

# 固定化光催化剂载体及其应用研究进展

赖 娇

重庆交通大学航海学院 重庆 400074

**摘 要:** 光催化是一项高效、友好的环境净化技术, 固定化光催化剂有着易于回收, 成本低等优点, 在光催化领域有巨大的应用潜力。本文从粉体光催化剂在运用过程中存在的缺点、固定化催化剂技术入手, 重点综述了固定化催化剂常见载体的类型及应用, 对该复合光催化剂未来的研究方向进行了初步展望。

**关键词:** 光催化剂; 固定化技术; 载体

## Research progress of immobilized photocatalyst support and its application

Jiao Lai

hohai College, Chongqing Jiaotong University, Chongqing, 400074

**Abstract:** Catalytic photocatalysis is an efficient and environmentally friendly technology for air purification. Fixed photocatalysts have the advantages of easy recovery and low cost, and have great potential in the field of photocatalysis. This paper focuses on the disadvantages of powder photocatalysts in application and the technology of fixed catalysts. It summarizes the types and applications of common carriers for fixed catalysts, and provides a preliminary outlook on the future research direction of composite photocatalysts.

**Keywords:** photocatalyst; Immobilization technology; carrier

### 前言

1972 年, Fujishima 和 Honda 发现了单晶  $\text{TiO}_2$  电极光催化分解水的现象, 开启了半导体光催化的时代<sup>[1]</sup>。他们设计了一个以 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  电极为阳极, 铂黑电极为阴极的电解水装置, 采用波长小于 450nm 的紫外光照射阳极时, 阳极释放出氧气, 阴极释放出氢气。1997 年, Wang 等人发现, 超亲水性的  $\text{TiO}_2$  涂层玻璃具有自清洁的特性<sup>[2]</sup>。M Halmann<sup>[3]</sup>利用光催化将  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{HCOH}$  和其他有机物, 这引起了人们对光催化在环境治理领域的应用的兴趣。但目前光催化剂在实际应用中仍存在部分难题, 比如易团聚而活性低、难回收造成二次污染等, 因此, 固定化光催化剂的研究有利于实际应用的发展。

### 一、光催化原理

半导体光催化剂是决定光催化性能的核心因素, 其中常见半导体材料有:  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MOS}_2$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{M OFs}$  等。半导体材料结构中存在价带(VB)和导带(CB), 价带和导带之间称为禁带( $E_g$ ), 当被能量大于或等于其禁带宽度的光照射时, 价带电子( $e^-$ )转变为激发态并跃迁到导带上(CB), 价带失去电子出现光生空穴( $h^+$ ),  $h^+$ 和  $e^-$ 分离后在半导体材料内部形成电子-空穴对, 通过参与氧化还原反应生成强氧化自由基, 例如: 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和其他中间体等, 从而将吸附于半导体材料上的有机污染物降解。

以  $\text{TiO}_2$  为例, 光催化机理如图 1 所示:

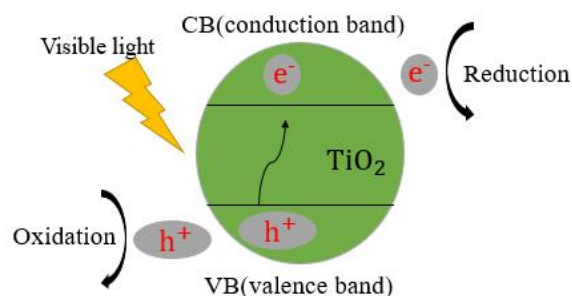


图 1  $\text{TiO}_2$  光催化机理

### 二、粉体光催化剂应用中存在的问题

目前, 光催化反应体系主要为悬浮态, 即在光照情况下, 向有机污染物溶液体系中投加粉末光催化剂, 让光催化剂与污染物分子充分接触, 从而降解污染物。有研究表明, 光催化剂的比表面积对降解污染物的性能有较强影响, 当光催化剂的尺寸小于或等于 1nm 时, 能够增大光催化剂的比表面积<sup>[4]</sup>。然而, 光催化剂的尺寸越小, 光催化剂的回收越困难, 如纳米尺寸的光催化剂易对水体造成二次污染, 且随着废水排放进入水生环境, 将通过食物链危害人体健康。粉体催化剂虽然制备过程简单, 能在水处理过程中最大程度的接触污染物, 但其具有易团聚失效、回收困难、难以实现工业化运用等缺点<sup>[5]</sup>。除此以外, 在光催化悬浮体系中, 溶液液面会散射入射光线, 浑浊的反应体系会影响光的照射, 从而降低光的利用率, 导致整个体系的能源效率降低<sup>[6]</sup>。

### 三、光催化剂固定化的研究

为解决粉体催化剂带来的问题, 催化剂固定化的研究引起了广大科研工作者的密切关注。目前关于粉体催化剂的固定化方法主要有溶胶法和粉末涂层法, 第一种是溶胶法(湿法): 是利用前驱体经过一系列物理化学变化制得溶胶, 通过浸渍旋转或喷涂等方法将此溶液涂在载体上, 可重复多次以增加厚度, 然后在一定温度下烧结既成<sup>[7]</sup>; 第二种是粉末涂层(干法): 将粉末与溶胶形成悬浮液直接涂覆于载体上完成催化剂固定化。而第一种方法涉及大量的水、有机溶剂和其他的有机物, 所以膜在干燥时易龟裂, 且附着力差, 并且该法不适用于耐热度差的载体<sup>[8]</sup>。因此, 选用粉末涂层法进行催化剂固定化具有一定优势。贾延勤<sup>[5]</sup>采用溶胶法将 Pt/BiOBr 催化剂负载于石英光纤上, 对双酚 A 进行降解, 研究表明, 光照 90min 后, 双酚 A 的降解率达 100%。胡燕等<sup>[9]</sup>采用粉末涂层法将二氧化钛催化剂固定于弥散光纤上, 构造了新型光纤模型反应器, 对活性艳红 X-3B 进行了降解, 研究表明, 光照 5h 后, 对 X-3B 溶液的降解率达 78.2%。

### 四、光催化剂固定化常用的载体

#### 4.1 吸附剂类载体

吸附剂类载体大多为多孔性结构, 具有自身比表面积大、孔隙发达和吸附性强等优点, 包括石墨烯材料、活性炭、黏土和沸石等。其原理是利用吸附剂类载体优异的吸附性能, 将有机污染物富集于载体表面, 从而增加光催化剂与污染物的接触机率, 进而增大光催化降解速率。李彦涵等<sup>[10]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 负载于介孔生物质活性炭表面, 以亚甲基蓝为目标污染物, 结果表明, 活性炭负载能促进光生在刘子的分离, 从而显著提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。徐杰等<sup>[11]</sup>将 CeO<sub>2</sub>-CdS 负载于高岭土上, 通过处理结晶紫来检测其催化活性, 结果表明, 该催化体系对结晶紫的降解率可达 95.1%, 并且重复使用 5 次后降解率仍为 90.4%。胡小龙等<sup>[12]</sup>以沸石为载体, 制备了纳米 TiO<sub>2</sub>/沸石复合材料, 研究表明, 该催化体系对苯酚溶液的降解率可达 91.6%。

#### 4.2 陶瓷

陶瓷是一种多孔性材料, 常被用于负载工业催化剂。其具有耐高温、抗腐蚀、孔道结构复杂、价格低廉和化学稳定性好等优点。胡秀虹等<sup>[13]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 复合材料涂至陶瓷上制得陶粒光催化剂, 研究表明, 该催化体系能使初始浓度为 50mg/L 的苯酚溶液降解率达 50% 左右。孙艳娟等<sup>[14]</sup>运用浸渍提拉-热处理技术制备了 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的泡沫陶瓷复合材料, 与粉末催化剂进行了对比, 研究表明, 复合材料提高了去除 NO 的效率, 可达 80%。Guo 等<sup>[15]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 固定于多孔陶瓷泡沫

上, 该轻质复合泡沫能够漂浮于溶液上, 接收更多紫外光, 提高了对光的利用率, 增加了与污染物接触的面积, 提高了对甲基橙的降解率。

#### 4.3 玻璃

玻璃易于获得、价格低廉且具有良好的透光性, 已被广泛应用于制备成各种光反应装置或者负载光催化剂。常用的玻璃类载体包括: 玻璃载片、玻璃板、玻璃纤维布、空心玻璃球珠等。其中, 可以利用空心玻璃珠能够浮于水面的特点, 通过负载催化剂处理水面上的污染物, 而玻璃纤维布、玻璃载片等材料作为载体, 具有较大的比表面积, 可增加催化剂与污染物的接触面, 从而提高降解效率。Thanh-Dong Pham 等<sup>[16]</sup>制备了玻璃纤维负载 Ag-TiO<sub>2</sub> 催化剂, 在紫外光照射下, 可降解 99% 以上的大肠杆菌。李建生等<sup>[17]</sup>制备了玻璃负载 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 光催化薄膜, 以甲基橙模拟废水为目标污染物, 结果表明, 对 10mg/L 的甲基橙模拟废水降解率可达 85%, 且在自然再生和人工再生条件下, 使用后的光催化薄膜活性可恢复至 96%。但是由于玻璃表面普遍光滑, 导致光催化剂难以稳固附着, 在反应过程中存在易脱落的风险。

#### 4.4 有机载体

目前常采用的负载光催化剂的有机载体包括: 聚乙烯、丙烯酸树脂、聚氨酯和棉纤维等。邓一荣等<sup>[18]</sup>采用浸渍法将 Fe/N-TiO<sub>2</sub> 负载于低密度聚乙烯(LPE)膜上, 在氙灯可见光的照射下对胺的降解来评估其光催化活性, 90min 后对其降解率达 80.11%。戴沈华等<sup>[19]</sup>将 ZnO 负载于聚氨酯纤维上, 于紫外灯下降解甲基橙, 结果表明, 紫外照射 90min 后可将甲基橙完全降解。俞幼萍等<sup>[20]</sup>采用浸渍法将 FeVO<sub>4</sub> 负载到棉织物上, 在可见光下对盐酸四环素的降解进行研究, 120min 后降解率为 97.63%。但有研究表明, 由于光催化产生的活性自由基无选择性, 其在降解污染物的同时, 也会破坏有机载体, 从而降低光催化复合材料的使用寿命<sup>[21]</sup>。牛永红等<sup>[22]</sup>采用树脂负载 TiO<sub>2</sub> 光催化净化甲醛, 研究表明, 随着空气中湿度的增加, 水分会导致树脂溶胀, 从而降低树脂对甲醛的吸附性能, 从而影响光催化活性。

#### 4.5 光纤

实际上, 采用光纤负载光催化剂在光催化领域早有研究。Marinangeli<sup>[23]</sup>和 Ollis<sup>[24]</sup>在 1997 年首次提出光纤的概念, 并且用 TiO<sub>2</sub> 涂覆的光纤反应器在液相中光催化剂降解 4-氯酚, 实现了粉末催化剂固定化。杨芷等<sup>[25]</sup>采用光纤负载 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 在太阳光光照 120min 后, 对气相间二甲苯的降解率为 94%, 经过 3 次循环使用后降解活性无明显变化。相比其他载体, 光纤具有以下优点: (1) 提供较高的比表面积来固定催化剂; (2) 光纤束可以控制光的传递, 在光纤外表面负载

膜催化剂可以阻止光纤芯内部紫外光的完全反射,使得光经折射达到光纤外表面被薄膜光催化剂吸收,从而减少光的损失(如图2);(3)光纤具有一定柔韧性,可以通过改变其形态以适应降解体系;(4)光通过光纤传播可以使催化剂活化的比表面积增大,进而提高对污染物的降解效率<sup>[26]</sup>。有研究表明,受污染水体的浊度是光催化反应效率的重要影响因素之一<sup>[27]</sup>。在浆态反应系统中,研究者往往通过增加催化剂颗粒的浓度来提高光催化效率,这可能会导致体系的浊度增高<sup>[28]</sup>。而采用光纤就避免了浊度造成的损失,因为光可以通过光纤束直接到达固定在表面的光催化剂,大大提高其降解效率<sup>[30]</sup>。Li等<sup>[31]</sup>将光催化剂涂层与光纤耦合构建了光纤反应器,并与浆态反应器中等效催化剂质量的性能进行了比较,研究发现,相比与浆态反应器,光纤上的TiO<sub>2</sub>可以更快地去除溶液中的污染物,并实现了5倍的光量子利用率。有研究表明,在同等条件下,以光纤作为载体的TiO<sub>2</sub>薄膜对污染物的降解效率明显高于环形光反应器中的效率<sup>[32]</sup>。

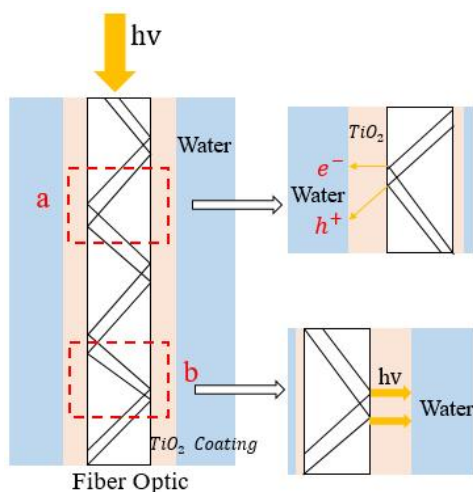


图2 光纤负载光催化剂

## 五、结语

光催化是一项高效、安全的环境友好型环境净化技术,将光催化剂固载在合适的基质上形成复合催化剂可以达到化学性质稳定、易于回收、降低成本等目的。但光催化固定技术目前仍存在部分问题与不足,为了让该项技术能够更好地应用于实际光催化降解过程中去,未来应主要研究以下几个方面:(1)根据不同的治理需求寻找更好的负载方式和载体;(2)提高载体与光催化剂之间负载牢固性,延长该复合光催化剂的使用寿命;(3)结合研究光催化剂的改性技术和固定化技术,以期提高复合光催化剂的催化降解效率。

## 参考文献:

- [1]Fujishima A,Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.[J]. Nature,1972,238(5358).
- [2]Rong Wang,Kazuhito Hashimoto,Akira Fujishima,Makoto Chikuni,Eiichi Kojima,Atsushi Kitamura,Mitsuhide Shimohigoshi,Toshiya Watanabe. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. Nature: International weekly journal of science,1997,388(6641).
- [3]M. HALMANN. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells[J]. Nature,1978,275.
- [4]刘恒. 固定化光催化剂涂层的制备及其对有机污染物降解性能的研究[D].南昌大学,2020.
- [5]贾延勤. 光纤负载 Pt/BiOBr 薄膜体系光催化降解水中有机污染物研究[D].东北师范大学,2015.
- [6]Song Yinghao,Ling Li,Westerhoff Paul,Shang Chii. Evanescent waves modulate energy efficiency of photocatalysis within TiO<sub>2</sub> coated optical fibers illuminated using LEDs. [J]. Nature communications,2021,12(1)
- [7]赵玉红. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光纤涂层的设计及其光催化性能的初探[D].天津大学,2004.
- [8]R.S Sonawane,S.G Hegde,M.K Dongare. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating[J]. Materials Chemistry and Physics,2003,77(3).
- [9]胡艳,徐晶晶,袁春伟,林间,殷志东. 负载纳米二氧化钛的弥散光纤在光催化废水处理中的应用[J].科学通报,2005(19):123-127.
- [10]李彦涵,梁淑芬,刘孟浩,张争艳,蒋恩臣,简秀梅. 介孔生物质基活性炭负载 TiO<sub>2</sub> 的光催化降解动力学研究[J].太阳能学报,2020,41(07).
- [11]徐杰,郑建东,张丽惠,王金玉,张华,马红梅. 巯基改性高岭土负载 CeO<sub>2</sub>-CdS 光催化降解结晶紫[J].环境科学研究,2018,31(06).
- [12]胡小龙,孙青,徐春宏,郑水林. 纳米 TiO<sub>2</sub>/沸石复合材料光催化降解苯酚的性能[J].化工进展,2016,35(05).
- [13]胡秀虹,张廷辉,王翔,蔡凌云,李荡. 陶瓷负载 TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及光催化降解废水中苯酚的研究[J].化工新型材料,2019,47(05).
- [14]孙艳娟,王瑞,董帆,何詠基,吴忠标. TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在泡沫陶瓷表面的负载及光催化空气净化性能增强[J].环境科学

学报,2017,37(06).

[15]Y.J. Guo,W. Cheng,P.S. Liu. Porous ceramic foam loading titanium dioxide for photocatalytic degradation of the methyl orange solution[J]. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*,2019,15(6).

[16]Pham, Thanh-Dong et al. "Germicide Feasibility of TiO<sub>2</sub>/Glass Fiber and Ag- TiO<sub>2</sub>/Glass Fiber Photocatalysts." *Advanced Materials Research* 518-523 (2012): 864 - 868.

[17]李建生,刘炳光,王少杰,董学通.玻璃负载纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>膜的制备和光催化性能[J].*工业水处理*,2016,36(05):60-63.

[18]邓一荣,张永来,赵璐,吴俭.低密度聚乙烯膜负载型 Fe/N-TiO<sub>2</sub>制备及光催化降解二苯胺[J].*环境污染与防治*,2018,40(09).

[19]戴沈华,翁良,李冰艳,张建平,杨旭红.负载纳米 ZnO 的聚氨酯/聚酯纤维发泡复合膜的制备及其性能[J].*纺织学报*,2021,42(08).

[20]俞幼萍,刘保江,何瑾馨.FeVO<sub>4</sub>负载型棉织物的制备及其光催化降解性[J].*印染*,2016,42(02):7-13.

[21]刘海亮. PDMS/OTMS- TiO<sub>2</sub>复合海绵的制备及其光催化性能研究[D].浙江理工大学,2017.

[22]牛永红,王嘉琦,李义科,顾洁,王文才,杨占峰,崔凌霄.活性炭/树脂负载 TiO<sub>2</sub>光催化净化甲醛实验研究[J].*应用化工*,2021,50(03).

[23]R. E. Marinangeli,D. F. Ollis. Photo - assisted heterogeneous catalysis with optical fibers. Part III: Photoelectrodes[J]. *AIChE Journal*,1982.

[24]R. E. Marinangeli,D. F. Ollis. Photo - assisted heterogeneous catalysis with optical fibers II. Nonisothermal single fiber and fiber bundle[J]. *AIChE Journal*,1980.

[25]杨芷,刘修平,项文睿,罗敏,杨雨昕,郭伊荥.光纤负载 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>薄膜催化剂的制备及其降解间二甲苯性能研究[J].*分子科学学报*,2018.

[26]Cristina López-López,Jaime Martín-Pascual,Juan Carlos Leyva-Díaz,María V. Martínez-Toledo,María M. Muñío, José M. Poyatos. Combine treatment of textile wastewater by coagulation - flocculation and advanced oxidation processes [J]. *Desalination and Water Treatment*,2016.

[27]Sook Yan Choy,Krishnamurthy Nagendra Prasad,Ta Yeong Wu,Mavinakere Eshwaraiah Raghunandan,Ramakrishnan Nagasundara Ramanan. Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal[J]. *Ecological Engineering*,2016.

[28]Lanzarini-Lopes Mariana,Cruz Brandon,Garcia-Segura Sergi,Alum Absar,Abbaszadegan Morteza,Westerhoff Paul. Nanoparticle and Transparent Polymer Coatings Enable UV-C Side-Emission Optical Fibers for Inactivation of Escherichia coli in Water.[J]. *Environmental science & technology*,2019.

[29]J. Saien,A.R. Soleymani,J.H. Sun. Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> for rapid dye destruction in aqueous media[J]. *Desalination*,2011.

[30]Teixeira Sara,Magalhães Bruno,Martins Pedro M,Kühn Klaus,Soler Lluís,Lanceros-Méndez Senentxu,Cuniberti Gianarelio. Reusable Photocatalytic Optical Fibers for Underground, Deep-Sea, and Turbid Water Remediation.[J]. *Global challenges (Hoboken, NJ)*,2018.

[31]Ling Li,Tugaoen Heather,Brame Jonathon,Sinha Sha hnawaz,Li Chuanhao,Schoepf Jared,Hristovski Kiril,Kim Jae-Hong,Shang Chii,Westerhoff Paul. Coupling Light Emitting Diodes with Photocatalyst-Coated Optical Fibers Improves Quantum Yield of Pollutant Oxidation.[J]. *Environmental science & technology*,2017.

[32]Chen Fang,Yao Qiang,Zhou Xiuyan. The Influence of Suspended Solids on the Combined Toxicity of Galaxolide and Lead to Daphnia magna.[J]. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*,2015,95(1).