

尚欢,刘修凡,陈娜,等. SO<sub>2</sub> 在矿质颗粒物表面非均相反应研究进展[J].华中农业大学学报,2020,39(5):9-16.

DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2020.05.002

# SO<sub>2</sub> 在矿质颗粒物表面非均相反应研究进展

尚欢,刘修凡,陈娜,李美琪,陈子越,艾智慧,张礼知

华中师范大学化学学院/农药与化学生物学教育部重点实验室,武汉 430079

**摘要** 我国秋冬季雾霾频发,对人类健康造成巨大威胁。大气中 SO<sub>2</sub> 经系列物理化学反应产生的硫酸盐气溶胶是雾霾产生的元凶,其中矿质颗粒物参与的 SO<sub>2</sub> 表面非均相反应尤为重要,因此,厘清矿质颗粒物表面硫酸盐的形成机制是解析大气雾霾形成的关键科学问题。本文综述了 SO<sub>2</sub> 在不同类型氧化型矿质颗粒物表面非均相反应的研究进展,讨论了多污染物共存体系、湿度和光照对 SO<sub>2</sub> 非均相反应的影响,并对目前矿质颗粒物表面非均相反应研究中存在的问题进行了评述,旨在加深对矿质颗粒物促进硫酸盐形成机制的认识,助力揭示我国雾霾的成因,进而为雾霾治理提供理论指导。

**关键词** SO<sub>2</sub>; 矿质颗粒物; 硫酸盐; 非均相反应; 光化学; 雾霾

**中图分类号** X 51 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2020)05-0009-08

近年来,我国雾霾天气频发,逐渐形成秋冬季常态化趋势<sup>[1]</sup>。雾霾天气不仅给人们出行带来诸多不便,还会增加患病(如呼吸道疾病)风险,对人体健康造成很大威胁<sup>[2]</sup>。研究表明,重污染期间二次无机气溶胶对雾霾的形成有重要贡献,其中硫酸盐作为大气细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 的主要成分(10%~20%),是二次气溶胶形成的主要驱动因素<sup>[3-5]</sup>。因此,厘清硫酸盐形成机制是解析大气雾霾形成的科学问题的关键。

硫酸盐气溶胶的形成主要涉及大气矿质颗粒物表面的非均相反应,该反应能够驱动大气中 SO<sub>2</sub> 在颗粒物表面发生吸附、迁移和转化等物理化学反应,从而影响大气中硫元素的汇和源过程<sup>[6-7]</sup>。进入大气中的矿质颗粒物随着来源不同,各自具有特殊的表面结构和独特的氧化还原性质,为 SO<sub>2</sub> 的非均相反应提供了丰富的反应位点,从而改变大气环境的内部组成和光学性质,造成雾霾天气的频繁发生<sup>[8-9]</sup>。因此,研究颗粒物参与的大气污染物 SO<sub>2</sub> 表面非均相反应对厘清硫酸盐气溶胶形成机制具有重要的科学意义。

本文综述了大气 SO<sub>2</sub> 污染物在矿质颗粒物表面非均相反应研究方面最新的进展,旨在厘清矿质

颗粒物表面硫酸盐形成机制,为制定有效的雾霾控制策略提供理论依据。

## 1 大气中的矿质氧化物

矿质颗粒物是大气气溶胶的重要组成部分,它的活性表面参与了大气气相污染物 SO<sub>2</sub> 的迁移和转化,对硫酸盐气溶胶的形成起到了关键作用。据估算,全球每年约有 10 亿~30 亿 t 的矿物颗粒随强风进入大气中,其化学组成与大陆地壳相似,主要是 Si、Al、Fe 和 Ca 等元素的氧化物<sup>[10]</sup>。矿质氧化物的占比与其矿物尘埃的来源有关,大陆地壳中主要氧化物的丰度<sup>[11]</sup>由高到低依次如下: SiO<sub>2</sub> (61.5%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15.1%)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6.28%)、CaO (5.5%)、MgO (3.7%)、Na<sub>2</sub>O (3.2%)、K<sub>2</sub>O (2.4%)、TiO<sub>2</sub> (0.68%)、MnO (0.1%)、BaO (0.058 4%)。虽然 SiO<sub>2</sub> 占比很高,但是其化学活性较低<sup>[12]</sup>。此外,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO 依次占有重要比例。其中,虽然 TiO<sub>2</sub> 作为原始矿质成分含量较低,但是随着新型纳米材料在各领域的大量使用,作为典型代表的 TiO<sub>2</sub> 纳米半导体材料也大量进入大气环境,继而形成了具有复杂组分的矿质颗粒气溶胶<sup>[11,13]</sup>。这些进入大气的矿质颗粒物

收稿日期: 2020-04-29

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFA0203000)

尚欢,博士研究生,研究方向: 纳米材料及环境催化. E-mail: 525280590@qq.com

通信作者: 艾智慧,博士,教授,研究方向: 纳米材料及环境催化. E-mail: jennifer.ai@mail.cnu.edu.cn

可以根据光学活性大致分为具有光催化活性的纳米半导体颗粒物(例如  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )和弱(无)光学活性的常规细颗粒物(例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$ )。以下详细介绍了  $\text{SO}_2$  在不同类型的矿质颗粒物表面发生的非均相反应。

## 2 $\text{SO}_2$ 在矿质氧化表面的非均相反应

### 2.1 具有光化学活性的纳米半导体颗粒物

1)  $\text{TiO}_2$ 。典型半导体颗粒物  $\text{TiO}_2$  进入大气环境中参与的  $\text{SO}_2$  污染物迁移转化过程是研究大气硫循环的重要内容。研究表明,具有光催化活性的  $\text{TiO}_2$  颗粒物能够利用太阳光催化氧化大气中的  $\text{SO}_2$  [14-16]。Shang 等 [15] 发现紫外光能够增强  $\text{TiO}_2$  对  $\text{SO}_2$  的吸收;相较于黑暗条件,其摄取系数提高了一个数量级。Ma 等 [16] 利用原位红外光谱发现,在暗反应条件下  $\text{SO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  表面非均相反应的主要产物是亚硫酸盐,光照能够促进其表面的亚硫酸盐转化硫酸盐。依据红外光谱中检测的硫物种,其团队提出  $\text{TiO}_2$  表面上不饱和的 Ti 位点、暴露的低配位晶格氧位点和表面羟基是吸附  $\text{SO}_2$  的主要活性位点,吸附的  $\text{SO}_2$  能够在其表面形成化学吸附的亚硫酸盐。在光照条件下, $\text{TiO}_2$  受到光激发产生光电子和空穴。光电子能够被大气中的氧气分子捕获产生活性氧物种( $\cdot\text{O}_2^-$ ),空穴能够氧化水蒸气产生  $\cdot\text{OH}$ 。生成的活性氧物种与含氧大气中的  $\text{SO}_2$  或者表面吸附的亚硫酸盐进一步反应产生硫酸盐,从而促进大气中  $\text{SO}_2$  转化为硫酸盐(图 1)。

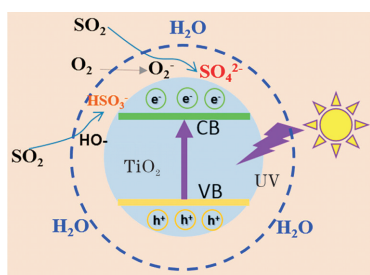
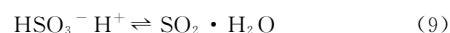
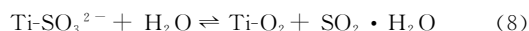
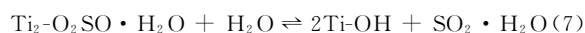
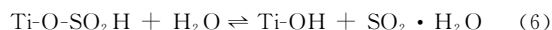
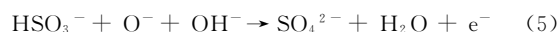
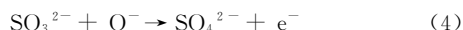
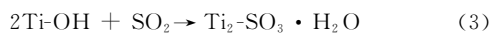
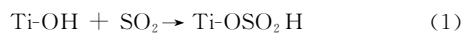


图 1  $\text{SO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  表面非均相光化学反应机制 [16]

Fig.1 The mechanism of heterogeneous photochemical reactions of  $\text{SO}_2$  on  $\text{TiO}_2$  [16]

Nanayakkara 等 [17] 利用红外光谱和同位素标记法进一步证明了  $\text{TiO}_2$  表面羟基在  $\text{SO}_2$  非均相反应中的重要作用。暗反应条件下, $\text{SO}_2$  不仅能够与一分子表面羟基(晶格氧)反应产生一分子吸附态的亚硫酸盐(式(1)~(2)) [17],还能够与两分子表面羟基反应产生吸附态亚硫酸盐和一分子水(式(3)和

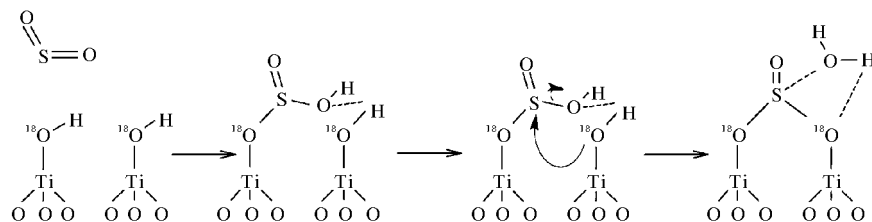
图 2) [17]。光照后表面亚硫酸盐会转化为硫酸盐(式(4)~(5)) [17]。在高湿度的条件下,不同于硫酸盐能够稳定地吸附在  $\text{TiO}_2$  颗粒物表面,表面吸附的亚硫酸与水分子形成  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的水合物,继而在  $\text{TiO}_2$  表面形成一层溶剂膜(式(6)~(9)) [17]。



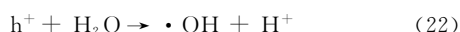
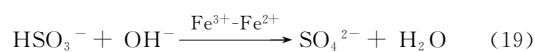
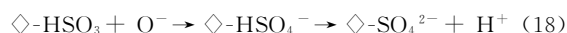
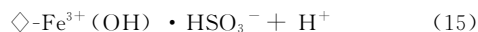
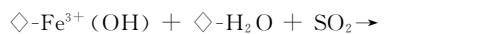
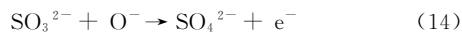
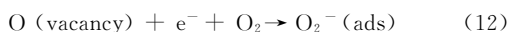
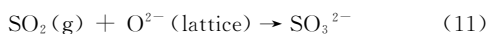
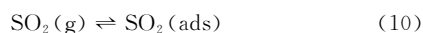
$\text{TiO}_2$  作为高活性的光催化剂,许多研究表明它能够促进大气中氮氧化物( $\text{NO}_x$ )氧化生成硝酸盐。通常  $\text{NO}_x$  是大气中与  $\text{SO}_2$  共存的污染气体,能够参与  $\text{SO}_2$  的大气化学过程,进而影响  $\text{SO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  颗粒物表面的非均相反应机制。外场观测结果也验证了大气中矿质颗粒物表面的硫酸盐物种与硝酸盐的形成相关。Liu 等 [18] 研究不同矿质颗粒物暗反应条件下  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$  的协同作用时发现, $\text{NO}_2$  能够促进  $\text{SO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  表面转化为硫酸盐,并且抑制亚硫酸盐的形成。这种复合型机制也适用于其他矿质氧化物颗粒,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  等,后续将详细介绍。其他环境因素,诸如光照和湿度,对  $\text{TiO}_2$  在  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$  共存体系中的作用及相关机制仍需要进一步探究。

2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是大气中常见的颗粒物,其在大气矿质颗粒物中的占比约为 6.28% [11]。与其他氧化型颗粒物不同,它既有光化学活性,又有比较强的氧化性,能够通过铁循环实现  $\text{SO}_2$  的氧化。因此,研究  $\text{SO}_2$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的非均相反应需要兼顾 Fe 元素价态的特异性。

Toledano 等 [19] 通过测试光照对  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  吸附、脱附动力学的影响,发现紫外光辐射  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  显著增强了  $\text{SO}_2$  的吸附速率。紫外光辐射产生的光载流子将体相  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ ,而相对于  $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$  吸附  $\text{SO}_2$  的能力更强。因此,紫外光辐射的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面能够化学吸附更多的  $\text{SO}_2$ ,其与表面 O 结合将产生更多  $\text{SO}_3^{2-}$  或者  $\text{SO}_4^{2-}$ 。Li 等 [20] 围绕铁矿物形态、反应条件(相对湿度和光照)进一步展开了  $\text{SO}_2$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面非均相反应的研究

图2 SO<sub>2</sub> 和表面羟基组形成吸附亚硫酸盐和水反应<sup>[17]</sup>Fig.2 Reaction of SO<sub>2</sub> and surface hydroxyl groups to form adsorbed sulfite and water<sup>[17]</sup>

究,发现不同形态的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 矿物对 SO<sub>2</sub> 的吸收表现出显著差异。这可能是由于不同的来源和不同的形成过程使得 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 矿物具有不同的比表面积和表面活性位点。通过对比 4 种不同形貌的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸收 SO<sub>2</sub> 的性能发现,六边形纳米片和颗粒状的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较大的比表面积和丰富的表面活性位点。因此,其吸收 SO<sub>2</sub> 的能力高于胶囊状和空心的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。红外光谱研究发现,暗反应条件下,除了 SO<sub>2</sub> 与表面吸附水反应生成溶液态的硫酸盐物种这种途径,SO<sub>2</sub> 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的非均相反应主要涉及表面的配位不饱和的 Fe 原子、暴露的 O 原子和表面羟基。吸附态的 SO<sub>2</sub> 与晶格氧反应生成 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; 表面吸附的 O<sub>2</sub> 能够被表面氧缺陷还原产生活性氧物种(O<sup>-</sup>、·O<sub>2</sub><sup>-</sup>),继而氧化 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。另一方面,表面羟基也能够吸附 SO<sub>2</sub> 形成 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,之后被活性氧物种或者三价铁氧化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。不仅如此,反应过程中产生的自由基也能够促进三价铁与二价铁之间的循环,继而持续促进 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形成。具体反应过程<sup>[20]</sup> 见式(10)~(19):



通过对比光照条件,发现光辐射能够增强 SO<sub>2</sub> 的氧化反应。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半导体催化剂(禁带宽约为 2.2 eV)受光激发后产生的电子和空穴与表面吸附水(表面羟基)和吸附态的 O<sub>2</sub> 反应产生·OH、·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和·HO<sub>2</sub>。这些强氧化性的自由基继续参与 SO<sub>2</sub> 的氧化反应,进一步加速硫酸盐的形成(式(20)~(25))<sup>[20]</sup>。此外,环境中适度的水蒸气分子也能够促进 SO<sub>2</sub> 的氧化。当湿度适宜时,表面吸附的水分子不能完全覆盖 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的活性位点,SO<sub>2</sub> 仍能够在表面活性位点处发生反应,并且表面吸附的水分子也有利于促进表面羟基的产生,继而增强 SO<sub>2</sub> 的氧化。但是若湿度过高,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面会形成一层水膜,将阻碍空气中的 SO<sub>2</sub> 与表面位点相接触,继而抑制 SO<sub>2</sub> 的非均相反应。除了具有代表性的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒物,Fu 等<sup>[21]</sup> 进一步对比了 SO<sub>2</sub> 在多种铁氧化物表面的非均相化学反应性能,发现 SO<sub>2</sub> 在不同铁氧化物表面形成的硫酸盐结构不同,α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α-FeOOH 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面硫酸盐以双齿配位为主,γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的硫酸盐以单齿为主,它们吸收 SO<sub>2</sub> 的能力排序为:α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > β-FeOOH > α-FeOOH。崔虎雄等<sup>[22]</sup> 研究表明:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒物表面 SO<sub>2</sub> 的非均相反应能够改变颗粒物的组成。对比反应前后的 TEM 图(图 3),可以看出反应后 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒物表层颜色变浅,这是由于表面产生的硫酸盐吸附到 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒物表面导致的。反应生成的硫酸盐能够修饰 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒物表面,使其由不规则的椭球形变得更加接近球形、更加光滑。这表明颗粒物表面非均相反应改变了颗粒物的形态、结构和粒径,继而对其光学特性和其相关的环境体系产生了较大影响。



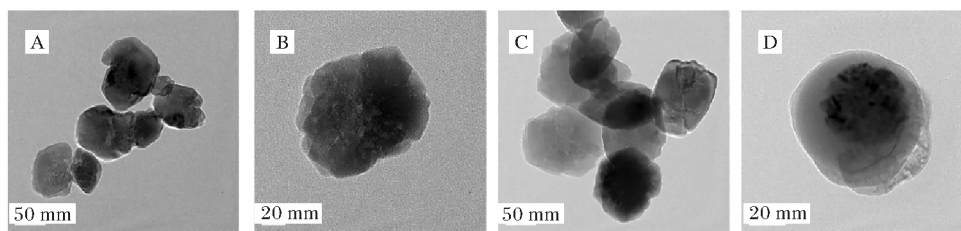


图 3  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒与  $\text{SO}_2$  反应前 (A,B) 及反应后 (C,D) 的 TEM 图<sup>[22]</sup>

Fig.3 TEM images of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles before (A,B) and after (C,D) exposure to  $\text{SO}_2$ <sup>[22]</sup>

通常大气中  $\text{SO}_2$  的非均相反应是一个复杂的多组分复合过程,它会涉及不同的污染物在颗粒物表面的吸附、迁移和转化行为。为了厘清多组分污染气体的复合效应,研究人员详细研究了典型污染物与  $\text{SO}_2$  共存体系对  $\text{SO}_2$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的非均相反应的影响。Yang 等<sup>[23]</sup> 揭示了大气中  $\text{NH}_3$  促进  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面  $\text{SO}_2$  非均相氧化反应的机制,发现  $\text{NH}_3$  能够吸附在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面的路易斯酸位点、羟基和吸附水上,这增强了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒物表面的路易斯碱性,有利于吸附更多的  $\text{SO}_2$ ,继而实现表面  $\text{SO}_2$  的快速转化和增强硫酸盐形成。反之,表面形成的硫酸盐进一步促进  $\text{NH}_3$  的吸附,产生  $\text{NH}_4^+$  中和表面负电荷。此外,  $\text{SO}_2$  与有机小分子污染物在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的迁移和转化机制也被广泛研究。Wu 等<sup>[24]</sup> 探讨了大气中甲酸和  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面非均相反应中的协同作用(图 4)。当  $\text{SO}_2$  与  $\text{HCOOH}$  共存时,  $\text{HCOOH}$  与  $\text{SO}_2$  竞争  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的活性位点。由于  $\text{SO}_2$  ( $\text{pK}_a = 1.90$ ) 酸性强于  $\text{HCOOH}$  ( $\text{pK}_a = 3.74$ ),  $\text{SO}_2$  更易于占据位点,转化为硫酸盐;  $\text{HCOOH}$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的吸附则被抑制。当环境中  $\text{SO}_2$  过量时,表面吸附的  $\text{HCOO}^-$  离子会被  $\text{SO}_2$  催化分解为  $\text{CO}_2$ ,进一步促进硫酸盐的累积。Zhao 等<sup>[25]</sup> 讨论了乙醛和  $\text{SO}_2$  在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面的吸附行为。原位红外光谱结果表明,若  $\text{SO}_2$  预先处理  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,其表面的乙醛氧化会被抑制;反之乙醛预吸附的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化氧化  $\text{SO}_2$  (浓度  $228.8 \text{ mg/m}^3$ ) 的性能也会降低,而低浓度  $\text{SO}_2$  ( $8.6 \text{ mg/m}^3$ ) 的氧化性能抑制效果不显著。并且  $\text{SO}_2$  氧化产生的硫酸盐会增加  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的酸性,促进乙醛氧化产物质子化后以化学键形式吸附于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面。探究共存污染物气体对  $\text{SO}_2$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面非均相反应的影响对于揭示真实大气中  $\text{SO}_2$  的化学过程有深刻意义,目前涉及的协同/竞争机制仍需要进一步详细研究。

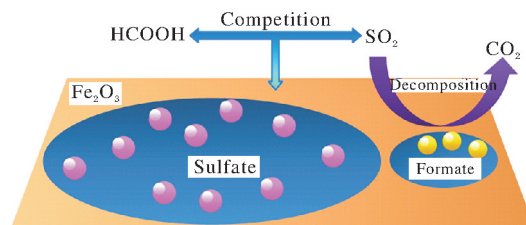


图 4  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCOOH}$  共吸附的机制<sup>[24]</sup>

Fig.4 Mechanism of the coadsorption of  $\text{SO}_2$  and  $\text{HCOOH}$  on the surface of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[24]</sup>

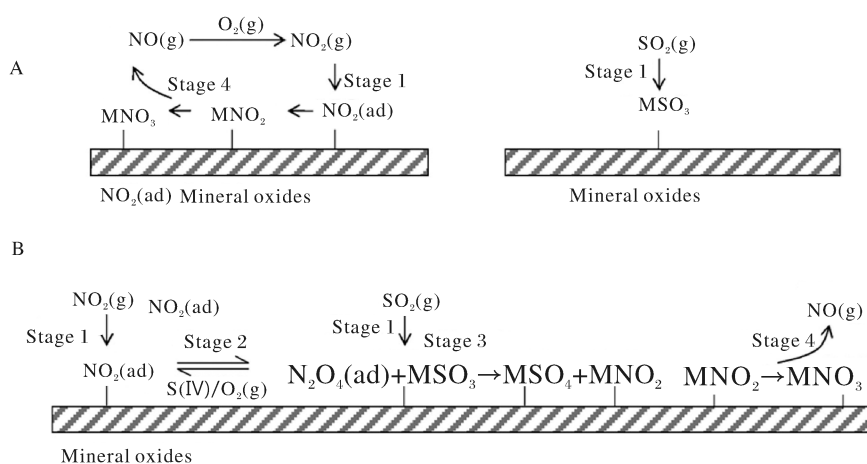
## 2.2 弱/无光化学活性矿质氧化物

不同于  $\text{TiO}_2$  半导体颗粒物及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  这种具有光化学活性和氧化性的颗粒物在昼夜均会影响大气环境中  $\text{SO}_2$  的化学变化,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  等氧化型矿质颗粒物对  $\text{SO}_2$  的表面非均相反应受到光照影响较小,主要是暗反应条件下表面配位不饱和的原子、晶格氧和表面羟基等活性位点上吸附  $\text{SO}_2$ ,生成亚硫酸盐,接下来亚硫酸盐会被空气中的氧气氧化生成硫酸盐<sup>[26]</sup>。

大气中硫酸盐和硝酸盐的形成过程通常与颗粒物参与的反应相关,  $\text{NO}_x$  是研究  $\text{SO}_2$  复合体系中常见的影响因素。Ullerstam 等<sup>[27]</sup> 强调  $\text{NO}_2$  能够促进矿尘表面  $\text{SO}_2$  非均相反应,但是其中涉及的复杂机制仍不清楚。Liu 等<sup>[18]</sup> 和 Ma 等<sup>[28]</sup> 通过红外光谱实验继续证明了共存体系中  $\text{NO}_2$  能促进矿质氧化物表面的亚硫酸盐转化为硫酸盐(图 5)。同时,  $\text{SO}_2$  能够改变硝酸盐的形成机制,表面吸附的  $\text{NO}_2$  先转化为  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,再转化为  $\text{NO}_3^-$ 。而  $\text{N}_2\text{O}_4$  作为氧化剂能够进一步促进亚硫酸盐向硫酸盐的转化。该体系中, Liu 等<sup>[18]</sup> 把污染物  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  浓度分别控制在  $572.0$  和  $410.7 \text{ mg/m}^3$ 。之后, Ma 等<sup>[29]</sup> 把体系污染物  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的浓度控制在  $2.90$  和  $0.41 \text{ mg/m}^3$ ,提出了新的机制(图 6)。通过实时监测  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$  共存体系中  $\text{MgO}$  表面的非均相

反应历程,其团队发现 MgO 表面有硫酸盐和新物种 HONO 的形成。红外光谱实验进一步证明表面形成的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 是 NO<sub>2</sub> 的吸附反应位点,其中 NO<sub>2</sub> 会进一步促进硫酸盐的累积。因此,他们推测在干燥条件下,NO<sub>2</sub> 与 MgO 表面的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 反应产生 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。而在潮湿条件下 MgO 表面吸附的 H<sub>2</sub>O 会进一步与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 反应形成 HONO。之后,Wang 等<sup>[30]</sup> 结合原位红外光谱和 DFT 理论方法验证了上述 HONO 产生的路径。原位红外图谱表明 SO<sub>2</sub> 在 MgO 表面反应的主要产物是 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;在体系中引入 NO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 会促进表面 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 转化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。DFT 理论计算结果验证了红外图谱结果,发现在室温下 O<sub>2</sub> 需要克服 0.67 eV 的能垒才能氧化 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 产生 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,而 NO<sub>2</sub>

则需要克服 1.08 eV 的能垒才能将 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 转化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。只有 NO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 共存才有利于 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 转化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (能垒仅为 0.16 eV)。不同于表面吸附的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,SO<sub>2</sub> 与表面羟基反应形成的 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 则能够被 O<sub>2</sub> 或者 NO<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。这 2 个反应都是热力学反应,其中 NO<sub>2</sub> 作为氧化剂氧化 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 或者 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 时,可能会有 HONO 的产生。该反应机制与 Liu 等<sup>[18]</sup> 和 Ma 等<sup>[28]</sup> 提出的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的中间产物机制不同,可能是因为两者的 NO<sub>2</sub> 起始浓度不同。低浓度条件下(NO<sub>2</sub> 0.41 mg/m<sup>3</sup>)可能更倾向于 Ma 等<sup>[29]</sup> 提出的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 路径;高浓度条件下(NO<sub>2</sub> 410.7 mg/m<sup>3</sup>)则可能倾向于 Liu 等<sup>[18]</sup> 和 Ma 等<sup>[28]</sup> 提出的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中间产物路径。



A:SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 单一组分的反应机制;B:SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 复合环境下的反应机制。A: Individual reaction of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>; B: Synergistic reaction between SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>.

图 5 SO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 在矿质颗粒物表面协同反应机制 (NO<sub>2</sub> 410.7 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[18]</sup>

Fig.5 Reaction mechanism proposed for the synergistic reaction between SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub> 410.7 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[18]</sup>

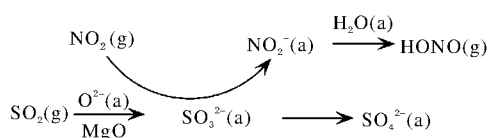


图 6 SO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 共存体系中 MgO 表面的非均相反应机制 (NO<sub>2</sub> 0.41 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[29]</sup>

Fig.6 Proposed reaction mechanism of NO<sub>2</sub> adsorption on MgO in the presence of SO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub> 0.41 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[29]</sup>

### 2.3 真实矿质颗粒物

目前人们对于大气中矿质颗粒物中主要无机组分表面 SO<sub>2</sub> 非均相反应的历程已有了比较清楚的认识,而对于真实矿质颗粒物参与的反应历程仍知之甚少,这也是目前大气科学研究的难点和热点问题之一。

Park 等<sup>[31]</sup> 利用美国亚利桑那测试粉尘 (ATD) 评估了 SO<sub>2</sub> 在其表面的非均相光化学反应动力学系数,发现紫外光照显著地增强了 SO<sub>2</sub> 在 ATD 表面的氧化性能。此外,水蒸气、O<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 也都能促进 SO<sub>2</sub> 的氧化。此现象与单一组分矿质氧化物表面 SO<sub>2</sub> 非均相反应的特征一致<sup>[18,31]</sup>。之后该团队比较了戈壁滩粉尘 (GDD) 与 ATD 对 SO<sub>2</sub> 的吸收性能,发现 GDD 颗粒物对 SO<sub>2</sub> 的吸收系数是 ATD 的 2.0~2.5 倍<sup>[32]</sup>。为了探究二者表面硫酸生成量不同的原因,该团队随后测定了 2 种颗粒物的元素组成、老化颗粒的酸度和吸湿性,发现导致 2 种颗粒物表面硫酸盐生成量不同的原因主要是其组分中半导体金属氧化物含量的不同和部分吸水性能

的不同。紫外光照下,GDD 和 ATD 内的半导体组分会被激发,经过光催化反应过程形成高活性的氧化物,如  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{HO}_2$  等自由基,这些自由基与  $\text{SO}_2$  反应形成硫酸盐(图 7)。因此,Park 等<sup>[32]</sup>推导出矿质颗粒物的化学组分可能决定其  $\text{SO}_2$  的吸收性能。此外,光照、湿度和共存  $\text{NO}_x$  也会改变矿质颗粒物表面  $\text{SO}_2$  的转化反应,这说明昼夜和环境的污染程度对大气中的  $\text{SO}_2$  化学行为有着深远的影响。

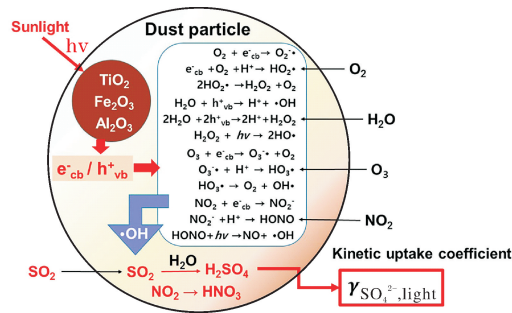


图 7  $\text{SO}_2$  在矿质颗粒物表面的非均相反应机制<sup>[32]</sup>

Fig.7 Reaction mechanisms for heterogeneous photooxidation of  $\text{SO}_2$  on the surfaces of mineral dust particles<sup>[32]</sup>

为了更加真实地模拟大气环境中  $\text{SO}_2$  的化学行为,研究者将实验室的微观机制研究与大气环境宏观观测有机地结合起来深入研究  $\text{SO}_2$  的环境效应。He 等<sup>[33]</sup>在烟雾箱中验证了矿质颗粒物和  $\text{NO}_x$  对  $\text{SO}_2$  成盐过程的促进作用,发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒物和  $\text{NO}_x$  能提高硫酸盐的产量,而不加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的对照组中, $\text{NO}_x$  不会促进  $\text{SO}_2$  转化为硫酸盐。并且他们采用 2013 年 1 月份北京地区重霾期间监测的数据进一步验证了该机制,发现重霾形成过程中  $\text{PM}_{2.5}$  成分中硫酸盐的增长与矿质颗粒增长趋势一致,说明重霾期间矿质颗粒物是促进  $\text{SO}_2$  成盐的关键因素。

### 3 讨论与展望

随着对雾霾形成机制愈加深入的研究,人们广泛认识到矿质颗粒物参与的  $\text{SO}_2$  非均相反应对环境变化具有显著影响<sup>[34-36]</sup>。尽管矿质颗粒物对  $\text{SO}_2$  成盐反应的影响十分复杂,但总体来看,矿质颗粒物在促进  $\text{SO}_2$  转化为硫酸盐过程中起到了关键作用,其参与的化学变化导致大气中无机盐的浓度增加,进而加剧雾霾的形成。然而,在矿质颗粒物参与的  $\text{SO}_2$  非均相反应的研究中,仍然还存在一些尚未清楚认识的问题,这些问题将是未来研究的重点内容。

1) 矿质颗粒物表面的缺陷效应需要被重点关

注。真实的大气颗粒物在成核过程会产生许多表面缺陷,尤其是以氧缺陷为代表的表面缺陷广泛地存在于矿质细颗粒表面。研究表明矿物颗粒的表面缺陷是活性氧物种(ROS、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^{2-}$ )的生成位点,ROS 有利于驱动  $\text{SO}_2$  的氧化转化<sup>[36-38]</sup>。因此,矿质颗粒物表面缺陷参与的大气污染物  $\text{SO}_2$  表界面反应可能是影响大气中硫酸盐累积的重要因素之一,其中涉及的反应历程需要进一步研究。

2) 矿质颗粒物表面非均相反应非常复杂。真实大气环境复杂, $\text{SO}_2$  的化学转化可能是多污染物共存条件下的复合污染过程<sup>[39]</sup>,这些气体污染物或者其氧化产物(酸性盐)可能会改变矿质颗粒物表面的理化性质。因此,需要更多关注多组分在真实颗粒物表面的化学过程,并结合实际大气环境模拟污染物变化才更具有实际意义。

3) 大气湿度及其导致的矿质颗粒物的吸湿现象对表面  $\text{SO}_2$  非均相反应的研究仍需深入探讨。以往研究大多只是简单考虑了水蒸气对反应的影响或者是水分子吸附/脱附的物理过程,而其中的化学过程更值得深入研究。

4) 缺失合理的大气污染物模型。目前的研究局限于单一微观机制研究或宏观观测,对于复杂的大气环境过程,需要将二者有机结合,从多个维度分析  $\text{SO}_2$  在大气中的迁移和转化轨迹。将微观研究落地于宏观观测中,再反向推演出合理的大气污染物模型,弥补目前的模型理论缺失,为控制雾霾形成提供理论支持。

### 参考文献 References

- [1] LU K, FUCHS H, HOFZUMAHAUS A, et al. Fast photochemistry in winter time haze; consequences for pollution mitigation strategies [J]. Environmental science & technology, 2019, 53(18):10676-10684.
- [2] AN Z, HUANG R, ZHANG R, et al. Severe haze in northern China; a synergy of anthropogenic emissions and atmospheric processes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(18):8657-8666.
- [3] HUANG R J, ZHANG Y L, BOZZETTI C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. Nature, 2014, 514:218-222.
- [4] GUO S, HU M, ZAMORA M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(49):17373-17378.
- [5] XU W Q, SUN Y L, WANG Q Q, et al. Changes in aerosol



- chemistry from 2014 to 2016 in winter in Beijing; insights from high-resolution aerosol mass spectrometry[J]. *Journal of geophysical research-atmospheres*, 2019, 124(2): 1132-1147.
- [6] LI W J, SHAO L Y, ZHANG D Z, et al. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia; morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions[J]. *Journal of cleaner production*, 2016, 112(2): 1330-1349.
- [7] SULLIVAN R C, GUAZZOTTI S A, SODEMAN D A, et al. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust[J]. *Atmospheric chemistry & physics*, 2007, 7(5): 1213-1236.
- [8] RAVISHANKARA A R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere[J]. *Science*, 1997, 276(5315): 1058-1065.
- [9] ZHANG R Y, WANG G H, GUO S, et al. Formation of urban fine particulate matter[J]. *Chemical reviews*, 2015, 115(10): 3803-3855.
- [10] DENTENER F J, CARMICHAEL G R, ZHANG Y, et al. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere[J]. *Journal of geophysical research-atmospheres*, 1996, 101(D17): 22869-22889.
- [11] CHEN H, NANAYAKKARA C E, GRASSIAN V H. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry [J]. *Chemical reviews*, 2012, 112(11): 5919-5948.
- [12] USHER C R, AL-HOSNEY H, CARLOS-CUELLAR S, et al. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles[J/OL]. *Journal of geophysical research*, 2002, 107(D23): 4713 [2020-04-29]. <https://doi.org/10.1029/2002JD002051>, 2002.
- [13] RUBASINGHEGE G, ELZEY S, BALTRUSAITIS J, et al. Reactions on atmospheric dust particles; surface photochemistry and size-dependent nanoscale redox chemistry[J]. *Journal of physical chemistry letters*, 2010, 1(11): 1729-1737.
- [14] 王铃, 马庆鑫, 贺泓. 光照对 SO<sub>2</sub> 在矿质氧化物表面非均相反应的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1155-1162. WANG L, MA Q X, HE H. Effect of UV light on the heterogeneous reaction of SO<sub>2</sub> on different mineral oxide surfaces[J]. *Acta scientiae circumstantiae*, 2018, 38(3): 1155-1162 (in Chinese with English abstract).
- [15] SHANG J, LI J, ZHU T. Heterogeneous reaction of SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> particles[J]. *Science China chemistry*, 2010, 53(12): 2637-2643.
- [16] MA Q X, WANG L, CHU B W, et al. Contrary role of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> in the kinetics of heterogeneous photochemical reactions of SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>[J]. *The journal of physical chemistry A*, 2019, 123(7): 1311-1318.
- [17] NANAYAKKARA C E, PETTIBONEAB J, GRASSIAN V H. Sulfur dioxide adsorption and photooxidation on isotopically-labeled titanium dioxide nanoparticle surfaces; roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in the formation and stability of adsorbed sulfite and sulfate[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2012, 14(19): 6957-6966.
- [18] LIU C, MA Q X, LIU Y C, et al. Synergistic reaction between SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral oxides; a potential formation pathway of sulfate aerosol[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2012, 14(5): 1668-1676.
- [19] TOLEDANO D S, HENRICH V E. Kinetics of SO<sub>2</sub> adsorption on photoexcited  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *The journal of physical chemistry B*, 2001, 105(18): 3872-3877.
- [20] LI K J, KONG L D, ZHANZAKOVA A, et al. Heterogeneous conversion of SO<sub>2</sub> on nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; the effect of morphology, light illumination and relative humidity[J]. *Environmental science; nano*, 2019, 6(6): 1838-1851.
- [21] FU H B, WANG X, WU H B, et al. Heterogeneous uptake and oxidation of SO<sub>2</sub> on iron oxides[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2007, 111(16): 6077-6085.
- [22] 崔虎雄, 成天涛, 陈建民, 等. SO<sub>2</sub> 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面不同温度下非均相反应的实验模拟[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(12): 2331-2336. CUI H X, CHENG T T, CHEN J M, et al. A simulated heterogeneous reaction of SO<sub>2</sub> on the surface of hematite at different temperatures [J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2008, 24(12): 2331-2336 (in Chinese with English abstract).
- [23] YANG W W, MA Q X, LIU Y C, et al. The effect of water on the heterogeneous reactions of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the surfaces of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Environmental science; nano*, 2019, 6(9): 2749-2758.
- [24] WU L Y, TONG S R, ZHOU L, et al. Synergistic effects between SO<sub>2</sub> and HCOOH on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *The journal of physical chemistry A*, 2013, 117(19): 3972-3979.
- [25] ZHAO X, KONG L D, SUN Z Y, et al. The interactions between heterogeneous uptake and adsorption of sulfur dioxide and acetaldehyde on hematite [J]. *The journal of physical chemistry A*, 2015, 119(17): 4001-4008.
- [26] ZHANG X Y, ZHUANG G S, CHEN J M, et al. Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles[J]. *The journal of physical chemistry B*, 2006, 110(25): 12588-12596.
- [27] ULLERSTAM M, JOHNSON M S, VOGT R, et al. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral dust [J]. *Atmospheric chemistry and physics*, 2003, 3(6): 2043-2051.
- [28] MA Q X, LIU Y C, HE H. Synergistic effect between NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in their adsorption and reaction on  $\gamma$ -alumina[J]. *The journal of physical chemistry A*, 2008, 112(29): 6630-6635.
- [29] MA Q X, WANG T, LIU C, et al. SO<sub>2</sub> initiates the efficient conversion of NO<sub>2</sub> to HONO on MgO surface[J]. *Environmental science & technology*, 2017, 51(7): 3767-3775.
- [30] WANG H H, ZHONG C, MA Q X, et al. The adsorption and oxidation of SO<sub>2</sub> on MgO surface: experimental and DFT calculation studies [J]. *Environmental science; nano*, 2020, 7(4): 1092-1101.
- [31] PARK J Y, JANG M. Heterogeneous photooxidation of sulfur dioxide in the presence of airborne mineral dust particles[J].

- RSC advances, 2016, 6:58617-58627.
- [32] PARK J Y, JANG M, YU Z C. Heterogeneous photo-oxidation of SO<sub>2</sub> in the presence of two different mineral dust particles: Gobi and Arizona dust[J]. Environmental science & technology, 2017, 51(17):9605-9613.
- [33] HE H, WANG Y S, MA Q X, et al. Mineral dust and NO<sub>x</sub> promote the conversion of SO<sub>2</sub> to sulfate in heavy pollution days [J/OL]. Scientific reports, 2015, 4: 4172 [2020-04-29]. <https://doi.org/10.1038/srep04172>.
- [34] 马庆鑫, 马金珠, 楚碧武, 等. 矿质和黑碳颗粒物表面大气非均相反应研究进展[J]. 科学通报, 2015, 60(2):122-136. MA Q X, MA J Z, CHU B W, et al. Current progress towards the heterogeneous reactions on mineral dust and soot[J]. Chinese science bulletin, 2015, 60(2):122-136 (in Chinese with English abstract).
- [35] 马金珠, 刘永春, 马庆鑫, 等. 大气非均相反应及其环境效应[J]. 环境化学, 2011, 30(1):97-119. MA J Z, LIU Y C, MA Q X, et al. Atmospheric heterogeneous reactions and their environmental effects[J]. Environmental chemistry, 2011, 30(1):97-119 (in Chinese with English abstract).
- [36] GEORGE C, AMMANN M, D'ANNA B, et al. Heterogeneous photochemistry in the atmosphere[J]. Chemical reviews, 2015, 115(10):4218-4258.
- [37] SETVÍN M, ASCHAUER U, SCHEIBER P, et al. Reaction of O<sub>2</sub> with subsurface oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub> anatase (101) [J]. Science, 2013, 341(6149):988-991.
- [38] HE G, MA J, HE H. Role of carbonaceous aerosols in catalyzing sulfate formation[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(5):3825-3832.
- [39] 楚碧武, 马庆鑫, 段凤魁, 等. 大气“霾化学”:概念提出和研究展望[J]. 化学进展, 2020, 32(1):1-4. CHU B W, MA Q X, DUAN F K, et al. Atmospheric “Haze Chemistry”: concept and research prospects[J]. Progress in chemistry, 2020, 32(1):1-4 (in Chinese with English abstract).

## Research progress on heterogeneous reactions of SO<sub>2</sub> on mineral particles

SHANG Huan, LIU Xiufan, CHEN Na, LI Meiqi, CHEN Ziyue, AI Zhihui, ZHANG Lizhi

*College of Chemistry, Central China Normal University/Key Laboratory of Pesticide & Chemical Biology of Ministry of Education, Wuhan 430079, China*

**Abstract** Frequent events of winter haze in China have caused various health issues in large populations. It is believed that the sulfate aerosol produced by a series of physical and chemical reactions of SO<sub>2</sub> is an important culprit of haze generation, and the heterogeneous reactions of SO<sub>2</sub> on mineral particles is particularly important. Therefore, clarifying the formation mechanism of sulfate on mineral particles is a key scientific problem to analyze the formation of haze. In this paper, the research progresses about the typical heterogeneous reactions of SO<sub>2</sub> on various mineral particles were reviewed, the effects of multi-pollutant coexistence system, humidity and light on heterogeneous reactions of SO<sub>2</sub> were discussed, the future work related to heterogeneous reactions was also proposed. This paper aims to gain a deep understanding of the mechanism of mineral particles promoting the formation of sulfate and attempts to provide theoretical support for effective haze control.

**Keywords** SO<sub>2</sub>; mineral particles; sulfate; heterogeneous reactions; photochemistry; haze

(责任编辑:赵琳琳)