

硅酸银 @ 镁铝水滑石复合材料 制备及光催化性能研究

王永友, 陈前林

(贵州大学化学与化工学院, 贵州贵阳 550025)

摘要: 利用水热法制备出六方片状镁铝水滑石 (Mg-Al-LDHs), 并以 Mg-Al-LDHs 为载体, 采用化学沉积法成功制备出新型硅酸银 @ 镁铝水滑石 ($\text{AgSiO}_3\text{@Mg-Al-LDHs}$) 复合光催化材料。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、热重分析 (TG) 等表征手段, 对 $\text{AgSiO}_3\text{@Mg-Al-LDHs}$ 复合材料进行结构和形貌分析。以氙灯模拟太阳光探究了 Mg-Al-LDHs 掺入量对复合光催化材料催化性能的影响。实验结果表明, AgSiO_3 与 Mg-Al-LDHs 质量比为 5:1 时, 复合光催化材料降解亚甲基蓝 (MB) 的效果最好, 光照 30 min 后其降解率达到 99%; 复合光催化材料降解 MB 的速率是纯 AgSiO_3 的 1.53 倍。

关键词: 水滑石; 硅酸银; 亚甲基蓝; 可见光; 光催化

中图分类号: TQ131.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2017)12-0079-04

Study on preparation and photocatalytic properties of silicate silver @ hydrotalcite composite material

Wang Yongyou, Chen Qianlin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The magnalium layered double hydroxide hexagonal plates (Mg-Al-LDHs) were prepared by hydrothermal method. The new $\text{AgSiO}_3\text{@magnalium layered double hydroxide}$ ($\text{AgSiO}_3\text{@Mg-Al-LDHs}$) photocatalytic composites were successfully prepared by chemical deposition method with Mg-Al-LDHs as carrier. The structure and morphology of $\text{AgSiO}_3\text{@Mg-Al-LDHs}$ composites were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis (TG). The effect of different doping amounts of Mg-Al-LDHs on photocatalytic performances was investigated. It was found that $\text{AgSiO}_3\text{@Mg-Al-LDHs}$ composite showed a better photocatalytic efficiency for methylene blue (MB) when the mass ratio of AgSiO_3 and Mg-Al-LDHs was 5:1. Compared with pure AgSiO_3 , its efficiency of photocatalytic degradation was improved 1.53 times and the degradation rate was about 99% in 30 min.

Key words: hydrotalcite; silver silicate; methylene blue; visible light; photocatalysis

随着经济和社会发展, 环境污染已成为必须面对的严峻问题。水是生命之源, 然而一直以来有大量染料废水排入水环境中, 已成为污染水环境的重要因素^[1]。因此, 如何防止和治理环境污染是急需解决的问题。在众多染料废水处理方法中, 光催化技术由于在常温常压下可利用光照将有机物分解为水和无机离子, 不会产生二次污染, 是一种高效的绿色环保技术, 因此受到许多研究者关注^[2-4]。

自从 1972 年 Fujishima 等^[5]发现 TiO_2 电极光解水以来, TiO_2 就引起人们的广泛关注。然而 TiO_2 由于其禁带 (3.0~3.2 eV) 的原因只能利用太阳光的 5%, 因此需要开发新型高效的可见光响应的光催化材料。硅酸银 (AgSiO_3) 是近年来开发出的新型光催化剂, 其具有的带隙使其几乎在整个可见光区域

($\lambda < 740 \text{ nm}$) 都有吸收。硅酸银内部有 3 种不等价配位体 AgO_2 、 AgO_3 、 AgO_4 , 有利于光生电子和空穴分离, 因此 AgSiO_3 拥有很高的光催化活性, 在可见光照射下降解亚甲基蓝的速率比 Ag_2O 和 Ag_3PO_4 快得多^[6]。

水滑石类化合物 (LDHs) 是一类阴离子型无机层状化合物, 结构通式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{n/x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, M^{2+} 和 M^{3+} 为层板上二价和三价金属阳离子, A^{n-} 是层间阴离子^[7]。水滑石材料 (LDHs) 除本身具有一定的碱性外^[8], 还具有特殊的层状结构和孔结构, 其层状结构有利于诱导电子迁移、抑制电子-空穴对复合和纳米粒子团聚, 从而有利于提高光催化反应的量子效率^[9], 因此 LDHs 常用于各种催化反应^[10]。此外, LDHs 被证明不仅自身具有催化性能, 还可以作为性质优良的催化剂载体^[11]。LDHs 层板

上存在大量的羟基,有助于捕获更多的空穴,生成高活性的 $\cdot\text{OH}$,有利于提高光催化性能^[12]。近年来关于 LDHs 的研究已成为热点。笔者通过简单的尿素水热法合成 LDHs,将 AgSiO_x 负载在 LDHs 表面,成功制备出 $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ 复合材料,利用 LDHs 优异的载体特性来提高 AgSiO_x 的光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:六水硝酸镁、九水硝酸铝、尿素、九水偏硅酸钠、硝酸银,均为分析纯。仪器:S-4700 扫描电子显微镜;JEM-2100 透射电子显微镜;D/Max 2500 X 射线衍射仪;STA449 型同步热分析仪;PL-X300D 氙灯光源;722 分光光度计。

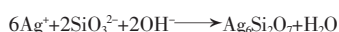
1.2 光催化剂制备

1.2.1 水滑石制备

将一定量硝酸镁、硝酸铝、尿素溶解在去离子水中形成均一的溶液, $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{尿素})=2:1:10$ 。将溶液转移至 150 mL 水热反应釜中,在 150 °C 烘箱中静置 24 h。过滤反应所得的白色沉淀,用去离子水和乙醇洗涤多次,于 80 °C 干燥 8 h。

1.2.2 硅酸银制备

配制浓度为 0.1 mol/L 的硝酸银溶液 A、浓度为 0.1 mol/L 的硅酸钠溶液 B。在磁力搅拌下将一定量溶液 B 用恒压漏斗逐滴加入到溶液 A 中,反应 2 h,有红棕色沉淀生成。过滤,用去离子水和乙醇洗涤沉淀多次,常温干燥。反应方程式^[6]:



1.2.3 硅酸银 @ 水滑石制备

称取一定量 LDHs 于 150 mL 水中,加入一定量 0.1 mol/L 的硝酸银溶液,磁力搅拌 20 min,逐滴加入一定量 0.1 mol/L 的硅酸钠溶液,反应 2 h,离心并用去离子水和乙醇洗涤多次,常温干燥。改变硝酸银溶液和硅酸钠溶液的浓度,制备出 AgSiO_x 与 LDHs 质量比分别为 3:1、4:1、5:1、6:1 的复合材料。

1.3 催化性能评价

以亚甲基蓝(MB)为目标污染物。取 0.1 g $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ 加入 100 mL 质量浓度为 40 mg/L 的 MB 溶液中,维持反应温度为 20 °C。避光反应 30 min 达到吸附平衡后,以 300 W 氙灯为光源进行光照,每隔 5 min 取 5 mL 溶液进行离心分离,用 722 分光光度计测量其上清液的吸光度。根据朗伯比尔定律计算 MB 降解率: $\eta = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$ 。

式中: η 为降解率; A_0 为初始时刻 MB 吸光度; A_t 为 t 时刻 MB 吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品物相分析

图 1 为 Mg-Al-LDHs 、 AgSiO_x 、 $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ (5:1) 样品 XRD 谱图。从图 1 看出,不同样品均有各自尖锐的衍射峰。 AgSiO_x 在 2θ 为 34° 具有其独特的特征衍射峰(PDF#85-0281),与相关报道一致^[13-14]。 $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ 既保持了 AgSiO_x 的特征衍射峰,又有 Mg-Al-LDHs 的 (003) (006) (015) (018) (110) (113) 晶面衍射峰,对应 2θ 分别为 11.71、23.58、39.67、47.10、60.94、62.35° (PDF#35-0964),说明成功制备出结晶度高和结构完整的 $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ 复合材料。

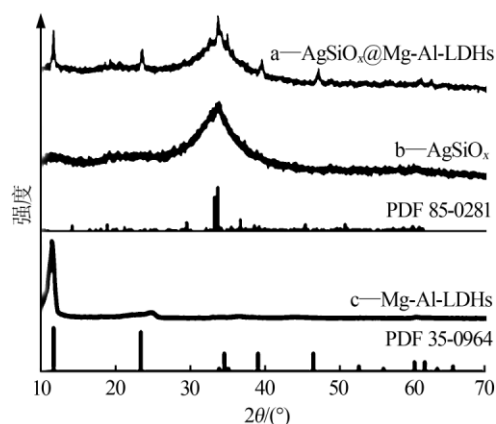


图 1 Mg-Al-LDHs 、 AgSiO_x 、 $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ (5:1) 样品 XRD 谱图

2.2 样品形貌分析

图 2 为 Mg-Al-LDHs (a、b)、 AgSiO_x (c)、 $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ (5:1) (d) 样品 SEM 照片。由图 2a、b 看出,利用尿素水热法制备的 Mg-Al-LDHs 为

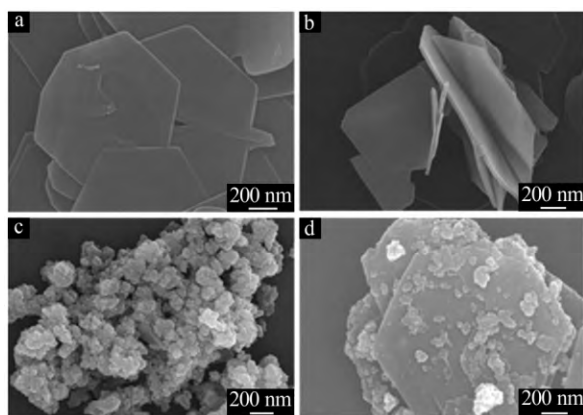


图 2 Mg-Al-LDHs (a、b)、 AgSiO_x (c)、 $\text{AgSiO}_x/\text{Mg-Al-LDHs}$ (5:1) (d) 样品 SEM 照片

表面光滑的六方片状,尺寸较为均一,大小为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。这是因为,在水热过程中,由于加热温度达到 $90\ ^\circ\text{C}$ 之后尿素将分解,使得溶液 pH 缓慢增加,有利于水滑石片状的生长和完善^[15]。由图 2c 看出,硅酸银为大小不均匀的实心球状颗粒,其分散性较差,易发生团聚。由图 2d 看出,硅酸银小球较好地附着在水滑石表面,分散性得到提高,有利于更好地发挥其光催化作用。

图 3 为 Mg-Al-LDHs(a)、 AgSiO_x (b)、 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs(5:1)(c、d)样品 TEM 照片。由图 3a 看出,水滑石的形貌较为规整,晶型生长良好。对于 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs 复合材料,由于水滑石层板显负电性,在制备 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs 复合材料时先加入硝酸银溶液搅拌均匀,由于静电作用 Ag^+ 会均一分散吸附在水滑石表面,因此形成的硅酸银颗粒尺寸相对于纯硅酸银(图 3b)有明显减小(图 3c、d),使得负载在水滑石表面的硅酸银颗粒分散程度得到提高。

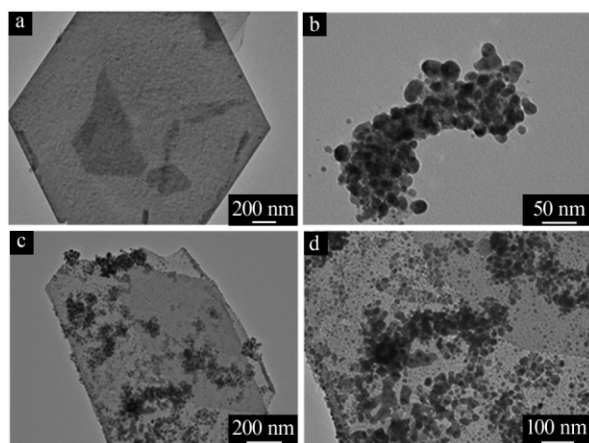


图 3 Mg-Al-LDHs(a)、 AgSiO_x (b)、 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs(5:1)(c、d)样品 TEM 照片

2.3 热重分析

在氮气保护下对 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs(5:1)(a)、 AgSiO_x (b)、Mg-Al-LDHs(c)样品进行热重分析(升温速率为 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 气体流速为 $27\ \text{mL}/\text{min}$), 结果见图 4。由图 4 可知, AgSiO_x 从 $200\ ^\circ\text{C}$ 开始出现质量损失, 总质量损失约为 8.32% , 主要是发生失水。 Mg-Al-LDHs 热分解主要包含两个阶段, 第一阶段是温度低于 $250\ ^\circ\text{C}$, Mg-Al-LDHs 主要发生物理吸附水和层间水脱除, 质量损失约为 13.65% ; 第二阶段发生在 $250\sim 550\ ^\circ\text{C}$, 主要是层间水脱除、层间羟基脱除以及层间阴离子分解如 CO_3^{2-} 分解为 CO_2 ^[16-17], 此阶段质量损失约为 25.79% 。随着 AgSiO_x 的加入,

复合光催化剂的质量损失比例减小, 说明两者进行了有效复合。

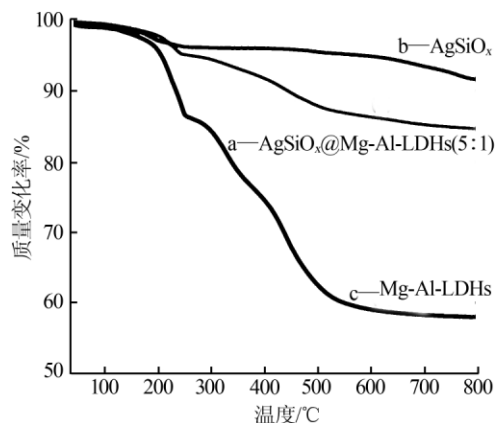


图 4 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs(5:1)(a)、 AgSiO_x (b)、Mg-Al-LDHs(c)样品 TG 曲线

2.4 光催化性能分析

将 AgSiO_x 、Mg-Al-LDHs、 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs (AgSiO_x 与 Mg-Al-LDHs 不同质量比)样品在氙灯照射下对 MB 进行光降解实验, 结果见图 5。由图 5 可知, Mg-Al-LDHs 在光照条件下几乎不能降解 MB; AgSiO_x 作为一种窄带隙半导体在可见光照射下有非常好的光催化活性, 在 30 min 内对 MB 的降解率达到 90% ; AgSiO_x 与 Mg-Al-LDHs 质量比为 5:1 时有最佳的光催化效果, 在 30 min 内对 MB 的降解率达到 99% 。

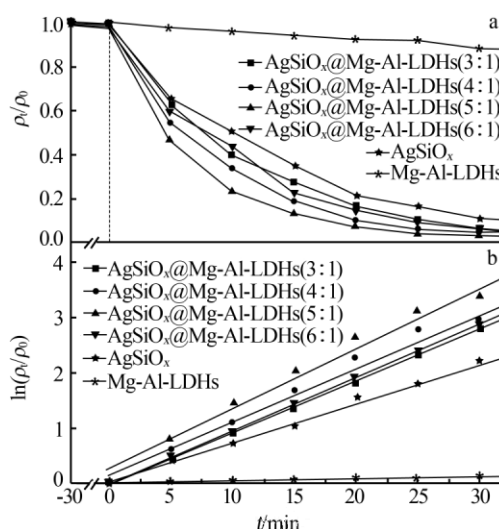


图 5 AgSiO_x 、Mg-Al-LDHs、 AgSiO_x @Mg-Al-LDHs 催化降解 MB 的效果(a)和速率(b)

对 MB 的光催化降解动力学过程进行考察, 从而研究光催化材料的反应动力学。对不同光催化剂样品催化降解 MB 动力学方程进行拟合(见图 5b), 结果表明不同光催化材料对 MB 的降解情况与光降

解时间的关系服从一级动力学: $\ln(\rho_i/\rho_0)=k_{app}t$ 式中: ρ_0 与 ρ_i 分别为光反应前后 MB 质量浓度, mg/L; k_{app} 为光反应速率常数。通过拟合结果(表 1)发现 $\ln(\rho_i/\rho_0)$ 与光反应时间有良好的线性相关性。因此 AgSiO_x@Mg-Al-LDHs 复合材料对亚甲基蓝的光催化降解符合一级反应动力学规律。

表 1 AgSiO_x、Mg-Al-LDHs、AgSiO_x@Mg-Al-LDHs 对 MB 光催化降解反应拟合方程

样品	动力学方程	速率常数/min ⁻¹	R ²
AgSiO _x	$y=0.070\ 57x+0.029\ 62$	0.070 57	0.992 7
Mg-Al-LDHs	$y=0.003\ 58x+0.004\ 13$	0.003 58	0.947 5
AgSiO _x @Mg-Al-LDHs (3:1)	$y=0.094\ 69x-0.040\ 4$	0.094 69	0.997 86
AgSiO _x @Mg-Al-LDHs (4:1)	$y=0.095\ 83x+0.151\ 48$	0.095 83	0.978 62
AgSiO _x @Mg-Al-LDHs (5:1)	$y=0.107\ 93x+0.260\ 89$	0.107 93	0.976 04
AgSiO _x @Mg-Al-LDHs (6:1)	$y=0.096\ 23x-0.008\ 1$	0.096 23	0.997 4

在光催化反应过程中, 光催化剂在光照射下激发产生了电子-空穴对, 空穴能与 OH⁻ 和水等反应生成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 在光催化反应中作为强氧化剂可将有机物氧化降解为无机小分子, 如 CO₂ 和 H₂O^[18]。由于 Mg-Al-LDHs 上有着丰富的羟基, 因此其能与空穴反应产生更多 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种。此外, 硅酸银的颗粒尺寸减小可以增加催化剂与目标污染物的接触面积, 有利于提高光催化活性, 从而提高催化剂对 MB 的可见光光降解效率。因此 AgSiO_x@Mg-Al-LDHs 复合材料表现出比纯 AgSiO_x 更好的光催化效果。

3 结论

用尿素水热法制备出六方晶系片状 Mg-Al-LDHs 以及不同 AgSiO_x 负载量的 AgSiO_x@Mg-Al-LDHs 复合光催化材料, 该方法简单易行, 成本低廉。在 AgSiO_x@Mg-Al-LDHs 复合光催化材料中, AgSiO_x 较为均匀地负载在片状 Mg-Al-LDHs 表面, 有效改善了 AgSiO_x 容易团聚的问题, 增加了 AgSiO_x 催化剂与目标污染物的接触面积, 又由于 Mg-Al-LDHs 层板上有丰富的羟基, 增加了光催化活性。实验结果表明, 当 AgSiO_x 与 Mg-Al-LDHs 质量比为 5:1 时光催化效果最佳, 在 30 min 内降解 MB 的效率达到 99%, 其对 MB 的降解速率是纯 AgSiO_x 的 1.53 倍。

参考文献:

- [1] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84-94.
- [2] 崔玉民, 韩金霞. 光催化降解水中有机污染物研究现状与展望[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(1): 123-128.

- [3] Mills A, Davies R H, Worsley D. Water purification by semiconductor photocatalysis[J]. Chem. Soc. Rev., 1993, 22(6): 417-425.
- [4] Lee S Y, Park S J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications[J]. J. Ind. Eng. Chem., 2013, 19(6): 1761-1769.
- [5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [6] Lou Z, Huang B, Wang Z, et al. Ag₆Si₂O₇: a silicate photocatalyst for the visible region[J]. Chem. Mater., 2014, 26(13): 3873-3875.
- [7] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chem. Rev., 2012, 112(7): 4124-4155.
- [8] 张剑, 欧阳国强, 廖凯波, 等. 水滑石的特性、应用及表征[J]. 河南化工, 2011, 28(3): 9-13.
- [9] Yoshimura J, Ebina Y, Kondo J, et al. Visible light-induced photocatalytic behavior of a layered perovskite-type rubidium lead niobate, RbPb₂Nb₃O₁₀[J]. J. Phys. Chem., 1993, 97(9): 1970-1973.
- [10] 淳宏, 谢文磊, 李会. 水滑石和类水滑石化合物在催化反应中的应用[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(4): 52-56.
- [11] Zou R Q, Sakurai H, Xu Q. Preparation, adsorption properties, and catalytic activity of 3D porous metal-organic frameworks composed of cubic building blocks and alkali-metal ions[J]. Angew. Chem., 2006, 118(16): 2604-2608.
- [12] Seftel E M, Mertens M, Cool P. The influence of the Ti⁴⁺ location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO₂ and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2013, 134: 274-285.
- [13] Liu J, Wu W. Anchoring of Ag₆Si₂O₇ nanoparticles on α -Fe₂O₃ short nanotubes as a Z-scheme photocatalyst for improving their photocatalytic performances[J]. Dalton T., 2016, 45(32): 12745-12755.
- [14] Hu Y, Zheng H, Xu T, et al. Highly efficient Ag₆Si₂O₇/WO₃ photocatalyst based on heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activities[J]. RSC Adv., 2016, 6(105): 103289-103295.
- [15] Sun L, Hu C. Facile synthesis via a solvothermal route and characterization of Mg-Al layered double hydroxide (LDH) 3D micro-nano structures[J]. Mater. Res. Bull., 2011, 46(11): 1922-1927.
- [16] Sánchez-Cantú M. Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation[J]. Appl. Clay Sci., 2017, 135: 1-8.
- [17] Xue X, Zhang S, Zhang H, et al. Structures and thermal stabilities of Mg/Al hydrotalcite-like compounds with copper, nickel and ferrous intercalation[C]//Electrical and Control Engineering & Materials Science and Manufacturing: The Proceedings of Joint Conferences of the 6th (ICECE2015) and the 4th (ICMSM2015). World Scientific, 2016: 468-476.
- [18] Chong M N. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review[J]. Water Res., 2010, 44(10): 2997-3027.

收稿日期: 2017-06-20

作者简介: 王永友(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为半导体光催化降解材料。

通讯作者: 陈前林

联系方式: 41382823@qq.com