

NH₂-MIL-125/TiO₂ 催化剂的制备及光催化脱硝性能研究

张旭媛¹, 李晓雪¹, 张 晓², 王淑勤^{1*}

(1. 华北电力大学环境科学与工程系, 河北 保定 071003;

2. 华润电力(沧州运东)有限公司, 河北 沧州 061014)

摘要:采用微波-水热法制备 NH₂-MIL-125/TiO₂ (NM/T) 复合催化剂, 利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征手段, 以 NO 为目标污染物, 探究不同条件下 NM/T 对 NO 去除率的影响。结果表明, 在可见光下 NM/T 去除率可达 89.5%, 是纯 TiO₂ 材料的 1.85 倍, 且连续使用 5 次后去除率仍然在 65% 以上; 进一步探究发现, 烟气湿度不会使去除率显著下降; 在 CO₂、SO₂ 等干扰气体共存时, 去除率仍在 70% 以上。表征结果显示, 复合后比表面积增大, 禁带宽度降低, 有利于推动反应进行。自由基捕获实验也表明在光催化反应过程中, ·OH 起主导作用, 是反应的主要活性物质。

关键词:微波-水热法; NH₂-MIL-125/TiO₂; 低温光催化; 脱硝

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0206-10

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.034

Preparation and photocatalytic denitration performance of NH₂-MIL-125/TiO₂ catalyst

ZHANG Xu-yuan¹, LI Xiao-xue¹, ZHANG Xiao², WANG Shu-qin^{1*}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 2. China Resources Power (Cangzhou Yundong) Co., Ltd., Cangzhou 061014, China)

Abstract: NH₂-MIL-125/TiO₂ (NM/T) composite catalyst was prepared by the microwave-hydrothermal method. X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and other characterization analyses were used to explore the effect of NM/T on NO removal rate under different conditions with NO as the target pollutant. The results showed that under visible light, the removal rate reached 89.5%, which was 1.85 times higher than that of pure TiO₂ material, and the removal rate was still above 65% after five consecutive cycles of use. Further exploration found that changing the flue gas humidity in the system, the removal rate did not decrease significantly; When interfering gases such as CO₂ and SO₂ coexist, the removal rate remains above 70%. The characterization results showed that the specific surface area increased, the band gap decreased, after the combination of TiO₂ and NH₂-MIL-125, which was beneficial to promote the reaction. The Active Species Trapping Experiment also demonstrates that ·OH plays a leading role in the photocatalytic reaction process and is the primary active species responsible for the reaction.

Key words: microwave-hydrothermal method; NH₂-MIL-125/TiO₂; low-temperature photocatalysis; denitration

NO_x 作为重要的大气污染物, 是我国多个五年规划的重点管控指标。在减排技术中, 半导体光催化技术因氧化性强、稳定性高、能利用太阳能而备受关注^[1]。其中锐钛矿型 TiO₂ 因稳定性高、无毒等特点成为潜力材料^[2]。但其光生载流子易复合的缺陷制约了效率提升。传统改性方法对提高比表面积和抑制电子-空穴复合的效果不理想^[3], 并且难以处理中高浓度 NO_x。近年来, 研究者将 TiO₂ 与金属有机框架材料复合, 利用金属有机框架 (MOF) 的大比表面积、可调节的带隙和活性位点等优势构建核壳结构复合材料。MIL-125 因 Ti 中心的光学性能及低毒性被广泛研究^[4], 通过引入功能基团可增强

光响应范围^[5], 并借助异质结效应提升电荷分离效率, 成为理想的高效太阳光驱动催化剂。Zhang 等^[6]制备了 NH₂-MIL-125/TiO₂ 核壳材料。制备方法简单, 析氢速率提高了 70 倍。Xu 等^[7]等制备了 MIL-125-NH₂/TiO₂ 纳米复合材料, 对 Cr(VI) 的降解效果提高 67%, 具有良好的重复性和稳定性, 其制备为水体修复提供了一条有前景的、生态友好的途径。马雯雯等^[8]采用 NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂ 复合纳米纤维萃取催化氧化脱硫, 在 40 min 内将 500 ppm 的二苯并噻吩 (DBT) 完全除去且至少能够重复使用 3 次, 脱硫效率很稳定, 具备一定的工业应用潜力。

收稿日期: 2025-11-05; 修回日期: 2026-06-22

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52170074); 华润电力科技研发项目 (CPR-R&D-LX-2024-15)

作者简介: 张旭媛 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为烟气污染物协同控制管理; for11betterlife@163.com; 王淑勤 (1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料同时脱硫脱硝理论与技术研究, 通讯联系人, wsqhg@163.com。

尽管 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 复合材料在光催化析氢、Cr(VI) 还原等领域已见报道, 但其在可见光驱动下对低浓度 NO 的脱硝性能、抗硫抗水机制及循环稳定性仍缺乏系统研究, 尚未建立与工业低温烟气条件相匹配的空速-效率-寿命指标。与现有低温选择性催化还原 (SCR) 催化剂 (Mn-Ce、Fe-Mn 系) 相比, 本研究构建的无氨、可见光、常温催化体系在 $<12\ 000\ \text{h}^{-1}$ 空速、80% 相对湿度、 $37\ \text{mg/m}^3\ \text{SO}_2$ 条件下, 仍保持 70% 以上的脱硝效率, 避开了 SCR 的“温度窗口”与氨逃逸问题, 为玻璃、焦化、钢铁等行业低温烟气非氨脱硝提供了一条分布式、撬装式、低能耗的新路径。

因此, 本研究采用微波-水热法制备 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 复合催化剂, 系统评价其可见光脱硝性能、抗干扰能力与循环稳定性, 并借助自由基捕获与动力学模型揭示 $\cdot\text{OH}$ 的主导机制, 以期为低温烟气非氨脱硝提供高效、广适、经济的光催化技术原型。

1 实验部分

1.1 实验仪器

德国 ECOM[®] J2KN^{pro} 烟气分析仪购于北京乐氏联创科技有限公司、微波水热平行合成仪 XH-800S 购于北京祥鸽科技发展有限公司、电热鼓风干燥箱 101 购于北京中兴伟业仪器有限公司。

1.2 实验试剂

无水甲醇 (CH_3OH , 分析纯 $\geq 99.7\%$)、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (DMF) 购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 钛酸丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 购自天津市光复精细化工研究所, 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 分析纯 $\geq 99.7\%$)、冰乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 购自天津市大茂化学试剂厂, 2-氨基对苯二甲酸 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验所用其他试剂均为分析纯。实验用水皆为超纯水。

1.3 实验步骤

1.3.1 催化剂的制备

(1) TiO_2 制备: 在洗净烘干的烧杯中加 40 mL 无水乙醇, 快速搅拌下将 17 mL 钛酸丁酯逐滴加入烧杯中, 记为 A 液; 将 40 mL 无水乙醇、5 mL 冰乙酸、5 mL 超纯水混合后缓慢滴入 A 液, 滴完停搅; 待混合液完全冷却后快速转移至反应釜, 设置微波水热平行合成仪参数为 150°C 、500 W、2 h; 反应结束冷却后, 用 100 mL、 60°C 无水乙醇洗固体部分 2 h, 经 3 000 r/min 离心 10 min、 80°C 鼓风干燥研磨, 可得 TiO_2 白色固体粉末。

(2) $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 制备: 将 54 mmol 2-氨基对苯二甲酸置于 250 mL 烧杯中, 依次加入 165 mL DMF、18 mL 无水甲醇, 磁力搅拌 10 min 后加入 13.5 mmol 钛酸丁酯, 再搅拌 30 min, 混合均匀后溶液转移至反应釜, 微波参数为 600 W、 160°C 、4 h; 反应冷却后, 3 000 r/min 离心 10 分钟, 倒掉上清液, 底部固体物质用 80 mL 无水甲醇在 40°C 下搅拌 10 min, 每次醇洗后离心弃液, 重复 3~4 次; 醇洗后的固体 80°C 烘干研磨, 得到黄色粉末, 即为 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 。

(3) $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 制备: 将一定量的制备好的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 加到 TiO_2 前驱体溶液 A 液中, 控制二者质量比为 0.3, 后续步骤相同。

1.3.2 催化剂的表征

采用德国布鲁克 (Bruker D8 Advance) 进行材料晶型结构的 X 射线衍射 (XRD) 表征; 采用美国 Thermo Fischer (ESCALAB 250Xi) 进行 X 射线光电电子能谱 (XPS) 表征, 测定元素组成、形态及化合键的结合方式; 采用美国康塔 (Autos orb-IQ) 分析仪进行比表面积及孔径分析 (BET) 测试; 采用日本电子 JEOL (JSM-7800F Prime) 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Talos F200X G2 透射电子显微镜 (TEM) (Super X) 进行形貌分析测试; 采用日本岛津 UV2450 进行紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 紫外-可见吸收光谱测试, 辅助确定材料的结构性性质; 采用 HORIBA 高灵敏一体式荧光光谱仪 (FluoroMax-4) 进行光致发光光谱 (PL) 测试, 探测载流子的寿命; 采用 CHI660E 仪器进行光电流测试验证复合材料的光催化活性。

2 实验方法

光催化脱硝性能装置的反应器为不锈钢长方体 ($0.8\ \text{m} \times 0.5\ \text{m} \times 0.5\ \text{m}$), 光源内置顶部, 左右两侧设进气口、出气口 ($\Phi=0.2\ \text{m}$, 长 0.05 m), 进气口下置风扇混匀气体, 装置正面设 0.29 m 边长不透光观察窗用于更换催化剂, 装置密闭性良好 (图 1)。实验采用德国 ECOM[®] J2KN^{pro} 烟气分析仪抽气测量, 抽

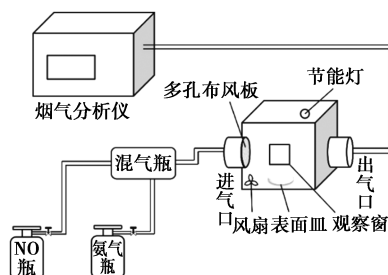


图 1 催化剂光催化活性评价装置图

气约 30 s,直至烟气分析仪表盘上数字不再变化,测试成分主要是 NO 、 NO_2 、 NO_x 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 、 O_2 。

该实验在室温下进行。实验前用抽风机排空反应器内干扰气体,将 0.8 g 催化剂平铺于灯正下方的玻璃表面皿上,置于反应器底部光源正下方,关闭观察窗。控制 NO 初始浓度为 50.2 mg/m^3 ,采用 85 W 节能灯,控制 NO 通入量 160 mL/min ,气体经多孔布风板与风扇混合均匀后每 0.5 h 采样 1 次,连续测试 3 h。初始采样为暗反应下的记为 C_0 ,采样结束打开光源,后续在光照下再采样 6 次(3 h 共 7 个数据),最后的数据记为 C_t 。采用式(1)计算光催化剂对 NO 的去除率。

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

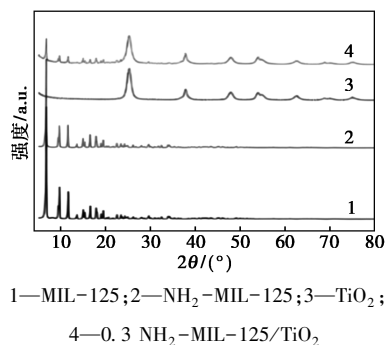
式中, C_0 为 NO 的初始浓度, mg/m^3 ; C_t 为测试结束时的浓度, mg/m^3 。

3 结果与讨论

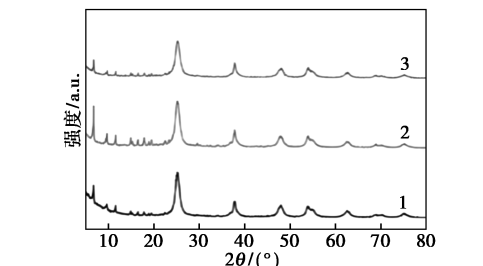
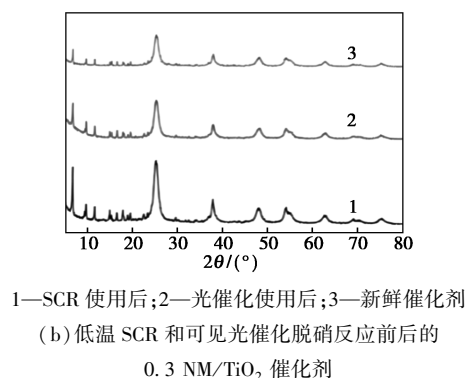
3.1 催化剂表征分析

3.1.1 XRD 表征结果

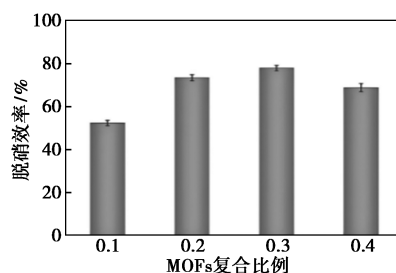
如图 2(a) 所示,所有样品都显示出高结晶度。MIL-125 单体和经过 $-\text{NH}_2$ 改性后的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 材料,衍射角 $2\theta = 6.75^\circ$ 、 9.66° 、 11.61° 、 15.27° 、 16.55° 、 17.86° 、 19.46° 、 21.50° 以及 22.62° 的位置上,XRD 衍射峰峰形峰位与文献报道[9-10]一致; $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的衍射峰较 MIL-125 略有偏移,但结构保持不变,表明 $-\text{NH}_2$ 的引入未破坏骨架。 TiO_2 的图谱显示强锐钛矿特征峰,表明微波-水热法成功制备的是高结晶度锐钛矿。复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 的峰同时包含 TiO_2 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的特征峰且匹配良好,证实其制备成功。图 2(b) 表明,0.3 NM/TiO_2 催化剂在低温 SCR 和可见光催化脱硝反应前后峰保持一致,晶型和形貌保持稳定,表明其结构稳定性好。由图 2(c) 可得,0.3 NM/TiO_2 衍射峰强度高于另外 2 个,说明 0.3 复合比形成的材料结



(a) MIL-125 单体和经过 $-\text{NH}_2$ 改性后的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 材料



(c) 不同复合比的 NM/TiO_2 材料



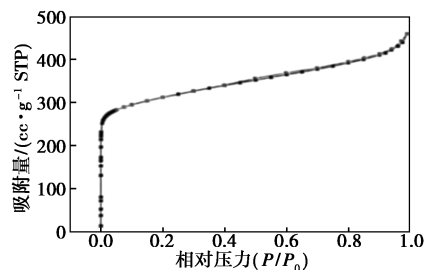
(d) 不同复合比 MOFs 的脱硝效率图

图 2 XRD 图和脱硝效率图

晶度更高,催化活性相对较好,与预实验结果[图 2(d)]相一致。

3.1.2 BET 表征结果

$\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的 I 型吸附等温线表明其微孔特性^[11-12],但在图 3 中可以观察到一个非常小的磁滞回线($P/P_0 = 0.5 \sim 1.0$),其形成与毛细凝聚^[13]有关,揭示存在少量介孔,有助于气体分子快速扩散从而提升光催化效率。而纯 TiO_2 的 IV 型等温线证实其介孔结构,其磁滞回线为 H3 型,表明介孔存在狭



(a) $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的吸脱附曲线

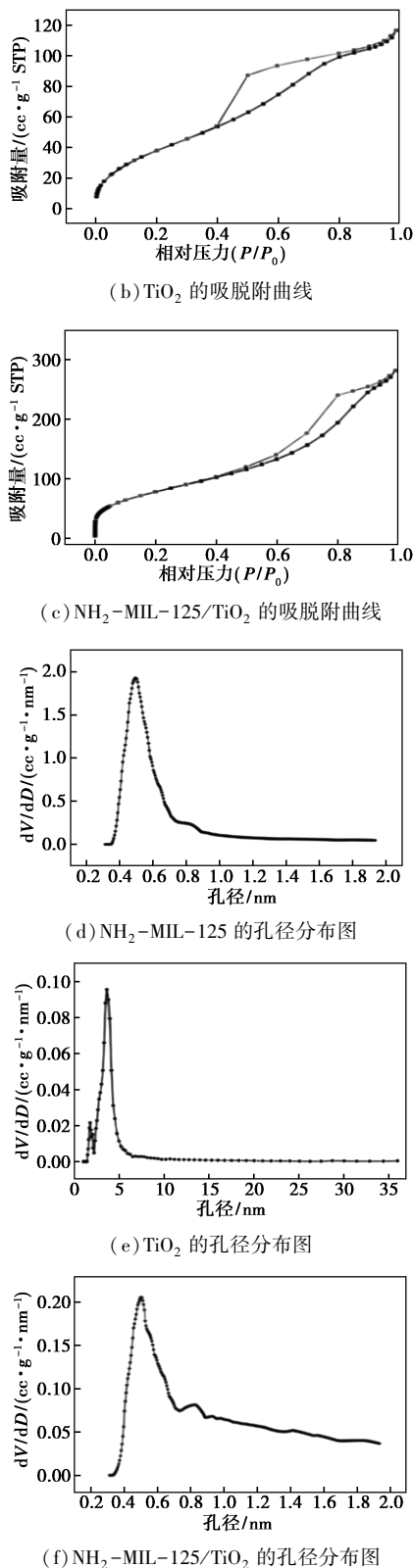


图 3 吸脱附曲线及孔径分布图

缝状孔隙与毛细管团聚^[14]; NM/TiO_2 呈混合 I/IV 型等温线且有滞后回线。如表 1 所示, 相比单体, 复合催化剂的平均孔径由 2.410 nm ($\text{NH}_2\text{-MIL-125}$) 和 4.875 nm (TiO_2) 显著增大至 6.066 nm, 孔径增大

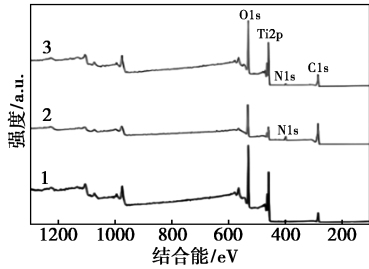
有利于减少污染物分子在孔道内的扩散阻力, 促进反应物与活性位点的接触, 从而提升传质效率和光催化反应速率^[15-16]。

表 1 不同催化剂的 BET 分析参数

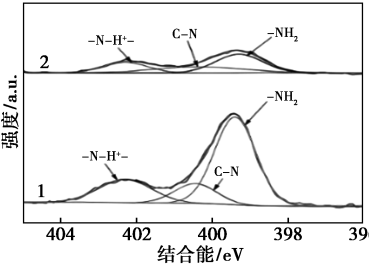
样品名	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{NH}_2\text{-MIL-125}$	1181.208	2.410	0.7117
TiO_2	147.974	4.875	0.1803
0.3 NM/TiO_2	287.319	6.066	0.4357

3.1.3 XPS 表征结果

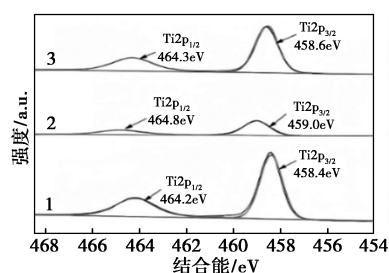
图 4(a) 是 3 种材料的全谱图, TiO_2 含 Ti、O、C 元素, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 及 NM/TiO_2 含 C、Ti、O、N 元素, 证实 -NH_2 引入 MOF 且二者复合成功。图 4(b) 分别为 2 种材料的 N 1s 能谱图, 400.4 eV 附近和 399.35 eV 附近处的峰对应于空腔中的 -NH_2 官能团以及其形成的 C-N , 402.30 eV 处的峰对应于石墨相 $\text{C-N}(\text{-NH}^+)$ 。图 4(c) 为 3 种材料的 Ti 2p 能谱图, 3 种材料的 2 个峰位对应了 $\text{Ti } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2\text{p}_{1/2}$ 峰位。对于 $\text{Ti } 2\text{p}_{3/2}$ 轨道, TiO_2 、 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 以及 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 的结合能分别位于 458.4、458.4 eV 和 458.6 eV; 对于 $\text{Ti } 2\text{p}_{1/2}$ 轨道, TiO_2 、 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 以及 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 的结合能分别位于 464.2、464.8 eV 和 464.3 eV, 表明钛在 Ti-O 簇中保持 Ti^{4+} 物种的氧化状态。图 4(d) 为 3 种材料的 O 1s 能谱图。根据文献[17] 计算可



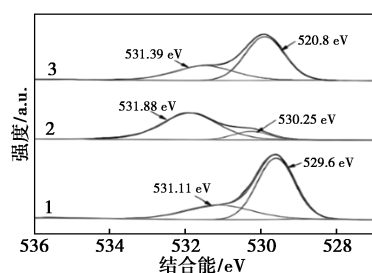
1— TiO_2 ; 2— $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$; 3— NM/TiO_2
(a) 全谱图



1— $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$; 2— NM/TiO_2
(b) N 1s 能谱图

1—TiO₂; 2—NH₂-MIL-125; 3—NM/TiO₂

(c) Ti 2p 能谱图

1—TiO₂; 2—NH₂-MIL-125; 3—NM/TiO₂

(d) O 1s 能谱图

图 4 3 种催化剂的 XPS 图

知,纯 TiO₂ 吸附氧占比约 33%,NH₂-MIL-125 单体吸附氧含量更高,计算可得复合材料吸附氧占比达 65%左右,复合后吸附氧占比提高了约 2 倍,有利于 NO 氧化为 NO₂,促进光催化反应正向进行。

3.1.4 TEM 和荧光光谱(PL)表征结果

图 5 为 TiO₂ 和 NH₂-MIL-125 的 TEM 图。如图 5(e)、(f)所示,TiO₂ 颗粒均匀分散在 NH₂-MIL-125 表面,图 6 中两者晶面间距(0.356 nm,0.353 nm)均对应于锐钛矿结构 TiO₂(101)面,其微小差异表明 NH₂-MIL-125 影响了 TiO₂ 的晶格结构。可见微波水热反应使二者紧密生长,促进了异质半导体界面电子转移。

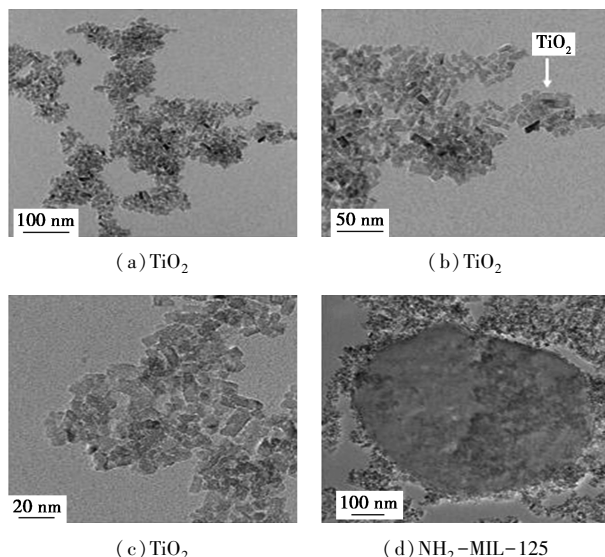
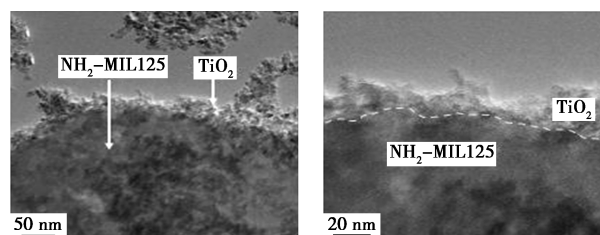
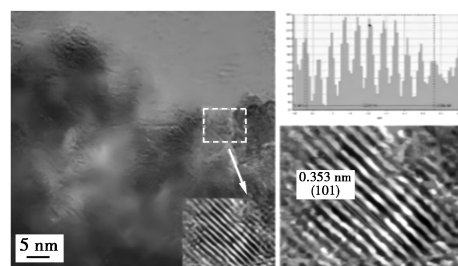
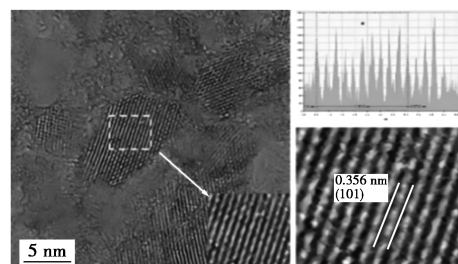
(a) TiO₂(b) TiO₂(c) TiO₂(d) NH₂-MIL-125(e) NH₂-MIL-125(f) NH₂-MIL-125图 5 TiO₂ 和 NH₂-MIL-125 的 TEM 图(a) NM/TiO₂(b) TiO₂

图 6 晶格图

图 7 为荧光光谱测试,PL 信号强度越弱,意味着光生电子空穴的寿命越长,光催化活性越高。其中,NM/TiO₂ 在 460~500 nm 处的峰与 NH₂-MIL-125 相似,这源于 2-氨基对苯二甲酸^[18]。荧光强度顺序为 TiO₂>NH₂-MIL-125>NM/TiO₂,这表明复合材料具有最优的电荷分离效率,电荷载流子的寿命最长。结合 SEM 分析,NH₂-MIL-125 与 TiO₂ 的紧密接触有效促进了光生载流子转移,从而显著提升光催化氧化性能。

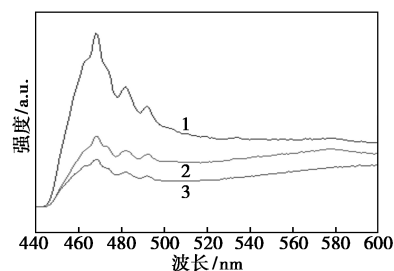
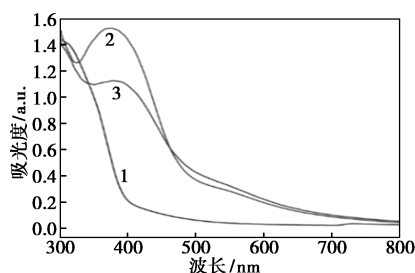
1—TiO₂; 2—NH₂-MIL-125; 3—0.3 NM/TiO₂

图 7 不同催化剂的荧光光谱测试图谱

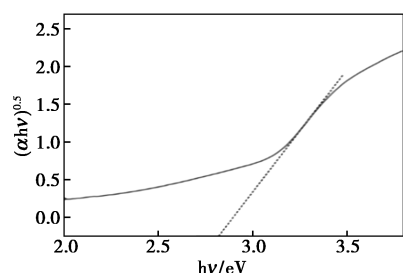
3.1.5 UV-Vis DRS 和光电流表征结果

图 8(a) 显示, TiO_2 的吸收谱带在 400 nm 以下, 说明 TiO_2 主要吸收紫外光, 而 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 在可见光区有显著吸收峰值。二者复合后, TiO_2 的吸收域因 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的复合扩展到可见光范围(400~700 nm)内, 且在 460 nm 以上表现出比单一组分更强的可见光捕获能力, 这归因于两者的紧密结合(Ti-N-C)促进了电子与空穴的分离, 从而显著提升了污染物的降解效率。如图 8(b)、(c) 所示, 通过塔乌(Tauc plot)曲线可外推出纯 TiO_2 、 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 复合材料的禁带宽度分别约为 2.82、2.56 eV 和 2.33 eV, 可以发现一定量的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 与 TiO_2 复合后, 催化剂的带隙值明显减小, 这有利于电子跃迁聚集在 TiO_2 的表面, 而空穴则会聚集在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的表面, 构成 II 型异质结构^[19], 极大程度上促进电子-空穴对迅速完成分离。

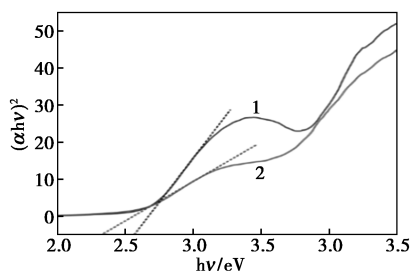


1— TiO_2 ; 2— $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$; 3—0.3 NM/TiO_2

(a) 吸收光谱



(b) TiO_2 的塔乌曲线

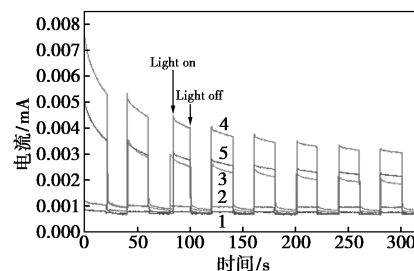


1— $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$; 2—0.3 NM/TiO_2

(c) $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 复合材料的塔乌曲线

图 8 3 种材料的紫外-可见反射吸收光谱

图 9 表明 TiO_2 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 2 种纯物质对光电流的响应较弱, 而复合材料 NM/TiO_2 具有更高的光电流响应强度, 说明其电子密度增加、存活时间变长^[20]。结合 UV-Vis DRS 结果, NM/TiO_2 的禁带宽度降低, 说明复合材料 NM/TiO_2 更易被可见光激发, 能更有效分离电子、空穴, 具有更高的可见光催化活性。另外, 随着 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 复合量的增加, NM/TiO_2 的光电流强度呈现先上升后下降的趋势, 最优比例出现在 0.3, 过量反而不利于提高催化剂的光电子响应能力, 该分析与性能试验相符。



1— TiO_2 ; 2— $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$; 3—0.2 NM/TiO_2 ;

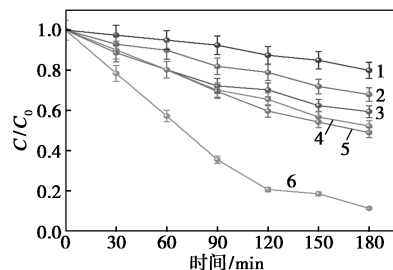
4—0.3 NM/TiO_2 ; 5—0.4 NM/TiO_2

图 9 不同催化剂的光电流测试图谱

3.2 光催化活性评价

3.2.1 催化剂筛选的实验研究

由图 10 可知, 自然衰减下(无催化剂)脱硝效率不足 20%, 而复合催化剂 NM/TiO_2 脱硝效率高达 89.5%, 较纯 TiO_2 提升了 41%, 表明催化剂的存在是有必要的并且 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的引入显著增强了催化性能。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 复合量增加可提升光催化脱硝效率, 因其与 TiO_2 形成 II 型异质结, 促进光生电子(向 TiO_2)与空穴(向 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$)的分离, 增强载流子迁移效率, 从而提高催化活性^[19]。在质量比为 0.3 时光催化活性最高, 达到 89.5%, 但继续增加, NM/TiO_2 的脱硝效率不增反降, 可能是因为此时复合催化剂的活性位点被覆盖, 气体分子传输通道受阻, 从而影响了光催化脱硝效果^[21]。



1—无催化剂; 2—自购 TiO_2 ; 3—商用 TiO_2 ; 4—自制 TiO_2 ;

5— MIL-125/TiO_2 ; 6— $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$

(a)

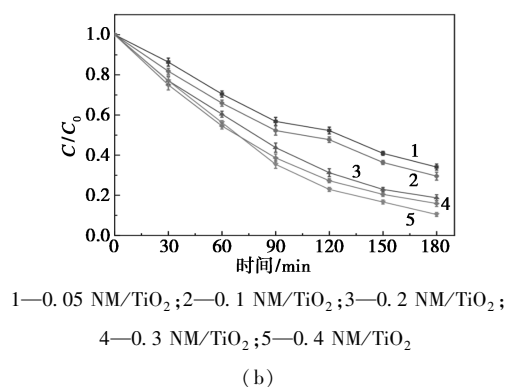


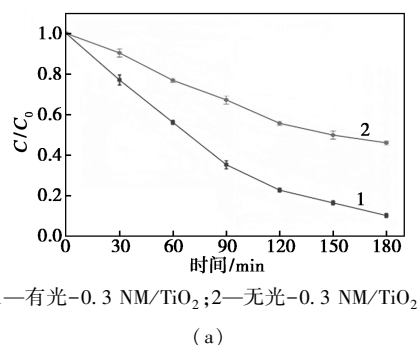
图10 不同催化剂及不同复合比对光催化脱硝活性的影响

3.2.2 光照、NO 初始浓度、氨氮比的影响研究

控制反应器中初始 NO 浓度为 50.2 mg/m³, 光源功率为 85 W, 称取 0.8 g 催化剂, 结果如图 11(a) 所示。有光条件下复合催化剂脱硝效率可达近 90%。撤去光源后, 脱硝效率仅剩不到 50%。而此效率仅表现为暗反应下催化剂的吸附效率, 污染物分子只是变为了吸附态并没有被转化, 所以只有在光源存在下, 催化剂表面受光激发产生光生电子空穴对等具有氧化/还原性质的物质, 才能进一步对污染物分子进行转化脱除, 推动光催化反应进程。

图 11(b) 显示随着 NO 初始浓度升高, 光催化脱硝效率逐渐降低, 原因是催化剂吸附位点有限, 高浓度 NO 导致竞争吸附加剧, 抑制反应进行^[22]。复合催化剂在 NO 初始浓度 45.6 mg/m³ 时脱硝效率达 92%, 升至 68.1 mg/m³ 时仍保持 77.5%, 显著优于纯 TiO₂ 和商用催化剂 (二者均小于 30%)。相比文献[23], 其适用浓度范围拓宽 3 倍, 展现出优异的应用潜力。

图 11(c) 显示在 NO 初始浓度为 50.2 mg/m³ 时, 复合催化剂在无 NH₃ 条件下脱硝效率为 89.5%, 而随着 NH₃ 通入 (氨氮体积比 0.5:1~2:1) 效率逐步提升, 在 1:1 时达到最高 95.5%。NH₃ 作为还原性物质可将部分 NO 和 NO₂ 还原为 N₂, 促进



(a)

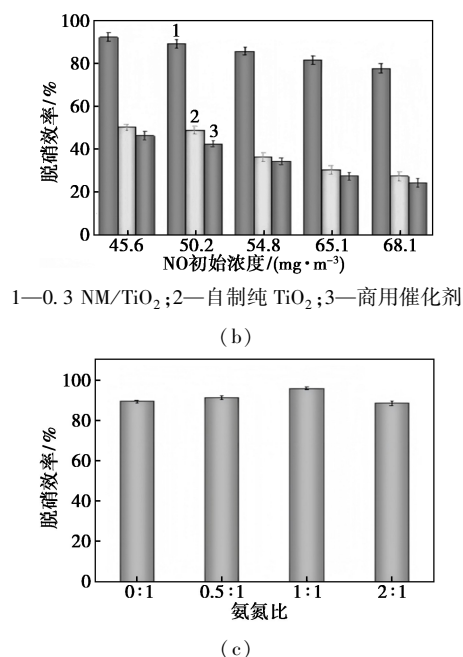


图11 光照、初始浓度、氨氮比对光催化脱硝活性的影响

了反应正向进行。但过量 (如 2:1) NH₃ 会与 NO_x 竞争活性位点, 抑制反应导致效率下降。因此氨氮比为 1:1 时脱硝效果最佳。

3.2.3 复合催化剂的稳定性研究

如图 12 所示, 0.3 NM/TiO₂ 复合催化剂在无 NH₃ 条件下, 连续循环 5 次后脱硝效率由 89.5% 降至 59.8%, 而有 NH₃ 条件且氨氮比 1:1 时, 其去除率仍保持 65% 以上。这可能是由于 NH₃ 作为还原剂, 能够与反应过程中生成的中间产物 (如硝酸盐物

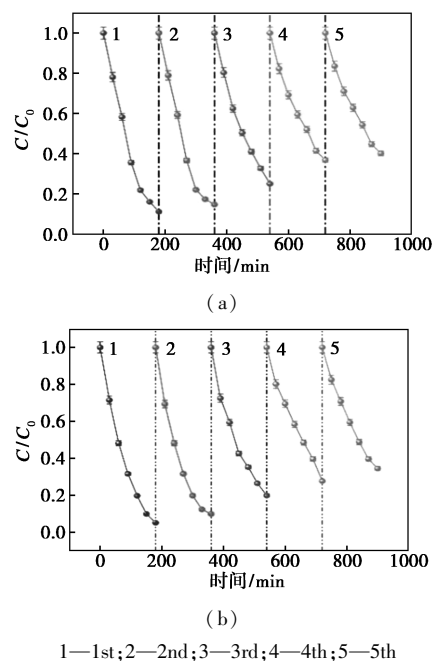


图12 催化剂的循环使用性能

种)竞争活性位点^[24],从而在一定程度上恢复了活性位点,表现出更优的循环稳定性。

在反应器内 NO 初始浓度为 50.2 mg/m^3 条件下,测试 0.3 NM/TiO_2 复合催化剂在有干扰气体存在时的光催化脱硝性能。图 13(a) 展示通入流量 50、100 mL/min 和 200 mL/min (对应浓度 9.3、18.6 mg/m^3 和 37.2 mg/m^3) 的 SO_2 对光催化脱硝效果的影响;图 13(b) 呈现通入高纯 CO_2 的影响;图 13(c) 则体现同时通入 SO_2 与高纯 CO_2 后的影响。总之,单一气体对纯 TiO_2 光催化进程影响明显,但对 0.3 NM/TiO_2 复合催化剂影响小。多污染物共存时,纯 TiO_2 光催化脱硝效率降至 35%,而 0.3 NM/TiO_2 复合催化剂仅降 8%,脱硝效率仍超 85%,说明其抗干扰性能优异。

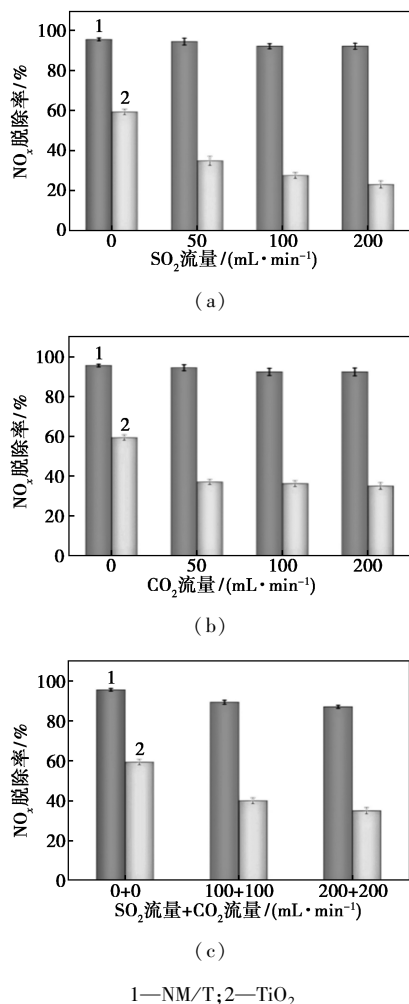


图 13 催化剂的抗干扰能力

图 14 表明,当环境湿度升高时,纯 TiO_2 的光助脱硝效率大幅降低,但对 0.3 NM/TiO_2 复合催化剂的性能影响较小,表明复合改性有效提升了催化剂的耐湿性。湿度适度增加可促进羟基自由基生成,

从而加速光生电子和空穴的分离,提升反应效率;但湿度过大会与污染物竞争活性位点抑制反应。

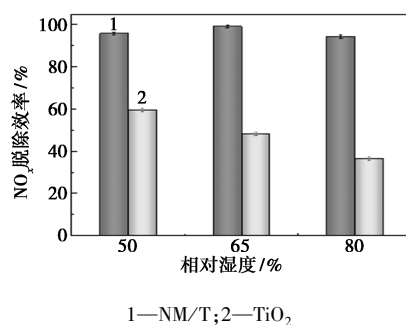
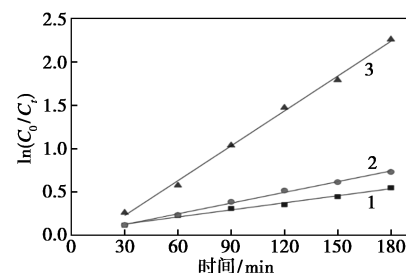


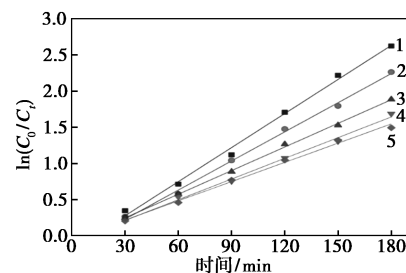
图 14 不同湿度下催化剂的使用性能

3.3 催化剂的动力学研究

3 种催化剂的光催化脱硝反应均符合一级动力学模型(图 15),如表 2 所示, 0.3 NM/TiO_2 的表观反应速率常数($k = 0.0134 \text{ min}^{-1}$)分别为商用 TiO_2 和自制 TiO_2 的 4.9 倍与 3.3 倍(所有拟合 $R^2 > 0.988$)。这表明构建的 II 型异质结有效促进了光生载流子的分离与迁移,显著提升了光催化反应动力学进程。图 15(b) 和表 3 显示,随着初始 NO 浓度的增加,光催化脱硝的反应速率逐渐降低,在 45.6 mg/m^3 浓度下的反应速率约是 68.1 mg/m^3 浓度下的 1.7 倍,这说明低浓度的 NO 对光催化脱硝反应的正向进行更加有利。光催化反应包含催化剂



1—商用 TiO_2 ; 2—自制 TiO_2 ; 3— $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$



1—45.6 mg/m^3 ; 2—50.2 mg/m^3 ; 3—54.8 mg/m^3 ; 4—65.1 mg/m^3 ; 5—68.1 mg/m^3

图 15 商用 TiO_2 、自制 TiO_2 及 0.3 NM/TiO_2 催化剂在不同 NO 浓度下一级动力学拟合图

表面物理吸附扩散与光催化反应。若气体吸附扩散为决速步骤,气体质量浓度增加会使脱硝反应速率加快;若催化反应是决速步骤,NO 浓度增大则会导致脱硝反应速率呈减小趋势。结合表 3 可知,随着 NO 浓度的逐渐增加,0.3 NM/TiO₂ 的反应速率逐渐降低,符合光催化反应为决速反应的规律。

表 2 不同催化剂的反应动力学方程

催化剂	反应动力学方程	k/min^{-1}	R^2
商用 TiO ₂	$\ln(C_0/C_t) = 0.0027t + 0.04697$	0.0027	0.9881
自制纯 TiO ₂	$\ln(C_0/C_t) = 0.0041t - 0.00074$	0.0041	0.9963
0.3 NM/TiO ₂	$\ln(C_0/C_t) = 0.0134t - 0.17565$	0.0134	0.9972

表 3 不同浓度下 0.3 NM/TiO₂ 反应动力学方程

$C_0/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	反应动力学方程	k/min^{-1}	R^2
45.6	$\ln(C_0/C_t) = 0.0157t - 0.19654$	0.0157	0.9950
50.2	$\ln(C_0/C_t) = 0.0134t - 0.17565$	0.0134	0.9972
54.8	$\ln(C_0/C_t) = 0.0109t - 0.08151$	0.0109	0.9987
65.1	$\ln(C_0/C_t) = 0.0095t - 0.07663$	0.0095	0.9953
68.1	$\ln(C_0/C_t) = 0.0095t - 0.07663$	0.0095	0.9953

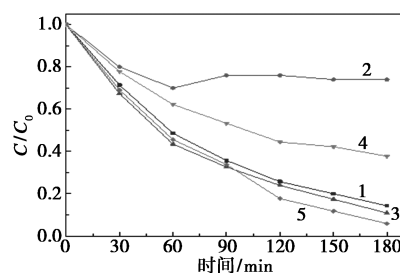
3.4 催化剂反应机理研究

为进一步探究 0.3 NM/TiO₂ 光催化脱硝的活性物种贡献,该实验用不同的自由基清除剂进行测试。采用化学猝灭法,选择 EDTA-2Na^[25]、甲醇^[26]、重铬酸钾和对苯醌^[27],实验中猝灭剂浓度均为 1 mmol/L^[28]。

催化剂预处理:对于液态猝灭剂(EDTA-2Na、重铬酸钾、对苯醌)采用浸渍-干燥法。将 0.8 g 0.3 NM/TiO₂ 浸入 1 mmol/L 猝灭剂溶液中,搅拌 30 min,60℃ 烘干后研磨备用;对于挥发性猝灭剂(甲醇)采用原位喷洒法:在室温下,通过超声将 1 mmol/L 的甲醇试剂溶解在 10 mL 无水乙醇中,待溶液分散均匀后喷洒于催化剂表面,静置 5 min 后立即测试;用猝灭剂处理后的催化剂进行光催化脱硝的测试方法同第 2 节。

猝灭实验与数据采集:(1)猝灭实验组:加入 0.8 g 催化剂,依次放入 4 种猝灭剂,剩下步骤同 2.4 节;(2)空白组:无猝灭剂,其他同猝灭实验组。

图 16 显示,加入 EDTA-2Na 和重铬酸钾后,NO_x 脱除效率降幅不足 10%,表明 h⁺ 和 e⁻ 作用很小。加入对苯醌脱硝效率降约 32%,加入甲醇后下降 68%。结果表明,·OH 是反应主要活性物质,·O₂⁻ 对反应影响也较大。图 17 呈现 NM/TiO₂ 复合光催化剂在可见光下的脱硝机理,UV-Vis 表征显示,NH₂-MIL-125 和 TiO₂ 的导带(CB)/价带(VB)值



1—EDTA-2Na(h⁺); 2—甲醇(·OH); 3—重铬酸钾(e⁻);
4—对苯醌(·O₂⁻); 5—空白组

图 16 活性物种捕获实验

分别为-0.32/2.24 eV 和-0.1/2.72 eV。光源照射下,光电子从 NH₂-MIL-125 的 VB 激发到 CB,在 VB 中产生 h⁺。换言之电子从有机配体移至 Ti-O 簇在 NH₂-MIL-125 中形成 Ti³⁺。TiO₂ 导带能级低于 NH₂-MIL-125, NH₂-MIL-125 中 Ti³⁺ 激发态电子转移到 TiO₂ 的 CB 上, NH₂-MIL-125 中 Ti³⁺ 被氧化为 Ti⁴⁺, TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 被还原为 Ti³⁺, 降低电子和空穴对复合速率^[29]。PL 和光电流测试结果也表明, NH₂-MIL-125 的引入降低了电子空穴复合率。光生电子与吸附氧形成·O₂⁻, h⁺ 与 H₂O 产生·OH, 活性物种捕获实验也表明二者在光催化脱硝中起主导作用, 进一步解释了体系湿度增加时效率提高的原因。因此, 这些结果表明 II 型异质结光催化剂提高了光生电子和空穴分离效率, 增强了对 NO_x 的去除能力。具体反应过程如式(2)~式(10)所示。

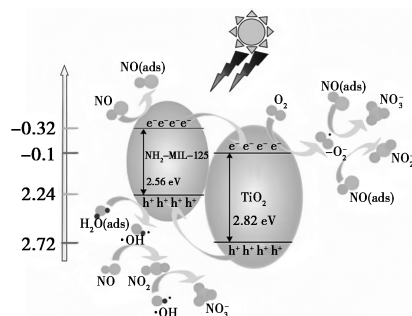
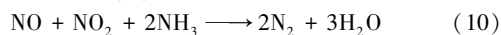
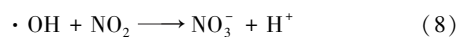
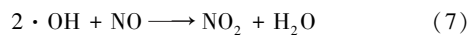
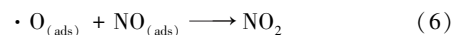
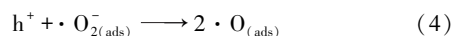
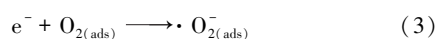
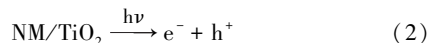


图 17 光催化脱硝机理图

4 结论

(1) 本研究开发的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 复合催化剂在低温、可见光条件下表现出高脱硝效率、优良抗硫抗水性与循环稳定性, 为非氨法低温脱硝技术提供了潜在路径。后续研究可侧重于中试规模验证、成型催化剂制备及在实际复杂烟气环境中的长期性能评估。

(2) 表征显示, TiO_2 为锐钛矿结构且成功合成 $\text{NH}_2\text{-MIL-125/TiO}_2$ 。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 增加了活性位点, 降低 TiO_2 禁带宽度, 增强可见光吸收, II 型异质结还有利于电子空穴分离。机理研究表明, h^+ 、 e^- 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 均参与光催化脱硝反应, 但 $\cdot\text{OH}$ 为主导活性物质, 直接氧化 NO 生成 NO_2 。 NO 的氧化率对光催化脱硝进程起到了关键作用, 且一定量 (1:1) 的氨气的存在可以加快将 NO_x 还原为 N_2 。

参考文献

- [1] 张丽莎, 王焕丽, 李世杰, 等. Bi_2WO_6 基纳米光催化剂的研究进展[J]. 现代化工, 2012, 32(9): 36-39.
- [2] 刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 等. 过渡金属离子掺杂改性 TiO_2 的光催化性能研究进展[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 215-218.
- [3] 唐传军, 孙守龙. 二氧化钛基纳米复合光催化材料的制备方法及应用研究进展[J]. 当代化工研究, 2024, (1): 164-166.
- [4] Qiu J, Yang L, Li M, et al. Metal nanoparticles decorated MIL-125- NH_2 and MIL-125 for efficient photocatalysis[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 112: 297-306.
- [5] 罗爽. 基于 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的双功能催化剂用于光催化去除 NO 和产氢的性能研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2021.
- [6] Zhang B, Zhang J, Tan X, et al. MIL-125- NH_2 @ TiO_2 core-shell particles produced by a post-solvothermal route for high-performance photocatalytic H_2 production[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(19): 16418-16423.
- [7] Xu F, Cao W, Li J, et al. TiO_2 @ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ composite derived from a partial-etching strategy with enhanced carrier transfer for the rapid photocatalytic Cr(VI) reduction[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(4): 630-641.
- [8] 马雯雯, 马原雅, 赵震, 等. $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/TiO}_2$ 复合纳米纤维的合成及其脱硝性能[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2020, 38(2): 125-131.
- [9] 包乐. MIL-125(Ti) 基复合材料的制备及其可见光催化性能[D]. 西安: 西安科技大学, 2020.
- [10] Li X, Pi Y, Hou Q, et al. Amorphous TiO_2 @ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ homologous MOF-encapsulated heterostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2018, 54(15): 1917-1920.
- [11] Liu H, Zhang J, Ao D, et al. Construction of heterostructured ZnIn_2S_4 @ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ nanocomposites for visible-light-driven H_2 production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 433-442.
- [12] Wu Z, Huang X, Zheng H, et al. Aromatic heterocycle-grafted $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ via conjugated linker with enhanced photocatalytic activity for selective oxidation of alcohols under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 479-487.
- [13] Huang Q, Hu Y, Pei Y, et al. In situ synthesis of TiO_2 @ $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ composites for use in combined adsorption and photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118106.
- [14] Yu J, Wang S, Low J, et al. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(39): 16883-16890.
- [15] 刘彦禧, 李彦成, 黄雷, 等. 改性污泥生物炭催化 PMS 降解印染废水中 PVA 的研究[J]. 中国农村水利水电, 2021, (12): 32-38, 45.
- [16] 陈泽东. 合成 (Ce, La) CO_3F 硫酸酸化和负载 Mn、Fe 的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝性能及机理研究[D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2021.
- [17] She H, Hua R, Zhao J, et al. Synergetic regulation of interfacial electronic structure of Cu, N co-doped carbon modified TiO_2 for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 153799.
- [18] Zhao X, Zhang Y, Wen P, et al. $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/TiO}_2$ composites as superior visible-light photocatalysts for selective oxidation of cyclohexane[J]. Molecular Catalysis, 2018, 452: 175-183.
- [19] 郑永杰, 卢致瑞, 田景芝, 等. TiO_2/MOFs 的制备及污染物降解现状[J]. 精细化工, 2021, 38(11): 2208-2218.
- [20] Yin S, Chen Y, Li M, et al. Construction of $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites with accelerated charge separation for degradation of organic contaminants under visible light irradiation[J]. Green Energy & Environment, 2020, 5(2): 203-213.
- [21] 卞俊杰, 王万圆, 满恒孝, 等. $\text{BiOx(Cl, Br, I)}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结型复合光催化剂用于高浓度氮氧化物的脱除[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6094-6101.
- [22] 李金梦. MOFs 和 p-n 复合型催化剂联合低温脱硝性能的实验研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2021.
- [23] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(1/2): 1-36.
- [24] Chen D, Cheng Y, Zhou N, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 121725.
- [25] Zhang Z, Hu X. Visible-light-driven catalytic deracemization of secondary alcohols[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 133(42): 23015-23020.
- [26] Wang C C, Li J R, Lv X L, et al. Photocatalytic organic pollutants degradation-organic frameworks[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(9): 2831-2867.
- [27] Zhu J, Li P Z, Guo W, et al. Titanium-based metal-organic frameworks for photocatalytic applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 359: 80-101.
- [28] 刘娇琴, 曲瑞娟, 王遵尧, 等. $\text{UV}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 降解水中咪唑类离子液体影响因素的研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(7): 90-95, 99.
- [29] Pattappan D, Varghese S, Kavya KV, et al. Titanium-based metal-organic framework/ TiO_2 composite for degradation of dyes under solar light irradiation[J]. Journal of Electronic Materials, 2021, 50(5): 2565-2575. ■