专论与综述

半导体光催化氧化有机物的研究现状及发展趋势

贺北平 王占生 张锡辉

(清华大学环境工程系,北京 100084)

摘要 就半导体光催化氧化法的机理、光催化对有机物的氧化能力、提高光催化剂催化活性的途径及固定相光催化的进展等几方面进行了较为全面的概述,并提出了光催化氧化法今后的研究方向。可以预见,光催化氧化将会成为新型有效的水处理手段。

关键词 半导体,催化剂,光催化氧化,有机物。

以太阳能化学转化和储存为主要背景的半导体光催化特性的研究始于1917年[1],但将半导体材料用于催化光解水中污染物的研究还是近十几年的事情。1976年S. N. Frank等[2]在催化光解水中污染物方面进行了开拓性的工作,他们研究了TiO_2多晶电极/氙灯作用下对二苯酚、I^-、Br^-、Cl^-、Fe^{2+}、Ce^{3+}和CN^-的光解,同年他们用TiO_2粉末来催化光解水中污染物也取得了满意结果[3]。1977年[4],他们用氙灯作光源,用多种催化剂TiO_2、ZnO、CdS、Fe_2O_3、WO_3等对CN^-和SO_3^{2-}进行光解研究,发现TiO_2、ZnO、CdS能有效催化CN^-,产物为CNO^-;TiO_2、ZnO、CdS和Fe_2O_3能有效催化氧化SO_3^{2-},产物为SO_4^{2-},其反应速度均大于3.1×10^{-6}mol/(d·cm^2)。在S. N. Frank开拓性工作的基础上,有关光催化氧化的研究工作已推广到金属离子,其它无机物和有机物的光解,尤其在有机物的催化光解方面进行了大量的研究工作。本文的重点是对有机物的光解加以概述。

1 半导体光催化氧化的机理及影响催化过程效率的因素

目前,研究最多的是硫族化物半导体材料,如TiO_2、ZnO、CdS、WO_3、SnO_2等。由于TiO_2的化学稳定性高、耐光腐蚀,并且具有较深的价带能级,可使一些吸热的化学反应在被光辐射的TiO_2表面得到实现和加速,加之TiO_2对人体无毒,所以尤以TiO_2的光催化研究最为活跃。

1.1 光催化氧化的机理

据报道[5—8],半导体光催化的机理如下(以TiO_2为例):

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+ \quad (1)$$

$$h^+ + H_2O \longrightarrow \cdot OH + H^+ \quad (2)$$

$$e^- + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^- \xrightarrow{H^+} HO_2\cdot \quad (3)$$

$$2HO_2\cdot \longrightarrow O_2 + H_2O_2 \quad (4)$$

$$H_2O_2 + \cdot O_2^- \longrightarrow \cdot OH + OH^- + O_2 \quad (5)$$

利用光激发半导体催化剂,半导体价带上的电子吸收光能被激发到导带上,因而在导带上产生带负电的高活性电子(e^-),在价带上产生带正电荷的空穴(h^+),形成氧化-还原体系。溶解氧及H_2O与电子及空穴发生作用,最终产生具有高度化学活性的游离基·OH,利用这种高度活性的羟基自由基可以氧化包括生物难以转化的各种有机物并使之矿化。有机物在光催化体系中的反应属于自由基反应。

1.2 影响光催化过程速率的因素

在半导体光催化体系中,光催化反应速率的大小受电子的和化学的2种因素影响,这可能有2种情况,一是电子因素控制[9],二是化学因素控制[10]。影响光催化过程速率的水质因素有Ph、DO,颗粒物质、金属离子[19](尤其是高价金属离子),某些阴离子(如NO_3^-),有机物浓度等。

1993年9月3日收到修改稿

2 光催化体系对有机物的氧化能力

R. W. Mathews 用 TiO_2/UV 光催化法先后于1985年[11]和1987年[6]对水中含有的34种有机污染物进行了研究，发现它们的最终产物是 CO_2 和 HCl 等。这些污染物包括：苯、苯酚、一氯苯、硝基苯、苯胺、邻苯二酚、苯甲酸、间苯二酚、对苯二酚、1,2-二氯苯、2-氯苯酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2-萘酚、氯仿、三氯乙烯、乙烯基二胺、二氯乙烷、甲基 Viologen、水杨酸、苯二甲酸　甲醇、乙醇、n-丙醇、2-丙醇、丙酮、醋酸乙酯、乙酸、甲酸、蔗糖、伞形酮。

近年来，国内外一些研究报道表明，光催化氧化法对水中的烃、卤代物、羧酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机磷杀虫剂等均有很好的去除效果，一般经过持续反应可达到完全矿化（见表1）。

大量的研究表明，半导体光催化氧化法具有氧化能力很强的突出特点，对臭氧难以氧化的某些有机物如三氯甲烷、四氯化碳、六氯苯、六六六等能有效地加以光解，所以对难降解的有机污染物，光解显得更有意义。

3 提高半导体光催化活性的途径

目前在提高催化活性方面，金属或金属氧化物（以下用M表示之）与半导体组成的光催化剂的研究发展十分迅速。在半导体表面担载的高活性金属及金属氧化物有 Ag、Pt、Pd、Rh、Nb、RuO_2、Pt-RuO_2 等，其中载铂较为普遍。M在光催化体系中的作用有2种可能的解释，一是双功能机理的解释，既影响半导体颗粒表面的能级结构（降低了带隙能），又影响催化氧化和还原反应的过程；二是单功能机理解释，即只影响氧化和还原反应过程。

在半导体表面担载的M应控制在一个最适量的范围。J. M. Herrman[25]等发现，在光催化剂上，当金属担载量低时，随金属量增加，金属呈正效应，其解释是：这不仅由于金属的催化性质，还

表1　不同类型有机物在半导体催化剂上的光解

	有机物	催化剂	光源	光解产物
烃[1]	脂肪烃 芳香烃	TiO_2	紫外	CO_2、H_2
卤代物[2]	卤代烷烃 卤代烯烃 卤代脂肪酸	TiO_2	紫外	HCl、CO_2
	卤代芳香化合物： CDD、DCDD、DCB	Fe_2O_3 TiO_2 ZnO CdS Pt/TiO_2	紫外	HCl、CO_2
羧酸[3]	乙酸、丙酸、丁酸、 戊酸、乳酸、 乙酰丙酸	$SrTiO_2$ TiO_2 CdS ZnO Fe_2O_3 WO_3 Pt/TiO_2	紫外 氙灯	CO、H_2 烷烃、醇 酮、酸
表面活性剂[4]	DBS SDS BS 4-氯酚	TiO_2	日光灯	CO_2 HCl、SO_3^{2-}
染料[5]	酸性红G 直接耐酸大红4BS 活性艳红X-3B 酸性艳蓝G 卡普隆5GS 阳离子艳红5GN 直接耐晒翠蓝RGL	TiO_2	紫外	CO_2、H_2O 无机离子 中间产物
含氮有机物[6]	磷酸四丁基铵 乙二胺四乙酸钠 阿特拉津 氟尿嘧啶 环磷酰胺 2,4-二硝基苯酚 4-硝基邻苯二酚 青霉胺 硫得达嗪 地昔帕明 苯丙氨酸	TiO_2	紫外	CO_3^{2-}、NO_3^-、 NH_4^+、PO_4^{3-}、 F^-、Cl^-、 SO_4^{2-}
有机磷杀虫剂[7]	DDVP DEP	TiO_2	紫外 太阳光	Cl^-、PO_4^{3-}、 CO_2

1) 文献12　2)文献13,14　3)文献15—19　4)文献20　5)文献21,23　6)文献24　7)文献25

由于电子在金属上的富集，减少了半导体表面电子的浓度，从而减少了电子与空穴在半导体表面的复合(水溶液中，由于界面杂质能级的存在，表相复合常是主要的，半导体内的复合次之)。然而，超出金属用量的最佳范围，担载量越多越有害，这是由于过多的带有电子的金属微粒在半导体颗粒上存在时，光诱导产生的空穴与反应物的作用处在与金属微粒上的电子与空穴的再复合的竞争之中。

通过提高半导体的光催化活性，使其能被长波太阳光激发，提高对太阳能的利用率，这对节能型水处理技术的开发具有重要意义。

Marcia M. Kondo 和 Wilson F. Jardim[25] 在 TiO_2 上担载 1%的 Ag(重量比)，证明可显著提高光催化效率，他们将氯仿浓度为 200mg/L 的水溶液用紫外光照射 6h，Ag/TiO_2 对氯仿的光解效率为 44%，而 TiO_2 为 35%，另外对 100mg/L 的脲溶液照射 12min，载银 TiO_2 为 83%，而纯 TiO_2 为 16%。Kenji Harada 等[24]用 Pt/TiO_2 和纯 TiO_2 催化光解有机磷杀虫剂，Pt/TiO_2 能分别提高 DDVP 和 DEP 的光解速率 4.5 倍和 6 倍。

当然，提高光催化速率也可投加 H_2O_2 等强氧化剂。因为投加 H_2O_2 有助于加速 · OH 的生成，这可从光催化机理中看出。但是投加量需控制适量范围，不然会造成氧化剂的浪费。

4 固定相光催化氧化的进展

早期光催化氧化的研究，多以悬浮相光催化为主，半导体粉末以悬浮态存在于水溶液中，由于催化剂难以回收，活性成分损失较大、在水溶液中易于凝聚等问题而很难成为一项实用的水处理技术。近年来为了开发高效实用的光化学反应器，固定相光催化的研究逐步活跃起来。固定相光催化研究的焦点是负载型光催化剂的制备。

催化剂固定化常是解决均相和悬浮相催化剂分离回收的有效途径，也是应用活性组分和载体的各种功能设计最佳催化剂的理想形式。此外，催化剂固定化又可克服均相和悬浮相催化剂稳定性差和容易中毒等缺点。负载型催化剂的制备是设计高效、多功能集成式反应器的基础，如利用多孔负载型催化剂，在同于反应器内，可实现吸附、催化、分离的有机结合，即反应物在载体上吸附，在催化活性中心上转化，反应产物与催化剂同时分离。目前，载体的选择及催化剂固定技术的研究已成为催化学科研究的一个重要方面。

表 2 催化剂的固定方法及反应器的类型

催化剂	载体	固定方法	反应器类型	光源	光解对象	文献
TiO_2	砂子	浸渍-烧结	填充式	100W 灯	亚甲基蓝 若丹明 甲基橙 水杨酸	27
TiO_2	玻璃丝 玻璃管壁	浸渍-空气干燥 浸渍-真空干燥	填充式 盘形涂壁式	20W 荧光灯	水杨酸 苯酚 2,4-氯酚	28
TiO_2 Nb/TiO_2	玻璃管壁	溶胶-凝胶	环纹式	450W 汞灯	3-氯邻羟基 苯甲酸	29
TiO_2	玻璃球 (直径 3mm)	浸渍-干燥	填充式	汞灯	氯代苯酚	30
TiO_2	玻璃球 (直径 3—4mm)	化学气相沉积	填充式	荧光灯	氯代苯酚 三价金离子	31
TiO_2	玻璃球 二氧化硅(100)	化学气相沉积				32

目前，固定相光催化的研究如表 2 所示。在所列举的固定技术中，溶胶-凝胶(Sol-gel)技术

是制备负载型光催化剂较为理想的方法之一，所制得的半导体薄膜均匀性及结晶性较好，而且膜的厚度及特性较易控制，技术也较为简单，除表2所列举之外，另据报道，还有将半导体固定在纤维板等载体上。

总之，应用表面技术和材料合成技术，必将开发出性能更好、更稳定的光催化剂，在这方面还有大量的工作要做。

5 今后的研究方向

光催化以其特有的简易性正在逐步形成一个独立的研究领域。人们不仅期望它可进行太阳能的化学转换与储存，还期待它在合成新物质以及消除环境污染方面发挥作用。

污染物的光解作为近十几年发展起来的新的研究领域，现在基本上还停留在理论研究阶段，实际应用很少，目前只有美国利用太阳能在室外进行了工业性试验[23]。光催化氧化作为一项很有前途的水处理技术还有大量的研究工作要做。

在基础研究方面，如固液界面的光催化机理，半导体表面的能级结构与表面态密度的影响，担载金属或金属氧化物的作用机理、光生载流子的移动和再结合的规律，多电子反应的活化、有机物反应活性与其分子结构的关系等。

在应用研究方面，和一般催化研究一样，光催化研究的核心是寻找性能优良的光催化剂，所以高效光催化剂的筛选及制备是光催化研究的核心课题。高效多功能集成式实用光反应器的开发，将会成为一种新型有效的水处理手段，特别是在低浓度难降解有机废水的处理及饮用水中三致物质的去除方面发挥重要作用。

参考文献

1 Fujishima. bull. Chem. Soc. Japan. 1971, **44**: 1148

2 Frank S N. JACS. 1977, **99**: 4667

3 Frank S N. JACS. 1977, **99**: 303

4 Frank S N. J. Phys. Chem.. 1977, **81**: 1484

5 Matthews R W. J. Catal.. 1988, **111**: 264

6 Barbeni M et al.. Chemosphere. 1987, **16**(16): 1165

7 Okamoto K & Yamamoto Y. Bull. Chem. Soc. Japan. 1985, **58**: 2023

8 Okamoto k & Yamamoto Y. Bull. Chem. Soc. Japan. 1985, **58**: 2015

9 Metsalear R (ed.). Studies in Inorg. Chem.. 1983, **3**: 243

10 Sakata T et al.. Chem. Phys. Lett.. 1982, **88**: 50

11 Matthews R W. Wat. Res.. 1986, **20**(5): 569

12 Hashimoto K. J. Phys. Chem.. 1984, **88**: 4083

13 Ollis D. ES&T.. 1985, **19**: 480

14 Pelizzetti E. Chemosphere. 1988, **17**(3): 499

15 Kraeutler B. JACS. 1978, **100**: 5985

16 Haroda H. J. Phys. Chem.. 1983, **87**: 1417

17 Sakata T. J. Phys. Chem.. 1984, **88**: 2344

18 Chum H L et al.. J. Phys. Chem.. 1983, **87**: 3089

19 Bidean M et al.. J. Photochem.. 1987, **39**: 107

20 Hidaka H et al.. J. PHotochem.. 1986, **35**: 219

21 樊邦棠. 环境污染与防治. 1989; **11**(4): 16

22 樊邦棠. 环境污染与防治. 1989, **11**(6): 7

23 Gary K C Low, Stephen R McEvoy & Matthews R W. Environ. Sci. Technol.. 1991, **25**: 460

24 Kenji Harada, Teruaki Hisanaga & Kelichi Tanaka. Wat. Res.. 1990, **24**(11): 1415

25 Herrman J M et al.. The Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. (Book of Abstracts). Osaka, 1984: 155

26 Marcia M Kondo & Wilson F Jardim. Wat. Res.. 1991, **25**(7): 823

27 Matthews R W. Wat. Res.. 1991, **25**(10): 1169

28 Mathews R W. Solar Energy. 1987, **38**(6): 405

29 Sabate J & Anderson M A et al.. J. Catal.. 1992, **134**: 36

30 Hussain Ai-Ekabi & Nick Serpone. J. Phys. Chem.. 1988, **92**: 5726

31 Nick Serpone & Enrico Borgarello et al.. solar Ener. Mate.. 1986, **14**: 121

32 Toshiro Maruyama & Susumu Arai. Solar Ener. Mate. Sol. Cell. 1992, **26**: 323

33 Bimleshwar P Gupa & John V Anderson. Sol. Ener. Mate.. 1991, **24**: 40

Abstracts

ions were also studied and it was found that most of them exhibited an additive, antagonistic or synergistic action. Aromatic compounds were found to have a close relationship between their structures and toxicities, and those with different numbers and types of substituent had different toxicities. It was also found that in the process of treating the wastewater containing nitro- compounds, the toxicities of wastewater reduced with reducing concentrations of nitrobenzenes and COD.

Key words: toxicity assessment, structure and toxicity, toxicants interaction, head- space gas chromatography, ecological toxicology.

Automatic Smokescope for Environmental Monitoring. Xing Ding' yao, Zhu Chang' yuan et al. (Luoyang Environmental Monitoring Station, Luoyang 471000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 75—76

An automatic monitoring smokescope has been developed, which is a modernized instrument that can make an automatic monitoring on a day-and-night continuous basis for the blackness of smoke emitted from boilers, having the functions of automatic sampling, and data storage, processing and display. The whole machine is controlled by a monoboard computer so that it can digitally display the monitored and computed data and timely monitor whether the smoke being emitted has complied. The instrument contains a failsafe system which can preserve the data even if a power cut has lasted for as long as 6 months and allows the instrument to be automatically resumed and continuously operated with the original intact data as soon as the power supply is restored. In the machine, the available data monitored during a 6 consecutive month period can be stored. With a properly modified software, the insturment can also be used to monitor the dust and smoke emissions from cement , ceramic, chemical and other industries, with the same effectiveness.

Key words: smoke density, smokescope, monitor, environmental monitoring.

Catalytic Potentiometry Using Malachite Green Ion Selective Electrode for the Determination of Nitrite in Water. Li Guirong and Wang Yongsheng (Teaching and Research Section of Basic Chemistry, Heng' yang Medical College, Heng' yang 421001): *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 77—79

A new catalytically potentiometric method for the determination of trace nitrite in water was developed, based on the ability of nitrite to catalyze the redox reaction of malachite green with potassium bromate in a phosphoric acid (H_3PO_4) solution. A malachite green ion selective electrode was used to indicate the change in the concentration of malachite green that determined the reaction rate which was in turn proportional to the concentration of nitrite. This method showed a high sensitivity and selectivity, and had a linear relation in the range of 0—6μg/50 ml of NO_2^- and a detection limit of 1.9×10^{-9}g/ml of NO_2^-. It can be operated conveniently at an ambient temperature. This method has been used to determine trace nitrite in environmental water samples with satisfactory results, relative standard deviation (RSD) of less than 4.3%, and average recovery of 99.7%.

Key words: nitrite, catalytic potentiometry, malachite green ion selective electrode.

Advance in Research on the Photocatalytic Organics Oxidation over Semiconductor Materials. He Beiping, Wang Zhansheng et al. (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **15** (3), 1994, pp. 80—83

A review was made on the photocatalytic oxidation of organic compounds over semiconductor materials as a catalyst, based on the findings reported in the literatures, including the mechanisms of photocatalytic oxidation and degradation of organic compounds, the methods for improving photoactivity of semiconductor, and the development of fixed-phase photocatalytic oxidation process. The trend of future studies on photocatalytic oxidation was suggested and it was predicted that the process of photocatalytic oxidation may become a new, effective method for water and wastewater treatment.

Key words: semiconductor, catalyst, photocatalytic oxidation, organic compounds.

Progress in Research on the Biological Treatment of Wastewater Containing Chlorinated Aliphatics. Fu Xuqing, Wang Shuxiong and Lu Dewei (UNILAB, Branch in the Zhejiang University, Research Center for Chemical Reaction Engineering, Hangzhou 310027): *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 84—87

In order to address the issue of general concern posed by chlorinated aliphatics which are toxic or even carcinogenic and have caused underground water pollution in some locations, a review based on references was made on the biodegradation of chlorinated aliphatics, including the strains and enzyme systems involved in such a degradation, the mechanisms of degradation processes, the kinetics of degradation, and the reactors used for such a purpose. The review also relates to the conditions under which some of acclimated strains can degrade chlorinated aliphatics, the features of a strain having