

doi: 10.3788/gzxb20184707.0712001

基于二氧化钛-介孔硅复合材料的光催化 毒气过滤器

苗竟^{1,2}, 曾凡哲³, 管磊¹, 吴春晓³, 韩莎莎³, 贺正权¹, 孔德鹏¹, 王丽莉^{1,2}

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所 信息光子学室, 西安 710119)

(2 中国科学院大学 材料与光电学院, 北京 101408)

(3 中国人民解放军 69081 部队, 乌鲁木齐 830000)

摘 要:介绍了一种介孔硅与纳米二氧化钛的复合方法, 制备了兼具高吸附性与高光催化活性的纳米二氧化钛-介孔硅复合材料. 在此基础上, 以 365 nm 波长的紫外 LED 为光源、特制的半泄露聚合物光纤为导光介质制造了一种新型的光催化毒气过滤器. 实验结果表明: 当 LED 光功率为 540 mW, 复合材料装填量为 350 g 时, 该过滤器对甲醛气体的吸附量大于 3 mg; 当过滤器达吸附饱和后, 输入甲醛气流量为 2 L/min、浓度为 0.7 mg/m³, 实时分解甲醛的速率达 72 μg/h, 输出气体中甲醛浓度降至 0.09 mg/m³, 低于国家卫生标准中的室内甲醛浓度的安全阈值. 纳米二氧化钛-介孔硅复合光催化剂的吸附特性为光催化分解提供了充分的反应时间, 有利于提高光催化分解效率, 可以长时间循环工作, 有望用于家庭空气净化, 甚至取代现有的活性炭过滤器, 用在长效的防毒面具等装置中.

关键词:光催化; 二氧化钛; 空气净化; 光催化过滤器; 甲醛

中图分类号: O644.1 ; O648

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)07-0712001-7

Photocatalytic Poison Gas Filter Based on Nano-TiO₂ Mesoporous Silica Composite

MIAO Jing^{1,2}, ZENG Fan-zhe³, GUAN Lei¹, WU Chun-xiao³,
HAN Sha-sha³, HE Zheng-quan¹, KONG De-peng¹, WANG Li-li^{1,2}

(1 *Research Department of Information Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

(2 *College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Science, Beijing 101408, China*)

(3 *69081 PLA Troops, Urumchi 830000, China*)

Abstract: A composite method of mesoporous silicon and nano-TiO₂ were reported, then a nano-TiO₂-mesoporous-silica composite were fabricated, which is of high adsorption and high photocatalytic activity. On this basis, a new type of photocatalytic gas filter was constructed, by using UV LED with 365 nm wavelength as light source, custom made semi-leakage optical polymer fiber as light guide medium. Experimental results show that it has a capacity of adsorbing formaldehyde of more than 3 mg on the filter with 350 g composite photocatalyst loading, and LED light power of 540 mW. After the filter is adsorption saturated, the formaldehyde gas flow rate is 2 L/min, the inlet concentration is 0.7 mg/m³,

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos.11474351, 61275106, 11504416) 资助

第一作者: 苗竟 (1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光学工程, 光催化器件设计. Email: miaojing@opt.cn

通讯作者: 孔德鹏 (1982-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为聚合物光纤、微纳光子学. Email: kongdp@opt.ac.cn

导 师: 王丽莉 (1956-), 女, 研究员, 博士, 主要研究方向为微纳光子学, 光化学. Email: wangll@opt.ac.cn

收稿日期: 2018-03-07; **录用日期:** 2018-04-11

<http://www.photon.ac.cn>

the rate of real-time decomposition of formaldehyde reaches 72 $\mu\text{g}/\text{h}$ and the formaldehyde concentration in the output gas drops to 0.09 mg/m^3 , which is lower than the safety threshold of indoor formaldehyde concentration in national sanitary standards. Adsorption characteristics of the composite photocatalyst provides sufficient reaction time for photocatalytic decomposition, which helps improve the photocatalytic decomposition efficiency, long-term cycle work, and it is expected to be used for home air purification, or even replace the existing activated carbon gas filter, and be used as a long-term gas masks and other devices.

Key words: Photocatalysis; Titanium dioxide; Air purification; Photocatalytic filter reactor; Formaldehyde

OCIS Codes: 120.2440; 120.1880; 160.0160; 320.0320; 160.5470; 160.6030

0 引言

二氧化钛(Titanium Dioxide, TiO_2)具有广谱的分解有机污染物的特性.其原理是:带有一定能量的光子可以使 TiO_2 半导体中禁带电子跃迁到导带,形成具有强还原性的自由电子和强氧化性的空穴^[1],在含有水分子的情况下,氧气接受电子被还原成具有高反应活性的超氧自由基($\cdot\text{O}_2$),而水分子被氧化生成具有高反应活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),这两种自由基可以氧化、降解挥发性有机化合物(例如环境激素,沙林等)及还原性无机分子(例如 SO_2 , CO , NO_2),所以被广泛用于污染物的净化.光催化反应需要参与反应的单光子能量($h\nu$)大于半导体的带隙宽度(E_g),对应于禁带宽度约为 3.2 eV 的 TiO_2 ,需要波长小于 387.5 nm 的光源.传统的光催化反应器按照催化剂形态可分为悬浮式和负载式两种^[2],前者是利用漫散射太阳光作为光源,以 TiO_2 颗粒直接作为光催化剂的污染水处理系统,系统中污染物分子易接触光催化剂,传质效率高.后者是将光催化剂负载于吸附性比较好的载体上^[3],用于液体污染物的处理.也有研究者从改进传光效率的方向出发,提出了用光纤直接给光催化剂导光的光纤式反应器^[4],以及近些年,通过提高 TiO_2 负载量从而提升光能利用效率的改进型光纤式反应器^[5],此外也有人将紫外 LED 应用于废水的处理^[6].相比于液态污染物的处理,利用 TiO_2 光催化分解有毒气体成为近两年的研究热点.理论方面,光催化反应器去除挥发性有机物的传质动力学理论^[7],认为光催化反应器的关键参数为传质单元数^[8]、Stanton 传质数和反应效率^[9].光传递、催化物分离方面,半导体禁带理论^[10]以及光子和光催化剂中电子的能量交换^[11]的物理模型也有人提出符合实验发现的规律.实验研究方面,研究者对 TiO_2 进行形态学上的改性^[12],从而进一步降低光催化反应的活化能^[13],用生物模板法制备分层多孔 TiO_2 - SiO_2 复合材料充当光催化剂^[14],围绕这些材料出现了平板型、环形、多环形等可进行气相光催化反应的化工装置^[15],包括集成了紫外 LED 的装置也有报道^[16].

为了研发更高效的毒气过滤器,本文以上述工作为基础,研究介孔硅(无机介孔硅胶)与纳米 TiO_2 的复合方法,以求获得兼具高吸附性和高光催化活性的纳米 TiO_2 -介孔硅新材料;研究开发以此复合新材料为过滤介质,以 LED 为光源,以自制的半泄露聚合物光纤为导光介质的新型光催化气体反应器,并对其作为毒气光催化过滤器的过滤效果进行实验验证.

1 光催化复合材料的制备

1.1 催化剂及其负载担体的选择

作为光催化活性物质,锐钛矿纳米 TiO_2 被广泛使用.本实验选取沐森®高分散光催化剂作为原料,如图 1,通过 X 射线衍射分析(X-Ray Diffraction, XRD)结果与标准卡片的比对,以及透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)照片的观察,光催化剂含有锐钛矿型 TiO_2 结晶,晶粒(深色颗粒状)的尺寸在 10~30 nm 不等,且高度分散于网状基体上.关于负载担体,备选项有活性炭和介孔硅,我们考虑负载担体是发生光催化反应的场所,故选取透光性比较好的介孔硅.本研究采用了试剂级 B 型柱层析介孔硅,其比表面积为 380~550 m^2/g ,平均粒径为 60 μm .

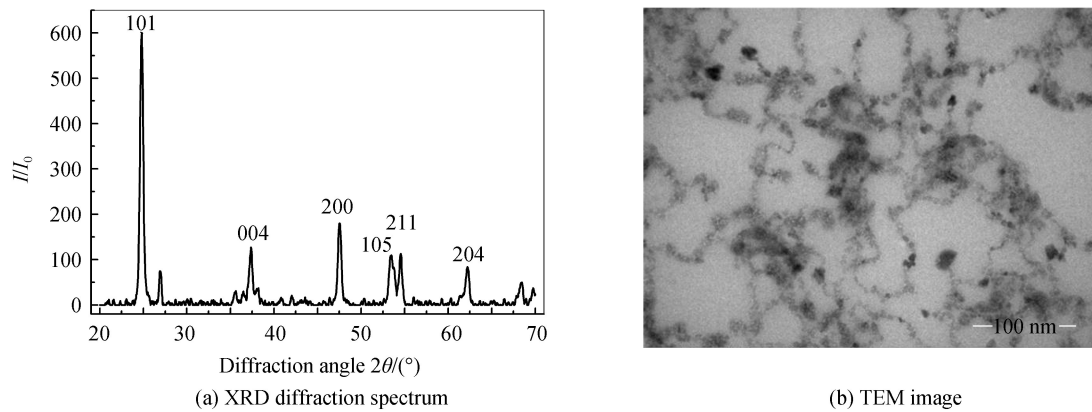


图1 光催化剂的表征

Fig.1 Characterization of photocatalyst

1.2 TiO₂-介孔硅复合材料的制备方法

为了使具有光催化效果的 TiO₂ 纳米颗粒和具有吸附作用的介孔硅牢固结合,本研究采用羧甲基纤维素 (Carboxy Methylated Cellulose, CMC) 作为助剂,将光催化剂原料中呈现纳米颗粒状态的 TiO₂,通过自组装过程使其紧密结合在介孔硅的内外面。具体实验制备步骤为:配制质量浓度为 3.5% 的 CMC 水溶液 600 mL,取介孔硅 400 g、纳米 TiO₂ 分散液 100 mL;将几种试剂按照一定的次序的逐步混合均匀,干燥后形成粉末产物,用压片机压成直径约 5 mm,高约 2 mm 片剂,以便装填在光催化反应器中。

1.3 介孔硅与 TiO₂-SiO₂ 复合材料吸附性能对比

多孔材料的吸附性能一般与其比表面积和孔容密切相关。为了表征复合光催化剂的吸附性能,本研究利用比表面积和孔隙度分析仪(型号: MicroActive for ASAP 2460),测定了二者的相关指标,详见表 1,复合材料的比表面积和孔容,仅比复合前分别降低了 8% 和 5%,这说明介孔硅不但是光催化剂的载体,而且还保持着很好的吸附性。此外,吸附作用起到的富集气体的作用,也可以提高催化分解毒气反应速度。

表 1 介孔硅和复合材料的主要性能

Table 1 Properties of mesoporous silicon and composite

Item	Test method	Meso-porous silicon	TiO ₂ -mesoporous silicon composite
Surface area/(cm ² · g ⁻¹)	Single point($P/P_0=0.25$)	453.15	419.16
	BET method	468.85	434.37
	Langmuir method	668.78	618.23
	t-plot external	459.54	425.76
	BJH adsorption cumulative	497.19	472.48
	BJH desorption cumulative	563.64	530.03
Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)	Single point($P/P_0=0.25$)	0.83	0.78
	BJH adsorption cumulative	0.83	0.8
	BJH desorption cumulative	0.84	0.8
	BET method	7.048	7.214
Pore size/nm	BJH adsorption cumulative	6.644	6.769
	BJH desorption cumulative	5.972	6.013

图 2 是复合材料的等温吸附曲线,比较两者滞后环的形状,可以看出介孔硅和复合材料同属于国际理论与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)分类标准中 IV 型等温吸附线(微孔的孔径分布和结构基本相同),只是后者的饱和吸附量下降了 5%。

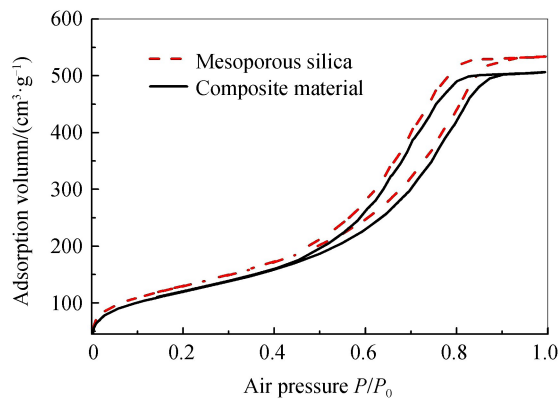


图2 介孔硅和复合材料的等温吸附曲线
Fig.2 Isothermal adsorption curves of mesoporous silicon and composite

2 光催化过滤器的设计

2.1 半泄露光纤的制备

受光纤式反应器的启发,光催化反应装置需要高效的泄露光纤以及光纤束.对于此类反应器用的泄露光纤须具有很好机械强度;在紫外 365 纳米附近有很高的透过率;因为大直径有益于紫外光源与光纤端面的光耦合,采用直径 500 μm 的 PMMA 光纤.根据光催化装置容器的尺寸,在反应器中需要包裹的区段刮去一部分包层,使其发生均匀的光能量泄露,以实现光能量的高效率利用.然后将光纤对折,按六方排列穿在 3 个透明支撑板上,形成固定的结构.被光催化剂包裹的部分自制的泄露光纤及其光纤束在反应器中的配置如图 3 所示.

2.2 过滤器的结构蓝图

设计光催化过滤器的核心在于确定光场在光催化反应介质中的配置;光源的发光参数(波谱、功率),光场分布,光子流与反应介质的接触面积及接触时间.

光催化反应装置的核心部分,即上述由半泄露聚合物光纤组成的位置相对固定的光纤束结构.光源采用中心波长为 365 nm,半高展宽为 18 nm 的紫外 LED;光纵向入射,由包裹在反应介质中的光纤的泄露光提供深入反应器内部的光子流.出入口放置毒气传感器,串联接入装置的气体循环中实时监测毒气浓度;为了避免分解产物的聚积,同时对毒气中的固体颗粒进行预处理,反应器入口处增加了防尘网.

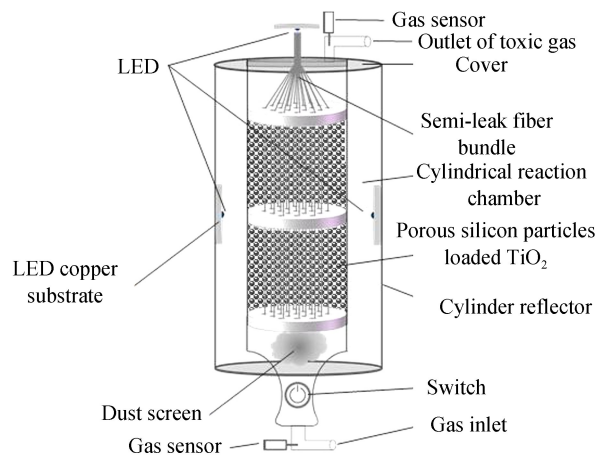


图3 TiO₂光催化过滤器结构示意图
Fig.3 Blueprint of TiO₂ photocatalytic filter

3 实验结果与分析

3.1 半泄露光纤的泄露特性

为了研究光催化剂接收光的效果,必须知道泄露光纤能否很好地把紫外光传输并泄漏到整个反应器的自由空间.为此我们用截断法测量光纤的损耗谱,当输入功率不变时,用 P_1, P_2 表示光纤长度分别为 L_1, L_2 时输出端的光功率,假设光在传输损耗均匀,则单位长度光纤的损耗为

$$\alpha_L = \frac{10}{L_2 - L_1} \lg \frac{P_1}{P_2} \text{ (dB/m)} \quad (1)$$

用光谱仪测量光谱图,经过式(1)计算得到两种半泄露光纤和正常光纤的损耗谱如图 4.

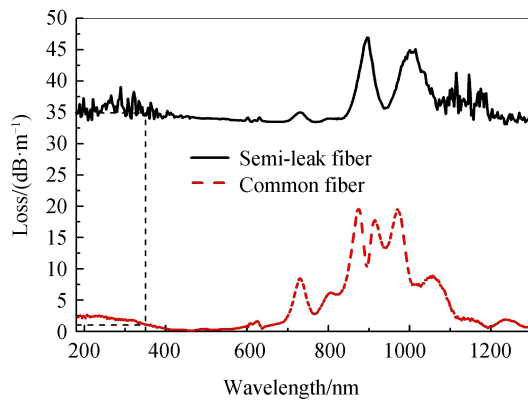


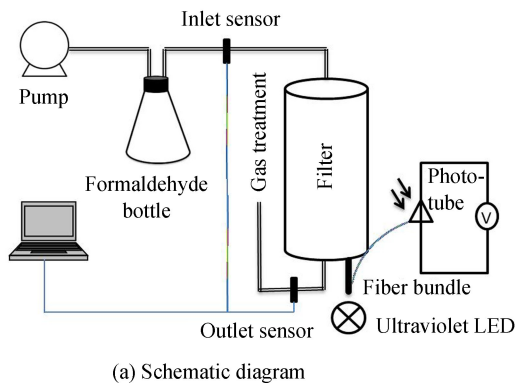
图4 半泄露光纤和普通光纤的损耗光谱对比

Fig.4 Comparison of loss spectrum between leak fiber and common fiber

光纤在 365 nm 的损耗只有 1 dB/m 左右,因此半泄露光纤在此波长下的损耗 35 dB/m 为泄露损耗.根据式(1),实验装置中 30 cm 长的半泄露光纤可以实现 71% 的光泄漏率.这表明光源的光被导入光纤束后,能有效地泄露到反应器的自由空间,为催化分解反应提供必需的能量.

3.2 甲醛气体过滤实验装置

验证实验采用甲醛气体作为待处理物.装有甲醛水溶液的锥形瓶挥发出来的甲醛气体被用作气源,使用攀腾®甲醛传感器实时测量输入和输出的甲醛气体浓度;光纤束的其中一根未刮掉包层的光纤连接光电管,实时监测 LED 光源的耦合情况,保证最佳的耦合效率;外部输出接废气处理装置;整个气流系统由气泵驱动,流量为 2 L/min.依照图 4 的结构,光纤束在隔板支撑,以及适当拉力下保持固定,将 350 g 光催化剂装入到外形尺寸为 $\Phi 35\text{ mm} \times 270\text{ mm}$ 的圆柱形容容器内,作为实验装置中核心组件的过滤器.紫外 LED 的额定工作参数为 0.7 A, 3.8 V,此条件下按照 10% 的光电转化效率,实验中的光源的总光功率约为 540 mW.测量系统的具体实验装置如图 5.



(a) Schematic diagram



1. Gas inlet (from pump); 2. Formaldehyde bottle; 3. Inlet sensor; 4. Photocatalytic filter reactor; 5. Fiber bundle; 6. Ultraviolet LED; 7. Constant current power supply; 8. Outlet sensor; 9. Phototube; 10. AVOmeter; 11. USB hubs; 12. Computer

(b) Physical map

图5 试验装置图

Fig.5 Experiment setup

3.3 结果分析

利用上述试验装置,进行了持续 76 h 的甲醛气体光催化过滤试验.过滤器的出口,入口处甲醛气体浓度随时间变化的关系,如图 6.甲醛水溶液挥发的气体作为气源输入,为了保持输入浓度的稳定性,需要定时加入高浓度的甲醛溶液,但此时总会引起输入浓度的突然升高,同时输出也跟着波动.在实验进行的第 12 h,输出的浓度仍不足 0.1 mg/m^3 ,为了尽快完成吸附阶段,以到达光催化为主的实验过程,将甲醛溶液的浓度增加了 5 倍,因此在 12~18 h 的时间段内,输入浓度是超过传感器的最大量程 2.61 mg/m^3 .

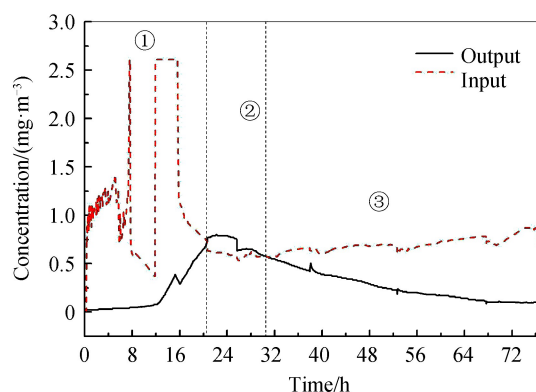


图6 吸附光催化联动过程

Fig.6 Synchronous process of adsorption and photocatalytic

实验结果可以使用如下的物理化学模型解释说明:

1) 过滤器中同时存在3种过程: 吸附反应、解吸附反应、光催化分解反应, 三种过程的速率分别用 v_a , v_d , v_p 表示;

2) 设过滤器入口, 出口的甲醛气体浓度为 c_i, c_o , 过滤器中甲醛气体的平均浓度 c_a 随着反应的进行而变化, 假设过滤器中其他物理化学量(温度、湿度等)保持不变, 根据一般规律, v_a 与 c_a 负相关, v_d, v_p 与 c_a 正相关.

3) 出口浓度 c_o 和入口浓度 c_i 有关系:

$$c_o = c_i + \int_t (v_d - v_a - v_p) dt \quad (2)$$

尽管上述反应过程是同时进行的, 但在过滤器中平均浓度 c_a 从0上升再下降的过程中, 三种反应速度以不同的速度发生变化. 于是根据特定时段的净效果可以分为三个阶段:

$v_d < v_a + v_p$ 且 $v_a \gg v_p$, 即最初吸附占主导的阶段, 随着解吸附速度 v_d 和光催化速率 v_p 缓慢增加, 出口处的甲醛浓度 c_o 缓慢增加, 在20h的时候, 出入口的浓度相等视为达到吸附饱和, 此时甲醛吸附量不小于3mg;

$v_d > v_a + v_p$, 此阶段为过渡阶段, 因为反应产物在吸附位点上与甲醛气体的竞争关系, 解吸附速度超过了吸附速率和光催化反应速度之和, 随着光催化速率 v_p 稳步增加, 8h后光催化的作用开始显现;

$v_d < v_a + v_p$ 且 $v_a \ll v_p$, 即光催化阶段. 此阶段输入浓度大约保持在 0.7 mg/m^3 , 达到稳态时输出浓度可以降低到 0.09 mg/m^3 , 即87%以上的实时分解效果, 基本达到我国居室空气中甲醛浓度不超过 0.1 mg/m^3 的卫生标准.

总的来说, 过滤器在经过吸附了总量不小于3mg甲醛气体(相当于 1 m^3 浓度超过安全阈值30倍的甲醛气体), 以及8h的过渡阶段之后, 稳态下实时光催化分解甲醛气体速率达 $72 \text{ } \mu\text{g/h}$, 即在输入为 0.7 mg/m^3 的情况下有87%的滤除效果, 同时出口处的甲醛浓度达到安全可吸入水平.

4 结论

本文研究了纳米 TiO_2 与介孔硅复合的方法, 得到兼具高吸附性和光催化活性的新型复合材料. 设计并制作了一款采用365nm波长的LED为光源, 以特制的半泄露光导纤维作为导光介质的光催化过滤器. 实验结果表明, 因为提高了催化剂的触光面积和光能量分布的均匀性, 吸附、分解甲醛气体的效率得到了比较理想的结果: 前期20h的吸附饱和阶段吸附至少3mg的甲醛气体; 当过滤器吸附饱和, 输入甲醛气流量为 2 L/min 、浓度为 0.7 mg/m^3 , LED光功率为540mW时, 实时光催化分解甲醛的速率达 $72 \text{ } \mu\text{g/h}$, 输出的甲醛浓度降至 0.09 mg/m^3 , 低于国家卫生标准中的室内甲醛浓度的安全阈值. 在完成验证性实验后, 可通过与其他反应器的横向对比, 进行降解效果的普适性和重复性测试, 进一步确认过滤器的优势, 随后对器件尺寸、结构、材料用量上的调整和优化, 达到与呼吸气流量对等的过滤能力和合适的系统呼吸阻力, 即可在便携式空气净化器、长效防毒面具、化学武器防护等开发领域发挥实际作用.

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, **1**(1): 1-21.
- [2] MOSLEHYANI A, ISMAIL A F, OTHMAN M H D, *et al.* Design and performance study of hybrid photocatalytic reactor-PVDF/MWCNT nanocomposite membrane system for treatment of petroleum refinery wastewater [J]. *Desalination*, 2015, **363**: 99-111.
- [3] ZHANG W, DING L, LUO J, *et al.* Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**: 446-458.
- [4] LI D, WANG L, ZHANG G. A photocatalytic reactor derived from microstructured polymer optical fiber preform[J]. *Optics Communications*, 2013, **286**: 182-186.
- [5] LING L, TUGAOEN H, *et al.* Coupling light emitting diodes with photocatalyst-coated optical fibers improves quantum yield of pollutant oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(22): 13319-13326.
- [6] IZADIFARD M, ACHARI G, LANGFORD C H. Application of photocatalysts and LED light sources in drinking water treatment[J]. *Catalysts*, 2013, **3**(3): 726-743.
- [7] BOYJOO Y, SUN H, LIU J, *et al.* A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 537-559.
- [8] MAMAGHANI A H, HAGHIGHAT F, LEE C-S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **203**: 247-269.
- [9] BOUZAZA A, VALLET C, LAPLANCHE A. Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **177**(2): 212-217.
- [10] SU Y, HESSEL V, NOEL T. A compact photomicroreactor design for kinetic studies of gas-liquid photocatalytic transformations[J]. *Aiche Journal*, 2015, **61**(7): 2215-2227.
- [11] ZHONG L, HAGHIGHAT F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies-Abilities and limitations[J]. *Building and Environment*, 2015, **91**: 191-203.
- [12] Verbruggen S W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, **24**: 64-82.
- [13] LEE J, LEE S, KIM M S, *et al.* Enhancement of light-matter interaction and photocatalytic efficiency of Au/TiO₂ hybrid nanowires[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(14): 15171-15179.
- [14] CHEN H, ZHAO L, HE X, *et al.* Highly enhanced photocatalytic degradation of dye rhodamine B on the biogenic hierarchical porous TiO₂/SiO₂ with 1D/3D-chain[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2018, **20**: 887-879.
- [15] REN H, KOSHY P, CHEN W-F, *et al.* Photocatalytic materials and technologies for air purification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **325**: 340-366.
- [16] KHODADADIAN F, DE BOER M W, Poursaeidsfahani A, *et al.* Design, characterization and model validation of a LED-based photocatalytic reactor for gas phase applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **333**: 456-466.

Foundation item: The National Nature Science Foundation of China(Nos. 11474351,61275106,11504416)

引用格式: MIAO Jing, ZENG Fan-zhe, GUAN Lei, *et al.* Photocatalytical Poison Gas Filter Based on Nano-TiO₂ Mesoporous Silica Composite[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(7): 0712001

苗竞,曾凡哲,管磊,等. 基于二氧化钛-介孔硅复合材料的新型光催化毒气过滤器[J]. *光子学报*, 2018, **47**(7): 0712001