


 您现在的位置是：[首页](#) >> [技术专栏](#) >> [技术文章](#)

纳米TiO₂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 (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,详细讨论了影响纳米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在有机污染物光催化降解中的应用,提出了目前尚且存在的一些问题及其解决的途径。

关键词 TiO₂ 光催化 有机污染物降解

1 前言

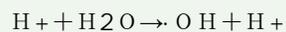
随着石油工业的发展,以石油裂解产物为原料进行合成的有机产品越来越多,不可避免地带来环境污染问题。随着对环境认识的不断深入和污水处理技术不断提高,利用半导体光催化作用降解和消除有害有机物,就引起人们极大的关注,这种方法具有高效、节能、不存在二次污染等特点,显示出良好的应用前景。其中,纳米TiO₂尤为引人注目。

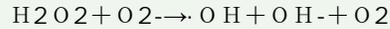
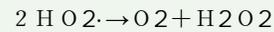
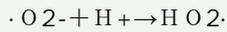
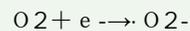
纳米TiO₂在光照射下产生强烈的氧化能力,可把水和空气中的许多难分解有毒有机污染物氧化分解为二氧化碳、水等无机物,其优点是:

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。

2 机理

TiO₂属于N型半导体材料,具有能带结构,一般由填满电子的低能价带和空白的高能导带构成,价带和导带间存在禁带。TiO₂的禁带宽度为3.2eV,当它吸收波长小于或等于387.5nm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ecb⁻。同时,在价带上产生带正电的空穴(hv⁺),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。其反应机理可用下式表示:





$\cdot OH$ 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 $\cdot OH$ 对反应物无选择性，在光催化氧化中起着决定性作用。

3 影响光催化活性的因素

3.1 晶体结构

用于光催化的纳米 TiO_2 有金红石和锐钛矿两种晶型，由于在两种晶体中 $Ti-O$ 八面体的畸变程度和八面体间相互联接的方式不同，使两种晶型在质量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；锐钛矿型 TiO_2 由于晶格中存在较多缺陷和位错，能产生较多氧空位来捕获电子，因而活性较高。另外，焙烧温度也影响光催化活性，当焙烧温度高于 $773 K$ 时，由于半导体晶粒的增大，导致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。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。

3.2 粒径

TiO_2 粒子的尺寸越小，比表面积越大，光吸收效率越高，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了近 45% 。当粒子的大小在 $1 \sim 10 nm$ 时，就会出现量子效应，成为量子化粒子，禁带明显变宽，使空穴—电子对具有更强的氧化—还原能力。催化活性将随尺寸量子化程度的提高而增加。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。

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。

3.3 催化剂用量

用 TiO_2 光催化降解有机磷时发现，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，当附着量到达一定值后，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 $\cdot OH$ 基本保持恒定。因此，光解率变化不大，趋于一定值。

3.4 光强

光催化所用光源多为高压汞灯、黑光灯及紫外线杀菌灯。光强低于 $1 \times 10^{-4} \mu mol/(m^2 \cdot s)$ ，酚的降解速率与光强度成正比；光强大于 $2 \times 10^{-4} \mu mol/(m^2 \cdot s)$ 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；D. Bahmann 等用 TiO_2 光催化降解三氯甲烷时，也发现这一规律。

3.5 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。初始浓度越高，降解速率越大。但当浓度达

到一定值后，反应速率与浓度无关。但是，用TiO₂光降解有机磷的实验发现：

当其他条件一定时，随着有机磷的初始浓度增加，光解率也下降。例如， $0.65 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的久效磷经光照3 h，光解率为93%， $2.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的降解率仅为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有机物质，这些有机物质消耗TiO₂表面产生的·OH，造成相对进攻有机磷药物的·OH数减少，导致光解率下降。

3.6 pH值

苯酚的光催化降解研究中发现，TiO₂的光催化降解活性与其制备条件有关：

酸性和碱性条件制备的TiO₂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TiO₂表面具有过氧基基团，过氧基不稳定，在光照或加热条件下易生成O₂和OH⁻，导致TiO₂纳米粒子表面形成Ti³⁺表面态，在TiO₂价带上2.25~3.35 eV形成宽带表面态能级，成为光生电子和光生空穴势阱，使光生载流子在此能级复合，导致了光催化活性降低；而酸性条件下制备的样品基本不存在表面态，因而活性较高。

在TiO₂光催化降解有机物过程中，介质的pH值对反应动力学影响较大。苯乙酮的光催化降解表明，碱性介质有利于苯乙酮的降解。这可能是苯乙酮降解的中间产物是羟基苯乙酮，pH值的增大可使TiO₂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。对甲拌磷、对硫磷和磷胺的研究发现：

在酸性和碱性介质中都可发生光降解反应，H⁺浓度越低对光解反应越有利。若从经济方面考虑，一般不需要调节反应液的pH值。对表面活性剂降解的研究发现，TiO₂表面ζ-电势与体系的pH值有关：

当pH<6.8时，ζ-电势为正值，TiO₂表面吸附的离子数增多，因而反应速度快；当pH>6.8时，ζ-电势为负值。

4 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TiO₂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；或向半导体表面掺杂少量(0.1%~0.5%)Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Pb, Sn⁴⁺, Ce⁴⁺等金属离子(21~24)，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，还可将TiO₂负载于Al₂O₃, SiO₂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SiO₂/TiO₂(或ZrO₂/TiO₂)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TiO₂表面酸性的缘故。

5 纳米TiO₂在处理有机废水中的应用

目前，用TiO₂光催化剂处理废水主要有悬浮法和固定法。悬浮法是将TiO₂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，该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TiO₂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TiO₂均匀分散在适当的载体上，可获得高于粉末状TiO₂的催化活性。

5.1 纳米TiO₂在处理染料废水中的应用

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TiO₂/SiO₂能够很迅速地降解R-6G染料(最佳TiO₂/SiO₂之比为7

0 / 3 0)。若采用TiO₂ / S i 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。

5.2 纳米TiO₂在处理农药废水中的应用

由于农药能够长期停留在大气、土壤和水体中, 采用光催化法虽然不能使所有的污染物完全达到矿化, 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 2×10^{-9} (ppb)的溶液降低到 0.1×10^{-9} (ppb), 但是, 降解产物是毒性很小的氰尿酸, 呈稳定的六元环结构, 很难无机化。

有机磷农药是20世纪70年代发展起来的农药品种, 占全国农药产量的80%以上, 在生产中会产生大量的有毒废水, 对环境造成污染。如果采用TiO₂光催化降解时, 只需要向反应液中加入微量的F e³⁺, 就可以大大提高C O D 的去除率及无机磷的回收率。F e³⁺是有效的电子接受体, 能够减少电子-空穴的重新复合, 能够在TiO₂表面产生更多的·O H。但是, 若F e³⁺量加入过多, 则会产生F e(O H)₂, 它吸收的光恰好位于中压汞灯波长范围内, 从而降低了照射到TiO₂表面的光强度, 使TiO₂表面产生的电子-空穴数目减少, C O D 去除率和无机磷的回收率下降。用TiO₂还可以将光催化反应中最复杂的含氯有机物D D T中的氯完全脱除。

5.3 纳米TiO₂在处理含表面活性剂废水中的应用

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。尤其是非离子型和阳离子型表面活性剂很难生物降解, 有时还会产生有毒或者是不能溶解的中间体。采用纳米TiO₂光催化分解表面活性剂已取得了较好的结果。

目前, 广泛使用的合成表面活性剂通常包括不同的碳链结构, 随结构的不同, 光催化降解性能往往有很大的差异。一般来说, 阴离子表面活性剂由于分子中含有磺酸基或硫酸基等吸电子基团, 在光照下生成的·O H或·O O H自由基先生成过氧化物中间体, 再进一步分解, 得到羧酸衍生物或羧酸等酸性物质, 会导致TiO₂悬浮液突然呈酸性, TiO₂表面势能也瞬间变为正值, 使得表面活性剂分子很容易吸附在带正电的TiO₂表面上, 故降解速率较快; 而阳离子表面活性剂由于静电引力, 很难吸附到带正电的TiO₂分子上, 因而降解速率较慢; 对非离子表面活性剂来说, 以稳定而有毒的N P E(壬基酚聚氧乙烯醚系列)为例, 在TiO₂悬浮液中, 光降解产生的·O H首先进攻乙氧基链和苯环, 再进一步氧化得到酸性化合物、聚乙烯醇和乙醇等低分子量产物, 使溶液呈酸性, 最后完全降解成C O₂。在酸性溶液中, TiO₂表面带正电, 形成Ti-OH₂⁺, 使N P E中的苯基(存在n-n*电子)或醚基容易吸附在TiO₂表面上, 随着光降解的进行, 酸性逐渐增强, 静电势能亦逐渐增大, 从而加速了N P E的光解; 在碱性溶液中, 由于TiO₂表面电势为负值, 形成Ti-O⁻, 呈电负性的苯基或醚基很难进入具有反应活性的TiO₂表面, 故光解速度慢。

研究发现, 含芳环的表面活性剂比仅含烷基或烷氧基的更容易断链降解实现无机化, 直链部分降解速度极慢; 而在同一表面活性剂内部, 苯环也较易断裂, 这是因为苯环中n电子可能被空穴移到TiO₂表面上, 生成阳离子自由基的缘故。虽然表面活性剂中链烷烃部分采用光催化降解反应还较难完全氧化成C O₂, 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, 国内外公认将此法用于废水中表面活性剂的处理具有很大的吸引力。

5.4 纳米TiO₂在处理含油废水中的应用

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关注的一个课题。用纳米TiO₂粉末处理含油废水, 其降解率可达到94.74%。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TiO₂的光催化活性。可用浸涂、热处理的方法在空心玻璃球表面负载TiO₂薄膜; 也可用硅偶联剂将纳米TiO₂牢固地粘附于载体空心陶瓷微球表面, 这两种方法对辛烷的降解都能取得满意的效果。

利用TiO₂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。目前，采用的悬浮相体系虽然光解效率高，但TiO₂粉末颗粒细小，回收很困难，易造成随水流失浪费；若将TiO₂负载于玻璃、硅片、空心球及沙子等载体上，虽然光解效率下降，但为其投入实际应用提供了可能性。而且由于TiO₂主要利用波长为300~400nm的紫外光，而这部分光辐射约占到达地面的日光辐射总量的4%~6%，且随时间变化明显，故目前研究中多采用高压汞灯、黑光灯、紫外线杀菌灯等为人工光源，能量消耗很大，从经济角度看，必须提高TiO₂的光催化效率，缩短反应所需的时间；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，使得在环境中去污成为可能。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。TiO₂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于进一步去完善。

作者简介：魏刚，教授，对国家有突出贡献专家，享受国务院颁发的政府特殊津贴，1967年毕业于兰州大学化学系，现工作于北京化工大学，主要从事材料学的教学研究工作。

【关闭窗口】

Designed by oiladd.com team E-mail: fsp214@126.com

版权说明：本站部分文章来自互联网，如有侵权，请与信息处联系

电话：0371-63920667 13700882932 传真：0371-63696116

地址：郑州市丰产路21号世纪城东19D 450002

版权所有：中国油田化学品网 技术支持：天择网络



豫ICP备05007927号