

贝壳粉/ Ag_2O 复合光催化剂制备及性能研究

胡成明 赵 宇 宋伟光 朱 熠 戴世栋

(南京信息工程大学环境科学与工程江苏,南京 210044)

摘 要 采用两步法制备了不同贝壳粉用量的贝壳粉/氧化银(Ag_2O)复合光催化剂,利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱仪对其进行表征,同时在可见光条件下对其进行了光催化性能的测试。研究结果表明:贝壳粉用量为 15%(wt,质量分数)制得的贝壳粉/ Ag_2O 复合光催化剂用量为 20mg,降解时间 60min,40mL 罗丹明 B(RhB)溶液初始浓度为 4mg/L 条件下,贝壳粉/ Ag_2O 对 RhB 的降解率最高达到 80.35%。

关键词 氧化银,贝壳粉,光催化剂,降解

Preparation and photocatalysis of shell powder/ Ag_2O composites under visible light irradiation

Hu Chengming Zhao Yu Song Weiguang Zhu Yi Dai Shidong

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044)

Abstract A series of shell powder/ Ag_2O composite photocatalyst with different amount of shell powder were successfully prepared via a simple solvothermal method. These composites were systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis diffuse reflection spectrum. The photocatalytic performance of these composites were evaluated by the degradation of RhB dye under visible light irradiation. Results showed that 20mg shell powder/ Ag_2O loaded with 15% (wt, mass fraction) of shell powder degraded Rhodamine solution (RhB) with the initial concentration of 4mg/L, the degradation rate could reach up to 80.35% in 60min.

Key words Ag_2O , shell powder, photocatalysis, degradation

二氧化钛(TiO_2)是当前已知的所有半导体材料中光催化应用最广泛的材料。但 TiO_2 光催化反应的量子效率很低^[1-2]。这是由于在光照下,产生的光生载流子重新复合太快,不利于光电转换^[3-4]。所以提高 TiO_2 的催化活性是多项光催化技术推广应用的重要任务。此外,传统的 TiO_2 光催化剂光谱响应范围比较窄,只有自然光的辐射能大于 TiO_2 的带隙,光才能在光催化反应中被 TiO_2 利用^[5-6]。而氧化银(Ag_2O)的禁带宽度约 1.2eV,与 TiO_2 相比,在紫外-可见光区都有较大吸收^[7]。然而 Ag_2O 的光照不稳定性大大限制其光催化效率的提高。提高光催化剂催化活性的方法大多数是从分离催化剂光照产生的电子和空穴来入手^[7-9]。

贝壳产量丰富,价格低廉,生物相容性好并且容易获得,由于其内部结构呈多孔状,具有良好的吸附性^[10-11]。科研人员对贝壳进行了一系列的探索。Cho 等^[12]把紫贻贝壳磨成粉,利用氧化钙(CaO)/

碳酸钙(CaCO_3)相互转换,重复吸收捕获二氧化碳(CO_2),从而净化空气。王兴雪^[13]利用贝壳粉有效吸附水中的重金属离子,对染料废水进行脱色,吸附和消除水中的有色有机物及磷酸盐,对水体治理和防止水体富营养化有重要作用^[14-15]。

本研究采用两步法制备了不同配合比的贝壳粉/ Ag_2O 复合光催化剂,利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱仪对其进行了表征,同时对其在可见光条件下光催化降解罗丹明 B (RhB) 的性能以及该复合光催化剂的稳定性和重复使用性进行了测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、乙二醇、RhB、硝酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸银(分析纯),西陇化工股份有限公司;贝壳,连云港板桥镇;去离子水,实

实验室自制。

场发射扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200F型), FEI公司; X射线衍射仪(XRD, D/max 2500型), Rigaku公司; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2600xing), 日本岛津公司; 真空干燥箱(DZF-6210型), 上海一恒科技有限公司; 马弗炉(XL-100型), 上海意丰电炉有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A型), 上海精宏仪器设备有限公司; 温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3型), 上海司乐仪器有限公司。

1.2 贝壳粉制备

首先用去离子水将贝壳洗净, 然后用浓硝酸对其进行酸化处理, 再用去离子水洗涤, 采用真空干燥箱(DZF-6210型, 上海一恒科技有限公司)在30℃进行烘干, 将烘干后的贝壳采用马弗炉(XL-100型, 上海意丰电炉有限公司)在800~1000℃条件下进行煅烧、冷却至室温后采用高速多功能粉碎机(HCP-100型, 华晨有限公司)进行粉碎, 即制得微米级的贝壳粉。

1.3 贝壳粉/Ag₂O光催化剂的制备

准确称取0.055g硝酸银于50mL的烧杯中, 用移液枪准确移取20mL去离子水于烧杯中, 采用超声波仪(VGT-1990QT型、深圳市固特宏机械设备有限公司)在200W超声条件下溶解硝酸银。称取微米级的贝壳粉用量为5%(wt, 质量分数, 下同)、10%、15%、20%、25%, 分别与溶解后的硝酸银超声30min, 采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3型, 上海司乐仪器有限公司)磁力搅拌30min, 使两者充分混合。将烧杯转移到电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A型, 上海精宏仪器设备有限公司)中, 60℃保持24h。将烘干后的样品放到坩埚中, 采用马弗炉(XL-100型, 上海意丰电炉有限公司)进行高温煅烧, 以5℃/min升温至300℃, 在此温度下煅烧30min, 冷却至室温即制得贝壳粉/Ag₂O复合催化剂, 根据贝壳粉用量分别命名为贝壳粉/Ag₂O-5%、贝壳粉/Ag₂O-10%、贝壳粉/Ag₂O-15%、贝壳粉/Ag₂O-20%和贝壳粉/Ag₂O-25%。

1.4 光催化性能测试

准确称取20mg的复合催化剂与40mL的RhB溶液(4mg/L), 在黑暗条件下采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3型, 上海司乐仪器有限公司)磁力搅拌30min, 达到吸附平衡。在氙灯光源的照射条件下进行光催化降解实验。每隔10min取2mL上清液, 离心(6000r/min, 10min)去除固体颗粒, 采用

紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2600xing, 日本岛津公司)测定样品吸光度, 并按照式(1)计算降解率。

$$\eta = A/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为样品测定的吸光度; A_0 代表的是4mg/L的RhB溶液吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

贝壳粉、Ag₂O及贝壳粉/Ag₂O的XRD谱图见图1。从图可以看出, 纯贝壳粉在 2θ 为25~30°、33.16°、34~38°、57°、58°和65°处的结晶峰, 都是贝壳粉的特征衍射峰; Ag₂O的峰与其标卡(PDF No. 76-2388)相对应; 随着贝壳粉/Ag₂O中贝壳粉用量的增加, 2θ 为33.16°的贝壳粉特征峰逐渐显现, 在贝壳粉用量为25%的复合催化剂中33.16°的特征峰尤为明显, 这可能是由于贝壳粉掺杂量的增加使此特征峰逐渐显现, 这也说明了贝壳粉与Ag₂O成功复合到一起且两者结晶性并未发生改变。

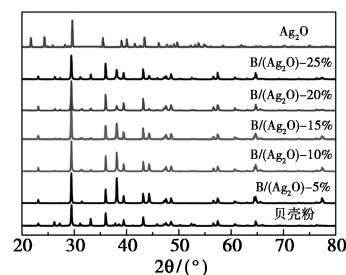


图1 贝壳粉、Ag₂O及贝壳粉/Ag₂O的XRD谱图

2.2 贝壳粉用量对贝壳粉/Ag₂O的光降解性影响

在40mL RhB溶液初始浓度为4mg/L, 贝壳粉/Ag₂O用量为20mg的条件下, 不同贝壳粉用量的贝壳粉/Ag₂O对RhB的光降解率见图2。从图可以看出, 在不加催化剂光照1h的条件下, RhB基本不被降解, 纯Ag₂O在光照1h条件下, 对RhB的降解效率只有26.41%; 在贝壳粉用量为15%条件下制得的贝壳粉/Ag₂O对RhB的降解率最大达到80.35%, 远远大于Ag₂O对RhB的降解率, 这是由于贝壳的特殊骨架为光生电子和空穴提供了分离的途径, 从而提高了复合催化剂的光催化性能; 然而当贝壳粉用量为25%时, 复合催化剂的催化效率反而低于纯Ag₂O的催化效果, 这可能是由于贝壳粉的含量过高, 导致Ag₂O光照受阻, 从而使得复合光催化剂的催化效果降低。

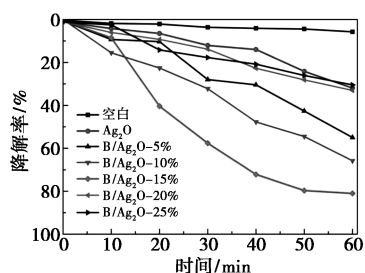


图 2 不同贝壳粉用量的贝壳粉/ Ag_2O 对 RhB 的光降解率

2.3 SEM 分析

贝壳粉/ Ag_2O -15% 的 SEM 图见图 3。从图可以看出,贝壳粉表面呈多孔结构,这种多孔结构使得纳米尺寸的 Ag_2O 颗粒可以附着在孔隙之间,由于贝壳粉具有较大的比表面积, Ag_2O 分散在孔隙当中可以增加其活性,使得贝壳粉/ Ag_2O -15% 的催化性能得到增强。

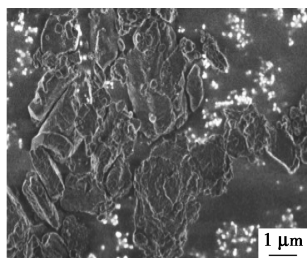


图 3 贝壳粉/ Ag_2O -15% 的 SEM 图

2.4 UV-Vis 分析

在 40mL RhB 溶液初始浓度为 4mg/L, 贝壳粉/ Ag_2O 用量为 20mg 的条件下, 贝壳粉/ Ag_2O -15% 在可见光条件下降解 RhB 的 UV-Vis 谱图见图 4。从图可以看出,随着时间的增加,RhB 的吸收峰(554nm)强度逐渐减弱,证明 RhB 被逐渐降解,说明贝壳粉/ Ag_2O -15% 在可见光条件下具有较好的催化活性。

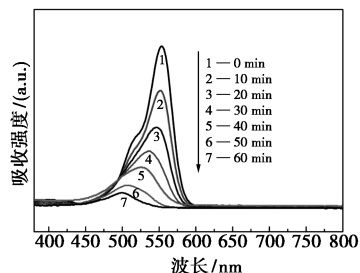


图 4 贝壳粉/ Ag_2O -15% 在可见光条件下降解 RhB 的 UV-Vis 谱图

2.5 时间对贝壳粉/ Ag_2O -15% 降解效果的影响

在 40mL RhB 溶液初始浓度为 4mg/L, 贝壳

粉/ Ag_2O 用量为 20mg 的条件下, 贝壳粉/ Ag_2O -15% 在不同时间对 RhB 的降解率见图 5。从图可以看出,在第一周期(降解 60min)贝壳粉/ Ag_2O -15% 对 RhB 的降解率达到了 80.35%,而在第二周期(降解 120min)、第三周期(降解 180min)和第四周期(降解 240min),贝壳粉/ Ag_2O -15% 对 RhB 的降解率仍能达到 79.76%、75.54% 和 70.65%,经过四个周期后(240min),贝壳粉/ Ag_2O -15% 对 RhB 仍然有很好的降解效果。这表明制得的贝壳粉/ Ag_2O 在 RhB 溶液中具有很好的稳定性。

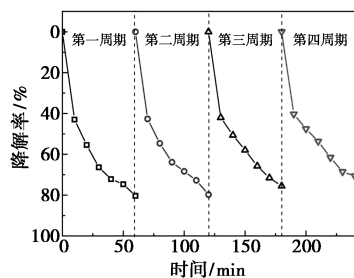


图 5 贝壳粉/ Ag_2O -15% 在不同周期内对 RhB 的降解率

3 结论

成功制得贝壳粉/ Ag_2O 复合光催化剂。由于贝壳粉特殊的多孔结构,且具有较大的比表面积,为 Ag_2O 光生空穴和电子的分离提供了途径,从而提高了复合光催化剂的光催化活性。贝壳粉用量为 15% 制得的贝壳粉/ Ag_2O 复合光催化剂用量为 20mg,降解时间 60min,40mL RhB 初始浓度为 4mg/L 的条件下,贝壳粉/ Ag_2O 复合光催化剂对 RhB 的降解率最高达到 80.35%,并具有较好的稳定性。

参考文献

- [1] 李秀芹,李子真,李春虎,等. Fe^{3+} - TiO_2 /Shell 光催化剂的制备及其对石油的光催化降解[J].石油学报(石油加工),2012,28(6):1048-1052.
- [2] 王威,何皎洁,崔福义,等. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米线异质结的制备及可见光催化性能[J].高等学校化学学报,2015,36(7):1367-1371.
- [3] Zioli R L, Jardim W F. Photocatalytic decomposition of sea-water-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO_2 [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2002, 147(3): 205-212.
- [4] 梁艳,赵杰,王来,等.贝壳的有机质及生物矿化机制分析[J].生物学杂志,2006,23(6):19-23.
- [5] 叶志隆,熊小京,芦敏.贝壳填料曝气生物滤池的硝化特性研究[J].中国给水排水,2006,22(3):1-3.

(下转第 193 页)