第 31 卷 第 4 期 石家庄铁道大学学报(自然科学版) Vol. 31 No. 4
2018 年 12 月 Journal of Shijiazhuang Tiedao University(Natural Science Edition) Dec. 2018

BiOCl/Zn-Al LDHs 复合材料的制备及光催化性能研究

郭馨馨, 张希清

(石家庄铁道大学 材料科学与工程学院,河北 石家庄 050043)

摘要:采用共沉淀法制备了 Zn-Al 层状双氢氧化物(LDHs)包覆 BiOCl 微球的复合光催化材料。利用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、紫外可见漫反射、扫描电镜等对样品的形貌、物相组成进行了表征。并以甲基橙为模拟污染物,研究了所制备的样品在紫外光以及可见光下的光催化性能。实验结果表明,BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物的光催化活性优于单一的 BiOCl 和 Zn-Al LDHs,当 Zn-Al LDHs 质量分数为 19.5 %时的 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合光催化材料表现出了最强的催化活性,在紫外光和可见光照射下对甲基橙的降解率分别为 94.4%和 28%。

关键词:BiOCl;Zn-Al LDHs;复合材料;光催化

中图分类号:O643.36 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-0373(2018)04-0088-08

0 引言

层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs),俗称水滑石类化合物。它是一类典型的阴离子型插层材料,由金属氢氧化物构成主体层板,阴离子以及一些水分子等客体嵌入到层间而形成的独特的层状结构[1]。LDHs 具有层间阴离子交换性、主体元素多变性、层板可剥离性等性质,因而被广泛地用作催化剂或催化剂载体[2-4]。

近年来,将导价带匹配的半导体材料进行复合形成异质结结构的方法备受青睐。异质结结构能够有效降低电子—空穴对的复合率,提高催化剂的光催化性能[5-6]。Ma et al[7]利用离子交换法制备了 BiOCl-NiFe-LDH 复合材料,在可见光下对罗丹明 B 的降解效果是单一 NiFe-LDH 的 3 倍。Li et al[8]将 Bi_2MoO_6 与 Zn-Al LDH 进行复合合成了 Bi_2MoO_6/Zn-Al LDH 异质结结构,实验发现当 Zn-Al LDH 质量分数为 5.5%时,复合物对罗丹明 B 的降解效果最佳。

Zn-Al LDHs 是锌铝水滑石的一种,制备工艺简单、原料价廉,但是对光的吸收性能不好。本文通过水热法制备了 BiOCl 微球,并在共沉淀法制备 Zn-Al LDHs 过程中将片状 LDHs 与 BiOCl 复合,以甲基橙 MO 为目标染料对 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合催化剂的催化性能进行了评估,实验表明,BiOCl 的引入增强了复合材料对光的吸收性能,进一步提升了复合材料的光催化活性。

1 实验

1.1 原料

所用试剂包括硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$),硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$),硝酸铝($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$),乙二醇($(CH_2OH)_2$),无水乙醇(C_2H_5OH),氢氧化钠(NaOH),氯化钠(NaCl),甲基橙($C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$, MO),乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, EDTA-2Na),异丙醇($(CH_3)_2CHOH$, IPA),抗坏血酸($C_6H_8O_6$, AA)均为分析纯并未进一步纯化。

收稿日期:2017-05-12 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztddxxbzrb.2018.04.15

作者简介:郭馨馨(1991—),女,硕士研究生,研究方向为无机非金属。E-mail:guoxinxin2016@126.com

郭馨馨, 张希清. BiOCl/Zn-Al LDHs 复合材料的制备及光催化性能研究[J]. 石家庄铁道大学学报:自然科学版,2018,31(4):88-95.

1.2　光催化剂的制备

1.2.1　BiOCl 微球的制备

5 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$(A 溶液)，6 mmol NaCl(B 溶液)分别溶于 25 mL 乙二醇溶液中，搅拌至澄清。将 B 溶液滴加入强烈搅拌的 A 溶液中，并继续搅拌 30 min，放入 100 mL 水热高压反应釜中，150 ℃下反应 24 h 后取出。待自然冷却到室温，将沉淀离心，用去离子水和乙醇洗涤至滤液呈中性，于 60 ℃烘箱干燥，得到 BiOCl。

1.2.2　BiOCl/Zn-Al LDHs 复合材料的制备

将 Zn/Al 摩尔比为 3∶1 的 5.625 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 1.875 mmol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 预先溶解于去离子水中，分别加入 0.5 g，1.0 g，2.0 g，3.0 g 及 5.0 g 的 BiOCl 并超声 20 min。用 1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液逐滴加入上述混合液中，调节溶液 pH 终值为 11，继续搅拌 30 min，置于 60 ℃烘箱老化 24 h 后取出。待自然冷却到室温，将产物离心，用去离子水和乙醇洗涤滤液至中性，于 60 ℃烘箱烘干，得到 Zn-Al LDHs(不含结晶水)质量分数为 59.3%、42.1%、26.7%、19.5%及 12.7%的 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合光催化剂，依次分别标记为 C0.5，C1，C2，C3 和 C5。为了做对比，Zn-Al LDHs 样品采用同样的方法制备，过程中未添加 BiOCl。

1.3　催化剂的表征

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)测试催化剂的结构、形态特征，测试条件为 Cu 靶(λ=0.154 nm)扫描范围为 5°～75°，扫描速度为 4°/min。采用 Shimadzu-8400S 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外光谱表征，用 KBr 压片，扫描范围为 4 000～400 cm^{-1}。用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌并用能谱仪对样品进行成分分析。采用 Hatachi-U4100 紫外-可见光谱仪(UV-Vis DRS)，以 $BaSO_4$ 做参照物，测定样品的紫外可见漫反射光谱，测量范围为 200～800 nm。

1.4　催化剂的光催化活性评价

紫外光催化实验：通过 0.04 g 催化剂在 250 W 高压汞灯照射下，对 100 mL 40 $mg \cdot L^{-1}$ 的 MO 溶液进行降解来评价不同催化剂的紫外光光催化活性。暗反应 30 min 达到吸附平衡后，在紫外光照射下进行降解。间隔相同时间取一定体积的混合溶液于 10 000 r/min 的转速下离心处理 5 min 得到上清液，在可见分光光度计上设定波长为 464 nm(MO 的最大吸收波长)对其测定吸光度，根据公式计算染料的降解率

$$D=\frac{A_0-A_t}{A_0}\times 100\% \quad (1)$$

式中，D 表示染料溶液的去除率；A_0 表示暗反应后光照前染料溶液的吸光度；A_t 表示光照 t 时间后染料溶液的吸光度。

可见光催化实验：通过 0.04 g 催化剂在 500 W 氙灯照射下，对 100 mL 40 $mg \cdot L^{-1}$ 的 MO 溶液进行降解来评价不同催化剂的可见光光催化活性。其余操作过程和计算方法同紫外光催化实验相同。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为 BiOCl，Zn-Al LDHs 以及 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物的 XRD 图谱。BiOCl 样品在 2θ=12.0°、25.9°、32.5°、33.4°、40.9°、46.6°、49.7°、54.1°和 58.6°处的衍射峰，分别对应 BiOCl 的(001)、(101)、(110)、(102)、(112)、(200)、(113)、(211)和(212)晶面(JCPDS NO. 06-0249)。Zn-Al LDHs 在 2θ=11.6°、23.4°、34.6°、39.2°、

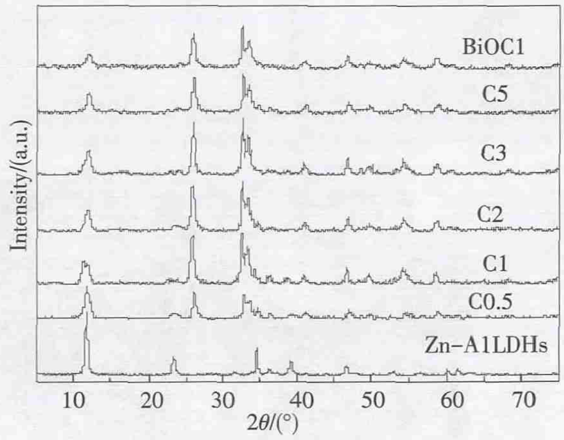


图 1　BiOCl，Zn-Al LDHs 以及 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物的 XRD 图谱

46.6°、60.1°和61.5°处的衍射峰分别对应Zn-Al LDHs的(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)和(113)晶面(JCPDS NO. 38-0486)。在C0.5、C1、C2、C3、C5复合材料的衍射峰中,既出现了Zn-Al LDHs的特征峰,也出现了BiOCl的衍射峰,且随着BiOCl加入量的增多,复合材料中相对应Zn-Al LDHs的特征峰逐渐减弱,BiOCl的衍射峰逐渐增强。实验结果表明,BiOCl,Zn-Al LDHs以及BiOCl/Zn-Al LDHs复合物被成功制备。

2.2 FT-IR分析

图2为Zn-Al LDHs及BiOCl/Zn-Al LDHs复合物的FT-IR图。可以看出,各样品均出现了阴离子粘土的特征吸收峰。在3 445 cm^{-1}处有一较宽的强吸收峰,这是由水分子中H-O-H的伸缩振动引起的,1 620 cm^{-1}处出现的弱吸收峰是由水分子的弯曲振动引起。1 364 cm^{-1}和1 490 cm^{-1}处的吸收峰属于Zn-Al LDHs中插层阴离子CO_3^{2-}中O-C-O的对称和反对称伸缩振动[9]。在430 cm^{-1}、540 cm^{-1}和612 cm^{-1}处的3个吸收峰归属于Zn-Al LDHs中金属氧键(M-O)的振动峰[10],而在复合物中随着BiOCl加入量的增加,Zn-Al LDHs相对含量的减少导致这几个峰逐渐减弱。519 cm^{-1}处的吸收峰对应于Bi-O的振动峰[11],在复合物中均有出现。结果表明5个复合物中同时存在BiOCl和Zn-Al LDHs,且层间阴离子为CO_3^{2-}。BiOCl/Zn-Al LDHs复合物较Zn-Al LDHs来说,吸收峰的位置没有发生明显变化,说明了BiOCl的加入对LDHs结构中的官能团几乎没有影响。

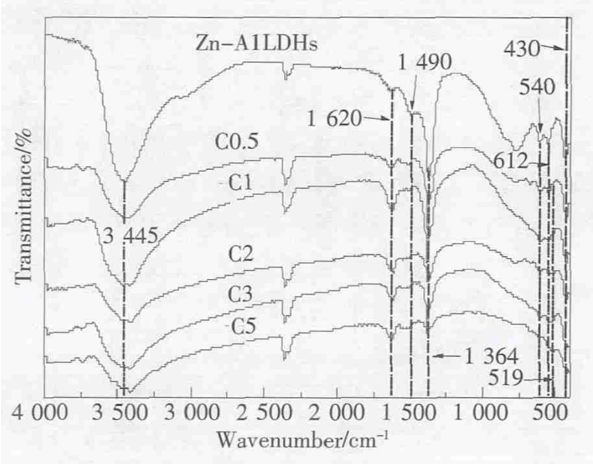
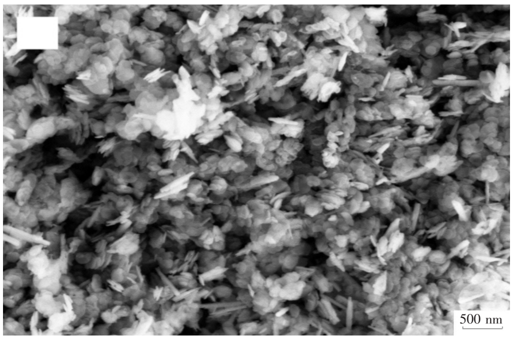


图2 Zn-Al LDHs以及BiOCl/Zn-Al LDHs复合物的FT-IR图

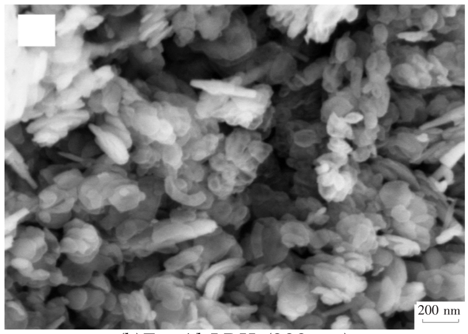
2.3 SEM分析

图3分别为Zn-Al LDHs、BiOCl以及C3样品的微观形貌。由图3(a)、(b)可以看出,Zn-Al LDHs为不规则片状结构,大小为100~300 nm,厚度约为40 nm,并且出现了明显的团聚现象。图3(c)为BiOCl形貌图,图片显示制备的BiOCl样品呈微球状,直径约为1~3 μm,且从图3(d)可以看出,BiOCl微球由不规则的纳米针状结构簇拥而成,并且均匀分散、无团聚。图3(e)和图3(f)为BiOCl与Zn-Al LDHs复合后获得的C3样品形貌,可以看出BiOCl的微球结构仍然完好,并不是单独存在,而是在其表面不均匀地包裹着Zn-Al LDHs纳米片,明显与单一BiOCl及Zn-Al LDHs的形貌不同,但仍能看到部分Zn-Al LDHs在BiOCl表面出现了团聚现象,这可能与制备过程中搅拌不充分有关。

图4为C3样品相应的EDS能谱图,可以看到该样品主要含有Bi、Cl、Zn、Al、C和O元素,无其它杂质,同时也进一步说明了Zn-Al LDHs层间阴离子为CO_3^{2-},与FT-IR分析结果相一致。且n(Zn)∶n(Al)=2.8∶1,与投料摩尔比3∶1基本一致。

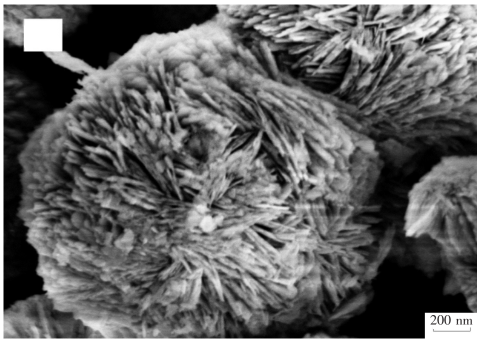


(a)Zn-Al LDHs(500 nm)

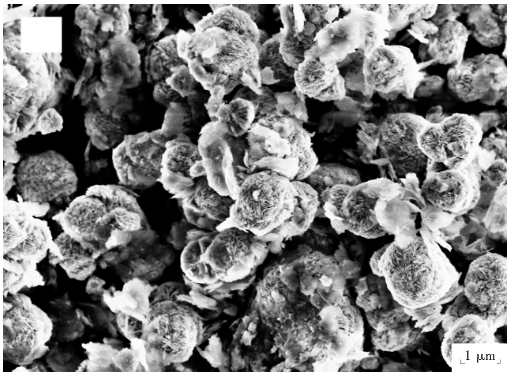


(b)Zn-Al LDHs(200 nm)

(c)BiOCl(1 μm)



(d)BiOCl(200 nm)



(e)C3 样品(1 μm)

(f)C3 样品(200 nm)

图 3　SEM 图

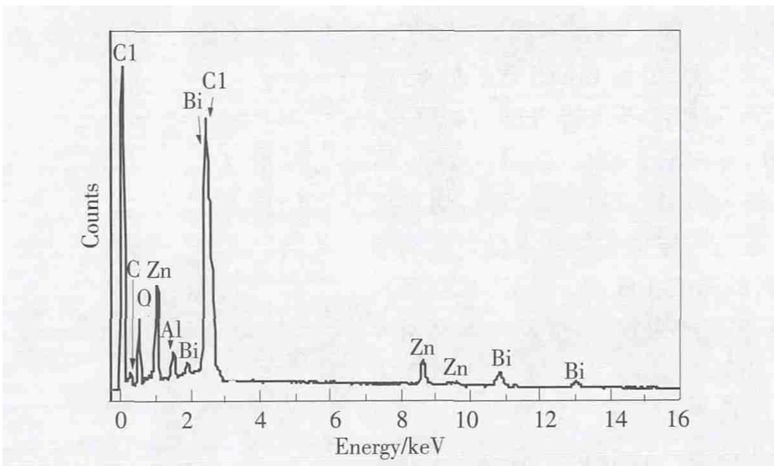
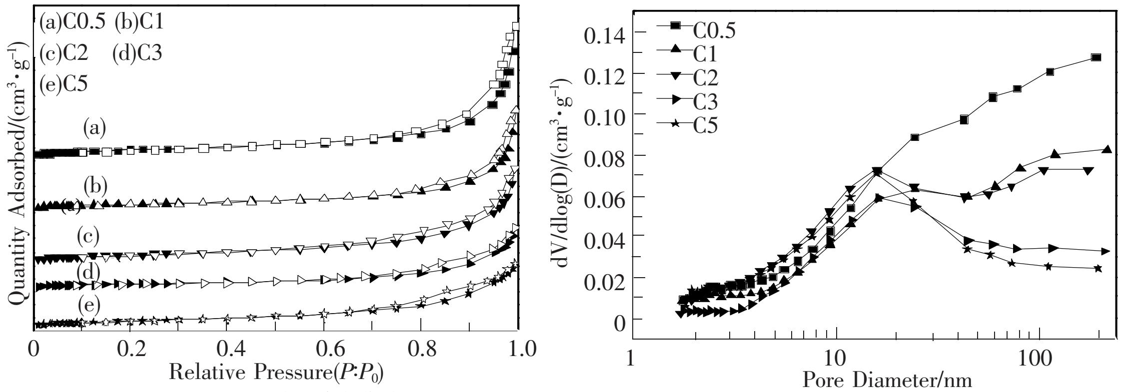


图 4　C3 复合物的 EDS 谱

2.4　BET-BJH 分析

图 5 为 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图。从图 5(a)可以看出，BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物具有 IV 型等温线和 H3 型滞后回环，说明样品中有介孔结构存在，且含有片状粒子团聚后形成的狭缝状孔结构[12]。从复合样品的孔径分布曲线(图 5(b))中可以得出，复合样品中均是介孔和大孔共存，随着样品中 BiOCl 含量的增大，复合物中较大孔的数量逐渐减少。如表 1 所示，C0.5、C1、C2、C3 和 C5 复合物的比表面积分别为 30.712 $cm^2 \cdot g^{-1}$、23.703 $cm^2 \cdot g^{-1}$、27.343 $cm^2 \cdot g^{-1}$、18.704 $cm^2 \cdot g^{-1}$、24.671 $cm^2 \cdot g^{-1}$，且随着 BiOCl 含量的增大，复合物的平均孔径逐渐减小。



(a) 样品的 N_2 吸附–脱附曲线 (b)样品的孔径分布图

图 5 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图

表 1 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物的 BET 参数

样品	比表面积/(cm^2 · g^{-1})	总孔容/(cm^3 · g^{-1})	平均孔径/nm
C0.5	30.712	0.161	20.952
C1	23.703	0.122	20.621
C2	27.343	0.115	16.827
C3	18.704	0.076	16.158
C5	24.671	0.079	12.808

2.5 UV-vis DRS 分析

图 6 为 BiOCl、Zn-Al LDHs 以及不同 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物的 UV-vis DRS 图。Zn-Al LDHs 在紫外区吸收强度相对较弱,随着 BiOCl 含量的增加,复合光催化材料在紫外光区的吸光能力逐渐增强,当 BiOCl 加入量为 5 g 时,C5 复合物中 Zn-Al LDHs 含量相对最少,因此其吸光性能与 BiOCl 相似,这说明 BiOCl 的加入可以明显提升样品在紫外光区对光的吸收能力,进而影响材料的光催化性能。此外,虽然各样品在可见光区对光的吸收能力较差,但复合物相对单一 BiOCl 和 Zn-Al LDHs 来说,对可见光的吸收能力稍好。从图 6 中可以看出,Zn-Al LDHs、C0.5、C1、C2、C3、C5 以及 BiOCl 的吸收边波长分别为 397 nm、401 nm、400 nm、398 nm、392 nm、390 nm、365 nm,根据禁带宽度计算公式[13]

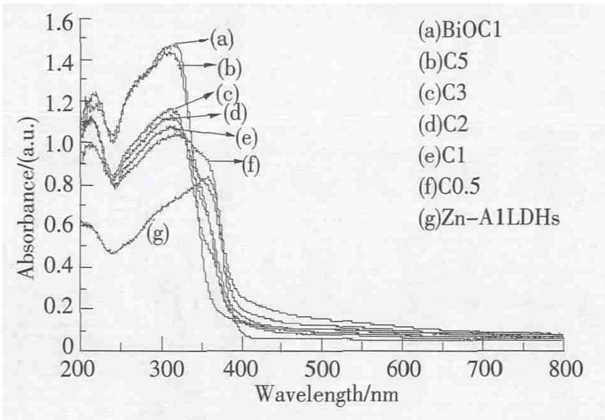


图 6 BiOCl、Zn-Al LDHs 及其复合物的 UV-vis DRS 光谱

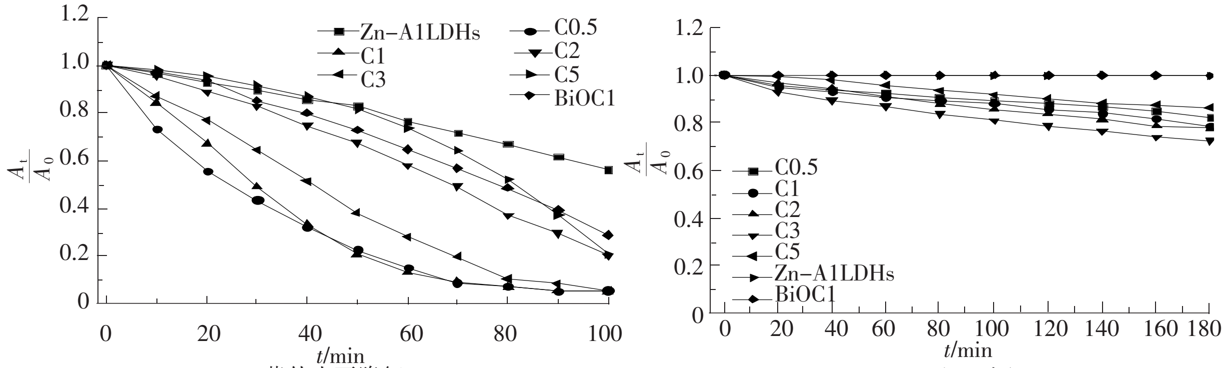
$$E_g = 1\ 240/\lambda_g \tag{2}$$

式中,E_g 为样品的禁带宽度;λ_g 为样品的吸收边。计算得到各样品对应的禁带宽度分别为 3.12 eV、3.09 eV,3.10 eV、3.12 eV、3.16 eV、3.18 eV、3.4 eV。随着样品中 BiOCl 含量的增加,复合催化剂的 E_g 值呈现出逐渐递增的趋势。

2.6 光催化性能测试分析

图 7(a)为 BiOCl、Zn-Al LDHs 以及 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物在紫外光下对 MO 的光催化降解曲线图。在紫外光照射下,不同的样品对 MO 的降解效果不同。单一 BiOCl 和 Zn-Al LDHs 的降解率分别为 71.3%、43.8%,而复合物 C0.5、C1、C2、C3 和 C5 对 MO 的降解效果相对于单一 BiOCl 和 Zn-Al LDHs 均有一定的提升,在紫外光光照 100 min 后对 MO 的降解率分别为 94.4%,95%,80%,94.4%和

79.1%，C0.5、C1 和 C3 样品降解率基本一致。图 7(b)为 BiOCl、Zn-Al LDH 以及 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物在可见光下对甲基橙的光催化降解曲线图。由于 BiOCl、Zn-Al LDHs 以及 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合物对可见光的吸收性能很差，因此在可见光下各样品对 MO 的降解效果均不好：可见光照射 180 min 后，单一的 BiOCl 和 Zn-Al LDHs 对 MO 溶液基本无降解，而 C0.5、C1、C2、C3 和 C5 样品对 MO 的降解分别为 17.9%、21.8%、22.6%、28.0%和 14.0%，其中 C3 样品表现出了最好的光催化活性。综合不同光源下各样品对 MO 的降解效果可以得出，C3 样品较其它复合物具有更好的光催化活性。



(a) 紫外光下降解 MO　　(b)可见光下降解 MO

图 7　不同催化剂对 MO 的暗吸附-光催化降解曲线

稳定性是衡量光催化材料实用性的一项重要指标，催化剂的稳定性越好，其应用价值越高。因此在上述实验的基础上，对 C3 复合样品进行循环性能测试实验。从图 8 中可以看出，随着循环次数的逐渐增加，催化剂对 MO 的降解率逐渐降低，经过 3 次循环测试之后，C3 样品对 MO 的降解率下降至 70%，不能对 MO 溶液达到有效降解，C3 样品的稳定性有待进一步增强。

2.7　光催化过程探讨

为了进一步探讨 C3 复合物光催化降解 MO 过程的机理，在紫外光光催化降解过程中分别加入了 EDTA－2Na(h^+ 捕获剂)[14]、IPA(·OH 捕获剂)[15]和 AA(·O_2^- 捕获剂)[16]，考察了不同活性物种对 NO 降解效率的影响。如图 9 所示，可以看出当加入 EDTA-2Na 和 IPA 后，MO 溶液的降解效果分别为 28%、31%，出现了明显的降低，而加入 AA 后对 MO 的降解为 81%，相对没有发生太大的变化，只是稍有降低。根据上述实验分析可以得出，在 C3 复合材料光催化降解 MO 过程中，·OH 和 h^+ 是 C3 光催化降解 MO 过程中重要的活性物种。

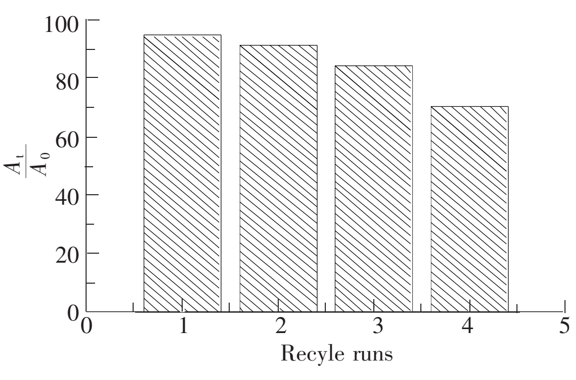


图 8　循环性能测试实验

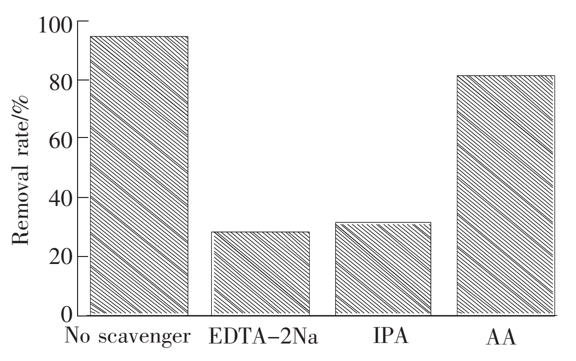


图 9　加入不同的捕获剂对 MO 去除率

半导体的导带和价带的能带边缘位置可以根据经验公式计算得到[17]

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5\ E_g \tag{3}$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \tag{4}$$

式中，E_{VB} 是光催化剂价带(VB)的电势能；E_{CB} 是光催化剂导带(CB)的电势能；X 是半导体的电负性(电负

性是半导体中所有元素的电负性的几何平均数),E^e 是以氢为基准的自由电子能(约 4.5eV),E_g 为半导体的禁带能。BiOCl 和 Zn-Al LDHs 的 X 值分别为 6.36 eV、6.61 eV[18],且从图 5 中得出 BiOCl 和 Zn-Al LDHs 的禁带宽度分别为 3.40 eV 、3.12 eV,可以计算出 BiOCl 和 Zn-Al LDHs 的 VB 顶端电位分别为 3.56 eV、3.67 eV,对应的 CB 底端电位分别为 0.16 eV、0.55 eV。通过能带位置的计算发现 BiOCl 与 Zn-Al LDHs 有交错的能带结构,如图 10 所示。当光照射到 C3 样品时,由于 BiOCl 的导带电位(+ 0.16 eV)比 Zn-Al LDHs 的(+0.55 eV)更负,电子会从 BiOCl 的导带迁移至 Zn-Al LDHs 导带;且 BiOCl 的价带电位(+ 3.56 eV)比 Zn-Al LDHs 的(+3.67 eV)更负,因此 h^+ 从 Zn-Al LDHs 的价带迁移至 BiOCl 的价带。BiOCl 与 Zn-Al LDHs 复合物在界面形成的异质结构能够有效地加快电子与空穴的转移,进而降低电子—空穴的复合率,更利于催化剂表现出优异的催化活性[19]。同时 BiOCl 和 Zn-Al LDHs 的导带上电子电势均比($E(O_2/H_2O_2) = +0.70$ eV)更负,都有能力将 O_2 还原成 H_2O_2,继而 H_2O_2 被电子还原成·OH。BiOCl 和 Zn-Al LDHs 的价带上的 h^+ 电势比($E(OH^-/\cdot OH) = +1.99$ eV vs. NHE)更正,因此 h^+ 不仅可以直接将 MO 氧化,也能够将 OH^- 氧化成·OH,进而将 MO 氧化。但由于 BiOCl 的导带电位(+ 0.16 eV)比($E(O_2/\cdot O_2^-$ vs. NHE) $= -0.046$ eV)更正,所以 C3 复合物很难将 O_2 还原产生·O_2^-,这一结果与前面捕获剂实验的结果相一致。

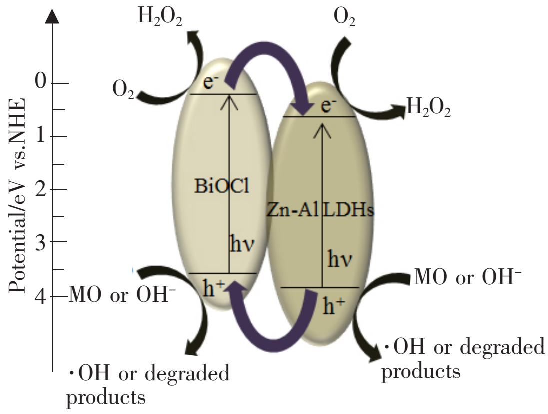


图 10 C3 降解 MO 机理图

综上所述,C3 复合材料在紫外光下降解 MO 的过程如下:

$$BiOCl/Zn\text{-}Al\ LDHs + h\upsilon \rightarrow e^-(BiOCl/Zn\text{-}Al\ LDHs) + h^+(BiOCl/Zn\text{-}Al\ LDHs)$$

$$2e^-(BiOCl/Zn\text{-}Al\ LDHs) + O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + e^-(BiOCl/Zn\text{-}Al\ LDHs) \rightarrow \cdot OH + OH^-$$

$$h^+(BiOCl/Zn\text{-}Al\ LDHs) + OH^- \rightarrow \cdot OH$$

$$\cdot OH + MO \rightarrow \text{degraded products}$$

$$h^+(BiOCl/Zn\text{-}Al\ LDHs) + MO \rightarrow \text{degraded products}$$

3 结论

通过简单的水热和共沉淀两步法制备了 Zn-Al LDHs 片状包覆 BiOCl 微球的 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合光催化材料。实验结果表明,BiOCl 的引入能够弥补 Zn-Al LDHs 吸光性能差的缺点,二者形成的异质结结构可以有效降低电子—空穴的复合率,提升复合材料的光催化活性。当 Zn-Al LDHs 质量分数为 19.5%时的 BiOCl/Zn-Al LDHs 复合材料在紫外光下对甲基橙的降解效果达到了 94.4%,是单一 Zn-Al LDHs 催化效果的 2 倍;但在可见光下 C3 对甲基橙的降解效果只有 28%,因此如何提升复合物在可见光下的光催化活性需要进一步深入研究。

参 考 文 献

[1]段雪,张法智. 插层组装与功能材料[M]. 北京:北京师范大学出版社,2007.

[2]Carja G,Nakajima A,Dranca S,et al. TiO_2/ZnLDH as a self-assembled nanocomposite with photoresponsive properties[J]. Journal of Physical Chemistry C,2010,114(35):14722-14728.

[3]Zhao M Q,Zhang Q,Huang J Q,et al. Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides-properties,synthesis,and applications[J]. Advanced Functional Materials,2012,22(4):675-694.

[4]Mohapatra L,Parida K. A review on the recent progress,challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry A,2016,4(28). DOI:10.1039/c6ta01668e.

[5]Xu Y S，Zhang W D. Anion exchange strategy for construction of sesame-biscuit-like $Bi_2O_2CO_3/Bi_2MoO_6$，nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B Environmental，2013，141(8)：306-316.
[6]靳慧芳，张希清. 磷酸铋光催化材料的结构特性与研究进展[J]. 石家庄铁道大学学报：自然科学版，2015，28(1)：82-85.
[7]Ma J，Ding J，Yu L，et al. BiOCl dispersed on NiFe-LDH leads to enhanced photo-degradation of Rhodamine B dye[J]. Applied Clay Science，2015，110：76-82.
[8]Li H，Deng Q，Liu J，et al. Synthesis，characterization and enhanced visible light photocatalytic activity of Bi_2MoO_6/Zn-Al layered double hydroxide hierarchical heterostructures[J]. Catalysis Science & Technology，2014，4(4)：1028-1037.
[9]王丽丽，郑永杰，田景芝，等. 插层水滑石对水中 Cd^{2+} 吸附性能研究[J]. 山东化工，2015，44(5)：155-157.
[10]Ahmed A A A，Talib Z A，Hussein M Z B，et al. Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios：Preparation，characterization，optical and dielectric properties[J]. Journal of Solid State Chemistry，2012，191(191)：271-278.
[11]Sampath S K，Cordaro J F. Optical properties of zinc aluminate，zinc gallate，and zinc aluminogallate spinels[J]. Journal of the American Ceramic Society，2005，81(3)：649-654.
[12]Li S，Shen Y，Min X，et al. Intercalation of 2，4-dihydroxybenzophenone-5-sulfonate anion into Zn/Al layered double hydroxides for UV absorption properties[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry，2014，20(4)：1280-1284.
[13]梁德荣. TiO_2/Fe_2O_3 纳米微粒光催化降解二氯乙烷研究[J]. 高等财经教育研究，2008(s1)：46.
[14]Ao Y，Wang D，Wang P，et al. A BiOBr/Co-Ni layered double hydroxide nanocomposite with excellent adsorption and photocatalytic properties[J]. Rsc Advances，2015，67(5)：54613-54621.
[15]Liu W，Wang M，Xu C，et al. Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C_3N_4 via ZnO modification and the mechanism study[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical，2013，369(1)：9-15.
[16]Hazime R，Ferronato C，Fine L，et al. Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO_2 and influence of alcohols on the degradation[J]. Applied Catalysis B Environmental，2012，126(38)：90-99.
[17]蔡伟民. 环境光催化材料与光催化净化技术[M]. 上海：上海交通大学出版社，2011.
[18]Pearson R G. Absolute electronegativity and hardness：application to inorganic chemistry[J]. Journal of Organic Chemistry，1988，27(4)：734-740.
[19]张志锋，张洋洋，杨桂珍，等. 异质结构在提高半导体光催化剂光生电子分离中的应用[J]. 石家庄铁道大学学报：自然科学版，2015，28(3)：44-48.

Preparation and Photocatalytic Activity of BiOCl/Zn-Al Layered Double Hydroxides Composites

Guo Xinxin，　Zhang Xiqing

(School of Materials Science and Engineering，Shijiazhuang Tiedao University，Shijiazhuang 050043，China)

Abstract：BiOCl/Zn-Al layered double hydroxides (LDHs) composite photocatalysts assembled from BiOCl microspheres and Zn-Al LDH nanosheets were synthesized by coprecipitation method. X-ray diffraction，Fourier transmission infrared spectroscory，UV-vis diffuse reflectance spectroscopy，and scanning eletron microscope confirmed the formation of the BiOCl/Zn-Al LDHs composites. And the photocatalytic degradation activity for methyl orange (MO) of the samples was studied under UV and visible light. The results showed that the photocatalytic performance of BiOCl/Zn-Al LDHs composites were higher than single BiOCl and Zn-Al LDHs. When the LDHs content was 19.5%，the BiOCl/Zn-Al LDHs composite showed the highest photocatalytic activity，and the degradation rate of MO was 94.4% and 28% under UV-light and visible light，respectively.

Key words：BiOCl；Zn-Al LDHs；composites；photocatalytic activity