

综述与专论

TiO₂ 光催化技术在饮用水终端深度处理中的应用展望

彭开勤¹, 张春云¹, 张仲其¹, 黄苗权¹, 崔兵², 屠锦军^{1,3}

(1.浙江沁园水处理科技有限公司, 浙江 宁波 315336; 2.煤科集团杭州环保研究院, 浙江 杭州 311201; 3. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: TiO₂ 光催化技术作为一种环境友好型污染治理技术, 在环保各领域有着广泛的应用前景。本文综合分析了 TiO₂ 光催化技术的发展历程及反应机理, 概述了提高 TiO₂ 光催化性能的改性技术及在水处理中的应用, 并综述了饮用水终端深度处理技术的研究现状及对 TiO₂ 光催化技术应用于饮用水终端净水处理前景展望。

关键词: TiO₂; 光催化; 饮用水; 终端深度处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2015)03-0001-07

APPLICATION PROSPECT OF TiO₂ PHOTOCATALYTIC TECHNIQUE IN TERMINAL ADVANCED TREATMENT OF DRINKING WATER

PENG Kai-qin¹, ZHANG Chun-yun¹, ZHANG Zhong-qi¹, HUANG Miao-quan¹,
CUI Bing², TU Jin-jun^{1,3}

(1.Zhejiang QINYUAN Water Treatment Technology Co., Ltd, Ningbo 315336, China;
2.CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou, 311201, China;
3.College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou 310014, China)

Abstract: As an environmentally friendly pollution treatment technology, TiO₂ photocatalysis has a great application potential in environmental protection. In this paper, the development and reaction mechanism of TiO₂ photocatalysis were reviewed. The methods for promoting the TiO₂ photocatalytic properties and the application of TiO₂ photocatalytic technique in water treatment were outlined. In addition, the research status in terminal advanced treatment of drinking water was summarized, and the essay gave an outlook for the application of TiO₂ photocatalytic technique in terminal water purification.

Key words: TiO₂; Photocatalysis; Drinking water; Terminal advanced treatment

目前,我国饮用水处理工艺 90% 以上仍采用

20 世纪初形成的混凝、沉淀、过滤和加氯消毒的传统工艺, 其对水中可溶性有机物的去除能力很低 (20-30%), 而且加氯消毒后形成的“三致”消毒副产物直接危害人体健康^[1]。2012 年 7 月 1 日新的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 全面施

收稿日期: 2015-03-06

基金项目: 浙江省博士后择优项目资助。

第一作者简介: 彭开勤 (1969-), 男, 工程师, 现从事家用净水技术应用研究。

行,水质指标由 35 项增至 106 项。新国标的强制执行确实可以促进供水水厂净水工艺的提升,然而即使合格的自来水,当水在输配水管网系统中停留,由于各种物理、化学以及微生物等作用,也会引起水质恶化。这些因素导致终端用户饮用水安全得不到保证,因此寻找一种新型的有效的净化技术来解决以上饮用水安全问题已迫在眉睫。

TiO₂ 光催化技术是利用光能激活半导体材料中的电子-空穴对,从而产生·OH 等自由基进而氧化水中有机物,最终完全矿化为 CO₂ 和 H₂O,此技术由于不会产生二次污染且可以在常压下操作,反应条件温和,运行费用低而被广泛关注^[2]。本文回顾并总结概括了 TiO₂ 光催化技术应用研究的新近成果,并对其在饮用水终端深度处理中的应用进行展望,以期对饮用水净化技术发展提供一种新的思路。

1 TiO₂ 光催化作用机理

TiO₂ 是一种宽禁带半导体,其禁带宽度为 3.0~3.2 eV,当能量等于或大于带隙能的光($h\nu \geq E_g$)照射到纳米 TiO₂ 粒子表面时,会激发低能价带上的电子越过禁带跃迁至高能导带,在导带出现光生电子(e_{cb}⁻),相应的在价带形成光生空穴(h_{vb}⁺),其氧化还原反应的基本反应式如下^[3]:

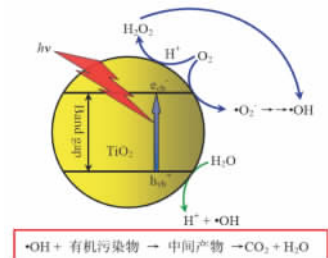
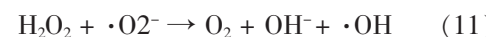
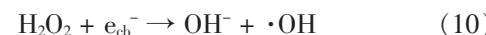
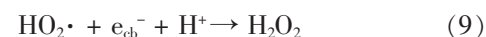
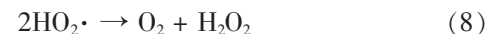
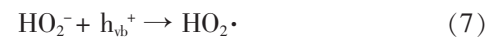
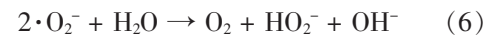


图 1 TiO₂ 光催化反应途径

由以上方程式可知,TiO₂ 光催化实质上是一种自由基反应,其具体反应机理如图 1 所示。

2 TiO₂ 光催化发展概况及存在的问题

1972 年,Fujishima 和 Honda^[4]首次发现在近紫外光(380 nm)的作用下,半导体 TiO₂ 单晶电极光解水现象,这揭开了 TiO₂ 光催化研究具有里程碑意义的一页。而在 1977 年, Frank 和 Bard^[5]首次报道了 TiO₂ 在以氮灯为光源的条件下可以有效催化氧化 CN⁻和 SO₃²⁻,这一具有划时代意义的发现第一次提出了污水治理的新技术。

由于 TiO₂ 只有在 $\lambda < 387 \text{ nm}$ 的紫外光激发下才能产生电子-空穴对,因此其只能利用仅占到达地球表面太阳光能的 5% 以下的紫外光光能,导致 TiO₂ 对太阳能的利用率低。另一方面,由于光生载流子的复合速率较快,导致量子产率低(< 4%),而且不能保证 h_{vb}⁺和 e_{cb}⁻有效地扩散至 TiO₂ 颗粒表面,这些因素都限制了 TiO₂ 光催化技术在实际中的应用。

针对 TiO₂ 以上劣势,研发具有可见光相应的 TiO₂ 光催化剂,降低电子-空穴对的复合几率是光催化发展走向实用化的必然趋势。研究表明,通过对 TiO₂ 半导体进行掺杂、贵金属表面沉积、表面光敏化和半导体复合等改性处理引入杂质或缺陷,有助于改善 TiO₂ 的光吸收,提高稳态光降解量子效率及光催化效率。

3 TiO₂ 光催化剂的化学改性

3.1 掺杂改性

3.1.1 金属离子掺杂改性

金属离子掺杂有两个作用机制:(1)金属离子是电子的有效接受体,可以形成捕获中心,价态高于 Ti⁴⁺的金属离子捕获 TiO₂ 导带中的电子,价态低于 Ti⁴⁺的金属离子捕获 TiO₂ 价带中的空穴,抑制光生电子与空穴的复合;(2)扩展导带或形成深能级,提高光子利用率。

目前,研究者们几乎讨论了所有金属离子对 TiO₂ 的掺杂改性,包括碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属等^[6-8]。Choi 等^[9,10]以氯仿氧化和四氯化碳还原为探针,研究了包括 19 种过渡金属离子 V³⁺、V⁴⁺、Cr³⁺、Mn³⁺、Fe³⁺、Co³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Ga³⁺、Zr⁴⁺、Nb⁵⁺、Mo⁵⁺、Ru³⁺、Rh³⁺、Sn⁴⁺、Sb⁵⁺、Ta⁵⁺、Re⁵⁺和 Os³⁺及 Li⁺、Mg²⁺和 Al³⁺掺杂纳米 TiO₂ 的光催化效果。研究

结果显示,掺杂 0.5 % (原子比)的 Fe^{3+} 效果最佳;具有闭壳层电子构型的金属离子如 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 和 Nb^{5+} 等的掺杂对其光催化性能影响很小;另外,掺杂 Co^{3+} 和 Al^{3+} 对 TiO_2 的光催化活性起到负作用。适当的金属离子掺杂可以在 TiO_2 晶体中引起缺陷位置,使之形成更多的光催化活性位,但过多的掺杂会增加催化剂表面载流子复合中心数目,使光催化活性急剧下降^[11]。Xu 等^[12]以 NO_2 为目标污染物,系统研究了稀土离子 (La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Sm^{3+}) 掺杂改性 TiO_2 的光催化活性。研究发现,掺杂适量的稀土离子可以使 TiO_2 的吸收光谱红移,有效抑制光生电子和空穴的复合。另外,稀土离子掺杂大大提高了 TiO_2 对 NO_2 的吸附量。

3.1.2 非金属掺杂改性

关于非金属元素掺杂 TiO_2 具有可见光活性的原理,主要有以下两种观点:(1)掺杂原子导致 TiO_2 的价带变宽,带隙变窄;(2)在 TiO_2 禁带中产生杂质能级,从而使 TiO_2 具有可见光活性。2001 年,Asahi 等^[13]首次将非金属元素 N 替换纳米 TiO_2 中少量晶格氧制备了具有可见光活性的光催化剂。2002 年,Khan 等^[14]首次利用 CH_4 和 O_2 在 850 $^\circ\text{C}$ 下对金属钛片进行灼烧得到 C^+ 掺杂的 TiO_2 膜。实验结果表明此 C 掺杂的 TiO_2 带隙减小至 2.32 eV,吸收边红移至 535 nm。这些研究开辟了非金属掺杂改性 TiO_2 可见光催化剂的新领域,引发了采用非金属元素对 TiO_2 进行掺杂改性的热潮。现今研究掺杂的非金属元素主要包括 N^[15]、C^[16]、S^[17]、B^[18]、P^[19] 和卤素^[20-22] 等。

3.2 贵金属表面沉积改性

在纳米 TiO_2 表面沉积贵金属是提高其催化反应效率和选择性的有效手段,最常用的沉积贵金属是第 VIII 族的 Pt^[23],其次是 Pd^[24]、Ag^[25]、Au^[26] 和 Ru^[27] 等。负载贵金属之所以能改善 TiO_2 的光催化活性,主要是因为其与 TiO_2 具有不同的费米能级。大多数情况下金属的功函数高于 TiO_2 的功函数,当 TiO_2 表面与贵金属接触时,电子发生转移,载流子重新分布,电子从费米能级较高的 TiO_2 转移到费米能级较低的贵金属,直到它们的费米能级相同,从而形成肖特基势垒^[28]。此势垒可以成为俘获激发电子的有效陷阱,使光生载流子分离,具体过程见图 2。

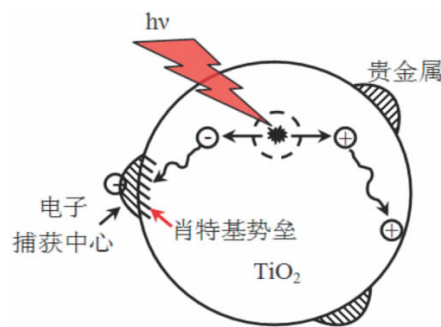


图 2 贵金属修饰的 TiO_2 半导体载流子分离示意

Zhao 等^[29]研究 Pt 修饰的纳米 TiO_2 发现,在紫外光激发下,电子自 TiO_2 价带跃迁至导带,Pt⁰ 起到电子聚集体的作用。由于 Pt 的费米能级低于 TiO_2 的最低导带能级,所以 TiO_2 导带中的电子快速迁移至 Pt⁰,而聚集在 Pt⁰ 上的电子则可以和溶解氧实现电子转移。值得注意的是,如果沉积过多贵金属会减小催化剂的比表面积,同时过多的贵金属还易成为光生电子和空穴的复合中心,降低了光催化剂的量子效率^[25]。另外,贵金属沉积改性成本过高,不易实现产业化。

3.3 染料光敏化改性

有机染料由于具有大 π 环共轭离域体系,拥有较宽的可见光波长响应范围和较强的供给电子能力,而且有机染料分子结构易修饰,因此 TiO_2 染料光敏化是一种有效扩大吸收波长范围的改性方法^[30]。表 1 列举了 TiO_2 光敏化中常见的高性能染料敏化剂及最大吸收波长。

表 1 常见 TiO_2 光敏化染料及最大吸收波长^[31,32]

染料	类别	最大吸收波长/ $(\lambda_{\text{max}}/\text{nm})$	染料	类别	最大吸收波长/ $(\lambda_{\text{max}}/\text{nm})$
硫堇	噻嗪	596	赤藓红 B	咕吨	525
甲苯胺蓝	噻嗪	630	罗丹明 B	咕吨	551
亚甲基蓝	噻嗪	665	罗丹明 6G	咕吨	524
新亚甲基蓝	噻嗪	650	玫瑰红	咕吨	550
天青 A	噻嗪	635	派洛宁 Y	咕吨	545
天青 B	噻嗪	647	伊红	咕吨	514
天青 C	噻嗪	620	吡啶橙	吡啶	492
酚酞花红	吩噻	520	吡啶黄	吡啶	442
番红 O	吩噻	520	原黄素	吡啶	444
番红 T	吩噻	520	甲紫	三苯甲烷	580
中性红	吩噻	534	结晶紫	三苯甲烷	578
荧光素	咕吨	490	孔雀石绿	三苯甲烷	625
赤藓红	咕吨	530			

自 1991 年 O'Regan 和 Gratzel^[30]首次报道 TiO₂ 膜上覆盖一层使电荷转移的有机染料膜敏化 TiO₂ 膜以更有效地捕获光子以来, TiO₂ 染料光敏化研究受到了极大关注。赵进才课题组^[33-35]认为可见光能够激发染料敏化剂,使其吸收光子形成激发单重态或激发三重态,激发态的敏化剂分子能够向 TiO₂ 导带中注入一个电子而自身生成正碳自由基。注入导带的光生电子与吸附在 TiO₂ 表面的 O₂ 作用形成 $\cdot\text{O}_2^-$, 并进一步形成 HO₂ \cdot 等活性氧自由基,具体过程见图 3。值得注意的是, TiO₂ 染料光敏化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 与紫外光直接激发 TiO₂ 所产生的 $\cdot\text{OH}$ 不同, 其是由电子诱导的光催化活性, 而空穴并不参与任何反应^[36]。

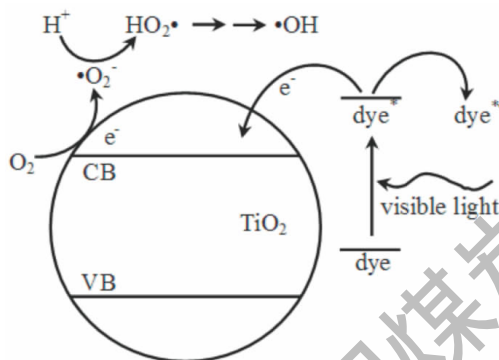


图 3 TiO₂ 染料光敏化反应途径

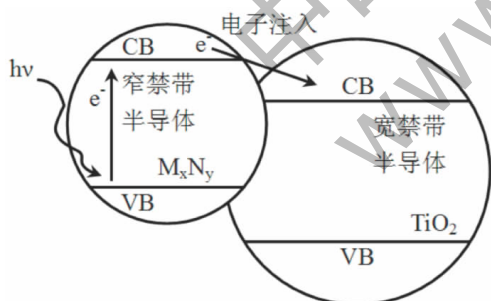


图 4 TiO₂ 复合半导体的电子注入过程

3.4 半导体复合改性

半导体复合对 TiO₂ 的改性本质上是另一种不同带隙比的半导体化合物对 TiO₂ 进行修饰, 从而提高系统的电荷分离效果, 并通过混晶效应而扩大 TiO₂ 的光谱吸收范围^[32]。图 4 形象表达了 M_xN_y-TiO₂ 复合半导体的光激发过程。带隙能较小的 M_xN_y 被激发产生 e_{cb}⁻ 并通过带间跃迁至能级更高的 TiO₂ 导带上, 而相应产生的 h_{vb}⁺ 则往相反方向转移, 其更容易从能级高的价带迁往能级更低的

价带上, 从而有利于 e_{cb}⁻ 与 h_{vb}⁺ 的分离, 提高光子产率^[32,37]。目前报道的 TiO₂ 复合光催化剂主要有 CdS/TiO₂^[38]、SnO₂/TiO₂^[39]、WO₃/TiO₂^[40]、MoO₃/TiO₂^[41]、SiO₂/TiO₂^[42]、ZnO/TiO₂^[43]、MnO₂/TiO₂^[44]、ZnS/TiO₂^[45]、Al₂O₃/TiO₂^[40]、Bi₂O₃/TiO₂^[46]、Fe₂O₃/TiO₂^[47]、Fe₃O₄/TiO₂^[48]、In₂O₃/TiO₂^[49] 等体系。

4 TiO₂ 光催化技术在水处理中的应用

4.1 有机污染物去除

TiO₂ 光催化技术因其优越的氧化能力可去除水中染料、农药、酚类、烃类、表面活性剂等有机污染物, 而且能使污染物中初始含有的卤原子 (X)、硫原子、磷原子和氮原子分别转化为 X⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻ 和 NO₃⁻ 等无机盐类, 减轻甚至完全消除其原先具有的危害性^[50]。目前, TiO₂ 光催化技术在制药废水、农药废水、含油废水、造纸废水等领域均有应用^[51]。程沧沧等^[52]将 TiO₂ 光催化剂制膜固定于不锈钢反应器内壁上, 并引入 Fenton 试剂对武汉市某制药厂的制药废水进行处理。结果表明, 废水完全脱色, COD_{Cr} 去除率达到 92.3%, 硝基苯类化合物含量从 8.05 mg/L 降至 0.41 mg/L。张海燕等^[53]制备了纳米级 TiO₂ 半导体光催化剂, 考察了催化剂晶体结构、粒度、投加量、pH 值及 Fe³⁺ 或 H₂O₂ 并存时对含有废水中油的光催化降解效果。结果表明, TiO₂ 具有较高的光催化降解活性, 当其与 Fe³⁺ 或 H₂O₂ 共存时, 相同光照时间下, 油的去除率可提高 5%~16%。

4.2 无机污染物去除

TiO₂ 光催化技术不仅能去除水中有机物, 而且还可以将水中如 Hg^[54]、Cr^[55]、Pb^[56]、Cd^[57]、Ni^[58] 等有害重金属离子及其他无机有害物质 (如 CN⁻ 等^[59]) 转化为无害物质。其中 TiO₂ 光催化去除有害重金属离子的机理为: 重金属离子被吸附到 TiO₂ 颗粒表面, 当受到紫外光照射后, 电子跃迁到导带并向 TiO₂ 颗粒表面转移, 吸附于 TiO₂ 表面的金属离子得到电子成为较低价态的金属离子或单质, 处于较低价态的金属离子能直接生成化合物沉淀或进一步得到电子成为单质沉积于 TiO₂ 颗粒表面^[56]。Murrini 等^[60]对 TiO₂ 光催化去除 Pb²⁺ 的研究中发现, Pb²⁺ 的还原过程经历两步单电子还原反应, 即 Pb²⁺ 先得到一个电子还原成 Pb⁺, 然后再得到一个电子还原为 Pb⁰, 而且还原产物不管是出于中间态的 Pb⁺ 还是 Pb⁰ 都会被强氧化性物质 (h_{vb}⁺ 或

OH)再次氧化。

4.3 抗菌杀菌方面的应用

TiO₂ 的抗菌特性是基于其光催化反应使有机物分解的特性, TiO₂ 经光照后产生电子和空穴, 并经一系列反应后产生·OH、H₂O₂ 等强氧化性物种, 这些活性氧物种能有效杀灭病菌并抑制其生长。Sunada 等^[61]研究了大肠杆菌在 TiO₂ 薄膜上的光催化致死率, 结果发现细胞壁阻碍其光催化分解外层膜, 因此起初光催化致死反应速率较慢, 随后光催化分解细胞质膜, 而肽聚糖层对光催化分解没有抑制作用, 因此随后细菌光催化致死反应加快。

5 饮用水终端深度处理技术研究现状

从技术层面而言, 目前民用饮水终端水质安全保障方面主要采用的技术包括: 活性炭吸附过滤技术、膜分离技术、软化水技术等^[62]。这些技术分别利用物理或化学手段, 去除水中某些污染物或调整水中某些物质含量。从功能层面而言, 饮用水终端深度处理主要可以分为以下两类: 第一类, 部分去除水中对人体有害的物质, 而多数有害物质不能去除, 比如超滤; 第二类, 全部(基本上)去除水中对人体有害的物质, 但同时全部(基本上)去除了水中的矿物质, 反渗透技术处理后的纯水即属于此类范畴。现今, 饮用水终端深度处理研究重点在于可以去除全部(基本上)水中对人体有害的物质, 但同时选择性地保留水中对人体健康有益的矿物质, 北京西格尔公司生产的"广谱"分子筛和美国 SeldonTM 公司开发的碳纳米管都属于此类型。但是此类新型材料技术复杂, 且不能重复利用, 限制其广泛应用。

TiO₂ 光催化技术因为无毒、价格低廉且催化剂可以重复利用等优势而被看好。李田等^[63]采用玻璃纤维网为载体, 负载 TiO₂ 后形成固定膜光催化剂用于深度净化饮用水, 研究结果表明经光催化处理的自来水中有机物总量去除率在 60% 以上, 其中 19 种优先污染物有 5 种消失, 另外 21 种有害物质中 10 种浓度降至仪器检测限以下。同时, 光催化降解过程中产生的中间产物基本不含有害物质。因此, 在工程可接受的运行条件下, TiO₂ 光催化技术用于水质较差的城市自来水的深度净化具有令人满意的处理效果。另外, 在重金属处理方面, 纳米 TiO₂ 可以吸附 Cr、Cd 和 Pb 等一

系列重金属离子, 同时重金属离子还能被光催化还原为细小金属晶体而被吸附, 大大降低其毒性^[64,65]。因此, TiO₂ 光催化技术在饮用水终端深度处理中具有广阔的应用前景, 研究其在杀菌、去除有机物和有害重金属等方面的作用有深远的理论意义和实用价值。

6 结语与展望

综上, TiO₂ 光催化技术是一项具有广阔市场应用前景的新型饮用水终端净化技术, 其拥有能耗低、易操作且无二次污染等突出优点。虽然从 TiO₂ 的制备到修饰改性再到实际应用都存在大量研究报道并取得了研究成果, 可是在 TiO₂ 催化剂的活性和稳定性提高方面还有待进一步改进, 离实用化还存在一定距离, 尤其在饮用水终端深度处理中的应用还需付出极其艰巨的努力。另外, 设计高效低耗的光催化反应器也成为 TiO₂ 光催化技术从基础研究阶段向大规模工业化过渡及完全投入实际应用的障碍。这些问题都是今后 TiO₂ 光催化技术的研究重点及难点, 我们相信在国内外研究者的不断努力下, TiO₂ 光催化技术必将能成功应用于饮用水终端净水处理, 这也必将带来一场饮用水终端深度处理的技术革新。

参考文献

- [1] 曲久辉. 水质转化的安全风险与过程控制 [J]. 中国科学基金, 2005,(2): 69-73.
- [2] 刘建明, 丁凝, 孙峰. 高级氧化技术在废水处理中的应用 [J]. 能源环境保护, 2014, 28(6): 7-10.
- [3] 韩兆慧, 赵化侨. 半导体多相光催化应用研究进展 [J]. 化学进展, 1999, 11(1): 1-10.
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder [J]. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99(1): 303-304.
- [6] 井立强, 孙志华, 袁福龙, 等. La 和 Cu 掺杂对纳米 TiO₂ 光生电荷性质的影响及其与光催化活性的关系 [J]. 中国科学 B, 2006, 36(1): 53-57.
- [7] Tayade R J, Kulkarni R G, Jasra R V. Transition metal ion impregnated mesoporous TiO₂ for photocatalytic degradation of organic contaminants in water [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(15): 5231-5238.
- [8] Song S, Tu J J, Xu L J, et al. Preparation of a titanium dioxide photocatalyst codoped with cerium and iodine and its performance in the degradation of oxalic acid [J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1401-

- 1406.
- [9]Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. Effects of metal-ion dopants on the photocatalytic reactivity of quantum-sized TiO₂ particles[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 33(10): 1091-1092.
- [10]Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(51): 13669-13679.
- [11]Xin B F, Ren Z Y, Wang P, et al. Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253(9): 4390-4395.
- [12]Xu A W, Gao Y, Liu H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles [J]. *J. Catal.*, 2002, 207(2): 151-157.
- [13]Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [14]Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2243-2245.
- [15]Joshi M M, Labhsetwar N K, Mangrulkar P A, et al. Visible light induced photoreduction of methyl orange by N-doped mesoporous titania[J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, 357(1): 26-33.
- [16]Chen D M, Jiang Z Y, Geng J Q, et al. Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46(9): 2741-2746.
- [17]Ohno T, Akiyoshi M, Umabayashi T, et al. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, 265(1): 115-121.
- [18]Chen D, Yang D, Wang Q, et al. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(12): 4110-4116.
- [19]Lin L, Lin W, Zhu Y X, et al. Phosphor-doped titania—a novel photocatalyst active in visible light [J]. *Chem. Lett.*, 2005, 34(3): 284-285.
- [20]Hong X T, Wang Z P, Cai W M, et al. Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(6): 1548-1552.
- [21]Hattori A, Tada H. High photocatalytic activity of F-doped TiO₂ film on glass[J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2001, 22(1-2): 47-52.
- [22]Luo H M, Takata T, Lee Y G, et al. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(5): 846-849.
- [23]Yu Z Q, Chuang S S C. The effect of Pt on the photocatalytic degradation pathway of methylene blue over TiO₂ under ambient conditions[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 83(3-4): 277-285.
- [24]Zhu B L, Li K R, Zhou J, et al. The preparation of palladium-modified TiO₂ nanofibers and their photocatalytic performance [J]. *Catal. Commun.*, 2008, 9(14): 2323-2326.
- [25]阎建辉, 黄可龙, 刘素琴, 等. 银沉积纳米光催化剂的制备及活性[J]. *应用化学*, 2005, 22(2): 132-137.
- [26]Arabatzi I M, Stergiopoulos T, Andreeva D, et al. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation[J]. *J. Catal.*, 2003, 220(1): 127-135.
- [27]彭绍琴, 李凤丽, 王添辉, 等. 可见光活性的 Ru 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及光解水制氢性能研究[J]. *有色金属*, 2006, (3): 42-44.
- [28]Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95(3): 735-758.
- [29]Zhao W, Chen C C, Li X Z, et al. Photodegradation of sulforhodamine-B dye in platinumized titania dispersions under visible light irradiation: Influence of platinum as a functional co-catalyst [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(19): 5022-5028.
- [30]Oregan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [31]Konstantinou I K, Albanis T A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 49(1): 1-14.
- [32]Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2007, 11(3): 401-425.
- [33]He J J, Zhao J C, Shen T, et al. Photosensitization of colloidal titania particles by electron injection from an excited organic dye-antenna function[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(44): 9027-9034.
- [34]Liu G M, Zhao J C. Photocatalytic degradation of dye sulforhodamine B: a comparative study of photocatalysis with photosensitization[J]. *New J. Chem.*, 2000, 24: 411-417.
- [35]Liu G M, Li X Z, Zhao J C, et al. Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO₂ dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 153(1-2): 221-229.
- [36]Lliev V. Phthalocyanine-modified titania-catalyst for photooxidation of phenols by irradiation with visible light [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 151(1-3): 195-199.
- [37]盛国栋, 李家星, 王所伟, 等. 提高 TiO₂ 可见光催化性能的改性方法[J]. *化学进展*, 2009, 21(12): 2492-2504.
- [38]Kumar A, Jain A K. Photophysics and photochemistry of colloidal CdS-TiO₂ coupled semiconductors-photocatalytic oxidation of indole [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 165(1-2): 265-273.
- [39]Pilkenton S, Raftery D. Solid-state NMR studies of the adsorption and photooxidation of ethanol on mixed TiO₂-SnO₂ photocatalysts [J]. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2003, 24(4): 236-253.
- [40]Tatsuma T, Takeda S, Saitoh S, et al. Bactericidal effect of an energy storage TiO₂-WO₃ photocatalyst in dark [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5(9): 793-796.
- [41]Takahashi Y, Ngaotrakanwivat P, Tatsuma T. Energy storage TiO₂-MoO₃ photocatalysts[J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(12): 2025-2029.
- [42]Hu C, Tang Y C, Yu J C, et al. Photocatalytic degradation of cationic blue X-GRL adsorbed on TiO₂/SiO₂ photocatalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 40(2): 131-140.

- [43] Li S J, Ma Z C, Zhang J, et al. A comparative study of photocatalytic degradation of phenol of TiO₂ and ZnO in the presence of manganese dioxides[J]. Catal. Today, 2008, 139(1-2): 109-112.
- [44] Mohamed M M, Othman I, Mohamed R M. Synthesis and characterization of MnOx/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2007, 191(2-3): 153-161.
- [45] Franco A, Neves M C, Ribeiro Carrott M M L, et al. Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites[J]. J. Hazard. Mater., 2009, 161(1): 545-550.
- [46] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation[J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 255(5): 2365-2369.
- [47] Zhang X W, Lei L C. Preparation of photocatalytic Fe₂O₃-TiO₂ coatings in one step by metal organic chemical vapor deposition[J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 254(8): 2406-2412.
- [48] He Q H, Zhang Z X, Xiong J W, et al. A novel biomaterial-Fe₃O₄/TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity [J]. Opt. Mater., 2008, 31(2): 380-384.
- [49] Korb E V, Ustinovich E A, Kulak A I, et al. Photocatalytic activity of TiO₂:In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2008, 193(2-3): 97-102.
- [50] 臧丹炜, 杨亚君. 纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及应用[J]. 天津化工, 2009, 23(5): 1-4.
- [51] 卢俊彩, 陈火林. 纳米二氧化钛光催化剂的改性研究及其在水处理中的应用进展[J]. 重庆文理学院学报(自然科学版), 2009, 28(3): 74-78.
- [52] 程沧沧, 肖忠海, 胡德文, 等. UV/TiO₂-Fenton 试剂系统处理制药废水的研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(2): 33-35.
- [53] 张海燕, 王宝辉, 陈颖. 光催化氧化处理含油污水的研究[J]. 化工进展, 2003, (1): 67-70.
- [54] 杨莉, 吴光辉, 周韦, 等. TiO₂ 薄膜光催化还原 Hg²⁺ 的研究[J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(6): 460-466.
- [55] He Z Q, Cai Q L, Wu M, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in an aqueous suspension of surface-fluorinated anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(28): 9556-9565.
- [56] 杨永凡, 费学宁. TiO₂ 光催化去除废水中重金属离子的研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(7): 9-14.
- [57] Skubal L R, Meshkov N K, Rajh T, et al. Cadmium removal from water using thiolactic acid-modified titanium dioxide nanoparticles [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 148(1-3): 393-397.
- [58] Li W Y, Rajeshwar K. Photocatalytic removal of nickel from aqueous solutions using ultraviolet-irradiated TiO₂[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(8): 2751-2756.
- [59] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder [J]. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99(1): 303-304.
- [60] Murrini L, Conde F, Leyva G, et al. Photocatalytic reduction of Pb(II) over TiO₂: New insights on the effect of different electron donors[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2008, 84(3-4): 539-569.
- [61] Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, 156(1-3): 227-233.
- [62] 王书华. 民用饮水终端水质安全保障技术研究[J]. 中国土木工程学会水工业分会给水深度处理研究会 2012 年年会论文集, 2012, 482-489.
- [63] 李田, 陈正夫. 城市自来水光催化氧化深度净化效果[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2): 167-171.
- [64] 刘雪岩, 杨丽君, 金燕利, 等. 纳米 TiO₂ 对镉(II) 的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2971-2977.
- [65] 张霞, 赵月, 孙挺. 纳米 TiO₂ 对痕量 Pb(II) 的吸附研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2009, 30(2): 254-257.

(上接第 28 页)

续生化阶段的高效稳定运行奠定了坚实的基础。

参考文献

- [1] 王万俊. 高浓度难降解聚酯树脂废水预处理研究[D]. 江苏大学, 2007 年.
- [2] 齐鸣斋, 许煦, 李月中. 不饱和聚酯树脂生产废水处理的研究[J]. 上海化工, 2002 年 17 期.
- [3] 段萌, 田文瑞, 等. 聚酯废水处理方法综述. 广东化工, 2012 年 12

期.

- [4] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的研究应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 70-73.
- [5] 王法正, 章春生. 制革废水深度处理回用 ABFT 工艺中试研究[J]. 能源环境保护, 2011 年 05 期.
- [6] 秦树林, 高亮. 多元氧化微电解填料及其制备方法: 中国. ZL 2011 1 015132.X. 2013-03-06.
- [7] 潘碌亭, 罗华飞, 张选军, 蒋柱武. UASB-水解酸化-接触氧化-MBR 工艺处理高浓度聚酯废水[J]. 给水排水, 2006 年 11 期.