

研究论文

TiO₂ 纳米线阵列膜的制备及其 光催化降解气相甲醛动力学

邹丽霞^{1,2}, 钟 秦², 刘庆成¹

(¹ 东华理工学院应用化学系, 江西 抚州 344000; ² 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 分别以阳极氧化铝、玻璃纤维布、玻璃为载体采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米线阵列膜 (TiO₂/AAO) 与 TiO₂/玻璃、TiO₂/玻布光催化剂, 用 XRD、电子探针和比表面仪进行表征, 并对比其光催化不同浓度气相甲醛的降解活性。结果表明: 制备的 TiO₂ 纳米线线径为 26 nm, 线长 1.2 μm, 与其他 TiO₂ 载体相比, 具有小密度、高比表面积, TiO₂/AAO 光催化剂有较大反应速率常数及 Langmuir 吸附平衡常数, 在 UV 下对低浓度气相甲醛有更多的活性吸附中心, 这说明对低浓度气体, 高比表面积催化剂有重要作用, 它能更多地富集低浓度气体, 提高光降解率。

关键词: TiO₂ 纳米线阵列膜; 气相甲醛; 光催化; 比表面积; 吸附中心

中图分类号: O 644.14; TQ 052.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 02-0311-07

Synthesis of TiO₂ nanowires array film catalyst and kinetics of photocatalytic degradation of formaldehyde in gas phase

ZOU Lixia^{1,2}, ZHONG Qin², LIU Qingcheng¹

(¹ Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, Jiangxi, China;

² School of Chemical Engineering, Nianjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: The photocatalysts of TiO₂ nanowires array film (TiO₂/AAO) and TiO₂/glass film, TiO₂/fiberglass cloth film were prepared by sol-gel chemistry and were characterized with XRD, electron probe microanalysis (EPMA) and specific surface area measurement. The photocatalytic activity for degradation of gaseous formaldehyde at different initial concentration were also studied and compared. The results showed that the TiO₂ nanowires was uniform, about 26 nm in diameter and 1.2 μm in length. The TiO₂/AAO photocatalyst with smaller density and high specific surface area had the greatest reaction rate constant k and Langmuir adsorption constant K , and more adsorption active sites for gaseous formaldehyde at low concentration under UV light as compared with other supports. The high specific surface area photocatalyst played a bigger role in enriching gas and was more beneficial in enhancing photodegradation efficiency for low concentration gas.

Key words: TiO₂ nanowires array film; gaseous formaldehyde; photocatalytic; specific surface area; size adsorption accessibility

2005-02-26 收到初稿, 2005-07-18 收到修改稿。

联系人及第一作者: 邹丽霞 (1963—), 女, 副教授, 博士研究生。

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2001060)。

Received date: 2005-02-26.

Corresponding author: ZOU Lixia, associate professor.

E-mail: aabb-ccdd@tom.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of Jiangshu in China (BK2001060).

引 言

目前, 燃料及装修材料等生产排入空气中的甲醛逐年增加, 尤其室内装修导致的甲醛污染已经引起人们的极大关注. 以半导体为催化剂光催化氧化有机挥发性污染物处理技术, 具有能耗低、操作简单、反应条件温和以及无二次污染等优点, 成为近年来日益受重视的环境治理新技术. 国内外不少学者分别对三氯乙烯 (TCE)、醇、丙酮、芳烃等体系进行了气相光催化降解研究^[1-3], 对光催化降解气相甲醛也有一些探讨^[4-6].

光催化剂是光催化反应重要影响因素, 光催化材料不仅与活性组分的结构及物化性能有关, 而且与表面性能也有关. 将纳米半导体光催化剂固定在载体上, 具有纳米材料量子效应、小尺寸效应、表面与界面效应, 载体常因其特定的结构, 可以满足吸附、解吸、内扩散、反应物、产物、中间体分子结构和反应性能等方面的要求, 参与催化反应的中间过程, 提高光催化剂催化活性, 为此人们提出了许多催化剂固定方法. 催化剂固定化的研究主要以化学偶联和溶胶-凝胶等涂层方法为主, 载体主要有玻璃、分子筛、硅胶、陶瓷、空管、纺织纤维、不锈钢等, 这些方法一般都要经过焙烧, 使之发生固相反应生成 TiO_2 膜. 由于 TiO_2 凝胶膜在高温焙烧过程中很容易造成膜中催化剂颗粒间的二维黏结, 使比表面积减小, 活性降低. 因此, 本实验采用多孔阳极氧化铝 (AAO) 模板作载体, 结合溶胶-凝胶工艺技术, 在其有序微孔内制备高度取向的 TiO_2 纳米线阵列膜, 并同时用玻璃、玻璃纤维布作载体制备 TiO_2 /玻璃、 TiO_2 /玻纤光催化剂, 玻璃纤维布具有一定的网状结构和高透光性, 质量轻且易处理成型, 有利于被处理气体与所负载的 TiO_2 充分接触, 是常用的光催化剂载体^[7-8]. 在此对比研究 3 种光催化剂降解气相甲醛的反应规律, 探讨载体对光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 多孔阳极氧化铝的制备

将高纯铝片 (纯度为 99.99%) ($8\text{ cm} \times 6\text{ cm} \times 1\text{ mm}$) 高温退火, 保温 4 h 后缓慢降到室温, 依次用丙酮、5% 的 NaOH 溶液、去离子水超声清洗, 再用高氯酸和乙醇 (体积比 1:4) 的混合溶液进行电抛光处理后, 放入自制的电解槽中进行阳

极氧化, 以铝片为阳极, 碳棒为阴极, 电解液用 10% 的硫酸溶液加入添加剂, 阳极氧化电压为 20 V, 电解温度稳定在 $1 \sim 3^\circ\text{C}$, 进行二次阳极氧化, 氧化后的基片用去离子水洗净, 在饱和 HgCl_2 溶液中脱模, 氮气吹干制得 AAO 模板, 100°C 烘干, 冷却至室温后称重, 放入干燥器中备用.

1.2 玻璃纤维布及盖玻片预处理

将已裁剪好的玻璃纤维布 ($8\text{ cm} \times 6\text{ cm}$) 浸入浓度约为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸溶液中约 5 min, 取出后用自来水冲洗, 晾干后, 置于马弗炉中升温至 385°C , 恒温 1 h, 冷却至室温, 称重.

盖玻片 ($8\text{ cm} \times 6\text{ cm}$) 打磨后, 用去离子水冲洗, 100°C 烘干, 冷却至室温后, 称重.

1.3 光催化剂的制备

以钛酸四丁酯为前驱体, 将 10g 钛酸四丁酯 (上海凌峰化学试剂有限公司, CP) 加入无水乙醇 (上海振兴化工一厂, AR) 中搅拌数分钟, 加入聚乙二醇-600 (国产 CP)、二乙醇胺 (AR), 搅拌 0.5 h 得钛酸四丁酯溶胶, 缓慢加入无水乙醇与去离子水、硝酸 (中国上海前进化学厂, AR) 混合物 (调节 $\text{pH} = 2.0$ 左右) 到钛酸四丁酯溶胶中, 搅拌 1 h, 超声 0.5 h 后得均匀透明的 TiO_2 溶胶放置 2d 待用. AAO 模板浸入 TiO_2 溶胶中 $10 \sim 15\text{ min}$, 抽出 AAO 模板, 在空气中干燥 2 h (样品 A). 制备的 TiO_2 溶胶陈化一段时间后, 将盖玻片及玻璃纤维布分别放入其中浸渍 $10 \sim 15\text{ min}$; 再以提拉法 ($2\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) 抽出盖玻片、玻璃纤维, 形成溶胶膜, 在干燥空气中放置一段时间转变成凝胶膜, 100°C 干燥, 重复浸渍提拉 1 次 (样品 B).

将制得的样品 A、样品 B 在马弗炉中以程序升温 (升温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 升至 450°C 后煅烧 1 h, 即得光催化剂 TiO_2 /玻片 (1[#])、 TiO_2 /玻布 (2[#])、 TiO_2 /阳极氧化铝 (3[#]), 催化剂负载量分别为 17、17、12 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$.

1.4 催化剂的表征

制备的光催化剂用德国 Bruker-axs D8Advance X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$) 分析其晶相结构, 使用 Scherrer 公式^[9] 计算晶粒平均尺寸; 用日本电子株式会社 JXA-8100 型电子探针分析光催化剂膜表面形貌. 对 TiO_2 纳米线做单独分析, 须先将样品置于 20°C 的 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中浸泡 10 h, 选择性腐蚀掉 Al_2O_3 , 然后超声波清洗, 将 TiO_2 纳米线分散在

溶液中，在 10000 r · min⁻¹ 下离心分离，经干燥后进行电子探针分析；采用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2000 型自动吸附仪测定等温吸附曲线（分析气：纯度为 99.99% 氮气；分析温度：液氮温度），应用 BET 理论模型计算样品的比表面积，用 Horvath-Kawazoe 方程计算平均微孔尺寸。

1.5 光催化实验

光催化反应实验流程如图 1 所示。将 3 种光催化剂分别悬挂在反应器紫外灯与轴流风扇之间，甲醛靠热解多聚甲醛制得^[10]，先将反应系统抽真空，再输入含甲醛的模拟空气 1.8 L，装置中气体循环速度为 1.5 L · min⁻¹，温度为 28~30℃，光源为 2 只 4 W 的紫外灯（PHILIPS 公司，λ = 253.7 nm）。实验开始时关闭紫外灯，检测样品吸附性能，当系统内甲醛含量不再减少即已达吸附平衡时开启紫外灯，进行 UV 照射，每隔 10 min 或 50 min 用 SP-6800 型气相色谱仪（配 FID 检测器）（山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司）检测系统内甲醛气体浓度，直至甲醛含量不变。

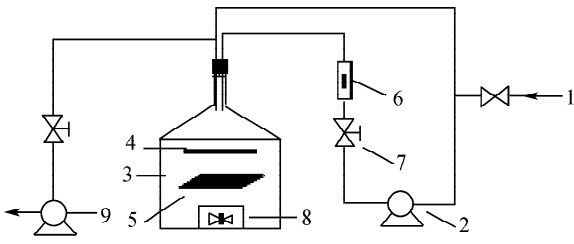


Fig. 1 Experimental system of photocatalytic reaction
1—HCHO inlet; 2—air circulation pump; 3—reactor;
4—UV lamp; 5—catalyst; 6—flowmeter;
7—valve; 8—electric fan; 9—vacuum pump

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

用 X 射线衍射仪对纳米线阵列膜、玻璃膜和玻纤膜进行物相分析（图 2），结果发现 TiO₂ 均以锐钛矿型晶相存在，但 TiO₂/玻璃膜和 TiO₂/玻纤膜与 TiO₂/纳米线阵列膜相比晶相衍射峰峰形更尖锐，说明玻璃膜和玻纤膜中 TiO₂ 晶粒相对较大；TiO₂ 纳米线阵列膜（101）晶面对应的衍射峰增强，表明 TiO₂ 晶体沿（101）面优先取向、长大；根据 Scherrer 方程计算这 3 种样品的平均晶粒直径分别为 54.5、37.1、12.9 nm（表 1），可见，以阳极氧化铝（AAO）模板作载体，制备的 TiO₂ 纳米线阵列膜，平均晶粒直径最小。

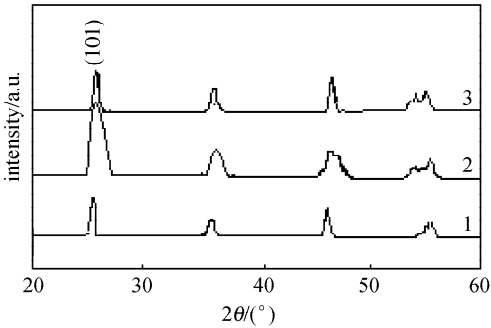


Fig. 2 XRD patterns of photocatalysts
1—TiO₂/glass; 2—TiO₂/AAO; 3—TiO₂/fiberglass

Table 1 Properties of photocatalysts

Samples	S_{BET} /m ² · g ⁻¹	D_{pore} /nm	V_{pore} /cm ³ · g ⁻¹	d /nm
TiO ₂ /glass	43	4.8	0.025	54.5
TiO ₂ /fiberglass	82	2.6	0.041	37.1
TiO ₂ /AAO	180	2.0	0.083	12.9

2.2 催化剂比表面积测定

用氮吸附法测定了 3 种催化剂的等温吸附曲线（图 3），结果示于表 1。从图 3 可看出阳极铝负载的 TiO₂ 与玻纤和玻片负载的 TiO₂ 吸附等温线分别呈现为 I 型与 IV 型（按照 IUPAC 分类），这表明前者样品孔结构中微孔占主导地位，而后两者在微孔填充完成以后，随着相对压力的提高，吸附等温线继续向上，这说明 TiO₂ 孔结构中除了有微孔占主导外，还含有中孔^[11-12]；但前者等温吸附量大，比表面积更高，其孔性质如表 1 所示。孔洞是由于 TiO₂ 溶胶中的有机物在热处理过程中碳化、挥发所致，但载体不同，阳极铝制备的 TiO₂ 膜由于取向性好，使孔洞分布更均匀，孔径（ D_{pore} ）更小，且 AAO 介孔固体中的孔是互相连通的，具有高孔隙率，因而 TiO₂ 纳米线阵列膜有更大比表面积（ S_{BET} ）；而玻纤尤其玻片负载的 TiO₂ 膜在热处理过程中，颗粒团聚、长大，破坏了部分孔洞，孔容（ V_{pore} ）减小，导致 N₂ 吸附平衡量降低，

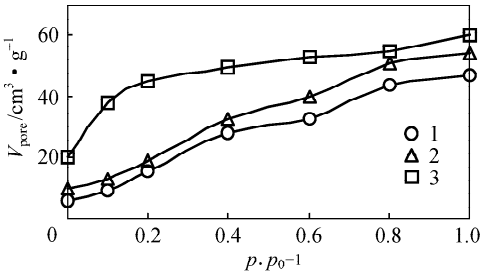


Fig. 3 Isotherms of N₂ adsorption for samples
1—TiO₂/glass; 2—TiO₂/fiberglass; 3—TiO₂/AAO

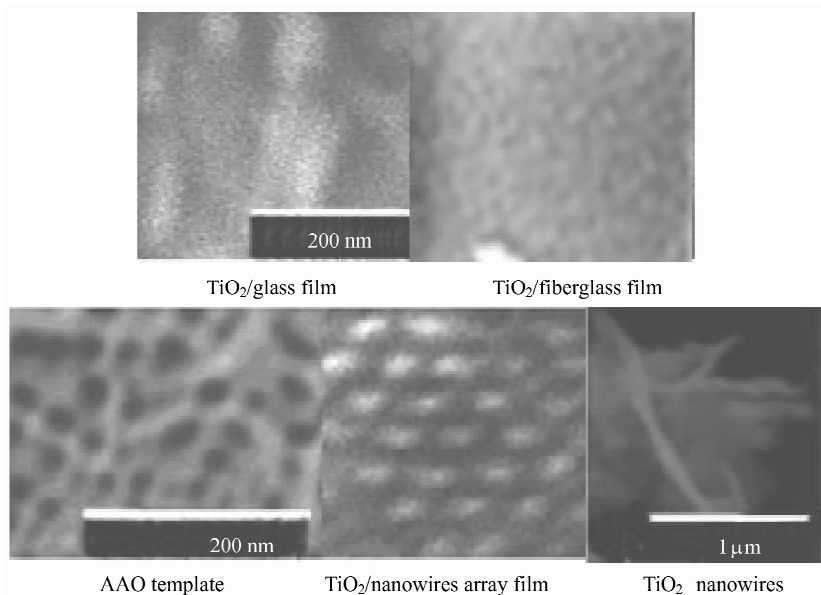


Fig. 4 EPMA photographs of photocatalysts

比表面积更小.

2.3 催化剂表面形貌

用电子探针进一步分析 3 种催化剂表面形貌, 如图 4 所示. 由图 4 可知, AAO 模板由较均匀致密的中孔构成, 其平均孔径大约为 26 nm, 制备的 TiO_2 纳米线线长为 $1.2 \mu\text{m}$, 直径约为 26 nm, 线径分布均匀, 取向性好; 玻纤膜次之, 玻璃膜分布最差, 颗粒最大, 这与 XRD 分析结果相一致. 从中可以看到 TiO_2 凝胶膜在烧结过程中很容易造成膜中催化剂颗粒间的二维黏结, 使膜表面更粗糙, 颗粒增大, 比表面积减小.

2.4 光催化降解甲醛气体

考察 3 种光催化剂对不同初始浓度气相甲醛光催化降解反应规律, 结果如图 5 和图 6 所示. 结果表明, 在反应初期甲醛气体浓度降低很快, 150 min 或 200 min 后甲醛浓度变化较小; 浓度低的甲醛气体光催化降解更快, 光催化降解效率更高. $3^\#$ (TiO_2 /阳极铝) 光催化剂甲醛降解率最大, 明显优于 $1^\#$ 、 $2^\#$ 光催化剂. 这主要是由于 $3^\#$ 光催化剂 TiO_2 纳米线线径分布均匀, 比表面积大, 粒径小, 增强了对有机物的吸附性能和光吸收性能, 从而提高了光催化活性.

2.5 反应动力学方程

为了进一步研究 3 种载体制备的光催化剂光催化气相甲醛的规律, 对上述实验结果进行动力学分析. 多相光催化氧化反应动力学比较复杂, 国内外研究人员对此进行了大量的研究. Zorn 等^[13]在光

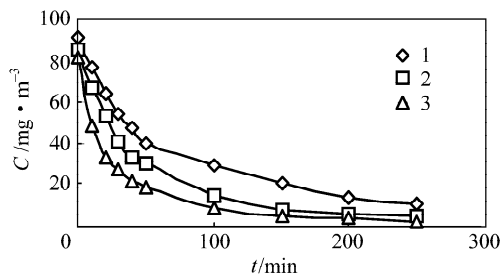


Fig. 5 Photocatalytic degradation of formaldehyde in gas phase over catalyst of $1^\#$, $2^\#$, $3^\#$ at different initial formaldehyde concentration
1— $91.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1^\#$); 2— $85.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($2^\#$);
3— $81.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($3^\#$)

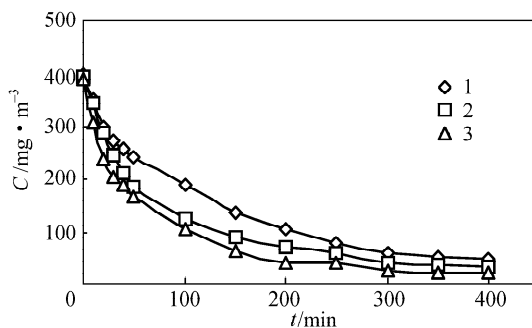


Fig. 6 Photocatalytic degradation of formaldehyde in gas phase over catalyst of $1^\#$, $2^\#$, $3^\#$ at different initial formaldehyde concentration
1— $398.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1^\#$); 2— $395.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($2^\#$);
3— $391.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($3^\#$)

催化氧化丙酮气体的实验研究中分别用不同幂的幂函数 ($r = kC^n$) 及 Langmuir-Hinshewood 动力学方

程对实验结果进行了拟合. 结果表明, Langmuir-Hinshewood 方程对于实验结果的拟合效果较好, 该方程为

$$r = \frac{kK_{O_2}^n K_R p_{O_2}^n p_R}{(1 + K_{O_2}^n p_{O_2}^n)(1 + K_R p_R)}$$

(1)

式中 r 为反应速率 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$); K 为表观吸附平衡常数 ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$); k 为反应速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$); p 为反应物分压 (Pa); n 为指数.

一般认为, 式 (1) 适用于在不同活性中心所进行的氧化还原反应. 当光催化氧化反应过程中 O_2 及 H_2O 浓度保持不变时, 则可以表示为

$$r = \frac{kKC}{1 + KC}$$

(2)

式中 C 为反应物浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 由于 C_0 一般较小, 当 $KC_0 \ll 1$ 时, 反应速率方程可简化为

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^n$$

(3)

式中 n 为反应次数.

假设甲醛光降解反应为一次方反应, 则

$$\ln(C_0/C) = k_1 t$$

(4)

式中 k_1 为 (假设一次方反应) 速率常数; t 为反应时间; C 为甲醛浓度; C_0 为甲醛初始浓度.

将图 5 和图 6 实验结果按 $\ln(C_0/C)-t$ 作图得图 7. 由图 7 可知 $\ln(C_0/C)$ 与 t 近于线性关系, 由直线斜率可求得反应常数 k , 结果列于表 2, 可以看出 k_1 随甲醛初始浓度增大而减少, 这与许多有机化合物在稀溶液中光催化分解反应研究结果是类似的^[14-15]. 3# 有较高速率常数及降解率, 低浓度甲醛气体反应速率常数更大, 与图 5、图 6 结果一致. 尽管 $\ln(C_0/C)-t$ 图线性较好, 但 k 明显与初始浓度有关, 这说明光催化降解 (PCO) 甲醛气体并不是真正的一级反应.

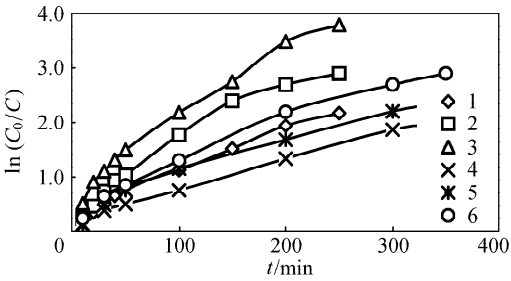


Fig. 7 Plotting $\ln(C_0/C)$ versus t by photocatalytic degradation of formaldehyde in gas phase over catalyst 1#, 2#, 3# at different initial formaldehyde concentration
1—91.4 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (1#); 2—85.3 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (2#); 3—81.2 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (3#); 4—398.6 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (1#); 5—395.6 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (2#); 6—391.4 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (3#)

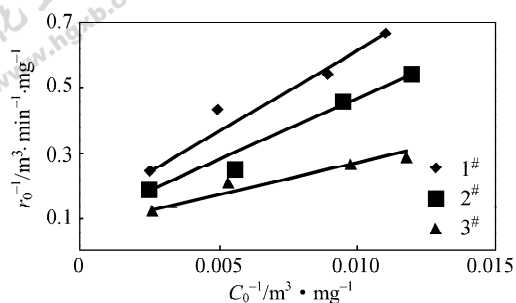
光催化降解过程首先是反应物分子吸附在催化剂表面, 因此, 速率常数应该考虑等温吸附与反应过程诸多因素, 如光强、反应物浓度、氧浓度、水蒸气含量、温度等, 然而动力学模型不可能完全包容所有可能的影响因素, 而且, 光催化过程中有中间产物生成, 会吸附在催化剂表面, 因此, 降解反应速率都集中于最初有机物的分解或最初形成的 CO_2 速率, 常以初始反应速率应用于描述反应速率方程, 因为此时中间产物浓度可以忽略. 按照 Langmuir-Hinshewood 模型, 光催化分解动力学模型用式 (2) 表示^[16]. 以初始阶段反应速率通过该方程可以计算 k 、 K 值, 初始时间尽可能短, 但考虑分析精度, 一般以初始反应 10 min 计算速率^[17]. 以 $r_0^{-1}-C_0^{-1}$ 作图 (图 8), 通过图 8 可获知初始 10 min 速率常数 k 、Langmuir 吸附平衡常数 K , 结果列于表 2, k' 与 K' 是单位质量光催化剂的反应速率常数及 Langmuir 吸附平衡常数.

Table 2 Variation of pseudo-first-order rate constant(k) at various initial formaldehyde concentration(C_0) for 1#, 2# and 3# photocatalysts

1#				2#				3#			
$C_0/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	k_1/min^{-1}	$f/\%$	θ	$C_0/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	k/min^{-1}	$f/\%$	θ	$C_0/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	k_1/min^{-1}	$f/\%$	θ
91.46	0.0081	88.7	0.18	85.3	0.0113	94.5	0.18	81.2	0.0146	97.8	0.22
398.6	0.0054	86.4	0.49	395.6	0.0068	91.8	0.52	391.4	0.0083	94.5	0.56

Table 3 Values of k and K for photocatalysts

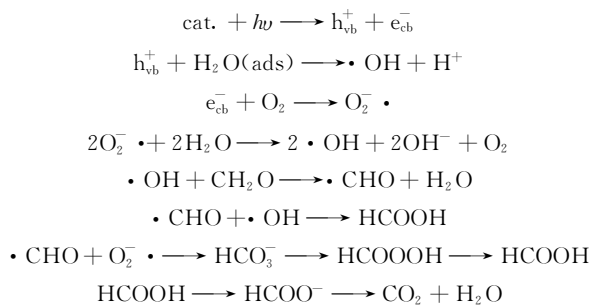
Catalysts	$k/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$	$K/\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	$k'/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot (\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$	$K'/\text{m}^3 \cdot (\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$
1#	8.58	0.0024	159.66	0.045
2#	10.21	0.0027	210.13	0.056
3#	14.84	0.0033	396.69	0.088

Fig. 8 Plot of r_0^{-1} versus C_0^{-1}

比较表 3 所列数据可知 3# 光催化剂比 1#、2# 有更高的反应速率常数及吸附平衡常数。这是由于 3# 光催化剂采用呈规则排列的纳米多孔阳极氧化铝 (AAO) 作载体, AAO 具有高度有序、直径均匀的 TiO_2 纳米线阵列, 介孔固体中的孔是互相连通并与周围环境接触, 具有高孔隙率和高比表面积, 使其在吸附和催化方面有着很大的优势, 再加上 (AAO) 作载体制备的纳米晶粒粒径小, 带隙能更大, 光氧化性能强, 从而使 3# 光催化剂有更大吸附性及高光催化活性^[18-19]。

2.6 UV 下催化剂活性吸附中心

根据光催化原理, 当能量大于半导体禁带宽度的光照射到半导体时, 价层电子吸收光能被激发跃迁到导带, 从而在半导体内产生具有很强活性的电子-空穴对 (e^- 、 h^+), 电子-空穴对由半导体内部迁移至表面, 并与存在于周围的氧和水反应产生活性氧种, 这些活性氧种具有强的氧化力, 能够氧化相邻的有机物, 也可以扩散到气相中氧化有机物从而发生光降解反应^[20], 甲醛光降解反应机理如下^[21]



对于气固相光催化反应, 富集气相中气态污染物, 有利于提高基质反应的机会, 促使半导体表面有更多的吸附水、吸附氧的活性中心。吸附水能捕获光照产生的空穴从而产生更多活性羟基, 抑制电子-空穴的复合; 吸附氧能通过捕获电子, 既可抑制电子-空穴的复合, 同时形成 $\text{O}_2^- \cdot$ 等氧化物种, $\text{O}_2^- \cdot$ 经过质子化成为表面羟基, 增加了量子效

率^[22], 可提高光催化反应速率。

因此, UV 下催化剂吸附位置 (活性吸附中心) 有不可忽视的影响。催化剂吸附有机物位置以计算覆盖率 (θ) 表示。反应速率 (r_0) 为

$$r_0 = k_i \theta I$$

k_i 是整个反应真正的速率常数, 它与光照强度有关, 当光照强度恒定不变, 则 $k_i I = k$, 即 Langmuir-Hinshewood 速率常数, 因此, $r_0 = k\theta$, r_0 由 Langmuir-Hinshewood 模型决定。则 $\theta = r_0/k$ 。

以表 3 中速率常数计算覆盖率 θ ($\theta = r_0/k$), 不同催化剂 r_0 - θ 关系结果如表 2 所示。从表 2 可知, 甲醛气体在 3 种催化剂表面覆盖率 (θ) 随初始浓度的增大而增大, 以 AAO 模板制备的纳米线阵列膜负载的 3# 催化剂即使对低浓度气体也有较高富集能力, 有更多活性进入位置, 这与以上反应动力学结果是一致的, 反应速率的排序为: $\text{TiO}_2/\text{阳极氧化铝} > \text{TiO}_2/\text{玻纤} > \text{TiO}_2/\text{玻璃}$, AAO 模板制备的纳米线阵列膜对低浓度气相污染物也有较高降解率。而且, AAO 模板中 TiO_2 负载牢固, 不易脱落, 这对治理低浓度气相污染物很有意义。

3 结 论

分别以 $\text{TiO}_2/\text{玻璃}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{玻纤}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{阳极氧化铝}$ 为光催化剂降解气相甲醛, 建立 Langmuir-Hinshewood 动力学模型描述其反应规律, 反应速率的排序为 $\text{TiO}_2/\text{阳极氧化铝} > \text{TiO}_2/\text{玻纤} > \text{TiO}_2/\text{玻璃}$, 这意味着光分解气相甲醛化学反应是速率控制步骤, 低浓度的甲醛气体反应速率常数更大。高孔隙率和高比表面积多孔阳极氧化铝 (AAO) 作光催化剂载体, 由于纳米线阵列膜具有线径均一, 排列有序, 在 UV 下对气体有更多吸附中心, 光分解气相甲醛有较大反应速率常数及 Langmuir 吸附平衡常数, 更高光催化活性。AAO 模板在负载光催化剂方面比玻纤、玻璃有着更大优势, 而且, TiO_2 负载牢固, 不易脱落, 对低浓度气相污染物的降解很有意义。当然, 在气固相光催化反应中, 催化剂高辐射面积对提高光催化活性也有较大作用。

References

- [1] Lewandowski M, Ollis D F. Halide acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition and a thermodynamic rationale. *Journal of Catalysis*, 2003, **217** (1): 38-46

- [2] Kristof Demeestere, Jo Dewulf, Herman van Langenhove. Gas-solid sorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25. *Chemical Engineering Science*, 2003, **58** (11): 2255-2267
- [3] Wang Wen, Chiang Li-Wei, Ku Young. Decomposition of benzene in air streams by UV/TiO₂ process. *Journal of Hazardous Materials B*, 2003, **101** (1): 133-146
- [4] Zhang Yuhong, Xiong Guoxing, Yao Nan. Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde. *Catalysis Today*, 2001, **68** (1): 89-95
- [5] Fumihide Shiraishi, Shunsuke Yamaguchi, Yusuke Ohbuchi. A rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus. *Chemical Engineering Science*, 2003, **58** (3-6): 929-934
- [6] Saadouna L, Ayllonb J A, Jime nez-Becerrillb J, Peralb J, Domenech X, Rodryguez-Clemente R. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous anatase prepared from tetrabutyl ammonium-titania composites. *Materials Research Bulletin*, 2000, **35** (1): 193-202
- [7] Sirisuk A, Charles G Hill Jr, Anderson M A. Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings. *Catalysis Today*, 1999, **54** (1): 159-164
- [8] Ao C H, Lee S C, Jimmy C Yu. Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **156** (2): 171-177
- [9] Zhang Zongquan (张宗权), Yuan Shengli (袁胜利), Yang Zongli (杨宗立). Effect of the preparation technology on the crystal structure of Zn₂-W type hexagonal ferrites. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2004, **35** (2): 166-168
- [10] Doi M, Saka S, Miyafuji H, Goring D Al. Development of carbonized TiO₂-woody composites for environmental cleaning materials. *Sci. Res. Int.*, 2000, **6** (1): 615-621
- [11] Gregg S J, Sing K S W. Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982, 8: 78-85
- [12] Liu Zhenyu (刘振宇), Zheng Jingtang (郑经堂), Wang Maozhang (王茂章). Study for nitrogen adsorption of PAN-based activated carbon fibers. *Acta Physico-chimica Sinica (物理化学学报)*, 2001, **17** (7): 594-599
- [13] Michael E Zorn, Dean T Tompkins, Walter A Zeltner, Marc A Anderson. Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO₂/ZrO₂ thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **23** (1): 1-8
- [14] Bo Sun, Alexandre V Vorontsov, Panagiotis G. Role of platinum deposited on TiO₂ in phenol photocatalytic oxidation. *Langmuir*, 2003, **19** (8): 3151-3156
- [15] Liao Dongliang (廖东亮), Xiao Xinyan (肖新颜), Deng Qin (邓沁). Study on kinetics of formaldehyde photocatalytic degradation on titanium dioxide. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2003, **25** (4): 34-37
- [16] Zhao Juan, Yang Xudong. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*, 2003, **38** (5): 645-654
- [17] Sang Bum Kima, Sung Chang Hongb. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **35** (2): 305 - 315
- [18] Fujishima A, Tata N Rao, Donal A Tryk. Titanium dioxide. *Photocatalysis Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2000, **1** (1): 1-21
- [19] Tryk D A, Fujishim A, Honda K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochimica Acta*, 2000, **45** (15): 2363-2376
- [20] Han Shitong (韩世同), Xi Hailing (习海玲), Shi Ruixue (史瑞雪). Prospect and progress in the semiconductor photocatalysis. *Chinese Journal of Chemical Physics (化学物理学报)*, 2003, **16** (5): 339-340
- [21] Yang Jianjun, Li Dongxu, Zhang Zhijun, Li Qinglin, Hanqing Wang. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, **137** (1): 197-202
- [22] Nagaveni K, Hegde M S, Ravishankar N, Subbanna G N, Giridhar Madras. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. *Langmuir*, 2004, **20** (7): 2900-2907