

TiO₂ 多孔性薄膜光催化降解低浓度甲醛

杨庆¹, 郭奋^{1*}, 邢颖², 咸才军², 郭保文²

(1. 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029; 2. 北京首创纳米科技有限公司, 北京 100081)

摘要:采用不锈钢丝网负载 TiO₂ 多孔性薄膜光催化剂, 在间歇式循环光催化反应系统中研究了气相中低浓度甲醛的光催化降解, 考察了催化剂载体、催化剂镀膜次数、甲醛初始浓度和光源等因素的影响, 并对光催化剂的稳定性进行了研究。结果表明, 甲醛降解率随着丝网目数的增加而增大; 丝网使用数量的增多会提高甲醛降解率, 但其影响随着丝网数量的增多而逐渐减弱; 催化剂镀膜次数从 1 次增加到 6 次时, 光催化剂的活性先上升后下降; 当甲醛初始浓度在 1.34 ~ 10.72 mg/m³ 范围内增加时, 甲醛的浓度变化值相应明显增大, 但甲醛降解率先升高继而下降; 光源采用杀菌灯时甲醛降解率比黑光灯时约高出 19.0%, 增大光强度使甲醛降解率提高了 20.5%; 光催化剂连续使用 4 次后, 仍保持较高的催化活性。

关键词: TiO₂ 多孔性薄膜; 光催化降解; 甲醛; 挥发性有机物; 空气净化

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0035-05

Photocatalytic Degradation of Low Level Formaldehyde on TiO₂ Porous Film

YANG Qing¹, GUO Fen¹, XING Ying², XIAN Caijun², GUO Baowen²

(1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Sokang Nano Technology Co. Ltd, Beijing 100081, China)

Abstract: Photocatalytic degradation of low level formaldehyde in the gas phase was studied in a intermittent recirculation photocatalytic reaction system with TiO₂ porous film photocatalyst coated on stainless steel mesh. The effects of carrier of the photocatalyst, coating cycle of the photocatalyst, the initial concentration of formaldehyde and the illumination source were investigated respectively. The study of the aging stability of the photocatalyst was carried out as well. Results show that the degradation efficiency of formaldehyde increased with the increase of mesh number. The degradation efficiency also increased with the increase of carrier number, but the influence of carrier number on the degradation efficiency was gradually weakened with increasing carrier number. The activity of the photocatalyst firstly increased and then decreased when coating cycle increased from 1 cycle to 6 cycles. When initial concentration was in the range of 1.34 ~ 10.72 mg/m³, the change of formaldehyde concentration markedly increased with the increase of initial concentration, but the degradation efficiency increased and subsequently decreased with increasing initial concentration. The degradation efficiency with germicidal light was approximately 19.0% higher than that with black light holding same power, and the enhancement in light intensity could approximately increase the degradation efficiency by 20.5%. Finally, the experiment on the longevity of the photocatalyst indicated that the photocatalyst had the good photocatalytic activity after being used for 4 cycles.

Key words: TiO₂ porous film; photocatalytic degradation; formaldehyde; volatile organic compounds; air purification

随着室内建筑装饰材料和家用化学品的大量使用, 室内空气污染对人体的危害越来越引起人们重视。挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是室内空气中一类主要的污染物质。寓所办公室中所用的多种人造板材、涂料、油漆、胶粘剂等建材均可成为潜在的污染源, 向空气中释放挥发性有机物而造成室内污染^[1]。因此, 如何有效地消除室内空气污染已成为人们关注的研究课题。

光催化氧化技术作为一种高级的氧化技术, 因其具有降解能力强、降解彻底、反应条件温和、能耗低、催化材料易得等优点, 故在环境污染治理领域有着广阔的应用前景^[2~5]。而光催化氧化技术用于空气净化, 降解空气中挥发性有机物的研究近年来开展得也很广泛^[6~11]。甲醛是目前室内污染气体中典型的醛类挥发性有机物, 其被美国 ASHRAE (Amer-

ican Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers) 推荐为测试气体过滤设备性能的模式化合物之一^[12]。在实际的人类工作生活环境 (即所谓的小环境) 中, 以甲醛为代表的有机污染物均以较低的浓度存在。本文选取甲醛为模式化合物, 采用自制的间歇式循环光催化反应系统, 模拟实际的室内空气净化环境, 研究了甲醛在较大的密闭空间、较低的浓度时光催化降解情况, 考察了催化剂载体、催化剂镀膜次数、甲醛初始浓度和光源对甲醛光催化降解的影响以及光催化剂的稳定性, 从而为光

收稿日期: 2004-07-17; 修订日期: 2004-09-20

基金项目: 北京市科学技术委员会资助项目 (H010410060111)

作者简介: 杨庆 (1979 ~), 男, 辽宁鞍山市人, 硕士研究生, 主要从事 TiO₂ 光催化剂的固定化及其净化室内空气污染物的应用研究。

* 通讯联系人

催化氧化技术在空气净化方面的应用以及光催化空气净化器的研制提供一些实验依据和技术参数。

1 实验部分

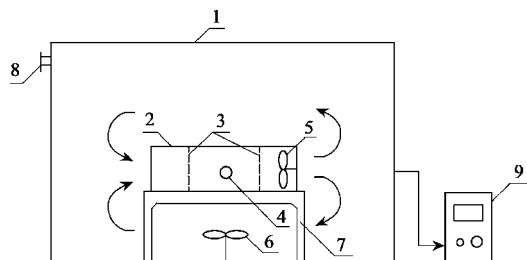
1.1 TiO_2 多孔性薄膜光催化剂的制备

TiO_2 多孔性薄膜光催化剂的制备采用溶胶-凝胶法。首先以钛酸丁酯作为 TiO_2 的前驱体,采用乙醇作为溶剂,二者的体积比为 1:8,依次加入适量的水解抑制剂和造孔剂,在室温下低速搅拌 2h,再加入一定配比的二次蒸馏水和乙醇,并高速搅拌 30 min,可获得浅黄色透明溶胶,该溶胶密封静置稳定数天后,即可使用。

采用不锈钢丝网作为光催化剂的载体,通过浸渍-提拉法镀膜。经过预处理的不锈钢丝网先在溶胶中浸渍成膜,然后放入烘箱中在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 min,再放入马弗炉中在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1h,最后取出自然冷却,重复以上过程即可制得具有一定镀膜层数的 TiO_2 多孔性薄膜光催化剂。

1.2 实验装置

间歇式循环光催化反应系统主要由密闭箱、光催化反应模件和分析检测系统 3 部分组成,如图 1 所示。密闭箱的材质是铝合金,总容积是 1 m^3 。光催化反应模件的截面是矩形,横截面积为 300 cm^2 ,模件的中央安装有紫外灯(如不特别说明,均使用主波长是 254 nm 的 11 W 杀菌灯),紫外灯两侧等距离处设有可固定催化剂载体的支撑槽(除非特别注明,每个支撑槽内均装填一张 60 目镀膜 4 次的丝网),紫外灯的中轴线到丝网表面的垂直距离是 3.5 cm ,在光催化反应模件出口处装有轴向引流风扇,引导反应气体通过催化剂的表面。分析检测系统为甲醛检测仪,用于测定反应系统内的甲醛浓度。



1. 密闭箱 2. 光催化反应模件 3. 不锈钢丝网负载的光催化剂
4. 紫外灯 5. 轴向引流风扇 6. 辅助风扇 7. 支架 8. 进样口
9. 甲醛检测仪

图 1 间歇式循环光催化反应系统

Fig.1 The sketch map of intermittent recirculation photocatalytic reaction system

1.3 实验方法

(1) 光催化剂降解甲醛的性能实验 首先将装有 TiO_2 多孔性薄膜光催化剂和紫外灯的光催化反应模件放入密闭箱中,打开轴向引流风扇和辅助风扇使气体在密闭箱内循环,以强化反应系统内的气体混合。再用微量进样器通过进样口注入一定量的甲醛,使之挥发、循环,当密闭箱内达到气固吸附平衡后,用甲醛检测仪分析反应系统内甲醛的浓度。打开紫外灯,每隔一定的时间,取样观察甲醛的浓度变化,并计算甲醛的降解率。

(2) 光催化剂降解甲醛的稳定性实验 在光催化剂对于一定初始浓度的甲醛降解了一定时间之后,关闭紫外灯,再次注入一些甲醛,待密闭箱内达到气固吸附平衡后,使反应系统内甲醛浓度达到先前的初始浓度,再打开紫外灯,使甲醛的降解周期相同,重复以上过程,考察在连续使用多次时,光催化剂降解甲醛的应用性能的变化情况。

1.4 分析方法

甲醛浓度的分析采用电化学传感器法^[13],使用美国 INTERSCAN 公司生产的 4160 型甲醛检测仪快速测定甲醛浓度,该甲醛检测仪的传感器为在控制扩散的条件下运行的电压性二极传感器,是一种电化学气体检测器。

2 结果与讨论

在反应系统中,进行了无催化剂时甲醛的紫外光直接光解的空白实验。结果表明,在 240 min 内甲醛的光分解率约为 5.0%,故甲醛的光催化降解过程中紫外光直接光解引起甲醛浓度的变化可忽略。

2.1 催化剂载体对甲醛降解的影响

载体的选择是光催化剂应用于空气净化器时必须考虑的问题。由于不锈钢丝网具有强度高、风阻小、通风量大、易加工等优点,并且网状结构利于光催化剂与气相污染物有更多的接触,因此本研究选用不锈钢丝网作为光催化剂的载体。

2.1.1 不锈钢丝网目数对甲醛降解的影响

不同目数的不锈钢丝网负载的光催化剂对甲醛降解率的影响情况见图 2。从图 2 可以看出,随着丝网目数的增加,甲醛的降解率从 10 目时的 62.3% 上升到 60 目时的 86.8%,而丝网目数达到 80 目时,降解率与 60 目时基本相同。同时,通过称量镀膜前后丝网的重量可知,目数分别是 10、18、40、60 和 80 目的单张丝网,催化剂负载量分别约为 0.19g、0.24g、0.31g、0.35g 和 0.36g。由此可知,甲醛的降

解率与丝网目数以及催化剂的负载量之间具有较好的相关性,即丝网目数越多, TiO_2 的负载量越大,甲醛的降解率也越高.这一现象的出现可归因于丝网目数的增加引起了 TiO_2 负载量的增大,则参与光催化反应的催化剂增多,相应的光催化剂活性增大,进而导致了甲醛降解率提高.但是当丝网目数增加到一定程度时,丝网目数的变化对催化剂负载量的影响已不显著,故甲醛降解率的提高幅度也趋于缓慢.因为考虑到丝网在实际应用中需满足高强度和低压降的要求,在本研究范围内,选择 60 目的不锈钢丝网作为光催化剂的载体,此时光催化剂已经获得了较高的催化性能.

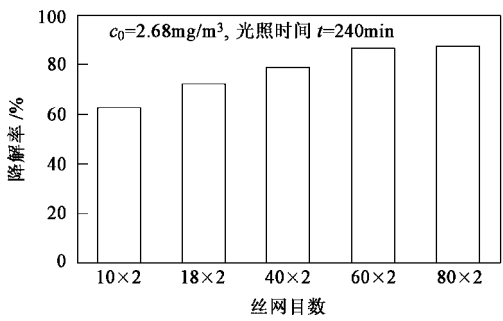


图 2 不锈钢丝网目数对甲醛降解率的影响

Fig.2 The effect of stainless steel mesh number on the degradation efficiency of formaldehyde

2. 1. 2 不锈钢丝网使用数量对甲醛降解的影响

改变不锈钢丝网的使用数量时,甲醛降解率的变化情况如图 3 所示(图中 1 张代表只有 1 个支撑槽装填 1 张丝网,2 张为 2 个支撑槽各装填 1 张丝网,3 张为 2 个支撑槽分别装填 1 张及 2 张丝网,4 张为 2 个支撑槽各装填 2 张丝网).从图 3 可以看出,当不锈钢丝网使用数量增加时,甲醛在 240 min 内的降解率会随之升高.为了更全面地分析不锈钢丝网使用数量的变化对甲醛降解率的影响,本文使用了丝网降解负荷[单位时间内,每张丝网的降解作用引起甲醛浓度的改变量, $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]这一指标来反映催化剂的有效利用率.图 4 是不同丝网使用数量时,甲醛降解率和丝网降解负荷的变化结果.

图 4 说明,当甲醛的初始浓度固定时,甲醛降解率的提高幅度随着丝网使用数量的增加而逐渐减缓,而丝网降解负荷却会持续下降.实际上,增加丝网的使用数量就等于增大反应物与催化剂的接触面积.虽然通过增大接触面积可以提高甲醛的降解率,但是其代价就是丝网降解负荷,即催化剂的有效利用率的下降.而且当甲醛初始浓度不变时,增大催化剂与反应物的接触面积对甲醛降解率的影响会随着

丝网使用数量的增加而逐渐减弱.当接触面积增大到一定程度后,继续增加丝网数量对甲醛降解率的影响已不明显.所以,评估诸如光催化空气净化器一类的光催化反应设备降解污染物的效率,不应单纯的只注重污染物的降解率,还应从催化剂的有效利用率这一角度加以分析.

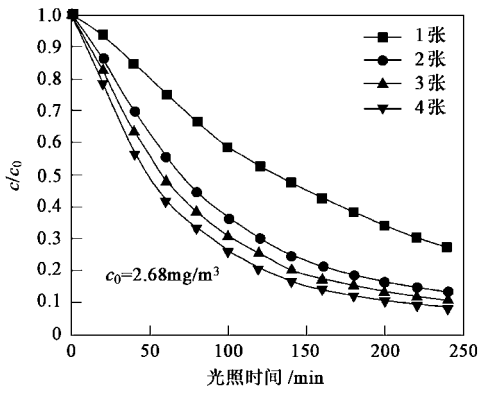


图 3 不锈钢丝网使用数量对甲醛光催化降解的影响

Fig.3 The effect of stainless steel carrier number on the photocatalytic degradation of formaldehyde

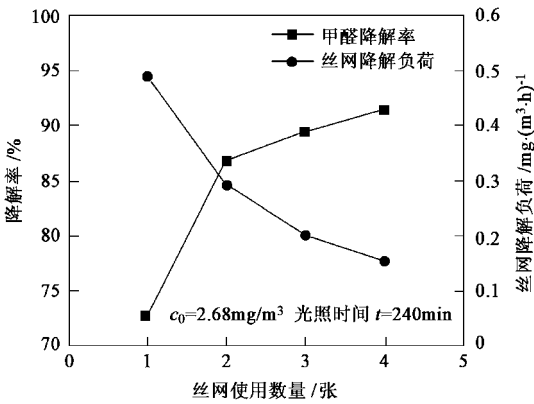


图 4 不同丝网使用数量时甲醛降解率和丝网降解负荷的变化

Fig.4 Variation of the degradation efficiency of formaldehyde and the degradation load of stainless steel mesh under the different stainless steel carrier number

综合考虑甲醛的降解率和丝网降解负荷,本研究中光催化反应模件内装填了 2 张负载催化剂的不锈钢丝网.

2. 2 催化剂镀膜次数对甲醛降解的影响

由图 5 可见,当催化剂镀膜次数少于 4 次时,甲醛的降解率会随着镀膜次数的增加而迅速升高,镀膜 5 次与 4 次时的甲醛降解率基本持平,当继续增加镀膜次数时,甲醛降解率反而略有下降.此种变化趋势的出现原因可能是当镀膜次数较少时, TiO_2 膜层太薄即催化剂的负载量过少,紫外光的能量利用率低,有效光子的光能无法被完全转化为化学能,导

致光反应速率较低,甲醛降解率也较低.随着镀膜次数的增加, TiO_2 膜层增厚,光能利用率得以提高.并且 TiO_2 薄膜的多孔性结构得以完善,催化剂表面积增大,活性位增多,对反应物分子的吸附能力增强,故催化剂的活性增大,而甲醛的降解率提高幅度也较大.但随着镀膜次数的继续增加,紫外光的能量难以激发深层的催化剂,而且长时间的热处理会导致 TiO_2 晶粒生长和微孔的烧结,破坏了 TiO_2 薄膜的多孔性结构,减小了催化剂的表面积和活性位^[14,15],此外 TiO_2 膜层厚度增加会使反应物和生成物在催化剂内部与气相主体之间的扩散阻力加大,所以当 TiO_2 膜层过厚时,甲醛的降解率会出现降低的趋势.

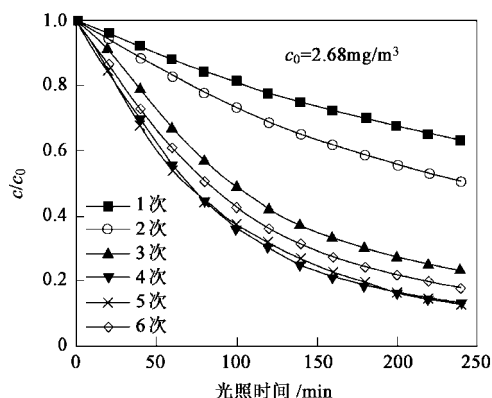


图5 催化剂镀膜次数对甲醛光催化降解的影响

Fig. 5 The effect of coating cycle on the photocatalytic degradation of formaldehyde

为了获得较高的催化剂应用性能,并从催化剂实际制备时的经济性考虑,本研究的催化剂最佳镀膜次数为4次.

2.3 甲醛初始浓度对甲醛降解的影响

不同的甲醛初始浓度时甲醛的降解如图6所示.

从图6可以看出,在240 min内甲醛浓度的下降幅度随着初始浓度的增加而增大.通过计算可知,甲醛的降解率随着其初始浓度的增加先升高,当初始浓度为 2.68 mg/m^3 时,甲醛降解率达到最大值,继续升高甲醛初始浓度,其降解率反而下降.出现这种现象的原因可能是当甲醛的初始浓度较低时,催化剂的催化行为主要受有机污染物从气相主体向催化剂表面的传质扩散和吸附的影响,增加有机污染物的初始浓度会提高其分压,进而加快反应速率,使得整个反应有机污染物浓度的下降幅度和降解率同时升高.但是,当甲醛初始浓度继续增加时,有机污染物从气相主体向催化剂表面的传质扩散加快,催化

剂表面活性位吸附的有机污染物分子显著增多,此时有机污染物的传质扩散与吸附的影响已明显减弱,而有机污染物在 TiO_2 表面发生的催化反应变为影响总反应的主要因素,即催化剂表面反应成为总反应的控制步骤,则随着有机污染物初始浓度的增加,其浓度下降幅度虽然仍会增大,但此时受表面反应为控制步骤的限制,故反应速率的增加而引起的有机污染物浓度下降幅度逐渐不如其初始浓度增加的幅度大,因而导致有机污染物的降解率下降.所以当甲醛初始浓度从较低浓度逐渐变化到较高浓度时,甲醛浓度的下降幅度会增大,而其降解率可能会出现最高值.

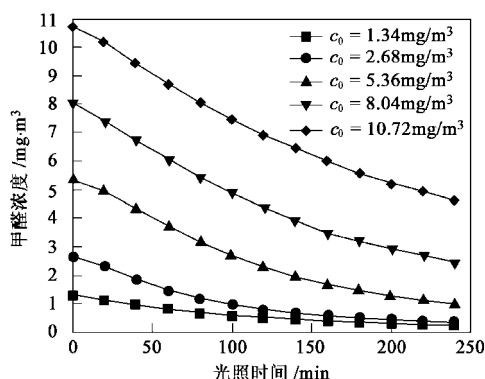


图6 甲醛初始浓度对甲醛光催化降解的影响

Fig. 6 The effect of the initial concentration on the photocatalytic degradation of formaldehyde

2.4 光源对甲醛降解的影响

选择合适的光源是保证光催化剂具有较高活性的重要条件.图7为分别采用主波长是254 nm的2种不同功率的杀菌灯和主波长是365 nm的黑光灯为光源时甲醛光催化降解情况.

由图7可知,主波长是254 nm的杀菌灯的功率由7 W提高到11 W,即光强增大后,240 min内甲醛降解率提高了20.5%.其原因可能是光强较大的光源能够产生更多的光子,则可以激发更多的价带电子,进而提高了光生电子-空穴对的产率,促进了光催化降解反应.从图7还可看出,功率同为7 W的主波长是254 nm的杀菌灯对甲醛的降解率明显高于主波长是365 nm的黑光灯,约提高了19.0%.这可能是因为紫外光波长越短,其产生的光子能量越高,则激发催化剂的光量子效率也越高,从而有利于光生电子-空穴对的产率的提高,推动了光催化降解反应.因此,当选择光催化反应所需的光源时,应优先选择波长较短的紫外光源,故本研究选用功率是11 W的杀菌灯为实验光源.

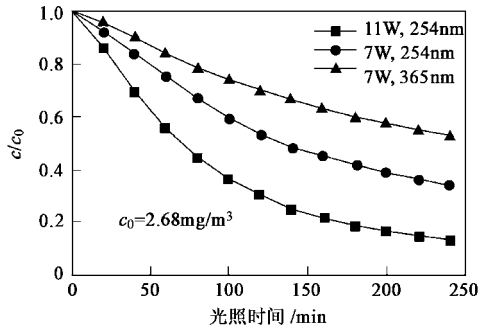


图7 光源对甲醛光催化降解的影响

Fig. 7 The effect of the illumination source on the photocatalytic degradation of formaldehyde

2.5 光催化剂降解甲醛的稳定性

光催化剂的稳定性如同其活性一样,也是考察光催化剂是否具有实用价值的一个重要指标.通过光催化剂连续4次降解甲醛的重复性实验,观察光催化剂活性的变化,实验结果如图8所示,其中降解周期是240 min.

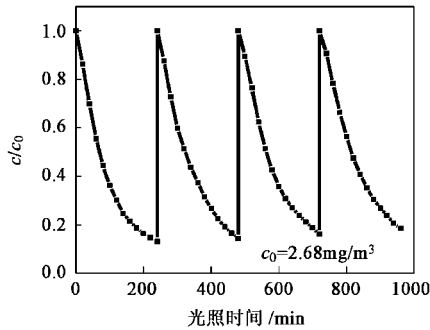


图8 光催化剂稳定性实验

Fig. 8 The experiment on the aging stability of the photocatalyst

由图8可知,在整个实验过程中,随着使用次数的增加,甲醛的降解率虽然有所下降,但一直维持在80%以上,在连续使用4次之后,未发现光催化剂有明显的钝化现象.实验结果表明光催化剂除了具有较高的活性之外,稳定性也较好.

3 结论

(1) 当甲醛的初始浓度为 2.68 mg/m^3 时,采用2张60目的不锈钢丝网作为光催化剂的载体,光催化剂镀膜4次,可以使光催化反应模块降解甲醛达到最佳的催化性能.

(2) 在低浓度的实验范围内,随着甲醛初始浓度的增加,甲醛浓度的下降幅度会增大,但甲醛的降解率会先升高到一最大值,然后下降.

(3) 杀菌灯做光源时甲醛的降解率高于同功率的黑光灯做光源时甲醛的降解率,光强度的增大有

利于甲醛降解率的提高.

(4) 光催化剂降解甲醛的稳定性较好,在用于空气净化器降解气相有机污染物的领域,不锈钢丝网负载光催化剂有较大的实用价值.

参考文献:

- [1] 于向阳,梁文,杜永鹏,程继健. 二氧化钛光催化材料的应用进展[J]. 材料导报, 2000, 14(2): 38~42.
- [2] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, Nahne mann D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995, 95(1): 69~96.
- [3] Herrmann J M. Heterogeneous Photocatalysis: fundamental and application to the removal of various types of aqueous pollutants [J]. Catal. Today, 1999, 53(1): 115~129.
- [4] Hu C, Wang Y Z, Tang H X. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis on direct photolysis [J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1205~1209.
- [5] Millis A, Le H S. An overview of semiconductor photocatalysis [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997, 108(1): 1~35.
- [6] Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO_2 catalyst [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2002, 38(3): 215~225.
- [7] Vorontsov A V, Dubovitskaya V P. Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO_2 [J]. J. Catal., 2004, 221(1): 102~109.
- [8] Kim S B, Hong S C. Kinetic study of photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO_2 photocatalyst [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2002, 35(4): 305~315.
- [9] Sano T, Negishi N, Uchino K, Tanaka J, Matsuzawa S, Takeuchi K. Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO_2 with photodeposited metals and metal oxides [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, 160(1~2): 93~98.
- [10] Amama P B, Itoh K, Murabayashi M. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in dry and humid atmospheres: role of gas-phase reactions [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 217(1~2): 109~115.
- [11] Shang J, Du Y, Xu Z. Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO_2 [J]. Chemosphere, 2002, 46(1): 93~99.
- [12] Van Osdel D W. Evaluation of test methods for determining the effectiveness and capacity of gas-phase air filtration equipment of indoor air applications Part I: literature review and test recommendations [J]. ASHRAE Transactions, 1994, 100(2): 511~523.
- [13] 崔九思. 室内空气污染监测方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 320~322.
- [14] 余家国, 赵修建. 热处理工艺对 TiO_2 纳米薄膜光催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(6): 769~774.
- [15] Negishi N, Takeuchi K. Structural changes of transparent TiO_2 thin films with heat treatment [J]. Mater. Lett., 1999, 38(2): 150~153.