第 48 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 5
2020 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.05.20190579

铜铁类水滑石光化学催化降解染料和氨氮应用

赵国萍[1]，王杨杨[2]，李　娜[1]，孙盛睿[2]，刘阳桥[2]

(1. 浙江天地环保科技有限公司，杭州 311121；2. 中国科学院上海硅酸盐研究所，上海 200050)

摘　要：采用共沉淀法制备铜铁类水滑石(CuFe LDH)，将其应用于染料和氨氮的光-次氯酸钠协同催化降解实验中，研究了Cu-Fe 比例对 CuFe LDH 形貌的影响，及 CuFe LDH 对亚甲基蓝(MB)和氨氮的光化学催化降解效果。结果表明：比例在 2:1~4:1 时均能形成 LDH 结构，Cu-Fe 比例为 3:1 时，降解 MB 的动力学常数是无催化剂的 7.9 倍，反应 1 min 时氨氮的降解率为 99.5%高于无催化剂的 66.6%；利用自由基捕获剂证明降解过程主要由超氧自由基实现，同时存在氯自由基和少量羟基自由基；CuFe LDH 在光化学催化过程中实现了表面活性位点的持续再生和电子–空穴对的高效分离。

关键词：铜铁类水滑石；次氯酸钠；亚甲基蓝；氨氮；超氧自由基
中图分类号：TH145.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)05–0730–09
网络出版时间：2020–03–06



Degradation of Dye and Ammonia by Cu/Fe-Layered Doubled Hydroxide as Heterogeneous Photoactivator of NaClO

ZHAO Guoping[1], *WANG Yangyang*[2], *LI Na*[1], *SUN Shengrui*[2], *LIU Yangqiao*[2]
(1. Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co.,Ltd., Hangzhou 311121, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Cu/Fe-layered doubled hydroxide (CuFe LDH) prepared by a coprecipitation method was used to degrade methylene blue (MB) and ammonia as a heterogeneous photoactivator of NaClO. The micro-morphology, reaction kinetics and degradation mechanism were investigated. The layered structure of the samples with Cu/Fe molar ratios from 2:1 to 4:1 was analyzed. The catalyst with Cu/Fe molar ratio of 3:1 exhibits the optimum performance under given conditions (*i.e*., catalyst dosage of 0.5 g/L and NaClO of 0.075 mL), and the pseudo-first-order rate constant of 30 mL MB (100 mg/L) is 7.9 times greater than that without any catalyst. 30 mL ammonia (100 mg/L) at the catalyst dosage of 3 g/L and NaClO of 0.3 mL can be degraded by 99.5% within 1 min，compared to that of 66.6% without any catalyst. Based on the radical quenching experimental results, the superoxide radicals are the dominant reactive oxidants, and also involve chlorine radicals and hydroxyl radicals. The results by electrochemical impedance spectra and X-ray photoelectron spectroscopy reveal that the photoelectrons can accelerate the *in-situ* regeneration of reaction activity sites on the surface of catalyst and increase the separation efficiency of photo-induced charges in CuFe LDH/ NaClO /light system, resulting in the improved degradation of waste water pollutants.

Keywords: copper iron layered doubled hydroxide; sodium hypochlorite; methylene blue; ammonia; superoxide radical

随着我国经济发展和城市化进程的加快，水污染问题日趋严重。光催化是一种利用活性自由基有效降解污染物的高级氧化技术，具有能耗低、操作简单，无二次污染等优点，被认为是治理水污染的理想途径[1]。目前单一的光催化技术在高浓度废水的处理过程中，始终存在效率低下的问题，这严重限制了其实际应用。近几年，有研究者发现在光催化阶段引入氧化剂如双氧水、过硫酸盐、氯胺等，

收稿日期：2019–08–22。修订日期：2019–10–22。
基金项目：国家自然科学基金(61574148, 51878647)。
第一作者：赵国萍(1981—)，男，高级工程师。
通信作者：孙盛睿(1984—)，女，博士，助理研究员。
刘阳桥(1973—)，女，博士，研究员。

Received date: 2019–08–22.　**Revised date:** 2019–10–22.
First author: Zhao Guoping (1981–), male, Senior Engineer.
E-mail: xajhgz@163.com
Correspondent author: SUN Shengrui (1984–), female, Ph.D., Assistant Professor;
LIU Yangqiao (1973–), female, Ph.D., Professor
E-mail: sunshengrui@mail.sic.ac.cn; yqliu@mail.sic.ac.cn

可以通过丰富自由基种类、提高自由基浓度提升废水处理效果，为此一系列协同催化技术被开发[2–5]。例如，基于光催化-双氧水的光芬顿技术可以通过提升羟基自由基浓度而增强难降解有机污染物的降解效率[5]。相比于双氧水，氧化剂次氯酸钠更为廉价，可产生氯自由基，主要适用于酸性及弱碱性环境[6]。2016 年，Remucal 等在光照条件下引入次氯酸钠，发现该体系中可用于污染物降解的活性物质主要有羟基自由基和氯自由基。与羟基自由基的非选择性相比，氯自由基在亲电官能团的降解方面更有选择性，其去氢反应的速率常数高达 10^8~10^{10} L/(mol·s)，对水体中氨氮的去除效果显著[7]。显然羟基自由基和氯自由基的协同作用对于处理成分复杂的水体具有明显优势，但目前针对此协同作用的催化剂研究尚未见报道。

催化剂是高级氧化技术的关键，可以通过降低反应活化能提高水中污染物的被降解速率，同时催化剂种类也与水中活性自由基的产生密切相关。近年来，类水滑石化合物，即层状双金属氢氧化物(LDH)材料，在水处理技术中的应用逐渐被发掘[8–11]。LDH 的典型分子式为$[M_{1-X}^{2+}M_X^{3+}(OH)_2]^{X+}[A_{X/n}]^{n-}\cdot mH_2O$，由二价金属离子 M^{2+}和三价金属离子 M^{3+}的羟基八面体构成主层结构，主层结构之间穿插阴离子。这样的一种结构显然具有组成可调、层板元素分散性高以及比表面积大的优势。理论上来说，任何二价三价金属离子都可以自由组成 LDH，然而在实际的研究中发现，二价铜离子与三价金属离子如 Fe^{3+}形成 LDH 结构十分困难。这是因为二价铜离子在八面体结构中具有强烈的姜太勒效应(Jahn-Teller effect)，当与三价金属离子进行共沉淀时趋向于生成变形八面体复合盐[12]。尽管铜基 LDH 材料的制备难度较大，但铜离子作为一种催化稳定性高、价格便宜、资源丰富的活性成分，在废水的光催化降解应用方面备受关注[13–14]。2019 年，Liu 等研究发现铜与铁元素构建形成 LDH 材料后，表面的铁基氧化还原电对和铜基氧化还原电对相络合具有极强的电子传输与转移能力，同时光照条件可以加速其氧化还原循环过程，有利于活性位点的持续再生[15]。基于 CuFe LDH 的优势，挖掘该材料在光催化-次氯酸钠协同技术中的应用潜力具有一定的现实意义。

为此本工作中采用共沉淀法制备了具有不同元素比例的 CuFe LDH 催化剂，通过对制备得到的催化剂的结构和形貌进行表征，探索了元素比例与微观形貌的关系。并以亚甲基蓝和氨氮为模拟污染物，以次氯酸钠为氧化剂，在模拟太阳光照射下，研究了该系列催化剂的光化学催化特性，且进一步探讨了该催化剂在此光化学催化过程中的可能机理，深度开发了 CuFe LDH 在光化学催化应用方面的潜力。

1 实验

1.1 催化剂的制备

硝酸铜与硝酸铁共 0.03 mol，按照摩尔比分为 4 组(1:1、2:1、3:1、4:1)，分别加入到 300 mL 的去离子水中，超声分散 50 min 后搅拌 30 min，然后边搅拌边逐滴滴加 pH 调节液直至反应液 pH=6.7±0.2。其中 pH 调节液中含有氢氧化钠(0.5 mol/L)和碳酸钠(摩尔浓度是对应组别 Fe^{3+}摩尔浓度的 2 倍)。pH=6.7±0.2 的反应液持续搅拌 1 h 后移至容器中密封，110 ℃保温 5 h，随后自然冷却至室温后过滤清洗，最后 60 ℃干燥 12 h 制得样品。根据反应前铜盐与铁盐的摩尔比，依次将所得样品命名为 CuFe1、CuFe2、CuFe3 和 CuFe4。

1.2 催化剂的表征

用粉末 X 射线衍射仪(Bruker-AXS, Karlsruhe，Germany，Cu 靶 K_α 射线)测定材料的组成以及结晶性，用透射电子显微镜(TF20 JEOL 2100F)表征材料的形貌和微观结构，铜网制样。用 XPS 测试仪(ESCALAB 250)测定材料表面的元素及化学价态信息。

光电化学测试仪器为电化学工作站(Solartron Analytical 1470E)，测试模式为标准的三电极模式，即 Pt 片对电极、饱和 Ag/AgCl 参比电极以及导电玻璃基工作电极。其中工作电极制作如下：将 8 mg 催化剂，1 mg 炭黑和 1 mg 聚偏氟乙烯均匀分散在 0.5 mL 1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中，然后用微量进样器吸取 15 μL 上述悬浮液滴涂在导电玻璃上，80 ℃干燥 1 h。测试过程中电解液为 0.1 mol/L 的硫酸钠，光源为 LED 灯芯(Supfire C8T6，10 W)。电化学阻抗谱在开路电压下测得，测试的频率范围为 10^5~0.1 Hz，振幅为 10 mV。

1.3 亚甲基蓝降解性能测试

以 500 W 氙灯为模拟光源，以亚甲基蓝为降解物评价催化剂性能。15 mg 催化剂加入到 30 mL 初始浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝水溶液中，反应前先

避光磁力搅拌 30 min，建立吸附-脱附平衡。加入 0.075 mL 次氯酸钠(NaClO，7.5%活性氯)后，滴加 1 mol/L 的盐酸或氢氧化钠溶液调节反应液 pH 值至 7，随后将溶液置于光源下进行光催化反应，每隔一定时间取样，加入一滴淬灭剂(0.5 mol/L 硫代硫酸钠 溶液)后，经滤膜过滤取清液，在可见分光光度计(664 nm)上测试吸光度(A)变化。

在上述测试条件基础上，分别测定避光条件下、无催化剂条件下以及无氧化剂条件下的降解曲线，考察催化剂在不同条件下的催化性能。

在上述测试条件下，分别测定不同催化剂浓度(0.25 g/L、0.50 g/L、0.75 g/L、1.00 g/L)的降解曲线，考察在模拟太阳光照下，催化剂浓度对亚甲基蓝降解效率的影响；测定不同次氯酸钠添加量(0.050、0.075、0.100、0.125 mL)的降解曲线，考察在模拟太阳光照下氧化剂浓度对亚甲基蓝降解效率的影响。

在上述测试条件(30 mL 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液，0.075 mL 次氯酸钠溶液，0.50 g/L 催化剂浓度)下，分别添加 10 mmol/L 的硝基苯、苯甲酸和对苯醌，测定降解曲线，考察在模拟太阳光照下捕获剂对亚甲基蓝降解效率的影响。

1.4 氨氮降解性能测试

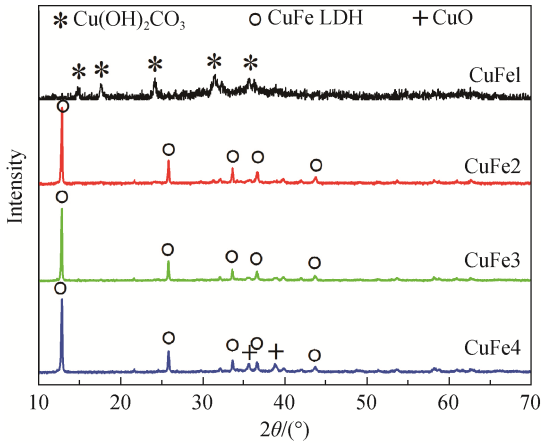
以 500 W 氙灯为模拟光源，以氯化铵为降解物配置 100 mg/L 的氨氮溶液评价催化剂性能。90 mg 催化剂加入到 30 mL 初始浓度为 100 mg/L 的模拟氨氮废水中，反应前先避光磁力搅拌 30 min，建立吸附-脱附平衡。加入 0.3 mL 次氯酸钠后，滴加 1 mol/L 的盐酸或氢氧化钠溶液调节反应液 pH 值至 7，将溶液置于光源下进行光催化反应，每隔一定时间取样，加入一滴淬灭剂(0.5 mol/L 硫代硫酸钠溶液)后，经滤膜过滤取清液，加入氨氮试剂在哈希水质分析仪(DR 2800)上测试氨氮浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

图 1 为所制备样品的 X 射线衍射(XRD)谱。当 Cu 与 Fe 的摩尔比为 1:1 时，样品在 2θ=14.8°，17.5°，24.1°，31.3°以及 35.5°处出现衍射峰，与标准卡片(JCPDS: 76-0660)一致，对应于碱式碳酸铜($Cu_2(OH)_2CO_3$)。较宽的衍射峰表明样品 CuFe1 结晶性较差，相应的图 1 并未发现铁基化合物的衍射峰，很可能也是材料结晶性差导致。

增加 Cu 与 Fe 的摩尔比到 2:1 和 3:1 时，在 2θ=12.8°，25.8°和 33.6°处分别出现了层状结构特有的(003)(006)和(009)晶面的衍射峰，且峰形尖锐，结晶性良好，同时在 2θ=36.6°和 43.6°处的衍射峰也对应了 LDH 结构的(015)和(018)晶面[16]。与经典的 LDH 结构相比，CuFe LDH 的衍射峰峰位均向高角度偏移，这主要是因为二价铜离子的姜太勒效应造成了构型畸变[12]。



CuFe1–CuFe4 are prepared with mole ratio of Cu to Fe as 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, respectively.

图 1 不同 Cu-Fe 比水滑石样品的 XRD 谱

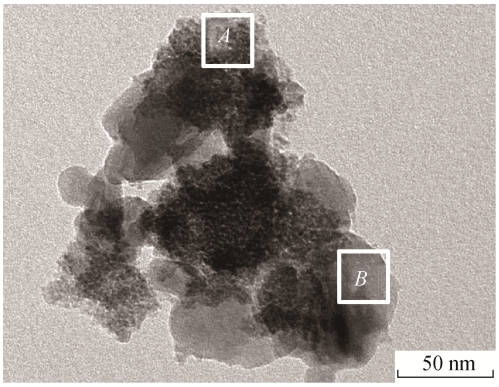
Fig. 1 XRD patterns of layered double hydroxide(LDH) with different Cu-Fe ratios

继续增加 Cu 与 Fe 的摩尔比到 4:1 时，样品在 2θ=35.5°和 38.7°处出现了新的衍射峰，对应于标准卡片(JCPDS:48-1548)，说明 CuFe4 中除了 LDH 材料，还出现了少量的单斜晶系氧化铜(CuO)杂质，这主要是因为样品制备过程中使用的硝酸铜比例过高。

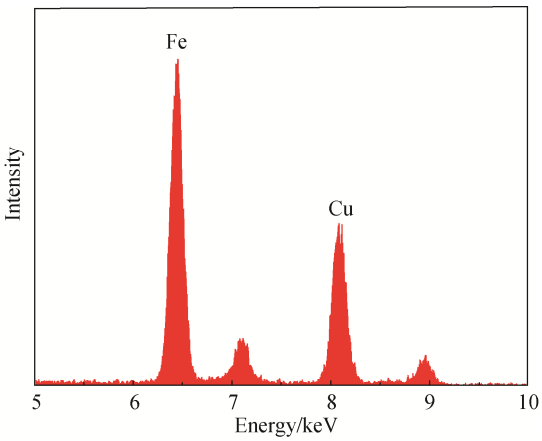
从图 1 可以看出：当铜与铁的摩尔比在 2:1~3:1 时，合成的材料中会出现结晶性良好的 LDH 结构，但当铜与铁的摩尔比高至 4:1 时，材料虽然保留了 LDH 的典型结构，但同时出现少量氧化铜杂质。

图 2 和图 3 为所制备样品的透射电镜(TEM)照片。从图 2a 可以观察到 CuFe1 中存在片状和纳米颗粒两种不同形貌的材料，分别对其进行能谱(EDS)分析，发现在颗粒状结构中(图 2b)存在大量的铁元素，而在片状结构中(图 2c)中，铁的含量几乎可忽略。结合之前的 XRD 结果可知，CuFe1 中形成了大量的具有片状结构的碱式碳酸铜和呈颗粒状分布的铁基化合物，无法形成 CuFe LDH 结构。

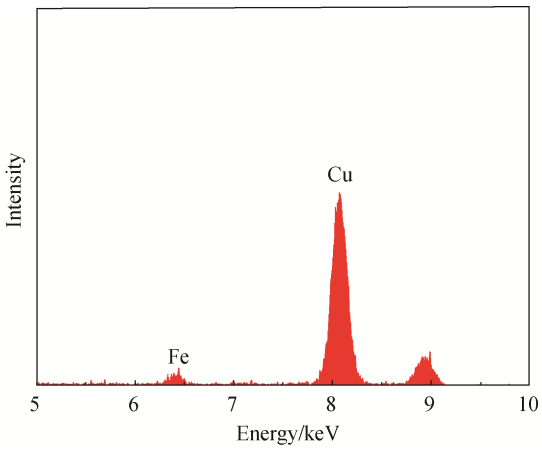
当铜与铁的摩尔比为 2:1 时，透射电镜照片显示样品中出现尺寸~200 nm 的片状结构，并且同时存在颗粒状的铁基化合物(如图 3a 所示)。当铜与铁的摩尔比为 3:1 时，从图 3b 可观察到 CuFe3 仅由宽度在 1.0~1.5 μm 的片状物质构成，在其高分辨透射照片中(图 3c)可观察到 0.684 nm 和 0.249 nm 的晶格间距，



(a) TEM image



(b) EDS spectrum of point *A* in Fig.2(a)



(c) EDS spectrum of point *B* in Fig.2(a)

图 2　CuFe1 样品的 TEM 照片和 EDS 谱

Fig. 2　TEM image and EDS spectra of CuFe1

对应于 LDH 结构的(003)和(015)晶面。图 3d 为 CuFe4 的微观形貌照片，与 CuFe3 类似，仅由片状结构构成，宽度略小，不足 1 μm。在其高分辨照片中(图 3e)，0.242 nm 的晶面间距对应于 LDH 的(015)晶面，同时 0.231 nm 的晶面间距对应于氧化铜的(111)晶面。这进一步证实氧化铜杂质的存在，与 XRD 结果一致。

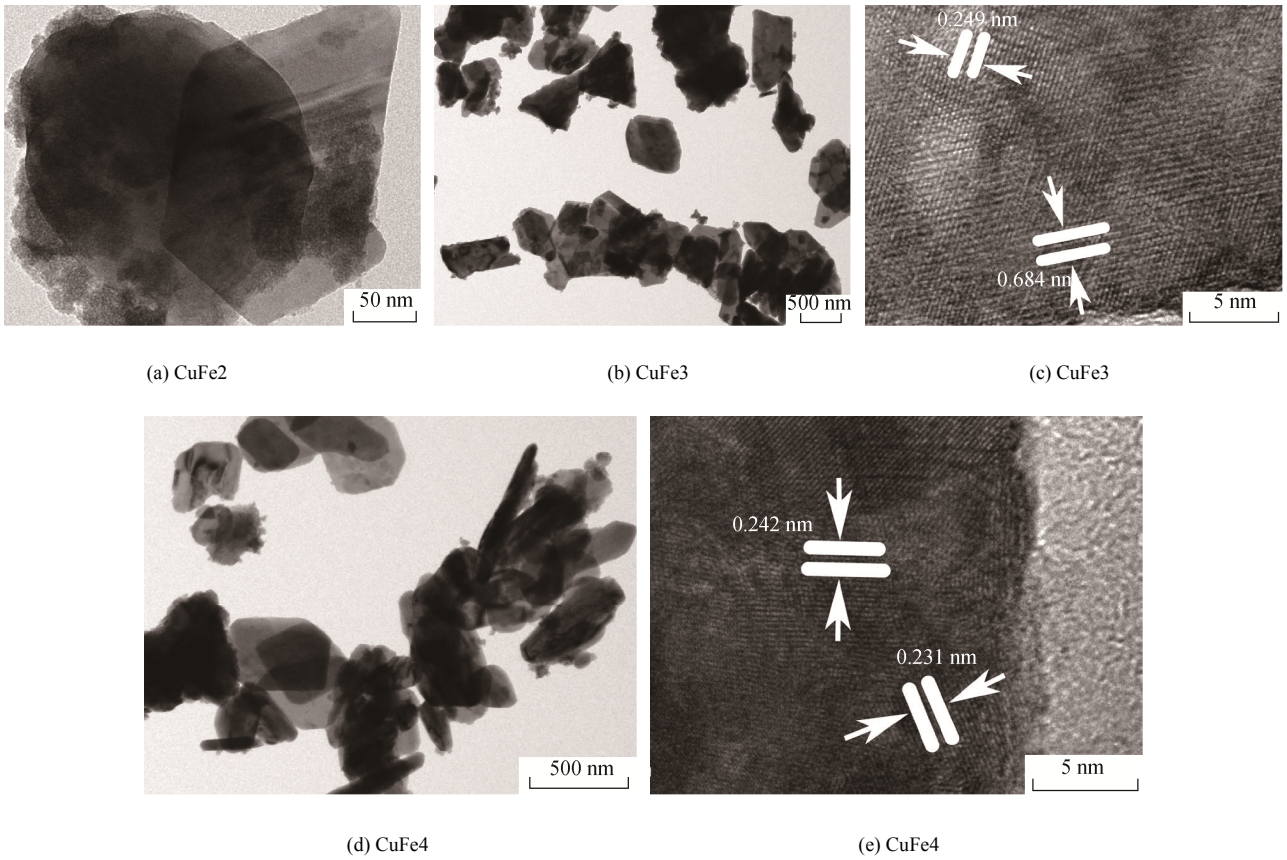
上述结果表明铜与铁的摩尔比对材料的形貌与物相组成有重要影响:当铜与铁的摩尔比为 3:1 时可形成纯度较高的 CuFe LDH 样品，降低铜相对含量(铜与铁的摩尔比为 2:1)时会形成纳米颗粒铁基化合物与 LDH 结构共存，而增加铜的相对含量时(铜与铁的摩尔比为 4:1)，LDH 结构中则会出现氧化铜杂质。当铜与铁的摩尔比为 1:1 时，无法形成 LDH 结构，因为本工作主要研究 LDH 材料的性能，因而在后续的性能表征中仅涉及材料 CuFe2、CuFe3 和 CuFe4。

2.2　光化学催化性能测试

不同样品在模拟太阳光下对亚甲基蓝的降解效果如图 4a 所示。当光照时间为 10 min 时，催化剂 CuFe2、CuFe3 和 CuFe4 对染料的降解率分别为 88.2%、89.4%和 70.2%。相比于没有催化剂时(图 4c 所示)的 40.8%，性能均有明显提高。对于染料的降解过程，其动力学行为可以通过动力学常数的计算来表征，其中：

$$\ln[c_t/c_0]=-kt$$

式中：k 为动力学常数；t 为时间；c_0 和 c_t 分别是反应时间为 0 和 t 时的染料浓度。根据公式计算得到，在光照条件下，没有催化剂时体系的反应动力学常数为 0.028 3 min^{-1}，而在催化剂 CuFe2、CuFe3 和 CuFe4 的作用下，体系的动力学常数(图 4b)可分别增大到原来的 6.6 倍、7.9 倍和 4.4 倍。这表明 CuFe LDH 材料在光照下具有明显的催化作用，其中 CuFe3 的性能最为优异。催化过程是一个电子转移的过程，与材料表面的氧化还原电对密切相关。图 4a 的结果显示催化剂 CuFe3 表面铜离子与铁离子相关的氧化还原电对构成在电子的转移与传输过程中最有优势。图 4c 中，在避光环境中，样品 CuFe3 可以化学催化次氯酸钠降解 MB，反应 10 min 时降解率~75.7%；而在单独的光催化过程中，亚甲基蓝几乎没有降解。尽管在高浓度污染物环境中，CuFe3 的光催化效率很低，但是光照条件可以对 CuFe3 的化学催化过程起到积极的促进作用，进一步提升降解率。光化学催化过程不是光催化和化学催化的简单叠加而是一种协同耦合作用。



(a) CuFe2　(b) CuFe3　(c) CuFe3

(d) CuFe4　(e) CuFe4

图 3　不同 Cu-Fe 比水滑石样品的 TEM 照片

Fig. 3　TEM images of LDH with different Cu-Fe ratios

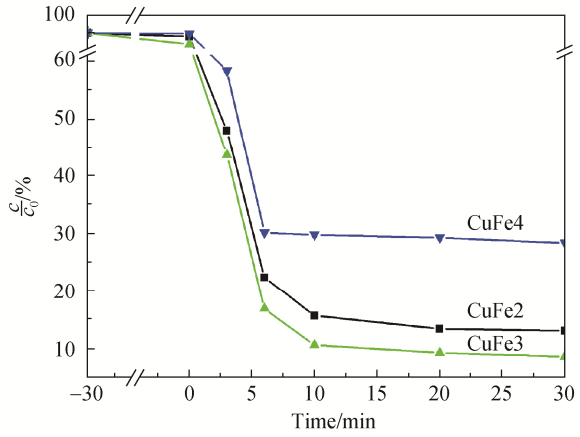
催化剂 CuFe3 对亚甲基蓝的降解效率与体系中催化剂浓度和氧化剂的用量密切相关。如图 5a 所示，随着催化剂 CuFe3 的浓度从 0.25 g/L 增加至 1.00 g/L，亚甲基蓝的降解效率相应提高。这是因为随着催化剂浓度的提高，一方面催化体系可以吸收更多的光能用于激发产生光生电子–空穴对，载流子浓度的提高势必会提升有机物的降解效果；另一方面催化剂的增加可以给体系提供更多的活性位点，有利于活性自由基的产生。类似的，当氧化剂的添加量从 0.050 mL 逐步提高到 0.100 mL 时，体系对亚甲基蓝的降解效率也在不断提高(图 5b)。这是因为 NaClO 的含量与反应体系中氯自由基的数量有直接关系，增加 NaClO 的含量可以生成更多的氯自由基，促进亚甲基蓝的降解。然而当进一步增加 NaClO 的含量至 0.125 mL 时，亚甲基蓝降解效率的提升微乎其微，这很可能是因为当 NaClO 过量时，溶液中多余的氯自由基会相互反应生成氯离子、氯气等，成为无效自由基，难以全部用于有机物的降解[17]。

2.3　光化学催化机理分析

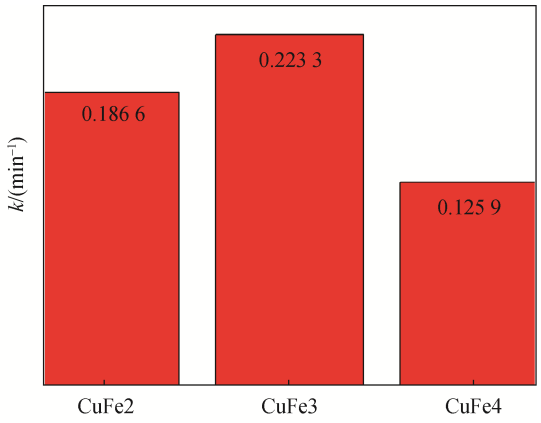
催化剂 CuFe3 在光化学催化降解过程中需要活性物种的参与，判定起主要作用的活性自由基类型对分析其催化机理具有重要作用。因此，在反应液中分别添加了不同的捕获剂，开展自由基淬灭实验用以判断体系中的活性自由基种类，结果如图 6 所示。苯甲酸、硝基苯以及对苯醌分别为氯自由基、羟基自由基以及超氧自由基的捕获剂[7,18]。在没有捕获剂时，催化体系光照 10 min 时的降解率为 89.4%。加入苯甲酸、硝基苯以及对苯醌后，10 min 时的降解率分别降至 56.4%、80.1%和 18.2%。显然，加入对苯醌后，降解过程受到明显抑制，显示超氧自由基在光催化降解过程中起主要作用；而添加苯甲酸和硝基苯后，降解受到了部分抑制，表明反应体系中亦同时存在氯自由基和少量的羟基自由基。

自由基淬灭实验证明了 CuFe3 优异的光化学催化性能源于多种自由基的共同作用。其中超氧自由基的产生与光催化过程密切相关。已有研究证明 CuFe LDH 材料的带隙宽度通常在 1.06~1.87 eV，在太阳光的照射下可吸收光子生成光生电子-空穴对[15,19–20]。在光催化过程中，这些光生电子极易与反应体系中的溶解氧相互作用产生超氧自由

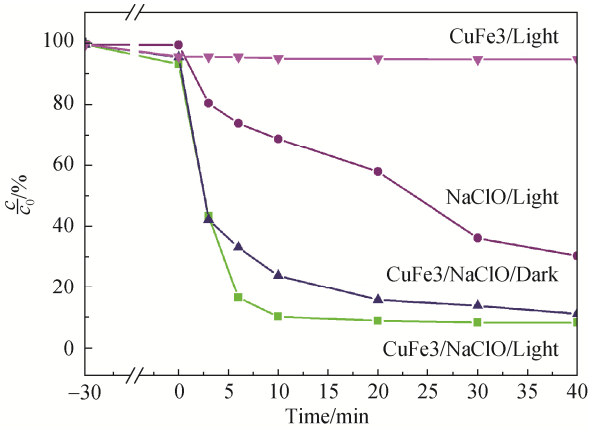
基，而一部分超氧自由基又可通过质子化转化生成羟基自由基[21]。而氯自由基主要来源于催化剂与次氯酸钠的相互作用，且与材料表面的氧化还原电对构成密切相关[22–25]。这进一步证明 CuFe3 优异的催化性能是光催化和化学催化的协同作用。



(a) MB degradation with CuFe2, CuFe3 and CuFe4



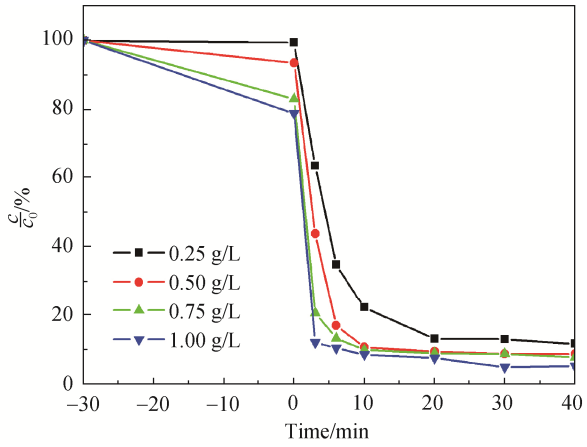
(b) Pseudo-first-order rate constants



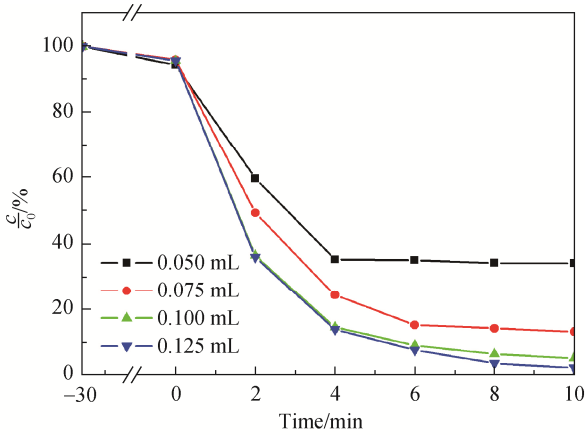
(c) MB degradation with CuFe3 in different conditions

图 4　催化剂对亚甲基蓝的光化学催化降解曲线

Fig. 4　Photochemical degradation curves of methylene blue (MB) by catalysts



(a) Catalyst concentration



(b) NaClO dosage

图 5　CuFe3 体系中催化剂浓度及氧化剂含量对亚甲基蓝的降解影响

Fig. 5　Effects of CuFe3 catalyst concentration and NaClO dosage on MB removal

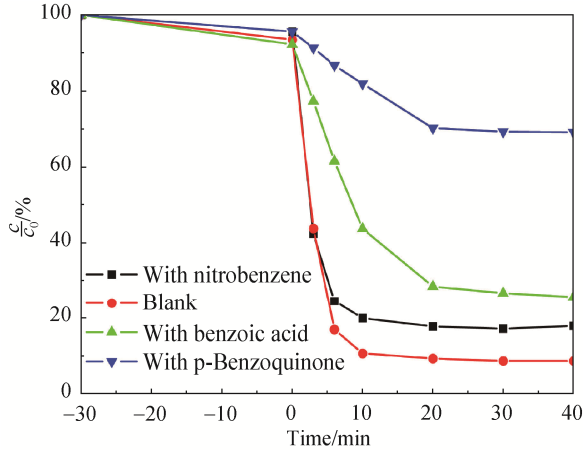


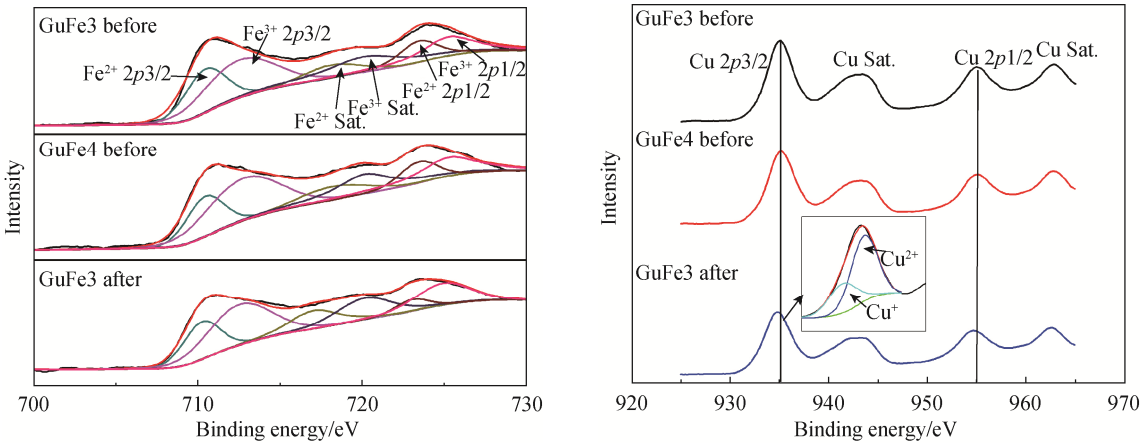
图 6　不同捕获剂对亚甲基蓝降解效率的影响

Fig. 6　Effect of different radical scavengers on MB degradation

材料的催化性能与催化剂的表面状态密切相关，为此利用 XPS 对样品 CuFe3 和 CuFe4 的表面元素状

态进行了分析，结果如图 7 所示。在 Fe 2*p* 的高分辨 XPS 谱中(图 7a)，710.5 eV 和 712.6 eV 处的主峰以及 718 eV 和 720 eV 处的卫星峰分别归属于 Fe^{2+} $2p_{3/2}$ 和 Fe^{3+} $2p_{3/2}$，723.5 eV 和 725.3 eV 处的主峰则归属于 Fe^{2+} $2p_{1/2}$ 和 Fe^{3+} $2p_{1/2}$，这表明在催化剂 CuFe3 和 CuFe4 表面均存在 Fe^{2+}和 Fe^{3+}，可形成 Fe^{2+}/Fe^{3+}电对参与催化过程[26]。而通过峰面积对比计算可知，反应前 CuFe3 表面 Fe^{2+}含量为整个铁元素的 40.6%，而反应后降至 34.5%。这进一步证实了催化剂表面的 Fe^{2+}和 Fe^{3+}参与了催化反应。在化学催化过程中，Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原电对的存在已被证明可以有效活化双氧水及过硫酸盐产生羟基自由基和硫酸根自由基，这些自由基的高氧化能力主要来源于 Fe^{2+}提供的电子[20]。因而作为重要的活性位点，Fe^{2+}含量的高低对于催化剂的性能具有重要影响。比较催化剂 CuFe3 和 CuFe4 表面 Fe^{2+}含量时发现，CuFe4 表面 Fe^{2+}含量为 33.3%低于 CuFe3 的 40.6%，活性位点数量的减少必将影响催化过程中电子的转移，进而抑制自由基的产生，这导致了 CuFe4 的催化活性低于 CuFe3。

图 7b 为样品的 Cu 2*p* 高分辨 XPS 谱，其中 935.1 eV 处的主峰和 943 eV 的卫星峰归属于 Cu^{2+} $2p_{3/2}$，而 955.1 eV 处的主峰和 963 eV 处的卫星峰归属于 Cu^{2+} $2p_{1/2}$[26]。这意味着反应前 CuFe3 和 CuFe4 表面的铜元素均以 Cu^{2+}形式存在。然而当 CuFe3 反应结束后，其 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 位置相比于反应前向低结合能处偏移了~0.3 eV，显示材料表面有低价态铜离子 Cu^{+}生成，即 CuFe3 催化过程中，除了 Fe^{2+}/Fe^{3+}电对的参与，还存在 Cu^{2+}/Cu^{+}电对。理论研究证实，催化剂上的活性位点传输电子促进生成活性自由基后，需要再次得到电子实现原位再生才能保证催化剂的高活性，但在实际中，这一过程成为催化反应过程的限速步骤，导致活性位点不断损耗直至催化剂失去活性[27–28]。而在 CuFe3/NaClO/ Light 体系中，反应后 Fe^{2+}的含量仅略有降低，且 Cu^{+}的含量增加，这说明光照对于活性位点的再生具有重要影响。光照条件下，CuFe LDH 材料可产生光生电子-空穴对，其中光生电子的注入可以为活性位点的有效再生提供必要条件[15]。



(a) Fe 2*p* (b) Cu 2*p*

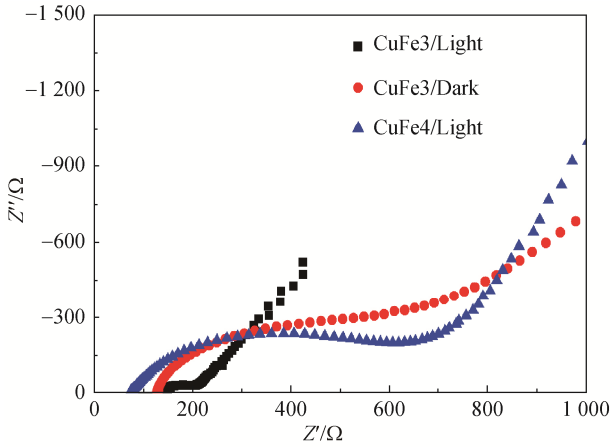
图 7 反应前后 CuFe3 样品和反应前 CuFe4 样品的 Fe 2*p* 和 Cu 2*p* 的 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of Fe 2*p* and Cu 2*p* of CuFe3 before reaction，CuFe3 after reaction and CuFe4 before reaction

XPS 结果证实了光化学催化过程中存在 Fe^{2+}/Fe^{3+}和 Cu^{2+}/Cu^{+}氧化还原电对参与电子的转移过程，可以活化次氯酸钠产生自由基，一方面活性位点通过光生电子的注入实现原位再生，另一方面光生电子-空穴对在电子的注入过程中降低了载流子复合率，更多的空穴可以发挥其氧化性能用于有机物的矿化。

电化学阻抗谱是研究材料中电子传输与转移的重要手段，样品 CuFe3 和 CuFe4 的测试结果如图 8 所示。图 8 的交流阻抗曲线都是由高频区的圆弧和低频区的直线组成。圆弧越小，表示材料表面转移电阻越小。对于 CuFe3，光照条件下高频区的圆弧半径明显小于暗态下测得的圆弧半径，这表明光照条件下材料表面发生了明显变化，可产生光生电子-空穴提高载流子浓度，相应的电子转移电阻明显减小[29]。而同样在光照条件下，CuFe3 在高频区的圆弧半径也小于 CuFe4 所对应的圆弧半径，很可能是因为 CuFe4 中含有氧化铜杂质，减小了 LDH 对可见光的利用率，这直接影响了载流子浓度。因而

CuFe3 在光生电子传输方面更有优势，与前面的催化性能结果相一致。



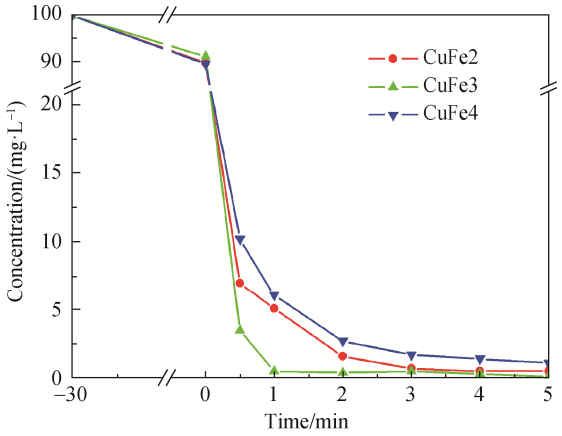
$Z^{'}$ and $Z^{''}$ are real part and imaginary part, respectively.

图 8　样品在不同条件下的电化学阻抗谱

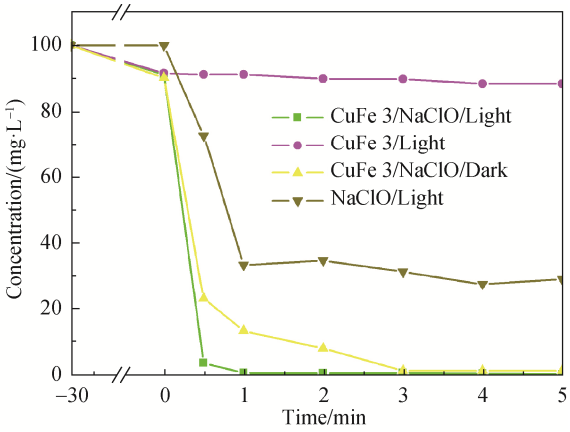
Fig. 8　Electrochemical impedance spectra of samples under different conditions

将上述催化剂的性能表征与自由基淬灭实验结果相结合，可推断得到 CuFe3 的光化学催化机理如下：CuFe LDH 具有较窄的带隙宽度，在模拟太阳光照条件下，可吸收能量等于或大于禁带宽度的光子导致材料中受激发的电子从价带跃迁到导带，产生电子-空穴对；光生空穴具有氧化能力，可直接参与有机污染物的矿化，而光生电子可与水中溶解的氧气相互作用生成超氧自由基，并进一步转化成羟基自由基；同时，催化剂表面的氧化还原电对通过与次氯酸钠相互作用将电子转移给次氯酸根生成氯自由基以及羟基自由基，在此过程产生的高价态金属则在注入的光生电子帮助下恢复活性生成低价态金属，保持氧化还原电对的稳定性；反应体系中的超氧自由基、羟基自由基和氯自由基均为高氧化能力的物种，可共同作用降解有机污染物矿化生成二氧化碳和水。

图 9 为 CuFe LDH 对不同体系中氨氮的催化降解效果。从图 9 可以看出：与对亚甲基蓝的降解作用类似，在模拟氨氮废水的降解实验中，催化剂的降解效率从高到低依次为 CuFe3、CuFe2、CuFe4。在没有催化剂时，反应在 1 min 时氨氮的降解率基本达到平衡(66.6%)，而 LDH 的加入可将降解率提升到 93%以上，其中 CuFe3 可达到 99.5%。氨氮降解实验结果进一步证实了光化学催化技术的应用潜力。



(a) Degradation of Ammonia with samples with different Cu-Fe ratios



(b) Degradation of Ammonia with CuFe3 in different conditions.

图 9　不同体系中氨氮的降解曲线

Fig. 9　Degradation of ammonia in different systems

3　结论

当铜与铁的摩尔比为 3:1 时，CuFe LDH 材料的光化学催化活性最好：对亚甲基蓝溶液的降解动力常数是没有催化剂时的 7.9 倍；可在 1 min 实现对 100 mg/L 氨氮溶液的 99.5%降解率。污染物在此光化学催化体系中，会被超氧自由基、氯自由基和少量的羟基自由基降解，其中超氧自由基起主要作用。CuFe LDH 材料优异催化性能一方面来自于表面 Fe^{2+}/Fe^{3+}和 Cu^{2+}/Cu^{+}氧化还原电对优异的电子转移能力；另一方面源于材料对光催化和化学催化的完美耦合。Fe^{2+}/Fe^{3+}和 Cu^{2+}/Cu^{+}氧化还原电对在参与化学催化过程后可通过光催化过程中的光电子注入恢复活性，兼顾了光生电子-空穴对的高效分离与活性位点的持续再生，显然，这一优势赋予了 CuFe LDH 材料广阔的应用前景。

参考文献:

[1] TAODA H, Development of TiO_2 photocatalysts suitable for practical use and their applications in environmental cleanup[J]. Res Chem Intermed, 2008, 34(4): 417–426.

[2] WANG C J, MOORE N, BIRCHER K, et al. Full-scale comparison of UV/H_2O_2 and UV/Cl_2 advanced oxidation: The degradation of micropollutant surrogates and the formation of disinfection byproducts[J]. Water Res, 2019, 161: 448–458.

[3] ZHANG Y Q, XIAO Y J, ZHONG Y, et al. Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H_2O_2 and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity[J]. Chem Eng J, 2019, 372: 420–428.

[4] SUN J L, KONG D Z, AGHDAM E, et al., The influence of the UV/chlorine advanced oxidation of natural organic matter for micropollutant degradation on the formation of DBPs and toxicity during post-chlorination[J]. Chem Eng J, 2019, 373: 870–879.

[5] SHARMA V K, YU X, MCDONALD T J, et al. Elimination of antibiotic resistance genes and control of horizontal transfer risk by UV-based treatment of drinking water: A mini review[J]. Front Environ Sci Eng, 2019, 13(3): 37.https:// doi.10.1007/s11783-019-1122-7.

[6] ZHI S L, TIAN L, LI N, et al., A novel system of MnO_2-mullite-cordierite composite particle with NaClO for Methylene blue decolorization[J]. J Environ Manag, 2018, 213: 392–399.

[7] REMUCAL C K, MANLEY D, Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment[J]. Environ Sci Water Res Technol, 2016, 2(4): 565–579.

[8] MA J F, DING J F, YU L M, et al. BiOCl dispersed on NiFe-LDH leads to enhanced photo-degradation of Rhodamine B dye[J]. Appl Clay Sci, 2015, 109: 76–82.

[9] MENG Z L, WU M, ZHAO S F, et al. Removing anionic dyes from wastewater based on in-situ formation of Fe_3O_4@Zn-Al layered double hydroxides by self-assembly[J]. Appl Clay Sci, 2019, 170: 41–45.

[10] WANG Z C, FANG P F, KUMAR P, et al. Controlled growth of LDH films with enhanced photocatalytic activity in a mixed wastewater treatment[J]. Nanomaterials, 2019, 9(6): 807. http://doi: 10.3390/nano9060807.

[11] WU L Y, PENG B, LI Q Z, et al. Formation of high crystalline LDH sludge for removing Cu and Zn from wastewater by controlled double-jet precipitation[J]. Environ Sci Pollut Res, 2019, 26(19): 19665–19675.

[12] LOHR L L, On Jahn-Teller effect in binuclear Cu(2) complexes[J]. Proc Nat Academy Sci USA, 1968, 59(3): 720–725.

[13] DUAN Y Z, SHEN Y L. Synthesis of ZnO-CuO/MCM-48 photocatalyst for the degradation of organic pollutions[J]. Water Sci Technol, 2017, 76(1): 172–181.

[14] DUAN Y Z, ZHAI D C, ZHANG X, et al. Synthesis of CuO/Ti-MCM-48 Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutions Under Solar-Simulated Irradiation[J]. Catal Lett, 2018, 148(1): 51–61.

[15] LIU L, LI S J, AN Y L, et al. Hybridization of nanodiamond andCuFe-LDH as heterogeneous photoactivator for visible-light driven photo-fenton reaction: Photocatalytic activity and mechanism[J]. Catalysts, 2019, 9(2): 118.

[16] LIU H B, JIAN Q Z, ZHAO Y, et al., Cu/Fe hydrotalcite derived mixed oxides as new catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Mater Lett, 2010, 64(15): 1698–1700.

[17] HUANG N, WANG T, WANG W L, et al. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation[J]. Water Res, 2017, 114: 246–253.

[18] JORFI S, KAKAVANDI B, MOTLAGH H R, et al., A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO_2 loaded on ($FeFe_2O_4$)-Fe-II-O-III@C as an efficient activator of peroxymonosulfate [J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 219: 216–230.

[19] CARPENTIER J, SIFFERT S, LAMONIER J, et al. Synthesis and characterization of Cu-Co-Fe hydrotalcites and their calcined products[J]. J Porous Mater, 2007, 14(1): 103–110.

[20] MA Y H, CHEN F, YANG Q, et al. Sulfate radical induced degradation of Methyl Violet azo dye with CuFe layered doubled hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate[J]. J Environ Manag, 2018, 227: 406–414.

[21] DORRAJI M S S, RASOULIFARD M H, DANESHVAR H, et al. ZnS/ZnNiAl-LDH/GO nanocomposite as a visible-light photocatalyst: preparation, characterization and modeling[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2019, 30(13): 12152–12162.

[22] LIU Y, WU D L, PENG S H, et al. Enhanced mineralization of dimethyl phthalate by heterogeneous ozonation over nanostructured Cu-Fe-O surfaces: Synergistic effect and radical chain reactions[J]. Sep Purif Technol, 2019, 209: 588–597.

[23] CHEN W R, LI X K, LIU M Q, et al. Effective catalytic ozonation for oxalic acid degradation with bimetallic Fe-Cu-MCM-41: Operation parameters and mechanism[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2017, 92(11): 2862–2869.

[24] YAN J C, CHEN Y D, GAO W G, et al. Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydrotalcite for the degradation of ethylbenzene[J]. Chemosphere, 2019, 225: 157–165.

[25] XU Y, AI J, ZHANG H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable $CuFe_2O_4$/peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process[J]. J Hazard Mater, 2016, 309: 87–96.

[26] KISHORE D, RODRIGUES A E. Liquid phase catalytic oxidation of isophorone with tert-butylhydroperoxide over Cu/Co/Fe-MgAl ternary hydrotalcites[J]. App Catal-General, 2008, 345(1): 104–111.

[27] BOKARE A D, CHOI W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes[J]. J Hazard Mater, 2014, 275: 121–135.

[28] PEREIRA M C, OLIVEIRA L C A, MURAD E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review[J]. Clay Miner, 2012, 47(3): 285–302.

[29] JIANG Z Y, LIU Y Y, LI M M, et al. One-pot solvothermal synthesis of $Bi_4V_2O_{11}$ as a new solar water oxidation photocatalyst[J]. Sci Rep, 2016, 6: 22727.https://10.1038/srep22727.