

# TiO<sub>2</sub>/ACF 的制备及其光催化降解乙烯的性能研究

劳彩娴<sup>1</sup>, 卢立新<sup>1,2\*</sup>

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122;  
2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**以钛酸丁酯为前驱体, 活性炭纤维(ACF)为载体, 采用溶胶凝胶-超声辅助-浸渍提拉的方法制备活性炭纤维负载二氧化钛光催化复合材料(TiO<sub>2</sub>/ACF)。利用 SEM 和 XRD 对材料的表面形貌及晶型结构进行表征, 并研究了制备工艺对其光催化降解乙烯性能的影响。结果表明, TiO<sub>2</sub> 以点块状形式成功负载于 ACF, 对 ACF 的吸附性能影响较小; 所制得的 TiO<sub>2</sub> 晶型为锐钛矿型, 负载工艺对 TiO<sub>2</sub> 的晶型结构几乎没有影响; 当 pH 为 2.5、加水量为 2.5 mL、煅烧温度为 350℃、超声分散时间为 30 min 时, ACF 浸渍提拉 3 次制得的 TiO<sub>2</sub>/ACF 光催化性能最优, 经过 2 h 的反应后降解乙烯的效率为 71.62%。

**关键词:** 二氧化钛; 光催化; 溶胶凝胶法; 活性炭纤维; 乙烯

中图分类号: TS-9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0185-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.039

## Preparation of TiO<sub>2</sub>/ACF and study on its photo-catalytic performance in degradation of ethylene

LAO Cai-xian<sup>1</sup>, LU Li-xin<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Using butyl titanate as titanium source and activated carbon fiber as carrier, titanium dioxide/activated carbon fiber (TiO<sub>2</sub>/ACF) composite is prepared by the sol-gel-dipping pulling method with the assistance of ultrasound. The surface morphology and crystal structure of the samples are analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore, the effects of pH, addition amount of water, calcination temperature, ultrasonic time and cycle of dipping pulling on the samples' photo-catalytic properties in degradation of ethylene are studied. SEM and XRD results show that TiO<sub>2</sub> is of anatase crystalline phase and has been successfully supported onto activated carbon fiber in a point or block form, which has little effect on the adsorption property of ACF. The loading process has hardly affected the crystal structure of TiO<sub>2</sub>. The best photo-catalytic performance is obtained by TiO<sub>2</sub>/ACF composite that is prepared by dipping and pulling the ACF into the TiO<sub>2</sub> suspension for three times when the pH value is 2.5, the addition amount of water is 2.5 mL, the calcination temperature is at 350℃, and the ultrasonic time is 30 min. Over the best composite, the degradation efficiency of ethylene can reach 71.62% after two hours of reaction.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; photo-catalysis; sol-gel method; activated carbon fiber; ethylene

二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)是一种半导体光催化材料,其反应条件温和、高效稳定、无二次污染,广泛应用于水污染和空气净化等领域<sup>[1-3]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 单独使用时分离回收困难,不利于重复利用,且降解的中间产物不易脱附。活性炭纤维(ACF)是一种炭质吸附材料<sup>[4]</sup>,其比表面积大、孔径分布窄、吸附容量大、吸脱附速度快、性质稳定。将 TiO<sub>2</sub> 负载到 ACF 上,借助 ACF 的强吸附作用,可将有机污染物富集到 TiO<sub>2</sub> 表面,加快光催化降解速率;同时,随着污染物被光降解为小分子脱离材料, ACF 得到原位再生,实现 TiO<sub>2</sub> 和 ACF 的协同作用<sup>[5-6]</sup>,提高了污染物的去除效率。

目前 TiO<sub>2</sub>/ACF 常用的制备方法有粉体烧结法、溶胶凝胶法、溅射法、涂层法、沉积法、溶剂热法等<sup>[7-9]</sup>。Meng H<sup>[10]</sup>通过改变钛酸丁酯的初始浓度调节 TiO<sub>2</sub> 的负载量,采用水热法制备了 TiO<sub>2</sub>/ACF 复合材料,该材料可有效去除罗丹明 B,降解率高达 67.6%。王勇等<sup>[11]</sup>采用水溶液分散法制备 TiO<sub>2</sub>/ACF 催化剂,分析了光照条件、苯的初始浓度及 TiO<sub>2</sub>/ACF 负载层数对苯降解率的影响。段雅楠<sup>[12]</sup>以磷酸铝为粘结剂, TiO<sub>2</sub> 为原料,采用添加粘结剂-浸渍提拉法制备了 TiO<sub>2</sub>/ACF 膜,该膜循环使用 5 次后仍能有效降解甲醛气体,但粘结剂往往会被 TiO<sub>2</sub> 光降解,造成二次污染。

收稿日期:2019-03-07;修回日期:2019-11-08

作者简介:劳彩娴(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为食品包装材料, aianaolex@163.com;卢立新(1966-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统与装备等,通讯联系人, lulx@jiangnan.edu.cn。

乙烯作为一种植物激素会加速果蔬及鲜切花卉的成熟衰败<sup>[13-15]</sup>,使其品质劣化,不利于产品的储存保鲜,利用光催化技术可将乙烯降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,经济且无污染。因此,笔者以钛酸丁酯为钛源,采用溶胶凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>,并以 ACF 为载体,六偏磷酸钠为分散剂,采用超声辅助-浸渍提拉的方法将 TiO<sub>2</sub> 负载到 ACF 上,用于乙烯的脱除,以延长果蔬及花卉产品的货架期,提高其经济价值。利用 SEM 和 XRD 对复合材料进行了表征,并研究了 pH、加水量、煅烧温度、超声时间及浸渍次数对 TiO<sub>2</sub>/ACF 光催化降解乙烯性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:乙烯,500 μg/g,液化空气(上海)压缩气体有限公司生产;钛酸丁酯,质量分数≥99.0%,阿拉丁试剂有限公司生产;去离子水;冰醋酸、无水乙醇、盐酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;六偏磷酸钠,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;活性炭纤维,江苏苏通碳纤维有限公司生产。

仪器:真空干燥箱,DZF-6030 型,上海精宏实验设备有限公司生产;超声清洗器,KQ-250 型,昆山市超声仪器有限公司生产;箱式电阻炉,SX<sub>2</sub>-4-10 型,上海博泰实验设备有限公司生产;扫描电子显微镜,SU1510 型,日本电子株式会社生产;X 射线衍射仪,D2 PHASER 型,德国布鲁克 AXS 有限公司生产;紫外光联仪,CL-1000 型,美国 UVP 生产;气相色谱仪,GC2010 型,岛津(中国)有限公司生产。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 样品制备

##### (1) 活性炭纤维的预处理

首先用去离子水将活性炭纤维表面的灰尘清洗干净,然后依次在 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液、0.5 mol/L 稀硝酸溶液和无水乙醇中各浸泡 30 min,再用大量去离子水洗净后置于鼓风干燥箱中 120℃ 烘干备用。

##### (2) TiO<sub>2</sub> 的制备

以钛酸丁酯(TOBT)为前驱体,无水乙醇为溶剂,冰醋酸为抑制剂,利用溶胶凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>。具体过程如下:①将 13 mL 的无水乙醇、0.5 mL 冰醋酸及一定量的去离子水混合均匀,利用稀盐酸调节 pH,作为 A 液。②将 26 mL 无水乙醇加入到 10 mL TOBT 中,搅拌均匀,作为 B 液。③在 25℃ 的

条件下,使 A 液以 0.5 滴/s 的速度滴入 B 液中,磁力搅拌均匀,得到 TiO<sub>2</sub> 溶胶。④陈化 12 h 后,80℃ 真空干燥 2 h,得到 TiO<sub>2</sub> 干凝胶。⑤将 TiO<sub>2</sub> 干凝胶研磨成粉末后,放入马弗炉中以不同温度煅烧 2 h 得到 TiO<sub>2</sub> 粉末。

##### (3) TiO<sub>2</sub>/ACF 的制备

将分散剂加入到去离子水中溶解均匀,搅拌条件下加入自制的 TiO<sub>2</sub>,恒温搅拌 2 h 后,超声分散一定时间,形成均匀的 TiO<sub>2</sub> 悬浮液。将处理过的活性炭纤维放到 TiO<sub>2</sub> 悬浮液中浸泡 30 min 后提拉,80℃ 鼓风干燥 20 min,重复此浸渍提拉预干燥过程数次,最后 120℃ 干燥 2 h,得到不同负载量的 TiO<sub>2</sub>/ACF。

#### 1.2.2 样品表征

利用 X 射线衍射仪(Cu K<sub>α</sub>, λ = 1.541 84 nm)对样品的晶型结构进行分析,扫描范围为 2θ = 10~80°,扫描速度为 4°/min,步长为 0.02°/s,管电压为 30 kV,管电流为 10 mA;利用扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行观察。

#### 1.2.3 光催化性能评价

向密闭反应器中加入所制得的 TiO<sub>2</sub>/ACF 样品及体积分数为 500 μL/L 的乙烯气体,室温下稳定 30 min 后测定反应器内的乙烯初始浓度,然后采用 254 nm 的紫外光源(设置光源距离为 10 cm)对反应器进行照射,2 h 后对反应器内乙烯的浓度进行检测,计算乙烯的光降解率:

$$\eta = [(C_0 - C_i)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

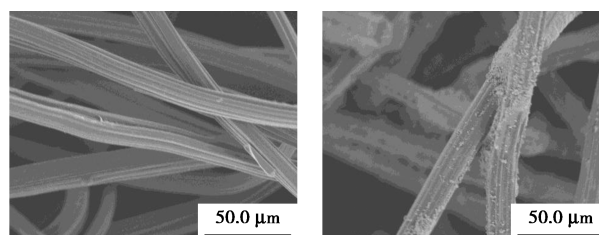
式中: C<sub>0</sub> 为乙烯初始体积分数, μL/L; C<sub>i</sub> 为乙烯第 i 次检测的体积分数, μL/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 性能表征

#### 2.1.1 形貌分析

经过预处理后的纯 ACF 和负载工艺中超声处理 15 min 的 TiO<sub>2</sub>/ACF 的微观形貌如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,ACF 表面洁净无杂质,单根纤维粗细均匀,表面有如沟壑的凹纹。而从图 1(b)可



(a) 纯 ACF

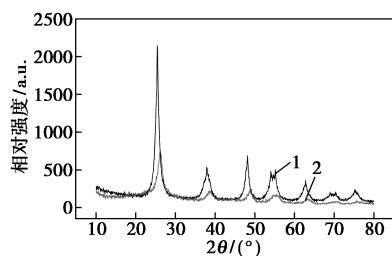
(b) TiO<sub>2</sub>/ACF

图 1 纯 ACF 和 TiO<sub>2</sub>/ACF 的 SEM 图

以看出,TiO<sub>2</sub>以点块状负载于ACF表面,并没有形成膜层,但有团聚现象,这是由于超声处理时间过短,TiO<sub>2</sub>粒子尚未分散均匀。

### 2.1.2 物相分析

TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>/ACF的XRD图谱如图2所示。从图2中可以看出,TiO<sub>2</sub>在 $2\theta = 25.37^\circ$ 、 $37.88^\circ$ 、 $48.12^\circ$ 、 $55.10^\circ$ 、 $62.14^\circ$ 附近有5个明显的衍射峰,通过与JCPDS标准卡片对比可知,其位置分别对应于锐钛矿型(101)、(004)、(200)、(211)、(204)的晶面,说明制得的TiO<sub>2</sub>为锐钛矿型。对比TiO<sub>2</sub>与TiO<sub>2</sub>/ACF的谱线可知,两者衍射峰的形状和位置基本一致,说明负载过程对TiO<sub>2</sub>的晶相结构影响不大。



1—TiO<sub>2</sub>; 2—TiO<sub>2</sub>/ACF

图2 TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>/ACF的XRD图谱

## 2.2 制备工艺对TiO<sub>2</sub>/ACF光催化性能的影响

### 2.2.1 pH对乙烯降解率的影响

pH对乙烯降解率的影响如图3所示。由图3可以看出,pH等于2.5时,乙烯降解率最大;当pH大于2.5时,乙烯降解率随着pH的增大而减小。在溶胶凝胶法制备TiO<sub>2</sub>过程中,pH影响着TiO<sub>2</sub>溶胶的形成及TiO<sub>2</sub>的粒径大小<sup>[16]</sup>。当pH过小时,醇盐水解反应受到抑制,难以形成TiO<sub>2</sub>溶胶;当pH过大时,水解反应过快,易产生沉淀,导致粒子团聚,也难以形成胶体,影响TiO<sub>2</sub>的光催化性能。因而pH存在1个较优值,此时混合溶液中的H<sup>+</sup>较多,TOBT的水解反应得以缓慢充分进行,形成的溶胶性质稳定,TiO<sub>2</sub>的光催化性能最优。

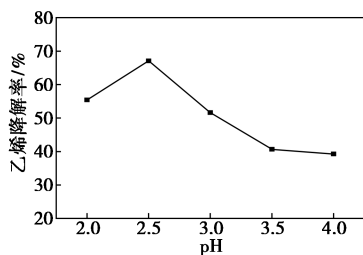


图3 pH对乙烯降解率的影响

### 2.2.2 加水量对乙烯降解率的影响

加水量对乙烯降解率的影响如图4所示。由图

4可以看出,乙烯降解率随着加水量的增多而增大,当加水量为2.5 mL时,乙烯降解率最大,为70.37%;当加水量大于2.5 mL后,乙烯降解率随着加水量的继续增多反而逐渐减小。去离子水是TOBT水解过程中的反应物<sup>[17]</sup>,此外,去离子水的添加还影响到反应混合溶液的浓度,影响TiO<sub>2</sub>溶胶的凝胶时间及TiO<sub>2</sub>的生成形态。当添加量过多时,TOBT与去离子水迅速反应生成白色沉淀,大大降低了TiO<sub>2</sub>的光催化活性。

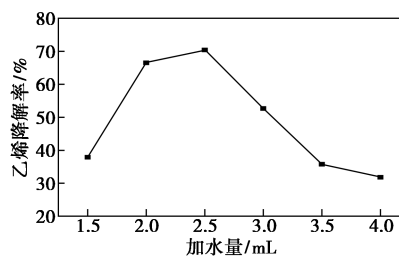


图4 加水量对乙烯降解率的影响

### 2.2.3 煅烧温度对乙烯降解率的影响

煅烧温度对乙烯降解率的影响如图5所示。从图5中可以看出,煅烧温度为350℃时,乙烯的降解率最大,为77.28%;当煅烧温度大于350℃后,乙烯降解率随着煅烧温度的升高而降低。煅烧温度主要通过影响TiO<sub>2</sub>的晶型而影响其光催化活性<sup>[18]</sup>。随着煅烧温度的逐渐升高,TiO<sub>2</sub>从最初的无定型晶型转化为板钛矿型,再由板钛矿型转化为锐钛矿型,最后逐渐转化为金红石型。研究表明<sup>[19]</sup>,板钛矿型TiO<sub>2</sub>几乎没有光催化活性,锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的光催化活性优于金红石型,混晶型TiO<sub>2</sub>的光催化性能较优。

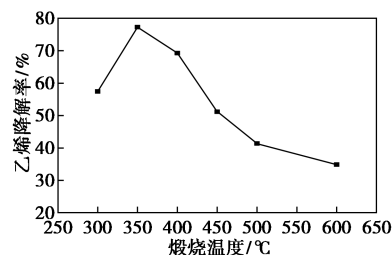


图5 煅烧温度对乙烯降解率的影响

### 2.2.4 超声时间对乙烯降解率的影响

超声时间对乙烯降解率的影响如图6所示。从图6中可以看出,随着超声时间的延长,乙烯降解率先逐渐增大后缓慢减小,超声时间为30 min时,乙烯降解率最优。超声空化时产生的局部高温、高压及强冲击波可以弱化纳米粒子间的作用能<sup>[20-21]</sup>,防止TiO<sub>2</sub>粒子团聚,使其分散均匀。但是随着超声时间的延长,纳米粒子受到的能量增加,碰撞几率增

大,容易导致悬浮液中的  $\text{TiO}_2$  粒子进一步团聚,从而影响样品的光催化性能。

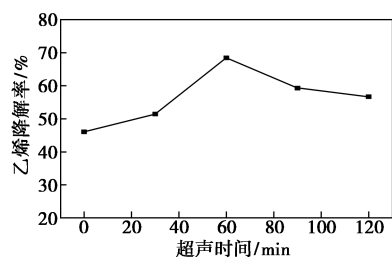


图 6 超声时间对乙烯降解率的影响

### 2.2.5 浸渍次数对乙烯降解率的影响

浸渍次数对乙烯降解率的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出,乙烯降解率随着浸渍次数的增加先增大后减小,浸渍次数为 3 时乙烯降解率最大。这是由于 ACF 上负载的  $\text{TiO}_2$  量越多, $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的光催化能力越高,但过多的  $\text{TiO}_2$  会堵塞 ACF 的孔隙结构,使其吸附能力降低,不利于  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的吸附-光催化协同作用,从而降低了  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  光催化降解乙烯的性能。

表 1 浸渍次数对乙烯降解率的影响

浸渍次数	1	2	3	4	5
乙烯降解率/%	45.53	51.11	71.62	56.58	47.88

## 3 结论

通过溶胶凝胶-超声辅助-浸渍提拉法制备了一种  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  复合光催化材料,利用 SEM、XRD 对其进行表征,研究了制备工艺对光催化性能的影响。结果表明:

(1)  $\text{TiO}_2$  以点块状而非膜层的形式负载于 ACF 表面,从而对 ACF 的吸附性能影响较小。

(2)  $\text{TiO}_2$  与  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的 XRD 谱线形状和位置基本一致,特征衍射峰对应锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的晶面,负载过程没有改变  $\text{TiO}_2$  晶相结构。

(3) pH 等于 2.5 时, $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  降解乙烯的性能最优;当 pH 大于 2.5 后,乙烯降解率随着 pH 的增大而减小。

(4)  $\text{H}_2\text{O}$  作为醇盐反应的反应物,影响  $\text{TiO}_2$  溶胶的生成及稳定,随着去离子水的增加,乙烯降解率先增大后逐渐减小。

(5) 煅烧温度影响  $\text{TiO}_2$  的晶型结构,当煅烧温度大于  $350^\circ\text{C}$  时, $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的光催化活性随着煅烧温度的升高而降低。

(6) 随着超声时间的延长, $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  降解乙烯的效率先逐渐增大后减小,超声时间为 30 min 时,

乙烯降解率最大。

(7) ACF 上负载的  $\text{TiO}_2$  量越多, $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的光催化能力越高。ACF 的浸渍次数为 3 时, $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  的协同作用最佳,乙烯降解率最大。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1): 1-21.
- [2] 靳政, 刘博, 段武彪. 纳米二氧化钛光催化材料的研究进展[J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 36-40, 42.
- [3] Liu Y, Li Z, Green M, et al. Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(19): 193003.
- [4] 朴香兰, 樊蓉, 朱慎林. 活性碳纤维在化工分离中的应用及研究进展[J]. *现代化工*, 2000, (6): 20-23.
- [5] 刘建华, 杨蓉, 李松梅.  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  光催化再生复合材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2006, (8): 61-65.
- [6] 陈印, 马晓军. 改性  $\text{TiO}_2$  负载活性炭纤维的研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2014, 48(4): 40-44.
- [7] 胡菊. 二氧化钛/碳复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [8] 陶丽琴, 赵义侠, 康卫民, 等. 聚四氟乙烯超细纤维负载二氧化钛光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 89-94.
- [9] 吴苗苗, 李洛阳, 刘佳昊, 等.  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  复合光催化材料研究进展[J]. *功能材料*, 2017, 48(10): 10001-10008.
- [10] Meng H, Hou W, Xu X, et al.  $\text{TiO}_2$ -loaded activated carbon fiber: Hydrothermal synthesis, adsorption properties and photo catalytic activity under visible light irradiation [J]. *Particology*, 2014, 14: 38-43.
- [11] 王勇, 王永明. 活性炭纤维负载纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解苯实验研究[J]. *实验技术与管理*, 2015, 32(7): 33-37.
- [12] 段雅楠, 张兴惠, 李梦绮.  $\text{TiO}_2$ /活性碳纤维膜光催化降解甲醛的研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 127-130.
- [13] De Chiara M L V, Pal S, Licciulli A, et al. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes [J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 132: 61-70.
- [14] Saltveit M E. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables [J]. *Postharvest Biology & Technology*, 1999, 15(3): 279-292.
- [15] Pathak N, Caleb O J, Geyer M, et al. Photocatalytic and photochemical oxidation of ethylene: Potential for storage of fresh produce—A review [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(6): 982-1001.
- [16] 梁健, 梁耀龙, 唐奇, 张缇.  $\text{TiO}_2$  光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. *中国陶瓷工业*, 2014, 21(2): 1-5.
- [17] 邹继颖, 刘辉.  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂的制备与表征研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(12): 172-173, 177.
- [18] 陈勇, 陈鹏, 陈超, 等.  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  复合光催化材料的制备及性能[J]. *后勤工程学院学报*, 2015, 31(2): 55-59, 65.
- [19] Samira B, Zul A M H, Amin T Y, et al. Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 218: 206-222.
- [20] 王全杰, 朱飞, 王改芝, 等. 超声波对纳米二氧化钛粉体分散性的影响[J]. *皮革科学与工程*, 2007, (2): 31-33, 51.
- [21] 沈宏芳, 李清明, 王燕民, 等. 超声波辅助溶胶-凝胶法合成纳米铁酸镧及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(3): 402-412. ■