

光催化净化空气研究进展

肖羽堂, 马 程

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要:光催化氧化技术是一种新兴的气相污染物净化技术。综述了二氧化钛光催化氧化技术处理气相污染物的氧化机理, 分析了气相光催化氧化反应器设计及该技术在降解空气中有毒有害气体、病毒、细菌和微生物等许多领域的应用现状和前景。

关键词:光催化氧化; 二氧化钛; 空气净化; 消毒

中图分类号: TU834.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)06-0015-04

Research advances in photocatalytic detoxification technology for air purification

XIAO Yu-tang, MA Cheng

(School of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Photocatalytic oxidation process is a newly developed and significantly promising removal technology for gas phase contaminants. Its mechanism is reviewed, a thorough analysis of the design and optimization of gas-phase photocatalytic oxidation reactor is made in this paper, in addition, the application and possibilities in photocatalytic removal of hazardous gases, viruses, bacteria and organisms in air are also analyzed.

Key words: photocatalytic oxidation; TiO_2 ; air purification; detoxification

光催化反应对于气相挥发性有机物具有普遍较好的降解效果,同时,光催化反应对空气中的无机污染物(NO_x 、 CO 、 H_2S 等)也有氧化去除作用^[1-4],并对暴露于空气中的细菌和病毒同样具有良好的灭杀作用^[5]。在诸多光催化/敏化半导体材料中,二氧化钛(TiO_2)所受到的关注最多。本文仅以 TiO_2 及其改性产品为主要光催化研究对象,对近年来在空气、气相污染中光催化氧化研究的进展进行论述。

1 气相污染物的光催化氧化基础理论研究

对于气相光催化反应,面向应用的动力学研究获得了广泛的关注。当电子受体和电子供体预先吸附在光催化剂表面时,界面电荷的传递和被俘获过程才得以强化。在气相反应体系中,有机物预先在催化剂表面的吸附对提高光催化氧化速率是非常重要的。在气相反应体系中往往有水蒸气的存在,但它并不对有机物的吸附构成很强的竞争。而 TiO_2 表面存在的 $\cdot\text{OH}$ 基团作为光催化氧化的主要氧化剂,则是必不可少的。红外光谱研究表明, TiO_2 表面的氧吸附和光脱附涉及到其表面羟基,某些羟基比另外一些羟基有更大的光活性,表面羟基热脱之后,在室温下再浸渍在水蒸气或水中并不能使最有活性

的羟基再生。因此, TiO_2 表面羟基化对气相有机污染物的光催化氧化是至关重要的。光致电子的俘获剂主要是吸附于表面上的氧,它既可抑制电子与空穴的复合,同时形成的 O_2^- 也是氧化剂, O_2^- 经过质子化作用后能够成为表面羟基的另一个来源,氧的量影响光催化反应速率。

越来越多的人将光催化技术与吸附技术相联系起来进行研究。侯一宁等^[6]分别选用活性炭纤维(ACF)和 TiO_2 作为吸附剂和光催化剂,将常温吸附和光催化降解 2 种作用相结合,以寻求一种简单有效的治理室内空气中低浓度甲醛污染的方法。经实验研究发现,在处理低浓度甲醛时,无论是在太阳光照还是紫外光照下,同等质量的 ACF 对甲醛单纯的吸附效果比 TiO_2 对其吸附和光催化降解的共同作用效果还要明显。这是因为 TiO_2 有限的吸附能力使其在低浓度环境中不能有效地在其表面富集甲醛,制约了其光催化降解优势的发挥。将 ACF 和 TiO_2 相结合治理甲醛污染,优势更为明显,当 ACF 与 TiO_2 的质量比为 1.0:0.5 时,净化速率最快。因为一方面借助 ACF 的强吸附作用,低浓度的甲醛在混合材料表面快速富集,加快了 TiO_2 对甲醛的光催化降解速率;另一方面 TiO_2 的光催化降解作用又促

收稿日期:2007-02-27

作者简介:肖羽堂(1966-),男,博士后,教授,主要从事水处理与废水处理及回用技术开发与研究,以及可持续发展与环境保护战略对策研究,022-23501117, ytxiao@hotmail.com。

使 ACF 上所吸附的甲醛向 TiO₂ 表面迁移,使 ACF 的吸附能力得以恢复,实现了 ACF 的再生。可见,ACF 与 TiO₂ 的混合体系可以净化甲醛等室内有害气体。

2 气相污染物的光催化氧化处理应用研究

2.1 VOCs 除去

在气相污染物的控制研究中,苯系物因其毒性大、难降解的特性一直受到关注。直到近期,Delgado Cruz 等使用膜反应器,用 TiO₂ 和负载 SiO₂ 质量分数为 8% 的 SiO₂-TiO₂ 分别作催化剂对气相甲苯的反应进行了研究。研究表明,反应主要在催化剂表面进行,2 种催化剂都有失活现象,但 SiO₂-TiO₂ 失活速率更快。反应产物为苯甲醛、CO、CO₂ 和 H₂O。Sanchez Torres 和 Manuel Felipe 用 Al₂O₃-TiO₂ 和 Fe₂O₃-TiO₂ 作为催化剂,测试甲苯的反应效果,结果表明这 2 种催化剂的反应活性低于 TiO₂ 和 SiO₂-TiO₂^[1]。张前程等^[7-8]对苯在气相光催化氧化中的反应历程和反应性能进行了推测。

Einaga 等^[9]通过以 TiO₂ 和 Pt-TiO₂ 作为催化剂对常温下将苯光催化降解为 CO₂ 的实验得出 2 步反应的推断:①苯先被有选择性地分解为 CO 和 CO₂ (二者体积分数分别为 6% 和 94%);②CO 再被氧化成 CO₂。但当参加反应的气体中有苯存在时,CO 的氧化速率会相应降低。将 Pt 原子掺杂在 TiO₂ 中进行催化,可将苯全部转化成 CO₂。此后 Einaga 等^[10]又对 CO 的光催化特性进行了研究,用光还原沉积法将粒径为 2~3nm 的 Pt 颗粒复合在 TiO₂ 表面,对 CO 光照催化时发现,CO 先以 2 类化学键形式(线形配位和桥形配位)被吸附在 Pt 原子上,然后被光照催化为 CO₂,并推断在 TiO₂ 表面沉积的 Pt 原子是吸附、氧化 CO 的活性点。

裘著革等^[5]以纳米 TiO₂ 复合一种金属氧化物制成光催化剂,分别对质量浓度为 5.46、13.71、20.0、14.0、90.0 mg/m³ 的 H₂S、SO₂、NO₂、NH₃、CS₂ 气体进行净化实验。结果表明,该光催化剂对 H₂S 净化率在 97% 以上,对 SO₂ 净化率在 99% 以上,对 NO₂、NH₃ 能够全部净化,但对 CO、CO₂ 净化效果不好,对 CS₂ 平均净化率为 81.3%。而对质量浓度分别为 200、350、225 mg/m³ 的苯、甲苯、二甲苯气体进行催化净化,苯的平均消除率仅为 8.8%,甲苯的仅为 18.8%,二甲苯的仅为 41.6%。

李瑛等^[11]以水玻璃为黏合剂、稀硫酸溶液为固化剂,采用涂膜法在玻璃纤维布上制备了 TiO₂ 复合

膜,将其在大气环境中进行了气相光催化氧化苯胺的研究。结果表明,当 TiO₂ 质量分数为 5% 时,紫外光照 7 h 后苯胺的降解率最高,达 84.7%;若在通入水蒸气的条件下,苯胺的降解率更高,可达 94%。Vorontsov 等^[12]对 2-苯乙基,2-氯乙基硫化物(PECES)进行了 TiO₂ 光催化降解,模拟了光催化对化学战争中芥子气污染在气相和水相中的去除过程,并指出伴随着气相有机物的矿化,中间产物苯乙烯在 TiO₂ 表面的沉积会使催化剂失活。Mohseni 等^[13]以负载硅质量分数为 0.1% 的 TiO₂ 为活性成分,对氯乙烯(VC)和三氯乙烯(TCE)在紫外光照射下通过环状反应器进行降解。通过对不同的入流浓度和气体停留时间进行对比,得出在停留时间为 0.6 s、入流浓度为 60 μL/L 的条件下,可获得的最大 VC 降解率为 80%。

Hamill 等^[14]用 SiO₂ 负载的 WO₃/TiO₂ 对二氯乙烯(DCB)进行了催化降解,发现 DCB 虽被有效降解,但 CO₂ 产率很低,大多以氯乙醛等中间产物形式存在。由此对该反应的反应路径进行讨论,得出该反应的初始步骤并不是碳-碳键的断裂,而很可能是将羟基自由基加到碳-碳双键上。

2.2 无机有害气体

对于气相无机污染物的研究大多停留在对 NO_x 和 SO_x 的氧化和改性氧化上,最近,研究人员把目标转向了无机气体的光催化氧化上。TiO₂ 在光催化反应中生成的电子-空穴对与氧气反应生成活性氧自由基 O⁻、O₂⁻ 和 O₃⁻,Einaga 等^[4]发现在湿空气作用下,Pt 在 TiO₂ 表面的沉积强化了 O⁻ 和 O₃⁻ 的稳定性,加强了紫外光对 CO 的催化氧化效果。Mills 等^[2]以厚度约为 0.58 μm 的膜状锐钛型 P25 TiO₂ 进行紫外可见光敏化催化 O₃,研究得出反应动力学可以以 Langmuir Hinshelwood 方程表示,在臭氧处于高浓度(体积分数为 0.01%~0.14%)时呈零级反应;当臭氧处于低浓度(体积分数为 0.0005%~0.0100%)时呈一级反应。

2.3 空气中微生物灭杀

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。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 502 kJ/mol 的反应热,高于有机物中 C—C、C—H、C—N、C—O、H—O、N—H 等各类化学键能,能迅速地分解构成细菌的有机物,再加上其他活性氧

物质($\cdot O_2$ 、 $\cdot OOH$ 、 H_2O_2)的协同作用,其杀菌效果更为优异。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,同时TiO₂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,从而彻底杀灭细菌^[15]。目前已发现在空气中TiO₂纳米粒子对绿脓杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、牙枝菌、曲霉等有很强的杀灭能力和抑制能力^[16]。虽然TiO₂光催化杀菌在饮用水和二级出水的深度处理中已有应用,而且也有带杀菌消毒功能的室内空气净化器问世,但其对空气中微生物的杀灭应用稳定性还有待继续研究。如刘勇谋等^[17]通过在室内绢花表面涂抹光催化剂,对可见光照条件好的呼吸科病房进行气相光催化消毒试验,但效果并不理想,48 h后空气中自然菌数平均下降率为25.24%;120 h后平均下降率为58.95%,且有的试验房间无杀菌效果。

2.4 气相光催化反应器设计研究

气体与催化剂一般采用回流或多次接触的方式进行设计。在过去Dibble和Raupp提出的流化床反应器及金其镛和李华禄等设计的折板式光催化氧化反应器等的基本思路的基础上,杨瑞等^[18]最近提出了蜂窝光催化反应器的具体设计参数和设计方法。邹涤等^[19]给出了地下工程内部空气清洁器的工艺设计方法和具体参数。

目前国内外研究者将光催化运用到空气净化设备的研究中,大多选择了吸附技术结合光催化技术,使有害气体吸附净化不仅是简单的物理吸附过程,而且吸附在吸附剂上的污染物能及时迁移到催化剂上通过光催化作用分解,提高了净化效率。张前程^[20]提出了针对改善室内空气质量的活性炭与TiO₂复合空气净化网的设计思路和参数。

目前市场上已有大量基于光催化技术的空气净化器,且主要是针对室内空气的,但通过相关的测试发现,这些设备(包括国外生产的)对气态污染物的作用效果并不理想。丁震等^[21]认为,目前这类设备主要的去污对象是总挥发性有机化合物(TVOC),而对甲醛的降解能力较低(虽然有许多试验已经证明了光催化对甲醛的降解能力)。鹿院卫等^[22]在以空气净化量法对目前市场上已有的空气净化装置(包括进口设备)进行评价时发现,单独使用TiO₂光催

化技术的产品往往不能起到空气净化的作用,因为它不能解决室内空气中的悬浮物及危害很大的细颗粒物问题,同时催化剂微孔容易被灰尘和颗粒物等堵塞而致使催化剂失活^[23]。大多数净化器都使用了过滤、外加电场、活性炭吸附等其中一种或几种技术与TiO₂光催化技术对空气进行复合净化,但真正起到除尘净化作用的仍然是吸附、过滤等传统技术^[22]。

Li等^[24]以F、N对TiO₂表面沉积和喷射热解改性后,将其光吸收阈值扩展到470nm,以内置发光二极管(LED)为催化光源制成空气净化器,在无水条件下对空气中乙醛、三氯乙烯和甲苯进行降解,其反应活性高于普通商业用途的P25 TiO₂,6 h后CO₂最高产率(900℃热解)分别为54.8%、33.0%和13.7%。虽然试验给出的结果并不十分令人满意,但发光二极管以其低能耗、快速响应时间和与传统光源相比相对较小的占用体积等优点,使其也拥有一定的应用潜力。

合理的光催化净化器结构应该满足以下条件:在净化器内部,活性光子、固体催化剂与污染气流应紧密、有效地接触,且光子利用率高。从净化器运转的费用分析可知,风机及光能能耗量是决定净化器运转总费用的主要因素,因此,设计净化器时必须考虑:①以最小的动力驱动污染气流,以一定的速度通过净化器,即气流通过净化器进出口的压降低;②光源发出的光子能够被有效利用。光子的有效利用包括2方面内容,一是光源产生的光子全部被用来激发生成光致电子与空穴,这样光源的辐射场分布就成为净化器内部结构设计必须考虑的一个参数;二是必须保证光致电子和空穴被充分利用,即必须有足够的污染气流发生作用来阻止光致电子与空穴的复合,这样,流过净化器内部的污染物流场和浓度场也就成为设计净化器时必须考虑的另一个参数。以上分析可见,合理的净化器内部结构应该充分考虑气流通过净化器进出口压降、辐射场、流场和浓度场的影响^[25]。

2.5 应用领域

在医院的手术室或制药厂的生产车间内都对室内空气质量有极高的要求,光催化技术由于其在除臭、降解VOCs、杀菌、消毒等方面的功效,已经开始被用在洁净室中央空调或厂房通风设备中。

在潜艇长航过程中,特别是航行时间超过1个月以后,潜艇内中度危险成分较多,其中以氯化氢、二甲苯以及二氧化硫等大部分芳烃化合物为主,还

有以脂肪烃类、酮类和醇类为主的轻度危害物。另外,根据不同的潜艇舱室检测的结果来看,还存在少量的高度危险成分,如苯、四氯化碳等。这样会引起艇员体质下降,严重影响艇员作战能力。同时由于潜艇舱室内空间狭小封闭,空气混浊,高湿、高噪声,光线不足,适于各种细菌滋生,所以潜艇在远航中很多常见病的发病率也非常高,比如上呼吸道感染和消化系统疾病等,因此有人用二氧化钛光催化技术对模拟舰艇舱的空气进行净化,并取得良好效果^[16]。

Vorontsov 通过二氧化钛光催化对芥子气成分的低浓度模拟降解,为光催化开辟了新的应用领域。同时,研究表明,二氧化钛光催化对化学毒气、生化毒气的降解研究同样具有实际意义。

3 结语

光催化技术在除臭、降解 VOCs、杀菌、消毒等方面是一种新兴的净化技术,已经应用在洁净室中央空调或厂房通风设备中。光催化反应对于气相挥发性有机物有普遍较好的降解效果,通过对二氧化钛光催化可以氧化空气中的烷烃类(乙烷到辛烷),醇类、醛类(甲醛到丙醛)、苯系物、卤代烃等,在潜艇远航过程中已经得到应用。美国环保局(U.S.Environmental Protection Agency)公布了九大类 114 种有机物被证实可以通过光催化氧化处理。光催化反应对空气中的无机污染物,如 NO_x、CO、H₂S 等也有氧化去除作用,并对暴露于空气中的细菌和病毒同样具有良好的灭杀作用。因此,光催化技术对净化有害气体和空气具有诱人的应用前景。

参考文献

- [1] 吕妍,仇雁翎,赵建夫. TiO₂ 半导体光催化氧化技术处理气相污染物研究进展[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 167 - 169.
- [2] Mills A, Lee S K, Lepre A. Photodecomposition of ozone sensitized by a film of titanium dioxide on glass[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 155: 199 - 205.
- [3] 孙德智,于秀娟,冯玉杰. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] Einaga H, Ogata A, Futamura S, *et al.* The stabilization of active oxygen species by Pt supported on TiO₂ [J]. Chemical Physics Letters, 2001, 338: 303 - 307.
- [5] 裘著革,李官贤,张华山,等. 复合纳米 TiO₂ 净化典型室内空气污染物初步研究[J]. 解放军预防医学杂志, 2003, 21(5): 316 - 318.
- [6] 侯一宁,王安,王燕. 二氧化钛-活性炭纤维混合材料净化室内甲醛污染[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2004, 36(4): 41 - 44.
- [7] 张前程,张凤宝,张国亮. 苯在 TiO₂ 上的气相光催化氧化反应历程[J]. 催化学报, 2004, 25(1): 39 - 43.
- [8] 张前程,张凤宝,张国亮,等. 苯在 TiO₂ 上的气相光催化反应性能[J]. 中国环境科学, 2003, 23(6): 661 - 664.
- [9] Einaga H, Takashiibusuki S. Complete oxidation of benzene in gas phase by platinumized titania photocatalysts[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 1880 - 1884.
- [10] Einaga H, Harada M, Futamura S, *et al.* Generation of active sites for CO photooxidation on TiO₂ by platinum deposition[J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 9290 - 9297.
- [11] 李瑛,钟家桢. 纳米 TiO₂ 气相光催化氧化苯胺的研究(I)[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2005, 51(2): 145 - 148.
- [12] Vorontsov A V, Panchenko A A, Savinov E N, *et al.* Smirniotis photocatalytic degradation of 2-phenethyl-2-chloroethyl sulfide in liquid and gas phases[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 5261 - 5269.
- [13] Mohseni M, David A. Gas phase vinyl chloride (VC) oxidation using TiO₂-based photocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 219 - 228.
- [14] Hamill N A, Hardacre C, Barth J C, *et al.* Cunningham gas-phase photocatalytic oxidation of dichlorobutenes[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2823 - 2827.
- [15] 鹿院卫,马重芳,王伟,等. 纳米光催化杀菌技术及空气净化技术研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(2): 311 - 313.
- [16] 冯林平,陶冶,刘培英. 纳米 TiO₂ 光催化材料在潜艇舱室空气净化中的应用前景[J]. 舰船科学技术, 2004, 26(6): 70 - 72.
- [17] 刘勇谋,薛萍,邓美玉,等. 光催化剂对病房空气中细菌的作用[J]. 中国消毒学杂志, 2004, 21(4): 346 - 347.
- [18] 杨瑞,莫金汉,张寅平. 蜂窝光催化反应器实用设计方法及其应用[C]//中国建筑学会暖通空调专业委员会,中国制冷学会空调热泵专业委员会. 2004 暖通空调年会论文集. 兰州: 中国建筑学会暖通空调专业委员会,中国制冷学会空调热泵专业委员会, 2004.
- [19] 邹涤,姚卫星,李斌,等. 地下工程内部空气清洁器的工艺设计[J]. 洁净与空调技术, 2001(1): 33 - 35.
- [20] 张前程. 光催化法去除室内空气中有机污染物的研究[D]. 天津: 天津大学, 2003: 8.
- [21] 丁震,陈连生,陈晓东. 纳米光催化空气净化器净化效果的实验研究[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(12): 1467 - 1468.
- [22] 鹿院卫,马重芳,王伟,等. 几种光催化空气净化器的性能测试分析[J]. 北京工业大学学报, 2005, 31(1): 58 - 62.
- [23] 龚圣,黄肖容,隋贤栋. 室内空气净化技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 15(14): 55 - 69.
- [24] Li Di, Haneda H, Hishita S, *et al.* Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts: 2. Optical characterization, photocatalysis, and potential application to air purification[J]. Chem Mater, 2005, 17: 2596 - 2602.
- [25] 鹿院卫,夏国栋,尹雪云,等. 空气净化器内部结构对其净化效率的影响研究[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(2): 319 - 321. ■