

锐钛矿型 TiO_2 吸附甲醛影响因素的 模拟与实验研究

李妍^{1*}, 张舸¹, 蒋贞²

(1. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 湖南省道县桥头中心小学, 湖南 永州 425300)

摘要: 采用巨正则系蒙特卡罗 (GCMC) 方法研究了温度、压力、竞争吸附对 TiO_2 吸附甲醛的影响, 模拟了空气中主要组分在 TiO_2 中吸附量随压力和温度的变化特性, 模拟结果能被 Langmuir 吸附等温线拟合。设计实验验证了模拟结果的正确性。对混合气吸附量的模拟表明, 水蒸汽对甲醛的竞争吸附最为明显, 降低水蒸汽的含量, 有利于甲醛气体在催化剂表面的吸附, 进而提高甲醛的催化效率。

关键词: 锐钛矿型 TiO_2 ; 甲醛; 分子模拟; 吸附实验; 竞争吸附

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0207-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.048

Simulation and experimental study on factors influencing formaldehyde adsorption by anatase TiO_2

LI Yan^{1*}, ZHANG Ge¹, JIANG Zhen²

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Qiaotou Central Primary School, Daoxian County, Yongzhou 425300, China)

Abstract: The effects of temperature, pressure and competitive adsorption on the formaldehyde adsorption by TiO_2 are studied by means of Giant Canonical Monte Carlo (GCMC) method. The adsorption characteristics of the main components in air on TiO_2 are simulated. The simulation results can be fitted by Langmuir adsorption isotherm. The adsorption experiments on formaldehyde verify the correctness of the simulation results. The simulation on adsorption capacity shows that water has the most obvious competition adsorption against formaldehyde. Reducing the content of water is beneficial to the adsorption of formaldehyde gas on the surface of the catalyst, thus improving the catalytic efficiency of formaldehyde.

Key words: anatase TiO_2 ; formaldehyde; molecular simulation; adsorption experiment; competitive adsorption

室内空气中甲醛的危害近来受到广泛的关注^[1-4], 我国目前室内装修中仍然使用大量的人造材料, 造成室内甲醛浓度超标^[5]。众多净化甲醛的技术中, 热催化目前被认为是净化室内甲醛的最有效方法之一^[6], 课题小组近几年致力于研究贵金属热催化降解甲醛, 发现将 Pt 金属负载在 TiO_2 上, 附加少量热能, 可将 HCHO 完全分解成 CO_2 和 H_2O , 证明热催化降解甲醛是比较理想的方法。

吸附是气固非均相催化反应的重要步骤之一, 尤其是对于降解速率较快的反应, 吸附过程可能成为反应的控速步骤^[7]。在热催化剂降解甲醛的过程中, 甲醛气体混杂着 CO_2 、 H_2O 、 N_2 和 O_2 等气体成分, 吸附在催化剂表面。甲醛在 TiO_2 上吸附过程对催化反应有重要影响, 因此, 研究 HCHO、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 在催化剂表面的吸附行为对认识催化过程有重要意义。而吸附过程的分子层面研究还比较少, 本文中是对催化剂表面吸附作用的理论研究。

分子模拟方法是通过理论计算来研究分子微观

运动, 推断出所研究实体的静态或动态特性^[8-9]。国内外很多学者研究了 TiO_2 上的吸附特性。程贺^[10]对 CO 在金红石和锐钛矿 2 种晶体结构的 TiO_2 上的吸附进行了模拟, 分析表明, 锐钛矿结构的化学键更强。韩优^[11]的博士论文中研究了甲醇在 Pt/ TiO_2 光催化剂上的分子吸附, 发现对于铂团簇, 锐钛矿型 TiO_2 对于甲醇的吸附能力更强。张玉^[12]设计实验研究了活性炭等吸附剂对煤层气 (CO_2 、 CH_4 和 O_2) 吸附效果。本课题进行实验时, 主要以测量甲醛的吸附量为主, 验证分子模拟结果的正确性。

通过分子模拟和实验验证的方法对甲醛在 TiO_2 上吸附特性进行研究, 发现净化过程中不利于甲醛吸附的因素, 为甲醛在 TiO_2 上的吸附过程提供理论论据。

1 模拟方法

1.1 模型的构建

二氧化钛有 3 种同分异构的晶型^[13], 包括锐钛

矿型、板钛矿型和金红石型。大多数情况下,锐钛矿型的催化活性要优于金红石型^[14],故选用锐钛矿型 TiO₂ 作为催化剂的载体。催化剂制备采用浸渍法, XRD 衍射分析后,发现 TiO₂ 始终保持锐钛矿型晶体结构。模拟的基本单元是 9×9×4 的超晶胞,采用周期性边界条件,在超晶胞表面生成一个直径为 10 Å 的半球形孔洞,模拟二氧化钛表面的多孔形态。在锐钛矿 TiO₂ 暴露面有大量未饱和的原子活性的吸附位点,这也是锐钛矿成为良好的催化剂载体的原因之一^[15]。吸附质为 N₂、H₂O、CO₂、O₂ 和 HCHO 气体,上述模型均由 Materials Studio 8.0 软件中的 DMol3 模块采用密度泛函方法进行构型优化,优化后的模型如图 1,图 1 为 TiO₂ 生成孔洞后的横截面图。

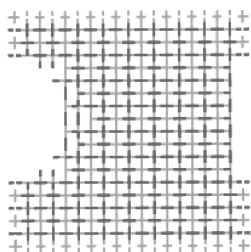


图 1 吸附模型横截面图

1.2 方法介绍及参数设置

采用 GCMC 方法研究气体在催化剂表面的吸附特性。由于催化剂粉末中 Pt 的含量很少(质量分数 3%),且吸附过程主要与 TiO₂ 有关,所以在建模时只选择 TiO₂。采用适合于研究多孔材料吸附的 CPMPASS 力场^[16]。静电相互作用采用 Ewald & Group 方法处理,用 Atom based 计算范德华相互作用。逸度采用 PR 方程和逸度系数方程进行计算^[12]。经过计算,逸度系数在模拟条件下均近似为 1,因为在压力较低时,逸度与压力差别不大。

PR 方程:

$$p = RT/(V - b) - a/[V(V + b) - b(V - b)] \quad (1)$$

逸度系数方程:

$$\ln \phi = pV/RT - 10 \ln [p(V - b)/RT] - (a/bRT) \ln(1 + b/V) \quad (2)$$

a 和 b 是实际气体相对于理想气体的校正引入的参数:

$$a = 0.45724(R^2 T_c^2 / P_c) \{1 +$$

$$[1 - (T/T_c)^2](0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)\} \quad (3)$$

$$b = 0.0778(RT_c / P_c) \quad (4)$$

式(1)~(4)中, V 为摩尔体积, m³/mol; P 为压力, Pa; ϕ 为逸度系数,是逸度与压力的比值; P_c 为临界压力, Pa; T_c 为临界温度, K; ω 为偏心因子。

Langmuir 等温方程式:

$$q_a = q_m BP / (1 + BP) \quad (5)$$

式中, B 为吸附常数, 1/kPa; q_a 为平衡吸附量, mol/kg; q_m 为饱和吸附量, mol/kg。

2 实验装置与方法

设计实验测量甲醛吸附量来验证模拟结果的正确性。实验装置如图 2 所示。用吹气法产生甲醛气体(气瓶为 80% N₂+20% O₂),实验管路为聚四氟乙烯的透明管路,恒温箱的温度控制为常温~300℃,恒温箱内部管路中放置干燥的 TiO₂ 粉末,粉末两侧用 500 目的金属网封住。气相色谱仪(GC,安捷伦 Agilent 7820A)测量甲醛气体的浓度。K1、K2、K3、K4 为截止阀,M1 为压力表。

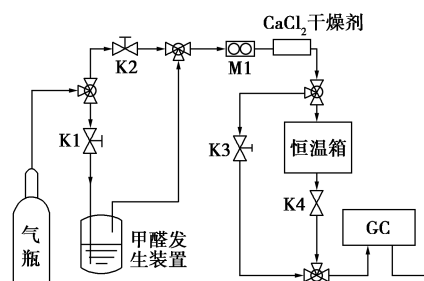


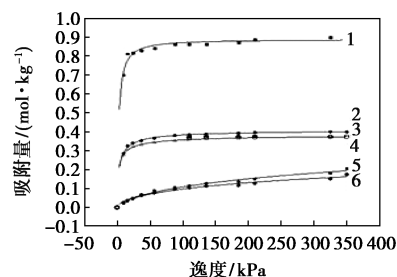
图 2 甲醛吸附量测量管路示意图

通过改变恒温箱的示数来改变实验温度;改变气瓶出口的压力来改变实验压力;CaCl₂ 干燥剂可吸收混合气中的水分,不影响其他气体含量;每组实验都采用全新的 TiO₂ 粉末,质量为 10 g,实验前测定甲醛的背景浓度。

3 结果和讨论

3.1 吸附量随压力变化特性

在温度为 298 K、压力为 0~320 kPa 的条件下,将 HCHO、N₂、O₂、H₂O 和 CO₂ 的吸附量进行模拟计算,图 3 为 298 K 条件下各组分在催化剂中吸附的 Langmuir 拟合等温线,拟合参数与相关系数列于表 1。



1—H₂O;2—HCHO;3—HCHO 实验值;4—CO₂;5—O₂;6—N₂

图 3 298 K 时组分在 TiO₂ 中吸附的 Langmuir 拟合等温线

表1 纯组分在 TiO₂ 中吸附的 Langmuir 拟合参数

组分	B/kPa^{-1}	$q_m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	相关系数 R
HCHO	0.2439	0.4109	0.92
N ₂	0.01468	0.1752	0.89
O ₂	0.01121	0.2211	0.88
H ₂ O	0.4307	0.8978	0.96
CO ₂	0.3093	0.3814	0.93

甲醛吸附量由背景浓度减去稳定之后的甲醛浓度计算而得。经计算,实验数据与模拟数据的差距在 10% 以内,因实验时无法除去 N₂ 和 O₂,造成实验的结果比模拟值偏低,证明模拟结果是准确的。

从图 3 中可以看出,在 298 K 下,各组分的吸附等温线均能被 Langmuir 吸附等温线很好地拟合,说明气体分子在催化剂表面为单层吸附。吸附量由大到小的顺序基本为 H₂O>HCHO>CO₂>O₂>N₂,H₂O 的饱和吸附量最高,且最快达到饱和吸附状态,说明 H₂O 与 TiO₂ 有较强的相互作用。HCHO 压力超过 110 kPa 后,吸附量增加变缓,说明已经接近饱和吸附状态。N₂ 和 O₂ 的吸附量较低,随压力的增加呈线性增加趋势,在 350 kPa 时仍未达到饱和吸附。

吸附行为与组分分子间作用力有关。H₂O 与 TiO₂ 除了分子间作用力,还有氢键的作用,使水分子与 TiO₂ 之间的作用更强^[17]。CO₂ 与 HCHO 是静电不均衡分子,外层电子云受到吸附力之后易发生畸变,而 O₂ 和 N₂ 本身是静电均衡分子,故相较于 O₂ 和 N₂ 来说,CO₂ 与 HCHO 更易被吸附。

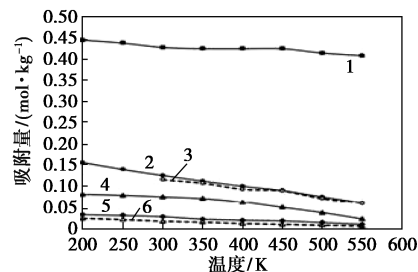
3.2 吸附量随温度的变化特性

吸附剂的吸附量除了与吸附剂本身的性质状态有关,还与环境温度等因素有关^[18]。根据动力学理论与麦克斯韦-玻尔兹曼方程,气体分子的平均速度和碰撞率随温度升高而增大,可以解释吸附量随温度变化特性。

实验验证甲醛在 TiO₂ 中的吸附量随温度的变化:调整气体出口压力使得压力表示数为 110 kPa,接入 CaCl₂ 干燥剂,混合气中含有 HCHO、N₂ 和 O₂,改变恒温箱的温度,测量不同温度下甲醛的吸附量。

图 4 给出了 HCHO、H₂O、CO₂、N₂ 和 O₂ 的平衡吸附量模拟值的变化以及甲醛吸附量的实验值。模拟的温度范围为 200~550 K;受恒温箱可选温度限制,实验的温度范围为 300~550 K。压力均为 110 kPa。甲醛吸附量实验与模拟结果的差距不足 8%,说明模拟结果的正确性。温度增加导致各组分的吸附量

有所减少;温度升高时,气体与 TiO₂ 表面碰撞的高动能分子可能导致自身反弹并使其他分子解吸,从而降低平衡吸附量^[19]。故在热催化过程中,升高温度反而不利于甲醛在催化剂上的吸附,存在一个最佳催化温度,使甲醛的净化效率最高。

1—H₂O;2—HCHO;3—HCHO 实验值;4—CO₂;5—O₂;6—N₂图4 纯组分气体在 TiO₂ 上的平衡吸附量随温度的变化

3.3 混合气体在 TiO₂ 上的竞争吸附

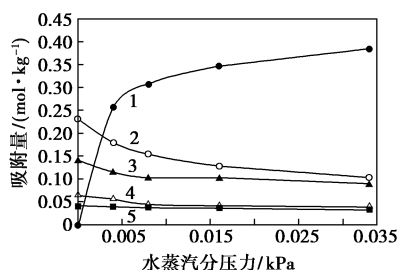
影响甲醛在催化剂上吸附的因素除了温度之外,还与竞争吸附有关。空气中的气体成分包括 N₂ (79.91%)、O₂ (20.02%)、H₂O (0.03%)、CO₂ (0.03%),假定甲醛含量为 10⁻⁶(国标的 10 倍),总压设为 110 kPa,可计算出各个组分的分压力,如表 2 所示。将 110 kPa 时的纯组分吸附模拟结果与混合气吸附结果作比较。 n/n_{total} 为单一组分吸附量与总吸附量的比值。

表2 298 K 混合气体组分在催化剂中的单胞吸附分子数量

组分	分压力/ kPa	纯组分		混合气	
		n	n/n_{total}	n	n/n_{total}
HCHO	0.0011	30.7	21.0%	10	19.6%
N ₂	87.926	8.45	5.8%	4	5.8%
O ₂	22.022	9.35	6.4%	2	3.9%
H ₂ O	0.016	69	47.3%	27	52.9%
CO ₂	0.033	28.5	19.5%	8	15.8%
总和	110	146	100%	51	100%

从表 2 中可以看出,在 298 K 下,从每个组分在总吸附量中所占的比例 (n/n_{total}) 来看,混合时 HCHO、O₂ 和 CO₂ 的吸附比例比纯组分时有所降低,而 H₂O 比例反而增长,说明混合气体的吸附中,水蒸汽占绝对优势。为了进一步说明 H₂O 对 HCHO 的吸附影响,模拟了在水蒸汽不同分压力下,其他气体的吸附量变化。如图 5 所示。只改变水蒸汽分压力,随着 H₂O 分压力的降低,HCHO 的吸附

量增加。当 H_2O 的分压力为 0.033 kPa 时, 甲醛的饱和吸附量为 0.103 mol/kg, 当 H_2O 的分压力为 0 时, 甲醛的饱和吸附量为 0.231 mol/kg, 增长率为 125%, 可知水蒸汽的存在对 HCHO 吸附的影响很大。



1— H_2O ; 2—HCHO; 3— CO_2 ; 4— O_2 ; 5— N_2

图 5 混合物吸附量随水蒸汽分压力的变化

水蒸汽对甲醛的吸附有不利的影响, 主要由于: ①水蒸汽与甲醛会形成水合甲二醇聚合物^[20]; ②在 TiO_2 表面的第一层吸附位, 水分子会随机地形成多层凝聚和毛细管, 直到吸附位被完全占用; ③水分子具有很强的修复被破坏氢键的能力, 使水分子牢牢地吸附在 TiO_2 表面^[21]。故空气中的水蒸汽含量影响催化剂对甲醛的吸附作用, 推测水蒸汽会影响甲醛在催化剂上的降解。

4 结论

(1) 在 0~320 kPa 压力范围内, 纯组分气体在 TiO_2 中的吸附量由大到小的顺序基本为 $\text{H}_2\text{O} > \text{HCHO} > \text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$ 。温度升高对纯组分的吸附作用产生不利影响。

(2) 混合气吸附时, 各组分存在竞争, 水蒸汽的竞争吸附能力最强, 水蒸汽的含量影响甲醛的吸附量。无水蒸汽时, 甲醛的吸附量比有水蒸汽时增加了 125%。

(3) 根据吸附过程模拟结果推测, 在以 TiO_2 为催化剂进行甲醛的催化净化过程中, 水蒸汽对甲醛进一步参与催化反应有一定的干扰, 因而, 对热催化净化甲醛之前先干燥气体有利于甲醛的催化反应的进行。

参考文献

[1] Liu Fang, Rong Shaopeng, Zhang Pengyi, *et al.* One-step synthesis of nanocarbon-decorated MnO_2 with superior activity for indoor formaldehyde removal at room temperature [J]. *Catalysis B: Environmental*, 2018, 235(4): 158-167.
[2] Songül Acar Vaizoglu. Determining domestic formaldehyde levels in

Ankara Turkey [J]. *Indoor and Built Environment*, 2003, 12(5): 329-336.

- [3] Tunga Salthammer, Sibel Mentese, Rainer Marutzky. Formaldehyde in the indoor environment [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2536-72.
[4] Nielsen G D, Larsen S T, Wolkoff P. Recent trend in risk assessment of formaldehyde exposures from indoor air [J]. *Archives of Toxicology*, 2013, 87(1): 73-98.
[5] 张继南. 我国室内空气污染现状分析及污染预防措施 [J]. *中国科技信息*, 2006, (9): 117-119.
[6] Wang W, Ku Y. Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2003, 159(1): 47-59.
[7] 涂宝声. 低温高效铂基气体扩散催化剂用于烟气脱硝研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
[8] Mosher K, He J, Liu Y, *et al.* Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 109/110: 36-44.
[9] Injan N, Pannorad N, Probst M, *et al.* Pyridine adsorbed on H-Faujasite zeolite: Electrostatic effect of the infinite crystal lattice calculated from a point charge representation [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2005, 105(6): 898-905.
[10] 程贺. 纳米结构 TiO_2 的可控制备及相关性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
[11] 韩优. Pt/ TiO_2 界面作用机理及其对甲醇分解催化性能的理论研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
[12] 张玉. 煤层气中 $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 组分在金属有机骨架材料 MIL-101 上的吸附研究 [D]. 天津: 天津大学, 2015.
[13] 屈忠宝. 锐钛矿型二氧化钛纳米中空球的制备及其掺铁性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2016.
[14] 李大玉, 张徐, 李嘉伟. Si 掺杂对溶液等离子喷涂 TiO_2 涂层结构及光催化性能的影响 [J]. *表面技术*, 2018, 47(5): 220-226.
[15] 周鹏. 甲醛在 TiO_2 和 Pt 纳米团簇表面的解离吸附和脱氢氧化 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
[16] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
[17] Siahrostami S, Vojvodic A. Influence of adsorbed water on the oxygen evolution reaction on oxides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(2): 1032-1037.
[18] Huang P H, Hung S C, Huang M Y. Molecular dynamics investigations of liquid-vapor interaction and adsorption of formaldehyde, oxocarbons, and water in graphitic slit pores [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(29): 15289.
[19] 蒋勇. 煤层采掘过程瓦斯流动耦合模拟研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2017.
[20] 余阳. 新型微孔吸附剂—超细活性炭纤维的制备及其室内甲醛吸附行为研究 [D]. 上海: 东华大学, 2011.
[21] 凤晓华. 可见光响应型光催化降解膜反应器的开发及其应用研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2008. ■