

不同光源下 TiO_2/ACF 同时脱硫脱硝实验研究

韩静, 赵毅*

(华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003)

摘要: 实验室制备了负载型二氧化钛光催化剂 TiO_2/ACF , 利用自行设计的光催化反应器, 在紫外和可见 2 种光源下进行了同时脱硫脱硝试验, 确定了最佳的试验条件, 比较了 2 种不同光源下的脱除效率. 结果表明, 烟气中氧含量、反应温度、烟气含湿量、光照强度等是影响光催化的主要因素, 在紫外光源的照射下, 负载型 TiO_2/ACF 光催化剂脱除 SO_2 和 NO 的效率分别达到 99.7% 和 64.3%, 在可见光源的照射下, 负载型 TiO_2/ACF 光催化剂脱除 SO_2 和 NO 的效率分别达到 97.5% 和 49.6%, 5 次平行试验结果表明, 平行数据的标准偏差 S 较小. 通过反应后吸收液的离子色谱分析, 推测了 2 种不同光源下同时脱硫脱硝的反应机制.

关键词: TiO_2/ACF ; 紫外光; 可见光; 同时脱硫脱硝

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-0997-06

Simultaneous Desulfurization and Denitrification by TiO_2/ACF Under Different Irradiation

HAN Jing, ZHAO Yi

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: The supported TiO_2 photocatalysts were prepared in laboratory, and the experiments of simultaneous desulfurization and denitrification were carried out by self-designed photocatalysis reactor. The optimal experimental conditions were achieved, and the efficiencies of simultaneous desulfurization and denitrification under two different light sources were compared. The results show that the oxygen content of flue gas, reaction temperature, flue gas humidity and irradiation intensity are most essential factors to photocatalysis. For TiO_2/ACF , the removal efficiencies of 99.7% for SO_2 and 64.3% for NO are obtained respectively at optimal experimental conditions under UV irradiation. For TiO_2/ACF , the removal efficiencies of 97.5% for SO_2 and 49.6% for NO are achieved respectively at optimal experimental conditions under the visible light irradiation. The results of five times parallel experiments indicate standard deviation S of parallel data is little. The mechanism of removal for SO_2 and NO is proposed under two light sources by ion chromatography analysis of the absorption liquid.

Key words: TiO_2/ACF ; UV; visible light; simultaneous desulfurization and denitrification

在紫外光照射下 TiO_2 表面产生的活性自由基, 几乎能无选择性地降解有机污染物, 并最终将污染物分解为 CO_2 和 H_2O ^[1-6]. 但由于 TiO_2 半导体的禁带能级较宽 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), 只有用波长 $\lambda < 385 \text{ nm}$ 的光照射时才能将其激活, 所以 TiO_2 光催化作用一般在紫外光 ($320 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) 的照射下才能产生, 也就是说只能利用约 5% 的太阳能. 有效地利用清洁、安全和丰富的太阳能不仅能解决人类面临的能源危机, 而且也将解决日益严重的环境污染问题. 如何使 TiO_2 利用可见光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 进行光催化也成为人们研究的热点^[7-11].

本试验将混晶纳米 TiO_2 负载于活性炭纤维 (ACF) 上制成了复合型光催化剂 TiO_2/ACF , 在紫外和可见 2 种光源下分别进行了同时脱除高浓度二氧化硫和一氧化氮的研究, 比较了在不同影响因素下的脱除效率, 以期可见光催化技术的工业应用提

供理论基础.

1 材料与方法

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 TiO_2 乳液的制备

将 TiCl_4 逐滴滴加到盛有蒸馏水的三颈瓶中, 得到澄清透明溶液, 将此溶液快速加热, 在酸性条件下常压水解反应 30 min 后, 快速加入稀氨水调 $\text{pH} = 8$, 在弱碱性条件下常压水解 60 min, 减压抽滤、洗涤至无 Cl^- , 将滤饼调浆后, 加入一定量表面活性剂 op-10, 用乳化机强力搅拌分散 60 min, 即可得混晶纳米 TiO_2 分散乳液.

1.1.2 负载型 TiO_2/ACF 光催化剂的制备

将 ACF 用去离子水洗涤, 浸泡, 置于烘箱中于

收稿日期: 2008-09-09; 修订日期: 2008-12-01

作者简介: 韩静 (1978 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: hgxbjj@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyi9515@163.com

100℃烘 2 h,取出,在干燥器中冷却,常温干燥 24 h,制得空白 ACF 样品.

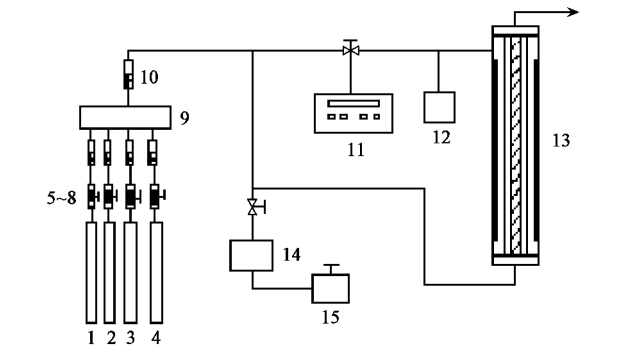
取空白 ACF 样品浸渍于稀释 1 倍的 TiO_2 乳液中,浸泡 30 min 后取出,放入烘箱中,于 100℃下干燥,1 h 后,将其取出,放入干燥器中,冷却至室温,制得 TiO_2/ACF .

1.2 光源的选择

本试验所用紫外光源为美国 Atlantic 公司生产的 40 W 紫外灯,根据光照强度与灯管中心到照射物表面距离的关系计算得到,紫外光照强度约为 $4\,000\,\mu\text{W}/\text{cm}^2$,可见光源为飞利浦灯具有限公司生产的 40 W 的白炽灯,光照强度约为 $9.3\,\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

1.3 同时脱硫脱硝试验系统

试验系统由模拟烟气和流量控制部分、水蒸气发生部分、缓冲瓶与管路部分、光催化反应器部分、烟气成分分析等部分组成.反应器是系统的核心装置,容积 3.265 L,复合型 TiO_2/ACF 光催化剂附于反应器内壁,如图 1 所示.



1. SO_2 钢瓶; 2. NO 钢瓶; 3. O_2 钢瓶; 4. N_2 钢瓶;
5~8. 钢瓶减压阀; 9. 气体缓冲瓶; 10. 总流量计;
11. 烟气分析仪; 12. 干燥瓶; 13. 光催化反应器;
14. 水蒸气发生器; 15. 调压器

图 1 实验系统示意
Fig. 1 Scheme of experimental set-up

1.4 新鲜光催化剂微观形貌及尾气吸收液离子色谱分析

新鲜光催化剂微观形貌分析用 KYKY2800B 型扫描电镜(中国科学院科仪有限股份公司),尾气吸收液离子色谱分析用使用瑞士万通 792 型离子色谱仪(瑞士万通公司产).

2 结果与讨论

2.1 影响因素研究

2.1.1 烟气中氧含量对脱除效率的影响

有关研究表明^[12~16], O_2 能够接受导带电子,阻止电子与空穴对的复合,并使价带空穴产生光催化氧化所必需的自由基,因此,氧气在光催化脱硫脱硝过程中起着至关重要的作用.在烟气量 $0.128\,\text{m}^3/\text{h}$,反应温度 100°C , SO_2 和 NO 初始浓度分别为 $2\,210\,\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $963\,\text{mg}/\text{m}^3$,烟气含湿量 $0.006\,\text{m}^3/\text{m}^3$,光照的条件下,进行了烟气中氧含量对脱除效率影响的试验,结果如图 2 所示.在紫外和可见 2 种光源条件下,脱硫脱硝效率均随氧含量的增加而升高.对脱硫而言,氧含量在 4%~10% 范围内,2 种光源条件下的脱硫效率基本相同,在氧含量低于 4% 时,紫外光下的脱硫效率明显高于可见光下的脱硫效率;随氧含量的增加,紫外条件下的脱硝效率略高于可见条件下的脱硝效率,当氧含量高于 6% 后,脱硝效率基本保持稳定,因此,最佳烟气中氧含量确定为 6%,这与实际燃煤烟气中氧气含量相符.

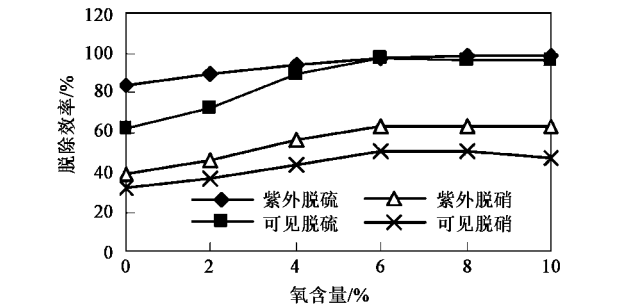


图 2 烟气中氧含量对脱除效率的影响
Fig. 2 Effect of the oxygen concentration of flue gas on the removal efficiency

2.1.2 反应温度对脱除效率的影响

如图 3 所示,在烟气量 $0.128\,\text{m}^3/\text{h}$,氧含量 6%,含湿量 $0.006\,\text{m}^3/\text{m}^3$, SO_2 和 NO 初始浓度分别为 $2\,210\,\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $963\,\text{mg}/\text{m}^3$,光照的试验条件下, SO_2 和 NO 的脱除效率在 $40\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内表现不同. 2 种光照条件下, 40°C 时的脱硫效率与 200°C 时的脱硫效率相差不大,表明温度对脱硫效率影响不大;对 NO 而言,温度对其影响较明显,在 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内,脱硝效率随温度升高而提高,达 100°C 时出现最高值,2 种光照条件下最高的脱硝效率分别为 64.1% 和 49.6%,其后随着温度的进一步升高,脱硝效率下降.因此,适宜的反应温度确定为 100°C 左右.

2.1.3 烟气含湿量对脱除效率的影响

由于 SO_2 和 NO 在水中的溶解性不同,以及水蒸气在光催化反应中的重要作用使得烟气含湿量对脱硫脱硝效率的影响表现得比较复杂.其他试验条

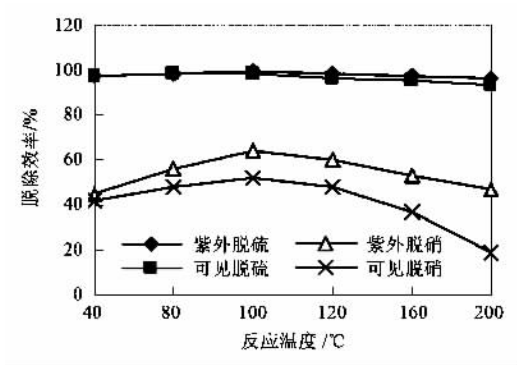


图3 反应温度对脱除效率的影响

Fig. 3 Effect of the reaction temperature on the removal efficiency

件不变时,研究了烟气含湿量在 $0 \sim 0.01 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 范围内对光催化脱硫脱硝效率的影响,结果如图 4 所示.

由于 SO_2 易溶于水,在不同光源照射下,脱硫效率相差不大,表明在溶解吸收和催化氧化的双重作用下, SO_2 几乎全部被脱除. NO 的脱除效率则表现为:随着含湿量增加,脱硝效率增大,含湿量在 $0.004 \sim 0.006 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 时效率最高, $0.006 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 是转折点,超过 $0.006 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 脱硝效率下降.这表明,水分子可以提供 $\cdot\text{OH}$ 促进反应的进行,又可以作为反应物参与光催化反应,当含湿量超过一定范围时,水分子可能与 NO 在光催化剂表面的活性点位产生竞争性吸附^[17~20].

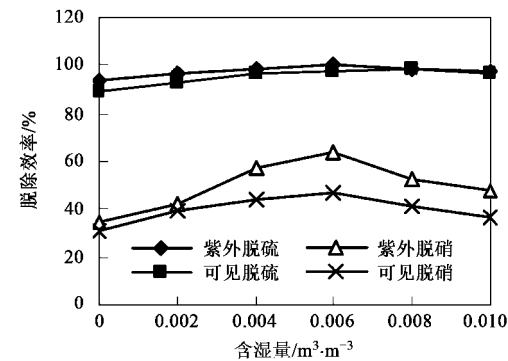


图4 烟气含湿量对脱除效率的影响

Fig. 4 Effect of flue gas humidity on the removal efficiency

2.1.4 光照强度对脱除效率的影响

在烟气量 $0.128 \text{ m}^3/\text{h}$, 反应温度 100°C , SO_2 和 NO 初始浓度分别为 $2\,210 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $963 \text{ mg}/\text{m}^3$, 含湿量 $0.006 \text{ m}^3/\text{m}^3$, 氧含量 6% 的试验条件下,进行了有光照、无光照、可见光照射和紫外光照射对脱除效率影响的试验,结果如图 5 和图 6.可以看出,有光照时的脱硫脱硝效率均高于无光照时的脱除效率,

表明光照是发生光催化反应的必需条件,这与 Lee 等^[21]的研究结果相一致.紫外光条件下的脱除效率大于可见光照射时的脱除效率.

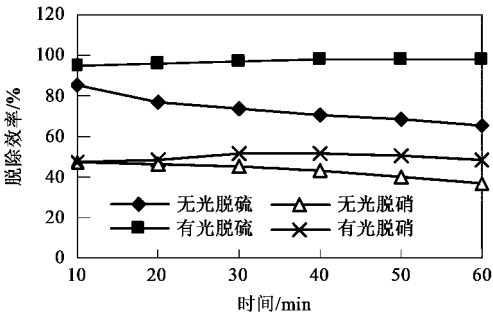


图5 可见光照对脱除效率的影响

Fig. 5 Effect of the visible light irradiation on the removal efficiency

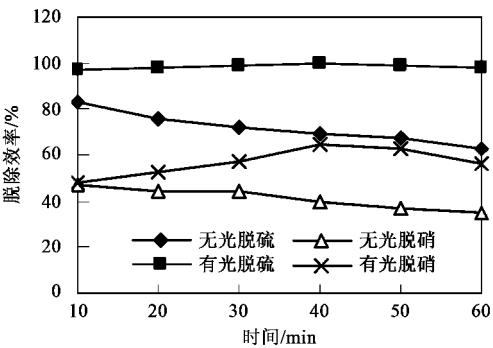


图6 紫外光照对脱除效率的影响

Fig. 6 Effect of UV irradiation on the removal efficiency

2.1.5 ACF 对脱除效率的影响

由于 ACF 是一种高吸附性能的载体,在光催化脱硫脱硝反应过程中不但为 TiO_2 光催化剂提供了高浓度反应环境,也可形成对 SO_2 和 NO 的吸附而被脱除^[22,23].为了考察 ACF 在催化剂中的作用,本试验进行了纯 ACF 的脱硫脱硝试验研究,具体参数如下:烟气量 $0.128 \text{ m}^3/\text{h}$,反应温度 100°C , SO_2 和 NO 初始浓度分别为 $2\,210 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $963 \text{ mg}/\text{m}^3$, 含湿量 $0.006 \text{ m}^3/\text{m}^3$, 氧含量 6%, 光照, 无 TiO_2 . 试验结果如图 7 所示.

在模拟烟气通入初始阶段(5 min),纯 ACF 的脱硫脱硝效率均可达到 100%,随模拟烟气通入时间的延长,脱硫脱硝效率均呈明显下降趋势,1 h 左右,在紫外和可见 2 种光源下的脱硫效率维持在 20%左右,脱硝效率维持在 12%左右.从图 5 和图 6 可以看出,在相同时间内,2种光源下 TiO_2/ACF 光催

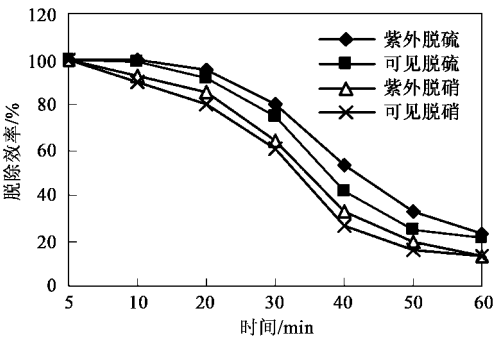


图 7 ACF 对脱除效率的影响
Fig. 7 Effect of ACF on the removal efficiency

化剂的脱硫效率接近 100%，脱硝效率高于 50%。上述试验结果说明了本试验制备的 TiO₂ 光催化剂在脱硫脱硝过程中的明显作用。

2.2 同时脱除 SO₂ 和 NO 的平行试验

在上述试验最佳条件下，TiO₂/ACF 分别在可见光和紫外光下进行 5 次平行试验，结果如表 1。从中可以看出，可见光条件下脱硫效率为 97.5%，脱硝效率为 49.6%；紫外光下脱硫效率为 99.7%，脱硝效率为 64.3%，二者平行数据的标准偏差 *S* 均较小。这说明数据的重现性较好，精密度高。因此，为工业化应用提供了基础数据和实际经验。

表 1 光催化同时脱除 SO₂ 和 NO 的平行试验结果

Table 1 Parallel experiments of removing SO₂ and NO by photocatalysis

项目	试验编号					平均	标准偏差 <i>S</i>	脱除效率/%
	1	2	3	4	5			
可见光脱硫	98.4	97.9	97.5	97.1	96.9	97.5	0.65	97.5
可见光脱硝	51.8	49.6	50.2	48.5	47.9	49.6	1.52	49.6
紫外光脱硫	100	99.6	100	100	99.7	99.7	0.56	99.7
紫外光脱硝	65.2	63.9	63.2	64.2	64.3	64.3	0.70	64.3

2.3 同时脱硫脱硝反应机制

2.3.1 TiO₂/ACF 光催化剂 SEM 分析

负载型 TiO₂/ACF 光催化剂的 SEM 照片见图 8。

由二者形貌分析看出，TiO₂ 乳液附着于 ACF 纤维上，晾干后分布较均匀，局部有少量团聚现象，薄膜结构较致密。

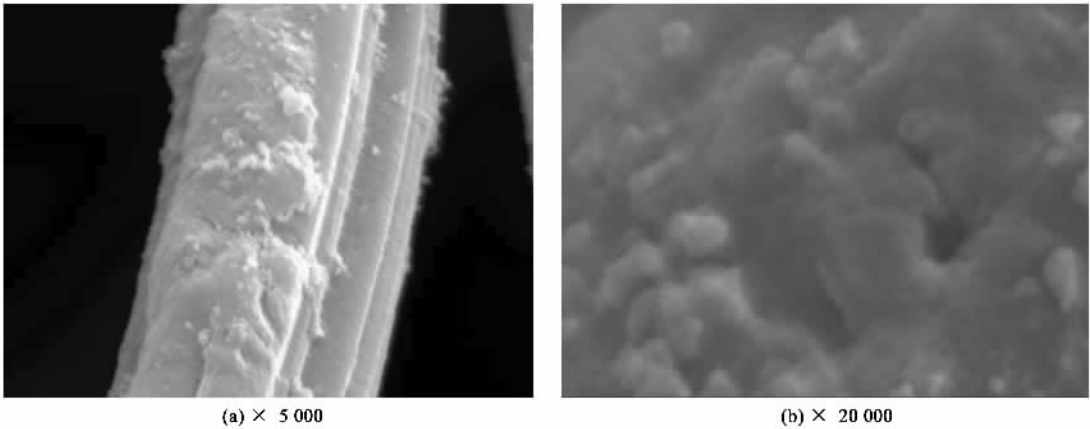


图 8 TiO₂/ACF 光催化剂 SEM 照片
Fig. 8 SEM photographs of TiO₂/ACF photocatalyst

2.3.2 尾气吸收液分析

对 2 种光源的最佳实验条件下的尾气吸收液进行了离子色谱分析，测定了其中的硫酸根、亚硫酸根、硝酸根和亚硝酸根浓度，结果如图 9 和图 10。可以看出，尾气吸收液中有一定量的硫酸根、亚硫酸根、硝酸根和亚硝酸根存在。在吸收液中的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是脱除产物的优势物种，少量 NO₂⁻ 是 NO₂ 溶

于水产生的，可见光条件下吸收液中存在少量 SO₃⁻，而紫外光条件下无 SO₃⁻ 的存在，进一步证实了紫外光是发生催化氧化的必需条件以及 SO₂ 和 NO 催化氧化历程的存在。

2.3.3 脱硫脱硝机制

根据上述试验结果，在 2 种不同光源下发生催化氧化反应的前提是活性自由基的生成，即光照产

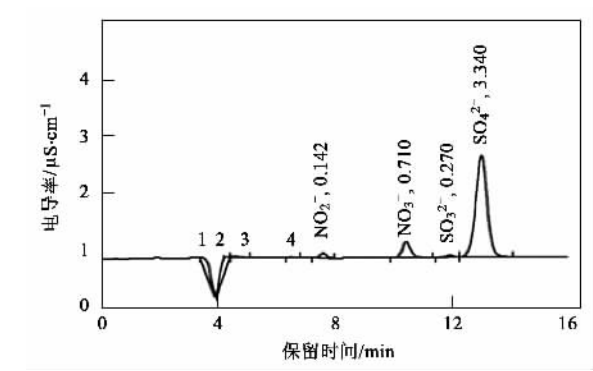


图 9 可见光吸收液离子色谱图

Fig. 9 Ion chromatogram of the absorption liquid by visible light irradiation

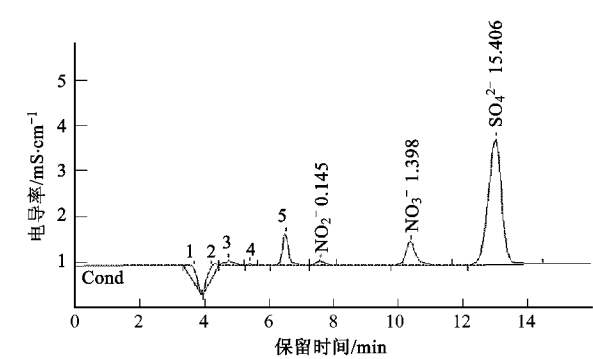
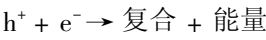
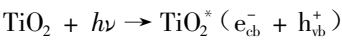


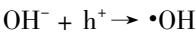
图 10 紫外光吸收液离子色谱图

Fig. 10 Ion chromatogram of the absorption liquid by UV

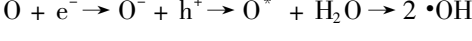
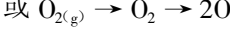
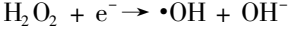
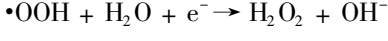
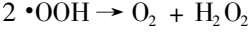
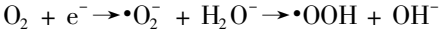
生的电子和空穴与水分子和氧分子结合生成一系列活性自由基的过程^[24].



空穴与表面吸附的 H₂O 或 OH⁻ 形成具有强氧化性的·OH.



电子与表面吸附的氧分子反应,分子氧不仅参与还原反应,还是表面·OH的另外一个来源.



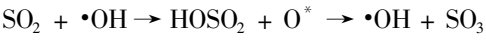
紫外光照条件下烟气中 SO₂ 和 NO 的去除存在 4 种过程,包括吸附、溶解吸收、催化氧化和溶解脱

除,推断的反应过程见文献[25].

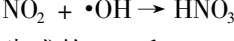
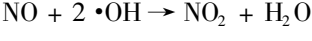
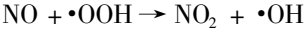
可见光照条件下烟气中 SO₂ 和 NO 的去除经历 3 个过程,包括吸附、催化氧化和溶解过程,在本试验条件下,负载型 TiO₂/ACF 光催化剂对 SO₂ 和 NO 的催化氧化占主导地位.推断的反应过程如下.

①吸附:SO₂ 和 NO 首先被活性炭纤维的微孔捕集,吸附于 ACF 的表面.

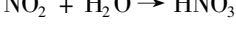
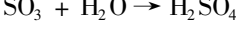
②催化氧化^[26]:对二氧化硫来说,SO₂ 被活性自由基氧化为 SO₃.



对氮氧化物来说,NO 被活性自由基氧化为 NO₂,NO₂ 可以直接被氧化为 HNO₃.



③溶解:生成的 SO₃ 和 NO₂ 与吸附在 ACF 表面的水分子反应生成硫酸和硝酸.



3 结论

(1)采用浸渍法将 TiO₂ 乳液负载于活性炭纤维上,获得了复合型 TiO₂/ACF 光催化剂.烟气同时脱硫脱硝试验表明,ACF 的强吸附作用为 TiO₂ 的光催化氧化提供了较好的反应环境,在可见光条件下 SO₂ 和 NO 能够达到较高的脱除效率.

(2)试验研究了紫外和可见 2 种光源下影响烟气同时脱硫脱硝效率的影响因素,发现烟气中氧含量,反应温度,烟气含湿量和光照强度是主要因素.在最佳试验条件,如烟气中氧含量 6%,反应温度为 100℃,烟气含湿量为 0.006 m³/m³,紫外光照射时,烟气同时脱硫脱硝效率分别达到 99.7%和 64.3%;可见光照射时,同时脱硫脱硝效率分别达到 97.5%和 49.6%.

(3)在相同试验条件下,对比了 TiO₂/ACF 光催化剂与纯 ACF 的同时脱硫脱硝效率,结果表明 TiO₂ 光催化在脱硫脱硝过程中占有主导地位.通过对 TiO₂/ACF 光催化反应后的尾气吸收液离子色谱分析,推断出了光催化同时脱硫脱硝的反应机制.

参考文献:

[1] Lee J H, Kang M. The preparation of TiO₂ nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for

- Giardia lamblia* [J]. Water Res, 2004, **38**(3): 713-719.
- [2] Kwon C H, Kim J H. Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nanocomposite thin films [J]. Ceram Int, 2003, **29**(8): 851-856.
- [3] Nakashima T, Ohko Y, Kubota Y, *et al.* Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂ modified polytetra fluorocethylene mesh sheets [J]. J Photochem Photobiol, A: Chemistry, 2003, **160**(1/2): 115-118.
- [4] Xie C, Xu Z L, Yang Q J, *et al.* Properties of TiO₂-SiO₂ mixed oxides and photocatalytic oxidation of heptane and sulfur dioxide [J]. Chemical Research in Chinese Universities, English, 2005, **21**(1): 48-52.
- [5] Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound [J]. Chemosphere, 2003, **519**: 855-860.
- [6] 井立强, 徐自力. ZnO 和 TiO₂ 粒子的光催化活性及其失活与再生 [J]. 催化学报, 2003, **24**(3): 175-180.
- [7] Hu C, Tang Y, Tang H. Characterization and photocatalytic activity of transition-metal-supported surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ [J]. Catal Today, 2004, **90**: 325-330.
- [8] Wang J, Uma S, Klabunde K J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels [J]. Appl Catal B: Environmental, 2004, **48**: 151-154.
- [9] Xie Y, Yuan C. Characterization and photocatalysis of Eu³⁺-TiO₂ sol in the hydrosol reaction system [J]. Materials Research Bulletin, 2004, **39**: 533-543.
- [10] Xie Y, Yuan C. Photocatalysis of neodymium ion modified TiO₂ sol under visible light irradiation [J]. Appl Surf Sci, 2004, **221**: 17-24.
- [11] Asahi R, Ohwaki T, Aoki K, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxide [J]. Sci, 2001, **293**: 269-271.
- [12] Sanjoy B, Ligy P. Integrated system for the treatment of oxides of nitrogen from flue gases [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(3): 1035-1041.
- [13] Ibusui T, Takeuchi K. Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis [J]. J Mol Catal, 1994, **88**: 93-102.
- [14] Dalton J S, Janes P A. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach [J]. Environ Pollut, 2002, **120**: 415-422.
- [15] Shang J, Zhu Y F, Du Y G, *et al.* Comparative studies on the deactivation and regeneration of TiO₂ nanoparticles in three photocatalytic oxidation systems: C₇H₁₆, SO₂, and C₇H₁₆-SO₂ [J]. J Solid State Chem, 2002, **166**: 395-399.
- [16] Hong A P, Bahnemann D W, Hoffmann M R. Co (II) tetrasulfophthalocyanine on titanium dioxide II. Photocatalytic oxidation of aqueous sulfur dioxide [J]. Phys Chem, 1987, **91**(8): 2109-2116.
- [17] Martra G, Coluccia S, Marchese L. The role of H₂O in the Photocatalytic oxidation of toluene in vapor phase on anatase TiO₂ catalyst a FT-IR study [J]. Catal Today, 1999, **53**(4): 695-702.
- [18] Placidus B A, Kiminori I, Masayuki M. Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in humidified atmosphere [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2001, **176**(3): 165-172.
- [19] Dibble L A, Raupp G B. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air stream [J]. Environ Sci Technol, 1992, **26**(5): 492-495.
- [20] Hashimoto K, Wasada K, Osaki M, *et al.* Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove oxides in the atmosphere [J]. Appl Catal B: Environment, 2001, **30**(2): 429-436.
- [21] Lee S C, Aomnt C H, Zou S C, *et al.* Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂ [J]. Appl Catal B: Environmental, 2004, (49): 187-193.
- [22] 许绿丝, 岑泽文, 曾汉才, 等. 活性炭纤维吸附 NO 和 SO₂ 的试验研究 [J]. 华中科技大学学报 (自然科学版), 2006, **34**(2): 105-107.
- [23] 谢捷鸿, 彭晓峰. 活性炭纤维的 SO₂ 和 NO 脱除特性 [J]. 东莞理工学院学报, 2006, **13**(4): 117-123.
- [24] Terry G M, Stokes N J, Lucas P W, *et al.* Sol-gel derived anatase TiO₂: morphology and photoactivity materials [J]. Chem Phys, 1994, **38**(3): 277-283.
- [25] 赵毅, 赵莉, 韩静. TiO₂ 光催化烟气同时脱硫脱硝方法及其机理研究 [J]. 中国科学 (E 辑), 2008, **38**(5): 755-763.
- [26] Komazaki Y, Shimizu H, Tanaka S. A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide [J]. Atmos Environ, 1999, **33**: 4363-4371.