第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210036

改性高岭石/g-C_3N_4 复合材料光催化性能

程宏飞，赵炳新，张 蒙，徐培杰，陈心怡，李学亮

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院，北京 100083)

摘 要：采用酸碱刻蚀和热聚合法相结合的方法，以介孔高岭石(PK)为载体，双氰胺为前驱体，成功制备出一种可见光响应能力强、光催化效率高的新型二维层状介孔高岭石基光催化复合材料。通过 X 射线衍射、Fourier 变换红外光谱、扫描电镜、比表面积测试、紫外-可见吸收光谱、电化学阻抗谱等检测方法，对光催化复合材料的晶体结构、分子组成、微观形貌、比表面积和孔结构、光电化学性能进行表征。结果表明：当用酸碱处理后的 PK 与 g-C_3N_4 (GCN)的质量比为 1:3 时，制备出的 PK/GCN-3 复合材料具有更大的比表面积(25.9 m^2/g)和更宽的可见光吸收阈值(517 nm)。在 6 h 的可见光照射下，PK/GCN-3 对罗丹明 B 染料降解的表观反应速率常数是纯 GCN 的 5 倍。

关键词：介孔高岭石；石墨相氮化碳；光催化；热聚合法
中图分类号： **文献标志码**： **文章编号**：0454–5648(2021)07–1367–10
网络出版时间：2021–06–28

Photocatalytic Performance of Mesoporous Kaolinite/g-C_3N_4 Composite

CHENG Hongfei, *ZHAO Bingxin*, *ZHANG Meng*, *XU Peijie*, *CHEN Xinyi*, *LI Xueliang*
(School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A new two-dimensional layered mesoporous kaolinite based photocatalysis composite with strong visible light response and high photocatalytic efficiency was successfully prepared by acid-base etching and thermal polymerization, using mesoporous kaolinite (PK) as carrier and dicyandiamide as precursor. The crystal structure, molecular composition, microstructure, specific surface area, pore structure, and photochemical properties of the photocatalytic composites were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, specific surface area test, UV-Vis absorption spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and other detection methods. The results show that when the mass ratio of PK to *g*-C_3N_4 (GCN) is 1:3, the prepared PK/GCN-3 composite has a larger specific surface area (25.9 m^2/g) and a wider visible light absorption threshold (517 nm). The apparent reaction rate constant of PK/GCN-3 in terms of the degradation of Rhodamine B dye was 5 times that of pure GCN after 6 h visible light irradiation.

Keywords: mesoporous kaolinite; graphitic carbon nitride; photocatalytic performance; thermal polymerization method

随着工业化和社会的快速发展，污水和气体污染物的排放量与日俱增，尤其是挥发性有机化合物、酚类物质、持久性有机污染物和细菌病毒等有害物质对人体的健康和社会的长期稳定与发展带来一系列不同程度的危害[1–2]。针对环境污染物，已经有超滤[3]、吸附[4]、凝结[5]、生物处理[6]等多种传统净化方法，但其实际降解能力受其成本高、二次污染和不彻底性等制约。

近年来，以太阳能为能量来源、半导体材料为催化剂的光催化技术因其低成本、无毒害、持续性和环境友好性等优势，成为环境污染物降解方面新的研究方向。自 1972 年 Fujishima 等首次完成光催化水分解制氢试验后[7]，诸如 ZnO[8]、TiO_2[9]、CdS[10]、Bi_2WO_6[11]等半导体基光催化剂在过去一段时间取

收稿日期：2021–01–12。 修订日期：2021–02–15。
基金项目：山西省科技重大专项(20181101003)；内蒙古准格尔旗科技计划项目。
第一作者：程宏飞(1983—)，博士，教授。

Received date: 2021–01–12. **Revised date:** 2021–02–15.
First author: CHENG Hongfei (1983–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: h.cheng@chd.edu.cn

得了迅速发展。目前，合成 g-C_3N_4 (GCN)的主要方法有气相沉积法、电化学沉积法、溶剂热法和热聚合法等。热聚合法是近年来所有合成 GCN 方法中最常见的方法，但是通过热聚合法合成的 GCN 催化剂存在比表面积小、可见光利用率低、光生电子–空穴易复合等不足，严重抑制了其实际应用能力。针对 GCN 存在的不足，国内外研究者已经采取了多种改性与修饰方法来提高 GCN 的光催化性能，例如离子参杂、形貌改变、贵金属沉积以及异质结构筑等[12]。

高岭石是一种由硅氧四面体和铝氧八面体构成的层状硅酸盐矿物，具有分布广泛、吸附能力强、稳定性好、成本低廉的优势，是一种理想的吸附材料和光催化剂载体材料[13]。因此，可以将具有二维层状结构的 GCN 与高岭石片层组合，制备出更宽可见光响应和显著吸附-光催化性能的高岭石为载体的光催化材料[14]。本研究通过酸碱处理高岭石，制备出具有更大比表面积和孔体积的介孔高岭石(PK)。以 PK 为载体通过热聚合法成功制备出 PK/GCN 复合光催化材料，对其在可见光照射下的光催化性能进行评价。

1 实验

1.1 材料

所用的高岭石来自于河北张家口宣化地区，高岭石含量为 95%，结晶度指数为 1.03。氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、双氰胺($C_2H_4N_4$，DCD)、无水乙醇(C_2H_6O)、罗丹明 B(RhB)皆为分析纯。所用去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 介孔高岭石 首先将高岭石原矿粉末直接与浓度为 6 mol/L 的 NaOH 溶液以 5 g:100 mL 的固液比混合，放置在水浴锅 70 ℃恒温下持续搅拌 6 h 后，将混合液在离心机中以 4 000 r/min 的转速离心分离，之后用 50 mL 的去离子水连续洗涤固体沉积物 3~4 次，然后放置于烘箱中在 80 ℃的温度下持续烘干 24 h，得到碱处理后的高岭石。

随后将碱处理后的高岭石与浓度为 5 mol/L 的 HCl 溶液以 5 g: 100 mL 的固液比均匀混合，在水浴锅 80 ℃恒温条件下持续搅拌 6 h。将所得悬浮液离心分离后，用 50 mL 的去离子水连续洗涤固体沉积物 3～4 次，最后放置于烘箱中在 80 ℃的温度下持续烘干 24 h，研磨处理后得到介孔高岭石(PK)。

1.2.2 介孔高岭石/双氰胺前驱体 分别取 2 g、4 g、6 g、8 g、10 g 双氰胺(DCD)固体粉末放于盛有蒸馏水(50 mL，60 ℃)的烧杯中，持续搅拌 30 min 使 DCD 完全溶解。随后向每个烧杯中加入 2 g 制备好的 PK 粉末，室温下磁力搅拌 24 h。将 PK、DCD 混合液以 4 000 r/min 的转速离心分离后放置于烘箱中以 80 ℃烘干 24 h。研磨后得到不同质量配比的 PK/DCD 前驱体，记为 PK/DCD-1、PK/DCD-2、PK/DCD-3、PK/DCD-4、PK/DCD-5。

1.2.3 介孔高岭石/g-C_3N_4 光催化复合材料 分别取3 g提前制备好的不同质量配比的PK/DCD前驱体(PK/DCD-1，PK/DCD-2，PK/DCD-3，PK/DCD-4，PK/DCD-5)置于 40 mL 坩埚中，加盖不通入任何气体。空气气氛下以 2.5 ℃/min 升温至 550 ℃，恒温保持 4 h 后自然冷却至室温。研磨后可得淡黄色的 PK/GCN 固体粉末，分别标记为：PK/GCN-1、PK/GCN-2、PK/GCN-3、PK/GCN-4、PK/GCN-5。

1.3 材料表征

采用日本理学公司的RigakuD/MAX 2500PC型的 X 射线衍射仪分析样品的晶相组成。测定条件：Cu 靶，电压：40 kV，电流：100 mA，扫描步宽：0.02°，狭缝系统：*DS*=*SS*=1°，*RS*=0.3 mm，扫描速度：4°/min，扫描范围：2.5°～70°。采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 6700 型 Fourier 红外光谱仪分析样品的红外光谱(FTIR)，用 KBr 压片法制备样片，扫描范围为 4 000～400 cm^{-1}。采用日本日立公司生产的 SU 8020 型超高分辨率场发射扫描电镜分析样品的微观形貌。采用美国麦克公司生产的 ASAP 2460 型物理吸附仪分析样品的比表面积和孔结构。采用上海佑科仪器仪表有限公司生产的 N5000 紫外可见分光光度计分析样品的紫外–可见(UV-Vis)吸收光谱。采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI-760E 型电化学工作站分析样品的光电流(*I*-*t*)和电化学交流阻抗谱测试(EIS)。

1.4 光催化性能评价

利用北京波菲莱科技有限公司生产的PCX-50B型光催化反应系统装置进行光催化实验，采用合成的 PK/GCN 作为光催化剂。300 W 氙灯作为模拟太阳光光源，加滤波片使得波长 λ＞420 nm，利用磁力搅拌对溶液搅拌均匀，恒温水槽确保反应容器温度恒定在 25 ℃左右。实验以 RhB 作为降解目标污染物。将 0.2 g 催化剂加入到体积为 100 mL，浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液中。首先在黑暗条件下持续搅拌 1 h，使其达到吸附-解析平衡。随后打开氙灯，

定时取样，离心分离后取上清液，用紫外可见分光光度计在 553 nm 波长下测定溶液的浓度与吸光度。RhB 的光催化降解性能按式(1)计算:

$$D=\frac{c_0-c}{c_0}\times 100\% \quad (1)$$

式中：c_0 为 RhB 的初始浓度；c 为样品反应 t 时的 RhB 溶液瞬时浓度；D 为降解率。

2　结果与讨论

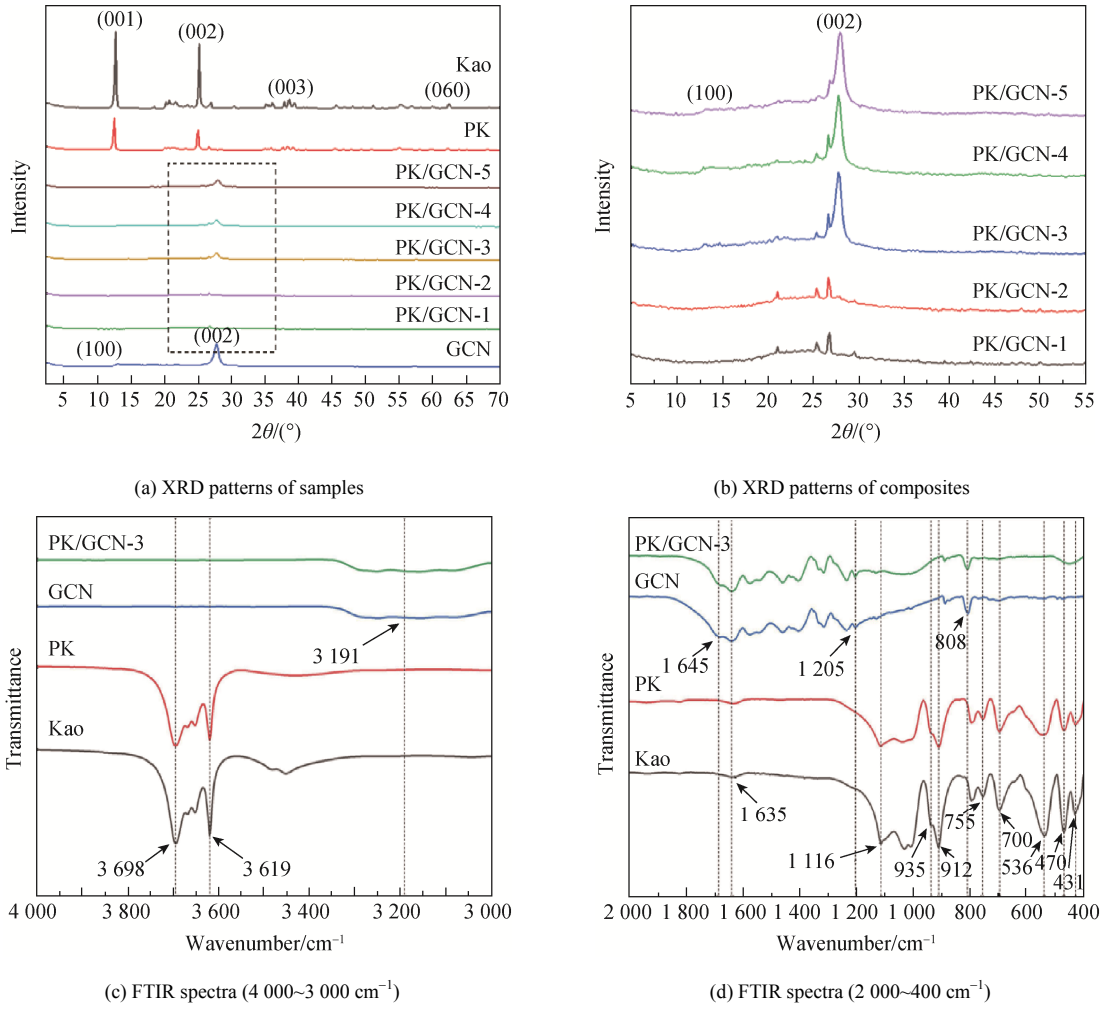
2.1　物相特征

图 1 为高岭石，g-C_3N_4(GCN)以及复合光催化材料的 XRD 和 FTIR 谱。从图 1a 可以看出，高岭石在 12.44°和 24.98°附近出现了 2 个强衍射峰，分别对应于高岭石的(001)和(002)晶面，在 35°～40°范围内出现 2 个“山”字形特征衍射峰以及在(001)和(002)衍射峰峰之间出现数量不等的特征衍射峰，这些特征峰峰形完美，且“山”字形峰分离明显，可以初步判断高岭石有较高的结晶度[15]。高岭石结晶度的精确计算方法应用最广泛的是 Hinckley 指数法(H_i)[18]。具体公式如下：

$$H_i=\frac{A+B}{A_t}$$

式中：A 和 B 分别表示高岭石的$(1\bar{1}0)$衍射峰和$(11\bar{1})$衍射峰到基线的高度；A_t 为$(1\bar{1}0)$衍射峰到背底线的距离。经计算，高岭石的 Hinckley 指数为 1.354[16]。酸碱处理后的高岭石样品在衍射角 38.56°，62.42°附近也出现(003)和(060)晶面的特征衍射峰。与高岭石相比较，PK 特征峰形状位置未发生变化，仅衍射峰的强度明显减弱，这是由于在用 NaOH 和 HCl 活化高岭石过程中，高岭石的片状晶体结构上生成了无定形的硅酸铝钠。而进一步酸处理后，Na^+和 Al^{3+}被溶解，形成片状结构的氧化硅介孔材料[17]。此外，GCN 分别在 12.44°和 27.6°附近[16]出现(100)和(002)晶面特征衍射峰(JCPDS No-87-1526)，两组晶面分别是由三嗪结构的面内堆积和芳香环结构层间堆积所致[18]。如图 1b 所示，PK/GCN 复合光催化材料的 XRD 谱中明显出现 GCN 的(002)晶面特征衍射峰，同时随着 GCN 含量的逐渐增多，PK/GCN 中所对应的(002)特征峰衍射强度不断增强，峰形更加尖锐对称，说明复合材料的结晶度不断提高。然而，PK/GCN 复合光催化材料中，并未出现高岭石的特征衍射峰，这是由于在高温煅烧 PK/DCD 前驱体时，高岭石已经转变成了结晶度与有序度较差的偏高岭石。图 1c 和 1d 为高岭石、PK、GCN、PK/GCN-3 光催化复合材料分别在 4 000~3 000 cm^{-1} 和 2 000~400 cm^{-1} 的红外吸收谱。如图 1c 所示，高岭石红外吸收谱中，在高频区(3 700 cm^{-1} ~ 3 600 cm^{-1})，强度大且峰形尖锐的 3 698 cm^{-1} 和 3 619 cm^{-1} 的振动谱带分别指代高岭石内表面羟基和内羟基的伸缩振动[19]。在图 1d 中，1 635 cm^{-1} 为高岭石中共插层水分子的振动谱带。在 1 200 ~ 800 cm^{-1} 的中频区，1 116 cm^{-1} 附近的振动谱带归属于 Si—O 的伸缩振动。935 cm^{-1} 和 912 cm^{-1} 附近的振动谱带分别属于内羟基和内表面羟基的弯曲振动。在低频区，755 cm^{-1} 和 536 cm^{-1} 附近的振动谱带属于 Al—O—Si 的弯曲振动，470 cm^{-1} 附近强的振动谱带属于 Si—O—Si 的伸缩振动[20]。PK 的红外光谱特征曲线与高岭石几乎相同，仅强度变弱，这可能是在酸碱处理活化高岭石过程中，高岭石部分 Al^{3+}、—OH 等离子或官能团流失，留下绝大多数的 Si—O 官能团。这些与 XRD 实验结果一致。

对于 GCN 的红外光谱谱图，主要有 3 个特征振动谱带。图 1c 和图 1d 所示，3 191 cm^{-1} 振动谱带强度较弱且峰形平缓属于芳香环缺陷位点处末端 NH_2 和 NH 官能团的伸缩振动，这是由于将 DCD 在高温煅烧热缩聚合成 GCN 过程中，未完全缩聚所致。在 1 645 cm^{-1}～1 205 cm^{-1} 频带范围中，出现的振动谱带属于 GCN 上的 C—N，CN 杂环的伸缩振动[21]。808 cm^{-1} 附近出现的振动谱带与 GCN 中 *s*-三嗪环的振动有关[22]。对于 PK/GCN-3 光催化复合材料，红外谱与 GCN 的类似，说明复合材料中存在 GCN 成分。此外，由于在 550 ℃的高温煅烧条件下高岭石已经转变成了偏高岭石，在复合催化材料红外谱图上，3 700 cm^{-1}～3 600 cm^{-1} 和 950 cm^{-1}～900 cm^{-1} 振动谱带分别对应高岭石的 OH 伸缩振动和 OH 弯曲振动消失。此外，470 cm^{-1} 和 431 cm^{-1} 处对应的 Si—O—Si 强度减弱，振动谱带变宽出现两峰叠加，这可能是热缩聚过程中 GCN 插层到高岭石内表面，并与高岭石中的 Si—O 发生反应[23]。从 PK/GCN-3 红外光谱中所体现出的高岭石和 GCN 的特征振动谱带可以证明，PK/GCN-3 光催化复合材料中同时存在 PK 和 GCN 纳米颗粒。



GCN is g-C_3N_4; Kao is Kaolinite; PK is mesoporous Kaolinite.

图 1 样品的 XRD 和 FTIR 谱

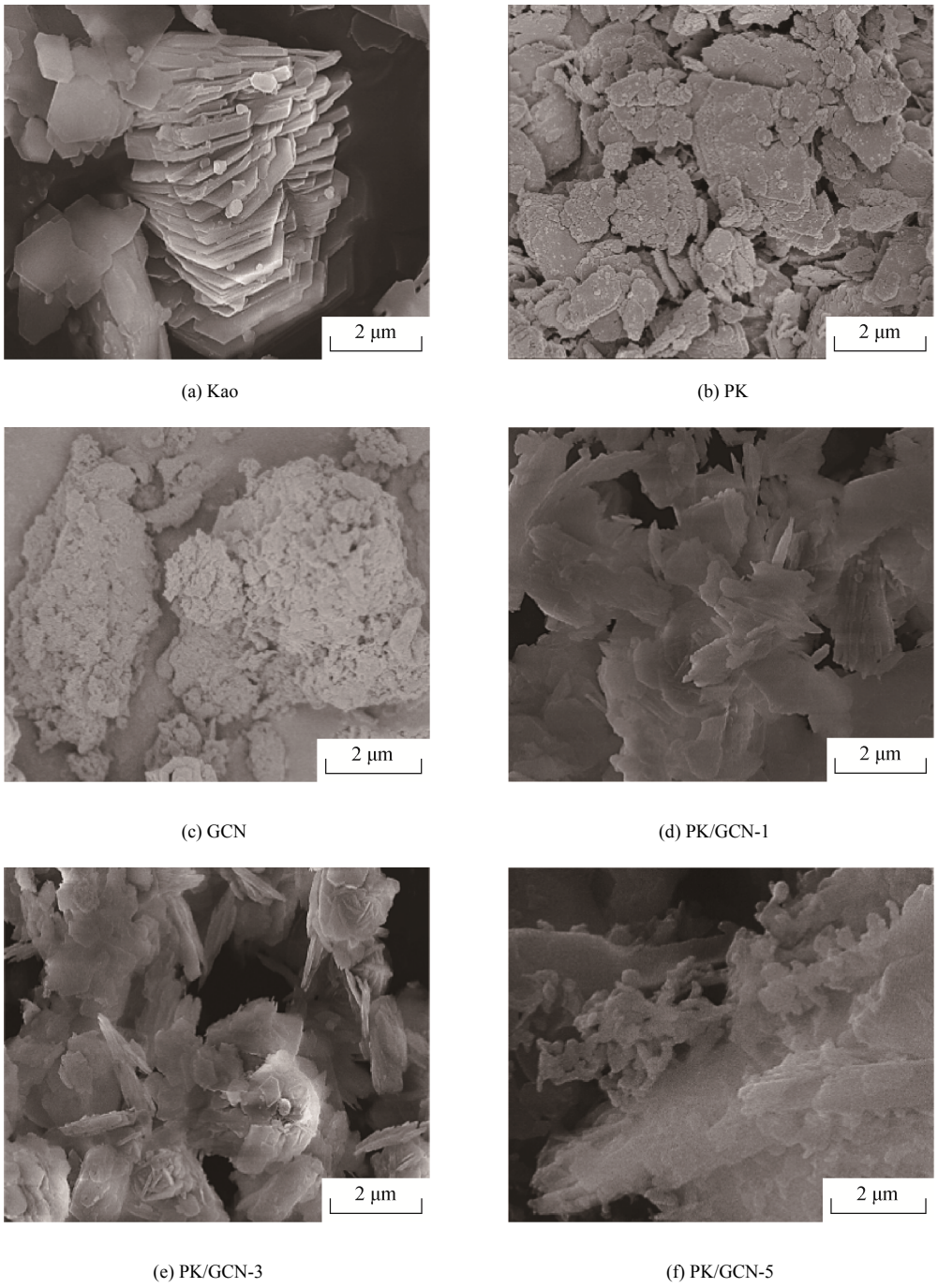
Fig. 1 XRD and FTIR patterns of samples

2.2 微观形貌

图 2 为高岭石、PK、GCN 以及所合成的 PK/GCN 复合光催化材料的 SEM 照片。由图 2a 可见，高岭石为六方片状形态，部分片状颗粒堆叠成集合体时多呈书册状、手风琴状或蠕虫状。平滑规则的平面不仅能够更大范围地负载、紧密结合 GCN 半导体纳米颗粒，还可使 GCN 纳米颗粒广泛均匀分布，减小了光生电子–空穴的重组与复合，从而有利于提高光催化降解效率。相对于高岭石，酸碱刻蚀后的 PK(图 2b)的表面比较粗糙且具有更大的比表面积与孔体积，更加有利于 PK 对 GCN 纳米半导体颗粒的负载与紧密结合。由图 2c 可见，在持续高温煅烧双氰胺前驱体(DCD)热缩聚合成 GCN 的过程中，GCN 颗粒会发生团聚现象，这将严重抑制光生载流子的分离与迁移，进而会降低 GCN 的吸附性能和光量子产率。以 PK 为载体，与不同质量配比的 GCN 颗粒混合均匀，经过高温煅烧热缩聚反应合成的 PK/GCN 复合光催化材料的微观形貌如图 2d～图 2f 所示。PK/GCN-1、PK/ GCN-3、PK/GCN-5 复合催化材料均具有较好的孔状和层状结构。同时随着 DCD 含量的增多，PK 表面负载的颗粒状或棒状结构的 GCN 颗粒越多。如图 2f 所示，过多 DCD 质量配比合成的复合材料，由于 DCD 在 PK 表面会发生团聚，比表面积与孔体积反而减小。可见，通过引入 PK，可以有效提高复合材料中 GCN 的分散性和孔结构，从而提高和增加了光生载流子在半导体表面的迁移效率以及光催化复合材料表面活性位点的数目，进而有效提高复合光催化材料对污染物的吸附与光催化降解效率。

2.3 比表面积和孔结构

从图 3a 的 N_2 等温吸脱附曲线可见，高岭石、GCN、PK/GCN-3 都属于Ⅳ型等温吸附曲线。在相对压力(p/p_0)较低时(p/p_0<0.1)，样品的等温线初始段呈现为陡峭的上升阶梯，后弯曲成平台的微孔填充



(a) Kao　(b) PK

(c) GCN　(d) PK/GCN-1

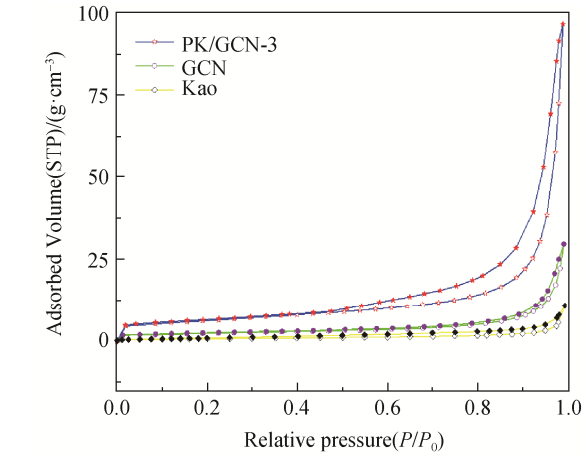
(e) PK/GCN-3　(f) PK/GCN-5

图 2　样品的 SEM 照片

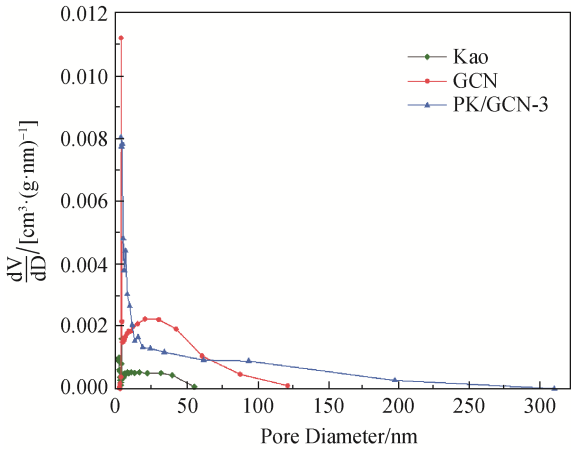
Fig. 2　SEM images of samples

和单层吸附。当相对压力中等水平时(p/p_0 = 0.1～0.5)，材料表面微孔所对应的单层吸附达到平衡，开始出现中孔的多层吸附。相对压力达到较高水平时(p/p_0>0.5)，随着压力增大，材料对氮气的吸附能力加强。由于存在毛细管凝聚和毛细管蒸发作用，等温线在同一相对压力下出现滞后环，进而证实了所合成材料具有介孔孔径。根据 IUPAC 分类，所测材料的滞后环为 H3 型，说明所合成的 PK/GCN-3 光催化材料具有片状颗粒形成的狭缝孔状结构，与 SEM 中的形貌特征一致。由图 3b 的孔径分布曲线可见，PK/GCN-3 的孔径主要分布在 5 nm 附近，高岭石的孔径主要分布在 10 nm 附近，GCN 的孔径主要分布在 25 nm 附近，3 个材料都有介孔结构，这与表 1 中所测试的数据基本吻合。由于在热缩聚合成 PK/GCN-3 催化剂时，GCN 颗粒大量附着缩聚于 PK 的孔隙表面以及部分高岭石片层结构断裂，使得复合材料表面的介孔结构数量大量减少，因此 PK/GCN-3 出现最小的孔径(2.798 nm)。由表 1 可知，

PK/GCN-3 具有比高岭石和 GCN 更大的比表面积和孔体积，这有利于复合催化剂更大面积吸收可见光以及吸附更多的污染物，有效提高 PK/GCN-3 光催化复合材料的吸附–光催化效率。



(a) N_2 adsorption and desorption isotherms



(b) Pore size distributions

图 3 高岭石、GCN 和 PK/GCN-3 复合光催化材料的氮气等温吸脱附曲线和孔径分布

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and the pore size distributions plot (inset) of kaolinite, GCN, and PK/GCN-3 composite

表 1 样品比表面积、孔容和孔径

Table 1 BET Surface area, pore volume and pore size of different samples

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Sore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore size/nm
Kaolinite	9.3	0.039	12.923
GCN	21.7	0.149	27.205
PK/GCN-3	25.9	1.178	2.798

2.4 光学及光电化学性能

为了对合成材料的光学性能进行分析，通过紫外-可见-近红外漫反射谱对光催化材料在一定波长范围(200～800 nm)内的吸光度进行了表征。如图 4a 所示，除了高岭石、PK 和 PK/GCN-1 外，其它材料在紫外光到可见光区域都表现出较强的吸光性能。与纯 GCN 相比较，合成的 PK/GCN-3 光催化复合材料具有较好的吸光能力和更宽的可见光吸收范围。有利于复合催化剂捕获吸收更宽波长范围的可见光，激发半导体表面活性位点产生光生空穴与光生电子，进而提高对有机污染物的氧化还原能力。

此外，半导体的带隙大小也是决定光谱吸收范围的一个关键因素。半导体禁带宽度计算公式如式(2)所示：

$$F(R)hv = C(hv - E_g)^2, F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

式中：$F(R)$为 Kubelba-Munk (K-M)函数；R 为漫反射率；h 为 Plank 常数；v 为光的频率；E_g 为半导体禁带宽度；C 为常数。

根据式(2)可以计算出各催化剂的 E_g，具体结果如图 4b 所示。单一相 GCN 的 E_g 约为 2.7 eV，复合光催化材料的 E_g 在 2.40～2.63 eV 之间，与 GCN 相比 E_g 有所减小。根据半导体本征吸收的长波限计算公式(3)可知，PK/GCN-3 (E_g = 2.4 eV)的本征吸收所对应的光吸收阈值(λ_0)为 517 nm，具有比 GCN (λ_0 = 459 nm)更宽范围的可见光吸收范围，这将促进 PK/GCN-3 捕获吸收更多的太阳能，转化为更多的光生电子–空穴，同时也有利于载流子的能级跃迁，进而提升量子产率和光催化效率。

$$\lambda_0 = \frac{1240}{E_g} \quad (3)$$

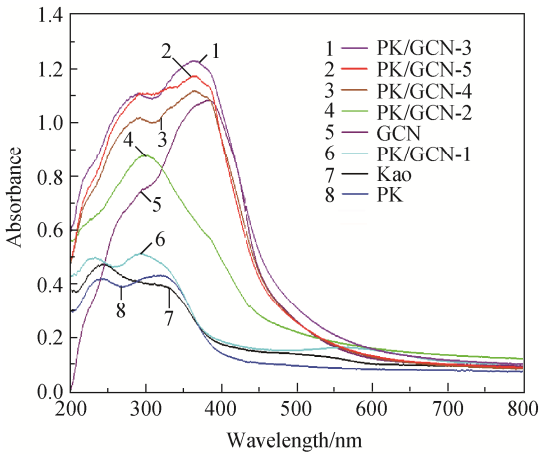
式(3)中：E_g 为禁带宽度，eV；λ_0 为光吸收阈值，nm。

此外，通过光电流响应曲线(I-t)和电化学阻抗图谱(EIS)对 PK/GCN-3 和 GCN 的光生电子-空穴的分离、迁移效率进行了研究。如图 4c 所示，PK/GCN-3 光催化复合材料具有比 GCN 颗粒更强的光电流强度，这是由于 PK/GCN-3 具有独特的二维层状结构以及具有比 GCN 更小带隙能的结果。与 GCN 相比，PK/GCN-3 复合材料具有更高效的光生电子–空穴分离和界面电荷迁移效率。如图 4d 所示，通过 EIS 图谱对光生载流子的电荷转移电阻与分离效率的对比发现，PK/GCN-3 复合材料所对应的奈奎斯特圆半径要比 GCN 对应的圆半径更小，说明电荷在 PK/GCN-3 复合材料迁移过程中受到的电阻要比 GCN 中的小，进一步说明了通过热聚合法与酸碱处理法合成的 PK/GCN-3 光催化复合材料具有

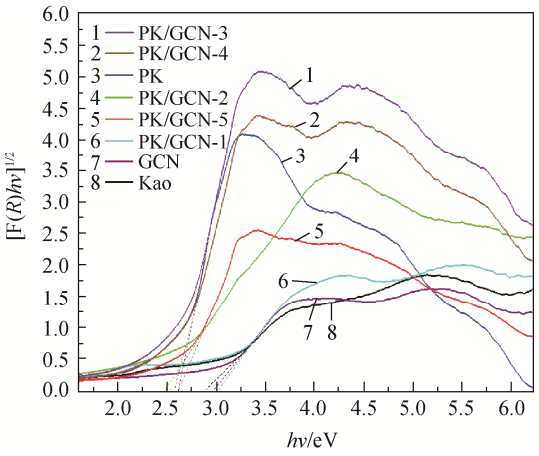
更好的光生电子与空穴的分离，迁移效率。这有利于 PK/GCN-3 材料中的光生电子与空穴迁移到半导体表面捕获位点，与电子给体或电子受体结合转化为具有强活性的自由基，进而与吸附在复合材料表面的有机污染物进行氧化还原反应，最终矿化为 CO_2、H_2O、无机盐小分子等物质。

2.5　光催化性能评价

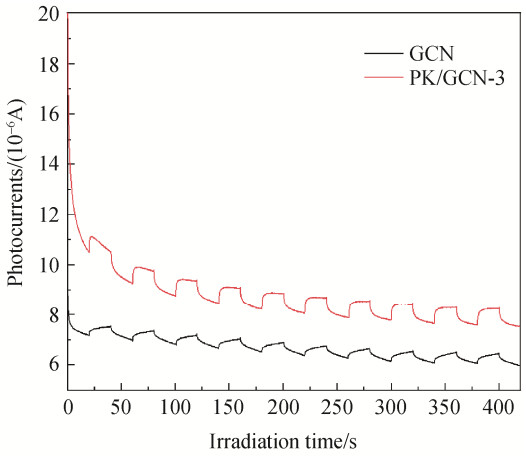
复合光催化材料的光催化降解性能，主要通过对目标污染物 RhB 的降解进行评价。如图 5a 所示，在可见光照射前首先要对样品进行 1 h 的黑暗处理



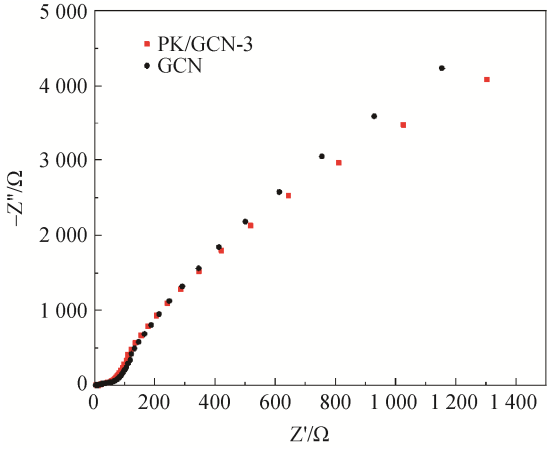
(a) UV-Vis DRS spectra



(b) Band gaps of composites



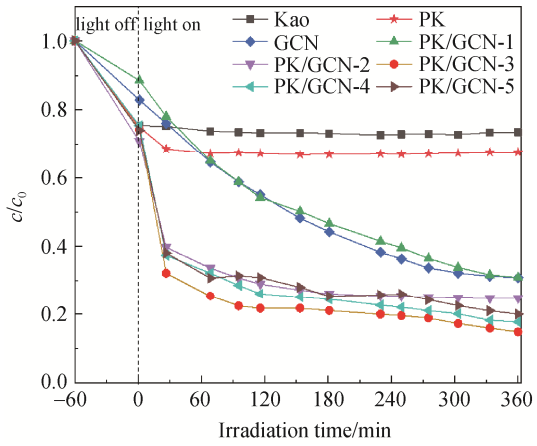
(c) I-t spectra



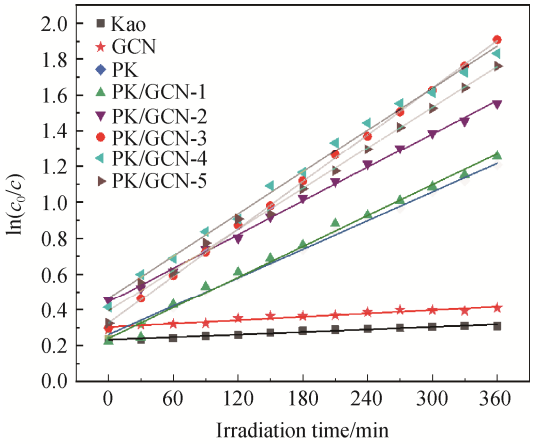
(d) EIS spectra

图 4　样品的紫外-可见光漫反射、禁带宽度、光电流和阻抗光谱

Fig. 4　UV-Vis DRS, band gaps, *I-t*, and EIS spectra of samples



(a) Photocatalytic degradation of RhB



(b) Frist-order kinetic relstionship of degradation RhB

图 5　可见光照射下复合材料对罗丹明 B 的光催化降解曲线和准一级动力学曲线

Fig. 5　Photocatalytic degradation and Linear transform ln(c_0/c) of the kinetic curves of RhB under visible light

达到吸附–解析平衡。除了 GCN 和 PK/GCN-1 外，其它样品都具有较强的吸附能力，吸附率达到 26%左右。在 300 W 氙灯照射下，除了高岭石和 PK 外，其它复合材料都表现出可见光相应的催化活性。与纯 GCN 相比，PK/GCN 复合催化剂表现出更强的光催化活性，其中 PK/GCN-3 的催化性能最强。经过 6 h 的可见光照射，PK/GCN-1、PK/GCN-2、PK/GCN-3、PK/GCN-4、PK/GCN-5 光催化复合材料对 RhB 的降解速率分别为 65%、66%、81%、77%、73%。然而，随着样品中 GCN 含量的持续增加，复合光催化剂的催化性能反而降低，主要是由于在 PK 表面过量负载 GCN，一方面不仅会覆盖 PK 表面大量的介孔和微孔结构，减弱 PK 对有机污染物的吸附能力；另一方面也降低了 GCN 颗粒在 PK 表面分散的均匀性，更多 GCN 颗粒出现团聚现象，这样会加速光生电子–空穴在催化剂表面的复合率，抑制载流子的有效分离，进而减弱复合光催化材料的光催化性能。

为了对合成的 PK/GCN 复合光催化材料的催化性能进行定量评价，采用 Langmuir-Hinshelwood 公式对复合材料对 RhB 的降解进行了准一级反应动力学线性模拟。

$$\ln(\frac{c_0}{c}) = kt \tag{4}$$

式中：c_0 表示罗丹明 B 吸附–解析平衡后的初始浓度；c 表示可见光照射 t 小时后对应的 RhB 浓度；k 表示表观反应速率常数。

根据式(4)，各种复合光催化材料的准一级动力学参数如表 2 所示。如图 5b 所示，PK/GCN 复合光催化材料均具有较强的光催化性能，其中 PK/GCN-3 的 k 最大，分别是 GCN，高岭石的 5 倍和 27 倍。进一步说明以酸碱处理后的 PK 为载体，负载 GCN 合成的复合光催化材料在可见光照射下具有更好的光催化性能。

表 2 不同催化剂在可见光照射下降解罗丹明 B 的准一级动力学参数

Table 2 Parameters of the pseudo-first order for RhB degradation under visible light over various catalysts

Samples	Fitted equation	K/min^{-1}	Correlation coefficient (R^2)
Kao	$y = 0.000\ 23x + 0.234\ 40$	0.000 23	0.990 86
PK	$y = 0.000\ 31x + 0.302\ 15$	0.000 31	0.991 61
GCN	$y = 0.001\ 15x + 0.261\ 76$	0.001 15	0.998 49
PK/GCN-1	$y = 0.002\ 85x + 0.240\ 59$	0.002 85	0.990 87
PK/GCN-2	$y = 0.003\ 12x + 0.445\ 06$	0.003 12	0.998 15
PK/GCN-3	$y = 0.006\ 38x + 0.326\ 07$	0.006 38	0.999 36
PK/GCN-4	$y = 0.003\ 90x + 0.461\ 44$	0.003 90	0.995 96
PK/GCN-5	$y = 0.003\ 83x + 0.378\ 97$	0.003 83	0.998 81

2.6 光催化反应机理探讨

酸碱刻蚀-热聚合法合成的 PK/GCN 复合光催化材料中，GCN 颗粒成功地负载在 PK 表面，该复合材料具有较好的亲水性，同时在 RhB 溶液中具有较好的分散性，有利于复合催化剂大面积地吸收更宽波长范围的可见光，促进光催化反应的进行。光催化反应机理以及电荷运移如图 6 所示，当用能量($h\nu$)大于等于禁带宽度(E_g)的紫外-可见光照射 PK/GCN 光催化复合材料时，GCN 半导体颗粒价带(VB)上产生的带负电的还原性电子(e^-)就会被激发迁移至导带(CB)，在 VB 上留下带正电荷的氧化性空穴(h^+)，最终在半导体表面形成光生电子-空穴对。同时，激子中的 e^-和 h^+通过扩散作用或外场作用下，克服彼此之间的静电引力而分离、迁移。此外，载流子在分离、迁移至半导体表面或者转移至表面吸附的俘获剂的过程中均会发生载流子的复合，并会通过发射光子等方式释放多余的能量。当光生电子–空穴迁移至半导体表面捕获位置时，e^-与 PK/GCN 复合材料表面的 O_2 结合转化为超氧自由基($\cdot O_2^-$)，随后 $\cdot O_2^-$ 将会与水分子反应生成·OH，OH^-和 O_2。·OH 的另一个来源是，h^+与 OH^-结合转化为具有强氧化性的·OH。最后，转化生成的具有强活性的自由基将会与 RhB 染料发生氧化反应，最终矿化为 CO_2，H_2O 和无机盐小分子。复合光催化材料降解染料是一个复杂的反应过程，其光催化反应过程如下列反应方程式所示[24]：

$$\text{PK/GCN} + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \tag{5}$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- \quad (6)$$

$$2\cdot O_2^- + 2H_2O \rightarrow 2\cdot OH + 2OH^- + O_2 \quad (7)$$

$$RhB + \cdot OH(h^+) \rightarrow intermediates \rightarrow mineralized\ products \quad (8)$$

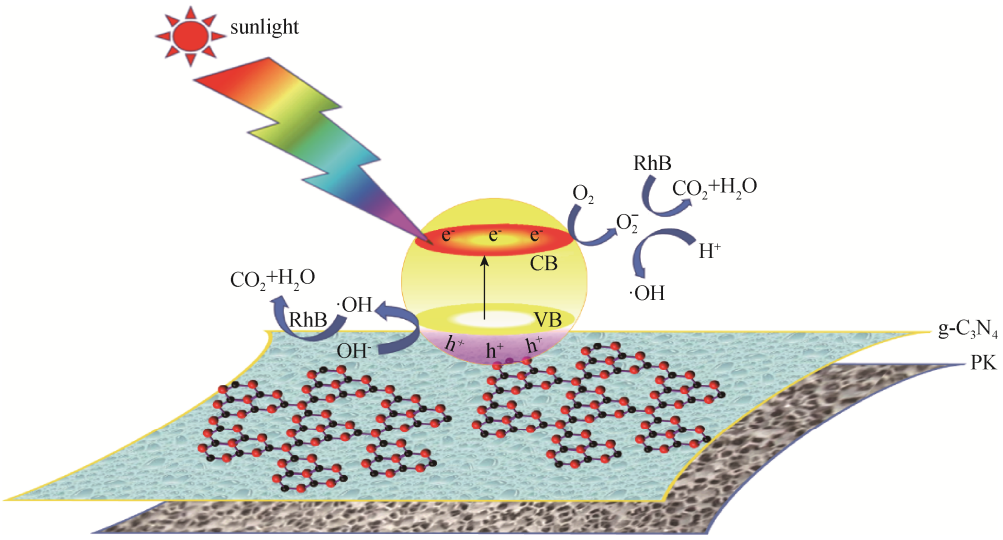


图 6　PK/GCN 光催化复合催化剂在可见光照射下的光催化反应机理示意图

Fig. 6　Schematic illustration of the charge separation and photocatalytic mechanism of PK/GCN composites under visible light irradiation

3　结论

1) 以高岭石为前驱体，采用酸碱刻蚀和热聚合法相结合的方法，成功制备出具有优良层状结构，高比表面积(25.9 m^2/g)，较大孔体积(1.178 cm^3/g)，宽可见光吸收阈(517 nm)的二维层状介孔高岭石基光催化复合材料(PK/GCN-3)。

2) 与纯 GCN 相比较，PK/GCN 光催化复合材料都具有较强的吸附能力，更窄的带隙结构，对可见光具有更宽的响应范围。在对 RhB 的光催化降解中，PK/GCN-3 复合光催化材料的表观反应速率常数是纯 GCN 的 5 倍。

3) PK/GCN 光催化复合材料较为显著的矿物学特征和光学性能，为今后合成性能更加优良的新型光催化复合材料奠定了基础。

参考文献:

[1] ZHANG G X, SUN Z M, DUAN Y W, et al. Synthesis of nano-TiO_2/diatomite composite and its photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde [J]. Appl Surface Sci, 2017, 412: 105–112.

[2] MITRA M, AZIZ H Y. Novel magnetically separable g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3PO_4/Co_3O_4 nanocomposites: visible-light-driven photocatalysts with highly enhanced activity [J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(6): 1540–1553.

[3] CUI X, CHOO K H. Granular iron oxide adsorbents to control natural organic matter and membrane fouling in ultrafiltration water treatment [J]. Water Res, 2013 47(13): 4227–4237.

[4] GUPTA V K, KUMAR R, NAYAK A, et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review [J]. Adv Colloid Interface Sci, 2013, 193: 24–34.

[5] LIN S H, LIN C M. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation [J]. Water Res, 1993, 27(12): 1743–1748.

[6] ZHAO Y, HUANG J, ZHAO H, et al. Microbial community and N removal of aerobic granular sludge at high COD and N loading rates [J]. Bioresource Technol, 2013, 143: 439–446.

[7] FUJISDIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.

[8] GARCIA G R, DE LA VILLA R V, MARTÍNEZ S, et al. Influence of ZnO on the activation of Kaolinite-based coal waste: pozzolanic activity and mineralogy in the pozzolan/lime system [J]. Appl Clay Sci, 2018, 156: 202–212.

[9] LI C, SUN Z, DONG X, et al. Acetic acid functionalized TiO_2/Kaolinite composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance through regulating interfacial charge transfer [J]. J Catal, 2018, 367: 126–138.

[10] SHANG L, TONG B, YU H, et al. CdS nanoparticle‐decorated Cd nanosheets for efficient visible light‐driven photocatalytic hydrogen evolution [J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(3): 1501241–1501248.

[11] Li C, Chen G, Sun J, et al. A novel mesoporous single-crystal-like Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity for pollutants degradation and oxygen production [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(46): 25716–25724.

[12] TONDA S, KUMAR S, BHARDWAJ M, et al. g-C_3N_4/NiAl-LDH 2D/2D hybrid heterojunction for high-performance photocatalytic reduction of CO_2 into renewable fuels [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(3): 2667–2678.

[13] SU L, ZENG X, HE H, et al. Komarneni, Preparation of functionalized Kaolinite/epoxy resin nanocomposites with enhanced thermal properties [J]. Appl Clay Sci, 2017, 148: 103–108.

[14] SUN Z, ZHANG X, DONG X, et al. Hierarchical assembly of highly efficient visible-light-driven Ag/g-C_3N_4/kaolinite composite photo

catalyst for the degradation of ibuprofen[J]. Journal of Materiomics, 2020, 6(3): 582–592.

[15] ZHANG S, LIU Q, CHENG H, et al. Intercalation of dodecylamine into Kaolinite and its layering structure investigated by molecular dynamics simulation [J]. J Colloid Interface Sci, 2014, 430: 345–350.

[16] N'Guessan N E, Joussein E, Courtin-Nomade A, et al. Role of cations on the dissolution mechanism of kaolinite in high alkaline media [J]. Appl Clay Sci, 2021, 205: 106037–106049.

[17] SUN J X, YUAN Y P, QIU L G, et al. Fabrication of composite photocatalyst g-C_3N_4–ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light [J]. Dalton Transact, 2012, 41(22): 6756–6763.

[18] XU H, YAN J, XU Y, et al. Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C_3N_4 (X=Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity [J]. Appl Catal B: Environmental, 2013, 129: 182–193.

[19] ZHANG S, LIU Q, CHENG H, et al. Frost, Intercalation of dodecylamine into Kaolinite and its layering structure investigated by molecular dynamics simulation [J]. J Colloid Interface Sci, 2014, 430: 345–350.

[20] VALÁŠKOVÁ M, BARABASZOVÁ K, HUNDÁKOVÁ M, et al. Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered Kaolinite structures [J]. Appl Clay Sci, 2011, 54(1): 70–76.

[21] BU Y, CHEN Z, LI W. Using electrochemical methods to study the promotion mechanism of the photoelectric conversion performance of Ag-modified mesoporous g-C_3N_4 heterojunction material [J]. Appl Catals B: Environmental, 2014, 144: 622–630.

[22] TONG Z, YANG D, XIAO T, et al. Biomimetic fabrication of g-C_3N_4/TiO_2 nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation [J]. Chem Eng J, 2015, 260: 117–125.

[23] 程宏飞, 杜贝贝, 孙志明, 等. 插层法制备 g-C_3N_4/高岭石复合材料及其光学性能[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(07): 1258 –1262.
CHENG Hongfei, DU Beibei, SUN Zhiming, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2017, 46(7): 1258 –1262.

[24] SUN Z, YUAN F, LI X, et al. Fabrication of novel cyanuric acid modified g-C_3N_4/Kaolinite composite with enhanced visible light-driven photocatalytic activity [J]. Minerals, 2018, 8(10): 437–452.