

紫外线催化 TiO₂ 消毒技术研究进展

黄心怡 范博仪 鲁焱

桂林理工大学环境科学与工程学院, 中国·广西 桂林 541004

摘要: 紫外线催化 TiO₂ 消毒技术作为一种高效环保的高级氧化技术, 通过紫外激发 TiO₂ 产生的活性氧 (ROS) 破坏微生物结构, 在饮用水净化、空气消毒及医疗器械灭菌等领域展现出巨大潜力。文中介绍了 TiO₂ 的制备方法、不同晶型结构对催化性能的影响。针对材料实际应用受限于材料光吸收范围窄、光生载流子复合率高、催化剂回收困难及复杂环境适应性差等问题, 综述了不同提高 TiO₂ 光催化活性的改性方法。此外, 还分析了影响消毒效果的关键因素, 探讨了该技术在不同领域的应用现状。尽管该技术已成功应用于水体病原体灭活、VOCs 降解及医疗环境净化, 但其规模化推广仍需开发全光谱响应材料、结合人工智能优化催化体系, 并推动低成本绿色工艺。未来, 通过多技术集成与智能反应器创新, 紫外线催化 TiO₂ 消毒技术有望在环境与公共卫生领域实现更高效、可持续的应用。

关键词: 紫外线催化; TiO₂; 消毒; 改性

Research Progress of Ultraviolet Catalyzed TiO₂ Disinfection Technology

Xinyi Huang Boyi Fan Yao Lu

School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China

Abstract: Ultraviolet catalyzed TiO₂ disinfection technology as an efficient and environmentally friendly advanced oxidation technology, through the ultraviolet excitation of TiO₂ generated reactive oxygen species (ROS) damage the microbial structure, in drinking water purification, air disinfection and medical equipment sterilization and other fields show great potential. In this paper, the preparation method of TiO₂ and the effect of different crystal structures on catalytic performance are introduced. In view of the problems such as narrow light absorption range, high photocarrier recombination rate, difficult catalyst recovery and poor adaptability in complex environment, different modification methods to improve TiO₂ photocatalytic activity were reviewed. In addition, the key factors affecting the disinfection effect were analyzed, and the application status of the technology in different fields was discussed. Although the technology has been successfully applied to water pathogen inactivation, VOCs degradation, and medical environment purification, its scale-up still requires the development of full-spectrum responsive materials, the optimization of catalytic systems combined with artificial intelligence, and the promotion of low-cost green processes. In the future, through multi-technology integration and smart reactor innovation, UV-catalyzed TiO₂ disinfection technology is expected to achieve more efficient and sustainable applications in the field of environmental and public health.

Keywords: ultraviolet catalysis; TiO₂; disinfection; modification

0 前言

随着水资源污染问题的日益严重以及人们对饮用水安全和环境卫生要求的不断提高, 消毒技术成为水处理和环境净化领域的关键环节。传统的消毒方法如氯消毒、紫外线消毒等在一定程度上能够杀灭微生物, 但也存在一些局限性。氯消毒虽具有持续且较强的灭菌能力, 但会生成许多有毒副产物, 有二次污染风险。紫外线消毒虽具有杀菌广谱性好、迅速, 无化学残留、操作简单等优点, 但单独使用时消毒效果不够理想。紫外线半导体光催化技术作为一种新兴的高级氧化消毒技术应运而生, 其中紫外线不仅发挥直接灭菌的作用, 还可催化半导体产生强氧化性的活性物质灭菌, 有效提高了消毒效率, 克服了传统消毒技术杀菌效率低和二次污染的问题^[1]。在诸多半导体 (ZnO、CdS、In₂S₃ 等) 中, TiO₂

凭借较高的反应活性、良好化学稳定性和抗菌性而脱颖而出, 是最有前途的半导体^[2]。相比于紫外线消毒, 紫外催化 TiO₂ 技术对病毒和细菌的消除率更高, 且避免了光复现象的产生, 具有广阔的应用前景^[3]。

1 紫外线催化 TiO₂ 原理

首先, TiO₂ 在紫外线照射下, 价带电子会被激发跃迁到导带, 从而在价带留下空穴 (h⁺)。生成的电子 (e⁻) 和空穴具有很强的氧化还原能力, 可以与吸附在 TiO₂ 表面的水和氧气发生反应。空穴能够将水分子氧化生成羟基自由基 (•OH), 而电子则可以将氧气还原为超氧自由基 (•O₂⁻) 等活性氧物种。这些活性氧物种具有极高的氧化电位, 可通过一系列加成、抽氢等反应攻击微生物的细胞壁、细胞膜、核酸等生物大分

子,使其矿化为无机小分子、 H_2O_2 、 CO_2 等物质从而实现消毒的目的(如反应方程式(1)~(6)和图1所示)。

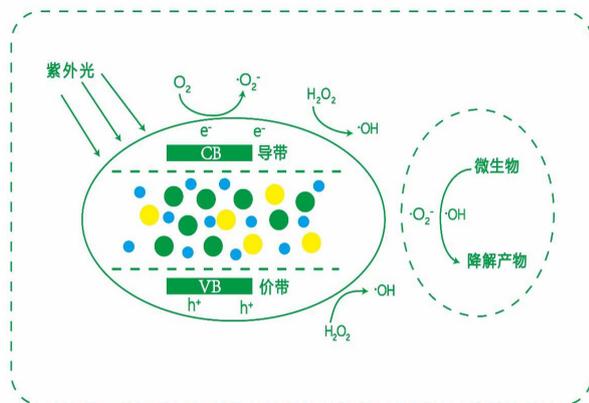
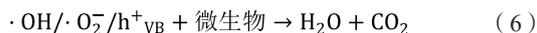
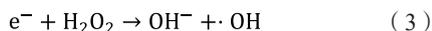
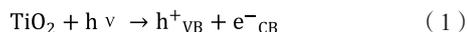


图1 紫外线催化 TiO_2 消毒原理

2 TiO_2 的制备与晶型结构

TiO_2 的尺寸、形貌和晶型结构会影响其光生电荷的转移率光吸收范围、机械强度等理化性质,根据实际应用场景采用适应方法制备合适晶型的 TiO_2 至关重要。

2.1 制备方法

常见的 TiO_2 制备方法包括溶胶-凝胶法、水热法、沉淀法等。溶胶-凝胶法是通过钛醇盐的水解和缩聚反应形成 TiO_2 溶胶,经过陈化形成凝胶,后经过干燥、研磨、煅烧后得到 TiO_2 粉末或薄膜。该方法具有反应条件温和、可精确控制材料组成和结构,制备的 TiO_2 粉体纯度高、尺寸均匀等优点,但制备过程较为复杂,成本相对较高,且 TiO_2 因其亲水性容易发生团聚^[4]。水热法是指通过密闭反应容器,以水溶液为介质,在高温高压的水热条件下合成 TiO_2 ,所制备的 TiO_2 结晶度高,且能有效避免晶体的团聚^[5]。沉淀法是利用金属盐溶液与沉淀剂反应生成碱式盐或氢氧化物沉淀,然后经过洗涤、干燥和煅烧得到 TiO_2 粉体,其操作相对简单,但产品纯度和结晶度较难控制。

2.2 晶型结构

TiO_2 主要以锐钛矿型、金红石型和板钛矿型三种晶型结构存在,其中板钛矿型因稳定性和光催化活性低而研究较少。锐钛矿型 TiO_2 因畸变程度明显高于金红石型而稳定性较差,但其比表面积较大,吸附氧气的能力强,加上其不对称结构使其晶体结构中存在较多的缺陷和表面活性位点,因此其电子-空穴分离能力强,具有较高的光催化活性。金红石型 TiO_2 则具有高度对称性,稳定性高,但其氧空位较少,

电子-空穴容易复合,光催化活性较弱。混合晶型的 TiO_2 (如锐钛矿-金红石复合结构)往往能够综合两种晶型的优点,当两种晶型以特殊比例同时存在时,产生的混晶效应可以促进光生电子和空穴的分离,减少复合概率从而提高光催化性能^[6]。

3 TiO_2 的改性

TiO_2 虽然具有尺寸小,比表面积大,价格低以及良好的光催化活性和稳定性等优点,但仍受到光吸收范围窄以及量子效率低的限制,阻碍了其进一步应用。因此,对 TiO_2 进行改性拓展其光响应范围和抑制光生电子-空穴的复合以提高其光催化性能成为当前领域的研究热点。目前的改性方法主要有金属元素掺杂,非金属元素掺杂以及半导体复合。

①金属元素掺杂:通过向 TiO_2 晶格中引入金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等),可以改变 TiO_2 的电子结构和能带结构,掺杂的金属离子能够作为电子或空穴陷阱,可抑制光生载流子的复合,同时还可能引入新的活性位点,提高对反应物的吸附和催化反应能力。金属离子掺杂不仅能促进锐钛矿 TiO_2 的形成,比金红石型具有更高的活性,也可以减小晶粒尺寸,增加 TiO_2 的比表面积和光吸收能力。此外,它还可以调整 TiO_2 的带隙和导带位置,从而扩大其可见光响应范围和光生载流子分离效率^[7]。

如通过水热合成法将 Fe 元素引入 TiO_2 制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 不仅赋予了材料良好的磁性,增强了材料的快速分离能力,材料的禁带宽度从 2.97eV 降至 1.91eV,其光生载流子浓度显著增加,光催化效率明显提升^[8]。赵璐瑶等人^[9]通过溶胶凝胶法将 Cu^{2+} 引入 TiO_2 中,发现 Cu 的掺杂可在 TiO_2 的带隙内产生能级,促使催化剂的吸收带边红移,拓宽催化剂可见光利用范围并减少其禁带宽度。有学者采用一锅法引入 Ag^+ 制备了球形 TiO_2 ,材料可在紫外线照射下能够释放出 Ag^+ 离子, Ag^+ 离子本身具有一定的抗菌性能,并且可以促进 TiO_2 产生更多的活性氧物种,协同增强消毒效果。此外,由于 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 独特的电子电荷转移和表面等离子体共振特性,可有效促进了光生电子-空穴对的分离而提高了其光催化效率,在紫外光照射的条件下可杀灭 100% 的大肠杆菌^[10]。掺杂 Ni 和 Co 后的 TiO_2 的光吸收带红移,禁带宽度减少,具有更优秀光催化效果^[5]。

为了进一步拓展 TiO_2 的光吸收范围,降低带隙以及减少光生电子-空穴的复合,将两种元素掺杂在 TiO_2 中成了一个研究热点。Ren 等人^[11]采用溶胶-凝胶法制备了铒(Er)和铈(Ce)共掺杂的二氧化钛纳米颗粒(Er/Ce-TiO_2),发现 Er^{3+} 的掺杂可将太阳光谱中的近红外光子通过上转换效应转化为可见光,增强 TiO_2 对可见光的捕获效率; Ce^{3+} 掺杂则通过形成表面氧空位使材料带隙降低 0.35eV,并作为电子陷阱抑制光生载流子复合,二者协同作用使材料的光响应范围扩展至 500~800nm,载流子寿命延长约 2.3 倍,在可

见光照射下对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别达 91.23% 和 92.8%。

②非金属元素掺杂：非金属元素（如 N、C、S 等）掺杂 TiO₂ 也是一种常见的改性方法，具有经济性和安全性的特点。非金属元素的掺杂可以改变 TiO₂ 的电子亲和势和离子半径，使 TiO₂ 的吸收带边红移，拓展其对可见光的响应范围，提高对太阳光的利用效率，也可以降低电子—空穴的复合率^[7]。例如，N 掺杂的 TiO₂ 可以减少禁带宽度，在可见光区域有一定的吸收，在紫外线和可见光的共同作用下，能够产生更多的活性氧物种，从而提升消毒效率。Castillo 等人^[12]系统评估了 TiO₂ 与 N-TiO₂ 的光催化抗菌性能，通过大肠杆菌灭活实验发现 N-TiO₂ 的灭活效率优于 TiO₂，其抗菌活性呈现显著 pH 依赖性，在 pH 6.5 和 8.0 时表现出较高灭活效率，但在中性条件（pH 7.0）下活性最低。针对复杂水体环境的应用挑战，Birben 等人^[13]进一步探究了腐殖酸对二氧化钛基催化剂的抑制作用，发现常规 N-TiO₂ 在含 HA 体系中需延长光照时间至 90 分钟方可达到 6 个数量级的大肠杆菌灭活效果，而 Se/N 共掺杂的 Se, N-TiO₂ 在同等 HA 浓度下仅需 60 分钟即实现相同灭活效率。Se 的引入优化了材料能带结构，增强了可见光响应与自由基生成动力学特性。与 N-TiO₂、C-TiO₂ 也表现出增强的光催化活性，可能是掺杂的 C 元素在 TiO₂ 的价带和导带之间形成杂质能级，电子通过杂质能级从价带快速转移到导带，从而降低了其禁带宽。Gao 等人^[14]制备了一种 TiO₂/氧化石墨烯复合催化剂，

氧化石墨烯的引入拓展了 400~800nm 的光响应范围，增强了材料对可见光的吸收强度，同时也有效降低了电荷复合率，从而增强了材料对大肠杆菌的消毒效率（在太阳光照射下原始 TiO₂ 灭菌率为 80%，复合催化剂为 100%）。

③半导体复合：将 TiO₂ 与其他半导体材料复合形成异质结结构，这种复合结构能够促进光生载流子在不同半导体之间的转移，有效分离光生电子和空穴，提高光催化活性。Larumbe 等人^[15]制备了一种异质结构的 TiO₂/AgBr 光催化剂，AgBr 的引入将材料的带隙值从 3.1eV 降至 2.5eV，拓展其光吸收范围至可见光段，同时材料形成的异质结促进了电荷的分离并阻碍了电子—空穴的复合，从而提高了光催化效率，在 PDS（过二硫酸盐）的配合下可完全灭活大肠杆菌。CdS 的禁带宽度为 2.4eV，与 TiO₂ 复合后可增加材料对可见光的吸收。此外，TiO₂/CdS 体系中，CdS 中的光生电子可以转移到 TiO₂ 中，而 CdS 中保持空穴，从而减少了电子—空穴的复合。Gao 等人^[2]通过水热法和热注入法制备了“纺锤形”TiO₂/CdS 复合材料，发现 CdS 的引入增强了材料对可见光吸收、增加了材料的比表面积（BET）和延缓了光生电子—空穴对的复合速率，在 10 分钟内可去除 99.9% 的大肠杆菌。TiO₂/ZnO 复合体系也是类似的原理，ZnO 的能带结构与 TiO₂ 相匹配，在紫外线照射下，光生电子可以从 TiO₂ 的导带转移到 ZnO 的导带，空穴则留在 TiO₂ 的价带，从而减少了电子—空穴的复合，增强了对微生物的氧化能力，提高了消毒效果。不同 TiO₂ 改性材料总结见表 1。

表 1 不同 TiO₂ 改性材料

改性类型	催化剂类型	制备方法	亮点	参考
金属元素掺杂	Ag-Cu/TiO ₂ -CS	溶胶-凝胶法	大肠杆菌灭活率为 85%	[9]
	Ag@TiO ₂	一锅法	大肠杆菌灭活率为 100%	[10]
	Er/Ce-TiO ₂	溶胶-凝胶法	金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的灭活率分别达 91.23% 和 92.8%	[11]
非金属元素掺杂	N-TiO ₂	/	大肠杆菌灭活率为 100%	[12]
	Se,N-TiO ₂	浸渍法	大肠杆菌灭活率为 90%	[13]
	TiO ₂ /氧化石墨烯	水热合成法	大肠杆菌灭活率为 100%	[14]
半导体复合	TiO ₂ /AgBr	水热合成法	大肠杆菌灭活率为 100%	[15]
	TiO ₂ /CdS	水热法和热注入法	大肠杆菌灭活率为 99.9%	[2]

4 影响消毒效果的因素

① TiO₂ 的性质：包括 TiO₂ 的晶型结构和比例、粒径大小、比表面积等。如前所述，不同晶型结构的 TiO₂ 光催化活性不同，较小的粒径和较大的比表面积有利于提高 TiO₂ 对紫外线的吸收和对反应物的吸附能力，从而增强消毒效果。

②紫外线强度与波长：紫外线强度越高，TiO₂ 被激发产生的光生载流子数量越多，活性氧物种的产量也就越多，消毒效果越好。同时，紫外线的波长也会影响 TiO₂ 的光催化效率，一般来说，TiO₂ 在紫外光区（特别是波长小于 387nm 的紫外光）有较好的吸收和催化活性，但不同改性的 TiO₂ 对波长的响应范围可能会有所变化。

③水质或环境条件：在水处理中，水中的离子种类和浓度、有机物含量、pH 值等都会对 TiO₂ 催化紫外线消毒效果产生影响。如水中的某些金属离子（如 Fe³⁺、Mn²⁺ 等）可能会与 TiO₂ 表面的活性位点发生作用，影响光催化反应；高浓度的有机物可能会与微生物竞争活性氧物种，降低消毒效率；不同的 pH 值会改变 TiO₂ 表面的电荷性质和活性氧物种的存在形式，进而影响消毒效果。在空气净化中，空气的湿度、温度、污染物浓度等也会对消毒过程产生作用，适宜的湿度能够促进某些活性氧物种的生成，但过高的湿度可能导致 TiO₂ 表面被水膜覆盖，影响其对紫外线的吸收和对反应物的吸附。

5 紫外线催化 TiO₂ 消毒技术的应用

①水处理领域：在饮用水处理中，TiO₂ 催化紫外线消毒可以有效去除水中的细菌、病毒、藻类等微生物，同时还能够降解水中的有机污染物，如农药残留、内分泌干扰物等。与传统的氯消毒相比，TiO₂ 催化紫外线消毒可处理传统氯消毒难以灭活的病原体（如隐孢子虫，且不会产生有害的消毒副产物，如三氯甲烷等，提高了饮用水的安全性。在污水回用处理方面，该技术能够对二级出水进行深度消毒和净化，去除其中的致病微生物和难降解有机物，使处理后的水达到回用标准，可用于工业冷却、景观用水等。

②空气净化领域：对于室内空气和工业废气中的微生物污染，TiO₂ 催化紫外线消毒技术也具有应用潜力。它可以将空气中的细菌、真菌等微生物杀灭，同时分解空气中的挥发性有机化合物（VOCs）等有害气体。例如在医院、实验室等对空气质量要求较高的场所，可采用紫外催化纳米 TiO₂ 涂层集成装置分解空气中病毒和有害气体，以此有效降低空气中微生物和有害气体的浓度，减少交叉感染和空气污染对人体健康的危害。

③医疗卫生领域：在医疗卫生器械的消毒方面，TiO₂ 催化紫外线消毒可用于对一些耐高温性差的医疗器械进行消毒处理。其能够在温和的条件下对器械表面的细菌、病毒等病原体进行灭活，且无化学残留，避免了传统化学消毒方法可能带来的器械腐蚀和残留污染问题。此外，在医院病房、手术室等环境的空气和表面消毒中也有应用，可以持续净化环境，降低医院感染的风险。

6 结论与展望

紫外线催化 TiO₂ 消毒技术因杀菌范围广、效率高以及环保安全等特点在水处理、空气净化、医疗卫生等多个领域展现出了巨大的应用潜力。不同 TiO₂ 的制备方法、晶型结构及晶型比例对其光催化性能影响具有重要的影响。紫外线催化 TiO₂ 消毒技术虽在环境净化领域展现出潜力，但其实际应用仍受多重限制，如光吸收范围窄、紫外光依赖性高导致能源效率低，光生载流子复合率高而削弱活性氧生成能力，纳米催化剂回收困难存在环境风险，且对复杂水质和顽固病原体的适应性不足。针对这些问题，可通过元素掺杂（如 Fe、Cu、N、C 等）和半导体复合（如 AgBr、CdS、ZnO 等）拓宽光响应至可见光范围，降低电子-空穴的复合率。可利用贵金属负载或多孔结构优化载流子分离效率，并通过磁性材料负载或薄膜固定化实现材料的快速回收。

未来可开发协同技术（光热效应、电化学氧化）和智能反应器设计（微流控、光路优化）进一步提升了动态环境下的消毒效能。设计全光谱响应材料（如黑 TiO₂）、结合人工智能筛选催化剂体系，以及推动低成本绿色工艺规模化。

参考文献：

[1] Zhang Y, Zhou L, Zhang Y. Investigation of UV-TiO₂ photocatalysis

and its mechanism in *Bacillus subtilis* spore inactivation[J]. *Journal of Environmental Sciences*,2014,26(9):1943-1948.

- [2] Gao P, Liu J, Zhang T, et al. Hierarchical TiO₂/CdS “spindle-like” composite with high photodegradation and antibacterial capability under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012(229-230):209-216.
- [3] 李佳纯,霍新霖,李建业,等.紫外光催化二氧化钛(AOT)与紫外线消毒技术在二次供水系统应用技术比较[C]/中国建筑学会建筑给排水研究分会第三届第三次全体会员大会暨学术交流会,中国广东广州,2019(4):519-522.
- [4] 李进.基于溶胶凝胶法改性制备黑色TiO₂及光催化性能研究[D].成都:成都大学,2024.
- [5] 段志操.溶胶-凝胶法制备Ni、Co、Ag掺杂纳米TiO₂的相组成及光催化性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [6] He J, Du Y en, Bai Y, et al. Facile Formation of Anatase/Rutile TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity[J]. *Molecules*,2019,24(16):2996.
- [7] Li X, Wei H, Song T, et al. A review of the photocatalytic degradation of organic pollutants in water by modified TiO₂[J]. *Water Science & Technology*,2023,88(6):1495-1507.
- [8] 刘卫玲,梁嘉伟,罗文翰,等. α -Fe₂O₃@TiO₂纳米核壳球的制备及光催化清除乙烯性能研究[J].*包装工程*,2024,45(5):28-37.
- [9] 赵璐瑶,张佳丽,张轲,等.介质阻挡放电协同Ag-Cu/TiO₂-CS复合光催化剂灭活生物气溶胶的实验研究[J].*中国环境科学*,2024, 44(5):2777-2785.
- [10] S S, K V S. Microbial disinfection of water with endotoxin degradation by photocatalysis using Ag@TiO₂ core shell nanoparticles[J]. *Environmental Science and Pollution Research*,2016,23(18):18154-18164.
- [11] Ren Y, Han Y, Li Z, et al. Ce and Er Co-doped TiO₂ for rapid bacteria- killing using visible light[J]. *Bioactive Materials*, 2020,5(2):201-209.
- [12] Castillo-Ledezma J H, Sánchez Salas J L, López-Malo A, et al. Effect of pH, solar irradiation, and semiconductor concentration on the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* in water using nitrogen-doped TiO₂[J]. *European Food Research and Technology*,2011,233(5):825-834.
- [13] Birben N C, Tomruk A, Bekbolet M. The role of visible light active TiO₂ specimens on the solar photocatalytic disinfection of *E. coli*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*,2017,24(14):12618-12627.
- [14] Gao P, Li A, Sun D D, et al. Effects of various TiO₂ nanostructures and graphene oxide on photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2014(279):96-104.
- [15] Larumbe N, Moles S, Hidalgo M C, et al. Towards the effective removal of environmental strains of bacteria from real wastewater by heterostructured photocatalysts[J]. *Catalysis Today*,2025 (449):115197.