

# 二氧化钛光催化技术在污水处理中的应用

吕未然<sup>1</sup> 姜文君<sup>2</sup>

(1 中国人民大学物理系 100872;

2 佛罗里达国际大学化学与生物化学系 33199)

在世界人口持续增加以及广泛工业化的过程中, 饮用水源的污染问题日趋严重。根据世界卫生组织的估计, 地球上 22% 的居民日常生活中的饮用水不符合世界卫生组织建议的饮用水标准。长期摄入不干净饮用水将会对人的身体健康造成严重危害, 世界范围内每年大概有 200 万人由于水传播疾病死亡。水中的污染物呈现出多样化的趋势, 常见的污染物包括有毒重金属、自然毒素、药物、有机污染物等。常规的饮用水净化技术有氯气、臭氧和紫外线消毒以及过滤、吸附、静置等, 但是这些方法对新生的污染物往往不是非常有效, 并且可能导致二次污染。包括我国在内世界范围内广泛应用的氯气消毒法, 可能在水中生成对人类健康有害的高氯酸盐。臭氧消毒是比较安全的消毒方法, 但是所需设备昂贵; 而紫外线消毒法需要能源支持, 并且日常的维护都需要专业的技术人员; 吸附法一般需要消耗大量的吸附剂, 使用过的吸附剂一般需要额外的处理。这些缺点限制了它们的应用范围, 迫切需要发展一种高效、绿色、简单的净化水技术。

日本科学家藤岛 (Fujishima)

和本田 (Honda) 在 1972 年首次报道二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 单晶电极在光催化分解水的应用, 这项成果开启了非均相光催化研究的一个新的篇章,  $\text{TiO}_2$  光催化现在已经广泛地应用于污水的处理。 $\text{TiO}_2$  光催化的基本原理是:  $\text{TiO}_2$  吸收一个等于或者大于它的带隙能量的光子, 可以激发一个价带电子从它的价带跃迁至导带, 从而产生电子 ( $e^-$ ) 和空穴 ( $h^+$ ) 对。如图 1 所示, 带有负电荷的电子和带有正电荷的空穴, 可以与水以及水中的溶解氧 ( $\text{O}_2$ )、氢离子 ( $\text{H}^+$ )、氢氧根离子 ( $\text{OH}^-$ ) 发生反应生成氢氧自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )、

超氧自由基 ( $\text{O}_2\cdot^-$ )、单基态氧 ( $^1\text{O}_2$ ) 和双氧水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 它们被统称为含氧自由基。此外为了降低电子空穴对的重新结合, 一般采用向污水中通入氧气或者空气的方法, 氧气能够迅速与电子反应生成超氧自由基, 这样也能增强  $\text{TiO}_2$  的污水处理效率。

氢氧自由基是含有一个未成对电子自由基, 这使得它几乎能与水中的几乎所有有机污染物和大部分的无机污染物反应。它与污染物的反应速度非常快, 能够达到  $10^8 \sim 10^{10} \text{ Mol}^{-1}\text{s}$ , 反应速度仅仅受限于氢氧自由基在水中的扩散速

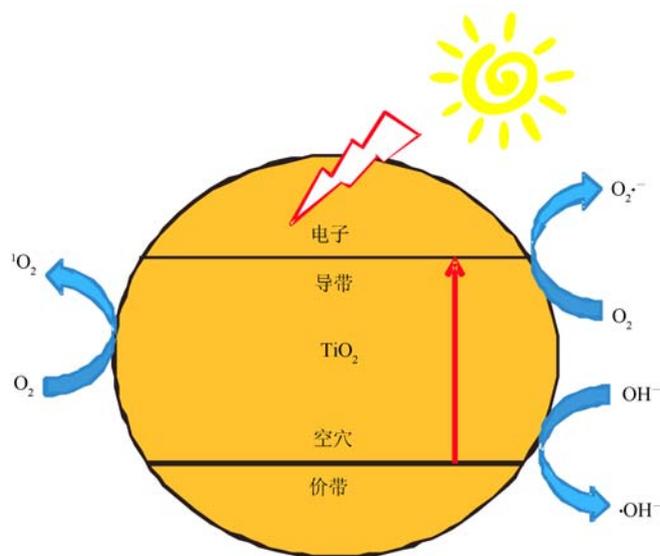


图 1  $\text{TiO}_2$  光催化的机理图

度。氢氧自由基与污染物的反应机理主要包括在不饱和的双键、三键上的加成反应，氢取代和电子的转移。很多研究表明，氢氧自由基在光催化降解的过程中起主导作用。虽然超氧自由基、单基态氧和双氧水的氧化电位低于氢氧自由基，但是他们在降解的过程中也起到不可或缺的作用。超氧自由基和双氧水与污染物的反应机理尚不明确，单基态氧与污染物的反应主要通过[2+2]、[4+2]和烯反应。 $\text{TiO}_2$ 光催化主要通过生成的含氧自由基与水中的污染物反应，达到降解的目的，并且最终产生对环境无害的水、二氧化碳、氮气等。 $\text{TiO}_2$ 光催化可以同时产生带正电荷的空穴以及带有负电荷的电子，这使得催化体系既有氧化能力又有还原能力。所以剧毒的三价砷（砒霜的有效成分就是三价砷）可以被氧化成低毒的五价砷，对人有害的六价铬被还原成无毒的三价铬。

为了提高 $\text{TiO}_2$ 光催化治理污

水的效率，在具体应用中，一般采用纳米级别的 $\text{TiO}_2$ 。纳米级别的 $\text{TiO}_2$ 具有以下两个优点：第一，粒径小、表面积大、颗粒的表面可以接触到更多的污染物。作为一种非均相光催化剂，更大的接触面积，可以增加催化的效率。第二，粒径小、颗粒表面的 $\text{TiO}_2$ 增多，吸收的光子增多，并且能增加光催化的量子产率。普通的 $\text{TiO}_2$ 带隙能量是3.2 eV，所以它需要紫外光激活。然而紫外光只占自然光中很小的一部分（大约5%），普通的 $\text{TiO}_2$ 光催化需要额外的紫外光源，这增加了使用成本，并且一定程度上限制它的使用。由于太阳光光谱大部分在可见光。为了降低使用成本，充分利用太阳光，提高 $\text{TiO}_2$ 的光催化效率，可见光激发的 $\text{TiO}_2$ 材料已经被成功的合成。可见光激发的 $\text{TiO}_2$ 材料降低了价带与导带的带隙能量，电子的跃迁不再需要拥有很高能量的紫外光。常见的可见光激发的 $\text{TiO}_2$ 一般是通过掺杂非金属

元素来实现，研究表明氮掺杂 $\text{TiO}_2$ 的效果最好。

$\text{TiO}_2$ 光催化相对于现在其他广泛应用的水净化技术，具有很多的优点。首先，对于这种材料本身而言，无毒无害、制备简单、价格低、化学性质稳定、易于储备运输。其次， $\text{TiO}_2$ 光催化不会引入二次污染物， $\text{TiO}_2$ 本身是一种固体颗粒，不溶于水，抗光腐蚀，污水处理结束后，容易分离。最重要的是 $\text{TiO}_2$ 有高的光生载流子寿命， $\text{TiO}_2$ 光催化在常温常压下进行，这种技术不需要复杂的设备，操作简单，具有广泛的应用空间，特别对于经济欠发达地区和国家更加具有优势。

综上所述， $\text{TiO}_2$ 价格低廉、性质稳定、光催化操作简单易行，与其他的技术相比，具有独特的优势。特别是可见光激发的 $\text{TiO}_2$ 不需要额外的能源，特别符合当前低碳绿色的世界科技发展潮流。 $\text{TiO}_2$ 光催化在污水治理的应用中具有很好的应用前景。

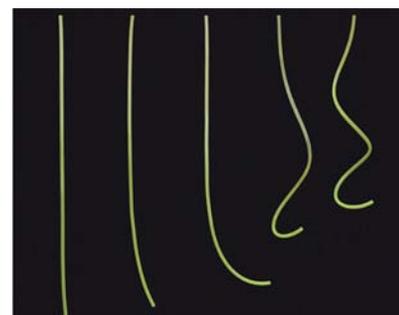
## 科苑快讯

### 卷发的力学模拟

自然界还没有任何东西可以逃避物理学家的视野，飘逸长发的形状现在也被列为研究对象。美国麻省理工学院、巴黎法国第六大学的米勒（James Miller）和同事将理论分析与精密桌面实验相结合，研究因自身重量而悬垂的纤细弹性杆状物的形状，比如头发。由

于纤细，所以只要维持一个微小力度，就能产生很大扭曲。

研究者以无量纲曲率和重量构造相图发现3个不同区域，平面卷曲、局部螺旋和全部螺旋。只要给定曲率、长度、重量和硬度，该模型就可预言头发、钢管和缆绳在自身重量下的悬垂形状。该工作对计算机动画有着重要意义，因为运动中的卷发很难模仿，另外包括DNA和植物卷须以及悬挂的管子



和缆绳在计算机动画中怎样表现也是难题。

（高凌云编译自2014年3月28日《欧洲核子中心快报》）