

文章编号: 1002-0268 (2007) 10-0155-04

纳米 TiO_2 含量对汽车尾气因子 降解效能影响试验研究

都雪静¹, 许洪国¹, 关强², 韩相春²

(1. 吉林大学 交通学院, 吉林 长春 130022; 2. 东北林业大学 交通学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 研制汽车尾气降解材料测试室, 测试以超声波分散法制备的不同含量的5种纳米 TiO_2 光催化材料, 对汽车尾气因子的降解效能。选用车处于怠速工况下所排出的汽车尾气为试验样本, 依据纳米光催化材料降解率计算公式, 计算出不同含量的纳米 TiO_2 光催化材料对汽车尾气中有害因子 NO_x 、HC、CO 的平均降解率。测试结果表明: 纳米 TiO_2 光催化材料对汽车尾气中 NO_x 、HC、CO 等因子具有一定的影响效能, 且降解趋势一致。不同含量的纳米 TiO_2 光催化材料, 对汽车尾气中各因子的影响效能随时间的变化降解率不同; 对应于汽车尾气因子 NO_x 、HC、CO 具有最佳降解效能的纳米 TiO_2 光催化材料的含量分别为4%、2%、4%。

关键词: 环境工程; 降解效能; 汽车尾气因子; 纳米 TiO_2

中图分类号: U467

文献标识码: A

Degradation Efficiency of Different Density Nano- TiO_2 on the Factors of Automotive Emission

DU Xue-jing¹, XU Hong-guo¹, GUAN Qiang², HAN Xiang-chun²

(1. School of Transportation, Jilin University, Jilin Changchun 130022, China;

2. School of Transportation, North-east Forestry University, Heilongjiang Harbin 150040, China)

Abstract: The testing chamber with degrading materials on automobile emission is developed to test the degradation efficiency on the automobile emission factors with five different densities Nano- TiO_2 obtained by supersonic dispersion method. The emission sample is collected when the vehicle is on idle. The mean degradation efficiencies of the Nano- TiO_2 materials on NO_x 、HC、CO are calculated according to the formula of degradation efficiency. The experiments show that the Nano- TiO_2 materials have certain influences on NO_x 、HC、CO and the trends of the degradations are same. The degradation efficiencies of different Nano- TiO_2 material densities on NO_x 、HC、CO differ as the time change. The optimum density of Nano- TiO_2 of degrading NO_x 、HC、CO in automotive emission is 4%、2%、4% respectively. The Nano- TiO_2 has efficiency degradation on NO_x , but negative to HC and CO.

Key words: environmental engineering; degradation efficiency; automotive emission factor; Nano- TiO_2

0 引言

纳米光催化材料具有较好的光催化活性、稳定性、过滤重复使用等特点^[1~3]。纳米 TiO_2 光催化材料是一种新型应用于交通环保领域的材料, 国外学者将纳米 TiO_2 作为降解空气中有害因子的涂料或喷剂的

主要成分^[4]。纳米 TiO_2 含量过少, 则对 NO_x 等有害因子的降解作用不明显, 甚至不能够起到降解的作用; 含量过多将会产生团聚现象, 失去纳米光催化材料的尺度效应。在半导体光催化剂的研究中, 通常采用电子顺磁共振、激光闪光光解、X射线衍射、X射线光电子谱、透射电子显微镜等^[5]检测手段, 来研究

收稿日期: 2006-07-03

基金项目: 黑龙江省交通厅重点科技项目 (hjk20031205)

作者简介: 都雪静 (1975 -), 女, 吉林通化人, 博士研究生, 研究方向为交通环境与安全技术. (duxuejing@yahoo.com.cn)

光催化材料的催化剂性能。

汽车尾气因子主要包括 NO_x 、HC、 CO_2 、 O_2 、CO。国内外在光催化材料对 NO_x 的降解方面做了一定的研究, Ibusuki 等^[6] 首先报道了这方面的研究; Takami 等^[7] 将 TiO_2 制成光催化涂料用于城市大气中检测 NO_x 净化, 但在大气中进行的试验测试受外界因素影响较大。此外, 以往的研究往往集中于如苯、甲醛等单一气体的研究, 不同含量的纳米 TiO_2 对于汽车尾气这种混合气中各因子的降解效能的研究报导尚少。基于目前市场上纳米 TiO_2 含量配比不同的现状, 研制汽车尾气降解材料测试室, 设计试验方案, 对纳米 TiO_2 的常用配比含量 1%、2%、3%、4%、5% 进行动态测试。观察纳米 TiO_2 含量不同情况下, 该种材料对汽车尾气中各因子的降解效能的差异。依据汽车尾气降解材料测试室数据采集系统所记录的数据, 计算出不同含量的纳米 TiO_2 光催化材料对汽车尾气因子的降解率。鉴于当前汽车排放污染物主要为 NO_x 、HC、CO, 因此本文只研究光催化材料纳米 TiO_2 对此 3 种有害因子的降解率。

1 试验材料及仪器

1.1 试验材料

试验用纳米 TiO_2 是由深圳成股纳米科技有限公司生产的 CYC-1 锐钛型 TiO_2 , 晶粒直径 $r \leq 10 \text{ nm}$, 其表面具有较好的亲水性。

母体材料选用耐酸碱、耐擦洗、可刷、可喷、抗老化、附着力强、无污染的防霉抗腐材料, 详细配方见表 1。

表 1 母体材料配方

Tab. 1 Ingredient of matrix material

原材料	用量/ %	功能
苯乙烯-丙烯酸酯乳液	55~65	基料
碳酸钙	15	填料
Texanol 醇酯	0.7~1.5	成膜
Tamol 731	0.5~1.5	分散
Primal 1020PR	2.0~3.0	流平
Spa-202	0.2~0.4	消泡
通用消泡剂	0.5	消泡
防霉剂	0.1	防霉、杀菌
触变形增稠剂	0.3~1.0	增加黏度
氨水	0.3~0.4	pH 调节
水	补足余量	分散介质

1.2 试验仪器

本试验中所采用的测试仪为自制汽车尾气降解测试室 (以下简称测试室)。该测试室依据美国材料测试协会标准 (ASTM D 5116-1990) 及光催化反应原理

研制, 可实现采样的动态测试。测试室内装备有模拟太阳光的 HID-H7 型氙灯, 在氙灯照射下发生光催化反应^[8], 使汽车尾气因子的浓度发生变化, 从而检测光催化材料对汽车尾气各因子的降解效能的实验室检测设备, 其工作原理见图 1 所示^[9]。

汽车尾气降解测试室的计算机辅助测试系统由 NO_x 、HC、 O_2 、 CO_2 、CO、温度、压力传感器及 RS-485 串行通信等组成, 采用工控 Kingdom 软件实现毫秒级高速历史数据的查询及存储等功能, 系统具有实时性、显示监控的功能, 在测量的同时显示测量参数, 绘制出相应曲线, 显示测量结果^[10], 计算机辅助测试监控室如图 1、图 2 所示。

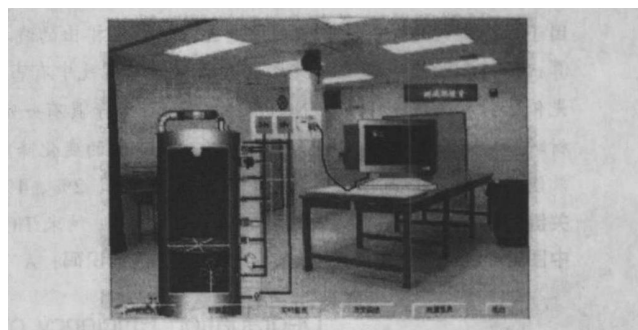


图 1 汽车尾气降解材料测试室

Fig. 1 Decreasing test house of automobile exhaust

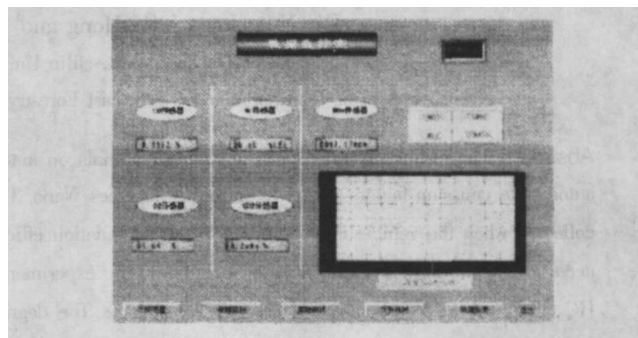


图 2 计算机辅助测试监控室

Fig. 2 Computer assisted test monitor chamber

2 试验方法

2.1 试验试样的制备

试验中将纳米 TiO_2 、母体材料、表面活性剂和水等, 利用超声波分散法, 按母体材料、纳米 TiO_2 、表面活性剂和水的质量比分别为 100 : 1 : 5 : 20、100 : 2 : 5 : 20、100 : 3 : 5 : 20、100 : 4 : 5 : 20、100 : 5 : 5 : 20 制成乳状的光催化材料, 即对应的纳米 TiO_2 的含量分别为 1%、2%、3%、4%、5%, 分别均匀涂在 $150 \text{ mm} \times 180 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的玻璃载体表面上, 做成试验用的试样。每种配比所做试验试样 5 块, 涂层厚度 $\delta = 0.5$

mm, 待至玻璃载体上所刷镀的光催化材料固化成膜后, 进行试验测试。

2.2 不同含量的纳米 TiO_2 光催化材料对汽车尾气因子降解效能的测试

2.2.1 试验测试的基本条件

车辆运行至怠速工况下 ($n = 750 \text{ r/min}$, 冷却液温度为 85°C), 排出的汽车尾气通过尾气导入装置导入汽车尾气降解材料测试室内。尾气导入装置中串接除水器, 除去汽车尾气中的水及水蒸汽, 避免测试过程中发生 NO_x 、 CO_2 等成分被水吸收或影响传感器测试精度等现象, 每次试验测试之前更换新的干燥剂。

2.2.2 汽车尾气降解材料测试室内充满尾气时间的确定

汽车尾气降解材料测试室的容积 $V = 121 \text{ L}$, 根据汽车尾气采样所用车辆发动机排量及汽车尾气降解测试室的容积, 确定汽车尾气充满测试室的时间 t , 见公式 (1)。

$$t = \frac{V}{375 V_L} \quad (1)$$

式中, t 为汽车尾气充满测试室的时间; V_L 为车辆的发动机排量; V 为汽车尾气降解材料测试室的测试室容积。

2.2.3 降解效能的测试

试验试样为含量 1%、2%、3%、4%、5% 的纳米 TiO_2 。试验条件保持一致, 即在车型、工况、发动机冷却液温度等相同条件下, 测试相同时间 ($t = 540 \text{ min}$)。不同含量的试验试样共 5 组, 每组重复试验试样 5 块。测试的试验步骤如下:

(1) 将试验试样涂有光催化材料的一侧面对氙灯的直射, 放置于汽车尾气降解材料测试室内;

(2) 将汽车尾气导入汽车尾气降解材料测试室内密封;

(3) 检查汽车尾气降解材料测试室的密封性;

(4) 打开轴流风扇将汽车尾气搅均;

(5) 打开电源, 将传感器预热, 观察各项数据的变化;

(6) 待各数据稳定后, 打开氙灯, 开始测试, 数据采集时间间隔为 20 min ;

(7) 记录数据;

(8) 停止测试。

2.3 测试结果及降解率的计算

将汽车尾气降解材料测试室的计算机辅助测试系统中所记录数据, 绘制成曲线, 如图 3~图 5。横坐标为测试时间 t , 纵坐标为汽车尾气因子浓度。依据

曲线可以看出: 在纳米 TiO_2 光催化材料的作用下, 汽车尾气有害因子 NO_x 、 HC 、 CO 的浓度值发生变化。不同含量的纳米 TiO_2 对汽车尾气中各因子的影响效能, 可通过降解曲线的斜率反映出来。对于汽车尾气中的某一因子而言, 虽不同含量的纳米 TiO_2 对该因子降解率不同, 但各含量的纳米 TiO_2 光催化材料对该因子的降解效能趋势相同。

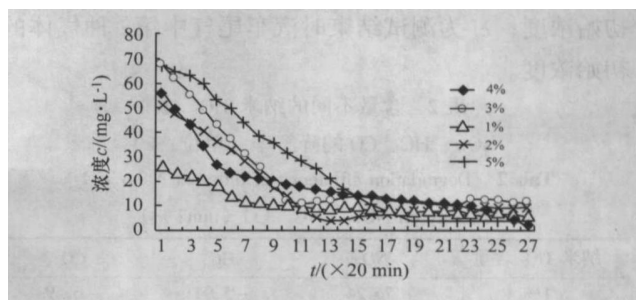


图 3 NO_x 降解曲线对比

Fig. 3 Decreasing curve of different densities on NO_x

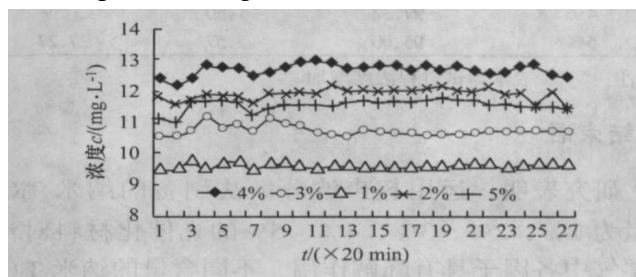


图 4 HC 降解曲线对比

Fig. 4 Decreasing curve of different densities on HC

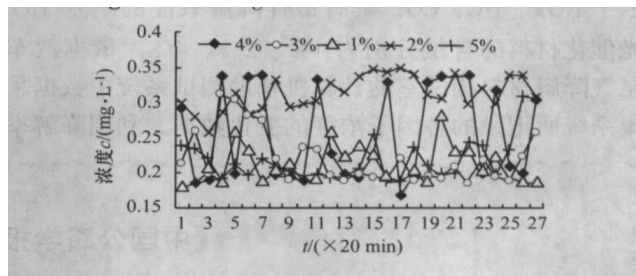


图 5 CO 降解曲线对比

Fig. 5 Decreasing curve of different densities on CO

在规定的测试时间内, 含量 1%、2%、3%、4%、5% 的纳米 TiO_2 对汽车尾气中各因子的降解趋势为: (1) NO_x 在前 200 min 内降解较快, 其余时间段内降解缓慢, 趋于定值, 见图 3。(2) HC 在前 60 min 内浓度值增加, 呈上升趋势; 在 $60 \sim 180 \text{ min}$ 内, 呈现短期振荡, 其余时间段内浓度下降, 直至稳定, 见图 4。(3) CO 浓度呈振荡趋势, 平均振荡幅度为 ± 0.11 , 见图 5。

根据汽车尾气降解材料测试室的数据采集系统所

记录数据,依据光催化材料的降解率计算公式(2),计算出不同含量的纳米TiO₂光催化材料对汽车尾气各因子的平均降解率,见表2。

$$\eta_i = \frac{c_i - c_{i0}}{c_{i0}}, \quad (2)$$

式中, η_i 为纳米TiO₂对汽车尾气中第*i*种气体的降解效能; c_{i0} 为测试开始时汽车尾气中第*i*种气体的初始浓度; c_i 为测试结束时汽车尾气中第*i*种气体的初始浓度。

表2 含量不同的纳米TiO₂对

NO_x、HC、CO的降解率(单位:%)

Tab.2 Degradation efficiency of different Nano-TiO₂ density on NO_x, HC, CO (unit:%)

纳米TiO ₂ 含量	NO _x	HC	CO
1%	76.24	-5.94	-6.59
2%	81.73	-0.94	-3.69
3%	83.51	-1.23	-22.16
4%	97.32	-1.50	-3.59
5%	95.00	-2.57	-27.27

注:“-”表示测试过程浓度增加

3 结束语

研究表明:运用超声波分散法制备的纳米TiO₂含量为1%、2%、3%、4%、5%的光催化材料对汽车尾气中各因子具有降解作用,不同含量的纳米TiO₂对汽车尾气中各因子的影响效能不同。对汽车尾气中因子NO_x、HC、CO,具有最佳降解效能的纳米TiO₂光催化材料的含量分别为4%、2%、4%。依据汽车尾气降解材料测试室的计算机辅助测试系统中数据采集系统所记录各因子浓度的变化数据,利用降解率

计算公式,求出各含量的纳米TiO₂光催化材料对汽车尾气中NO_x、HC、CO的降解率。根据计算所得的降解率,知纳米TiO₂光催化材料对NO_x具有良好的降解效果,而对CO和HC具有负的降解效果,这对进一步研究纳米TiO₂光催化材料对汽车尾气的催化净化作用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 贺北平,王占生,张锡辉.半导体光催化有机物的研究现状及发展趋势[J].环境科学,1994,5(3):80-83.
- [2] 丁士文,王利勇,张绍岩,等.纳米TiO₂-MnO₂复合材料的合成、结构与光催化性能[J].中国科学(B辑),2003,3(4):306-311.
- [3] XU Y M, LIU H J, et al. Synthesis of TiO₂ Nano-particles via a Ti (IV) Complex with Stearic acid and the Photocatalytic for Organic Oxidation [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2002, 20 (1): 9-13.
- [4] 刘守新,刘鸿.光催化及光电催化基础与应用[M].北京:化学工业出版社,2005:206-208.
- [5] 张彭义,余刚,蒋展鹏.半导体光催化剂及其改性技术进展[J].环境科学进展,1997,5(3):1-10.
- [6] IBUSUKI T, TAKEUCHI K Removal of Low Concentration Nitrogen Oxides through Photoassisted Heterogeneous Catalysis [J]. J Mol Catal, 1994, 88: 93-102.
- [7] TAKAMI K, SAGAWA T, UEHARA H, et al. Photocatalytic De-NO_x-ing building materials [J]. Catalysts and Catalysis, 1999, 41 (4): 295-296.
- [8] 胡安正,唐超群.纳米TiO₂光催化材料及其应用于环境保护的研究进展[J].功能材料,2001,32(6):586-594.
- [9] 都雪静,韩相春,李宏刚.汽车尾气因子降解材料测试室结构设计[J].东北林业大学学报,2005,33(1):52-53.
- [10] 韩相春,都雪静,李宏刚.汽车尾气降解材料测试室测试系统设计[J].林业机械与木工设备,2005,33(7):24-26.

《中国公路学报》2008年征订通知

《中国公路学报》(双月刊)是中国公路学会主办的公路交通行业最权威的学术性刊物,主要刊载道路工程、桥隧工程、交通工程、筑路机械工程、汽车与汽车运用工程、公路运输经济与工程经济等专业应用技术及理论性文章,并适当报道有关公路交通的新技术、新材料、新工艺以及国内外重大学术活动、工程建设及科技动态信息等。《中国公路学报》网络版——中国公路网延伸了《中国公路学报》的信息传播功能,为读者提供全方位的公路交通信息服务。中国公路网的网址为:www.highway-china.com。

《中国公路学报》(大16开本)读者对象为:公路交通界的科研人员、工程技术人员、经济管理人员及大专院校的师生。《中国公路学报》每期定价12.00元,2008年6期共72.00元。

收款单位:长安大学杂志社(西安市南二环路中段)

邮编:710064

开户行:中行西安翠华路支行

账号:307034148598091001

联系人:高炜

电话:(029) 82334387