

# 微塑料降解技术中半导体光催化剂的研究进展

刘力辉<sup>1,2</sup>, 冯晓东<sup>1,2\*</sup>, 张朝群<sup>1,2\*</sup>, 王也铭<sup>1,2</sup>, 刘刚<sup>1,2</sup>

(1. 吉林工程技术师范学院, 吉林 长春 130052; 2. 吉林省绿色合成与新材料研发科技创新中心, 吉林 长春 130052)

**摘要:** 微塑料污染广泛存在于海洋、陆地、大气中,甚至进入生物及人类体内。作为一种新型污染物,微塑料已对环境和人类健康构成严重威胁。去除微塑料污染对生态环境改善和人类社会发展具有重大意义。文章介绍微塑料的来源、分类及光催化技术对微塑料污染物的去除方法,概述光催化技术的原理和应用。文章综述二氧化钛、氧化锌、铋基氧化物、石墨相氮化碳、硫化镉等半导体催化剂在微塑料光催化降解中的研究进展,分析催化剂结构对污染物降解性能的影响。文章提出通过调控催化剂结构来提高微塑料的降解效率,为降低微塑料危害、解决微塑料污染问题提供环境友好且可行的依据。

**关键词:** 光催化降解;微塑料;半导体光催化剂

中图分类号: X172; TQ322

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0191-07

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.035

## Research Progress on Semiconductor Photocatalysts for Microplastic Degradation Technology

LIU Lihui<sup>1,2</sup>, FENG Xiaodong<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Chaoqun<sup>1,2\*</sup>, WANG Yeming<sup>1,2</sup>, LIU Gang<sup>1,2</sup>

(1. Jilin Engineering Normal University, Changchun 130052, China; 2. Jilin Science and Technology Innovation Center of Green Synthesis and New Materials Research and Development, Changchun 130052, China)

**Abstract:** Microplastic pollution is widespread in oceans, on land, and in the atmosphere, and has even entered organisms and the human body. As a novel pollutant, microplastics have posed a serious threat to both the environment and human health. Removing microplastic pollution holds significant importance for improving the ecological environment and promoting human societal development. The article introduces the sources and classification of microplastics, as well as photocatalytic techniques for removing microplastic pollutants, and provides an overview of the principles and applications of photocatalytic technology. It reviews the research progress in the photocatalytic degradation of microplastics using semiconductor catalysts such as titanium dioxide, zinc oxide, bismuth-based oxides, graphitic carbon nitride, and cadmium sulfide, and analyzes how the structure of catalysts affects pollutant degradation performance. The article proposes enhancing the degradation efficiency of microplastics by modulating catalyst structures, offering an environmentally friendly and feasible basis for mitigating the hazards of microplastics and addressing microplastic pollution.

**Keywords:** Photocatalytic degradation; Microplastic; Semiconductor photocatalysts

自合成塑料诞生以来,塑料制品的生产和使用不断增加。塑料制品广泛应用于包装、运输、化妆品等多个行业,涉及人类生活的各个方面。塑料制品的广泛使用已造成全球性的“白色污染”,成为环境污染的一大难题。塑料制品在环境中通过各种途径分解成塑料碎片。2004年,

THOMPSON首次提出“微塑料”概念,用以描述微小的塑料残体<sup>[1]</sup>。2008年,尺寸小于5 mm的塑料被正式定义为微塑料,包括碎片、薄膜、纤维、颗粒等不同形态的塑料残骸<sup>[2-3]</sup>。从此,微塑料正式进入大众视野。微塑料的研究始于海洋污染,微塑料已遍布各大洋,并通过水生生物和人

收稿日期 Submitted date 2025-03-21; 修回日期 Revised date 2025-04-11; 录用日期 Accepted date 2025-05-16

基金项目: 吉林省教育厅科学研究项目(JJKH20261212K); 吉林工程技术师范学院横向技术开发项目(2025hx38kj、2024hx64kj)

\*联系人, fengxd022@nenu.edu.cn; zcq16300@163.com

引用本文: 刘力辉,冯晓东,张朝群,等.微塑料降解技术中半导体光催化剂的研究进展[J].塑料科技,2026,54(1):191-197.

Citation: LIU L H, FENG X D, ZHANG C Q, et al. Research progress on semiconductor photocatalysts for microplastic degradation technology [J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 191-197.

类的摄取进入食物链,对人类健康和生态环境构成严重威胁。微塑料按来源可分为初级微塑料和次级微塑料<sup>[4-5]</sup>。初级微塑料主要来自工业生产、泄漏或排放,此外还来自化妆品、护理产品、清洁用品、药物载体等直接制造的微小塑料颗粒<sup>[6-8]</sup>。次级微塑料则是由环境中较大尺寸的塑料经破碎、风化、降解、水解或磨损等过程分解而成的小尺寸塑料碎片<sup>[9-10]</sup>。无论是初级微塑料还是次级微塑料,一旦在环境中形成或释放,就会通过各种途径进入生态环境,在不同环境介质中残留、迁移,难以分解且长期存在<sup>[11]</sup>。环境中常见的微塑料主要包括高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乳酸(PLA)等<sup>[12-14]</sup>。

传统的微塑料处理技术包括分离、混凝、吸附和膜过滤等<sup>[15]</sup>,这些方法可在一定程度上去除常见的微塑料。然而,由于微塑料自身结构的稳定性,这些技术难以将其完全从环境介质中消除。因此,人们开始关注更为有效的微塑料处理手段——微塑料的降解和转化,以实现微塑料的去除和再利用。微塑料的降解技术主要包括生物降解、高级氧化法降解、光催化降解和酶降解<sup>[5,16]</sup>。与其他技术相比,光催化降解技术能够在环境温度下,通过自然光或紫外线辐射降解去除微塑料污染物。在光照作用下,微塑料表面发生氧化反应,改善其亲水性,缩小尺寸,产生结构缺陷,并生成自由基,从而促进微塑料的高效分解去除或转化再利用。光催化降解技术方法简单易行,绿色环保且无二次污染,已成为一种极具成本效益、快速稳定且安全的微塑料降解技术<sup>[17]</sup>。

微塑料光催化降解反应通常以半导体为催化剂。本文介绍半导体光催化剂降解微塑料的反应机理,综述微塑料光催化降解的最新研究进展,探讨催化剂的设计、调控与微塑料光催化降解效率的关系,展望半导体光催化剂在微塑料处理技术中的发展,旨在为解决日益严重的微塑料污染问题提供有效策略。

### 1 光催化降解微塑料机理

图1为微塑料的光催化降解过程。太阳光照射下,到达催化剂表面的光子被捕获,催化剂价带上的电子吸收光能后被激发,从价带跃迁至导带,形成光生电子( $e^-$ ),同时在价带留下空穴( $h^+$ )。光生 $e^-$ 和 $h^+$ 在扩散作用下迁移至催化剂表面,与吸附在催化剂表面的氧气和水相互作用,生成超氧自由基( $\cdot O_2^-$ )和羟基自由基( $\cdot OH$ )。微塑料聚合物分子链与生成的 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 或 $h^+$ 发生氧化还原反应,或被光生 $h^+$ 直接氧化,或被 $\cdot OH$ 或 $\cdot O_2^-$ 间接氧化,降解成低聚物和单体等小分子有机物,最终被矿化为 $CO_2$ 。

在微塑料光催化降解反应中,单一半导体光催化剂因可见光利用率低、光生 $e^-$ 和 $h^+$ 复合率高,导致光催化反应效率降低。因此,将两种或多种半导体复合设计,构建异质结结构,是光催化材料设计中常见的策略之一。异质结结

构的构筑能够提高可见光利用率,同时增加光生 $e^-$ 和 $h^+$ 的分离和迁移率,从而增强异质结光催化剂的氧化还原能力。根据电荷转移机制,常见的异质结分为4种类型:I型、II型、Z型和S型异质结。图2为I型、II型、Z型和S型异质结光催化机理。

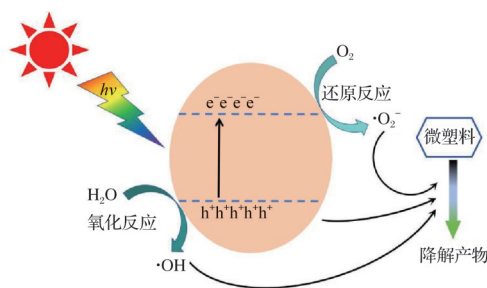


图1 微塑料的光催化降解过程

Fig.1 Photocatalytic degradation process of microplastics

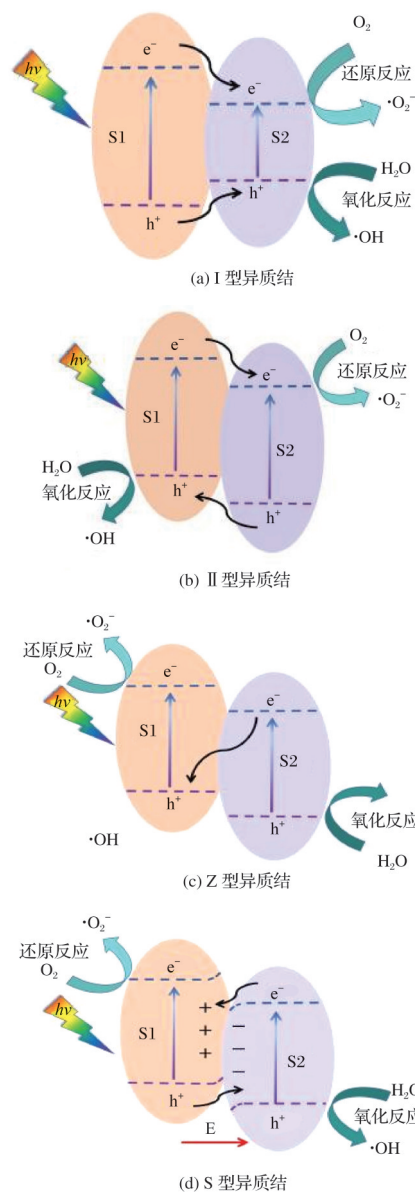


图2 I型、II型、Z型和S型异质结光催化机理

Fig.2 Photocatalytic mechanisms of type I, type II, type Z and type S heterojunctions

I型异质结又称跨隙型异质结。在光照条件下,还原型光催化剂半导体(S1)和氧化型光催化剂半导体(S2)的 $e^-$ 从价带(VB)跃迁到导带(CB),同时在价带留下 $h^+$ 。产生的光生 $e^-$ 和 $h^+$ 分别转移至相对较低的能量水平(由S1转移至S2)。 $h^+$ 会聚集在S2的VB中,而光生 $e^-$ 则会在S2的CB中累积。光生 $e^-$ 和 $h^+$ 同时在S2中累积,使得 $e^-h^+$ 对复合的可能性增加,限制其有效分离,从而显著降低I型异质结光催化剂的氧化还原能力<sup>[18-19]</sup>。

II型异质结又称交错型异质结。在光照下,S1和S2的电子从VB跃迁到CB,同时在VB留下 $h^+$ 。在II型异质结中,光生 $e^-$ 从S1的CB转移至S2的CB,而 $h^+$ 则迁移至S1。这种迁移导致 $e^-h^+$ 对的空间分离,有效抑制它们的复合,从而提高光催化剂的氧化还原能力,增强光催化活性。氧化反应和还原反应分别发生在具有较低氧化电位的S1和具有较低还原电位的S2中<sup>[19-20]</sup>。

Z型异质结不仅能有效促进载流子的分离,还能增强载流子的氧化还原能力。在光激发下,半导体发生 $e^-$ 跃迁。在Z型异质结中,S2的CB中的 $e^-$ 迁移到S1的VB,与S1中氧化能力较低的 $h^+$ 复合。同时,半导体S1中具有高还原能力的光生 $e^-$ 和半导体S2中具有高氧化能力的 $h^+$ 得以保留。载流子迁移路径类似于字母“Z”, $e^-$ 和 $h^+$ 的分离效率提高。这些保留的 $e^-$ 和 $h^+$ 分别具有较强的氧化和还原能力,从而提高了微塑料的降解效率<sup>[17,21]</sup>。

S型异质结由S1和S2组成。还原型半导体S1具有较高的CB、VB位置和费米能级。当两者复合构建异质结后,S1与S2紧密接触。为了平衡接触半导体的费米能级,能带发生弯曲,S1中的 $e^-$ 自发流入S2中,导致S2积累大量 $e^-$ 而带负电,S1则带正电,从而在异质结内形成一个由S1指向S2的内建电场。光照后, $e^-$ 受激发跃迁至CB,在能带弯曲和内建电场的协同作用下, $e^-$ 从氧化型半导体S2的CB流向还原型半导体S1的VB,与S1 VB的 $h^+$ 复合。具有更高电位的 $e^-$ 和 $h^+$ 得以保留。利用S型异质结特有的电荷传输方式,可以有效分离 $e^-h^+$ 对,同时保持完整的氧化还原电位,从而提高催化剂的氧化还原能力<sup>[22-23]</sup>。

## 2 半导体催化剂降解微塑料研究进展

### 2.1 二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)

TiO<sub>2</sub>具有稳定的化学性质和优良的光稳定性,因其较高的催化活性,在光催化领域受到广泛关注<sup>[24]</sup>。此外,TiO<sub>2</sub>成本低,对海洋生物和人类的毒性可忽略不计,因此备受微塑料污染相关研究者的青睐<sup>[25]</sup>。

RAJ等<sup>[25]</sup>开发一种绿色方法用于光催化降解聚乙烯(PE)。通过超声处理将PE微塑料与TiO<sub>2</sub>纳米粉末混合,成功将TiO<sub>2</sub>粒子嵌入PE表面。实验结果表明,将样品暴露于紫外线下进行光催化降解,504 h后样品质量减轻56%。该方法为开发简单、经济、快速的微塑料降解技术提供了新途径。

ARIZA-TARAZONA等<sup>[26]</sup>制备碳氮掺杂的TiO<sub>2</sub>催化

剂,用于降解HDPE。结果表明,低pH值和低温共同促进微塑料的降解。低pH值环境中存在较多 $H^+$ ,这有利于光催化氧化过程中过氧化氢的形成,进而加速PE分子链的断裂,提高降解效率。在低温条件下,微塑料碎裂,颗粒变小,从而增加了其与催化剂的接触表面积。这两种因素共同作用加速了HDPE微塑料的光催化降解。

ZHOU等<sup>[27]</sup>采用铂(Pt)纳米颗粒修饰氮掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米花,制备Pt@N-TiO<sub>2</sub>光催化剂,实现苯二甲酸乙二醇酯纤维微塑料(PET-FMPs)的快速降解。研究结果表明,水热预处理可诱导PET-FMPs表面变得粗糙,并降低其分子量。水热预处理过程中产生的活性物种(如 $\cdot O_2^-$ )、单线态氧( $^1O_2$ )和光生 $h^+$ 增加了PET-FMPs表面的粗糙度,从而扩大其与催化剂的接触面积。同时,分子量的降低使分子链变短,更有利于活性物种的攻击,进而实现了PET-FMPs的高效降解。

ZHOU等<sup>[28]</sup>利用C<sub>4</sub>N和TiO<sub>2</sub>制备一种新型S型核壳磁性纳米球Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>N。S型异质结结构有利于提高催化剂的氧化还原能力,从而增强光催化性能。实验结果显示,在光照12 h后,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>N对PE微塑料的去除率达到97.3%,对四环素的去除率达到96.0%,展现出卓越的光催化降解性能。此外,该催化剂还具有77.07%的磁性回收率,有利于催化剂的回收再利用。这项研究为水环境中多种复合污染物的联合降解提供了创新的解决方案。

CHINNAM等<sup>[29]</sup>采用溶胶-凝胶法合成了掺杂Ag<sup>+</sup>的TiO<sub>2</sub>与碳纳米管(CNT)复合光催化剂(Ag-TiO<sub>2</sub>/CNT)。将Ag<sup>+</sup>掺杂到TiO<sub>2</sub>晶格中,增强了光生 $e^-h^+$ 对的利用率。而Ag-TiO<sub>2</sub>与CNT形成的异质结降低了光诱导 $e^-h^+$ 对的复合率,从而进一步提高PS微球的降解速率。研究表明,在48 h内,PS微球的降解率达到31.7%。该研究为水介质中微塑料的降解提供一种高效且低成本的策略。

KINYUA等<sup>[30]</sup>制备一种掺钒TiO<sub>2</sub>光催化剂(V-TiO<sub>2</sub>),用于光催化降解高密度PE微塑料。在光照350 h后,V-TiO<sub>2</sub>光催化降解高密度PE的最大减少量为5.7%,高于TiO<sub>2</sub>纳米颗粒表现出的2%减少量。研究表明,钒的掺入促进了可见光的吸收,增加了 $e^-h^+$ 对的分离,从而提高了光催化性能。该研究为可持续减轻微塑料污染提供了新的思路。

### 2.2 氧化锌(ZnO)

ZnO具有高氧化还原电位、高结晶度和大电子迁移率,因而展现出较高的催化活性。此外,ZnO价格低廉,无毒,环境友好,已成为光催化领域中广泛开发的降解污染物的催化材料<sup>[31-32]</sup>。

HE等<sup>[33]</sup>采用原子层沉积法将TiO<sub>2</sub>沉积在四脚型ZnO表面,制备以TiO<sub>2</sub>为壳、ZnO为核的四脚型核壳结构光催化剂TiO<sub>2</sub>/ZnO,用于微塑料的光催化降解。研究表明,TiO<sub>2</sub>/ZnO催化剂对微塑料的光催化降解效果强烈依赖微

塑料的形态。对于小于2  $\mu\text{m}$ 的PE微粒、聚酯微纤维以及由PP组成的环境微塑料,该催化剂的光催化效率可达到100%,实现完全去除。

UHEIDA等<sup>[34]</sup>提出一种可持续的绿色光催化策略,用于降解流动体系中的PP。将ZnO纳米棒固定在玻璃纤维基材上,并将其置于流动系统中。在可见光照射下,悬浮在流动系统中的PP微球得以降解。经过连续14 d的可见光照射,PP微球的体积减少65%。这一策略拓展了光催化技术在流动体系中降解微塑料的实际应用范围。

JEYAVANI等<sup>[35]</sup>利用ZnO纳米颗粒作为光催化剂,降解聚丙烯微塑料(PP MPs)。在太阳光照射下,粘附于微塑料表面的ZnO纳米颗粒发生能量转移,产生自由基与PP MPs发生氧化还原反应,导致PP MPs分子链逐级断裂,最终实现降解。该方法为自然条件下处理小于50  $\mu\text{m}$ 的新兴微塑料污染物提供了新途径。

ÖZTEKIN等<sup>[36]</sup>制备金属有机骨架(MOFs)纳米复合材料ZIF-8/ZnO/C纳米颗粒,用于光催化降解聚醚砜(PES)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微塑料。在最佳条件下,PES、PVDF和PMMA的降解率分别达到99%、98%和96%。研究表明,ZIF-8/ZnO/C异质结光催化剂具有高效的电子协同效应,展现出比纯ZnO、ZIF-8或C更高的光催化活性。该研究为解决环境微塑料污染问题开辟了新途径。

LAM等<sup>[37]</sup>通过扶桑叶辅助的绿色合成方法制备掺铁氧化锌(Fe-ZnO)纳米颗粒,用于LDPE塑料的光降解及大肠杆菌的灭活。研究发现,质量分数为2%的Fe-ZnO纳米颗粒能够提高光吸收并增强光生载流子的分离效率,使LDPE在光照下的失重率达到41.3%。此外,所得LDPE/Fe-ZnO薄膜还表现出对大肠杆菌的优异抗菌活性。该研究将环保合成的Fe-ZnO纳米颗粒作为双功能材料引入聚合物基质中,为处理塑料废物和灭活细菌提供一种绿色方法。

### 2.3 铋基氧化物

铋基氧化物价格低廉,原料丰富,具有适宜的带隙宽度。其VB由Bi-6s和O-2p轨道杂化而成,这种独特的电子结构能够降低能带宽度,有利于 $h^+$ 的形成与迁移,从而增强光催化效果,促进光催化反应的进行。因此,近年来铋基氧化物在光催化领域得到广泛应用,尤其在微塑料的光催化降解方面展现出广阔的应用前景<sup>[38-40]</sup>。

JIA等<sup>[41]</sup>采用水热法制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米光催化剂,用于降解低密度聚乙烯微塑料(LDPE MPs)。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 独特的层状钙钛矿结构促进了光生 $e^-$ 和 $h^+$ 的分离,从而增强了光催化活性。在环境压力和温度下,LDPE MPs在6 h内失重38.27%,光催化降解效果显著。研究表明,降解过程中起关键作用的是活性氧物种,如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。这些活性氧与微塑料分子发生氧化还原反应,将其分解为小分子有机物,最终矿化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,为环境净化技术的发展

奠定了基础。

ZHOU等<sup>[42]</sup>利用溶剂热和浸渍法制备Z型 $\text{Bi}_2\text{O}_3@N\text{-TiO}_2$ 异质结,用于降解聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维基微塑料(PET-FMPs)。在环境压力和室温下,该异质结在碱性介质中对PET-FMPs的降解性能显著。研究表明,碱性介质中产生的高氧化活性物质(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 和光生 $h^+$ )是降解反应的主要活性物种,而PET-FMPs在碱性介质中的水解反应也是其失重的主要原因。该研究为消除环境中PET-FMPs提供了可行的思路。

MUSTAFA等<sup>[43]</sup>采用溶胶-凝胶法制备一种新型光催化剂 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米颗粒,用于可见光下降解PET-FMPs薄膜。研究表明,将PET-FMPs附着于催化剂形成 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PET}$ 纳米复合膜,其光催化降解率高于直接降解PET。在 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PET}$ 纳米复合膜中,有效的载流子分离增加了长寿命活性自由基的产生,从而提高了聚合物基体的光催化降解效率。该方法为解决环境中PET污染提供一种实用而有效的方法。

JIANG等<sup>[44]</sup>制备一种新型富羟基超薄 $\text{BiOCl}$ 和 $\text{BiOCl-X}$ ( $X=\text{甘露醇}$ ), $\text{BiOCl-X}$ 展现出强大的光催化降解微塑料的潜力。在模拟太阳光下, $\text{BiOCl-1}$ 光催化降解聚乙烯的质量损失为5.38%,是相同反应条件下 $\text{BiOCl}$ 光催化降解的24倍。研究表明, $\text{BiOCl}$ 中表面羟基越多,在光照下产生的 $\cdot\text{OH}$ 就越多,这不仅提升其亲水性,还增加表面活性位点并加速电荷转移,从而提高光催化降解性能。此外,微塑料的尺寸越小,降解速度越快,在酸性条件下更容易降解。该研究为设计高效羟基富集光催化剂以控制微塑料污染提供了新思路。

KHAIRUDIN等<sup>[45]</sup>开发一种可见光驱动磁性可回收的片状 $\text{BiOI-Fe}_3\text{O}_4$ 微泳器。在过氧化氢质量分数为5%时,该微泳器能以合理速度移动。在光照24 h后,PS乳剂的降解率为56%,是相同光照时间下原始 $\text{BiOI}$ 微泳器的1.47倍;在120 h内,降解率达到64%。研究表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 、光生 $h^+$ 和光生 $e^-$ 在PS乳胶的光催化降解中起重要作用。该研究为静水生态系统中微塑料污染治理提出一种有前景的方法。

ZHANG等<sup>[46]</sup>采用机械诱导自组装法制备 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{BiOCl}$ S型异质结。S型异质结界面的内建电场能够促进光生电荷的分离,从而提高光催化降解性能。研究表明, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{BiOCl}$ 对PS微塑料表现出优越的光催化降解能力。在可见光照射下,PS微塑料的质量损失达到42.3%。在活性氧的攻击下,PS生成碳中心自由基,随后通过氢捕获、链断裂和重排产生低分子量中间体,最终矿化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。本研究为开发用于环保高效降解微塑料的S型异质结提供可行的基础。

### 2.4 石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为一种非金属半导体材料,具有稳定的化学性质和良好的可见光响应特性。由于其低成本和易于开

发的特点,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 被认为是一种极具发展潜力的环境修复光催化剂,对微塑料的光催化降解转化具有重要意义<sup>[47-48]</sup>。

WANG等<sup>[49]</sup>以三聚氰胺和钨酸钠为原料,通过水热法合成了 $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂,用于在可见光照射下降解PET。在该复合材料中, $\text{WO}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间形成Z型异质结,显著提高了可见光照射下光生 $e^-h^+$ 对的分离效率。光照下生成的活性自由基进一步提升了PET的光催化降解效率,将其降解为小分子化合物,为环境修复提供了新的思路。

NINGSIH等<sup>[50]</sup>制备钌掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 共混低密度聚乙烯薄膜( $\text{Ru-gCN@PE}$ ),研究催化剂 $\text{Ru-gCN}$ 对LDPE的光催化降解效果。研究表明,金属钌与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间形成的异质结能够促进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中光诱导 $\pi$ 电子的转移。在适当的pH值和温度条件下,生成的 $\text{H}^+$ 进一步转化为过氧化氢,加速了塑料降解过程中宏观自由基(如 $\cdot\text{ROO}$ 、 $\cdot\text{RO}$ 和 $\cdot\text{OH}$ )的形成。在pH值为3、温度为 $50^\circ\text{C}$ 的条件下,光照24 h后,最大降解效率达到74.51%。研究结果表明,适当的pH值和温度均能够显著增强PE的光催化降解性能。

LIANG等<sup>[51]</sup>利用磺胺酸诱导的超分子预组装和热缩聚过程,制备一种具有三配位氮( $\text{N}_3\text{c}$ )空位的多孔氮化碳纳米片光催化剂。该催化剂的多孔结构有助于污染物的吸附,而形成的 $\text{N}_3\text{c}$ 空位不仅抑制光诱导电荷的重组,还提高对 $\text{O}_2$ 的吸附和活化能力。研究表明,在光照150 h后,该催化剂对聚苯乙烯微球的降解率可达43.1%。该研究为构建缺陷工程半导体在微塑料处理中的应用提供积极的指导。

LUO等<sup>[52]</sup>合成O和S共掺杂的 $\text{C}_3\text{N}_4(\text{OSCN})$ 纳米片。O和S的共掺杂能够降低带隙宽度,提高 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的光响应性,有效改善电子分布的局域性,调节光催化降解微粒时活性氧的生成。在OSCN存在的情况下,经过8 d的模拟太阳辐射,PE和PLA的质量损失分别达到44.1%和53.3%。即使在污水处理厂废水中,经过8 d的太阳照射后,OSCN对PE和PLA的质量损失仍可达38.8%和50.3%。研究表明, $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 在PE降解中起协同催化作用,而 $\cdot\text{OH}$ 是引发PLA降解的主要自由基。该研究对光催化技术在实际水环境中微塑料污染治理中的应用具有重要意义。

LIU等<sup>[53]</sup>制备ZIF-67/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ S型异质结光催化剂,以实现与过一硫酸盐(PMS)协同作用下对PET的良好降解效果。S型异质结能够提高光生载流子的分离效率,从而增强光催化活性。在催化剂、PMS和光照的共同作用下,PET的降解率可达60.63%。硫酸根自由基( $\text{SO}_4\cdot^-$ )、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、光生 $h^+$ 和 $^1\text{O}_2$ 共同攻击PET,将其降解为 $\text{CO}_2$ 、甲烷和其他小分子。该研究为水中PET的降解及废弃塑料转化为碳氢化合物提供了重要见解。

## 2.5 硫化镉(CdS)

除了金属氧化物和非金属半导体材料外,金属硫化物如CdS也具有理想的能带宽度,合成方法简单,因此被认

为是一种适合处理微塑料污染的理想光催化剂。

LIU等<sup>[54]</sup>通过CdS纳米片和 $\text{CuInSe}_2$ 纳米片构建一种新型二维-二维层状异质结(2D-2D  $\text{CdS-CuInSe}_2$ )催化剂,用于光催化降解微塑料。研究表明,该结构提高了电荷分离和迁移效率,在降解过程中将PET降解为甲酸、乙醇、乙酸酯和乙二醇。该研究为制备新型S型光催化剂提供了可靠依据,为利用光生空穴合成高附加值的精细化学品及降解微塑料提供一种实用的方法。

WAN等<sup>[55]</sup>开发CdS/ $\text{CeO}_2$  II型异质结光催化剂协同PMS系统,提出一种高效降解PET塑料的新策略。自由基( $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ )和非自由基( $h^+$ 和 $^1\text{O}_2$ )均参与了PET塑料的降解过程,实现了PET链的断裂,其中 $\text{SO}_4\cdot^-$ 是降解过程中的主导活性物种。在可见光照射下,10% CdS/ $\text{CeO}_2$ 催化剂结合3 mmol/L PMS可在6 h内实现PET塑料93.92%的失重率,同时生成CO和甲烷气体。该催化剂在模拟实际水体中仍保持78%以上的降解效率。该方法不仅降解效果显著优于传统方法,且矿化产物还可以进一步还原为碳氢燃料。该工作为废塑料资源化回收及环境污染治理提供一种高效绿色的光催化解决方案。

## 2.6 其他催化剂

DEVI等<sup>[56]</sup>开发一种高效、高活性的 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ 纳米复合光催化剂。研究表明,在可见光下暴露50 h后,PE薄膜的最大质量损失可达99.47%(在 $470.7^\circ\text{C}$ 条件下)。在光照过程中,生成的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是引发降解过程的主要活性物种。该研究为PE微塑料的降解提供一种实用的方法。

JIANG等<sup>[57]</sup>构建一种新型层状双氢氧化物复合光催化材料(LDH  $\text{CuMgAlTi-R400}$ ),实现在可见光下对PS和PE的光降解。在可见光照射300 h和200 h后,PS和PE的平均粒径分别减少54.2%和33.7%。在光催化过程中,聚合物分子链断裂,产生酮、醛、酯等中间体,最终转化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。研究表明, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是光催化反应系统中的主要活性物质。该研究为控制水中微塑料污染提供一种绿色、经济且有效的解决方案,为使用清洁技术解决全球微塑料污染问题并减少副产品提供了新的见解。

## 3 结论

光催化技术是一种新型、绿色且清洁的有效方法,能够直接利用太阳能降解微塑料污染。从催化剂的角度来看,通过调控催化剂的结构可以提高其结构稳定性,降低能带宽度,并提升光生载流子的分离与迁移效率。此外,采用原位掺杂、界面调控和缺陷调控等手段,能够拓宽催化剂的光吸收范围,增加催化剂与微塑料的接触面积,提高催化剂的分散性和稳定性,从而增强光催化反应的活性和效率。在实际污水处理中,光催化技术对于优化微塑料去除工艺、有效应对微塑料污染对人类健康和生态环境造成的危害具有重要意义。

## 参考文献

- [1] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic?[J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838-838.
- [2] ARTHUR C, BAKER J, BAMFORD H. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris[C]. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30. Washington: NOAA Marine Debris Division, 2009.
- [3] BERGMANN M, MÜTZEL S, PRIMPKE S, et al. White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic [J]. *Science Advances*, 2019, 5(8): eaax1157.
- [4] 高文杰, 卫新来, 吴克. 环境中微塑料的研究进展[J]. *塑料科技*, 2021, 49(2): 111-116.
- [5] 周丽, ABDELKRIM Y, 姜志国, 等. 微塑料: 生物效应、分析和降解方法综述[J]. *化学进展*, 2022, 34(9): 1935-1946.
- [6] 陈瑶, 夏子渊, 苟敏, 等. 微塑料富集环境抗生素抗性基因的研究进展[J]. *塑料科技*, 2023, 51(2): 93-98.
- [7] PFOHL P, WAGNER M, MEYER L, et al. Environmental degradation of microplastics: How to measure fragmentation rates to secondary micro-and nanoplastic fragments and dissociation into dissolved organics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11323-11334.
- [8] THACHARODI A, HASSAN S, MEENATCHI R, et al. Mitigating microplastic pollution: A critical review on the effects, remediation, and utilization strategies of microplastics[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351: 119988.
- [9] MAI L, BAO L J, SHI L, et al. A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 11319-11332.
- [10] PRAUS P. Photoreforming for microplastics recycling: A critical review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112525.
- [11] COLE M, LINDEQUE P, HALSBAND C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12): 2588-2597.
- [12] MIRI S, SAINI R, DAVOODI S M, et al. Biodegradation of microplastics: Better late than never[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131670.
- [13] 陈飞宇. 低分子量有机酸对聚苯乙烯纳米塑料在饱和多孔介质中迁移行为的影响研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2025.
- [14] ANDRADY A L. Microplastics in the marine environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1596-1605.
- [15] 冯丹, 谭艾娟, 杨贵利. 水体微塑料的收集、检测及处理技术[J]. *塑料科技*, 2022, 50(4): 123-126.
- [16] LI Y, CHEN P, TANG Y L, et al. Microplastics in water: A review of characterization and removal methods[J]. *Sustainability*, 2024, 16(10): 4033.
- [17] EBRAHIMBABAIE P, YOUSEFI K, PICHTEL J. Photocatalytic and biological technologies for elimination of microplastics in water: Current status[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 806: 150603.
- [18] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [19] YANG N, HE T W, CHEN X, et al. TiO<sub>2</sub>-based heterojunctions for photocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Microstructures*, 2024, 4: 2024042.
- [20] 唐青梅, 程清蓉, 邹明鑫. 新型S型异质结光催化剂研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2024, 41(6): 13-20.
- [21] 刘敏, 黄秀, 张理元. S型异质结光催化剂的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(7): 18-27.
- [22] CHENG C, ZHANG J J, ZHU B C, et al. Verifying the charge-transfer mechanism in S-scheme heterojunctions using femtosecond transient absorption spectroscopy[J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(8): e202218688.
- [23] WANG Z P, LIN Z P, SHEN S J, et al. Advances in designing heterojunction photocatalytic materials[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(5): 710-730.
- [24] 付雅君, 刘琳, 韩彬, 等. 纳米二氧化钛改性高效催化剂降解水中污染物光催化性能研究进展[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2025, 43(2): 109-114.
- [25] RAJ H, BHATT S, LADDHA S, et al. Ultrasonication-aided photocatalytic degradation of polyethylene[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 72: 500-506.
- [26] ARIZA-TARAZONA M C, VILLARREAL-CHIUI J F, HERNÁNDEZ-LÓPEZ J M, et al. Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122632.
- [27] ZHOU D W, LUO H X, ZHANG F Z, et al. Efficient photocatalytic degradation of the persistent PET fiber-based microplastics over Pt nanoparticles decorated N-doped TiO<sub>2</sub> nanoflowers[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(5): 1094-1107.
- [28] ZHOU Y J, LIN X F, YOU X, et al. Ultrahigh-efficiency and synchronous removal of microplastics-tetracycline composite pollutants via S-scheme core-shell magnetic nanosphere[J]. *Environmental Pollution*, 2025, 374: 126127.
- [29] CHINNAM B, DASAGIRI C S, ARAGA R. Synthesis and preliminary evaluation of Ag-TiO<sub>2</sub>/CNT hybrid nanocomposite for the degradation of polystyrene microplastics under solar irradiation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(22): 32863-32874.
- [30] KINYUA E M, NYAKAIRU G W A, TEBANDEKE E, et al. Visible light photocatalytic degradation of HDPE microplastics using vanadium-doped titania[J]. *Central Asian Journal of Water Research*, 2024, 10(1): 126-141.
- [31] TOFA T S, KUNJALI K L, PAUL S, et al. Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(3): 1341-1346.
- [32] KUMAR A, NAYAK D, SAHOO P, et al. Fabrication of porous and visible light active ZnO nanorods and ZnO@TiO<sub>2</sub> core-shell photocatalysts for self-cleaning applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(24): 16423-16437.
- [33] HE Y L, REHMAN A U, XU M X, et al. Photocatalytic degradation of different types of microplastics by TiO<sub>2</sub>/ZnO tetrapod photocatalysts[J]. *Heliyon*, 2023, 9(11): e22562.
- [34] UHEIDA A, MEJÍA H G, ABDEL-REHIM M, et al. Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124299.
- [35] JEYAVANI J, AL-GHANIM K A, GOVINDARAJAN M, et al. A

- convenient strategy for mitigating microplastics in wastewater treatment using natural light and ZnO nanoparticles as photocatalysts: A mechanistic study[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2024, 267: 104436.
- [36] ÖZTEKIN R, SPONZA D T. Photodegradation of polyethersulfone (PES), polyvinylidene fluoride (PVDF) and polymethyl methacrylate (PMMA) microplastics via a metal organic framework namely ZIF-8/ZnO/C[J]. *Advances in Environmental and Engineering Research*, 2024, 5(4): 1-25.
- [37] LAM S M, SIN J C, ZENG H H, et al. Green synthesis of Fe-ZnO nanoparticles with improved sunlight photocatalytic performance for polyethylene film deterioration and bacterial inactivation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 123: 105574.
- [38] 蒋清梅, 杨洋, 文彬洁. 溴氧化铋掺杂聚乙烯薄膜的可见光自降解性能研究[J]. *塑料科技*, 2021, 49(6): 66-69.
- [39] 郑昊昱, 胡可心, 沈莘桐, 等. 铋基光催化复合材料在水处理中的应用研究进展[J]. *现代化工*, 2024, 44(9):46-54.
- [40] 文浩, 金阳, 靖轶伦, 等. 钒酸铋基异质结光催化降解水中有机污染物的研究进展[J]. *环境工程*, 2024, 42(9): 132-147.
- [41] JIA T T, LIANG X X, ZHAO K, et al. Exploring the photocatalytic degradation mechanism for low-density polyethylene utilizing Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanoflower catalyst[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113482.
- [42] ZHOU D W, WANG L, ZHANG F Z, et al. Feasible degradation of polyethylene terephthalate fiber-based microplastics in alkaline media with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@N-TiO<sub>2</sub> Z-scheme photocatalytic system[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, DOI: 10.1002/advs.202100516
- [43] MUSTHAFA J M, MANDAL B K. CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles for sunlight-mediated degradation of polyethylene terephthalate microplastic films[J]. *Optical Materials*, 2024,154: 115701.
- [44] JIANG R R, LU G H, YAN Z H, et al. Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124247.
- [45] KHAIRUDIN K, BAKAR N F A, OSMAN M S. Magnetically recyclable flake-like BiOI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microswimmers for fast and efficient degradation of microplastics[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108275.
- [46] ZHANG X, ZHANG M, LUO C, et al. Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>/BiOCl S-scheme heterojunction photocatalysts with solid built-in electric field for efficient polystyrene microplastics degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 371: 125288.
- [47] XU M Z, WANG G J, LI H Y, et al. Photocatalytic dye degradation by synergistically Cu LSPR and Schottky barrier enhanced Cu/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Catalysis Today*, 2024, 433: 114689.
- [48] ZHANG C X, HUANG L, NEKLIUDOV A. Construction of loading g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> on waste cotton-based activated carbon S-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of microplastics: Performance, DFT calculation and mechanism study[J]. *Optical Materials*, 2024, 154: 115786.
- [49] WANG X, ZHU Z H, JIANG J W, et al. Preparation of heterojunction C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> photocatalyst for degradation of microplastics in water[J]. *Chemosphere*, 2023, 337: 139206.
- [50] NINGSIH L A, LU P Y, ASHIMURA S, et al. Highly effective photocatalytic degradation of plastic film (LDPE) using ruthenium-incorporated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via the Norrish mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148089.
- [51] LIANG D, SHAN R, GU J, et al. Unraveling the impact of three coordinate nitrogen (N3c) vacancies in porous carbon nitride nanobelt for boosted photocatalytic degradation of microplastics and antibiotics [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 358: 124402.
- [52] LUO Y, ZHENG H, LI X, et al. Modulating reactive oxygen species in O, S co-doped C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to enhance photocatalytic degradation of microplastics[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2025, 41(6): 100052.
- [53] LIU J J, WAN Y, WANG H J, et al. Enhanced activation of peroxymonosulfate by ZIF-67/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-scheme photocatalyst under visible light assistance for degradation of polyethylene terephthalate[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 360: 124682.
- [54] LIU Y M, ZENG Q R, NING S Y, et al. CuInSe<sub>2</sub> nanoplatelets decorated CdS nanosheets as 2D-2D S-scheme photocatalyst for photocatalytic H<sub>2</sub> generation coupled with benzyl alcohol oxidation and microplastic degradation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024, 333: 124645.
- [55] WAN Y, WANG H J, LIU J J, et al. Enhanced degradation of polyethylene terephthalate plastics by CdS/CeO<sub>2</sub> heterojunction photocatalyst activated peroxymonosulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 452: 131375.
- [56] DEVI P, SONI A, SINGH J P. Highly effective In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rGO catalyst for the photocatalytic degradation of polyethylene under visible light[J]. *Journal of Polymer Research*, 2024, 31(6): 152.
- [57] JIANG S Y, YIN M S, REN H X, et al. Novel CuMgAlTi-LDH photocatalyst for efficient degradation of microplastics under visible light irradiation[J]. *Polymers*, 2023, 15(10): 2347.