

TiO₂/活性炭纤维膜光催化降解甲醛的研究

段雅楠 张兴惠* 李梦绮

(太原理工大学环境科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 以磷酸铝(AlPO₄)为粘结剂,活性炭纤维(ACF)为载体,二氧化钛(TiO₂)为原料,采用添加粘结剂超声波辅助浸渍提拉法制备了固载型复合催化材料体二氧化钛/活性炭纤维膜(TiO₂/ACF 膜),并对其进行了表征。研究表明,加入 AlPO₄ 对 TiO₂/ACF 膜降解甲醛有较好的促进效果,制得的 TiO₂/ACF 膜通过高温再生后仍具有较好的降解活性,当甲醛的初始浓度为 8.04mg/m³,环境相对湿度为 65%,气体流速为 1.5m/s 时,经过循环使用 5 次的 TiO₂/ACF 膜对甲醛气体的降解率达到 82.1%。

关键词 粘结剂,光催化,甲醛,复合催化材料体

Experimental study on TiO₂/ACF photocatalytic degradation of formaldehyde

Duan Yanan Zhang Xinghui Li Mengqi

(Institute of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract With aluminum phosphate (AlPO₄) as binder, activated carbon fiber (ACF) as carrier, titanium dioxide (TiO₂) as raw material, TiO₂/ACF membrane was prepared used method was to add the binder, using ultrasonic instrument, using dipping pulling method, also carried on the experiment of SEM. Research results showed that adding AlPO₄ had good promoting effect for ACF/TiO₂ membrane degradation of formaldehyde. ACF/TiO₂ membrane after high temperature regenerative still had good biodegradation activity. When the initial concentration of formaldehyde was 8.04mg/m³, environment relative humidity was 65%, gas flow velocity of 1.5m/s, the degradation rate of ACF/TiO₂ film for formaldehyde gas after five cycle reached 82.1%.

Key words binder, photocatalysis, formaldehyde, composite catalytic material

自上世纪 70 年代报道将光催化技术用于多个领域以来^[1],有关光催化氧化技术的研究已持续成为国内外的一个热点。在众多的光催化剂中,二氧化钛(TiO₂)因其化学稳定性好、无毒、高活性、廉价、耐腐蚀和不易产生二次污染等优点^[2-3]被大量应用于实验研究中。TiO₂ 是一种半导体材料,当其受到紫外光照射时,在其能带结构中会形成光生电子-空穴对,由于光生空穴具有氧化性,光生电子具有还原性,因此它们能与 TiO₂ 颗粒表面吸附的水(H₂O)分子或氢氧根离子(OH⁻)生成具有氧化性的活泼自由基,这些自由基最终将有机污染气体降解为二氧化碳(CO₂)和 H₂O 等无机小分子, TiO₂ 的吸附性是有利于电子-空穴对与被吸附物质之间

的化学反应,然而纳米 TiO₂ 粉体因在流体中难分离,其比重较小,颗粒较细且在水溶液中活性损失大,因此限制了 TiO₂ 的实际应用。

活性炭纤维(ACF)是一种新型吸附材料,具有比表面积大、孔径适中且丰富、分布均匀、吸附速度快和带有官能团等优点^[4-7],在净化空气中获得了一定的研究和发展。刘建华等^[8]在进行固载型复合催化材料体 TiO₂/ACF 膜的光催化材料的研究中,指出 ACF 在降解挥发性有机物(VOCs)中具有独特的优势,同时认为低浓度污染物在催化剂表面的吸附脱附速率的提高是 TiO₂/ACF 复合光催化降解能力的关键因素。Shi 等^[9]对 ACF 的形态、多孔结构和吸附性能等进行了详细的研究,认为 TiO₂/ACF

基金项目:山西省科技攻关项目(20140313007-3)

作者简介:段雅楠(1989-),女,硕士,主要从事 TiO₂ 光催化降解空气污染物的研究。

联系人:张兴惠,副教授,主要从事室内空气净化方面的研究。

的复合催化活性较好,当用热液处理时可制备出更高光催化活性的材料体。李波等^[10]采用溶胶-凝胶法在 ACF 表面制备了 TiO_2 薄膜复合光催化材料体,得出 TiO_2 涂覆次数为 3 层的情况下对甲醛的降解效率最高。本研究选择将粉体 TiO_2 负载到 ACF 上,由于粉体 TiO_2 易团聚,附着能力较差,难以均匀负载到 ACF 上,且在 TiO_2 催化氧化甲醛时,会容易脱落而影响其催化应用,故选择加入无机粘结剂^[11-12]的方法,以便 TiO_2 更好的固载于 ACF 的纤维体上,此外无机粘结剂在使用过程中不会因紫外光的照射而被 TiO_2 降解粉化。

本研究以无机磷酸铝(AlPO_4)为粘结剂,超声波辅助浸渍提拉法制得粘结较牢固的 TiO_2 /ACF 膜,以甲醛气体为模拟污染物,在自行设计的闭式循环系统对甲醛进行降解实验。

1 实验部分

1.1 主要材料

TiO_2 (分析纯),Degussa 公司;ACF(厚度为 1mm),江苏苏通公司;磷酸(H_3PO_4)、氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$,均为分析纯,天津天力化学试剂公司;甲醛,分析纯,天津申泰化学试剂公司。

1.2 主要设备

风速检测仪(9565-P 型)、 CO_2 浓度检测仪(7545 型),TSI 公司;多翼低噪声离心式通风机(CF-11-2A 型,2900r/min),上海羊岗厂;甲醛检测仪(FGD2-B-CH20 型),深圳鑫海瑞公司;UV 灯管(TL-16W),飞利浦公司;电子天平(HC1003 型),慈溪华徐衡器厂;电热鼓风干燥箱(GZX-9030MBE 型),上海博讯实业有限公司;多头磁力搅拌器(HJ-6A 型),金坛市科析仪器公司;超声波分散器(CQ-50 型),上海市悦进医用光学仪器厂。

1.3 样品制备

1.3.1 ACF 预处理

将 ACF 裁剪为正方形,尺寸是 $400\text{mm} \times 400\text{mm}$,厚度 1mm,浸泡于去离子水中重复多次洗剂,再煮沸约 10min,而后置于电热鼓风干燥箱(GZX-9030MBE 型,上海博讯实业有限公司)中于 130°C 干燥 12h,去除其表面的杂质和细小碎片,在洁净环境下密封保存备用。

1.3.2 TiO_2 溶液的制备

称取一定量的 TiO_2 粉末,用去离子水超声分散将其配制成 5%(wt,质量分数,下同)的溶液,将其置于多头磁力搅拌器(HJ-6A 型,金坛市科析仪

器公司)搅拌 3h,而后置于超声波分散器(CQ-50 型,上海市悦进医用光学仪器厂)中分散 3h,即制得具有稳定性的 TiO_2 悬浊液(在使用时现场制备)。

1.3.3 AlPO_4 溶胶的制备

称取 85%(wt,质量分数)的 H_3PO_4 置于水浴锅内加热至 80°C ,在磁力搅拌的条件下加入称取好的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,直至得到白色的黏稠液体,即制得 AlPO_4 溶胶(在使用时现场制备)。

1.3.4 TiO_2 /ACF 膜制备

将密封保存的 ACF 先置于 AlPO_4 溶胶中浸渍 10min,缓慢提拉出 ACF 并将其置于鼓风干燥箱(GZX-9030MBE 型,上海博讯实业有限公司)内, 150°C 烘 20min,而后将其浸没在制备好的 TiO_2 溶液中 20min,浸渍完毕后提拉出 ACF 并再次置于烘箱内, 150°C 烘 6h,以上过程要完整的重复 3 次,最终制得表面涂覆有 TiO_2 的 TiO_2 /ACF 膜。

1.3.5 固定 TiO_2 /ACF 膜

将 TiO_2 /ACF 膜用夹子固定到自制的方形支撑体上,即形成不易撕开碎裂的定形净化网。

1.4 实验装置

实验装置见图 1。实验装置主要分为气体模拟空间舱和气体处理空间舱两大部分,气体流通空间的总体积为 3.2m^3 ,这也是本研究的创新之处,组装了大空间的气体实验环境,并不是局限于以往的小空间模拟实验。模拟空间舱选用亚克力玻璃材质,这种材质具有化学惰性,表面平整光洁^[13]。风管均选用 PVC 材质,管材连接处均使用硅橡胶进行密封,防止漏气。为使模拟的空间更贴近实际空调用房的情况,也更接近实际的人居气流环境,采用上送风,下回风的气流流通形式,保证气流在循环空间中得以充分流动。在模拟空间舱外还加装了一台风机多翼低噪声离心式通风机(CF-11-2A 型,2900r/min,上海羊岗厂),使在实验装置中的气体可以以一定的流速流动起来。

在气体处理空间舱中,设置有 3 个可放置 TiO_2 /ACF 的固定槽,并在其周围设计了 2 个可放置 UV 灯管(TL-16W,飞利浦公司)的悬挂槽,用来提供光催化反应过程中的光源。此外,顺着气流方向还放置有 1 个风速检测仪(9565-P 型,TSI 公司),测定光催化反应中的气流速度,而后放置 1 个 CO_2 浓度检测仪(7545 型,TSI 公司),测定光催化反应环境中的 CO_2 的实时浓度。

在气体处理空间舱的外表面包裹有一层黑色保温橡塑棉,目的是:(1)保护光催化降解段不受外部

环境温度和湿度的影响;(2)使气体处理段有黑色不透光的环境,从而保证光催化反应阶段的光催化剂只受到UV灯的光源照射。为使实验人员在实验环境中更加安全,在黑色棉料外部粘贴了一层铝箔锡纸。

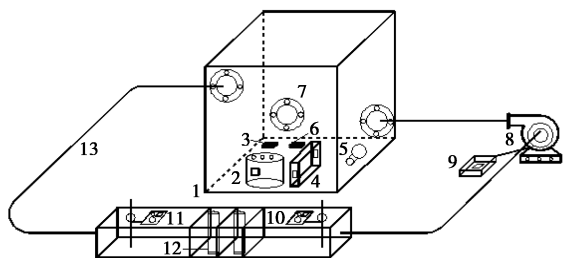


图1 实验装置示意图

[1:亚克力材质模拟舱;2:数字加湿器;3:插线板;4:加热电暖器;
5:甲醛检测仪;6:气体发生装置;7:可装卸操作孔;8:系统风机;
9:变频器和时间继电器;10:风速检测仪;11:CO₂浓度检测仪;
12:UV(紫外光)灯;13:PVC风管]

1.5 实验装置气密性检测

为检测实验装置的严密程度,对实验装置进行了气密性的检测。进行实验之前要认真检查装置连接部位的紧固螺栓是否紧固妥当,在大气压下,向模拟实验空间舱中注入一定浓度的甲醛气体,同时开启甲醛浓度检测仪记录空间舱中甲醛的实时浓度,经过分析监测的8h甲醛实时浓度数据,甲醛的浓度变化减少了1.01%,在可以忽略的范围内,因此认为实验装置的气密性良好,可以进行气体降解实验。

1.6 样品测试

1.6.1 光催化测试

向模拟空间舱中加入一定量浓度的甲醛气体后,密封模拟舱,在光催化降解实验前静置12h,待模拟舱内甲醛的浓度达到平衡稳定。将已制得的TiO₂/ACF膜分别放入光催化反应段中指定的固定槽中,开启风机,TiO₂/ACF膜对甲醛进行吸附,直至气体浓度不再变化,再打开UV灯,全程采用甲醛检测仪(FGD2-B-CH20型,深圳鑫海瑞公司)测定甲醛的实时浓度。

1.6.2 TiO₂/ACF膜光催化性能的评价

光催化反应在自制的实验装置中进行,通过计算甲醛的降解率来体现光催化反应的降解程度,按照式(1)计算对甲醛的降解率。

$$\lambda = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, λ 为 t 时刻对甲醛的降解率,%; C_0 代表光催化反应开始时气体浓度,mg/L; C_1 代表在光催化反应下 t 时刻气体的浓度,mg/L。

1.6.3 样品晶相测试

采用X射线衍射仪(XRD,D8 Advance型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,Cu靶,光管的最大输出功率可达2.7kW,微机自动控制,光管电压为60kV,光管电流为60mA,步进角度为10°/min,2 θ 的范围是10~90°。

1.6.4 微观形貌测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S4800型,Hitachi公司)对样品进行测试,加速电压为0.5~30.0kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

TiO₂和TiO₂/ACF膜的XRD谱图见图2。从图可以看出,TiO₂/ACF膜在10~90°的范围内有5个很突出的衍射峰,位置分别在2 θ =25.2°、37.8°、48.1°、55.2°、62.6°,通过与JCPDS21—1272标准卡片对比,看到其分别对应于(101)、(004)、(200)、(211)、(204)的特征衍射峰,说明制备的TiO₂/ACF成功的固载有锐钛矿型的TiO₂;将TiO₂与TiO₂/ACF膜的谱线对比发现,二者衍射峰的峰型和位置都没有发生太大变化,这说明加入AlPO₄并未改变TiO₂的物质晶相和结构形貌。

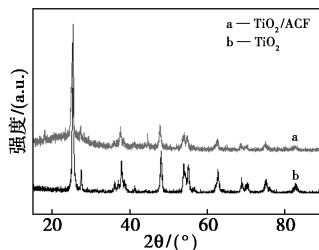


图2 TiO₂、TiO₂/ACF膜的XRD谱图

2.2 SEM分析

TiO₂/ACF膜的SEM图见图3。从图可以看出,ACF上包裹一定厚度的白色物质,这些物质就是TiO₂,说明TiO₂通过AlPO₄的粘结作用负载于ACF上,但TiO₂没有形成均匀的薄膜层,是以气凝小块状的形式涂覆于ACF表面;ACF存有空隙,

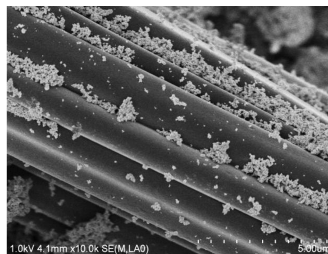


图3 TiO₂/ACF膜的SEM图

在空隙中也留有气凝状的 TiO_2 小块体,由于空隙的存在可以使 ACF 吸附更多的甲醛分子,而更多的甲醛分子就可以被“固定”在 TiO_2 /ACF 膜的活性部位,从而有效进行光催化降解反应,提高对甲醛的降解率。

2.3 再生温度对 TiO_2 /ACF 膜活性的影响

研究表明^[14-15],长时间进行降解甲醛会导致催化剂的催化活性逐渐降低,这就阻碍了 TiO_2 /ACF 膜的大规模应用,因此需要对 TiO_2 /ACF 膜进行活性再生^[16]。在实验中,当再生温度为 70°C 时,甲醛的光催化降解过程进行 100min 时达到 78%,当再生温度为 200°C 时,光催化反应进行 70min 已经达到 92%,这是由于吸附质分子的动力学能量随环境的温度升高而增大,也更容易从吸附剂上逃逸出来,空出活性位置,使得 TiO_2 /ACF 膜恢复新的活性。由于太高的再生温度不符合现代能源的绿色使用以及影响吸附剂本身的活性,因此建议在实际人居环境中使用 TiO_2 /ACF 膜时不宜采用过高的再生温度。

2.4 再生次数对 TiO_2 /ACF 膜活性的影响

当甲醛初始浓度为 $8.04\text{mg}/\text{m}^3$,环境相对湿度为 65%,气体流速为 $1.5\text{m}/\text{s}$ 时,进行甲醛气体的降解实验。 TiO_2 /ACF 膜作为可重复使用的复合催化材料体,其降解甲醛气体的活性保持度是很重要的一个指标,进行了 5 次重复^[17]同一温度下循环再生 TiO_2 /ACF 膜的实验。 TiO_2 /ACF 膜再生次数与甲醛降解率见图 4。从图可以看出,经过 5 次再生使用中对甲醛的降解率仍可达到 82.1%,这说明再生后的 TiO_2 /ACF 膜对甲醛气体仍具有较好的光催化降解效果。

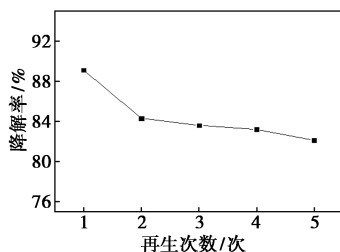


图 4 TiO_2 /ACF 膜再生次数与甲醛降解率

3 结论

以 AlPO_4 为粘结剂,ACF 为载体, TiO_2 为原料,成功制得 TiO_2 /ACF 膜。研究结果表明,在甲醛的初始浓度为 $8.04\text{mg}/\text{m}^3$,环境相对湿度为 65%,气体流速为 $1.5\text{m}/\text{s}$ 条件下,经过 5 次再生后

的 TiO_2 /ACF 膜对甲醛气体的降解率达到 82.1%。对甲醛气体仍具有较好的光催化降解效果。

参考文献

- [1] Fujisliima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Hager S, Bauer R, Kudiella G. Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1219-1225.
- [3] Chen H, Nanayakkara C E, Grassian V H. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 5919-5948.
- [4] 杨全红,郑经堂,工茂章,等.用 SEM 和 XRD 研究改性活性炭纤维的结构[J].新型炭材料,1998,13(4): 60-64.
- [5] 余纯丽,任建敏,傅敏,等.活性炭纤维的改性及其微孔结构[J].环境科学学报,2008,28(4): 714-719.
- [6] 蔡健,胡将军,张雁.改性活性炭纤维对甲醛吸附性能的研究[J].环境科学与技术,2004,27(3): 16-19.
- [7] Yao Shuhua, Li Jinyang. Immobilization of TiO_2 nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants[J]. Particuology, 2010, 8(3): 272-278.
- [8] 刘建华,杨蓉,李松梅. TiO_2 /ACF 光催化再生复合材料的研究进展[J].材料工程,2006(8): 61-65.
- [9] Shi J W, Cui H J, Chen J W, et al. TiO_2 /activated carbon fibers photocatalyst: Effects of coating procedures on the microstructure, adhesion property, and photocatalytic ability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 388(1): 201-208.
- [10] 李波,李百战,李娟,等. ACF 负载 TiO_2 光催化降解甲醛的影响因素研究[J].中国科技论文,2008,3(5): 347-350.
- [11] 员汝胜,郑经堂,关蓉波,等. TiO_2 在微孔型活性炭纤维上的固载及其对苯酚的光催化降解[J].新型炭材料,2005,20(1): 45-50.
- [12] 何冰,黄健翔.磷酸铝添加量对纳米 TiO_2 光催化活性的影响[J].广东化工,2014,41(15): 84-85.
- [13] 杨慧全.基于亚克力材料的产品设计研究[J].机械设计,2014,31(2): 27-28.
- [14] Piera E, Ayllon J A, Domenech X, et al. TiO_2 deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol[J]. Catalysis Today, 2002, 76(2): 259-270.
- [15] Fujishima A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515-582.
- [16] 刘守新,陈广胜,孙承林.活性炭的光催化再生机理[J].环境化学,2005,24(4): 405-408.
- [17] 孙智博,尹贻东,范乃英,等. TiO_2 负载硅胶催化剂的制备和光催化活性[J].材料研究学报,2014,28(8): 633-640.