TiO₂ 和 8% CuO_x/D-TiO₂ 在 30 min 内的 NO 脱除率分别为 34.5%、47.6%、63.8% 和 57.3%。与 D-TiO₂ 相比, CuO_x/D-TiO₂ 的光催化脱硝效率均有显著提升, 可归因于助催化剂 CuO_x 的负载增强了光生电子-空穴的分离, 促进了 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基的生成^[24-25]。随着复合催化剂中 CuO_x 质量分数的增加, NO 脱除率呈先增大后减小的变化趋势, 在 CuO_x 质量分数较少的情况下, CuO_x 与 D-TiO₂ 间的界面电荷迁移为影响 NO 脱除率的主导因素; 当 CuO_x 质量分数增至一定值时, CuO_x 会占据 D-TiO₂ 表面的 NO 吸附位点, 使脱硝效率降低。图 2(c) 为 5.0% CuO_x/D-TiO₂ 光催化活化 H₂O₂ 脱除 NO 的循环稳定性测试结果, 6 次循环实验后 NO 脱除率仍达 61.2%, 表明 CuO_x/D-TiO₂ 是一种稳定可重复利用的光催化剂。

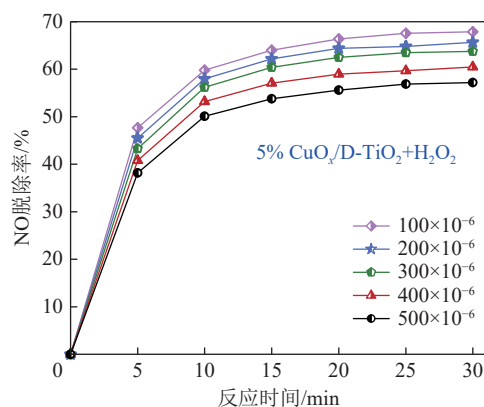
以脱硝能力最佳的 5% CuO_x/D-TiO₂ 为催化剂, 考察模拟烟气流速、NO 初始体积分数对光催化 H₂O₂ 氧化 NO 脱除率的影响。如图 3 所示, 当模拟烟气流速从 50 mL/min 增至 450 mL/min 时, NO 脱除率由 67.1% 降至 47.5%, 即脱硝效率随模拟烟气流速的增加逐渐降低。模拟烟气中 NO 脱除率与其在光催化反应器中的停留时间呈负相关, 烟气流速越快, 停留时间越短, 因 NO 在有限的时间内无法被充分催化氧化, 致使脱硝效率下降。模拟烟气中 NO 初始体积分数对脱硝效率的影响如图 3(b) 所示, 当 NO 体积分数从 100×10^{-6} 增加至 500×10^{-6} 时, NO 脱除率由 67.9% 降至 57.2%, 其主要原因是在光催化剂和 H₂O₂ 用量一定的条件下, 反应器内的活性自由基产生量基本为固定值, NO 体积分数增至一定量后催化体系无法满足 NO 氧化对活性自由基生成量的需求, 导致 NO 脱除率下降。

2.2 复合催化剂 CuO_x/D-TiO₂ 的微观结构

为研究催化剂的微观形貌, 对 TiO₂、D-TiO₂ 和 5% CuO_x/D-TiO₂ 进行 TEM 表征, 结果如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 所制 TiO₂ 呈纳米片状形貌, 粒径主要分布在 40~70 nm。图 4(b) 为 200 °C 氢气还原所制富含氧缺陷 D-TiO₂ 的 TEM 图, D-TiO₂ 也呈纳米片状形貌, 颗粒主要分布在 30~70 nm, 与 TiO₂ 相比, D-TiO₂ 略有颗粒聚集现象。图 4(c) 为 5% CuO_x/D-TiO₂ 的 TEM 测试结果, 除了仍呈纳米片状形貌的 D-TiO₂ 外, 还可观察到约为 3 nm 的黑点(圆圈标注), 这些量子点对应于负载的 CuO_x^[23, 26-27]。图 4(d) 为 5% CuO_x/D-TiO₂ 样品的高分辨 TEM 图, 间距 $d=0.35$ nm 的晶



(a) 模拟烟气流速



(b) NO初始体积分数

图 3 模拟烟气流速和 NO 初始体积分数对 5% CuO_x/D-TiO₂ 光催化 H₂O₂ 脱除 NO 性能的影响

Fig.3 Effects of simulated flue gas flow rate and initial NO concentration on NO removal efficiency via photocatalytic activation of H₂O₂ by 5% CuO_x/D-TiO₂

格条纹对应锐钛矿相 TiO₂ 的 (101) 晶面^[19,24], $d=0.27$ nm 的晶格条纹对应单斜相 CuO 的 (110) 晶面^[25], 表明通过浸渍法可将 CuO_x 成功负载至 D-TiO₂ 表面。图 4(e) 为 5% CuO_x/D-TiO₂ 的 EDS 元素分布, 该催化剂含有 Ti、O、Cu 三种元素, 且 CuO_x 均匀分布于 D-TiO₂ 表面。

采用 XPS 测定了 5% CuO_x/D-TiO₂ 与 D-TiO₂ 的表面组成, 由图 5(a) 可知, 5% CuO_x/D-TiO₂ 含有 Ti、O、Cu 三种元素, F 元素的存在源于制备 TiO₂ 所用氢氟酸残留。图 5(b) 为 Ti 元素的高分辨 XPS 谱图, 出现在 464.2 和 458.4 eV 处的特征峰归属于 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}, 表明 D-TiO₂ 中的 Ti 元素主要为 +4 价^[24, 28-30]; 与 D-TiO₂ 相比, 5% CuO_x/D-TiO₂ 中 Ti 2p 峰位置向高结合能方向移动了 0.2 eV, 表明复合催化剂中 D-TiO₂ 与 CuO_x 间存在强相互作用及电荷迁移^[31]。图 5(c) 为 O 1s 高分辨谱图, 出现在 529.7 eV 的特征峰归属于晶格 O, 另一出现在 531.5 eV 的特征峰归属于与氧空位邻近的 O 原子^[22]。5% CuO_x/D-TiO₂ 中对应 O_v 的特征峰明显强于纯 TiO₂, 表明复合样品富含氧缺陷。

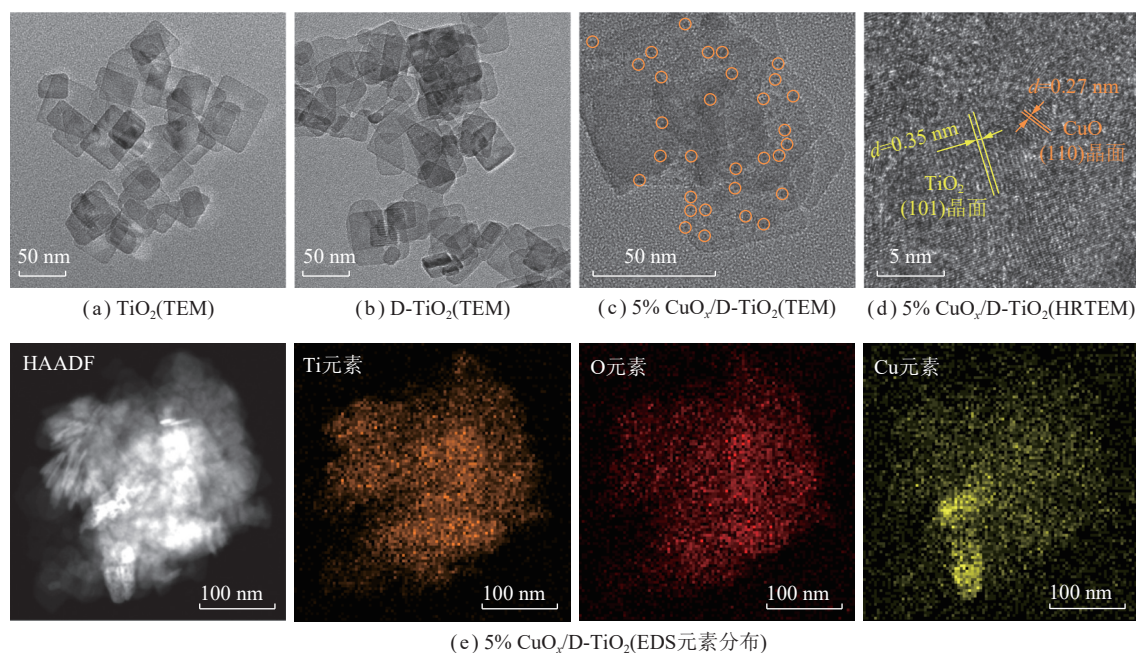
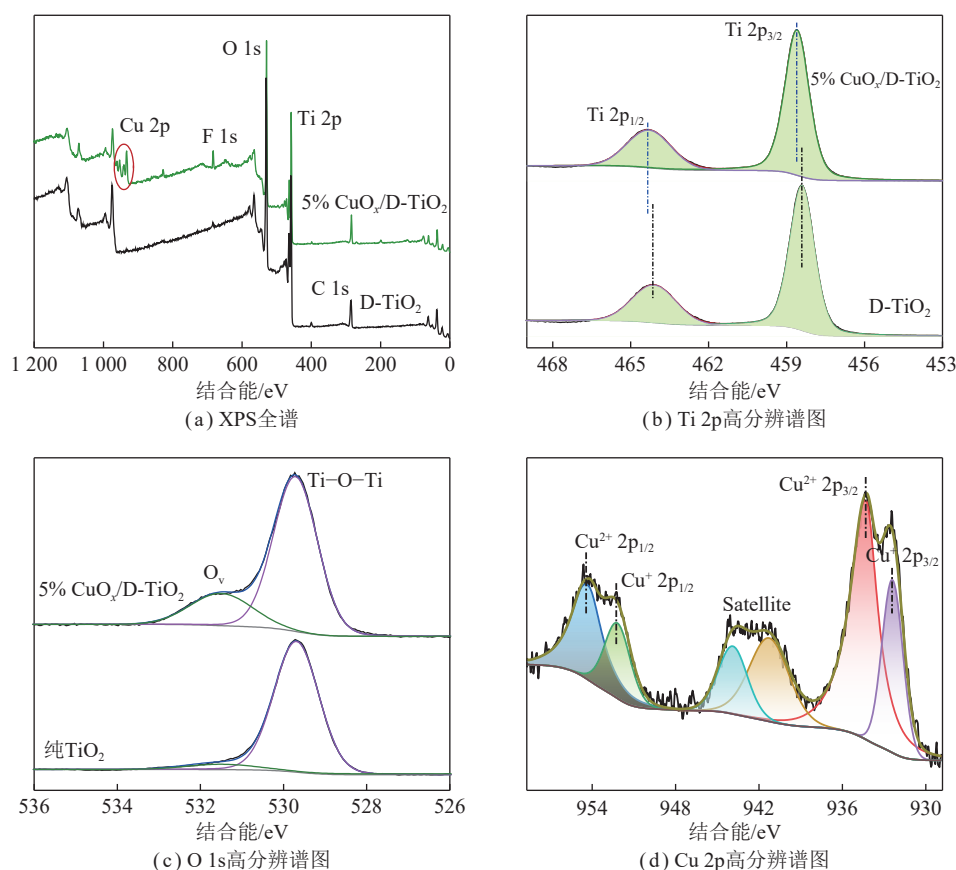


图4 不同催化剂的微观形貌

Fig.4 Microscopic morphology of different catalysts

图5(d)为通过XPS分峰软件拟合得到的Cu 2p高分辨谱图,结合能为934.3、954.4 eV的拟合峰对应于Cu²⁺ 2p_{3/2}和Cu²⁺ 2p_{1/2}的特征峰,结合能为932.4、952.3 eV的拟合峰归属于Cu⁺ 2p_{3/2}和Cu⁺ 2p_{1/2}的特

征峰,此外出现于941.4、943.9 eV的拟合峰对应于Cu 2p_{3/2}的卫星峰^[32-33],且与Cu²⁺和Cu⁺对应的XPS峰面积比约为2.1,表明复合催化剂主要以混合价态CuO_x分布于D-TiO₂表面。

图5 D-TiO₂与5% CuO_x/D-TiO₂的XPS谱图Fig.5 XPS spectra of D-TiO₂ and 5% CuO_x/D-TiO₂

文献[16-17]研究表明, 构筑氧空位缺陷 O_v 可促进金属氧化物催化剂对 NO 的吸附与活化, 提升 NO 脱除率。为表征所制催化剂中的氧空位缺陷, 测定了 TiO_2 、D- TiO_2 和 5% CuO_x /D- TiO_2 的电子顺磁共振谱(图 6)。由图 6 可知, D- TiO_2 呈强 EPR 信号, 该特征峰的 $g=2.002$, 表明 D- TiO_2 含有大量氧空位, 主要源于还原气氛下煅烧致使 TiO_2 表面晶格氧逃逸, 产生氧缺失[17,22], 而纯 TiO_2 仅含有微量氧空位。5% CuO_x /D- TiO_2 同样检测到与氧空位缺陷对应的 EPR 信号, 且其强度高于 D- TiO_2 , 表明复合催化剂 CuO_x /D- TiO_2 具有更多的氧缺陷, 这主要归因于 CuO_x 改性影响了 D- TiO_2 表面的元素分布, 且 Cu 离子的化合价态低于 Ti 离子, 为保证电荷平衡进一步产生了氧空位缺陷[34-35]。

图 7(a) 为 TiO_2 、D- TiO_2 和 5% CuO_x /D- TiO_2 的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS), 纯 TiO_2 几乎无可见光响应。引入氧空位缺陷使得 D- TiO_2 具有可见光响应, 复合 CuO_x 进一步将 TiO_2 的光学吸收特性扩展到可见光甚至近红外光区域, 表明氧缺陷和 CuO_x 的引入显著增强了复合催化剂的光吸收能力, 利于太阳光高效利用。光催化剂的带隙能可直接影响催化活

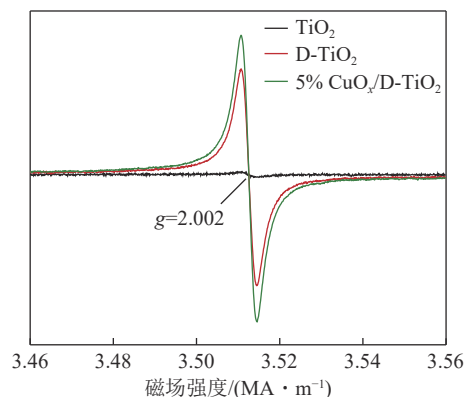


图 6 D- TiO_2 与 5% CuO_x /D- TiO_2 的室温 EPR 谱图
Fig.6 Room temperature EPR spectra of D- TiO_2 and 5% CuO_x /D- TiO_2

性, 以 UV-Vis DRS 实验数据为基础, 通过 $(ah\nu)^{1/n}$ 对 $h\nu$ 作图所得 Tauc 曲线可估算催化剂的光学带隙 (其中, α 、 h 和 ν 分别为吸收系数、普朗克常数和光频率, n 取决于半导体的光跃迁类型, 直接带隙半导体 $n=1/2$, 间接带隙半导体 $n=2$ [36-37], 因 TiO_2 为直接带隙半导体, 此处的 $n=1/2$)。根据图 7(b) 可知, 纯 TiO_2 的带隙能为 3.28 eV, 引入氧缺陷使 TiO_2 的禁带宽度变窄, D- TiO_2 的带隙能为 3.17 eV, 较小的光学带隙利于降低

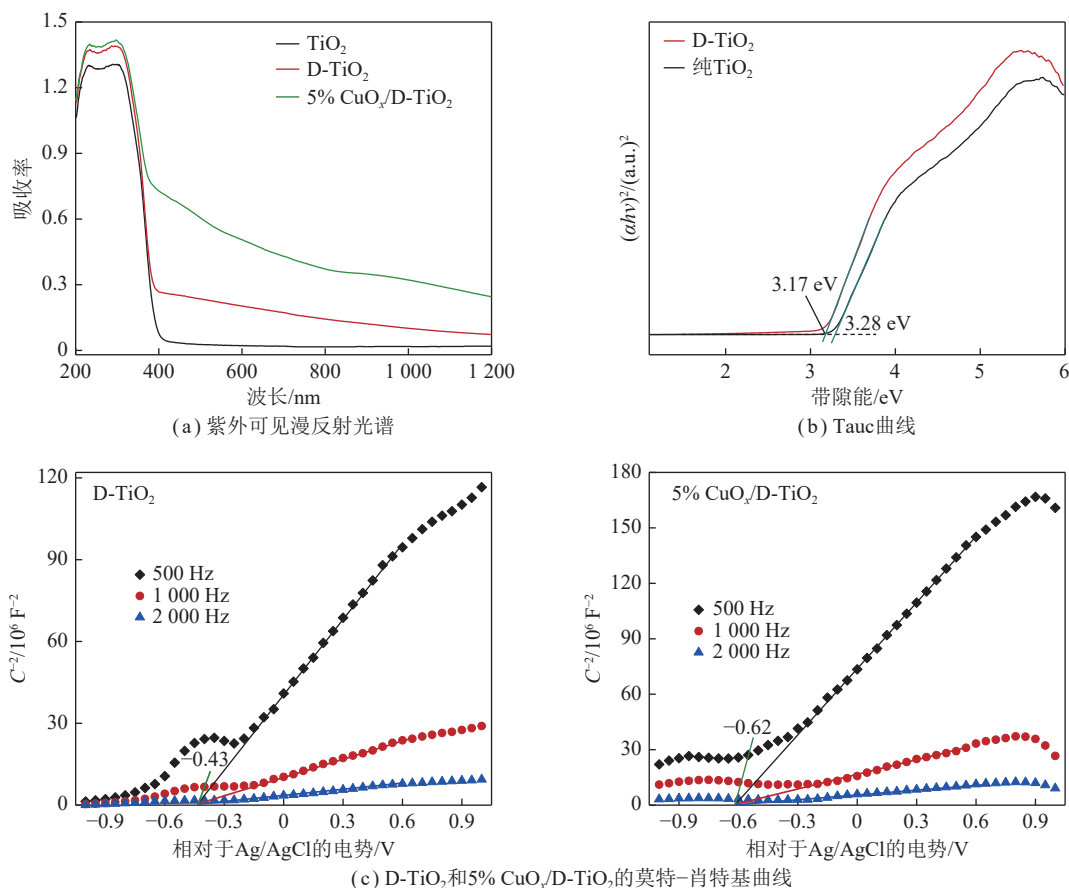


图 7 D- TiO_2 和 5% CuO_x /D- TiO_2 的紫外可见漫反射光谱、Tauc 曲线和莫特-肖特基曲线
Fig.7 UV-Vis DRS, Tauc plot and Mott-Schottky plot of D- TiO_2 and 5% CuO_x /D- TiO_2 samples

催化剂光激发过程所需的能量。

复合 CuO_x 可改变 D-TiO₂ 的导带电势, 如图 7(c) 所示。以银-氯化银电极电势对界面电容 (C^2) 作图可确定样品的平带电势 E_{fb} , 由图 7(c) 可知, D-TiO₂ 的平带电势为 -0.43 V vs. Ag/AgCl, 相当于 -0.21 V vs. 标准氢电极 (NHE); 5% CuO_x/D-TiO₂ 的平带电势负移至 -0.62 V vs. Ag/AgCl (相当于 -0.40 V vs. NHE)。对于 n 型半导体, 导带电势 E_{CB} 通常比其平带电势负约 -0.10 V^[38], 因此 D-TiO₂ 和 5% CuO_x/D-TiO₂ 的导带电势相对于标准氢电极分别为 -0.31 V 和 -0.50 V。导带电势越负, 其导带电子的还原能力越强, 即与 D-TiO₂ 相比, CuO_x/D-TiO₂ 具有更强的还原性能, 利于 H₂O₂ 分解产生 ·OH 及 NO 氧化脱除。

2.3 氧空位缺陷与助催化剂 CuO_x 对 NO 脱除性能的增强机理

为揭示氧空位对 NO 吸附与活化的影响机理, 利用基于密度泛函理论 (DFT) 模拟计算研究了 NO 在 TiO₂ 和 D-TiO₂ 表面的吸附能及差分电荷密度。根据 XRD 测试结果, TiO₂ 和 D-TiO₂ 晶体结构中暴露较多的是锐钛矿相二氧化钛的 (101) 晶面, 因此在利用 VASP 软件构建 TiO₂ 结构模型时选择 (101) 面为代表性晶面。采用 3 层模型模拟 TiO₂(101) 表面, 选取真空间隙为 1.5 nm, 以 (3×1) 超晶胞计算得出晶格参数 $a=1.428$ nm、 $b=1.510$ nm、 $c=2.386$ nm。图 8(a) 为不含氧空位的 TiO₂(101) 表面结构模型, DFT 计算结果表明, TiO₂(101) 表面对 NO 的吸附非常惰性, NO 吸附能仅为 -0.271 eV, NO 与 TiO₂(101) 之间仅有 0.083 e 的电荷迁移, 且从电荷局域密度也未观察到明显的电荷迁移。图 8(b)~(d) 计算结果表明, NO 在 TiO₂(101)

表面的吸附与活化均较弱。

图 9(a) 为富含氧空位缺陷的 D-TiO₂(101) 表面结构模型, 氧空位 O_v 位置的选择遵循总能量最低原则。由图 9(b) 可知, NO 分子的 O 原子与氧空位相连的 Ti 原子相结合, NO 以共价键形式吸附在 D-TiO₂(101) 表面, 其吸附能为 -1.739 eV, 且 NO 与 D-TiO₂(101) 之间发生了 1.321 e 的电荷迁移, 表明 D-TiO₂(101) 表面的氧空位不仅增强了 NO 的吸附, 同时可有效促进 NO 的活化。此外, 图 9(d) 表明, NO 与 D-TiO₂(101) 之间形成了较强的共价相互作用, DFT 计算结果证实了 D-TiO₂ 表面的氧空位为 NO 吸附提供活性位点, 同时有利于吸附态 NO 的活化。

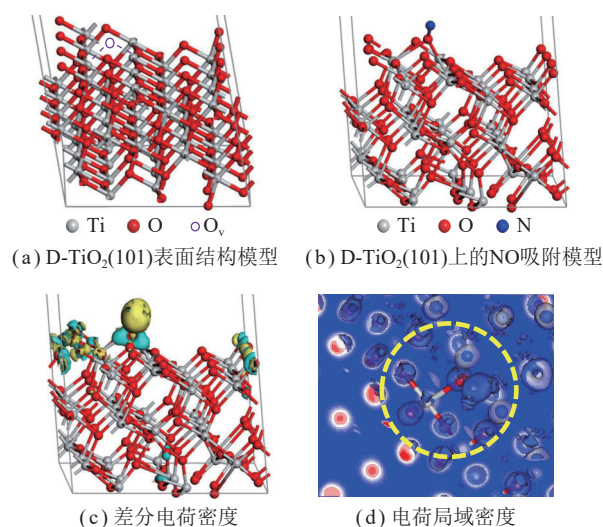


图 9 富含氧空位的 D-TiO₂(101) 表面及 NO 吸附 DFT 计算结果

Fig.9 Surface model of D-TiO₂ (101) containing O_v and DFT calculation results of NO adsorption

为研究复合 CuO_x 对 D-TiO₂ 光生电荷分离效率的影响, 测定了 D-TiO₂ 与 5% CuO_x/D-TiO₂ 的瞬态光电流响应谱和电化学阻抗谱。光电流响应强度直接反映光生电荷分离效率, 从图 10(a) 可看出, 复合样品 5% CuO_x/D-TiO₂ 的光电流强度约为单一 D-TiO₂ 的 6.3 倍, 表明复合 CuO_x 可显著增强光生电子-空穴对的分离效率。此外, 对于 5% CuO_x/D-TiO₂ 电极, 开灯瞬间光电流强度较高, 随着照射时间的延长而缓慢降低, 这归因于工作电极与电解质接触区域发生了弱的光腐蚀^[39]。通过电化学阻抗谱 (EIS) 进一步探究了所制催化材料的电荷迁移效率, EIS 奈奎斯特曲线的圆弧半径与电荷迁移效率成反比, 即 EIS 中的圆弧半径越小, 其阻抗越低, 越利于电子发生界面迁移^[40]。由图 10(b) 可知, 与 D-TiO₂ 相比, 5% CuO_x/D-TiO₂ 的电荷迁移阻抗显著降低, 再次证实复合 CuO_x 可有效提升电荷分离与迁移效率。

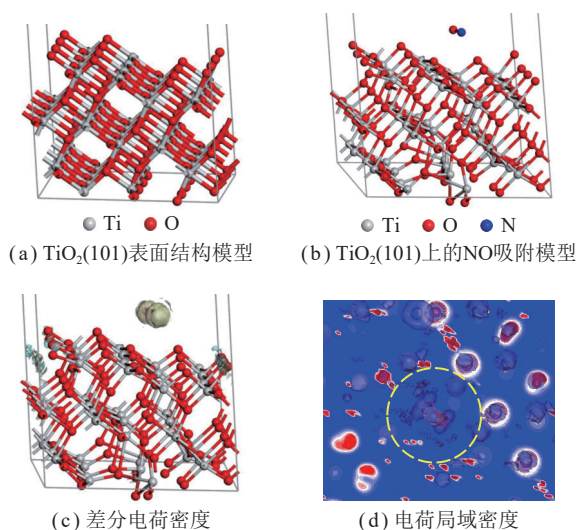


图 8 不含氧空位的 TiO₂(101) 表面及 NO 吸附 DFT 计算结果
Fig.8 Surface model of TiO₂ (101) without O_v and DFT calculation results of NO adsorption

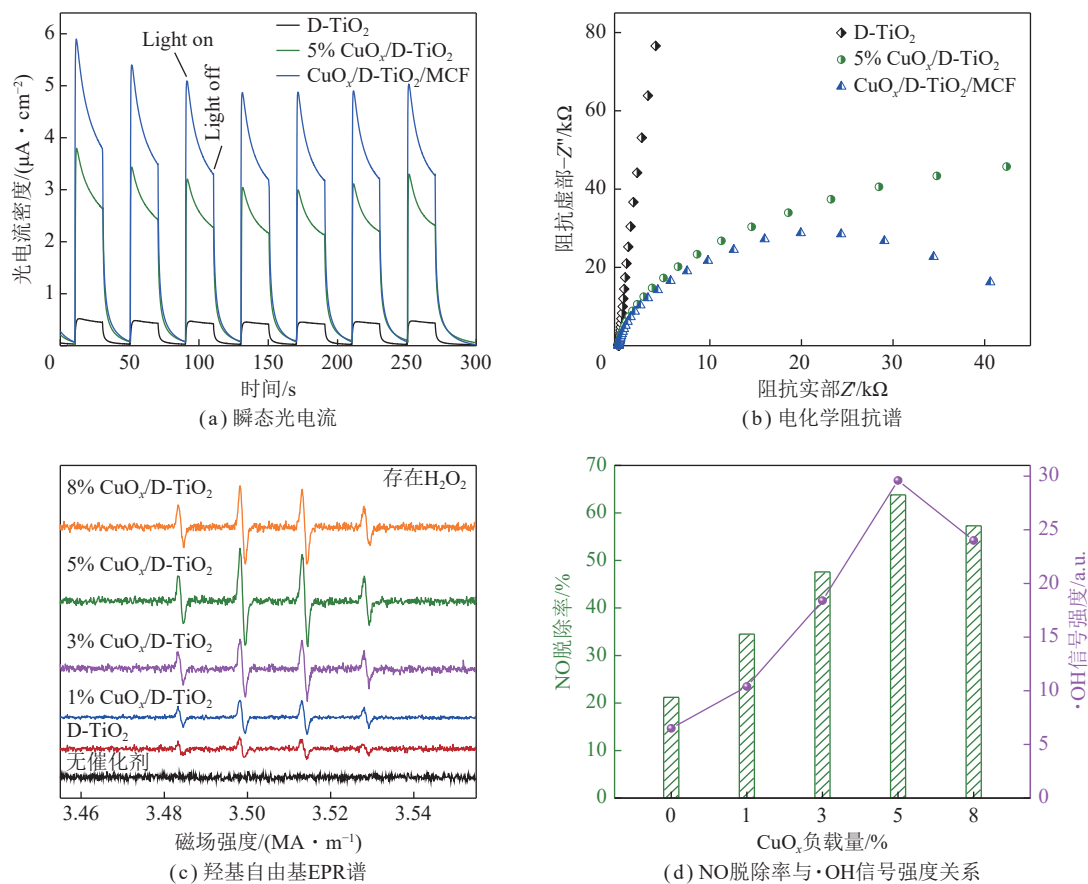


图 10 不同样品的光电性能、羟基自由基 EPR 谱及 NO 脱除率与 $\cdot\text{OH}$ 信号强度关系

Fig.10 Photoelectric performance and hydroxyl radical EPR spectra of different samples and the relationship graph of NO removal percentage and $\cdot\text{OH}$ signal intensity

Cu 离子具有强氧化还原电位, 能通过类芬顿反应诱导 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[41-42], 为探究复合 CuO_x 对活化 H₂O₂ 产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响机理, 利用电子顺磁共振和 DMPO 自旋捕获技术检测 CuO_x/D-TiO₂ 光催化活化 H₂O₂ 产生的 $\cdot\text{OH}$ 。图 10(c) 为不同复合催化剂 CuO_x/D-TiO₂ 水相悬浮液光照 5 min 后的 EPR 谱图, 结果显示所测样品均可产生强度比为 1 : 2 : 2 : 1 的四重信号峰, 该 EPR 信号归属于 DMPO/ $\cdot\text{OH}$ 加合物的特征峰^[21,43]。从图 10(c) 可看出, DMPO/ $\cdot\text{OH}$ 信号强度与催化材料中的 CuO_x 质量分数密切相关, 当 CuO_x 负载量不高于 5% 时, $\cdot\text{OH}$ 产生量与 CuO_x 负载量呈正相关。继续增加 CuO_x, $\cdot\text{OH}$ 信号强度略有减弱, 这主要归因于过量的 CuO_x 会阻挡入射光、削弱 D-TiO₂ 的光吸收, 一定程度上减少了光生电子与空穴的产生量^[44-46], 导致 $\cdot\text{OH}$ 信号强度减弱。同时也表明 CuO_x 是催化分解 H₂O₂ 的活性位点, 即起到了助催化剂的关键作用, 且活化 H₂O₂ 生成 $\cdot\text{OH}$ 为光电子主导的还原反应。结合图 10(a)、(b), 可确定复合催化剂在氙灯照射下, 发生光电子由 D-TiO₂ 导带至 CuO_x 的迁移, 富电子的助催化剂 CuO_x 促进了 H₂O₂ 的还原分解^[47-48]。图 10(d) 为不同 CuO_x/D-TiO₂ 的 NO 脱除率与 $\cdot\text{OH}$ 信号强度

的关系, NO 脱除率与 $\cdot\text{OH}$ 信号强度随 CuO_x 负载量呈类似的变化趋势^[44-46], 说明 $\cdot\text{OH}$ 是光催化 NO 氧化脱除的主要活性自由基, 同时也表明 CuO_x/D-TiO₂ 活化 H₂O₂ 产生的高浓度 $\cdot\text{OH}$ 是脱硝效率得以提升的重要因素。

2.4 整体式催化剂微观形貌及光热效应

因整体式催化材料可在连续操作的工况下净化废气, 相比于粉末状催化剂在实际应用中更具优势。碳纤维因具有优异的多孔性, 常被用作燃料电池的气体扩散层^[49-50], 为实现 CuO_x/D-TiO₂ 的均匀固载, 笔者对商用碳纤维膜 (CF) 进行表面改性, 以此为载体构筑 CuO_x/D-TiO₂/MCF 整体式催化剂。图 11 为碳纤维膜与所制整体式催化材料的 SEM 图。从图 11(a) 可知, 商用 CF 由直径 6~8 μm 的纤维组成, 纤维间形成了互连多孔结构, 有利于模拟烟气中 NO 分子的扩散与传质。但光滑的纤维表面不利于催化剂的固载, 因此利用水热碳化法对商用 CF 进行改性。图 11(b) 为改性碳纤维膜 (MCF) 的 SEM 结果, 改性后纤维表面变得粗糙不平, 主要归因于水热碳层的形成^[51]。以 MCF 为载体和气体传输介质, 将脱硝性能最佳的 5% CuO_x/D-TiO₂ 固载至 MCF 表面构筑了 CuO_x/D-TiO₂/MCF。由

图 11(d) 可观察到 CuO_x/D-TiO₂/MCF 表面存在明显的颗粒, 表明其被成功固载至 MCF。同时, 相比于未改性 CF 为载体的整体式催化剂 (图 11(c)), MCF 更利于 CuO_x/D-TiO₂ 的固载, 其表面的催化剂颗粒分布更均匀。

MCF 和整体式催化剂的吸光特性如图 12 所示。由图 12(a) 可知, MCF 在 200~2 500 nm 的全光谱范围均具有较强的光吸收能力, 太阳光谱中波长大于 780 nm 的辐射为红外光, 即 MCF 具有优异的红外光响应, 这使整体式催化剂 CuO_x/D-TiO₂/MCF 在 1 500~2 400 nm 波段的光吸收明显增强。MCF 吸收的红外光可原位转化为热量, 使催化剂表面产生局部温升, 加速反应动力学。为考察 MCF 的光热效应对整体式催化剂表面温度的影响, 以 300 W 氙灯模拟太阳光照

射, 测定样品表面温度随光照时间的变化曲线, 如图 12(b) 所示, 同时使用 Fluke 红外成像仪以非接触方式采集样品表面的红外图像。5% CuO_x/D-TiO₂ 粉末、商用 CF、改性碳纤维 MCF 和 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的表面温度在光照初期的 6 min 内均呈快速升高的趋势, 之后达到平衡温度, 4 种样品的表面平衡温度分别为 56.9、73.5、91.7 和 103 °C, 如图 12(b) 所示。与商用 CF 相比, MCF 具有更高的表面温升, 这主要归因于水热碳层的形成, 粗糙的纤维表面可增加光散射、提高有效光程, 从而增强光吸收性能^[52-53]。与 5% CuO_x/D-TiO₂ 相比, CuO_x/D-TiO₂/MCF 的表面温升提高了 46.1 °C, 该局部光热效应有助于增强光生电子迁移速率 (图 10(a)) 和 H₂O₂ 还原分解动力学, 显著提升了 NO 脱除率。

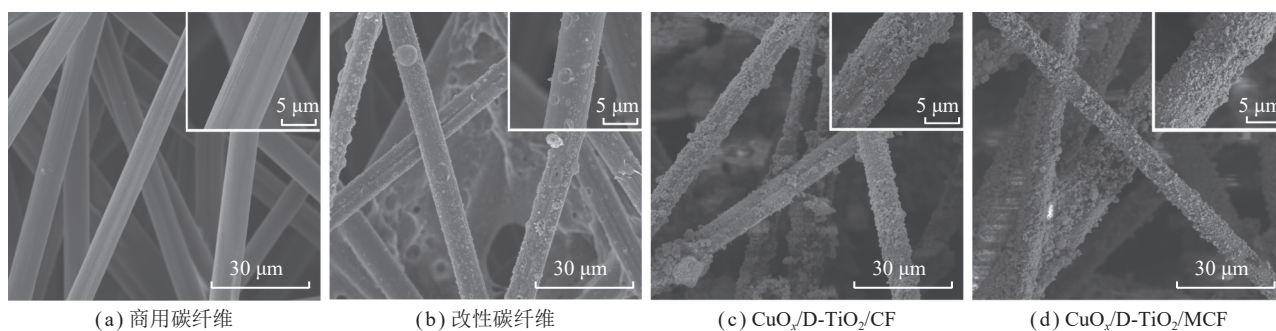


图 11 碳纤维及整体式催化材料的 SEM 图

Fig.11 SEM images of carbon fibers and monolithic catalytic materials

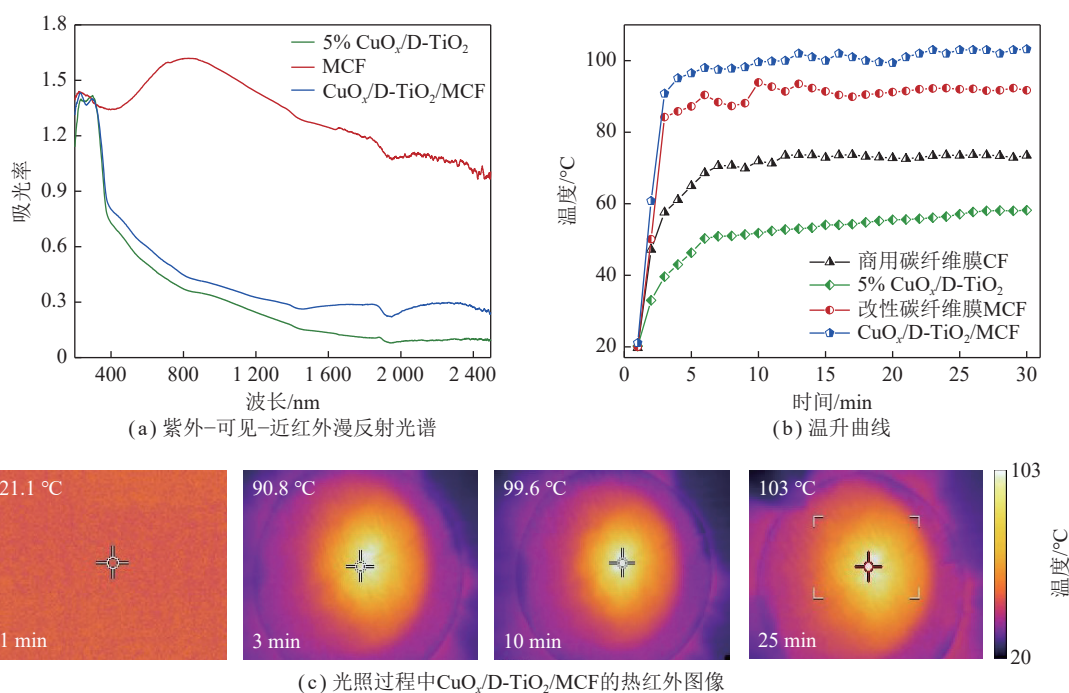


图 12 改性碳纤维与整体式催化剂的漫反射光谱、温升曲线及热红外图像

Fig.12 UV-Vis-NIR DRS, temperature rise curves and thermal infrared images of MCF and monolithic catalyst

2.5 整体式催化剂 NO 脱除性能

以 MCF 和 5% CuO_x/D-TiO₂ 为对比样品, 研究整

体式催化剂 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的 NO 脱除性能。从图 13(a) 可知, 模拟太阳光照射 30 min 时 CuO_x/D-TiO₂/

MCF 的 NO 脱除率高达 95.2%,是相同条件下 5% CuO_x/D-TiO₂ 光氧化 NO 脱除率的 1.5 倍,且其脱硝效果明显高于其他已报道的光催化材料(表 2)。同时,整体式光催化材料可在连续通气的工况下净化污染物,在实际应用中更具优势。除了脱硝效率,性能优异的催化材料还应考虑其使用稳定性,CuO_x/D-TiO₂/MCF 经 8 h 连续实验后的 NO 脱除率仍能达到 91.6%(图 13(b)),表明该整体式催化剂具有优异的 NO 脱除稳定性。相应的 NO 残余体积分数仅为 25.2×10⁻⁶ (相当于

33.7 mg/m³),远低于火电厂燃煤锅炉超低排放标准(NO_x 排放质量浓度不超过 50 mg/m³)。光催化脱除 NO 的产物也是衡量脱硝效率的主要指标之一,NO 光氧化脱除过程中可能产生 NO₂、NO₂⁻和NO₃⁻等产物,其中 NO₂的毒性约为 NO 的 5 倍^[61],应尽量避免 NO₂ 的产生,而NO₃⁻以液态被富集后可用于生产氮肥,是 NO_x 催化脱除的理想产物^[62]。为测定 CuO_x/D-TiO₂/MCF 光催化 H₂O₂ 氧化 NO 的产物组成,将 30 min 光照实验后的催化剂用 10 mL 去离子

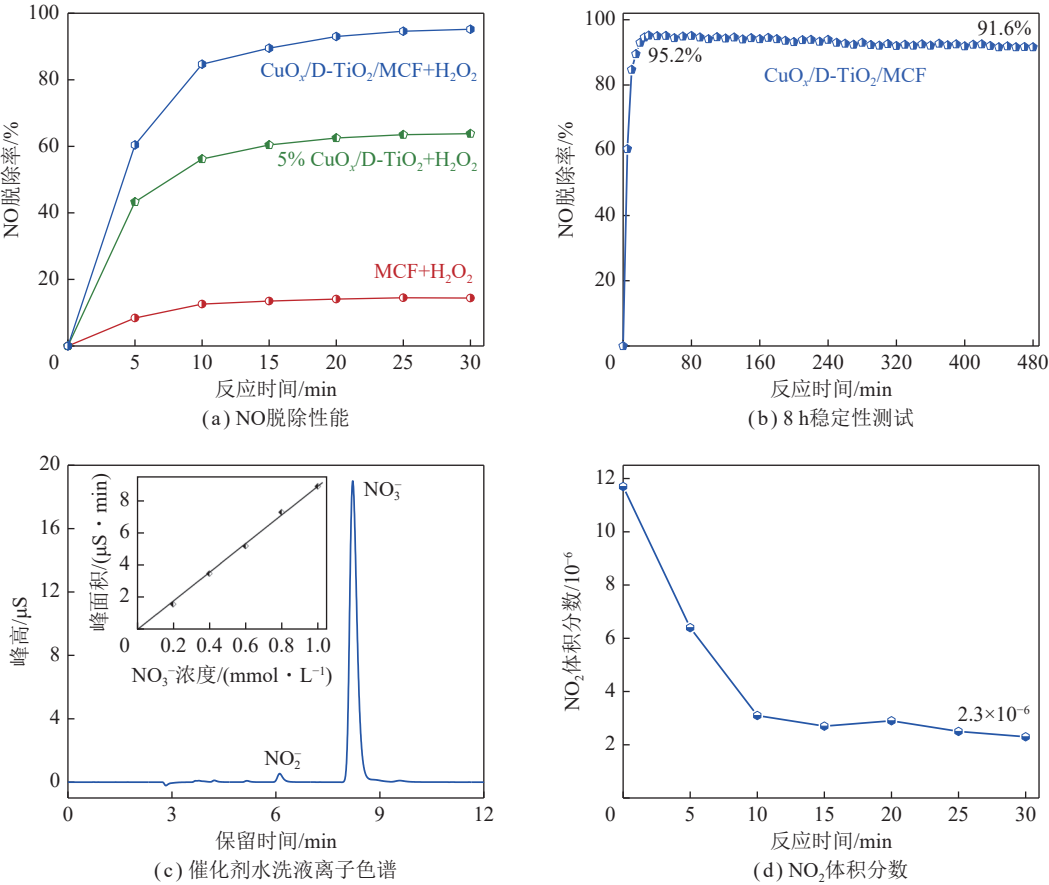


图 13 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的 NO 脱除性能、稳定性实验及产物分析

Fig.13 NO removal performance, durability test and products analysis over CuO_x/D-TiO₂/MCF

表 2 光催化氧化脱除 NO 性能比较

Table 2 Performance comparison of NO removal based on photocatalytic oxidation

催化剂	实验条件	NO脱除率/%	文献
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ @C气凝胶	100×10 ⁻⁶ NO, 5% H ₂ O ₂ , 500 W 氙灯	90.7	[54]
Si-TiO ₂ NRs陶瓷膜	300×10 ⁻⁶ NO, 70%湿度, 125 W 汞灯	67.1	[55]
B-TiO ₂ -3GO复合物	400×10 ⁻⁶ NO, 30% H ₂ O ₂ , 350 W 氙灯	50.4	[56]
g-C ₃ N ₄ /Ag/Ag ₃ PO ₄ 复合物	400×10 ⁻⁶ NO, 30% H ₂ O ₂ , 300 W 氙灯	73.0	[57]
Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ WO ₆ 复合物	400×10 ⁻⁶ NO, 30% H ₂ O ₂ , 300 W 氙灯	91.0	[58]
P25/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 复合物	50×10 ⁻⁶ NO, 70%湿度, 500 W 氙灯	38.9	[59]
多孔g-C ₃ N ₄ (0.12CN)	400×10 ⁻⁶ NO, 30% H ₂ O ₂ , 300 W 氙灯	40.4	[60]
5% CuO _x /D-TiO ₂ /MCF膜	300×10 ⁻⁶ NO, 3% H ₂ O ₂ , 300 W 氙灯	95.2	本文

水浸泡 60 min, 使催化剂表面的 NO₂⁻、NO₃⁻ 完全溶解, 之后量取 1 mL 该水溶液, 用去离子水以 1 : 10 比例稀释后, 注入离子色谱进行测试。由图 13(c) 可知, 检测到的离子主要为 NO₃⁻, 光氧化 NO 后催化剂水洗液中 NO₃⁻ 浓度为 0.539 mmol/L。考虑到实验过程为 300×10⁻⁶ 的 NO 以 150 mL/min 的流速通入光催化反应器, 模拟太阳光照射 30 min 后 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的 NO 理论脱除量为 0.057 3 mmol(对应的稀释水洗液中 NO₃⁻ 浓度为 0.573 mmol/L), 即光氧化 NO 产生的 NO₃⁻ 占 NO 脱除总量的 94.1%。同时, 对反应过程中有毒副产物 NO₂ 体积分数进行监测, 如图 13(d) 所示。实验开始前的 NO₂ 是由于少量 NO 被氧气氧化产生, 随反应进行 NO₂ 体积分数渐趋稳定, 光照 30 min 后的仅为 2.3×10⁻⁶ (相当于 4.7 mg/m³, 远低于 NO_x 质量浓度不超过 50 mg/m³ 的超低排放标准), 上述结果表明, NO₃⁻ 是光热催化 H₂O₂ 氧化 NO 的主要产物。

为进一步探究 MCF 固载对提升 NO 脱除率的内在机理, 对比分析了 CuO_x/D-TiO₂/MCF 与粉末状 5% CuO_x/D-TiO₂ 的光电性能及 ·OH 信号强度。由图 10(a)、

(b) 可知, CuO_x/D-TiO₂/MCF 的瞬态光电流强度明显高于 5% CuO_x/D-TiO₂, 同时 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的 EIS 图圆弧半径明显小于 5% CuO_x/D-TiO₂, 表明整体式催化剂在光照下具有显著增强的光生电荷分离与迁移效率, 这主要归因于 MCF 载体的光热效应使 CuO_x/D-TiO₂ 表面产生局部温升 (图 12), 有助于光电子的界面传输。此外, 由图 14(a) 可知, CuO_x/D-TiO₂/MCF 的 ·OH 信号强度约为 5% CuO_x/D-TiO₂ 的 1.7 倍, 表明因 MCF 光热效应产生的局部温升有效加速了 H₂O₂ 还原分解的反应动力学, 相同实验条件下整体式催化剂体系的 ·OH 浓度更高, 上述 2 个方面协同作用使得 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的脱硝性能显著增强。自由基猝灭实验如图 14(b) 所示, 异丙醇主要猝灭溶液中的 ·OH, 而 NaHCO₃ 在催化剂表面具有强吸附作用, 主要猝灭表面的 ·OH^[63]。由图 14(b) 可知, 添加异丙醇后 NO 脱除率仍能达到 89%, 而添加 NaHCO₃ 后的 NO 脱除率仅有 19.1%, 表明对 NO 光氧化脱除起主要作用的是表面的 ·OH, 而非溶液中的 ·OH。

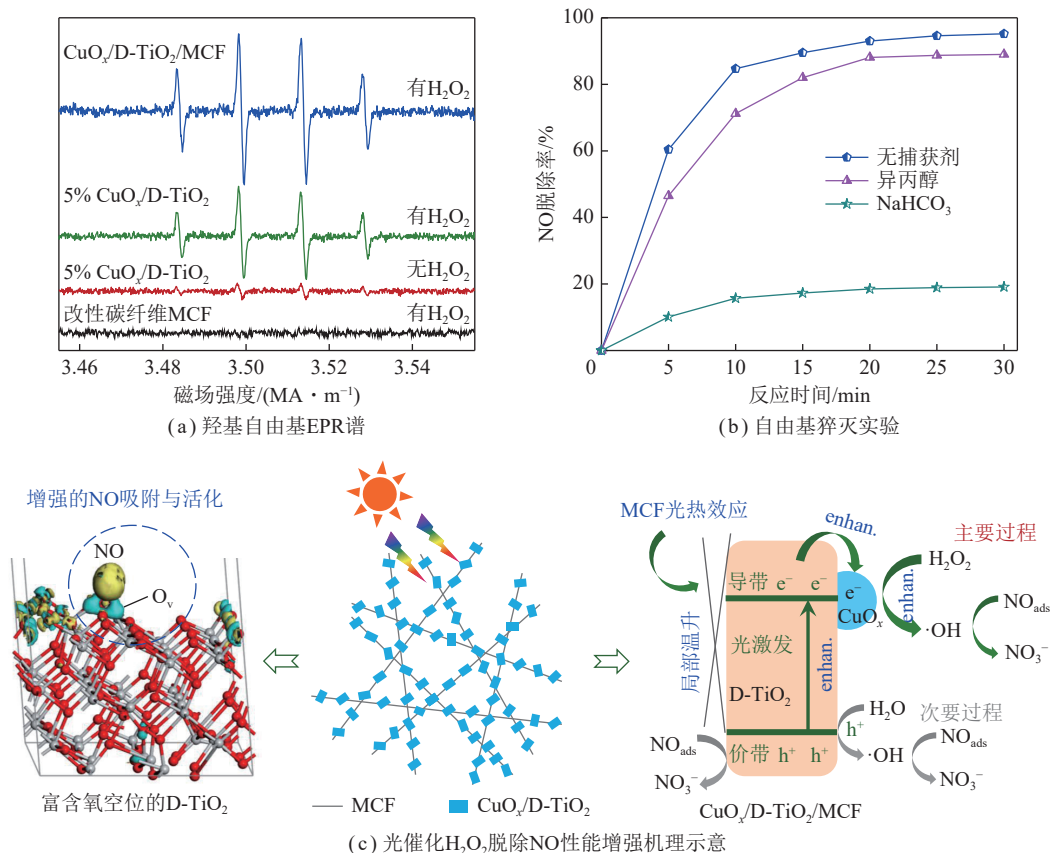


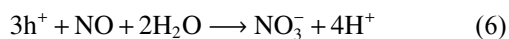
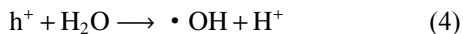
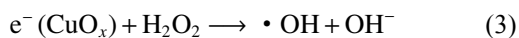
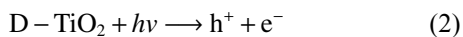
图 14 CuO_x/D-TiO₂/MCF 的羟基 EPR 谱、自由基猝灭实验与 NO 脱除性能增强机理示意

Fig.14 Hydroxyl EPR spectrum of CuO_x/D-TiO₂/MCF, radical quenching experiment and performance enhancing mechanism diagram of NO elimination

基于以上实验结果, 提出 NO 脱除性能增强机理 (图 14(c))。氧空位 O_v 的引入可增强 NO 吸附与活化

(图 9), 复合 CuO_x 在使 D-TiO₂ 导带电势负移、增强光电子还原能力的同时, 作为 H₂O₂ 还原分解的活性位

促进了 $\cdot\text{OH}$ 的产生(式(3)),氧空位与 CuO_x 助催化剂的协同作用使 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 的 NO 脱除性能得以提升。此外,如图14(a)所示,不存在 H_2O_2 时,5% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 悬浮液中也可检测到 $\cdot\text{OH}$,这主要源自光空穴 h^+ 氧化水(式(4)),但其 $\cdot\text{OH}$ 信号强度仅为存在 H_2O_2 时的18%,表明光电子还原分解 H_2O_2 是产生 $\cdot\text{OH}$ 的主要途径,具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 与吸附态 $\text{NO}(\text{NO}_{\text{ads}})$ 反应使其被有效脱除。进一步将5% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 固载至改性碳纤维MCF表面构筑整体式催化剂 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$,MCF载体的光热效应使 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 表面产生局部温升,有效加速了光生电子迁移和 H_2O_2 分解反应动力学,进一步提高了 NO 脱除率达95.2%。同时, NO 光氧化脱除的主要产物是可用于生产氮肥的 NO_3^- (式(5)、(6)),且该整体式催化剂可在连续操作的工况下净化模拟烟气中高浓度 NO ,上述结果均表明 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 在实际工业烟气脱硝领域具有良好的应用前景,并可实现氮元素的资源化回收利用。



3 结 论

(1) 氢气气氛中煅烧可制得富含氧空位缺陷 O_v 的 D-TiO_2 纳米片,DFT理论计算结果表明, O_v 的引入有效增强了模拟烟气中 NO 的吸附和活化。

(2) 复合 CuO_x 在调控 D-TiO_2 导带电势和光电子还原能力的同时,作为 H_2O_2 还原分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的活性位点加速了光生电荷的分离和传输,助催化剂 CuO_x 和氧空位 O_v 的协同作用使 NO 脱除率由 TiO_2 的15.1%提升至5% $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 的63.8%。

(3) 改性碳纤维MCF的光热效应可将吸收的近红外光转化热,使 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2$ 表面产生局部温升,加速 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 的光电子界面传输与 H_2O_2 分解反应动力学,进一步提升 NO 脱除率达95.2%。

(4) 整体式催化剂不仅可在连续操作的工况下净化模拟烟气中高浓度 NO ,且占 NO 脱除总量约94.1%的氧化产物为 NO_3^- ,该产物富集后可用于生产氮肥,表明基于 $\text{CuO}_x/\text{D-TiO}_2/\text{MCF}$ 的光热协同催化 H_2O_2

脱硝技术具有良好的应用前景,同时为燃煤烟气氮资源化利用提供新的研究思路。

参考文献(References):

- [1] 杨晓,王晓霏,乔晓磊,等. Cu-ZSM-5 催化分解燃煤烟气中 NO 的试验研究[J]. 煤炭学报, 2021, 46(S1): 448–456.
YANG Xiao, WANG Xiaofei, QIAO Xiaolei, et al. Experiment of Cu-ZSM-5 catalytic decomposition of NO in coal-fired flue gas[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(S1): 448–456.
- [2] ROY S, HEGDE M S, MADRAS G. Catalysis for NO_x abatement[J]. Applied Energy, 2009, 86: 2283–2297.
- [3] TIAN Hezhou, LIU Kaiyuan, HAO Jiming, et al. Nitrogen oxides emissions from thermal power plants in China: Current status and future predictions[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(19): 11350–11357.
- [4] WANG Dong, CHEN Qiuzhun, ZHANG Xiang, et al. Multipollutant control (MPC) of flue gas from stationary sources using SCR technology: A critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55: 2743–2766.
- [5] CHENG Teng, LUO Lvyuan, YANG Linjun, et al. Formation and emission characteristics of ammonium sulfates aerosols in flue gas downstream of SCR[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(8): 7861–7868.
- [6] WANG Xiangmin, DU Xuesen, LIU Shaojun, et al. Understanding the deposition and reaction mechanism of ammonium bisulfate on a vanadia SCR catalyst: A combined DFT and experimental study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118168.
- [7] KIM Y K, HONG S J, KIM H B, et al. Evaluation of in-situ NO_x removal efficiency of photocatalytic concrete in expressways[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2018, 22(7): 2274–2280.
- [8] YANG Yu, JI Tao, SU Wenyue, et al. Photocatalytic NO_x abatement and self-cleaning performance of cementitious composites with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets under visible light[J]. Construction and Building Materials, 2019, 225: 120–131.
- [9] 张顾平,王贝贝,周舟,等. 半导体材料在光催化低浓度氮氧化物的研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(1): 259–275.
ZHANG Guping, WANG Beibei, ZHOU Zhou, et al. Research progress of semiconductor materials for photocatalytic low concentration nitrogen oxides[J]. CIESC Journal, 2021, 72(1): 259–275.
- [10] RHIMI B, PADERVAND M, JOUINI H, et al. Recent progress in NO_x photocatalytic removal: Surface/interface engineering and mechanistic understanding[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 108566.
- [11] 王金涛. 尿素/ H_2O_2 溶液及非均相类Fenton湿法氧化脱硝实验研究[D]. 南京: 东南大学, 2019: 42–56.
WANG Jintao. Experimental research on denitrification by urea/ H_2O_2 solution and heterogeneous Fenton-like wet oxidation[D]. Nanjing: Southeast University, 2019: 42–56.
- [12] KASPER J M, CLAUSEN C A, COOPER C D, et al. Control of nitrogen oxide emissions by hydrogen peroxide-engaged gas phased oxidation of nitric oxide[J]. Journal of Air and Waste Management Association, 1996, 46(2): 127–133.
- [13] YANG Juan, HAO Yingyi, WEI Jianping, et al. Visible-light driven selective oxidation of methane to methanol on amorphous FeOOH coupled m-WO_3 [J]. Fuel, 2020, 266: 117104.

- [14] MA Zili, CHEN Yihong, GAO Chao, et al. A minireview on the role of cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CH₄ conversion[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(19): 11428–11442.
- [15] YANG Juan, CHEN Pengyu, DAI Jun, et al. Solar-energy-driven conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine methane into methanol on full-spectrum-responsive WO_{3-x} catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 247: 114767.
- [16] RESHALAITI Hailili, JI Hongwei, WANG Kaiwen, et al. ZnO with controllable oxygen vacancies for photocatalytic nitrogen oxide removal[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(16): 10004–10017.
- [17] WANG Chenhuo, DONG Xingan, LI Jieyuan, et al. Synthesis of Bi₂WO₆ with gradient oxygen vacancies for highly photocatalytic NO oxidation and mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 129–138.
- [18] HU Jundie, CHEN Dongyun, LI Najun, et al. In situ fabrication of Bi₂O₂CO₃/MoS₂ on carbon nanofibers for efficient photocatalytic removal of NO under visible-light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 224–231.
- [19] TAN Dongxing, ZHANG Jianling, Shi Jinbiao, et al. Photocatalytic CO₂ transformation to CH₄ by Ag/Pd bimetal supported on N-doped TiO₂ nanosheet[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(29): 24516–24522.
- [20] 朱建华, 容萍, 任帅, 等. ZnO 纳米棒/Bi₂S₃ 量子点异质结的制备及光电探测性能研究[J]. *光学精密工程*, 2022, 30(16): 1915–1923.
- ZHU Jianhua, RONG Ping, REN Shuai, et al. Preparation and photodetection performance of ZnO nanorods/Bi₂S₃ quantum dots heterojunction[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2022, 30(16): 1915–1923.
- [21] 杨娟, 郝静怡, 戴俊, 等. 介孔 WO₃/H₂O₂ 光催化氧化低浓度瓦斯制甲醇性能与机理[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(10): 3107–3116.
- YANG Juan, HAO Jingyi, DAI Jun, et al. Performance and mechanism of photocatalytic oxidation of low concentration coal-mine gas into methanol in mesoporous WO₃/H₂O₂ system[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(10): 3107–3116.
- [22] WAN Jiawei, CHEN Wenxing, JIA Chuanyi, et al. Defect effects on TiO₂ nanosheets: stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705369.
- [23] YIN Ge, NISHIKAWA M, NOSAKA Y, et al. Photocatalytic carbon dioxide reduction by copper oxide nanocluster-grafted niobate nanosheets[J]. *Acs Nano*, 2015, 9(2): 2111–2119.
- [24] LUO Lei, HAN Xiaoyu, WANG Keran, et al. Nearly 100% selectivity and visible-light-driven methane conversion to formaldehyde via single-atom Cu and W^{δ+}[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 2690.
- [25] JIANG Haiying, LIU Guigao, LI Mu, et al. Efficient organic degradation under visible light by α-Bi₂O₃ with a CuO_x-assistant electron transfer process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 267–276.
- [26] CHEN Min, CHEN Jianhua, CHEN Chuncheng, et al. Distinct photocatalytic charges separation pathway on CuO_x modified rutile and anatase TiO₂ under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300: 120735.
- [27] PAN Chuanqi, WANG Chenyang, ZHAO Xinya, et al. Neighboring sp-hybridized carbon participated molecular oxygen activation on the interface of sub-nanocluster CuO/graphdiyne[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144: 4942–4951.
- [28] JIANG Deli, ZHOU Yimeng, ZHANG Qianxiao, et al. Synergistic integration of AuCu co-catalyst with oxygen vacancies on TiO₂ for efficient photocatalytic conversion of CO₂ to CH₄[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(39): 46772–46782.
- [29] LI Zhonghua, PAN Xiaoyuan, YI Zhiguo. Photocatalytic oxidation of methane over CuO-decorated ZnO nanocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(2): 469–475.
- [30] 肖春, 祝青, 谢斌, 等. HMX/TiO₂ 复合颗粒制备及其浸润性可逆转变[J]. *含能材料*, 2017, 25(12): 1046–1050.
- XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, et al. Preparation of HMX/TiO₂ composites and its reversible wettability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2017, 25(12): 1046–1050.
- [31] ZHANG Lianyang, MENG Yue, SHEN Hui, et al. High-efficiency photocatalytic ammonia synthesis by facet orientation-supported heterojunction Cu₂O@BiOCl[100] boosted by double built-in electric fields[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(16): 6045–6055.
- [32] GONG Shengen, SHI Yanhong, SU Yang, et al. In situ growth of 3D lamellar Mn(OH)₂ on CuO-coated carbon cloth for flexible asymmetric supercapacitors with a high working voltage of 2.4 V[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 13385–13394.
- [33] 康玉姝, 王丽宝, 李永志, 等. 水热合成时间对 Cu/Ce-Zr 催化水气变换反应性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2023, 51(6): 776–782.
- KANG Yushu, WANG Libao, LI Yongzhi, et al. Effect of hydrothermal synthesis time on the performance of Cu/Ce-Zr catalyst for catalytic water gas shift reaction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(6): 776–782.
- [34] ZHENG Yanfei, FU Kaiyuan, YU Zhihao, et al. Oxygen vacancies in a catalyst for VOCs oxidation: Synthesis, characterization, and catalytic effects[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 14171–14186.
- [35] 秋颖, 王彩丽, 王志学, 等. 纳米锑掺杂氧化锡@粉煤灰抗静电复合粉体的制备及机理[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(9): 3483–3492.
- QIU Ying, WANG Caili, WANG Zhixue, et al. Preparation and mechanism of nano antimony-doped tin oxide@fly ash antistatic composite powder[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(9): 3483–3492.
- [36] 张亚婷, 郑莉思, 李可可, 等. 煤基氧化石墨烯/钒酸铋复合物的构建及光还原 CO₂ 应用[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4290–4299.
- ZHANG Yating, ZHENG Lisi, LI Keke, et al. Coal-based graphene oxide/bismuth vanadate composite for photoreduction of CO₂[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4290–4299.
- [37] YANG Juan, HE Xiaoqian, DAI Jun, et al. Photo-assisted enhancement performance for rapid detoxification of chemical warfare agent simulants over versatile ZnIn₂S₄/UiO-66-NH₂ nanocomposite catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126056.
- [38] YANG Juan, WANG Xiaohan, ZHAO Xiaolei, et al. Synthesis of uniform Bi₂WO₆-reduced graphene oxide nanocomposites with significantly enhanced photocatalytic reduction activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 3068–3078.
- [39] XU Feiyan, MENG Kai, CAO Shuang, et al. Step-by-step mechanism insights into the TiO₂/Ce₂S₃ S-Scheme photocatalyst for enhanced aniline production with water as a proton source[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 12(1): 164–172.

- [40] 程宏飞, 赵炳新, 张蒙, 等. 改性高岭石/g-C₃N₄ 复合材料光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1367–1376.
CHENG Hongfei, ZHAO Bingxin, ZHANG Meng, et al. Photocatalytic performance of mesoporous kaolinite/g-C₃N₄ composite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(7): 1367–1376.
- [41] ZHOU Xiao, KE Mingkun, HUANG Guixiang, et al. Identification of Fenton-like active Cu sites by heteroatom modulation of electronic density[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(8): e2119492119.
- [42] 郭小熙, 田鹏飞, 孙杨, 等. 工业有机废水深度处理: 非均相 Fenton 催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 605–620.
GUO Xiaoxi, TIAN Pengfei, SUN Yang, et al. Tertiary treatment of industrial organic wastewater: development of heterogeneous Fenton catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(2): 605–620.
- [43] WU Lixiang, ZHANG Fushen, YUE Xiaohui, et al. In-situ inducing hydroxyl radicals for the stripping of cathode materials from spent lithium iron phosphate battery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 372: 133749.
- [44] XIE Jijia, JIN Renxi, LI Ang, et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide supported iron species[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(11): 889–896.
- [45] YANG Juan, ZHANG Ge, DAI Jun, et al. Room-temperature photooxidation of low-concentration coalbed methane to methanol over CuO_x/D-WO₃ combined with gas-solid-liquid interface: From pollutant to clean fuel[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 441: 140941.
- [46] RAN Jingrun, JARONIEC Mietek, QIAO Shizhang. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO₂ reduction: Achievements, challenges, and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(7): 1704649.
- [47] JIN Pengfei, CAO Zhiguo, HE Bin. Cu⁰@CuO_x-NC modified Zn₂In₂S₅ for photo-self-Fenton system coupling H₂O₂ in-situ production and decomposition[J]. *Chemosphere*, 2023, 332: 138820.
- [48] CUI Zihao, WANG Peng, LIU Xiaolei, et al. Design and synthesis of BiVO₄@CuO_x as a photo assisted Fenton-like catalyst for efficient degradation of tetracycline[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26: 101380.
- [49] WASEEM S, MAHESHWARI P H, MAHESHWARI P, et al. Configuring the porosity and microstructure of carbon paper electrode using pore formers and its influence on the performance of PEMFC[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 16736–16745.
- [50] 刘应都, 郭红霞, 欧阳晓平. 氢燃料电池技术发展现状及未来展望[J]. *中国工程科学*, 2021, 23(4): 162–171.
LIU Yingdu, GUO Hongxia, OUYANG Xiaoping. Development status and future prospects of hydrogen fuel cell technology[J]. *Strategic Study of CAE*, 2021, 23(4): 162–171.
- [51] LI Tianian, FANG Qile, XI Xiaofeng, et al. Ultra-robust carbon fibers for multi-media purification via solar-evaporation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(2): 586–593.
- [52] 闫克丁. 随机粗糙表面光散射场分布特性的机理研究[J]. 光散射学报, 2017, 29(3): 197–202.
YAN Keding. Study on the scattering characteristics mechanism of random rough surfaces[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, 29(3): 197–202.
- [53] KONG Weichong, ZHAO Yunlong, XUAN Jingyue, et al. Synchronous etching and W-doping for 3D CdS/ZnO/TiO₂ hierarchical heterostructure photoelectrodes to significantly enhance the photoelectrochemical performance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147998.
- [54] WANG Tong, CHANG Lu, WU Huan, et al. Fabrication of three-dimensional hierarchical porous 2D/0D/2D g-C₃N₄ modified MXene-derived TiO₂@C: Synergy effect of photocatalysis and H₂O₂ oxidation in NO removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 434–444.
- [55] LIU Wenli, YUN Yanbin, LI Meng, et al. Preparation of hollow ceramic photocatalytic membrane grafted with silicon-doped TiO₂ nanorods and conversion of high-concentration NO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135261.
- [56] ZHU Chenyu, LI Guojun, LIAN Zheng, et al. Effect of synergy between oxygen vacancies and graphene oxide on performance of TiO₂ for photocatalytic NO removal under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119362.
- [57] LI Guojun, GUO Jia, HU Yangyun, et al. Facile synthesis of the Z-scheme graphite-like carbon nitride/silver/silver phosphate nanocomposite for photocatalytic oxidative removal of nitric oxides under visible light[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 588: 110–121.
- [58] WANG Yanan, ZENG Yiqing, CHEN Xuanyu, et al. Tailoring shape and phase formation: Rational synthesis of single-phase BiFeWO_x nanooctahedra and phase separated Bi₂WO₆-Fe₂WO₆ microflower heterojunctions and visible light photocatalytic performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 295–303.
- [59] HU Jing, WANG Haiqiang, DONG Fan, et al. A new strategy for utilization of NIR from solar energy—Promotion effect generated from photothermal effect of Fe₃O₄@SiO₂ for photocatalytic oxidation of NO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 584–592.
- [60] NIE Haoyu, OU Man, ZHONG Qin, et al. Efficient visible-light photocatalytic oxidation of gaseous NO with graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) activated by the alkaline hydrothermal treatment and mechanism analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 598–606.
- [61] HUANG Yu, GAO Yunxia, ZHANG Qian, et al. Biocompatible FeOOH carbon quantum dots nanocomposites for gaseous NO_x removal under visible light: Improved charge separation and high selectivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 54–62.
- [62] LI Hao, ZHU Huijun, SHI Yanbiao, et al. Vacancy-rich and porous NiFe-layered double hydroxide ultrathin nanosheets for efficient photocatalytic NO oxidation and storage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1771–1779.
- [63] HU Chun, PENG Tianwei, HU Xuexiang, et al. Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag-AgI/Al₂O₃ under visible-light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 857–862.