

席夫碱钴改性 CoCr-LDHs 材料光催化降解亚甲基蓝研究

张晓锋¹, 张冠华¹, 孟跃², 薛继龙¹, 夏盛杰¹, 倪哲明¹

(1. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310014; 2. 湖州师范学院 生命科学院, 湖州 313000)

摘要: 采用共沉淀法合成席夫碱钴(SBCo)插层钴铬水滑石(CoCr-LDHs)材料。通过X射线粉末衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM-EDX)、X射线光电子能谱(XPS)、比表面积(BET)分析表征 CoCr-LDHs 以及 CoCr/SBCo-LDHs 材料的结构和性质。以 H₂O₂ 作光催化助剂, 考察了不同插层量、催化剂用量以及亚甲基蓝溶液的初始浓度对光催化活性的影响, 并探究了光催化降解过程的动力学和主要的活性基团。实验结果表明: H₂O₂ 有助于提高水滑石材料的光催化性能, 以氙灯模拟太阳光, 20 mg CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 和 H₂O₂ 的协同作用对初始浓度为 25 mg/L 的亚甲基蓝降解率高达 99%。亚甲基蓝的光降解过程符合准一级动力学模型, 且起主要作用的活性基团为 h⁺ 和 •OH。

关键词: 席夫碱钴; 钴铬水滑石; 光催化; H₂O₂ 助剂; 亚甲基蓝; 动力学

中图分类号: 0643 文献标识码: A

Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Schiff-base Cobalt Modified CoCr Layered Double Hydroxides

ZHANG Xiao-Feng¹, ZHANG Guan-Hua¹, MENG Yue², XUE Ji-Long¹, XIA Sheng-Jie¹, NI Zhe-Ming¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. School of Life Sciences, Huzhou University, Huzhou 313000, China)

Abstract: A series new material of cobalt (II) with Schiff-base intercalated cobalt-chromium layered double hydroxides (CoCr/SBCo-LDHs) were successfully prepared *via* coprecipitation. Their structure and property of the CoCr-LDHs and CoCr/SBCo-LDHs materials were thoroughly characterized by X-ray powder diffraction (XRD), UV-Vis DRS, scanning electron microscope (SEM), transmission electrons microscope (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy, and specific surface area analyzer. Using H₂O₂ as photocatalytic additive, the effects of different intercalation amount, catalyst dosage and initial concentration of methylene blue (MB) solution on photocatalytic activity were investigated, and the kinetics and main active groups of photocatalytic degradation process were explored. Experimental results show that H₂O₂ can improve the photocatalytic performance of hydrotalcite materials. Under the condition of the Xenon lamp simulated sunlight and MB initial concentration of 25 mg/L, the photocatalytic degradation rate of MB by 20 mg CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs and H₂O₂ was 99%. The photodegradation process of MB conforms to the quasi-first-order kinetic model, and the active groups playing major role are h⁺ and •OH.

Key words: Schiff base cobalt; CoCr-LDHs; photocatalysis; hydrogen peroxide additive; methylene blue; dynamics

收稿日期: 2018-11-29; 收到修改稿日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(21503188); 浙江省自然科学基金(LQ15B030002)

National Natural Science Foundation of China (21503188); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ15B030002)

作者简介: 张晓锋(1993-), 女, 硕士. E-mail: 13526687393@163.com

通讯作者: 倪哲明, 教授. E-mail: jchx@zjut.edu.cn; 夏盛杰, 副教授. E-mail: xiasj@zjut.edu.cn

近年来,随着我国对环境污染治理力度的加大,工业污水排放量逐年减少,但整体排放量依然巨大(1.96×10^{13} kg/y)。亚甲基蓝(MB)偶氮染料因其合成工艺简单、成本低廉、着色性能好等优点,被广泛应用于皮革、服装染色、印花以及油漆、橡胶着色等行业,但在上述生产过程中会产生大量污水。MB属于典型的阳离子型偶氮染料,其废水具有一定的毒性和致癌性,造成的水体污染给人类的健康和生存环境带来严重危害^[1-3],因此,解决MB的水体污染问题迫在眉睫。目前处理有机污染物常用的方法有吸附法、萃取法、生物降解法等,但难以达到理想的去除效果,且可能造成二次污染^[4]。光催化氧化技术是处理污染废水的常用方法,具有低成本、高效率、无二次污染等优点,在环境和能源领域受到了广泛的关注^[5-7]。

水滑石是一类优良的光催化剂^[8-10],由于其禁带宽度在3.0 eV左右,与传统的光催化剂如TiO₂相比^[11-12],具有更好的光响应性能,并且具有较大的比表面积,有利于对目标反应物分子的吸附。此外,水滑石还是一种具有特殊结构的功能性材料,其层板金属阳离子和层间阴离子的可调变性能会直接影响材料的结构和性能^[13-17]。以水滑石材料光催化降解MB的研究已有报道,通过掺杂、负载等手段改性水滑石可以提高其光催化性能^[18-20]。Dinari等^[18]通过掺杂Bi得到ZnCrBi-LDHs材料,以氙灯模拟可见光,0.4 g/L的催化剂在2 h光照下对MB溶液的光降解率达到99%,但其处理MB溶液的浓度仅有2 mg/L。Zhou等^[19]以负载型Cu₂O/MgAl-LDHs材料为前驱体制备了复合金属氧化物,在氙灯作为光源照射6 h的实验条件下,1 g/L催化剂对10 mg/L的MB溶液光降解率仅有86.2%。通过插层手段改性的水滑石复合材料也有一定报道^[21-26],但利用金属有机配体插层改性钴铬水滑石(CoCr-LDHs)的研究尚未见报道。有机阴离子具有较大的电荷密度,易插层到水滑石层板间,其中席夫碱是一类良好的配体,可与金属形成稳定的配合物,且席夫碱的钴配体已被应用于催化领域^[27-28]。结合本课题组前期对于席夫碱金属配体插层改性水滑石材料的研究^[29-32],本工作设计一类新型席夫碱钴(SBCo)插层改性CoCr-LDHs材料,以双氧水(H₂O₂)作助剂,探究其降解MB的光催化性能,考察光降解过程的动力学以及主要的活性基团。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

利用共沉淀法合成不同插层量的 CoCr-LDHs

材料,该材料中含有两种不同的Co组分:一种用于构成水滑石层板,另一种形成席夫碱Co配体阴离子后插层在CoCr-LDHs层间,主要是利用两者之间的静电作用和席夫碱中羧基与层板羟基之间的氢键作用。

1.1.1 席夫碱合钴的制备

首先,将9.6 g (0.07 mol)对氨基苯甲酸溶于200 mL乙醇置于500 mL三颈瓶中,另称取8.5 g (0.07 mol)水杨醛溶于100 mL乙醇后通过恒压漏斗缓慢滴入三颈瓶中,当出现浑浊时加热至65℃,滴加完毕后升温至回流30 min,然后冷却至室温进行减压抽滤,并用适量乙醇淋洗2次,65℃干燥得到席夫碱(SBH)。

称取一定量的席夫碱样品溶于200 mL乙醇中得到溶液A,置于500 mL三颈瓶中,升温至50℃。另取0.72 g NaOH溶于70 mL乙醇(95%)后逐滴加入到溶液A中,滴加完毕后回流30 min。再将5.2 g (0.009 mol)乙酸钴溶于30 mL蒸馏水中滴加于上述混合液,升温至回流,保持3 h后冷却至室温进行减压抽滤,用适量无水乙醇淋洗2次,65℃干燥后研磨得到席夫碱钴配体(SBCo)。图1所示为席夫碱钴配体的具体合成路线。

1.1.2 CoCr/SBCo-LDHs的制备

取适量的席夫碱钴配体置于干净的四颈瓶中并加入50 mL去离子水。称取6.98 g (0.024 mol)六水硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)和2.34 g (0.008 mol)九水硝酸铬(Cr(NO₃)₃·9H₂O)溶于80 mL去离子水中,形成n(Co):n(Cr)为3:1的混合液B,另称取2.56 g (0.064 mol)NaOH溶于80 mL去离子水中得到溶液C。在N₂保护下不断搅拌,将溶液B和C滴于上述装有席夫碱钴配体悬浊液的四颈瓶中,控制pH在9~10,滴加完毕后搅拌1 h,然后将所得的混合溶液在85℃下晶化18 h。再经抽滤、洗涤、干燥等处理得到n(SBCo):n(Cr)为0.25、0.5、0.75插层量的SBCo改性CoCr-LDHs样品(CoCr/SBCo-LDHs)。制备过程中所用的去离子水均经过煮沸处理除去了CO₂。

1.2 材料表征

利用Ulti-maIV型X射线衍射仪(XRD)分析样

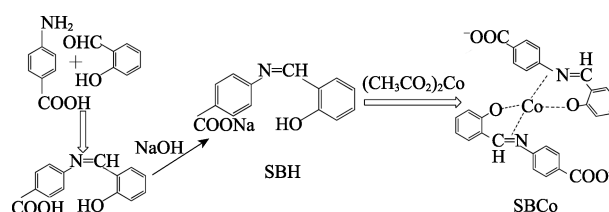


图1 席夫碱钴配合物合成路线图

Fig. 1 Diagram of preparative route of SBCo

品的晶相, 条件为 40 kV 和 178 mA, 用 Cu K α 射线 ($\lambda=0.154$ nm) 照射, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim70^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。利用 Shimadzu UV-2600 光谱仪测定降解过程中对应时间点的 MB 溶液的吸光度。同时, 在室温下, 以 BaSO $_4$ 作为参比, 利用 Shimadzu UV-2600 光谱仪配备的积分球测定催化剂样品的固态 UV-Vis 漫反射光谱。采用 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜(SEM)在 15 kV 的加速电压中表征材料的形貌。在 Hitachi HT-7700 透射电子显微镜(TEM) (加速电压 80 kV)上表征材料的形貌, 并通过 X 射线能量色散谱仪(EDX)分析材料的元素组成。通过 ASAP2020 M 装置(Micromeritics Instrument Corporation)的 N $_2$ 吸附-脱附测定合成材料的孔结构, 测定前材料需在真空 120 $^\circ\text{C}$ 下脱气 6 h 预处理。利用吸附等温线通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算样品的比表面积, 通过 Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH)方法, 以解吸等温线为基准得到样品的孔径分布以及总孔体积。在 Kratos AXIS Ultra-DLD 系统上测定样品的 X 射线光电子能谱(XPS), 以分析元素的价态。

1.3 光催化实验

以可见光降解 MB 为探针反应, 测试 CoCr/SBCo-LDHs 材料的光催化性能。在 50 mL 双层石英反应器中进行反应, 在 MB 溶液中一次性加入 0.4 g/L 催化剂和 0.5 mL H $_2$ O $_2$ (5 mmol/L)。采用氙灯模拟太阳光, 吸附实验显示在黑暗条件下搅拌 30 min 时催化剂对染料的吸附-脱附基本达到平衡。然后开启光源, 在可见光照射下持续搅拌反应液 6 h, 设置反应循环水的温度为 25 $^\circ\text{C}$ 。在固定时间间隔点抽取 3 mL 试样, 经过滤除去固相后通过 Shimadzu UV-2600 光谱仪在 665 nm 处测定相应时间点 MB 溶液的吸光度, 以此得到相应的浓度。以 $(C_0-C_t)/C_0$ 表示 MB 溶液的光降解率, 其中 C_t 表示反应过程中相应时间点 MB 溶液的浓度, C_0 表示暗反应后 MB 的溶液浓度, C 表示原溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 水滑石结构分析

2.1.1 XRD 和 UV-Vis 漫反射光谱分析

图 2(A)为 CoCr-LDHs 和 CoCr/SBCo-LDHs 样品的 XRD 图谱, 从图中可以观察到两种样品均具有水滑石的特征晶面衍射峰: (003)、(006)、(009)和 (110)。水滑石层板间距大小与层板间阴离子种类密切相关, 从图中可见 CoCr-LDHs 材料的(003)晶面的衍射峰出现在 $2\theta=11.09^\circ$ 处, 根据 Bragg 方程:

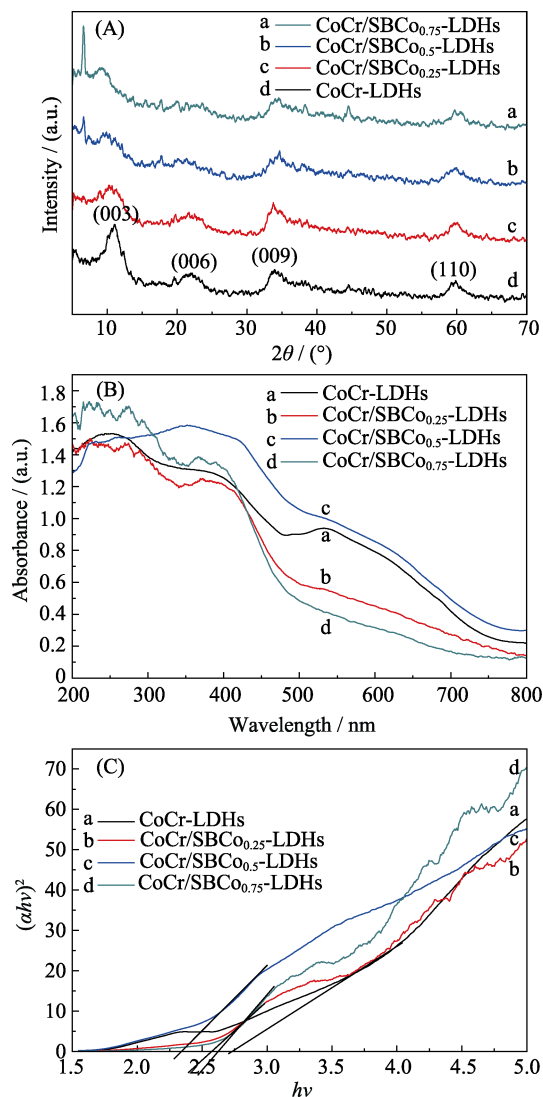


图 2 样品的 XRD(A)、UV-Vis 漫反射光谱图(B)以及 $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ 图谱(C)

Fig. 2 XRD patterns (A), UV-Vis diffuse reflectance spectra (B) and plots of $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ (C) for the samples

$2d\sin\theta=n\lambda$ 计算可得该材料的层间距(d_{003})为 0.80 nm。已知 LDHs 层的厚度为 0.48 nm, 层间高度(定义为层间距离减去层厚度)与阴离子的尺寸相关, 这意味着当大尺寸的阴离子替代硝酸根时, 层间高度将增加。经 SBCo 改性的 CoCr-LDHs 复合材料的(003)晶面衍射峰向低衍射角发生了偏移, 层间距增大, 说明 SBCo 成功插层到 CoCr-LDHs 中^[30-31]。随着插层量不断增加, CoCr/SBCo-LDHs 材料的(003)晶面衍射峰略有减弱, 这可能是由于大分子有机配体插层导致水滑石的结晶度稍有下降。部分曲线上出现的小而尖锐的衍射峰, 应该是来自于过量未插层的席夫碱钴配体^[29]。为了进一步研究 SBCo 的嵌入方式, 使用 Materials Studio 5.5 软件构建了 SBCo 分子, 并计算出 SBCo 的维度为 1.25 nm \times 0.56 nm \times 0.97 nm (图 3(a)), 结合 CoCr/SBCo-LDHs 的层间距

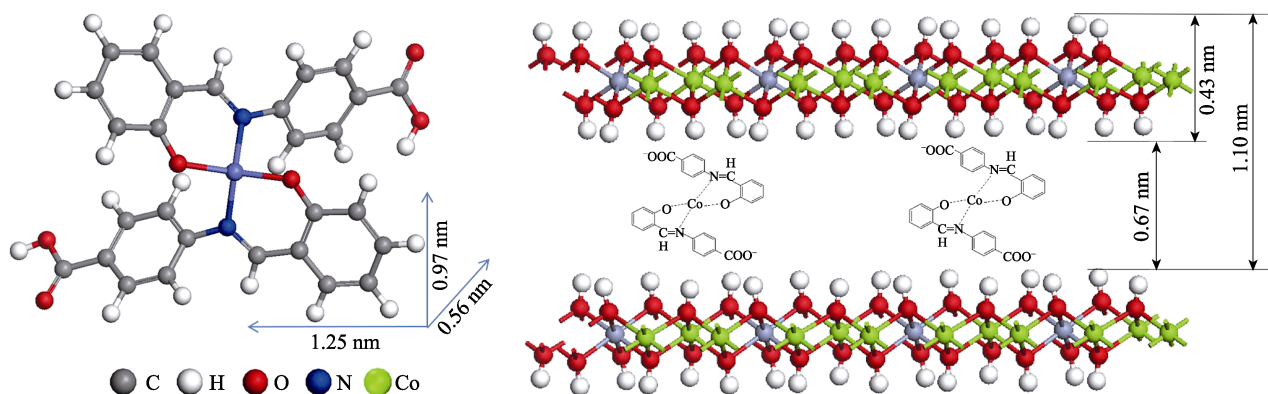


图3 席夫碱 Co(a)及 CoCr/SBCo-LDHs(b)材料的结构示意图

Fig. 3 Molecular structure of Salen-Co(II) (a) and CoCr/SBCo-LDHs (b)

推断出该配合物的阴离子可能以平行于层板或略倾斜的方式分布在 LDHs 层板之间。

图 2(B)所示为 CoCr-LDHs 和 CoCr/SBCo-LDHs 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图,可以看出,四个 LDHs 样品在可见光区域均有光响应性能。根据吸收效率绘制了 $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ 图谱(如图 2(C)所示),通过拟合曲线得到 CoCr-LDHs、CoCr/SBCo_{0.25}-LDHs、CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 和 CoCr/SBCo_{0.75}-LDHs 的禁带宽度分别为 2.7、2.57、2.35 和 2.63 eV。由此可以看出,经插层改性后水滑石材料的带隙宽度减小,表明材料对可见光的吸收性能有所提高^[31],从而有效改善了传统水滑石材料的光催化性能。

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 4 所示为 CoCr-LDHs 和 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 样品的 SEM 和 TEM 照片。从图 4(A,B)中可以看出,

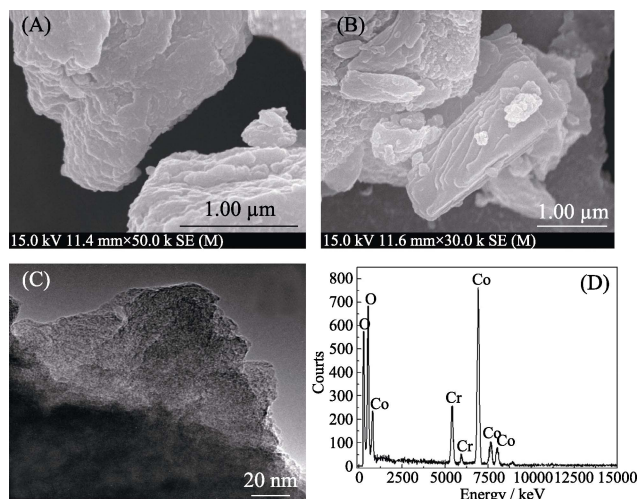
图4 CoCr-LDHs 和 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 的 SEM、TEM 照片及 EDX 谱图

Fig. 4 SEM and TEM images of CoCr-LDHs and CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs, and EDX analysis of CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs
SEM images of CoCr-LDHs(A) and CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs (B); TEM images of CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs (C) and EDX analysis of designated area (D)

CoCr-LDHs、CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料均为片状结构,片状晶体结构堆积在一起,呈现出水滑石典型的层状结构形貌。且从图 4(B)中可以看出 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料不仅显示分层结构,而且具有转变为矩形形状的趋势,表明插层改性并没有破坏水滑石的层状结构,此结果与文献一致^[31]。CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料的 TEM 照片及 EDX 分析如图 4(C,D)所示,TEM 照片显示该材料具有良好的片状结构,与 SEM 照片结果一致;EDX 图谱中可以看出该材料中主要的金属元素为 Co 和 Cr。

2.1.3 XPS 分析

为了更好地了解材料的结构特点,通过 X 射线光电电子能谱测定 CoCr-LDHs 材料中 Co、Cr 以及 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料中 Co、Cr、O 的化学态,均以 C1s 峰在 284.6 eV 的结合能作为参考减小峰移位误差。两个样品的 XPS 谱如图 5 所示,其中图 5(A,B)分别为 CoCr-LDHs 材料中 Co 元素和 Cr 元素 2p 轨道的高分辨率光谱,图 5(C,D)分别为 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料中 Co2p 轨道和 Cr2p 轨道的高分辨率光谱。由图 5(A,C)可见,在 780~805 eV 结合能处出现了 Co²⁺的特征能谱峰和 2 个伴峰,Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2} 的结合能分别为 796.6 eV (797.0 eV)、780.7 eV (780.5 eV)^[33-34]。在图 5(B,D)中,577.7 和 587.0 eV 的特征峰归属于 Cr2p_{3/2} 和 Cr2p_{1/2},峰位差 10.7 eV,表明材料中存在 Cr³⁺^[30]。图 5(E)是 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 结构中 O1s 轨道的高分辨率光谱,分成了四个峰,其中 531.0 eV 的特征峰归属于层板金属氢氧化物基团,而 531.6 eV 的特征峰归属于层间 SBCo 阴离子中 Co 和 O 之间的结合,另外在 532.4 和 533.4 eV 处出现的能谱峰归属于层间水分子和席夫碱中的羧酸^[32]。

2.1.4 比表面积和孔径分布

图 6 所示为 CoCr-LDHs 和 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs

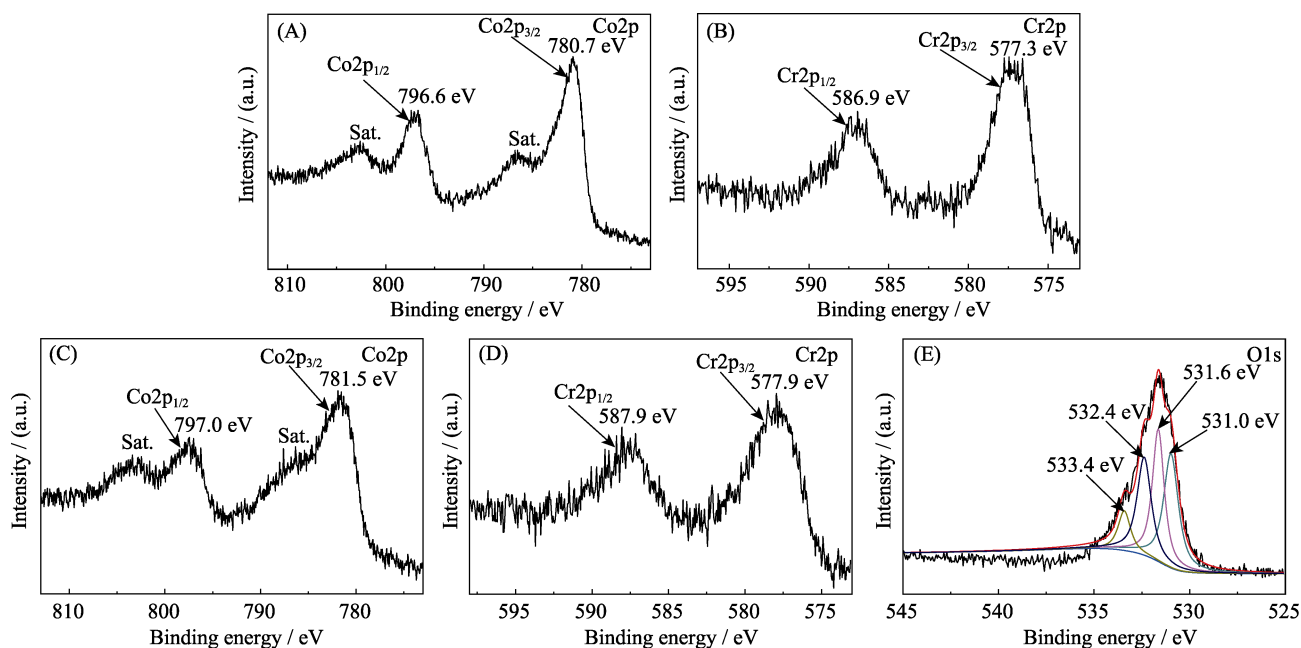


图 5 CoCr-LDHs(A, B)和 CoCr/SBCo-LDHs(C~E)材料的 XPS 分析结果

Fig. 5 XPS analysis for CoCr-LDHs (A, B) and CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs (C-E)

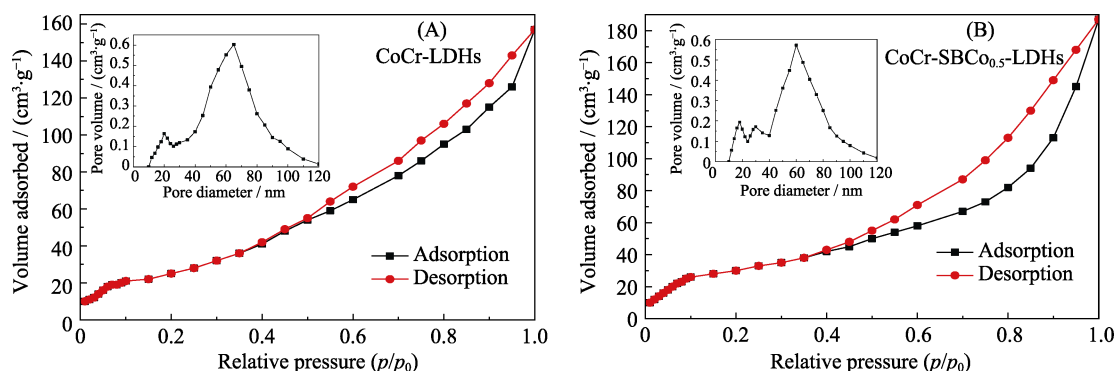


图 6 CoCr-LDHs (A)和 CoCr/SBCo-LDHs (B)的低温氮气吸附脱附等温线和孔径分布(插图)

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves (insets) for CoCr-LDHs (A) and CoCr/SBCo-LDHs (B)

材料的低温氮气吸附-脱附等温线和孔径分布。根据 IUPAC 分类, 两个样品的吸附等温线均符合 II 型吸附等温线, 表明样品中多存在大孔结构^[35]; 存在的回滞环属于 H3 型, 且在较高的 p/p_0 下没有观察到任何吸附, 表明水滑石样品中存在平板狭缝结构, 这可能是由于水滑石层板相互交错形成堆积孔所致^[36]。另外, 由孔径分布图可以看出, 材料中存在较多的大孔(~60 nm)结构和少量的中孔(~20 nm)结构。而经 SBCo 改性后, CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料中出现了部分孔径为 30 nm 左右的中孔结构, 这可能是插层后水滑石层板间距增大, 席夫碱钴与水滑石层板间存在空隙所致。相应的改性后的材料具有更大的比表面积、较小的孔径和孔体积, CoCr-LDHs 和 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料之间存在相似性, 但表面积、孔径分布和孔体积存在一定差异, 具体数据如表 1 所

示。经改性引起比表面积、孔径以及孔体积的变化可能有利于提高非均相催化过程中催化剂的光催化活性。

2.2 光催化性能的探究

2.2.1 不同插层量对光催化性能的影响

在室温(25 °C)条件下, 以浓度为 20 mg/L 的 MB 为降解对象, 探究不同插层量的 CoCr/SBCo-LDHs 材料的光催化降解性能。首先, 探究催化剂材料在不加助剂的情况下对 MB 的光催化降解率, 结果列于表 2。从表中可以看出, 在无 H₂O₂ 助剂时, 四个水滑石材料对 MB 的光催化降解率较低。且在无催化剂材料时, 双氧水对 MB 的光降解效率也很低。其次, 以 H₂O₂ 为助剂考察改性水滑石材料对 MB 的光催化性能, 结果如图 7 所示。从图中可以明显看出, 催化剂和 H₂O₂ 组合对 MB 的光催化降解效果明

表 1 CoCr-LDHs 和 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 的结构性能参数
Table 1 Textural properties for CoCr-LDHs and CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs

Sample	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm	Peak of pore size distribution/nm
CoCr-LDHs	96.4	0.537	22.5	20, 65
CoCr/SBCo _{0.5} -LDHs	107.8	0.526	19.2	18, 30, 60

表 2 催化剂和 H₂O₂ 分别对 MB 的降解率
Table 2 Degradation rate of methylene blue by catalyst and H₂O₂

Catalyst	CoCr-LDHs	CoCr/SBCo _{0.25} -LDHs	CoCr/SBCo _{0.5} -LDHs	CoCr/SBCo _{0.75} -LDHs	H ₂ O ₂
Degradation/%	7	9	10	10	13

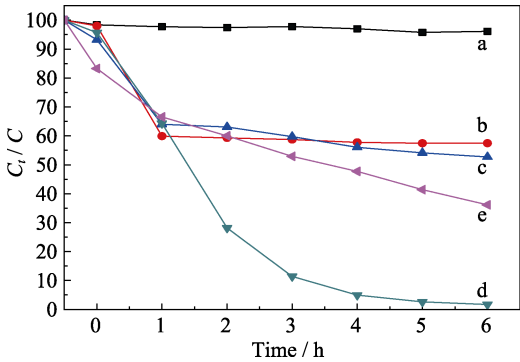


图 7 席夫碱钴插层量对光催化 MB 的影响
Fig. 7 Influence of intercalated schiff-base cobalt dosage on photocatalytic MB
a: No catalyst and H₂O₂; b: CoCr-LDHs; c: CoCr/SBCo_{0.25}-LDHs; d: CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs; e: CoCr/SBCo_{0.75}-LDHs

显大于两者单独对 MB 的作用。因此, 在 H₂O₂ 为助剂的基础上进一步探究提高催化剂材料对 MB 光催化降解的实验条件。

另外, 从图 7 可以看出, 在不加催化剂和 H₂O₂ 的情况下, MB 的自降率非常低, 表明 MB 较为稳定。且经席夫碱钴改性的水滑石材料对 MB 的光降解率高于传统的 CoCr-LDHs, 表明通过插层席夫碱钴改性能够提高水滑石的光催化性能。而不同插层量的 CoCr/SBCo-LDHs 样品对 MB 溶液的光降解性能存在明显的差异。CoCr/SBCo_{0.25}-LDHs 和 CoCr/SBCo_{0.75}-LDHs 材料的光降解率与 CoCr-LDHs 的 42%相比有所提高, 分别为 44%、57%。其中 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 样品的光催化性能最好, 在开始的 3 h 内降解 MB 的速率最高, 随之逐渐趋于平衡, 6 h 时对 MB 的光降解率达到 99%。

当插层量比为 $n(\text{SBCo}):n(\text{Cr})=0.25$ 时, 层间是硝酸根与席夫碱钴配体共存, 可能的原因有: (1)席夫碱钴配体插层量较少, 催化剂激发产生电子-空穴对较少, 与 H₂O₂ 协同作用较弱。(2)电子传输效率不高致使部分光生电子空穴对复合, 对光催化性能造成一定的影响。当插层比为 $n(\text{SBCo}):n(\text{Cr})=0.75$ 时, 由于嵌入比例过大, 金属络合物容易形成活性

较低的二聚体^[37], 催化剂光激发受阻, 协同作用减弱, 导致光催化活性下降。

2.2.2 催化剂用量对光催化性能的影响

依据上一步的实验结果, 在室温(25 ℃)条件下以 CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料做光催化剂, 考察不同催化剂用量(0.2~0.8 g/L)对光催化降解 MB 的影响。如图 8 所示, 当催化剂用量从 0.2 g/L 增加到 0.8 g/L 时, MB 的降解率呈现先升高后降低的趋势(77%→99%→64%)。这是由于随着催化剂用量的增加, 光照产生的活性位和活性基团逐渐达到饱和, 当催化剂用量继续增加后, 固体催化剂在不断搅拌下形成了高分散的悬浊液, 造成光散射现象影响了 MB 的降解率。

2.2.3 不同初始浓度的 MB 对光催化性能的影响

以 5 mg/L 等梯度浓度差选取 15~35 mg/L 之间的 MB 溶液, 探究其不同初始浓度对光催化降解的影响。结果如图 9 所示, CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 对于不同初始浓度的 MB 溶液均有较好的光降解效果, 6 h 光照后 MB 的降解率均达到 85%以上。随着 MB 浓度的增加, 其降解效率呈现先升高后降低的趋势。其中, 当 MB 初始浓度为 20 和 25 mg/L 时, 光催化降解效果最优, MB 的降解率均高达 99%。原因可能是(1)该反应为非均相催化, 当 MB 初始浓度较低时, 固体催化剂用量则相对较多, 光散射现象增加从而

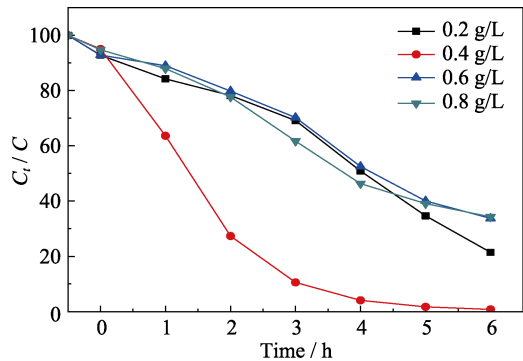


图 8 催化剂用量对光催化 MB 的影响
Fig. 8 Influence of catalyst amounts on photocatalytic MB

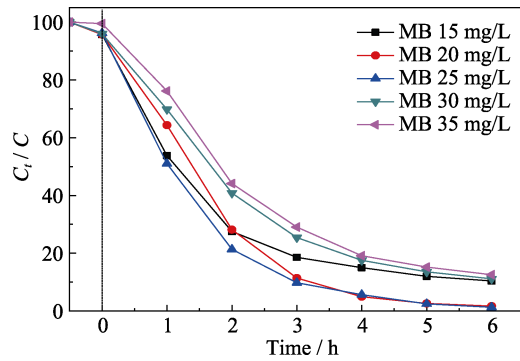


图 9 MB 的浓度对光催化性能的影响
Fig. 9 Effect of MB concentration on photocatalytic performance

影响降解效率; (2)当 MB 浓度过大时, 催化剂表面的活性位被 MB 分子占据^[35], 减少了活性基团的产生, 又会导致降解效率下降。

2.3 光催化动力学

依据 2.2.1 节光催化降解结果, 基于 Langmuir-Hinshelwood 模型^[29,38-39]研究 CoCr/SBCo-LDHs 和传统 CoCr-LDHs 对 MB 降解的光催化动力学。在光催化降解过程中, 当分子吸附达到平衡时, 准一级动力学方程可以表示为式(1), 由于溶液中 MB 的浓度低, 且材料的吸附略弱($K_{ad}C_t \ll 1$), 所以式(1)可以简化为式(2), 积分后得到式(3)。

$$v = -dC_t/dt = k_r K_{ad} C_t / (1 + K_{ad} C_t) \quad (1)$$

$$v = -dC_t/dt = k_r K_{ad} C_t = K C_t \quad (2)$$

$$\ln(C_0/C_t) = Kt \quad (3)$$

其中 k_r 表示反应速率常数, K_{ad} 表示吸附平衡常数, C_t 表示 t 时刻 MB 的浓度, C_0 表示 MB 达到吸附脱附平衡时的浓度, K 表示准一级速率方程常数。

图 10 显示为不同催化剂材料光催化降解 MB 的准一级动力学拟合曲线, 其中以 $\ln(C_0/C_t)$ 为纵坐标, 时间 t 为横坐标。四个材料的拟合线性相关系数均大于 0.95, 表明传统的 CoCr-LDHs 和不同插层量的 CoCr/SBCo-LDHs 光催化降解 MB 的过程均符合准一级动力学模型。表观速率常数(K)可以通过拟合线的斜率来计算。其中, K 值、线性相关系数以及相应的半衰期 $t_{1/2}$ 列于表 3。结果表明, 通过席夫碱钴插层改性的水滑石材料光催化降解 MB 的反应速率高于传统的 CoCr-LDHs。

2.4 活性基团淬灭实验

光催化技术主要是依靠光催化剂产生的活性组分起作用, 作用原理为水滑石材料光催化剂受到光激发产生电子(e^-)-空穴(h^+)对, 而 e^- 和 h^+ 会与 O_2 及表面 OH^- 反应转化成具有氧化性的羟基自由基($\bullet OH$)和超氧自由基($\bullet O_2^-$), 该过程既抑制了电子-空穴对的复合, 又产生了作为氧化剂的 $\bullet OH$ 和超氧自由基

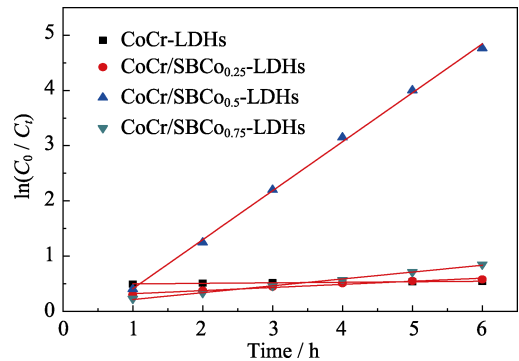
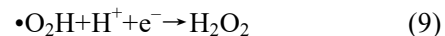
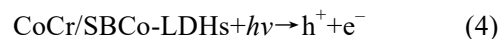


图 10 不同材料光降解 MB 的准一级动力学
Fig. 10 Pseudo-first-order kinetics of photodegradation of MB by different materials

表 3 不同材料光降解 MB 的准一级动力学参数
Table 3 Pseudo-first-order kinetic parameters for MB photodegradation by different materials

LDHs	K/h^{-1}	R^2	$t_{1/2}/h$
CoCr-LDHs	0.0095	0.9536	72.9628
CoCr/SBCo _{0.25} -LDHs	0.0564	0.9689	12.2898
CoCr/SBCo _{0.5} -LDHs	0.8869	0.9984	0.7815
CoCr/SBCo _{0.75} -LDHs	0.1241	0.9961	5.5854

$\bullet O_2^-$ 参与光催化氧化反应。而加入 H_2O_2 后催化剂对 MB 的降解率明显提高, 这是由于 H_2O_2 相比于 O_2 更容易吸附在催化剂表面^[40], 首先捕获催化剂产生的 e^- 得到活性的 $\bullet OH$, 而另一产物(OH^-)与 h^+ 反应生成 $\bullet OH$ 。因此, 催化剂受 H_2O_2 激发后不仅产生更多的活性基团, 还一定程度上抑制了电子-空穴对的复合, 呈现出较好的光催化性能。其反应过程如式(4~10)所示:



为了证实不同的活性基团在光催化降解 MB 过程中所起的作用, 并探究其对光降解率的贡献度大小, 在上述最佳光催化条件下进行活性基团淬灭实验。选择三乙醇胺(TEA 0.1 mol/L)^[41]、异丙醇(IPA 0.1 mol/L)和抗坏血酸(AA 0.1 mmol/L)作为 h^+ 、 $\bullet OH$ 和 $\bullet O_2^-$ 的淬灭剂^[32], 实验结果如图 11 所示, 无淬灭剂的实验结果和淬灭实验的光降解效率明显不同, 说明这些活性基团均参与了光催化降解过程。对于淬灭实验, 添加 TEA、IPA 和 AA 后, MB 的降解效率从 99% 分别降至 15%、40% 和 74%。这表明, 在

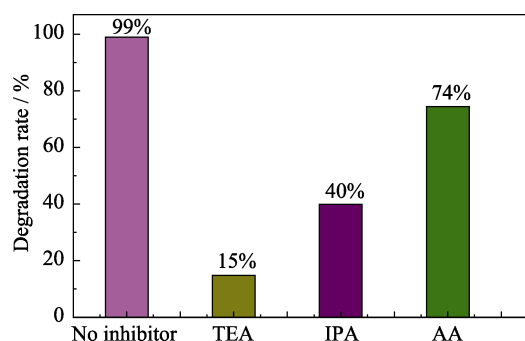


图11 活性基团淬灭实验

Fig. 11 Quenching experimental of reactive group

光催化降解 MB 的过程中起主要作用的活性基团是 h^+ 和 $\cdot OH$ 。另一方面,也说明了水滑石材料与 H_2O_2 形成协同作用产生活性 $\cdot OH$ 有效地提高了 MB 的降解率。

3 结论

通过共沉淀法合成了不同插层比例的席夫碱钴插层 CoCr-LDHs 复合材料,以 H_2O_2 作助剂,在可见光下催化降解 MB 溶液,研究发现:

1) 在无 H_2O_2 的情况下,水滑石材料对 MB 的光催化降解效率较低,加入 H_2O_2 后,MB 的降解效果明显提高。

2) CoCr/SBCo_{0.5}-LDHs 材料与 H_2O_2 协同作用下,对浓度为 25 mg/L MB 溶液的光催化降解率最高(99%),表现出优异的光催化性能。

3) 动力学研究发现,传统的 CoCr-LDHs 和改性水滑石复合材料对 MB 的光催化降解过程均符合准一级动力学模型。

4) 活性基团淬灭实验研究发现,光催化降解 MB 溶液过程中起主要作用的活性基团为 h^+ 和 $\cdot OH$,进一步体现出催化剂材料与 H_2O_2 的协同作用。

参考文献:

- [1] CHEN QI-LIANG, WANG SAI-DAN, ZHANG JIA, *et al.* Preparation of magnetic $Fe_3O_4@C$ composites under ambient pressure and their adsorption of methylene blue. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, **37**(2): 767–774.
- [2] LUO PENG, ZHAO YA-FEI, ZHANG BING, *et al.* Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 2010, **44**(5): 1489–1497.
- [3] HAMEED B H, DIN A T M, AHMAD A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **141**(3): 819–825.
- [4] KURNIAWAN TONNI-AGUSTIONO, LO WAI-HUNG, CHAN GILBERT-YS. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous*

- Materials*, 2012, **229**: 1–14.
- [5] SUDHA D, SIVAKUMAR P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing*, 2015, **97**: 112–133.
- [6] XU BE-TUO, AHMED MOHAMMAD-BOSHIR, ZHOU JOHN L, *et al.* Photocatalytic removal of perfluoroalkyl substances from water and wastewater: mechanism, kinetics and controlling factors. *Chemosphere*, 2017, **189**: 717–729.
- [7] GMUREK MARTA, OLAK KUCHARCZYK-MAGDALENA, LEDAKOWICZ STANISLAW. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – a review. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 437–456.
- [8] XIA SHENG-JIE, ZHANG LIAN-YANG, ZHOU XIAO-BO, *et al.* Fabrication of highly dispersed $Ti/ZnO-Cr_2O_3$ composite as highly efficient photocatalyst for naphthalene degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176**: 266–277.
- [9] ZHANG XIAO-FENG, WANG LI-WEN, ZHOU XIAO-BO, *et al.* Investigation into the enhancement of property and the difference of mechanism onto visible light degradation of gaseous toluene catalyzed by ZnAl layered double hydroxides before and after Au supporting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(10): 13395–13407.
- [10] TANG PING-GUI, FENG YONG-JUN, LI DIAN-QING. Synthesis and applications of layered double hydroxides based pigments. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2012, **6**: 193–199.
- [11] MORTAHEB H R, AMINI M H, SADEGHIAN F, *et al.* Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**: 582–588.
- [12] SHAO MENG-MENG, JIANG JUN-HUI, XIA SHENG-JIE, *et al.* Visible-light photocatalytic degradation effect of Sn-contained layered double hydroxides on 4-chlorophenol. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**: 7–13.
- [13] XIA SHENG-JIE, LIU FENG-XIAN, NI ZHE-MING, *et al.* Partial deletions are associated with an increased risk of complete deletion in AZFc: a new insight into the role of partial AZFc deletions in male infertility. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, **144**: 570–579.
- [14] SERDECHNOVA M, SALAK A N, BARBOSA F S, *et al.* Inter-layer intercalation and arrangement of 2-mercaptobenzothiazolate and 1,2,3-benzotriazolate anions in layered double hydroxides: *in situ* X-ray diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, **233**: 158–165.
- [15] ZHAO PEI-WEN, LIU XIAO-HUA, TIAN WEI-LIANG, *et al.* Adsorbilization of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution by surfactant intercalated ZnAl layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**: 597–604.
- [16] KHATTAK ABDUL-MUQSIT, YIN HUAJIE, GHAZI ZAHID ALI. Three dimensional iron oxide/graphene aerogel hybrids as all-solid-state flexible supercapacitor electrodes. *RSC Advances*, 2016, **6**: 58994–59000.
- [17] ZHOU QING-QING, CHEN FEI-FEI, WU WEI, *et al.* Reactive orange 5 removal from aqueous solution using hydroxyl ammonium ionic liquids/layered double hydroxides intercalation composites. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **285**: 198–206.
- [18] FU SHI-SHENG, ZHENG YUAN, ZHOU XIAO-BO, *et al.* Visible light promoted degradation of gaseous volatile organic compounds catalyzed by Au supported layered double hydroxides: influencing factors, kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **363**: 41–54.
- [19] XUE JI-LONG, CHEN TAO, MENG YUE, *et al.* Efficient detoxication of heterocyclics by layered double hydroxides contained different cobalt components as photocatalysts based on controlla-

- ble application of active free radicals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, **371**: 33–43.
- [20] ZHANG GUAN-HUA, ZHANG XIAO-FENG, MENG YUE, *et al.* Experimental and theoretical investigation into visible-light-promoted selective hydrogenation of crotonaldehyde to crotonyl alcohol using Au-Co,Ni alloy nanoparticles supported layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 15839–15852.
- [21] XIA SHENG-JIE, ZHANG LIAN-YANG, ZHOU XIAO-BO, *et al.* Fabrication of highly dispersed Ti/ZnO–Cr₂O₃ composite as highly efficient photocatalyst for naphthalene degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176**: 266–277.
- [22] HU WEN-JI-HAO, WU XIA, JIAO FEI-PENG, *et al.* Preparation and characterization of magnetic Fe₃O₄@sulfonated β -cyclodextrin intercalated layered double hydroxides for methylene blue removal. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(53): 25830–25841.
- [23] SUBRAMANIAN T, DHAKSHINAMOORTHY A, PITCHUMANI K. Amino acid intercalated layered double hydroxide catalyzed chemoselective methylation of phenols and thiophenols with dimethyl carbonate. *Tetrahedron Letters*, 2013, **54**(52): 7167–7170.
- [24] DHAKSHINAMOORTHY A, SHARMILA A, PITCHUMANI K. Layered double hydroxide supported L-methionine-catalyzed chemoselective *O*-methylation of phenols and esterification of carboxylic acids with dimethyl carbonate: a "Green" protocol. *Chemistry-A European Journal*, 2010, **16**(4): 1128–1132.
- [25] ASIABI H, YAMINI Y, SHAMSAYEI M, *et al.* Highly selective and efficient removal and extraction of heavy metals by layered double hydroxides intercalated with the diphenylamine-4-sulfonate: a comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**: 212–223.
- [26] KAMEDA T, UCHIYAMA T, YOSHIOKA T. Cu-Al layered double hydroxides intercalated with 1-naphthol-3,8-disulfonate and dodecyl sulfate: adsorption of substituted phenols from aqueous media. *New Journal of Chemistry*, 2015, **39**(8): 6315–6322.
- [27] KAREEM A, KHAN M S, NAMI S A A, *et al.* Curcumin derived schiff base ligand and their transition metal complexes: synthesis, spectral characterization, catalytic potential and biological activity. *Journal of Molecular Structure*, 2018, **1167**: 261–273.
- [28] NEACSU V A, MAXIM C, MADALAN A M, *et al.* New complexes of Ni(II) and Co(III) with a schiff-base ligand derived from o-vanillin crystal structure, magnetic and catalytic properties of a dissymmetric binuclear nickel(II) complex. *Polyhedron*, 2018, **150**: 77–82.
- [29] XIA SHENG-JIE, SHAO MENG-MENG, ZHOU XIAO-BO, *et al.* Ti/ZnO–M_xO_y composite (M=Al, Cr, Fe, Ce): synthesis, characterization and application as a highly efficient photocatalyst for hexachlorobenzene degradation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(40): 26690–26702.
- [30] XIA SHENG-JIE, MENG YUE, ZHOU XIAO-BO, *et al.* Ti/ZnO–Fe₂O₃ composite: synthesis, characterization and application as a highly efficient photoelectrocatalyst for methanol from CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **187**: 122–133.
- [31] XIA SHENG-JIE, ZHANG XIAO-FENG, ZHOU XIAO-BO, *et al.* The influence of different Cu species onto multi-copper-contained hybrid materials' photocatalytic property and mechanism of chlorophenol degradation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **214**: 78–88.
- [32] MENG YUE, ZHANG XIAO-FENG, PAN GUO-XIANG, *et al.* Orthogonal synthesis of a novel hybrid layered material containing three different zincous components and its photocatalytic property investigation. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **350**: 144–153.
- [33] DING SHENG-QI, DU XIAO, YANG YAN-YAN, *et al.* Theoretical and experimental investigations of the electronic/ionic conductivity and deprotonation of Ni_{1–3}Co_xAl-LDHs in an electrochemical energy storage system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **25**(20): 17313–17323.
- [34] ZHAO JING-WEN, CHEN JIA-LE, XU SI-MIN, *et al.* CoMn-layered double hydroxide nanowalls supported on carbon fibers for high-performance flexible energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**: 8836–8843.
- [35] CHEN XI-TAO. Studies on Preparation Structure and Catalytic Performances of Hierarchical Core-shell Layered Double Hydroxides-based Magnetic Composite Microspheres. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [36] WANG K X, WEI M D, MORRIS M A, *et al.* Mesoporous titania nanotubes: their preparation and application as electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 2007, **19**(19): 3016–3020.
- [37] YANG JIE, XIE GUANG-YIN. Preparation of ZnAlCe hydrotalcite-like compounds and its photocatalytic degradation to methylene B. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2014, **33**(4): 974–979.
- [38] MOHAPATRA L, PARIDA K M. Zn-Cr layered double hydroxide: visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 2012, **91**: 73–80.
- [39] FU H B, PAN C S, YAO W Q, *et al.* Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**: 22432–22439.
- [40] MENG YUE, XIA SHENG-JIE, XUE JI-LONG, *et al.* Synthesis of Zn-Cr-Cu composite metal oxides derived from layered double hydroxides and its photocatalytic degradation performance for Rhodamin B. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, **34**: 1632–1640.
- [41] YU JIN-XIONG, CHEN ZHI-QIANG, WANG YAN, *et al.* Synthesis of KNbO₃/g-C₃N₄ composite and its new application in photocatalytic H₂ generation under visible light irradiation. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**: 7453–7465.