

溶剂热法合成光催化剂与甲醛降解性能研究

张豪, 周铭*, 李帅

广西科技大学机械与汽车工程学院, 广西 柳州

收稿日期: 2024年3月4日; 录用日期: 2024年4月23日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

随着居民生活水平的提高, 由于装潢材料和室内家具的使用, 使得车内、室内等封闭环境中的甲醛含量较高, 对人们的身体健康造成很大的隐患, 为此, 如何有效降解室内甲醛含量成为广大学者研究的重要方向, 本文采用溶剂热法制备出了一种具有独特形貌的TiO₂ (DT), 对DT的组成、形貌和结构进行了多种形式的表征, 包括拉曼光谱仪、X射线衍射仪和扫描电子显微镜, 按照室内空气质量标准搭建了甲醛降解平台, 对DT降解甲醛的光催化性能进行了表征, 光催化测试结果显示DT对甲醛有着良好的催化降解效果, 2小时甲醛降解率可达61.62%。对DT的甲醛降解过程进行动力学分析, 发现DT对甲醛的降解过程符合一级动力学反应。通过表征DT参与甲醛降解前后的晶体结构并未改变, 显示出DT良好的光催化结构稳定性。

关键词

DT, 光催化反应, 室内甲醛降解

Preparation of Rhombic Spherical TiO₂ by Solvothermal Self-Growth and Study of Formaldehyde Degradation Properties

Hao Zhang, Ming Zhou*, Shuai Li

School of Mechanical and Automotive Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou Guangxi

Received: Mar. 4th, 2024; accepted: Apr. 23rd, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

With the improvement of residents' living standards, due to the use of decoration materials and

*通讯作者。

indoor furniture, the content of formaldehyde in cars, indoors and other closed environments is high, which poses a great hidden danger to people's health. Therefore, how to effectively degrade indoor formaldehyde has become an important research direction of scholars. In this paper, a kind of TiO_2 (DT) with unique morphology was prepared by solvothermal method. The composition, morphology and structure of DT were characterized in many forms, including Raman spectrometer, X-ray diffractometer and scanning electron microscope. A formaldehyde degradation platform was built according to indoor air quality standards, and the photo catalytic performance of DT for formaldehyde degradation was characterized. The photo catalytic test results show that DT has a good catalytic effect on formaldehyde degradation, and the formaldehyde degradation rate can reach 61.62% in 2 hours. Based on the kinetic analysis of the formaldehyde degradation process of DT, it was found that the formaldehyde degradation process of DT conformed to the first-order kinetic reaction. The crystal structure of DT has not changed before and after formaldehyde degradation, which shows that DT has good photo catalytic structure stability.

Keywords

DT, Photo Catalytic Reaction, Indoor Formaldehyde Degradation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着居民物质生活水平的不断提高,人们对生活质量提出了更高的要求,开始越来越关注家庭、车内空间以及工作环境中的空气质量等方面的问题[1],据统计,人的一生呼吸大约要消耗 7000 kL 空气[2],可见空气的质量与人的健康息息相关,有文献表明,室内空气的污染程度甚至是室外空气的 5~10 倍[3],室内作为人们长时间工作和休息的地方极易滋生甲醛,而以往治理室内甲醛主要以传统的物理吸附为主,这类方式存在降解效果差、持续性低、吸附容易饱和、容易二次挥发等问题。相反,如果可以把甲醛等污染分子降解为对人体无害的二氧化碳和水,不失为一种有效降解甲醛的方式,最近以 TiO_2 为催化剂,利用光催化的方法降解空气中的污染物分子是近年来日益受到重视的一项污染治理新技术,但是传统制备的 TiO_2 带隙较短,只能利用特定波长范围的紫外光线,对可见光利用率不高,为了提高二氧化钛(TiO_2)的光催化效率,科研工作者致力于对其进行各种改性研究。例如,郜艳芳等研究人员通过向 TiO_2 中添加稀有金属[4]来提升其光催化性能,这种方法成功地提高了 TiO_2 复合材料在分解甲醛方面的催化效率,显示出了出色的光催化活性。另外,张黎等研究者[5]利用溶胶-凝胶法制备了纳米级 TiO_2 ,这种纳米 TiO_2 因其独特的外形特征和较大的比表面积,在降解亚甲基蓝的应用中展现了优异的性能。尽管如此,在 TiO_2 基复合材料的研究中,纯 TiO_2 的催化活性仍有改进空间[6]。此外,尽管拥有独特形态的 TiO_2 在分解甲醛方面的研究相对较少,但目前的主要研究仍然集中在对有机染料的处理上。

本文采用溶剂热法制备出了一种具有独特形貌的多针刺状的 TiO_2 (DT),并对 DT 进行多种表征方式的表征。本研究采用了一系列表征手段,包括 Raman、XRD 和 SEM 表征,对 DT 进行了详细的物理和化学性质分析。在此基础上,我们进一步测试了 DT 对密闭空间内甲醛的可见光催化降解效果以及结构稳定性表征分析。实验发现在 120 min 可见光照射下,DT 能够降解 61.6%的甲醛,除此之外,还将 DT 进行动力学反应分析以及降解甲醛前后 Raman 表征分析。表明 DT 具有良好的甲醛降解效果以及优异的结构稳定性,实验结果表明,DT 具有更高的催化效率和光吸收能力,能够显著降解有限空间内空气中的

甲醛等污染物, 提高室内空气质量, 有望成为一种净化室内空气的优异催化剂, 对人体健康有着积极的影响。

2. 实验部分

2.1. 材料制备

本次实验所用试剂均为分析纯, 无需进一步处理, 首先将 4 ml 钛酸丁酯缓慢加入 60 ml 无水乙醇中, 经过磁力搅拌 10 min 后, 在搅拌状态下缓慢加入 20 ml 丙三醇继续搅拌 30 min。将反应后的混合液体体系置于 150 ml 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 在 170°C 条件下恒温反应 15 小时。反应结束后待高压釜冷却后, 用乙醇和去离子水多次清洗沉淀物, 随后在 70°C 下干燥, 最后将样品放置在马弗炉中, 于 450°C 下煅烧 2 小时以得到最终产物, 升温速率为 5°C/min。

2.2. 材料表征

使用日本 Horiba Xplora 型号的拉曼光谱仪对材料进行 Raman 表征; 使用 Bruker D8 高级衍射仪对样品进行 XRD 表征; 使用德国 Carl Zeiss SIGMA300 型扫描电子显微镜对样品进行 SEM 表征。

2.3. 光催化测试

光催化实验在一个 45L 的自制密封容器内进行, 使用的光源是一盏经过滤光片(波长范围 400 nm 至 780 nm)处理的 300 W 氙灯。实验开始前, 0.2 g 催化剂被均匀涂布在 36 cm² 的玻璃片上, 确保催化剂与光源的距离始终保持在 10 cm。实验设置甲醛的初始浓度为 0.800 mg/m³, 并在 25 ± 3°C 的温度和 60% ± 5% 的湿度条件下进行。实验包括 3 小时的暗处理吸附阶段和 120 分钟的光催化反应阶段, 每 30 分钟测量一次甲醛浓度, 使用甲醛检测仪(DES-8)进行测定, 通过甲醛降解效率公式计算甲醛的降解效率:

$$\eta_T = \frac{C_0 - C_T}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

η_T 表示甲醛降解效率; C_0 表示甲醛初始浓度; C_T 表示甲醛实时检测浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征

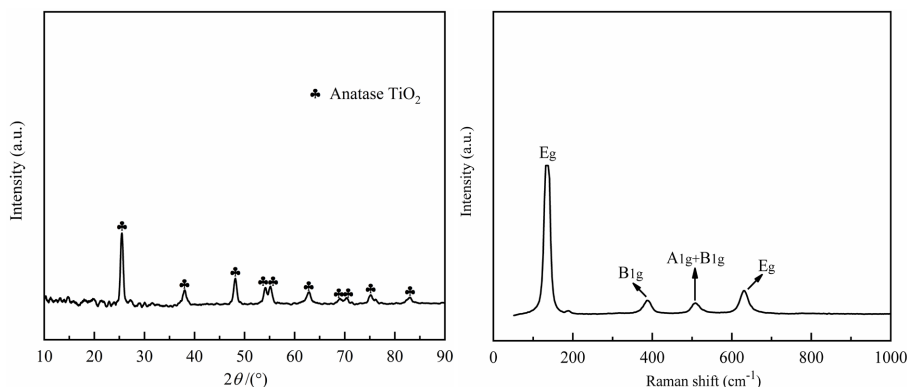


Figure 1. XRD map (left) and Raman map (right) of DT
图 1. DT 的 XRD 图谱(左)和 Raman 图谱(右)

在图 1 左所展示的 X 射线衍射(XRD)图谱中, 锐钛矿相 TiO₂ 的特征衍射峰通过梅花标志标出, 显示

与 JCPDS 99-0008 的标准峰位置相吻合, 证明所制备出的 DT 具有锐钛矿相的晶体结构。另外, DT 的 X 射线衍射峰的峰形尖锐指示了所制备的 DT 晶体生长较好, 具有优良的结晶度。在图 1 右的拉曼光谱图中明显看出 DT 的拉曼峰形尖锐且光滑, 进一步证实了 DT 的高结晶度。拉曼光谱中的特定振动峰 147 cm^{-1} 、 397 cm^{-1} 、 515 cm^{-1} 、 639 cm^{-1} 分别对应于锐钛矿相 TiO_2 的 E_g 、 B_1g 、 $\text{A}_1g + \text{B}_1g$ 、 E_g 拉曼振动特征峰, 这与 XRD 结果一致, 均表明了制备出的 DT 为锐钛矿相 TiO_2 的结晶相。

图 2 为 DT 的扫描电子显微镜(SEM)图像, 展示了制备的 TiO_2 具有典型的多针刺形态, 其表面密布尖锐刺, 且针刺锋利高耸, 峰宽较小。这些针刺间的团聚和粘连可能是溶剂热自生长过程中形成的, 不同针刺之间有着一定的团聚缩合现象。图 2 的 SEM 放大视图揭示了针刺呈现一定的菱锥形结构特征, 部分尖刺断裂可能由研磨断裂引起, 这种结构是一般的制备方法所不能呈现的, 且这一独特的形貌特征为 DT 的光催化反应提供了更多的活性位点, 能让一定范围波长的光在针刺结构之间反复反射, 进而增加了可见光的利用率, 同时增大了可见光与甲醛分子的接触面积, 一定程度上提升了 DT 对甲醛的降解效率, 为其良好的可见光降解甲醛效果打下基础[7]。

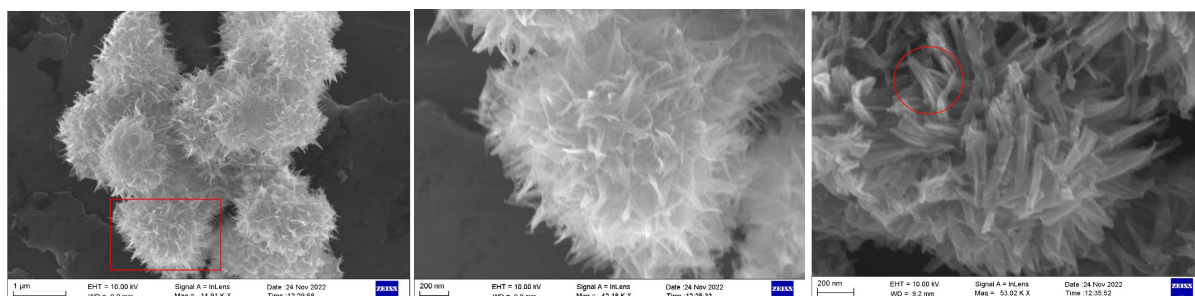


Figure 2. DT's SEM diagram (left), red box local magnification map (center) and diamond tip shape (right)
图 2. DT 的 SEM 图(左)、左图红色框域局部放大图(中)和菱刺尖形貌(右)

3.2. 光催化性能测试

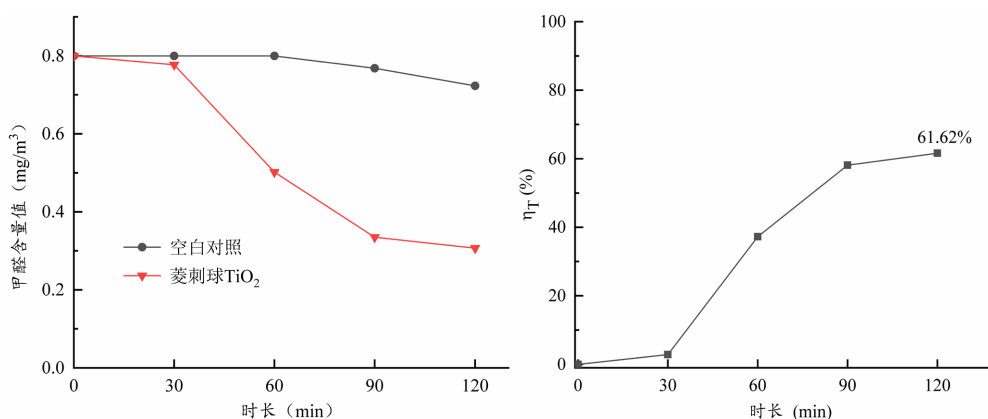


Figure 3. DT formaldehyde degradation trend chart (left) and degradation rate change chart (right)
图 3. DT 对甲醛的降解变化趋势图(左)和降解率变化图(右)

为评估 DT 在降解甲醛方面的光催化性能, 将合成的 DT 进行甲醛降解实验, 实验结果如图 3 左所示, 数据显示 DT 在持续 120 分钟的模拟可见光照射下, DT 展示出了显著的甲醛持续降解作用。随着光照时间的增加, 甲醛浓度逐步下降, 显示出 DT 具有较高的光催化活性。通过应用甲醛降解效率公式计算, 发现在 2 小时的光照后, 甲醛的降解率达到了 61.62%, DT 较高的光催化活性与 DT 本身的结构形貌有

关, DT 为表面布满大量尖刺的刺球形貌, 这使其具有更大的接触面积, 提供与甲醛接触更多的表面活性位点。另外, 针刺结构让可见光在尖刺缝隙之间反复反射, 提高了对可见光的利用效率, 因此展现出良好的光催化活性, 这一结果强调了 DT 在光催化降解甲醛方面有着良好的效果。

图 4 左为 DT 甲醛降解过程的动力学反应拟合曲线, 拟合发现 DT 对甲醛的光催化降解符合一级动力学反应, R^2 为 0.93426, 拟合效果良好。拟合后得到的光催化反应速率 K 可达 $9.18 \times 10^{-3}/\text{min}$, 这表明制备出的 DT 具有较高的光催化活性和良好的甲醛降解效果。

催化剂的结构稳定性是评估催化剂可靠性的重要参考指标[8]。因此, 对 DT 进行甲醛降解前后拉曼表征, 以此来观察 DT 在甲醛降解前后结构是否发生变化。图 4 右为表征结果图, 由图 4 右可知, DT 在降解甲醛前后的拉曼特征峰并未产生明显改变, DT 在降解甲醛之后依旧保持了锐钛矿相 TiO_2 结构, 这表明 DT 具有良好的光催化结构稳定性。

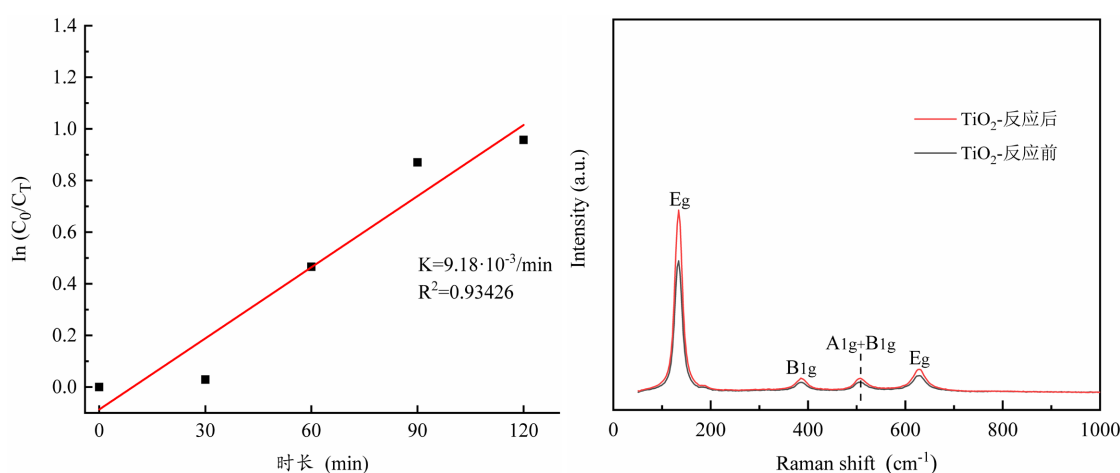


Figure 4. DT fitting of kinetic reaction of formaldehyde degradation process (left) and Raman spectrum before and after reaction (right)

图 4. DT 对甲醛降解过程的动力学反应拟合(左)和反应前后 Raman 光谱图(右)

4. 结论

本文采用了溶剂热自生长法成功制备出一种独特形貌的 TiO_2 (DT), DT 的晶体结构成分为锐钛矿相 TiO_2 。扫描电镜表征发现 DT 具有独特形貌特征, 整体为多针刺状, 表面布满大量菱柱状的尖刺结构, 经光催化实验平台测定 DT 具有良好的甲醛降解效果, 2 小时甲醛降解率可达 61.62%。在甲醛降解的整个过程中, DT 始终保持较高的光催化活性, 甲醛降解速率 K 为 $9.18 \times 10^{-3}/\text{min}$, 降解符合一级动力学反应过程。Raman 表征显示在甲醛降解反应前后, DT 的整体晶体结构并未发生变化。DT 优异的甲醛催化降解效果以及可靠的结构稳定性, 有望为解决室内甲醛问题提供一种新的途径。

参考文献

- [1] 侯璐璐. 基于 ZigBee 的室内空气质量监测系统的研究与实现[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 辽宁大学, 2022.
- [2] 徐秋健. 室内 VOC 净化材料吸附与反应机理、特性及评价研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2011.
- [3] Mamaghani, A.H., Haghghat, F. and Lee, C. (2017) Photocatalytic Oxidation Technology for Indoor Environment Air Purification: The State-of-the-Art. *Applied Catalysis B: Environmental*, **203**, 247-269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>
- [4] 郜艳荣. 银负载二氧化钛空心球材料的结构设计及光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2019. <https://doi.org/10.27727/d.cnki.gwhxc.2019.000028>

-
- [5] 王春昊, 张黎. TiO₂/AC 复合材料的研究进展[J]. 辽宁化工, 2022, 51(3): 380-383. <https://doi.org/10.14029/j.cnki.issn1004-0935.2022.03.013>
- [6] 王建强, 黄菊梅, 马玉龙, 马明. 改性二氧化钛光催化技术在水污染治理中的研究进展[J]. 现代盐化工, 2021, 48(6): 9-11. <https://doi.org/10.19465/j.cnki.2095-9710.2021.06.005>
- [7] 杨收. Co 掺杂改性 PbO₂ 电极的制备及其电催化氧化降解水中典型抗生素的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2021. <https://doi.org/10.27151/d.cnki.ghnlu.2021.000373>
- [8] 黄兴, 吕政国, 李珍珍, 姚鑫. 甲烷干法重整催化剂抗积碳性能的研究进展[J/OL]. 天然气化工——C1 化学与化工: 1-9. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1336.tq.20230208.1009.001.html>, 2024-04-29.