

引用:朱雨,陈先银,李涛. TiO_2 纳米材料在降解废水中的应用现状[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(5): 756-763.

Citation: ZHU Yu, CHEN Xianyin, LI Tao. Current application of TiO_2 nanomaterials in wastewater degradation[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(5): 756-763.

文章编号 1672-6634(2025)05-0756-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025020005

TiO_2 纳米材料在降解废水中的应用现状

朱雨^{1,2}, 陈先银^{1,2}, 李涛^{1,2}

(1. 滨州魏桥国科高等技术研究院 金属材料中心, 山东 滨州 256600;

2. 滨州铝产业先进制造山东省实验室, 山东 滨州 256600)

摘要 在强调绿色清洁可持续发展的时代, 基于纳米氧化物的光催化技术是 20 世纪 70 年代发现并逐渐发展起来的一种通过光降解污染物的节能、高效且绿色环保技术。而在众多光催化材料中, 纳米二氧化钛(TiO_2)由于其独特的物理和化学性能, 受到人们的广泛重视, 成为了当前国际热门研究的材料。本文综述了纳米 TiO_2 材料光催化降解废水的机理, 同时对形貌调控、离子掺杂和表面改性等提高纳米 TiO_2 材料光催化性能的方法, 以及这些方法在工业废水和药物处理中的应用前景分别进行了分析。在研究和应用方面, 对 TiO_2 光催化材料进行了总结和展望, 指出 TiO_2 纳米光催化材料在反应动力学模型建立、商用光催化剂量产以及多种改性方法相结合方面, 仍需进一步探讨及深入研究。

关键词 二氧化钛; 光催化; 降解机理; 污染治理; 改性

中图分类号 O643.36; O644.1; X703 **文献标志码** A **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**



Current application of TiO_2 nanomaterials in wastewater degradation

ZHU Yu^{1,2}, CHEN Xianyin^{1,2}, LI Tao^{1,2}

(1. Metal Material Center, Binzhou Institute of Technology, Binzhou 256600, China; 2. Shandong Laboratory of Aluminum in Binzhou, Binzhou 256600, China)

Abstract Currently, in the context of emphasizing green, clean and sustainable development, nano-oxide-based photocatalytic technology is a kind of energy-saving, efficient and environmentally friendly technology that was discovered and gradually developed in the 1970s for the degradation of pollutants through light. Among various photocatalytic materials, nano titanium dioxide (TiO_2) has received widespread attention for its unique physical and chemical properties and thus become a popular material for international research. This paper reviews the mechanism of photocatalytic degradation of wastewater by nano- TiO_2 , and analyzes the methods of regulating morphology, conducting ion doping and performing surface modification, which can improve the light sensitivity of nano-materials, as well as their application prospects in industrial wastewater and drug treatment. Finally, it summarizes and looks forward to the research and

收稿日期: 2025-02-17

基金项目: 滨州魏桥国科高等技术研究院研发项目(GYY-JSCL-2023-ZY-001); 滨州魏桥国科高等技术研究院揭榜挂帅项目(GYY-JS-2025-ST-007-JBGS); 滨州市青年科技启明星计划项目(QMX2024008); 山东省自然科学基金项目(ZR2021ME240)资助

通信作者: 李涛, 男, 汉族, 博士, 研究员, 研究方向: 表面处理, E-mail: litao@wqucas.com。

application of TiO₂ photocatalytic materials, pointing out that TiO₂ nano photocatalytic materials need to be further explored and studied in aspects such as the establishment of reaction kinetics models, commercial production of photocatalysts, and the combination of various modification methods.

Keywords titanium dioxide; photocatalysis; degradation mechanism; pollution treatment; modification

0 引言

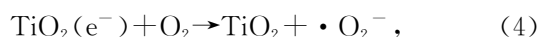
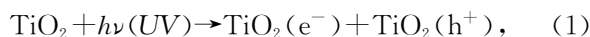
城市化、工业化和人口增长导致的环境污染(特别是水污染)已成为 21 世纪最紧迫的全球挑战之一。工业废水通常含有危险化学品、重金属和持久性有机污染物,对生态系统和人类健康构成严重威胁^[1]。在众多污染物里,源自纺织、皮革、造纸等行业的染料,因其独特的复杂分子结构、卓越的稳定性以及极低的可降解性等显著特性,已然演变为一个亟待解决的严峻环境问题。这些染料不仅伤害水生生物,而且其中许多合成染料具有毒性、致癌性或致突变性,因此将其从废水中去除是当务之急^[2-3]。

传统的废水处理方法,如混凝、絮凝、吸附和生物降解等,已被广泛用于染料去除。然而,这些方法往往存在运营成本高、污染物去除不完全以及产生二次污染物等局限性,需要进一步处理,而半导体光催化剂因其能够利用太阳能这种可持续能源降解有机污染物,且无环境副作用,因此备受关注^[4]。光催化技术可以在光的作用下将有机污染物降解为二氧化碳和水等无害产物,被视为一种极具潜力的废水处理技术^[5]。光催化过程依赖于半导体材料,这些材料在光的激发下会产生电子-空穴对,引发氧化还原反应,这些氧化还原反应能将复杂的有机分子分解成更简单、无毒的化合物。在所研究的各种光催化剂中,二氧化钛(TiO₂)因其强大的氧化能力、化学稳定性、无毒无害和低成本而备受人们的关注^[6]。

本文综述了形貌调控、离子掺杂和表面改性等改性方法对 TiO₂ 纳米催化材料在光催化降解废水中的影响,归纳了 TiO₂ 在处理工业废水及医用废液的相关问题及解决方法,并对改性 TiO₂ 的发展提出了展望。

1 纳米 TiO₂ 光催化技术的反应原理

光催化降解是一种利用光和半导体催化剂将有机污染物降解为无害产物的氧化过程。它与光解的不同之处在于:一方面,水分子在紫外光(309 nm、能量约 4.0 eV)照射下分解为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧化物自由基($\cdot\text{O}_2^-$);另一方面,光催化是一种利用光能驱动半导体催化剂表面化学反应的过程。当半导体吸收光时,电子(e^-)从价带激发到导带,在价带中留下带正电的空穴(h^+)^[7]。这些电子-空穴对可以引发与周围分子的氧化或还原反应。导带中的电子可以在半导体材料内自由迁移,并贡献能量与表面上的分子或溶解在周围溶液中的分子发生反应来参与还原反应。价带中的空穴带正电,通过氧化反应分解污染物。在水和氧气存在下,导带中的电子将氧气还原为 $\cdot\text{O}_2^-$,而空穴可以夺取水分子和羟基离子(OH^-)中的电子,形成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基具有高度反应活性,可引发溶液中有机分子的分解,将复杂分子分解成更简单、毒性较小的物质。 $\cdot\text{OH}$ 自由基通过去除电子或氢原子,或将自身添加到不饱和键中来实现这一点。具体的光催化氧化还原过程可以用式(1)~(5)表示^[8]:



在污染控制中得到广泛应用的最常见半导体光催化剂是 TiO₂,它成为光催化剂的首选是因为其成本低、易得且在水溶液中更稳定。纳米 TiO₂ 光催化反应如图 1 所示,纳米 TiO₂ 对有机和无机化合物进行多相光催化的初始过程是在半导体颗粒中产生电子-空穴对,然后光生电子和空穴分别转移至 TiO₂ 晶格表面,并参

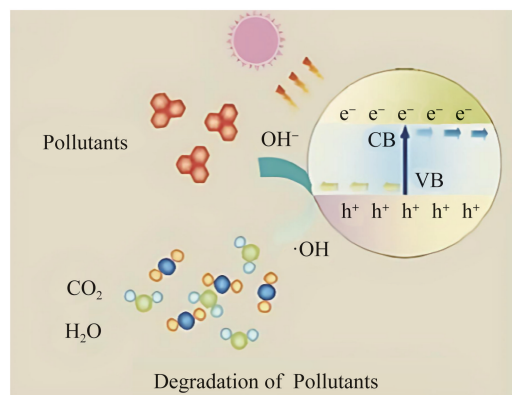


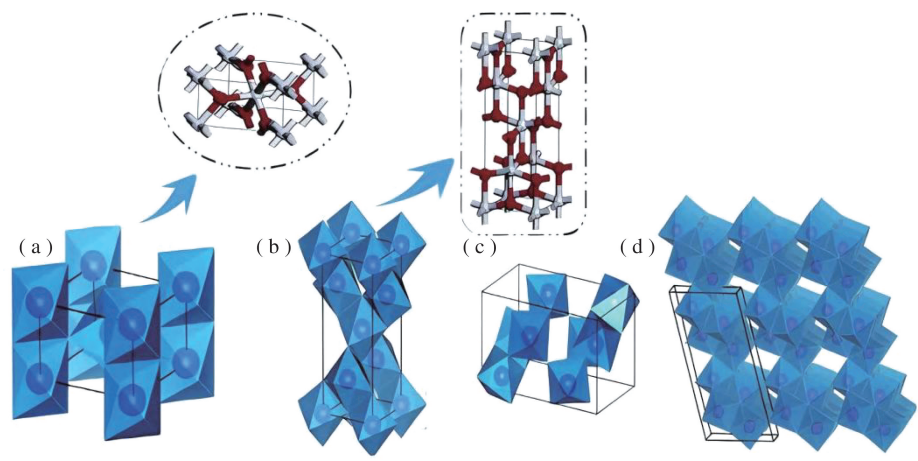
图 1 纳米 TiO₂ 光催化反应示意图^[8]

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic reaction of nano-TiO₂^[8]

与上述的光催化反应^[8]。与电荷转移到吸附物质竞争的是电子和空穴复合。随着热量的释放,分离的电子和空穴的复合可以发生在纳米 TiO₂ 颗粒的内部或表面上^[9]。根据光生电子与空穴的迁移原理,可以通过提高光生电子-空穴对的产生效率和降低其复合率,来提高光催化效率。

2 纳米 TiO₂ 光催化材料的研究进展

TiO₂ 俗称钛白粉,主要晶型有板钛矿、金红石、锐钛矿和 TiO₂(B)相,具体晶相构型如图 2 所示^[10]。锐钛矿 TiO₂ 是光催化中最广泛使用的形式,因为与金红石和板钛矿相比,它的表面积更大,电子-空穴对的复合速度更慢,目前 TiO₂ 已应用于自清洁表面、空气净化和水处理等各个领域^[11]。



注:(a) 金红石;(b) 锐钛矿;(c) 板钛矿;(d) 介孔 TiO₂。

图 2 TiO₂ 的晶型结构^[10]

Fig. 2 Crystal structures of TiO₂^[10]

日本是较早研究光催化技术的国家,1972 年,Fujishima 等人^[12]首次发现在半导体电极 TiO₂ 条件下实现了水的光催化裂解反应。此后,化学家、物理学家和化学工程师进行了广泛的研究,以了解基本过程并提高 TiO₂ 的光催化效率^[13-18]。然而,TiO₂ 也存在着不足,例如带隙很宽(锐钛矿约为 3.2 eV),量子效率低、只能吸收紫外光,这限制了其在环境领域的广泛应用^[19]。为此,研究人员采用形貌调控、离子掺杂和表面改性等策略提高 TiO₂ 的光催化性能。

表 1 TiO₂ 对有机污染物的光催化降解

Tab. 1 The photocatalytic degradation rate of organic pollutants over TiO₂

实验条件	污染物	降解率	文献
1 h 紫外线照射	有机蒸汽(苯、甲苯、乙苯和二甲苯)	90%	[13]
40 min 紫外线照射	苯酚	66.8%	[14]
2 h 紫外线照射	甲基蓝	99%	[15]
3 h 紫外线照射	有机酸	68.6%	[16]
20 min 紫外线照射	咖啡因	99%	[17]
50 min 紫外线照射	乙醛	85%	[18]

2.1 形貌调控

近年来,TiO₂ 分级纳米结构得到了广泛的研究。一方面,TiO₂ 分级纳米结构由于具有纳米级的单元结构,可以保留较高的光催化活性;另一方面,与纳米级粉末相比,微米尺度的分级纳米结构易于存储和处理。管状 TiO₂ 一维纳米结构比 TiO₂ 纳米粉末表现出更好的光催化活性。Márquez 等人^[20]通过库贝尔卡-蒙克(Kubelka-Munk)方程计算禁带宽度(E_g),发现纳米棒样品具有较高的 E_g 值,而煅烧后的 E_g 值降低了,从而提高了光催化活性。此外,一维纳米棒在离子交换后,能仍保大的表面积以及介孔结构,对亚甲基蓝(MB)表现出较高的吸附能力。杨等人^[21]对此解释为当使用比表面积更大的改性纳米 TiO₂ 材料时,表面吸

附的电子供体和受体更多,从而产生了活性很强的自由基等活性物种,使氧化还原反应更加充分,提高了TiO₂ 光催化降解性能。Cao 等人^[22]的研究表明,载流子的电荷转移率及其分离效率可以通过减少电荷迁移距离来提高。小颗粒通常具有较高的比表面积,表现出较好的吸附性能,有助于引发催化剂和反应物之间的相互作用。小颗粒提供了丰富的活性位点和大的光吸收面积,从而提高光催化性能。除此之外,光生电子与空穴从内部扩散到催化剂表面发生氧化还原反应的时间 t 与颗粒尺寸如下关系:

$$t = d^2 / (k^2 D), \quad (6)$$

式中 D 为电子空穴扩散系数, d 为粒径, k 为常数。如式(6)及图3所示,粒径小可以缩短光生电子和空穴从TiO₂ 体内扩散到表面的时间,减少在TiO₂ 体内的复合几率,提高到达表面的电子和空穴数量,从而提高光催化活性^[23]。

2.2 表面改性

纳米TiO₂ 光催化材料的表面改性一般采用表面光敏化、表面杂化以及贵金属表面沉积等方法。

光敏化是拓展TiO₂ 吸收波长的有效手段,可分为有机染料的敏化和有色无机物的敏化。Sahar 等人^[24]对比了使用Pd/Rb₂O表面敏化TiO₂ 前后对地下水中砷去除的效果,发现改性后的TiO₂ 可有效去除污染水中99%的砷。这是因为有机染料在可见光区域具有很强的吸收。Nimmy 等人^[25]使用硼氢化钠(NaBH₄)处理TiO₂,制备出对可见光敏感的锐钛矿型TiO₂ 光催化剂。经改性的TiO₂ 样品在90 min可见光照射下,对MB和罗丹明B的降解率分别为40%和46%。与原始锐钛矿和商用P25相比,表面改性的锐钛矿TiO₂ 显示出更优异的有机污染物光降解性能。这是因为表面改性的TiO₂ 具有光催化活性浅陷阱结晶核和无序壳结构,使得表面改性样品具有优异的可见光光催化性能。

有学者通过共轭分子表面杂化的方法对现有光催化剂进行改性,获得了具有高催化效率、可见光响应及高稳定性的光催化材料。Mensah 等人^[26]以废碳粉为原料,通过碳化法合成了氧化铁/纳米石墨复合材料(Fe₂O₃@NG);随后,利用溶胶—凝胶技术制备了TiO₂/Fe₂O₃@NG。结果表明,当TiO₂ 与Fe₂O₃@NG质量配比为2:1(Ti:T-21)时,光降解MB效率最高,降解率达到了97%。此外,Ti:T-21还表现出显著的可回收性和稳定性,在连续使用五次后降解率仍有71.8%~74.7%。机理研究发现,由于带隙变窄(2.4~2.9 eV)和高的载流子分离效率,从而显著增强光催化活性。另外,TiO₂/Fe₂O₃@NG在分解和矿化其它合成染料(如刚果红、MB和甲基红)方面也有效,表明其在工业规模化降解染料废水领域具备一定的应用潜力。

贵金属纳米粒子(NPs)能够提高光催化性能,一方面是由于其等离子体共振而表现出强烈的紫外—可见光吸收,另一方面是在界面上形成了肖特基势垒,能够促进光生电子和空穴的有效分离。Nhu 等人^[27]利用钴60源的 γ 射线,采用放射法对TiO₂ 纳米粒子进行了Pt修饰,结果表明质量分数为1%的Pt/TiO₂ 纳米颗粒在可见光下光催化降解甲基橙的效率几乎是纯TiO₂ 的2倍。Ramesh 等人^[28]制备了Ag负载在TiO₂ 表面的纳米复合材料,这种纳米复合材料在界面上形成了肖特基势垒,减缓了电子-空穴对的复合,从而提高光催化活性。此外,Ag的负载还拓宽了TiO₂ 对可见光的吸收范围,从而最大程度地捕获和转化光能。然而,纳米粒子Ag如何与TiO₂ 基质相互作用,以及长期使用纳米复合材料对环境造成的影响等仍有待阐明。

2.3 离子掺杂

单元素掺杂与共掺杂都可有效地实现将TiO₂ 光谱响应范围从紫外光(UV)区拓展至可见光(Vis)区,从而提高其光催化活性和催化效率。Chakraborty 等人^[29]通过N掺杂,取代TiO₂ 中少数晶格氧,使TiO₂ 的带隙变窄,从而使TiO₂ 具有可见光催化活性。此后,将N掺杂改性TiO₂ 与钨酸铁(FeWO₄)混合后制备出FeWO₄@N-TiO₂,在可见光照射下,测定了其对水中MB和苯酚的降解率分别为77%和85%。周等人^[30]用等离子体放电技术制备了含F的改性TiO₂ 催化剂,结果表明,当催化剂添加量为8 g/L,pH值为6时,其对油田废水的化学需氧量(COD)的去除率可达88%。这是由于F掺杂在TiO₂ 价带上方产生杂质能

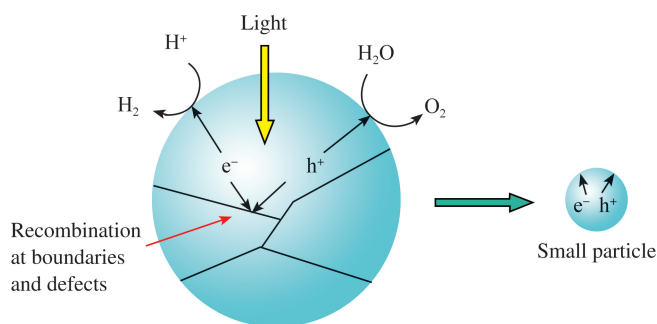


图3 粒径和边界对光催化活性的影响^[23]

Fig.3 Effects of particle size and boundary on photocatalytic activity^[23]

级,使禁带宽度从 2.98 eV 收窄到 2.82 eV,拓宽催化剂在可见光区域的吸收范围,提高了其对油田废水的光催化降解率。

除此之外,如图 4 所示,贵金属纳米结构掺杂的半导体光催化剂也是一种很有前途的增强可见光吸收和光催化活性的方法,这是由于掺杂金属离子电荷与 TiO_2 光催化剂的晶格氧之间存在差异,导致表面形成缺陷,这种差异显著增强了 TiO_2 光催化剂在 Vis 区的光催化活性^[31]。Zhang 等人^[31]分析讨论了金属离子在电子-空穴对复合动力学中的作用,结果表明过渡金属掺杂剂如 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 和 Mn^{3+} 不仅可以调节带隙,还可以调节电子-空穴对的分离行为。金属离子是电子的有效受体,当金属离子被引入到 TiO_2 晶格中时,其晶格中会引入新的电荷,从而产生晶格缺陷,这一过程有利于 TiO_2 催化剂的带隙宽度减小和吸收波长红移,从而提高其光吸收能力,从而提高其光催化性能。同时,缺陷能级的形成将一步完成的电子跃迁改为两步或多步完成,降低了激发所需的光能。

相比于单元素掺杂,利用多元素的协同作用可以有效抑制光生电子与空穴的复合,更好地提高 TiO_2 的光催化效率,其中金属元素和非金属元素、非金属元素和非金属元素共掺杂就是改性 TiO_2 光催化材料的有效方法之一。Guo 等人^[32]通过在 TiO_2 中掺杂 Gd 和 B,制备出共掺杂的纳米结构光催化剂,结果发现共掺杂后 TiO_2 的比表面积、粒径和亲水性均得到了提高,有利于光催化剂与污染物的界面反应。通过对异噻唑啉酮杀菌剂的降解实验发现,掺杂后的 TiO_2 光催化材料光催化去除速率是普通 TiO_2 的 4.31 倍。Shaban 等人^[33]采用水热法成功合成了 Ni 掺杂和 Ni/Cr 共掺杂的 TiO_2 纳米管,对亚甲蓝染料进行光降解实验。结果表明,与 TiO_2 纳米管相比,Ni 掺杂导致光吸收边向短波段移动,而 Ni/Cr 共掺杂则导致光吸收边向长波段移动。在未掺杂、掺杂和共掺杂的 TiO_2 纳米粒子中,6Ni/4Cr 共掺杂的 TiO_2 表现出最高的效率(95.6%)和优异的光催化降解稳定性。

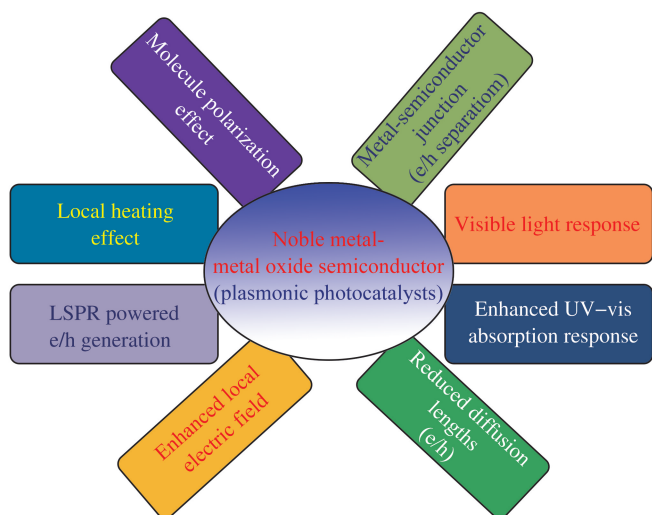


图 4 贵金属纳米结构掺杂的半导体光催化剂的主要应用^[31]

Fig. 4 Major applications of semiconductor photocatalysts doped with noble metal nanostructures^[31]

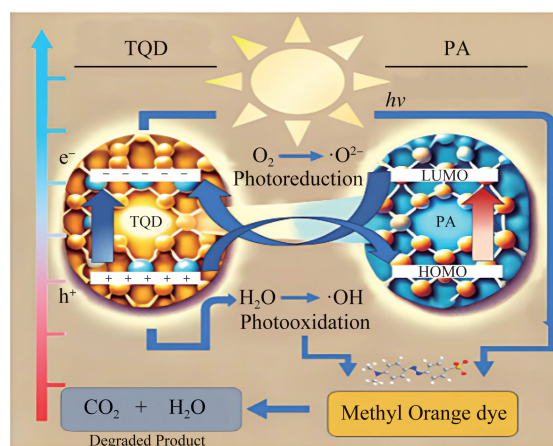


图 5 TQD 存在下的光降解机理^[35]

Fig. 5 Photodegradation mechanism in presence of TQD^[35]

3 纳米 TiO_2 光催化材料在废水处理中的应用

3.1 工业废水净化

在过去的几十年里,纺织行业已然成为合成染料的最大消费领域之一。纺织工业产生的废水中含有高浓度的有毒染料,如甲基橙、雷马唑黑 B 及溶剂黄 21 等均具有高度致癌性。目前,去除废水中有机污染物最常用的技术包括物理吸附法、生物降解法和化学法。然而,实践证明,这些染料对常规处理方法具有很强的抗性,常规的染料去除方法不足以去除所有染料。因此,高级氧化过程(AOP)被应用于去除那些无法通过传统方法去除的可溶性染料。在 AOP 中,光催化是一种极具潜力的通过氧化来去除有机污染物的技术。在光催化过程中,无需使用化学药剂,便能够从废水中去除 80%至 90%的染料^[34]。对于纺织业和太阳能资

源都很丰富的国家而言,光催化是一种对有色废水进行净化和再利用的极具价值的处理方法。

此外,由于工业部门对生产皮革鞣剂、杀虫剂、脱漆剂以及有机溶剂的广泛需求,大量含酚类化合物的工业废水进入环境,对人畜健康产生严重影响。如图5所示,Ahmed等人^[35]研究了一种新型聚苯胺-TiO₂量子点(PA-TQD)复合材料,该复合材料通过原位聚合合成。对COD分析显示,六个工业废水样品的初始COD值范围为4 860~6 820 mg/L,用PA-TQD复合材料处理后,COD水平降低到756~1 212 mg/L。并且在经过四次循环使用后,PA-TQD复合材料保持了73.8%的初始光催化效率,表现出优异的可重复使用性。Ahmed等认为这是由于聚苯胺和TiO₂量子点之间的协同作用增强了电荷分离,增加了活性位点,使PA-TQD成为可持续废水处理应用中有前途的光催化剂,然而,该催化剂仍需进一步优化以满足环境法规规定的监管限制(COD<1 000 mg/L)。

目前大多数改性纳米TiO₂材料研究方向聚焦于材料的带隙宽度、比表面积和电荷分离等方面,但在实际工程应用中,需考虑工业废水的冲刷对材料本身带来的影响。通过将催化剂固定在特定形状和结构的材料上形成载体光催化剂,这为光催化技术的实际应用开辟了新的方向。Gu等人^[36]利用炼钢过程中产生的副产品水淬渣(WBFS)作为TiO₂光催化剂的载体,通过溶胶-凝胶法制备了Fe-TiO₂/WBFS复合光催化剂。结果表明,Fe³⁺成功地引入到TiO₂晶格,这不仅对TiO₂的晶相没有影响,而且还拓展了TiO₂光谱响应范围从紫外光区(UV区)至可见光区(Vis区)。当焙烧温度为450℃,负载次数为2次时,Fe-TiO₂/WBFS对MB的降解率达到98.9%。以WBFS为载体材料,不仅扩大了WBFS应用领域,还提高了其附加值,这为未来光催化技术的实际应用,提供了一种价格低廉且环保的新思路。

3.2 去除药物残留

药物和个人护理产品(PPCPs)是目前新兴的污染物,即使在很小的浓度下也会产生毒理效应。一些PPCPs具有药理作用,存在于非处方药、处方药和兽药中,由于这些PPCPs在人类和动物保健中的广泛使用,这些PPCPs以未利用的形式或作为代谢物被排放到环境中。大多数药物极性很强,挥发性较低,因此更有可能保留在水体中,从而对环境可持续性和水质构成挑战^[37]。

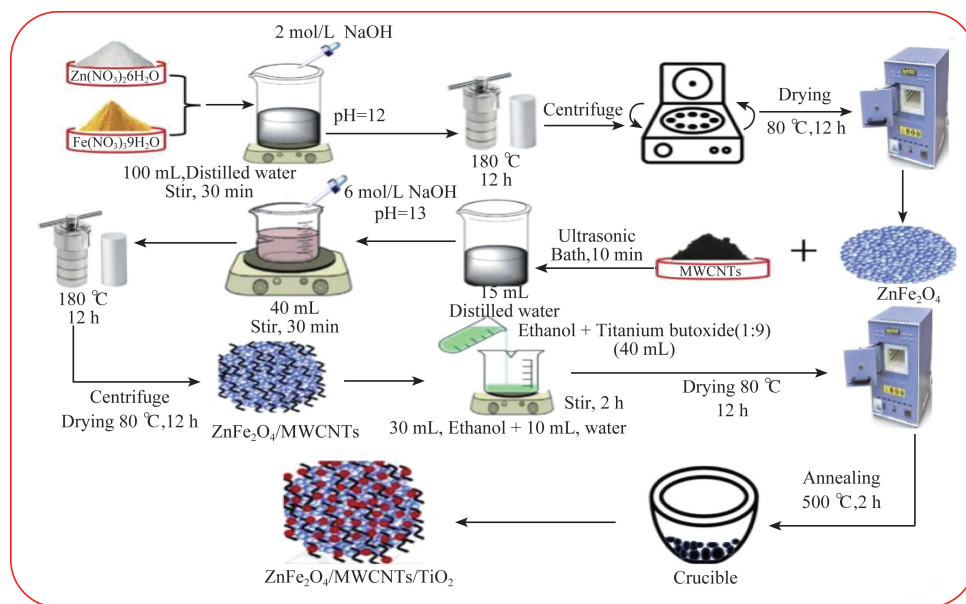


图6 合成ZnFe₂O₄/MWCNTs/TiO₂纳米复合材料的示意图^[39]

Fig. 6 Schematic diagram of synthesizing the ZnFe₂O₄/MWCNTs/TiO₂ nanocomposite^[39]

Karnjanamit等人^[38]研究了光催化膜反应器(PMR)对医院废水中的雌酮(E1)的去除效果。结果表明,TiO₂复合光催化膜表现出更优异的亲水性和更理想的表面形态,有助于提高膜性能和水的渗透性。将TiO₂纳米颗粒复合到聚偏二氟乙烯膜(PVDF)中也表现出极为优异的实验结果,尤其是当与紫外线照射耦合时,在180 min内可实现多达96.7%的去除量。如图6所示,Varghese等人^[39]采用水热法成功制备了一种由铁酸锌(ZnFe₂O₄)、TiO₂和多壁碳纳米管(MWCNTs)复合的新型光催化剂,并对其降解水溶液中的氨

芑青霉素(AMP)进行了研究。0.7 g/L 的光催化剂经过 90 min 的太阳光照射后,AMP 降解率达到了 99.2%,并且该催化剂在连续八次循环使用后仍保持了 91%的催化效率,表现出优异的稳定性和可重复使用性,这些结果也证明了该复合材料具有高效的降解药物污染物能力及可持续回收利用的潜力。

4 结论

将纳米 TiO_2 应用于废水处理工程中,符合我国“绿色”可持续发展的要求,但纳米 TiO_2 光催化材料的发展同时也具有局限性,在以后的工作中有待进一步研究。

(1) 共掺杂纳米 TiO_2 的改性方法可以将 TiO_2 的光响应区域从 UV 区扩展至 Vis 区,但是这些掺杂改性 TiO_2 在可见光区域的吸收系数小,总吸收效率低,对太阳光中可见光的利用十分有限,开发具有更高催化活性的共掺杂纳米 TiO_2 的改性方法仍然有较大的改进空间。并且,目前共掺杂在改性 TiO_2 的协同效应及机理尚不明确,因此,设计出在共掺杂条件下的废水光降解动力学模型,确定其降解历程,对改性光催化剂的进一步发展应用至关重要。

(2) 在国内外研究领域较为流行的 TiO_2 改性方法包括形貌调控、表面改性及离子掺杂等。然而,每种改性方法都有其局限性,如有机金属框架包裹的 TiO_2 制备要求极高,该制备过程往往在十分严苛的实验室环境中进行,这限制了其实际应用;市面上的光敏化剂,多为有机物质,在应用过程中极有可能造成环境的二次污染。未来的研究工作将更多聚焦于通过采用混合改性方法,制备出具有高比表面积的催化剂,增加光催化剂用于染料分子吸附和反应的活性位点的可用性。此外,合成具有特定晶面的晶粒可促进有效的电荷分离与迁移,也可以显著提升降解动力学性能。

(3) 光催化降解的最大优势在于其优异的稳定性,在重复多次使用后仍能保持较高的降解率。但是纳米 TiO_2 量子产率仅在 4%左右,难以处理大量的工业废水,只能用于降解低浓度有机废物,光催化技术的工业规模应用仍然十分有限。这要求在光催化处理废水等工业污染物时,必须考虑到经济、环保以及降解效率等多方面因素。将常见的废弃材料通过一些新的试验方法转化为能提升 TiO_2 光催化活性的材料,并利用其进行废水处理,是一种促进环境可持续性、促进循环经济和有助于污染补救的新的方法。

参 考 文 献

- [1] KISHOR R, PURCHASE D, SARATALE G D, et al. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105012.
- [2] NACHIYAR C V, RAKSHI A D, SANDHYA S, et al. Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: a review[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023, 7: 100339.
- [3] EWUZIE U, SALIU O D, DULTA K, et al. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW)[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 50: 103273.
- [4] KHUDHUR R H, ALI N S, KHADER E H, et al. Adsorption of anionic azo dye from aqueous wastewater using zeolite NaX as an efficient adsorbents[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023, 306: 245-252.
- [5] KHADER E H, MUSLIM S A, SAADY N M C, et al. Recent advances in photocatalytic advanced oxidation processes for organic compound degradation: a review[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 318: 100384.
- [6] 冯胜雷, 刘方华, 付翔, 等. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料的制备及其可见光降解性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(11): 99-102.
- [7] 张贤超, 尹建. 纳米二氧化钛光催化汽车尾气研究初探[J]. *粉煤灰*, 2011, 23(5): 43-46.
- [8] 王中驰, 黎德龙, 潘春旭. 纳米 TiO_2 光催化材料及其在潜艇内空气净化中的应用[J]. *中国舰船研究*, 2016, 11(3): 107-121.
- [9] KONSTANTINOOU I K, ALBANIS T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49(1): 1-14.
- [10] THOMPSON T L, YATES J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 -new photochemical processes[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(10): 4428-4453.
- [11] 周晓谦, 周文淮. 纳米二氧化钛的光催化特性及应用进展[J]. *辽宁化工*, 2002, 31(10): 448-451.
- [12] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [13] GHANEM A F, BADAWY A A, ISMAIL N, et al. Photocatalytic activity of hyperbranched polyester/ TiO_2 nanocomposites[J]. *Ap-*

- plied Catalysis A: General, 2014, 472: 191-197.
- [14] GOLOBOSTANFARD M R, ABDIZADEH H. Hierarchical sol-gel derived porous titania/carbon nanotube films prepared by controlled phase separation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 183: 74-80.
- [15] LUO Q, LI X, WANG D, et al. Photocatalytic activity of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites under visible and UV light[J]. Journal of Materials Science, 2010, 46(6): 1646-1654.
- [16] PASTRANA-MARTINEZ L M, MORALES-TORRES S, PAPAGEORGIOU S K, et al. Photocatalytic behaviour of nanocarbon-TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142-143: 101-111.
- [17] GAO P, LIU Z, TAI M, et al. Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 138-139: 17-25.
- [18] LONG B, LIN J, WANG X. Thermally-induced desulfurization and conversion of guanidine thiocyanate into graphitic carbon nitride catalysts for hydrogen photosynthesis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(9): 2942-2951.
- [19] 王志鹤, 魏晶晶, 王慧春. 二氧化钛光催化技术在水质处理中的应用进展[J]. 广州化工, 2020, 48(6): 27-29.
- [20] MÁRQUEZ D M F, GONZÁLEZ J Á M, GONZÁLEZ R L, et al. Titanium dioxide 1D nanostructures as photocatalysts for degradation and removal of pollutants in water[J]. Catalysts, 2024, 14(12): 896.
- [21] 杨云, 赵金国. 纳米 TiO₂ 含砂雾封层路面降解汽车尾气影响分析[J]. 天津建设科技, 2019, 29(1): 6-10.
- [22] CAO Y Z, GAO Q, LI Q, et al. Synthesis of 3D porous MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction as a high efficiency photocatalyst for boosting H₂ evolution activity[J]. Royal Society of Chemistry, 2017, 7: 40727.
- [23] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38: 253-278.
- [24] SAHAR K U, RAFIQ K, ABID M Z, et al. Surface sensitization of TiO₂ via Pd/Rb₂O cocatalysts: mechanistic insights to the arsenic elimination from ground drinking water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111202.
- [25] NIMMY A V, ANANDAKUMAR V M, BIJU V. Enhancing the visible-light sensitive photocatalysis of anatase TiO₂ through surface-modification[J]. Discover Materials, 2025, 5(1): 45.
- [26] MENSAH K, SHOKRY H, ELKADY M, et al. Enhanced photocatalytic degradation of dyes using a novel waste toner-based TiO₂/Fe₂O₃@nanographite nanohybrid: a sustainable approach[J]. Water Science and Engineering, 2024, 17(3): 226-235.
- [27] NHU V T T, NGUYEN V T. Pt/TiO₂ nanoparticles synthesized via gamma irradiation to improve photocatalytic degradation of methyl orange in visible light[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2025, 558: 165560.
- [28] RAMESH N, LAI C W, JOHAN M R B, et al. Progress in photocatalytic degradation of industrial organic dye by utilising the silver doped titanium dioxide nanocomposite[J]. Heliyon, 2024, 10(24): e40998.
- [29] CHAKRABORTY A K, AKTER S, GANGULI S, et al. Design of FeWO₄@N-TiO₂ nanocomposite and its enhanced photocatalytic activity in decomposing methylene blue and phenol under visible light[J]. Environmental Technology & Innovation, 2024, 33: 103536.
- [30] 周立臣. 等离子体氟改性 TiO₂ 催化剂的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学报, 2024, 38(2): 141-150.
- [31] ZHANG X, CHEN Y L, LIU R S, et al. Plasmonic photocatalysis[J]. Reports on Progress in Physics, 2013, 76(4): 046401.
- [32] GUO Z R, ZHANG X, LI X Y, et al. Enhanced charge separation by incomplete calcination modified co-doped TiO₂ nanoparticle for isothiazolinone photocatalytic degradation[J]. Nano Research, 2024, 17(6): 4834-4843.
- [33] SHABAN M, AHMED A M, SHEHATA N, et al. Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO₂ nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 555: 31-41.
- [34] KHAN S, NOOR T, LQBAL N, et al. Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: a review[J]. ACS Omega, 2024, 9(20): 21751-21767.
- [35] AL-AHMED Z A, ALENAZI N A, ALMOTAIRY Z A R, et al. Remarkable recycling processes of conjugated polymers with titanium dioxide quantum dots as photocatalysts for photodegradation of hazardous industrial wastewater[J]. Results in Engineering, 2024, 24: 103412.
- [36] GU S, ZHANG W, WU J, et al. Fabrication of iron doped titanium dioxide photocatalytic nanocomposite supported by water-quenched blast furnace slag and photocatalytic degradation of wastewater[J]. Ceramics International, 2024, 50(5): 7293-7303.
- [37] KALYVA M. Fate of pharmaceuticals in the environment-a review[D]. Västerbotten, Sweden: Umea University, 2017.
- [38] KARNJANAMIT N, THAMMAKHET B C, JUTAPORN P, et al. Monitoring of estrone from hospital wastewater and its removal by photocatalytic membrane reactor[J]. Applied Environmental Research, 2024, 46(2): 23.
- [39] VARGHESE D, RUBAN M J R, JENNIFER P J S, et al. Photocatalytic degradation of ampicillin antibiotics in aqueous solution utilizing ZnFe₂O₄/MWCNTs/TiO₂ ternary nanocomposite under solar light irradiation[J]. Nano-Structures & Nano-Objects, 2024, 40: 101389.

(责任编辑:蒲锡鹏)