

碳气凝胶复合 TiO₂ 光催化降解甲苯研究

任志凌¹, 袁磊², 杨睿慧¹, 王朝阳²

(1 中国工程物理研究院 环保工程研究中心, 四川绵阳 621900)

(2 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川绵阳 621900)

摘要:制备了碳气凝胶复合二氧化钛光催化剂, 并利用此复合催化剂对挥发性有机污染物甲苯进行了光催化降解研究, 考察了甲苯初始浓度、相对湿度、紫外光能量对降解效率的影响。

关键词: 甲苯; 碳气凝胶; 光催化; TiO₂

中图分类号: 0625.11, 0643.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2010)01-0023-03

STUDY ON CRF-TiO₂ PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF BENZENE

REN Zhi-ling¹, YUAN Lei², YANG Rui-zhuang¹, WANG Chao-yang²

(1. Institute of Environmental Protection Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Laser Fusion Research Center, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: CRF-TiO₂ were prepared, and Study on photocatalyst degradation toluene was made. The effect of toluene initial concentration, relative humidity and UV power was studied.

Keywords: toluene; CRF; photocatalyst; TiO₂

挥发性有机污染物(VOCs)由于其对生态环境和人体健康的严重影响日益被人们认识到, 人们对利用光催化剂降解 VOCs 开展了大量研究^[1]。其中, TiO₂ 是因其廉价、无毒、稳定性高、导带价带电位合适、催化性能好、光腐蚀性小、无二次污染等优点, 而成为人们研究的热点, 并被认为是当前最具有应用前景的绿色环保型光催化剂之一。TiO₂ 光催化降解 VOCs 的研究取得了一定进展, 但 TiO₂ 光催化剂的催化效率仍有待提高, 对 TiO₂ 光催化剂进行改性则是提高其催化效率的一个研究热点^[2]。

碳气凝胶是一种新型纳米级多孔、非晶态碳素材料, 孔隙率高达 80%~98%^[3], 比表面积高达 600~1 100 m²/g。碳气凝胶具有特有的多孔结构、高的比表面积和纳米级孔隙, 它对 VOCs 具有强烈的表面吸附作用。

本文结合两者的特点, 制备了碳气凝胶复合 TiO₂ 光催化剂, 并以甲苯为对象, 进行了光催化降解研究, 以此评价催化剂性能。

1 催化剂制备及表征

(1) 催化剂制备: 主要采用溶胶-凝胶法, 在超声波作用下制备了碳气凝胶粉末, 再通过水热法与 TiO₂ 复合, 并对材料的性能进行表征。

(2) 碳气凝胶制备: 将间苯二酚、甲醛以 1:2 的摩尔比混合, 用碳酸钠作催化剂的溶液加入不溶油相物质硅油中, 在冰水混合物的温度下, 进行超

声处理 2 h, 得到含有纳米颗粒的微乳液。将反应产物通过超速离心使纳米微粒与微乳液分离, 得到黄色泥状物, 用正己烷反复清洗硅油, 并离心分离, 最后用乙醇清洗正己烷, 并离心分离 10 min, 离心速率为 10 000 r/min。将所得悬液进行超临界干燥, 获得黄粉末状产物, 对产物进行碳化, 温度 150 °C 抽真空除气, 在惰性气体 (N₂ 或 Ar) 保护下, 以 1 °C/min 的速度升温至 1 050 °C, 恒温 5 h, 最终即可得到碳气凝胶粉末。

通过水热法将碳气凝胶与 TiO₂ 复合: 称取一定量的 TiCl₄, 将其溶解在盐酸中, 搅拌得到黄绿色澄清溶液, 加入蒸馏水稀释至 0.5M, 将所制备的碳气凝胶粉, 以 1:1 摩尔比分散到 TiO₂ 前驱液中, 并将所得的反应溶解移入高压反应釜中, 分别在 80 °C, 160 °C 水热反应 12 h, 然后自然冷却至室温, 用蒸馏水洗涤反应产物至中性, 最后在真空干燥箱中 80 °C 烘干得到 TiO₂/碳气凝胶复合材料。

(3) 催化剂表征: 采用 Quantachrome 公司的 Autosorb-1 吸附仪测试样品的比表面积和孔径。为了考察二氧化钛粉末及复合材料的结构, 进行了 N₂ 吸附表征。根据 N₂ 吸附-脱附等温线, 利用 BET 方法计算表面积, 用 BJH 理论计算孔径分布, 结果如表 1。

表 1 碳气凝胶及 TiO₂/CRF 材料的孔结构参数

	比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	总孔容 (cm ³ ·g ⁻¹)
CRF 粉末	883.3	9.86	1.98
160 °CTiO ₂	211	132.8	0.70
160 °CTiO ₂ /CRF	158.7	108.6	0.43
80 °CTiO ₂	295.8	65.4	0.69
80 °CTiO ₂ /CRF	267.7	58.0	0.40

表 1 列出了碳气凝胶粉末、TiO₂ 粉末及 TiO₂/CRF 复合粉末的比表面积、平均孔径、总孔容数据。数据清晰地显示了碳气凝胶的比表面积在 883.3 m²/g, 主要为中孔结构, 而通过水热法同 TiO₂ 复合后, 其比表面积降低, 可能是由于反应液深入气凝胶网络结构内部反应, 且晶体发生团聚造成, 从平均孔径来看, 复合粉末的平均孔径大幅度提高, 主要是由于晶体的团聚造成, 而其总孔容出现降低是由 TiO₂ 前驱体溶液的填充造成。总之, 在制备粉末过程中, 团聚现象的出现造成平均孔径的增大, 在制备催化载体之前需充分研磨粉料。

2 实验装置

实验装置见图 1 所示。

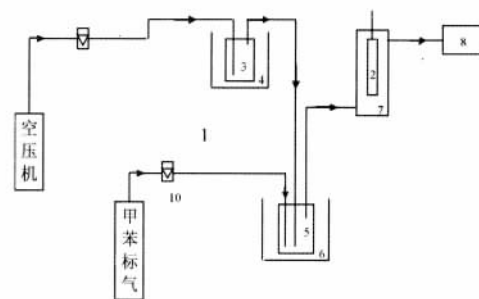


图 1 光催化降解甲苯实验装置

1. 流量计; 2. 紫外灯; 3. 鼓泡瓶(水); 4. 恒温水浴箱; 5. 混合瓶; 6. 恒温水浴箱; 7. 光催化反应器(包括紫外光源和催化剂); 8. 尾气安全排空; 9. 紫外灯电源; 10. 流量计

3 光催化降解甲苯研究

3.1 相对湿度对甲苯降解效率的影响

实验在 RH 为 0~75 % 范围内研究了体系的相对湿度对甲苯的光催化降解的影响。图 2 为相对湿度变化对光催化降解效率的影响。在较低湿度范围 (RH=0~35 %), 随着湿度的提高, 甲苯光催化降解效率逐渐增加, 但随着湿度继续上升, 光催化降解效率反而缓慢下降。研究结果表明光催化反应存在一个最佳湿度值, 本实验中最佳湿度为 35%。在低湿度条件下, 体系中水分子较少, 在一定紫外光照射下, 体系中产生的·OH 自由基也较少, 从而限制了甲苯的光催化氧化效率, 因此光催化降解效率较低; 但当湿度过高时, 体系中大量的水分子与甲苯发生竞争性吸附, 从而减少了甲苯在催化剂表面的吸附, 导致光催化降解效率的逐渐下降。

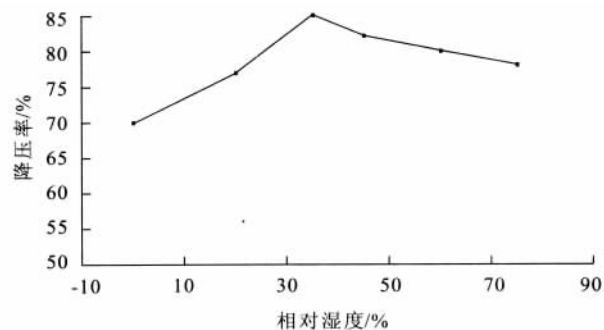


图 2 相对湿度对光催化降解效率的影响

3.2 甲苯初始浓度对甲苯降解效率的影响

在相对湿度为 35 % 时, 在 33 W 紫外灯照射

下, 甲苯初始浓度变化对其光催化降解效率的影响。由图 3 可以看出, 当甲苯初始浓度低于 3 mg/L 时, 光催化反应 3 h 后, 甲苯的降解效率接近 90%。随着甲苯初始浓度增加, 光降解效率降低, 当甲苯初始浓度达到 12 mg/L 时, 反应 3 h 后, 甲苯的降解效率接近 60%。推测原因在于: 光催化剂吸附甲苯的活性点位有限, 甲苯浓度提高, 大量的甲苯分子不能有效在催化剂表面吸附, 导致光催化效率组建下降。

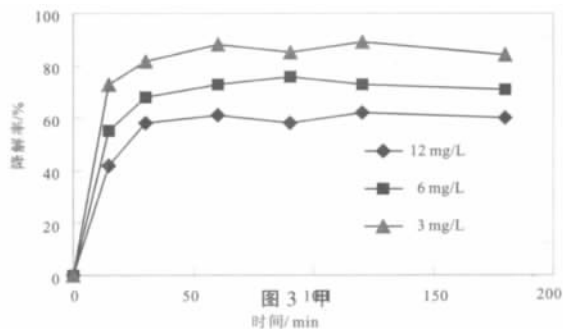


图 3 甲苯初始浓度对光催化降解效率的影响

3.3 紫外光能量对甲苯降解效率的影响

紫外光作为光催化反应的必要条件, 紫外光能量的变化对甲苯光催化降解效率有显著影响, 见图 4 所示。图 4 显示, 甲苯初始浓度为 6 mg/L, 相对湿度为 35% 时, 光强分别为 11 W、22 W 和 33 W 情况下的甲苯光催化降解效率。随着光强的增加, 光催化降解效率明显提高。原因在于: 光催化反应时催化剂在受光激发后在半导体表面生成电子—空穴对, 电子—空穴与吸附到半导体表面的甲苯、水蒸气及氧气反应生成活性自由基 (如 O_2^- 、 OH 、 $C_6H_5CH_2\cdot$), 然后产生一系列的氧化还原

反应, 光是光催化反应的必需条件, 随着光强增强, 光催化反应效率增强。

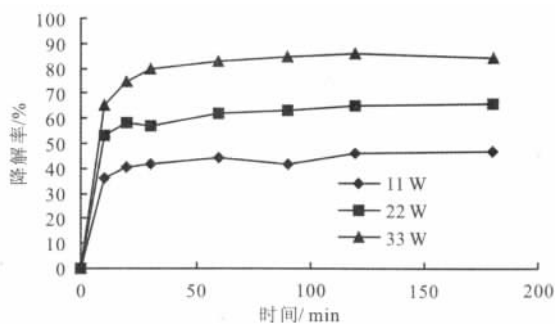


图 4 紫外光能量对光催化降解效率的影响

4 结语

本文采用水热法制备碳气凝胶复合 TiO_2 光催化剂, 并利用紫外光进行了光催化降解甲苯研究, 分别就不同相对湿度、甲苯初始浓度、紫外光功率对甲苯降解效率进行了研究, 实验结果表明: (1) 光催化反应存在一个最佳湿度值, 本实验中最佳湿度为 35%; (2) 随着甲苯初始浓度的提高, 甲苯降解效率有所下降; (3) 随着紫外光功率的增强, 甲苯降解效率增大。(4) 碳气凝胶负载复合 TiO_2 光催化剂具有较好的光催化效率, 能有效降解气相中的甲苯。

参考文献

- [1] 田地, 张彭义, 余刚. 挥发性有机物光催化降解研究进展[J]. 上海环境科学, 2000, 19(4): 162~166.
- [2] 解恒参, 张弛, 苏苓. 光催化剂改性技术的研究进展[J]. 江苏化工, 2008, 36(5): 1~6.
- [3] 秦国彤, 魏微, 郭树才. 炭气凝胶的制备 [J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(5): 488~492.
- [4] 曹跟华, 罗人明等. 光催化反应器在污水处理中的研究现状与发展趋势[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (1): 73.
- [5] Natarajan C, Nogami G. Cathodic electrode position of Nan crystalline titanium dioxide thin films. Journal of the Electro chemical Society, 1996, 143 (5): 1547~1550.
- [6] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] Takeda S, Suzuki S, Osaka H, et al. Photo catalytic TiO_2 thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. Thin Solid Films. 2001, 392(2): 338~344.
- [8] Haarstrick A., Kut O.M., Heinze E. TiO_2 -assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized. bed photo reactor. Environ. Technol., 1996, 30: 817~824.
- [9] Couto S. R. , Dominguez A. , Sanroman A. Photo catalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidized bed reactor. Chemosphere, 2002, 46: 83~86.
- [10] Mehrvar M., Anderson W. A., Young M. M. Preliminary analysis of a tellerette packed-bed photo catalytic reactor. Advances Environ. Res., 2002, 6: 411~418.
- [11] 陶咏, 陈爱平等. 新颖玻璃弹簧负载化 TiO_2 光催化剂[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(2): 23~27.
- [12] Noorjahan M., Reddy M. P., et al. Photo catalytic degradation of H-acid over a novel TiO_2 thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions. J. Photochemical. Photobiology. A: Chem., 2003, 156: 179~187.
- [13] Rao K. V. S., Rachel A., et al. Immobilization of TiO_2 on pumice stone for the photo catalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. Apply. Catalo. B: Environ. , 2003, 46(1): 77~85.
- [14] Shepherd G. S., Stockenstr jm S., et al. Degradation of microcystin toxins in a falling film photo catalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. Water. Res., 2002, 36: 140~146.

(上接第 22 页)