

# 掺氮 $\text{TiO}_2$ - 活性炭复合吸附材料的制备与性能

李振海<sup>1</sup>, 徐梦洁<sup>1</sup>, 叶青<sup>1</sup>, 王育华<sup>2</sup>

(1. 同济大学 机械工程学院, 上海 200092; 2. 兰州大学 磁学与磁性材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730020)

**摘要:** 通过浸渍法将制备的掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载到活性炭上制备掺氮  $\text{TiO}_2$  - 活性炭复合吸附材料, 并对其吸附特性、可见光催化活性以及再生性能进行研究。结果表明: 掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂具有较大的比表面积与良好的可见光吸收性能; 活性炭对低浓度甲醛气体具有良好的吸附性能; 掺氮  $\text{TiO}_2$  的负载对活性炭颗粒的吸附性能影响甚微; 掺氮  $\text{TiO}_2$  - 活性炭复合吸附材料具有优越的可见光再生性能, 它实现了对低浓度挥发性有机化合物的吸附和光催化分解耦, 提高了活性炭的循环利用性能。

**关键词:** 可见光催化; 掺氮  $\text{TiO}_2$ ; 活性炭; 复合吸附材料; 挥发性有机化合物

**中图分类号:** X 511

**文献标识码:** A

## Development and Performance Study of Visible-light Composite Adsorption Material Based on Nitrogen-doped Titanium

LI Zhenhai<sup>1</sup>, XU Mengjie<sup>1</sup>, YE Qing<sup>1</sup>, WANG Yuhua<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730020, China)

**Abstract:** Visible-light photocatalysis composite adsorption material was prepared by combining activated carbon and nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  by impregnation method. The study results show that the doped nitrogen in  $\text{TiO}_2$  has improved the visible-light absorption activity, the activated carbon adsorption is a plausible method for the removal of formaldehyde in the air, the loading of nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  on activated carbon has trifling effect to adsorption process in low concentration of volatile organic compounds (VOCs) condition and nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$ -activated carbon material has excellent visible-light photocatalytic activity. The results show that this kind of material splits absorption and photocatalysis apart and improve the re-use performance of activated carbon.

**Key words:** visible-light photocatalysis; nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$ ; activated carbon; composite adsorption material; volatile organic compounds

近年来, 由于建筑物密闭性能的提高, 新风量的减少以及装饰装修材料中化学物质的大量使用, 室内空气污染的问题越来越严重。许多研究表明室内空气污染物浓度超标, 对室内人员造成极大的危害<sup>[1]</sup>。在室内气态污染物中, 甲醛等低浓度挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)是主要部分。对室内气态污染物的净化方法众多, 吸附法是较有效的方法之一, 但是存在吸附剂吸附饱和和失效的缺点。 $\text{TiO}_2$  光催化空气净化技术是近 20 年来发展起来的一项新的空气净化技术,  $\text{TiO}_2$  光催化剂具有无毒、化学性能稳定、氧化能力强、廉价、可重复利用的特点<sup>[2-4]</sup>。但粉末状  $\text{TiO}_2$  光催化剂在使用过程中存在着当污染物浓度比较低时光催化反应速率慢以及中间产物可能造成二次污染等缺陷。大量研究表明, 将吸附法与  $\text{TiO}_2$  光催化净化技术相结合, 实现优势互补, 是空气净化领域的一个重要发展方向<sup>[5-7]</sup>。

实际应用中可将  $\text{TiO}_2$  光催化剂和吸附材料相结合制成复合吸附材料, 利用吸附材料的吸附能力, 加速污染物向光催化剂表面的扩散传质, 在光催化剂表面形成局部高浓度, 提高室内气态污染物光催化降解效果。但是由于  $\text{TiO}_2$  光催化剂只能被波长等于或者小于 387 nm 的近紫外部分所激发<sup>[8]</sup>, 在使用中需紫外线发生装置进行照射, 净化装置的结构较为复杂, 同时紫外线也可能造成室内的臭氧污染。基于对吸附富集效果和光催化反应活性两方面的考虑, 本文以对低浓度气态化学污染物的吸附与光催化分解耦为基本思路, 一方面通过对  $\text{TiO}_2$  光催化

收稿日期: 2009-11-27

基金项目: 上海市科委纳米技术专项(0452NM008, 0552NM019)

作者简介: 李振海(1963—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为室内空气品质. E-mail: lizh@tongji.edu.cn

剂进行改性处理,研制掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂并对其进行表征,因为相关研究表明掺杂氮元素能提高  $\text{TiO}_2$  光催化剂的可见光催化性能<sup>[9-10]</sup>;另一方面对多种吸附剂进行吸附性能对比实验,从中选择合适的吸附剂通过浸渍法与掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂相结合制成复合吸附材料,并考察样品对低浓度甲醛气体的吸附性能以及在可见光照射下复合吸附材料的可见光再生性能,从而研制出一种应用于治理低浓度挥发性有机化合物污染物的新型复合材料,实现材料的循环利用。

## 1 实验部分

### 1.1 掺氮 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备与表征

将 10 g 六次甲基四胺,21.5 mL 的质量分数为 20% 的三氯化钛溶液,25 mL 甲醇三种物质进行均匀混合.然后将混合物放入到由 SUS 314 不锈钢外壳特富龙内胆制成的容积为 200 mL 的反应釜中.反应釜先加热至 90 °C 维持 1 h 使得其中的混合物变成均匀的沉淀物,然后提升温度至 190 °C 并加热 2 h 使沉淀物变成粉末状.在反应中向反应釜腔体内充注氮气,一共充注 3 次.由于加入了 10 g 六次甲基四胺,所以加热后反应物的 pH 值为 9,呈现弱碱性.粉末用离心机分离,然后用蒸馏水和丙酮分别洗涤 3 次,再置于真空干燥箱中以 60 °C 真空干燥过夜,最后就形成了掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂。

通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 氮气吸附法测定样品的比表面积.用 Shimadzu UV-2450 紫外光谱测试仪通过参照  $\text{BaSO}_4$  的反射能力得出样品的光谱反射能力(diffuse reflectance spectra, DRS)。

### 1.2 多种吸附剂的吸附性能研究

为选择合适的吸附材料作为掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的载体,对颗粒活性炭、活性炭纤维、疏水二氧化硅凝胶等吸附剂在低浓度 VOCs 情况下进行吸附性能研究,并选择甲醛作为低浓度 VOCs 的代表物质.在通过 BET 氮气吸附法进行吸附剂基本物理性质表征的基础上,参照《空气净化器标准》<sup>[11]</sup> (GB/T 18801—2008) 搭建实验台.实验系统主要由实验小室、甲醛发生装置和相关测试仪器组成.实验小室为容积 125 L 的立方体玻璃箱体,上部盖板可拆卸,并在盖板上开有 8 个功能性开口以方便各种检测仪器探头引线的引出.实验小室内设置了搅拌风机来循环内部空气.吸附材料置于有盖表面皿中,此培养皿可根据需要从外部将其打开.实验时用甲醛发生装

置将甲醛气体从功能性开口中吹入直至小室内甲醛浓度达到实验要求.温度、湿度监测采用日本 T & D Thermo Recorder TR-72S 探测仪,甲醛测定仪的型号为 XP-308B.整个测试系统的组成见图 1。

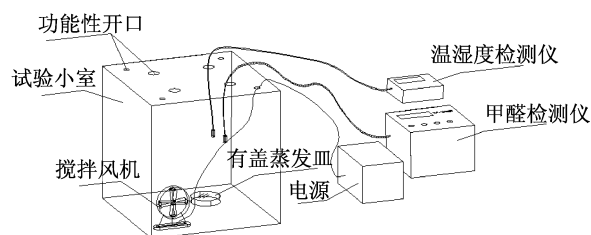


图 1 测试系统的组成示意图

Fig.1 Schematic of testing chamber

根据《空气净化器标准》，吸附质随时间的衰减可整理成负指数形式,根据不同吸附材料存在情况下的低浓度甲醛的衰减情况,可以计算得到不同的总衰减系数  $\lambda_T$ ,根据自然衰减的情况可以得到自然衰减系数  $\lambda_N$ ,衰减系数可以较好地表征吸附材料对低浓度 VOCs 的去除作用。

实验方法为:将吸附材料样品用电子秤称取 5 g 放入有盖培养皿中,并将培养皿放入实验小室.开启温湿度检测仪、甲醛检测仪和搅拌风机,控制小室中温度在  $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,湿度在  $45\% \pm 5\%$ .采用甲醛发生装置向实验小室中吹入甲醛,并反复调整小室内甲醛浓度,使其初始浓度为  $0.32 \times 10^{-6} \sim 0.40 \times 10^{-6}$ .打开培养皿上的盖子,同时开始计时,20 min 记录一次数据,持续实验 2 h 后结束实验。

### 1.3 复合吸附材料的制备

将掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂倒入盛有一定量蒸馏水的烧杯中并强力搅拌 30 min,形成含固量一定的分散相对均匀的光催化剂悬浮液,再将筛选出来的一定质量比的吸附剂与悬浮液相混合,磁力搅拌 30 min,静置 2 h 后放入恒温干燥箱中进行 110 °C 干燥至恒定重量,即可获得掺氮  $\text{TiO}_2$  复合光催化剂样品.通过上述实验方法可获得不同负载量的复合吸附材料。

### 1.4 复合吸附材料的吸附性能与可见光再生性能

采用搭建的实验小室以及与测定不同吸附剂吸附性能相同的实验方法可以对不同负载量的复合吸附材料进行吸附性能实验研究,以考察吸附剂负载掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂前后以及在不同负载量情况下吸附性能的变化。

在可见光再生性能实验中采用吸附平衡原理来使复合材料吸附饱和:在一定浓度甲醛气态污染物

存在情况下,复合吸附材料存在一定的饱和吸附量,随着吸附过程的进行,材料的质量逐渐增加,当达到吸附平衡状态时质量也趋于稳定. 因此使用甲醛发生装置维持密闭实验小室内的甲醛浓度在  $0.32 \times 10^{-6} \sim 0.40 \times 10^{-6}$ ,同时小室内的温度维持在  $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,湿度维持在  $45\% \pm 5\%$ . 将放置于小室内的 5 g 复合吸附材料样品暴露在空气中并连续称重,记录复合吸附材料的质量变化,当复合材料的质量基本不变时则认为材料已经吸附饱和.

实验的光源为太阳光,光照时间段为上午 9 点至下午 3 点,并选择在照度、温度、湿度接近的晴天进行实验. 具体实验方法为:用透光性能良好的聚乙烯(PE)薄膜将吸附饱和的复合吸附材料所在的培养皿覆盖并固定,薄膜上有大量的微孔,便于光催化最终产物能释放到外界大气中. 将培养皿放置在平坦开阔的地方以便充分地接收光照,并每隔 30 min 记录复合材料的质量、环境的温、湿度以及太阳光的照度,结束光照后进行低浓度甲醛吸附试验. 用上述实验方法,可考察复合吸附材料的可见光再生性能.

2 结果与讨论

2.1 掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的表征

掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的色泽为米黄色,比表面积为  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而用来对比的普通 TiO<sub>2</sub> 光催化剂(Sakai Chem Ind Co Ltd)的比表面积为  $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的比表面积提高了  $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 这说明掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在制备过程中没有发生大的团聚效应.

图 2 是掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂以及普通 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的漫反射光谱曲线. 可以看出普通 TiO<sub>2</sub> 光催化剂几乎完全反射 387 nm 以上波长的光线,而一旦超出这个范围,吸收性能急剧下降,这也和普通 TiO<sub>2</sub> 光催化剂只能被 387 nm 以下波长的紫外线激发理

论基本吻合. 而掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的光谱吸收能力有了较大的提高,除了在紫外线波段有非常好的吸收性能,同时在可见光谱段,即使到了 700 nm 波段,仍然有 10% 以上的吸收能力,可见其光谱吸收能力提高显著. 这说明在 200~700 nm 波段上,掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的光谱吸收能力优于未改性的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂. 这意味着掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在可见光情况下将具有良好的光催化性能.

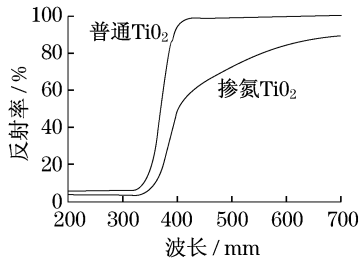


图 2 掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的 DRS 测试结果  
Fig.2 DRS spectra of the nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>

2.2 多种吸附剂的吸附性能对比与选择

由于室内低浓度 VOCs 污染浓度较低的特点,并不是所有的吸附剂材料都可以在这种污染物浓度下很好地工作. 适合用于净化室内低浓度气态污染物的吸附材料有颗粒活性炭,活性炭纤维与二氧化硅气凝胶等. 其中颗粒活性炭是一种多孔的炭化物,有极丰富的孔隙构造,是一种非极性的吸附剂,其具有较快的吸附速率,较低的吸附极限,稳定的化学特性以及廉价的成本;活性炭纤维与一般的活性炭相比具有相当大的性能优势,包括更加细小和均匀的微孔结构、更好的机械性能、更大的外表面积和比表面积,在水与空气处理领域有着广泛的应用,但是价格较高;硅胶是由多聚硅酸分子间脱水形成的多孔物质,有天然的硅藻土,也有人工合成的,其具有较高的饱和吸附量. 对选用的椰壳颗粒活性炭、活性炭纤维以及二氧化硅气溶胶进行 BET 测试后得到的性能参数见表 1.

表 1 不同种类吸附剂的性能指标  
Tab.1 Parameter of different adsorption materials

	粒度/目	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	颗粒密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	平均孔径/nm	总孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
椰壳活性炭	8~16	963	0.84	2.3	0.86	0.52
活性炭纤维		1588	0.54	1.5	0.69	0.61
疏水二氧化硅	8~16	685	0.41	7.5	0.48	0.28

图 3 是活性炭颗粒、活性炭纤维与二氧化硅气凝胶在低浓度甲醛气体污染情况下的吸附性能对比

实验结果. 可以看出,活性炭纤维对低浓度甲醛有非常良好的净化性能,主要原因是活性炭纤维具有极

丰富且均匀的微孔结构. 活性炭颗粒对于低浓度甲醛的吸附性能稍弱于活性炭纤维, 原因是其微孔体积小于活性炭纤维, 而低浓度情况下甲醛的吸附主要依靠微孔吸附. 而二氧化硅气凝胶对甲醛的吸附性能相对较差, 这是由于二氧化硅气凝胶中微孔数量较少造成的. 由于椰壳颗粒活性炭具有良好的低浓度甲醛气体吸附性能, 而且成本低廉且易于获取, 因此选择其与掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂结合制备复合吸附材料.

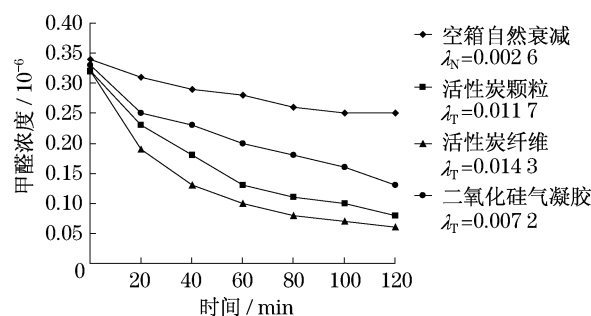


图 3 活性炭颗粒、活性炭纤维与二氧化硅气凝胶吸附性能对比

Fig. 3 Results of formaldehyde absorption experiment

### 2.3 掺氮 $\text{TiO}_2$ - 活性炭复合吸附材料对低浓度甲醛气体的吸附性能

图 4 是在不同掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载量情况下复合吸附材料对低浓度甲醛气体的吸附性能. 可见随着掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载量的增加, 复合吸附材料的吸附性能逐渐下降, 这可能是由于复合材料中的活性炭颗粒比重的减少造成的. 但是由实验结果也可以发现, 复合吸附材料的吸附性能随着负载量的增加, 下降的程度并不明显, 即使负载量为 10%, 衰减系数依然大于 0.01, 材料依然保持了良好的吸附性能. 因此掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的负载对于活性炭颗粒的吸附性能影响并不显著, 特别在负载量较低的时候如 2.5% 时, 复合吸附材料对低浓度甲醛气体吸附性能相对于未改性的活性炭颗粒 ( $\lambda = 0.017$ ) 的下降可以忽略.

### 2.4 掺氮 $\text{TiO}_2$ - 活性炭复合吸附材料的可见光再生性能

图 5 是掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载量为 2.5% 时复合吸附材料与没有负载掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的活性炭颗粒在低浓度甲醛气体吸附饱和以及可见光照射 6 h 后甲醛吸附性能对比结果. 可以看出, 在没有负载掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的情况下, 即使太阳光照射 6 h, 活性炭的吸附能力几乎没有得到恢复, 而掺氮

$\text{TiO}_2$  - 活性炭复合材料的吸附能力在光照后得到了恢复, 这说明负载了掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的活性炭颗粒具有比较强的可见光再生性能, 而没有负载掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的活性炭颗粒无可见光再生能力, 因此也无法通过利用阳光的照射来使自身的吸附性能得到恢复. 掺氮  $\text{TiO}_2$  - 活性炭复合吸附材料的可见光再生性能也取决于负载在其表面的掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的可见光催化性能.

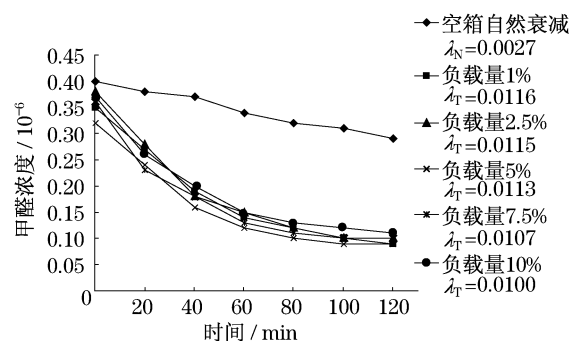


图 4 不同掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载量下复合吸附材料对甲醛的吸附性能

Fig. 4 Results of formaldehyde absorption experiment in different nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  loading condition

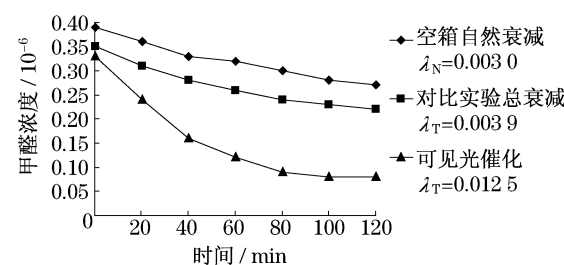


图 5 负载掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂前后活性炭的可见光再生性能对比

Fig. 5 Results of formaldehyde absorption experiment between  $\text{TiO}_2$ -activated carbon and activated carbon

## 3 结论

(1) 掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂具有较高的比表面积. 在 400~700 nm 可见光波段上, 掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂的光谱吸收能力明显优于普通  $\text{TiO}_2$  光催化剂.

(2) 椰壳颗粒活性炭具有良好的低浓度甲醛气态污染物净化性能, 实验中甲醛的总衰减系数达到 0.0117, 适合作为与掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载的经济型吸附材料.

(3) 掺氮  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载对于活性炭颗粒吸附性能的影响轻微. 即使负载量为 10% 时, 甲醛总衰

减系数依然大于 0.01,保持了良好的吸附性能。

(4) 掺氮 TiO<sub>2</sub> - 活性炭复合吸附材料具有良好的可见光再生性能,在充分光照后能恢复对低浓度挥发性有机化合物的净化能力,实现材料的循环利用。

#### 参考文献:

- [1] 胡海红,戴修道.室内空气污染对健康的影响及控制[J].中国公共卫生,1996,12(1):13.  
HU Haihong,DAI Xiudao. Health effects and control of indoor air pollution[J]. Chinese Journal of Public Health,1996,12(1):13.
- [2] Noguchi T, Fujishima A, Sawunytama P. Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO<sub>2</sub> film [J]. Environment Science and Technology,1998,32:3831.
- [3] Zhang Y P, Yang R, Zhao R Y. A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37 (24):3395.
- [4] Paul C,Lao P Y,David F O. Formaldehyde removal from air via rotating adsorbent combined with a photocatalyst reactor: kinetic modeling[J]. Journal of Catalysis,2006,237:29.
- [5] Andrew M,Stephen L H. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. J Photochem Photobio A Chem,1997,108(1):1.
- [6] Tsukasa T,Norihiko T,Yoneyama H. Effect of activated carbon content on TiO<sub>2</sub> loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane [J]. J Photochem Photobio A Chem,1997,103(3):153.
- [7] Norihiko Takeda, Naoko Iwata, Tsukasa Torimoto, et al. Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO<sub>2</sub> photocatalyst films on photodegradation behaviors of propylamide[J]. J Catal,1998,177(2):240.
- [8] 甘礼华,刘明贤,张霄英,等. 掺铁 TiO<sub>2</sub> - 活性炭复合材料的制备及其光催化活性[J]. 同济大学学报:自然科学版,2008,36(4):538.  
GAN Lihua, LIU Mingxian, ZHANG Xiaoying, et al. Synthesis and photocatalytic activity of Fe-doped TiO<sub>2</sub>-activated carbon composite materials response to visible light [J]. Journal of Tongji University:Natural Science,2008,36(4):538.
- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001,293:269.
- [10] Morikawa T, Asahi R, Ohwaki T, et al. Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping[J]. Jpn J Appl Phys,2001, 40(6A):L561.
- [11] 中华人民共和国国家标准. GB/T 18801—2008 空气净化器[S].2008.  
State Standard of People's Republic of China. GB/T 18801—2008 Air purifier[S]. 2008.
- [13] Vuilleumier F, Weatherill A, Crausaz B. Safety aspects of railway and road tunnel: example of the Lotschberg railway tunnel and Mont-Blanc road tunnel [J]. Tunnelling and Underground Space Technology,2002,17(9):153.
- [14] 郭春,王明年,赵海东.铁路特长隧道火灾应急救援问题研究[J]. 中国安全科学学报,2007,17(9):153.  
GUO Chun,WANG Mingnian,ZHAO Haidong. Research on the emergency rescue of fire in superlong railway tunnel[J]. China Safety Science Journal,2007,17(9):153.
- [15] Ding L P, Xie X Y. Review on the disaster prevention and rescue of high-speed railway long tunnels [C] // The First International Symposium on Geotechnical Safety & Risk. Shanghai:Tongji Univeristy Press,2007:75 - 80.
- [16] 杨高尚,安永林,彭立敏,等.隧道火灾时人员安全疏散的模拟研究[J]. 灾害学,2006,21(4):8.  
YANG Gaoshang,AN Yonglin,PENG Limin,et al. Simulation of how people escape safely from tunnel fire [J]. Journal of Catastrophology,2006,21(4):8.
- [17] Woodburn P J,Britter R E. CFD simulation of a tunnel fire-part 1[J]. Fire Safety Journal,1996,26(1):35.
- [18] Woodburn P J,Britter R E. CFD simulation of a tunnel fire-part 2[J]. Fire Safety Journal,1996,26(1):63.
- [19] Haack A. Fire protection in traffic tunnels: general aspects and results of the EUREKA project [J]. Tunneling and Underground Space Technology,1998,13(4):377.
- [20] Carvel R O,Beard A N,Jowitt P W. Variation of heat release rate with forced longitudinal ventilation for vehicle fires in tunnels[J]. Fire Safety Journal,2001,36(6):569.

(上接第 1752 页)