

## PW<sub>11</sub>Cu/TiO<sub>2</sub> 膜光催化剂的制备及可见光催化性能

邹晓梅 陈启胜 柯小雪 雷 琴 赵梓铭 刘希龙 陈 艳 华英杰\* 王崇太\*  
(海南师范大学化学与化工学院,海口 571158)

**摘要:** 以 PW<sub>11</sub>Cu 为可见光活性组分, TiO<sub>2</sub> 为载体结构组分, 采用溶胶-凝胶法制备了 PW<sub>11</sub>Cu/TiO<sub>2</sub> 复合膜可见光催化剂, 并用 UV-Vis DRS、IR、Raman、XRD、SEM、TEM 等手段对催化剂的光吸收性质、化学组成、晶相、表面结构和形貌进行了表征, 同时, 以模型污染物 RhB 的可见光降解为探针评估了它的光催化活性, 考察了膜处理温度、PW<sub>11</sub>Cu 含量和溶液酸性对催化活性的影响, 最后, 通过催化剂循环降解 RhB 试验评估了 PW<sub>11</sub>Cu/TiO<sub>2</sub> 膜的稳定性。实验结果表明, PW<sub>11</sub>Cu/TiO<sub>2</sub> 膜对可见光有明显吸收, 低温(100 ℃)处理的膜为无定形态, 高温(500 ℃)处理的膜为多晶态; 低温处理的膜具有较高的可见光催化活性, 用于 RhB 的可见光催化降解, 在中性条件下反应 80 min, RhB 的降解率为 100%, TOC 去除达 32%(4 h); 提高溶液酸性有利于催化剂活性的提高, 在 pH=2.5 的条件下, 达到 100% 的 RhB 降解仅需 30 min。在本实验条件下, PW<sub>11</sub>Cu 的最佳剂量是 3.0 g。经过 10 次循环降解 RhB, 催化剂的光催化活性仍保留约 90%。

**关键词:** Keggin 型铜取代杂多酸盐; 二氧化钛; 可见光催化剂; RhB 降解; 溶胶-凝胶法  
**中图分类号:** O643.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4861(2015)10-2037-07  
**DOI:** 10.11862/CJIC.2015.232

## PW<sub>11</sub>Cu/TiO<sub>2</sub> Film Photocatalyst: Preparation and Visible Photocatalytic Performance

ZOU Xiao-Mei CHEN Qi-Sheng KE Xiao-Xue LEI Qin ZHAO Zi-Ming  
LIU Xi-Long CHEN Yan HUA Ying-Jie\* WANG Chong-Tai\*  
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

**Abstract:** A PW<sub>11</sub>Cu/TiO<sub>2</sub> composite film photocatalyst was prepared on the surface of a glass slide via the sol-gel dipping pulling method using tetrabutyl titanate Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> as the precursor of TiO<sub>2</sub> and the Keggin type copper substituted heteropolyanion PW<sub>11</sub>Cu as the visible light active component in this paper. Then the light absorption properties, the chemical composition, the crystal phase and the surface morphology of the as-prepared catalyst were characterized using UV-Vis DRS, IR, XRD, SEM and TEM. Meanwhile, the visible photocatalytic activity of the catalyst was assessed using the photocatalytic degradation of RhB, a model pollutant, as a probe. Influences of the calcination temperature, the PW<sub>11</sub>Cr dosage and the solution pH on the catalyst activity were also examined. In the end, a recycle test of the catalyst for RhB degradation was employed to evaluate the stability of the catalyst. Experimental results show that the PW<sub>11</sub>Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalyst has a good absorption to visible light. The film yielded at low calcination temperature (100 ℃) is amorphous and crystalline at high calcination temperature (500 ℃). The former has higher photocatalytic activity, and was employed to degrade RhB with a concentration of 10 μmol·L<sup>-1</sup> under the irradiation of 200 W metal halide lamp, the degradation ratio was about 100% at 80 min and the TOC removal was 32% at 4 h. High solution acidity is favorable to enhancement of the

收稿日期: 2015-04-17。收修改稿日期: 2015-06-27。

国家自然科学基金(No.21161007)、海南省国际科技合作重点项目(No.2012-GH004; KJHZ2014-08)和海南省应用技术与开发专项(No.ZDXM20130088; ZDXM2014099)、国家大学生创新训练项目(No.201411658027)资助。

\*通讯联系人。E-mail: wct581@sina.com, 521000hua282@sina.com; 会员登记号: S06N6049M1002。

photocatalytic activity of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film. Reaching 100% of RhB degradation only needed 30 min at  $\text{pH}=2.5$ . The optimal  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  dosage is 3.0 g under the experimental conditions. The photocatalytic activity of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film remains about 90% after 10 times recycles for RhB degradation.

**Key words:** Keggin-type Cu-substituted heteropolyoxometallate;  $\text{TiO}_2$ ; visible photocatalyst; rhodamine B degradation; the sol-gel method

## 0 引言

解决能源危机和环境污染问题的最佳途径是高效利用太阳光能,但关键是找到廉价、高效、环境友好和稳定性高的光催化剂。在过去的 40 多年以来, $\text{TiO}_2$  作为一种廉价、环境友好和稳定性高的光催化剂受到广泛研究<sup>[1-16]</sup>,并针对它只能吸收紫外光的缺陷进行了大量改性工作,如进行非金属和金属元素掺杂及共掺杂和染料及量子点敏化等<sup>[9]</sup>,也试图通过改变  $\text{TiO}_2$  自身的几何结构和尺寸来提高它的光吸收性质和光催化性能<sup>[11]</sup>,虽然取得了明显效果,如对可见光的光能转换效率可达到 6%~12%,但这个效率依然很低<sup>[9]</sup>。因此,寻求新的光催化体系依然任重道远。

在前期研究中,我们发现 Keggin 型过渡金属取代杂多化合物  $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}^n$  ( $\text{PW}_{11}\text{M}$ ) 是一类性能优越、环境友好和稳定性高的光活性物质,其中  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$ 、 $\text{PW}_{11}\text{Co}$  及其异相体系  $\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{D301R}$  和  $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$  已经显示出明显的可见光催化活性<sup>[17-23]</sup>。由于改变  $\text{PW}_{11}\text{M}$  中 M 的性质可以导致不同的可见光吸收波长,因此,本文拟以  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  为可见光活性组分, $\text{TiO}_2$  为载体结构组分,采用溶胶-凝胶法制备  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  纳米膜光催化剂。选择  $\text{TiO}_2$  作为载体是因为除了廉价、环境友好和化学稳定性高之外,它具有易于成膜以及几何形状和尺寸易于控制的特点<sup>[11]</sup>,与阴离子交换树脂 D301R 相比, $\text{TiO}_2$  可以通过成膜的方式将  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  牢固附载在玻璃等基体表面,避免催化剂在水溶液中使用后的分离问题。为了评估  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  的可见光催化活性,本文选择罗丹明 B (RhB) 作为模型污染物,通过测定  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  存在下 RhB 可见光催化降解的速率及总有机碳(TOC)变化,评估  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  光催化活性的高低及矿化能力,同时考察膜处理温度、 $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  负载量和溶液酸性对催化活性的影响,并通过 RhB 的循环降解试验评估  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  光催化活性的稳定性,从而为  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  的实际应用提供实验基

础及理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

钨酸钠(国药集团化学试剂有限公司),磷酸氢二钠(天津市化学试剂一厂),硝酸铜、丙酮、硫酸氢钠和罗丹明 B(广州化学试剂厂),钛酸四丁酯(国药集团化学试剂有限公司),混合磷酸盐( $\text{pH}=6.86$ )购自上海雷磁创益仪器仪表有限公司,以上试剂均为分析纯。Keggin 型铜取代杂多酸盐  $\text{Na}_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )按参考文献的方法合成<sup>[21-22]</sup>,并经红外光谱、紫外光谱和循环伏安表征。不同 pH 的溶液用稀 NaOH 溶液和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaHSO}_4$  溶液在酸度计上进行调节。

### 1.2 实验仪器与方法

$\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  纳米膜的制备在沈阳科晶设备有限公司生产的 PTL MM02 型垂直提拉机上完成;样品焙烧在龙口市电炉制造厂生产的 YY-DDC-08B 型马弗炉中进行;FT-IR 使用 Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪记录(美国 Thermo Scientific 公司),KBr 压片;XRD 在德国布鲁克公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪上进行,Cu  $K\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA;样品的表面形貌和结构表征使用 HITACHI S4800 扫描电子显微镜(SEM)和 JEM 2100 透射电子显微镜(TEM)进行;光催化降解反应在南京胥江机电厂生产的 XPA 系列光化学反应仪中进行,使用滤光片滤去紫外光部分,光源为 200 W 金卤灯。反应液中 RhB 的浓度用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)进行分析;总有机碳(TOC)测量在日本岛津 TOC-L 测试仪上进行。

### 1.3 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜的制备

在磁搅拌下,将一定质量 (1、2、3、4、5 g) 的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  溶于 1 mL 水和 20 mL 无水乙醇的混合溶液中,然后逐滴加入 8 mL 钛酸四丁酯  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,期间滴加硫酸溶液使反应体系的 pH 值保持在 2~3;

继续搅拌使溶剂蒸发得到  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  溶胶, 放置、陈化 15 h 后形成凝胶, 采用浸渍提拉法将此凝胶在玻片上提拉成膜, 并放入马弗炉中分别于不同温度下焙烧 3 h, 即可得到  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜。

#### 1.4 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜的特征和光催化性能评估

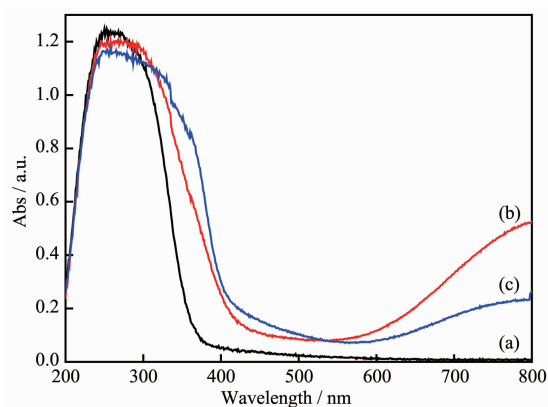
制备的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜分别进行 UV-Vis DRS、IR、XRD、SEM 和 TEM 等表征, 然后用 RhB 的可见光催化降解作为探针评估它的光催化活性。典型的光降解步骤如下: 先取 250 mL 含有 RhB 的反应液放入光反应器内, 然后将制备的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜 (2 cm×2 cm, 连同玻片) 挂在反应液中, 在磁搅拌下进行光催化降解反应。反应期间, 每隔一定时间间隔取样 2 mL, 稀释后进行 RhB 浓度分析。光催化降解前, 体系在无光条件下磁搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡。除非指明, 实验温度为 25 °C, 实验用水为超纯水。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜的特征

#### 2.1.1 UV-Vis DRS

图 1 是  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  和  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  样品的 UV-Vis 漫反射吸收光谱。由图可见, 除了紫外区 (<400 nm) 的吸收外,  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  样品在 600~800 nm 区间有一个明显的吸收带, 与纯  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  样品的吸收一致。而  $\text{TiO}_2$  样品仅在紫外光区 (<387 nm) 有吸收, 表明  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  与  $\text{TiO}_2$  复合后保留了各自的光吸收性质。



(a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$ ; (c)  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$

图 1 样品的固体紫外-可见漫反射吸收谱

Fig.1 UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples

#### 2.1.2 IR 和 Raman 光谱

对不同焙烧温度下制备的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  样品进

行 IR 光谱表征, 结果如图 2(A) 所示。  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  样品有 4 个吸收峰, 峰位置分别为 1 094 (1 050)、963、888 和 813  $\text{cm}^{-1}$ , 与 Keggin 型杂多化合物  $\text{PW}_{12}$  在指纹区 (700~1 100  $\text{cm}^{-1}$ ) 的特征振动吸收峰一致, 分别对应于 P-O<sub>a</sub>、W=O<sub>d</sub>、W-O<sub>b</sub>-W 和 W-O<sub>c</sub>-W 键的不对称振动吸收<sup>[24]</sup>。与  $\text{PW}_{12}$  相比,  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的 P-O<sub>a</sub> 振动吸收有一个分裂的肩峰, 这是 Cu 取代后分子对称性降低导致的结果。当样品的焙烧温度达到 500 °C 的时候, Keggin 结构的 4 个特征振动吸收峰消失, 表明  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  发生了分解。此外, 在图中的 1 381  $\text{cm}^{-1}$  处可以观察到  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  中与 Cu(II) 配位的 H<sub>2</sub>O 分子的振动吸收峰, 该峰随着焙烧温度的升高而逐渐降低, 表明配位 H<sub>2</sub>O 随温度的升高逐渐失去, 这将影响  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  的光催化活性 (见后)。在 600  $\text{cm}^{-1}$  附近观察到的峰属于 Ti-O 键的振动吸收<sup>[25]</sup>。

在拉曼光谱中 (图 2(B)),  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  样品显示出 4 个位移峰, 峰位置分别为 1 068、998、984 和 899  $\text{cm}^{-1}$ , 与  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的一致, 对应于上述的 4 个 IR 振动吸收。

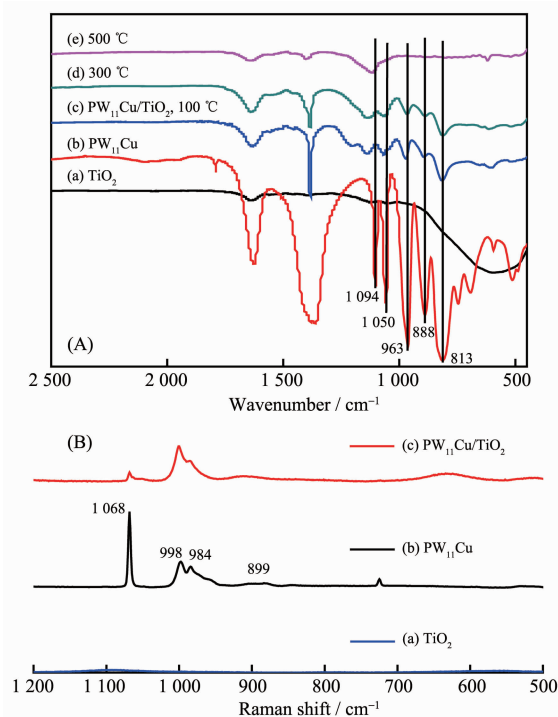


图 2 样品的红外光谱(A)和拉曼光谱(B)

Fig.2 IR (A) and Raman spectra (B) of samples

#### 2.1.3 XRD 表征

XRD 表明  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  光催化剂的晶相随焙烧温度的升高而发生变化。如图 3 所示, 在 100 °C 焙烧温度下处理的膜对 X-射线的衍射不明显, 表明

$\text{TiO}_2$  主要以无定形的形态存在, 此时可以观察到  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的特征衍射峰, 表明  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  以独立的晶相分布在无定形的  $\text{TiO}_2$  表面。当膜的处理温度升高至  $300^\circ\text{C}$  时,  $\text{TiO}_2$  仍主要以无定形的形态存在, 而  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的特征衍射峰减弱乃至大部分消失, 表明  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  不再以独立的晶相分布在  $\text{TiO}_2$  表面, 而是分散在  $\text{TiO}_2$  中。至  $500^\circ\text{C}$  时, 在谱图的  $25.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、

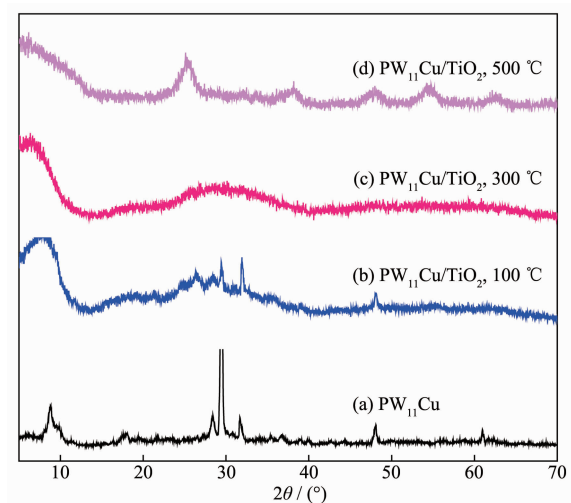


图 3 样品的 XRD 表征

Fig.3 XRD characteristics of samples

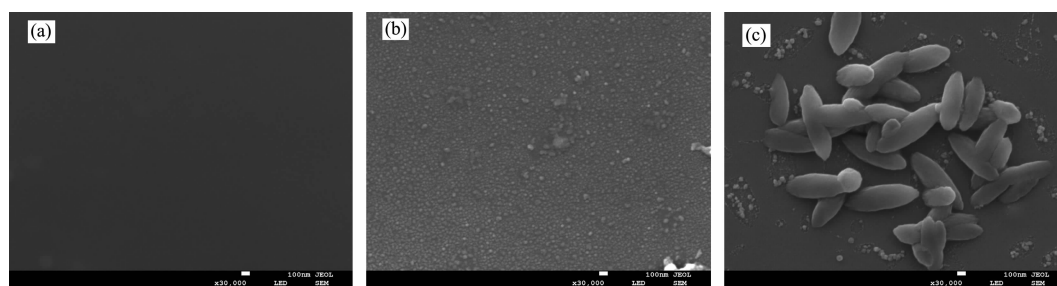
$48.0^\circ$ 、 $54.5^\circ$  和  $62.7^\circ$  处出现了四方晶系锐钛矿的衍射峰<sup>[25]</sup>, 表明样品中的  $\text{TiO}_2$  已由无定形态转化为结晶态。

#### 2.1.4 SEM 和 TEM 表征

SEM 显示, 在  $100^\circ\text{C}$  下焙烧的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜, 表面呈均匀的非晶态结构(图 4a)。当焙烧温度升至  $300^\circ\text{C}$  时, 膜表面出现明显的无规则颗粒(图 4b)。至  $500^\circ\text{C}$  时, 膜表面出现“米粒”状的晶粒, 晶粒的大小宽约为  $200\text{ nm}$ , 长约为  $800\text{ nm}$ (图 4c), 电子衍射表明, 这些晶粒为多晶结构(图 5a), 在透射电子显微镜(TEM)下可以清楚地观察到这些晶体的晶面(图 5b)。

#### 2.2 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜的可见光催化活性

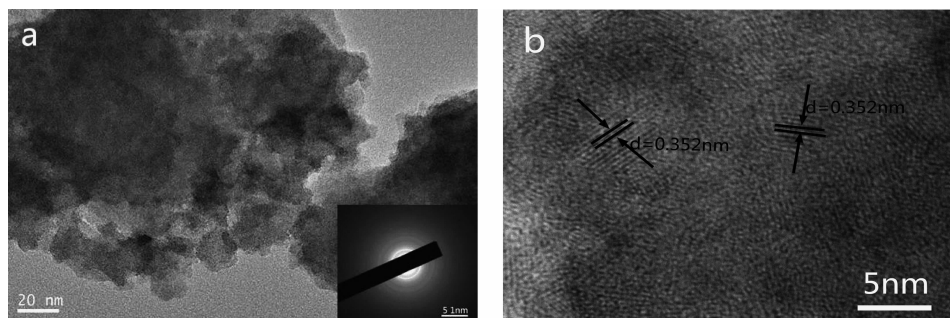
$\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的可见光催化活性以 RhB 的可见光降解作为探针进行评估。如图 6 所示, 在光照及  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的存在下, RhB 迅速降解, 反应  $80\text{ min}$ , RhB 的降解率即达到  $100\%$ (曲线 d)。相比之下, 如果反应体系中没有  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ (曲线 a) 或有  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  而没有光照(曲线 c), RhB 都不会降解, 表明  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  和光是 RhB 降解的必要条件, 或者说,  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  的光催化作用导致了 RhB 的迅速降解。与  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜相比, 纯  $\text{TiO}_2$  膜在可见光条件下对 RhB 的降解几乎没有催化作用(曲线 b),



(a)  $100^\circ\text{C}$  (b)  $300^\circ\text{C}$  (c)  $500^\circ\text{C}$

图 4  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的 SEM 照片

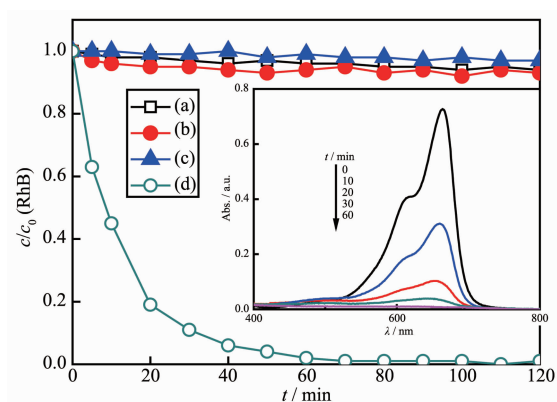
Fig.4 SEM images of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  films



Inset in (a) is the electron diffraction pattern

图 5  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film



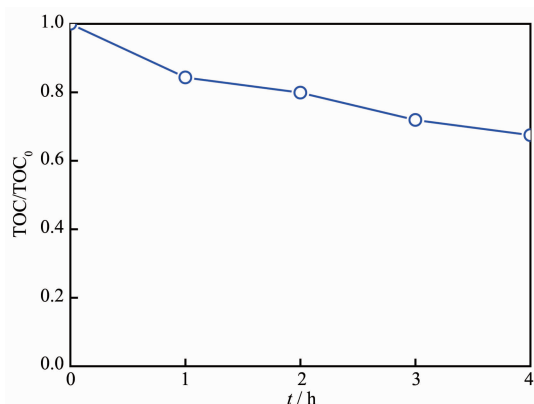
(a) Irradiation, no catalyst; (b) Irradiation,  $\text{TiO}_2$  film; (c)  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film, no irradiation; (d)  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film, irradiation. Other reaction conditions:  $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 200 W metal halide lamp; Calcination temperature of film is  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ . Inset is the temporal visible adsorption spectra of RhB corresponding to curve d

图 6 不同条件下 RhB 的可见光降解

Fig.6 Visible photodegradation of RhB under different conditions

表明  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的可见光催化活性组分是  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$ 。

测定 RhB 降解过程溶液总有机碳 (TOC) 的变化,结果如图 7 所示。随着反应的进行,溶液的 TOC 值逐渐降低,当反应进行至 4 h 时,TOC 去除率约为 32%,表明 RhB 的可见光催化降解过程伴随着矿化,或者说  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜在可见光下对 RhB 具有明显的矿化能力。



$\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2+\text{RhB}$ ,  $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 200 W metal halide lamp,  $\text{pH}=7.0$ .

图 7 RhB 降解过程 TOC 相对值的变化

Fig.7 Changes in solution relative TOC during RhB degradation

## 2.2.1 焙烧温度对 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜光催化活性的影响

图 8 是焙烧温度对  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜光催化活性的影响。由图可知,膜的处理温度越高, RhB 降解的效果就越差,表明随着膜处理温度的增加,  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的可见光催化活性降低。这是因为随着温度的提高,与  $\text{Cu(II)}$  配位的  $\text{H}_2\text{O}$  分子逐渐失去(见 IR 表征),按照我们先前提出的反应机理<sup>[21-22]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$  分子在构成光催化反应活性中心方面起着重要作用,因此,  $\text{H}_2\text{O}$  分子的缺失将导致光催化活性降低。另一方面,温度提高到一定程度,作为可见光活性组分的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  将发生分解。

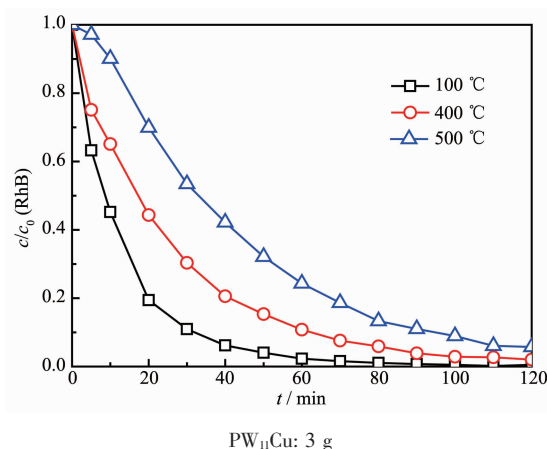


图 8 焙烧温度对  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜光催化活性的影响

Fig.8 Influence of the calcination temperature on the photocatalytic activity of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film

## 2.2.2 $\text{PW}_{11}\text{Cu}$ 含量对 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜光催化活性的影响

$\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的光催化活性随着可见光活性组分  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的含量增加而提高(图 9),但当  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的剂量超过 3.0 g 时,膜的催化活性反而降低。这是因为当  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的剂量超过 3 g 时,附着在玻片表面

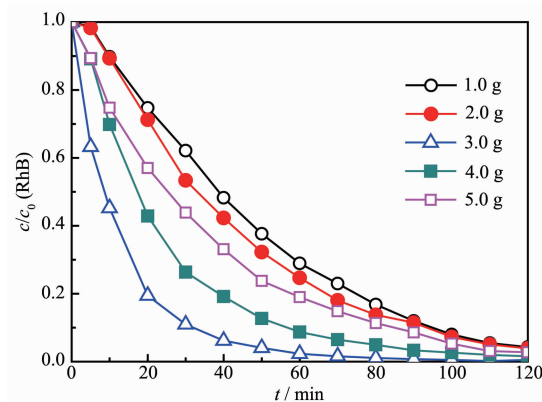


图 9  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  含量对  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜光催化活性的影响

Fig.9 Influence of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  dosage on the photocatalytic activity of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film calcinated at  $100^\circ\text{C}$

的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜出现局部脱落现象,因此,在本实验条件下, $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  的最佳剂量是 3.0 g。

### 2.2.3 溶液 pH 对 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜光催化活性的影响

如图 10 所示,溶液酸性的增加有利于  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜光催化活性的提高。当溶液的 pH 从 5.5 减小至 2.5 时,RhB 光催化降解的速率明显增加,反应 30 min,RhB 的降解率几乎达到 100%。导致这种现象的原因是,溶液酸性增加,RhB 以阳离子的形式存在,有利于它在荷负电性的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ( $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  是多阴离子)膜表面吸附,从而增加了表面反应浓度,使反应速率加快。

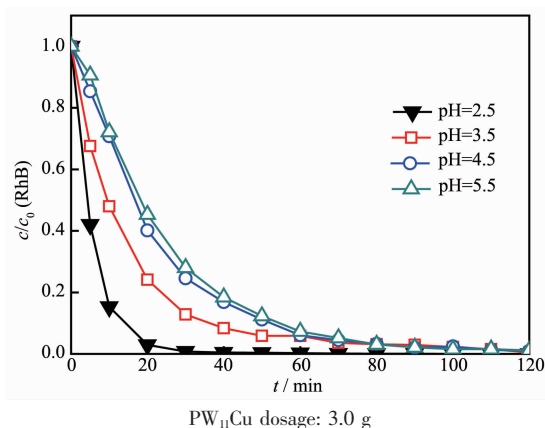


图 10 溶液 pH 对  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜光催化活性的影响

Fig.10 Influence of the solution pH on the photocatalytic activity of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film

### 2.2.4 $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 膜催化剂的稳定性

催化活性的稳定性是衡量催化剂性能的重要指标。如图 11 所示,经过 10 次循环降解 RhB 后,

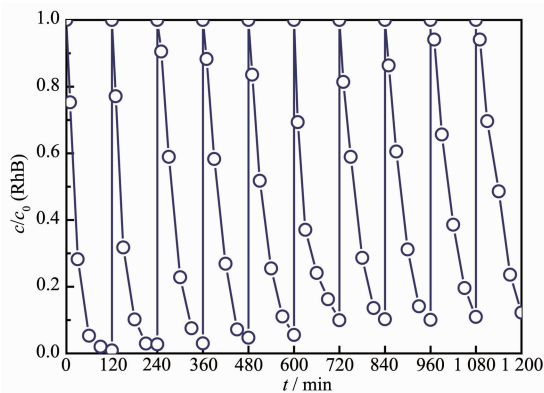


图 11  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的光催化活性随循环使用次数的变化

Fig.11 Variation of the photocatalytic activity of the  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  film with recycle numbers in the degradation of RhB

$\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜的光催化活性依然保持在 90% 左右,其中催化活性的损失可能是在搅拌作用下  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  膜从玻璃基体表面脱落导致的结果。

## 3 结 论

以  $\text{PW}_{11}\text{Cu}$  为可见光活性组分, $\text{TiO}_2$  为载体结构组分,采用溶胶-凝胶法制备的  $\text{PW}_{11}\text{Cu}/\text{TiO}_2$  复合膜光催化剂对 RhB 的可见光催化降解具有很高的光催化活性,且催化活性稳定,有可能在利用太阳能降解水体有机污染方面获得实际应用。

### 参考文献:

- [1] Honda K, Fujishima A. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**,**1**:1-21
- [3] Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2891-2959
- [4] Shankar K, Basham J I, Allam N K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:6327-6359
- [5] Wang F, Zhang K. *J. Mole. Catal. A: Chem.*, **2011**,**345**:101-107
- [6] Grätzel M. *Nature*, **2001**,**414**:338-344
- [7] Grätzel M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**,**164**:3-14
- [8] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. *Appl. Catal. B: Environm.*, **2012**,**125**:331-349
- [9] Kamat P V. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:11849-11851
- [10] Nakata K, Fujishima A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2012**,**13**:169-189
- [11] Zhang R Y, Elzatahry A A, Al-Deyab S S, et al. *Nano Today*, **2012**,**7**:344-366
- [12] Yu J G, Hai Y, Cheng B. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:4953-4958
- [13] Ahmed M A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2012**,**238**:63-70
- [14] Shi J W, Yan X, Cui H J, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2012**,**356**:53-60
- [15] WANG En-Jun(王恩君), YANG Hui-Yun(杨辉云), CAO Ya-An(曹亚安). *Acta Chim. Sinica(化学学报)*, **2009**,**67**(24):2759-2764
- [16] Zhang Y X, Zhou Z Y, Chen T, et al. *J. Environ. Sci.*, **2014**,**26**:2114-2122
- [17] HUA Ying-Jie(华英杰), SUN Zhen-Fan(孙振范), WANG Chong-Tai(王崇太), et al. *Acta Chim. Sinica(化学学报)*, **2010**,**68**:1037-1042
- [18] HUA Ying-Jie(华英杰), WANG Chong-Tai(王崇太), SUN

- Zhen-Fan(孙振范), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2012**,**29**(1):63-68
- [19]WANG Chong-Tai(王崇太), HUA Ying-Jie(华英杰), LIU Xi-Long(刘希龙), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2012**, **70**(4):399-404
- [20]WU Chun-Yan(吴春燕), LIU Xi-Long(刘希龙), SHEN Guo-Ying(沈国英), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2012**,**29**:1030-1035
- [21]Hua Y J, Wang C T, Liu J Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2012**,**365**:8-14
- [22]Hua Y J, Chen G L, Xu X N, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**:8877-8884
- [23]HUA Ying-Jie(华英杰), XU Xiao-Nan(徐孝南), ZOU Xiao-Mei(邹晓梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(8):1895-1903
- [24]WANG Chong-Tai(王崇太). *Thesis for the Doctorate of Zhongshan University*(中山大学博士论文). **2008**.
- [25]DENG Xiao-Yan(邓晓燕), CUI Zuo-Lin(崔作林), DU Fang-Lin(杜芳林), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2001**,**16**(6):1089-1093