

环境科学、安全科学

负载型氧化亚铜材料降解有机废水的性能及机理

汪慧静 刘淑娟 尚晓涵 薛建良*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

摘要 为提高氧化亚铜的光降解性能和解决粉末状氧化亚铜难以回收利用的问题,研究了将氧化亚铜负载到陶粒上,得到陶粒-Cu₂O复合材料,研究材料的降解性能和机理。结果表明,在无光和光照条件下陶粒、Cu₂O、陶粒-Cu₂O三种材料对亚甲基蓝具有明显不同的降解效率,在光照条件下降解效率明显提高,这说明在光照条件下,陶粒-Cu₂O材料两者协同作用,不仅有吸附作用,而且有光降解效果;分析加入H₂O₂对陶粒-Cu₂O复合材料降解性能的影响,发现Cu₂O产生的电子-空穴对可以加速H₂O₂的水解,产生大量的强氧化性基团,有效地提高光降解性能;进一步分析陶粒-Cu₂O复合材料的降解机理发现,陶粒-Cu₂O降解污染物分为三个阶段,其中第一个阶段吸附起主导作用符合一维线性模型,第二个阶段光降解起重要作用,符合 $y = -0.0069x^2 + 1.1843x + 26.978$ 模型,第三阶段趋于平稳。

关键词 氧化亚铜 光催化 负载

中图分类号 X52 **文献标志码** A

半导体光催化是指在一定波长光照射下以半导体为催化剂催化降解水中有机污染物,最早TiO₂是常见的半导体光催化剂。但是由于只能利用波长小于385 nm的紫外光,这限制了TiO₂的利用^[1]。多种新型的半导体光催化剂被研究者发现和得到进一步研究,例如Cu₂O作为p型半导体,由于其禁带宽度约为2.0eV^[2],可充分利用可见光,被认为是一种十分有潜力的光催化剂。例如Wang等^[3]采用葡萄糖还原铜-柠檬酸复合物的方法获得了立方体Cu₂O。氧化亚铜光催化的机理为:当氧化亚铜被可见光($\lambda > 400$ nm)照射时,激发电子由价带跃迁至导带,形成光生电子-空穴,空穴与H₂O、OH⁻等反应生成·OH、O₂⁻、H₂O₂等强有力的氧化剂^[4],在光催化反应中具有较高的活性。

但是,由于氧化亚铜为粉末状催化剂,其在反应

器中呈悬浮态,与反应液分离困难,这就导致了采用氧化亚铜进行光催化存在回收再利用难等问题。所以提出了使催化剂负载化改性的方法,使催化剂固定下来,尝试的载体有碳纳米管、沸石、漂珠等^[5-9]。另外,陶粒具有比表面积大、吸附性强等优点,如果以陶粒为载体固定氧化亚铜,在反应过程中有助于活性基团的形成,更加有效地降解污染物质。以陶粒为载体,利用浸渍法制备负载型氧化亚铜,综合分析负载型氧化亚铜的降解性能和机理,为氧化亚铜光催化应用提供新途径。

1 实验部分

1.1 实验方法

1.1.1 陶粒的预处理

为提高陶粒负载氧化亚铜的能力、减少杂质对实验的影响,在制备之前对陶粒进行必要的预处理。实验所选用的陶粒为市场购买的现成陶粒,原装陶粒直径大小为5~20 mm不等。为避免陶粒自身粒径对负载效果的影响,实验挑取直径为15 mm左右的陶粒,刮去陶粒表面一层薄的外壳,将处理好的陶粒浸泡在一定浓度的NaOH溶液中,然后磁力搅拌0.5 h;之后,取出陶粒浸泡在蒸馏水中清洗3~5次,直至清洗液至中性。清洗后的陶粒在50℃条件下烘干。

1.1.2 催化剂的制备及表征

催化剂的制备包括氧化亚铜的制备和陶粒-氧化亚铜复合材料的制备。第一,氧化亚铜的制备:取

2016年12月12日收到 国家自然科学基金(51408347)和
青岛市应用基础研究计划(15-9-1-58-jch)资助

*通信作者简介:薛建良(1983—),博士。研究方向:“三废”资源化
处理技术。E-mail:LL-1382@163.com。

引用格式:汪慧静,刘淑娟,尚晓涵,等.负载型氧化亚铜材料降解
有机废水的性能及机理[J].科学技术与工程,2017,17(18):
336—340

Wang Huijing, Liu Shujuan, Shang Xiaohan, et al. Degradation perform-
ance and mechanism of supported cuprous oxide to deal with the organic
wastewater[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(18):
336—340

5 mol/L 的 NaOH 30 mL 至 1 mol/L 的 CuSO_4 溶液中;搅拌均匀后,加 1.5 mol/L 的葡萄糖溶液 20 mL 于其中,此混合体系放置于 65 °C 恒温水浴中缓慢搅拌;反应 30 min 后冷却至室温;抽滤,并用乙醇清洗数次,最后自然风干。第二,陶粒-氧化亚铜复合材料的制备:取 5 mol/L 的 NaOH 30 mL 至 1 mol/L 的 CuSO_4 溶液中;搅拌均匀后,加 1.5 mol/L 的葡萄糖溶液 20 mL 于其中,取一定量的陶粒分散于此体系中;将此混合体系放置于 65 °C 恒温水浴中缓慢搅拌;反应 30 min 后冷却至室温;取负载氧化亚铜的陶粒用乙醇清洗数次,自然风干。

样品的表征:分别选取未负载氧化亚铜的陶粒、氧化亚铜、陶粒表面的氧化亚铜三种样品,分别研磨成一定粒径的粉末,进行 XRD 分析,分析样品的晶体形态。X 射线粉末衍射仪参数为辐射源为 Cu $\text{K}\alpha$,工作电压为 40 kV,扫描速度为 8 (°)/min。

1.1.3 实验方案设计

性能测试方案设计:采用一定浓度的亚甲基蓝溶液作为研究对象,采用如表 1 所示的实验设计方案进行实验。并分析各种材料的降解性能的研究,以便得到陶粒- Cu_2O 复合材料的降解性能及机理。

表 1 陶粒- Cu_2O 复合材料的降解性能方案设计表
Table 1 Ceramsite- Cu_2O composite degradation performance design

序号	实验方案	备注
I	陶粒- Cu_2O 光降解性能的考察实验	(1) 吸附、光降解性能分析
		(2) Cu_2O 、陶粒- Cu_2O 光降解分析
		(3) H_2O_2 对陶粒- Cu_2O 光降解性能的影响
II	陶粒- Cu_2O 复合材料的降解性能机理分析	(1) 考察吸附、光降解协同降解效果
		(2) 降解动力学模型

降解率分析:取待测水样于可见光光度计在 665 nm 处测定吸光值。降解率为

$$\eta = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: A_0 为初始吸光值; A_1 为降解后吸光值。

1.2 试剂及仪器

试剂:五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、氢氧化钠 (NaOH)、过氧化氢 (H_2O_2) 等分析纯试剂、亚甲基蓝、陶粒等。

仪器:DHG—9053J 精密恒温鼓风干燥箱,HZK—FA110 型电子天平、HH—S 型恒温水浴锅,SHZ—D(III) 型循环水式真空泵、Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku Corporation),HJ—4A 数显恒温

多头磁力搅拌器,40 W 白炽灯、WFJ200 可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 氧化亚铜的表征

图 1 为陶粒、 Cu_2O 和陶粒- Cu_2O 的 X 射线衍射图谱。可以看出,陶粒的主要成分为 SiO_2 ,其 2θ 为 20.7°、26.4°、36.4°、50.0° 和 68.0° 衍射峰处分别对应 (100)、(011)、(110)、(112)、(203) 晶面。而图 1 (b) 显示在 2θ 为 29.80°、36.62°、42.57°、61.72° 和 73.91° 衍射峰处,该峰对应的 Cu_2O 的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 晶面。根据 SiO_2 和 Cu_2O 的衍射峰,分析图 1 (c) 发现,陶粒- Cu_2O 复合材料的主要衍射峰对应的是其对应的 SiO_2 和 Cu_2O 的晶面。因此,这说明,在生成氧化亚铜的过程中加入陶粒,负载在陶粒的物质为氧化亚铜。制得的 Cu_2O 、负载于陶粒上的 Cu_2O 的平均粒径如表 2 所示。表 2 中可以看出,在同样的制备条件下,陶粒负载形成的氧化亚铜的粒径比单纯制备的氧化亚铜的粒径小,但是减少并不明显。总体来看,陶粒负载 Cu_2O 后 Cu_2O 晶体的结构、尺寸等没有明显的变化。

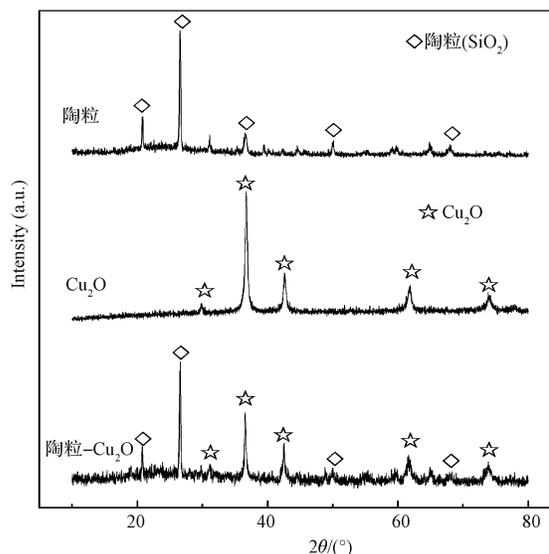


图 1 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns

表 2 Cu_2O 、陶粒 (Cu_2O) 平均粒径表
Table 2 Cuprous oxide, ceramsite-cuprous Cu_2O oxide average particle size

催化剂	平均粒径/nm
Cu_2O	26.92
负载在陶粒上的 Cu_2O	20.87

2.2 陶粒-Cu₂O 复合材料的降解性能分析

2.2.1 陶粒-Cu₂O 降解性能的考察

陶粒作为一种多孔材料,对污染物有一定的吸附性能。为分析陶粒-Cu₂O 复合材料的降解性能,区分吸附和光降解的差异十分必要。现选取相同体积的一定浓度亚甲基蓝溶液于烧杯中,分别加入陶粒、Cu₂O、陶粒-Cu₂O 三种材料在无光照的情况下(即暗反应)和 Cu₂O、陶粒-Cu₂O 复合材料在可见光照射的环境下磁力搅拌,反应 3 h。反应结束后静置,吸取上清液高速离心 10 min,测定、分析降解率,两种情况下的降解效果如图 2 所示。

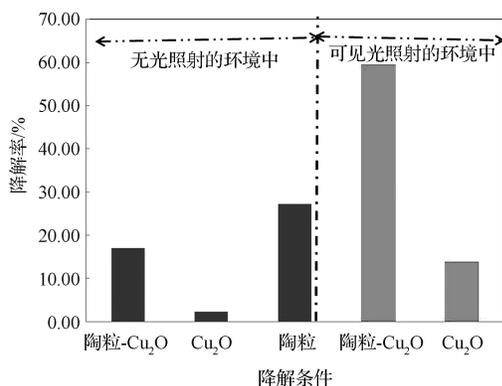


图 2 不同条件下的降解效果图

Fig. 2 Degradation effect of different conditions

由图 2 可知,在无光条件下陶粒-Cu₂O、Cu₂O、陶粒三种材料对亚甲基蓝都有不同程度的降解,亚甲基蓝的降解率分别达到 17.08%、2.30%、27.30%。由该结果可以看出,单纯的陶粒对亚甲基蓝有一定的吸附,吸附率可以达到 27.30%,这说明由于多孔的结构,陶粒对亚甲基蓝的降解主要依靠吸附性能;且吸附以物理吸附为主,在短时间内即可完成(约 0.5 h);另外,由氧化亚铜的降解效果(2.30%)来看,在无光条件氧化亚铜对亚甲基蓝无明显的降解;而对比陶粒和陶粒-Cu₂O 复合材料的吸附效果来看,复合材料对亚甲基蓝的吸附率可以达到 17.08%,这说明复合材料虽然有一定的吸附作用,但是较陶粒吸附效果差,这主要原因可能是氧化亚铜负载到陶粒后,陶粒的孔结构中占据了更多的氧化亚铜,吸附亚甲基蓝的效果变差。

在光照条件下,Cu₂O、陶粒-Cu₂O 两种材料对亚甲基蓝都有不同程度的降解,亚甲基蓝的降解率分别达到 13.88% 和 53.48%。这说明在光照条件下,Cu₂O起到了光催化效果,亚甲基蓝得到一定程度的降解;而陶粒-Cu₂O 复合材料在光照条件下对亚甲基蓝的降解率有明显的提高,这说明陶粒-Cu₂O 复合材料两者协同作用,不仅有吸附作用,而且有光降解

效果。

2.2.2 H₂O₂ 对陶粒-Cu₂O 复合材料的降解性能影响

分别考察 Cu₂O/H₂O₂、陶粒-Cu₂O/H₂O₂ 两种协同降解性能。具体步骤为,在可见光照射下,取 50 mL 亚甲基蓝溶液,加入 2.5 mL 过氧化氢溶液(质量分数约 10%),加入催化剂进行降解实验,经 3 h 反应后。同时,在无光照环境下采用同样步骤进行操作。两种环境下的降解性能如图 3 所示。

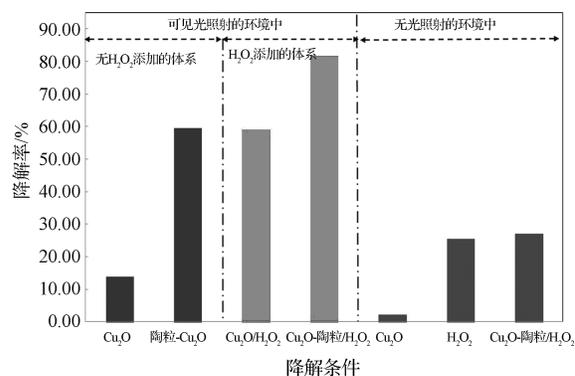


图 3 加入过氧化氢后的降解结果图

Fig. 3 Degradation result after adding hydrogen peroxide

由图 3 可知,在无光照条件下,在两份相同浓度的亚甲基蓝溶液中分别加入陶粒-Cu₂O/H₂O₂ 和 H₂O₂,所得到的亚甲基蓝的降解率仅有 25% ~ 27%。另外,在光照条件下,Cu₂O、陶粒-Cu₂O 两种材料体系中分别加入 H₂O₂ 对亚甲基蓝的降解率都有了显著提高,分别比同样光照条件下无添加 H₂O₂ 的体系的降解率提高了 4.26 倍和 1.37 倍。在有光照和无光照两种条件下对比分析,说明虽然 H₂O₂ 作为一种氧化剂对亚甲基蓝有一定的氧化降解作用,但是在光催化材料体系中起到的氧化作用更加明显,即 H₂O₂ 和 Cu₂O 产生了协同降解作用。进一步分析,Cu₂O 在可见光照射下产生了大量的电子-空穴对^[10],在体系中产生氧化还原体系,可以促进亚甲基蓝的分解,而且当加入 H₂O₂ 后,Cu₂O 产生的电子-空穴对可以加速 H₂O₂ 的水解,产生大量的氧气,进而产生 ·O₂⁻、HOO·、·OH、O₂ 等强氧化性基团,可以更加有效的降解亚甲基蓝^[11]。

2.2.3 Cu₂O-陶粒降解性能的机理分析

为考察 Cu₂O-陶粒降解性能的机理,采取了如下具体步骤:取 2.5 mL 质量分数约 10% 的 H₂O₂ 溶液加入到 50 mL 一定浓度的亚甲基蓝溶液中,在一定光强度的可见光照射下,缓慢搅拌反应,并于不同的时间移取少许水样进行吸光度测定,计算降解率。

不同时间下的降解率如图 4 所示。由图 4 可知,陶粒-Cu₂O 降解分为明显的三个阶段。第 I 阶段,即 0 ~ 10 min,在此阶段,亚甲基蓝的降解率迅速增大至较为稳定。其中前四分钟,降解率可以达到 12.7%,而之后降解率维持在 30.6% 到 35.7% 之间;第 II 阶段,即 15 ~ 80 min,亚甲基蓝的降解率变化为 44.7% ~ 79.0%。第 III 阶段,亚甲基蓝的降解率基本保持不变,即 80 ~ 120 min,降解率为 79.0% ~ 81.4%。

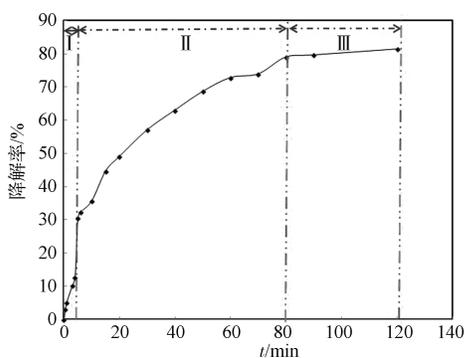


图 4 反应时间与降解率关系图

Fig. 4 Diagram of reaction time and the degradation rate

结合 2.2.1 节分析其原因,陶粒-Cu₂O 和陶粒两种材料的吸附率可以达到 17.08% 和 27.03%,而此处前 10 min,复合材料对亚甲基蓝的吸附率达到 12.7%,最高为 35.7%。因此,Cu₂O-陶粒复合材料主要起到了吸附作用;结合 2.2.2 节,此处进一步反应,Cu₂O 开始在光照条件下产生电子-空穴对加速 H₂O₂ 的水解,水解产物在电子-空穴对的作用下产生了大量的强氧化性基团,强氧化性基团氧化废水中的有机污染物,从而光降解效果明显提高,因此,第 II 阶段光催化降解起到主导作用;第 III 阶段,反应基本趋于平稳,降解率基本保持不变。表 3 为陶粒-Cu₂O 复合材料的降解动力学模型,从中可以看出,第 I 阶段符合线性模型,R² 值可以达到 0.973 7,第二阶段符合多项回归方程,R² 值为 0.990 1,第 III 阶段符合多项回归而根据方程式可以判断该图形更加平缓,R² 值为 0.993 9。

根据陶粒负载 Cu₂O 降解亚甲基蓝可能存在着

表 3 陶粒-Cu₂O 复合材料降解动力学模型

Table 3 Ceramsite-Cu₂O composite degradation dynamics model

序号	回归方程	R ²
第 I 阶段	$y = 2.966 2x + 1.180 6$	R ² = 0.973 7
第 II 阶段	$y = -0.006 9x^2 + 1.184 3x + 26.978$	R ² = 0.990 1
第 III 阶段	$y = -0.000 5x^2 + 0.157 2x + 69.597$	R ² = 0.993 9

吸附、光降解两种作用。初步分析其降解机理可能为如图 5 所示。可以看出,首先,氧化亚铜以吸附的形式负载于陶粒表面。然后,在亚甲基蓝体系中,亚甲基蓝通过物理吸附于陶粒空隙内。在可见光照射下,氧化亚铜起到光催化作用,产生大量的·OH 等活泼自由基;吸附到陶粒空隙内的亚甲基蓝,在活泼自由基的作用下,最终被分解。

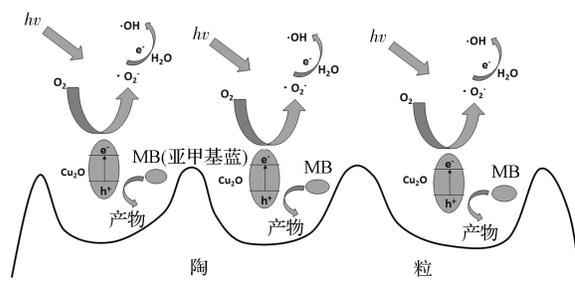


图 5 陶粒-Cu₂O 降解途径图

Fig. 5 Degradation pathway of Ceramsite cuprous oxide

3 结论

研究了陶粒负载氧化亚铜复合材料,通过降解性能的考察、H₂O₂ 对复合材料的降解性能影响以及研究了降解性能的机理,得到如下结论。

(1) 在无光条件下陶粒、Cu₂O、陶粒-Cu₂O 三种材料对亚甲基蓝都有不同程度的降解,亚甲基蓝的吸附率分别达到 27.30%、2.30%、17.08%;在光照条件下,Cu₂O、陶粒-Cu₂O 两种材料对亚甲基蓝都有不同程度的降解,亚甲基蓝的降解率分别达到 13.88% 和 53.48%。这说明在光照条件下,陶粒-Cu₂O 复合材料两者协同作用,不仅有吸附作用,而且有光降解效果。

(2) 加入 H₂O₂ 后,Cu₂O 产生的电子-空穴对可以加速 H₂O₂ 的水解,产生大量的强氧化性基团,有效提高光降解性能。

(3) 进一步分析陶粒-Cu₂O 复合材料降解机理发现,陶粒-Cu₂O 降解污染物分为三个阶段,其中第一个阶段吸附起主导作用符合一维线性模型,第二个阶段光降解起重要作用,符合 $y = -0.006 9x^2 + 1.184 3x + 26.978$ 模型,第三阶段趋于平稳。

参 考 文 献

- 魏明真,霍建振,伦宁,等. 一种新型的半导体光催化剂——纳米氧化亚铜. 材料导报, 2007;21(6):130—133
Wei Mingzhen, Huo Jianzhen, Lun Ning, et al. A novel semiconductor photocatalyst—nano cuprous oxide. Materials Review, 2007;21(6):130—133
- 何东林,黄洪,钟理,等. TiO₂ 可见光催化研究进展及其应

- 前景. 化工进展, 2015; 34: 104—109
- He Donglin, Huang Hong, Zhong Li, *et al.* Development of titanium oxide response to visible light. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015; 34: 104—109
- 3 Wang D, Mo M, Yu D, *et al.* Large-scale growth and shape evolution of Cu_2O cubes. *Crystal Growth and Design*, 2003; 3(5): 717—720
- 4 韩世同, 习海玲, 史瑞雪, 等. 半导体光催化研究进展与展望. *化学物理学报*, 2003; 16(5): 339—349
- Han Shitong, Xi Hailing, Shi Ruixue, *et al.* Prospect and progress in the semiconductor photocatalysis. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2003; 16(5): 339—349
- 5 Duan Xiuju, Gao Rongjie, Zhang Yadong, *et al.* Synthesis of sea urchin-like cuprous oxide with hollow glass microspheres as cores and its preliminary application as a photocatalyst. *Materials Letters*, 2011; 65: 3625—3628
- 6 林慧, 高荣杰, 冯欣, 等. 沸石负载 Cu_2O 光催化剂降解甲基橙. *环境工程学报*, 2015; 9(4): 1783—1788
- Lin Hui, Gao Rongjie, Feng Xin, *et al.* Degradation property of methyl orange on zeolite loads Cu_2O . *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015; 9(4): 1783—1788
- 7 菅泽, 高荣杰, 张雅栋, 等. 玻璃微珠-Cu/ Cu_2O 复合镀层的制备及其光催化降解甲基橙的研究. *材料导报*, 2011; 25(9): 27—34
- Jian Ze, Gao Rongjie, Zhang Yadong, *et al.* Preparation of composite coating of cenospheres-Cu/ Cu_2O and its photocatalytic degradation of methyl orange. *Materials Review*, 2011; 25(9): 27—34
- 8 唐爱东, 杨学华, 张放, 等. 新型 Cu_2O /海泡石复合材料降解甲基橙的协同效应. *中国科技论文*, 2013; 8(2): 81—86
- Tang Aidong, Yang Xuehua, Zhang Fang, *et al.* Synergistic effect of a novel Cu_2O /sepiolite composite on the degradation of methyl orange. *China Science Paper*, 2013; 8(2): 81—86
- 9 张文蓉, 孙家寿, 陈金毅, 等. 累托石/氧化亚铜纳米复合材料的制备及光催化性能研究. *环境工程学报*, 2011; 5(4): 956—960
- Zhang Wenrong, Sun Jiashou, Chen Jinyi, *et al.* Preparation of cuprous oxide/rectorite nano-composite and research of photocatalysis properties. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011; 5(4): 956—960
- 10 谢立进, 马峻峰, 赵忠强, 等. 半导体光催化剂的研究现状及展望. *硅酸盐通报*, 2005; (6): 80—84
- Xie Lijin, Ma Junfeng, Zhao Zhongqiang, *et al.* Prospect and Current status in the semiconductor photocatalysts. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2005; (6): 80—84
- 11 叶美英, 李宝兴, 叶荣民, 等. 微反应器中二氧化钛/过氧化氢协同光催化降解及其应用. *分析化学*, 2010; 38(5): 643—647
- Ye Meiyang, Li Baoxing, Ye Rongming, *et al.* Photodegradation of organics with titanium oxide/hydrogen peroxide catalyst system in microreactor and its application in environmental analysis. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010; 38(5): 643—647

Degradation Performance and Mechanism of Supported Cuprous Oxide to Deal with the Organic Wastewater

WANG Hui-jing, LIU Shu-juan, SHANG Xiao-han, XUE Jian-liang*

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, P. R. China)

[**Abstract**] In order to improve the photo-degradation performance of cuprous oxide and solve the problem of recycling, ceramsite- Cu_2O was prepared, and the composite degradation performance and mechanism was studied. The results showed that under the condition of no light and light, the degradation of three kinds of materials (ceramsite, Cu_2O , ceramsite- Cu_2O) were obvious different efficiency, and under the condition of light, the degradation efficiency improved obviously. This indicated that under the condition of light, the degradation performance and mechanism of ceramsite- Cu_2O composite materials are both adsorbed degradation and photo-degradation. Analysis the degradation performance of ceramsite- Cu_2O composite with H_2O_2 , the results indicated that electronic-hole produced by Cu_2O could accelerate the hydrolysis of H_2O_2 , then, a lot of strong oxidizing groups could be produced, which could effectively improve the photo-degradation performance. Further analysis degradation mechanism of ceramsite- Cu_2O , the process of degradation of pollutants could be divided into three phases; in the first phase, adsorption plays a leading role, which conforms to one dimensional linear model. In the second stage, photo-degradation plays an important role, which comply with $y = -0.0069x^2 + 1.1843x + 26.978$ model. The third stage leveled off.

[**Key words**] cuprous oxide photocatalysis load