

文章编号: 1674 - 2869(2018)05 - 0494 - 06

# 累托石/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>复合材料的制备及除藻性能

关淑雅, 雍 堃, 胡正茂, 徐永波, 徐瑶雷, 陈 冉, 陈金毅\*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘要:**以累托石(Rec)为载体,采用简单易行的共沉淀法制备了Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>光催化剂。研究了Rec用量对Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>形貌及结构的影响。通过X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、紫外可见光漫反射对产物进行了表征,结果表明三元材料中的Cu<sub>2</sub>O具有较好的纯度,Rec的特征衍射角度有所偏移,这是由于三者之间的存在较强的相互作用。Rec可以调控Cu<sub>2</sub>O的生长聚集,球状的Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>较为均匀地附着在Rec表面。Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>具有较好的可见光响应能力。光催化除藻的实验结果表明,适量Rec的添加能够提高其光催化除藻的效率,当Rec含量为0.3 g的时具有最好的除藻效率。此外,3次循环实验后,催化剂的光催化除藻效率无明显下降,表明本实验所制备的光催化材料具有较好的稳定性及实用性。

**关键词:** Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>; 累托石; 光催化; 除藻

中图分类号: TB33; X505 文献标识码: A doi: 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2018. 05. 004

## Preparation of Rectorite/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Composite and Its Removal Performance of Algae

GUAN Shuya, YONG Kun, HU Zhengmao, XU Yongbo, XU Yaolei, CHEN Ran, CHEN Jinyi\*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Rectorite (Rec)/Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O)/Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) photocatalysts were prepared by the simple coprecipitation method with Rec as a carrier. Effects of Rec amount on the morphology and structure of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> were investigated. The characterization results of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and ultraviolet-visible diffuse reflection indicated that copper in this ternary material were purely presented as Cu<sub>2</sub>O, and the characteristic diffraction peaks of Rec were shifted due to the strong interaction between the three materials. Rec regulated the growth and aggregation of Cu<sub>2</sub>O, leading to the uniform dispersion of spherical Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> on the surface of Rec. The Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> exhibited good visible light response performances. The appropriate amount of Rec (0.3 g) could increase the efficiency of photocatalytic removal of algae. Additionally, the photocatalytic efficiency of the catalyst did not decrease significantly after cyclic tests for three times, which indicated that the prepared photocatalyst possessed good stability and practicality.

**Keywords:** Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>; rectorite; photocatalysis; removal of algae

半导体光催化技术因其对有机污染物具有极好的降解能力且不会造成二次污染等优势,而受到国内外学者的广泛研究。TiO<sub>2</sub>是目前应用最广泛的光催化剂之一,然而它的禁带宽度较宽(3.2 eV),

只能被紫外光激发,这在很大程度上限制了其在光催化领域的应用<sup>[1]</sup>。Cu<sub>2</sub>O因具有较好的可见光吸收性能、无毒廉价等优点<sup>[2]</sup>,被广泛的应用于光催化研究中,但存在禁带宽度(2.0 eV)较窄,化学

收稿日期: 2018-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(51374157);教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-12-0713);湖北省自然科学基金(2013CFA106)

作者简介: 关淑雅, 硕士研究生。E-mail: 1640586696@qq.com

\*通讯作者: 陈金毅, 博士, 教授。E-mail: jywhit@163.com

引文格式: 关淑雅, 雍堃, 胡正茂, 等. 累托石/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>复合材料的制备及除藻性能[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(5): 494-499.

不稳定性及光生电子-空穴对易复合等缺陷<sup>[3]</sup>。半导体复合是一种增强电荷分离,抑制光生电子-空穴对复合的有效手段<sup>[4-5]</sup>。已有研究表明,*p*型Cu<sub>2</sub>O与*n*型TiO<sub>2</sub>复合能够改善Cu<sub>2</sub>O不够稳定、光生电子易复合的缺陷,有效提升其光催化降解性能<sup>[6-8]</sup>。

累托石是我国特有的一种天然的层状黏土矿物,其层间是良好的化学反应场所,具有阳离子交换性能和良好的吸附性能,对累托石钠化改性能够增大层间距,可以使得层间化学反应更有效<sup>[9-11]</sup>。目前已有研究证明光催化材料通过进入黏土的层间或负载到表面达到与黏土矿物复合的目的,能够很好的增强光催化剂的光催化效率<sup>[12-14]</sup>。

本文以累托石为载体,用简单易行的共沉淀法制备了Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>。研究了不同载体含量对Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>复合材料成分、形貌及光吸收性能的影响,通过光催化降解铜绿微囊藻研究其光催化性能,并探究了光照强度、通气量对最优材料除藻性能的影响及其循环使用的性能。结果表明,累托石的添加不会干扰到Cu<sub>2</sub>O的纯度及其可见光吸收的性能,且适量的添加能够减小Cu<sub>2</sub>O的颗粒尺寸,增强对铜绿微囊藻的去除效果。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂与仪器

氢氧化钠(NaOH)、焦磷酸钠(Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、醋酸铜[Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]、硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)等(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);累托石(湖北钟祥,质量分数70%)

FA2004C型电子天平(上海越平科学仪器有限公司);SW-CG-2DF型超净工作台(苏州净化仪器有限公司);UV-2700型分光光度计[岛津企业管理(中国)有限公司];TU-1901型分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),IPX4 ACO-9610型空气泵(广东海利集团有限公司);GXZ型智能光照培养箱(宁波东南仪器有限责任公司);YM 30型高压灭菌锅(上海三申仪器有限公司)。XEL-LAX 氙灯光源(北京中教金源科技有限公司)。

### 1.2 铜绿微囊藻的培养

铜绿微囊藻由中国科学院武汉水生生物研究所提供。配置BG-11液体培养基,分装到锥形瓶中后,置于高压灭菌锅中于120℃下灭菌20 min。取出锥形瓶冷却后,置于超净工作台上,在无菌条

件下取铜绿微囊藻菌种悬浮液20 mL接种于锥形瓶中,摇匀后置于光照培养箱中培养7 d,培养条件:光强2 500 lx,光暗比为12 h:12 h,温度(25±1)℃,培养过程中始终向锥形瓶中通入空气。

### 1.3 光催化剂的制备与表征

1.3.1 累托石预处理 称取15 g钙基累托石于烧杯中,加1 000 mL去离子水分散为悬浮液后,加入0.45 g的Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,于60℃水浴锅中恒温搅拌12 h。将悬浮液用去离子水洗涤至溶液中无泡沫,过滤。将所得的累托石放入鼓风干燥箱中60℃烘干,研磨过孔径0.150 mm筛,备用。

1.3.2 Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>的制备 取一定量的Rec(0.1 g、0.3 g、0.5 g、1 g)和0.799 g TiO<sub>2</sub>于30 mL的无水乙醇中超声分散20 min,得Rec和TiO<sub>2</sub>混合悬浮液。向250 mL锥形瓶中加入100 mL 0.1 mol/L Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液,磁力搅拌下逐滴加入60 mL 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液;随后向溶液中加入0.4 g葡萄糖,继续反应10 min;将Rec和TiO<sub>2</sub>混合悬浮液与锥形瓶中的溶液混合后,转移到40℃的超声仪中超声震荡,向锥形瓶中滴加60 mL 0.5 mol/L NaOH溶液,锥形瓶中逐渐开始产生黄色固体,超声10 min,将悬浊液取出,离心洗涤,水洗、醇洗各3次,最后于40℃条件下真空干燥12 h,研磨待用。得到的4种不同Rec含量的产物依次标记为1-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 3-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 4-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>。

1.3.3 光催化剂的表征 样品组成和晶相测试采用XRD(X-ray diffraction, X射线衍射)(6000型,日本岛津公司);样品形貌测试采用SEM(scanning electron microscope, 扫描电子显微镜)(JSM-5500型, JEOL公司)和TEM(Transmission electron microscope, 透射电子显微镜)(JEM-2100, JEOL公司);光吸收性能测试采用Uv-vis DRS(UV-2700, 日本岛津公司)。

### 1.4 光催化实验

用新鲜灭菌的培养液配置A<sub>680 nm</sub>=0.2的藻液,将藻样置于光反应器中,加入适量光催化剂,设置不同条件,搅拌,通空气并开始计时,分别于0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 8 h, 10 h取样,测定叶绿素a(chl.a)的质量浓度,同时设置一个不加材料的空白样品在同样条件下实验进行对比。chl.a浓度的测定方法:取5 mL藻样于离心管中,离心(3 min, 13 000 r/min),取出4 mL上清液,向沉淀物中加入4 mL质量分数95%的乙醇溶液,搅匀,于4℃冷藏24 h,离心(3 min, 13 000 r/min)。以质量分数95%

乙醇为空白,取上清液于比色皿中,用分光光度计扫描 600 nm~700 nm 下的波谱,记录 649 nm 和 665 nm 下吸光度值,采用式(1)计算 chl.a 的质量浓度,按照公式(2)计算 chl.a 的去除率:

$$C = 13.7A_{665\text{nm}} - 5.76A_{649\text{nm}} \quad (\text{mg/L}) \quad (1)$$

$$Re = \left(1 - \frac{C_{\text{样品}}}{C_{\text{对照}}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $Re$  代表为藻样中 chl.a 的去除率,%;  $C_{\text{样品}}$  代表除藻过程中不同时间段的 chl.a 的质量浓度,mg/L;  $C_{\text{对照}}$  代表为不加材料的空白藻样中 chl.a 的质量浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化表征结果分析

图 1 是以 Rec 为载体的三元材料以及 Rec 的 XRD 图谱。36.93°、37.77°、38.53°、48.01°、53.87°、55.05°、62.67°、68.76°、70.28°、75.08° 的衍射峰分别对应于  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相的 (103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215) 晶面; 35.96°、39.45°、43.18°、57.43°、64.60° 的特征峰分别归属于  $\text{TiO}_2$  金红石相的 (101)、(200)、(210)、(220)、(301) 晶面。纯  $\text{Cu}_2\text{O}$  在 36.31°、42.06°、61.03° 和 73.47° 衍射峰属于  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面,与 (JCPDS 78-2076) 卡片相匹配,没有发现  $\text{Cu}(\text{II})$  或  $\text{Cu}(\text{0})$  的衍射峰,且衍射角度没有发生变化,说明加入载体后  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  依然保持较好的纯度和晶型。Rec 位于 35.06° 和 62.57° 两个角度的特征峰在三元材料的 XRD 图谱中可以被观察到,35.06° 的特征峰在 1-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱中是清晰可见的,但随着 Rec 加入量的减少,该特征峰逐渐向高衍射角偏移,最终

与  $\text{Cu}_2\text{O}$  在 35.96° 处的峰重合; 而 62.57° 处的衍射峰,在 4-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱中,与  $\text{TiO}_2$  在 62.67° 处的特征峰是重合的,但随着 Rec 含量的减少,该峰逐渐向低衍射角的方向偏移,最终偏移到 60.95° 处。这是因为在复合的过程中  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$  或负载在表面,或进入层间,与 Rec 之间存在相互作用,改变了其结构。

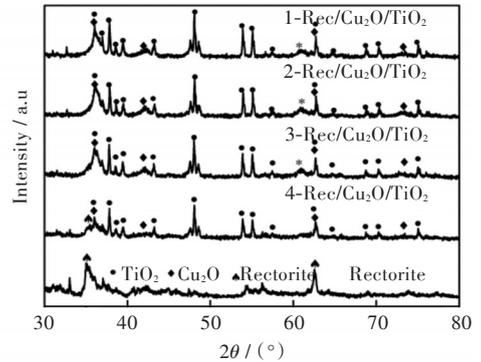


图 1 1-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , 2-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , 3-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  和 4-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD Patterns of 1-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , 2-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , 3-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  and 4-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

图 2 所示为 Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  及 Rec 的 SEM 图, 可以看到  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  以球形颗粒的形貌分布在片状 Rec 表面, 颗粒大小均匀, 大多数  $\text{Cu}_2\text{O}$  与  $\text{TiO}_2$  紧密结合。此外随着 Rec 含量的增加, 分散在其表面的  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  减少, 且  $\text{Cu}_2\text{O}$  的颗粒尺寸逐渐减小, 由最大的 500 nm 左右减小到 250 nm 左右, 这是因为 Rec 的加入能够有效减少  $\text{Cu}_2\text{O}$  的团聚, 从而减小其颗粒尺寸, 而  $\text{TiO}_2$  由于是以固体粉末的形式直接加入, 所以并没有观察到其颗粒尺寸的变化。图 2(f) 所示为 2-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  的 TEM 图, 可以看到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的球形直径约为 200 nm~300 nm, 较大的  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒被较小的  $\text{TiO}_2$  颗粒包裹着, 紧紧吸附于 Rec 的表面及边缘, 与 SEM 的表征结果是一致的。

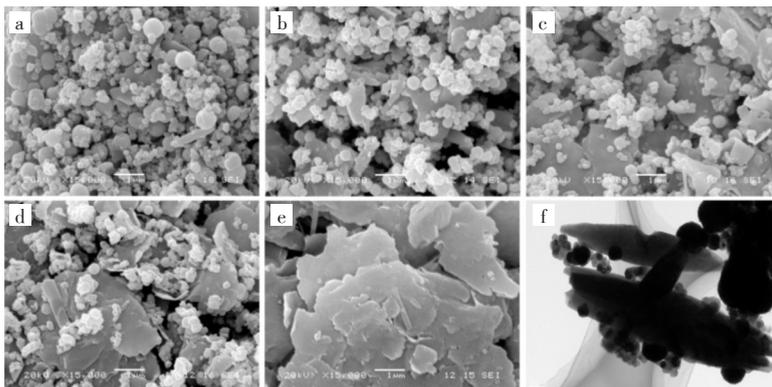


图 2 (a)1-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (b)2-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (c)3-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (d)4-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (e) Rec SEM 图, (f)2-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  TEM 图

Fig. 2 SEM images of (a)1-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (b)2-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (c)3-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (d) 4-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , (e) Rec and (f) TEM image of 2-Rec/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

图3显示了所制备光催化剂的紫外可见吸收光谱及由 Kubelka-Munk 函数计算的带隙能的图。从样品的反射率数据中,可以分别通过公式(1)和(2)计算其光吸收光谱和光学带隙能( $E_g$ )光谱。

$$Abs = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

$$(\alpha h\nu)^{0.5} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

$Abs$  代表吸光度,  $R$  代表反射率,  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$  和  $A$  分别是吸收系数、普朗克常数、光频率、比例常数,  $E_g$  是带隙值<sup>[15]</sup>。在  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  对  $h\nu$  所得图上,通过线性外推法,横坐标上的截距即为  $E_g$ 。

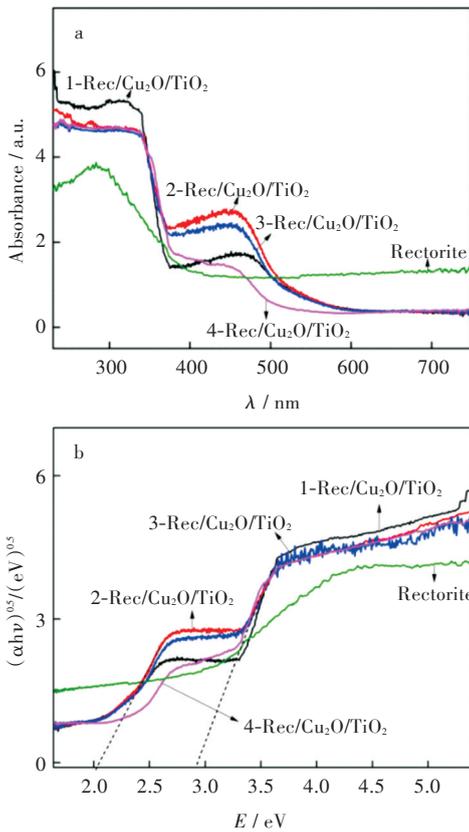


图3 (a)1-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 3-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 4-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>和 Rec 的紫外可见吸收光谱, (b) Kubelka-Munk 函数计算的带隙值

Fig. 3 (a) Uv-vis absorbance spectra and

(b) Kubelka-Munk plot for band gap energy calculation of 1-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 3-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 4-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> and Rec

由图3(a)可知 Rec 本身具有一定的光吸收性能,且在紫外光区对光的吸收能力相对于可见光区较大。当光的波长小于 350 nm 时,1-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 相对其他三种材料有着显著的优势,而其他三种材料在此光区间范围内的光吸收能力基本一致,这是由于 Rec 在紫外光区的光吸收能力与 TiO<sub>2</sub> 之间有协同作用,添加少量的 Rec 使其在此光区间范围内对光有更强的吸收。在 370 nm~500 nm 的

波长范围内,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 的光吸收性能最好,这是因为 Rec 在可见光区的光吸收能力较弱,对材料的光吸收性能影响不大,此外,还可能是 Rec 含量不同,导致 Cu<sub>2</sub>O 负载方式不同,若 Rec 过少, Cu<sub>2</sub>O 富集,对光的响应变弱; Rec 过多,可能使 Cu<sub>2</sub>O 进入其层间,被 Rec 包裹,使其光吸收性能减弱。以图3(b)中的 2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 为例,通过 Kubelka-Munk 函数转换作图,作拟合切线,根据切线方程可计算 Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 的带隙值分别约为 2.02 eV 和 2.96 eV,与文献值相吻合<sup>[16]</sup>。

### 2.2 不同含量 Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 对除藻性能的影响

图4(a)为 1-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 3-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, 4-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 四种材料除藻效率的对比。实验条件为:光催化剂用量为 1 g/L,空气流速为 3 L/min(不间断曝气),Xe 灯的功率为 500 W。由图可知,随着 Rec 载体含量的增加,复合光催化剂的除藻效率增强,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的光催化除藻效率最高,达到 83.88%。当 Rec 含量继续增大到 0.5 g、1 g 时,光催化剂的除藻效率分别为 81.75%、80.06%,稍有下降,但依然高于 1-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>。这是因为当 Rec 含量较低时,光催化剂中的 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 含量较多,Rec 的空隙可能会被堵塞,不利于光催化剂对藻细胞的吸附<sup>[17]</sup>;当 Rec 含量较高时,活性成分 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 含量减少,整体的光催化除藻效率就会降低。此外,在 DRS 的表征中,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 在可见光区对光具有更好的吸收,也是其除藻效果最好的原因,所以制备三元材料最适宜的 Rec 添加量为 0.3 g。

### 2.3 光照强度对 Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 除藻性能的影响

实验条件为:催化剂用量为 1 g/L,空气流速 3 L/min(不间断曝气),调节 Xe 灯电流控制灯的功率,结果如图4(b)所示,光照强度越强,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 的光催化除藻效率越高。这是因为光照强度的增强有利于光催化剂的激发,在相同的条件下,光生电子、空穴越多,产生的活性氧物种越多,对铜绿微囊藻的氧化降解也就更加彻底。在不开灯的情况下,除藻效率约为 34.65%,这是由于 Rec 及 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 自身都具有一定吸附能力,在不开灯的情况下能通过吸附去除藻细胞。

### 2.4 通气量对 Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 除藻性能的影响

实验条件为:催化剂用量为 1 g/L, Xe 灯的功率为 500 W,调节空气流速,结果如图4(c)所示。当空气流速为 1.5 L/min 时,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 对铜绿微囊藻的去除效果最好,可以达到 88.98%;空气流速为 3 L/min 时次之;空气流速为 0 L/min 时,对

铜绿微囊藻的去除率为69.06%。也就是说,适当的空气流速能够提高催化剂对铜绿微囊藻的去除效率,这是因为空气不间断的通入水体中,水中的溶解氧浓度增大,在相同的条件下,可以产生更多的活性氧物种用于氧化藻细胞。但当通气量过大,水体环境不稳定,铜绿微囊藻细胞不能很好的吸附到光催化剂的表面,反而会降低除藻效果。不通气的条件下,反应装置并未密封,且反应过程中持续进行磁力搅拌,水体中依然有一定的溶解氧存在,所以在长时间反应与催化剂吸附的共同作用下,催化剂铜绿微囊藻也具有一定的去除性能。

## 2.5 光催化剂循环性能的研究

实验条件为:光催化剂用量为1 g/L,空气流速为3 L/min(不间断曝气),Xe灯的功率为500 W。图4(d)为2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>光催化剂的稳定性测试结果。由图4(d)可知,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>第1,2,3次的除藻效率分别为83.88%,83.01%,82.49%。除藻效率逐渐降低,但并不明显。这是因为随着使用次数的增多,起吸附作用的Rec及活性组分逐渐流失,使光催化剂的性能稍有降低,但循环3次后复合光催化剂依然有较好的光催化效率,也说明本文中所制备的材料具有较好的稳定性。

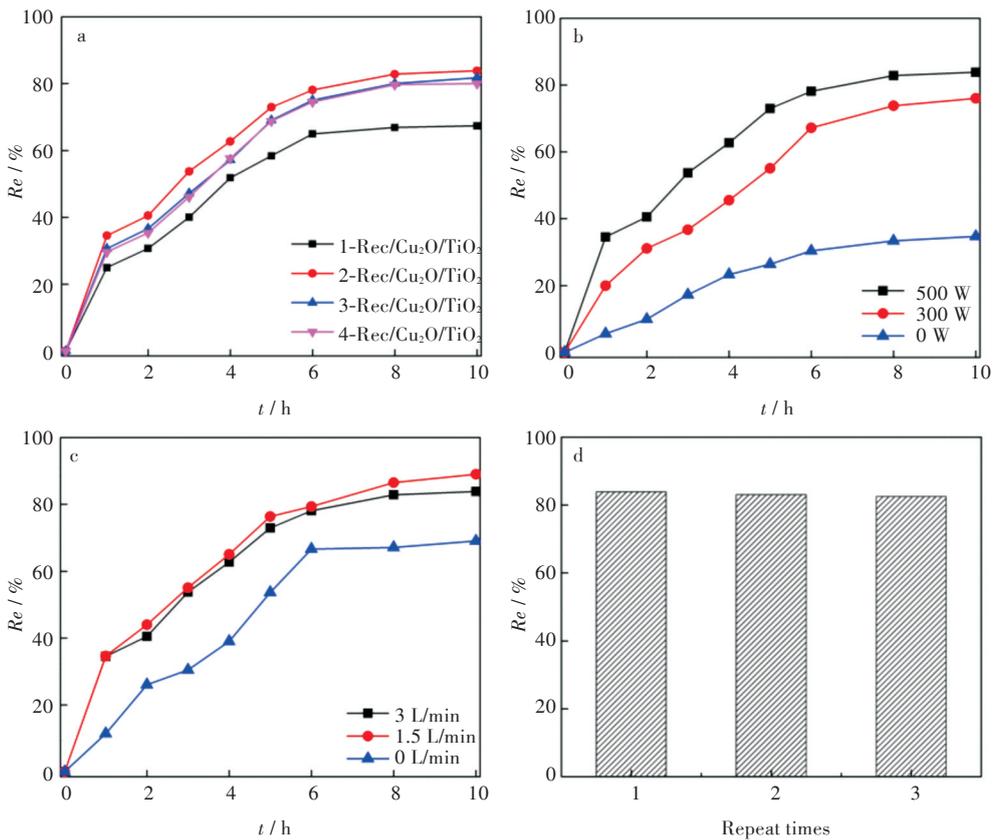


图4 不同因素对除藻效率的影响:(a)Rec含量,(b)光照强度,(c)通气量,(d)循环次数

Fig. 4 Effect of different factors on algae removal efficiency:(a)rectorite contents,

(b)light intensities,(c)ventilation,(d)cycles

## 3 结语

1)采用简单易行的共沉淀法,以Rec为载体制备的Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>三元材料,无其他杂质相存在。随着Rec加入量的增多,Cu<sub>2</sub>O的颗粒尺寸逐渐减小,当Rec加入量为1 g时,Cu<sub>2</sub>O直径仅为250 nm左右。且添加适量Rec制得的三元材料具有较好的可见光吸收性能。

2)Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>三元材料对铜绿微囊藻具有较好的降解性能,光催化反应10 h时,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/

TiO<sub>2</sub>具有最好的除藻效率,在光强为500 W、空气流速为1.5 L/min的条件下除藻效率达到88.98%。循环3次后,2-Rec/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>对藻细胞的去除效率并未发生明显改变,说明本实验所制备的材料具有较稳定的催化性能,有一定的实用价值。

## 参考文献:

- [1] LIU L, YANG W, LI Q, et al. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanospheres decorated with TiO<sub>2</sub> nanoislands, their enhanced photoactivity and stability under visible light

- illumination, and their post-illumination catalytic memory[J]. ACS Appl. Mater., 2014, 6(8):5629-5639.
- [2] SUN S. Recent advances in hybrid Cu<sub>2</sub>O-based heterogeneous nanostructures [J]. Nanoscale, 2015, 7(25):10850-10882.
- [3] 韩承辉,李智渝,沈俭一. 纳米 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>可见光下光催化降解活性艳红及其机理研究[J]. 材料导报, 2014, 28(14):4-8.
- [4] YANG M, XU J, WEI J, et al. Fabrication of double-walled carbon nanotube film/Cu<sub>2</sub>O nanoparticle film/TiO<sub>2</sub> nanotube array heterojunctions for photosensors [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(25):253113-1-253113-4.
- [5] 商旻,陈阳,施湛斌,等. 金/氧化亚铜异质球的制备及其可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(8):1819-1826.
- [6] ABDULLAH H, KUO D, CHEN Y H. High-efficient n-type TiO<sub>2</sub>/p-type Cu<sub>2</sub>O nanodiode photocatalyst to detoxify hexavalent chromium under visible light irradiation [J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(17):8209-8223.
- [7] AGUIRREE M E, ZHOU R J, EUGENE A J, et al. Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructures for CO<sub>2</sub> reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu<sub>2</sub>O from photocorrosion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217:485-493.
- [8] BAI X, MA L Y, DAI Z Y, et al. Electrochemical synthesis of p-Cu<sub>2</sub>O/n-TiO<sub>2</sub> heterojunction electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity Materials [J]. Science in Semiconductor Processing, 2018, 74:319-328.
- [9] 姚琦,汪昌秀,赵连强. 世界稀有矿物“累托石”介绍[J]. 矿产与地质, 2001, 15(4):264-266.
- [10] 陈金毅,李念,李晶,等. 交联累托石/Cu<sub>2</sub>O纳米复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4):932-938.
- [11] 张静,陈金毅,张文蓉,等. 累托石/TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O三元纳米复合材料的制备及其表征[J]. 非金属矿, 2010, 33(3):1-8.
- [12] 陈泓,邓德明,李硕,等. TiO<sub>2</sub>/石墨烯/累托石的制备及其光催化性能[J]. 武汉大学学报(理学版), 2016, 62(1):85-91.
- [13] 贺晶,朱剑峰,朱晓峰,等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/累托石催化降解间苯二酚[J]. 环境工程学, 2017, 11(5):2711-2717.
- [14] 张丽,戴超华,梁青满,等. 基于水滑石前驱体制 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnO 复合光催化剂及产氢性能[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(10):1266-1274.
- [15] AO R, LIU C, HOMNG Y, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for antibiotic degradation using magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258:301-308.
- [16] POULSTON S, PAROETT P M, STONE P, et al. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES [J]. Surf & Interface Ana, 1996, 24(11):811-820.
- [17] WANG T, CHENG Z, WANG B, et al. The influence of vanadate in calcined Mg/Al hydrotalcite synthesis on adsorption of vanadium (V) from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012(2):182-188.

本文编辑:张 瑞