

纳米 TiO_2 光催化降解水中有机物机理研究进展

朱馨乐 谢一兵 李萍 沈迅伟 袁春伟*

(东南大学生物科学与医学工程系分子与生物分子电子学教育部重点实验室 南京 210096)

摘 要 综述了以 TiO_2 为例的纳米非均相光催化降解水中有机物反应机理的研究进展情况, 以及可降解的有机污染物的种类。重点介绍了有机污染物催化降解机理、光催化氧化过程中基本官能团的转化规律和复杂化合物的易氧化断裂位点。最后提出了光催化降解领域内机理研究方面尚待解决的问题。

关键词 TiO_2 非均相 光催化 降解机理 官能团

Research Progress in the Mechanism of Nano-photocatalytic Degradation of Organics in Water

Zhu Xinle, Xie Yibing, Li Ping, Shen Xunwei, Yuan Chunwei*

(The Key Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics of Ministry of Education, Department of Biomedical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract Recent research progress in the heterogeneous nano-titanium dioxide photo-catalytic degradation of organics in water was reviewed. Particularly, the degradation mechanism of major contaminants and the transformation of basic functional groups together with the easily oxidized breakpoint of complex compounds were introduced. Moreover problems to be resolved in the field of photo-catalytic mechanism were proposed.

Key words Titanium dioxide, Heterogeneous phase, Photo-catalysis, Degradation mechanism, Functional group

现代新型产业的迅猛发展和人民生活水平的不断提高, 使排放的难分解有机废水急剧增加, 有限的水资源受到严重的污染, 各国政府一方面制定措施严控污水的排放质量和标准, 另一方面纷纷投入巨资用于水资源净化材料及污水治理技术的研究开发。

废水处理技术根据处理方式的不同, 可分为三类: 物理处理(活性炭, 膜技术), 生物降解和化学处理。当净化高度污染的农业、工业污水, 物理法无能为力时, 一些生物方法通常优先考虑, 生物法技术日趋成熟且费用较低, 但此法对有毒物质敏感, 会导致微生物废水降解组织失活。而采用化学方法处理时, 虽然可以通过化学反应改变污染物的化学本性, 使其转化为无害的或可分离的物质, 但在方法上存在着不可避免的二次污染问题。

近年来逐渐发展起来的“高级氧化技术”克服了上述方法的不足之处。目前广泛研究与应用的 AOPs 包括: 光化学降解(UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), 光催化(TiO_2/UV)和化学氧化过程(O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$,

朱馨乐 女, 30 岁, 博士生, 现从事纳米光催化降解有机物机理的研究工作。*联系人 E-mail:cwy@seu.edu.cn

江苏省高校高新技术产业化资助项目(JH01-010)

2002-06-10 收稿, 2002-10-15 修回

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), 在此类技术中非均相纳米光催化法作为非生物技术去破坏和矿化多种有机污染物, 因其处理周期短, 降解较为完全, 反应条件温和, 在水和废水处理方面取得了突破性的进展, 为解决复杂高分子及有毒有害污染物的处理开辟出新的研究领域。

纳米光催化技术追溯于 1972 年, Fujishima 等^[1]发现了水在 TiO_2 单晶电极的光照射下会分解为氧和氢的现象, 同时他们还发现水中的一些微量有机物也被降解掉了, 从而激发了世界各国科研工作者研究从水中获取氧的工作。最早清楚地认识和应用半导体光催化作为水净化方法是美国的科学家 Ollis 和他的同事于 1983 年研究 TiO_2 光催化矿化氯代烃污染物开始的。很快, Matthews, Barbeni 和 Okamoto 分别用 TiO_2 光催化氧化氯苯、氯代苯酚、苯酚, 证实了半导体光催化非局限于脂肪族化合物, 同样也适用于芳环化合物^[2]。

自此, 在世界范围内, 展开了对 TiO_2 光催化降解水中有机污染物的广泛的研究。经过几十年来世界各国科学家的努力, 纳米光催化降解废水技术已日趋成熟, 目前正处于由实验室向产业化转化阶段。笔者所在研究室在上世纪 90 年代后期开始研究这项技术, 领域涉及: 粒子的制备和改性^[3,4]、反应器的设计^[5,6]、微生物杀菌^[7]、可见光及太阳能的利用^[8]等, 现阶段正承担江苏省红太阳集团的农药污水处理工程, 成功地设计、安装了纳米光催化反应器及整套污水处理系统, 正在进行调试、验收。但此项技术应用在生产领域的可靠性、降解的选择性过程, 过程的机理及形成目标化合物的内因还未真正了解。因而有必要通过进一步的研究获取 AOPs 的充足数据, 给降解机理一个清楚的评价, 对生产起到指导性的作用。具体意义体现在以下几方面: (1) 进行透彻的动力学研究; (2) 评价水处理的效率; (3) 光催化过程中产生的降解物质可能会有与被降解物类似或更高的毒性, 因而有必要深入地分析评价这些氧化降解过程且尽可能鉴别出 DP_s 或副产物; (4) 获取优化的实验参数以避免产生有毒的转化物质。

1 TiO_2 光催化原理

TiO_2 在光照条件下能够进行氧化还原反应, 是由于其电子结构特点为一个满的价带和一个空的导带。当光子能量达到或超过其带隙能级时, 电子就可从价带激发到导带, 同时在价带产生相应的空穴, 即生成电子-空穴对, 对有机物进行氧化降解反应。 TiO_2 纳米光催化总体过程可表示为如下反应^[2]:

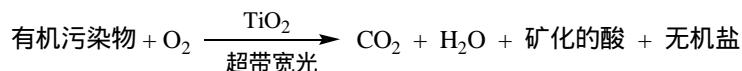


图 1 可以分解为五个基本步骤:

(1) 由光子形成荷电体



因为半导体能带是不连续的, 价带(VB)和导带(CB)之间存在一个禁带。用作光催化剂的半导体 TiO_2 在 $\text{pH}=1$ 时的禁带宽度为 3.2eV, 当光子能量达到或超过其带隙能时电子就可从价带激发到导带, 同时在价带产生相应的空穴, 即生成电子-空穴对。此反应也取决于 pH, 当 pH 变化时, 液-固表面双电层的性质也会发生改变, 因而吸附-解吸的速率, 电子-空穴对的分离也会受到影响。

(2) 荷电体重新结合释放热



激活态的导带电子和价带空穴能重新合并,使光能以热能的形式散发掉。当存在合适的俘获剂或表面缺陷态时,就会在表面发生氧化还原反应。所以光催化过程中应尽量避免电子-空穴对的重组效应,通常的方法有鼓入 O_2 或加入有机氧化剂(过二硫酸盐,高碘酸盐,双氧水)或在 TiO_2 中掺杂金属元素,此外 TiO_2 上吸附的有机化合物也有助于抑制重组,但各种重组反应的确切决定因素还有待于进一步研究。

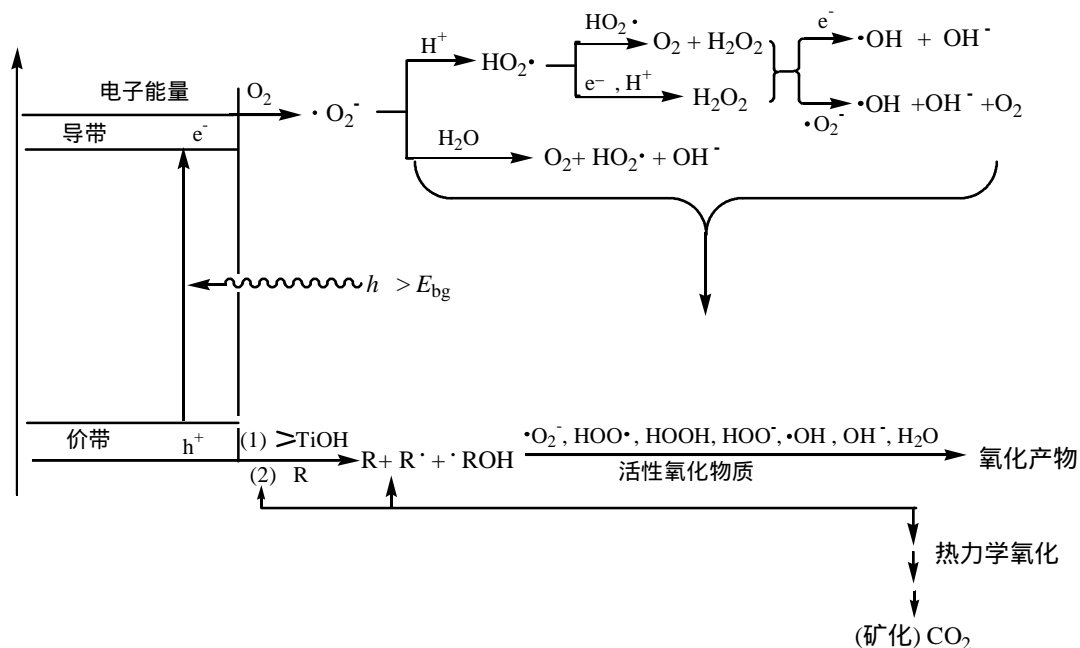


图1 TiO_2 光催化氧化水中有机物机理图^[9]

Fig.1 Mechanism of TiO_2 photocatalytic degradation of drganics in water^[9]

(3)由一个价带空穴引起的氧化途径的发生。光生空穴有很强的氧化能力,可以使电子从被吸附的溶剂分子转移(式(3)), 或从被吸附的底物分子转移(式(5)), 使原本不吸收入射光的物质活化而被氧化。

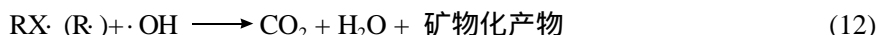


(4)由一个导带电子引起的还原途径的发生。在电子从导带传送给反应物的过程中, 进行氧化降解过程中提供的分子氧, 作为电子受体, 以过氧阴离子(式(6))及其质子化形式存在着(式(7)), 发生歧化反应, 产生过氧化氢。加入的 H_2O_2 有利于反应速率的提高, 很可能是由于(9)步反应的存在。



(5)羟基自由基是短暂存在的强氧化剂, 能消除氢同时氧化有机化合物, 产生有机自由基,

接着在分子氧存在下被氧化成氧化自由基, 这些中间体激发热力学反应(链)进行氧化降解, 成为水、二氧化碳和矿物化的产品。



2 被降解的物质

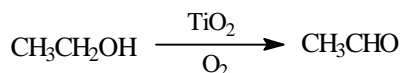
根据近年来发表的文献, 将在光催化机理方面作为目标化合物重点研究的物质主要分为下列类型: 按被降解物的官能团不同可分为(1)脂肪酸(甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、多氯乙酸); (2)芳环酸(苯甲酸、苯甲酸的一元与多元取代物^[10], 如水杨酸、氯代水杨酸^[11]、二氯苯氧乙酸); (3)酚类(苯酚、邻苯二酚、2(4)-氯代苯酚^[10]、邻甲氧基苯酚^[12]、5-氯苯酚)。按被降解物的用途不同可分为(1)染料(亚甲蓝^[13]、偶氮染料酸性橙 7^[14]、酸性蓝 80^[15]、SRB^[16]、罗丹明 B、NBB^[17]); (2)除草剂(4-氯苯异氰酸酯^[18]、敌稗、环草丹^[19]、苯达松、灭草隆、氯硝胺、粉锈宁、阿特拉津、丙唑啉、氯丙炔基苯甲酰胺^[20]、百草枯、002、4-D(2, 4, -二氯苯氧乙酸)、2, 4, 5-T(三氯苯氧乙酸)、氰乙酰肼、扑草净); (3)杀虫剂(巴拉松、对硫磷、溴硫磷、吡虫啉^[21]、甲萘威); (4)表面活性剂(壬基苯乙酯、十二烷基酚乙酯, DBS 等)。

3 基本官能团的转变

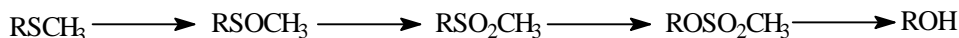
下面列举出 TiO_2 光催化降解过程中一些含典型官能团化合物转换的例子, 以便在机理研究过程中助于推导和鉴别降解中间体, 预测并进一步分析验证目标化合物的氧化降解路线。

3.1 脂肪族化合物的光催化反应

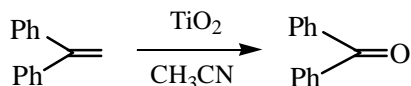
(1)醇被光催化氧化成醛^[22]:



(2)杂原子取代化合物, 如硫被氧化成亚砷、砷^[22]。被磷取代的化合物氧化方式亦然。



(3) $\text{C}=\text{C}$ 双键被氧化成相应的酮、醛, 如化合物 1, 1-双苯乙烯^[22], $\text{c} \equiv \text{c}$ 的反应^[20]亦然。

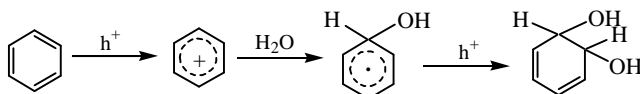


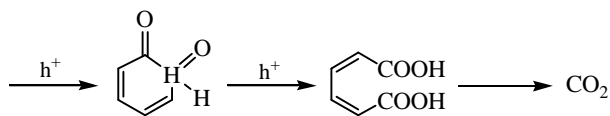
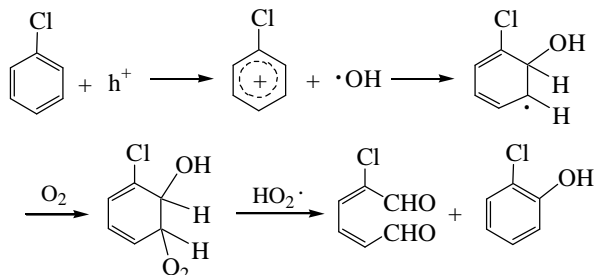
(4)酸的 Photo-Kolbe 反应^[10]:



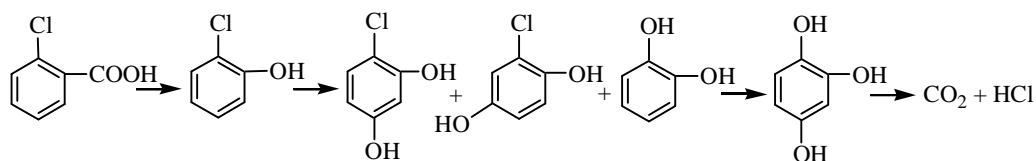
3.2 含芳环化合物的光催化反应

(1)苯环的氧化^[23]:

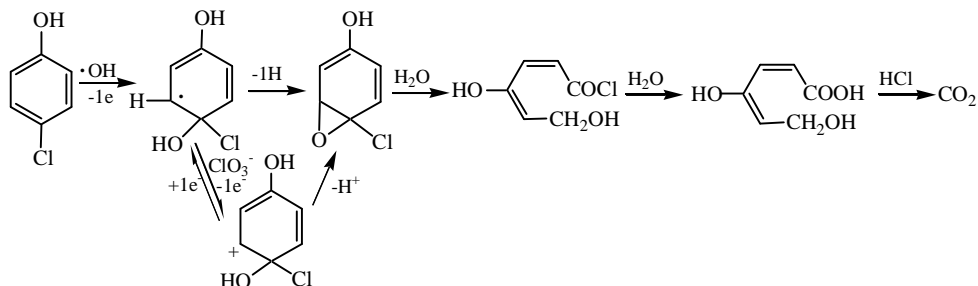
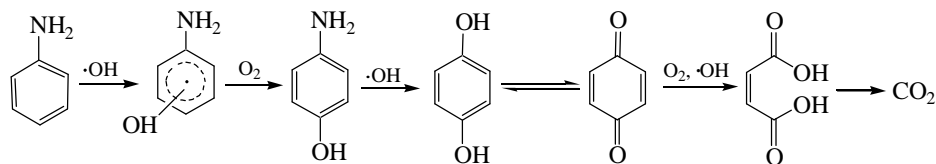


(2) 氯代苯环的氧化^[24]:(3) 氯代芳羧酸的光催化氧化^[25]:

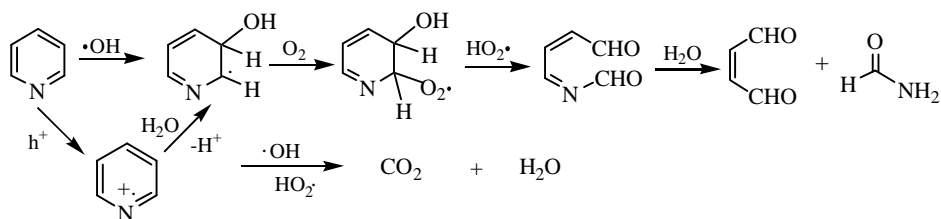
与脂肪酸 Photo-Kolbe 反应结果一致, 氯代有助于去羧基而非发生苯环的羟基化。

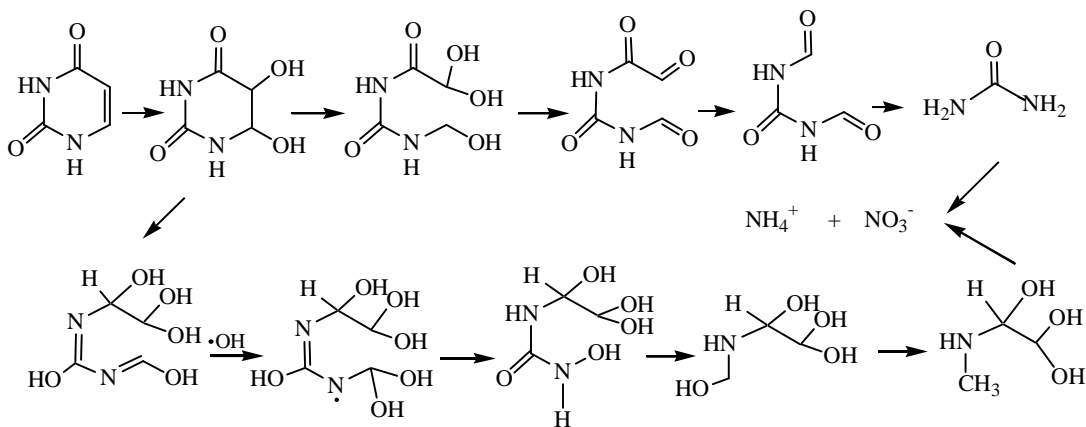


间位与对位取代的反应亦然。

(4) 对氯苯酚的光催化氧化反应^[9,10]:(5) 苯胺的光催化氧化^[26]:

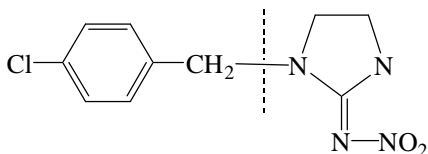
3.3 杂环类化合物的氧化

(1) 吡啶的氧化^[27]:(2) 嘧啶环类的氧化^[28]:

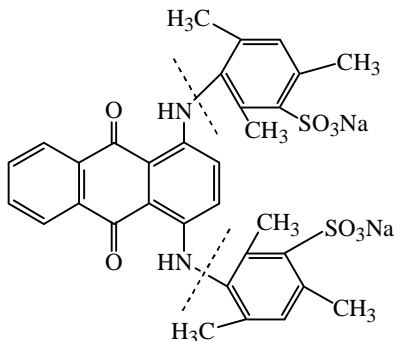


3.4 复杂化合物官能团的易氧化断裂位点

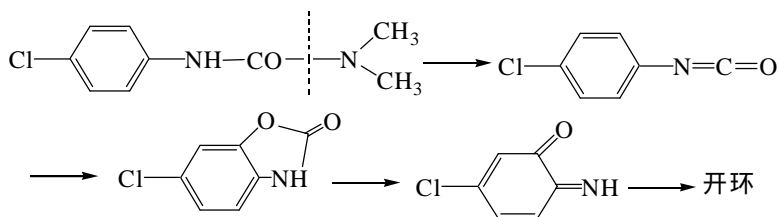
(1)亚甲基与苯环和杂环相连时，光催化氧化易断裂部位发生在杂环与亚甲基之间，如：杀虫剂吡虫啉^[21]：



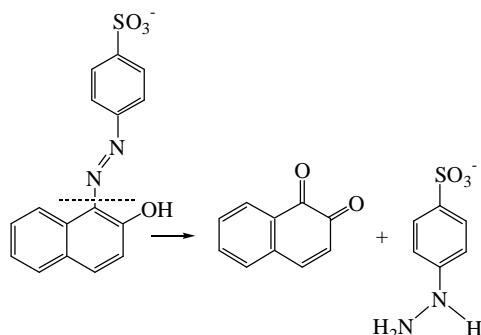
(2)亚胺与苯环和萘, 菲, 蒽等多环相连接时, 羟基自由基首先进攻大的共轭体系, 同时在 N 与苯环之间发生键的断裂, 如染料酸性蓝 80^[15]:



(3)除草剂灭草隆的光催化氧化是从酰胺键转化形成异腈酸酯开始的^[18]:



(4)含有苯环和萘的偶氮染料，在偶氮与多环相连处氧化断裂，如酸性橙 7^[14]：



关于阴离子的氧化规律如下：氯代分子中 Cl^- 很容易被释放出来，含 N 的分子被矿化为 NH_4^+ ，但大多数情况下为 NO_3^- ，铵离子是相对稳定的，其转化比例取决于底物的起始浓度和照射时间。含 S 的化合物被氧化为 SO_4^{2-} ，有机磷杀虫剂被氧化为 PO_4^{3-} 。

在光催化氧化含多个氧化部位的化合物时，底物具有优先氧化选择性，例如：光催化降解 2-甲氧基乙醇，2-乙氧基甲醇，它们都含有两个可氧化的官能团，(-OH 和 -O-)，反应明显地倾向于 -OH 处而非 -O- 处被氧化。双苯硫醚在光照二氧化钛乙腈溶液中易于在最弱的 C-S 键处断裂；相反，双芳基硫化物在纳米光催化下会形成亚砷，继而形成砷，而碳骨架保持完好。

4 展望

(1) 光催化氧化含芳环化合物分为两阶段进行：环上的取代反应和断裂为小分子的物质。迄今为止，降解复杂有机污染物的分析基本上局限于开始阶段的羟基取代物，以及降解末期的短链酸的研究。芳香化合物催化氧化为脂肪族碎片化合物的测定仍局限于甲酸和乙酸，其它的脂肪化合物(酸，二酸，羟基取代物)很难从水中进行分离分析。因此有必要开发适合的分析方法，抓住芳环(杂环)断向脂肪化合物一瞬间的中间产物，以更好地了解降解机理。

(2) 含氮的杂环化合物中，一元杂原子取代物吡啶、1, 3-二氮取代的嘧啶均能完全氧化矿化，均-三氮杂苯类除草剂^[10]的最后光催化氧化产物为六元三聚氰酸-[N=C(OH)-]，它也是所有研究的目标化合物中唯一不能完全矿化的化合物物种，所幸的是三聚氰酸是无毒的，这归结为其高的稳定性，从而能抵御各种氧化方法。1, 2-位取代的哒嗪类物质研究的较少，这类物质能否发生环的氧化裂解，是以后研究工作的重点。

(3) 实验室规模的降解实验大多采用双蒸水和纯的化合物，因而不能评估出使用自来水与混合试药的水处理领域。自来水中所含的各种离子对反应动力学、降解机理的影响方面仍有大量的工作要做。同时可以考虑与其它氧化方法相结合以增加反应的效率，如 Fenton 法、铁配合物- H_2O_2 法($\text{FePcS-H}_2\text{O}_2$ 法, TAML- H_2O_2 法^[29])等，笔者所在研究室在进行科研成果向生产的转化的同时正在开展这方面的研究。

(4) 光催化降解水中有机污染物过程是光催化 TiO_2 产生空穴直接作用于有机分子还是它们与水分子反应产生的羟基自由基产生效应？这一问题是光催化领域继续争议的焦点。研究表明：当高的覆盖率时，空穴效应是主要的，日本 Fujishima 教授实验室不久前的研究工作也证实了此种观点^[30]。笔者接下来的研究工作考虑分别在有机体系和水溶液体系内对有机物的光催化降解情况结合顺磁共振技术进行对比论证，以有助于此方面理论的发展与完善。

参考文献

- [1] A Fujishima, K Honda. *Nature*, 1972,37(1): 238~245.
- [2] A Mills, R H Davies, D Worsley. *Chem. Soc. Rev.*, 1993,22: 417~425.
- [3] Q Dai, P Li, C W Yuan et al. *Mat. Sci. & Engr.C*, 1999,8-9: 417~423.
- [4] D Huang, Z D Xiao, C W Yuan et al. *Thin Solid Films*, 1997,305: 110~115.
- [5] 沈迅伟, 袁春伟. 中国专利: 01113708.8, 2001.
- [6] 沈迅伟, 袁春伟. 中国专利: ZL01238388, 2001.
- [7] N P Huang, M H Xu, C W Yuan et al. *J. Photochem. Photobio.(A)*, 1997, 108: 229~233.
- [8] N P Huang, Z D Xiao, C W Yuan et al. *Supramolecular Science*, 1998,5: 559~564.
- [9] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W et al. *Chem. Rev.*, 1995,95: 69~96.
- [10] H Tahiri, Y A Ichou, J-M Ichou. *J. Photochem. Photobio.(A)*, 1998, 114: 219~226.
- [11] A Assabane, Y A Ichou, H Tahiri et al. *Applied Catalysis(B)*, 2000, 24: 71~87.
- [12] A M Peiro, J A Aylon. *Applied Catalysis(B)*, 2001, 30: 359~373.
- [13] A Houas, H Lachheb, M Ksibi et al. *Appluiud Catalysis(B)*, 2001, 31: 145~157.
- [14] K Vinodgopal, D E Wynkoop. *Environ. Sci. Technol.*, 1996,30: 1660~1665.
- [15] A B Prevot. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 971~976.
- [16] G M Liu, X Z Li, J C Zhao. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 3982~3990.
- [17] N L Stock, J P K Vinodgopal, P V Kamat. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 1747~1750.
- [18] E Pramauro, M Vincentl. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 1790~1795.
- [19] I K Konstantinou, V A Sakkas, T A Albanis. *Applied Catalysis(B)*, 2001, 34: 227~239.
- [20] K K Ioannis, M S Theophanis, A S Vasilis et al. *Sci. Technol.*, 2001, 35: 398~405.
- [21] S Malato, J Gacerez. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4359~4368.
- [22] M A Fox, M T Dulay. *Chem. Rev.*, 1993, 93: 341~357.
- [23] D F Ollis, C Y Hsiao, L Budiman et al. *Journal of Catalysis*, 1984, 88: 89~96.
- [24] K Hasimoto, T Kawai, T Sakata. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 4083~4088.
- [25] R W Matthews. *J. Catalysis C*, 1988, 111: 264~272.
- [26] A Mills, S Morris. *J. Photobiol. Photobio. A:Chem.*, 1993,71: 75~83.
- [27] M Fukushima, T Kenji, T Kenji et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 2006~2013.
- [28] C Jaussaud, O Paise, J Chritel et al. *J. Photochemi. Photobio.(A)*, 2000, 130: 157~162.
- [29] S S Gupta, M Stadler, C A Noser et al. *Science*, 2002, 12(4): 326~328.
- [30] A Fujishima, T N Rao, D A Tryk. *J. Photobio. Photochem. Rev.*, 2000,1: 11~21.