

氮化碳负载海泡石光催化降解 有机染料的研究

王连荧^{1,2,3}, 黄佳敏^{1,2,3}, 林香凤^{1,2,3*}, 陈孟林^{1,2,3}, 高 澍^{1,2,3}

(1. 珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室(广西师范大学), 广西 桂林 541004;
2. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004;
3. 岩溶生态与环境变化研究广西高校重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:制备了石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)负载海泡石复合催化剂并对其进行了表征。以亚甲基蓝为模拟有机污染物、氙灯为可见光光源测试了催化剂的可见光催化活性。研究了 $g-C_3N_4$ 负载量、催化剂投加质量、染料初始质量浓度和溶液初始 pH 等对染料去除率的影响。结果表明,催化剂具有选择性吸附和光催化活性。同时探讨了光催化降解过程的动力学和光催化过程的机理。

关键词:氮化碳;海泡石;亚甲基蓝;可见光;催化;机理

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0114-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.022

Study on photocatalytic degradation of organic dye over carbon nitride loaded sepiolite

WANG Lian-ying^{1,2,3}, HUANG Jia-min^{1,2,3}, LIN Xiang-feng^{1,2,3*},
CHEN Meng-lin^{1,2,3}, GAO Shu^{1,2,3}

(1.Key Laboratory for Ecology and Environmental Protection of Rare and Endangered Species for the Ministry of Education, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China; 2.College of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China; 3.Guangxi Universities' Key Laboratory of Karst Ecology and Environmental Change, Guilin 541004, China)

Abstract: Graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$)/sepiolite composite catalyst is prepared and characterized. Its catalytic activity under visible light is tested by using methylene blue as the simulating organic pollutant, and xenon lamp as visible light. The influences of the loading amount of $g-C_3N_4$, the dosage of the catalyst, the initial concentration of methylene blue and the initial pH of solution on the removal rate of methylene blue are studied. Experimental results show that the catalyst exhibits selective adsorption and photocatalytic activity. The photocatalytic degradation kinetic and the photocatalytic mechanism are also explored.

Key words: carbon nitride; sepiolite; methylene blue; visible light; catalysis; mechanism

染料废水未经处理直接排放到环境中会严重危害生态系统的平衡和人类健康^[1]。按照应用性能,染料可以大致分为分散染料、直接染料、活性染料、酸性染料、阳离子染料等。亚甲基蓝(methylene blue, MB)是最常用的阳离子染料之一,也属于噁嗪染料。亚甲基蓝常用于棉、木、毛发的染色。亚甲基蓝是有机染料,具有水溶性,溶于水呈现深蓝色,若人和动物吸入会对眼睛造成永久伤害,如果进食会引起灼伤感、恶心、呕吐、神志不清、高铁血红蛋白症等^[2]。目前处理染料废水的各种技术主要有^[3-8]:

物理法(包括吸附、膜过滤)、生物处理法(包括厌氧处理、好氧处理、厌氧-好氧联合处理)、化学处理(包括混凝-絮凝、电絮凝、高级氧化),其中高级氧化又包括 Fenton 氧化、湿式催化氧化、臭氧氧化、光催化氧化等。

光催化作用能把有机染料和其他污染物分解生成二氧化碳、水和其他无害的副产物。光催化法最关键的是活性物种如羟基自由基($\cdot OH$)、超氧离子($\cdot O_2^-$)的产生,是由导带(CB)上的光生电子(e^-)和表面氧及羟基自由基($\cdot OH$)发生反应产生的^[9-10]。

收稿日期:2021-10-30;修回日期:2022-08-02

基金项目:国家自然科学基金(21166005);广西自然科学基金(2017GXNSFBA198216);广西高校中青年骨干教师基础能力提升项目(2017KY077);珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室(广西师范大学)主任基金(ERESEP2020Z19);岩溶生态与环境变化研究广西高校重点实验室主任基金(YRHJ15Z020, YRHJ15Z025)

作者简介:王连荧(1998-),女,硕士研究生,研究方向为污水处理,1375238272@qq.com;林香凤(1979-),女,博士,讲师,研究方向为污水处理,通讯联系人,310976435@qq.com。

目前研究最广泛的光催化剂是 TiO_2 , 其无毒无害, 缺点是只能利用紫外光。石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 是一种非金属半导体, 制备成本低、化学稳定性好、环境友好, 其带隙宽度为 2.7~2.8 eV, 能激发可见光^[1,11-13]。然而, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在的问题是活性位较少以及光生电子-空穴对快速复合, 因此光催化效率较低^[14]。针对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行改性如通过金属/非金属掺杂、构筑复合物、引入空位缺陷等手段提高其光催化效率^[15]。海泡石是一种天然的黏土, 价廉易得, 具有较大的比表面积、较强的吸附污染物的能力、较高的热稳定性和化学稳定性, 因此适合做各类催化剂的载体^[16-19]。

笔者以海泡石为载体制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石复合催化剂, 研究其可见光催化去除染料亚甲基蓝的影响因素, 探索了光催化动力学和光催化机理。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

X 射线粉末衍射仪 (D8), 德国 Bruker 生产; Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电镜, 荷兰 FEG 生产; 双光束紫外-可见分光光度计 (TU-1901), 北京普析通用生产; 多位光化学反应系统 (CEL-LAB50), 北京中教金源生产。

1.2 试剂

亚甲基蓝、罗丹明 B, 东京化成工业株式会社; 三聚氰胺、硫脲、叔丁醇和乙二胺四乙酸二钠, 西陇化工股份有限公司生产; 海泡石粉末 (300 目), 河南内乡县兴磊海泡石有限公司生产。所用化学试剂均为分析纯, 使用时未经纯化。

2 实验方法

2.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石的制备

海泡石粉末的预处理: 称取 20 g 海泡石粉末放入锥形瓶中, 加蒸馏水至 100 mL, 然后置于气浴振荡器上在室温下震荡 24 h, 然后倒掉上层悬浮物或清液, 沉淀物过滤, 用蒸馏水洗涤 3 次, 置于 105℃ 烘箱中烘干, 时间为 24 h。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石的制备: 称取一定质量的三聚氰胺、硫脲和经过预处理的海泡石混合均匀。将混合物分散到 25 mL 水中, 边加热边搅拌, 待水分蒸发后, 将混合物研磨, 放入石英舟, 在管式炉中氮气氛围 600℃ 保温 4 h, 升温速率为 5℃/min。冷却后得到一定负载量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石。

2.2 表征测试

利用 X 射线粉末衍射仪 (D8, Bruker) 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石的结构进行表征; 利用 Quanta200 FEG 场发射环境扫描电镜观察催化剂的表面微观形貌; 利用 UV1901 紫外-可见分光光度计测试染料降解前后的吸光度; 利用碘量法检测光催化过程中产生的 H_2O_2 浓度^[20]。

2.3 光催化实验

2.3.1 光催化剂的选择性降解实验

称取 0.2 g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载量为 20% (质量分数) 的催化剂 2 份, 分别加入 50 mL 初始质量浓度为 30 mg/L 的亚甲基蓝、罗丹明 B 染料溶液, 避光静置 1 h 达到吸附平衡后在多位光化学反应系统上反应, 长弧氙灯为可见光光源, 采用滤光片滤掉紫外光, 反应时间为 60 min。

2.3.2 其余光催化实验

称取一定质量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石放入 50 mL 石英管中, 加入 50 mL 一定浓度的亚甲基蓝染料溶液, 避光吸附 1 h 达到吸附平衡后开始进行可见光催化反应。在光催化机理实验中加入叔丁醇、EDTA-2Na (浓度均为 0.1 mol/L) 自由基淬灭剂; 在不同气体对染料去除率的实验中, 染料于暗处吸附达到平衡后分别通入氮气、空气、氧气 15 min, 然后进行光催化实验。

染料去除率计算式为:

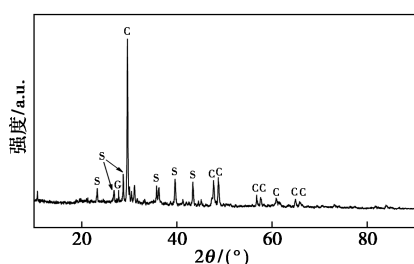
$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为染料去除率; C_0 为染料的初始浓度; C_t 为不同时间下染料经复合催化剂光降解后的浓度。

3 结果与分析

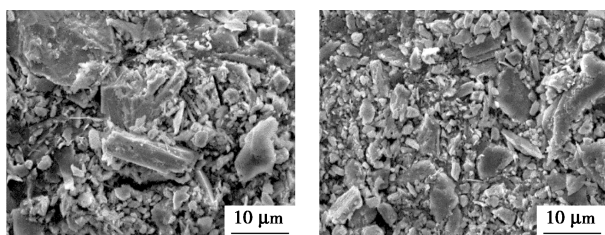
3.1 催化剂的表征

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石的 XRD 图如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 位于 27.6° 的衍射角为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰, 为 (002) 晶面 (JCPDS 87-1526)^[15]。衍射角 2θ 分别为 23.29、26.73、28.59、36.05、39.66、43.34° 对应的是海泡石的特征峰, 其余衍射角为碳酸钙 (CaCO_3) 的特征峰, 而且位于 $2\theta = 29.56^\circ$ 的峰强度特别大, 说明海泡石富含碳酸钙^[21]。海泡石及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /海泡石的表面形貌的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, 海泡石为大块聚集体, 经 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载后, 聚集的状态有所改变, 海泡石变得更松散, 这将有利于污染物吸附在其表面富集, 从而提高其催化效率。



G— $g-C_3N_4$; S—海泡石; C—碳酸钙

图 1 $g-C_3N_4$ /海泡石的 XRD 图



(a) 海泡石

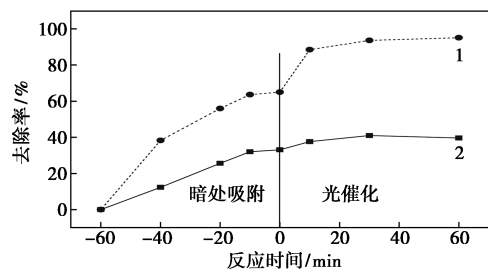
(b) $g-C_3N_4$ /海泡石

图 2 海泡石及 $g-C_3N_4$ /海泡石的 SEM 图

3.2 光催化反应的影响因素

3.2.1 催化剂对染料的选择性吸附和催化

$g-C_3N_4$ /海泡石对染料的选择性吸附和催化结果如图 3 所示。



1—亚甲基蓝; 2—罗丹明 B

图 3 $g-C_3N_4$ /海泡石对染料的选择性吸附和催化

从图 3 中可以看出,在暗处吸附 1 h 达到平衡后,催化剂对亚甲基蓝的吸附量高于罗丹明 B。开启可见光光源后,亚甲基蓝的最终去除率达 95%,罗丹明 B 的最终去除率为 39.6%,在相同条件下亚甲基蓝的去除率比罗丹明 B 高得多;避光吸附时, $g-C_3N_4$ /海泡石对亚甲基蓝有较好的吸附作用,吸附容量高于罗丹明 B,随后的可见光催化降解过程亚甲基蓝的降解率远高于罗丹明 B,说明吸附也是光催化效率的一个决定性因素。同时,催化剂对染料的选择性吸附也是最终其选择性光催化的一个决定性因素。染料在 $g-C_3N_4$ /海泡石上的协同吸附作用和随后的光催化降解有效提高了染料的去除率。

Yang 等^[22]报道了 CdS/甲壳素催化剂对亚甲基蓝和罗丹明 B 具有选择性吸附和可见光催化作用,同样条件下,CdS/甲壳素对亚甲基蓝的吸附和光催化降解去除率远远高于罗丹明 B。

3.2.2 $g-C_3N_4$ 负载量对染料去除率的影响

取 $g-C_3N_4$ 负载量分别为 0.5%、0.7%、1%、3%、5%、7%、10%、20%、100% (即 $g-C_3N_4$) 的催化剂 0.1 g,用于可见光降解 50 mL 初始质量浓度为 30 mg/L 的亚甲基蓝染料溶液,反应时间为 120 min,不同 $g-C_3N_4$ 负载量的催化剂对染料去除率的影响如表 1 所示。由表 1 可知,单一成分的 $g-C_3N_4$ (即负载量 100%) 对亚甲基蓝的去除率为 38.2%,在所有催化剂里其催化活性最低,主要原因是 $g-C_3N_4$ 在可见光激发下产生的光生电子-空穴对快速复合,不能进行有效分离,导致其催化活性低。负载量为 0.5% 的 $g-C_3N_4$ /海泡石对亚甲基蓝的去除效果最好,反应时间为 120 min,亚甲基蓝的去除率是 94.9%。随着 $g-C_3N_4$ 负载量的增加,亚甲基蓝的去除率先降低后升高, $g-C_3N_4$ 负载量分别为 10% 和 20% 时,染料的去除率分别为 93.1% 和 93.9%。复合催化剂的活性远高于 $g-C_3N_4$ 的活性,说明 2 种材料复合能进一步调控材料的电子结构,使光生电子-空穴对得到有效分离,更好地驱动光催化反应。以下实验采用的催化剂均是 $g-C_3N_4$ 负载量为 0.5% 的催化剂。

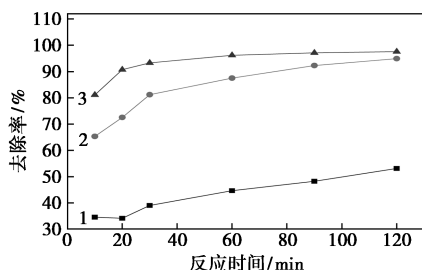
表 1 不同 $g-C_3N_4$ 负载量的催化剂对染料去除率的影响

$g-C_3N_4$ 负载量/%	0.5	0.7	1	3	5
去除率/%	94.9	84.0	81.5	86.0	91.5
$g-C_3N_4$ 负载量/%	7	10	20	100	
去除率/%	88.6	93.1	93.9	38.2	

3.2.3 催化剂投加质量对亚甲基蓝去除率的影响

$g-C_3N_4$ /海泡石催化剂投加质量对亚甲基蓝去除率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着催化剂投加质量的增大,亚甲基蓝的去除率也随着升高。催化反应时间为 120 min,催化剂投加质量分别为 0.05 g、0.1 g 和 0.2 g 时,亚甲基蓝的去除率分别为 53.1%、94.9% 和 97.6%。这是由于催化剂的投加质量越大,有效吸附染料的活性位越多,因此促进染料在催化剂颗粒表面的吸附,而有效吸附能进一步促进光催化效率的提升。此外,海泡石的等电点和其在溶液中的量有关,当海泡石在溶液中的质量分

数从 0.1% 升到 0.5% 时,海泡石的等电点可以从 3.2 升到 6.3,其原因是随着海泡石质量分数的增加,溶液中镁离子的浓度也增加,促进了对污染物的吸附^[23]。



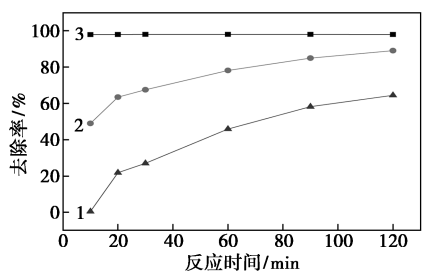
1—0.05 g; 2—0.1 g; 3—0.2 g

图 4 催化剂投加质量对亚甲基蓝去除率的影响

注:染料体积为 50 mL,初始质量浓度为 30 mg/L。

3.2.4 染料初始质量浓度对去除率的影响

在催化剂 $g-C_3N_4$ /海泡石存在及可见光照射下,亚甲基蓝的初始质量浓度对其去除率的影响如图 5 所示。



1—80 mg/L; 2—50 mg/L; 3—10 mg/L

图 5 亚甲基蓝初始质量浓度对去除率的影响

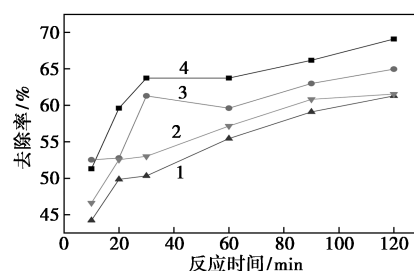
注:催化剂质量为 0.2 g,染料体积为 50 mL。

由图 5 可以看出,初始质量浓度对去除率的影响较显著,初始质量浓度越低,其降解速率越快,去除率也越高。反应时间为 120 min 时,初始质量浓度分别为 10、50 mg/L 和 80 mg/L 的染料对应的去除率分别为 98%、89.1% 和 64.5%。亚甲基蓝溶液的色度随着质量浓度的增大而变深,使得溶液透光率下降,从而一定程度上使 $g-C_3N_4$ /海泡石催化剂对光吸收受阻,产生的自由基等活性粒子减少,反应速率也随之降低。

3.2.5 初始 pH 对其去除率的影响

溶液初始 pH 对亚甲基蓝的去除率影响如图 6 所示。

由图 6 可以看出,体系 pH 对染料的去除率有较显著的影响。pH=3.0 时亚甲基蓝的去除率最高,



1—pH 10.0; 2—pH 7.0; 3—pH 5.0; 4—pH 3.0

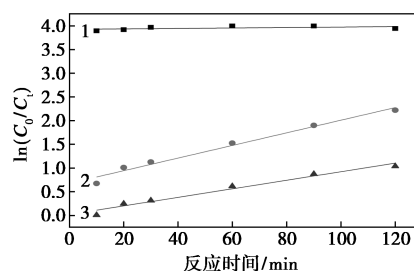
图 6 初始 pH 对其去除率的影响

注:催化剂质量为 0.1 g,染料体积为 50 mL,质量浓度为 50 mg/L。

其次为 pH = 5.0 时,去除率也较高,反应时间为 120 min 时, pH 3.0 和 pH 5.0 的去除率分别为 69.1% 和 64.96%。这是因为:一方面质子化的海泡石的 SiOH 基团(在低 pH 时)和阳离子亚甲基蓝染料之间有静电作用^[24],促进染料吸附在海泡石的活性位上并有利于下一步的光催化反应,从而提高其去除率;另一方面,酸性条件下溶液中含有大量 H^+ ,可通过超氧离子捕获光生电子生成 H_2O_2 ,进一步生成更多的具有强氧化性的 $\cdot OH$,因此亚甲基蓝更好地被降解^[25]。而 pH 范围在 7.0~10.0 时,随着 pH 的升高,染料去除率先降低后升高。pH 能改变反应物和中间产物的电荷,进而影响催化剂表面的吸附-脱附性质,在较强的碱性条件下,染料去除率有所提高是由于碱性溶液中存在大量的羟基离子 (OH^-),这些 OH^- 随着 pH 的提高会越来越多地聚集于催化剂表面,导致越来越多 OH^- 被氧化成 $\cdot OH$,所以污染物的去除率得到提高^[26]。

3.3 光催化动力学

采用准一级动力学方程对光催化降解数据进行拟合,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,初始质量浓度为 10 mg/L 的染料溶液的催化降解相关系数为 0.069 2,说明不符合准一级反应动力学;而初始



1—10 mg/L, $R^2 = 0.069 2$; 2—50 mg/L, $R^2 = 0.976 5$;

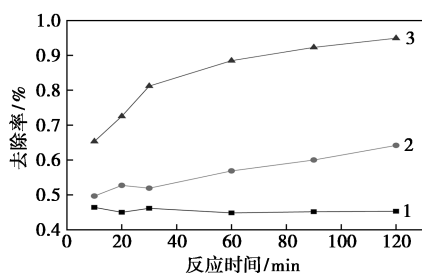
3—10 mg/L, $R^2 = 0.963 8$

图 7 光催化降解过程准一级动力学拟合曲线

质量浓度为 50、80 mg/L 的染料溶液催化降解后拟合得到的相关系数 R^2 分别为 0.976 5 和 0.963 8, 接近于 1, 拟合效果较佳, 说明在这 2 个初始质量浓度下, 光催化剂的降解行为符合准一级动力学反应。

3.4 光催化机理

光催化机制是半导体光催化剂在可见光的激发下产生具有氧化性的空穴 (h^+) 和还原性的光生电子, 空穴 (h^+) 进一步将 H_2O 、 OH^- 等氧化生成羟基自由基 ($\cdot OH$), 光生电子与吸附在催化剂表面的氧气分子 (O_2) 反应生成超氧离子 ($\cdot O_2^-$)。产生的这些空穴、羟基自由基和超氧离子等活性粒子具有强氧化性, 能把有机污染物矿化成二氧化碳和水^[27-29]。为了验证光催化过程中产生的活性粒子, 分别以叔丁醇 (*t*-But) 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 作自由基和空穴的捕获剂进行活性粒子的捕获实验, 结果如图 8 所示。



1—叔丁醇; 2—EDTA-2Na; 3—空白

图 8 自由基和空穴捕获剂对染料去除率的影响

注: 催化剂质量为 0.1 g, 染料质量浓度为 30 mg/L。

由图 8 可知, 没有加捕获剂 (空白实验) 时染料去除率为 94.9%, 加入了叔丁醇、EDTA-2Na 分别作自由基和空穴的淬灭剂后, 反应时间为 120 min 时, 叔丁醇和 EDTA-2Na 的染料去除率分别为 45.3% 和 64.2%, 显然染料溶液的降解受到了抑制, 并且叔丁醇对染料的光催化降解反应抑制最明显。因此, 羟基自由基是 $g-C_3N_4$ /海泡石催化剂体系光催化过程中的主要活性物质之一。加入 EDTA-2Na 后, 染料去除率也明显低于空白样, 说明空穴也是光催化过程中的一种氧化性物质。

为了验证光降解过程中超氧离子对污染物去除效果的影响, 分别通入氮气、空气、氧气等气体进行实验, 结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 通入氮气、空气和氧气后, 光催化反应进行到 120 min 时, 染料去除率分别为 64%、92.5% 和 96%, 空白样 (即没有通入任何气体, 其余反应条件相同) 染料去除率为 72%。通入氧气后污染物的去除率最高, 通

入氮气的最低, 这是因为在溶液中通入氮气后, 一部分溶解氧被除去, 进而抑制 $\cdot O_2^-$ 的产生。通入空气和氧气后, 溶液体系中溶解氧的浓度增大, 吸附在催化剂表面的氧气分子的量也增大, 从而促进 $\cdot O_2^-$ 的产生, 进一步提高了染料去除率。表明反应体系中产生的超氧离子也是氧化性物种之一, 可促进有机污染物的降解。

表 2 不同气体对染料降解的影响

气体种类	N_2	空白	空气	O_2
染料去除率/%	64.0	72.0	92.5	96.0

采用碘量法测试得到的反应过程中产生的 H_2O_2 浓度如图 9 所示, 从图 9 中可以看出, 随着反应的进行, 产生的 H_2O_2 浓度越来越低, 这是因为 $g-C_3N_4$ 被可见光激发生成的光生电子活化氧气分子生成的超氧离子 ($\cdot O_2^-$) 不断消耗体系产生的 H_2O_2 。一方面, 催化剂表面的羟基如 $Si-OH$ 可以产生更多的 Brønsted 酸性位点, 用于捕获光生空穴, 产生更多的 $\cdot OH$; 另一方面, 光诱导电子后被氧气分子捕获产生 $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2^-$ 与 H_2O_2 反应形成 $\cdot OH$, 提高催化剂光催化反应的量子效率^[30]。反应过程如下:

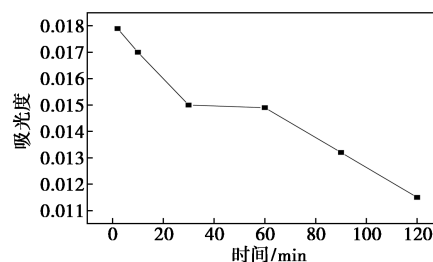
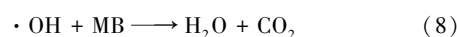
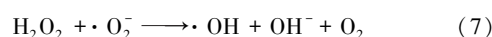
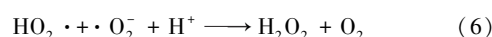
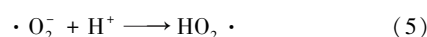
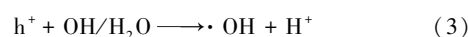
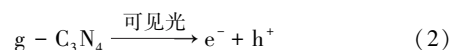


图 9 溶液在 352 nm 处吸光度与反应时间的关系

因此, 可以推测 $g-C_3N_4$ /海泡石催化机理为空穴氧化、超氧离子和自由基协同氧化作用去除有机污染物。

4 结论

制备了具有可见光催化活性的 $g-C_3N_4$ /海泡石

复合催化剂,该催化剂对染料的吸附和光催化降解具有选择性,对亚甲基蓝的选择性吸附和催化活性较高。研究了影响亚甲基蓝去除率的影响因素: $g-C_3N_4$ 的负载量为 0.5% 时,复合催化剂的活性最高,反应时间为 120 min 时亚甲基蓝的去除率达到 94.9%;催化剂投加质量为 0.2 g 和染料初始质量浓度为 10 mg/L 时染料去除效果最好,染料的去除率分别为 97.6% 和 98%;染料溶液的初始 pH 为 3 时其去除率最高。光催化降解过程的动力学方程符合准一级动力学方程。活性粒子淬灭实验结果表明,光催化反应过程中产生的羟基自由基、空穴和超氧离子是主要的氧化性物种, $g-C_3N_4$ /海泡石催化机理为空穴氧化、超氧离子和自由基协同氧化作用去除有机污染物。

参考文献

- [1] Wang L, Wang Y, Li X, *et al.* 3D/2D $Fe_2O_3/g-C_3N_4$ Z-scheme heterojunction catalysts for fast, effective and stable photo-Fenton degradation of azo dyes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 105907.
- [2] Javanbakht V, Mohammadian M. Photo-assisted advanced oxidation processes for efficient removal of anionic and cationic dyes using Bentonite/ TiO_2 nano-photocatalyst immobilized with silver nanoparticles [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1239: 130496.
- [3] Dalvand R, Kianpour E, Tahzibi H, *et al.* MgO nano-sheets for adsorption of anionic dyes from aqueous solution: Equilibrium and kinetics studies [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21: 100722.
- [4] Saba B, Kjellerup V, Christy D, *et al.* Eco-friendly bio-electro-degradation of textile dyes wastewater [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15: 100734.
- [5] Yer R, Raisi B, RAHMATINEJAD J, *et al.* A photo-Fenton nanocomposite ultrafiltration membrane for enhanced dye removal with self-cleaning properties [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 604: 458-468.
- [6] Li C, Xiao F, Xu W, *et al.* Efficient self-photo-degradation of cationic textile dyes involved triethylamine and degradation pathway [J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 129209.
- [7] 岳琳, 张迎, 蒋永丰, 等. $(NH_4)_3PW_{11}O_{39}Sn/TiO_2$ 复合材料光催化降解染料废水的研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(3): 158-162, 167.
- [8] 代岩, 王硕, 田黎明, 等. $FePc-TiO_2/CS$ 复合材料制备及光催化降解染料废水 [J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 89-92.
- [9] Li X, Raza S, Liu C, *et al.* Enhanced photo-catalytic efficiency through dual-functional ZIF based materials: Fabrication and application as a degradation of organic dyes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 120: 368380.
- [10] Wang M, Cui Z, Yang M, *et al.* Core/shell structured $CdS/polydopamine/TiO_2$ ternary hybrids as highly active visible-light photocatalysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 544: 1-7.
- [11] Zhang X, Ren B, Li X, *et al.* High-efficiency removal of tetracycline by carbon-bridge-doped $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ magnetic heterogeneous catalyst through photo-Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126333.
- [12] Wang X, Hai G, Li B, *et al.* Construction of dual-Z-scheme $WS_2-WO_3-H_2O/g-C_3N_4$ catalyst for photocatalytic H_2 evolution under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130823.
- [13] Li S, Tang Y, Wang M, *et al.* $NiO/g-C_3N_4$ 2D/2D heterojunction catalyst as efficient peroxymonosulfate activators toward tetracycline degradation: Characterization, performance and mechanism [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 880: 160547.
- [14] Li R, Cai M, Xie Z, *et al.* Construction of heterostructured $CuFe_2O_4/g-C_3N_4$ nanocomposite as an efficient visible light photocatalyst with peroxydisulfate for the organic oxidation [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2019, 244: 974-982.
- [15] Wang L, Ma X, Huang G, *et al.* Construction of ternary $CuO/CuFe_2O_4/g-C_3N_4$ composite and its enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with persulfate under simulated sunlight [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 112: 59-70.
- [16] Wang P, Qi C, Hao L, *et al.* Sepiolite/ Cu_2O/Cu photocatalyst: Preparation and high performance for degradation of organic dye [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35: 285-291.
- [17] Liu R, Ji Z, Wang J, *et al.* Solvothermal synthesized Ag-decorated TiO_2 /sepiolite composite with enhanced UV-Vis and visible light photocatalytic activity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 266: 268-275.
- [18] Yu H, Zhu Y, Xu J, *et al.* Fabrication porous adsorbents templated from modified sepiolite-stabilized aqueous foams for high-efficient removal of cationic dyes [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 126949.
- [19] Wang F, Ding Y, Hao M, *et al.* Novel fabrication of a sepiolite supported cobalt-based catalyst via a coprecipitation-reduction method [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 200: 105909.
- [20] Kormann C, Bahnemann W, Hoffmann R, *et al.* Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22: 798-806.
- [21] Xu Z, Jiang H, Yu Y, *et al.* Activation and $\beta-FeOOH$ modification of sepiolite in one-step hydrothermal reaction and its simulated solar light catalytic reduction of $Cr(VI)$ [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 135: 547-553.
- [22] Xue Y, Chang Q, Hu X, *et al.* A simple strategy for selective photocatalysis degradation of organic dyes through selective adsorption enrichment by using a complex film of CdS and carboxymethyl starch [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 274: 111184.
- [23] Mahmoud R, Rashad G, Metwally E, *et al.* Adsorptive removal of $^{134}Cs^+$, $^{60}Co^{2+}$ and $^{152+154}Eu^{3+}$ radionuclides from aqueous solutions using sepiolite: Single and multi-component systems [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 141: 72-80.

参考文献

- [1] Huang M, Li Y, Li M, *et al.* Active site directed tandem catalysis on single platinum nanoparticles for efficient and stable oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(7): 3610–3619.
- [2] Wang W, Wang H, Zhu T, *et al.* Removal of gas phase low-concentration toluene over Mn, Ag and Ce modified HZSM-5 catalysts by periodical operation of adsorption and non-thermal plasma regeneration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292(15): 70–78.
- [3] Xiao Z A, Br A, Yx A, *et al.* Catalytic oxidation of toluene in air using manganese incorporated catalyst by non-thermal plasma system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 257: 117973.
- [4] Najafpoor A A, Jonidi Ja Fa Ri A, Hosseinzadeh A, *et al.* Optimization of non-thermal plasma efficiency in the simultaneous elimination of benzene, toluene, ethyl-benzene, and xylene from polluted airstreams using response surface methodology [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(1): 233–241.
- [5] Jiang N, Lu N, Shang K, *et al.* Innovative approach for benzene degradation using hybrid surface/packed-bed discharge [J]. *Plasma Environ Sci Technol*, 2013, 47(17): 9898–9903.
- [6] Roland U, Holzer F, Kopinke F D. Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma [J]. *Catalysis Today*, 2002, 73(3–4): 315–323.
- [7] Zhu R, Mao Y, Jiang L, *et al.* Performance of chlorobenzene removal in a nonthermal plasma catalysis reactor and evaluation of its by-products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 463–471.
- [8] Sudhakaran M S P, Trinh H Q, Karupiah J, *et al.* Plasma catalytic removal of p-xylene from air stream using γ - Al_2O_3 supported manganese catalyst [J]. *Topics in Catalysis*, 2017, 60(12/14): 944–954.
- [9] Li Y, Fan Z, Shi J, *et al.* Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO_2 catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2015, 241: 251–258.
- [10] 赵亚飞, 叶凯, 庄焯, 等. 锰基催化剂协同等离子降解 VOCs 研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(S2): 180–189.
- [11] 董冰岩, 施志勇, 何俊文, 等. 脉冲放电等离子体协同 Mn/TiO₂-分子筛, Fe/TiO₂-分子筛, Cu/TiO₂-分子筛催化剂降解甲醛 [J]. *化工进展*, 2015, (9): 3337–3344.
- [12] Naydenov A, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone [J]. *Appl Catal*, 1993, 97: 17–22.
- [13] Wang C, Ma J, Liu F, *et al.* The effects of Mn²⁺ precursors on the structure and ozone decomposition activity of cryptomelane-type manganese oxide (OMS-2) catalysts [J]. *Phys Chem C*, 2015, 119: 23119–23126.
- [14] Yao X, Zhang J, Liang X, *et al.* Plasma-catalytic removal of toluene over the supported manganese oxides in DBD reactor: Effect of the structure of zeolites support [J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 922–930.
- [15] 张琪, 李茹, 李秋怡, 等. 介质阻挡放电等离子体降解甲苯废气 [J]. *西安工程大学学报*, 2018, 32(1): 62–66.
- [16] 董冰岩, 甘青青, 孙宇, 等. 高压脉冲放电协同复合型催化剂去除甲醛的实验 [J]. *电工技术学报*, 2017, 32(8): 108–113.
- [17] 赵德志, 丁天英, 李小松, 等. 室温 MnO_x 上 O₃ 氧化脱除空气中甲醛 [J]. *催化学报*, 2012, 33(3): 396–401.
- [18] Kim H H, Ogata A, Futamura S, *et al.* Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2015, 38(8): 1292–1300.
- [19] Chen J H, Davidson J H. Ozone production in the positive DC corona discharge: Model and comparison to experiments [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 22(4): 495–522.
- [20] 宋志杰, 徐浩军, 魏小龙, 等. 低压氩气电感耦合等离子体特性分析及光谱诊断 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(4): 1242–1246.
- [21] Sun M, Wu Y, Li J, *et al.* Diagnosis of OH radical by optical emission spectroscopy in atmospheric pressure unsaturated humid air corona discharge and its implication to desulfurization of flue gas [J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2005, 25(1): 31–40. ■
- [22] 孟佳意, 文剑平, 陈亦力, 等. g-C₃N₄-BiWO₆/沸石复合光催化材料的制备及氨氮降解研究 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(8): 43–47, 53.
- [23] Liu B, Zhao X. Photocatalytic mechanism of TiO₂-CeO₂ films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light [J]. *Surface Science*, 2005, 595: 203–211.
- [24] Santos S, Boaventura R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4: 1473–1483.
- [25] 齐璠静, 李一兵, 王彦斌, 等. H₂O₂ 强化 g-C₃N₄ 可见光电催化降解亚甲基蓝的研究 [J]. *中国科学: 化学*, 2017, 47(3): 376–382.
- [26] Zhou F, Yan C, Liang T, *et al.* Photocatalytic degradation of Orange G using sepiolite-TiO₂ nanocomposites: Optimization of physico-chemical parameters and kinetics studies [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 183: 231–239.
- [27] 吴思展. 类石墨氮化碳 (g-C₃N₄) 的合成、加工处理、修饰及其光催化性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [28] 刘蕊蕊. 海泡石负载与晶面调控纳米 TiO₂ 及其光催化性能研究 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2019. ■

(上接第 119 页)