

# TiO<sub>2</sub> 纳米粒子气固相光催化降解乙烯初探

叶盛英<sup>1</sup>, 贺明书<sup>1</sup>, 岑超平<sup>2</sup>, 宋贤良<sup>1</sup>

(1. 华南农业大学食品学院, 广州 510642; 2. 国家环保总局华南环境科学研究所, 广州 510655)

**摘要:** 该文对 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子气固相光催化降解果蔬贮藏环境乙烯技术进行了初步研究。采用溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜作光催化剂, 利用自行设计的气固相光催化实验系统, 研究了乙烯浓度、紫外光作用时间对光催化降解反应的影响, 探讨了乙烯的光催化降解的动力学。结果显示: 该研究所制备的 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿型含量为 48.766%, 比表面积为 47.186 m<sup>2</sup>/g, 具有良好的光催化性能; 光催化降解乙烯比直接紫外线光降解效果显著, 光照 10 min 时光催化乙烯降解率比直接紫外线光降解提高 23.76%; 乙烯的降解率随着其浓度的增加而降低; 乙烯的光催化降解的动力学可以用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程加以描述。

**关键词:** 光催化; TiO<sub>2</sub> 纳米粒子; 降解; 乙烯; 动力学方程

**中图分类号:** TS205.9      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1002-6819(2005)05-0166-04

叶盛英, 贺明书, 岑超平, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米粒子气固相光催化降解乙烯初探[J]. 农业工程学报, 2005, 21(5): 166-169.

Ye Shengying, He Mingshu, Cen Chaoping, et al. Application of gas-solid heterogeneous photocatalytic reaction of nanoparticle TiO<sub>2</sub> to ethylene degradation[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(5): 166-169. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

大多数果蔬产品成熟过程中, 乙烯起着重要的调节作用。这种作用是通过增加乙烯有效浓度和组织对乙烯敏感性的改变而实现。而且, 乙烯对呼吸作用也有很大的影响<sup>[1]</sup>。由于乙烯具有促进蔬果老化和成熟的作用, 因此, 既要保鲜果蔬产品, 就必须尽可能地降低贮藏时乙烯的浓度。

以 TiO<sub>2</sub> 为代表的半导体氧化物的多相光催化技术以其分解有机污染物、杀菌、驱动氧化-还原等独特性能而倍受关注。它具有如下主要优点<sup>[2,3]</sup>: TiO<sub>2</sub> 无毒、廉价易得、耐光腐蚀与化学腐蚀; 氧化能力强, 可完全降解环境中大多数有机物; 降解产物为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等, 无二次污染物产生。目前, 国外将 TiO<sub>2</sub> 光催化效应应用在农产品保鲜设备领域中研究与开发工作还刚起步, 不久前美国 KesAir 科技有限公司购买美国宇航局 (NASA) 专利技术, 开展环境乙烯清除机的研究与开发<sup>[4]</sup>。国内将 TiO<sub>2</sub> 光催化效应应用在农产品保鲜设备领域中研究鲜见报道。

本文采用溶胶-凝胶 (sol-gel) 法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜作光催化剂, 利用自行设计的气固相光催化实验系统, 研究乙烯浓度、紫外光作用时间对光催化降解反应的影响, 对光催化降解乙烯反应动力学进行探讨, 以期开发具有我国自主知识产权的高效清除乙烯的果蔬保鲜技术设备提供理论依据。

收稿日期: 2004-09-03 修订日期: 2005-03-07

基金项目: 广东省科技计划项目 (B202)

作者简介: 叶盛英 (1961-), 男, 教授, 主要从事农产品贮藏加工新技术设备研究开发。广州市天河区五山 华南农业大学食品学院, 510642。Email: yesy@scau.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 光催化剂的制备

采用溶胶-凝胶 (sol-gel) 法<sup>[5]</sup>并作改进。以钛酸四丁酯为前驱体, 无水乙醇为溶剂, 乙酰丙酮为稳定剂, 加微量蒸馏水, 其体积比例为 3:7:12:0:1, 依次混合后用磁力搅拌器恒温 (25℃) 搅拌约 30 min, 得到均匀、透明的溶液, 溶液粘度平均值为 0.003 Pa·s; 以建筑瓷片为衬底材料, 其长宽尺寸为 150 mm × 150 mm, 经酒精清洗, 100℃ 烘箱烘干、冷却等处理制成。采用旋片涂层法将上述溶液涂布在衬底材料上, 陈化 3~5 h 后, 用马福炉 550℃ 高温烘烤 1 h, 重复上述步骤, 直至瓷片表面形成一定厚度的固定相的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。本研究中单层 TiO<sub>2</sub> 薄膜面质量为 0.00278 mg/mm<sup>2</sup>。

### 1.2 试验系统

图 1 为本研究所采用的气固相光催化实验系统, 由乙烯气体系统、光催化反应器和气体分析系统三部分组成。乙烯气体系统由广州卓正气体有限公司提供。光催化反应器由不锈钢制成, 内径  $\varnothing$ 250 mm, 总高 165 mm。用于激发二氧化钛的紫外灯置于反应器内。根据预试结果, 本研究采用 30W 紫外灯, 主要输出波长为 254 nm, 固定了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的瓷片与紫外灯的距离为 100 mm。本研究的气体流量为 3.45 L/min, 乙烯气体在反应器中的停留时间约为 2.2 min。气体分析系统由日本岛津公司生产 GC-17A 气相色谱分析仪及相应工作站组成, 进行反应器进、出口的乙烯气体浓度分析。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜表征

从衬底材料上刮下所制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜粉末, 用日本理学 D/MAX-1200 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行薄

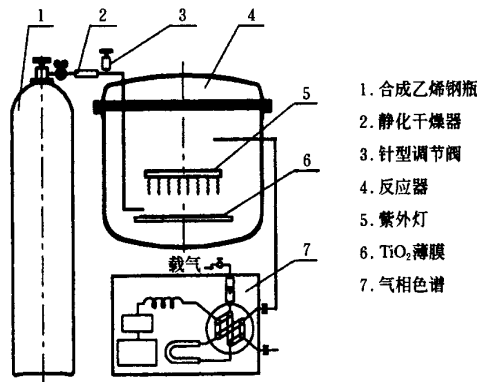


图 1 光催化试验系统

Fig 1 Photo-catalytic experiment system for ethylene degradation

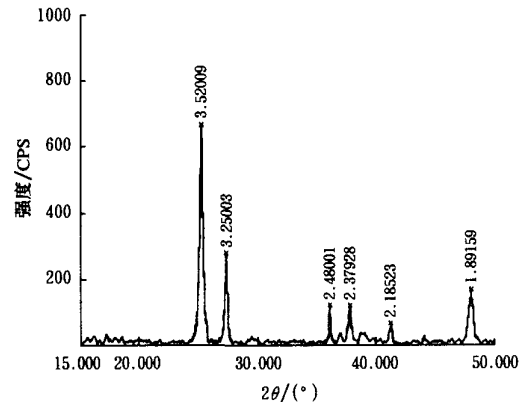


图 2  $\text{TiO}_2$  薄膜样品 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  film samples

膜样品的晶相组成测定分析; 催化剂比表面积(BET)用 Coulter 公司 SA 3100 型全自动氮吸附比表面仪测定, 用式(1)计算比表面积粒径

$$D_{sp} = \frac{6}{S_w \rho} \quad (1)$$

式中  $D_{sp}$ ——比表面积粒径,  $\mu\text{m}$ ;  $\rho$ ——钛金属的密度,  $4.507 \text{ g/cm}^3$ ;  $S_w$ ——比表面积,  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

### 1.3.2 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子气固相光催化降解乙烯

关闭紫外线灯, 所配制一定浓度的乙烯气体流入光催化反应器, 直到气—固吸附平衡, 此时反应器进、出口浓度相同。然后, 打开紫外线灯, 每隔 5 min 测量反应器出口乙烯气体浓度。计算乙烯降解率用式

$$\lambda = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $\lambda$ ——乙烯降解率, %;  $C_1$ ——光照前乙烯体积含量,  $\mu\text{L/L}$ ;  $C_2$ ——光照后乙烯体积含量,  $\mu\text{L/L}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 薄膜表征

$\text{TiO}_2$  锐钛矿晶型和金红石晶型的特征衍射峰分别为  $2\theta = 25.30$  和  $27.40^\circ$ ; 晶面指数分别为 [101] 和 [110]。图 2 为所制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜 XRD 衍射图, 由图可知, 材料含有峰值是 3.520 的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  和峰值是 3.250 的金红石型  $\text{TiO}_2$ 。经计算, 其中的锐钛矿型含量达到 48.766%。测得所制备的  $\text{TiO}_2$  比表面积为  $47.186 \text{ m}^2/\text{g}$ , 由式(2)得比表面粒径为  $28.231 \text{ nm}$ 。

$\text{TiO}_2$  的晶型有无定型、金红石型和锐钛矿型三种, 其中, 无定型  $\text{TiO}_2$  没有光催化活性, 金红石型  $\text{TiO}_2$  有微弱的活性, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的光催化活性最高<sup>[6]</sup>, 粒径为 20~50 nm 的  $\text{TiO}_2$  具有较强的吸收光能力<sup>[7]</sup>。本试验所制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜经过比表面积的测定和 XRD 衍射表征, 证明所制备的  $\text{TiO}_2$  是纳米级, 且锐钛矿型含量较高, 具有良好的光催化性能。

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 薄膜气相光催化乙烯

#### 2.2.1 乙烯直接光降解与光催化降解对比

图 3 为浓度约为  $10 \mu\text{L/L}$  乙烯的直接光解与光催化降解对比, 从图 3 可见, 在紫外线作用下, 乙烯能进行光降解, 但乙烯光催化降解比直接紫外线光降解效果显著, 在光照 10 min 时, 光催化乙烯降解率比直接紫外线光降解提高 23.76%。

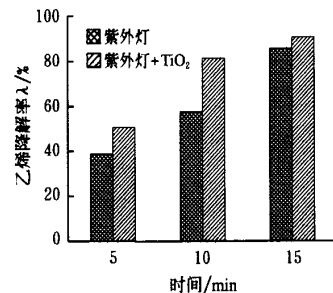


图 3 乙烯直接光解与光催化降解对比

Fig 3 Comparison of ultraviolet degradation to photocatalytic degradation of  $\text{C}_2\text{H}_4$

乙烯直接光降解是通过乙烯吸收光波激发而产生, 与乙烯所含官能团或化学键有关。破坏  $\text{C}_2\text{H}_4$  中  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$  所需光波长分别为  $196.1$ 、 $289.7 \text{ nm}$ <sup>[8]</sup>, 因此, 在输出波长为  $254 \text{ nm}$  紫外线灯作用下,  $\text{C}=\text{C}$  发生断裂, 乙烯发生直接光降解。

纳米  $\text{TiO}_2$  经光照激发后, 其空穴所产生的活性羟基具有  $1686.1 \text{ kJ/mol}$  的反应能<sup>[9]</sup>, 高于有机物中各类化学键能, 如  $\text{C}-\text{C}$  ( $347.4 \text{ kJ/mol}$ )、 $\text{C}-\text{H}$  ( $414.4 \text{ kJ/mol}$ )、 $\text{C}-\text{N}$  ( $305.6 \text{ kJ/mol}$ )、 $\text{C}-\text{O}$  ( $351.6 \text{ kJ/mol}$ )、 $\text{H}-\text{O}$  ( $464.6 \text{ kJ/mol}$ )、 $\text{N}-\text{H}$  ( $389.3 \text{ kJ/mol}$ )、 $\text{C}=\text{C}$  ( $611.1 \text{ kJ/mol}$ )、 $\text{C}=\text{O}$  ( $736.70 \text{ kJ/mol}$ ), 因而能完全分解各类有机物, 因此, 在光催化作用下, 乙烯降解显著。

纳米  $\text{TiO}_2$  经光照激发后, 所产生的活性基团具有很高的能量, 既能杀菌<sup>[10,11]</sup>, 又能降解乙烯, 因此, 开发清除保鲜库内乙烯及对库内环境进行杀菌的反应器成为可能。

#### 2.2.2 乙烯反应浓度的影响

图 4 为乙烯的降解率与进口浓度的关系。从图 4 可见, 乙烯降解率随着其进口浓度的增加而降低。

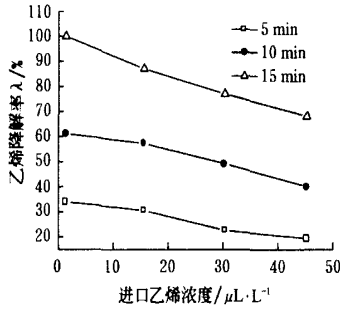


图 4 乙烯的降解率与进口浓度的关系

Fig 4 Relationship between inlet concentration and degradation rate

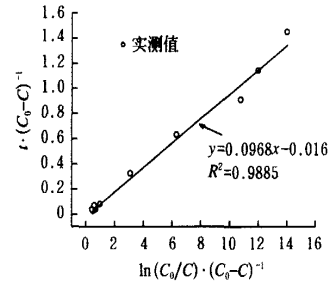


图 5 乙烯光催化降解动力学曲线

Fig 5 Kinetic curve of photocatalytic degradation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

在异相光催化反应中,影响反应速率的因素有两个<sup>[12]</sup>:一是气态与催化剂表面之间发生的质量传递;二是在催化剂表面发生的催化反应。若气态的抗散与吸附成控制步骤,增加入口浓度会提高气体的分压,使反应的降解率增高;若表面反应成为控制步骤,则随着入口浓度增加,反应速率会下降。因此,表面催化反应是影响 TiO<sub>2</sub> 薄膜气相光催化乙烯过程的主要因素。

### 2.2.3 光催化降解动力学

气-固相光催化过程一般可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程来表征<sup>[13]</sup>,即

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (3)$$

式中  $r$ ——反应速率,  $\mu\text{L}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ;  $C$ ——气相的浓度,  $\mu\text{L}/\text{L}$ ;  $t$ ——反应时间,  $\text{min}$ ;  $k$ ——反应速率常数,  $\mu\text{L}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ;  $K$ ——表观吸附平衡常数,  $\text{L}/\mu\text{L}$ 。

$t = 0$  时,  $C = C_0$ ;  $t$  时刻,底物的浓度为  $C$ ,对式(1)积分得

$$t = \frac{1}{kK} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k} (C_0 - C) \quad (4)$$

式中  $C_0$ ——气相的进口浓度,  $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

将方程(4)两边分别除以  $(C_0 - C)$ ,得到以下方程

$$\frac{t}{C_0 - C} = \frac{\ln(C_0/C)}{kK \cdot (C_0 - C)} + \frac{1}{k} \quad (5)$$

对进气浓度  $1.358 \mu\text{L}/\text{L}$   $C_0 = 45.272 \mu\text{L}/\text{L}$  的实验数据作  $t/(C_0 - C)$  对  $\ln(C_0/C)/(C_0 - C)$  图。如图 5 所示,可见 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程基本适用于 TiO<sub>2</sub> 薄膜气相光催化乙烯过程。

由式(4)可得乙烯降解的半衰期,当  $(C/C_0) = 0.5$  时,  $t_{1/2}$  为

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{kK} + \frac{0.5C_0}{k} \quad (6)$$

在本研究所采用的试验条件下 Langmuir-Hinshelwood 动力学参数为:反应速率常数  $k = 62.5 \mu\text{L}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ;表观吸附平衡常数  $K = 0.165 \text{L}/\mu\text{L}$ 。

### 3 结 论

1) 经 BET、XRD 表征,本研究所制备的 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿型含量为 48.766%;比表面积为  $47.186 \text{m}^2/\text{g}$ ,为纳米级,具有良好的催化性能。

2) 在紫外线作用下,乙烯能进行光降解,但乙烯光催化降解比直接紫外线光降解效果显著,光照 10 min 时,光催化乙烯降解率比直接紫外线光降解提高 23.76%。

3) 乙烯的降解率随着其进口浓度的增加而降低,表面催化反应是影响 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子气固光催化降解乙烯过程的主要因素。

4) 乙烯的光催化降解的动力学可以用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程加以描述。

### [参 考 文 献]

- [1] Abeles FB, Morgan P W, Saltveit M E. Ethylene in Plant Biology (2nd ed) [M]. San Diego, Cal: Academic Press 1992
- [2] Alberici R M, Jardim W F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 14: 55- 68
- [3] Hager S, Bauer R, Kudielka G. Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide[J]. Chemosphere, 2000, 41: 1219- 1225
- [4] 彭丽桃,蒋跃明,姜微波,等.园艺作物乙烯控制研究进展[J].食品科学,2002,23(7):132- 136
- [5] Young J K, Lorraine F F. Processing and characterization of porous TiO<sub>2</sub> coating[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(3): 737- 740
- [6] 魏宏斌,严熙世.水中有机污染物的光催化氧化[J].环境科学进展,1994,2(3):50- 57.
- [7] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalysis Fundamentals and Applications[M]. New York: John Wiley. 1994
- [8] Wang Kuohua, Hsieh Yunghsu. Heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase by titanium dioxide[J]. Environment International, 1998, 24(3): 267- 274

- [9] 于向阳, 程继健, 杜涌娟, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化抗菌材料[J]. 玻璃与搪瓷, 1999, 28(4): 42- 44
- [10] 叶盛英, 刘诗乐, 贺明书. 纳米 TiO<sub>2</sub> 闪照强光光催化杀菌与保鲜技术初探[J]. 农业工程学报, 2003, 19(4): 180-183
- [11] 刘平, 林华香, 付贤智. 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化膜材料的制备及其灭菌机理[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 325- 328
- [12] 银董红, 邓吨英, 陈恩伟. 溶胶- 凝胶法制备二氧化钛薄膜的研究进展[J]. 工业催化, 2004, 12(1): 1- 6
- [13] Wang Kuohua, Tsai Hungghuan, Hsieh Yunghsu. Kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO<sub>2</sub> supported on glass bead [J]. Applied Catalysis B: Environmental 1998, 17(4): 313- 320

## Application of gas-solid heterogeneous photocatalytic reaction of nanoparticle TiO<sub>2</sub> to ethylene degradation

Ye Shengying<sup>1</sup>, He Mingshu<sup>1</sup>, Cen Chaoping<sup>2</sup>, Song Xianliang<sup>1</sup>

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. South China Institute of Environmental Science, State Environmental Protection Agency, Guangzhou 510655, China)

**Abstract** A gas-solid heterogeneous photocatalytic reaction of TiO<sub>2</sub> was investigated for ethylene degradation during storage of fruit and vegetable. Photocatalysis of ethylene degradation by nanoparticle TiO<sub>2</sub> which was prepared by sol-gel processing was conducted in gas-solid phase photocatalytic experiment system. The effects of ethylene concentration and illumination time of UV light on degradation reaction, the kinetics of photocatalysis of ethylene degradation were also studied. The results showed that: the content of anatase phase of the TiO<sub>2</sub> catalyst was 48.766%, and its specific surface area was 47.186 m<sup>2</sup>/g, the TiO<sub>2</sub> catalyst is of good photocatalytic activity; under 10 min illumination of UV light, the degradation rate of ethylene in TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment was increased by about 23.76%, compared with that of the UV light without TiO<sub>2</sub> treatment; the degradation rate of ethylene decreased with the increase of ethylene concentrations; the kinetics of gas-solid heterogeneous photocatalytic reaction of nanoparticle TiO<sub>2</sub> for ethylene degradation can be described using the Langmuir-Hinshelwood kinetic equation.

**Key words:** photocatalysis; nanoparticle TiO<sub>2</sub>; degradation; ethylene; kinetic equation