

DOI: 10.11973/jxgccl202210002

光催化脱硝材料的研究进展

曹一达^{1,2}, 刘成宝^{1,2}, 陈 丰^{1,2}, 钱君超^{1,2}, 许小静³, 孟宪荣⁴, 陈志刚^{1,2}

(1. 苏州科技大学, 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学材料科学与工程学院, 苏州 215009; 3. 江苏省陶瓷研究所有限公司, 宜兴 214221; 4. 苏州市环境科学研究所, 苏州 215009)

摘要: 减少 NO_x 排放是最关键的全球环境问题之一, 目前传统的脱硝技术普遍存在反应温度高、催化效率低和成本高等问题, 因此光催化氧化、光选择性催化还原等新型光催化脱除 NO_x 技术受到了极大关注。从光催化氧化法和光选择性催化还原法 2 个方面综述了光催化材料在脱除 NO_x 方面的研究进展, 重点介绍了光催化材料的类型、脱除原理和影响脱除效率的因素, 并对光催化脱硝材料的今后研究方向进行了展望。

关键词: 光催化材料; NO_x ; 脱硝效率; 光催化氧化; 光选择性催化还原

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3738(2022)10-0008-07

Research Progress of Photocatalytic Materials for Denitrification

CAO Yida^{1,2}, LIU Chengbao^{1,2}, CHEN Feng^{1,2}, QIAN Junchao^{1,2}, XU Xiaojing³,
MENG Xianrong⁴, CHEN Zhigang^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Province Ceramics Research Institute Co., Ltd., Yixing 214221, China; 4. Suzhou Institute of Environmental Science, Suzhou 215009, China)

Abstract: Reducing NO_x emission is one of the most critical global environmental problems. At present, the traditional denitrification technology generally has the problems of high reaction temperature, low catalytic efficiency and high cost. Therefore, new photocatalytic NO_x removal technologies such as photocatalytic oxidation and photocatalytic selective reduction have attracted great attention. The research progress in NO_x removal by photocatalytic materials is reviewed from two aspects including photocatalytic oxidation and photocatalytic selective reduction. The types of photocatalytic materials, the removal principle and the factors affecting the removal efficiency are emphasized. Finally, the prospects for future development of photocatalytic materials used for denitrification are presented.

Key words: photocatalytic material; NO_x ; catalytic efficiency; photocatalytic oxidation; photocatalytic selective reduction

0 引言

氮氧化物(NO_x)广泛来源于农业活动、森林砍伐、工业生产、能源生产、运输活动等, 易造成包括酸

雨、烟雾、颗粒物的释放以及温室效应等严重的环境灾难^[1]。此外, 长时间接触 NO_x 可引起肺水肿、神经衰弱和呼吸道炎症等身体疾病。因此, 开发 NO_x 脱除(称为脱硝)技术来保护环境和人类健康是一项非常重要且紧急的任务。目前, 工业上采用的脱硝技术分为干法脱硝技术和湿法脱硝技术^[2], 其中干法脱硝技术分为选择性催化还原技术和选择性非催化还原技术; 湿法脱硝技术分为酸碱吸收法、氧化吸收法和等离子活化法。其中, 湿法脱硝技术需要一定的(酸性、碱性)溶剂、氧化剂来吸收 NO_x , 能耗高

收稿日期: 2021-05-27; 修订日期: 2022-07-06

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20180103, BK20180971);
苏州市科技发展计划项目(SS202036)

作者简介: 曹一达(1996—), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生

通信作者(导师): 刘成宝副教授

且废水和产物较难处理;干法脱硝技术能将 NO_x 直接还原为 N_2 ,减少了废水处理的成本。选择性催化还原技术脱除 NO_x 的效率比选择性非催化还原技术脱除 NO_x 的效率高,反应温度低,但是采用这2种传统技术脱除 NO_x 所需的温度仍然偏高。为解决这一问题,研究者提出了光催化氧化、光选择性催化还原^[3]等方法。光催化氧化 NO_x 后生成硝酸盐,使其“固定”为液相;而光选择性催化还原是将 NO_x 还原为 N_2 和其他无害气体。光催化脱除 NO_x 的方法具有许多优点,例如:在常温常压下具有良好的 N_2 选择性和相当高的脱硝效率,成本低;将太阳能转化为化学能节约能源;不需要额外的反应物,可生产硝酸盐直接作为肥料原料等^[4]。此外,汽车尾气和化石燃料燃烧是产生 NO_x 的主要来源^[5],光催化技术是未来缓解城市和大气 NO_x 污染的主要方法。为了给相关研究人员提供参考,作者从光催化氧化、光选择性催化还原两方面综述了光催化材料的类型、脱除机理和影响脱除效率的因素。

1 光催化氧化方法用光催化材料

光催化氧化的机理^[4]是在可见光照射下,光催化材料被激发后得到带正电的空穴(H^+)和带负电的电子,在光催化材料表面电子和氧气反应生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),空穴和水反应生成羟基($-\text{OH}$),与 NO 反应生成 NO_2^- 和 NO_3^- 。

1.1 TiO_2 基光催化材料

TiO_2 因具有化学稳定性良好、成本低、结构/电子性质可靠而在光催化氧化 NO_x 方面应用广泛^[6-7]。但是,纯 TiO_2 的禁带宽度较大,仅能吸收占太阳光谱 5% 的紫外光。此外,光催化氧化 NO_x 过程中生成的部分 NO_2 会吸附在 TiO_2 表面,堵塞活性位点,降低光催化材料的寿命,因此在实际应用时 TiO_2 的脱硝效率较低。目前,研究者主要通过调控其晶体结构和形貌、金属掺杂和非金属掺杂来解决上述问题。

研究发现,晶体结构可影响 TiO_2 对可见光的响应程度、活性位点的数量和光生电子-空穴的传输和复合,从而影响 TiO_2 的脱硝效率^[8-9]。 TiO_2 光催化材料主要分为锐钛矿型和金红石型 2 种晶型,锐钛矿型 TiO_2 在 600 °C 下煅烧后可以转化为更稳定的金红石型 TiO_2 ,锐钛矿和金红石同属四方晶系,但其排列方式、晶胞参数不同,虽然锐钛矿型

TiO_2 的禁带宽度(3.2 eV)比金红石型 TiO_2 的禁带宽度(3.0 eV)大^[8],但锐钛矿型 TiO_2 具有更多的氧空位,表现出更高的催化活性。王婧雅^[9]研究发现,掺杂铈的 TiO_2 在 700 °C 煅烧后,其晶体结构由纯 TiO_2 的锐钛矿型/金红石型两相结构转变为锐钛矿型单相结构,说明元素掺杂可延缓锐钛矿型晶体结构向金红石型晶体结构转变,使材料保持较高的催化活性。 TiO_2 颗粒易团聚,制备后难以分散和回收,为此研究者提出了材料负载 TiO_2 颗粒的方法。LIU 等^[10]通过溶胶-凝胶法制备了多壁碳纳米管负载 TiO_2 (MWCNTs/ TiO_2) 光催化材料, TiO_2 较小的晶粒尺寸(15 nm)降低了光生电子-空穴的复合率,同时 MWCNTs 可作为电子转移通道促进电子快速转移,该材料的光催化脱硝效率达到 46%。KUSIAK-NEJMAN 等^[11]将银纳米颗粒(AgNPs)/ TiO_2 颗粒均匀地负载在碳纤维布上后,解决了 TiO_2 颗粒易团聚的问题,比表面积的增加使得活性位点的增加,脱硝效率达到 95%。目前,有关 TiO_2 颗粒的形貌调控的研究主要集中在碳纳米管的负载方面,但碳纳米管负载 TiO_2 颗粒存在无法回收利用的问题,因此寻找合适的载体负载并回收 TiO_2 是今后研究的方向。

金属掺杂主要通过贵金属等离子效应、增加活性位点数量和增加可吸收光范围来提高光催化性能。目前, TiO_2 的金属掺杂主要包括单一金属掺杂、多金属掺杂以及金属氧化物掺杂。单一金属掺杂 TiO_2 后形成的材料包括 $\text{AgNPs}/\text{TiO}_2$ ^[11]、 $\text{Ce}/\text{CNTs}-\text{TiO}_2$ ^[12]、 Au/TiO_2 ^[13]、 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}$ ^[14]、 Sn/TiO_2 ^[15]、 Nd/TiO_2 ^[9],但这些材料价格昂贵,无法大批量应用。DUAN 等^[14]制备了 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}$ 可见光驱动等离子体光催化材料,发现银的等离子效应增强了光活性,加强了 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}$ 界面的电荷分离,脱硝效率达到 45%。MARTINEZ-OVIEDO 等^[15]采用锂/乙二胺还原法制备了 Sn/TiO_2 纳米粒子,锡的掺杂使得 TiO_2 的光分解反应热力学稳定性能级在 VB 和 CB 之间形成新的能级,可见光吸收率增加,从而提高了光催化脱硝效率。多金属或金属氧化物掺杂因具有较高的催化活性、合适的带隙等优点而成为掺杂改性 TiO_2 的重要研究方向,形成的材料主要包括 WO_3/TiO_2 ^[16]、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ^[17]、 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ ^[18]、 $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ ^[8]、 $\text{Cu}-\text{Ce}/\text{TiO}_2$ ^[19]。

TiO_2 与适当的窄禁带非金属掺杂耦合后,可以拓宽其光谱响应范围,增强界面电荷转移,从而提高

光催化性能。SONG 等^[20]用无溶剂原位合成法制备石墨相氮化碳($\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$)/ TiO_2 光催化材料,发现该材料在紫外光下的脱硝效率达到 95%。陈官茂^[19]研究发现,用硼改性 TiO_2 纳米管后,其组织晶粒细小,比表面积增大,在 TiO_2 价带中形成新的能级,禁带宽度减小,光吸收率增大,有利于提高其光催化脱硝效率。JABBARI 等^[21]用银纳米团簇和 C-N-S 非金属掺杂 TiO_2 纳米颗粒后,发现 TiO_2 的禁带宽度减小,对可见光的吸收范围提高。可知,非金属掺杂使 TiO_2 的禁带宽度变窄,对可见光的吸收范围变大,光催化性能提高。与非金属掺杂 TiO_2 光催化材料相比,金属掺杂 TiO_2 光催化材料具有成本高、热稳定性差、易受光腐蚀等缺点^[4]。

1.2 碳基光催化材料

1.2.1 石墨相氮化碳光催化材料

WANG 等^[22]首次报道了 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 在可见光下可分解水得到氢气。 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 不是天然存在的,实验室合成 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 的方法包括热聚合法、溶剂热法、固相反应法等,虽然 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料具有价格低廉、热稳定性和化学稳定性高等优点,是可见光区域响应型光催化材料,但其光生空穴和电子的高复合率限制了 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 的应用^[23]。

学者从形貌调控方面对 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料进行了大量改性研究。WU 等^[24]采用 6 次煅烧的方法使 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 (002) 和 (100) 晶面暴露,比表面积增大,脱硝效率比煅烧前提高了 1.74 倍。HUANG 等^[25]报道了一种基于水热预处理煅烧制备高性能 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 多孔纳米片的方法,显著提高了光生载流子的分离,其脱硝效率比块状 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ (未水热预处理直接煅烧) 提高了 5.5 倍。可知,形貌调控通过增大比表面积、增加表面活性位点、减小载流子复合率来提高 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率。

金属/金属氧化物掺杂能有效提高 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能,对应的材料包括 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[26]、 $\text{Cu}/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[27]、 $\text{Bi}/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[28]、 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[29] 等。LI 等^[30]通过原位法合成了石榴状 $\text{Bi}/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料,铋的成功配位增强了光生载流子的分离和转移,且经多次脱硝试验,脱硝效率依然在 70% 以上。CHEN 等^[29]通过室温沉淀法成功制备了具有一维-二维 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的催化循环加速了电荷传输,质量比为 1:5 的 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料在 60 °C 下的脱硝效率达到 50%。可知,金属/金属氧化物掺杂 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$

后可提高光生载流子的分离、加速电荷传输,从而提高光催化性能。

研究者对于非金属掺杂 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料脱除 NO_x 也进行了大量研究,对应的复合材料包括碳空位诱导 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[30]、碳自掺杂 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[31] 和碳掺杂 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片^[32]。RAN 等^[31]通过热聚合方法开发了碳自掺杂 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$,发现其光生电子对的分离效率提高,促进了活性自由基的形成,该材料的脱硝效率达到 57%。LUO 等^[32]在 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 引入 HCl,氯离子的掺杂使 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 由 n 型半导体转变为 p 型半导体,p 型 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 可提供更多的光生载流子,光催化活性得到显著提高。

1.2.2 石墨烯(GR)光催化材料

石墨烯(GR)可以作为一种有效的电子受体,增强光生电荷转移,从而提高光催化性能。目前已开发出很多基于 GR 的光催化材料,例如 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{GR}$ ^[34]、 SnO_2/GQD (石墨烯量子点)^[35]、 $\text{Bi-BiOI}/\text{GR}$ ^[36]、还原氧化石墨烯(rGO)负载介晶 ZnCo_2O_4 ^[37] 和石墨烯负载介孔 ZnS ^[38]。LI 等^[34]提出了一种 3 组分光催化材料 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{GR}$,其中 GR 转移了 Zn_2SnO_4 导带中的光生电子,抑制了载流子复合,提高了可见光区的光反应活性,该材料的脱硝效率达到 59.3%。XIE 等^[35]研究发现,GQD 的存在可提高 SnO_2/GQD 复合材料的可见光响应和电荷分离效率,当 GQD 质量分数为 1% 时,复合材料在可见光下的脱硝效率达到 57%。

虽然碳基光催化材料可在低温下完成脱硝反应,但脱硝效率普遍低于 60%,生成的硝酸盐、亚硝酸盐不仅会堵塞活性位点,降低脱硝效率,而且还会对人体产生较大的危害。因此,在保持可见光激发的前提下,如何提高脱硝效率并对生成的硝酸盐、亚硝酸盐进行处理,是目前应用碳基光催化材料过程中需要解决的问题。

1.3 铋基光催化材料

1.3.1 BiVO_4 光催化材料

铋基光催化材料因其独特的结构和光电性质,以及优异的光催化氧化活性而得到广泛研究^[39],目前研究的材料主要包括 BiVO_4 、 Bi_2MO_6 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 等。学者对 BiVO_4 脱硝方面的研究较少。OU 等^[40]通过在 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ (040) 晶面上沉积银作为连接金属,合成了 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4@\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ 三元复合光催化材料,其中 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 构成的 Z 型异质结构提高了光生电子-空穴对的分离,银的等离子共

振效应增大了可见光吸收范围,该材料的脱硝效率达到 83%。闫欣^[41]通过水热法制备负载型 BiVO_4/ASC (改性活化半焦)光催化材料,其比表面积达到 $268.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,ASC 产生的掺杂能级降低了 BiVO_4 的禁带宽度,该材料在 160°C 时的脱硝效率达到 81%,但随着使用时间的延长,光催化氧化产生的硝酸腐蚀了含氧表面官能团,脱硝效率下降。

1.3.2 Bi_2MO_6 光催化材料

Bi_2MO_6 ($M=\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) 作为典型的铋基半导体材料,因其独特的层状结构、合适的能带位置以及较高的光催化活性^[42]而引起了研究者的极大关注。元素掺杂能够提高 Bi_2MO_6 的光催化脱硝性能。DING 等^[42]通过软化学法使铋自掺杂 Bi_2MoO_6 ,发现铋的自掺杂可以促进该材料光生载流子的分离和运输,从而提高其光催化活性。介孔结构可有效提高 Bi_2MO_6 的光催化活性,WAN 等^[43]采用水热法合成了具有介孔结构的 Bi_2WO_6 光催化材料,发现介孔结构增大了该材料的比表面积,可显著提高其脱硝效率和使用寿命。构筑异质结构也是提高 Bi_2MO_6 光催化活性的主要方法。胡俊蝶^[44]制备了具有二维-二维 Z 型异质结构的 BP(以范德华作用力堆叠在一起的有褶皱的磷层)/ Bi_2WO_6 纳米复合材料,发现 Z 型异质结构有效降低了光生载流子的复合,质量分数 12% BP/ Bi_2WO_6 复合材料具有较高的脱硝效率(67%),且循环使用 6 次后依然保持较高的脱硝效率。杨祥龙^[45]制备了含氧空位的 $\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结构材料,发现氧空位和异质结构双重改性工艺大大提高了该材料的光催化脱硝效率。

1.3.3 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化材料

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (BOC) 作为一种新兴半导体材料,因其在光催化方面的优良性能而引起了研究者的关注,但是 BOC 仅能吸收紫外光,光生电子-空穴易复合。为了解决这一问题,研究者通过引入氧空位、构筑异质结构、加入光敏剂等方法来提高 BOC 的光催化脱硝效率。YU 等^[46]采用沉淀法在室温下合成了氧空位浓度可调的 BOC 光催化材料,发现在引入氧空位后,该材料对可见光可响应,光催化脱硝效率得到提高。通过构筑异质结构提高 BOC 光催化性能方法而制备的材料包括 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$ ^[47]、BOC- BiO_{2-x} -GR 纳米片^[48]等。JIA 等^[48]研究发现,BOC-3.5% BiO_{2-x} -GR 光催化材料中 BOC 和 BiO_{2-x} 之间构成 Z 型异质结构,可降低光生载流子

的复合,同时 GR 的加入提高了材料的比表面积,其较高的电导率促进了电子的迁移,材料的脱硝效率达到 61%。YANG 等^[49]在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中加入 Na_2S 后所生成的非晶态 Bi_2S_3 不仅拓宽了材料的可见光响应范围,而且提高了其光氧化脱硝活性,这种加入 Bi_2S_3 光敏剂提高光催化脱硝性能的方法为研究者提供了设计新型光催化材料新思路。

2 光选择性催化还原方法用光催化材料

相比于选择性非催化还原较高的反应温度($750 \sim 1100^\circ\text{C}$)^[50],光选择性催化还原方法脱除 NO_x 的反应温度较低,在 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ 范围。以 CeO_2/GR ^[51-53] 为例对光选择性催化还原方法脱除 NO_x 的机理进行描述:第 1 步,通入的 NH_3 吸附在 CeO_2 的 Lewis 酸性位点上,其中一个氢原子与 CeO_2 的晶格氧键合;第 2 步,在可见光照射下,吸附态 NH_3 中氮原子的一个电子转移到 Ce^{4+} ,形成 Ce^{3+} ,光生空穴被吸附态 NH_3 占据,形成 NH_2^* 自由基;第 3 步, NH_2^* 自由基和 NO 反应生成中间态 NH_2NO (亚硝酸);第 4 步, NH_2NO 分解为 N_2 和 H_2O ,从 Ce^{3+} 上脱离;第 5 步, Ce^{3+} 和 O_2 反应还原为 Ce^{4+} ,如此循环^[54]。

钙钛矿型光催化材料由于具有较好的光响应能力和高量子效率受到研究者的普遍关注。钙钛矿 (ABX_3 , 其中 A, B 为正离子, X 为负离子) 的晶体结构由相互连接的 BX_6 八面体组成^[54]。虽然在 1839 年就发现了钙钛矿,但是有关其光催化脱硝方面的研究在近几年才刚刚兴起。由于钙钛矿具有禁带宽度窄, A, B 可替代性灵活等优点,而成为降解污染物的新型光催化材料。KANHERE 等^[55]合成了不同 B 位的稀土钙钛矿,发现低温下单一的钙钛矿颗粒非常容易聚集而形成很大的颗粒。为了解决上述问题,研究者探索了各种固定化半导体的载体。由水合硅酸盐镁铝组成的黏土矿物凹凸棒石 (Pal) 因具有高比表面积和丰富活性中心,而成为钙钛矿的理想载体。LI 等^[56-60]在构建 ABO_3 /凹凸棒土 (ATP) 复合光催化材料方面进行了深入的研究,通过溶胶-凝胶方法制备出 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3/\text{ATP}$ 、 $\text{LaCoO}_3/\text{ATP}/\text{rGO}$ 、氮掺杂碳量子点 (N-CQDs)/ $\text{PrFeO}_3/\text{Pal}$ 、 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3/\text{Pal}$ 、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3/\text{CeO}_2/\text{Pal}$ 、 CeVO_4 /磷酸改性凹凸棒石 (P-ATP) 光催化材料。

$\text{LaCoO}_3/\text{ATP}/\text{rGO}$ 光催化材料通过静电自组

装方法将钙钛矿氧化物与 rGO 偶联,在可见光的照射下,LaCoO₃ 产生的光生电子通过 rGO 与 ATP 的光生空穴复合,有效降低了 LaCoO₃ 光生电子与空穴的复合率,在室温下的脱硝效率达到 95%^[57]。为了减少钙钛矿中载流子的复合,LI 等^[56]构筑了 LaFe_{1-x}Mn_xO₃/LaMnO₃ II 型异质结构,发现 LaFe_{0.4}Mn_{0.6}O₃/LaMnO₃/ATP 具有最好的光催化性能,其在 80℃ 以上的脱硝效率达到 85%。Pr_xCe_xFeO₃/CeO₂/Pal 纳米复合材料具有 Z 型异质结构,减少了光生电子与空穴的复合率,其在室温下的脱硝效率达到 92%,同时在含 SO₂ 和 H₂O 的复杂工业烟气中的脱硝效率依然保持在 80% 以上^[60]。采用 Pal 负载光催化材料后,材料的比表面积增大,同时 Pal 可作为电子传输通道降低光生载流子的复合率,极大地提高了材料的光催化性能。

3 结束语

目前,提高光催化材料的性能主要通过以下几个方法来实现:(1) 增加催化材料比表面积来增加活性位点;(2) 调节价带、导带位置来提高可见光利用率和有效电荷产生的数量;(3) 通过构筑异质结构、掺杂金属或非金属来降低光生电子和空穴的复合率。虽然已有光催化脱硝材料类型多样,但实际应用方面依然有许多问题需要解决。光催化材料的脱硝效率除了与晶体结构、形貌、掺杂、异质结构有关外,还取决于反应条件,如温度和烟气成分等。随着温度的升高,光催化脱硝效率提高,但是烟气中 SO₂ 和 H₂O 对脱硝效率的影响规律尚不明确。通过原位光谱技术阐明光催化反应机理、表面反应途径、电子转移动力学和反应中间体,以及各种中间体形成的理论研究,是开发性能较强的新型光催化材料的重要途径。今后研究的方向主要集中在:如何利用电子结构层次对光催化材料结构进行微调,如电子云调控、电子轨道调控以及搭接其他化学键的调控等;深入研究异质结构在光催化反应中的作用,构建多相间异质结构,如 Z-II 异质结构以提高可见光吸收率和光生载流子数量;在明确其他污染物对光催化材料影响机理的前提下,提高材料耐受性,实现一种光催化材料同时降解包括 NO_x 在内的多种污染物。

参考文献:

- [1] 汤春妮,樊君. 光催化清除 NO_x 的研究进展[J]. 化学与生物工程,2016,33(12):1-5.
- [2] 王冬,李硕,杨硕,等. 工业脱硝技术应用现状及展望[J]. 化工科技,2020,28(2):77-82.
- [3] NGUYEN V H, NGUYEN B S, HUANG C W, et al. Photocatalytic NO_x abatement: Recent advances and emerging trends in the development of photocatalysts [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 270: 121912.
- [4] LASEK J, YU Y H, WU J C S. Removal of NO_x by photocatalytic processes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013, 14: 29-52.
- [5] SHI Y, XIA Y F, LU B H, et al. Emission inventory and trends of NO_x for China, 2000 - 2020 [J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2014, 15(6): 454-464.
- [6] 徐名凤, 施惠生, 吴凯. TiO₂ 光催化水泥基材料去除氮氧化物研究进展[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(5): 46-49, 53.
- [7] 黎宝仁. TiO₂ 光催化处理氮氧化物技术及未来发展[J]. 资源节约与环保, 2017(7): 2-3.
- [8] LI B R. Technology and future development of TiO₂ photocatalytic treatment of nitrogen oxides [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2017(7): 2-3.
- [9] YIN W J, WEN B, ZHOU C Y, et al. Excess electrons in reduced rutile and anatase TiO₂ [J]. Surface Science Reports, 2018, 73(2): 58-82.
- [10] 王婧雅. 钼掺杂 TiO₂ 纳米材料的制备及光催化性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [11] WANG J Y. Preparation and photocatalytic performance research of neodymium-doped TiO₂ nanomaterials [D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [12] LIU H, ZHANG H R, YANG H M. Photocatalytic removal of nitric oxide by multi-walled carbon nanotubes-supported TiO₂ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(1): 66-77.
- [13] KUSIAK-NEJMAN E, CZYZEWSKI A, WANAG A, et al. Photocatalytic oxidation of nitric oxide over AgNPs/TiO₂-loaded carbon fiber cloths [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 262: 110343.
- [14] 张健伟, 苑鹏, 王建桥, 等. Ce 掺杂的 CNTs-TiO₂ 光催化剂制备及其 NO 氧化性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1852-1861.
- [15] ZHANG J W, YUAN P, WANG J Q, et al. Preparation of Ce doped CNTs-TiO₂ photocatalyst and its NO oxidation performance [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1852-1861.
- [16] HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ M J, MELIÁN E P, SANTIAGO D G, et al. NO photooxidation with TiO₂

- photocatalysts modified with gold and platinum[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 205:148-157.
- [14] DUAN Y Y, ZHANG M, WANG L, et al. Plasmonic γ - TiO_2 - x nanocomposites for the photocatalytic removal of NO under visible light with high selectivity: The role of oxygen vacancies[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 204: 67-77.
- [15] MARTINEZ-OVIEDO A, RAY S K, NGUYEN H P, et al. Efficient photo-oxidation of NO_x by Sn doped blue TiO_2 nanoparticles[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2019, 370:18-25.
- [16] SHEN H Z, IE I R, YUAN C S, et al. The enhancement of photo-oxidation efficiency of elemental mercury by immobilized WO_3/TiO_2 at high temperatures[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 195:90-103.
- [17] FAN X, KANG S J, LI J. Plasma-enhanced hydrolysis of urea and SCR of NO_x over V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$: Decrease of reaction temperature and increase of NO_x conversion[J]. *Fuel*, 2020, 277:118155.
- [18] ZHANG Y, FAN W, DU H Q, et al. Microstructure and photocatalytic property of TiO_2 and Fe^{3+} : TiO_2 films produced by micro-arc oxidation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 315:196-204.
- [19] 陈官茂. Cu、Ce、B 改性 TiO_2 纳米管制备及光催化脱硝性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2015.
- CHEN G M. Preparation of Cu, Ce, B doped TiO_2 nanotubes and research on their photocatalytic denitration performance [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015.
- [20] SONG X, HU Y, ZHENG M M, et al. Solvent-free in situ synthesis of $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4/(0\ 0\ 1)$ TiO_2 composite with enhanced UV- and visible-light photocatalytic activity for NO oxidation [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 182:587-597.
- [21] JABBARI V, HAMADANIAN M, KARIMZADEH S, et al. Enhanced charge carrier efficiency and solar light-induced photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles through doping of silver nanoclusters and C-N-S nonmetals[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 35:132-139.
- [22] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1):76-80.
- [23] 柳成荫. 共热解法制备结构可调 $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ 及其光催化性能研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2019.
- LIU C Y. Preparation and photocatalytic performance reasearch of structure-adjustable $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ by co-pyrolysis method[D]. Beijing:China University of Geosciences, 2019.
- [24] WU X F, CHENG J S, LI X F, et al. Enhanced visible photocatalytic oxidation of NO by repeated calcination of $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465:1037-1046.
- [25] HUANG H W, XIAO K, TIAN N, et al. Template-free precursor-surface-etching route to porous, thin $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for enhancing photocatalytic reduction and oxidation activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33):17452-17463.
- [26] IRFAN M, SEVIM M, KOÇAK Y, et al. Enhanced photocatalytic NO_x oxidation and storage under visible-light irradiation by anchoring Fe_3O_4 nanoparticles on mesoporous graphitic carbon nitride ($\text{mp}\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$) [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 249:126-137.
- [27] ZHAO L L, DONG G H, ZHANG L, et al. Photocatalytic nitrogen oxide removal activity improved step-by-step through serial multistep Cu modifications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10):10042-10051.
- [28] LI Y H, LV K L, HO W, et al. Enhanced visible-light photo-oxidation of nitric oxide using bismuth-coupled graphitic carbon nitride composite heterostructures[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2):321-329.
- [29] CHEN P, DONG F, RAN M X, et al. Synergistic photo-thermal catalytic NO purification of $\text{MnO}_x/\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$: Enhanced performance and reaction mechanism[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(4):619-629.
- [30] LI Y H, HO W, LV K L, et al. Carbon vacancy-induced enhancement of the visible light-driven photocatalytic oxidation of NO over $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430:380-389.
- [31] RAN M X, LI J R, CUI W, et al. Efficient and stable photocatalytic NO removal on C self-doped $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$: Electronic structure and reaction mechanism [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(13):3387-3394.
- [32] ZHANG W D, ZHAO Z W, DONG F, et al. Solvent-assisted synthesis of porous $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ with efficient visible-light photocatalytic performance for NO removal [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2):372-378.
- [33] LUO J M, DONG G H, ZHU Y Q, et al. Switching of semiconducting behavior from n-type to p-type induced high photocatalytic NO removal activity in $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 214:46-56.
- [34] LI Y H, WU X F, HO W, et al. Graphene-induced formation of visible-light-responsive $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ Z-scheme photocatalyst with surface vacancy for the enhanced photoreactivity towards NO and acetone oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336:200-210.
- [35] XIE Y, YU S, ZHONG Y Q, et al. SnO_2 /graphene quantum dots composited photocatalyst for efficient nitric oxide oxidation under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448:655-661.
- [36] ZHU G Q, HOJAMBERDIEV M, ZHANG S L, et al. Enhancing visible-light-induced photocatalytic activity of BiOI microspheres for NO removal by synchronous coupling with Bi metal and graphene[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467/468:968-978.
- [37] XIAO S N, PAN D L, LIANG R, et al. Bimetal MOF derived mesocrystal ZnCo_2O_4 on rGO with High performance in visible-light photocatalytic NO oxidization [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 236:304-313.

- [38] 曾斌,刘万锋,曾武军. 石墨烯负载有序介孔硫化锌纳米棒复合材料的制备及光催化性能[J]. 机械工程材料,2018,42(9):41-46.
- ZENG B, LIU W F, ZENG W J. Preparation and photocatalytic properties of ordered mesoporous ZnS nanorods loading on graphene composite[J]. Materials for Mechanical Engineering,2018,42(9):41-46.
- [39] LI M, HUANG H W, YU S X, et al. Facet, junction and electric field engineering of bismuth-based materials for photocatalysis[J]. ChemCatChem,2018,10(20):4477-4496.
- [40] OU M, WAN S P, ZHONG Q, et al. Hierarchical Z-scheme photocatalyst of γ -C₃N₄@Ag/BiVO₄ (040) with enhanced visible-light-induced photocatalytic oxidation performance [J]. Applied Catalysis B:Environmental,2018,221:97-107.
- [41] 闫欣. BiVO₄/ASC 光催化剂的制备及光催化脱硝性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2015.
- YAN X. Preparation and investigation of BiVO₄ loaded on semi-coke and photocatalytic removal of NO[D]. Qingdao: Ocean University of China,2015.
- [42] DING X, HO W, SHANG J, et al. Self doping promoted photocatalytic removal of no under visible light with Bi₂MoO₆:Indispensable role of superoxide ions[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2016,182:316-325.
- [43] WAN J, DU X, WANG R M, et al. Mesoporous nanoplate multi-directional assembled Bi₂WO₆ for high efficient photocatalytic oxidation of NO[J]. Chemosphere,2018,193:737-744.
- [44] 胡俊蝶. 石墨相氮化碳-铋系纳米复合材料的制备及其光催化氧化氮氧化物的研究[D]. 苏州:苏州大学,2019.
- HU J D. Fabrication of graphitic carbon nitride and Bi-based nanocomposites for their photocatalytic oxidation of nitrogen oxides[D]. Suzhou:Soochow University,2019.
- [45] 杨祥龙. 含氧空位 Bi₂MO₆ (M=Mo,W)材料的设计合成及其光催化性能研究[D]. 武汉:华中农业大学,2020.
- YANG X L. Oxygen-deficient Bi₂MO₆ (M = Mo, W) materials: Design, fabrication and photocatalytic properties [D]. Wuhan:Huazhong Agricultural University,2020.
- [46] YU S X, ZHANG Y H, DONG F, et al. Readily achieving concentration-tunable oxygen vacancies in Bi₂O₂CO₃: Triple-functional role for efficient visible-light photocatalytic redox performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2018,226:441-450.
- [47] XIONG T, WEN M Q, DONG F, et al. Three dimensional Z-scheme (BiO)₂CO₃/MoS₂ with enhanced visible light photocatalytic NO removal [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2016,199:87-95.
- [48] JIA Y F, LI S P, GAO J Z, et al. Highly efficient (BiO)₂CO₃-BiO_{2-x}-graphene photocatalysts: Z-Scheme photocatalytic mechanism for their enhanced photocatalytic removal of NO [J]. Applied Catalysis B:Environmental,2019,240:241-252.
- [49] YANG B, LV K L, LI Q, et al. Photosensitization of Bi₂O₂CO₃ nanoplates with amorphous Bi₂S₃ to improve the visible photoreactivity towards NO oxidation [J]. Applied Surface Science,2019,495:143561.
- [50] 钟秦. 选择性非催化还原法脱除 NO_x 的实验研究[J]. 南京理工大学学报,2000,24(1):68-71.
- ZHONG Q. NO_x removal with selective non catalytic reduction[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology,2000,24(1):68-71.
- [51] 张凯. 氧化铈基材料的制备及其光催化脱硝性能研究[D]. 镇江:江苏大学,2016.
- ZHANG K. Synthesis of ceria-based materials and its performance in photocatalytic removal of nitric oxide [D]. Zhenjiang:Jiangsu University,2016.
- [52] 魏强. 氧化铈基材料的制备及光催化脱硝性能研究[D]. 镇江:江苏大学,2017.
- WEI Q. Synthesis of ceria-based materials and its performance in photocatalytic removal of nitric oxide [D]. Zhenjiang:Jiangsu University,2017.
- [53] 陈志刚,刘灿斌,钱君超,等. 仿生 CuO-CeO₂ 复合材料低温选择性催化还原脱硝性能[J]. 机械工程材料,2016,40(12):73-77.
- CHEN Z G, LIU C B, QIAN J C, et al. Selective catalysis reduction denitrification performance at low temperature of biomimicking CuO-CeO₂ composite [J]. Materials for Mechanical Engineering,2016,40(12):73-77.
- [54] 曾志超,张宏图,杜亚平. 稀土钙钛矿纳米材料的可控合成进展[J]. 中国科学:化学,2020,50(11):1486-1503.
- ZENG Z C, ZHANG H T, DU Y P. Progress of controllable synthesis of rare-earth containing perovskite nano-materials [J]. Scientia Sinica Chimica,2020,50(11):1486-1503.
- [55] KANHERE P, CHEN Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts [J]. Molecules (Basel, Switzerland),2014,19(12):19995-20022.
- [56] LI X Z, SHI H Y, ZHU W, et al. Nanocomposite LaFe_{1-x}Ni_xO₃/Palygorskite catalyst for photo-assisted reduction of NO_x: Effect of Ni doping[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2018,231:92-100.
- [57] LI X Z, YAN X Y, LU X W, et al. Photo-assisted selective catalytic reduction of NO by Z-scheme natural clay based photocatalyst: Insight into the effect of graphene coupling[J]. Journal of Catalysis,2018,357:59-68.
- [58] LI X Z, SHI H Y, YAN X Y, et al. Palygorskite immobilized direct Z-scheme nitrogen-doped carbon quantum dots/PrFeO₃ for photo-SCR removal of NO_x [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2018,6(8):10616-10627.
- [59] LI X Z, SHI H Y, YAN X Y, et al. Rational construction of direct Z-scheme doped perovskite/palygorskite nanocatalyst for photo-SCR removal of NO: Insight into the effect of Ce incorporation[J]. Journal of Catalysis,2019,369:190-200.
- [60] LI X Z, WANG Z D, SHI H Y, et al. Full spectrum driven SCR removal of NO over hierarchical CeVO₄/attapulgite nanocomposite with high resistance to SO₂ and H₂O [J]. Journal of Hazardous Materials,2020,386:121977.