

# 镍掺杂锌铝层状双氢氧化物光催化剂的研究

宋明龙 龙小柱\*

(沈阳化工大学化学工程学院, 沈阳 110142)

**摘 要** 以 ZnAl LDHs 为前驱体,通过共沉淀法改变 ZnAl LDHs 的质量分数,制备了 Ni/ZnAl LDHs 复合光催化材料。以罗丹明 B(RhB)为目标染料,研究了样品的光催化性能。通过 XRD、比表面积、孔径分析、XPS 和 UV-Vis 等技术讨论了 Ni 掺杂剂对结构的影响,并提出了光催化降解机理。结果表明,掺杂适量 Ni 不会破坏 ZnAl LDHs 的层状结构,但随着掺杂量的增加,结晶度和晶体尺寸减小。在 RhB 浓度为 5mg/L, Ni/Zn/Al 摩尔比为 0.2:2:1, pH=7, 催化剂用量为 1g/L 的条件下, Ni/ZnAl LDHs 可以获得 90% 的 RhB 降解率。实验还发现, RhB 可见光降解中的活性物质主要是羟基自由基,并且降解遵循一级反应动力学,同时也受扩散过程的影响。

**关键词** 层状双氢氧化物, 光催化, 可见光, 罗丹明 B

## Research on Ni-doped Zn-Al layered double hydroxide photocatalyst

Song Minglong Long Xiaozhu

(School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

**Abstract** Using ZnAl LDHs as precursor, Ni/ZnAl LDHs composite photocatalytic materials were prepared by changing the mass fraction of ZnAl LDHs by coprecipitation method. The photocatalytic activity of Rhodamine B (RhB) was studied. The influence of Ni dopant on the structure was discussed by XRD, surface area and pore size analysis, XPS and UV-Vis techniques. The photocatalytic degradation mechanism was proposed. The results shown that proper amount of Ni did not destroy the layered structure of ZnAl LDHs, but the crystallinity and crystal size decreased with the increase of doping amount. When the concentration of RhB was 5mg/L, the molar ratio of Ni/Zn/Al was 0.2:2:1, pH value was 7, and the amount of catalyst was 1g/L, the degradation rate of RhB can be 90% by Ni doped ZnAl LDHs. It was found that the active substances in the visible light degradation of RhB were mainly hydroxyl radicals, and the degradation followed the first-order reaction kinetics and was also affected by the diffusion process.

**Key words** layered double hydroxides, photocatalysis, visible light, Rhodamine B

层状双氢氧化物(LDHs)是一类具有层间阴离子可调性、组成成分多样性、结构正电荷密度大、易于结晶和合成等特性的层状结构材料,能够根据所需功能特性进行人工合成<sup>[1-2]</sup>。在光催化领域中,由于 LDHs 独特的结构及性能,LDHs 基复合光催化材料在降解有机污染物方面取得了良好成效。但是在满足催化过程中某些特殊要求的条件下,如何对材料的组成、尺寸、结构和形貌进行调控仍是一个难题<sup>[3-5]</sup>。

本课题组以 ZnAl LDHs 为前驱体,通过共沉淀法改变 ZnAl LDHs 的质量分数,制备了 Ni/ZnAl LDHs 复合光催化材料。利用现代分析技术手段对所得样品进行了一系列表征,并通过对罗丹明 B(RhB)

进行光催化降解,分析催化剂的光催化性能<sup>[6-10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸镍、硝酸锌、硝酸铝和罗丹明 B(RhB)均为分析纯,来自国药集团上海化学试剂有限公司;碳酸钠和氢氧化钠均为分析纯,来自沈阳新兴试剂厂。

离心机(LD-4 型),金坛荣华仪器制造有限公司;数字酸度计(PHS-3C 型),天津汇邦电子科技有限公司;水浴锅(DF-101s 型),金坛市白塔新宝仪器厂;真空干燥箱,大连第四仪器厂;300W 疝气灯,上海特种照明电器厂;紫外-可见分光光度计(T6 型),北京普析通用仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD,

基金项目:国家自然科学基金(61403263)

作者简介:宋明龙(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能材料。

联系人:龙小柱(1965-),男,教授,博士,主要研究方向为石油添加剂、功能材料、冶金物理化学。

Bruker D8 Advance X), 北京华跃英泰科技有限公司; 紫外-可见光谱仪 (UV-Vis, Simadzu UV-2550 型), 杭州德港科技有限公司; 比表面积和孔径分析仪 (BET, V-Sorb 2800P 型), 北京金埃谱科技有限公司; X 射线光电电子能谱分析仪 (XPS, EscaLab 250Xi), 上海禹重实业有限公司。

### 1.2 Ni/ZnAl LDHs 的制备

采用室温空气共沉淀法制备了 Ni/ZnAl LDHs。含  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的水溶液 (250mL) 总离子浓度为 1mol/L, 以 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $[\text{OH}^-] = 2([\text{M}^{2+}] + [\text{M}^{3+}])$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.5[\text{M}^{3+}]$ ) 为沉淀剂, 前驱体溶液中的 Ni/Zn/Al 原子比从 0:2:1 变化到 1:2:1。在室温下剧烈搅拌, 将前驱体溶液和沉淀剂溶液同时滴加到烧杯中的去离子水 (300mL) 中, 通过控制加料速度, 使 pH 保持在 10 左右; 所得到的混合物在 65℃ 下陈化 24h, 然后用大量的水过滤和洗涤, 直到 pH=7 左右; 所得产品在 80℃ 空气烘箱中干燥过夜, 得到产物 Ni/ZnAl LDHs, 根据前驱体中 Ni 的比值, 将所得样品标记为 Ni-0、Ni-0.1、Ni-0.2、Ni-0.5 和 Ni-1.0。

### 1.3 样品表征

利用 X 射线衍射仪对样品的相态和结晶度进行了表征; 采用紫外-可见光谱仪测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-Vis DRS); 采用比表面积和孔径分析仪确定了样品的比表面积和孔径分布; 利用在超高真空下工作的 X 射线光电电子能谱分析仪获得 X 射线光电电子能谱信息。

### 1.4 光催化活性测试

以有机染料 RhB 为模拟污染物, 氙灯为模拟光源, 通过对 RhB 的降解来测试 LDHs 催化剂的光催化性能。为了排除 LDHs 催化剂材料本身对 RhB 的吸附, 在光催化试验前需要在暗光下对催化剂进行一定时间的吸附, 以达到吸附平衡。结果表明, 吸附 1h 基本达到吸附平衡。具体实验步骤如下:

照射源为 300W 氙灯, 光通过截止滤光器 ( $\lambda > 420\text{nm}$  用于可见光照射) 聚焦在反应器上; 灯位于溶液顶部, 距离为 50mm, 在 100mL RhB 溶液中加入 0.1g 预先制备好的光催化剂, 室温下进行降解反应, 以 100mL/min 的流速向溶液中引入空气; 在定期时间间隔后, 移除样品, 离心分离; 然后用 T6 型分光光度计在 554nm 处测定 RhB 的浓度, 并用 Lambert-Beer 定律进行分析。

为了讨论 RhB 浓度的影响, RhB 溶液的初始浓

度分别设定为 2、5、7 和 10mg/L, 而 pH 分别设定为 5、7、10 和 13, 用于研究 pH 对降解的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Ni/ZnAl LDHs 和 ZnAl LDHs 的 XRD 对比谱图。测试条件为 Cu 靶 ( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ ), 扫描范围为  $2^\circ \sim 70^\circ$ , 扫描速率为  $0.02^\circ/\text{s}$ 。

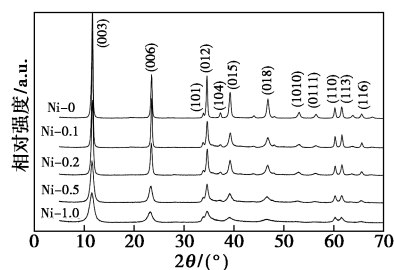


图 1 Ni/ZnAl LDHs 的 XRD 谱图

由图可见, 所有样品的衍射谱图与 Zn/Al 比为 2:1 的 ZnAl LDHs 的衍射谱图吻合良好 (JCPDS 文件编号: 48-1023), 且无其他相或杂质引起的其他峰, 说明 ZnAl LDHs 纯相合成。由于 Ni 离子结合到水镁石层中, Ni/ZnAl LDHs 的衍射峰强度随着 Ni 含量的增加而降低。进一步观察表明, 随着 Ni 含量的增加, 平面 (003) 的峰值移动到较低的角度, 而平面 (110) 的峰值移动到较高的角度。晶格参数  $a$  和  $c$  分别计算为  $a = 2d_{110}$  和  $c = 3d_{003}$ , 晶体尺寸分别按 Scherrer 公式计算。合成材料的计算值如表 1 所示。由表可以看出, 参数  $a$  随 Ni 含量的增加而减小, 表示阳离子距离减小。结果表明, 由于  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.069\text{nm}$ ) 半径小于  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.074\text{nm}$ ), 故在水镁石层中  $\text{Zn}^{2+}$  被  $\text{Ni}^{2+}$  取代。如表 1 所示, 随着 Ni 含量增加, 参数  $c$  的值增加, 表明层间距增加。同时发现, 随着 Ni 含量的增加, 晶体尺寸减小。结果表明, 在水镁石层中加入  $\text{Ni}^{2+}$  会导致层序混乱。

表 1 Ni/ZnAl LDHs 的结构和结构性能

| 样本     | 晶格参数          |               | 微晶尺寸 * /<br>nm |
|--------|---------------|---------------|----------------|
|        | $a/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ |                |
| Ni-0   | 0.3072        | 2.2653        | 29.3           |
| Ni-0.1 | 0.3069        | 2.2672        | 28.5           |
| Ni-0.2 | 0.3070        | 2.2733        | 19.2           |
| Ni-0.5 | 0.3067        | 2.2937        | 10.8           |
| Ni-1.0 | 0.3062        | 2.2966        | 7.5            |

注: \* 按平面 (003) 计算。

### 2.1.2 SEM 分析

Ni/ZnAl LDHs(Ni-0.1)的 SEM 图和 TEM 图见图 2,其中 SEM 图[图 2(a)]表明,Ni/ZnAl LDHs 具有松散的片状结构;TEM 图[图(b)]则显示了层状结构呈六边形形状,能清楚地观察到晶界,并且出现了明显的团聚现象,这是水滑石矿物层间堆积的基本特征。

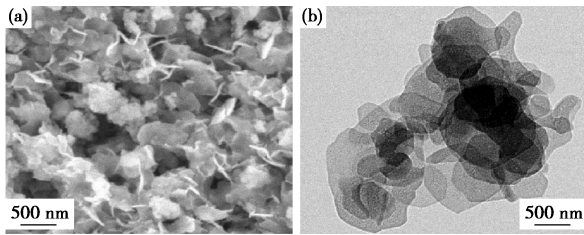


图 2 Ni/ZnAl LDHs(Ni-0.1)的 SEM 图(a)和 TEM(b)图

### 2.1.3 BET 分析

图 3 为 Ni/ZnAl LDHs 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。如图 3(a)所示,Ni/ZnAl LDHs 样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线为典型的 IV 型,并且有明显的 H3 型滞后回环,说明存在介孔结构。由图 3(b)可见,样品的孔径分布范围在 2~150nm 之间;对于 Ni-1.0 和 Ni-0.5 来说,其对应的孔径分布峰值分别为 25nm 和 45nm,说明复合催化剂中存在介孔结构。

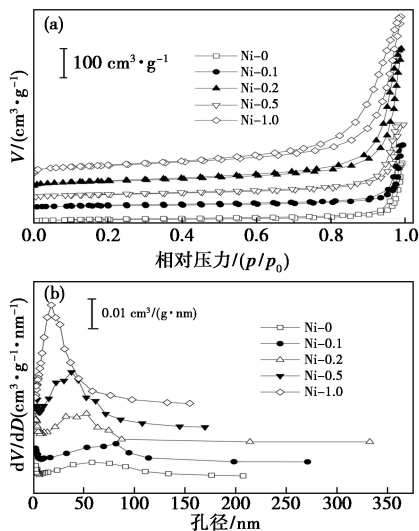


图 3 Ni/ZnAl LDHs 吸附-脱附等温线(a)及孔径分布曲线(b)

表 2 为样品的 BET 参数,由表可见,Ni-0、Ni-1.0 的比表面积分别为  $22.92\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $126.55\text{cm}^2/\text{g}$ ,表明随着 Ni 含量的增加,比表面积增大;而样品的孔径由 54.32nm 减少到 18.78nm,孔径分布变窄,说明 Ni/ZnAl LDHs 的孔径随 Ni 含量的增加而减小。

表 2 Ni/ZnAl LDHs 的比表面积和孔隙

| 样本     | 比表面积/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 总孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | 孔径/nm |
|--------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------|
| Ni-0   | 22.92                                     | 0.32                                     | 54.32 |
| Ni-0.1 | 28.98                                     | 0.34                                     | 46.47 |
| Ni-0.2 | 51.54                                     | 0.40                                     | 30.59 |
| Ni-0.5 | 89.44                                     | 0.76                                     | 33.34 |
| Ni-1.0 | 126.55                                    | 0.88                                     | 18.78 |

### 2.1.4 XPS 分析

采用 XPS 扫描法对 Ni-1.0 样品表面元素的化学形态进行了研究,结果如图 4 所示。由图可见,1044.2eV 和 1020.8eV 的结合能级分别与  $\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{Zn } 2p_{1/2}$  和  $\text{Zn } 2p_{3/2}$  有关, $\text{Zn } 2p_{3/2}$  峰的中心位置为 1020.8eV,低于氧化锌的 Be(1021.6~1022eV)值,表明部分  $\text{Zn}^{2+}$  被  $\text{Ni}^{2+}$  取代使峰位向低 Be 方向移动。位于高能峰(499.2eV)的俄歇信号与  $\text{Zn-OH}$  的键合有关。 $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  峰值分别在 855.2eV 和 872.8eV 处。855.2eV 处的峰值是由于  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  信号的多次分裂所致,但也可能是由于样品中  $\text{Ni}^{3+}$  的存在,强烈的抖动卫星线是电荷转移多电子跃迁的结果。 $\text{Al } 2p$  在 74.2eV 处的结合能与  $\text{Al(OH)}_n$  有关。以上结果表明,Ni/ZnAl LDHs 中的 Zn 主要以  $\text{Zn}^{2+}$  的形式存在,但由于  $\text{Ni}^{2+}$  取代了部分  $\text{Zn}^{2+}$ ,导致其结合能低于 ZnO。 $\text{Al}$  主要形成  $\text{Al(OH)}_n$  结构,掺杂的  $\text{Ni}^{2+}$  主要与 O 在 +2 价态结合。

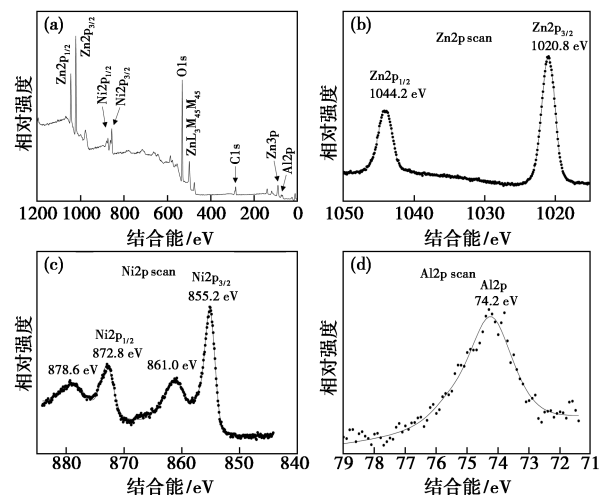


图 4 Ni-1.0 样品的 XPS 谱图

[ (a) 全谱图; (b) Zn 2p 对照图; (c) Ni 2p 对照图;

(d) Al 2p 对照图 ]

### 2.1.5 UV-Vis DRS 分析

图 5 显示了所有样品的 UV-Vis DRS 谱图,由图可知,在 220nm 处呈现吸收带,根据禁带宽度计

算公式[式(1)],计算得禁带宽度为 5.8eV。

$$E_g = 1024/\lambda_g \quad (1)$$

式中,  $E_g$  为样品的禁带宽度, eV;  $\lambda_g$  为样品的吸收波长阈值, nm。

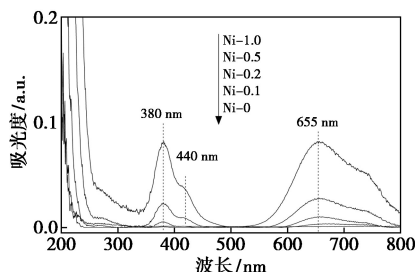


图 5 Ni/ZnAl LDHs 的 UV-Vis DRS 谱图

根据文献[5],这种吸收边是由于 ZnAl LDHs 从 O 2p 态向金属 ns 或 np 态发生电子跃迁(Zn 的  $n=4$ , Al 的  $n=3$ )所造成的。当  $Ni^{2+}$  被引入层片后,该波段移动到更高的波长,这可能是由于后一层片中八面体的畸变所致。此外,除了与 ZnAl LDHs 的电子跃迁相对应的 220nm 处的吸收带外, Ni/ZnAl LDHs 的光谱还出现了 3 个新的吸收带,分别位于 380nm、440nm 和 655nm 处,这是因为  $Ni^{2+}$  的引入而增加到 ZnAl LDHs 中的。在 380nm 处的吸收带可能是由于晶体 ZnO 的存在,以 440nm 和 655nm 为中心的吸收带与  $Ni^{2+}$  的 d-d 跃迁有关。

## 2.2 可见光催化活性研究

### 2.2.1 $Ni^{2+}$ 掺杂量对降解率的影响分析

在初始 RhB 浓度为 5mg/L, 催化剂用量为 1g/L, 溶液 pH=7 的条件下,研究了不同 Ni 掺杂量的催化剂对 RhB 的降解率,结果如图 6 所示。

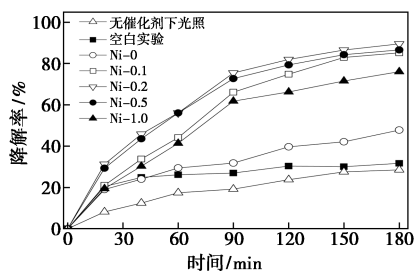


图 6 RhB 的降解率随照射时间的变化

由图可知, Ni/ZnAl LDHs 对 RhB 具有吸附能力。由图 6(a)空白实验可见, RhB 自身在光照下也具有一定的降解性能,降解率约为 24%, 60min 后,基本达到吸附平衡,吸附率约为 27%。加入催化剂后, RhB 的降解速率显著增加。由图 6(a)当 Ni/Zn/Al=0.1:2:1 时, RhB 的降解率高达 82%;但当 Ni 的掺杂比增加到 Ni/Zn/Al=1:2:1 时, RhB 的降解率却出现下降。在 Ni-0.2 样品中, Ni 的掺杂比

为 Ni/Zn/Al=0.2:2:1 时, RhB 降解率最高,可获得 90% 的最佳可见光催化活性。结果表明,在 ZnAl LDHs 层中适当的掺杂  $Ni^{2+}$  可以提高其在可见光下的催化活性。

### 2.2.2 反应条件对降解率的影响分析

固定 Ni-0.2 催化剂用量为 1g/L, pH=7, RhB 的初始浓度分别为 2、5、7 和 10mg/L, 测定 RhB 的降解率,结果如图 7 所示。由图可知,当 RhB 的初始浓度从 2mg/L 增加到 5mg/L 时, RhB 的降解率上升,初始浓度为 5mg/L 时, RhB 降解率高达 90% 左右;但随着浓度的继续增加,降解率开始下降,可能是由于染料初始浓度的增加,使混合物的颜色加深,阻碍了光渗透到催化剂的表面,过多的污染物在催化剂表面大量聚集,阻止了光催化过程的顺利进行。

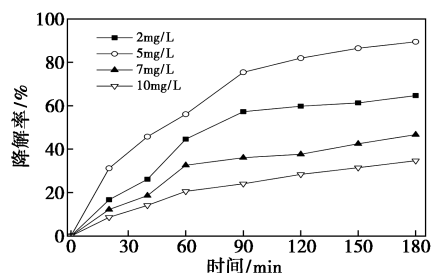


图 7 初始 RhB 浓度对降解的影响

pH 对 RhB 降解率的影响如图 8 所示。固定 RhB 浓度为 5mg/L, 催化剂用量为 1g/L, 加入 NaOH 或 HNO<sub>3</sub> 调节 pH, 结果如图 8 所示。由图可见, RhB 的降解率随溶液 pH 的增加呈先增大后减小的趋势。在 pH=7 时, 降解率最高可达 90% 左右。随后, 降解速率随 pH 的增加而降低, 这可能是因为催化剂表面羟基中的  $H^+$  被  $Na^+$  取代, 催化剂表面的羟基数量减少, 从而使降解速率降低。

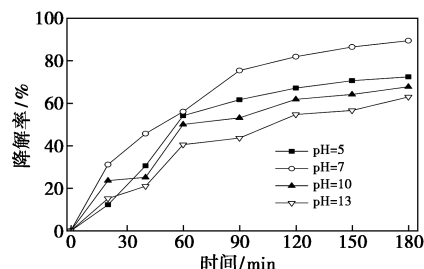


图 8 不同 pH 下 RhB 的降解速率

pH 对光催化速率的影响主要体现在两方面: 一方面是对催化剂表面电荷的影响, pH 的改变导致催化剂表面带电状态改变, 影响其对污染物的吸附能力; 另一方面, pH 的改变还会影响某些物质的存在状态, 从而影响降解效果。

### 2.3 动力学分析

Langmuir-Hinshelwood 模型是描述有机化合物在水溶液中光催化反应动力学的常用模型。将降解速率( $r$ )与有机化合物的浓度( $C$ )联系起来,见式(2)。

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (2)$$

式中, $k_r$  为本征速率常数; $K_{ad}$  为吸附平衡常数; $r$  为降解速率,%; $C$  为有机化合物的浓度,g/mol; $t$  为反应时间,min。

当吸附较弱,有机物浓度较低时, $K_{ad}C$  系数不明显,方程可以简化为表观速率常数( $k_{app} = k_r K_{ad}$ )的一级动力学方程,积分区间 $[C, C_0]$ 见式(3)。

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (3)$$

绘制  $\ln(C_0/C)$  与反应时间  $t$  的关系图,得到一条直线,其中斜率为  $k_{app}$ ,如图 9 所示,该直线图较好拟合了一阶动力学行为。 $k_{app}$  和线性化系数  $r^2$  如表 3 所示,由表可得,Ni/ZnAl LDHs 的  $\ln(C_0/C)$  值是 ZnAl LDHs 的 2.15~3.37 倍。

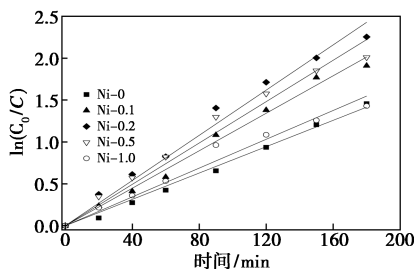


图 9 不同催化剂对 RhB 降解的一级动力学拟合曲线

表 3 RhB 光降解一级模型的表现常数和线性化系数

| 样本                        | Ni-0    | Ni-0.1  | Ni-0.2  | Ni-0.5  | Ni-1.0  |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $k_{app}/\text{min}^{-1}$ | 0.00355 | 0.01009 | 0.01195 | 0.01081 | 0.00765 |
| $r^2$                     | 0.9471  | 0.9787  | 0.9690  | 0.9611  | 0.9686  |

### 2.4 光催化机理研究

#### 2.4.1 光催化降解 RhB 的 UV-Vis 分析

采用分光光度法对 Ni/ZnAl LDHs 在 RhB 氧化过程中 UV-Vis 的变化进行了监测,结果如图 10 所示。由图可见,RhB 在紫外区(259nm)和可见光区(554nm)有两个主要特征吸收带。 $C=N$  和  $C=O$  基团的共轭结构是 RhB 在 554nm 处着色的主要原因,259nm 处的紫外吸光度与 RhB 中芳香族环的存在相对应。随着辐照时间的延长,554nm 处的信号逐渐减弱,说明  $C=N$  和  $C=O$  基团被破坏。此外,在 259nm 处吸光度的降低表明芳香族部分被破

坏,说明共轭结构的裂解是 RhB 主要的降解机制。

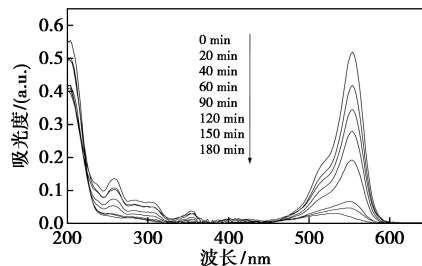


图 10 不同时间光催化降解 RhB 的 UV-Vis 谱图

#### 2.4.2 活性物质的测定

为了揭示 Ni/ZnAl LDHs 光催化剂中对 RhB 降解的主要活性物质,选择加入对苯二酚和叔丁醇分别去除催化剂中的超氧自由基和羟基自由基,图 11 为 Ni/ZnAl LDHs(Ni-0.2) 及其引入叔丁醇和对二苯酚后 RhB 的浓度变化曲线。由图可见,随着照射时间的延长,3 个实验样品的曲线均呈下降趋势。在照射 180min 后,引入叔丁醇去除羟基自由基的光催化剂体系中,RhB 的浓度由 1.0 降至 0.7,仅下降了 0.3,浓度变化较小,说明体系对 RhB 的降解效果较差;而引入对二苯酚去除超氧自由基的光催化剂体系中,RhB 的浓度由 1.0 降至 0.21,下降了 0.79,浓度变化较大,说明体系对 RhB 的降解效果较好。上述结果表明,在光氧化过程中,羟基自由基是主要的活性氧化物质,而非超氧自由基。

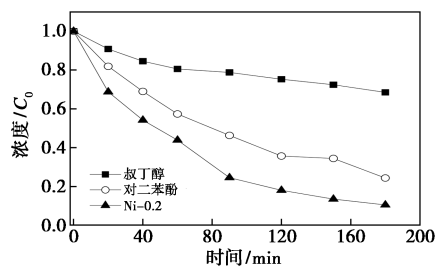


图 11 对苯二酚和叔丁醇的加入对 RhB 降解速率的影响

### 3 结论

(1)XRD 分析结果表明,Ni/ZnAl LDHs 保持了 ZnAl LDHs 的层状结构,但随着过渡金属 Ni 掺杂的增加,水滑石晶体的结晶度变差;UV-Vis 分析结果表明,Ni 的掺杂改善了 ZnAl LDHs 的可见光吸收,可见光的吸收随着掺杂量的增加而增加;XPS 分析结果表明,Ni/ZnAl LDHs 中的 Zn 主要以  $Zn^{2+}$  的形式存在,但由于  $Ni^{2+}$  取代了部分  $Zn^{2+}$ ,导致其结合能低于 ZnO。Al 主要形成  $Al(OH)_n$  结构,掺杂的  $Ni^{2+}$  主要与 O 在 +2 价态结合。

(下转第 201 页)