

一种生态友好粉煤灰地质聚合物的合成及光催化性能

张耀君* 张 科 康 乐 张 力

(西安建筑科技大学材料与矿资学院, 西安 710055)

摘要: 以乌洛托品为孔形成剂, 制备出孔结构可调控的粉煤灰地质聚合物; 通过半导体耦合设计, 合成出 In_2O_3 和 NiO 双负载粉煤灰地质聚合物催化剂; 采用 XRF、TGA/DSC、FESEM、XRD、FT-IR、UV-Vis 等对催化剂的组成、结构及性能进行表征, 考查了该催化剂体系对模拟印染废水的光催化降解活性、降解机理及反应动力学。结果表明: 孔形成剂的掺入能够显著地改善地质聚合物的孔结构, 调变 BET 比表面积及介孔体积; 双负载 5% In_2O_3 及 1% NiO 的粉煤灰地质聚合物催化剂对碱性品绿染料的最大降解率(95.65%), 归因于 In_2O_3 与 NiO 形成的 p-n 结半导体耦合体系以及 In_2O_3 与 PAFAG 载体之间产生强相互作用, 改善了光生电子-空穴对的分离效率, 从而提高了光催化染料降解活性。

关键词: 铝硅酸盐; 半导体; 光催化; 粉煤灰地质聚合物; 染料降解

中图分类号: TQ536.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)01-0016-10

DOI: 10.11862/CJIC.2017.011

An Eco-friendly Fly Ash-Based Geopolymer: Synthesis and Photocatalytic Properties

ZHANG Yao-Jun* ZHANG Ke KANG Le ZHANG Li

(College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The fly ash-based geopolymer with regulable pore structure was firstly synthesized by using urotropine as pore forming agent. Meanwhile, a kind of In_2O_3 and NiO co-loaded fly ash-based geopolymer was firstly synthesized by the coupling design of semiconductors. The composition, structure and properties of catalysts were characterized by XRF, TG/DSC, FESEM, XRD, FT-IR and UV-Vis. Furthermore, degradation activities of simulated dyeing wastewater, mechanism and reaction dynamics were studied. The results indicated that the pore structure, BET specific surface area and mesopore volume of geopolymer were remarkably improved by adding pore forming agent. The highest degradation rate (95.65%) of magenta green crystals over the 5% In_2O_3 and 1% NiO co-loaded catalyst should ascribe to the semiconductor coupling system of p-n junction generated from In_2O_3 and NiO as well as strong interaction produced between In_2O_3 and PAFAG so that the separation efficiencies of photogenerated electron-hole pairs were improved and the photocatalytic degradation activities of dye were enhanced.

Keywords: aluminosilicates; semiconductors; photocatalysis; fly ash-based geopolymer; dye degradation

收稿日期: 2016-08-10。收修改稿日期: 2016-11-01。

国家自然科学基金(No.21676209, 21346011)、陕西省教育厅重点科研项目(No.16JS055)、陕西省自然科学基金重点项目(No.2013JZ014)资助。

*通信联系人。E-mail: zhangyaojun@xauat.edu.cn; Tel: 029-82202467

0 引 言

粉煤灰是火力发电厂的粉煤在燃煤锅炉内燃烧后,经收尘器收集的细灰,是热电厂排放的主要固体废弃物。随着国民经济发展对电力需求的增加,燃煤电厂的粉煤灰排放量逐年增加,2013 年,我国粉煤灰的排放量约 5.8 亿吨^[1],2014 年约 5.78 亿吨^[2],2015 年约 6.2 亿吨^[3];据不完全统计,中国粉煤灰堆积总量已超过 30 亿吨,占地面积 500 km² 以上,给国民经济建设及生态环境造成巨大压力^[4-5]。目前,我国粉煤灰综合利用主要集中在生产水泥、商品混凝土、墙体材料、筑路工程、回填等领域^[1]。受基础设施建设和房地产行业影响,我国建材行业市场下滑严重,直接造成粉煤灰市场需求下降。近年来,以粉煤灰为原料与碱性激发剂溶液反应制备碱激发粉煤灰基地质聚合物胶凝材料,因其具有工艺简单、无需烧制、成本低廉、环境友好,具有固体废弃物规模化资源循环利用等特点,可实现煤炭与电力行业的可持续发展而备受关注^[6]。

由于表面张力作用,粉煤灰大部分呈球形颗粒,其化学结构主要由颗粒内部的石英、莫来石晶相及颗粒表面的硅酸盐玻璃体所组成^[7]。由于玻璃体的活性高,在强碱性激发剂 NaOH、KOH 或 Na₂SiO₃ 的作用下,低钙粉煤灰中的硅酸盐玻璃体解聚,形成硅酸盐或铝酸盐的寡聚体、二聚体或单体;在碱性环境下,这些解聚的小分子重新发生缩聚反应生成由[SiO₄]⁴⁻四面体和[AlO₄]⁵⁻四面体通过桥氧键连接的-Si-O-Al-的网络结构^[8];粉煤灰基地质聚合物是一种新型的无定形或半晶体的无机聚合物,具有高的力学性能^[9-11],耐酸碱腐蚀^[12-14]、抗海水侵蚀以及耐氯离子渗透^[15]等耐久性能;在特定的条件下,可替代水泥作为混凝土路面材料、固化有毒、有害及放射性核废料^[16-17]。将其作为一种先进的光催化材料用于染料废水降解是粉煤灰基地质聚合物新的用途^[18]。

本文首次报道了以乌洛托品为孔形成剂,制备出孔结构可调控的高抗压抗折强度的粉煤灰基地质聚合物试块,通过半导体耦合设计,合成出 In₂O₃ 和 NiO 双负载粉煤灰基地质聚合物催化剂;考查了该催化剂体系对模拟染料废水的光催化降解活性、降解机理以及反应动力学;研究结果对于开发一种具有潜在应用前景的新型廉价、生态友好的粉煤灰基地质聚合物催化剂具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 原 料

实验用低钙粉煤灰来自三门峡火力发电厂,经球磨 2 h,过 0.8 mm 筛,密度 2.45×10³ kg·m⁻³,勃氏比表面积 510 m²·kg⁻¹。Na₂SiO₃·9H₂O(AR)和乌洛托品(C₆H₁₂N₄,AR)购于天津福晨化学试剂有限责任公司,KOH(AR)购于天津博迪化工股份有限公司,In(NO₃)₃·4.5H₂O(AR)和 Ni(NO₃)₂·6H₂O(AR)购于国药化学试剂有限公司,实验用水为去离子水。

1.2 In₂O₃-NiO 双负载粉煤灰基地质聚合物催化剂的制备

准确称量粉煤灰 1 400 g,以此为计量基础(100%);采用外掺法,粉煤灰、激发剂 Na₂SiO₃·9H₂O、激发剂 KOH、孔形成剂乌洛托品、去离子水的质量之比为 1:0.15:0.064 3:0.001:0.3。分别将称量的 KOH、Na₂SiO₃·9H₂O 及乌洛托品溶于水中,依次将 KOH 水溶液、Na₂SiO₃·9H₂O 水溶液、乌洛托品水溶液倒入双转双速净浆搅拌机中,加入粉煤灰进行高速搅拌,形成均匀浆体,将浆体盛入 40 mm×40 mm×160 mm 钢质三联模具中,振动台上振动成型,将三联模具放入聚乙烯塑料薄膜密封袋中,恒温箱 80 ℃条件下养护 6 h,室温养护 18 h 后脱模,再置于标准养护箱中养护 2 d,得到掺 0.1%孔形成剂的碱激发粉煤灰基地质聚合物胶凝材料试块。将该试块放入马弗炉中,以 2 ℃·min⁻¹ 的升温速率升温至 300 ℃,焙烧 4 h,自然冷却后取出,得到脱除 0.1%孔形成剂乌洛托品的孔性碱激发粉煤灰基地质聚合物试块,样品标记为 Na⁺,K⁺-0.1PAFAG (Na⁺,K⁺-Porous Alkali-activated Fly Ash-based Geopolymer by addition of 0.1%(w/w) pore forming agent)。按照上述的实验步骤,孔形成剂乌洛托品的添加量分别为粉煤灰质量的 1%、5%及 0%,其试块分别标记为:Na⁺,K⁺-1PAFAG、Na⁺,K⁺-5PAFAG 及 Na⁺,K⁺-0PAFAG。各试块的力学性能如表 1 所示。

从表 1 可见,与其它试块相比,掺有 0.1%孔形成剂养护 3 d 以及养护 3 d 经 300 ℃焙烧的 Na⁺,K⁺-0.1PAFAG 试块具有最高的抗压强度,其抗折强度比 Na⁺,K⁺-0PAFAG 试块低 0.2 MPa,综合考虑选取 Na⁺,K⁺-0.1PAFAG 试块作为催化剂载体;将该试块敲碎,剔除表层,取其芯部,用 55~35 目方孔筛筛取粒径为 0.315~0.5 mm 的颗粒,制得孔性碱激发粉煤灰基地质聚合物载体颗粒,标记为 Na⁺,K⁺-PAFAG。

表 1 孔形成剂的掺量对 Na⁺,K⁺-碱激发粉煤灰基地质聚合物的力学性能影响Table 1 Effects of pore forming agent doped on mechanical properties of Na⁺,K⁺-PAFAG

Sample	Compressive strength / MPa		Flexural strength / MPa
	Curing 3 d	Calcined at 300 °C for 4 h	Curing 3 d
Na ⁺ ,K ⁺ -0PAFAG	63.2	88.3	7.6
Na ⁺ ,K ⁺ -0.1PAFAG	78	97	7.4
Na ⁺ ,K ⁺ -1PAFAG	46.4	59.6	6.8
Na ⁺ ,K ⁺ -5PAFAG	30.4	36.7	5.5

将 180 g 的 Na⁺,K⁺-PAFAG 样品加入到 800 mL 的 2.5 (mol·L⁻¹) NH₄Ac 溶液中,室温下进行离子交换,制得铵离子交换的 NH₄⁺-PAFAG 样品。采用分步浸渍法负载 In₂O₃ 和 NiO,称取 40 g NH₄⁺-PAFAG 样品 3 份,分别放入 3 只烧杯中,分别将 20 mL 的 In₂O₃ 负载量(*w/w*)为 1%、5%和 8%的 In(NO₃)₃·4.5H₂O 水溶液倒入上述 3 只烧杯中浸渍过夜,105 °C 下烘干,将烘干后的样品放入马弗炉中 400 °C 焙烧 4 h,得到不同 In₂O₃ 负载量的 1In₂O₃/PAFAG、5In₂O₃/PAFAG 及 8In₂O₃/PAFAG 样品,将 3 份 NiO 负载量为 1%的 20 mL Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶液分别倒入 1In₂O₃/PAFAG、5In₂O₃/PAFAG 及 8In₂O₃/PAFAG 样品的烧杯中,浸渍过夜,105 °C 下烘干;将烘干后的样品放入马弗炉中 400 °C 焙烧 4 h,分别获得 1In₂O₃-NiO/PAFAG、5In₂O₃-NiO/PAFAG 及 8In₂O₃-NiO/PAFAG 催化剂样品。

1.3 催化剂表征

采用 TGA/DSC 1 Stare 型同步热分析仪(分析温度 50~900 °C,升温速率 30 °C·min⁻¹,空气气氛)对样品进行热分析;样品的化学成分在 S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)上完成;S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)用于样品的微观形貌分析;样品的晶相分析采用 D/MAX-2000 型 X 射线衍射仪(Cu Kα 靶,波长 0.154 06 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 5°~70°);样品的 N₂ 吸附-脱附在 ASAP 2020 型 N₂ 物理吸附仪上进行;样品的抗压强度在 YAW-300 型自动压力检测仪上完成,负荷速度为 2.4 kN·s⁻¹;抗折强度在 DKZ-5000 型三点弯曲抗裂检测仪上进行,负荷速度为 50 N·s⁻¹;样品的 FT-IR 光谱检测在 Nicolet 5700 型仪器上进行,KBr 压片;UV-Vis 吸收光谱在 HITACHI UV-4100 光谱仪上完成。

1.4 染料降解及吸附活性评价

染料的光催化降解活性评价实验步骤:称取 0.05 g 的催化剂样品,放入盛有 100 mL 的 4 mg·L⁻¹

碱性品绿染料水溶液 C₀ 的烧杯中进行磁力搅拌,测得最大吸收波长 616 nm 处的初始吸光度 A₀,然后将反应液置于暗室,确保吸附平衡后,将染料溶液置于 15 W 的紫外灯管(型号:PHILIPS TL-D 15 W)下,至上而下照射,进行染料光催化降解实验,每隔 10 min 取其上清液,高速离心机离心分离,紫外-可见分光光度计测定溶液 C_t 时的吸光度 A_t,根据公式 $\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$ 计算染料的光催化降解率。

染料的暗室吸附活性评价实验步骤:催化剂用量及染料浓度与染料光催化降解实验相同。测得最大吸收波长处的初始吸光度 A₀,然后将盛有染料的烧杯放入暗室进行磁力搅拌,在吸附初始阶段,每隔 3 min 取其上清液,高速离心机离心分离,紫外-可见分光光度计测定溶液 C_t 时的吸光度 A_t,待吸附实验 12 min 后,每隔 10 min 测量一次吸光度,依据上述的公式计算催化剂对染料的吸附率。

2 结果与讨论

2.1 孔结构可调变粉煤灰基地质聚合物的合成

图 1 为样品的 TG、DSC 及 DTG 热分析曲线,图 1(a)为乌洛托品热分析曲线。从 TG 曲线可见,在 186~222.5 °C 之间,乌洛托品失重为 33.47%,从热流曲线上发现,其吸收热量为 84.26 J·g⁻¹,质量损失主要是由部分孔形成剂乌洛托品的升华所致。222.5~269.3 °C 之间乌洛托品失重为 65.13%,DTG 曲线对应的最大微分热重峰为 246 °C,伴随吸收 130.03 J·g⁻¹ 的热量,在 269.3 °C 发生完全热分解。本研究中,为了确保乌洛托品完全分解,故选择掺孔形成剂的 Na⁺,K⁺-粉煤灰基地质聚合物试块的焙烧温度为 300 °C。

为使分步负载的 In(NO₃)₃·4.5H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 发生完全分解,图 1(b)和(c)分别为 In(NO₃)₃·4.5H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 的热分析曲线。从图 1(b)

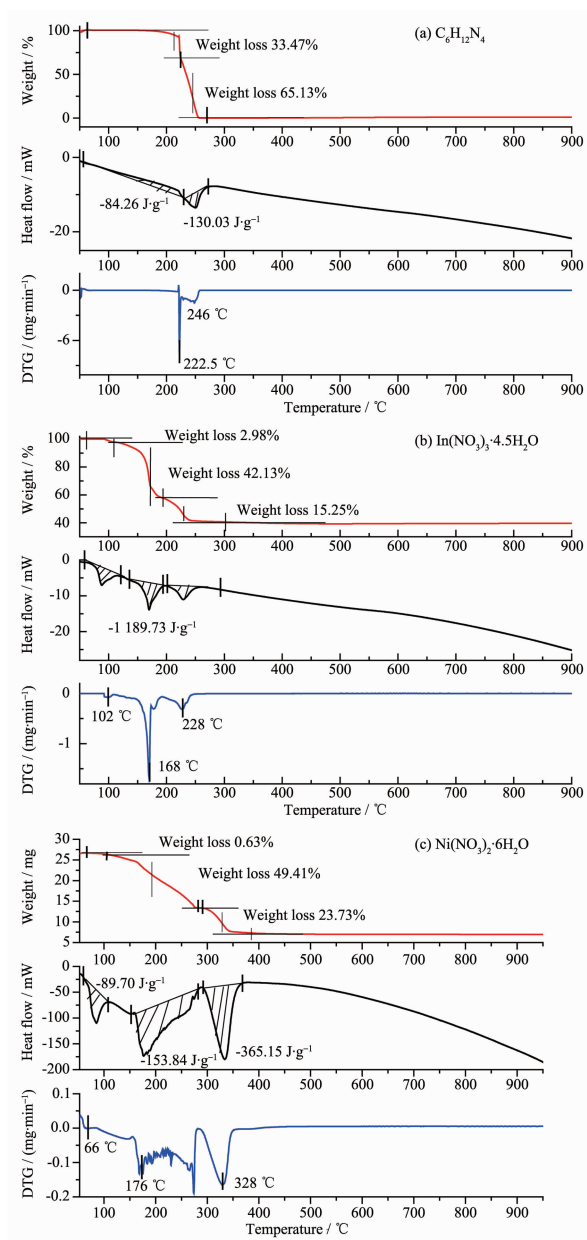


图 1 样品的 TG、DSC 及 DTG 热分析曲线

Fig.1 TG, DSC and DTG thermoanalysis curves of samples

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 的热重曲线可以看出,热分解可分为 3 个阶段,RT~112 °C 的 2.98%失重为自由水的脱

除;112~197 °C 的 42.13%的失重,并伴随 168 °C 最大的微分热重温度为部分结晶水的脱除;197~296 °C,失重率为 15.25%,并伴有最高的 228 °C 的微分热重温度为硝酸盐的热分解。

图 1(c)为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解曲线。其热失重涉及 3 部分,RT~121 °C 的 0.63%的失重为吸附水的逸出;121~289 °C 的 49.41%的失重为结晶水的脱除, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 开始转变为 $\text{Ni}(\text{OH})\text{NO}_3$;289~365 °C 为 $\text{Ni}(\text{OH})\text{NO}_3$ 完全分解,伴随有 23.73%的重量损失,同时吸收 $365.15 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 的热量^[19-20]。故此,分步浸渍法负载 In_2O_3 和 NiO 双过渡金属氧化物的焙烧温度选择为 400 °C,以保障金属硝酸盐的完全分解。

表 2 给出了掺孔形成剂的 Na^+, K^+ -粉煤灰地质聚合物经 300 °C 焙烧 4 h 后样品的 BET 比表面及孔分布参数。从表 2 可以发现,样品的 S_{BET} 、孔体积、平均孔径、介孔体积百分数随孔形成剂乌洛托品掺量的增加而减小,大孔体积百分数随孔形成剂乌洛托品掺量的增加而增大。 $\text{Na}^+, \text{K}^+-0.1\text{PAFAG}$ 显示了最高的 BET 比表面($15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、最大的孔体积($0.0618 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$)、最大的平均孔径(17.00 nm)以及最大的介孔体积百分数(75.01%)。经过对表 1 的力学性能与表 2 孔分布参数进行对比分析,选择 $\text{Na}^+, \text{K}^+-0.1\text{PAFAG}$ 试块作为催化剂载体材料,对其进行 300 °C 焙烧,脱除孔形成剂后的 $\text{Na}^+, \text{K}^+-0.1\text{PAFAG}$ 试块经造粒后,标记为 $\text{Na}^+, \text{K}^+-\text{PAFAG}$ 颗粒,经 NH_4^+ 离子交换后标记为 $\text{NH}_4^+-\text{PAFAG}$ 载体样品。

2.2 In_2O_3 - NiO 双负载粉煤灰地质聚合物的微观结构及光谱特性

图 2 是样品的 XRD 图,图 2(A)为粉煤灰原料及 $\text{NH}_4^+-\text{PAFAG}$ 样品的 XRD 图,图 2(B)为 NiO 、 In_2O_3 、以及双负载催化剂的 XRD 图。从图 2(A)粉煤灰原料的 XRD 图可以看出,粉煤灰原料主要含有莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, JCPDS No.15-0776)、石英(SiO_2 , JCPDS No.46-1045)晶相,这主要是粉煤在燃烧时,难挥发的无机物在 1300~1600 °C 的高温下形成了

表 2 掺孔形成剂的 Na^+, K^+ -粉煤灰地质聚合物的 BET 比表面及孔分布参数Table 2 BET specific surface area and pore distribution parameters of $\text{Na}^+, \text{K}^+-\text{PAFAG}$ doped pore forming agent

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm	Pore volume distribution / %		
				<2 nm	2~50 nm	>50 nm
$\text{Na}^+, \text{K}^+-0\text{PAFAG}$	14	0.052	15.35	0.13	73.67	26.20
$\text{Na}^+, \text{K}^+-0.1\text{PAFAG}$	15	0.062	17.00	0.11	75.01	24.88
$\text{Na}^+, \text{K}^+-1\text{PAFAG}$	7	0.022	11.67	0.32	68.00	31.68
$\text{Na}^+, \text{K}^+-5\text{PAFAG}$	7	0.019	11.10	0.52	43.10	56.38

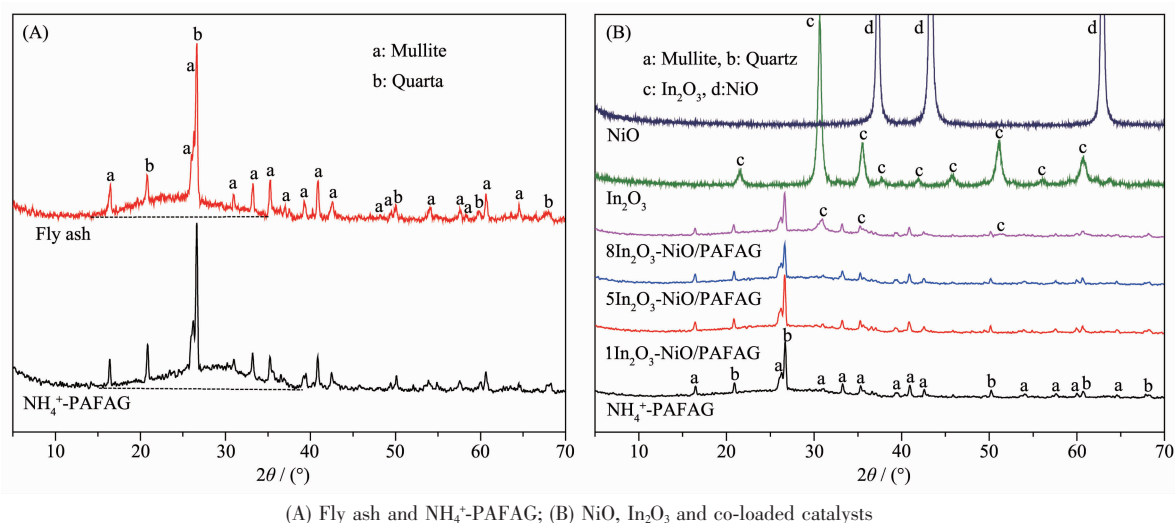


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples

莫来石和石英矿物相,同时,在 $15^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 的 2θ 范围内出现“隆起的包峰”为铝硅酸盐玻璃相。发现在 NH_4^+ -PAFAG 样品的 XRD 图中,莫来石衍射峰强度减弱;值得提及的是,与粉煤灰样品相比,地质聚合物样品中 $15^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 的“隆起的包峰”面积大幅度减小,而 $25^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 范围内的“隆起的包峰”面积显著增加,即“包峰”向高角度偏移,这是无定形碱激发地质聚合物的显著特征^[21-22]。这一结果表明部分的莫来石以及粉煤灰中的无定形铝硅酸盐玻璃体与激发剂 KOH 和 Na_2SiO_3 水溶液在养护条件下发生反应,生成新的大量非晶态地质聚合物。

从图 2(B)中可以看出, In_2O_3 和 NiO 双负载的 $1\text{In}_2\text{O}_3$ -NiO/PAFAG 和 $5\text{In}_2\text{O}_3$ -NiO/PAFAG 样品的 XRD 图与 NH_4^+ -PAFAG 样品无明显差别,表明 In_2O_3 和 NiO 以无定形态均匀地分散于地质聚合物载体的表面或孔道。当 In_2O_3 负载量增加至 8% 时, $8\text{In}_2\text{O}_3$ -NiO/PAFAG 样品在 $2\theta = 30.58^{\circ}$ 、 35.46° 和 51.04° 出现了 3 个 In_2O_3 衍射峰(JCPDS No.06-0416),

表明 In_2O_3 在地质聚合物载体表面聚集形成纳米颗粒。利用 Debye-Scherrer 公式计算 In_2O_3 晶粒大小为 14 nm。

图 3 是样品的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片。从图 3(a)粉煤灰原料的 FESEM 照片中可见,粉煤灰呈现表面光滑的球形颗粒,球形颗粒尺寸介于 $1\sim 15\ \mu\text{m}$ 之间。图 3(b)为催化剂载体 NH_4^+ -PAFAG 样品的 FESEM 照片,可以发现, NH_4^+ -PAFAG 样品是由平均粒径约 50 nm 的颗粒紧密堆积而成,表明处于微米量级的粉煤灰球形颗粒,其颗粒表面的玻璃体与激发剂 KOH 和 Na_2SiO_3 反应, -Si-O-Al- 的网络结构发生解聚;在强碱性环境下,这些解聚的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体相互之间发生缩聚反应,生成平均粒径约 50 nm 的结构致密、具有优良力学性能的非晶态的粉煤灰基地质聚合物^[8,23],这与 XRD 结果相一致。图 3(c)为双负载 $5\text{In}_2\text{O}_3$ -NiO/PAFAG 样品的 FESEM 照片,其微观形貌与载体 NH_4^+ -PAFAG 样品的相类似,从图 2 的 XRD 结果中

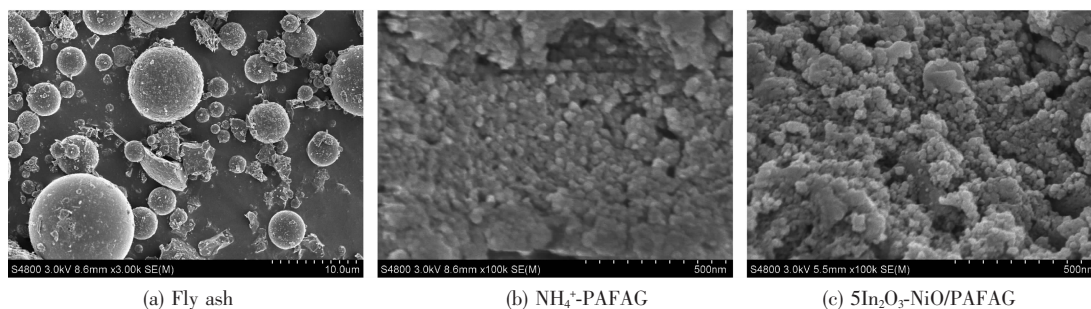


图 3 样品的场发射扫描电子显微镜照片

Fig.3 FESEM photos of samples

没有发现 In_2O_3 和 NiO 的晶相峰,表明 In_2O_3 及 NiO 均以无定形态均匀的嵌入载体的孔道或负载于载体的表面。

图 4 为 FA 粉煤灰与 NH_4^+ -PAFAG 样品的 FT-IR 光谱图。从图 4 可以看出,FA 样品与 NH_4^+ -PAFAG 在高频区 $3\,415$ 和 $3\,457\text{ cm}^{-1}$ 归属为 O-H 键的伸缩振动吸收,在中频区 $1\,638$ 和 $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 归属 H-O 键的弯曲振动吸收。 $1\,400$ 和 $1\,401\text{ cm}^{-1}$ 归属为 C-O 键的伸缩振动,可能是样品吸附空气中的 CO_2 发生碳酸化反应所致^[24]。图 4(a)中的 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰归属于 Si-O 键的不对称伸缩振动, 556 cm^{-1} 的吸收峰为 Si-O-Al 键的对称伸缩振动, 453 cm^{-1} 归属为 O-Si-O 键弯曲振动。与 FA 样品相比,图 4(b)的 NH_4^+ -PAFAG 样品中的 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动从 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,024\text{ cm}^{-1}$,Si-O-Al 键的对称伸缩振动从 556 cm^{-1} 移至 561 cm^{-1} ^[25],O-Si-O 键的弯曲振动从 453 cm^{-1} 移向 462 cm^{-1} ^[26-27],表明粉煤灰原料中无定形的硅铝酸盐在碱性介质中溶解,形成了活性的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体单体,在碱性条件下,这些单体发生缩聚反应,形成新的无定形的 Si-O-Si(Al)网络结构,这与 XRD 图中新形成的无定形的 Si-O-Si(Al)向高角度 2θ 移动的结果相一致。

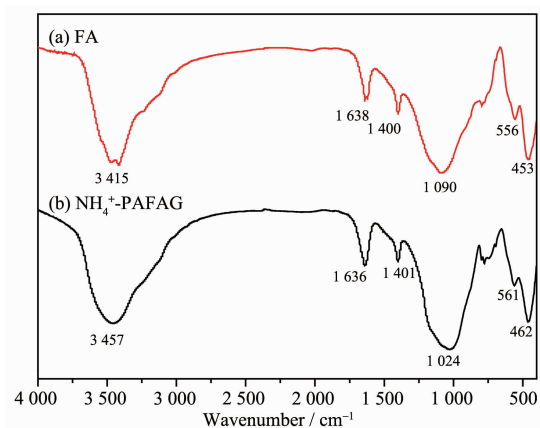


图 4 粉煤灰(FA)和 NH_4^+ -PAFAG 样品的 FT-IR 光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of fly ash and NH_4^+ -PAFAG samples

表 3 为 In_2O_3 及 NiO 双负载型催化剂的 BET 比表面积、孔容、平均孔径及孔分布数据。与载体 NH_4^+ -PAFAG 样品相比,当负载不同含量的 In_2O_3 及 NiO 活性组分后,样品的平均孔径缩减了 $37.48\% \sim 43.1\%$,尤其是 $5\text{In}_2\text{O}_3$ - NiO /PAFAG 催化剂样品,其平均孔径减少了 43.1% ,表明 In_2O_3 及 NiO 填充于载体的孔径中。另外,与载体相比,随着 In_2O_3 和 NiO 负载量的增加, $>50\text{ nm}$ 的大孔体积减少,而介于 $2 \sim 50\text{ nm}$ 的介孔体积显著增加,特别是 $5\text{In}_2\text{O}_3$ - NiO /PAFAG 样品,其 $2 \sim 50\text{ nm}$ 的介孔体积增加了 19.74% , $>50\text{ nm}$ 的大孔体积减少了 12.68% ,从图 5 的负载型催化剂的孔径分布曲线亦可以看出,负载型催化剂 $>100\text{ nm}$ 的孔体积均明显小于载体的孔体积,充分表明 In_2O_3 和 NiO 填充于载体的大孔中,引起介孔体积的增加和 BET 比表面的增大。 $5\text{In}_2\text{O}_3$ - NiO /PAFAG 样品呈现出最高的 S_{BET} 比表面积($22\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、最大的孔容($0.095\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$)以及最小的平均孔径(13.48 nm)。

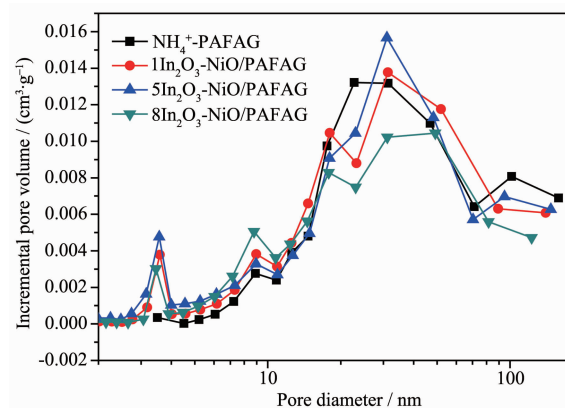


图 5 In_2O_3 及 NiO 双负载型催化剂样品的孔径分布

Fig.5 Pore size distributions of co-loaded In_2O_3 and NiO catalysts

2.3 染料在双负载催化剂上的吸附率及吸附动力学

图 6 给出了 In_2O_3 与 NiO 双负载型催化剂样品在暗室条件下对碱性品绿染料的吸附率曲线。从图

表 3 In_2O_3 与 NiO 双负载催化剂的 BET 比表面积及孔分布参数

Table 3 BET specific surface area and pore distribution parameters of Na^+ , K^+ -PAFAG co-loaded In_2O_3 and NiO

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm	Pore volume / mL		
				<2 nm	2~50 nm	>50 nm
NH_4^+ -PAFAG	12	0.085	23.69	0	0.063 3	0.021 3
$1\text{In}_2\text{O}_3$ - NiO /PAFAG	19	0.085	14.81	0.000 1	0.061 2	0.023 7
$5\text{In}_2\text{O}_3$ - NiO /PAFAG	22	0.095	13.48	0.000 6	0.075 8	0.018 6
$8\text{In}_2\text{O}_3$ - NiO /PAFAG	15	0.075	14.25	0.000 1	0.064 9	0.010 3

6 可以看出,在暗室条件下,各样品在前 12 min 吸附作用显著,随着时间的延长,吸附能力减缓,直到 80 min 吸附达到平衡;其平衡吸附率从大到小依次为 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG} > 1\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG} > 8\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG} > 5\text{In}_2\text{O}_3\text{/PAFAG} > \text{NH}_4^+\text{-PAFAG} > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{NiO}$ 。 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 样品对碱性品绿染料的平衡吸附率为 26.26%,远高于其它样品对染料的平衡吸附率。纯 In_2O_3 对染料的平衡吸附率为 5.13%,当负载于 PAFAG 载体后,其 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{/PAFAG}$ 样品对染料的平衡吸附率增加至 22.66%,表明 In_2O_3 以无定形态均匀地分散于载体表面,单位质量催化剂的吸附活性位的数量远多于纯的 In_2O_3 ,从而对染料分子的平衡吸附率大幅度提升。

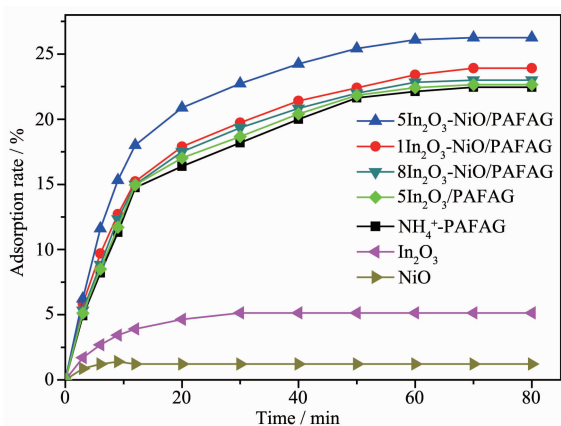


图 6 In_2O_3 与 NiO 双负载催化剂样品暗室条件下对碱性品绿染料的吸附率

Fig.6 Adsorption rates of magenta green crystals over co-loaded In_2O_3 and NiO catalysts under dark room conditions

为了进一步研究溶液中碱性品绿染料分子在粉煤灰地质聚合物固体催化剂上的吸附动力学,分别采用 Lagergren 提出的液-固吸附的准一级速率方程(1)、Ho 与 McKay 提出的准二级速率方程(2)以及 Crank 建立的颗粒内扩散速率方程(3)分别对

双负载催化剂进行模拟^[28-30]。结果如表 4 及图 7 所示。从表 4 中可以看出,准二级吸附模型的拟合度 R^2 介于 0.991 0 与 0.984 8 之间,与准一级模拟结果比较,其准二级模拟平衡吸附量(q_e)更接近于实验平衡吸附量(q_{ec}),表明碱性品绿在双负载催化剂样品上的吸附为准二级吸附动力学,催化剂颗粒内扩散系数介于 0.010 2 与 0.011 5 之间。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \quad (3)$$

(1)~(3)中的 q_t, q_e 分别代表 t 时刻及饱和时的单位吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级吸附速率常数(min^{-1}), k_2 为准二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); k_p 为颗粒内扩散系数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)。

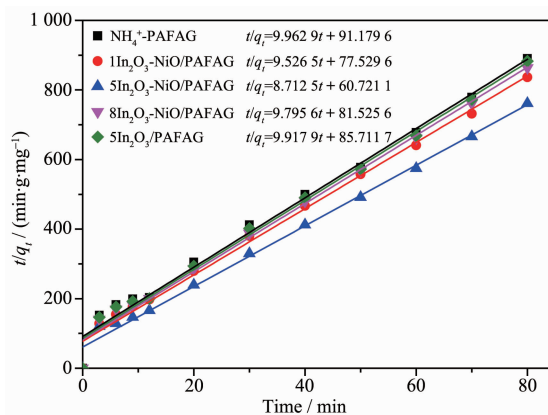


图 7 碱性品绿在双负载催化剂样品上的准二级吸附动力学的时间(t)与 t/q_t 的关系

Fig.7 Relationship of time (t) and t/q_t in the pseudo-second-order kinetics of magenta green crystals on co-loaded catalysts

2.4 光催化染料降解反应动力学及反应机理

图 8 给出了 In_2O_3 及 NiO 负载型催化剂样品的

表 4 碱性品绿在双负载催化剂样品上的吸附动力学参数

Table 4 Parameters of adsorption kinetics models for magenta green crystals on co-loaded catalysts

Sample	$q_{ec} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order kinetics parameter			Pseudo-second-order kinetics parameter			Intra-particle diffusion parameter	
		k_1 / min^{-1}	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_p / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	R^2
$\text{NH}_4^+\text{-PAFAG}$	0.090 0	0.209 3	0.783 5	0.667 0	1.088 6	0.100 4	0.984 8	0.010 2	0.920 3
$1\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$	0.095 7	0.215 5	0.922 4	0.639 5	1.170 6	0.105 0	0.989 0	0.010 6	0.918 8
$5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$	0.105 1	0.234 5	1.140 1	0.670 0	1.250 1	0.114 8	0.991 0	0.011 5	0.880 0
$8\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$	0.092 7	0.207 1	0.773 6	0.537 7	1.177 0	0.102 1	0.988 1	0.010 4	0.910 6
$5\text{In}_2\text{O}_3\text{-PAFAG}$	0.090 6	0.201 8	0.676 7	0.686 5	1.147 6	0.100 8	0.986 5	0.010 3	0.912 9

光催化碱性品绿染料降解率。反应条件为催化剂 0.05 g, 碱性品绿染料浓度 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 紫外光辐照 120 min, 其降解活性达到稳定状态。从图 8 可以看出, 纯的 In_2O_3 对碱性品绿染料的降解率为 7.69%, 当负载 5% In_2O_3 的 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{PAFAG}$ 样品的染料降解率为 74.29%, 表明 In_2O_3 与 PAFAG 载体之间产生强相互作用, 能大幅度提高催化剂的光催化活性, 其 In_2O_3 活性相与 PAFAG 载体之间产生强相互作用的主要原因可归因于 5% In_2O_3 以无定形态均匀地分散于载体表面, 单位质量催化剂吸附活性位的数量增加, 对染料分子的平衡吸附率显著增加如图 6 所示, 从而使催化剂的光催化染料降解活性得以提升^[31-32]。

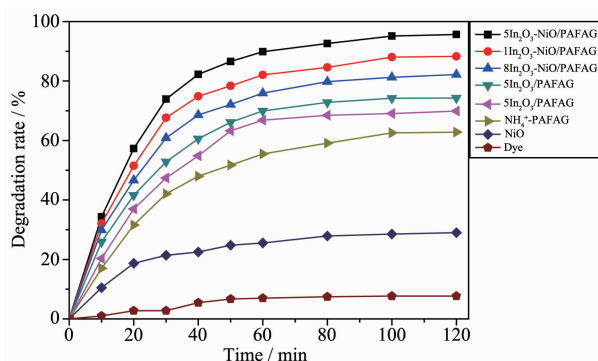


图 8 In_2O_3 及 NiO 双负载催化剂样品的光催化碱性品绿染料降解率

Fig.8 Degradation rates of photocatalytic magenta green crystals over co-loaded In_2O_3 and NiO catalysts

当将不同量的 In_2O_3 与 NiO 共负载, 得到的 $1\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$, $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 和 $8\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 3 个样品的染料降解率均高于单负载的 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-PAFAG}$ 样品, 表明由于 In_2O_3 和 NiO 2 种氧化物半导体不同的带隙能及特定的价带及导带位置, 构成了复合的氧化物半导体催化剂耦合体系, 在光催化过程中, NiO 促成 In_2O_3 半导体的光生电子快速转移, 改善光生电子-空穴对的分离效率, 从而提高染料的光催化降解率。各种样品的碱性品绿染料降解活性依次为 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG} > 1\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG} > 8\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG} > 5\text{In}_2\text{O}_3/\text{PAFAG} > \text{NH}_4^+\text{-PAFAG} > \text{NiO} > \text{In}_2\text{O}_3$ 。 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 催化剂对碱性品绿染料具有 95.65% 的最高降解率, $1\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 和 $8\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 样品对染料的降解率分别为 88.30% 和 82.20%。从图 2 的 XRD 结果可知, 在 3 种双负载的样品中, NiO 的负载量相同, 均以无定形态分散于载体上, 在 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 和

$1\text{In}_2\text{O}_3/\text{NiO-PAFAG}$ 样品中 In_2O_3 以无定形态分散于载体上, $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 样品中的单位面积载体上 In_2O_3 活性组分的数量约是 $1\text{In}_2\text{O}_3/\text{NiO-PAFAG}$ 样品的 5 倍, 故表现出最高的催化活性; $8\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 样品出现 In_2O_3 的晶相峰, 表明 In_2O_3 活性组分聚集, 颗粒变大, 活性数目减少, 光催化活性降低。

图 9 是光催化降解前后染料溶液及残液的 UV-Vis 光谱。从图 9(a) 可见, 碱性品绿染料在 616、424、316 和 205 nm 处有 4 个吸收峰。当染料溶液在 $\text{NH}_4^+\text{-PAFAG}$ 载体上进行光降解后, 其 616 和 424 nm 处的吸收峰大幅度降低; 从图 8 可知, $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 催化剂对碱性品绿染料具有 95.65% 的降解率, 染料在 $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 催化剂降解后, 图 9 中的 616、424、316 和 205 nm 处的吸收峰几乎消失(剩余的微量吸收为未降解染料的吸收)。从图 9 中的插图可见, 碱性品绿染料溶液为蓝绿色, 光催化降解后几乎为无色。表明光催化降解不仅破坏了碱性品绿三苯甲烷分子结构中的发色共轭体系, 而且使苯环发生裂解, 从而使碱性品绿染料分子结构解体而降解。

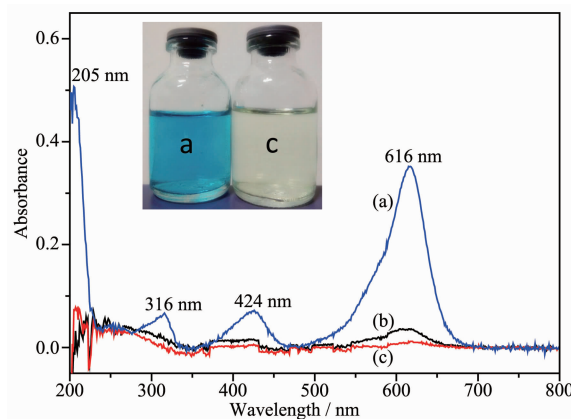


图 9 光催化降解前后染料溶液及残液的 UV-Vis 光谱: (a) 碱性品绿染料溶液, (b) $\text{NH}_4^+\text{-PAFAG}$ 光催化剂降解后的染料残液, (c) $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ 光催化剂降解后的染料残液

Fig.9 UV-Vis spectra of dye solution and residual dye solution after photocatalytic degradation: (a) Dye solution of magenta green crystals, (b) Residual dye solution after photocatalytic degradation over $\text{NH}_4^+\text{-PAFAG}$ catalyst and (c) Residual dye solution after photocatalytic degradation over $5\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO/PAFAG}$ catalyst

碱性品绿染料在双金属负载催化剂上的光催化降解反应动力学模拟结果如表 5 及图 10 所示。

表 5 光催化降解碱性品绿的反应动力学参数

Table 5 Reaction kinetics parameters of photocatalytic degradation of magenta green crystals

Sample	Second-order kinetics equation	$k_2 / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R_0^2	R_1^2	R_2^2	$t_{1/2} / \text{min}$
Dye degradation	$1/C_t = 0.000\ 7t + 0.281\ 9$	0.000 7	0.653 3	0.698 7	0.742 3	339.85
NH_4^+ -PAFAG	$1/C_t = 0.005\ 2t + 0.321\ 2$	0.005 2	0.681 1	0.788 9	0.862 5	48.26
In_2O_3 -NiO/PAFAG	$1/C_t = 0.017\ 1t + 0.258\ 6$	0.017 1	0.628 1	0.864 0	0.979 9	14.62
$5\text{In}_2\text{O}_3$ -NiO/PAFAG	$1/C_t = 0.049\ 3t + 0.295\ 9$	0.049 3	0.611 5	0.925 0	0.969 3	5.07
$8\text{In}_2\text{O}_3$ -NiO/PAFAG	$1/C_t = 0.010\ 3t + 0.318\ 9$	0.010 3	0.648 0	0.837 4	0.953 4	24.37
$5\text{In}_2\text{O}_3$ -PAFAG	$1/C_t = 0.006\ 5t + 0.330\ 5$	0.006 5	0.664 7	0.807 0	0.901 7	38.36

表 5 给出了光催化反应的零级、一级、二级反应动力学相关系数 R_0^2 , R_1^2 及 R_2^2 , 从表 5 中可以看出, 其相关系数的关联性次序为 $R_2^2 > R_1^2 > R_0^2$, 表明以 $4\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $100\ \text{mL}$ 碱性品绿为降解对象, 催化剂用量 $0.05\ \text{g}$ 时, 其光催化降解反应符合二级反应动力学; 从表 5 可见, $5\text{In}_2\text{O}_3$ -NiO/PAFAG 样品光催化碱性品绿染料降解具有最大的 k 值 $0.049\ 3\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 及最短的反应半衰期 $5.07\ \text{min}$ 。

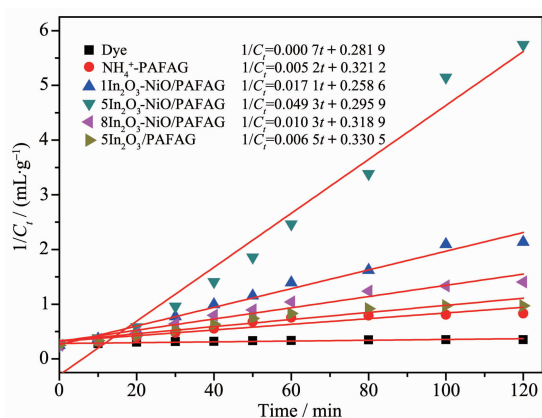


图 10 光催化碱性品绿染料降解的二级反应动力学的关系

Fig.10 Relationship of time (t) and $1/C_t$ in the second-order reaction kinetics of photocatalytic degradation of magenta green crystals

光催化反应机理如图 11 所示。当半导体 In_2O_3 或 NiO 价带的电子吸收了大于或等于其带隙能的光子的能量 ($h\nu \geq E_g$) 之后, 电子受光能激发从价带跃迁到导带, 产生光生电子-空穴对; NiO 为 P 型半导体, 禁带宽度 $3.5\ \text{eV}$ ^[33], In_2O_3 为 n 型半导体, 禁带宽度 $2.8\ \text{eV}$; 在 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 双负载的光催化体系中, 半导体的界面形成 p-n 结, 由于 In_2O_3 和 NiO 半导体特定的价带及导带位置, 光生电子 (e^-) 传输到半导体 NiO 的导带, 光生空穴 (h^+) 聚集于半导体 In_2O_3 的价带, 从而使光生电子-空穴对 (e^-h^+) 得以转移分

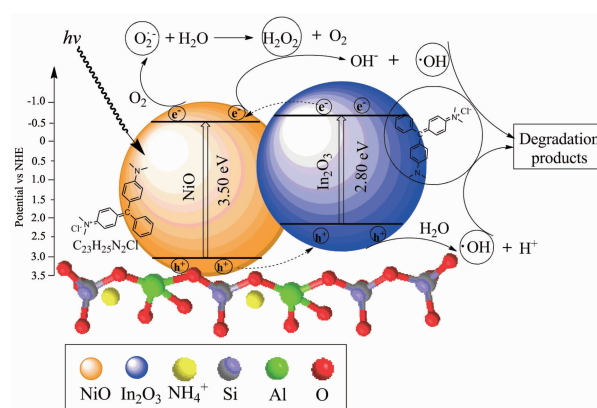
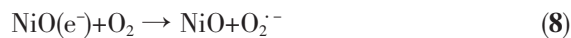
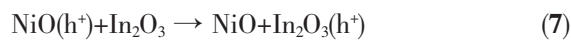
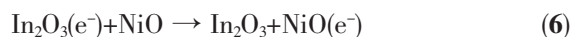


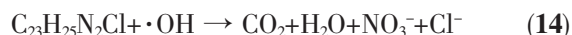
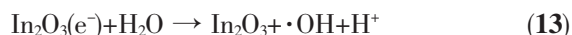
图 11 光催化降解反应机理

Fig.11 Mechanism of photocatalytic degradation reaction

离, 如图 11 及方程式 (4)~(7) 所示。

聚集于半导体 NiO 导带上的光生电子 (e^-), 与吸附在催化剂表面的 O_2 分子反应生成超氧阴离子自由基 (O_2^-); 该阴离子自由基 (O_2^-) 与 H_2O 分子作用生成 H_2O_2 和 O_2 , H_2O_2 与光生电子 (e^-) 结合生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和氢氧根离子 (OH^-), 强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 把吸附于催化剂表面的染料分子完全氧化降解, 如方程式 (8)~(12) 及 (14) 所示。在半导体 In_2O_3 价带, 聚集的光生空穴 (h^+) 与吸附的 H_2O 作用生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和质子 (H^+), 强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 将染料分子完全氧化降解如方程式 (13) 和 (14) 所示。





3 结 论

(1) 以粉煤灰为原料,乌洛托品为孔形成剂,制备出孔结构可调变的粉煤灰地质聚合物;通过催化剂设计,合成出具有 p-n 结的 In_2O_3 和 NiO 双负载粉煤灰地质聚合物催化剂。孔分布结果表明,掺加 0.1%(w/w)孔形成剂,能够显著地改善粉煤灰地质聚合物 BET 比表面、增大孔体积及介孔体积;双负载催化剂中的 In_2O_3 和 NiO 填充于载体的大孔体积中,引起介孔体积及 BET 比表面增加。

(2) XRD、FESEM 及 FT-IR 结果表明,粉煤灰中的无定形铝硅酸盐相、部分莫来石相与碱性激发剂反应,生成平均粒径约 50 nm 结构致密的、具有优良力学性能的无定形态的粉煤灰地质聚合物。

(3) In_2O_3 与 PAFAG 载体之间形成强的相互作用,使活性相与载体之间的平衡吸附量显著提升;同时, In_2O_3 与 NiO 形成的 p-n 结半导体耦合体系,改善了光生电子-空穴对的分离效率,从而提高了光催化染料降解率,该反应符合二级反应动力学。

参考文献:

- [1] China's National Development and Reform Commission(国家发展和改革委员会). *Annual Report of China Resources Comprehensive Utilization*(中国资源综合利用年度报告), **2014**:1-39
- [2] Zhiyan Consulting Group(智研咨询集团). *China's Solid Waste Treatment Equipment Market Research and Investment Strategy Research Report of 2015-2020*(2015-2020 年中国固体废弃物处理设备市场调研与投资战略研究报告), **2015**:1-221
- [3] FU Peng-Yan(付鹏艳). *Ready-mixed Concr.*(商品混凝土), **2016**,6:31
- [4] CAO Jun(曹君), FANG Ying(方莹), FAN Ren-Dong(范仁东), et al. *Inorg. Chem. Ind.*(无机盐工业), **2015**,47(8):10-13
- [5] SUN Shu-Jing(孙淑静), LIU Xue-Min(刘学敏). *Fly Ash Compr. Util.*(粉煤灰综合利用), **2015**,3:45-48
- [6] Singh B, Ishwarya G, Gupta M, et al. *Constr. Build. Mater.*, **2015**,85:78-90
- [7] Inada M, Tsujimoto H, Eguchi Y, et al. *Fuel*, **2005**,84(12/13):1482-1486
- [8] Davidovits J. J. *Therm. Anal.*, **1991**,37:1633-1656
- [9] Gunasekara C, Law D W, Setunge S, et al. *Constr. Build. Mater.*, **2015**,95:592-599
- [10] Ryu G S, Lee Y B, Koh K T, et al. *Constr. Build. Mater.*, **2013**,47:409-418
- [11] Bakharev T. *Cem. Concr. Res.*, **2005**,35:1224-1232
- [12] Law D W, Adam A A, Molyneux T K, et al. *Mater. Struct.*, **2015**,48:721-731
- [13] Chindaprasirt P, Rattanasak U, Taebuanhuad S. *Mater. Struct.*, **2013**,46:375-381
- [14] Temuujin J, Minjigmaa A, Lee M, et al. *Cem. Concr. Compos.*, **2011**,33:1086-1091
- [15] Chindaprasirt P, Chalee W. *Constr. Build. Mater.*, **2014**,63:303-310
- [16] Komnitsas K, Zaharaki D. *Miner. Eng.*, **2007**,20(14):1261-1277
- [17] Al-Zboon K, Al-Harashsheh M S, Hani F B. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,188:414-421
- [18] Zhang Y J, Liu L C. *Particology*, **2013**,11:353-358
- [19] Dong C, Li Q, Chen G, et al. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2015**, **220**:171-179
- [20] Zhang Y J, Kang L, Liu L C, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **331**:399-406
- [21] Duxson P, Fernandez-Jimenez A, Provis J L, et al. *J. Mater. Sci.*, **2007**,42:2917-2933
- [22] Barbosa V F F, MacKenzie K J D, Thaumaturgo C. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2000**,2:309-317
- [23] Salahuddin M B M, Norkhairunnisa M, Mustapha F. *Ceram. Int.*, **2015**,41:4273-4281
- [24] Zhang Y J, Zhao Y L, Li H H, et al. *J. Mater. Sci.*, **2008**,43:7141-7147
- [25] Palomo A, Grutzeck M W, Blanco M T. *Cem. Concr. Res.*, **1999**,29:1323-1329
- [26] Timakul P, Rattanaprasit W, Aungkavattana P. *Ceram. Int.*, **2016**,42:6288-6295
- [27] Komnitsas K A. *Procedia Eng.*, **2011**,21:1023-1032
- [28] Lagergren S. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **1898**,24(4):1-39
- [29] Ho Y S, McKay G. *Process Biochem.*, **1999**,34:451-465
- [30] Crank G. *The Mathematics of Diffusion*. London, New York: Clarendon Press, **1933**.
- [31] FENG Li-Li(冯利利), ZHAO Wei(赵威), LIU Yang(刘洋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2009**,25(7):1347-1351
- [32] Yang L, Wang F Z, Hakki A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, **392**:687-696
- [33] Yang Z M, Hou S C, Huang G F, et al. *Mater. Lett.*, **2014**, **133**:109-122