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.0454-5648.2020.05.20190673

凹凸棒石/g-C_3N_4/$LaCoO_3$复合材料的制备及其光催化脱硫性能

左士祥，吴红叶，刘文杰，李霞章，徐　荣，姚　超，吴凤芹，钟　璟
(常州大学石油化工学院，江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心，江苏 常州 213164)

摘　要：通过水热法在凹凸棒石(ATP)棒晶表面原位生长石墨相氮化碳(g-C_3N_4)膜层合成了 ATP/g-C_3N_4 复合材料，然后以 ATP/g-C_3N_4 为载体，在其表面均匀负载纳米钴酸镧($LaCoO_3$)粒子，制备了 Z-型异质结构的 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 光催化材料。利用 X 射线粉末衍射、透射电镜、紫外–可见吸收光谱、荧光发射光谱、N_2 吸附-脱附和光电化学等技术对样品进行表征。在可见光照射下，考察了 $LaCoO_3$ 不同负载量下 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 对模拟汽油中的苯并噻吩(DBT)的氧化脱除能力。结果表明：与 ATP/g-C_3N_4 和 $LaCoO_3$ 相比，ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 大幅提高了可见光响应、吸收能力和光生电子-空穴对的分离效率。当光照时间为 150 min 时，50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 对模拟汽油中的 DBT 脱除率可达 85.3%。

关键词：凹凸棒石；石墨相氮化碳；钴酸镧；光催化脱硫；异质结
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0753–08
网络出版时间：2020–03–06



Preparation of Attapulgite/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ Composites and Their Performance of Photocatalytic Desulfurization

ZUO Shixiang, *WU Hongye*, *LIU Wenjie*, *LI Xiazhang*, *XU Rong*, *YAO Chao*, *WU Fengqin*, *ZHONG Jing*
(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: ATP/g-C_3N_4 (graphitic carbon nitride) consisting of g-C_3N_4 film *in-situ* growth on the surface of attapulgite (ATP) rod was prepared *via* a hydrothermal process. Then ATP/g-C_3N_4 was used as a carrier to uniformly load $LaCoO_3$ nano-particles to prepare *Z*-scheme ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ heterojunction photocatalysts. The samples obtained were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, ultraviolet-visible, photoluminescence, Brunauer-Emmett-Teller, specific surface area analysis and photo electrochemical analysis. The oxidative removal ability of ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ at different loadings of $LaCoO_3$ to benzothiophene (DBT) in model gasoline was investigated under visible light. The results show that ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ composites dramatically enhance the visible light response, the absorption capacity and the separation of photogenerated electron-hole pairs, compared to ATP/g-C_3N_4 and$LaCoO_3$. After 150-min irradiation, the desulfurizing rate of 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ can achieve 85.3%.

Keywords: attapulgite; graphitic carbon nitride; lanthanum cobalt; photocatalytic desulfurization; heterojunction

燃油燃烧排放的硫氧化物(SO_x)易引起酸雨和雾霾，已成为严重的环境污染问题，因此迫切需要脱除油品中的含硫有机化合物。传统的加氢脱硫工艺能够实现油品馏分的深度脱硫[1]，但是馏分中的烯烃组分也会饱和，大大降低了馏分的辛烷值，而且该工艺条件苛刻，需要高温高压和消耗大量氢气[2]。氧化脱硫因其反应条件温和、不消耗大量氢气和投资少等优点而成为研究热点[3]。在该技术中，苯并噻吩(DBT)及其衍生物被氧化成亚砜和砜类硫化物，然后利用组分的极性差异，通过溶剂萃取的

收稿日期：2019–10–11。　修订日期：2019–10–31。
基金项目：国家自然科学基金(51702026)；江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心人才支持项目(ACGM2016-06-11)；江苏省重点研发计划(BE2018649)；常州市科技支撑计划(CE20185007; CE20185031).
第一作者：左士祥(1984—)，男，博士，助理研究员。
通信作者：姚　超(1969—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–10–11.　**Revised date:** 2019–10–31.
First author: ZUO Shixiang (1984–), male, Ph.D, Assistant Researcher.
E-mail: zuoshixiang@cczu.edu.cn
Corresponding author: YAO Chao (1969–), male, Ph.D, Professor.
E-mail: yaochao420@163.com

方法去除含硫化合物[4]。

光催化脱硫是一种采用具有光活性的半导体催化剂进行催化氧化脱硫的新型脱硫技术，具有反应条件温和、能耗低和环境友好等优点[5]，其中光催化剂是影响脱硫性能的重要因素。目前，用于燃油脱硫的光催化剂活性组分主要为金属氧化物半导体类材料，如 Fe_2O_3、Bi_2WO_6、TiO_2 和 α-MoO_3 等[6–7]。石墨相氮化碳(g-C_3N_4)是一种新型可见光响应的非金属基光催化材料，与传统的金属氧化物类催化剂相比，g-C_3N_4 具有简便的合成工艺、优异的热和化学稳定性等优点而被广泛用于催化领域[8]。然而由于 g-C_3N_4 材料往往呈现多层片状结构，存在比表面积较小、电子与空穴易复合等缺点，限制了其应用范围[9]。g-C_3N_4 的微观结构与形貌可直接影响其光催化脱硫性能。调控 g-C_3N_4 的微观结构与形貌来提高其比表面积同时提高电子与空穴的分离效率是要解决的关键问题。一维(1D)纳米结构的 g-C_3N_4 具有大比表面积、强可见光吸收能力和快速的电子传输能力而成为研究热点[10]。

凹凸棒石(ATP)是一种具有棒状或纤维状微观形貌的富镁硅酸盐黏土矿物材料，在我国储量丰富、价格低廉。凹凸棒石表面富含羟基，通常作为一维功能化纳米复合材料的载体[11–12]。因此，将 g-C_3N_4 膜复合于凹凸棒石表面可以有效形成 1D 纳米结构的 g-C_3N_4 材料。

钙钛矿型钴酸镧($LaCoO_3$)是一种新型、廉价且环保的半导体光催化剂。Luo 等[13]使用 $LaCoO_3$ 来改善片状 g-C_3N_4 的光催化性能，将 $LaCoO_3$ 作为助催化剂有效减少了光生电子与空穴易复合几率，取得了良好的应用效果。本工作中以凹凸棒石为载体，在其表面均匀原位生成 g-C_3N_4 膜，制备一种 1D 纳米结构的 ATP/g-C_3N_4 复合材料；然后在 ATP/g-C_3N_4 复合材料表面进一步负载纳米 $LaCoO_3$ 粒子，构筑一种 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 异质结光催化剂，并研究其光催化脱硫性能。

1 实验

1.1 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的制备

提纯凹凸棒石(江苏省华源矿业有限公司，江苏盱眙)的成分如下(质量分数)：1.45% Na_2O，1.21% CaO，10.50% Al_2O_3，20.40% MgO，64.39% SiO_2，0.12% K_2O，0.93% Fe_2O_3。将 1.0 g 三聚氰胺，0.5 g 凹凸棒石超声分散于 60 mL CCl_4 中，然后将此分散液倒入反应釜内衬，在温度为 180 ℃条件下水热 24 h。反应结束后冷却至室温，抽滤、烘干，研磨成粉末，并将粉末在 N_2 保护下，温度为 450 ℃煅烧 4 h，得到 ATP/g-C_3N_4 复合材料[14–15]。

将 0.14 g 硝酸镧、0.125 g 硝酸钴和 0.19 g 柠檬酸(以上试剂均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司)(摩尔比为 1:1:2)分散到 40 mL 去离子水中，超声 30 min 后，滴加少量乙二醇，同时将 0.22 g ATP/g-C_3N_4 分散到上述溶液中，80 ℃搅拌反应 4 h，反应结束后在温度为 105 ℃烘干，600 ℃煅烧 2 h，得到 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合光催化材料，其中 $LaCoO_3$ 与 ATP/g-C_3N_4 理论质量比为 0.5:1，记 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$。便于性能对比，$LaCoO_3$ 与 ATP/g-C_3N_4 不同质量比的 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合光催化材料也被依次合成了。

1.2 表征

采用日本 Shimadzu 公司 D/max2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相结构(Cu-K_α 辐射，λ 为 0.154 1 nm，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA，扫描速率 6 (°)/min)。采用日本 JEOL-2010 型透射电子显微镜(TEM，管电压为 200 kV，氮气气氛)与德国 Zeiss 公司 SUPRA55 型号扫描电镜(SEM，管电压为 15 kV，氮气气氛)观察复合材料的形貌并分析材料的元素组成。采用日本 Shimadzu 公司 UV-3600 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis)测试材料的吸光性能。采用美国 Micromeritics ASAP-2010 型 BET 氮气吸附比表面仪测定材料的比表面积。采用美国 Perkin Elmer 公司 LS45 型荧光光谱仪(PL)分析复合材料的荧光性能。采用 CHI 660D 型电化学工作站(北京华科普天科技有限公司)测定材料的光电流-时间(*I*-*t*)曲线和交流阻抗(EIS)曲线。采用 TS-3000 型紫外荧光硫分析器测定模拟油的硫含量。

1.3 光催化脱硫实验

配制模拟油:将 0.2 g DBT 加入到 250 mL 正辛烷中，即为含硫量为 2×10^{-4} 模拟油。称取 100 mg 催化剂，与配制好的模拟油和 H_2O_2 加入到光化学反应仪(HGX-3)中，开启磁力搅拌，通入空气进行鼓泡，黑暗条件下吸附 30 min，建立吸附解吸平衡，开启 300 W 氙灯，间隔 30 min 取样 10 mL，离心分离，取上层清液，利用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(DMF 与正辛烷的体积比为 1:2)萃取模拟油中的产物，取上层清液，再通过紫外荧光硫测量仪检测硫含量。

实验过的光催化剂被重新放入乙醇中超声

30 min，然后用 4.0 mol/L 的 HNO_3 溶液冲洗数次，最后在 60 ℃条件下干燥，即制得再生光催化剂。

脱硫率 D(%)按以下公式计算：

$$D=(1-c_t/c_0)\times 100\%$$

其中 c_0 是溶液初始硫含量，c_t 是降解后溶液的硫含量。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为 g-C_3N_4、ATP/g-C_3N_4 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的 XRD 谱。如图 1 所示，ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料在 2θ=23.2°，32.7°，40.7°，47.3°，59.1°和 69.8°处的衍射峰分别归属于 $LaCoO_3$ 的(012)，(110)，(202)，(024)，(214) 和 (208) 晶面 (JCPDS No.48-123)[16]，在 2θ= 27.4°处的衍射峰为 g-C_3N_4 的特征峰(JCPDS No. 50-1250)[17]，表明 $LaCoO_3$ 和 g-C_3N_4 的存在。显然，与 ATP/g-C_3N_4 相比，50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 在 2θ=8.5°处的 ATP 衍射峰基本消失，这归因于高温煅烧过程中 ATP 晶体结构的破坏。但是，ATP 依然保持原有的棒状形貌，这将在图 2 的 TEM 照片中可进一步观察到。

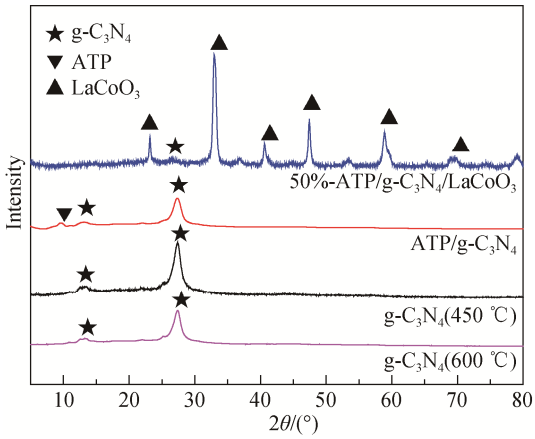
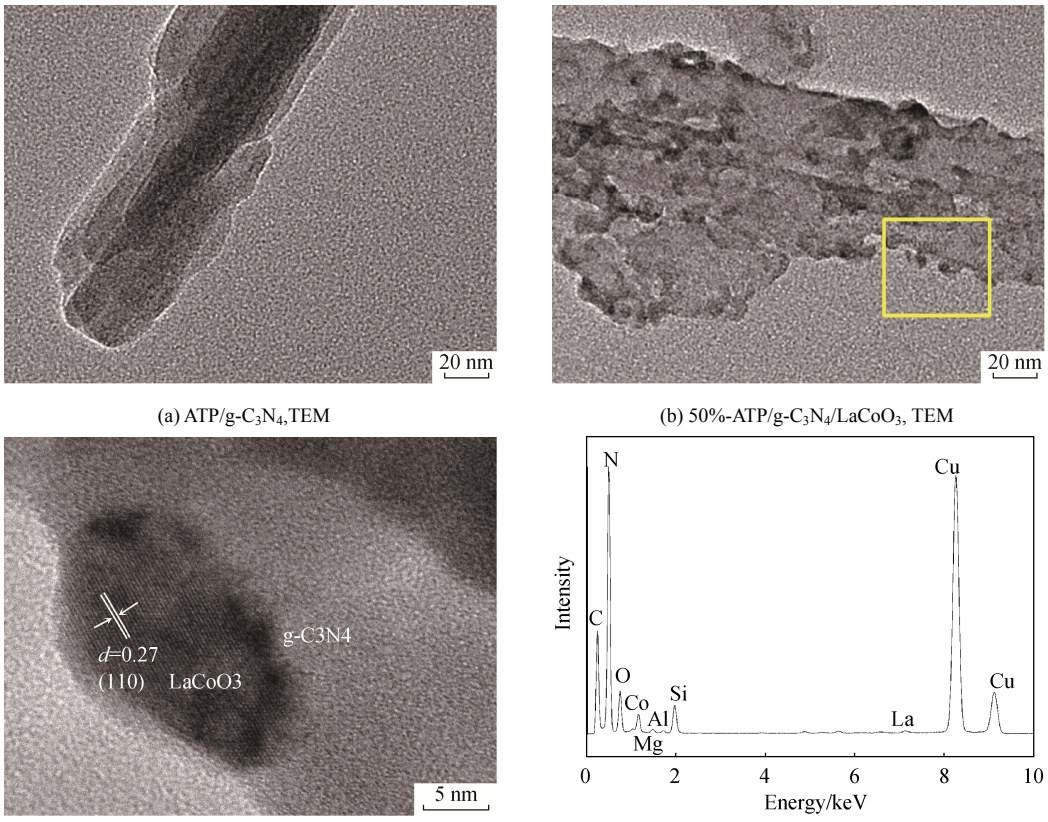


图 1　g-C_3N_4、ATP/g-C_3N_4 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of g-C_3N_4, ATP/g-C_3N_4 and 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

2.2　TEM 分析

图 2 为 ATP/g-C_3N_4 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 TEM 照片和 EDS 谱。可以看出，g-C_3N_4 膜均匀地包覆在 ATP 表面，同时，在 ATP/g-C_3N_4 表面零散地分布着 $LaCoO_3$ 纳米颗粒，并且有极少数 $LaCoO_3$ 大颗粒存在，这可能由于纳米 $LaCoO_3$ 粒子受热易团聚而造成的。通过 50%-ATP/g-C_3N_4/



(a) ATP/g-C_3N_4,TEM　　(b) 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$, TEM

(c) 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$,TEM　　(d) 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$,EDS

图 2　ATP/g-C_3N_4(a)、50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的 TEM 图和 EDS 能谱

Fig. 2　TEM images and EDS spectrum of ATP/g-C_3N_4, 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

$LaCoO_3$ 的 HR-TEM 可以看出，$LaCoO_3$ 粒径约 20 nm，其晶面间距约为 0.27 nm，对应于钙钛矿 $LaCoO_3$ 的(110)晶面间距[18]，并且 $LaCoO_3$ 附着在 g-C_3N_4 膜表面，这些结果进一步证实了 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料中 $LaCoO_3$ 的存在。此外，从 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的 EDS 能谱中，可清晰地观察到 C、N、Si、O、Al、Mg、La、Co 元素的存在。结合 XRD 分析结果，表明 50%-ATP/g-C_3N_4/ $LaCoO_3$ 复合材料被成功地制备了。

2.3 SEM-mapping 分析

图 3 为 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 SEM 照片及元素分布图。从图 3 可以看出，复合材料中存在 C、N、Si、O 、Al、Mg、La、Co 等元素。其中 Si、Al 和 Mg 元素来自 ATP，C 和 N 元素来自 g-C_3N_4，La 和 Co 元素来自 $LaCoO_3$，O 元素来自 ATP 和 $LaCoO_3$ 中的晶格氧，这与透射电镜 EDS 分析结果一致。

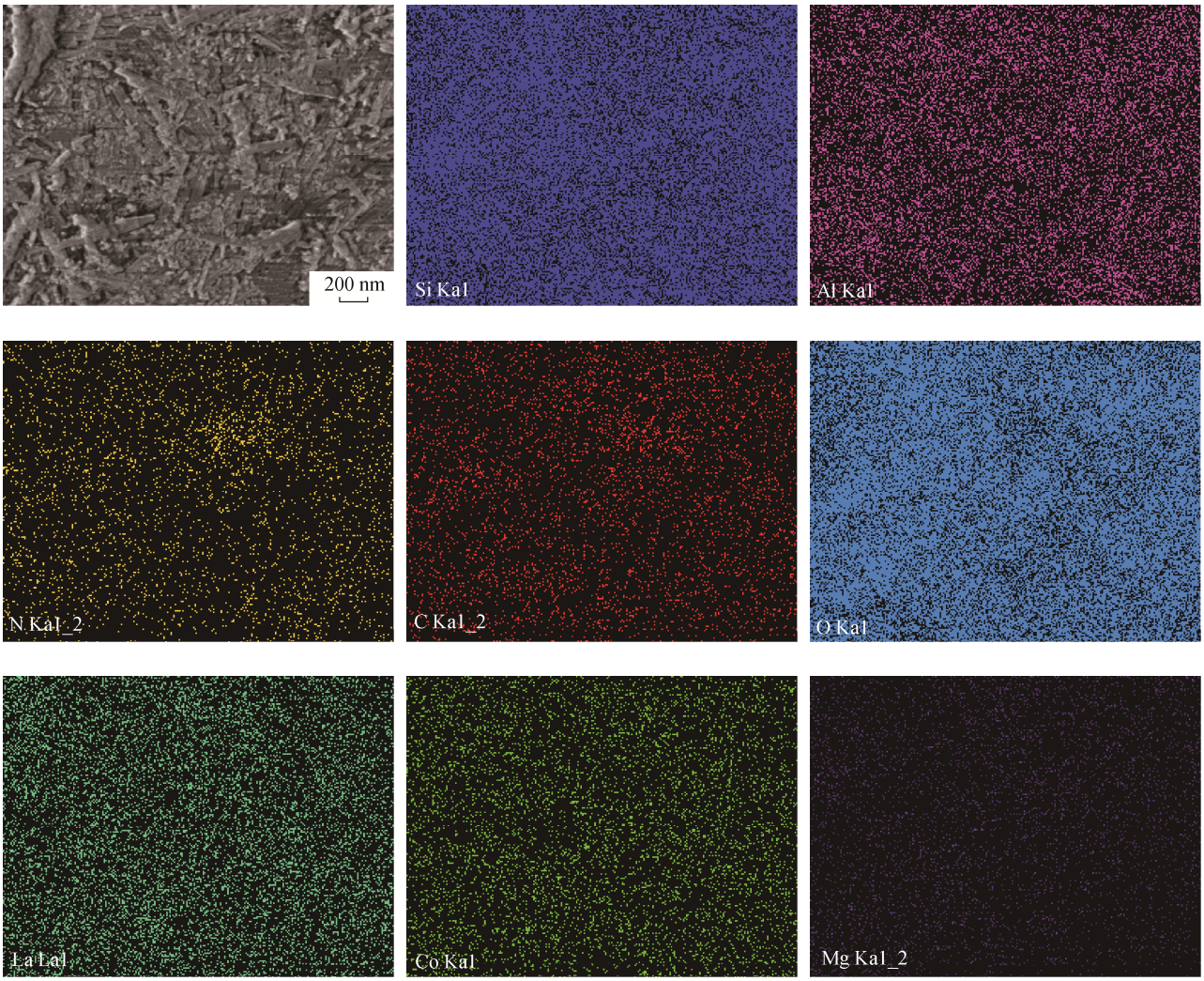


图 3 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的 SEM 照片及元素分布图

Fig. 3 SEM-mapping images of major elements of ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ composites

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为 ATP/g-C_3N_4，$LaCoO_3$，ATP/$LaCoO_3$ 及 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 UV-Vis 谱及其禁带宽度。由图 4a 可见，ATP/g-C_3N_4 可见光谱吸收边缘为 470 nm，$LaCoO_3$ 颗粒对紫外光和可见光都有较好的吸收性能，这些结果与前期的报道一致[16,19]。然而，与 ATP/g-C_3N_4，ATP/$LaCoO_3$ 和 $LaCoO_3$ 相比，50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 在紫外和可见区域都显示了较高的吸收强度。此外，从图 4b 还可以看出，ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$、ATP/$LaCoO_3$ 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的禁带宽度分别为 2.7，2.2, 2.4 eV 和 1.8 eV，表明 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 具有较好的可见光吸收性能。这些结果归结于 $LaCoO_3$ 与 g-C_3N_4 之间的异质结构和协同效应[20]。

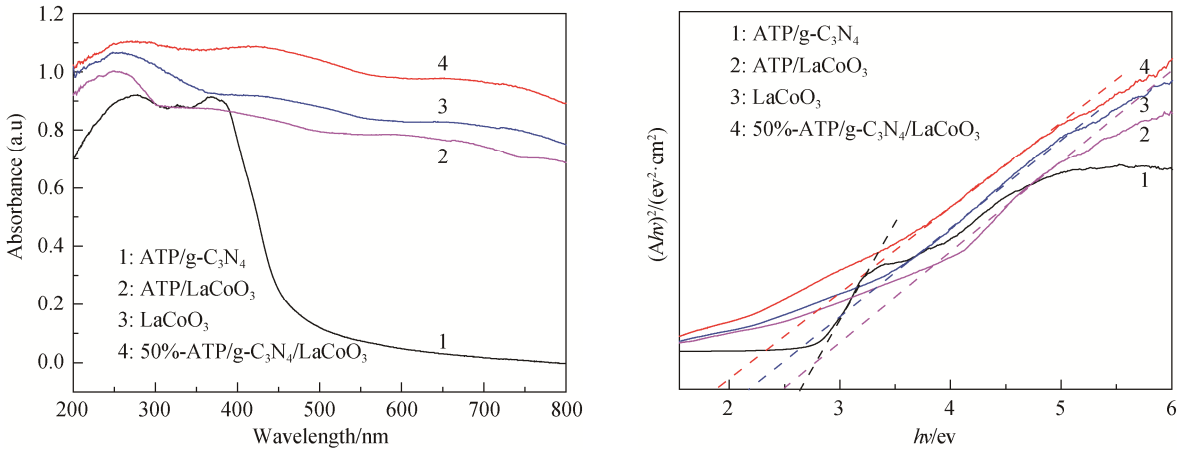


图 4　ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$、ATP/$LaCoO_3$ 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的 UV-Vis 曲线(a)和带隙图(b)

Fig. 4　UV-Vis spectra (a) and the plots of band gap energies (b) of ATP/g-C_3N_4, $LaCoO_3$, ATP/$LaCoO_3$ and 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

2.5　PL 谱分析

图 5 为激发波长在 350 nm 处条件下的 ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$、ATP/$LaCoO_3$ 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 PL 光谱。由图 5 可见，与 ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$ 和 ATP/$LaCoO_3$ 相比，50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的发射强度明显减弱。这表明，复合 $LaCoO_3$ 纳米粒子后，复合材料的光生电子与空穴的复合几率得到了有效抑制，该复合材料具有优异的光生电子与空穴分离效率，从而有利于提高 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的光催化性能。

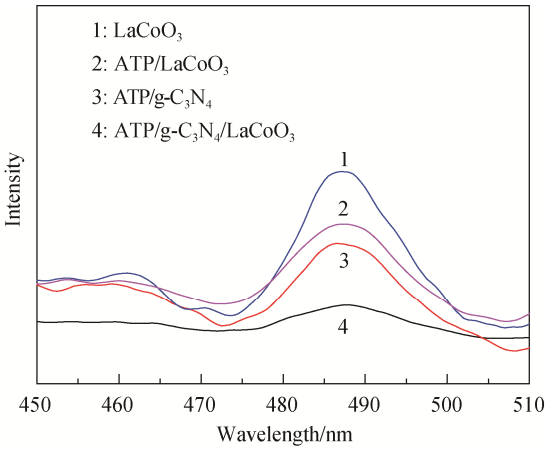


图 5　ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$、ATP/$LaCoO_3$ 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 PL 谱

Fig. 5　PL spectra of ATP/g-C_3N_4, $LaCoO_3$, ATP/$LaCoO_3$and 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

2.6　BET 分析

图 6 为 g-C_3N_4、ATP/g-C_3N_4 和 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 N_2 吸附-脱附曲线。

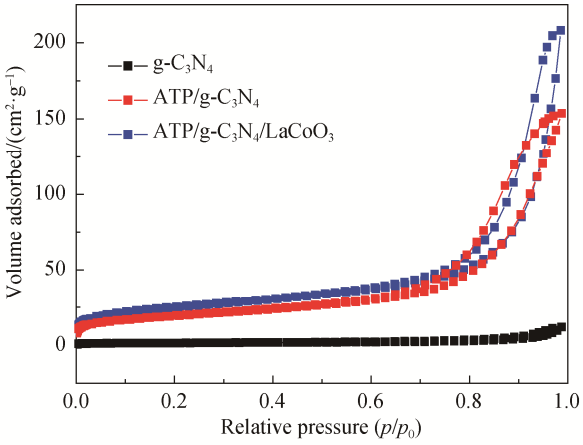


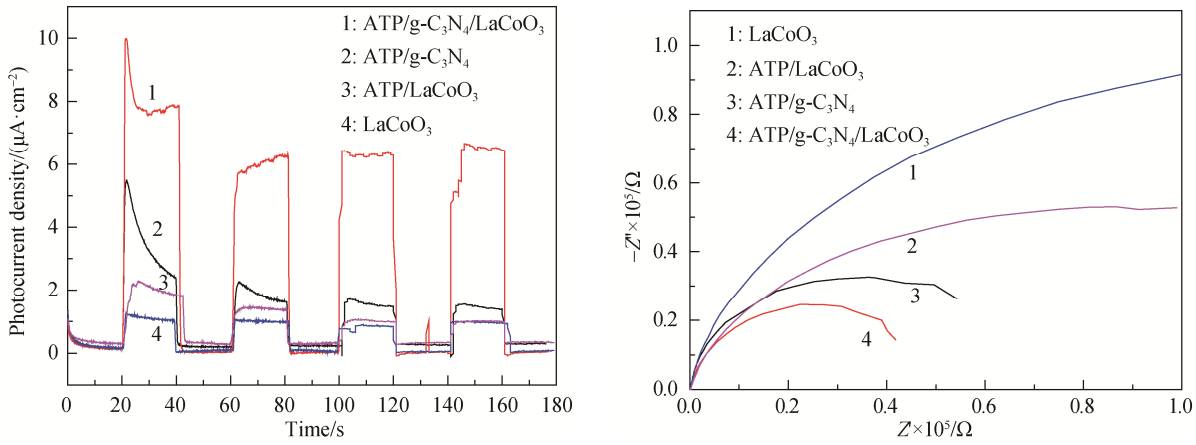
图 6　g-C_3N_4、ATP/g-C_3N_4 和 50%-ATP/g-C3N4/$LaCoO_3$ 的 N_2 脱附-吸附曲线

Fig. 6　N_2 absorption-desorption isotherms of g-C_3N_4, ATP/g-C_3N_4 and 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

由图 6 可以看出，与纯 g-C_3N_4 相比，ATP/g-C_3N_4 的 N_2 吸附量增加，这归因于具有多孔结构的热活化 ATP 载体的引入使其 N_2 吸附量大幅增加。而 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 N_2 吸附量略有下降，这主要由于在 600 ℃高温下，ATP 晶体结构遭到破坏，少量孔道结构融合造成 N_2 吸附量减小。g-C_3N_4、ATP/g-C_3N_4 和 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 比表面积依次为 3.93、66.68 m^2/g 和 71.20 m^2/g，这归因于 $LaCoO_3$ 纳米尺寸的作用，从而使得 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的比表面积略增大。这些所得的 BET 结果与 XRD 分析结论一致。

2.7　*I-t* 与 EIS 曲线

图 7 为 ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$、ATP/$LaCoO_3$ 以及 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的 *I-t* 和 EIS 曲线。



(a) (b)

图 7 g-C_3N_4、$LaCoO_3$、ATP/$LaCoO_3$ 和 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的 *I-t*(a)和 EIS 曲线(b)

Fig. 7 *I-t* curves (a) and EIS curves (b) of g-C_3N_4, $LaCoO_3$, ATP/$LaCoO_3$ and ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

由图 7a 可知，50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 表现出了最高的光电流强度，电流密度达 7.0 μA/cm^2，远高于 ATP/g-C_3N_4 (3.0 μA/cm^2)、$LaCoO_3$ (1.0 μA/cm^2)和 ATP/$LaCoO_3$ (2.0 μA/cm^2)，这表明 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 具有优异的光响应能力[21]。在 EIS 谱中，半径越小，相对应的电荷转移电阻就越小。由图 7b 可知，与 ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$ 和 ATP/$LaCoO_3$ 相比，50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 具有较小的半径，表明 50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 产生的电子转移速率加快，具有较好的光生电子-空穴分离能力[22]。

2.8 光催化脱硫性能

图 8 和图 9 分别为 ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$、ATP/$LaCoO_3$ 和不同比例 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料在H_2O_2作用下的光催化脱硫性能。如图 8 所示，在无光催化剂的作用下，H_2O_2 的脱硫效率仅有 6.5%，这归因于 H_2O_2 的氧化作用。当加入光催化剂后，脱硫率有所提高。与 ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$ 和 ATP/$LaCoO_3$ 相比，ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的脱硫率大幅提高，当光照时间为 150 min 时，脱硫率可达 85.3%。这归因于 $LaCoO_3$ 与 g-C_3N_4 之间的异质结构，提高了光响应和光生电子-空穴分离能力。图 9 为 $LaCoO_3$ 不同负载量条件下的 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的脱硫效果。50%-ATP/g-C_3N_4/ $LaCoO_3$ 复合材料的脱硫效率最高，而 30%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 和 70%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料脱硫效率却有所降低，这是因为 $LaCoO_3$ 负载量过少时，影响了光催化剂的活性位点；而当 $LaCoO_3$ 负载量较多时，粒子易团聚，产生的光生电子–空穴易自身复合，降低了光子的利用率[23]。图 10 为所得样品的光催化

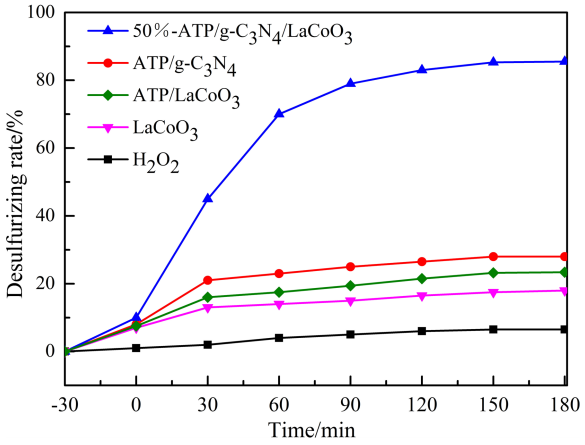


图 8 $H2O_2$、ATP-g-C_3N_4、ATP/$LaCoO_3$ 和 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 对 DBT 光催化脱除效率 D

Fig. 8 Photocatalytic desulfurization (D) of DBT for H_2O_2, ATP/g-C_3N_4, ATP/$LaCoO_3$ and ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

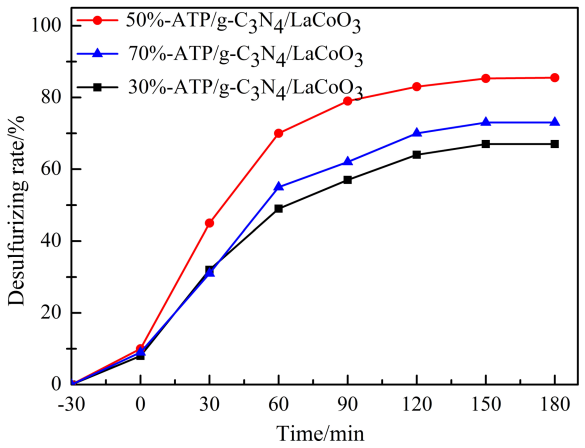


图 9 $LaCoO_3$ 不同负载量下的 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 对 DBT 降解效率

Fig. 9 Photocatalytic desulfurization of DBT for ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ with different ratios of $LaCoO_3$

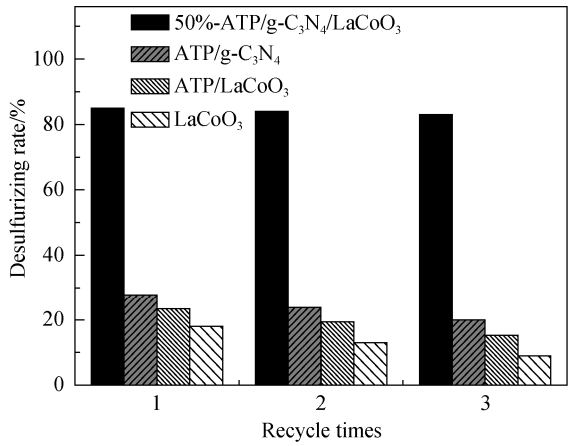


图 10　光催化剂循环 3 次试验后的脱硫性能对比

Fig. 10　Comparison of desulfurizing performance of the photocatalysts after cycling three times

脱硫循环稳定性能评价图。相比于 ATP/g-C_3N_4、$LaCoO_3$ 和 ATP/$LaCoO_3$，经过 3 次循环以后，50%-ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 脱硫效率基本保持不变，具有良好的循环稳定性能，这归结于：一方面，ATP 骨架的引入增强了 g-C_3N_4 的机械力学性能，维持了活性位点与 DBT 分子的界面作用；另一方面，$LaCoO_3$ 与 g-C_3N_4 之间的异质结构和协同效应。

2.9　光催化脱硫机理

鉴于上述结果与讨论，ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的光催化脱硫机理如图 11 所示。首先，在 ATP 表面生成膜状 g-C_3N_4，以提高了 g-C_3N_4 的比表面积和电子传输能力；其次，在 ATP/g-C_3N_4 表面复合 $LaCoO_3$ 粒子可以形成 Z-型异质结构[24]，有效增强了复合材料的可见光响应和吸收性能。可见光照射下，ATP/g-C_3N_4 和 $LaCoO_3$ 同时被激发，各自产生电子(e^-)与空穴(h^+)对，$LaCoO_3$ 的 CB 位上产生的电子转移到 ATP/g-C_3N_4 的 VB 位上，与其产生的空穴复合。ATP/g-C_3N_4 的 CB 位上产生的电子和 $LaCoO_3$ 的 VB 位上产生的空穴得到有效抑制，然后

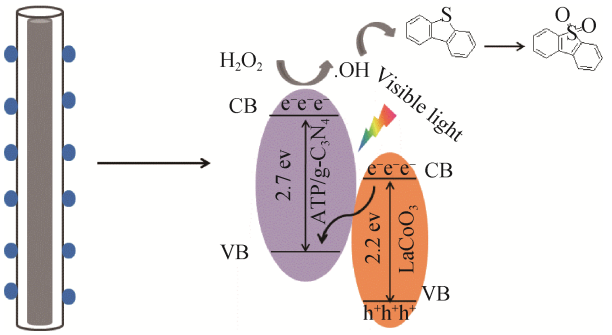


图 11　ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 的脱硫机理

Fig. 11　Photocatalytic oxidative desulfurizing mechanism of ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$

在 H_2O_2 的作用下产生大量·OH，·OH 具有强氧化能力，迅速将 DBT 氧化成极性的二苯并噻吩亚砜，最后通过 DMF 可将砜萃取出来，从而达到汽油脱硫的目的。

3　结论

1) 利用天然 ATP 的一维纳米结构特性来制得一维 g-C_3N_4 材料，并通过与 $LaCoO_3$ 复合形成 Z-型异质结来改善一维 g-C_3N_4 材料作为光催化剂所存在的缺陷。以 ATP 为载体，通过水热法在 ATP 表面均匀形成了膜状 g-C_3N_4，然后以 ATP/g-C_3N_4 为核体，通过溶胶-凝胶法成功制备了 Z-型异质结构的 ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合光催化材料。

2) 与 ATP/g-C_3N_4 和 $LaCoO_3$ 相比，ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 具有较高的比表面积、增强的可见光响应、吸收能力和电子传输性能。ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 对模拟汽油中的苯并噻吩(DBT)具有优异的脱除效果。当 $LaCoO_3$ 负载量为 50%，光照时间为 150 min 时，ATP/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 对模拟汽油中的 DBT 脱除率可达 85.3%。

参考文献:

[1] JANG J G, LEE Y K. Promotional effect of Ga for Ni_2P catalyst on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT[J]. Appl Catal B: Environ, 2019, 250: 181–188.

[2] SHARIFI K, HALLADJ R, ROYAEE S J, et al. Synthesis of W/HZSM-5 catalyst for simultaneous octane enhancement-desulfurization process of gasoline production[J]. Powder Technol, 2018, 338: 638–644.

[3] LI S W, LI J R, GAO Y, et al. Metal modified heteropolyacid incorporated into porous materials for a highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen[J]. Fuel, 2017, 197: 551–561.

[4] LI X H, YANG X N, ZHOU F, et al. Construction of novel amphiphilic $[Bmin]_3PMo_{12}O_{40}$/g-C_3N_4 heterojunction catalyst with outstanding photocatalytic oxidative desulfurization performance under visible light[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 100: 210–219.

[5] LI X Z, MA S J, QIAN H M, et al. Upconversion nanocomposite CeO_2:Tm^{3+}/attapulgite intermediated by carbon quantum dots for photocatalytic desulfurization[J]. Powder Technol, 2019, 351: 38–45.

[6] 王丹军, 岳林林, 郭莉, 等. 多孔结构 Bi_2WO_6 光催化剂的制备及其模拟燃油催化氧化脱硫活性[J]. 无机材料学报, 2013, 28(10): 1079–1086.
WANG Danjun, YUE Linlin, GUO Li, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2013, 28(10): 1079–1086.

[7] CHEN Y Q, SHEN C, WANG J, et al. Green synthesis of Ag-TiO_2 supported on porous glass with enhanced photocatalytic performance for oxidative desulfurization and removal of dyes under visible light[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(10): 13276–13286.

[8] MAMBA G, MISHRA A K. Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4)

nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation[J]. Appl Catal B: Environ, 2016, 198: 347–377.

[9] XU J, WANG Z P, ZHU Y F. Enhanced visible-light-driven photocatalytic disinfection performance and organic pollutant degradation activity of porous g-C_3N_4 nanosheets[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(33): 22727–22735.

[10] ZHAO M, HUI X, CHEN Z G, et al. Self-assembled synthesis of defect-engineered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 225: 154–161.

[11] LUO Y T, LUO J, HUA Y X, et al. One pot synthesis of α-$AgVO_3$/palygorskite nanocoposites with enhanced photocatalytic activity using triple roles of palygorskite: supporter, dispersant and growth-directing agent[J]. Dalton T, 2018, 47: 16855–16861.

[12] LAKBITA O, RHOUTA B, MAURY F, et al. Influence of the crystal structure of Ag_2CO_3 on the photocatalytic activity under visible light of Ag_2CO_3-Palygorskite nanocomposite material[J]. Appl Surf Sci, 2019, 464: 205–211.

[13] LUO J, ZHOU X, NING X, et al. Utilization of $LaCoO_3$ as an efficient co-catalyst to boost the visible light photocatalytic performance of g-C_3N_4[J]. Sep Purif Technol, 2018, 201: 309–317.

[14] LI X Z, ZUO S X, YAO C, et al. Integrated nanostructures of CeO_2/attapulgite/g-C_3N_4 as efficient catalyst for photocatalytic desulfurization: Mechanism, kinetics and influencing factors[J]. Chem Eng J, 2017, 326: 87–98.

[15] LI L L, BODEDLA G B, LIU Z T, et al. Naphthalimide-porphyrin hybridized graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. Appl Surf Sci, 2020, 499: 143755.

[16] ZHOU X S, QIU Y L, YANG G L, et al. Employing noble-metal-free $LaCoO_3$ as a highly efficient co-catalyst to boost visible-light photocatalytic tetracycline degradation over SnS_2[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 100: 94–201.

[17] WANG W J, LI G Y, AN T C, et al. Photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation utilizing sonochemical-synthesized g-C_3N_4/red phosphorus hybrid nanosheets as a wide-spectral-responsive photocatalyst: The role of type I band alignment[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 238: 126–135.

[18] WANG X Y, ZUO J C, LUO Y J, et al. New route to CeO_2/$LaCoO_3$ with high oxygen mobility for total benzene oxidation[J]. Appl Surf Sci, 2017, 396: 95–101.

[19] ZHUANG J G, ZHANG J, PANG J Y, et al. Fabrication of pyrimidine/g-C_3N_4 nanocomposites for efficient photocatalytic activity under visible-light illumination[J]. Dyes Pigments, 2019, 163: 634–640.

[20] GUO J F, LI P T, YANG Z. A novel Z-scheme g-C_3N_4/$LaCoO_3$ heterojunction with enhanced photocatalytic activity in degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Catal Commun, 2019, 122: 63–67.

[21] WANG Y P, LI Y K, ZHAO J L, et al. g-C_3N_4/B doped g-C_3N_4 quantum dots heterojunction photocatalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. Int J Hydrogen Energ, 2019, 44(2): 618–628.

[22] ZHANG L J, HAO X Q, LI Y B, et al. Performance of WO_3/g-C_3N_4 heterojunction composite boosting with NiS for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Appl Surf Sci, 2020, 499: 1–11.

[23] LI X W, CHEN D Y, LI N J, et al. AgBr-loaded hollow porous carbon nitride with ultrahigh activity as visible light photocatalysts for water remediation[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 229: 155–162.

[24] JIN Z H, HU R S, WANG H Y, et al. One-step impregnation method to prepare direct Z-scheme $LaCoO_3$/g-C_3N_4 heterojunction photocatalysts for phenol degradation under visible light[J]. Appl Surf Sci, 2019, 491: 432–442.