文章编号: 1001-4543(2025)03-0239-09 DOI: 10.19570/j.cnki.jsspu.2025.03.001

Ag_2CO_3/Cu_2O 复合材料的制备及其对染料的吸附性能

王 楠, 张兵宇, 朱柯莹, 陈振婷, 陈胜文

(上海第二工业大学 资源与环境工程学院, 上海 201209)

摘 要: 采用液相还原法合成球形 Cu_2O, 并通过原位沉淀法制备不同比例的 Ag_2CO_3/Cu_2O 微纳球形复合材料。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及全自动比表面积及孔隙度等表征技术分析 Ag_2CO_3/Cu_2O 的结构和形貌, 结果表明, Ag_2CO_3 成功负载至 Cu_2O 表面, 且具有更大的比表面积。吸附实验表明, 在 25 ℃ 条件下, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 在 60 min 内对 50 mL、20 mg/L 酸性橙的最大吸附量为 240.17 mg/g, 吸附效率达到 97%, 且吸附过程为自发、吸热且以物理吸附为主。等温吸附模型与吸附动力学模型拟合结果表明, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附行为符合 Langmuir 单分子层吸附模型, 并遵循准一级动力学模型。此外, 经 3 次吸附 - 解吸循环实验后, 吸附剂对酸性橙的去除效率仍保持在 70% 以上, 表明该材料具有一定的循环再生性能。

关键词: Ag_2CO_3/Cu_2O; 吸附; 酸性橙; 原位沉淀

中图分类号: X703 **文献标志码**: A

Preparation of Ag_2CO_3/Cu_2O Composites and Their Adsorption Properties for Dyes

WANG Nan, ZHANG Bingyu, ZHU Keying, CHEN Zhenting, CHEN Shengwen

(School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Spherical Cu_2O was synthesized by liquid phase reduction method, and Ag_2CO_3/Cu_2O micro-nano spherical composites with different ratios were prepared by in-situ precipitation method. The structure and morphology were analyzed by characterization techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscope, and the fully automatic specific surface area and pore analyzer. The results show that Ag_2CO_3 is successfully loaded on the surface of Cu_2O, and the composite exhibits a larger specific surface area. Adsorption experiments show that at 25 ℃, the maximum adsorption capacity of 5-Ag_2CO_3/Cu_2O for 50 mL of 20 mg/L acid orange reaches 240.17 mg/g within 60 minutes, with an adsorption efficiency of 97%. Additionally, the adsorption process is spontaneous, endothermic, and dominated by physical adsorption. The fitting results of the isothermal adsorption model and adsorption kinetic model show that the adsorption behavior of acid orange by 5-Ag_2CO_3/Cu_2O conforms to the Langmuir monolayer adsorption model and follows the pseudo-first-order kinetic model. In addition, after three adsorption-desorption cycle experiments, the removal efficiency of the adsorbent for acid orange remained above 70%, which indicates that the material has a certain cyclic regenerability.

Keywords: Ag_2CO_3/Cu_2O; adsorption; acid orange; in-situ precipitation

0 引言

染料广泛应用于纺织、印刷、塑料等领域, 残留染料的排放会对水体及生态环境造成污染 [1], 因此高效处理水体中的染料污染物对人类健康和环境安全至关重要。吸附法、混凝 / 絮凝、光催化、膜过滤

收稿日期: 2025-01-15

通信作者: 陈胜文 (1977–), 男, 江西南昌人, 副教授, 博士, 主要研究方向为污染物环境行为及去除。E-mail: swchen@sspu.edu.cn

等技术是目前常用的去除染料的方法。其中, 吸附法因其操作简单、成本低廉被广泛采用 [2]。

Cu_2O 是一种典型的过渡金属氧化物, 在环境污染治理领域具有广阔的应用潜力。Cu_2O 的制备工艺简单, 其低毒性、可调节的形貌和独特的晶体结构使其具备出色的催化活性和显著的吸附性能 [3]。然而, 在应用中纯 Cu_2O 存在容易团聚、吸附容量较低等缺点, 降低了其在实际应用中的价值 [4-5]。为解决上述问题, 有研究通过复合其他材料以提高 Cu_2O 的吸附性能: Tang 等 [6] 采用液相还原法制备的介孔 Cu_2O/Bi_2O_3 复合材料的比表面积显著提高, 并表现出对甲基橙优异的吸附性能, 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmeir 吸附等温模型。熊波等 [7] 通过一步热聚合法制备 $Cu_2O/CuO\text{-}g\text{-}C_3N_4$ 复合材料, 该复合材料具有多种孔径的介孔结构, 对甲基橙的最大吸附量达到 185 mg/g。Guo 等 [8] 采用两步液相还原法成功制备了 Cu_2O@Cu 核壳结构复合材料, 结果表明, 该复合材料的核壳结构和正电位有利于阴离子染料的吸附, 其对甲基橙的吸附过程符合准一级动力学模型和 Freundlich 吸附等温模型。

Ag_2CO_3 是近年来银基材料的研究热点, 因其在有机合成及吸附降解有机污染物方面表现优异而受到越来越多的关注 [9-10]。由于 Ag_2CO_3 单独作为吸附材料成本较高, 为平衡经济性与功能性, 通常将少量的 Ag_2CO_3 负载于其他材料中以提高复合材料的吸附性能。Nyankson 等 [11] 将 $NaHCO_3$ 溶液滴至分散在 $AgNO_3$ 溶液中的埃洛石纳米管 (halloysite nanotubes, HNTs) 中, 形成 Ag_2CO_3-HNTs 复合材料, 30 min 内其对亚甲基蓝吸附效率达到 80%。Li 等 [12] 以膨胀珍珠岩 (expanded perlite, EP) 为浮动载体构建了具有核壳结构的 EP@n-C_3N_5/Ag_2CO_3 复合材料, 结果表明, 核壳结构的构建以及表面配位诱导的负电荷减少可以高效吸附和降解微囊藻毒素 -LR。

本文采用液相还原法制备了球形 Cu_2O, 进而通过原位沉淀法制备 Ag_2CO_3/Cu_2O 复合材料, 以改善 Cu_2O 吸附容量不足的缺点, 提高其对有机污染物吸附降解的性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

实验试剂: 五水硫酸铜、氢氧化钠 (NaOH)、葡萄糖、无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 均为分析纯, 购自国药集团试剂有限公司; 硝酸银 ($AgNO_3$, 分析纯)、无水乙醇 (≥99.8%)、酸性橙 (分析纯), 购自上海泰坦科技股份有限公司; 实验用水为去离子水。

实验仪器: 多头磁力搅拌器 (HJ-6A, 上海予申仪器有限公司); 集热式磁力搅拌器 (LC-OB-3L, 上海力辰邦西仪器科技有限公司) ; 高速台式离心机 (TGL16M, 常州市金坛高科仪器厂); 752 紫外 -可见分光光度计 (UV-Vis, 上海佑科仪器仪表有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱 (ZD-85, 金坛市仪器制造厂)。

1.2 材料制备

1.2.1 Cu_2O 的制备

将一定量的五水硫酸铜溶于 60 mL 去离子水中, 充分溶解后缓慢滴入 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 直至生成蓝色絮状物, 然后加入无水葡萄糖, 搅拌 30 min 后将其转移至 60 ℃ 水浴锅中, 加热 1.5 h, 产生橘红色沉淀。将溶液冷却至室温, 静置 3 h 后离心, 用体积比为 1∶1 的无水乙醇和去离子水洗涤数次, 在 50 ℃ 烘箱内干燥 12 h 得到 Cu_2O 样品。

1.2.2 Ag_2CO_3/Cu_2O 的制备

将上述制备的 Cu_2O 分散至 25 mL 去离子水中, 在搅拌条件下分别缓慢滴入 0.2、0.6、1.0、2.0 mL, 0.1 mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液, 同时加入相同体积的 0.05 mol/L Na_2CO_3 溶液, 以确保 Ag^+ 与 CO_3^{2-} 按化学计量比反应生成 Ag_2CO_3。搅拌 1 h 后离心分离并用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次, 离心后在 50 ℃ 烘箱内干燥。干燥后的样品根据 Ag_2CO_3 与 Cu_2O 的摩尔比例 1∶100、3∶100、5∶100、10∶100, 分别命名为 1-Ag_2CO_3/Cu_2O、3-Ag_2CO_3/Cu_2O、5-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 10-Ag_2CO_3/Cu_2O。

1.3 吸附实验

将一定量的 Cu_2O、1-Ag_2CO_3/Cu_2O、3-Ag_2CO_3/Cu_2O、5-Ag_2CO_3/Cu_2O、10-Ag_2CO_3/Cu_2O 分散在含有 50 mL、20 mg/L 的酸性橙水溶液中, 在黑暗条件下进行吸附反应。间隔一定时间取样, 将样品通过 0.22 μm 有机滤膜过滤, 用紫外 - 可见分光光度计测其 484 nm 波长处的吸光度。不同材料的吸附效率 (η, %) 为:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: C_0 为染料的初始浓度, mg/L; C_t 为吸附到 t 时刻染料的浓度, mg/L。

等温吸附实验: 称取一定量的吸附样品, 将其分散至 50 mL 酸性橙水溶液中, 酸性橙浓度分别为 10、20、30、40、50、60、80 mg/L, 分别在温度为 25、35、45 ℃ 的黑暗条件下搅拌并进行吸附反应。

吸附动力学实验: 称取一定量的 Ag_2CO_3/Cu_2O, 将其分散至 50 mL、20 mg/L 酸性橙水溶液中, 在温度为 25 ℃ 的黑暗条件下搅拌并进行吸附反应。

吸附 - 解吸循环实验: 将一定量的 Ag_2CO_3/Cu_2O 分散在 50 mL、20 mg/L 酸性橙水溶液中, 在黑暗条件下搅拌并进行吸附反应, 取样过滤测吸光度。对达到吸附饱和的吸附剂进行收集, 用 0.01 mol/L NaOH 溶液和去离子水洗涤, 之后在 50 ℃ 烘箱烘干 6 h。烘干后的吸附剂用于吸附 - 解吸循环, 此过程重复进行 3 次。

1.4　材料表征

使用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本日立公司) 观察样品的表面形貌, 并用仪器自带能量色散 X 射线能谱 (EDS) 同步分析样品表面的元素含量及分布。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, 德国布鲁克公司) 对所制备样品的晶体结构进行分析。使用全自动比表面积及孔隙度分析仪 (ASAP2020, 美国 Micromeritics 公司) 测定样品的比表面积。

2　结果与讨论

2.1　材料表征

2.1.1　XRD 分析

Cu_2O、Ag_2CO_3 和不同比例的 Ag_2CO_3/Cu_2O 复合材料的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1(a) 可见, 纯 Cu_2O 在 29.6°、36.4°、42.2°、61.6°、73.9° 和 77.3° 出现的特征峰分别对应 Cu_2O 晶体的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面 (JCPDS PDF#65-3288)[13]。由图 1(b) 可见, Ag_2CO_3 在 32.7°、33.7°、39.75° 出现的衍射峰分别对应于 Ag_2CO_3 晶体的 (−101)、(−130)、(200) 晶面 (JCPDS PDF#70-2184)[14], 其中 1-Ag_2CO_3/Cu_2O、3-Ag_2CO_3/Cu_2O、5-Ag_2CO_3/Cu_2O 的 Ag_2CO_3 衍射峰强度较弱, 这是由于 Ag_2CO_3 含量较低所致。所有样品均未检出杂质峰, 表明无其他物质产生。以上结果表明, 通过原位沉淀法成功制备了 Ag_2CO_3/Cu_2O 复合材料。

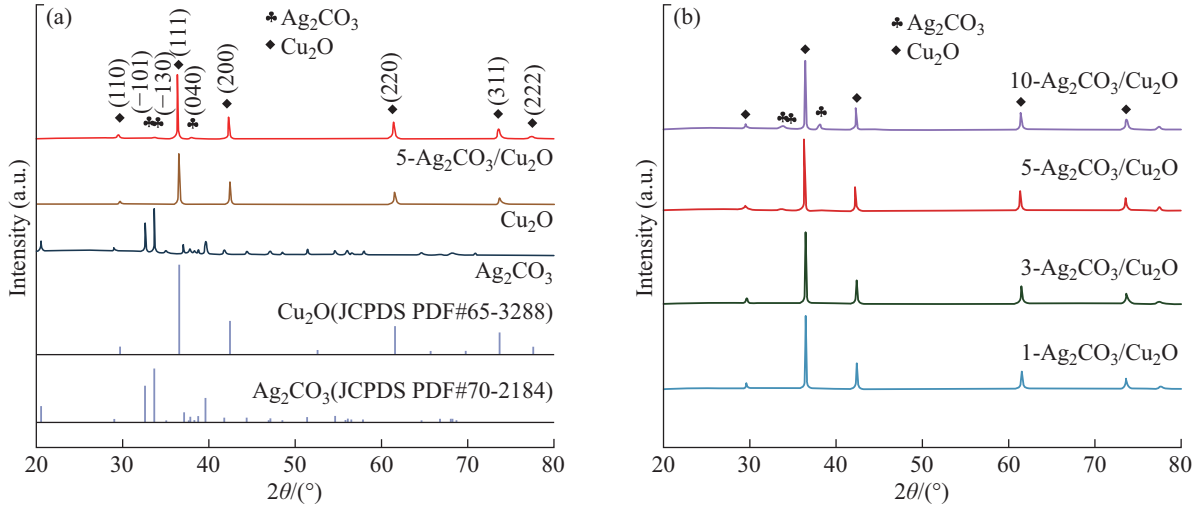

图 1　(a) Cu_2O、Ag_2CO_3、5-Ag_2CO_3/Cu_2O 及 (b) 1-Ag_2CO_3/Cu_2O、3-Ag_2CO_3/Cu_2O、5-Ag_2CO_3/Cu_2O、10-Ag_2CO_3/Cu_2O XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of (a) Cu_2O, Ag_2CO_3、5-Ag_2CO_3/Cu_2O; (b) 1、3、5、10-Ag_2CO_3/Cu_2O

2.1.2　SEM 和 EDS 分析

Cu_2O 与不同比例的 Ag_2CO_3/Cu_2O 复合材料的 SEM 和 EDS 图像如图 2 所示。可以看出, 所有材料的形貌均为球形, 直径为 1~2 μm。Ag_2CO_3 颗粒负载在球形 Cu_2O 表面, 形成稳定的复合结构, 且 Cu_2O 颗粒的尺寸没有明显改变。随着 Ag_2CO_3 含量的增加, 1-Ag_2CO_3/Cu_2O、3-Ag_2CO_3/Cu_2O、5-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 的球形颗粒表面负载的微小颗粒密度逐渐增加 (见图 2(b)~(e)), 10-Ag_2CO_3/Cu_2O (见图 2(e)) 出现 Ag_2CO_3 颗粒团聚现象。5-Ag_2CO_3/Cu_2O 的元素组成如图 2(g)~(j) 所示。结果表明, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 中存在 Cu、O、Ag 元素, Ag 元素的密度低于 Cu、O 元素。结合 XRD、SEM, EDS 的表征结果, 证明 Ag_2CO_3 已负载在 Cu_2O 表

面, 采用的原位沉淀法成功制备了 Ag_2CO_3/Cu_2O 复合材料。

2.1.3 比表面分析

Cu_2O、Ag_2CO_3 及不同比例的 Ag_2CO_3/Cu_2O 复合材料的结构参数见表 1。纯 Cu_2O、Ag_2CO_3、1-Ag_2CO_3/Cu_2O, 3-Ag_2CO_3/Cu_2O, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 比表面积分别为 1.76、3.27、1.81、4.88、6.61、7.99 m^2/g。随着 Ag_2CO_3 负载量的增加, 复合材料的比表面积显著增大。纯 Cu_2O、Ag_2CO_3、1-Ag_2CO_3/Cu_2O, 3-Ag_2CO_3/Cu_2O, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 的外比表面积分别为 0.52、2.41、0.59、3.19、3.35、3.05 m^2/g, 其中 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 的外比表面积最大, 是纯 Cu_2O 外比表面积的 6.44 倍。10-Ag_2CO_3/Cu_2O 的外比表面积与 5-Ag_2CO_3 相比有所降低; 而微孔内比表面积从 5-Ag_2CO_3 增至 4.94 m^2/g, 相比纯 Cu_2O 的微孔内比表面积提升了 2.98 倍。因此, Ag_2CO_3 的引入在一定程度上可以增大复合物的外比表面积, 从而增强材料的吸附性能。

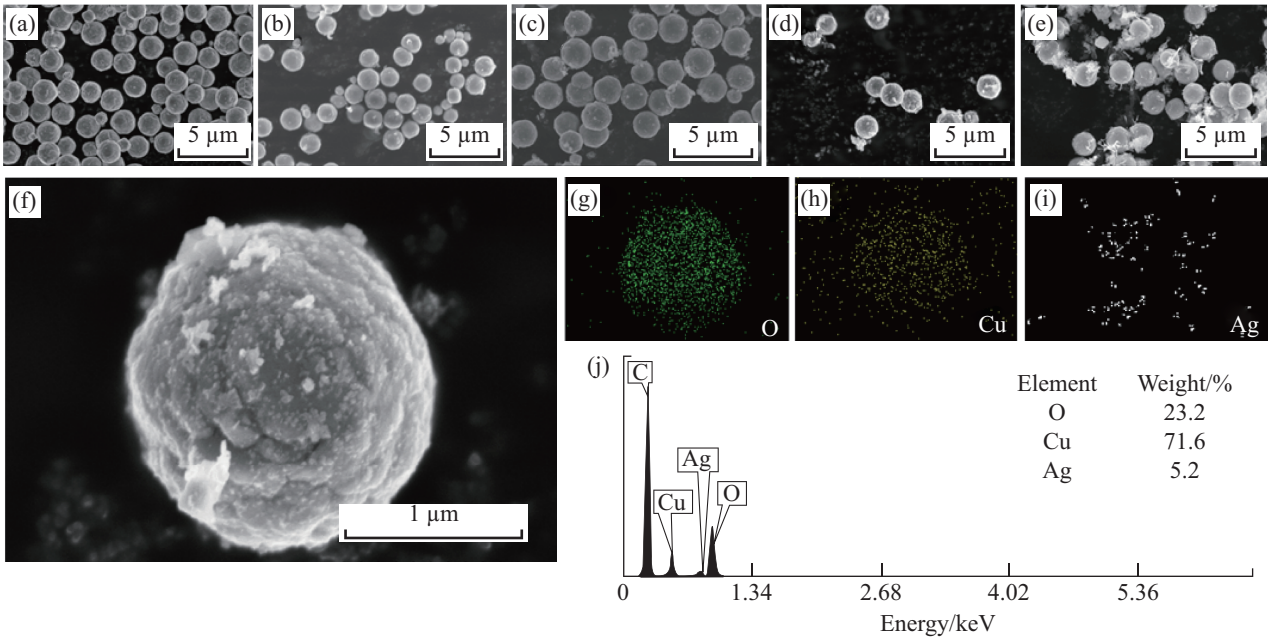

图 2 (a) Cu_2O, (b) 1-Ag_2CO_3/Cu_2O, (c) 3-Ag_2CO_3/Cu_2O, (d、f) 5-Ag_2CO_3/Cu_2O, (e) 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 的 SEM 图像及 (g～j) 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 的 EDS 图像

Fig. 2 SEM images of (a) Cu_2O, (b) 1-Ag_2CO_3/Cu_2O, (c) 3-Ag_2CO_3/Cu_2O, (d,f) 5-AgAg$_2CO_3/Cu_2O$, (e) 10-Ag_2CO_3/Cu_2O and (g～j) 5-Ag_2CO_3/Cu_2O

表 1 材料的结构参数

Tab. 1 Structural parameters of materials

结构参数	材料					
	Cu_2O	Ag_2CO_3	1-Ag_2CO_3/Cu_2O	3-Ag_2CO_3/Cu_2O	5-Ag_2CO_3/Cu_2O	10-Ag_2CO_3/Cu_2O
比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	1.76	3.27	1.81	4.88	6.61	7.99
外比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	0.52	2.41	0.59	3.19	3.35	3.05
微孔内比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	1.24	0.86	1.22	1.69	3.26	4.94

2.2 Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附性能

为了探究不同比例的 Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙染料的吸附性能影响, 对纯 Cu_2O、Ag_2CO_3、1-Ag_2CO_3/Cu_2O, 3-Ag_2CO_3/Cu_2O, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 进行吸附实验, 结果如图 3 所示。在 80 min 时, Cu_2O、Ag_2CO_3、1-Ag_2CO_3/Cu_2O, 3-Ag_2CO_3/Cu_2O, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附效率分别达到 43.7%、14.6%、46.2%、70.6%、97.0%、55.7%, 其中 Ag_2CO_3 对酸性橙的吸附效果最弱; 5-Ag_2CO_3/Cu_2O

对酸性橙的吸附效率最高, 是 Cu_2O 的 2.22 倍, Ag_2CO_3 的 6.64 倍。结合表 1 数据分析可知, 1-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 3-Ag_2CO_3/Cu_2O 由于负载的 Ag_2CO_3 量偏少, 比表面积较小, 分别为 1.81 和 4.88 m^2/g, 不利于其形成吸附位点, 因此吸附效率较低。随着 Cu_2O 表面的 Ag_2CO_3 负载量增加, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 和 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 的比表面积分别达到 6.61 和 7.99 m^2/g。虽然 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 的比表面积较大, 但 10-Ag_2CO_3/Cu_2O 的外比表面积更低, 外比表面积与微孔内比表面积相比, 其对酸性橙有更多的吸附位点, 所以 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 表现出最佳的吸附性能。此外, 有研究指出 [12,15], Cu_2O 的 {111} 晶面存在的活性铜原子更容易与酸性橙的磺酸基团发生吸附作用, 基于上述研究, 后续实验均采用 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 作为吸附剂。

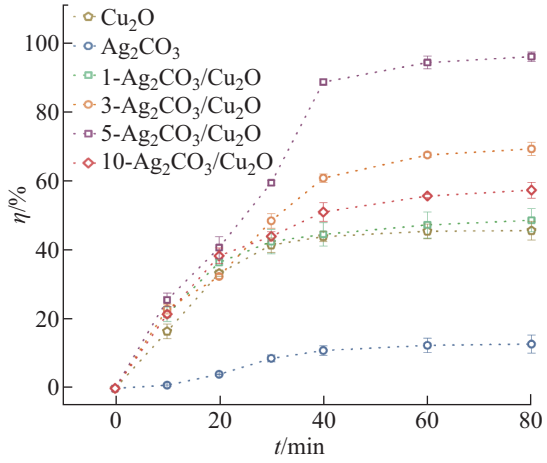

图 3　不同吸附剂的吸附性能

Fig. 3　Adsorption performance of different adsorbents

2.3　吸附等温线

为了探究吸附剂的吸附特征以及不同温度对 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 吸附酸性橙的影响, 采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型 [15] 对 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 吸附酸性橙的等温吸附过程进行拟合。

Langmuir 吸附等温模型:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2}$$

Freundlich 吸附等温模型:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

式中: q_e 为材料对酸性橙达到吸附平衡时的吸附量, mg/g; q_m 为材料对酸性橙的最大吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时滤液中酸性橙的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, $(mg/g)\cdot(L/mg)^{1/n}$; n 为 Freundlich 吸附等温指数。

吸附等温模型常用于研究 q_e 与 C_e 之间的关系以及吸附剂的最大吸附量 [16]。Langmuir 吸附等温模型适合描述气体或溶液中的分子在固体表面进行单层、均匀、无相互作用的吸附行为; Freundlich 吸附等温模型适合描述在非均匀固体表面上的多层吸附过程 [17]。不同温度下, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合结果如图 4 所示。随着酸性橙 C_e 的增加, 两种模型的拟合曲线均呈现出吸附量趋于饱和的趋势。Langmuir 吸附等温模型在 25、35、45 ℃ 拟合得到的最大吸附量分别为 240.17、278.09、356.41 mg/g, 最大吸附量随着温度升高而增加, 这一现象归因于温度升高增加了系统的热运动, 提高了染料分子与吸附剂之间的接触频率, 同时促进了染料分子在吸附剂孔隙内的扩散, 从而增强了吸附效果。等温吸附模型的拟合参数见表 2, 采用 Langmuir 模型拟合的相关系数 R^2 值 (0.964 4、0.913 7、0.935 1) 均高于 Freundlich 模型的相关系数 R^2 值 (0.863 5、0.882 5、0.913 2), 且 Langmuir 模型拟合的相关系数更趋近于 1, 表明 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 的吸附过程倾向于通过均相单分子层的吸附发生 [18], Langmuir 吸附等温模型可以更好地描述 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附过程。基于上述结果, 可以证明 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附过程符合 Langmuir 模型的单分子层吸附特征。

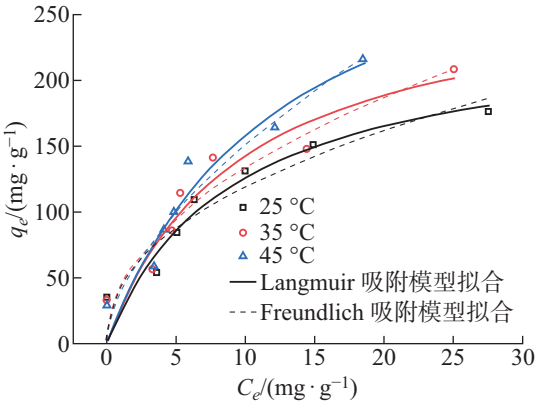

图 4　5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合

Fig. 4　Adsorption isotherms Langmuir and Freundlich fitting for the adsorption performance of 5-Ag_2CO_3/Cu_2O on acid orange

表 2 等温吸附模型拟合参数

Tab. 2 Isothermal adsorption model fitting parameters

反应温度/℃	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	K_F/[(mg·g^{-1})·(L·mg^{-1})$^{1/n}$]	$1/n$	R^2
25	240.17	0.111 3	0.964 4	43.26	−0.441 3	0.863 5
35	278.09	0.105 7	0.913 7	44.43	−0.480 7	0.882 5
45	356.41	0.080 2	0.935 1	38.92	−0.589 3	0.913 2

2.4 吸附动力学和热力学分析

2.4.1 吸附动力学分析

准一级动力学模型适用于描述物理吸附过程, 准二级动力学模型适用于描述化学吸附过程 [20]。采用准一级动力学模型 (式 (4)) 和准二级动力学模型 (式 (5))[19] 探究 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附过程的动力学特征, 拟合结果如图 5 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

式中: q_t 为 t 时刻材料对酸性橙的吸附量, mg/g; q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1}; k_2 为准二级动力学吸附速率常数, g·(mg·min)$^{-1}$。

5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附动力学模型拟合曲线如图 5(a)~(b) 所示, 对应的拟合参数见表 3。准一级动力学线性拟合得到的相关系数 R^2 为 0.991 5, 比准二级动力学拟合的相关系数 R^2 (0.876 0) 更高。上述结果表明, 准一级动力学模型更符合 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附过程, 吸附过程主要受物理吸附控制 [21]。

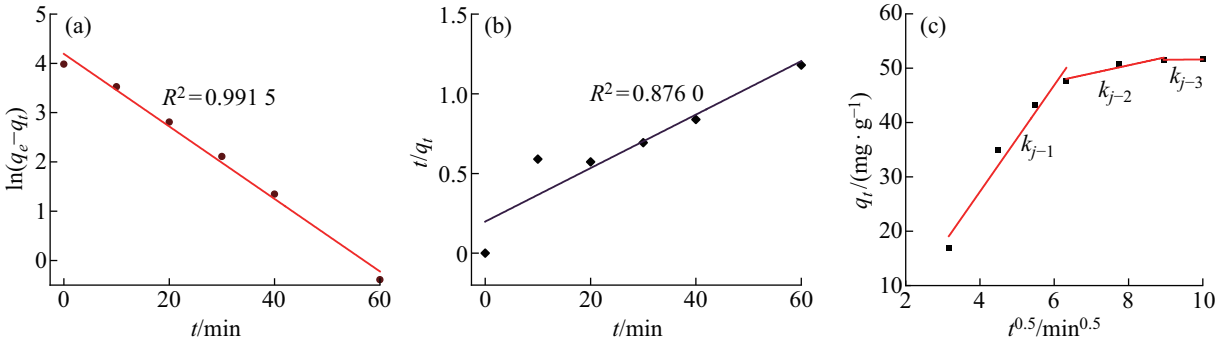

图 5 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙吸附的动力学模型拟合曲线: (a) 准一级动力学, (b) 准二级动力学及 (c) 内扩散模型

Fig. 5 Kinetic model fitting curves for the adsorption of acid orange by 5-Ag_2CO_3/Cu_2O: (a) Pseudo-first-order kinetics, (b) Pseudo-second-order kinetics and (c) Intra-particle diffusion model

2.4.2 内扩散模型分析

为了探究酸性橙分子在材料表面和内部的扩散机理, 采用颗粒内扩散模型 [22] 进行拟合:

$$q_t = k_j t^{0.5} + C \tag{6}$$

式中: k_j 为韦伯 - 莫里斯速率常数, mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$; C 为颗粒内扩散模型的吸附常数, mg/g。

由图 5(c) 可知, 吸附过程分为 3 个阶段, 随着时间的推移各阶段的斜率依次降低, 说明吸附质的扩散速率在逐渐降低。结合表 3 分析, 第 1 阶段拟合直线的斜率 k_{j-1} 为 9.79 mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$, 吸附质在吸附剂的表面发生快速吸附; 第 2 阶段拟合直线的斜率 k_{j-2} 为 1.49 mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$, 随着酸性橙分子逐渐占据吸附剂表面的活性位点, 吸附过程由初始的表面吸附控制阶段, 过渡至以酸性橙分子向吸附剂颗粒内部进行扩散, 整体吸附速率呈现逐渐减缓的趋势; 第 3 阶段拟合直线的斜率 k_{j-3} 为 0.06 mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$, 表明吸附剂对染料的吸附基本达到平衡状态。扩散速率常数 $k_{j-1} > k_{j-2} > k_{j-3}$, 说明酸性橙在材料的表面吸附速率高于内扩散速率 [23], 结合表 3 分析, 酸性橙染料分子的吸附主要发生在材料的表面, 因此外比表面积对吸附性能的影响更

表 3　5-Ag_2CO_3/Cu_2O 吸附动力学模型拟合参数

Tab. 3　Parameters for fitting the kinetic equation for the adsorption of 5-Ag_2CO_3/Cu_2O

	吸附模型		
	准一级动力学模型	准二级动力学模型	内扩散模型
R^2	0.991 5	0.876 0	0.961 3 0.958 2
拟合参数	$k_1 = 7.36\times10^{-2}$ min^{-1}	$k_2 = 0.14\times10^{-2}$ g·(mg·min)$^{-1}$	$k_{j-1} = 9.79$ mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$ $k_{j-2} = 1.49$ mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$ $k_{j-3} = 0.06$ mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$

为关键, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 因具有最大的外比表面积, 表现出最佳的吸附性能。

2.4.3　吸附热力学分析

通过研究吉布斯自由能、焓和熵的变化 (式 (7)~(9)) 来分析吸附过程的热力学参数, 并确定吸附过程是否自发进行。

吉布斯自由能公式:

$$\Delta G = -RT\ln K_d \tag{7}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8}$$

范特霍夫方程:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{9}$$

平衡常数表达式:

$$\ln K_d = -\frac{q_e}{C_e} \tag{10}$$

式中: ΔG (kJ/mol)、ΔH (kJ/mol) 和 ΔS (J·mol^{-1}·K^{-1}) 分别为吉布斯自由能变、焓变和熵变; T 为开尔文温度, K; K_d 为热力学平衡常数, dm^3/g; R 为理想气体常数, 8.314 J·mol^{-1}·K。

根据热力学原理, ΔG 用于判断反应是否自发进行: $\Delta G < 0$, 反应过程是自发的, $\Delta G > 0$ 反应是非自发的 [25]。吸附热力学模型拟合参数见表 4, 在 25、35 和 45 ℃ 条件下, ΔG 均为负值, 说明 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附是自发的。ΔH 代表反应的热效应: $\Delta H > 0$, 反应过程是吸热的; $\Delta H < 0$, 反应过程是放热的 [26]。表 4 中 ΔH 为 9.842 kJ/mol, 说明 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 吸附酸性橙的过程是吸热的, 升高温度有利于 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附, 这与 2.3 中的结果是一致的。ΔS 用来判断系统的无序性: $\Delta S > 0$, 系统的无序性增加; $\Delta S < 0$, 系统的无序性减少 [27]。表 4 中 ΔS 为 55.825 J·mol^{-1}·K^{-1}, 表明吸附剂在吸附酸性橙的过程中固液界面的无序性显著增加 [28-29]。综上所述, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 吸附酸性橙的过程是自发的吸热反应。

表 4　吸附热力学模型拟合参数

Tab. 4　Fitting parameters of the adsorption thermodynamic model

T/K	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/[J·(mol·K)$^{-1}$]
25	−6.794		
35	−7.352	9.842	55.825
45	−7.910		

2.5　吸附剂循环再生性能分析

循环再生过程对于吸附剂的实际应用至关重要, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 的吸附 - 解吸循环实验结果如图 6 所示。循环实验进行了 3 次, 酸性橙的吸附效率依次为 89.1%、78.7%、71.6%。尽管吸附效率随着重复反应次数的增加有所下降, 但仍然保持在 70% 以上, 表明该吸附剂具有一定的循环再生能力。

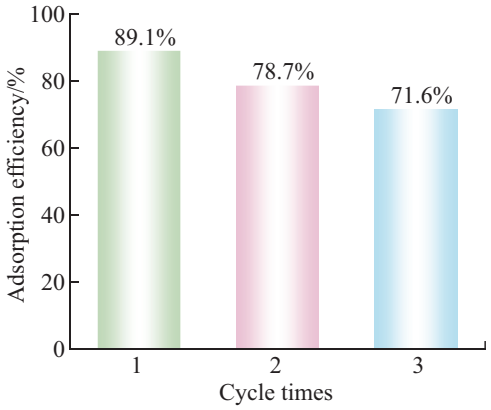

图 6　5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附-解析循环实验

Fig. 6　Adsorption-desorption cycling experiments of 5-Ag_2CO_3/Cu_2O for acid orange

3 结 论

(1) 采用液相还原法成功制备了球形 Cu_2O, 并利用原位沉淀法合成了含有不同 Ag_2CO_3 比例的 Ag_2CO_3/Cu_2O 复合物。结果表明, Ag_2CO_3 负载于 Cu_2O 表面, 且形成了直径约 1∼2 μm 的球形复合物。Ag_2CO_3 的引入未改变 Cu_2O 的晶体结构, 但显著提高了复合材料的外比表面积, 从而增强了其吸附性能。

(2) 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 吸附剂对 50 mL、20 mg/L 酸性橙溶液的吸附效率最大, 达到 97%。此外, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的最大吸附量随着温度的升高而增加, 在 25、35 和 45 ℃ 时的吸附量分别为 240.17、278.09 和 356.41 mg/g。

(3) 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 对酸性橙的吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型和准一级动力学模型, 表明该吸附以单分子层的物理吸附为主。吸附热力学模型拟合结果表明, 吸附过程是自发的吸热反应。吸附 - 解吸循环实验表明, 5-Ag_2CO_3/Cu_2O 经 3 次循环使用后仍具有较好的吸附效果, 具有一定的再生吸附性能。

参考文献:

[1] SANTHOSH C, KOLLU P, DOSHI S, et al. Adsorption, photodegradation and antibacterial study of grapheme-Fe_3O_4 nanocomposite for multipurpose water purification application [J]. RSC Advances, 2014, 4(54): 28300-28308.

[2] LIU Y X, WANG S, LU Y P, et al. Loading control of metal-organic frameworks in Fe_3O_4 @MOFs series composite adsorbents for optimizing dye adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(49): 22244-22249.

[3] PAN L, ZOU J J, ZHANG T R, et al. Cu_2O film via hydrothermal redox approach: morphology and photocatalytic performance [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(30): 16335-16343.

[4] SASMAL A K, PAL J, SAHOO R, et al. Superb dye adsorption and dye-sensitized change in Cu_2O-Ag crystal faces in the dark [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(38): 21580-21588.

[5] YANG S Y, ZHANG S S, WANG H J, et al. Controlled preparation of Ag-Cu_2O nanocorncobs and their enhanced photocatalytic activity under visible light [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 70: 296-302.

[6] TANG H Y, YANG W L, FU L C, et al. Excellent adsorption capacity and photocatalytic regeneration of nanoparticles-assembled mesoporous Cu_2O/Bi_2O_3 composites for removal of methyl orange [J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 85532-85540.

[7] 熊波, 黎泰华, 周武平, 等. 一步热聚合法制备 Cu_2O/CuO-g-C_3N_4 吸附剂及其对甲基橙吸附的性能 [J]. 应用化学, 2023, 40(3): 420-429.

[8] GUO R Y, CHANG J Y, LI H Y, et al. Preparation of 26-facet Cu_2O@Cu composite and its methyl orange adsorption behavior [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 895: 162630.

[9] GUO R N, QI X Y, ZHANG X Y, et al. Synthesis of Ag_2CO_3/α-Fe_2O_3 heterojunction and it high visible light driven photocatalytic activity for elimination of organic pollutants [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 504-513.

[10] ZHOU M, TIAN X M, YU H, et al. WO_3/Ag_2CO_3 mixed photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for organic dye degradation [J]. ACS Omega, 2021, 6(40): 26439-26453.

[11] NYANKSON E, AGYEI-TUFFOUR B, ANNAN E, et al. Ag_2CO_3-halloysite nanotubes composite with enhanced removal efficiency for water soluble dyes [J]. Heliyon, 2019, 5(6): 1969-1979.

[12] LI G Y, ZENG G Y, TANG N, et al. Floatable expanded perlite-loaded Z-scheme n-C_3N_5/Ag_2CO_3 core-shell structure with C-defects for enhanced adsorption and photodegradation of microcystin-LR: insights into performance and mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 361: 124614.

[13] MAHAJAN H, ARUMUGASAMY S K, PANDA A, et al. Well-designed Au nanorod-doped Cu_2O core-shell nanocube-embedded reduced graphene oxide composite for efficient removal of a water pollutant dye [J]. ACS Omega, 2020, 5(38): 24799-24810.

[14] PIRHASHEMI M, HABIBI-YANGJEH A. Photosensitization of ZnO by AgBr and Ag_2CO_3: nanocomposites with tandem n-n heterojunctions and highly enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 474: 103-113.

[15] KO D, LEE J S, PATEL H A, et al. Selective removal of heavy metal ions by disulfide linked polymer networks [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 332: 140-148.

[16] AWAD A M, SHAIKH S M R, JALAB R, et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228: 115719.

[17] AL-GHOUTI M A, DA'ANA D A. Guidelines for the use

and interpretation of adsorption isotherm models: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122383.

[18] HASSEN Y E, GEDDA G, ASSEN A H, et al. *Dodonaea angustifolia* extract-assisted green synthesis of the Cu_2O/Al_2O_3 nanocomposite for adsorption of Cd(II) from water [J]. ACS Omega, 2023, 8(19): 17209-17219.

[19] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2-10.

[20] WANG H, SHAN L, SHI W, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped porous graphene for efficient adsorption of tetracycline: behavior and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 110218.

[21] 余谟鑫, 蒯乐, 王亮, 等. 吲哚基掺氮分级多孔炭的制备及其对酸性橙 74 的吸附性能 [J]. 材料研究学报, 2021, 35(9): 667-674.

[22] WANG P, TIAN Y, WANG H J, et al. Strong adsorption of tetracycline on octahedral Cu_2O nanocrystals exposed with $\{111\}$ facets: adsorption behavior and mechanism insight [J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148545.

[23] JIANG T, LIANG Y D, HE Y J, et al. Activated carbon/$NiFe_2O_4$ magnetic composite: a magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 1740-1751.

[24] WU Y H, SU M H, CHEN J W, et al. Superior adsorption of methyl orange by h-MoS_2 microspheres: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies [J]. Dyes and Pigments, 2019, 170: 107591.

[25] LIU T H, LI Y H, DU Q J, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 90: 197-203.

[26] JIANG W S, CHEN X J, YAN X X, et al. Adsorption studies of methylene blue on cation-modified graphene oxide and graphene oxide/MXene membranes [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 702: 135098.

[27] THAKUR S, PANDEY S, AROTIBA O A. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 153: 34-46.

[28] BESSAHA G,BESSAHA F,MAHREZ N,et al. Enhancement of the comprehensive performance of tetracycline adsorption by halloysite nanotubes: kinetics, mechanism, and reusability study [J]. Desalination and Water Treatment, 2024(320): 100695.

[29] CHEN A H, CHEN S M. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1111-1121.