文章编号: 1000-565X(2006)10-0035-05

# 催化荧光灯的制备及其降解甲醛的能力

黄冬根 廖世军<sup>†</sup> 党 志 杨 杰 郭 伟

(华南理工大学化学科学学院,广东广州 510640)

摘 要:以钛酸丁酯为前驱物,采用溶胶 - 凝胶 - 水热晶化法制备了锐钛型氟掺杂 TD<sub>2</sub> (F-TD<sub>2</sub>)溶胶;把 F-TD<sub>2</sub>溶胶涂覆在荧光灯管上,经低温(120~280)烘干后,制备了具 有光催化净化空气功能荧光灯.以含有甲醛的空气为模拟污染空气,评价了荧光灯管的光 催化净化活性,并且测定了溶胶干燥制得的粉末物的吸附性能.运用紫外 - 可见漫反射光 谱(UV-V is DRS)及原子力显微镜(AFM)研究了在玻璃表面形成的 F-TD<sub>2</sub>膜的有关特 征.结果表明:锐钛矿型纳米 F-TD<sub>2</sub>溶胶具有良好的降解甲醛和净化空气的能力,当甲醛 浓度小于 5.4mg/m<sup>3</sup>及流速小于 0.015L/min时,催化降解率高达 90%.F-TD<sub>2</sub>膜具有荧 光性,涂膜后的荧光灯光强度增加 2%~3%;氟的掺杂提高了催化剂的表面酸度、晶化度 和吸附能力,从而有效地提高了 F-TD<sub>2</sub>膜的催化活性. 关键词: TD<sub>2</sub>溶胶;光催化剂;荧光灯;甲醛;降解 中图分类号:O643 文献标识码:A

室内环境与人类生活息息相关,室内空气污染问题已得到人们的高度重视,目前室内空气污染物主要有甲醛、氨、苯系物等,这些物质会严重影响人的身体健康.近年来的研究表明,在室温和光照的条件下,二氧化钛可以分解一些常见的室内污染物,将其负载在普通照明灯管上,使其在照明的同时,同步清除室内空气污染的方法是最为引人注目的技术之一.Hirosh<sup>[1]</sup>在荧光灯管上涂覆二氧化钛溶胶,然后在350~500 进行焙烧,与其工艺相同,Shinich<sup>[2]</sup>采用溶胶 - 凝胶法在荧光灯管的玻璃管外表面涂覆一层由二氧化钛和氧化铁组成的溶胶,再经 560~700 高温焙烧.焙烧后,TO<sub>2</sub>粒子与玻璃的结合力更牢固,粒子晶化度增大,光催化活性提高.但是过高的焙烧温度也会导致许多的问题,如玻璃的耐温性能,玻璃中钠元素的迁移使催化剂活性降低问

题<sup>[3-4]</sup>等. Kawakatsu<sup>[5]</sup>把锐钛矿型 TD<sub>2</sub> 粉末分散在 已醇中形成 TD<sub>2</sub> 醇溶胶,为增加其对灯管的粘合 力,在溶胶中加入无机粘合剂,但是无机粘合剂的加 入会降低光催化效率.

鉴于以上原因,文中采用溶胶 - 凝胶 - 水热晶 化法制备了高催化活性锐钛型氟掺杂 TO<sub>2</sub> (F-TO<sub>2</sub>) 溶胶,把制备的溶胶涂覆到经过硅溶胶预处理的普 通荧光灯管的表面,于 120~280 的低温烘干,形 成与玻璃表面结合牢固的 SO<sub>2</sub>-TO<sub>2</sub>催化膜,制备了 具有光催化活性的荧光灯,并以甲醛为模型污染物, 测试了催化剂的吸附性,评价了荧光灯的光催化 活性.

# 1 试验部分

### 1.1 锐钛型 TO<sub>2</sub> 溶胶的制备

依次取 20mL钛酸丁酯 (上海三爱思试剂有限 公司生产),20mL无水乙醇 (天津市百世化工有限 公司生产),10mL冰乙酸 (广州东红化工厂生产)于 500mL广口瓶中组成溶液 A;10mL水、4.0mL浓硝 酸 (汕头市光华化学厂生产)、氟化铵 (按 F/Ti摩尔 比为 0.05)及 100mL无水乙醇组成溶液 B;把 B 溶

收稿日期: 2005-09-12

<sup>\*</sup>基金项目: 广东省自然科学基金重点资助项目 (036555) 作者简介: 黄冬根 (1964-),男,博士生,高级工程师,主要 从事光化学催化研究. Email: chsjliao@scut edu cn †通讯作者: 廖世军,教授, Email: chsjliao@scut edu cn

液慢慢滴入快速搅拌的 A 溶液中,形成无色透明的 溶胶,室温放置 5d后形成无色透明凝胶,凝胶用硝 酸 (体积比为 1 3)调 pH值小于 2.5时,于 40 进 行解胶,解胶后的凝胶于 130 进行水热晶化 6~ 20 h.经超声分散后,生成微乳白色透明锐钛矿型 F-TO, 溶胶,同时,不加氟化铵,制得锐钛矿型 TO, 溶 胶,60 干燥即得锐钛型  $F-TO_2$ 和  $TO_2$ 粉末.

1.2 荧光灯管的前处理

用自制塑料盖紧固荧光灯两端的电极,在含 0.1% (质量分数)洗洁精洗液的超声器中清洗 5min,依次用自来水、一次水清洗,再放入2%(体积 比)的氢氟酸槽中,用氢氟酸腐蚀 5min,一次水冲 洗.晾干.

#### 1.3 SD<sub>2</sub>的涂覆

荧光灯管经氢氟酸轻度腐蚀后,以垂直的方式 浸入 1.0% (质量分数,下同) SO2 溶胶中,然后以一 定的速度从溶液中取出,于 110 烘 30m in,再在 280 烘 30m in,自然冷却至室温,重复一次. SD,的 作用主要是隔离玻璃中的钠离子.

4 光催化剂的涂覆

涂覆 SO,后的荧光灯管,以垂直的方式浸入 TO2含量 (质量分数,下同)为 0.1%~1.0%的 F-TO, 溶胶中,然后以一定的速度从溶液中取出,用 无水乙醇进行喷涂处理,室温晾干,在 130~280 下烘烤 30~60min, 重复涂覆 2~5次.

1.5 荧光灯光催化性能的评价

光催化反应实验装置如图 1所示.



图 1 光催化反应实验装置

Fig 1 Experimental setup for photocatalytic reaction

将压缩空气分为两路,一路通入甲醛溶液,吹出 甲醛气体,另一路用于调节甲醛气的浓度,甲醛混合 气通入涂有 TD,光催化膜的荧光灯反应装置中,待 系统稳定后,用甲醛吸收液吸收尾气中的甲醛,准确 计时,用乙酰丙酮分光光度法测定尾气中的甲醛的 浓度:反应入口气中的甲醛浓度可以由空白实验确 定.根据入口气及尾气中的甲醛浓度,即可获得给 定条件下的甲醛的分解率.

1.6 物性分析测试

用 X射线衍射仪 (XD-3A,日本岛津公司出品) 研究了 F-TO,的晶型、晶化度及粒径;以载玻片按 荧光灯涂膜工艺涂膜、分析玻璃表面膜中 TD, 粒子 的晶型.

为了能在 X射线粉末衍射仪上进行有关分析, F-TD, 溶胶经过 60 干燥生成粉末,将部分粉末在 450 高温焙烧 5h,并把它的晶化度定义为 100%, 将其用做晶化度测定的标准参照物.样品的相对晶 化度按如下公式计算:

相对晶化度 H=溶胶粉末的 (101)峰强度 / 段 烧粉末的 (101)峰强度 ×100%.

溶胶粒子的颗粒度大小可根据 Scherrer公式计算.

用 Tecanai 10 高分辨透射电子显微镜 (Philips 公司生产)观察了 F-TD<sub>2</sub> 溶胶粒子的大小和形状, 制样方法为:将溶胶直接用二次蒸馏水稀释,采用浸 涂的方式涂覆到电镜专用的铜网上.

用 CSPM-2003扫描探针显微镜 (北京本原纳米 仪器公司出品)分析了涂膜的表面形貌:用紫外辐 照计 (北京师范大学光电仪器厂出品)分析了荧光 灯在涂膜前后在可见光区 (波长 420 nm)、紫外光区 (波长 365 nm)光强度的变化.光强度取荧光灯 6个 不同部分强度的平均值.

以甲醛为模拟物测定 TD2 粒子的吸附能力,在 10L密闭玻璃仪器中加入甲醛,达吸附平衡后,使甲 醛的质量浓度在 1000~2000 mg/L 之间,加入 0.500 经 120 干燥的溶胶粉末,由粉末加入前后 甲醛质量浓度差计算出 TD2 粒子对甲醛的绝对吸 附量;以甲基红为指示剂,用正丁胺滴定法测定 F-TO,真空干燥粉末的表面酸度<sup>[6]</sup>.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 氢氟酸轻度腐蚀的影响

图 2是用载玻片模拟荧光灯进行腐蚀前后的透 光率变化图.从图 2可以看出:腐蚀后玻璃在可见光 区的透光率减少 1% ~ 2%,这是由于玻璃的向异性 结构经氢氟酸清度腐蚀, SO<sub>2</sub> 与氢氟酸发生反应, 形成较为不平整的面,从而增加了表面积,且 SD<sub>2</sub> 表面的羟基增多,这些有利于玻璃与 SD<sub>2</sub> 溶胶粒子 的结合.



图 2 腐蚀对玻璃透光率的影响

Fig 2 Influence of eroding on the transmission of the silde

2.2 F-TO2溶胶的涂覆对玻璃透光率的影响

以浸涂方式在经过前处理的载玻片上涂覆 TO<sub>2</sub>溶胶,经过 280 的低温干燥后,形成 TO<sub>2</sub>膜, 图 3是载玻片经过前处理及涂膜后所测得的可见 -紫外光透过率图,从图中可以看出:玻璃经过氢氟酸 清度处理后,透光率降低 1% ~ 2%;涂覆 SO<sub>2</sub>溶胶 后,SO<sub>2</sub>粒子填补了因腐蚀产生的不平整面,玻璃 表面的宏观结构逐渐平整,光的散射减少,透过增 加,并逐渐达到清洁玻璃的水平;涂覆 3次 TO<sub>2</sub>溶 胶后,透过率降低 6% ~ 8%;涂覆 5次溶胶后,透过率 降低 10% ~ 20%.通过控制溶胶的浓度、提拉速度、涂 覆次数控制涂膜的厚度及涂膜后玻璃的透过率.



图 3 玻璃经 F-TD,溶胶涂覆后紫外 - 可见吸收光谱图

Fig 3 UV-V is diffuse reflectance spectroscopy of the silde after coating F-TD<sub>2</sub> sol

### 2.3 二氧化硅涂层的作用及影响

经氢氟酸微腐蚀玻璃表面羟基增多,易与硅溶 胶中的 SD<sub>2</sub>粒子表面羟基在 250~300 下发生缩 合反应,从而增加了二氧化硅涂层与玻璃的结合力. 另外,经 250~300 烘干的二氧化硅涂层膜表面羟 基多,硬度小<sup>[5]</sup>,这样,既利于与 F-TD<sub>2</sub>溶胶粒子的 羟基发生缩合反应增加结合力,又可以使 F-TD<sub>2</sub>纳 米粒子进入涂层的表层,共同形成 SD<sub>2</sub> - TD<sub>2</sub> 催化 膜.混合催化膜层中的 SD<sub>2</sub> 层能有效阻止玻璃中的 钠离子在受热时迁移到 TD<sub>2</sub> 膜层导致催化活性降 低的问题<sup>[7]</sup>,同时 SD<sub>2</sub> 膜层的折光率小于玻璃,而 大于 TD<sub>2</sub> 膜<sup>[8]</sup>,因此可以大大降低因玻璃与 TD<sub>2</sub> 膜层的折光率大而引起的"彩虹 问题<sup>[5]</sup>.

2.4 荧光灯管表面 TO2 薄膜的形貌表征

图 4为 TD<sub>2</sub> 薄膜的原子力显微镜影像. 从图 4 中可以看出:在玻璃表面涂覆 TD<sub>2</sub> 溶胶,经过 120~ 280 的低温干燥后,可形成一层致密、平整的 TD<sub>2</sub> 膜;从微观的角度看,在低温烘干的过程中,随着溶 剂的慢慢挥发,TD<sub>2</sub>纳米微晶粒子之间形成无数小 孔,由于表面张力作用,薄膜由一层均匀、多孔的纳 米级小山峰组成;这种多孔的表面结构,有利于对空 气中有机和无机污染物的吸附,同时,在光照射下, 内部的 TD<sub>2</sub>产生的光生电子 - 空穴对容易迁移到 TD<sub>2</sub> 晶体的表面而得到有效分离,提高了光量子化 产率,从而可以提高涂膜荧光灯的光催化效率.



图 4 TiO<sub>2</sub>薄膜的 AFM影像 Fig 4 Atomic force microscope image of TiO<sub>2</sub> thin film

## 2.5 F-TD2 薄膜对荧光灯光强度的影响

11W的荧光灯管及经过氢氟酸轻度腐蚀和涂 膜二氧化钛后的光强度见图 5,涂覆第 1~14次,分 别表示新荧光灯、氢氟酸轻度腐蚀和涂 F-TO2第 1 ~12次光强度.其中:a表示荧光灯在可见光区 (420 nm)的光强度,b表示在紫外光区(365 nm)的 光强度.从图 5中 a曲线可以看出:经过氢氟酸轻度 腐蚀后,光强度增加(约 3%),说明灯管壁变薄;涂 覆两次 F-TO2 溶胶后,光强度增加到最大(大约增 加 6 0%),说明锐钛型 F-TO2 具有荧光材料性质, 吸收微量的紫外光后被激发而放出可见光.涂覆 4 次后可见光光强度基本不变,涂覆 11次以后,因 F- TD<sub>2</sub> 膜太厚,可见光强度降低. 从图 5中 b曲线可 见,对紫外光强度而言,因 F-TD<sub>2</sub> 膜对紫外光的强 烈吸收,涂覆 2次后光强度逐渐降低. 涂覆 5次 F-TD<sub>2</sub>后,总的光强度比新的荧光灯光强度增加大约 2%~3%. 从涂覆后的荧光灯光强度的变化可以说 明:荧光中有少量的紫外光,涂覆的锐钛型 F-TD<sub>2</sub> 薄膜吸附微量的紫外光后被激发产生光生电子和空 穴,可以使薄膜表面吸附的物质发生氧化而降解,如 果表面吸附的物质不充分,则光生电子和空穴重新 结合放出荧光和热.



图 5 涂覆次数对荧光灯光强度的影响

- Fig 5 Effect of coating times on light intensity of fluorescence lamp
- 2.6 F-TO₂薄膜对甲醛的吸附作用 把涂覆前、光降解前及光降解后的荧光灯灯管上
- 的 F-TD2 薄膜用刀片刮下后的 FTR光谱图见图 6



图中 3404.16 cm <sup>-1</sup>附近的宽峰为表面吸附的水 分子或 TO<sub>2</sub> 表面羟基 O<sup>---</sup>H 键的伸缩振动峰, 1639.4 cm <sup>-1</sup>为表面吸附的水分子或 TO<sub>2</sub> 表面羟基 O<sup>---</sup>H 键的弯曲振动峰,2364.6 cm <sup>-1</sup>的 NO<sub>3</sub> 在涂 膜后消失,1391,1118 cm <sup>-1</sup>为表面吸附甲醛的醛基 中 C<sup>---</sup>H 伸缩振动和弯曲振动峰,1000~500 cm <sup>-1</sup> 是 Ti<sup>--</sup>O 键的伸缩和弯曲振动峰,1000~500 cm <sup>-1</sup> 是 Ti<sup>--</sup>O 键的伸缩和弯曲振动峰,道图说明:在含 有甲醛污染的空气中,无论是关灯还是开灯,荧光灯 管表面的 F-TO<sub>2</sub> 膜都能吸附甲醛,同时也说明对甲 醛吸附速度大于光降解速度.

- 2.7 催化荧光灯的光催化活性评价
- 2 7.1 甲醛入口质量浓度的影响

在气体流量 0 061L /min (即反应时间 2 53min)、 温度为 20~30 、湿度为 48% ~55%的条件下,在 11W 催化荧光灯上进行甲醛降解实验的结果如图 7 所示. 从图中可以看出:当甲醛入口质量浓度小于 5.4mg/m<sup>3</sup>时,甲醛的光降解率达 90%,且不随浓度 变化,这是一级反应动力学的特征;当浓度增大时, 反应不再遵循一级反应动力学规律,甲醛去除率随 浓度的增大而显著降低. 据报道,高浓度的甲醛使 TD<sub>2</sub> 光催化剂表面发生钝化<sup>[9]</sup>,从而使得催化活性 大大降低.







#### 2 7.2 含甲醛气体流速对降解的影响

在入口气体甲醛浓度为 5.40mg/m<sup>3</sup>、反应温度 为 20~30、湿度为 48% ~55%的条件下,考察了 气体流速对甲醛降解的影响,试验结果见图 8.



Fig 8 Effect of flow rate of HCHO on its photodegradation

从图 8 中可以看出:在低流速(流速小于 0.015L/min)时,甲醛的光降解率高达 90%,随着 流速的增大光降解率显著降低.高流速的甲醛气会 使 F-TD<sub>2</sub> 光催化剂薄膜来不及吸附和降解就流出, 使甲醛光降解率显著降低.

2.8 氟掺杂对溶胶粒子的晶型及晶化度的 影响

以载玻片代替荧光灯,按催化荧光灯的制作步 骤在载玻片表面形成 SO<sub>2</sub>-TO<sub>2</sub>催化膜层,图 9是典 型的膜层中粒子的 XRD 谱图. 从图中可以看出 F-TO<sub>2</sub>粒子为锐钛矿型结构,2 = 25.24 是锐钛矿型 TO<sub>2</sub>的特征峰. 锐钛型 F-TO<sub>2</sub>粒子具有优良的光催 化活性,无定型态 TO<sub>2</sub>的催化活性很低<sup>110</sup>.





图 10是 TO<sub>2</sub> 的 XRD比较图. 从 a曲线可以看 出: TO<sub>2</sub> 凝胶经 60 干燥后是无定型的,同时也说 明 60 干燥对溶胶粒子的晶型转化没有影响;比较 b和 c曲线可以看出,在相同的制备条件下,氟掺杂 可以明显增加锐钛矿型 TO<sub>2</sub> 粒子的晶化度,与 d曲 线比较可以计算出: F-TO<sub>2</sub> 溶胶粒子的晶化度高达 74.5%,而 TO<sub>2</sub>只有 40.5%. 粒子中锐钛矿型的晶 化度越高,光催化活性越强,粒子 74.5%的结晶度, 说明制备的锐钛型 F-TO<sub>2</sub> 颗粒表面同时也具有丰富 的羟基能促进粒子与二氧化硅涂层表面的粘合.



d-经 450 焙烧的 F-TO2 粉末

3 结论

采用改性的溶胶 - 凝胶 - 水热晶化法制备了微 乳白色半透明的锐钛型氟掺杂二氧化钛溶胶;以浸 涂的方式在商品荧光灯表面形成一层结合牢固的 SD<sub>2</sub>-TD<sub>2</sub>催化膜,制备了具有光催化净化空气性能 的荧光灯;涂膜后的荧光灯光强度增加 2% ~3%; 氟的掺入提高了粒子对甲醛的吸附能力和对甲醛降 解的光催化活性. 试验表明:当甲醛的浓度小于 5.4mg/m<sup>3</sup>且流速小于 0.015L/min时,甲醛在催化 荧光灯光的照射下,光降解率可高达 90%.

#### 参考文献:

- Hiroshi Taoda Watanabe Deodorizing lamp and method for production thereof: USA, US5670260 [P], 1997-09-23.
- [2] Shinichi I, Yashinor F, Shigeru A. Fluorescent lamp with a thin film photocatalyst, and method of creating the same : USA, US6024929 [P], 2000-02-15.
- [3] 余家国,赵修青,赵青南. TO<sub>2</sub>纳米薄膜的溶胶 凝胶
  工艺制备和表征 [J].物理化学学报,2000,16(9):
  792-797.

Yu Jia-guo, Zhao Xiu-qing, Zhao Qing-nan Preparation and characterization of TiO₂ nanometer thin films by solgel process [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2000, 16 (9): 792-797.

- [4] Hermann J M, Tahiri H, Guillard C, et al Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water Catal [J]. Taday, 1999, 54: 131-141.
- [5] Kawakatsu A, Ken K Photacatalyzer and lamp or lighting fixture having a photocatalyzer. USA, US6242862 [P], 2001-06-05.
- [6] Benesi H A. Acidity of catalyst surfaces (): Am ine titration using hammett indicators [J]. J Phys Chem, 1957, 61: 970-973.
- [7] Nam H J, Amemiya T, Murabayashi M, et al Photocatalytic activity of sol-gel TD<sub>2</sub> thin films on various kinds of glass substrates: the effects of Na<sup>+</sup> and primary particle size [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 8254-8259.
- [8] 殷明志,姚熹,李振荣,等.酸催化正硅酸乙酯溶胶-凝胶二氧化硅薄膜的制备 [J].西安交通大学学报, 2002,36(6):347-351.

Yin Ming-zhi, Yao Xi, Li Zhen-rong, et al Preparation of silica films from tetraethyl orthosilicate sol-gel process catalyzed with acid [J]. Journal of Xi 'an Jiaotong University, 2002, 36(6): 347-351.

(下转第 49页)

# Melt-Conveying Model Under Effect of Single Screw Vibration and Corresponding Experimental Investigation

Cai Yong-hong Qu Jin-ping

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: An approximate analytical model describing the melt conveying under the effect of single screw vibration was established by using the self-modified Tanner constructive model, and the coefficient reflecting the effect of vibration force field on the apparent viscosity of the melt was formulated according to the theory of equal viscosity dissipation energy. Experiments were then carried out to reveal the effect of vibration force field on the melt conveying in an extruder with single screw vibration, and to reveal the head pressure and the screw characteristics varying with the vibration frequency and amplitude. The results of theoretical analysis and experimental investigation indicate that the melt conveying under the effect of single screw vibration can be performed in kw pressure, which may also result in the softening of the screw.

Key words: melt conveying; vibration; single screw; head pressure; screw characteristics

#### (上接第 39页)

[9] Yannick H C, Danilo K, Christophe G, et al Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds using fluorescent visible light [J]. A ir & W aster Manage A ssoc, 2002, 52: 845-854. [10] 高廉,郑珊,张青红.纳米光催化材料及应用 [M].北 京:化学工业出版社,2002:35.

# Preparation and Formaldehyde-Degrading Performance of Photocatalytic Fluorescent Lamp

Huang Dong-gen Liao Shi-jun Dang Zhi Yang Jie Guo Wei (School of Chemical Science, South China Univ. of Tech, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Fluorine-doped anatase  $TD_2$  (F- $TD_2$ ) solwas prepared by means of the sol-gel-hydrothermal crystallization method with tetrabutyl titanate as the precursor A photocatalytic film-coated fluorescent lamp with good formaldehyde-degrading ability was then fabricated by coating F- $TD_2$  sol on the surface of a common fluorescent lamp and drying the film at 120 to 280 , and the photocatalytic refining activity of the lamp was evaluated by using the air containing formaldehyde as the simulated contaminated air Moreover, the adsorption performances of the dried F- $TD_2$  sol particles were measured, and UV-V is-Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-V is-DRS) and A tomic Force Microscopy (AFM) were finally adopted to investigate the characteristics of the F- $TD_2$  film coated on the glass surface. The results indicate that (1) the nano-sized anatase F- $TD_2$  sol is of good formaldehyde-degrading performance and photocatalytic ability; (2) the degradation rate of formaldehyde is up to 90% when the initial formaldehyde content and the flow rate are respectively less than 5. 4mg/m<sup>3</sup> and 0.015L /min; (3) the brightness of the catalyst-coated fluorescent lamp is improved by 2% ~ 3% due to the fluorescence of F- $TD_2$  film; and (4) the doping of F improves the surface acidity, the crystallization degree and the adsorption capability of the photocatalyst, thus effectively enhancing the photocatalytic activity of the F- $TD_2$  film.

Key words: TD<sub>2</sub> sol; photocatalyst; fluorescent lamp; formaldehyde; degradition