

文章编号:1000-582X(2002)08-0058-03

TiO₂ 的光催化机理及在制冷设备中的消毒、杀菌作用

冯庆, 刘高斌, 王万录

(重庆大学应用物理系, 重庆 400044)

摘要: TiO₂ 利用光催化反应, 能产生一些具有强氧化性的小尺寸离子, 运用于制冷设备中可以消毒、杀菌。文中介绍了光催化机理, 消毒、杀灭细菌的作用以及提高 TiO₂ 光催化效率的途径, 提出 TiO₂ 作为光催化剂还存在的一些问题及应用前景。

关键词: TiO₂; 光催化; 消毒; 杀菌

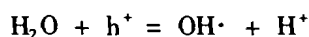
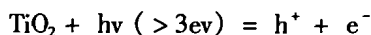
中图分类号: TF123.72

文献标识码: A

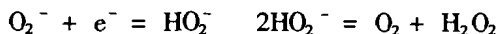
随着科学技术的不断发展, 冰箱、空调等制冷设备已广泛的进入到家庭中, 但是大多数制冷设备的作用环境通风条件不好, 且较为密闭, 因此细菌容易繁殖, 所以制冷环境的清洁显得尤为重要。目前, 常用的杀菌剂 Ag、Cu 等能使细胞失去活性, 但细菌被杀死后, 可释放出致热和有毒的组分, 如内毒素。内毒素是致命物质, 可引起伤寒、霍乱等疾病。自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 利用 TiO₂ 单晶电极光分解水以来, 科学家们对光催化反应进行了大量的研究。利用 TiO₂ 的光催化性能^[1] 不仅能杀死环境中的细菌, 而且能同时降解由细菌释放出的有毒复合物。由于 TiO₂ 廉价无毒, 光催化活性与光稳定性好, 在处理环境污染, 杀菌, 消毒方面已被视为最佳的半导体材料, 并引起了科学工作者的极大兴趣。

1 TiO₂ 的光催化机理

光催化剂是光催化过程的关键部分, 光催化剂的活性和固定是光催化能否实现的一个决定性因素。TiO₂ 是一种 n 型半导体, 能带隙能为 3.2 eV, 相当于波长为 387.5 nm 的光子能量, 当受到波长小于 387.5 nm 紫外光照射时, 价带上的电子跃迁到导带上, 从而产生光生电子(e⁻) - 空穴(h⁺)对



在水存在下, 下列反应也可发生



在反应中产生的含氧小分子活性物种 OH·、H₂O₂、O₂⁻ 等, 这些含氧小分子物种具有极强的氧化还原能力, 直到完全矿化为 CO₂ 和 H₂O, 从而达到光催化杀灭细菌。图 1 是 TiO₂ 激活生成游离基的紫外光的吸收光谱, 是由奥地利维也纳大学辐射和理论化学研究所所测得和提供的。

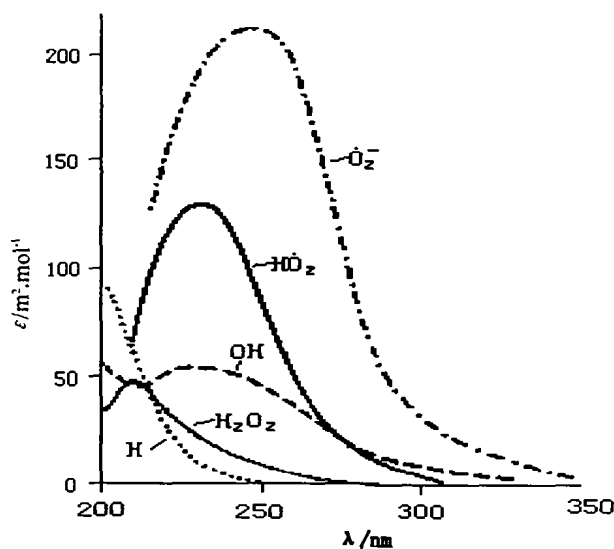


图 1 TiO₂ 激活生成游离基的紫外光的吸收光谱

一般来讲, 处于激发态的价带空穴(h⁺)和导带电子(e⁻)存在以下几种过程:

1) 重新复合过程, 消耗为热能。

• 收稿日期: 2002-04-08

作者简介: 冯庆(1978-), 男, 重庆人, 重庆大学硕士研究生。主要从事半导体纳米粉末材料方面研究。

2)被处于亚稳态的表面俘获。

3)和吸附在半导体表面的或存在于双电层附近的电子给体和电子受体反应。

对光催化反应来说,光生空穴的捕获并与给体或受体发生作用才是有效的,如果不能抑制电子和空穴的复合过程,则会放出热量,降低了 TiO₂ 的催化性能,所以需用一定的捕获剂置于催化剂表面,以减少电子和空穴的直接复合。

2 TiO₂ 的结构对光催化性能的影响

作为光催化剂的 TiO₂ 主要有两种晶型——锐钛矿型和金红石型(板钛型一般不用做光催化剂)。其中锐钛矿型的催化活性较高。两种晶型结构均可由相互衔接的 TiO₆ 八面体组成,锐钛矿型的 Ti-Ti 键距(3.79Å, 3.04Å)比金红石型(3.57Å, 3.96Å)的大, Ti-O 键距(1.934Å, 1.980Å)小于金红石型(1.949Å, 1.980Å)^[11]。金红石中的每个八面体与周围 10 个八面体相联(其中 2 个共边, 8 个共顶角),而锐钛矿型中的每个八面体与周围 8 个八面体相联(4 个共边, 4 个共顶角)。锐钛矿型的质量密度(3.894 g·cm⁻³)略小于金红石型(4.250 g·cm⁻³),带隙(3.3 eV)略大于金红石型(3.1 eV)。金红石型 TiO₂ 对 O₂ 吸附能力较差,表面积较小,因而光生电子和空穴容易复合,催化活性受到一定影响。另外,晶面、晶格缺陷等也对光催化能力有一定的影响。金红石型 TiO₂ 晶体结构模型如图 2。

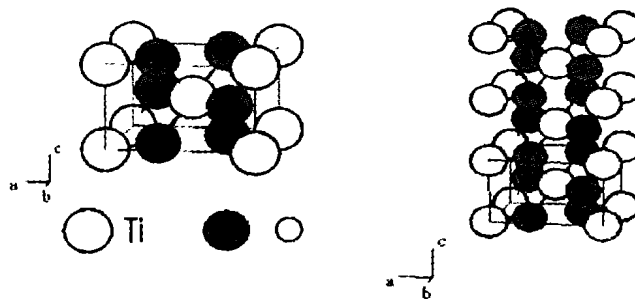


图 2 金红石型 TiO₂ 晶体结构模型

3 TiO₂ 半导体作为光敏剂杀灭的细菌和病毒^[10,12]

现有许多消灭细菌和病毒的技术,如:加热法、紫外光照射、抗生素法和化学氧化法等,日本学者 Matsunaga^[2] 最早开展半导体光催化消毒研究。在制冷设备中运用 TiO₂ 涂层有明显的消毒杀菌作用, TiO₂ 作为光敏剂杀灭的细菌和病毒有:绿藻(green algae), 乳杆菌嗜酸细胞(Lactobacillus acidophilus), 大肠杆菌(革兰氏阳性)(Escherichia coli), 酵母菌(Saccharomyces cerevisiae), 链球菌(Streptococcus mutans, Streptococcus rarus, Streptococcus cricetus, Streptococcus sobrinus AHT), 以及噬菌体 MS2 (Phage MS2) 和脊髓灰质炎病毒(Poliovirus 1)等。杀灭作用一般与细胞内辅酶 A 的降低相关联。初步表明,细胞内的辅酶 A 会被 TiO₂ 的光敏作用所氧化,继而阻止细胞的呼吸,造成细胞死亡,详见表 1^[3,4]。

表 1 TiO₂ 颗粒光敏剂对细菌和病毒的杀灭

研究方法	病毒/细菌	实验主要结果
光杀灭病毒	TiO ₂	噬菌体 MS2 FeSO ₄ (2 × 10 ⁻⁶ mol dm ⁻³) 促进光杀灭作用
	TiO ₂	脊髓灰质炎病毒 病毒成分蛋白衣壳和核酸易被光生 OH [•] 攻击 Fe(II) 通过 Fenton 过程提高了 OH [•] 稳定浓度, 照射 30min 完全被光敏杀死, 同样条件下大肠杆菌杀死则需 150min
对细菌的杀灭	TiO ₂	大肠杆菌 动力学研究: 速率与 [O ₂] ^{1/2} 和光强成正比, 扩散发光纤维比普通光纤更有效
	流动体系/TiO ₂	链球菌 sobrinus ATH 固定在乙酰纤维素酶上构成的 TiO ₂ 膜, 运行 7 天光敏杀灭中, K ⁺ 快速渗出, 蛋白和 DNA 缓慢放出, PH 降低, 但不是致死的唯一原因
	流动体系/TiO ₂	绿藻及链球菌 绿藻的多糖细胞壁较厚, 弱杀灭效果
Pt/TiO ₂	酵母菌 体内辅酶 A 被氧化, 阻断细胞呼吸, 强杀灭效果	

4 提高 TiO₂ 光催化效率的途径

TiO₂ 吸收阈值小于 400 nm, 对太阳的利用率低, TiO₂ 的带隙能为 3.2 eV, 相当于 387.5 nm 光子能量, 而抵达地面的太阳光的最小波长为 300 nm, 300.0 ~ 387.5 nm 之间的紫外光能约占太阳光能的 1% 左右。所以光催化应用效率较低, 并且 TiO₂ 的活性也依赖于原材料

和制备方法^[5]。用于光化学转换的半导体催化材料一直存在着这样的矛盾, 稳定性好的禁带太宽, 如: TiO₂ (E_g = 3.2 eV)、WO₃ (E_g = 2.8 eV)、SrTiO₃ (E_g = 3.2 eV)、ZnO (E_g = 3.2 eV)。它们只能被紫外光激发, 而对可见光敏感的窄禁带半导体材料如 CdS 却是化学不稳定的, 随着光照时间的增加, 会发生光腐蚀, 最终导致催化剂的失效。目前, 提高 TiO₂ 光催化效率的途径主

要有宽禁带半导体与窄禁带半导体复合的方法以及利用杂质掺杂来实现宽禁带半导体吸收光谱的扩展的方法。

4.1 宽禁带半导体与窄禁带半导体的复合

宽禁带半导体与窄禁带半导体的复合,由于能级差别使得电荷有效的分离。在复合型半导体材料方面研究比较多的是 CdS - TiO₂ 半导体体系,当窄禁带的半导体材料 CdS 与宽禁带的 TiO₂ 复合在一起时,入射光能量只能使 CdS 发生带间跃迁但不足以使 TiO₂ 发生带间跃迁,由于 CdS 的导带能级比 TiO₂ 导带能级更负,CdS 中产生的激发电子能被传输至 TiO₂ 导带,而空穴停留于价带 CdS,从而实现了电荷的分离,敏化了宽带隙半导体。由于 CdS 复合使得 TiO₂ 的激发波长扩展到了可见光区,对 CdS - TiO₂, WO₃ - TiO₂, CdSe - TiO₂^[6] 等体系的研究表明,复合半导体比单个半导体具有更高的催化活性。

4.2 利用杂质掺杂来实现宽禁带半导体吸收光谱的扩展

在光照作用下,施主杂质的原子可电离并向导带释放电子;而受主杂质的原子可从价带俘获电子并建立空穴。所以所需的光量子能量比禁带宽度要小,为了维持杂质所参加的稳态过程,必须使施主杂质光电离时形成的空穴能够有效地被价带中的电子所填充;而受主杂质在俘获光电子后,再把它们传给导带。一般认为,少量的金属晶核沉积于半导体上,它的作用相当于一个短的闭路光化学电池,电子在金属上聚集,导致金属离子在金属核周围发生还原,减少了半导体表面电子的浓度,降低了光电子-空穴对的复合几率,从而可以普遍地提高半导体的光催化活性,但是,过量的带有电子的金属微粒在半导体表面上存在时,可能导致光诱导产生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。掺杂剂浓度对反应活性也有很大的影响,存在一个最佳浓度值,浓度太低,半导体中由于缺少足够的陷阱,不能最大限度的提高催化活性。催化剂的用量也影响着催化活性,在一定范围内,光催化反应随催化剂的用量的增加而增加,活性基团的生成速率增加;但催化剂继续增加,反应膜表面积一定,催化剂颗粒过多无助于提高 TiO₂ 的总表面积,反而使 TiO₂ 的利用率降低。例如:Pt/TiO₂^[7-9]。值得注意的是,杂质的光吸收系数比本征吸收系数低得多,相应光电流也较低。

5 结 语

TiO₂ 作为光催化材料,已逐步运用于空调、冰箱、

洗衣机等家用电器中,走入了寻常百姓家。而 TiO₂ 应用于消毒杀菌方面的诱人前景,也引起了广大科技工作者的极大兴趣。目前,广大的科技工作者正不断致力于改进催化活性和提高消毒杀菌效率方面的研究。相信在不久的将来,对于 TiO₂ 光催化反应杀灭病毒、细菌的机理将会有更深刻的了解;对于高催化活性的杀菌材料的研制将会有更大的突破。

参考文献:

- [1] MILLS A, HUNTE S L. A overview of semiconductor photocatalysis [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 108:1-35.
- [2] MATSUNAGA T, TOMODA R, NAKAJIMA T, and WAKE H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders [J]. *FEMS Microbiol Lett.*, 1985, 29: 211-214.
- [3] 杨秀梅,李国铮. n-TiO₂ 在大肠杆菌紫外光照射杀灭中的光敏催化[A]. 中国科学院大连化学物理研究所 .98' 全国光催化学术会议论文摘要集[C]. 1998, 100-101.
- [4] 刘平,付贤智,林华香,等. 掺杂 TiO₂ 光催化膜材料的制备及其灭菌机理研究[A]. 中国科学院大连化学物理研究所 .98' 全国光催化学术会议论文摘要集[C]. 1998, 98-99.
- [5] TANAKA K. The effect of Crystal from of TiO₂ on the photocatalytic degradation of pollutants[A]. The first international conference on TiO₂ photocatalytic purification and treatment of water and air[C]. London, Ontario, Canada, 1992, 8-13.
- [6] LIU D, KAMAT P V. Interfacial Electrochem [J]. *Electroanal. Chem.*, 1993, 347: 451-456.
- [7] SHINRI SATO. Photoelectrochemical preparation of Pt/ TiO₂ catalysts [J]. *J. Catalysis*, 1985, 92:11-16.
- [8] ASHOKKUMAR P, MARUTHAMUTHU. Preparation and Characterization of doped WO₃ Photocatalyst powders [J]. *J. Materials Sci. Lett.*, 1989, 24: 2 135-2 139.
- [9] 孙振世,陈英旭,杨晔. Pt/ TiO₂ 膜光催化降解高聚物的研究[J]. *太阳能学报*, 2001, 1(1): 87-89.
- [10] CAI R, HASHIMOTO K, ITOH K, et al. Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ powder [J], *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, 64: 1 268-1 273.
- [11] 沈伟初,赵文宽,贺飞,等. TiO₂ 光催化反应及其在废水处理中的应用[J]. *化学进展*, 1998, 12(4): 349-361.
- [12] SAITO T, IWASE T, HORIE J, and MORIOKA T. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor titanium dioxide on mutans streptococci [J]. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 1992, 14: 396-400.

(下转第 69 页)

Calculating the Cooling Load of Cars' Air-Conditioning System

LI Kui - ning, YANG Ying, TONG Ming - wei

(College of Engineering Thermophysic, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: This paper adopts harmonic reaction method to calculate the cooling load of the air-conditioning system of the NO. 1011A loaded-miniature cars in Chongqing Chang'an Automobile Company. The study indicates that harmonic reaction method is more exact than traditional steady method to show the dynamic characteristic of cooling load. The maximum cooling load appears on 2:00 pm, it's 3 098 W. Among the whole cooling load, heat load through windows and heat load through components are the biggest, they occupy 50% of the whole amount. Heat load of air leaks occupies 27.3%, which shows that it is necessary to improve the seal of cars. Chongqing Chang'an Automobile Company develops optimize design for the air-condition system with this result, which reaches a perfect climate effect.

Key words: automobile air conditioner; cooling load; harmonic reaction method

(责任编辑 张 苹)

(上接第 60 页)

TiO₂ Photocatalysis and its Effect of Sterilizing and Killing Bacterium in Low Temperature Equipment

FENG Qing, LIU Gao - bin, WANG Wan - lu

(Department of Application Physics, Chongqing University, Chongqing 40004, China)

Abstract: Some small particles can be produced from TiO₂ by using photocatalytic reaction. These small particles have high oxidation ability and can be used in refrigeration equipments in order to sterilize and kill bacterium. The principle of TiO₂ photocatalysis and the actions of sterilizing and killing bacterium were introduced. It is explained that different structures of TiO₂ have different photocatalytic performances and clarify the ways of combining large band gap semiconductor with small band gap semiconductor and doping impurity to enhance TiO₂ photocatalytic efficiency. Some problems of TiO₂ photocatalysis and application prospects were put forward.

Key words: TiO₂; photocatalysis; sterilize; kill bacterium

(责任编辑 吕赛英)