

改性水滑石的制备及其光催化性能研究



张雅欣, 林双龙, 李方妍*

石家庄学院化工学院, 石家庄市低碳能源材料重点实验室, 环境催化及清洁技术研究创新中心, 河北石家庄 050035

摘要: 本文采用水热法制备镁铝水滑石 (MgAl-LDH), 并在此基础上用碳酸氧铋 ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) 对 MgAl-LDH 表面修饰, 以便得到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料; 利用 XRD、SEM 和紫外-可见漫反射等对制备样品的组成、形貌结构和禁带宽度等表征分析; 通过降解亚甲基蓝溶液 (MB) 对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料在自然光下的降解能力进行测试。结果表明: 当 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的修饰量为 10% 时, 复合物的光催化性能最好, 在自然光 (卤钨灯) 下 2 h 内对 MB 的降解率高达 92%; 淬灭实验证明复合光催化剂在对 MB 的降解过程中参与反应的主要活性物种为超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$); 循环试验证明复合光催化剂在 5 次循环之后依然具有一定的光催化降解能力; 最后结合实验数据和表征结果对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 在自然光下降解染料废水的电荷转移过程和作用机制进行了探索。

关键词: MgAl-LDH; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; 自然光; 光催化; 降解

DOI: [10.57237/j.cse.2024.03.001](https://doi.org/10.57237/j.cse.2024.03.001)

Preparation and Photocatalytic Performance of Modified Hydrotalcite

Zhang Yaxin, Lin Shuanglong, Li Fangyan*

Environmental Catalysis and Clean Technology Research and Innovation Center, Shijiazhuang Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035 China

Abstract: MG-Al hydrotalcite (MgAl-LDH) was prepared by hydrothermal method, and MgAl-LDH was modified with bismuth oxycarbonate ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) in order to obtain $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ composite photocatalytic material. The composition, morphology and band gap of the prepared samples were characterized by XRD, SEM and UV-VIS diffuse reflection. The degradation ability of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ composite photocatalytic material was tested by degradation methylene blue solution (MB) under natural light. Results: When the modification amount of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ was 10%, the photocatalytic performance of the complex was the best, and the degradation rate of MB was as high as 92% in 2 h under natural light (tungsten halogen lamp). The quenching experiments showed that the main active species involved in the degradation of MB were superoxide free radicals ($\cdot\text{O}_2^-$). Cyclic tests show that the composite photocatalyst still has a certain photocatalytic degradation ability after 5 cycles. Finally, the charge transfer process and mechanism of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ were investigated by using the experimental data and characterization results.

Keywords: MgAl-LDH; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; Natural Light; Photocatalysis; Degradation

基金项目: 石家庄学院 2024 年大学生创新创业训练计划项目 (SCXM0062).

*通信作者: 李方妍, 3290246001@qq.com

收稿日期: 2024-07-12; 接受日期: 2024-08-16; 在线出版日期: 2024-09-09

<http://www.chemscieng.com>

1 引言

自 2023 年 8 月 24 日起, 日本政府一意孤行, 将核污水排向大海, 水污染问题就成为了现代社会需要人们重点解决的问题。其中, 随着国家大力提倡化工行业积极发展, 工业废水作为人们生产生活的产物, 内含大量有机污染物, 污染了水体环境。传统的降解废水的方法有吸附法、膜分离法和电催化氧化法等[1]。近些年来, 一种新的降解方法进入了大众的视野, 它就是光催化技术。光催化技术凭借其自身无毒环保、经济高效等优点从一众方法中脱颖而出, 成为了现在备受人们所关注的新型处理技术。

光催化材料凭借其绿色环保, 无毒高效且制备简单经济的特点, 获得了研究者的广泛关注。随着人们对光催化技术不断深入的研究, 此项技术已经渗透到了人们生活中的方方面面[2, 3]。常见的光催化材料有: 包括二氧化钛、氧化锌等在内的二价金属氧化物; 包括钒酸铋、钙钛矿等在内的复合金属氧化物; 包括硫化镉等在内的金属硫化物和其它非金属材料。这些光催化材料在制备抗菌型涂料、净化空气、光解水制氢和处理染料废水等方面都发挥着举足轻重的作用[4]。

近些年来, 水滑石材料作为一种新型光催化材料进入了大众的视野。水滑石属于阴离子型层状化合物, 是水滑石和类水滑石化合物的统称[5]。水滑石凭借它独特的层状结构使得其本身的组成和结构具有良好的可变性[6]。根据这一特性, 人们制备出了许多不同种类和不同功能的水滑石材料。研究发现, 天然存在的水滑石大都是镁铝水滑石[7], 化学式为 $\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 广泛的存在使得越来越多的研究者们开始致力于通过对镁铝水滑石使用掺杂、改性等手段来研究它的性能, 以便发掘它的应用价值。

水滑石材料价格低廉, 降解效果好, 绿色无毒, 凭借本身层状结构的可变性在人们的生活中崭露头角[8]。在材料阻燃方面, 镁铝水滑石中的碳酸根 (CO_3^{2-}) 和氢氧根 (OH^-) 在遇火时可以生成二氧化碳和水, 能够有效的增加材料的点燃难度, 降低火灾的发生概率; 在生物医疗卫生方面, 镁铝水滑石材料凭借自身的抗菌性, 可以广泛应用于抗菌治疗和生物成像[9]; 此外, 水滑石还具有酸碱两性, 其碱性特征可以帮助慢性患有胃炎或胃溃疡等肠胃功能疾病的患者平衡胃酸; 在水体净化方面, 凭着自身的层状结构和可调控性, 水滑石可以作为良好的光催化剂而在废水处理方面得到

广泛应用, 夏盛杰等人[10]通过复合锌锡水滑石和二氧化铈, 使该复合物对亚甲基蓝的降解效率有了提升。不仅如此, 水滑石还具有记忆效应, 研究发现将水滑石在经过 500°C 的焙烧后仍可以恢复到原先的层状结构, 这一性质使得水滑石有了作为记忆材料的可能。

尽管如此, 在某些领域水滑石还不能被应用, 仍需要人们不断地探索。就目前来看, 水滑石的制备技术急需从实验室制法拓展到工业大批量生产。此外, 水滑石的光降解效率和稳定性还需要加以提升, 以便提高循环利用率。

近几年来, 铋及铋基材料凭借其无毒环保、良好的超导性能、高温稳定性和化学稳定性受到了广泛关注。所以选用铋及铋基材料进行光催化实符合中国绿色发展的理念。经研究发现, 部分单质类材料也具有良好的光催化性。Irvin 等[11]人对金属性钙钛矿氧化物的光催化研究表明了金属性单质材料也有作为光催化剂的可能。这使得铋单质也具有了成为光催化剂的可能。铋单质具有电子有效质量小等特点, 不仅如此, 铋单质的组成简单, 可以简化光催化实验的过程, 对可见光的响应范围较大, 因此有着良好的应用前景。常用的制备铋单质的方法有: 化学还原法、热分解法、光化学法和电化学法等。Jeffrey 等人[12]通过在可见光下研究锡、铋等贱金属, 结果证明贱金属单质的对光的响应要略好于贵金属; Niu 等人[13]过利用热处理方法制备出了 KBC, 一种厨房垃圾衍生物炭, 并在此基础上合成了 KBC/ BiOX , 通过对有机污染物的降解实验, 结果发现该合成物质在去除有机污染物方面的效果尤为明显。不仅如此, 铋单质除了对液相污染物有着良好的光催化降解活性, 还对气相污染物有着不错的降解效果。董帆等人[14]通过对共沉淀法下制备出的铋单质做实验, 发现铋在紫外光的照射下, 所制样品能够去除一氧化氮气体。

碳酸氧铋 ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) 是一种典型的具有良好稳定性且无毒环保的半导体光催化剂, 它由 BiO_2^{2+} 集团和 CO_3^{2-} 集团相互交替构成, 这种结构有利于板状纳米结构的形成, 并提升光电子的转移速率。一方面, 这种独特的结构和良好的电子传导能力使得碳酸氧铋成为了在降解有机染料方向上十分有潜力的光催化剂。另一方面, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 有着较宽的禁带宽度, 对可见光的响应能力较弱, 较高的载流子复合速率使自身的光

催化性能受到了一定的限制。

本研究通过水热法制备出 MgAl-LDH，并在此基础上用 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对 MgAl-LDH 的表面进行修饰和改性，制备出 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料；之后，通过对样品进行 X 射线衍射、电镜扫描和紫外-可见漫反射等表征，确定它们的组成及形貌特征；通过制备出不同修饰量下的复合物，并对它们进行降解 MB 溶液找出最佳修饰量；通过对样品进行淬灭实验和循环实验来确定复合光催化剂在降解过程中起主要作用的活性物质和稳定性；通过表征结果和实验结果对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 在自然光下降解染料废水的实验机理进行探索。

2 实验内容

2.1 催化剂制备

- (1) 将 6.15 g 六水合硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、3.00 g 九水合硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶于 60 ml 蒸馏水中，记为溶液 A，将溶液 A 放于磁力搅拌机上搅拌；取 0.42 g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 和 2.56 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 60 ml 蒸馏水，搅拌均匀后缓慢加至溶液 A，充分搅拌 1 h 后放入反应釜，并将反应釜放于电热鼓风干燥箱中，设置反应参数（温度 180°C ，时间 12 h）；待完成反应后，水洗样品并将其放入烘箱，设置烘干参数（温度 100°C ，时间 6 h）；最后将烘干后的样品研磨并装袋，以便备用。
- (2) 将 3.88 g 五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 0.5 ml 甲醛 (HCHO) 中，并向其中加入 6.15 g 六水合硝酸镁、3.00 g 九水合硝酸铝和 100 ml 蒸馏水，记为溶液 B，将溶液 B 放于磁力搅拌机上搅拌；取 0.42 g 无水碳酸钠和 2.56 g 氢氧化钠溶于 60 ml 蒸馏水，搅拌均匀后缓慢加至溶液 B，充分搅拌 1 h，之后制备过程与(1)一致。
- (3) 将 0.24 g 五水合硝酸铋溶于 2 ml 乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)，记为溶液 C，并放于磁力搅拌机上搅拌；将 1.10 g 自制镁铝水滑石溶于 60 ml 蒸馏水，待搅拌均匀后加至溶液 C，充分搅拌 1 h，之后制备过程与(1)一致。

2.2 催化剂表征

通过对 MgAl-LDH、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 进行 XRD 分析，观察所制样品的组成结构；通过对 MgAl-LDH、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 进行 SEM 分析，观察所制样品的形貌特征；通过对 MgAl-LDH、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 进行紫外-可见漫反射分析，确定所制样品的禁带宽度。

2.3 催化剂性能测试

取 0.10 g $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料于 100 ml 的 0.01 g/L 亚甲基蓝溶液中。经 0.5 h 暗反应后，打开卤钨灯在模拟自然光的条件下进行 2 h 的光反应。在此期间，每 0.5 h 取一次样，经离心后取上层清液。通过设置扫描范围为 400-800 nm、扫描速度为 1 nm/s，对不同修饰量下的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料进行光谱扫描，并根据下列公式计算样品的降解率。计算公式如下：

$$\text{样品降解率} = \frac{C - C_0}{C} \times 100\%$$

其中， C_0 为光反应刚开始时的浓度； C 为光反应结束后的浓度。

3 光催化复合材料表征分析

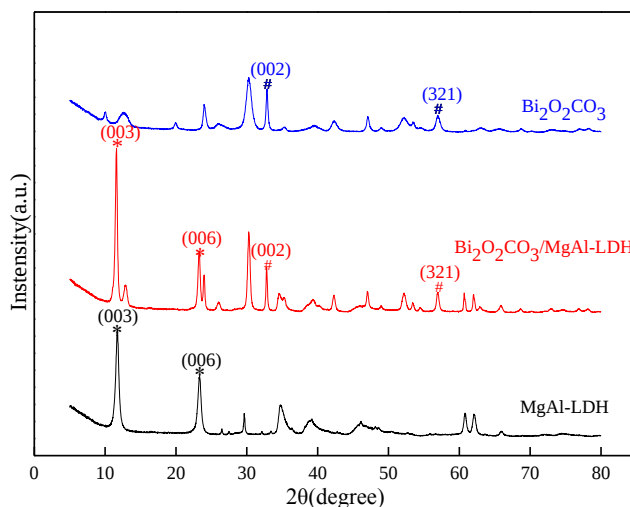


图 1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 XRD 图

图 1 为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 和 MgAl-LDH 的 XRD 图。从图中我们可以看出当 2θ 角为 11.8° 和 23.5° 时， $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 出现了与 MgAl-LDH

相同的特征峰, 其晶面分别为 (003) 和 (006), 与 MgAl-LDH 标准 PDF-#89-0460 的特征衍射峰基本一致。当 2θ 角为 32.8° 和 53.4° 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 出现了与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 一致的特征峰, 其晶面为 (002) 和 (321), 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 标准 PDF-#84-1752 的特征峰基本

相同。由此可以得知, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 的 XRD 图上同时具有 MgAl-LDH 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的特征峰, 且峰形较窄, 说明碳酸氧铋已经成功修饰至镁铝水滑石表面, 且复合物的结晶度较高。

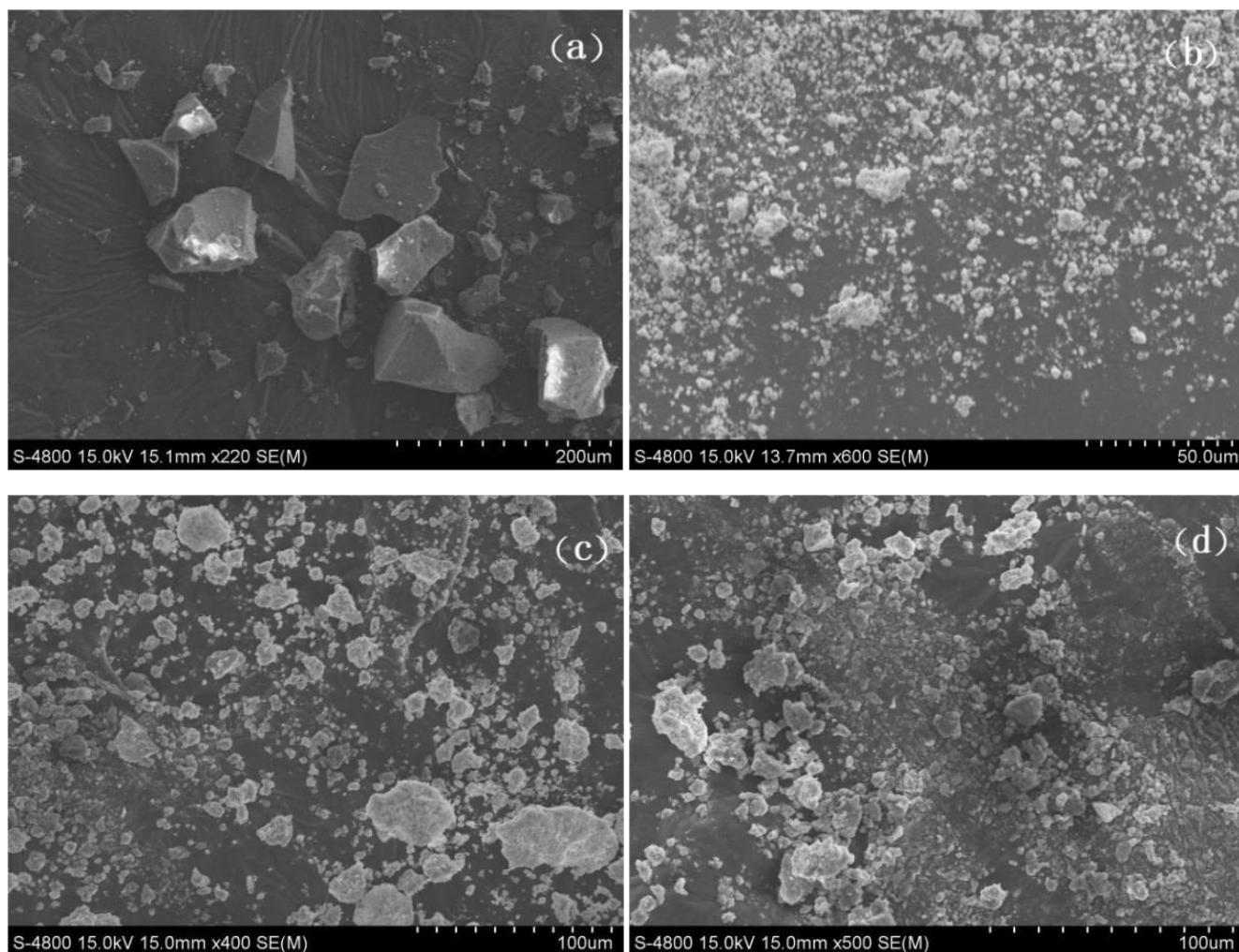


图 2 样品的电镜扫描图。(a)是 MgAl-LDH 的电镜图; (b)是 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的电镜图; (c)和(d)均是 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 的电镜图

图 2 为 MgAl-LDH、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的电镜图, 其中(a)为 MgAl-LDH 的扫描电镜图, 从图中可以看出 MgAl-LDH 的层状结构; 图(b)为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的扫描电镜图, 从图中可以看出 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的形貌结构由许多纳米级细小颗粒构成;

图(c)和图(d)均为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 的电镜扫描图, 从图中可以同时观察到层状结构的 MgAl-LDH 和颗粒状的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 由此可以证明二者的复合成功, 且制得的复合物 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 分散性良好。

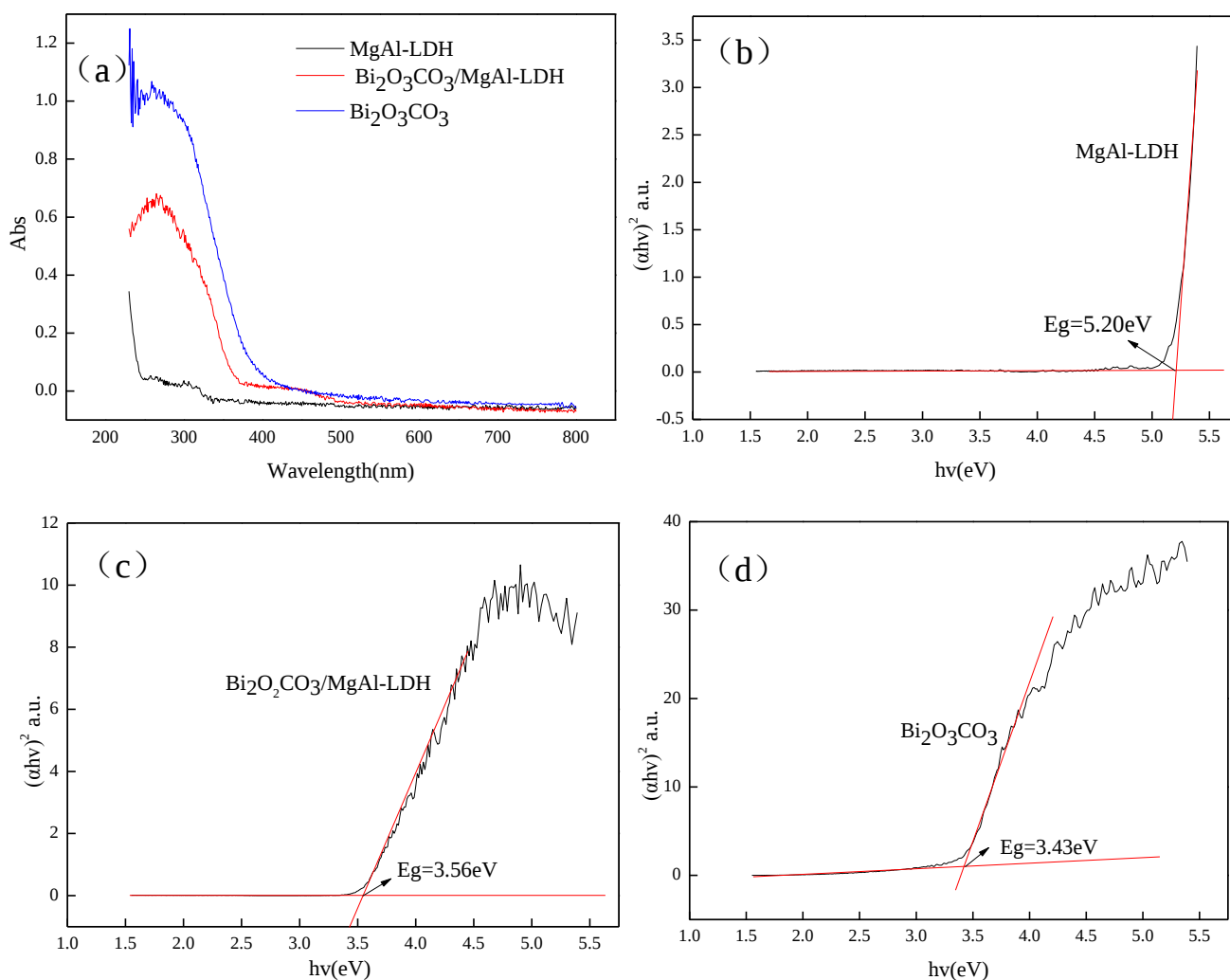


图 3 不同样品的紫外-可见漫反射图和 UV-vis 数据分析图

设置波长范围为 200-800 nm, 得到如图 3(a)所示 MgAl-LDH、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的紫外-可见漫反射数据图。从图中我们可以观察到, MgAl-LDH 对于波长范围内光的吸收能力最弱。而加入 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 后的复合物 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 在波长范围内对光的吸收能力有了明显的提高, 证明经碳酸氧铋修饰过的镁铝水滑石, 光响应能力有了一定程度的提升。

通过利用禁带宽度的计算公式可以得到 MgAl-LDH、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 各自的禁带宽度 E_g , 如图(b)、(c)和(d)所示, 分别为 5.20、3.56 和 3.43 eV。从这些数据中可以知道, MgAl-LDH 的禁带宽度最大, 对光的响应能力和相应范围较差。而 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化剂的禁带宽度相比于 MgAl-LDH 来讲较小, 较小的禁带宽度能够提升材料对自然光的利用, 所以证明经 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰的 MgAl-LDH, 其光响应能

力和光吸收范围有了明显的提升。

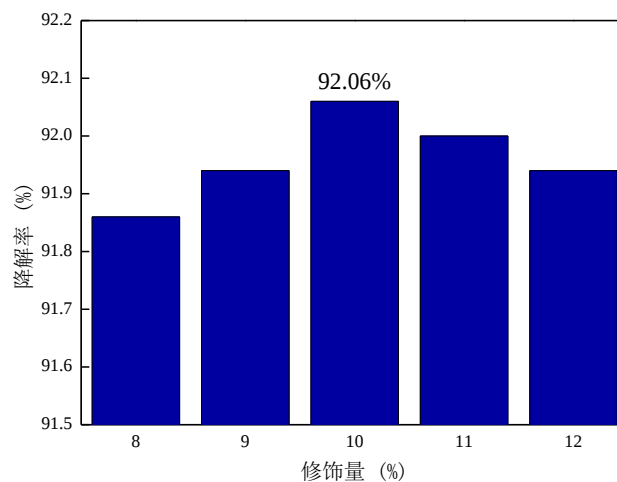
图 4 不同修饰量下 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化剂对亚甲基蓝的降解率

图 4 为不同修饰量下的复合光催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率。首先采用水热法制备出修饰比为 8%、9%、10%、11%和 12% 的复合光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$, 之后对不同修饰量下的复合光催化剂进行亚甲基蓝的降解实验, 得到如图 4 所示的数据。其中不难发现, 随着碳酸氧铋修饰量的不断增加, 复合光催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率总体呈先升高后降低的趋势, 但当碳酸氧铋修饰量为 10% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化剂对亚甲基蓝的降解效率最高, 达到了 92% 左右。通过查阅大量文献资料, 最有可能的原因是: 两种单体催化剂的复合, 加快了载流子的分离, 出现了亚甲基蓝降解效率呈升高的趋势。根据引言可知, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的特点之一是具有较高的载流子复合速率, 当修饰量到达一定值时, 过多的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 会导致水滑石表面不均匀, 从而抑制载流子之间的分离, 导致 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料降解亚甲基蓝的效率呈下降趋势。

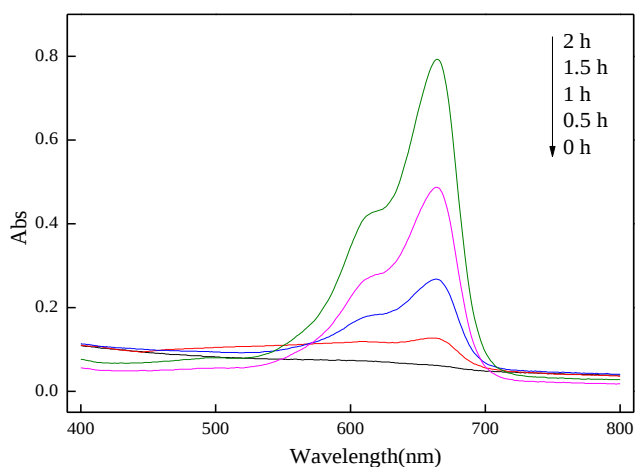


图 5 10%- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 的光谱扫描图

图 5 为 10%- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料降解亚甲基蓝溶液的光谱扫描图, 设置波长的范围为 400-800 nm。从图中可以看出, 复合物在 665 nm 处出现峰值, 且峰位置不发生偏移。随着反应时间的增加, 复合光催化剂吸光度的变化量逐渐减小。产生这一现象的原因可能是因为前期亚甲基蓝溶液的浓度较大, 内部的有机污染物的含量较高, 催化剂产生的活性物质可以很快地将其分解成水和二氧化碳, 而后期亚甲基蓝溶液的浓度在降解过程中变得越来越小, 使得反应速率有所下降。根据吸光度与降解率之间的关系式可以计算出, 其降解率约为 92%, 具有良好的光催化性能。

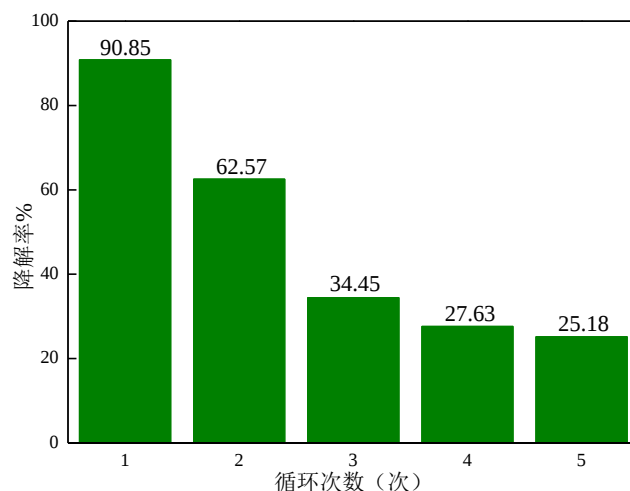


图 6 10%- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料降解 MB 的循环实验

通过对 10%- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料进行降解亚甲基蓝溶液的循环实验, 得到如图 6 所示的数据。由图可知, 随着循环次数的增加, 复合物 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 降解 MB 的效率越低。当循环到第四次时, 降解效率约 27%, 趋于平稳。证明复合物 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 的稳定性较差。分析出现这种情况的原因可能是: 首先, 在循环过程中, 复合物的质量损失较多。其次, 因为复合物相对较宽的禁带宽度使得自身对自然光的利用不充分, 降低了复合物和亚甲基蓝溶液之间的有效接触。

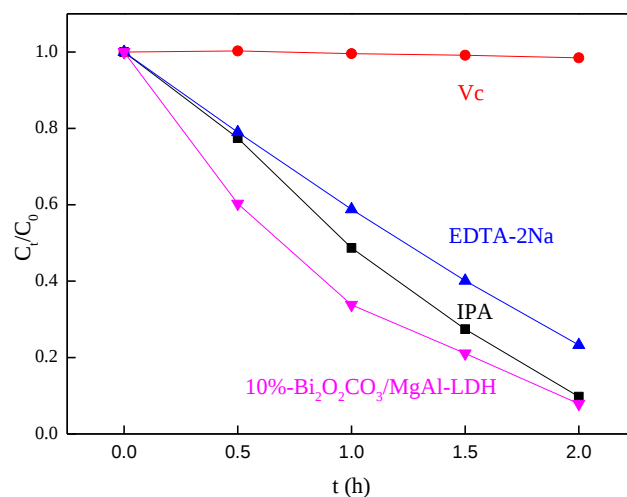


图 7 10%- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料的淬灭实验

为了确定 10%- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料在降解亚甲基蓝过程中起主要作用的活性物质。通过用异丙醇 (IPA)、抗坏血酸 (Vc) 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 分别捕获 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 进行测

试, 结果如图 7 所示。从图中可以看出: 当加入 IPA 和 EDTA-2Na 后, 二者对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合物的光催化性能影响较小; 而当加入 Vc 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料对亚甲基蓝溶液

的降解效率受到了抑制, 光催化性能的影响较大。所以证明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是在降解亚甲基蓝溶液中起主要作用的活性物种, 而 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 这两种活性物种在降解过程中起的作用较小。

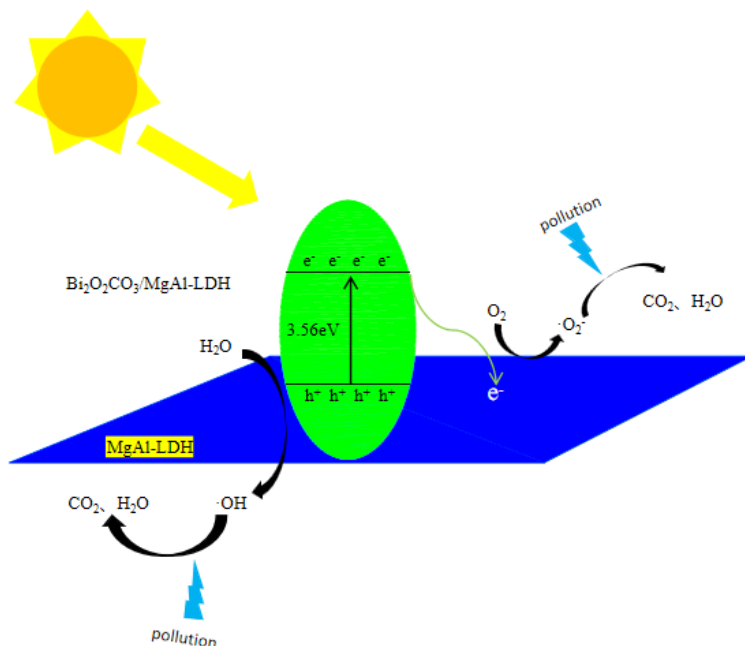


图 8 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化剂在降解 MB 中的实验机理图

根据上述实验所得数据, 作出 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料在降解亚甲基蓝溶液时的实验机理图, 如图 8 所示。从图中可以看出, 层状的 MgAl-LDH 表面存在颗粒状的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。在自然光的照射下, MgAl-LDH 的层状结构能有效促进电子-空穴对的分离, 有利于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 导带上的电子转移到 MgAl-LDH 上, 而价带则留下空穴。电子和空穴能够与氧气和水作用, 生成羟基自由基和超氧自由基, 之后生成的自由基进一步与有机污染物结合, 发生氧化还原反应, 生成水和二氧化碳。证明经 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 修饰后的 MgAl-LDH 光催化性能有了提升。

4 结论

本文采用水热法制备 MgAl-LDH , 并在此基础上用 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对 MgAl-LDH 表面修饰得到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料; 利用 XRD、SEM 和紫外-可见漫反射等对制备样品的组成、形貌结构和禁带宽度等进行表征分析; 通过降解 MB 溶液对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化材料在自然光下的降解能力进行测试。结果表明: 当 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的修

饰量为 10% 时, 复合物的光催化性能最好, 在自然光 (卤钨灯) 下 2 h 内对 MB 的降解率高达 92%; 淬灭实验证明复合光催化剂在对 MB 的降解过程中参与反应的主要活性物种为超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$); 循环试验证明复合光催化剂在 5 次循环之后依然具有一定的光催化降解能力; 最后结合实验数据和表征结果对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 在自然光下降解染料废水的电荷转移过程和作用机制进行了探索。本实验的研究意义为: 制备出 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MgAl-LDH}$ 复合光催化剂并将其应用于废水处理等领域, 为人们的生活生产提供保障, 为全球水资源利用做出贡献。

参考文献

- [1] 宋小伟. 有机污染物降解方法研究 [J]. 山西化工, 2022, 42(03): 356-357.
- [2] 韩媛媛. 水滑石类光催化剂的制备及其印染废水处理性能研究 [D]. 山东: 青岛科技大学, 2019.
- [3] 毛一铮. 光催化技术在室内空气净化中的研究进展 [J]. 山西化工, 2024, 44(03): 30-32.

- [4] 张灏昱, 张霞, 彭利满, 等. 复合半导体纳米材料在光催化领域应用的研究进展 [J]. 现代化工, 2023, 43(S2): 36-41+47.
- [5] Feitknecht W. The formation of double hydroxides between bivalent and trivalent metals [J]. Helvetica. Chimica. Acta, 1942, 25: 555-569.
- [6] 陈博, 郭俊伟, 肖尧, 等. 水滑石类材料光催化降解有机污染物研究进展 [J]. 科技创新与生产力, 2023, 44(08): 71-73.
- [7] 路绍琰, 田欣霞, 骆碧君, 等. 水滑石的改性研究概况及发展趋势 [J]. 盐科学与化工, 2023, 52(07): 13-17.
- [8] 刘春英, 柳云骐, 王健, 等. 片状水滑石的水热合成及表征 [J]. 材料导报, 2013(2): 3.
- [9] 吴青山, 赵鹏程, 刘志启, 等. 镁铝水滑石的制备与应用研究 [J]. 材料导报, 2022, 36(S1): 149-156.
- [10] 孙玉. 低温等离子体处理印染废水的效能及机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [11] Xu Xiaoxiang, Random C, Efstathiou P, et al. A red metallic oxide photocatalyst [J]. Nature Materials, 2012, 11(7), 595-598.
- [12] McMahon J M, Schatz G C, Gray S K. et al. Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(15): 5415-5423.
- [13] Niu Lishan, Hu Yulu, Hu Heping, et al. Kitchen-waste-derived biochar modified nanocomposites with improved photocatalytic performances for degrading organic contaminants [J]. Environmental Research, 2022, 214: 114068.
- [14] Dong Fan, Xiong Ting, Sun Yanjuan, et al. A semimetal bismuth element as a direct plasmonic photocatalyst [J]. Chemical Communications. 2014, 50(72): 10386-10389.