

纳米光催化杀菌技术及空气净化技术研究

鹿院卫 马重芳 王伟 常梦媛

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要 本文从纳米 TiO₂ 光催化杀菌及空气净化基本原理出发, 对纳米光催化杀菌、杀病毒特性及污染物降解特性进行了详细的理论分析和实验研究, 结果发现纳米 TiO₂ 对细菌、病毒有很好的杀灭作用, 对污染物有很好降解效果。

关键词 纳米; 光催化氧化; 杀菌; 空气净化

中图分类号: X51 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253-231X(2004)02-0311-03

RESEARCH ON PHOTOCATALYTIC TECHNOLOGY OF STERILIZATION AND AIR PURIFICATION

LU Yuan-Wei MA Chong-Fang WANG Wei CHANG Meng-Yuan

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract Based on the basic photocatalytic principle of sterilization and air purification, the performance of sterilization and contaminants degradation using nanometer TiO₂ as photocatalyst were studied by detailed theoretic analyses and experiment. The results shown that photocatalyst TiO₂ can kill the bacteria and virus, at the same time, which can degrade the air contaminants, such as formaldehyde, sulfur dioxide and nitrogen dioxide.

Key words nanometer; photocatalytic oxidation; sterilization; air purification

1 前言

光催化氧化技术是近年来国内外研究的一个热点, 纳米二氧化钛催化剂在治理大气污染、净化室内空气、杀灭细菌、病毒等方面有着广阔的应用前景, 受到国内外学术界的高度重视。纳米光催化技术可以利用各种途径的紫外光, 在室温条件下将室内病毒、病菌微生物灭活, 将各种挥发性有机污染物予以光解消除, 从根本上消除室内细菌、病毒及空气污染物对人体健康的危害。

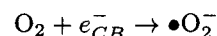
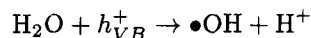
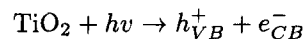
本文采用溶胶-凝胶法制备成纳米 TiO₂ 催化剂, 通过实验测试其抗菌、抗病毒特性及污染物降解特性, 结果发现纳米 TiO₂ 对细菌、病毒具有灭活作用, 对污染物具有明显的降解效果。

2 纳米 TiO₂ 光催化基本原理及抗菌机理

2.1 纳米 TiO₂ 光催化基本原理

半导体 TiO₂ 是由价带和导带构成, 其带隙能量

为 3.2 eV, 相当于波长为 380 nm 的光。当波长小于 380 nm 的紫外光照射到 TiO₂ 表面时, 会在 TiO₂ 表面生成光致电子 (e_{CB}^-) 和空穴 (h_{VB}^+)。电子和空穴可迁移到固体表面分别与其表面的溶解氧和水发生作用, 生成具有高活性的自由基, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, 反应过程如下:

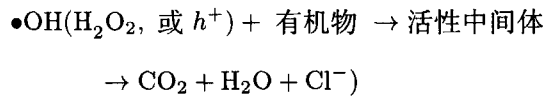


超氧离子 ($\bullet\text{O}_2^-$) 可与水进一步反应, 生成过氧基 ($\bullet\text{OOH}$) 和双氧水 (H_2O_2), 另外, 活性羟基也可相互合并生成双氧水。光致电子与氧作用, 既可抑制电子与空穴的复合, 同时也是氧化剂, 可以氧化已羟基化的反应物, 并产生表面羟基。光催化反应中的羟基是主要的自由基, 其氧化作用几乎无选择性, 可以氧化包括生物降解在内的各多有机物, 使之完全矿化。

收稿日期: 2003-12-09; 修订日期: 2004-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50346006); 国家重点基础研究发展规划 (No.G2000026304); 卫生部“十五”国家医学科技攻关课题

作者简介: 鹿院卫 (1971-), 女, 陕西蓝田人, 博士, 主要从事纳米光催化空气净化方面的研究。



2.2 纳米 TiO₂ 光催化对微生物杀灭作用机理

传统的杀菌方法是用杀菌剂银、铜等使细菌失去活性,但细菌被杀死后,可释放出致热和有毒组分如内毒素。内毒素是致命物质,可引起伤寒、霍乱等疾病^[1]。TiO₂光催化杀菌克服了传统的银系无机抗菌剂的缺陷,TiO₂光催化反应产生的活性羟基具有 120 kcal/mol 的反应能,高于有机物中的各类化学键能,如: C-C(83), C-H(99), C-N(73), C-O(84), H-O(111), N-H(93),能迅速有效地分解构成细菌的有机物,再加上其它活性氧物质(•O₂⁻, •OOH, H₂O₂)的协同作用,其杀菌效果更为迅速。活性羟基,超氧离子,过羟基和双氧水都可与生物大分子如脂类,蛋白质,酶类以及核酸大分子反应,直接损害或通过一系列氧化链式反应对生物细胞结构引起广泛的损害性破坏,使细菌蛋白质变异和脂类分解,破坏病毒颗粒的 RNA,达到杀灭细菌的目的^[2,3],同时 TiO₂的光催化剂还可降解细菌释放出的有毒复合物,攻击细菌的外层细胞,穿透细胞膜,破坏细菌的内部结构,从而彻底的杀灭细菌。

3 催化剂 TiO₂ 的制备

催化剂的制备采用溶胶-凝胶法,通过钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)的醇化、水解、成胶、陈化、焙烧和研磨过程来完成,具体操作过程见文献^[4~6]。图 1 为本文溶胶-凝胶法形成的纳米 TiO₂ X 射线衍射谱分析,结果表明,在 400°C 情况下焙烧得到的 TiO₂ 全为锐钛矿型。通过 X 衍射 Stokes 粒径分析,发现 400°C 情况下焙烧得到的 TiO₂ 粉末其粒径分布在 10~20 nm 之间。图 2 为 400°C 条件下焙烧得到的 TiO₂ 分散在丙酮中得到的放大 10 万倍的透射电子显微镜分析结果,局部的粒径分析表明,400°C 焙烧条件下得到的纳米颗粒粒径分布小于 20 nm。

4 实验过程

4.1 杀菌实验过程

将制备的纳米催化剂粉末通过超声波振荡分散,然后与含硅乳液混合均匀,通过物理法单面喷涂在 5 cm×5 cm 的玻璃片上,对照空白玻璃片样品是 5 cm×5 cm,将待检样品置于灭菌平皿中,在样品上和对照空白玻璃片上分别滴加浓度为 2.70×10⁵ cfu/ml 大肠杆菌和浓度为 3.5×10⁵ cfu/ml 的肺炎克雷伯氏菌液,置室温放置 24 小时。然后加入 10 ml 0.03

mol/L PBS,充分吹洗样片后取样做菌数计算。以涂有纳米催化剂的玻璃片回收菌数与无纳米光催化剂的对照样片回收的菌数计算其抑菌率。

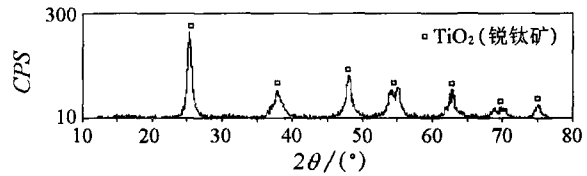


图 1 400°C 焙烧条件下 TiO₂ 粉末的 X 衍射谱分析

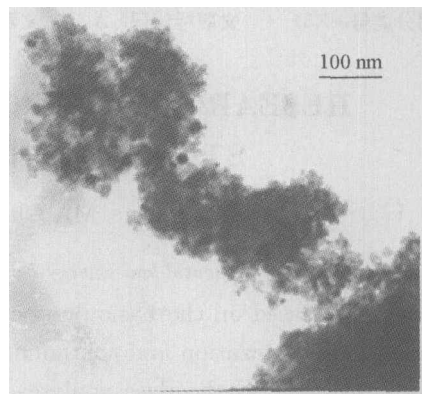


图 2 放大 10 万倍的 TiO₂ 透射电子显微镜照片

4.2 杀灭病毒实验过程

通过物理法在玻璃皿表面均匀涂布纳米 TiO₂ 催化剂,400°C 条件下在马弗炉内焙烧 1 小时。在表面皿内滴入 1 ml 的病毒溶液,在功率为 8 W,主波长为 365 nm 的 1 支紫外黑灯管的照射下,照射 30 min 后,将病毒液冲洗、稀释不同的倍数,然后分别注入到培养的细胞内,观察细胞的生长情况,从而判断光催化对病毒的灭活作用。

4.3 污染物降解实验过程

通过物理法在 20 cm×20 cm 的玻璃片上均匀涂布一层纳米光催化剂,将涂有催化剂的玻璃片放入体积为 0.1 m³ 的不锈钢密封容器内,容器侧壁设置有取样口,向容器内注入污染气体,并采样。在容器内部待测样品上部布置两只 8 W,主波长为 365 nm 的紫外黑灯管。测试污染物为甲醛,氮氧化物和二氧化硫。测试浓度为国标允许的污染物浓度的 10 倍。测试仪器为美国 Interscan 公司生产的甲醛分析仪、美国热电子公司生产的氮氧化物分析仪和二氧化硫分析仪,进行实时在线测量。

5 实验结果与分析

5.1 杀菌、灭病毒结果分析

实验结果发现纳米 TiO₂ 对大肠杆菌的抑菌率为 95.88%~99.13%,对肺炎克雷伯氏菌的抑菌率为

92.19%~96.41%, 表明纳米 TiO₂ 对细菌具有很好灭活作用。对于病毒的实验检测是在北京工业大学生命科学院已建的 P3 实验室内进行的, 通过观察注入病毒的培养细胞的生长情况, 通过对照实验, 去除光源的影响, 结果发现纳米光催化对于病毒具有一定的灭活作用。

5.2 污染物降解结果分析

光催化作用下甲醛的降解规律如图 3 所示, 实验结果可见, 纳米 TiO₂ 对甲醛有很好的降解效果, 在 40 min 内, 有 80%(起始浓度 -t 时刻浓度)/ 起始浓度) 多的甲醛被光催化降解了。

图 4 为光催化作用下 SO₂ 的光催化氧化降解规律, SO₂ 的光催化降解是基于催化剂表面吸附的氧与光致电子 - 空穴发生作用, 即,

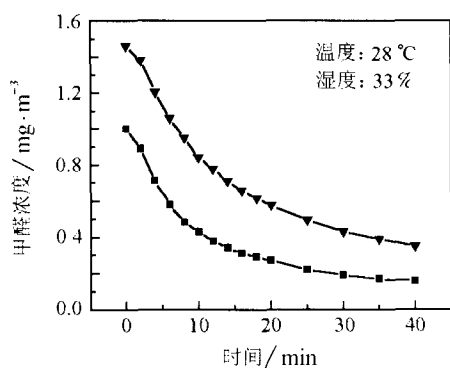
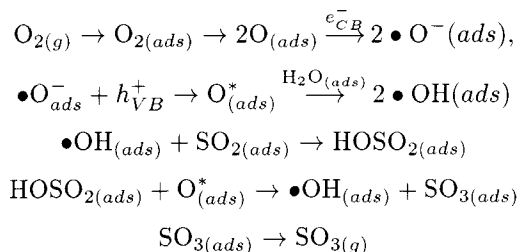


图 3 光催化作用下甲醛的降解规律

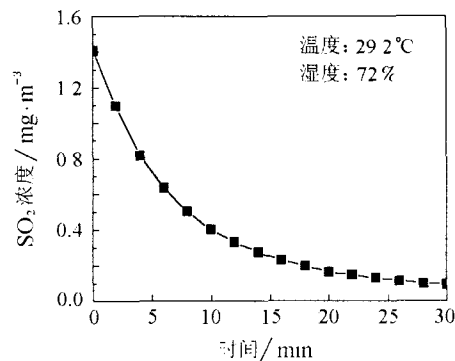


图 4 光催化作用下 SO₂ 的降解规律

由光催化原理可见, 光催化反应是表面反应, 污染物首先必须吸附在催化剂表面才可发生光催化反应。在光催化反应的开始, 污染物浓度变化很大, 10 min 内 80% 多的污染物已被氧化。

图 5 为氮氧化物的光催化降解结果, 在反应开始, NO 被氧化为 NO₂, 浓度迅速降低, NO₂ 浓度升高, 当 NO 浓度降低为零时, NO₂ 浓度升高至最高, 然后在光催化作用下被氧化为 HNO₃。

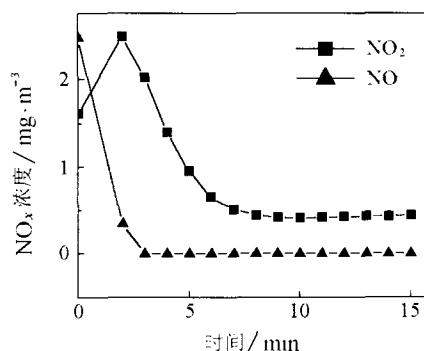


图 5 光催化作用下 NO_x 降解规律

4 结 论

本文采用溶胶 - 凝胶法制备纳米 TiO₂ 催化剂, 通过物理法在玻璃表面涂布 TiO₂ 催化剂膜, 通过对细菌、病毒及污染物的光催化氧化实验发现, 纳米催化剂 TiO₂ 对细菌、病毒具有很好的灭活作用, 对污染物甲醛、二氧化硫和氮氧化物具有很好的光催化氧化降解效果。

参 考 文 献

- [1] 祖庸, 雷闰盈, 李小娥. 纳米 TiO₂ - 一种新型的无机抗菌剂. 现代化工, 1999, 19(8): 46-48
- [2] 许士凯. 抗衰老药理学. 北京: 中国医药科技出版社, 1994. 44
- [3] S Lee, K Nishida, M Otaki, et al. Photocatalytic Inactivation of Phage Q_β by Immobilized Titanium Dioxide Mediated Photocatalyst. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(11-12): 101-106
- [4] S M Attia, 王珏等. 溶胶 - 凝胶法制备 TiO₂ 薄膜及其光学特性. 同济大学学报, 2001, 29(10): 1209-1212
- [5] Ying Ma, Jiang-Bin Qiu, Ya-An Cao, et al. Photocatalytic Activity of TiO₂ Films Grown on Different Substrates. Chemosphere, 2001, 44: 1087-1092
- [6] 鹿院卫, 马重芳, 王伟等. 室内污染物甲醛的光催化氧化降解研究. 太阳能学报, 2004, (待发表)