

纳米二氧化钛光催化材料的研究进展

靳政, 刘博, 段武彪*

(北京交通大学理学院化学系, 北京 100044)

摘要:介绍了纳米 TiO_2 光催化技术, 总结了纳米 TiO_2 主要制备方法, 从纳米复合体系、复杂结构方面列举了提高纳米 TiO_2 催化活性的改性方法, 最后介绍了纳米 TiO_2 材料在气相污染物、涂料、抗菌、传感器和能源领域中的具体应用。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 制备; 改性; 光催化

中图分类号: 069

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0036-05

Progress of nano-titanium dioxide photocatalytic materials

JIN Zheng, LIU Bo, DUAN Wu-biao*

(Department of Chemistry, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Nano- TiO_2 photocatalytic technology is introduced. The preparation methods for Nano- TiO_2 are introduced. The approaches of improving catalytic activity properties of nano- TiO_2 are also illustrated from nanocomposite system and complex structure. The different applications of Nano- TiO_2 materials have been discussed as well as gaseous pollutants, coating, antibiosis, sensor and energy source.

Key words: nano- TiO_2 ; preparation; improving catalytic activity; photocatalysis

1 纳米 TiO_2 的光催化技术

光催化是指在有光参与的情况下, 发生在光催化剂及其表面吸附物(如 H_2O 、 O_2 分子和被分解物等)之间的一种光化学反应和氧化还原过程。

目前使用最广泛的光催化材料就是纳米 TiO_2 。它作为一种半导体, 自从 1972 年 Fujishima 等^[1]发现了在紫外光照射下, TiO_2 电极能够光催化分解水后, TiO_2 就开始得到了人们的广泛关注。与金属相比, 半导体的能带是不连续的, 充满电子的最高能带称为价带, 未充满电子的最低能带为导带, 而介于价带与导带之间的称为禁带。当半导体接受的光照能量大于或等于其禁带宽度 (E_g) 时, 价带上的电子 (e^-) 则由于受到激发而跃迁, 电子转移到导带上, 并在价带上生成空穴 (h^+), 此时在半导体内部就形成电子-空穴对。 TiO_2 在光的照射下可以发生电子跃迁, 产生电子和空穴。空穴与 TiO_2 表面上的 H_2O 发生氧化反应, 生成羟基自由基, 它可以与有机化合物发生氧化反应, 最终分解生成 CO_2 和 H_2O 。另一方面, 电子与附着在表面的 O_2 发生还原反应, 产生超氧化负离子 O_2^- 并形成中间产物氧化物, 或者与 H_2O_2 结合成 H_2O 。其中产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 都具有极强的氧化性, 纳米 TiO_2 光催化反应机理见图 1。

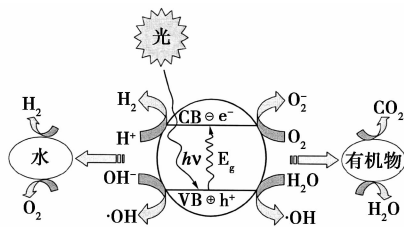


图 1 纳米 TiO_2 光催化反应机理示意图

2 纳米 TiO_2 的制备

近几年, 人们对于 TiO_2 的制备方法已经做了大量研究, 下面简单总结了制备纳米 TiO_2 的不同方法。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指金属醇盐或无机盐在有机介质中进行水解, 形成溶胶后再使溶质聚合凝胶化, 将凝胶干燥, 高温焙烧去除有机成分, 最后得到纳米粒子^[2]。溶胶-凝胶法一般应用于制备无机陶瓷材料和玻璃材料, 具有操作简单、成本低、合成温度低等优点。基于这些优点, 溶胶-凝胶法被广泛应用于催化剂的制备。此种方法制备的催化剂具有高纯度、均一稳定、尺寸小、形貌可控等特点。溶胶-凝胶法包括水解过程和缩聚过程。在此期间, 前驱体分子中的金属原子 M 成键形成 $M-OH-M$ 或 $M-$

收稿日期: 2015-03-13; 修回日期: 2015-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(11475017); 北京交通大学项目(2012RC002)

作者简介: 靳政(1992-), 男, 硕士生; 段武彪(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为酞菁类配合物功能材料的合成及应用, 通讯联系人, 010-51688409, wbdan@bjtu.edu.cn。

O—M,并最终形成氧化物或氢氧化物。对于 TiO_2 的制备,分别将钛醇盐、乙醇、水和酸加到反应体系中,经过几个小时的搅拌,最终得到三维结构 TiO_2 胶体。

2.2 水热合成法

在纳米材料制备中,水热合成是一项非常重要的技术,涵盖了电子技术、催化剂技术和陶瓷工艺。水热合成法是指在常温常压的封闭体系下,以水作为溶剂进行的多相化学反应。水热合成包括晶体生长、晶型转变、相平衡、最终形成微晶体。

水热合成过程通常在水热反应釜中进行,反应温度控制在 200°C 下,压力控制在 10 MPa 。水热合成法制备的纳米 TiO_2 具有均一稳定、高纯度、晶体对称、粒径分布均匀等优点^[2]。

2.3 溶剂热法

溶剂热法在制备陶瓷材料如 ZrO_2 、 CeO_2 和 Fe_2O_3 中得到了人们的广泛关注。溶剂热法和水热法很相似,就是把水换成了有机溶剂,同时温度和压力可以适当高于水热过程中的温度和压力。另外,溶剂热法比水热合成法能更好控制材料的纳米尺寸、晶相;粒径分布更均匀,不易团聚。

对于典型的溶剂热过程, TiO_2 前驱体和有机溶剂在高温反应釜中混合。常见的有机溶剂主要有 4 种,乙醇、羧酸、甲苯和丙酮,其中乙醇是应用最为广泛的。得到的沉淀物需要洗涤、干燥。对于用溶剂热法合成的纳米 TiO_2 ,其已经具有很高的结晶度,没有必要再进行煅烧处理。

2.4 阳极氧化法

现如今,阳极氧化法有效地应用于制备纳米管阵列,同时也被广泛应用于阳极氧化金属,如 Al 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Ta 等。相对于水热合成法,用阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管呈纵向排列且排列整齐。

典型的阳极氧化法如下:使用双电极电化学电池, Pt 作为阴极, Ti 箔或薄膜作为阳极,氟化物(HF 、 NaF 、 KF)作为电解质溶液,外加 $10 \sim 25\text{ V}$ 电压。

2.5 微波辅助法

在 20 世纪 60 年代后期,微波辅助法开始用于材料合成。由于其反应时间短、热量分布均匀等优点被人们广泛关注。同时,微波辅助法具有清洁、成本低、节能等优点。并且相对于传统的热处理方法,微波辅助法的产率更高,纳米材料的形貌和结构都有了提高^[3]。

不同于传统的热处理方法,通过微波加热可以

使样品受热均匀,避免生成更多副产物,同时减少结构缺陷。

3 纳米 TiO_2 催化活性的改性

虽然 TiO_2 光催化技术的研究已经有 30 多年的历史,但总体上仍然处于理论探索和实验室阶段,尚未达到产业化规模,也仍然存在许多必须解决的关键性问题。从基础研究的角度来说,由于以下 2 个原因,限制了 TiO_2 光催化材料的实际应用,一是激发波长的限制,二是光催化量子产率和催化效率较低。 TiO_2 的禁带宽度约为 3.2 eV ,光吸收波长主要集中在紫外区,而辐射到地面的紫外光部分仅占太阳光的 5% 左右,所以从利用太阳能的角度来说, TiO_2 利用太阳能的效率很低。在目前研究中,光催化体系均以人工光源,如高压汞灯、氙灯、紫外线杀菌灯等为光源,能量消耗也较多。下面将对目前提高 TiO_2 光催化能力的方法进行比较全面的介绍。

3.1 纳米复合体系

3.1.1 金属离子的掺杂

为了提高纳米 TiO_2 在可见光区域下的光催化活性,需要克服 2 个问题。第一,如何产生更多的光生电子和空穴;第二,如何有效地减少电子和空穴的重结合。现如今研究表明,适当在 TiO_2 掺入一些过渡金属离子可以产生电子捕获中心并且同时会改变 TiO_2 的晶体结构,进而产生一些晶体缺陷,从而减少电子和空穴的重结合。因此,掺杂金属离子被认为是提高 TiO_2 在可见光区域光催化活性的有效方法之一。

掺入 TiO_2 的金属离子主要可以分成 3 类^[4]。第一,掺杂过渡金属离子。Chen 等^[5]研究了 $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 体系,在紫外光照射下, $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 对全氟辛酸(PFOA)降解率和脱氟作用效率可分别达 91% 和 19%。 $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ 体系中产生可捕获光生电子的陷阱,减少了电子-空穴重结合,从而提高了降解能力。第二,掺杂稀土金属。Ma 等^[6]研究了其他稀土金属掺杂,如 Eu 、 Yb 、 Sm 等,并表明这些稀土金属会导致 TiO_2 产生介孔结构,并促进电子和空穴的分离,提高可见光区域的光催化活性。第三,其他金属离子掺杂,例如 Ti^{3+} 自掺杂。近些年, Ti^{3+} 掺杂 TiO_2 引起了人们的广泛关注,原因是其在可见光区域的吸收效果非常好。然而,在 TiO_2 表面的 Ti^{3+} 中心和氧缺陷通常在空气下是不稳定的, Ti^{3+} 很容易被氧化成 Ti^{4+} 。

3.1.2 非金属离子的掺杂

虽然金属离子掺杂会使光谱吸收向可见光区域移动,但金属离子在一定程度上会降低 TiO_2 的热稳定性并会产生额外的电子空穴结合中心。根据早期报道,Asahi 等研究了 N 掺杂 TiO_2 并显示出很好的可见光吸收效果和良好的光催化活性^[7]。从此,非金属离子掺杂 TiO_2 开始成为研究的热门领域。

非金属离子掺杂主要包括 N、C、F、B 离子和一些与 O 原子半径相近的非金属离子。其中 N 掺杂是被研究最为广泛的。研究表明,N 掺杂 TiO_2 易于在可见光下光催化降解亚甲基蓝。另外需要指出的是,氮源也是影响 N 掺杂效果的重要因素^[4,8]。Sacco 等^[9]通过溶胶-凝胶法合成 N- TiO_2 体系,负载型 N- TiO_2 在紫外灯和可见光照射下对污染物均有很好的脱色和矿化效果。Daya 等^[10]通过燃烧法合成了具有很高比表面积的 C- TiO_2 纳米材料。这种纳米材料对于 Cr(VI) 和苯酚同时去除的效果要明显好于对单一污染物去除的效果。目前,许多课题组也发表了许多关于 F- TiO_2 复合体系的研究,但关于 F- TiO_2 的电子结构和光催化机理至今没有准确的解释。Yu 等^[11]运用溶胶-凝胶法成功合成了 F- TiO_2 ,其在可见光下对亚甲基蓝的最大降解率可达 92%。与已讨论的非金属离子掺杂物相比,B 掺杂 TiO_2 的研究相对较少。最近,Cavalcante 等^[12]运用溶胶-凝胶法合成了 B- TiO_2 光催化剂,用来降解水体中的 β -阻断剂药物美托洛尔(MET),其在可见光下降解率可达 70%,光催化效率的提高归因于高比表面积、Ti(III) 的形成以及 B—O—Ti 基团的形成。

3.1.3 协同掺杂

为了进一步提高 TiO_2 的光催化活性,提高可见光的利用率,多组分协同掺杂引起了人们的广泛关注。研究表明,用适当元素进行协同掺杂的光催化效果要明显高于任意单一组分掺杂的光催化效果。因此,下面对协同掺杂改性 TiO_2 研究进行了总结。

根据半导体能带理论, TiO_2 半导体的导带主要取决于 Ti 的 3d 轨道能级,价带主要取决于 O 的 2p 轨道能级。相对于 O 的 2p 能级,其他一些非金属,如 N、C、S、P 的 2p 轨道能级要高于 O 的 2p 轨道,这使得在 TiO_2 价带能级之上会产生一个新的能级,从而促进了 TiO_2 在可见光下的光催化性能。Trevisan 等^[13]合成了 C/N- TiO_2 光催化剂,研究表明,N 和 C 的存在减少了 TiO_2 的禁带宽度,使光催化活性明显移向可见光区域。另外,在 N 的存在下,B 也是一种

重要的协同掺杂物。Zhang 等^[14]运用快速溶胶-凝胶法合成 B/N- TiO_2 光催化剂,其在可见光和紫外光下对甲基蓝有很强的光催化活性。但至今对于 B-N 协同效应对 TiO_2 光催化活性影响的机理还没有准确的解释。最近,Yu 等^[15]采用水解法成功合成了 N/F- TiO_2 纳米结构,研究表明,相对于纯 TiO_2 ,N/F- TiO_2 复合体系晶粒尺寸更小、光谱吸收带更宽、电荷复合几率更低,同时在可见光和紫外光照射下对亚甲基蓝有非常好的降解作用,在可见光下还可应用于废水处理。

除了非金属间的协同掺杂,金属和非金属协同掺杂也被人们广泛关注,其原因是金属和非金属掺杂能改变 TiO_2 的电子结构。例如,Patel 等^[16]通过磁控溅射法合成 V/N- TiO_2 薄膜,相比于纯 TiO_2 ,V/N- TiO_2 对亚甲基蓝和氯苯酚的降解能力有显著提高。V 和 N 同时进入 TiO_2 的晶格,有效地降低了 TiO_2 的禁带宽度。Li 等^[17]运用溶胶-凝胶法合成 N/La- TiO_2 ,研究表明,La 元素没有嵌入 TiO_2 结构中,而是以 Ti—O—La 的形式存在于晶格间隙位置,而 N 嵌入到了 TiO_2 晶格中。 La^{3+} 有捕获电子的能力,可以减少电子-空穴复合几率。同时 N 的掺入在 TiO_2 中形成了新的杂质能级,从而显著提高了可见光区域的吸收能力,并促进了电荷的输运。

3.1.4 半导体掺杂

TiO_2 属于宽禁带半导体,禁带宽度为 3.2 eV,有很强的光氧化能力,但由于其禁带宽度只能被紫外光激发,而窄禁带半导体虽然光氧化能力弱,但对可见光具有良好的吸收能力,与 TiO_2 复合后可以使光吸收区域拓展至可见光区,对太阳光的利用率得到较大幅度提高。

Pant 等^[18]采用静电纺丝技术合成了固定在碳纳米纤维上的 CdS- TiO_2 纳米颗粒。在 CdS- TiO_2 体系中,光生电子从 CdS 迁移到 TiO_2 而空穴还留在 CdS,这使得电子和空穴有效地分离,减少了电子-空穴复合几率,提高了 TiO_2 的光催化活性。Wang 等^[19]合成了量子点 CdSe- TiO_2 体系,在可见光下,其降解孔雀石绿染料的光催化活性远高于 TiO_2 和体相 CdSe- TiO_2 。除了单组分半导体材料掺杂,目前二组分半导体材料掺杂也开始被研究。Liu 等^[20]用水热法将 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 固溶体掺入 TiO_2 纳米纤维,形成 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ - TiO_2 体系。其降解罗丹明 B 的光催化效率是 TiO_2 纳米纤维的 16.7 倍。

3.1.5 提高表面吸附能力

纳米 TiO_2 的开发推动了光催化技术的发展,其

晶粒尺寸处于纳米量级,被赋予一系列特异的物理化学性质,具有小尺寸效应、比表面积大、催化活性高等优点。但在实际应用过程中,纳米 TiO_2 由于粒子过小和表面能高等因素很容易聚集成团,降低了催化剂的比表面积,导致光催化效果不理想。利用具有吸附能力或者特殊大孔结构的物质,如结构材料、沸石、氧化硅、碳基材料、石墨烯等与纳米 TiO_2 结合得到具有高表面吸附能力的复合型光催化剂,不仅提高了纳米粒子的分散性,增大与目标污染物的接触面积,同时也实现了纳米粒子的固定化,提高了光催化效率。

我国是水稻大国,具有丰富的稻壳残渣,由此生产的稻壳活性炭对多种有机化合物吸附能力较强,可用于水处理等行业,既节约能源又可实现废物资源化。吴凤芹等^[21]利用 TiO_2 和稻壳活性炭(RHAC)二者优异的特性,利用稻壳活性炭表面负载 TiO_2 成功制备了 TiO_2 -RHAC 纳米复合材料。结果表明, TiO_2 -RHAC 纳米复合材料光催化降解有机染料罗丹明 B 性能显著提高,这是因为 RHAC 将染料聚集在 TiO_2 周围,有利于 TiO_2 快速光催化降解染料,二者协同作用,提高了催化效率。

3.2 纳米复杂结构

TiO_2 现已应用于涂料、光催化剂、太阳能电池、电能储存等。这些应用很大程度上是基于 TiO_2 表面电荷输运,体材料中电荷或离子的输运过程。这些过程通常是由 TiO_2 纳米材料的形貌结构决定。从空间维度角度,纳米材料的结构可以分为:零维结构,即纳米颗粒;一维结构,即纳米线、纳米管等;二维结构,即纳米薄片等;三维结构,即多孔纳米结构。研究表明, TiO_2 性能很大程度上取决于其结构的维度,通过设计改变 TiO_2 的结构维度实现材料性能的提高和应用领域的突破,已经成为现在研究的热点。

相比于其他结构,三维 TiO_2 的空间结构在晶体的各向异性、尺寸选择性和光反应控制等方面有一定优势^[22]。这类纳米材料在可见光下均展现了很强的光催化活性。

4 纳米 TiO_2 材料的应用

4.1 纳米 TiO_2 在废水处理中的应用

纳米 TiO_2 光催化技术对有机污染物有良好的催化降解作用,已广泛应用于废水处理和其他有机废水的回收再利用。

Hinkova 等^[23]研究负载型 TiO_2 对工业废水的降解效果。结果表明,在紫外灯照射下负载型 TiO_2

光催化 20 min 后对表面活性剂的降解率可达 100%,其降解速率常数为 0.342 min^{-1} 。

4.2 纳米 TiO_2 在气相污染物中的应用

随着空气污染的日益加剧,空气中的气相污染物特别是挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的净化去除问题成为亟需解决的环境难题。光催化技术是近年来日益受到重视的一种新兴且具潜力的气相污染物净化技术,对 VOCs 具有普遍较好的降解作用。

Tongon 等^[24]采用微波辅助溶胶-凝胶法制备多功能 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 纳米复合体系薄膜,这种复合薄膜可以有效地去除室内的苯。随着社会的不断发展,机动车排放的大量 NO_x 等废气严重破坏了城市的空气质量。Todorova 等^[25]研究表明,将 TiO_2 负载到无机矿物材料上可显著提高 TiO_2 光催化活性,其中 TiO_2 -水滑石体系对去除 NO_x 的效果最好。

4.3 纳米 TiO_2 在涂料中的应用

光催化技术几乎能将所有的污染物氧化为无害物,而且不造成二次污染。特别是纳米 TiO_2 是目前室内空气净化应用最广的光催化剂。

单纯将 TiO_2 光催化剂与涂料混合制成的防污涂料涂在墙壁上,经光照射后,由于涂料中含有的有机成分受到光催化剂作用而分解,就会造成 TiO_2 光催化剂的脱落现象。虽然随着 TiO_2 光催化剂的脱落,附着在其表面的污染物也将同时脱落,这种涂料自此不会再具有防污作用。为了解决上述问题,现已研制出新型 TiO_2 光催化剂涂料。在 TiO_2 光催化剂粒子表面附加不具有光催化活性的磷灰石或 SiO_2 等陶瓷成分制成混合型 TiO_2 光催化粒子,再将其分散于高分子涂料中,就可以制造出有机光催化涂料^[26]。这种有机光催化涂料可以应用在防污、解决住宅症候群,还有脱臭、抗菌、防霉作用。同时还具有易于施工等特点,因此将拥有很大的销售市场。从现场施工的角度来说,这种光催化涂料施工简便,可以一次涂完,这也正是其可以普遍使用的重要原因。最近研究表明, TiO_2 -SiC 复合涂料有利于电荷的输运和分离,从而提高了 TiO_2 -SiC 复合涂料的光催化活性^[27]。

4.4 纳米 TiO_2 在抗菌中的应用

抗菌材料是具有杀灭或抑制微生物功能的新型材料,材料自身具有灭菌和抑菌的功能。纳米 TiO_2 抗菌属于光催化型抗菌,其抗菌性是由 TiO_2 的光催化活性决定的。 TiO_2 经过光激发后,产生的电子-空穴对通过氧化还原反应生成了具有强氧化能力的

O_2^- 和 $\cdot OH$ 自由基,可以氧化大部分有机分子,包括:破坏了细菌体内辅酶,使细菌丧失呼吸能力;破坏细菌的细胞膜和细胞壁;杀灭致病菌且分解其体内的有害物质;细菌体的破坏与分解,细菌 DNA 双链结构被破坏并进一步氧化生成 CO_2 和 H_2O 。Ahmad 等^[28]通过 α -淀粉酶生物合成 TiO_2 纳米粒子,其有效杀灭了金黄色酿脓葡萄球菌和大肠杆菌。Joost 等^[29]制备了锐钛矿型纳米 TiO_2 薄膜,在紫外线照射下,经过 10 min,纳米 TiO_2 薄膜有效分解了大肠杆菌的细胞膜,20 min 后细胞失活。

4.5 纳米 TiO_2 在传感器中的应用

目前,传感器广泛应用于工业生产、航天、海洋探索、环境保护、医学诊断、生物工程等方面。基于传感器功能可以分为气体传感器、光学传感器、电学传感器、环境传感器、生物传感器。化学需氧量(COD)传感器也是一类重要的环境传感器,它可以监测水体中可溶性有机物的含量。Bai 等^[30]基于 TiO_2 纳米管阵列材料的设计、制备和结构与性能的研究,有效地解决了纳米 TiO_2 材料光生电荷复合严重、量子效率低的问题,发明出一种新型的 TiO_2 纳米管阵列 COD 传感器,并由此建立了一种快速、准确、绿色化的光电催化 COD 监测新方法,为 COD 的快速准确测定以及 COD 的无线传感监测奠定了基础。

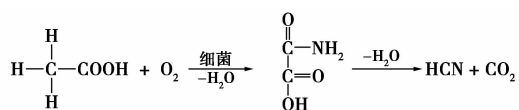
5 结语

目前,通过研究人员们的共同努力, TiO_2 光催化性能不断提高,但目前距离光催化性能的实质性应用还有一定距离。随着人们对纳米 TiO_2 研究的不断深入,光催化性能必将进一步提高。纳米 TiO_2 在环境污染的治理、空气净化、新能源发展、抗菌等诸多领域将会得到更加广泛的实质性应用,真正实现基于 TiO_2 光催化产品的产业化。

参考文献

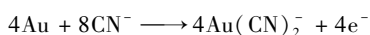
- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37–38.
- [2] Cargnello M, Gordon T R, Murray C B. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9319–9345.
- [3] Hoseinzadeh Hesar R, Wan Daud W M A, Sahu J, et al. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 1–11.
- [4] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114: 9919–9986.
- [5] Chen M J, Lo S L, Lee Y C, et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by transition-metal modified titanium dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 288: 168–175.
- [6] Ma Y, Xing M, Zhang J, et al. Synthesis of well ordered mesoporous Yb, N co-doped TiO_2 with superior visible photocatalytic activity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 156: 145–152.
- [7] Matsuoka M, Saito M. Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts[M]. New York: Wiley-VCH, 2012: 1–50.
- [8] Kadam A N, Dhabbe R S, Kokate M R, et al. Preparation of N doped TiO_2 via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of malathion[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 133: 669–676.
- [9] Sacco O, Vaiano V, Sannino D, et al. Nanostructured N-doped TiO_2 coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 170: 153–161.
- [10] Daya Mani A, Manoj Kumar Reddy P, Srinivas M, et al. Facile synthesis of efficient visible active c-doped TiO_2 nanomaterials with high surface area for the simultaneous removal of phenol and Cr(VI)[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 61: 391–399.
- [11] Yu W, Liu X J, Pan L K, et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 319: 107–112.
- [12] Cavalcante R P, Dantas R F, Bayarri B, et al. Synthesis and characterization of B-doped TiO_2 and their performance for the degradation of metoprolol[J]. *Catalysis Today*, 2014, In press, Corrected Proof(2014–11–01).
- [13] Trevisan V, Olivo A, Pinna F, et al. C-N/ TiO_2 photocatalysts: Effect of co-doping on the catalytic performance under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 160/161: 152–160.
- [14] Zhang K, Wang X D, He T O, et al. Preparation and photocatalytic activity of B-N co-doped mesoporous TiO_2 [J]. *Powder Technology*, 2014, 253: 608–613.
- [15] Yu M J, Liu Z M, Zhang H T, et al. Synergistic effect of N- and F-codoping on the structure and photocatalytic performance of TiO_2 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 28: 148–156.
- [16] Patel N, Jaiswal R, Kothari D C, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic water pollutants using V-N-codoped TiO_2 thin films[J]. *Applied Catalyst B: Environmental*, 2014, 150/151: 74–81.
- [17] Li J J, Li B, Wang L, et al. Visible-light-driven photocatalyst of La-N-codoped TiO_2 nano-photocatalyst: Fabrication and its enhanced photocatalytic performance and mechanism[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, In press, Corrected Proof(2014–10–05).
- [18] Pant B, Nasser A M, Pant H M, et al. Synthesis and photocatalytic activities of CdS/ TiO_2 nanoparticles supported on carbon nanofibers for high efficient adsorption and simultaneous decomposition of organic dyes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 434: 159–166.

较多的是氰细菌浸出,如紫色色杆菌(*C. v*)、绿针假单胞菌(*P. c*)和巨大芽孢杆菌(*B. m*)等,主要机理为微生物代谢过程中产生的 CN^- 可与被氧化贵金属离子形成螯合物而溶解于水中。Li 等^[6]研究表明,氰细菌(*C. v*)代谢过程中可产生 CN^- , 代谢反应式为:

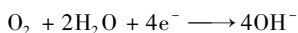


Brandl 等^[7]研究了氰细菌(*C. v*)对电子废弃物碎片中金的浸出效果,初始 $\text{pH} = 7.2$, 碎片投加量大于 75 g/L , 30°C , 反应 7 d 后,培养液中产生游离 CN^- 3.3 mg/L , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 0.78 mg/L 。Kita 等^[8]研究了溶解氧对氰细菌(*C. v*)浸出电子废弃物中金的影响, 30°C , 浸出周期 70 h, 随着溶解氧浓度的提高($0 \sim 0.25 \text{ mmol/L}$), 浸出液中金的浓度从 0.04 mmol/L 上升到 0.16 mmol/L , 金的电位值从 -400 mV 增强到 -200 mV , 浸出反应式如下。

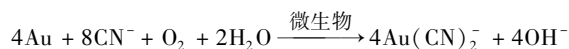
阴极:



阳极:



总反应式:



1.2 电子废弃物中贵金属生物浸出研究进展

近年来,许多学者开始将生物浸出技术用于电子废弃物中贵金属浸出的研究。Faramarzi 等^[9]用氰细菌(*C. v*)处理含金约 10 mg 的印刷电路板碎片($5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$), 金以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的形式被浸出, 当投加量大于 10 g/L , 30°C , 反应 7 h 后, 体系的 pH 上升到 9, 金的浸出率为 14.9% , 从而证实了氰细菌浸出电路板中金的可行性。

Natarajan 等^[10]对电子废弃物颗粒($45 \sim 75 \mu\text{m}$)用 6 mol/L 的硝酸预处理以去除 Cu 、 Al 等基本金属, 用 Luria-Bertani 培养基($\text{pH} = 9.5$)对产氰菌(*C. v*)预培养 1 d 后, 加入 0.5% (w/v) 的电子废弃物颗粒反应 8 d, 金的浸出率为 22.5% 。

Ruan 等^[11]从采矿区生长的芦苇根部分离出氰细菌(*P. c*)用于处理 $\omega_{(\text{Au})} = 0.005\%$ 、 $\omega_{(\text{Ag})} = 0.095\%$ 的印刷电路板颗粒, 投加量为 16 g/L , $\text{pH} = 7$, 搅拌速度 60 r/min , 25°C 培养 3 d 后, 培养液中 $\rho_{(\text{CN}^-)} = 15.52 \text{ mg/L}$, 金和银的浸出率分别为 8.2% 、 12.1% 。Arshadi 等^[12]研究了两步法浸出电脑电路板颗粒中的金, 若直接用氰细菌(*B. m*)浸出, 30°C , $\text{pH} = 10$, 投加量 2 g/L , 金的浸出率 36.81% 。若先用硫杆菌(*T. f*)进行预浸出, 余下残渣再用氰细菌浸出, 金的浸出率可上升到 63.8% 。

(上接第 40 页)

- [19] Wang P, Li D Z, Chen J, *et al.* A novel and green method to synthesize CdSe quantum dots-modified TiO_2 and its enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B; Environmental, 2014, 160/161: 217–226.
- [20] Liu C B, Meng D S, Li Y, *et al.* Hierarchical architectures of $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ solid solution onto TiO_2 nanofibers with high visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624: 44–52.
- [21] 吴凤芹, 姜中生, 姚超, 等. 二氧化钛/稻壳活性炭微纳复合材料制备及光催化性能[J]. 非金属矿, 2014, 37(5): 74–77.
- [22] Fattakhova-Rohlfing D, Zaleska A, Bein T. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9487–9558.
- [23] Hinkova S H, Bubnik Z, Pour V, *et al.* Degradation of food industrial pollutants by photocatalysis with Immobilized titanium dioxide [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2015, 27: 129–135.
- [24] Tongon W, Chawengkijwanich C, Chiarakorn S. Multifunctional $\text{Ag/TiO}_2/\text{MCM-41}$ nanocomposite film applied for indoor air treatment

[J]. Building and Environment, 2014, 82: 481–489.

- [25] Todorova N, Giannakopoulou T, Karapati S, *et al.* Composite $\text{TiO}_2/\text{clays}$ materials for photocatalytic NO_x oxidation [J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 113–120.
- [26] Hiroshi T. 光触媒图解 [M]. 张晶, 杨健, 译. 台北: 商周出版社, 2003: 48–49.
- [27] Hao D, Yang Z M, Jiang C H, *et al.* Synergistic photocatalytic effect of TiO_2 coatings and p-type semiconductive SiC foam supports for degradation of organic contaminant [J]. Applied Catalysis B; Environmental, 2014, 144: 196–202.
- [28] Ahmad R, Mohsin M, Ahmad T, *et al.* Alpha amylase assisted synthesis of TiO_2 nanoparticles; Structural characterization and application as antibacterial agents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 171–177.
- [29] Joost U, Juganson K, Visnapuu M, *et al.* Photocatalytic antibacterial activity of nano- TiO_2 (anatase)-based thin films; Effects on escherichia coli cells and fatty acids [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B; Biology, 2015, 142: 178–185.
- [30] Bai J, Zhou B X. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications [J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 10131–10176. ■