

光催化涂层净化气态有机物能力评价系统

王欣欣, 亓学奎, 杨华, 刘辛初, 曲晶明

(北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

摘要: **目的** 验证设计改进的光催化涂层净化气态有机物能力评价系统, 使所设计的光催化评价系统可以准确地表征光催化涂层对如文章所述 $0.25 \mu\text{L/L}$ 体积浓度级别的微量苯气体的降解情况。**方法** 首次采用 PID 光离子化检测器在线监测污染物降解效率, 并进行了适当的材料及工艺上的改进。实验以两种 TiO_2 光触媒涂层样品为对象, 以苯作为污染物, 进行了一系列性能表征实验。**结果** 评价系统性能良好, 可以准确地反应出在 $5 \sim 20 \text{ W/m}^2$ 可见光辐照下, 两种不同光触媒涂层样品的光催化效率分别为 $11.7\% \sim 57.3\%$ 以及 $13.4\% \sim 67.4\%$ 。在实验考察的体积浓度范围 $0.05 \sim 0.4 \mu\text{L/L}$ 内, 污染物浓度的变化对降解效率影响不大, 而随着污染气体流速从 30 mL/min 增加至 90 mL/min , 两种涂层对污染物的降解效率变差, 分别从 43.6% 降低到 25.9% 以及从 52.9% 降低到 29.9% 。**结论** 研究设计的光催化涂层评价系统精密准确稳定, 其较高的检出限能够很好地满足光催化材料对痕量气态有机污染物降解情况表征的需要, 可广泛用于光催化领域气-固两相反应的科学研究及产品评价。

关键词: TiO_2 光催化; 在线光离子化检测器; 气态有机物; 空气净化

中图分类号: TQ315 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0058-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.011

Capability Evaluation System of Photocatalytic Coating Purifying Gaseous Organic Compounds

WANG Xin-xin, QI Xue-kui, YANG Hua, LIU Xin-chu, QU Jing-ming

(Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: The work aims to ensure that the designed photocatalytic evaluation system can accurately characterize degradation effects of photocatalytic coating on $0.25 \mu\text{L/L}$ benzene hydrocarbon gas by verifying and designing advanced photocatalytic evaluation system. PID photo ionization detector was firstly used to monitor dynamic degradation rate of pollutants. Materials and technology were improved so that $0.25 \mu\text{L/L}$ level of benzene gas degradation could be detected by the system. A series of properties characterization test were performed to two TiO_2 photocatalysts with benzene gas as pollutant. The evaluation system could effectively detect photocatalytic difference between the two photocatalysts as $11.7\% \sim 57.3\%$ and $13.4\% \sim 67.4\%$ respec-

收稿日期: 2016-11-12; 修订日期: 2016-12-25

Received: 2016-11-12; Revised: 2016-12-25

基金项目: 北京市科技新星计划项目 (Z121103002512035); 国家自然科学基金项目 (21207007); 北京市自然科学基金项目 (8132026); 北京市科学技术研究院萌芽计划 (20140426)

Fund: Beijing New-star Plan of Science and Technology(Z121103002512035); National Natural Science Foundation of China(21207007); Beijing Municipal Natural Science Foundation(8132026); Beijing Academy of Science and Technology Germination Plan(20140426)

作者简介: 王欣欣 (1982—), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事空气污染分析与控制方面研究。

Biography: WANG Xin-xin(1982—), Male, Master, Associate research fellow, Research focus: air pollution analysis and control.

通讯作者: 杨华 (1977—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事环境污染分析与净化方面研究。

Corresponding author: YANG Hua(1977—), Female, Doctor, Associate research fellow, Research focus: environmental pollution analysis and purification.

tively in 5 ~ 20 W/m² visible light. The influence of flow rate and concentration of the pollutants on the degradation efficiency were investigated as well. It was found that pollutant concentration had minor effect on degradation efficiency provided with 0.05 ~ 0.4 μ L/L of benzene gas. Otherwise, the degradation efficiency reduced from 43.6% to 25.9% and 52.9% to 29.9% respectively as flow rate of pollution gas reduced from 30 mL to 90 mL. The designed system is accurate and stable enough. Its high detection limit can characterize degradation effects of photocatalytic materials on trace gaseous organic pollutants, hence it can be widely used in scientific research of gas-solid two phase reaction and product evaluation in the filed of photocatalysis.

KEY WORDS: TiO₂ photocatalysis; online PID detector; gaseous organic compound; air purification

以 TiO₂ 为代表的光催化材料通过光催化氧化来降解环境中的有机污染物, 已成为一种被广泛认可的治理技术^[1-4]。从目前的研究状况看, 光催化氧化技术主要应用于水中有机污染物净化领域, 并且已经在实际应用中取得了较好的效果^[2,5-8]。近年来, 随着低浓度挥发性有机物 (VOCs) 所带来的空气污染问题被重视, 人们认识到异相光催化氧化 VOCs 的潜在优势, 并开始了系列的研究^[9-13]。

与日益壮大的光催化材料市场相比, 用于评价异相光催化降解气态污染物效率的各种检测手段却存在着一些不足, 这是光催化氧化法净化空气商业化应用需要解决的关键问题之一。目前评价手段有待改进的问题有: 受制于检测器灵敏度的限制, 评价系统一般无法评价百万分之一以下浓度级别污染物在光催化作用下的降解过程, 而在真实环境中, 特别是室内环境中, VOCs 的浓度一般为千万分之一级; 大部分评价系统为非在线式监测系统, 其诸多的人为操作过程导致系统的稳定性和重复性不高, 误差在所难免, 难以反映出性能相近的几种光催化材料间微弱的效果差别。

本研究设计的异相光催化评价系统集成光催化反应器的各个要素, 在前人的研究基础上^[14-20]进行了合理的改进: 采用聚四氟乙烯作为反应器材质, 采用惰性不锈钢及 PTFE 材料制作气路系统以减少污染物的吸附; 优化了反应器结构, 加强了系统气密性; 采用在线式检测的方式, 最大限度减少人为误差; 增加了催化材料与污染气体的接触面, 有利于污染气体浓度变化的表征; 且首次利用 PID 光离子化检测器作为系统的检测器进行苯浓度变化的监测^[21,22]。改进后的光催化评价系统可以准确反映千万分之一浓度级别的苯污染气体降解情况, 从而可以更为细致地考察光催化效率, 并研究其所涉及的影响参数。本文所建立的评价系统无论是在光催化反应机理的基础研究上, 还是光催化产品催化效率的评价上, 均能发挥较大的作用。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

便携式气相色谱仪 (gc4400, 进样口配有六通阀

设计), 质量流速控制器 (北京圣业科技公司), 聚四氟乙烯小型动态反应器 (自制), 四通混匀缓冲器 (自制), 苯系物标准气体 (体积浓度为 1 μ L/L, 北京海普气体有限公司), 光源 (功率 8 W 的白光灯, 功率 8 W 的 365 nm 紫外灯), 隔光罩 (自制)。受试材料为纳米级 TiO₂ (自制) 和 P25 (纳米 TiO₂, 德国 Degussa 公司), 实验所用其他试剂均为分析纯以上级别, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 光催化试样的制备

取 25 g 纳米 TiO₂ (P25) 白色粉末溶于 500 mL 蒸馏水中溶解混匀制成悬浮液, 进一步用超声波粉碎、分散, 得到 5% (质量分数, 全文同) 的 TiO₂ 溶液, 然后将悬浮液一部分涂于玻璃板上, 待其自然风干, 再进行涂膜。涂膜完毕后, 得到实验所用的光化学涂层样品-1。同样的方法将自制的 5%TiO₂ 溶胶溶液分批涂于玻璃板上, 自然风干, 得到样品-2。

1.3 实验装置

气相光催化实验装置主要由气体调节系统、光催化反应器和气体分析系统组成, 如图 1 所示。气体调节系统可以通过改变阀门开启度以及各路气体的流量比来改变污染气体的浓度和其通过光催化反应器的气体流速, 同时调节通过蒸馏水的空气流量可以改变污染气体的相对湿度。苯标准气体、稀释载气和加湿气三路气体在混合罐中充分混合。光催化反应器由聚四氟乙烯制成, 尺寸为 280 mm×130 mm, 内部材

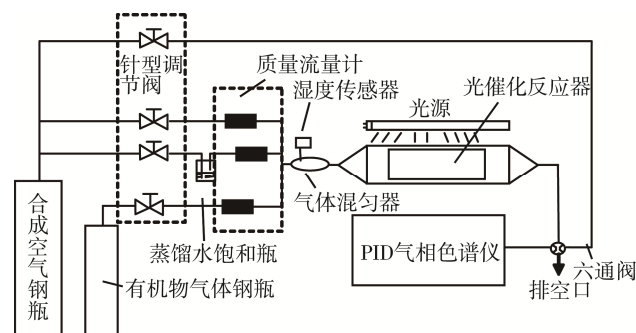


图 1 光催化涂层反应评价系统
Fig.1 Heterogeneous photocatalysis evaluation system

料凹槽为 200 mm×100 mm×5 mm, 本实验光源为 400 ~ 760 nm 的 8 W 白光灯和 365 nm 的 8 W 紫外灯, 由四只灯管并联组成。通过改变灯的辐射距离、数量和波长来进行不同光照下的试验对比。污染气体的浓度采用北京东西分析仪器有限公司生产的配有光离子气体检测器(PID)的 GC-4400 型气相色谱仪分析。

1.4 实验方法

选取室内污染物中具有代表性的苯作为研究对象, 由于反应器内壁及催化剂会对苯产生吸附, 因此要达到所需的实验条件需要一定的气体平衡时间。通过调节各路气体的流量达到实验所需的气体浓度、相对湿度和流量, 采用湿度计和气相色谱仪实测校准。持续通入气体约 1 h, 浓度稳定后, 开启反应装置进行光催化降解实验, 改变辐射光波长、污染气体浓度、气体流量等因素, 测定降解效率, 考察各因素对苯去除率的影响。每一次实验结束后, 关闭光源, 用干净空气充分洗净反应器和质量流量计, 并让其自然通风一段时间后再进行下一次的实验。

1.5 分析方法

气体的浓度采用气相色谱仪进行分析, 色谱条件: 色谱柱为 15 m×0.25 mm×0.32 μm 毛细柱(DB-5), 定量环为 1 mL 进样, 载气为高纯 N₂, 流速为 15 mL/min。苯的降解效率为同次实验中开闭灯源浓度之差, 依照式(1)进行计算:

$$y = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: y 为去除效率, c_0 为无光源条件下苯浓度, c 为开启灯源条件下的苯浓度值。

2 结果与讨论

设定苯标气流速为 15 mL/min, 合成空气流速为 40 mL/min, 控制湿度的合成空气流速为 5 mL/min, 此三路气体混合之后作为污染气体进入反应器中, 气体最终反应气体的流速为 60 mL/min, 这样得到的苯体积浓度为 0.25 μL/L, 相对湿度为 50%。另外, 设置载气流速为 15 mL/min, 在选定的实验条件下通过气相色谱仪分析得到 0.25 μL/L 苯在 PID 检测器上的色谱图, 峰面积响应值为 387542。如图 2 所示。

2.1 空白实验

按照实验装置设置连接好气路系统并检查气密性, 在反应器中放入没有 TiO₂ 涂层的空白玻璃板, 三个质量流速控制器分别控制流速为 40、15、5 mL/min, 打开混匀口开关使三种混匀后的气体持续不间断地进入反应器当中, 确保反应器为无光环境,

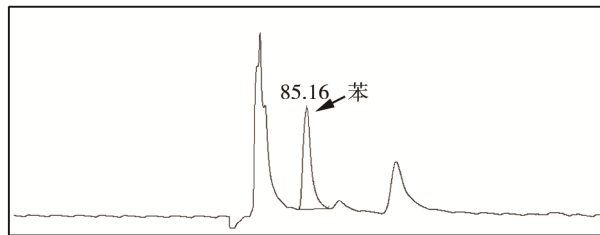


图 2 苯标样谱图

Fig.2 Benzen Standard spectrogram

约通入气体 1 h 后, 扳动六通阀, 使气体流经定量环, 扳回后导入气体样品至色谱系统, 进行检测。重复进样测定, 得到无光环境下的空白结果。打开 4 支 8 W 紫外光源, 重复上述实验, 得到紫外光辐射条件下的空白结果。苯在无光及紫外光照射下得到的空白试验色谱图如图 3 所示, 响应值见表 1。

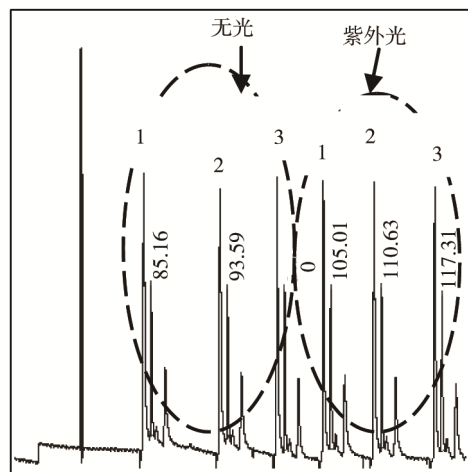


图 3 无光及紫外光条件下的空白实验色谱图

Fig.3 Blank experiment spectrogram under darkness & UV light condition

表 1 无光及紫外光条件下的响应值和重复性试验
Tab.1 The response & RSD% of blank experiment under darkness & UV light condition

参数	无光	紫外光
峰面积1	3 877 469	3 892 161
峰面积2	3 907 700	3 743 596
峰面积3	3 785 240	3 913 961
平均值	3 856 803	3 849 906
RSD/%	1.35	1.96

由表 1 可以看出, 在没有光催化涂层参与的空白实验中, 无论是无光环境, 还是紫外光照射环境, 仪器对苯的响应值均无明显变化, 其相对标准偏差均小于 2%, 证明评价系统本身不会受到光照变化影响, 满足样品分析的需求。

空白实验表明, 本实验系统较为稳定, 参数条件选择适当, 在没有 TiO₂ 参与反应的情况下, 气体的

响应值不会随光辐射发生变化。

2.2 辐射光源对苯降解率的影响

辐射光源所产生的光子能量是影响光催化剂降解率的一个重要因素，本实验选择在无光、可见光和紫外光辐射 3 种条件下考察 TiO₂ 对苯的光催化降解行为。每种条件均进行三次平行实验测定，控制苯质量浓度为 0.25 mg/L，相对湿度为 50%，通过更换灯管来改变辐射光波长，实验结果见表 2。

表 2 不同强度光源辐照对光催化的影响
Tab.2 The influence of light intensity on benzene degradation efficiency

光照条件	辐射光波长/ (W·m ⁻²)	样品-1对苯的 降解率/%	样品-2对苯的 降解率/%
无光辐照		—1.0±3.9	2.5±3.3
	5	11.7±1.2	13.4±3.1
可见光辐照	10	29.3±2.1	37.1±2.6
	20	57.3±2.7	67.4±3.4
紫外光辐照	5	94.4±1.8	94.6±1.4
	10	95.1±0.8	96.6±0.6
	20	95.6±1.3	96.4±1.1

从表 2 可以看出，两种 TiO₂ 在无光条件下均几乎没有光催化行为。两种样品在可见光下均表现出了一定的降解效率，其中样品-2 的降解效率要优于样品-1，这是因为自制 TiO₂ 在合成时接枝了聚酰胺胺，N 元素的掺入拓展了 TiO₂ 的光响应范围，减小了 TiO₂ 的带隙，从而使得电子能够吸收能量较小的可见光即跃迁到导带发生光催化反应，因此在可见光下比传统 TiO₂ 有更好的表现。当用紫外光照射时，两种样品均能使污染物几乎完全降解，如图 4 所示，紫外光辐照下苯的响应信号与无光情况相比，明显微弱很多。可以看出波长为 365 nm 的紫外光源具有足够的能量激发更多 TiO₂ 价带上的电子跃迁到导带上，从而生成更多的光生电子和光生空穴，有利于光催化氧化反应的进行。

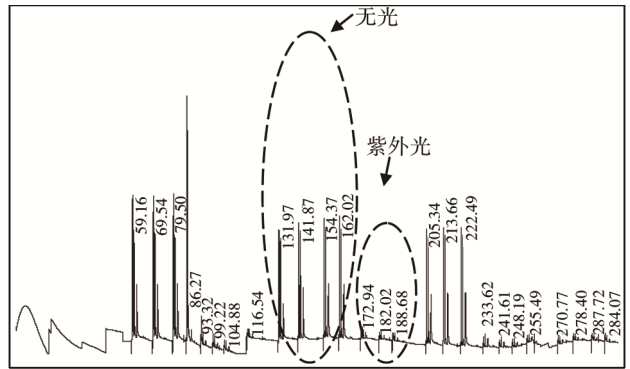


图 4 无光辐照及 10 W/m² 紫外光辐照色信号
Fig.4 Sample spectrogram under darkness & 10 w/m² UV light condition

2.3 气体流速对苯降解率的影响

控制体系内相对湿度 50%，苯体积浓度为 0.25 μL/L，不同气体流速下苯降解效率与气体流速的关系如图 5 所示。

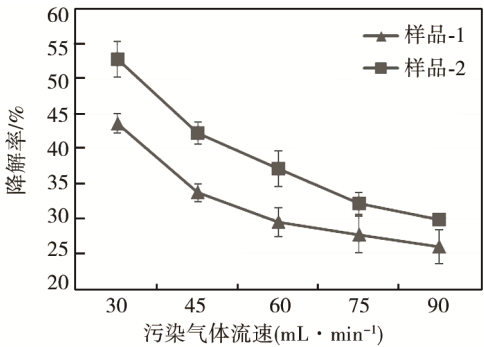


图 5 流速变化对苯降解效率的影响
Fig.5 The influence of gas velocity on benzene degradation efficiency

由图 5 可知，气体流速由 30 mL/min 增加到 90 mL/min 时，两种样品对苯的降解效率总体上呈现逐渐减小的趋势，分别从 43.6%降低到 25.9%和从 52.9%降低到 29.9%。当气体流速为 30 mL/min 时，单位时间内通过光催化反应器的苯数量较少，流速较慢，受到质量传递效应的影响，催化效率相对较高。但当气体流速增加到 60 mL/min 时，质量传递效应逐渐减弱，光催化效率的主要影响因素为表面催化效应，因此当流速大于 45 mL/min 时，气体流速是苯降解率的主要影响因素。

2.4 气体反应浓度对苯降解率的影响

控制体系内相对湿度 50%，气体流速为 60 mL/min，以 10 W/m² 日光灯为辐照条件，不同气体浓度下的苯降解效率与气体浓度的关系如图 6 所示。

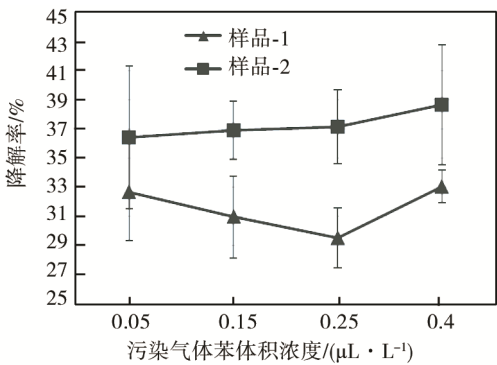


图 6 浓度变化对苯降解效率的影响
Fig.6 The influence of gas concentration on benzene degradation efficiency

从图 6 中可以看出，与气体流速相比，污染气体浓度的变化基本不会影响样品的光催化降解率，这进

一步说明当流速达到 60 mL/min 后, 气体流速是降解率的主要影响因素, 而与气体分子间的质量传递关系不大。

3 结论

1) 本文研究的系统具有较强的气密性和实验精密密度, 可以显著提升反应效果。

2) 系统采用多波段光源进行评价, 同时结合 PID 检测器对污染物优异的响应能力, 给出了低浓度下 (千万分之一级) 不同光强光谱范围内催化产品的催化效率, 可以为光催化产品的性能评价及光催化机理的研究提供较为详实的数据。

3) 为了验证该评价系统, 本研究以两种受试样品为例, 评价了其催化效率。研究发现, 在紫外光辐照下两种样品均能很好地高效降解污染物; 在可见光辐照下, 两种样品表现出了不同的催化效率。此外, 还发现在设定的浓度及流速范围内, 光催化效率随着污染气体流速的增加而降低, 而与污染物浓度关系不大。这也说明了在此评价模型下, 光催化机理以接触面的表面反应为主。

参考文献:

- [1] 崔星, 石建稳, 陈少华. TiO_2 光催化降解气态污染物的影响因素研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2377—2386.
CUI Xing, SHI Jian-wen, CHEN Shao-hua. Influence Factors of TiO_2 Photocatalytic Degradation of Gaseous Pollutants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(10): 2377—2386.
- [2] CHONG M N, JIN B, CHOW C W, et al. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review[J]. Water Research, 2010, 44(10): 2997—3027.
- [3] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. Chemical Review, 1995, 95: 69—96.
- [4] ALBERICI R M, CANELA C, EBERLIN M N, et al. Catalyst Deactivation in the Gas Phase Destruction of Nitrogen Containing Organic Compounds Using TiO_2 /UV-VIS[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 30(3): 389—397.
- [5] 邓洪权, 唐亨, 符纯华, 等. 新型连续光催化反应器光催化降解特性的研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(12): 31—34.
DENG Hong-quan, TANG Ting, FU Chun-Hua, et al. Research of Photocatalytic Degradation Capacity in the New Type of Continuous Photocatalytic Reactor[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(12): 31—34.
- [6] 张浩, 朱庆明. 工业废水处理中纳米 TiO_2 光催化技术的应用[J]. 工业水处理, 2011, 31(5): 17—20.
ZHANG Hao, ZHU Qing-ming. Applications of Nano- TiO_2 Photocatalytic Technology to the Treatment of Industrial Wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(5): 17—20.
- [7] 孙广垠, 宋吉娜, 张娟. TiO_2 光催化氧化法深度处理印染废水的研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 25—27.
SUN Guang-yin, SONG Ji-na, ZHANG Juan. Study on the Advanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater by Photocatalytic Oxidation Method[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(8): 25—27.
- [8] 刘秀华, 傅依备. 废水处理光催化反应器的发展[J]. 工业水处理, 2004, 24(12): 1—5.
LIU Xiu-Hua, FU Yi-bei. Advances of Heterogeneous Photocatalytic Reactor Research in Water Treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(12): 1—5.
- [9] 张浩, 赵江平, 王智懿. 模拟室内环境下掺杂 TiO_2 纳米晶体的光催化性能[J]. 环境工程学报, 2009, 3(9): 1643—1647.
ZHANG Hao, ZHAO Jiang-ping, WANG Zhi-yi. Photocatalytic Activity of Doped TiO_2 Nanocrystallites in Simulated Indoor Environment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(9): 1643—1647.
- [10] JÖKS S, KLAUSON D, KRICHEVSKAYA M, et al. Gas-phase Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide from Flame Aerosol Synthesis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111(3): 1—9.
- [11] KIM C S, SHIN J W, AN S H, et al. Photodegradation of Volatile Organic Compounds Using Zirconium-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Visible Light Photocatalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 204—206(18): 40—47.
- [12] CHIN S, PARK E, KIM M, et al. Preparation of TiO_2 Ultrafine Nanopowder with Large Surface Area and Its Photocatalytic Activity for Gaseous Nitrogen Oxides[J]. Powder Technology, 2011, 206(3): 306—311.
- [13] KIM J S, LEE T K. Effect of Humidity on the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase Over TiO_2 Thin Films Treated by Different Conditions[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18(6): 935—940.
- [14] CN-GB/T 23761—2009, 光催化空气净化材料性能测试方法[S].
CN-GB/T 23761—2009, Test Method of Photocatalytic Materials for Air Purification[S].
- [15] ISO 22197-3: Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics)-Test Method for Air-purification Performance of Semiconducting Photocatalytic Materials-Part 3: Removal of Toluene[S].
- [16] JIS R 1751-3: Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics)-Test Method for Air purification Performance of Photocatalytic Materials under Indoor Lighting Environment-Part 3: Removal of Toluene[S].

- [17] 朱昕昊, 陆永琪, 朱天乐, 等. TiO_2 薄膜气相光催化氧化低浓度三氯甲烷和三氯乙烯的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 26—30.
ZHU Xin-hao, LU Yong-qi, ZHU Tian-le, et al. Photocatalytic Oxidation of TCE and TCM over Thin Films of TiO_2 [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(3): 26—30.
- [18] 吴大旺, 李硕, 张秋林, 等. $\text{TiO}_2/\text{BiNbO}_4$ 复合光催化剂的制备及降解气相苯性能[J]. 无机化学学报, 2012, 28(7): 1383—1388.
WU Da-wang, LI Shuo, ZHANG Qiu-lin, et al. Composite Photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{BiNbO}_4$: Preparation and Degradation Performance for Gas Phase Benzene[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(7): 1383—1388.
- [19] 赵春禄, 吕承凯, 楚晓俊, 等. 负载化纳米 TiO_2 光催化降解气相甲苯[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(3): 42—45.
ZHAO Chun-lu, LYU Cheng-kai, CHU Xiao-jun, et al. Photocatalytic Degradation of Toluene on TiO_2 Film Prepared by Hydrothermal Method[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(3): 42—45.
- [20] 张绪立, 王富民, 郭焕祖, 等. TiO_2 光催化法降解空气中的苯[J]. 化工环保, 2014, 34(6): 505—510.
ZHANG Xu-li, WANG Fu-min, GUO Huan-zu, et al. Degradation of Benzene in Air by TiO_2 Photocatalytic Process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(6): 505—510.
- [21] 杨万宗, 徐伟, 李俊杰. 便携式光离子化检测器在职业卫生检测中的应用[J]. 职业与健康, 2005, 21(11): 1729—1731.
YANG Wan-zong, XU Wei, LI Jun-jie. Portable Light Ionization Detector Application in Occupational Health Inspection[J]. Occupation and Health, 2005, 21(11): 1729—1731.
- [22] 王海龙, 曹秀君, 鲍春, 等. 新型光离子化检测器的设计与应用[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1513—1516.
WANG Hai-long, CAO Xiu-jun, BAO Chun, et al. Design and Application of a Novel Photo Ionization Detector[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(10): 1513—1516.