

紫外光诱导法合成纳米银/羟基磷灰石及其性能研究

令新科¹, 钱功明^{1,2*}

(1. 武汉科技大学, 湖北 武汉 430081;

2. 武汉科技大学冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:以羧甲基纤维素钠(CMC)为模板剂,采用紫外光诱导制备了羟基磷灰石(HAP)负载银纳米颗粒(AgNPs)的复合光催化剂(Ag/HAP)。通过X射线粉末衍射仪、扫描电镜、紫外-可见光吸收光谱仪、X射线光电子能谱仪等对其化学组成、形貌结构和光学性能等进行表征。结果表明,CMC作为模板剂不仅在紫外光诱导下将Ag⁺还原为Ag⁰,还对载体HAP的形貌、粒径起到调控作用。在甲基橙光催化降解试验中,当Ag的质量分数为1%时,降解率最高达98.31%,银纳米颗粒和HAP两者间的协同作用有效地提高了光催化性能。

关键词:羟基磷灰石;银纳米颗粒;光催化降解;甲基橙

中图分类号:X788

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0199-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.039

Preparation of silver nanoparticle/hydroxyapatite by ultraviolet irradiation method and study on its properties

LING Xin-ke¹, QIAN Gong-ming^{1,2*}

(1. Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Ag/HAP, a composite photocatalyst, is prepared by loading silver nanoparticles (AgNPs) on hydroxyapatite (HAP) through ultraviolet light induction method with sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as template. Its chemical composition, morphology and optical properties are characterized by means of XRD, SEM, UV-Vis and XPS. The results show that CMC, as a template, reduces Ag⁺ to Ag⁰ under ultraviolet induction, and also controls the morphology and particle size of HAP. In the photocatalytic degradation of methyl orange over Ag/HAP, the degradation rate is up to 98.31% when Ag content in the catalyst is 1%. The synergistic effect between silver nanoparticles and HAP can effectively improve the photocatalytic performance.

Key words: hydroxyapatite; AgNPs; photocatalytic degradation; methyl orange

羟基磷灰石(HAP)表面存在较强的交换-吸附位,并且溶解度低、热稳定性良好以及自身具有的介孔结构,使其广泛应用于催化剂载体、水处理等^[1-2]。在作催化剂载体时,HAP有利于提高负载型催化剂的反应活性。如用溶液离子交换法制备的HAP负载磷酸银的复合纳米光催化剂对亚甲基蓝的光催化降解速率及效果有明显提高^[3]。在乙醇转化为丙酮酸甲酯反应中,对于Au基催化剂,两性载体有利于稳定Au并维持适宜的酸碱度,促进氧化-酯化反应。HAP具有合适的酸碱性质(钙磷比为1.67),Au/HAP表现出最佳的催化性能,对丙酮酸甲酯的选择性为87%,丙酮酸甲酯转化率为62%^[4]。

银纳米颗粒(AgNPs)除了比表面积大、原子占比高等纳米效应外,其自身的等离子体共振(SPR)效应使其在光催化方面发挥重要作用^[5-7]。然而与大多数光催化剂一样,光生电子-空穴对复合是限制AgNPs光催化应用的重要因素之一。值得注意的是,在作助催化剂时,AgNPs的SPR效应可以使其捕获光生电子,从而延长光生电子-空穴对的复合,有效地提高光催化性能^[8-9]。

AgNPs的合成方法主要有化学还原法、模板导向生长法、光诱导法以及生物法等,其中最常用的是化学还原法。化学还原法用柠檬酸钠、硼氢化钠、醇等还原剂将银离子还原为单质银。该方法制备的AgNPs粒径形貌可控、分散性好,因此得到人们广泛

收稿日期:2021-08-21;修回日期:2022-05-30

作者简介:令新科(1996-),男,硕士研究生,研究方向为羟基磷灰石矿物材料,wust2019ling@163.com;钱功明(1977-),男,博士,副教授,研究方向为矿物材料,通讯联系人,qiangongming@wust.edu.cn。

研究^[10-12]。同时,制备过程中添加表面活性剂能调控晶粒生长、抑制纳米颗粒的团聚,因此可获得粒径均匀、高度分散、长时间稳定的 AgNPs^[13-14]。

光诱导法是一种简单高效的 AgNPs 制备方法, AgNPs 形貌、粒径的控制可以通过添加剂来调节。当银离子和羧甲基纤维素钠(CMC)溶液混合时,由于银离子和 CMC 的羟基和醚基间的范德华力和静电相互作用^[15],银离子紧密附着在 CMC 上。在紫外光照射作用下,CMC 葡萄糖环间的氧键会被破坏形成醛基,而醛基则能将银离子还原为银单质^[16]。此外,受紫外光照射的影响产生的水化电子也可以将银离子还原为银单质^[17]。因此,紫外光诱导可作为制备单质银辅助方法。另外,CMC 作为 HAP 形貌调控的模板剂能很好地获得不同纳米结构的 HAP^[18]。基于此,笔者在化学沉淀法制备 HAP 过程中引入 Ag,合成了 HAP 负载 AgNPs 的复合催化剂 Ag/HAP,通过一系列的分析表征和有机染料光催化降解试验研究了复合催化剂的结构、光学性质以及光催化性能。

1 试验部分

1.1 催化剂的制备

化学沉淀法制备 HAP 制备过程:将等体积 0.5 mol/L 的硝酸钙溶液和 0.3 mol/L 的磷酸二氢铵溶液混合后缓慢滴加到 pH 为 11 的氨水溶液中,搅拌 1 h 后静置陈化 24 h,然后过滤,蒸馏水洗涤 3 次,再用冷冻干燥机干燥得到 HAP。

Ag/HAP 制备过程:取与 HAP 质量比为 10% 的 CMC 溶于 50 mL 蒸馏水中,搅拌至均匀无气泡,然后滴加一定量的 0.1 mol/L 的硝酸银溶液(Ag 和 HAP 的质量比分别为 0.5%、1%、3% 和 5%),搅拌 15 min,用 250 W 300 nm 的紫外灯照射 1 h 后加入与上述制备 HAP 相同体积和浓度的硝酸钙溶液和磷酸二氢铵溶液中,混合均匀后,按上述制备 HAP 的相同步骤进行操作,得到 Ag/HAP。不同 Ag 质量分数的样品分别记作 Ag/HAP0.5、Ag/HAP1、Ag/HAP3 和 Ag/HAP5。

1.2 催化剂表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, XD5A)测定样品的组成及晶型(Cu 靶 K α)。通过场发射扫描电子显微镜(SEM, Nova 400)观察样品微观形貌。利用紫外-可见光吸收光谱仪(UV-Vis, JASCO V-650)测定样品的光学性质。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)检测样品表面化学组成及

价态。利用紫外-可见分光光度计(N4 7230G AUTO)测定有机染料溶液的吸光度。

1.3 光催化测试

光催化反应的容器为带水冷的石英烧杯,光源为 250 W 的 300 nm 高压汞灯(荷兰飞利浦生产),灯管与石英烧杯之间的垂直距离为 20 cm。具体光催化反应如下:模拟目标污染物选择有机染料甲基橙。首先进行暗反应试验研究催化剂对甲基橙的吸附。将 1 g/L 光催化剂加入 100 mL 甲基橙溶液(10 mg/L)中,在黑暗条件下搅拌 30 min,每隔 10 min 取 1 次样测定吸光度。然后进行光催化试验,打开光源光照 60 min,每隔 10 min 取 1 次样测定吸光度。光催化的降解效率(R)计算式为:

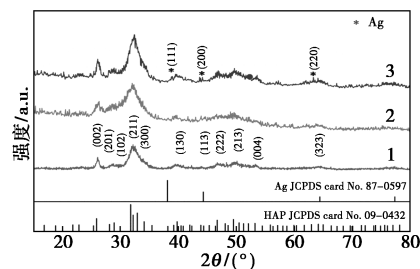
$$R = (1 - C/C_0)$$

式中: C 为反应时间 t 时甲基橙的浓度; C_0 为开启光源时($t=0$)甲基橙的浓度,甲基橙的浓度通过已测定的标准浓度曲线计算得到。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

HAP、Ag/HAP1 和 Ag/HAP3 的 X 射线衍射光谱如图 1 所示。由图 1 可知,化学沉淀法制备的 HAP 和负载 AgNPs 的 HAP 的特征衍射峰与 HAP 标准卡片(JCPDS 09-0432)相匹配,但 HAP 的特征衍射峰比较宽,这是由于制备的 HAP 没有经过高温焙烧,导致 HAP 结晶度较差^[19]。当 Ag 的负载量为 1% 时,即可观察到 Ag 的特征衍射峰。当 Ag 的负载量增加到 3% 时,在 2θ 为 38.11、44.30、64.44° 处可以明显地观察到单质 Ag 的特征衍射峰,说明 AgNPs 很好地负载到 HAP 上,AgNPs 对 HAP 的结构没有明显的影响,AgNPs 和 HAP 之间的相互作用是物理过程。



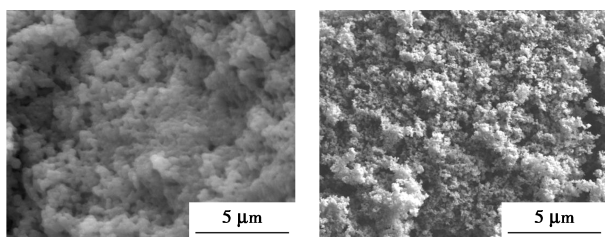
1—HAP; 2—Ag/HAP1; 3—Ag/HAP3

图 1 HAP 和不同 Ag 质量分数的 Ag/HAP 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

光催化剂的形貌结构表征结果如图 2 所示。由

图2(a)中可以看出,HAP在宏观上呈珊瑚状,单个HAP晶体呈不规则短棒状,存在团聚现象。由图2(b)中可以看出,CMC模板存在下合成的HAP呈松散多孔的结构,HAP晶体的粒径可以控制到更小的范围,这是由于CMC中的羟基、羧基等为HAP生长提供了成核点位,同时其空间位阻作用使HAP的生长受到一定的制约^[20]。由此可见,CMC不仅为获得分散的AgNPs发挥了作用,还能有效地调控HAP微观形貌、晶粒大小。

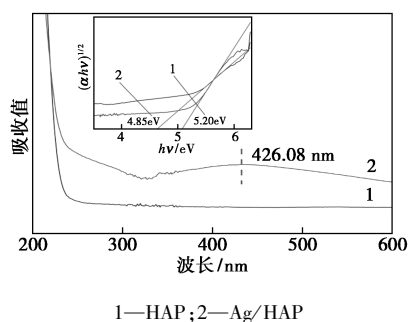


(a) HAP (b) Ag/HAP1

图2 光催化剂的SEM图

2.3 UV-Vis 分析

HAP和Ag/HAP紫外-可见光吸收光谱如图3所示。由图3中可以看出,HAP在可见光范围内没有吸收峰,只在波长小于300 nm的紫外光范围内有吸收峰。AgNPs由于SPR效应,在可见光426.08 nm处出现特征吸收峰^[9],表明AgNPs的负载增强了对可见光的响应^[21]。根据 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的线性拟合曲线可算出HAP的带隙能为5.20 eV,与理论计算得到的 E_g 相近^[22];Ag/HAP的带隙能为4.85 eV,表明Ag的负载明显降低了催化剂的带隙能,提高了催化性能。



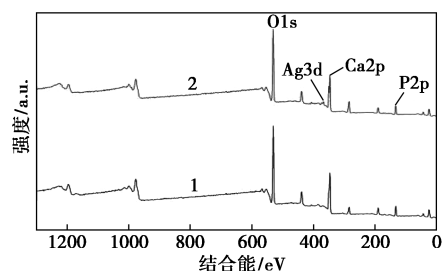
1—HAP;2—Ag/HAP

图3 HAP和Ag/HAP的UV-Vis光谱

2.4 XPS 分析

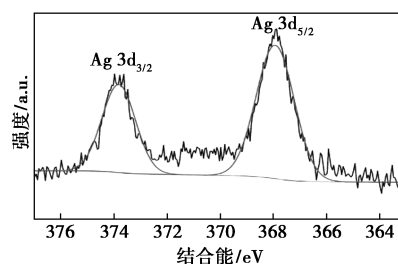
HAP和Ag/HAP的XPS全谱及Ag 3d高分辨谱图如图4所示。由图4(a)可知,除了来源于HAP的元素Ca、P和O之外,Ag/HAP谱图在370 eV处有Ag的特征峰,表明负载到HAP表面的是AgNPs。由图4(b)可知,在368.39 eV和374.46 eV处分别

出现 $Ag^0 3d_{3/2}$ 和 $Ag^0 3d_{5/2}$ 的特征峰,表明Ag在HAP上是以 Ag^0 的形式存在。



1—HAP;2—Ag/HAP

(a) HAP和Ag/HAP的XPS全谱图

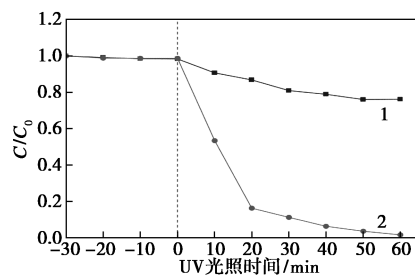


(b) Ag 3d高分辨谱图

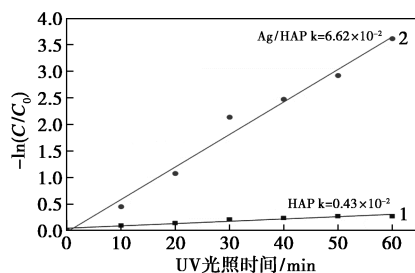
图4 HAP和Ag/HAP的XPS全谱及Ag 3d高分辨谱图

2.5 光催化降解甲基橙染料的性能

以质量浓度为10 mg/L有机染料甲基橙为降解对象,探究复合催化剂Ag/HAP的光催化性能,结果如图5所示。从图5(a)中可以看出,在紫外光照射下,单一的HAP催化性能很差,对甲基橙的降



(a) 浓度-时间曲线



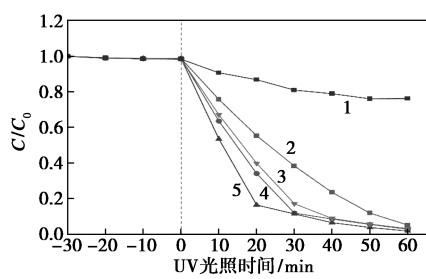
(b) 反应动力学曲线

1—HAP;2—Ag/HAP

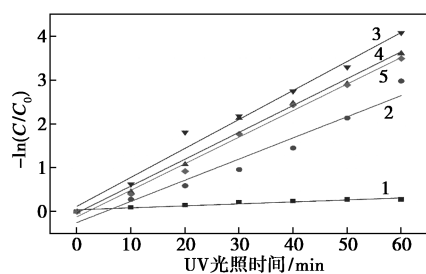
图5 HAP和Ag/HAP光催化降解甲基橙性能

解率仅有 23.78%，而负载 AgNPs 后，催化性能得到显著地提升，当 Ag 的负载量为 1% 时，降解效率达到 98.31%，相较 HAP 提升了 74.53%。从图 5(b) 中可以看到，Ag/HAP ($k=6.62 \times 10^{-2}$) 的化学反应活性明显大于 HAP ($k=0.43 \times 10^{-2}$)。

不同 Ag 负载量的催化剂对质量浓度为 10 mg/L 甲基橙光催化降解情况如图 6 所示。由图 6 可知，当 Ag 的负载量为 0.5% 时，Ag/HAP 的光催化性能较 HAP 有明显提升，并在负载量为 1% 时对甲基橙的降解率达到最大 98.31%，反应速率常数 k 高达 6.62×10^{-2} (如表 1 所示)。之后随着 Ag 负载量的进一步增加，降解率逐步降低，这是因为在光诱导制备 AgNPs 时过量的 Ag 使得纳米颗粒团聚，影响 AgNPs 的活性。



(a) 浓度-时间曲线



(b) 反应动力学曲线

1—HAP; 2—Ag/HAP0.5; 3—Ag/HAP1; 4—Ag/HAP3; 5—Ag/HAP5

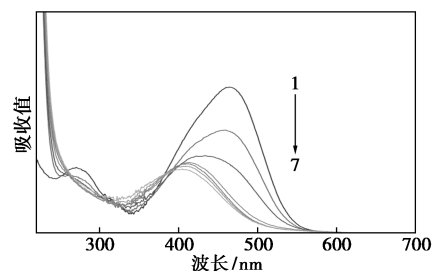
图 6 不同 Ag 质量分数的 Ag/HAP 光催化降解甲基橙性能

表 1 不同 Ag 质量分数的 Ag/HAP 光催化降解甲基橙反应速率常数

样品	HAP	Ag/HAP0.5	Ag/HAP1	Ag/HAP3	Ag/HAP5
$k/(10^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	0.45	4.83	6.62	6.13	6.06

Ag/HAP 光催化降解质量浓度为 10 mg/L 甲基橙的 UV-Vis 吸收谱图如图 7 所示。作为典型的偶氮染料，甲基橙中的生色基团是偶氮基，对应的吸收波长为 461 nm 左右^[23]。由图 7 中可以看出，随着光照时间的增加，偶氮基的特征吸收峰变弱，与一阶

反应动力学相符合。随着反应的进行，在 270 nm 处甲基橙中苯环的特征吸收峰也随之变弱，表明甲基橙受光催化影响偶氮基断裂，含苯环的中间产物也进一步被分解，60 min 后基本降解完全。因此 Ag/HAP 具有良好的光催化性能，可以有效地将甲基橙矿化为 H_2O 、 CO_2 等。



1—0 min; 2—10 min; 3—20 min; 4—30 min; 5—40 min; 6—50 min; 7—60 min

图 7 Ag/HAP1 光催化降解甲基橙的 UV-Vis 吸收谱图

3 结论

以 CMC 为模板剂，采用光诱导法和化学沉淀法制备 Ag/HAP 复合光催化剂，其在甲基橙光催化降解过程中表现出较高的催化活性。当 Ag 的负载量为 1% 时，降解率最高达 98.31%，与 HAP 相比提升了 74.53%。CMC 作为模板剂在紫外光诱导下将 Ag^+ 还原为 Ag^0 的同时，对 HAP 的微观形貌、粒径大小起到调控作用，AgNPs 和 HAP 间的协同作用提高了催化剂的活性。

参考文献

- [1] Swain S K, Sarkar D. A comparative study: Hydroxyapatite spherical nanopowders and elongated nanorods [J]. *Ceramics International*, 2011, 37: 2927-2930.
- [2] Liu J K, Yang X H, Tian X G. Preparation of silver/hydroxyapatite nanocomposite spheres [J]. *Powder Technology*, 2008, 184: 21-24.
- [3] 洪孝挺, 吴小辉, 张秋云, 等. 羟基磷灰石负载磷酸银光催化降解染料的研究 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2012, 44: 91-94.
- [4] Wan Y, Zheng C, Lei X, et al. Oxidative esterification of acetol with methanol to methyl pyruvate over hydroxyapatite supported gold catalyst: Essential roles of acid-base properties [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40: 1810-1819.
- [5] Chouhan S, Guleria S. Green synthesis of agnps using cannabis sativa leaf extract; Characterization, antibacterial, anti-yeast and α -amylase inhibitory activity [J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2020, 3: 536-544.
- [6] Acharya D, Mohanta B, Pandey P, et al. Optical and antibacterial

- properties of synthesised silver nanoparticles [J]. *Micro Nano Letters*, 2017, 12:223–226.
- [7] Chen X, Zheng Z, Ke X, *et al.* Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12:414–419.
- [8] Wood A, Giersig M. Fermi level equilibration in quantum dot-metal nanojunction [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 8810–8815.
- [9] 孙连志, 赵圣哲, 高志伶, 等. Ag/ZnO 纳米纤维的制备及光催化性能 [J]. *高等化学学报*, 2017, 38:907–914.
- [10] Wang Y, Wan D, Xie S, *et al.* Synthesis of silver octahedra with controlled sizes and optical properties via seed-mediated growth [J]. *ACS Nano*, 2013, 7:4586–4594.
- [11] Zeng J, Zheng Y, Rycenga M, *et al.* Controlling the shapes of silver nanocrystals with different capping agents [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132:8552–8553.
- [12] Coskun S, Aksoy B, Unalan H. Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11:4963–4969.
- [13] Haber J, Sokolov K. Synthesis of stable citrate-capped silver nanoprisms [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2017, 33:10525–10530.
- [14] Mallick K, Witcomb M J, Scurrell M S. Self-assembly of silver nanoparticles in a polymer solvent: Formation of a nanochain through nanoscale soldering [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90: 221–224.
- [15] Li Z, Wang L, Chen S, *et al.* Facile green synthesis of silver nanoparticles into bacterial cellulose [J]. *Cellulose*, 2015, 22:373–383.
- [16] Omrani A A, Taghavinia N. Photo-induced growth of silver nanoparticles using UV sensitivity of cellulose fibers [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258:2373–2377.
- [17] Darroudi M, Ahmad M B, Zak A K, *et al.* Fabrication and characterization of gelatin stabilized silver nanoparticles under UV-light [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, 12:6346–6356.
- [18] Qian G M, Liu W, Zheng L, *et al.* Facile synthesis of three dimensional porous hydroxyapatite using carboxymethylcellulose as a template [J]. *Results in Physics*, 2017, 7:1623–1627.
- [19] Guo X, Yan H, Zhao S, *et al.* Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature [J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24: 1034–1038.
- [20] Xu Z, Qian G, Feng M. Using polyacrylamide to control particle size and synthesize porous nano hydroxyapatite [J]. *Results in Physics*, 2020, 16:102991.
- [21] Zhang Q, Du C, Zhao Q, *et al.* Visible light-driven the splitting of ethanol into hydrogen and acetaldehyde catalyzed by fibrous AgNPS/Cds hybrids at room temperature [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 102:182–189.
- [22] Slepko A, Demkov A A. First principles study of hydroxyapatite surface [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 139:044714.
- [23] Xu B, Li Y, Gao Y, *et al.* Ag-AgI/Bi₃O₄Cl for efficient visible light photocatalytic degradation of methyl orange: The surface plasmon resonance effect of Ag and mechanism insight [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246:140–148. ■

(上接第 198 页)

- [4] Kosari S F, Rezaei B, Lo K V. Operational strategy for nitrogen removal from centrate in a two-stage partial nitrification-Anammox process [J]. *Environ Technol Lett*, 2014, (35):1110–1120.
- [5] Huang C, Luo M T, Chen X F, *et al.* Recent advances and industrial viewpoint for biological treatment of wastewaters by oleaginous microorganisms [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 398–407.
- [6] Shaban M, Abukhadra M R, Nasief F M, *et al.* Removal of ammonia from aqueous solutions, ground water, and wastewater using mechanically activated clinoptilolite and synthetic zeolite-A: Kinetic and equilibrium studies [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2017, 228(11):450–466.
- [7] Fitzgerald C M, Camejo P, Oshlag J Z. Ammonia-oxidizing microbial communities in reactors with efficient nitrification at low-dissolved oxygen [J]. *Water Research*, 2015, (70):38–51.
- [8] Ingo S, Olav S, Markus S, *et al.* New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater [J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2003, 27(4):481–92.
- [9] Anderson I C, Poth M, Homstead J A. A comparison of NO and N₂O production by the autotrophic nitrifier *Nitrosomonas europaea* and the heterotrophic nitrifier *Alcaligenes faecalis* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1993, (59):3525–3533.
- [10] Kumar M, Lin J G. Co-existence of anammox and denitrification for simultaneous nitrogen and carbon removal—Strategies and issues [J]. *J Hazardous Materials*, 2010, (178):1–9.
- [11] Okabe S, Oozawa Y, Hirata K. Relationship between population dynamics of nitrifiers in biofilms and reactor performance at various C:N ratios [J]. *Water Research*, 1996, (30):0–1572.
- [12] Germán B, Ariel G. Characterization of the microorganisms from an acclimated activated sludge degrading phenolic compounds [J]. *Water Science and Technology*, 1996, (34):289–294.
- [13] Matsuzaka E, Nomura N, Nakajima-Kambe T. A simple screening procedure for heterotrophic nitrifying bacteria with oxygen-tolerant denitrification activity [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, (95):409–411.
- [14] Guo J, Wu X, Liu S, *et al.* Screening of three ammonia-oxidizing bacteria and construction of compounding agent CCZU C6 in high-efficiency ammonia-oxidizing [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40:101862.
- [15] Bi C, Yu D, Wang X, *et al.* Performance and microbial structure of partial denitrification in response to salt stress: Achieving stable nitrite accumulation with municipal wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311:123559. ■