

# 漂浮型光催化剂制备及其除藻性能初探

王鑫, 王学江, 张晶, 赵建夫

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 以膨胀石墨为载体, 蔗糖为外覆炭层前驱物, 采用溶胶-炭化一步制备膨胀石墨复合炭基氮、磷共掺杂二氧化钛复合材料(NPT-EGC), 通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、氮吸附比表面积及孔径孔径分析仪(BET)、X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见漫反射光谱仪(UV-vis DRS)、X射线光电能谱仪(XPS)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)等分析手段进行材料表征, 考察不同煅烧温度制备的材料的除藻性能。实验结果表明, NPT-EGC复合材料具有蠕虫状的空间结构, 表面覆有均匀的二氧化钛颗粒。氮、磷以掺杂的方式进入二氧化钛晶格, 其中氮主要通过取代氧的方式, 而磷主要通过取代钛的方式。掺杂后复合材料的光能吸收率明显提高。考察不同煅烧温度下制备的NPT-EGC材料对铜绿微囊藻的去除性能发现, 相对于无催化剂和无光催化负载的情况, 复合材料NPT-EGC的除藻性能有明显提高, 其中以450℃下制备的NPT-EGC除藻效果最好, 9h的藻细胞去除率在98%以上。另外, 漂浮型的材料易被分离回收, 更有利于光能转化, 在环境污染治理中应用前景广阔。

**关键词:** 膨胀石墨; 二氧化钛; 漂浮; 可见光催化; 铜绿微囊藻

中图分类号: X 524

文献标志码: A

The results show that NPT-EGC (N-P codoped TiO<sub>2</sub>/expanded graphite C/C composites) has a worm-like 3D structure and TiO<sub>2</sub> particles can be seen on the surface of EGC. As for the doping elements, N doped into the TiO<sub>2</sub> crystal lattice mainly by the substitution of lattice O while P doped into the TiO<sub>2</sub> crystal lattice mainly by the substitution of lattice Ti. After N-P codoping, the light adsorption scale of the composites has been significantly improved. The properties of photo-catalytic inactivation of algae cells by NPT-EGC with different calcination temperature were investigated. Comparing with the condition of no catalyst adding or no photocatalyst loading, NPT-EGC composites have a significant advantage in inactivation of algae cells. The optimal type of NPT-EGC was synthesized at the calcination temperature of 450℃ and the removal rate for 9 h was above 98%. Moreover, the floating materials could be easily separated and reused, showing great potential for practical applications in environmental cleanup and solar energy conversion.

**Key words:** expanded graphite; TiO<sub>2</sub>; floating; visible light photocatalysis; *Microcystis aeruginosa*

## Preparation of Floating Photocatalyst for Inactivation of Algae Cells

WANG Xin, WANG Xuejiang, ZHANG Jing, ZHAO Jianfu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The floating photocatalysts of N-P codoped TiO<sub>2</sub> grafted on expanded graphite C/C composite (NPT-EGC) were prepared by a one-step sol-carbonization method. The catalysts were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), brunauer- Emmett-teller (BET), X-ray diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectrum (UV-vis DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

近年来,我国水体富营养化日趋严重,江河湖泊以及近海有害藻类水华现象频发,过量繁殖的水华藻类严重恶化了水质,对水体生态、渔业、景观以及饮用水安全造成严重影响。研究和开发富营养化水体藻类控制技术已经是我国目前亟待解决的重大环境问题<sup>[1]</sup>。

传统的有害藻类水华控制技术主要包括物理法、化学法和生物法<sup>[2]</sup>,但这些控制方法都存在着不足。物理法(如过滤,气浮等)基于“取出”的思想,一般只适用于小范围污染水体的控制,效率较低且无法从根本上解决藻类污染;化学法主要依靠投加除藻剂等化学药剂,虽然能够快速杀藻,但对水环境的毒副作用以及带来的藻毒素释放限制了其在自然水体中

收稿日期: 2015-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(21377095, 21277097)

第一作者: 王鑫(1987—),男,博士生,主要研究方向为环境功能材料。E-mail: wangxin\_0927@126.com

通讯作者: 王学江(1974—),男,工学博士,教授,博士生导师,主要研究方向为水污染控制技术与资源化。E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

的应用;生物法(如动物、微生物控藻)主要依靠“食物链”的法则,虽然能够达到控制藻类生长的目的,但周期较长,效率较低,不适于突发性水华的治理。

光催化技术兴起于20世纪70年代,以二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )等半导体氧化物为代表,被广泛用于光解水产氢、难降解有机物的氧化以及抑制病原微生物等方面<sup>[3]</sup>。近年来,一些研究学者将光催化技术应用到藻类水华和有害赤潮的控制上取得了一定的成效。光催化材料可以利用光能产生具有强氧化能力的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )氧化藻细胞中的蛋白质、脂质和核酸,破坏藻细胞,同时对细胞破裂所释放的藻毒素进行氧化分解<sup>[4]</sup>。相较于传统除藻方法,光催化除藻在提高效率的同时有效防止了二次污染的产生,且以光能作为能源更适于自然水体的原位修复。

虽然光催化控藻技术相较于传统方法具有较大优势,但在实际应用中依然存在着一些不足如:①传统光催化剂只能被紫外光激发,对自然光的利用率较低;②目前研究较多的为粉体催化剂,在应用中不易回收,增加了成本<sup>[5]</sup>;③目前采用的催化体系大都为悬浮催化体系,适用于液态均相污染物,对于具有水面生长特性的藻类并不适用<sup>[6]</sup>。本文针对光催化控藻技术存在的问题,提出以轻质材料膨胀石墨复合炭(EGC)为基底、蔗糖为炭层前驱体,形成漂浮型骨架结构以解决上述问题②和③,以具有可见光催化活性的氮(N)、磷(P)共掺杂 $\text{TiO}_2$ (NPT)为反应主体负载于基体骨架上已解决上述问题①,探讨最终制备的漂浮型氮、磷共掺杂 $\text{TiO}_2$ /膨胀石墨复合炭(NPT-EGC)可见光催化剂的结构特征以及在藻类污染控制中的应用潜力。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与材料

(1)仪器:DY-F光化学反应仪(上海德洋意邦有限公司)、Ultra55场发射扫描电镜(FE-SEM,德国蔡司公司)、ASAP2020 BET自动吸附仪(BET,美国Micromeritics公司)、X'pert Pro X射线衍射仪(XRD,德国Bruker公司)、UV-2550紫外可见分光光度计(UV-vis DRS,日本岛津公司)、PH11600X射线光电子能谱仪(XPS,美国Perkin Elmer公司)、Nicolet 5700智能傅立叶红外光谱仪(FT-IR,美国Nicolet公司)、BA310数码生物显微镜(日本Nikon公司)、DDB-303A型便携式电导率仪(上海雷磁公司)。

(2)材料:膨胀石墨(EG)为实验室自制,由可膨胀

石墨(青岛金日来石墨有限公司,50目)在500℃下膨化而得,德国Marienfeld细胞计数板,其他实验中用到的试剂与药品购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 材料的制备

(1)N、P共掺杂 $\text{TiO}_2$ 溶胶的制备

将钛酸四丁酯(5 mL)、无水乙醇(10 mL)以及一定量的乙酰丙酮(5 mL)充分混合形成A溶液;1 mL磷酸、0.5 g尿素溶液和无水乙醇(5 mL)混合并依次加入等量的抑制剂乙酰丙酮(5 mL),蒸馏水(100 mL)混合后用稀HCl调节pH值为2.5得到B溶液。将A溶液缓慢加入B溶液中,激烈搅拌1 h后超声分散30 min,反应5 h后得到淡黄色溶液。

(2)NPT-EGC的制备与优化

将3 g膨胀石墨(实验室前期自制)浸过质量浓度为40%的蔗糖溶液后,加入上述制备好的 $\text{TiO}_2$ 溶胶中,搅拌30 min后静置5 h,将膨胀石墨滤出后在100℃烘干固化,固化后的样品在350、450、550和650℃下进行煅烧活化(全程氮气保护),活化后的样品经水冲洗除去其中磷酸根离子,得到NPT-EGC复合材料。

#### 1.2.2 铜绿微囊藻的培养

铜绿微囊藻购自中国科学院水生生物研究所(武汉)国家淡水藻种库(FACHB)采用BG11培养基进行培养。铜绿微囊藻母液在恒温培养箱中于(25±1)℃下进行培养,培养箱内光照度为1500 lx,光暗周期为12 h:12 h(表示光照12 h后黑暗条件12 h的周期循环)。试验时,取一定量处于对数期的藻母液离心后用灭菌的磷酸盐缓冲液稀释到680 nm下光度值为0.2,从而得到实验用液。

#### 1.2.3 光催化藻细胞灭活实验

取50 mL配制好的藻细胞溶液(吸光度 $\text{OD}_{680}=0.2$ ,浓度为 $2.7\times 10^6$  cells·mL<sup>-1</sup>)加入光催化反应管,投加0.1 g光催化剂,以500 W的氙灯为光源,滤光片滤去紫外光部分,在200 r·min<sup>-1</sup>的条件下磁力搅拌下反应9 h,每隔1 h取一次样进行计数,并测定电导率。以不加催化剂的反应管作为空白对照,将反应管外包裹铝箔纸避光作为暗反应吸附对照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NPT-EGC光催化材料的表征

按1.2.1所述,在450℃下制备的催化剂NPT-

EGC450 的扫描电镜图如图 1 所示. 从图 1a 中可以看出 NPT-EGC 材料的形貌呈蠕虫状, 这是由基底材料膨胀石墨的形貌所决定的, 这样一种蠕虫状的微观形貌保证了材料较大的比表面积以及多级的孔道分布, 尤其是材料表面凹凸不平的开放孔道对于藻细胞的吸附起着关键作用. 从表 1 中可以看出, 初始膨胀石墨的比表面积为  $67.330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 在对其表面负载制备 NPT-EGC 之后, 比表面积有所下降, 其中  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  下制备的 NPT-EGC450 保持了较大的

比表面积, 同时具备较好的空间结构. 对于 NPT-EGC450 的微观细部结构如图 1b 所示, 可以看出膨胀石墨表面负载有较细的  $\text{TiO}_2$  颗粒. 采用能谱分析对其表面 N、P、Ti 元素扫描得到能谱图如图 1c, 1d, 1e 所示, 可以看出膨胀石墨表面负载的颗粒的确为 N、P 共掺杂的  $\text{TiO}_2$ , N、P 和 Ti 元素在表面均匀分布, 其含量分别为 1.01%, 0.60% 和 0.61%. 采用 XRD 对不同温度下制备的催化剂样品进行晶型分析, 发现其以锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  为主.

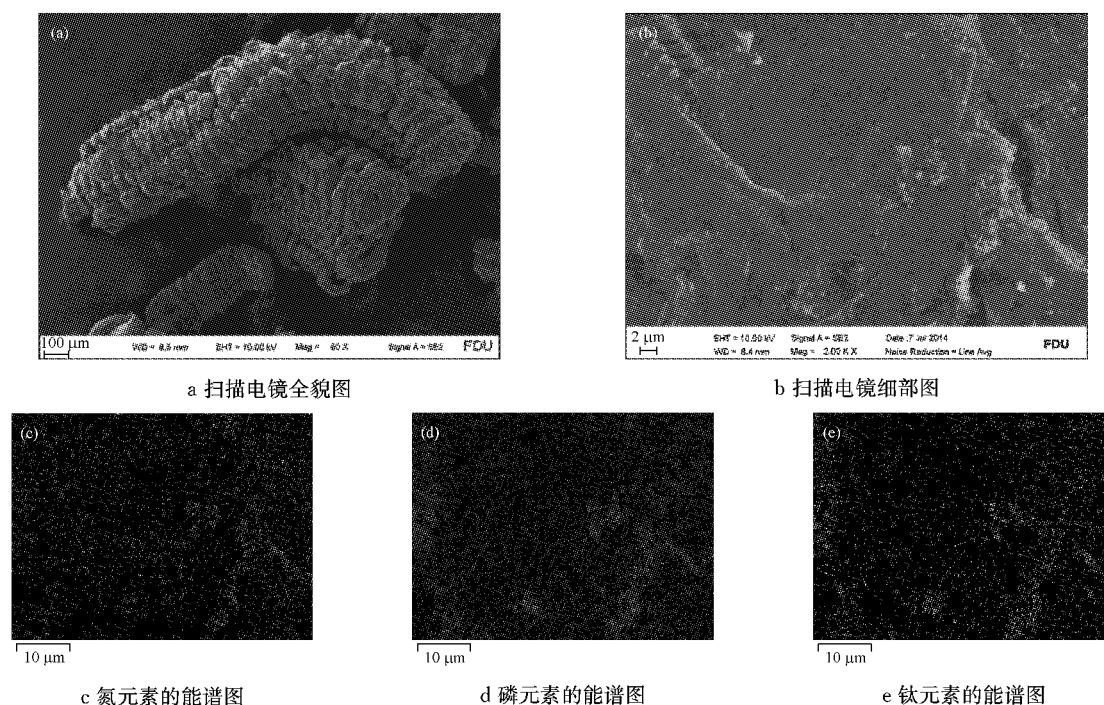


图 1 样品的扫描电镜及能谱图

Fig. 1 SEM images and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping of synthesized catalysts

表 1 催化材料的物化特性

Tab. 1 Properties of synthesized catalysts

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔 径/nm	总孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	晶型
EG	67.330	4.717	0.108	
NPT-EGC350	29.942	4.235	0.039	锐钛矿
NPT-EGC450	39.386	4.258	0.052	锐钛矿
NPT-EGC550	24.779	7.295	0.049	锐钛矿
NPT-EGC650	31.790	5.585	0.052	锐钛矿

图 2 为 EG 样品和 NPT-EGC 样品的紫外-可见漫反射光谱图, 从图中可以看出相比 EG, NPT-EGC 无论在紫外光区还是可见光区的吸收均有较大提升, 这是表面负载掺杂态  $\text{TiO}_2$  的结果, N、P 对于  $\text{TiO}_2$  的掺杂改性造成了  $\text{TiO}_2$  晶格的缺陷, 使得  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度降低, 从而使复合材料对光能的利用率提高, 其中以 NPT-EGC450 对光能的吸收最强.

为了探究掺杂元素 N、P 的存在形态, 采用 X 射线光电能谱仪 (XPS) 对复合材料中 N、P 元素能级价态进行分析, 结果如图 3 所示, 从图中可以看出, N 元素在  $395 \sim 416 \text{ eV}$  内存在两个较宽的特征峰, 表示样品中 N 元素的两种结合形态. 其中  $404.68 \text{ eV}$  的特征峰应归于 N 取代了  $\text{TiO}_2$  晶格中的 O 原子形成了 N-Ti-O 键合结构,  $414.29 \text{ eV}$  的特征峰应归于 N-O-P 的存在. 一般 N 的特征峰位出现在  $397 \sim 405 \text{ eV}$ , 由于 O 的电负性大于 N, N-Ti-O 键中 O 原子的存在将导致 N 原子价轨道的电子云密度降低, 从而减弱对内层轨道的屏蔽作用, 使内层轨道电子与原子核的相互作用增强, 致使 XPS 能谱上轨道结合能向高端位移<sup>[7]</sup>. XPS 谱图中 P 的峰位出现在  $137.56 \text{ eV}$ , 表明样品中存在着 +5 价氧化态的 P, 通常认为 P 的特征峰出现在较高的结合能处是由于  $\text{P}^{5+}$  取代

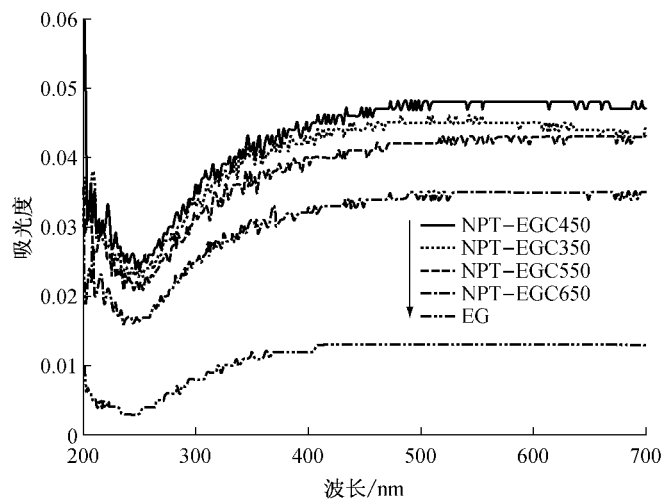


图 2 样品的紫外-可见漫反射光谱  
Fig.2 UV-vis DRS of synthesized catalysts

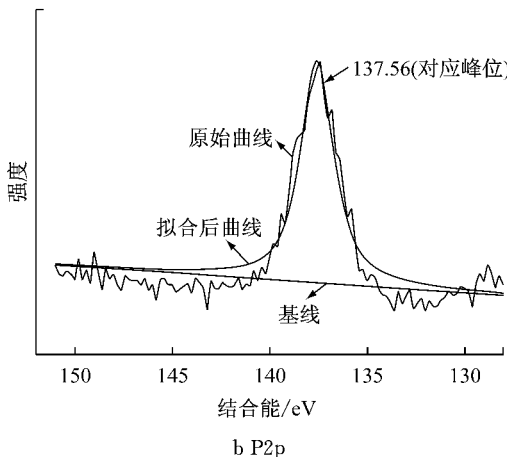
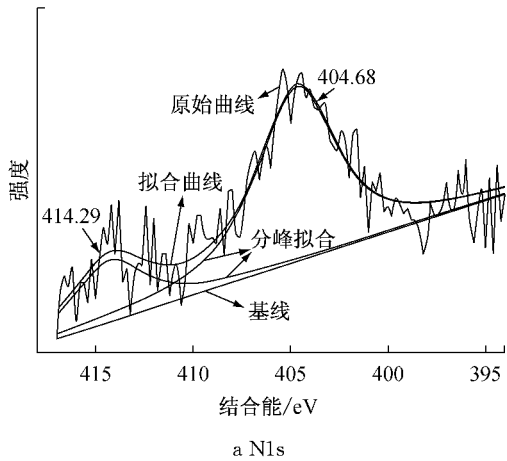


图 3 高分辨 XPS 能谱图  
Fig.3 High resolution XPS spectra of synthesized catalyst

为-OH 的伸缩振动峰,随着样品煅烧温度的升高该位置的峰位向高波数迁移,说明材料表面缔合态的羟基逐渐向自由态转变.红外图谱中  $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$  波数处的特征峰主要是由于 Ti-O-P 的官能团引起的,这也与 XPS 图谱 P 2p 特征图谱的结果相一致.另外, $\text{PO}_4^{3+}$  中 P=O 键的特征峰出现在  $1\ 300\sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$  波数处,所以样品中可能会有  $\text{PO}_4^{3+}$  形态的 P,但 N-O 键的特征峰同样出现在该波数范围,所以  $1\ 386\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰很有可能是 P=O 键和 N-O 键共同作用的结果.在  $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$  波数处的特征峰则主要是由基底材料中的含 C 官能团引起的,而在  $950\sim 400\ \text{cm}^{-1}$  区域的特征峰是由 Ti-O-Ti 键或 Ti-O-R 取代型官能团引起的<sup>[10-11]</sup>.

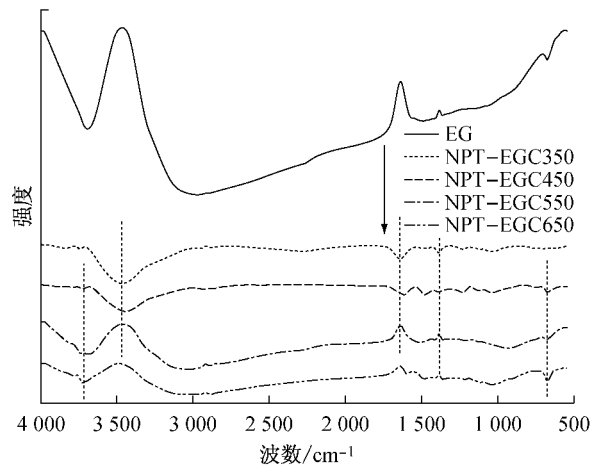


图 4 样品的傅里叶红外光谱图  
Fig.4 FT-IR spectra of synthesized catalysts

了  $\text{TiO}_2$  晶格中的  $\text{Ti}^{4+}$ ,形成了 Ti-O-P 键.  $128.6\ \text{eV}$  附近没有出现特征峰说明并没有出现 P 取代  $\text{TiO}_2$  中的 O 形成 Ti-P 键的情况<sup>[8-9]</sup>.

EG 和 NPT-EGC 样品的 FT-IR 谱图如图 4 所示,从图中可以看出在  $3\ 462\ \text{cm}^{-1}$  波数处的吸收峰

## 2.2 NPT-EGC 光催化材料的除藻性能

不同温度下的 NPT-EGC 材料的除藻性能曲线如图 5 所示,从图中可以看出,在未负载光催化剂的

EG 和只有光作用的条件下,藻细胞的数目只有轻微的衰减,然而在投加了 NPT-EGC 的反应管中藻细胞数目急剧下降,其中以 NPT-EGC450 的除藻性能最佳,反应 9 h 后除藻效率达到了 98 %。为了进一步探究整个光催化除藻过程,将 NPT-EGC450 的暗吸附过程与光催化过程进行对比,结果如图 6 所示,从图中可以看出,NPT-EGC 材料在整个除藻过程中同时存在着吸附和光催化两个过程,在有光存在的条件下除藻效率明显提高,说明光催化对于材料表面藻细胞的杀灭有效地促进了材料的再吸附过程。在 NPT-EGC450 的光催化过程中,0~1 h 属于快速吸附阶段,在这个阶段溶液中藻细胞数量急速下降,藻细胞吸附到材料的表面。2~3 h 属于吸附和光催化并存的阶段,材料表面对藻细胞的吸附逐渐达到饱和,溶液中细胞数目的衰减速度减慢,但相较于暗吸附过程,除藻效率仍有较大的提高,说明光催化在这过程中通过对吸附藻细胞的杀灭释放了一部分吸附位点,增加了材料再吸附的效率。在第 3~4 h 的时候出现了一个平台期,溶液中藻细胞浓度基本不变,说明此时材料表面已经达到了吸附饱和,这也与暗吸附过程达到吸附饱和的时间段相符,由于光催化的效率要低于吸附效率,需要一定时间的积累才能释放足够的吸附位点,因此在这个时间段内溶液中细胞浓度变化不大。而在之后的 4~7 h 又重复了 1~4 h 的过程,形成一个往复的循环,说明了在投加 NPT-EGC 的体系中存在着“吸附为主导的快速吸附过程-吸附和光催化并存的协同过程-光催化为主导的再吸附过程”的循环运作体系。

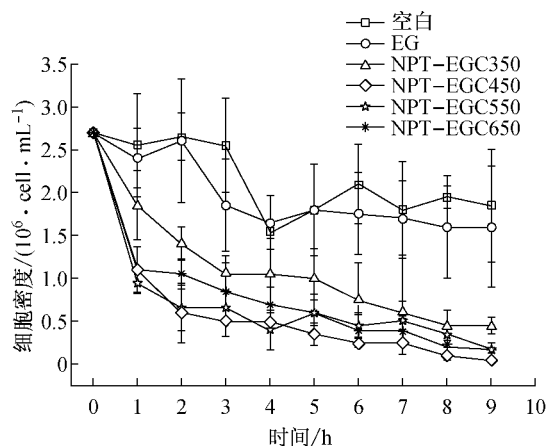


图 5 藻细胞的光催化去除曲线

Fig. 5 Photo-inactivation of algae cells by synthesized catalysts

光催化过程中溶液电导率的变化曲线如图 7 所示,从图中可以看出,投加 NPT-EGC 后的溶液中电

导率值明显升高,这是由于光催化过程使得细胞破损,胞内电解质泄漏到溶液中造成的<sup>[12]</sup>。采用摄影显微镜对体系在 1 h(图 8a)和 6 h(图 8b)时的情况进行观察发现,在 1 h 时材料表面聚集着较多的藻细胞,而在 6 h 时在材料周围发现了破损、变形的藻细胞,这一现象也与前面讨论的过程结果相符。

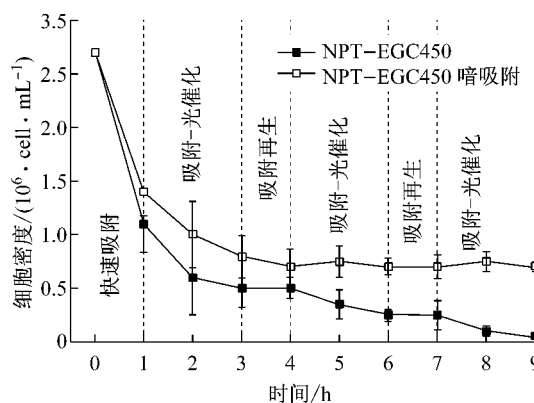
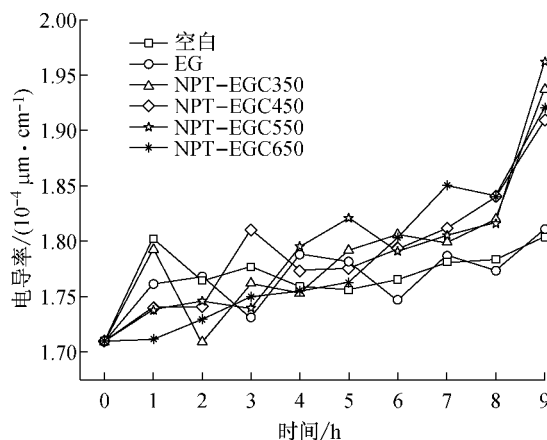
图 6 NPT-EGC450 对于藻细胞的吸附与光催化对照曲线  
Fig. 6 Comparison of adsorption and photo-inactivation of algae cells by NPT-EGC450

图 7 溶液中电导率变化曲线

Fig. 7 Changes of conductivity in the reaction system

以膨胀石墨为载体,蔗糖为外覆炭层前驱体,采用溶胶-炭化法一步制备具有可见光催化活性的 NPT-EGC 材料,材料呈蠕虫状,具有良好的漂浮性,表面负载有分布均匀的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ,掺杂元素 N 以 O 的取代态进入晶格,P 以 Ti 的取代态进入晶格,掺杂改性后复合材料对光能的利用率明显提高。在  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的催化剂投加量,  $2.7 \times 10^6 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$  的初始藻细胞浓度下,NPT-EGC450 的除藻效果最好,9 h 的藻细胞去除率达到了 98 % 以上。在除藻的过程中存在着明显的“快速吸附-吸附和光催化并存的协同过程-光催化主导的再吸附”的循环过程。

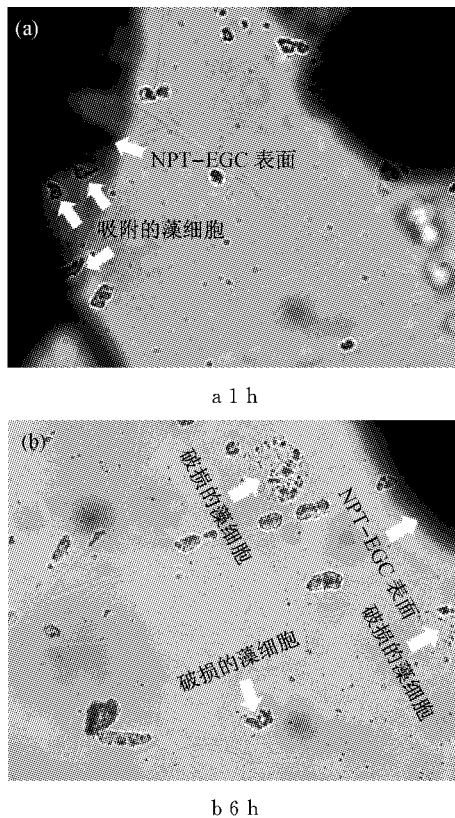


图8 反应1 h和6 h后的体系显微镜图

Fig.8 Images of the reaction system after 1 h and 6 h

## 参考文献:

- [1] OU Huase, GAO Naiyun, DENG Yang, *et al.* Mechanistic studies of *Microcystis aeruginosa* inactivation and degradation by UV-C irradiation and chlorination with poly-synchronous analyses[J]. *Desalination*, 2011, 272(1-3):107.
- [2] 黄微雅, 杨骏, 张渊明. 光催化去除有害藻类的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(5):65.  
HUANG Weiya, YANG Jun, ZHANG Yuanming. Progress in photocatalytic methods for harmful algae removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(5):65.
- [3] WANG Xin, WANG Xuejiang, ZHAO Jianfu, *et al.* Bioframe synthesis of NF-TiO<sub>2</sub>/straw charcoal composites for enhanced adsorption-visible light photocatalytic degradation of RhB[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(82):66611.
- [4] 廖兴盛, 汪星, 赵开弘, 等. UV-C光催化纳米 TiO<sub>2</sub>对蓝藻生长影响的研究[J]. *武汉植物学研究*, 2007, 25(5):457.  
LIAO Xingsheng, WANG Xing, ZHAO Kaihong, *et al.* Study on the influence of cyanobacterial growth by UV-C photocatalytic oxidation with nanometric TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Wuhan Botanical Research*, 2007, 25(5):457.
- [5] WANG Xin, WANG Wei, WANG Xuejiang, *et al.* Synthesis, structural characterization and evaluation of floating B-N codoped TiO<sub>2</sub>/expanded perlite composites with enhanced visible light photoactivity[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349:264.
- [6] WANG Xin, WANG Wei, WANG Xuejiang, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity of floating photocatalyst based on B-N-codoped TiO<sub>2</sub> grafted on expanded perlite[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(52):41385.
- [7] 姜洪泉, 王巧凤, 李井申, 等. N-P-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的溶胶-水热制备及太阳光下光催化降解4-氯酚性能[J]. *化学学报*, 2012, 70(20):2173.  
JIANG Hongquan, WANG Qiaofeng, LI Jingshen, *et al.* Sol-hydrothermal preparation of N-P-TiO<sub>2</sub> nano-particles for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under sunlight irradiation[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(20):2173.
- [8] JIANG Hongquan, LIU Yanduo, ZANG Shuying, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Nd, N, and P tri-doped TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> hydrolysis and synergetic mechanism for enhanced photoactivity under simulated sunlight irradiation [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 40:822.
- [9] JIANG Hongquan, WANG Qingyuan, ZANG Shuying, *et al.* Enhanced photoactivity of Sm, N, P-tridoped anatase-TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst for 4-chlorophenol degradation under sunlight irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261:44.
- [10] WANG Qingyuan, JIANG Hongquan, ZANG Shuying, *et al.* Gd, C, N and P quaternary doped anatase-TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under simulated sunlight irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586:411.
- [11] JIANG Hongquan, WANG Qiaofeng, ZANG Shuying, *et al.* Hydrothermal synthesis of high-efficiency Pr, N, P-tridoped TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> hydrolysis and mechanism of its enhanced photoactivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 600:34.
- [12] YU Xiaojuan, ZHOU Jiangya, WANG Zhiping, *et al.* Preparation of visible light-responsive AgBiO<sub>3</sub> bactericide and its control effect on the *Microcystis aeruginosa*[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2010, 101(3):265.