

TiO₂/ACF 复合材料降解甲醛之实验研究

王彬 海南科技职业大学 海南省海口市 571126

张宇飞 广东亚视演艺职业学院 广东省肇庆市 526631

【摘 要】

为了降低室内甲醛污染对人体造成的伤害,本文对 TiO₂/ACF 复合材料在甲醛降解中的作用进行了实验探究。分析的甲醛的来源及对人体的危害,对 TiO₂ 以及 ACF 的吸附及催化作用进行了研究,重点探究了 TiO₂/ACF 复合材料的制备以及 TiO₂/ACF 复合材料降解甲醛的实验研究,以期对相关人士提供参考。

【关键词】TiO₂; ACF; 光催化; 吸附; 甲醛

引言

甲醛常常出现在室内家具、涂料中,对人体健康有极大地危害。经常使用的活性炭以及 TiO₂ 降解甲醛的过程中存在一定缺陷,而将 TiO₂ 负载于 ACF 材料之上,能够使 TiO₂/ACF 复合材料同时拥有光催化以及吸附作用,并且在一定程度上避免了两单独使用的缺陷。

甲醛的来源与危害

在自然界中,甲醛是甲烷循环中的一种中间体,具有非常低的背景值。甲醛的来源在室内和室外是不同的。室外空气中的甲醛污染主要来自工业废气、汽车尾气等,而室内甲醛则来自建材、家具、地板、装饰品等。甲醛的价格相对较低,在生产中普遍使用家具涂料的化合物,因此家具材料会造成更严重的室内污染。涂料等湿式家具材料的排放强度更高,排放速度更快,而家具等干式材料的甲醛排放周期更长。人们处于室内密闭的环境中,散发甲醛的家具会对人体造成极大的伤害。甲醛浓度为 0.06% mg/m³ 会引起轻微的人为刺激。如果超过 0.06% mg/m³,就会出现流泪、咽痛等明显症状。浓度超过 0.12% mg/m³ 会使人的肺功能恶化。1% mg/m³ 浓度的甲醛会对人体组织和肺造成明显损害,60% mg/m³ 浓度还会引起肺水肿,甚至可能发生癌症。

纳米 TiO₂ 光催化与 ACF 吸附降解

TiO₂ 是一种电子导电型半导体,也是多晶型 n 型半导体,不同晶型的尺寸相对稳定性也不同,在自然界中,TiO₂ 以锐钛矿型、金红石型及板钛矿型三种晶相结构存在。TiO₂ 半导体粒子具有能带结构,由价带和导带构成,较负的导带对 O₂⁻ 的吸附能力强,光吸收超过一定阈值时 ($\lambda_g=387.5\text{nm}$),价带电子会生成高活性空穴,光生空穴具有很强的氧化性,能够催化降解有机物。TiO₂ 光催化氧化反应无毒、无害,常温、光辐射条件下就可发生反应,制备成本低,反应时间短二次污染小,反应生成 H₂O 和 CO₂。

ACF(活性炭纤维)通常是以有机纤维为原料,经过高温活化,获得了与颗粒状活性炭相比更大的比表面积,使其表面具有较多孔隙,并且孔径较小,可以达到纳米级,因此经过碳化、活化后的 ACF 具有超强的吸附性,相较于一般的活性炭来说,ACF 对有机气体的吸附能力可达到其几倍至几十倍。ACF 表面有各种含氧基团,可通过对其改性得到所需基团,增强对某种物质的吸附能力,使其可以在环保、化学防护等方面都能得到广泛应用。

由于纳米 TiO₂ 颗粒极小,直接用作催化将会出现大量悬浮,使其形态较为发散,在具体的应用中会出现催化剂凝聚等情况,导致催化效率降低,并且容易出现催化剂中毒的情况,反应完成的 TiO₂ 由于颗粒较小也难以进行回收。因此 TiO₂ 需要选择一定载体,在不影响其催化活性的同时,增加其比表面积,提高其对光的利用率。

将 ACF 直接用于室内污染的净化，而室内污染的成分较为复杂，会存在净化效果较为单一的情况，使其具有一定局限性，不同浓度的污染物质在吸附剂使用一段时间后吸附能力达到饱和，而饱和状态的 ACF 吸附剂若不能及时进行处理，将很容易使细菌滋生造成二次污染。

为了弥补 ACF 在单一使用过程中的局限性以及 TiO₂ 在使用过程中存在的缺陷，将纳米 TiO₂ 使用 ACF 固定，将 ACF 作为基材形成连续均匀的光催化薄膜，能够同时弥补 ACF 和纳米 TiO₂ 在使用中的缺陷，并且能够发挥各自效果，协同降解室内有机化合物。

从纳米 TiO₂ 的角度看，ACF 载体能够增加 TiO₂ 的反应面积，ACF 将污染物吸附富集，能够提高降解速率，增强 TiO₂ 对光源的利用率，固定 TiO₂，使其更好回收，并且可以通过负载将其制作成不同形状，方便反应及使用。

从 ACF 的角度来看，TiO₂ 负载在 ACF 上，利用 TiO₂ 的光催化降解，能够减缓 ACF 的饱和时间，增加其使用周期，促进载体活性 碳纤维的再生。TiO₂/ACF 复合材料协同降解，具有吸附和光催化双重效应，二者发生协同作用，使在吸附技术中污染物彻底净化，在 TiO₂ 催化中提高光量子效率，并将其固定，能够极大的提高降解室内空气污染物的效率。

TiO₂/ACF 复合材料吸收甲醛的实验

TiO₂/ACF 复合材料的制备与纳米 TiO₂ 粉体的制备

在进行 TiO₂ 粉体的制备时，选用溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 技术进行制备。TiO₂ 的制备的过程也是钛醇盐水解的过程，即钛的前驱体溶解在溶剂（低醇）中，并通过实验器材进行充分搅拌使其混合均匀。这是一种通过固化凝胶然后在低温下处理形成二氧化钛的方法，在本实验 TiO₂ 粉体的制备中，钛醇盐用作钛的前体。钛醇盐在水中水解，发生缩聚反应形成溶胶。

水解反应生成的 $Ti(OR)_x(OH)_{4-x}$ 和 $Ti(OH)_4$ 可以进一步发生缩聚反应，形成 $-Ti-O-Ti-$ 连接的 TiO₂ 凝胶，生成该粉体的过程主要是由失水缩聚和失醇缩聚两种反应组成。

具体操作步骤：

在室温下，将 34mL 钛酸四正丁酯 $Ti(OC_4H_9)_4$ 注入到 100mL 的无水乙醇 (C₂H₅OH) 当中，通过器材磁力搅拌 30min 后，得到均匀透明的黄色溶液；

在室温下，准备适量的将无水乙醇 (C₂H₅OH)、二乙醇胺 (NH(C₂H₅OH)₂) 及蒸馏水进行充分混合，本试验中三种成分混合量分别是：54mL、10mL 以及 2mL。将充分搅拌的液体放置备用；

将 (1) 过程制备的液体磁力搅拌 30min 后，将 (2) 中制备好的溶液缓慢滴加到 (1) 过程中搅拌 30min 后的溶液当中。

将 (3) 混合好的液体再次持续搅拌 1h，搅拌完成后得到 TiO₂ 溶胶；

将 (4) 中配置好的 TiO₂ 溶胶静置，一般在放置 4 到五天后可得到 TiO₂ 凝胶体

将 TiO₂ 凝胶放入马弗炉中进行干燥、保温以及煅烧。先于将凝胶放置 100±10℃ 温度下进行干燥，时间为 2h 左右，该步骤是为了蒸发掉 TiO₂ 凝胶中的水和乙醇等杂质。干燥完成后，再将马弗炉的温度缓慢升高，待温度到达 200℃±10℃ 后，将 TiO₂ 凝胶进行保温，保温时间 1h。然后将温度升温至煅烧温度，升温期间要注意升温速度为 15℃/min 左右，到达煅烧温度后进行 2h 煅烧；

将煅烧完成的凝胶冷却至常温取出，对其进行充分研磨，即得 TiO₂ 粉体。

TiO₂/ACF 复合催化剂的制备

ACF 的选择

ACF 有良好的吸附能力。在污染物的吸附过程中，它能将污染物进行富集，使得其表面能快速聚集较高浓度的污染物，增加了固定在 ACF 上的 TiO₂ 的催化反应效率，为 TiO₂ 的光催化反应提弄了高浓度环境；对于 TiO₂ 进行光催化反应过程中产生的有害物质，ACF 也能将其吸附，降低了二次污染，也使得光催化降解污染物更彻底。

采用溶胶-凝胶法和偶联法联用制备 ACF/TiO₂ 复合材料，具体制作步骤如下：

用溶胶-凝胶法(Sol-Ge1 法)制备纳米 TiO₂ 粉体，具体步骤在上一节已提及。

制备复合光催化剂时采用偶联法，既是将已经制备好的 TiO₂ 粉体，投入进加有偶联剂的溶剂中，通过仪器使用超声波，对同业进行充分振荡，时间为 30min 左右，使振荡后的溶液均匀分散，直到形成胶体，最终得到得到乳白色溶胶溶液；

将乳白色溶胶溶液取上层溶胶溶液，并将 ACF 进行预处理，将处理过的 ACF 浸入上层溶液，充分混合后继续使用超声波振荡 30min，振荡完成后将其取出进行干燥，将负载有 TiO₂ 粉体的 ACF 进行煅烧，煅烧条件需要升温至 300℃~350℃，进行焙烧 2h，完成后即可获得 TiO₂/ACF 复合光催化剂。

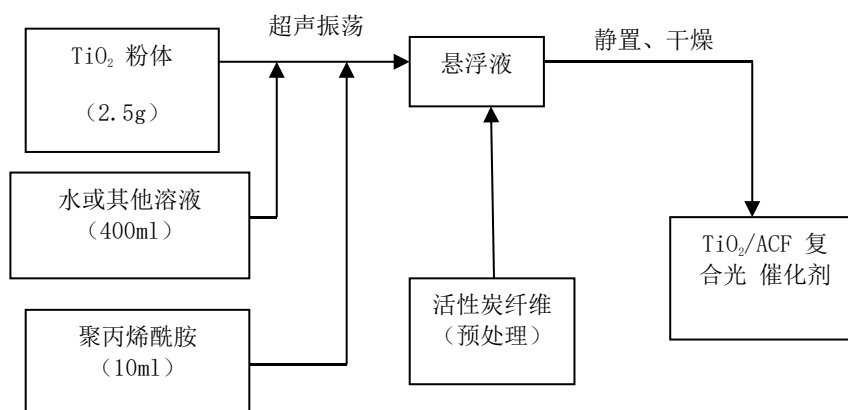


图 3.1. 制备流程图

表征分析

纳米 TiO₂ 的晶型、晶粒尺寸和晶面形貌对其性质有很大影响。在进行污染物的光催化时，其性质影响其光催化的效率性能有很大影响。因此，在研究复合材料降解甲醛的效率时，对纳米 TiO₂ 光催化剂的效率以及 TiO₂ 的表征与分析进行研究。在本实验中，XRD 分析用于表征制备的 TiO₂ 粉末。XRD 是相结构分析的主要方法。测定的主要内容包括各组分的结晶、晶相、晶体结构以及晶体中各元素的价态和键合态。X 射线衍射的基本原理是：一束平行的单色 X 射线以掠射角 ψ 射入晶体表面，在反射方向产生散射射线。当光程差 δ 等于波长的整数倍 ($\delta = n\lambda$) 时，光会在干涉增强时，发生衍射现象。根据样品衍射线的位置、数量和相对强度，可以确定样品中各种晶型及其相对含量。本实验采用 X 射线仪器（日本岛津 XRD-6000）对 TiO₂ 进行表征和分析。分析条件为：Cu 靶 K1 辐射 ($\lambda = 0.154\text{nm}$)，石墨单色器，工作电压 40kV，束流 30mA，Pace 扫描，扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ ，步距 0.02° ，步速 $8^\circ / \text{分钟}$ 。

实验装置

本试验制备的仪器内壁的材质为不锈钢，因其对对甲醛呈惰性，不会吸附甲醛或与其发生反应，对实验外部变量进行严格控制。实验舱具有光滑的表面，并在试验过程中保持其表面洁净，避免杂质对实验结果的影响。在选取实验舱的密封条时，采用具有良好气密的密封条，并且考虑其材质，密封条不能对甲醛有吸附，保持舱内焊接良好，舱门上装置有直径为3cm的采样检测孔，在进行实验舱内部光源设置时，需要将其悬挂位置和样品支架持平，确保封闭舱内光照的覆盖全面。实验舱具体技术参数详见下表 3.1

表 3.1 环境测试舱系统技术参数表

项目	技术参数
空气容积	空气容积
控制温度	23±1℃
控制相对湿度	45±5%
空气交换率	1 次/h±3%
舱内试样表面空气流速	0.1~0.3m/s
内舱材质	不锈钢

微量气体进样器

本实验气体采样采用“微量气体采样法”。将实验装置按照图示部分进行安装。在进行安装过程中要注意装置的气密性。注入甲醛时通过注射针将 5 μl 甲醛注入脱脂棉中，打开空气泵将样品注入进样器。注意控制气体注入的时间，控制浓度，及时关闭阀门。实验箱初始浓度在±1%范围内波动。

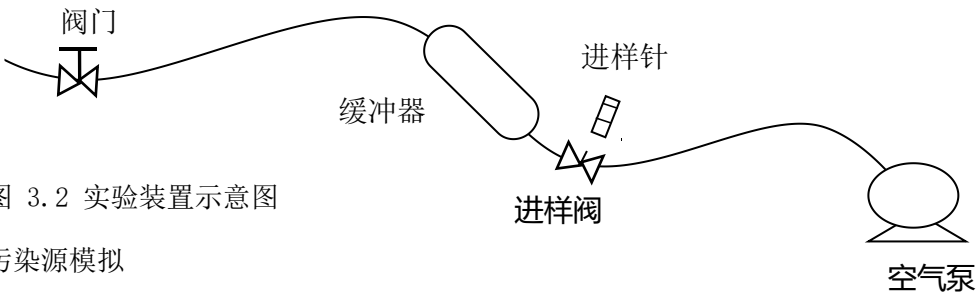


图 3.2 实验装置示意图

污染源模拟

甲醛初始浓度的确定

本实验浓度范围 0.45 mg/m³ ±0.1

甲醛污染源模拟

本实验室内甲醛污染物采用重庆北碚化工厂生产的甲醛溶液，其具体参数如下表：

表 3.2. 甲醛溶液参数

含量	杂质最高含量					
	灼烧 残渣	酸 度 (H ⁺)	氯化物 (Cl ⁻)	硫酸盐 (SO ₄ ²⁻)	铁 (Fe)	铅 (Pb)
37.0~40.0%	0.003	0.5	0.0001	0.0004	0.001	0.002

实验步骤

在实验前准备实验装置、药剂，检查实验舱气密性，确保密封条使舱内保持密闭。

将自制的 TiO₂/ACF 复合材料放入实验舱，快速关闭实验舱门，确保材料未在放置过程中受到其他因素影响。然后采用微量进样法来进样甲醛，至实验所需模拟的室内甲醛浓度；

打开紫外灯或白炽灯开始进行实验，将反应时间控制在 120min，利用 PPM400 甲醛检测仪每隔 20min 在采样口采样，并读取舱内的甲醛浓度；

实验结束后，关闭紫外灯，取出复合光催化剂，开启舱门 排出剩余气体。

评价指标：以甲醛降解率（光催化降解甲醛率）为指标来评价光催化剂的光催化性能。

$$\text{降解率}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (3.1)$$

式中，C——某一时刻实验舱内的甲醛浓度；C₀——甲醛的初始浓度。

实验结果与讨论

TiO₂/ACF 光催化甲醛性能曲线

为了解 TiO₂/ACF 复合材料对甲醛的吸附作用，本实验探究了光触媒吸附（无光照）和 TiO₂/ACF 光触媒吸附、光催化性能（UV 下）对甲醛光催化降解的影响，本实验对甲醛 UV 光解、ACF0 吸附进行了探究。 分别对甲醛的吸附和光催化降解进行了考察，将反应器内的湿度控制在 50±2%，温度分别控制在 23±1℃。记录在无光照条件下去除甲醛以及在光照条件下 TiO₂/ACF 复合材料通过光催化降解甲醛。创造污染环境，将甲醛的初始浓度控制在 0.45mg/m³，放置 TiO₂/ACF 复合材料，将降解时间控制为 2 小时。在甲醛降解的实验过程中，每间隔 20min，测量一次甲醛浓度，记录数据。最终得到的数据绘制成图 3.2 和 3.3。

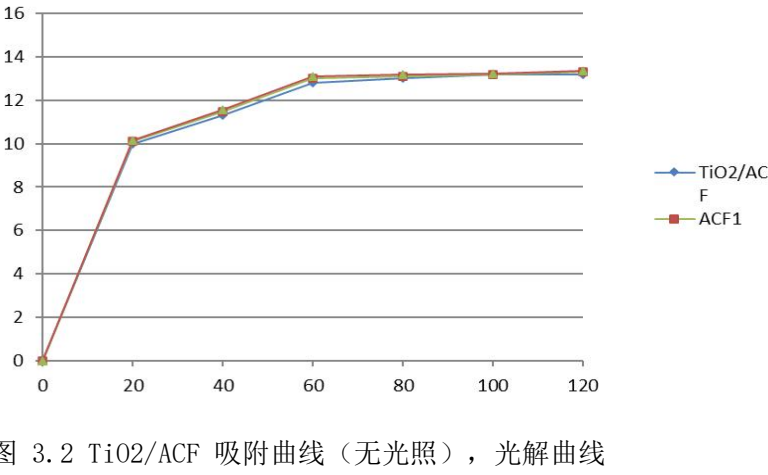


图 3.2 TiO₂/ACF 吸附曲线（无光照），光解曲线

时间/t

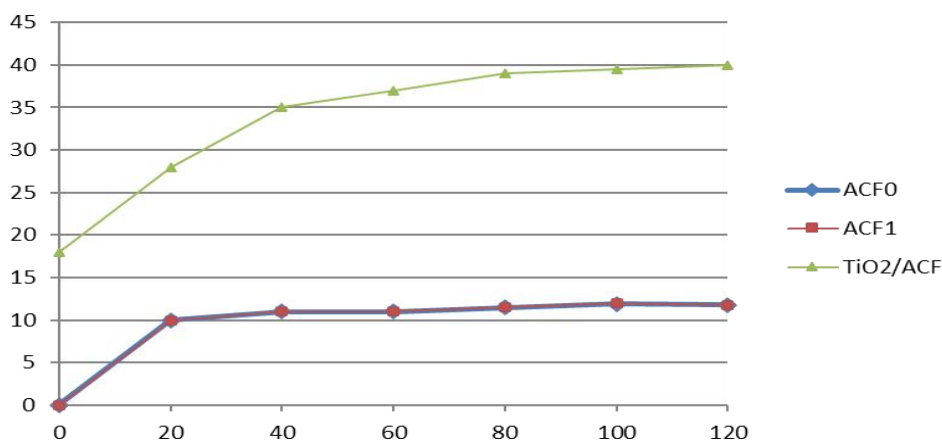


图 3.3 TiO₂/ACF 吸附、光催化曲线（紫外光），光解曲线 时间/min

从图 3.2 和图 3.3 中甲醛的光解曲线可以看出，甲醛的降解速率总体呈现有快到慢的曲线，在反应的前 20 分钟内，降解量大，20min 后降解减少，1h 左右降解基本停止。在图 3.2 中，未进行光照时，三种材料对甲醛的吸附都呈现相同趋势，对甲醛都有较强吸附能力，也从侧面表明了 TiO₂/ACF 复合材料中，对于 ACF 来说，TiO₂ 的引入并未影响其吸附能力，其到达一定程度后反应平衡可能只是由于其吸附能力达到饱和。

而在图 3.3 中进行光照之后，对比 3.2 中的 ACF0 和 ACF1 可发现在没有载入 TiO₂ 时光照对其吸附能力没有影响，而对于 TiO₂/ACF 复合材料来说，在 3.3 中可看到其在光照条件下的吸附能力远高于 ACF，说明其光催化性大大提高了对甲醛的降解能力。

负载量对 TiO₂/ACF 光催化性能的影响

为研究负载量对 TiO₂/ACF 光催化性能的影响，采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 粉体，煅烧温度为 500 °C，负载量采用耦合法制备一、二、三 四次和五次。使用第一个 TiO₂/ACF 样品，反应器湿度控制在 50±2%，温度控制在 23±1℃，甲醛初始浓度为 0.45 mg/m³，光催化降解 在紫外光下比较每个样品的甲醛。结果如图 3.4 所示。

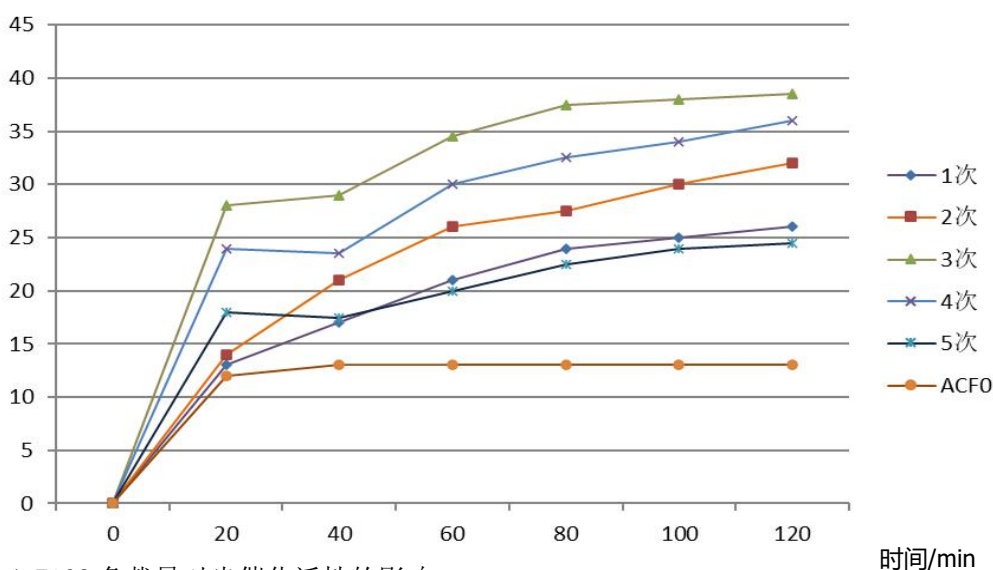


图 3.4 TiO₂ 负载量对光催化活性的影响 时间/min

从图 3.4 看出，随着负载 TiO₂ 的次数增加，ACF 上负载 TiO₂ 粉末对甲醛降解能力有明显提高。从总体趋势来看，在搭载 1=3 次 TiO₂ 粉末时，其对甲醛的光催化降解效率有了较大提高，而在负载 TiO₂ 三次之后，其降解率提高减缓甚至停止。

在搭载较少次数的 TiO₂ 时, TiO₂ 活性分子的数目整体增多, 因此催化活性也有较大提高, 当 TiO₂ 的负载量继续增大时, 反而因数量过多而导致反应物和产物的扩散受阻, 因此直接降低了其光催化反应的效率, 降低了甲醛的降解量。率随着加载次数的增加而增加, 但并没有线性变化。光催化效率缓慢上升甚至下降。原因是负载是 1 到 3 倍。负载次数越多, 负载的 TiO₂ 越多, 光催化反应所需的 TiO₂ 活性中心数增加, 因此光催化活性提高; 当载荷大于 3 倍时, 表面 TiO₂ 虽然颗粒数量有所增加, 但过多的纳米颗粒同时限制了反应物向内层的扩散速度和产物向空气中的扩散, 吸附和 ACF 的再生受到影响, 内层纳米粒子的光催化效率也受到影响, 从而影响光催化降解效率。

结语

本文对 TiO₂ 以及 ACF 纤维活性炭对甲醛的降解能力进行了研究。TiO₂ 在单独使用时存在光催化反应不完全, 材料飘浮难以收集等情况, 而 ACF 单独使用则会因其吸附能力到达承载范围而减缓甚至停止对甲醛的降解。通过实验探究 TiO₂/ACF 复合材料相较于 ACF 单独使用, 可以在光照条件下大大提高其对甲醛的降解效率, 而随着 TiO₂ 的负载量在增加到一定程度时, 对降解效率同样有较大提升。因此在 TiO₂/ACF 复合材料融合了吸附降解和光催化降解的优点, 可以在室内空气净化等方面发挥较强的效果

参考文献:

活性炭负载掺杂金属离子改性的纳米二氧化钛光催化剂及催化氧化机理分析[D]. 刘岩崑. 山东建筑大学 2018

活性炭/树脂负载 TiO₂ 光催化净化甲醛实验研究[J]. 牛永红, 王嘉琦, 李义科, 顾洁, 王文才, 杨占峰, 崔凌霄. 应用化工. 2021 (03)

负载 TiO₂ 多孔介质光催化净化室内甲醛试验研究[D]. 王嘉琦. 内蒙古科技大学 2020

活性炭负载纳米二氧化钛的制备及其光催化性能的研究[D]. 罗清清. 辽宁科技大学 2015