

基于光催化技术的 VOCs 空气净化器的设计 & 研究

许世超*, 董凯, 多浩, 朱天哲, 乔阳
(天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘要:以石墨为原料制备了氧化石墨烯(GO),采用水热法制备了二氧化钛-石墨烯(TiO₂-rGO)纳米复合材料。利用红外光谱、X射线衍射、透射电镜、拉曼光谱、电化学阻抗谱对合成产物进行了表征。以TiO₂-rGO为光催化剂设计组装了光催化空气净化器,考察了净化器对苯、甲苯和二甲苯的光催化降解性能。结果表明,石墨烯的添加使得净化器具有较高的光催化活性,100 min后,对苯、甲苯和二甲苯的降解率高达90%。

关键词:氧化石墨烯;二氧化钛;光催化;空气净化器

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0117-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.027

Design and research of VOCs-containing air purifier based on photocatalytic technology

XU Shi-chao*, DONG Kai, DUO Hao, ZHU Tian-zhe, QIAO Yang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Grapheme oxides (GO) are prepared by using graphite as raw material. Then TiO₂-GO nanocomposites are prepared by hydrothermal method and characterized by FT-IR, XRD, TEM, RAMAN and EIS. The photocatalytic air purifier is designed and assembled by using TiO₂-GO as photocatalyst and its photocatalytic performance is evaluated in the degradation of benzene, toluene and xylene. The results show that the addition of GO has enhanced the photocatalytic activity of purifier. After 100 minutes, the degradation rates of benzene, toluene and xylene all reach as high as 90%.

Key words: grapheme oxide; TiO₂; photocatalytic; air purifier

人们约有 80% 以上的时间在室内度过^[1]。但是经常由于室内通风条件不好及各种装修装饰材料的污染,使室内 VOCs 浓度严重超标,对人体呼吸系统和神经系统造成了严重损害^[2]。这类物质一般包括芳香族化合物、醇类化合物、卤代烃等,其中苯、甲苯和二甲苯被认为是具有代表性的有毒室内空气污染物^[3-6]。因此,寻找一种合适的方法去除室内空气中的 VOCs 迫在眉睫。通常情况下,以过滤吸附技术为基础的空气净化器是普通群众想到的最佳解决途径。然而,这种过滤吸附技术仅仅是将污染物集中到吸附材料中,不仅没有消灭他们,还会产生二次污染。基于半导体材料的光催化净化技术由于自身优良的性质,被广泛应用在空气净化领域。

二氧化钛(TiO₂)是目前应用范围最广、效果最好的半导体光催化材料之一^[7-8]。除价格低廉、无毒性、化学性质稳定以外,TiO₂巨大的比表面积大大增加了反应活性位点的数目和强度,从而进一步提升了光催化性能^[9]。在过去的几年中,许多文献报道 TiO₂ 的光催化原理,即发生在催化剂表面的一系列化学氧化反应。在紫外光的照射下,位于催化

剂价带中的电子跃迁进入导带,分别产生光生电子(e⁻)和价带空穴(h⁺),并迁移到材料表面。具有强还原性的光生电子与表面空气中的氧气分子结合形成超氧离子自由基·O₂⁻,具有强氧化性的空穴与表面吸附的水分子或 OH⁻结合形成羟基自由基·OH,这 2 种物质进一步与表面的污染物反应,最终将其降解转化为 CO₂ 和 H₂O^[10]。然而,较快的电子空穴复合率严重阻碍了 TiO₂ 的光催化应用。而石墨烯作为一种二维晶体,被称为“新材料之王”,其优异的电子传输效率大大降低了 TiO₂ 的电子空穴复合率。

采用水热法制备合成了 TiO₂-rGO 纳米复合材料,并成功应用在自行设计的室内空气净化器中,采用 XRD、TEM、SEM、FT-IR 等手段对催化剂进行了表征,通过对苯、甲苯、二甲苯的降解实验考察了净化设备的光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

试剂材料:二氧化钛(锐钛矿)、石墨粉,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;苯、甲苯、二甲苯、

收稿日期:2017-11-03;修回日期:2018-04-09

基金项目:天津市自然科学基金(12JCZDJC22300,13JCQNJC02600);天津市外专局项目基金(Y2012061)

作者简介:许世超(1975-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为 VOCs 光催化降解与传感器研究,通讯联系人,xushichao@tjpu.edu.cn。

锰酸钾、浓硫酸、双氧水(30%),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;8W 紫外线灯管(365 nm),上海季光特种照明电器厂生产。

仪器:DF101 型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市英峪予华仪器厂生产;101-1 型电热鼓风干燥箱,上海沪南科学仪器联营厂生产;ME204 型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器生产;minirae 3000 型 VOC 气体检测仪,美国华瑞科学仪器公司生产;TecnaiG220 型透射电镜,美国 FEI 公司生产;Hitachi S4800 型扫描电镜,日本 HITACHI 公司生产;DMAX-2500 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社生产;TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司生产。

1.2 催化剂的合成

氧化石墨烯(GO)通过改进的 Hummers 法制得^[11]。采用水热法制备 TiO₂-rGO 纳米复合材料。称取适量的 GO 放入含有 200 mL 的去离子水和 50 mL 的无水乙醇中,超声剥离 GO 30 min 后加入 2 g TiO₂,继续超声 30 min,期间避免超声过久造成水温提升。随后,将所得液体转移到 200 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中,130℃下保持 4 h。待反应结束冷却至室温,用去离子水和乙醇洗涤数次,放在 60℃干燥箱中干燥 12 h。

1.3 光催化组件的制备

分别称取适量的 TiO₂、TiO₂-rGO 催化剂,加入一定比例的去离子水,超声 5 min,形成分散均匀的

乳胶状态的催化剂液体。然后,将其均匀涂抹于 2 cm×15 cm 的玻璃片两面,60℃下干燥 1 h。按照百叶窗式将玻璃片固定在同一平面。

1.4 空气净化器的设计与制作

以亚克力板材为外壳,按照设计图纸将空气净化滤网、光催化组件、风机等组装完成。其外观和内部原理如图 1 所示。净化器尺寸为 280 mm×200 mm×400 mm。

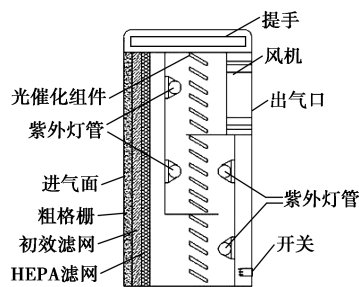


图1 净化器外观和内部原理图

1.5 光催化性能测试

净化器性能测试图如图 2 所示。按照图 2 所示将净化器放入到容量为 50 cm×80 cm×80 cm 的封闭体系中,分别以苯、甲苯和二甲苯为气体发生源,待容器内污染物的浓度达到一定量时,密闭容器,打开空气净化器,一定时间间隔测定容器内污染物的浓度。并计算其净化效率:

$$\eta = (C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为净化开始前容器内污染物的浓度; C 为净化后污染物浓度。

(上接第 116 页)

温度对产品收率的影响。较优的条件为: n (噻吩): n (HBr): n (H₂O₂) = 1:1.25:1.375,反应温度为 25℃,停留时间为 30 s,此时,2-溴噻吩的转化率为 84.3%,选择性为 79.9%。

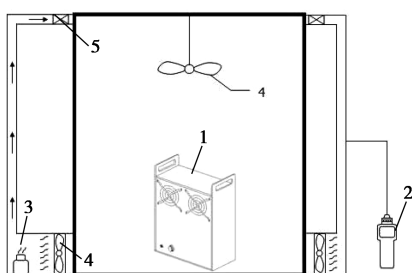
(2)微通道反应器中制备 2-溴噻吩的反应与传统工艺相比,反应时间缩短明显,反应在室温 25℃下进行,改变传统间歇反应为连续反应,同时反应可以达到较高的转化率和选择性,具有工业化价值。

参考文献

- [1] 太原理工大学.一种 2-溴噻吩的合成装置:中国,CN106946845A[P].2017-07-14.
- [2] 黄林平,陈立功.有机中间体 2-溴噻吩的合成研究[J].吉林化工学院学报,2007,24(1):21-24.
- [3] 李长波,赵国峰,张洪林,等.直接溴化法合成 2-溴噻吩[J].化工时刊,2006,20(2):28-29.
- [4] 许刘华,刘明明,刘加根.一种硫酸氢氯吡格雷中间体衍生物的

合成方法:中国,CN103965160A[P].2014-08-06.

- [5] 张金峰,沈寒晰,张存社.新反应技术在有机合成中的应用[J].化工技术与开发,2015,44(5):39-42.
- [6] 骆广生,王凯,吕阳成,等.微反应器研究最新进展[J].现代化工,2009,29(5):27-31.
- [7] 穆金霞,殷学锋.微通道反应器在合成反应中的应用[J].化学进展,2008,20(1):61-75.
- [8] Movsisyan M, Delbeke E I, Berton J K, et al. Taming hazardous chemistry by continuous flow technology[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(18):4892-4928.
- [9] Matthew B Plutschack, Bartholomäus Pieber, Kerry Gilmore, et al. The hitchhiker's guide to flow chemistry[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(18):11796.
- [10] 张跃,郭欣桐,严生虎,等.微通道反应器内叔丁醇溴化反应工艺研究[J].精细石油化工,2013,30(1):58-62.
- [11] Ajda P, Marko Z, Jernej I. Oxidative halogenation with "green" oxidants: Oxygen and hydrogen peroxide[J]. Angewandte Chemie, 2009, 48(45):8424-8450.
- [12] 余武斌.微通道反应器内精细有机合成反应及混合规律研究[D].杭州:浙江工业大学,2013.
- [13] 陈光文,袁权.微化工技术[J].化工学报,2003,54(4):427-439. ■



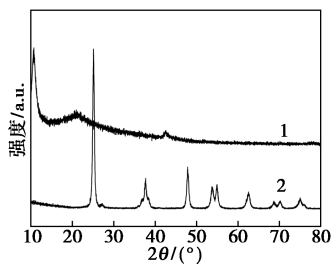
1—光催化净化器;2—VOCs检测仪;3—污染物发生源;
4—电风扇;5—阀门

图2 净化器性能测试示意图

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

TiO_2 -rGO、GO 样品的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 10.7° 为 GO 的特征衍射峰, 可归结于含氧基团的插入导致的氧化石墨的片层堆积, 同时也说明石墨被成功氧化。而 21° 衍射峰是由于未完全氧化的石墨造成的。在 TiO_2 -GO 复合物的 XRD 图中, 并没有出现 GO 的特征峰, 这说明在水热合成过程中大部分 GO 已经被还原并且被 TiO_2 在 25.1° 的衍射峰所掩盖。 25.1° 、 37.0° 、 37.7° 、 47.8° 、 53.7° 、 54.8° 、 62.7° 、 69.5° 、 70.2° 和 75.8° 出现的衍射峰可归结于锐钛矿 TiO_2 (JCPDS no. 21-1272) (101)、(103)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面衍射峰。



1—GO;2— TiO_2 -rGO

图3 TiO_2 -rGO、GO 的 XRD 图

2.2 TEM 分析

GO、 TiO_2 -rGO 的 TEM 图如图 4 所示。由图 4 (a) 可以看出, GO 富有褶皱的层状结构, 随着层数的增加片层颜色逐渐增加。由图 4 (b) 可以看出, TiO_2 颗粒均匀地分布在石墨烯片层表面, 形成致密的膜层。但在 GO 边缘可以观察到聚集度较高的 TiO_2 颗粒, 这是由于羧基基团容易在 GO 边缘和褶皱处聚集, 因此更有利于 TiO_2 与 GO 的结合^[12]。由图 4 (c) 可以看出, TiO_2 的尺寸在 20~30 nm。由图

4 (d) 可以看出, TiO_2 (101) 晶面间距为 0.35 nm。

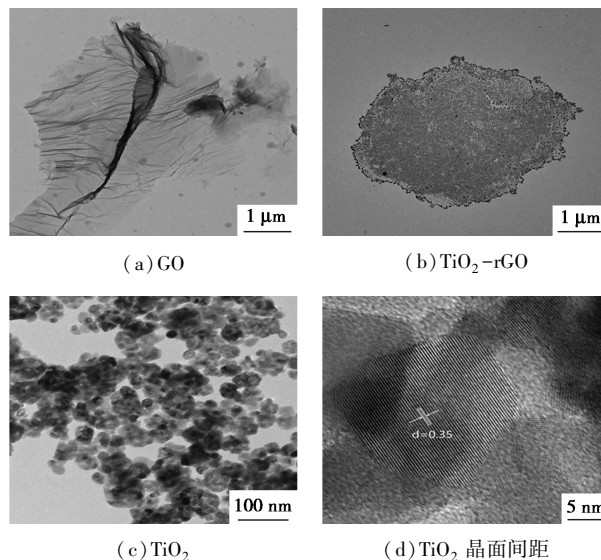
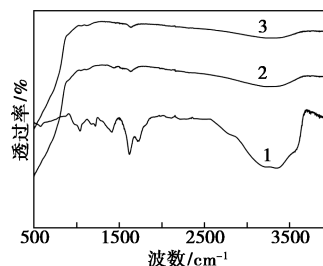


图4 样品 TEM 图

2.3 FT-IR 分析

TiO_2 、GO、 TiO_2 -rGO 的红外光谱图如图 5 所示。



1—GO;2— TiO_2 -rGO;3— TiO_2

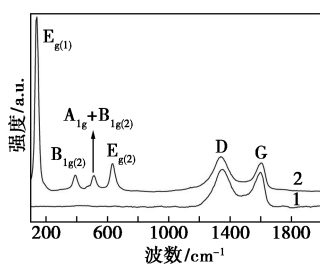
图5 样品的 FT-IR 图

由图 5 可以看出, 所有样品在 3400 cm^{-1} 出现的宽吸收峰属于 O—H 伸缩振动峰。在 GO 红外谱图中, 1721 cm^{-1} 和 1625 cm^{-1} 分别属于羧基中的 C=C 和 C=O 伸缩振动峰^[13], 1050 、 1421 cm^{-1} 和 1225 cm^{-1} 分别属于 C—OH、C—O 和 C—OH 的伸缩振动峰^[14-15]。在 TiO_2 -rGO 红外谱图中, 由于水热处理过程中发生了热还原, 部分含氧基团吸收峰消失, 然而, 仍有部分含氧基团存在于 TiO_2 -rGO 复合材料中, 有利于 GO 与 TiO_2 的结合。 $500\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 归属于 Ti—O—C 和 Ti—O—Ti 振动吸收峰。 Ti—O—C 的存在说明了 TiO_2 与 GO 成功结合。

2.4 Raman 分析

GO、 TiO_2 -rGO 的拉曼光谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出, G 峰 (1560 cm^{-1}) 是 GO 的主要特征峰, 是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的^[16-17], 表明石墨结构中的有序状态; D 峰 (1350 cm^{-1}) 是 GO 的无

序振动峰,是由于晶格振动离开布里渊区中心引起的,此峰可表明 GO 的结构缺陷或边缘^[18]。据文献 [19-20] 中的报道可知,热处理后由于 TiO₂ 和 GO 之间的结合应力,会出现 D 峰蓝移和 G 峰红移的现象,这与本文中所出现的谱图一致。140(E_g)、391 [B_{1g}(1)]、517 cm⁻¹ [A_{1g}+B_{1g}(2)] 和 638 cm⁻¹ [E_g(2)] 4 个峰为锐钛矿 TiO₂ 的特征峰。因此,可以判定 TiO₂ 与 GO 成功结合在一起,与 XRD 结果一致。

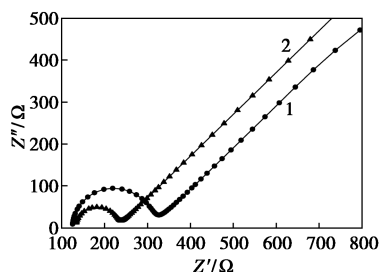


1—GO; 2—TiO₂-rGO

图 6 样品的 Raman 图

2.5 EIS 分析

TiO₂、TiO₂-rGO 的 electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 谱图如图 7 所示。



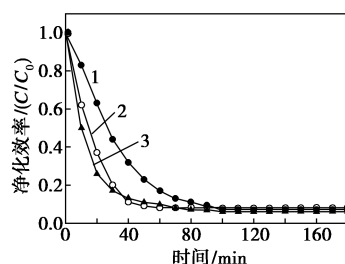
1—TiO₂; 2—TiO₂-rGO

图 7 样品的 EIS 图

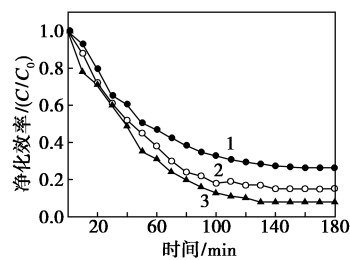
由图 7 可以看出,2 种物质均展现了相同的交流阻抗谱:呈半圆形的高频区代表电荷传递的过程,半圆直径越大电子传输的阻碍越大;呈直线的低频区代表物质的扩散过程。加入 GO 经过水热处理后,TiO₂-rGO 材料的 EIS 谱的半圆直径明显小于 TiO₂,说明 rGO 的加入可以促进电子的转移,这与以往的文献报道是一致的。同时也说明了在光催化过程中,光生电子能够迅速转移至石墨烯表面,并有效地抑制电子空穴对的复合,从而提高 TiO₂-rGO 的光催化活性。

2.6 净化器光催化活性分析

空气净化器的光催化效率如图 8 所示。



(a) 以 TiO₂-rGO 作催化剂



(b) 以 TiO₂ 作催化剂

1—苯; 2—甲苯; 3—二甲苯

图 8 净化器光催化效率

由图 8 可以看出,装载 TiO₂、TiO₂-rGO 光催化组件后的空气净化器对苯、甲苯和二甲苯都具有明显的降解效果。通过对比可以发现,100 min 后,装载 TiO₂-rGO 光催化组件的净化器对三者的最大降解效率均在 90% 左右;而装载 TiO₂ 光催化组件的净化器除对二甲苯的最大降解率达到 90% 外,其他两者均未达到,并且降解速率明显低于装载 TiO₂-rGO 光催化组件的净化器。这是由于复合 rGO 后,由于 rGO 巨大的比表面积,光催化剂对污染物的吸附得到加强;由于 rGO 良好的电子传输性能,TiO₂ 在光催化反应中产生的光生电子能够迅速传输到表面,同时避免了光生电子与空穴的快速复合,从而提高了光催化效率。

2.7 光催化净化器工作原理及流程

光催化净化器工作原理及流程如图 9 所示。

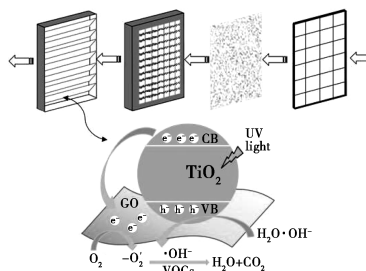


图 9 净化器的工作流程及光催化原理图

从图 9 中可以看出,空气依次经过粗格栅、粗效滤网、HEPA 高效滤网、光催化组件,从而得到净化。

前置滤网能够将空气中的粉尘、毛发和大颗粒物等过滤清除,避免了后续光催化组件中的催化剂被污染覆盖。另外, TiO_2 受到紫外光激发后产生光生电子(e^-)和价带空穴(h^+),并且电子迅速转移到GO表面,避免了电子空穴对的复合^[20]。GO所吸附的氧气分子与电子发生反应生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),价带空穴(h^+)与吸附的水分子(H_2O)或者氢氧根(OH^-)发生反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而将VOCs分解^[21-22]。

3 结论

采用水热法制备了 TiO_2 -rGO 纳米复合材料光催化剂,并以此制备了光催化组件,设计组装了光催化空气净化器。以 TiO_2 为光催化剂的净化器,运行 100 min 后对苯、甲苯和二甲苯的净化率分别达 70%、80%和 90%。以 TiO_2 -rGO 为光催化剂的净化器,运行 100 min 后对苯、甲苯和二甲苯的净化率均达 90%以上,并且降解速率明显高于以 TiO_2 为光催化剂的净化器。净化器的运行流程及净化机理表明,添加石墨烯能提高光催化活性的主要原因是:导电性极好的石墨烯可以作为电子接收体,有益于电子的传输和转移,避免了电子和空穴的快速复合,同时其巨大的比表面积将污染物有效地富集在一起,从而提高了光催化效率。

参考文献

- [1] 先庭,杨建荣,王欣.室内空气品质研究现状与发展[J].暖通空调,2000,3(3):36-40.
- [2] 朱迪迪,戴海夏,钱华.我国室内空气污染现状调研与分析[J].上海环境科学,2010,(4):174-180.
- [3] Du Z, Mo J, Zhang Y, et al. Benzene, toluene and xylenes in newly renovated homes and associated health risk in Guangzhou, China [J]. Build Environ, 2014, 72(2):75-81.
- [4] Wolkoff P, Nielsen G D. Organic compounds in indoor air-their relevance for perceived indoor air quality? [J]. Atmos Environ, 2001, 35(26):4407-4417.
- [5] Zhu J, Newhook R, Marro L, et al. Selected volatile organic compounds in residential air in the city of Ottawa, Canada [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(11):3964-3971.
- [6] Ohura T, Amagai T, Shen X, et al. Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs [J]. Atmos Environ, 2009, 43(40):6352-6359.
- [7] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1):69-96.
- [8] Fujishima A, Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches [J]. C R Chim, 2006, 9(5-6):750-760.
- [9] He F, Li J, Li T, et al. Solvothermal synthesis of mesoporous TiO_2 : The effect of morphology, size and calcination progress on photocatalytic activity in the degradation of gaseous benzene [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237(237):312-321.
- [10] Nakata K, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(3):169-189.
- [11] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6):1339.
- [12] Zhang H, Lv X, Li Y, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano, 2010, 4(1):380-386.
- [13] Shah M S A S, Park A R, Zhang K, et al. Green synthesis of biphasic TiO_2 -reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8):3893-3901.
- [14] Shi Q, Zhao W, Xie L, et al. Enhanced visible-light driven photocatalytic mineralization of indoor toluene via a BiVO_4 /reduced graphene oxide/ Bi_2O_3 all-solid-state Z-scheme system [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 662:108-117.
- [15] Yadav H M, Kim J S. Solvothermal synthesis of anatase TiO_2 -graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance [J]. J Alloys Compd, 2016, 688:123-129.
- [16] Liang D, Cui C, Hu H, et al. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO_2 /reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. J Alloys Compd, 2014, 582(1):236-240.
- [17] Zhang Y, Zhang N, Tang Z R, et al. Improving the photocatalytic performance of graphene- TiO_2 nanocomposites via a combined strategy of decreasing defects of graphene and increasing interfacial contact [J]. Chem Phys, 2012, 14(25):9167-9175.
- [18] Wu H, Fan J, Liu E, et al. Facile hydrothermal synthesis of TiO_2 nanospindles-reduced graphene oxide composite with a enhanced photocatalytic activity [J]. J Alloys Compd, 2015, 623:298-303.
- [19] Wang Y, Shi R, Lin J, et al. Significant photocatalytic enhancement in methylene blue degradation of TiO_2 photocatalysts via graphene-like carbon in situ hybridization [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1):179-183.
- [20] Akhavan O, Abdollah M, Esfandiari A, et al. Photodegradation of graphene oxide sheets by TiO_2 nanoparticles after a photocatalytic reduction [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(30):12955-12959.
- [20] Kamat P V. Graphene-based nanoassemblies for energy conversion [J]. J Phys Chem Lett, 2011, 2(3):242-251.
- [21] Zhang Y, Tang Z R, Fu X, et al. TiO_2 -graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: Is TiO_2 -graphene truly different from other TiO_2 -carbon composite materials? [J]. ACS Nano, 2010, 4(12):7303-7310.
- [22] Teoh W Y, Scott J A, Amal R. Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors [J]. Phys Chem Lett, 2012, 3:629-639. ■