第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210164

Cu 重建凹凸棒石原位固载 CuO 量子点及其宽光谱固氮特性

杨 松[1]，储悉尼[1]，李文俊[1]，何承溧[1]，业绪华[1]，吴凤芹[1]，李霞章[1,2]

(1. 常州大学，江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心，江苏常州 213164；
2. 中国科学院兰州化学物理研究所，甘肃省应用黏土矿物重点实验室，兰州 730000)

摘 要：通过水热法用 Cu^{2+}置换酸活化凹凸棒石黏土(Pal)八面体阳离子实现晶格重建(Cu–Pal)，过量的 Cu^{2+}经过溶液 pH 值调变和煅烧后，在 Cu–Pal 表面原位生长出氧化铜量子点(CuO QDs)，从而制备出 CuO QDs/Cu–Pal 纳米复合材料，并将其应用于光催化固氮，考察了 Cu^{2+}用量对凹凸棒石微观形貌、光学性质和能带结构的影响。结果表明：Cu–Pal 具有更窄的带隙，将光响应范围从紫外光拓展到可见光。当 Cu^{2+}含量超过 5% (质量分数)时，Cu–Pal 表面的 CuO QDs 由于窄带隙(1.2 eV)增强了近红外光的吸收。20%含量下 Cu–Pal 纳米复合材料形成最匹配的 Type-I 异质结构，有效促进了光生载流子的分离，显著提高了光催化固氮性能。

关键词：凹凸棒石；晶格重建；氧化铜；量子点；异质结；光催化固氮
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2070–08
网络出版时间：2021–09–03



In Situ Growth of CuO Quantum Dots on Cu-Reconstructed Palygorskite for Wide-Spectrum Photocatalytic Nitrogen Fixation

YANG Song[1], *CHU Xini*[1], *LI Wenjun*[1], *HE Chengli*[1], *YE Xuhua*[1], *WU Fengqin*[1], *LI Xiazhang*[1,2]
(1. Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Key Laboratory of Clay Mineral Applied Research of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Octahedral cations of acid-treated palygorskite clay (Pal) were partially replaced by Cu^{2+} *via* hydrothermal method to achieve lattice reconstruction (Cu–Pal). CuO quantum dots (CuO QDs) were grown in situ on the surface of Cu–Pal by adjust the pH and thermal treatment in case of excess Cu^{2+}, which led to the formation of CuO QDs/Cu–Pal nanocomposite toward photocatalytic nitrogen fixation. The influence of Cu^{2+} content on the microstructure, optical property and band gap structure of Pal were studied. Results showed that the Cu substitution narrowed the band gap of Pal which extended the light response range from ultraviolet light to visible light. When the Cu^{2+} content exceeded 5% (in mass fraction), CuO QDs on the Cu–Pal surface effectively promoted the absorption of NIR light due to its rather low band gap (1.2 eV). 20% Cu–Pal formed the best-matched Type-I heterostructure and demonstrated the highest photocatalytic nitrogen fixation performance due to the enhanced charge separation.

Keywords: palygorskite; lattice reconstruction; copper oxide; quantum dots; heterostructure; photocatalytic nitrogen fixation

近年来，光催化固氮合成氨作为一种绿色环保、低能耗的合成氨方法引起了人们的广泛关注[1]。迄今为止，已经探索了许多光固氮催化剂，例如 Ru–TiO_2 纳米片[2]、WS_2 纳米片[3]、富空位的单层 BiO_{2-x}[4]等。然而，大多数光催化剂成本昂贵或制备工艺苛刻。天然矿物类光催化剂因其价格低廉、储

收稿日期：2021–03–09。　修订日期：2021–03–30。
基金项目：国家自然科学基金(51674043)；甘肃省应用黏土矿物重点实验室开放课题(CMAR-2020-2)。
第一作者：杨 松(1984—)，男，博士研究生。
通信作者：李霞章(1980—)，男，博士，研究员；
吴凤芹(1967—)，女，硕士，正高级工程师。

Received date: 2021–03–09.　**Revised date:** 2021–03–30.
First author: YANG Song (1984–), male, PhD candidate.
E-mail: 214175924@qq.com
Correspondent author: LI Xiazhang (1980–), male, Ph.D., Professor;
WU Fengqin (1967–), female, Professor.
E-mail: xiazhang@cczu.edu.cn; wfq@cczu.edu.cn

量巨大和活性位丰富，引起了研究者的广泛关注。凹凸棒石(又称坡缕石，简称 Pal)是一维棒晶形态的天然富镁铝硅酸盐黏土矿物，因其大的比表面积，优异的吸附性能和微孔结构而广泛用作催化剂载体[5−7]。Zhang 等[8]报道 Pal 中存在微量的 Fe_2O_3 成分，可充当紫外光响应的半导体光催化剂。然而，Pal 光响应范围在一定程度上限制了作为光催化剂的使用。Li 等[9−10]发现对 Pal 表面酸活化改性后本征带隙略有缩减，但仍为紫外光响应。由于 Pal 存在类质同晶取代现象，部分金属阳离子可以取代 Mg^{2+}，形成二八面体或二/三八面体过渡结构，得到具有不同理化性质的 Pal[7]。通过酸处理可以溶解 Pal 中的八面体阳离子，剩余的四面体硅保留 Pal 的晶体框架，而过渡金属离子晶格重建可以恢复 Pal 结构[11]。过渡金属阳离子 Cu^{2+}具有强大的供电子能力，其丰富的 *d* 轨道电子可分配给 N—N 反键轨道以激活配体[12]。与此同时，Cu^{2+}有望取代 Pal 八面体位置的 Mg^{2+}和 Al^{3+}，由于 Jahn–Teller 效应可促进对近红外光的吸收[13]。

本研究采用水热合成的方法使 Cu^{2+}取代占据酸活化 Pal 八面体阳离子位置，实现 Pal 棒晶的晶格重建。富余的 Cu^{2+}吸附在 Cu–Pal 表面，经过原位反应形成 CuO 量子点(QDs)。考察了 Cu^{2+}质量分数对 CuO QDs/Cu–Pal 复合材料结构与能带的影响及其光固氮的机理。

1　实验

1.1　样品制备

将 1 g Pal 溶解于 50 mL 3 mol/L 盐酸溶液中，再将悬浊液 80 ℃水浴处理 10 h，抽滤出固体，去离子水洗涤 3 次，最后于 80 ℃烘箱中干燥 12 h 获得酸改性 Pal (H-Pal)。

取适量 $CuCl_2·2H_2O$ 和 0.5 g H-Pal (Cu^{2+}的质量分别为 H-Pal 的 3%、5%、10%、15%、20%和 30%)溶解于去离子水中，超声波混合分散均匀。添加去离子水将悬浊液定容至 50 mL，80 ℃水热反应 15 h。再在溶液中滴加过量的氨水，溶液呈深蓝色，继续 80 ℃水热反应 3 h，溶液变成浅蓝色。静置，自然冷却至室温后，抽滤，将所得沉淀物用去离子水洗涤 3 次，放马弗炉中 300 ℃恒温煅烧 90 min，得到不同质量分数的 Cu–Pal。

1.2　样品表征

通过 D/Max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的结构进行表征，测试温度为室温，采用 Cu 靶 K_α 射线(λ=0.154 nm)，扫描速率 0.05(°)/s。通过 JEM-2100 型透射电子显微镜对样品的形貌进行观察，工作电压为 200 kV。采用 Nicolet 460 型光谱仪表征样品的 Fourier 变换红外(FTIR)光谱。使用 CARY 300/PE lambda 750S 型光谱仪进行样品的紫外−可见−近红外(UV–Vis–NIR)漫反射测试。采用 LS45 型荧光光度计表征分析样品的荧光光谱。采用 ESCALAB 250XI 型仪器获得样品 X 射线光电子能谱(XPS)，和价带谱(VB–XPS)。通过 Auto Lab 302 N 型电化学工作站表征分析了样品的阻抗、光电流和 Mott-Schottky 曲线。

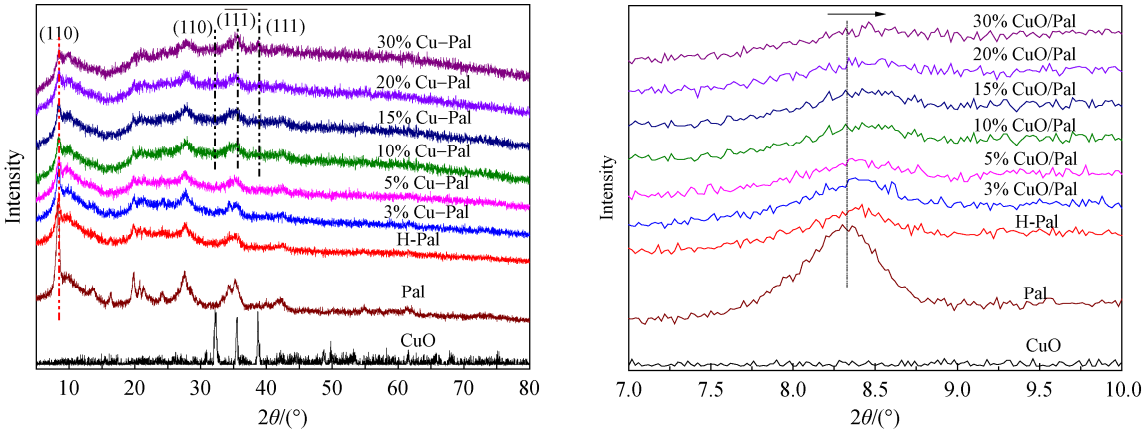
1.3　光固氮性能测试

使用 300 W 氙灯作模拟太阳光进行光催化固氮性能测试(用 780 nm 滤波片滤光，确保近红外光照射)。首先，将 50 mg 样品分散在 100 mL 去离子水中。在开灯前，将悬浊液在黑暗中搅拌 30 min，同时鼓入 N_2，以建立吸附平衡。在光催化固氮过程中，在反应温度 25 ℃保持 3 h。每 30 min 用注射器取样一次进行计算。NH_4^+浓度通过 Nessler 试剂法和 UV–Vis 分光光度计测量，吸收波长为 420 nm。

2　结果与讨论

2.1　物相组成

图 1 为 CuO、Pal、H-Pal 和不同质量分数的 Cu–Pal XRD 谱。图中 8.5°处位置存在尖锐的衍射峰，对应 Pal (JCPDS 88-1950)的(110)晶面。酸处理后 Pal 的(110)主衍射峰峰强减弱并向右偏移，表明 Pal 中八面体结构边缘位置上的部分 Mg^{2+}和 $A1^{3+}$被 H^+所置换，形成 H-Pal，虽仍保有坡缕石结构，但结晶度降低。引入 Cu^{2+}后，随着 Cu^{2+}含量的增加，3%和 5% Cu–Pal 样品中没有出现 CuO 的衍射峰，而 Pal 的(110)主衍射峰持续向高角度偏移，表明搭载 Cu^{2+}的 Pal 的主晶面发生了压缩，其相应晶格常数发生了变化，相应的第一性原理模拟计算结果也表明其晶胞参数中 *a*、*b*、*c* 值略有增大。以往研究表明，当 Pal 八面体中的 Al—O 键和 Mg—O 键部分被破坏时，引入的阳离子可以占据八面体阳离子空缺位实现晶格重建[14]，推测 Cu^{2+}与 H-Pal 中八面体阳离子位置处的 H^+发生了置换从而参与到 Pal 的骨架重建中。此外，10%、15%、20%和 30% Cu–Pal 样品在 32.5°、35.6°、38.7°处出现衍射峰，分别对应 CuO (JCPDS 89-5896)的(110)、($\overline{111}$)和(111)晶面。且衍射峰强度随负载量的增加逐渐增强，表明 Cu^{2+}在参与 H-Pal 的晶格重建后，多余的 Cu^{2+}吸附于 Cu–Pal 表面并原位生长成 CuO。



(a) XRD pattern of CuO、Pal、H-Pal and Cu–Pal with various mass ratio (b) Enlarged XRD pattern

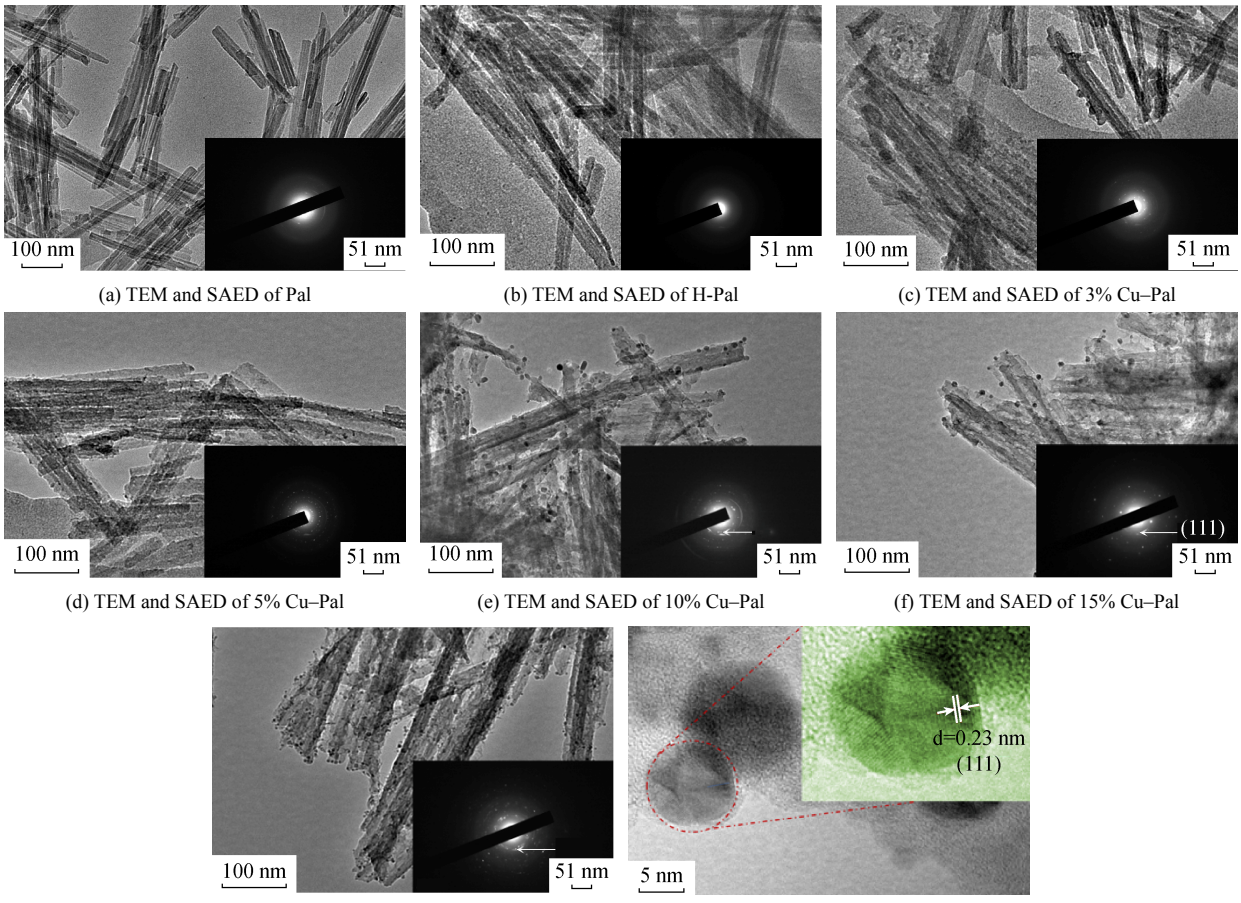
Pal represent palygorskite; H-Pal represent acid modified palygorskite; Cu-Pal represent Cu reconstructed palygorskite.

图 1 CuO、Pal、H-Pal 和不同质量分数的 Cu–Pal XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of CuO, Pal, H-Pal and Cu–Pal with various mass ratio

2.2 微观形貌

图 2 为 Pal、H-Pal 和不同质量分数的 Cu–Pal 的 TEM 图。图 2a 为 Pal 的形貌，呈棒状结构，表面光滑，而图 2b 中 H-Pal 表面粗糙，对应选区电子衍射(SAED)均无衍射环，表明 Pal 和 H-Pal 呈无定形态。图 2c 中 SAED 插图出现衍射环，表明 Cu^{2+} 可能替换了 H-Pal 中的部分金属阳离子。图 2d 中，5% Cu–Pal 表面有出现 CuO 颗粒的趋势，结合图 1 中 5% Cu–Pal 谱无 CuO 衍射峰的结果，表明 5% Cu^{2+} 完全参与 H-Pal 的晶格重建且 5%是参与 H-Pal 晶格



(a) TEM and SAED of Pal (b) TEM and SAED of H-Pal (c) TEM and SAED of 3% Cu–Pal

(d) TEM and SAED of 5% Cu–Pal (e) TEM and SAED of 10% Cu–Pal (f) TEM and SAED of 15% Cu–Pal

(g) TEM and SAED of 20% Cu–Pal (h) HRTEM of 20% Cu–Pa

图 2 Pal、H-Pal 和不同质量分数 Cu–Pal 的 TEM 图及对应 SAED 图

Fig. 2 TEM and SAED images of Pal, H-Pal and Cu–Pal with various mass ratio

重建的饱和浓度。图 2e～图 2g 分别为 10%、15%、20% Cu–Pal 的 TEM 图，其中 CuO 纳米颗粒分散均匀且数量逐渐增加，对应 SAED 插图中衍射环强度增强。图 2h 为 20% Cu–Pal 的 HRTEM 图，其中 CuO QDs 的直径约为 5 nm 且结晶度良好，晶面间距 d 为 0.23 nm，对应(111)晶面。

2.3　光学性质

图 3a 为 H-Pal 和不同质量分数 Cu–Pal 的 UV–Vis–NIR 谱。H-Pal 的吸收边位于 440 nm 处，而 Cu–Pal 拓展了材料的光吸收范围，5% Cu–Pal 的吸收边红移至 550 nm 的可见光区域。相比于 H-Pal，3%和 5% Cu–Pal 在 550～1 400 nm 范围内具有强烈近红外光吸收带，这归因于 Cu^{2+}替换占据 Pal 中八面体阳离子(Mg^{2+}和 Al^{3+})位置形成的 Jahn-Teller 效应[13]。而 5%、10%、15%和 30% Cu–Pal 在 550～1 400 nm 近红外光范围内逐渐增强的吸收带，主要因为 Cu–Pal 晶格重建产生的 Jahn–Teller 效应和 Cu–Pal 表面原位生长出更多的 CuO QDs，从而促进了对近红外光的吸收[15]。根据 Tauc 曲线公式：

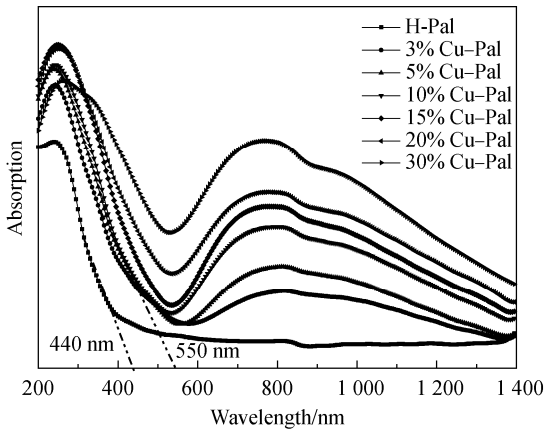
$$(\alpha h\nu)^{n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

计算出样品的带隙(E_g)，其中 α 是吸收系数，$h\nu$ 是光子能量，A 是常数。如图 3b 所示 Tauc 曲线，计算出 H-Pal 的 E_g 为 3.4 eV，5% Cu–Pal 的 E_g 为 2.75 eV。

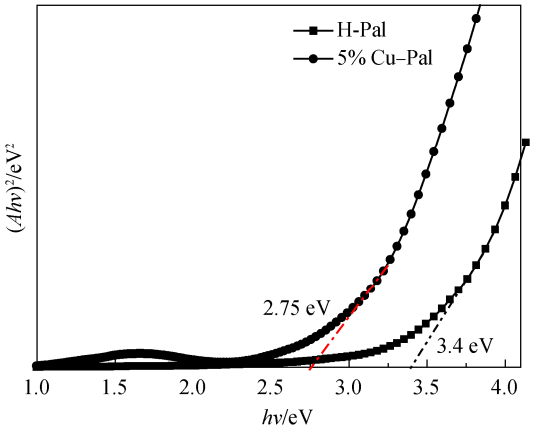
通过荧光光谱(PL)反映催化剂光生电子和空穴的复合速率，复合速率快的材料具有较高的发光强度[10]。图 4 为 200 nm 激发光下，不同质量分数 Cu–Pal 的 PL 光谱。3% Cu–Pal 具有最强的荧光发射峰，表明光生 e^-/h^+对的复合速率最快。当 Cu^{2+}质量分数小于 20%时，荧光发射光谱的强度逐渐下降，20% Cu–Pal 的荧光发射光谱最弱，表明光生 e^-/h^+对的分离效率最高。Cu^{2+}质量分数大于 20%时，荧光发射强度升高，这是因为光生 e^-/h^+对的复合平衡被破坏。

2.4　元素组成

图 5a 为 CuO、5% Cu–Pal 和 20% Cu–Pal 样品的扫描全谱，材料表面元素包含 C、Mg、Al、O、Si 和 Cu，其中 C 1s 峰用于校准。图 5b 为样品的 Cu 2p 光谱，样品 20% Cu–Pal 比 5% Cu–Pal 具有更强的峰强，主要因为富余 CuO QDs 的生成。相比 5% Cu–Pal，20% Cu–Pal 的峰向更高结合能处偏移，这是由于 CuO QDs 与 Cu–Pal 间形成了共价键。图 5c 为样品的高分辨率 Al 2p 谱，其峰的偏移表明 Pal 中部分 Al^{3+}被 Cu^{2+}替代。图 5d 和图 5e 分别为样品的 Si 2p 和 Mg 1s 的光谱，随 Cu^{2+}用量的增加，Si 2p 和 Mg 1s 同时向高结合能处移动，这归因于部分 Cu^{2+}取代占据 Pal 中原本 Mg^{2+}的位置，从而导致 Si 元素周围化学成分环境变化。如图 5f 所示，CuO QDs 和 5% Cu–Pal 的 VB–XPS 表明 VB 与 E_f 之间的差值分别为 0.38 V 和 1.13 V。



(a) UV–Vis–NIR spectra of H-Pal and Cu–Pal



(b) Tauc plots of H-Pal and Cu–Pal

图 3　H-Pal 和不同质量分数 Cu–Pal 的 UV–Vis–NIR 谱和 Tauc 曲线图

Fig. 3　UV–Vis–NIR spectra and tauc plots of H-Pal and Cu–Pal

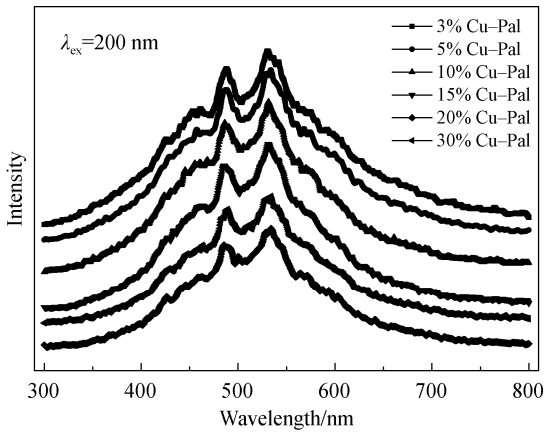
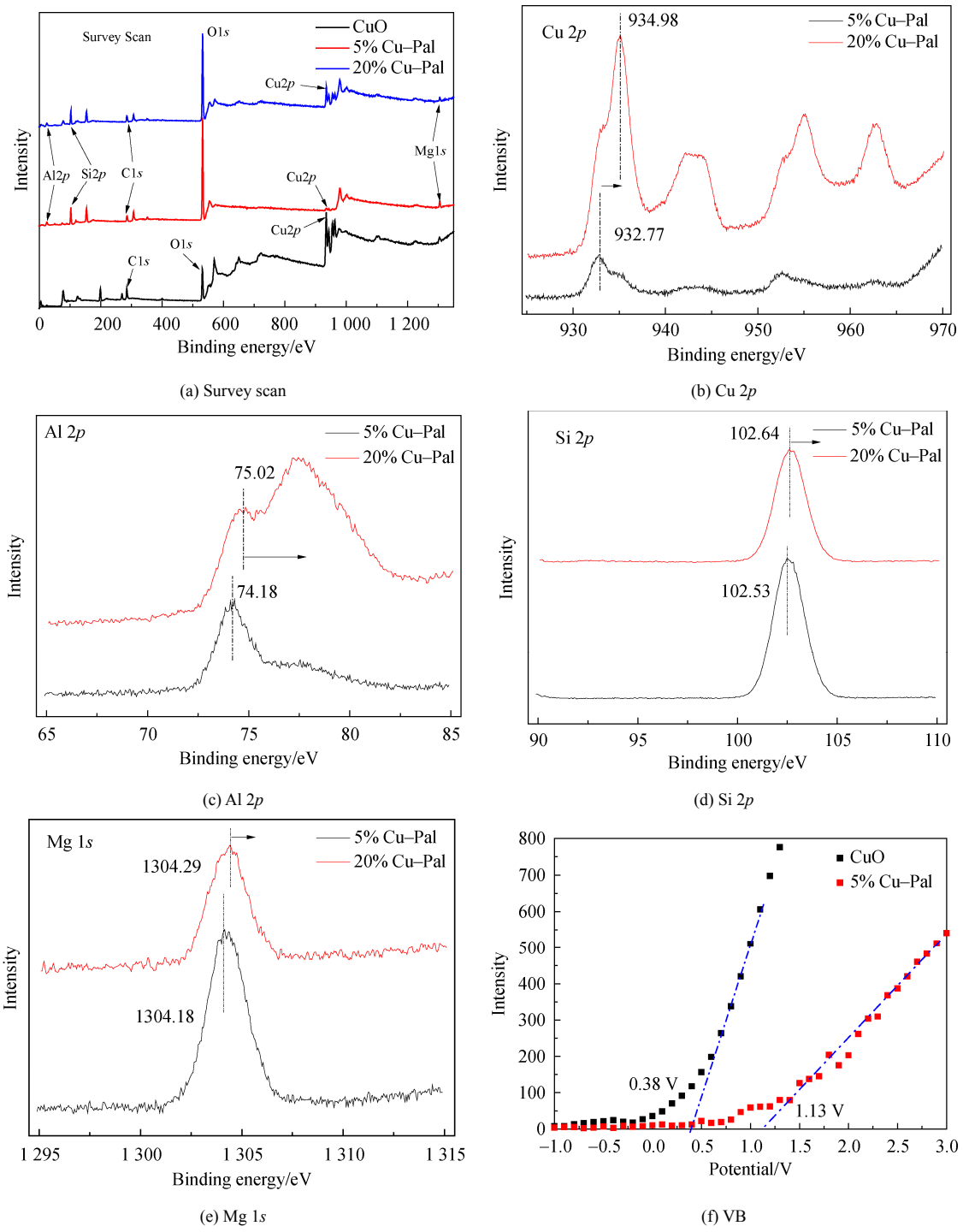


图 4　不同质量分数 Cu–Pal 的 PL 图

Fig. 4　PL spectra of Cu–Pal with various mass ratio



(a) Survey scan (b) Cu 2*p*

(c) Al 2*p* (d) Si 2*p*

(e) Mg 1*s* (f) VB

图 5 CuO、5% Cu–Pal、20% Cu–Pal 的 XPS 谱

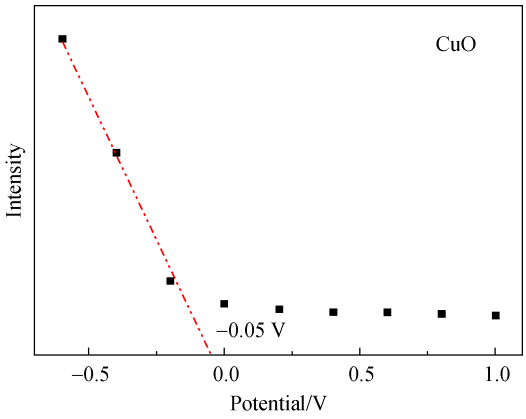
Fig. 5 XPS spectra of CuO, 5% Cu–Pal and 20% Cu–Pal

2.5 电化学性质

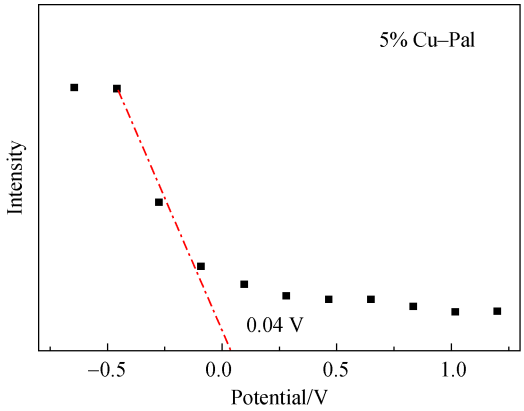
图 6a～图 6c 分别为 CuO、5% Cu–Pal 和 20% Cu–Pal 的 Mott–Schottky 曲线。Mott–Schottky 曲线的负斜率表示 CuO 和 5% Cu–Pal 为 *p* 型半导体，可得 CuO，5% Cu–Pal 和 20% Cu–Pal 的平带电势(V_{fb})为–0.05 V、0.04 V 和–0.02 V(相对于 Ag/AgCl 电极)，分别对应于 Fermi 能级(E_f)为 0.15 V、0.24 V 和 0. 18 V (相对标准氢电极电位)。结合图 5f 的分析，可算出 CuO 和 5% Cu–Pal 的 E_{VB} 分别为 0.33 V 和 1.37 V。根据公式：$E_{CB}=E_{VB}-E_g$，代入 CuO 的 E_g (1.2 eV)[1]，可算出 CuO 和 5% Cu–Pal 的 E_{CB} 分别为–0.87 V 和 –1.38 V。

图 7a 为模拟太阳光照射下样品的光电流响应。因为光生 e^-/h^+的快速复合，5%和 10% Cu–Pal 均表现出

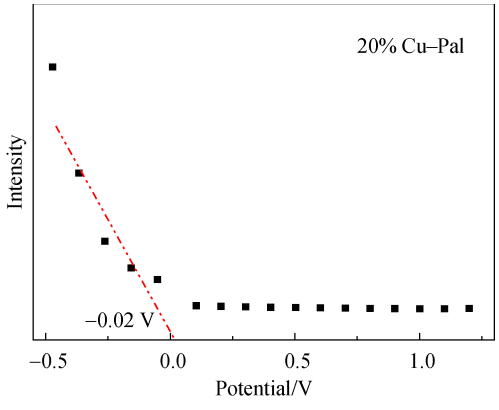
比其他样品低的电流密度。20% Cu–Pal 显然表现出最高的光电流强度，表明光生电子/空穴迁移分离效率显著提高，且产生了更多的光生电荷载流子。如图 7b 所示，20% Cu–Pal 的 EIS 光谱的弧半径比 5% Cu–Pal 和 10% Cu–Pal 样品的弧半径小得多，表明 20% Cu–Pal 的电阻值更低且界面电荷能够更快转移到材料表面。由图 7a 和图 7b 可见，CuO QDs 和 Cu–Pal 建立的异质结促进了光生电荷载流子的分离。



(a) Mott-Schottky of CuO



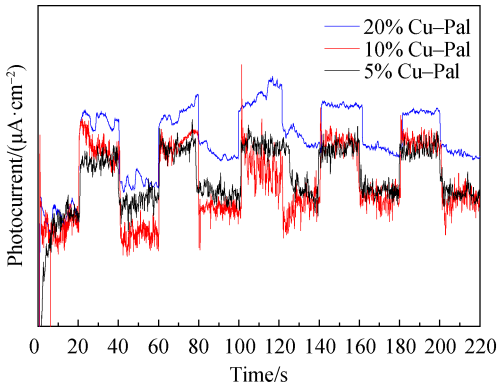
(b) Mott-Schottky of 5% Cu–Pal



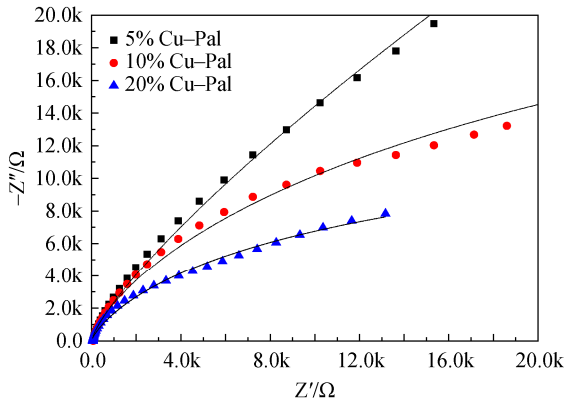
(c) Mott-Schottky of 20% Cu–Pal

图 6　CuO、5% Cu–Pal 和 20% Cu–Pal 的 Mott–Schottky 曲线

Fig. 6　Mott–Schottky spectra of CuO, 5% Cu–Pal and 20% Cu–Pal



(a) Photocurrent response of Cu–Pal



(b) EIS of Cu–Pal

图 7　Cu–Pal 的瞬态光电流响应图和阻抗图

Fig. 7　Photocurrent response and EIS of Cu–Pal

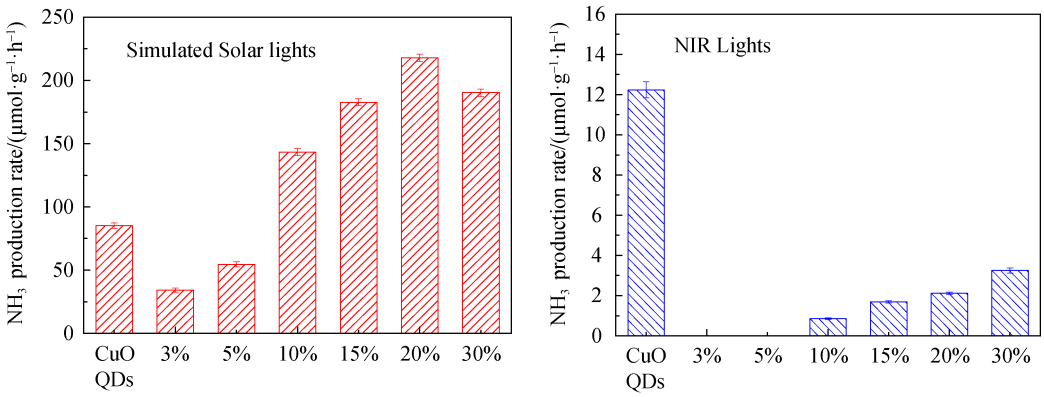
2.6　光催化固氮性能

图 8 为在水中对样品的光催化固氮活性测试。每个 NH_4^+浓度被测量 3 次取平均值，标准偏差均小于 5%。图 8a 为各个样品模拟太阳光下 3 h 内的平均产氨速率。随着 Cu^{2+}质量分数的增加，光催化固氮产氨速率加快，其中 20% Cu–Pal 平均产氨效率最高为 217.87 μmol·g_{cat}^{-1}·h^{-1}，远高于普通 CuO/Pal 复合材料(仅有 6.9μmol·g_{cat}^{-1}·h^{-1})；当 Cu^{2+}质量分数超过 20%时产氨速率降低，这是由于表面过量的 CuO 破坏了电子空穴的分离效果。图 8b 为近红外光($\lambda > 780$ nm)下各样品 3 h 内的平均产氨速率，其中氧化铜量子点(CuO QDs)的平均产氨速率最快为 12.23 μmol·g_{cat}^{-1}·h^{-1}，3%和 5% Cu–Pal 没有氨生成，随 Cu^{2+}质量分数大于 5%且逐渐增加，Cu–Pal 的产氨速率逐渐加快，表明在近红外光下 CuO QDs 的存在促进了光催化固氮活性。

2.7　光催化固氮机理

基于上述分析，提出 CuO QDs/Cu–Pal 复合材料的光催化固氮机理如图 9 所示。根据计算得到的 2 种半导体的能带结构可看出，5% Cu–Pal 的 CB 的

电势比 CuO QDs 更负，因此光生 e^-可以由接触电场驱动从 5% Cu–Pal 迁移至 CuO QDs 的 CB 位置。同时，5% Cu–Pal 的 VB 的电势比 CuO QDs 更正，因此光生 h^+也可以从 5% Cu–Pal 迁移到 CuO QDs 的 VB 位置，从而形成 I 型(Type-I)异质结。当激发光波长小于 550 nm 时，5% Cu–Pal 和 CuO QDs 同时被激发，Type-I 异质结的形成促使光生电子和空穴在界面处的有效分离。相比 N_2/NH_3 的标准氧化还原电势–0.092V (*vs* NHE)[11]，CuO QDs 的 CB 电势更负，可以有效地将 N_2 还原为 NH_3。当激发光波长大于 550 nm 时，光催化固氮活性主要归因于 CuO QDs 对长波光子的吸收与自激发。



(a) Simulated solar light (b) NIR light

图 8 不同条件下 CuO QDs、3%～30% Cu–Pal 样品光催化固氮性能测试

Fig. 8 Photocatalytic nitrogen fixation performance of CuO QDs and 3%～30% Cu–Pal

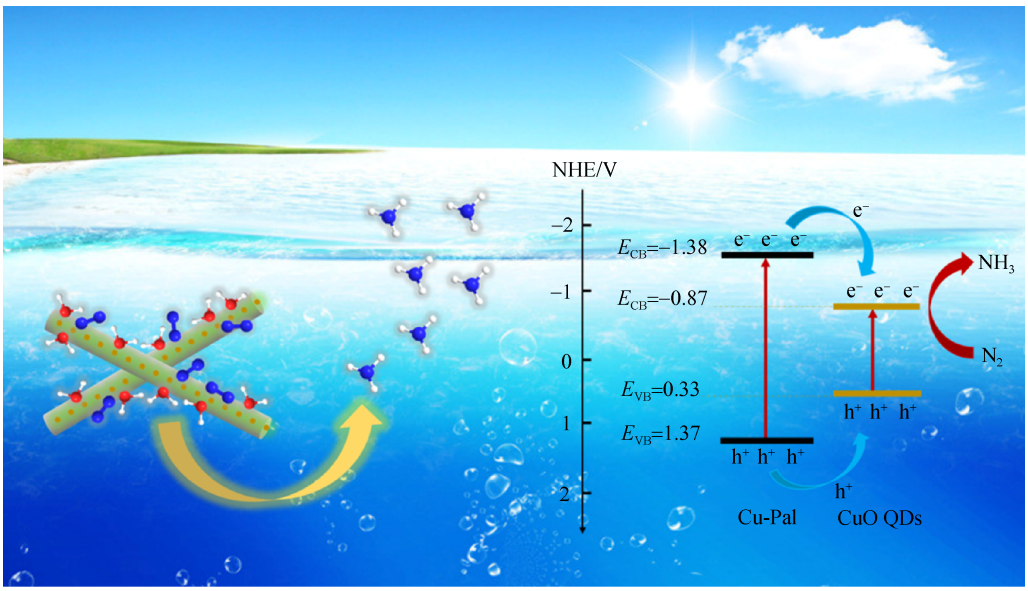


图 9 CuO QDs/Cu–Pal 复合异质结光催化固氮机理

Fig. 9 Photocatalytic nitrogen fixation mechanism of CuO QDs/Cu–Pal heterostructure

3 结论

通过水热法成功制备出 Cu 重建凹凸棒石负载 CuO 量子点(CuO QDs/Cu–Pal)纳米复合材料。5%的 Cu^{2+}完全参与到 Pal 的晶格重建过程中，占据了 Pal 八面体阳离子位置压缩了 Pal 的本征带隙，将紫外响应的 Pal 改造成可见光响应的 Cu–Pal，同时由于 Jahn–Teller 效应促进了对近红外光的吸收。过量的 Cu^{2+}在 Cu–Pal 表面上原位生长出 CuO QDs，形成匹配的 Type-I 异质结，20% Cu–Pal 在模拟太阳光下水介质中其平均产氨效率最高达 217.87 $\mu mol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$。

参考文献:

[1] CHEN S, LIU D, PENG T. Fundamentals and recent progress of photocatalytic nitrogen-fixation reaction over semiconductors[J]. Solar RRL 2021, 5, 2000487.

[2] LIU S, WANG Y, WANG S, et al. Photocatalytic fixation of nitrogen

to ammonia by single Ru atom decorated TiO_2 nanosheets[J]. ACS Sustain Chem Eng 2019, 7: 6813–6820.

[3] SANG Y, ZHAO Z, ZHAO M, et al. From UV to near-infrared, WS_2 nanosheet: a novel photocatalyst for full solar light spectrum photodegradation[J]. Advan Mater 2015, 27: 363–369.

[4] LI J, WU X, PAN W, et al. Vacancy-rich monolayer BiO_{2-x} as a highly efficient UV, visible, and near-infrared responsive photocatalyst[J]. Angew Chem 2018, 57: 491–495.

[5] 严向玉, 李霞章, 鲁光辉, 等. 钙钛矿–凹凸棒石纳米复合材料光选择性催化氨还原脱硝[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 743–748.
YAN Xiangyu, LI Xiazhang, LU Guanghui, et al, J Chin Ceram Soc, 2017, 45(5): 743–748.

[6] 谢晶晶, 陈天虎, 刘海波, 等. 苏皖地区凹凸棒石黏土的特征和应用发展方向[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 746–754
XIE Jingjing, CHEN Tianhu, LIU Haibo, et al, J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 746–754

[7] 王文波, 牟斌, 张俊平, 等. 凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料[J]. 中国科学, 2018, 48(12): 1432–1451.
WANG Wenbo, MOU Bin, ZHANG Junping, et al, Sci Sinica Chim (in Chinese), 2018, 48(12): 1432–1451.

[8] ZHANG J, CHEN A, WANG L, et al. Striving toward visible light photocatalytic water splitting based on natural silicate clay mineral: The interface modification of attapulgite at the atomic-molecular level[J]. ACS Sustain Chem Eng 2016, 4: 4601–4607.

[9] LI X, HE C, ZUO S, et al. Photocatalytic nitrogen fixation over fluoride/attapulgite nanocomposite: Effect of upconversion and fluorine vacancy[J]. Solar Energy 2019, 191: 251–262.

[10] HE C, LI X, CHEN X, et al. Palygorskite supported rare earth fluoride for photocatalytic nitrogen fixation under full spectrum[J]. Appl Clay Sci 2020, 184, 105398.

[11] LI X, SHI H, ZUO S. Lattice reconstruction of one-dimensional mineral to achieve dendritic heterojunction for cost-effective nitrogen photofixation[J]. Chem Eng J 2021, 414: 128797.

[12] ZHAO Y, ZHAO Y, SHI R, et al. Tuning Oxygen Vacancies in ultrathin TiO_2 nanosheets to boost photocatalytic nitrogen fixation up to 700 nm[J]. Adv Mater 2019, 31: e1806482.

[13] ZHAO Y, ZHAO Y, WATERHOUSE G. I. N, et al. Layered-double-hydroxide nanosheets as efficient visible-light-driven photocatalysts for dinitrogen fixation[J]. Adv Mater 2017, 29(42): 1703828.1–1703828.10.

[14] 张平萍. 天然纳米矿物坡缕石在不同条件下的活化与相变[D]. 浙江大学, 2008.
ZHANG Pingping. Activation and phase transformation of palygorskite-natural nano mineral in different reaction condition(in Chinese, dissertation). Zhejiang University, 2008.

[15] SUN Q, LI Y, SUN X, et al. Improved photoelectrical performance of single-crystal TiO_2 nanorod arrays by surface sensitization with copper quantum dots[J]. ACS Sustain Chem Eng 2013, 1: 798–804.