

大尺寸大孔径 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的制备及甲醛去除研究

叶 剑 张瑞丰* 侯琳熙

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘 要 以大孔径 SiO_2 为载体,通过钛酸丁酯溶液的浸渍、原位水解以及高温煅烧制备出大尺寸、大孔径的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂。利用自制空气净化装置对室内甲醛的清除进行研究,分别考察了 TiO_2 的百分含量、紫外光光强、温度、湿度和空气流量等不同条件下 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂对除去甲醛效率的影响。结果表明,反应温度从 $10\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 依次升高,去除率逐渐下降。在相对湿度为 50%, TiO_2 负载率为 55.6%,流量为 $8\text{ m}^3/\text{h}$ 时,甲醛的最佳除去率达 96.5%;经过 7 周时间的考察,发现 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的催化活性没有明显的下降。

关键词 二氧化硅载体 二氧化钛 光催化 甲醛

中图分类号 TQ034;X701.7 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)07-1598-05

Preparation of large-sized macroporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst and photodegradation of formaldehyde

Ye Jian Zhang Ruifeng Hou Linxi

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract Large-sized macroporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst was prepared through the infiltration of tetrabutyl titanate solution into a novel SiO_2 support, subsequent in-situ hydrolysis in the air and calcination at high temperature. The catalyst was used to clean formaldehyde in the air through a self-made experimental apparatus, the cleaning of formaldehyde by the catalyst was investigated under different conditions such as load capacity of TiO_2 , intensity of ultraviolet light, temperature and humidity of the air, and the rate of air flow. The results showed that the cleaning rate decreased slightly as the temperature raised from $10\text{ }^\circ\text{C}$ to $50\text{ }^\circ\text{C}$. Under ultraviolet light radiation, adopting a flow rate of $8\text{ m}^3/\text{h}$ and relative humidity of 50% the highest degradation rate of formaldehyde reached 96.5% by using a catalyst with TiO_2 content of 55.6%. After continuous experiments for a period of 7 weeks, the photocatalytic activity of macroporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ did not decline considerably.

Key words SiO_2 support; nano- TiO_2 ; photocatalytic; formaldehyde

以甲醛为代表的挥发性有机污染物一直是室内环境污染的重要原因之一,长期接触可引起皮肤癌等各种疾病^[1,2]。因此,室内甲醛气体的污染以及如何有效的去除已经成为人们关注的焦点。以 TiO_2 作为催化剂的光催化技术,以其反应条件温和、能耗低、无选择性等优点在空气净化领域被广泛关注^[3,4]。由于粉体的 TiO_2 吸附性差、难以回收等原因而不适用于空气净化^[5]。使用吸附性载体将 TiO_2 光催化剂固定化是目前将光催化技术运用于空气净化领域的主要研究方向^[6-9]。通过载体的吸附作用在 TiO_2 周围形成高浓度环境,促进甲醛气体与 TiO_2 的接触,使吸附性载体与负载的 TiO_2 产生协同作用,有效除去甲醛。但是目前的载体大都是粉体,研究者尝试把其粘接在金属网或陶瓷网形成

一层光催化网进行空气净化处理^[10,11],但效果不甚理想^[12]。其原因在于:(1)在高速气流下工作的催化剂无法稳定地固定在上述网状承载体上;(2)由于粘接剂都为有机物,在光催化作用下容易导致分解,使催化剂脱离;(3) TiO_2 的负载量低且无法保证均匀负载,光催化活性低等诸多问题^[13,14]。上述问题的存在,根本原因在于没有合适的载体^[15]。因

基金项目: 国家“973”重点基础研究发展规划前期专项(2010CB635116);国家自然科学基金资助项目(20674041);宁波大学王宽诚基金资助项目;宁波大学学科项目(XKL072)

收稿日期: 2010-05-27; **修订日期:** 2010-08-13

作者简介: 叶剑(1984~),男,硕士研究生,主要从事空气净化技术研究工作。E-mail: yejian845191@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangruifeng@nub.edu.cn

此,如何制备合适的规整吸附性多孔载体来完成对 TiO_2 的固定化,既能提供较强的牢固性,又能保护 TiO_2 光催化活性,是当前 TiO_2 光催化空气净化研究进一步发展需要解决的问题^[16]。

利用我们制备的宏观大尺寸、大孔径 SiO_2 载体负载 TiO_2 ,得到新型的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂。利用自制的气体净化装置,研究了此光催化剂中 TiO_2 的百分含量、紫外光光强、反应温度和湿度、气体流量等因素对甲醛气体去除率的影响。并考察了新型大尺寸、大孔径的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂在使用中是否有失活现象。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 SiO_2 载体的制备

取 16 g 环氧树脂、18 g 聚乙二醇 1000 和 14 g 聚乙二醇 2000 混合加热熔化,在强烈搅拌下迅速加入 4 g 二乙烯三胺,并迅速倒入长方形的聚四氟乙烯的模具中,在 70°C 下固化反应 3 h,常温下干燥,所得到的白色固体是具有三维骨架结构的多孔聚合物,此时用刀片将其裁剪成如照片中的片状结构后,将上述片状的聚合物模板在 60°C 下干燥 2 h 后,浸泡在正硅酸四乙酯中 3 h,然后于 50°C 下放置在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的气氛中 12 h 使正硅酸四乙酯充分水解转化为 SiO_2 ,在 60°C 下干燥 2 h 后置于马弗炉中煅烧,去除聚合物模板后即得到与聚合物模板外形、尺寸一样的大孔 SiO_2 载体。

1.1.2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的制备

将上述大孔 SiO_2 载体 ($4\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$) 浸泡在钛酸丁酯与环己烷体积比 1:2 的混合溶液中,于室温下空气中自然水解 12 h,然后在马弗炉中程序升温至 600°C 煅烧 2 h,煅烧后 TiO_2 就能以薄膜的形式负载在 SiO_2 载体上,重复上述步骤或改变钛酸丁酯与环己烷体积比即可控制载体上负载 TiO_2 的百分含量。 TiO_2 的百分含量:负载的 TiO_2 与载体的质量之比。

1.2 样品表征

采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 对固体样品的表面形貌进行分析,样品喷铂后在 5 kV 的加速电压下对其表面形貌进行表征;采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪 (北京精微高博科学技术有限公司) 对样品的孔隙率及比表面积进行分析,并用 BET 公式来计算其比表面积。采用 Rigaku D/max-1200 型粉末 X-射线衍射仪 (XRD) 在室温下测定样品的晶相。

1.3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂去除甲醛的实验

根据新型光催化剂具有的宏观大尺寸、不易碎裂等特点,我们设计了甲醛净化装置,如图 1 所示,实验箱的大小为 $2\text{ m} \times 1\text{ m} \times 1\text{ m}$,实验箱前装有移

动窗口可以自由打开、关闭,背后装有便于实验箱内操作的长臂手套,实验时保持箱子处于封闭状态。整个实验装置气密性良好,净化器与实验箱通过通风管道相连,净化器上装有 2 个风扇带动空气循环流通,空气流速在 $1\text{ m}^3/\text{h}$ 到 $10\text{ m}^3/\text{h}$ 之间可调,净化器的中间空腔装有若干支波长为 356 nm 的 6 W 紫外灯,围绕紫外灯的周围是填充的片状催化剂,填充厚度为 3 cm。向箱内注入甲醛试样,密闭实验箱,打开箱内风扇,待空气中的甲醛浓度稳定后开启净化器中的风机和紫外灯,每隔一段时间测量实验箱里的甲醛浓度。测量仪器为英国的 PPM400ST 便携式甲醛检测仪,仪器响应时间为 3 s,精度为 $0.001\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

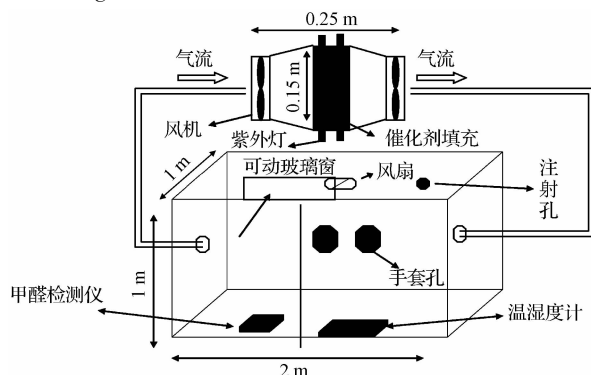


图 1 甲醛净化实验装置

Fig. 1 Apparatus for formaldehyde

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的表征

本实验制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂借助三维骨架聚合物作为模板,通过表面复制技术而制备的,它是由二氧化硅纳米薄层 (厚度为 20 ~ 30 nm) 通过三维延伸的方式构成宏观体,其宏观形状如图 2(c) 所示。图(a)、(b)是样品的形貌表征结果。其中(a)是 SiO_2 载体材料的 SEM 图片。从图中可以看出 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 呈现贯通的孔道,孔径约在 $1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间,它不但有大的孔隙率 (90% 以上) 和大的比表面积 (高于 $130\text{ m}^2/\text{g}$),而且有很好的化学稳定性和机械稳定性。(b)是负载上 TiO_2 后的 SEM 图片, TiO_2 以薄膜的形式负载在 SiO_2 上,对其内部整体的三维骨架结构没有影响。图 3 是 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 XRD 图 (TiO_2 百分含量为 28.5%),由图 3 可知, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂主要在 25.5° 、 38.0° 、 48.5° 和 54.3° 等角度处出现了明显的衍射峰,表现了很好的锐钛型晶体结构,大量研究结果表明,锐钛型的纳米 TiO_2 具有相对较高的光催化氧化活性。

2.2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂对甲醛的吸附研究

为了考察 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂对甲醛气体吸附能力的大小,利用上述装置,在没有紫外灯照射情况

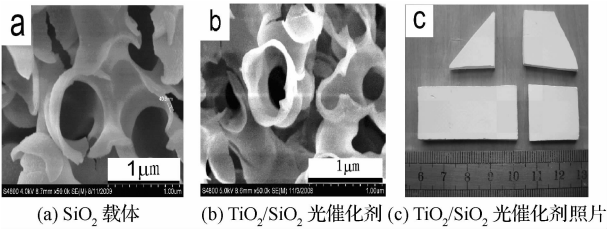


图2 TiO₂/SiO₂光催化剂相关 SEM 图

Fig.2 SEM photographs of TiO₂/SiO₂ photocatalyst

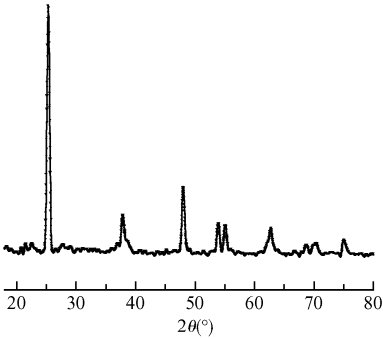


图3 TiO₂/SiO₂的XRD图

Fig.3 XRD pattern of TiO₂/SiO₂

下,启动装置,保持8 m³/h的空气循环流量,利用光催化剂的吸附能力对甲醛进行吸附去除实验,结果如图4所示。

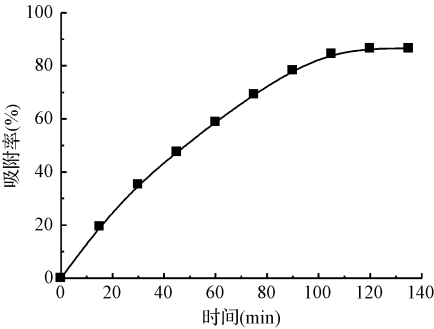


图4 甲醛的吸附曲线

Fig.4 Adsorption curve of formaldehyde

由图4可知,催化剂对甲醛有很强的吸附能力。刚开始催化剂对甲醛的吸附速度很快,随后变慢,在105 min时吸附达到饱和,对甲醛的吸附率为86.6%。

2.3 TiO₂/SiO₂光催化剂除去空气中甲醛的影响因素

光催化除去甲醛是一个涉及很多复杂因素的反应。为了得到各种因素对其光催化的影响,实验采取保持其他影响因素不变,只改变其中一种影响因素,相继考察光催化剂的TiO₂的负载量、光催化反应的紫外灯光强大小、反应器的温度、湿度和空气流量等因素对TiO₂/SiO₂光催化剂去除甲醛的影响大

小。为了减少实验误差带来的影响,每次实验重复3次,取其平均值。

2.3.1 TiO₂百分含量对甲醛去除率的影响

图5是SiO₂载体负载不同百分含量的TiO₂后在相同条件下反应80 min时对甲醛去除率的情况。结果表明,随着TiO₂含量的不断增加,对甲醛的去除率先上升后下降,在55.6%时达到最大。显然,固载型TiO₂的催化活性与其含量有关,在一定范围内催化活性随含量的增加而提高^[17]。在本文所研究的体系中,甲醛去除率出现下降的原因可能是过多的TiO₂量导致涂层过厚,不能有效接受光照,导致催化活性降低;再加之部分堵塞载体吸附剂孔隙,致吸附性能下降。以下实验采用催化活性最高的TiO₂含量,即55.6%。

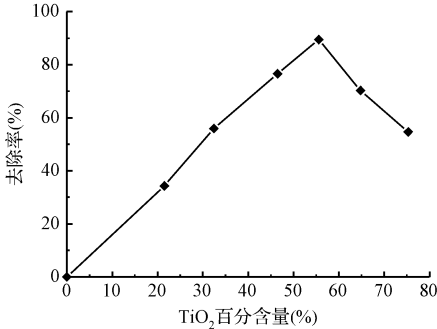


图5 TiO₂百分含量对除去甲醛的影响

Fig.5 Effect of TiO₂ loading on degradation of formaldehyde

2.3.2 紫外灯光强度对甲醛去除率的影响

通过改变紫外灯个数来改变光强大小,考察光强对甲醛去除率的影响。紫外灯的光强大小会影响光催化对有机物的降解率,这是由于光催化反应的活化能来自紫外灯的能量,光强越大,所激发的具有强氧化性的羟基自由基(·OH)越多,光催化氧化的能力就越强。因此,光强度的大小对甲醛去除率有明显的影。如图4所示,光催化剂分别在1支、2支和3支紫外灯照射下,80 min后对实验箱中的甲醛的去除率分别为71.3%、82.6%和95.3%,实验也说明了光强与甲醛去除率之间并不是简单的倍数关系。

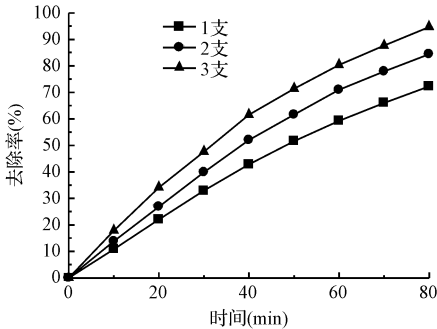


图6 光强对甲醛去除率的影响

Fig.6 Effect of light intensity on degradation rate of formaldehyde

2.3.3 湿度对甲醛去除率的影响

图 7 是在不同的相对湿度条件下(20%、30%、40%、50%、60%和70%),反应 80 min 光催化剂对甲醛去除的情况。图 7 表明,新型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂对甲醛的去除率随湿度的增加表现出先上升后下降的现象,在湿度为 50% 时达到最大。符合有关学者认为湿度大小对光催化去除甲醛的影响存在着最佳值的结论。由光催化氧化反应的机理可知,水分子是光催化过程中产生强氧化性的羟基自由基所必需的。水份含量过大,可能造成在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂表面水分子和甲醛分子发生吸附竞争,导致多孔 SiO_2 载体对甲醛分子吸附减少,从而影响对甲醛的去除率。实验同时也表明,在相对湿度 20% ~ 70% 之间,不同湿度对甲醛的去除率相差不到 10%,这一条件对实际应用有重要意义。

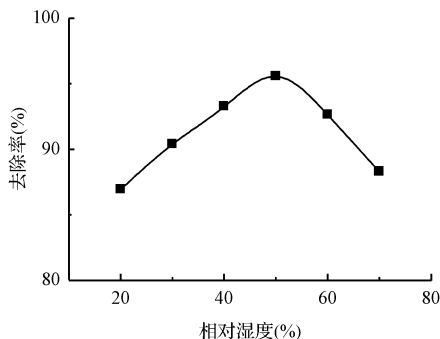


图 7 湿度对甲醛去除率的影响
Fig. 7 Influence of humidity on degradation rate of formaldehyde

2.3.4 温度对甲醛去除率的影响

图 8 表示在不同温度下, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂对甲醛去除率的情况。由图 8 可知,甲醛去除率随温度的升高而降低。这是由于:一方面,光催化反应的能量主要来自于紫外灯的照射,反应器内温度的升高对光催化反应的进行影响不大;另一方面,温度的升高,会引起吸附性载体的吸附率下降,使光催化剂表面的气体分子浓度降低,从而导致甲醛的去除率下降。

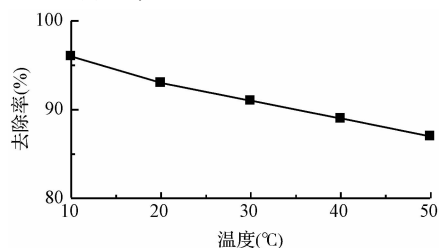


图 8 温度对甲醛去除率的影响
Fig. 8 Influence of temperature on degradation rate of formaldehyde

2.3.5 气体流速对甲醛去除率的影响

通过改变装置中风扇风速的大小改变空气流

量,考察在不同气体流量下,光催化剂对甲醛的去除率,结果如图 9 所示。

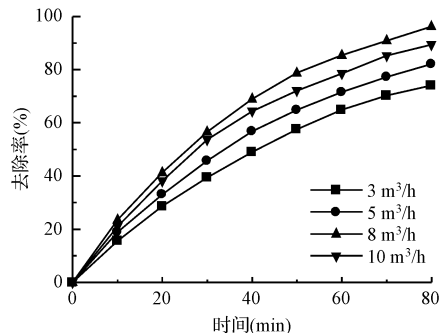


图 9 空气流量对甲醛去除率的影响
Fig. 9 Effect of gas flow rate on degradation rate of formaldehyde

由图 9 可知,空气流量在 $8 \text{ m}^3/\text{h}$ 之前,随着空气循环流速的增大,光催化剂对甲醛的去除率也随之增大。这是因为随着循环空气流速的增大,空气通过光催化剂层的速度加快,甲醛分子被光催化剂的大孔道吸附的速度也相应的加快,从而加快光催化去除甲醛的速率。在流量为 $8 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,达到最大值。随着空气流量的继续增大,甲醛的去除率出现了一定程度的下降。这可能由于空气流量过大,使甲醛气体无法稳定地与催化剂接触,从而导致催化剂去除甲醛的效率下降。

2.3.6 光催化剂稳定性考察

TiO_2 光催化剂在使用过程中容易出现催化活性失活的现象^[18]。为了考察我们 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的稳定性,利用上述装置,通过对甲醛进行去除实验的方法,对新型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的催化活性进行了长期的测试,每隔 7 d 进行一次测试。发现 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂在长达 7 个星期的使用后,对甲醛去除率为 89.4%,实验表明,其催化活性保持良好。结果如图 10 所示。

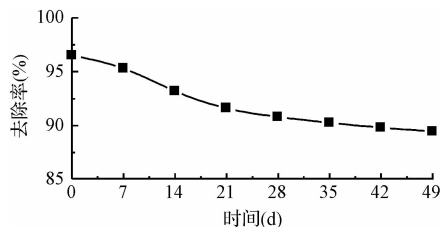


图 10 时间对催化活性的影响
Fig. 10 Effect of time on catalytic activity

其原因可能为:

(1) TiO_2 以薄膜的形式用高温烧结的方法均匀负载在大孔径的 SiO_2 载体上,避免了催化剂在使用过程中脱离的现象。

(2) SiO_2 光催化剂载体有较好的化学稳定性和机械稳定性,既是光催化剂的载体,也是光催化反

应的宏观尺寸的承载体,性质稳定。

(3) 负载 TiO_2 后,载体的结构没有改变,依然保持贯穿的大尺寸孔道,非常有利于反应物、中间产物等物质的流通,不会形成堵塞。

3 结 论

本次实验利用大尺寸大孔径 SiO_2 载体负载 TiO_2 制备新型光催化剂并组装气体净化装置,通过对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂去除甲醛的研究,讨论了各种反应因素对甲醛去除的影响。结果表明,新型大尺寸大孔径 SiO_2 载体负载 TiO_2 制备的光催化剂能够快速有效去除甲醛气体;在 80 min 内,对甲醛的去除率达到 95% 以上;紫外灯的光强越强,光催化剂对甲醛的去除率越大; TiO_2 的百分含量对光催化剂的催化活性有很大影响且存在一个最佳值,为 55.6%;光催化剂对甲醛的去除率随温度的升高而下降;随着相对湿度的增加,甲醛的去除率也相应的有所上升,但湿度过大,反而使甲醛去除率下降; $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂具有长期稳定的催化活性。

参 考 文 献

- [1] 曾志雄,徐玉党. 纳米材料 TiO_2 光催化技术在空气净化中的应用. 制冷与空调, **2005**, 3(4): 36-39
Zeng Zhixiong, Xu Yudang. Nanophotocatalytic degradation of purifying at air in using nm TiO_2 . Refrigeration and Air-conditioning, **2005**, 3(4): 36-39 (in Chinese)
- [2] Ollis D. F., Al-Ekabi H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsterdam, **1993**
- [3] 刘亚子,孙成,洪军. TiO_2 光电催化技术除去有机污染物研究进展. 环境科学与技术, **2006**, 29(4): 109-112
- [4] 许太明,陈刚. 等离子体与光催化复合空气净化技术研究. 环境工程学报, **2007**, 1(2): 105-107
Xu Taiming, Chen Gang, Niu Bingye. Study on air purification by plasma combined with photocatalysis. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2007**, 1(2): 105-107 (in Chinese)
- [5] 孔德双,谷昌军,孔令仁. 光催化三维蜂窝陶瓷网净化室内空气的研究. 环境工程学报, **2008**, 37(2): 810-813
Kong Deshuang, Gu Changjun, Kong Lingren. Indoor air purification with photocatalytic three-dimensional honeycomb ceramic net. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2008**, 37(2): 810-813 (in Chinese)
- [6] Shi M., Cui S. C. Electrophilic aromatic nitration using perfluorinated rare earth salts in fluororous phase. Chem. Commun., **2002**, 9(12): 994-995
- [7] 肖义,党利琴,安丽珍,等. 中孔石墨碳负载 TiO_2 复合材料光催化除去罗丹明 B 和苯酚. 催化学报, **2008**, 29(1): 31-36
Xiao Yi, Dang Linqin, An Lizhen, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by TiO_2 loaded on mesoporous graphitic carbon. Chinese Journal of Catalysis, **2008**, 29(1): 31-36 (in Chinese)
- [8] 李玉华,王琨,赵庆良,等. 球载纳米 TiO_2 光催化氧化低质量浓度甲醛. 化学工程, **2009**, 37(1): 37-41
Li Yuhua, Wang Kun, Zhao Qingliang, et al. Photocatalytic oxidation of low mass concentration formaldehyde with glass beads coated with nano- TiO_2 . Chemical Engineering (China), **2009**, 37(1): 37-41 (in Chinese)
- [9] Liu H. T., Gao Y. Photocatalyst of TiO_2 /activated carbon/silicon rubber film. Carbon, **2005**, 43(12): 2907-2912
- [10] 古政荣,陈爱平,戴智铭,等. 活性炭-纳米二氧化钛复合光催化空气净化网的研制. 华东理工大学学报, **2000**, 26(4): 367-372
Gu Zhengrong, Chen Aiping, Dai Zhimin, et al. Active carbon and nano-titanium dioxide photocatalyst web for air purification. Journal of East China University of Science and Technology, **2000**, 26(4): 367-372 (in Chinese)
- [11] 张前程,汪万强,简丽,等. 适用于室内空气净化的规整光催化剂的制备及性能. 精细化工, **2007**, 24(9): 57-61
Zhang Qiancheng, Wang Wanqiang, Jian Li, et al. Preparation and photocatalytic properties of regular photocatalyst for indoor air purification. Fine Chemicals, **2007**, 24(9): 57-61 (in Chinese)
- [12] 鹿院卫,马重芳,王伟,等. 几种光催化空气净化器的性能测试分析. 北京工业大学学报, **2005**, 31(1): 58-63
Lu Yuanwei, Ma Chongfang, Wang Wei, et al. Testing and analysis of performance for several photocatalytic air purifiers. Journal of Beijing Polytechnic University, **2005**, 31(1): 58-63 (in Chinese)
- [13] 曾东升,李振海,张妍,等. 可再生纳米复合材料空气净化器的性能研究. 制冷技术, **2008**, 28(1): 16-18
Zeng Dongsheng, Li Zhenhai, Zhang Yan, et al. Performance study of regeneration nanometer composite material air cleaner. Cooling Technology, **2008**, 28(1): 16-18 (in Chinese)
- [14] 王祖鹁,张凤宝,张前程. 负载型 TiO_2 光催化剂的研究进展. 化学工业与工程, **2004**, 21(4): 941-946
Wang Zuyuan, Zhang Fengbao, Zhang Qiancheng. Development of supported TiO_2 photocatalysts. Chemical Industry and Engineering, **2004**, 21(4): 941-946 (in Chinese)
- [15] 方世杰,徐明霞,张玉珍. 二氧化钛光催化除去作用的研究综述. 材料导报, **2001**, 12(11): 32-34
Fang Shijie, Xu Mingxia, Zhang Yuzhen. Photocatalytic Degradation of TiO_2 . Materials Review, **2001**, 12(11): 32-34 (in Chinese)
- [16] 罗磊,李志光,涂飞跃,等. TiO_2 光催化剂的负载技术研究进展. 化工科技, **2008**, 16(4): 60-64
Luo Lei, Li Zhiguang, Tu Feiyue, et al. Research advance on immobilization technology for titanium dioxide photocatalyst. Science & Technology in Chemical Industry, **2008**, 16(4): 60-64 (in Chinese)
- [17] Zywitzki O., Modes T., Frach P., et al. Surfactant Coatings Technology, **2008**, 202(10): 2488-2493
- [18] 于竹芹,李坚,金毓荃,等. 活性炭纤维负载 TiO_2 光催化除去甲醛研究. 工业催化, **2008**, 16(7): 71-74
Yu Zhuqin, Li Jian. Photocatalytic degradation of formaldehyde over ACF with TiO_2 loadings. Industrial Catalysis, **2008**, 16(7): 71-74 (in Chinese)