

文章编号: 1004-1656(2002)05-0507-04

# TiO<sub>2</sub> 光催化空气净化及抗菌材料的研究与应用

肖新颜, 陈焕钦, 万彩霞

(华南理工大学化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 介绍了 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化原理和抗菌杀菌原理, 对其在空气净化和抗菌材料方面的应用进行了评述。

关键词: 二氧化钛光催化; 空气净化; 抗菌材料

中图分类号: 0611.62 文献标识码: A \* \*\*

1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 发现在受辐照的 TiO<sub>2</sub> 上可以持续发生水的氧化还原反应并产生氢, 这标志着多相光催化新时代的开始。此后各国科学家均围绕太阳能的转化和储存、光化学合成, 探索多相光催化过程的原理, 致力于提高光催化效率, 半导体光催化得到了进一步的研究<sup>[2-6]</sup>。用于光催化的半导体纳米粒子有 TiO<sub>2</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdS、WO<sub>3</sub> 等<sup>[7]</sup>, 其中纳米 TiO<sub>2</sub> 具有价廉无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好、易制备成透明的薄膜等特点, 作为光催化抗菌建筑材料(抗菌陶瓷、玻璃等), 它将直接利用太阳光、荧光灯中的紫外光部分作为激发光源, 具有较好的净化空气、抗菌、污水处理、自清洁等光催化效应, 在化工环保方面展示了广泛的应用前景, 已成为新一代的无机抗菌材料和环境净化涂层材料<sup>[8-14]</sup>。本文介绍 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化基本原理和抗菌杀菌作用的机理, 主要对其在空气净化涂层材料和抗菌陶瓷等建筑材料方面的应用前景进行了评述。

## 1 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化及抗菌杀菌原理

TiO<sub>2</sub> 禁带宽度为 3.2eV, 所以当用波长小于或等于 387.5nm 的光照射时, 价带上的电子被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴。电子与空穴分离并迁移到粒子表面的不同位置, 从而参与加速氧化还原反应, 还原和氧化吸附在表面上的物质, 光致空穴具有很强的得电子

能力, 可夺取半导体颗粒表面的有机物或体系中的电子, 使原本不吸收光的物质被活化而氧化, 而导带上的光生电子又具有强还原性。活泼的电子、空穴穿过界面, 分别还原和氧化吸附在半导体表面的吸附物。半导体的能带状况及被吸附物质的氧化还原电势, 决定了半导体光催化反应的能力。

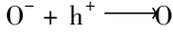
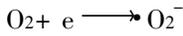
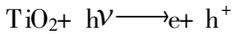
在热力学上可行的光催化氧化还原反应, 要求受体电势比半导体导带电势低(更正一些), 给体电势比半导体价带电势高(更负一些), 才能供电子给空穴。迁移到表面上的光致电子和空穴既能加速光催化反应, 也存在电子与空穴复合的可能, 时间在 ns(纳秒)到 ps(皮秒)范围内<sup>[8]</sup>。当存在合适的俘获剂时, 电子和空穴的重新合并受到抑制, 就会在表面发生氧化还原反应。从动力学观点看, 只有在有关的电子受体和电子供体预先吸附在催化剂表面时, 界面电荷的传递和被俘获过程才会更有效, 光催化反应速率加快, 反应更具竞争力。

价带空穴和导带电子分别起氧化剂和还原剂的作用, 空穴一般与表面吸附的 H<sub>2</sub>O 或 HO<sup>-</sup> 离子反应形成具有强氧化性的活性羟基(·OH), 电子则与表面吸附的氧分子反应, 生成超氧离子(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sup>[9]</sup>。超氧离子可与水进一步反应, 生成过羟基(·OOH)和双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)。另外, 活性羟基也可相互合并生成双氧水。·OH 具有较高的反应活性, 几乎能完全分解各类有机物, 使之生成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和其它无毒副作用的小分子产物。

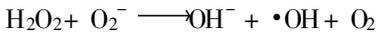
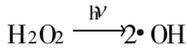
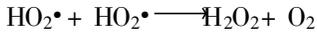
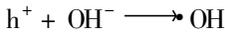
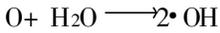
\* 收稿日期: 2002-09-07

\*\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20176013)

TiO<sub>2</sub> 光催化反应过程如下:



•O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O 及 h<sup>+</sup> 可与 TiO<sub>2</sub> 上吸附的水分子或氢氧根反应:



•OH(HO<sub>2</sub>•, O 或 h<sup>+</sup>) + 有机物 → 活性中间体 → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + (Cl<sup>-</sup>)

e<sup>-</sup> 与 h<sup>+</sup> 分别代表 TiO<sub>2</sub> 表面产生的电子与空穴, 它们与吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面上的 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 反应, 生成超氧离子 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 •OH, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是一种强还原剂, 能使几乎所有的有机物分解, 从而起到杀菌、防霉、除臭作用, 其杀菌效能远远高于传统的杀菌剂(如氯、次氯酸盐和过氧化氢等)。

活性羟基•OH、超氧离子•O<sub>2</sub><sup>-</sup>、过羟基•OOH 和双氧水 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 都可与生物大分子(如脂类、蛋白质、酶类以及核酸大分子)作用, 通过一系列链式氧化反应直接破坏生物细胞的结构。以•OH 为例, 它可攻击有机物的不饱和键或抽取其 H 原子:



反应将产生新的自由基(R<sub>3</sub>C•), 激发链式反应, 致使细菌蛋白质变异和脂类分解(多肽链断裂和糖类解聚), 杀灭细菌并使之分解成无毒害的小分子。

事实上, 由于细菌属于单体有机物大分子, 光催化杀菌效应是细菌和 TiO<sub>2</sub> 间广泛的相互作用的结果, 而不只是一般有机物那样的简单表面反应。由于活性羟基的寿命很短, 且不能通过细胞膜, 由其直接攻击细胞并破坏细胞结构会比较困难, 所以 TiO<sub>2</sub> 光催化杀菌效应是活性羟基(•OH)与其它活性氧类物质(O<sub>2</sub><sup>-</sup>, •OOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)协同作用的结果。由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在的时间较长, 不仅能穿过细菌的细胞膜, 分解细菌死亡后释放出的内毒素

等毒性物质, 而且能在细菌内部通过反应产生强氧化性活性羟基来杀灭细菌。

## 2 二氧化钛光催化氧化技术的应用

### 2.1 光催化空气净化

作为空气净化材料, TiO<sub>2</sub> 能有效地分解室内外的有机污染物, 氧化去除大气中的氮氧化物、硫化物以及各类臭气等。一种效果较好的空气净化涂层材料便是将光催化剂与吸附剂(如沸石、活性炭、SiO<sub>2</sub> 等)相结合, 在弱紫外光的照射和激发条件下, TiO<sub>2</sub> 就可有效地降解低浓度有害气体。

浓度低于 1ppm 的甲醛可完全被 TiO<sub>2</sub> 光催化分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 而在较高浓度时, 则被氧化成为甲酸。高浓度甲苯光催化降解时, 由于生成的难分解的中间产物富集在 TiO<sub>2</sub> 周围, 阻碍了光催化反应的进行, 去除效率非常低。但低浓度时, TiO<sub>2</sub> 表面则没有中间产物生成, 甲苯很容易氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。实际生活空间场合, 甲醛、甲苯等有机物的浓度都非常低。在居室、办公室窗玻璃、陶瓷等建材表面涂敷 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜或在房间内安装 TiO<sub>2</sub> 光催化设备(如 TiO<sub>2</sub> 空气净化器或空调器中安装纳米 TiO<sub>2</sub> 空气净化网等)均可有效地降解这些有机物, 净化室内空气。此外, TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜对乙醛等臭气的光照反应显示: 当臭气的初始浓度较大时(5000 个单位体积浓度), 只有在紫外光照射下才具有明显的除臭效果; 而当其浓度较低时(100 个单位体积浓度), 通常的荧光灯就可将其完全分解。量子效率的测定结果表明, 进行低浓度乙醛的光催化反应时, 普通荧光灯的效率比紫外光源要高得多, 对其它臭气如甲硫醇、硫化物、氨气等也观测到同样的现象<sup>[10]</sup>。人们对臭气很敏感, 但其实际浓度都很低, 一般在 10 个单位以下, 这样的浓度只要使用白色荧光灯所含的紫外光就足以将其除去。

### 2.2 光催化抗菌杀菌材料

有机抗菌材料存在抗菌性弱, 耐热性和稳定性较差, 自身分解产物和挥发物对人体有害, 不宜用于高温加工等缺点, 限制了其使用范围, 并逐渐被无机抗菌材料代替。传统的无机抗菌剂主要通过金属离子(如银、铜、锌等)担载在各类载体(如沸石、磷酸锆、易熔玻璃、硅胶、活性炭等)而实现抗菌作用。

微生物如细菌是由有机复合物构成,因此可利用TiO<sub>2</sub>的光催化作用进行杀菌。与常用的无机银系杀菌剂相比,TiO<sub>2</sub>光催化抗菌剂具有以下特点:TiO<sub>2</sub>光催化反应在常温常压下即可进行,反应过程中,TiO<sub>2</sub>本身并不消耗,其化学稳定性好,作用持久。克服了银系无机抗菌剂的缺陷,如光照、与卤素接触或加热条件下变色(化学反应所致)、抗菌性能下降等。TiO<sub>2</sub>光催化反应发生的活性羟基具有402.8MJ/mol反应能,高于有机物中各类化学键能,如C—C(83),C—H(99),C—N(73),C—O(84),H—O(111),N—H(93),能迅速有效地分解构成细菌的有机物,再加上其它活性氧化物(O<sub>2</sub><sup>-</sup>,•OOH,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)的协同作用,因此,与载银无机抗菌材料相比,其作用效果更为迅速。并且同时具有抗菌、杀菌和防霉效应,一般而言,细菌的生长与繁殖需要有机营养物质,而TiO<sub>2</sub>光催化产生的活性羟基能分解这些有机营养物,抑制细菌增强和发育,从而在很大程度上减少了细菌数量,达到抗菌和杀菌的目的。TiO<sub>2</sub>光催化剂不仅能杀死细菌,还能同时降解由细菌释放出的有毒复合物,即TiO<sub>2</sub>的光催化剂不仅削弱细菌的生命力,而且能攻击细菌的外层细胞,穿透细胞膜,破坏细菌的内部结构,彻底杀灭细菌。

由于TiO<sub>2</sub>光催化抗菌剂具有以上诸多优点,而且对人体安全无毒、具有较高的性能/价格比,因此在抗菌釉面砖、陶瓷和玻璃等方面获得了广泛应用。

### 2.3 TiO<sub>2</sub>光催化材料的实施及其它用途

TiO<sub>2</sub>光催化抗菌材料可以微粉和薄膜的方式与各种基体相复合,作为涂层材料,它常与玻璃、釉面砖等耐热基材相结合,构成TiO<sub>2</sub>光催化抗菌材料。TiO<sub>2</sub>施用于非耐热基材(如塑料、木材等)

表面,它主要是通过一些抗光催化作用的氟树脂和无机硅树脂等与基材相结合的。

目前,日本在TiO<sub>2</sub>光催化抗菌建筑材料方面处于世界领先地位,其应用效果也较好。特别是在医院病房、手术室及生活空间等细菌存在较多的场所使用TiO<sub>2</sub>光催化抗菌建材材料(如釉面砖、陶瓷、玻璃等),可有效地杀死细菌,防止感染。试验结果表明:在病房手术室内墙瓷砖表面和玻璃表面涂敷TiO<sub>2</sub>光催化剂后,空气中游离的细菌数可降低90%左右。利用TiO<sub>2</sub>光催化剂的杀菌效果也可达到净化空气的目的,如使用纳米TiO<sub>2</sub>光催化家庭陶瓷便器,2周后氨气浓度可由1.5ppm降到0.3ppm,这主要是由于光催化反应减少了细菌数量,使尿素的分解受到抑制<sup>[12]</sup>。另外,在TiO<sub>2</sub>脱臭方面,可采用活性炭与二氧化钛复合技术,该技术主要是通过活性炭上吸附的污染物在其表面进行扩散,到达光催化剂表面后发生光分解反应。这将克服活性炭脱臭效果难以持久等缺点,同时又利用活性炭在无光照时也能进行各种污染物的吸附,而TiO<sub>2</sub>光催化剂则在有光照时起作用而分解污染物。目前,人们正在开发利用布和纸张等与TiO<sub>2</sub>混合的固定化技术,有脱臭功能的烟具、装饰品、窗帘、帐子或灯罩等也正在进入实用化。

此外,利用TiO<sub>2</sub>具有超亲水性等特点,可考虑在海洋船舶表面施涂含纳米TiO<sub>2</sub>的船舶漆,减少其航行阻力;在无纺织中掺入少量纳米TiO<sub>2</sub>制成的游泳衣可减少摩擦阻力;利用特种TiO<sub>2</sub>表面亲水涂料,施涂于热交换器的辐射翼片上,可以防止用于热交换介质的流体通道发生冷凝物堵塞,从而提高热交换效率。

### 参考文献:

- [1] Fujishima A., *Nature*[J]. **1972**, 23(5358): 37- 38.
- [2] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. [J]*. **2000**, (1): 1- 21.
- [3] Hoffmann M. R., Martin S. T. Choi W. *Chem. Rev. [J]*. **1995**, 95(1): 69- 96.
- [4] Fox M. A., Dulay M. Y., *Chem. Rev. [J]*. **1993**, 93(1): 341- 357.
- [5] 郑红, 汤鸿霄, 王怡中. 环境科学进展[J]. **1996**, 4(3): 1- 18.
- [6] Pelizzetti E., Mihero C., Maurino V., *Advances in Colloid and Interface Science*[J]. **1990**, 32(2- 3): 271- 316.
- [7] Augugliaro V., Coluccia S., Loddo V., et al. *Appl. Catal. B: Environ. [J]*. **1999**, 20(1): 15- 27.
- [8] Richard C., Boule P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem. [J]*. **1991**, 60(2): 235- 243.
- [9] Kormann C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem. [J]*. **1989**, 48(1): 161- 169.
- [10] Yoshihiko Kikuchi, Kayano Sunada, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*[J]. **1997**, 106: 51- 56.
- [11] Kayano sunada, Yoshihiko Kikuchi et al. *Environ. Sci. Tech*

- [J]. **1998**, 32(5): 726–728.  
 [12] 于向阳. 化学世界[J]. **2000**, (11): 567–570.  
 [13] 黄占杰. 材料导报[J]. **1999**, 13(2): 35–37.  
 [14] 黄汉生. 现代化工[J]. **1997**, (11): 40–42.

## Application of TiO<sub>2</sub> in photocatalytic air purification and antibacterial materials

XIAO Xin-yan, CHEN Hua-qin, WAN Cai-xia

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The principles of TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation and antibacterial and bactericide were introduced, and its application in air purification coating and antibacterial construction materials were reviewed.

**Keywords:** titania photocatalysis; air purification; antibacterial material

(责任编辑: 钟安永)

(上接 514 页)

- [19] Zhang ShSh, Jiao K, Chen H Y et al. *Fresenius' J Anal. Chem.* [J]. **1999**, **359**(1): 1–9.  
 [20] Jiao K, Zhang ShSh, Wei L et al. *Talanta* [J]. **1998**, **47**(10): 1129–1136.  
 [21] Jiao K, Sun W, Zhang ShSh, Sun G. *Aual. Chim. Acta.* [J]. **2000**, **413**(1): 71–77.  
 [22] Jiao K, Sun W, Zhang ShSh. *Fresenius' J Anal. Chem.* [J]. **2000**, **367**(7): 667–671.  
 [23] Sun W, Jiao K, Zhang ShSh. *Anal. Lett.* [J]. **2000**, **33**(13): 1565–1575.  
 [24] 焦奎, 张书圣. 化学通报[J]. **2000**, **64**(10): 50–55.  
 [25] Jone R A C, Torrance L. *Developments And Applications In Virus Testings* [M]. Wellosbourne, Lavenham Press, 1986.  
 [26] Bantari E E, Clapper D I, Hu S P et al. *Phytopathology* [J]. **1991**, **81**(7): 1039–1043.  
 [27] Peralta E L. *Fitopatologia* [J]. **1997**, **32**(1): 112–117.  
 [28] Olimos A. *J. Virol Methods* [J]. **1997**, **68**(1): 127–131.  
 [29] Pollini C P. *J. Virol Methods* [J]. **1997**, **67**(1): 131–137.

## Application of ELISA in the detection of plant virus

SUN Wei, JIAO Kui

(Department of Applied Chemistry, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** A review was presented on the improved methods of Enzyme Linked Immunosorbent Assay (ELISA) in the detection of plant viruses with 29 references. The research progress in this field was also discussed.

**Key words:** Enzyme-Linked Immunosorbent Assay; plant virus; analytical methods

(责任编辑 李方)