

二氧化钛修饰的微结构聚合物光纤预制棒制备及其在光催化中应用的探索研究*

李冬冬¹⁾²⁾ 王丽莉^{1)†}

1) (中国科学院西安光学精密机械研究所, 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100039)

(2011年1月26日收到; 2011年4月20日收到修改稿)

用二氧化钛 (TiO_2) 纳米材料修饰的 547 孔微结构聚合物光纤 (MPOF) 二次预制棒作为阵列化微管式光催化反应器对亚甲基蓝的光催化分解进行研究. 将高光催化活性的 P25 型二氧化钛纳米粒子均匀分散在 TiO_2 溶胶中, 对 547 孔微结构聚合物光纤孔洞内壁进行镀膜, 得到了负载光催化剂的阵列化微管材料. 该 TiO_2 /MPOF 有序复合的阵列化微管不仅对二氧化钛纳米粒子起到负载作用, 还可以作为光波导介质 (rolling-up 薄膜波导, 聚光、导光进入二氧化钛薄膜层)、污染物反应流体通道. 以有机染料亚甲基蓝为模拟污染物, 研究了 TiO_2 负载量、亚甲基蓝的初始浓度及溶液 pH 值等因素对光降解效果的影响. 该反应器 547 个孔道的内表面用于负载光催化剂, 不仅增加了固-液接触面积, 也提高了光的吸收效率, 从而提高了光催化效率. 迄今为止, 这种兼具导光、聚光、传质、负载功能于一体的光催化反应器还未见报道.

关键词: 微结构聚合物光纤二次预制棒, 二氧化钛纳米粒子, 光催化分解, 亚甲基蓝

PACS: 42.70.-a, 42.81.Qb, 42.81.Wg

1 引言

近年来, 高带宽半导体二氧化钛以其良好的光学特性和化学稳定性、高的光催化活性、无毒廉价等特性, 在太阳能电池、水处理、空气净化等研究领域备受瞩目^[1-6]. 半导体光催化技术是将太阳光能与半导体催化剂相结合, 来降解水和空气中的各种有机污染物, 在环境净化和新能源开发方面具有巨大的潜力. 目前, 半导体光催化技术不仅在光催化机理、反应过程以及影响因素等诸多方面, 在实际应用方面都取得了瞩目的进展.

为了克服悬浮相光催化剂易凝聚、易失活和难回收的缺点, 人们开始研究用载体将催化剂固定制成各种形状的反应器. 由于光催化是靠光和催化剂的结合来发挥催化作用, 只有光激活的催化剂才具有催化效果, 所以用于光催化的载体需要具备良好的光学特性、耐酸碱性和高机械强度、大的比

表面积和廉价等特点. 在这些负载技术的研究中, 一些研究小组报道了将二氧化钛负载到光纤的表面制成反应器进行光催化反应研究^[7-11].

现有的基于纳米 TiO_2 催化剂涂敷在石英或塑料光纤表面制备的反应器均存在一些不可避免的缺点. 例如, 为了提高二氧化钛催化层的耐久性及其同光纤表面的结合力, 经常要使光纤表面变粗糙并且去除聚合物包层, 但是这样将不可避免地导致催化剂在光纤表面分布的不均匀, 导致光波从光源到达反应物与催化剂界面的传播进程中, 由于被快速地泄漏, 因此光波在光纤轴向传输的距离非常有限 (通常小于 50 cm), 而光纤束内部的热量将会导致局部的催化剂钝化^[12]. 此外, 这种构造不能利用反应器本身的内表面, 因此到目前为止, 所提出的各种光纤式光催化反应器都没有实际的应用前景.

2004 年以来, 我们课题组开展了光学聚合物微结构光纤的理论设计、规模化制造与应用方面的

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 60437020)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61108061) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA032452) 资助的课题.

† E-mail: wangll@opt.ac.cn

研究工作^[13-15]. 本文采用本实验室自行设计、制造的 1.5 cm 直径、547 孔的微结构聚合物光纤(简称: MPOF) 二次预制棒, 在其孔洞内壁负载二氧化钛光催化薄膜, 从而制备成一种新型的光催化反应系统. 这个具有二氧化钛光催化薄膜负载的 547 个孔洞纵向贯穿整个 MPOF 二次预制棒, 构成整体结构式管道阵列. 这种新颖的结构化无机有机复合光催化材料, 可以作为光催化反应系统的引流室、反应器、以及光波导传播介质. 相对于采用以陶瓷材料为材质制备的多通道光催化反应器来说^[7,12], 它的优势不仅仅在于能提供高的内表面积和体积比, 具备良好的光催化载体的特性, 还由于其本身所具有的纵向平行排列的较大数目的孔道, 需处理流体(气体或液体)可以被容纳并流通; 它本身也可以作为光波导的理想介质, 对入射光起到汇聚作用; 547 孔道修饰后构成卷筒型薄膜波导阵列, 对入射光起传导作用^[16].

我们采用将具有较高光催化活性的 P25 型 TiO_2 纳米粒子均匀分散于制备好的 TiO_2 溶胶中, 并在一定压力下对孔洞内壁进行铺膜. 以有机染料亚甲基蓝为目标降解物, 研究了 TiO_2 负载量、亚甲基蓝的初始浓度及溶液 pH 值等因素对光降解效果的影响, 演示了我们创新设计的有效性.

2 实验

2.1 TiO_2 -MPOF 预制棒的制备

本文采用的 MPOF 预制棒为本实验室自制的六方排列的 547 孔 PMMA 聚合物光纤二次预制棒.

在室温的条件下, 分别将一定量的钛酸丁酯与无水乙醇按照 1:1 的比例进行恒温搅拌, 搅拌的过程中将浓盐酸滴加到锥形瓶中混合, 以保证所得到的混合溶液不出现混浊. 混合后的溶液在磁力搅拌器上搅拌一段时间后溶液呈现均匀透明状的二氧化钛溶胶. 最后准确称取一定量的 P25 型 TiO_2 纳米粉(型号 P25, 80% 锐钛矿型, 20% 金红石型, 比表面积 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 德国 Degussa 公司生产)加入到 10 mL 的溶胶液中, 并在磁力搅拌器上继续搅拌一定的时间后形成均匀的乳浊液. 开启真空泵, 调节缓冲瓶的调压阀, 使压力稳定在 0.05 MPa, 将 MPOF 预制棒另一端迅速插入溶液液面下 1 cm. 在压力差作用下, TiO_2 溶胶向 MPOF 内部流动, 并在 MPOF 预制棒内壁迅速铺展. 在大约 3 s 后,

将 MPOF 预制棒从液体中移出, 并保持低压状态约 2 min. 重复操作 2 次, 使内壁 TiO_2 膜增厚. 修饰好的 MPOF 预制棒置入干燥器中在室温下陈化 15 h, 随后置于真空干燥箱中进行干燥处理. 调节真空干燥箱的温度, 30°C 时干燥 30 min, 60°C 时干燥 1 h, 90°C 时干燥 3 h.

2.2 TiO_2 -MPOF 预制棒整体反应器

实验装置如图 1(a) 所示. 反应器包括一个可见光源(500 W 的卤素灯), TiO_2 -MPOF 二次预制棒, 位于预制棒上部的进液部分和位于预制棒下部的用于液体分离和流出的部分. 反应器的主体是一个 547 孔 PMMA 聚合物光纤预制棒, 并且每个孔洞的内表面上都修饰了 TiO_2 光催化膜层. 反应器主体部分的长度为 25 cm, 每个孔洞的内径为 $270 \mu\text{m}$ (图 2(b) 所示). 根据计算, 可得单个孔的内表面积为 2.119 cm^2 , 那么 547 个孔洞的内表面积为 1159 cm^2 . 作为光催化反应器主体的 TiO_2 -MPOF 预制棒虽然整体的体积并不算大, 却有如此大的负载面积, 这对于实现一个构造紧凑并且高效的光催化反应体系的构建非常有利.

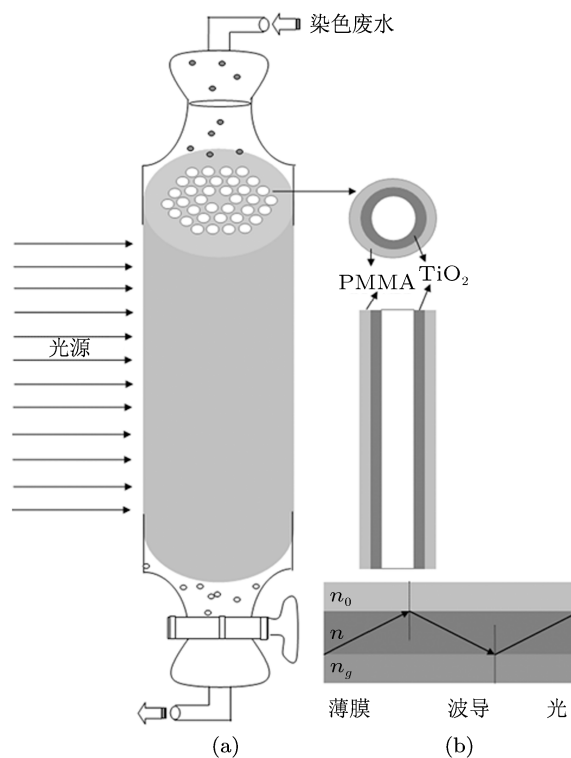


图 1 (a) 实验装置图; (b) 薄膜波导原理图

光源采用的是一个 500 W 的卤素灯, 光线垂直于反应器的方向照射, 并且光源距离反应器的

距离为 20 cm. 整个实验的进行处于一个持续的循环模式下使得溶液可以多次的流经反应器. 采用 JACSCO V-570 型紫外可见近红外分光光度计和 FEI Quanta 200 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 进行吸光度的测定和微观形貌的表征.

2.3 实验方法与过程分析

将光催化反应器放置在暗室之中, 并使一部分的亚甲基蓝溶液停留在 TiO_2 -MPOF 二次预制棒中 30 min, 使亚甲基蓝溶液在催化剂的表面达到吸附/脱附平衡, 达到吸附平衡. 随后将光源打开, 每间隔一定的时间测定一次亚甲基蓝溶液的

吸光度值. 用紫外 - 可见分光光度计测量反应液在波长 $\lambda = 665 \text{ nm}$ 和处的吸光度. 基于薄膜波导的理论, 光波在 TiO_2 -MPOF 二次预制棒中的传输需满足全反射的原理. 这也就是说, 波导层的折射率 (n) 必须同时高于覆盖层 (n_o) 和基底层 (n_g) 的折射率, 如图 1(b) 所示. TiO_2 薄膜层的折射率大概为 $2.0^{[17]}$, 则同时高于 PMMA 的折射率 (1.49) 和水溶液的折射率 (1.33). 因此, 这种新型的 547 孔 MPOF 二次预制棒可以看作是一个卷曲的薄膜波导阵列, 光波的传输主要集中在 TiO_2 薄膜层. 因此极大的减少了系统的光能损耗从而提高了反应器的光催化效率.

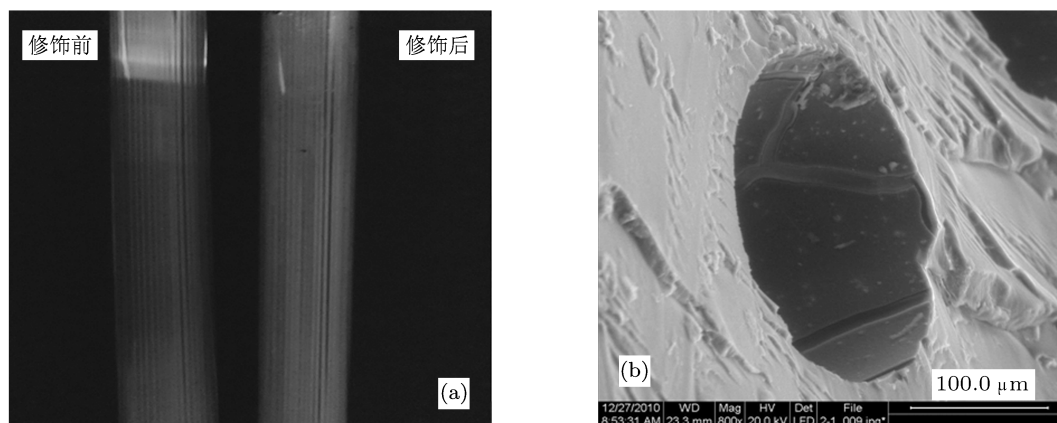


图 2 (a) 外径 1.5 cm, 孔道直径 $270 \mu\text{m}$ MPOF 修饰前后的对比照片; (b) TiO_2 修饰 MPOF 二次预制棒单个孔道的 SEM 图

3 结果与讨论

3.1 光催化反应动力学

研究者普遍认为, 在光催化污水处理系统中, 有机物在催化剂表面的吸附是影响反应速率的重要步骤, 光催化反应的动力学方程符合 Langmuir-Hinshelwood 模式^[18,19]. 表示式如下:

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r K_a C_0}{1 + K_a C_0}, \quad (1)$$

式中, r 为起始表观反应速率, C_0 为有机物的初始浓度, k_r 为反应速率常数, K_a 为平衡吸附常数, t 为时间.

平衡吸附常数 K_a 的大小对方程的形式有明显的影响, 如果 K_a 较大, K_a 与 C_0 的乘积也较大, 同 1 相比远大于 1, 则 1 可以忽略, 在这种强吸附条

件下, 对式 (1) 积分, 则得到零级反应方程式:

$$C = -k_r t. \quad (2)$$

如果 K_a 较小, K_a 与 C_0 的乘积也较小, 同 1 相比可以忽略, 在这种弱吸附条件下, 对 (1) 式积分, 可以得到一级反应方程:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K_a t, \quad (3)$$

上式已经应用于许多光催化反应^[20], 反应速率满足一次反应动力学, 式中 k 为表观动力学常数, 无明确的物理意义, 但与入射光辐射强度、反应器几何尺寸等许多因素存在相关性.

3.2 吸附平衡实验

在暗室中将 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液吸入并充满整个反应器, 放置 10 min 后, 将溶液抽出并测一次吸光度. 随后再次将该溶液吸入并充满整个反

应器, 每间隔 10 min 测一次吸光度, 如此反复数次. 实验结果如图 3 所示. 随着放置时间的延长, 亚甲基蓝溶液的脱色率也在增加, 当达到 30 min 的时候, 亚甲基蓝溶液的脱色率达到最大, 并在随后逐渐趋于稳定. 也就是说, 30 min 的时候达到了吸附平衡.

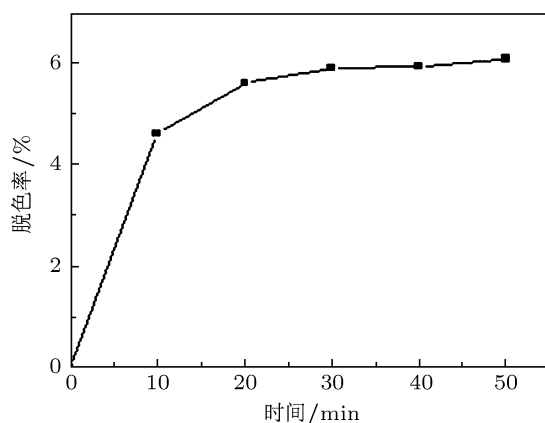


图 3 反应器对亚甲基蓝溶液的吸附影响

3.3 TiO₂ 薄膜的吸收光谱

首先采用提膜法将掺杂了不同量的 P25 二氧化钛纳米粉的溶胶分散液在 1 mm 厚度的 PMMA 基片上进行镀膜, 随后的处理方法同 2.2, 实验结果如图 4 所示. TiO₂ 薄膜层在 300—400 nm 的波长范围内有吸收, 并且随着 P25 掺杂量的增加, 半波宽度有增加并且最大吸收峰的位置有红移的趋势.

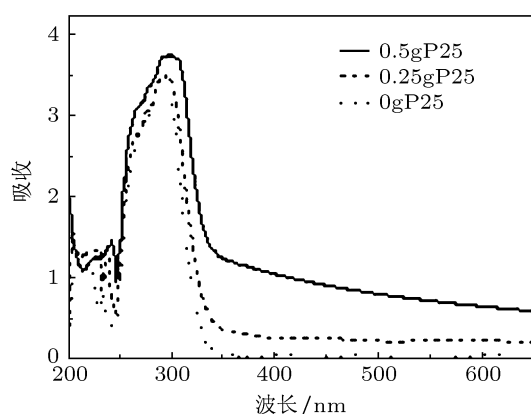


图 4 不同 P25 掺杂量的 TiO₂ 薄膜的吸收光谱

3.4 对照实验

考察了不同 P25 掺杂量的光纤预制棒反应器中的亚甲基蓝溶液 (20 mg/L) 在达到 30 min 的吸附平衡后的紫外可见吸收谱以及分别经过 25 min

的光照催化后的紫外可见吸收谱, 随后将二者进行了比照. 实验结果如图 5(a) 所示: 未掺杂 P25 的光纤预制棒反应器中亚甲基蓝溶液的吸收谱在光催化反应前后并没有显著的变化; 而随着 P25 的掺杂量从无到有逐渐增加, 亚甲基蓝溶液的特征吸收峰 (665 nm) 的强度逐渐减小, 这说明 P25 在光催化降解反应中起了主导的作用; 并且从图 5 (b) 可以看出 0.75 g 的掺杂量相比 0.50 g 的掺杂量, 反应前后特征吸收峰 (665 nm) 的强度的改变并没有明显的增加, 同时考虑到 0.75 g 的掺杂量的光纤预制棒反应器的透光性不如 0.50 g 的掺杂量的光纤预制棒反应器, 所以最终选择 0.50 g P25 作为最优的掺杂量.

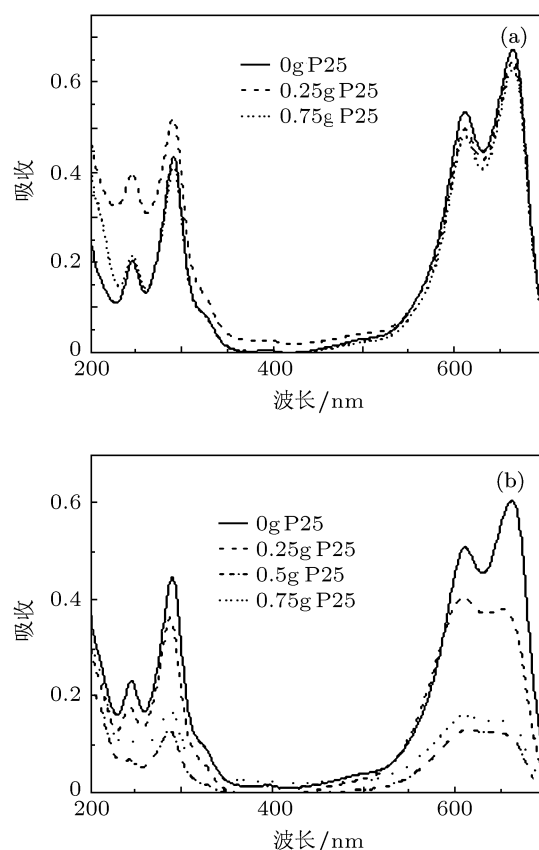


图 5 (a) 达吸附平衡后的吸收谱对比; (b) 光催化 25 min 后的吸收谱对比

3.5 亚甲基蓝的初始浓度的影响

考察了从 10—40 mg/L 浓度范围内的亚甲基蓝的初始浓度对光催化反应速率的影响, 图 6 描述了黑暗中经过 30 min 的吸附 - 脱附平衡与在光照下的动力学反应的区别.

光催化反应的速率随着初始浓度的增加反而

逐渐减小, 类似的实验现象也曾在相关文献中报道 [21,22]. 分析出现这种实验现象的一个可能的原因是: 当亚甲基蓝的初始浓度较高时, 一大部分的光辐射将会被亚甲基蓝分子本身所吸收, 随着亚甲基蓝的初始浓度的增加, 越来越多的光子被水溶液中分散的亚甲基蓝分子和吸附在 TiO₂ 粒子表面的亚甲基蓝分子所吸收; 另外一个可能的原因是一部分的光辐射被亚甲基蓝分子经过光催化反应后的中间产物所吸收. 这些中间产物可能包括芳香族化合物、醛、酮、有机酸等的化合物 [23,24], 它们将同染料分子竞争 TiO₂ 粒子上有限的吸收和催化点 [25], 从而抑制脱色. 随着亚甲基蓝的初始浓度的增加, 产生愈来愈多的中间产物这种抑制脱色的现象将更为显著.

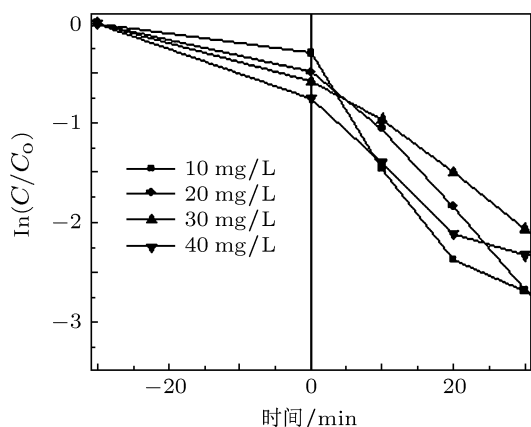


图6 亚甲基蓝初始浓度对光降解反应速度的影响

根据一级反应的动力学方程 $\ln(C/C_0) = K_1 t$, 以 $\ln(C/C_0)$ 对光照时间 t 做图 (见图 3), 并利用最小二乘法进行线性拟合, 求得不同初始浓度的亚甲基蓝染料溶液的一级反应动力学方程及相应的表现一级反应的速率常数 K_1 , 计算结果如表 1 所示.

表 1 不同初始浓度时一级反应动力学方程及参数值

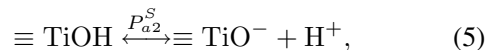
$C_0/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	一级反应动力学方程	$K_1/[\text{g}\cdot(\text{mL}\cdot\text{min})^{-1}]$
10	$\ln(C/C_0) = -0.6071 - 0.0695t$	0.0695
20	$\ln(C/C_0) = -0.4623 - 0.0688t$	0.0688
30	$\ln(C/C_0) = -0.5088 - 0.0521t$	0.0521
40	$\ln(C/C_0) = -0.9718 - 0.0407t$	0.0407

3.6 pH 值的影响

通常 pH 值在工业废水的特征研究上起着重要的作用, 同时被认为是影响光催化氧化过程的一个重要的参数. pH 值对染料脱色速率的影响主要可

以解释为改变了固态电解液界面电双层从而影响吸附 - 脱附的进程以及催化粒子表面光生电子 - 空穴对的分离 [26].

TiO₂ 是两性氧化物 [27] 在水溶液中与水的配位作用形成钛醇键, 使其表面含有大量的氢羟基, 这种钛醇键是二元酸, 在不同的 pH 值时存在如下酸碱平衡:



即水化的 TiO₂ 表面存在 TiOH₂⁺, TiOH 和 TiO⁻ 功能基, 由于二元酸的解离方式及程度均受 pH 值的影响, 因此, TiO₂ 表面特性由溶液 pH 值决定, 在 pH 为 6—7 的环境中, 处于等电位点. 当 pH 值小于等电位点时, 表面主要是 TiOH₂⁺; 当 pH 值大于等电位点时, 主要是 TiO⁻. 因此, 作为阳离子型染料的亚甲基蓝更容易被酸性溶液中的一个负电荷或者电子簇吸附在 P25 二氧化钛粒子的表面同时也容易因为静电作用被碱性溶液中的一个静电荷组所吸引.

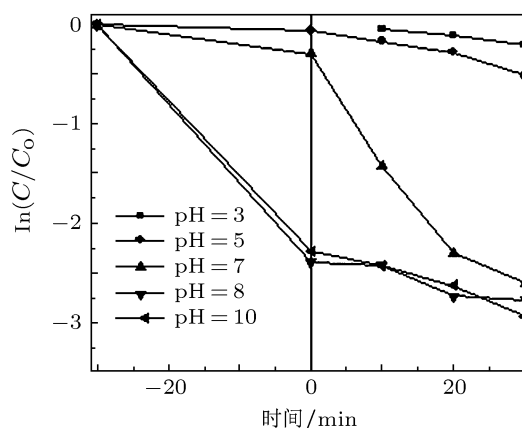


图 7 pH 值对亚甲基蓝初始浓度对光降解反应速度的影响

实验结果如图 7 所示, 当 pH 为 3, 5 的时候, 亚甲基蓝分子在 P25 二氧化钛粒子的表面 TiO₂ 呈现较轻微的吸附, 这样的实验结果是与 P25 二氧化钛粒子的表面的阳离子相关联的; 而当 pH 为 8, 10 的时候, 亚甲基蓝分子在 P25 二氧化钛粒子的表面呈现较严重的吸附. 类似的实验结果也曾在相关文献中报道 [28,29]. 在 pH 为 3 的时候曲线的斜率也即光催化反应的速率低于 pH 为 5 时的曲线斜率. 而在 pH 为 8, 10 时, 在整个光催化反应的过程中, 亚甲基蓝分子在 P25 二氧化钛粒子的表面的吸附都较严重. 即使在亚甲基蓝溶液接近完全脱色的时候,

反应器内部的催化剂层仍旧显示紫罗兰色. 这种实验现象是和碱性环境下紫色染料分子同催化剂表面较强的吸附作用相关联的^[30].

强烈的吸附作用是导致活性中心减少的最主要原因, 从而引起催化剂表面吸收光的减少, 这也是在碱性环境下光催化反应的速率比在中性环境中低的一个重要原因; 而在酸性环境下所显示的低于中性环境下的光催化反应的速率, 则反映了由于静电作用的存在染料分子接近催化剂表面的困难性. 因此, 综合上述理论分析以及实验结果表明, 中性条件为最佳的 pH 条件. 类似的实验现象在染料以及其他类型的污染物的光催化研究中有过相关报道^[31,32].

4 结论

本文首次报道了以 TiO₂ 修饰 547 孔的微结构聚合物光纤二次预制棒为主体, 制备光催化反应体系的新构想, 并以亚甲基蓝做了原理验证试验. 通过对目标降解物 - 亚甲基蓝光催化降解的研究结果显示: 该反应体系具有良好的光催化效率, 对于本试验中的亚甲基蓝染料溶液初始浓度而言, 光催化降解反应表现为一级反应, 满足一级反应动力学方程; 在中性环境中具有较高的光催化效率. 因而, 证实了把光催化技术与微结构光纤技术相结合的手法, 有望制造出一种简单、有效、经济的新型光催化废水处理装置.

- [1] Kou D X, Liu W Q, Hu L H, Huang Y, Dai S Y, Jiang N Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5858 (in Chinese) [寇东星, 刘伟庆, 胡林华, 黄阳, 戴松元, 姜年权 2010 物理学报 **59** 5858]
- [2] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张苑, 赵颖, 蔡宁, 熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]
- [3] Liang L Y, Dai S Y, Hu L H, Dai J, Liu W Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1338 (in Chinese) [梁林云, 戴松元, 胡林华, 戴俊, 刘伟庆 2009 物理学报 **58** 1338]
- [4] Vilara V J P, Maldonadob M I, Ollerb I, Malatob S, Boaventuraa R A R 2009 *Water Research* **43** 4050
- [5] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087103
- [6] Meng Y, Zhang P J, Liu Z Y, Liao Z L, Pan X Y, Liang X J, Zhao H W, Chen D M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037304
- [7] Lin H F, Valsaraj K T 2005 *Journal of Applied Electrochemistry* **35** 699
- [8] Joo H, Jeong H, Jeon M, Moon J 2003 *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **79** 93
- [9] Danion A, Disdier J, Guillard C, Abdelmalek F, Jaffrezic-Renault N 2006 *Int. J. Appl. Electromagnetics and Mechanics* **23** 187
- [10] Xu J J, Lin Y H, Ao Y H, Hu Y, Shen X W, Yuan C W, Fu D G, Lin J, Yin Z D 2007 *Environm. Chem.* **26** 89 (in Chinese) [徐晶晶, 林义华, 敖燕辉, 胡艳, 沈迅伟, 袁春伟, 付德刚, 林间, 殷志东 2007 环境化学 **26** 89]
- [11] Hu Y, Xu J J, Yuan C W, Lin J, Yin Z D 2005 *Chinese Science Bulletin* **50** 2169 (in Chinese) [胡艳, 徐晶晶, 袁春伟, 林间, 殷志东 2005 科学通报 **50** 2169]
- [12] Du P, Carneiro J T, Moulijn J A, Mul G 2008 *Appl. Catal. A: General* **334** 119
- [13] Wang D D, Wang L L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3255 (in Chinese) [王豆豆, 王丽莉 2010 物理学报 **59** 3255]
- [14] Wang J, Yang X H, Wang L L 2008 *Opt. Express* **16** 7703
- [15] Zhang Y N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5729 (in Chinese) [张亚妮 2008 物理学报 **57** 5729]
- [16] Li D D, Wang L L 2010 *Appl. Spectrosc.* **64** 514
- [17] Ivanova T, Harizanova A, Surtchev M, Nenova Z 2003 *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **76** 591
- [18] Barka N, Qourzal S, Assabbane A, Nounah A, Ait-Ichou Y 2008 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **195** 346
- [19] Rauf M A, Meetani M A, Khaleel A, Ahmed A 2010 *Chemical Engineering Journal* **157** 373
- [20] Qi H, Sun D Z, Chi G Q 2006 *Journal of Harbin Institute of Technology* **38** 1051 (in Chinese) [齐虹, 孙德智, 迟国庆 2006 哈尔滨工业大学学报 **38** 1051]
- [21] Davis R J, Gainer J L, Neal G O, Wu I 1994 *Water Environ. Res.* **66** 50
- [22] Lea J, Adesina A A 1998 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **118** 111
- [23] d'Hennezel O, Pichat P, Ollis D F 1998 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **118** 197
- [24] Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T 2000 *Water Res.* **34** 327
- [25] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N 1989 *Photocatalysis: Fundamentals and Applications* New York: Wiley p603
- [26] Hasnat M A, Siddiquey I A, Nuruddin A 2005 *Dyes Pigm.* **66** 185
- [27] Minero C, Mariella G, Maurino V, Pelizzetti E 2000 *Langmuir* **16** 2632
- [28] Franco A, Neves M C, Ribeiro Carrott M M L, Mendonc M H, Pereira M I, Monteiro O C 2009 *J. Hazard. Mater.* **161** 545
- [29] Senthilkumaar S, Porkodi K 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **288** 184
- [30] Kansal S K, Singh M, Sud D 2007 *J. Hazard. Mater.* **141** 581
- [31] Hasnat M A, Siddiquey I A, Nuruddin A 2005 *Dyes Pigm.* **66** 185
- [32] Senthilkumaar S, Porkodi K 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **288** 184

TiO₂ modified 547 holes microstructured polymer optical fiber preform and basic application on photocatalytic*

Li Dong-Dong¹⁾²⁾ Wang Li-Li^{1)†}

1) (*State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

2) (*Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China*)

(Received 20 January 2011; revised manuscript received 20 April 2011)

Abstract

In this paper, we report on a novel photocatalytic reactor having 547 pieces of TiO₂-nanofilm-modified capillaries, which is derived from a microstructured polymer optical fiber (MPOF) preform. TiO₂-film-modified MPOF preform is obtained by directly inhaling P25-doped TiO₂ sol into array holes of MPOF and forming TiO₂ film on their side walls. The MPOF preform acts as not only a light-transmitting media (rolling-up thin film waveguide, collecting and transmitting light into the TiO₂ thin film), but also a TiO₂ supporting and waste-water pipe to supply for photocatalytic degradation of toxic organic solute. Methylene blue (MB) is chosen as a model contaminant in water. The effects of loading quantity of TiO₂, pH of MB and initial concentration of MB on photocatalytic degradation are investigated. The photocatalytic reactor has so large surface area for TiO₂ loading that photodegradation efficiency is enhanced. As far as we know, the photocatalytic reactor with functions of collecting and transmitting light, conveying matter and loading catalyst has not been reported before.

Keywords: microstructured polymer optical fiber preform, photocatalytic degradation, TiO₂ nanoparticle, methylene blue

PACS: 42.70.-a, 42.81.Qb, 42.81.Wg

* Project supported by the State Key Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60437020), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61108061), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA032452).

† E-mail: wangll@opt.ac.cn