

光/电催化降解室内空气甲醛的最新研究进展

余良浪,王永靖,邹 菁,江吉周

(武汉工程大学 环境生态与生物工程学院,湖北 武汉 430205)

摘 要 甲醛(HCHO)俗称福尔马林,是一种无色、具有辛辣气味的挥发性有机化合物,室内环境中,人体吸入的 HCHO 主要通过酶促途径在体内发生代谢,这会对人类健康造成十分严重的危害。目前,为了有效去除室内空气中的 HCHO,降低 HCHO 污染,许多降解 HCHO 的工艺技术发展迅猛。其中,光/电催化降解工艺是最受关注的去除室内空气 HCHO 的技术之一。本文对室内空气 HCHO 的来源、危害、光催化降解 HCHO、电催化降解 HCHO 以及光电催化降解 HCHO 的发展、工艺和催化机理等进行了全方位的系统总结,为未来高效去除室内空气 HCHO,减缓室内 HCHO 污染提供强有力的指导。

关键词 室内 HCHO;光催化;电催化;光电催化;降解

中图分类号 O624.4,X592

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Recent Advance of Photo/Electrocatalytic Degradation of Formaldehyde in Indoor Air

YU Lianglang, WANG Yongjing, ZOU Jing, JIANG Jizhou

(School of Environmental Ecology and Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology, Hubei Wuhan, 430205, China)

Abstract Formaldehyde, commonly known as formalin, is a colorless and pungent volatile organic compound. Inhaled formaldehyde is mainly metabolized in the body through enzymatic pathway, which is very harmful to human health and indoor environment. In order to effectively remove formaldehyde from indoor air, many formaldehyde degradation technologies have developed rapidly. Among them, photocatalytic/electrocatalytic degradation technology is one of the most concerned technologies to remove formaldehyde from indoor air. This paper systematically summarizes the source and harm of formaldehyde from indoor air, photocatalytic, electrocatalytic and photo-electrocatalytic degradation of formaldehyde, as well as the development, process and catalytic mechanism of photocatalytic degradation of formaldehyde from indoor air, which can provide strong guidance for efficient removal of formaldehyde from indoor air and mitigation of indoor formaldehyde pollution in the future.

Key words indoor air formaldehyde; photocatalysis; electrocatalysis; photo-electrocatalysis; degradation

收稿日期:2022-02-27

基金项目:国家自然科学基金项目(62004143);中央引导地方科技发展专项资金项目(2020ZYD033)资助

通讯作者:江吉周,男,汉族,博士,特聘教授,研究方向:新型二维材料的制备及其光电应用,E-mail:027wit@163.com。

1 引言

随着国家经济的日益发展,人们对居住条件的要求逐步提高,装饰和家具更新的频率愈发迅速。而家具、装修企业为了节省成本,在生产和施工过程中大量使用富含甲醛(HCHO)的粘合剂,这将导致新装修的室内环境中 HCHO 含量急剧增加。挥发性有机化合物(VOCs)对环境污染严重,而 HCHO 是室内最常见的一种,其释放周期可达十年甚至以上^[1]。2004 年,国际癌症研究机构将 HCHO 归类为人类致癌物质之一^[2]。如果室内 HCHO 浓度过高,会引起无法预测的健康风险,导致严重的呼吸系统疾病。因此,高效地降低室内 HCHO 浓度对保持人体的健康具有十分重大的意义。

室内空气中的 HCHO 浓度与室内温度、湿度、空气流通量、室内家具和装修材料中的 HCHO 蕴含量等几个因素有关。室内温度和湿度越高,HCHO 释放越剧烈,浓度就会越高;室内空气流通量与室内通风条件有关,通风条件越差,流通量不足,室内 HCHO 越容易积累,浓度就会越高;室内家具、装修材料的 HCHO 蕴含量越高,它们在自然状态下释放 HCHO 的能力越强,室内 HCHO 的浓度就会越高,危害也就越大。目前,越来越多的研究者开始关注并探索 HCHO 降解,以期达到净化室内空气的目的。日常生活中能够接触的降低室内 HCHO 浓度的方法有通风法、植物吸收法、活性炭等吸附剂吸附法^[3,4],另外还有光催化(PC)、电催化(EC)、光电催化(PEC)等工艺技术来降解 HCHO,他们都有其自身的优缺点(表 1)。

PC 降解 HCHO 是一种高效且具有前景的技术^[5],是基于 PC 催化剂在光照的条件下具有的氧化还原能力,从而达到净化空气的作用,一般是将 HCHO 降解为 CO₂ 和 H₂O。常见的 PC 催化剂主要有 TiO₂, g-C₃N₄ 等半导体材料。TiO₂ 成本低,稳定性好,但由于其带隙较宽(3.20 eV),价带电子只能被紫外光激发跃迁到导带发生作用,且形成的光生电子-空穴(e⁻-h⁺)对难以稳定存在,容易快速复合。为了扩大 TiO₂ 光谱的响应范围,增强 TiO₂ 的电荷分离能力,通常将 TiO₂ 吸收波长拓宽至可见光区,提高光生 e⁻-h⁺ 对的有效分离,一般需要对 TiO₂ 进行一定的改性^[6,7]。同样,g-C₃N₄ 具有 2.7 eV 的窄带隙,通过改性可以增强其电荷的分离从而促进 HCHO 的降解,目前是一种应用比较广泛但仍是十分有研究价值的 PC 催化剂^[8-9]。相关改性的方法主要有:半导体复合、染料敏化、金属离子与非金属离子掺杂以及贵金属沉淀^[10]。

1972 年左右,Honda 等人^[11]发现了 TiO₂ 半导体能够 PC 分解水,此后有人将 TiO₂ 用于降解水中的污染物,至此,PC 应用开始发展,HCHO 降解也是重要的领域之一。2022 年,Wu 等人^[12]以尿素为前驱体,采用溶胶-凝胶法一步制备出 TiO₂/g-C₃N₄ 的 S 型异质结 PC 催化剂,制备的纳米材料颗粒大小在 20~50 nm 且分散均匀,该 PC 催化剂在可见光下对 HCHO 的光降解效率可达 85% 以上。在光照下,TiO₂ 和 g-C₃N₄ 的价带电子激发至导带形成光致 e⁻-h⁺ 对,电子与氧气分子结合,并进一步与水分子反应,这三个过程促使 h⁺、•O₂⁻ 和 •OH 三种活性粒子的生成,这些活性粒子可促使 HCHO 的降解。

EC 降解技术主要是利用催化剂外通电压的情况下,进行 EC 反应从而达到降解污染物的目的^[13]。Touny 等人^[14]利用纳米多孔磷酸镍修饰电极对 HCHO 进行了 EC 氧化,纳米多孔磷酸镍是由磷酸镍前驱体通过水热方法合成,在碱性溶液中对 HCHO 的 EC 氧化,证明了其制备的电极对 HCHO EC 氧化降解表现出了显著的活性^[15]。

PEC 反应技术是在 PC 技术基础上导入外加电压,引入的电极可以作为催化剂的载体,让其充分地接触并且反应,防止催化剂使用后快速分离;同时,外加电压可以让光致电子向电极方向移动,h⁺ 能更好地与电子分离,可以延长 h⁺ 的使用寿命,避免光致 e⁻-h⁺ 对发生迅速的结合,丧失其相应的氧化还原能力,从而大大提高降解效率^[16]。而且 PEC 技术不同于 PC 技术,在缺氧或者无氧的条件下也可以进行氧化反应,这种情况下光生电子会在阴极和 H⁺ 反应产生 H₂,因而 PEC 反应技术在制氢方面也有一定的可用之处。

随着生活质量的提高,人们对室内装修的追求越来越高,木板材料的使用量越来越多,带来的室内 HCHO 污染越来越严重,对人体的健康威胁也就越来越大,因此室内 HCHO 的降解十分重要。本文总结综述了 PC 降解 HCHO,EC 降解 HCHO,PEC 降解 HCHO 的发展、工艺以及机理,并根据日后降解 HCHO 的形势提出了独特的见解与展望,以期相关工艺在未来室内空气 HCHO 降解上能够得到广泛使

用,从而降低室内 HCHO 浓度,保障人体健康。

表 1 消除室内 HCHO 的主要方法及其优缺点

处理方法	操作方式	优点	缺点
通风	开窗	易操作、廉价方便	通风率有要求
吸附法	利用吸附剂吸附 HCHO(活性炭等)	易操作、廉价方便	吸附剂易失效
植物吸收法	在室内放一些吸收 HCHO 的植物	易操作、廉价方便	吸收效率较低
等离子体法	利用电场实现降解 HCHO	效率高	成本高且易污染
臭氧氧化法	利用臭氧的强氧化性分解 HCHO	效率高	成本高
催化氧化法	通过活化氧实现降解 HCHO	效率高	易产生二次污染、催化剂难选择且成本高
PC 氧化法	光照催化剂上光致 $e^- - h^+$ 反应	效率高	易产生二次污染且成本高
EC 氧化法	利用电场降解 HCHO	效率高	耗电

2 室内 HCHO 的来源和危害

2.1 室内 HCHO 的来源

在日常生活中,我们周围往往充满了 HCHO,新装修伴随着 HCHO 分子的释放,室内部分生活用品(化妆品、清洁剂、杀虫剂等)、大部分的装修材料或多或少都会释放 HCHO,例如油漆粉饰墙、木材家具家电、室内装饰纺织品,烟草以及燃料燃烧等等^[17-20](图 1)。释放出的 HCHO 已被世界卫生组织定义为致癌致畸变物质,是目前公认的变态反应源^[21],严重危害人体健康。通常情况下,室内建筑装饰材料和家具中的 HCHO,释放周期可长达 3~15 年。有专家统计了全国各地室内 HCHO 调查资料^[22],结论显示在 2002~2012 年,在我国城市中无论是新装修住房还是办公楼,HCHO 的平均浓度已经超过或接近超过国家标准的一倍,而国外城市的室内 HCHO 平均浓度普遍低于 0.1 mg/m^3 。



图 1 室内 HCHO 来源

室内 HCHO 主要来源于装修材料的释放,为节省成本,原料制作过程中普遍会用到胶合剂,这种胶合剂的主要成分为富含 HCHO 的脲醛树脂。脲醛树脂是一定比例的尿素和 HCHO 在一定条件下进行反应产生的脲醛树脂胶合剂^[23],这个反应不能完全进行,一定条件下可逆,正常情况下会通过增大 HCHO 的使用量促进反应进程,保证脲醛树脂的稳定性(相关反应式如下所示),当温度升高或放置时间过长时,过量的 HCHO 以及由逆向反应生成的 HCHO 会被释放而污染室内空气。



20 世纪 70~80 年代,发达国家曾大量使用脲醛树脂作为建筑和装修材料,面临过严重的室内 HCHO

污染现象。但他们早早发现了 HCHO 的危害,并逐步解决室内 HCHO 问题,例如禁止使用脲醛树脂作为建筑隔热材料,同时使用环保型黏合剂替代 HCHO 合成树脂,目前这些举措的实行,让欧美一些发达国家极少出现室内和车内富含 HCHO 等有害化学污染物的问题。然而我国国内,目前行业标准刚起步不久,监管力度有待提高。

2.2 室内 HCHO 的危害

生产生活当中难以避免会接触 HCHO,在室外污染大气中,在刚装修好涂满油漆的室内环境中,都会受到一定的危害,而 HCHO 对人体的危害一般体现在刺激、过敏和病变三种程度^[24]。2004 年,26 位来自 10 个不同国家科学家组成一个研究小组,受国际癌症研究所(IARC)的邀请,对 HCHO 危害进行深度调研,得出了 HCHO 是致癌致畸变重要污染物的结论;2010 年,HCHO 被美国环保署(EPA)认为是一种公认的人类白血病致病原;2011 年,HCHO 由美国国家卫生研究所(NIH)研究宣布为人类白血病的致病因素。

21 世纪,HCHO 已经是公认的致癌物质,长期吸入不同浓度的 HCHO 会引发不同的症状,比如鼻咽癌等,对人体神经系统,免疫系统也会造成不同程度的伤害,不同浓度的 HCHO 对人体会有不一样的反应,如表 2 所示^[25]。

表 2 不同 HCHO 浓度下人体作出的反应、质量标准及相关建议

HCHO 浓度/(mg · m ⁻³)	人体反应	质量标准	建议
0.08	几乎没有气味,无健康影响	国际标准/国内标准	可自由活动
0.1	几乎没有气味,无健康影响	国内标准	可自由活动
0.2	皮肤过敏,嗓子不适,长期摄入免疫力降低	危险环境	孕妇、儿童不宜居住生活
0.3	引起头晕胸闷,过敏,疲倦,眼睛干涩不适	危险环境	不宜长期居住生活
0.5	影响儿童智力发育,免疫系统和内分泌失调	高危环境	不宜居住
0.7	会引起免疫功能混乱,有较大的致癌危机	高危环境	不宜居住
1	致癌几率非常大	高危环境	不宜居住
30	室内达不到,会立即导致人死亡	高危环境	不宜居住

3 HCHO 降解工艺

HCHO 早就被世界卫生组织列为室内主要污染气体之一。近年来中国室内 HCHO 污染状况令人堪忧,室内 HCHO 降解迫在眉睫^[19]。目前,PC 降解 HCHO、EC 降解 HCHO、PEC 降解 HCHO 等领域逐步发展并有一定的成果,不同领域之间有着一定的共通点,都是借助不同的活性粒子将 HCHO 降解,最终氧化成二氧化碳和水。在前人的不断尝试下,室内 HCHO 降解工艺已经有了一些相对成熟的材料且有着不错的降解效果,如图 2 所示。

3.1 PC 降解 HCHO 工艺

太阳光是人类生存不可或缺的一部分,能源储量丰富,可用性高且干净安全,具有十分重大的研究意义。PC 反应技术可以直接利用太阳能,用于催化产氢、降解污染物等等。近几十年 PC 反应技术在降解室内 HCHO 方面取得了很大的进展,PC 催化剂是 PC 反应技术的主要部分,光利用率以及催化剂的量子效率对降解效果有很大的影响。PC 降解室内 HCHO 工艺的材料主要有以 TiO₂ 为代表的光触媒和 g-C₃N₄ 半导体材料,主要将 PC 催化剂通过负载或掺杂形成复合材料对 HCHO 进行降解^[26]。

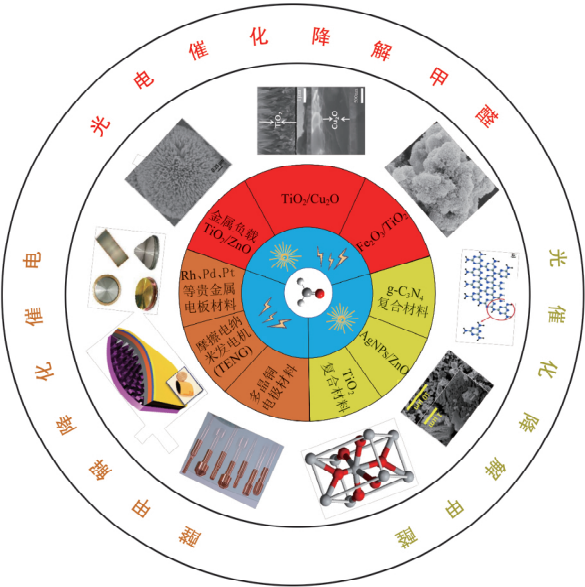


图 2 HCHO 降解工艺分类

PC 工艺主要应用在三个方面:PC 制氢,PC CO₂ 还原,PC 降解污染物等。其中 PC 降解 HCHO 污染物是指利用光照将 HCHO 分子吸附到 PC 催化剂上,在催化剂上的光生 e⁻-h⁺ 及表面产生的羟基自由基(·OH)作用下发生反应,净化氧化成 CO₂ 和 H₂O 的过程^[27]。

Han 等人^[28]制备的喷剂聚酯纤维负载 TiO₂ 用于降解 HCHO,采用的是多相 PC 氧化技术,可以有效地将 PC 催化剂固定在聚酯纤维过滤器上。反应机理如图 3(a)和以下反应所示:



在价带上:



在导带上:



Liu 等人^[29]利用表面等离子体共振探测柱状银纳米粒子/氧化锌(Ag NPs/ZnO)增强对 HCHO 的 PC 降解,相关机理是由于 ZnO 能诱导电荷载流子的快速传输,不仅能有效地分离光生 e⁻-h⁺ 对,而且能快速地将界面电荷转移到电子受体。Ag/ZnO 的弧半径小于纯 ZnO 的弧半径,因为光生电子是从 Ag NPs 捕获的,以抑制 e⁻-h⁺ 对的复合速率。为了进一步研究自由基的光生机理,他们对捕获的·OH 和超氧自由基(·O₂⁻)进行了 EPR 测量。在黑暗条件下,没有测量到·OH 和·O₂⁻ 的信号,而在紫外线照射下,可以清楚地识别出·OH 和·O₂⁻ 的信号。对于纯 ZnO 和 Ag/ZnO,·OH 的强度均大于·O₂⁻,表明 h⁺ 产生的·OH 在 HCHO 的光降解中起主要作用,电子产生的·O₂⁻ 在 HCHO 的光降解中起次要作用。快速移动的电子可以进一步与 O₂ 反应生成活性·O₂⁻。同时,ZnO 价带上出现的 h⁺ 与 H₂O 结合生成活性·OH。Ag/ZnO 中的·OH 和·O₂⁻ 的强度都比纯 ZnO 的强,这意味着 ZnO 表面的 Ag NPs 可以加速电子的转移,留下更多的 h⁺,从而抑制 e⁻-h⁺ 对的结合。而在纯 ZnO 中,这些光生 e⁻-h⁺ 对在纳秒内迅速复合。纤维状 ZnO 表面的 Ag NPs 作为电子的汇聚处,促进了金属 Ag NPs 和 ZnO 之间的界面电荷转移,从而有效地阻止了光生 e⁻-h⁺ 对的复合。ZnO 表面产生的电子被输出到 Ag NPs,在 Ag NPs 中,它们迅速迁移到其表面,被吸附的 O₂ 分子捕获,从而转化为超氧阴离子自由基(·O₂⁻)。同时,ZnO 表面的光生 e⁻-h⁺ 与 H₂O 和 O₂ 分子发生反应,分别生成·OH 和·O₂⁻ 基团。在这种情况下,HCHO 分子可通过·O₂⁻ 和·OH 自由基的作用降解为氧化副产物,如 H₂CO₃ 或 H₂CO₂,最后降解为 CO₂ 和 H₂O,如图 3(b)所示。

Song 等人^[30]利用 g-C₃N₄ 在可见光照射下通过诱导钾(KC₃N₄)进行 PC 去除 HCHO 的反应,在 PC 反应过程中,HCHO 在可见光的照射下,由于 K 改性组合的共轭结构作用,促进了 PC 吸附和完全氧化分解。在 PC 去除过程中,KC₃N₄ PC 催化剂对 HCHO 的 PC 去除遵循一条新的途径,即 HCHO 分子首先借助其碱性吸附在 KC₃N₄ PC 催化剂表面,在其表面-OH 作用下,HCHO 被氧化成甲酸盐,在可见光照射下,KC₃N₄ 的价带向导带转移的光诱导电子被 O₂ 捕获而产生·O₂⁻,·O₂⁻ 与 H₂O 反应生成·OH;价带中的 h⁺ 直接氧化-OH/H₂O,随后形成的甲酸盐通过氧化进一步降解为 CO₂ 和 H₂O,如图 3(c)所示。

Shirashi 等人^[31]在经过加热的空气和过氧化氢水溶液中用 TiO₂ 薄膜分解 HCHO 的实验中,分别进行了低浓度(0.65~1.3 mg/m³)和高浓度(4.0~24 mg/m³)的 HCHO 降解的实验,实验结果表明 TiO₂ 薄膜在玻璃管内保持 100 °C 干燥 30 min 的氛围下具有相对更好的降解 HCHO 效果。

Wu 等人^[32]用水热法合成了二维的 BiOBr/BiPO₄ 片材的 p-n 异质结构材料,用于 PC 降解 HCHO 的实验,150 mg/m³ 的 HCHO 填充在反应器中,并用 7 W 的 LED 灯模拟太阳光,在 2 h 内,p-n 异质结构的 BiOBr/BiPO₄ 可完全降解 HCHO,如图 3(d)所示。

Zhu 等人^[33]用 Au/TiO₂ PC 降解 HCHO,结果表明了水条件的不可或缺。在可见光下相对湿度为 13% 的反应速率是黑暗中的 5 倍;在湿度为 44% 时,HCHO 的转化率为 83.3%,在干燥空气中催化剂完全

失活,对 HCHO 失去了降解效果,如图 3(e) 所示。

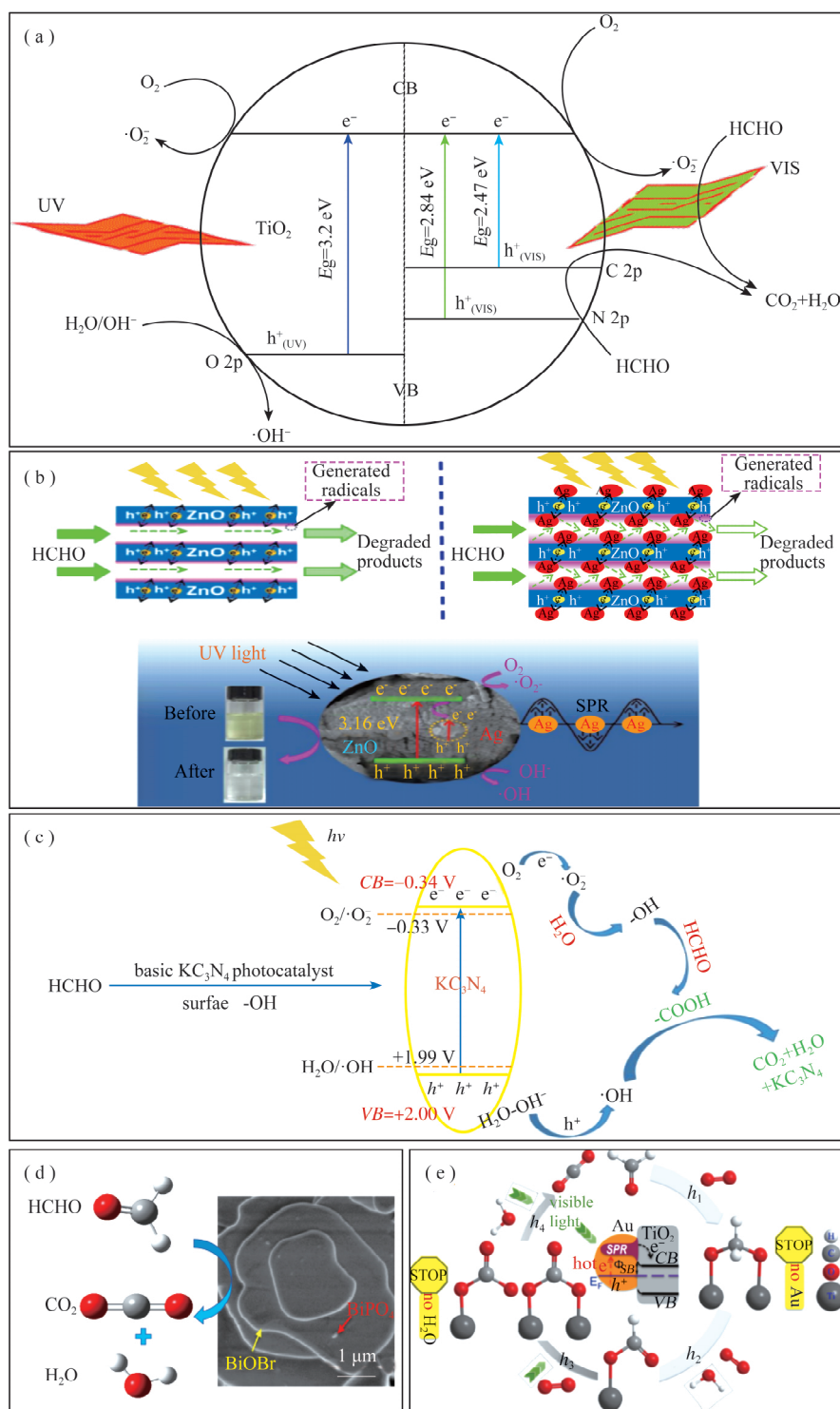


图 3 (a) 喷射聚酯纤维负载 TiO₂ 降解 HCHO 机理; (b) Ag NPs/ZnO 降解 HCHO 途径^[29]; (c) g-C₃N₄ 在可见光照射下通过 KC₃N₄ PC 降解 HCHO 机理^[30]; (d) BiOBr/BiPO₄ 片材的 p-n 异质结构材料降解 HCHO 的原理; (e) Au/TiO₂ PC 氧化 HCHO 途径^[33]

此外, Wang 等人^[34]用计算流体动力学(CFD)模拟了蜂窝型整体反应器中的 HCHO PC 降解,如图 4 所示,这些灯光照射着房间整块石墙的正面和背面,管道中流动的空气被迫通过整块石通道,这些通道涂有活性二氧化钛 PC 催化剂。大多数的蜂窝反应器建模研究只考虑了不涉及灯辐射的热催化反应^[35]。这项工作的重点是使用 CFD 建模方法在整体式反应器中 PC 降解 HCHO。首先,采用了蒙特卡罗方法模拟了整体体单个通道中的光分布,并根据模拟结果估算了通道壁的吸收系数。其次,在中试规模的蜂窝整体式反应器

上进行了 CFD 模拟 HCHO 的光降解。从转化率的角度对模拟结果和实验结果进行了比较,以验证该方法的有效性。再次,基于本研究中使用的建模方法,研究了水蒸气水平对预期用途(如办公楼和商用飞机中的空气净化)反应堆性能的影响。最后,对这种整体式 PC 反应器的结构进行了优化。该研究为今后 PC 降解 HCHO 提供了坚实的理论基础。

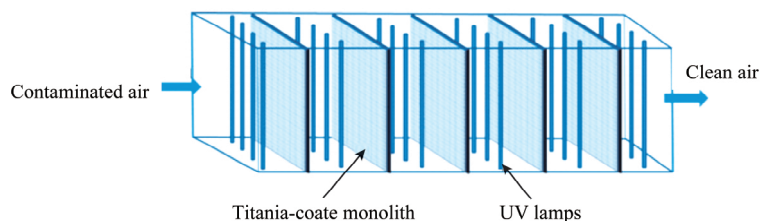
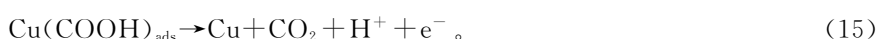
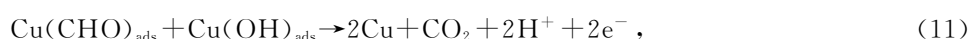
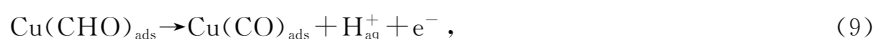


图4 二氧化钛涂层蜂窝型整体式反应器^[34]

3.2 EC 降解 HCHO 工艺

在大自然中,各种复杂的物理化学作用会产生 HCHO,比如火山喷发、秸秆焚烧、动植物和微生物的生长代谢等等,通过大气循环都会进入室内环境^[36]。在人体生长代谢时也会存在浓度较低的 HCHO。HCHO 是一种可溶于水并且在空气中也能很快被降解掉的气体,但是 HCHO 具有毒性强的特点,它不仅能让免疫系统受损,还能导致发育不良甚至引发癌症等疾病,因此,无毒无害的甲醇、甲酸等小分子用于 EC 的应用比较多,而有毒的 HCHO 用于 EC 降解的研究相比于其他有机小分子就比较少。但是,从工业催化应用上来说,HCHO 是甲醇工业上氧化的第一产物,仍然具有十分重要的研究意义,而且目前室内 HCHO 污染有扩大趋势,迫切需要 HCHO 降解。

燃料电池应用于 EC 降解 HCHO 的研究越来越多^[37]。Mohammad Hasanzadeh 等人^[38]以铜电极在碱性溶液中进行了 EC 氧化 HCHO 研究,证明了 EC HCHO 在铜电极上的过程需要 Cu 自身的氧化还原反应参与,还研究了基于电化学生成 Cu 活性位点及其随后被相关 HCHO 消耗的新机制。HCHO 在碱性溶液体系中在铜电极上的氧化机理如下式所示



此外,在 HCHO 氧化的测量过程中,在相当高的电位下很容易观察到二氧化碳的释放^[39],法拉第产率实验在收集放出的 CO_2 的恒定电流下进行。根据收集的气体量,估计直接氧化成 CO_2 的 HCHO 量少于 5%。HCHO 在铜电极上氧化的最终产物是 HCOO^- ,而大块铜电极的产物之一除了 HCOO^- 以外是 CO 。

Sathe 等人^[40]通过电置换反应制备了形状多变的铑(Rh)纳米材料,在碱性条件下研究了 Rh 对 HCHO 的 EC 效果,并应用于燃料电池领域。与此同时提出电置换方法在未来有望用于制备许多其他类似的 EC 催化剂(Pt、Au 和 Pd 等)。制备的所有结构都对 HCHO 氧化具有一定的 EC 活性,因为裸玻碳(GC)电极和 Rh/GC 上的氧化速率远低于 Rh 纳米结构/GC 电极上的氧化速率。在 Rh 纳米结构和不使用 Rh 作为 EC 催化剂的情况下,反应的峰值电流密度分别为 0.52 和 0.22 mA/cm^2 。Rh 纳米结构的活性提高可能是由于其高比表面积或高择优晶面。此外,这些 Rh 纳米结构具有各向异性的形态,可以提高 EC 反应的质量传输和催化剂利用率,对其电化学性能的更详细研究正在进行中。

Park 等人^[41]研究比较了碳载 Pt 纳米复合材料对小分子甲醇、甲酸、HCHO EC 过程中不同纳米颗粒尺寸的敏感性,以及相应的 EC 氧化的活性,EC 顺序如图 5 所示,发现期望状态下的 HCHO 降解的最终产物

是 CO_2 。

贵金属催化降解 HCHO 工艺和 PC 降解工艺的目的都是将 HCHO 氧化分解成 CO_2 和 H_2O ;不同之处在于贵金属不是借助太阳光,而是直接降低 HCHO 和空气中的 O_2 反应的活化能,室温条件下就能在催化剂表面促进 HCHO 和 O_2 发生氧化反应,常见的贵金属有金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt)、铑 (Rh)、钌 (Ru) 等^[42]。目前, Pt 、 Pd 和 Rh 等贵金属以及 Cu 电极材料用于 HCHO 的 EC 降解的研究较多,也提出了相应的反应机理,并且得到了业内的肯定。可是由于贵金属电极特别稀有,价格高昂,根本无法满足未来工业的需求。而金属 Ag 资源相对丰富,价格也低廉,相对于 Pt 、 Pd 和 Rh 等贵金属来说更适合用作电极材料应用于燃料电池。

非贵金属催化剂近些年用于 HCHO 催化氧化反应愈发广泛,其中,过渡金属氧化物由于其存在 h^+ 和未成对电子,外层电子易在不同能级之间跃迁从而表现出一定的氧化还原特性,理所当然成为了当前用于催化氧化 HCHO 研究的热点。非贵金属主要包括单一金属氧化物和复合金属氧化物。

圆柱形活性焦 (AC) 是一种碳质材料,不仅对活性炭具有亲和力,具有多种表面官能团和可调的多孔结构,而且由于其机械强度更高、再生性能更好、成本低于活性炭,在实际工业应用中表现出优越性。Du 等人^[43]通过浸渍法将 AC 和氧化锆、锰钴氧化物复合制备出 $\text{Mn}_x\text{Co}_y/\text{Zr}_z\text{-AC}$ 用来同时去除 HCHO 和元素汞。其中,最佳 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_8/\text{Zr}_{10}\text{-AC}$ 在 240°C 下分别达到 99.87% 的 HCHO 去除率和 82.41% 的元素 Hg 去除率。随着表面积和孔体积的增加, Zr-AC 载体促进了 $\text{MnO}_x\text{-CoO}_x$ 的更高分散。此外, $\text{MnO}_x\text{-CoO}_x$ 的共掺杂赋予样品更多的活性氧和更高的还原性,进一步促进了 HCHO 和元素 Hg 的去除。化学吸附被证明在元素 Hg 去除中占主导地位,并且氧化也起作用,因为在出口气体中检测到 Hg^{2+} 。此外, HCHO 在活性氧的竞争占主导地位,尤其是对晶格氧的竞争,从而抑制了元素 Hg 的去除^[44]。 HCHO 的去除过程为 $\text{HCHO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{中间体 DOM} \rightarrow \text{甲酸盐} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,其中,活性氧起促进作用。

3.3 PEC 降解 HCHO 工艺

光电化学反应是指在光辐照与电解液接触的半导体表面所产生的光生 e^- - h^+ 对被半导体/电解液结合的电场所分离后,与溶液中离子进行的氧化还原反应。PEC 氧化技术能有效降解 VOCs 气体并且二次污染少,操作简单。其核心部件是电极材料,电极材料决定了降解速率和电流密度^[45]。电化学处理方法主要分为两类,一是污染物分子扩散到阳极表面直接被氧化或还原,二是反应过程中产生的高活性氧化物种或者还原物种从而达到降解污染物的目的。PEC 反应技术借助 EC 反应过程,引入电场从而达到降解污染物的目的,在相应的 PC 过程中便能够抑制光生 e^- - h^+ 的快速结合,延长 h^+ 的寿命,增强降解污染物的性能,其基本反应装置如图 6(a) 所示。

Zhang 等人^[46]研究了 PEC 对 CH_3CHO 的降解,如图 6(b) 所示,成功利用溶剂热方法合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合纳米催化剂,为未来同类型的 HCHO 降解提供了理论依据。0.5% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)@\text{PCN}$ 表现出对 CH_3CHO 最佳的降解性能,将 125 mL CH_3CHO 和空气的混合气注入真空袋进行 PEC 反应,结果显示, CH_3CHO 在 24 h 的光照下被完全氧化。

Nie 等人^[47]采用薄膜液体电解质中的铜阳极和高活性 $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 阴极,通过 PEC 氧化实现了 HCHO 的高效去除。采用溶胶-凝胶法制备了纳米催化剂,并以不锈钢网为阴极负载。PEC 比 PC 或 EC 能更好地去除污染物,但很少直接用于室内空气净化,因为在室内空气净化反应器中通常不考虑水电解质。从理论上讲,PEC 去除室内空气中的 HCHO 是可能的,问题是如何将气相反应与电场和电解质结合起来。他们进行了相关研究,结果表明,PEC 的 HCHO 降解效率为 74%,是三者最高的。在光照和产生的电压共同

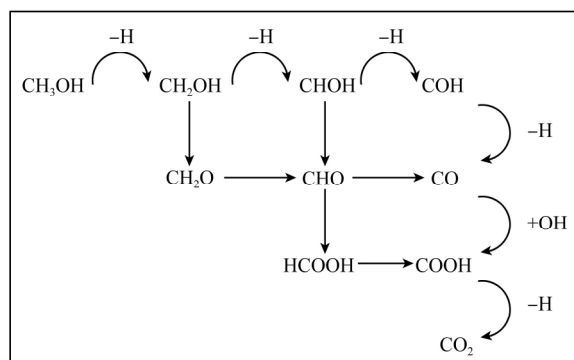


图5 碳载 Pt 纳米复合材料对不同小分子的 EC 顺序图

作用下,半导体催化剂表面的电子受体(O_2)会与光生 $e^- - h^+$ 对中的电子结合形成 $\cdot O_2^-$, 而 H_2O 会与电子结合后游离的 h^+ 反应形成 $\cdot OH$, PEC 反应同时进行。以下为 Pt/ TiO_2 -ZnO 在 EC、PC 和 PEC 体系中的催化机理,如图 6(c) 所示。

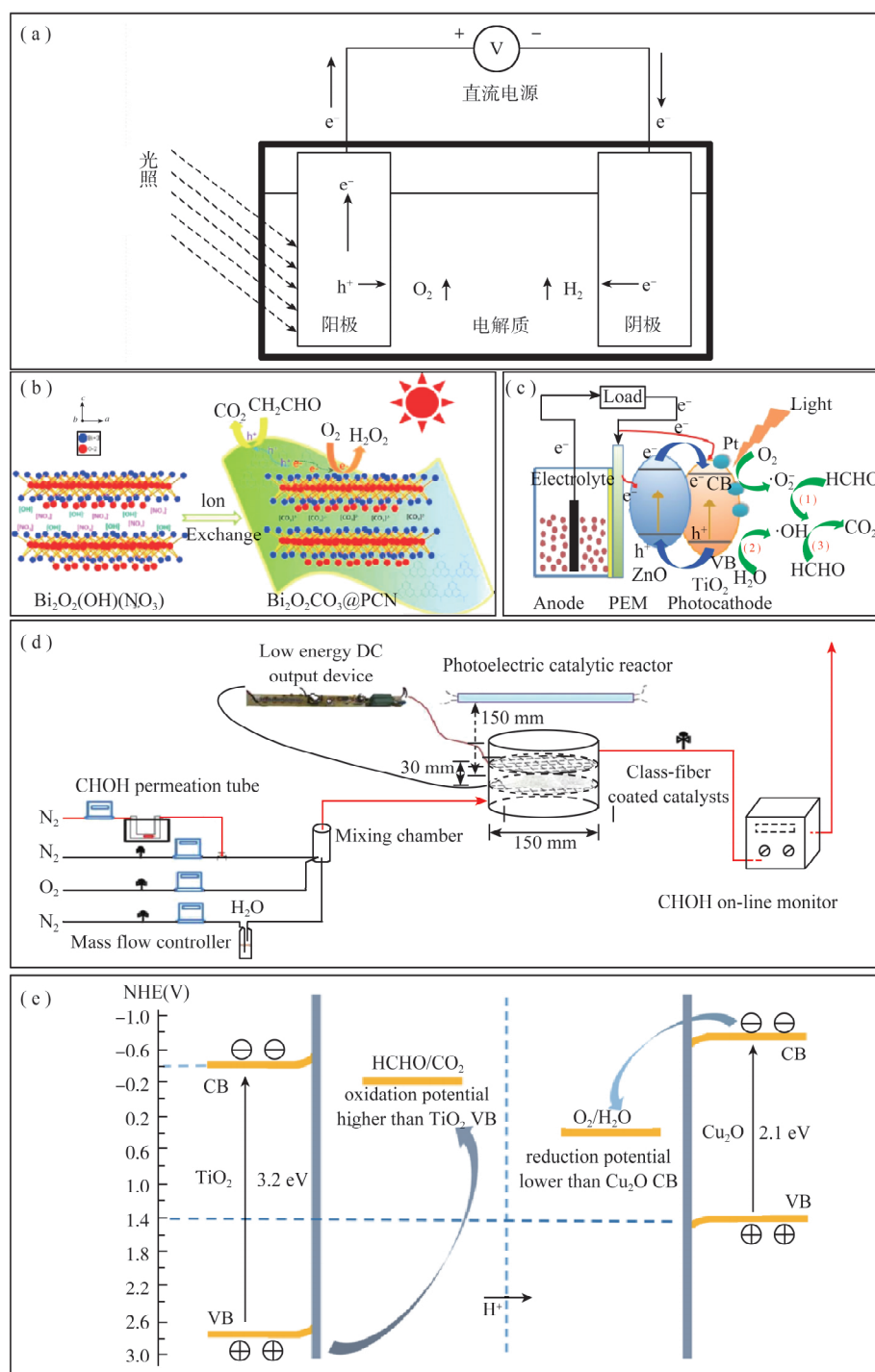
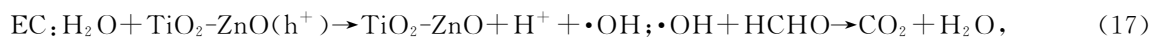
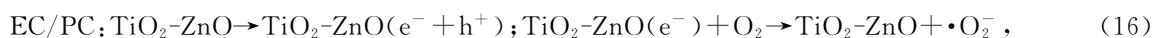


图 6 (a) PEC 基本反应装置图; (b) $Bi_2O_2CO_3$ 复合纳米催化剂用于 PEC 降解 CH_3CHO 原理^[46]; (c) Pt/ TiO_2 -ZnO PEC 降解 HCHO 反应机理^[47]; (d) Fe_2O_3 复合 TiO_2 PEC 催化剂去除 HCHO 的 PEC 反应系统示意图^[49]; (e) 整个 PEC 降解 HCHO 的 TiO_2/Cu_2O 能带示意图^[50]

HCHO 由于强吸附作用被捕获在催化剂表面,在被 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 和 $\text{Pt/TiO}_2\text{-ZnO}$ 氧化后形成甲酸盐产物。当光照辐照 $\text{Pt/TiO}_2\text{-ZnO}$ 并施加电子时,吸附在表面上的 O_2 立即形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。在空气阴极 PC 和 PEC 电路中, h^+ 与 H_2O 发生反应,形成 H^+ 和 $\cdot\text{OH}$,同时 $\cdot\text{OH}$ 与 HCHO 反应可形成 CO_2 和 H_2O ,产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 HCHO 反应生成甲酸盐和 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 把中间产物进一步氧化生成 CO_2 和 H_2O 。这解释了随着时间的推移,HCHO 的 PEC 反应技术降解效果优于 PC 反应技术^[48]。由此,具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 在 EC、PC 和 PEC 降解 HCHO 过程中扮演着格外重要的角色。

当 EC 和 PC 耦合作用时,HCHO 可以跟 EC 中产生的 H^+ 和 EC/PC 中产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 在光照和通电的条件下形成 $\cdot\text{OH}$,反应产物为 CO_2 和 H_2O ,证明了耦合的 PEC 对 HCHO 的降解效果要好于 EC 和 PC。除此以外,Pt 分散在 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 的表面,为其提供了大量的活性位点,更好地促进 HCHO 转化为 CO_2 和 H_2O 。由此证明了 $\text{Pt/TiO}_2\text{-ZnO}$ 具有较优的 PC 和 EC 能力,这为未来有害气体的降解提供了思路。

Dong 等人^[49]合成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米催化剂,通过直接施加偶极动量的密度泛函理论(DFT)和 PEC 实验研究了电场对 $\cdot\text{OH}$ 产生的影响。PEC 反应系统由 HCHO 生成系统、反应器和在线检测器组成,如图 6(d)所示。两块由不锈钢制成的圆形编织网不仅用作催化剂涂层玻璃纤维的支架,还用作正极和负极,并与其设计的直流(DC)电压输出装置连接。光生电子从 Fe_2O_3 的导带转移到 TiO_2 的导带,而 h^+ 从 TiO_2 的价带转移到 Fe_2O_3 ,因此, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 有利于分离光生 e^- - h^+ 对,提高了 HCHO 去除效率。

Wang 等人^[50]研究了一种具有双面半导体光电极的燃料电池装置,该燃料电池装置中 TiO_2 纳米棒作为 HCHO 氧化的光阳极, Cu_2O 作为光阴极参与氧还原反应,并且建立了与光电化学反应相关的光电极能带图,给出了整个电荷的转移状况[图 6(e)]。光阳极和光阴极联合的燃料电池不仅利用化学能,还充分利用了太阳能,为日后新型非贵金属 PC 燃料电池的发展开拓了新道路,并提出了一种基于能带理论的思路,从而通过 PEC 氧化还原反应提高燃料电池效率的方法。

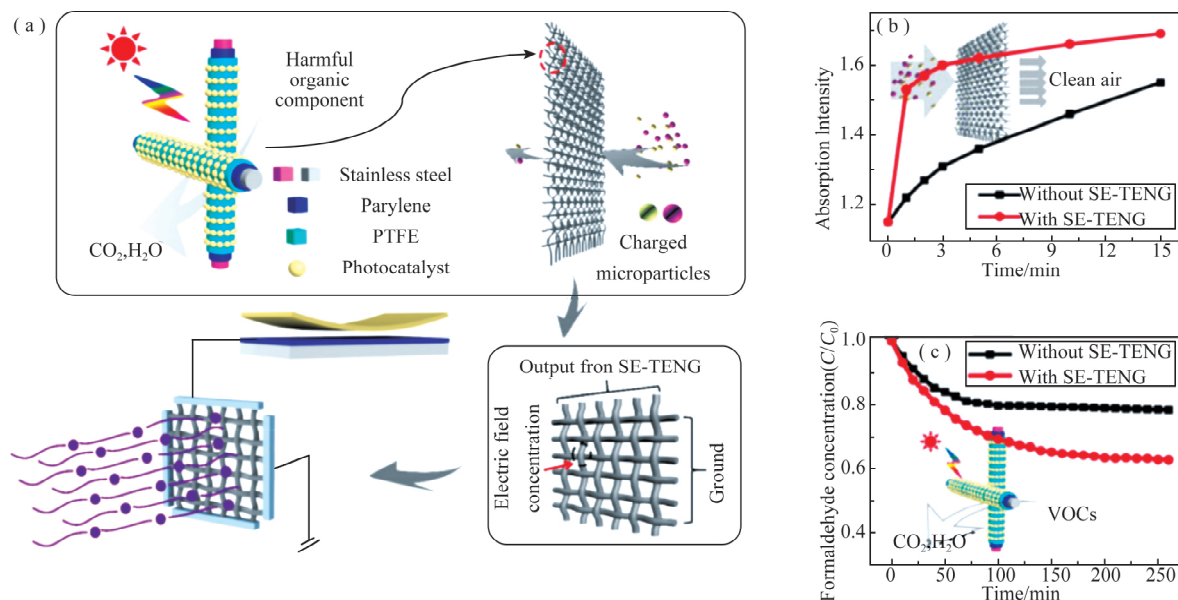


图7 (a)摩擦带电效应的静电库仑力自供电吸收和PC效应的自清洁示意图;(b)有无SE-TENG光吸收强度随时间变化的对比示意图;(c)有无SE-TENG HCHO浓度随时间变化的对比示意图^[51]

此外,Feng 等人^[51]通过将摩擦起电纳米发电机(TENG)和 PC 技术相结合,展示了一种用于去除室内空气污染物的自供电过滤方法[图 7(a)]。TENG 作为一种能量产生单元,在电路内部,由于摩擦起电效应,两个摩擦电极性不同的摩擦材料薄层间会发生电荷转移形成一个电势差;在电路外部,电子在电势差的驱动下在两个分别粘贴在摩擦材料背面的电极之间或者电极与地之间的流动来平衡电势差。TENG 可以直接用于为电池充电、点亮 LED 或驱动机电设备。除此之外,基于摩擦诱导的高静电场的静电吸收效应,TENG

还可以用作过滤装置,以去除空气中的污染物颗粒($\text{PM}_{2.5}$)^[52]。但是,自供电吸收只能收集 $\text{PM} \cdot$,无法对污染物进行化学降解,这对于室内空气净化是远远不够的。另一方面,PC 是解决环境问题的强大技术,包括降解水和气体污染物。用于制造 TENG 的材料相当多样化,PC 材料可以比较自然地集成到 TENG 设备当中。由此,TENG 技术和 PC 技术的结合将开发一种改进的自供电过滤方法,能够有效去除并降解室内空气中的 VOCs,特别是 HCHO。Feng 等人^[51]对比了有无单电极摩擦电纳米发电机(SE-TENG)光吸收强度随时间的变化[图 7(b)]以及 HCHO 浓度随时间的变化(图 7(c)),发现 TENG 可以增强 PC 降解 HCHO 的效率,说明在 PC 基础上,加入 EC 设备有机会增强降解效率。

4 总结和展望

通过收集文献对 HCHO 的降解进行了分类和归纳,阐述了室内 HCHO 由大气环境中室外传播和室内扩散的来源以及危害,对历年针对 HCHO 的不同降解工艺、发展以及机理进行总结。(1) PC 降解 HCHO 的研究较多,具有代表性的 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 半导体材料通过不同方式的改性进行室内 HCHO 的降解,但 PC 催化剂一般需要紫外光照射,在夜间无光照或室内光照不足时,HCHO 气体分解不彻底。(2) EC 降解 HCHO 探究不同电极对室内 HCHO 降解的差异主要集中在 Pt、Pd 和 Rh 等贵金属电极材料和 Cu、Ag 电极材料,价格较昂贵。(3) PEC 降解 HCHO 在 PC 基础上引入外加电场来抑制光生 e^- - h^+ 对的复合来提高 HCHO 的降解率。

基于上述的总结,我们进行了展望:(1) PC 技术在多相催化降解 HCHO 的研究机理上比较复杂,未来应该集中在研究机理研究上;各种新兴的半导体材料以及催化剂的负载,分离问题有待发展,PC 催化剂的光响应范围和量子效率的提高以及新型催化剂的制备也是未来开发的一个大方向,对 PC 催化剂的良好改性使其对可见光达到比较好的吸收效果,从而实现对 HCHO 更彻底的降解,提高降解效率。(2) 贵金属 EC 降解 HCHO 效果优良但价格昂贵,开发非金属催化氧化降解 HCHO 有很大的研究空间。(3) PEC 降解 HCHO 技术效果良好,但是实用性偏低,室内 HCHO 降解用途相对比较少,在实际应用中还有很大的发展潜力。

围绕以上关键问题开展探索研究,不仅在各大降解室内 HCHO 工艺上能有所建树,在其他污染物降解问题上也会有帮助,有利于 PC 技术,EC 技术以及 PEC 技术在真正的环境保护、材料制备等领域得到更广泛的应用与发展。

参 考 文 献

- [1] CHAGN T, REN D, SHEN Z, et al. Indoor air pollution levels in decorated residences and public places over Xi'an, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, 17(9): 2197-2205.
- [2] SALTHAMMER T, MENTESE S, MARUTZKY R. Formaldehyde in the indoor environment[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(4): 2536-2572.
- [3] YUE X, MA N, SONNE C, et al. Mitigation of indoor air pollution: a review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 124138.
- [4] ZHANG B, HU X, ZHANG Y, et al. Research progress on indoor formaldehyde pollution and its influencing factors in China, a review [J]. Earth and Environmental Science, 2021, 692(3): 032050.
- [5] LI R, LI T, ZHOU Q. Impact of titanium dioxide (TiO_2) modification on its application to pollution treatment-a review[J]. Catalysts, 2020, 10(7): 804.
- [6] NASR M, EID C, HABCHI R, et al. Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications[J]. ChemSus-Chem, 2018, 11(18): 3023-3047.
- [7] 段雅楠. TiO_2/ACF 光催化氧化室内 VOCs 的实验研究[D]. 太原:太原理工大学, 2017.

- [8] YU J, WANG K, XIAO W, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon solar fuels over g-C₃N₄-Pt nanocomposite photocatalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(23): 11492-11501.
- [9] 葛玉杰, 吴姣, 何志强, 等. g-C₃N₄ 基异质耦合光催化剂制备及在环境污染物去除领域的研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(4): 23-33.
- [10] 吴世斌, 许林峰, 林亮标. 纳米 TiO₂ 光催化除甲醛瓷砖制备及其耐用性研究[J]. *佛山陶瓷*, 2018, 28(3): 13-15.
- [11] FUJISHIMA A, HONDA K. Evidence of photosensitized electrolytic oxidation on TiO₂ electrode from pH change of electrolyte solution[J]. *Journal of the Society of Chemical Industry Japan*, 1971, 74(3): 355-358.
- [12] WU Y, MENG D, GUO Q, et al. Study on TiO₂/g-C₃N₄ S-Scheme heterojunction photocatalyst for enhanced formaldehyde decomposition[J]. *Optical Materials*, 2022, 126: 112213.
- [13] AL-JENDAN S, ALARJAN W, ELGHAMRY I, et al. An optimized nickel phosphate/carbon composite electrocatalyst for the oxidation of formaldehyde[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(28): 14320-14333.
- [14] TOUNY A, TAMMAM R, SALEH M. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on nanoporous nickel phosphate modified electrode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 1017-1026.
- [15] LV X, WENG C, ZHU Y, et al. Nanoporous metal phosphonate hybrid materials as a novel platform for emerging applications: a critical review[J]. *Small*, 2021, 17(22): 2005304.
- [16] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2006.
- [17] WANG Y, ZHANG Z. Harm and countermeasure of indoor air pollution[J]. *Earth and Environmental Science*, 2021, 781(3): 032064.
- [18] WANG Y, JIA X. Indoor air pollution and prevention[J]. *Earth and Environmental Science*, 2021, 781(3): 032056.
- [19] 吴丹. 室内甲醛的来源危害及检测甲醛方法比对分析[J]. *化工管理*, 2016 (6): 149.
- [20] 罗洪镁. 室内甲醛污染源、危害及防治技术研究进展[J]. *化工管理*, 2016 (26): 288.
- [21] 吴思凡. 甲醛去除率: 三星较优[J]. *消费者报道*, 2014 (3): 29-32.
- [22] XUE S, MA Y, LI L, et al. Investigation of indoor formaldehyde pollution in newly decorative residences[J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2015 (3): 124-128.
- [23] 段红云. 环保型脲醛树脂胶粘剂及甲醛控释研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [24] 孙兆东. 甲醛的危害及防治方法简述[J]. *科技风*, 2014 (14): 194-198.
- [25] 石雪, 鲍萍, 蒋红, 等. 甲醛的危害和法规要求[J]. *现代丝绸科学与技术*, 2013, 28(5): 191-197.
- [26] 陈平. 光催化技术降解室内甲醛的研究综述[J]. *能源与环境*, 2014 (5): 73-74.
- [27] 吕鲲, 张庆竹. 纳米二氧化钛光催化技术与大气污染治理[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 852-861.
- [28] HAN Z, CHANG V, WANG X, et al. Experimental study on visible-light induced photocatalytic oxidation of gaseous formaldehyde by polyester fiber supported photocatalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 9-18.
- [29] LIU S, SHAN Y, CHEN L, et al. Probing nanocolumnar silver nanoparticle/zinc oxide hierarchical assemblies with advanced surface plasmon resonance and their enhanced photocatalytic performance for formaldehyde removal[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, 33(11): e5209.
- [30] SONG S, LU C, WU X, et al. Strong base g-C₃N₄ with perfect structure for photocatalytically eliminating formaldehyde under visible-light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 145-152.
- [31] SHIRAIISHI F, MARUOKA D, TANOUE Y. A better UV light and TiO₂-PET sheet arrangement for enhancing photocatalytic decomposition of volatile organic compounds[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 175: 185-193.
- [32] WU Z, LIU J, TIAN Q, et al. Efficient visible light formaldehyde oxidation with 2D pn heterostructure of BiOBr/BiPO₄ nanosheets at room temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5008-5017.
- [33] ZHU X, JIN C, LI X, et al. Photocatalytic formaldehyde oxidation over plasmonic Au/TiO₂ under visible light: moisture indispensability and light enhancement[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 6514-6524.
- [34] WANG X, TAN X, YU T. Modeling of formaldehyde photocatalytic degradation in a honeycomb monolith reactor using computational fluid dynamics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(48): 18402-18410.
- [35] MAZUMDER S, SENGUPTA D. Sub-grid scale modeling of heterogeneous chemical reactions and transport in full-scale catalytic converters[J]. *Combustion and Flame*, 2002, 131(1/2): 85-97.
- [36] 郑希. 室内空气甲醛来源以及危害[J]. *民营科技*, 2016 (4): 238-240.
- [37] DHILLON S, KUNDU P. Polyaniline interweaved iron embedded in urea-formaldehyde resin-based carbon as a cost-effective catalyst for

- power generation in microbial fuel cell[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133341.
- [38] HASANZADEH M, KHALILZADEH B, SHADJOU N, et al. A new kinetic-mechanistic approach to elucidate formaldehyde electrooxidation on copper electrode[J]. Electroanalysis, 2010, 22(2): 168-176.
- [39] 孔祥发. 多孔电极材料制备及其对水溶液中甲醛电催化氧化研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2021.
- [40] SATHE B, SHINDE D, PILLAI V. Preparation and characterization of rhodium nanostructures through the evolution of microgalvanic cells and their enhanced electrocatalytic activity for formaldehyde oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(22): 9616-9622.
- [41] PARK S, XIE Y, WEAVER M. Electrocatalytic pathways on carbon-supported platinum nanoparticles: comparison of particle-size-dependent rates of methanol, formic acid, and formaldehyde electrooxidation[J]. Langmuir, 2002, 18(15): 5792-5798.
- [42] 安文杰. 室内甲醛光电耦合催化净化效果研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [43] DU X, LI C, ZHANG J, et al. Highly efficient simultaneous removal of HCHO and elemental mercury over Mn-Co oxides promoted Zr-AC samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124830.
- [44] TAN H, CHEN D, LI N, et al. Platinum-Supported zirconia nanotube arrays supported on graphene aerogels modified with metal-organic frameworks: adsorption and oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25(72): 16718-16724.
- [45] 王栋. 改性碳基材料的制备及电池性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- [46] ZHANG Q, YUAN S, XU B, et al. A facile approach to build $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3/\text{PCN}$ nanohybrid photocatalysts for gaseous acetaldehyde efficient removal[J]. Catalysis Today, 2018, 315: 184-193.
- [47] NIE C, LIU L, HE R. Pt/TiO₂-ZnO in a circuit photo-electro-catalytically removed HCHO for outstanding indoor air purification[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 206: 316-323.
- [48] 聂成. 金属负载 TiO₂/ZnO 光电催化净化室内空气甲醛[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [49] DONG J, LI Q, XIA W, et al. Improvement of water resistance by Fe₂O₃/TiO₂ photoelectrocatalysts for formaldehyde removal: experimental and theoretical investigation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29: 13805-13821.
- [50] WANG Y, LAN Y, BU D, et al. A study on tandem photoanode and photocathode for photocatalytic formaldehyde fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2020, 352: 136476.
- [51] FENG Y, LING L, NIE J, et al. Self-powered electrostatic filter with enhanced photocatalytic degradation of formaldehyde based on built-in triboelectric nanogenerators[J]. ACS Nano, 2017, 11(12): 12411-12418.
- [52] KIM W, KIM D, TCHO I, et al. Triboelectric nanogenerator: structure, mechanism, and applications[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 258-287.

(责任编辑: 蒲锡鹏)