

TiO₂ 光催化同步去除水体中重金属和有机物研究进展

林龙利¹, 刘国光^{1,2}, 吕文英²

1. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006

2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

摘要 综述了 TiO₂ 光催化氧化有机物、还原重金属离子的影响因素, 包括 TiO₂ 晶型、光源与光强、溶液的 pH 值、氧气、催化剂的用量、物质浓度、温度及一些无机阴离子, 以及光催化还原金属离子、光催化氧化有机污染物的反应机理方面的基础研究进展。论述了重金属离子对光催化氧化有机物的影响、有机物对光催化还原重金属离子的影响, 以及重金属离子与有机体共存体系的协同效应方面的应用研究进展。分析了目前研究中指出存在的问题并对今后的 TiO₂ 光催化同步去除水体中的重金属离子和有机物的基础理论研究和实际应用研究做出展望。

关键词 光催化; 氧化还原; 重金属; 有机物

中图分类号 X5

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.23.011

Treatment of Heavy Metals and Organic Contaminants by Titanium Dioxide Photocatalysis

LIN Longli¹, LIU Guoguang^{1,2}, LU Wenying²

1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract Based on existing relevant scientific literatures, the review summarizes the impact factors of the degradation heavy metal ions and organic contaminants by titanium dioxide photocatalysis. The factors affecting photocatalytic activity include titanium dioxide crystal configuration, type of light irradiation and light intensity, pH value, oxygen, dosage of titanium dioxide, reactant concentration, reaction temperature, and some inorganic anions. The recent research progresses made in the mechanism of photocatalysis degradation heavy metal ions and organic contaminants is elaborated. The applications of research progresses including the impact of metal ions on the rate of photocatalytic oxidation of organic contaminants, the impact of organic contaminants on the rate of photocatalytic reduction of the heavy metals, and synergistic interaction between removal of metals and degradation of organic contaminants by photocatalysis are presented as well. At last, the difficulties involving feature research are analyzed and further investigations and applications of heavy metals and organic contaminants by titanium dioxide photocatalysis are pointed out.

Keywords photocatalysis; redox; heavy metal ions; organic contaminant

0 引言

TiO₂ 光催化技术是目前被广泛关注的一项催化新技术,

TiO₂ 受光照射后会产生电子-空穴对, 电子具有很强的还原能力, 空穴具有很强的氧化能力, 利用电子-空穴的协同作

收稿日期: 2010-09-19; 修回日期: 2011-06-12

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07211-005-03); 国家自然科学基金项目 (20677012); 广东省教育部产学研结合计划项目 (2009B090300342); 广东省科技计划项目 (2009B030802045); 广东省高等学校高层次人才项目; 广州市环保局污染防治新技术新工艺项目; 广东工业大学青年科学基金项目 (405085092)

作者简介: 林龙利, 博士研究生, 研究方向为应用化学, 电子邮箱: dgwhlin@126.com; 刘国光 (通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: S291001855M), 教授, 研究方向为环境化学, 电子邮箱: liugg@gdut.edu.cn

光源照射下催化效率不同,目前试验所用的光源多为高、中、低压汞灯,氙灯,镓灯,镉灯。有研究表明,镓灯更适合做工业用光催化源^[7]。光强对光催化氧化还原有影响,低辐射时,反应速率常数 k 与光强 I 存在线性关系;高辐射时, k 与 I 的平方根之间存在线性关系^[9]。

2.3 溶液的 pH 值

二氧化钛导带和价带位置会随着溶液 pH 值的改变而有所改变,可由下式表示:

$$\begin{aligned} E_{CB}(V) &= -0.3 - 0.059\text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \\ E_{VB}(V) &= +2.9 - 0.059\text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (4)$$

其中, E_{CB} 为 TiO_2 导带电位, E_{VB} 为 TiO_2 价带电位。而物质的标准氧化还原电位与溶液的 pH 值无关^[17],理论上光催化还原金属离子在高 pH 值的条件下有利,低 pH 值的条件下则有利于光催化氧化反应。但在 TiO_2 光催化处理 Cr^{6+} 的试验中, Cr^{6+} 去除率随 pH 值的上升反而降低^[18-19]。

2.4 氧气

由于氧的氧化还原电位比大多数金属离子的还原电位都要高,它可能比大多数金属离子更容易被还原。所以光催化还原水体中的金属离子在有氧存在时,会对金属离子的还原反应起抑制作用。正因如此,光催化还原重金属离子,通常要用氮气或者氩气做载气,以消除氧对光生电子的竞争,从而提高金属离子的光催化效率。但氧气对 TiO_2 光催化还原金属离子的影响一直以来还存在争议:氧作为光生电子的受体,与金属离子竞争,从而影响金属离子还原^[20];也有认为^[21]氧只是作为传递电子的中间体,不会对金属离子的光催化还原产生影响;甚至还会产生好的作用^[22]。

氧气在光催化降解有机污染物中起着重要的作用。它通过与光生电子反应生成超氧离子 $\cdot\text{O}^{2-}$,一方面抑制了光生电子与光生空穴的复合;另一方面, $\cdot\text{O}^{2-}$ 在水体中通过一系列的反应形成 H_2O_2 , H_2O_2 再生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[9]。因此,氧气的存在有利于光催化氧化有机物。

2.5 催化剂的用量

TiO_2 的悬浮体系中,光催化剂 TiO_2 有一个最佳用量,在一定范围内, TiO_2 的催化效率随投加量的增加而增加;但超过这个用量,则因光散射作用,减少了入射到溶液中的光子,导致光子的吸收下降^[23]。 TiO_2 的添加量一般为 0.2—2g/L^[7]。

2.6 金属离子或有机物的浓度

在动力学方面,金属离子的光催化还原速率受到还原驱动力控制,而金属离子还原的驱动力与其浓度有关,一般遵循 L-H 一级或准一级动力学^[8]。在一定 pH 值时,光催化还原的驱动力,随溶解离子浓度下降而减小。如果向反应体系中充入惰性气体,排去 O_2 ,那么光催化氧化有机物,反应速率通常遵循 L-H 型动力学方程^[24]:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (5)$$

式中, c 为反应物浓度; K 为表观吸附平衡常数; k 为反应速率

常数; t 为反应时间。

在低浓度下, $Kc \ll 1$, 则 $r = kKc$, 此时反应物分子在催化剂表面未达到饱和和吸附,反应速度不仅与催化剂表面的电子和空穴的数量有关,主要由反应物浓度所决定,此时 $\ln(c/c_0) - t$ 为直线关系,表现为一级反应动力学。当浓度较高时, $Kc \gg 1$, 则, $r = k$, 反应速度完全由催化剂表面的电子和空穴的数量决定,与反应物初始浓度无关,此时 $0 - t$ 为直线,表现为零级反应动力学;在中等浓度时,反应速率与反应物浓度之间存在复杂的关系^[11]。

2.7 温度

一般来说,温度升高,载流子复合和吸附反应物的解吸速率都会增大,导致光催化活性下降,反应速率常数与温度之间的关系符合阿累尼乌斯方程^[23]:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6)$$

其中, E_a 为活化能; k 为在反应温度 T 时的反应速率常数; R 为通用气体常数。

2.8 阴离子的影响

不同的阴离子可以和金属离子形成不同的复合物,可能具有不同的氧化还原电位,因此,发生反应的可能性及过程也可能不同。在有异丙醇的条件下,溶液中的阴离子 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ac^- 对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 催化还原速率有影响, $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{Ac}^- > \text{Cl}^-$ ^[25];当溶液中存在可溶性的 ClO_2^- , ClO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, BrO_3^- 离子时,可通过捕获电子从而降低电子与空穴的复合机率,对光催化氧化起到积极作用^[26]。

3 光催化氧化还原应用研究进展

3.1 光催化还原金属离子应用研究

光催化还原重金属离子的应用研究已经引起国内外学者的广泛关注,研究主要集中在 3 个方面。

(1) 光催化还原消除有毒金属离子 Ti^+ , Mn^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 。

Lozano 等^[27]研究了光催化氧化锰的反应条件、吸附和速率常数,确立了动力学模型;Ming 等^[28]研究了有机体、pH 值、 TiO_2 用量对还原锰动力学的影响;Yang 等^[18]和汤心虎等^[19]用 TiO_2 光催化处理含 Cr^{6+} 的实验中,研究了光催化还原 Cr^{6+} 的影响因素;Kajitvichyanukul 等^[29]研究了用 TiO_2 光催化 Ti^+ 的影响因素,发现添加有机体时, Ti^+ 能被还原,通入氧气时则被氧化;Chenthamarakshan 等^[30]研究了光催化还原 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 时发现,添加甲酸作为空穴捕获剂后, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 在 TiO_2 表面的吸附、还原速率都得到明显提高;Kabra 等^[3]用 TiO_2 光催化还原 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , 发现还原顺序按照 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 还原驱动力越大的金属离子,优先得到还原;Yeber 等^[31]研究了光催化还原的 Cu^{2+} 效率,并分析操作条件对光催化还原效率 Cu^{2+} 的影响。

(2) 光催化沉积回收贵金属 Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os。

用甲醇作空穴捕获剂,从低浓度的 PtCl_2 溶液中可以光催化回收 $\text{Pt}^{[3]}$;在强酸性的条件下, Pd^{2+} 能被光催化还原为 Pd ;在含 Au^{3+} 的 TiO_2 悬浮体系里,添加 2-丙醇,能光催化回收 $\text{Au}^{[33]}$ 。

(3) 光催化沉积负载金属以提高催化剂活性,如 Pt , Pd , Ag 等。

刘守新等^[34]采用 TiO_2 和负载 Ag 的 TiO_2 为催化剂,通过连续单电子还原反应,将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ;李越湘等^[35]对罗丹明 B 在 TiO_2 和 Pt-TiO_2 催化剂上的吸附过程进行对比,表明 Pt-TiO_2 催化剂对罗丹明 B 具有更强的吸附。

3.2 有机物对金属离子的光催化还原的影响

从光催化的氧化还原机理来看,有机物电子给体(空穴消除剂)的存在对金属离子还原起着促进作用,有机物的直接或间接氧化进一步加速了催化剂表面的电子空穴分离,提高了金属离子对电子的捕获效率,而且电子给体的氧化反应往往是光催化还原重金属离子反应的控制步骤。余晓鹏等^[21]研究 Cr^{6+} -苯酚共存污染体系, Cr^{6+} 的光催化还原与苯酚浓度的关系,结果表明,随着苯酚浓度增大, Cr^{6+} 的还原率明显增加;汤心虎等^[19]光催化还原污染水体中的 Cr^{6+} ,结果表明,有机物的类型和结构对 Cr^{6+} 还原有一定的影响;Ming 等^[28]研究有机体对还原 Mn^{2+} 动力学的影响,结果表明,有机体能诱导 Mn^{2+} 在 TiO_2 表面的暗吸附,从而增加 Mn^{2+} 光催化还原效率;Yang 等^[36]研究了 EDTA 对 Cu^{2+} 去除具有影响;刘守新等^[34]采用 TiO_2 为催化剂,在反应体系中加入 EDTA 或水杨酸、柠檬酸等还原剂后, Cr^{6+} 还原速率明显加快;Tzou 等^[37]研究柠檬酸对 Cr^{6+} 光催化还原具有促进作用。

同一种电子给体对不同金属离子的催化还原影响是不同的。电子给体加入量的多少也直接影响重金属离子光催化效率的高低^[38]。研究光催化还原 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 时发现,随甲酸离子浓度的增加,反应由一级反应转为零级反应,对 Cd^{2+} 的还原速率提高得更大些^[39]。

不同电子给体对同一金属离子的光催化还原效率的影响是不相同的。Chen 等^[17]研究发现 Hg^{2+} 溶液中加入空穴捕获剂 EDTA,还原效果会比加入 4-硝基苯酚、甲醇、水杨酸好。Praille 等^[39]用 TiO_2 同时去除水中重金属和有机污染物,考查了不同有机物存在下 Cr^{6+} 还原速率的大小,发现 Cr^{6+} 和有机物的共存体系中,有机物越容易氧化,则 Cr^{6+} 被还原的速率就越大,大分子酸要比小分子酸表现出更强的促进作用,能够被直接捕获空穴而被氧化的有机物要比通过 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化的有机物促进作用更强;Murrini 等^[40]研究用甲醇、乙醇、2-丙醇、柠檬酸和甲酸对还原 Pb^{2+} 效率的影响,发现甲酸和 2-丙醇的促进作用最大;陈士夫等^[41]以 Cr^{6+} 、敌敌畏农药作为污染物的代表,加入甲醇、甲苯对 Cr^{6+} 的光催化还原起促进作用;Kabra 等^[3]用 TiO_2 光催化还原 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 时,没有添加柠檬酸时,还原顺序按照 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$,当添加柠檬酸时,还原顺序按照 $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$;Nguyen 等^[42]考查了甲酸和甲醇对 TiO_2 光还原 Cd^{2+} 的影响,结果表明,甲酸使 Cd^{2+} 还

原至零价,而甲醇对 Cd^{2+} 还原没有促进作用。

3.3 光催化氧化有机物的应用研究

从光催化的氧化还原机理来看,金属离子的存在对有机物的氧化起促进作用,金属离子的直接或间接还原进一步加速催化剂表面的电子空穴分离,提高了有机体对 h^+ 或 $\cdot\text{OH}$ 的捕获效率。陈士夫等^[41]以 Cr^{6+} 、敌敌畏农药作为污染物的代表,结果表明,加入少量的 Cu^{2+} 对敌敌畏农药的光催化氧化起促进作用,加入 Zn^{2+} 、 Na^+ 对敌敌畏农药的光催化降解均无明显的影响;余晓鹏等^[21]研究 Cr^{6+} -苯酚共存污染体系,结果表明,随着 Cr^{6+} 离子浓度的增大,苯酚的光催化降解率明显增大;Beydoun 等^[43]考查了 Cu^{2+} 对光催化降解蔗糖的影响,结果发现 Cu^{2+} 的存在能充分地提高蔗糖的光催化矿化速率,反应速率随 Cu^{2+} 浓度的升高而加快。

3.4 金属离子共存或金属离子与有机体共存协同作用

多种金属离子共存时,因不同金属离子的还原驱动力不同,吸附容易程度不同,进而影响光催化还原效率^[44]。如 Fe^{3+} 明显抑制光催化还原 Hg^{2+} ,主要是因为 Fe^{3+} 的吸附量很大,抑制 Hg^{2+} 吸附和还原。Goeringer 等^[44]研究 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 的共存体系里, Cr^{6+} 能加速 Cu^{2+} 的光催化还原, Cu^{2+} 也能加速 Cr^{6+} 的光催化还原;当废水中存在有 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} 时, Cr^{6+} 的去除率就上升;Tzou 等^[37]研究 Cr^{6+} 光催化还原时发现 Fe^{3+} 存在,不能直接还原 Cr^{6+} ,但对 Cr^{6+} 的还原有促进作用。

金属离子与有机物共存的体系中,从催化机理来看,作为电子受体的金属离子与作为电子给体的有机物共存势必对两个过程都有利。Wang 等^[45]在研究 Cr^{6+} 与有机体的共存体系中光催化氧化有机物与还原 Cr^{6+} 时,发现两者之间存在协同效应;Yang 等^[18]研究用 TiO_2 光催化处理 Cr^{6+} 和腐殖酸,结果表明, Cr^{6+} 和腐殖酸的共存体系中,两者之间也存在协同效应;余晓鹏等^[21]研究 Cr^{6+} -苯酚共存污染体系,结果表明, Cr^{6+} -苯酚共存体系中 Cr^{6+} 及苯酚的去除率均较 Cr^{6+} 和苯酚的单一体系高;付宏祥等^[46]研究 Cr^{6+} -氯代苯酚共存污染体系中的光催化反应,4-氯代苯酚的存在对光催化还原过程有促进作用。

在金属离子与有机体形成稳定配合物的体系中, Tennakone 等^[47]研究 Hg^{2+} 和柠檬酸形成配合物的体系中的光催化反应,表明 $\cdot\text{OH}$ 能直接氧化柠檬酸分子,反应速率随 Hg^{2+} 增加而增加,配合物比单一的柠檬酸更容易被氧化;但在 Cd^{2+} -EDTA, Zn^{2+} -EDTA 络合体系中,发现络合物的光催化反应速率要低于 EDTA 在同样条件下的反应速率;在 Cd^{2+} 与水杨酸络合体系中,没有观察到 Cd^{2+} 的还原;Park 等^[48]研究了 Cu^{2+} -EDTA, $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -EDTA, Fe^{3+} -EDTA 体系中 TiO_2 光催化氧化还原的效率,结果表明,在 Cu^{2+} -EDTA 中,EDTA 在 60min 内就被氧化完全。对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -EDTA 体系, Cu^{2+} 没有被去除,而 Fe^{3+} 却几乎被去除完全。

4 问题和展望

TiO_2 光催化同步去除水体中重金属离子和有机污染物,显示了其独特的优势。但目前国内对它的研究还停留在实验

室水平,离大规模工业化应用还有距离,究其原因主要有以下几点。

(1) 光催化还原重金属离子方面,光催化剂和金属的分离、光催化效率的提高、 TiO_2 可见光响应等问题,以及添加不同有机体对光催化还原金属离子的速率影响、影响的规律性和反应动力学还需进行系统研究。

(2) 光催化氧化有机物方面,废水中存在的不同的金属离子对光催化氧化有机污染物的影响规律性、降解动力学有待进一步研究;有机物分子结构不一样,降解机理和途径也会有差异,即使是最简单有机物,也会产生许多的中间产物,其安全性、毒性需要进一步研究。

(3) 在金属离子与有机体形成稳定配合物的体系中,同种金属离子和不同配体、不同金属离子与同种配体形成的配合物的光催化氧化还原速率与配合物的稳定性之间的相关性值得进一步研究。

(4) 在已经进行的研究基础上,寻找一种光催化氧化还原与其他的物理化学法相结合的方法,根据实际情况选择合适载体,研究光催化剂固载化技术,设计制造新型高效光催化反应器,避免催化剂的回收费用高和利用率低的问题,从而降低废水的处理成本,以使该技术尽快应用于实际废水的处理中。

参考文献 (References)

- [1] 张万忠, 刘景明, 周智敏. 纳米 TiO_2 的研究与应用进展 [J]. 石油化工, 2007, 36(11): 1184-1190.
Zhang Wanzhong, Liu Jingmin, Zhou Zhimin. *Petrochemical Technology*, 2007, 36(11): 1184-1190.
- [2] Kabra K, Chaudhary R, Sawhney R L. Solar photocatalytic removal of Cu (II), Ni(II), Zn(II), and Pb(II): Speciation modeling of metal-citric acid complexes[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2008, 155(3): 424-432.
- [3] Litter M I. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23 (2-3): 89-114.
- [4] Forouzan F, Richards T C, Bard A J. Photoinduced reaction at TiO_2 particles. Photodeposition from Ni (II) solutions with oxalate [J]. *Phys Chem*, 1996, 100(46): 18123-18127.
- [5] Li G H, Ciston S, Saponjic Z V, et al. Synthesizing mixed-phase TiO_2 nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 253(1): 105-110.
- [6] 蒋文新, 张天胜. 纳米二氧化钛光催化降解无机污染物的研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2004, 19(2): 14-17.
Jiang Wenxin, Zhang Tiansheng. *Journal of Tianjin University of Science and Technology*, 2004, 19(2): 14-17.
- [7] 黄锦勇, 刘国光, 张万辉, 等. TiO_2 光催化还原金属离子的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(12): 104-108.
Huang Jinyong, Liu Guoguang, Zhang Wanhui, et al. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(12): 104-108.
- [8] 古国榜, 柳松, 李川, 等. TiO_2 光催化处理废水中重金属的研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 6-11.
Gu Guobang, Liu Song, Li Chuan, et al. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(11): 6-11.
- [9] 黄琮, 王良焱, 徐悦华, 等. TiO_2 光催化氧化有机物的研究现状及进展 [J]. 化学世界, 2002, 43(9): 494-497.
Huang Cong, Wang Liangyan, Xu Yuehua, et al. *Chemical World*, 2002, 43(9): 494-497.
- [10] Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackersb A A C M. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: Chemical effects and scaleup [J]. *Water Research*, 2003, 37(6): 1223-1230.
- [11] Rajeshwar K, Osugi M E, Chanmanee W, et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, 9(4): 171-192.
- [12] Palmisano G, Addamo M, Augugliaro V, et al. Life and works of Prof. Mario Schiavella[J]. *Catal Today*, 2007, 33(35): 203-205.
- [13] Bhatkhande D S, Kamble S P, Sawant S B, et al. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 102(3):283-290.
- [14] Kornmann C, Bahnemann D W, Hoffmann M R. Environmental photochemistry: Is ironoxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO, TiO_2 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1989, 48(1): 161-169.
- [15] 唐振宁. 钛白粉的生产与管理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Tang Zhenning. *Titanium dioxide production and management* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [16] Gratzel M. Heterogeneous photochemical electron transfer [M]. Baton Rouge, Fla: CRC Press, 1998.
- [17] Chen D W, Ray A K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(4): 1561-1570.
- [18] Yang J K, Lee S M. Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO_2 photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(10): 1677-1684.
- [19] 汤心虎, 韦朝海, 龙保根, 等. 稀水溶液中 Cr (VI) 的光催化还原研究 [J]. 环境化学, 2006, 25(1): 20-23.
Tang Xihu, Wei Chaohai, Long Baogen, et al. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(1): 20-23.
- [20] Khalil L B, Rophael M W, Mourad W E. The removal of the toxic Hg (II) salts from water by photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36(2): 125-130.
- [21] 余晓鹏, 何代平, 蔡铎昌, 等. Cr (VI)-苯酚共存污染体系中的光催化反应研究[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2006, 19(2): 91-101.
Yu Xiaopeng, He Daiping, Cai Duochang, et al. *Journal of Sichuan University of Science and Engineering: Natural Science Edition*, 2006, 19(2): 97-101.
- [22] Navio J A, Colon G, Trillas M, et al. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16(2): 187-196.
- [23] Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, 9(1): 1-12.
- [24] 周璇. 负载型 TiO_2 光催化剂光催化降解难生物降解有机物的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2005.
Zhou Xuan. Study on the photocatalysis of several refractory organic pollutants by modified TiO_2 photocatalyst [D]. Shanghai: Donghua University, 2005.

- [25] Chenthamarakshan C R, Yang H, Ming Y, *et al.* Photocatalytic reactivity of zinc and cadmium ions in UV-irradiated titania suspensions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 494(2): 79-86.
- [26] Martin S T. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: Increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(10): 2567-2573.
- [27] Lozano A, Garcia J, Domenech X, *et al.* Heterogeneous photocatalytic oxidation of manganese (II) over TiO₂ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1992, 69(2): 237-240.
- [28] Ming Y, Chenthamarakshan C R, Rajeshwar K, *et al.* Radical-mediated photoreduction of manganese (II) species in UV-irradiated titania suspensions [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 147(3): 199-204.
- [29] Kajitvichyanukul P, Chenthamarakshan C R, Rajeshwar K, *et al.* Photocatalytic reactivity of thallium (I) species in aqueous suspensions of titania [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 519 (1-2): 25-32.
- [30] Chenthamarakshan C R, Rajeshwar K. Photocatalytic reduction of divalent zinc and cadmium ions in aqueous TiO₂ suspensions: An interfacial induced adsorption-reduction pathway mediated by formate ions [J]. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2(7): 527-530.
- [31] Yeber M C, Soto C, Riveros R, *et al.* Optimization by factorial design of copper (II) and toxicity removal using a photocatalytic process with TiO₂ as semiconductor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 162(32): 1-6.
- [32] Angelidis T N, Koutlemani M, Poullos I. Kinetic study of the photocatalytic recovery of Pt from aqueous solution by TiO₂ in a closed-loop reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16(4): 347-357.
- [33] Fernández A, Caballero A, González-Elise A R, *et al.* Surface modification of oxide materials subjected to low energy ion bombardment: A XAS study [J]. *J Phys Chem*, 1995, 97: 397-401.
- [34] 刘守新, 孙承林. Ag 改性提高 TiO₂ 对 Cr(VI) 的光催化还原活性机理 [J]. *物理化学学报*, 2004, 20(4): 355-359.
Liu Shouxin, Sun Chenglin. *Acta Phys Chim Sin*, 2004, 20(4): 355-359.
- [35] 李越湘, 吕功煊, 李树本. Pt-TiO₂: 光催化还原罗丹明 B [J]. *分子催化*, 2001, 5(4): 287-290.
Li Yuexiang, Lu Gongxuan, Li Shuben. *Journal of Molecular Catalysis*, 2001, 5(4): 287-290.
- [36] Yang J K, Lee S M. EDTA effect on the removal of Cu(II) onto TiO₂ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282(1): 5-10.
- [37] Tzou Y M, Wang S L, Wang M K. Fluorescent light induced Cr(VI) reduction by citrate in the presence of TiO₂ and ferric ions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2005, 253(1-3): 15-22.
- [38] Kanki T, Yoneda H, Sano N, *et al.* Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 97(1): 77-81.
- [39] Prairie M R, Evans L R. An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(9): 1776-1782.
- [40] 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]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3-4): 563-569.
- [41] 陈士夫, 曹更玉. H₂O₂、金属离子等对 Cr(VI) 离子光催化还原及对敌敌畏农药光催化氧化的影响 [J]. *感光科学与光化学*, 2002, 20(6): 435-440.
Chen Shifu, Cao Gengyu. *Photographic Science and Photochemistry*, 2002, 20(6): 435-440.
- [42] Nguyen V N H, Amal R, Beydoun D. Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO₂ semiconductor as photocatalysts [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(19): 4429-4439.
- [43] Beydoun D, Tse H, Amal R, *et al.* Effect of copper on the photocatalytic degradation of sucrose [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 177(2): 265-272.
- [44] Goeringer S, Chenthamarakshan C R, Rajishwar K. Synergistic photocatalysis mediated by TiO₂: Mutual rate enhancement in the photoreduction of Cr (VI) and Cu (II) in aqueous media [J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3(6): 290-292.
- [45] Wang L M, Wang N, Zhu L H, *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic species [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 93-99.
- [46] 付宏祥, 吕功煊, 李树本. Cr(VI)-氯代苯酚共存污染体系中的光反应与光催化反应研究 [J]. *感光科学与光化学*, 1998, 16(3): 237-243.
Fu Hongxiang, Lu Gongxuan, Li Shuben. *Photographic Science and Photochemistry*, 1998, 16(3): 237-243.
- [47] Tennakone K, Ketipearachchi U S. Photocatalytic method for removal of mercury from contaminated water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 5(4): 343-349.
- [48] Park E H, Jung J, Chung H H. Simultaneous oxidation of EDTA and reduction of metal ions in mixed Cu (II)/Fe (III)-EDTA system by TiO₂ photocatalysis [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(3): 432-436.

(责任编辑 岳臣)



《科技导报》“综述文章”栏目征稿

“综述文章”栏目发表对当前自然科学有关学科领域的研究热点、前沿分支发展现状及动向的评述性文章。要求在所属学科领域从事比较深入研究的一线科研人员在研读相当数量文献资料的基础上,全面、深入、系统地论述该领域的问题,并对所综述的内容进行归纳、分析、评价,以反映作者的观点和见解。在线投稿:www.kjdb.org。