



Zn-Cu-Al 层状水滑石基复合氧化物的合成及光催化性能

阎建辉^{1,2}, 张 丽^{1,2}, 严彬彬¹, 张秀秀¹, 戴超华¹

(1. 湖南理工学院 化学化工学院, 岳阳 414006;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用球磨-水热法合成不同投料摩尔比的 Zn-Cu-Al 层状水滑石(LDHs), LDHs 前驱体经焙烧后转变为 Zn-Cu-Al 复合金属氧化物。用 XRD、SEM、TG、DTA 和 BET 等方法对样品前驱体及焙烧产物进行表征。在模拟太阳光照下, 以甲基橙(MO)溶液为目标降解物, 研究金属离子摩尔比、焙烧温度等对样品的结构、组成形貌及光催化活性的影响。结果表明: 当 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 投料比为 1:2:1 时, 获得的前驱体具有典型的水滑石片层状结构。最佳前驱体经 500 °C 焙烧后样品中出现 ZnO、CuO 和 ZnAl_2O_4 3 种氧化物的特征衍射峰, 具有较好的结晶度, 其比表面积为 70.1 m^2/g , 孔体积为 0.26 cm^3/g 。在模拟太阳光照射下 60 min 后, 0.5 g/L 催化剂对 25 mg/L 甲基橙溶液的脱色率达 93.1%。

关键词: Zn-Cu-Al; 水滑石; 复合氧化物; 光催化降解; 甲基橙

中图分类号: O614.24

文献标志码: A

Synthesis and photocatalytic activity of composite oxide derived from Zn-Cu-Al ternary layered double hydroxides

YAN Jian-hui^{1,2}, ZHANG Li^{1,2}, YAN Bin-bin¹, ZHANG Xiu-xiu¹, DAI Chao-hua¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Zn-Cu-Al layered double hydroxides (LDHs) with different molar ratios of Zn-Cu-Al were prepared via ball mill-hydrothermal method. Zn-Cu-Al composite metal oxide was derived from LDHs precursor by controllable calcination. The Zn-Cu-Al-LDHs samples before and after calcination were characterized by XRD, SEM, TG/DTA and BET measurements. The photocatalytic activity of the as-prepared samples was evaluated by photocatalytic decolorization of methyl orange (MO) aqueous solution under the irradiation of the simulated sunlight. The effects of the molar ratio of metal ion and calcination temperature on the structure, composition, morphology and photocatalytic activity were investigated in detail. The results shows that a layered double hydroxide (LDHs) precursor is obtained under initial molar ratio $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al}^{3+})$ of 1:2:1, after calcination at 500 °C, which leads to a well-crystalline ternary oxide $\text{ZnO-CuO-ZnAl}_2\text{O}_4$ photocatalyst with BET surface area of 70.1 m^2/g and pore volume of 0.26 cm^3/g . The maximum photocatalytic decoloration rate of 25 mg/L methyl orange is 93.1% within 60 min under simulated sunlight irradiation at 0.5 g/L concentration of photocatalyst.

Key words: Zn-Cu-Al; LDHs; composite oxide; photocatalytic degradation; methyl orange

水滑石(LDHs)是一类具有特殊层状结构的无机材料, 由多种二价和三价金属离子有效组合, 可形成

二、三元甚至四元的 LDHs。在 LDHs 前驱体中, 一般都含有一种以上的两性金属离子, 如 $\text{Al}^{[1]}$ 和 $\text{Zn}^{[2]}$ 或

者 Al 和 Zn 两种离子同时存在^[3]。在高温焙烧过程中, 两性金属氧化物可被碱性物质所溶蚀, 在体系中生成高比表面网状结构的介孔尖晶石化合物^[4]。在含 Zn 的 LDHs 中, 生成的 ZnO 起到两个作用: 首先是作为模板对锌铝尖晶石纳米粒子起分散和阻隔作用, 抑制其生长, 使其粒径较小; 其次是 ZnO 自生成模板在被选择性溶蚀后留下介孔结构^[5]。其结果将会使 LDHs 前驱体的焙烧产物粒径小, 并出现多孔结构而具有较高的比表面积。

LDHs 本身无光催化活性或者效果不佳, 而经高温焙烧得到的复合金属氧化物具有较好的光催化效果^[6]。由于 LDHs 高温焙烧时可失去层间水分子、羟基离子及碳酸根离子(或其它阴离子)而制得较高比表面积, 并具有多孔结构的复合氧化物, 所以 LDHs 是一类极具应用前景的光催化剂前驱体。目前, 应用于光催化领域的 LDHs 衍生物以双金属复合氧化物居多^[7-8], 三元以上的 LDHs 衍生物也有少量报道。在三元 LDHs 中, 第 3 种物质一般都是以插层组装的方式进入到水滑石的层间, 通过焙烧后获得三元复合氧化物^[9-10]。通过金属氧化物修饰、贵金属沉积也可获得四元 LDHs 复合光催化剂^[11]。

在二元 LDHs 中引入 Cu^{2+} 是提高水滑石基光催化剂活性的有效办法。倪哲明等^[12]采用双滴淀共沉淀法合成 Cu-Mg-Al-LDHs, 结果表明未焙烧的含铜样品比 Mg-Al-LDHs 光催化降解活性有较大提高。AHMED 等^[13]采用共沉淀法制备 Mg-Cu-Al(Ga)-LDHs, 结果表明金属原子比对光催化还原 CO_2 成 CO 和甲醇活性有较大影响, Cu 引入水滑石基光催化剂中, 能有效提高光催化活性。本文作者将锌、铜、铝的硝酸盐配成混合盐溶液, 将 NaOH 和 Na_2CO_3 配成碱溶液, 通过混合球磨、水热反应获得 Zn-Cu-Al-LDHs。与插层离子交换或修饰组装法相比, 本方法制备的样品中各金属离子是同时进入 LDHs 体系, 使得光催化剂中金属离子达到原子水平的混合。所获得样品在大大提高比表面积的同时, 可均匀地分散在表面活性中心, 使活性中心充分暴露于反应底物中^[5], 从而实现良好的光催化效果。

1 实验

1.1 样品制备

根据文献^[14]分别称取一定量硝酸锌、硝酸铜与硝酸铝加入去离子水中, 其中 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 $(1\sim3):(1\sim3):(1\sim3)$, 形成 3 种金属离子的混合溶液(A),

混合液总金属离子浓度控制为 1.0 mol/L ; NaOH 和 Na_2CO_3 溶于去离子水形成溶液(B), 其中 $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.0 [\text{Al}^{3+}]$, $[\text{OH}^-] = 1.6([\text{Cu}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Al}^{3+}])$ 。将溶液(A)和溶液(B)快速混合并加入球磨机的球磨罐中, 以 30 r/min 的转速球磨 45 min , 所得悬浮液转入体积为 200 mL 的聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中, 于 90°C 下反应 48 h , 自然冷却至室温, 离心并多次用去离子水洗涤后, 于 80°C 干燥 4 h , 即得 Zn-Cu-Al- CO_3 类水滑石。然后将样品置于焙烧炉中于 $400\sim800^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h , 即得所需焙烧产物。

1.2 表征

利用日本理学 Rigaku D/max 2550 VB⁺型 18 kW 转靶 X 射线衍射测定仪(XRD)测定焙烧前后样品的晶相结构, 分析条件如下: Cu 靶, 石墨片滤波, 管压为 40 kV , 管流为 300 mA , 扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。样品的显微组织及粒径采用 FEI 公司的场发射 Nova NanoSEM230 扫描电镜(SEM)来观察。样品采用丙酮处理, 超声分散后滴加在胶带上, 为提高样品的导电性能, 采用喷金处理。采用日本岛津公司生产的 UV-2550 型双光束分光光度计测定甲基橙溶液的吸光度, BaSO_4 用作反射标准。采用 Perkin Elmer 公司生产的热重分析仪(TGA/DTA, TAC 7/DX)检测样品的热量和质量变化, 以空气为载气, 测量范围为 $25\sim1000^\circ\text{C}$, 加热速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用美国康塔公司生产的 AUTOSORB-1MP 型比表面分析仪进行氮气吸附-脱附实验, 检测样品的比表面积和孔体积、孔径分布。

1.3 光催化活性测定

以光催化降解甲基橙溶液评价样品的光催化活性, 降解实验在自制的二圆筒状石英光催化反应器中进行, 采用 150 W 氙灯(常州玉宇电光器件公司生产, 主波长 $400\sim700 \text{ nm}$, 紫外光小于 5% , 未使用滤光片)为光源, 装置使用外循环水和真空排气双重冷却。先将一定量样品加入到装有初始浓度为 25 mg/L 的甲基橙水溶液的反应器中(总体积为 600 mL), 催化剂用量为 0.5 g/L 。加入催化剂的反应液在黑暗处搅拌吸附 30 min 后, 把氙灯垂直插入反应器中(灯外套有石英管), 调节其高度, 开启光源, 测定光强度约为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。降解过程中采用空气泵向溶液中通入空气, 反应过程持续磁力搅拌。反应开始后每隔 10 min 取样, 高速离心分离, 采用分光光度计在波长 465 nm 处测定甲基橙溶液的吸光度(A), 再换算为相应浓度, 其中: c 为即时浓度, c_0 为初始浓度。每组光催化降解

测试重复进行3次, 实验误差在 $\pm 5\%$ 内算正常数据。

2 结果与分析

2.1 样品的 XRD 分析

图1所示为 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为1:2:1时所得 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体的 XRD 谱。由图1可知, 在 2θ 为 11.7° 、 23.5° 和 35.1° 处出现了衍射强度较大的水滑石层状结构(JCPDS 38-0468)^[15]所特有的衍射峰, 3个主峰分别对应于(003)、(006)和(009)晶面; 在 2θ 为 60° 左右出现了2个强度较弱的衍射峰, 分别对应于(110)和(113)晶面的特征衍射峰, 说明产物品型的对称性良好。所得结果与文献[16]报道的 Zn-Al-Ti-LDHs 衍射谱的各主峰都能一一对应, 峰形尖锐对称, 基线相对平稳, 均表明所得到的 Zn-Cu-Al-LDHs 具有生长较为完整的水滑石层片状晶型。

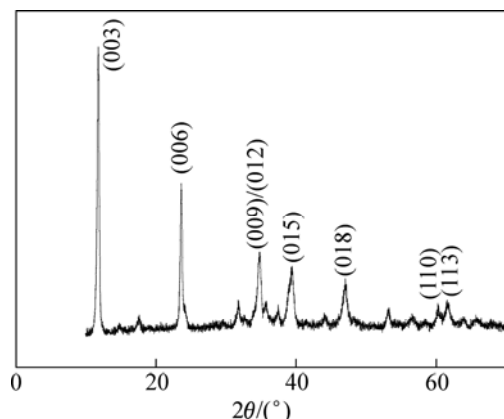


图1 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Zn-Cu-Al-LDHs precursor

图2所示为不同 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 比的前驱体经 500°C 焙烧后所得样品的 XRD 谱。从图2中可以看出, 焙烧后样品与未焙烧的 LDHs 前驱体(见图1)有着明显不同的特征峰。焙烧后样品(003)和(006)晶面的衍射峰消失, 层状结构部分破坏, 层板坍塌, 层间吸附水失去。层板间的羟基与 CO_3^{2-} 离子基本去除, 转化为多元金属氧化物, 在 2θ 大于 30° 的区域出现纤锌矿 ZnO、六角相 CuO 和尖晶石 ZnAl_2O_4 的特征衍射峰。随着3种金属离子浓度比的变化, 焙烧样品衍射峰的位置和衍射强度有所不同, 其中 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为2:1:1和1:2:1样品的衍射峰最尖锐, 表明结晶情况最好。 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为2:1:1的样品主要在 2θ 为 31.8° 、 34.4° 、 36.2° 、 47.6° 、 56.6° 、 62.9° 处明显出现了对应于 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)

晶面的特征衍射峰^[17]。而 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为1:2:1的样品中除了强度较低的 ZnO 和 ZnAl_2O_4 衍射峰外, 主要在 2θ 为 35.6° 、 38.8° 、 48.7° 、 61.6° 和 68.2° 处明显出现了六角相 CuO 的(002)、(111)、(202)、(113)和(220)的特征衍射峰(JCPDS 45-0937), 且表现出较高的结晶度。另外, ZnO 和 CuO 部分衍射峰位置很接近, 所以出现部分峰重叠现象。当 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为1:1:1、1:1:2和1:3:1时, 样品衍射峰均较宽, 表明结晶度较低、粒径较小。其中投料比为1:1:1和1:1:2的样品中除了 ZnO 和 CuO 的衍射峰外, 也出现了 ZnAl_2O_4 衍射峰。而1:3:1的样品中主要为 CuO 衍射峰, 表明样品以 CuO 为主。在所有焙烧后的样品中, 由于 Al_2O_3 高度分散及无定型状态存在, 没发现相应衍射峰。因此, 前驱体中金属离子的比例对焙烧产物中各金属氧化含量和结晶程度有较大影响。

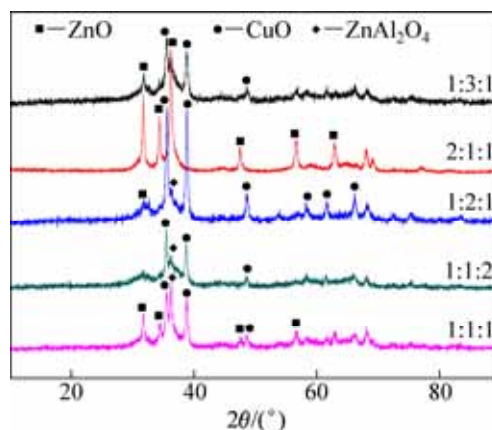


图2 不同 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 的 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体经 500°C 焙烧后样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Zn-Cu-Al-LDHs precursor with different $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ calcined at 500°C

图3所示为 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为1:2:1所得 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体经 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 和 800°C 焙烧后样品的 XRD 谱。由图3可知, 随着焙烧温度的增加, ZnO 与 CuO 峰型更尖锐, 500°C 焙烧的样品中除了 ZnO 与 CuO 的衍射峰外, 已经出现了其它小衍射峰。通过与标准卡片进行比对, 这些新出现的衍射峰与 ZnAl_2O_4 相对应, 且比 400°C 焙烧的样品晶型完整。对照文献[7]可知, ZnAl_2O_4 新相衍射强度较大的两峰(2θ 为 31.4° 、 36.9° , 分别对应于311、220面)几乎被 ZnO 的2个强衍射峰(2θ 为 31.8° 、 36.3° , 分别对应于100、101面)所掩盖。结果表明, 球磨-水热法获得的产品比共沉淀法颗粒更细, 获得相同晶相结构的温度更高^[18]。从图3中可知, 与 500°C 焙烧样品对

比, 600 °C 焙烧样品衍射峰的强度变化不明显, 表明经 500 °C 焙烧后, 样品结晶相对完全。当样品焙烧温度提高至 700 °C、800 °C 时, ZnO、CuO 和 ZnAl_2O_4 峰型变得更窄且尖锐, 表明样品晶型很好, 粒径经团聚变更大, 同时 CuAl_2O_4 相已明显出现。综合考虑, 本实验选择 500 °C 为样品的焙烧温度。

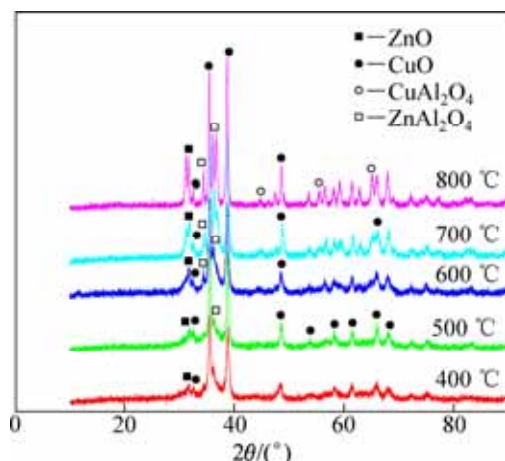


图 3 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体经不同温度焙烧后的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of Zn-Cu-Al-LDHs precursor calcined at different temperatures

2.2 样品前驱体的 TG/DTA 分析

图 4 所示为 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 1:2:1 所得 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体的 TG/DTA 曲线。从图 4 中可以看出, Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体的 TG 曲线显示了 3 个质量损失阶段。第一个阶段温度变化范围约为 25~250 °C, 质量损失约 15%, 样品在该区间随着温度的升高, 表面物理吸附水和层间吸附水逐渐脱除。150 °C 之前主要为游离水的蒸发, 后段为结晶水损失, 在 DTA 曲线上对应的出现了吸热峰。第二阶段温度变化范围为 250~450 °C, 继续升温使样品层板 OH^- 和层间 CO_3^{2-} 开始脱除, 氢氧化物进一步脱水, 这一过程质量损失约 20%, 在 250 和 450 °C 之间 DTA 曲线上出现了相应的 2 个吸热峰, 分别与阴离子的脱除和氢氧化物脱水有关。第三阶段温度变化范围为 450 °C 以上, 主要是 LDHs 层板结构的破坏, 所形成金属氧化物间相互化合。由相应温度下的 XRD 图可知, 将出现 ZnO、CuO 和铝酸盐的衍射峰。这一过程基本没有质量损失, 主要是由相应氧化物合成尖晶石相 ZnAl_2O_4 和 CuAl_2O_4 , 由于合成过程有热效应, DTA 曲线上对应着一个放热峰。

2.3 样品前驱体及焙烧后样品的 SEM 分析

图 5 所示为 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 1:2:1 所得

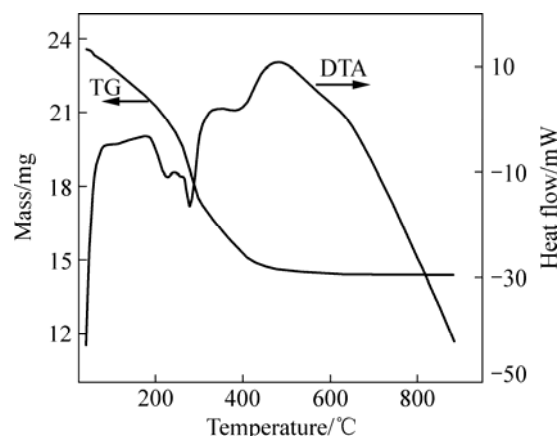


图 4 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 4 TG and DTA curves of Zn-Cu-Al-LDHs precursor

Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体及 400、500 和 600 °C 焙烧后样品的 SEM 图。由图 5(a) 可知, 未焙烧的前驱体具有典型的层片形貌, 为典型水滑石结构。400 °C 焙烧样品的层状结构夹杂着一定颗粒, 且片状也团聚长大, 结合 XRD、DTA 和 TG 分析可知, 在 400 °C 下, LDHs 开始部分失水形成氧化物(见图 5(b))。500 °C 焙烧样品中片状结构进一步破裂、聚积, 出现大量的小颗粒状形貌, 推断其为金属氧化物团簇(见图 5(c))。600 °C 焙烧样品的片状形貌已经基本消失, 主要为大量颗粒的团聚物, 粒径明显增大(见图 5(d))。

2.4 样品 BET 比表面积及 N_2 吸附-脱附曲线分析

表 1 所列 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 1:2:1 所得 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体及 400、500 和 600 °C 焙烧后样品的比表面积和孔结构参数。由表 1 可知, 样品焙烧后比表面积有较大增加, 可推断水滑石结构被破坏时片状结构破裂成小颗粒, 同时 ZnO 的分散、阻隔作用和选择性溶蚀作用^[5]使样品形成了多孔结构, 400 °C 焙烧所得样品的比表面积最大, 为 72.0 m^2/g 。随着焙烧温度继续升高时, 比表面将减小, 小颗粒开始团聚。由图 3 可看出, 400 °C 焙烧样品的晶型不够完整。500 °C 焙烧时样品比表面积相对 400 °C 焙烧的虽略有降低, 但样品的平均孔径和总孔容积均较大, 分别为 14.7 nm 和 0.26 cm^3/g 。当焙烧温度升高至 600 °C 时, 比表面积显著降低, 只有 40.9 m^2/g , 低于未焙烧的 LDHs 前驱体的比表面积, 此时样品平均孔径继续增大, 但总孔体积显著减小, 说明层状结构基本坍塌, 许多孔结构(特别是微孔)受到破坏, 金属氧化物间的团聚已经十分严重。

图 6 和 7 所示分别为 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 1:2:1 的

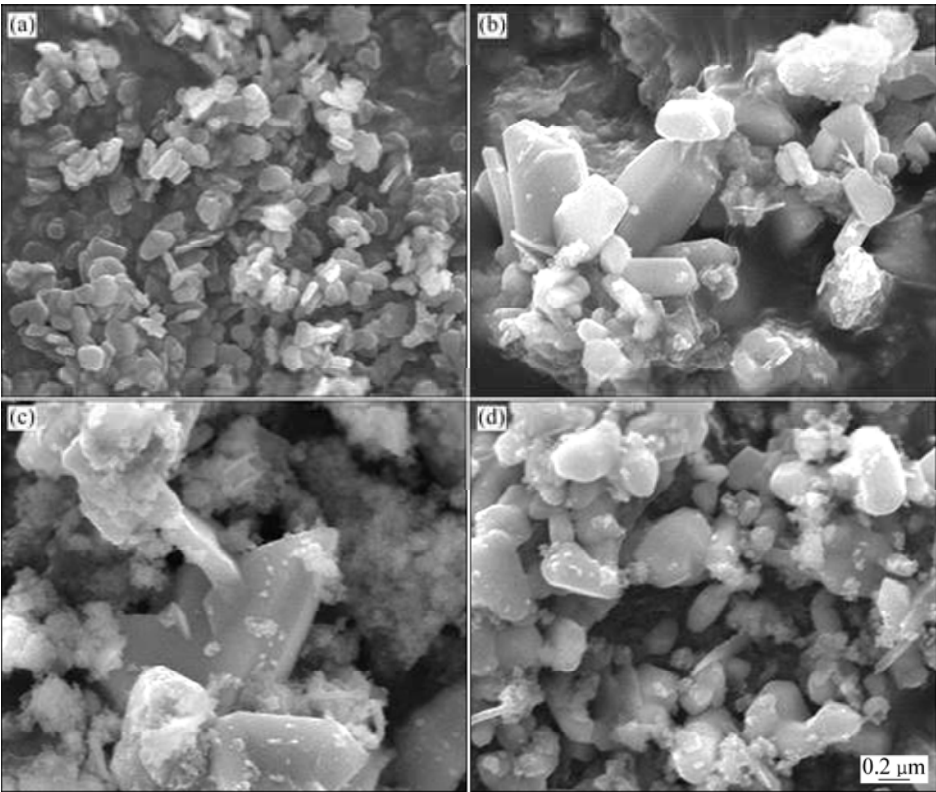


图 5 Zn-Cu-Al-LDHs 及不同温度焙烧样品的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of uncalcined Zn-Cu-Al-LDHs (a) and samples calcined at 400 °C (b), 500 °C (c) and 600 °C (d)

表 1 样品焙烧前及不同温度焙烧后的比表面积及孔结构数据

Table 1 BET and pore-structure data of samples uncalcined and calcinated at different temperatures

Sample No.	Calcination temperature/°C	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Adsorption average pore width/nm	Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
1	Uncalcinated	54.8	9.0	0.12
2	400	72.0	10.4	0.19
3	500	70.1	14.7	0.26
4	600	40.9	16.9	0.17

Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体及 400 °C、500 °C 和 600 °C 焙烧后所得样品的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图。从图 6 可看出,所有样品的 N_2 吸附-脱附曲线中均出现了明显的吸附滞后环现象。根据 IUPAC 分类,曲线 6(a)~(d) 均具有 IV 型等温线和 H_3 型滞后回线,且在高 p/p_0 ($0.8 < p/p_0 < 1$, p 为吸附质分压, p_0 为吸附剂饱和蒸汽压) 处出现吸附平台。该类吸附等温线通常对应于粒子团聚后形成的大孔结构,可解释为焙烧引起了 LDHs 层间水分子及自由水的蒸发和阴离子的散失(见图 4),层状结构被破坏,层板坍塌并堆积,同时通过 ZnO 的作用,形成了很多孔隙^[19]。随着焙烧温度升高,

样品的 N_2 吸附-脱附等温线的类型没有发生变化,只有 N_2 吸附量发生改变,说明焙烧后样品结构中的孔隙类型没有改变。从图 7 的孔径分布数值上看,其范围从介孔到大孔均存在,在 400 °C 的焙烧温度下,粒径较小,粒子之间的团聚、堆积不明显,所以其孔径分布相对较窄(约 2~64 nm)。焙烧温度升高后,孔径分布曲线有明显变化,孔径分布变宽,经 500 °C 焙烧所得样品的孔径在 2~125 nm 之间,平均孔径达 14.7 nm。当焙烧温度为 600 °C 时,样品的平均孔径达 16.9 nm,均高于其它焙烧温度的样品,但总孔体积降低。说明提高焙烧温度后,样品因为层板结构无序坍塌、失水

从而使片状结构间和结构内形成孔洞, 导致其孔径增加, 部分小孔也因此坍塌。

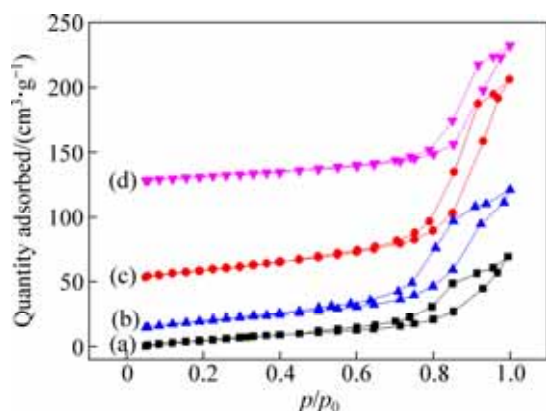


图 6 样品前驱体及不同焙烧温度样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of uncalcined Zn-Cu-Al-LDHs (a) and samples calcined at 400 °C (b), 500 °C (c) and 600 °C (d)

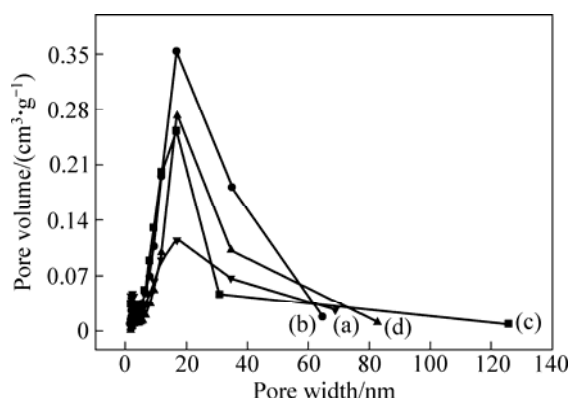


图 7 样品前驱体及不同焙烧温度样品的孔径分布曲线

Fig. 7 Pore size distribution curves of uncalcined Zn-Cu-Al-LDHs (a) and samples calcined at 400 °C (b), 500 °C (c) and 600 °C (d)

2.5 样品前驱体及其焙烧后样品的光催化性能

图 8 所示为不同 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 所得 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体经 500 °C 焙烧后样品的光催化降解效果。由图 8 可知, 不同投料摩尔比所得多元复合氧化物的降解活性不同, 其中 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 1:2:1 时所得样品的光催化降解活性最强, 60 min 内对 25 mg/L 甲基橙溶液的脱色率达到 93.1%。由于在合适投料摩尔比下, ZnO、CuO 以及 ZnAl_2O_4 共同构建的复合物能够形成理想的异质结构, 比表面积较大, 孔结构合理, 有利于增加对染料分子的吸附以及不同半导体间

发挥最佳的协同作用^[20], 验证了选择最佳金属离子摩尔比的推断。ZnO 和 ZnAl_2O_4 属于宽带隙半导体, 而 CuO 是窄带隙半导体, 将 Cu^{2+} 引入 Zn-Al-LDHs 中, 形成三元 LDHs, 相当于用窄带隙半导体修饰宽带隙半导体。这样, 随着层板上 Cu 含量的增加, 复合样品的过渡禁带宽度也逐渐降低, 可见光响应更强。Cu 的添加也能增大样品的比表面积和孔隙容积^[12], 提高样品对被降解物的吸附性能。另外, 当 Zn-Al-LDHs 引入 Cu 之后, 由于金属离子半径的差异, 取代后 M—O 八面体均会出现一定的畸变现象^[21], 出现轨道能级分裂, 而大部分价电子能级降低。晶体场理论认为, 中心金属原子价电子能级降低将导致中心原子的电子与配体的电子间斥力减小, 各配位键将更加牢固, 形成的八面体更稳定, 这正是制备稳定、高活性光催化材料所需要的。因此, 在一定范围内, 随着 Cu^{2+} 在 LDHs 层板中含量的增加, 表现出光催化活性的提高, 实验表明 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 比为 1:2:1 时是最佳含铜比。结合图 2 可知, 此比例下样品衍射峰较尖锐, 结晶状况较好, 催化活性中心能均匀分布, 光催化降解时溶液中有有机物与活性中心的接触点较多, 降解活性也高。

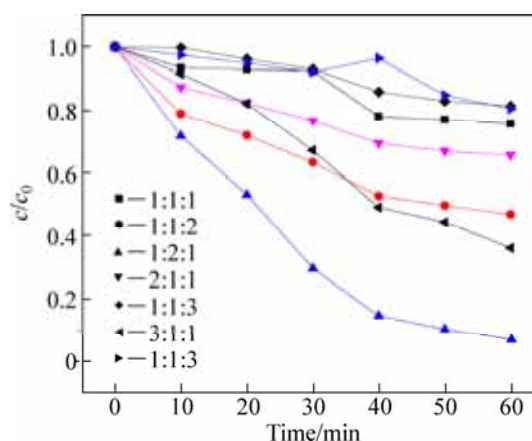


图 8 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 对甲基橙降解的影响

Fig. 8 Effect of different molar ratios of $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ on methyl orange degradation

图 9(a)所示为 $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 1:2:1 所得 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体及不同温度焙烧后样品的降解效果。由图 9(a)可知, 未焙烧的 Zn-Cu-Al-LDHs 光催化活性不佳, 这与文献[22-23]报道的结果相符。前驱体水滑石结构本身就无光催化活性, 实验中表现出甲基橙浓度的降低主要是水热反应过程中, 将会生成一些小颗粒的 ZnO ^[24]和 CuO ^[25]而表现出光催化活性, 同

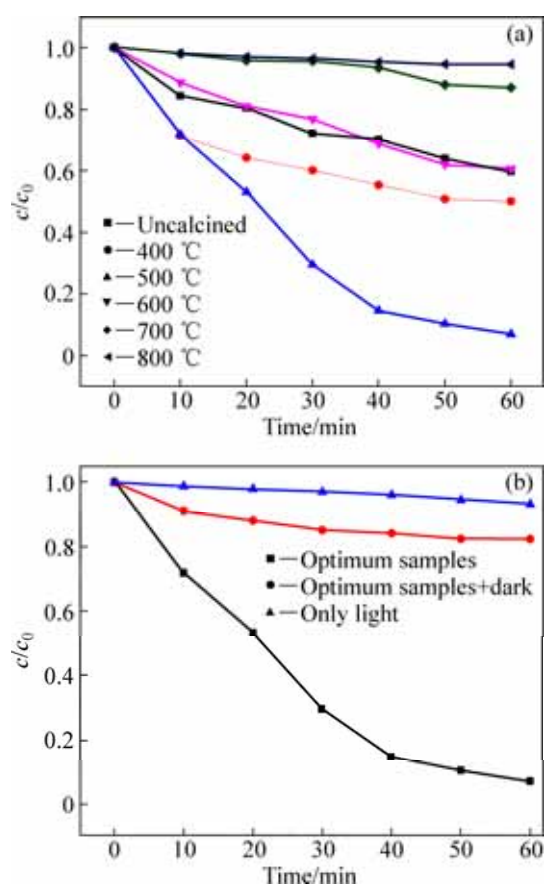


图9 焙烧温度、实验条件对甲基橙降解的影响

Fig. 9 Effect of calcination temperature (a) and experimental conditions (b) on methyl orange degradation

时也包含样品的吸附性能。随着焙烧温度的增加,光催化活性先增强后降低。这是因为由水滑石前驱体向复合氧化物转化的过程中,无定形氧化铝对粒子生长起到限域作用,金属氧化物的形成及半导体间构成异质结,能够有效提高所得复合氧化物的光催化活性^[26]。其中 500 °C焙烧样品的光催化活性优于 400 和 600 °C焙烧样品的。尽管 400 °C焙烧所得样品的比表面最大,但光催化活性却不高,说明在此焙烧温度下半导体的结晶程度和半导体间异质结形成还没有达到最佳的效果。只有 500 °C焙烧样品的晶型相对完整,且该温度下已经生成一定量晶尖石相 ZnAl_2O_4 ,新相的生成有利于三元异质结的形成^[27],光催化活性将进一步提高。另外,500 °C焙烧样品的平均孔径和总孔容积均较大(见表 1),大的孔径和孔容积能够顺利通过孔隙完成对有机分子的吸附、脱附、传质,这样的孔结构有利于光催化反应的进行。继续升高焙烧温度,光催化活性迅速降低。一方面由于高温焙烧团聚引起粉体颗粒变大、比表面积减小、光催化活性点减少,

进而影响其光催化性能。另一方面,温度变化时,样品的物相也发生了变化,如当焙烧温度升至 800 °C时,除了 ZnO 、 CuO 和 ZnAl_2O_4 外,同时还出现了大量低活性的 CuAl_2O_4 相^[28],从而影响复合光催化剂的活性。

为了证明光催化材料的吸附性能和光分解性能,选择最佳样品进行了空白、对照实验(见图 9(b))。有光催化剂无光照情况下,60min 内甲基橙浓度降低了 17.7%,证明 500 °C焙烧样品具有一定的吸附性能。在无光催化剂仅有光照情况下,60 min 内甲基橙浓度降低了 6.8%,表明模拟太阳光对甲基橙的结构有一定破坏作用,使甲基橙溶液有一定的脱色。

3 结论

1) 球磨-水热法制备的三元 Zn-Cu-Al-LDHs 前驱体,具有典型的水滑石片层状结构。

2) $n(\text{Zn}):n(\text{Cu}):n(\text{Al})$ 为 1:2:1 所得前驱体经 500 °C焙烧后,样品中出现了 ZnO 、 CuO 和 ZnAl_2O_4 3 种氧化物的特征衍射峰,具有较好的结晶度,比表面积为 $70.1 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。所得 $\text{ZnO-CuO-ZnAl}_2\text{O}_4$ 三元复合物光催化活性最佳,模拟太阳光照 60 min 后,0.5 g/L 催化剂用量对浓度为 25 mg/L 甲基橙的脱色率达 93.1%。

REFERENCES

- [1] SEFTEL E M, MERTENS M, COOL P. The influence of the Ti^{4+} location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO_2 and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 134: 274–285.
- [2] MOHAPATRA L, PARIDA K M. Zn-Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 91: 73–80.
- [3] SAHU R K, MOHANTA B S, DAS N N. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(9): 1263–1270.
- [4] SEFTEL E M, PUSCASU M C, MERTENS M, COOL P, CARJA G. Assemblies of nanoparticles of CeO_2 - Zn-Ti-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*,

- 2014, 150: 157–166.
- [5] SEFTEL E M, POPOVICI E, MERTENS M, WITTE K D, TENDELOO G V, COOL P, VANSANT E F. Zn-Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113(1): 296–304.
- [6] MORA M, LOPES M I, SANCHIDRIAN C J, RUIZ J R. Ca/Al mixed oxides as catalysts for the meerwein-ponndorf-verley reaction[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 136(3/4): 192–198.
- [7] AHMED A A A, TALIB Z A, HUSSEIN M Z, ZAKARIA A. Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn-Al layered double hydroxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 539: 154–160.
- [8] DUTTA K, DAS S, PRAMANIK A. Concomitant synthesis of highly crystalline Zn-Al layered double hydroxide and ZnO: Phase interconversion and enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 366(1): 28–36.
- [9] VALENTE J S, TZOMPANTZI F, PRINCE J. Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(1): 276–285.
- [10] 袁素珺, 张青红, 李耀刚, 王宏志. 氧化锌/镁铝复合氧化物的制备及光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(11): 1977–1981.
- YUAN Su-jun, ZHANG Qing-hong, LI Yao-gang, WANG Hong-zhi. Preparation and photocatalytic properties of Zinc Oxide/Mg-Al composite oxide[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(11): 1977–1981.
- [11] SUN Jian-chao, ZHANG Yan-bing, CHENG Juan, FAN Hai, ZHU Jian-ying, WANG Xin, AI Shi-yun. Synthesis of Ag/AgCl/Zn-Cr LDHs composite with enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 382: 146–153.
- [12] 倪哲明, 薛继龙. 含 Cu 水滑石的结构与光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(3): 503–508.
- NI Zhe-ming, XUAN Ji-long. Structure and photocatalytic activity of Cu containing double layered compounds[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2013, 34(3): 503–508.
- [13] AHMED N, SHIBATA Y, TANIGUCHI T, IZUMI Y. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M=aluminum, gallium) layered double hydroxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279(1): 123–135.
- [14] ZHAO X F, WANG L, XU X, LEI X D, XU S L, ZHANG F Z. Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl₂O₄ nanocomposite with ZnAl₂O₄ dispersed inside ZnO network[J]. *AIChE Journal*, 2012, 58(2): 573–582.
- [15] BUSENO C, del PIERO G, MAMARA G. Catalysts for low temperature methanol synthesis, preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors[J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 85(1): 260–266.
- [16] WANG X R, WU P X, HUANG Z J, ZHU N W, WU J H, LI P, DANG Z. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 95: 95–104.
- [17] WU De-zhi, FAN Xi-mei, TIAN Ke, DAI Jia, LIU Hua-rong. Fabrication and photocatalytic properties of Cu₂S/T-ZnOw heterostructures via simple polyol process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7): 1620–1628.
- [18] ZHANG Li, YAN Jian-hui, ZHOU Min-jie, YU Yan-ping, LIU Ye, LIU You-nian. Photocatalytic degradation and inactivation of Escherichia coli by ZnO/ZnAl₂O₄ with heteronanostructures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(3): 743–749.
- [19] CHENG Xiang, HUANG Xin-rui, WANG Xing-zu, SUN De-zhi. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1): 516–523.
- [20] CARRIAZO D, del ARCO M, GARCIA-LOPEZ E, MARCI G, MARTIN C L, PALMISANO V R. Zn-Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 342: 83–90.
- [21] BOURAADA M, BELHALFAOUI F, OUALI M S, MENORVAL L C. Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg-Al layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 463–467.
- [22] 袁冰, 张新, 侯万国. Zn-Ni-Al 复合氧化物的制备及光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(8): 1184–1189.
- YUAN Bing, ZHANG Xin, HOU Wan-guo. Preparation and photocatalytic properties of Zn-Ni-Al composite oxide[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(8): 1184–1189.
- [23] PATZKO Á, KUN R, HORNOK V, DEKANY L, ENGELHARDT T, SCHALL N. Zn-Al layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 265(1): 64–72.
- [24] WU Shui-sheng, JIA Qing-ming, SUN Yan-lin, SHAN Shao-yun, JIANG Li-hong, WANG Ya-ming. Microwave-hydrothermal preparation of flower-like ZnO microstructure and its photocatalytic activity[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(10): 2465–2470.

- [25] YAO M H, TANG Y G, ZHANG L, YAN J H. Photocatalytic H_2 evolution activity of CuO catalyst from oxalic acid solution under simulated sunlight irradiation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(10): 1944–1949.
- [26] SCHWENZER B, POP L Z, NEILSON J R, SBARDELLATI T B, MORSE D E. Nanostructured ZnS and CdS films synthesized using layered double hydroxide films as precursor and template[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(4): 1542–1550.
- [27] XIA Sheng-jie, LIU Feng-xian, NI Zhe-ming, XUE Ji-long, QIAN Ping-ping. Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 405: 195–200.
- [28] 张 丽, 刘又年, 刘 烨, 阎建辉. 聚乙二醇对 CuO/Al_2O_3 光催化剂的制备与活性影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 204–210.
- ZHANG Li, LIU You-nian, LIU Ye, YAN Jian-hui. Preparation and activity of CuO/Al_2O_3 photocatalyst by polyethylene glycol[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(1): 204–210.

(编辑 王 超)