

文章编号:1000-2278(2001)04-0276-04

TiO₂ 光催化剂的应用及其关键技术

金建国 张文丽 邱继军 邸云萍

(河北理工学院)

摘 要

通过论述 TiO₂ 光催化剂在水处理、氮氧化物的降解、有机物的光解、杀菌、表面自洁、除臭等六大领域的应用,提出了影响光催化效率的机理和改进途径。

关键词 TiO₂, 光催化效率, 环境

中图分类号:TQ174.75+8.11

文献标识码:B

THE APPLICATION AND THE KEY TECHNOLOGY OF THE TiO₂ PHOTOCATALYST

Jin Jianguo Zhang Wenli Qiu Jijun Di Yunping

(Hebei Institute of Science and Technology)

Abstract

The application and the mechanism of the photocatalytic efficiency of the TiO₂ photocatalyst and the advanced methods of enhancing photocatalytic activity were presented in details.

Keywords TiO₂, photocatalytic efficiency, environment

1 前 言

光催化纳米材料是一种新型功能材料。在不添加任何其它化学物质的条件下,可在常温下使空气和水中的有机物或无机物通过光催化作用发生降解。光催化纳米材料可广泛应用于太阳能电池、环境治理、水处理、无污染化学反应及抗菌净化等方面。光催化纳米材料的作用机理是:在光量子的作用下,电子发生能带跃迁形成光生载流子,诱发氧化分解作用极强的活性氧及自由基,使反应物降解。目前,光催化剂多为 N 型半导体材料,如 TiO₂、ZnO₂、CdS、WO₃、SnO₂、Fe₂O₃

等,其中 TiO₂ 因其活性高,稳定性好,对人体无害而成为最受重视的一种光催化剂。在实际应用方面有着广阔的发展前景。

2 纳米 TiO₂ 光催化剂的应用

2.1 水处理

随着工业的发展,人类本来有限的水资源受到日益严重的污染,清除水体中的有毒有害化学物质,如卤代烃、农药、表面活性剂等成为环保领域的一项重要工作。目前废水处理方法可分为三种类型,即分离处理、转化处理和稀释处理^[1]。分离处理只是将污染物从一

收稿日期:2001-08-21

作者简介:金建国,河北理工学院材料系,唐山:063009

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

相转移到另一相,不能使污染物得到彻底分解或无害化,有的方法还存在着二次污染的问题。稀释处理只是通过稀释废水来减轻水体的污染,既未把污染物分离,也不会改变污染物的化学性质。转化处理则是通过化学的或生化的作用改变污染物的化学本性,使其转化为无害的或可分离的物质,这是较理想的处理方法。但转化处理方法大多是针对排放量大、浓度较高的污染物,对于水体中浓度较低,难以转化的污染物的净化还无能为力。而近 20 年来逐渐发展起来的光催化降解技术却为这一问题的解决提供了良好的途径。Matthews 等人曾对水中 34 种有机污染物的光催化分解进行了系统的研究,结果表明光催化氧化法可将水中的烃类、卤代物、羧酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机磷杀虫剂等较快的完全氧化为 CO_2 和 H_2O 等无害物质。光催化降解技术具有常温常压下就可进行,能彻底破坏有机物,没有二次污染且费用不太高的优点。

2.2 氮氧化物的降解^[2]

汽车、摩托车尾气及工业废气等都会向空气中排放 NO_x 等有毒气体。交通密集区、两旁有高大建筑物的狭窄街道、高速公路、地下停车场、隧道、都市商业区等场所 NO_x 最容易富集。空气中较高浓度的 NO_x 会严重影响人体的健康。可将纳米 TiO_2 光催化剂涂敷在建筑物、广告牌等表面,利用 TiO_2 光催化剂的高氧化活性和空气中的 O_2 可直接实现 NO_x 的光催化氧化。这样,吸附在 TiO_2 表面的分解产物 HNO_3 可由雨水冲洗,不会引起光催化活性的降低。

2.3 有机污染物的光解^[3]

半导体多相光催化法是近年来日益受重视的有机污染治理新技术。纳米 TiO_2 对卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、染料、酚类、醇、酮、醛、胺、硝基芳烃、取代苯胺、多环芳烃、杂环化合物、烃类、表面活性剂、农药等都能有效的进行光催化反应除毒、脱色、矿化,最终消除其对环境的污染,但这些研究目前仍停留在实验室研究阶段。

2.4 除臭

空气中恶臭气体主要有五种^[4]:

- ①含硫化合物,如硫化氢、二氧化硫、硫醇类、硫醚类等;
- ②含氮化合物,如胺类、酰胺等;
- ③卤素及其衍生物,如氯气、卤代烃等;
- ④烃类,如烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等;

⑤含氧有机物,如醇、酚醛、酮、有机酸等。

以前普遍采用活性炭去除这些臭气,随着气体在活性炭表面的富集,其吸附能力明显降低,使其应用受到限制。而利用 TiO_2 光催化剂及其担载体吸附这些气体,经紫外光照射气体分解后,又可恢复其新鲜表面,消除了吸附限制。近年来,日本等国家采用 TiO_2 光催化剂和气体吸附剂组成的混合型除臭吸附剂已得到实际应用^[5]。气体吸附剂吸附的臭气经表面扩散与 TiO_2 光催化剂接触后,就会被氧化分解,既不会降低吸附剂的吸附活性,又解决了 TiO_2 光催化剂对臭气吸附性较差的缺点,大大提高了臭气的光降解效率。

2.5 杀菌

微生物如细菌是由有机复合物构成,一般可利用 TiO_2 光催化作用加以杀除,一般用的杀菌剂银、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的组份如内毒素。内毒素是致命物质,可引起伤寒、霍乱的疾病^[6]。 TiO_2 光催化剂不仅能杀死细菌,而且能同时降解由细菌释放出的有毒复合物。即 TiO_2 光催化剂不仅能消灭细菌的生命,而且能攻击细菌的外层细胞,穿透细胞膜,破坏细菌的细胞膜结构,从而彻底的杀死细菌。因此,利用纳米 TiO_2 作抗菌材料的应用领域越来越广泛,主要包括农业、卫生陶瓷洁具、水处理、新型抗菌荧光灯、空气净化技术、纺织工业、抗菌材料和抗菌涂料等领域。

2.6 表面自洁

在 TiO_2 表面,钛原子和钛原子间通过桥氧连接,这种结构是疏水性的。在紫外光照射条件下 TiO_2 表面的氧和羟基间发生置换,在其表面形成了均匀分布的纳米尺度分离的亲水微区和亲油微区,从而使表面具有了油水双重亲和性。光照条件下,一部分桥氧脱离形成氧空位,此时,空气中的水分离吸附在氧空位中,成为化学吸附水,即在氧空位缺陷周围形成亲水微区,而表面剩余区域仍保持亲油性,这样就在表面构成了亲水性和疏水性相间的微区(约为 $50 \times 30\text{nm}$ 的结构单元),类似于二维的毛细管现象。由于水或油性液滴尺寸远远大于亲水或亲油区面积,宏观上 TiO_2 表面表现出亲水和亲油特性。停止紫外光照射,化学吸附的羟基被空气中的氧取代,重新回到疏水性状态。将吸附性材料添加到 TiO_2 当中,在提高其亲水性的同时,可使化学吸附水到氧的置换变慢,从而延长了其超亲水性的持续时间。超亲水作用会在材料的表面产生表面水膜,使得油污不能与材料表面牢固结合,从而易于

清洗。

利用 TiO_2 表面的超亲水特性可使其表面具有防污、防雾、易洗、易干的特点。在汽车挡风玻璃、后视镜表面镀上 TiO_2 薄膜,可防止镜面结雾。实验表明,镀有 TiO_2 薄膜的表面与未镀 TiO_2 薄膜的表面相比,显示出高度的自清洁效应,一旦这些表面被油污等污染,因其表面具有超亲水性,污物不易在表面附着,附着的污物在外部风力、水淋冲力、自重等作用下,会自动从 TiO_2 表面剥离下来,阳光中的紫外线足以维持 TiO_2 薄膜表面的亲水特性,从而使其表面具有长期的自洁去污效应。

3 影响 TiO_2 光催化效率的因素

3.1 光催化材料的催化氧化动力学

光催化氧化过程采用 Langmuir - Hinshelwood^[8] 动力学方程来表征,即可用下式表示污染物分解的速率

$$r_i = \frac{dC_s}{dt} = K_r \frac{K_{sa} C_{s0}}{1 + K_{sa} C_{s0}}$$

式中: C_{s0} 为污染物的初始浓度; K_r 为反应速率常数; K_{sa} 为污染物在 TiO_2 表面上的 Langmuir - Hinshelwood 吸附常数。

一般地, K_r 与光吸收速率和 O_2 在 TiO_2 表面的吸附分数有关。 K_r 与 I_a ⁸ 成反比, I_a 是光吸收速率, θ 是幂项,在强光和弱光强度下,分别等于 1/2 和 1; K_r 与吸附在 TiO_2 表面上的 O_2 分数 θ_{O_2} 成比例, θ_{O_2} 定义为:

$$\theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} \times C_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2} \times C_{\text{O}_2}}$$

式中: K_{O_2} 是 O_2 的 Langmuir 吸附常数。既污染物分解速率的大小,取决于入射光的强度及溶解氧在 TiO_2 表面的覆盖率,整个反应过程的控制步骤为溶解氧的吸附过程。可以通过控制入射光强度和增加溶解氧量来提高污染物的分解速率,缩短反应时间,强化反应。

3.2 影响因素

3.2.1 光强

根据 Langmuir - Hinshelwood 动力学方程可知,光强对催化氧化降解速率的影响程度同样与光强的大小有关。在低光强下,催化氧化效率与光强呈线性关系;中等光强下,催化氧化效率与光强的平方根存在线性关系;当光强继续增大,达到某一值时,增大光强几乎不影响降解速率。China Academic Journal Electronic Publishing

3.2.2 反应物浓度

反应物浓度对降解速率的影响类似于光强的影响。当反应物浓度很低时,降解速率与浓度成正比;当反应物浓度增加到某一程度时,随着反应物浓度的增加反应速率有所增加,但这种增加与反应物浓度已不存在正比关系;浓度达到某一值时,反应速率将不再随浓度的变化而变化。若反应物浓度过高,会导致 TiO_2 光催化剂失活。通过俄歇光谱对失活催化剂进行分析表明,失活现象主要的原因是由于 TiO_2 光催化剂表面杂质原子及碳的沉积和反应中间产物在催化剂表面吸附从而占据了活性位所致。采用不含有机污染物的湿空气吹扫或同时用紫外光照射,可以使吸附中间物脱附或被氧化,从而使催化剂得到再生。

3.2.3 水蒸气

TiO_2 表面氢氧自由基在光催化反应过程中起着重要作用,因此反应中水蒸气浓度对反应速率有明显影响^[2]。若无水蒸气的存在,随着反应的进行会导致催化剂表面氢氧基团逐渐减少,增加了电子与空穴的重新组合,催化剂的活性很快消失。因而反应气氛中水蒸气的存在是维持催化剂活性的必要条件。较低浓度的水蒸气既可保持 TiO_2 的催化活性,水蒸气浓度过高则会强烈地抑制反应的进行。水蒸气的抑制作用是由于水分子与其他反应无机物中间产物发生竞争吸附的缘故。对于不同的反应物,水蒸气的抑制作用不一样。如反应物在催化剂表面吸附较弱,则水蒸气浓度的增加会导致反应物吸附量的减少,从而使反应速率下降;如反应物吸附较强,则水蒸气不会影响吸附量,从而对氧化反应速率无影响。

3.2.4 外加氧化剂

TiO_2 在处理污水时,要提高光催化效率,必须使电子和空穴有效的分离,通常的方法是通入 O_2 ,也可通过加入 H_2O_2 ,它们均是电子的良好接受体。 H_2O_2 比 O_2 更好,因为它利用电子也可产生氢氧自由基 OH ,但 H_2O_2 加入也不可过多,可能是因为 H_2O_2 对 OH 起清除作用^[3]。

4 影响 TiO_2 光催化剂实际应用的关键技术

4.1 催化剂 TiO_2 的分离

目前所采用的多为悬浮相体系,虽然光解效率高,

但因 TiO_2 粉末颗粒细小,回收很困难,易造成流失浪费。目前,将 TiO_2 制成膜,负载于玻璃、硅片、空心球以及砂子等载体上,虽然光解效率有所下降,但为其投入实际应用提供了可能性。今后主要是提高膜的光解效率及膜的抗冲击性能。在提高 TiO_2 膜的活性方面,考虑其与载体间的相互作用,使产生的光生载流子中的电子进入载体,从而有效的将电子—空穴对加以分离,使空穴在膜表面存留的时间得以延长,提高反应几率。但 TiO_2 膜的处理需探求一个合适的条件才能使 TiO_2 膜与载体间产生一个适宜的界面,使电子能够越过界面势垒进入载体中,这一方面的工作还有待于进一步深入。

4.2 扩展纳米 TiO_2 可利用的光谱范围

目前广泛使用的纳米 TiO_2 光催化剂虽然具有稳定性好、催化效率高、无毒等优点,但它主要利用的是 300–400nm 范围的紫外光。这部分光辐射在到达地面的日光辐射总量中只占(4—6)%,且随着时间变化明显。所以目前研究中采用人工光源,以高压汞灯、黑光灯、紫外线杀菌灯为光源,能量消耗很大,从经济角度看,必须提高 TiO_2 的催化效率,缩短反应所需时间。如果能扩展光催化剂的光谱利用范围,以太阳光作为光源,则可使设备投资和运行成本大大降低,使得在自然环境中光催化反应成为可能。

4.3 电化学辅助光催化降解技术

在探索解决光催化效率较低一系列问题的过程中,光催化走向了新的发展方向——电化学辅助光催化降解技术,即光电催化降解。

光电催化的主要机理是在导电玻璃上涂上半导体氧化物制成光透电极,用该电极作为工作电极和铂电极、甘汞电极构成一个三电极电池^[7]。在近紫外光照射电极的情况下,外加很低的直流电压,这样就可以将

光激发产生的电子通过外电路驱赶到反向电极上,阻止了电子与空穴的重合。由于光电催化无需电子捕获剂,所以溶解氧和无机电解质不影响催化效率。载有催化剂的光透电极稳定、牢固,反应装置简单。实验证明,光电催化对各类难降解的有机物都有极高降解率。在当今水污染日趋严重的情况下,具有极好的应用和推广价值。

5 结束语

作为光催化材料 TiO_2 具有广阔的应用前景。各种技术的综合运用,反应装置和光催化剂形态的统筹考虑,将有助于 TiO_2 光催化效率的提高,推进其实用化进程。

参 考 文 献

- 1 时桂杰.光催化氧化处理水中污染物的研究现状及发展趋势.环境科学与技术,1998.(3):1–4
- 2 李 琳.气相有机污染物的光催化氧化.化工进展,1999.(5):45–49
- 3 高 铁. TiO_2 光催化氧化水中有机污染物进展.工业水处理,2000.20(4):10–13
- 4 于向阳等.二氧化钛催化材料的应用进展.材料导报,2000.14(2):38–40
- 5 徐智焕.日本对 TiO_2 在弱光下的催化反应的应用.现代化工,1998.9(5):17–19
- 6 祖 庸等.纳米 TiO_2 ——一种新型的无机抗菌剂.现代化工,1999.19(8):46–48
- 7 黄汉生.日本二氧化钛光催化剂环境净化技术开发动向.现代化工,1998.(12):39–42
- 8 李小娥.纳米 TiO_2 光催化氧化机理与应用.化工进展,1999.(4):35–37