

银负载氧化钛包覆碳酸钙的复合纳米催化剂的制备及性能研究

王 驰 张 萍 许 丽 王 莉*

(合肥工业大学化学与化工学院,合肥 230009)

摘 要 采用水热合成法制备了负载 Ag 的 TiO_2 纳米颗粒包覆的 CaCO_3 复合纳米催化剂 ($\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$), 使用场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱仪对样品的结构形态和成分进行表征。将制备的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 复合纳米催化剂添加到再造烟叶中制成卷烟进行烟气分析, 考察其对再造烟叶烟气中 8 种挥发性羰基化合物含量的影响。结果表明: 将 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂均匀喷涂于再造烟叶表面, 添加量为 2% 时, 能有效降低挥发性羰基化合物的释放量。

关键词 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 催化剂, 再造烟叶, 羰基化合物, 比表面积

Study on preparation and performance of Ag loaded TiO_2 nanoparticle coated CaCO_3 catalyst

Wang Chi Zhang Ping Xu Li Wang Li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Ag loaded TiO_2 nanoparticles coated CaCO_3 ($\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$) nanometer catalyst was synthesized by the hydrothermal synthesis method. It was characterized by SEM, XRD and XPS. The catalyst was added to reconstituted tobacco and the corresponding influence on the content of carbonyl compounds in reconstituted tobacco smoke was studied. The results showed that by sprayed 2% catalyst (wt%) evenly on reconstituted tobacco surface the carbonyl compounds release was reduced effectively.

Key words $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ catalyst, reconstituted tobacco, carbonyl compound, specific surface area

再造烟叶烟气中的挥发性羰基化合物如甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2-丁酮和丁醛等物质, 被列入世界卫生组织(WHO)建议的管制成分清单^[1]。低分子量的羰基化合物具有较强的纤毛毒性, 在卷烟抽吸过程中会对人体的感觉器官和呼吸系统造成不同程度的刺激, 如果长期吸入会对身体造成比较严重的伤害。挥发性羰基化合物是由再造烟叶自身成分和添加剂在燃烧过程中热裂解形成的^[2], 这些前体物质主要是纤维素、木质素和果胶质等多糖类化合物^[3]。再造烟叶的燃烧性能好、焦油释放量少, 可起到降低烟支焦油的重要作用^[4], 但用于卷烟配方会使烟气中的羰基化合物含量增加, 加大了烟气的刺激性, 从而影响卷烟的品质, 使其应用受到了一定的限制。

烟气中的羰基化合物可以通过吸附和催化氧化

的方法去除, 谢山岭等^[5-6]研究发现壳聚糖-分子筛复合物对烟气中的羰基化合物有一定的选择性吸附效果。冯守爱等^[7]发现氧化硅微孔材料可选择性吸附羰基化合物。但这些研究大多是通过在卷烟滤嘴中添加材料吸附羰基化合物, 关于在再造烟叶中添加催化剂的研究报道较少。银负载氧化钛复合催化剂不仅具有较高的催化性能, 而且化学性质稳定^[8]。 CaCO_3 作为再造烟叶的填料^[9], 广泛应用于再造烟叶中, 纺锤状 CaCO_3 晶型结构决定了粒子会堆积、交叉在一起, 从而产生搭桥作用, 较疏松^[10], 能够改善再造烟叶的燃烧性能。将负载 Ag 的 TiO_2 颗粒包覆在纳米 CaCO_3 表面, 可以显著提高其催化时与气相的接触面积, 更好地起到催化氧化作用。

本研究通过水热法合成了 Ag 负载 TiO_2 纳米颗粒包覆于纺锤状的 CaCO_3 颗粒表面, 制备出 $\text{Ag}/$

作者简介: 王驰(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事烟草化学与纳米材料的研究。

联系人: 王莉。

TiO₂/CaCO₃ 纳米复合催化剂。将此复合纳米催化剂添加到再造烟叶中,以降低其烟气中羰基化合物含量,探讨了添加方式和添加量对催化效果的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

再造烟叶、涂布液、卷烟辅料,安徽中烟工业公司;甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2-丁酮、丁醛的 2,4-二硝基苯肼衍生物标准品(纯度>99.0%),美国 Sigma 公司;2,4-二硝基苯肼(DNPH,分析纯),使用前经乙腈重结晶;乙腈、四氢呋喃、异丙醇,均为色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;乙醇、氧化钙、碳酸钠、盐酸、氨水、硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、钛酸丁脂、抗坏血酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

精密 pH 计(PHS-3C 型),上海仪电科学仪器股份有限公司;高效液相色谱仪(Agilent 1100 型),美国 Agilent 公司;转盘式吸烟机(RM200A 型),中国烟草机械集团有限责任公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,SU8020 型),日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD,X'Pert PRO MPD 型),荷兰帕纳科公司;X 射线光电电子能谱仪(XPS,ESCALAB250Xi 型),美国热电公司;全自动比表面积和孔径分析仪(SA 3100 型),美国贝克曼库尔特有限公司;能谱仪(EDS,SU8020 型),日本日立公司。

1.2 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂的制备

将氧化钙粉碎后加入到温水中,恒温搅拌 1h,静置陈化,得到石灰乳,将 Na₂CO₃ 块体和稀盐酸加入启普发生器,得到稳定的 CO₂ 气流,将石灰乳加入到碳酸化反应器中,控制温度为 40℃,从反应器底部通入 CO₂ 至反应完全(pH=7.0),产物经洗涤干燥后即纺锤形纳米碳酸钙颗粒。将 40mL 无水乙醇与 200mL 去离子水混合,然后溶入 0.068g 硝酸银和 0.04g PVP 搅拌均匀,获得溶液 A;将 0.68mL 钛酸丁脂和 0.035g 抗坏血酸溶解在 20mL 无水乙醇中,加入 2g 纺锤状纳米 CaCO₃ 颗粒后超声分散,得到溶液 B;将溶液 A 缓慢滴入溶液 B 中,用氨水调节混合溶液的 pH=9,然后在 140℃ 的条件下水热反应 4h,产物经洗涤干燥后即负载 Ag 的 TiO₂ 颗粒包覆 CaCO₃ 的复合纳米催化剂。

1.3 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂的表征

微观形貌观察:样品经表面喷金处理,工作电压为 5kV。

晶相结构分析:Cu 靶,管电压 40kV,管电流

100mA,扫描速度 4°/min,扫描范围 20~80°。

化学成分分析:Al Kα 靶源,高压 15.0kV,功率 250W,宽谱扫描步宽 1.000eV,通能 150eV,窄谱扫描步宽 0.100eV,通能 20eV。

通过 N₂ 吸附等温线分析比表面积:在 80℃ 下测定不同相对压力下的氮气吸附量。

1.4 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂添加到再造烟叶中的卷烟方法

1.4.1 涂布添加法

将质量分数分别为 2% 和 5% (Ag/TiO₂/CaCO₃/再造烟叶,下同)的 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂添加到烟草涂布液中,充分混匀,然后均匀涂抹在再造烟叶片基表面,干燥平衡[50℃ 烘箱中 10min,相对湿度(60±2)%和温度(22±1)℃下 48h,下同]后切丝制成卷烟。

1.4.2 喷雾添加法

将质量分数分别为 2% 和 5% 的 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂分散在乙醇中,用微型喷雾瓶均匀喷洒于涂布干燥后的再造烟叶表面,乙醇挥发后切丝制成卷烟。

1.5 烟气分析

卷烟烟气分析前进行烟支质量的分选(0.90±0.02)g,并在相对湿度(60±2)%和温度(22±1)℃下平衡 48h。采用转盘式吸烟机抽吸,烟气经 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化试剂处理后的玻璃纤维滤片捕集,振荡萃取后用孔径为 0.45μm 的有机相滤膜过滤,通过高效液相色谱(HPLC)测定主流烟气中挥发性羰基化合物的含量。

2 结果与讨论

2.1 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂的形貌分析

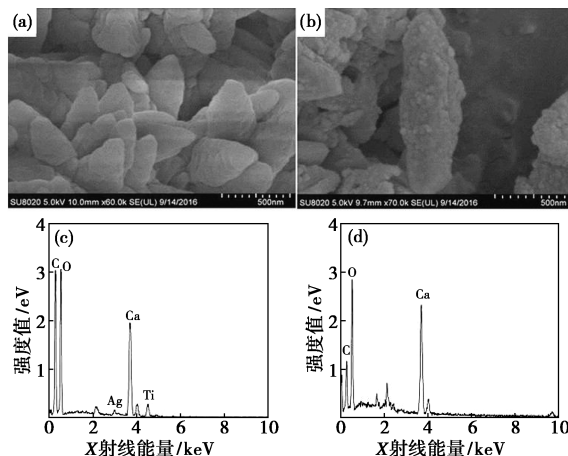


图1 CaCO₃ (a)和 Ag/TiO₂/CaCO₃ (b)的 SEM 图及 CaCO₃ (c)和 Ag/TiO₂/CaCO₃ (d)的 EDS 谱图

图 1 为 CaCO_3 和 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂的 SEM 图和 EDS 谱图。由图 1(a) 可知, 制备的纳米 CaCO_3 为纺锤形, 粒径约为几百纳米不等, 表面光滑, 其 EDS 能谱[图 1(c)] 表明只含有 Ca、C 和 O 3 种元素, CaCO_3 表面并没有附着其他物质。由图 1(b) 可知, 有很多小颗粒均匀附着在 CaCO_3 表面, 其 EDS 能谱[图 1(d)] 表明催化剂含有 Ca、C、O、Ti 和 Ag 5 种元素, CaCO_3 表面附着的小颗粒含有 Ti 和 Ag 两种元素, 分析发现其是负载 Ag 的 TiO_2 颗粒。

2.2 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂的晶型结构分析

图 2 为 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂的 XRD 谱图。由图可知, $2\theta = 29.4^\circ$ 处的特征衍射峰为 CaCO_3 在 (104) 晶面的衍射峰, 除了特征衍射峰外, 在 $2\theta = 23.1^\circ$ 、 31.4° 、 36° 、 39.4° 、 43.2° 、 47.5° 、 48.5° 、 56.6° 、 57.4° 和 60.7° 处出现的衍射峰分别对应 CaCO_3 (JCPDS 47-1743) 的 (012)、(006)、(110)、(11-3)、(202)、(018)、(11-6)、(121)、(122) 和 (12-4) 晶面的衍射峰, 其衍射峰较强且峰型尖锐, 表明纳米催化剂中 CaCO_3 的结晶度较高。在 $2\theta = 25.28^\circ$ 、 37.80° 、 53.89° 、 62.12° 、 62.69° 和 68.76° 处出现的 6 个衍射峰, 分别对应锐钛矿结构 TiO_2 (JCPDS 21-1272) 的 (101)、(004)、(105)、(213)、(204) 和 (116) 晶面的衍射峰, 表明 TiO_2 成功地合成在 CaCO_3 表面且为锐钛矿结构。 $2\theta = 38.12^\circ$ 、 44.28° 、 64.45° 和 77.47° 处的衍射峰分别归属于面心立方 Ag (JCPDS 04-0783) 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面, 其中归属于 (111) 晶面 Ag 的衍射峰刚好与锐钛矿型 TiO_2 在 $2\theta = 37.8^\circ$ (004) 处的特征衍射峰重叠在一起。此外, $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂的 XRD 谱图中 Ag 的衍射峰不强, 可能是因为纳米材料中 Ag 的含量较少, 所以不容易被检测出来。

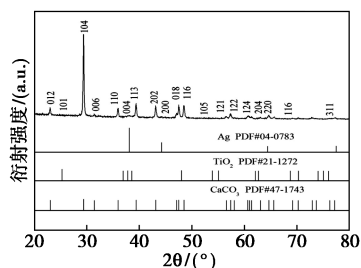


图 2 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂的 XRD 谱图

2.3 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂的表面化学成分分析

利用 XPS 分析 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂的表面样品成分, 结果见图 3。由图 3(a) 可知, 样品

中出现了 C1s、Ca2p、Ag3d、Ti2p 和 O1s 谱峰, 表明制备的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂共含有 C、O、Ca、Ti 和 Ag 5 种元素。由图 3(b) 可知, Ti2p 是由位于 459.1 eV 的主峰和位于 464.9 eV 的伴峰两部分组成, 两谱峰的形状都是比较标准的对称形状, 分别归属于 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 的结合能, 两峰结合能相差 5.8 eV, 是 Ti^{4+} 存在的典型特征^[11]。由图 3(c) 可知, $\text{Ag}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3\text{d}_{3/2}$ 的结合能分别为 368.2 和 374.2 eV, $\text{Ag}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3\text{d}_{3/2}$ 的结合能相差 6.0 eV, 这是金属态 Ag 的特征^[12], 表明 Ag 在复合催化剂中主要以金属单质 (Ag^0) 的形式存在, 这与 XRD 分析结果相一致。

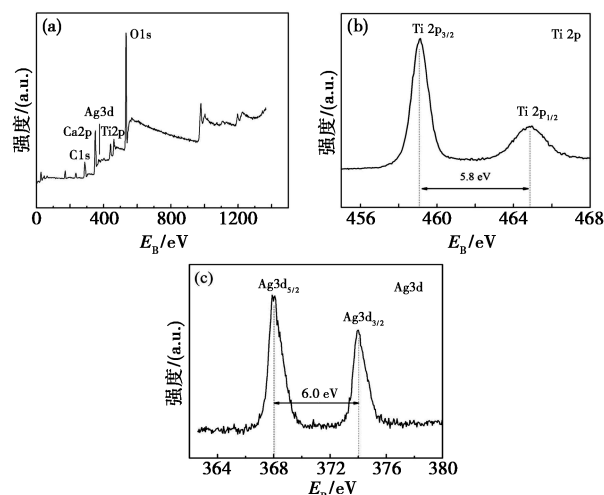


图 3 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ (a)、Ti2p(b) 和 Ag3d(c) 的 XPS 谱图

2.4 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米复合催化剂降低再造烟叶烟气碳基化合物的应用

2.4.1 涂布添加法

表 1 显示了涂布添加法中催化剂含量对烟气中碳基化合物含量的影响。由表可知, 两种添加量的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 纳米催化剂均没有起到降低烟气中碳基化合物释放量的效果。

表 1 涂布添加法中催化剂含量对烟气中碳基化合物含量的影响

指标/ ($\mu\text{g} \cdot \text{cig}^{-1}$)	空白样	2% $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$	5% $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$
甲醛	32.66	32.23	32.78
乙醛	791.86	790.12	793.23
丙酮	290.64	291.32	292.34
丙烯醛	46.22	45.88	45.66
丙醛	42.23	42.14	43.12
巴豆醛	27.58	28.35	27.75
2-丁酮	78.67	75.22	77.55
丁醛	22.38	22.46	22.78
总量	1332.24	1328.70	1335.21

5% Ag/TiO₂/CaCO₃ 加入涂布液前后的比表面积(S_{BET})变化情况见表2。由表可知,催化剂添加到涂布液后比表面积有大幅下降,由于涂布液含有40%的溶质,催化剂均匀混合在涂布液中,涂布液会进入催化剂孔道中,干燥后涂布液残留一部分固体物在孔道中,导致催化剂的微孔被堵塞,原有的比表面积丧失,从而使催化剂失活。因此,通过传统的涂布工艺加载催化剂的方法不可行,需要探索合适的催化剂添加方法。

表2 5% Ag/TiO₂/CaCO₃ 加入涂布液前后的比表面积变化情况

样品	Ag/TiO ₂ /CaCO ₃	Ag/TiO ₂ /CaCO ₃ 浸渍涂布液
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	48.534	1.499

2.4.2 喷雾添加法

表3显示了喷雾添加法中催化剂含量对烟气中羰基化合物含量的影响。由表可知,添加 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂的两组卷烟样品烟气中8种羰基化合物的含量都有所降低。其中甲醛含量降低率最高,超过25%,巴豆醛含量降低率最低,不足10%,可见催化剂对甲醛的催化作用最大,对巴豆醛的催化作用最低。乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、2-丁酮和丁醛含量的降低率均在10%左右,可见催化剂对乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、2-丁酮和丁醛有较好地催化作用。添加量为2%和5%时,其烟气中羰基化合物总量分别降低了11.12%和10.89%,添加量的增加并没有带来羰基化合物降低率相应的增加,所以添加量为2%要好于添加量为5%。与涂布添加法相比较,喷雾添加法添加的 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂起到了一定的催化作用,喷雾添加法是将纳米催化剂混悬在乙醇中,然后直接喷洒在再造烟叶表面上,由于乙醇在干燥后全部挥发,不会残留,催

表3 喷雾添加法中催化剂含量对烟气中羰基化合物含量的影响

项目	空白样/ (μg·cig ⁻¹)	2% Ag/TiO ₂ /CaCO ₃		5% Ag/TiO ₂ /CaCO ₃	
		含量/ (μg·cig ⁻¹)	降低率/ %	含量/ (μg·cig ⁻¹)	降低率/ %
甲醛	33.05	25.00	24.36	24.45	26.02
乙醛	790.86	709.21	11.04	712.32	9.93
丙酮	293.64	256.26	12.73	257.45	12.32
丙烯醛	45.22	41.05	9.22	40.87	9.62
丙醛	42.46	38.07	10.34	38.48	9.37
巴豆醛	27.22	25.88	4.92	24.91	8.49
2-丁酮	78.01	69.22	11.27	70.42	9.73
丁醛	23.13	20.67	10.64	19.33	16.43
总量	1333.59	1185.36	11.12	1188.23	10.89

化剂添加的同时保持了原来的比表面积,起到了催化作用,有效降低了再造烟叶烟气中8种羰基化合物的含量。

3 结论

通过水热合成法制备了 Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂,研究了催化剂降低再造烟叶烟气中8种挥发性羰基化合物的效果。结果表明,Ag/TiO₂/CaCO₃ 纳米催化剂具有纺锤体形状,Ag 负载锐钛矿结构 TiO₂ 成功地包覆在 CaCO₃ 表面。所制备的催化剂能有效降低再造烟叶烟气中8种挥发性羰基化合物的含量,但采用涂布法添加催化剂会导致催化剂失活。喷涂工艺能将催化剂均匀添加于再造烟叶中。本研究为降低再造烟叶烟气有害的挥发性羰基化合物释放量提供了一条可供参考的有益的技术路线。

参考文献

- [1] World Health Organization. Environmental health criteria 89 [M]. Geneva: World Health Organization, 1989, 255.
- [2] Baker R R, Coburn S, Liu C, et al. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: a TGA-FTIR investigation[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 74(1-2): 171-180.
- [3] Seeman J I, Dixon M. Acetaldehyde in mainstream tobacco smoke: formation and occurrence in smoke and bioavailability in the smoker[J]. Chem Res Toxicol, 2002, 15(11): 1332-1350.
- [4] 韩卿, 张美云, 吴养育, 等. 造纸法烟草薄片制造工艺的研究[J]. 西北轻工业学院学报, 2002, 20(1): 19-33.
- [5] 谢山岭, 王凯, 龚为民, 等. 应用壳聚糖-分子筛复合材料选择性吸附卷烟烟气中低分子醛酮[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(12): 1373-1379.
- [6] 谢山岭, 王凯, 倪朝敏, 等. 壳聚糖-分子筛复合物选择性吸附卷烟烟气中挥发性羰基化合物的应用研究[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(11): 15-18.
- [7] 冯守爱, 田兆福, 李小兰, 等. 氧化硅微孔材料对烟气中挥发性羰基化合物的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2014, 44(5): 167-172.
- [8] Parida K M, Sahu N. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 287(1/2): 151-158.
- [9] 孙德平, 王亮, 王凤兰, 等. 重质碳酸钙在造纸法烟草薄片基片生产中的应用[J]. 中华纸业, 2010, 31(24): 54-58.
- [10] 李洪艳. 碳酸钙在卷烟纸生产中的应用[J]. 造纸化学品, 2008, 20(4): 42-44.
- [11] Mei F, Liu C, Zhang L, et al. Microstructural study of binary TiO₂:SiO₂ nanocrystalline thin films[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 292(1): 87-91.
- [12] Zhang H J, Chen G H. Potent antibacterial activities of Ag/TiO₂ nanocomposite powders synthesized by a one-pot sol-gel method[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(8): 2905-2910.

收稿日期: 2017-02-16