

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.02.006

木质活性炭纤维负载纳米 TiO_2 降解甲醛的效果

马晓军, 李冬娜

(天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 以杉木木粉经苯酚液化、熔融纺丝、固化处理、二氧化碳活化后获得的木质活性炭纤维为载体, 采用溶胶-凝胶法制备木质活性炭纤维负载纳米 TiO_2 (WACFs/ TiO_2) 光催化复合材料. 研究光照时间、WACFs/ TiO_2 催化剂用量、纳米 TiO_2 负载量和初始甲醛质量浓度对 WACFs/ TiO_2 降解甲醛效果的影响. 结果表明: 随着光照时间、催化剂用量、初始甲醛质量浓度的增加, WACFs/ TiO_2 对甲醛的降解率逐渐增加, 但催化剂用量对甲醛降解率的影响相对较小; 随 TiO_2 负载量的增多, WACFs/ TiO_2 对甲醛的降解率呈现先增加后减小的趋势. 当光照时间 7 h、催化剂用量 0.5 g、纳米 TiO_2 负载量 29.89%、初始甲醛质量浓度 8.82 mg/L 时, WACFs/ TiO_2 对甲醛的降解率达到 92.33%.

关键词: 木质活性炭纤维; 纳米 TiO_2 ; 负载; 光催化; 甲醛

中图分类号: TQ351 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2014)02-0025-05

Photocatalytic Degradation Effect of Formaldehyde on Wooden Activated Carbon Fibers Loaded Nano- TiO_2

MA Xiaojun, LI Dongna

(College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Wooden activated carbon fibers loaded nano- TiO_2 (WACFs/ TiO_2) was prepared by sol-gel method and with WACFs as the support which was obtained from the phenolated Chinese fir after phenol liquefaction, melt spinning, and curing treatment through CO_2 activation. The effects of lighting time, WACFs/ TiO_2 doses, loading rate of nano- TiO_2 and initial formaldehyde concentration on the degradation rate of formaldehyde with WACFs/ TiO_2 were studied. The results showed that with the increase of lighting time, WACFs/ TiO_2 dose and initial formaldehyde concentration, the degradation rate of formaldehyde gradually increased. With the increase of the loading rate of nano- TiO_2 , the degradation rate of formaldehyde first increased and then decreased. When the lighting time was 7 h, the WACFs/ TiO_2 dose 0.5 g, the loading rate of nano- TiO_2 29.89% and the initial formaldehyde concentration 8.82 mg/L, the degradation rate of formaldehyde reached 92.33%.

Key words: wooden activated carbon fiber; nano- TiO_2 ; loading; photocatalyst; formaldehyde

近年来, 环境污染日益严重, 给人们的身体健康带来很大的威胁, 其中空气污染占绝大比例. 有关资料^[1]表明, 室内空气污染比室外高 5~10 倍, 已成为多种疾病的诱因. 随着人们环保意识和对居住、工作环境要求的不断提高, 室内空气质量已日益成为被关注的焦点. 光催化技术由于具有操作简便、能耗低、氧化能力强、反应条件温和、无二次污染等优点, 成为目前应用最广的空气净化技术. 而纳米 TiO_2 的氧化活性高、稳定性好且价廉无毒, 被认为是最具有前

景的光催化材料之一. 张一兵等^[2]研究了 Fe^{3+} 改性 TiO_2 光催化剂对甲醛的处理效果, 发现在 20 mg/L pH=6 的甲醛溶液中加入掺 2% (物质的量比) Fe^{3+} 的 TiO_2 粉末 0.16 g, 室温下恒温反应 4 h, 降解率达到 70.90%. Liang 等^[3]通过溶胶-凝胶法制备了掺杂银和铈的纳米 TiO_2 对甲醛气体进行降解, 结果表明, 掺杂银或铈可提高纳米 TiO_2 的光催化能力, 较高的氧气浓度有利于甲醛气体的降解. 催化剂对甲醛气体的降解率与 TiO_2 负载量成正比、与初始甲醛浓度成反

收稿日期: 2013-09-04; 修回日期: 2013-12-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31270607)

作者简介: 马晓军(1975—), 男, 陕西周至人, 教授, mxj75@tust.edu.cn.

比. Liao 等^[4]比较了纳米 TiO_2 、 ZnO 及二者的复合材料对甲醛气体的降解效果, 得出 TiO_2/ZnO 复合材料降解甲醛气体的光催化性能远不如单纯的纳米 TiO_2 , 但强于 ZnO , 可见加入少量的 ZnO 可减弱纳米 TiO_2 的光催化性能. Sha 等^[5]以蚕丝膜纸为载体负载纳米 TiO_2 降解甲醛, 发现蚕丝膜纸对甲醛具有较高的吸附效率, 并在 60 min 内达到吸附-脱附平衡, 负载质量分数 1%、3%、5% 的纳米 TiO_2 降解甲醛时, 日光灯光照 3 h 后, 对甲醛的降解率分别为 26.61%、31.42%、38.21%; 同等条件下, 紫外灯照射对甲醛的降解率分别为 46.23%、55.47%、66.38%. 由于悬浮体系粉末型 TiO_2 光催化剂使用后回收困难, 易失活、易凝聚, 所以近年来多将其负载在载体上制备光催化材料. 应用最多的载体为玻璃纤维、多孔玻璃珠、石英玻璃、钠钙玻璃、硅胶、硅晶片、活性炭及活性炭纤维 (ACF), 制备的光催化剂各有特点. 如玻璃纤维、多孔玻璃珠有较大的比表面积, 可负载大量的纳米 TiO_2 , 提供足够的活性中心, 但是光透过率低, 影响光催化活性的发挥; 以玻璃等材料为载体的固定相催化剂, 在退火处理过程中, 与玻璃之间有少量的界面扩散发生, Na^+ 进入到 TiO_2 中, 使其光催化活性降低; 以硅胶、硅晶片为载体时, TiO_2 在硅胶上易发生界面扩散, 存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键, $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的形成促使了锐钛矿型 TiO_2 向金红石型的转变, 而金红石 TiO_2 的形成会使比表面积等因素向不利于光催化反应的方向发生变化, 从而降低了光催化活性; 以活性炭作为载体, 由于其主要以粒状形式存在, 具有较强的吸附特性, 但负载纳米 TiO_2 使用过程中易磨损、团聚和粉化, 缩短了使用寿命, 甚至导致失活; 以 ACF 作为载体, 它具有优于活性炭的吸附速度和吸附容量, 而且纤维状不易团聚, 可长期使用, 与 TiO_2 结合后可充分发挥 ACF 的强吸附作用, 并为纳米 TiO_2 的光催化提供高浓度的反应环境^[6], 使用后 ACF 可再生, 无二次污染. 为此, 在前期研究^[7]的基础上, 本文以甲醛作为降解目标, 采用溶胶-凝胶法制备出木质活性炭纤维负载纳米 TiO_2 ($\text{WACFs}/\text{TiO}_2$) 光催化复合材料. 研究光照时间、催化剂用量、纳米 TiO_2 负载量、初始甲醛浓度对 $\text{WACFs}/\text{TiO}_2$ 降解甲醛效果的影响.

1 材料与方法

1.1 实验原料

杉木木粉 (20 ~ 80 目); 苯酚、磷酸、六次甲基四

胺、无水乙醇、冰乙酸、碘、碘化钾、硫代硫酸钠, 分析纯; 钛酸丁酯, 化学纯; 盐酸, 甲醛, 重铬酸钾, 可溶性淀粉 (指示剂), 氢氧化钠, 乙酰丙酮, 乙酸铵.

1.2 光催化复合材料的制备

1.2.1 木质活性炭纤维(WACFs)的制备

将木酚质量比为 1 : 6 的杉木木粉、苯酚和 8% (相对于苯酚质量) 的磷酸在 160 °C 条件下液化 2.5 h, 所制备的木材液化物与 5% (相对于液化产物的质量) 的合成剂六次甲基四胺加入自制的纺丝机中 (见图 1), 130 °C 合成纺丝溶液后采用熔融纺丝工艺制备成木材液化物初始纤维. 初始纤维放入质量分数均为 18.5% 的盐酸和甲醛混合溶液中, 95 °C 下固化处理 4 h, 水洗后放入干燥箱中于 90 °C 干燥 40 min, 获得活性炭纤维原丝^[8].

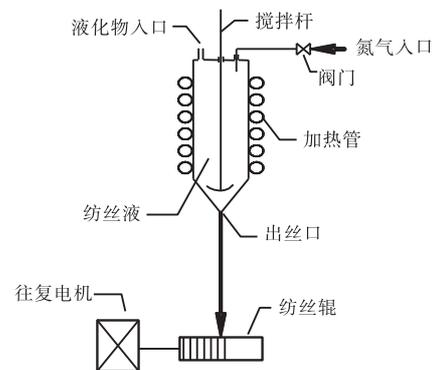


图 1 纺丝机结构示意图

Fig. 1 Schema of spinning equipment

将原丝放入炭化-活化炉中, 在流量为 100 mL/min 的 N_2 保护下以 5 °C/min 升温速率均匀加热到设定的活化温度 800 °C 后, 通入 CO_2 进行活化获得 WACFs.

1.2.2 WACFs/ TiO_2 的制备

将 10 mL 钛酸丁酯缓慢滴加到 60 mL 无水乙醇中, 在磁力搅拌器下剧烈搅拌 1 h 得到溶液 A. 将 2 mL 冰乙酸滴加到 30 mL 无水乙醇和 3.5 mL 的去离子水中, 混合后得到溶液 B. 将混合液 B 缓慢滴加到 A 中, 并继续搅拌 1 h 直至透明, 放入 35 °C 水浴锅内恒温陈化 2 h, 得到乳白色的溶胶. 向溶胶中投入已称量的 WACFs 并振荡 30 min, 然后静止浸渍 20 min 后取出, 于 105 °C 下干燥 2 h 后进行称量. 在通入氮气的情况下, 于管式炉内热处理 90 min 后自然冷却, 制得 WACFs/ TiO_2 光催化材料.

1.3 材料表征与性能评价

1.3.1 材料表征

将 800 °C 活化的 WACFs 放入烘箱中干燥 24 h

后置于样品台上,真空喷金后采用日本岛津公司的 SHIMADZU SS-550 型扫描电子显微镜对样品的表面及断面微观形貌进行观察。

采用日本电子公司的 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜,对负载纳米 TiO₂ 的活性炭纤维的表面微观形貌进行观察。

1.3.2 甲醛降解效果评价

根据 GB/T 13197—1991《水质·甲醛的测定·乙酰丙酮分光光度法》,对甲醛标准溶液的质量浓度进行准确标定后,配制成 5 种不同质量浓度的甲醛溶液,按照乙酰丙酮方法显色,用紫外可见分光光度计在波长 413 nm 处测定其吸光度并绘制标准曲线,标准曲线如图 2 所示。从图 2 中可看出吸光度 A 与质量浓度 ρ 在一定范围内呈直线关系。在线性范围内,通过回归关系式可由测得的吸光度值求出甲醛溶液的质量浓度,从而计算出甲醛降解率。

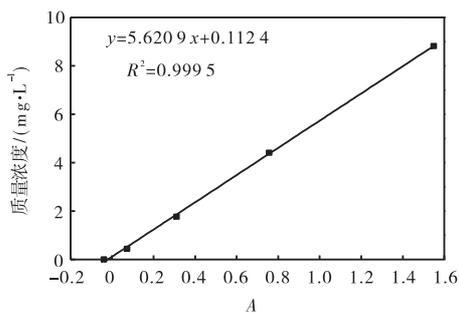


图 2 标准曲线

Fig. 2 Standard curve

采用自制的密闭光催化反应装置(即 500 mL 棕色玻璃容器,棕色瓶正中间装有 3 W 紫外小灯泡、WACFs/TiO₂ 催化剂置于紫外灯的正下方)进行降解实验,取大小质量相同的木板用甲醛溶液浸泡 18 h,取出置于棕色玻璃容器中,加入一定质量的 WACFs/TiO₂,密闭静止 15 min 使木板中吸附的甲醛得以扩散并充满整个容器,开启紫外灯(254 nm)一段时间后,用 100 mL 水,40 °C 恒温水浴萃取木板与 WACFs/TiO₂ 中的甲醛 60 min^[9],根据乙酰丙酮显色法测定此时甲醛溶液的吸光度,使用标准曲线得出甲醛溶液的质量浓度,根据式(1)计算甲醛的降解率。

$$\alpha = \frac{\rho_0 - \rho_1 - \rho_2}{\rho_0} \times 100\%$$

式中: α 为甲醛的降解率,%; ρ_0 为光照前甲醛溶液的质量浓度,mg/L; ρ_1 为木板吸附甲醛的质量浓度,mg/L; ρ_2 为 WACFs/TiO₂ 吸附甲醛的质量浓度,mg/L。

2 结果与分析

2.1 扫描电镜分析

WACFs 与 WACFs/TiO₂ 的扫描电镜图如图 3 所示。从图 3 可以看出:WACFs 的表面光滑,粗细较均匀,直径约为 22 ~ 28 μm ,未发现表面沉积物,其断面呈现圆形;纳米 TiO₂ 在 WACFs 表面形成了致密且均匀的薄膜,没有发生团聚,使负载材料具有良好的复合结构,膜的厚度也基本一致。但所形成的薄膜并不是连续的,表面存在龟裂现象,甚至脱落。这可能是因为负载材料在未经煅烧时,TiO₂ 不能牢固地负载在木质活性炭纤维表面,少部分会发生掉粉、剥落;出现龟裂现象可能是由于煅烧时温度较高,使形成的 TiO₂ 薄膜收缩而引起的。

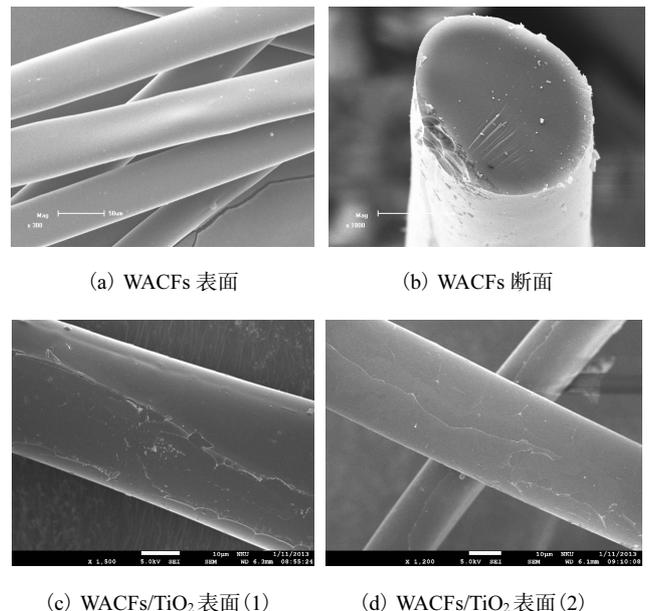


图 3 WACF 和 WACFs/TiO₂ 的 SEM 图

Fig. 3 SEM of WACF and WACFs/TiO₂

2.2 光照时间对甲醛降解率的影响

在 WACFs/TiO₂ 用量 0.5 g、纳米 TiO₂ 负载量 29.89%、初始甲醛质量浓度 8.82 mg/L 的情况下,研究光照时间对甲醛降解率的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出:随着光照时间的延长,WACFs/TiO₂ 对甲醛的降解率逐渐增加,在光照 7 h 时,甲醛的降解率达到了 92.33%。当光照时间在 3 ~ 5 h 和 5 ~ 7 h 时,甲醛的降解率增幅分别为 14.65% 和 20.00%,增幅较小;而当光照时间在 1 ~ 3 h 时,甲醛的降解率增幅为 53.92%,增幅较大。这主要是由于刚开始光照时,甲醛气体充满整个玻璃容器,浓度较

大,此时 WACFs 的静态吸附起主要作用,可吸附大量的甲醛气体,使其浓度大幅度减小.当达到吸附平衡后,主要表现为纳米 TiO_2 发挥光催化作用,降解 WACFs 表面吸附的甲醛气体,使容器中甲醛浓度降低的速度有所减慢.总体来讲,WACFs/ TiO_2 对甲醛的作用是吸附和光催化降解的结合,即发挥了 WACFs 和纳米 TiO_2 二者的协同作用.

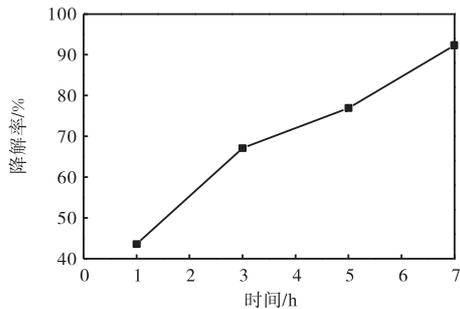


图4 光照时间对甲醛降解率影响

Fig. 4 Effect of lighting time on the degradation rate of formaldehyde

2.3 WACFs/ TiO_2 用量对甲醛降解率的影响

在光照时间 3 h、纳米 TiO_2 负载量 29.89%、初始甲醛质量浓度 8.82 mg/L 的情况下,研究 WACFs/ TiO_2 用量对甲醛降解率的影响,结果如图 5 所示.

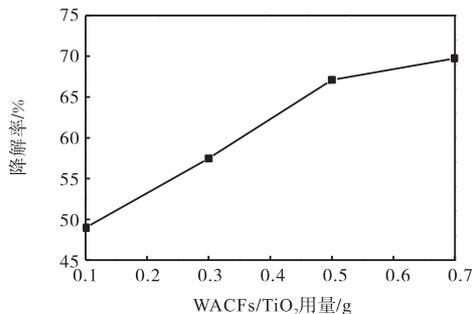


图5 WACFs/ TiO_2 用量对甲醛降解率的影响

Fig. 5 Effect of WACFs/ TiO_2 dose on the degradation rate of formaldehyde

从图 5 可以看出:随着催化剂用量的增加,甲醛的降解率逐渐增加.当催化剂用量从 0.1 g 增加到 0.5 g 时,对甲醛的降解率从 48.97% 上升到 67.11%,增幅为 37.04%,增幅较大;而当催化剂用量超过 0.5 g 后,增幅仅为 3.93%,说明催化剂对甲醛的降解速率明显减小.这主要是因为催化剂用量较少时,WACFs 表面的纳米 TiO_2 无法充分吸收紫外光,导致反应速率较慢;而随着光催化剂用量的增加,使初始

的静态吸附速率加快,吸附的甲醛量增多,同时负载于 WACFs 表面的纳米 TiO_2 浓度的增大也使其对光子的利用率提高,通过紫外光激发可产生更多的 $\cdot\text{OH}$,可以增加同甲醛接触的几率,从而增强了甲醛被降解的可能.而当催化剂用量过大,进行降解时所需的光照时间就会有所延长,这可能是过多的催化剂对紫外光产生了遮蔽作用^[10],影响了光催化降解效果,致使甲醛降解率的曲线趋于平缓.

2.4 纳米 TiO_2 负载量对甲醛降解率的影响

纳米 TiO_2 的负载量是影响 WACFs/ TiO_2 光催化性能的直接因素,负载量过低会减少活性物质的生成,而负载量过高会因催化剂对紫外光的散射而损失部分光能,影响光催化效果.在光照时间 3 h、WACFs/ TiO_2 用量 0.5 g、初始甲醛质量浓度 8.82 mg/L 情况下,研究 TiO_2 负载量对甲醛降解率的影响,结果如图 6 所示.

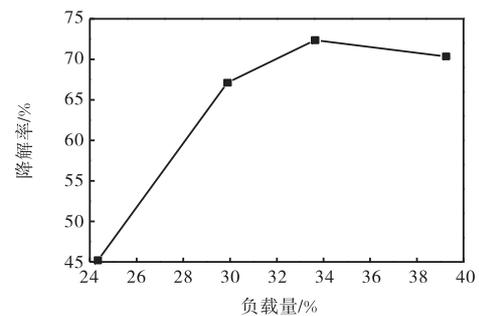


图6 TiO_2 负载量对甲醛降解率的影响

Fig. 6 Effect of loading rate of TiO_2 on the degradation rate of formaldehyde

从图 6 可以看出:当 TiO_2 负载量为 24.34%、29.89%、33.64% 和 39.25% 时,甲醛降解率分别为 45.21%、67.11%、72.36% 和 70.35%,呈现先增加后减小的趋势.这主要是因为 TiO_2 负载量较低时,催化剂的比表面积大,对于甲醛能起到良好的富集作用,为 TiO_2 光催化剂提供高浓度的反应环境,从而使光催化性能提高.随着 TiO_2 负载量的增加,参与光催化反应的 TiO_2 颗粒数增多,从而相应地提高催化剂的光催化活性.但 TiO_2 负载量过高,会堵塞 WACFs 的孔隙,使其表面对有机分子的吸附位大量减少,降低了吸附能力.由于 WACFs/ TiO_2 对甲醛的光催化降解是由二者的协同作用完成的,吸附能力下降导致甲醛向 TiO_2 的迁移速率降低,最终影响光催化效果,使甲醛降解率减少.

2.5 甲醛初始质量浓度对其降解率的影响

在光照时间 3 h、WACFs/ TiO_2 用量 0.5 g、纳米

TiO₂ 负载量 29.89%的情况下,研究甲醛初始质量浓度对甲醛气体降解率的影响,结果如图 7 所示. 由图 7 可以看出:随着甲醛初始质量浓度的增加,其降解率呈增加趋势. 当甲醛初始质量浓度从 4.41 mg/L 增加到 8.82 mg/L,降解率增幅为 90.82%,增幅较大;当甲醛质量浓度超过 17.64 mg/L 后,降解率曲线的增加趋势变缓,增幅仅为 4.62%. 这主要由于随着甲醛初始质量浓度的增加,甲醛分子可被 WACFs 充分吸附在其表面,为纳米 TiO₂ 提供充足的光催化反应环境,使降解率明显增加;但甲醛的初始浓度过高,纳米 TiO₂ 降解时产生的中间产物聚集于 TiO₂ 的表面,覆盖了其活性位,影响 TiO₂ 光催化活性的发挥,甚至引起失活现象,降低了其使用寿命^[11],所以对甲醛的降解能力减弱.

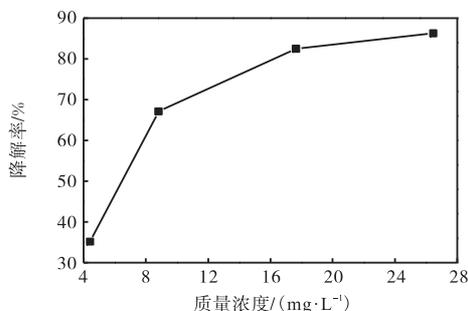


图 7 甲醛初始质量浓度对其降解率的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on the degradation rate of formaldehyde

3 结 论

(1) 随着光照时间、WACFs/TiO₂ 催化剂用量、初始甲醛质量浓度的增加, WACFs/TiO₂ 对甲醛的降解率逐渐增加,但催化剂用量对甲醛降解率的影响相对较小;随 TiO₂ 负载量的增多, WACFs/TiO₂ 对甲醛的降解率呈现先增大后减小的趋势.

(2) 当光照时间 7 h、WACFs/TiO₂ 用量 0.5 g、纳米 TiO₂ 负载量 29.89%、初始甲醛质量浓度 8.82 mg/L 时, WACFs/TiO₂ 对甲醛的降解率达到 92.33%.

参考文献:

- [1] 李连山,马春莲,陈寒玉. 室内甲醛污染的分析调查[J]. 环境科学与技术,2002,25(3):44-45.
- [2] 张一兵,赵雯. 铁改性锐钛矿型 TiO₂ 降解有机物试验[J]. 真空科学与技术学报,2011,31(6):677-680.
- [3] Liang W J, Li J, Jin Y Q. Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and Ce/TiO₂/UV[J]. Building and Environment, 2012, 51: 345-350.
- [4] Liao Y C, Xie C S, Liu Y, et al. Comparison on photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite[J]. Ceramics International, 2012, 38(6):4437-4444.
- [5] Sha L Z, Zhao H F, Xiao G N. Photocatalytic degradation of formaldehyde by silk mask paper loading nanometer titanium dioxide[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(6): 976-981.
- [6] Nakashima T, Ohko Y, Kubota Y, et al. Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 160(1/2): 115-120.
- [7] Ma X J, Zhao G J. Preparation of carbon fibers from liquefied wood[J]. Wood Science and Technology, 2010, 44(1): 3-11.
- [8] 马晓军,赵广杰,刘辛燕,等. 炭化温度对木材液化物碳纤维吸附特性及孔结构的影响[J]. 功能材料,2011, 42(10):1746-1749.
- [9] 王涵,张华,张文华,等. 负载纳米 MnO₂ 的吸附纤维室温下对甲醛的吸附分解[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(1):158-162.
- [10] 郭延红. 活性炭负载 TiO₂ 光催化降解水中苯酚的研究[J]. 工业催化,2006,14(6):42-45.
- [11] Li Y J, Ma M Y, Wang X H, et al. Inactivated properties of activated carbon-supported TiO₂ nanoparticles for bacteria and kinetic study[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(12):1527-1533.

责任编辑:周建军