

纳米二氧化钛的光催化性能及其在有机污染物降解中的应用

魏 刚 黄海燕 熊蓉春

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 纳米 TiO₂ 具有光催化性能, 利用太阳光能将有机污染物矿化为 CO₂ 和 H₂O。从 TiO₂ 的光催化降解机理入手, 讨论了影响纳米 TiO₂ 光催化性能的因素及提高光催化性能的方法, 列举了纳米 TiO₂ 光催化降解处理染料废水、农药废水、含有表面活性剂的废水以及含油废水的应用。最后提出目前存在的一些问题及其解决途径。

关键词: 纳米二氧化钛; 光催化; 有机污染物降解

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)01-0020-04

Photocatalytic performance and applications of nano titanium dioxide in degrading organisms

WEI Gang, HUANG Hai-yan, XIONG Rong-chun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nano TiO₂ has potential to degrade some organics into CO₂, H₂O and other small molecules with solar energy due to its photocatalytic capability. Influencing factors on photocatalytic capability of nano TiO₂ and methods of improving photocatalytic capability as well as its application in treatment of dyestuff wastewater, pesticide wastewater and wastewater containing surfactant or oil are discussed extensively according to photo-catalytic degradation mechanism of TiO₂. And some other problems are also mentioned that need to be solved.

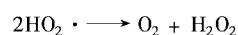
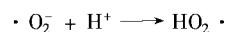
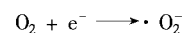
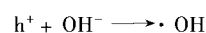
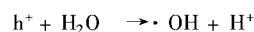
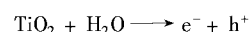
Key words: Nano titanium dioxide; photocatalysis; organism degradation

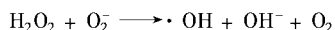
随着人们对环境问题认识的不断深入和对水处理技术要求的不断提高, 利用半导体特别是纳米 TiO₂ 的光催化作用降解和消除有害有机物引起了人们极大的兴趣。纳米 TiO₂ 在光照射下产生强烈的氧化能力, 可以把许多难分解的有毒有机污染物氧化分解为二氧化碳、水等无机物^[1], 其优点是: 反应条件温和, 能耗低, 在紫外光或太阳光照射下即可发生光催化反应; 反应速度快, 废水停留时间仅需要几分钟到几小时; 降解没有选择性; 无二次污染; 应用范围广等。

1 机理

TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 当它吸收波长小于

或等于 387.5 nm 的光子后, 价带上的电子(e⁻)被激发跃迁至导带, 形成带负电的高活性电子 e_{cb}⁻, 同时在价带上产生带正电的空穴(h_{vb}⁺), 在电场作用下, 电子与空穴分离并迁移到粒子表面。光生空穴有很强的捕获电子能力, 具有强氧化性, 可将吸附在 TiO₂ 表面的 OH⁻ 和 H₂O 分子氧化成·OH 自由基^[2]。其反应机理可用下式表示:





·OH 自由基的氧化能力很强,能将大多数有机污染物及部分无机污染物氧化降解为 CO_2 、 H_2O 等无害物质,且·OH 对反应物无选择性,在光催化氧化中起着决定性作用。

2 影响光催化活性的因素

2.1 晶体结构

由于金红石和锐钛矿两种晶体中 Ti—O 八面体的畸变程度和八面体间相互联接的方式不同,使得两种晶型在密度及电子能带结构上存在差别。金红石型 TiO_2 对 O_2 的吸附能力较差,比表面积较小,光生电子和空穴容易复合,使催化活性受到一定影响;而锐钛矿型 TiO_2 由于晶格中存在较多的缺陷和位错,能产生较多的氧空位来捕获电子,因而活性较高。另外,焙烧温度也影响光催化活性^[3],当焙烧温度高于 773 K 时,由于半导体晶粒的增大导致比表面积下降和相变产生的金红石相增多,光催化活性逐渐降低,最终几乎完全失去活性^[4]。锐钛矿型和金红石型 TiO_2 所构成的混合晶型的光催化活性往往比单一晶型 TiO_2 的光催化活性强,这可能是因为当二者以一定比例共存时,相当于两种半导体构成的复合半导体,可使光生空穴和电子发生有效分离,减少其复合的几率,因此活性提高^[5]。

2.2 粒径

TiO_2 粒子的尺寸越小,比表面积越大,光吸收效率也越高,有利于光催化反应在表面上进行,因此活性增强。有资料表明:晶粒尺寸从 30 nm 减小到 10 nm, TiO_2 光催化降解苯酚的活性提高近 45%^[6]。当粒子的大小在 1 ~ 10 nm 时,就会出现量子效应,禁带明显变宽,使空穴-电子对具有更强的氧化-还原能力。但随着尺寸量子化程度的提高,禁带变宽,吸收谱线蓝移,将导致 TiO_2 光敏化程度变弱,对光能的利用率降低,同时粒度过细又容易发生二次凝集,不利于分散。因此,在实际应用中要选择一个合适的粒径范围。

另外, TiO_2 粒子的孔隙率、孔径及其分布、表面水合状态、羟基化作用、表面电荷、杂质(纯度)以及 TiO_2 制备条件等对催化活性均有影响。

2.3 催化剂用量

用 TiO_2 光催化降解有机磷时发现^[7]:若光照时间一定,随着 TiO_2 薄层附着量的增加,有机磷农药的光解率逐渐提高;当 TiO_2 薄层附着量超过 5.0 g/m^2 时,光解率基本恒定。这是因为当附着量达到

一定值后,形成的 TiO_2 薄层比较致密,可将到达表面的光子全部吸收,薄层表面产生的·OH 基本保持恒定,光解率变化不大,趋于一定值。

2.4 光强

光催化所用的光源多数是高压汞灯、黑光灯及紫外线杀菌灯等。当通过催化剂表面的酚的浓度低于 $1 \times 10^{-4} \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 时,酚的降解速率与光强度成正比;而当浓度大于 $2 \times 10^{-4} \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 时,由于光生空穴-电子对的复合,酚的降解速率与光强的平方根成正比^[8];D. Bahnemann 等用 TiO_2 光催化降解三氯甲烷时也发现这一规律^[9]。

2.5 有机污染物浓度

通常,被降解物的浓度较低时,反应速率与浓度成正比,当浓度达到一定值后,反应速率与浓度无关。但是,用 TiO_2 光降解有机磷的实验^[7]发现:当其他条件一定时,随有机磷的初始浓度增加,光解率下降。例如, $0.65 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{L}$ 的久效磷经光照 3 h,光解率为 93%,而 $2.0 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{L}$ 的久效磷的光解率仅为 67%。这是因为,随着有机磷农药初始浓度的增加和光催化降解反应的进行,反应液中产生越来越多的有机物质,这些有机物质消耗 TiO_2 表面产生的·OH,因此造成相对进攻有机磷药物的·OH 数减少,导致光解率下降。

2.6 pH 值

在苯酚的光催化降解研究中发现, TiO_2 的光催化降解活性与其制备条件有关:在酸性和碱性条件下制备的 TiO_2 纳米粒子表面都具有吸附的水分子和表面羟基,碱性条件下制备的 TiO_2 表面具有过氧基基团,在光照或加热条件下易生成 O_2 和 OH^- ,在 TiO_2 纳米粒子表面形成 Ti^{3+} 表面态,成为光生电子和光生空穴势阱,导致了光催化活性的降低;而酸性条件下制备的样品基本不存在 Ti^{3+} 表面态,因而活性较高^[10]。

在 TiO_2 光催化降解有机物的过程中,介质的 pH 值对反应动力学的影响较大。苯乙酮的光催化降解表明,碱性介质有利于苯乙酮的降解。这可能是因为苯乙酮降解的中间产物是羟基苯乙酮, pH 值的增大可能使 TiO_2 表面的羟基浓度增大,加快表面羟基的空穴氧化成·OH 自由基,有利于苯乙酮的降解^[11]。对甲拌磷、对硫磷和磷胺的研究发现: H^+ 浓度越低对光解反应越有利。但从经济方面考虑,一般不需要调节反应液的 pH 值。在对表面活性剂降解的研究中还发现, TiO_2 表面 ζ 电势(电动电势)与

体系的 pH 值有关:当 $\text{pH} < 6.8$ 时, ζ 电势为正值, TiO_2 表面吸附的离子数增多^[12], 因而反应速度快; 当 $\text{pH} > 6.8$ 时, ζ 电势为负值^[13]。

3 提高光催化能力的途径

对催化剂表面进行修饰, 例如, 将 Ag、Ir、Au、Ru、Pd 等贵金属沉积在 TiO_2 表面, 使光生电子和空穴有效分离并降低还原反应的超电压; 或者向半导体表面掺杂少量(质量分数为 0.1% ~ 0.5%) Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Ce^{4+} 等金属离子^[14-15] 均可提高光化学反应活性(包括光氧化反应和光还原反应)。此外, 还可以将 TiO_2 负载于 Al_2O_3 ^[16]、 SiO_2 等载体上制成复合材料, 由于不同金属离子的配位及电负性不同而产生过剩电荷, 增加了半导体吸引质子或电子的能力, 因而提高了催化活性。例如, 将 Si (或 Zr) 与 Ti 混合制成的溶胶经烧结后得到的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (或 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$) 复合材料的光催化活性得到显著提高, 这可能是由于加入 Si 或 Zr 后提高了 TiO_2 表面酸性的缘故^[17]。

4 纳米 TiO_2 在处理有机废水中的应用

目前, 用 TiO_2 光催化剂处理废水主要有悬浮法和固定法。悬浮法是将 TiO_2 催化剂悬浮于有机废水中, 这种方法催化剂活性较高, 但由于催化剂颗粒极小, 难于回收, 不宜重复使用, 此外, 这种方法还需要用人造光源, 耗费大量电力, 因而处理废水的成本较高。固定法是将纳米 TiO_2 负载于载体上, 这种方法虽然使光催化活性有所降低, 但是可重复使用。若选用适当的方法使 TiO_2 均匀分散在适当的载体上, 可获得高于粉末状 TiO_2 的催化活性。

4.1 处理染料废水

染料废水中含有苯环、胺基、偶氮基团等致癌物质, 采用生物化学法处理水溶性染料的降解效率通常很低。研究发现, 用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 能够很迅速地降解 R-6G 染料(最佳 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 70/30)^[18]。采用 TiO_2/Si 光催化降解染料不仅能有效破坏染料中的发色基团, 而且可以破坏染料分子中的芳香基团, 达到完全降解的目的。

4.2 处理农药废水

农药能够长期停留在大气、土壤和水中, 采用光催化法虽然不能使所有的污染物完全矿化, 但是至少不会产生毒性更高的中间产物。例如, *s*-三嗪类物质能迅速光解, 在几分钟时间内即可将质量分

数为 2×10^{-9} 的溶液降低到 1×10^{-8} , 降解产物是毒性很小的氰尿酸, 呈稳定的六元环结构^[19]。采用 TiO_2 光催化降解有机磷农药时, 只需向反应液中加入微量的 Fe^{3+} 就可以大大提高 COD 的去除率及无机磷的回收率^[20]。用 TiO_2 还可以将光催化反应中最复杂的含氯有机物 DDT 中的氯完全脱除^[21]。

4.3 处理含有表面活性剂的废水

含有表面活性剂的废水不但容易产生异味和泡沫, 而且还会影响废水的生化。非离子型和阳离子型表面活性剂不但很难生物降解, 有时还会产生有毒或者是不能溶解的中间体^[22]。采用纳米 TiO_2 光催化分解表面活性剂已取得了较好的结果。表面活性剂的结构不同, 光催化降解性能也有很大的差异。一般来说, 阴离子表面活性剂比阳离子表面活性剂降解速率较慢^[23]。研究发现, 芳环比烷基或烷氧基更容易断链降解实现无机化, 直链部分降解速度极慢, 这是因为苯环中的 π 电子可能被空穴移到 TiO_2 表面上, 生成阳离子自由基的缘故。虽然表面活性剂中的链烷烃部分采用光催化降解反应还较难完全氧化成 CO_2 , 但随着表面活性剂苯环部分的破坏, 表面活性及毒性大为降低, 生成的长链烷烃副产物对环境的危害明显减小, 目前国内外公认将此法用于废水中的表面活性剂的处理具有很大的吸引力。

4.4 处理含油废水

石油工业产生的含油废水对环境也造成严重污染, 处理这种不溶于水且密度比水小的油类也是近年来人们很关注的一个课题。用纳米 TiO_2 粉末处理含油废水, 其降解率可达到 94.74%^[24]。若能将其负载于某一载体上, 使其漂浮于水面, 则能有效提高 TiO_2 的光催化活性。用浸涂、热处理的方法在空心玻璃球表面负载 TiO_2 薄膜^[25], 或者用硅偶联剂将纳米 TiO_2 牢固地粘附于载体空心陶瓷微球表面^[26], 光催化降解辛烷都能取得满意的效果。

5 结语

利用 TiO_2 光催化降解有机物处理废水对保护环境、实现可持续发展具有重大意义。将 TiO_2 负载于玻璃、硅片、空心球及沙子等载体上可使 TiO_2 循环使用。目前研究中多采用高压汞灯、黑光灯、紫外线杀菌灯等人工光源, 能量消耗很大, 若能扩展光催化剂的光谱利用范围, 以太阳光作为光源, 则可使设备投资和运行成本大大降低。目前光催化技术在环境中的应用还处于实验室小型反应系统向大规模工

业化发展的阶段,要投入实际应用还有待继续努力。 TiO_2 光催化作为一项很有前途的水处理技术,在基础理论和实际应用等方面还有许多工作有待进一步完善。

参考文献

- [1] 赵进才,张丰雷.[J].感光科学与光化学,1996,14(3):269-273.
- [2] 沈伟初,赵文宽,贺飞,等.[J].化学进展,1998,10(4):349-361.
- [3] 范崇政,肖建平,丁延伟.[J].科学通报,2001,46(4):265-273.
- [4] 孙奉玉.[J].催化学报,1999,19(3):233.
- [5] Bieckley I B, Gonzalez-Carreño T, Lees J S, *et al.* [J]. J Solid State Chem, 1991, 92: 178-190.
- [6] 陶跃武,赵梦月,陈士夫,等.[J].催化学报,1997,18(4):345-347.
- [7] 陈士夫,赵梦月,陶跃武.[J].太阳能学报,1995,16(3):234-239.
- [8] Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H, *et al.* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1985, 58: 2023.
- [9] Bahnemann D, Bockekmann D, Goslich R. [J]. Sol Ener Mat, 1991, 24: 564-583.
- [10] 曹亚安,陈咏梅,管自生,等.[J].感光科学与光化学,1999,17(2):100-102.
- [11] 许宜铭.[J].高等学校化学学报,2000,21(10):1539-1542.
- [12] Ohno T, Saito S, Fujihara K, *et al.* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1996, 69: 3059-3064.
- [13] Jineai Zhao, Hidaka H, Takamura A, *et al.* [J]. Langmuir, 1993, 9: 1646-1650.
- [14] 曹亚安,沈东方,张昕彤,等.[J].高等学校化学学报,2001,22(11):1910-1912.
- [15] 王承遇,钟萍,姜妍彦,等.[J].催化学报,2000,21(5):443-445.
- [16] Masakazu A, Takafumi K, Sukeya K. [J]. J Phys Chem, 1988, 92(2): 438-440.
- [17] Fu X Z, Clark I. A, Yang Q, *et al.* [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 647-653.
- [18] Anderson C, Bard A J. [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 9882-9885.
- [19] Pelizzetti E, Maurino V, Minero C, *et al.* [J]. Environ Sci Technol, 1990, 24: 1559-1565.
- [20] 陈士夫,赵梦月,陶进武.[J].工业水处理,1996,16(1):17-19.
- [21] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(9): 1522-1529.
- [22] Hidaka H, Yamada S, Suenaga S, *et al.* [J]. J Mol Cat, 1990, 59: 279-290.
- [23] Pelizzetti E, Minero C, Maurino V, *et al.* [J]. Environ Sci Technol, 1989, 23: 1380-1385.
- [24] 于亮. 纳米 TiO_2 光催化剂的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学. 2000.
- [25] 方佑龄,赵文宽,尹少华,等.[J].应用化学,1997,14(2):81-83.
- [26] 方佑龄,赵文宽,张国华,等.[J].环境化学,1997,16(5):413-417. ■

(上接第19页)

位聚合将苯胺单体沉积聚合在高空隙率的纳米孔基膜上;或在微米孔基膜和苯胺膜之间夹入高透气性的硅橡胶膜,以更有效的封闭多孔基膜的气体泄漏。

4 结语

聚苯胺是近年来合成的一种崭新的膜分离材料,虽然聚苯胺膜在气体分离方面的研究取得了长足的进展,但离工业化应用还有差距。在保持其分离系数的同时,大大提高透气流量,并进行适宜的掺杂使其性能稳定已成为其进一步发展过程中亟待解决的关键问题。

参考文献

- [1] 黄美荣,李新贵,董志清.[J].现代化工,2002,22(9):10-15.
- [2] Anderson M R, Mattes B R, Reiss H, *et al.* [J]. Science, 1991, 252: 1412-1415.
- [3] Rebattet L, Escoubes M, Genies E, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 58: 923-933.
- [4] Illing G, Hellgardt K, Wakeman R J, *et al.* [J]. J Membrane Sci, 2001, 184: 69-78.
- [5] Rebattet L, Escoubes M, Genies E, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 1595-1604.
- [6] Mattes B R, Anderson M R, Conklin J A, *et al.* [J]. Synthetic Metals, 1993, 55-57: 3655-3660.
- [7] Anderson M R, Mattes B R, Reiss H, *et al.* [J]. Synthetic Metals, 1991, 41-43: 1151-1154.
- [8] Regents of the University of California. Membranes having selective permeability[P]. US 5096586, 1992-03-17.
- [9] Kuwabata S, Martin C R. [J]. J Membrane Sci, 1994, 91: 1-12.
- [10] Hachisuka H, Ohara T, Ikeda K I, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 56: 1479-1485.
- [11] Conklin J A, Anderson M R, Kaner R B. [J]. Polym Preprints, 1994, 35: 313-314.
- [12] Conklin J A, Anderson M R, Reiss H, *et al.* [J]. J Phys Chem, 1996, 100: 8425-8429.
- [13] Rebattet L, Escoubes M, Pineri M, *et al.* [J]. Synthetic Metals, 1995, 71: 2133-2137.
- [14] Yang J P, Sun Q S, Hou X H, *et al.* [J]. Chin J Polym Sci (Eng Ed), 1993, 11: 121-124.
- [15] Wang H L, Mattes B R. [J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1333-1334.
- [16] Chang M J, Liao Y H, Myerson A S, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1427-1436.
- [17] Hiroshi T, Masakatsu Y, Kazuyuki O, *et al.* [J]. Jpn J Polym Sci Technol, 1994, 51: 137-139.
- [18] Lee Y M, Seong Y H, Lee Y K, *et al.* [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 1917-1924. ■