



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910151

中图分类号 X524

文献标识码 A

王飞, 张荣斌, 李远, 等. 漂浮型  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$  共修饰  $\text{TiO}_2$  复合可见光催化材料的除藻性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2624-2633.

WANG Fei, ZHANG Rongbin, LI Yuan, et al. Photocatalytic inactivation of algae using floating  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$  co-modified  $\text{TiO}_2$  visible-light-responsive photocatalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2624-2633.

## 漂浮型 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 共修饰 $\text{TiO}_2$ 复合可见光催化材料的除藻性能

王飞<sup>1</sup>, 张荣斌<sup>2</sup>, 李远<sup>1</sup>, 刘熠阳<sup>1</sup>, 王学江<sup>1,\*</sup>

1. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092

2. 嘉兴市水务投资集团有限公司, 嘉兴 314000

第一作者: 王飞(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水体污染控制。E-mail: 15021598182@163.com

\*通信作者: 王学江(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污水资源化处理技术等。E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

**摘要** 以铝盐改性的膨胀珍珠岩为漂浮载体, 使用溶胶凝胶-浸渍沉积法制备漂浮型  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、氮化碳 ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) 共修饰  $\text{TiO}_2$  的可见光催化材料对铜绿微囊藻进行灭活, 以获得高效、低耗的藻类水华控制方法。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、氮气吸附比表面积及孔径孔容分析仪 (BET)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-vis DRS) 等分析方法进行了材料表征。结果表明:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  的摩尔比变化可对催化剂的晶型结构、比表面积和表面官能团产生影响;  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对  $\text{TiO}_2$  的共修饰可提高光催化剂的可见光响应; 当  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  的理论摩尔比为 0.2 时, 催化剂的光催化除藻效果最佳; 在催化剂的投加量为  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 藻细胞的初始浓度为  $2.7\times 10^6\text{ cells}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 经 8 h 可见光催化后, 吸附-光催化对藻细胞的去除率达到 85.19%。光催化除藻过程中起主要作用的活性基团贡献率为  $\text{h}^+ > \cdot\text{OH} > \cdot\text{O}_2^-$ , 光催化剂在重复利用 3 次后, 对藻细胞的去除率仍可达到 74.41%。同时, 考察了水中腐殖酸、叶绿素、硝酸盐和六价铬离子共存对该材料光催化去除铜绿微囊藻的影响。以上研究结果可为有害藻类污染水体修复技术选择提供参考。

**关键词** 光催化剂;  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; 漂浮载体; 蓝藻水华

营养盐(氮、磷等)在自然水体中的增加, 导致水体生态系统生产力的不断增强, 由此引起藻类水华的频繁发生<sup>[1]</sup>。过量繁殖的藻类可破坏水体生态系统的平衡, 降低水域生态景观功能, 并对饮用水的供应造成严重威胁<sup>[2-3]</sup>。传统的藻类水华控制方法主要包括机械打捞、投加絮凝剂或除藻剂以及水生植物控藻等<sup>[4]</sup>。机械打捞和投加絮凝剂的方法虽然见效快, 操作简单, 但该方法投资大, 打捞/絮凝沉降的藻类不易进行处置, 易造成二次污染; 除藻剂投加的方法作用时间有限, 并可能对水体的生态系统带来不利影响; 水生植物控藻的方法对生态系统的影响较小, 但处理周期较长, 对突发的藻类水华爆发作用有限。

光催化氧化技术作为一种极具潜力的环境净化技术, 因其具有较高的氧化能力、环境友好性且成本较低等特点而备受关注<sup>[5]</sup>。光催化氧化过程中, 半导体材料可被光激发产生具有强氧化能力

收稿日期: 2019-10-30; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07206-002)

的羟基自由基(-OH), 该基团可降解水体中的有机污染物并灭活水中的微生物, 因此, 许多的研究者将该技术应用于藻类水华的控制<sup>[6-7]</sup>。PINHO 等<sup>[8]</sup>采用自然光激发的光催化材料对蓝藻水华水体进行处理, 研究表明, 光催化剂表面产生的活性组分不仅可造成铜绿微囊藻细胞的裂解, 还可对藻细胞破裂释放的微囊藻毒素进行降解。

光催化除藻技术相对于传统的除藻方法, 具有能耗低、无二次污染等特点, 但在实际应用中, 目前研究较多的纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂存在禁带较宽、光生电子和空穴易复合等不足。另外, 粉体催化剂不易分离, 容易流失。为提高光催化剂对可见光的响应, 采用较多的方法是对纳米  $\text{TiO}_2$  进行可见光改性; 为增加光催化剂的回收性能, 通常将催化剂固定到适当的载体上。有研究<sup>[9]</sup>表明, 窄禁带宽度的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{TiO}_2$  形成的异质结有助于光生电子-空穴的分离, 提高材料的可见光响应, 而石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合可提高  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的稳定性<sup>[10]</sup>。

本研究采用光催化剂  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对  $\text{TiO}_2$  进行共修饰, 并将催化剂固载到漂浮型载体膨胀珍珠岩上, 所制得的漂浮型光催化剂用来对铜绿微囊藻进行灭活, 以期获得高效、低耗的藻类水华控制方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与试剂

实验用膨胀珍珠岩购自信阳中科矿业有限公司, 粒径为 2.0~3.0 mm。所用试剂均购于国药集团化学试剂有限公司, 为分析纯。铜绿微囊藻(FACHB-913)藻种购于中国科学院水生生物研究所国家淡水藻种库, 采用 BG11 培养基进行培养。培养条件: 恒温培养箱中(25±1) °C 下, 光照条件 2 000 lx, 时间设置为 12 h 昼/12 h 夜。

### 1.2 光催化材料制备

将 15 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和 12 g  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  分别溶于 50 mL 蒸馏水, 形成溶液 A 及溶液 B, 将 10 g 漂洗晾干后的膨胀珍珠岩加入溶液 A 中并不断搅拌, 将溶液 B 缓慢滴加到混合物, 待充分反应 2 h 后, 于 105 °C 烘干 12 h, 随后将颗粒物转移到马弗炉 300 °C 下煅烧 2 h, 得铝盐改性膨胀珍珠岩, 命名为 mEP。

称取 5 g 三聚氰胺于马弗炉中, 550 °C 下焙烧 4 h, 冷却后, 研磨得到淡黄色  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粉末。称取 1 g 的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粉末, 分散至 100 mL 无水乙醇中, 超声剥离 6 h, 得到 10 mg·mL<sup>-1</sup> 的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  溶液。

将 0.5 mL 浓硝酸滴加入 9 mL 钛酸正四丁酯和 20 mL 无水乙醇的混合液 C 中, 混合均匀后, 滴加 6 mL  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  备用溶液, 称取 4 g mEP, 加入混合液 C 并不断搅拌, 待混合均匀后, 逐滴加入 2.5 mL 蒸馏水, 使其充分水解。将所制得凝胶陈化 24 h 后, 于 105 °C 条件下, 烘干 12 h, 待其水分挥发完全后, 将颗粒物于马弗炉中 450 °C 下焙烧 2 h, 筛去粉末, 得到成品为  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 。按上述步骤, 不加  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 制得对照样品  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 。

准确称量 2.55 g  $\text{AgNO}_3$  和 0.71 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 分别溶于 30 mL 蒸馏水, 形成溶液 D 及溶液 E。将上述制得的  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  加入溶液 D, 在搅拌的条件下, 缓慢滴加溶液 E, 生成的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{TiO}_2$  的理论摩尔分数为 20%。充分反应后, 静置 6 h, 于 60 °C 条件下烘干, 再用去离子水漂洗 3 次后, 低温烘干, 得最终复合材料, 标记为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$ 。同理制得一系列不同理论摩尔分数复合光催化剂  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-x\%}$ (x=5、10、20、30)。

### 1.3 除藻实验

光催化剂对藻细胞的吸附和光催化灭活实验均在光催化反应仪(DYYB-F, 上海德洋意邦有限公司)中进行, 光催化反应仪以 500 W 的氙灯为光源, 添加滤光片滤去紫外光部分。藻细胞的浓度用分光光度计(UV-2700, 日本 Shimadzu 公司)测定培养液在 680 nm 波长处的吸光度(OD)变化<sup>[11]</sup>。

取对数增长期的藻细胞培养液, 于  $8\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  下离心分离 5 min, 弃去上清液, 并用磷酸盐缓冲液 (PBS) 清洗 3 次, 最后用缓冲液稀释  $\text{OD}_{680}$  值为 0.2, 此时细胞浓度约为  $2.7\times 10^6\ \text{cells}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 作为实验初始藻细胞溶液。

取 50 mL 铜绿微囊藻溶液 (细胞密度  $2.7\times 10^6\ \text{cells}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $\text{pH}=7.4$ ) 加入到一系列光催化反应管中, 分别投入 0.1 g 可见光催化剂, 放入光催化反应仪中, 在磁力搅拌器转速为  $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  关灯条件下, 进行藻细胞暗吸附, 吸附时间为 8 h。每隔 1 h, 取样滴于血球计数板上, 使用数码显微镜 (BA310, 日本 Nikon 公司) 观察计数, 测定溶液中铜绿微囊藻的浓度。

与光催化剂吸附藻细胞的操作条件类似, 打开光催化反应仪光源, 进行光催化除藻实验, 间隔 1 h, 取样滴于血球计数板上, 用显微镜观察计数, 测定溶液中铜绿微囊藻的浓度变化。

#### 1.4 材料表征方法

光催化剂表征采用的仪器主要有 X 射线衍射仪 (X'pert, 德国 Bruker 公司)、BET 自动吸附仪 (ASAP2020, 美国 Micromeritics 公司)、傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 5700, 美国热电尼高力仪器公司)、XPS 能谱分析仪 (PHI1600, PerkinElme 公司)、紫外可见分光光度计 (UV-2550, 日本岛津公司)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂表征

图 1(a) 为  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料的 XRD 图谱, 所有复合材料中均检测到锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的晶面特征衍射峰。由于复合的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  含量较低且  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  结晶度较差,  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料的 XRD 衍射谱图中均未检测到明显的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  衍射峰。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料中在  $2\theta$  为  $20.83^\circ$ 、 $29.66^\circ$ 、 $33.27^\circ$ 、 $36.55^\circ$ 、 $47.78^\circ$ 、 $52.68^\circ$ 、 $54.98^\circ$ 、 $57.27^\circ$  处出现的特征峰分别对应于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 (110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321) 晶面。随着  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{TiO}_2$  复合摩尔分数的增加,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的各晶面对应的衍射峰的强度也随之增强, 但当  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  理论摩尔分数为 30% 时,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ -30% 复合材料的 XRD 图谱中开始出现杂峰。图 1(b) 为 mEP 及不同  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  摩尔比光催化剂材料的  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温曲线, 其计算所得的比表面积、平均孔径、总孔容数据见表 1。由图 1(b) 可发现, 与 mEP 相比,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列催化剂的吸附能力有所下降, 这是由于表面复合的催化剂影响到了改性膨胀珍珠岩本身孔隙结构。所有复合材料的  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温曲线均符合 IV 型等温线, 脱附曲线和吸附曲线在相对压力为 0.3~0.8 发生分离, 出现  $\text{H}_2$  型迟滞回线, 表明材料中存

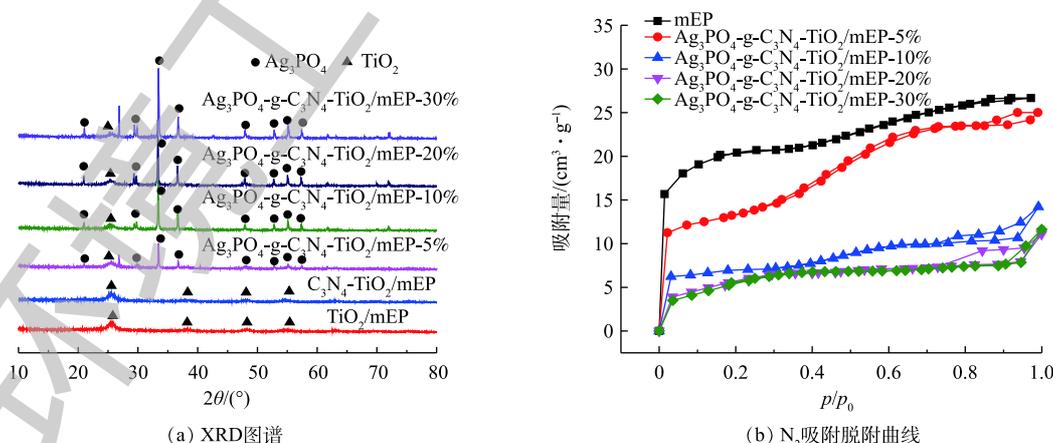


图 1 不同光催化剂材料的 XRD 图谱和 mEP 及  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料的  $\text{N}_2$  吸附脱附曲线

Fig. 1 XRD patterns of different photocatalyst materials and  $\text{N}_2$  sorption and desorption curve of mEP and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  serial materials

在介孔结构。由表 1 可知, mEP 表面负载光催化剂后, 复合材料的比表面积和孔容出现一定程度的减小, 但孔径有一定程度的增加, 当  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  理论摩尔分数为 20% 时,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  光催化材料的孔径明显比其他材料大, 达到 4.1 nm。

对不同催化剂以及基底 mEP 采用 FTIR 进行表面官能团分析, 结果如图 2 所示。这 4 种材料在  $480$ 、 $1\ 055$  和  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  附近均出现吸收峰, 峰位分别为 Si—O—Si 的弯曲伸缩振动<sup>[12]</sup>、烷氧基中 C—O 键的弯曲振动<sup>[13]</sup> 和材料表面的一 OH 基团<sup>[14]</sup>。除了 mEP 外, 其他 3 种复合材料在  $500\text{--}800\ \text{cm}^{-1}$  均可观察到一些波峰, 主要归因于 Ti—O—Ti 的伸缩振动<sup>[14]</sup>, 表明  $\text{TiO}_2$  成功负载于基底材料上。同时,  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  在  $1\ 377\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  处可观察到 2 个峰位,  $1\ 377\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于芳香 CN 杂环化合物中 C—N 伸长振动, 而  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 C=N 的伸缩振动<sup>[15]</sup>, 由此推断  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在催化剂中的存在。另外,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  在  $1\ 007\ \text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为磷酸盐 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 中 P—O 的分子振动<sup>[16]</sup>。

通过 XPS 谱图进一步分析复合光催化材

料的元素价态。图 3(a)–图 3(d) 分别为光催化剂  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  中 Ag3d、P2p、Ti2p、C1s 的 XPS 高分辨谱图。经分峰拟合后, 在 Ag3d 的谱图中(图 3(a)), Ag3d<sub>5/2</sub> 和 Ag3d<sub>3/2</sub> 的峰位置分别在 370.4 eV 和 376.4 eV 且峰型位置对称, 表明银主要以  $\text{Ag}^+$  的形式存在<sup>[17]</sup>。P2p 的 XPS 峰信号(图 3(b)) 出现在 136.4 eV 处, 说明磷在本样品中以  $\text{P}^{5+}$  的形式存在<sup>[18]</sup>。Ti2p 谱图在 461.6 eV 和 467.2 eV 结合能处产生 2 个峰, 分别对应于 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Ti2p<sub>1/2</sub>, 显示材料中 Ti 主要以 +4 价态存在<sup>[19]</sup>。C1s 谱图经分峰拟合后, 284.7 eV 和 288.3 eV 处的峰分别对应于 C=N<sup>[10]</sup>, 而位于 286.0 eV 处的峰则对应 C—O<sup>[13]</sup>。XPS 表征结果表明,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  成功与  $\text{TiO}_2$  复合, 催化剂所形成的异质结有助于提高催化剂的可见光响应, 提高光生电子与空穴的分离效果。

图 4 为  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  及  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列复合光催化剂的 UV-vis 漫反射吸收光谱图。可以看出,  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  主要是吸收波长小于 400 nm 的紫外光, 相比于  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  复合材料,  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  在可见光区的吸收提升较小。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  复合光催化剂在 400 nm 和 500 nm 处出现双吸收带边, 表明复合  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  后, 复合催化剂在可见光区域的响应明显增强。随着  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  负载量的增加,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  复合光催化剂在可见光区的吸收峰强度逐渐增强。

图 5 为 mEP、 $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  的 SEM 扫描电镜图。从图 5(a) 中可以看出, mEP 基底材料外表面有大量凹凸不平的沟壑, 其特点是能为复合光催化剂材料提供较大的负载面域。

表 1 mEP 及  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料的比表面积、平均孔径及总孔容

Table 1 Specific surface area, average pore diameter and total pore volume of mEP and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  serial materials

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	总孔容/ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )
mEP	66.5	2.5	0.041
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-5\%}$	44.2	3.5	0.039
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-10\%}$	24.8	3.3	0.022
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$	19.8	4.1	0.019
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-30\%}$	18.8	3.5	0.018

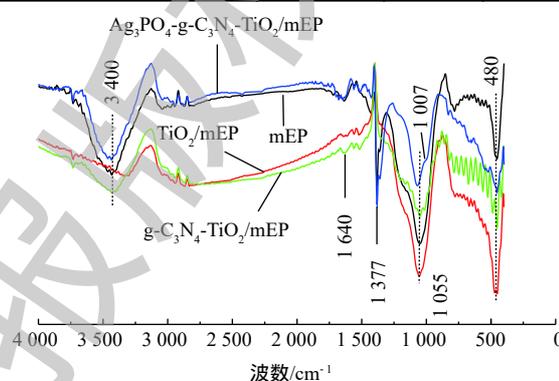


图 2 mEP、 $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of mEP,  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$

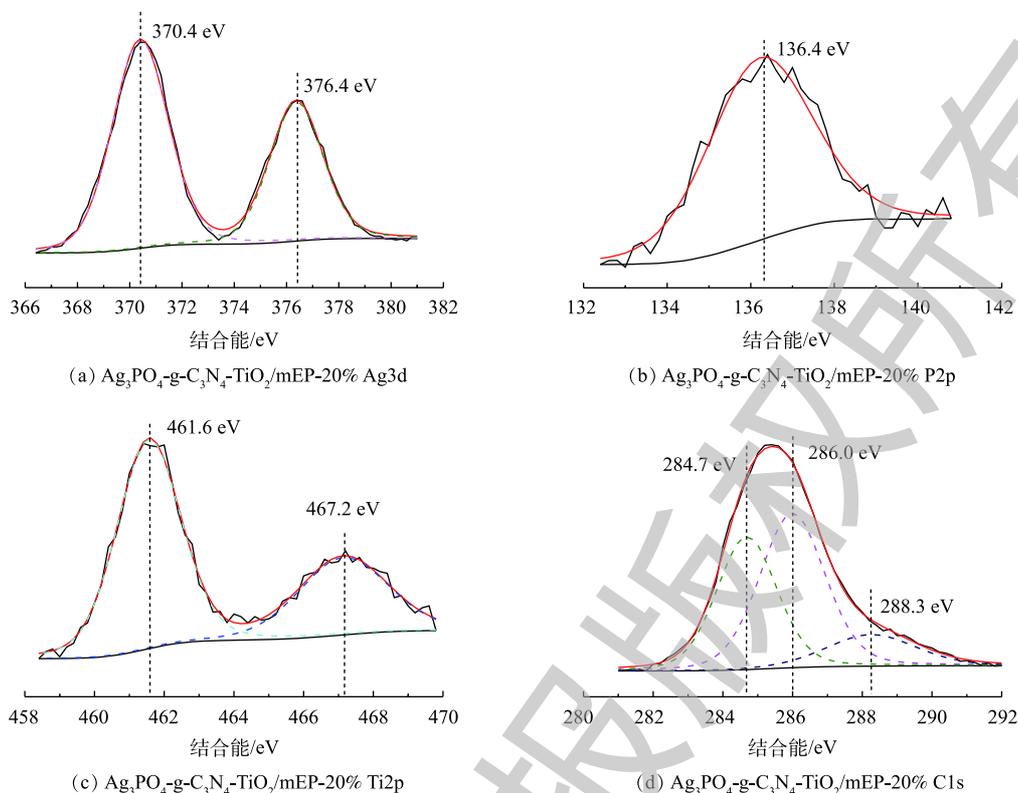
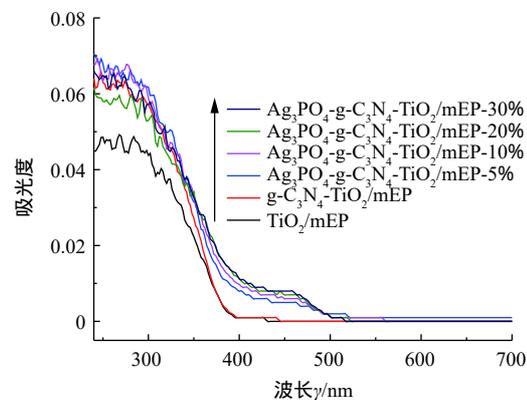
图3  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  的XPS图谱Fig. 3 XPS spectra of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$ 

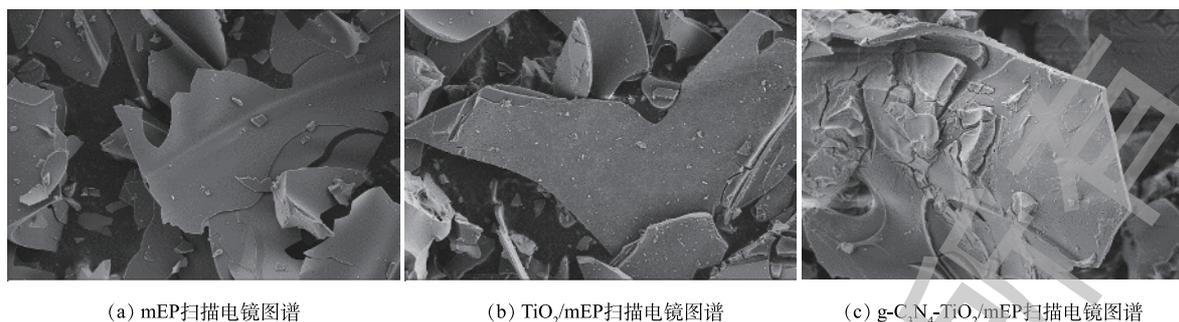
图5(b)中可以清晰地看到纳米 $\text{TiO}_2$ 颗粒均匀地分散附着在mEP表面褶皱内。图5(c)中能明显观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 复合材料牢固负载于基底材料表面和层间空隙,呈现一定的包裹现象。

$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 系列复合材料的扫描电镜图如图6所示。可以看出, $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 颗粒分布在凹凸不平的材料表面,随着 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 质量比的增加,材料表面聚集的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 颗粒也越多,堆积的颗粒使得材料表面更加粗糙。当 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 摩尔比为0.3时,过多 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 颗粒在材料表面形成团聚现象,因此,有部分较大颗粒的存在。由图6(c)中可以看出,mEP表面均匀负载了催化剂材料,能为反应过程中藻类的吸附和光催化降解提供有力保障。

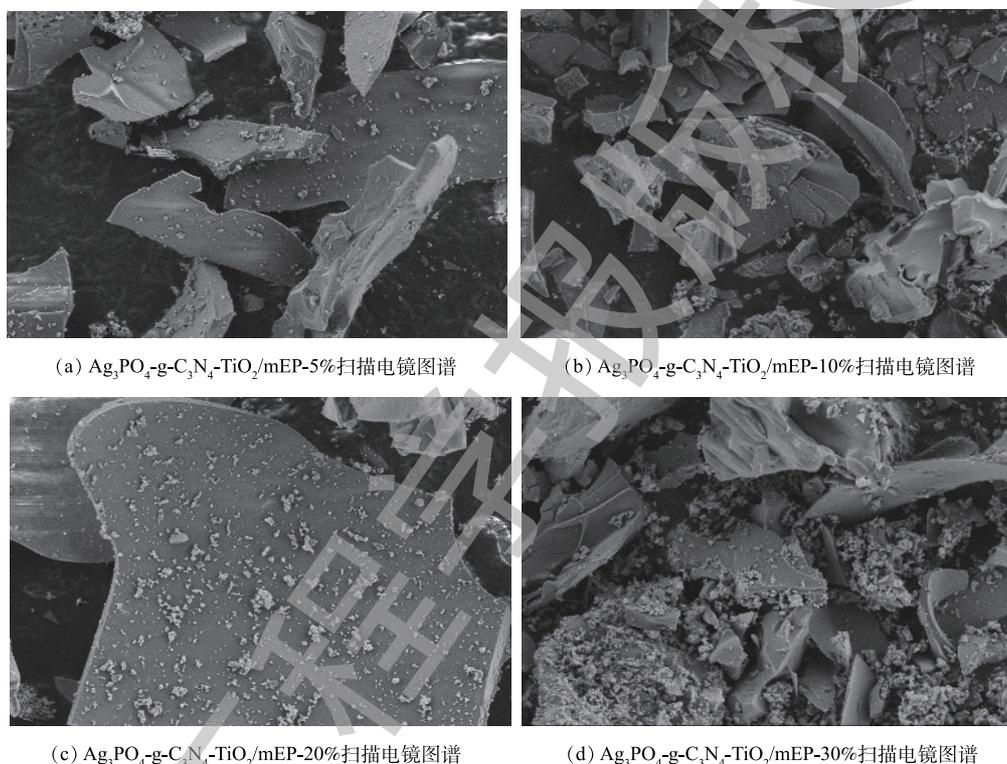
## 2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 的吸附-可见光除藻动力学

可见光催化除藻是通过催化剂对藻细胞吸附与光催化氧化灭活作用协同完成的。本研究首先考察催化剂对藻细胞的吸附性能,吸附动力学研究结果如图7(a)所示。可以看出,光催化剂对藻细胞均有一定的吸附去除效果。吸附1h后,藻细胞浓度迅速下降,随着时间的延长,藻细胞浓度变化放缓,对藻细胞的吸附逐渐达到平衡。吸附达到平衡后, $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-5\%}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-10\%}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-30\%}$

图4  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 及 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 系列材料的紫外-可见光吸收光谱Fig. 4 UV-vis absorption spectra of  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  serial materials



(a) mEP扫描电镜图谱

(b)  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 扫描电镜图谱(c)  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 扫描电镜图谱图 5  $\text{mEP}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  的扫描电镜图谱Fig. 5 SEM images of mEP,  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  and  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ (a)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-5\%}$ 扫描电镜图谱(b)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-10\%}$ 扫描电镜图谱(c)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$ 扫描电镜图谱(d)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-30\%}$ 扫描电镜图谱图 6  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料的扫描电镜图Fig. 6 SEM images of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  serial materials

$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-30\%}$  对藻细胞的吸附去除率分别为 4.24%、7.27%、12.73%、12.12%、12.14% 和 8.48%，由此可见， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的复合有助于提高催化剂对藻细胞的吸附，但整体对藻细胞的去除率较低。

图 7(b) 为  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料光催化灭活藻细胞结果。可以看出，在可见光照射下， $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  对藻细胞的去除结果与图 7(a) 中暗吸附的结果类似，表明  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  可见光下无法对藻细胞进行灭活。 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  对藻细胞的去除效果 (图 7(b)) 较  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$  有一定的提升，但提升效果不明显。复合  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  后， $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料光催化灭活藻细胞的效果均有明显提升，随着  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  摩尔比的增加，藻细胞去除率呈现先增大后减小的趋势。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  催化剂对藻细胞的灭活效果最显著，8 h 反应对藻细胞的去除率达到 85.19%，该结果远高于催化剂暗吸附对藻细胞的去除效果 (12.14%)，表明在吸附和光催化灭活协同作用下，该催化剂可实现对藻细胞的高效去除。

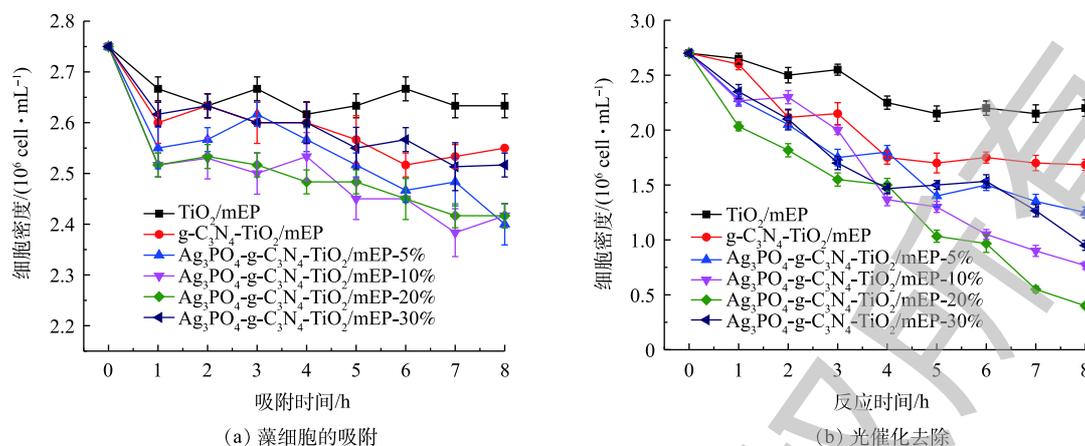


图7  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ 、 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  及  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  系列材料对藻细胞的吸附和光催化去除

Fig. 7 Sorption and photocatalytic removal of algae cells by  $\text{TiO}_2/\text{mEP}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$  serial materials

### 2.3 除藻机理及材料重复利用

为进一步研究可见光催化除藻过程的作用机理,实验分别选用三乙醇胺 (TEOA)、叔丁醇 (TBA)、对苯醌 (BQ) 对光催化反应过程中主要作用的活性基团:价带空穴  $\text{h}^+$ 、羟基自由基  $\cdot\text{OH}$  和超氧自由基  $\cdot\text{O}_2^-$  进行掩蔽<sup>[19]</sup>。以  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  为例,向藻液中分别添加  $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TEOA、 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TBA、 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 BQ 进行光催化除藻,实验结果如图 8 所示。添加掩蔽剂后,铜绿微囊藻的去除率均有不同程度的下降;当溶液中存在三乙醇胺时,光催化除藻效率最低,由 85.19% 下降至 17.84%,说明  $\text{h}^+$  在光催化除藻过程中起主要作用,光催化除藻过程中起作用的活性基团贡献率为  $\text{h}^+ > \cdot\text{OH} > \cdot\text{O}_2^-$ 。 $\text{TiO}_2$  在与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合后所形成的异质结更有利于抑制光生电子-空穴对的复合。吸附在材料表面的藻细胞可直接被催化剂表面激发产生的光生空穴  $\text{h}^+$  灭活。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  对藻细胞较强的吸附能力 (图 7(a)) 更有利于光催化反应过程的进行。

实验针对  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$ ,考察其在光催化除藻中的重复利用性能。以 8 h 为实验周期,每次反应完成后,更换相同浓度的藻液,重复 3 次。该材料 3 次重复应用的实验结果如图 9 所示。可以看出,该催化剂具有良好的化学稳定性。在第 1 次光降解实验中对藻细胞的去除率为 85.19%,随着重复利用次数的增加,催化剂对藻细胞的去除效果有所下降。分析其原因,可能是由于吸附在材料表面的藻细胞以及杀灭的藻细胞所释放的胞内物质影响了材料的进一步吸附,导致去除率下降,但在循环利用 3 次后,光催化剂对藻细胞的去除率仍可达到 74.41%。

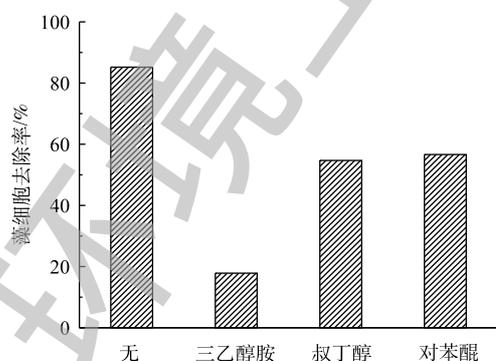


图8 光催化除藻过程中活性基团分析

Fig. 8 Analysis of active groups in photocatalytic removal of algae

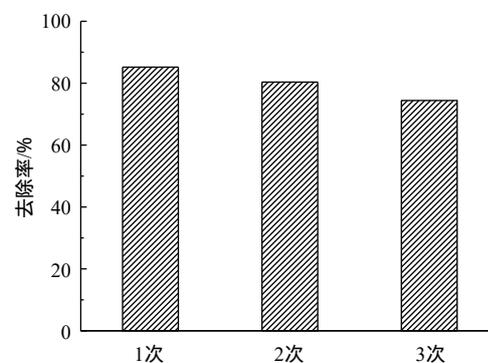


图9  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  光催化剂重复利用性能

Fig. 9 Reuse performance of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$  photocatalyst

#### 2.4 共存物质对材料光催化除藻的影响

实验考察了自然水体中常见的腐殖酸对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 可见光催化除藻性能的影响(图 10)。由图 10 可以看出,当初始藻细胞浓度为 $2.7 \times 10^6 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,腐殖酸系列浓度由 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP-20\%}$ 对铜绿微囊藻的去除率逐渐降低。未添加腐殖酸时,催化剂对藻细胞的去除率为 85.19%,当腐殖酸浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,藻细胞的去除率下降至 37.40%。溶液中腐殖酸对于光催化过程的影响可能主要存在于 2 个方面:一方面是腐殖酸与藻细胞的竞争吸附作用,腐殖酸的存在可能在一定程度上占据了一部分材料表面的吸附位点,使得材料对藻细胞的吸附量下降,从而抑制了催化剂对藻细胞的杀灭;另一方面,腐殖酸浓度较高时,其透光性能降低,削减了可见光区光量子入射量,使得材料对光能的利用效率下降,因此,可见光催化活性降低。

实验同时考察了水中叶绿素、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Cr(VI)}$ 等对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 可见光催化除藻的影响。结果表明:与腐殖酸类似,叶绿素可以在一定程度上抑制该材料对铜绿微囊藻的光催化去除;低浓度 $\text{NO}_3^-$ 具有光敏化效应,会促进材料对铜绿微囊藻的去除,但是随着 $\text{NO}_3^-$ 浓度的增加,它会聚集在催化剂表面形成吸附竞争,从而对该材料光催化去除铜绿微囊藻产生抑制作用。 $\text{Cr(VI)}$ 的存在降低了藻类的去除率,但自身也能得到一定的还原。

### 3 结论

1) 以铝盐改性膨胀珍珠岩为漂浮型载体,采用溶胶凝胶-浸渍沉积法成功制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{mEP}$ 光催化剂,该催化剂中 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 的摩尔分数变化可对催化剂的晶型结构、比表面积、表面官能团产生影响。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{TiO}_2$ 的复合可提高催化剂的可见光响应。

2)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 的理论摩尔分数 20% 时,制得的催化剂对铜绿微囊藻的吸附-光催化灭活效果最佳,单纯暗吸附 8 h 藻细胞的去除率为 12.14%,吸附和光催化协同作用 8 h 后,藻细胞的去除率达到 85.19%。

3) 复合 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 后,光催化剂所形成的异质结有助于促进光生电子和空穴的分离,光催化除藻过程中起作用的活性基团贡献率为 $\text{h}^+ \cdot \text{OH} \cdot \text{O}_2^-$ ,催化剂在重复利用 3 次后,藻细胞的去除率仍可达到 74.41%,催化剂有较好的稳定。

4) 有机物(如腐殖酸、叶绿素)、共存离子(如 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cr(VI)}$ )都会对材料光催化去除铜绿微囊藻产生影响。腐殖酸和叶绿素可以在一定程度上抑制铜绿微囊藻的光催化去除,低浓度 $\text{NO}_3^-$ 具有光敏化效应, $\text{Cr(VI)}$ 的存在降低了藻类的去除率,但自身也能得到一定的还原。

### 参 考 文 献

- [1] 秦伯强,高光,朱广伟,等. 湖泊富营养化及其生态系统响应[J]. 科学通报, 2013, 58(10): 855-864.
- [2] PAERL H W, XU H, MCCARTHY M J, et al. Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (Lake Taihu, China): The need for a dual nutrient (N & P) management strategy[J]. *Water Research*, 2011, 45(5): 1973-1983.

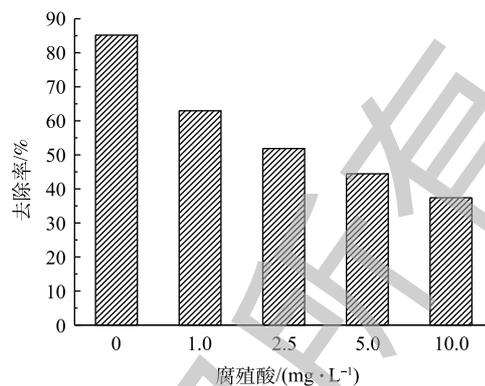


图 10 不同浓度腐殖酸对光催化除藻的影响

Fig. 10 Effects of different concentrations of humic acid on photocatalytic removal of algae

- [3] SHAO J H, GU J D, PENG L, et al. Modification of cyanobacterial bloom-derived biomass using potassium permanganate enhanced the removal of microcystins and adsorption capacity toward cadmium (II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272: 83-88.
- [4] 过龙根. 除藻与控藻技术[J]. *中国水利*, 2006(17): 34-36.
- [5] PARK H, PARK Y, KIM W, et al. Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2013, 15: 1-20.
- [6] 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): 66-69.
- [7] FAGAN R, MCCORMACK D E, DIONYSIOU D D, et al. A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 42: 2-14.
- [8] PINHO L X, AZEVEDO J, BRITO Â, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 144-152.
- [9] TENG W, LI X Y, ZHAO Q D, et al. Fabrication of Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure photoelectrodes for efficient decomposition of 2-chlorophenol under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 32(1): 9060-9068.
- [10] XU H, ZHAO H Z, SONG Y H, et al. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with synergistic effect for increased photocatalytic activity under the visible light irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 39: 726-734.
- [11] LI P, SONG Y, YU S. Removal of *Microcystis aeruginosa* using hydrodynamic cavitation: Performance and mechanisms[J]. *Water Research*, 2014, 62: 241-248.
- [12] 郑婧, 陈晓晖. 超细二氧化硅的制备和表征[J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(6): 1109-1113.
- [13] CUI C, QIU Y W, HU H H, et al. Silver nanoparticles modified reduced graphene oxide wrapped Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> visible-light-active photocatalysts with superior performance[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(49): 43697-43706.
- [14] QU A L, XU X M, XIE H L, et al. Effects of calcining temperature on photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites for hydrogen evolution from water[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 80: 167-176.
- [15] LI G Y, NIE X, CHEN J Y, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach[J]. *Water Research*, 2015, 86: 17-24.
- [16] REN Y, ZHAO Q, LI X, et al. 2D Porous graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(8): 2532.
- [17] HOU Y, ZUO F, MA Q, et al. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oxygen evolution photocatalyst employing synergistic action of Ag/AgBr nanoparticles and graphene sheets[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(38): 20132-20139.
- [18] YAN J, WANG C, XU H, et al. AgI/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> heterojunction composites with enhanced photocatalytic activity under visible

light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 287: 178-186.

- [19] WANG X, WANG X, ZHAO J, et al. An alternative to in situ photocatalytic degradation of microcystin-LR by worm-like N, P co-doped  $\text{TiO}_2$ /expanded graphite by carbon layer (NPT-EGC) floating composites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 479-489.

(本文编辑：郑晓梅)

## Photocatalytic inactivation of algae using floating $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -g- $\text{C}_3\text{N}_4$ co-modified $\text{TiO}_2$ visible-light-responsive photocatalyst

WANG Fei<sup>1</sup>, ZHANG Rongbin<sup>2</sup>, LI Yuan<sup>1</sup>, LIU Yiyang<sup>1</sup>, WANG Xuejiang<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Jiaxing Water Investment Group Co. Ltd., Jiaxing 314000, China

\*Corresponding author, E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

**Abstract** In this study, aluminum salt-modified expanded perlite was taken as a floating carrier, a sol-gel-impregnated deposition method was used to prepare a visible photocatalyst of floating  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and carbon nitride (g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ) co-modified  $\text{TiO}_2$  to inactivate *Microcystis aeruginosa*, expecting to obtain an efficient, low-consumption algae bloom control method. The synthesized photocatalysts were characterized using XRD,  $\text{N}_2$  adsorption/desorption, FT-IR spectra, XPS and UV-vis DRS. Results showed that the change of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  molar ratio had influence on the crystal structure, specific surface area and surface functional groups of the photocatalysts. The co-modification of  $\text{TiO}_2$  with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and g- $\text{C}_3\text{N}_4$  could enhance the visible light response of the photocatalysts. When the theoretical molar ratio of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  was 0.2, as-prepared photocatalyst had the highest photocatalytic inactivation efficiency of algae. After 8 h visible light irradiation, 85.19% of algae with an initial concentration of  $2.7 \times 10^6$  cells  $\cdot \text{mL}^{-1}$  could be removed at the photocatalyst dosage of  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . In the photocatalytic process for algae inactivation, the contribution rate of active groups playing main role was  $\text{h}^+ > \cdot\text{OH} > \cdot\text{O}_2^-$ , and the removal rate of algae could reach to 74.41% for the photocatalyst after three successive cycles. The effects of humic acid, chlorophyll, nitrate and hexavalent chromium on the removal of *Microcystis aeruginosa* were also investigated. The above research results can provide a reference for the selection of remediation technologies for harmful algae-contaminated water bodies.

**Keywords** photocatalyst;  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; floating; algae bloom