

文章编号: 1005—8893 (2001) 03—0040—04

半导体光催化剂及其在环境保护中的应用^{*}

盛 梅, 许 淮, 朱毅青

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 综述了半导体光催化剂的研究开发现状、各类光催化剂的性能以及光催化在环境保护方面的应用。简要介绍了光催化在自洁、卫生保健等方面的应用前景。

关键词: 半导体; 光催化; 二氧化钛

中图分类号: O 643. 1

文献标识码: A

半导体光催化是近 20 年发展起来的新兴研究领域。半导体光催化材料在光照射下, 能够被光子所激活, 实现电子或空穴流动, 并在其表面上发生很强的氧化(或)还原作用, 即反应体系在光催化下将吸收的光能直接转化为化学能, 使许多通常情况下难以实现的反应在比较温和的条件下能够顺利进行。自 80 年代末, 人们开始将光催化应用于环境污染控制领域, 由于该技术能有效地破坏许多结构稳定的生物难降解污染物, 与传统水处理技术相比, 具有明显的节能、高效、污染物降解彻底等优点^[1], 且光催化技术易操作, 无二次污染, 它已成为一种有重要应用前景的环境治理方法, 引起了国内外学者的普遍重视。至今人们已对各种类型的半导体光催化反应进行了广泛的研究, 取得了一定的成就。本文就光催化剂的开发及其在环境保护方面的应用作简要的概述。

1 光催化剂的开发

金属氧化物由于光能的作用在其内部的电子处于激发态而产生自由迁移。带负电荷的电子和带正电荷的空穴在物体表面移动和相结合, 在表面移动的距离越小反应越易进行, 其间吸收的能量以热能的方式释放出来。从理论上讲, 只要半导体吸收的光能小于其禁带宽度, 就足以激发产生电子和空

穴, 该半导体就有可能作为光催化剂。在筛选光催化剂时, 应选择化学性质稳定、无害化的催化剂, 同时须考虑到材料成本, 抗光腐蚀能力及光匹配性能等各种因素。因此, 高效、实用光催化剂的研制和开发显得尤为重要。到目前为止, 用于光催化研究的催化剂主要可分为单一半导体光催化剂、金属离子掺杂半导体光催化剂、复合半导体光催化剂及负载型光催化剂。下面分别简述之。

1. 1 单一半导体光催化剂

常见的单一化合物光催化剂为金属氧化物或硫化物半导体材料。例 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 ZnS 、 CdS 、 PbS 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等, 它们具有较高的禁带宽度^[1], 能使化学反应在较大的范围内进行。用于有机化合物降解的良好的半导体光催化剂的关键是 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ ($\text{OH}^- = \cdot\text{OH} + \text{e}^-$; $E^\circ = -2.8\text{ V}$) 的还原电位小于金属材料的禁带宽度, 且能在相当一段时间内保持稳定。在上述单一化合物半导体材料中, 金属硫化物因易受到光阳极腐蚀, 使用寿命有限。而氧化铁的多晶型物 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\delta\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$), 尽管禁带宽度较高且价廉。但它们易受到光阴极腐蚀而影响了其活性和寿命, 因而不是最佳的光催化材料。而 ZnO 性质不稳定, 部分溶解后生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 覆

* 收稿日期: 2001—05—29

作者简介: 盛梅(1964—), 女, 江苏江阴人, 副教授, 硕士, 主要从事生物催化和化学催化方面的研究。

盖在 ZnO 颗粒表面使催化剂部分失活^[2]。相对而言 TiO₂ 因其化学性质稳定, 抗光腐蚀能力强, 难溶, 无毒, 成本低, 是研究中使用最广泛的光催化材料, 它能很好地利用可见光中的 390 nm 以下的紫外线, 而不必使用昂贵和有害的人造光源(如高压汞灯等)所发出的短波长紫外光。锐钛矿型 TiO₂ 的活性最高, 是广泛应用于整个环境保护领域(例: 水的净化、废水处理、有害物控制、空气净化和水的消毒、灭菌等)的最有效的光催化剂。因此, TiO₂ 已成为最具有开发前途的绿色环保型催化剂。

1.2 金属离子掺杂半导体光催化剂

为加强光催化剂内部与颗粒界面之间的电荷移动以提高其催化活性, 常常对光催化剂颗粒进行表面处理和掺杂来对其进行修饰改性^[3]。在 TiO₂ 中掺入三价 Fe 可提高 N₂ 和甲基紫精的光还原量子效应, 抑制电子空穴对的重新结合, 但对苯、苯酚的降解几乎没有影响^[4]; TiO₂ 中掺入银可使光催化降解 2, 4-二氯苯酚水溶液的光解速率提高 1.9 倍^[5]; Choi 等人^[6] 广泛研究了各种金属掺入量子尺寸的 TiO₂ 后对光催化活性的影响, 发现掺入少量三价 Fe、五价 Mo、五价 Re 或三价 Os 时对氯代烷烃的光催化降解能力明显提高。TiO₂ 中掺入三价 Cr 可提高水的解离和 N₂ 还原的光反应活性, 然而人们发现, 有时 TiO₂ 中掺入 Cr 三价会产生负面效应^[7]。Gratzel 和 Howe 发现^[8], TiO₂ 中掺入 Mo 和 V 能抑制电子-空穴的重新结合而提高光催化活性。

1.3 二元复合半导体光催化剂

提高光催化剂活性的关键是如何减少光生电子与光生空穴的重新结合几率。除了前述的对单一化合物进行表面修饰、掺杂进行改性外, 二元复合半导体在纳米材料上的复合比单一半导体表现出更好的稳定性和催化活性^[9]。但复合的半导体的能带结构必须相匹配, 这样才能通过复合来提高其光电转换效率。例如, 两种半导体材料 SnO₂ 与 TiO₂, 它们的禁带宽度 E_g 分别为 SnO₂=3.5 eV, TiO₂=3.2 eV, 在 pH 为 7 时, SnO₂ 的导带 CB 比 TiO₂ 的导带 CB 低, 故前者能聚集光生电子并充当电子转移中心, 而空穴的运动方向与电子的运动方向相反, 空穴聚集 TiO₂ 的价带 VB。即光激发 TiO₂ 产生的电子从其较高的导带迁移至 SnO₂ 较低的导

带, 而空穴则从 SnO₂ 的价带迁移至 TiO₂ 的价带从而实现了电子与空穴的良好分离, 有利于提高反应速率。到目前为止研究采用的此类二元复合半导体光催化剂有 SnO₂/TiO₂^[9, 10]、WO₃/TiO₂^[11, 12]、MoO₃/TiO₂^[13]、SiO₂/TiO₂^[14]、ZrO₂/TiO₂^[15]、CdS/TiO₂^[16]、AgI/TiO₂^[17]、CdS/SnO₂^[18, 19]。作者采用自制的 TiO₂ 和 SnO₂/TiO₂ 二元复合半导体光催化剂, 分别用于降解甲基橙溶液, 在相同的反应条件下后者的反应速率有明显的提高, 甲基橙溶液的 COD 从反应前的 584 mg/L 降至 79 mg/L。

2 光催化剂的固定化

光催化剂在反应体系中可以是分散状态的胶体或悬浮液的形式分散于液相中, 也可以是固定状态, 在基质上做成膜或以微粒状吸附于载体上。到目前为止, 文献报道的半导体光催化降解有机污染物的研究中, 大多数采用悬浮法, 所用光催化剂必须为超细高比表面积的粉体, 只有这样才能提高分解率, 但最后将均匀分散的光催化剂从体系中分离、回收、再生很困难, 且费用很高。因此从实用工程化考虑, 超微粒子的粒状光催化剂必须固定。近年来, 光催化剂的固定化越来越引起了国内外学者的重视。Berry 等^[19] 用环氧树脂将 TiO₂ 粉末粘附在木屑上。方佑龄^[20] 等用浸涂法在空心玻璃球表面负载 TiO₂ 薄膜制成漂浮在水面的 TiO₂ 光催化剂并用于降解辛烷。陈士夫等先后在玻璃纤维、玻璃片^[21] 上负载 TiO₂ 薄膜并用于有机磷农药的降解。马颖^[22] 等也在玻璃表面制备透明的 TiO₂ 薄膜用于降解染料, 均得到了满意的效果。可见, 光催化剂的固定显得极为重要, 有待于进一步研究。

3 光催化剂在环保上的应用

3.1 有机污染物的处理

光催化氧化有机化合物在环境应用方面具有重要的意义, 尤其是有害物的控制和彻底降解。在光催化作用下, 各种脂肪族和芳香族氯代烃可被完全降解。例: 有机化合物氧化降解生成 CO₂、H₂O 和 HCl、HBr、SO₄²⁻、NO₃⁻ 等相应的化合物。一般的有机物在半导体光催化剂作用下均可被降解。表 1 为国内外报道的光催化降解的部分有机污染物。

表 1 半导体光催化降解部分有机污染物

| 物质 | 文献 | 物质 | 文献 |
|----------|-----------|-------|--------|
| 氯代苯酚 | 5, 23 | 氯代苯 | 23 |
| 氯化物表面活性剂 | 24 | 氯代烷烃 | 25 |
| 硝基苯酚 | 26 | 环磷酰胺 | 27 |
| EDTA | 27 | 吡啶 | 27 |
| DDT | 1 | 偶氮苯 | 27 |
| 乙苯 | 1 | 苯甲酸 | 28 |
| 邻苯二酚 | 29 | 马拉硫磷 | 30 |
| 丁烯酮 | 31 | 二甲苯 | 32 |
| 苯乙酮 | 33 | 烷基苯酚 | 34 |
| 乳酸 | 35 | 敌敌畏 | 36 |
| 久效磷 | 21, 36 | 甲拌磷 | 21, 36 |
| 酚 | 4, 28, 37 | 乙酸 | 2 |
| 对硫磷 | 21, 36 | 罗明丹 B | 22 |

3.2 无机污染物的处理

半导体光催化剂除可用于有机污染物的降解外, 还可广泛应用于无机污染物的处理。主要有叠氮化合物、氮氧化物、硫化物、氰化物及重金属离子的污染^[1]。例: SO_2 、 H_2S 等有害气体吸附于光催化剂表面并在光作用下转化^[38], SO_2 转变为 S^{2-} 或 SO_3^{2-} , H_2S 转变为 S 和 H_2 , 据此可将光催化剂涂敷于墙壁或其它合适的表面上, 制成光作用下的空气清洁剂, 以改善居室或公共场所的空气卫生状况。氮氧化物在光催化剂表面能生成硝酸, 可用水洗的方法将其去除及回收, 光催化剂能够保持良好的去除效果, 去除的氮氧化物的浓度范围为 $(0.01 \sim 20) \text{ mg/m}^3$, 这与交通隧道内的气相污染物浓度几乎相似, 在日本东京交通枢纽区已经设置有实用装置。

可见光催化在环境污染物控制方面具有重要的意义, 同时它还可用于自洁、防污、卫生保健 (例阻菌、杀菌、除臭)、金属催化剂的制备、贵金属的提取回收和化学合成等方面, 详细的研究进展这里不再叙述。总之, 人们对半导体多相光催化进行了广泛的研究, 各方面已取得了丰硕成果。但为使问题简化, 到目前为止, 研究者采用的体系大多数为实验室样品, 而实际要处理的物料要复杂得多。因此, 在未来的研究中, 一方面要尽量采用自然光源以提高光的利用效率, 努力寻求高活性和高选择性的催化剂, 以提高光催化剂的利用率, 同时尽量采用接近实际体系的物料或模拟实际复杂体系的物料, 探索最佳的、切实可行的工艺条件, 为半导体光催化尽早在实际生产和生活中的推广、应用奠定基础。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95 (1): 69—96.
- [2] Carraway E R, Hoffmann A J, Hoffmann M R. Photocatalytic Production of H_2O_2 and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 776—785.
- [3] Karakitsou K E, Verykios X E. Effects of Altrivalent Cation Doping of TiO_2 on Its Performance as a Photocatalyst for Water Cleavage [J]. J Phys Chem, 1993, 97: 1 184—1 189.
- [4] Palmisano L, Augugliaro V, Schifani A, et al. Activity of Chromium—Ion—Doped Titania for the Dinitrogen Photoreduction to Ammonia and for the Phenol Photodegradation [J]. J Phys Chem, 1988, 92: 6 710—6 713.
- [5] 程沧沧, 李太友, 李华禄, 等. 载银 TiO_2 光催化降解 2, 4—二氯苯酚水溶液的研究 [J]. 环境科学研究, 1998, 11 (6): 27—29.
- [6] Choi W, Tremir A, Hoffmann M R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13 669—13 679.
- [7] Mu W, Hermann J M, Pichat P. Room Temperature Photocatalytic Oxidation of Liquid Cyclohexane into Cyclohexanone over pure and Modified Titanium (IV) Oxide [J]. Catal Lett, 1989, 3: 73—84.
- [8] Gätzel M, Howe R F. Electron Paramagnetic Resonance Studies of Roped TiO_2 Colloids [J]. J Phys Chem, 1990, 94: 2 566—2 572.
- [9] Vinodgopal K, Kamat P V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an A20 Dye Using $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled Semiconductor Thin Films [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29 (3): 841—845.
- [10] 施利毅, 古宏晨, 李春忠, 等. $\text{SnO}_2-\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备和性能 [J]. 催化学报, 1999, 20 (3): 338—342.
- [11] Do Y R, Yee W, Dwight K, et al. The Effect of WO_3 on the Photocatalytic Activity of TiO_2 [J]. J Solid State Chem, 1994, 108: 198—201.
- [12] 李芳柏, 古国榜, 黎永津. WO_3/TiO_2 复合半导体的光催化性能研究 [J]. 环境科学, 1999, 20 (4): 75—78.
- [13] Papp J, Soled S, Dwight K, et al. Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO_2 , WO_3/TiO_2 , and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ Photocatalysts [J]. Chem Mater, 1994, 6 (4): 496—500.
- [14] Fu X, Clark L A, Yang Q, et al. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30 (2): 647—653.
- [15] Vogel R, Hoyer P, Weller H. Quantum-Sized PbS , CdS , Ag_2S , Sb_2S_3 and Bi_2S_3 Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-Bandgap Semiconductors [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 3 183—3 188.

- [16] Donald F, Heinz F, Joseph R. Time-Resolved Optical Study on the Charge Carrier Dynamics in a TiO_2/AgI Sandwich Colloid [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99: 9 176—9 181.
- [17] Nasr C, Hotchandani S, Kim W, et al. Photoelectrochemistry of Composite Semiconductor Thin Films. Photosensitization of SnO_2/CdS Coupled Nanocrystallites with a Ruthenium Polypyridyl Complex [J]. *J Phys Chem, B*, 1997, 101: 7 480—7 487.
- [18] 徐斌, 程虎民, 王艳芹, 等. 复合纳米粒子 SnO_2/CdS 的制备及性能研究 [J]. 1999, 15 (10): 925—929.
- [19] Berry R J, Mueller M R. Photocatalytic Decomposition of Crude Oil Slicks Using TiO_2 on a Floating Substrate [J]. *Micro-chemical Journal*, 1994, 50: 28—32.
- [20] 方佑龄, 赵文宽, 张国华, 等. 用浸涂法制备飘浮负载型 TiO_2 薄膜光催化降解辛烷 [J]. *环境化学*, 1997, 16 (5): 413—417.
- [21] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武. 玻璃纤维负载 TiO_2 光催化剂降解有机磷农药 [J]. *环境科学*, 1996, 17 (4): 33—35.
- [22] 马颖, 姚建年. 罗明丹 B 在 TiO_2 薄膜和 P-25 涂层催化下光反应的比较 [J]. *感光科学与光化学*, 1998, 16(2): 117—121.
- [23] Shiragami T, Fukami S, Waka Y J, et al. Semiconductor Photocatalysis: Effect of Light Intensity on Nanoscale CdS —Catalyzed Photolysis of Organic Substrates [J]. *J Phys Chem*, 1993, 97: 12 882—12 887.
- [24] Hidaka H, Zhao J, Pelizzetti E, et al. Photodegradation of Surfactants & Comparison of Photocatalytic Processes between Anionic Sodium Dodecylbenzenesulfonate and Cationic Benzyltrimethylammonium Chloride on the TiO_2 Surface [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 2 226—2 230.
- [25] Mao Y, Schoeneich C, Asmus K D. Identification of Organic Acid and other Intermediate in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on Titania Surfaces en Route to Mineralization: A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95 (24): 10 080—10 089.
- [26] Dieckmann M S, Gray K A, Kamat P V. Photocatalyzed Degradation of Adsorbed Nitrophenolic Compounds on Semiconductor Surfaces [J]. *Water Sci Technol*, 1993, 25: 277—279.
- [27] Low G K C, McEvoy S R, Mathew A R W. Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms [J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 460—467.
- [28] Tunesi S, Anderson M. Influence of Chemisorptions on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using Suspended TiO_2 Ceramic Membranes [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95: 3 399—3 405.
- [29] Augugliaro V, Palmisano L, Sclafani A, et al. Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Titanium Dioxide Dispersions [J]. *Environ Chem*, 1988, 16: 89—109.
- [30] Gärtzel C K, Jirousek M, Gärtzel M. Accelerated Decomposition of Active Phosphates on Titanium Dioxide Surface [J]. *J Mol Catal*, 1987, 39 (3): 347—353.
- [31] Muneer M, Das S, Manilal V B, et al. Photocatalytic Degradation of Waste-water Pollutants Titanium Dioxide-mediated Oxidation of Methyl Vinyl Ketone [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1992, 63: 107—114.
- [32] Peral J, Ollis D F. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde and m-Xylene Oxidation [J]. *J Catal*, 1992, 136: 554—565.
- [33] Henglein A, Ber Bunsen-ges. Catalysis of Photochemical Reaction by Colloidal Semiconductors [J]. *J Phys Chem*, 1982, 86: 241—246.
- [34] Pelizzetti E, Minero C, Maurino V, et al. Photocatalytic Degradation of Nonylphenol Ethoxylated Surfactants [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 1 380—1 385.
- [35] Inoue H, Yamachika M, Yoneyama H. Photocatalytic Conversion of Lactic Acid to Malic Acid through Pyruvic Acid in the Presence of Malic Enzyme and Semiconductor Photocatalysts [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1992, 88 (15): 2 215—2 219.
- [36] Chen S F, Zhao M Y, Tao Y W. Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides Using TiO_2 Thin Film [J]. *Cui Hua Xue Bao*, 1996, 17 (5): 455—458.
- [37] 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究 [J]. *环境科学学报*, 1995, 15 (4): 472—478.
- [38] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T, et al. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results [J]. *Chem Rev*, 1995, 95 (3): 735—758.

Heterogeneous Photocatalyst on Semiconductor and its Application to Environmental Protection

SHENG Mei, XU Huai, ZHU Yi-qing

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The paper reviews the recent applied research of the heterogeneous photocatalysts on semiconductors. The property and materials of all kinds of photocatalysts and its applications to environmental control are introduced. At the same time, the application of photocatalysts to self-cleaning and health care is briefly introduced.

Key words: semiconductor; photocatalyst; TiO_2